

講演要旨集

1964
第31回大会
福岡

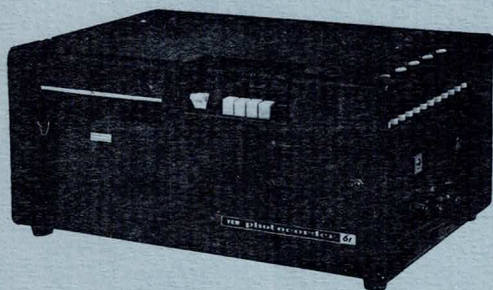
社団法人 電気化学協会

YEW

株式会社 横河電機製作所

D40-61型

携帯用直記式

電磁オシログラフ

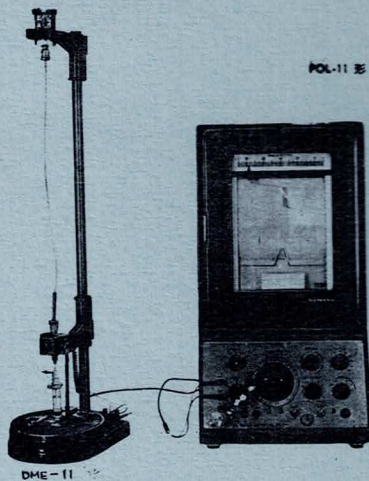
新製品

POL-11型

直流ポーラログラフ

— 特長 —

- 全交流電源方式を採用したため乾電池が不要です。
- 直流加電圧を校正する必要がなく操作が簡単です。
- 正逆ポーラログラムが自動的に求められます。
- 特殊インクの採用でポーラログラムをそのまま複写機の原因として使用出来ます。
- 滴水水銀電極装置は洗浄が確実で微量分析が容易です。

滴水水銀電極装置
DME-11型

— 特長 —

- 簡便な6チャンネル直記式電磁オシログラフです。
- 最高記録速度 200cm/s, 100cm/s, 40cm/s, 20cm/s の4種類を用意しております。
- 操作は簡単な押しボタン式です。
- 目盛線が2mm間隔で記録紙全巾に入ります。
- 軽量18.5kgです。

福岡市中奥ノ堂町15番地

販売代理店 新川電機株式会社福岡出張所

電話 ②0514 3290

第31回大会学術講演会講演要旨集

昭和39年4月25日・26日・福岡

	頁
A	1 0 1.....1
	2 0 1.....17
	2 1 2.....49
B	1 0 1.....53
	2 0 1.....69
	2 1 2.....85
C	1 0 1.....101
	2 0 1.....118
	2 1 2.....132



電気化学協会第31回大会学術講演プログラム

とき：昭和39年4月25日(土)、26日(日) ところ：九州大学工学部防音教室(福岡市箱崎町)

A		B		C	
日	時	日	時	日	時
第1日	午後2時-5時	第1日	午後5時-7時	第1日	午後2時-5時
第2日	午前9時-12時	第2日	午前9時-12時	第2日	午後5時-7時
第2日	午後13時-16時	第2日	午後13時-16時	第2日	午後5時-7時
A		B		C	
座長 三宅義造 (13.00~14.07)		座長 外島 忍 (13.00~13.52)		座長 舟木好右衛門 (13.00~14.08)	
A101	海水中におけるカソード析出物の分極について (17) 神戸商船大 °青木友, 広井正男	B101	アルミニウム電極に関する研究 (17) 東北大理 田中信行, 玉虫倫太 日本通信工 °高橋朝子	C101	双極子能率の新測定法 (17) 関東学院大工 °嘉村祐一, 小倉英子
A102	生体反応を模した電池 (第5報) (13) 東工大資源研 水口 純, 鈴木周一, 高橋 敏 日立マクセル °粕谷堅太郎	B102	電解質のラマンスペクトル磷酸について (13) 金沢大理 外村徳三, °岡本克浪, 細田紀好	C102	溶液法に於ける双極子能率の実体積式とKumler式 等との比較 (13)
A103	亜酸化窒素ガス賦活要素 (12) 大阪府大工 °成子栄三, 教田信也, 立川昌幸, 上池 修	B103	ニッケル浴主要添加物の累面挙動 (17) 早大理工工 吉田 忠, °関根 功	C103	GaAs単結晶の気相成長法 (13) 関東学院大工 嘉村祐一, °三原敏子
A104	電池用電解二酸化マンガンの活性度の化学的評価について (13) 鉄興社中央研 林 瑛, °小柴淳治 " 技衛部 今井琢也	B104	ゲルマニウム-電解質水溶液界面の電気二重層について (13) 東北大工 外島 忍, °内田 勇	C104	H ₂ によるフェライトの還元 (13) 理化学研 °杉本光男, 柳井秀夫, 土屋 宏
A105	二酸化マンガンの分極 (13) 大工試 °藤木俊二, 三宅義造 大工試 (第2報) (13)	B105	酸化体の含まれた系の電極反応におけるカレント・ステップ 法による速度論的取扱について (13) 東北大工 外島 忍, 油中 裕, °岡庭 宏	C105	塩化第二鉄の気相酸素分解によるα型酸化鉄の生産化研究 (17) 東京電気化学中研 °貝沼一弥, 石河 晃, 進藤清徳, 牧島玄一郎, 東工大資源研 稲垣 誠, 舟木好右衛門
A106	板状電極式空気電池の研究 (第2報) (13) 日本電池 °牧野三郎, 加藤 修	B106	隣接平行板電極間での入力電流-出力電流 (第3報) (17) 松下電器中研 °浅井公明, 平井行次, 福田雅太郎	C106	薄膜を用いる気体成分の検出器の研究 III (種々の金属および金属酸化物の薄膜について) (13) 九 大 工 °鹿川修一, 藤石嘉萬, 石橋信彦, 清山哲郎
A107	焼結式ニッケル陽極板の耐久力におよぼす鉄およびリチウムの 影響 (13) 鉄道技研 °杉田誠信, 大熊四郎	B107	迅速インピーダンス測定による白金電極表面状態の研究 (13) 大阪市立大工 °大橋邦夫, 長浦茂男	C107	合金電着薄膜の磁化特性 (13) 東工大 °本多健一 (15.00~16.00)
A108	ラネーニッケルDSK電極の特性 (13) 富士電機中研 °杉田忠男, 唐戸佳子	B108	シリコン・テトラトロードに関する理論的検討 (その1) (13) 三菱電機中研 秦 卓也, °松岡玄白	C108	Fe ₃ O ₄ 記録体の酸化と電磁変換特性 (13) 東工大 °今岡保郎, 佐藤 実, 星野 愷

A	会場	B	会場	C	会場
A109	座長 吉沢四郎 (15.11~16.11) 酸化鉛電池における放電曲線の形と充電条件との関係 (17) 松下電器中研 梅尾良之, 小川博通, 福田雅太郎	B109	ソリオン・テトロードに関する理論的検討 (その2) (13) 三菱電機中研 秦卓也, 松岡宏昌	C109	蒸着膜記録体の磁気異方性 (13) 東工大 牧野良賢, 佐藤実, 星野澄
A110	Cu-PbO ₂ 蓄電池の観察と測定 (17) 名古屋工大 古見信一, 久保利道, 坂下仁司	B110	イオン交換膜透析における濃度分極現象 (13) 東大生産技研 妹尾学, 木田和子, 山辺武郎	C110	磁気記録ヘッド用フェライト (第2報) (13) 東京電気化学 伊藤福識, 並河守, 安藤征夫, 太田宗吉
A111	鉛蓄電池用セパレーターの物理的特性について (17) 日本電池研究部 武藤英二, 高橋順治, 坪田正温	B111	ニトロソジスホルホン酸塩 / ヒドロキニニトリロジスホルホン酸塩酸化還元系 (17) 東京女子大 青柳茂, 加藤芳子	C111	計測用磁気記録テープの分解能 (第2報) (13) 電気化学協会 柳原重三, 牧野吉明, 斎藤史郎
A112	鉛電池の高率放電について (17) 豊田中研 知久健夫, 二宮清	B112	重金属イオン型交換樹脂に対するアンモニアおよびアミンの吸着 (13) 九大工 鎌田藤男, 井上孝太郎, 福田誠, 石橋信彦	C112	Si ₂ O ₅ 蒸着膜についての (13) 日本電気基礎研 岡本英一, 菱沼幸男
A113	鉛蓄電池の容量計算 (17) 東芝電機工場 岩野直美	B113	細孔膜の電気化学的性質 (13) 九大理工 君塚英夫	C113	SiO ₂ 薄膜コンデンサの樹脂被覆について (13) 沖電気 弘瀬義之, 佐藤徳男
A114	列車照明用ベースト式蓄電池の寿命 (17) 鉄道技研 久野重夫			C114	タンタル陽極酸化薄膜の電流-電圧特性に及ぼす減圧効果 (13) 松下電器中研 米山宏, 平井竹次, 福田雅太郎

第2日 午前 9:00~12:00

A201	座長 高橋武彦 (9.00~10.08) 溶融炭酸塩中のPd合金吸収素極 (13) 富士電機中研 杉田忠男, 喜多村政美	B201	光再生型レドックセルの研究 (13) 新潟大工 中田和夫, 佐藤宗武	C201	座長 井上勇 (9.00~9.36) チタンの陽極酸化 (第3報) チタン陽極酸化電流に及ぼす陽極純度の影響 (13) 松下電器無線研 水島渡, 南晋一
A202	燃料電池用水素極のぬれに関する研究 (13) 京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, 片桐晃	B202	CdS懸濁水溶液系における光起電力について (17) 九大工 原田具治, 竹山尚賢, 加藤昭夫, 清山哲郎	C202	チタンの陽極酸化 (第4報) チタン固体電解コンデンサの製法と性能について (17) 松下電器無線研 南晋一, 水島渡, 野村昭茂, 浜崎延博, 中田雅明
A203	金属電極での酸素カソード反応 (17) 大阪市大工 近藤繁雄, 大橋邦夫, 佐々木和夫, 長浦茂男	B203	透明電極を用いる光起電力の測定 (17) NHK技研 本多健一	C203	酸化水銀の電気的性質に及ぼす熱処理の影響 (13) 宮崎大工 竹井国雄, 富永登男, 三浦政雄, 谷川良輔
A204	燃料電池の寿命に関する研究 (その1) 多孔質炭素電極のぬれについて (13) 同志社大工 窪川真男, 山下正通	B204	硫酸塩蛍光体の発光 (17) 大日本塗料 長島義久, 小沢隆二	C204	テルル化水銀の半導体的性質 (13) 宮崎大工 富永隆男, 竹井国雄, 永末 斉, 門川盛久
A205	アルカリ炭酸塩を電解質とした高温燃料電池の研究 (13) 富士電機中研 杉田忠男, 田島博之	B205	酸化亜鉛光電導体の負効果 (13) 東大生産技研 菊地真一, 坂田俊文	C205	カルボニル基の還元ポロログラフイー (17) 九大工 坂井 渡, 橋浩一郎, 松尾 泉
A206	高温燃料電池に関する研究 (第3報) 酸素極の分極特性 (13) 阪大工 石野俊夫, 田村英雄, 塩川二郎, 能田 篤, 塩田公一	B206	シリコンの針状結晶 (13) 電通研 関 寿, 角田吉弘, 荒木日出啓		
		B207	水酸化アルミニウムの脱水について (17) 早大理工 井上 勇		

A	会場	B	会場	C	会場
A207	水素-酸素燃料電池用触媒に関する研究 (17) 神戸電機 們 章, 宮本隆朗 京大工 竹原善一郎, 吉沢四郎	B208	Wüstiteの熱力学的研究 (13) 東大工 向坊 隆, °雨宮武男 ブリジストンタイヤ 金子征也	C206	高級脂肪酸のコレルベ反応における異常に高い電位 (12) 徳島大工 久野武夫, °寺沢敏夫, 藤岡弘斉
A208	二, 三のアルコニール電極の分極特性 (13) 大工試 °高橋祥夫, 三宅義造	B209	硝酸アンモニウムの相転移の光学顕微鏡による観察 (13) 九大工 °山添 昇, 長谷昌紀, 清山哲郎	C207	コレルベ電極反応の研究 (第3報) 種々の陽極材料による酢酸-酢酸塩メタノール溶液の電解 (13) 東大工 °佐藤明雄, 関根太郎, 杉野喜一郎
A209	メタノール-酸素燃料電池に関する研究 (13) 神戸電機 們 章	B210	磁器上への無電解銅メッキ (13) 九大工 乾 忠孝, °細川邦典, 林 繁吉	C208	有機化合物の陽極反応に関する研究。その3・トルエンのメトキシ化について (17) 大阪市大工 °宇根山健治, 浜口千里,
A210	ヒドラジン-酸素電池に関する研究 (13) 神戸電機 們 章	B211	金属細線の電解製造法 (17) 早大理工 藤瀬直正	C209	有機化合物の陽極反応に関する研究。その4・クメンのメトキシ化について (17) 大阪市大工 浜口千里, 宇根山健治 °佐々木和夫, 長浦茂男
A211	ヒドラジン-酸素燃料電池 (II) ヒドラジン-酸素燃料電池の動作特性 (13) 大阪府大工 °林 忠夫, 櫻池正伸, 石田武男				

第 2 日 午 後 の 部 : 2 6 日 (日) (13.00~16.30)

A212	酸化物焼結体の導電率 (II) Ce-La系のイオン導電率 (13) 名大工 高橋武彦, °岩原弘育	B212	銅電着における添加剤の影響 (2) (13) 九大工 坂井 渡, 清山哲郎, 永井清訓 九大工 教 °三根剛四郎	C210	隔膜法食塩電解におけるコバルトイオンの影響 (13) 横浜国大工 松野武雄 鶴見ソーダ 鈴木 修, °福永富雄, 五上義敬
A213	固体電解質の導電率 (X I) Ag ₂ HgI ₂ -Ag ₂ S系について (13) 名大工 高橋武彦, °山本 治	B213	銅単結晶素地上への銅電着反応 (硫酸銅溶液からの銅電着における陰極分極現象ならびに結晶成長に及ぼす添加剤の影響) (13) 大阪府大工 °木下 宏, 林 忠夫, 石田武男	C211	電解による副生塩酸からの塩素の回収 (第1報) H ₂ /HCl/Cl ₂ 及びH ₂ /HCl/O ₂ セルの起電力の測定 (13) 京大工 吉沢四郎, 日根文男, °山田宏二
A214	燃料電池 (X X I) ジルコニア固体電解質の焼結と特性 (13) 名大工 高橋武彦, °鈴木 豊	B214	電析した銅ドライトの内部構造 (17) 東大工 試 °菊池 実, 山崎竜一	C212	リン酸の電解解合における電極材料 (17) 東大工 °佐治 孝, 桑 宗彦
A215	燃料電池 (X X II) 二, 三の固体電解質電池の特性 (13) 名大工 高橋武彦, °伊藤 要, 鈴木 豊, 岩原弘育	B215	定電位法による磁性薄膜の電着 (10) 三菱電機中研 秦 卓也, 杉浦俊夫, 上坂達生, 岡田 裕, °村山邦彦	C213	超微細酸化鉄の流動水素還元に関する化学的研究 (17) 東工大資源研 舟木好右衛門, °畑 康夫 芝浦工大 中村義之
A216	アルミニウムの単極電位について (17) 京大工 西原清康, °倉地三夫, 田畑謙三	B216	白金メッキに関する研究 (第1報) タンダステンへの白金メッキ (13) 大阪府大工 °福本幸男, 石田武男		

A	会場	会場	会場
A217 金属のexoelectron emissionと腐食速度との関係 (17) 北大工 °大藤弘士, 佐藤教男, 岡本剛			C214 橄欖岩系岩石の硫酸処理法に基づく副生Niの採取について (17) 熊大工 竹井素行, °本坊寿吉
A218 ニッケルメッキの腐食に及ぼすイオウの影響 (13) 大阪府大工 °古川直治, 林忠夫, 石田武男		B217 白金メッキ電極の利用 (第1報) 白金メッキタングステン電極による過硫酸アンモニウム生成 (13) 大阪府大工 °福本幸男, 中井功治, 石田武男	C215 フェロクロムよりクロムの電解採取 (第2報) (13) 慶大工 石井正司, °永井隆, 武井武
A219 銅-ニッケルメッキの腐食電流 (13) 大阪府大工 °桑義彦, 古川直治, 芦田正安	B218 チタン・白金電極に関する研究 (17) 横浜国大工 増田弘, °尾上秀夫, 松野武雄	B219 Ni-As合金メッキについて (13) 武蔵工大 呂茂臣, °松本誠臣	C216 WCl_6 の熱分解に関して (13) 東工大資源研 舟木好右衛門, °内村孝太郎, 関口晴武
A220 金属腐食に及ぼすキレート化剤の影響 (13) 東工大 佐治孝, °秋山明風	B220 特殊水素電極について (12) 慶大工 °山本博信, 水井隆, 武井武	B221 炭酸ガス電極の試作について (17) 島津製作所中研 西川邦夫, °岡田成徳, 武田常蔵	C217 焙焼煙灰より抽出したレニウム塩の精製法 (13) 九大工 伊藤尚, °東敬
A221 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6報) (13) 埼玉大 °柳口克子, 沢村邦夫 青山学院大 早川保昌, 斉藤勇	B222 ランタニド元素イオンのオキシロクログرافイー (13) 九大 理 三角省三, °井手梯	B223 交流ポーラログラフイーによるナトリウム, カリウムおよびリチウムの分析 (13) 九大工 °久原入司, 原口俊秀, 石橋信彦	C218 HEDTAを溶離剤とするイットリウムのイオン交換分離 (13) 阪大工 °足立吟也, 堀川二郎, 石野俊夫
A222 チオ尿素系防食剤の研究 (第3報) (17) 早大理工 吉田忠, °大路豊, 斉藤栄輔	B221 炭酸ガス電極の試作について (17) 島津製作所中研 西川邦夫, °岡田成徳, 武田常蔵	B222 ランタニド元素イオンのオキシロクログرافイー (13) 九大 理 三角省三, °井手梯	C219 NaOH-NaCN-NaI三成分系平衡状態図 (13) 京大工 吉沢四郎, 渡辺信淳, °大原洋治
A223 クロメート皮膜乾燥時に発生する微細亀裂について (13) 日立製作所日立研 平塚豊	B223 交流ポーラログラフイーによるナトリウム, カリウムおよびリチウムの分析 (13) 九大工 °久原入司, 原口俊秀, 石橋信彦	B221 炭酸ガス電極の試作について (17) 島津製作所中研 西川邦夫, °岡田成徳, 武田常蔵	C220 アルミニウム電解浴の物性に関する研究 (17) 京大工 西原清隆, °松村嘉高, 坂本芳一
A224 チタン, ジルコニウムの不動態化現象について (13) 古河電工 清水慶一, °柴森成二	B221 炭酸ガス電極の試作について (17) 島津製作所中研 西川邦夫, °岡田成徳, 武田常蔵	B223 交流ポーラログラフイーによるナトリウム, カリウムおよびリチウムの分析 (13) 九大工 °久原入司, 原口俊秀, 石橋信彦	C221 窒化ケイ素の製造 (第2報) (13) 信越化学 高瀬清吉, °野口勝

— A —

101~114
201~224

A101 海水中に於けるカソード活物質の分極について

神戸商船大学 青木 友・広井正男

目的 救命焔用浸漬型海水電池作成の基礎として、海水中に於けるカソード活物質の電流密度と電位の関係、一定電流に於ける電位の経時変化などをしらべた。

方法 種々のカソード活物質に約10%の NH_4Cl と少量の水を加えて練り、40メッシュの銅網に塗り込んだものを乾かし 5cm^2 の丸い窓をあけたアクリル樹脂製の枠に入れ裏から蓋をしてカソードとした。アノードには炭素棒を用い、蓄電池を電源とし摺動抵抗器を通して電流を流してカソード分極させ、電流を増加させながらそれに対応する電位の変化を3.33N甘汞電極を照合電極として電位差計式の記録計を用いて測定した。電解液は $[\text{Cl}^-]$ 約17g/lの海水1lを用い、恒温水槽中で 20.0°C に保つた。

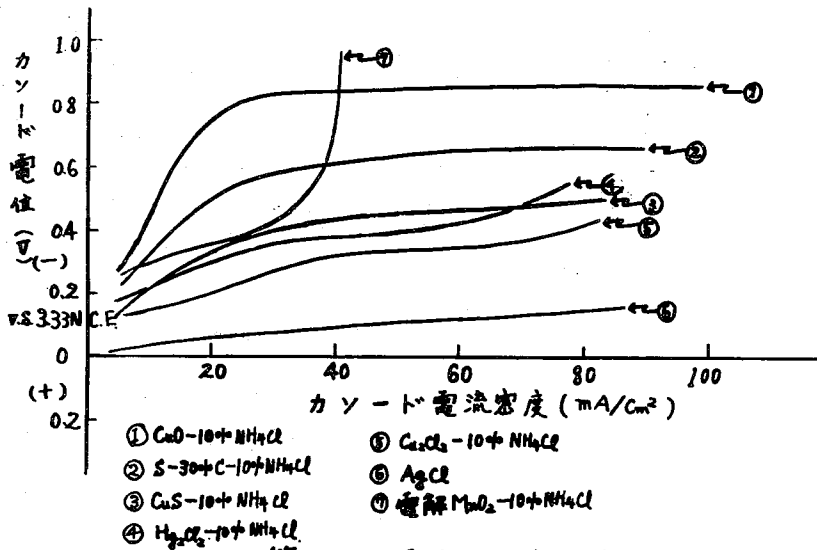
結果 従来使用されているカソード活物質中では、 AgCl が最も高い電位を示し、ついで Cu_2Cl_2 、 Hg_2Cl_2 等がよい事が判つた。安価且つ安定で保存性の良い CuO は電位が低いので、その生成条件、 V_2O_5 、 WO_3 又は CeO_2 などの触媒の添加などについて検討して見たが十分な結果は得られなかつた。 CuO -アルカリ電池の場合に Na_2S や S の添加が良いと云われているが、海水中ではその効果は認められなかつた。

然し、 S 単独は CuO に比べ、かなり高い電位を示した。(第1図②)この場合活性炭の代りに Cu -粉末を加え NH_4Cl を添加して練ると発熱して黒変し、ほど S と同じ電位を示した。(第1図)

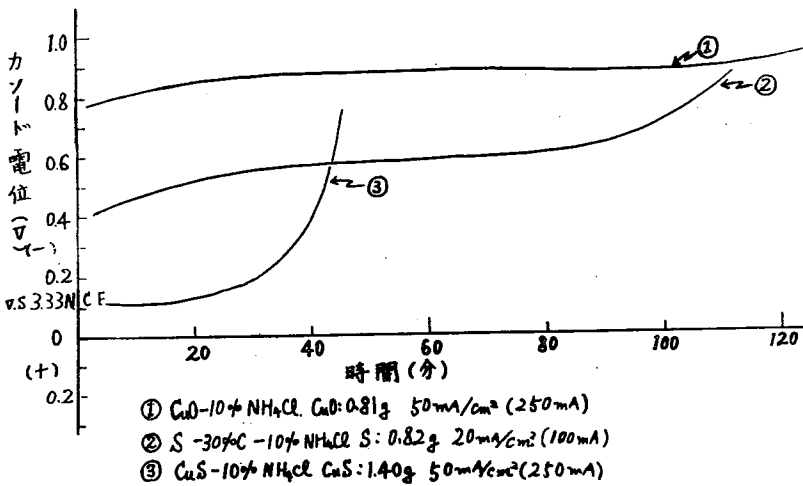
そこで、種々の硫化物を作りそのカソード分極特性を測定した結果 CuS が最も良く、 MnS がこれにつぐ事が判つた。

又 CuS の一定電流密度に於ける電位の経時変化は AgCl と同じ位の高い電位を示している。保存性が十分であれば海水電池のカソード活物質として非常に有効であると思われる。(第2図)

S 、 CuS などの利用の可能性や電極反応などについては現在研究中である。



第1図 電位-電流曲線



第2図 電位-時間曲線

A102 生体反応を模した電池（第5報）

東京工大，資源研 水口 純・鈴木周一
高橋 敏
日立マクセルK.K. 柏谷堅太郎

目的 生体内の酸化還元機構（電子伝達系）を電池のアノードおよびカソード反応に導入することを企て、アノード反応に水素-酵素ヒドロゲナーゼ-メチレンブルー系を、カソード反応に酸素-酵素ラツカーゼ-ヒドロキノン系を導入し得ることはすでに報告したところである。更に酵素ラツカーゼに代り得るものとして $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuSO}_4$ を見出し、これをカソード反応に適用することが出来た。

今回はカソード反応における電子伝達系において、酵素と Oxygen carrier との双方の作用をもつと考えられる有機錯化合物をカソード活物質として試用してみた。すなわち酸化還元を行い易い金属の有機錯化合物を用い、電極反応によつて生じた低原子価化合物（還元型）を空気酸素によつて再び高原子価化合物（酸化型）に戻すサイクルによつて、くり返し電池反応を行わせようとするものである。

方法 有機錯化合物として α 、 α' -ジピリジル鉄（Ⅲ）、 α -フェナントロリン鉄（Ⅲ）、 α 、 α' -ジピリジル銅（Ⅱ）、 α -フェナントロリン銅（Ⅱ）、酢酸銅（Ⅱ）等を用いた。素焼平板又は素焼円筒隔膜を入れた二室型電解槽にカソードとして平滑白金板、アノードに亜鉛板を挿入した。 NaCl 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の溶液および磷酸緩衝液に各種の有機錯化合物を溶かしてカソード液とした。定電流放電を行つた後カソード液に空気を通導して再生処理を行い、再び放電をくり返す間歇放電あるいは空気を通導しながら連続放電を行つた。

結果 α 、 α' -ジピリジル鉄（Ⅲ）、 α -フェナントロリン鉄（Ⅲ）等の鉄化合物を用いた場合には空気通導によつて再生され難い。これに対して α 、 α' -ジピリジル銅（Ⅱ）、 α -フェナントロリン銅（Ⅱ）、酢酸銅（Ⅱ）等の銅化合物を用いた場合には再生処理によつて再びカソード電位が復元し、くり返し放電を行うことが出来た。又連続放電においてもカソード電位がほぼ一定に保たれ、良好な結果を示した。

又カソード液の可視部吸収スペクトルの測定によつても再生、放電の状態をよくうかがうことが出来た。

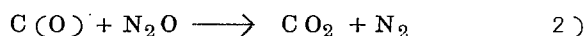
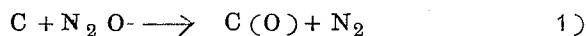
A103 亜酸化窒素ガス賦活性炭素

大阪府立大学工学部 成子栄三・荻田信也
立川昌幸・上池 修

目的 亜酸化窒素賦活性炭の触媒的性質をしらべ、性能のよい酸素極をつくる。

方法と結果 【試料の調製】濾紙を650°~700°Cに焼成後、粉碎し、これを原料炭とする。原料炭をN₂O雰囲気中、300°~900°C(100°間隔)ロータリキルン中で焼成して試料をつくった。

【賦活反応】 焼成中に生成したガスの分析結果から、次の反応が考えられる。



ここでC(O)は固体の中間酸化物を示す。これらの反応で主として起るのは、300°のとき1), 400°~800°のとき1), 2), 900°のとき1), 3)である。

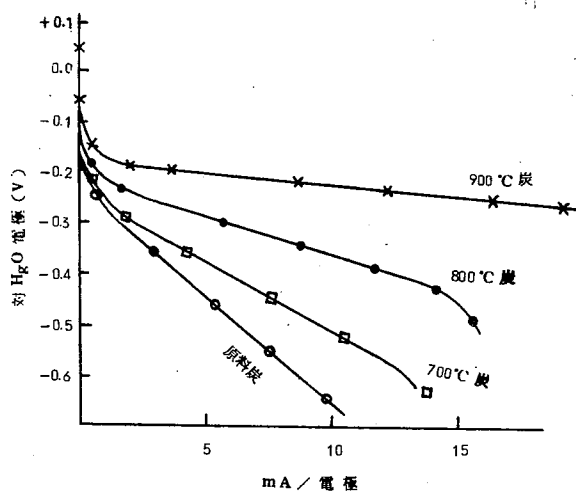
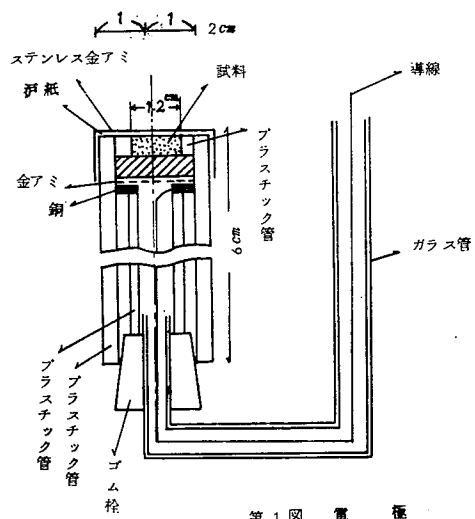
【BET表面積】 焼成温度300°~600°炭は約200 m²/g, 700°Cから増加し、900°Cが最大で、860 m²/gである。

塩基性度、フイリップ法により測定した。800°C炭がこれらの炭素中では最強塩基であつた。KCl, KBr, KI(それぞれpH7.0, 0.1規定溶液)溶液中で塩基性度を測定するとき、KI溶液のpHが最も大きく変化した。電解質塩類としての吸着され易さと関連があると思われる。

H₂O₂分解速度、700°~900°C炭は分解能力が大きい。特に800°C炭が大きく、試料0.3 gr, 10% H₂O₂水溶液100 ml, 20°C, 24 hr において、2781 ml 酸素を発生させた。

分極特性試験 下図に示すような電極をつくり、酸素極としての分極特性をしらべた結果、900°C炭が最もよい結果を得た。(下図参照)

赤外線吸収スペクトル 焼成温度600°C以上の炭素は一様な吸収を示し、有意義な吸収帯が得られなかつた。濾紙を300°, 500°Cにおいて焼成して、濾紙炭をつくり、さらに、N₂O雰囲気中、300°, 500°Cにおいて焼成、その炭素について、赤外線吸収スペクトルをしらべた。



A104 電池用電解二酸化マンガンの活性度の化学的評価について

(株) 鉄興社中央研究所 林 瑛
小柴 淳治
技術部 今井 琢也

乾電池用電解二酸化マンガンの活性度を硫酸ヒドラジン消費率測定法により求めた。この方法は既に福田¹⁾によつて報告されているが、これには操作の詳細、特に特殊容器および測定諸条件が明白に述べられていない。またこの方法では全操作を特殊容器中窒素雰囲気で行うことを骨子としているため操作に比較的熟練が必要であるように考えられた。

演者等はこの方法を追試し、その再現性を調査確認すると共に、更に操作の簡便化および実際試料に対する適用性をも調査した。この結果硫酸ヒドラジン消費率測定法では、硫酸ヒドラジンと電解二酸化マンガンの反応操作を窒素雰囲気中で行えば他の操作を大気中で行つても活性度の相対的評価値は全操作を窒素雰囲気中で行つた場合とよく一致し、しかも比較的精度よく、且つ非常に簡便に求められることを明かにした。またこの方法による電解二酸化マンガンの評価値は試料の粒度によつて変動するので、この粒度による影響を明かにするため試料の粒度別評価値の変化を調査し、更にこれら各粒度の試料によつて合成した場合の評価値との関係を求めた。これにより比較的広範囲の粒度分布を有する電解二酸化マンガンの活性度評価法に適用した場合の結果を明かにした。

1) 福田 雅太郎：National Technical Report, 3, 1, (1957)

A105 二酸化マンガンの分極

大阪工業技術試験所 蜷木俊二・三宅義造

乾電池陽極材料としての二酸化マンガンの減極性能を左右する1つの因子として、表面に生成して分極の原因となる低級酸化物の固体内への拡散速度が考えられる。

本報では、分極曲線を伝熱の式を用いて、これら低級酸化物の拡散として解析したA. B. Scott及びF. Kornfeilらの方法に準じて、放電曲線を検討し、各種の二酸化マンガンの有効表面積、固体内拡散係数などを算出すると共に、それぞれの代表的結晶相についての拡散係数の相異や、既に窒素吸着法、水蒸気吸着法によつて得た表面積の値との相異について比較検討することを試みた。

種々の二酸化マンガンを試料とするために、放電はN. C. Cahoonの装置によつてpH=7.5の電解液を用いて行なつた。なお、混合する炭素材料の影響を出来るだけ除くために、黒鉛化したアセチレンブラックと黒鉛を使用した。

試料を作成する際に混入するアセチレンブラックの量によつて、放電時の有効表面積の値が異なるが、それぞれの二酸化マンガンについて有効表面積のほゞ飽和点に達するアセチレンブラックの量がある。得られた有効表面積の値は一般に極めて小さく、特に γ - MnO_2 (電解二酸化マンガン)では、窒素吸着法による表面積の10数%に過ぎない。 γ - MnO_2 を加熱した試料では、有効表面積の値はほとんど変化はないが、放電時に生成する低級酸化物の拡散係数が小さく、放電時の電位低下を早め、回復時の電位上昇を遅らせる原因となるものと推察される。また一般に密な結晶構造のものほど拡散係数は小さいようである。

A106 板状電極式空気湿電池の研究(第2報)

日本電池K.K. 牧野三郎・加藤 修

目的 さきに焼成炭素体を使用した板状電極式空気湿電池について(1)炭素体の製法と特性、(2)炭素体及び陽極体の構造と特性の關係及び実用試作電池の1例を報告した。⁽¹⁾一般にこの形式の電池は予備電源用を目的とする為連続的に短時日で使用されることは殆どなく長期間で使用されるものと考えられる。最初の連続放電による容量は最も重要条件であるが、この条件が満足された場合には長期間の使用に耐える寿命即ち保存寿命の大なることが必要条件になる。

本報は実用電池の構造を説明し、短時日の連続放電特性と長期間の間歇放電特性及び保存寿命との相關關係を実験したものである。

方法 作用面積 90cm^2 ($9 \times 10\text{cm}$)の炭素体を陽極とし、陰極にアマルガムしたZn板、電解液にKOH (sp. gr. 1.3)を用いて電池を組立て 750mA ($8.3\text{mA}/\text{cm}^2$)で10分連続放電してその端子電圧が略々等しいものスチロール製棒子体に4枚接着して、これを陽極として前と同趣旨の方法で電池を組立て 3A で10分連続放電して端子電圧が略々等しいものを2枚接着して電池の陽極とした。陰極はアマルガムした鑄造亜鉛、電解液はKOH (sp. gr. 1.3)を主体とし電槽 ($23.5 \times 18.5 \times 3.2\text{cm}$)は透明スチロールを用いて電池を製作して実験した。

最初炭素体の特性が 750mA 10分連続放電で端子電圧が $1.21 \sim 1.23\text{V}$ のものを用いて陽極とし

A1 0 6
A1 0 7

実用電池を組立て I V 特性を測定した後 6 A 連続放電によつて容量を測定したが、6 A 連続放電の不可能のものが多かつたので、炭素体の向上を計り 1.23 ~ 1.25 V のものを同様の方法で電池を組立て I V 特性 -10 ° ~ 25 ° C における 6 A 連続放電の容量と長期間の間歇放電及び 6 ヵ月保存後の容量を測定した。

結果 I V 特性から短時日の連続放電特性が判定出来、又長期間の間歇放電特性及び保存寿命を略々推定出来ることを明かにした。

(1) 第 4 回電池討論会 (昭 3 8 年 1 0 月 3 1 日)

A 1 0 7 焼結式ニッケル陽極板の耐久力におよぼす 鉄およびリチウムの影響

鉄道技術研究所 杉田蔵信・大熊四郎

目的 焼結式ニッケル陽極板の耐久力が、相手陰極板の種類によつて著しく異なることは昨年の大会で発表したとおりである。すなわち、同様な条件でつくつた供試陽極板を、容量のはるかに大きい陰極板と組合わせて自動装置により充放電を反復する場合、①陰極作用物質がカドミウムのみの焼結極板、②カドミウムと鉄を混合作用物質とするポケット型極板および③鉄のみを作用物質とするポケット型極板、の 3 種の陰極板と組合わせた供試陽極板の耐久力は、それぞれ① 1 2 0 0 サイクル、② 2 2 0 0 サイクル、③は 2 2 0 0 サイクルでなお初めの容量の 9 0 % を保持していた。2 2 0 0 サイクル後各陽極板を引上げて、極板表面に含まれている鉄の量を蛍光 X 線分析によつて比較した結果、②および③の極板はいずれも鉄の含有量が①よりもはるかに多いことがわかつた。この②および③の場合は陰極作用物質としての鉄が、長期の充放電を反復している間に陽極板の表面に析出したものが大部分であるが、この結果から鉄が陽極板中にあるとその耐久力に影響を及ぼすことが考えられたので、今回は新しい陽極板に含ませた鉄が容量ならびに耐久力におよぼす影響について、リチウム添加の効果とあわせて実験を行なつた結果を述べる。

方法 面積 $\frac{1}{2}$ dm²、厚さ約 2 mm の、通常の方法にしたがつてつくつた未化成の陽極板を 2 群に分け、その 1 群を FeCl₃・6H₂O の 20 g/l、40 g/l の水溶液中に浸漬した。浸漬 5 分後にこれを取り出し、作用物質電着の場合と同様に NaOH 中で還元した。大容量の鉄を含まないカドミウム陰極板と組合わせて容量を求め、一部には 5 g の LiOH を添加し、耐久力試験を行なつた。その条件は充電が約 2.4 A で 1 hr、放電が約 1.5 A で 1 hr である。

結果 1.鉄を含有する陽極板は含有しないものと比較し、初期の容量は少ないが寿命は長い。
2.それぞれにLiOHを添加すると、鉄を含まない場合200サイクルまでの容量は最大であつたが寿命が最も短かく、鉄を含有する場合は容量の点で前者より若干劣るが寿命はかなり改善された。

現在鉄の含有量をさらに増加した場合について実験を進めており、できればその状況についても報告する。

A108 ラネーニッケルDSK電極の特性

富士電機中央研究所 杉田忠男・唐戸佳子

ラネーニッケル粉とニッケル粉とから製造する、燃料電池用のいわゆるラネーニッケルDSK電極については、すでにJusti等により発表されているが、製造法の詳細については不明の点が多いので予備的な検討を行つた。

ラネーニッケルDSK電極は、ラネーニッケル粉とニッケル粉の混合物を円板状に加圧成型し、水素気流中にて焼結後苛性アルカリにてアルミニウムを溶出して製造するものであり、アルミニウムを出来るだけ多量に溶出することがポイントと考えられている。今回は市販のラネーニッケル粉を使い、まずラネーニッケル粉、およびラネーニッケル粉とニッケル粉の粉状混合物を600°C、700°Cおよび800°Cに加熱処理した場合のアルミニウム溶出性にて与える影響を調べ、適当な焼結温度として650°Cおよび700°Cを選定した。ラネーニッケル粉とニッケル粉の混合はボールミルで行い、成型圧20tonで厚さ3×30mmφの円板状にし焼結を行つたが、各種の配合を試みた結果ラネーニッケル粉とニッケル粉の配合は1:2wt%以上にニッケル含量が多くなれば或程度の機械的強度を有することがわかつた。かくしてラネーニッケル粉とニッケル粉の配合は1:2wt%を中心として成型圧20ton、焼結温度650°Cおよび700°Cという円板を製造し、これよりアルミを苛性アルカリにて溶出し、溶出後の円板を単極としてS.C.Eを照合電極として分極特性を測定し、種々の製造条件と電極特性との関連の一端を明らかにした。なお焼結に際しては多孔度を増すためにナフタリンの添加も試み好結果を得た。

A109 酸化銀電極における放電曲線の形と充電条件との関係

松下電器中央研究所 梅尾良之
小川博通
福田雅太郎

目的 銀酸化物電極をアルカリ電解液中で放電する場合、電極中に含まれる酸化第2銀と酸化第1銀の量や放電条件などによつて、第1段高電圧部容量が変わることは、よく知られている。しかし、この第1段高電圧部が存在するため、使用機器が損傷される恐れがあつた。したがつて、第1段高電圧部容量が小さく、しかも、総放電容量の大きい極板を得ることを目的として、第1段高電圧部容量と総放電容量との関係、さらに、この関係が、充電条件に左右されるか否かを調べる。

方法 多孔性銀板を下記の条件で充電したのち、極板中に含まれる銀酸化物の組成と、放電容量とを調べた。充電条件については、充電電流 $2 \sim 8 \text{ mA/cm}^2$ 、カセイカリ電解液濃度 $5 \sim 35\%$ 、充電温度 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ で行なつた。充電後の電極中の酸化第2銀と酸化第1銀との存在量を、X線回折および熱天秤で調べた。放電容量試験は、亜鉛陰極を対極として、 7 mA/cm^2 で行なつた。

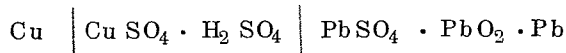
結果 酸化第1銀の生成量は、いずれの充電条件の場合でもほぼ 90% であつたが、酸化第2銀の生成量は、充電条件によつていちじるしく変わつた。この酸化第2銀の生成量の差が、総放電容量を大きく支配することがわかつた。また、第1段高電圧部容量は、酸化第2銀の分布や性質などに支配されるものと推察され、酸化第2銀の生成量とは相関性がないことが認められた。

A110 Cu-PbO₂ 蓄電池の観察と測定

名古屋工業大学 古見信一
久保利道
坂下仁司

陰イオンについて電解液と可逆反応を行う電極は、活物質の電気抵抗は大きく、電極の反応速度を維持するために多孔質に作るので、電極外面の反応は早く飽和にまで進行するが、内部では電解液の流通が不十分で、そのため反応の進行は遅れ分極電圧を高めて、極板の酸化や水の電解など、色々と不可逆反応を誘起する原因を内蔵する。これに対して、直接陽イオンについて可逆反応を行う金属板電極では、直流を通じたときの見掛けの抵抗は、陰イオン活物質電極の 10% 以下の程度に過ぎない。蓄電池用電極は、可逆性がその機能の生命と考えられるので、この陽イオン可逆電極の蓄電池への採

用を企図して、陰極にこれを用いた、



なる電池を試作し実験している。

本電池は先に(昭和38年4月・第30回大会)報告したような長所と短所をもっているが、鉛蓄電池に較べて、約0.7V起電力が低いという欠点は、充電に際して、それに寄与する主反応とガス発生を伴なう副反応との、平衡電位差を引き離すに役立ち、印加電圧が充電末期でも、1.85V以下にたもたれるように調整し置くときは、ほとんどガスの析出を見ないで、電流は次第に逓減して遂に止む。鉛電池では、c.d.をかなり下げて充電を行つても、反応が進行するに連れて、主反応からガス析出の副反応に自然に移行して、電流はなかなか止まらない。従つて本電池では密閉式の可能が結論される。実際密閉して印加電圧を1.9V以下に限定するときは、充電装置のまま放置しても、電池内の圧力は、数気圧以上には昇らないで電流は止む。

密閉式の適用は、電池の取り扱いに便利なのは無論のこと、本電池の欠点、例えば充・放電に伴つて電解液中に生ずる、鉛直方向の濃度勾配のため、電極が次第に上方が消耗されて薄くなることや、陽極から O_2 を放散して失い、そのために陰極でのCuの電着が不可逆性となつて、充電のたびに電解液中の Cu^{++} の逓減を招くなどの、主な欠点はほとんど解消され、電極の可逆性を増進することが認められる。なお本電池と鉛電池の特性曲線を実測比較して、c.d.を上げた場合の電極機能は、本電池の方が優秀で、容量の減退が少いことが検証される。

A 1 1 1 鉛蓄電池用セパレーターの物理的特性について

日本電池(株)研究部 武 藤 英 二
高 橋 順 治
坪 田 正 温

目的 鉛蓄電池用セパレーターの試験方法には、現在J I S鉛蓄電池用隔離板試験法があるが、これのみでセパレーターの特性を判定するには不十分のように思われる。従つて本報においては現在鉛蓄電池に使用されている数種のセパレーターについての物理的特性を調査する一端として、微視的構造(細孔径、細孔分布、多孔度)を検討し、内部構造を明らかにすると同時に、それらが電池におよぼす影響を考察した。

方法 実験は各種のセパレーターについて、J I S試験法並びに通気度、通水量を測定し、細孔径、細孔分布、多孔度の測定には特に試作した水銀圧入多孔度計によつた。水銀圧入多孔度計は、第

1 図の如く高圧ポンベとディラトメーターより成つている。この原理は半径 r なる細孔に水銀を圧力 p で圧入する時

$$pr = -2\sigma \cos\theta$$

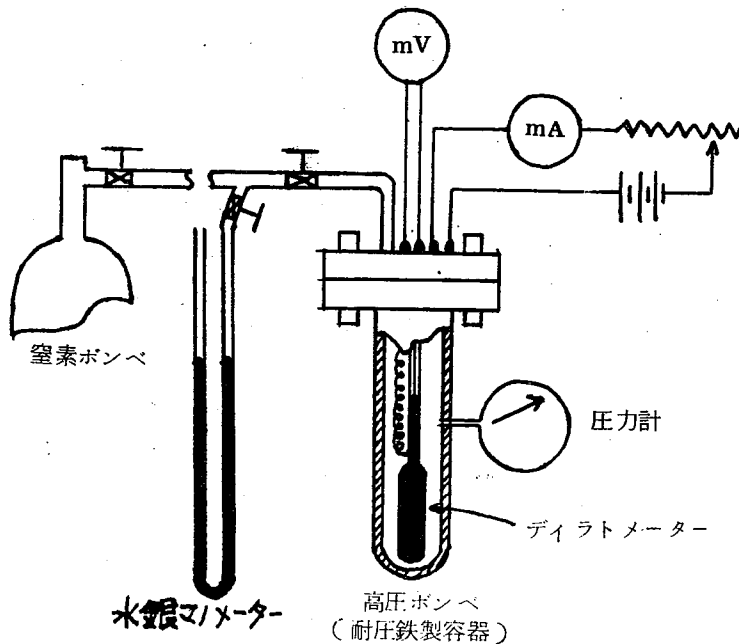
但し p : 圧力, r : 細孔半径, σ : 水銀の表面張力

θ : 水銀の接触角

なる関係が成立することに基づいている。

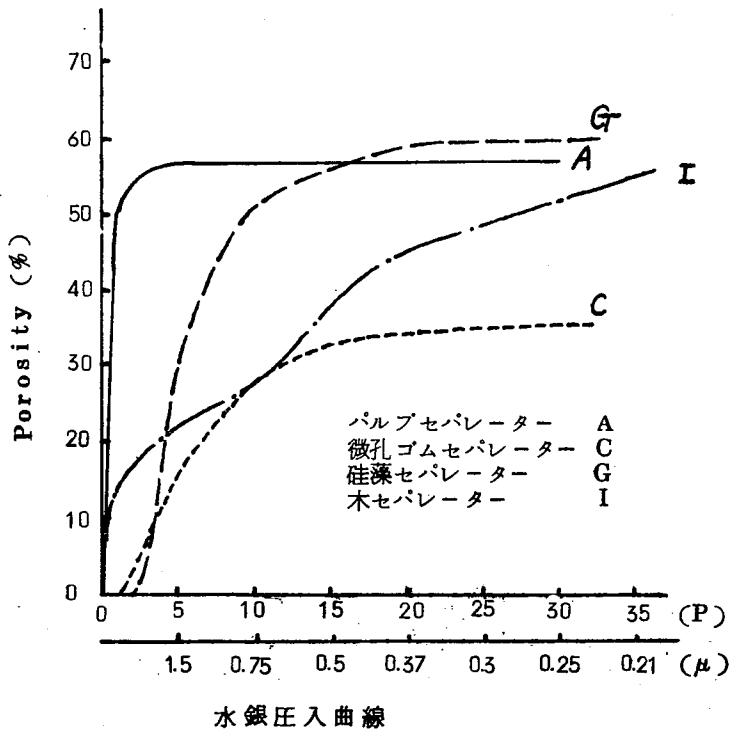
結果 セパレーターの細孔径, 細孔分布, 多孔度は圧力と, その圧力で細孔中に侵入した水銀の容積とをプロットした水銀圧入曲線を解析することによつて求め得る。二, 三のセパレーターの水銀圧入曲線を第 2 図に示した。本実験により従来から不明であつた物理的特性が, かなり明らかになり, 具体的にセパレーターの微視的構造についての知見が得られた。蓄電池用セパレーターは, 電気抵抗低く, 電解液の拡散を出来るだけ阻害せぬ事, 即ち多孔性が大でなければならぬ上に極板作用物質の微粒子が通過するのを防ぐに十分な細孔の径を有することが必要である。その意味においてこの細孔径, 細孔分布, 多孔度はセパレーターの重要な特性のひとつとなるものと思われる。

