講演要旨集

1965

第32回大会

気化学協会

肥料
工業薬品
アルミニウム
染料
医薬品
農業薬品
加工樹脂
合成樹脂

綜合経営

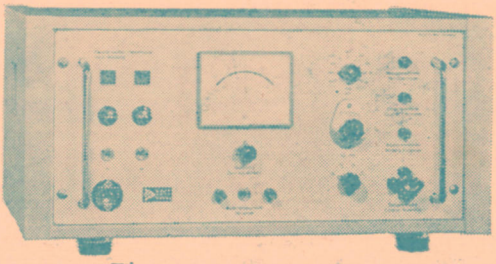
住友化學

本　社・大阪市東区北浜5丁目15
支　社・東京都千代田区丸の内1の8
営業所・名古屋・福岡
工　場・新居浜・大阪・大分・岡山

Gerhard Bank

金属の腐蝕特性，界面物性の迅速測定に！

WENKING ELECTRONIC POTENTIOSTAT



61TR型

全電子管式電極電位規定電解装置

☆ 安定度がよく，測定精度が高い
☆ 設定電圧範囲が広い
☆ 応答速度がはやい
☆ 数個所の同時測定可能

制御方式	全電子管	内部抵抗	1 MΩ (100%で)
設定電圧	±5 V	増幅率	5×10^3 (1 K%で)
出力電圧	±20 V	応答速度	10^{-5} 秒
出力電流	+300 mA (陰極電流) −1 A (陽極電流)	相対誤差	0.1%以下

出力電流、応答速度により多機種あり御相談に応じます

日本総代理店 **英弘精機産業株式会社**

本　社　東京都千代田区大手町2の4（新大手町ビル327号）　電話(211)6691(代)〜4
大阪出張所　大阪市北区宗是町12(飯田ビル)　電話(443) 2817

第３２回大会学術講演会講演要旨集

シンポジウム「触媒表面における反応過程」講演要旨

昭和４０年４月１３～１５日　東京・国立教育会館

学術講演

1. 理論電気化学，工業物理化学 …… A …… 1
2. 有機電気化学 …… B …… 131
3. 電気分析 …… A …… 37
4. 電着、表面処理 …… C …… 80
5. 工業電解 …… B …… 115
6. 電池 …… B …… 144
7. 腐食，防食 …… C …… 65
8. エレクトロニクス，電気材料 …… A …… 39
9. 製錬 …… C …… 90
10. 高温化学、溶融塩 …… C …… 98
11. 放電化学、放射線化学 …… A …… 37

A 101 …… 1
201 …… 17
301 …… 37

C 101 …… 65
201 …… 80
301 …… 94

B 101 …… 115
201 …… 128
301 …… 144

シンポジウム

…… 171

電気化学協会第32回大会学術講演プログラム

と　き：昭和40年4月13日（火）～15日（木），ところ：国立教育会館（東京都千代田区霞ケ関）

	A　会　場	B　会　場	C　会　場
第1日　13日（火）9.00～14.00	1. 理論電気化学・工業物理化学　A101-110	5. 工業電解　B101-111	7. 腐食防食　C101-108 4. 電着・表面処理　C109-110
第2日　14日（水）9.00～14.00	1. 理論電気化学・工業物理化学　A201-213	5. 工業電解　B201-203 2. 有機電気化学　B204-213	4. 電着・表面処理　C201-208 9. 製錬　C209-211
第3日　15日（木）9.00～16.30	3. 電気分析A301　11.放電化学・放射線化学A302 8. エレクトロニクス・電気材料A303-319	6. 電　池　B301-319	9. 製錬　C301-303 10. 高温化学・溶融塩　C304-316

第1日：13日（火）9.00～14.00

A　会　場

理論電気化学・工業物理化学

座長　外島　忍（9.00～10.00）

A101　双極子能率による分子会合の研究（20）
青山学院大理工 ◦嘉村祐一，三原紘子

A102　電解質のラマンスペクトル（15）
金沢大理　外村徳三，◦森田知成

A103　ポルタンメトリーにおける金電極の使用（15）
東大生研　本多健一

座長　高橋正雄（10.00～11.00）

A104　酸化還元系の電極反応の定電位法による新しい解析方法について（15）
東北大工　外島　忍，岡庭　宏，◦最上　哲

A105　Ge 電極の陽極挙動（15）
東北大工　外島　忍，内田　勇，◦佐々木英夫

A106　銅電解質溶液界面インピーダンスの基礎的研究（20）
早大理工　吉田　忠，◦野元成晃

座長　吉田　忠（11.00～12.30）

A107　水素電極反応に関する二，三の考察（20）
東芝中研　白鳥　一

A108　白金アノード酸化層について—Elovich 式の適用に関する考察（20）　阪市大工 ◦大橋邦夫，五百井正樹，佐々木和夫，長浦茂男

A109　金アノード酸化層に関する研究（20）　阪市大工　五百井正樹，大橋邦夫，佐々木和夫，長浦茂男

A110　白金電極の表面酸化状態と塩素電極反応（20）
横浜国大工 ◦高橋正雄，弘松隆紀

B　会　場

工業電解

座長　松野武雄（9.00～10.35）

B101　流下水銀陰極を用いる海水およびかん水の電解（20）
帝人生研　林　邦一，◦小野武蔵

B102　海水電解槽の電圧解析（20）
帝人生研 ◦小野武蔵，林　邦一

B103　新しい並流多段式解汞槽について（20）
帝人生研　井上誠一，◦田村　稔

B104　ナマ海水電解実現の可能性の考察（20）
帝人生研　井上誠一，◦林邦一，田村　稔，小野武蔵

座長　関根太郎（10.35～12.30）

B105　酸化電解法による副生塩酸からの塩素回収（II）種々な炭素および黒鉛の陰分極特性（20）
京大工　日根文男，吉沢四郎，◦山川宏二
近江絹糸　中根良治

B106　酸化電解法による副生塩酸からの塩素回収（III）陰分極特性への種々な添加剤の効果（20）
京大工　日根文男，吉沢四郎，◦山川宏二
近江絹糸　中根良治

B107　酸化電解法による副生塩酸からの塩素回収（IV）塩素を含む塩酸水溶液中でのイオン交換膜の特性（20）
京大工　日根文男，吉沢四郎，◦山川宏二
近江絹糸　中根良治

B108　酸化電解法による副生塩酸からの塩素回収（V）カチオン交換膜を利用する塩酸電解（20）
京大工　日根文男，吉沢四郎，山川宏二
近江絹糸 ◦中根良治

座長　日根文男（13.00～14.00）

B109　水酸化マグネシウムの電解製造（20）
大工試四国 ◦菅浪和彦，藤井綾子
高木憲夫，久保　勝

B110　含鉄廃硫酸の電解再製（15）
阪大工　石野俊夫，◦田村英雄

B111　白金メッキ電極に関する研究（II）白金メッキ電極の表面酸化物について（20）
阪府大工 ◦福本幸男，石田武男

C　会　場

腐食防食

座長　永井　隆（9.00～10.05）

C101　酸性溶液中におけるクロムメッキの不働態化状態について（15）
阪府大工 ◦古川直治，林　忠夫，石田武男

C102　中性溶液中における不働態 Fe の分極挙動（20）
北大工　永山政一，◦川村静夫

C103　H_2SO_4 溶液中における Pb-Sb 系合金の腐食（20）
松下電器中研　福田雅太郎，◦関戸　聡，加藤貞夫

座長　林　忠夫（10.05～11.10）

C104　pH-stat 法による中性食塩水溶液における純鉄の腐食速度の測定（20）
北大工 ◦諸住　高，Oak Ridge, Nat. Lab, F.A. Posey

C105　不透鋼の応力腐食割れ生成過程に対する迅速分極測定法の適用（20）
北大工 ◦小谷啓一，石川達雄，佐藤教男，岡本　剛

C106　アルミニウムの陰極溶解（15）
慶大工 ◦太田守彦，岸　富也，永井　隆，武井　武

座長　永山政一（11.10～11.50）

C107　超音波利用の腐食試験（15）
超音波化研　白石　武

C108　プチルアミンによる塩酸溶液中の Al-Mg 合金の腐食の抑制（20）
Indian Inst. Sci. V.K.V. Unni, T.L. Rama Cher

座長　高橋武彦（13.00～13.45）

C109　ポリエチレンゾルの電気泳動電着（2）（15）
慶大工 ◦岸　富也，永井　隆，武井　武

C110　化学銅メッキの電極反応論的観察（20）
関東学院事業部　斎藤　囲

第 2 日： 14 日（水） 9.00 ～ 14.00

A 会 場

理論電気化学・工業物理化学

座 長 中 田 和 夫（9.00～10.00）

A201 低融点溶融塩中の電気二重層の研究（第2報）(20)
学習院大理 ◦荒 卓哉，江田啓一

A202 アルミニウム陽極酸化皮膜の ρ-電位 (15)
パイロット万年筆 黒田孝一，◦宇治邦彦

A203 アニオンの酸化還元反応に及ぼす電気二重層の影響 (15)
東北大工 外島 忍，◦李 金和

座 長 江 田 啓 一（10.00～11.00）

A204 界面電気の研究（第18報）(20)
京大農 ◦上田静男，浦野信清

A205 イオン交換膜電気透析における濃度分極 (15)
徳山曹達 ◦佐田俊勝，山根礼一，水谷幸雄

A206 かく拌された液・液系内の液滴の合体 (15)
新潟大工 ◦中田和夫，田中義郎

座 長 井 上 英 一（11.00～12.15）

A207 光再生型レドックスセルの研究（その2）(15)
新潟大工 ◦中田和夫，佐藤宗武

A208 $MgSO_4$-$NiSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O の四元系定温状態図の作成 (20)
熊本大工 竹井素行，本坊寿吉

A209 鉄一チオニン系の光起電力 (20)
松下電器中研 ◦光亦忠泰，浅井公明，平井竹次，福田雅太郎

A210 酸化亜鉛光電導体の負効果（第2報）(15)
東大生研 菊池真一，坂田俊文，新村武雄
千葉大工 ◦髙橋恭介

座 長 上 田 静 男（13.00～14.00）

A211 薄膜を用いる気体成分の検出器の研究（V）アルコール検出器の基礎的検討 (15)
九大工 小味山忠志，◦鹿川修一，清山哲郎

A212 Tl 付活 Na-Aluminate けい光体 (20)
大日本塗料 ◦長島義久，小沢隆二

A213 ソリオン・テトロードの理論的検討（III）(15)
三菱電機中研 秦 卓也，◦松岡宏昌

B 会 場

工 業 電 解

座 長 長 浦 茂 男（9.00～10.00）

B201 チタン・白金電極に関する研究 (15)
味の素中研 ◦鈴木千秋

B202 PbO_2 電極における電解酸化反応—回転微小電極による電流—電位曲線の測定 (15)
横浜国大工 吉田光男，尾上秀夫，松野武雄
東工大理工 ◦小原聖事，関根太郎

B203 ニッケル浴中の 1, 3, 6, ナフタリントリスルホン酸ナトリウムの作用について (20)
早大理工 ◦関根 功，吉田 忠

有 機 電 気 化 学

座 長 水 口 純（10.00～11.00）

B204 キノンのイオンラジカルについて (20)
九大工 坂井 渡，◦宮田勝治，楠浩一郎

B205 金属アルコキシドの有機溶媒系の比電導度 (15)
九大工 ◦山田静夫，楠浩一郎，坂井 渡

B206 プロピオンアルデヒドの電解還元反応 (15)
東工大理工 ◦関根太郎，日本女子大，中野悦子

座 長 清 山 哲 郎（11.00～12.15）

B207 コルベ電極反応に関する研究（第4報）種々の陽極材料による酢酸塩—氷酢酸溶液の電解 (15)
東工大理工 ◦佐藤則雄，関根太郎，杉野喜一郎

B208 脂肪族ケトン類の電解還元における電極反応 (15)
東工大理工 ◦矢村 昭，関根太郎

B209 トロピリデンからトロピリウムイオンおよびトロポンの電解的製造(15)
東工大資源研 水口 純，◦佐藤利夫，戸倉正利

B210 交流電解による有機質廃水の浄化 (15)
東工大資源研 水口 純，鈴木周一

座 長 吉 沢 四 郎（13.00～14.00）

B211 有機化合物の陽極反応に関する研究（その7）アセトニトリル中での反応 (20)
阪市大工 佐々木和夫，◦浦田広志，長浦茂男

B212 カルボニル基の還元ポーラログラフィー (20)
九大工 坂井渡，楠浩一郎，◦松尾 泉，本船紘爾

B213 フェナジン類のポーラログラフィ (20)
日本女子大 ◦中村節子，早大工 吉田 忠

C 会 場

電着・表面処理

座 長 坂 井 渡（9.00～10.20）

C201 塩化物浴からの鉄，クロム，ニッケル共電着 (20)
名大工 高橋武彦，杉山幸三，◦早川邦明

C202 チオ尿素を含むニッケルメッキ浴からの S^{35} の共析 (15) 阪府大工 木下 宏，林 忠夫，石田武男

C203 二重層微分容量の測定による銅メッキ添加剤の吸着挙動 (15)
阪府大工 木下 宏，樋口俊一
◦林 忠夫，石田武男

C204 銅単結晶〔(100), (110), (111)〕上への酸性硫酸銅溶液からの銅電着反応 (15)
阪府大工 ◦木下 宏，林 忠夫，石田武男

座 長 桑 義 彦（10.20～11.00）

C205 銅電着における添加剤の影響（4）分極特性と電析状態との関係 (15) 九大工教養 ◦三根剛四郎
宮崎大工 富永陸郎，九大工 清山哲郎，坂井 渡

C205 白金メッキに関する研究（II）—塩化白金（II）カリウム浴からの白金電析 (15)
阪府大工 ◦福本幸男，石田武男

座 長 三 根 剛四郎（11.00～11.40）

C207 鍍金層の厚さの分布について (20)
福井大 ◦加納源太郎，段野 勝

C208 融解塩浴を用いるアルミニウムの電着（第2報）白金上への電着初期現象 (15)
阪府大工 ◦桑 義彦，菊本伸夫，林 忠夫

製 錬

座 長 渡 辺 信 淳（13.00～14.00）

C209 Zinc-Ferrite の加速酸溶解について (20)
金材研 ◦新居和嘉，東大工 久松敬弘

C210 カンラン岩系岩石の硫酸処理法に基くニッケルの採取（その2）(20)
熊本大工 竹井素行，◦本坊寿吉

C211 水酸化イットリウムの脱水について (15)
阪大工 ◦足立吟也，塩川二朗，石野俊夫

第 3 日 ： 15 日（木） 9.00～16.30

A 会 場

電 気 分 析

座 長 青 柳 茂（9.00～ 9.35）

A301 過ヨウ素酸水溶液およびジアルデヒドデンプン中の銅および鉛の定量(15)日本カーリット研究所渋谷盛輿

放 電 化 学

A302 高能率オゾン発生装置の研究 (15)
青山学院大理工 ◦嘉村祐一，小倉英子
日本光電 髙島史路，福田豊章

B 会 場

電 池

座 長 窪 川 真 男（9.00～10.10）

B301 Cu-PbO_2 蓄電池の容量について (20)
名工大 ◦古見信一，久保利道

B302 酸化銀・亜鉛，アルカリ蓄電池の充放電サイクルによる変化(20) 松下電器中研 ◦小川博道，川島広一
飯島孝志，福田雅太郎

C 会 場

製 錬

座 長 塩 川 二 朗（9.00～10.10）

C301 フェロクロムよりクロムの電解採取（第3報）(20)
慶大工 ◦永井 隆，山田邦夫，武井 武

C302 乾式アルミニウム製錬に関する二，三の考察 (20)
京大工 ◦幸塚善作，八杉誠二郎
中島 恒，森山徐一郎

エレクトロニクス・電気材料

座長　佐藤　実（9.35～10.50）

A303 電着パーマロイ薄膜の特性（20）
北大工 ○前田正雄，上田勇治，武笠幸一

A304 Ti-Ni 合金蒸着薄膜の電気的特性について（15）
神奈川大工 ○及川　賢，山田定司，飯沼義雄

A305 電子顕微鏡による SnO_2 薄膜の生成に関する一考察（15）　神奈川大工 ○山田定司，及川　賢，飯沼義雄

A306 $Pb[Zr-Ti]O_3$ 系磁器の生成および特性に及ぼす生型圧力の影響（15）
神奈川大工 ○由良隆司，山田定司，飯沼義雄

座長　前田正雄（10.50～12.10）

A307 Si_2O_3 蒸着膜について（その2）（15）
日本電気基礎研　岡本英一，○菱沼幸男

A308 無電解メッキ銅陰極を有するチタン陽極酸化皮膜コンデンサ（15）　松下電器無線研 ○小川淳，南　晋一

A309 タンタル陽極酸化膜の電気的性質と化成液との関連（15）　三菱電機中研　植松滋幸，○柴田俊秀

A310 セレン光電池におけるクリープ現象について（1）（20）　富士写真光機　前沢秀憲

座長　小寺嘉秀（13.00～13.55）

A311 $Co_xFe_{3-x}O_4$ の半導体特性（15）
東工大理工 ○熊代幸伸，佐藤　実，星野　愷

A312 コバルト電着膜の磁性（第1報）電極の Geometry に関する問題（15）
東工大理工 ○田中　聡，佐藤　実，星野　愷

A313 コバルト電着膜の磁性（第2報）電流密度および陰極電位の影響（15）
東工大理工 ○田中　聡，佐藤　実，星野　愷

座長　杉本光男（13.55～14.50）

A314 酸化鉄の磁性における時効と焼なまし効果（15）
東工大理工 ○今岡保郎，佐藤　実，星野　愷

A315 蒸着薄膜の構造と録音特性（15）
東工大理工 牧野良誓，佐藤　実，星野　愷

A316 フェライト原料としての新しい酸化鉄（15）
東工大資源研 ○清水義勝，舟木好右衛門
東京電気化学中研　稲垣　誠

座長　山田大十（14.50～15.40）

A317 高分解能デイジタル磁気記録テープ（15）
東京電気化学 ○栃原重三，牧野吉明，並河　守

A318 焼結型電解コンデンサ陽極の形状と損失との関係について（15）
松下電器無線研 ○中田維明，南　晋一

A319 金属粉末を用いた印刷配線板の製法と特性（20）
松下電器無線研 ○広幡兵伍，中村　恒，南　晋一

B303 鉛蓄電池電極の充放電中における分極の変化（20）
松下電器中研　福田雅太郎 ○関戸　聡，市村秀幸

座長　白鳥　一（10.10～11.20）

B304 ニッケル水酸化物電極のアルカリ溶液中での充電機構（20）　京大工　吉沢四郎，○竹原善一郎，熊崎邦彦

B305 加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（第1報）カドミウム陰極板について（20）
立命館大理工　山下大二郎，○山本善史，辻野尚宏

B306 保存条件による Raney Nickel の電気化学的特性（20）
三洋電機中研　池田宏之助，酒井貴史

座長　田村英男（11.20～12.25）

B307 液透過電極を用いた溶解ガス燃料電池に関する研究（その2）（20）
同志社大　窪川真男，山下正道，○市野秀俊

B308 空気電極に関する研究（第3報）無焼成炭素体の二，三の電気的特性（2）（20）
日本電池 ○牧野三郎，織作精志

B309 水素・空気燃料電池の炭素電極の研究（15）
金沢大理　外村徳三，野々市中○勝田正己

座長　三宅義造（13.00～14.05）

B310 酸素一水素燃料電池に関する研究（VI）水素透過膜電極の諸特性（20）
東芝中研　白鳥　一，○城上　保，蒲谷昌生

B311 高温燃料電池に関する研究（第5報）ペースト電解質の電気伝導度（15）
阪大工　石野俊夫，田村英雄，塩田公一

B312 燃料電池に関する研究（第4報）ホウ水素化ナトリウムのアノード反応について（20）
同志社大工　窪川真男，山下正通，○津久井紀彦

座長　槙　良之（14.05～15.05）

B313 液体燃料電池の燃料極に関する考察（その3）（20）
三洋電機中研　池田宏之助，豊田賢一

B314 ヒドラジン一酸素燃料電池（第4報）ヒドラジンの陽極酸化反応に対する Ni 基体触媒の特性（15）
阪府大工 ○林　忠夫，八木良夫，石田武男

B315 メタノール燃料電池に関する研究（第3報）（15）
阪大工　石野俊夫，田村英雄，○岩倉千秋

座長　牧野三郎（15.05～16.25）

B316 Redox 型燃料電池に関する研究（第3報）陰極液の再生について（15）
大工試 ○芦村進一，三宅義造

B317 イオン交換膜を用いた電池に関する研究（15）
横浜国大　宮野靖彦，○尾上秀夫，松野武雄

B318 酸化物焼結体の導電率（III）セリアを含む三成分系固体電解質の特性（20）
名大工　高橋武彦，岩原弘育

B319 酸化銅電池に関する研究（第2報）酸化銅のカソード反応（15）
日立中研 ○松田昌幸，米子　稔，槙　良之

C303 硫化亜鉛酸直接浸出反応のモニターとしての電気化学的計測法（20）
東大工　久松敬弘，○増子　昇

高温化学・溶融塩

座長　久松敬弘（10,10～11,20）

C304 溶融 KCl および NaCl+KCl 浴に対する 1.2 価塩の効果（20）
金材研 ○萩原尚男，小山田了三，福島清太郎

C305 二価塩を含む溶融 NaCl, KCl 浴の過剰部分モル自由エネルギーについて
金材研 ○萩原尚男，小山田了三，福島清太郎

C306 溶融アルカリ塩の表面張力に及ぼす不純物の影響（20）
京大工　吉沢四郎，渡辺信淳，大原洋治

座長　桐原朝夫（11.20～12.05）

C307 溶融塩の物性に関する研究（2）（20）
京大工　西原清廉，松村嘉高，梅原瑞弘，梅只威雄

C308 $CdCl_2$-Cd 系金属霧に関する研究（第2報）（20）
東大工　久松敬弘，○高野　宏，西山輝夫

座長　向坊　隆（13.00～13.45）

C309 Al/AgCl 照合電極に及ぼす塩素圧の影響（I）（20）
名大工 ○井関道夫，桐原夫朝

C310 八三塩化ニオブ，アルカリ金属塩化物系浴中のニオブの分極特性（15）
金材研　佐伯雄造，○鈴木　正，八巻信介

座長　黒田　正（13.45～14.55）

C311 塩化物溶融塩の中の金属の不働態化現象（20）
横浜国大工 ○高橋正雄，勝山吉久

C312 溶融塩中における銀の電気化学的溶解および析出（20）
東大工　向坊　隆，朝倉祝治

C313 酸化マグネシウムとカルシウムシアナミドとの反応（20）
山形大工　佐藤　誠，○松木健三，倉田由朗

座長　佐伯雄造（14.55～15.55）

C314 シリコンオキシナイトライドの生成（15）
信越化学武生　高瀬清吉，○野口　勝

C315 窒化ホウ素の製造（15）
東大生研　明石和夫，湯瀬源市
○大森正次，鈴木鉄也

C316 溶融塩電解法によるランタンヘキサボライトの製造（20）
東工大原子炉工研　黒田　正，吉田　晋，
電試　平林正之

学術講演

A

101～110

201～213

301～319

A101　双極子能率による分子会合の研究

青山学院大理工学部　嘉村祐一・三原紘子

液体における分子会合の問題は極めて困難で軽々しく取り扱い得ない事柄であるが，理論的には双極子能率の測定によつてその一端を知り得るものである。しかしながら現在利用されているKumler法によつて与えられる値が，果して会合を指し示すものであるか否かは色々な問題を含んでいるため疑問がある。また演者らが数回にわたり発表してきた実体積式による値も，会合を起していないと考えられている分子に対してかなりよい数値が得られるとしても，これが会合の実情を示すものか否か不安を残すことも事実である。

今回分子会合の研究にどの式が適当であるかと云うことを調査するために次のような実験を行なつた。すなわち溶質にクロロベンゼン，ニトロベンゼンおよびブチルブロマドをとり上げ，溶媒としてnヘキサン，シクロヘキサン，ヂオキサン，ベンゼン，トルエン，二硫化炭素，エーテル，クロフォルムおよびクロルベンゼンを用いKumler式と実体積式の両者から溶質のμを求めて検討を行なつた。

同一資料において溶媒を変えつつ濃度変化を追跡してみると，Kumler式においてはそれぞれの溶媒において100%に外挿した値が異る――一例を挙げるとニトロベンゼンのヘキサン溶媒によるものは7.55D，クロルベンゼン溶媒は3.15Dである――。いわゆる溶媒効果が稀薄溶液において起ることは一応納得できても100%において起ることは考えられない。またこの実測を行つてみてこれ迄溶媒効果と考えられていた稀薄溶液の値も色々と問題を生じてきた。

一方実体積式は同一溶質の場合いかなる溶媒を用いても100%外挿値は殆んど同一な値を示す。また化学的に認められている会合現象と実体積式による結果は一致するものが多い。

以上両者による多くのデーターを比較検討した結果を述べ分子会合研究の可能性について触れたい。

A102　電解質のラマンスペクトル

金沢大学理学部　外村徳三・森田知成

過塩素酸および過塩素酸塩のラマンスペクトルはすでに多くとられているが，それらのスペクトルはいずれも写真法によるものであつた。本報告はリトロ型ガラスプリズム分光器に光電増倍管および増巾器をとりつけた自動記録計によりスペトトログラムをとつた。

円筒型水銀灯（DC100V, 25A）を用い，励記線にはH_g−e（4358Å）を使用し，スリット巾100μ，掃引速度180cm^{-1}/min，記録純速度40mm/min，分解能は約60cm^{-1}/mm である。

感度は四塩化炭素の458cm^{-1} の強度が記録紙にフルスケールとなるような条件で，フイルターには亜硝酸カリウム飽和溶液を用いてスペクトルを取つた。

試料には市販の特級70% 過塩素酸をそのまま，または適当に希釈して用いた。

70% 溶液では，463cm^{-1}，625cm^{-1}，927cm^{-1}約1100cm^{-1}（非常に巾が広く波数ははつきり決められなかつた）なるラマン線が測定された。

過塩素酸ナトリウムでは462cm^{-1}，628cm^{-1}，934cm^{-1}，約1100cm^{-1}（これも巾が非常に広い）なるラマン線を測定した。

以上のラマン線は文献と一致しており，完全に解離していることを示している。また文献にない149cm^{-1} なる新しいラマン線を認めたが，その帰属は明らかにできなかつた。

酸および塩共に濃度の変化による波数の変化をはつきり測定することはできなかつた。

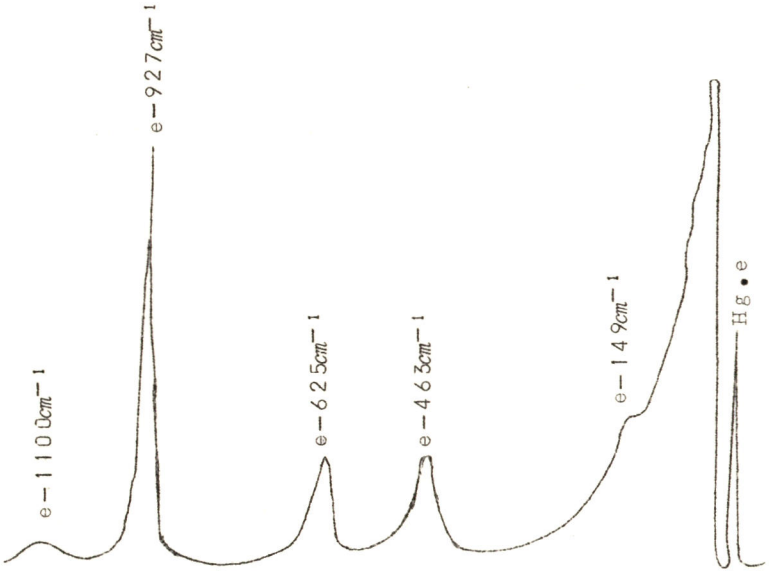


図 1

A103 ポルタンメトリーにおける金電極の使用

東京大学生産技術研究所 本 多 健 一

目的 ポルタンメトリーにおける固体電極としては白金が広く用いられているが，その表面状態は複雑であり，よい再現性をうるためには適切な前処理や実験条件の厳密な規定が必要である。本報では専ら実用的な見地に立つて金電極使用の基礎的諸条件を検討し，また本電極を用いて電極インピーダンスを測定した場合の二，三の応用例を述べる。

方法 線状微小金電極を垂直回転させて使用した。本電極を用い各種溶液中において通常ポーラログラフ法による電流－電位曲線を測定し，同時に1Kc 定電流微小交流を重畳し，両極

間の交流電圧降下を記録してセルインピーダンスZとした。また二現象オツシロまたは位相計を用いてセルに加わる電流,電圧の位相差を測定しZを容量C，抵抗Rの直列モデルとしてC，Rを計算により求めた。測定装置の略図を図1に示す。

結果　まず電極の各種前処理法を比較検討した。硝酸，次亜リン酸，シアンカリによる前処理洗浄ではシアンカリが最もよい再現性をあたえた。電極面が電着金属や有機物で汚染しているときはまず硝酸処理をしてからシアンカリ浸漬を行なう。

基礎液の分極曲線・・・各種の支持電解質溶液について正負の両分極曲線は大体において白金電極の場合と類似し，したがつて使用可能な電位範囲も白金と同様である。残余電流部は酸化剤あるいは還元剤処理により異る形状となり，金電極においてもその表面は白金と同様に酸化状態，還元状態が存在すると思われる。

直流電流－電位曲線・・・・Ag^{+}，Cu^{2+}，Co^{2+}などの還元波，I^{-} チオニン，メチレンブルーなどの酸化波は比較的良好で，適当な濃度範囲において定量可能である。

インピーダンス曲線・・・・上記の物質について前三者の還元はインピーダンスの顕著な変化を示さないが後三者の酸化では，電流－電位曲線の酸化波に対応して明確な容量の極大および抵抗の極小が得られた。メチレンブルーの場合を図2に示す。

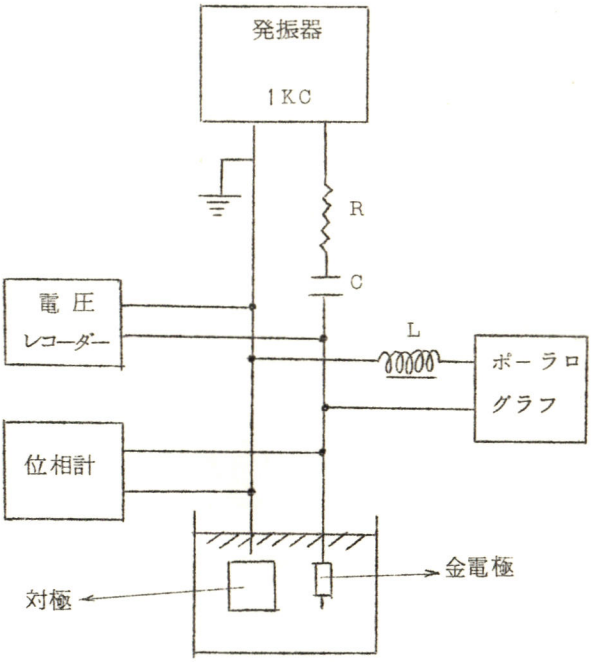


図　1　測定装置略図

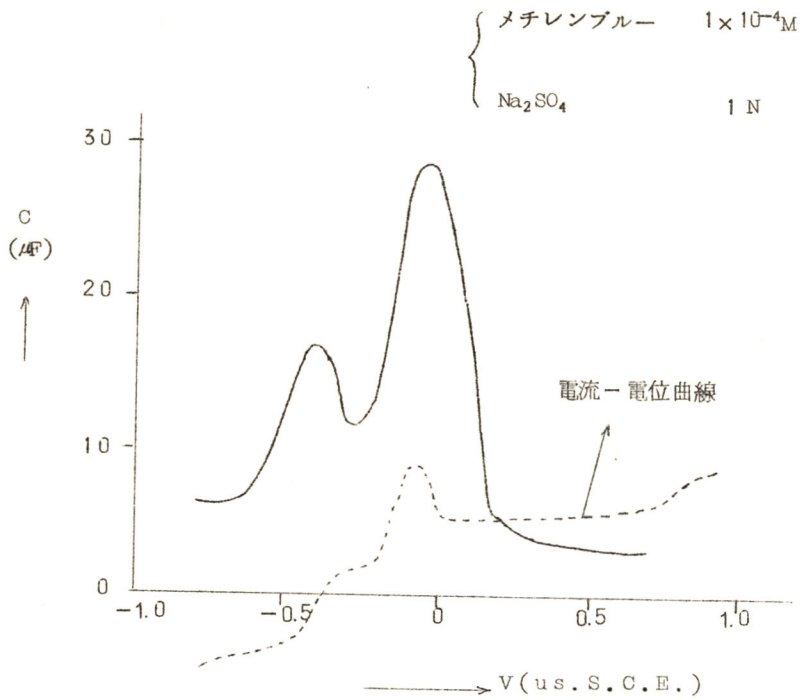


図　2　容量－電位曲線

A104　酸化・還元系の電極反応の定電位法による新しい解析方法について

東北大学工学部　外島　忍・岡庭　宏
最上　哲・西島瑞毅

目的　従来 Gerischer, Vielstichは定電位法の電流－時間曲線の解析方法に $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ の時

$$i = i(0)(1 - 2\lambda\sqrt{\tau}/\sqrt{\pi} \qquad (1)$$

$$\lambda = (i_0/\eta F)(1/C_O{}^*\sqrt{D_O} + 1/C_R{}^*\sqrt{D_R}) \qquad (2)$$

$$i(0)=i_0\{\exp[-\alpha nF\eta/RT]-\exp[(1-\alpha)nF\eta/RT]\} \quad (3)$$

$$i_0=\eta FAk_sC_0^{*1-\alpha}C_R^{*\alpha} \quad (4)$$

を用いた。$i-\sqrt{t}$ 曲線より初期電流 $i(0)$を求め，$i(0)$と過電圧 η との関係より速度論的パラメーターをえた（Z.physik.Chem.N.F., **3**, 16(1955), **4**, 10(1955))。

これに対して演者らは（1）～（4）式に代る（$S\sqrt{t}\ll 1$ の時）

$$i=i(0)(1-2S\sqrt{t}/\sqrt{\pi}) \quad (1)'$$

$$S=k_f/\sqrt{D_0}+k_b/\sqrt{D_R} \quad (2)'$$

$$i(0)=nFA(k_fC_0^*-k_bC_R^*) \quad (3)'$$

$$k_f=k_s\exp[-\alpha n_aF(E-E_0)/RT],\ k_b=k_s\exp(1-\alpha)n_aF(E-E_0)/RT] \quad (5)$$

から，(1)'式を用いて初期電流 $i(0)$を求め，さらにこの直線の傾斜mより $S=m\sqrt{\pi}/2i(0)$ を求める。酸化体，還元体の拡散定数 D_0，D_R か既知ならば，この二つの k_f，k_b を未知数とする二元一次連立方程式を解くことにより各電位における k_f，k_b をえることができる。(5)式を用い $\log k$ をEでプロットしてこの直線の交点より，標準速度定数 k_s，標準電位 E_0'，傾斜より αn_a，$(1-\alpha)n_a$。したがつて律速過程に含まれる電子数 n_a，過程係数 α，$1-\alpha$ を求めた。

両者の方法を検討するため 0.5M H_2SO_4 を支持電解液とする H_g 電極上の $V^{3+}+e\underset{k_d}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}}V^2$ 反応を取扱つた。

方法 実験方法の大略はさきに報告した"酸化体のみ含まれた系の電極反応の定電位法による取扱い（電化，**31**, 854(1963), Talant, **11**, 203(1964))"と同じである。

試薬はすべて特級を用い，V^{3+}, V^{2+} 濃度（C_0^*, C_R^*）はポーラログラムにより定量した。測定温度は25℃。

結果 演者らの取扱いによる，速度定数の対数 $\log k$ と電位Eの関係は図1に示される。これにより $k_s=1.3\times10^{-3}cm\ sec^{-1}$ $E_0'=-0.528$ Volt vs SCE, $\alpha=0.53$, $1-\alpha=0.30$ $n_a=1$。Gerischer らによる取扱いと，演者らのそれを比較すると図2のような $i(0)-\eta$ 曲線があたえられる。過電圧の小さい領域では良い一致をみる。演者らの提案した新しい取扱いでは，種々のパラメーターが同時に求るのが大きな特点で，この方法の正しさは，平衡電位における k_f，k_b より交換電流 i_0 を求めること，標準電位の測定値と理論値との比較より証明され，平衡 $nFA(k_fC_0^5-k_bC_R^5)=0$ という概念が明確な意味を持つ。

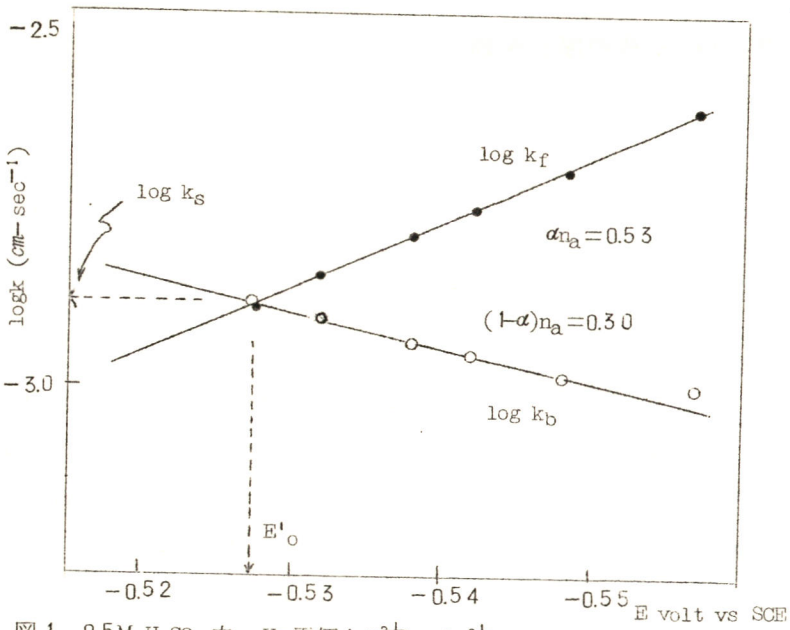


図1　0.5M H_2SO_4 中　Hg 電極上 $V^{3+}+e \rightleftarrows V^{2+}$ の logk−E 曲線（25℃）

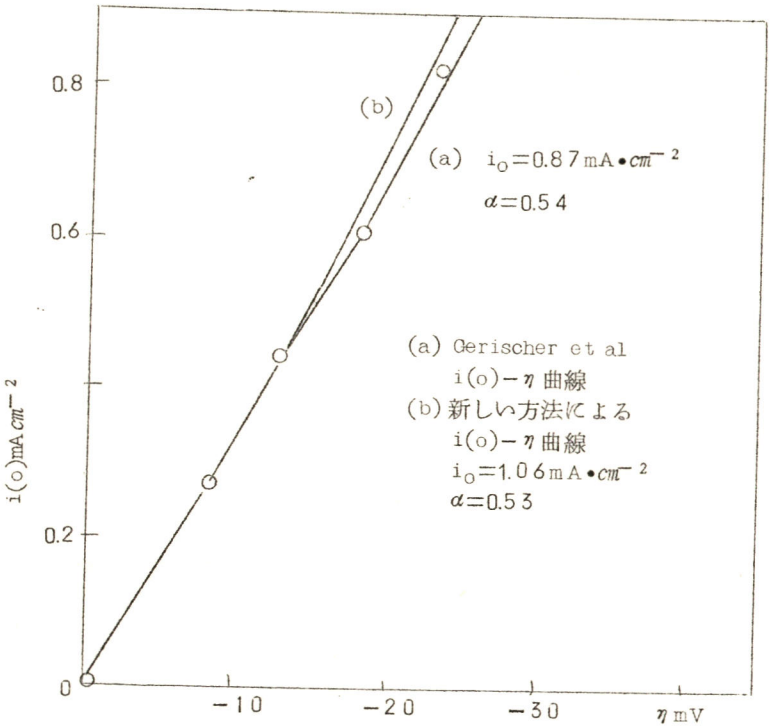


図2　0.5M H_2SO_4 中 Hg 電極上 $V^{3+}+e \rightleftarrows V^{2+}$ の i(o)−η 曲線　(25℃)

A105　Ge電極の陽極挙動

東北大学工学部　外島　忍
内田　勇
佐々木英夫

目的　固体電極としての半導体電極の研究は電極界面現象の分野に極めて興味ある問題をもたらした。一般の金属電極では溶液側での諸過程およびそれに付随した界面現象を考察すれば十分であつた。これに対し半導体電極では電極内部に関しても溶液と同様な取扱いが必要である。すなわち自由電子および正孔を一種の化学種と見なし，界面近傍のキャリアー密度を光照射，P－n接合，Redox系の添加などにより変化させ，そのGe 電極の陽分極曲線に及ぼす影響を調べた。

方法　PH の異る溶液中でPおよびn型Ge 電極の分極曲線をポテンシオスタットを用いて測定した。P－n接合電極は I_n を用いて合金法により作製した。この電極ではP－n接合にバイアスをかけて正孔の注入を行い，また逆にP－n接合部の電位差（Floating potential；V_f）の測定も行つた。

結果　図1はGe の溶解反応の陽分極特性である。この反応は正孔によつて進行することが確められており，正孔が小数キャリアーであるn型Ge では正孔の補給についての限界電流が見られる。この電流値は光照射などによる界面近傍の正孔濃度の増加に伴なつて点線2のように増大する。これに反しP型では実線のような変化をする。P型，n型いずれも〔$O\overline{H}$〕の増加によつてTafel-line は電位の卑の方向に推移する。これらの結果はBrattainやGerrischer らの結果と一致する。

溶液中にRedox系を含む場合は溶解反応に加えてさらにRedox反応が起る。Redox反応が価電子帯機構 $Red+P=O_x$ に従うときはその溶解反応とRedox反応による電流値の間に相互作用が認められる（図2実線）。Gerischerにこの原理を利用して種々のRedox系に関与するキャリアーが自由電子，正孔いずれであるかを調べた。フエロシアンの酸化はこの機構で進む。

p－n接合電極の分極特性は図2点線で示した。バイアスをかけてホールを注入すると電解電流は増加する（点線2）。またその V_f の測定により V_f-V_E 関係を I_E-V_E 関係と対応さ

せてみると，Tafel−line の成り立つ範囲ではホールの濃度変化が V_f によつて敏感に示めされることが観察された。この領域は通過過程律速と考えられ V_f をその反応状況の指標として取扱う可能性が示唆される。

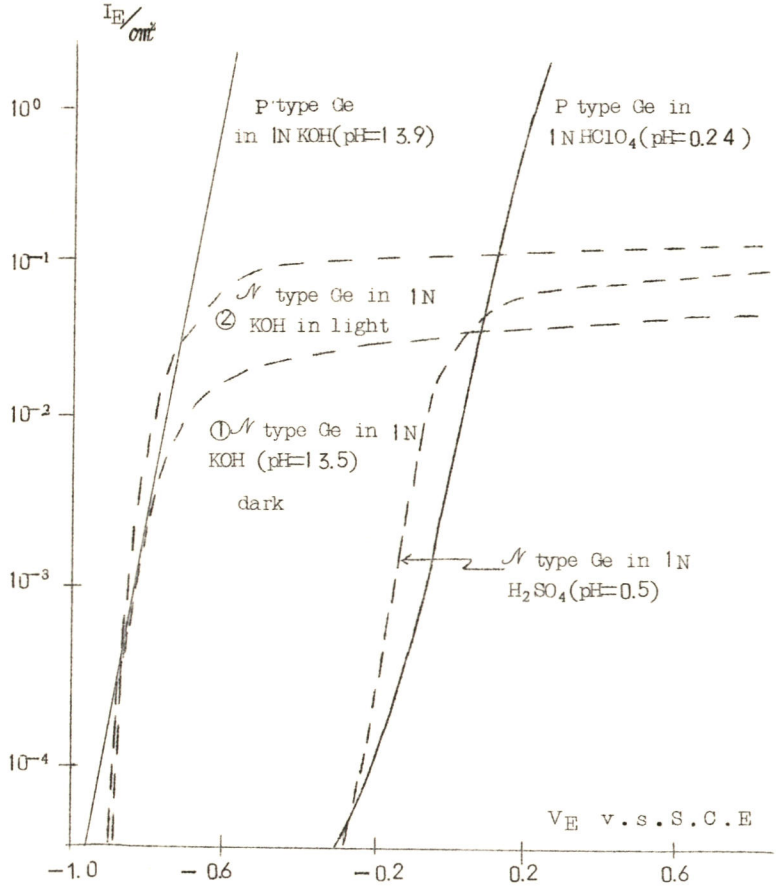


図 1

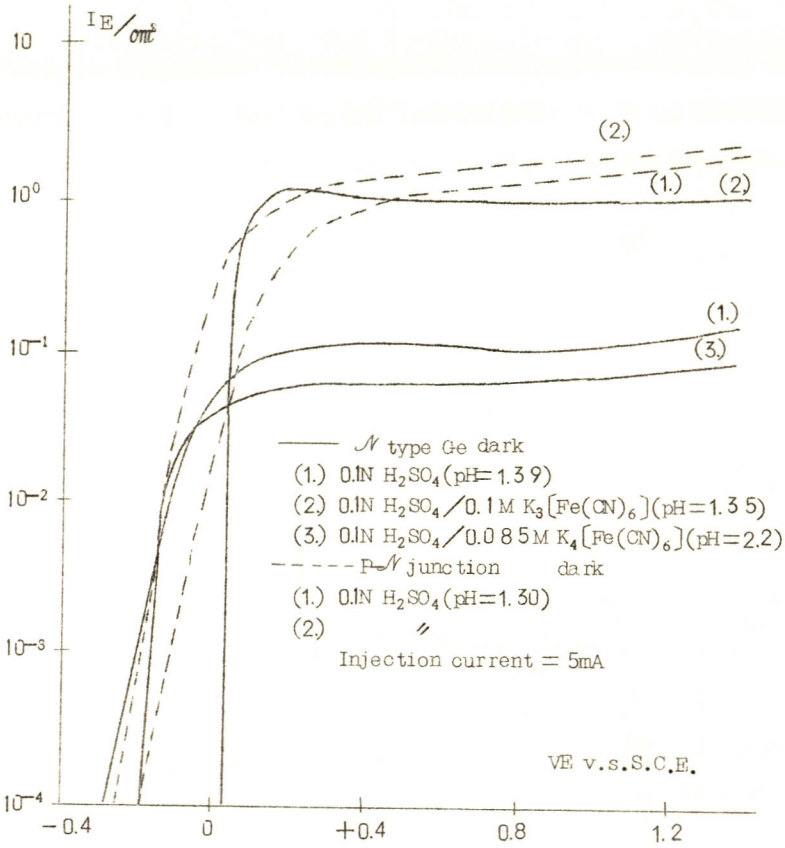


図 2

A106 銅／電解質溶液界面インピーダンスの基礎的研究

早稲田大学理工学部　吉田　忠・野元成晃

目的　従来電極／溶液界面インピーダンスの研究は種々行われ，応用範囲も非常に広い。水銀電極に関しては再現性ある結果が得られ，定量的な取り扱いもできるようになつたが，固体電極に関しては主としてその表面の不均一性により再現性が得られず，一般の金属に関する基礎的な研究が必要と思われる。

