



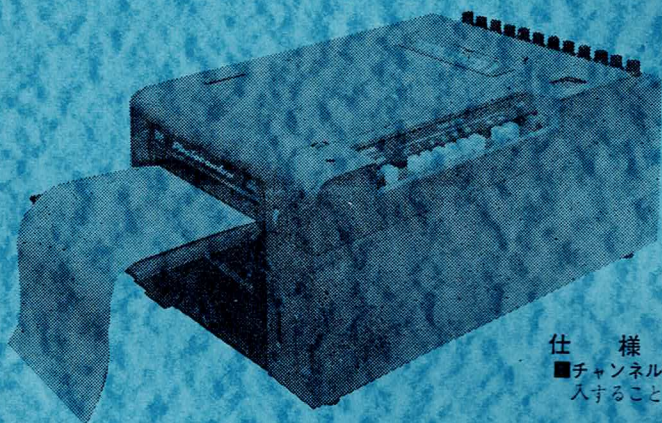


オシログラフは  
ここまで進歩した!

# Photoconder

## 直記式電磁オシログラフ EMO-1形

EMO-1形は紫外線感光紙を用いることによって、暗やみでの操作がいなくなった直記式の電磁オシログラフで、その場で記録をみることが出来ます。また従来の電磁オシログラフで最も取り扱いが複雑だった光学系の調整も非常に簡単になり、かつ操作も簡単な押しボタン式を採用していますので、どなたにも手軽にご使用いただける新時代の電磁オシログラフです。



### 仕様

■チャンネル数:12(下記の振動子を任意にそ  
入することができます)

### 振動子

形名	感度一様(±5%)な 周波数上限	電流感度	コイル 抵抗	安全電流
G-150A-20	100%	5μA/mm	約17Ω	2mA
G-1000A-F	400%	130μA/mm	約30Ω	50mA
G-2500A-F	1000%	0.6mA/mm	約30Ω	100mA
G-FIX	基準用固定鏡			

■紙送り速度: 2.5cm/min~100cm/sec(12段切換)

■タイミングライン: 10/1/0.1/0.01sec(4種類)

紙送り速度と連動で紙幅いっぱいに入る

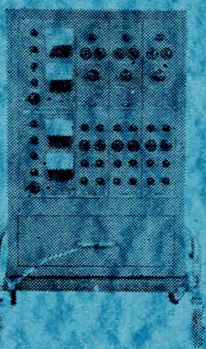
■記録方式: SHOT(50cmだけ記録して停止)

LONG(任意に始動、停止できる)

■電源: 100±10V 50%用または60%用(ご指定ください)約450W

EMO-1形の応用分野は広く適当な変換器や増幅器など各種のアクセサリを用いることによって電気的現象はもちろん、振動、圧力、ひずみなどの機械的現象をはじめ、その他の諸現象を記録することができます。

アクセサリ  
抵抗増幅箱  
直流測定用ブリッジ  
ひずみ計測用ブリッジ  
キヤリヤアンブ  
電力計測ユニット  
高圧絶縁トランス  
自動開閉器  
巻取装置  
屋外用電源



上の写真は「ひずみ測定用ブリッジ」と「キヤリヤアンブ」を収めたものです。

カタログ贈呈

# YEW 横河電機

YOKOGAWA ELECTRIC WORKS, LTD.

本社・工場: 東京都武蔵野市中町2丁目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3 新阪急ビル10階

小倉支店: 北九州市小倉区米町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. BE ekman 3-6720

東京 391局 代表 1901

武蔵野0422-2局 代表 3701

名古屋 55局 代表 7191

大阪 361局 代表 2251

小倉 52局 代表 7234

新潟 2局 6671

広島 2局 6141

川崎 4局 代表 0106



形  
操  
記  
も  
つ  
も

# 第30回大会学術講演会 講演要旨集

昭和38年4月20日, 21日 • 東京

---

		ページ
<b>A</b>	■ 101 .....	1
	201 .....	14
	211 .....	30
<b>B</b>	■ 101 .....	47
	201 .....	60
	212 .....	73
<b>C</b>	■ 101 .....	95
	201 .....	107
	212 .....	120



電気化学協会創立 30 周年記念 (第 30 回) 大会学術講演プログラム

と き : 昭和 38 年 4 月 20 日 (土), 21 日 (日) ところ : 東京商工会議所ビル (東京都千代田区丸の内 3-14)

A 会 場		B 会 場		C 会 場	
A 会 場		B 会 場		C 会 場	
第 1 日 午前の部 20 日 (土) 9.00-12.00	腐食, 防食 A101-109	製錬 B101-111	高温工業化学 C101-104 有機電気化学 C105-109 電気分析 C201-209 エレクトロニクス, 電気材料 C212-225		
第 2 日 午前の部 21 日 (日) 9.00-12.00	腐食, 防食 A201-203, 電池 A204-210	理論電気化学, 工業物理化学 B201-211			
第 2 日 午後の部 21 日 (日) 13.00-16.00	電池 A211-222	理論電気化学, 工業物理化学 B212-217 電析, 表面処理 B218-224			
第 1 日 4 月 20 日 (土) 午 前 の 部 (9.00-12.00)					
A 会 場		B 会 場		C 会 場	
座 長 吉 田 忠	座 長 吉 田 忠	座 長 疋 木 好 右 衛 門	座 長 早 川 保 昌		
A101 無水硫酸中におけるステンレスの腐食挙動(15) 東工大 向正夫, 佐治孝, 吉村洋	B101 含バナジウムスラグからバナジウムの抽出について(17) 東邦電化 浅田一雄, 新谷光二, 高槻松夫	B102 ゼノタイトムの分解条件について(15) 阪大工 足立吟也, 塩川二朗, 石野俊夫	C101 五塩化ニオブのナトリウムおよびバナジウムによる還元(17) 金材研 佐伯雄造, 大森悟郎, 松島忠久		
A102 塗装鋼板の腐食(17) 八幡製鉄東研 山本一雄, 岡田秀弥, 井上勝也	B103 塩化ベリリウム浴からの金属ベリリウムの電析析出機構(15) 東工大 黒田正, 松本修	B104 フェロクロムよりクロムの電析採取(15) 慶大工 永井隆, 武井武	C102 窒化ケイ素の製造研究(1)(15) 信越化学 高瀬清吉, 野口勝		
A103 不しゅう鋼の不動態被膜からの結合水の脱離速度(17) 北大工 柴田俊夫, 岡本剛	B105 7-ヘン工科大 H. Winterhager, R. Kammel 座長 石野俊夫	B106 ジルコニウム製錬に関する基礎的研究(17) 東工大資源研 疋木好右衛門, 兒島弘真	C103 微小白金電極を用いる融解塩の高温ポーラロ液(15) 埼玉大文理 谷山義泰, 新井捷, 早川保昌		
A104 不しゅう鋼の不動態被膜生長に対する温度効果(17) 北大工 石川達雄, 岡本剛	B107 不均一化反応によるアルミニウム製錬の基礎的研究(1) AI と AlCl <sub>3</sub> との反応について(15) 東工大 森永卓一, 高橋恒夫	B108 不均一化反応によるアルミニウム製錬の基礎的研究(II) AI-Fe-Si 合金から AI の精製について(15) 東工大 森永卓一, 高橋恒夫	C104 金属霧に関する基礎研究(17) 東大工 岡田雅年, 吉田幸一, 久松敏弘		
A105 二元合金の高温酸化に関する研究(I) Cu-Ni 系および Cu-Al 系(17) 東大工 向坊隆, 笛木和雄, 石橋弘次 日石精 西角英紀	B109 光照射による 6 価ウランの還元に関する研究(15) 東工大資源研 疋木好右衛門, 石島格, 松田勇, 吉野成	B110 銅の陽極極化に及ぼす固溶金属の影響(純 A. ボラテンシオスタットによる測定)(15) 秋田大 鈴木信一郎	C105 隔膜法食塩電解におけるコバルトの影響(17) 鶴見曹達 鈴木修, 福永富雄, 横浜国大 松野武雄		
A106 Cu-Ni 合金の酸化速度に及ぼす酸化皮膜の純度の効果(17) 金材研 山科俊郎, 長松谷孝昭	B111 無水塩化イットリウムの製造(12) 電試 谷井勢市		C106 水銀法食塩電解における微量不純物の影響(15) 東工大資源研 水野滋, 布留川晴		
A107 アルミニウムの熱電池腐食に関する研究(15) 慶大工 岸富也, 齋藤寿徳, 永井隆, 武井武			C107 水銀法電解ソウの電ソウ傾斜について(17) 日本曹達 沢田誠二, 角井 稔		
A108 スズイオンの腐食抑制機構(17) 北大工 松永一敏, 岡本剛					
A109 定電位分極下における金属のインピーダンス(I)測定方法(15) 東北大工 森岡進, 沢田可信, 塩原国雄, 藤沢久男					



A	B	C
座 長	座 長	座 長
永 井 隆	向 坊 隆	石 田 武 男
<p>A201 リン酸カルシウムを主成分とする粘塑性物質によるアルミニウムの腐食ならびにその防食について(17) ライオン歯磨研°伊豆山実, 埼玉大文理 早川保昌</p>	<p>B201 Pd-Au-H 系電極について(15) 東芝中研 城上 保 B202 水素電極反応の接触機構(17) 東芝中研 白鳥 一 B203 酸素電極電位について(17) 京 大 工 °渡辺信淳 ペンシルベニア大 M.A.V. Devanathan</p>	<p>C201 アセトンの電解還元における電極反応の解析一特に炭化水素生成機構について(17) 東 工 大 °矢村 昭, 関根太郎, 杉野喜一郎</p>
<p>A202 チオ尿素系防食剤の研究(I)(15) 早大理工 吉田 忠, °大路 豊</p>	<p>座 長 渡 辺 信 淳</p>	<p>C202 アセチルベンゾニルの電解還元(15) 信州大文理 新居敏男, °北沢千和</p>
<p>A203 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤としての <math>\beta</math>-ジケトン類(15) 埼玉大文理 °堀口克子, 清水 卓, 曾根保, 早川保昌</p>	<p>B204 ソリオンに関する基礎的研究(I)(15) 横国工大 °朝倉祝治, 尾上秀夫, 松野武雄</p>	<p>座 長 長 浦 茂 男 九 大 工 坂井渡, 楠浩一郎, °松尾泉</p>
<p>A204 アルカリ溶液中における塩化銀の電解還元に及ぼす塩素イオンの影響(15) 松下電器中研 °小川博通, 浅井公明, 平井竹次, 天野保司</p>	<p>B205 ソリオンに関する基礎的研究(II)(15) 横国工大 °朝倉祝治, 尾上秀夫, 松野武雄</p>	<p>C204 高級脂肪酸のホルペ反応における陽極電位の転移時間について(12) 徳島大工 松田亮一, 久野武夫 °寺沢敏夫, 江島寛行</p>
<p>A205 アルカリ水溶液中の亜鉛電極の放電(15) 松下電器中研 °浅井公明, 小川博通 平井竹次, 天野保司</p>	<p>B206 炭素材料に対する金属ハロゲン化合物の挙動(17) 東 大 工 向坊 隆, °高橋洋一, 彌善夫</p>	<p>C205 コルペ電解の電極電位の測定(15) 阪府大工 °林忠夫, 田村公司, 福本幸男, 石田武男</p>
<p>A206 アルカリ蓄電池の陽極活物質に及ぼすリチウムの影響(15) 立命館大理工 °山下大二郎, 山本善史</p>	<p>B207 ポテンシャルステップ法における電流一時間曲線について(15) 東北大工 外島忍, 沖中裕, °岡庭去</p>	<p>C206 酢酸-酢酸塩混合水溶液コルペ反応解析(II)過酸化鉛その他の不溶陽極による陽極反応(17) 東 工 大 関根太郎, °佐藤剛雄, 銅金敏, 松野喜一郎</p>
<p>A207 硝酸-亜硝酸水溶液の分離特性(15) 三菱電機研 奉 卓也, °松岡宏昌</p>	<p>座 長 白 鳥 一</p>	<p>座 長 久 野 武 夫 東 工 大 杉野喜一郎, °白井孝三, 野中 勉</p>
<p>A208 金属板の陽イオン可逆電極を採用した Cu-PbO<sub>2</sub> 蓄電池について(15) 名工大 °古見信一, 坂下仁司</p>	<p>B208 ポーラログラフイーにおける可逆減少固体平面電極の電流密度分布について(17) 京大工学研 西 朋太, °端野朝康, 一瀬光之尉</p>	<p>C207 白金電極でのアルキュールの酸化と吸着(17) 阪市大工 大橋邦夫, 浅井工, 佐々木和夫, °長浦茂男</p>
<p>A209 二酸化鉛電極の放電反応に対する微量添加物質の影響(15) 京 大 工 吉沢四郎, °竹原善一郎, 市川 哲</p>	<p>B209 フッ素発生反応(15) 京 大 工 渡辺信淳, °井上 守, 吉沢四郎</p>	<p>C208 準非水溶液中における硝酸の陽極反応一生成遊離基と有機物との反応について(1)(17) 東 工 大 杉野喜一郎, °白井孝三, 野中 勉</p>
<p>A210 炭素極の防水効果(15) 京 大 工 吉沢四郎, °竹原善一郎, 藤田清隆</p>	<p>B210 ブチン-2-チオール-1.4 含有水溶液の界面二重層について(17) 早大理工 吉田 忠, °関根 功</p>	<p>C209 高周波電気のエネルギー反応促進効果(17) 名城大理工 野中孝重 名 城 大 工 杉 野 喜 一 郎</p>
	<p>B211 SO<sub>2</sub> 非透過性陰イオン交換膜の製造(12) 徳山曹達 °山根礼一, 水谷幸雄</p>	<p>C210 水銀電極における重クロム酸イオンの還元反応(15) 東 工 大 °小原聖事, 関根太郎</p>
		<p>C211 回転つり下げ水銀滴電極を用いるポーラログラフイー(II)(15) 九 大 工 °石橋信彦, 鎌田隆男 中 山 敏 吉, 清 山 哲 郎</p>



A 会 場	B 会 場	C 会 場
<p>A211 溶融炭酸塩を電解質とする燃料電池の研究(15) 東北工大 外島 忍, 村上寅太, 秦 靖夫, 新岡良夫, 木村紀美</p>	<p>B212 イオン交換膜における異常導電現象(15) 東大生研 妹尾 学, 山辺武郎</p>	<p>C212 Co-Ni-P 電着薄膜の製法と特性(15) 東工大 梅木信治, 佐藤 実, 星野 愷</p>
<p>A212 <math>ZrO_2</math>-CaO 固体電解質を用いた高温燃料電池の研究(15) 東北工大 外島 忍, 村上寅太, 木村紀美, 新岡良夫, 秦 靖夫</p>	<p>B213 陰, 陽各イオン交換膜における水の移動(17) 東洋曹達 木佐木尚, 矢野忠文</p>	<p>C213 コパルト薄膜記録体の蒸着条件と磁性(15) 東工大 牧野良誓, 佐藤 実, 星野 愷</p>
<p>A213 酸化物焼結体の導電率(I) Ce-La 系について(15) 名工大 高橋武彦, 山本 治, 岩原弘吉</p>	<p>B214 酸化薄膜の生成およびその性質(I)生成理論(17) 日本電気基礎研 石川義興, 猪脇秀一</p>	<p>C214 <math>Fe_3O_4</math>-<math>Fe_2O_3</math> 記録体の磁性と電磁変換特性(15) 東京電気化学 柳原重三, 東工大 佐藤実, 星野 愷</p>
<p>A214 固態電解質の導電率(IX) ヨウ化銀—硫化銀系の導電率(II)(15) 名工大 高橋武彦, 山本 治</p>	<p>B215 酸化薄膜の生成およびその性質(II)その性質(17) 日本電気基礎研 石川義興, 佐々木陽三</p>	<p>C215 水熱合成法による微粉末フェライトについて(I)(10) 慶大工 齋藤俊次郎, 富永 滋, 武井 武</p>
<p>A215 焼結式 Ni 陽極板の耐久力(10) 鉄道技研 杉田藏信</p>	<p>B216 酸化薄膜の生成およびその性質(III)高温固体コンデンサー(15) 日本電気基礎研 石川義興, 岡本英一</p>	<p>C216 水熱合成法による微粉末フェライトについて(II)(10) 慶大工 富永 滋, 甘利 紘, 武井 武</p>
<p>A216 水素—酸素燃料電池の自己放電について(15) 日本電池 窪川真男, 山崎博資, 武島源二</p>	<p>B217 酸化薄膜の生成およびその性質(IV)高温固体電池(15) 日本電気基礎研 石川義興, 岡保夫</p>	<p>C217 不活性ふん囲気におけるマンガノフェライトの生成(17) 東京電気化学 山崎貞一</p>
<p>A217 イオン交換膜による濃液電池(15) 横浜国大工 土屋隆司, 尾上秀夫, 松野武雄</p>	<p>B218 銅電着における添加剤の影響(15) 九大工 坂井 渡, 清山哲郎, 三根剛四郎</p>	<p>C218 電気化学的回路素子に関する研究(I)(15) 東工大資源研 水野 滋, 由良統吉</p>
<p>A218 燃料電池に関する研究(IV)イオン交換膜燃料電池の内 部抵抗について(15) 阪大工 石野俊夫, 田村英雄 堀川二朗, 松田好晴</p>	<p>B219 高速度を目的とする光沢シアン化銅メッキについて(17) 阪府大工 桑 義彦, 鈴木 隆</p>	<p>C219 自己加熱形ガルマニウムサーマスタ(15) 東 芝 吉田重蔵, 小川 寛</p>
<p>A219 燃料電池に関する研究(V)イオン交換膜燃料電池の温 度特性(15) 阪大工 石野俊夫, 田村英雄 堀川二朗, 松田好晴</p>	<p>B220 ホウフッ化銅浴からの銅電析機構(15) 京大工 吉沢四郎, 日根文男</p>	<p>C220 GaAs のエピタキシャル生長(10) 日本電気基礎研 菊地貞夫, 岡田 隆, 狩野孝雄</p>
<p>A220 酸素水素薄膜式燃料電池の特性について(15)湯浅電池 松野四郎, 小林良男, 富家利男, 林 繁, 沢田宏一</p>	<p>B221 ニッケル電着における添加剤的作用(15) 阪府大工 林 忠夫, 広岡一, 石田武男</p>	<p>C221 微結晶酸化亜鉛集合系における光記憶性(17) 東工大 井上英一, 植 勇, 東海林和男</p>
<p>A221 メタノール電極の分極について(15) 大工 試 高橋祥夫, 蛭木俊二, 三宅義造</p>	<p>B222 クロロメッキ浴中のケイフッ化イオンの定量(12) 金沢大工 今永広人</p>	<p>C222 銅薄膜の酸化(17) 微浜国大工 中西和美, 山田大十</p>
<p>A222 酸化還元系有機物を用いる電池(III)(15) 東工大資源研 水口純, 鈴木周一, 粕谷堅太郎</p>	<p>B223 スルファミン酸塩浴より電析した銀デンドライトにつ いて(17) 東工 試 菊池 実, 山崎竜一</p>	<p>C223 蒸着硫化カドミウム膜の暗電流に及ぼす水蒸気の影響 について(17) 微浜国大工 山田大十, 中西和美</p>
	<p>B224 不働態 Fe 表面における <math>Fe^{++}</math> イオンの酸化(17) 北 大工 永山政一, 川村静夫</p>	<p>C224 硫化水銀の電気伝導度(12) 富崎大工 富永陸男, 竹井国雄</p>
		<p>C225 硫化水銀の熱起電力(12) 富崎大工 竹井国雄, 富永陸男</p>



宮崎大工 竹井国雄, 富永陸男

北大工 永山政一, 川村静夫

東工大資源研 水口純, 鈴木周一, 柏谷堅太郎

**A**

101 ~ 109

201 ~ 210

212 ~ 222



## A101 無水鉍酸中におけるステンレスの腐食挙動

東京工業大学 向 正 夫  
佐 治 孝  
吉 村 洋

目的 近年高温高濃度の無水鉍酸などを取り扱かう化学機械や装置に対する耐食性材料の検討がようやく要望されてきたが、この方面の研究は従来比較的少ない。これらの腐食系で取り扱かう特殊の腐食媒質、その腐食環境因子および工業材料は多種多様であつて、既往の自然腐食系における概念、ないし研究方法および成果をそのまま適用することはいろいろ問題を含むと思われるが、一応可能性を吟味することによつて原則的な指針あるいは問題点を明らかにすることを目標として本研究をおこなつた。この観点から、まず腐食媒質の濃度因子をとり上げた。すなわち従来取り扱かれてきた媒質は、常温希薄水溶液系であるが、主題のような腐食環境ではしばしば極めて高濃度媒質が問題となる。筆者らはこの種媒質の例として比較的高濃度まで安定な液体として得られ、かつの構造上類似の酸素酸と見なされる硫酸とリン酸を用いた。

方法 腐食媒質として市販特級硫酸(95%)および市販80%リン酸から調製した無水リン酸( $P_2O_5$  72%)を用い、その静止液中に開放条件の下で浸漬した13%Cr, 18/8Cr-Ni系ステンレス試片の陽分極特性を定電位電解法により測定し、その腐食媒質濃度、温度、材質組成、熱処理などとの関係を観察した。

結果 18/8Cr-Niステンレスに関して得られた結果を一例として図1.2に示す。媒質の差が陽分極特性に及ぼす影響は次のようである。(1)Flade電位における電流変化が、硫酸の方が1けた大きい。(2)不働態域に続く過不働態域は両者とも認められるが、硫酸の場合濃度の増加とともにピークの出現に伴う二次不働態域が認められる。しかるに90%以上ではこのピークおよびFlade電位いずれも消失する。このような顕著な対濃度変化はリン酸の場合には見いだされていない。(3)不働態化電流、不働態維持電流の両者は、硫酸系(90%以下)の場合50%付近で前者は極大値、後者は極小値をとる。しかるにリン酸系では $P_2O_5$  72%(100% $H_3PO_4$ )付近で両者とも極大値をとる。

このような陽分極特性に見られる両媒質の濃度依存的な類似点および差異点は、無水鉍酸腐食媒質としての一般的特異性ととも媒質固有の性質に基づく寄与を示すものと考へられ、この観点から、その特性に及ぼす材質や温度因子などの影響が吟味されるとともに、



液体構造因子との関連性を注目しなければならない。

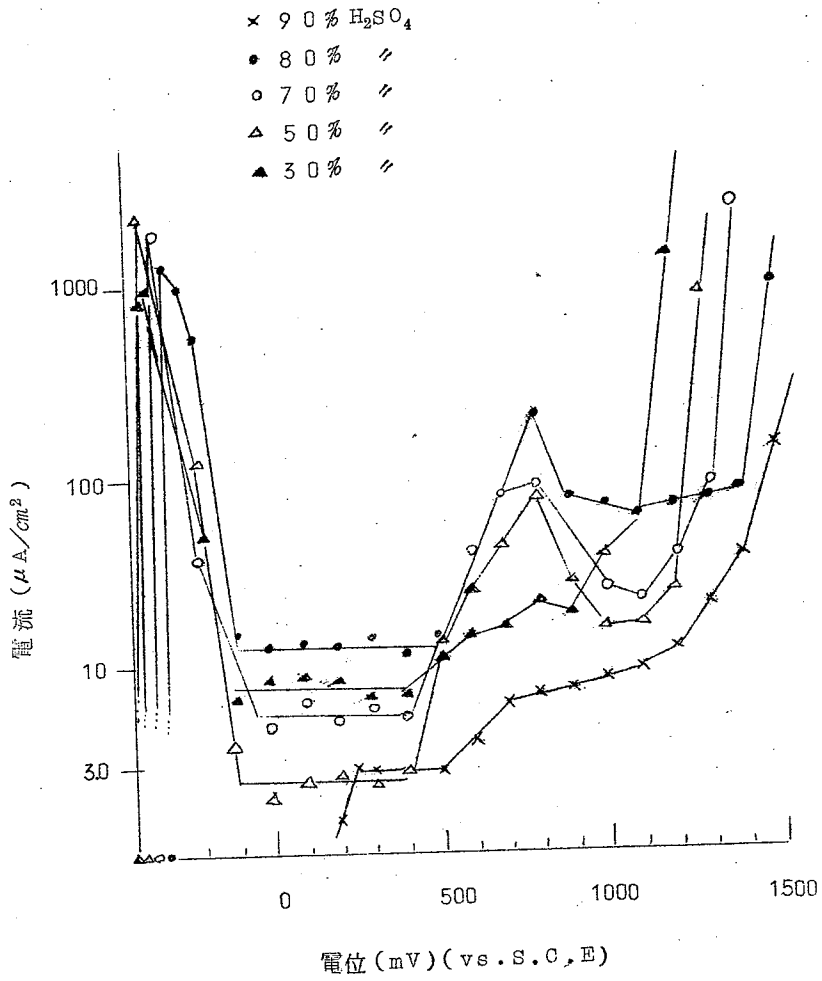


図1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系の陽分極特性  
(20°C)



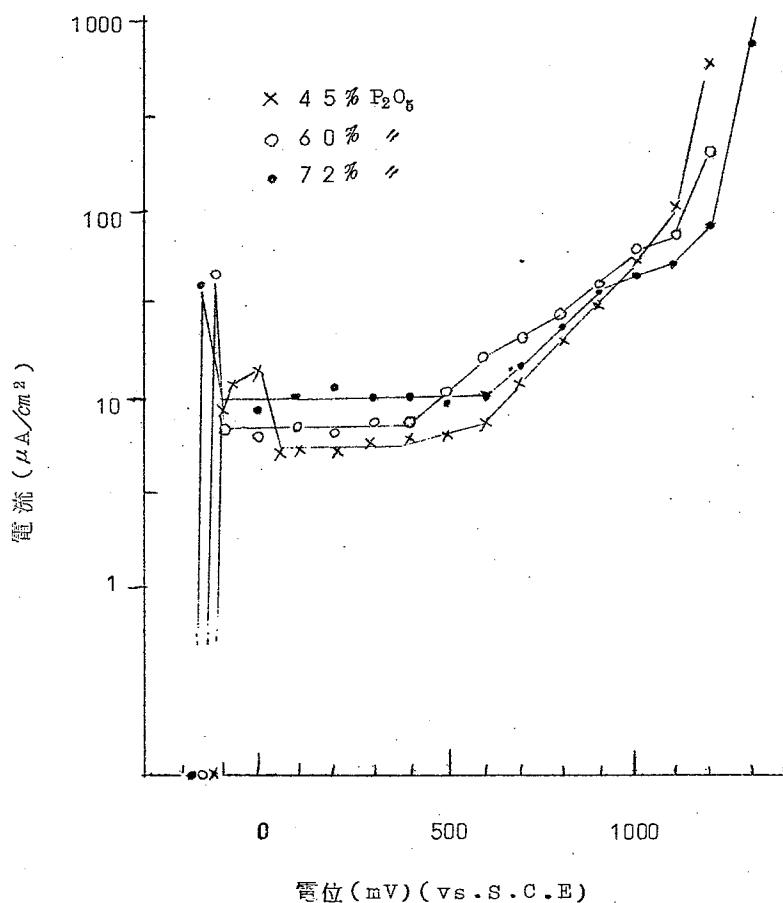


図2  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 系の陽分極特性  
(100°C)

A 102 塗装鋼板の腐食

八幡製鉄株式会社東京研究所 山本一雄・岡田秀彌  
井上勝也

塗装鋼板の腐食機構を検討すべく、各種合成樹脂およびエマルジョン塗料を使用して、塗装鋼板を3%食塩水溶液中に浸漬したときの電位、交流分極法によるインピーダンス、パルス法による分極曲線と減衰曲線をそれぞれ測定し、塗膜の劣化との対応を試みた。



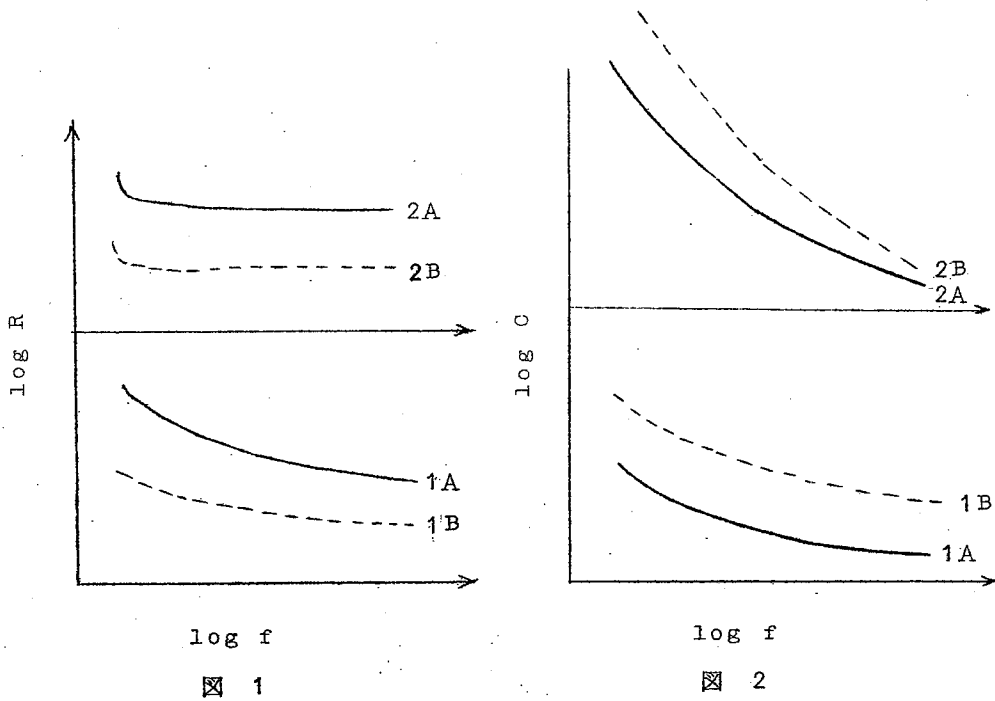
塗装はアプリケーションにより行ない、パルスは0.3 msec のものを使用した。

浸漬電位は塗膜の劣化とともに、貴から卑へ移行し、短時間で移行するものほど、インピーダンスにおいて、Rの減少、Cの増大が早くあらわれる。

また、エマルジョン塗料における白化現象とインピーダンスの周波数効果は、つぎのように対応する。白化しにくい(24時間内で白化しない)塗膜は、浸漬当初(3時間後)において、Rは周波数とともに図1・1Aのように変化し、Cは変化しない。(図2・1A)

しかし、白化状態になると、この関係は逆になり、Cは周波数効果を受けやすくなる。(図1・1B, 図2・1B)、白化しやすい塗膜では、Rは周波数によつて変化せず、(図1・2A) Cは逆に著しく変化し、(図2・2A)浸漬時間の経過とともに、それぞれ平衡移動する。(図1・2・2B)。ふくれおよびさびの発生とインピーダンスの関係については、すでに明らかであるが、上述の白化現象については同様の関係が認められた。

交流分極法による塗膜の診断法は塗膜に損傷を与えないという点で有利である。しかし、顔料、下地処理などの影響については十分でない点があるので、パルス法の減衰曲線により検討を行なった。



## A103 不しゅう鋼の不働態被膜からの結合水の脱離速度

北海道大学工学部 柴田俊夫・岡本 剛

目的 不しゅう鋼上の不働態被膜中には結合水が、30～50%存在していて、この量は被膜生成条件によつて異なることを見いだした。本実験においては、この結合水の一定温度における脱離速度を測定し、被膜生成条件との関係を検討する。

方法 不しゅう鋼試片を定電位装置を用いて窒素飽和1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で不働態電位域に一定時間分極し、表面に不働態被膜を生成せしめる。不働態化した試片を溶液からとりだしメタノール洗浄後、真空系に移し一定時間排気した後、あらかじめ定温度に保つてある炉内に試片を移動させ、同時に圧力の変化を白金ピラニ真空計を用いて追跡し脱離速度を測定した。

結果 60分間定電位に保持して得られた不働態被膜においては、いずれの電位においてもほとんど差のない脱離速度を示した。1000分間保時して得られた被膜では、不働態化電位が貴になるに従つて、脱離速度が小さくなる。この事実は、被膜成長の初期においてはどの電位においてもほとんど同じ被膜構造であるが、長時間定電位に保持することによつて、被膜が成長とともに、はつきりした電位依存性のある構造となることを示している。

## A104 不しゅう鋼の不働態被膜生長に対する温度効果

北海道大学工学部 石川達雄・岡本 剛

目的 著者らは数年来、不しゅう鋼ならびに各種不働態化金属を対象として、その不働態化特性あるいは不働態状態において耐蝕性を左右する諸因子の解明に努めてきた。特に不しゅう鋼については実用的見地から不働態被膜の生長過程に関する精確な知見を必要とするが、その合金成分である鉄、ニッケル等純金属とは著しく異なることが判明してきた。たとえば不働態電位域で観測されるアノード電流 $i_k$ の温度依存性は異常に小さく、また $i_k$ は高温ほど短時間で定常値に到達する傾向がある。これらの現象はクロム合金に共通したものであ



A104  
A105

つて、不働態被膜生長過程がより複雑な諸過程からなることに基因するものと思われる。

本研究は、不働態被膜の生成反応に対する温度の効果を新しい観点から検討し、被膜生長という複合電極系を個々の反応過程に分離して考察しようとしたものである。

方法 (a)種々の温度における定電位不働態化特性： 304型不しゅう鋼を20~80℃のN<sub>2</sub>飽和5%硫酸水溶液中において一定電位のもとで不働態化させ、アノード電流の経時変化から不働被膜生成反応の温度依存性および電位依存性を調べた。(b)温度のステップ変化に対する不働態保持電流の応答： 前記の実験により各温度で定電位不働態化した定常状態の不しゅう鋼に、10℃ずつの溶液温度のステップ変化を与え、アノード電流の過渡特性を追跡した。(c)定速温度上昇法による不働態表面反応の解析： 特殊小型電解ソウを用いて、定電位不働態化処理中に溶液の温度を種々なる一定速度で上昇させ、アノード電流の時間的変化を種々の不働態電位において測定した。

結果 (a)一定電位における不働態被膜はおよそ対数則に従って生長する。 $(i = a - be^{-kt}, K \approx 1)$ ただし、Kの値は高温になるほど大きくなる。(b)温度のステップ変化に対してアノード電流は急激に増大し、その後減少しながら定常値にいたる。過渡現象を考慮して得られる活性化エネルギーは、定常電流値の温度依存性からのその5~6倍の値となる。(c)定速温度上昇に際し、その速度を適当に選ぶことにより不働態表面反応の活性化エネルギーが得られる。これらの観察結果を基礎にして、不働態化過程を2種以上の反応過程に分離しうることを結論した。

#### A105 二元合金の高温酸化に関する研究 (その1) Cu-Ni系 およびCu-Al系

東京大学工学部 向坊 隆・笛木和雄・石橋弘次  
日本石油精製(株) 西 角 英 紀

目的 前報に引き続きCu-Ni合金とCu-Al合金の高温酸化機構について研究を行った。

方法 Cu-Ni合金については0.7, 1.8, 4.8, 11.0, 26.8, 42.1, 53.6, 63.3, 80.9 Ni mol%の合金とCu, Ni, Cu-Al合金については0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 3.5, 5, 6.5, 10, 15 Al mol%の試料を作製し、Cu-Ni系については、

600, 700, 800, 900, 1000°C, Cu-Al系については700, 800, 900, 1000°Cで研究を行なつたが, Cu-Ni系については主に900°C, Cu-Al系については主として1000°Cについて報告する。酸化物の層構造と生成機構を明らかにするために, X線回折による酸化物構成物質の同定と内部酸化層の確認, また顕微鏡による酸化物の断面の観察測定を行ない, 化学分析結果と対照した。顕微鏡測定ではマーカー法, 酸化前の金属の表面位置の決定, NiO層またはCuAlO<sub>2</sub>層の分離測定, 又酸化時間をかえて酸化物各層の生成速度の測定も合わせ行なつた。更に重量法による酸化速度の測定も行つた。

結果 Cu-Ni系については, 700°C以上の高温酸化では3つの領域にわけられ, (1)の領域(Ni, 0~約30モル%)では, 内部酸化層が生成し, まずCu中にNiOが析出し, 次に(Cu-NiO)系と酸化物との界面から, Cu<sup>+</sup>イオンの拡散による銅の酸化物の生成が行なわれる。この場合(Cu<sub>2</sub>O-NiO)層中のNiOの存在はCu<sup>+</sup>イオンの拡散の妨げにならない。(2)の領域(Ni, 約30~70 mol%)では, 内部酸化層中のNiOの密度が高く, したがつて(Cu<sub>2</sub>O-NiO)層中のNiOは, Cu<sup>+</sup>イオンの拡散の障害となつて, 合金の酸化速度は銅の

酸化速度より小さくなる。(3)の領域(Ni約70~100モル%)では, 合金-酸化物界面にNiOのちみつな被膜が形成され, Cu<sup>+</sup>イオンの拡散はNiO被膜の細隙を通して行なわれ, その酸化速度は純Niの酸化速度と同程度となる。

Cu-Al系についても3つの領域

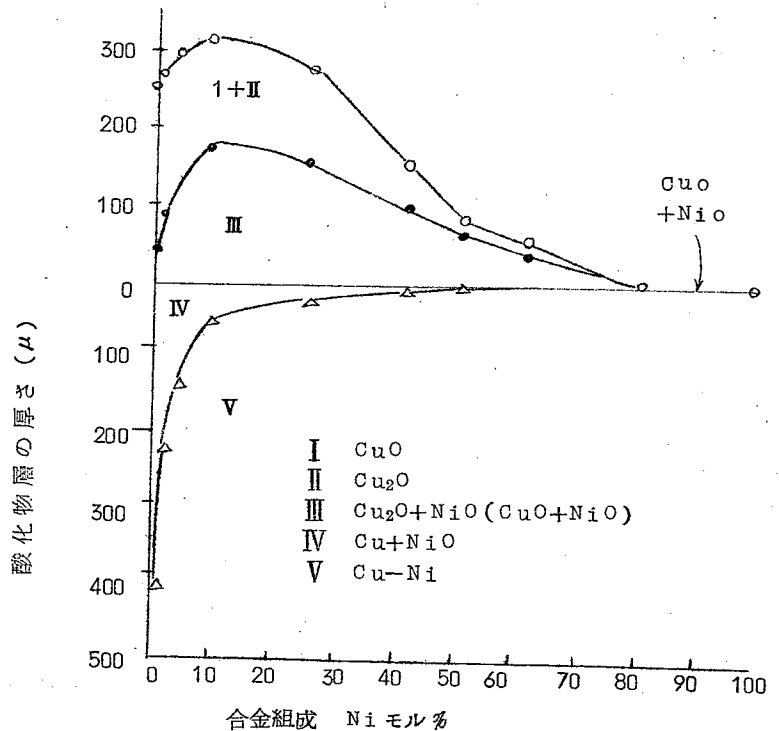


図1 Cu-Ni合金酸化物層の厚さ (900°C 3時間酸化)



A105  
A106

にわけられ、(1)の領域 (Al 約 5 mol %) では、内部酸化層が生成し、(Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 系 - 酸化物界面より、Cu<sup>+</sup> イオンの拡散によつて、銅の酸化物が生成し、Cu<sub>2</sub>O と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から CuAlO<sub>2</sub> ができる。CuAlO<sub>2</sub> の存在は Cu<sup>+</sup> イオンの拡散の妨げとならない。(2)の領域では内部酸化層の消失限界にあること、また合金

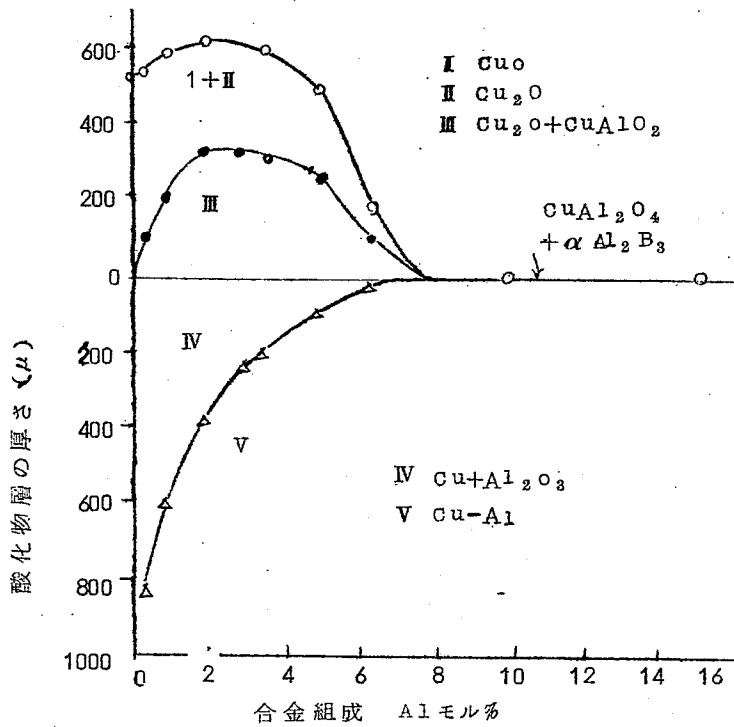


図2 Cu-Al 合金酸化物の厚さ  
(1000°C 3時間酸化)

中の酸素の拡散速度が、合金中の Al の拡散速度とほとんど同程度になるので合金 - 酸化物界面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被膜が形成され始めるため、酸化速度は急激に減少する。(3)の領域 (Al 10, 15 mol %) では、かなり密な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被膜が形成される。以上の結果をまとめたのが、図1および図2である。

A106 Cu-Ni 合金の酸化速度に及ぼす酸化皮膜の焼鈍の効果

金属材料技術研究所 山科俊郎・長松谷孝昭

目的 金属または合金の高温酸化に際して酸化皮膜を真空または不活性ガス中で焼鈍す

ると、酸化被膜内での化学反応(Displacement Reaction)や皮膜の物理的变化のために焼鈍後の再酸化の速度が変化する事実はすでに知られている。本報ではCu-Ni合金の酸化速度に及ぼす酸化皮膜の真空焼鈍の効果を、焼鈍による皮膜構造の変化と対比させて系統的にしらべ酸化速度の変化の機構について考察を加えた。

方法 68 wt.% Cu-Ni合金を用い800℃, 55 mmHg 酸素圧下でGulbransen型熱天びんにより酸化速度を測定した。真空焼鈍は800℃,  $2 \times 10^{-5}$  mmHg 下で1~200分間行ないそののち再び焼鈍前と同じ条件で酸化速度を測定した。酸化皮膜のX線回折には自記式スペクトルメーターを使用し銅対陰極を用いた。

結果 酸化曲線はいずれもほぼ放物線則にしたがい再現性は極めて良かった。酸化曲線および焼鈍の効果を一例として200分間焼鈍した場合について図2.1に示す。10分間酸化ののち焼鈍するとかなりの重量減少(1.5 mg/cm<sup>2</sup>)がみられたが焼鈍時間の長短に関係なくほぼ一定であった。焼鈍ののち再び酸化すると最初の1~2分間で急激に増加し次いで酸化速度は焼鈍前よりも低下する。焼鈍直後の酸化量の急増度(図1におけるΔA)は焼鈍時間とともに急激に増加し約2分以上の焼鈍ではほぼ一定の値になる。急増ののちの酸化速度( $K_{P_2}$ )を焼鈍前の値( $K_{P_1}$ )と比較すると $K_{P_2}/K_{P_1}$ は約2分の焼鈍で急激に次いで徐々に

減少する。100分の焼鈍ののちでは $K_{P_2}/K_{P_1} \approx 0.5$ であった。

次に焼鈍による酸化皮膜構造の変化をX線回折でしらべた結果、10分間酸化ののちはCuOと少量のCu<sub>2</sub>OおよびNiOであったが焼鈍すると約2分間でCuOがほとんど消失しCu<sub>2</sub>Oが大