第 1 図



Pressure Porosimeter 概略図

第2図



A112 鉛蓄電池の高率放電について

豊田中央研究所 知久健夫・二宮 清

自動車用鉛蓄電池は、自動車の起動性能に関連して、短時間の高率放電性能の向上が、近年特に要求されている。この判定には、 -15°C 、 150A または 300A 放電における、放電開始後5秒目（または30秒目）の端子電圧、および放電容量が、現在用いられている。演者の1人は、この放電容量、放電初期の端子電圧、および重量能率等に関して、数理的な計算式をそれぞれ提案してきた。

現在の自動車用蓄電池の諸性能について、これらの観点からさらに検討を加えてゆき度い。この報告はその第1の試みである。

1) 陽極板に対する放電電流密度を I 。とすると、 t 時間後の蓄電池端子電圧 $(V)_t$ の一般式は、

A112
A113

$$(V)_t = e^{\circ} + \frac{RT}{2 \times 0.4343 F} \log \frac{(A_{H_2SO_4})_{D(-)}}{(A_{H_2SO_4})_{D(+)}} + \frac{RT}{0.4343 F} \log \left(\frac{A_{H_2SO_4}}{A_{H_2O}} \right)_{D(+)} \\ - \left[\rho d + \nu \left\{ \left(\frac{\rho_D \ell}{nS} \right)_{(+)} + \left(\frac{\rho_D \ell}{nS} \right)_{(-)} \right\} \right] L$$

である。(1) n ; 極板活物質に存在する細孔の表面密度。 S ; 細孔の断面積。 ℓ ; 細孔の深さ。 ν ; 細孔が電導性であることに対する補正值。 ρ, ρ_D ; 極板間および細孔内電解液の比抵抗。

放電開始直後は、第2、第3項は無視できるから、5秒目の端子電圧は、極板間および極板内部の電圧降下の影響のみを受けると考えられる。

-15°C, 150 A または 300 A の放電実験により得られた結果から、この種蓄電池の大部分は、 $\nu(\ell_+ + \ell_-)$ の値が 0.25 ~ 0.15 cm であつた。

2) 極板外部の電解液濃度が不変とすると、放電終期にいたるまでの放電時間 t_d は、

$$t_d = \frac{4 \ell^2}{0.4343 \pi^2 A} \log \frac{\pi^4 C_2}{8 C_1} - \frac{4 \ell^2}{0.4343 \pi^2 A} \log \left(1 - \frac{n(1-p)D_0 AC_3 \phi}{I_0 C_2} \right)$$

$$C_1 = \sqrt{\pi \ell S + 4 \ell^2} \quad C_2 = \ell \sqrt{S + 4 \sqrt{\pi} + \ell^2 / 3}$$

$$C_3 = S(\ell + \sqrt{S / 2 \sqrt{\pi}})$$

で表わすことができる。(2) D_0 ; 電解液初濃度。 D ; 放電終期における細孔内の電解液平均濃度、

$D = p D_0$ 。 ϕ ; 硫酸 1 mol に対する電気量。

さきの放電試験により得られた値から、放電終期において細孔の深さ ℓ は、 $\ell = 0.05 \sim 0.03$ cm, $p < 0.1$ と推定できる。

現用の自動車用鉛蓄電池を、これらの取扱いから、まず検討する。

(1) 知久健夫: GS NEWS 21 31 (1951)

(2) 知久健夫: 豊田研究彙報 3 100 (1935)

A113 鉛蓄電池の容量計算

東京芝浦電気株式会社鶴見工場 岩野直美

目的 鉛蓄電池の放電容量を示す式としては古くから Liebenow (1897年) Peukert (1897年) などがあり比較的新しくは Rabi (1936年) の式があるが何れも実測値に良く一致

するといえないので、もつと良く合う式を得たい現状である。

方法 鉛蓄電池の放電中活物質体積増加によつて極板細孔が閉塞しその結果細孔内への硫酸拡散に不足を来たし放電の持続が困難となり端子電圧が急降して放電の終止点をあたえること、およびその時までの活物質体積増加量は放電容量に比例すると考えることによつて下記の容量式を導いた。

$$C = \frac{K}{i^n} (1 - e^{-ai^m}) \quad \text{..... (1)}$$

ここに C ... 放電電流 i に対する放電容量 (Ah)

i ... 放電電流 (A)

K, a, m, n 蓄電池個々の特性による定数

e ... 自然対数の底

本容量式の誘導過程は次の通りである。

- (1) 放電中の極板活物質細孔内の電解液濃度 c は深さの方向に減少していると考えられる。細孔深さ x における濃度傾斜 $\frac{dc}{dx}$ は細孔深さ x における濃度 c に比例すると考えると(2)式を得る。

$$\frac{dc}{dx} = -\beta c \quad \text{..... (2)}$$

- (2) この濃度減少係数 β は放電電流 i に比例すると考えると

$$\frac{dc}{dx} = -\gamma i c \quad \text{..... (3)}$$

- (3) 細孔内の電解液消費量は活物質反応量すなわち鉛蓄電池では活物質の体積増加量と比例関係にあるから細孔深さ x の電解液消費量 dc はその点の活物質体積増加量 dv に、またその点の電解液濃度 c は活物質反応による単位深さ当りの体積増加量 v に対応して考えられる。

$$\frac{dv}{dx} = -\gamma i v \quad \text{..... (4)}$$

- (4) (4)式を積分すれば極板細孔内の深さに対する活物質、体積増加量の式を得る。細孔入口の閉塞量が放電終期に A となつたとすると細孔の深さ方向に対する閉塞状況の式として(5)を得る。

$$v = Ae^{-\gamma i x} \quad \text{..... (5)}$$

- (5) 放電電流 i に対する放電容量 C は放電による活物質体積増加量に比例すると考え(5)式を細孔深さ l に対して積分すれば容量式(6)を得る。

$$C = \int_0^l \frac{A}{\gamma i} e^{-\gamma i x} dx = \frac{A}{\gamma i} \left\{ 1 - e^{-\gamma i l} \right\}$$

$$\gamma l = a, \frac{A}{\gamma} = K \text{ とおくと}$$

$$C = \frac{K}{i} (1 - e^{-ai}) \quad \text{..... (6)}$$

A113
A114

(6) (6)式のままでもかなり実測と合うが前記仮定を一部修正して $\beta = \gamma i^m$, 放電終期細孔閉塞量 $= \frac{A}{i\alpha}$ とすると(7)式を得る。

$$C = \frac{A}{i\alpha + m} (1 - e^{-ai^m}) = \frac{A}{i^n} (1 - e^{-ai^m}) \dots\dots\dots(7)$$

結果 この容量式は定数4個をもち取扱にくいように見えるが log-log 図で実測値を解析することにより比較的容易に定数を求められ、各電流に対する容量計算値も従来の各式より実測値に近い。

A114 列車照明用ペースト式蓄電池の寿命

鉄道技術研究所 久野重夫

列車照明用蓄電池にとっては、長寿命であることが強く要望される。寿命を見るには一般に室内の充放電試験が行なわれている。JISに規定されている寿命試験に類するものである。ところがこの試験では比較的短期間内に結果を見るのが主眼とされているため、実用条件を適切に織り込むことができず、このためその結果は実際とはかなり異なつたものとなりがちである。従つて正しい結論を出すためには、現車に積んで実際に試験を行なつて見るのが最も確実である。この意味で、国鉄では数年間にわたる各メーカーの購入品および寿命延長に効果のあると見られる各種の改良要素を織り込んだ電池を各地の列車に積んで現車試験を実施し、電池の寿命の状況、劣化の状況などの調査を行なつてきた。これらの結果を総合し検討した結果、この種電池のあり方について結論を得るに至つた。この一部であるファイバークラッド式蓄電池については前回は発表を行なつたが、今回はこれと競合的立場にある従来のペースト式について述べることにする。

1. 試験電池の種類

一般購入品：昭和26, 27, 28, 29, 30, 31年度購入品。

試験品：(1)隔離板を種々に変えたもの ①ガラスマット(繊維径 9μ , 18μ) ②微孔ガラス布 ③隔離板(木隔, 強化木隔, 塩化ビニール, 微孔ゴム, パルプ加工) (2)構成を変えたもの ①三重絶縁型 ②テープ巻 ③極板厚の変更

2. 電池の実用条件 列車の停車時に約40Aで放電。列車の出発前および到着後に合計1~1.5h程度同電流で放電。充電は27~29Vに保たれた充電用発電機での定電圧充電。

3. 容量試験の方法 1年毎に列車から取り下して5時間率電流での容量試験を施行。
4. 試験列車 仙台、品川、尾久、函館、京都、宮原、広島、高崎の各客車区所管の急行または準急列車。

A201 熔融炭酸塩中のPd合金膜水素極

富士電機中央研究所 杉田忠男・喜多村政美

最近燃料電池用多孔性電極の欠点を解消するためにPdあるいはPd合金の薄膜を水素拡散電極として用いる研究が盛んになつて来たが、我々はPd-richの四元合金の薄膜を用い、これが熔融炭酸塩混合物中の水素拡散電極として適当かどうかを調べた。

試料は0.065, 0.10, 0.15 mm厚の合金板を4.3φの円板状にして適当な処理を施した後、図のセルに組み込んで実験した。セルはそのまゝ管状電気炉に入れCO₂を流しながら所定の温度に加熱した。電極の形状は管状の方が気密化が容易であり、また高圧にも耐えるので良好であるが今回は主に板状電極の結果について報告する。

電解質としてはLi, Na, K/CO₃ (7:5:4または4:3:3モル比)混合物を自由流動状態で用い、Pd40-Au60合金の円板(支持棒も同組成の合金)を対極として外部電源によつて分極させ、O₂, CO₂ (1:1)/Agを照合極として入力抵抗10¹⁰Ωの真空管電圧計で電位を測定した。用いたH₂は市販のボンベ詰めのもので0~1.3 kg·G/cm²の圧力範囲でセル内に圧入し、時々N₂に切代えてH₂の作動を確認しながら実験した。

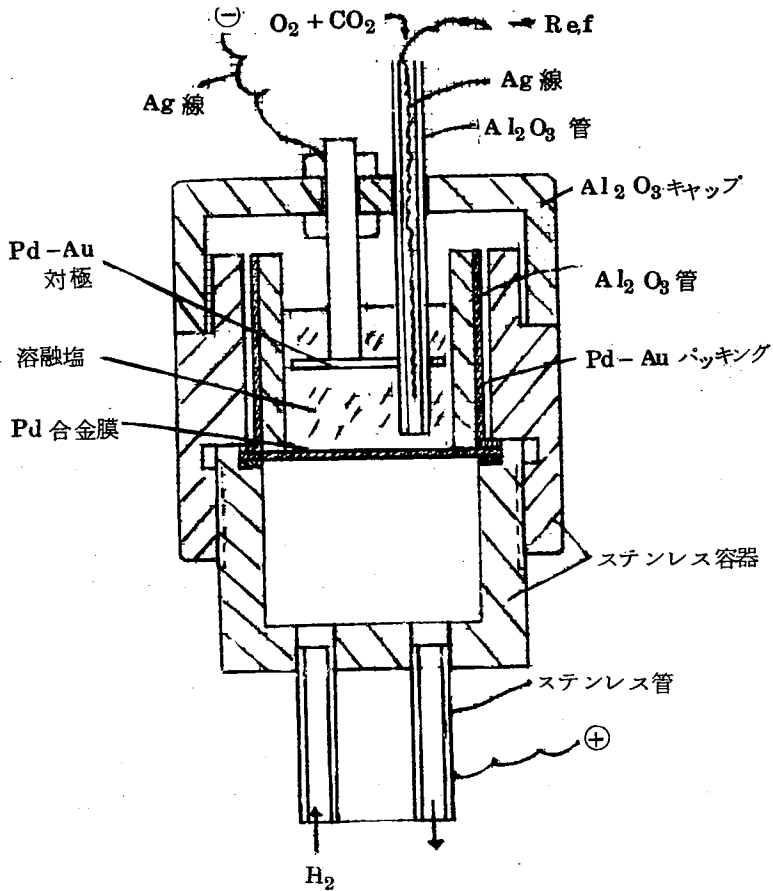
開路電位は一般に熱力学的数値より高い値を示しO₂+CO₂/Agに対し-1.4V近くを示す事もあつた。一般には実験温度範囲(400~800°C)で-1.05V程度であり、送入H₂圧の高い程、値が大きくなる傾向が見られた。

電流-電位特性は試料の処理法によつて極めて大きく影響される。良好な処理を行つたものについては活性化および拡散による分極は1 A/cm²迄殆んど認められない様であつた。また実験温度範囲での温度特性は液の抵抗変化による勾配の変化が認められるのみであり、膜厚、ガス圧の違いによる変化も殆んどない様であつた。しかし不適当な処理を行つたもの(例えば空气中500°C1H加熱)はかなり大きな活性化分極を示し数10 mA/cm²で拡散限界電流に達した。これらについては分極特性へのガス圧および温度の影響が大きく、温度、ガス圧が高いほど活性化分極が減少し限界電流値も

A 2 0 1
A 2 0 2

大きくなる傾向を見せた。

良好な電極について 500 mA/cm^2 で 6 時間放電させたが前後の電流-電位特性は変化しなかった。
また $\text{H}_2 : \text{N}_2$ 1 : 1 の混合物を電極に供給した場合も電極特性に大きな変化は現われなかった。



A 202 燃料電池用水素極のぬれに関する研究

京都大学工学部 吉 沢 四 郎
竹 原 善一郎
片 桐 晃

燃料電池用電極では、放電時、その電極上で気体活物質が抵抗少なくイオン化しなければならない。
ところで、気体活物質のイオン化反応の速度は、電極が電解液によつてぬれると非常に小さくなる。

従つて、燃料電池用電極では、電極に何らかの防水処理を施してやらねばならない。本研究では、水素・酸素燃料電池の水素極に防水処理を施す場合、どのような条件で防水処理を施せばよいかを調べた。すでに報告¹⁾した結果によれば、多孔質電極中を流れる気体活物質の流量(x)と多孔質電極中の気体活物質の圧力勾配(y)との間には、

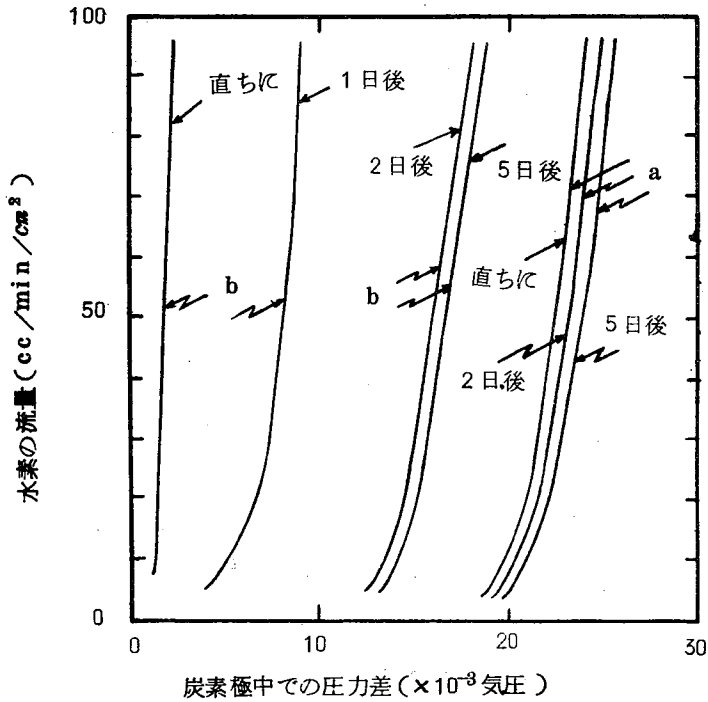
$$y = a + f(x) \text{(1)}$$

なる関係が成立し、(1)式の“ a ”の値を電解液中への多孔質電極の浸漬時間の関数として求めることにより、多孔質電極のぬれ現象を定量的に把握することが可能である。本研究では、このような方法を用いて、各種条件で防水処理を施した多孔質炭素極のぬれの大きさを測定した。

多孔質炭素極には、汎過板用多孔質炭素を使用し、これに、熱分解法により白金を添加し、さらに各種条件で防水処理を施した。防水処理法は、各種の樹脂を種々の濃度で溶媒に溶解し、この溶液を炭素極に真空含浸させ、その後、溶媒を揮発させる方法をとつた。また、活物質には、充分精製した水素を、電解液には、カセイカリ溶液を使用した。

多孔質電極中を流れる水素の流量と多孔質電極中の水素の圧力勾配との関係は、水素の流量が20 ($\text{cc}/\text{min}/\text{cm}^2$)程度以上になぬと、ほぼ直線関係を示した。この直線を外挿して、水素の流量が零となる圧力差“ a ”を求めると、この“ a ”の値は、防水処理を施さない電極では、施した電極よりも非常に大きくなる結果を示した。また、電極をカセイカリ溶液中に浸漬することにより、この“ a ”の値は段々と大きくなり、定常値を示すようになることがわかつた。このようにして測定した結果の一例を図1に示す。これは、0.5%ポリスチレンを含むベンゼン溶液で防水処理を施した場合であり、この図より、ポリスチレンで防水処理を施すことにより、炭素極は電解液でぬれにくくなることがわかる。ポリエチレン、高分子フッ素化合物で防水処理を施した場合も同様な結果を示した。また、水素極では、放電時の電流密度が大きくなると、電極はぬれ易くなることもわかつた。

1) 吉沢、渡辺、竹原、藤田、電化 32、465 (昭39) 掲載予定



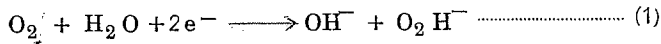
- a : 未処理炭素極使用の場合
- b : 0.5%ポリスチレンを含むベンゼン溶液で防水処理を施した炭素極使用の場合

図 1 水素の炭素極中での圧力差と流量との関係

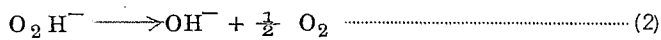
A 203 金属電極での酸素カソード反応

阪市大工 近藤 繁雄・大橋邦夫
佐々木和夫・長浦茂男

目的 燃料電池の酸素極には、金属を単味で用いるいは他の主材に触媒として添加する。触媒の働きには、まず主材において

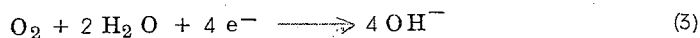


で生ずる O_2H^- を



で破壊する H_2O_2 分解能を第1の機作としている。しかし単味で使われる金属電極では果して上述の

過程を経るものか、



で直接イオン化をするものか疑問である。また金属極に触媒付したものは、どちらが2電子反応か4電子反応かまたはその混成かを明らかにし、酸素極を構成する主材と触媒の働きを整理する必要がある。

この観点から酸素極の主材または触媒として使われる数種の金属を基礎電極とし、KOH中で電位と表面状態の変化との関係を調べ、異なつた表面状態での O_2 カソード反応の有無と機構を整理し、強制添加した H_2O_2 の $V \sim i$ 曲線への影響からさらに詳細に O_2 カソード反応の機構を推定しようとする。

方法 Ag, Cu, Ni, 酸素過電圧の小さい意味でNiと同型のFe, Auと同型の酸素過電圧が大きいPt, 及びPt黒について、1N KOH中で N_2 通気下の $V \sim i$ 曲線を求める。この方法により金属の状態変化に無関係に(1)(3)及び水素平衡電位の3点が決められる。こうして逆に、3電位に相対的な金属の状態変化の電位が決まる。次に空気または O_2 通気下の $V \sim i$ 曲線から(1)または(3)の反応領域と金属の表面状態との関係が導かれる。さらに種々の濃度の H_2O_2 添加による $V \sim i$ 曲線から(1)(3)の反応を裏付け、金属の表面状態と H_2O_2 分解能の関係が明らかになる。

結果 一般に金属が最高の酸化状態にあるときは O_2 カソード反応は起らない。この状態から次の低級酸化状態に移るときは、Ag, Niでは O_2 によるアノード反応が、Pt, Cuでは O_2 カソード反応が、Feでは何も起らない。一例としてAgの挙動を示せば、第二酸化状態では上述のように O_2 カソード電流は抑制されるが、第一酸化状態では 4e^- 反応が、還元銀状態では H_2O_2 分解をともなつて 2e^- 反応が認められる。その他の金属についても表面状態と O_2 カソード反応の関係を述べ、酸素電極の主材として、あるいは触媒として用いられた場合の反応の機作の違いについて論ずる。

A 2 0 4 燃料電池の寿命に関する研究(その1)

多孔質炭素電極の濡れについて

同志社大・工 窪川真男・山下正通

水素・酸素燃料電池のごとき拡散型燃料電池の陰陽電極には従来から多孔質炭素が多く使用されているが、放電中に電極内部の細孔中に電解液が滲透して遂に寿命が尽きる。それ故、この種の燃料電池を実用化するためには、電極の活性度をあまり低下しない程度の防水処理を行なつて寿命を延長す

A 2 0 4
A 2 0 5

ることゝ研究の主力が注がれている。最近技術の進歩により寿命が延長し、大電流放電 (100 mA/cm^2) による加速試験でも数カ月を要するようになったので、より短期間の試験法が要望されている。したがって、本研究では電解液の電極への滲透速度を鋭敏な方法で数日以内に測定し、次の目的を達成しようとするのである。(1)燃料電池の実際寿命を早期に推定する方法の確立、(2)これによつて長寿命を目的とする製造法の改良、(3)非破壊的寿命検査方法の確定、などである。

従来、多孔質電極に対する電解液の滲透量は、電極を電解液よりとり出して濡れたまま天秤にのせて測定していた。その結果、測定誤差は大きいのみならず、カセイアルカリ電解液が炭酸ガスを吸収して電池性能の劣化を伴つた。本報では、これらの欠点を取除く方法として、電流導線を兼ねたスプリングを用いて電極を電解液中に吊り下げ、電極上の定点の位置変化によつて電解液の滲透した層の深さを約 0.1 mm の精度で静止状態のまま測定できることを知つた。これによつて前項の目的を達し得る見通しがついたので報告する。すなわち、本報では、とくに炭素電極を陽極として、これに酸素または空気を供給し、相手極と組合せて放電しつゝ陽極電位の変化と同時に電解液の滲透速度の測定を行ない、(1)放電電流密度 (2)酸素ガス濃度 (3)電解液濃度 (4)温度 (5)電極の製造法、たとえば、原料、触媒、防水並びに結合剤、成型などの諸条件との関係を求めた結果について報告する。

A 205 アルカリ炭酸塩を電解質とした高温燃料電池の研究

富士電機、中央研究所 杉田忠男・田島博之

混合アルカリ炭酸塩を電解質とする高温燃料電池の型には、free electrolyte、電解質を含浸させたマグネシヤマトリックス、及び電解質とマグネシヤ粉末からなるペーストを電解質とする三種が存在する。演者らは、先ず後二者の型の水素、酸素燃料電池を試作して、電極反応に不可欠な反応ガス、電極、電解質からなる三相界面の構成が容易でかつ安定な電池を得る事を目的とし、電極材料、電池構成方法等についての検討を試みた。

試作電池として下記三種の電池を構成した。なお電極材料、電解質は三種ともに同一のものである。

電池 I 酸素極 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}$ の固溶体の焼結体)、電解質 (焼結多孔性マグネシヤマトリックスに Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 の 4 : 3 : 3 モル比の熔融塩を含浸) 水素極 (カルボニルニッケルの焼結体) の三者をステンレスフランジで電池に構成。

電池 II 酸素極とマグネシヤマトリックスを同時に加圧成型し焼結した円板のマグネシヤ側に

電解質を含浸させ、水素極とステンレスフランジにて電池を構成。

電池Ⅲ……マグネシヤ粉末2部と電解質1部を混合し、ホットプレスによりペースト状の電解質を作り、酸素極、水素極、ステンレスフランジで電池を構成。

上記三種の電池に、燃料として水素を、酸化剤として CO_2 と O_2 の混合ガスを送り $410^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲における電流電圧特性および内部抵抗を比較検討し、電池Ⅲが最も優れた特性をしめす結果を得た。この結果より電池形態としてⅢを採用し、更にAg電極材料についても検討を行った。

以上の実験より下記の結果を得た。

1. 電池形態はI, II, IIIの順に特性は向上するが、II, IIIの差は大きなものではない。
2. 電池Ⅲにあつては 700°C および 800°C において 100 mA/cm^2 の電流でそれぞれ端子電圧0.4, 0.57 Voltであつて、可成りの電流が取出せる。
3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}$ 系の酸素極の場合には、全過電圧のうちで抵抗過電圧よりも活性化過電圧と思われる割合が大である。
4. 上記3に反してAgを酸素極とする場合には、その過電圧は抵抗に起因する割合が大となり、電池特性は、電池Ⅲの2倍以上となる。

A 2 0 6 高温燃料電池に関する研究(第3報) 酸素極の分極特性

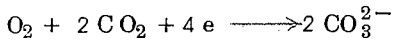
大阪大学工学部 石野俊夫・田村英雄
塩川二郎・能田 裕
塩田公一

熔融塩型高温燃料電池の酸素極の分極特性を、電極材質に銀を用い、電解質の混合アルカリ炭酸塩中に希土類酸化物を混入したものにつき各種温度における電位-電流曲線を測定して、その分極特性を比較検討した。

高純度アルミナ坩堝を槽とし、これに混合アルカリ炭酸塩(Li_2CO_3 40 mol % Na_2CO_3 30 mol % K_2CO_3 30 mol %)を入れ、電気炉中にて加熱熔融したものに酸素極と対極並びに照合極をセットし、所定の測定温度において外部電源より直流を流して酸素極の電位を照合極対照において測定した。酸素極及び照合極に銀板を用い、いずれもアルミナ管にて覆い、そのアルミナ管中に、 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (1 : 1)の混合ガスを供給した。これらの中央に陰極の白金板をセットし、電解質上面は $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (1 : 1)混合ガスにて保護した。

混合アルカリ炭酸塩のみについて結果を図1に示す。

陽極反応は



と考えられ、温度上昇に従い反応の速度の増加と電解質の抵抗の減少により分極が小さくなるとされている。しかし実験の結果から700°C以上ではそれ程の変化はなく、電導度はこの温度範囲では直線的に上昇することから、反応速度が700°C以上では温度と共にそれ程増加しないと考えられる。

この混合アルカリ炭酸塩に Nd_2O_3 を0.1 mol % 添加した場合を第2図に示す。これは第1図の場合と殆んど同様な傾向を示した。500°C~700°Cの温度域では添加物の影響が現れるが、800°C附近それ以上ではその影響が少い。以上の如き傾向を示したものに La_2O_3 , Y_2O_3 があり、これらは分極電位を減少させることから、反応の触媒又は助触媒的作用を有すると考えられ、性能向上のための添加物として期待される。

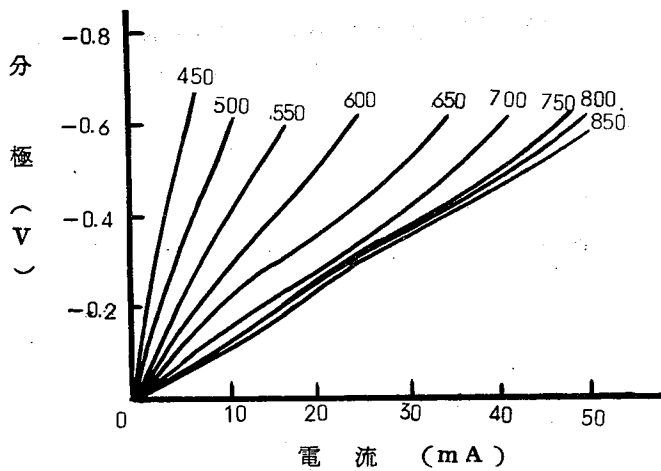


図1 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (4:3:3) の温度による分極特性の変化

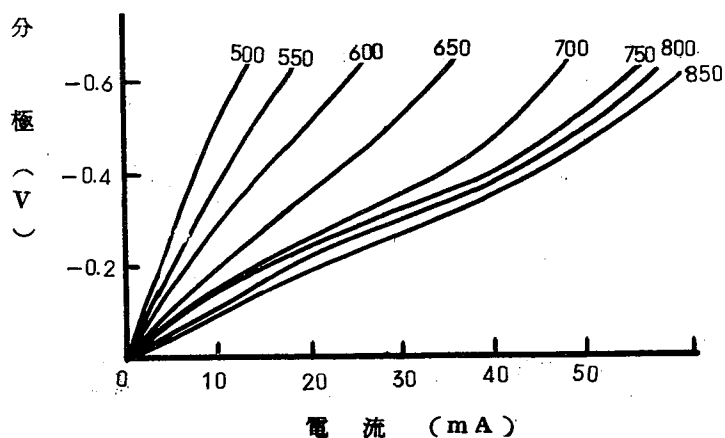


図2 $\text{Li}_3\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 (4:3:3:0.1)$
の温度による分極特性の変化

A207 水素-酸素燃料電池用触媒に関する研究

神戸電機株式会社 梶 章・宮本隆朗
京都大学工学部 竹原善一郎・吉沢四郎

水素、酸素燃料電池の水素極および酸素極の分極特性が触媒の添加方法によつてどのように影響されるかについて検討を加えた。

水素極および酸素極の骨格として、滷過板用多孔質炭素極あるいは多孔質焼結ニッケル極を用いた。これら電極への触媒の添加は、金属塩を含む水溶液を電極に含浸させ、熱処理をおこなうことにより、触媒金属を添加させる方法をとつた。また、電解液による電極の濡れを防ぐために、水素あるいは酸素を電極の内部より電解液側に向つて吹き出させながら実験をおこなつた。本研究では、実際に燃料電池を組むのではなく、試験極と相手極との間に一定の電流を流すことにより、強制的に分極させて、

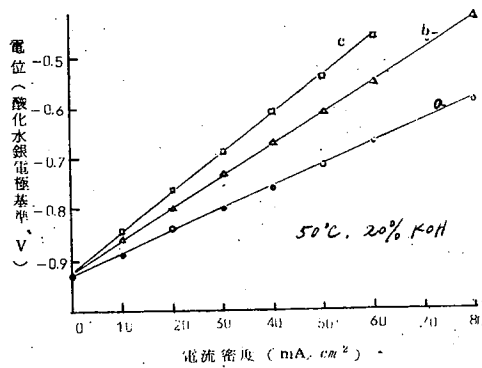
試験極の電位が定常状態を示すようになったときの電位を分極電位とした。電位の測定はルギン毛管を使用し、酸化水銀電極に対して測定した。

水素極：触媒として白金、パラジウム、およびニッケルを添加した場合に対して検討を加えた。たとえば、白金を添加した場合には、多孔質炭素極に含浸させた塩化白金酸水溶液の熱処理温度の分極特性におよぼす影響は著しく大であり、熱処理温度は380°C附近がもつとも優れていることがわかった。また、格子欠陥濃度の大きい状態で触媒を添加するのが好ましいことがわかった。

すなわち、電極中で金属塩を分解した後、電極を急冷することにより、触媒の結晶化を防いだり、あるいは、白金などの触媒と他の金属（たとえば、アルミニウム）とを熱分解過程において共析させ、その後、触媒金属以外の金属（たとえば、アルミニウム）をとり去つてやることにより、分極特性の優れた電極を作製することが出来た。

上記方法により触媒を添加した場合の分極特性に及ぼす効果の一例を図1に示す。また、骨格として多孔質焼結ニッケル極を用いた場合も同じような優れた効果があつた。

酸素極：触媒として、銀、白金、パラジウム、コバルトを添加した場合について検討した。触媒としては、銀がもつとも優れていることがわかった。銀を添加した場合には、多孔質炭素極に含浸させた硝酸銀溶液の熱処理の最適温度と時間は約350°C、1時間であつた。また、水素極を作製した場合と同じように、酸素極においても、格子欠陥濃度の大きい状態で触媒を添加するのが好ましいことがわかった。これらの結果の一例を図2に示す。



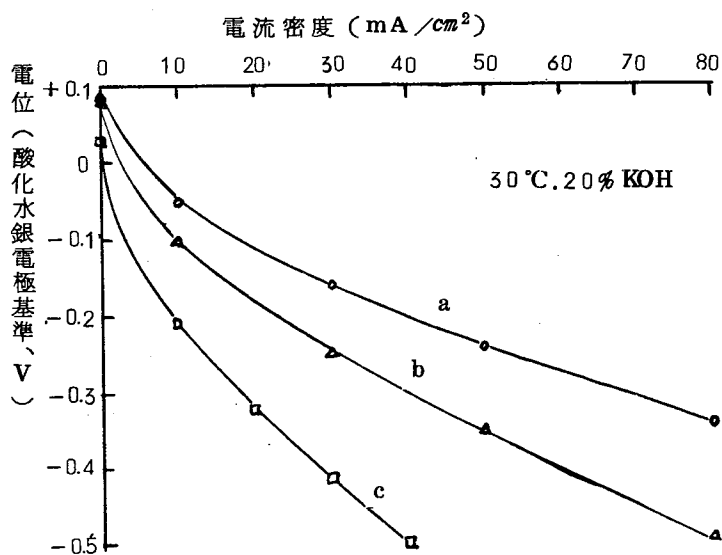
熱処理条件：水素雰囲気、380°C、1時間

a : 0.2M $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ + 0.2M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ のアルミニウムを溶出

b : 0.2M $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、急冷

c : 0.2M $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、徐冷

図1 各種水素極の陽分極曲線
(骨格として多孔質炭素極を使用)



熱處理條件：空氣雰囲気 350°C, 1時間

a: 2.5 M, AgNO_3 + 2.5 M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 急冷
 $\text{PIL} = 2.4 \mu\text{m}$ 溶出

b: 2.5 M AgNO_3

c: 無 融媒

図 2 各種多孔電極の陰分極曲線
 (骨格 Ni 多孔質炭素電極を使用)

A208 二、三のアルコール電極の分極特性

大工 試 高橋祥夫・三宅義造

液体燃料電池に使用する燃料としてアルコールが有望であると考えられ、最近アルコールの陽極酸化の研究が盛んになつてきたが、反応機構については一致した結論は得られていない。

本報では数種のアルコールの反応性についての手がかりを求めるとために行なつたアルコール放電時の電流電位特性の測定と、主としてクロノポテンシヨメトリーによる放電特性の検討の結果について報告する。

電極に白金黒つけ白金板を用い、カセイカリ水溶液にアルコールを溶解したものを電解液として数種のアルコールの放電時の電流電位特性を調べた。その一例として、35%カセイカリ1ℓに0.011モルのアルコールを添加し、25°Cで電解液をかくはんせずに測定した結果を図に示す。図から限界電流の値は、だいたい次のような傾向を示すことがわかる。

低級アルコール > 高級アルコール

第一級アルコール > 第二級アルコール

アルコールの濃度を高くすると限界電流値も大きくなり、またかくはんすると限界電流値はかなり大きくなる。

さし当つて、この限界電流値の差が何に基づくかを検討するために、白金黒つけ白金板を電極に用いてカセイカリ水溶液中にアルコールを溶解したものを電解液としてクロノポテンシヨメトリーを行なつた。

得られたクロノポテンシヨグラムは、電位と $\log [1 - (t/\tau)^{1/2}]$ とのプロットが直線となり、Delahayの不可逆過程についての式によくあてはまる。

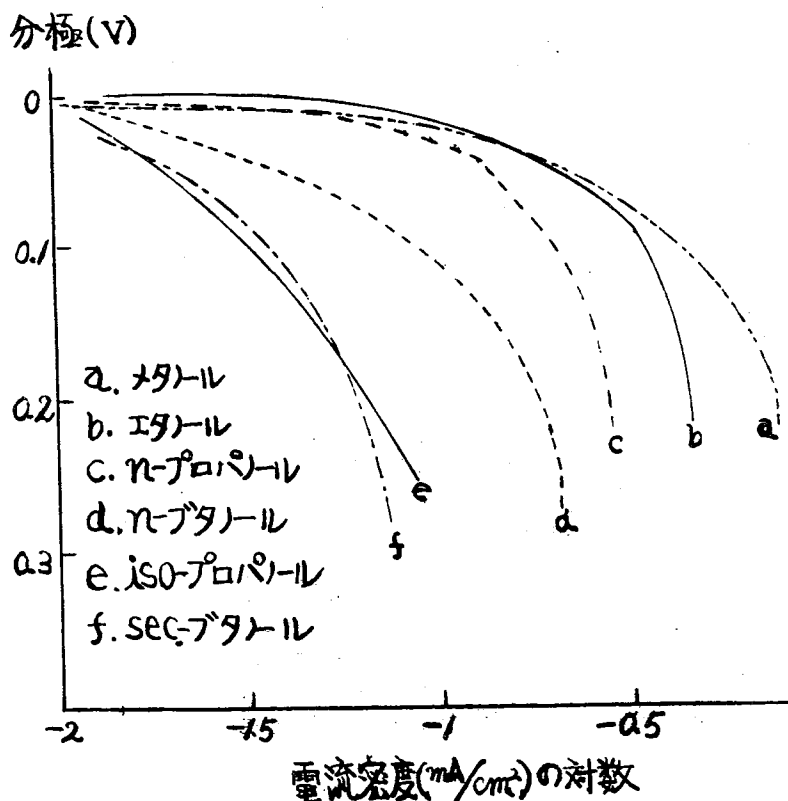
Sand 式によつて拡散係数を求めると、25°Cにおいて表のような結果が得られた。

	n^2D (cm^2/sec)
メタノール	1.6×10^{-4}
エタノール	9.5×10^{-5}
n-プロパノール	1.6×10^{-5}
iso-プロパノール	2.7×10^{-6}

D : 拡散係数

n : 反応に参加する電子数

この結果から電流電位曲線の限界電流値の差は主として拡散係数の差によるものと考えられる。



A209 メタノール-酸素燃料電池に関する研究

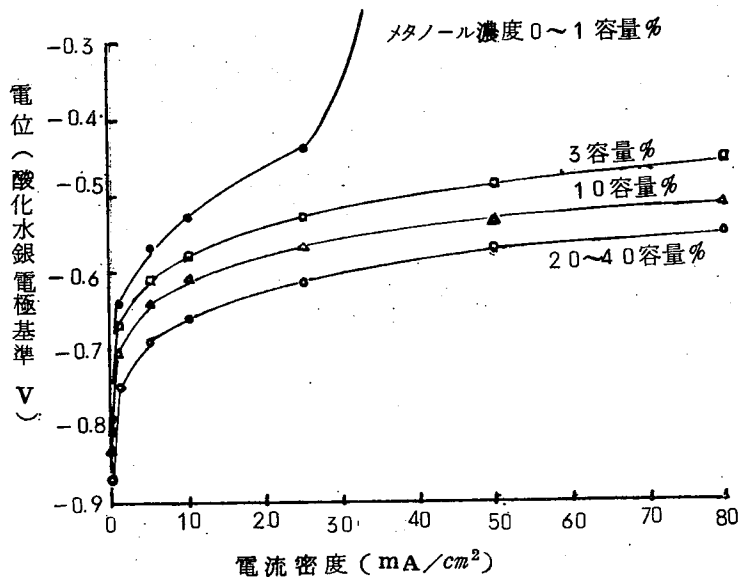
神戸電機株式会社 梶 章
京都大学工学部 竹原善一郎・吉沢四郎

本研究では、メタノールを液体のままを用い、電解液としてアルカリ溶液を用いる、常温、常圧のメタノール-酸素燃料電池の研究を行った。

メタノール極には、白金黒付白金極と種々の触媒を添加した多孔質炭素極を用い、酸素極には、銀を添加した多孔質炭素極を用いた。また、電解液にはカセイカリ溶液あるいはカセイソーダ溶液を用い、これに種々の濃度のメタノールを混合させた状態で、メタノールおよび酸素極の分極特性を検討した。本研究では実際に燃料電池を組むのではなく、試験極と相手極との間に、外部より一定の電流を流し、強制的に分極させ、試験電極の電位が定常状態を示すようになったときの電位を分極電位

とした。電位の測定はルギン毛管を用い、酸化水銀電極に対して測定した。

白金黒付白金極を用いた場合のメタノール極の陽分極曲線を図1に、また、銀を添加した多孔質炭素極を用いた場合の酸素極の陰分極曲線を図2に示す。これらの結果からもわかるようにメタノール濃度の増加と共にメタノール極の分極特性は向上するが、一方、酸素極の分極特性は低下する。つぎに、多孔質炭素極に種々の方法で触媒を添加して作製したメタノール極の分極特性を比較した。すなわち、格子欠陥濃度の多い状態で触媒を添加することにより、メタノール極の分極特性は向上することがわかった。例えば、含浸液として、塩化白金酸と塩化アルミニウムの混合水溶液を用い、多孔質極にこれを含浸させ、熱処理後急冷し、白金とアルミニウムとを共析させ、更に電解的にアルミニウムを溶出させて作製した電極をメタノール極として用いた場合には優れた性能を示した。また、メタノール極の場合、触媒濃度の増大と共に、また、電解液の温度の上昇と共に分極特性は向上した。なお、メタノール極の放電反応に対する見掛けの活性化エネルギーは、12 Kcal/molとなった。電解液としてカセイカリ溶液の代わりにカセイソーダ溶液を用いた場合も、メタノール極の分極特性には何ら影響があらわれなかつた。ホルムアルデヒドやギ酸塩も白金黒付白金極で十分に電気化学的に酸化されることがわかった。

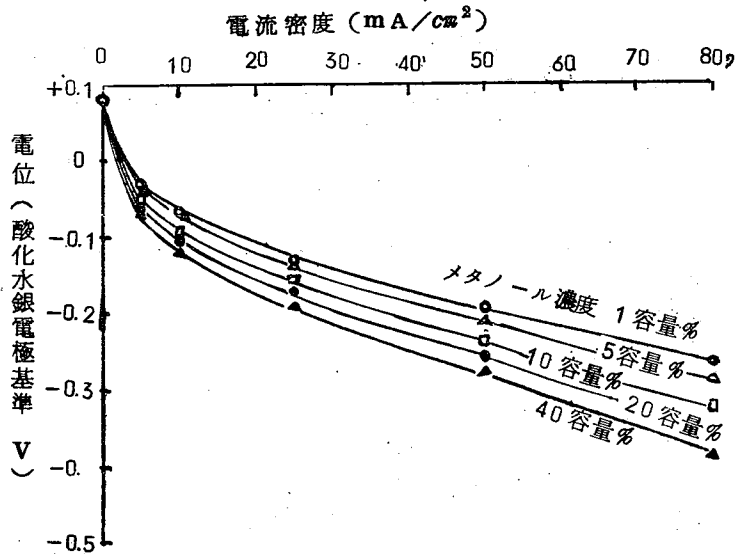


KOH 濃度 : 4.0 M KOH / 混液 1 ℓ

電解液濃度 : 30°C

電 極 : 白金黒付白金極

図 1 メタノール極の陽分極曲線



KOH濃度 : 4.0 M KOH / 混液 1 ℓ

電解液温度 : 30 °C

電 極 : 銀を添加した多孔質炭素極

図 2 メタノール含長液中での酸素極の陰分極曲線

A210 ヒドラジン-酸素燃料電池に関する研究

神戸電機株式会社 栢 章
京都大学工学部 竹原善一郎・吉沢四郎

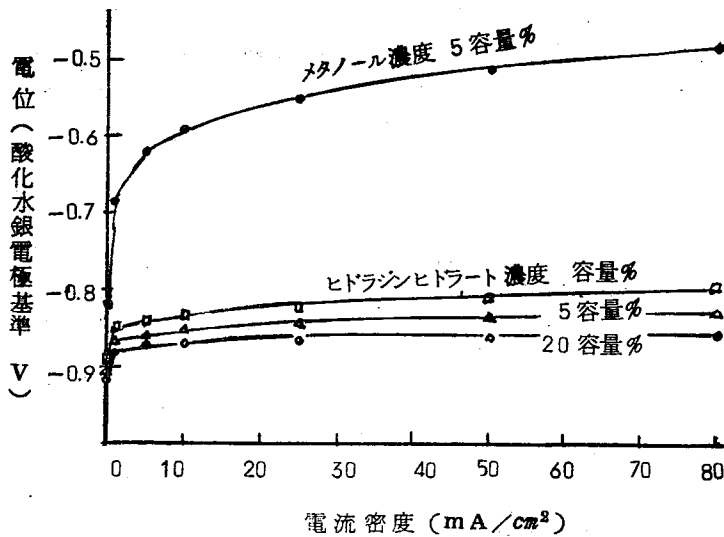
燃料としてヒドラジンをういたヒドラジン-酸素燃料電池について研究した。ヒドラジンの燃焼熱から求めた電池電圧は1.56Vと計算される。本研究では、アルカリ性溶液中にヒドラジンヒドレート(80%)を加えた状態での、ヒドラジン極および酸素極の分極特性を検討し、水素、メタノール、ヒドラジンヒドレートの各燃料を用いた電極の分極特性を比較検討した。

ヒドラジン極には、白金黒付白金極を、酸素極には、銀を添加した多孔質炭素極を使用した。また、電解液にはヒドラジンヒドレート0~20容量%含むカセイカリ溶液あるいはカセイソーダ溶液を用いた。アルカリの濃度は1~10Nの範囲で変化させた。本研究では、実際に燃料電池を組むのでは

なくて、試験極と相手極との間に外部より一定の電流を流し、強制的に分極させ、試験電極の電位が定常状態を示すようになったときの電位を分極電位とした。電位の測定はルギン毛管を用い、酸化水銀電極に対して電位を測定した。

白金黒付白金電極を用いた場合のヒドラジン極およびメタノール極の陽分極曲線を図1に示す。図からわかるように、ヒドラジン極の分極特性はメタノール極に比べると非常に優れていることがわかった。またヒドラジン濃度の増加により、分極特性は向上するがメタノールの場合に比べると、その差異は小さかった。カセイカリ溶液の代わりにカセイソーダ溶液を用いても分極特性に対しては何ら影響が現れなかった。電解液温度の分極特性への影響は、水素極やメタノール極に比べて非常に小さかった。