方法　電極は一般的な調整法による銅電極を使用し，１Ｎ硫酸溶液中におけるインピーダンスを電極の大きさ，アラサを変えて測定し，銅／溶液界面のインピーダンス研究の基礎となる現象を観察した。さらに同一処理による電極により，銅析出時のインピーダンス特性を検討した。

インピーダンスの測定は，（１：１）差動変成器を使用した変成器ブリッジを用い，平衡は選択増幅後シンクロスコープによつて検出した。測定槽にかかる交流電圧は $10\,mV_{p-p}$ 以下にし，500cps～50KC の範囲で測定を行つた。

結果　特異吸着のない，均一な電極面に起る電極反応は，反応によるインピーダンスと二重層のインピーダンスが並列になつたものと近似でき，さらに二重層のインピーダンスは周波数に対して分散せず，二重層の抵抗は無視できるものと考えられているが，本実験ではインピーダンスの周波数による変化が見られ，電極表面のアラサによつて周波数効果が変ることはなかつた。Bockris, Remick らによれば，電極面に吸着した水分子双極子の交流電場下における回転に起因して，二重層インピーダンスに周波数効果が現れると説明されている。彼らの理論により，その緩和時間を算出すると 10^{-5} 秒程度になり，交献値とほぼ一致し，実用的な電極調製法による場合でも彼らの理論の適用が可能であると考えられた。さらに同一処理による電極により，析出反応のパラメーターを，二重層インピーダンスの効果を考慮して求めた結果を検討する。

A107　水素電極反応に関する二・三の考察

東京芝浦電気株式会社中央研究所　白　鳥　　一

第３０回大会（1963年４月，東京）において演者は水素電極反応の接触機作を取り上げ，堀内らは不均一速度は質量作用の法則に従わないとしたが，このことは反応速度論の生立ちの基本となつている平衡仮定の否定に直結するばかりか，それに対する明確な説明がなく根拠が甚だしく薄弱であるということ，また電極反応の移動係数（通過係数）は吸着水素原子の相互作用から導かれるとしているがその算出にかなり無理があるということを指摘し，質量作用の法則を否定することなく新しく反応確率を導入することによつて不均一反応の速度表示式を導き得ることを示した。この新しい速度式によると，１）$0<\alpha\leq 2$ として実測せられている移動

係数は吸着（吸蔵）水素原子の配位数から導かれる。2）反応の活性化エネルギーはMe－H結合エネルギとH－H吸着（吸蔵）水素原子間相互作用エネルギおよび吸着（吸蔵）水素原子の配位数から導かれ，容易に数値計算もできる。

演者は新しく提出した不均一反応速度式の正しいことを証明する目的で移動係数，活性化エネルギの理論値と実験値との一致を試みた。

A．Pd 金属面でのH_2 およびD_2 発生反応

Pd－H，Pd－D結合エネルギ，およびH－H，D－D相互作用エネルギはすでに他の熱力学データから求められているので，現段階では理論の証明の材料としてPd が理想的である。

結果はH_2，D_2発生反応共理論値と実験値とは完全に合致した。

B，W，Rh，Ni，Cu 金属面でのH_2 発生反応

Me－H 結合エネルギはEley らによつて求められているがH－H相互作用エネルギが明らかでないので，理論の証明の一助にはならないが，理論式を用いて実験値から逆に吸着（吸蔵）水素原子の被覆（吸蔵）率，H－H相互作用エネルギを求めてみた。

その結果は面白いことにH－H相互作用エネルギとして正を与えるものと負のものとがあり，負のものは被覆率に小さい値を与え，また同一電流密度における過電圧が小さい傾向にある。このことは統計力学的に正のものは吸着水素原子間に引力を，負のものは反撥をおよぼし合うということを考え合せると甚だ興味深い。

A108 白金アノード酸化層について
Elovich式の適用に関する考察

大阪市立大学工学部　大橋　邦夫・五百井正樹
佐々木和夫・長浦　茂男

目的　アノード酸化によつて白金電極表面に酸化層が生成することは広く認められていることであるが，著者らはすでに報告したように，三角波ボルタメトリーおよびクロノポテンシオトリーによつて，表面酸化層の生成量が電位と直線関係にあることを見出した。反応の律速過程が吸着過程であるとして，EloVich の吸着速度式〔$d\theta/dt=a\ \exp(-b\theta)$，$\theta$：被覆率〕を適用すると上記の実験結果を一応説明することができる。この点を中心に主として上記の方法により，表面酸化層の生成および還元反応の速度を支配する因子について検討を行つた。

方法　1）　クロノポテンシオメトリーは常法によつた。2）　三角波ボルタメトリーは，コンデンサーの充放電を利用した装置により電位を直線的に変化させる方法を用いた。このほかに3）　試料極と対極との間に一定電圧を印加し，電流の時間的変化をオシロスコープで観測する方法もとつた。電極は白金線（径1mm　）またはその断面のみで反応が起るようにしたものを用い，1N　H_2SO_4 中で実験を行つた。

結果　1），2）の方法と同様に3）の方法によつても酸化層の生成量と電位との間には直線関係が認められた。酸素ガス発生に至るまでに生成する酸化層の量は単分子層を形成する程度のものであり，酸化層はおそらく酸素の吸着なのであろう。Elovich の式は被覆率 θ の増加とともに活性化エネルギーが直線的に増加する吸着反応に適用される速度式であるが，当面の反応においても活性化エネルギーと生成物の被覆率の間に関様な関係があると解釈される。すなわち反応速度式は

$$i_a = nFAk_1 \exp[-\lambda a\theta/RT + \alpha nFE/RT] \qquad (1)$$

の形をとると考えられる。λa は20kcal/mol 程度の値と推定される。他方還元反応においては次の速度式

$$i_c = nFAk_2 \exp[\lambda_c\theta/RT - \beta nFE/RT] \qquad (2)$$

が適用できるが，λ_c の値は小さく電位Eの項が支配的であると言える。その他のkinetic parameterについても言及したい。

A109　金アノード酸化層に関する研究

大阪市立大学工学部　五百井正樹・大橋　邦夫
佐々木和夫・長浦　茂男

金の陽極酸化については古くからいくつかの研究が行われているが，得られた結果は必ずしも一致しているとは言えない。

Vetter は低電流密度での分極曲線にS.C.E.750mV 附近に吸着酸素あるいは低酸化物と考えられる停滞を認め，J.P.Hoave も静止電位や二重層容量の測定から酸素の吸着が生じることを主張している。

一般に金は白金と異り，酸素や水素の気相からの化学吸着は見られないとするのが定説であ

り，事実水素に関しては電気化学的反応においても吸着に対応するような挙動は見られない。しかし酸素の関与する電極反応では事情が異り，さきに行つた我々の研究からも酸化層形成，あるいはその還元の電気化学的挙動は白金などと大差ないように見うけられる。しかし金での酸化層は単分子層で終ることなく多分子層になるらしいこと，1.8V(S.C.E)以上に強くAnodijeすると赤褐色に着色し，ついには崩落することなど，白金とは著しく異なつた挙動を示す点もある。

このような観点から，白金極で認められた事実がどの程度まで金に適用できるかを知るために，今回改めて実験を行つた。電解液はすべて1N H_2SO_4とした

結果　クロノポテンシオグラムは電流の密度によつて影響され，high C.D.(数mA/cm²)ではアノードscan の場合1.1V，カソードScanのとき0.9V 附近にそれぞれただ一つの停滞を生ずる。これらの反応については白金で認められた速度式が少くとも形式的には成立している。しかし白金と異なり，Scan のくり返しによる影響が大きく，Temkinisothermの定数rを一義的に決めることは困難である。また酸化層形成に所要の電気量から推論するとroughness factorが異常に大きな値をとり，多分子層形成を示しているものとも見られる。

低電流密度(数十μA/cm²)での分極曲線ではアノード，カソード領域とも先の停滞より低い電位に新たな停滞が見られ，それらの間の関連性も認められた。これらの停滞は吸着酸素，あるいは低酸化物の存在を示すものとも考えられる。Voltage Sweep法によつても約1100mV(S.C.E.)に始まる酸化層生成に先立つ何らかの反応の存在を示す結果が得られた。しかし低電流密度でのこれらの特徴的挙動はimpurityに起因するとする説もあり，なお検討中である。

A110　白金電極の表面酸化状態と塩素電極反応

横浜国立大学工学部　高橋正雄・弘松隆紀

塩素電極反応において白金電極は，その表面状態に応じて，(1)非常に可逆性のよい状態(活性)と，(2)不可逆的な過電圧の大きい状態(不活性)とを示す。還元状態の白金は活性であるが，塩素を発生させていると次第に不活性となり，大きい過電圧を示すようになる。この不活

性化した電極を活性化するためには電極を還元する必要がある。この還元電位は水素発生まで下げる必要はなく，塩素電極電位より卑な値でPH 依存性がある（高橋，弘松第10回秋研講演要旨集1964年11月）。本研究はこのような塩素電極反応およびシユウ素電極反応における白金電極の活性度をその表面状態の変化に結びつけて解明した。

白金線を試験電極とし，分極特性の測定は走査速度 0.6V・min^{-1} のP・tentiokinetic 法で行い，X軸Y軸記録計で自記させた。還元状態の白金電極の電位を次第に上げていくと図1のABに沿つて可逆的に塩素を発生するが，時間の経過につれて不活性化するので，電位を上げてもCDとかえつて電流は減少してN型負性抵抗特性を示し，DEとふたたび上昇していく。この状態から電位を下げるとEFとなり，Gで少し上昇しAに戻る。これから白金の塩素電極反応にはABB′で示される活性とEFの不活性の2種があることが明らかで，大きな過電圧の差異がある。この不活性化は塩素電極電位では必ずおこり，速度に差があるだけである。温度が高いほど，電位が高いほど速かであり，90℃の飽和食塩水（pH3），1.2V S.C.Eの条件では約60分間で完全に不活性化する。これをふたたび活性化するための還元電位は図2に示されるようにpH 依存性があり，約60mV・PH^{-1} である。溶液が酸性となり，塩素イオン濃度が大となれば活性化電位はこの直線から貴にかたよるようになり，同じ濃度ではシユウ素イオンの方が著しく，これらのかたより部分は約120mV・PH^{-1} である。白金をアノードとした場合の酸化被膜は1～2原子層の分子種からなるptoやpto$_2$，pto$_2$・nH_2O と考えられている。図2の活性化電位は$Pto_2 \cdot nH_2O + 4H^+ + 4e \rightleftarrows pt + (n+2)H_2O$ の平衡反応と考えられている電位に近い。しかしpH が低下し，ハロゲンイオンが存在すればその濃度の大きいほど貴にかたよつている。これらの関係を白金の酸化還元系に結びつけ，ハロゲンイオンの特長を考慮して現象論的に説明することができた。

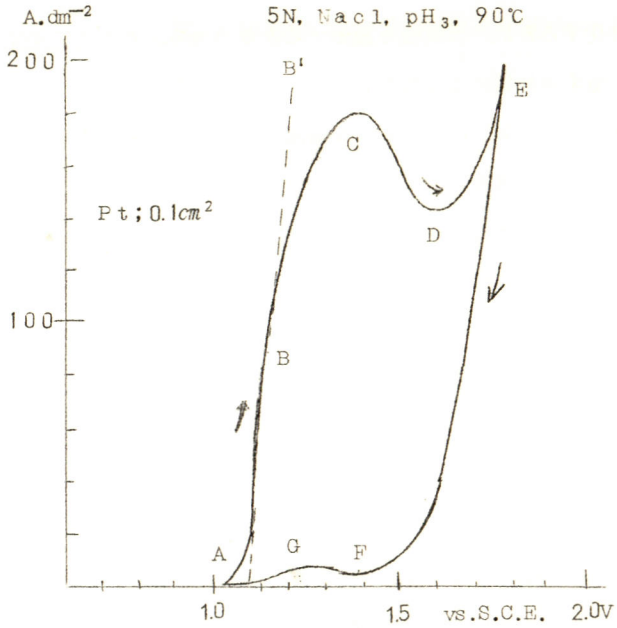

A.dm⁻²
5N, Nacl, pH₃, 90℃
200
100
Pt ; 0.1cm²
B'
B
C
D
E
A
G
F
1.0
1.5
vs.S.C.E.
2.0V

図 1

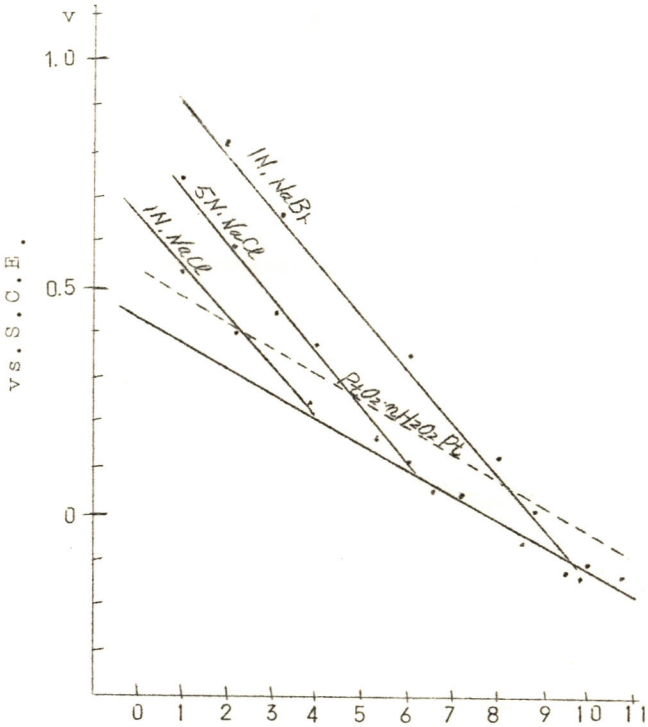

V
1.0
0.5
0
vs.S.C.E.
1N, NaBr
5N, NaCl
1N, NaCl
PtO₂·nH₂O-Pt
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
pH

図 2

A201　低融点溶融塩中の電気２重層の研究（第２報）

学習院大学理学部　荒　卓哉・江田啓一

目的　溶融塩はほぼ完全なイオン性液体と考えられ，この中における電気２重層の性質は水溶液の場合と大きな違いがある。第１報では硝酸アンモニウム－水系および硝酸アンモニウム－硝酸リチウム系の微分容量変化につき述べたが，本報では硝酸アンモニウム－硝酸リチウム共融系に有機物を添加した場合の効果を示す。

溶融塩は一般に融点が高く，また反応性も激しいので，有機物は沸騰または分解するために，従来この種の研究はほとんど行われていなかつた。硝酸アンモニウム－硝酸リチウム共融系は融点９０℃以下であり，多くの有機物を安定に溶解することが判つた。有機物のあるものは水銀電極／溶融塩界面に吸着するので，この場合の微分容量を検討することによつて，溶融塩中の吸着の機構および２重層の構造を研究することを目的としている。

方法　NH_4NO_3（74.7％）－$LiNO_3$（25.3％）の融液に１００℃で各種有機物を加え，滴下水銀電極を用いた交流ブリッジ法によつて微分容量－電位を測定した。参照電極は銀／硝酸銀（0.1mole./1000gr.融液）を用いた。得られた微分容量－電位曲線を２度図式積分して，これから熱力的表面過剰量を求めた。

結果

(1)　脂肪融アンモニウム塩，脂肪酸ナトリウム塩，塩素化脂肪酸はその溶解度（約0.1％以下）の範囲では界面にほとんど吸着しないものと見られる。

(2)　アルキルアンモニウム塩（R_4NCl）は電気毛管極大電位付近から負分極側で界面に吸着する。

(3)　塩化アンモニウム，チオシアン酸アンモニウムはいずれも正分極側で吸着するが，チオシアン酸アンモニウムの方が約３０倍の吸着量を示す。これはS－Hgの結合によるものと見られる。

(4)　非イオン性と考えられるチオ尿素は正分極側で吸着するが，これとほぼ同様の構造の尿素はほとんど吸着しない。これもまたS－Hgの結合による効果と考えられる。

図は水溶液・メタノール・溶融塩中のチオ尿素の吸着量を水銀電極の表面電荷密度に対して示したものである。

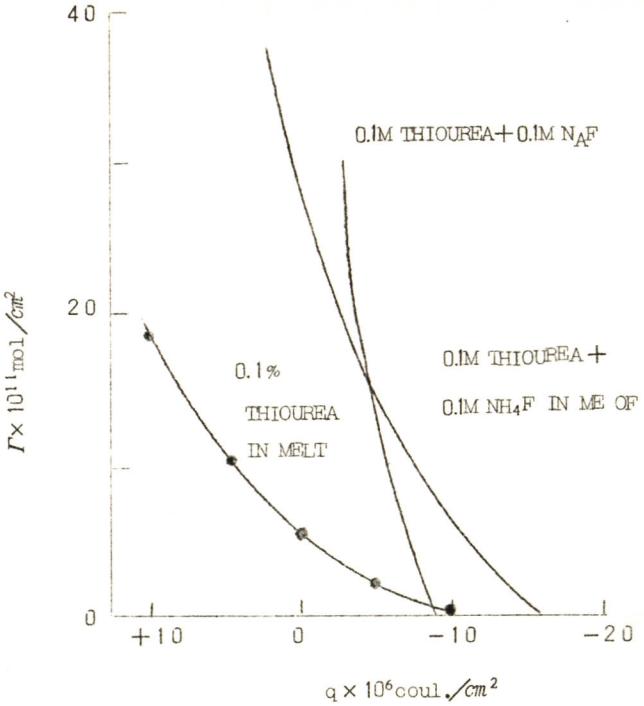


図 1

A202 アルミニウム陽極酸化皮膜のζ－電位

パイロット万年筆株式会社研究部　黒田孝一・宇治邦彦

目的　アルミニウムの陽極酸化皮膜の表面活性を調べる手段として流動電位法によりζ電位を測定した。試料の作成方法，封孔処理の効果および陽極酸化後の経過時間とζ電位との関係を調べることを目的とした。

方法　アルミニウムの陽極酸化皮膜－水とのζ電位の測定にはGortner の装置により流動電位を測定し，ζ電位を求めた。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda E}{PD}$$

E：流動電位　λ：液の比電導度　η：粘度　D：誘電率　P：圧力差

（試料） 1. 陽極酸化皮膜粉　アルミニウム板を陽極酸化し，その皮膜を逆電解により剥離した後細かく粉砕したもの。

2. 陽極酸化皮膜表面　3 mm 厚のアルミニウム板に 0.4 mm と 1.0 mm の小孔を開け，陽極酸化したもの。

1.，2.共に封孔処理した場合，しない場合の試料を作成した。

（装置）陽極酸化皮膜粉は図１のように径２０mm，巾１０mm　のセル（ガラス管）に充塡して測定した。

陽極酸化皮膜表面は図２のように小孔を開けて陽極酸化した板を挿んで測定した。

結果　1. 陽極化皮膜を剥離し，粉末にして測る方法は粉末にする過程で異物が混入したり，また陽極酸化直後に測定することができないなどの欠点がある。

2. アルミニウム板に小孔を開け陽極酸化したもののζ電位　1 mm 径の小孔を開けた試料は流動電位が非常に小さく測定し難い。0.4 mm 径のものは測定可能な流動電位が出た。

3. 陽極酸化皮膜のζ電位はプラスであつた。

4. 封孔，未封孔のζ電位　封孔を行うとζ電位は下る。

5. 陽極酸化後の時間経過とζ電位　時間経過と共に下る傾向がある。

ただし有機物（繊維，合成樹脂）のように一定値には仲々ならない。これは陽極酸化皮膜中に残存する硫酸などの電解質の影響と考える。

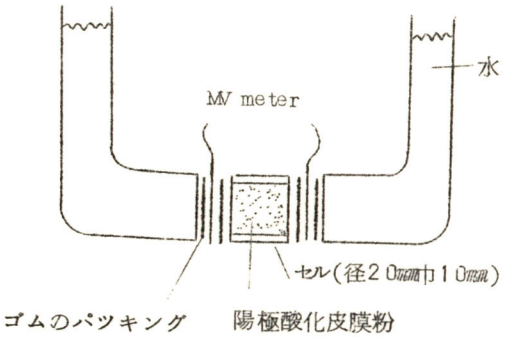


図　1

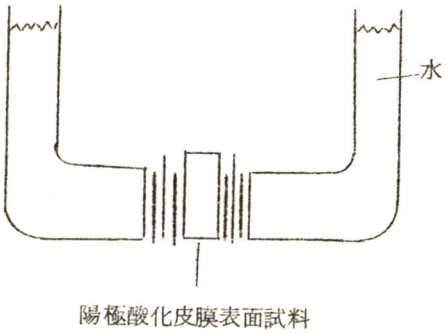


図　2

A203　アニオンの酸化還元反応に及ぼす電気二重層の影響

東北大学工学部　外島　忍・李　金和

目的　$S_2O_8^{2-}$ と $ptCl_6^{2-}$ の還元反応に及ぼす特異吸着およびイオン性有機物（$SC_{12}S$；Sodium Lauryl Sulfate とTBI；Tetra iso Butyl Iodide）の吸着の影響，および $Fe(CN)_6^{4-}$ の酸化反応に及ぼす支持電解質濃度の影響（Ψ 効果）を研究することによつて，アニオンの電極反応におよぼす電気二重層の影響を検討する。

方法　微分容量とポーラログラムの測定を２５℃で行つた。試薬はすべて市販の特級品を用いた。微分容量の測定にはDelahay−Trachtenberg 型の交流ブリッジを用い，試験電極は滴下水銀電極（還元の場合）と白金電極（酸化の場合）を用いた。白金電極は10N 硝酸溶液中に１０時間以上浸漬したのち蒸留水で洗浄し，0.1N の支持電解質溶液中において，酸素と水素が発生する電位間でくりかえしのSweepによつて前処理を行つた。このような前処理によつて得た電極が $Fe(CN)_6^{4-}$ の酸化反応のｉ－Ｅ曲線測定に用いられたとき，結果の再現性がよいことがわかつた。

結果　(1)特異吸着の場合の実験結界は定性的にFrumkin の理論と一致した。特異吸着力の強いアニオン（I^-）とカチオン（Cs^+）はそれぞれ反応面（pre−electrode)の電位を卑と貴の方向へ移行させる。すなわち前者（I^-)が反応面に近よるアニオン反応種に静電的な反撥作用をなし，反応を抑制し，後者（Cs^+）は逆の吸引作用をなし，反応を促進することがわかつた。

(2)Hg 上の $S_2O_8^{2-}$ と $ptCl_6^{2-}$ の還元反応はともに有機アニオン（$SC_{12}S$）の吸着によつて抑制されるが，有機カチオン（TBI）の吸着によつては $S_2O_8^{2-}$ の還元反応が促進されるのに対し，$ptCl_6^{2-}$ の還元反応は抑制される。その違いは(i) $ptCl_6^{2-}$ のイオン半径が $S_2O_8^{2-}$ より大きい(ii) $ptCl_6^{2-}$ の還元反応は $S_2O_8^{2-}$ の場合より立体障碍をうけやすい，などの原因によるものと考えられた。なおイオン性有機物吸着の電極反応速度へおよぼす影響については(i)イオン性有機物の吸着層構造の性質，(ii)反応種のイオン半径，(iii)反応面の位置，(iv)イオン性有機物と反応種の極性関係，などが主な要因と考えられる。

(3)　pt 上の $Fe(CN)_6^{4-}$ の酸化反応の半波電位は支持電解質の濃度の増加によつて貴の方向へ移ることが観測された。これはいわゆるStatic Ψ 効果によるものであり，半波電位の推移が反応面電位（拡散二重層仮定）の変化と相関のあることが認められた。

A204　界面電気の研究（第１８報）

京都大学農学部　上田静男・浦野信清

ガラス毛細管中の水銀ー電解質溶液界面を音波超音波などの一定振動源によつて機械的に振動させたとき，ガラス毛細管の両端より用いた振動と同一特性の交流がとり出される現象をわれわれはＵ－効果Ⅱと呼んだ。その理論式は次の通りである。

$$\dot{I}=\dot{V}/[(R+R_0)+j\{X-1/(wCA)\}]$$

$$Z=R+jX$$

$\dot{V}$：Ｕ－効果Ⅱの起電力　　R_0：溶液抵抗

Ｃ：単位面積当りの積分二重層容量　　Ａ：平均界面積一方無関係塩に 1N Na_2SO_4などを用い，　界面活性済としてはラウリールアルコールとポリエチレンオキサイドの縮合物 $LA(eto)_{25}$ を 10^{-3}N 位添加した溶液の水銀面における微分容量は分極電圧がecm を零として＋0.4Ｖならびに－1.5Ｖ近辺において脱着ピークが見られる。両脱着ピークの間は一様に約7.5$\mu F/cm^2$位の谷があり，脱着ピークの外側は無関係塩の微分容量一分極電圧曲線にかえる。

Ｕ効果Ⅱの起電力におよぼす上記微分容量一分極電圧曲線の影響を見るのが本研究の主眼であるが，今回はＵ効果Ⅱの起電力測定用の加振装置並にＵ効果Ⅱの起電力に及ぼす界面活性剤の影響について詳述したいと思う。

(i)　加振装置

ダイヤグラムは図１に示した。図中：

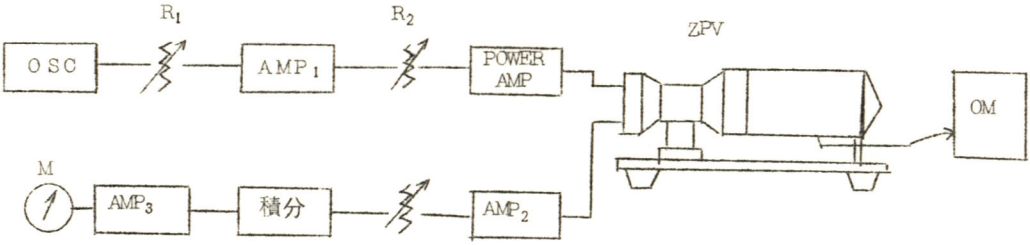
ＯＳＣ：励振用発振器（可聴周波発振器），R_1：発振器出力切換レンヂ，AMP_1：電力増巾部前段増巾器（加振器用），R_2：電力増巾器，出力レベル切換ダイアル，Power AMP：電力増巾器，６ＢＱ５×２，ＺＰＵ：加振器および振動測定用ヒツクアツプ，AMP_2 振動検出用前段増巾器，R_3：振動振巾指示切換レンヂ，積分AMP_3：積分増巾器6db／oct，AMP_3：出力増巾器，Ｍ；振動振巾指示メーター，ＯＭ：Ze 電位測定

本器の加振方向は水平方向振動で，振動波形はサインウエーブ最大振巾０～２００%で５００μである。

(ii)　Ｕ効果Ⅱの起電力におよぼす界面活性済の影響

無関係塩として1N－Na_2SO_4，また界面活性済としては５×10^{-5}Ｎならびに10^{-3}Ｎラウリールベンゼンスルフオン酸ナトリウムを用いた。図２にその結果を示す。界面活性済濃度が低い間はＵ電圧は減少するが界面活性済濃度が高くなるにつれＵ電圧は逆に増大する。以

上の結果について考察を加えたいと思う。



（注意：大さの都合で OM を除いてもよし）

図1　加振装置

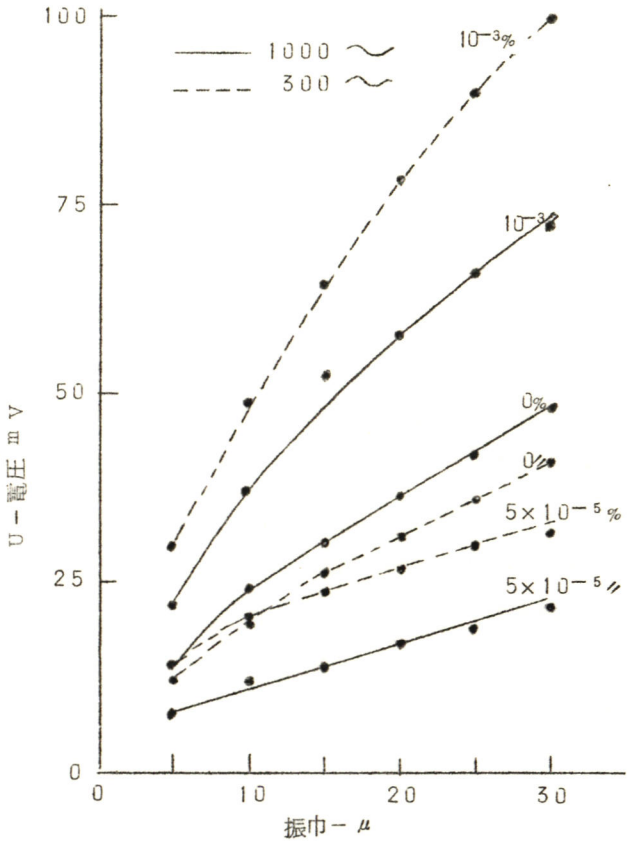


図2　U－電圧－振巾曲線

A205 イオン交換膜電気透析における濃度分極

徳山曹達株式会社研究部　佐田俊勝・山根礼一
水谷幸雄

目的　イオン交換膜により塩類溶液の電気透析をする際に膜界面に生じる境膜の挙動については，多くの報告がされているが，なお不明確な点が多く，またその測定結果も測定法により異なつた結果が出されている。この点については山辺，妹尾などの統一的な解釈があるが，この報告ではさらに従来行われた種々の濃度分極現象の測定方法を用いてその間の相関関係を求め，同時に限界電流密度以上の電気透析系の挙動について解明することである。

方法　実験は層流域で溶液を流す測定と自然対流下での測定をおこない，その際電気透析用セルは別個のものを用いた。電極はいずれも銀－塩化銀電極を，イオン交換膜はネオセプタ CL－2.5T，CH－4，AVS－4T などを用いた。測定液はNaCl，海水，その他を用い，溶液濃度，溶液流速，溶液温度などの影響についても調べた。測定方法は電流－電位曲線，電流－溶液ＰＨ曲線，電気透析中に電流を切断し，その直後の膜電位と電流の関係，電流－輸率曲線，および電流－境膜成長時間曲線などである。

結果　すでに多くの報告でも示されているように限界電流密度と流速，および溶液濃度の間には次の関係が認められた（電流－電位と電流－ｐＨ変化曲線で）。

$$i\ lim = kcv^{\alpha}$$

（ただしα，ｋ：定数，ｃ：濃度，ｖ：流速）

ここでαは電気透析用セルの形状によつて変化した。また限界電流密度の温度係数は１～２％であつた。上に述べた種々の測定法に基づいて測定した結果，まず電流－電位曲線で電位の急激な上昇の始まる電流密度は，電流－輸率曲線では輸率最大を与える電流密度に，電流切断後の膜電位－電流曲線では急激な膜電位の上昇からゆるやかな上昇に移る電流密度に近い値を示した。そして同時に溶液ｐＨ変化の生じる点に近いが，ｐＨ変化のおこる点は僅かに高い電流密度であつた。ｐＨ変化から計算して求めた全移動イオン中のH^{+}の割合は限界電流密度以上においても小さかつた。また境膜成長時間－電流曲線からも定常的な電流が得られるまでに要する時間は，電流－電位曲線で，急激な電位の上昇がおこる点から急激に長くなつた。このようなことから限界電流密度以上での電気透析系の挙動について若干考察を試みた。

A206　攪拌された液・液系内の液滴の合体

新潟大学工学部　中田和夫・田中義郎

目的　物質移動下の界面現象を研究する手段として単一液面の挙動を観測する方法のほかに，液滴集団中で起こる液滴の合一現象に着目する方法がある。この方法によれば単一液面では取扱いの困難な表面攪乱現象を伴う系についても実験ができることのほかに，反応工学的な応用として，抽出過程を伴う反応の研究も可能である。われわれは本実験とは別に表面張力の自動記録化を実施し，それを用いて物質移動下における表面張力の測定の可能性を検討中であるが，ここでは比較のため同一課題を流通系で扱つた。

方法　水を分散媒としてこのなかに分散された液滴（ベンゼン・四塩化炭素混合溶液）の合一現象を観測する。溶滴とする分散質は比重のちがつた二種類の混合溶液でその一方は水よりも軽く，他方は水よりも重く，しかも両種液滴の間で合体が起これば必らず水より軽い液滴を生じるよう両者の比重をあらかじめ調整した。重い方の分散質には合体量を指示するためヨウ素を溶かして着色した。軽い方の分散質には物質移動を行なう第三物質（低級脂肪酸類）を溶かした。小型攪拌機を備えた反応器の下部に設けた２個のノズルより小型定量ポンプを用い，一定流速で分散質を反応器内へ注入した。水は一定ヘッドの貯槽より調節弁をへて一定流速で反応管に送られた。反応器を出た分散質を含む水を分離器に導き合体した分散質を溢流させて捕集した。ヨウ素の量は着色強度を光電光度計（日立ＦＰＷ－４型）で測定し定量した。

結果　第三物質が蟻酸および酢酸の場合の合体率の滞留時間に関する関係を濃度をパラメーターとして調べた。実験結果は図１および図２に示した。とくに蟻酸の場合には合体率は濃度により大幅に変化するが，酢酸の場合はそれ程でない。ただし酸の濃度が稀いとき同一濃度における合体率は酢酸の場合の方が高い。一般に滞留時間の短いところで合体率が低下する傾向が認められたが，これは攪拌速度が分散媒流速とComparable となり，攪拌効果が低下するものと推測される。

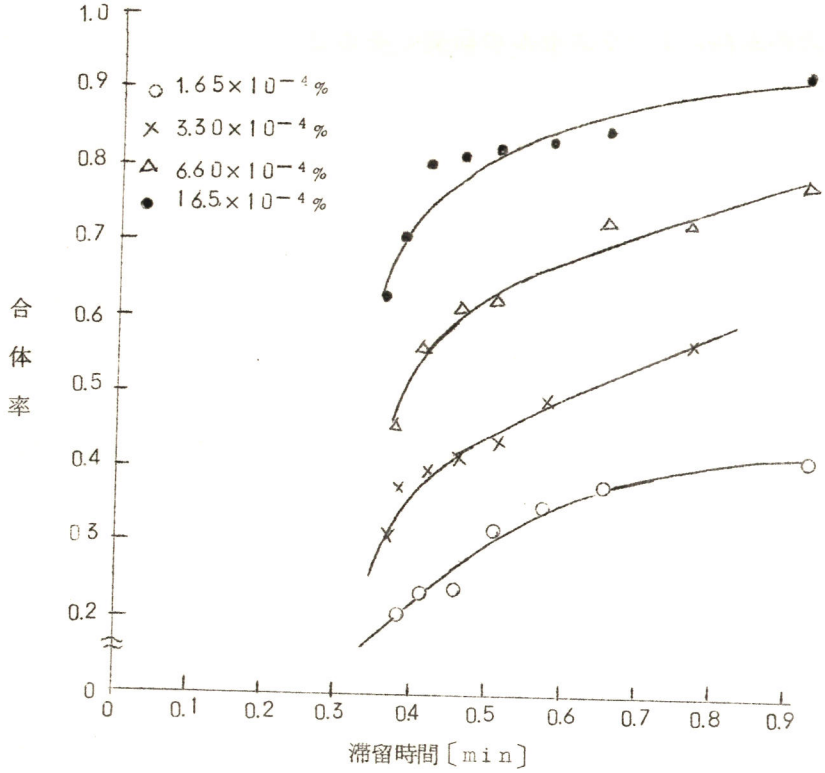


図1　蟻酸の場合

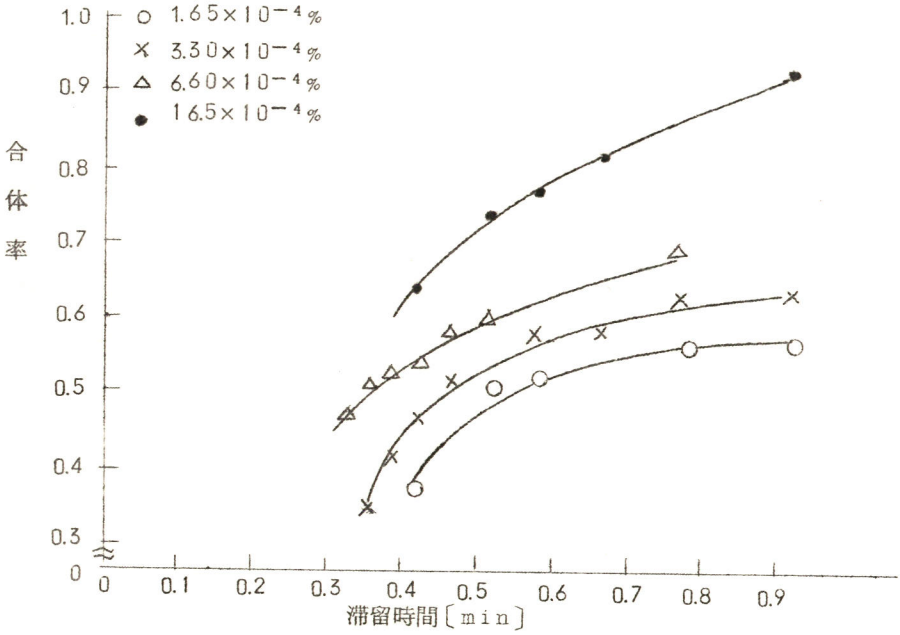


図2　酢酸の場合

A207　光再生型レドツクスセルの研究（その２）

新潟大学工学部　中田和夫・佐藤宗武

目的　レドツクスセルを利用して太陽エネルギーを電気エネルギーに変換することの可能性を検討する目的で今までに或る種のホトトロピー物質および酸化還元色素の一つであるメチレンブルーを取りあげ，これらの物質の水溶液が光照射をうけたときの酸化還元電位の過渡的な挙動をｐＨの影響に重点をおき調べてきた。今回は同じメチレンブルー／Fe^{++}系について，光の波長の影響を調べ，さらに光化学初期過程と暗反応と考えられる電極反応とを分離する目的で回転セクターを用いる間欠照射法を応用した。

方法　前報の実験で電位変化の再現性を保つ上でリン酸塩の存在が決定的であることがわかつたので，同一処法の溶液を試料液とした。酸化還元電位の測定には東亜電波ｐＨメーターＨＭ－５Ａと付属の白金電極を用い，同社ＥＰＲ－２Ｔ型記録計で電位変化を記録させた。間欠照射の実験はセクターの開角度（０～１８０°）および分割数（１，２，３）を変えて実験した。セクターを定速で回転するためギヤーヘツド（減速比１２.５）をもつ小型シンクロナスモーター（オリエンタル４ＳＱ１０）を使用した。光源としてエルモ社プロジエクシヨンランプ（２１.５Ｖ，１５０Ｗ）を用いた。また東芝色ガラスフイルターセツトの沪光板を用いて光照射による電位変化の定性的な波長特性を調べてみた。

結果　図１は光照射による電位変化の開角度に対する関係を示すもので，光照射量の増加とともに電位変化量も増加し一定値に近づく。ここでセクターは図１に示す３種の形状のものを用いた。セクターの分割数の影響をはつきりさせるため，図１のプロットを電位変化の照射時間分率（対数）に関するプロットに改めたものを図２に示した。すなわち分割数を増すにつれて電位変化量も幾分小さくなる傾向が認められた。これは光化学初期過程が電極反応に接続するのには，ある有限の時間を必要とすることを示す。

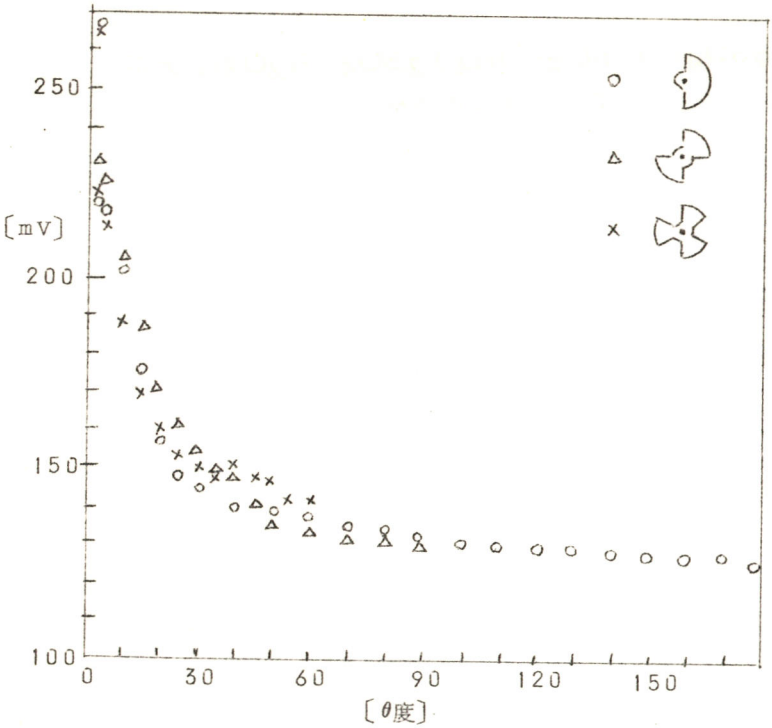


図１　電位とセクター開角度（θ）

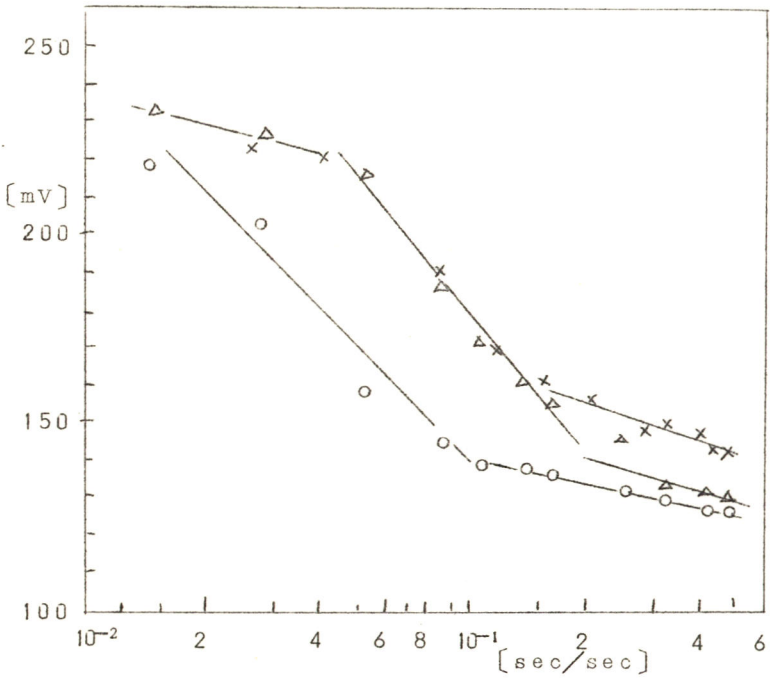


図２　電位と照射時間分率

A208 $MgSO_4-NiSO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$の四元系定温状態図の作成

熊本大学工学部　竹　井　素　行

目的　カンラン岩系岩石を硫酸とアンモニアで処理し，分離精製すると，$(NH_4)_2SO_4$，$MgSO_4$，$NiSO_4$ の混在する水溶液が得られるから，これからMgOやNi塩などを採取する目標の下にこの液を濃縮し，結晶を折出させる特定操作を試みる場合；基本的にさかのぼつてその定温状態図を作成する必要がある。そのことと同時に演者の考案に係る「多成分系の図法」に従つて四成分系定温平衡の一例としてこれを取り上げて描き，論じ，その図法の展開を試みようとするものである。

方法，結果　$RSO_4/(NH_4)_2SO_4$ の任意の比に存する30℃の相図について広い範囲で求めた。〔R=Mg；Ni，〕．　この四成分系固液平衡は相律から誘導される定温平衡：$\phi+f'=n$　で表わされるから，〔ϕ=固，液相の数，f''=濃度のみの自由度，n=成分数=4〕．濃度変数3のうち$f'=2$の時の配置領域は面となり，f'で規定する液（飽和液）は組成立体図中曲面として表わされ，それに共役する固相は一つである。$(NH_4)_2SO_4/MgSO_4$，$MgSO_4/NiSO_4$ の各種任意の比で定められる飽和液と共役する固相の状態図は次の表現で図示される。上記の比を定めた個々の不飽和液を濃縮し，固相と飽和液との対応を得たらこの飽和液の組成を求め，上述の多成分系射影図法に従つて描く。この場合，正四辺形の頂点A〔$=(NH_4)_2SO_4$〕，B〔$=MgSO_4$〕，C〔$=NiSO_4$〕，D〔$=H_2O$〕の各成分組成a_p，b_p，c_p，d_p%から構成される一組成点pは：各辺に平行に引いた座標目盛の上にそれぞれ，DCよりAB方向に(a_p+b_p)%；DAよりCB方向に(c_p+b_p)%　のへだたりをもつ座標の交点の位置で図示される。（対平線交叉操作）。したがつてこれらの点の集合軌跡線として，例えば等水量曲線（contour）を描き，さらにこの曲線の集合軌跡曲面が飽和液面L′となる。射影平面に描かれたL′曲面を空間位置として読み取るにはまた次のようなやり方でもよい。D($=H_2O$)を集点とし，基準平面△ABCの座標目盛を通る諸点を集点と結びつけて得られるL′面上の映像線目盛をあらかじめ作つておき，二成分的線分の位置から判定する。かくて実測値によつて飽和液曲面が描けた。次に折出した固相の組成は各個の$(b_p+c_p)/(a_p+d_p)$，a_p/d_p は総て一定となるので，図では空間に横わる直線として描かれ（誘導総括点操作），固溶態なることが推定される。$(Ni,Mg)SO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot6H_2O$，〔$=(Ni,Mg)$-Cerbolite〕．さらにある固相と飽和液の対応は，この直線上の一点と曲面の線の