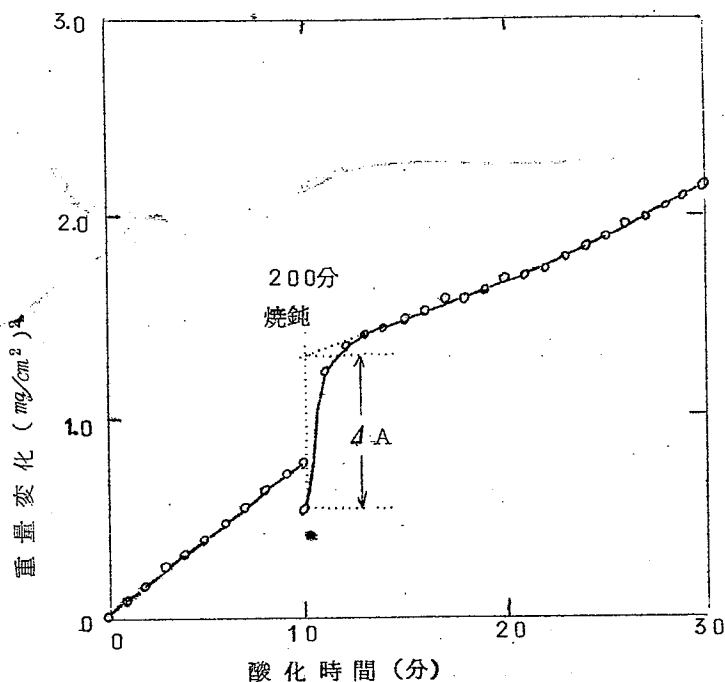


図 1



A106  
A107

部分を占める。しかしNiOの回折強度は焼鈍によつてほとんど変化しなかつた。図2は焼鈍による各酸化物の回折強度の変化を焼鈍時間の関数として求めたものである。また真空焼鈍のち再び酸化するとCu<sub>2</sub>Oは直ちにCuOに酸化されることが知られた。

これらの外に鈍Cuおよび純Niの酸化速度と焼鈍効果についてもしらべそれらの結果から合金の酸化皮膜の生長機構および焼鈍による酸化速度の変化の原因について考察した。

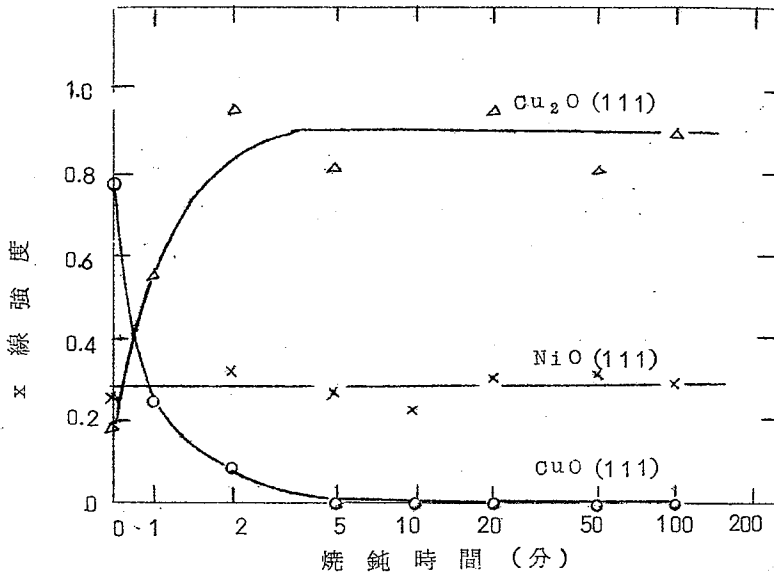


図 2

### A107 アルミニウムの熱電池腐食に関する研究

慶応義塾大学工学部 岸 富也・斉藤寿徳  
永井 隆・武井 武

熱電池腐食の基礎的研究として、電極が不平衡状態にあるAl-水溶液の腐食系を取り上げた。熱電池腐食は一般に自然腐食と重畳して起こるため、その解析が比較的困難であり、その研究は少ない。また従来報告されている研究熱電池電流の測定のみから、その腐食量を推

定している。しかし演者らはこれまでの一連の研究から、熱電池電流自身により考へられる腐食よりも、これと同時に起こる自然腐食との相互作用による自然腐食への影響がより重要であることに着目して、熱電池電流、通電時の腐食量、および自然腐食量等を測定し、熱電池腐食の機構について検討した。

まず、Al-水系の熱電池の基礎的性質として、各温度における自漸電極電位を種々の緩衝溶液について測定した。その結果、Alの自然電極電位は、ここで用いた種々のpH緩衝溶液(pH 1~10)について、温度の上昇と共に卑になる。すなわち、この場合の自然電極電位の温度係数は負である。またこの傾向は溶存酸素の有無によつても変わらない。以上のことからこの系の熱電池においては高温極がアノードとなる。

次いで、この系の実際の熱電池腐食の実験をまずAlの電極電位が比較的安定なpH 1の緩衝溶液を用い、種々の型の熱電池について行ない、高温極の腐食量、熱電池電流等を測定した。そして同一条件下で、高低両極を開路したものと、短絡して熱電池電流を流したものについて、それらの腐食量の相違を比較した。

その結果、高温極に関して、本実験の範囲で、比較的熱電池電流密度が大きい場合には、熱電池電流の自然腐食に対する影響が顕著に現われる場合があり、この影響は溶存酸素の有無によつて異なることを見いだした。この熱電池電流の自然腐食に対する影響について考察した。

#### A108 錫イオンの腐食抑制機構

北海道大学工学部 松永一敏・岡本 剛

目的  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンなどのカチオンは塩酸、硫酸および有機酸水溶液中における鉄の腐食を抑制することが知られている。著者らは既に $\text{As}^{3+}$ の抑制効果について研究を報告したが、本報では特に $\text{Sn}^{2+}$ イオンの抑制効果の作用機構を電気化学的方法により検討した。

方法 エメリー紙にて研磨した軟鋼試料を20%  $\text{HNO}_3$  でエッチングしたのち、各種濃度の $\text{Sn}^{2+}$ イオンを含む0.1N HCl水溶液に浸漬し、その際の自然電極電位、迅速分極特性水素発生量および溶解した鉄量を測定した。



A108

A109

結果 (1)  $10^{-4}$  g-mol/l 以上の  $\text{Sn}^{2+}$  イオンの存在により軟鋼の腐食速度は著しく抑制されることが確認された。(2) 自然電極電位は  $\text{Sn}^{2+}$  イオンの添加により、貴な方向に移動する。 $10^{-3}$  g-mol/l の  $\text{Sn}^{2+}$  イオンの共存する場合、自然電極電位は、無添加の場合に比較して、約 40 mV 貴な電位を示した。(3) 迅速分極特性測定結果によれば、アノード分極曲線は  $\text{Sn}^{2+}$  イオンの添加により貴な方向に移動し、かつ、その傾きも約  $1 \text{ mA/cm}^2$  以内の電流領域で約  $\frac{1}{2}$  となる。一方、カソード分極曲線は卑な方向に平行移動するが、 $\text{Sn}^{2+}$  イオン濃度が大きくなると逆転してむしろカソード反応の促進が認められる。

以上の実験結果をもとにして、局部腐食反応に対する  $\text{Sn}^{2+}$  イオンの効果を明らかにする。なお、上述の  $\text{Sn}^{2+}$  イオンの抑制効果は、先に報告した  $\text{As}^{3+}$  イオンの低濃度における場合と類似している。

## A109 定電位分極下における金属のインピーダンスの測定

### (その1) 装置および測定方法

東北大学工学部 森 岡 進  
沢 田 可 信  
塩 原 国 雄

目的 本研究は金属極の分極挙動と界面インピーダンスの関係を調べることを目的とする。界面インピーダンスについては、D. Grahame (*J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1207 (1941))は交流ブリッジを用いて、Hg について広範な研究を行なつたし、W. D. Robertson (*J. Electrochem. Soc.* 100, 194 (1953)), J. Sarmouakis と M. Prager (*J. Electrochem. Soc.* 104, 454 (1957))は Pt について、同様な方法で測定した。Hackermanら (*J. Electrochem. Soc.* 106, 341 (1959)), *J. Phys. Chem.* 65, 1201 (1961))は、square wave 法により、種々の固体電極について、電位と微分容量の関係を調べた。しかし、いずれもバッテリーとポテンシオメーターによる分極回路を使用しているため、鉄や不銹鋼のごとく、不動態化や、二次不動態化を示す固体電極について、全電位にわたってインピーダンスを測定することはできない。また square wave 法によつては、C を求めることはできても R を求めることができない。著者らは、分極回路に半導体式ポテンシostat (下平, 松尾, 菅原, 蛸子, 金属学

誌26, 100 (1962)を使用し, 万能ブリッジ(横河製)を使用して, 定電位分極下における金属のインピーダンスを測定した。

方法 測定回路図を図1に示す。Potentiostatの試料端子が接地されているので, この際万能ブリッジの指定アース端子Gを接地しないで, 図の端子を接地した。generatorから1000cpsのa.cを印加して, セルには5mV以下の電圧がかかるように予め調節しておく。Detector回路で, 一たん増幅してCRO(陰極線オシロスコープ)に入れて, 検出する。増幅器を通したために, CROに50CPSが入るので, これを除くために, CROと並列に5HのChoke Coilを入れた。ブリッジおよびDetectorの交流回路の連結には, 全てシールド線を用い, Choke Coilにはシールドケースをかぶせて, シールド部をすべて接地した。分極回路の対極測には, 120H(30H×4)のChoke coilを入れて, 交流を止めた。

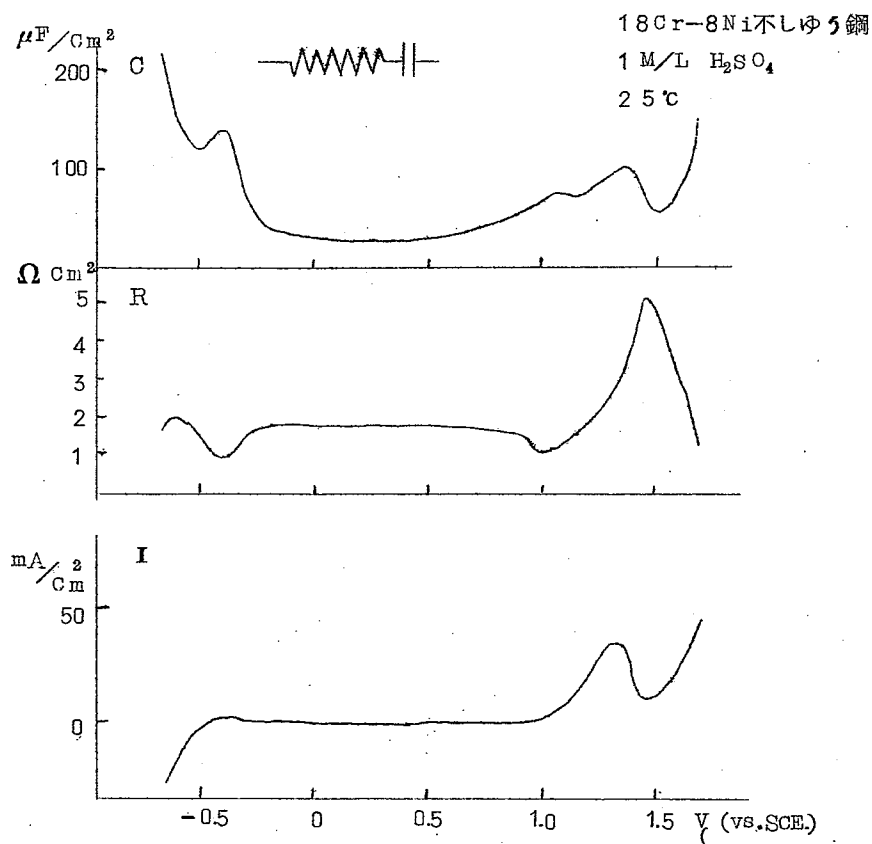


図 2

A109  
A201

結果 図2に測定結果の一例を示す。また等価回路を直列にするか、並列にするかによつて、得られるCおよびRの値が、かなり異なる、かつ電位との関係も異なつた挙動を示す。なお、ある電位区間で、1000 cpsのa.c. に「うねり」が生ずる。バッテリーと抵抗を用いて分極させたときには、この現象はないから、おそらく、Potentiostat の回路に含まれる。わずかのa.c.が原因と思われる。このa.c.を除くことが今後の問題である。

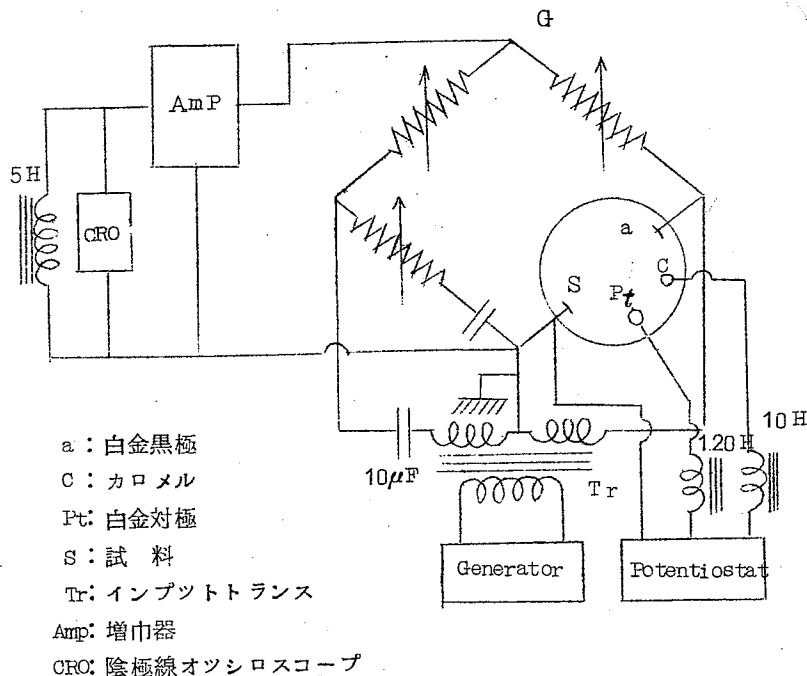


図 1

A201 リン酸カルシウムを主成分とする粘塑性物質によるアルミニウムの腐食ならびにその防食について\*

ライオン歯磨(株)研究所 伊豆山実  
埼玉大学文理学部 早川保昌

目的 粘塑性物質による金属の腐食に関する基礎的研究として、前報までに炭酸カルシウム

\* 粘塑性物質による金属の腐食に関する研究(第5報)



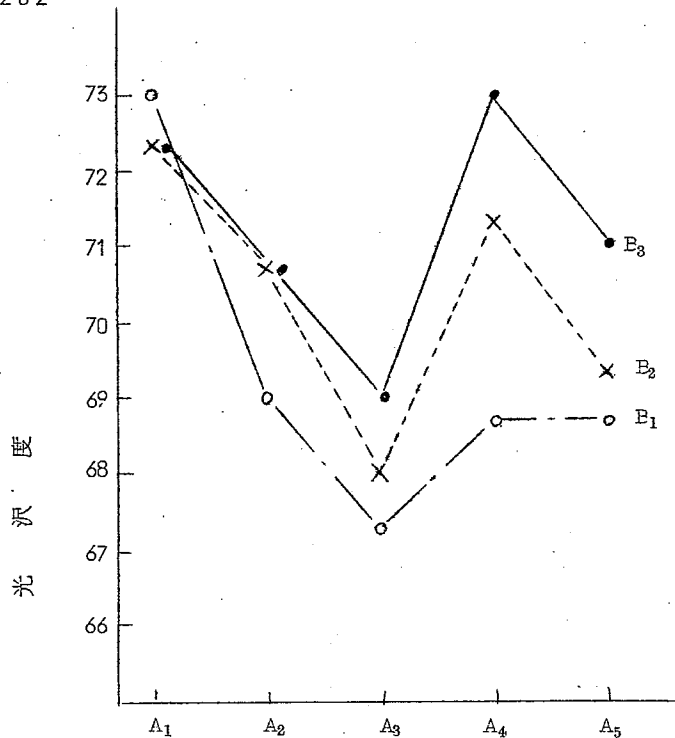
ムを主成分とするアルカリ性粘塑性物質によるアルミニウムの腐食ならびにその防食について、電気化学的方法により検討した結果を報告した。第二リン酸カルシウム(DCP)を主成分とした粘塑性物質は中性であり、アルミニウム面上にリン酸塩被膜を形成するために耐食性が良好である。しかし用いたDCPが不安定な場合には、結晶形の転移やリン酸塩被膜形成の過剰などの原因により、長期にわたる時には腐食が顕著となることがある。このようにDCP系の腐食の進み方は炭酸カルシウム系の場合と非常に異なるので、その防食方法も当然異ってくる。この点を明らかにするために検討を行なった。

実験方法 炭酸カルシウムを主成分とする粘塑性物質では、腐食速度の結果と腐食電位の傾向とが同様の傾向をとるので腐食電位による腐食現象の究明は非常に有意義である。しかしDCP系ではA1表面にリン酸塩被膜が形成されるため、表1に示したように電位は貴方向に総ての場合に移行し、あまり効果的でない。それゆえDCP系粘塑性物質とA1表面との反応を、反応が激しく進みすぎるときには光沢度が低下し金属光沢を失うことに注目して金属光沢度の測定により検討した。また不安定なDCPでは二水塩から無水塩へ長期にわたる時には転移するから、一定条件下で加熱処理したときの二水塩から無水塩への転移の起こし易さをX線回折により測定し、光沢度ならびに腐食性との間の関係を求めた。その他水溶性成分の定量や腐食電位測定などの方法も合わせ用いて、DCP系の腐食現象の検討を行なった。

表1 試料第2リン酸カルシウムの特性

			A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>
CaO		%	32.86	32.77	32.74	32.76	32.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%	41.38	41.27	40.02	42.26	41.80
見掛比容		CC/g	0.97	0.97	1.10	1.00	1.07
強熱減量		%	25.8	26.5	26.1	26.3	25.4
pH			7.8	7.6	8.0	7.3	7.7
水溶性 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		*	8.20	7.35	9.93	6.92	5.62
沈降 容積	1 h	CC	1.4	2.0	2.0	2.8	1.55
	3 h	CC	1.4	2.0	1.75	2.8	1.5
Paste の 腐食電位	直后	V v.s.S.C.E.	-0.89	-0.91	-0.91	-0.90	-0.91
	1 h		-0.47	-0.50	-0.51	-0.49	-0.51
	2 h		-0.45	-0.47	-0.49	-0.43	-0.41

\* ( $\times 10^{-3}$  g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 ml H<sub>2</sub>O) 試料1 gを純水100 mlに分散し、24 hr, 30°Cに保存后、遠沈(1万 rpm, 10分)したときの上澄み中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



第2リン酸カルシウムの品種

図1 第2リン酸カルシウムの品種(A)と粘塑性物質の組成(B)の光沢度への影響 ( $\rho_A=4.19\%$ ,  $\rho_{A \times B}=7.2\%$ )

され、光沢度の傾向とよい一致を示す。3) DCP系粘塑性物質によるA1の腐食に対する各種添加物の影響を腐食電位によりしらべた結果、NaClが腐食性を促進することを認めた。これは塩化物による安定防食被膜の形成の阻害によるものである。

実験結果 1)

DCPの品種(因子A)、粘塑性物質の組成(因子B)製造方法(因子C)の光沢度に及ぼす影響を求めた結果、DCPの品種の寄与率が非常に大きく、DCP系の腐食抑制にはDCP自体が安定なるものを選ぶことが最も大きい要因といえる。2) DCP二水塩から無水塩への結晶の転移度はDCPの品種によつて大きく影響

A202 チオ尿素系防食剤の研究(第1報)

早稲田大学理工学部 吉田 忠・大 路 豊

目的 文献によると、この種の化合物の防食作用は主としてアノード反応の抑制であるが、添加量を増すとカソード反応も抑制するという。筆者らはこの種の防食剤が水素過電圧に及

ばず影響を調べ、できうれば被膜率などを求めて作用機構考察の一助とする目的でこの研究を実施した。

方法 腐食液としては  $0.1 N K_2SO_4$  aq,  $0.1 N KCl$  aq,  $1N H_2SO_4$  aq および  $1N HCl$  aq を使用し、供試極は十分に焼きもどしを行なつた軟鋼棒の断面を使用した。対極は見かけ表面積で前者のほとんど100倍に近い大面積のPt(Pt)長方形ネット極を使用し、念のため対極室に入れた水素極に参照して測定値を補正した。導電率水、試薬類の精製、腐食液の電解精製、減圧下に精製水素による脱酸素、溶液接触部分にはほとんどパイレツクスガラスの使用など微量不純物の混入防止に特別の注意をほらつた。測定ソウはパイレツクス製で平均孔径5~10 $\mu$ のガリツトグラスによつて2室にわけたH型容器を使用し、筆者らが改良したエレクトロニツク インタラプター回路により、ソウを流れる定電流を切断して2 $\mu$ sec 後の電圧降下をブラウン管面で可及的に精密に観測した。繰り返し周波数100c/s オツシロスコープ Y軸感度は最高時に1~10 mV/cm である。

結果 チメチルチオ尿素、チエチルチオ尿素を使用し  $K_2SO_4$  aq および  $KCl$  aq を腐食液とする場合、防食剤添加量の変化によつて得られたターフェル線群の傾斜 $b$ の値は、それぞれ無添加の場合とほとんど一致し、一定水素過電圧の下で被覆度を求めると、たとえば  $0.1 N KCl$  aq の場合にそれぞれ0.1 mM/l の防食剤濃度で25 $^{\circ}C$ の時チメチルチオ尿素は0.6~0.7の被覆度を示すが、チエチルチオ尿素は0.3弱を示し、普通のチオ尿素と大差のない被覆度を示した。 $H_2SO_4$  aq あるいは  $HCl$  aq 腐食液の場合は軟鋼面の再現性について問題があつて、目下実験の補遺および結果の整理を実施中で、これらの結果についても報告の予定である。

## A203 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤としての $\beta$ -ジケトン類\*

埼玉大学文理学部 堀口克子・清水 卓  
曾根 保・早川保昌

目的 アルミニウムはアルカリ性では非常に腐食されやすいがある種の有機物を添加する

\*アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤の研究(第4報)



と腐食を抑制される。有機防食剤の腐食抑制機構については従来物理吸着説<sup>1)</sup>あるいは化学吸着説<sup>2)</sup>で説明されてきた。これに対し早川らはキーレイト化剤の添加により金属表面にキーレイト被膜を生じて防食効果を示すこともあると考え、いままでにアゾ色素<sup>3)</sup>やオキシ<sup>4)</sup>などについて調べてキーレイト被膜による防食効果を示すことを確かめた。今回はβ-ジケトン類について前報と同様な実験を行ないその防食効果を調べた。

実験方法〔添加剤〕キーレイト化剤としてアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、2-テノイルトリフルオロアセトン、2-フロイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルアセトンを使用した。又比較の為にキーレイト結合不能な構造のメチル-n-プロピルケトンについても実験した。

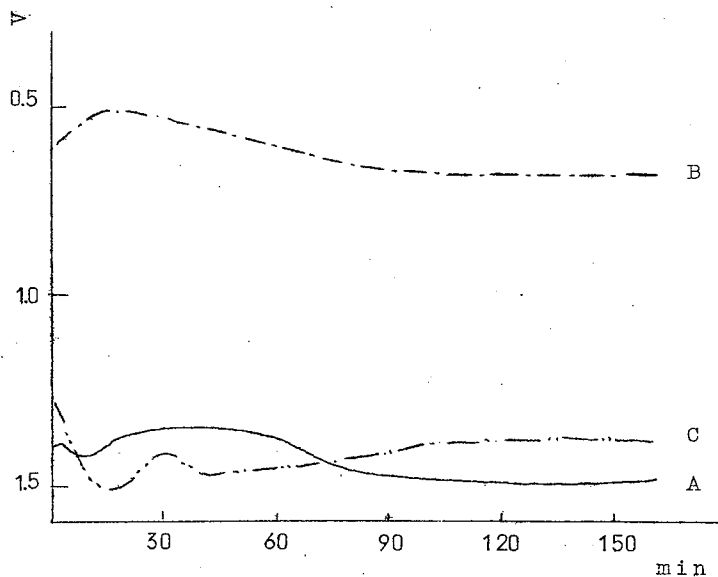
〔自然電極電位の経時変化〕浴にアルミニウム薄板試料を浸漬し甘コウ電極を対極としてその自然電極電位の経時変化を測定した。

〔分極特性〕浴にアルミニウムを浸し電位が安定してから白金板を対極として定電流を与え種々の電位に分極させ電位-電流曲線を作つて、この図から腐食電流値を求めた。

結果 金属とキーレイト結合しないメチル-n-プロピルケトンはほとんど防食効果を示さないが、アセチルアセトンおよびその誘導体はアルカリ性で著しい防食効果を示した。これはこれら添加

剤がアルミニウムとキーレイト化合物をつくり金属表面をおおうためであると考えられる。図1に添加剤の自然電極電位に及ぼす影響の例を示す。

なお本研究費の一部は文部省科学研究費によつた。



浴：PH1.0.5 A：添加剤なし B：0.1%アセチルアセトン添加 C：0.03%メチル-n-プロピルケトン添加

図1 自然電極電位の経時変化

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)

従来物質などの当知らず知ら本報塩化銀電極のるよりードをせ、ア後の電その電位が液での

## 文献

- 1) C.A.Mann, *Trans. Electrochem. Soc.* 69, 115 (1936).
- 2) N.Hackerman, *Ind. Eng. Chem.* 46, 523 (1954).
- 3) 早川保昌, 井田郁夫, 電化26, 643 (1958).
- 4) 早川保昌, 三田村孝, 金子智, 電化29, 39 (1961).

## A204 アルカリ水溶液中における塩化銀の電解還元に及ぼす塩素イオン濃度の影響

松下電器産業株式会社中央研究所 小川博通・浅井公明  
平井竹次・天野保司

従来、塩化銀は感光材などの光学用材料だけでなく、照合電極やいわゆる塩化銀の陽極活物質などの電気化学用材料としても使用されており、塩酸や塩化カリウムや塩化ナトリウムなどの塩化物の水溶液を電解液とする場合の塩化銀電極の放電現象や挙動などについては相当知られているが、アルカリ電解液中での電気化学的挙動についての報文はほとんどみられず知られていない。

本報においては、アルカリ電解液中での塩化銀電極の放電特性について検討するために先立ち塩化銀が還元されて生ずる塩素イオンにより電解液組成が変化され、この組成変化が塩化銀電極の還元にとどのように影響するかを知る目的で、あらかじめ、全カリウム濃度が4Nになるように調製された5種類の組成のKOH-KCl-H<sub>2</sub>O系の水溶液を電解液として、黒鉛アノードを相手極とした塩化銀カソードに一定電流密度で理論電気量分だけ通電して電解還元させ、アルカリ電解液中の塩素イオン濃度による塩化銀電極の電解電位や電解還元効率や還元後の電極の表面状態などを測定もしくは観察した。

その結果、アルカリ電解液中の塩素イオン濃度を高くするにつれて、(1)塩化銀電極の平衡電位および電解電位は低く、(2)電解還元効率も低下し、(3)還元生成する金属銀は樹枝状の結晶が粗大化することがわかった。さらに、水酸化カリウムを全く含まない塩化カリウム電解液での電解では、塩素ガスの発生をみた。

## A205 アルカリ水溶液中の亜鉛電極の放電

松下電器産業(株)中央研究所

浅井公明・小川博通

平井竹次・天野保司

目的 水酸化アルカリ水溶液に浸漬された亜鉛電極は、銀電池、空気電池に用いられている。水酸化カリウム水溶液中での放電、殊に亜鉛錯イオンで飽和された溶液中での放電は、亜鉛電極の放電能力と著しく関係すると考える。

方法 (1)飽和量以下の亜鉛錯イオンを溶かした溶液、(2)亜鉛錯イオンの飽和量は明確でなく、経時変化が大きいが、過剰に酸化亜鉛を溶かした溶液を一週間放置し、過した飽和溶液(3)、(2)の溶液に亜鉛極を浸漬して電気化学的に亜鉛を溶解しつつある飽和溶液、の溶液で亜鉛電極を放電し、放電終了までの放電容量、終了時の溶液中の亜鉛量、放電の電圧-時間曲線をえた。

結果 (1)放電開始時の亜鉛錯イオンの飽和、未飽和にかかわらず、放電終了時の溶液に溶存する亜鉛量は略一定(88~92 mg/cm<sup>3</sup>)である。(2)同一極板をもちい飽和溶液中で履歴の残るよう大電流から順次放電していくと、ある放電電流密度で放電曲線に屈曲部ができる

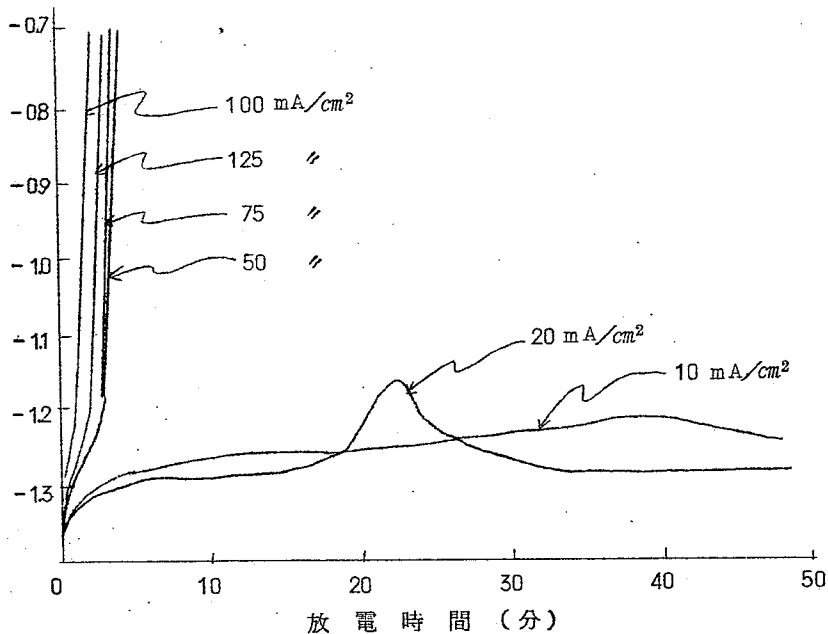


図1 亜鉛電極電位(対酸化水銀電極, ボルト)



(図参照), この屈曲部は, ①電極上に放電生成物が存在していなければならないこと, ②ある放電電流範囲に限られる ( $20 \text{ mA/cm}^2$  以下), ③非常に低電流放電ではできない, ④電気化学的に亜鉛を溶解しつつある飽和溶液では屈曲部の生ずる放電電流はさらに低電流側にずれること ( $1 \text{ mA/cm}^2$ ), などから推測して, 反応過程に, 溶液中の亜鉛錯イオン濃度に大きく影響される中間生成物を考えるととも, 最終生成物が粗雑であるとすれば, 上記の現象が説明できる。

## A206 アルカリ蓄電池の陽極活物質に及ぼすリチウムの影響

立命館大学理工学部 山下大二郎・山本善史

目的 アルカリ蓄電池の電解液として用いられるカ性カリ溶液中に水酸化リチウムを添加すれば, 陽極板の容量が増大し, 電解液中のリチウムは著しく活物質に吸着される事は以前から知られている, これはコロイド状に近い無定形の水酸化ニッケルは原子量の小さいリチウムイオンを良く吸着し, かつリチウムイオンは水和性が強く膨潤を起こす性質があり, 水酸化ニッケルの収縮を防止し, 表面積を増加し, 利用率がよくなるものと考え, また一説には水酸化リチウムは陽極活物質の酸素過電圧を上昇せしめ, 酸化度の高い充電物質が生成するため容量が増大するとされている。

著者らは, これらの現象を更に詳細に検討するために活物質のX線回折および電子顕微鏡による観察を行なった。

実験 本実験においてX線回折および電子顕微鏡試料はつぎのようにして調製した。

大きさ  $30 \times 30 \text{ mm}$  の  $200$  メッシュニッケル金網を約  $10$  枚密に重ね合わせ, 最外側の  $2$  枚はニッケルメッキにより網目がほぼ  $1/4$  程度になるようにして充放電中に活物質が基板外に放出されるのを防ぎ, また金網の周囲はニッケル板製の枠でおさえて極板基板とした。

この基板に熔融塩を含ま後, カ性カリ中で電解還元し, 化成充放電を行なった後,  $25\%$  KOH,  $25\%$  KOH + LiOH  $3\%$  および  $25\%$  KOH + LiOH  $7\%$  の三種の異つた電解液を用いて充放電し, LiOH を添加した極板の容量がもはや増加を示さなくなつたときに充放電を中止し, 各陽極板の金網の中央部の一枚をとり出し, その網目に折り出した活物質を電

子顕微鏡により観察し、残りの金網より、活物質を集め、洗条乾燥後 X線回折図を求めた。また、一方 60~80℃ で溶融した硝酸ニッケルに硝酸リチウムを 3% および 7% 溶解し、それぞれ完全に混合した後、25% KOH 中に滴下し、生成した水酸化ニッケルを洗条乾燥後 X線回折図を求めた。

結果 充放電をくり返する、5~9 サイクル後には LiOH 3% 添加のものはその容量は初回容量の 10~12%、LiOH 7% 添加のものは 40~50% それぞれ増加したが、無添加のものは逆に 10~30% 減少した。活物質の X線回折図を見ると、LiOH を添加したものは回折線の拡散が認められる (図 1, 図 2) また一方混合溶融塩より生成した水酸化ニッケルの回折線は硝酸ニッケルのみのものより、回折線が拡散している (図 3) また電子顕微鏡の観察では LiOH 添加のものは無添加のものに比べて活物質が膨潤していることおよび結晶の微細化が起こっているように思われる。

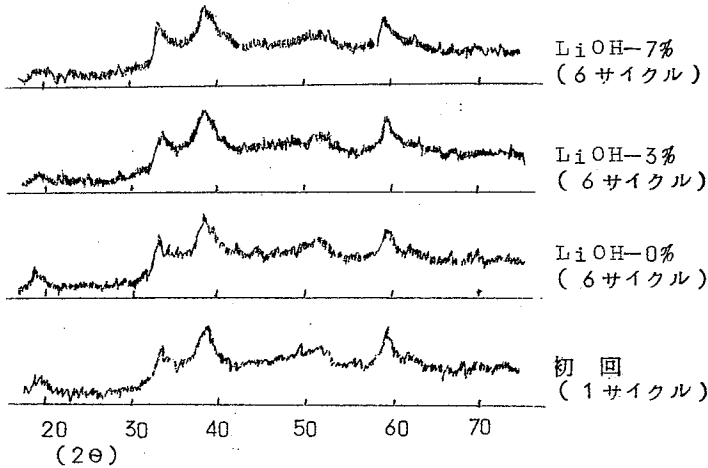


図 1

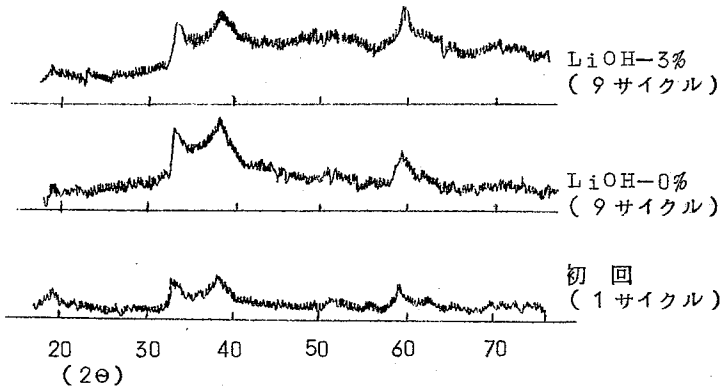


図 2

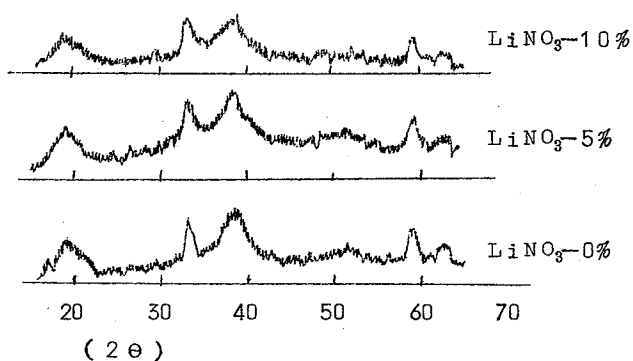


図 3

## A207 硝酸—亜硝酸水溶液の分極特性

三菱電機(株)研究所 泰 卓也・松岡宏昌

硝酸—亜硝酸水溶液を酸化還元型燃料電池のカソライトとして使用することを考えた。この系の電極反応として  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 0.94\text{V}$  再生反応として  $\text{HNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$  が考えられる。本報告は電極反応についての測定結果である。

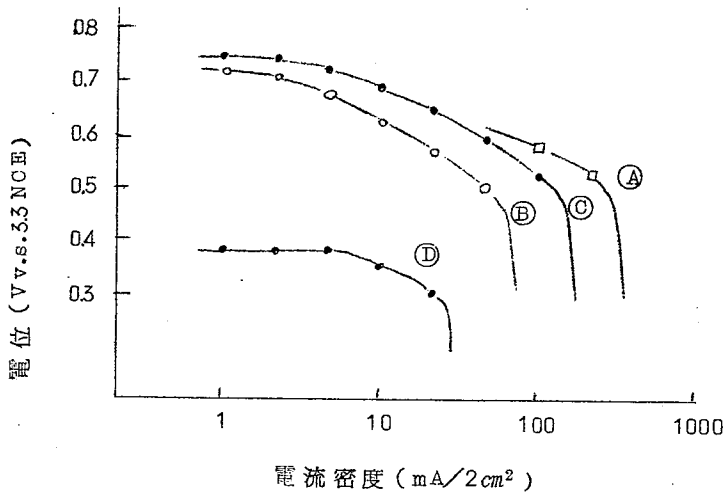
実験は硝酸と亜硝酸ソーダの混合液およびこれに硫酸を加えたものを電解液とし、平滑白金を電極に用い、電解槽としてはビーカを使い対極は素焼きの筒に入れ同一ビーカにそう入した。硝酸と亜硝酸ソーダの混合液は濃硝酸および1M亜硝酸ソーダ液を準備しておき、これらの一定量に水を加え常に100mlになるようにして組成を調節した。

結果の一部を図1, 2に示した。図1には硝酸—亜硝酸系の代表的分極特性を示した。交換電流は1~1.0mAで硝酸濃度が高い場合(30ml以上)は亜硝酸ソーダの増加で増加する。低硝酸濃度では硝酸濃度の影響も受け硝酸濃度が増すと増加する。限界電流は高硝酸濃度では亜硝酸ソーダの影響をうけないが、低硝酸濃度では亜硝酸ソーダの増加で増加する。また亜硝酸ソーダの濃度を一定とし、硝酸濃度を増すと限界電流も増加する。これらの関係を図2①②③に示した。④で限界電流が硝酸量の一次ではなくもつと高次に比例することが注目される。(このことは後述の④についても同じ) 図1に硫酸を加えた場合の一例を示したが、硝酸濃度が小さいにもかかわらず大きな電流が流れる。限界電流は図2④に示した



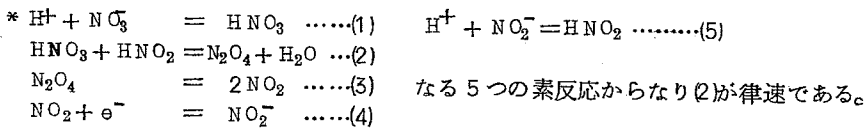
ように硫酸の増加で増加する。この系の平衡電位はいつれの組成でも0.7~0.8V (v.s. 3.3 NCE)であり、この電位範囲で亜硝酸ソーダに対し硝酸濃度が大きいほど貴になる。しかし亜硝酸ソーダ10ml以下では電位が不安定で不都合である。以上、各成分の電流、電位に対する影響を調べたが、これらの挙動はK.J.Vetterの提案した硝酸の還元機構\*で説明できる。

図1に Ferric-Ferrous 系の分極特性を比較のためにあげたが、少なくとも電位の点で硝酸-亜硝酸系がすぐれていることがわかる。なお酸性液中の酸素電極電位は0.95V (v.s. 3.3 NCE) くらいである。



- |  |  |
|--|--|
| ① { Conc. HNO <sub>3</sub> 30ml<br>1M NaNO <sub>2</sub> 20ml<br>H <sub>2</sub> Oを加え 100ml  | ② { Conc. HNO <sub>3</sub> 20ml<br>1M NaNO <sub>2</sub> 20ml<br>H <sub>2</sub> Oを加え 100ml                                    |
| ③ { Conc. HNO <sub>3</sub> 10ml<br>1M NaNO <sub>2</sub> 10ml<br>Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10ml<br>H <sub>2</sub> Oを加え 100ml | ④ { 0.6 M FeSO <sub>4</sub><br>0.6 M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub><br>3.6 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |

図1 硝酸-亜硝酸系の分極特性 電極：平滑白金，温度：40℃



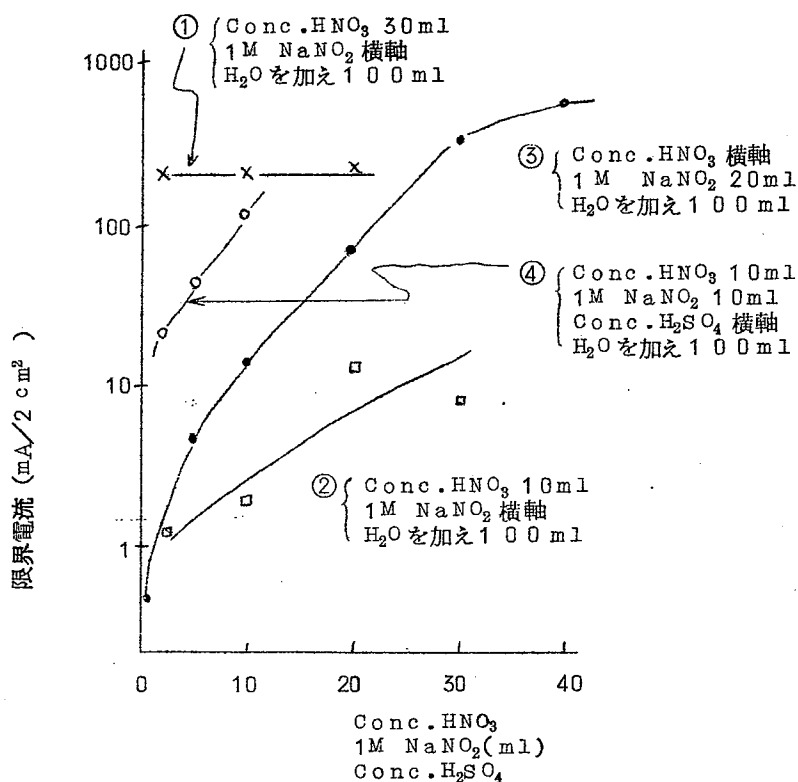


図2 濃度による限界電流の変化  
電極：平滑白金，温度：40℃

A208 金属板の陽イオン可逆電極を採用したCu-PbO<sub>2</sub>蓄電池について

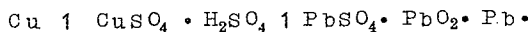
名古屋工業大学 古見 信一  
久保利道  
坂下 仁司

蓄電池の電極は実用されているものはむろんのこと，現在研究用のものも試験用のものも，陰イオン可逆電極(H<sup>+</sup>が関与することもある)が採用されている。しかし陰イオン可逆電極は，その活物質が不溶性のイオン結合化合物だから，一般に電極の電気伝導度は低く，ガスを折出して蓄電能率の低下や自己放電の促進など電力の浪費も大きく，また充・放電される

たびに活物質粒子はその結晶系・体積を変化して、しだいにその結着力を弱めて化成状態を退化する。このために種々工夫・研究が行なわれ、その製法には様々の技術と工程が導入されているにもかかわらず、その性能は十分すぐれているとはいえない現状である。

これに対して金属板の陽イオン可逆電極は、もう一方の電極から浸出する陽イオンと、溶液中のPHとを意識しなければならないが、電極金属が相当に貴な場合は、卑な金属イオンが多少電解液中に共存してもそれらの陽イオンにはほとんど影響されないでこの電極の可逆性はほぼ完全に確保され、充・放電のたびに金属板に厚さの変化を生じるだけで、常に美しい電着表面を保つことが観察される。しかもその製作は極めて簡単でその金属板を準備しさえすればこと足りる。

蓄電池の構成に両極ともこの陽イオン可逆電極を採用することは、いろいろと支障があるので、陽極に陰イオン可逆電極・陰極に金属板の陽イオン可逆電極を用いた。

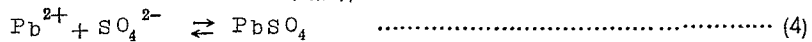
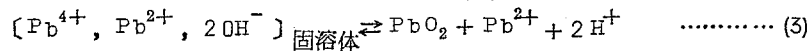
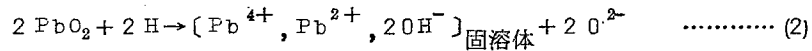
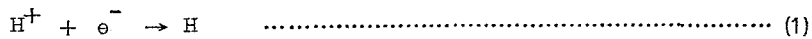


蓄電池を試作し観察して、この電池のおよそのふるまいは先の本会に報告された。引き続きこの測定を継続しているが、この電池は種々のすぐれた長所をもつ反面、また2~3の欠点ももっている。充・放電の度に液の比重が変化するので、Cu陰極は次第に上が薄く下が厚くなることと、陽極の機能が陰極におとるので、陽極からO<sub>2</sub>ガスの折出に相当する。陰極でのCuの電着は非可逆性となつて、電解液は充電の度に薄くなつて行き、電池の容量を減退さすというやつかいな欠点がある。この電池が実用されるためには、これらの欠点の解決がその前提となる。密閉法の可能性が想定せられるが、この報告はこれら観測の結果を検討して、今後の実験・観察への方向を予定するためのものである。

## A209 二酸化鉛電極の放電反応に対する微量添加物質の影響

京都大学工学部 吉 沢 四 郎  
竹 原 善 一 郎  
市 川 哲

鉛蓄電池正極活物質である二酸化鉛には $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>および $\beta$ -PbO<sub>2</sub>が存在するが、いずれも、筆者ら<sup>1)</sup>の行なつた研究によれば硫酸中で放電を行なう場合、つぎの4段階の反応を経てPbO<sub>2</sub>がPbSO<sub>4</sub>に変化する。



また、上記4段階の反応において(3)式で示される二酸化鉛電極放電時の中間生成物である4価および2価の鉛の固溶体が不均一化反応により分解する反応が上記放電反応の律速段階になっている。したがって、(3)式で示される不均一化反応を促進させる物質を二酸化鉛活物質中に微量添加してやれば、放電過電圧を低下させ、放電性能を向上させることが可能であると思われる。本研究では、この現象を確認する目的で、二酸化鉛電極中に微量添加物質を加えた場合の放電性能を調べた。

実験は、同じような研究を酸化第二水銀電極の放電反応に対して適用した場合<sup>2)</sup>と同様な方法によつて行なつた。 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 電極および $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 電極は白金板の表面に電析することにより作成した<sup>3)</sup>。 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ は $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  10g/l,  $\text{NaOH}$  25g/lを含む溶液中で25℃, 2mA/cm<sup>2</sup>で10分間電析することにより作成し、 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ は $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  10g/l,  $\text{HNO}_3$  900g/lを含む溶液中で25℃, 4mA/cm<sup>2</sup>で10分間電析することにより作成した。これら電極は、0.33mA/cm<sup>2</sup>で硫酸中で放電後、さらに0.33mA/cm<sup>2</sup>で1時間充電した。添加物質の添加は、カドミウム、インジウム、タリウム、スズ、鉄、ニッケル、ランタン、セリウムなどの酸化物または硫酸塩を電解液である硫酸中に微量(0.01N~1N)添加し、充放電のくり返しにより、二酸化鉛活物質中に含ませる方法をとつた。

これら添加物質を加えた場合には、放電時における過電圧がわずかではあるが変化し、放電反応の律速段階である放電時に生成する中間生成物の不均一化反応による分解反応に対して影響があらわれた。また、ある種の添加物質を加えた場合には添加物質の酸化反応と二酸化鉛電極の放電反応とが局部電池を形成し、二酸化鉛電極の自己放電を促進させる結果を示した。

#### 文 献

- 1) 碓, 吉沢, 電化 28, 596 (1960).
- 2) 吉沢, 竹原, 難波, 電化 30, 741 (1962).
- 3) 碓, 吉沢, 岡田, 電化 27, 552 (1959).