ヒドラジンヒドラート含浸溶液中での酸素極の陰分極曲線を図2に示す。図2からわかるように、ヒドラジンヒドラート1容量%含んだだけでも、酸素極の開路電位は、ヒドラジンヒドラートを含まない場合に比べて約0.43Vも負の電位を示した。また、分極特性もヒドラジンヒドラート濃度の増加と共に大きく劣下することがわかった。これらの結果より、ヒドラジン-酸素燃料電池を組む場合には、ヒドラジンが酸素極と接触しないようにしなければならない。すなわち、ヒドラジン極と酸素極との間に隔膜を挿入する必要があることがわかった。



KOH濃度：4.0 M KOH/混液1ℓ

電解液温度：30°C

電極：白金黒付白金極

図1 ヒドラジン極の陽分極曲線

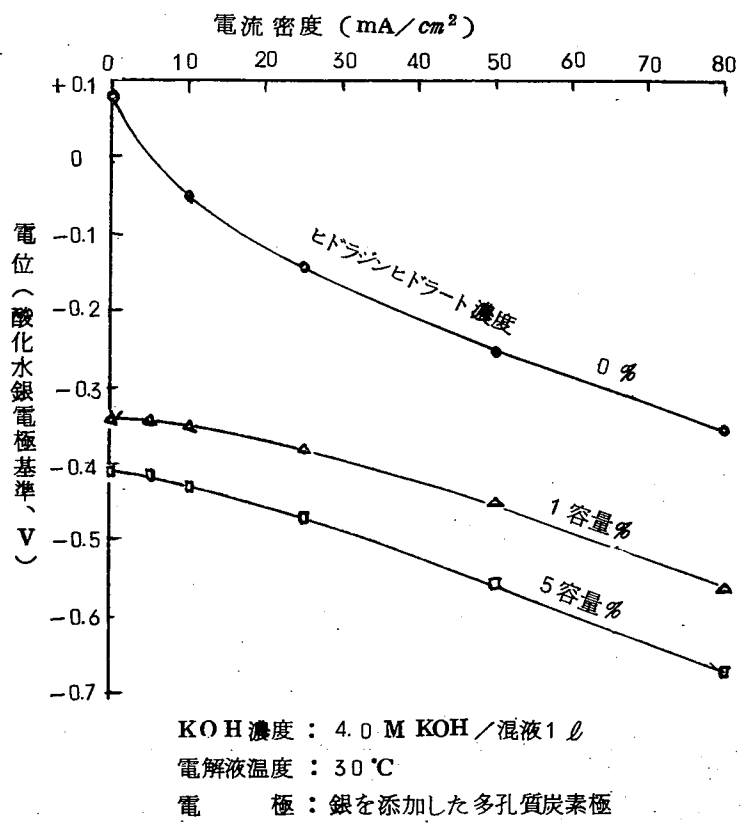


図2 ヒドラジンヒドレート含浸液中での酸素極の陰分極曲線

A211 ヒドラジン-酸素燃料電池(II)

ヒドラジン-酸素燃料電池の動作特性

大阪府立大・工 林 忠夫・棚池正伸
石田武男

1. ヒドラジン-酸素燃料電池の燃料極の分極特性についてはすでに報告した。(第4回電池討論会、昭38年11月)燃料極としては白金黒付白金(Pt-pt)およびニッケル上に白金黒をメツキしたもの(Ni-pt)がよい結果を与えたので、ヒドラジン-酸素燃料電池の実用化をはかる目的で陰極にNi-pt網を用い、陽極には炭素極を使用し、各種条件における電池の動作特性を調べた。
2. ヒドラジン-酸素燃料電池の動作特性は、図1の構造の電池を用い、開路電位、放電特性を測定

した。電解液は4-6N KOHに、 N_2H_4 (0.2-0.5M/ℓ)を加えたものを一定の流速でセルに導入した。酸素極にはポーラスカーボン電極をパラフィンで防水処理して用いた。また隔膜の影響について、ろ紙およびセロファンを検討を加えた。

3. 図2に各種の電極によるヒドラジン燃料極の分極特性を示したが、Ni-pt極はPt-pt極にくらべて分極はいく分大きいことがわかるが、開路電位も高く、実用的な問題を考慮すれば、ヒドラジン燃料極として有望である。

Ni-ptネット燃料極および炭素極を酸素極として用いたヒドラジン-酸素燃料電池の各種動作状態における分極特性をしらべた結果、ヒドラジン燃料極についてはほぼ満足できる結果が得られた。しかし、酸素極については、電流密度 $10mA/cm^2$ 以上でかなり分極の増加が認められ、とくに、隔膜を用いないときはその影響が大きいことがわかった。

したがって、ヒドラジン-酸素燃料電池の特性を向上させるためには、酸素極(炭素極)の触媒、および適当な隔膜の選定が必要と考えられる。

図3にヒドラジン-酸素燃料電池の代表的な放電特性を示した。

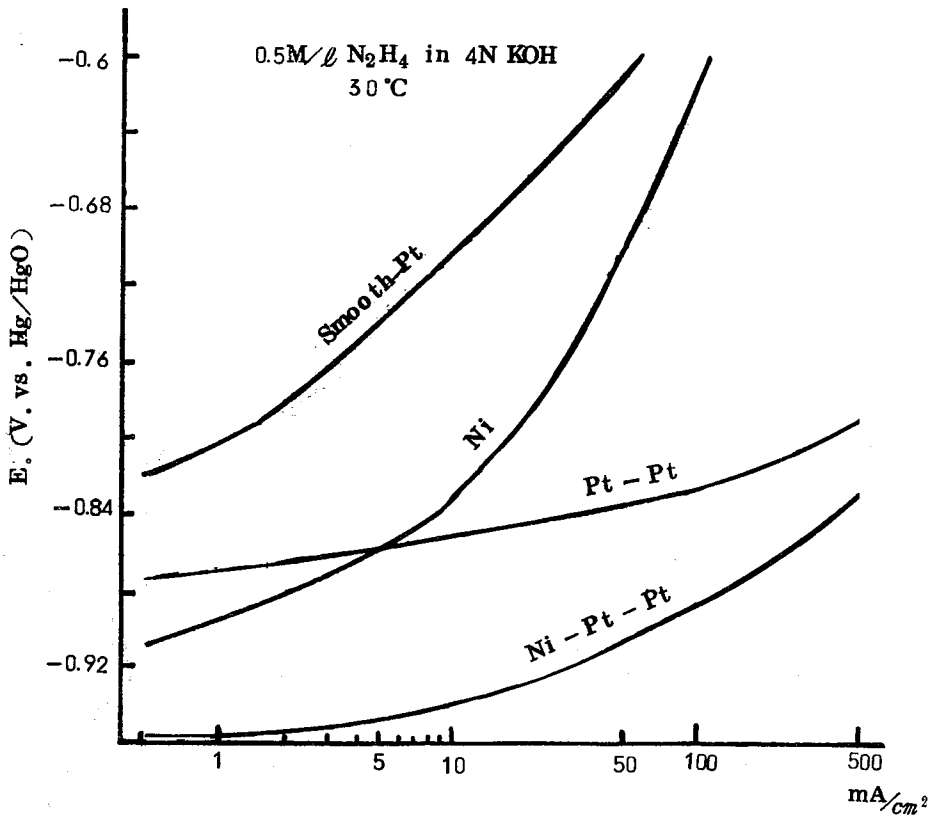


図1 ヒドラジンの陽極分極曲線

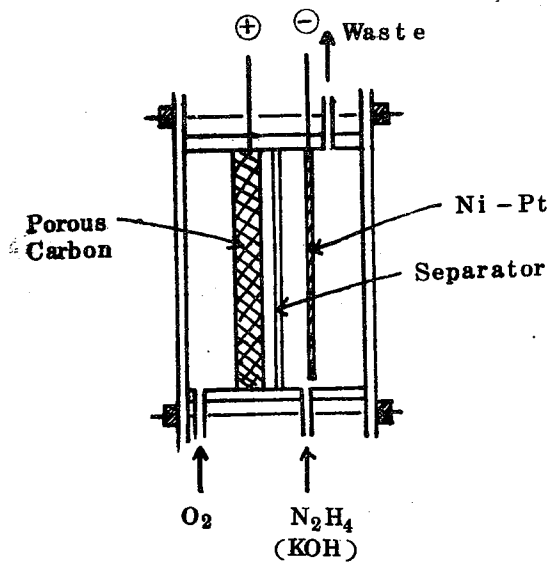


図 2 電池の構造

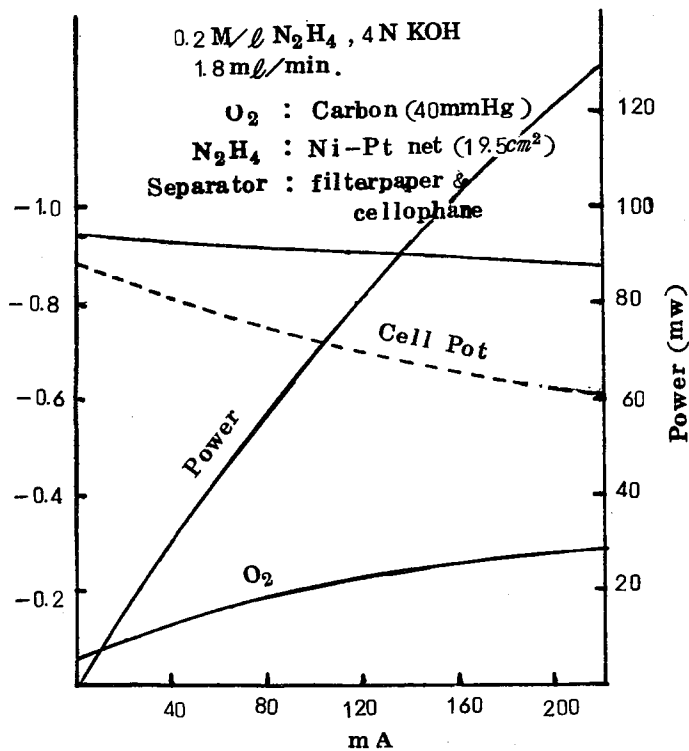


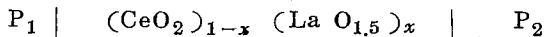
図 3 ヒドラジン-酸素燃料電池の放電特性

A212 酸化物焼結体の導電率 (II)

Ce-La 系のイオン導電率

名 大 工 高橋武彦・岩原弘育

目的及方法 近年高温型固体電解質燃料電池に対する関心の増大に鑑み ZrO_2-CaO 系を始めとする一連の螢石型酸化物固溶体のアニオン伝導に関する研究が注目される様になつた。これらの研究の大部分は ZrO_2 を母体とするものであるが螢石型をなす4価の酸化物にはこのほか CeO_2 , ThO_2 など若干の物質があり, これらに対するアニオン伝導の研究は極めて少ない。筆者らは前大会において $CeO_2-La_2O_3$ 系の全導電率並びにその他の若干の電気的特性を $400\sim 1200^\circ C$ にわたつて検討し, 空気中では $La 20$ 原子% 附近の組成でその導電率が最大となることを報告した。今回は前회에引続いてこの系の導電種を明らかにする目的でその酸素イオン輸率を La 原子% $0\sim 70$ の組成について $600\sim 1200^\circ C$ の温度領域にわたつて測定し, このものの燃料電池用固体電解質としての可能性について検討した結果を報告する。 $CeO_2-La_2O_3$ 系においてもそのイオン伝導は空格子を通しての酸素イオンによるものであるとの想定のもとに, このものを電解質とする酸素濃淡電池を構成し, その測定起電力 E と理論起電力 E_0 の比 E/E_0 を以つてその酸素イオン輸率とした。



酸化物試料は前回と同じものを用いた。 P_1 としては常に 1 atm 酸素を用いた。

結果 CeO_2 単独 ($x=0$) の場合酸素イオン輸率は $700^\circ C$ 附近より急激に増大し $900^\circ C$ 以上ではほぼ一定の値に達する。この時の値は $P_1/P_2=5$ で約 32% , $P_1/P_2=50$ で約 20% であり P_2 の値に依存した。イオン輸率が急激に増大する温度は前回報告した導電率の折点に対応している。 $1200^\circ C$ における輸率は La 含量 x の増大と共に増大し $x=0.4$ でほぼ最大 ($99\sim 95\%$) となる。 $600^\circ C$ においてはこの最大点は $x=0.2\sim 0.1$ に移行しそれ以後は x の増大と共に徐々に減少した。 $700\sim 1000^\circ C$ における輸率は広い組成範囲に亘つて $P_1/P_2=5$ ではほぼ 100% を示したが $P_1/P_2=50$ ではそれよりやゝ低かつた。これらの実験から, この系においても酸素イオン伝導が支配的であるがその割合は温度と組成によりかなり変動することがわかつた。又一般にアノードの酸素分圧が低い場合は高温における酸素イオン輸率は減少するが, La 混入量を増加することによつてこれを防止出来ることがわかつた。この事は P_2 の代りに $1\text{ atm } H_2$ を使用した際その起電力が La の混入量の増加と共に上昇することからも明らかになつた。以上の結果からこの系における酸素イオン導電率の温度, 組成による変化の機構を考察し, このものの燃料電池用固体電解質としての可能性

を検討した。

A 2 1 3 固体電解質の導電率 (XI)

$\text{Ag}_2\text{HgI}_4 - \text{Ag}_2\text{S}$ 系について

名古屋大学工学部 高橋武彦・山本 治

目的 演者等はすでに1~10報で、固体電解質電池用電解質について発表した。本報では、新しい系として、 $\text{Ag}_2\text{HgI}_4 - \text{Ag}_2\text{S}$ 系について報告する。 $\text{Ag}_2\text{HgI}_4 - \text{Ag}_2\text{S}$ 系においてイオン導電率が大きく、かつ電子導電の小さい化合物の存在をたしかめた。

方法 Ag_2HgI_4 の粉末と Ag_2S の粉末を混合粉碎し、真空封入したガラス管中で加熱反応し、この反応生成物の電子導電率及びイオン導電率を測定した。電子導電率は、C.Wagnerの分極法及び、 $\text{Ag} | \text{X} | \text{I}_2$ (X: 反応生成物)電池の起電力より定めた。又粉末X線回折により、反応生成物のX線回折図を求めた。

結果 Ag_2HgI_4 と Ag_2S の反応は、 240°C 17時間程度で充分であることが各温度で反応させた反応生成物のX線回折図よりわかった。 Ag_2HgI_4 と Ag_2S の組成比により、生成物の導電率及びX線回折図は異なつた結果が得られた。

$\text{Ag}_2\text{HgI}_4 : \text{Ag}_2\text{S} = 40 : 60$ モル% (組成比1)の組成比から反応させた生成物は、 Ag_2HgI_4 , Ag_2S の回折図とはまったく異なつたX線回折図(回折図1)がえられた。その結晶構造は体心立方構造であつた。組成比1より Ag_2S の割合が増すと、組成比1の回折図以外に、 Ag_2S 等の回折図が認められた。一方組成比1より Ag_2S の割合が減少すると、回折図1以外に AgI の回折図が認められた。以上の結果より、 $\text{Ag}_2\text{HgI}_4 - \text{Ag}_2\text{S}$ 系においては、組成比1の近くで新しい化合物が形成されることがわかつた。又、各組成比で反応させた生成物の導電率を測定した結果、組成比1のとき最大であつた。その室温における導電率は、 $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度であつた。さらに、その導電は、大部分イオン導電であることがわかつた。

A214 燃料電池 (XXI)

ジルコニア固体電解質の焼結と特性

名 大 工 高 橋 武 彦 ・ 鈴 木 豊

目的 炭化水素，一酸化炭素および水素等を燃料とする高温型燃料電池の電解質の一つに固体電解質がある。このような電解質としてジルコニアやイットリアを主体とする固体電解質が研究されている。本報告においては約100%酸素イオン導電性であるとされている $(ZrO_2)_{0.85} (CaO)_{0.15}$ について，導電率を大きくする焼結条件とその焼結体の特性を検討した。

方法 試薬にはコマmercialグレードおよびリアクターグレードのジルコニウム酸化物，リアクターグレードハフニウム酸化物，試薬特級炭酸カルシウムを使用した。試料ペレットの製法は主としてF. Hundの製法に準拠した。すなわち成形プレス圧 $2\sim 10\text{ ton/cm}^2$ ，ペレット径 1.3 mm ，同厚 $1\sim 3\text{ mm}$ ，最高焼結温度空気中 1600°C 20時間の条件を採用した。導電率測定にはペレット両面に白金粉末を 1300°C で焼付け，これを白金板で両側からはさみ800%交流抵抗を測定した。測定温度は $300^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ ，雰囲気は空気と窒素とした。焼結体の見掛け密度の測定には水中での浮力を，気孔率の測定には含浸させた水量を測定した。

結果 導電率の大きな焼結体は気孔率が小さい。気孔率を小さくする条件は，1) 使用試料を微粉化(400メッシュ以下)すること，2) 試料の前処理温度を $1000\sim 1250^\circ\text{C}$ 10時間程度に押えること，3) 成形プレス圧を高くすることであつた。このうち2)と3)の条件では焼結体にひびがはいり易く，収縮も大きい(収縮率18%)。3)の条件で，ひびのはいり易い理由はプレスの圧力分布が均一でないことに起因していることがわかつた。このような点を考慮して，導電率の大きな焼結法の最も簡単な焼結方法を検討した結果， 1000°C 10時間空気中で前処理した ZrO_2 と CaO の微粉末(400メッシュ以下)を機械的に混合し， 5 ton/cm^2 で成形して 1600°C 20時間焼結する方法が妥当であることを認めた。この焼結体の抵抗は 1000°C 55 ohm·cmであつた。この値は既往の文献値と大差ない値である。したがつて 1600°C 20時間の焼結によつても十分固体間反応が進行していると思われる。尚，試薬の純度による導電率の変化は明瞭でなく，いずれも活性化エネルギーは約 2.6 Kcal/mol であつた。

A215 燃料電池 (XXII)

二,三の固体電解質電池の特性

名大工 高橋武彦・伊藤 要
鈴木 豊・岩原弘育

目的 固体電解質を使用した高温燃料電池については二三発表されているが、その電解質としては殆ど $ZrO_2 - CaO$ 系のものを使用している。当研究室では $CeO_2 - La_2O_3$ 系の新しい固体電解質を開発したので、その電池特性を検討するために試験用電池を試作し、水素を燃料として $600 \sim 1000^\circ C$ で作動させ、その特性を調べた。この結果を当研究室で作った $ZrO_2 - CaO$ 系の固体電解質を使用した電池の特性と比較検討した。

方法 試験用電池は高アルミナ質の磁性管、ステンレス製のワクおよび白金製のガスケットを使用して図1のごとく組立てられた。電極は 150 メツシユ通過の白金粉末を塗布して焼きつけられた。 $CeO_2 - La_2O_3$ 系の固体電解質は La 原子%にして $20, 30, 40, 50\%$ の組成にし、 $1600^\circ C$ で 20 時間焼成された。 $ZrO_2 - CaO$ 系の固体電解質は $(ZrO_2)_{0.85} (CaO)_{0.15}$ の組成のもので、 $1600^\circ C$ で 20 時間または $1950^\circ C$ で 30 分焼成された。電解質の厚さは $1.5 \sim 3.5$ mm のものであつた。分極の測定にはインターラプターを使用して作動中の IR 降下も測定し、交流法によつて測定された抵抗と比較検討した。また照合電極を使つてカソード、アノードの各分極状態を調べた。

結果 $1000^\circ C$ において 1 気圧の H_2 と O_2 を反応ガスとしたときの放電特性は図2に示す如きもので、 $CeO_2 - La_2O_3$ 系では開路電圧が比較的に低いが、取り出し得る電流はかなり大きかつた。 $1000^\circ C$ においては IR 降下以外の分極は殆ど認められなかつたが、 $600^\circ C$ ではカソード側に、 $800^\circ C$ では両極にかなり大きい分極が認められた。また本実験に使用した $ZrO_2 - CaO$ 系固体電解質では $600^\circ C$ でカソード側に $1000^\circ C$ ではアノード側にかなりの分極が認められた。次に交流法で測定した抵抗について、空気または酸素雰囲気で測定した値と、 $H_2 - O_2$ 電池としての作動雰囲気で測定した値を比較すると、前者の方が数倍高く、後者はインターラプターにより測定した IR 降下からの抵抗値に近い値を得た。このことは両系の固体電解質について認められたがその原因については現在検討中である。

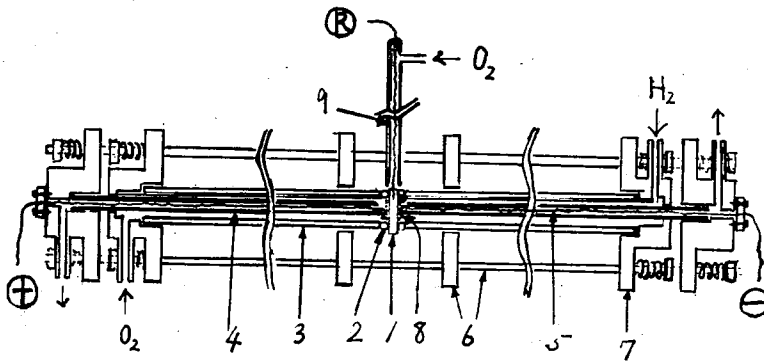


図 1 試験用固体電解質高温燃料電池

1. 固体電解質
2. Pt 製ガスケット
3. 高アルミナ質磁性管 (13 φ)
4. " (6 φ)
5. Pt リード線 (0.5 φ)
6. ステンレス製ワウ (20-25 ステンレス)
7. " (18-8 ")
8. 電極
9. 照合電極

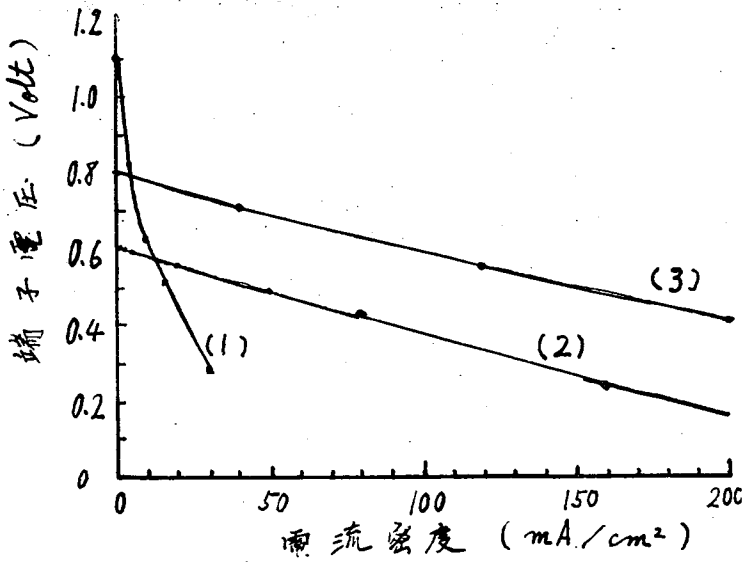


図 2 1000 °C における放電特性

固体電解質の組成		厚さ
(1)	$(ZrO_2)_{0.85} (CaO)_{0.15}$	1.95 mm
(2)	$(CeO_2)_{0.8} (LaO_{1.5})_{0.2}$	1.75 mm
(3)	$(CeO_2)_{0.6} (LaO_{1.5})_{0.4}$	3.15 mm

A216 アルミニウムの単極電位について

京都大学・工学部 西原清廉・倉知三夫
 京都大学・工学部 田端康三
 大学院 学生

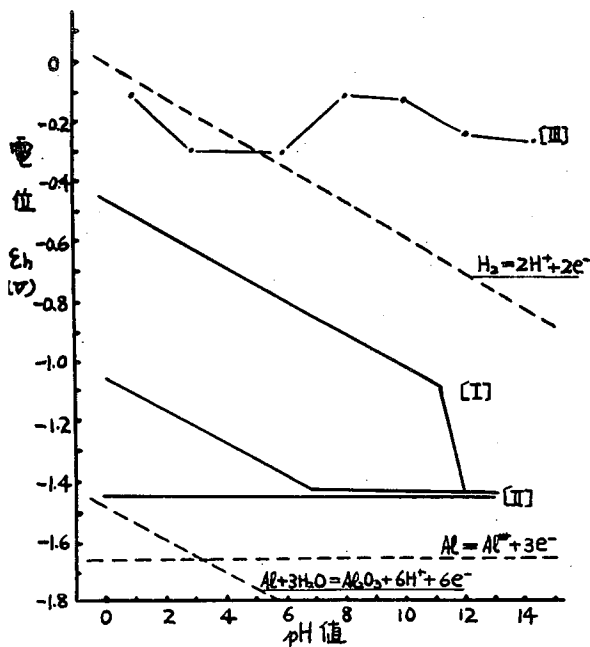
目的 金属アルミニウムは、純度がある程度高まると、その性質が飛躍的に変化する。三層電解精製アルミニウムが、通常のアルミニウムに対して、特に高純度アルミニウムと称せられる所以でもある。

金属アルミニウムの防食に関する研究は、従来から数多くなされ、それらの知見を総覧することは筆者らには困難なことであるが、従来の研究が純度の点において、再び検討されるべき段階かと考えられる。よつて本研究者は、金属アルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性について基礎的研究を進めている。

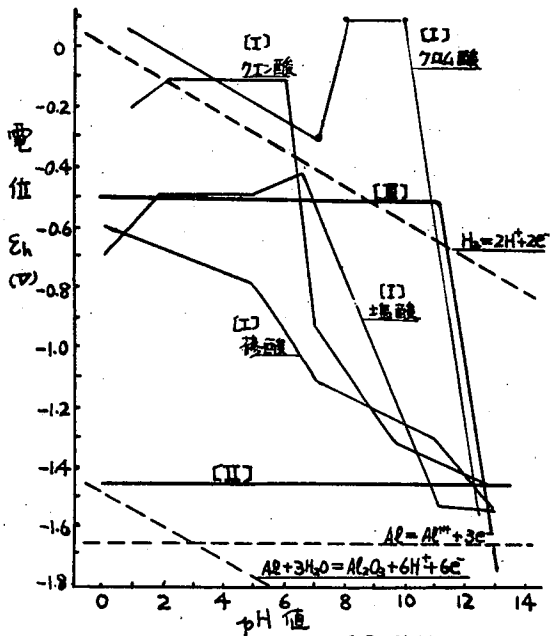
本報においては、高純度アルミニウムを、各種の酸およびアルカリの混合溶液中に浸漬した場合の電位の変化を測定した結果について述べる。

方法 試料として、(I)表面をバフ研磨した直後のもの、(II)表面をアマルガム化したもの、(III)表面を陽極処理して酸化皮膜を形成させたもの、これらの3種の試料を、アルカリとして苛性カリおよび酸として塩酸、硫酸、クロム酸、蔦酸、クエン酸等の酸-アルカリ混合溶液中に浸漬した場合、試料の電位を飽和甘汞電極を対照極として用い、X-Yレコーダで測定記録し、その時間的変化をしらべた。なお試料溶液の温度はすべて恒温槽を用いて25°Cに保つた。

結果 試料(I)の場合：浸漬直後の電位は、いずれの酸-アルカリ混合液においても、pH値0~11の範囲で $E = -\alpha - 0.06 \text{ pH}$ なる電位のpH依存性を示し、pH値12~13をこえると急激に電位は低下する。試料浸漬後ある時間経過すると安定した電位となるが、この電位の時間的変化および電位の定常値は酸の種類によつて特徴的な値を示す。試料(II)の場合：アマルガム化した直後の試料は、浸漬直後の電位はpH値0~7の範囲でほぼ $E_{II} = -\beta - 0.06 \text{ pH}$ なる電位のpH依存性を示すが、pH値が7以上ではpH値に関係なく約-1.4Vの電位を示す。アマルガム化したのち真空中に長時間放置した試料の電位は、pH値に依存せず、いずれのpH値でも約-1.45Vの電位を示す。試料(III)の場合、浸漬直後の電位は可成りバラツクが、ある時間経過すると定常値となり、この定常値に達した電位は、pH値0~12の範囲では一定で、pH値が13以上となると電位は急激に低下し、約-1.4Vとなる。



第1図 浸漬直後の電位 (I): 試料 (I)
(II): 試料 (II)
(III): 試料 (III)



第2図 浸漬後の安定電位 (I): 試料 (I)
(II): 試料 (II)
(III): 試料 (III)

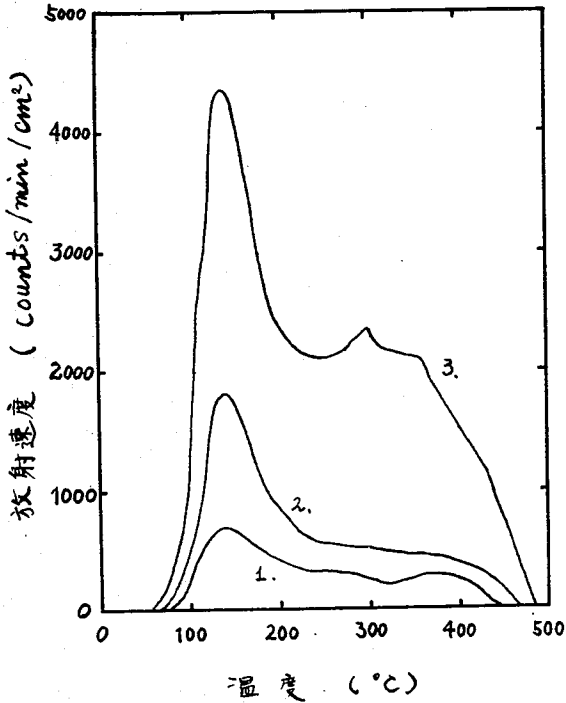
A217 金属の exoelectron emission と腐食速度との関係

北大工大学院 大橋弘士
北大工学部 佐藤教男・岡本 剛

われわれは従来電気化学の立場から金属の腐食反応を研究して来た。その場合腐食研究に使用される金属試料の表面状態を何によつて規定するかということが常に問題になる。われわれは Kramer によつて発見された exoelectron emission という現象が表面の構造敏感な性質を検出する手段として有効なことに注目し、エメリー紙による加工金属表面層からの exoelectron emission を測定し、これと腐食速度との関係を比較検討した。

exoelectron emission の測定は特にこの目的のために製作された G.M.-counter によつてなされた。exoelectron emission の測定には2つの操作がある。一つは一定温度に試料を保持した場合、時間と共に emission の減少を示す decay を得る操作であり、他の一つは一定速度で試料を加熱した時に得られる emission の温度依存性、すなわち glow curve を得ることである。%06 エメリー紙まで研磨し、真空焼鈍を行つた標準試料からは exoelectron は放射されず、decay curve も glow curve も得られない。標準試料を%06のエメリー紙で研磨すると常温でも放射が現われ、それは数十分で消失する。さらにこの試料の glow curve を得ると(図1)、その面積から放射電子の総数を求めることが出来る。すなわち22°Cで20時間保存された場合、ニッケル、銅では0.3 μ エッチングを受けた試料からの放射が最も多く、鉄では1 μ に放射の最大を有する。放射の消失する深さはニッケルでは約50 μ 、銅、鉄では20 μ である(図2)。

腐食速度は exoelectron emission 測定の場合と同じ条件でエメリー研磨をほどこした試料について、適当な反応条件を持つ濃度の酸を使い、空気開放下における腐食減量、水素発生速度、窒素雰囲気中での定電位分極によるアノード電流の時間的変化を測定して決定した。その結果をもとにして exoelectron emission と腐食速度との間の相関性を論ずる。なお exoelectron emission の方が腐食速度よりも敏感に表面状態に左右されることが明らかになつた。exoelectron emission の測定結果よりみて研磨加工層は性質の異なる2つの層から成つているものと推察される。



温度 (°C)
 図1. Exoelectron emission glow curve. 試料: 銅
 1: 0μ エッチング 2: 1.30μ
 3: 0.28μ

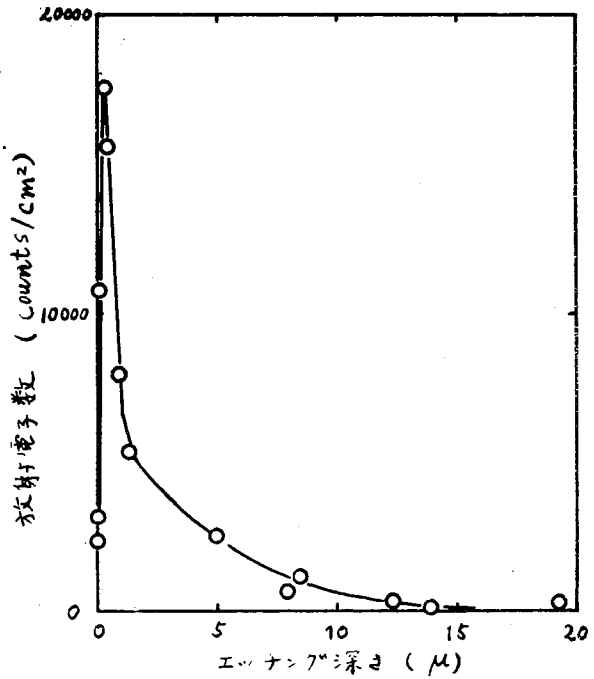


図2. Exoelectron 深さ分布
 試料: 銅

A 2 1 8 ニッケルメッキの腐食に及ぼすイオウの影響

大阪府立大・工 古 川 直 治
林 忠 夫
石 田 武 男

目的 ニッケルメッキの腐蝕については、いわゆる二重ニッケルメッキの耐蝕性に関連して最近多くの研究があるが、その腐蝕機構を定量的に取扱つたものは少ない。

本研究では、有機イオウ化合物を用いて得られる光沢ニッケルメッキについて、共析されるイオウの定量を行うとともに、各種腐蝕液における陽極挙動をしらべ、ニッケルの腐蝕機構、ならびにその耐蝕性について新しい知見を得るのを目的とする。

方法 実験にはつぎのニッケルメッキ試料を用いた。

表 1 ニッケルメッキ試料

ニッケル メッキ試料	メ ッ キ 浴	電流密度	メッキ温度	イオウの含量
A	NiCl ₂ ·6H ₂ O 240g/l H ₃ BO ₃ 30g/l pH=4.5	3 A/dm ²	30 °C	イオウなし
B (ワット浴 メッキ)	NiSO ₄ ·7H ₂ O 240g/l NiCl ₂ ·6H ₂ O 45g/l pH=4.6 H ₃ BO ₃ 30g/l	3 A/dm ²	45 °C	0.001~ 0.002%
C	ワット浴+1,5-ナフタリンジスルホン酸 ナトリウム(1.5×10 ⁻² M/l)pH=4.6	3 A/dm ²	45 °C	0.023%
D	ワット浴+チオ尿素 (5×10 ⁻⁴ M/l)pH=4.6	3 A/dm ²	45 °C	0.35%

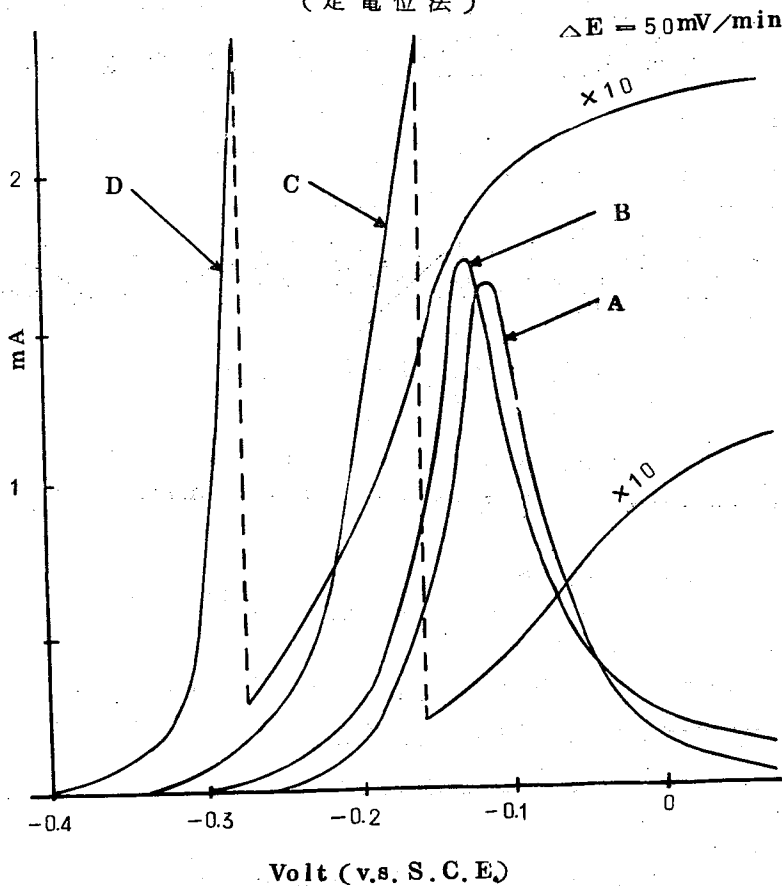
各種ニッケルメッキ試料は0.1N-H₂SO₄、およびCH₃COOH-NaCl溶液を用い、1)定電位法、ならびに、2)定電流迅速法により陽極分極曲線を測定した。

結果 0.1N-H₂SO₄中における自然電極電位は、メッキ中のイオウ含量が多いものほど卑な値を示した。

アノード分極曲線では、イオウが存在しないニッケル及びイオウ含量の低いものは、よく知られた活性態、不動態、酸素発生各電位領域が認められる。これに対し添加剤を加えて得られたニッケルメッキは、イオウ含量が増すにつれて、活性領域における曲線の立ち上がりが早く、一定電位に対応する

電流値が増大する。図に、自然電極電位から+0.1 V (v. s. S. C. E.) にわたるアノード分極曲線を示す。また定電流迅速法による陽極分極特性もしらべたが、塩化ニッケル浴、及びワット浴から得られたメッキには、分極曲線には著るしい差は認められないが、イオウ含量の多いニッケルメッキは、曲線がより卑な方向に移行することが認められた。

図1 0.1 N-H₂SO₄中のアノード分極曲線
(定電位法)



A 219 銅-ニッケルメッキの腐食電流

大阪府立大学工学部 桑 義彦
古川 直治
芦田 正安

目的 近年耐食性のよいメッキ方法として二重ニッケル,あるいは二重クロムメッキが注目され,従来の Cu-Ni-Cr 三層メッキと比較して耐食性の優劣が論ぜられようになつた。本研究では, Cu-Ni-Cr メッキの耐食性を現在行なわれている腐食試験法と関連づけて検討するため,主として Cu-Ni の組合せを中心とした腐食電流を測定した。

方法 腐食電流を測定するには,通常 galvanic corrosion cell の短絡電流を測るために用いられる zero-resistance ammeter method を用いた。銅メッキ試片にはシアン化銅基本浴(Cu A),酒石酸カリウム,硫シアン酸カリウム添加浴(Cu B),および安息香酸,亜セレン酸添加浴(Cu C)を所定のメッキ条件で用い,何れの場合も 20×25 mm 銅板上に厚さ 30 μ にメッキしたものをそのまま測定に供した。ニッケルメッキ試片はワット型ニッケル基本浴(Ni A),市販光沢剤添加浴(Ni B),クマリン添加浴(Ni C)を所定のメッキ条件で用い,何れの場合も 20×25 mm のステンレス板上に厚さ 20 μ にメッキしたものを剝離して測定に供した。腐食媒質としては 0.1 N H₂SO₃, 20°C, 5% NaCl (中性) 35°C, および 5% NaCl (酢酸酸性) 35°C の三種を静止状態で用いた。

結果 全般を通じニッケルと組合された銅の種類によつて起る変化はあまりない。また,短絡直後は常にニッケルが anodic になる。

0.1 N H₂SO₃ 20°C の場合:短絡後約 30 分では定常的腐食電流に達しその値は数 μ A 以下の微少な電流になる。Ni B の場合だけは定常電流に達する途中で一時的に電流方向の逆転が起こる。

5% NaCl (中性) 35°C の場合:短絡すれば急速に電流を減じ 5~10 分で電流方向を逆転する。腐食電流は逆転のまゝ約 30 分で 10 μ A 以下の定常値に達する。

5% NaCl (酢酸酸性) 35°C の場合: Ni A, Ni C は短絡後約 20~40 分で電流方向を逆転し,逆転のまゝ電流の漸増が続く。Ni B は電流方向の逆転が起こらず,腐食電流は短絡後約 10 分で極小となりふたたび上昇する。

以上の結果にもとづき, S を含む光沢ニッケルメッキについての特異な腐食現象,その他を考察した。

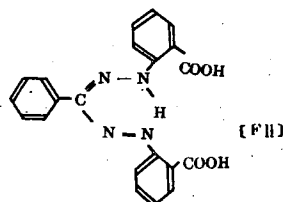
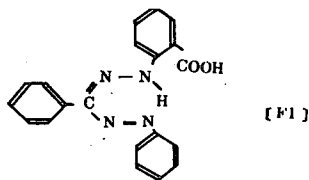
A220 金属腐食に及ぼすキレート化剤の影響

東工大 佐治 孝・秋山明胤

目的 従来金属の湿式腐食に対する腐食抑制剤として、数多くの有機化合物が研究され、また、その腐食抑制機構に関しても幾多の提案がなされているが、最近、金属とキレート化合物を生成しやすい有機化合物が、腐食抑制作用を有すると報告されている。そこで金属に対してキレート化作用を有すると考えられるホルマザン化合物を取り上げ、そのキレート化剤のアルカリ浴中における金属腐食に対する挙動を検討した。

方法 ホルマザンは重金属イオンと中性ないしアルカリ性溶液中でキレート化合物を作ることが知られているので、図に示すような2-カルボキシホルマジルベンゼン【F I】および、ホルマジルベンゼン-2, 2'ジカルボン酸を合成しこの金属腐食に及ぼす影響についてカルボキシル基を持った他の類似物質の場合と比較した。いずれの有機化合物も、カルボキシル基を有するため、分散剤や有機溶媒を併用することなくアルカリ性水溶液に十分な溶解性を有するため、金属としてはアルミニウムを、またさらにキレート化合物を確実に生成すると考えられる銅を取り上げ、アルミニウムに関してはアルカリ浴浸漬前後の重量測定による腐食量の測定および、陽、陰分極曲線の測定をおこない、銅に関しては、陽、陰分極曲線の測定をおこなった。

結果 アルミニウムの場合、分極曲線および重量変化の測定結果は、いずれもホルマザン化合物に防食作用を期待し得ないことを示したが、ホルマザンがキレート化合物を確実に作ると考えられる銅においては、陽分極曲線にホルマザン化合物に起因すると思われる分極特性の特異性を見出した。これらの結果は、金属腐食抑制剤としてキレート化剤を考え得る可能性を示すものと考えた。



A221 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6報

埼玉大学 堀口克子・沢村邦夫
青山学院大学 早川保昌・斎藤 勇

緒言 有機系の腐食抑制剤の作用機構については種々の説がある。我々は腐食抑制剤としてキレーイト化剤を用いることにより金属表面にキレーイト被膜を生成して腐食抑制効果を示す場合もあると考え、アルカリ性浴のアルミニウムについてその観点から腐食抑制剤の研究を行ってきた。その結果、アルミニウムはアルカリ性で非常に腐食され易い金属であるにもかかわらず α -ヒドロキシアゾ化合物・8-ヒドロキシキノリン・ β -ジケトン類などの添加により著しく腐食が抑制されることが判った。今回は、それらキレーイト化剤のうちもつとも腐食抑制作用の著しい β -ジケトン類について更に種類多く腐食抑制効果を調べる実験を行い、あわせてキレーイト化剤の安定度定数も測定して腐食抑制効果との関係を調べた。

実験 添加剤としてアセチルアセトン・ベンゾイルアセトン・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・メチルノルマルプロピルケトンを使用した。

実験は浴を攪拌しない場合と攪拌した場合とについて行い被膜の安定性を調べた。

自然電極電位の経時変化：浴に添加剤を加えNaOHでpH調整をし、金属アルミニウムを浸し甘汞電極を対極として自然電極電位を安定するまで約3時間にわたり測定した。

腐食電流密度：自然電極電位測定後白金を対極としてアルミニウムに定電流を与えて分極させ、Tafel曲線から腐食電流密度を求めた。

結果 pH 10.5以上のアルカリ性浴では β -ジケトン類は顕著な腐食抑制効果を示した。又安定度大なる方が腐食抑制効果も大きい傾向がある。浴の攪拌による影響はあまり大きくない。

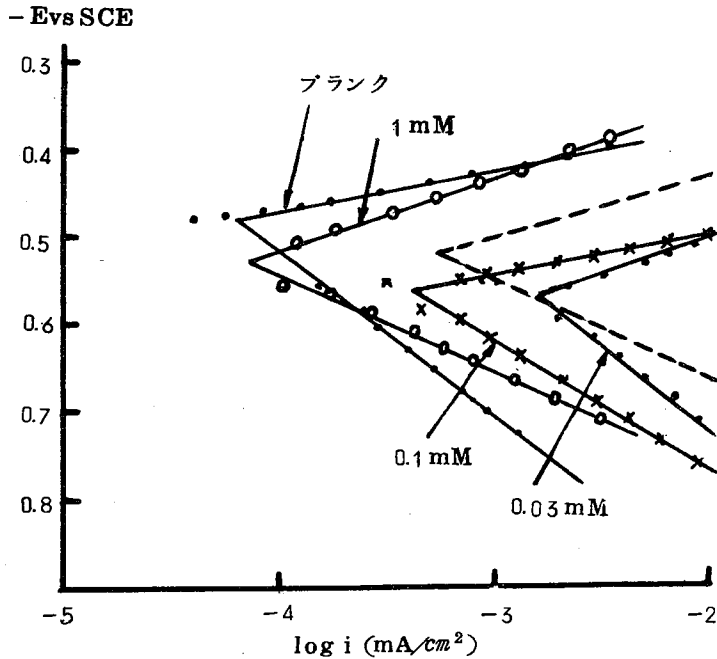
A 222 チオ尿素系防食剤の研究(第3報)

早大理工 吉 田 忠
大 路 豊
齋 藤 栄 輔

目的 防食剤の挙動を基礎的に調べる目的で、高純度鉄を試料とし種々のチオ尿素系防食剤の適量を添加した腐食液を使用して分極曲線を測定し、軟鋼試料の場合と比較した。

方法 ジオンソジ、マツセイの99.9%純鉄を適当に熱処理を施して試料極とし、ジメチル-, ジエチル-, フェニル-, アセチル-, アリル-, およびチオ尿素の適量をそれぞれ添加した硫酸腐食液を使用して定電位法により陰陽両分極曲線を求めた。ポテンシオスタットのレスポンスは約10 μ sec, 電位移動速度は200 mV/min, 電流の測定には平衡速度300 mm/sec の記録計を使用した。尚腐食液の精製および電極面の再現性には十分に注意し窒素気流中、25°Cで測定した。