軌跡との対応となつて現われ；不飽和液の濃縮によつて飽和液と結晶折出の対応経過は前述の焦点と基準平面上の映像を通じて悟ることができる。かくて結晶線（折出経過線）も描かれる。

A209　鉄－チオニン系の光起電力

松下電器産業株式会社中央研究所　光亦忠泰・浅井　公明
平井竹次・福田雅太郎

目的　一般に光エネルギーを電気エネルギーに変換するには光起電力効果が利用される。その一例としてRabinowitch らはチオニンと鉄イオンの複酸化還元系を調べた。すなわちチオニンと二価の鉄イオンが溶存した酸性水溶液中に電気化学的不活性電極を浸漬した系に光照射すると色素は還元され，鉄イオンは酸化されて電極電位が変化する。この系の光化学反応機構についてはParker らによつて詳細に研究された。本報告はこの系の光起電力効果の原因について考察した。

方法　溶存酸素を除いた試料溶液（チオニン，鉄イオンを溶存）を比色分析用ガラスセルに満し，これに白金電極を浸漬した。このセルに光照射を行ない光起電力効果に影響を与える因子について検討した（光強度，照射光の波長，温度，三価の鉄イオンの濃度，電極の位置，電極の形状）。これらの結果を参考にして次の実験を行なつた。

(1)電位吸光度同時測定　光化学反応促進用光源（ナトリウムランプ）と比色分析用光源を用いて白金電極電位と化学平衡の移行との関係を調べた。

(2)直流分極の測定　チオニンのみ，鉄イオンのみと，チオニン－鉄イオン系のそれぞれの平衡電位と，分極曲線を求めた。

結果　実験(1)よりチオニン－鉄イオン系の光照射時の白金電極電位はこれと同じ吸光度を持つたチオニン－ロイコチオニン系の酸化還元電位とほぼ一致した。また実験(2)の結果は，チオニン－ロイコチオニン系のアノード分極曲線はFe^{2+}－Fe^{3+}系のカソード分極曲線より傾斜が急であつた。

白金電極はこれらの二つの分極曲線の交点の電位を示すと考えられる。故に実験(1)(2)によつてチオニン－鉄イオン系の光照射時の電位はチオニン系と鉄イオン系の混合電位とみなされ，実験条件を適当に設定するとチオニン系の電位が支配的になる。

A210　酸化亜鉛光伝導体の負効果（第2報）

東京大学生産技術研究所　菊地真一・坂田俊文・新村武雄
千葉大学工学部　高　橋　恭　介

目的　負の内部光電効果，すなわち光照射による電気伝導度の低下は種の半導体に見出されている。AgBr，Cu_2O，S，Ag_2Sなどにはその光伝導性に2種類ある。第1の性質は一定の強度の光を当てると電気抵抗が減り，一定の光電流が流れる。第2の性質は，光の照射中にその伝導度の上昇が止まり，光照射を持続すると逆に減少し，暗電流の値より下つてしまう場合もある。ZnO 微粉体の光電流の測定において同様な現象が見出されている。何故このような現象が起るかを究明するために，負効果の生じるZnO について波長依存性，光強度依存性，表面電位の光による変化，ふん囲気の影響などを測定した。

方法　光電流の測定試料はガラス板上にAl を真空蒸着したフインガータイプの電極を作り，ZnO をその上に塗布した。この際特性の異なる2種のZnO を使用した。表面電位測定用の試料は5cm角の銅板上に，厚さ0.1mm のZnO 層を作つた。直流増巾器で光電流は測定した。表面電位は網状の金メツキ電極をもつた振動容量型表面電位計を使用した。光源はタングステンランプを使用し，フイルターで波長カットを行つた。

結果　ZnOA は強い紫外光を当てると急激に光電流は増加し（図1），ピーク値に達してすぐ減少を始め，ピーク値の1/6の値で一定になる。この一定光電流を示す所で光を切つても暗電流値にもどるまでの時間が非常に長い。また一定光電流を示す所で真空にしても，光電流に変化はない。伝導帯でのキヤリアーの寿命が長いと考えられる。ZnO B は上記と同じ光強度で紫外光を照射すると急激に光電流は増加しピーク値に達してからすぐ減して，約30秒でピーク値の1/4の値で一定光電流を示す。ここで真空にすると電流値はわずか増加する。

真空中で光を切るとZnO Aの空気中の暗電流までの回復時間よりも電流値の回復は早い。空気中で光を切れば急激に暗電流値まで回復する。キアリアーの寿命が非常に短いと考えられる。両ZnO 共光強度が弱くなるとピーク値に達してからの光電流の減少がゆるやかになる。また真空にするといずれも光電流はわずか増加する。両方共500～800mμの波長の光で光電流を生じ，負効果を示す。（図2），この場合光照射中に真空にすると光電流は増加しZnO Bの変化量が大である。光起電力は，可視および紫外光いずれも光照射中に飽和電位から減少

することはなかつた。

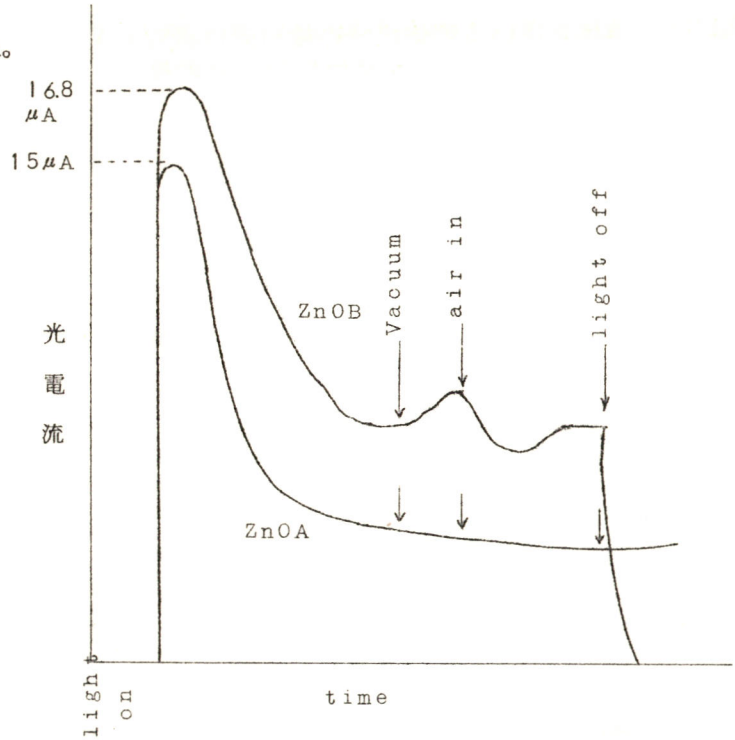


図1　紫外部の負効果

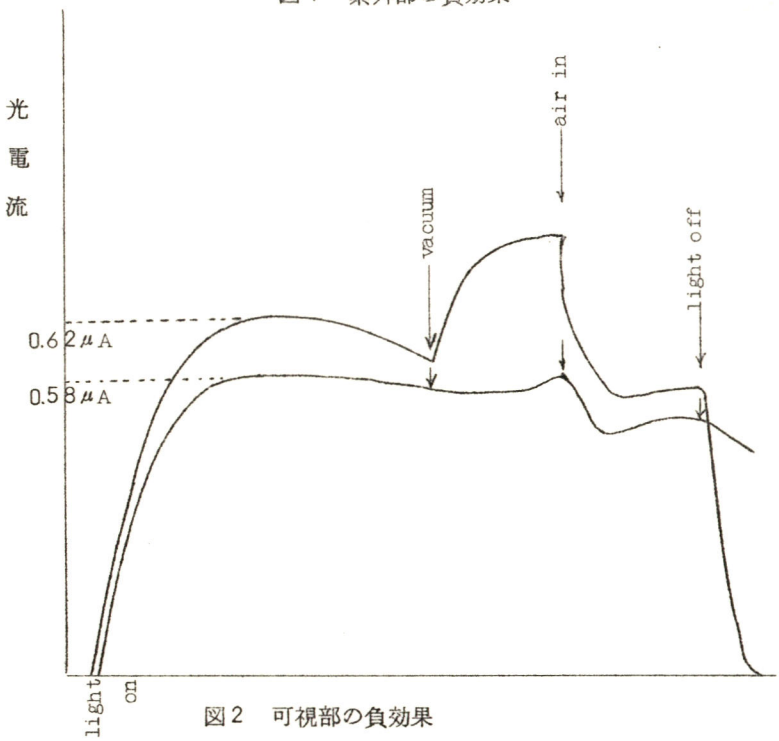


図2　可視部の負効果

A211　薄膜を用いる気体成分の検出器の研究（Ⅴ）アルコール検出器の基礎的検討

九州大学工学部　鹿川修一・小味山忠志
清山哲郎

演者らはこれまで半導体薄膜にガス成分が吸着した場合に起る電導度変化を利用するガス成分検出装置について研究を行つてきたが，これについて基礎的な検討を必要とするので，ここにはその一つとしてアルコールの場合について行つた結果を報告する。

半導体薄膜としては酸化亜鉛薄膜を用いて５００℃における各種アルコールによる電導度変化を比較した。さらにエタノール蒸気を導入し，吸着に伴なう電導度変化，平衡時の電導度および脱着時の電導度変化を測定した。また薄膜上におけるエタノールの分解ないしは酸化反応の生起についても検討した。

アルコールは水素，炭酸ガスと同じく，酸化亜鉛に対しては電子供与的吸着を行い酸化亜鉛の電導度は増加するが，一般にその程度ははなはだ大きい。しかもアルコール類の炭素数の増加とともに，電導度の増加も大となる。吸脱着に伴なう電導度の変化速度は従来検出されておる速度式と満足すべき関係をうることができなかつた。しかし平衡時の電導度変化とエタノール濃度の間にFreundlich 型の吸着式に対応する関係を示した。それは近似的にこの場合の検量線がlog-log 型で得られることと結びついている。なおこの場合のエタノールは275°以上で分解を起し，アセトアルデヒド，エチレン，水素，水蒸気，炭酸ガス，炭素などを生成することを知つたが，エタノール導入による酸化亜鉛薄膜の電導度変化はエタノール自身であるか，分解生成物であるアセトアルデヒドに基くことを確めた。

A212　Tl付活Na−Aluminateけい光体

大日本塗料株式会社研究部　長島義久・小沢隆二

目的　253.7nm 励起で近紫外に発光スペクトルのピークを持つけい光体としては，従来約350nmにピークを持つ$BaO \cdot 2\ SiO_2$:pbけい光体が良く知られている。この研究はこのような特性を持つけい光体の種類を拡げることを目的として行ない，Tl では付活したアルミ酸ソーダけい光体が約375nmに発光ピークを持ち，その強度は$BaO \cdot 2\ SiO_2$:pbけい光体とほぼ等しいことを見い出した。

方法　試料は試薬特級の$NaCO_3$とAl_2O_3の固相反応によつて作つた。焼成は原料を乳鉢でよく混合した後，アルミナるつぼに塡め空気中1200〜1600℃の高温で2時間以上行なつた。高温焼成した後，付活剤を試料に添加混合し，800〜1200℃の温度範囲で1時間以上空気中で焼成した。付活剤は種々の塩について予備実験した結果Tl_2SO_4を用いることにした。発光スペクトルは島津製ベツクマン型分光器で測定した。なお分光器の感度補正はWーランプで行なつた。

結果　(1) 母体組成をNa_2O 1 moleに対し，Al_2O_3 0.5〜100mole の範囲で変化させた結果，最適組成は14〜20 mole Al_2O_3の範囲に見い出された。(2) 添加付活剤濃度を10^{-2}〜10^{-1} gat/Al_2O_3 の範囲で変化させた。最適濃度は5〜7×10^{-2} gat/Al_2O_3であつた。発光ピーク波長は濃度が増すに従い長波側に移動した。(3) 焼成条件は一次焼成温度が1400℃以上で，二次焼成温度が1000〜1100℃の時好結果を得た。発光ピークは焼成温度の上昇および焼成時間の増加につれて短抜側に移動した。(4) アンモニウムハライドを融剤として使用する時315nm発光ピークを持つbandが新たに現われていた。(5) 母体組成と付活剤濃度の間には相関関係が見られ，それぞれの組成で最適付活剤濃度は$\frac{1}{2}Na_2O/Al_2O_3 \fallingdotseq Tl/Al_2O_3$なる関係が成立していた。(6) 最適条件で作つた$Na_2O \cdot 20\ Al_2O_3$:Tl($7\times10^{-2}$ gat/Al_2O_3)の発光強度は$BaO \cdot 2SiO_2$:pbとほぼ等しかつた。

考察　発光ピークの焼成温度および焼成時間の増加により，短波側への移動はTl の揮発性を考慮する時，付活剤濃度の依存特性と対応している。このけい光体でNa_2Oの果す役割を考える時，Na^+ イオンがAl_2O_3の格子中にまず拡散し，次いでNa^+ イオンとTl^{+++}イオンが置き替つて，このTl^{+++}が結晶中で発光中心を形成すると考えられる。このけい光体ははは253.7nm 以下のuvを照射する時，黒化現象が現われる。

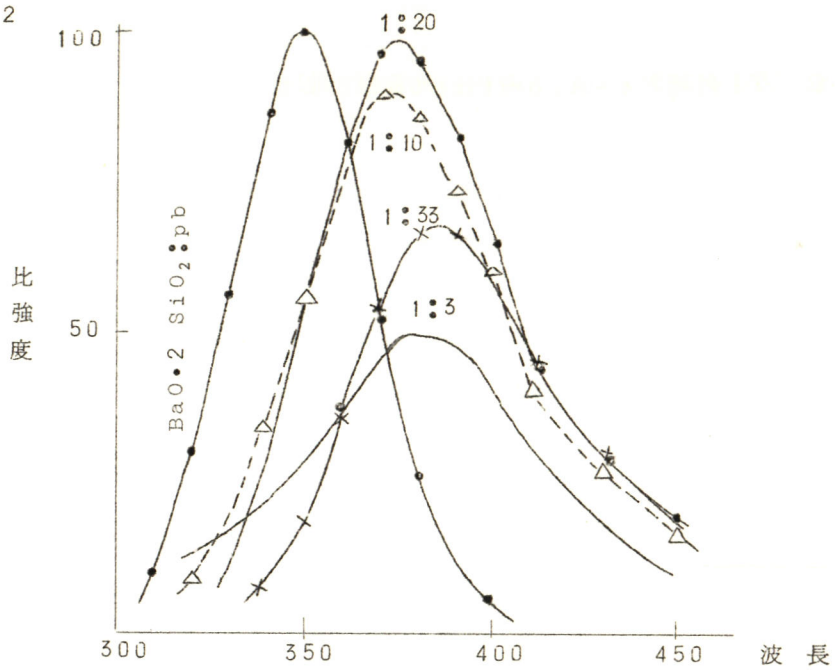


図1　$Na_2O \cdot xAl_2O_3$:Tl（5×10^{-2} gat/Al_2O_3）けい光体の発光スペクトル（253.7 励起）

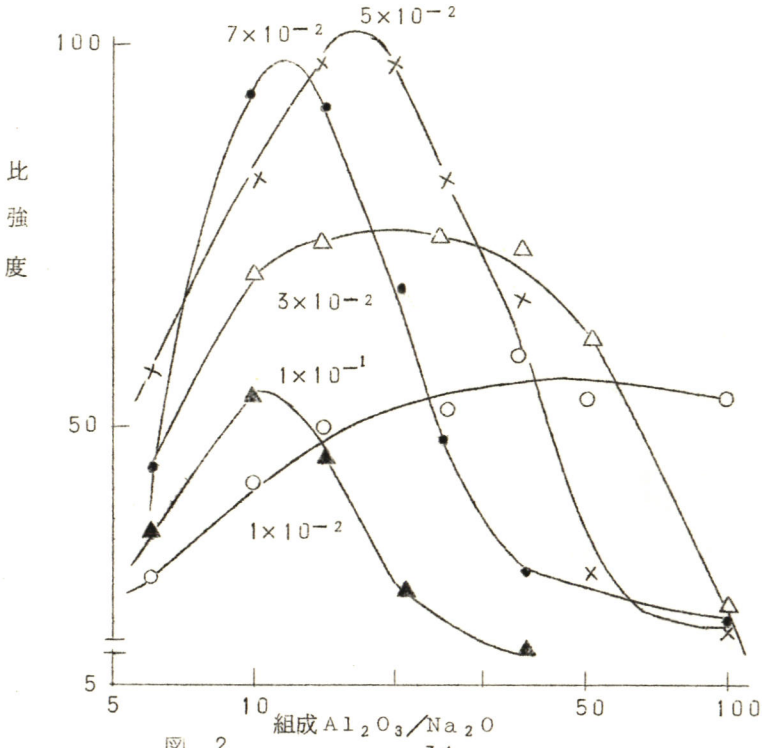


図　2

A213 ソリオンテトロードの理論的検討(Ⅲ)

三菱電機株式会社中央研究所　秦　卓也・松岡宏昌

ソリオンテトロードについて入力信号の出力への影響を検討する。すなわち一般に入力信号を入れるとその影響が出力に現われるはずで，その程度を検討する。

共通電極（C極）および出力電極（R極）の電位，電流を各々η_C，i_Cおよびη_R，i_Rとすると，C極とR極の間に次の関係式が成立する。

$$i_C=-kC_C\exp\frac{-\alpha nF}{RT}\eta_C+kC_A\exp\frac{\beta nF}{RT}\eta_C \quad \cdots\cdots (1)$$

$$i_R=-kC_R\exp\frac{-\alpha nF}{RT}\eta_R+kC_A\exp\frac{\beta nF}{RT}\eta_R \quad \cdots\cdots (2)$$

$$i_C+i_R=i_I \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\eta_C+\eta_R=\Delta E \quad \cdots\cdots (4)$$

$$-i_R=nFD\cdot\frac{C_C-C_R}{d} \quad \cdots\cdots (5)$$

電位はその系の標準電極電位を基準としている。kは電位零における比反応速度。i_Iは入力電流。ΔEはC極－R極間に挿入した電池の電圧。αはC極－R極間隔。C_C，C_Rは各々C極およびR極表面における酸化型化学種の濃度。C_Aは還元型化学種の濃度でC極においてもR極においても同じである。上式についてη_Cをパラメーターとして$i_I=0$について解き，ついで$i_I\neq 0$に対しては，i_Iによるi_C，i_Rの変化は

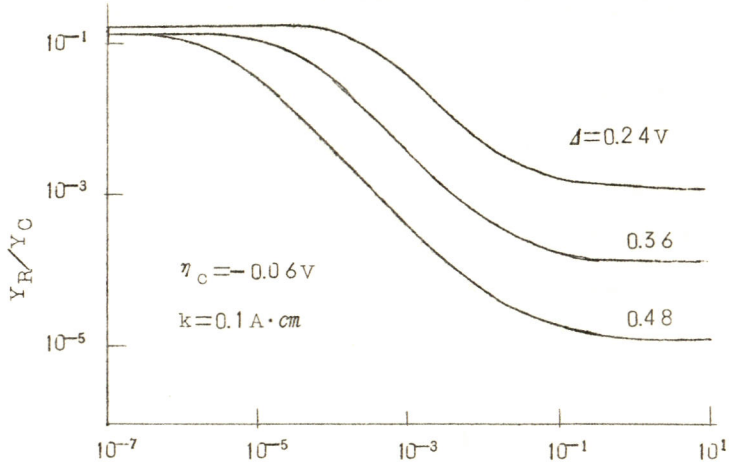
$$Y_C\equiv\left(\frac{\partial i_C}{\partial \eta_C}\right)_{i_I=0} \quad \cdots\cdots (6)$$

$$Y_R\equiv\left(\frac{\partial i_R}{\partial \eta_C}\right)_{i_I=0} \quad \cdots\cdots (7)$$

に比例するから(6)，(7)を求めY_R/Y_Cを入力の出力への影響とした。すなわち入力が出力に影響しないならば入力電流はすべてC極に流れ，R極には流れないから$Y_R/Y_C=0$である。いくつかのη_C，ΔE，k について求めた結果を図に示した。図1においてωは入力信号の角周波数であり，周波数によつてY_R/Y_Cがかわることがわかる。図2はω無限大に対し，ΔEの影響をみたものである。実測の結果は入力としてステツプ函数を入れたとき出力にはスパイクが生じ，その高さは入力の1/10位であつた。

スパイクが生じることおよびスパイクの高さが入力の1/10であることは図1，図2の計算結果とほぼ一致している。詳細には電気二重層および反応物質の電極その吸着などを考えなければいけない。

なお，図の数値はα，$\beta=0.5$ ； $D=10^{-5}cm\cdot sec^{-1}$；$d=10cm^{-2}$；$n=1$ として求めたものである。



$$Z_\omega=\sqrt{\frac{1}{\omega D}}\cdot\frac{1}{nF}$$

図 1

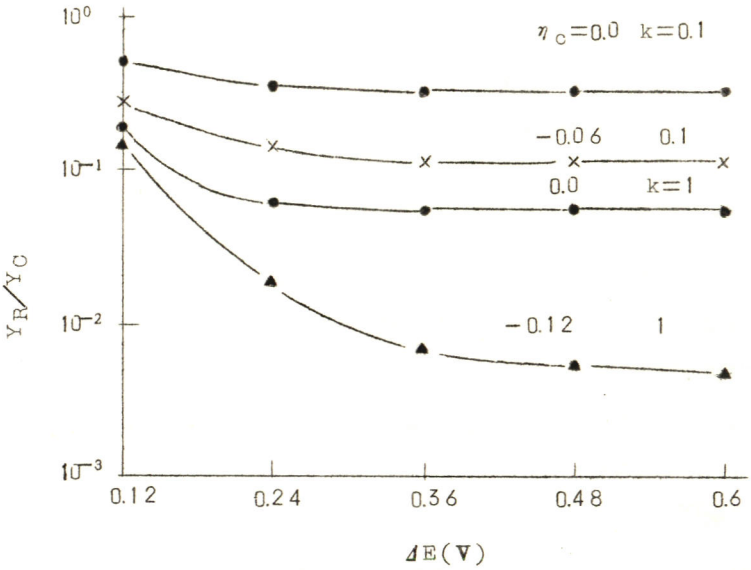


図 2

A301　過ヨウ素酸水溶液およびジアルデヒドデンプン中の銅および鉛の定量

日本カーリット株式会社研究所　渋谷盛興

1. ジアルデヒドデンプンおよび過ヨウ素酸中の重金属としては，鉛およびクロムを比色法により定量した例があるが，迅速性のすぐれている交流ポーラログラフ法を利用して銅および鉛の定量を検討した。

2. ジアルデヒドデンプンは当研究所において調整したものである。その他の試薬は試薬特級を用いた。交流ポーラグラムは柳本ポーラログラフＰＡ－１０１を用いて描いた。ジアルデヒドデンプンを灰化し，硝酸を加えて蒸発乾固後支持電解質に溶解，その濃度が１Ｍとなるように稀釈した。また過ヨウ素酸溶液については試料に塩酸ヒドロキシアミン溶液を加えて蒸発乾固した後同様にして支持電解質に溶解した。いずれの場合も電解瓶に試料を入れて１０ｍｉｎN_2を通じ，飽和カロメル電極を対極として２５℃において＋０.２から－０.６Ｖの間の交流ポーラグラムを記録した。

3. 過ヨウ素酸は交流ポーラグラムにおいてＣｕの波を妨害するので，これを分解するためＨＩ，H_2O_2などによる還元を検討したが，塩酸ヒドロキシルアミンによりI_2として還元除去するのが最も確実であつた。支持電解質としては，HNO_3，KN_3，ＫＯＨなどが適しているが，乾固物の溶解の難易などからHNO_3を選んだ。並列容量の値は0.2μFのとき最良の波形が得られた。濃度範囲０.５～２５ｐｐｍにわたつて検量線が直線となることを確認した後，ジアルデヒドデンプンは後期標添加法により，また過ヨウ素酸溶液は内部添加法により分析を行ない，良好な結果を得た。

A302　高能率オゾン発生装置の研究

青山学院大学理工学部　嘉村祐一・小倉英子
株式会社日本光電工業　高島史路・福田豊章

オゾンは手頃な酸化力を持ち，殺菌脱臭に有力な物質であることが一般に知られるにつれて注目を浴び，活発に実用化され始めてきた。しかし現在用いられているオゾン発生装置は誘電

体としてことごとくガラスを使用しているため（例えばOtto plate type；Vander mad made typeおよびWelsbach typeなど）電気エネルギーの少なからざる量が誘電体損失として熱に変化し，これが効率を著しく低下させているばかりでなくいろいろな障害の原因となつている。その障害の一つはオゾンと酸素の間には一定温度において$2O_3 \rightleftarrows 3O_2$ なる平衡関係があり高温になるにつれて右に移行する。したがつて電極は冷却せざるを得ない。小規模な発生装置においてはこの水冷に要する電力が送風と共にオゾン発生に要する電力より遙かに上廻るのが普通である。

演者らはこれを改良するために種々なる誘電体を試みポリカーボネートなどの合成樹脂がこの目的のために最適であることを発見した。この電極によると次表の如く他の方式に比して著しく効率が高まるばかりでなく，水冷の必要もないためオゾン発生装置全体の構造も極めて簡単になり，したがつて故障も激減し，当然水冷に要する電力も節約される。

次にオゾンの実用化を高めるために最適なオゾン分解用触媒を研究し活性炭類がこの目的のために最良であることを見出したため併せて発表する。

殺菌脱臭を強力に進めるためには相当オゾン濃度を高める必要があるが，一定濃度以上のオゾンは人体に有害でありまた食品などにオゾン臭が着くようになる。したがつて反応に与からなかつたオゾンは速かに分解する必要がある。このためには文献記載のいかなる触媒より活性炭が優秀であつた。この実験結果も発表する。

表　1

型	①	②	③	④	⑤	⑥
比率mg／wh	40～50	50	40	50	50～60	66～78

① Otto Plate type

② Société d'Epuration et d'Entreprises のBlock type

③ Vander Made type

④ Siemens-Halske type

⑤ Walsbach type

⑥ 今回試みた電極による。

A303　電着パーマロイ薄膜の特性

北海道大学工学部　前田正雄・上田勇治
武笠幸一

中　　止

A304　Ti－Ni合金蒸着膜の電気的特性について

神奈川大学工学部　及川　賢・山田定司
飯沼義雄

目的　金属薄膜製作法としての真空蒸着技術には，通常の高真空を用いるものと，超高真空（10^{-8}Torr以下の真空）を用いるものとがあるが，そのいずれを採用するかによつて得られる蒸着薄膜の純度や活性などに著しい相違のあることが知られてきている。そこで筆者らは超高真空技術によるTi－Ni合金蒸着薄膜について電気的特性を調べ，新しい知見を得たので，その一部を昭和３９年電気学会東京支部大会において報告したが，本報においては研究対象を，これまで比較的に良好な電気的特性を示したTi－Ni合金（TiとNi の組成比が50：50重量％のもの）に焦点をしぼり，これにSiO のcoating を施した場合と施さない場合との比較検討を行なつたので，実験結果の一部を報告する。

方法　試料の作製条件としてはＮＥＣゲッタ・イオンポンプを装備した超高真空蒸着装置（可能到達真空度10^{-10}Torr）を用い，到達真空度は$3\sim5\times10^{-8}$Torr，蒸着時真空度は3×10^{-6}Torr，蒸着速度は２０～３００Ａ／sec，基板はAl_2O_3系磁器板，電極はAg（99.9％）の蒸着膜，膜厚は約2000Åである。Coatingには100メッシュのSiO粉末を用，到達真空度3×10^{-6}Torr，蒸着時真空度3×10^{-5}Torrのもとで蒸着を行なつたもので，基板の温度はおよそ５０℃であつた。

結果　上記の試料につき抵抗の経時変化および抵抗ー温度特性を調べた実験結果の例を図１および図２に示す。ここでTN55はSiOのcoatingを施してないものであり，TNS55はそのcoatlng を施したものである。

図から明らかなように，抵抗の経時変化，抵抗ー温度特性ともに，TN55よりもTNS55の場合，抵抗の変化率が著しく小さいばかりでなく，TNS55は抵抗ー温度特性において可逆性を示し，安定化の時間も早くなり，coating の効果が非常に顕著であることがわかる。

また抵抗ー温度係数はTN55では約２００ppm であつたが，TNS55では40～150であり，この場合にもSiOのcoatingが極めて有効であることが認められる。

なお以上の実験結果については，若干の考察を行なう予定である。

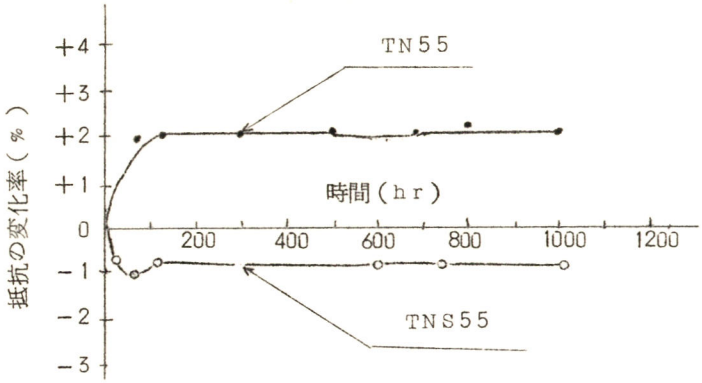


図1　抵抗の経時変化

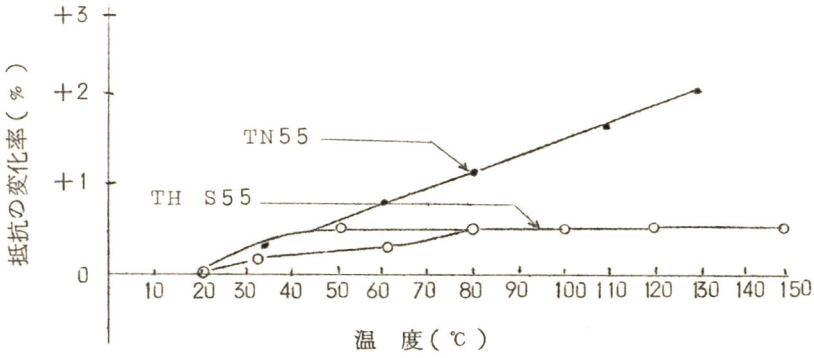


図2　抵抗－温度特性

A305 電子顕微鏡によるSnO_2薄膜の生成に関する一考察

神奈川大学工学部　山田定司・及川　賢
飯沼義雄

目的　最近ＥＬ用透明電極の構成要素として，とみに脚光をあびてきたSnO_2薄膜は，化学的にも電気的にも，かなりの安定性をもつているが，薄膜の電気的特性は不純物として存在するｓｂの量によつて著しい影響をうけることが知られている。しかし薄膜の生成時における吹付温度によつても，その透明度や抵抗値が著しく変動するので，本報では吹付温度による薄膜表面状態の相違と特性との因果関係を明らかにするため，電子顕微鏡を用い，レプリカ法によつて薄膜の表面状態を比較検討した結果の一部を報告する。

方法　$SnCl_4$　10g，$SbCl_3$　0.3g，H_2O　5cc，HCl　1cc の割合で混合した溶液を４００～６００℃に加熱されたスライドガラス上に一定時間吹付けたものをSnO_2薄膜の試料とし，２探針法により，抵抗値を測定した。なお薄膜表面状態の電子顕微鏡写真は，クロム膜にカーボン膜を蒸着したレプリカ膜を用いて撮影したものである。

結果　SnO_2薄膜の抵抗値はその中に存在するｓｂの量や膜厚によつて相違するが，また薄膜の生成時における吹付温度や下地の予備加熱温度によつても違つてくるものであつて，これが薄膜表面状態の相違に基づくことは電子顕微鏡写真が示すとおりである。すなわち抵抗値の小さいものほど薄膜は安定しているが，抵抗値の増大にともない，薄膜の表面状態は荒れて穴が多くなつてゆく。しかも吹付温度の低いものほど穴の径は大きいが，高温になるほど穴の径は小さく，平滑安定な表面状態となつてゆくことがわかる。以上のことから低温吹付によつて形成されたSnO_2薄膜には未分解の塩化物が付着しており，これが後に分解してガスを発生するため，その噴出口が穴となるわけであるが，高温吹付の場合にはこのようなことがなく平滑安定な表面状態になるものと考えられる。したがつて低温吹付によつて形成されたSnO_2薄膜においてはその耐湿性が悪く，湿度の相違によつて抵抗値が著しく変動することは当然である。

A306 pb〔Zr−Ti〕O_3系磁器の生成および特性に及ぼす成型圧力の影響

神奈川大学工学部　由良隆司・山田定司
飯沼義雄

目的　Pb〔Zr−Ti〕O_3 系圧電磁器に関する研究の一環として，筆者らはすでに昭和３９年電気学会東京支部において，上記磁器の生成におよぼす成型圧力の影響について，電子顕微鏡による観察結果を報告したが，本報においては引続き，成型圧力と物理的および電気的特性との関係について検討を進めたのでこれら研究結果の一部を報告する。

方法　実験に用いた原料はPbO，TiO_2，ZrO_2で，まずこれらを１：0.45：0.55の組成化（mol）に配合し，湿式擂潰機で２４hr 粉砕混合してから，乾燥粉砕し，１０００℃で仮焼して得られる原料に粘結剤としてＰＶＡ水溶液を１％混合したものを成型材料とし，23φ金型を用い，油圧型機により，それぞれ１０００Kg／cm²，２５００Kg／cm²，４０００Kg／cm²，６０００Kg／cm²，７０００Kg／cm²の圧力で，１mm 厚さに成型し，これらを高温ルツボ内に積み重ねて蓋をおおい，シリコニット電気炉中で４００℃／hr の加熱速度で温度をあげ，1.１８０℃で１hr 焼成した後，徐冷したものを試料とした。

結果　図１は上記の試料について，成型圧力と電気−機械結合係数'K'，収縮率および減量度との関係を示したものであり，これから'K' の値が成型圧力の増大にともない，最初は著しく，ついでゆるやかに向上していること，および収縮率と減量度は成型圧力にほぼ反比例して減少していることがわかる。

つぎに図２は成型圧力の変化とＸ線回折との関係を示したものであり，これから成型圧力が高いほど鮮明な回折像の認められることがわかる。このことは既報の電子顕微鏡による観察においても，成型圧力の増大にともなつて結晶粒界が明確となり，結晶の転移・生長が進んでいることを示す実験結果ともよく一致する。

なお分極された試料の'K' の経時変化については，たとえば成型圧力１０００Kg／cm²のものにおいては５００kr で分極は消失しており，成型圧力２０００Kg／cm²以上のものにおいては４００kr までは'K' の値は急激に減少するが，それ以後はフラットな特性を示しているように，成型圧力の高いものほど経時変化率が小さくなつていることを認めた。

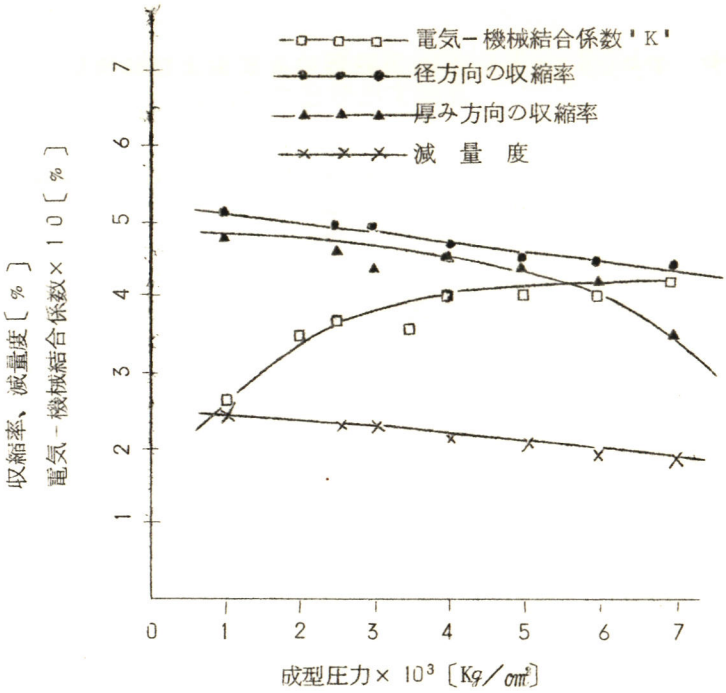


図1　成型圧力と'K'，収縮率および減量度との関係

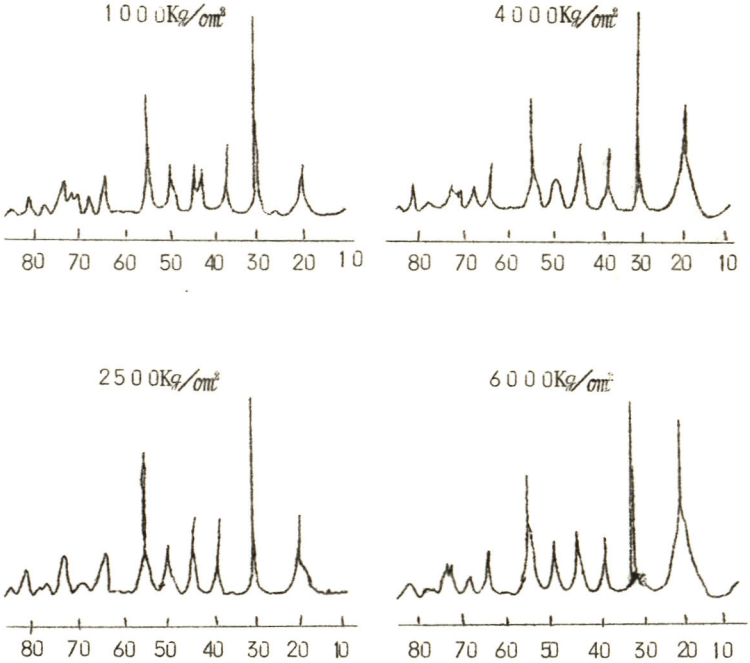


図2　X線回折像

A307　Si_2O_3蒸着膜について（その2）

日本電気株式会社基礎研究所　岡本英一・菱沼幸男

目的　誘電体としてのSi_2O_3蒸着膜については，前大会において蒸着条件による赤外線吸収や誘電体損失（Q）などの関係について報告したが，その後蒸発源（$Si-SiO_2-ZrO_2$混合物）の蒸発時における反応，特に蒸発速度を促進するZrO_2の作用を調べるために実験を行なつたので，その結果について報告する。

方法　$Si-SiO_2-ZrO_2$の三種混合系では解析が複雑となるので，$Si-SiO_2$，$Si-ZrO_2$，SiO_2-ZrO_2 の如く二成分系に分けて考え，それらの結果と対比しながら三成分系の反応を検討した。反応は蒸着の場合と同じく，真空度1×10^{-5} Torr以下にて1000～1250℃に加熱して行ない，蒸着膜厚および反応後の蒸発源の組成変化をX線回折などにより調べた。またアルゴンガス（大気圧）中にても実験した。

結果　$Si-SiO_2-ZrO_2$の混合物を加熱して反応させた後には，新しく$ZrSi_2$なる化合物が生成していることがX線回折によつて判明した。また$Si-ZrO_2$ 系でも同様に$ZrSi_2$が生成することから，ZrO_2はSi の存在により酸素を放出して反応することが考えられる。図1は$Si-SiO_2-ZrO_2$系のX線回折図で（a）が反応前，（b）が反応後の変化を示す。図2は実験の一例で，$Si-SiO_2$（重量比1：1）一定量に対してZrO_2の添加量を変えた場合の蒸着速度の変化であり，$Si-SiO_2$ 1grに対してZrO_2添加量0.5gr．までは蒸着速度が増大しているが，それ以上では僅かずつ低下している。

またZrO_2の添加による蒸着速度の増加は，蒸発源温度が低い領域で大きく，高温になるにしたがつて漸次小さくなる。このことは蒸発源温度の低い方がSi_2O_3の生成が容易であることから効果的である。さらにZrO_2のほかにHfO_2，Ta_2O_5などとSi を反応させると，それぞれ$HfSi_2$，$TaSi_2$ などが生成するので，やはり酸素を放つて反応すると考えられる。なおSi_2O_3蒸着膜の電子線回折像から求めたα-spacingの値は，3.8Å であり，従来報告されているSiO（3.6Å）とSiO_2（4.1Å）の中間の値である。

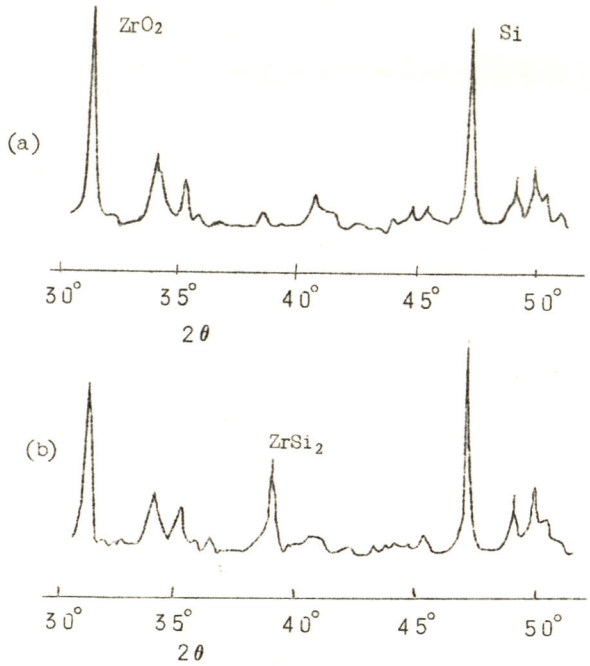


図1　Si－SiO_2－ZrO_2 系のX線回折図

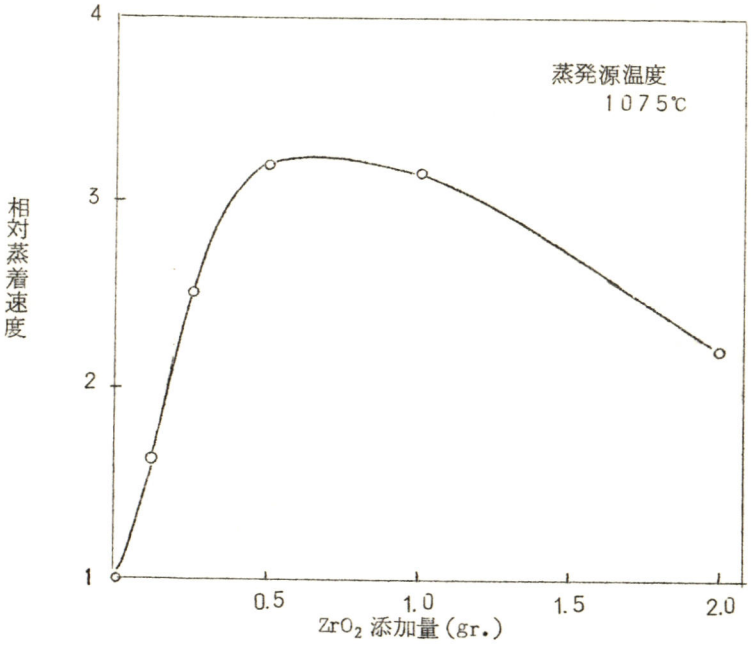


図2　Si－SiO_2(1:1) 1gr. に対する ZrO_2 添加量

A308　無電解メツキ銅陰極を有するチタン陽極酸化皮膜コンデンサ

松下電器株式会社無線研究所　南　晋一・小川　淳

目的　近時タンタル，アルミなどの弁作用のある金属を陽極酸化し，その陽極酸化皮膜上に蒸着により直接金属層を設けてこれを陰極とした型の陽極酸化皮膜コンデンサが開発された。このコンデンサはきわめてすぐれた特性を示すが，蒸着に相当の費用と手数を要すること，蒸着では平面などのような比較的簡単な形状のものにしか適用できないことなどの欠点がある。特に第二の点はコンデンサの容量を大きくする時には大きな欠点となる。これに対し無電解メツキにより金属層を設ける方法によれば，操作もきわめて簡単であり，また相当複雑な形状のものにも適用できる。この無電解メツキによるコンデンサも，金属－誘電体－金属という構成から考えて蒸着によるコンデンサと同じような好特性が期待され，しかも蒸着に比べて製造操作が容易であり，さらに容量はんいの広いコンデンサを作ることが期待できるのでこれの開発を試みる。

方法　すべて通常の方法に従つたが，その工程は　化成→再化成→活性化→メツキ→組立てである。

化成は３０５℃に加熱した硝酸ソーダ中での溶融塩化成を６０Ｖで２０分間行なつた。再化成は非水溶液中で３０Ｖを印加し１５時間行なつた。活性化は塩化第一すずと塩化パラジウムを用い，メツキは銀，銅，ニツケルについて検討した。

結果　メツキのうち，銀とニツケルは好結果がえられなかつたので銅について試作を重ねた結果，６Ｖの漏れ電流，0.01μA 以下，１２０%の容量，0.01μF 程度，損失２％以下のものがえられた。このコンデンサの特性のうち，図１に電圧－電流特性，図２に周波数特性，図３に温度特性を示した。このようにこのコンデンサは蒸着によるものと同様固体式のものよりすぐれた特性を示し，特に周波数特性は蒸着によるものより一段とすぐれており，むしろ磁器コンデンサやフイルムコンデンサに比肩しうる。