28ページは白紙



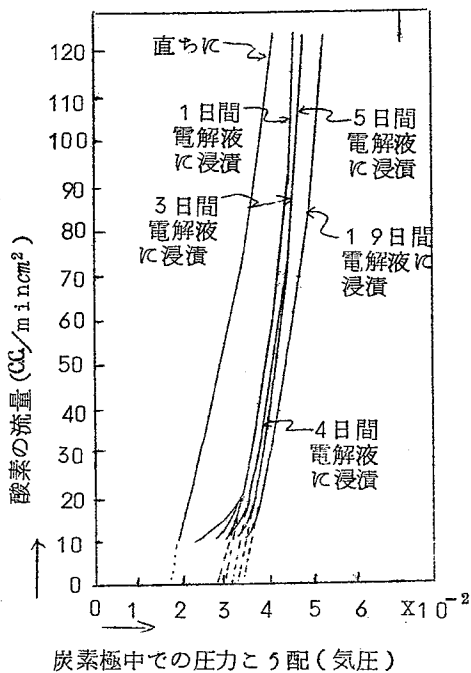
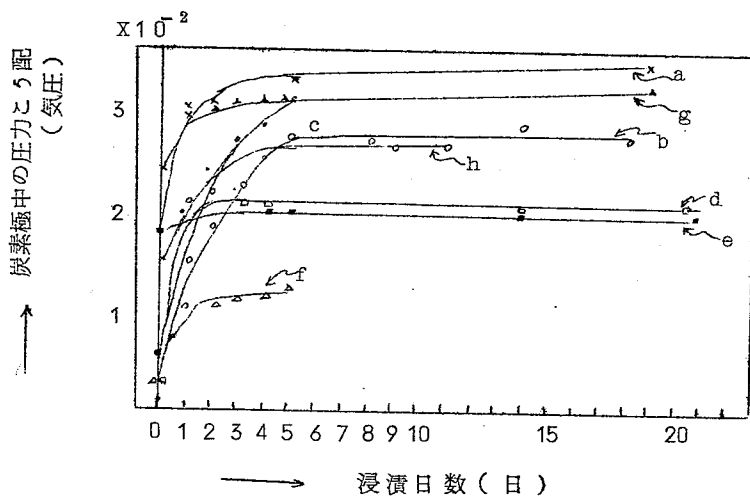


図1 酸素の炭素極中での圧力と配と流量の関係  
(防水処理を加えない炭素極を使用)



- a; 未処理    b; パラフィン1%    c; パラフィン0.5%    d; ポリスチレン1%
- e; ポリスチレン0.5%    f; 高分子弗素樹脂2.4%    g; 低分子弗素樹脂2.4%
- h; ポリエチレン1%

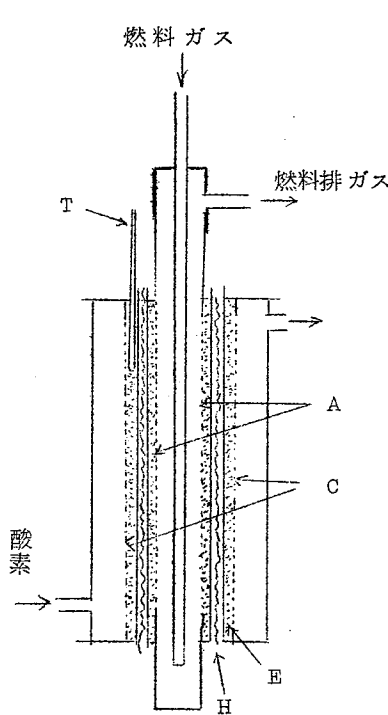
図2 浸漬日数と炭素極の濡れの変化  
(30℃, 20%カセイソーダ中)

A211 熔融炭酸塩電解質を用いた高温燃料電池の研究

東北大学工学部 外島 忍・村上寅太・木村紀美  
 新関良夫・泰 靖夫

熔融炭酸塩を電解質とする高温燃料電池で、多孔性のガス拡散電極を用いるに当たり、電解質のしみ上がりを防ぐため、Li K Na 混合炭酸塩に対し、MgO 粉末を混合しペースト状の電解質を用いた。これにより電極のぬれを防ぎ、かつ燃料と酸素のぬれによる直接的化学反応を防ぐことを試みた。最初に作った電池はステンレス材料を使用したか、構造が複雑で、かつステンレスの腐食のため2週間で劣化した。(図1) そこでアルミナ管の先に銀粉末およびニッケル粉末を焼結し、カソードおよびアノードとする。更に銀塩化銀電極を比較電極として組み入れ、アノードおよびカソードの分極状態を比較した。以上の3つの極をタンマン管の中に入れて電解質中に装入し、電気炉で加熱する。

これが図2に示す電池である。



A ; アノード C ; カソード E ; 電解質 H ; 電熱線  
 T ; 熱電対 R ; 照合電極 D ; タンマン管

図 1

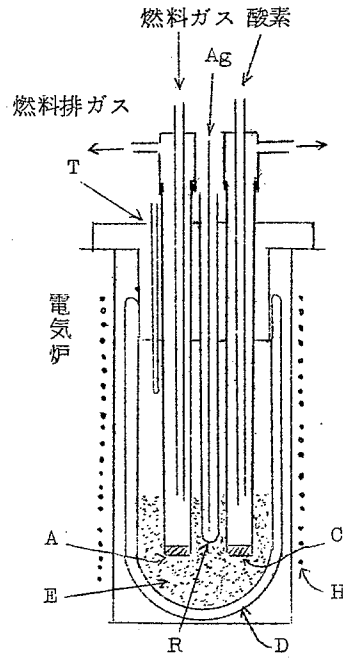


図 2

動作温度は550℃と700℃にし燃料は水素および炭化水素を用いた。

電流規制において、各電極間の電圧を測定し電池の特性を調べた。電解質は400℃以上で急に導電性を持つが450℃以上でないと安定した電圧は得られない。開路電圧は、550℃で1.05ボルト、700℃で0.88ボルトが水素の場合で、メタンの場合550℃では低く0.43ボルト、700℃で0.80ボルトであつた。

分極時においては、水素、メタンとも温度が高い方が分極は少ない。また水素では、カソードにおける分極がアノードにおけるものより大きい。カソードガスに炭酸ガスを全く混ぜぬときは分極は大きいがある程度以上混ぜると分極は小さくなり、かつ酸素-炭酸ガスの混合割合を変えても分極曲線は変わらない。図3において図2に示す電池で得た分極曲線を示す。他の炭化水素については今研究中である。

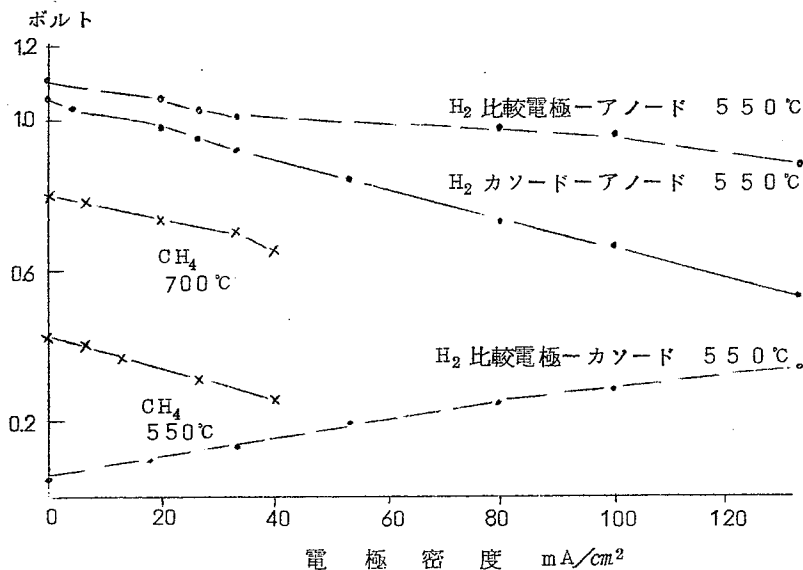


図3 分極曲線(水素の場合比較電極使用)

## A212 ZrO<sub>2</sub>-CaO 固体電解質を用いた高温燃料電池の研究

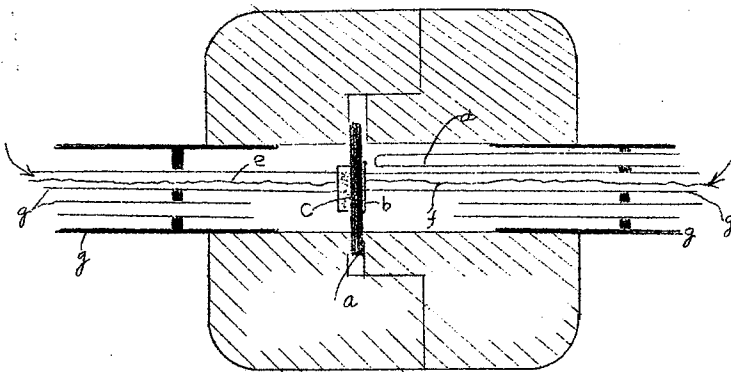
東北大学工学部 外島 忍・村上寅太・木村紀美  
新関良夫・泰 靖夫

酸素イオン導電性をもつ固体酸化物ZrO<sub>2</sub>-CaOを電解質とした高温燃料電池(図1)を



作成し各種ガスを燃焼させたときの電池の特性を調べた。電解質としてはCaOで安定化した厚さ4mm径30mmのシリコニアの円板を用い電極にはアノードとしてパラジウム黒(1部ニッケル焼結体)または銀粉末を、カソードとしては白金黒または銀粉末を用いた。電池の運転温度と使用した燃料ガスは1000℃では水素、一酸化炭素、メタン、800℃では水素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、都市ガス、600℃では水素、プロパン、450、550℃では水素、エチレンである。電池の内部抵抗は交流ブリッジで測定し電流規制で放電を行ない閉路電圧と時間の関係を記録した。得られた結果は電池によつてばらつきがあるが1例を示す次のとおりである。

- (1) 水素を燃料として温度を上げていった場合440℃で急に電圧が発生した。その時の電圧は925mVで内部抵抗は60Ωであつた。温度上昇につれ内部抵抗は小さくなっていく。
- (2) 各種燃料ガスの開路電圧は800℃を例にとると水素は837~860mV、一酸化炭素は773mV、メタンは915mV、プロパンは865mV、エタンは890mV、都市ガスは730mVであつた。
- (3) 分極曲線の1例を800℃の水素、メタン、一酸化炭素について図2に示した。
- (4) 高温ほど分極は小さい。
- (5) 炭素数の多い炭化水素たとえばプロパンを燃料としたときは炭素の析出が起こつた。
- (6) ガス流量が多いほど濃度分極が小さくなる。しかしあまり多いと電極表面の温度がさがり特性が悪くなる。



a ; 電解質    b ; 白金黒+白金網    c ; パラジウム黒+ニッケル  
d ; 熱電対    e ; ニッケル線    f ; 白金線    g ; 石英管

図1 電池の構造

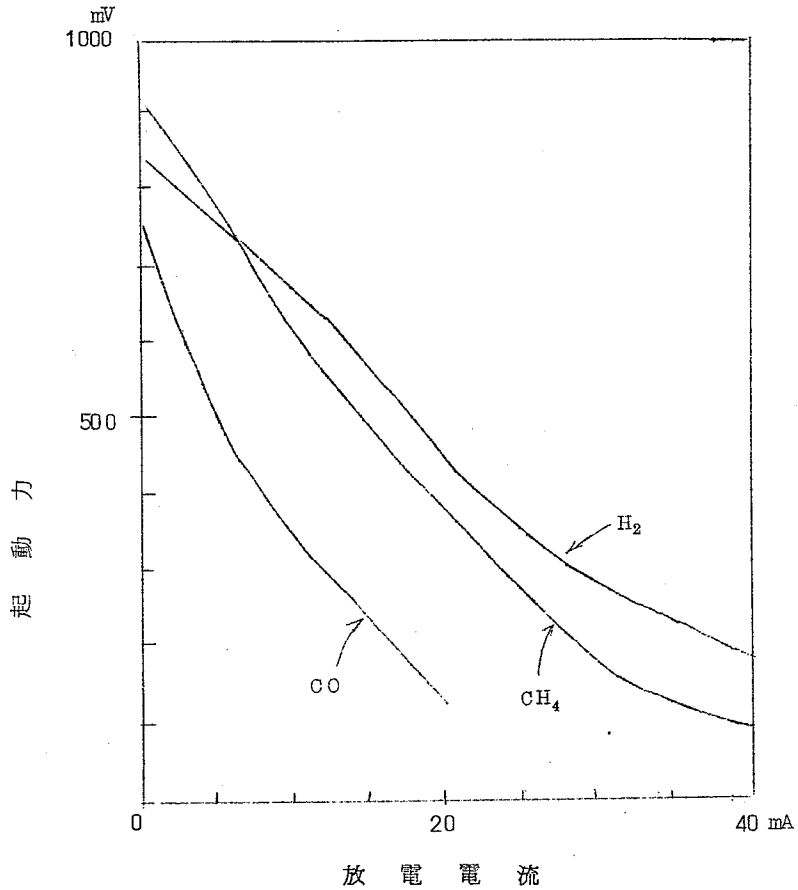


図2 分極曲線の1例(800℃)

以上のほか実験中観察されたことからアノード反応について考えてみた。

### A213 酸化物焼結体の導電率 (I) Ce-La 系について

名古屋大学工学部 高橋武彦  
山本治  
岩原弘育

四価金属の酸化物のうち、その結晶構造がケイ石型をとるものに三価金属の酸化物を混入した系は、混入量がある範囲まではケイ石構造のままに固溶体を形成する。かかる固溶体中

A213

A214

では混入三価金属イオンのため酸素空格子点を生じ、高温においてこれに電場をかければこの空格子点を通つて酸素イオンが移動し、いわゆるアニオン導電性を示すものが得られることが数種の物質について知られている。たとえば  $ZrO_2 - CaO$  系,  $ThO_2 - La_2O_3$  などがその例で、これらを電解質として起電力を測定し酸化物固体間反応の自由エネルギーを決定したり、更に近年では実用的高温燃料電池の固体電解質として一部において注目されるにいたつた。しかしながらこれらケイ石型酸化物固溶体はまだ比導電率が比較的小さく、また導電の詳細な機構についても明白ではない。筆者らはかかる固溶体の導電率の向上と、その性質の解明を目的とした一連の研究を始めるに当たつてまず  $CeO_2 - La_2O_3$  系をとりあげ、その導電率と温度の関係を広い範囲にわたつて測定した。このものは  $La_2O_3$  約 50% までは  $CeO_2$  結晶中にケイ石構造をとつたまま固溶しうることが知られている。試料は種々の混合比の Ca 及 La 硝酸塩から調製し  $1200^\circ C$ 、12 時間仮焼したのち  $4 \text{ t/cm}^2$  の圧力で直径  $11 \text{ mm}$  厚さ  $2 \sim 4 \text{ mm}$  の錠剤に成型、 $1600^\circ C$  20 時間焼成したものを使用したものを使用した。導電率の測定は容量補償回路付 800% 交流ブリツヂを用いた。 $CeO_2 - La_2O_3$  系の比導電率  $\sigma$  は、 $5 \sim 30 \text{ mol}\%$   $La_2O_3$  までは  $400 \sim 800^\circ C$  の領域で  $CeO_2$  単独の場合の  $50 \sim 100$  倍の値を示し、 $800^\circ C$  以上では  $5 \sim 10$  倍となつた。 $CeO_2 - La_2O_3$  組成比の変化による  $\sigma$  の変動はこの範囲で高々数倍程度であつた。 $\log \sigma$  対  $1/T$  をプロットすると、 $CeO_2$  単独では  $700 \sim 800^\circ C$  に折点を有する直線となるが La 含有のものでは  $800^\circ C$  付近に比較的小さな折点が現われる。La 含有のものについて試料に直流電圧を印加して電流電圧曲線をとると  $800^\circ C$  以下ではオームの法則からはずれ、その傾向は低温程著しい。また印加電圧を除去しても試料両端間の電位差は直ちに消滅せず減衰曲線を描く。しかし  $800^\circ C$  以上の温度領域及  $CeO_2$  単独ではこの傾向はほとんど見られなかつた。この結果は、この系の導電が、 $400 \sim 800^\circ C$  においては相当のイオン導電性を有するが  $800^\circ C$  以上では電子導電性がかなり優勢になることを暗示するものと考えられる。

#### A 214 固態電解質の導電率 (第 9 報) ヨウ化銀—硫化銀系の導電率 (II)

名古屋大学工学部 高橋武彦・山本 治

目的 前報(第 8 報)で示したごとく、 $AgI - Ag_2S$  系では  $AgI : Ag_2S = 50 \text{ mol} :$

50 mol 比の組成のものを550℃で処理すると、従来の固態電解質に比して非常に大きなイオン導電性を示す。本報では、この系のX線回折図および示差熱分析の測定値と導電率との関係を検討した結果を報告する。

方法 全導電率は、1000サイクル交流法により、電子導電率は、C. Wagner の分極法により測定した。X線回折図は、粉末法による常法で行なった。示差熱分析は、窒素中で温度上昇速度5℃/minで測定した。

結果 X線回折図によると、AgI : Ag<sub>2</sub>S = 50 mol : 50 mol比の組成では、AgI, Ag<sub>2</sub>S 単独の場合とまったく異なった回折図がえられ、B. Reuter が指摘しているごとく、Ag<sub>3</sub>SI なる化合物が生成されることがわかった。この化合物は室温で安定であり、格子定数  $a = 4.91 \text{ \AA}$  なる単純立方晶形なることが測定値より認められた。この格子定数は B. Reuter の測定値とよく一致している。AgI の比率が50 mol %以上においても、Ag<sub>3</sub>SI の回折図がえられたが、AgI の比率が70 mol %以上になると、AgI の回折図が認められるようになる。他方、Ag<sub>2</sub>S の比率が50 mol %以上でも、Ag<sub>3</sub>SI の回折図がえられるが、Ag<sub>2</sub>S が70 mol %以上になると Ag<sub>2</sub>S の回折図が認められるようになる。示差熱分析によると、AgI : Ag<sub>2</sub>S = 50 mol : 50 mol比の組成では、AgI の分解温度500℃以上でも安定で700℃以上において初めて分解が認められた。約2400℃ Ag<sub>3</sub>SI の変態があることもわかった。AgI の混入比が50%以上になると、550~700℃の間で溶融温度らしきものが認められた。Ag<sub>2</sub>S が600 mol %, 700 mol %においては溶融温度らしきものが、700℃近くでみられた。以上の結果と導電率の測定値とを比較検討すると、AgI - Ag<sub>2</sub>S 系の大なるイオン導電は Ag<sub>3</sub>SI の生成によるものであることがわかる。また Ag<sub>2</sub>S の混入比が50 mol %以上になると電子導電率が增大するのは、この組成においては Ag<sub>2</sub>S が存在し、この Ag<sub>2</sub>S による電子導電があらわれるためであると思われる。

## A215 焼結式ニッケル陽極板の耐久力

鉄道技術研究所 杉田 蔵 信

目的 焼結式ニッケル陽極板を大容量の陰極板と組み合わせて耐久力試験を行なった結果は、ポケット型鉄陰極板と組み合わせた場合(電化 29,86, (1961))およびポ

ケット型ならびに焼結式カドミウム陰極板と組み合わせた場合(電化 29, 717(1961))  
についてそれぞれ報告したとおりである。このうち、後者の「焼結式カドミウム陰極板と組  
み合わせると、電解液に添加したLiOHが陽極板の耐久力を短かくする」という点は、従来  
のアルカリ電池において知られていることと相反するものでさらに確認することが必要であ  
る。

実験方法 1. 焼結式カドミウム陰極板と組み合わせた場合、この陰極板は鉄を含んでい  
ない。同様につくった供試陽極板9枚について、各1枚をこれより容量の大きい陰極板2枚  
ずつと組み合わせて9個の電池を構成し、これを3個ずつの3群にわけ、第1群はそのまま、  
第2群と第3群にはそれぞれLiOHを $\frac{1}{4}$ および $\frac{1}{2}$  mol/l 電解液に添加して耐久力試験  
を行なった。

2. ポケット型の鉄およびカドミウム陰極板、焼結式カドミウム陰極板の3種と組み合わ  
せた場合、この場合のポケット型カドミウム陰極板は作用物質中に相当量の鉄を含んでいる。  
同時につくった供試陽極板10枚を、1と同様に3種類の陰極板と組み合わせて10個の電  
池をつくり、それぞれ電解液に添加したLiOHが耐久力におよぼす影響をもとめた。

結果 耐久力試験の末期には陰極板の容量減退が懸念されたので、Cd棒により、容量低  
下が陽極支配によることを確認した。

1. 焼結式カドミウム陰極板と組み合わせた場合LiOH添加により耐久力は明らかに短か  
くなる。

2. ポケット型鉄およびカドミウム陰極板と組み合わせた場合、両者とも耐久力は前者(1)  
よりも良好であり、特に鉄陰極板と組み合わせたものが最もすぐれていた。このものはLiOH  
添加により耐久力が増す傾向にあり、既出の報告結果とほぼ同様である。

## A216 水素—酸素燃料電池の自己放電について

日本電池(株)

窪 川 真 男  
山 崎 博 資  
武 島 源 二

目的 燃料電池は、使用される燃料が非常に効率よく直接電気エネルギーに変換されるた  
め多くの研究がなされているが、実際電池を組み立てた場合には自己放電のような電気発生

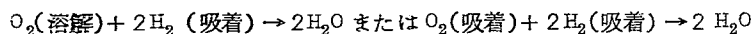


に役立ため副反応が起こり、これが燃料効率低下の原因になると同時に、電池特性を悪くするため、この自己放電を少なくすることがすぐれた電池を作る上に非常に重要である。本研究は従来この種の研究はほとんどないのでまず水素-酸素燃料電池について自己放電現象を明らかにしようとした。

方法 実験は、見かけの作用面積  $40\text{ cm}^2$  大の炭素体に触媒含有量と程度を異にする防水処理を行なつて、スチロール製電極支持筒体にはりつけて水素極、酸素極となし、各種濃度のカセイカリ水溶液中で行なつた。電極内への電解液の浸透量は電極の重量増加を測定することによつて求め、また電極反応によるガス消費量はガスビュレットによつて測定した。

結果と考察 水素電極として作った電極をカセイカリ水溶液中に浸漬して水素ガス、酸素ガスを供給し、一方酸素電極にも同様にそれぞれのガスを供給して放置すると、水素電極に水素ガスを供給した場合のみ著しく電極の重量が増大する。なおこの重要増加はカセイカリ水溶液中への酸素ガスの溶解を抑制することにより減少する。

水素電極に水素ガスを供給すると開路時でも水素ガスが消費され<sup>1)</sup>、この消費量は電極特性と相関性があり、触媒量が多く、防水性が小さく、湿度が高いほど大となり、しかも電極特性の劣下と共に減少してゆく、またこの自己放電は電池放電中にも起こっているがこれは放電々流密度によつてはあまり変化しない。これらの結果より、水素-酸素燃料電池の自己放電は、機構的には電解液中の溶解酸素が水素電極表面に拡散して行き、電極表面で



が起こるものと考えられる。なおこの場合自己放電の限界電流は酸素の拡散に支配されるとみられ、H.C.Weber<sup>2)</sup>らが空気を減極剤とした銅陽極で酸素の輸送と反応速度の関係を求めているので、これと同様にして求めると、自己放電限界電流密度は  $2.35\text{ mA/cm}^2$  と実験値とほぼ一致した結果が得られた。

#### 文 献

- 1) "Research on low temperature fuel cell systems"  
Progress Report Number 14, Oct. 15, 1960 to December 15, 1960.
- 2) H.C.Weber, H.P.Meissner, D.A.Sama, *J.E.C.S* 109, 884(1962).

## A217 イオン交換膜による濃淡電池

横浜国立大学工学部 松野 武雄  
尾上 秀夫  
土屋 隆司

演者らはイオン交換膜の膜電位を利用した濃淡電池の特性について基礎的研究を行っており、昨年の大会においてその一部をすでに発表した。すなわち、起電力は熱力学より導いたNernstの式によつて計算された値とはほぼ一致し、定電流放電時には端子電圧が急激に下がり、約10分後安定して一定値となること、およびこの電圧降下の値は放電電流に大体比例する。また電極、液、および交換膜におけるそれぞれの電圧降下も放電電流に比例し、ほぼ直線的であることを述べた。

本年度は電解液濃度の影響を見るため、0.5, 0.05, 0.005および0.0005 (mol/l) 食塩水溶液のそれぞれをいろいろ組み合わせた系をつくり放電を行なった。また外部電源を用いて電池内を通過する電流を大きくした実験もあわせて行ない、電極、電解液、および交換膜における電圧降下を測定した。

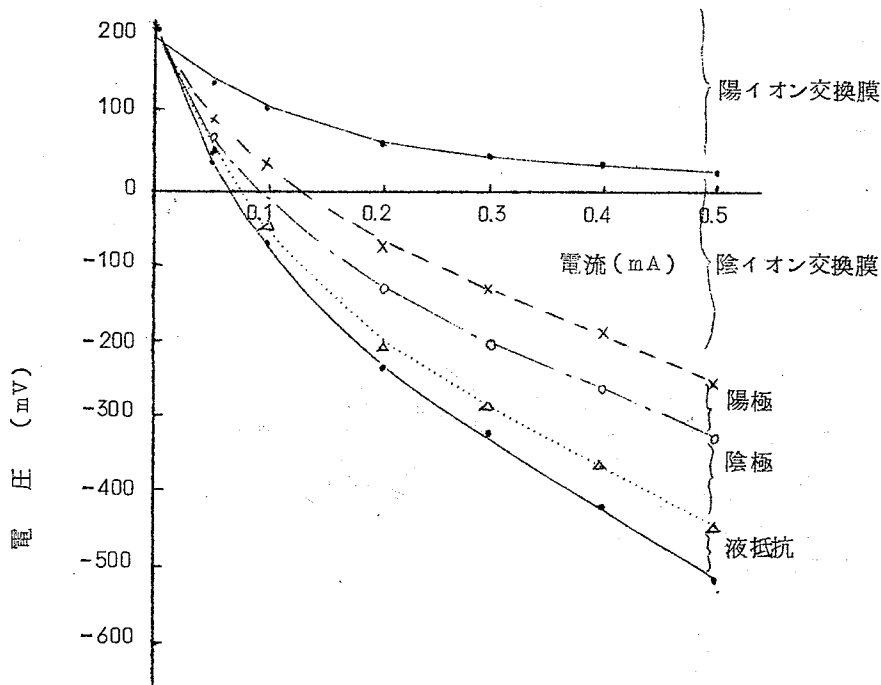


図1 電圧・電流曲線

イオン交換膜における電圧降下は Ohmic なものと、それ以外の分極に基づくものとの和と考えられるので、この点についてもべる。また銀・塩化銀電極の性質の影響についても検討する。

## A218 燃料電池に関する研究 (第4報)

### イオン交換膜燃料電池の内部抵抗について

大阪大学工学部 石野俊夫・田村英雄  
塩川二郎・松田好晴

目的 イオン交換膜燃料電池の作動に際して、その内部抵抗は大きい影響を与える。本研究においては各種アニオン交換膜燃料電池の交換補償法内部抵抗を低インピーダンスブリッジを使用して測定した。また同時に未放電池における周波数と交流インピーダンスの関係を測定した。

方法 対象とした電池は電解質に各種のアニオン交換膜を使用し、それに所定濃度のカ性カリ水溶液を平衡含浸させたものであり、その表面の水分は口紙でふきとり電池に組み込んだ。電極は150メツシユまたは165メツシユのニッケル網に白金黒を電着させたものであり、有効電極面積は4.8cm<sup>2</sup>である。供給する水素ガスおよび酸素ガスの圧力は水柱2cmであり、水分を飽和させたものである。供給ガスは恒温槽で調温し、イオン交換膜燃料電池は空気浴で一定温度に保持した。

結果 実験結果の一例を示せば、アニオン交換膜としてNepton AR-111にカ性カリ溶液を平衡含浸させたものを電解質として使用して、上記条件で20℃で作動させた場合、放電中止直後の交流法内部抵抗は放電電流密度の影響をあまり受けないことが認められた。しかし、放電電流が大になり、その電池電位が0.5V以下となる際にはその内部抵抗はやや減少した。交流法内部抵抗は電極とイオン交換膜との接触抵抗、イオン交換膜自体の抵抗が大きな要素をなしていると考えられるが、上記の燃料電池全体の交流法内部抵抗はイオン交換膜に含有されるカ性カリ溶液の濃度が0.1Nの場合約5Ω、0.5Nの場合約2.4Ω、1.0Nの場合約1.5Ωとなり、イオン交換膜自体の性状が大きく電池性能に寄与していることが認められる。

また未放電電池の内部抵抗  $R$  と容量分  $C$  については  $5000 \sim 4000$  CPS の間において  $R$  および  $1/\omega C$  が  $1/\sqrt{\omega}$  と直線関係にあることが認められた。

## A219 燃料電池に関する研究 (第5報) イオン交換膜燃料電池の温度特性

大阪大学工学部 石野俊夫・田村英雄  
塩川二郎・松田好晴

目的 従来の筆者らの研究により、イオン交換膜燃料電池の作動にはその膜の含水分の影響が非常に顕著であることが認められたがさきに発表したこの種電池の基本特性をみても、その温度依存性もまた大きいことが知られる。本研究はアニオン交換膜燃料電池の作動におよぼす温度の影響を調べるのが主な目的であるが、さらにはイオン交換膜燃料電池の電極反応を研究するための予備実験との意味も有している。

方法 実験を行なつた燃料電池の組み立ておよび作動の条件は本大会で発表した第4報の講演要旨に示したものと同一であるが作動温度は恒温ソウおよび空気浴の温度を調節して変化させた。またイオン交換膜の下端に口紙を接触させ、イオン交換膜と口紙、または口紙の下端を所定のカ性カリ水溶液に浸漬して、膜の状態を安定化させるとともに、酸化水銀電極に対する水素極、酸素極の電位を測定できるようにした。

結果 電池の放電性能は温度の上昇とともに良好となるが各種電池により、その上昇限界は異なる。また同種の電池でもイオン交換膜中に含浸されているカ性カリ溶液濃度が異れば異なつた結果がえられる。電池の放電のさい、酸化水銀電極に対する水素極、酸素極の電位測定結果によれば初期の分極はほとんどが酸素極上で生じ、ついで水素極も分極することが判明した。また温度の上昇により、主として水素極の分極が小となることも認められた。

電池の交流補償法による内部抵抗を測定すると、温度の上昇とともにその内部抵抗は減少している。

## A220 水素酸素積層式燃料電池の特性について

湯浅電池(株)

松野四郎・小林良雄

富家和男・林 繁

沢田宏一

目的 低温低圧にて作動する積層式の水素酸素燃料電池について、数年来研究を続けてきた。

1961年には12W, 1962年には480W, 1963年には1kWと電池出力の増大をはかった。1W以下の実験室における各種特性と拡大して1kWにした場合の特性を比較検討した。表1は出力増大の経過を示した。

本報告では1kWの特性について述べる。

方法 (1)電極は陰陽両極とも active carbonを主体として触媒処理をした。(2)電解質は30%カセイカリを用いた。(3)水素酸素のガス送入圧は $0.1 \text{ Kg/cm}^2$  [G]とした。(4)1kWを4分割し, 1 blockを250Wとした。(5)1 block(250W)は20 cell seriesとした。(6)電極の実効作用面積は $1000 \text{ cm}^2$  ( $10 \text{ dm}^2$ )とした。(7)電流密度は $21 \text{ mA/cm}^2$ で, このときの作動電圧を $0.6 \text{ V}$ として設計した。 $24 \text{ V} \times 42 \text{ A} = 1 \text{ kW}$  (8)電圧電流特性について検討した。(9)温度特性について検討した。(10)耐久力について検討した。

表1 水素酸素積層式燃料電池の進歩

項 目 \ 年 度	1961	1962	1963
出 力	12W	480W	1000W
作動電圧電流	12V×1A	24V×20A	24V×42A
電極材料(+)	カーボン(Ag)	カーボン(Ag)	カーボン(Ag)
電極材料(-)	カーボン(Pd)	カーボン(Pd)	カーボン(Pd)
使用酸化剤	酸素	酸素	酸素
使用燃料	水素	水素	水素
単位開路電圧	1.0	1.0	1.0
単位作動電圧	0.8~0.6	0.8~0.6	0.8~0.6
重量エネルギー率	6W/Kg	8W/Kg	10W/Kg
体積エネルギー率	8W/l	12W/l	15W/l
温 度	20~30℃	20~35℃	20~35℃



A220  
A221

結果 (1)寸法(体積)体積能率 (2)重量:重量能率 (3)電圧電流特性 (4)温度特性 (5)耐久力。

なおこの1kW水素酸素積層式燃料電池を油圧駆動式フオークリフトに搭載し作動せしめた。具体的結果については、研究発表当日説明する。

### A221 メタノール電極の分極について

大阪工業技術試験所 高橋 祥夫  
蟠 木 俊二  
三宅 義造

メタノール電極の放電反応には反応物の電極への拡散、電極面への吸着、電極面上での化学反応、生成物の電極面からの拡散の各過程が含まれているが、どの過程が律速になっているかは知られていない。律速過程を知ることは電極反応研究上非常に重要なので、その手が

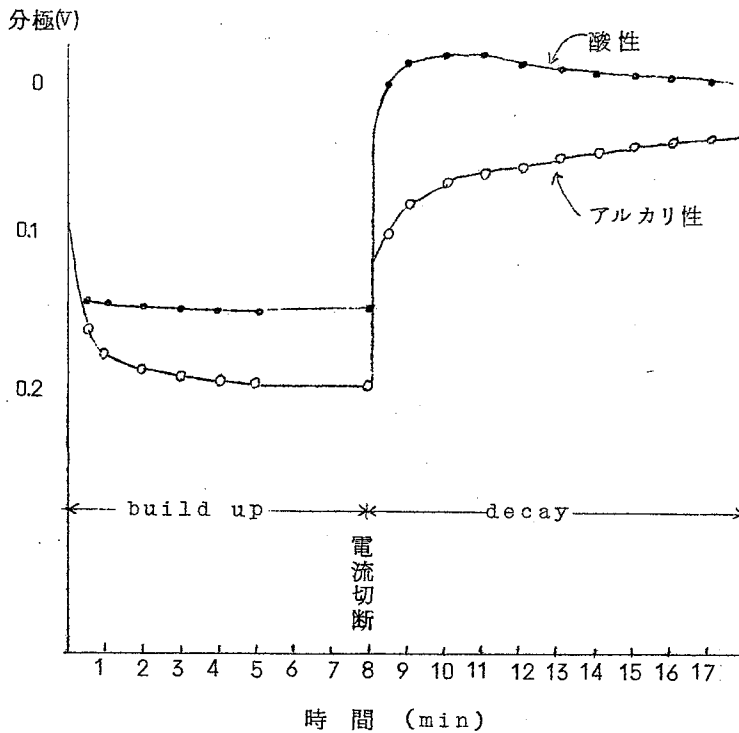


図 1

かりを求めるために行なつた実験と考察をのべる。

電極に白金黒付け白金を用いた場合のアルカリ性および酸性浴中でのメタノール電極の放電電流切断時の電位回復曲線(decay curve)を図1に示す。アルカリ性の場合には電位の回復がおそくて、開路電位にもどるのに長時間(1~2hr)かかるが、酸性の場合には早い(30min くらい)。この結果から、酸性の場合とアルカリ性の場合とは律速段階(または反応機構)が異なることが示唆される。今回は主としてアルカリ性浴中でのメタノール電極電位のdecay curveを解析することを試みた。

メタノール電極の放電の際に、電解液をかくはんしても、超音波をかけても、放電曲線が変化しないことから拡散過程が律速ではないらしく思われるので、電極面での化学反応が律速であると考えた。

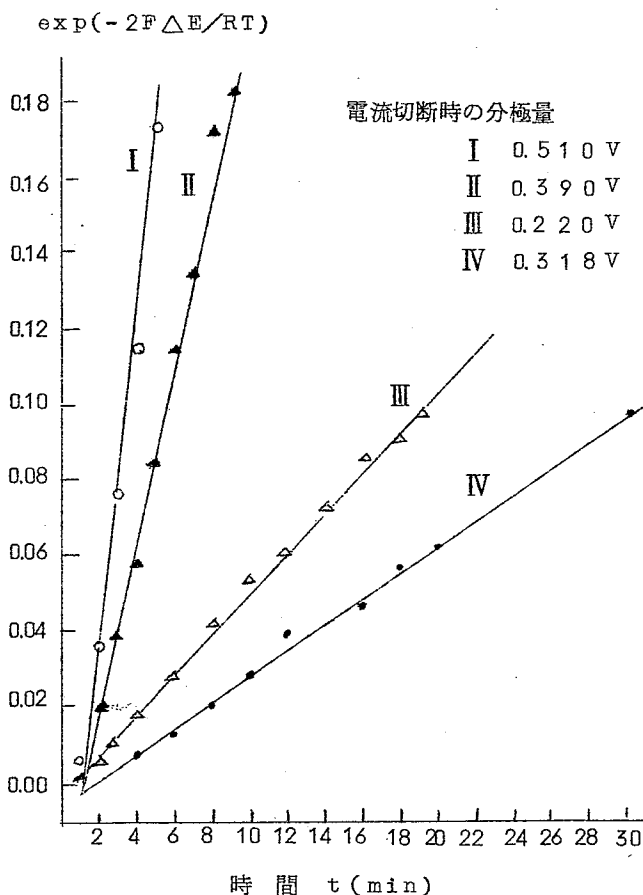
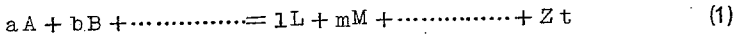


図 2

A221  
A229

メタノール電極の電位決定反応を(1)式のように考え, decay curve を支配する要因は電位決定反応に参加する物質のうち, 電極面上でのLの分解速度(あるいは脱着速度)であり, 電極界面のLの濃度が変化するためであると仮定する。



またこの分解反応は単純なn次反応( $n \approx 1$ )であると仮定する。Lの初濃度をa, t時間後の反応量をxとし, 反応速度定数をkとすると, Lの分解反応速度式と, Nernstの式とを組み合わせて次式が導ける。

$$\exp\{-(n-1)zF\Delta E/RT\} = (n-1)k(t+t_0)/K \quad (2)$$

ここで $\Delta E$ は分極量, Tは絶対温度, F, R,  $t_0$ , Kは定数である。

上述の仮定が正しければ, (2)式の左辺とtとのプロットは直線となるはずである。3.5% KOH 1ℓにメタノール2モルを加えたものを電解液とし, 白金字を電極に用いて25℃で測定した実験値を(2)式に代入すると図2のように直線が得られた。

### A229 酸化還元系有機物を用いる電池に関する研究 (第3報)

東京工業大学資源化学研究所

水口 純  
鈴木 周一  
柏谷 堅太郎

目的 さきに演者らは生体内電子伝達系を電池反応殊にカソード反応に導入することを企て, その例としてキノーン-ヒドロキノーン系と酵素ラツカーゼ系との組み合わせによる電池, 或はシスチン-システイン系と  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  系との組み合わせによる電池をつくり, 原理的に一応所期の目的を果した。次いでヒドロキノーンからキノーンへの酸化反応に対して酵素類似作用を呈する簡単な既知化合物を探求して, 酵素ラツカーゼに代わりうる安定な化合物として  $NH_4Cl - CuSO_4$  系を見だし, 生体反応を模したカソード反応とすることができた。

本報においては前報に引き続き, キノーン-ヒドロキノーン系と  $NH_4Cl - CuSO_4$  系との組み合わせにかかる生体反応を模した電池についてカソード液の組成, 最適PHなどについて詳細に検討し, 電池反応の寿命を延長せしめる最適条件を見出すことを目的とした。

方法 第2報の場合と同様に, アノードに亜鉛, カソードに白金を用いて  $2N - NH_4Cl$  液

にヒドロキノンおよび適当な酵素または類似作用を有する物質を加えてカソード液とし、これに常に空気を導入した。アノード液として2*N*-NH<sub>4</sub>Cl液を用い、素焼き円筒隔膜を使用した電池を作製した。

結果 キノン-ヒドロキノン系とNH<sub>4</sub>Cl-CuSO<sub>4</sub>系とを組み合わせた電池において、カソード液のpHを常に約5.4に保てば、電流-電圧曲線にいわゆるYielding pointが現われなくなり、かつまた放電容量の増大すなわち電池の寿命をより長くせしめることができる。

更にカソード活性物質の濃度増大をはかるため、p-ベンゾキノン以外の数多くのキノン誘導体を取り、カソード酸化剤としての適否を検討した。ことにβ-ナフトキノン誘導体について、カソード反応に適用し得る可能性を見いだした。

B101 金バネシウムスラグからバナジウムの抽出について

**B**

奥野隆太郎 佐田一雄 新谷光二 斎藤

101~111  
201~211  
212~224

目的 金バネシウムスラグからバナジウムを抽出する目的を以て、金バネシウムスラグの成分組成を分析し、抽出率を向上させるための抽出方法を検討した。抽出率は、抽出温度、抽出時間、抽出液の濃度、抽出回数などに影響を受けることがわかった。抽出率は、抽出温度を高くすると向上するが、抽出時間を長くすると抽出率が低下する傾向がある。抽出液の濃度を高くすると抽出率が向上するが、抽出回数を多くすると抽出率が低下する傾向がある。