結果 硫酸溶液に防食剤無添加の場合には腐食電流密度は0.07 mA/cm^2 , 腐食電位は飽和甘汞電極基準-0.47Vであり、陽分極曲線の勾配は0.046, 陰分極曲線の勾配は0.198を示し、陰分極曲線の勾配は著しく大である。防食剤の極めて微量を添加すると腐食電位はそれぞれ著しく卑に移動し、腐食電流も増加した。添加量の増加と共に陽分極曲線の勾配はいずれも増大し、陰分極曲線の勾配は減少した。又添加量の増加と共に無添加の陰陽両曲線にそれぞれ接近する傾向が認められるが、いずれの場合も本実験の範囲では無添加の場合に比して腐食傾向が大であつた。以上の結果から純鉄の場合は微量の防食剤はかえつて腐食を促進し、添加量増加に従つて腐食促進傾向は減少する。定電流法により軟鋼試料について同様に分極曲線を求めた結果と比較して考察を加える。



1N H₂SO₄+フェニルチオ尿素溶液中の純鉄の分極
曲線 (25°C, N₂気流中, 200mv/min)

定電位法による純鉄の曲線代表例

(-----定電流法による軟鋼の無添加曲線)

A 223 クロメート皮膜乾燥時に発生する微細亀裂について

日立製作所日立研究所 平塚 豊

亜鉛メッキにほどこしたクロメート皮膜を150°C以上に加熱すると、ステンドグラス状の亀裂が観察されることは良く知られている。これは皮膜の脱水による容積変化が因をなすと理解されている。一般にクロム酸処理後の皮膜硬化法として加熱乾燥を行つているが、この過程においても脱水反応が行われていることから微細な亀裂が発生している可能性があり、それが耐食性に影響すると考えられるので、亀裂の確認およびその発生程度と乾燥条件との関係を明らかにすることを研究目的とした。

一定の高濃度重クロム酸系クロメート処理をほどこした亜鉛メッキ試料を水洗後、乾燥温度60~100°C、加熱時間5~90分と変化せしめたときの皮膜の状態をレプリカ法により電子顕微鏡によ

A 2 2 3
A 2 2 4

り観察した。

又亀裂程度を比較するため試料を10%塩化ナトリウム溶液に45°C, 20時間浸漬し, 中央部4 cm²からの亜鉛溶出量を測定した。

結果を要約すれば

1. 70°C以下では皮膜に亀裂は生じないが90分の加熱では硬化が不十分なため亜鉛溶出量は大きい。
2. 80~90°Cに於いては, 亜鉛メッキのフクレやピットに基づく欠陥部分を除いては殆んど亀裂の発生は生じないし, また亜鉛溶出量も最も少い。
3. 100°Cでは既に微細な亀裂が生じ始め, 亜鉛溶出量も増加する。
4. 試料を常温に於いて真空乾燥すると皮膜に著しい亀裂発生をみることから硬化変態の速度に比し脱水速度が早い条件では温度に関係なく亀裂が生ずるものと推定される。
5. 皮膜の厚みが増すと亀裂が発生し易くなる。

A 2 2 4 チタン ジルコニウムの不働態化現象について

京都大学工学部 吉沢四郎・日根文男
古河電工 清水慶一・柴森成二

目的 本研究はチタン, ジルコニウムの耐食性に関する基礎的研究で不働態化現象についてポテンシヨスタットを使用し, 陽分極特性を中心として電気化学的検討を行ったものである。

方法 柳本製作所製のポテンシヨスタットVE101を使用する。これは10⁻³secの応答速度を有し測定値は10⁻³V, 10⁻³mAまで信頼し得るものである。

結果 35°C 1~10NHCl中で溶存酸素有無の場合の分極曲線を求めた。その曲線上に表われる不働態化開始電位は4Nまで $E_f = E_f^0 + RT/F \ln \alpha_{\pm HCl}$ の関係にあり, 溶存酸素中では水素電極基準で $E_f^0 = -0.299V$ 窒素気流中では同基準にて $-0.263V$ の値を求めた。これは形成皮膜の溶解時の電位経時変化曲線上の停滞電位(皮膜の示す電位と考えられる)とは相違し, 分極曲線上の E_f の近傍では耐食力のある皮膜の形成されていないことが略々明らかにされた。更にこの分極曲線の利用と形成皮膜の電気化学的性質の検討に関する一つの試みを行った。前者については自然に不働態化を励起させる条件を見出し, その機構を検討した。後者については不働態化されたチタンの電位は酸化還元反応により決定されることを認め白金電極と比較対照させつゝ検討を行った。

B

101~113
201~223

B101 アルミニウム電極に関する研究

東北大学理学部化学教室 田中信行・玉虫伶太
日本通信工業(株) 高橋 朗子

Al の電気化学的性質を知る目的で、電極に高純度 Al (99.99%以上)線、(直径 1.5 mm)を使用し、600 r. p. m. で回転させ、電流電位曲線の測定を行なった。

Al の陽極的挙動は、溶液中に存在する陰イオンの種類ならびに pH によつて影響を受ける。その一般的傾向は、つぎの2つの型に分類されることがわかつた。第一は、電極の溶解が主反応であると考えられる場合で、Al 表面の不均一溶解をするといわれているハロゲンイオンによる溶解、および均一溶解をする OH⁻ イオンによる溶解に大別される。第二は、Al 電極上に、陽極酸化皮膜の形成がみられる場合で、この場合は、使用する電解質の種類により、絶縁性のよい酸化皮膜形成と、多孔性で低絶縁性皮膜形成の場合とにわけられる。これらは、必ずしも、厳密な分類でなく、一般には、いくつかの反応が同時に起こり、複雑な機構をとるものと考えられる。

電極の溶解が主反応である場合について検討したところ、ハロゲンイオンと OH⁻ イオンが同時に存在する場合、OH⁻ の拡散による限界電流を示すといわれている電位範囲においても、電位の振動がみられた。この限界電流につづく正の電位範囲は、ハロゲンイオンによる不均一溶解だといわれているが、この電位範囲での溶解反応はより複雑であり、現在のところ明確にできなかった。

また、陽極的溶解の際の電流と電位の関係を説明する上に都合のよい、単純な反応系をみつける目的で、酢酸塩緩衝溶液中での EDTA との反応について検討した。EDTA を添加した場合は、広い電位範囲にわたつて限界電流が現われる。酢酸塩緩衝溶液のみによる陽極電流および、EDTA 存在下の限界電流は、いかなる反応によるものかは不明であるが、酸化皮膜生成のため、簡単な溶解反応の系としては考えられないようである。

B102 電解質のラマンスペクトル燐酸について

金大理 外 村 徳 三
 尚 本 克 昶
 掘 田 紀 好

リットロ型ガラスプリズム分光器に、光電増倍管及び増巾器を取付け、亜硝酸カリの飽和水溶液をフィルターとして、水銀スペクトルのe線(4358 Å)を励起線としてラマンスペクトルをとつた。スリット100 μ, 掃引速度180 cm⁻¹/min, 記録紙40/min, 四塩化炭素458 cm⁻¹なる線が、フルスケール程度の記録を得る条件で、燐酸のスペクトルをとつた。

その結果は、次の通りであつた。

H ₃ PO ₄ (%)	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
85	354	490	909
50	363	495	909
25	373	495	904
10	-	-	901

354 cm⁻¹ は巾が広くて、ズレが明らかでないが、909 cm⁻¹ は、明らかに短波長側にずれている。

次に、K₂HPO₄ 水溶液のラマンスペクトルをとつた。その結果は、次の通りであつた。

	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
K ₂ HPO ₄ (飽和)	416	528	882	986	1027

此の溶液の文献値、1092 cm⁻¹及び1236 cm⁻¹ は、見出し難く、新らしく1027 cm⁻¹ を認めた。

B103 ニッケル浴主要添加剤の界面挙動

早大理工 吉田忠・関根功

目的 ニッケル浴主要添加剤のそれぞれの工業的効用については、周知の通りであるが、それらのインヒビターが電極反応に及ぼす影響の基礎研究は比較的少ない。演者らはそれらのインヒビターの電極界面における挙動を調べる目的で本研究を実施した。

方法 電極面の再現性ならびに測定結果の熱力学的解析の立場から、硫酸ナトリウム溶液を支持電解質として、水銀滴下極界面における二重層微分容量を実測し、その結果から界面過剰濃度などを計算した。測定には変成器結合精密交流電橋を使用し、選択増幅器を通してオツシロスコープによつて平衡点を求めた。測定時の周波数は1 Kc；平衡時の電源電圧は約5 mV (P-P)である。供試液は精製水素で十分に酸素を除き、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行なつた。実験したインヒビターはブチン2ジオール1,4 (BD)、クマリン (Cou)、1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム (ND)、及び1,3,6ナフタリントリスルホン酸ナトリウム (NT) の4種である。

結果 容量-電位曲線ではBDはブランク曲線と類似していて大きい変化は見られない。逆にCouでは大きい変化を示し、2つのピークが見られる。またNDとNTとは、ほぼ類似していて、両方共、陰分極域ではブランク曲線と大体一致するが、逆に陽分極域では相違が認められた。熱力学的解析から電荷-電位曲線ではBDとCou、NDとNTとがそれぞれ類似性が見られ、ブランク曲線に対してBDとCouは正負の各電荷は共に減少するが、NDとNTは負電荷の方は増大している。界面張力-電位曲線ではCouは特に濃度による $\gamma_{e\text{cm}}$ 値の大きい変化が見られ、最大で約35 dyne/cmの差異がある。反対に変化の少ないのはNTでその違いは約8 dyne/cmであつた。界面過剰濃度-電位曲線ではBDは分極電位との依存性が他のインヒビターより比較的強く認められて、複雑な吸着状態を示すが、Couでは反対に、強い依存性は見られなくて、単純に低濃度では正吸着となり、高濃度では負吸着となる。一方、NDとNTは濃度の増大と共に、NDでは吸着が正→負→正となるのに対し、NTでは一部を除き負→正となることが判明した。

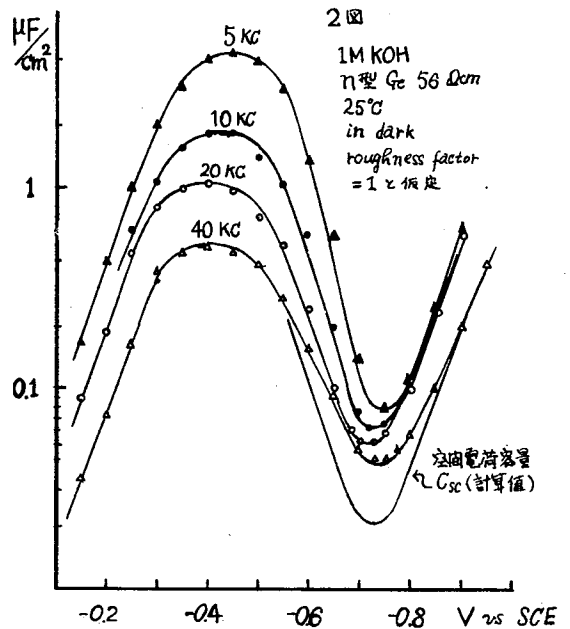
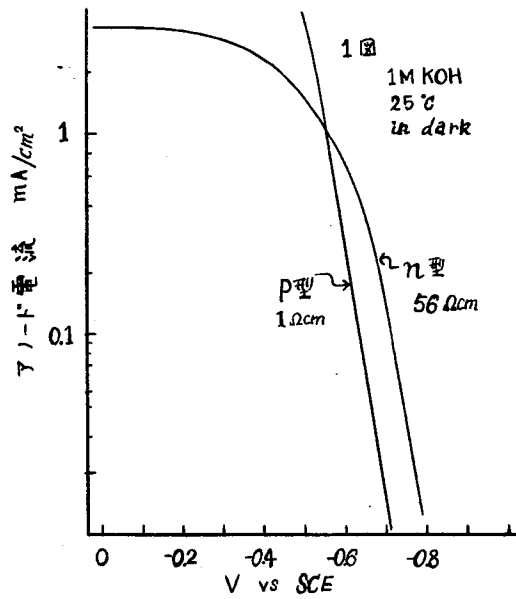
B104 ゲルマニウム-電解質水溶液界面の電気二重層について

東北大学工学部 外島 忍・内田 勇

目的 金属-電解質溶液界面の研究は、主として溶液側の挙動に注目して研究されてきた。最近、半導体(主としてゲルマニウムおよびシリコン)-電解質溶液界面の研究が見られる。固体電子論の知見をもとにして、電極側から界面現象を扱うことは極めて興味ある問題である。我々は、ここでGe電極-電解質溶液界面の微分容量の周波数分散効果について検討する。

実験 測定は交流ブリッジにより測定周波数1 Kc~40 Kc, 5 mV_{pp}, 電極の分極は定電流法およびポテンシオメトリカルにおこなった。電解質はKOH, K₂SO₄, H₂SO₄, 濃度は1 M~0.1 Mである。通常の実験は遮光状態下で温度25°C, 窒素雰囲気中でおこなった。電極はGe単結晶<111>, <100>面。断面積約0.5×0.5 cm², 長さ約1 cm。片面にn型試料について1% Sb-Sn-Pbハンダ, p型について1% In-Sn-Pbハンダにより銅線をハンダ付けし, これをエポキシ樹脂で固めたもの, およびフッ素樹脂フィルムをライニングしたものと両方作った。電極面はカーボランダムで研摩した後, CP-4またはCP-4Aにより化学研摩した。測定に際しては, 前液によりエッチングし, 試料液中でアノード処理をおこなった。

結果 1図と2図に実験結果の一例を示す。これは各研究者の結果と一致した。1図にTafelプロットを示す。n型試料では電流飽和の現象が見られる。直線部分は活性化支配の領域であるが, 電流飽和の領域はホールの拡散支配である。2図に容量曲線を示す。n型電極では, 直線部分から飽和電流に移行する電位で, 容量曲線に極大を生じ, 次にホールについての空乏層領域, いわゆるSchottky層に移る。p型試料については, このような挙動は見られない。容量曲線はflat band potentialに対応する極小点を持ち, 周波数の極めて高い場合の測定値は半導体内の空間電荷容量と一致する。しかし, PHの極端に高い場合, 周波数が充分高くても, 測定容量は計算値と一致せず, 速い表面状態の寄与が考えられる。一方, Ge表面は表面水酸化物または酸化物層でおおわれている。酸化物皮膜上の表面状態は遅い状態と考えられるから, 界面インピーダンスの周波数依存性より, 表面状態を区別してゆくことができると考えられる。我々は周波数分散効果を調べる物理量としてtanδを用い, この問題について検討する。



B105 酸化体のみ含まれた系の電極反応におけるカレント・ステップ法による速度論的取扱について

東北大学工学部応用化学科 外 島 忍
沖中 裕・岡庭 宏

目的 われわれは先きに、酸化体または還元体のうち一方のみが測定系に含まれている場合について、ポテンシャル・ステップ法で得られる電流-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た。(電化31, 854(1963))このような系について、新しく、カレント・ステップ法で理論的取扱をし、電位-時間曲線の解析方法を確立した。

方法 $O_x + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} Red$ なる反応において、たとえば溶液中に酸化体 O_x のみが含まれて

いる場合の電流-時間の関係を次のように求めた。 $i = nFAk_f C_o^* - (2S/\pi)^{1/2}) i t^{1/2} \dots\dots\dots(1)$

$S = k_f/D_o^{1/2} + k_b/D_R^{1/2} \dots\dots\dots(2)$ Aは電極表面積。C^{*}はOxの沖合濃度。D_o, D_R

はそれぞれ酸化体、還元体の拡散定数。iは一定電流。したがって一定電流での電位-時間曲線において、一定の電位軸を切る電流と時間の関係からiと $i t^{1/2}$ の関係を求めることができる。こ

のようにして求めたiと $i t^{1/2}$ をプロットすることにより(1)式は直線となるから $i t^{1/2} \rightarrow 0$ に外そ

うることにより、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。したがって(2)式よりD_o, 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

対してプロットすることにより、 k_s, α, n_a および与えられた系のformal potential E'_o を求めることができる。こゝでは1M KNO₃における $Cu^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cu(Hg)$ 、

0.5M Na₂SO₄中における $Cd^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$ などについて、上法で求めた結果

について報告する。ガルバノスタットはDelahay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流を所定の電流まで瞬間的に

変化させた場合の電位-時間曲線をシンクロスコープ(感度 $10 mV \cdot cm^{-1}$ 掃引時間 $20 msec \cdot cm^{-1} \sim 1 msec \cdot cm^{-1}$)により測定した。照合電極にはSCEを用い、試験極とはLuggin Capillaryで接続した。実験は25°Cの定温そう中で行った。

結果 $Cu^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cu(Hg)$ の場合、得られる $i - i t^{1/2}$ 曲線および $\log k - E$

プロットをそれぞれ図1, 図2に示す。図2より、次の値を得た。 $k_s = 1.86 \times 10^{-2} cm \cdot sec^{-1}$

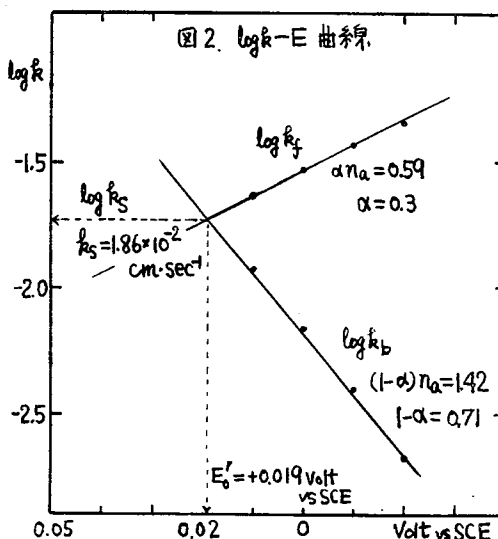
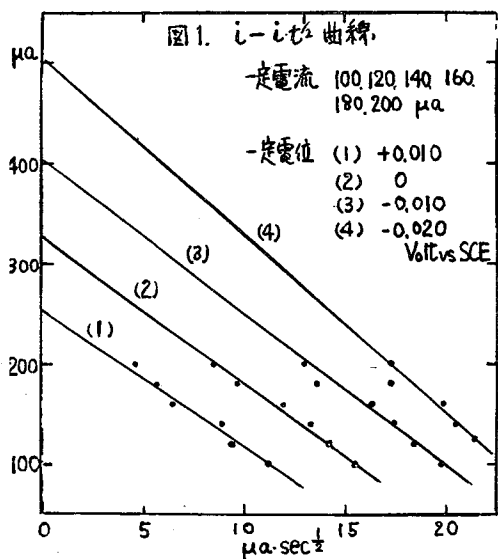
$E'_o = +0.019 Volt vs. SCE, n_a = 2, \alpha = 0.3, 1 - \alpha = 0.71$, これらの値は先きのポ

テンシヤル・ステップ法で得られた値, $k_s = 1.9 \times 10^{-2} cm \cdot sec^{-1}, E'_o = +0.022 volt vs. SCE,$

$n_a = 2, \alpha = 0.43, 1 - \alpha = 0.53$ と良く一致している。尚、標準速度定数 k_s の測定上限は、

系の遷移時間と二重層の充電に要する時間に律せられ、 $0.1 \sim 1 cm \cdot sec^{-1}$ となり、従来のDe la-

hay, らの方法と同じである。



B 1 0 6 隣接平行板電極間での入力電流—出力電流 (第 3 報)

松下電器・中研 浅井公明
平井竹次
福田雅太郎

目的 隣接平行板電極間での電極反応に關与するイオンの移動過程が第 1 報で拡散過程のみからなる条件を求め第 2 報では、この条件に基づいて入力電氣量に比例した出力電流が与えられることを明らかにした。今回は入力電流が正弦波である場合の出力電流波形について理論式を求め、実験値と一致することを示す。

方法 0.04 ~ 0.08 mm 間隔に組立てられた平行板電極 (白金) 間に酸化還元イオン対を含む水溶液 ($K_3Fe(CN)_6 - K_4Fe(CN)_6 - H_2O$, $Br_2 - KBr - H_2O$, $I_2 - KI - H_2O$) を介在させ、第 3 の電極と平行板電極の 1 つの極との間に酸化還元反応をおこさせる (入力)。

酸化還元反応が可逆で電解に關するファラデー則が成立する場合、隣接平行板電極間に直流電圧

B106
B107

(0.2 ~ 0.9 V) を印加して得られる電流(出力)を入力に対して測定した。

結果 隣接平行板電極間の拡散イオンの濃度勾配が一定で1つの電極表面で濃度が零である場合、
入力電気量 Q と出力電流 I_0 との間には(1)の関係が成立する。

$$I_0 = \frac{2D}{d^2} Q \quad \frac{2D}{d^2} \cdots \cdots \text{積分係数} \cdots \cdots (1)$$

D は拡散イオンの拡散恒数, d は隣接平行板電極間隔である。

交流入力電流を

$$I_{in} = I^0_{in} \sin(\omega t + \phi) \cdots \cdots (2)$$

とすると, 直流入力と交流入力为重畳した形で出力がえられ(3)で与えられる。

$$\text{出力電流} = \frac{2D}{d^2} \left[-\frac{I^0_{in}}{\omega} \cos(\omega t + \phi) + \frac{I^0_{in}}{\omega} \cos \phi + Q \right] \cdots \cdots (3)$$

そこで交流成分の電流増巾度 α は, f を周波数として(4)で与えられる。

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2D}{d^2} \right) \cdot \frac{1}{f}$$

積分係数が1である場合, $\alpha = 1.59 (0.01 \text{ c/s}) \quad 1.59 (0.1 \text{ c/s})$ となる。

B107 迅速インピーダンス測定による白金電極表面状態の研究

阪市大工 大橋邦夫・長浦茂男

目的 電極-溶液界面のインピーダンスを測定することにより, 電極の表面状態に関する返見が得られる。よく用いられるブリッジによる方法は, 或いはそれ以外の方法でも, 定常状態における測定が主であり, 急速なインピーダンスの変化を追跡することは出来なかつた。しかし, 次項に述べる方法ではそれが可能となつたので, 白金電極について, 電位を 0.1 ~ 0.5 V/sec の速さで変化させ, 水素発生から酸素発生の間に見られる各種の表面状態の過渡的变化を調べた。

方法 等価回路を R と C の直列回路とし, 交流電流を $i = I_0 \sin \omega t$ ($I_0 = \text{一定}$) 回路の端子電圧を $v = V \sin(\omega t + \phi)$ とすれば, $Z = R + 1/j\omega c$, $|Z| = V/I_0$, $R = |Z| \cdot |\cos \phi|$, $G \equiv 1/\omega c = |Z| \cdot |\sin \phi|$ となる。オツシロスコープの垂直軸に v を加え, 別の装置で位相差を調整したパルスで輝度変調を行えば, 水平軸から R, G に比例する距離に輝点を得ることができる。水平軸

を時間軸とし掃引を行えばR、Gの時間的変化が、電位軸にすればR、Gと電位の関係が求まる。

電極には平滑白金を用い、測定は、硫酸、水酸化ナトリウムの水溶液、および各種のpHの緩衝溶液中で行った。

結果 (1) R～電位曲線に比し、G～電位曲線に顕著な変化が見られる。(2) 表面酸化層生成域においては、界面の状態は二種に分けられる。溶液のpHを変化させても曲線の形状に変わりはないが、曲線の各部分はpHが1変化するごとに約60mV単な電位へ移行する。(3) 水素発生から表面酸化層生成が起るまでの間では、溶液のpHを変えたことによる形状変化が著しい。(4) 水素吸着域では酸性の方がGの値は小さく、アルカリ側で増加する。水素吸着域と表面酸化層生成域には含まれる中間域においては酸性の方がGは大きく、アルカリ性になると小さくなる。(5) 表面酸化層生成の際と還元の際とでG～電位曲線は一致せず顕著なヒステレンスを示す。

B108 ソリオン・テトロードに関する理論的検討(その1)

三菱電機 中研 秦 卓也・松岡宏昌

ソリオン・テトロードは電解を応用した積分作用をもつた電気回路素子であり、高い周波数の積分は困難であるが、安価でしかも簡単に使用できる点で注目されるものと思われる。従来ソリオン・テトロードについては総説および応用例が報告されている程度で具体的な特性は明らかにされていない。そこで本報告は理論的にその特性を求め、更に技術的に可能な限界の特性を知ろうとするものである。ソリオン・テトロードはその名の通り4つの電極からなっており、各々は入力電極(I極)、シールド電極(S極)、読み出し電極(R極)および共通電極(C極)と呼ばれる。

電解液には主として $KI + I_2$ 水溶液が用いられ、I極とC極に流入電流を通ずるとその電気量に比例し、I極側(リザーバ)およびR極側(積分室)のヨード濃度が増加する。S極およびR極は各々I極とC極の間にあり負の電圧がかかっており、ヨードが積分室からリザーバあるいはその逆に移動することを防いでいる。このときS極およびR極には各々リザーバおよび積分室のヨード濃度に比例した電流が流れる。従つてこれが出力となるわけでR極とC極を流れる電流は出力としてとりだされる。以下に特性の計算結果を示す。

$$\text{感度: } di_R/dQ = 2D/l^2 \quad (\text{A/A秒}) \quad \text{----- (1)}$$

i_R : R極を流れる電流(出力)(A), Q : 電気量(A・秒), D : ヨードの拡散定数($\text{cm}^2/\text{秒}$),

ℓ : R-C 極間隔 (cm)

積分値の時間変化: S 極と R 極は多孔性の電極であり, たとえ負の電圧がかかっている隙間を通じて少量のヨードが移動するため積分値が時間とともに変化する。今, 断面が $a \times b$, 長さ L の穴が n 個あり, 各電極の片面の面積を S とすると, リーク電流 i_{ℓ} は

$$i_{\ell} = \frac{Dnab}{\pi \sinh \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}} L} \left(\frac{Q}{s \ell^2} - K_1 \right) + D \left\{ \frac{Q}{\ell \delta} \exp \left(-\frac{2FE_R}{RT} - K_2 \right) \right\} \quad (A) \quad (2)$$

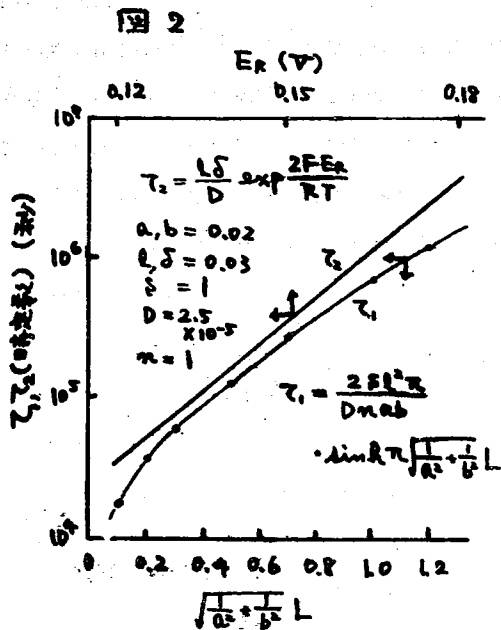
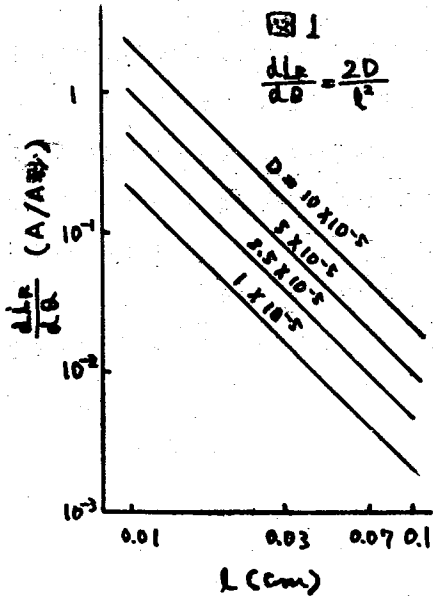
δ : S-R 極間隔, E_R : R-C 極間電圧。 Q と i_{ℓ} は一次の関係にあるから i_{ℓ} は指数函数的に変化する。従つて時定数で現わすことができる。時定数を τ であらわすと

$$1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 \quad (1/\text{秒})$$

$$\tau_1 = \frac{2S \ell^2}{Dnab} \pi \sinh \pi \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}} L \quad (\text{秒}) \quad (3)$$

$$\tau_2 = \frac{\ell \delta}{D} \exp \frac{2FE_R}{RT} \quad (\text{秒}) \quad (4)$$

図1に(1)の関係を D をパラメータとして示した。図2に $a, b=0.02, \ell, \delta=0.03, S=1, D=2.5 \times 10^{-5}$ の場合の(3), (4)を示した。



B109 ソリオン・テトロードに関する理論的検討(その2)

三菱電機 中研 秦 卓也・松岡宏昌

その1では感度および積分値の時間変化について検討した。ここでは過渡応答について検討する。先ず周波数応答を求める。C極に電流 $i_S = I_S e^{j\omega t}$ を通じたときR極に流れる電流 i_R は一次元の拡散方程式を解いて

$$i_S = i_R \cosh \sqrt{j\omega/D} \ell \quad (1)$$

となる。 $j = \sqrt{-1}$, ω : 角周波数, D : ヨードの拡散定数, ℓ : C-R極間隔。ところでソリオン・テトロードにおいては i_R はR極とC極の間を流れる電流であるから, 入力電流を i_I とすると

$$i_S = i_I + i_R \quad (2)$$

の関係にある。従つて(1)と(2)から

$$i_R = \frac{i_I}{\cosh \sqrt{j\omega/D} \ell - 1} \quad (3)$$

$$= \frac{i_I}{\cos \sqrt{\omega/2D} \ell \cdot \cosh \sqrt{\omega/2D} \ell + j \sin \sqrt{\omega/2D} \ell \cdot \sinh \sqrt{\omega/2D} \ell - 1} \quad (4)$$

$$\left(\because \cosh \sqrt{j} x = \cos \frac{x}{\sqrt{2}} \cosh \frac{x}{\sqrt{2}} + j \sin \frac{x}{\sqrt{2}} \sinh \frac{x}{\sqrt{2}} \right)$$

を得る。これが周波数応答である。図1にボーズ線図を示した。更に $\omega \ell^2 / 2D$ を大きくすると位相は回転をつづけ, i_R / i_I は振動しながら指数函数的に小さくなる。振動の周期は $\sqrt{\omega/2D} \ell$ に対して 2π である。位相 -135° における周波数を臨界周波数 ω_c とすると図1から

$$\omega_c = 9.6 \frac{D}{\ell^2} \quad (5)$$

次に過渡応答を求める。任意の入力 $i_I = f(t)$ に対する応答は $f(t)$ を Fourier 展開し, 各成分について(4)を計算し和を求めればよい。しかし, 高精度で求めるには相当高い成分まで計算しなければならず入力では困難である。ところで一次元の拡散は無漏えいのRC分布定数回路で等価でき, $CR = 1/D$ の関係にある。従つてソリオン・テトロードは図2のAの回路でアナログされる。この回路で i_I としてインパルスを加えたときの応答が図2Bである。これから T_ℓ , T_ℓ' は

$$T_{\ell} = T_{\ell} = 0.16CR\ell^2 = 0.16 \frac{\ell^2}{D} \dots\dots\dots (6)$$

$$= 1.5 \frac{1}{\omega_c} \dots\dots\dots (式(5)から) \dots\dots\dots (7)$$

となる。CR ℓ^2 の ℓ はRC伝送線の長さである。

$$D = 2.5 \times 10^{-6}, \ell = 0.03 \text{ とすると}$$

$$\omega_c = 0.27 \text{ (rad/秒)}$$

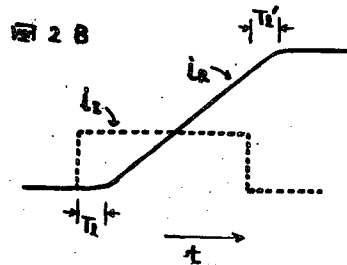
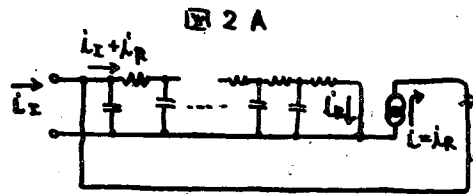
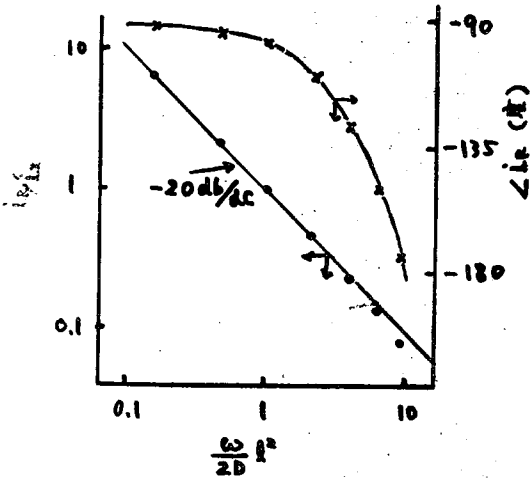
$$= \frac{4.3}{100} \text{ (c/秒)}$$

$$T_{\ell} = 5.7 \text{ (秒)}$$

となる。

$$\text{図 1. } i_R = \frac{i_x}{\cos x \cdot \cos x + j \sin x \cdot \sin x - 1}$$

$$x = \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \ell$$



B110 イオン交換膜電解透析における濃度分極現象

東大生研 妹 尾 学
 本 田 和 子
 山 辺 武 郎

目的 イオン交換膜を隔膜として電解透析を行なうとき、膜-液界面の拡散層にイオン濃度の不均一分布を生じる。この現象は既に Rosenberg らによつて解明されたが、それに続く実験的検討は必ずしも一致した結果を示していない。本研究の目的は濃度分極現象について実験的検討を進め、統一的な解釈を与えることにある。

方法 両側に2枚のセロハン膜、中央に1枚のイオン交換膜を用い4室の電解槽を組み立て、中央の2室に試料液を満して、銀-塩化銀電極によつて一定電圧を加える。イオン交換膜にはセレミオン CMG-10, AMG-10 を、試料液には NaCl, CaCl₂ の水、シヨ糖、寒天溶液を用い、電流-時間、電流-電圧、電流-溶液 PH 曲線を測定し限界電流密度を求めた。

結果	表1	限界電流密度	
		mA/cm ²	
		CMG-10	AMG-10
0.05 N NaCl 水溶液		4.5	7.5
0.05 N CaCl ₂ 水溶液		3.8	3.2
0.05 N NaCl - 2.7% シヨ糖溶液		2.6	4.7
0.05 N NaCl - 5.6% シヨ糖溶液		1.5	2.5
0.05 N NaCl - 1.5% 寒天溶液		0.95	1.5

電流-電圧曲線(図1)より求められた限界電流密度は表1.に示す通りで、NaCl 溶液では陽イオン交換膜の方が限界電流密度は小さい。CaCl₂ 溶液では逆に陰イオン交換膜の方が小さい。このことは理論より推定される結果と一致する。

一方、限界電流密度以上で起る溶液 PH の変動は、図2にみられるように陰イオン交換膜においてはるかに著るしい。そして電流-溶液 PH 曲線より求められる限界電流密度は、電流-電圧曲線より求められるものと一般には一致せず、特に陽イオン交換膜、多価イオンを含む場合において不一致は著るしい。

以上の結果は、濃度分極現象は理論的にも十分説明されるが、今まで同一視されていた中性攪乱現象は濃度分極現象と深く関係するが、決して同一ではなく、さらに複雑な現象であることを示してい

B110
B111
る。

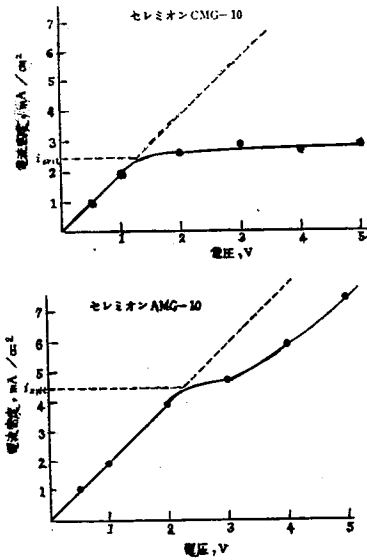


Fig. 1. 定常電流-電圧曲線 0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液

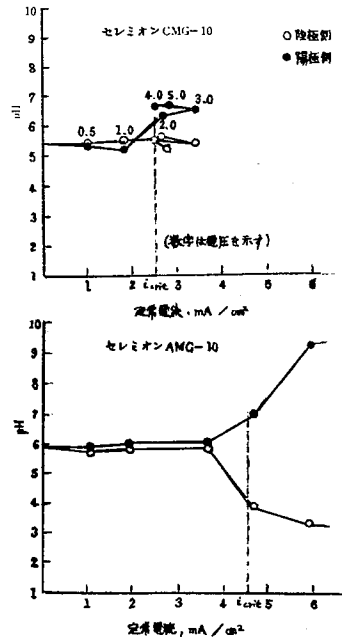


Fig. 2. 電流-溶液 pH 曲線 0.05N NaCl-27.0% ショ糖溶液

B111 ニトロソジスルホン酸塩/ヒドロキシニトリロジスルホン酸塩酸化還元系

東京女子大学 青柳 茂・加藤芳子

目的 ニトロソジスルホン酸カリウムは、水溶液中において、 $\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$ なる遊離基の形で存在することが知られている。この物質は通常ヒドロキシニトリロジスルホン酸カリウムを酸化銀、二酸化鉛等により酸化してつくられている。筆者らは、ヒドロキシニトリロジスルホン酸塩の電解酸化によりニトロソジスルホン酸塩が、また後者の電解還元により前者が得られることを見出し、さらにニトロソジスルホン酸塩/ヒドロキシニトリロジスルホン酸塩なる酸化還元系が、平衡電位に関するネルンストの式が成立するという意味における可逆的な系であることを知った。

方法 ヒドロキシニトリロジスルホン酸カリウムは、亜硝酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム

および二酸化イオウとから合成したナトリウム塩と、硫酸カリウムの複分解によつてつくつた。ニトロジスルホン酸カリウムはヒドロキシニトロロジスルホン酸カリウムを酸化銀で酸化して得た。いずれも不安定な物質であるので、使用の都度あらたに合成する必要がある。

両者を種々の割合に含む水溶液をつくり、白金電極をひたして、甘こう電極との間の電位を電位差計で測定した。測定条件は次の通りである。温度 15° および 25°C 、 $\text{pH}8\sim 13$ 、酸化系および還元系の濃度比 $[\text{O}]/[\text{R}]$ (後出) $10^{-3}\sim 10$ 、推定される $^-\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$ イオンの濃度 $10^{-7}\sim 10^{-1}\text{M}$ 、 $\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$ イオンの濃度 $10^{-4}\sim 10^{-1}\text{M}$ 。

結果 $\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2$ は弱い酸である。このイオンの電離により生じた $^-\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$ イオンと、 $\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$ イオンとの間の電子授受反応が電位を決定するものであり、かつ可逆的であるとすると、緩衝溶液中における平衡電位をあたる式として次式が導かれる。なお $\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2$ は溶液内において、一部分が2量体として存在する可能性があるが、その量は無視できる程度のものであるとした。

$$E = E^0_c + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_a + 1} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{O}]}{[\text{R}]}$$

ここに E^0_c は活量のかわりにモル濃度を用いた場合の標準電極電位、 $[\text{H}^+]$ は緩衝溶液の水素イオン濃度、 K_a は $\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2$ の酸としての第3電離定数である。また $[\text{O}] = [\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2]$ 、 $[\text{R}] = [\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2] + [^-\text{ON}(\text{SO}_3^-)_2]$ 、 $[\]$ はモル濃度をあらわす。

上記の実験の範囲では、測定結果とこの式との間の一致は満足すべきものであつた。

B112 重金属イオン型交換樹脂に対するアンモニアおよびアミンの吸着

九大工 鎌田薩男・井上孝太郎
福田 誠・石橋信彦

1. 重金属イオン型交換樹脂に対するアンモニア、アミンの錯吸着は配位子交換現象であり、すでに若干の報告があるが、樹脂内におけるこれら配位子の吸着状態や、吸着平衡と金属イオン種の関係などまだ充分明らかではない。とくにカルボン酸型樹脂については吸着平衡の報告もすくないので、配位子交換現象の研究の一部として数種の重金属イオン型のカルボン酸型樹脂(一部キレート樹脂)について標題配位子の吸着平衡を比較検討した。
2. カルボン酸型樹脂としてAmberlite IRC-50, キレート樹脂としてDowex A-1を用いた。いずれもその N_g 型樹脂に Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} を交換吸着させ、重

B 1 1 2
B 1 1 3

金属イオン型樹脂とした。アミンにはメチル-, エチル-, n-ブチル-, ジメチル-, トリメチルアミンを用いた。吸着平衡の測定は25°Cで行なつた。重金属イオン型樹脂約1gをアンモニア, アミンを含む溶液に浸漬し, とまどき振りまぜて平衡を達成させた後, 平衡外溶液の配位子濃度の変化を中和滴定で決定して平衡吸着量を算出した。浸漬時間は約24時間とした。

3. (a)カルボン酸型樹脂に対するアンモニアの吸着

一般に外液濃度が高いほど吸着量は大きである。Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺型樹脂の吸着等温線から判断するとアンミン錯塩の生成定数の大きいほど, 低濃度で吸着量が大きく, 飽和吸着にも低濃度で到達する。しかし高濃度では配位数も影響してくる。Cu²⁺型樹脂は0.5 mol/lアンモニアでほぼ飽和吸着に達し, Cu²⁺1モルに対して3.7モルのアンモニアを吸着する(以下 $\bar{n} = 3.7$ と記す)。Ni²⁺, Co²⁺型では1 mol/l程度の濃度で吸着量 \bar{n} はそれぞれ4, 3程度であるが, 濃度増大とともになお吸着量は増大する。Fe³⁺型ではかなり低濃度で飽和吸着に達する。一般に同濃度のアンモニア水溶液と比較すると金属イオン1モルあたりの平均配位数は低い。(b)Cu²⁺型キレート樹脂に対するアンモニアの吸着はカルボン酸型樹脂より低く1.0 mol/lアンモニアで \bar{n} は2以下である。(c)アミンの吸着 Ni²⁺型のカルボン酸型樹脂に対する脂肪族アミンの吸着量はアンモニアよりかなり小さい。その順序はメチル->n-ブチル->エチル->ジメチル->トリメチルアミンである。

B 1 1 3 細胞膜の電気化学的性質

九大理 君 塚 英 夫

目的 現在のところ, 生理学の分野では, 膜内の定電位勾配とイオンの独立移動を仮定したGoldmanの理論{J. Gen. physiol., 27, 37 (1943)}にもとづいて, イオンの膜透過性と細胞膜の電気的性質が議論されているようである。之等の仮定は物理化学的な妥当性を欠くので, 本報では, 之等の仮定を外したときの, 膜透過性と膜の電気的性質の関係について理論的考察を行つた。

方法 非平衡熱力学により, 膜透過性, イオン濃度分布, 膜電位, 膜抵抗, 膜電流等間の関係式を導き, 実測値との対応性を検討した。

結果 細胞内で, イオンが細胞物質に特性吸着されないとすれば, イオン α のフラックス j_{α} は

$$j_{\alpha} = P_{\alpha} (C_{\alpha o} e^{-\frac{Z_{\alpha} F V}{2 R T}} - C_{\alpha i} e^{\frac{Z_{\alpha} F V}{2 R T}}) \quad (1)$$

で与えられる。C_{αo}は外部液濃度，C_{αi}は内部液濃度，Z_αは電荷数，P_αは膜透過性である。

|Z_α|=1 とすれば，膜電流 I は

$$I = -\frac{2 R T}{F} G \sinh \frac{F (V - V_r)}{2 R T} \quad (2)$$

で与えられる。G は膜電導度をあらわし

$$G = \sqrt{G_+ G_-} \quad (3)$$

で，G₊ と G₋ は

$$G_+ = \frac{F^2}{R T} \Sigma (P_c C_{c i} + P_a C_{a o}) \quad (4 a)$$

$$G_- = \frac{F^2}{R T} \Sigma (P_c C_{c o} + P_a C_{a i}) \quad (4 b)$$

で与えられる。c, a は陽イオン，陰イオンをあらわす。膜の静止電位 V_r (I = 0) は

$$V_r = \frac{R T}{F} \ln \frac{G_{-r}}{G_{+r}} \quad (5)$$

で与えられる。r は静止状態をあらわす。

リンガー液中のカエル筋繊維についての実験結果に理論を適用した結果では，トレーサー法により求めた膜透過性と別に測定された，イオン濃度を用いて膜電位および膜抵抗を計算すると，前者は -90 mV (実測 ~ -90 mV) ，後者は 9900 Ω · cm² (実測，2500 ~ 4900 Ω · cm²) であつた。

B 2 0 1 光再生型レドックスセルの研究

新潟大学工学部 中田和夫・佐藤宗武

目的 光エネルギーを電気エネルギーに変換する方法の一つとして光分解する性質をもつ塩化ニトロシルを媒体とする間接燃料電池が考えられている。同じくレドックスセルについても光エネルギー

B 2 0 1

B 2 0 2

を再生反応に応用できるかどうかを検討するのが本研究の目的である。

方法 光を吸収し、しかもそれ自体が酸化還元反応を行なうか、または適当な酸化還元反応を誘発する媒体として、ホトトロピー物質、有機リン光体および酸化還元色素が考えられる。こゝでは、とくにお茶の水女子大の林教授により見出された新ホトトロピー物質(イミダゾール誘導体)のうち水溶性の2種類の試料と、酸化還元色素の一つであるメチレンブルーを取りあげ、水溶液の酸化還元電位の光照射による推移をpHの影響を中心として調べた。pHおよび酸化還元電位の測定は東亜電波のpHメーター(HM-5A)によつた。紫外線の光源としては、超高压水銀燈を、可視光の光源としてキセノンランプを用いた。

結果 イミダゾール誘導体のうち酢酸水溶液に可溶のA試料の場合、紫外線の照射により20~30mVの酸化還元電位の推移が認められたが、その移動の方向は酸化体の増加を示した。アルカリ水溶液に可溶のB試料の場合は電位の推移は30~80mVで、その移動方向は還元体の増加を示した。可逆性もあるが、反復使用すると劣化してしまう。メチレンブルーは第一鉄イオンの共存下で光照射により、リユ-コメチレンブルーに還元されることが知られている。第一鉄イオンを含むメチレンブルーにキセノン燈の光を照射するとpH≒1附近で15~20mV、pH≒2附近で約30mVそしてpH≒3附近で20~30mVの酸化還元電位の推移が認められ、その方向は還元体の増加を示した。可逆性はホトトロピー物質の場合よりも良いが、やはり変質現象を伴う。

B 2 0 2 CdS懸濁水溶液系における光起電力について

九大工学部応用化学 原田具治・竹山尚賢
加藤昭夫・清山哲郎

目的 CdS, ZnOなど光電導性半導体の微粉末懸濁水溶液系に光照射を行うとO₂吸収と共にH₂O₂の生成が進行する。これについては先に速度論的研究の結果について報告したが(清山ら、触媒4, 161(1962)84),さらに反応機構を明らかにするために、CdS懸濁水溶液系の光照射により発生する光起電力に着目し、次項に示す諸因子の効果を調べて光励起に継起する初期反応過程に関する情報を得ることを目的とする。

方法 O₂, N₂ガス送入口を有する開放器内に2本のPt極を固定し、その一つは暗電極、いま一つは超高压水銀燈からの光路において明電極とする。両極をCdS懸濁水溶液に浸しガラス壁を透して光を照射して明・暗両極間に発生する電位差を高感度mV記録計(入力抵抗2MΩ)により記録する。

光起電力に及ぼす(I) O_2 及び N_2 流通の影響, (II) 励起光波長依存性, (III) 拡散の影響, (IV) ハイドロキノン (HQ), ロイコマラカイト緑 (LMG) 添加の効果を調べる。

結果 CdS が共存しない水系の場合, $+0.05\text{ mV}$ (空気接触下) から $+0.1\text{ mV}$ (O_2 流通下) 程度の光起電力が認められたが, CdS 共存系では数 mV の負の光起電力が発生するので一応無視することが許される。電位の符号は暗電極に対する明電極の正負によつて表示する。 CdS 懸濁量の小さい領域では光起電力は CdS 量に比例するが, CdS 量増加と共に頭うちし極大をへて低下する傾向を示す。(I) O_2 流通の影響, 光起電力の波形は, 空気接触下において光断続に対してほぼ矩形波であるが, O_2 流通下においては光照射約1秒後にピークを示して次第に低下し定常値となり, 光を断つと零位に急減衰する。 O_2 , N_2 交互流通下の(a)光連続照射の場合, (b)光照射断続の場合の光起電力の時間変動を Fig. 1 に示す。(II) 作用スペクトルは $440\text{ m}\mu$ に極大をもつ。これは H_2O_2 の光生成, $CdSO_4$ の光溶出の作用スペクトルにほぼ一致し, CdS の長波長部吸収帯にあたる。(III) 光起電力の定常値は明電極からの光照射位置迄の距離 x により, $\exp(-x/L)$ に従つて減衰する。 L は電位発生分子種の拡散距離と解釈できる量で測定値は 0.45 cm であつた。(IV) 有機化合物添加の効果。HQ は光起電力を負の方向に増大せしめるに対して, LMG ($0.01\text{ N. HCl aq. soln.}$) は負から正に逆転せしめ, 10^{-4} M 以上では正のみの光起電力を与える。以上の結果を, Fig. 2 の電位発生に与る O_2 derivative の中間体 X を含む逐次反応に従つて考察した。

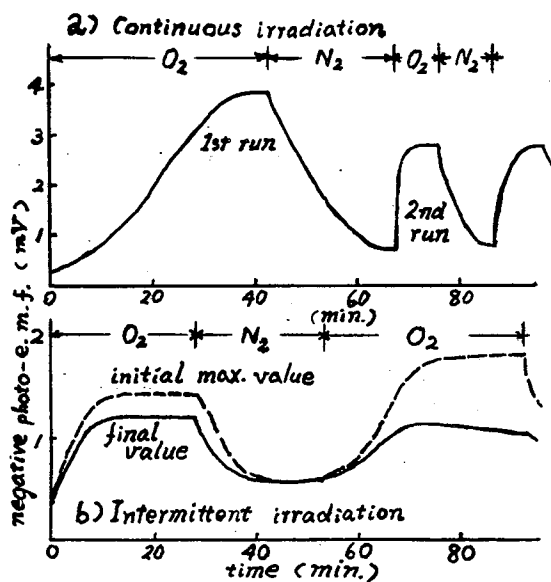


Figure 1.