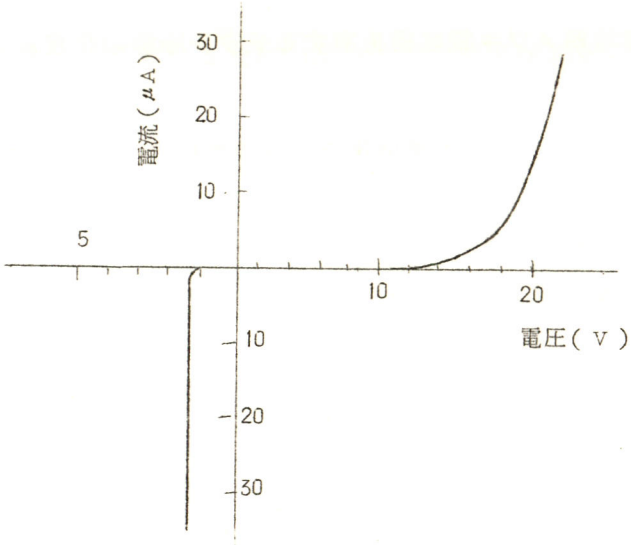


図1　電圧－電流特性

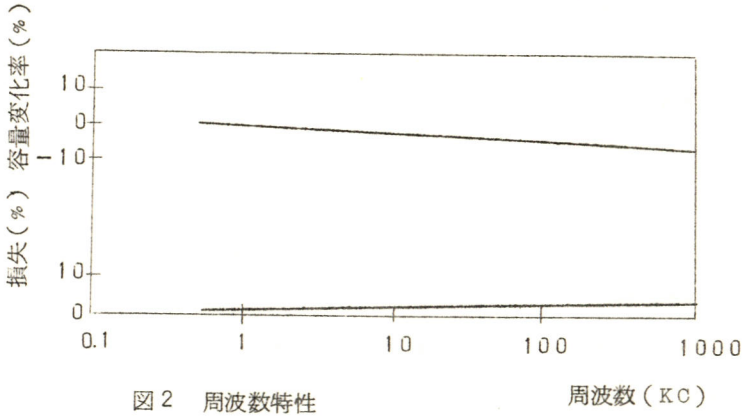


図2　周波数特性

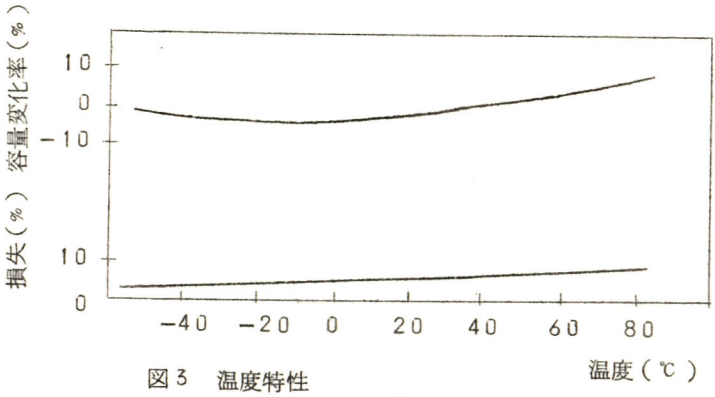


図3　温度特性

A309　タンタル陽極酸化膜の電気的特性と化成液の関連

三菱電機株式会社中央研究所　植松滋幸・柴谷俊秀

目的　Ta_2O_5薄膜の誘電特性は他の物質に比べ優れているが，Ta_2O_5を陽極酸化法で作成する場合，誘電率，誘電体損失，破壊電圧などの電気特性は，化成溶液の種類，浴温，濃度などの化成条件に大きく依存する。著者らはTa_2O_5の電気的特性と化成条件の関連性を調べるために，種々の化成液を使用し，Ta_2O_5の陽極酸化膜を形成した。

方法　浴温は室温（２２℃一定）とし，化成電圧は１００Ｖ，液の濃度を５ｗ％と一定にした。陰極にはタンタル板を使用している。タンタル板は圧延加工そのままのものを脱脂し，表面上の自然酸化物を取りのぞくためＨＦで，エッチングし，水洗した。化成を完了したタンタル板はその酸化膜上に直径１ｍｍのアルミニウムを対向電極として，真空蒸着し，Ta－Ta_2O_5－Alのコンデンサーを作り，電気的特性を測定した。

結果　上記の条件で調製した試料の周波数をパラメータにしたｐＨ－Ｑ特性を，図１に示す。ＱのｐＨ依存性は周波数が低くなるほど大きくなる。この誘電損失の機構については，Ta_2O_5の結晶化を混入不純物イオンの影響によるものと考えられるが，詳細については，現在検討している。図２は酸化膜の破壊電圧のｐＨ依存性を示している。ａは試料調製後すぐの破壊電圧を示している。ｐＨの低い方で破壊電圧が大きいのは，酸化膜の結晶化が進んでいると推測される。ｂはａの試料を焼鈍したものである。焼鈍によつてｐＨの低い所の破壊電圧が下る効果については，構造解析のデータと共に，検討を加えている。

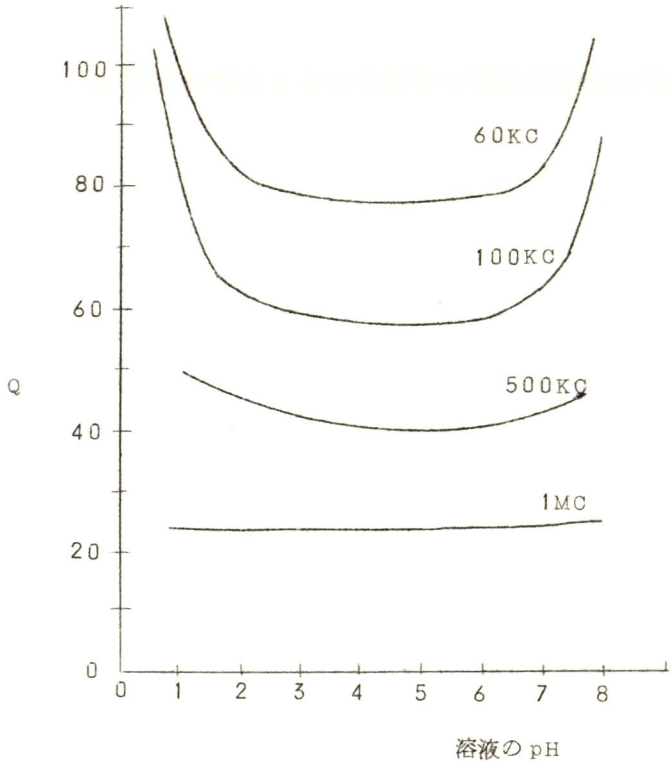


図1　Q－pH特性

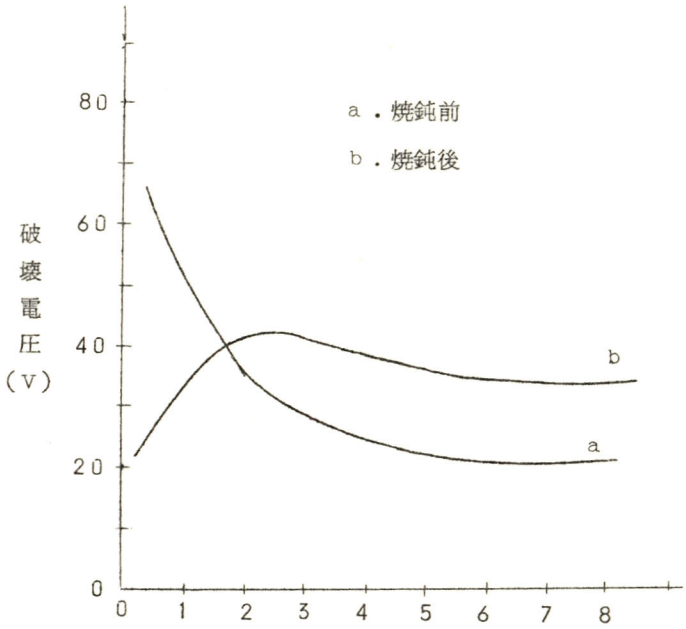


図2　破壊電圧－pH特性

A310　セレン光電池におけるクリープ現象について(1)

富士写真光機株式会社　前沢秀憲

目的　Se 光電池において一定の光の照射のもとに光電流が徐々に増加する正のクリープ，或は減少する負のクリープ現象がある。これを一定時間以上暗部に保管すると元に戻るもので，いわゆる劣化とは本質的に異なるものである。しかし現実の問題としてこれは実用上重大な支障となるもので，ことに光電池を写真機と組み合わせて露出を電気的に決める方式が多く採用されている現状で，この対策を講ずることが重要であるために以下の検討を行なつたものである。

方法

1.　クリープ現象の写真撮影における問題点

初めに光電池のクリープ現象が写真撮影に及ぼす影響の検討として，図1に示すようなゼロ点方式とＥＥ方式の2種類の方式とクリープとの関係について説明する。

2.　Se 光電池の製作

Se 光電池の構造は一般に図2に示すようなものであるが，これの製作法の概略について説明する。

3.　照度とクリープとの関係

種々の照度下での写真撮影において，同一照度でも露光条件によつて生ずる電流値の相違について検討する。

4.　負荷抵抗とクリープとの関係

光電池のクリープ現象が負荷抵抗によつてもかなりの相違を認めたので，この関係について調べた。

5.　熱化成温度とクリープとの関係

クリープの度合は試料の製作条件によつて著しく異なる傾向があるので，まず光電池製作条件の一つとして熱化成温度との関係について調べた。

結果　以上のことより一応つぎのようなことが確められた。

(1)　照度による影響としては一般に低ないし中照度では負のクリープを示し，高照度では正のクリープを示す傾向がある。

(2)　概して負荷抵抗が大きくなるにしたがつて低照度においてのみ負，中，高照度では正の

クリープを示す傾向があり，負荷抵抗が小さいと負のクリープを示す照度範囲が広く，高照度にてはじめて正のクリープ現象を生ず。

(3) セレンの熱化成温度135〜180℃ の範囲内でクリープ現象に関しては，温度による影響の全くないことがわかつた。

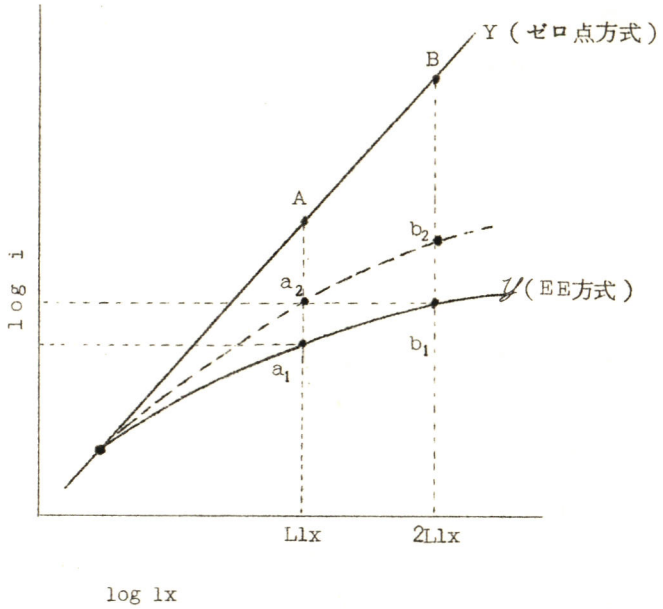


図1　露出計2方式とクリープ

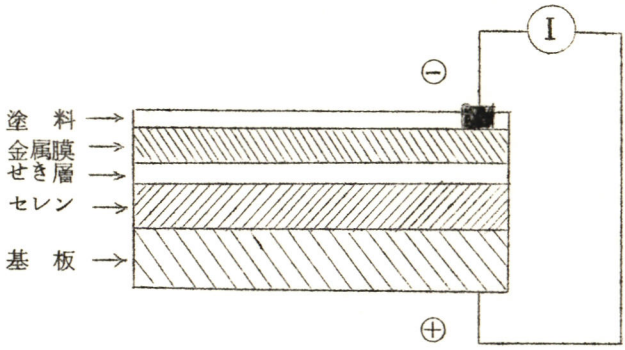


図2　セレン光電池の構造

A311 $Co_xFe_{3-x}O_4$の半導体特性

東京工業大学　熊代幸伸・佐藤　実
星野　愷

遷移金属酸化物は磁性を示すが，この半導体の特徴は電気伝導がd電子のみによるため，移動度がきわめて小さい。そして電気伝導には荷電担体がイオンからイオンへとびうつるホッピング機構が考えられている。本研究ではFe_3O_4をCo で置換した$CoxFe_{3-x}O_4$ の多結晶体について半導体特性を調べた。これらの試料の調製は粉末の作成条件，焼結時間，温度，成型圧などをできるだけ同一条件になるようにした。粉末状の$Co_xFe_{3-x}O_4$（$0<x\leq1$）は共沈法で合成した。硫酸第一鉄と硫酸第一コバルトをxの値に応じて混合水溶液とし，水酸化ナトリウム液に入れpH10とする。これを加熱し，硫酸第一鉄に対して150mol %の硝酸ナトリウムを加えて酸化する。付着水分を完全に除くため，電気炉を用い窒素ガスふんい気中で500℃，1時間加熱する。粉末$Co_xFe_{3-x}O_4$ にポリビニルアルコール水溶液を適当量加え造粒したのち，2t／㎠で成型する。さらに窒素ガス中で1000℃，1.5時間焼結する。導電率σは黒鉛電極により80～1000°K間で測定する。熱電能Qはσと同じ温度範囲にわたつて測定する。そしてつぎの結果を得た。粉末試料についてX線回折を行なうと，スピネル型構造をもち，格子定数は8.38～8.40Åである。電子顕微鏡写真によると立方状をなし，一辺が0.15～0.17μである また電子線回折によると，単結晶的な回析像が得られた。Q対絶対温度Tよりn型半導体であることがわかつた。lnσ と$1/T$ の関係より活性化エネルギーを求めた。またフエル準位，伝導電子数，移動度などの温度依存性についても検討した。移動度は室温では，10^{-4}のけたと推察され，非常に小さいことがわかつた。得られた実験結果より，ホッピング伝導やエネルギー準位図についての検討を行なつた。

A312 コバルト電着膜の磁性（第1報）電極のGeometryの問題

東京工業大学　田中　聰・佐藤　実
星野　愷

強磁性金属の薄膜は磁気記録用材料に用いられるが，1）電着によつてこれをつくる場合，電極の形状や陰極と陽極との相対的配置などの相違によつて，陰極各部における電流密度が変化し，したがつて形成された電着膜の磁性も場所によつて変化することが予期される。2）そこで電極の幾何学的な因子，すなわち電極の形状やその配置などの変化の，電着膜の磁気的性質の一様性におよぼす影響をみるため，つぎの実験をおこなつた。

形状および配置に関する要因として，陰極面積Sc と陽極面積Sa との比R＝Sc／Sa，両極中心間の距離L，両極中心間を結ぶ直線と陰極および陽極のなす角θcおよびθa などをとり，それらを変えて電着をおこない，得られた電着膜の各部の磁気特性がどのように変化するかをみた。ただし極板の形状はすべて平板状で，正方形または矩形とした。電着浴はpH 緩衝剤や界面活性剤その他の添加物を全く含まない，硫酸塩または塩化物の単純浴とした。下地は圧延銅板をバフミガキしたものを用いたが，表面状態にもとずく影響を避けるため，その上にゲルマニウムを薄く蒸着したものも一部使用した。

電極の面積比および配置にもよるが，一般的に得られた電着膜の膜厚は中央部分と縁端部分とで異なつていた。この膜厚変化の状態は電流密度などによつて異なり，電流密度の大きいところで顕著であつた。場所による磁性の変化もこれとほぼ同様な結果を示したが，中央部分と異なつた磁気的振舞を示す部分は膜の縁端部附近の比較的せまい領域であつた。この磁性の変化が単なる膜厚によるものか，あるいは結晶構造，磁化容易軸の方向などの構造的因子によるものであるかについても検討する。

（文献）　1）　J.App.Phys.Supplement to 30(1959), 31(1960)など。
2）　佐藤実，村田隆之，星野愷；電気化学協会第31回大会講演要旨集P107（1964）

A313 コバルト電着膜の磁性（第2報）
電流密度および陰極電位の影響

東京工業大学　田中　聰・佐藤　実

強磁性の金属薄膜のうち，ニッケル・鉄合金を主体としたソフトなものは，電子計算機の記憶素子用としての研究が多いが，コバルトを主体とした高保磁力のものについても最近研究が活発になつてきた。とくにリンを含むコバルトまたはコバルト・ニッケル合金などの薄膜は，大きい保磁力を有し磁気記録体として有望視されている。しかしその結晶構造と磁性との関係，とくに高保磁力の発現機構については，まだ解明の余地がある。本報告ではこれらの問題を対象として，コバルト電着膜の特性におよぼす電着条件とくに電流密度および陰極電位などの影響を調べた。

電流密度および電極電位を定値にするため，変動率0.1％の安定化電源をつくり，100v交流から所要の直流電圧を得た。この装置は浴電圧を一定に保つだけでなく定電流電源としても，また陰極電位の定電圧電源としても用いられる。これによつて電流密度を広い範囲で変化させ，形成される電着コバルト膜の磁気的性質におよぼす影響を調べた。電着浴は第1報と同じく硫酸塩または塩化物の単純浴を用い，添加物は加えていない。温度は15～50℃の範囲で変化させた。カキマゼはおこなわない。電極の幾何学的条件は原則として2枚の平板電極を平行に対置したものとし，両極間の距離はかなり大きい範囲で変化させた。

電流密度を増すと，同じ膜厚では保磁力はあまり変化しないが，ヒステリシス・ループの矩形比が小さくなつた。膜厚を変化させた場合は，一般に膜厚と電流密度とを共に小さくすると保磁力は大となるが矩形比は小となり，膜厚と電流密度とを共に大きくした場合にはほぼその逆であつた。

これらの磁性の変化の原因について考察し，また陰極電位を一定に保つた場合の電着膜の磁性についても述べる。

A314　酸化鉄の磁性における時効と焼なまし効果

東京工業大学理工学部　今岡保郎・佐藤　実
星野　愷

マグネタイトと$\gamma-Fe_2O_3$の中間酸化状態にある酸化鉄では，保磁力の異常増加現象１），２）や時効３）などが観測される。著者らは種々の実験結果によつて，これらの現象間に密接な相関性があることを認めた。しかしこの原因はまだ明らかにされていない。本研究では酸化反応(1)と，還元反応(2)において試料組成と磁性との関係を調べた。

$$4Fe_3O_4+O_2 \rightarrow 6\gamma-Fe_2O_3 \qquad (1)$$

$$3\gamma-Fe_2O_3+H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4+H_2O \qquad (2)$$

また結晶内部のひずみがこれらの現象に及ぼす影響を調べるために，焼なまし効果の実験を行なつた。

試料は針状，粒状の２種類を用いた。実験(I)は反応(2)に関するもので，$\gamma-Fe_2O_3$を水素中３００～４００℃で徐々に還元し，マグネタイトに至るまで種々の酸化状態にある粉末をえた。その磁性の測定および室温時効を観測した。実験(II)は反応(1)に関するもので，酸化途上にある試料に室温時効または高温時効をおこさせ，これに種々のふんい気中で焼なまし処理を施した。

針状試料を用いた実験(I)によれば，還元過程では酸化過程でみられたような異常に大きい保磁力はえられなかつた。また室温時効においても，酸化過程の試料に比べておこり難い傾向がある。実験(II)によれば，真空中で焼なまし処理を行なうことによつてHcの減少がみられた。これらの結果と従来えられた実験事実とを総括し，保磁力の増加機構について検討した。

文献

１）今岡保郎，佐藤実，星野愷，電化**32**，５８１（１９６４）．
２）並河守，佐藤実，今岡保郎，栃原重三，電化**31**，３７（１９６３）．
３）今岡保郎，電化**32**，５０２（１９６４）．

A315　蒸着薄膜の構造と録音特性

東京工業大学　牧野良誓・佐藤　実
星野　愷

蒸着薄膜に磁気記録を行なう場合，Hc が小さい試料は短波長域における感度の低下が著しく，また消磁した状態での雑音がかなり大で，高周波の再生出力が測定できないことがあつた1）。短波長域の感度低下は主に自己減磁によるものと考えられるが，それよりも著しく感度が低下するものがある2）。そこで種々の条件で作成した蒸着膜の録音特性と磁気特性，ならびに膜の構造の関係について調べた。

Fe，Coを厚さ0.03mmのリン青銅板およびスライド・ガラス板に蒸着した。基材はすべて約300℃でベーキング処理を行ない，磁性膜の蒸着に先だつて300℃でAlを薄く蒸着した。磁気特性は，リン青銅板に蒸着した試料を切断して重ね，引抜き法により測定し，膜厚は飽和磁束および顕微干渉計法により求めた。録音特性はガラス板に蒸着した試料について，シートレコーダとピーク値指示電圧計を用いて測定した。

はじめ基材温度が低い場合は，ベーキング処理をしたにもかかわらずガラス板に蒸着した膜は剥れやすかつたが，ベーキングの後にあらかじめAlを蒸着することにより膜の接着性はよくなつた。表に試料の作成条件および特性を示す。録音特性をみるとFe，CoともにHc が高い試料は特性の再現性がよいが，Hc が低い試料は再現性が悪く，膜の摩耗が著しく，さらに雑音が大で，高周波の特性は測定できなかつた。図に周波数特性の例を示す。さらにこれらの試料の消磁状態および録音状態においてKerr　効果を観察した結果について述べる。

1）　電気化学協会昭和39年度北陸支部秋季大会講演要旨集p．13
2）　昭和39年度電気通信学会全国大会講演論文集№169

表　1

試料番号		251*	252	253	254	255	256	257
物質		Co	Co	Co	Fe	Fe	Fe	Fe
基材温度(℃)		120	300	120	120	120	300	300
蒸着時間(min)		15	30	38	35	10	30	10
膜厚	磁束より	0.42	0.78	0.81	1.43	0.25	1.29	0.37
(μ)	光学的	—	0.82	0.96	1.45	0.69	1.33	0.29
Hc (Oe)		117	140	100	104	94	34	40
Jr/*Jm*		0.37	0.46	0.25	0.48	0.46	0.56	0.80
バイアス(mA)		0.20	0.20	0.15	0.18	0.12	0.06	—
飽和出力(dB)		40.0	46.0	38.0	46.5	41.5	—	—

真空度：1×10^{-4} mmHg　　* Al蒸着を施さない。

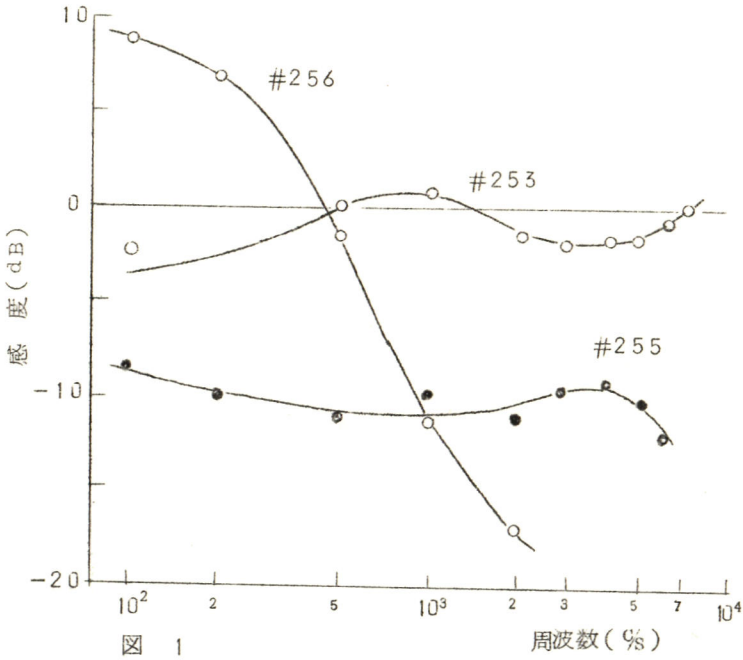


図　1

A316 フエライト原料としての新しい酸化鉄

東京工業大学資源化学研究所　清水義勝
東京電気化学工業株式会社中央研究所　稲垣誠
東京工業大学資源化学研究所　舟木好右衛門

目的　塩化第二鉄の気相酸素分解によりえられる酸化鉄は高純度微粒子であり，その応用面にも高性能をもつことが期待される。とくに空気予熱法によりえられるものはきわめて微粒子であり，これの低温分解の場合はα-Fe_2O_3 に該当しない新しい酸化鉄の存在が認められた。この新しい酸化鉄についてはη-Fe_2O_3 と名付けてすでにその概略を発表したが，さらにη-Fe_2O_3 およびこれを加熱してえられるα-Fe_2O_3 について二，三の性状を調べ，またこれらと金属酸化物との混合焼成によりフエライト生成に至るまでの様相について検討を試みる。

方法　空気予熱法により約４００℃にて分解してえられたη-Fe_2O_3，およびこれを４００～４５０℃にて加熱してえられたα-Fe_2O_3 について，塩素，水分その他の不純分を調べ，ＢＥＴ法，電子顕微鏡写真などにより粒子の状態を観察し，またＸ線回折により格子不整を検討し，結晶子径を求めた。つぎに$MnCO_3$ またはこれから調製してえたMnO と上記の酸化鉄とをそれぞれ混合し，窒素気圏中にてマンガンフエライトの生成する様相を示差熱分析装置により同一条件の下に観察し，これと平行して各部分の試料をＸ線により調べた。なお比較のため優秀市販品とされている酸化鉄についても同様の検討を行なつた。

結果　η-Fe_2O_3 は微粒子の集りであり，これの３３０℃，6hr の真空加熱により塩素および水分の含有はきわめて少なくなる。またη-Fe_2O_3 を加熱してえられるα-Fe_2O_3 も不純分は微量であり，またＸ線により市販品に比べて格子不整が認められる。ＤＴＡの結果はMnO とα-Fe_2O_3 の場合は約６００℃にわずかに発熱ピークが認められ，MnO とη-Fe_2O_3 の場合は約５００℃において前者より大きい発熱ピークを示し，$MnCO_3$ とη-Fe_2O_3 では$MnCO_3$ の分解直後約４８０℃に発熱ピークがある。これらのピークの前後のＸ線測定によりいずれのピークもマンガンフエライト生成のために起るものであることがわかつた。これに対し市販品とMnO との場合はピークはほとんど認められないで，７００℃程度でフエライトを生成する。η-Fe_2O_3 が直接MnO と反応するものであるが，いつたんきわめて活性度の高いα-Fe_2O_3 が生成し，直ちにMnO と結合するものであるかはまだ結論するまでには至らない。

A317 高分解能デイジタル磁気記録テープ

東京電気化学工業株式会社　栃原重三・牧野吉明
並河　守

目的　筆者らは電子計算機用デイジタル磁気記録テープについて前報までに磁性膜の厚さ，磁性粉含有量，保磁力，磁気向方配列などの諸効果について報告したが，本報ではそれらの結果を綜合的に集約し，保磁力の向上，充テン率の増大，磁性膜厚の減少をはかり，さらに十分な磁気向上配列処理を施すことにより，現在汎用されているものよりも性能のすすんだ磁気テープを得ることを目的とした。

方法　保磁力を増し，熱安定性を保ち，磁気向上配列効果をあげるため，従来の磁性粉に比してはるかに寸法の少さい針状γ-Fe_2O_3（長さ0.4μ，針状比5／1，Hc=3400e）を開発した。そしてこれを結合剤，溶剤，可塑剤などと混合して磁性塗料とするさい，ボールミルなどで長時間混和して分散を十分行なつて，塗膜乾燥時に磁性粉含有量が2.0g／cc（通常は1.4～1.5g／cc）となるような充テン率の大きい塗料とした。塗布時の向方配列磁場は9000e である。また表面平滑処理を行なつた。なお磁性膜厚は6，12μの2水準をとつた。

結果　このようにして得られた試料の入出力特性曲線を図1に示す。測定は，テープ速度38cm／sec，RZ記録方式，くり返し周波数500c／sec，記録ヘッド，および再生ヘッドのギャップ幅はそれぞれ10μ，6μの条件のもとに行なつた。図中実線A，Bはこの実験による厚さ6，12μの試料であり，破線Cは比較のため現在汎用の外国製電子計算機テープの例である。試作のBは厚さが6μでCの½であるにもかゝわらず，出力レベルはCよりも大きくなつている。表1は各試料の記録電流20mAにおける分解能である。試料Aは厚さが薄くなつたために分解能はかなり改善されている。以上の結果より所期の目的を達し得る見通しをもつことができた。

表1　分解能

	A	B	C
磁性膜厚（μ）	6.5	12.3	11.5
分解能（μs）	26.0	36.0	37.5

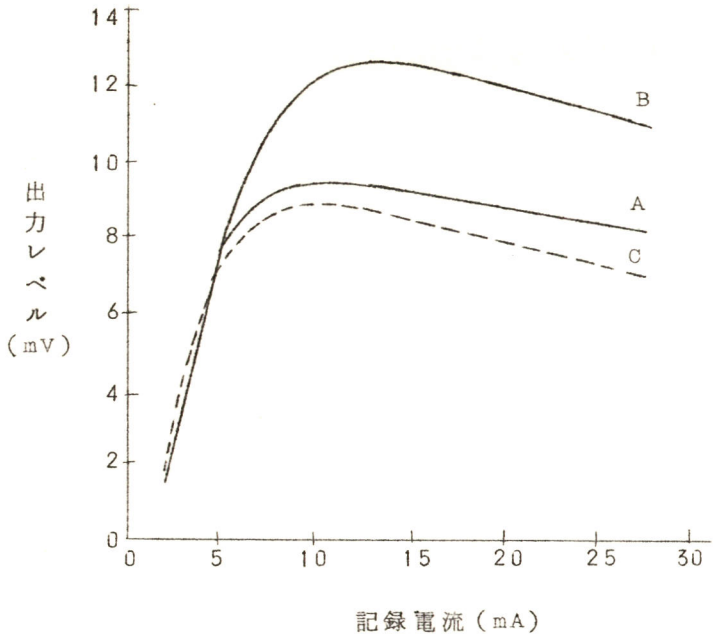


図1　入出力特性

A318　焼結型電解コンデンサ陽極の形状と損失との関係について

松下電器産業株式会社無線研究所　中田維明・南　晋一

目的　焼結型電解コンデンサの陽極孔中の電解質の抵抗による損失は，D.A.McLean 1)やJ.Vergnolle 2)により等価回路から考察されているが，長さ／直径比が大きいかまたは小さい円柱状陽極に関するものである。実際の陽極はこれらの中間の形状の場合が多く，本報告ではこのような円柱状陽極の形状，寸法と損失との関係について考察した。

方法　化成した種々の寸法のチタン焼結陽極を20％硝酸ナトリウム水溶液中で白金板を対極として交流ブリッジ静電容量および損失を測定した。焼結型コンデンサを抵抗と静電容量が均質に分布した等価回路からなると考えて，陽極寸法と等価直列抵抗との関係を導き実測値との対応性を調べた。

結果　円柱状陽極の側面と中心点との間に側面に相似で平行な等電位面を仮定すると，陽極中心から半径方向にXの距離の面における電位Vは

$$\frac{d^2V}{dt^2}+\frac{2}{t}\frac{dV}{dt}+V=0 \quad \text{----------} (1)$$

ただし　$t=j\alpha x$　　$\alpha^2=\dfrac{3L^2pwk(j+\delta)}{2(L^2+2r^2)(1+\delta^2)}$

から導かれる。Lは陽極の長さ，rは半径，wは交流の角速度，jは$\sqrt{-j}$，δは酸化皮膜の$\tan\delta$，kおよびδは焼結陽極に分布する単位体積あたりの静電容量および電解質の比抵抗である。インピーダンスは

$$Z=\frac{\delta L\sin p}{2\pi(L^2+2r^2)(p\cos p-\sin p)}\text{----------}(2)$$

ただし　$p=j\alpha r$

で与えられ，低周波数における静電容量，および酸化皮膜の$\tan\delta$を無視したときの等価直列抵抗は，

$$C=\pi r^2Lk\text{-------}(3)\qquad R=\frac{\delta L}{10\pi(L^2+2r^2)}\text{-----}(4)$$

で与えられる。(4)式は陽極の半径，長さと等価直列抵抗との相対的な関係を与えるから，ある形状の陽極を基準試料とし，この試料の測定値，計算値と他の試料の値との比の対応性を調べた結果比較的良好であつた（図参照）。

1）　D.A.Mclean, J.*Eletrochem.Soc.*, **108**, 48(1961)

2）　J.Vergnolle, *ibid.*, **111**, 799(1964)

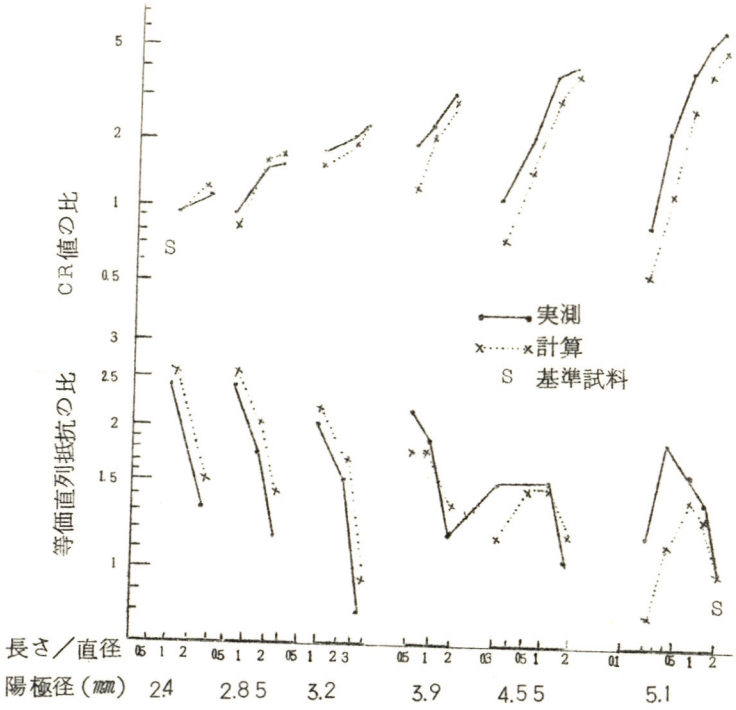


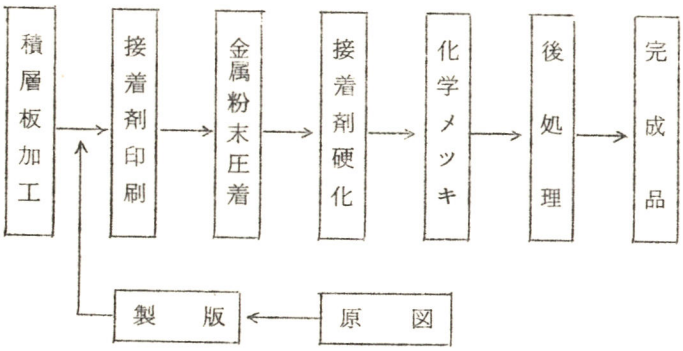
図　1

A319　金属粉末を用いた印刷配線板の製法と特性

松下電器産業株式会社無線研究所　広幡兵伍・中村　恒
南　晋一

目的　銅はく接着積層板を原材料とする印刷配線板は，その製法上材料のむだが多い。これを避ける一つの試みとして，金属粉末および化学メッキを主体として導体を構成する印刷配線板の開発を行ない，製法ならびにそれに関連した2～3の特性について検討を加えた。

製法　あらかじめ適当な形状に加工した積層板上に接着剤を所定回路状に印刷し，これに金属粉末を散布圧着した後接着剤を硬化させる。次に金属粉末上に化学メッキを行なつて導体を形成させる。



これらの各工程において，金属粉末の形状，粒度，接着剤の厚さ，化学メッキの方法などについて検討を行なつた。

特性　上記諸条件を検討した結果得られた特性はほぼ次の通りである。

1. 導体の積層板に対する接着強度は，垂直方向に対する引張強度として7～8 Kg／7 mm²が得られた。

2. 幅2mm 長さ100mmの導体層に一定電流を通電して導体中央部の温度上昇を測定して電流容量を求めた結果，43A／40℃（導体厚約10μ），6.8A／40℃（導体厚約30μ）を得た。

3. xxpのフエノール樹脂積層板にくし型電極を構成して表面導体間の絶縁抵抗を測定した結果，常態で10^5～10^6MΩ，40℃90%R.H.96時間処理後10～10^2MΩであつた。し

かし積層板表面に絶縁性塗料を塗布すると常態で10^5～10^6MΩ，40℃90%R.H.96時間処理後も10^5～10^6MΩ であつた。

4. 耐はんだ性は230～260℃の温度範囲で5～15秒間デイツプソルダリングした結果異常は認められなかつた。

学術講演

101～110

201～211

301～316

C

C101 酸性溶液中におけるクロムメッキの不働態化状態について

大阪府立大学工学部　古川直治・林忠夫・石田武男

目的　クロムメッキは防食および装飾用として，光沢ニッケルメッキ上に0.2～2 μの厚さに用いられる。これはニッケルメッキの厚さに比べると極めて薄いものであるが，素地金属材料の防食に役立つことはよく知られている。このようなクロムメッキの耐食性の原因の一つに，通常の環境における不働態化が考えられる。したがってクロムメッキの不働態化過程を明らかにすることがメッキによる防食研究の基本的課題であると考え，基礎的研究を進めている。本研究においてはクロムメッキを電極として用い，硫酸々性溶液中における不働態化状態を電気化学的に検討した。

方法　クロムメッキを電極とし，ポテンシオスタットを用いて，主として0.1 N－H_2SO_4中における分極曲線を測定した。クロムメッキ試料はクロム酸（CrO_3）250 g/ℓ ＋濃硫酸（H_2SO_4），2.5 g/ℓ のメッキ浴から60 μの厚さにメッキしたものを用いた。

結果　0.1 N－H_2SO_4（25℃，pH＝1.3，N_2飽和）中において求めたクロムメッキの定電位アノード分極曲線を図1に示す。曲線A，Bとも試料電極を－0.7 V（v.s.S.C.E.）～－0.8 Vの活性態電位に保って表面皮膜を除いたのち，自然電極電位（－0.82 V・pH＝1.3）から貴な電位方向へ分極したものである。電位を一定速度で掃引した場合の分極曲線Bは，ほぼ定常条件において測定したAと比べると，特に不働態電位における挙動が異なる。Aは－0.5 V付近で還元電流が流れるがBには観察されない。一方Bには＋0.1 V付近において一つの電流peakが現われ，少なくとも二つの反応が生じている。図2はポテンシオスタットを用いて不働態電位＋0.6 Vに6時間試料を保持したのち電解電流を遮断した場合のdecay curveである。電位は時間とともに卑な電位方向へ変化するが，＋0.1 V付近で一時停滞したのち－0.4 V付近の電位に達する。しかし0.1 N－H_2SO_4中においては－0.4 V付近より卑な電位への移行は認められなかった。この結果クロムメッキには自然腐食状態（－0.82 V，pH＝1.3）から貴な電位において少なくとも二つの安定な電位，E_1，E_2が存在するものと考えられる。

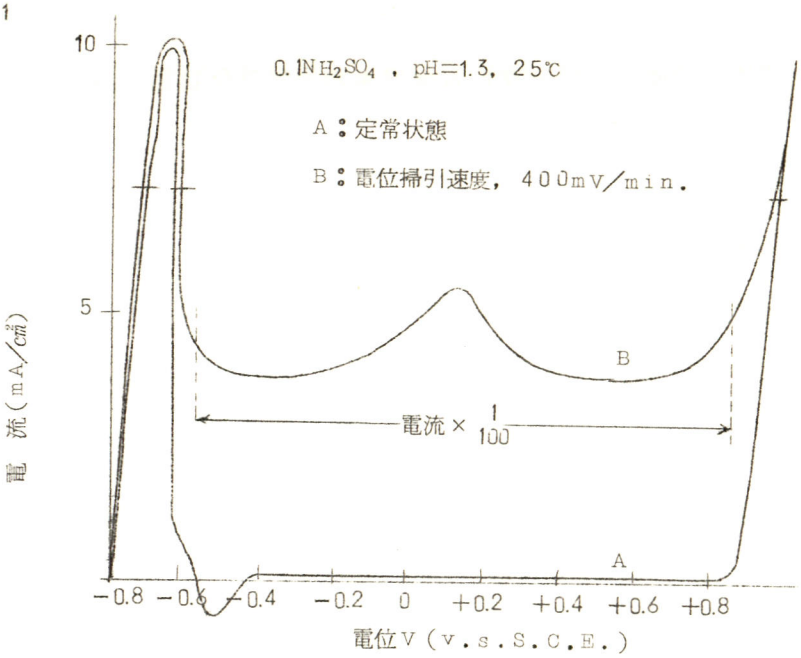


図1. クロムメッキの定電位アノード分極曲線

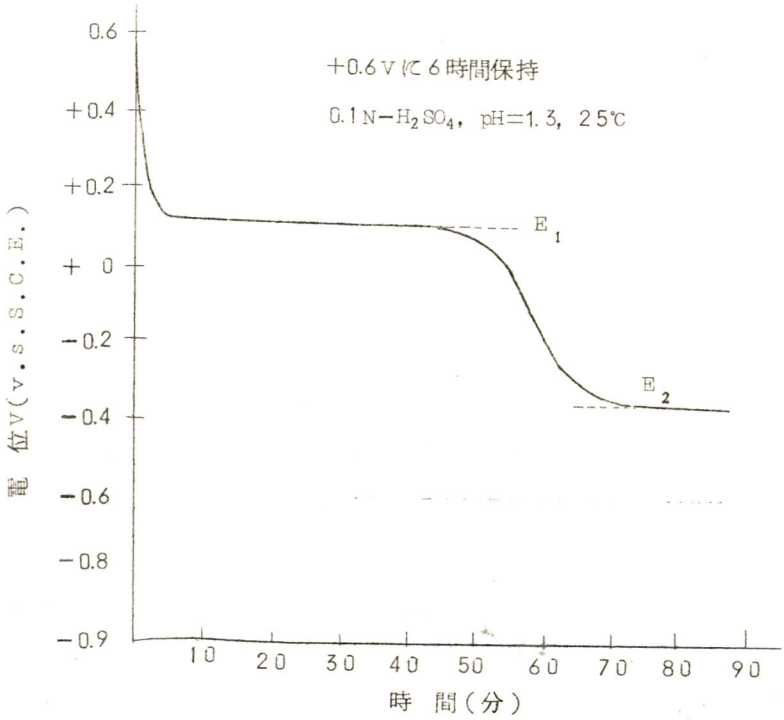


図2. 不働態クロムメッキの電位減衰曲線

C102 中性水溶液中における不働態Feの分極挙動

北海道大学工学部　永山政一・川村静夫

目的　最近金属不働態の研究においてPotentiodynamic 法とよばれる一つの非定常分極曲線の測定がしばしば行われているが，得られた曲線には通常いくつかの明瞭な電流のピークが現れ，これらはそれぞれ電極面で生起する諸種の異なった反応に対応するので，不働態の機構を解明する手掛りになる。本研究ではこの方法を用いて硼酸－硼砂混液（N_2飽和，pH6～9）中のF_eのアノード挙動に対する溶液pHの効果およびO－フエナンスロリン添加の影響を調べ興味ある結果を得たので報告する。

結果　アノード分極曲線には，電位E_a^1，E_a^2およびE_a^3で表する3つの電流ピークが現れる（図1，2・定常分極曲線ではE_a^2の位置に1つのピークがみられるにすぎない）。ピーク電位の位置はpHが大となるにつれていずれも卑電位の方向に移行し，ピーク電流は小さくなる傾向がある。これらの各ピークで優勢に起る反応は，それぞれE_a^1……F_eより$F_{e_3}O_4$薄層の生成，E_a^2……F_e^{++}イオンとしての活性溶解，E_a^3……不働態皮膜の形成（pH＝8.4）と考えられる。pH 8.4と6.5の場合の挙動の大きな差は次のようである。すなわちpH 8.4ではE_a^3の領域で，活性溶解が全く停止すると共に活性態で溶出したF_e^{++}イオンの酸化（$F_{e_2}O_3$不働態皮膜の生成）が進行する（図1）。これは皮膜表面に例えば$F_{e_k}^{6+}F_{e_{2-x}}^{3+}\square_x\cdot O_3$の欠陥構造を生ずるためとして説明しうる。pH 6.5のときには，E_a^3の領域でもなおF_e^{++}イオンの溶出が活発に進行し，電位がE_a^3の山を越えてはじめて溶解が停止する。また溶出したF_e^{++}イオンは不働態領域に入ってもほとんど酸化されない。

溶液にO－フエナンスロリン，α，α'－ジピリジル（いずれもF_e^{++}と安定な錯化合物をつくる）を加えた場合，pH 8.4では無添加のときと全く同一の分極曲線が得られるが，pH 6.4では，E_a^3をやや越えたところで電流がいちじるしく増大し，試料ははげしい点蝕を起す。これらの事実より上記の2つのpH値における不働態の機構はかなり異ることを指摘しその解釈を試みた。

C 1 0 2

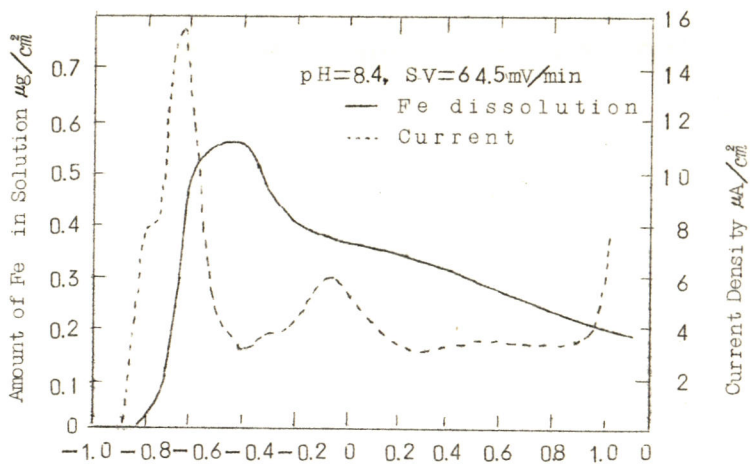

pH=8.4, SV=64.5mV/min
— Fe dissolution
···· Current
Amount of Fe in Solution μg/cm²
Current Density μA/cm²
Potential volt