方法 金バネシウムスラグの成分組成を分析し、抽出率を向上させるための抽出方法を検討した。抽出率は、抽出温度、抽出時間、抽出液の濃度、抽出回数などに影響を受けることがわかった。抽出率は、抽出温度を高くすると向上するが、抽出時間を長くすると抽出率が低下する傾向がある。抽出液の濃度を高くすると抽出率が向上するが、抽出回数を多くすると抽出率が低下する傾向がある。

結果 抽出率を向上させるための抽出方法を検討した。抽出率は、抽出温度、抽出時間、抽出液の濃度、抽出回数などに影響を受けることがわかった。抽出率は、抽出温度を高くすると向上するが、抽出時間を長くすると抽出率が低下する傾向がある。抽出液の濃度を高くすると抽出率が向上するが、抽出回数を多くすると抽出率が低下する傾向がある。

結論 抽出率を向上させるための抽出方法を検討した。抽出率は、抽出温度、抽出時間、抽出液の濃度、抽出回数などに影響を受けることがわかった。抽出率は、抽出温度を高くすると向上するが、抽出時間を長くすると抽出率が低下する傾向がある。抽出液の濃度を高くすると抽出率が向上するが、抽出回数を多くすると抽出率が低下する傾向がある。

## B101 含バナジウムスラグからバナジウムの抽出について

東邦電化(株) 浅田一雄・新谷光二・高槻松夫

目的 砂鉄銹を二次精錬して、低リン銹、ベースメタルなどを生産する工程で副産されるスラグはバナジウムを4～10% ( $V_2O_5$ 換算) 含有する。このような含バナジウムスラグよりバナジウムを抽出する目的で本研究を行なった。「含バナジウムスラグの炭酸ソーダ添加バイ焼」および「浸出液より五酸化バナジウム沈澱採取」の両工程について定量的検討を行なったので報告する。

方法 含バナジウムスラグは炭酸ソーダと共に酸化バイ焼しバナジウムを水溶性のメタバナジン酸ソーダとして浸出した。バイ焼の諸条件のうち抽出率に影響をもつ要因として、温度、時間、 $Na_2CO_3$ 量、原料スラグ中 $V_2O_5$ 含有率を選び実験計画法にしたがい $L_{92}(2^{31})$ の直交表にわりつけて実験した。更に、浸出液からケイ酸、アルミナなどの不純物を除去後濃硫酸で酸性とし加熱することで五酸化バナジウムの沈澱を得た。この工程についても、収率に影響する要因として、浸出液濃度、不純物除去の場合の $PH \cdot CaCl_2$ 量・かくはん、沈澱生成時の $pH$ ・加熱方法・時間・かくはんを選び、同様 $L_{92}(2^{31})$ の直交表にわりつけて実験した。得られた五酸化バナジウムは純メタバナジン酸アンモニウムの形に精製し、カ焼して純五酸化バナジウムを得た。

結果 炭酸ソーダ添加バイ焼では原料スラグ中 $V_2O_5$ 含有率が最も抽出率に著しい影響をもち図1に示した結果が得られた。浸出液よりの採取にあたっては、 $V_2O_5$ 沈澱生成時の加熱方法が収率に最も著しい影響を与える。分散分析の結果、好収率を得ると考えられる水準で行なった実験について、浸出液 $V_2O_5$ 濃度別に収率を示したのが図2である。これからすると80%以上の収率は期待してよいであろう。

得られた純五酸化バナジウムは99%以上の純度を有し、金属バナジウム、フェロバナジウム其の他の原料として格好である。



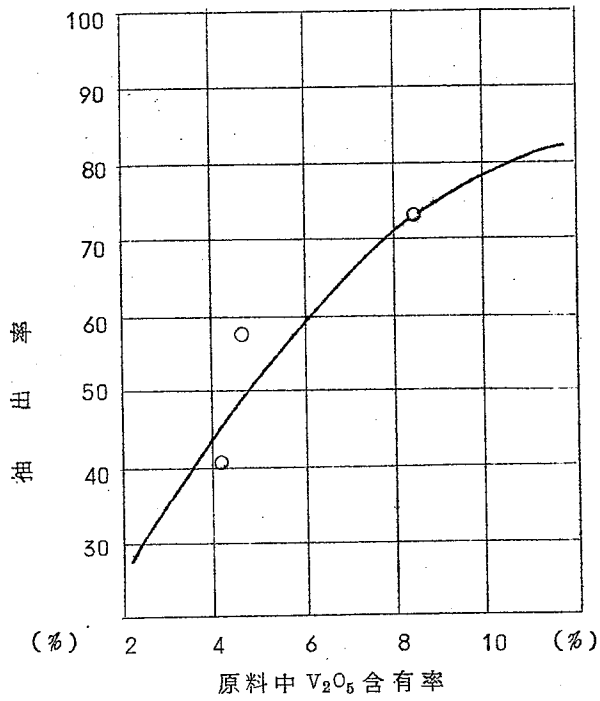


図1 原料品位と抽出率の関係

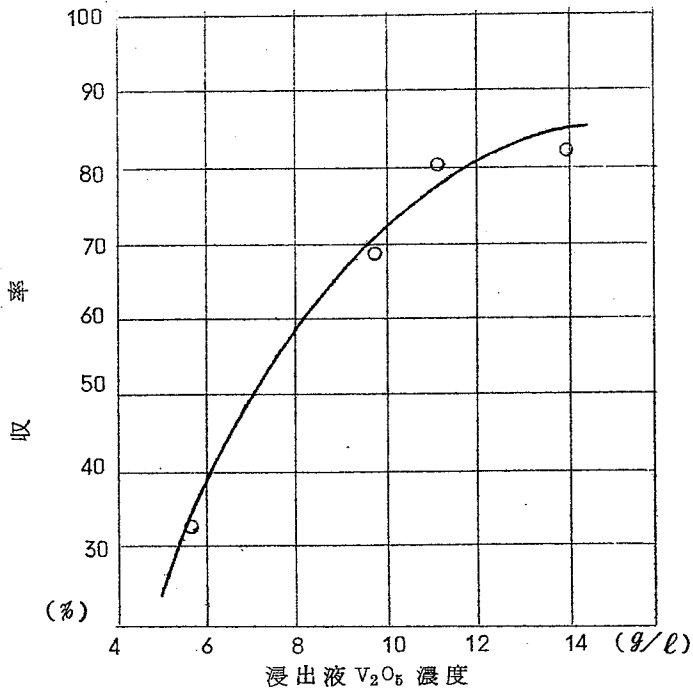


図2 浸出液濃度別の収率

## B102 セノタイムの分解条件について

大阪大学工学部 石野俊夫・塩川二朗・足立吟也

目的 セノタイムを分解し、希土類元素を能率よく抽出することを目的とした。分解の方法には、酸分解、アルカリ分解などがある。本研究においてはカセイソーダ濃厚溶液による分解、および濃硫酸による分解の諸条件を検討した。すなわちアルカリおよび酸濃度、液使用量、処理温度、処理時間などと希土類の抽出率との関係のみた。

方法 電気炉で加熱を行なつて分解した。容器はアルカリの場合ステンレス製、硫酸の場合は磁製蒸発皿。酸または水で抽出、ろ過、アンモニアで中和したのちシユウ酸で希土類を沈澱させた。これを焼化、 $F_2O_3$ として秤量した。

実験の条件は次のとおり。

### (1)アルカリの場合(カセイソーダ)

試料 3,5000g, アルカリ濃度50%, 20%

液使用量5~40CC, 処理温度200℃~350℃

処理時間0.5~2.5時間

### (2)酸の場合(硫酸)

試料 10,0000g, 液使用量10~50CC

処理温度160℃~280℃, 処理時間0.5~3.0時間

結果 カセイソーダの場合、アルカリ濃度50%、液使用量20CC、処理温度250℃、処理時間1.5時間ではほぼ完全に抽出できる。硫酸の場合、液使用量30CC、処理温度260℃、処理時間2.0時間ではほぼ完全である。

## B103 塩化ベリリウム浴よりの金属ベリリウムの電解析出の機構

東京工業大学 黒田 正・松本 修

1.  $BeCl_2$  にアルカリ金属塩化物を混じ、熔融電解して得られる金属は電解条件の相異

B103;  
B104

により種々の形状を示す。これは  $\text{BeCl}_2$  浴より金属  $\text{Be}$  が電解析出する機構の相異によると思われる。筆者らはこの点に着目して、2, 3の実験を行ない、金属  $\text{Be}$  の電解析出の過程を考察した。

2. まず  $\text{Be}(s) \mid \text{BeCl}_2(l), \text{KCl-LiCl}(\text{共晶})(l) \mid \text{Cl}_2(g)$  の電池起電力を測定し、電池の起電反応および浴の状態の考察を行なった。ついで  $\text{BeCl}_2$  - アルカリ金属塩化物浴を  $\text{BeCl}_2$  の濃度を変化させて電解して電流-電圧曲線を求めた。更に電解条件を変化させて  $\text{BeCl}_2$  - アルカリ塩化物浴の電解の際の電解時間と分極電圧の関係を求めた。

3. 起電力測定値と Nernst の式を用いて求めた理想溶液に対する値との間には相当大きな差があるが、熱的データを用いて求めた理論分解電圧と測定値を  $\text{BeCl}_2$  単塩に外そうして求めた値とが一致したから電池の起電反応は  $\text{Be}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{BeCl}_2(l)$  で示される電子反応であると考えられる。

電流-電圧曲線には  $\text{BeCl}_2$  の分解によると考えられる波以外にもいくつかの波がみられた。これは浴中に形成される錯体に基因すると考えられる。

分極電圧は  $\text{BeCl}_2$  の濃度の減少にしたがつて上昇し、ある時間電解を続けると急激に上昇し、アルカリ金属塩化物の分解電圧に達する。分極電圧が 2.5 ~ 3.5 V で得られた金属は樹枝状であり前述の2電子反応に基く一次的な電解析出反応により析出したと考えられる。分極電圧がアルカリ金属塩化物の分解電圧を越えると、得られる金属の混合物である。粉末状金属はアルカリ金属塩化物の分解により析出したアルカリ金属により還元されて二次的に析出したものと考えられる。

## B104 フェロクロムよりクロムの電解採取

慶応義塾大学工学部  
アーヘン工科大学

永井 隆・武井 武  
H. Winterhager  
R. Kanmel

クロム鉱から金属クロムを電解採取するには普通化学的にクロム鉱を溶解し、これを精製して電解を行なっている。これに対してクロム合金を電気化学的に溶解して、その溶解液からクロムを電着させる方法に関しては研究が少なく、その溶解機構はほとんど明らかにされていない。この問題の究明は単にクロム電解採取の研究としてのみならず、一般に合金の溶

解反応ならびに金属製錬反応を明らかにする上重要と考えられる。そこで演者らはフェロクロム(高炭素含有)を陽極として過塩素酸塩水溶液中で電解を行なった場合の陽極溶解機構を究明し、これに基づいて溶解液からのクロム電着に関する基礎的研究を行ない、その概要が明らかになつたので報告する。

まづ各種電解条件でフェロクロム(および比較対照用金属クロム、鉄)の陽極溶解実験を行ない、その電解生成物の分析、陽分極電位の測定などを行なつて、その陽極溶解機構を検討した。主な結果は次のとおりである。(1)フェロクロム中のクロムは不動態化するために、いずれの場合にも主として6価イオンとして電気化学的に溶解する。(2)合金中の鉄は酸性溶液の場合には2価イオンとして、塩基性の場合には3価として、また中性の場合には2価および3価として電気化学的に溶解または沈殿する。(3)しかし電気化学的に溶解した2価の鉄は共存する6価クロムイオンとの間に酸化還元反応を起こし3価となる。(4)以上の溶解機構に基づいて、フェロクロムはほぼ100%に近い電流効率で陽極溶解することがわかつた。

ついでこうして得られたクロム溶液からクロム電着実験を行なつた。まづ各種電解条件が電着に及ぼす影響を検討し、次に電解液のかくはん、超音波の照射、回転陰極の使用などの効果を吟味した。主な結果は次のとおりである。(1)回転陰極を用いると比較的効率よくクロムが析出するが、長時間電解を続けると電着クロムがはく離脱落し、効率も低下する。(2)のはく離の原因としてクロム中への水素の溶解による電着ひずみが考えられる。そこで水素の溶解度がほぼゼロになる温度(約400℃)で電着クロムを間接的に熱処理しつつ電着を続けた結果、はく離を起こさず、比較長時間にわたつて効率よくクロムを電着しうることがわかつた。

## B105 ジルコニウム製錬に関する基礎的研究

東京工業大学資源化学研究所 舟木好右衛門  
児島弘直  
日本軽金属株式会社 渡辺誠一

金属ジルコニウムは原子炉材、化学工業用装置などに用いられている。原子炉材としてのジルコニウムにはハフニウムの含有量が50~60 ppm以下であることが望まれている。

ハフニウムを分離する方法は種々あるが、その1つとして分別結晶法がある。この方法は時間がかかるきらいはあるが、ハフニウムのみならず他の不純物をも一緒に分離でき純度の高いジルコニウム塩をうることができるという利点を有している。

本研究はジルコニウムをジルコンサンドにケイフツ化カリウムを作用させフツ化ジルコニウムカリウムとして浸出し、ただちに分別結晶法を適用する方法を取り上げ、ジルコンサンドの分解、浸出についての最適条件、ハフニウムの分離機構などを明らかにする目的で行なった。

示差熱分析によりジルコンサンドおよびケイフツ化カリウムの熱的性質を調べた。また、分解促進剤として塩化カリウムなどのカリウム塩を添加した場合の反応についても検討を行ない、塩化カリウムの添加量をジルコンサンド1モルに対して2モルとすることにより650℃で分解が行なわれることを明らかにした。

以上の結果よりジルコンサンドとケイフツ化カリウムとの反応によりジルコニウム塩を生成させ、つぎにこの塩について検討を行ない、ジルコンサンドに対しケイフツ化カリウムのモル比が2.5以上では $K_3ZrF_7$ 、2以下であれば $K_2ZrF_6$ の塩が生成することを明らかにした。また、 $K_2ZrF_6$ の最適浸出条件は $ZrSiO_4 : K_2SiF_6 : KCl = 1 : 2 : 0.6 \text{ mol}$ で680℃、1時間反応させたときであつた。

浸出液組成の決定、ハフニウムの分離機構を考察するときなどの基礎となる $KF-ZrF_4-H_2O$ 系の平衡を30℃、50℃で、 $KF-HfF_4-H_2O$ 系、 $K_2ZrF_6-K_2HfF_6-H_2O$ 系の平衡を30℃で測定し、 $K_2ZrF_6$ 、 $K_2HfF_6$ 、 $K_3ZrF_7$ 、 $K_3HfF_7$ の塩が生成し、これらと平衡にある液組成を明らかにした。

以上の結果よりジルコンサンドから $K_2ZrF_6$ を製造し、分別結晶法を適用してジルコニウム塩の精製を行ない、2～3回の分別結晶で純度の良い塩をうることができた。

B106 不均一化反応によるアルミニウム製錬の基礎研究 (第1報)  
塩化アルミニウムとアルミニウムとの反応について

東京工業大学 森永卓一・高橋恒夫  
東化工株式会社 田辺伊佐雄・今野尚雄  
沢田良夫

目的 グロス法と称されるアルミニウムの製錬法は、アルミニウムを含む鉍石を電気炉で還元して粗アルミニウム合金を作り、これに塩化アルミニウムを反応させ、塩化アルミニウムの不均一化反応を利用して精製し、純アルミニウムを得ようとする方法である。この精製反応の基礎となるアルミニウムと塩化アルミニウムとの反応を明らかにするのがこの研究の目的である。

方法 原料には純アルミニウムと昇華精製した塩化アルミニウムを用い、管状炉の中央にアルミニウムを置き、一方からガス状の塩化アルミニウムを流して反応を行なつた。こうするとアルミニウムと塩化アルミニウムは反応して低原子価アルミニウムを生じ、低温部に流れてアルミニウムと塩化アルミニウムとに分解する。塩化アルミニウムの反応率に及ぼす反応温度、塩化アルミニウムの流速および真空度の影響を検討した。

結果 (1)塩化アルミニウムの反応率の測定結果から見かけの平衡定数を求めた結果は図1のとおりである。(2)塩化アルミニウムの反応率は、塩化アルミニウムの流速を大にすれば減少し、真空度を高くすれば増大する。反応温度 $1,000^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $1\text{ mm Hg}$ の場合の反応率は、流速 $10\text{ g/hr}$ の時約 $70\%$ 、 $5\text{ g/hr}$ のとき約 $80\%$ であつた。(3)不均一化反応によつて運ばれたアルミニウムの蒸着温度は反応温度および真空度により異なるが、反応温度 $1,000^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $1\text{ mm Hg}$ の場合は $400\sim 750^{\circ}\text{C}$ であり、高温側に付着したものは溶融して球状となり、低温側のものは結晶状であつた。

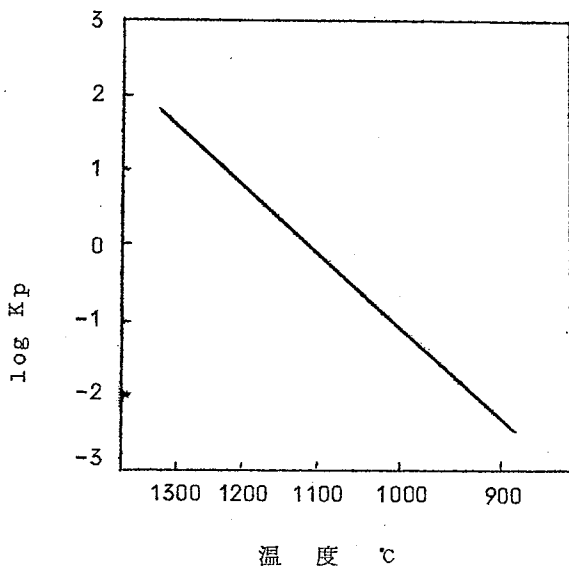


図1 反応  $2Al + AlCl_3 \rightleftharpoons 3AlCl$  の見かけの  
平衡定数と温度との関係

B107 不均一化反応によるアルミニウム製錬の基礎研究 (第2報)  
Al-Fe-Si 合金からアルミニウムの精製について

東京工業大学 森永卓一・高橋恒夫  
東化工株式会社 田辺伊佐雄・今野尚雄  
沢田良夫

目的 塩化アルミニウムの不均一化反応をアルミニウムの製錬に応用する場合は、アルミニウム鉱石から製した粗アルミニウム合金に塩化アルミニウムを反応させて純アルミニウムに精製するわけであるが、この場合の基礎になる Al-Fe-Si 合金と塩化アルミニウムとの反応を明らかにするため実験を行なった。

方法 原料に化学組成の異なる Al-Fe-Si 合金を用い、前報と同じ装置を用い減圧中で反応を行なった。そしてアルミニウムの取率および精製アルミニウムの純度におよぼす原料



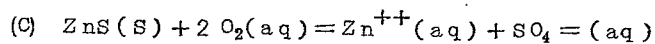
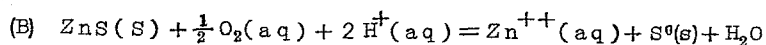
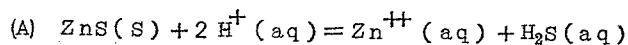
組成および反応条件の影響を検討した。

結果 (1)原料に Al-Fe-Si 合金を用い、同じ条件で反応を行なう場合に原料中の Fe/Si が異なればアルミニウムの収率も異なる。Al 50% の合金を用いた場合 Fe/Si が 1~1.5 のときにアルミニウムの収率が最大であつた。(2)原料に Al-Fe-Si 合金を用いた場合でも精製アルミニウムには鉄およびケイ素はほとんど入つてこない。Al-Si 合金を用いて反応温度が高い場合には (1200~1300℃) ケイ素も反応してボートからは揮発するが、アルミニウムの蒸着温度よりはかなり高温の部分に析出するため、精製アルミニウムには混入してこない。Al-Fe-Si 合金を用いて純度 99.9% 以上のアルミニウムを得ることが可能であることを明らかにした。(3) Al-Fe-Si 合金を原料に用いる場合は、純アルミニウムを用いる場合よりも塩化アルミニウムの反応率が低いために、流した一定量の塩化アルミニウムにより運ばれるアルミニウムの量は少ない。このためこの反応を工業的なアルミニウムの精錬法に利用するためには、塩化アルミニウムを効率良く循環させる装置を用いることはきわめて重要である。

## B108 酸溶液中における硫化亜鉛の溶存酸素による酸化について

東京大学工学部 久松敬弘・増子 昇

目的 硫化亜鉛の酸溶液中での溶解は基本的には次の 3 つの化学式で示される。



これらの反応の起こりうる平衡論的な条件を  $\text{ZnS} \sim \text{H}_2\text{O}$  系の電位-pH 図にそれぞれ (A)(B)(C) の領域で示した。

湿式製錬(硫化亜鉛の直接酸浸出)の立ち場では特に (B) 式の型の浸出反応が望まれる。この (B) 式に基く方法によるとたとえば銅亜鉛精錬から亜鉛のみを選択的に浸出するといったことが、少なくとも平衡論的考察からは十分可能であるし、硫黄を有効に回収できるなど多くの利点がある。

図からわかるように酸化性が強すぎると(C)型の反応が起こるし、酸化性を抑えすぎると(A)型の反応が起こる。(A)型の反応は鉱石では反応速度が遅くて実用にならない。今後の開発に当たって(1)浸出条件特に酸化性ふん囲気のコントロール、(2)酸化溶解速度の促進の2点が重要な問題である。この問題の解決への寄与を目的として実験を行なった。

実験および結果 主として60℃、0.1 f H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で純粋な人工硫化亜鉛の溶解速度、H<sub>2</sub>Sの発生速度、液のRedox電位を調べた。硫化亜鉛の場合にはN<sub>2</sub>ふん囲気でもO<sub>2</sub>ふん囲気でも(A)式に従うH<sub>2</sub>S発生型の溶解が起こり液のRedox電位は低い値を示す。あらかじめ溶液中にCu<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>+I<sup>-</sup>を加えておいた場合ないしは硫酸銅溶液中で表面に硫化銅を置換生成させた試料を用いた場合にはある時間後にH<sub>2</sub>Sの発生が止まるが亜鉛の溶解は進行し、Redox電位は上昇する。

(1)にあげた酸化性のコントロールをRedox電位によって行なうことの可能性が示された。また表面に硫化銅を生成させるという前処理は(2)のS<sup>0</sup>生成速度を促進させる上に大いに効果がある。硫化銅による表面の被覆度の増加に伴って、初期のH<sub>2</sub>S発生型の溶解速度が低下し、S<sup>0</sup>の生成速度が増加するという結果が得られたが、このことの可能な説明の一つとして表面の硫化銅が溶存酸素の還元の際に活性なカソードとして働き亜鉛のアノード的な溶解を促進する機構が考えられる。この考えで多くの現場的な実験例をまとめよく解釈できる。

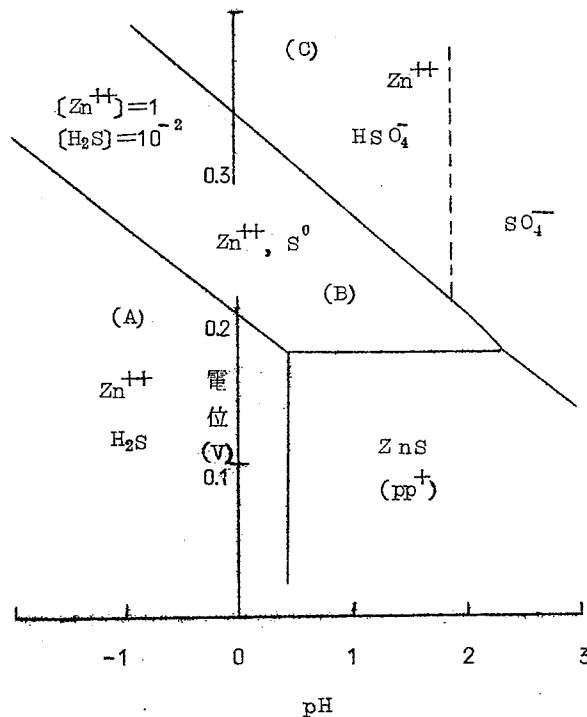


図1 ZnS~H<sub>2</sub>O系電位-pH図(25℃)

## B109 光照射による6価ウランの還元に関する研究

東京工業大学資源化学研究所 舟木好右衛門  
 東京ガス株式会社総合研究所 石島 格  
 東京工業大学資源化学研究所 松田 勇  
 東京工業大学資源化学研究所 吉野 成

1. この研究は、シュウ酸、ギ酸などの還元性有機物の光分解に伴つておこる6価ウランの還元を湿式ウラン製錬の四フツ化ウラン製造工程に応用することを目的として行なつたもので、この方法によれば、還元工程での金属不純物の混入のおそれはなく、また、すでに発表したウランをシュウ酸錯イオンとして、高分子アミン抽出法により精製濃縮する方法との組み合わせも十分考えられるので、おもにシュウ酸の分解に伴う6価ウランの還元につき、基礎的条件を検討するために行なつたものである。

2. まず、シュウ酸ウラニルの光照射による、6価ウランの還元につき研究し、次にフツ酸共存下での光照射による還元フツ化につき検討し、さらにシュウ酸以外の有機物を用いた場合との比較を行なつた。

3. 6価ウランのシュウ酸酸性溶液に、光を照射すると、最初はおもにシュウ酸の分解がおこり、6価ウランの還元はほとんど認められなかつたが、シュウ酸がある程度分解すると、ウランの還元が急激に進むことが認められた。またフツ酸共存下で、同様の実験を行なつた結果、還元されたウランは、 $UF_4 \cdot 2.5H_2O$ となつて沈殿することが確められた。ある条件下では低水和量の四フツ化ウランが生成したが、再現性をうることが困難であつた。一定ウラン濃度でシュウ酸濃度と還元収率の関係を求めた結果、シュウ酸濃度が高いほど収率は上昇した。また、フツ酸濃度は5~6%の時が最も良く、さらにフツ酸濃度を上げると収率は低下した。他の有機物について、還元性を比較した結果、エタノールが最も良く、イソプロピルアルコール、メタノール、ギ酸、シュウ酸、n-オクタノールの順であつた。

## B110 銅の陽極分極におよぼす固溶金属の影響 (続)

### ポテンシヨスタットによる測定

秋田大学鉱山学部 鈴木 信一郎

目的 さきに定電流法によりニッケル，亜鉛，アルミニウム，鉄，アンチモン，リン，マグネシウム，銀および金を固溶した銅陽極の硫酸—硫酸銅溶液における陽極分極を測定して銀，金および水中急冷により強制固溶させた鉄においてその陽極分極が純銅に較べて小さくなること，またその原因が主として銅結晶格子の膨張とゆがみにあると考えられることを示した。一方，定電位法により得られる陽極分極曲線は一定の分極条件下における陽極の溶解速度を直接に示してくれるので，今の場合のように単一固溶体のみからなる陽極にあつてもその分極曲線を比較することは十分に意義がある。

方法 陽極試料はさきの定電流法による測定の際に用いたものと全く同一の成分，処理のものを使用した。ただし電極面の大きさは10～10mmにした。電解液組成もさきの場合と同一であるが，電解液温度は25℃のみで行なつた。ポテンシヨスタットは日亜計器製N—FP—2型全真空管式のものを使用した。

結果 ニッケル，亜鉛，アルミニウムおよびマグネシウムはいずれも陽極電位の低い間は一定の設定電位に対する電流密度が純銅に較べて大きい。しかし陽極電位が高くなると反対に小さくなる。陽極溶解の始まる電位には大きな差は認められない。リンおよびアンチモンにあつては溶解開始の電位はずつと高くなり電流密度は小さくなる。金は固溶量がわずかの場合，電流密度は大となるが固溶量が多くなれば小さくなる。電解開始の電位はいずれも高くなる。銀は実験範囲( $< 1.15\%$  Ag)では一定電位に対する電流密度を大にする。鉄については水中急冷して強制冷却せしめたものと焼きならしを行なつて鉄を析出させたものについて測定したが，前者は一定電位における電流密度が純銅よりも大きいのに対して後者は小さい。終わりに以上の様な測定結果に対して考察を行なつた。

## B111 無水塩化イットリウムの製造

電気試験所 谷井勢市

1. イットリウム金属の製造原料としての無水塩化イットリウム( $YCl_3$ )を製造する為に $Y_2O_3$ を $NH_4Cl$ によつて塩化する際に $Y_2O_3 + 6 NH_4Cl = 2 YCl_3 + 6 NH_3 + 3 H_2O$ なる反応によつて、多量の $NH_3$ と $H_2O$ が生成され、大部分は拡散によつて除かれるが、一部の $H_2O$ のために局部的に生成した $YCl_3$ は再び $YCl_3 + H_2O = YOCl + 2 HCl$ または $2 YOCl + H_2O = Y_2O_3 + 2 HCl$ のごとく分解され完全な無水塩は得がたい。これは多量の試料を塩化する場合特にはなほだしい。そのために通常 $NH_4Cl$ を理論量の2~3倍程度過剰に用いて分解を防止するが、多量の塩化に際してはその効果は少ない。そこでA, HCl, Cl ガスおよび $NH_2OH \cdot HCl$ などによる各種ふん囲気のもとで $NH_4Cl$ にする塩化を行ないその影響について調べた。

2.  $Y_2O_3$ (9.99%J.M.製)に理論量の2倍の $NH_4Cl$ を混合した試料を1回に5g 図1の装置によつて各種ガスを通じつつ30~60分、300~400℃で塩化した。塩化後の試料は水で抽出し完全に溶解し透明溶液となつたものを塩化率100%とし、 $Y_2O_3$ ,  $YOCl$ など不溶性残渣を生じた時は口別して酸で溶解後、おのおの酸化物として秤量し塩化率を求めた。

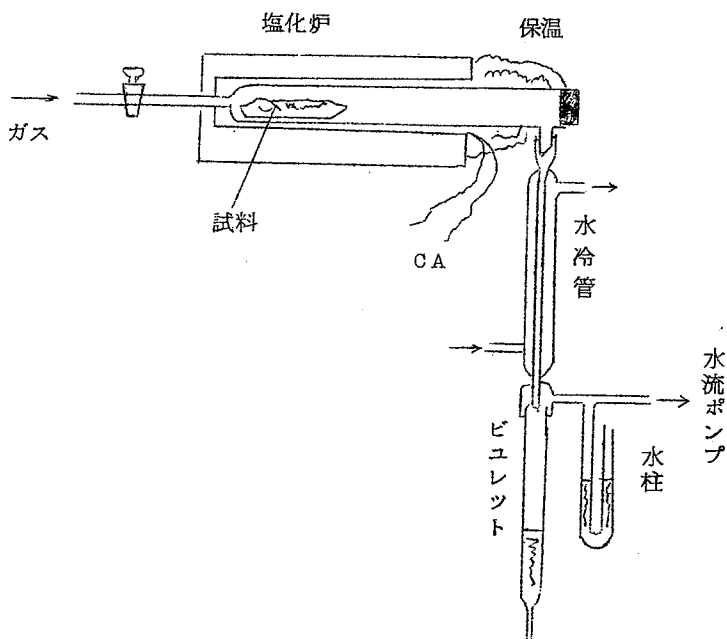


図 1

3.  $Y_2O_3$  に  $NH_4Cl$  を混合すると常温でも若干反応するが、その量は僅かであつて図1の装置によつて塩化した際の生成  $H_2O$  量から反応量を求めると、 $200^\circ C$  付近から徐々に反応が進み、 $280^\circ C$  あたりから急速に促進することがわかる。

(イ) A 気流のもとでは  $40 \sim 100 \text{CC}/\text{cm}^2 \text{min}$  と流量の増加と共に塩化率は低下した。(ロ)  $HCl$  気流中では  $7 \sim 50 \text{CC}/\text{cm}^2 \text{min}$  で塩化したものは完全に水に溶解したが  $NH_4Cl$  量を少くすると塩化率は著しく低下し、液はゲル状沈殿を生じた。(ハ)  $HCl$  流量を  $7 \text{CC}/\text{cm}^2 \text{min}$  一定とし、A ガスを重畳させ、その量が増加するに従い塩化率は(イ)と同様に低下した。(ニ)  $Cl$  流量を  $14 \sim 21 \text{CC}/\text{cm}^2 \text{min}$  で塩化した場合も、その抽出液は完全に透明となつたが(ロ)と同様  $NH_4Cl$  量を節約することはできなかつた。(ホ)  $NH_2OH \cdot HCl$  を  $Y_2O_3$  の  $1:1 \sim 2$  添加したものは、 $300 \sim 400^\circ C$  で良好な塩化率を示したが  $500^\circ C$  では著しく悪くなつた。以上の結果から A ガスはふん囲気として全く適しない。 $HCl$  および  $Cl$  ガスは塩化気圏に適するが  $NH_4Cl$  の節約にはならない。 $NH_2OH \cdot HCl$  は塩化剤としてはほとんど効果がないが溶融体を形成して塩化を助け、 $NH_4Cl$  量を若干節約できる。

### 3201 パラジウム — 金 — 水素系電極について

東京芝浦電気株式会社 中央研究所 城上 保

$Pd$  金属に  $H$  を吸蔵させると、常温においては  $Pd$  金属の  $d$  電子欠陥に影響されて  $Pd-H$  合金は吸蔵水素量が ( $H/Pd$ ) 比で  $0.02 \sim 0.58$  の間では  $\alpha$  合金相と  $\beta$  合金相が共存する。

$\alpha$ 、 $\beta$  相の共存する  $Pd-H$  合金を水溶液中に置くと、吸蔵水素 ( $H_0Cl$ ) と水溶液側の  $H^+$  のあいだに、 $(H_0Cl) \rightleftharpoons H^+ + e$  の化学平衡が成り立つて、標準状態で水素電位よりも  $50 \text{ mV}$  貴の安定な電位が得られる<sup>1)</sup>。

また、 $Pd$  金属の  $d$  電子欠陥は、 $Ib$  族金属元素と合金にすることで埋められることが知られている<sup>2)</sup>。

本報告は、 $d$  電子欠陥状態の異なる  $Pd-Au$  金属に吸蔵された水素の状態について電位的に検討する。

$Au$  が原子比で  $0.11$ 、 $0.25$ 、 $0.43$  の  $Pd-Au$  合金表面に、合金組成に等しい  $Au/Pd$  の  $PdCl_2 + HAuCl_4$  3% 液を焼き付け黒とした試料を、 $2N H_2SO_4$  sol'n 中、陰、

陽分極して(H/Pd)の量を変化させて、電位を測定した。

Pd-Au 金属にHを吸蔵させると、(H/Pd)と電位のあいだに図1の関係が認められた。純Pd 金属では、(H/Pd)が0.02以上になると、かなり大きくなるまで、水素電位よりも50 mV 貴の電位にある。(Au/Pd) 0.11 の合金では、(H/Pd)が0.13~0.38のあいだで42 mV 貴の電位にある。しかし、(Au/Pd)が0.25以上の合金には、このような(H/Pd)によらず安定な電位を示す部分がない。

(Au/Pd) 0.11 の合金では、Hを吸蔵させると、(H/Pd) 比によつて、 $\alpha$ 、 $\beta$ 合金相が共存するが、(Au/Pd)が0.25以上の合金には、共存状態は認められず、吸蔵されている水素の状態は、NiなどのPoor absorber に吸蔵されている水素の状態と同じであると考えられる。この点について拡散速度などから今後検討する予定である。

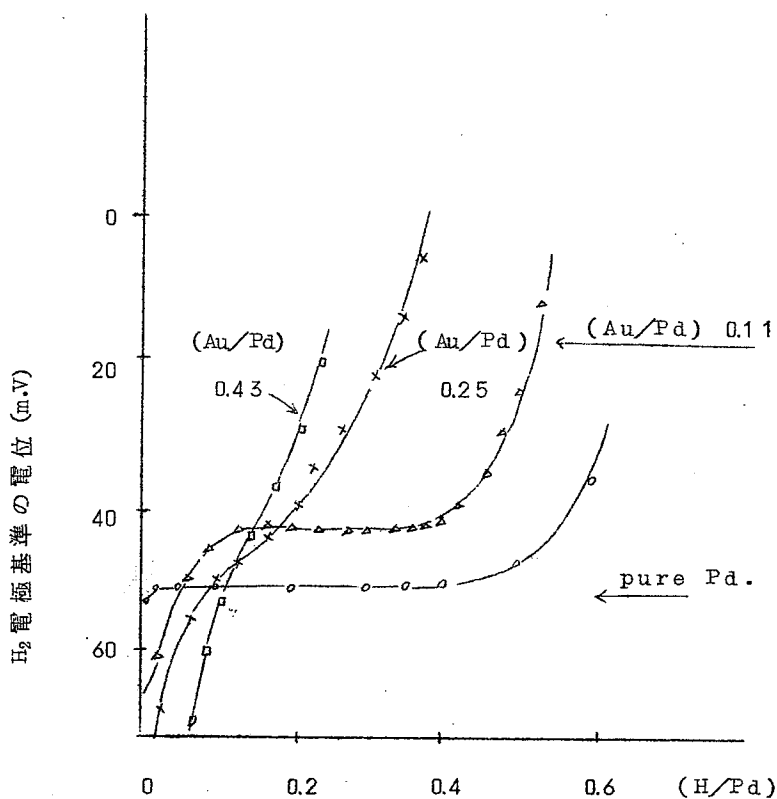


図1 合金の水素吸蔵量と安定電位

## 文 献

- 1) 白鳥 一, 電化 29, 561 (1961).
- 2) Mott Jones, Properties of Metals and Alloys  
(1936) Oxford.

## B202 水素電極反応の接触機構

東京芝浦電気(株)中央研究所 白鳥 一

今世記の初め Tafel が多くの金属の水素電極反応の電流密度  $D_K$  と過電圧  $|\eta - \eta_r|$  との間に

$$|\eta - \eta_r| = a + (RT/\alpha F) \ln D_K$$

の関係が成り立つことを実験的に見いだしたことは周知のところであつて、ここに  $\alpha$  は反応の通過係数であつて、たいていの場合 0.5 になる。

さて水素電極反応が接触機作であるらしいことは Bonhoeffer がいわゆる Bonhoeffer 列と同じ電流密度における過電圧の大きさの順序の逆と一致することを見いだしてから強く示唆され理論的にも追究された。すなわち Tafel, Glasstone, Bockris らは、均一相に成り立つ質量作用の法則からの類推によつて  $D_K$  を化学吸着している水素原子の吸着率の2乗に比例するとして現象を説明しようとしたが、Bonhoeffer 列と過電圧列との関係から接触機作を期待しながらも  $\alpha$  が 2 となつて実験と一致しないのでこれを否定せざるを得なかつたが、堀内らは化学吸着している水素原子同志および臨界系をつくつている2つの水素原子とまわりの吸着水素原子との間に量子力学的交換反応が働くとするならば、Tafel らの決定法で要点となつている質量作用の法則が成り立たなくなつて通過係数  $\alpha$  が 0.5 近くになる可能性があるとして一応みごとに説明した。

しかしながら堀内らは反応速度を速度定数と原系の濃度  $a_{\text{H}_2\text{a}}$  の2乗の積で与えられるとしているが、これは均一相ではたしかに成り立つが不均一相の場合は成立しない。すなわち反応の原系として電極面から無作為に2コ選び出すことを暗目裡に認めているが、接触機作の原系としては化学吸着している水素原子の対をとり、この濃度あるいは数に比例するとしなければならないものとする。堀内らは質量作用の法則が成立しないとするための補正



因子として臨界系の活量係数で  $(a_{H_{ad}})^2$  を割っているが正しくない。なお堀内らは通過係数を  $H_{ad}$  の吸着率  $\theta$  の関数として表示し、過電圧のある範囲で 0.5 付近になる可能性があるとしているが、 $\theta$  が過電圧によつて変らないとする仮定を含んでいる。

演者は接触機作の反応速度を速度定数と最近接活性点に吸着している水素原子の対の平衡濃度との積で与えられるものとして速度表示式を求め、反応の通過係数  $\alpha$  が実測されたように 0.5 になること、また  $\alpha$  が吸着率に無関係であることを示した。

## B203 酸素電極

京都大学工学部 渡辺信淳

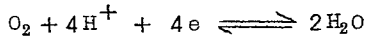
ペンシルバニア大学 M. A. D. DEVANATHAN

目的 酸素可逆電位は理論的に計算できるが、実験的に求めることは非常に困難である。その理由は交換電流値が非常に小さいこと、および触媒作用を有する活性な酸化物表面の電極を再現性をもつてつくることが困難なためと考えられる。なぜなら酸素電極電位の報告されている値は非常にばらついており、極端には全電極反応さえも決定されていない状況である。したがつて燃料電池の酸素電極電位の過電圧に関する研究をも困難にしている。かかる見地から本研究を進め、有用かつ経済性ある酸素極製作の基礎資料とすることを目的とした。

方法 酸素電極は非常に純粋な硫酸溶液中で適当な条件のもとに電解酸化した白金または金を用いた。電位測定ソウ、ガス精製装置、および電導水の蒸留器はすべてパイレックスガラスよりなり、その接続はすべてグリスレスのコックを用いた。ガスの精製は常法を使用し酸素圧はヘリウムを混合することにより変化させた。電位はDORANの真空管電位差計で測定し、また分極に用いる小電流の測定には抵抗またはマイクロアンメータを使用した。測定前硫酸溶液は長時間の予備電解により、微量の不純物による毒作用をできる限り小にした。

結果 注意した実験では約 1.23 V の電位を一定時間保つことができた。この電位の酸素圧の影響は酸素圧変化順序には関係しないが、低い分圧から高い分圧に変える方が、その逆の場合より明確な電位変化が比較的短時間で得られた。その値は 4 電子反応として計算した理論値に極めて近い。また高い酸化状態にある白金極を溶液に入れ、その時間的変化をプロットすると、理論電位で短時間の平衡を保つ。また酸素分圧を低くしても同じくその理論値

で平衡になる。しかし酸素極の電位は 1.23 V であるが、白金極ではこのほかに 3 つあるいはそれ以上の電位があり、これらの値は電極表面の性質によつて決定される。1.23 V 以下の電極反応には酸素ガスを含まず、そのため酸素分圧の影響を直接うけない。低電流密度における分極曲線は、多くの電極反応を伴うため明確な Tafel 直線を示さないが、高電流密度の狭い範囲では直線をなし、これから  $i_0$  を推定すると、 $10^{-10} \text{ A/cm}^2$  となる。これらの事実から酸素電極の主反応は純粋な系のもとではつぎの理論式と一致する。



## B204 ソリオンに関する基礎的研究 (その1)

横浜国立大学工学部 朝倉祝治・尾上秀夫・松野武雄

最近米国海軍によつて開発されたソリオンは、液体素子としてエレクトロニクスへの応用が有望と思われるが、従来ソリオンに関して公表された報告は、総説的のものがほとんどで、基礎的かつ具体的実験に基くものはほとんど見当たらなかつた。演者らはこれらの点に着目して、ソリオンに使用すべき電解液系としては、いかなるものが適当かを検討し、更にダイオードとして利用する場合の特性について、実験した結果について以下のべる。

(1) 電解液系の決定 安定な可逆酸化還元系が要求されるが、ここでは  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$  の系を採用し、電極は第一種の酸化還元電極として白金を用いた。これらの電解液中の KI、および  $\text{I}_2$  の最適濃度としては、おのおの 0.1 ~ 1.0 N および  $10^{-3} \text{ mol/l}$  以上であることを見いだした。

(2) 定常電流値と  $\text{I}_2$  濃度の関係 準平衡的に電圧を両極に加えた場合、流れる定常電流値は、C. Wagner (*Trans. Electrochem. Soc.* 95, 161 (1949)) の理論どおり、 $\text{I}_2$  濃度の 1.25 乗に比例することを認めた。また  $\frac{1}{360} \text{ V/sec}$  での走査電圧を加えた場合には、著るしいピーク電流が生じ、Shunting 効果のあることを確認した。またこのさいのピーク電流は  $\text{I}_2$  濃度に比例するが、ピーク電流発生後に現われる定常電流は、 $\text{I}_2$  濃度の 1.3 乗におおよそ比例する。この場合ピーク電流と定常電流の比は、 $\text{I}_2$  濃

度の増加に伴い、1に近づき、しだいにピーク電流は、消失する傾向をもつていた。

## B205 ソリオンに関する基礎的研究 (その2)

横浜国立大学工学部 朝倉祝治・尾上秀夫・松野武雄

本報告は種々の条件下におけるソリオンの理論的考察を行ない、ダイオードの非常状態における諸現象をしらべ、更に両極の過電圧を求めて、諸特性の解析を行なった。

(1)ソリオンに関する理論としては、押田氏が、*J. Phys. Soc. Japan.* に電極間距離の非常に狭い場合について取り扱い、諸特性を理論的に導き出した。演者らは、さらに、一般的な場合について数学的解析を行ない、次のような結果を得た。