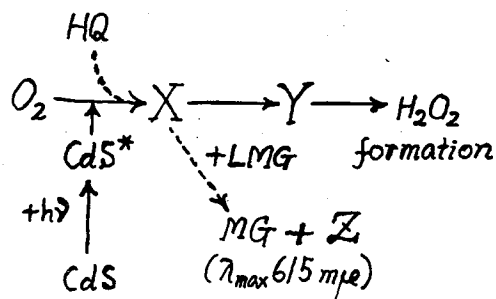


Figure 2. Scheme of initial photochemical reaction system.

B 2 0 3 透明電極を用いる光起電力の測定

NHK技研 本 多 健 一

目的

酸化-還元系物質の溶液に光照射を行つてその光起電力を測定する場合通常液相側より照射を行うので溶液の全光化学反応の結果が光誘起電位の変化として測定されることが考えられる。照射光の吸収による速い現象を追従するためには電極側より照射を行い電極-溶液界面において最初の光化学反応が起ることが望ましく、そのため透明導電体であるネサ膜を電極として用いることを試み、このような半導体電極が上記目的に相当であるか否かの基礎的検討を行つた。

方法

電極……石英板上に蒸着したネサ膜， $5 \times 5 \text{ cm}$ ，両側端内の抵抗， 100Ω 以下，端子は導電性銀塗料を用いて接続した。電位は真空管電圧計を用い飽和甘汞電極を対極として測定した。

光源…… 200 W 超高圧水銀燈，試料により各種フィルターを用い適当な波長域を選定した。

試料溶液………

後述の各種有機化合物，市販最純試薬を用いた。

結果

電極の抵抗………

方法のところで記したように各種サネ膜についての両側端内抵抗は $10 \sim 100 \Omega$ であり高入力インピーダンスの電圧計を用いれば電位測定に支障はない。

分光透過率………

石英基板を含め $>340 \text{ m}\mu$ で 70% 以上， $<300 \text{ m}\mu$ で吸収が急速に増大し始め，大体 $260 \text{ m}\mu$ まで透過する。

電極特性………

除酸素した中性無機塩溶液について分極特性を調べたがS. C. E. 基準で正側は $+1.0 \text{ V}$ で酸素の放電，負側は -1.5 V 以上で支持塩陽イオンの放電が認められ，その間の電位範囲では電極成分の溶出等は認められず安定電極として使用可能である。

光誘起電位 ……

暗電位 E_d , 照射電位 E_r とした時 $\Delta E = E_r - E_d$ をもつて光誘起電位とする。

化 合 物	濃 度 (M/l)	ΔE (mV)
ジフェニルアミン	10^{-2}	-250
アセトフェノン	5×10^{-2}	-100
ベンザルアルデヒド	5×10^{-2}	-100

B 2 0 4 硫酸塩蛍光体の発光

大日本塗料, 研究部 長島義久・小沢隆二

目的 硫酸塩を基体とした蛍光体では, Pb, Mn, Sm, Eu を付活剤とした場合, 比較的よく研究されているが, その他の付活剤を用いた場合の蛍光体についての研究は少なく, 僅かに小寺氏⁽¹⁾の報文を上げることが出来る。この報告は, I 族 (Na, K, Cu) 及び II 族 (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) の硫酸塩ならびに Pb 及び Al の硫酸塩を基体とし, 希土類元素及びその他の遷移元素を付活剤とする蛍光体を合成し, その蛍光特性を調べた結果により新しい系を提起しようとする。

方法 蛍光体の合成は次の方法によつた。基体となる硫酸塩 (試薬特級, 無水塩又は含水塩) に, 上記付活剤を $10^{-2} g-atm/mole$ の割合で添加し, これに水を加えてスラリーとし, $100^\circ C$ で乾燥後, 粉碎し, 石英ルツボに入れて電気炉により $600 \sim 1100^\circ C$ で 1 時間焼成した。これ等の蛍光体を 3650 \AA 及び 2537 \AA の紫外線, X線 ($90 KV, 3 mA$) 又は電子線 ($15 KV, 0.5 \mu A \cdot cm^{-2}$) で励起して発光を調べた。

結果 (1) 希土類元素を付活剤として用いる場合: 紫外線励起下での発光スペクトル分布 (第 1 図) を測定すると, 帯幅の狭い発光であつた。即ち, これらの発光は, 基体結晶と適当量の相互関係をもつた希土類元素の内部殻間の電子遷移に原因して生じていると考えられる。従つてこれら希土類元素が付活作用をもつかもたないかは基体結晶の影響を強く受け, I-a 及び II 族の硫酸塩はこれら元素によつて容易に付活されていた。

(2) その他の遷移元素を付活剤として用いる場合: 付活剤として作用をもつ元素と基体硫酸塩との関係

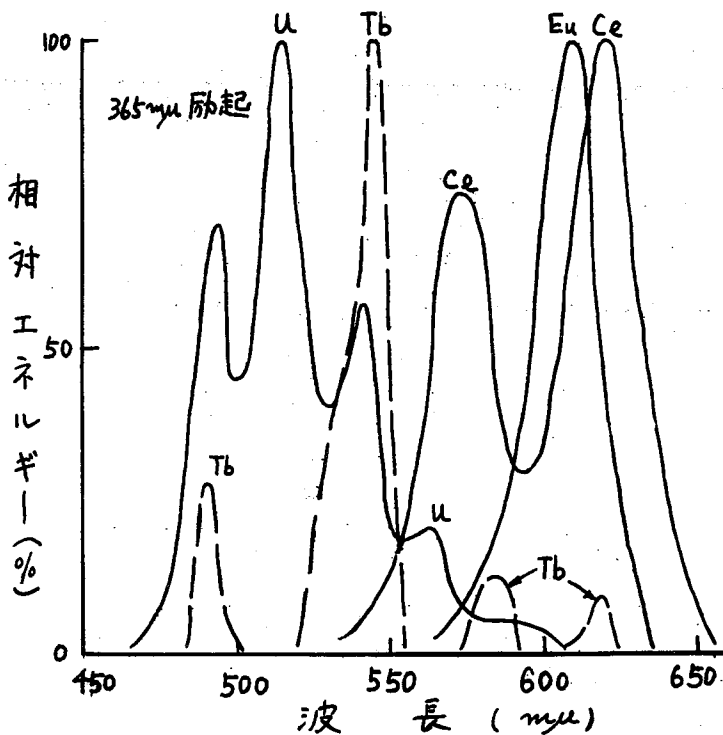
は、u は I-a 族の硫酸塩だけに、M_N は I-a 及び II 族の塩に対して、V は II-a 族の塩に対して、C_u、Zn 及び I_N は I-a 族の塩に対してそれぞれ付活作用を持っている。その他 C_a (又は C_d) S_o₄ : Bi 及び B_a S_o₄ : H_g にもそれぞれ赤色 (又は橙色) 及びすみれ色の発光がある。

(3) この実験で明るさの点から特に興味もたれる蛍光体として、Na₂S_o₄ : I_N (又は u)、K₂S_o₄ : I_N (又は u, S_m)、M_gS_o₄ : V、C_aS_o₄ : Bi (又は S_m)、S_rS_o₄ : D_y (又は T_m)、B_aS_o₄ : H_g (又は C_e, E_u, D_y)、C_dS_o₄ : V、及び Al₂(S_o₄)₃ : E_u 等を上げることが出来る。これらの蛍光体について、更に複合塩及び多重付活による効果は、理論応用両面に今後の興味を持たれる。

(1) Y. Kotera and coworker, J. Electrochem. Soc. Am., 108,

540, 1961.

※1図. Na₂S_o₄ : rare earth の発光スペクトル分布



硫 酸 塩 螢 光 体 の 発 光

	C _e	P _r	N _d	S _m	E _u	T _b	D _y	T _m	V	M _n	C _u	Z _n	I _n	B _i	U
N ₂ SO ₄	O	O		O	R or V	G ^Y	Y	B		O	V	Y	W _S		G _S
K ₂ SO ₄	O	O	B	R _S	R	G ^Y	Y	Y		R	B	R	B _S		G _S
CuSO ₄															
MgSO ₄	O	O	R		B				O _S	R	V				
CaSO ₄	O	O		R _S	R	W	Y	V	Y	G				R _S	
SrSO ₄	O	O			R	W	Y _S	V _S		Y	W				
BaSO ₄	O	O		P	R	W	Y		O	O					
ZnSO ₄	O	W			R	Y				O				V	
CdSO ₄	W			O	R	Y			W _S	O				O	W
Al ₂ (SO ₄) ₃					R _S	G	Y	B							G
PbSO ₄	B	W	V	O	W	G	W	V		O _S	B	B	B		B

B 2 0 5 酸 化 亜 鉛 光 電 導 体 の 負 効 果

東京大学, 生産研 菊 池 真 一
 生産研 坂 田 俊 文
 千葉大学, 工学部 高 橋 恭 介

目的 酸化亜鉛の微粉末結晶の光電導特性には、単結晶とは異なつた現象がみられる。この理由の一つには、ZnO粉体が、大きな surface/Volume ratioをもつていて、光照射時には酸素の脱吸着が、その光電流支配の要因となつている。この研究の目的は、ZnO周囲の雰囲気の種類を変えたときの光電導の変化を調べ、また、その負効果を観察したものである。

方法 試料は沢村亜鉛1号をエチルアルコールにボールミルで一時間分散し、櫛型にアルミを真空蒸着した電極に塗布した。これらの試料は、さらに48時間以上デシケーターに入れ、暗中で保存した。測定は、このZnOを塗布した電極をガラス製及び金属性の真空元照射装置に入れ、一定の減圧

を行なえるようにした。印加電圧はトランジスタ安定化電源から供給し、直流増幅器及び記録計を用いて測定した。照射光源は分光光度計より $375\text{ m}\mu$ の単色光をとり出し用いた。

結果 照射及び暗減衰曲線から、常温、常圧のもとにおいては光照射をおこなうと、光電流はゆっくり立上りを示し、光減衰は比較的早く減衰する。光照射による光電流の増加は、試料によつて種々な特性をもち、照射前歴や光強度などに依存する。減圧状態ではこの立上りは、急激な立上りを示し、その後は徐々に増加してゆく。飽和電流は長時間を要する。光遮断した際の光電流の減衰は急激にはあられず、いくつかの速度恒数の異なる減衰曲線が得られる。この現象は、いくつかの重複効果によるものと推測される。暗電導は酸素雰囲気中で酸素分圧に依存し、減少または増加を示す。この電導度の変化は、温度に依存し、 Po_2 の函数で示される。試料の測定前の吸着水分は暗電導に大きな変化を与え、測定誤差の原因となる。

B 2 0 6 シリコンの針状結晶

電気通信研究所 関 寿
角 田 吉 弘
荒 木 日出麿

HerringとGalt⁽¹⁾によつて錫のひげ結晶(Whisker)が理論上の完全結晶に近い弾性的性質をもつことが認められて以来、ひげ結晶については多くの研究が行われ、シリコンについても2~3の報告がある。⁽²⁾ここで報告するシリコンの針状結晶はこのひげ結晶と似ているが、その大きさがいわゆるひげ結晶に比べて非常に大きく、 SiI_4 の水素還元によるシリコンの気相成長中に副産物として出来たものである。ここではこの結晶の形状、成長機構などについて調べた結果を報告する。

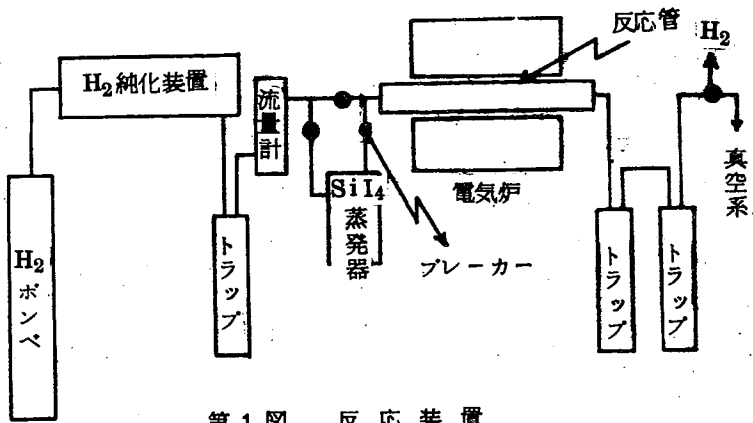
実験装置は、第1図に示したような気相成長用の装置である。水素は市販のものをパラジウム膜を拡散させて純化した。 SiI_4 は半導体材料用の特に純度の高いものである。気相成長用の試料を $1 \times 3 \text{ cm}$ のポート上に入れ、全長 36 cm の電気炉の中心部より前方 10 cm の所においた。実験した反応温度は $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ である。

針状結晶は一般にポート上に成長し、その大きさは大きなもので $1 \times 30 \text{ mm}$ 位あり、中心部が太く、両端に向つて針状に尖つた単結晶である。成長方向はX線解析の結果 $\langle 111 \rangle$ で、側面は $\langle 211 \rangle$ の方位で、Pearson等のひげ結晶の結果と一致している。⁽³⁾成長速度は著しく速く、同時に入れた気相成長用の試料の成長速度が数 $10 \mu/\text{hr}$ であるのに対し、 $1 \text{ mm}/\text{min}$ 程度である。成長結晶の側面には一般に縦のステップが観察出来るが、一部に横のステップの見られたものもある。断面の形状は六角形で、干渉顕微鏡で観察した結果、中心部に近い部分では第2図(a)のような形状になつており、尖端では第2図(b)のような形状であつた。この結果および成長中の観察結果から成長は先端で行なわれ、長さ方向に急速に数 cm まで増大した後径方向にゆつくり太くなるものと考えられる。成長速度の速いことから双晶面を持つた成長機構も考えられるが、断面をエッチした結果、デンドライトに見られるような双晶面は観察されなかつた。ひげ結晶の成長では多くの場合ラセン転位が本質的な役割を演じていると云われている。結晶中の転位については現在検討中であるが、この結晶の成長も同様な機構に基づくものと推測される。

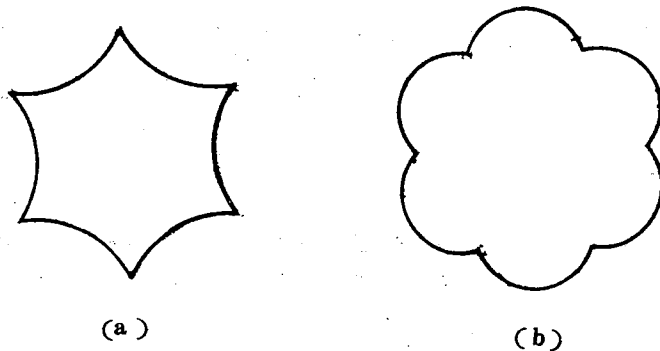
(1) C. Herring, J. K. Galt, Phys. Rev. **85**, 1060 (1952)

(2) G. L. Pearson, N. T. Read, W. L. Feldman, Acta Met. **5**, 181 (1957)

(3) H. W. Wiedersich, Westinghouse Research Labs. Rept.



第1図 反応装置



第2図

B207 水酸化アルミニウムの脱水について

早稲田大学 理工学部 資源工学科 井上 勇

目的 泥状物質を脱水乾燥する場合の水の挙動は甚だ複雑でなお不明の点が多い。最終的にはこのような水の挙動を知る目的で、まず比較的簡単な水酸化物における水の脱離の状況を検討することとし、水酸化アルミニウムから手をつけることにした。

方法 上の目的に沿うためには、各種の分析法を併用して、得られる結果を総合して考察する必要がある。そのため下のような方法によつた。

試料として結晶水酸化アルミニウム (Gibbsite) および非晶質水酸化アルミニウムを用い、

- (1) 示差熱分析。
- (2) 熱天秤分析。
- (3) 示差熱天秤分析。
- (4) X線回折。
- (5) 赤

外線吸収スペクトル。(6)酸溶解の速度。

などを測定し、(1)~(3)によつて常温より600°Cにいたる水分の脱離の状況をたしかめ、数種の温度における、(4)~(6)の変化をもとめた。

とくに注目すべき100~200°Cについては、加熱時間を変えて処理した試料について(4)~(6)の測定を行い、その生成物の性状をもとめた。

結果 $Al(OH)_3$ と示される水酸化アルミニウムは、結晶質、非晶質のいずれにおいても、通常僅かの $-H_2O$ を含有し、100°Cを越すあたりから脱水がはじまる。しかし、この脱水と平行して結合している水の一部が分離をはじめ、しだいに1分子の水を放出して $Al \cdot O \cdot OH$ が生成してくる。この分解は150~200°Cで進行し、300°Cでは $AlOOH$ が安定な化合物となる。

400°Cを越すと $1/2$ 分子の水も分離しはじめ、500°C以上では完全に脱水されて、非晶質の Al_2O_3 が得られる。

結晶水酸化アルミニウム(Gibbsite)の場合には1分子の脱水によつてBöhmite ($Al \cdot O \cdot OH$)の結晶が生成し、ついでBöhmiteの分解脱水がすすみ、非晶質の Al_2O_3 をのこす。

それに対し非晶質の水酸化アルミニウムの場合には、この実験の範囲内ではどの段階でも結晶性物質の生成は見られない。

しかし、原子間の結合の状態は、結晶質のものも、非晶質のものも相似しているようで、赤外線吸収スペクトルならびに酸溶解性などの検討をすると両者とも同様な傾向を示している。

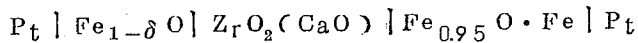
B208 Wüstiteの熱力学的研究

東京大学工学部 向坊 隆
東京大学工学部 雨宮 武男
ブリジストンタイヤ株式会社 金子 征也

広い範囲に亘つて非化学量論組成をもつ金属酸化物の熱力学的性質を、固体電解質を用いた起電力法によつて研究した。

Wüstiteは FeO の組成より Fe の欠乏した組成をもつているので、これを $Fe_{1-\delta}O$ と表現すると、 δ によつて化学量論組成からのズレを示すことが出来る。

電池は次のように構成した。



$\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ を作るには、電解鉄からつくつた薄い鉄板を酸素又は二酸化炭素気流中で高温で酸化し、スプリングバランスによつて重量増加を監視して、所要の δ 値のものを得る。所要の δ 値をもつサンプルは、 δ と平衡にある組成の $\text{CO} - \text{CO}_2$ 混合ガスの雰囲気中でアニールした。

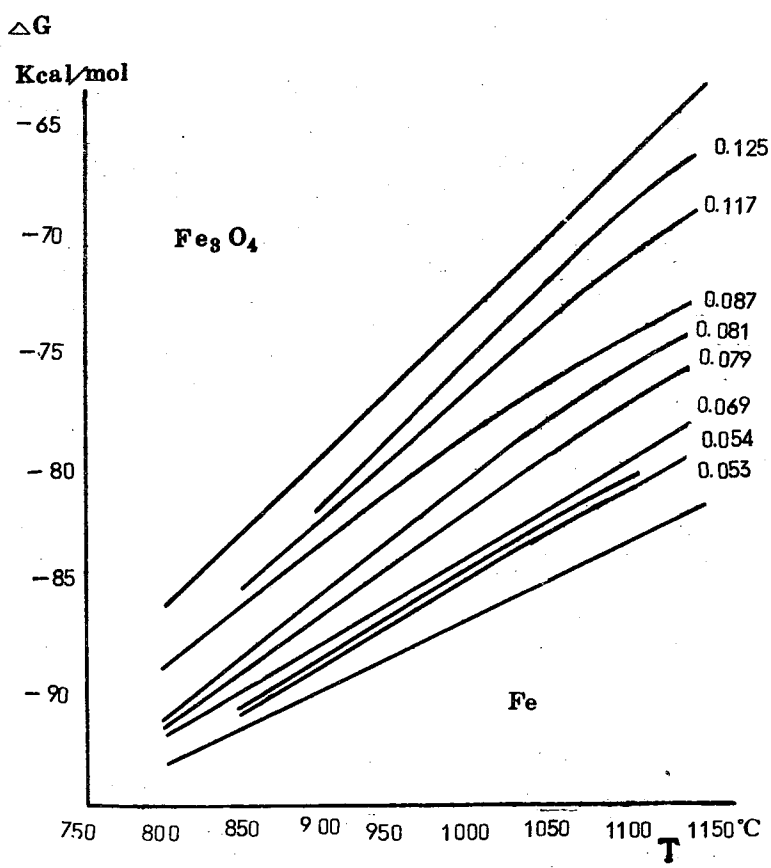
電解質としては、15モル%の CaO を加えて、安定化させた酸化ジルコニウムを使用した。

試料の $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ 、固体電解質 ZrO_2 、 $\text{Fe}_{0.95}\text{O} \cdot \text{Fe}$ の各々をそれぞれ直径10mm、厚さ約2mmのペレットにし、この3個のペレットを重ねさせて、その両端に白金板電極を押しつけて電池とした。

起電力測定は、窒素ガス気流中で行い、800~1150°Cを50°間隔の8点について測定した。測定温度は自動調節器の使用によつて変動を $\pm 1^\circ$ 以内に制御することが出来た。測定は高温から開始して800°Cに至り、次いで温度を上昇させていつて再び各測定温度での測定を行ない、はじめの測定値との差が2~3mVであることをたしかめて、これを平衡起電力とした。

得られた測定値から求めた各 δ 値に対応する酸素の溶解自由エネルギーは、Darke n及びGurryが気体との平衡の実験から求めた結果と一致している。

$R T \ln P_{\text{O}_2}$ を縦軸にとり、温度を横軸にとつた状態図中に実験結果の等 δ 線を記入すると附図のようである。



B 2 0 9 硝酸アンモニウムの相転移の光学顕微鏡による観察

九大・工 山 添 昇
長 谷 昌 紀
清 山 哲 郎

目的 硝酸アンモニウムの相転移を偏光顕微鏡により観察し、その知見をうることを目的とする。

方法 硝酸アンモニウムの I 型は光学的に等方性であるが、II, III, IV 型は光学的に異方性であるので、それらの間の相転移は直交ニコルによつて観察出来る。硝酸アンモニウムの融液から薄膜試料を作り、その雰囲気の水蒸気圧をかえて、試料の含水量と転移温度との関係を検討した。また移転前後における試料の粒界の変化から、その転移が置換転移か再構成転移かを検討した。次にデツキグラス上で溶液から晶出させた硝酸アンモニウムの試料について同様の実験を行い、III 型が生成する条件について検討した。

B 2 0 9

B 2 1 0

結果 融液から作成した硝酸アンモニウムの薄膜試料では、その転移温度と含水量との関係は、d. t. a. やX線回折による結果と一致した傾向を示し、含水量が減少するにつれて熱力学的転移温度からはずれて行き、充分乾燥した試料では、 $N \rightleftharpoons III$ や $III \rightleftharpoons II$ の安定転移は禁止されて、 $N \rightleftharpoons II$ の準安定転移がおこるようになる。また転移前後の結晶粒界の変化から、 $N \rightleftharpoons II$ は置換転移であるのに対し、 $N \rightleftharpoons III$ や $III \rightleftharpoons II$ は再構成転移であるとみられるがこれはX線回折等の結果と一致する。

次に溶液からデツキグラス上で晶出させた硝酸アンモニウム試料については、次のことがわかった。溶液からゆつくり晶出させる場合、III型の安定温度領域で晶出させても、III型は晶出せず、IV型又はII型が晶出する。そして晶出面積が直径5mm以下の試料では、水分存在下においても、 $N \rightleftharpoons II$ がおこりIII型は生成しないが、III型安定領域で針の先端でこれをついたりIII型結晶をこれに接触させたりすると、ついた部分や接触点からIII型が生成し試料全面に波及する。晶出面積が10mm以上の試料では、水分が存在する場合IV-IIの準安定転移に引きついでIII型へ転移しやすくなる。以上のことからIII相の臨界核は溶液中で発生せず、また結晶中で発生する場合にも、水分が存在するだけでは十分でないことが分る。

B 2 1 0 磁器上への無電解銅メッキ

九州工業大学 乾 忠 孝
細 川 邦 典
林 黎 吉

目的 最近無電解銅メッキが無電解ニッケルメッキについて電子工業(特にプリント配線)、あるいは装飾面等に大きな用途を見出しつつある。この無電解銅メッキについては、従来多くの研究があるが、浴の安定性、電着速度等で不備の点が多い。従つて絶縁物の上に特に良好なる電着を与える無電解銅メッキ浴作成の目的で本研究を行つた。

方法 電着状況に大きな影響を与える因子として、錯化剤、還元剤、pH、温度、特に磁器等のような不電導体の場合は前処理がある。それで我々は前処理方法、錯化剤について研究し、特に錯化剤については新しくクエン酸塩について研究を行つた。すなわち、分光光度計及びポーラログラフを用いてクエン酸-銅錯体の構造を調べるとともに、錯化剤としてクエン酸ナトリウムを中心としたメッキ浴の電着最良条件、前処理等について検討した。

結果 pH 5.5~10.5 で Cu^{2+} はクエン酸イオンと安定な1:1化合物を形成する。メッキ浴には銅に対しモル比で1以上のクエン酸ナトリウムを加えなければならない。

試料の磁器片はまず前処理として、界面活性剤—水酸化ナトリウム溶液に浸漬し、つづいて硫酸—重クロム酸混液に浸漬し表面を一様に濡らす。以下次のような浴組成及び操作でかなり良好な結果が得られた。

(I)活性化：塩化第一錫溶液（塩化第一錫5～120g+塩酸80～200cc/l）浸漬，つづいて塩化パラジウム溶液（塩化パラジウム0.1g/l，pH3.0，温度50℃）浸漬

(II)電着：硫酸銅（50g/l），クエン酸ナトリウム（100g/l），次亜磷酸ナトリウム（35g/l），pH5.0～5.6，温度90℃の浴に浸漬し，黒色を帯びるが密着性，電導性のある電着物が析出した。

B 2 1 1 金属細線の電極製造法

早稲田大学理工学部 藤 瀬 直 正

目的 最近，機器の超小型化に伴い，電子工学用として直径10 μ 以下のタングステン線など極細線の需要が増加してきた。これの製法としては，線引法，化学的溶解法，電解法などがあるが，筆者は電解液の電気抵抗よりも高抵抗を呈する金属線材を，その両端において電解電圧を印加しつつ，複数個の直列にした電解槽中を走行させ，各槽内で，線自身を陰極および陽極として作用させ電解研磨を行わせ，電解電流，線速度および槽数を適当に調節して，所要の極細金属線を製造する独自の方法（特許出願，昭和37，第52347号）を開発し，目下，これの工業的実施について検討中であるが，ここでは，主として，本方式の電位分布，電解電位および分極特性などを測定観察して，本法の理論的解明を行い，その特徴を明らかにすることを目的とした。

方法および結果 10～100 μ のタングステン線を試料とし，種々の濃度の苛性ソーダ水溶液を電解液とし，本方式における電流，線速度，および角型電解槽の長さならびに深さなどの諸因子を変化して，各場合の電流効率，電位分布，電解電位および分極特性などを測定観察した結果，次の結論が得られた。

- (1) 金属導体とイオン導体の並列である本方式においては，両者の総合抵抗の比によつて，電解電流と線中を流れる電流とに案分される。
- (2) 苛性ソーダ水溶液中での自然電位は，同一線速では濃度を増せば卑となり，同一濃度では線速を大とすればやはり卑となる。

B 2 1 1

B 2 1 2

- (3) 本方式の分極特性は、静止状態に比べて非常に異なり、一般に線速の増加により相当小さくなる。この場合、陰分極は水素過電圧が支配的で、陽分極はタングステンのイオン化に伴う分極が主体と考えられるが、電解液の濃度および線速を変化した場合、夫々異なつた挙動を示す。
- (4) 二三の場合の電位分布を測定したが、一般の場合と相当異なり、陽極および陰極の有効部分の長さ、線径、電解液濃度により著しく変化する。

B 2 1 2 銅電着における添加剤の影響 (II)

九州大学工学部 坂井 渡・清山哲郎・永井靖訓
九州大学工業教員養成所 三 根 剛四郎

前年度の実験結果から、酸性銅メッキ液の添加剤として著しい影響のあるチオ尿素およびゼラチンについて、電着過程の追究から、それらの作用を明らかにしようとした。

電解研磨またはアルミナバフ琢磨した銅板上の電着過程を、O. S. P. による分極特性、金属顕微鏡、X線回折などによつて調べ、添加剤の濃度、電流密度の影響を比較した。また分極と同時に電極インピーダンスをも測定した。電着量は前年度の1/12(平均厚さ 3.3μ)とした。

実験の結果、光沢面を与える最適電解条件は前年度と同様、チオ尿素 10^{-4} モル/l、あるいはゼラチン0.05%で、電流密度は約 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ であつたが、チオ尿素とゼラチンとは種々の点でその作用が異なるようである。いずれも無添加液に比べて析出の過電圧が大きいだけでなく、概して電極インピーダンス(絶対値)、入力電流に対する位相の遅れが大きく、またそれに対する電着の影響、電解電流のしや断による影響も大きい、とくにチオ尿素ではそのような傾向が著しい。電極インピーダンスの周波数特性も添加剤によつて異なる。X線回折の結果は無添加液では素地の回折像と大差ないのに対し、添加液では{200}、{220}、{311}面に比べて{111}面の強度が電着によつて増加し、チオ尿素、ゼラチンとも濃度の増加と共にこの傾向が著しくなる。半値幅も添加剤によつていくらか増加し、電着結晶の微細化を示している。しかし、これらの測定結果と電着面の光沢度とを直接関係づけることは現在の段階では困難である。

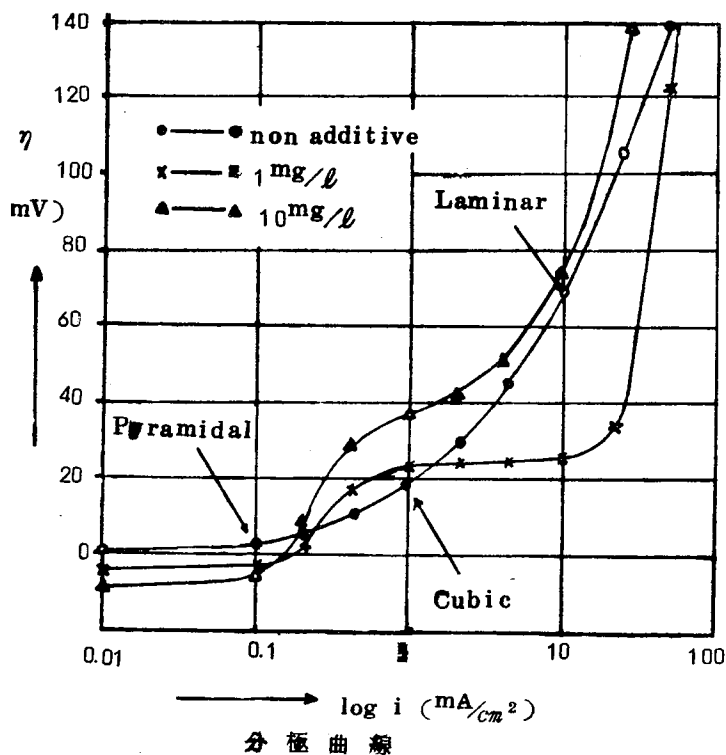
B 2 1 3 銅単結晶素地上への銅電着反応（硫酸銅溶液からの銅電着における陰極分極現象ならびに結晶成長に及ぼす添加剤の影響）

大阪府立大・工 木 下 宏
林 忠 夫
石 田 武 男

目的 種々の構造因子及び電気化学的特性をもつ、多結晶電極について電着反応の研究を行なうことは、それぞれの単結晶についての平均値を得ることであり、実際的にはあるが、理論的考察を行なうには不適當である。単結晶素地を用いる電着反応の研究については、銅電着反応のみに限つても現在までに多くの報告があり、その電着機構解明に多くの寄与がなされている。しかし光沢メッキ生成に重要な役割を果す添加剤の結晶成長に及ぼす影響について検討したものは少ない。本実験では陰極試料として、単結晶圧延銅板を用い、銅電着反応における添加剤の作用機構について検討を加えた。

方法 電解液は組成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200g/l, H_2SO_4 50g/l のものを C, D, 3 mA/cm² で 15 時間前電解を行なつて用いた。添加剤としてはチオ尿素 (1~10mg/l) を用いた。陰極試料には圧延した O, F, H, C (100) を用いた。電解は定電流法を用い、温度 25° ± 0.4°C で行ない、陰極分極曲線を測定するとともに、0.1, 1, 10, 30, mA/cm² における電着状態および結晶構造を顕微鏡的観察ならびに、電子線回折法によりしらべた。

結果 添加剤を含まない純粋な硫酸銅浴及びチオ尿素添加における陰極分極曲線を図に示した。これより明らかなように、チオ尿素の添加量にしたがつて、それぞれ特徴ある分極曲線が得られ、低 C, D (0.1 mA/cm²) では無添加浴にくらべて分極が減少することが認められた。C, D の増加につれて分極は増大するがチオ尿素 1mg/l の添加では、2 mA/cm² 以上でかえつて分極が減少することが認められた。また図に示す C, D において 2 μ のメッキを行なつて、その電着状態をしらべた。その結果を図に示す。電着状態は添加剤を加えない場合、低 C, D 範囲 (0.1 mA/cm²) では明瞭な稜をもつピラミッド形であるが、1 mA/cm² では稜が階段上のピラミッド形となり、10 mA/cm² では板状となつた。チオ尿素を添加した場合はいづれも、結晶粒子は小さくなり、C, D によつてそれぞれ特徴ある変化を示した。また添加剤を加えた場合、電着の結晶構造は分極に一義的に依存しないことが認められた。



B 2 1 4 電析した銅 dendrait の内部構造

東京工業試験所 菊地 実・山崎龍一

近年半導体金属，特にゲルマニウムの dendrait 成長に関する研究成果が電析 dendrait の研究に適用されるようになり，例えば熔融塩より電析した銀 dendrait は内部に複数の { 1 1 1 } 双晶面をもつことが明らかにせられた(1, 2) 演者は既にスルファミン酸塩水溶液より銅 dendrait を電析し易いことを報告した(3)，面心立方構造をとる銅 dendrait は < 1 1 0 > 方向に分枝し，{ 1 1 1 } 面内に平面状に成長発達する。今回は下記電解浴より得た dendrait の内部構造につき述べる。

電解槽は径 5 mm のチューブとし，両端より円錐状に仕上げた両極を挿入し，両端の間隔を 4 cm とし，全体を水平に置く。電解液は下記の通りとし，電解時間は数時間～数十時間に達する。

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	(N)	1	1	1	1
HSO_3NH_2	(N)	1	1	1	1
添加剤	(g/l)	0	0.1	1	1
			(チオ尿素)	(ジアンジアミド)	コハク酸
電 流	mA	1 0	1 0	1 0	1 0

電析したデンドライトは樹脂に埋め、成長方向に平行又は直角に切断し、研磨後腐食(過硫酸アンモニウム10%液による)し、金属顕微鏡により観察する。どのデンドライトも1枚(又は1対の接近した)の面を中心とし、その両側に直角に縞模様をもつたマトリックスを示す。この面は双晶面と見られる。或る場合はこの面は3枚になるが、それ以上多数のものは見られなかつた。前回報告した銀デンドライトでは多数の双晶面が存在し、且つマトリックスの形状も違っている。しかし銅デンドライトの成長にも双晶面の存在が必要である。

- (1) J. W. Faust, Jr. and H. F. John : J. Electrochem Soc 108 109 (1961)
- (2) J. W. Faust, Jr. and H. F. John, ibid 110 463 (1963)
- (3) 菊 地 東工試報 55 35, 40 (昭35)

B 2 1 5 定電位法による磁性薄膜の電着

三菱電機 中研 秦 卓也・杉浦俊夫
上坂達生・村山邦彦
岡田 将

目的 8%) Ni パーマロイ薄膜は電子計算機の記憶素子として高速スイッチング特性を示すことから注目され、これまでその製法については非常に多くの研究がなされている。電着法は蒸着法に比較して操作が簡単で大量に生産するのに適した方法であるが、一般的な定電流分極法では膜厚が非常に薄いため過渡現象領域の電位で電着したことになるので膜組成の厳密な再現性が期待出来ず、従つて微小な膜組成の変化が鋭敏に影響する薄膜の磁気特性を制御することは困難であろう。

既にCockett らにより1500 Å以下で膜厚方向に於ける膜組成の大きな変動が報告されていることから推して定電流法は磁性薄膜の製作に対して本質的な欠点を持つものと考えられる。

演者らは定電位で電着することにより膜組成の均一化が計れるとの観点から実験を進めた。先ず各種電着条件について膜厚、浴組成、設定電位と膜組成との関係を測定し、次に膜厚増加速度を求めて膜厚制御の資料を得た。更に膜組成、膜厚と磁気特性との関連性を求めようとした。

方法 表1に示す工程で行った。飽和甘汞電極に照合して電位を設定し電着を行った。電着中、平行な直流磁場(1000e)を作用させ薄膜に単軸的な磁気異方性を作った。薄膜の分析は比色法により膜厚は膜重量より算出した。塩化第2鉄水溶液を用いたエッチングにより直径6mmに切り取つて1kcでB-Hループを測定した。

- 結果
1. 膜厚による膜組成の変化は認められなかつた。
 2. 浴組成と膜組成の関係の一例を図1.に示す。
 3. -700, -800, -900, -1000 mV vs S. C. E.に設定し膜組成を検討したが、一定の関係は認められなかつた。現在なお検討中である。
 4. 膜厚の増加は電着時間に比例しないが検量線を求めることにより膜厚の制御が可能である。
 5. 保磁力 Hc は膜組成、膜厚以外の因子にも大きく影響される。

表 1. 電着磁性薄膜の製作及び測定工程

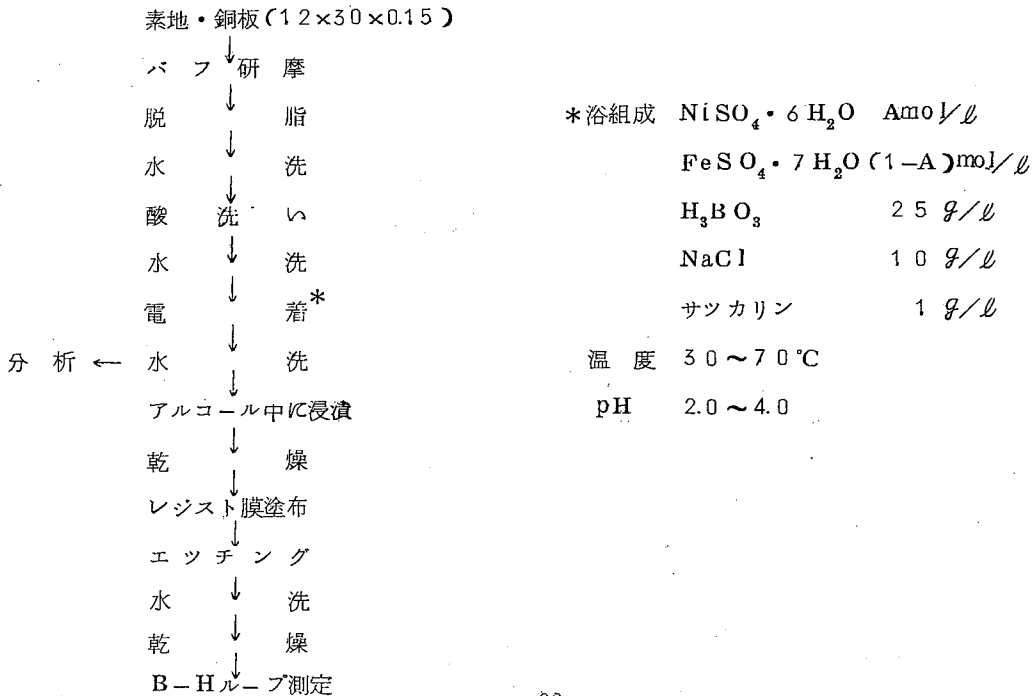
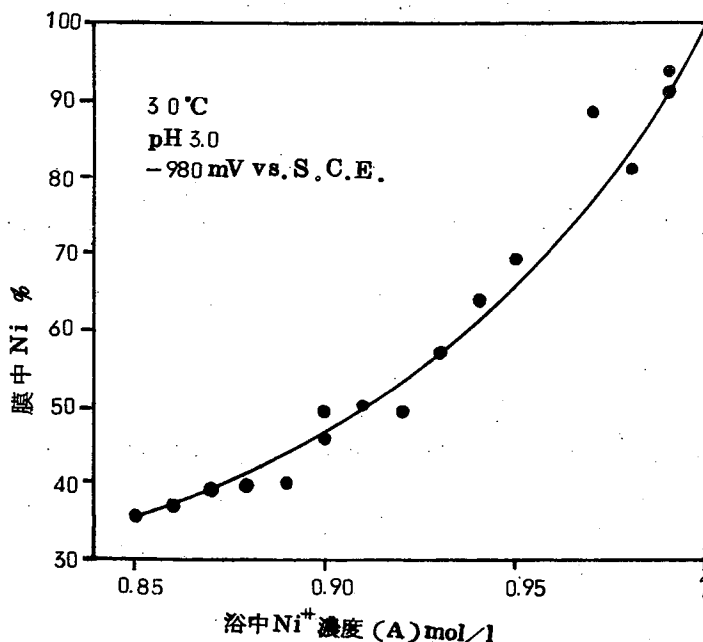


図 1 浴組成と膜組成の関係



B 2 1 6 白金メッキに関する研究(第1報)、
タングステンへの白金メッキ

大阪府立大学工学部 福本幸男・石田武男

目的 白金メッキ浴として従来から知られたものは、ジアミノナイトライト浴、サルフェートナイトライト浴、塩化白金酸の磷酸塩添加浴、塩酸添加浴、白金酸アルカリ浴、メッキ素地としてタングステン等があるが、陽極として用いる際のタングステン素地の有利さを認め、新しい浴の開発のためにタングステン上へ上記各浴からのメッキを先ず試みた。

方法 タングステンの前処理の方法としては苛性ソーダによる陽極処理、アルカリ中への浸漬後、酸による陰極処理、王水処理を行なった。

代表的白金メッキ浴について、その組成、条件を変えて電着状態を検討し、その陰分極挙動を調べた。

結果 タングステンの前処理は苛性ソーダによる陽極処理のすぐれていることを認めた。この処

B 2 1 6

B 2 1 7

理の浴電圧と電流の関係から、電解腐食域で処理すると表面の光沢は失われるが、電解研磨域まで電流をあげてタングステンの光沢面を得た場合よりも白金メッキの密着性がよいことを認めた。

メッキ浴はその安定性とメッキの密着性、光沢の点からジアミノナイトライト浴が比較的すぐれていることを認めた。

この浴の陰分極曲線からは三段の還元過程が認められ、白金ジアミノナイトライトが少ない場合、温度が低い場合はすみやかに第三段まで分極し、水素の発生が多くてメッキの効率が悪いこと、水素と共析する場合のメッキは表面が粗で黒灰色を呈すること、水素発生段階にヒステリシスが認められることから、ストライクの後通常メッキ電流迄電流を落してから一旦電流を切り、水素の発生しない状態でメッキして白色光沢の平滑なメッキを得た。

B 2 1 7 白金メッキ電極の利用(第1報)、白金メッキタングステン電極による過硫酸アンモニウムの生成

大阪府立大学工学部 福本 幸男
村井 功治
石田 武男

目的 タングステン素地上に白金メッキした白金メッキタングステンの陽極としての特性を吟味するため、過硫酸アンモニウム生成の陽極として用いて白金陽極の場合と比較した。

方法 白金陽極を用いて、硫酸-硫酸アンモニウム溶液を定電位電解した予備実験から過硫酸アンモニウム生成の効率と電位との関係を認めたので、白金メッキの厚さ、表面状態の異なる場合の陽極電位、過硫酸生成の電流効率を調べた。

これらの電極について過硫酸生成の陽極としての耐久性試験を行なった結果、還元気流中での熱処理が効果的なことを認め、その処理温度、処理時間とメッキの厚さを検討し、熱処理による白金とタングステンの拡散をX線回折で調べた。