図 1

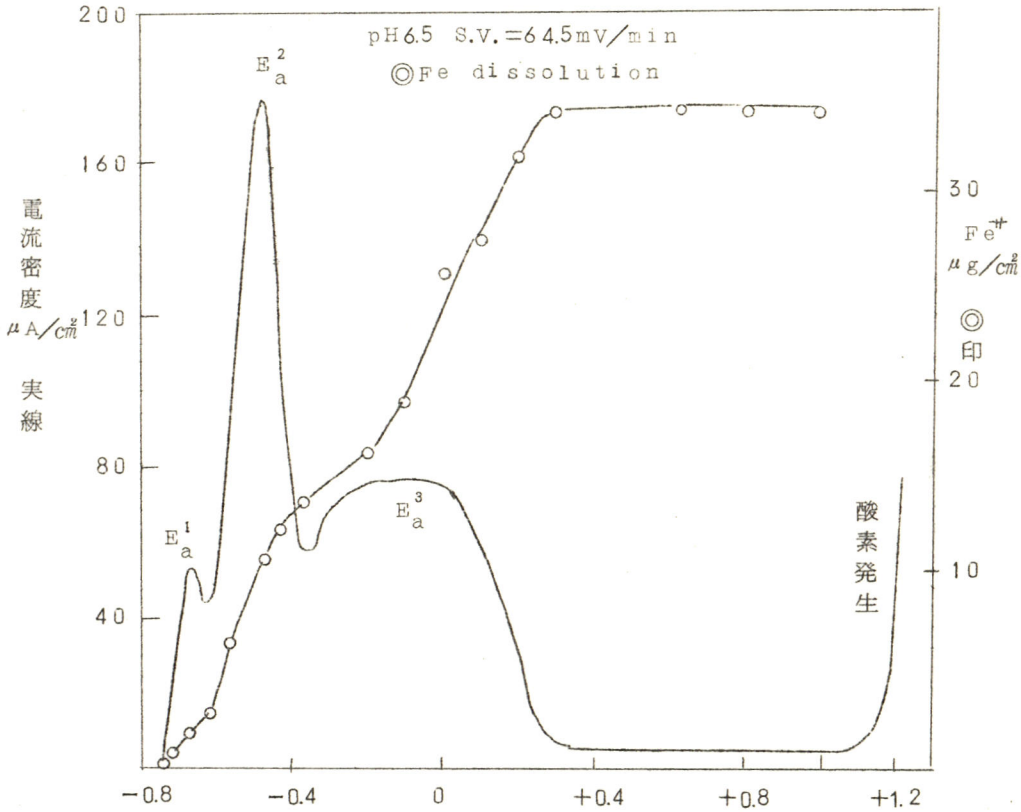

pH6.5 S.V.=64.5mV/min
◎Fe dissolution
電流密度 μA/cm²
実線
Fe++ μg/cm²
◎印
酸素発生

図 2

C103 H_2SO_4溶液中におけるPb−Sb系合金の腐食

松下電器産業株式会社中央研究所　関戸聰・加藤貞夫・福田雅太郎

目的　鉛蓄電池にはPb−Sb系合金が使用されており，それらの腐食が何によるかを究めることは重要であるが機構が複雑であるためか，定量的に表わすことが難かしかった。本報ではこれに対して二・三の評価法を顕微鏡およびX線マイクロアナライザによる観察を併用して，これら合金の腐食の解析を行った。

腐食の評価法　Pb−Sb系合金では腐食生成物が皮膜となって表面を覆うので，腐食がこれによって影響され，また金属状態で静置される場合と，陽極酸化を受けている場合とは，機構的にも異なるものと思われる。そこで評価法としては金属の状態での浸漬時の腐食速度を評価する交換電流の測定，陽極酸化時の経過を示す電位変化の測定，そしてoverall の腐食を評価する意味で重量損失測定の三つをとった。

Ⅰ）　交換電流の測定……直流を流す代りにCoulosymmetric等矩形波交流を流し，再現性のよい結果を得た。また予備実験によりfaradaicの電流が流れ出す周波数は80cycle附近であることが分ったので，実験はこの周波数で行った。

Ⅱ）　陽極酸化電位変化の測定……faradaic等電流が流れる巾の狭いパルス電流（20 mA/cm^2 …… 100 μ sec）を流し試片を陽極化して後，濃度分極が回復したところの電位をHg_2SO_4 電極に対して測定した。

Ⅲ）　陽極酸化重量損失の測定……2.75V定電圧で試片を陽極化し，約30日間経過して後重量損失を測定した。

結果　交換電流の大きいものは，陽極化の過程で−0.45V附近にとどまる期間が長く，重量損失も大体大きかった。また点食が著しくなった。その著しい相違が見られるSbcont. の異なるものの交換電流と重量損失を図1に挙げる。その場合の陽極酸化電位変化は図2の如くであった。

X線マイクロアナライザおよび顕微鏡観察によると腐食されている部分は粒間であり，共晶相であることが明らかとなった。

防食に効果のある微量添加元素の効果も−0.45V附近にとどまる反応即ちSbの溶解反応を

阻害することにあるものと思われる。

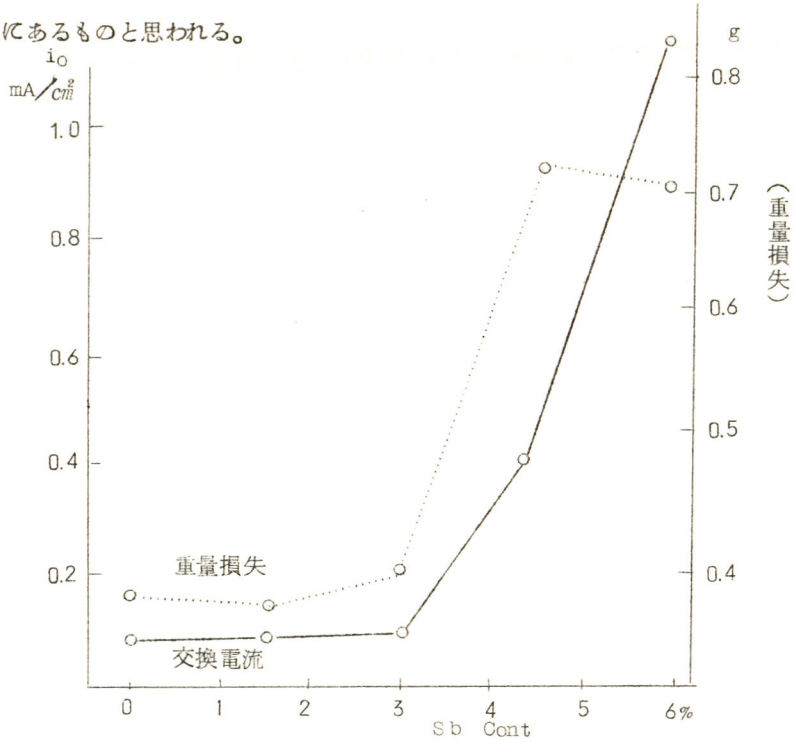


図 1　Sb Cont と交換電流及び重量損失との関係

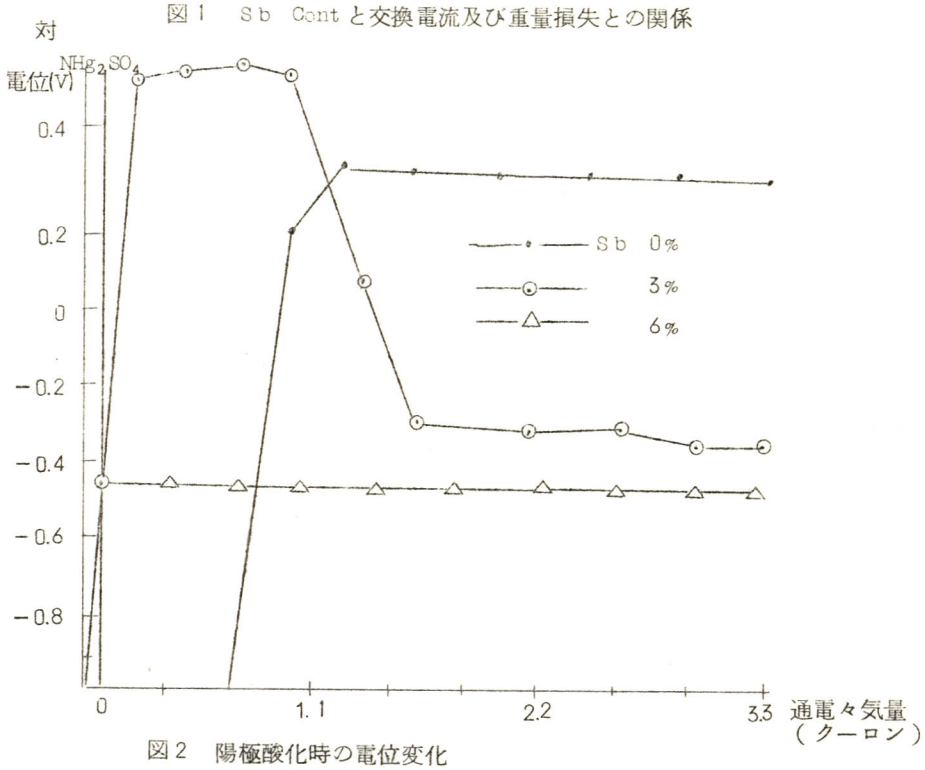


図 2　陽極酸化時の電位変化

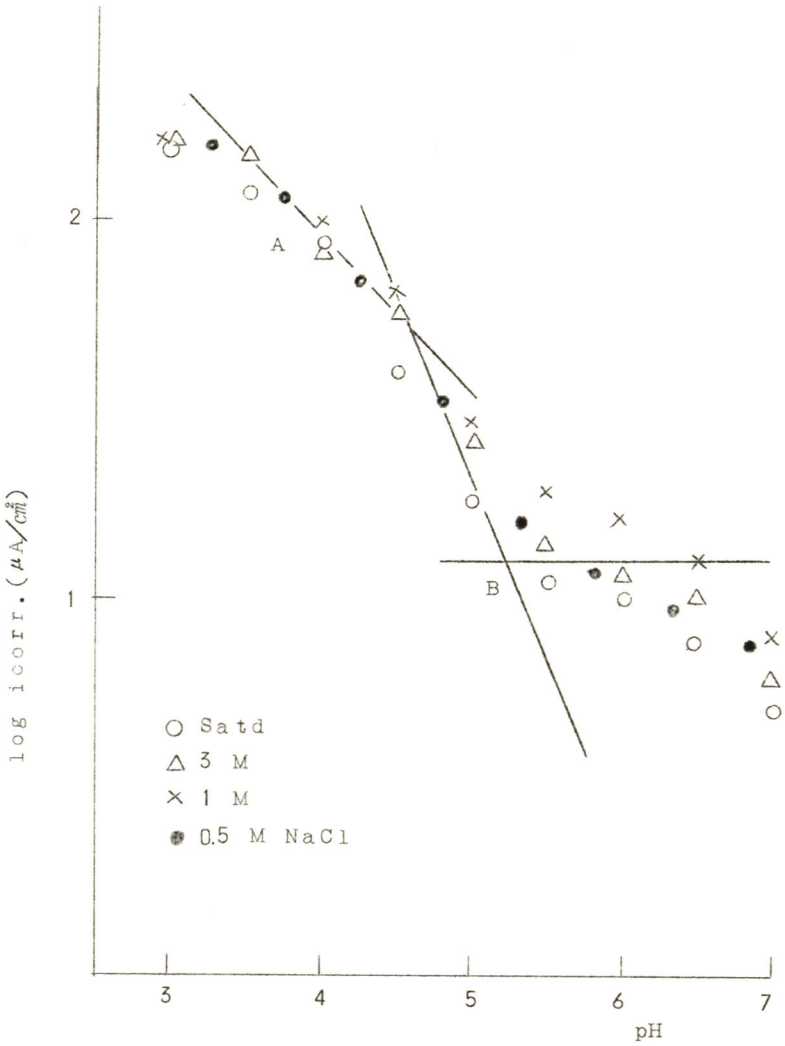
C104 pH−stat法による中性食塩水溶液における純鉄の腐食速度の測定

北海道大学工学部　諸住　高
Oak Ridge National Laboratory　F.A.Posey

目的　pH−stat 法を利用して，各種濃度のNacl ek 溶液における純鉄の腐食速度をpH の関数として求めるとともに，腐食電位，分極特性の測定結果も考慮して，とくに中性附近のpH 領域における酸素の存在しない場合の純鉄の腐食にたいするpH の影響をしらべた。

方法　pH−stat は可逆水素電極（Pt）と定電解装置を組合せ水溶液のpH を所望の価に保持する型式のものを使用した（J.Electrochem.Soc.，**110**，1183 (1963)）。このpH−stat で pH を一定に保持した腐食試験液のなかに金属試験片を投入すると，腐食反応によるH^+の消耗がpH−stat 系の外乱として作用し，このH^+消耗を補償するように水素電極反応が白金電極上に一方向に起る。定常状態においてこの電解電流とH^+の消耗速度とがバランスし，これによって水溶液のpH 保持と腐食速度の観測を同時に行われる。この研究においては上述の方法を応用し，Cohenらの方法によって電解研磨した純鉄（Zone−Vefined）の腐食速度をpH 約3～7，温度50～70 °C，Nacl濃度0.5M～飽和の各条件下で測定するとともに，同じ条件下において腐食電位ならびに分極特性を併せ測定した。

結果　腐食速度の実測例として70 °Cにおける測定結果を図に示す。腐食速度はNacl濃度によってあまり変化しないが，pH による変化はpH 領域によってかなり差異があることがわかった。たとえばpH 3.5ないし4.5の弱酸性領域（A）においては，腐食速度の対数はpH の略−0.4乗に比例，pH 4.5～5附近ではpH の約−1乗に比例，pH 6前後では（C），殆んど変化せず，pH 7以上では急速に減少する。腐食電位については（A）領域ではpH の増加にたいし（$\frac{RT}{F}$）の傾き，（B）領域ではこれよりもかなり大きな傾斜で卑方向に変化するが，（C）領域もしくはより高いpH ではpH に関係なく略一定となる。これらの結果はアノード，カソード分極特性の傾斜，pH による移動を考慮して解釈した。


2
1
log icorr. (μA/cm²)
A
B
○ Satd
△ 3 M
× 1 M
● 0.5 M NaCl
3
4
5
6
7
pH

C105　不銹鋼の応力腐食割れ生成過程に対する迅速分極測定法の適用

北海道大学工学部　小谷啓一・石川達雄
佐藤教男・岡本　剛

目的　不銹鋼の応力腐食割れの機構については，従来主として鋼の自然電極電位の変化等に注目した定性的な説明がなされているにすぎない。定量的な解釈を行なうためには，割れ発生過程とその成長過程とを別々に分けて検討する必要がある。

本研究においては従来から多く使用されてきた $MgCl_2$ 溶液系を $CaCl_2$ 溶液系に換えることにより，この両過程の分離が可能となった。本報告は迅速分極測定法による腐食速度と表面観察による割れ発生数との時間的変化を明らかにして，両者の対応のもとに応力腐食割れの機構を考察したものである。

方法　70℃～90℃，40%$CaCl_2$ 水溶液における304型不銹鋼線材（ϕ＝1.4mm）に種々な一定の引張り応力（0～45kg/mm^2）を加え，破断に到るまでの腐食割れ過程を検討した。まず浸漬初期の割れ形成過程について，主に顕微鏡観察により割れ発生数の経時変化に関する知見を得た。次いで割れ成長過程に対して迅速分極測定法（Rapid Method）を適用し，種々の割れ成長段階における腐食速度を推定した。

結果　i）腐食試験液に浸漬された不銹鋼試片には応力の存否に関せず，まず孔食が表生する。　ii）応力が存在すると，孔食を起点として微細割れが発生する。したがって割れの形成には応力条件に応じた誘導期間（t_i）が存在する。　iii）割れ形成過程における割れの発生数は浸漬時間の対数に関して略比例的に増加する。　iv）一方腐食速度も割れ発生後の時間経過と共に，略対数的に増大する。　v）前述の2つの実験結果から，各時間における割れ1個当りの腐食速度（i_0）が求められる。この i_0 は割れ成長過程の初期においてほぼ一定の値になる。その後 i_0 が急激に増大し，破断に到る。i_0 の急激な上昇開始時期は微細割れ（fine crack）から開口割れ（open crack）への移行時間に対応するものと思われる。　vi）割れ成長過程における i_0 の見かけ活性化エネルギーは，時間の経過と共に次第に増加する。その最終的な値は補正した破断時間（$t_f - t_i$）から算出し得る平均割れ進行速度の温度依存性（約20kcal/mol）にほぼ一致する。

C106 アルミニウムの陰極溶解

慶応義塾大学工学部　太田守彦・岸　富也
永井　隆・武井　武

アルミニウムを陰極として，その溶解の平衡電位以下に分極させた場合，平衡論的には安定領域であるにもかかわらずアルミニウムが溶解する現象を見出した。

従来報告されているアルミニウムの陰極溶解反応は，その電位が溶解の平衡電位付近にあって，しかも陰極電流によって電極表面が塩基性となり酸化皮膜が溶解するときに局部電池反応が増加することによって起きると考えられている。

したがって，溶解の平衡電位より卑な電位においては，上記の局部電池による溶解反応量は減少するはずである。これに反し著者らの研究において見出された溶解現象は電位の低下とともに増加する傾向が見られ，全く異なった機構によるものと推定された。そこでこの溶解現象を電気化学的に究明しようと試みた。

試料電極には純度９８％のアルミニウム板を使用し，これを燐酸溶液中で電解研摩した。なお電極面積は１cm^2とした。溶液には種々の緩衝溶液を使用した。アノードには白金を用い，蓄電池を電源とし，１Ｎkcl カロメル電極を照合電極とし，真空管電位差計で定電位にアルミニウムを陰分極させ，陰極溶解実験を行なった。溶解量は主としてその電極減量から求めた。実験はすべて２５ ℃定温水ソウ中で行なった。

溶解量はその電解時間に対し，ほぼ直線的に増大する傾向がみられ，また電位に対しては，－５Ｖから－２０Ｖの範囲で電位の低下とともにほぼ直線的に増加し，この直線を溶解量０に外ソウすると，その電位はほぼアルミニウムの溶解の平衡電位に近くなる。またこの溶解量がほぼ通電量に比例していることなどからこの陰極溶解は電気化学的な反応であろうと推定された。またさらに溶解時に発生する水素ガス量が，これも並列につないだ水電解ソウの陰極より生ずるそれより多いことから，ここで採上げたアルミニウムの陰極溶解は，アルミニウムと水素，あるいはアルカリ金属との合金化による溶解であると推定した。

C107 超音波利用の腐食試験

超音波化学研究所　白　石　　武

目的　金属面のメッキの強さを試験する際超音波を利用し短時間中に調べる。

方法　ステンレスまたは真鍮板の表面のＮｉ メッキの状況を測定する方法として腐食液のみを以って試験すると長時間を要するので,超音波作用を腐食液中のサンプルに当てると数分の一の時間で試験ができる。

腐食液は　水　　1,０００～1,２００ｃｃ

　　Ｋｌ　　３００～ ４００ｇｒ

　　Ｎａℓ　　１００～ １５０ｇｒ

超音波の発生機は入力１５０Ｗ

　　周波数，２９Ｋ.Ｃ 又は４００Ｋ.Ｃ

超音波強度の測定方法は海上電機法を以って行った音場中の超音波の分布状況が良く判り，比較するにも正確に簡単なものでなければならないので本法を用いた。

結果　常温で結果としては数分の一の時間で完了し，また超音波を利用しない方法と大差無い判断が得られた。

超音波の周波数は２９Ｋ．Ｃでも４００Ｋ．Ｃの機器であっても現況では同じであった。またこの実験の注意として大切なのは，サンプルを置く位置などで大分結果が異なるので音場の状況を良く知っておく必要があった。また超音波作用で液の温度が上昇するので温度上昇に充分注意しておかねばならない。超音波作用を断続的に行うのが簡単で良い結果が得られた。また超音波の強度は入力１５０Ｗでも，５００Ｗでも大差がないように見られた。即ち結果は同じであった。５００Ｗで今少し早く判定ができるかと云うことはない。

C108 Al−Mn合金の塩酸による腐食とブチルアミンによる抑制

Electrochemistry Laboratorg, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 12, India

V.K. Unni and T.L. Rama Char

Al−Mn合金(B.S.1470 N33)(Cu 0.5 max.Fe 0.7 max.Mn1.0〜1.5, Si0.6 mex. 残部Al)について腐食速度と抑制率を測定した。酸の濃度は1〜2N，抑制剤濃度は窒素換算0.1〜1.0g/l 相当とし，32℃で1〜6hr. 浸した，抑制率はn−ブチルアミン17〜68%，ヂーn−ブチルアミン17〜88%，トリーn−ブチルアミン42〜96%である。安定状態の腐食電位は抑制剤の添加により負にシフトする。陰分極は酸濃度を増すと減じ，抑制剤濃度が増すと著しく増した。1.25N HCl，抑制剤濃度(窒素換算0.5g/l)，2.56A/dm^2 の電流に対し、分極値は上記抑制剤の順に，47(抑制剤なし)，87，100，141mVであつた。一般に抑制率の上昇は同等の条件下では陰分極の増大と関連がある。陰分極と重量減の測定結果から、Alの陰極防食が可能であることが示される。陰分極と電流密度の関係はTafel式に従つている。

陽分極は陰分極に比べて非常に小さく，抑制剤の有無に拘らず10mV 以下である。分極と陽極重量減のデータから負差効果の存在することが示される。腐食電位並びに陰，陽分極に及ぼす抑制剤の対果の測定から，Al−Mn合金の塩酸中の腐食は全く陰極支配で，アミンによる抑制作用は陰極面への吸着に基づくものである。

C109 ポリエチレンゾルの電気泳動電着(2)

慶応義塾大学工学部　岸　富也・永井　隆・武井　武

ポリエチレンゾルの電気泳動電着による金属表面の保護被覆に関する基礎的研究として，前報告においてはポリエチレン粒子のζ－電位に及ぼす界面活性剤の影響などを明らかにしたが，今回はこれらの結果に基いて陰イオン性界面活性剤を含有し負に帯電した市販のポリエチレンゾルの電気泳動電着について行った実験結果を報告する。

使用したゾルは水を分散媒とし，これに粒径約0.1μのポリエチレン粒子を約0.02Mの陰イオン性界面活性剤を添加して分散させたものである。

まず種々の電極（陽極）材質に対する電気泳動電着状況の良否を検討した。そして電極がゾル中で陽極として溶解する場合（Sn，Pb，Zn，Cu，Fe など）には電着は良好で均一な電着層を得ることができるが，不溶性電極の場合（Pt，Ti，不銹鋼など）には電着はほとんど起らないことを認めた。良好な電着状態の得られる電極，特にSn 極上への電着速度に対する電流密度，ゾル濃度などの影響を調べた。電着速度は1～30mA/cm^2 の範囲で電流密度に対し直線的に増加し，1～40%の範囲でゾル濃度と共に増加する。この電流密度，ゾル濃度域においては電着層は均一であるが，これらの値よりも低電流密度あるいは低濃度では電着層は不均一で電着状況は余り良くない。

次いで均一な電着層が得られる場合の電着過程を明らかにするために，さらに電着速度に及ぼす電解質，界面活性剤の添加の影響を調べ，界面移動法による粒子の泳動速度の測定結果との対応性を検討した。その結果電着速度は粒子の電極面への電気泳動による蓄積速度によりほぼ支配されることが判った。また電着層中の含水率の測定，陽極材質の影響などから，電着は電極の溶解によって生成された金属イオンによる粒子の凝集によるものと推定された。

さらに電着時の電極電位の測定などから，この泳動電着の均一電着性について考察した。

C 1 1 0　化学銅メッキの電極反応論的観察

関東学院大学事業部　斉　藤　　囲

目的　電気メッキでは金属の析出速度は外部電流により決定されるが，化学メッキでは局部アノードおよびカソード電流に基づく内部電流により決定されるから，析出速度は系のもつ電気化学的性質に依存する。

本研究はアルカリ性でホルマリンを還元剤とする代表的な化学銅メッキ液について，電気化学的な手段により，化学銅メッキにおける基礎反応を調べることを目的としたものである。

実験　Potentio-Kinetic 法により，代表的な化学銅メッキ液を電解液とし，Cu を電極とした場合の $i-E$ 曲線を求め，化学銅メッキ液において起りうる電極反応の種類を決定した。またCu の他にPt，Pd，Au，Ag，Ni 等を電極としてホルマリンの酸化反応の電極に対する依存性を調べた。

さらにCu 電極について条件をかえて局部アノードおよびカソード分極曲線を求め，それぞれの場合の支配的な因子を明らかにした。

結果　(i)化学銅メッキ液についての $i-E$ 曲線として図1のような結果をえた。なお曲線の(I)～(VII)の部分において予想される反応を図の右側に示した。

(ii)　N－NaoH+0.25M CH_2O を含む溶液について，電極をかえてアノード分極曲線を求めたところ，次のような事実を見出した。すなわちNi をのぞきいずれの場合にも －1.0V（SCE）附近からアノード電流が流れはじめるが，①Cu，Ag，Au を電極とする場合にはホルマリンの酸化反応は水素ガスの発生を伴う。これに反し，②Pt Pd Ni を電極としたときには水素ガスの発生が認められなかった。それぞれの場合における反応は，次のように推定される。

① $2CH_2O+4OH^- \rightarrow 2HCOO^- + 2H_2O + H_2 + 2e$

② $CH_2O+3OH^- \rightarrow HCOO^- + 2H_2O + 2e$

(iii)　Cu 極について，条件をかえてホルマリンの酸化反応をアノード分極曲線図によりしらべたところ，pH と温度が最も支配的な因子であり，またある種の添加剤を少量加えることによって，反応がいちじるしく抑制されることを認めた。

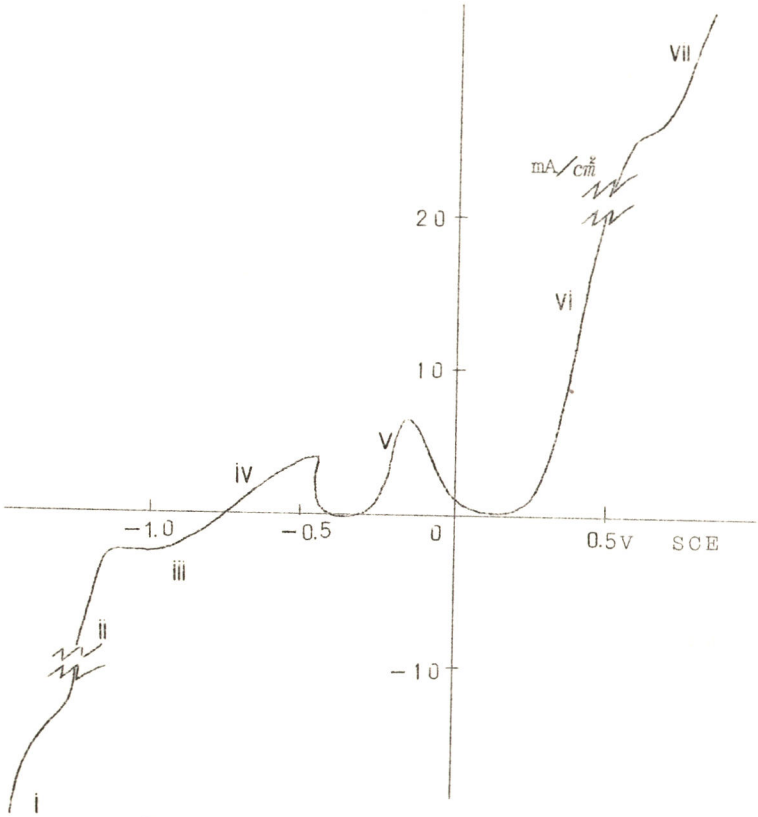


図 1

図の説明

(I) $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$

(II) $CH_2O + H_2O + e \rightarrow CH_3OH + OH^{-}$

(III) $CuT_2^{\cdot\cdot} + 2e \rightarrow Cu + 2T^{\cdot\cdot}$

(IV) $2CH_2O + 4OH^{-} \rightarrow 2HCOO^{-} + 2H_2O + H_2 + 2e$

(V) $Cu_2O + 3H_2O \rightarrow 2CuO_2^{\cdot\cdot} + 6H^{+} + 2e$

(VI) $CH_2O + 3OH^{-} \rightarrow HCOO^{-} + 2H_2O + 2e$

(VII) $2OH^{-} \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2 + 2e$

溶 液…… NaOH 20g/l　　CH_2O 20ml/l

$CuSO_4 5aq$ 10g/l　　KNaT* 40g/l

Temp…… 20 ℃

*T …… Tertrate

C201　塩化物浴からの鉄，クロム，ニツケル共電着

名古屋大学工学部　高橋武彦・杉山幸三・早川邦明

塩化物浴からのFe−Ni−Cr　合金電着の浴組成，電解条件と電着物組成，性状との関係を得ることを目的とした。

電着基板には銅板，陽極には白金板または18−8ステンレス鋼板を用いた。浴は塩化才二クロム，塩化才一鉄，塩化ニツケルおよび塩化アンモニウムで構成し，電解温度10−60 °C，pH 0.5〜4.0，陰極電流密度5〜60 A/dm^2の電解条件で電着した。

電着状態の良好な浴組成範囲は$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.4〜0.6 mol/ℓ，$FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.05〜0.3 mol/ℓ，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.1〜0.5 mol/ℓ，NH_4Cl 4 mol/ℓ 以上であり，pH 1.5〜3.0，浴温 20〜50 °C，電流密度10〜40 A/dm_2 の条件のもとで厚さ10〜15 μまで電流効率35〜40%で光沢のある密着性の電着物が得られる。

塩化アンモニウム濃度が低いときは，電流効率の低下および表面状態の劣化を招く。クロム濃度0.3 mol/ℓ 以下では電着物中にクロムが入らず，0.8 mol/ℓ 以上では電着表面に水酸化物の膜を生ずる。鉄およびニツケル濃度は電着物組成に大きな影響をもち，共に0.5 mol/ℓ 以上ではFe−Ni 合金が得られる。pH が小さいときは浴の安定性が高いが，pH 3.5以上では水酸化物の沈殿を生ずる。pH が小さいときは電流効率の低下が著しい。

温度の上昇に伴ない電着物中のニツケルの増大とクロムの減少とがほぼ直線的な関係を示す。逆に電流密度の上昇により，クロムが増大し，ニツケルが減少するが電流効率には大きな変化は見られない。電解時間は合金組成および電流効率にほとんど影響しないが，厚みが10〜15 μに達すると顕微鏡的な亀裂が著しく，15 μ以上では剝離し易くなる。

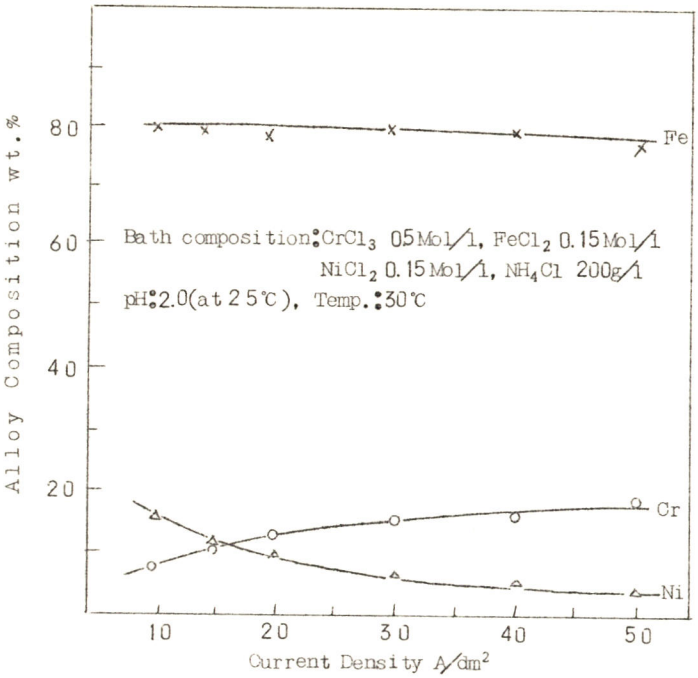


図1 Variation of alloy composition with current density

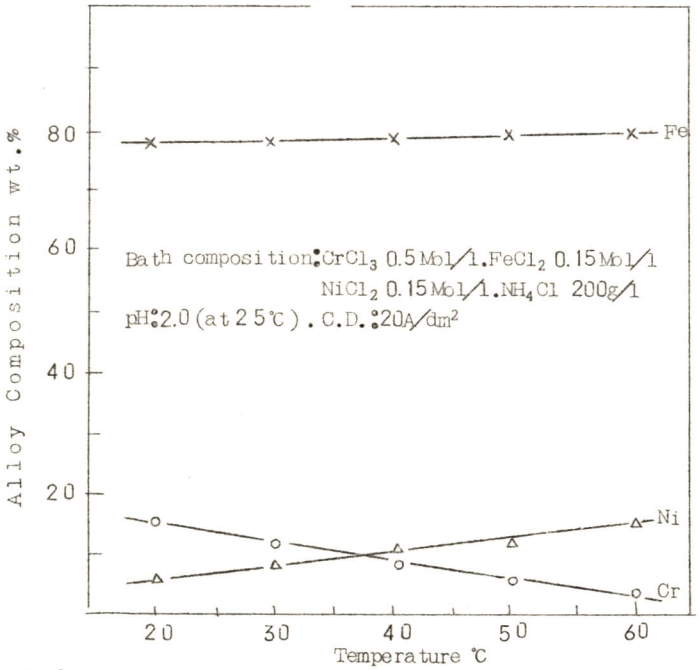


図2 Variation of alloy composition with temperature

C202 放射性同位元素を用いる金属電着における添加剤の作用機構について(3)チオ尿素を含むニッケルメッキ浴からのS^{35}の共析

大阪府立大学工学部　木下　宏・林　忠夫・石田武男

1)　最近放射性同位元素を用いて電極表面における有機物質の挙動を追求する研究が多く行なわれている。本研究ではニッケルメッキにおいて，いわゆる才2光沢剤としてチオ尿素（TU）（S^{35}）を用い，これに数種の才1光沢剤を添加してニッケル電着における添加剤の吸着作用を検討した。

2)　$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 240g/ℓ，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45g/ℓ，H_3BO_3 30g/ℓ のメッキ浴にTU（10^{-5}，10^{-4}，10^{-3}）および，才1光沢剤として，ナフタリンスルホン酸ナトリウム，スルフアミノ化合物，4級アンモニウム塩，表面活性剤をそれぞれ添加して，定常法で陰極電位を測定し，C・D・1，10，30 mA/cm² でメッキを行ない，メッキ中に共析したS^{35}の activity をG・M・管で測定した。

3)　分極への影響はTUを含まない場合，才1光沢剤の種類によって著しく異なる。キナリジウムエチオダイド（QEI），ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド（DTMAC），ポリアクリルアミド（PAA），サッカリン（SC），は分極を増大させるが，これに反しナフタリンスルホン酸ナトリウム，ラウリルスルホン酸ナトリウムは僅かに減少させる。これにTUを添加すると才1光沢剤のそれぞれの影響は弱められ，その種類による差異は少なく，TU濃度が増大するにしたがってこの傾向は強められる。一般にいずれの才1添加剤添加の場合も，低C・D・領域ではTU（10^{-5}～10^{-3}）の添加によって分極は減少するが，高C・D・領域では，TU濃度10^{-5}～10^{-4} では減少し10^{-3} では増大する。

TUのS^{35}のメッキ中への共析に対する才1光沢剤の影響は，TUのみを含む場合に比らべてナフタリントリスルホン酸ナトリウムの添加は僅かにSの共析を増加させる。またDTMACおよびPAAは30 mA/cm² で同じく増加させる。これに反しSCの添加は30 mA/cm²において明らかに減少せしめる。またDNSにも僅かにその傾向がみられる。QEI，DTMACは低C・D・，長時間のメッキにおいては均一電着性を悪くし，十分再現性ある試料をうることは困難であると思われる。一般に才1光沢剤の影響は銅メッキにおけるTUに対する他の添加剤の明らかな影響のように，その種類によって生ずる著しい差異は認められなかった。これはイオウ化

合物の分解におけるNi の化学活性が銅に比べて強いことによるものと考えられる。

C203　二重層微分容量の測定による銅メッキ添加剤の吸着挙動

大阪府立大学工学部　木下　宏・樋口俊一
林　忠夫・石田武男

1）交流ブリッジを用いる滴下水銀電極の微分容量測定法にもとづき，硫酸銅メッキの添加剤の水銀電極への吸着について，添加剤による電気二重層微分容量の電位依存性を調らべ，銅メッキにおける添加剤の吸着現象を明らかにすることを目的とした。

2）実験にはGrahame の用いた交流ブリッジ法による滴下水銀電極の微分容量測定法を用いた。測定周波数は1000 c/s．照合電極として硫酸第一水銀電極（Hg/Hg_2SO_4／1N H_2SO_4），電解液として1N H_2SO_4 を用いた。添加剤としてはa）チオ尿素誘導体，b）フエノール化合物，c）ナフタリンスルホン酸ナトリウム，および二，三の有機添加剤を用いた。また添加剤の競争吸着を調らべるために，チオ尿素とβ－ナフタリンスルホン酸ナトリウムについて検討した。

3）i）チオ尿素誘導体：チオ尿素，アセチルチオ尿素においては1N H_2SO_4のみの場合に認められる極大の他に，−0.35Vより貴な電位において微分容量の極大が認められたが，フエニルチオ尿素の場合は全電位範囲で，1N H_2SO_4 中での微分容量－電位曲線（C－E曲線）より低い値を示した。これに対し，チオ尿素の異性体のメチルチオ尿素の場合は，C－E曲線にほとんど変化が認められなく，吸着作用が少ないものと考えられる。

ii）フエノール化合物：フエノール，レゾルシノール，m－クレゾール，O－クレゾール，m－アミノフエール，β－ナフトールなどのフエノール化合物は，添加剤の吸着電位領域では，いずれも濃度の増加につれて微分容量はわずかに低下した。この容量の低下する電位領域は1N H_2SO_4中で認められる極大電位附近で，クレゾールの場合には，10^{-3} M/ℓ の添加でこの極大は消失した。

iii）チオ尿素とβ－ナフタリンスルホン酸ナトリウム（10^{-3}M/ℓ)の競争吸着の場合には，チオ尿素が10^{-4} M/ℓでは，−0.2～−0.9 V，10^{-3} M/ℓでは−0.3～−1.15V の範囲までチオ尿素の吸着の影響が認められたが，これより卑な電位領域ではβ－ナフタリンスルホン酸ナトリウムのみのC－E曲線と一致した。

iv) トリベンジルアミン，ラウリルスルホン酸ナトリウム，β－ナフタリンスルホン酸ナトリウムの場合には，ある電位領域において時間依存性の強い吸着挙動が認められた。

C204 銅単結晶〔(100)，(110)，(111)〕上への酸性硫酸銅溶液からの銅電着反応

大阪府立大学工学部　木下　宏・林　忠夫・石田武男

1)　金属電析機構の解明ならびにその添加剤の影響について検討を行なう場合には，金属－溶液系がなるべく純粋かつ単純なものが望ましい。本研究では銅単結晶を作製し，その(100)，(110)，(111)　面を切り出して得た電極を用いて，硫酸銅溶液からの銅電着反応につき，その陰極電位の測定を行なうとともに，顕微鏡による結晶生成形態の観察ならびに析出金属の表面構造を電子回析法により調らべ，銅電着における反応機構，およびその結晶生長過程について新らしい知見を得ることを目的とする。

2)　銅単結晶は原料として無酸素銅を用い横型電気炉を用いて熔融法により作った。電極として用いた各(100)，(110)，(111)面は光像法によって定めたのち，放電加工機，その他で切断し，最終的に脊面ラウ工法で正規の面からのズレを測定した。メッキ浴組成は$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　200g/ℓ，H_2SO_4　50g/ℓ，とし，陰極分極曲線は空電流インターラプター法で，(パルス巾20m sec)で測定した。メッキ試料は光学顕微鏡で結晶析出形態を観察するとともに，電子回析法によりその表面構造を調らべた。

3)　実験に用いた単結晶試料電極(100)，(110)，(111)は，脊面ラウ工法による測定から最大2°の誤差で正しい結晶面が得られた。銅電着反応における陰極分極曲線は(100)と(110)では類似し，(111)はいく分異なることが分った。チオ尿素10^{-5}M/ℓを添加した場合，いずれの結晶面でも分極は無添加浴に比らべて，低CD領域では減少し，高CD領域では増加することが認められ，多結晶面における分極現象と同じような結果が得られた。

銅メッキの結晶析出形態観察のためCD1，10mA/cm^{2}でメッキ2μを行なった。電着は顕微鏡的には(100)では低CDでピラミッド状結晶の集合を示すが，高CDでは主として層状となる。(110)は低CDでは2方向の稜をもつ長い結晶であるが，高CDでは結晶は細やかになり方向性は認め難くなる。(111)は低CDでは3角形をもとにした層状結晶であるが，高CDでは不規則な層状を示すことがわかった。

C205 銅電着における添加物の影響（4）分極特性と電析状態との関係

九州大学工業教員養成所　三根剛四郎
宮崎大学工学部　富永　陸男
九州大学工学部　清山　哲郎・坂井　渡

銅素地上への銅の電着による表面の変化と電着機構，それらに及ぼす添加剤の影響を解明するため，酸性銅メッキ液およびそれにチオ尿素を10^{-4}モル/ℓ加えた液について，10ないし60 mA/cm^2 の一定電流で電着を行ないながら，その過程をなるべく乱さぬよう，約12msec電着を中断し，カソード方向に5～70mA/cm^2 の階段状電流を加えて分極特性を測定し，電着後の表面状態と対照して検討した。

電着表面はいずれの液でも電着電流密度の増加と共に析出粒子が微細化し，添加液，60mA/cm^2 で最も光沢面が得られた。分極曲線は約20mA/cm^2 以上でTafel線が得られたが，その外挿による見かけの交換電流は数mA/cm^2 の範囲で，添加液では電着電流密度の増大と共に減少した。転移係数はいずれも0.2～0.3程度で，添加液の方がやや小さい。分極性は無添加液では電着電流密度に関せずほぼ一定であるが，添加液では電流密度と共に著しく増大する。一方分極測定中，一段ごとに約0.13msec 電流をしや断したが，その間の分極減衰量は測定電流30mAにおいて40～50mVでいずれも大差なく，むしろ過電圧の大きい添加液における方が小さい傾向がある。

以上によって見ると，銅イオンの放電段階は質的には大差ないが，添加液では添加剤の一般的な吸着効果のほか，電着電流密度の増大にともない，微小核の発生，吸着原子による表面の被覆，吸着原子の表面拡散の阻害が著しく，それらが表面の平滑化その他の実験結果をもたらすものと考えられる。

C206 白金メッキに関する研究(Ⅱ)塩化白金(Ⅱ)カリウム浴からの白金電析について

大阪府立大学工学部　福本幸男・石田武男

目的　前報においてデイアミノナイトライト白金浴からのメッキがすぐれていることを認めたが，類似の平面正方形型錯塩としてテトラクロロ白金カリウムを用いて浴組成を単純化しその分極挙動から電析機構を検討することを目的とした。

なおすでにテトラクロロ白金カリウムのポーラログラフ法による還元機構の研究は多数報告されているが，固体電極上の反応については明確な結論が与えられていない。

方法　電解液はテトラクロロ白金カリウムと塩化カリウムからなり，陰極には白金線電極を用いた。陰極と陽極液はフイルターで分離し，撹拌にはマグネティック・スターラーを用い，窒素ガスを導入して浴存酸素の影響を除いた。実験は主に定電流掃定常法で行ない，テトラクロロ白金カリウムの濃度，塩化カリウムの濃度，温度，撹拌条件などを変えて，その電着状態と陰分極挙動を検討した。

結果　テトラクロロ白金カリウムの濃度を変えた場合，0.001M/ℓ 溶液では2 mA/cm^2，0.005M/ℓ で 10mA/cm^2，0.01M/ℓ で 20mA/cm^2，0.05M/ℓ では100mA/cm^{2}にそれぞれ限界電流密度が見られ，$PtCl_4^{2-}$ の拡散支配と考えるとFicK の拡散則からの計算値とほぼ一致するが，もしPt^{2+} を反応物質と見ると，その限界電流はいちじるしく小となり実験結果と合致しない。

図にはテトラクロロ白金カリウムを0.01M/ℓに保って塩化カリウムの濃度を変えた場合の陰分極曲線を一例として示した。図の場合，電流密度が0.75mA/cm^{2}に至る迄はやや再現性に乏しいが0.75mA/cm^{2}から限界電流密度に至る間は良好な再現性を示した。またこの範囲で得られたメッキは光沢ある平滑な外観を持つが，限界電流密度を越えると白金黒状になることが認められた。Cl^- 濃度の変化に伴なう限界電流の変化は認められないことから，錯塩が解離してPt^{2+} の放電が支配的になることは考えられないことがこの図からもわかる。

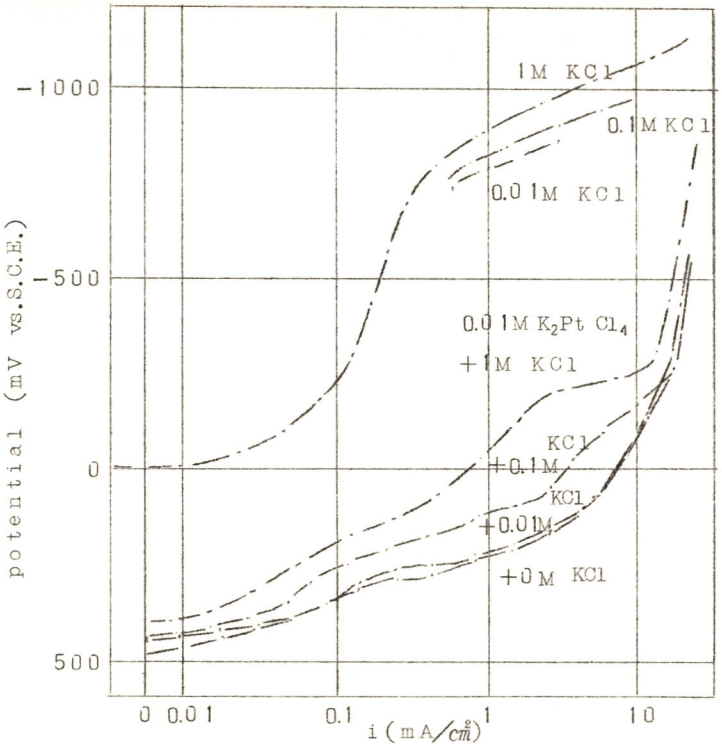


図 1

C207 鍍金層の厚さの分布について

福井大学工学部　加納源太郎・段野　勝

鍍金層の厚さの分布を知ることは腐食，摩耗，電気的特性などの見地から極めて重要であり，またできあがり寸法が高度に規格化されているような場合にも厚さについての知見は是非共必要である。この研究は鍍金層の厚さの分布に関する研究の一環として行なったもので，まず螢光X線分析法による金属薄層の厚さの測定について検討し，ついで1つのこころみとして鍍金層の厚さが素地金属の表面形状によってどの程度変化するかを調らべたものである。