(イ)半無限線型拡散を律速段階とした場合。

定常電流： $i = 0$

ステップ電圧に対する応答： $i = nF\pi^{-1/2}AD_0^{1/2}\phi(V) \cdot C_0 \cdot t^{-1/2}$

ただし、 $i$ ：電流、 $n$ ：交換電子数、 $A$ ：陰極電極面積、 $D_0$ 、 $D_R$ ：夫々酸化型および還元型イオンの拡散定数。 $C_0$ 、 $C_R$ ：同じくそれぞれの型イオン濃度。 $t$ ：時間、 $V$ ：ステップ電圧。 $F$ ：ファラデー定数。 $\phi(V) = [\exp(nF/RT \cdot V) - 1] / [\exp(nF/RT \cdot V) + a]$ 、

$$a = C_0/C_R \times \sqrt{D_0/D_R} ,$$

(ロ)拡散層の生成を仮定した場合。

定常電流： $i = nFAD_0C_0d^{-1}\phi'(V)$

ステップ電圧に対する応答： $i = nFAD_0C_0d^{-1}\phi'(V) \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D_0N^2\pi^2/d^2 \cdot t) \right]$

ただし、 $d$ ：拡散層の厚さ。 $\phi'(V)$ ： $\phi(V)$ において $a = (C_0/C_R) \times (D_0/D_R)$ とおいたもの。

実際には、拡散だけが支配的とはなり得ないので、種々の補正が必要である。たとえば、 $I_2$ 濃度  $2.7 \times 10^{-1} \sim 2^{-1} \times 10^{-1} \text{ mol/l}$  で0.5Vのステップ電圧を印加して、5秒おきに電流(i)を記録すると、時間に対し、 $i = nFAD_0C_0d^{-1}\phi'(V) \{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D_0N^2\pi^2/d^2 \cdot t) \}^{\alpha}$ となる。ただし、 $d'$ ： $d$ に補正を加えた値。 $\alpha$ ：定数。

(2)分極抵抗に対して、液抵抗を無視できない系にステップ電圧を加えて、電流および両極過電圧の時間的変化を求めた。この状態は定電電解と、定電流電解の中間に属する場合

興味が深い。

(3)ソリオンの特性は、拡散だけが支配的な場合においてすらその特性の数学的解析はなかなかむずかしいが、実際に、さらに自然対流などが起こるため、さらに理論的解析は困難になる。そこで時間をパラメータとする電圧-電流の曲線群をつくり、それに種々の回路および入力条件を適用すると、対応する特性を導くことができる。この特性は実験結果と定性的に一致することを見いだした。

### B206 炭素材料に対する金属ハロゲン化物の挙動

東京大学工学部 向坊 隆・高橋洋一・堀 善夫

目的 炭素材料に対してある種の金属ハロゲン化物はたやすく反応して黒鉛層間化合物をつくるが、その生成物の安定性は、黒鉛結晶の層間位置を通つての物質の移動の容易さを示す目安となる。このような考えから、黒鉛-無水塩化第二鉄層間化合物の分解速度の温度依存性をしらべた。また、いくつかの金属ヨウ化物の炭素材に対する反応性を検討した。

方法  $\text{FeCl}_3$  層間化合物の分解速度の測定では、まず  $\text{FeCl}_3$  を 10 wt.% 程度含む炭素材試料を次のようにして作る。炭素材試片(天然黒鉛質および人造黒鉛)を  $\text{FeCl}_3$  と共に硬質ガラス反応管内に真空下で溶封し、 $250^\circ\text{C}$  に数時間保つて反応させたのち、真空下で  $300^\circ\text{C}$  に保ち 20 時間アニールする。このようにして調製した試片を石英スプリングバランスにつるし、 $10^{-4}$  mm Hg 以下に排気しつつ、 $500\sim 600^\circ\text{C}$  に加熱して、分解による重量減少を時間とともに測定した。

金属ヨウ化物の黒鉛に対する反応性は、上記の  $\text{FeCl}_3$  層間化合物生成と同様の手法によつて、ヨウ化物の蒸気圧が  $10\sim 500$  mm Hg 程度となる温度範囲で反応させ、重量増加および X 線回折によつて反応の有無をしらべた。

結果 (1)  $\text{FeCl}_3$  層間化合物の分解速度。分解による重量減少を、総分解量に対する相対分解率  $\alpha$  で表わすと、時間に対する  $\alpha^2$  のプロットはよい直線性を示す。このよう配を相対的な反応速度として、アレニウス・プロットより見かけの活性化エネルギーを求めた。その結果、天然黒鉛質では  $53$  kcal/mol、人造黒鉛では  $70\sim 72$  kcal/mol というかな

り大きい値を得た。(2)  $\text{FeCl}_3$  層間化合物は、他の層間化合物に比して常温では著しく安定であることが知られているが、上記の結果はこれを裏づける。天然黒鉛では  $\text{FeCl}_3$  吸収速度も速やかであり、また熱天びん法による分解開始温度も、人造黒鉛の  $400^\circ\text{C}$  に比して約  $40^\circ\text{C}$  低く、層間位置の  $\text{FeCl}_3$  の移動は黒鉛層平面の発達と共に容易になる、と考えられる。(3) 金属ヨウ化物では、 $\text{AlI}_3$  は微量のヨウ素が共存する場合には  $250 \sim 300^\circ\text{C}$  において炭素材試片に  $20 \text{ wt. } \%$  程度の重量増加と、X線回折図形の変化が認められた。しかし生成物はきわめて不安定であるので、その組成・構造ははまだ明らかでなく、なお検討中である。

## B207. ポテンシャルステップ法における電流—時間曲線について

東北大学工学部 外島 忍・沖中 裕・岡庭 宏

目的 Gerischer, Vielstich によつてはじめられた Potentiostatic Method による電極反応の速度論的パラメーターを求める方法においては、酸化体および還元体の両方が最初から測定系中に存在していることが必要であり、したがつて酸化体または還元体の一方が不安定な場合または金属イオン—アマルガム系などの場合には実験上の困難を伴う。われわれは酸化体または還元体のうちの一方のみが測定系に含まれている場合について、Potential Step 法で得られる電流—時間曲線を解析することによつて電極反応の速度論的パラメーターを求めようとした。

方法  $\text{O} + \text{n e} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{R}$  なる反応において、たとえば溶液中に酸化体  $\text{O}$  のみが含まれている場合の電流—時間曲線は一般に次式で与えられていることが知られている。 $i = nFAk_f^* C_0 \exp(s^2 t) \text{erfc}(s\sqrt{t}) \dots (1)$  ここで  $s = k_f / \sqrt{D_0} + k_b / \sqrt{D_R} \dots (2)$   $A$  は電極表面積、 $C_0$  は  $\text{O}$  の沖合濃度。 $s^2 t \ll 1$  のとき(1)式は  $i = nFAk_f^* C_0 (1 - 2s \sqrt{\frac{t}{\pi}}) \dots (3)$  と書くことができる。したがつて  $i$  を  $\sqrt{t}$  に対して plot すると、 $t$  の小なる範囲では直線となりこれを  $t=0$  に外そうすると各電位での  $k_f$  が求まりまたこの直線の傾斜から  $s$  を求めることができる。したがつて(2)式より  $D_0, D_R$  が既知であれば  $k_b$  が求まる。故に  $\log k_f, \log k_b$  を電位に対して plot することにより、 $k_s, \alpha, n_a$  および与えられた系の formal

potential  $E'_0$ を求めることができる。ここでは1 M  $KNO_3$  中における  $Zn^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Zn(Hg)$ ,  $Cu^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cu(Hg)$  などについて上法によつて求めた結果について報告する。potentiostat は下平らの設計による回路に基いて製作した。電極としては比較的滴下時間の長い滴下水銀電極を用い滴下直前に電位を自然電位から所定の電位まで瞬間的に変化させた場合の電流-時間曲線をシンク ロスコープにより測定した。設定電位はポテンシオメーターで正確に読みとつた。照合電極にはSCEを用いた。実験はすべて25°Cで行なつた。

結果  $Zn^{2+}$  の場合に得られた  $i - \sqrt{t}$  曲線および  $\log k_p, \log k_p - E$  のplot の例を図1, 図2に示す。図2より次の値を得た。 $k_s = 3.9 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ,  $E'_0 = -1.004 \text{ Volt vs. SCE}$ ,  $\alpha n_a = 0.78$ ,  $(1-\alpha)n_a = 1.12$  したがつて  $\alpha = 0.39$ ,  $1-\alpha = 0.56$ ,  $n_a = 2$  となる。これらの値は従来知られている文献値  $k_s = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ,  $E'_0 = -0.993 \text{ Volt vs. SCE}$  と良く一致している。本法によつて測定可能な  $k_s$  の上

Potential	Initial Current
(1) -0.980 Volt	60 $\mu a$
(2) -0.990	78
(3) -1.000	95

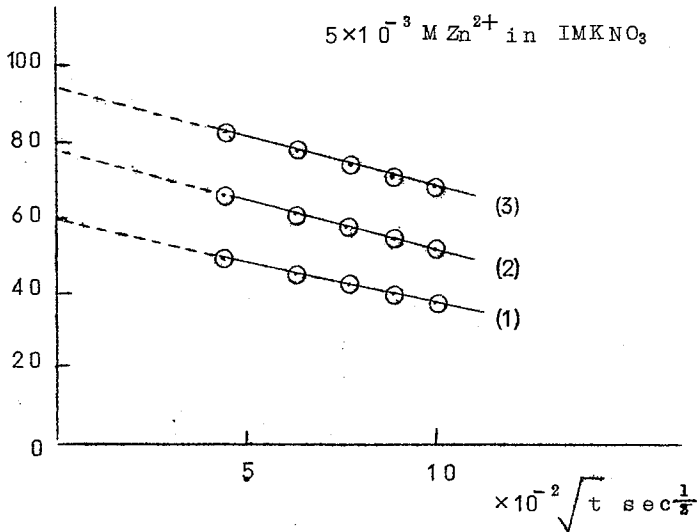


図1  $i - \sqrt{t}$  曲線

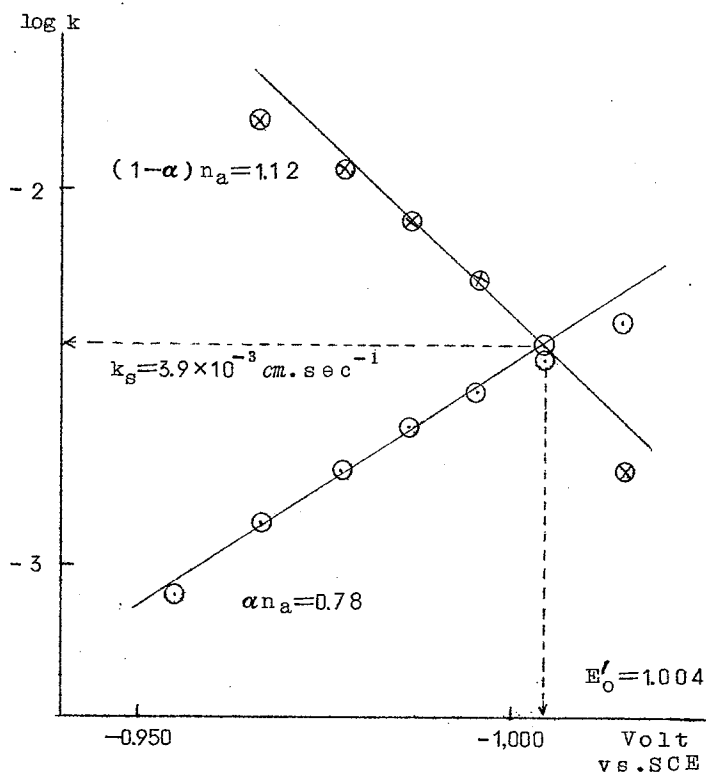


図2 log k - E 曲線

限は Gerischer らの方法と大体同じ ( $< 0.1 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) であるが、設定電位範囲に制限がなく標準電位近傍における  $\alpha$ ,  $n_a$ , および  $k_s$ ,  $E'_0$  が同時に求まるのが特長である。

B208 ポーラログラフィーにおける可塑微少固体電極の電流密度分布

京都大学工学研究所 西 朋太・端野朝康  
一瀬光之尉

細い金属線をガラス管に封入し、直角に切断した平面微少電極について理論的考察を行なった。条件を簡単にするため、電極反応は酸化系側の拡散によつてのみ律速せられ、固体電

極表面は電解開始と同時に活量1なる無限厚の固体電析物に均一におおわれ、以後時間に対する変化が無視できるとした。また数学的取り扱いを簡単にするため本来円筒座標で解析すべき問題であるが、二次元問題として取り扱った。

この拡散方程式の解は電極面 ( $y=0, |x| \leq R$ ) と絶縁面 ( $y=0, |x| \geq R$ ) における境界条件によつて直接的にはそれぞれ奇、偶関数型が強要されるので、そのままフーリエ級数に展開して得られた場合、 $x=R$  付近ではそれぞれの領域が互に影響し合つて境界条件から偏異する ( $R$  は電極の半径)。したがつて本質的に直接フーリエ級数に展用する解法からは正しい解を得ることができない。しかし反対にこの解から  $y=0, |x| \leq R$  に対する値を計算し、境界条件からの偏異を算出することにより、電極論の影響を定性的に推定することができる。これよりもし電極端の影響の及ぶ範囲を電極全体の数%以内におさめるには少くとも  $R > 10^{-3}$  cm ならば  $t < 5$  sec でなくてはならないことがわかつた。

正確な解を得るために  $Z(x, jy) = R \sin \zeta(\xi, jy)$  なる等角写像を行なうと、もとの方程式は調和でないので得られた方程式ももちろん調和でなく、やや複雑な Mathieu の連立微分方程式に変形される。この固有値問題は本質的に困難ではないが、ただ  $x, y \rightarrow \infty$  に対する解を有限確定にする場合の計算が多少複雑となり、求める解は複雑な Mathieu 関数の複素積分の形で表わされ、数値計算を簡単に行なうことができなくなつた。しかし電極表面における電流密度  $i$  は

$$i = \frac{NFvADf(t)}{\sqrt{R^2 - x^2}}$$

に示すごとく、 $t$  と  $x$  の関数が分離されているので  $x$  に関する相対値をかたんに知ることができる。これからわかるように電極端における拡散電流は無限大となるが、 $i$  がある程度以上大きくなるとオーム抵抗が無視できぬようになるので実際の電流密度分布曲線はかなり平滑化されるはずである。

## B209 フツ素発生反応

京都大学工学部 渡辺信淳・井上 守  
吉沢四郎

KF-2 HF 浴の電解によりフツ素を発生させる場合、陽極効果という現象が大きな問題と



なる。本研究においてフツ素が発生する際の律速過程を解明し、陽極効果との関係を明らかにすることを目的とした。

照合電極として水素電極を用い、炭素、白金電極について電流-過電圧の関係を求めた。更に電解の過渡現象をブラウン管オシロで追跡し、電位の立ち上がりから容量を求め、崩壊曲線から交換電流密度  $i_0$  とターヘル式の  $b$  の値を求めた。

フツ素の標準電位を熱力学的データから計算し、実験値と比較した。 $F^-$  イオンがフツ酸と溶媒和している場合<sup>10</sup>の値は 1.90 V となつた。

電流密度-過電圧の間には電流密度  $10^{-4} \text{ A/cm}^2 \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  の範囲でターヘルの式が成り立つ。 $b$  の値は 0.34 (V) となり  $i_0$  の値は  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  のオーダーとなつた。高電流密度ではターヘルの式は成立しなくなり、過電圧と電流密度とは直線関係になる。これはフツ素ガスによる抵抗過電圧と考えられる。

崩壊曲線から求めた  $b$  の値、 $i_0$  の値は電流密度-過電圧の曲線から求めた値とそれぞれよく一致した。更に陰分極させた場合のターヘルの  $b$  の値を測定し、これから化学量論的係数を求め電極反応機構を推定した。陽極効果の抑制作用をもつフツ化リチウムを添加してもフツ素発生反応のパラメーターは変化しないことから、フツ化リチウムの作用は活性化過電圧には直接関係なく、抵抗過電圧ならびに陽極効果に影響を及ぼすことがわかつた。

## B210 プチン-2-チオール 1.4 含有水溶液の界面二重層について

早稲田大学理工学部 吉田 忠・関根 功

目的 広義のインヒビターとしてニッケル電析の際非常に重要なプチン-2-チオール 1.4 (BD) の作用効果に関する基礎研究ははなはだほしい。本研究は平滑作用は大であるが、電析金属の内ひずみ増加を著しく助長するこの添加剤について、電極反応のほとんど開始しない範囲内で界面電気二重層内における挙動を調べる事を目的とする。

方法 電極面の再現性および測定結果の熱力学的解析などを考慮し、水銀滴下極を使用しはなはだ精密な変成器インピーダンスブリッジによつて水銀と溶液の界面二重層の微分容量を実測し、その結果を解析して界面電荷、界面張力、および界面過剰濃度を計算して、こ

B210  
B211

の界面におけるBDの挙動を考察した。更にいくぶんでも工業的関連を求めて、平滑白金極についても微分容量を測定した。溶液接触部分はほとんどパイレックスガラスを適用し、減圧下に精製水素により十分に酸素を除去した高純度供試液について、ほとんど電極反応の開始しない範囲で微分容量を実測した。水銀滴下周期は多くは16 sec, その周期中10 secの瞬間にブラウン管面にブリッチの平衡を求めた。測定に適用した周波数は1,000%, レベルは概略5 mV (p-p), 測定温度は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , BD添加量を4種に変えて実験した。

結果 実測値およびそれからの解析結果によると, BDの濃度がある程度まで増加すると正の吸着を示すが, それ以下の添加濃度では負の吸着を示すことを明らかにした。平滑白金極による微分容量実測結果は, 滴下水銀極の場合とは相当に異なる結果を示したが, 両者の結合ボンドの相違によるものと思われる。

## B211 $\text{SO}_4^{2-}$ 非透過性陰イオン交換膜の製造

徳山曹達(株)

山根礼一・水谷幸雄

イオン交換膜を用いる海水の電解濃縮において, 濃縮室にセツコウの折出することを防止するために, 陰イオン交換膜を作ることを目的とした。

ポリ塩化ビニルを含み, ピリジニウム基を交換基とするペースト法陰イオン交換膜に, m-フェニレンジアミンを含浸せしめ, 酸触媒でホルマリンにより樹脂化し, 製造した。得られた膜を用い, 電解濃縮をおこなつて, 下記の因子について,  $\text{SO}_4^{2-}$  の透過性を調べた。

1. 選択化処理条件と選択性
2. 溶液のpHと選択性
3. 濃縮条件と選択性

ペースト法により製造した陰イオン交換膜は, m-フェニレンジアミンを均一に含浸し, これを樹脂化することにより, m-フェニレンジアミン-ホルマリン樹脂を均一に含んでいる陰イオン交換膜を作り得た。得られた膜は,  $\text{SO}_4^{2-}$  に対しすぐれた非透過性を示し, 海水の濃縮に際して, 濃縮液組成が  $\text{Ccl} = 4N$ ,  $\text{CSO}_4/\text{Ccl} = 3 \times 10^{-4}$  以下のものが得られた。

その特殊選択性は、選択化条件により大きく変化すること、溶液の pH の低下により選択性の低下することを知り、濃縮条件では、希釈室液の流速の低下、電流密度の上昇により選択化が低下することなどを知った。

更に、膜内イオン組成などから、 $\text{SO}_4^{2-}$  に対し非透過性を示す原因について推論した。

## B212 イオン交換膜における異常導電現象

東京大学生産技術研究所 妹尾 学・山辺武郎

両端に一定電圧を加えたとき定常状態ではイオン交換膜を一定電流が流れると考えられているが、最近膜をよぎつてパルス状の電流が流れる場合のあることが報告されている。本研究はこの異常導電発生の条件を検討することを目的とする。

測定に使用した装置は図1のようである。隔膜にはセロハン膜を、イオン交換膜には試作した不均質膜および市販の均質膜を、電柱には白金を用いた。電極室には常に  $0.05N$   $\text{NaCl}$  を満たし、膜をよぎる電位変化を白金でとり出し直接観測する。

現在までに得られた結果は次のようである。試料液 I および II に  $0.05N$   $\text{NaCl}$  を用いたとき  $50V$ 、 $200\text{mA}$  まで一定定常電流のみ流れ異常導電は観測されない。しかし陽イオン交換膜の場合試料液 II に  $0.05N$   $\text{NaCl}$  を含むグリセリン水溶液、エタノール-水混合溶液、寒天溶液を用いたとき、正の電位変化をもつパルス状繰り返し波形が観測される。試料液 I にこれらの溶液を用いたときには、この異常波形は常には観測されない。陰イオン交換膜の場合この逆である。

この異常電位は次の性質をもっている。異常電位変化が起こるためには系により定まるある電流-電圧域値以上の電圧を必要とする。系にこの電圧を印加するとある時間（数秒から数分）たつて電流が減少しパルス発生が起こる。パルス波形は系により一定で普通高さ  $0.05 \sim 0.5V$ 、幅  $1 \sim 5\text{msec}$  であるが、ときに  $1 \sim 2V$  に達する鋭い波形の場合もある。パルス間隔は電流密度が増大すると減少する。

1154  
8152  
OH

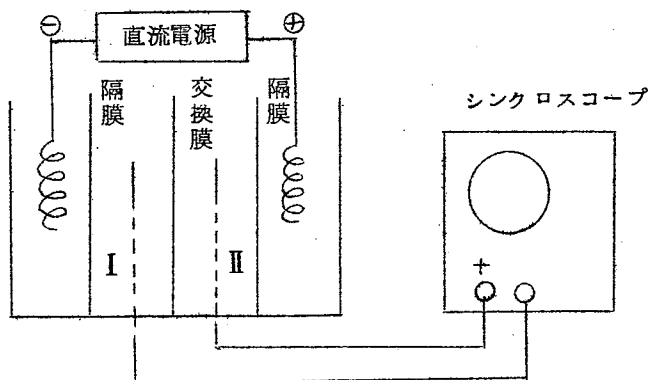


図1 測定装置

B213 陰陽各イオン交換膜における水の移動

東洋曹達工業(株)

木佐木尚・矢野忠文

目的 イオン交換膜による海水の濃縮に関連して自社製の陰陽各イオン交換膜により  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の単独ならびに  $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合溶液にて水の移動速度を測定した。輸率、含水率電気伝導度などに関連させて膜の基礎的性質よりかん水の濃度、取得量などを推定する目的で行なった。そのため実験は膜の両側に濃度差をつけた状態で比較的高濃度で実施した。

方法 膜の片側に  $0.5N$ 、他方に  $1\sim 5N$  溶液を用い、メスピペットにて水の浸透速度ならびに電気浸透速度を測つた。電極は  $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 、 $\text{Pb}-\text{PbSO}_4$  を用いた。その他膜の基礎的性質は常法に従つて測定した。

結果 濃度差にもとづく浸透速度は陰イオン交換膜では補正した濃度差と直線的な関係を有するが、陽イオン交換膜では一次的な関係はなかつた。しかし同一系統の膜では電気伝導度に比例するゆえ新しくえられた膜の浸透速度は容易に推定できた。特に難溶性塩類を故意に沈着または溶解した場合も同様に推定できた。  $5^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$  の温度範囲における浸透速度は  $T/\eta$  ( $T$  絶対温度、 $\eta$  溶液粘度) の温度変化とはほぼ一致し、塩および膜の種類とは無関

係であつた。

一方電気浸透速度は  $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$  の電流密度範囲では温度に関係なく一定であり、特に NaCl 溶液では両膜とも電流密度、濃度にも関係なくほとんど一定であつた。しかし他の単独溶液、および混合溶液の場合は濃度、電流密度の影響を受けた。混合溶液については輸率、電気伝導度、膜内含水率などを考慮すればある程度の加成性が成り立つことを認めた。

### B214 酸化薄膜の生成およびその性質 (その1) 生成理論

日本電気(株)研究所 石川義興・猪脇秀一

本報において、われわれは金属や半導体表面の酸化膜が、P-i-n 接合構造を有するとの立場から、被膜中の電子(ホール)、イオンの挙動について考察し、2報に述べる実験結果の定量的な説明を行なう。この解析により酸化膜の電気的性質のみならず、イオンの移動を通じて、酸化膜の生成反応を解明することができる。

定量的な議論を行なうため次のことがらを基礎とした。

- (1) 酸化被膜中の P-i-n 接合において、フェルミ準位が一定のときには、被膜両端の静電ポテンシャルの差は、被膜生成反応の自由エネルギー変化に等しい(図1)。
- (2) i-領域にあるイオンは高温になると、ここに built-in された電界(外部から電圧印加があればその影響も加わる)により移動する。この移動がイオン電流  $I_{ion}$  となる。イオンの移動は形式的には結晶中における電界によるイオンの移動についての Mott の取り扱いに従う。
- (3) 被膜成長の過程において金属イオンが流れ出すため内部には電子が、この逆に外側にはホールが残されることになるが、この電子、ホールは、被膜を通じて再結合するかあるいは外部回路を流れる。再結合の場合には Sah-Noyce-Shockley 型の順方向電流  $I_f$  で表わされる。もちろん外部からの印加電圧による順方向電流も全く同様に取り扱われる。
- (4) 被膜には、多少のヒビ割れなどの不完全部分が存在し、この部分を流れる漏えい電流がある。この不完全部分の抵抗を  $R_{leak}$  で表わす。 $R_{leak}$  はその性質上、試料ごとに異なり、現在のところ理論の対象にすることが困難であるが  $R_{leak}$  は温度の影響を受けることが  $I_f, I_{ion}$  に比べ小さいことが実験的に確かめられている。

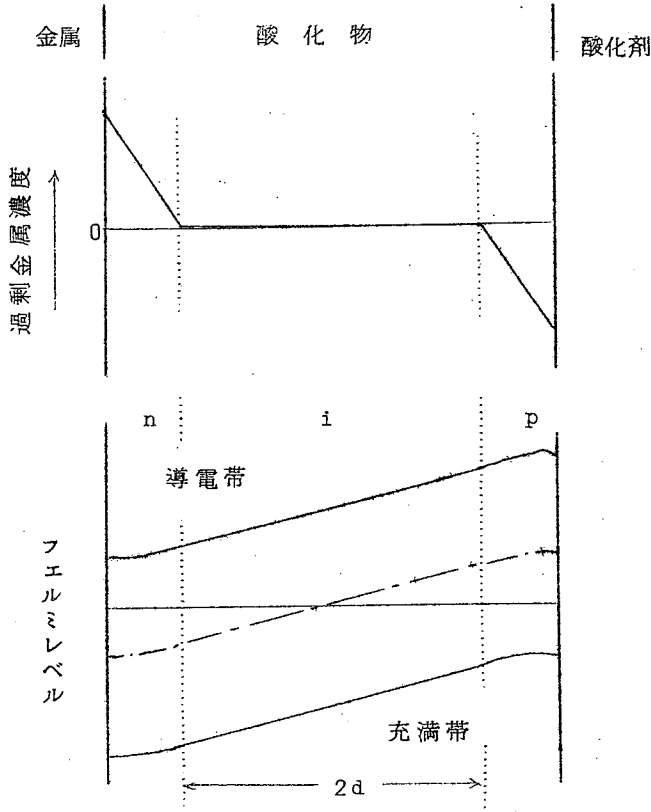


図 1

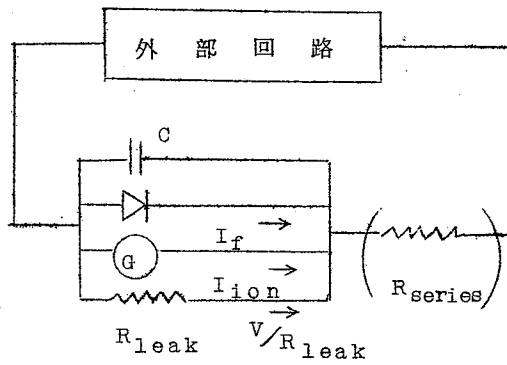


図 2

被膜の電気的性質は、図2の等価回路で示され、定常状態では次式が成立する。

$$I_{\text{ext}} = I_{\text{ion}} + I_f + V/R_{\text{leak}}$$

上式に、理論的に導かれた  $I_{\text{ion}}, I_f$  を入れ、場合によっては実測された  $R_{\text{leak}}$  を用いて、酸化膜の  $V-I$  特性や、生成の際の電気化学的現象をほとんど定量的に説明できる。

## B215 酸化薄膜の生成およびその性質 (その2) その性質

日本電気(株)研究所 石川義興・佐々木陽三

金属の酸化反応について C. Wagner その他の多くの研究がある。いずれも、金属イオンや電子が酸化膜を通じて移動し、膜が形成される。膜の構造に p-i-n 模型を用いてイオンや電子の挙動を具体的に取り扱いを試みた。

金属 Ta および n-型 Si 単結晶を陽極酸化し、酸化膜表面に  $\text{MnO}_2$  層を密着させ、高温に加熱したときの Ta(Si) と  $\text{MnO}_2$  との間の電圧電流特性を図1に示す。図における極小の左右では電流の方向は反転しているが便宜上同方向に表わした。図1の特徴は(1)大きな起電力を示す。(2)電圧が負 ( $\text{MnO}_2$  層が負) の領域では傾斜の小さい直線が現われる(この傾斜は、同一温度では酸化膜の厚さの増加とともに小さくなる)。(3)電圧正の領域にも直線部分があるが、この傾斜は大きく、その値は膜の厚さに関係なく  $q/kT$  で(一部には  $q/2kT$ ) p-n 接合の順方向電流における傾斜と一致する。

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  の試料を高温に保ち多量の短絡電流を長時間流した後、 $\text{MnO}_2$  層を除き試料の重量を測ると陽極酸化直後の重量よりも常に増加する。この増加量は短絡電流のすべてが  $\text{Ta}^{5+}$  イオンによつて運ばれ、膜の表面で酸素と結合し、新たな  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層を作ると仮定した場合の計算値とよく一致する(図2)。したがつて上記の大きな起電力は金属-金属酸化物-酸化剤の系の電池作用によると考えられる。

上記のような顕著な整流作用は酸化膜内に built-in された大きな電界を仮定することにより説明できる。われわれの一人は整流性、内部光電効果、静電容量の電圧依存性より Ta の陽極酸化膜が p-i-n 接合構造を有することを報告した。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  や  $\text{SiO}_2$  では band gap が大きいため高温でも p-i-n 接合の特性は保たれるであろう。この Model より上述の実験結果は次のごとく解釈される。i 領域にある格子間金属イオン、格

子間酸素イオン(または金属イオンの抜けた孔)は酸化膜両端への印加電圧がなくても電界の影響下にある。したがって高温ではイオンは移動し短絡電流となる。Open circuitではこのイオン電流により電圧が誘起される。これはp-n接合に光を当て光起電圧を生ずることと対応させれば化学エネルギーによつて電圧を起したものと考えられる。

上述の起電力や整流性は $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  その他の酸化膜にも見いだされる。これらの酸化膜では酸化膜にヒビ割れなどが生じやすいらしく開放電圧が不安定であつたが、本質的には $Ta_2O_5$  や $SiO_2$  膜と同じ現象と考えられる。

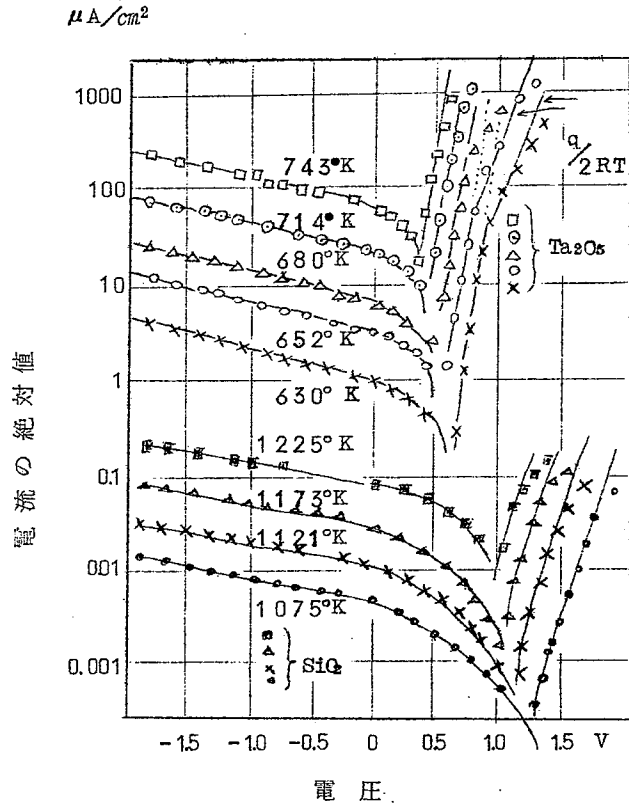


図 1

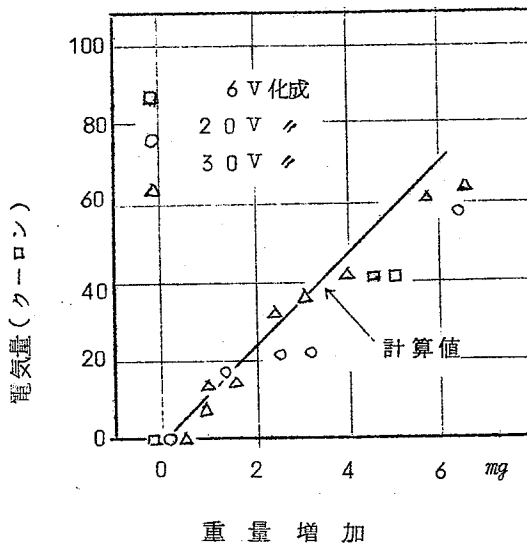


図 2



## B216 酸化薄膜の生成およびその性質 (その3) 高温固体 コンデンサ

日本電気研究所 石川義興・岡本英一・猪脇秀一

まえがき 通信機器の使用条件は宇宙通信などの開発に伴い一層厳しくなつてきた。たとえば部品の使用温度は現在125℃ないし200℃が要求され将来は500℃更に1000℃が必要になる。

固体タンタルコンデンサは小型部品としてすぐれた性能を持ち、現在多数使用されている。しかし最高使用温度は高々200℃である。それは本報告その1, その2で述べたようにタンタル酸化皮膜中のタンタルと酸素の挙動に起因することは理論的に明らかである。更に本理論より酸化シリコンが高温用誘電体としてすぐれていることも推測できる。

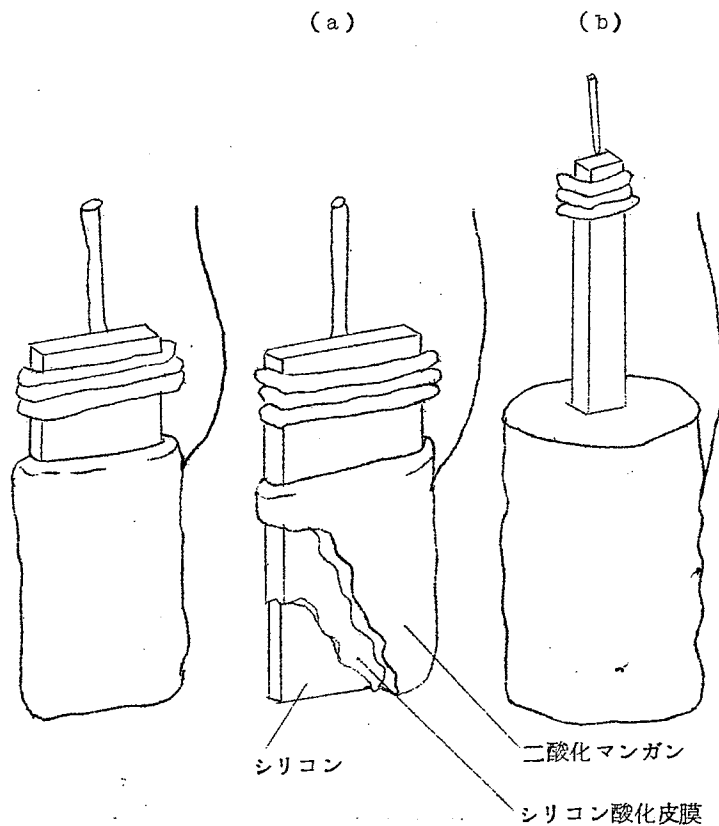


図1 構造図

本報告はシリコンを陽極とし、酸化シリコンを誘電体とした高温固体コンデンサについて述べる。

試料 (1)板状試料：比抵抗  $1.5 \sim 3 \times 10^{-3} \Omega cm$  の n 型シリコンを  $8 \times 30 \times 1 t$  の薄板に切り、表面研磨し、更に HF,  $HNO_3$  の混合液で処理して陽極とした。陽極表面に熱酸化で数  $1,000 \text{ \AA}$  の酸化皮膜をつけ、続いて室温で陽極化成し完全な酸化皮膜とした。陽極化成液はホウ酸アンモン溶液で比抵抗は  $200 \Omega cm$  であった。これに二酸化マンガンを焼き付け、更に陰極リードを付けて図 1 (a) に示す構造とした。

(2)焼結型試料：比抵抗  $7 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \Omega cm$  の n 型シリコンを  $100 \sim 200$  メッシュに粉碎し、原料シリコン粉とした。同じ比抵抗のシリコン棒 ( $2 \times 2 \times 15$ ) を陽極リードとして埋め込み、カンファを粘結剤とし  $0.2 t/cm^2$  で加圧成形した。これを  $1350^\circ C$  で真空焼結体とした。試料は  $4 \phi \times 10$  である。陽極酸化皮膜、二酸化マンガンの付着方法は (1) と同様に行なった。

結果 図 2 に板シリコンコンデンサの静電容量、損失係数、漏れ電流の温度特性をタンタルコンデンサと比較して示した。図はタンタルコンデンサの使用限度が  $200^\circ C$  で、シリコンは  $400^\circ C$  以上でも安定な特性をもつことを示している。板状シリコンコンデンサの静電容量は  $400^\circ C$  で使用電圧が  $30 V$  の場合は  $0.05 \mu F/cm^2$  である。

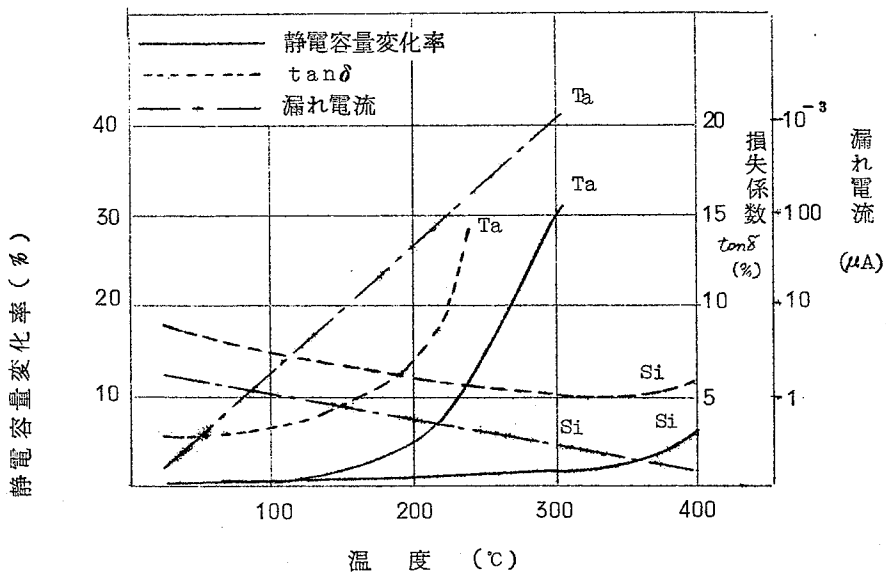


図 2 静電容量、損失係数、漏れ電流の温度特性

結論 本報告その1, その2で論じたように陽極金属とその酸化物中の金属および酸素の高温における挙動から高温用コンデンサ材料が予測できる。その例としてシリコンを用いた場合, すでに述べたようにタンタルでは得られないすぐれた高温特性を示すことが明らかになった。

### B217 酸化薄膜の生成およびその性質 (その4) 高温固体電池

日本電気(株)研究所 石川義興・関保夫

Al, Si, Ta などのように熱酸化または陽極酸化の方法で安定な酸化皮膜を生ずる金属を陰極として, これらの金属の酸化皮膜を酸化コバルト, 二酸化マンガンなどの酸化物半導体でおおった構造のもの(図1)を加熱すると陰極と酸化物半導体の間に起電圧を生じ, 両極を短絡すると電流が流れる。

この現象は陰極金属イオンの移動とその酸化に関係している。すなわち図1の構造の電池を加熱すると陰極材料金属はイオン化し, 酸化皮膜中を移動して酸化皮膜の表面で酸化物半導体より供給される酸素と結合する。皮膜のp-i-n接合を流れる順方向電流がなければこのときの自由エネルギーの減少が起電圧を定めるものである。図1の構造の電池の起電力はp-i-n構造を持つ酸化皮膜の性質の一端として, 前報告(その1, その2)によつて説明されるが, ここでは陰極として主にタンタルを使用した電池についてその諸特性を述べる。

測定には陰極としてタンタル焼結体(150メツシュ・Ta粉末を真空焼結したもの)を用い, これを5%炭酸アンモン溶液で一定電流で化成を行ない, 化成電圧が30Vになつてから, この電圧で

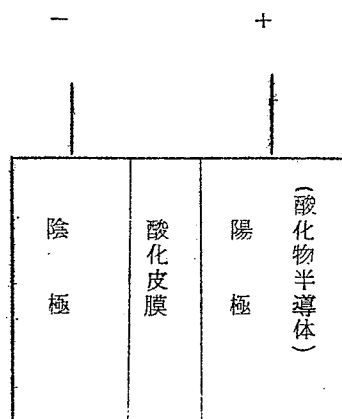


図1 電池の構造

6時間陽極酸化を続けたものを用いる。更に、この酸化皮膜上に二酸化マンガンを密着させ白金線を外部導体とし図1構造の電池を構成する。

図2には電池の起電圧と $1/T$ の関係が示してある。温度の上昇につれて起電圧はある極大値に達し、更に温度を上昇させると起電圧は減少する。この電圧の大きさは酸化皮膜を流れるイオン電流と電子(正孔)電流との釣合いで定まる。図3は短絡電流の対数と $1/T$ が直線関係にあることを示している。図4は電池の電流容量と $1/T$ の関係を示している。電流容量は、電池の内部抵抗より小さい抵抗の範囲では負荷抵抗の大小に関係せず使用温度で定まる。シリコンの場合には、比抵抗の小さい単結晶を用いると短絡電流が増加することが見いだされている。これは結晶中の不純物が陽極酸化の際に酸化皮膜に入り、このため酸化皮膜中に生じた格子欠陥を通じてイオン電流が流れるものと解釈される。しかもこの種の格

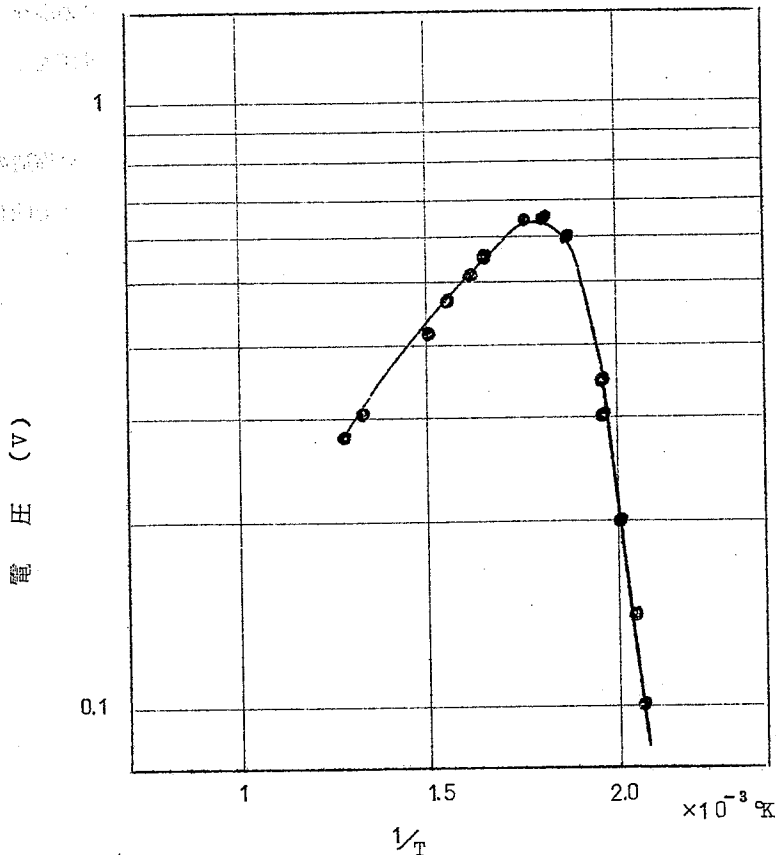


図2 開放電圧と温度の逆数の関係

子欠陥は再結合中心として作用しないことが見いだされている。したがって母体中に適当な不純物を予め加えることによつて、イオン電流を増し、しかも電池としては不要な電子電流を減ずることが可能である。