結果 定電位電解の結果、酸素発生分極からはずれて上昇を始める電位に設定した時はじめて分析可能な量の過硫酸の生成を認め、過硫酸生成領域の電位では電流効率がほぼ一定であることがわかった。

タングステンを露出させると電位はかなり高いが、露出面を小にして白金メッキ面の面積比を大にすると白金の電位に近くなり、タングステンが不働態化して電流効率はタングステンが露出していても白金のそれとほぼ同じになることを認めたので、厚さと電流効率の関係から得られたメッキが薄

い場合過硫酸生成の効率が低いことは、ピンホールによるタングステンの露出によるのではなく電極の表面状態の影響と考えた。

水素気流中で700~1200℃の熱処理を行なった結果、700℃、30分間の処理では1μ以下、1000℃、30分間では10μ以下の厚さのメッキの電極は電流効率がさがることを認め、タングステンが表面迄拡散していること、拡散したタングステンは白金と合金を形成し、陽極として用いても不動態化することなく、そのために電流効率が低下することを知った。

この結果、10μの白金メッキをした後、750℃、30分間水素気流中で処理した白金メッキタングステン電極は、過硫酸生成用陽極として、その分極曲線、陽極効率共に白金電極と殆んど変わりなく、使用に耐えることを認めた。

B 2 1 8 チタン・白金電極に関する研究

横浜国大・工学部 増 田 弘
尾 上 秀 夫
松 野 武 雄

チタンは耐食性が非常に良く、特に食塩水中では白金に匹敵するといわれている。しかしこれを電極、特に陽極として用いるときは、その表面に電気抵抗の非常に大きな酸化皮膜が生成し電導性が下るために使用することが出来ない。しかしチタンの表面に白金を覆えば優秀な不溶性電極が得られるわけである。そこで演者等は種々の条件でチタン地金に白金電鍍を施したものを陽極として高電流密度で電解試験をおこない白金の溶解量、剝離の状態などを調べ、更に電鍍面の顕微鏡観察および折り曲げ試験などとあわせて電鍍条件の検討をおこなった。

1. チタン地金前処理

初めに前処理液として塩酸、硫酸、フッ酸などの液を選び、これにチタン試片を入れ、その自然電極電位の経時変化を(前処理液に白金を入れた槽とをブリッジでつないで)自記真空管電位差計で測定し、図1のような曲線を得た。電位が大体一定となり始める点Pは地金が現われたことを示しており、その後も引きつづきほぼ一定電位を示した。

P点のあらわれる迄の時間は、フッ酸<硫酸<塩酸の順に大きくなつたことから、被膜の溶解力はフッ酸>硫酸>塩酸の順であると結論した。また同一の酸の場合には大体高温および高濃度になる程溶解力が大であつた。

2. 平滑直流による電鍍

P点以下の前処理時間では、上記の液のいずれを用いた場合も白金電鍍は得られなかつたので、P点よりも多少余分な時間をかけて前処理をおこなつた。電鍍条件としては塩化ニトロ白金酸塩浴を用い、電流密度 0.6 A/dm^2 、浴電圧 $1.8 \sim 2.0 \text{ V}$ 、液温 40°C で電鍍した。前処理液として HF 、 H_2SO_4 、 $\text{CrF}_3 + \text{HCl}$ 、の三者を用いたものについて、折曲げ試験および 75 A/dm^2 の水銀法食塩電解による白金溶解量を比較した結果、 $80\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ を使用したものが最良であつた。

3. 変調電流による電鍍

一般に電流の中断または極性の逆転により結晶核の成長および粗大化が阻止されて緻密な電着が得られるといわれているので、全波整流、半波整流、交直重畳およびPR法などで電鍍したところ、一般に変調電流を使用したものは平滑直流を使用したものより表面状態が良好であつたが、折曲げ試験の結果と電解による白金溶解量とは必ずしも一致を示さなかつた。

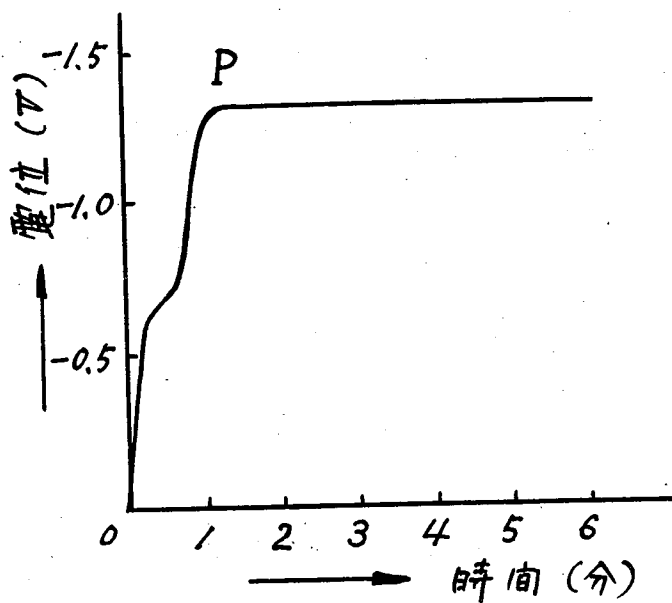


図-1 49%の自然電極電位

B 2 1 9 Ni - As 合金メッキ

武蔵工大 呂 戊辰・松本誠臣

目的 近年、各種メッキにおいて、その性質、すなわち耐食性、防食性、耐摩耗性を改善する目的で種々な合金メッキが提案されている。これら合金メッキの中には Sn - Ni 系合金メッキの如く、合金元素の含有割合が原子比において 1 : 1 の如き合金メッキが提案され、これの諸性質が極めて良好であることが確められている。著者らは、この合金電着物の組織、結晶構造が NiAs に極めて類似していること、また NiAs 金属間化合物は天然に鉱物として存在し、化学的に極めて安定であるなどの点に着目し、As の毒性に関しては別としても、NiAs の金属間化合物のメッキが得られるならば、そのメッキは良好な耐食性を示すであろうことが期待され、また本系合金の金相学的な興味において、本系合金メッキにつき検討を行つて来た。本報においてはクエン酸ナトリウム系 Ni - As 合金メッキ浴においてのメッキ条件などを報告する。

方法 硫酸ニッケル、亜硫酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、アンモニア水の各種濃度のメッキ液を作製し、メッキを行つたものについて、その外観、電着合金の組成、陰極電位、電流効率などを測定し、メッキ条件の探索を行つた。

結果 (1) 図 1. に示す如く、硫酸ニッケル、亜硫酸ナトリウムの各種濃度の電着物の組成は亜硫酸ナトリウムの添加量によつて Ni 含有量は階段的に変化し、液中の As/Ni が略々 1/5 ~ 1/2 の範囲において 50% Ni 前後の Ni を含有する電着物が得られ、その範囲外においては殆んど単一の Ni, As メッキとなつている。

(2) この 50% Ni を含む組成の電着物の外観は光沢ある淡桃色を呈している。

(3) この範囲における陰極電位 - 電流曲線は図 2. に示す如く貴な方へ移行している。

(4) この範囲は添加されるクエン酸ナトリウム、アンモニア水の量、電流密度、浴温などによつて影響を受ける。

(5) これらのことより淡桃色の電着物は NiAs 金属間化合物またはこれに類似したものであると考えられる。

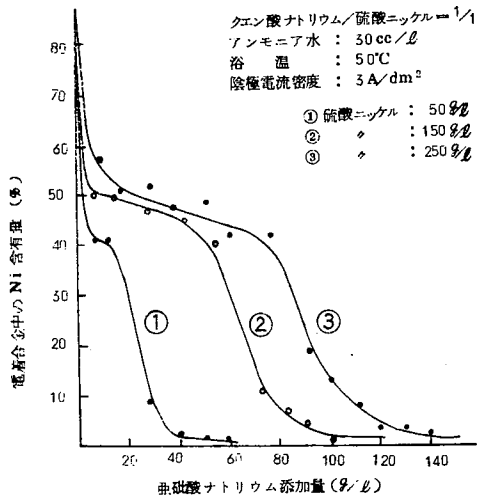


図 1 浴濃度と電着合金組成との関係

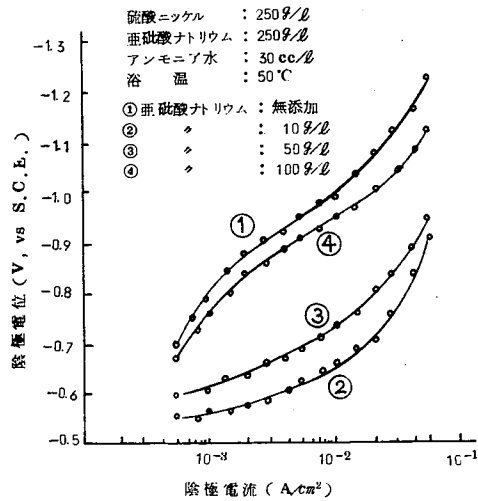


図 2 陰極電位と電流との関係

B 2 2 0 特殊水素電極について

慶応大学工学部 山 本 博 信
 永 井 隆
 武 井 武

Pt ならびに Pd 合金の水素透過性および吸蔵性を利用して、一種の水素電極を試作し、それを特殊水素電極と名づけた。それに関して、pH測定用電極としての一、二の特性を調べた。

特殊水素電極として、次の二つの形式、すなわち、[i] Pt の薄板を、絶縁性のよい管（ガラス或はプラスチック管）の底面に、液気密に密着し、管内に電解液と陽極を設け、管内に面した Pt 面を陰極とし、一体の電極を構成させた。この電極を被検液中に浸せきした場合、被検液に面さない Pt 陰極面に供給された水素は、Pt 板中を拡散して、被検液に面した Pt 表面に与えられ、ここで水素電極を構成する形式。[ii] 前者と類似な型であるが、水素透過性に優れ、かつ脆化性の少ない Pd 合金を用い、その被検液に面さない側に、水素ガスを供給し、拡散機構により、被検液に面した Pd 合金表面に、水素を与える形式の電極を試作した。

種々の pH の被検液（主として、Clark-Lubs 氏緩衝溶液）中における、これら二種の特殊水素電極の電位を 1 N-KCl 甘汞補助電極を用いて、20°C において測定した。この測定セル系に含まれる液間起電力は、予め組み合わせた標準水素電極により、実験的に求め、それを考慮した。

その結果、これらの特殊水素電極の電位は、Nernst の式によくしたがって、pH との直線関係を満足することを認めた。この電極について、その電位に及ぼす諸因子を検討する。

B 2 2 1 炭酸ガス電極の試作について

島津製作所中央研究部 西 川 邦 夫
 岡 田 成 穂
 武 田 常 蔵

目的 最近、化学プロセス工程ならびに臨床検査室において電気分析法を利用して連続的にガス分析を行う例が多くなつて来た。これらの方法に関する研究は、Stow, Severinghaus らによつて始められ、実用的な段階に入つているようであるが、国内では、未だ、実用的な段階に至つていない。演者らは、pH測定用ガラス電極に若干の工夫を加えて、炭酸ガス電極を実用的に開発するという目的で試作を行つた。以下、その結果について報告する。

測定方法 原理としては、pH測定用ガラス電極の表面をガス透過性の膜で覆い、膜とガラス膜との間には、セロファン膜に一定量の電解液で飽和したものを置いて、膜の外側に検体を置くと、検体中の炭酸ガスが、ガス透過性膜を通して、ガラス電極の表面の水溶液に拡散して、水溶液のpHを、pH測定用ガラス電極で読みとることが出来る。

測定装置は、当社製、GM-1形pHメータとペン記録式ポラログラフ、RP-2形を用い、また、おのおの炭酸ガス濃度を調整するため、マリオット瓶の原理を応用したガスホルダを用い、正確な炭酸ガス濃度は、その都度、サンプリングして、シヨウランダーガス分析器で測定した。

結果 (1) 炭酸ガス濃度とpHとの関係は、 $\frac{1}{100}$ M-NaHCO₃の電解液を用いた場合のみ、比例的な直線関係がみられた。その電極の感度は、 $\frac{1}{100}$ M-NaHCO₃の電解液を用いた場合は、約0.87、蒸留水では、約0.42という値がえられた。

(2) 炭酸ガス電極の応答性を早めるためには、セロファン膜を使用するよりも、ナイロンストッキング、綿糸などを用いた方が有効であつて、その応答速度は、約1分～2分である。

(3) 温度の影響は、0～20°Cの範囲では、殆んど影響がなく、20°Cを超えると、影響が現われてくる。

以上、炭酸ガス電極の特性について要約したが、本電極の検出する濃度範囲は、0.1%～1.00%まで正確に測定出来る。

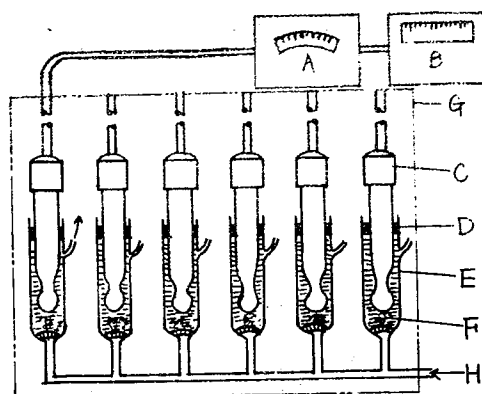


Fig 1 Pco₂ Measuring Apparatus.

- A; pH-meter B; Recording Ammeter
- C; Pco₂ Electrode D; Rubber Stopper
- E; Electrolytic Cell F; Electrolytic Solution
- G; Oil Thermostats H; Mixed gas

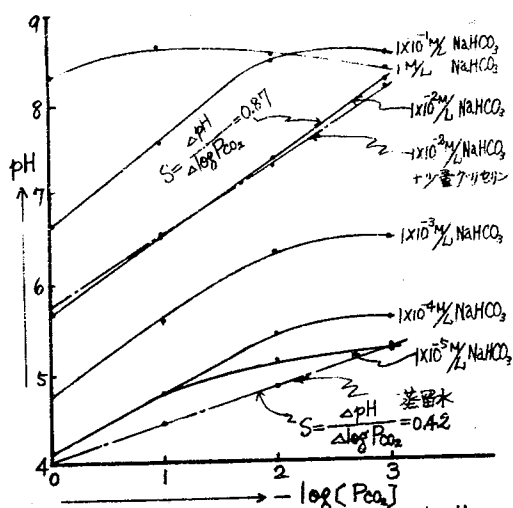


Fig 2 Relation between pco₂ and pH on NaHCO₃ Electrolytic Solution.

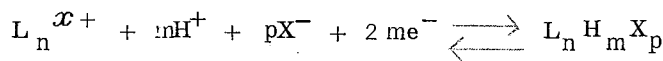
B 2 2 2 ランタニド元素イオンのオシロポーラログラフイー

九大理 三角省三・井手 梯

目的 ランタニド元素水和イオンの滴水銀電極における復極過程の機構に関しては未だに明確な結論が得られて居ない。本研究は陰極、陽極両過程が同時に観測できる電流規制オシロポーラログラフを用いて、ランタニド元素水和イオンの復極作用を種々の条件のもとで観測し、その電極反応機構を解明することを目的としている。

方法 Heyrovsky-Forejt 型の電流規制オシロポーラログラフを作製して使用した。180 v. (60 c/s)の交流を1~2 MΩの高抵抗を通して定電流を得た。更に-1~-2 v.の直流を重畳し、電流密度は0.18 mAであつた。支持電解質としては0.5 MKCl を又試料としてランタニド元素の過塩素酸塩を用いた。pH, 溶存酸素, 支持電解質の濃度および界面活性剤等の復極作用におよぼす影響を詳細に検討し、更に定量分析への応用についても検討した。

結果 約10種のランタニド元素水和イオンのオシロポーラログラフイーについて検討した結果ランタニド元素水和イオンの復極作用は次の三つの種類に区分されることが見出された。即ち(1)高級酸化状態と低級酸化状態の間の酸化還元反応のみが起る。(イツテルビウム) (2)上の反応と同時に水和イオンに配位して居る水分子中のH⁺イオンがH⁻イオンに還元されその結果ランタニド元素の水素化物が生成する。(ユーロビウム, セリウム) (3)水素化物の生成のみが起る(上記三元素以外のランタニド元素)。一般に水素化物の生成は次式で示される。



$$p = x - m$$

こゝでL_n^{x+}はランタニド元素水和イオン, Xは支持電解質の陰イオンを示す。この反応は溶存酸素の存在においてのみ起り、溶存酸素の還元生成物である過酸化水素或はOH⁻イオンが接触的な役割を果たしているものと推定された。

B 2 2 3 交流ポーラログラフイ-によるナトリウム、カリウムおよびリチウムの分析

九大工 小 原 人 司
原 口 俊 秀
石 橋 信 彦

1. アルカリ金属イオンの交流ポーラログラフイ-による定量についてはまだ殆んど報告がないが、直流法による分析に比して定量感度、分離能などの点ですぐれていると考えられるので標題の3イオンの交流法による定量を単独溶液および混合系について検討した。またアルカリ土類イオンの妨害作用の抑制についても調べた。
2. 柳本交直両用ポーラログラフ pA-102型を使用し、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ でテトラエチルアンモニウムイオンなどを支持電解質として常法に従いポーラログラムを記録した。ナトリウムとカリウムの分離はテトラフェニルホウ素(TPB)のリチウム塩を添加しカリウムを沈澱させ、上澄液についてナトリウムの定量を行った。Li-TPB はリチウム形の陽イオン交換樹脂Dowex 50 WにNa-TPB溶液を通して調製した。
3. (a)テトラエチルアンモニウムイオンを支持電解質とした場合の交流ピーク電位は $\text{Ba}^{++}:-1.65$, $\text{Na}^+:-1.81$, $\text{K}^+:-1.83$, $\text{Li}^+:-2.05\text{V}$ (対水銀プール)でそれぞれの波高と濃度との間には $10^{-5} \sim 10^{-3}\text{M}$ の範囲で比例関係がある。塩化リチウムおよび塩化カルシウムを支持電解質とした場合、支持塩の波がナトリウムおよびカリウムの交流波と接近するため微量定量は幾分困難となる。(b)カリウム共存時のナトリウムの定量はLi-TPBでカリウムを分離することによりナトリウムについて 10^{-4}M 程度まで定量可能である。またナトリウムとカリウムの波高についてほぼ加成性が成立することを認めた。この結果からナトリウムとカリウムの分別定量が可能であることがわかった。バリウム、リチウムは交流ピーク電位が離れているので分離操作を行わずに 10^{-5}M 程度の定量が可能である。(c)アルカリと共存するマグネシウムおよびカルシウムは pH10でEDTAによつて隠蔽され、ナトリウム、カリウムおよびリチウムの定量を妨害しない。(d)その他溶存酸素、水銀柱の高さ、溶液の pHなどの影響について調べた。本分析法によつてアルカリ土類中のナトリウム、カリウムおよびリチウムがそれぞれ数ppm程度まで分析可能である。

— C —

101~114
201~221

C101 双極子能率の新測定法

関東学院大学工学部 嘉村祐一・小倉英子

双極子能率を測定するには気体法と溶液法と2種類存在するが勿論後者の溶液法が便利であり又事実測定値の8割以上が溶液法で測定されている。その溶液法中最も利用されているのはKumler法である。然しながら此のKumler法による μ の値は溶媒によつて異なる事は周知の通りで、これは溶媒効果というよりはむしろKumlerの式にその原因がある事を屢々この学会に於いて指摘して来た。即ち溶質同志或は溶質と溶媒間に会合を起さない限り溶媒に無関係に一定の μ を与える筈と考える。又Kumler式はその式の性質上濃度の稀薄な所で測定しなければならない為、計算の途中に出て来る $\alpha = \frac{\Delta\epsilon}{\omega}$ [$\Delta\epsilon$ は溶液と溶媒の誘電率の差 ω は溶液の重量濃度]は ω が小なる為僅かな $\Delta\epsilon$ 中の測定誤差も拡大される。更にこの式に於て不便を感じるのは $\beta = \frac{\Delta V}{\omega}$ [ΔV は溶液と溶媒の比容量の差]で比重の差のあまりない溶質と溶媒の極めて稀薄な溶液に於て微量な資料の β の測定は極めて困難を感じ μ の測定値のバラツキの主な原因は誘電率より比重にあるといつて過言ではない。

我々は実体積の立場からDebyeとは異なる論拠から誘電率の関係式を立て多くの実験により検討を行つて来て、気体法に近い μ を得られることを述べて来た。此の実体積式に於て比重を求める目的は1c.c.中に含まれる分子の数を知らるためのものであるから、資料を天秤で標量し一定体積中に溶解すれば比重の測定を待たずに1c.c.中の分子の数を知らる事ができる。

以上の論拠により実体積式による比重の測定を必要としない近似法を試みた。即ち溶液と溶媒の実体積は変化しないものとすれば

$$m = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0}$$

ϵ_0 は溶質の分子の実体積による誘電率 $\Delta\epsilon$ は溶質と溶媒の誘電率の差

$$\mu = 0.994 \sqrt{mVT} \times 10^{-8} \quad D$$

Vは分子の体積Tは絶対温度

として求められる。

此の式による μ の測定値は比較的よく気体法の μ に一致し又溶媒の種類による相違も少い。此の式の誘導及び更に正確な補正式について述べて御批判を仰ぐつもりである。

C102 溶液法に於ける双極子能率の実体積式と Kumler 式等との比較

関東学院大工学部 三原 絃子・嘉村 祐一

溶液法による新測定法が妥当な値を示すか否かを検討し、更に溶媒の種類により測定値に変化を与えるかどうかを調査し、又濃度の適用範囲を知る為に Kumler と比較しながらクロルベンゼンを中心として若干の検体の測定を行つた。測定器は日立製作所製の位相補償法を用いセルは約 100 P.f. 25°C 恒温槽中で誘電率を測定した。資料の調整は新測定法用のものは比重の測定を行わず 10 ml のメスフラスコを用い標量した資料を溶媒で検量線まで満し (念の為にその総量を標定した) て作つたものを上記の測定器で誘電率を測定した。

その測定結果は 1.7 台を僅かに上下するのみで、これは気体法による μ の 1.72 に非常に近く Kumler 式による 1.5 (ベンゼン溶媒) とは少々異なり、又 n-ヘキサン、エーテル、テトラリン等によりあまり大きな相異は認められなかつた。Kumler 法による 1.6~1.3 間のひろがりとは対称的であつた。

然し式の性質上濃度のあまり高い所は次第に誤差を生ずるため新測定法は大体 2~3% の範囲である。比重を測定しない為測定が容易になるばかりでなく資料の必要量も少くなり、5 ml 又は 1.5 ml のメスフラスコを用いる場合これまでより遙かに少量で済むようになった。

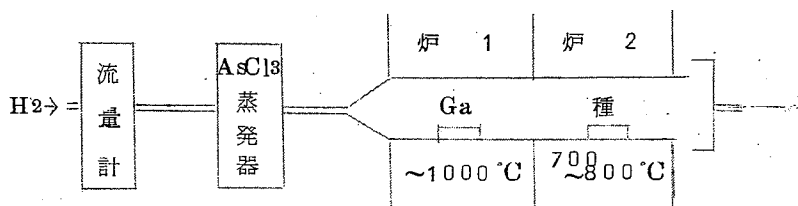
以上の実測値を Kumler 法と比較しながら実測法、計算法、及び計算結果を述べる。

C103 GaAs 単結晶の気相成長法

日本電気株式会社 三浦 義 男

最近の半導体工業で注目されている半導体結晶の気相成長法において、気相よりの結晶成長機構および *disproportionation reaction* が或る条件の下で行われた時の *thermodynamical property* が更に究明される必要に迫られている。Si 又は Ge の様を単体半導体結晶についてはこれ等の点について多くの報告がなされているが、III-V 族化合物半導体については殆んど発表されていない。我々はこの点を究明する素材として GaAs を採用した。その理由は、Sto-

ichiometry が電氣的、物理的に強く要求される各種 III-V 族化合物半導体の中でも GaAs は比較的 non-stoichiometric な結晶成長の条件の下で stoichiometric な結晶が得られるために各種反応条件を適用できる可能性を持つているためである。従来、気相成長法による半導体 GaAs 単結晶層の成長には source として melt growth した GaAs 結晶を使用し、種結晶としては Ge, GaP 等の単結晶板を用いる。この場合 disproportionation reaction によつて運ぶための Cl_2, I_2 , 又は $\text{CuCl}_2, \text{MgCl}_2$ 等のハロゲン化合物に更には As 蒸気圧を調節するための少量の As 等を石英管中に適当な不活性ガス圧力の下に封入して行ひ所謂閉管法が行われてきた。閉管法は上記の閉管法より各種条件を任意に設定出来る利点を持つている閉管法が我々の目的に適している。閉管法については既にいくつかの報告が行われているが我々はその中の一つについて実験を試み検討を行つたので一報として報告する。結晶成長は図に示す実験装置によつて行つた。方法の概要は高純度水素を恒温槽に入れてある AsCl_3 蒸発器に噴射させて、温度より決る一定の AsCl_3 蒸気を含む水素ガスを得る。これを約 $1,000^\circ\text{C}$ の温度領域に導入すると AsCl_3 は $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{As} + \text{HCl}$ の反応により As を遊離する。更にこの場所におかれた Ga は AsCl_3 の還元により生じた HCl ガスと反応して $\{\text{HCl} + \text{Ga} \longrightarrow \text{GaCl}_x + \text{H}_2\}$ Ga を酸化する。As と GaCl_x は気相になり $700 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度域に運ばれる。その間に GaCl_x は disproportionation 反応を起して $\{\text{GaCl}_x \text{ Ga} + \text{GaCl}_3\}$ Ga を遊離する。そしてこの Ga と As がこの温度域に置いてある種結晶上に GaAs 単結晶層として成長する。水素ガス又は AsCl_3 蒸気圧と GaAs 単結晶層の成長速度の關係は表に示す。又結晶成長速度と種結晶温度の關係、結晶成長速度と成長層の表面状態、結晶表面についての觀察、及び結晶成長の条件と電氣的、物理的性質の測定等を行つたので結果を報告する。更に pure HCl と単体の As を用いた例についても報告する。



H ₂ 流 量 (cc/min)	100	200	100	150	50	100	150	200
AsCl ₃ 蒸気圧 (mmHg)	2	2	5.5	5.5	15	15	15	15
成 長 速 度 (μ/min)	0.21	0.29	0.29	0.48	0.24	0.29	0.39	0.82

種結晶の温度は 750°C

C104 H₂ によるフェライトの還元

理化学研究所 杉 本 光 男
柳 井 秀 夫
土 屋 宏

目的 フェライトは電気抵抗が大きいから、これに直接電着することが困難である。したがって電気抵抗などを測定するときは、フェライトと電極間の接触抵抗を小さくするために苦心する。

この研究は、焼結したフェライトの表面に電着用の還元性金属皮膜をつくる研究の基礎となるものである。すなわち、Cu - Zn, Ni - Zn, Mn - Zn および Ba フェライトを H₂ ガス中で加熱したときの還元反応速度、還元過程と機構を明らかにしようとするものである。

方法 1000°Cで焼成した Cu - Zn フェライト, 1100°Cで焼成した Baフェライト (Bi₂O₃少量添加), 1350°Cに焼成した Ni - Zn および Mn - Zn フェライトの各粉末試料 (100 mesh) を H₂ ガス (流量 10 cc/min) 中で加熱し、その重量減少の測定から還元開始および終了温度、還元反応速度などを測定した。また焼結した試料について表面還元層の厚さを測定して、H₂ ガスのフェライトへの拡散速度を測定しようとした。さらに、X線解析結果、組織の観察などから還元過程と機構を吟味した。

結果 (1) 酸化物の混合を H₂ ガス中で加熱還元したときの重量減少の過程を Fig. 1 に示す。Cu - Zn フェライトの場合は、先ず約 200°C で CuO → Cu の還元が始まり、350°C から Fe₂O₃ → FeO → Fe の還元が始まる。Ni - Zn フェライトの原料酸化物の場合は、先ず約 250°C から NiO → Ni の還元が始まる。また Mn - Zn フェライトでは始めに Fe₂O₃ の還元が始まり、次に約 400°C から Mn₃O₄ → MnO の還元が始まる。ZnO の重量減少は図のように僅かである。

(2) 1000°Cで焼成した Cu - Zn フェライト, 1350°Cで焼成した Ni - Zn および Mn - Zn フェライトの重量減少の過程を Fig. 2 に示す。Cu - Zn フェライトは 200°C から、Mn - Zn フェライトは 350°C から Ni - Zn フェライトは 400°C から還元が始まる。

(3) X線解析結果から各種フェライトが H₂ ガス中で加熱還元される過程と機構について説明する。また還元反応速度についても吟味する。さらにフェライトに直接コイルを電着した試料について、その磁気特性および高周波特性を測定した結果も報告する。

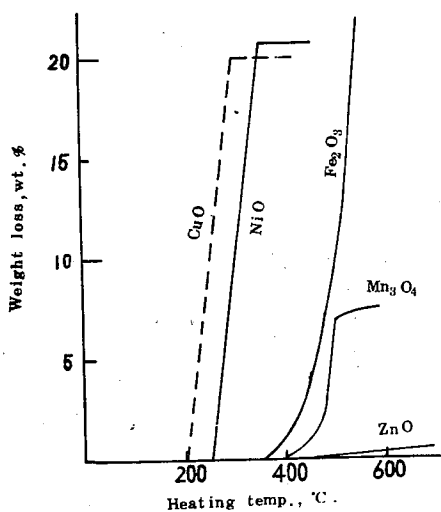


Fig. 1

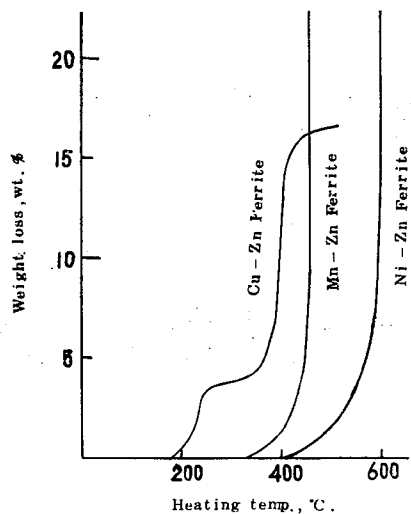


Fig. 2

C 105 塩化第二鉄の気相酸素分解による α 型酸化鉄の生産化研究

東電化中研 貝沼一彌・石河 堯
進藤清徳・牧島玄一郎
東工大資源研 稲垣 誠・舟木好右衛門

目的 本研究は塩化第二鉄の気相酸素分解による高純度、微粒子酸化鉄の製造法についてやや大規模な製造研究を行ない、工業化に必要な諸数値をえるとともに装置材料について検討を行なったものである。

方法 本製造法はつぎの6工程に分けられる。a) 塩化第二鉄製造工程, b) 塩化第二鉄精製工

程, c) 気相酸素分解工程, d) 酸化鉄捕集工程, e) 脱塩素工程, f) 廃ガス中の塩素の回収利用工程である。これら各工程につき酸化鉄の生産量月産3トン (5 kg/hr) を基準として装置の設計, 製作および設置を行ない, 各工程の連続操業により工業操業上の諸数値, 装置材質および製品の品質などの検討を行なつた。えられた結果の概要はつぎのようである。

結果 まず塩化オニ鉄製造工程, すなわち塩素化工程においてはスクラップ鉄を原料とした塩化炉内における塩素化反応を熱力学的に考察して実験結果を解明し, あわせて塩化炉炉芯管材質として黒鉛管を使用しえないことを明らかにした。また, 精製工程においては精製効果に及ぼす装置材質の影響を明らかにし, さらに気相酸素分解工程において反応条件と生成酸化鉄の性状との関連についてガスの線速度, 反応温度を種々変化させて実験を行ない, 最適条件を検討した。つぎにえられた酸化鉄の純度の一例を示すと, MnO 0.021%, CuO 0.037%, Al_2O_3 0.009%, Cr_2O_3 0.032%, SiO_2 0.005%, CaO 0.004%, NiO tr, Cl 0.1%であるが, これは装置を改良することによりさらに純度をあげることが可能である。

カサ比重は市販品に比し小さく, 粒子も微細で $0.02 \sim 0.05 \mu$ 程度であり, フェライト原料として十分使用しうることを明らかにした。

C106 薄膜を用いる気体成分の検出器の研究Ⅲ 種々の金属及び金属酸化物の薄膜について

九州大学工学部 鹿川修一・藤石喜義
石橋信彦・清山哲郎

目的 気体の吸脱着により薄膜の電気伝導度が変化することを利用した新しい気体成分検出器の研究の一環として, ここでは種々の金属および金属酸化物の薄膜を作成して気体の吸脱着による電気伝導度変化を調べ, 気体成分の検出に利用できる膜を検索することを目的とする。

方法 薄膜は真空蒸着法により各種金属を基板ガラスに蒸着し, 金属薄膜のときはそのまま, 金属酸化物薄膜のときは空气中 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ にて金属を酸化し酸化物薄膜として用いた。これらの薄膜 (検出セル) を 500°C に保ち, 窒素又は空気をキャリアーガスとして, これに被検試料を送入したときの薄膜の電気伝導度変化を記録する。被検試料として水素, 炭酸ガス, エチルアルコールおよび酸素を, 又, 金属および金属酸化物としては金, 炭素, アンチモン, 酸化亜鉛, 酸化錫, 酸化鉄, 酸化カドミウム, 酸化銅, 酸化アルミニウム, 酸化チタン, 酸化ニッケル, 酸化クロムお

よび酸化コバルトの薄膜について測定した。

結果 水素，炭酸ガス，エチルアルコールに対して検出感度の優れたものは酸化亜鉛，酸化カドミウム，酸化鉄，酸化錫などのn型半導体で，これらにおいては電気伝導度を著しく増加せしめ，その感度は通常のカクロマトグラフ熱伝導度型検出器以上であつた。しかし，酸化カドミウムは昇華性物質のために再現性が悪く，又，酸化鉄は脱着がおそくテーリングする。現在までのところ酸化亜鉛が検出感度，再現性，耐久性の点において最良である。

酸素に対しては，n型半導体では伝導度を減少させる故，伝導度を増加させる酸化ニッケル，酸化クロム，酸化コバルトなどのp型半導体が一般に有効であつた。

C107 合金電着薄膜の磁化特性

東京工業大学 佐藤 実
村田 隆之
星野 愷

Co - Ni - P 系合金の電着膜は高密度磁気記録体として好適であり，かつその磁性は製造条件によつて著しく変化し，電着条件とくに電流密度を制御して磁化容易軸を膜面に平行に発達させたり，垂直方向に配列させたりすることができることはすでに報告した。1)

このような電着膜記録体の磁化特性を調べるため，膜面に対し垂直方向に磁化する構造の録音ヘッドを試作して，通常の縦方向録音特性との比較検討を試みた。縦方向の録音再生は7 μ ギャップの通常のパーマロイ・ヘッドを用いたが，垂直方向に磁界を与えるヘッドは図1にその概略を示したようにフェライト・コアを用いて試作した約40 μ の空隙を有する録音ヘッドを使用して，図の矢印Tの方向に記録体を走行させて録音再生を行なつた。

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水素ナトリウムの混合水溶液を用い，pHを6.0，温度は25°Cとし，電流密度と電着時間を調節して膜厚が1.0 μ となるように電着を行なつた。電着基材としては厚さ約30 μ のプラスチック・フィルムにニッケルを化学メッキし，その上に銅メッキしてベースとした。試料は6.3mm幅のテープに細断して磁気特性や電磁変換特性を測定した。

図2に得られた記録体の磁気特性の一例を示す。試料(2)は電流密度が2.0 A/dm² 試料(1)は0.5 A/dm²で電着したものである。前者は磁化容易軸が主として膜面の水平方向に配列したと考えられるものであり，後者は大部分が垂直に配向しているものと思われる。この傾向はX線分析の

結果ともよい一致を示した。

このような記録体を用いて得られた垂直方向および縦方向の磁気記録特性の一例を図3に示す。試料(2)においては垂直および縦の両方向に再生した場合の出力差が小さいが、試料(1)では垂直方向の再生出力がかなり大となつている。その他の電磁変換特性についても興味ある結果が得られた。これらのデータより記録体の磁化機構について考察を加える。

文献1) 梅木信治, 佐藤実, 星野 澄, 電気化学協会才30回大会講演要旨集, P. 120 (1963).

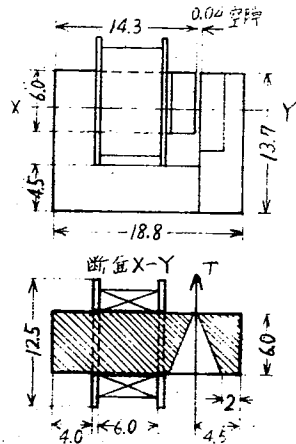


図1 試作ヘッドの構造

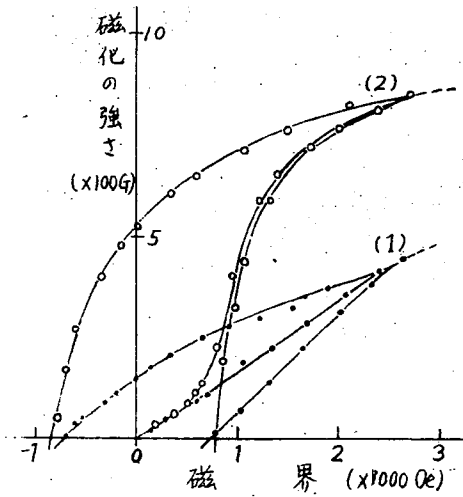


図2 磁気特性

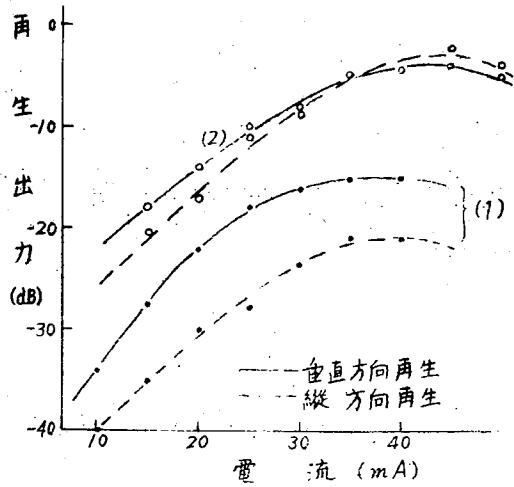


図3 垂直方向録音のバイアス特性

C 1 0 8 Fe_3O_4 記録体の酸化と電磁変換特性

東京工業大学 今 岡 保 郎
佐 藤 実 愷
星 野 愷

Fe_3O_4 を磁性体とする記録体は磁気録音テープの初期において実用されたことはあつたが、現在では磁気転音用マスター材料などの例を除けば種々の長所を有しているにもかかわらず実用されていない。筆者らはかねてから $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系記録体の研究を行ない、 Fe_3O_4 粉末の酸化と時効とを利用することにより、高保磁力磁性体の製造が可能であることを指摘した。今回はこれを発展させ、ベースにポリエステル・フィルムを用い針状 Fe_3O_4 を磁性材料とする記録体を製し、これを適当な温度で処理することにより高保磁力記録体を製造することを試みた。

磁性粉には針状 Fe_3O_4 ($H_c = 250 \text{ Oe}$ 程度) を用い、記録体の製造にあつて磁界印加による向方配列処理を施したものと施さないものとを造つてその効果を検討した。試料は $50, 70, 80, 90^\circ\text{C}$ の恒温そうち中保管し H_c, J_r, J_m の時間的変化と、これに伴う電磁変換特性との関係を調べた。また比較のために粉末状態の Fe_3O_4 も同一条件下に保管し磁性の変化を観測した。

粉末状態の針状 Fe_3O_4 については $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への酸化過程において酸化の温度や速度などの制御ならびにその後の時効とを併用することによつて、最高約 500 Oe の高保磁力粉末が得られる。

1) これに対し Fe_3O_4 記録体においては時効温度 $T_a = 50^\circ\text{C}$ および 70°C では 500 h を経過しても H_c に変化を生じない。しかし $T_a = 80^\circ\text{C}$ になると約 100 h を過ぎるころから H_c の上昇がはじまり、 330 h 前後で H_c が約 610 Oe と最高になる。以後は徐々に H_c の減少がはじまる。 $T_a = 90^\circ\text{C}$ においても $T_a = 80^\circ\text{C}$ とほぼ同様の傾向をたどる。一方粉末のままでは $T_a = 50^\circ\text{C}$ では 5000 h を経過しても時効が起こらないが、 $T_a = 80^\circ\text{C}$ では 200 h を過ぎるころから H_c の上昇がはじまり 5000 h では約 430 Oe となりお増加の傾向をたどる。

このように粉末と記録体では時効現象にかなりの差異がみられる。また記録体の H_c とバイアス電流値との間に相関関係が認められ、本法によつて得られた 600 Oe を超える高保磁力記録体は磁気転音用マスター材料としても有用であることがわかつた。

文献 1) 並河守, 佐藤実, 今岡保郎, 栢原重三, 電気化学

31, 37 (1963).