鉄板上へのCu鍍金，銅板上へのCr，Ni，Ag，Au，Zn，Cdなどの鍍金をとりあげ，まず素

地金属（平板）上のそれぞれの金属の被覆重量（mg/cm^2）と螢光X線強度比との関係を求め，また一部のものについては測微計を用いて厚さの測定を同時に行ない比較検討した。その結果，被覆重量と螢光X線強度比の対数値との間には直線関係が認められ，その勾配とそれぞれの金属の質量吸収係数とは相関することを認めた。

ついでこれらの実験結果をもとにして，上記の金属について代表的な電着条件，浴組成で陰極の形状を山形平板として電鍍を行ない，素材の表面形状による鍍金層の厚さの変化を調らべた。その結果，シアン浴使用のAg，Au，Znなどは比較的良好な均一分布を示し，一方Cr，Niでは厚さに顕著な差異が認められた。

これらのことから，螢光X線分析法によってかなり複雑な形状のものでもその表面における金属薄層の厚さを調らべうることが分ったので，今後電着条件（電流密度・温度・攪拌・電極の相対位置・液組成など）を系統的に変えた場合について鍍金層の厚さが素材形状によってどのように変化し，分布するかを検討する予定である。

C208　融解塩浴を用いるアルミニウムの電着（第2報）
白金上への電着初期現象

大阪府立大学工学部　桑　義彦・林　忠夫・菊本伸夫

目的　本研究は$AlCl_3$−NaCl−KClの融解塩浴を取り上げ，この浴を工業的アルミニウムメッキ浴として開発する意図の下に，まず電着反応の機構について速度論よりする理論的取扱いを試みた実験の一部である。主として過電圧の測定に関する部分は先に発表を行なったので，ここでは陰極に白金を用いたときの電着初期の過渡現象について述べる。

方法　定電流インターラプター法を用い，陰極に白金を，照合電極にも白金を用いて電流"on"から定常状態へ移行する途上の電位変化をシンクロスコープで観測した。これに用いた電解槽ならびに観測装置はすべて過電圧測定に用いてきたものと同一であり，スライドにより示す。

結果　この観測によって得られた結果は比較的再現性がよく，シンクロスコープに現われた電位−時間曲線上には極大を生ずる。それによると(1)極大に相当する電位は電流密度によってあまり変化しない。(2)極大に達するまでの時間は電流密度を増すほど短くなることがわかる。極大に達するまでの時間，t_mを陰極上にアルミニウムの結晶核が発生するまでに要する時間と解釈

し，電流密度，Dk との関係を求めると，図1に示すように $\log tm$ と $\log Dk$ が直線関係を示す。この結果はSchottky (1962) が水溶液から白金上に銀の電析を行ない

$$\frac{Dk\,tm}{nF} = \sqrt{m} \quad (一定)$$

の関係を確かめたのと同じであり，水溶液の場合に論ぜられる結晶核発生の考えが融解塩溶の場合にも適合することがわかる。

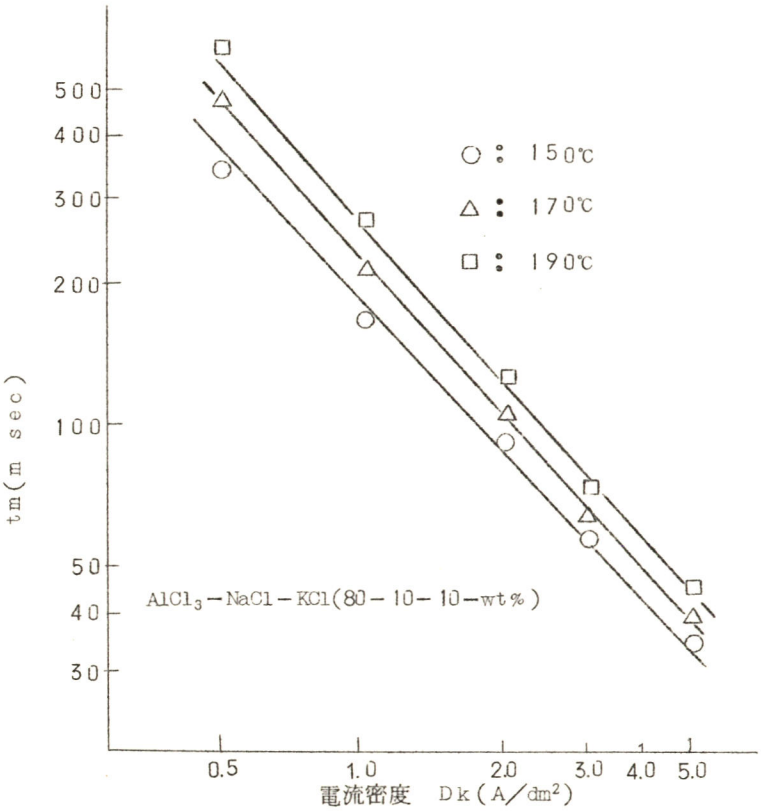


図1 log tm−log Dk 関係

C209 Zinc-Ferriteの加速酸溶解について

金属材料技術研究所　新居　和嘉
東京大学工学部　　久松　敬弘

目的　亜鉛鉱の焙焼の際に生ずるZinc-Ferrite は希硫酸に対する溶解速度が小さいため湿式亜鉛製練法，特に鉄含有率の高い鉱石の処理に大きな障害となる。この障害を避けるため種々の手段がこうじられているが，ここでは現行の焼鉱浸出条件をなるべく変えずにZinc-Ferrite の浸出速度を高める方法について検討した。

方法　H．J．Engell は FeO，Fe_3O_4 について試料の電位を低くすると酸中での溶解速度が大きくなることを報告している。またK．H．Lieser et al は無水$Fe_2(SO_4)_3$の溶解はFe^{2+}イオンまたは他の還元剤の添加により促進されることを報告している。Zinc-Ferrite の希硫酸中への溶解についても同様の効果が期待されるので，還元剤として鉄粉および$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を添加した場合，および溶液中に電極を浸せきし鉄粉と同じ電位に保った場合の溶解速度の変化を検討した。

試料はFe_2O_3／ZnO ≒1 の Zinc-Ferrite で 1000°C×15 hr．空気中で加熱し生成させた。この試料1gを9%H_2SO_4 250mℓ 中に 50℃で撹拌しながら溶解した。鉄粉は市販の還元鉄粉を700°C×3hr 真空中で焼鈍，脱ガスして使用し，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ は1級試薬をそのまま用いた。

結果　上の条件でZinc-Ferrite を 200min浸出した場合の浸出率は11.4%である。これに鉄粉を1g添加して浸出した場合の浸出率を図1に示す。鉄粉を添加すると溶解は相当促進される。この場合のPt 電極の指示は鉄粉を加えた直後－230mVまで低下し，約60min後に0mV となり，200min 後には＋410mV 程度になる。この値はFe^{3+}/Fe^{2+}のRedox電位にほぼ等しい。次にPt 線電極の電位を－220mV に保ちZinc-Ferrite を溶解するとZn 浸出率は11.4%で何も加えなかった場合と同じ値を示す。そこで電極を接触面積の大きいPt 網に変えるとZn 浸出率は14.6%まで上昇する。

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を添加し，200min 浸出した場合のZn 浸出率を図2に示す。図からわかるようにFe^{2+} の添加量が多くなると溶解速度は増加しており，またFe^{2+}として加えても金属鉄として加えても添加量が等しい場合にはZn 浸出率はほぼ等しい。この場合のPt－電位変化

はFe^{2+}添加直後360～420mVに下がり，200min後には430～480mVまで上昇する。

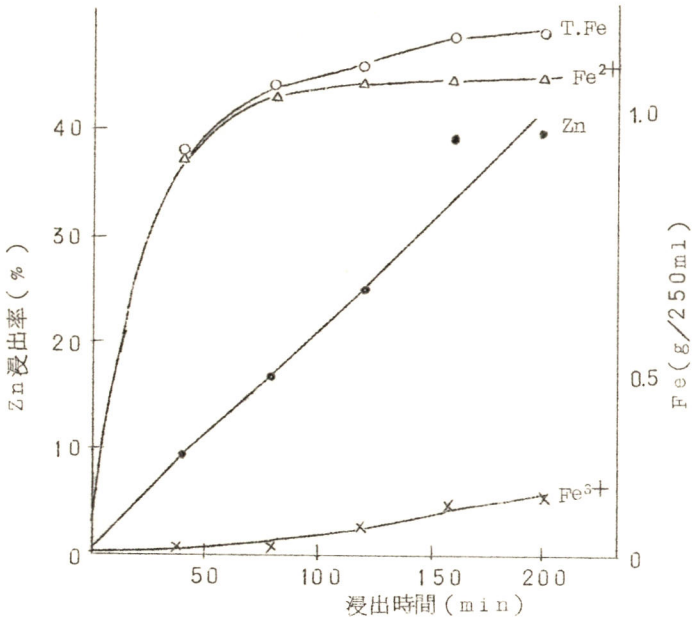


図1　鉄粉添加　$ZnFe_2O_4$ 1g
Fe powder 1g

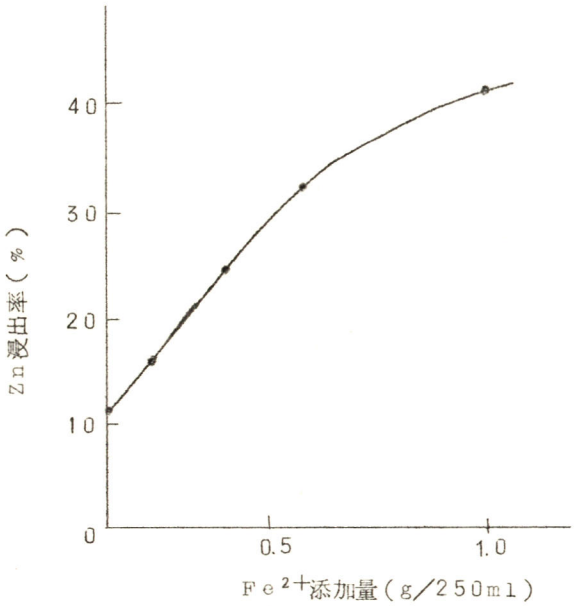


図2　Fe^{2+}添加　$ZnFe_2O_4$ 1g
200 min.

C210　カンラン岩系岩石の硫酸処理法に基くニツケル採取（その２）

熊本大学工学部　竹井素行・本坊寿吉・土佐野　進

目的　カンラン（橄欖）岩系岩石を硫酸分解してマグネシアおよびその他の有用成分を分離採取し，硫安を副製する硫酸処理法の一つについて，ニツケルの採取に関連のある主要過程を述べると次の如くである。原鉱粉末を過剰の硫酸で分解する。これに適量の温水を加えて可溶分を溶解抽出し，後冷却すると原鉱中に含まれる約0.3％のNiOはその大部分が$MgSO_4 \cdot 7H_2O$の中に含まれて析出する。これを水溶液としてNH_3およびCO_2で炭酸化すると$MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$が沈積し，ニツケルはアンモニア性錯イオンの形で母液中に残留する。母液はNH_3およびCO_2の回収の工程を経て濃縮の工程に移る。この濃縮の工程において，Ni－イオンはその濃度が僅少であるにもかかわらず大過剰の硫安と共存する母液から$(NH_4)_2SO_4$の爽雑無しにその殆んど全部を$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$結晶として析出せしめることができる。

この結晶を水溶液としてニツケルを電解採取する場合，電解条件と電解浴の取扱いを前述の一貫工程といかに関連させるかについて調べた。

方法・結果　電解実験は弱酸性浴とアンモニア性錯イオン浴について行った。$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$は水に対する溶解度が小さい。そのために一回の電解で全ニツケル分を電解析出せしめることは電気エネルギー利用の面から有利でない。電解浴中の過半量のニツケルを電流効率９０％以上で析出せしめることは容易であるから，電解液は循環し適当な方法で電解質を補給することがのぞましい。

電解浴の組成にニツケルの析出に伴って変化するから電解後の浴に電解質のみを補給して初めの組成に戻すことはできない。したがって過半量のニツケルを電解析出した浴は前述の濃縮の工程か，或はNH_3およびCO_2回収の工程に返し再び$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$を晶出せしめる。この方法によると特別の操作を要せずして殆んど完全にニツケル塩を回収し，再度電解に供することができる。

C211 水酸化イットリウムの脱水について

大阪大学工学部　足立吟也・塩川二朗・石野俊夫

水酸化イットリウムは次のように熱分解し，酸化イットリウムとなる。

$$2Y(OH)_3 \longrightarrow 2Y_2O_3 + 3H_2O$$

この反応を(1)示差熱分析，(2)熱天秤，および(3)X線回析を用いて検討した。

水酸化イットリウムの調製は次のようにして行なった。

(a) アンモニア法

Y_2O_3 粉　末

↓ Conc HCl

YCl_3 aq.soln

↓ Conc. NH_4OH

↓ boil.2hr. 冷却後濾過

$Y(OH)_3$ ゼラチン状

↓ 水　洗

↓ 110°C 24hr dry.

$Y(OH)_3$ 粉　末

(b) 水酸化ナトリウム法

Y_2O_3

↓ Conc HCl

YCl_3 aq.soln

↓ NaOH soln

↓ boil 2hr 濾過水洗

$Y(OH)_3$ 微結晶

110°C 24hr dry

(a)と(b)とで得られた水酸化イットリウムは(1)，(2)，(3)のいずれにおいても明りような差異を示した。すなわちX線回折によれば(a)は非晶質であるが，(b)は結晶性であり，示差熱分析では図1に示す如く，その吸熱曲線は異っている。

(a)では100°Cをこえるあたりから，吸着水および一部のOHを水として放出しこれは220°Cまでつづく。310°Cから500°Cにかけて大きな吸熱反応がおこりY_2O_3が生成する。

(b)では290°から400°Cまでに一つの吸熱反応が観測されたのみであった。

分解のプロセスは各温度における試料のX線回折によっても追せきした。

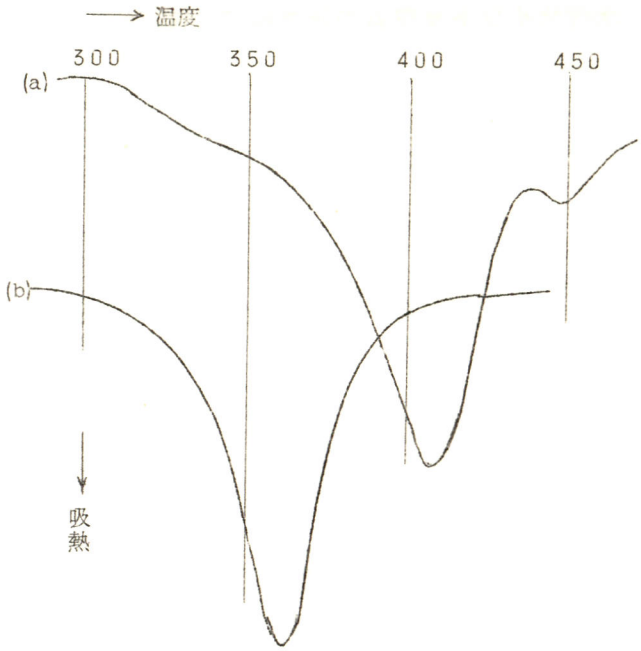


図1　示差熱分析結果

C301　フエロクロムよりクロムの電解採取（第3報）

慶応義塾大学工学部　永井　隆・山田邦夫・武井　武

フエロクロム（Fe－Cr）を電気化学的に溶解し，これからCrを電解採取する方法の一連の研究として，前報ではFe−Crをアルカリ溶液中で陽極溶解し，この溶解液からCrを電着する方法について報告した。すなわち陽極溶解にアルカリ溶液を用いると，CrとFeの分離は容易であるが，Cr電着を行なうには溶解液を酸性にする必要がある。ところが酸を添加して液を酸性にすると，酸のアニオンがCrの電着を阻害する。溶解液にNH_3水溶液を用い，Fe−Crの溶解後溶解液からNH_3を留去して酸を添加すれば，その添加量が少なくてすみ，比較的良好なCr電着が得られる。しかしながら電解液の循環使用などを考慮すれば添加する酸の影響を取り除くことは困難である。

そこでこの問題を根本的に解決するために，Fe−Crのアルカリ溶解液を陽極液として隔膜電解することによって，酸を添加することなく酸性とし，これからCrを電着する基礎的検討を行なった。

供試Fe−Crには高炭素フエロクロムを，その陽極溶解液にはNaOH水溶液を用いた。また電解によるアルカリ溶解液の酸性化には素焼隔膜を使用した。

実験結果を要約すると次の通りである。

(1) NaOH水溶液中のFe−Crの陽極溶解反応は，アルカリ濃度と電流密度とによって大きく支配され，溶解の電流効率も両条件によって0〜90%という広範囲に変化する。

(2) 沈殿物を口別した溶解液を隔膜電解すると，陽極室液はCr電着に適当な酸性度となり，同時にクロム酸濃度も高くなる。なおこの際得られるアルカリ性陰極液は，Fe−Crの陽極溶解液として循環使用することができる。

(3) このようにして得られる酸性クロム酸液に添加剤を加えて，これから効率よく，良好なCrを電着することができる。電着の電流効率は15〜20%である。

以上の結果を綜合して，Fe−Crをアルカリ水溶液中で陽極溶解し，Cr以外の他の成分を分離した後，この溶解液を陽極液として隔膜電解することによって，Cr電着に適した酸性クロム酸液を得，これから効率よくCrを電解採取し得ることを明らかにする。

C302 乾式アルミニウム製錬に関する二，三の考察

京都大学工学部　幸塚　善作・八杉誠二郎
中島　恒・森山徐一郎

目的　乾式アルミニウム製錬に用いられる不均一化反応に関しては，既に多くの研究者により検討されているようであるが，実際の場合の原料中に含まれているSi，Feなどの影響については，あまり十分明らかにされていないようである。本研究ではAl−Fe−Si三元合金系中の成分の活量を明らかにし，その結果を用いて，不均一化反応におよぼすFe，Siの影響について考察しようとするものである。本報ではまずAl−Si合金中の成分の活量を決定しその結果を用いて，二，三考察したことについて報告する。

方法　活量を決定するためにAl (l.) /AlCl$_3$ (inKCl+NaCl) /Al−Si合金 (l.or.S.)なる電池を用いた起電力測定法に従った。実験温度は700〜1000°Cであり，800，900，

C302
C303
1000°C における Aℓ の活量を計算し，さらに Gibbs-Duhem の式を用いて Si の活量を決定した。

結果　その結果によれば均一液相組成範囲では Aℓ の活量は Raoult の法則より僅かに負の方に偏倚し，温度によりその度合はあまり変化せず，また固体の Si と共存する組成範囲では一定の活量を示すことが確認された。固体の Si が共存するような組成で Aℓ の活量がどのような値を示すかということが重要な意義を有するが，本研究結果によれば勿論温度が高い程小さい値を示し，その値は 1000°C でも大体 0.3 というあまり小さくない値を示すことが認められた。そのことから考えればさきに田辺らの行なった実験にみられる液相線近くの組成で反応が停止するという現象は反応速度の減少によるものだろうと推察される。また Aℓ-Si 二元合金系に限るならば，平衡論的には殆んどすべての Aℓ を反応さすことが可能であることを示すものである。しかしながら Aℓ-Fe 二元系については Radcliffe らが 900 ℃ で Aℓ の活量が極端に Raoult の法則より負に偏倚している結果を示していることから，Aℓ-Si 二元系に関する考察をそのまま Aℓ-Fe-Si 三元系に適用し得ないということは十分考えられることである。これらのことについてはさらに今后の実験結果により明らかにされるであろう。

C303　硫化亜鉛直接酸浸出反応のモニターとしての電気化学的計測法

東京大学工学部　久松敬弘・増子　昇

目的　直接浸出法の黒鉱製練への応用の一つとして亜鉛と銅の選択浸出による分離が可能である。CuS，ZnS の酸性領域での電位～pH図（図1）に示したように領域(I)の H_2S 生成を伴う選択溶解，領域(II)での単体イオウ生成を伴う選択浸出，領域(III)の完全酸化型の同時浸出の3通りの方法があり，それぞれ異った特色を有している。

(II)型を狙う場合には反応のコントロールが難しく，特に実用化に際しては反応状況を知るための計測法の確立が必要になる。白金電極による RedoX 電位測定が有用であることをすでに報告したが，本研究では更に種々のモニターとなり得る電極系について検討を行った。

方法　研究した電極系は Pt 電極の他に Ag 電極，Cu 電極，微小定電流（2 $\mu A/cm^2$）でカソード分極した Pt 電極（C極），アノード分極した Pt 電極（A極）である。CuS，ZnS，の純粋試料を用いて種々の反応の状況を作り出し，これらの電極系の挙動を研究した。

結果　反応が(I)型に移行して溶液中にH_2Sが存在するようになるとAg極が最も応答速くAg/Ag_2S系のNernst電位を示す。Cu極は系にO_2が不足している場合にはCu/Cu_2S系のNernst電位を示すが，溶液中に充分なO_2が溶存し，H_2S濃度が低い時には電位は下らない。又反応状況が(II)型に回復しつつある状態をいち早く指示する。Pt極，C極，A極は共に指示が安定しないが，CuSの懸濁している場合にはC極が反応の回復し終った時の指示に適している（図2）。

C極はII型反応の状況下では履歴，前処理等に鈍感な再現性のある指示を示す。CuSの懸濁量が多い場合にはPt極，C極共にCu濃度に対して次の式に依存する変化を示す。

$$E = E^{*} + 0.03\,\ell g\,(Cu^{++})\quad (at\,25°C)$$

E^{*}は0.32～0.36 V (vs S.C.E) 程度の値である。

鉄イオンが共存する場合にはFe^{3+}/Fe^{2+}系に基くPt極，C極の指示を反応終了の予測に利用できる。

ここにあげた結果の例に示したように幾組かの電極系モニターとすることにより反応状況の推測がある程度迄可能になる。

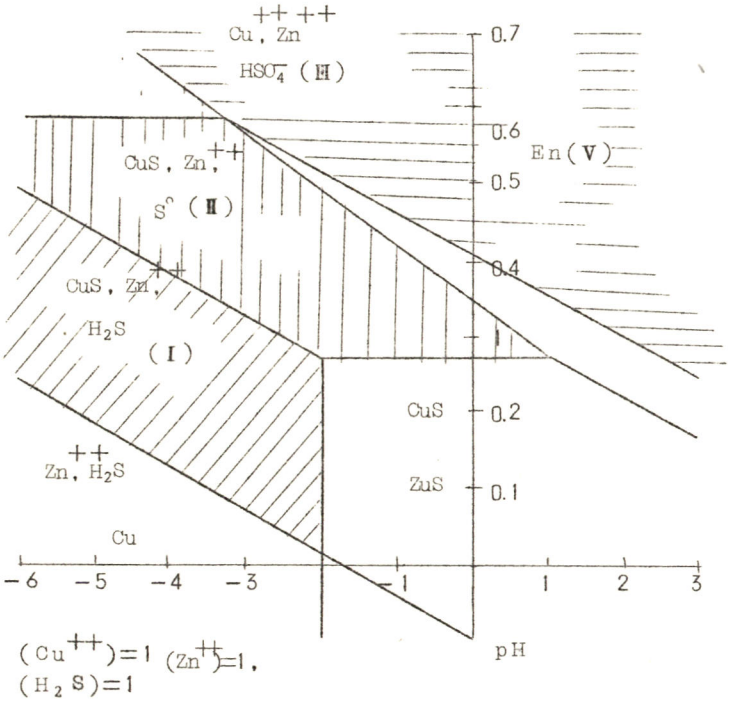


図　1

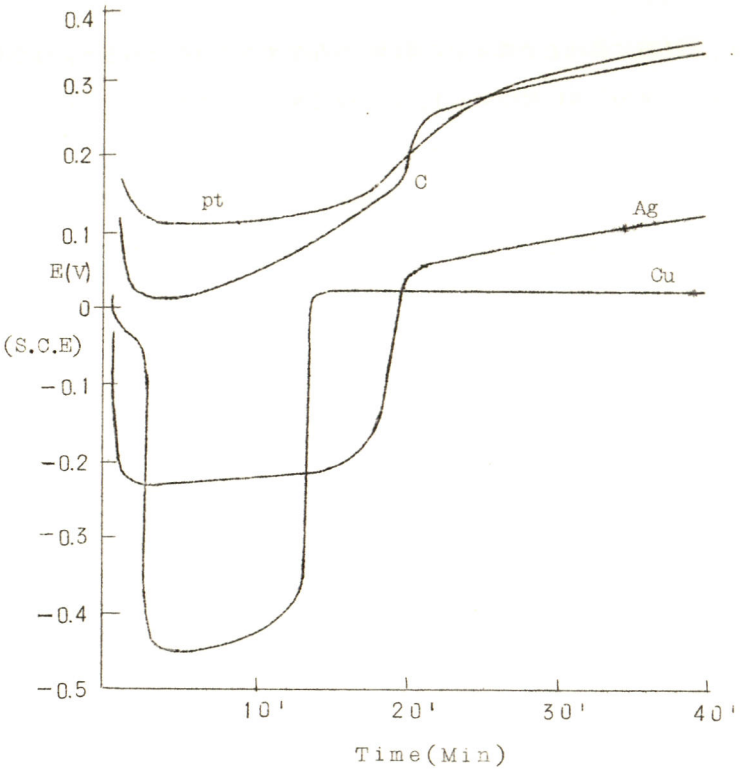


図2　I型への移行とその回復の指示

C304　溶融KClおよびNaCl−KCl(1:1)浴に対する1，2価塩の効果

金属材料技術研究所　萩原尚男・小山田了三・福島清太郎

先にアルカリ金属塩，アルカリ土金属塩を溶質としたNaCℓ浴溶の凝固点降下を測定して溶融NaCℓ浴の熱力学的性質を検討した。引続きKCℓおよびNaCℓ−KCℓ(モル比1：1)浴に同じ方法を適用した結果について報告する。

KCℓ浴に各溶質を加えて起る凝固点降下はNaCℓ浴の場合とほぼ同じであるが，溶質NaClが理想状態より正のずれを生じさせることと，各溶液系ともNaCℓ浴の場合に較べて理想状態か

らのずれが比較的大きいことが異なる。理想状態からのずれの程度は溶質元素の電気陰性度の大小に対応するが，電気陰性度のほぼ同じものについては前報と同じように分極力と置換陽イオンの自由体積から説明される。実験値から活量を，さらに活量係数を算出して比較すると，$BaCl_2$，$SrCl_2$，$CaCl_2$および$LiCl$を溶質とする溶液系は正則溶液ないし正則溶液に近い系と考えられる。$NaCl$を溶質とする系はずれの程度がやや大きく，$MgCl_2$との溶液は特にモル分率0.13以上の範囲で大きなずれを生じ，この系については安定な錯イオンの形成が予想された。これらの結果はα函数を用いてさらに説明される。

熱力学的に導かれた式にあてはめて溶融塩中の錯イオンの型を推定すると，それぞれの溶液で$[BaCl_3]^-$，$[SrCl_3]^-$，$[CaCl_4]^{2-}$および$[MgCl_4]^{2-}$あるいは$[MgCl_5]^{3-}$が考えられる。しかし$BaCl_2$，$SrCl_2$，$CaCl_2$との溶液はほぼ正則焙液とみなされるから，このような型の錯イオンは確率的な存在であると考えるべきである。

$NaCl-KCl$混合浴に対するアルカリ土金属塩の場合には$NaCl$，KClの加成性が近似的に成り立つとみて，Kopp－Neumann の定理を使って比熱を，さらに活量，活量係数を算出し，これとα函数から溶液の性質を検討した。$NaCl-KCl$浴に対して$MgCl_2$が特にモル分率0.15以上の範囲で理想状態からのずれが目立つことを除いてBa^{2+}，Sw^{2+}，Ca^{2+}はいずれもほぼ正則焙液とみなし得る。またそれぞれの値は$NaCl$浴とKCl浴についての中間的値を示した。

前と同様，焙液中の錯イオンの型を推定すると，$[BaCl_3]^-$，$[SrCl_3]^-$および$[CaCl_4]^{2-}$の確率的存在が考えられる。$MgCl_2$の焙液系では安定した$[MgCl_4]^{2-}$ないし$[MgCl_5]^{3-}$の存在が推測される。

C305　二価塩を含む溶融NaCl，KCl浴の過剰部分モル自由エネルギーについて

金属材料技術研究所　萩原尚男・小山田了三・福島清太郎

先に$NaCl$，KCl，$NaCl-KCl$ (1：1) 浴に二価塩化物を混入した溶液の凝固点降下を測定して部分モル的な性質を報告したが，これらを自由体積を用い零次近似の範囲で扱い，その熱力学的性質の説明を試みた。

前報の実験結果が示すとおり，混合溶液における過剰部分モル自由エネルギーは溶液中の正イオン半径の3乗，したがって自由体積に関係するとみられるので，溶液の状態に関する配置の分

配函数を次の如く仮定した。

$$Z = (\theta v_f e^{-x/kT})^{N-2n} (\theta v^* e^{-x^*/kT})^n g(n)$$

ここで，Z：配置の分配函数，v_f：溶媒正イオンの自由体積，v^*：溶質正イオンの自由体積（混合溶液中），$-X$：純溶媒のポテンシャル，$-X^*$：混合溶液のポテンシャル，$g(n)$：イオンの配置の仕方の数，N：溶媒のモル当り正イオン数，n：溶質正イオンのモル当りの数を示す。

これより過剰部分モル自由エネルギーが次の如く得られる。

$$-\frac{\partial \Delta F^E}{\partial (N-2n)} = \frac{kT}{2} \ln \frac{v^*}{v_f^2} + \frac{X^* - 2X}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{\theta (N-2n)}$$

この数値計算には，零次近似で許される準格子モデルを採用し，この近似範囲で溶媒および溶質正イオンの自由体積を求めた。また溶媒と溶質の相互作用のポテンシャルを考察するのに (a) 溶媒正イオンが飛び出し，これに溶質正イオンが置換されるために必要なエネルギーの近似として，それぞれの昇華熱 H_S^0（溶媒），H_S（溶質）を適用し (b) 分極効果の近似には，才一および才二イオン化ポテンシャル（I_1，I_2），さらに中心正イオンの交換と配位子の Packing 効果等を考慮するため，nなる量を導入した。

(a)，(b)から $(H_S - H_S^0) + \{(I_1 + nI_2) - I_1^0\}$ で相互作用のエネルギーを近似した。ここでは I_1^0 溶媒正イオンの才一イオン化ポテンシャルを示す。

C306 溶融アルカリ塩の表面張力におよぼす不純物の影響

京都大学工学部　吉沢四郎・渡辺信淳・大原洋治

目的　NaOH —NaCH — NaI 系溶融塩を電解浴とするナトリウムアマルガムから金属ナトリウムを電解製造する方法の中で，電流効率に影響する浴の表面張力を考察した。通常浴中には Na，Na_2O，および Na_2CO_3 が存在し，これらのうち Na は浴に物理的に溶解分散したもので，その結果として浴中の NaOH と反応が容易となり Na_2O を生成し，一方 Na_2CO_3 は浴中の NaCN や NaOH が気相とくにふん囲気ガス中に含まれている O_2 や CO_2 と反応して生成すると考えられる。さて溶融金属の溶融塩中へ物理的に溶解する，いわゆる分散の難易は両者の間の界面張力の大小に関係する。本報告は本三成分系溶融塩の表面張力と不純物 Na_2O や Na_2

CO_3 の影響を考察し，本三成分系電解浴への金属ナトリウムの分散現象を検討した。

方法　溶融塩の表面張力は最大泡圧法により測定し，Schroedinger の式により計算した。毛管（半径約0.06 cm）および試料容器の材質は銀を用いた。測定はN_2ふん囲気の密閉容器中で行った。

結果　単独塩の表面張力はNaOH，NaCN，NaI の順で小さくなる。NaOH−NaCN系およびNaOH−NaI 系ではNaOHの減少とともに漸次小さな値となり，一定の組成における特異な変化はみられなかった。三成分系共融点附近の組成の表面張力は約118d/ne/cm（400°C）で，NaCN 成分の増加によりわずかに，NaI 成分の増加により急激に小さくなる。三成分共融物に不純物Na_2O，Na_2CO_3 が混入し，これが溶解する温度範囲ではわずかに表面張力が大きくなるが，あまり大きな影響はみられなかった。

C 3 0 7　溶融塩の物性に関する研究（2）

京都大学　西原清廉・松村嘉高・梅只威雄

KCℓ−LiCℓ，KCℓ−NaCℓ 系について，組成および温度による電気伝導度の変化について研究し，アルカリ塩化物の混合浴における電気伝導度ならびにその活性化エネルギーと組成との関係を検討することとした。

電気伝導度の測定には柳本電気伝導度測定装置を用い800 C/S の交流発振器を電源とし，マジックアイを検出器とした。所定成分の試料を高純度アルミナ製のU字管に入れ所定温度に加熱溶融した後，平滑白金電極を挿入し測定した抵抗値と，KCℓ 溶融塩の比電気伝導度の値を用いて求めたセル恒数とから試料の比電気伝導度を求めた。当量伝導度 Λ（$ohm^{-1}, cm^{-2}\cdot eq^{-1}$）は $\Lambda = KEm/d$ により求めた。混合塩の平均当量 $Em = E_1 f_1 + E_2 f_2$，（E_1，E_2：成分1および2の当量，f_1，f_2 は当量分率）。

KCℓ−LiCℓ 系における当量伝導度は一定温度において一次のmolℓ 加成性に対して負に偏しており，20molℓ% LiCℓ 附近において最小になる。この負に偏する原因としては，KCℓ−LiCℓ 系における混合浴の活性化エネルギーがKCℓ 又は LiCℓ 浴の活性化エネルギーよりも大きいためと考えられる。

KCℓ−NaCℓ 系における当量伝導度は一定温度において一次のmolℓ 加成性に対して負に偏

C307
C308
しているが，その偏りはKCℓ−LiCℓ 系に比して小さい。混合浴の電気伝導の活性化エネルギーは，KCℓ，NaCℓ 浴の活性化エネルギーよりも僅かに大きいが，KCℓ−LiCℓ 混合浴に比しその値は小さい。

このことはK^+のイオン半径に対するLi^+またはNa^+のイオン半径の比の大小に起因すると考えられ，これらの点についての考察をも併せて報告する。

C308 $CdCl_2$−Cd系金属霧に関する研究(2)

東京大学工学部　久松敬弘・高野　宏・西山輝夫

目的　溶融$CdCl_2$へのCdの溶解（金属霧現象）ではKCℓ を添加すると溶解度が減少し，$AlCl_3$を添加すると増加する。この挙動は添加塩の酸性・塩基性というものと大きな関係があるとみられる。$CdCl_2$に対するCdの溶解度に及ぼす影響から添加塩の酸・塩基度を定量化することを試みた。

方法　次の電池の起電力を測定した。温度は600±1°C。

$$C \mid CdCl_2-KCl-AlCl_3\ (1-N),\ Cd\ (N) \parallel CdCl_2-KCl-AlCl_3,\ Cd\ (sat) \mid C$$

NはCdの分率。起電力−ℓwN 直線の屈折点より溶解度を求める。

結果　KCℓ+$AlCl_3$の添加によるCdの溶解度変化をKCℓ/$AlCl_3$をパラメータとして図1に示す。添加塩のKCℓ の割合が大きくなると溶解度は減少し，$AlCl_3$の割合が増すと溶解度は増大することがわかる。破線は稀釈効果を示し，Cd/($CdCl_2$+Cd) が添加塩によって影響をうけないとしたときの溶解度線である。才1報で，希薄溶液ではCdは$CdCl_2$中にCd_2^{2+}として溶解することを述べた。溶解度限に於ても溶解したCdは Cd_2^{2+} として存在するとして，

$$Cd + Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd_2^{2+} \qquad (1)$$

$$K' = N_{Cd_2^{2+}} / N_{Cd^{2+}}$$

添加塩の初めの混合塩中のモル分率をnとすると，図1の稀釈効果線より上のKCℓ/$AlCl_3$組成の塩では $(\partial k'/\partial n) > 0$，下の組成では $(\partial k'/\partial n) < 0$ である。

ここでCl^-−donorである塩化物を塩基，acceptorである塩を酸と定義すると，

$$\left(\frac{\partial k'}{\partial n}\right) = \left(\frac{\partial k'}{\partial a_{Cl^-}}\right)\left(\frac{\partial a_{Cl^-}}{\partial n}\right) \qquad (2)$$

塩基の添加で(2)式中の $(\partial a_{Cl}/\partial n)>0$，

酸の添加で $(\partial a_{Cl}/\partial n)<0$ となる。

塩基性塩を添加すると，その Cl^- が，より酸性な極性の強い Cd^{2+} と強い相互作用を起し，Cd^{2+} 安定化される。このように考えると常に $(\partial k'/\partial a_{Cl})<0$ であるから，実測できる $(\partial k'/\partial n)$ は酸性・塩基性の尺度となろう。$A \equiv (\partial k'/\partial n)_{n\to 0}\times 10$ を酸の強さと定義し，A と $KCl-AlCl_3$ 組成との関係を示したのが図2である。$A>0$ は酸性，$A<0$ は塩基性を示す。$AlCl_3$ が 23～25 m/o の添加塩が中性である。

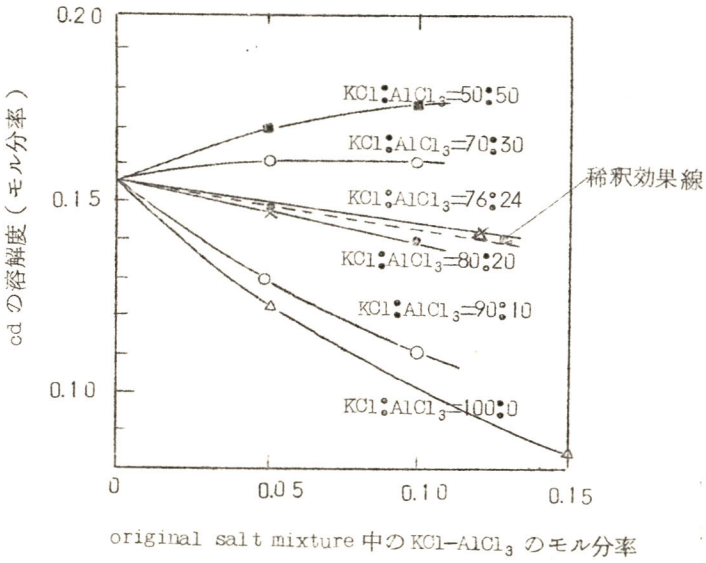


図1　$KCl-AlCl_3$ 添加による cd の $CdCl_2-KCl-AlCl_3$ 系融液への溶解度変化（破線は稀釈効果を表わす。温度 600±1℃）

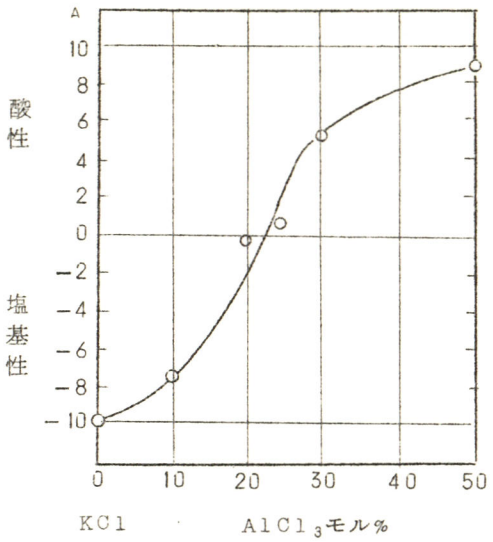


図2　添加塩の組成による酸度の変化

C309　Ag/AgCl照合電極におよぼす塩素圧の影響(I)

名古屋大学工学部　井関道夫・桐原朝夫

目的　ハライド融解塩の電気化学現象を解明する場合陰イオン成分と平衡するハロゲンガスの圧力の問題は殆んど無視されてきている。われわれはアクチナイドのハライド融解塩に対するハライドガス圧の影響を解明することを目的として，本報ではAg/AgCl−KCl照合極の塩素圧に対する依存性の検討を行なった。

方法　融解塩浴としてはAgClの平衡塩素圧が比較的たかく，Stern (1956) によって理想溶液とみなされているAgCl−KCl (70:30) をとり，電池Ag/AgCl−KCl/Cl_2 (PmmHg) −A{ (760−P) mmHg } を組みたて，塩素の分圧Pを変化させて起電力を測定した。塩素電極には一端封じのグラシーカーボンに小孔をあけたものを用い，混合ガスの塩素分圧は塩素リ

ザーバーの温度を液体窒素，ドライアイスーアセトンにより変化させて10^{-7}～10^{3}mmHgまで変化させた。400～480°C の範囲で恒温（±0.5 °C以内）にて測定を行った。グラシーカーボン塩素電極は従来報告されている黒鉛よりも良い可逆性を示した。

結果　(1)420～480°C で一気圧の塩素をアルゴンでbubbleさせて測定した電位は，E－T図において直線関係から±5mVの変化を示した。即ち塩素圧の電位におよぼす影響は大きい。

(2)480°Cにおいて塩素圧の変化と起電力の関係を求めた結果は，1000～400 mmHgにおいて$P_{Cl_2}^{4\sim5}$に比例し，300～50 mmHg では$P_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$に比例する。しかし屈曲点の圧力は塩素極の可逆性に依存するため，明確な点は得られていない。50～10^{-7}mmHgの結果は再現性がよくないが，$P_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$に比例するような結果は得られなかった。また塩素圧と浴の色調の変化を観察した結果は10^{-7}～10^{-6}mmHgで褐色，10^{-5}～300mmHg で黄色，300mmHg以上で黒色であった。

以上の結果よりKCl－AgCl 系融解塩において，AgCl の電位は一般に予想されているように塩素圧の$\frac{1}{2}$乗のみには比例せず，塩素圧によって構造の変化があることが推論される。

C310　八三塩化ニオブ－アルカリ金属塩化物系浴中のニオブの分極特性

金属材料技術研究所　佐伯雄造・鈴木　正・八巻信介

目的　溶媒塩としてアルカリ金属塩化物を用いる八三塩化ニオブ（Nb_3Cl_8）の電解還元反応の詳細を知るための一助として行なった。

方法　陽極および陰極にはニオブを，補助電極にはAg/AgCl－アルカリ金属塩化物ハイレックスガラス薄膜を用いた。アルカリ金属塩化物としてまずNaCl－KCl（等モル）およびLiCl－NaCl－KCl（モル比1：2：2）系を用い，Nb_3Cl_8の濃度を5，10および15 wt %，温度を670°Cおよび電流密度を0～0.8 A/cm^2の範囲として，陽極および陰極の補助電極に対する電位をそれぞれ測定し電流密度～分極電位曲線を求めた。つぎにアルカリ金属塩化物としてLiCl－KCl（共晶）系を用い，温度を670および500°Cとしてさきと同様に実験した。

結果　NaCl－KCl および LiCl－NaCl－KCl系を用いた670℃の場合は，分極の比

較的小さい分極曲線が得られた。このさいNb_3Cl_8を10 wt%とした場合に最も分極が小さかった。

LiCl−KCl系を用いた場合は，670°Cにおいては前述のNaCl−KClおよびLiCl−NaCl−KCl系の場合と比べて，分極はやや大きかったが，そのほかはほぼ同様であった。500°Cにおいては670°Cの場合に比べて，分極が著しく大きく，陽極についての分極曲線にはNb_3Cl_8の濃度に関係のない一定の電流密度において，また陰極についての分極曲線にはNb_3Cl_8の濃度によってきまった電流密度においてそれぞれ屈折点が認められた。またこの場合にはNb_3Cl_8の濃度が大きいほど分極が小さかった。

C 3 1 1　塩化物溶融塩の中の金属の不働態化現象

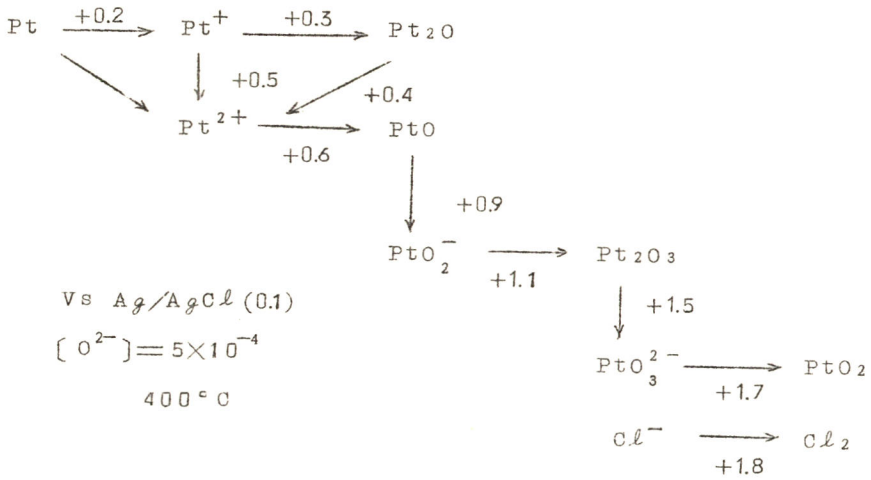
横浜国立大学工学部　高橋正雄・勝山吉久

塩化物溶融塩の中で多くの金属は単純な拡散支配のアノード溶解反応を行うが，白金などでは塩化物溶融塩の中の不純物からの酸素イオンにより，酸化被膜を生成して不働態化することがある。本研究はこの現象に興味をもって行ったもので，すでに現象論的な報告を行った（高橋，勝山，才10回秋研講演要旨集，1964年11月，高橋，勝山；溶融塩7，682（1964））。本報告は塩化物溶融塩の中の不働態化現象をより一般的に取扱ったものである。

塩化物としては塩化リチウム，塩化カリウム（共晶）を用い，白金およびタングステンを取扱った。分極特性の測定は塩化銀電電極を照合電極とするPotentiokinetic法で，酸素イオン濃度の調節はBaOおよびZnOのようなよく溶ける酸化物を秤量添加することにより行った。図1(A)は〔O^{2-}〕≒10^{-6}イオン分率の溶融塩中でPtをアノード方向に走査した場合の特性で不働態化現象がみられ塩素発生となっている。(B)は〔O^{2-}〕＝5×10^{-4}の場合で(A)にくらべて非常に小さい溶出電流で不働態化するが，わずかではあるが(A)にみられない溶出部分が現われる。図2はWの特性である。

これらから不働態化現象は単純な反応ではなく，溶解，不働態化，再溶解，再不働態化を繰返して，塩素発生に至るものであることがわかる。i_{max}は温度が高いほど大きく，保持電流にもはげしい振動がみられるようになり，600°Cを越えると単純溶解だけで不働態化はおこらなくなる。E_Fは温度であまり変化がなくPtOの電位に対応し〔O^{2-}〕で変化する。(B)に現われる