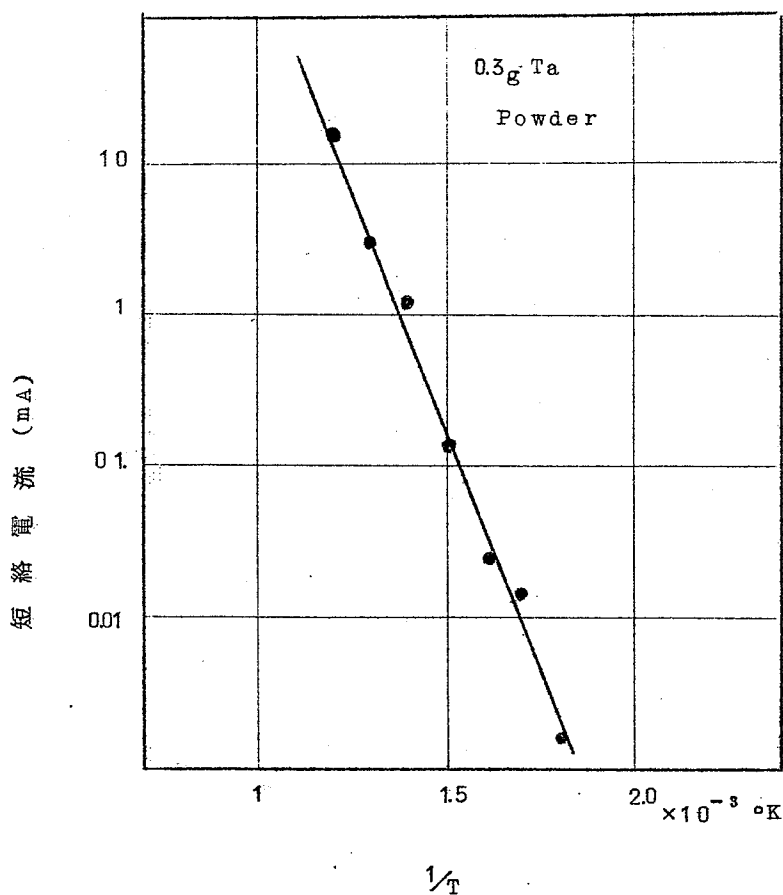


図3 短絡電流と温度の逆数の関係

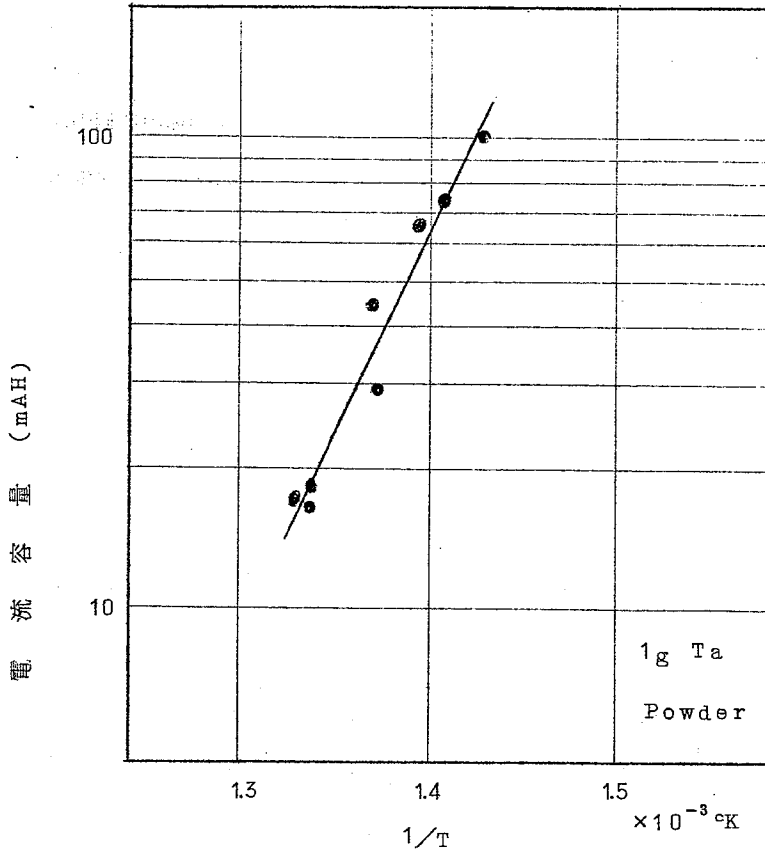


図4 電流容量と温度の逆数の関係

### B218 銅電着における添加剤の影響

九州大学工学部 坂井 渡  
清山 哲郎  
九州大学工業教員養成所 三根 剛四郎

金属の電着状態を改善するために電解液に加えられる添加剤の影響の研究法の一つとして、定常的な分極電位の測定が用いられてきた。本実験ではオシログラフイックス・ステップ・ポータライザーを用いて、短時間内に階段状の断続電流を与えた場合の分極特性について、

その意味と有用性を検討しようとした。

実験は、電解研磨した銅板に、1 段階約 0.25 秒の電流を  $10 \sim 150 \text{ mA/cm}^2$  の範囲で加え、その際の電位変化を測定した（温度  $25^\circ\text{C}$ ）。電解液は結晶硫酸銅  $200 \text{ g/l}$ 、硫酸  $10 \text{ g/l}$  を標準液とし、これに種々の添加剤を加えた場合の分極を標準液におけるものと比較した。また、一定の厚さに電着した試料を金属顕微鏡で観察して、析出状態におよぼす添加剤の影響を調べた。添加剤にはチオ尿素、デキストリン、ゼラチン、フェノールなどを種々の濃度で用いたが、その中で電着状態、分極特性ともに最も著しい影響があつたのは、チオ尿素とゼラチンであつた。

チオ尿素は  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  の範囲で加えたが、電着状態は  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  で比較的均一で光沢ある表面が得られた。その場合の測定結果は、低電流密度では標準液と比べて分極が小さいが、電流を加えた初期に分極が比較的大きく、時間と共に減少する。高電流密度では逆に時間と共に分極が増加し、標準液よりも大きくなる。良い電着表面が得られる電流密度は後者の範囲であつた。チオ尿素の濃度が異なり、たとえば  $5 \times 10^{-4}$  あるいは  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  になると電着状態は劣化し、分極波形にも明らかな差が見られた。チオ尿素の影響としては、低電流密度では酸化剤、交換電流の増加、吸着原子の表面拡散の阻害、また高電流密度では電解進行に伴う実効表面積の減少、結晶核の発生などが考えられる。ゼラチンも 0.05% 程度で良好な電着表面を与えるが、標準液に比べて分極が大きく、電流断続の際の電位の過渡的变化も著しい。この傾向は低電流密度で一層顕著である。また高電流密度で電流通過の初期に分極が大きい。電着表面の顕微鏡写真でもチオ尿素の場合と相違が認められる。

## B219 高速度を目的とする光沢シアン化銅メッキについて

大阪府立大学工学部 桑 義彦  
鈴木 隆  
大阪市立工業研究所 野田 保夫

目的 安息香酸と亜セレン酸を配合したシアン化銅浴はよく大電流密度の使用に耐え、しかも光沢あるメッキを生ずることがわかつたので、さらにいろいろの表面活性剤を添加し、

それらが光沢に及ぼす影響を与えるかを検討し、高速度を目的とする光沢シアン化銅メッキの方法を完全に導こうと試みた。

方法 陽イオン、陰イオン、両性、非イオン活性剤で市販のもの計21種を選んでメッキ浴に添加した。基本浴はCuCN 78, 遊離KCN 10~15 (または遊離NaCN 7.5~11), 安息香酸10, 亜セレン酸0.5g/l からなり、65℃, pH=1.3~1.2.0, かくはん,  $D_k=5\sim9\text{ A/dm}^2$  で実験を行なった。えられたメッキ試片はNF粗度計を用いて表面の反射率を測定し、光沢の優劣を判定した。好結果を与えた代表的な浴を用い、メッキの断面組織を顕微鏡で、表面の結晶構造を電子線回折によつて調べた。また、安息香酸亜セレン酸などの添加が分極曲線に及ぼす影響を検討した。

結果 陽イオン活性剤、陰イオン活性剤はかえつて光沢を減少し、両性活性剤はやや光沢を増す傾向を認めた。しかし、光沢を増す点で最も効果を示したのは、非イオン活性剤のうちエチレンジアミンモノステアレート型のものであつた。実用的には0.1~0.3g/l の添加で十分な効果があると判断された。元来、このメッキ浴はKCN を配合に用いたカリウム塩浴として高速度メッキの特徴を見いだされたもので、もし、NaCN を用いた浴で同

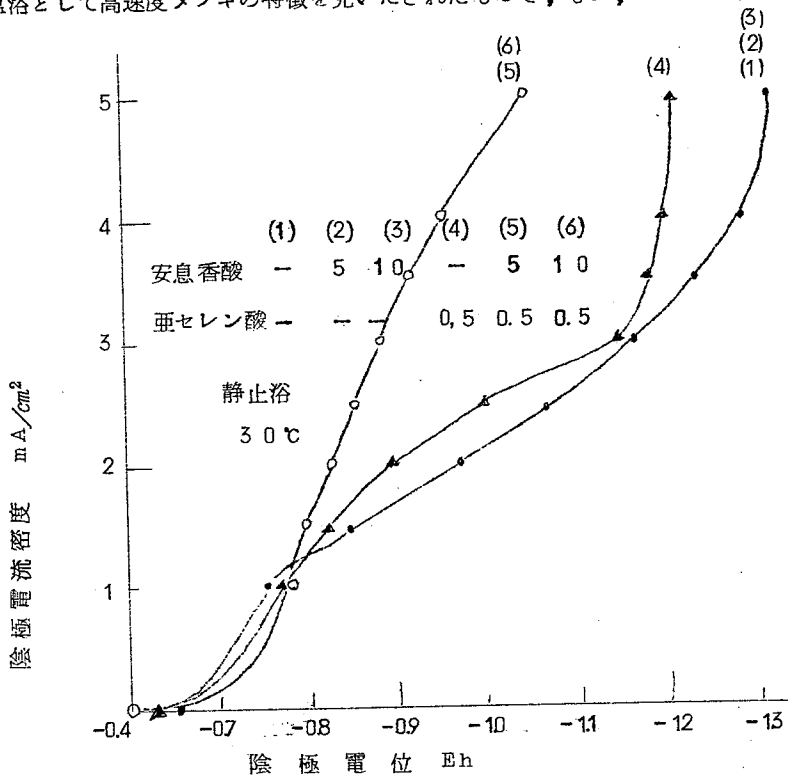


図1 分極曲線



様の実験を試みると、結果はやはり不良で表面活性剤を添加しても効果はないことがわかった。

定常法で分極曲線を測定した結果は図1に示すようで、安息香酸と亜セレン酸を共に含むメッキ浴は著しく濃度分極を減少せしめる作用があり、これによりイオン補給を容易にするような新しい含銅錯イオンを生成したことがわかる。

メッキの顕微鏡組織、ならびに電子線回折については目下検討中である。

## B220 ホウフツ化銅浴からの銅電析機構

京都大学工学部 吉沢 四郎・日根 文男  
岐阜大学工学部 立木 正泰・上野 康定

目的 ホウフツ化銅浴の浴組成については不明の点が多く、またこの浴の平衡電位、電解電位に関する研究は見当たらない。これらを解明するために演者らは、この浴を構成しているホウフツ酸の加水分解率とその加水分解生成物であるヒドロキシフルオロホウフツ化銅浴およびヒドロキシフルオロホウ酸に銅を飽和した浴について水素導入下で電流-電位曲線を求め、その結果に Tafel の関係式を適用して比較、検討を加えた。

方法 加水分解については Wamser<sup>1)</sup> Ryss<sup>2)</sup> の研究があるが、実際の電着条件に必要な範囲での報告がされていないので、25~50℃について同様な測定を行なった。

電流-電位曲線の測定装置を図1に示す。陰極には長さ350mm、径12mmφ、の銅管を用い、下端をゴム栓で絶縁し、その上方8mmの間を研磨洗浄して陰極面とした。銅管の他の部分には絶縁塗料を塗布し、上端には鉄製円筒形水銀留を取り付けて電気接点とした。その接点の下方にプーリを取り付け、偏心を防ぐため、長さ180mm、径30mmφ、のナイロン製棒の中心に、銅管よりわずかに径の大きい縦孔をあけてスライダーとした。陰極回転速度は、120r.p.m. とした。陽極は厚さ1mmの銅板を径80mmφ、高さ50mmの円筒状に作製し、600mlのポリエチレンビーカーの電解ソウに固定した。照合電極は、3.3N甘コウ電極を使用した。ポリエチレン製 Luggin 細管には、フルオロホウ酸ナトリウムを含むかんてんをみたした。陰極面と照合電極間のオーム損は、すでに発表した<sup>3)</sup> 遊尺装置を用いて補正した。

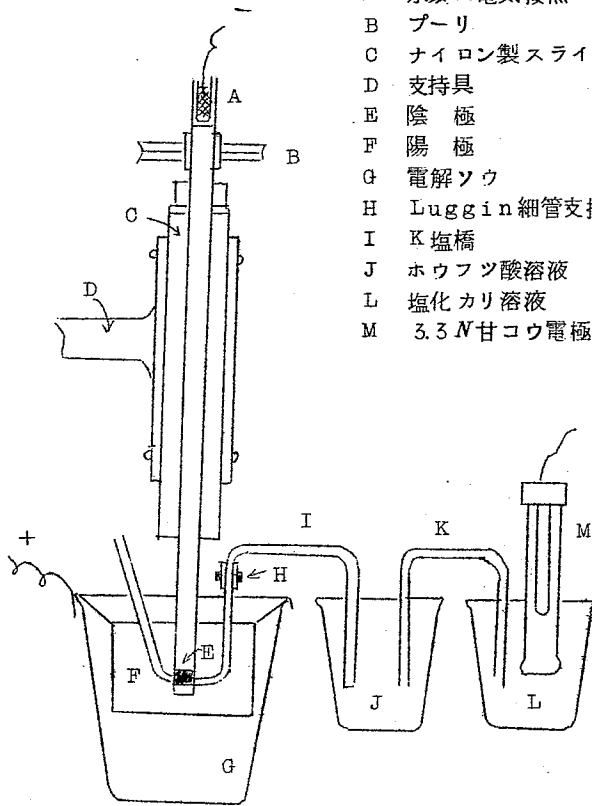
結果 ハイ  
ドロオキシフ  
ルオロホウ酸  
は、当量の銅  
を溶解する。  
この浴からの  
銅電析は、通  
常のホウフツ  
化銅浴からの  
電析にくらべ  
て粗悪である。  
ホウフツ化銅  
浴の電流-電  
位曲線測定  
の結果、比較的  
低い電流密度  
範囲において  
は、Tafel

式が適用され、活性化過程が律速段階であることが認められた。この場合の透過係数は0.5  
に近い。この電析反応の活性化エネルギーは6~8 KCal/mol である。

文 献

- 1) G.A.Wamser, *J. Am. Chem. Soc.*: 70, 1209 (1948).
- 2) Ryss. I.G, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R)* 1947, 21, 549.
- 3) 日根文男, 電化 26, 139, (1958).

- A 水銀留電気接点
- B プーリ
- C ナイロン製スライダー
- D 支持具
- E 陰 極
- F 陽 極
- G 電解ソウ
- H Luggin細管支持具
- I K 塩橋
- J ホウフツ酸溶液
- L 塩化カリ溶液
- M 3.3 N甘コウ電極



## B2 21 ニッケル電着における添加剤の作用

大阪府立大学工学部 林 忠夫・広岡 一・石田武男

目的 光沢ニッケルメッキにおいては多くの有機添加剤が用いられているがその作用機構についてはなお不明な点が多い。本研究においては、 $0.1\text{ N HCl}$  溶液および $1\text{ M NiCl}_2$  溶液からのNi 陰極上における水素析出反応ならびにニッケル・水素共析反応について各種有機添加剤の影響を調べ、その光沢作用について検討することを目的とした。

方法 電解液は $0.1\text{ N HCl}$  および $1\text{ M NiCl}_2 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{pH}=2$ )を用い、Pt 線の上にワットニッケルメッキ浴を用いてニッケルメッキした陰極を用いた。測定は(1)定常法による電流-電位曲線の測定、(2)インターラプター法による過電圧-時間曲線の測定を行なった。添加剤としては、1,5-ナフリンスルホン酸ナトリウム、サツカリン、チオ尿素、クマリン、プロパルギルアルコール、ブチンジオール、 $\beta$ -ナフトキノリン、N-エチルキノリウムアイオダイドを用いた。

結果  $0.1\text{ N HCl}$  溶液からの水素析出反応においては、添加剤による過電圧の変化が著

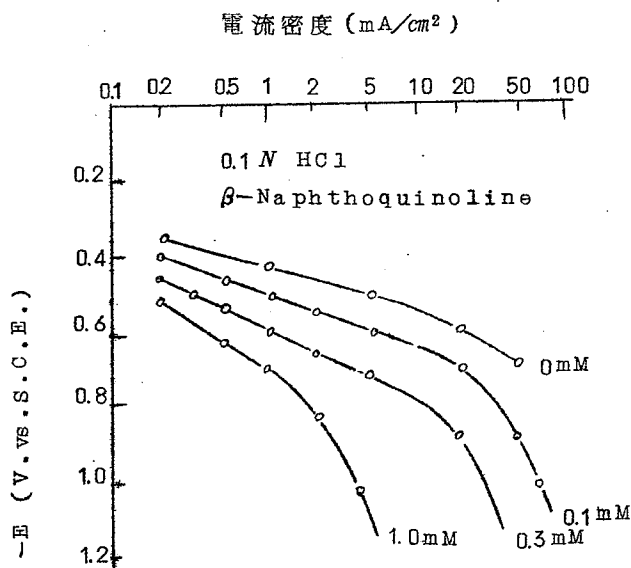


図 1

しく、とくに高電流密度でその吸着効果が強いことがわかった(図1)。

また、これらの過電圧の変化は電気二重層容量の減少と対応している(図2)。

$1\text{ M NiCl}_2 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{pH}=2$ )溶液からのニッケル析出においては、添加剤による電気二重層容量の変化を定量的に求めることは困難であつたが、電流-電位曲線の再現性は良く、チ

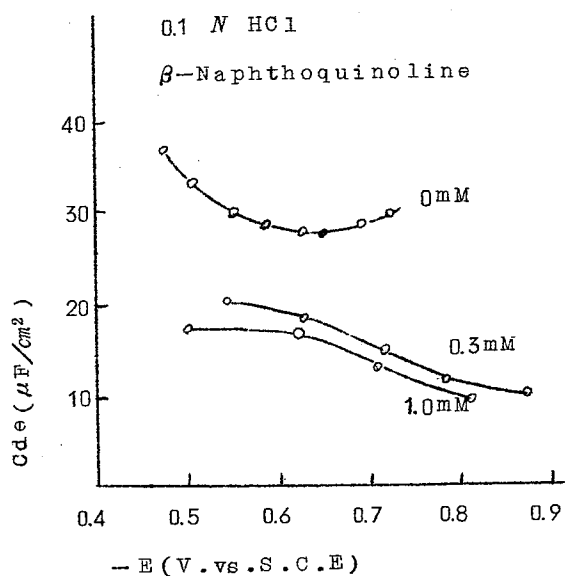


図 2

オ尿素の場合を除いて、添加剤の濃度による過電圧の増加はほぼ比例することが認められた(図3)。

水素析出反応の場合には電流密度1~10 mA/cm<sup>2</sup>の範囲で Tafel 常数 b は添加剤によってあまり変化しないが、ニッケル析出反応の場合には、添加剤によって b の値が著しく減少することがあり、ニッケル析出反応の律速過程まで変化するものと考えられる。

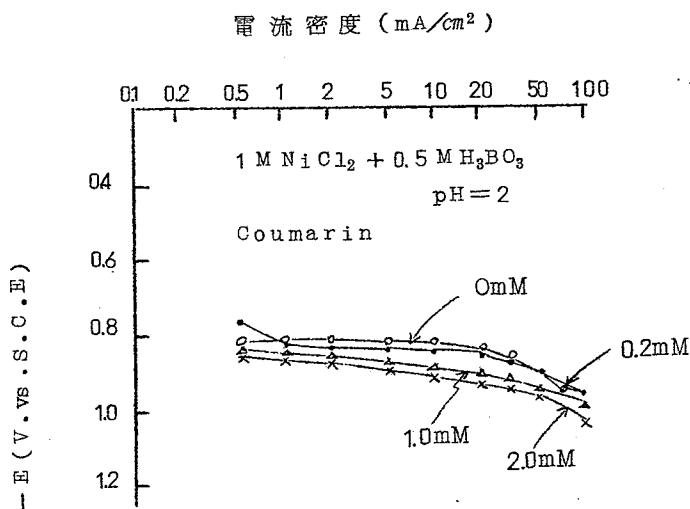


図 3

## B222 クロームメツキ浴中のケイツツ化イオンの定量

金沢大学工学部 今 永 広 人

目的 クロームメツキ浴中のケイツツ化イオンの定量については、従来、比色法や容量法が報告されているが、分析装置、操作あるいは分析時間などの点から現場分析としては難点があるように思われる。演者はフツ化第一セリウムがうすい酸性溶液中ではきわめて難溶性であることに着目し、フツ化第一セリウムの沈殿をつくり、そのセリウムを酸化還元滴定により求めてケイツツ化イオンを定量する方法を試みた。

方法 試料溶液5CCをとり、炭酸ナトリウムでアルカリ性とした後、少量の過酸化ナトリウムを加えて加熱し、さらに煮沸する。次いで希硫酸で酸性とし、かくはんしながら0.02 M 硫酸第一セリウム溶液を注ぎ、フツ化第一セリウムの沈殿をつくる。ただちに遠心分離し上澄み液をすてpH 3の硫酸洗浄液を加えて遠心分離をくり返し最後に口過して洗浄する。洗浄びんを用いて沈殿を口紙から洗い出し、硫酸と水で完全に溶解させた後、少量の硝酸銀と約3gの過硫酸アンモンを加えて15分間煮沸する。この溶液に0.1 N 硫酸第一鉄アンモン溶液を2.5CC加えて過剰の第一鉄塩を0.1 N 過マンガン酸カリ溶液で滴定し、微紅色ないしは微赤橙色を呈する点をもつて終点とする。

結果 フツ化第一セリウムの沈殿生成時のpHは2.5~3.5がよく、4付近ではケイツツ酸第一セリウムの沈殿を生ずるおそれがある。本法によれば、通常、クロームメツキ浴中に存在する鉄イオンの影響もなく、一回の口過操作のみで定量できるので、従来の容量法とくらべて分析時間を短縮することができる。分析精度もよく、現場の制御分析としては十分満足すべきものと考えられる。

### B223 スルファミン酸塩浴より電析した銀デンドライトについて

東京工業試験所 菊池 実・山崎 竜一

スルファミン酸銅溶液を電解浴とすれば、陰極にデンドライトが析出しやすいことは既に報告<sup>1)</sup>したが、今回銀デンドライトにつき観察した結果を述べる。

径6mmのビニル管を電解ソウとし、円すい状の陰極(径4mmの銅棒に青化浴中で銀メッキ)と径1mmの銀線陽極を4cm離して入れ、スルファミン酸銀溶液(0.45N,  $\text{AgSO}_3\text{NH}_2$ , 0.45N  $\text{HSO}_3\text{NH}_2$ )中で電解を行なった。電流は5~0.5mAの範囲である。これより大きな電流では粉末となる。電流を下げるに従つて初めは小さなデンドライトが陽極に向つて連続して伸びてゆくが、電流の低下と共にデンドライトは大きくなる。更に電流が小さくなると葉片状の薄片が析出し、遂には陰極面がメッキ状態になる。

まず適当な大きさのデンドライトを横断し、断面(樹脂埋めこみ、研磨、エッチ)を金属顕微鏡(ライツMM5)で観察すると層状構造がみられた。これはデンドライトの存在する面に平行であり、層の数は1層から数層にわたる場合がある。この界面は双晶面で{111}である。

また葉片状の結晶表面には正三角形のGrowth Centresがみられる。これはこの結晶が{111}面であることを証明するもので、デンドライトの幹と枝、枝と枝との間が埋まつたものと考えられる。また正三角形の中には互に双晶となつているものもある。これは下層におけるStacking faultによつて生じたものである。

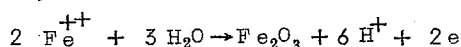
1) 昭和32年名古屋大会, 東工試報 55, 35, 40 (昭和35)

### B224 不働態Fe表面における $\text{Fe}^{++}$ イオンの酸化

北海道大学工学部 永山政一・川村静夫

中性溶液中において $\text{Fe}^{++}$ aqイオンが溶存酸素によつて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ または $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に酸化される反応は従来より多くの人によつて研究されているが、本研究においてはFeの酸化物で

被われた不働態 Fe 電極を用い、この反応を電気化学的に行なうことを試みた。すなわち窒素で飽和した種々の pH (6~9) のホウ酸-ホウ砂混合水溶液に種々の濃度で  $\text{Fe}^{++}$  イオンを添加し、ポテンシオスタットを用いて不働態 Fe の電位を種々の値に保持した際のアノード電流を測定した。演者らの一人の予備的研究 (*J. Electrochem. Soc* に近日掲載の予定) によれば、



なる反応の平衡電位

$$E_{\text{Feb}} = 0.826 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \log[\text{Fe}^{++}] \text{ volt (vs. SCE)}$$

は Fe の不働態化電位に相当し、上記のアノード反応はこれより貴な電位域で進行する。今回得られた実験結果をまとめると次のようである。

(1)  $\text{Fe}^{++}$  イオン濃度の影響:  $E_{\text{Feb}}$  を約 200 mV 程度上わまわつた電位域では  $[\text{Fe}^{++}]$  に比例した一つの限界電流が現われ、明らかに  $\text{Fe}^{++}$  イオンの電極面への拡散速度が全反応を律している。

(2) pH の効果:  $[\text{Fe}^{++}]$  を固定した場合、上記の限界電流の大きさは、pH の減少と共にほぼ直線的に減少し、pH=6 にいたると反応はほとんど停止する。この pH の値は  $\text{Fe}^{++}$  イオンが溶存酸素できわめて酸化されにくくなる限界 pH 値と一致している。

(3) 生成した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の影響: 反応によつて生成した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  はすべて不働態 Fe の表面皮膜を構成する。この皮膜は電子伝導性を有する内層と Gelatinous な内層を有し、問題のアノード反応は両層の間のところで行なわれる。外層は  $\text{Fe}^{++}$  イオンの拡散抵抗に寄与するが、寄与の程度は pH が大きくなるほど減少する。電解の進行、すなわち皮膜の生長と共に外層はしだいに内層に転化してゆく。

以上の結果にもとずき反応の機構について若干の論議を行なう予定である。

**C**

101 ~ 109

201 ~ 211

212 ~ 225

（以下は非常に薄い印刷のため、ほとんど読み取れない文字が連続して表示されています。これはおそらく原稿の複製ミスや印刷の粗さによるもので、具体的な化学的議論の内容は判別できません。）



## C101 五塩化ニオブのナトリウムおよびマグネシウムによる還元

金属材料技術研究所 佐伯雄造・大森 郎・松島忠久

目的 この研究は  $\text{NbCl}_5$  を Na あるいは Mg で還元して純粋な Nb をうるさいの基礎となる,  $\text{NbCl}_5$  と Na および Mg との反応の機構を明らかにするために行なつたものである。

方法 まず,  $\text{NbCl}_5(\text{g}) + 5\text{Na}(\text{l}) = \text{Nb}(\text{s}) + 5\text{NaCl}(\text{s} \sim 1)$  および  $2\text{NbCl}_5(\text{g}) + 5\text{Mg}(\text{l}) = 2\text{Nb}(\text{s}) + 5\text{MgCl}_2(\text{s} \sim 1)$  なる反応について熱力学的検討を行なつた。つきに, Na をアルゴンふん囲気のもとで各所定温度 350, 380, 400, 600, 700 および 810℃ に加熱保持しておき, これに気状  $\text{NbCl}_5$  を送り,  $\text{NbCl}_5$  と Na 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 および 800℃ にそれぞれ加熱保持した Mg と  $\text{NbCl}_5$  との反応について, Na の場合とほぼ同様な実験を行なつた。

以上の結果にもつき, さらに進んで, 800~830℃ において Na および Mg に対して所要量の 25, 50, 75 および 100% の  $\text{NbCl}_5$  を反応させそれぞれの反応は反応管内でどのように進行するかについて観察した。

結果  $\text{NbCl}_5$  と Na の反応は約 400℃ より開始するが, NaCl の融点 801℃ 以下の温度では生成した Nb, NaCl の固相が融解 Na 表面をおおい, その後の  $\text{NbCl}_5$  と Na との接触を妨げ反応は見かけ上中止してしまう。801℃ 以上の温度では生成した Nb, NaCl の大部分は沈降し, Na はつねに反応面に現われているために反応は連続的に進行し完結する。また,  $\text{NbCl}_5$  と Mg との反応は 650℃ で起こるが,  $\text{MgCl}_2$  の融点 712℃ 以下の温度では生成した Nb,  $\text{MgCl}_2$  の固相が融解 Mg の表面をおおい, その後の  $\text{NbCl}_5$  と Mg との接触を妨げるので反応は見かけ上中止してしまう。712℃ 以上の温度では反応は連続的に進行し完結する。この場合は融解 Mg 面よりはるかに高いところまで反応管壁にそつてはい上がった融解 Mg と  $\text{NbCl}_5$  との反応がおもなもので, ここで Nb が生成し, しいに反応管の中心部に向かつて反応が進行し, ついに Nb のブリツジを形成し,  $\text{MgCl}_2$  のみが沈降する。その後の反応はこの Nb 層を通過して表面に現われる Mg と  $\text{NbCl}_5$  との反応によらなければならないことなどを明らかにした。

## C102 窒化ケイ素の製造

信越化学工業株式会社 高瀬清吉・野口 勝

窒化ケイ素に関しては鉄鋼中の窒化物としての報告以外には、窒化ケイ素の耐火材料についての集録があるにすぎず、窒化ケイ素の製造、その性質、応用などの研究は国内ではほとんど全く見あたらず未知の物質といつてよい。窒化ケイ素は化学式「 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 」で示され、耐酸化性、耐久ポーリング強度などにすぐれた性質を持ち、炭化ケイ素質耐火物の結合剤として注目を集めている。国外では、その優秀な性質を認め、種々の研究、応用がなされている。われわれは、このような窒化ケイ素を工業的に製造することを目的として研究を行なった。

窒化ケイ素の生成は種々の反応に見られるが、われわれは金属ケイ素粉末を $1350^\circ\text{C}$ より $1500^\circ\text{C}$ までの温度範囲で窒素ガスと反応させ窒化ケイ素を製造した。反応の進行は熱天びんを用い重量変化により測定した。反応速度は遅く、 $325$ メツシユの金属ケイ素粉（純度 $98.3\%$ ）を $3$ 時間反応させたときは、 $1500^\circ\text{C}$ で約 $50\%$ 、 $1350^\circ\text{C}$ で約 $5\%$ 窒化率を得た。窒化速度はケイ素純度に作用を受け不純ケイ素のほうが窒化温度が低下し、窒化速度は変るようである。特に $\text{BaF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ などは触媒作用を持ち、反応温度はこれにより約 $100^\circ\text{C}$ 程低下する。生成窒化ケイ素はX線粉末回析法で同定したが、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の混合物であった。一部の文献に記載されている $\text{Si}_2\text{N}_3$ 、 $\text{SiN}$ は認められなかった。比重測定を行ない、比重が生成温度により異なることを認めた。生成温度 $1500^\circ\text{C}$ と $1400^\circ\text{C}$ では比重は $d_{15} = 3.30$ および $3.20$ であった。

## C103 微小白金電極を用いる融解塩の高温ポーラロ波

埼玉大学 文理学部 谷山義泰・新井 捷・早川保昌

目的 微小白金電極を用い、ホウ砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融解浴を支持電解質（溶媒）とし、高温（ $1000^\circ\text{C}$ ）で種々の金属酸化物（ $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ ）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。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$  共融混合物の融解浴を溶媒として  $\text{Cu}_2\text{O}$  および  $\text{NiCl}_2$  を溶質として同様の操作で高温ポーラロ波を得て、ホウ砂を溶媒とした場合と比較し、溶媒の影響をしらべた。また  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{ZnO}$  系について温度の影響をしらべた。

実験 容量約 31 ml ( $\phi 3.4$  mm, 深さ 3.4 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  $\phi 0.8$  mm の白金棒を使用した。ポーラロ装置は柳本の写真式と島津の自動記録装置とを組み合わせて使用した。支持電解質としては  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  および  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$  (52:48 mol%, 共融点 940°C) を使用した。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は市販の特級硝子(溶融)ホウ砂,  $\text{CaF}_2$  は市販特級品,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  はグリーンランド産の天然品を精製したものをを用いた。種々の金属酸化物市販特級品をそれぞれの金属につき  $2 \times 10^{-4}$  グラム原子および  $1 \times 10^{-4}$  グラム原子と支持電解質 2.0 ml を混合し、白金ルツボに入れ、電気炉で融解し、温度を調節して 1000°C に保持した。微小白金電極を液面下 3.5 mm まで入れて両極間にポテンシヨドラムで正確に 2 V を加えてドラムを回転させて 0~2 V まで 10 分間電解し電流-電圧曲線をつつた。

結果 得られた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。支持電解質として  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を用いた場合の拡散係数は  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$  を用いたものより約 30~50 倍小さい値が得られた。半波電位は溶媒によらずほぼ一定な値が得られた。

本研究費の一部は文部省総合研究費によつた。

## C104 金属霧に関する基礎的研究

東京大学工学部 岡田雅年・吉田幸一・久松敬弘

目的 溶融塩電解にみられる金属霧の現象は、現在は金属がその塩に溶解した溶液であると認められている。そして、多くの MX-M 系において、この溶液は金属 M の normal ion と subnormal ion からなると考えられている。本実験では、 $\text{CdCl}_2 - \text{Cd}$  系をとりあげ、他の研究から推測されている subnormal ion  $\text{Cd}_2^{2+}$  の存在を電気化学的に確認することを目的とした。この系の Cd 溶解度は比較的大きく 0.15 mol, frac (600°C) である。実験は大別して、起電力法と Polarography からなる。

実験 (1)塩の精製:  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  は市販の特級品を原料とし, 乾燥  $\text{HCl}$  ふん  
 囲気で溶融し ( $\text{CdCl}_2$  の場合は結晶水の脱水および溶融),  $\text{silica wool}$  の filter  
 を用いて不溶性物の口過を行ない,  $\text{CCl}_4$  中に滴下させて保存した。

(2)起電力測定:  $\text{Mo}/\text{CdCl}_2(1-\text{Ni}), \text{Cd}(\text{Ni}) \parallel \text{CdCl}_2(1-\text{N}_2), \text{Cd}(\text{N}_2)/\text{Mo}$   
 の金属霧溶液の濃淡電池の起電力測定を行なった。Cdは  $\text{CdCl}_2$  を電解して添加し, その  
 量を電気量から求めた。測定は,  $600 \sim 660^\circ\text{C}$ , アルゴンふん囲気で行い,  $\text{N}_2$  (照合  
 極溶液のCd濃度)は  $2.0 \sim 5.0 \times 10^{-3}$  mol.frac. である。subnormal ionを  
 $\text{Cd}^{\text{P}^+}$  としたとき測定される起電力は

$$E = \frac{RT}{(2r-P)F} \ln \frac{[\text{Cd}_r^{\text{P}^+}]_2}{[\text{Cd}_r^{\text{P}^+}]_1}$$

図1にみられるように, 測定値は  $\text{Cd}_2^{2+}$  の存在を示す。KCl を添加すると Cd の溶解度が  
 減少することが知られており, この場合にも同様な電池で起電力を測定した。

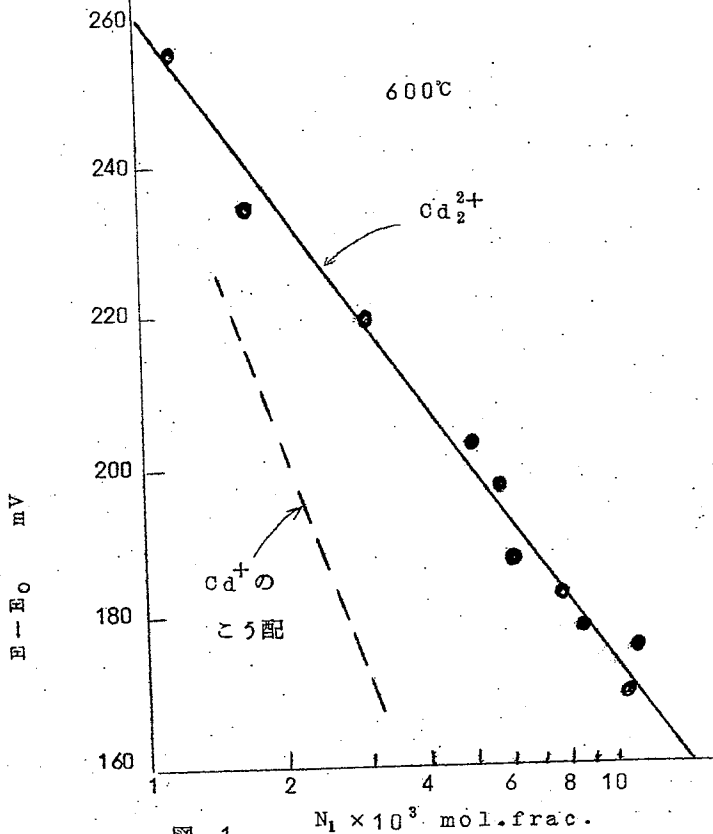
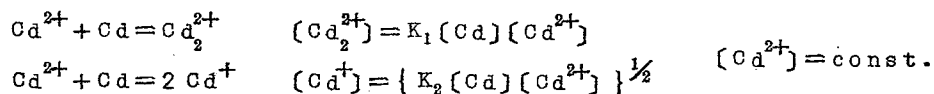


図 1

(3)Polarography: 起電力法で認められた  $Cd_2^{2+}$  を確認しようと試みた。subnormal ionとして  $Cd_2^{2+}$ ,  $Cd^+$  を仮定すれば,



したがって anode polaro をとつて限界電流  $i_d^a$  と  $[Cd]$  の関係を求めれば  $Cd_2^{2+}$   $Cd^+$  の判別ができる。Pt 微小極 ( $0.20 \text{ mm}^2$ ), Pt 対極 ( $\sim 150 \text{ mm}^2$ ) を用いた。  $CdCl_2$  に電解で Cd を加え, subnormal ion 濃度と  $i_d^a$  の比例関係をあらかじめ確かめた。  $[Cd]$  を変化させる方法として Cd-Ag 合金を選び, Cd の活量は別に起電力測定で求めた。  $CdCl_2 (0.3) - LiCl \cdot KCl \text{ eut.} (0.7)$  の組成の塩での測定結果を図 2 に示す。

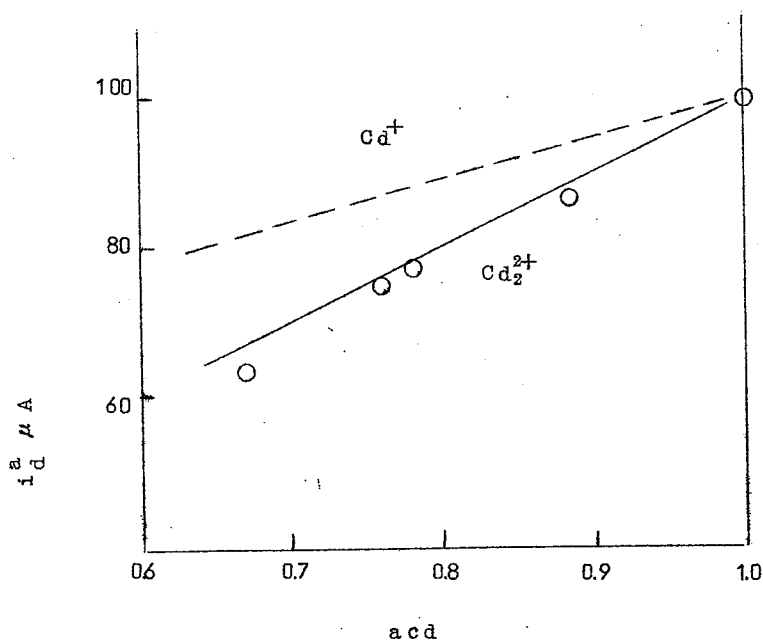


図 2

結論  $CdCl_2 - Cd$  系の金属霧溶液中の subnormal ion は, 少なくともその低濃度域では  $Cd_2^{2+}$  である。

## C105 隔膜法食塩電解におけるコバルトの影響

鶴見 曹 達 (株) 鈴木 修  
 " 福永 富雄  
 横浜国立大学工学部 松野 武雄

隔膜法食塩電解において、電解液中または電極中にコバルトイオンを微量添加すると、陽極電位の低下、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を演者らは確認している。

昨年度は油浸黒鉛電極を作製するときの添加剤としてナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルトおよび塩化コバルト溶液をそれぞれ用いたときの実験室の結果について主に報告した。即ち陽極電位はコバルトを含め普通の油浸電極よりも約20～30 mV 低いが、陽極消費量には大した差異は認められなかった。

本年度はAllen-Moore KML 型電解ソウを用いて、現場試験(70～80℃, 1640A 5.5 A/dm<sup>2</sup>)を約6カ月間行なった結果について報告し、あわせて今後の方針について検討する。

これまでに得られたおもな結果は

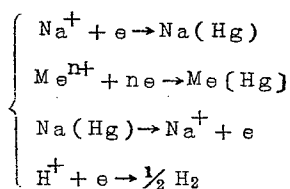
- (1) 陽極消費量は約7200 KAh の通電量に対し、オクテン酸コバルトを添加した場合は8.1 mg/Ah、塩化コバルトを添加した場合は5.9 mg/Ah であつた。(コバルトイオンを添加しない普通の油浸黒鉛電極を用いた対象ソウでは7.2 mg/Ah)
- (2) 浴電圧は対象ソウを基準にして、オクテン酸コバルトを添加した場合は+6.0%、塩化コバルトの場合は-0.3%であつた。
- (3) 陽極ガス中の水素含量は、コバルト処理を行なうといく分高く、0.7～1.5 vol%であつた。この原因については目下検討中である。

## C106 水銀法食塩電解における微量不純物の影響

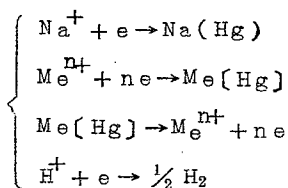
東京工業大学資源化学研究所 水野 滋・布留川靖  
 鐘淵化学工業(株)高砂工場 飯島徳三・鮫島靖志

水銀法食塩電解における微量不純物の妨害機構として、水野、外島、布留川はさきに<sup>59</sup>Fe、<sup>51</sup>Cr、<sup>22</sup>NaなどのRIを用いて詳細な研究を行なった結果から、つぎの反応であることを明らかにした。

すなわち、Crについては、析出したCrの溶解は見られず水素の発生を伴うNaの溶解反応の起こることを確めた。

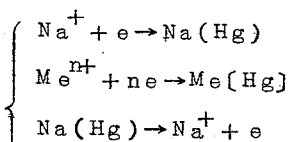


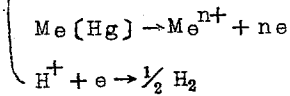
Feの存在における反応機構はCrの場合と異なり、析出したFeの再溶解を伴う。



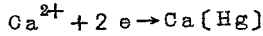
Vの存在の場合もNaの溶解が見られるところから上のCrの場合と同様であろうと推定したが、<sup>48</sup>Vを用いて電解実験を行なった結果、Vの場合はCr、Feと異なる反応機構であることを認めた。

<sup>48</sup>Vを含む食塩水を電解すると、電解液中の<sup>48</sup>Vに陰極水銀上に析出するが、これが再び溶解し、以後析出溶解を繰り返す、電解後のアマルガム中にはほとんど<sup>48</sup>Vの存在が認められない。電解析出はCrの場合と類似しているが、再溶解反応についてはFeの場合と類似しており、Vの場合の反応機構はCrとFeの両者を結合したつぎのごとくであるものと認められる。