C109 蒸着膜記録体の磁気異方性

東京工業大学 牧 野 良 誓
佐 藤 実 愷
星 野 愷

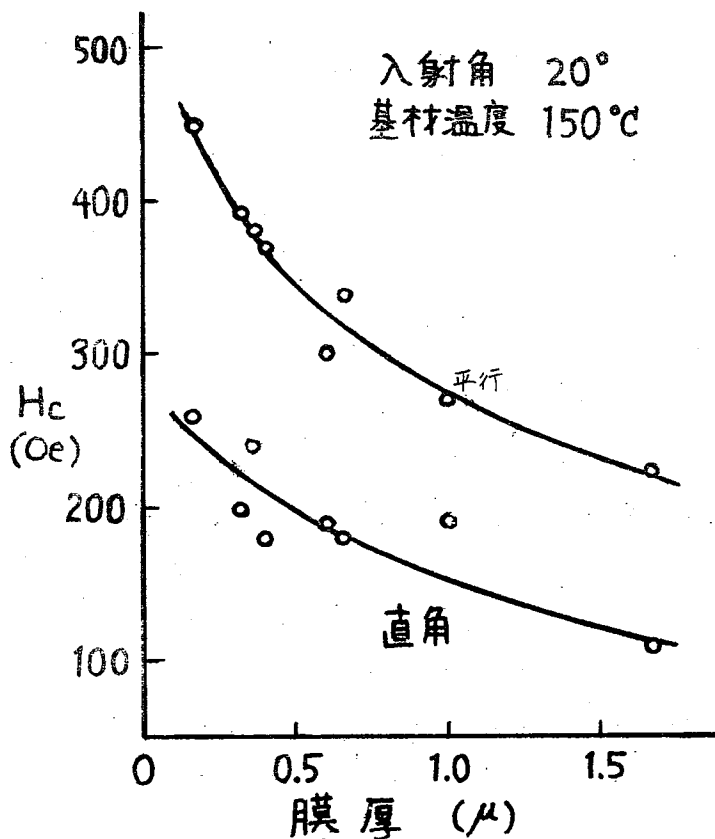
斜め方向から蒸着して得た鉄蒸着膜は顕著な磁気異方性を示し、入射角が小になるにしたがつて H_c が大になることはすでに報告した¹⁾。本報では斜め蒸着して得た鉄蒸着膜についてその膜厚と磁気特性との関係ならびに膜の磁気特性と録音特性とについて検討し、さらに鉄蒸着膜の電気抵抗の異方性についても考察を行なう。

蒸着物質として電解鉄を用い、これを酸化ジルコニウムのルツボから蒸発させる。種々の入射角でリン青銅基材の上に異なる厚さに蒸着した。磁気特性は引き抜き法により、録音特性は走査速度 7.5 cm/s のシートレコーダにより測定した。膜厚はその飽和磁化がバルクの鉄の飽和磁化と同じであると仮定した場合の磁束計のよみおよび試料基材と併置したガラス基板上に蒸着した膜の質量から求めた。またガラス板上に斜め蒸着して得られた膜の電気抵抗を、膜面に電極板を圧着して入射方向およびそれと直角の方向について測定した。

基材温度、真空度、蒸発源加熱電力、入射角が同じであっても膜厚によって磁気特性が変化する(図参照)。すなわち膜が薄い場合には H_c 、角形比 (J_r / J_m) が大きい、厚くなるにしたがつて H_c 、角形比はともに低下する。前回の実験では入射角が小さい場合、大きな磁気異方性がみられたが基材の圧延方向が異方性に寄与している可能性が考えられる。これを確かめるために入射角度 $10 \sim 45^\circ$ 、基材温度 100 および 300°C について磁気特性の分散分析を行なつた。この結果 100°C では圧延方向はみられず、 300°C においてわずかな影響があらわれている。また膜の電気抵抗は入射方向の値はこれに直角な方向の値よりも大きく、かつその抵抗率はいずれの場合もバルクの値に比べて著しく大きい。さらにこれらの試料の録音特性についても報告する。

文献 1) 牧野良誓, 佐藤実, 星野愷, 化学関係学協会連合

昭和38年秋季研究発表大会講演



C110 磁気記録ヘッド用フェライト(第2報)

東京電気化学工業KK 伊藤福蔵・並河 守
安藤征夫・太田宗吉

オ1報¹⁾で述べたフェライト・ヘッドはMn - Znフェライト焼結磁心であり、その空隙形成にはケイ酸塩を用い高温加熱によってつくつたものであるが、空隙近傍のフェライトの組成は、他の部分と少し異なっていると考えられるので、その部分のSi, Fe, MnおよびZnの濃度分布をX線マイクロアナライザーによって調べた。Mn - Znフェライトは焼結温度1380°Cであり、 $\mu=5740$ 、 $Q=30$ で、結晶粒の大きさは5~20 μ 程度である。

図1の磁気空隙のAB部分においてSiの分布について観測した結果を図2に示す。図3の曲線はAB部分につき反射した全X線を測定したもので、この部分の平滑さを表わしている。このヘッドについては磁気空隙部が少し凹んでおり、またフェライト磁心にも少し凹凸があるが、図2のグラフにもその影響が現われている。

Siは図2の点線のよう分布していると想像されるが、実際は空隙端の外部におけるSiの量はフェライト中ではほぼ一定になっている。

試料の研磨表面には、部分的にほぼ $10 \sim 70 \mu$ の析出物が見られるが、X線マイクロアナライザーによると、これはSiが主成分であることが判明した。

- 1) 伊藤福蔵, 並河守, 安藤征夫, 太田宗吉, 化学関係学協会連合 秋季研究発表大会講演要旨集
P. 51 (1963)

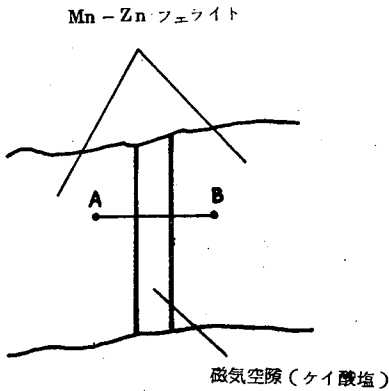


図1 測定部分

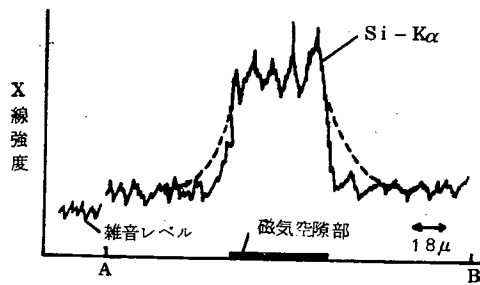


図2 Si-Kαの濃度分布

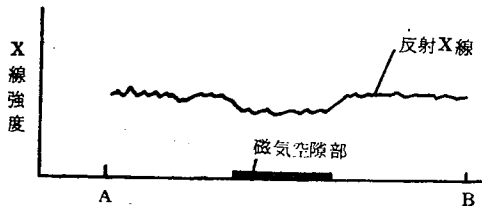


図3 表面の平滑さ

C111 計測用磁気記録テープの分解能(第2報)

東京電気化学工業 K K 枋 原 重 三
牧 野 吉 明
齊 藤 史 郎

計測用磁気記録テープは電子計算機等のデジタル信号記憶装置として広く実用に供されているが、近年記憶容量の増大、演算速度の高速化にともない、テープの持つべき諸電磁変換特性のうち、特に高出力かつ高分解能であることが強く要求されている。

これらの特性に影響をおよぼすと考えられる諸因子のうち、前報では磁性膜および磁性粉含有量の効果について報告したが、本報では磁性粉の保磁力、およびテープの磁気向方配列の方向、配列度等がおよぼす効果について実験し、デジタル信号の磁気記録技術に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

一般に磁気テープは磁性酸化鉄の微粉末を適当な合成樹脂系の結合剤中に分散させて磁性塗料とし、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルム上に厚さ約 10μ に均一に塗布したのち、磁気向方配列、乾燥焼附、表面平滑処理などを施し、最後に所要の巾に裁断して製造される。このとき使用される磁性酸化鉄は通常長さ約 1μ 保磁力 2300Oe の針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が実用されているが、本研究では保磁力が $175\sim 2500\text{Oe}$ で4水準に変化させた $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を試作してテープを製造し、各々につき入出力特性、分解能等を測定した。つきに保磁力 2500Oe のテープについて磁気向方配列の方向、配列度が種々異なつたテープを試作し前述と同様な項目について測定した。さらに保磁力が $200\sim 5000\text{Oe}$ 間を5水準に変化させたCo含有の粒状磁性酸化鉄粉を試作し、それを用いて製造したテープについても同様な測定をして検討を加えた。

C112. Si_2O_3 蒸着膜について日本電気基礎研究所 岡 本 英 一
菱 沼 幸 男

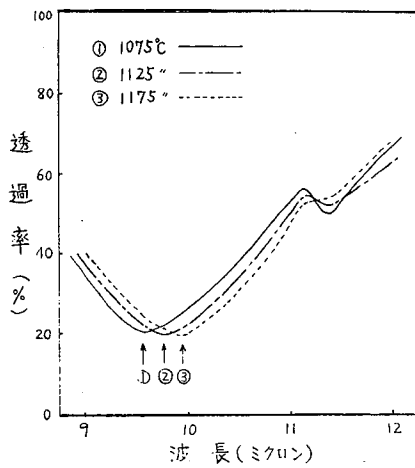
目的 薄膜誘電体や保護皮膜に用いられる SiO 蒸着膜については種々の報告があるが、筆者らは真空蒸着によつて Si_2O_3 蒸着膜を形成し、蒸着条件の相違による赤外線吸収の変化、並びに電気

的性質について実験したのでその結果を報告する。

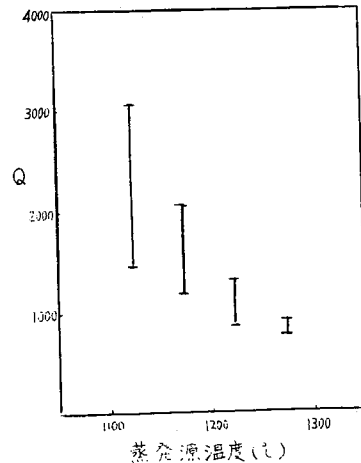
方法 ガラス基板上に $Al/Si_2O_3/Al$ を蒸着してコンデンサを形成し、その電気的特性、特に誘電体損失について測定した。この場合 Al 上下電極の膜厚は 0.5 ミクロン、 Si_2O_3 誘電体は $0.5 \sim 2$ ミクロンで、何れも基板温度は $200^\circ C$ 、真空度は特別の場合を除いて 1×10^{-5} mmHg 以下で蒸着した。また、赤外線吸収の測定は $NaCl$ 単結晶の劈開面上に Si_2O_3 を蒸着して行なった。 Si_2O_3 の蒸発源としては Si 、 SiO_2 、 ZrO_2 の混合粉末を金属るつぼに入れたものを用いた。

結果 蒸発源温度を調節して蒸着速度を変えた蒸着膜の赤外線吸収は、才1図のように変化する。すなわち蒸発源温度が低いときは 9.6 、 11.4 ミクロンに Si_2O_3 特有の顕著な吸収を示すが、温度が高くなるに従つて 9.6 ミクロンの吸収は 10 ミクロンの方へ移動し、 11.4 ミクロンの吸収は次々に弱くなりついには消失する。また一定温度で蒸着しても蒸着時間の経過とともに、上述と同様の赤外線吸収の変化が観測された。しかし、酸素を導入し 1×10^{-4} mmHg 下で蒸着すると、時間の経過による吸収の変化はほとんどみられない。これらの蒸着膜のうち、蒸発源温度を変えたものを誘電体としてコンデンサを形成し、誘電体損失 (Q) を測定すると才2図の如く、温度の低い方がすぐれている。このような赤外線吸収の変化から、蒸着膜の組成は蒸着条件によつてかなり変ることが判る。蒸発源温度が低いときには主として Si_2O_3 が生成するが、温度が高くなるにつれて SiO の生成が盛んになると考えられる。また Si_2O_3 は SiO に比較して酸素含有量が多く、遊離の Si 等の生成が少ないために Q も大きいと考えられる。

SiO を蒸着した場合も、蒸発源温度が低いときは 9.7 、 11.4 ミクロンに赤外線吸収があり、 Q も大きい。温度が高いときは 10 ミクロンの吸収のみとなつた。また蒸着時間の経過とともに前述と同じような吸収の変化がみられたが、 SiO に ZrO_2 を添加することによつて、その変化はかなり小さくなつた。



オ 1 図



オ 2 図

C 1 1 3 SiO₂薄膜コンデンサーの樹脂被覆について

沖電気工業 K K 広 瀬 義 之
佐 藤 徳 男

目的 蒸着SiO₂の薄膜コンデンサーは主として2d方式回路に使用されているが、ピンホールが生じ易く回路の歩留りを悪化させる原因となつている。しかし、ピンホールを除去したコンデンサーが使用に耐える信頼度を有していれば回路の歩留りは向上する。通常ピンホールは100Vで充電した4μF電解コンデンサーを薄膜コンデンサーの両極で放電させて除去している。こうして回復された薄膜コンデンサーの電極、SiO₂誘電体膜にはガスで押し上げられたようなふくらみがあらわれ、又当然コンデンサーに穴があく。この種のコンデンサーを樹脂で被覆すれば樹脂の種類によつて薄膜コンデンサーの電気的特性や寿命が非常に異なってくる。そこでピンホールを除去し

たコンデンサーに安定した特性を与える樹脂を1000時間の寿命試験によつて選択した。
 実験方法 基板としてスライドガラスを使用し、一枚の基板上に3個のコンデンサーを蒸着した。電極として銅を0.6 μ の厚さに蒸着した。SiO₂誘電体膜は蒸着距離10cm, 蒸着速度40 $\text{\AA}/\text{sec}$ で1.5 μ の厚さに蒸着された。蒸着コンデンサーの面積は1mm \times 2mmとした。コンデンサーの蒸着後エポキシ系樹脂6種, ウレタン系樹脂1種, シリコン系樹脂1種とで被覆した。これらの樹脂は簡単に入手し得るもので電子部品用として使用され絶縁抵抗, Q値が大きく, 耐湿性が優れている。被覆したコンデンサーは25V, 80°Cで1000時間寿命試験を行なつた。蒸着直後, 樹脂被覆後, 100, 300, 1000時間後の容量値, Q値, 絶縁抵抗を測定した。蒸着直後の容量値は約60pF, Q値は約200(測定周波数1Mc), 絶縁抵抗は25Vで $0.5 \times 10^4 \text{ M}\Omega$ 以上であつた。

結果 寿命試験24時間以内でシリコン系樹脂Hとエポキシ系樹脂Fで被覆したコンデンサー以外は殆んど劣化した。1000時間後の劣化数はエポキシ系樹脂Fでは2個で容量値の変化が大きかつたが, シリコン系樹脂Hではリード線の断線による1個のみで容量値の変化も少なく, Q値絶縁抵抗も劣化していなかつた。この樹脂を使用すればピンホールを回復した薄膜コンデンサーでも充分使用に耐えうる信頼度を有するものと思われる。

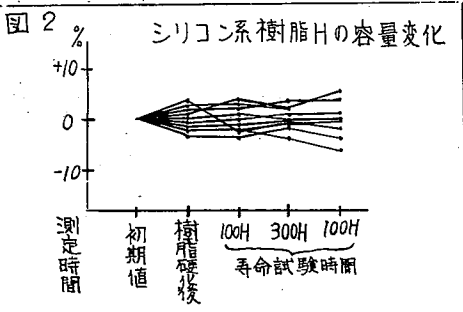
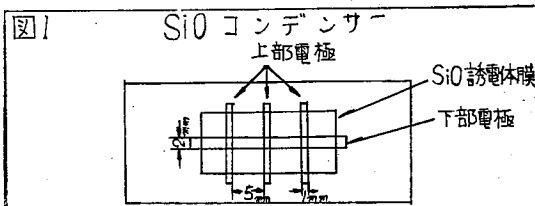


表1 寿命試験時間と良品数

	初期	樹脂被覆後						
		24H	72H	120H	168H	320H	1000H	
エポキシ系樹脂A	9	9	0					
" B	9	9	2	2	0			
" C	9	9	6	5	5	5	3	1
" D	9	9	0					
" E	9	9	6	6	4	3	1	1
" F	9	9	8	8	8	7	7	7
ウレタン系樹脂G	9	9	0					
シリコン系樹脂H	9	9	9	9	8	8	8	8

C 114 タンタル陽極酸化薄膜の電流-電圧特性に及ぼす減圧効果

松下電器中研 米 山 宏
 平 井 竹 次
 福 田 雅 太 郎

目的 五酸化タンタル粉末は、その電気抵抗の酸素圧力に対する関係等から、N型半導性酸化物とされている。他方、タンタル陽極酸化薄膜が示す整流性は、半導体接合理論などで説明されているが、雰囲気ガス、特に酸素圧の影響についてはまだ明らかでない。したがって、本報においては、この影響を明らかにするために、空気減圧下における電流-電圧特性を調べた。

方法 試料には、99.9%タンタル箔を、0.028%リン酸水溶液中、室温で、80V、150Vに20時間保持して生成される酸化薄膜を用いた。これらの酸化薄膜上に対極として金を接触させたのち、大気圧、 10^0 、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHgの空気圧力下で、電流-電圧特性を求めた。さらに、これらの試料を減圧下で加熱処理したものについて、同様な実験を行なった。

結果 これらの酸化薄膜は大気圧中で顕著な整流性を示す。しかし、この酸化薄膜を減圧雰囲気中に長時間放置すれば、タンタル金属マイナス接続時（以下Ta \ominus と記す）において、通過電流値が減少する。この現象は雰囲気を大気圧に戻しても容易に回復しない。さらに、電流-電圧特性に及ぼす各空気圧力の影響は、80V化成薄膜と150V化成薄膜とでは少し異なる。一方、タンタル金属プラス接続時（以下Ta \oplus と記す）については、上記のような顕著な減圧効果は認められない。

また、減圧下で加熱処理した酸化薄膜について、Ta \ominus の場合には、上記の減圧効果が減少する。しかし、Ta \oplus の場合の減圧効果は、前記の加熱しない試料と異なり、150V化成薄膜では顕著に認められた。

以上のように、タンタル陽極酸化薄膜の示す電流-電圧特性は、空気圧力の影響を受け、しかも、この現象は酸化薄膜生成時の状態と関連がある。したがって、これらの現象は、空気中の酸素と酸化薄膜中の酸素イオン（またはイオン空孔）とが酸化薄膜外層において、平衡状態になるために起こると考えられる。

C201 チタンの陽極酸化(第3報)

チタン陽極酸化電流に及ぼす陽極純度の影響

松下電器無線研 水島 渡
南 晋一

目的 チタンを電解酸化する過程において陽極として用いるチタン金属の純度が陽極酸化皮膜を通過する電流に及ぼす影響を検出する方法を述べ、絶縁性の優れた酸化皮膜を得るにはより高純度のチタン金属が必要であることを明らかにする。

実験方法 1. 実験に用いたチタン板は不純物として含まれる鉄の含有量がそれぞれ 0.155%, 0.082%, 0.03%, 及び 0.005% の 4 種である。これらを 5% 亜リン酸, 5% リン酸, 5% ホウ酸アンモンの水溶液及び 10% ホウ酸アンモンのグリコール溶液を電解液として陽極酸化する。電源は 50V の蓄電池に 5 K Ω の抵抗器を直列に挿入したものをを用い、電圧と電流の変化を自記録装置で記録させる。

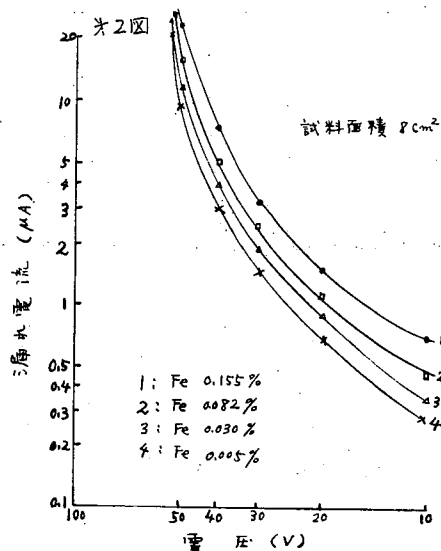
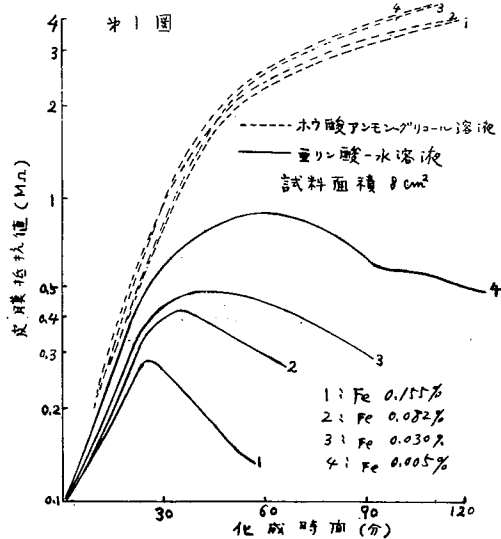
実験結果 1. 陽極酸化の時間と共に電圧は 50V まで上昇し、電流は水溶液中における実験では一度最小値まで減少したのちに増加する。電圧を電流で割り算した値、即ち皮膜抵抗値の時間変化を才 1 図に示す。ホウ酸アンモンのグリコール溶液中では 4 種の陽極の間にはつきりした差違を認め難いが、水溶液中における実験、とくに亜リン酸の水溶液を用いた場合は陽極の試料純度の及ぼす影響が明瞭に検知される。

実験方法 2. 実験 1 と同様に鉄含有量の異なる 4 種のチタン陽極をホウ酸アンモンのグリコール溶液中にて 60V の化成電圧を 400 分印加して陽極酸化する。これらの電極を上記電解液中にて 10V から 57V までの種々の電圧を印加した時の定常的漏れ電流を測定する。

実験結果 2. 第 2 図には各チタン陽極の印加電圧に対する漏れ電流が示されている。これらの曲線は Charlesby¹⁾ の理論式

$$i = A \sinh V/V_0$$

に従う。上式で i は漏れ電流, V は印加電圧, A と V_0 は定数である。4 種の試料には明らかな差が認められ、定数 A の値はチタン板に含有される鉄の量と共に増大する。



C 2 0 2 チタンの陽極酸化 (第4報)

チタン固体電解コンデンサの製法と性能について

松下電器無線研 南 晋一・水島 渡
野村昭義・浜崎延博
中田維明

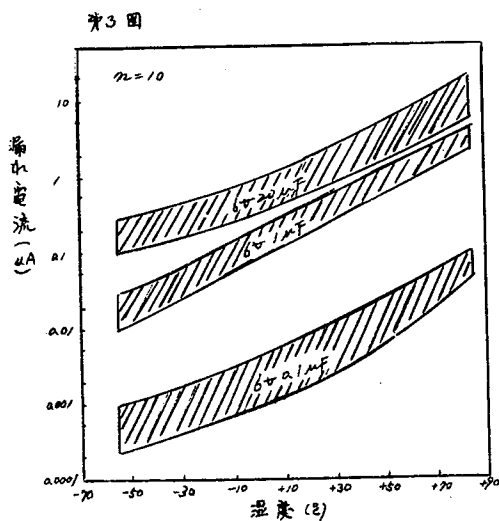
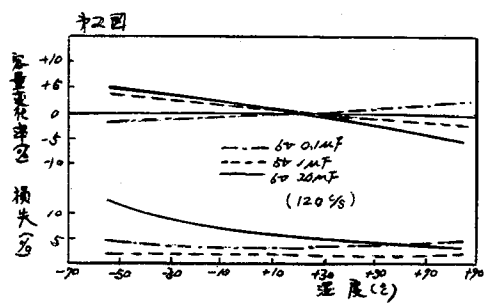
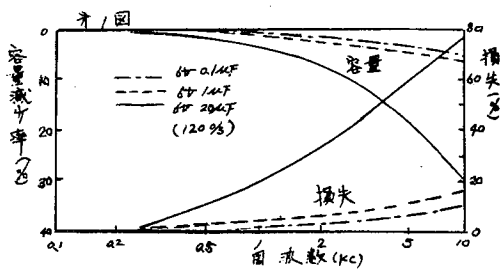
目的 現在市販されているタンタル 固体コンデンサは特性はすぐれているが、価格が高い欠点をもっており、またアルミ 固体コンデンサは価格は安いが焼結型陽極が完成されておらないので寸法が大きくなるという欠点をもっている。そこで国産資源豊富で安価なチタンを用いて、その熔融塩化成皮膜の高誘電率を利用し、タンタルコンデンサの特性に匹敵する焼結型固体コンデンサを完成することを目的とする。

方法 チタン固体電解コンデンサの製法の概略はタンタルのそれとほぼ同一であるが、化成皮膜の生成法、 MnO_2 を被着する際の $Mn(NO_3)_2$ の熱分解法および焼結型陽極をつくる際の焼結

条件において若干異つている。

化成法としては NaNO_3 熔融浴中にて最高 70°C まで化成し、漏れ電流、静電容量および損失の化成電圧による変化をしらべた。 MnO_2 被着については主として $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解回数と漏れ電流の関係について検討した。つきに諸工程をへてつくられた $6\text{V}0.1\mu\text{F}$ 、 $6\text{V}1\mu\text{F}$ 、 $6\text{V}20\mu\text{F}$ の各固体コンデンサの周波数特性、温度特性を測定し、また 85°C における負荷寿命試験を行つた。

結果 (1) 熔融塩化成においては静電容量の逆数と化成電圧との関係は直線関係にあり、化成電圧が高い程容量は小さいが、熔融塩化成後の再化成液中における漏れ電流および固体化後の漏れ電流は熔融塩化成電圧 60V のとき最小になる。(2) 再化成液中における静電容量と固体化後のそれとはほぼ等しい。(3) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ の熱分解回数は固体化後の漏れ電流をある限界以下にし、且損失を $80\Omega-\mu\text{F}$ ($120\text{C}/\text{S}$ にて) 以下にするためには焼結型陽極の場合2回が適している。(4) 完成コンデンサの周波数特性は $6\text{V}20\mu\text{F}$ のそれが相当するタンタルコンデンサの特性より幾分悪いが、その他のコンデンサはタンタルコンデンサの特性と同じである。(才1図)。(5) 静電容量の温度特性はタンタルおよびアルミ固体コンデンサよりも変化が少なく、 -55°C と $+85^\circ\text{C}$ の範囲で 25°C の容量の $\pm 5\%$ 以内にある。損失の温度特性はタンタルコンデンサと同等である(才2図)。漏れ電流の温度特性を才3図に示したが、漏れ電流はタンタルコンデンサよりも約1~2桁大きい。(6) 周囲温度 85°C 、 6V 印加、 1000 時間の寿命試験の結果、静電容量、損失、漏れ電流とも初期値と比較して余り変化しないので十分実用に耐えると考えられる。



C 2 0 3 硫化水銀の電氣的性質に及ぼす熱処理の影響

宮崎大学工学部 竹井国雄・富永陸男
工業化学教室 三浦政雄・谷川良輔

目的 硫化水銀（黒色，立方晶形）の電氣的性質についてはすでに報告したが，種々の雰囲気中で硫化水銀を熱処理したときの電氣的性質の変化をしらべるためこの実験を行った。

方法 硫化ソーダ及び硫化水素法により調製した硫化水銀粉末を直径 2.0 mm，厚さ 2 mm の錠剤に圧縮成型後， $2 \times 3 \times 2.0 \text{ mm}^3$ の直方体に切断した。これを試験管中に入れ減圧にし，周りから管を 90°C に加温しながら，水銀およびいおうの蒸気に長時間接触せしめた。このように処理した試料につき，その電気伝導度 σ ，熱起電力 $d\theta/dt$ ，及びホール係数 R_{H1} を測定した。また，各処理前後の試料のいおうについての化学分析を行った。

結果 未処理の HgS を熱処理のみとすると， σ は処理時間とともにかなり増大した。水銀蒸気で熱処理すると， σ は熱処理のみしたときより減少した。いおう蒸気で熱処理しても，同じく σ は熱処理のみしたときより減少した。これは未処理の HgS を熱処理すると，結晶の粒子が成長し粒子間の接触もよくなるためであろう。しかし，あまり長時間 90°C に熱処理すると HgS はいくぶん分解するらしいことがいおうの分析値より確かめられた。水銀及びいおう処理したときの分析値は，それぞれ水銀及びいおうの増加の傾向を示したので， HgS は化学量論的に水銀があまり増加しても，またいおうが増しても σ は減少するようである。 σ 最大は水銀過剰の処にある。いおうを増しても HgS は n 型に変わらないことは熱起電力の測定からわかった。熱起電力の絶対値及び熱起電力と絶対温度の逆数との関係曲線の傾斜に及ぼす処理の影響をみたが，一般にその影響は少ない様であつた。これは熱起電力が高温側の極と低温側の極とに対する電子の濃度比に比例するためであろう。 $\log \sigma \sim 1/T$ の低温側の傾斜は各処理するとゆるやかになつたが，これは不純物準位が伝導帯に近くなつたことを示す。高温側の傾斜は急になつたが，禁止帯の幅が大きくなつたことを示す。ホール係数は熱処理時間が短いときはあまり変化ないが，長くなると 50% 位減少した。従つて電子密度は長くなると増加し，ホール移動度も 10% 位増加した。

HgS は熱的に不安定であるので，各処理の影響をみるさい，必ず組成の変化があつたかどうかを注意することが必要である。

C 2 0 4 テルル化水銀の半導体的性質

宮崎大学工学部 富永陸男・竹井国雄
工業化学教室 永末 齊・門川盛久

目的 硫化水銀、セレン化水銀の電気的特性とテルル化水銀の電気的特性とを比較するため、テルル化水銀の電気伝導度、ホール係数、熱起電力を測定した。

方法 試料は東京カラー株式会社製テルル化水銀粉末を圧縮機で $1 \text{ ton} / \text{cm}^2$ の圧力で圧縮し円筒状錠剤に成形したものをかみそりで切断して $1 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}^3$ 程度に成形して使用した。測定温度は液体酸素の温度から $+130^\circ\text{C}$ 位までであった。これらの測定装置は昨年本会の30周年記念大会で報告した装置をさらに改良して電気伝導度とホール起電力の温度依存性が同時に測定出来るようにした。

結果 試料両端の印加電圧と試料に流れる電流との関係は電場の強さが 0.45 V/cm 、電流密度が 0.55 A/cm^2 ぐらまでは直線関係が成立するが、これより大きな電圧と電流では測定値のバラツキが大きく直線関係は成立しなかつた。それゆえ電気伝導度、ホール起電力の測定はこの直線部分で行った。電気伝導度は $-150 \sim +110^\circ\text{C}$ の温度範囲では温度の上昇とともに大きくなつたが、 $+110 \sim +120^\circ\text{C}$ では温度の上昇につれて小さくなつた。室温における電気伝導度 σ の値は $15.0 \sim 9.6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であつた。

$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E}{kT}$ より低温側の活性化エネルギー $-E$ として $0.016 \sim 0.019 \text{ eV}$ をえた。

ホール起電力は磁場の強さに比例した。ホール係数 R_H は負号を示し、その絶対値は温度の上昇につれて小さくなつた。室温における R_H の値は $-28 \sim -29 \text{ cm}^3 / \text{coul}$ であつた。これらの測定値より室温における電子密度 $n = 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $\mu_H = 270 \sim 290 \text{ cm}^2 / \text{volt} \cdot \text{sec}$ をえた。

熱起電力の測定では高温側が正で低温側が負であり試料の絶対熱起電能は負号をとりn型であることがわかつた。これはホール係数の測定結果と一致する。

以上の測定結果を HgS 、 HgSe (日化17年会にて講演) のそれと比較するとつぎのようになつた。

σ ,	$\text{HgSe} > \text{HgS} > \text{HgTe}$
R_H ,	$\text{HgTe} > \text{HgS} \approx \text{HgSe}$
n ,	$\text{HgS} \approx \text{HgSe} > \text{HgTe}$
μ_H ,	$\text{HgTe} > \text{HgSe} > \text{HgS}$

C 2 0 5 カルボニル基の還元ポーラログラフィー

九州大学工学部 坂 井 渡
 楠 浩一郎
 松 尾 泉

目的 前に非水溶媒（脱水メタノール）中に於けるアントラキノン誘導体のポーラログラフィーについて報告したが、今回は更にその電極反応機構を考察するために、アントラキノン誘導体に加えてその他の芳香族カルボニル化合物の脱水メタノール中での還元ポーラログラムを種々の条件の下で測定、検討した結果について報告する。

方法 カルボニル化合物としては、アントラキノン誘導体（アントラキノン、 β -メチルアントラキノン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-メチルアントラキノン）他にナフトキノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンツアルデヒドを使用し、これ等を0.1M-LiClと共にGrignard法で脱水精製したメタノールに溶解して電解液とした。又、非水溶媒中で、水溶液中の H^+ 濃度に対応するものとして電解液に NH_4Cl を添加してこれをプロトン・ドナーと考え、添加量（ $10^{-1} \sim 10^{-4} M$ ）に伴うポーラログラムの挙動の変化を観察した。更に0.1, 1%の水を含む溶媒を用い、水の影響を検討した。

結果 脱水メタノール中でアントラキノン系化合物は1段、その他のカルボニル化合物は2段の還元波を示す。ナフトキノンの波は一定していない。これらに NH_4Cl を添加するとナフトキノン及びアントラキノン系化合物では半波電位（ $E_{1/2}$ ）と NH_4Cl 濃度（ C_{NH_4Cl} ）の関係は図1の如く、 $C_{NH_4Cl} > 10^{-3} M$ の領域では $E_{1/2}$ (I)は C_{NH_4Cl} の減少に伴い漸次陰電位に移動し、その後は一定する。 $C_{NH_4Cl} = 10^{-3} M$ 付近で波は2段に別れ、次いで $C_{NH_4Cl} = 5 \times 10^{-4} M$

M付近になると才1波は消失し才2波のみになり、その $E_{1/2}$ (II)は C_{NH_4Cl} に関係なくほぼ一定である。限界電流と NH_4Cl 濃度の関係はおよそ図2に示すように、2段波が観察される範囲では C_{NH_4Cl} の減少につれて才1波の波高は減少し才2波の波高は増加するが、常にその合波高は一定で才1波あるいは才2波単独の場合の波高に等しい。一方、その他のカルボニル化合物では図3の如く、才1, 才2波ともに $C_{NH_4Cl} > 5 \times 10^{-3}$ ないし $5 \times 10^{-4} M$ では $E_{1/2}$ は C_{NH_4Cl} の減少に伴って陰電位に移動し、その後は一定する。いずれも $C_{NH_4Cl} = 10^{-3} M$ 付近で才1波が更に2段に別れる傾向があり、これは水を添加した場合に著しい。限界電流と C_{NH_4Cl} の間に特別な相関性は認められず才1波と才2波の合波高は常にほぼ一定である。波形解析により反応に關与する電子数 n の値を計算した。Karl-Fischer法で測定した溶媒中の水

の量は 0.024% であった。

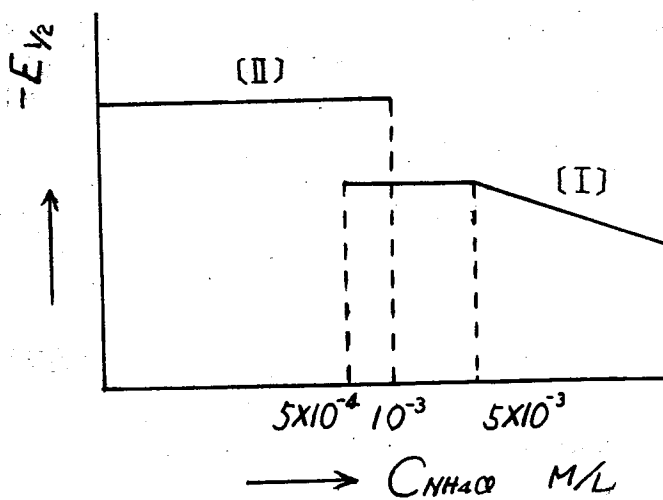


図 1 半波電位に及ぼす NH_4Cl 濃度の影響
(アントラキノン系化合物)

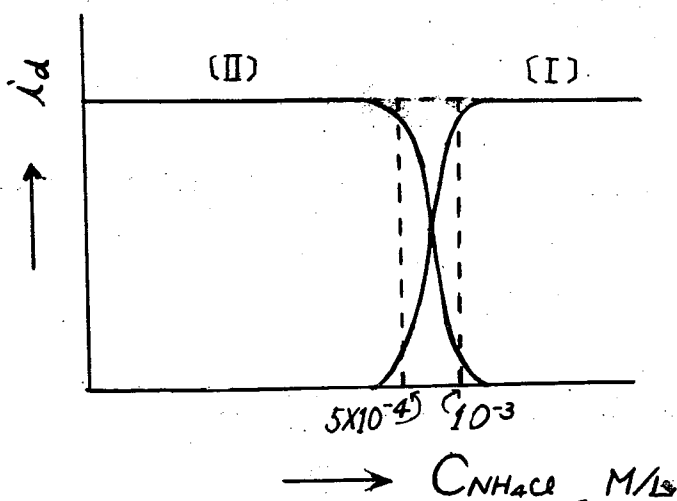


図 2 限界電流と NH_4Cl 濃度の関係
(アントラキノン系化合物)

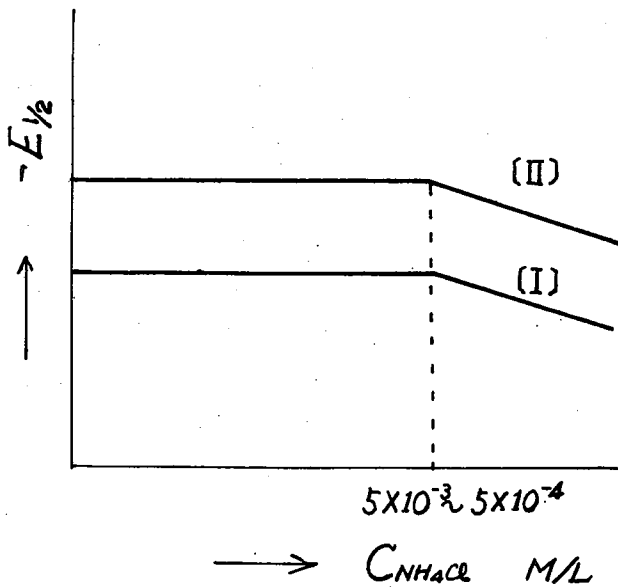


図3. 半波電位に及ぼす NH_4Cl 濃度の影響

(アントラキノン系化合物以外)

C 2 0 6 高級脂肪酸のコルベ反応に於ける異常に高い電位

徳島大学工学部 久野武夫
寺沢敏夫
藤岡弘斉

白金陽極を用いて高級脂肪酸のカリウム塩水溶液を電解した場合、明確な二つの電位段階 (1.6 ~ 1.8 および 2.6 ~ 2.8 volt vs. S.C.E) が存在し、才1から才2の電位段階へ転移が起り、そのさいの電流密度、液組成、温度、脂肪酸の炭素数の影響についてさきに30回講演会に報告した。

ここではラウリン酸カリウムの水溶液について電流-電位曲線を作る場合、あらかじめある程度電解した溶液については新しく、才3の電位段階 (3.9 ~ 4.2 volt vs. S.C.E) が発現する

ことを認めたのでそれについて報告する。

実験に使用した電解液はラウリン酸について $0.15 \text{ M}/\ell$ で、一定とし水酸化カリウムについて $0.75 \text{ M}/\ell$ (モル比5), および $1.05 \text{ M}/\ell$ (モル比7) の液組成のものを使用した。また電流-電位曲線を作る場合の電流の変化速度は約 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2/\text{sec}$ である。

1. 才3の電位段階は才1の電位段階(OH^- の放電反応が主反応)で電解したものについては観察されず、才2の電位段階(コルベ反応が主反応)であらかじめ電解した溶液についてあらわれる。
2. 才2の電位段階での通電量に対し、才3電位段階の長さは増加し後一定値に漸近する。
3. モル比5の溶液について定電位電解をすると O_2 の発生効率はや1電位段階で約98%, 才2電位段階で約30%, 才3の電位段階で約50%となった。
4. 才3の電位から電流を漸減すると電流-電位曲線はモル比5の液では才2電位段階を経過するが、モル比7の液においては才2電位段階を経ずに才1の電位段階に帰る。
5. 才2電位段階から才3の電位段階への転移の途中で電位-電流の振動する領域がある。

以上の観測から才3の電位段階の発現は才2の電位段階での生成物が複雑に関与しているものと思われる。

C 2 0 7 コルベ電極反応の研究(第3報)

種々の陽極材料による酢酸-酢酸塩メタノール溶液の電解

東京工業大学 佐藤 則雄
関根 太郎
杉野 喜一郎

目的 我々は近代的手法によるコルベ電極反応の再検討を行なっており、その結果はすでに2~3発表してきた(K. Sugino, T. Sekine, N. Sato, *Electrochem. Technol.* 1, NO. 3-4, 112 (1963), 4th Seminar on Electrochem. at Karaikudi (India) Dec. (1963))。すなわちまず最も基本的なケースとして酢酸-酢酸塩混合物を試料とし、白金を陽極として水溶液中での定電位電解反応を試み、従来の研究結果を再確認すると共に、最適条件では $2 \text{ CO}_2 + \text{C}_2 \text{ H}_6$ を定量的に生成することを知った。次いで陽極として白金以外に過酸化鉛及び黒鉛を用い同じく水溶液中で同一手法による研究を行なつた。

C 2 0 7
C 2 0 8

その結果過酸化鉛極では C_2H_6 の生成が全く起らず酢酸は順次 CH_3OH , $HCHO$, $HCOOH$, CO_2 に酸化されることがわかり、このことから OH^- の放電の影響が大であることが明らかとなった。そこで OH^- の存在しない条件すなわち陽イオンとして、 CH_3COO^- のみを有する状態で白金および他の種々の陽極材料を用いて同様の研究を行ない、 CH_3COO^- の放電と生成遊離基の異種電極材料表面での挙動を観察する目的で酢酸-酢酸塩混合物のメタノール溶液を試料として研究を行なった。

方法 酢酸-酢酸塩混合物のメタノール溶液を試料とし、陽極としては白金の外金、過酸化鉛、黒鉛、パラジウム等を用いて電解を行なった。各電極により生成物がかなり異なるのでまず定電流電解を行ない、みかけ電流密度 $0.7 \sim 2.8 A/dm^2$ の範囲内で定電流電解を行ない、略同一電流密度における各電極での生成物の相違を観察した。電解槽はオ 2 報と同様であり、分析は同じく大部分ガスクロマトグラフ法で行なった。

結果 白金及び金電極では白金の水溶液中での反応と同じように正常のコルベ反応が行なわれ、電流密度 $2.8 A/dm^2$ の場合白金では 96% を示した。金も白金と全く同じような挙動を示し 90% の電流効率を示した。これに対し黒鉛電極では CO_2 に比しエタンの生成量が極端に少なく、これにかわつて酢酸メチルエステルが生成している。また過酸化鉛極使用の場合には C_2H_6 , CO_2 等のガスの発生は殆んど起らず鉛が溶出する等他の陽極材料と明らかに異なる反応を示すことがわかつた。

これらの結果につき報告する。

C 2 0 8 有機化合物の陽極反応に関する研究 その 3 トルエンのメトキシ化について

阪市大工 宇根山健治・浜口千里
佐々木和夫・長浦茂男

結果 メタノールの電解酸化の過程でメトキシルラジカルを生成することは熱化学の常識からみて興味深いことであり、電極反応のもつ特殊性の好例といえよう。

本報では電解によつて生成するメトキシルラジカルとトルエンとの反応についてのべる。オ 2 報 (日化 17 年会) およびオ 4 報 (本大会) で扱つたクメンの場合に比してトルエンに対する反応は複雑で副反応が多く生ずる点に著しい相違はあるが、主生成物が対応のメチルエーテルである点では共通している。構造の簡単なトルエンの方がクメンの場合よりも副反応の多い理由は、両者の

エーテル化の行なわれる C-H Bond の強さの相違に起因すると考えられる。事実、同一条件で夫々のメチルエーテルの収率（電流効率）を比較するとクメンの方が3倍程反応性に富むことが判る。この結果は熱化学からの予測にも $\{D(\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---H}) = 77.5 \text{ Kcal}, D(\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---H}) \approx 70 \text{ Kcal}\}$, 又均一系での他の実験事実とも一致している。

エーテルの収率が支持電解質の種類と濃度によつて影響されることはクメンの場合と同様で $\text{ClO}_4^- > \text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- \approx \text{CH}_3\text{O}^-$ の順に収率は低下する。この順序はクメンの場合と多少入れ換はつているが、 OH^- , CH_3O^- が最低である点は共通している。併し、ガスクロマトグラフの感度の範囲内で副生物の種類は支持塩の種類に影響されない。

各生成物の収率は、一般に反応温度を下げることによつて上昇するが、これはメトキシラジカルの電解酸化の活性化エネルギーが、ラジカルとトルエンとの諸種の反応のそれよりも大きいことを示すであろう。

又、 CH_3O^- を支持電解質として 0°C 近辺で電解した場合と、 ClO_4^- を用いて 20°C 近辺で電解した場合では、各生成物の収率および収率比は殆んど同一になる。これらの結果は、メトキシラジカルの大半の生成は、放電して生じた支持塩ラジカルがメタノールから水素を引き抜くことによつて行なわれるとすれば容易に理解できるが、尙検討中である。

C 2 0 9 有機化合物の陽極反応に関する研究 その4 クメンのメトキシ化について

阪市大工 浜口千里・宇根山健治
佐々木和夫・長浦茂男

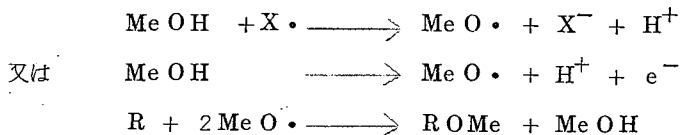
無機塩を支持電解質とするクメンのメタノール溶液を陽極酸化すると、好収率でメチルクミルエーテルが得られる。この反応の大綱については、すでに日化才17年會に於て報告したが、その後得られた結果を中心に全般的に考察してみる。

電極にはすべて平滑白金板を用いた。電解終了後の液は塩析により油成分を分離した後、ガスクロマトグラフにより定量した（PEG 6000 使用）。生成物の同定は、IRその他常法によつてゐる。

メタノール溶媒系での結果から、この反応がクメンに対しては一次の速度式に従うことが判つてゐたが、ラジカルの安定化に寄与すると云われるアセトニトリルを溶媒に用いて検討した結果、ク

C209
C210

メンについて一次であることが再確認された他に、メタノールについては二次であるらしいことが判つた(追試中)。この実験はメタノール濃度の低い条件で行なわれたものであり、従つて、その場合にはメトキシルラジカルの定常濃度はメタノール濃度に比例する(拡散支配)と考えれば容易に納得できて、つぎの機構を想像させる。



この場合、アセトニトリルは反応に不活性な物質であると想定しているわけだが、実際、副生物は余り多くない。トルエン系と異なり、副生物の生ずるのは塩化アンモン支持塩の場合だけであることはすでに述べたが、更に I^- , Br^- , F^- を用いて検討した結果にも Cl^- で見られた副生物は見られなかつた。然もメチルクミルエーテルの収率には $\text{I}^- < \text{Br}^- \approx \text{F}^- < \text{Cl}^-$ と明瞭な相違がある。この結果からみると、中間にクミルクロライドを生じ、メタノリシスを受ける結果エーテルが得られることも考えられるが、上記の反応次数の点からも、別な方法による比較実験からもこの過程は否定された。

Cl^- を用いたときの二つの生成物の相対成生速度を温度を変えて測定し両反応の活性化エネルギー差を求めると約3~4 Kcalだけ副反応の活性化エネルギーが高いことがわかる。副生物の同定は実施中である。

C210 隔膜法食塩電解におけるコバルトイオンの影響

横浜市立大学工学部 松野武雄
鶴見曹達 KK 鈴木脩・福永富雄
五上善敬

隔膜法食塩電解において、電解液中または黒鉛電極中に微量のコバルトイオンが存在すると、陽極電位の降下、陽極黒鉛の消耗量の減少および隔膜の目づまりが少なくなるなど、種々の好結果を与える事を見つけている。

とくに昨年度は油浸電極を作製するときに乾燥剤として、有機酸コバルト塩を添加して Co^{++} の供給源としたが余り良好な結果は得られなかつた。一方 CoCl_2 を油の中に入れて処理すると好結果であつた。

それらの点に鑑み、本年度は油浸黒鉛陽極を作るときに、種々の量の CoCl_2 を添加し実験室的

に陽極電位の低下と黒鉛消耗量の減少とについて測定した。その結果、 CoCl_2 の残留率（黒鉛電極中の）の多い程、陽極電位が低下する傾向がみられた。

つぎに、 Co^{++} を含有すると陽極ガス中の水素含有量が増加する傾向のあることを昨年度認めしたが、これについて、本年度は実験室的に解明した。即ち透過係数が0.008~0.284の石綿紙隔膜を用いて夫々電解し、水素発生量をしらべた。その結果、透過係数の大きいものでは陽極ガス中に水素発生を認めた。この原因について、解明するが、とくに陽極液のヘッド、中性層の位置および沈澱マツドの性状変化の影響と思われるので、Allen - Moore KML型電槽における実地試験結果と併せて報告する。

C 2 1 1 電解による副生塩酸からの塩素の回収

(第1報) $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{Cl}_2$ 及び $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{O}_2$ セルの起電力の測定

京都大学工学部 吉 沢 四 郎
日 根 文 男
山 川 宏 二

直接塩酸電解では、水素発生に伴う陰極反応抵抗が大きいので、これを避けるため水素を酸素にて電極表面で酸化させる方法、即ち $\text{H}^+ + 1/4 \text{O}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{Cl}_2$ なる電気化学反応によつて副生塩酸から塩素を回収しようとする試みであるが、まず塩酸濃度、液温度の広範囲に亘つての起電力の測定を行つた。

1) $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{Cl}_2$ セルの起電力を塩酸濃度が0.1~1.0 N, 温度が30~80°Cの範囲で測定した。陽極には0.1~1 Nの塩酸濃度ではPt - Pt黒, 1~1.0 Nでは多孔質炭素, 陰極にはPt - Pt黒を使用した。導入するガスの温度, セル内の溶液濃度が測定中一定であるように工夫した。測定結果はE. Müllerの測定値と±0.2 mvの範囲内で一致した。稀塩酸では、 ClO^- 等の種々のイオンが共存するので、正確ではないが測定値を用いて塩酸の平均活量係数並びに標準起電力値を算出した。

2) $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{O}_2$ セルの起電力の測定を1)と同じ装置を用いて行つた。陰極にはPt - Pt黒を, 陽極には多孔質炭素, 活性炭, 黒鉛を使用した。測定結果は、 $\text{H}^+ + 1/4 \text{O}_2 + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{O}$ なる反応について計算より求めた起電力より200 mv程卑なる値が得られ、これは $\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + e \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2\text{O}_2$ なる反応に伴う起電力と思われるので、塩酸に過酸化水素を添加してその起電力を測定し、検討した。

C 2 1 2 リン酸の電解縮合における電極材料

東 工 大 佐 治 孝
桑 宗 彦

目的 市販の正リン酸 (62% P_2O_5) を不溶性電極を用いて電解すると、リン酸が化学量論的には無水酸と見做しうる 72.4% P_2O_5 (100% H_3PO_4 に相当) 以上の高濃度となつても、電極から H_2 , O_2 ガスを発生してほぼ 100% の電流効率で、水の電気分解と類似な脱水が行なわれつつ縮合反応が進行する。この電解縮合を縮合リン酸 (CPA) の製造法に利用することが試みられているが、本法の実施に際して最も厄介な問題は不溶性電極材料の選定である。そこで本研究では各種の金属および非金属材料について、リン酸の電解脱水用電極としての耐食性の有無やこれらの適用限界について検討を加えた。

方法 陽極材料として白金、金、黒鉛、不浸透性黒鉛、磁性酸化鉄など、陰極材料として銅、ニッケル、スズ、タンタル、ステンレス類 (Cr-Ni 系のオーステナイト鋼)、ニッケル基金種類 (ハステロイ B, C, イリウム R) などを選び、それらの CPA における電解腐食試験を行なつて、腐食率と濃度 (62~82% P_2O_5)、温度 (60~150°C)、電流密度 (5~50 A/ dm^2) などとの関係を検討した。その結果比較的良好な電極材料と見做される二三の材料を使用して実際に長時間電解脱水実験を行なつた。

結果 1) 陽極として供試した上記諸材料の腐食率は、 $Fe_3O_4 >$ 黒鉛 $>$ 不浸透性黒鉛 $>$ Au $>>$ Pt の順であるが、Pt 以外の材料の腐食率は Pt に較べて 2 桁以上の大きな値を示し実用性を有しない。2) Pt の腐食率は、温度がおよそ 120°C 以上から著しく増大すること、また濃度がおよそ 66~72% の範囲で最も大きな値を有する傾向が認められた。このような腐食率に及ぼす温度、濃度の影響は電流密度の影響よりもさらに顕著のようである。