溶解電流は PtO_2^- のような酸化物イオンとなって溶けるもので詳細な検討の結果つぎのような素反応があいついで起るものと考えられる。



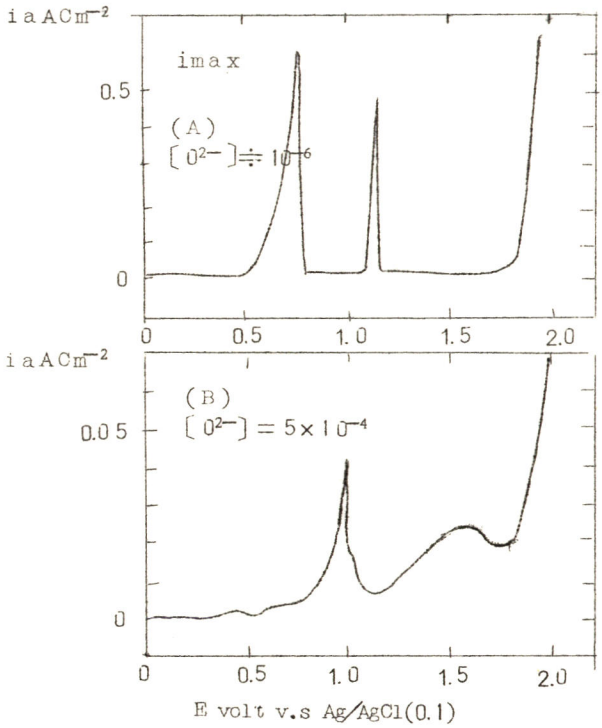


図2　白金の分極特性（500℃）

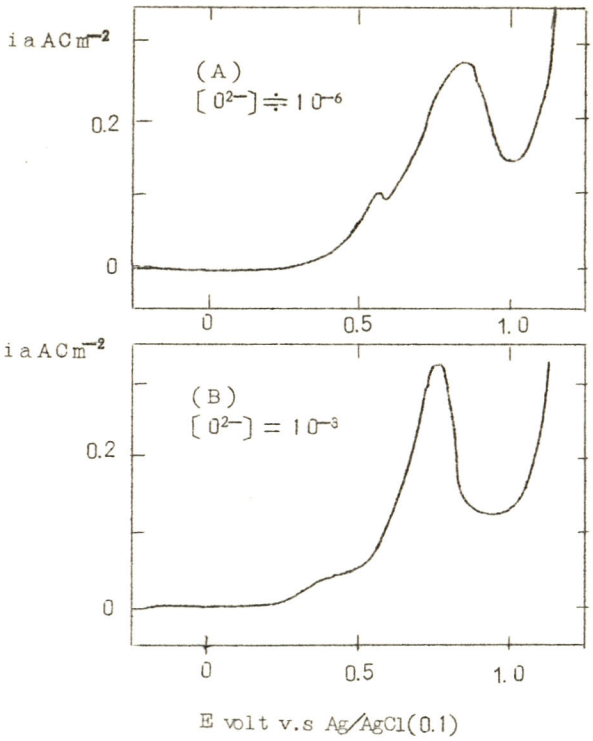


図2　タングステンの分極特性（500℃）

C３１２　溶融塩中における銀の電気化学的溶解および析出

東京大学工学部　向坊　隆・朝倉祝治

溶融塩中の電極反応過程における物質移動の研究は至って少ない。本研究は比較的電極反応が単純で，再現性のよいとされている銀の電気化学的溶解および析出を例にとり，広い範囲で種々の過渡現象を調べ，電極反応過程を明らかにすることを目的とした。

実験方法　LiCℓ−KCℓ 共融系を HCℓ で脱水して溶媒とし，これに 10^{-3} モル分率の A_g^+ を溶解して電解浴とした。電気炉はON−OFF 制御を行い，450℃〜500℃で ±3℃ 以内に保った。電解槽はテレックス製で，窒素ふん囲気において実験した。0.5 mmφ の銀線をガラスに封じ，先端を平滑に研磨したものを電極とした。対極には銀板を用い，別の銀板を照合電極とした。電解には電子管式ポテンシオスタット（応答速度50 KC）を用い，記録はシンクロスコ

ープ及び高速度レコーダーで行った。

実験結果　(1)定電位および定電流溶解　指示電極を定電位（E）で貴に分極させると溶解電流は次第に減少し遂に一定値になる。実験から設定電位および経過時間によって電極反応過程を律する要素は大略表のように分類できる。E_0は電極面上が$AgCl$で飽和すると考えられる電位で，t_1，t_2は個々の場合の特性量である。水溶液中での陽極溶解と特に異なる点は，競走するOH^-の放電がないこと，電極面上に純$AgCl$の層が存在し得ること，および反応過電圧がごく小さいことであるが，これらにもとづいた理論的な考察から結果を説明することができる。定電流電解の結果も同じようにして説明できる。

(2)定電位および定電流析出　水溶液系とほぼ似た挙動を示す。金属結晶核の発生にもとづく過分極は見られなかった。

(3)矩形波状電位に対する電流応答　±Eの矩形波状電位に対する応答電流は，$E>E_0$では析出時に特有のピークを有する。

(4)開放電位の時間変化　一定時間定電位溶解を行った後の開放電位は，Eがある電位E_{sat}よりも大きい場合には開放直後E_{sat}を示し，以後時間と共に直線的に減少する。E_{sat}はE_0とよく一致する。

表 1　電極反応を律する要素

時間＼電位	$0<E<E_0$	$E_0<E$
$t \approx 0$	液抵抗支配	
$0<t<t_1$	過渡部分	
$t_1<t<t_2$	Ag^+の拡散支配	Ag^+，Cl^-のmigration支配
$t_2<t$	Ag^+の対流移動支配	

C 3 1 3　酸化マグネシウムとカルシウムシアナミドとの反応

山形大学工学部　佐藤　誠・松木健三・倉田由朗

目的　近年純金属製造法の一つとして，真空還元法が注目されている。演者らはこれまで，カルシウムシアナミドよりシアン化物の製造などについて研究を続けてきたが，今回は真空下におけるカルシウムシアナミドの反応性を究明するために，酸化マグネシウムより金属マグネシウムの製造に関する研究を行い，若干の知見を得ることができたので，その概要を報告する。

方法　最初に予想される諸反応について理論的考察を試み，ついでこの結果をもとにして，配合比，反応温度，反応時間，減圧度，添加剤などを種々かえて実験を行い，最適反応条件を求めた。

なお用いた酸化マグネシウムは，塩化マグネシウムと修酸アンモニウムとより修酸マグネシウムを作り，これを７００ °C で３時間焼焼したもの，またカルシウムシアナミドは炭酸カルシウムとジシアンジアミドより作った純粋のものである。

結果　カルシウムシアナミドと酸化マグネシウムとの反応は一種の固相反応であり，したがって反応温度も高く，１１００ °C より開始される。また原料の配合比も収率に大きく影響を及ぼし，酸化マグネシウム：カルシウムシアナミド＝１：１.２５～１.５で最高の収率を示した。添加剤は融点を低下させる上に有効で，上記割合に配合した原料の１５％のフッ化カルシウムを加え，１.２ mmHg で１２５０ °C に３時間反応を行った処，原料の酸化マグネシウムに対し，理論量の８８.５％のマグネシウムをうることができた。これはカルシウムカーバイドを還元剤に用いた場合よりもかなり高い値を示している。

これらの結果ならびにこれらの結果をもとに，カルシウムシアナミドと酸化マグネシウムとの反応機構についてのべる。

C 3 1 4　シリコンオキシナイトライドの生成

信越化学工業株式会社　高瀬清吉・野口　勝

窒化ケイ素（Si_3N_4）の工業的量産実験につき実験検討したさいに，製造した窒化ケイ素中にシリコンオキシナイトライドが混在することがX線回折分析により判明した。われわれはこのシリコンオキシナイトライドの生成条件につき実験検討した。

ケイ素の窒化物には$\alpha-Si_3N_4$，$\beta-Si_3N_4$の他にSi_xN，Si_2ONの存在がForgeng and Deckerにより X線分析法で確認されている。これらの窒化物のうちのSi_2ONは，彼等によればケイ素の窒化にさいし空気酸化のサイクルを設けるか，あるいはSi_3N_4を1700°C以上で酸化分解するさいに生成するとされている。また，Si_2ON_2がヘキサクロロジシロキサンのアンモニア反応により得られるという報告もある。

われわれの窒化ケイ素（Si_3N_4）の製造条件（金属ケイ素と窒素の高温反応）においては，上記のいずれの反応も起りにくい状態にあると考えられるところから，次の仮想反応を設け，その際のシリコンオキシナイトライドの生成の可否につき検討した。反応温度は窒化ケイ素（Si_3N_4）の製造温度に近い1450 °Cを採用した。

1．　Si_3N_4の空気酸化による生成。

2．　Si_3N_4とSiO_2 の固相反応による生成。

3．　SiO_2の窒化による生成。

4．　Si 中にSiO_2 が混入し両者が高温で窒素と反応することによる生成。

実験結果は仮想反応1，2，3では多少はシリコンオキシナイトライドが生成したが，それ以上に，二酸化ケイ素の生成又は残留が認められた。仮想反応4でもっともシリコンオキシナイトライドが生成しやすいことが判明した。仮想反応4においてシリコンオキシナイトライドの生成は1200 °C前后からかなり顕著に認められ，かつシリコンオキシナイトライド生成のための最適なSi とSiO_2の混合比はモル比で3：1で，1400～1500 °Cで反応は短時間に完結した。Si とSiO_2 の比を適当に変えることにより任意のシリコンオキシナイトライドとSi_3N_4 の混合物を得ることも可能であることが判明した。化学分析の結果シリコンオキシナイトライドはSi_2ON_2の分子式を有することが判明した。

C315 窒化ホウ素の製造

東京大学生産技術試験所　明石和夫・湯瀬源市
大森正次・鈴木鉄也

1. 耐熱材，るつぼ材，絶縁材などとして注目される窒化ホウ素（BN）のなかで高純物のものは，精製BCL_3とNH_3の混合気を高温で反応させる製造方式が採用されていると考えられるが，最近はホウ酸やホウ砂に多含窒素化合物を混合してN_2，NH_3気流中で加熱する比較的簡単な方法が提案されている。筆者らもこの方法に注目し，安価にBNを製造するための基礎的小規模実験を行なったので，生成BNの2，3の性質，高温安定化処理による構造の変化と純度の向上，分析法などとともに簡単に報告する。

2. B_2O_3，$Na_2B_4O_7$，$NaBO_2$のそれぞれ単独あるいは適当な混合物にNH_4Cl，$CO(NH_2)_2$，$C_3N_3(NH_2)_3$などの多含窒素化合物を適当な割合に混合し，鉄製ボートに入れ，NH_3気流中で900～1.100 °Cに4～5時間加熱して窒化させた。反応が十分に進行しない場合は，生成物にさらに多含窒素化合物を添加し同様の処理を行なった。反応終了後生成物を砕き温水で洗い，さらに希塩酸で浸出して未反応原料と容器より混入する不純物を除去し，減圧乾燥すると潤滑性に富む白色粉末が得られた。この粉末をタンマン炉のN_2気流中で1.500～1.800 °Cに1～5時間加熱して安定化処理を行なった。各試料につき化学分析，X線回折，熱天秤分析を行なって比較検討した。BN中のN分析は，銀または白金製のボートに約1 gの$LiOH \cdot H_2O$を敷き，その上にBN 0.1 gを置き，さらにその上を約1 gの$LiOH \cdot H_2O$で覆い，N_2気流中で500～550 °Cに加熱し，BNの分解により生成するNH_3を吸収容器に導き定量する方法によった。BN中のBは，ホウ酸の形にして水酸化ナトリウムで滴定した。

3. BNの収率は含ホウ素原料の種類，多含窒素化合物の配合比，昇温形式，最高加熱温度，NH_3流量などにより左右されるが，一般的にB_2O_3よりも$Na_2B_4O_7$あるいは$Na_2B_4O_7$にある程度B_2O_3を混合したものでよい結果が得られた。多含窒素化合物の融点以上沸点以下の温度にある程度の時間放置する昇温形式がよいようである。反応生成物を温水希塩酸処理したものの（B＋N）%は85～95でBとNのモル比は1よりやや大であった。空気中で再加熱すると400 °C以下で多少の減量を示し，900 °C以上で急激に酸化する。N_2気流中1800 °C加熱で（B＋N）%は99以上に達し，回折線も明瞭となる。

C316 溶融塩電解法によるランタンヘキサボライドの製造

東京工業大学　黒田　正・吉田　晋
電気試験所　　平林正之

目的　稀土類ヘキサボライド，特にランタンヘキサボライドは，熱電子放射特性の勝ぐれていること，導電性の良い事などから，高出力電子装置の陰極材料として現在用いられている。最近は開発途上にあるＭＨＤ発電の電極材料として有望視されている。このボライドの製法には，(1)金属とホウ素の直接化合，(2)金属酸化物と無水ホウ酸の金属による還元，(3)金属酸化物と無水ホウ酸の炭素による還元，(4)金属酸化物をホウ素によって還元，(5)金属酸化物の炭化ホウ素による還元，(6)溶融塩電解法，(7)気相から蒸着，がある。溶融塩電解法は，andrieuxにより始められ種々のボライドがこの方法により製せられている。一方Somasnovらはこの方法がホウ素の混入，結晶と塩との分離に手数のかかるなどの理由で経済的価値なしとし，炭化ホウ素還元法を推めている。しかしわれわれは原料が低廉であること，結晶純度の良いこと，望ましい結晶粒度が得られることなどから工業的開発のための再検討の価値あるものと考え，研究を始めた。

実験　電解機構の解明のため二極法によりLaB_6の分解電圧を測定した。さらに電解の最適条件を得るため，浴組成，電解温度，電流密度，電解時間の電流効率に影響を与える因子を変えて，以下に示す装置，器具にて実験を行った。電気炉；自動温度制御装置付コランダム抵抗炉，電解容器；焼結アルミナタンマン管（80φ×20mm），陽極；アルミナ保護管付黒鉛棒（露出部分30mm×20φ），陰極；アルミナ保護管付Ｗ棒（5φ）。

結果　最適条件に近い条件にて得られた電解結果は以下の通りである。$CaCl_2$；300g，CaB_4O_7；120g，La_2O_3；50g，電解時間；120分，温度；1100±10 °C，電圧；4.0－7.1 V，電流；40 A，陰極電流密度；6.49 A/cm^2，LaB_6収率；43.5 %，陰極電流効率；94.0 %。得られた結晶については，X線解析でLaB_6であることが確認された。

学術講演

B

101～111

201～213

301～319

B101　流下水銀陰極を用いる海水およびかん水の電解

帝人株式会社生産技術研究所　林　邦一・小野武蔵
帝人株式会社　井上誠一

目的　陰陽両極間をアニオン交換膜で仕切った二室電解槽の陰極室には海水を溢流させ陽極室には濃厚食塩水を充満させて電解し，陽極液を循環する過程で適量の脱水と，適量の食塩添加を行なう海水電解法（昭和３９年１１月日本化学会名古屋大会で発表，図Ｉ参照）の陰極方式の決定を前提とする研究であって，線状陰極基体を用いる流下水銀陰極において稀薄食塩水中の不純物が陰極からの水素発生に如何なる影響を及ぼすかを調べ，併わせて水素発生を少なくする手段の探索を目的とする。

方法　細い線状陰極を垂直状態に装着した密閉室電解槽を用い，それに水銀を膜状に流下させつつ主としてMg^{++}，Ca^{++}などを不純物とする食塩水の電解を行なった。電流効率の測定は陰極から発生する水素を捕集し，その計量によって求めた。

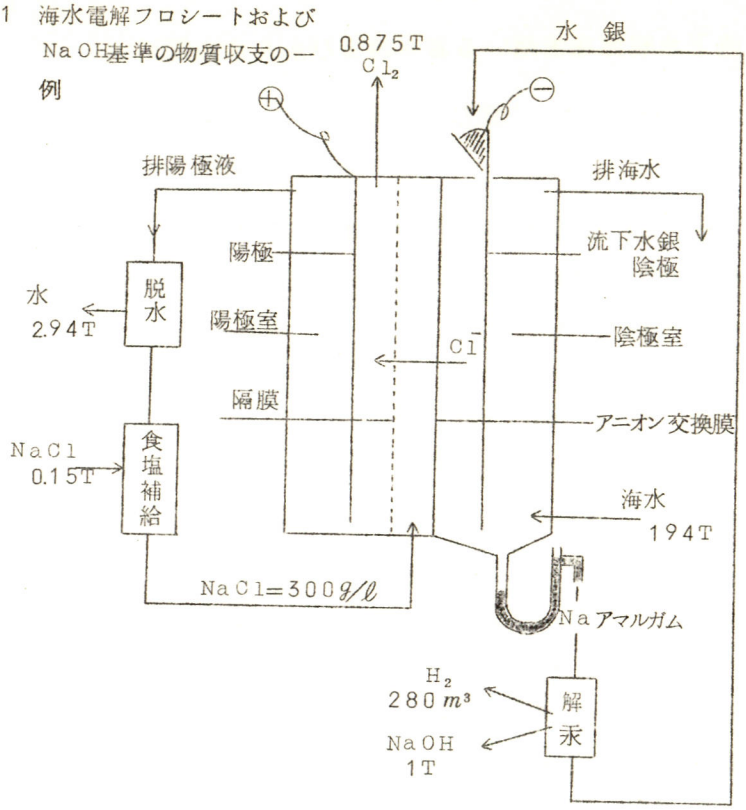
結果　使用した線状陰極基体は表１のＡおよびＢであるが，両方とも電流効率はNa^{+}の放電率を１００％と仮定した時のアマルガム濃度と関係があり，この濃度が大になると水素ガスの発生が増す。陰極液の組成と水素ガスの発生状態を表示すると表１のようになる。この結果陰極液のNa^{+}濃度が稀薄であっても，陰極の電流効率に余り問題はなく，また陰極液が海水程度の不純物を含んでいても陰極基体Ｂを用いることにより高電流効率で電解が行なえる見通しがついた。

表１　陰極におけるH^{+}の放電率(%)の一例
温度＝１５℃，陰極電流密度＝4.8 A/dm²
Na アマルガム濃度＝０.１％

陰極液 ＼ 陰極[1]	(1) 濃厚食塩水 NaCl=300g/ℓ Mg^{++}=29mg/ℓ, Ca^{++}=320mg/ℓ	(2) 稀薄食塩水 NaCl=27g/ℓ Mg^{++}=29mg/ℓ, Ca^{++}=320mg/ℓ	(3) 未精製海水 NaCl=27.5g/ℓ Mg^{++}=1257mg/ℓ, Ca^{++}=400mg/ℓ
A	2.5%	4.3%	20.0%
B	0.2%以下	0.2%以下	2.5%

1）Ａ；0.40 mmφの単鉄線を１９本単撚にした外径２mmφ，長さ１mのワイヤロープ単位基体よりなる陰極
　Ｂ；１５mmφの鉄線の表面に0.２５mmφの細ニッケル線を密巻きにした長さ１mの単位基体よりなる陰極

図1　海水電解フロシートおよび
NaOH基準の物質収支の一例



B102　海水電解槽の電圧解析

帝人株式会社生産技術研究所　小野武蔵・林　邦一
帝人株式会社　井上誠一

目的　われわれが実験している海水電解槽は図に示される如く陽極と流下式水銀陰極の間にアニオン交換膜が介在する縦型電解槽で陽極室には濃厚食塩水を流し陰極室には海水を流して電解を行ない塩素ガス，カセイソーダおよび水素ガスを高電流効率で製造するものである。また本電解槽の陽極とアニオン交換膜の間には隔膜を存在させ陽極液はアニオン交換膜と隔膜の間の中間室に供給した後，隔膜を滲み通して陽極室へと流しアニオン交換膜を塩素ガスから守っている。したがってわれわれの海水電解槽が通常の水銀法食塩電解槽と電圧比較の点で異なるところは，

1　アニオン交換膜による電圧降下が加わること。

2. 隔膜による電圧降下が加わること。

3. 陰極室液が稀薄であること（食塩換算で約30 g/ℓ）。

4. アニオン交換膜の関係で温度に限界があること。

の4点である。本題目の目的はこれらの因子が海水電解槽の槽電圧に如何なる影響を与えているか調べると共に本電解槽内の電圧分布を明らかにするにある。

方法 陽極および陰極放電電位，海水による電圧降下は飽和カロメル電極，ルギン毛管真空管電圧計を用いて測定した。隔膜およびアニオン交換膜による電圧降下はこれらの膜を装着した場合と装着しない場合の槽電圧の差から求めた。陽極液による電圧降下はこれらの測定を組み合わせた結果から計算により求めた。

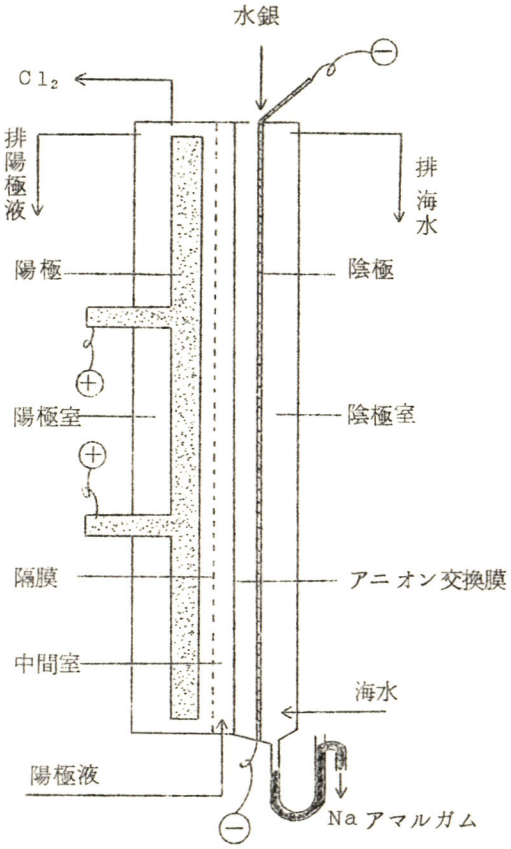
結果 各因子の槽電圧におよぼす影響の一例を表1に示す。

表1　電圧収支の一例（電解槽：高さ1 m，幅0.1 m）
アニオン膜の電流密度 D_M = 5 A/dm²，温度= 30℃
陰極の基体：2 mmφ×1m のワイヤロープが1 mm間隔に並ぶ
Na アマルガム濃度（出口）= 0.04 %

1.	陽極内電圧降下	14 mV
2.	陽極放電電位（平衡電位＋過電圧）	1338 mV
3.	陽極液（280 g/ℓ，pH＝4）の電圧降下	75 mV
4.	隔膜の抵抗による電圧降下	84 mV
5.	アニオン膜の抵抗による電圧降下	160 mV
6.	陰極液（海水）の抵抗による電圧降下	113 mV
7.	陰極放電電位（平衡電位＋過電位）	1823 mV
8.	陰極基体の抵抗による電圧降下	35 mV
	合　　計	3643 mV

この外隔膜，アニオン膜の抵抗はその種類により，海水の抵抗は陰極の構成に大きく左右されることが分った。

図 1　海水電解槽



B103　新しい並流多段式解汞槽について

帝人株式会社　井　上　誠　一
帝人株式会社生産技術研究所　田　村　　稔

従来の水平式解汞槽は，その構造上床面積および水銀滞留量が大であり，その上解汞温度を高温に保持することが困難なため，濃厚なカセイアルカリを生産し難い欠点があった。これを改良すべく充塡塔式解汞槽が生み出されたが，これにも一長一短があり未だ満足の域に達していない。

そこで演者らはアマルガムを細い条流（ストリーム）として水平面上を流動せしめ，これに解汞材を配することによって高能率に解汞を行なわしむる目的にて，新しい並流多段式解汞槽を開発した。

該解汞槽の設計資料を得んがために，幅１５㎜，深さ７㎜，長さ５００㎜の１本の鉄製溝と，これに組合された５０個の三角柱状の足を備えた鋳鉄製解汞板とより成る解汞単位を用い，解汞反応を支配する要因であるアマルガム濃度，カセイソーダ濃度，操作温度，棚段数，溝の勾配等を種々変化せしめて一連の実験を行なった。

これらのデータに基づいて１０KA 電解槽に附帯すべき解汞槽を想定すると，５５本の溝を並列した棚を４段積み重ねればよいこととなり，床面積 0.6 m^2，水銀揚程 0.25m，水銀滞留量４８Kgとなる。解汞板鋳鉄として上の実験ではＦＣ１５を使用したが，このものの解汞能力は他の種類の鋳鉄に比しむしろ小さく，例えばいわゆる鋳物溶接棒では約3倍の能力を示した。従って解汞槽はさらにコンパクトなものとなり得る。またＦＣ１５鋳鉄の耐久力としては，現在のところ２箇月間の連続運転にてほとんど異常が認められない実績が得られている。

図１　モデル解汞槽断面図

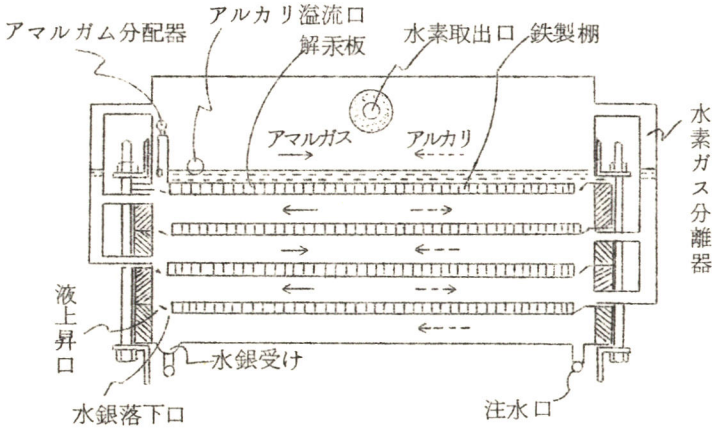
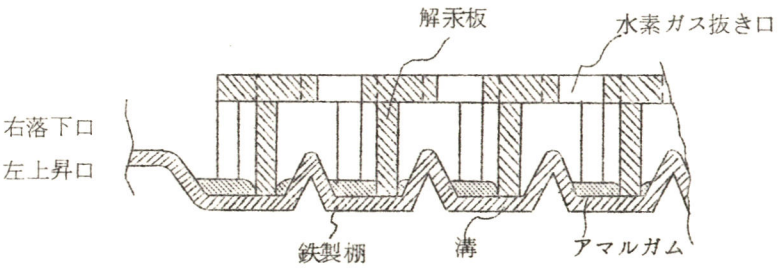


図２　溝および解汞板の断面図



B104　ナマ海水電解実現の可能性の考察

帝人株式会社　井上誠一
帝人株式会社生産技術研究所　林　邦一・田村　稔
小野武蔵

特殊な表面構造を有する垂直な線状陰極を用いてその表面に水銀を流下させると，陰極液中のMg^{2+}，Ca^{2+}などの妨害を受けないという新知見に基づいて，ナマ海水の電解の実現性の有無を考察した。

まず特殊な表面構造を有する線状陰極に水銀を流下させてナマ海水の電解を行ない，その際陰極から発生するH_2量の測定，陰極から離れた後のアマルガムから発生するH_2量の測定およびアマルガム組成の分析によって陰極側電流支出の内訳をしらべたが，Na^+のために94～98%，K^+のために0.8～1%，Mg^{2+}のために0.03～0.05%，H^+のために，0.5～4%，一たん生じたアマルガムの分解のために0.6～13%となり，Ca^{2+}のための電流支出はないことがわかった。

次にアマルガム中の微量のMgの解こう過程の挙動をしらべたのであるが，Naの解こう速度よりもMgの解こう速度の方がはるかに大きいので，水銀の循環過程でMgの蓄積のおそれのないことが明らかになり，ナマ海水電解が基本的に可能であるという結論が得られた。

著者らが昭和39年11月日本化学会名古屋大会で発表した海水電解の陽極方式との組合わせを想定してナマ海水電解のコスト試算を行なったが，水銀法食塩電解コストより安いという結果が得られた。

B105　酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収（第2報）種々な炭素及び黒鉛の陰分極特性

京都大学工学部　日根文男・吉沢四郎
山川宏二
近江絹絲紡績株式会社　中根良治

塩酸電解では槽電圧を下げることが一番望まれている。その一方法として酸素または空気を用いて陰極で発生する水素を酸化することにより塩酸の分解電圧を下げることができる。すなわち，

（陰　極）　$H^{+}+\frac{1}{4}O_2+e \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$

（陽　極）　$Cl^{-} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2+e$

（全反応）　$HCl+\frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2+\frac{1}{2}H_2O$

本法を酸化電解法（Oxidation Process Electrolysis）と名付ける。

この平衡論的考察については昨年の大会にて公表したが，本報では陰極反応の分極特性を調べた。

陰極として黒鉛，多孔質炭素，活性炭，チタン，ジルコニウム，その他の金属を用いた。使用した金属電極はすべて実用し得る程度の電流—電位関係を示さなかった。活性炭電極の使用初期における分極は小さいが，溶液中の浸漬によって次第にその性質が低下し，酸素による酸化反応を行なわなくなり，水素が発生するに至る。これに反して黒鉛電極は使用初期における活性炭よりも分極はやや大きいが，溶液中浸漬による経時変化は認められなかった。

しかしながら，いずれ適当な触媒を用いない限り，実用的な高電流密度での電解が不能であることを知った。

B106　酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収（第3報）陰分極特性への種々の添加剤の効果

京都大学工学部　日根文男・吉沢四郎
山川宏二
近江絹絲紡績株式会社　中根良治

アルカリを電解液とする燃料電池用電極の表面には例えば白金などの触媒が適当な方法で付着されている。しかしながら本法における電解液は高濃度塩酸水溶液のために，上記と同様の方法を採り得ず，したがって適当な無機および有機物を添加剤として溶液中に加えてその触媒能力を調べた。

この中，Cr(Ⅵ)とCu(Ⅱ)が良好なことを知ったが，Cr(Ⅵ)は副反応としてCr(Ⅲ)またはそれ以下の低酸化物えの還元反応も同時に進み，それらの酸素によるCr(Ⅵ)えの酸化の極めて困難なことが分った。Cu(Ⅱ)はCu(Ⅰ)　に電解還元されても，直ちに酸素または空気によってCu(Ⅱ)へ酸化され，ある条件下では一定のCu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)　の許で電解が継続されていることが分った。

B106
B107

次いで銅触媒を用いた場合の最適条件をもとめるために，塩酸濃度２～８Ｎ，温度３０～８０℃，および塩化第二銅濃度0.05～1 mole/ℓ をかえて実験した。この銅触媒の使用によって実用的な電流密度範囲で従来の塩酸電解に比べてかなり低い槽電圧の下で操業の可能なことが判明した。また陰極材料についても種々検討した。

分極曲線より得られた限界電流密度は塩酸濃度にはあまり関係なく，温度と共に増加し，銅濃度には大体比例することが分った。Tafel線のｂ係数は70～80mV の値であるが，このことについての理論的考察は現在行なっている段階である。

B107　酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収（第4報）塩素を含む塩酸水溶液中でのイオン交換膜の特性

京都大学工学部　日根文男・吉沢四郎
山川宏二
近江絹絲紡績株式会社　中根良治

塩酸電解によって塩素を回収する際に隔膜としてイオン交換膜を使用しイオン種の相互拡散を防ぐことによって電解の収率を上げようとした。しかしながら濃厚な塩酸および溶存する塩素によるイオン交換膜の性能劣化が予想されるために以下の研究を実施した。

使用したイオン交換膜は強酸性カチオン交換膜であって，ガラス布の上にスチレン・ブタジェンゴムを薄く塗布しスルホン化したものである。イオン交換膜の膜抵抗は交流ブリッジ法によって測定した。その結果は膜の樹脂架橋度の違いによって大きく異るが，ほぼ塩酸溶液と同じ傾向を示し５～６Ｎで極小となる。また選択透過性は膜電位測定よりNernstの式から算出した。その結果は食塩溶液中での値よりも高い値を示している。

塩素を含む塩酸溶液中に浸漬した膜は，抵抗の増大，選択透過性の低下を示した。これは塩素によって樹脂が酸化され劣化するためと思われる。塩素を飽和する塩酸溶液中にて浸液中にて浸漬処理したイオン交換膜から樹脂分を採り赤外線吸収スペクトルで調べた結果は，1720～1740 cm^{-1} に顕著な吸収が現われ明らかに－CO－ の増加を示している。また，同処理によって交換容量の減少，あるいは樹脂重量の減少が起ることから樹脂が酸化をうけることが主原因となっていると考えられる。

以上のようにイオン交換膜が特に塩素を含む塩酸溶液中におかれるならば劣化されることは明らかである。また高温，高濃度の塩酸では一層劣化が起りやすいと考えられる。

なお同時に，塩酸水溶液の電気伝導度について詳しく測定したので報告する。

B108 酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収
（第5報）カチオン交換膜を利用する塩酸電解

京都大学工学部　日根文男・吉沢四郎
山川宏二
近江絹絲紡績株式会社　中根良治

イオン交換膜の特性を利用して電解隔膜として使用する方法はすでにいろいろな方面で実験されている。ここでは塩素の回収を目的とする塩酸電解槽にイオン交換膜を使用し実験した。電流効率，陰極液に添加するCu^{2+}の陽極側への移動，陽極生成Cl_2の陰極側への移動，また，本法による分解電圧および電解に用いた後のカチオン交換膜の性能（膜抵抗，選択透過性）などを求めた。

電解電源として自動定電位電流装置，電極として黒鉛，また，隔膜としてカチオン交換膜を用いた。さらに触媒としての$CuCl_2$（濃度0.1mole/ℓ）を陰極室に添加した。陰極室へは槽下部より空気を吹き込んだ（流量約40cc/min）。電流密度は5および10ma/cm²を，塩酸濃度は2および5Nを，また温度は25および60℃を選んだ。

電解に使用した後のイオン交換膜は予想される如く劣化し，膜抵抗の増加，選択透過性の低下を示す。陽極生成Cl_2および陰極液添加のCu^{2+}の拡散は共に隔膜によって十分阻止されている。また，分解されて塩酸濃度の低下するのは陽極液のみである。したがって隔膜を通過するのはほとんどがH^+であると考えられる。このことから陽極側にのみ塩酸を補給して行けば，添加剤としてのCu^{2+}の損失を伴わずに陽極室から塩素が回収しうる。

電流効率は非常に良好でほとんど100％に近い。端子電圧からすべてのオーム損を差引いて求めた分解電圧は，電流密度10ma/cm²，温度25℃，2N-HClでは約0.89Vで従来の塩酸電解槽の電圧（約18V）に比べてかなり低い値である。この値は単極電位から算出した分解電圧とよく一致している。

B109 水酸化マグネシウムの電解製造

大阪工業技術試験所四国支所　菅坡和彦・藤井綾子
高木憲夫・久保　勝

塩化マグネシウムから水酸化マグネシウムを製造する場合，従来の化学的中和法（アルカリ添加法）に対して電解脱酸法（水口：電解工業p.296（1964）日刊工業新聞社）を

適用し，化学法と電解法の比較検討を行なうことを目的とした。

化学的中和法としては水酸化ナトリウム，アンモニア水，水酸化カルシウムを不連続に，あるいは可及的に連続して添加し，水酸化マグネシウムの生成過程における準安定ｐＨと安定ｐＨとに注目した実験を行なった。

電解脱酸法としては磁製素焼隔膜を用いた２室または３室電解槽を用いて連続的ｐＨ変化を起こさせてこれによる水酸化マグネシウムの生成について比較検討した。

その結果，水酸化マグネシウム生成の安定ｐＨは化学法と電解法についてほとんど同じであって約7.8（$MgCl_2$濃度2.8 mol/ℓ）～9.4（0.1 mol/ℓ）であった。化学的中和法の場合，水酸化マグネシウムの生成過程の途中において準安定ｐＨと安定ｐＨが見出された。準安定ｐＨと安定ｐＨの差はほぼ0.3（水酸化ナトリウム添加法：NaOH 0.2 mol/mol $MgCl_2$ 添加の場合）であり，安定化する時間は反応初期において比較的長時間（約３０分）を要した。このような現象は電解法の場合にはほとんど認められなかった。これらの事実は水酸化マグネシウムの生成機構について興味ある示唆を与えている。また反応過程における結晶成長，得られた水酸化マグネシウムについて製法の差異による生成物結晶の形，純度などについても測定を行なった。

B110　含鉄廃硫酸の電解再製

大阪大学工学部　田村英雄・石野俊夫

鉄鋼精錬または化学工業などから多量の廃酸が放出され，なかにはFe^{2+}イオンを相当量含むものがあり，この廃酸処理は種々問題が多い。本研究はこの種廃酸を処理して硫酸は脱鉄精製すると同時に濃縮し，鉄は高純度の電解鉄として分離回収することを目的とするものである。

隔膜式電解槽を用い，磁製多孔板，各種ロ布ならびに陰イオンまたは陽イオン交換樹脂膜などを隔膜とし，電解槽を二室，三室または四室などの構成について，鉄陰極，鉛陽極を用いて硫酸ならびにFe^{2+}の挙動を検討した。

原料廃酸にはH_2SO_4：6131 g/ℓ，Fe^{2+}：9.15 g/ℓ を含む合成硫酸液を使用し，陰イオン交換膜を用い二室式電解槽にて$D_A=D_K=10$ A/dm²，極間電圧５～７Ｖにて電

解した場合の電解液中のFe^{2+}濃度ならびにｐＨ変化は図１の如くである。ただし陽極液には１％H_2SO_4溶液を使用した。この結果から陰極液すなわち廃硫酸のｐＨが1.5以上で液中のFe^{2+}が減少することを認めたので，さらにpH＝125～2.5の範囲に調節して同様の電解を行なった結果，ｐＨ＝２で鉄析出の電流効率は５９％，ｐＨ＝2.5で６９％となり，鉄を析出するには廃酸のpHを２以上に調節することが望ましいことを知った。

この外他の隔膜を使用した場合は，Fe^{2+}が陽極液中へ拡散して硫酸の汚染がおこるため好ましくなかった。

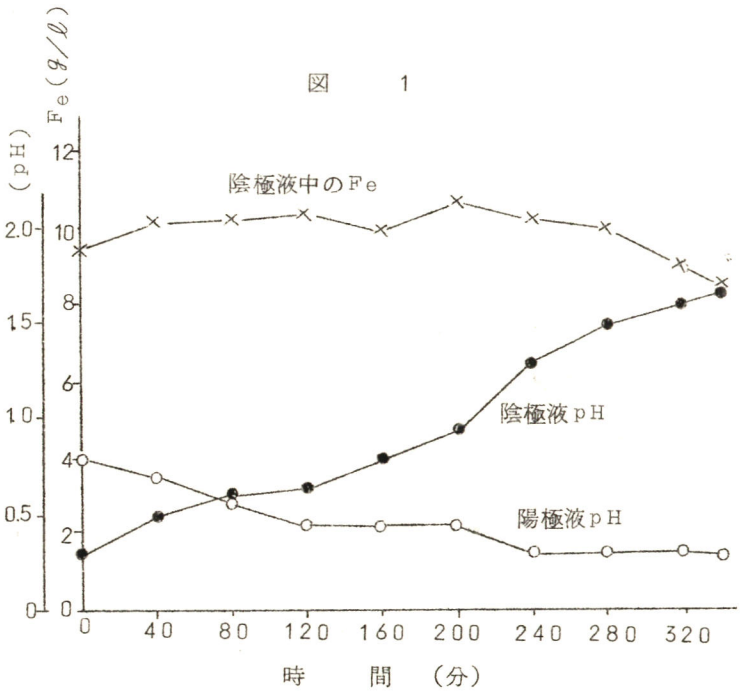
つぎにSelemion DMTを隔膜として，原料廃酸のｐＨを２に調節した液を陰極液とし，陽極液にはH_2SO_4：1.52 g/ℓ の希薄硫酸（ｐＨ＝２）を用いて電解した時の電解中のpH変化その他を図２に示めす。この場合鉄析出の電流効率は５２％，陽極液の硫酸濃度は152 g/ℓから62.28 g/ℓ までに上昇した。

さらに電解槽を三室として陰極側は陰イオン交換膜，陽極側は陽イオン交換膜を隔膜とし，中間室へ廃酸原液を入れ，陰極液には硫酸第一鉄溶液（pH=2としたもの），陽極液には希薄硫酸を用いて電解した場合，硫酸の濃縮は良好であるが，Fe^{2+}の透析率低くその析出電流効率は３０％内外に止まった。

析出した鉄を分析した結果では微量のB，Cu，Zn，Mg，Sなどが検出された。

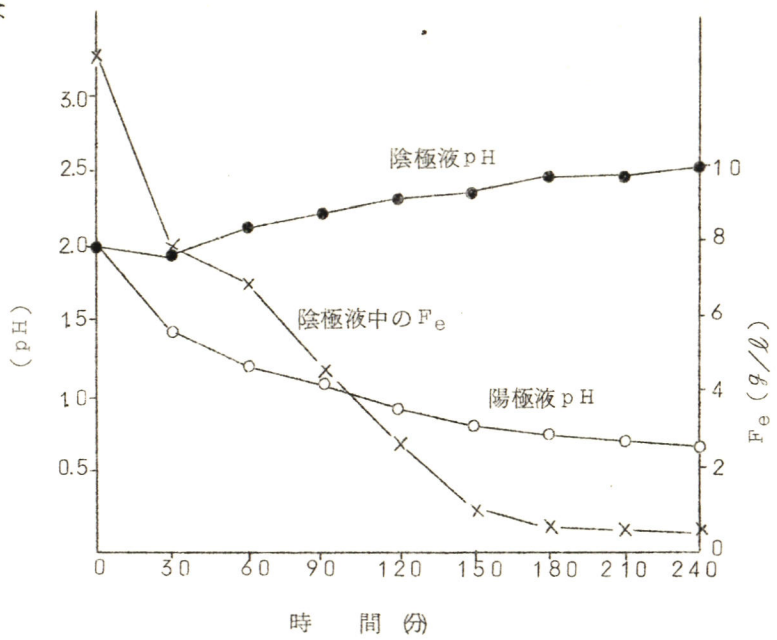
なお四室式の場合は鉄析出の電流効率は６０％以上に達し，硫酸

図　1



B110
B111
の透析率は50～60% 程度となった。

図　2



B111　白金メッキ電極に関する研究(Ⅱ)
白金メッキ電極の表面酸化物について

大阪府立大学工学部　福本幸男・五十住吉昭
石田武男

目的　前報でディアミノナイトライト浴から得た白金メッキ電極を過硫酸生成反応の陽極として用いた際，水素発生以前の電流密度で10μ前後の厚いメッキ電極を作成した時は，過硫酸生成の電流効率は高いが，メッキの厚さがうすい場合および高電流密度でメッキした灰黒色メッキの場合は過硫酸生成の効率が低いことを認めたので，その電気化学的に活性な表面積を求めることと酸化物の検討を行なうことで原因を明らかにしようとした。

方法　電極として，平滑白金，15μの白金メッキ白金，5μ以上の平滑白金，5μ以上の灰黒色白金メッキ白金，白金黒つき白金を用い，線電極と円板シールド電極について実験した。電解液は主に硫酸を用い，定電流のクロノポテンショメトリーから生成酸化物の還元

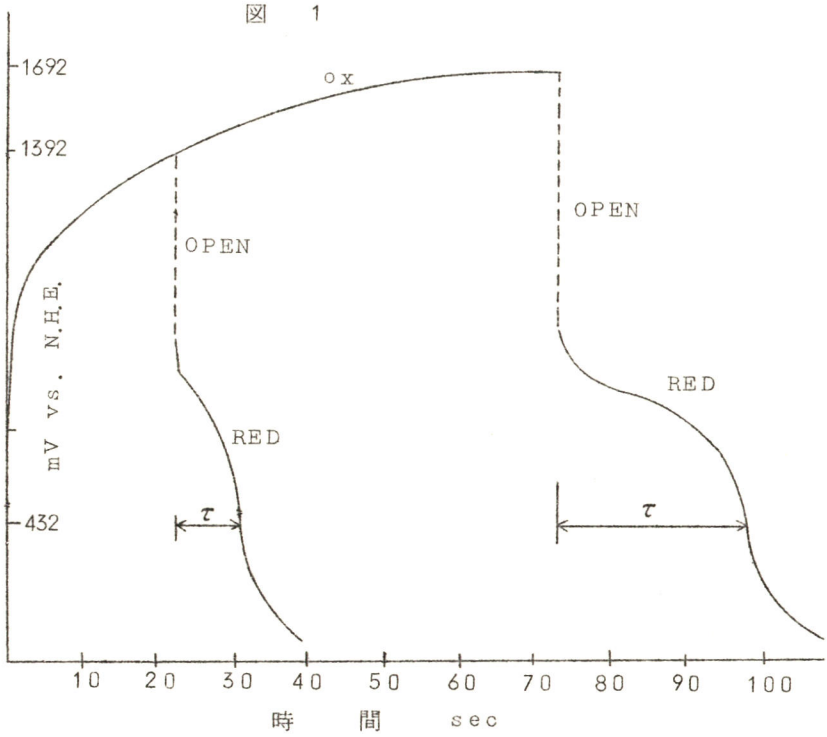
のための電気量を求め，その対数と酸化電位の関係から酸化物を推定し，真の表面積を求めた。

結果　図に平滑白金電極の酸化および還元のクロノポテンショメトリーを一例として上げた。ＯＸは４０μA/cm² の酸化を，破線は3.5分間の開回路における電位の低下を示す。この間に，液中の脱酸素と電極近傍の溶液の置換を行なった。このあと40μA/cm² で還元（ＲＥＤ）して還元電気量が求められた。

還元電気量の対数と酸化電位の関係からはいずれの電極についてもほぼ142V附近に屈曲点が見出され，同一酸化生成物の存在を暗示している。この還元電気量は平滑白金については328μcoul/cm² で，Packing Density を参照すれば２電子反応の酸化物単分子層の完成する電位と考えられる。この電位の還元電気量の比較からうすいメッキ電極の活性表面積が白金と殆んど変りないこと，これに対して灰黒色メッキ電極は表面積が約２倍に相当することが認められた。

さらに高い電位まで酸化した結果，Mayell らが認めている還元電気量の低下は認めることができず，電位の上昇と共に還元電気量も直線的増加を示し特異な酸化物の生成現