つぎに  $^{45}\text{Ca}$  を用いて電解実験を行なつたところ、Ca の存在する場合には



の反応が確かめられ、この反応は低電流密度で起こらず、高電流密度 ( $50 \text{ A/dm}^2$  以上) で見られることがわかつた。

### C107 水銀法電解ソウの電ソウ傾斜について

日本曹達(株) 沢田誠二・角井 稔

目的 現在の水銀電解ソウは、大部分が幅よりも長さが大きくまた水平型の電解ソウである。しかし、長さより幅の方が大きく、また大きな傾斜を持つた電解ソウも考えられ、この種電解ソウは、その大きい傾斜により水銀使用量が少なく済み、また床面積も少ないなどの利点がある。今仮りに堅型電解ソウとこれと呼ぶ。

このような傾斜の大きい堅型電解ソウを設計するにあたり、電ソウ電圧が傾斜および水銀、塩水流速によりいかに変化するかを求めることを本実験の目的とする。

実際の  $100 \text{ KA}$  の水平、堅型ソウを次のごとく考えた。

項 目	単 位	堅 型 ソ ウ	水 平 ソ ウ
電 流	K A	1 0 0	1 0 0
陰 極 電 流 密 度	A/dm <sup>2</sup>	1 0 0	5 0
アマルガム濃度	%	0.1	0.2
陰 極 寸 法	m	5 × 1 × 2	1.25 × 1.6
単位幅当たり水銀量	CC/m.sec	1 5 0	6 6 0
単位幅当たり塩水量 (分解率16%)	CC/m.sec	1 1 5	9 2 0
〃 (分解率20%)	CC/m.sec	9 2	7 3 5

方法 実験は電ソウ傾斜を  $0^\circ \sim 90^\circ$  の間で自由に交え得るような、幅  $10 \text{ cm}$  長さ  $50 \text{ cm}$  の水銀電解ソウを作り、これにて、上記実際ソウの一部と考え、各条件を与え、



- (1) 堅型ソウタイプの実験 傾斜  $15^\circ \sim 90^\circ$   
 (2) 水平ソウタイプの実験 傾斜  $5/1000 \sim 260/1000$

の実験を行なった。

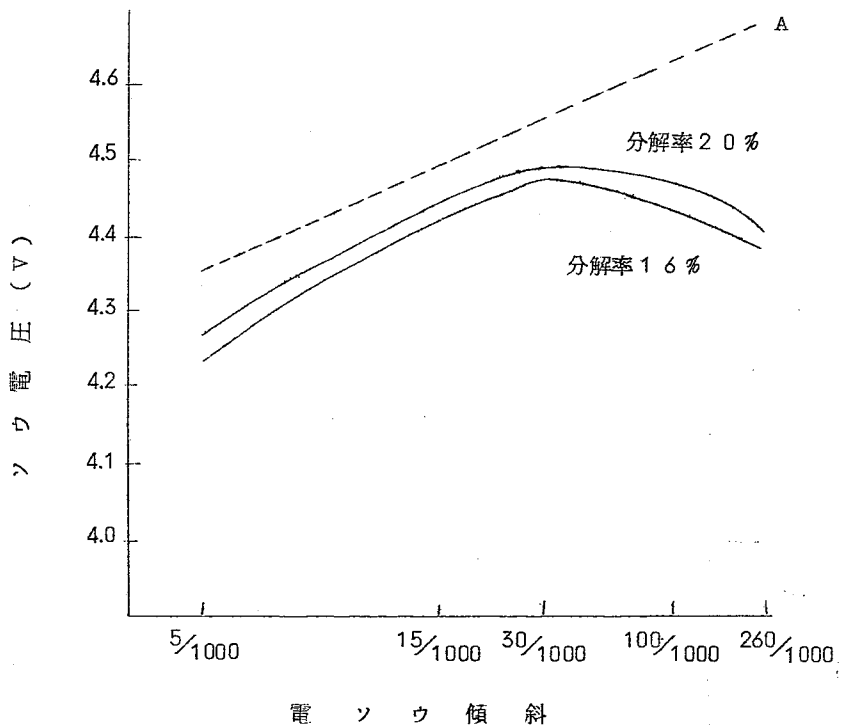


図1 水平ソウ

結果 水平ソウ，堅型ソウ比較のため，双方， $D_k = 50 \text{ A/dm}^2$ ， $77^\circ\text{C}$ にてソウ電圧を測定し，結果を図1および図2に示した。水平ソウでは，傾斜と共に電圧は少し上昇し， $15/1000$ で最高となり，傾斜がこれより大きくなると急激に低下する。一方，堅方ソウでは傾斜の増加と共に急激に電圧は低下するが，傾斜 $60^\circ$ 以上では，わずかに低下するのみである。

傾斜 $15^\circ$ において，両タイプの工業ソウ電圧を各条件を補正して推定し，比較したところ，結論として，両タイプに水銀，塩水の流量やその方向による電圧差は認められないことがわかった。また塩素過電圧が電圧変化に，大いに影響を与えていることもわかった。

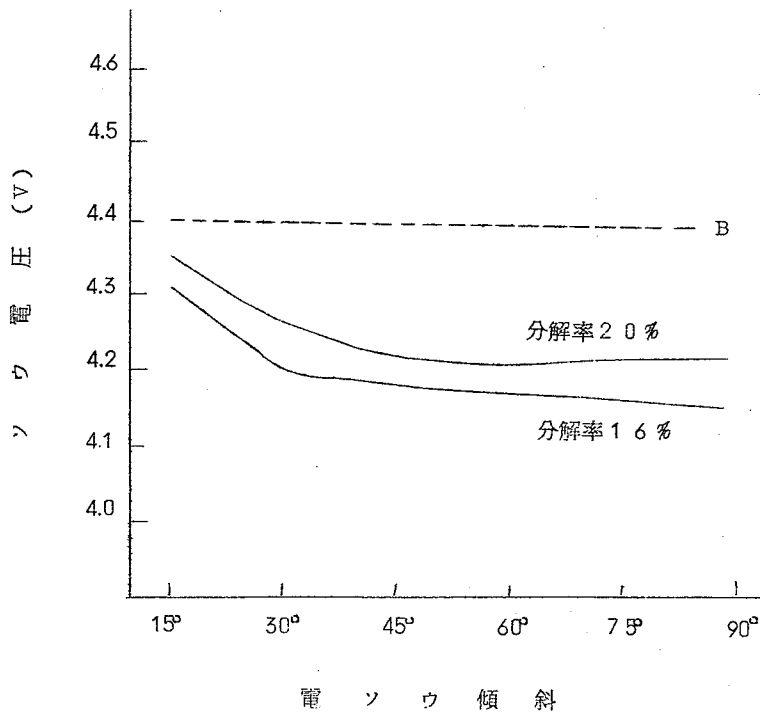


図 2 縦型ソウ

なお、図中、A・B線は、傾斜による極間距離変動より電圧変動が起こるので、補助線として示したものである。

### C108 二酸化マンガンの電解析出機構に関する一考察

東京工業大学 向 正夫・桑 宗彦

目的 重金属の酸化物、低級酸化物またはそれらの含水塩が、電解反応により陽極または陰極に生成する現象については古くから知られ、実際に各方面で利用されているが、従来これらの反応について信頼性のある基礎的知見がほとんどない。この報告はこのような酸化物

の電解析出機構を明らかにし、その実際的应用を、より合理性高いものとするために行なう研究の一環として二酸化マンガンの電解析出反応を取り上げ、硫酸マンガン水溶液から陽極反応により二酸化マンガンを生成する過程を陽極電解電位の挙動から観察し、二三の考察を加えたものである。

方法 電解ソウに200CCビーカーを用い、陰極を鉛板(2.1×3.3×0.1cm)陽極を白金板(2.1×3.5×0.045cm)とし、硫酸マンガン水溶液の電解を行ない、飽和甘コウ電極を比較電極として電流密度 $10^{-6} \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の範囲で陽極の電解電位を測定した。すなわち、硫酸マンガン濃度、硫酸濃度、中性塩添加などの電解液組成の変化および電解温度電解液かくはんなどの電解条件の変化を含めて、電流密度-陽極電解電位関係曲線を求めた。

結果 陽極において酸化物の析出から酸素ガス発生まで、およそ前記の電流密度域でTafel線を求めた結果次のような諸項が明らかとなつた。1) 電解析出 $\text{MnO}_2$ の平衡電位から求めた $E^0$ は1.34付近にあるように観察された。2) Tafel式のbの値は2種観察され、遊離酸の有無によつて明らかに2つの電極反応が存在するものと認められた。3) 遊離酸の存在する場合の電極反応として次式が肯定されてよいと思われる。 $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}$ 。4) 遊離酸の存在しない場合は2次反応としての加水分解反応が旺盛となり、生成する $\text{H}^+$ のために安定な電位値が得がたく明確な解析が困難と思われるが、観察されたTafel式から一応次のような反応式を肯定してよいと思われる。 $\text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}$ 、 $2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$ 。5) 得られたTafel式は電解液濃度および温度により、電流密度 $0.1 \sim 1 \text{ A/dm}^2$ の範囲で酸素ガス発生の電位に飛躍していることが観察される。6)  $\text{MnO}_2$ 析出電解電位には加水分解反応などの化学分極および濃度分極を含むことが肯定される。

## C109 白金メッキ電極について (第2報)

慶応義塾大学工学部 山本博信・国分可和・根津佳代子  
永井 隆・武井 武

各種電極素材表面に白金をメッキした電極を白金メッキ電極といい、素材に磁性酸化鉄を用いたものを白金メッキ磁性酸化鉄電極と呼ぶ。

本報では、この白金メッキ磁性酸化鉄電極に関して、その製法の一部、およびその陽極特性について報ずる。

製法に関しては、既に昨29回大会において、その概要を報じたので、本報ではその製法過程の一部である前処理（清浄化および白金予メッキ）に着目し、前処理の方法およびその機構について報ずる。

演者らは、前処理としてトリクレン蒸気洗浄を施した磁性酸化鉄を、10% NaOH 溶液中で、陰極的に高電流密度で電解した後、これを塩化白金酸浴に浸せきした。この前処理が後の電解処理にきわめて有効なので、この前処理の機構を次のようにして究明した。

磁性酸化鉄がアルカリ液中で陰極的電解により、鉄に還元されることは Afanas'ev<sup>1)</sup> によつても報ぜられているが、演者らは詳細にこの機構を究明するために、NaOH 溶液中における磁性酸化鉄の分極挙動を追求し、電解生成物を X線回折などにより調べた。その結果、磁性酸化鉄はカセイソーダ溶液中における電解により、その表面が清浄化されると同時に還元を受け、鉄被膜でおおわれることが明らかになった。そして、この鉄被膜が塩化白金酸浴中で白金と置換することもわかった。

次に、白金メッキ磁性酸化鉄電極の陽極特性を調べるため、これを陽極として、5 M NaClO<sub>3</sub> 溶液を電流密度 40 A/dm<sup>2</sup> で電解し、酸化効率およびそれに及ぼす影響、耐食性、陽分極挙動を調べた。その結果、酸化効率は、その成極条件によつてやや異なるが、白金メッキ厚に依存し、ある限界厚まではほぼ直線関係にあることを見いだした。しかし、この限界厚以上に厚くメッキされた場合には、酸化効率はほぼ一定になり、150時間の電解にわたつて、ほぼ白金極に匹敵する高酸化効率を示すことを認めた。また、電極よりの Fe 溶出量も少く、電解前後の表面状態の変化も、顕微鏡的にほとんど認められなかつた。なお、分極特性に関しても、NaCl 溶液中では、白金極と類似の挙動を示した。

#### 文 献

- 1) A.S. Afanas'ev, O. Ya. Miroshnichenko, *Nauch Doklady Vyshei Shkoly, Khim. i Khim. Tekhnol.* 1958, 642.

## C201 アセトンの電解還元における電極反応の解析—特に炭化水素生成機構について

東京工業大学 矢村 昭・関根太郎・杉野喜一郎

目的 前報において、ケトン類のマクロ電解還元について、その遊離基生成を含む電極反応を推定してきた。この際、脂肪族ケトン類中最も簡単なアセトンに関しては、cdを陰極とすれば、炭化水素のみが約90%の電流効率で生成すること、またHg、Pbを陰極とすれば、ピナコール、アルコール、および炭化水素に副生して少量の油状物質を生成することが確認された。このような電極材料による生成物の差異を追求することにより、アセトンのひいてはケトン類電解還元の全電極反応機構を明らかにしようとした。

方法 種々陰極材料による定電位電解装置での電流—電位曲線をとリ、さらに定電位電解を行なつて生成物をガスクロマトグラフ、ポーラログラフなどの分析手段を用いて正確に定量した。このうち特にcd陰極における反応生成物を精査すると共に、炭化水素生成の中間物と考えられる有機金属化合物(水銀、鉛)を純粋に取り出し、この性質、反応をもあわせ検討した。

結果 1) アセトンの電解還元は一定の電位(-1.1 Volt 付近)から起こり始める。  
2) Hg、Pb、Cd、Zn、Al、Ni、Sn、Cu など各種陰極材料による生成物の著しい異りを明らかにした。これより極材料の単極電位がネガティブなものほど炭化水素を生成し、よりポジティブなものほどイソプロパノールおよびピナコールを生成する傾向がみられることがわかつた。  
3) 従来の常識からすれば、アルコールからさらに還元されて炭化水素を生成すると考えられやすいが、この場合イソプロパノールは全く還元されないことよりこの径路は否定的である。したがつて炭化水素は他の径路を経て生成するものと考えられる。これに有力な手がかりを与えるのは、水銀、鉛などの場合に生成する有機金属化合物である。このものは光の照射で飽和、不飽和炭化水素と金属とに分解することがわかつた。またcdの場合は有機金属化合物を取り出すことはできないが、明所と暗所で電解生成物に著しい差のあることを発見した(関根、矢村、杉野:日本化学会年会講演)。これらを総合して炭化水素生成機構を推定することができた。またこれと関連してピナコール、イソプロパノール生成の機構をも明らかにすることができ、アセトン還元的全反応機構を推定した。

## C202 アセチルベンゾイルの電解還元

信州大学文理学部 新居敏男・北沢千和

アセチルベンゾイルのポーラログラフ的挙動と電解還元との関連については、新居が電化 30, 175 (1962) において報告を行なったが、更に検討を加え、また、アセチルベンゾイルの還元生成物であるフェニルアセチルカルビノールについても電解還元を行なったので報告する。

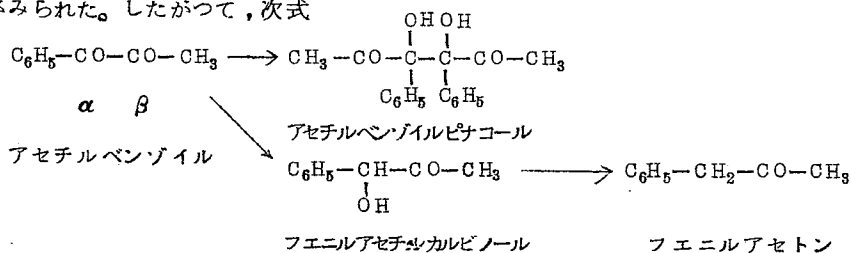
まず、アセチルベンゾイルは、水銀陰極を用いて緩衝溶液中において定電位電解を行なった場合、還元生成物は、アセチルベンゾイルピナコールとフェニルアセチルカルビノールであるが、これらの還元生成物と電解条件との関係について検討を行なった。

また、硫酸溶液中で還元電位  $-0.6\text{ V}$  (vs. S.C.E) で電解を行なった場合、アセチルベンゾイルピナコールを生成するが、 $-0.9\text{ V}$  (vs. S.C.E) では、フェニルアセチルカルビノールが主生成物であった。

次に、フェニルアセチルカルビノールのポーラログラフ的挙動については、硫酸アンモニウムを含む Britton-Robinson 緩衝溶液中 (中性または、アルカリ性) で一段波を与えることが報告されている<sup>1)</sup>。この一段波は、 $\alpha$ -オキシステロイドケトンにも見られるごとく、カルボニル基に対応する還元波でなく、水酸基の還元によるものではないかと考えられている<sup>2)</sup>。

このように、隣接カルボニル基によつて、活性化された水酸基の還元には興味があり、演者らは、フェニルアセチルカルビノールについて、硫酸アンモニウムを含む緩衝溶液中で電解還元を行なった結果、水酸基が還元されてフェニルアセトンが得られた。

一方、酸性溶液中においては、フェニルアセチルカルビノールはポーラログラフ波を示さないにもかかわらず、硫酸溶液中で水銀陰極を用いて電解した場合、フェニルアセトンの生成がみられた。したがつて、次式



のごとく、シケトンの $\alpha$ 位のカーボニル基が選択的にメチレン基まで還元されることが明らかとなった。

#### 文 献

- 1) M. Fedrenko, *Chem. Anal. (Warsaw)* 3, 573 (1958), *C.A.* 53, 13841 (1959).
- 2) Kabasakalion, P., McGlotten, *J. Anal. Chem.* 31, 1091 (1959).

### C203 アントラキノン誘導体のポーラログラフ

九州大学工学部 坂井 渡・楠 浩一郎・松尾 泉

目的 過酸化水素の製造法としてアントラキノン類の水素添加・酸化による方法があるが、この研究の一環として非水溶媒（脱水メタノール）中における種々のアントラキノン誘導体のポーラログラムを測定した。アントラキノン誘導体としてはアントラキノン、およびその $\beta$ -位のモノアルキル置換体である $\beta$ -メチル、 $\beta$ -エチル、 $\beta$ -イソプロピルアントラキノン、およびそれらの一方の核だけが水素添加された過水添物（テトラヒドロ $\beta$ -メチルアントラキノンなど）を使用した。

方法 アントラキノン誘導体を0.1 N-LiClを支持電解質としてGrignard法で脱水精製したメタノールに溶解し、溶存酸素を除去するため窒素ガスを1時間以上通じた。測定は水銀池を対極として、25℃ $\pm$ 0.1℃で行なった。

結果 電流電圧曲線はいずれの場合も一段の還元波しか示さず、その半波電位はそれぞれ次のようである。再現性はよい。

化 合 物	化合物の $-E_{1/2}$	水添物の $-E_{1/2}$
アントラキノン	0.71 volt	
$\beta$ -メチルアントラキノン	0.75	0.56 volt
$\beta$ -エチル $\kappa$	0.74	0.58
$\beta$ -イソプロピル $\kappa$	0.735	0.59
(ナフトキノン)	0.39)	

(水銀池対極で)

いずれも、波形解析による授受電子数 $n$ はほぼ1である。波は拡散律速と考えられ、波高と濃度は比例する。

これらの結果から、アントラキノン誘導体は脱水メタノール溶媒中ではカルボニル基の一方しか還元されないものと考えられる。また、電解液の酸素除去操作を十分注意して行なえば定量にも使用できる。

## C204 高級脂肪酸のコルベ反応における陽極電位の転移時間について

徳島大学工学部 松田亮一・久野武夫  
寺沢敏夫・江島寛行

白金陽極を用いてラウリン酸カリウムの水溶液を電解すると、明確な二つの陽極電位段階(1.6~1.8および2.6~2.8 V vs.S.C.E.)が存在すること、第一の電位では酸素の発生が、第二の電位では炭酸ガス発生が主反応であること、電解開始後第一の電位から第二の電位への転移が起こることなどを認めた。(Bull. Chem. Soc. Japan 35, 467, (1962))。

ここではカプロン酸からミリスチン酸に至る、炭素数が偶数の各脂肪酸のカリウム塩を白金陽極を用いて電解した際の観測結果を報告する。

電流密度を約6 mA/cm<sup>2</sup>/secの割合で増加させながら電解し、第一から第二電位への転移時における電流密度に及ぼす溶液組成、温度の影響について検討した。

1) この転移時の電流密度は水酸化カリウム濃度を一定にしておくと、脂肪酸濃度の増加につれて直線的に減少する。また脂肪酸濃度を一定にしておくと水酸化カリウム濃度の増加につれて直線的に増加する。

2) 水酸化カリウムと脂肪酸の濃度が共に一定である場合、転移時の電流密度は温度の増加とともに増加する。その温度変化から活性化エネルギーを求めると約5 Kcal/molとなる。

一定の電流密度において電解開始後、第一から第二への電位の転移が起こるに要する時間と電解液組成、温度との関係をシンクロスコープによつて観測した。

3) 電流密度( $i$ )の増加にともない転移時間( $t$ )は減少し、液組成、温度が一定の場合には  $\log t$



と  $\log i$  とはほぼ直線関係にある。

- 4) 水酸化カリウムの濃度が増すと転移時間は長くなる。
- 5) 温度が高くなると転移時間は長くなる。
- 6) 供試各脂肪酸につき同一モル濃度で比較すると、炭素数の減少とともに転移時間は長くなる。

### C205 コルベ電解の電極電位の測定

大阪府立大学工学部 林 忠夫・田村公司  
福本幸男・石田武男

目的 コルベ電解反応の電流密度あるいは電極電位の依存性については、従来から非常に多くの議論がある。

本研究においては、酢酸カーリー酢酸溶液中における白金および金電極を用いるコルベ電解反応について、電流-電位曲線および、充電曲線の測定ならびに生成ガスの分析により反応機構を解明するのを目的とした。

方法 電解液には酢酸カーリー酢酸水溶液を用い、電極にはPtおよびAuを用いた。電流-電位曲線の測定は i) 定電流法および ii) 定電位法を用いた。生成ガスはガスクロマトグラフ法により、 $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ などを定量した。

結果 1) 電流-電位曲線 図1から明らかなように、PtとAu電極では分極曲線に著しい相違が認められ、白金ではいわゆる限界電流密度(定電流法)あるいは不働体化現象(定電位法)が認められた。コルベ電解が電位によつて特徴づけられるものと考えられる。

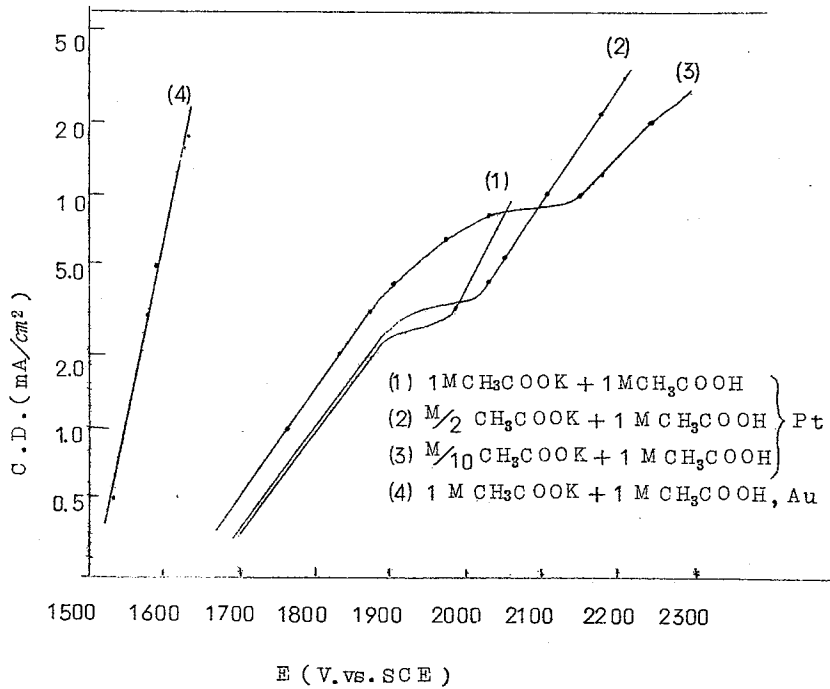
2) 充電曲線 Pt電極において定電流条件で充電曲線を測定すると、 $CH_3COOK$ の濃度に対してそれぞれある電流密度以上では充電曲線に屈曲点を生ずる。その場合の電気量(Q)を電流密度に対してプロットすると図2のような曲線が得られ、エタン発生電位形成に要する電気量は電流密度および $CH_3COOK$ の濃度に依存することがわかった。

3) ガス分析 定電位電解におけるガス分析の結果を表1に示すが、エタン発生が電極電位により著しく異なり、コルベ反応の電位依存性が確認された。

表 1 ガス分析の結果

( Pt 極, 1 M CH<sub>3</sub>COOK + 1 M CH<sub>3</sub>COOH )

電位 V	電流密度 mA/cm <sup>2</sup>	ガス組成%				
		O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>
1.98	3.9	0.3	0.1	1.7	4.0	5.8
1.90	1.7	5.5	0.7	2.7	3.7	5.4
1.80	0.76	8.8	trace	trace	0	1.2



☒ 2

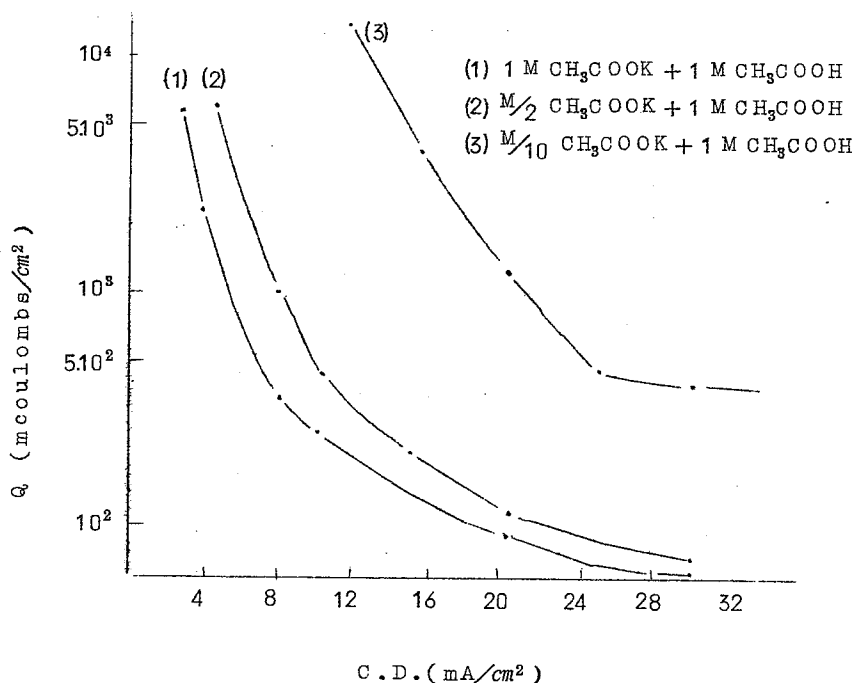


図 2

C206 酢酸-酢酸塩混合水溶液, コルベ反応解析 (第2報)  
 過酸化鉛その他の不溶陽極による陽極反応

東京工業大学 関根太郎・佐藤則雄

銅金 巖・杉野喜一郎

目的 前報において酢酸-酢酸塩混合水溶液中で, 白金陽極によるコルベ電極反応解析を行なった結果を発表した(*Electrochem. Technol.*, 1, No. 3-4 (1963))。すなわちまず反応の起こる電位範囲, I-V曲線の性質などを明らかにし, その範囲では C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> CH<sub>4</sub>および 2 CO<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は生成せず)が化学量論的に生成することを確認した外遊離基反応に対する電流密度の重要性などを明らかにした。しかし従来よりコルベ反応の研究は主として白金陽極を用いた場合に限定されているのでこれ以外の陽極を用いた場合にはさらに不明な

C206  
C207

点が多い。そこでわれわれは前報にひきつづいて白金以外の他の不溶性陽極、主として過酸化鉛を用いて検討を加え、その電極反応を確かめるとともに白金における場合の反応との差を明らかにする目的で以下に述べるような研究を行ない、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歩近づこうとしたわけである。

方法 前報と同様酢酸-酢酸ソーダ混合水溶液について定電位電解装置を用い、先ず濃度の異なる溶液中でそれらの電流電位曲線の測定を行なった。ついでこの結果を基として、それぞれ溶液中で電解反応の起こる電位範囲において各種一定陽極電位に規制した電解を行ない電解生成物をガスクロマトグラフ法、その他の手段により精査することよりその場合に起こる反応を調べた。

結果 酢酸見かけ濃度5*N*の場合でも200V程度の陽極電位(白金の場合のホルペ反応開始電位に相当する)でホルペ反応電流効率も最高60%程度である。またこの場合の主な反応生成物はCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>であり白金使用の場合と異なり、エタンは全く生成しない。一方電解液中にメタノール、フォルマリンなどが少量ながら存在することがたしかめられた。これら全反応生成物の量的関係から過酸化鉛極使用の場合には白金上で起こっているような通常のホルペ反応はほとんど起こらず、全く別の反応が起こることが明らかとなつた。すなわち生成遊離基CH<sub>3</sub>COO<sup>•</sup>は一部分解してCH<sub>3</sub>•とCO<sub>2</sub>を生成するがCH<sub>3</sub>•は主としてメタノールを径て酸化されてフォルマリン、(ギ酸)となり、さらにCO<sub>2</sub>となるらしいことをクーロメトリックな方法によつても裏付けることができた。

## C207 白金電極でのアルコールの酸化と吸着

大阪市立大学工学部 大橋邦夫・浅井 工  
佐々木和夫・長浦茂男

目的 著者らは既にPtの硫酸中の表面状態に関する知見を得、さらに有機物のPtへの吸着を電極インピーダンスによつて明らかにできることを示した。本報では硫酸中のメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノールのアノード反応においてPtへのアルコールの吸着と電極反応について研究した。

方法 Ptの硫酸中の表面状態と、アルコール存在下のアルコールの吸着と電極反応を、

インピーダンス～電位，電流～電位曲線から推定し，さらに迅速 Voltammetry で別の機構の電極反応を強調し，三つの方法からえられる結果を対比して，Pt の表面状態とアルコールの吸，脱着，アルコールの電極反応との関係を求める。

結果 1) 水素の拡散によるアノード反応は Pt の酸化物生成によつて阻止される。Voltammetry では二種の吸着水素のアノード反応が現われる。

2) Pt の表面状態は，空気，水素などの外界ふん囲気によつて電位的挙動がことなる。

3) アルコールの吸着は anodic 方向では Pt の酸化物が生成するまで吸着，その後は脱着である。Cathodic 方向では Pt の酸化物が消滅し始める点から吸着が始まる。その吸着は炭素数が増すほど著しい。

4) 定常  $V \sim i$  法によるアルコールのアノード反応は，anodic 方向で  $+0.5 V$ ， $+1.0 V$  付近に極大を生ずる。前者は Pt の表面の変化を表わし，後者は Pt の酸素過電圧領域でのアルコールの電解酸化を示す。Cathodic 方向では Pt 酸化物の消滅し始める点 ( $+0.5 V$ ) でアノード反応が現われる。このアノード反応のヒステリシスは Pt の表面状態によつて説明できる。

5) Voltammetry では 3) から得られるアルコールの吸着領域で吸着アルコールによるアノード反応が生ずる。炭素数増大する程アノード電流は小さくなる (メチルアルコールは例外)。 $+1.0 V$  付近の電解酸化は定常  $V \sim i$  法より強調され，炭素数増大の順に反応性がふえるが，ヘキサノール，オクタノールでは電解生成物の電極上への蓄積のため電解酸化は困難となり，オクタノールでは事実上 Pt の表面状態の変化を示すのみである。

## C208 準非水溶媒中における硝酸の陽極反応—生成遊離基と有機物との反応について (I)

東京工業大学 杉野喜一郎・白井孝三・野中 勉

目的 この研究は電解反応の1特徴である両極で生成する活性遊離基の作用を明らかにして，それを有効に利用しようとの試みの1つとして行なつたものである。まず放電すべきイオンとして  $NO_3^-$  を選び，陽極において生成する  $NO_3^{\cdot}$  が有機物といかように作用するかを検討した。その内今回は主として生成する物質について有機化学的検討を行なつた結果について報告する。

方法 陽極としては純 $PbO_2$ 極を用いた。これは硝酸電解用の陽極として従来は恐らくPtだけしか考えられなかつたが演者らの純 $PbO_2$ 極がこの目的に十分使えることがわかつていたからである。溶媒には主として酢酸を用い、これに適量の硝酸(60%または98%)を加えて電解液とした。隔膜は不要かもしれないが、一応用いることとした。

結果 被反応有機物としては芳香族化合物中最も簡単なベンゼン(およびニトロベンゼン)を選んだ。簡単な予備実験の結果ベンゼンを低温で比較的低濃度(硝酸として約25%,水約20%を含む)な硝酸,酢酸混液に溶解して電解するとニトロベンゼン,ジニトロベンゼン,ニトロフェノール類ならびにピクリン酸を生成することがわかつた。また硝酸が比較的高濃度(硝酸として約55%,水約2%を含む)な準非水溶媒を用いた場合はジニトロベンゼンおよびトリニトロベンゼンを生成しニトロフェノール類は生成しないことが明らかとなつた。なお以上のジニトロ化およびトリニトロ化反応の外に同時に酸化を受けシユウ酸なども生成する。これらの結果につき予報的に説明する。

## C209 高周波電気のエステル反応促進効果

名城大学理工学部 野口孝重

緒言 昭和20年終戦後の空白期に発見した高周波電気の有機調合物熟成効果を分子機構的に解明せんとする一連の研究で、味覚臭覚に頼らずに物理または化学量で熟成度を数量的に示す方法を求めて、ようやくエステル反応を探し当てた次第である。

有機調合品の熟成とエステル反応の類似：熟成は適温で長期間寝せておけば自然に進み、エステル反応も酢酸と酒精の等分子比混合液の適温で緩速度で自然に進行し15年も経つて原料の半分がエステルになつて平衡に達する。この類似性から熟成に卓効ある高周波がエステル反応にも偉効を奏すべく、かつエステル反応進行と共に液の電気抵抗は減少し、液誘電率は増大すべきを予想しての試験の結果、予想が的中した。

エステル反応と導電率：酢酸と酒精からエステルが成生すると等分子比の水が生ずる。酢酸と水との混合物の導電率は水の増加と共に顕著に増大するから、被験液の導電率測定でエステル成生度を察知しうるはずである。

エステル反応と誘電率：酢酸エチル生成反応の原系と成生系に含まれる4物質の液体誘電率も分子双極子能率も共に原系の方が成生系よりも小さい。したがってエステル反応が進行すれば被験液の液体誘電率はたぶん増大する。

実験方法 試料には含水量の少ない品がよいから、氷酢酸（約96%）と分析用エタノール（99.8%）との等分子比混合液200CCを作りその半分ずつを硬質ガラス共口瓶に保存しかた方を課電用、他方を非課電対照用とした。昭35年8月26日に調合した液を現在でも使っている。導電率測定用の容器をそのまま静電容量すなわち誘電率測定用にも利用している。

表 1

実験結果 非課電対照試料の変化を表1に示す（28℃補正值）。満2年間に徐々にエステル化が進行していることを示す。静電容量の方は測定精度が低いからこの場合取りあげない。

昭和	抵抗	容量
35.9.2	1720Ω	76 pF
36.8.17	1610	70
37.9.14	1430	78

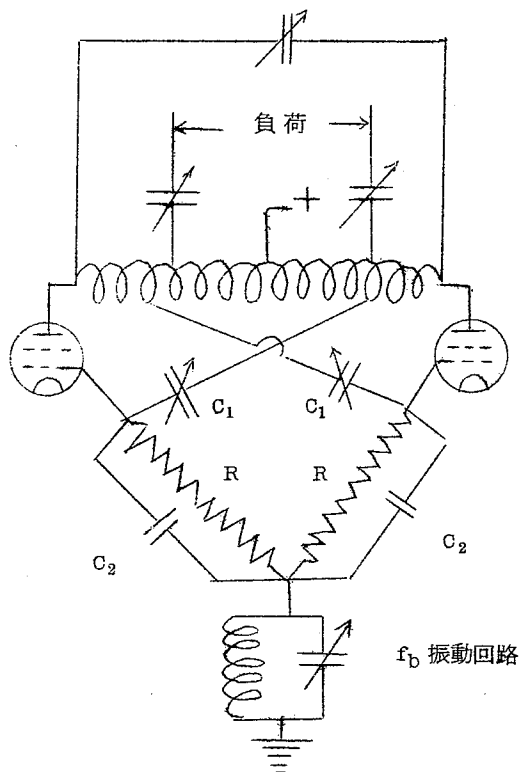


図 2 間欠波発振回路

課電試料にはこの2年間に最高電圧値の異なる間欠波 ( $f_h = 1.0 \sim 1.5 \text{ MC}$ ,  $f_b = 150 \text{ KC}$ ) を10回かけた結果  $750 \Omega$   $90 \text{ pF}$  を示すに至り, 更に塩酸ヒドロキシルアミンによるエステルの検色試験で後者の色はるかに濃く, 成生エステルの多きを実証した。なおこれが課電の為の単なる熱効果ではないことも実証した。間欠波形は同じでも最高電圧値で効果は表2のとおり違ふ。

表 2

最高値	V/cm 200	400	600
抵抗減少率	% 2	5	20

既往の報告

- (1) 野口, 電学誌 696 (昭23)
- (2) 野口, 電学誌 719 (昭26)
- (3)~(8) 野口, 連合大会 (昭27~35)

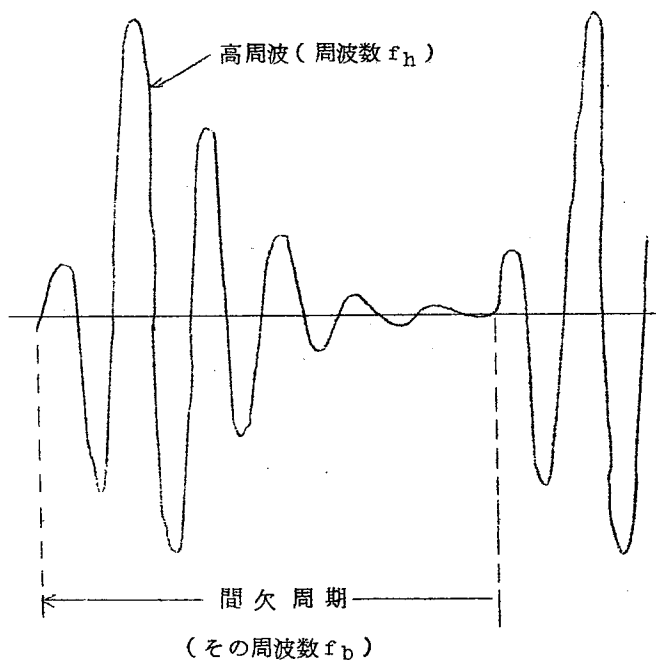


図 2 完全間欠波



## C210 水銀電極における重クロム酸イオンの還元反応

東京工業大学 小原聖事・関根太郎

目的 6価クロム化合物の還元反応については、クロムメツキなどに関連して、無水クロム酸の硫酸溶液中での挙動、またポーラログラフ的研究の代表的なものとしては、たとえば Lingane, Kolthoff らによるアルカリ溶液中でのクロム酸塩についての研究などがあり、これは通常定量分析にも応用されている。しかし一方、重クロム酸イオンについては、その電解還元機構が複雑なためか、まだ明らかにされていないようである。そこでわれわれはまづ重クロム酸イオンの水銀陰極における還元反応を明らかにしようとした。

方法 上述の目的の下に、ここでは主としてポーラログラフ的検討を行なうと共に、これにより得られた結果に基づく定電位電解を行ない得られる二、三の中間生成物についても若干の検討を加えた。

結果 支持電解質に KCl を用いてポーラログラムをとると 0, -0.5, -1.1, -1.9 V (対 S.C.E.) 付近に順次限界電流を示す電流-電位曲線が得られる。これらについて一般的性質を調べ、これを基としてほぼ同じような条件下で、それぞれの陰極電位における定電位電解を行ない、電解生成物と通電量から各電位における還元反応を推定した。すなわち上の電位値のうち -1.1 V は  $\text{Cr}^{+6}$  から  $\text{Cr}^{+3}$  への還元であり、これはクロム酸イオンの還元の場合からも予想される。しかしこの場合、クロム酸の還元の場合と異なる点として 0 V で既に限界電流を示した。定電位電解の結果から、重クロム酸イオンから +3 価への還元は直接行なわれるのではなく、中間生成物の生成段階を経て進行することを明らかにした。

## C211 回転つり下げ水銀滴電極を用いるポーラログラフイヤー (その2)

九州大学工学部 石橋信彦・鎌田薩男  
中山欽吾・清山哲郎

1. ポーラログラフセルの陰極に回転吊り下げ水銀滴電極を用いた場合の検出感度の向上の程度や再現性などを検討した。今回は主に直流ポーラログラフの場合について報告する。

C211  
C212

2. 柳本製PA102型ポーログラフ装着を用い、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ などのポーログラムを検討した。つり下げ水銀滴電極は常法によりガラス管に封入した白金線を金メッキし、これに滴下極から得た水銀滴を附着させて作った。

同極の回転数は主として約700 r.p.m.としたが一部0~1350 r.p.m.程度に変えて、回転数と波高との関係を調べた。陽極には水銀池を用い、支持塩には0.1 N KCl溶液を用いた。

3. (i) 同じく回転つり下げ水銀滴電極を用いても、直流ポーラロの方が交流ポーラロより波高の再現性は良好である。直流ポーラロの場合同一水銀滴の電極を連続使用しても波高はほとんど一定であつた。ただ限界電流への上昇部の波形が次第に崩れる傾向が認められた。

(ii)  $1 \times 10^{-4} M Cd^{++}$  溶液について直流ポーラロ波高と陰極回転数との関係を調べたが、回転数増加と共に波高は高くなり、静止状態での波高と比較すると、500 r.p.m.で約4倍、1350 r.p.m.で約7倍となつた(この場合水銀滴重量は1.15 mg)。1500 r.p.m.以上で更に高くなる傾向にあるが、電極の振動がはなはだしく明瞭なポーログラムが観測できなかつた。なお700±200 r.p.m.程度では回転数による波高の変化はいくぶん小さい。

(iii) 検出感度は回転つり下げ極使用の直流ポーラロ法の方が、通常の滴下極使用の場合よりも良好であるが、 $Cd^{2+}$ の場合 $1 \times 10^{-6} M$ 程度が検出限界のようである。一方つり下げ極での交流ポーラロの場合は感度が更に高く $3 \times 10^{-7} M Cd^{2+}$ まで検出可能であつた。(iv) 700 r.p.m.の回転状態で検量線を作成した。 $Pb^{2+}$ の検量線は $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} M$ の範囲ではほぼ直線的で、同一溶液での滴下極の場合と比較すると、水銀滴重量5.3 mgの場合波高は約3倍であつた。 $Cd^{2+}$ の検量線もほぼ直線となつた。つり下げ極の水銀滴重量と波高との関係などを現在検討中である。

## C212 $Co-Ni-P$ 電着薄膜の製法と特性

東京工業大学 梅木信治・佐藤 泰・星野 愷

目的 適当な条件で作製したコバルト-ニッケル-リン合金の電着膜の磁性は高保磁力で高磁束密度を示す。前報では製造時の電着液の組成、濃度、pH、温度および電流密度などの諸条件と電着膜の特性との関係について報告したが、今回は電着液中の $Co^{2+}$ と $Ni^{2+}$ との

比および電流密度に着目して、その他の条件を一定とした場合に得られる電着膜の特性を明らかにし、さらに膜厚を変化させた電着膜の性質を調べることを目的として実験を行なった。

方法 電着液はコバルト塩、ニッケル塩、塩化アンモニウムおよび次亜リン酸ナトリウムの混合水溶液を用い、電着基板には厚さ 0.1 mm の銅板を使用した。電着条件としては  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  の和の濃度を 0.30 mol, 塩化アンモニウムの添加量を 1.50 mol, 次亜リン酸ナトリウムの添加量を 0.16 mol, pH を 6.0, 温度を 25°C とし、 $\text{Ni}^{2+}$  の含有量と電流密度とを変数として二元配置による実験を行なった。また電着時間と電流密度を調節して膜厚を 0.5 ~ 2.0  $\mu$  の範囲で変化させた試料を作った。得られた電着膜の磁気特性を測定し、さらにその化学分析、X線回折による構造解析などを実施した。

結果 その結果電着膜の磁気特性はニッケルの含有量と電流密度を変えることにより保磁力 400 ~ 1,000  $\text{O}_e$ , 飽和磁化 700 ~ 1,000 gauss,  $J_r/J_m$  0.4 ~ 0.7 の範囲にわたって変化し、またその化学組成は一般に電着液中の  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  よりも電着膜の  $\text{Co}/\text{Ni}$  値の方が大きくなる傾向がみられた。膜厚の変化と磁気特性との関係は膜厚が増加するにつれて  $J_r/J_m$  の値は大きくなるが、これは X線分析の結果より主として (110) の配向性と対応していることがわかった。