陰極材料に関しては、3) 18/8 Cr-Ni 鋼は耐食性がなく、これに Mo および Cu を配合させた SUS 33, SUS 35 のような鋼種は良好な耐食性を有する。またニッケル基金種のハステロイ B, C および イリウム R など陰極として使用可能である。その他 Cu が陰極として比較的良好な耐食性を発揮する事実が見出されたが、4) 一方自然腐食に対しては極めて優れた耐食性を有する Ta は、連続電解の結果重量増加と亀裂の発生が認められ陰極材料としては不適であること、しかし、これに陽極皮膜を施すと、この欠点が軽減する事実が注目された。

C 2 1 3 超微粒酸化鉄の流動水素還元に関する化学的研究

東工大 資源研・舟 木 好右衛門
" " 佃 康 夫
芝 浦 工 大 中 村 義 之

目的 塩化鉄を気相酸素分解して得られた、超微粉末酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を、種々の還元ガス (H_2 , CO , CH_4) を用いて流動還元を行ない、高純度微粉末の金属鉄の生成とこれ等の反応機構の解明を目的としたものである。

方法 この実験では、使用酸化鉄として、径: $0.08 \sim 0.17 \mu$, 比表面積: $6.8 \text{ (m}^2/\text{gr)}$ 純度: 99.3%以上、還元ガスは水素のみを用いた。純度保証の市販水素ガスを、ピロガロール液と濃硫酸に通して流動層へ導く。流動層は、内径5cm、ステンレス製の円筒に、200メツシュのステンレス製多孔板を整流部に置き、電気炉に納める。中心にL型のかきまぜ器をつける。試料は整流板に設けた開閉弁付き孔より下部へ取り出す。ガス排出口に325メツシュのステンレス製金網を設け排出ガスと共ににげる微粉を捕える。かきまぜ器の回転を一定にし、 300°C 以上の温度範囲で還元を行つた。一定時間各にサンプルを取り出し、化学的分析から還元率を出し、併せて、電子顕微鏡撮影、BET法による比表面積測定等を行つた。

結果 このような超微粉末の流動にあつては、チャンネリングを起し易く、又、算出した流速の数百倍、数千倍で、しかも、かきまぜを併行しないと均一な流動状態をうる事が難しい。使用流動装置の最適還元温度は、 425°C で、2時間後、98%以上の還元鉄が得られた。室温でも発熱し、発火するときもあり、再酸化性が大で、分析の精度に問題があるので検討中である。 425°C における反応速度は時間に無関係のものとして得られた。反応機構にも言及する。

C 2 1 4 橄欖岩系岩石の硫酸処理法に基づく副生Niの採取について

熊本大学工学部 竹 井 素 行
(工業化学科) 本 坊 寿 吉

目的 地殻構成を倚り深成岩や中生層に見出される所の苦土橄欖石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) を主体とした橄欖岩; 又はその熱水変質した蛇紋石 ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を主体とした蛇紋岩などは、時に地表に露頭をあらわしその地域に龐大な集積を暗示することも多い。そしてそれらの組

C 2 1 4
C 2 1 5

成はMgOの含量が菱舌土石のそれに匹敵又は凌駕するのが常であるから、これらを原料とし鉍産化学的に処理し、マグネシアを分離採取する。その時これら原鉍に含まるる微量ニッケル分も並行に処理し、副製品として分離しようと試みる。

方法・結果 愛媛県赤石のデユナイト(含有MgO:48%, NiO:0.2%);熊本県田浦の蛇紋岩(MgO:39%, NiO:0.2%);いずれも $10^7 \sim 10^8$ 吨級の堆積量ありと見られ、均質で採掘容易である。これからMgOを採取する方法として、適当な条件のもとで硫酸液で原鉍を分解抽出し、夾雑するFe⁺⁺⁺やAl⁺⁺⁺などを分別すると原鉍中の土分はNi分と共に殆んど完全に硫酸塩の形となつて液に移行する。その時NH₄⁺と共存の場合と、然らざる場合とに処理することができる。いずれにしても、この液に更にNH₃やCO₂を通じてMgの炭酸複塩: MgCO₃(NH₄)₂CO₃·4H₂Oの過剰やい沈降性結晶を析出させ得;これは分別し、煨焼してマグネシアを製成し、NH₃とCO₂を回収する。他方結晶析出の際液にはNH₃, CO₂等の他に、NH₄⁺, Ni⁺⁺, SO₄⁻が含まれるから、これから純化した硫酸を得る工夫を行うと共に、Niを分離採取しようと試みる。そのためNiSとして落す方法の他に;この液中には元素Ni⁺⁺/NH₄⁺が1/500の重量比で共存しているから、相図より案じて好適条件をえらび溶解度の小さなNiSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂Oの僅少な晶析をはかり、Ni⁺⁺を殆んど完全に結晶側に移行凝集させる方法もとれる。こうして次に結晶のみを再溶解し、電解して収率よくNiを分離採取し得た。

C 2 1 5 フェロクロムよりクロムの電解採取(第2報)

慶応義塾大学工学部 石井正司
永井隆
武井武

フェロクロムを陽極として、水溶液中に溶解させ、これから金属クロムを電解採取する方法の基礎的研究として、前報では主として過塩素酸塩水溶液を用いた場合について報告した。酸性ないしは中性の水溶液中でフェロクロムを陽極溶解させると、Cr⁶⁺の他にCr³⁺を生じ、クロムと鉄の分離が困難となる。これに反し、塩基性水溶液を用いれば、クロムはCr⁶⁺として溶解し、鉄は水酸化物として沈澱するので、両者の分離は容易である。そこで今回は、フェロクロムを塩基性水溶液中で陽極溶解させた溶液から、クロムを陰極に電着させる方法について行なつた基礎的実験結果を報告する。

まず、NaOH水溶液中でフェロクロムを陽極溶解させた場合について検討した。溶解後、水酸化鉄の

沈殿を分別した Cr^{6+} を含む溶液に酸を加えて酸性とし、これを電解液として、種々の電着実験を行なつた。この方法によると、溶解液を酸性とするのに必要な酸に含まれる陰イオンの量が、予備実験で確かめた電着に許容される陰イオン量を超えるために、電着状況は余り良くない。

そこで次にアンモニア水溶液を用いてフェロクロムを陽極溶解させ、この溶液からのクロム電着を検討した。すなわち鉄を分離したアンモニア性 Cr^{6+} 溶液からアンモニアを溜去すると、この溶液を酸性とするに必要な酸の量は少なくてよい。したがつて添加する酸に含まれる陰イオンのクロム電着に及ぼす影響を抑えることが出来る。なお比較のために、金属クロムを陽極溶解させて、同様な実験を行なつたが、これに較べると、フェロクロムを用いた場合の電着は若干劣る。

これらの各種クロム電着反応の機構を明らかにするために、それぞれの分極電流-電位を、定電位法によつて測定し、その結果とクロム電着との対応を調べた。分極曲線は大別すると、3つの型に分けられ、これに基づいてクロムの電着過程を考察することができる。

以上の基礎的実験ならびに考察から、フェロクロムを塩基性水溶液に陽極溶解させ、これからクロムを電着しうることが判つた。

C 2 1 6 WCl_6 の熱分解に関して

東工大 資源研 舟木 好右衛門
内村 孝太郎
関口 晴武

目的 WCl_6 は、高純度タングステンの製造、気相鍍金、単結晶タングステンの製造など種々の用途に用いゝるが、これ自体の研究は非常にわずかである。本研究では WCl_6 を単独で加熱する際、および WCl_6 気圏中でタングステンフィラメントに電流を通じ白熱した場合の挙動に関し報告する。

方法 精製した WCl_6 をスプリングマンメーターの試料容器中に真空蒸留法によつて導入し、真空下で加熱し、その挙動を研究した(図1)、また試料容器中にタングステンフィラメントを張り、試料容器を300~400°Cに加熱し WCl_6 気圏中でタングステンフィラメントに電流を通じ白熱(1,000~2,000°C)した場合の挙動を研究した(図2)。

結果 加熱炉の温度を上昇するにつれて、150°C附近より WCl_6 の昇華が生ずる。(昇華圧については、日化才16年会で発表した)。試料採取量を少量とし、飽和蒸気圧が1気圧に達するまでに固相が全部気化するようにすると、以後のガス圧増加は膨張と熱分解とによる。 WCl_6 では、

明らかに膨張によるガス圧増加より急激にガス圧が増大する。これは、 $WCl_6(g) \rightarrow WCl_5(g) + \frac{1}{2} Cl_2$ の分解反応によるものであり、この反応に対する平衡定数を決定し、 ΔF° の値を求め、 $\Delta F^\circ = 17300 - 25.2 T \text{ Cal/mol}$ をえた。この値を既発表の数値と比較検討した。

さらに炉温を $900 \sim 1000^\circ C$ まで上昇すると、才 2 段のガス圧増加が認められるが、タングステンの析出は行なわれない。これ以上の温度における挙動を研究するため図 2 に示すように加熱をタングステンフィラメントによつて行なつた。この場合、黄色生成物を生じ、ガス圧は急激に零にまで低下するが、タングステン線は明らかに太くなり、タングステンの析出が認められる。この場合の反応の機構についても考察した。

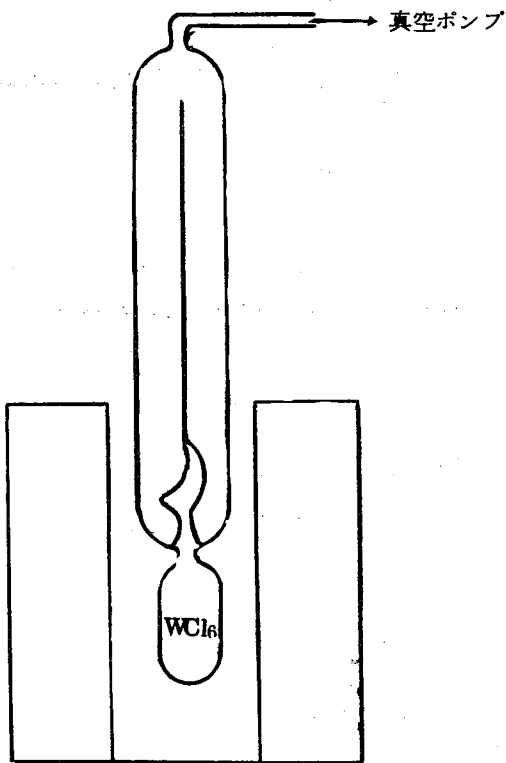


図 1

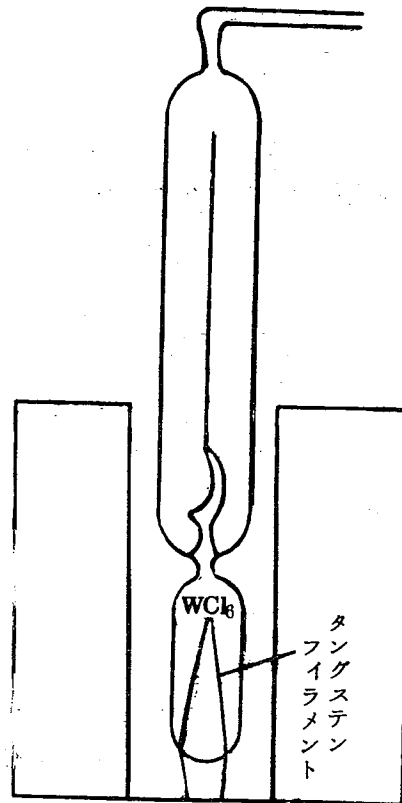


図 2

C 2 1 7 焙焼煙灰より抽出したレニウム塩の精製法

九州大学 伊 藤 尙
東 敬

レニウムは難融性の金属材料として新しく注目されてきた金属であり著者等はこれは吾国産の原料より抽出精製する方法について目下検討中である。レニウムは一般にモリブデン鉱に付随して産出することが知られており、したがって吾国のモリブデン焙焼煙灰について調査したところ、かなりレニウムが濃縮しているものを見出すことができた。この煙灰よりレニウムを抽出する方法として水溶液による浸出実験を行ない酸化剤を添加した場合に好い結果を得た。しかし浸出した溶液にはモリブデンが多量含まれておりこれよりレニウムを回収するにはその分離が才1の問題となる。モリブデンの分離法として現在 $KReO_4$ の溶解度が比較的小さいことを利用した KCl 添加による沈澱法およびイオン交換樹脂法がある。前者は沈澱したレニウム塩は尙モリブデンにより強く汚染されておりその精製には数回の再結晶を必要とし更に高純度の金属をうるためにはアンモニウム塩に変えねばならない。後者も処理時間が永くかかることおよび得られるアンモニウム塩溶液も再結晶をくり返さす必要がある。

筆者等は先にこの両者の分離法として $Fe(OH)_3$ によるモリブデンの共沈法を検討し pH 4~7の範囲に於ては溶液中の Mo 10~1000 mg/l の場合99.5%の共沈率を示し、しかもレニウムが沈澱中に含まれる量は少ない事を見出した。この方法をレニウム塩精製過程にとりいれ次の様な処理方法を検討した。まず煙灰より浸出したレニウム塩溶液に必要量の Fe^{+++} を添加し pH 4.5~5に調節すると $Fe(OH)_3$ とモリブデンが共沈する。この溶液を遠心分離により沈澱を除去し次に溶液の $pH=9\sim 10$ に保ち不純物を水酸化物として落す。溶液を H_2S を通すとレニウムは Re_2S_7 として回収される。この沈澱は H_2O_2 を含むアンモニア性溶液で溶解し過レニウムアンモン溶液を得る。この溶液についてもう一度 Fe^{+++} による共沈処理を行ない遠心分離により得た上澄液を蒸発濃縮すると精製された NH_4ReO_4 を晶出させることができる。

C 2 1 8 HEDTAを溶離剤とするイットリウムのイオン交換分離

阪大工 足立 吟也
塩川 二朗
石野 俊夫

1 目的 ゼノタイムを分解して得た希土酸化物 (63.8% Y_2O_3) から、イットリウムをイオン交換分離することについて検討した。溶離剤には HEDTA を、保持床には H^+ 、 Co^{++} および Zn^{++} を用い、HEDTA の濃度 pH、金属保持床の効果をみた。

2 イットリウムの分析 蛍光 X 線分析 (溶液法) で Y の定量を行つた。Er 等の基質効果により Y のみの検量線は意味がないことがわかつたので、内挿法を用いた。

3 実験および結果 HEDTA の濃度 5 g/lit および 2.5 g/lit ; 溶離液の pH 7.0, 7.5, 8.0 ; イオン交換樹脂 ダイヤイオン SK1 カラムにつき 480 cc ; カラム寸法 内径 2.8 cm 高さ 88 cm ; 溶離液の流速 1 cm/min ; 試料の調製 希土酸化物 (5 g) を特級濃塩酸に溶かし、蒸発乾固させたのち水で抽出し、カラム上層に吸着させた。

溶出の順序は Yb^{+3} 、 Er^{+3} 、 Ho^{+3} 、 $Dy^{+3} > Y > Nd^{+3}$ 、 Ce^{+3} 、 La^{+3} で安定度定数から推定される通りである。HEDTA 濃度の影響は、2.5 g/lit の場合、希土の溶出点および溶出完了点は 5.0 g/lit のその 2 倍となる。pH の影響は HEDTA 濃度が 5.0 g/lit のものについては、pH をかえても溶出点はかわらないが、2.5 g/lit では pH が高いものが若干早く出る傾向がみられる。Y の溶出は溶離液の pH にかかわらず、溶出液の pH が 3.75 付近 (HEDTA 5 g/lit) 又は 4.25 付近 (2.5 g/lit) でおこる。

保持床の効果については、 H^+ のほか、 Co^{++} 、 Zn^{++} の保持床を検討したが、特に効果はみとられなかつた。

又、クエン酸であらかじめ軽希土を分離除去した試料についても同様の溶離を行つた。

C 2 1 9 NaOH—NaCN—NaI 3成分系平衡状態図

京都大学工学部 吉 沢 四 郎
渡 辺 信 淳
大 原 洋 治

目的 ナトリウムアマルガムから金属ナトリウムを電解法で製造する電解浴として良好な結果を得たNaOH—NaCN—NaI系について、電解中に起る諸反応を考察し最適電解条件を確立するため、先に報告した本系の各2成分系状態図にもとづき本系成分系の詳細な相互溶解関係を示差熱分析(DTA)、により測定して、3成分系平衡状態図を作成するとともに、その際生成する分子化合物について検討し、電解浴としての適応性について考察した。

方法 相変化の測定には島津自動自記型のDTA装置を用いた。試料は金ルツボに入れ、ちつ素雰囲気中で測定した。温度測定はNH₄NO₃、NaNO₃、K₂Cr₂O₇、NaClの融点で補正したPt—Pt·Rh(10%)熱電対を使用した。

結果 本系の状態図は各2成分系状態図から推定されたように非常に複雑な相を生成する。すなわち共融点よりNaCN—NaI系側において分子化合物NaI·NaCN·NaOH(不相融点207.0°C)、2NaI·2NaCN·NaOH(不相融点222.5°C)および4NaI·2NaCN·NaOH(不相融点239.0°C)が生成する。本系の共融点はNaOH 69.0 mol%、NaCN 17.6 mol%、NaI 13.4 mol% 194.5°Cであつた。本系電解浴は従来のナトリウムアマルガム電解浴であるNaOH—NaBr—NaI系と比較し共融点は約20°C低く、また共融点附近の組成変化による融点上昇も小さいため、電解中の諸反応による組成変化がかなりあつても浴温を一定温度以下に保持しうる。さらに水銀蒸気圧が低くなり生成ナトリウム中の水銀含量を小さくできるのでナトリウムアマルガム電解浴として本系が最も適当と考えられる。

C 2 2 0 アルミニウム電解浴の物性に関する研究

京都大学 西 原 清 廉
松 村 嘉 高
坂 本 芳 一

熔融塩電解において電解浴の諸物性を明らかにすることは電解析出時の諸現象を解明する上に重要であるが、これら諸物性のうち、粘度に関する研究は少ない。

本研究においてはアルミニウム電解浴として用いる $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 浴に AlF_3 , CaF_2 又は MgF_2 を添加した浴の粘度がその組成および温度によりいかに変化するか検討した後、各組成の融体が流動するのに必要とする活性化エネルギーの値を算出した結果について報告する。

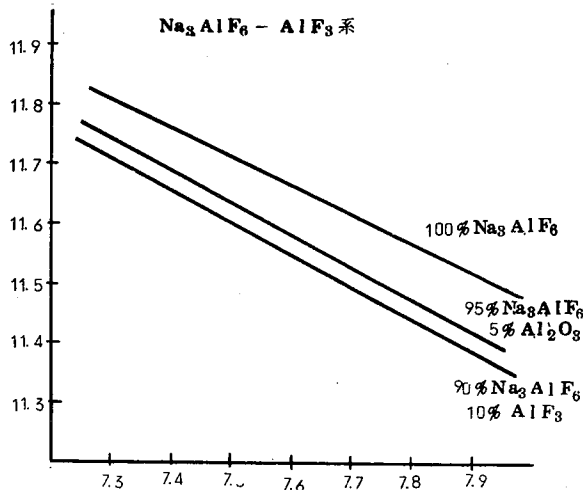
熔融塩の粘度測定法としては白金円板を回転体とする減衰振動法を用いた。所定温度において振動数および密度を測定し次式により粘度を算出した。

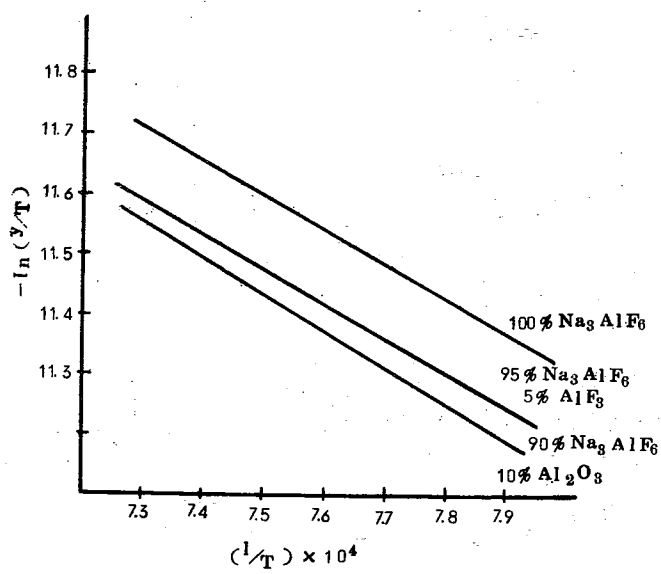
$$2.197 \times (n-1)^{-1} = 0.18 (\eta \rho)^{1/2} + 1.83 (\eta \rho) - 2.54 (\eta \rho)^{3/2}$$

活性化エネルギーは、 $\eta = AT e^{E_{vis}/RT}$ なる式に基づき、 $\ln \eta/T - 1/T$ 図に、測定データを記入しその勾配により求めた。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系 Na_3AlF_6 に Al_2O_3 を0~10%添加した各試料について1000°C~1100°Cの各温度において振動数 n 及び密度を測定し、前述の実験式より浴の粘度を測定した結果、浴の粘度は同一組成においては温度の上昇と共に減少し、一定温度においては浴中の Al_2O_3 含有量が増加すると共にその粘度は増加する。又浴の密度は Al_2O_3 の含有量が増加するに従って減少する。活性化エネルギーは100% Na_3AlF_6 10.91 Kcal/mol、浴中の Al_2O_3 含有量が増加するにしたがつて活性化エネルギーは増加する。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 系 Na_3AlF_6 に AlF_3 を0~10%添加した浴では、浴の粘度は浴中の AlF_3 の含有量が増加するに従って小さくなる。又密度は AlF_3 の含有量が増加するにしたがつて小さくなる。活性化エネルギーは浴中の AlF_3 の含有量が増加するにしたがつて減少することが明らかになった。



$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系

C 2 2 1 窒化ケイ素の製造 (第2報)

信越化学工業KK金属研究室 野 口 勝

前報において演者等は、金属ケイ素粉と窒素ガスの反応につき反応温度、触媒、窒化ケイ素の多形等につき報告した。今回は鉄、カルシウム、アルミニウムのごとき金属ケイ素中に必ず共存する金属不純物につき、これらが窒化に及ぼす作用を検討した。

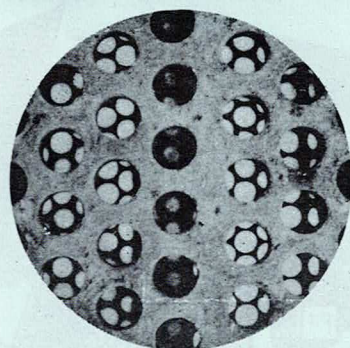
その予備実験として、極度にケイ素が希釈されたフェロシリコン (Si : 70%, Fe : 20%), カルシウムシリコン (Si : 60%, Ca : 30%)のごときケイ素合金を粉末化し試料とした。熱天秤を用い、試料と窒素ガスとの窒化温度を観察し、窒化物のX線粉末法による同定を行なうとともに、窒化物の化学的安定性などを観察した。

フェロシリコンは1200°C前後から顕著な窒化を始める。カルシウムシリコンは1050°Cないし1100°Cの間で第一段目の窒化をし、次いで1250°C前後から第二段目の窒化をする。この第一段目の窒化は非常に急激な窒化である。この重量増加量は試料の粒度により大きく変化する。フェロシリコン窒化物は主として α - Si_3N_4 であつたが、カルシウムシリコン窒化物は同定不可能な窒化物であつた。これは CaSiN_2 , CaSi_2N_2 のごとき化合物かと思われる。フェロシリコン窒化物は、比較的窒化ケイ素に似た性状を示し、白色で酸などにもかなり安定である。他方、カルシウムシリコン窒化物は黒色で、非常に不安定であり、塩酸のような鉱酸に完全分解するだけでなく、空中で分解し、窒素含量が低下してゆく。アルミニウムシリコン合金についても同様な実験を行つた。

鉄と水の 結合を止める



+ 電気防蝕法



電気防蝕法は
電気化学に立脚した
完全な防蝕法です。

鋼矢板岸壁・基礎鋼杭
水門・棧橋・除塵装置
熱交換器・地下埋設管
油槽船油槽・船舶外板に

調査・設計・施工

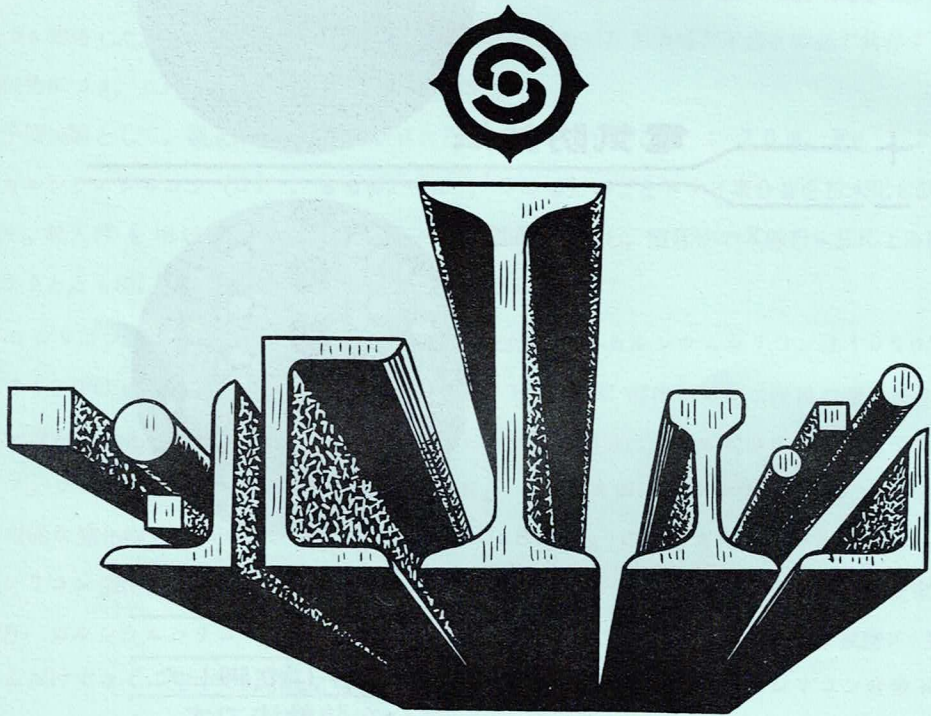


日本防蝕工業株式会社

本社 東京都千代田区丸の内1丁目1番地
(交通公社ビル) (211) 5641
北九州 北九州市八幡区枝光山王町2の332
(山王ビル) (68) 5370

新しい時代をつくる...

土木・建築用鋼材



鋼筒形棒厚
易鋼矢板
矢板鋼板

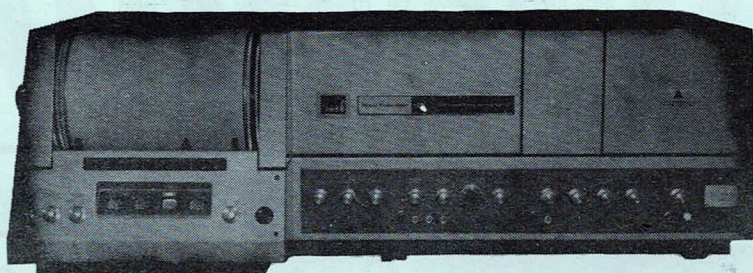
八幡製鐵株式会社 八幡製鐵所

日立 - PERKIN·ELMER

回析格子赤外分光光度計

125形

パーキン・エルマ社との技術提携による世界最高の
高分解能回析格子赤外分光光度計



- 性能
- 波長領域 $10,000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$
 - 分解能 $0.3\text{cm}^{-1}/2,500\text{cm}^{-1}$
- 特長
- 高感度の為水溶液の側定が可能です。
 - 高分解の為種々の同位元素の分析が可能
(ex $\text{HBr}^{79}/\text{HBr}^{81}$)
 - 吸収率の高い溶液中の試料の
 - 走査時間のプログラミングが簡単である。

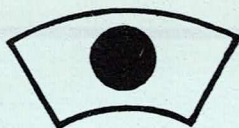


日 業 産 業 株 式 會 社

九州営業所 福岡市天神町58番地(天神ビル日立製作所内)

電話福岡(74)5831(代)

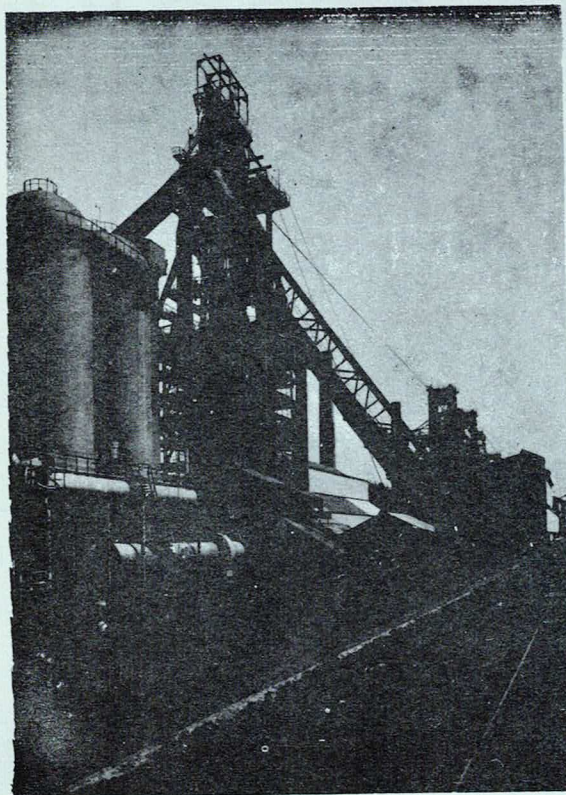
硫安・硫磷安
 硫加磷安・硝酸
 醋酸・DOP
 醋酸エチル
 チツソポリプロ



オクタノール
 醋酸ビニール
 塩化ビニール
 アセテート

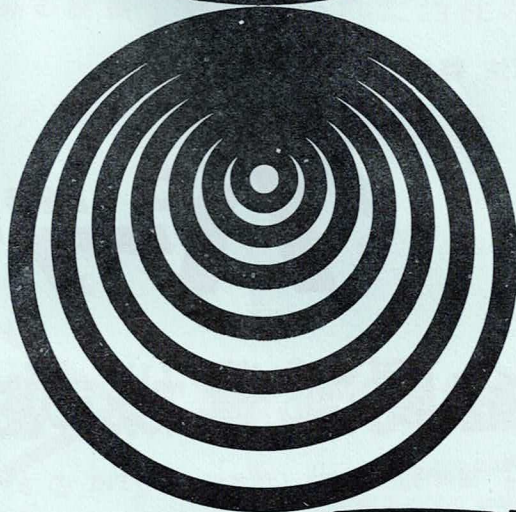
新日本窒素

本社 東京都千代田区丸ノ内二丁目三ノ二
 工場 熊本県水俣市大字浜九一七
 営業所 福岡市大名町六六番地
 電話 ㉗一 3065~3067 番



富士製鐵株式會社

本社	東京都千代田区丸の内 3 丁目 10 番地 電話千代田<212>2111<大代表>
大阪営業所	大阪市東区北浜 4 丁目 51 番地 電話北浜<231>1967~9, 3131~7
名古屋営業所	名古屋市中区園井町 1 丁目 1 番地 電話名古屋<20>7251<代表>
広島営業所	広島市八丁堀 63 番地 電話広島<28>2391~4
札幌営業所	札幌市北二条西 4 丁目 1 番地 電話札幌<2>3191~4
仙台営業所	仙台市東 4 番丁 23 番地 電話仙台<23>4768~9
福岡営業所	福岡市天神町 3 丁目 1 番地 電話福岡<76>2366<代表>
新潟営業所	新潟市東大通り 1 丁目 25 番地 電話新潟<4>6395~6
米國事務所	ニューヨーク市 バイン ストリート 80
ロスアンゼルス事務所	ロスアンゼルス市 サウスフラワーストリート 612
歐洲事務所	デュッセルドルフ市 ベルリナーアレー 61
工場	室蘭製鐵所<北海道> 釜石製鐵所<岩手県> 広畑製鐵所<兵庫県> 川崎製鋼所<神奈川県>



多角経営を
推進する！

化学製品

セメント

機 械

石 炭

石油化学

ABS樹脂

高压ポリエチレン

UBE INDUSTRIES, LTD.

UBE

宇部興産

宇部・東京・大阪・名古屋・広島・福岡・高松・新潟



三井の建材店

防錆に!!

ジニキ

(高濃度亜鉛末塗料)

造船用に
自動車用に
陸上構築物に

日本で初めての理想的な建築化粧に!!

Kenitex

(吹付塗装材)

断熱耐火被覆工法, 軽量化に!!

パーテイト

(断熱材)

三井金属鉱業株式会社

福岡営業所 福岡市上呉服町1 (博多ビル内) TEL ③ 8561~5

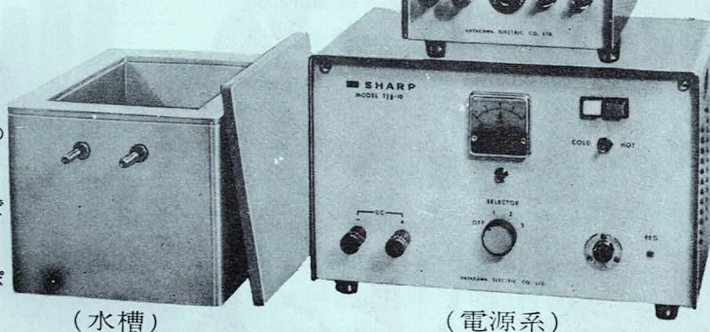
本社 東京 支店 大阪 営業所 名古屋, 札幌, 広島
出張所 仙台, 富山

遂に出た 万能型恒温水槽

循環式電子冷熱装置

電子工学のめざましい発達によつて一躍脚光をあびるに至つた時代の寵児，サーモエレメントを組合せたモーターモジュールを使つて環流する液体を冷却又は加熱する方式による全く画期的な新製品であります。

1. 噴流式環流装置内蔵の為温度分布均一
2. 電流方向の切替だけで加熱も冷却も可能
3. 耐薬品性のモーターポンプ使用
4. サーモモジュール使用の為故障皆無



東洋科学産業株式会社 東京本社・大阪本社
福岡・名古屋・小倉・広島

すぐれた技術
最新の設備

でつくられた当社の製品

ソーダ灰
苛性ソーダ
塩化パラフィン
合成塩酸

液体塩素
塩素酸ソーダ
燐酸
臭素

セメント
塩安肥料
E D B
D B C P

その他



東洋曹達工業株式会社

本社・工場	山口県 都濃郡南陽町 富田 4560番地
東京支店	東京都中央区八重洲 3の7 (東京建物ビル)
大阪支店	大阪市北区梅田町 27 (産業会館ビル)
名古屋営業所	名古屋市中区新栄町 1の6 (朝日生命ビル)
福岡営業所	福岡市天神町 25番地 (福岡富士ビル)



世界の動脈 日本鋼管

NKKは、製鉄・造船・プラントの3部門をもつ世界でもユニークな製鉄会社です。そのすぐれた技術と製品は、世界から高く評価され、産業と暮らしをきざり、たくましい原動力になっています。



日本鋼管

本社 東京・大手町1丁目(212)~7111
九州営業所 福岡市天神町25 (75)0332



カーバイド
石灰窒素
合金鉄
塩化ビニール
ポバール
クロロブレン
メラミン
化学薬品
アセチレンブラック
ステロール
セメント
その他30余種類

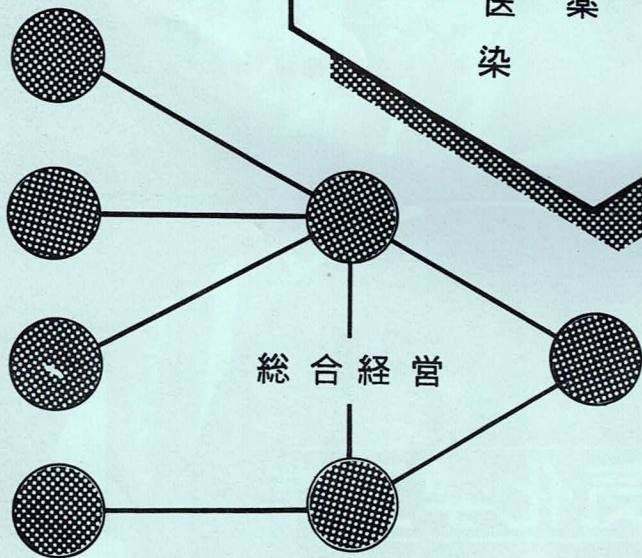
化学工業の総合メーカー

電気化学工業

東京都千代田区有楽町1 10



肥料
工業藥品
合成樹脂
加工樹脂
アルミニウム
農業藥品
医薬品
染料



住友化学

本社	大阪市東区北浜五丁目一五
支社	東京都千代田区丸の内一〇八
営業所	名古屋・福岡
工場	新居浜・大阪・大分・岡山・名古屋



Shimadzu

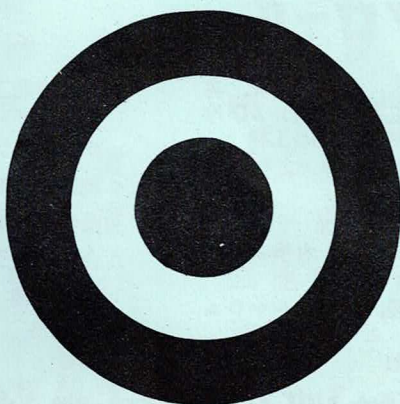
光電分光光度計
原子吸収分析付属装置



島津製作所

科学器械事業部 京都市中京区西ノ京桑原町18 京都 81-1111

最古の
歴史



最新の
技術

日本ペイント

大阪

東京

花開く プラスチック

プラスチックの金属化、電気メッキの夢 遂に実現

トップメタレートプロセス

愛称 T.M.P TOP METALATE PROCESS

T.M.Pの特長

1. 比類ない密着力
2. 処理方法容易
3. 処理剤の安定度極めて大
4. ダイカスト製品に代り、コストダウン
5. 価格低廉

◎ 第6回大阪国際見本市プラスチック館出陳(昭39.4.9~4.29)



奥野製薬工業株式会社

本社 大阪市東区道修町3丁目23番地
電話(代表)(203)0721

支店
東京・名古屋

不燃性熱媒体

カネクロール

- 化学工業における反応、溶融、蒸発、昇華、濃縮、乾燥等の工程の加熱および冷却装置、特に可燃性材料の反応工程
 - ・ アルキッド樹脂およびワニス、ワックス等の加熱操作
 - ・ 油脂工業における脱臭工程
 - ・ 可塑剤、高級アルコール、有機薬品、脂肪酸等の蒸溜
 - ・ 無水芒硝、苛性曹達、塩化カルシウム等の煮詰
 - ・ アスファルトの溶融
- 合成樹脂工業に於ける、成型、押出、カレンダー、ローラー、ホット・プレスの加熱
- 乾燥機、熱処理装置の熱源
塗装の乾燥、温床紙、油紙等の乾燥
- 合成繊維工業の溶融紡糸機、樹脂加工機
- 其他

鐘淵化学工業株式会社

本社 大阪市東区淡路町二ノ一四 電話 大阪(202)1121
工場 高砂市高砂町宮前町 電話 高砂180-184
九州販売店 鐘福販売株式会社
福岡市箕子町五番地 福岡代表 ☎-2238

金 ・ 銀
銅 ・ 鉛
硫 酸 銅



ニッケル・フエロニッケル
硫酸ニッケル
酸化アンチモン・セレニウム

住友金属鉱山株式会社

社 長 河 上 健 次 郎

本 社 東京都港区芝新橋5丁目12番地の1
電 話 (431) 6101~9番

福 岡 営業所 福岡市天神町58番地(天神ビル4階)
電話 ⑦5 6031番(大代表)
⑦5 0457番(直 通)

営 業 案 内

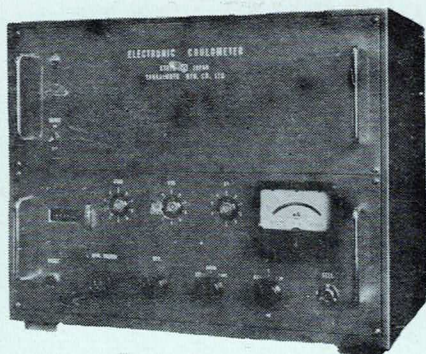
電 子 顕 微 鏡
X線マイクロアナライザ
核磁気共鳴装置
電子スピン共鳴装置
各 種 電 磁 石
β線スペクトロメータ
プラズマ振動観察装置

高周波応用装置
超音波発生装置
電子ビーム応用装置
真 空 溶 解 炉
二重集束質量分析装置
液体カラムクロマトグラフ
レ ー ザ ー 応 用 装 置



日本電子株式会社

yanagimoto



特 長

- 1 全電子管計数方式になっていますから応答速度が早く、高精度です。
- 2 示差計数方式になっていますから、微小な電流に対しても直線性がよく、正確であります。
- 3 Back ground 電流を補正した電氣量を直接読みとることができます。

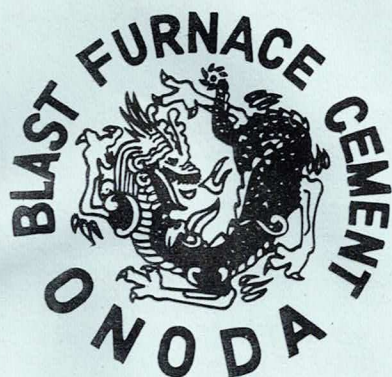
一部製品御紹介

- 直読式発光分光分析装置
- 自己旋光計
- 高速自動分取ガスクロマトグラフ
- 超高感度ガスクロマトグラフ
- ガスクロマトグラフ GCG 3 D型
- ポテンシオスタット
- 自動定電位電解装置
- 高感度ポーラログラフ
- 高周波ポーラログラフ
- ポーラログラフ PA-10
(交直两用)
- 磁気水銀陰極電解装置
- 電解分析装置



株式会社 柳本製作所 柳本商事株式会社

社	京都市中京区木屋町通三条下ル	電(22) 7 9 8 1 (代)
東京支店	東京都中央区日本橋浪花町2	電(871) 9013・9020・9021
大阪支店	大阪市北区堂島上三丁目37	電(361) 5 7 7 6 (代)
名古屋支店	名古屋市西区志摩町二丁目4	電(54) 8411・0525
福岡支店	福岡市下名島町41	電(75) 0572・2959
広島営業所	広島市東雲町334	電(6) 1 4 5 3
藤沢営業所	藤沢市弥勒寺293	電(2) 7 4 6 6



小野田セメント株式会社

取締役社長 安藤豊禄

本社 山口県小野田市大字小野田6276

本部 東京都千代田区丸の内1の1鉄鋼ビル

このマークの

スタンドでサービス・スタッフがあなたをお待ちしています



カクタスカソリンハイパー



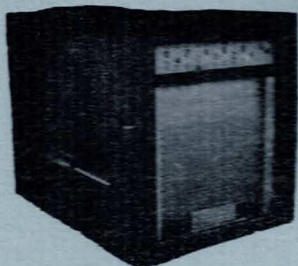
オクタン価“99”は カクタスだけ！
 国内最高のオクタン価です
 画期的な添加剤「ハイミックス」で ノッキングによる
 すべての障害と不安を全く解消しました
 輪動も加速も抜群！ 力強いスピード！ もちろん燃費は最少！
 カソリンのご用命は カクタスをご指名ください

日本鉱業株式会社



実験室・テストプラントには定評ある

大倉の計器を

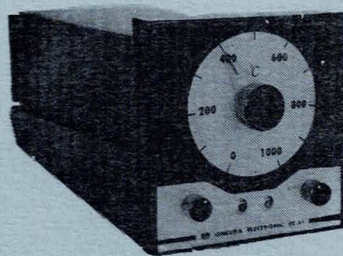


- 電子管式記録計(250耗帯型, 150耗帯型, 150耗帯型 2PEN, 丸型, 可変レンジmV計, 分析計用精密記録計)
- 電子管式温度計各種
- 電子管式PH計(工業用, 卓上用)
- 電子管式液体電導度計
- 微小直流電圧(電流)計
- 振動容量型電位計
- ガスクロマトグラフ(アルゴン, 水素炎, 熱電導度型, 放射能同時測定用, その他)
- その他自動制御装置各種

電子管式 150 耗帯型 2PEN 記録計

○自動温度調節器 EC-5シリーズ

型 式	制御動作	特 性	特 長	主な用途
EC 51A - B - C	レート動作付 オン—オフ	レート時間 10sec, 50sec, 2 min 3段切換 出力 リレー接点 200V 2A	電磁開閉器の動 作回数が少ない 自動昇温時に行 きすぎがない	熱処理炉 エキストルダ — 温度警報
EC 52A - B - C	比例および 自動リセット	比例帯 3%, 6, 10% 積分時間 1 min 5 min 20 min 出力 リレー接点 202V 2A	自動リセット付 比例動作なので オフセットがない 操作部は電磁開 閉器又は電磁弁 等のオンオフ要 素でない	トンネル炉 エナメル電線 焼付炉 電線被覆押出 機
EC 53A - B - C	比例および 自動リセット	比例帯 3, 6, 10% 積分時間 1, 5, 20min 出力 SCR位相制 御用ゲートパ ルス	制御用整流器 (SCR)と組合 せる全く可動部 分をもたない制 御器である 電気炉の電源電 圧変動を自動補 償する	小型電気炉 (10KW程度) の精密温度制 御 半導体製造炉



電子式調節器 EC-51 型

注 Aは測温抵抗体 Bは熱電対(またはmV) Cは±mV入力



大倉電気株式会社

本 社 東京都渋谷区美竹町10番地スクールビル内 (402)1181(代表)
 小倉出張所 北九州市小倉区紺屋町1-20-1 番地丸源ビル 小倉(52)8621・7676
 その他 大阪・名古屋
 福岡地区代理店 安川エレクトロニクス研究所
 福岡市因幡町27 TEL(74)0971

信頼度の高い

東亜電波の計測器

- ◇ 工業用計測器
 - ◇ 指示計測器
 - ◇ 通信用測定器
 - ◇ 記録計
 - ◇ 特殊部品
- 営業品目

EECをはじめ
世界各国に輸出され
海外の研究室で活躍しています

EPR=2T

高感度記録計



世界最初の画期的な補償回路をもつ研究室用のトランジスタ式記録計で、 $\pm 5mV$ から $\pm 100V$ までの14レンジです。入力抵抗は不平衡時 $1.8M\Omega$ 以上で、ペン速度はフルケース0.3秒です。さらに記録紙送りは毎時 $20mm$ から、毎分 $180mm$ の6段になつており、電池でも動作するなど、数多くの特長をもっております。また、専用ブリボックスを接続しますと、PH記録計、温度記録計、交流電圧記録計、直流電流記録計、微小電圧記録計などとして使用できます。定価(税別)160,000



TOA

TOA Electronics Ltd.

東亜電波工業株式会社

本社・工場 東京都新宿区諏訪町235・(369)0101 出張所 大阪市東区淡路町3の6船場ビル・(231)6547
 茨城工場 埼玉県狭山市大字北入會613・(04295)2191 北九州市小倉区大門町82・(56)5455
 札幌工場 札幌市南1条東2丁目1創成ビル・(25)4536

サービスステーション 福 岡・名 古 屋