### C 213 コバルト薄膜記録体の蒸着条件と磁性

東京工業大学 牧野良誓・佐藤 実・星野 愷

目的 高密度磁気記録体としては短波長領域における諸損失を減らすために、磁性体の保磁力をある程度高くし、かつ膜厚を薄くする必要がある。本報においては真空蒸着法によってリン青銅板上に形成した磁性薄膜について、蒸着時の諸条件が磁性および録音特性にいかなる影響を与えるかについて報告する。

方法 磁性材料には保磁力の大きいコバルトを選び、つぎのようにして実験を行なった。蒸発物質をアルミナ製ルツボに入れ、外側に巻いたタングステン線により抵抗加熱する。基体には厚さ 0.03 mm のリン青銅板を用いた。蒸着に先立ちイオン衝撃あるいはベーキングを行ない基体を清浄にする。磁性に影響を及ぼす因子は多いが、従来の実験より大きな影響を与えると考えられる要因を四つとり、各要因を 2 水準にとつて  $L_8(2^7)$  型直交配列表にした

がつて実験を行なった。要因はA：真空度，B：基体温度，C：蒸発源温度，D：蒸発時間である。

試料の磁気特性はたんざく状に切つて引き抜き法により，録音特性はテープ試験機によつて測定した。また膜厚は基体とならべて配置したガラス板上に蒸着された膜の質量から求めた。図は曲型的な試料のヒステリシス特性を，表は試料の諸特性を示す。

結果 その結果保磁力は基体温度が低い場合に大きく，真空度と蒸発源温度との交互作用があり，真空度が低く蒸発源温度が高いときに大きい保磁力が得られることがわかつた。

磁気特性の角形性を示す値  $J_r/J_m$  は基体温度が高いものが大きく，これは大きい保磁力をうる条件とは相反するが，基体温度を低下させずに低い真空度と高い蒸発温度の条件を選べば，良好な磁気特性を有する磁性膜をうる事が可能である。

録音感度は高い基体温度の場合に高くなるが，温度が高いと保磁力が小さくなるため短波長における出力は低下している。録音特性は磁気特性と密接な関係があるので，磁気特性からある程度の推定が可能である。

低い基体温度で得られた試料は適当な熱処理を加えることによつて，保磁力を低下させることなく磁気特性を改良することができる。

表 1 試料の諸特性

試料 No.	膜厚 ( $\mu$ )	$J_r$ (G)	$H_c$ (Oe)	$J_r/J_m$	感度 (dB)
A 1	0.25	710	150	0.57	-8.5
A 2	2.37	250	85	0.17	-2.0
A 3	0.55	330	145	0.26	-9.2
A 4	2.20	180	132	0.16	-8.0
A 5	0.58	860	72	0.61	4.4
A 6	1.55	720	60	0.62	5.0
A 7	1.57	880	45	0.65	6.0
A 8	1.23	730	130	0.52	-0.5

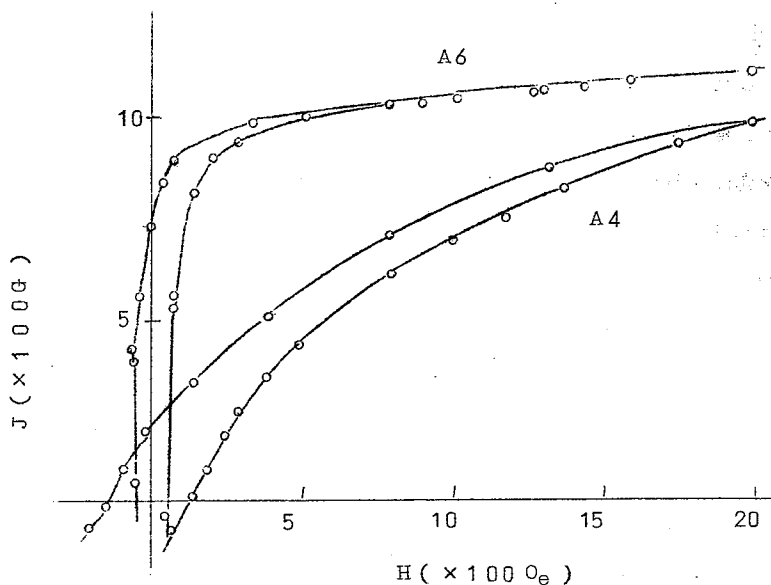


図1 蒸着コバルト薄膜の磁性

#### C214 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 記録体の磁性と電磁変換特性

東京工業大学	今岡俣郎
東京電気化学工業(株)	栃原重三
東京工業大学	佐藤実
"	星野愷

1 記録用磁性材料として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  微粉末は広く実用に供されている。記録用磁性材料の磁気特性と、その材料を用いてつくつた磁気記録体の磁性、電磁変換特性との間には密接な関係がある。磁気記録方式が高密度化するとともに、すぐれた高保磁力磁性材料が要求される。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  を徐々に酸化し  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  とする反応の過程において、粉末の保磁力  $H_c$  が異状に増大することを見いだした<sup>1)</sup>。この現象を利用して、 $H_c$  の大きな種々の酸化鉄をつくりその磁性と、その粉末を用いて製造した磁気録音テープの諸特性との関係を調べた。

2 原料の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  には(a)針状(長軸約  $0.6 \mu$ )、(b)粒状(粒径約  $0.1 \mu$ )、水溶液法で直接

製したもの), (c)粒状(粒径約 $0.2\mu$ , バイ焼法による $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を水素で還元したもの)の三種類を用いた。これらを $160^\circ\text{C}$ の電気炉中で $3\sim 10$ h酸化処理を行ない, 酸化程度を異にする磁性粉末を得た。これらの粉末を用いて磁気録音テープを製造した。録音テープは厚さ $38\mu$ のアセチルセルロースを担体とし, 磁性粉をニトロセルロース系結着剤中に分散した塗料を用いて塗布法により製造した。録音速度 $19.05\text{ cm/s}$ でバイアス特性, 周波数特性, 入出力特性などを測定した。なおこれらの粉末試料について磁気特性の測定, 化学分析, X線分析を実施した。

3 (a), (c)両試料については酸化程度によつてHcの異状変化が認められ, 出発原料よりHcの大きな試料が得られる。これに反し(b)試料ではHcの大きな変化は認められず, Hcは酸化に伴なつて次第に増加し $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる。試料の磁性と磁気録音テープの諸特性との間に相関性が認められた。

1) 並河守, 佐藤実, 今岡保郎, 栃原重三, 電化31, 37(1963)。

## C215 水熱合成法による微粒子フェライトについて (第1報)

慶応義塾大学工学部 武井 武・富永 滋・斉藤俊次郎

演者らはオートクレーブ中での水熱合成反応によるNiおよびNi-Zn系微粒子フェライトの生成状況, 生成されたフェライトの性質などを観察した。

すなわち1モル濃度の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ の各水溶液および $1.0N$ NaOHの水溶液を用いて常温で共沈物を作り, それを水洗後ビーカーに移し蒸留水を加えてオートクレーブ中で水熱合成に処し, 処理後の試料を洗浄し常温乾燥して, これについてX線分析, 熱天びん分析, 磁気分析, 化学分析などを行った。

まずX線分析によつて生成物の大部分がスピネル型フェライトであり, 粒子の大きさはだいたい $10^2\text{ \AA}$ オーダーであり, 反応温度が高い程結晶化が進んでいることがわかつた。しかもこれらのことは, 電子顕微鏡写真の観察および密度測定の結果からも確認されたが, 共沈物を焼成して作ったフェライトに比べると格子構造にある程度の差が認められる。

また熱天びん分析の結果加水物でないこともわかつた。このことは示差熱分析によつても

確認された。よつて水熱合成においては、脱水に応じて格子が次第に完全なものに近づくと考えられる。

磁気分析の結果、常温ならびに液体空気の沸点における磁気の強さの比および磁化温度曲線の傾向が、焼成フェライトのそれとはかなり違つてゐることがわかつた。それゆゑ水熱合成反応によつて生成されるフェライトは微粒子であるために、super-paramagnetism を考慮する必要があることを認めた。

従来成分水酸化物の混合物からは水熱合成によつてもフェライトの生成は困難とされてゐたが、演者らの実験で条件いかんによつては混合物からでもフェライトの生成が認められた。その理由について考察する。

#### C 216 水熱合成法による微粒子フェライトについて (第2報)

慶応義塾大学工学部 武井 武・富永 滋  
甘利 雄  
東京電気化学工業(株) 尾島輝彦・大島徹三郎

Ni フェライトの成分共沈物を水熱合成する場合、反応生成物が super-paramagnetic なものであることを考慮することにより、スピネル生成率と脱水率との間によい対応を得ることが確められたのでこれについて報告する。

Ni と Fe の共沈物は共沈時の条件によつては強磁性のものが得られることもあることが知られてゐるが室温にてカセイソーダ液に Ni と Fe の混合硫酸塩溶液を加えて得た共沈物は非磁性のもので、試料を液体空気温度まで冷却しても微弱な磁性が観測されるに過ぎない。この共沈物は X 線回折では特定の回折を示さないいわゆる無定形であつて、熱天びんおよび示差熱分析によると Ni および Fe の水酸化物とは異なつた脱水および吸熱、発熱状況を示した。

この共沈物を 190°C、12 気圧で水熱処理して得られるスピネル生成物は室温における磁性と液体空気温度での磁性とに著しい差のある super-paramagnetic なものであると認められた。そこで測定磁場および測定温度を変化した場合の磁化の強さから微粒子の大きさを求めたところ 80 Å 程度と推定された。この値は X 線回折の半値幅より求めた粒子

の大きさとよい一致を示している。

これらのことから共沈物又は水熱生成物の中のスピネル生成率を表示するのに、室温での磁気測定によるのは正確ではなく、厳密にはsuper-paramagnetic な取り扱いにすることが必要であると考えらる。

演者らは生成率をsuper-paramagnetic な取り扱いによつて表示することにより共沈物がスピネルに移行する過程を追求したところ、水熱合成反応は100℃、1気圧でも進行すること、およびスピネル生成率と脱水率がよい対応を示すことを確かめることができた。

### C217 不活性ふん囲気におけるマンガフェライトの生成

東京電気化学工業(株)	山崎貞一
東京工業大学資源化学研究所	清水義勝
〃	坂崎謙蔵
〃	舟木好右衛門

目的 これまでのマンガフェライトは $Mn_3O_4$ と $Fe_2O_3$ との反応によるものが多く、空气中にて1200℃以上、窒素中にて800℃以上にて生成しており、 $MnO$ と $Fe_2O_3$ との直接反応によるマンガフェライトの生成についての研究は見当たらないようである。この研究は炭酸マンガ(  $MnCO_3$  )を不活性ガス中で焼成して $MnO$ を生成させ、これが酸化鉄( $\alpha-Fe_2O_3$ )と直接反応する様相を検討したものである。

方法 試料としては市販最純の $MnCO_3$ および酸素により塩化鉄を気相分解してえられた $\alpha-Fe_2O_3$ を使用した。 $MnCO_3$ と $Fe_2O_3$ を $MnO/Fe_2O_3$ モル比1になるように混合したものおよび $MnCO_3$ を窒素中600℃焼成により $MnO$ を調製し、これと $Fe_2O_3$ とを当モル混合したもの、これらを窒素中または炭素ガス中にて焼成温度、焼成時間を変化させて生成するフェライトの量をX線により調べ、それぞれの活性化エネルギーを算出した。また電子顕微鏡およびBET法により粒子の状況を検討した。

結果  $MnCO_3$ を不活性ガス中で加熱しても分解生成する $MnO$ は同時に生成する炭酸ガスにより酸化されて330℃以上では $Mn_3O_4$ に変化するといわれているが、この点を検討した結果、 $MnCO_3$ 粒子の表面の吸着質を十分取り去つてから不活性ガス中で加熱すれば $Mn_3O_4$ は生成しないで、 $MnO$ のみえられることがわかり、またこの反応において $Mn_3O_4$ の生成し



がたいことを熱力学的に明らかにした。したがって上記の方法で焼成すればいずれの場合も  $MnO$  が直接  $Fe_2O_3$  に反応することが明らかとなつた。焼成の結果はいずれの場合も  $550^\circ C$  程度からフェライトが生成しはじめる。えられた活性化エネルギーは  $MnCO_3$  と  $Fe_2O_3$  を炭酸ガス中で処理した場合が最も高く、 $54.7 Kcal/mol$  となり、 $MnO$  と  $Fe_2O_3$  を窒素中で処理の場合が最も低く、 $50.0 Kcal/mol$  であつた。さらに粒子径を異にする3種類の  $Fe_2O_3$  と  $MnO$  との混合焼成によるフェライトの生成量からみて、両者の表面積の比が1に近いほど同一条件では反応量が大きくなるように観察された。以上により  $MnO$  と  $Fe_2O_3$  との混合物を不活性ガス中で焼成する場合のフェライトの生成温度は  $Mn_3O_4$  と  $Fe_2O_3$  との不活性ガス中焼成の場合に比べて約  $300^\circ C$  低くなることが明らかにされている。

## C218 電気化学的回路素子に関する研究

東京工業大学資源化学研究所 水野 滋・由良 統吉

J. D. Cooney の考案した電気化学的リレーは図1のごときのもので、電極  $L_1$   $L_2$  は酸化被膜を造りやすい同種の金属、電極  $C$  は白金で溶液は酸と金属イオンを含む。 $D_1$   $D_2$  は特性の等しいダイオードで電極  $C$  に正のバイアスを与えるためのものである。 $L_1$   $L_2$  に交流電源を接続してスイッチ  $SW$  を開いた状態では負荷  $R_L$  にはほとんど交流電流が流れないが、 $SW$  を閉じると  $R_L$  には交流電流が流れる。 $R_C$  には脈流が流れるが、 $R_L$  を流れる電流より、はるかに小さいので一種のリレーないしはスイッチとして動作する。 $L_1$   $L_2$  に用いる金属や溶液などについて詳細な発表はされていないが、これらについてアルミニウム、シリコニウム、およびチタンを用いて基礎的な調査を行なつた。これらの中ではチタンが安定な動作を示す。チタンを用いた場合溶液は食塩、酸性ソーダ、またはそれらの混合溶液でいずれもリレーとして動作するがリレーとしての動作は混合溶液が最もよく、 $R_L$  と  $R_C$  を流れる電流の比は  $1:100$  以上にできる。 $50\% \sim 100 Kc$  の範囲における周波数特性と位相特性によれば、 $SW$  を閉じた時にこの素子は著電器と同様の動作をしているといえる。リレーに用いた電極  $L$  の水銀に対する電圧電流曲線は電極が溶液と無関係に整流特性をもつことを示して

C218  
C219

おり, Cooney の暗示している動作原理には疑問がある。

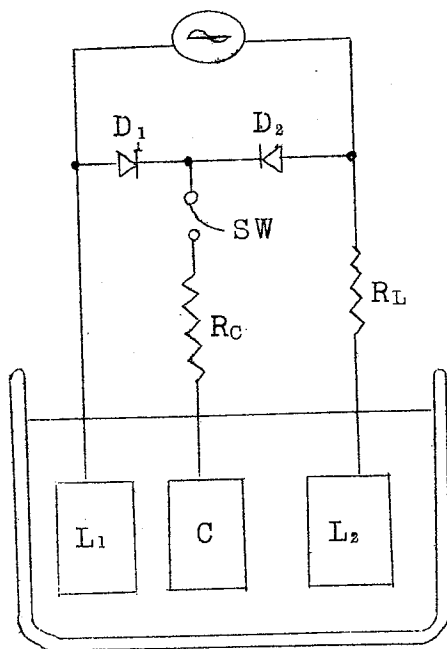


図 1

### C219 自己加熱形ゲルマニウムサーミスタ

東京芝浦電気(株) 吉田重蔵・小川 覚

不純物をドーピングしたGe, Siなど, 等極性半導体の抵抗は, intrinsic temperature 以上ではNTC抵抗と似た特性を, 以下では $(1/T)^{-n}$ ,  $n$ は1.5~3に従い小さい正の温度係数をもっている。こういった材料を用いたサーミスタ素子の性質について研究した。

0.1~10  $\Omega$  cm, p形Geを $1 \times 7 \times 0.2$  mmに切り出し, 両端にハンダづけて導線を取りつけた素子についての測定結果を図に示した。図1は抵抗: 温度の測定値から換算した比抵抗: 温度の関係である。Morin, Maita のデータ<sup>1)</sup>を用いれば

$$1/\rho = q p_s \mu_p \left[ 1 + \left\{ 1 + (2n_i/p_s)^2 - 1 \right\} (1+b)/2 \right]$$

により一致を示す事を確めた。

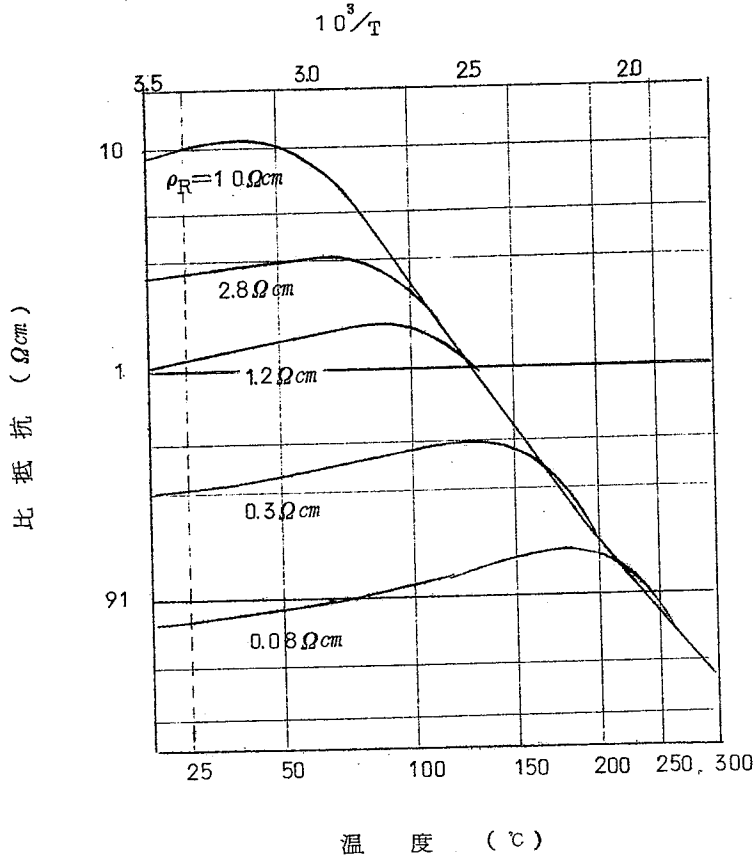


図 1

図2は比抵抗  $0.8 \Omega cm$  の p 形 Ge を用い遅延スイッチ回路に応用した例で、回路およびサーミスタの特性を示した。実験の結果  $-25^\circ C$ 、 $0^\circ C$ 、 $25^\circ C$ 、 $50^\circ C$ 、 $75^\circ C$  での遅延時間は各々  $3.3''$ 、 $2.2''$ 、 $1.6''$ 、 $1.2''$ 、 $0.9''$  で従来のサーミスタに比べ実用化できる温度範囲は著しく広い。また液面計にした時も  $-35^\circ C \sim 85^\circ C$  の広い温度範囲で動作させることができた。この理由は低温状態で外温の広い範囲にわたって抵抗値がほぼ一定になっているからである。

サーミスタ素子としての電気的特性の解析には前記  $\rho : T$  の関係および  $P = k(T - T_0)$  から求める。p-Ge の場合、低温では  $0.7\%/^\circ C$  の正の温度係数の抵抗とし、高温では  $B = 4380^\circ K$  の NTC 抵抗として近似できる。ハンブ状態はまず  $T_h$  が

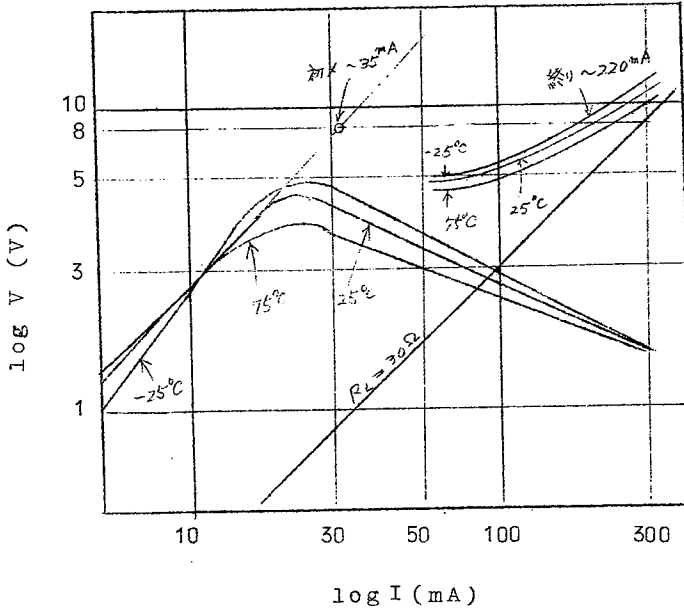
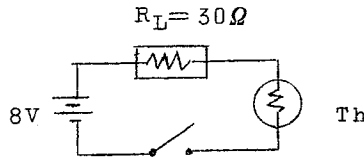


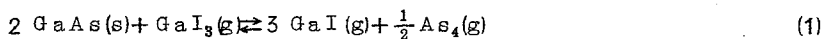
図 2

$d \log \rho / d \log (T - T_0) = -1$  から求められ、 $V_h$  は  $V_h = \sqrt{kc \rho h (T_h - T_0)}$  で求められる。

### C220 GaAs のエピタキシャル生長

日本電気株式会社 菊地 貞夫・岡田 隆・狩野 孝雄

ヨウ素を媒体として封管中で GaAs のエピタキシャル生長を行なわせ生長速度の温度依存性を調べた。この結果は計算から予想される傾向と一致する。なお計算のさい Silvestri らのデータ<sup>1)</sup>を使用した。すなわち反応は式(1)で進行しその平衡定数は式(2)で与えられるものとした。



$$\log K_p = (-23,650/T) + 19.4 \quad T = 830^\circ \sim 1130^\circ \text{K} \quad (2)$$

排気した石英反応管(200×17φmm)中に約2gの原料GaAs,下地GaAs単結晶(0.6×4.8×15mm)と10mgのヨウ素とを封入した。下地にはGa(111)表面を使用した。温度傾斜をつけた横型電気炉にこの封管を置く。原料と下地とを1定の間隔に離し,原料を $T_2$ に下地を $T_1$ に加熱した( $T_2 > T_1$ )。実験方法の詳細は既に報告したとおりである<sup>2),3)</sup>。GaAsは下地上に析出した時にごく少量が封管の壁に析出した。 $\Delta T = 40^\circ \text{K}$ に固定して得られた結果を図1に示す。

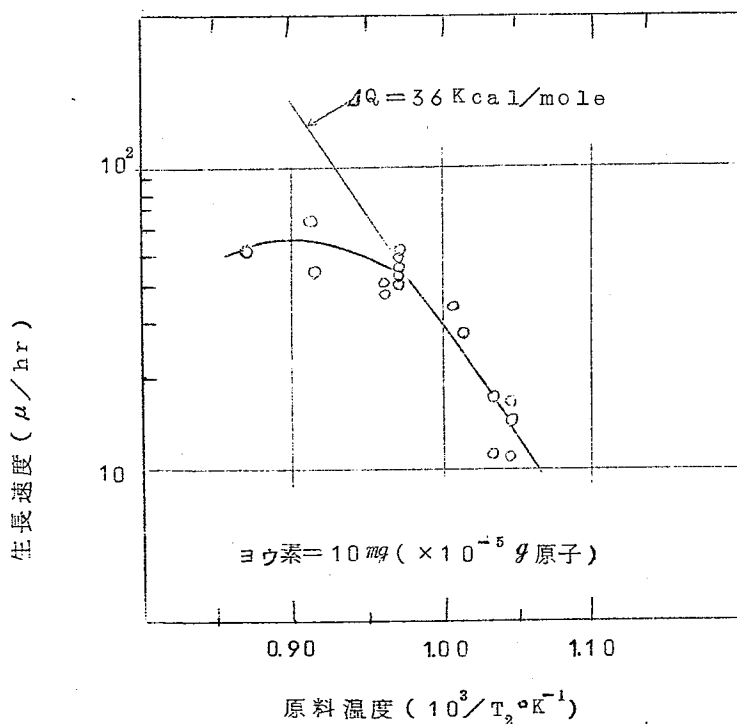


図1  $\Delta T = 40^\circ \text{K}$ ,  $V = 45 \text{ ml}$

生長速度は低温域で指数関数的に増加し高温域で徐々に飽和し遂には減少しはじめる。単位時間に $T_2$ 域から $T_1$ 域へ移つるある成分たとえばGaIは各温度域のGaIの分圧差 $\Delta p$ に比例するものと考える。

$$\dot{m} = a \Delta p \quad (3)$$

ここで $a$ は封管の断面積などで決まる常数である。Nitsche らの解析<sup>4),5)</sup>を基にし、実験条件に合わせるために $\Delta T=40^\circ\text{K}$ 、封管の体積を45 ml と置いて、ヨウ素の封入量をパラメータに選び $\Delta p$ と $T_2$ との関係を求め図2に表した。

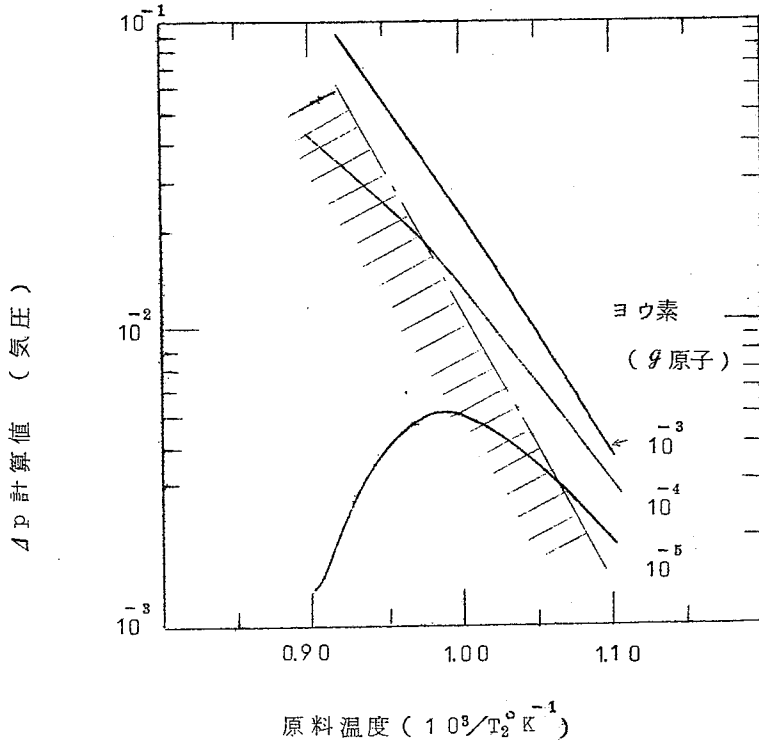


図2  $\Delta T=40^\circ\text{K}$ ,  $V=45\text{ ml}$

図中斜線の部分はGaIが過剰に他はGaI<sub>3</sub>が過剰に封管中に存在している領域を示す。もし化学反応が律速段階になっているならば前者では原料のヨウ化が後者では析出反応が律速段階になっているはずである。

計算の結果は実験とほぼ一致した温度依存性を示す。したがって式(3)を仮定して以下に導き出した結果は不均等化反応によるGaAsの輸送をよく説明しうるようである。ヨウ素の量を変へた実験を行ないさらに検討を加へる必要がある。

#### 文 献

- 1) V. J. Silvestri, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 109, 963 (1962).
- 2) 岡田他, *J. Phys. Soc. Japan* 16, 2591 (1961).

- 3) 岡田他, 物理学会予稿 昭37年秋 11a-E-6  
 4) R.Nitsche, et al., *J. Phys. Chem. Solids* 21, 199 (1961).  
 5) H. Samelson, *J. Appl. Phys.* 33, 1179 (1962).

### C221 微結晶酸化亜鉛集合系における光記憶性

東京工業大学 井上英一・榎 勇・東海林和男

微結晶酸化亜鉛集合系の光記憶性 (Optical Memory Effect), すなわち光照射による導電性の増加の持続現象について電気化学的方法で調べた。電解方式による電子写真プロセスの基礎的条件を求めるためである。

アルミはく面に微結晶酸化亜鉛 (粒径  $0.1 \sim 0.3 \mu$ ) をプライオライト樹脂で結着して、膜厚  $12 \sim 15 \mu$  の層に塗布した試料 ( $10 \times 20 \text{ mm}^2$ ) を1週間以上暗所に保持した後、光照射実験に供した。光照射後の試料を陰極、白金を陽極、電着浴としては硝酸銀  $1.0 \text{ g}$ , チオ尿素  $3.5 \text{ g}$ , アセトアミド  $4.0 \text{ g}$ , 水  $100 \text{ ml}$  を定め、極間距離  $10 \text{ mm}$ , 印加電圧  $4 \text{ V}$ , 浴温  $24^\circ \text{C}$  の条件で電着を行なった。その場合、光照射強度, 時間, および光照射中止後の放置時間などの変化による電着電流, 電着量および電着銀の黒化濃度の依存性を測定した。光源には写真用白色タングステン球を用い、電着電流を自記記録し、銀量をジチゾンによる溶媒抽出法で定量を行ない、また黒化濃度をKODAK反射濃度計で測つた。この測定範囲では電着効率は約98%で、黒化濃度は電流に比例することが確かめられた。

主な結果として、1) 光強度 ( $2 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ ) を一定にして照射時間  $t$  ( $5 \sim 120$  秒) を変えた場合、電流  $i$ , 電着量  $p$ , ならびに黒化濃度  $D$  は、

$$i = A_i t_{\text{irrad}}^{B_i}$$

$$p = A_p t_{\text{irrad}}^{B_p}$$

$$D = A_D t_{\text{irrad}}^{B_D}$$

( $A, B$  はそれぞれの定数)

2) 一定光量 (光強度  $2 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$  ならびに照射時間とも一定) の照射後の放置時間  $t_{\text{elapse}}$  ( $30 \sim 900$  秒) に対する依存性は、

$$i = C_i e^{-E_i t / \text{elapsed}}$$

$$D = C_D e^{-E_D t / \text{elapsed}}$$

( $C$ ,  $E$ はそれぞれの定数)

3) 光強度  $I$  ( $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ ) 依存性については

$$i = F_i I^{G_i} \quad F_i; 9.68 \quad G_i; 0.631$$

$$D = F_D I^{G_D} \quad F_D; 0.688 \quad G_D; 0.098$$

などの関係が見いだされた。

## C222 銅薄膜の酸化

横浜国立大学工学部 中西和美・山田大十

蒸着薄膜は薄膜作成条件ならびに膜厚の変化により、表面状態が異なり、かつ反応性が異なつたものとなる。薄膜の表面現象と薄膜の特性の関係を調べるために、本研究においては、高純度金属薄膜のうち、蒸着銅薄膜の大気中における物性変化を測定した。すなわち薄膜の重量増加速度、電気抵抗の経時変化ならびに単極電位の経時変化を測定し、薄膜の作成条件と膜厚の変化に伴なう薄膜の表面状態を検討した。

薄膜は  $2 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$  気圧の空気中にて、純度 five nine の無酸素銅を試料としてガラス面上に真空蒸着法にて蒸着して作成した。下地ガラス温度は  $60^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  (再結晶温度直下) および  $330^\circ\text{C}$  (再結晶完結と考えられる温度) の3段階とした。また蒸発速度は蒸着熱源 (Mo ボート) の温度を変えることによつて変化させた。

蒸着膜は下地ガラス温度がいずれの場合においても、膜表面の電子線回折像は  $\text{Cu}_2\text{O}$  のみを示し、 $330^\circ\text{C}$  の下地ガラス上にて  $2 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$  気圧の空気中にて  $\text{Cu}^d$  のいわゆる three ring pattern は認められなかつた。

蒸着膜の常温、常圧における重量増加速度は下地ガラスを再結晶温度と再結晶開始以下の温度にして作成した膜間においてちがいが認められた。蒸着熱源の温度変化による重量増加速度は、下地温度が  $60^\circ\text{C}$ ,  $330^\circ\text{C}$  の温度の場合にくらべて、 $200^\circ\text{C}$  の下地に蒸着した場合相異が測定できた。



いずれの地下温度においても，重量増加速度および重量増加平衡到達時間によつて，膜面状態を区分することができる。これは電気抵抗と膜厚との関係と一致することが認められた。

また大気中での経過時間による，薄膜の単極電位をもあわせて測定した。これらの結果から薄膜の表面状態を検討した。

### C 223 蒸着硫化カドミウム膜の暗電流に及ぼす水蒸気の影響について

横浜国立大学工学部 山田大十・中西和美

半導体の中で比較的表面の占める割合の大きい，光電導体蒸着膜について，その表面状態が物性変化におよぼす影響を測定した。表面状態の変化は薄膜作成条件とその膜面への水蒸気吸着を主として行なつた。特性変化測定のうち暗電流変化について報告する。

光電導体蒸着膜としては硫化カドミウムを用いた。蒸発試料の硫化カドミウムは大日本塗料製の E L, grade type であり，これを粉末のままおよび多結晶化して蒸発試料とした。多結晶化は粉末硫化カドミウムを石英管に  $10^{-6}$  mm Hg 気圧の窒素気中として封じ，1200～1300℃で5時間加熱して行なつた。蒸着膜は  $2\sim 3 \times 10^{-6}$  mm Hg 気圧の窒素気中にて，タングステン線を熱源として石英ルツボ中の上述の試料を加熱して下地（雲もへき開面）上に蒸着作成した。また蒸着に際して，膜厚，蒸発速度などを変化させた。

蒸着膜の電子線回折像は，下地温度が室温の場合蒸発熱源温度が600～900℃のいずれの場合も単結晶膜は得られなかつた，しかし高温になるほどやや結晶性を示す pattern が認められた。なお下地温度を上昇させると結晶化が促進するが膜組成が単純ではなくなつた。

水蒸気中の暗電流変化（暗電流と時間との関係）は，蒸発温度，膜厚の変化によつておのおの異なつた傾向を示した。また暗電流の変化は水蒸気のみの影響による場合と水蒸気および酸素の混合ガスによる影響の場合では異なる結果が得られた。すなわち水蒸気中における暗電流変化は，一定蒸発温度の場合，膜厚によつて異なつた傾向を示した。膜厚の薄い場合暗電流は一時的に増加するが，厚さが増加するにつれて暗電流は単調に減少した。これに対し水蒸気と酸素の混合ガス気体中では，膜厚にかかわらず暗電流は時間の経過に伴ない単調

に減少した。またその減少度は水蒸気のみによる場合に比べて大きかった。

これらの暗電流変化は、また蒸発源試料の状態によっても異なり、蒸発源試料に多結晶化した試料を用いて作成した蒸着膜の方が粉末を蒸着源試料として作成した蒸着膜より暗電流は短時間で平衡となつた。

## C224 黒色硫化水銀の電気伝導度

宮崎大学工学部 富永陸男・竹井国雄

目的 水銀と同様の亜鉛、カドミウムの硫化物の電気的性質は詳しく研究されているが、硫化水銀については、古い文献によると黒色硫化水銀は電気の良い良導体であることが報告されている。電気伝導についてはその後あまり研究されていないようである。われわれは黒色硫化水銀の電気的特性を調べるため、まず電流電圧曲線、電気伝導度およびその温度依存性を測定した。

方法 硫化水銀はつぎの三とおりの方法でつくつた。

1.  $\text{HgCl}_2$  アルコール溶液 +  $\text{Na}_2\text{S}$  アルコール溶液  $\text{HgS}$  沈殿
2.  $\text{HgCl}_2$  水溶液 +  $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液  $\text{HgS}$  沈殿
3.  $0.3N\text{-HCl}$  酸性  $\text{HgCl}_2$  液 +  $\text{H}_2\text{S}$  ガス  $\text{HgS}$  沈殿

このようにしてえた沈殿を洗浄、口過、乾燥、粉碎後、円板状の錠剤に圧縮成型し、これをかみそりで切断して約  $1 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  の直方体に成形したものを試料とした。伝導度の測定は直流法、交流法二とおりを用い比較検討した。測定温度範囲は  $-140^\circ\text{C}$  より  $120^\circ\text{C}$  までで、あまり高温にすると黒色硫化水銀は赤色硫化水銀に変化して伝導度は急減するので、なるべく  $100^\circ\text{C}$  以下で実験した。試料は 130 個程度つくつた。

結果 試料に印加した電圧と試料を流れた電流との間には直線関係が成立し、オームの法則の成り立つことを示した。電気伝導度  $\sigma$  ( $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$ ) は製法 1 による試料に対しては  $+50^\circ\text{C}$  以下の温度で、 $\log \sigma = +0.575 \sim +0.815$  の値であつたが、製法 2 の試料では  $\log \sigma = +1.400 \sim +1.605$  の値であつた。 $+50^\circ\text{C}$  付近より高温になると急に伝導度は大きくなつた。以上は直流法による測定値であるが、交流法によると、伝導度の値は同一試料で低下した。試料に印加する交流電圧の周波数が小さくなるほど、伝導度はよ

くなつた。化学分析の結果によると、試料は化学量論的組成より Hg 過剰であつた。Hg 過剰型の半導体らしく考えられた。

## C225 黒色硫化水銀の熱起電力

宮崎大学工学部 竹井国雄・富永陸男

目的 黒色硫化水銀の電気伝導度を測定した結果、その電気伝導性を判別する必要が生じたので、試料の熱起電力を測定した。判別法には熱起電力測定のほか、ホール起電力の測定もあるが、これは目下実験中である。

方法 試料は電気伝導度の測定するとき報告した試料を用いた。試料を真ちゆう板の間にはさみ、銅-コンスタンタン熱電対を試料の両端にそれぞれ一本ずつ立てた。真ちゆう板は大きな真ちゆうのブロックに連結しており、この部分をニクロム線で加熱した。加熱されたときの熱は真ちゆう板を通して試料につたわらせた。左右のブロックをそれぞれ異なる温度に熱すると、試料の両端は異なる温度に保たれるので、熱起電力が発生した。両端の温度差はできるだけ一定(5℃)に保つた。発生した熱起電力は横河製P-7型低電圧直流電位差計で測定した。

試料全体はテックス製ガラス管の中に入れ、真空ポンプで減圧にし、液体酸素入りのまほうびんの中に浸した。

液体酸素が蒸発するに従い、試料全体の温度が上昇してゆくようにし、室温以上にするには、テックス管を電気炉の中に入れた。測定温度範囲は-165℃~+80℃である。

結果 熱起電力の符号は試料の高温側が正であつた。絶対熱起電能は、測定温度範囲では-10~-50μVolt/°K程度で、黒色硫化水銀はn型半導体のように考えられる。試料の両端の温度差を増すと、熱起電力も直線的に増加した。今までに得られたホール起電力の測定値は、大体-10μVolt程度で、したがってホール係数も負の値となり、試料はn型半導体であることが考えられる。



# SanKen

躍進エレクトロニクスを担う  
サンケンのシリコン・セレン  
電源装置



18V 13000A  
鍍金用シリコン整流装置

### 営業品目

シリコン整流素子及整流装置  
セレン整流素子及整流装置  
シリコン制御整流素子  
シリコンパワートランジスタ  
シリコン可変容量素子  
CdS ホトコン・SiC バリスタ  
磁気増巾器・シリコンバリスタ  
自動電圧調整装置  
半導体インバータ・コンバータ  
亜酸化銅変調器・速断ヒューズ

## サンケン電気株式会社

東京事務所 東京都豊島区池袋東1の11(大和ビル) 電話(983)8251(代)~8255  
本社工場 埼玉県北足立郡新座町北野133 電話 新座31・32  
大阪営業所 大阪市北区細江町33(西宝ビル) 電話(362)8016

## ● 東京真空の 単結晶引上装置

本装置はGe・Si等の半導体を真空中又は不活性ガス雰囲気中にて熔解し単結晶を製造する装置であります。

加熱方式は抵抗式、誘導式兼用で、写真は抵抗式の炉体を取付けた時の外観であります。

引上速度及び回転速度は直流モーター直結で電源部にて逆転、正転、速度の調節が行えます。

熔解温度は約1500°C迄で自動温度調節計で調節可能であります。

不純物のドーピング装置附属

真空系 A-200型 油回転ポンプ200ℓ/min 0.2 kW

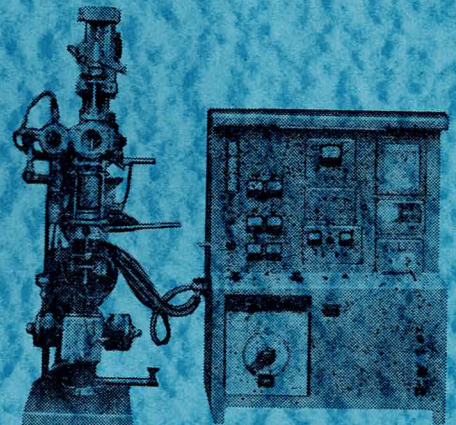
OF-300型 油拡散ポンプ300ℓ/sec

常用真空度 10<sup>-4</sup> mmHg

他機種としてゾーンレベリング装置、ゾーンリファニング装置、真空金属熔解炉、焼鈍炉、ウラン棒エーザンク装置等製作致して居ります。

### 営業品目

回転型真空ポンプ	各種真空装置
真空計	油ブースタポンプ
真空乾燥装置	高真空排気セット
油拡散ポンプ	真空炉
高真空バルブ	



単結晶引上装置



## 東京真空機械株式会社

本社 東京都大田区矢口町819 電(738)1156~8  
名古屋代理店 名古屋市中区東袋町2の2(株)小沢製作所

大阪出張所 大阪市西区立売堀南通5(泰平産業KK内)  
九州代理店 福岡市万行寺前町38 東洋沓紙福岡出張所



電気化学の  
直流電源に

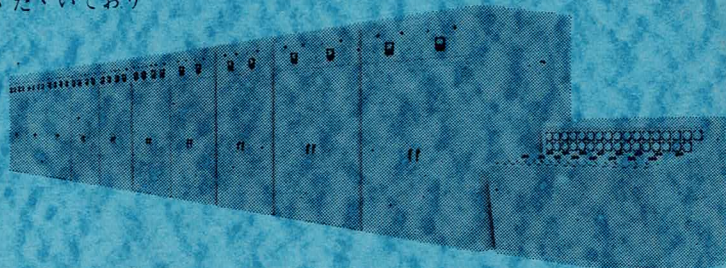
# シリコン・セレン整流装置



数mV・数mAから数万V・数万Aまで  
標準型並に御指定の仕様による各種の整  
流装置を納入し、御好評をいただいでおり  
ます。

## 営業品目

- シリコン・セレン整流装置
- シリコン・セレン半導体素子
- 自動電圧調整器
- 理研式スポット溶接機
- ミニチュアベアリング
- 合成樹脂塗料



# オリジン電気株式会社

本社・工場 東京都豊島区高田南町1-195 電話 東京 (983) 7111 大代表  
 大阪営業所 大阪市北区梅田町17新桜橋ビル 電話 大阪 (341) 2358 代表  
 福岡出張所 福岡市橋口町15-1 サンビル 電話 福岡 (76) 2063 代表

## 世界の最高水準 1600°C

# 特許 シリコニット発熱体

柄付形(JIS1種), 棒形(JIS2種), 螺旋形,  
其他異形各種豊富・品質および納期責任納入

# 高級シリコニット電気炉

管状炉・箱形炉・坩堝炉・ガス雰囲気炉  
真空炉各種 = 無事故・高性能 =

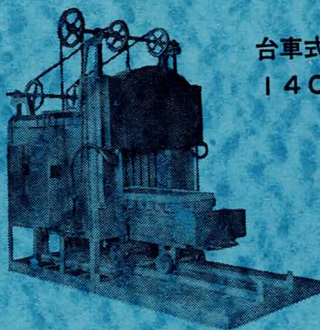
# 変圧器・配電盤

S形・D形・P形・PI形・PC形・PCR形等  
(普通形と非露出形あり)

# 高温計・自動調節計 記録計・熱電対

# 高級耐火断熱煉瓦 特許 ポアランダム

耐火度SK38 嵩比重 1.4 閉孔性多孔質  
アメリカ製アルフラックスと同級品



台車式シリコニット電気炉  
1400°C 100KW

弊社製品は全国の如何なる  
地域に於ても信用ある  
理化学器店・電炉メーカー  
は取次の道があります



# シリコニット高熱工業株式会社

本社工場及研究所 埼玉県足立町 電話 志木 215・216・311  
 東京営業所 東京都板橋区熊野町 22 電話 東京 (956) 代表 2121  
 大阪営業所 大阪市北区岩井町1の62(岡田ビル) 電話 大阪 (351) 8811

設計要項付総合カタログ1962年版 大阪営業所  
広告誌名記入御申込の方に贈呈