図　1



象を確認し得なかった。おそらく生成した酸化物の上に連続的な酸素原子の化学吸着が起っているものと考えられる。

B201　チタン白金電極に関する研究

味の素株式会社中央研究所　鈴　木　千　秋
横浜国立大学工学部　吉田光男・尾上秀夫
松野武雄

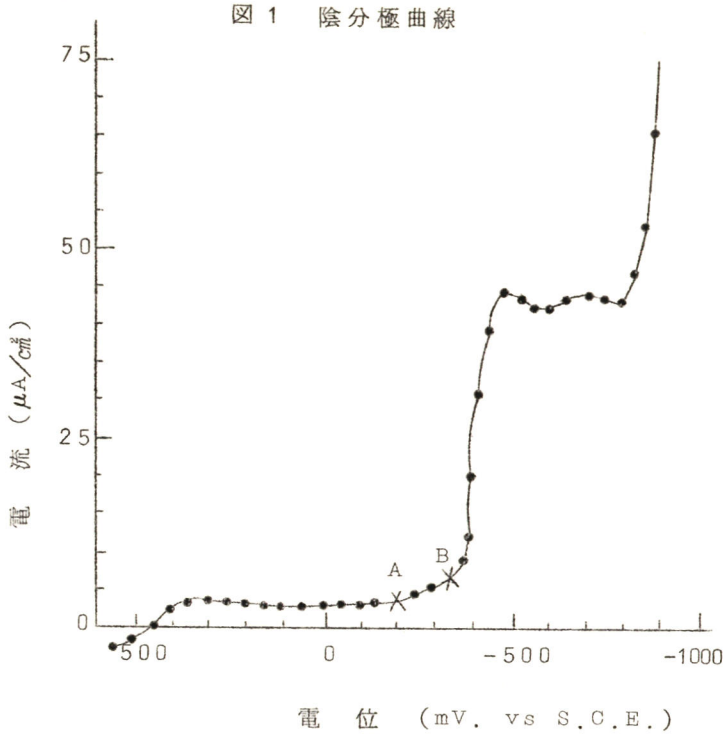
最近，不溶性電極の一つとしてチタン白金電極に関する研究が多い。また白金電極の表面酸化被膜の性質，挙動についても燃料電池用電極としての応用にかんがみ，これまた大きな関心が払われている。演者らは，チタン白金電極が食塩水電解の陽極として，種々の電流密度（10，30，75 A/dm²）の電解に供されたときの白金表面に生じた酸化被膜の構造および分極特性について知見をうるために本研究をおこなった。

実験方針としては白金電極を最初定電流下で陽極的に酸化してから，2分間電流を切断後，逆に陰極的に定電流で還元し，この還元に要した電気量から酸化被膜が何であるかを推定する。この種の判定法には従来は電解液として硫酸が用いられているが，本実験では後の食塩電解の場合を考慮して，溶存酸素を充分に除去した飽和KCl 溶液を用いた。この場合酸化のときに白金の酸化被膜の形成と塩素の吸蔵とが同時におこることが認められるので，還元過程においては，この吸蔵塩素の還元に要する電気量を除去するという補正が必要である。

予備実験として，平滑白金を用い，pH≒3 の飽和KCl 溶液中で25°±1℃の下に，25 mA/cm² で60秒酸化し，陽極電位が1130mV（対飽和甘汞）にしたものをポテンシオスタットを用い100 mV/min の掃引速度で陰分極したときの分極特性の一例を図1に示す。これからみて，AB間が酸化被膜の還元過程に相当するものと考えられる。この場合，酸化過程で吸蔵した塩素だけを先に完全に還元し，酸化被膜の還元と分離しなければ，白金酸化被膜の形の推定はできない。それには還元過程において，まず定電流還元をおこない，ついで図1中のA点に相当する電位に保って定電位電解を充分な時間をかけておこない塩素を完全に除去し，さらに再び定電流還元をおこなってやれば可能なことを原理的に考察した。

さらにチタン白金電極を種々処理したものおよび食塩電解時における同電極の表面状態や分極特性についても検討する。

図1　陰分極曲線



B202　PbO_2 電極における電解酸化反応 ―
廻転微小電極による電流―電位曲線の測定

東京工業大学　小原聖事・関根太郎

目的　電着PbO_2電極の電解製造法，およびこれを用いた電解反応については，これまでに杉野らによっていくつかの研究がなされてきた。しかしPb^{2+}からPbO_2への電着機構については不明の点が多かったし，またPbO_2電極における電解反応についても疑問の点が残されている。

われわれはPbO_2の電着機構の問題に関し，これをポーラログラフ的に検討した（日本化学会第18年会で報告）。その中でわれわれはPbO_2上でのPb^{2+}の電解酸化の際に，PbO_2の化学酸化剤としての性質を見逃しえないことを示し，次のような反応機構を提示した。$Pb^{2+} + PbO_2 \rightarrow 2PbO^+$，$PbO^+ + 2OH^- \rightarrow PbO_2 + H_2O + e$，こうし

たPbO₂ の化学酸化剤的な性質は，この電極を用いた陽極反応においても無視できない因子となるにちがいない。本報ではこのような観点にたってPbO₂電極における電解反応を検討しようとするものである。反応の例として$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$（および$IO_3^- \rightarrow IO_4^-$）をとりあげ，それらのI－E曲線を廻転微小$PbO_2$電極およびポーラログラフを用いて測定し，Pt上でのそれと対比しつつ解析を試みた。

方法　廻転微小PbO_2 電極，廻転微小Pt 電極を用い，ポーラログラフによってI－E曲線を測定する。

結果　1N－H_2SO_4 中でCr^{3+}のI－E曲線をPt 電極を用いて測定しても酸化波は全く観測されない。これに対しPbO_2電極上では1.4V（対S.C.E.）附近より電流の増大が見られる（限界値を示さない）。電流は大体Cr^{3+} の濃度に比例するが，電極の廻転数にはほとんど影響されない。温度による影響は大きく，活性化エネルギーは約 14.8 kcal/moleであった。これらの結果から律速段階はCr^{3+} とPbO_2との化学酸化還元反応にあり，酸化電流はこの反応にもとづきPbO^+の放電によるものと推論した。一方Fe^{2+}の場合には，1N－H_2SO_4 中Pt 電極上では0.45V（対S.C.E.）に$E_{1/2}$をもつ酸化波がえられるが，PbO_2電極上ではCr^{3+} の場合と同様約13～14V（対S.C.E.）より酸化波が現れれる。限界電流はFe^{2+}の濃度に比例し，電極の廻転数の約$^2/_3$乗に比例する。温度勾配から計算した活性化エネルギーは約5kcal/moleであった。したがって$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ の反応の律速段階はCr^{3+}の酸化の場合と異り，Fe^{2+} の拡散過程にあるものと思われる。IO_3^- のI－E曲線は1N－HNO_3 中で測定したが，pt，PbO_2いずれにおいてもI－E曲線はHNO_3 溶液のみのそれと大差がなく，反応機構の解析を行なうまでには到らなかった。

B203　ニッケル浴中の1,3,6 ナフタリントリスルホン酸ナトリウムの作用について

早稲田大学理工学部　関根　功・吉田　忠

目的　ニッケル浴中の1,3,6ナフタリントリスルホン酸ナトリウム（NT）について電流効率および分極曲線を測定し，ニッケル電極反応の諸因子を求めて検討した。

方法　適量のNTを添加したニッケル浴（ワット浴）を用い，ポテンショスタットによ

る定電位法（Ｐ法）ならびに定電流シングルパルス法（Ｇ法）により陰陽両分極曲線を測定した。電流効率はニッケルの電析および溶解の量を重量分析法によって求めた。試料極は 1) Ｐ法および電流効率測定では静止と回転（500RPM）との場合についておこない，直径1.2㎜の螺旋状銅線を用い，前メッキを１５mA/㎠ で陰分極のときは１０min，陽分極のときは２０minおこなってから測定に供した。2) Ｇ法では熱処理を施した高純度電解ニッケルを用いた。測定はすべて水素気流中３０℃でおこなった。

結果 電流効率は電析時に５mA/㎠ 以上では静止電極で平均約９８％，回転電極で約９７％である。ＮＴの添加量が増加するほど試料極の静止回転には関係なく，電析の電流効率は減少する傾向が見られる。溶解の電流効率は無添加の場合５mA/㎠ で約９３％，添加の場合は添加量に依存しないで約１００％である。電流効率の実測値を用いてニッケルと水素の共析している分極曲線を個々の分極曲線に分離すると，ニッケル電析だけの分極曲線は共析しているときの分極曲線に比して変化は微小である。このニッケル電析だけの分極曲線は，1) ＮＴの濃度が増加するほど僅か貴な電位になる傾向が，Ｐ法Ｇ法の両方法で一致して見られた。2) 曲線勾配は無添加の場合Ｐ法では0.073，Ｇ法では0.125 と変化が著しいが，添加量の増加と共に測定方法による差は少なく，最高の添加量ではＰ法で0.141，Ｇ法は0.150である。3) 試料極回転の影響は，静止のときの分極曲線より卑な電位に僅か移行し，曲線の勾配には大きい変化がない。陽分極曲線は無添加を除きＮＴ添加量の増加と共に卑な電位に移る傾向があり，曲線勾配はニッケル電析だけのものより著しく小さいのが見られた。これらの実験結果からＮＴのレベリング効果を考察する。

B204 キノンのイオンラジカルについて

九州大学工学部　坂井　渡・楠　浩一郎
宮田勝治

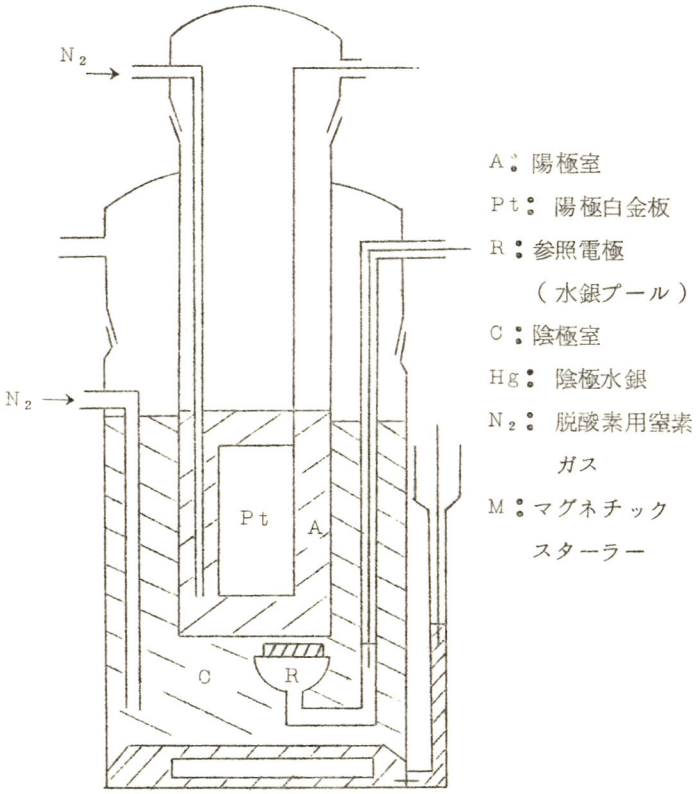
目的 われわれは脱水メタノール中でのキノン類のポーラログラムの解析により，その電極反応機構を検討し，１電子還元によるイオンラジカルの生成を予想したが，今回はさらに種々の電極材料の影響をポーラログラフ的に調べ，ついで定電位電解を行ない，生成物のＥＳＲスペクトルからイオンラジカルの存在を確認し，その反応性を検討した。

方法　試料としてベンゾキノン，ナフトキノン，アントラキノン，ベンゾフェノン，アセトフェノン，ベンズアルデヒドを0.1M/ℓLiCℓを支持塩とし，Grignard 法で脱水精製したメタノール（水分はKarl-Fischer法により0.01～0.03%）に溶解して電解液とした。電極材料は滴下水銀極のほかに，白金，銅，銀，鉛，ニッケル，カドミウムを回転電極として，750rpmの速度で使用した。

定電位電解は図1の電解槽を用い，拡散電流を示す電位で電解した。ESRスペクトルは内径1mmの石英管に電解した液を入れ，パラフィンで封じ，日立ESR分析計MPU3型を用い，室温で測定した。

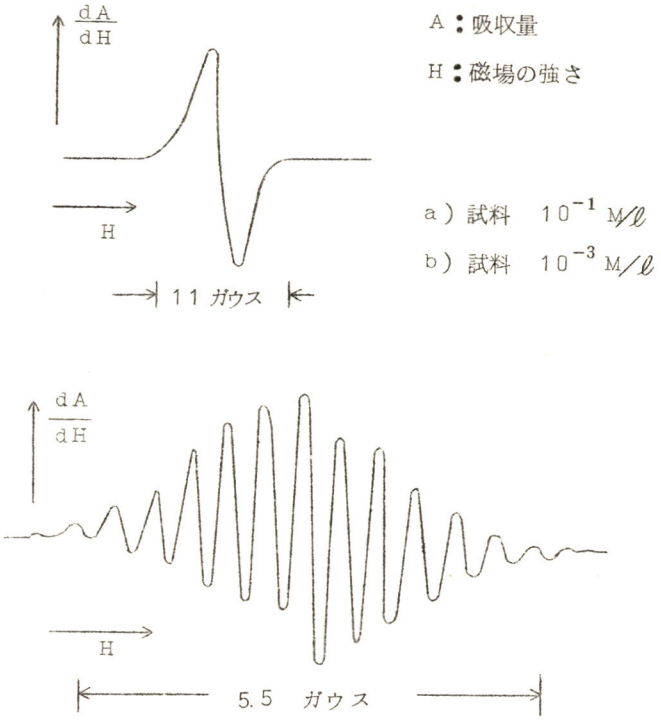
結果　金属回転電極による電流電圧曲線は滴下水銀極と比較して，半波電位が0.03～0.10V陰電位に移る傾向がある。支持塩のみの液についてCd 極以外では－1.7V（対水銀池）附近から電極表面からガスが発生し，電流が流れ始め，その附近で半波電位を持つベンゾフェノンなどの波は，よく分離されないが，Cd 極ではそのようなことがなく，よく分離した波が観察された。アントラキノンを－0.6Vで定電位電解すると，次第に液の色が薄黄から青緑，黄橙，褐色と変化し，空気，水，無水酢酸を加えると消える。ESRスペクトルを図2に示す。試料の濃度により超微細構造が変化する。超微細構造は化合物の各位置のプロトンとの相互作用に帰属できる。空気と遮断して保存した電解液のESRス

図1　定電位電解槽（円筒形）



ペクトルは1カ月後でも測定でき，生成したイオンラジカルは極めて安定であり，溶媒やそれに含まれる水との反応は認められない。ＥＳＲスペクトルおよびポーラログラムの波形解析から，この反応は1電子還元と思われるが，その確認のため微小電解槽を用いて拡散電流の時間的変化から反応に関与する電子数の決定を試みた。

図2　アントラキノンイオンラジカルのＥＳＲスペクトル



B205　金属アルコキシドの有機溶媒中における比電導度

九州大学工学部　山田静夫・楠　浩一郎
坂井　渡

目的　メタノール，エタノール，イソプロパノール中における金属アルコキシドの電気化学的挙動を検討する目的で，まずNaＯＲ－ＲＯＨ 系の状態図を作成し，ついで同系の比電導度の測定を行ない，NaＯＲのＲＯＨ 中での電離恒数を推定した。さらに同系の定電位電解を行なって陽極反応について二，三の知見を得た。

方法　試供アルコールは脱水精製したもので水分含有量既知のものを用い，NaＯＲ は金属ナトリウムを相当するアルコールに溶解したものを用いた。比電導度は白金黒付電導

度セルを用い測定範囲によって交流法直流法の両者により２５℃で測定した。定電位電解は白金陽極，水銀参照電極，水銀陰極付電解槽を用いて行ない，電解後電解液を常圧蒸留し低沸点電解生成物はガスクロにより分析した。

結果　状態図の作成によってNaOR-ROH系（R＝Me，Et，Pr^i）には，NaOMe・5MeOH，NaOMe・4MeOH，およびNaOPr^i・3Pr^iOHが存在することがわかった。次に濃度0.2M以下ではNaOR の比電導度κと$1/\Lambda$の間には直線関係が成立しOstwald の希釈律に従って，NaORのROH 中での電離恒数を計算するとアルコールによって差異があるが10^{-2}～10^{-4}の値を得た。しかしNaOR 濃度が低くなりアルコール中の水分濃度に近くなると水分の影響が無視できなくなる。さらにNaOMeのメタノール溶液の分解電圧は，NaOMe濃度２Mで＋0.85volt，1×10^{-3}Mで＋1.42volt であった。次に0.5M NaOMeのメタノール溶液について，1.4Vで９時間，1.1Vで１２時間，計２１時間の定電位電解を行なった結果，電解によってホルムアルデヒドが生成することを認めた。

B206　プロピオンアルデヒドの電解還元反応

日本女子大学　中　野　悦　子
東京工業大学　関　根　太　郎

筆者の１人はカルボニル化合物の電解還元反応の機構に興味をもち，すでに脂肪族ケトン類の還元反応，特に炭化水素生成反応の機構を中心として数次にわたって発表してきた。そこでこれらケトン類についての一連の研究と関連して，従来類似の反応と考えられてきていた脂肪族アルデヒドの還元反応をとり上げ，まずこれら両者の類似点，異なる点を明らかにしようとした。

実験の対象としてまずプロピオンアルデヒドを選び，硫酸酸性中で，水銀滴下極によるポーラログラムの測定，定電位電解装置を用いた水銀および鉛・カドミウム固体極上での電流電位曲線の測定，同装置を用いたマクロ電解と，その生成物のガスクロマトグラフその他による正確な定量等を行なった。

その結果，電流電位曲線はプロピオンアルデヒドを添加すれば単に硫酸中で測られた曲線と形はほとんど変らないが，電流の急増し始める電位が水銀，鉛極では正にカドミウム

極では負に移行することが確められた。このようなことを勘案して，代表例として水銀およびカドミウムを用いて電解を行なったところ，水銀陰極では－1.225～1.300V vs S.C.E. の範囲内で，いづれの場合にも炭化水素は生成せず，プロパノールの生成が主反応であった。一方カドミウム極については－1.200～1.325Vの全範囲内で電流効率ほぼ7％程度でプロパンを生成した（主反応はプロパノール生成である）。このようにカドミウム極では炭化水素を生成しやすいという傾向はケトン類の還元（例えばアセトンの還元では生成物は100％ プロパンである）の場合とよく似た傾向を示すといい得るが，この場合には主反応はなおアルコール生成であるという事実を見逃すことはできない。このような大きな違いの起る原因の説明として，ポーラログラフ的知見，反応中間生成物と考えられる有機金属化合物に対する知見などより，アルデヒド類とケトン類との電極反応の異なる点を推定した。

B207 コルベ電極反応に関する研究（第4報）
種々の陽極材料による酢酸塩－水酢酸溶液の電解

東京工業大学 佐藤則雄・関根太郎
杉野喜一郎

目的 コルベ電極反応機構解明の目的で，最も簡単な酢酸－酢酸塩を電解試料とした場合につき，種々の不溶性陽極を用いて，水溶液，メタノール溶液中の反応を取扱い，第1報，第2報，第3報において報告した。その結果従来からコルベ反応用の電極と考えられた白金は水溶液，メタノール溶液を問わず，定量的にエタン生成を主反応とするコルベ反応を起すこと，また金電極もメタノール中では白金と略同様の挙動を示すことを知った。他の陽極材料では電極の種類で上記コルベ主反応と異った反応を示すことも明らかとなった。その一つ過酸化鉛極ではメタノールを用いた場合，1.2V（vs S.C.E.）ですでに反応が始まり，種々の特色ある生成物を与えた。このことは溶媒が反応に関与しているためと考えられたので，今回は溶媒として生成遊離基と反応しがたい酢酸を用いて，前報までと同様の研究を行なうことにした。かくして得られた結果を前報迄の結果と比較することにより各電極での反応機構解明の一助としようとするものである。

方法 酢酸カリウムを氷酢酸に溶解し，陽極に白金，金，過酸化鉛，パラジウム，黒鉛の5種の電極を用いた。電解は100V直流電源を使用して擢動抵抗器で調節しながら真

空管電位差計で陽極電位を一定にして定電位電解を行なった。なお酢酸溶媒のみの電解と並行して氷酢酸中に少量の水を添加した電解を併せて行なうことにより水の影響についても検討した。

結果　電流－電位曲線の測定結果白金および金極では＋2.1V（vs. S.C.E.）附近に曲線の立上がりがみられた。またパラジウムおよび過酸化鉛においても＋1.9V（vs. S.C.E.）附近で白金，金同様曲線の立上がりがみられた。過酸化鉛の場合はメタノール溶媒の場合より0.7Vも高い。実際これら4種の極の場合定電位マクロ電解を行なった結果，生成物はいずれもコルベ反応主生成物であるエタン，炭酸ガスであり，いずれも90％以上の高電流効率を示した。一つの例外は黒鉛でこの場合は他の水溶液，メタノール溶液の場合にみられた通り酢酸メチルが主生成物であり，他の電極の場合と異っている。さらに水を添加した場合水の量に対する影響が電極で著しく異なり過酸化鉛の場合，特に影響が強く2％程度の水を含んだ場合エタンはほとんど得られず，水溶液中の場合とほぼ同様の反応が起る興味ある結果を得た。以上の結果を前報迄の結果と比較してコルベ反応には二つの異った型のあることを述べる。

B208　脂肪族ケトン類の電解還元における電極反応

東京工業大学　矢村　昭・関根太郎

目的　さきに脂肪族ケトンの電解還元における電極反応機構を解明するために，その代表としてアセトンを取り上げ，硫酸々性中，種々の金属材料を陰極とした電解結果について報告した。その後第4級アンモニウム塩中でのアセトンのポーラログラフ的挙動およびマクロ電解の結果，その電極反応機構の疑問点を明らかにした（日本化学会第18年会にて発表）。本報ではこれに引き続き，数種の脂肪族ケトン（メチル－エチルケトン，メチル－n－プロピルケトン，ジn－プロピルケトンおよびジ－iso－ブチルケトン）を，カドミウム，水銀および鉛を陰極として，硫酸々性中で電解還元した結果に検討を加え，これら一連の電極反応に対して，前報の結論を一般的に適用することを試みた。

方法　定電位電解装置を用いて，電流－電位曲線を測定し，これに基づいて電位を設定し，定電位電解を行った。電解生成物は全てガスクロマトグラフを用いて行なった。

結果 使用した陰極材料による電解生成物の差異は，アセトンの場合と同様であった。すなわちカドミウム陰極の場合には原料に対応した炭化水素が主生成物であった。また水銀および鉛を陰極とした場合には生成物は対応したアルコールおよび炭化水素であり，他にかなりのタール状物質が認められた。この他に水銀陰極の場合には黄色味を帯びた油状生成物が，鉛陰極の場合には茶褐色の油状生成物が認められたが，分離は困難であった。また，いずれの場合にも用いたケトンの分子量が大なる程，電流効率が減少する傾向が認められた。これは脂肪族ケトンR-CO-R′において，RおよびR′の立体的障害，あるいは分極の強さが電極反応に影響すると考えられるが，ケトン反応に使われた有効電流と分極の強さの関係から，RおよびR′の電子親和力の差異によるカルボニル基の炭素（C＝O）の電気陰性度によって，ケトンの放電がある程度規制されると推定した。このために酸性水溶液中では水素生成との競争反応であるから，分子量大なるケトンでは水素生成が優先して電流効率が低下する。また，二量体生成物が認められなかったが，溶媒過剰中での反応であるため，未反応ケトン濃度が低く，生成したカルボニルアニオンは金属イオンまたはプロトンと反応してアルコールおよび油状生成物となり，二量体生成物ジオールが生成しないと推定した。

B209 トロピリデンからトロピリウムイオン塩およびトロポンの電解的製造

東京工業大学資源化学研究所　水口　純・佐藤利夫
戸倉正利

目的 既に報告したトロピリウムイオンの水溶液中での電解酸化によるトロポンの生成に引続き，今回はトロピリデン（シクロヘプタトリエン）からトロピリウムイオンを電解酸化によって調製する際に有機溶媒含有電解液の含水率が収率に大きな影響を与えることを見出したので，まずトロピリウムイオンの電解調製の至適含水率を調べ，次いでトロピリデンを電解酸化によって一挙にトロポンとする方法について検討した。

方法 (a)トロピリウムイオンの収率に及ぼす含水率の影響：アセトニトリルを有機溶媒とし，水を加えて各種含水率の液を作り，これに$NaCl$を1Mとなるように加え，電解液とした。陽極液200ml，トロピリデン0.03mol，温度0°～3℃。電極；白金板，D_A；3.3 A/dm²。2 Fr/M 通電後，トロピリウムイオンをジトロピルエーテルとして

抽出後，過塩素酸塩として採取し，各含水率での収率を比較した。

(b)含水有機溶媒中でのトロピリウムイオンからトロポンの生成：５０％含水アセトニトリル中にNacl(1M) およびトロピリウムイオンを加え，一定のｐＨに調節しつつ，電解酸化および不働変化を行なわせ，生成したトロポンを紫外部吸収により定量した。

(c)含水有機溶媒中におけるトロピリデンの電解酸化によるトロポンの生成：５０％含水アセトニトリル中，６ＮNaＯＨでpH を４に調節しつつトロピリデンを電解酸化した。

結果 (a)トロピリデンからトロピリウムイオンを製造する際の至適含水率は５０～６０％で収率は６０～６５％であった。含水率８０％以上では収率が４％以下となり，４０％以下では収率３０～４０％となった。

(b)３０℃での電解酸化および不働変化によるトロピリウムイオンからトロポンの生成速度は液のｐＨが４に保たれた時に最高であった。

(c)トロピリウムイオンの不働変化速度がかなり速い温度（３０℃）でトロピリデンを電解酸化したが，トロポンの生成率は低く，１５％であった。生成率を高める条件を検討中である。

B210　交流電解による有機質廃水の浄化

東京工業大学資源化学研究所　水口　純・鈴木周一

目的　有機質廃水の利用ならびに無害化に関する演者らの研究の一つとして屠場廃水をとり上げた（水口，鈴木，大橋，用水と廃水，Vol.６，291，1964）。この廃水を熱交換的に加熱し，大部分の蛋白質分などを凝固沈澱させて得られる上澄液を，今回はさらに浄化して屠場内雑用水としての再使用に供する目的を以て，可溶性電極を用いる交流電解法を試みた。なお電解法と比較のため化学的方法，すなわち多価金属水酸化物による共沈をも併せて行ない，実用条件の決定に資する。

方法　血色素で著しい赤濁を呈している屠場廃水を１００℃附近に加熱し，生ずる沈澱を除去して得られる淡黄色でやや透明な上澄液を試料水とした。

無隔膜電解槽を以て，可溶性電極としてアルミニウム，鉄などを用い，商用サイクルの交流で上記試料液を電解した。電解前後の液について可視および紫外部の吸収，透明度，

ＢＯＤ，蛋白質，アミノ酸の消長などの測定を行なって，浄化効果を判定した。

結果　電解によって試料液は若干の泡を発生し，沈澱を生じる。高分子量の含窒素有機物は著しく除去せられ，完全に無色透明の水となり，一応屠場内の雑用水として再使用可能と思われる域に達した。

なお浄化の作用効果および経済的諸条件を勘案して，各種の多価金属水酸化物との共沈による浄化方法とを比較検討して報告する。

B211　有機化合物の陽極反応に関する研究（その7）
アセトニトリル中の反応

大阪市立大学工学部　佐々木和夫　浦田広志
長浦茂男

メタノールを溶媒とするアルキルベンゼンの陽極酸化機構は，それを数mA/cm^2 程度の定電流（低電流密度）で実施する限り，主として放電して生成する支持塩ラジカル，または分子との二次的化学反応である。すなわち，A）支持塩がF^-，ClO_4^-，CN^-，OH^-，CH_3O^- であるとき，

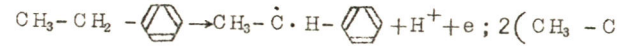
$$X^- \rightarrow \dot{X} + e \quad , \quad \dot{X} + \dot{R}H \rightarrow \dot{R} + H^+ + X \qquad 1)$$

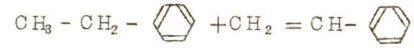
の形で進行する。　B）支持塩がBr^-，J^-，（Cl^-）のときには生成するハロゲン分子の極性効果が反応性に大きな影響を持つ。AのType の反応には，1）のstep に対してPolanii Semenov の規則が成立する。

メタノールを溶媒とする限り，アルキルベンゼンの直接の電気化学的酸化は確認できないが，より安定な溶媒であるアセトニトリル中では，陽極ポーラログラムの2.0V（SCE）附近に明瞭な酸化波が観測できる。

そこで本報ではアセトニトリル溶媒中での反応を検討した。この場合支持塩には$NaClO_4$（0.1Mole/ℓ）を用いた（他の支持塩は溶解度の制限から使用できない）。生成物の定量はガスクロマトグラフィにより同定確認はＩＲ，ＮＭＲなど常法によった。

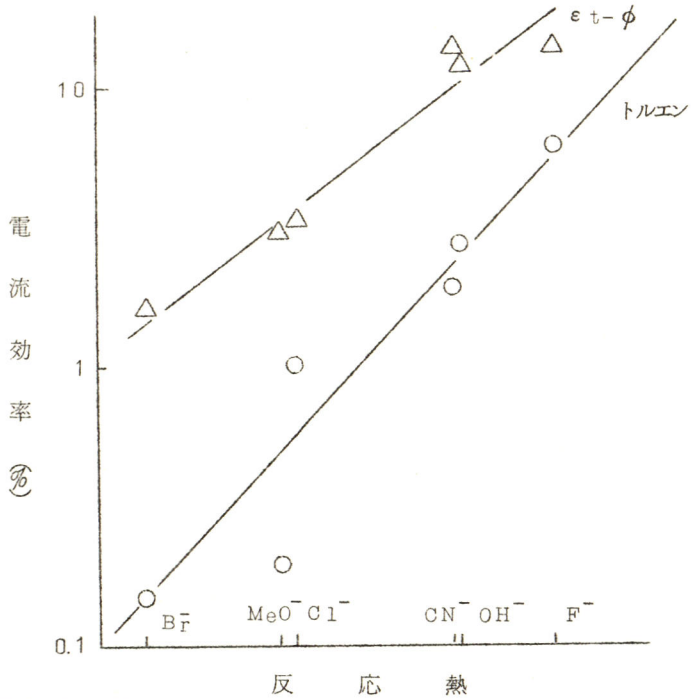
結果　エチルベンゼン，クメンを陽極酸化して得られる生成物はスチレンおよびα－メチルスチレンである。エチルベンゼンについてみれば





Voltammetry による電子数の決定は困難であるが，同じ系について行われた堤らの報告では，ラジカル（I）の二量体の生成が確認されており，上記の径路は妥当であろう。いくつかの副成物のうちアセトフェノンが検出された。これはおそらく溶媒に含まれる水との反応に起因するのであろう。トルエンからの主成物にはビベンジルとベンツアルデヒドが認められる。以上のいずれの結果も電気化学的酸化の場合といえどもD（C-H）の一番弱いα位の水素が主として功撃されることを示している。メタノール溶媒での主成物であるαメチルエーテルの生成機構をより詳細に検討するため，上記反応系にメタノールを共存させて電解した結果からは，エーテルの生成はメタノールに対してもアルギルベンゼンに対しても一次である。しかも反応速度（電流効率を以て目安とした）は両者の当量組成附近で極大を作る。これは，反応が均一相二次反応でなく，Langmuir Isothermで説明されるような，不均一表面反応であることを証拠立てている。

図1　支持塩の相違によるエーテル化の反応性の影響
—Polanie-Semenov則の検討—



B212 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・木船紘爾

目的　さきにわれわれは非水溶媒（脱水メタノール）中での芳香族カルボニル化合物の電極反応機構を考察する一手段として電解液にNH_4Clを添加し，ポーラログラムの挙動を観察した結果を報告した。今回はNH_4Clをプロトンドーナーと考えることの妥当性を再検討し，さらにその他のプロトンドーナー添加の効果，溶媒組成による変化などから前報のアントラキノン類が脱水メタノール中で1電子還元によるイオンラジカルを形成するとの想定を確認しようとした。

方法　電解液にNH_4Clを添加すると，試料のカルボニル基との反応によりいわゆるシッフ塩基（HCl塩）を生成し，さらにシッフ塩基は溶媒のメタノールと反応してアセタールを生成することが考えられる。そこでわれわれははベンツアルデヒドを用いてベンツァールイミンおよびベンツァールジメチルアセタールを合成し，そのポーラログラムを検討した。また電解液にフェノール，塩化水素，濃塩酸，塩化水素と水を加えて添加量に伴う波の変化を観察した。さらにメタノールとD.M.F.の混合溶媒の混合比を変え，NH_4Clの結果と比較してその相関性を検討した。なおメタノールの含水量は0.116mg/mℓ，D.M.F.では0.0642mg/mℓ。電解液中の試料濃度は10^{-3}M/L，支持塩には0.1M/L-LiClを使用した。

結果　電解液にNH_4Clを添加すると，波形の変化と共に半波電位は常に陽電位に移動するが，合成したベンツアルデヒドのイミンおよびアセタールではベンツァルデヒドの波より陽電位に現れなかったので電解液中でのイミンあるいはアセタールの生成は考えられない。

NH_4Clおよびその他のプロトンドーナーを添加した結果を図1に示す。フェノール添加により波は殆んど変化せず，またこの時の液の伝導度が非常に小さいことからもフェノールはメタノール中では殆んどプロトンドーナーとして働らかないものと思われる。D.M.F.中での2段波は水の添加により一段に後波のみが影響され陽に移動するが，メタノールを添加した場合は図2の如く前波が漸次陰に移行し約30%で後波に重なる。後波の僅かな陽への移行は溶媒組成によるものと見做され，メタノール中での1段波は後波

に相当するものと考えられる。すなわちいずれの場合も前波のみが添加物（NH_4Cl, HCl 等）やD.M.F. 濃度に影響され，D.M.F. の溶媒和とNH_4Clさらにはその他のプロトンドーナーとの相関性が予想される。

図1　プロトンドーナー濃度と半波電位

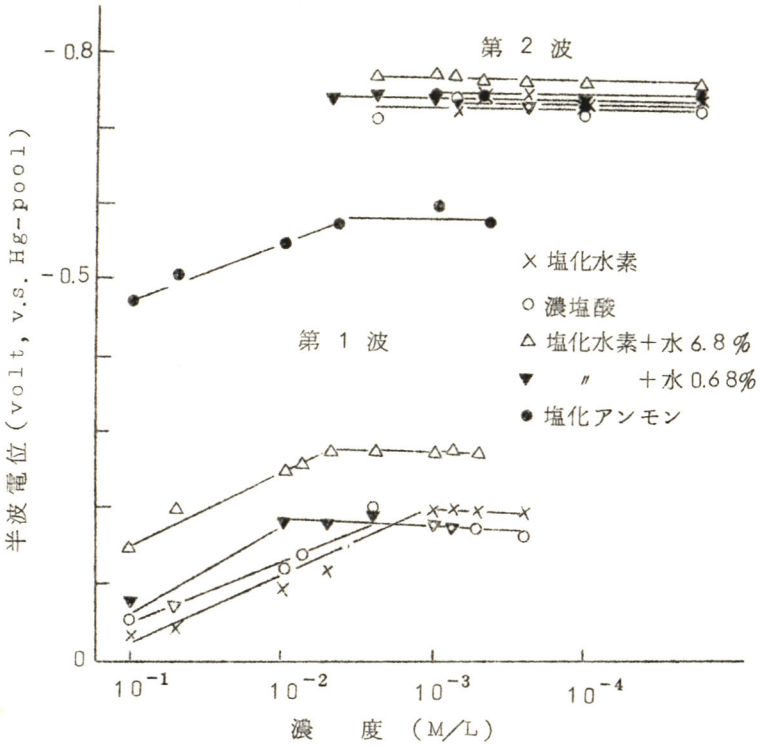
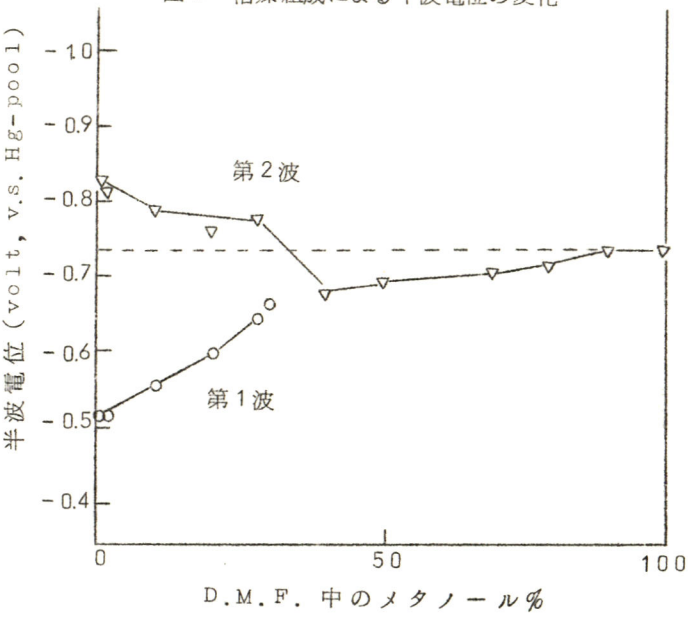


図2　溶媒組成による半波電位の変化



B213 フェナジン類のポーラログラフィー

日本女子大学　中村節子
早稲田大学　吉田　忠

目的　フェナジン類は興味あるポーラログラフ的性質を示すがその報告は少い。α－置換－（置換基；－COOH，－OH，$-NH_2$）フェナジンおよびβ－置換－（置換基；αと同じ）フェナジンのポーラログラフィーを行ない，これら物質の還元に対する挙動をしらべると共に，置換基の還元電位におよぼす影響ならびに置換基の位置の，還元電位への影響を検討した。

方法　フェナジンおよびその上記置換体を合成し，pH 0.5～12 の範囲で各物質のポーラログラムを測定した。電解液は試料をエタノールに溶解しておきこれに緩衝液を加えて10％アルコール溶液になるようにした。電解びんはH型，対極はS.C.E. を用いた。その結果から各pH における還元電子数を求め，また各物質の$E_{1/2}$－pH 曲線をえがきフェナジンのそれと比較して還元電位を検討した。

結果　これらフェナジン類はみなほとんど類似したポーラログラフを示し，約pH 2～12における還元ではその還元波の傾斜，$E_{1/2}$－pH 曲線からみてフェナジン体が2個の電子と2個のH^+ を得てジヒドロフェナジン体に還元されると考えられる。しかしpH 2 以下においてはアミノ置換体を除いて還元波が明瞭な2段波にわかれ，それぞれの波高がpH 2～12の全波高のほぼ半分となり，その（$E_{1/4}$－$E_{3/4}$）の価から1電子が関与していることを示した。したがってアミノ置換体以外は強酸性では安定なセミキノンを形成すると考えられる。置換基の還元電位に及ぼす影響はα，β共に－COOH置換体ではフェナジンよりmore positiveに，$-NH_2$，－OH置換体ではmore negative に還元電位が移動した。また置換基の位置の影響はelectronattracting groupの－COOH置換体においてはα置換体の方がβ置換体より還元電位への影響が大きく，electronreleasing group の $-NH_2$，－OH置換体では逆にβ位置換体の方が大きな影響を与えている。

B301　Cu−PbO_2 蓄電池の容量について

名古屋工業大学　古見信一・久保利道

目的および結果　陰イオン可逆電極は活物質が電解液に不溶性のイオン結合化合物であるために，極板の電気抵抗が著しく大きいことと，その電極反応の性質上反応イオン粒子を極板の内部に摂取したり，放出したりするために，活物質を多孔質海綿状に製作する要がある。このために反応イオンの泳動や拡散が妨げられて電極の分極電圧を高め，極板の酸化やガスの析出など電池の可逆性を損じ，蓄電池用電極としての機能を低下する。この見地から陽イオン可逆電極の蓄電池への応用を企図し，Cu−PbO_2 電池を試作し測定を行なっている。

Cu 陰極が陽イオン可逆電極に共通の欠点として，充・放電のたびごとに下が厚く上が薄くなって行くこと，PbO_2陽極の可逆機能が陰極に較べて劣り，充電時にガスを析出し易く，これに見合う陰極でのCu^{++}の電着を不可逆にするなどの，本電池についての主要な欠点は電池を密閉使用することによって回避できる。密閉については昨年の本大会に報告した通り充電電圧を２Ｖ以下に抑えるならば陰極からはH_2 の析出は完全に阻止できるし，陽極からわずかに析出するO_2 は溶液中で陰極に作用してCu^{++}を生じ，銅イオン濃度の逓減による電池の容量低下の欠点は，実際に防止できることが明らかにされた。

実験および結果　今回は容量について測定を行なう。正確な測定は困難だが，陽極反応は鉛電池と同一で，起電力はその約2／3 だから本電池の構成で陽極が放電し尽くしても陰極を銅から鉛に換えれば，まだ陽極に放電の余地がある訳で，したがって鉛電池よりも多少容量は小さいことになる。しかし電流密度の小さい緩放電で本電池の容量の小さい理由は電解質の溶解度が小さいため，Cu^{++} の不足に原因する場合が多い。

本電池の容量は陽極反応に関しては陽極活物質の量に，陰極反応については電解液中のCu^{++} の量に制約される。電流密度を上げて分極を促進すると活物質の機能は減退して，電極の容量は著しく低下する。本電池では放電末期でも電解液を酸性を保つように配慮され，充電電圧を２Ｖ以下に管理すれば，電流密度の大きな急放電による容量の低下は鉛電池よりも軽減であることが観測される。

B302 酸化銀・亜鉛アルカリ蓄電池の充放電サイクルによる変化

松下電器産業株式会社中央研究所　小川博通・飯島孝志
川島広一・福田雅太郎

目的　酸化銀・亜鉛アルカリ蓄電池はきわめて小型軽量で高率放電ができる長所をもっているが，寿命が短かい短所がある。とくに高率放電での充放電サイクルのくり返しにより電池容量の低下が著しい。この容量の低下は亜鉛陰極によることを見出しているが，その原因については明らかにされていない。

そこで充放電サイクルの進行につれての亜鉛陰極の変化を詳細に検討し，その容量低下の原因を知るとともに，セパレータ各層の変化についてもあわせてしらべた。

実験方法　市販電池の陽極板２枚，陰極板１枚およびナイロン織布１重，セロファン４重からなるセパレータで試験電池を構成し，３５％カセイカリ電解液を注加し，2.7 mA／cm²定電流で初充電したのち，充放電サイクルをくり返す。サイクル条件は

放　電	1.0 Ω定抵抗で 0.7 5 h
充　電	1.9 7 V定電圧で 1 1.2 5 h
温　度	2 0 ± 1 ℃

である。

所定サイクルの充電終了状態で，１セルずつ試料電池をとりだし，次の項目について検討した。

イ．陰極活物質の見掛面積と多孔度

ロ．陰極活物質の脱落量とその組成

ハ．陰極活物質の組成

ニ．セパレータ各層の銀および亜鉛含有量

結果　㋑　サイクル初期の亜鉛陰極の容量低下は活物質の脱落量の増加と活物質見掛面積の減少による電流密度の増加が原因のようである。

㋺　サイクルの進行につれて多孔度が低下し，充電効率（活物質中の亜鉛含有率）も低下し，陰極容量が低下する。なお多孔度の低下は活物質の脱落（溶解，析出）に基因しているとみられる。

㋩　セパレータ各層中の銀含有量はナイロン織布は陽極板に接しているにもかかわらず小さい。セロファン層は陽極板に近い層ほどその含有量が大きい。そして各層の銀含有量はサイクルの進行につれて大きくなる傾向がある。

㈡ セパレータ各層中の亜鉛含有量は陰極板に近い層ほど大きく，その亜鉛含有量はサイクルの進行につれて大きくなる傾向がある。

B303 鉛蓄電池電極の充放電中における分極の変化

松下電器産業株式会社中央研究所　関戸　聰・市村秀幸
福田雅太郎

目的　鉛蓄電池のいろいろな放電状態における電極の充放電挙動を解析するために，いろいろな周波数のインピダンス変化の測定を行なう。

方法

(i) インピダンス測定　図1のような測定回路を用い，無誘導抵抗の出力をオッシログラフの水平掃引にかけ（電流波形），大型のHg_2SO_4極にたいする測定電極電位の変動を垂直に入れてリサジュー図形を描かせ，次式によって抵抗およびリアクタンスを算出した。すなわち，

$$R=\frac{e\times f_E\times r_s}{a\times f_I} \quad (1) \qquad -X=\frac{e\times f_E\times r_s}{a\times f_I}\tan\theta \quad (2)$$

ただし　$\theta=\sin^{-1} b/a$，　f_E：垂直scale factor，　f_I：水平scale fact，　r_s＝（標準）無誘導抵抗値

(ii) インピダンスと分極との関係

電極の等価回路は図2の如く近似される。したがって，(1)式のRと(2)式のXは[1)]

$$R=R_\Omega+\frac{\theta+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{(C\sigma\omega^{\frac{1}{2}}+1)^2+\omega^2C^2(\theta+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2} \quad (3)$$

$$X=\frac{\omega C(\theta+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}(\omega^{\frac{1}{2}}C\sigma+1)}{(C\sigma\omega^{\frac{1}{2}}+1)^2+\omega^2C^2(\theta+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2} \quad (4)$$

周波数が低い時は

$$Z=R-jX=R_\Omega+\theta+\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}-j(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}+2\sigma^2C) \quad (5)$$

となり，複素平面上では直線を示す。周波数の高い時は

$$Z = R_{\Omega} + \frac{\theta}{1+\omega^2 C^2 \theta^2} - j\frac{\omega C \theta^2}{1+\omega^2 C^2 \theta^2} \qquad (6)$$

となり，これは複素平面で直径θなる半円を示す。これらから，R_{Ω}，C，σの値が求められる。

結果　緩放電でも急放電を行なっても，放電の深さが同じであれば抵抗およびリアクタンスの周波数依存はほぼ同じであった。

陽極は緩放電の末期では濃度分極が大きくなると同時に活性化分極が大きくなることが認められる。

陰極は陽極より濃度分極が大きい。

参考文献

1) J.H.Sluyters; *Recueil Travn.Chem.* **79**, 1092～1100('60)

図１　測定回路およびリサジュー図形

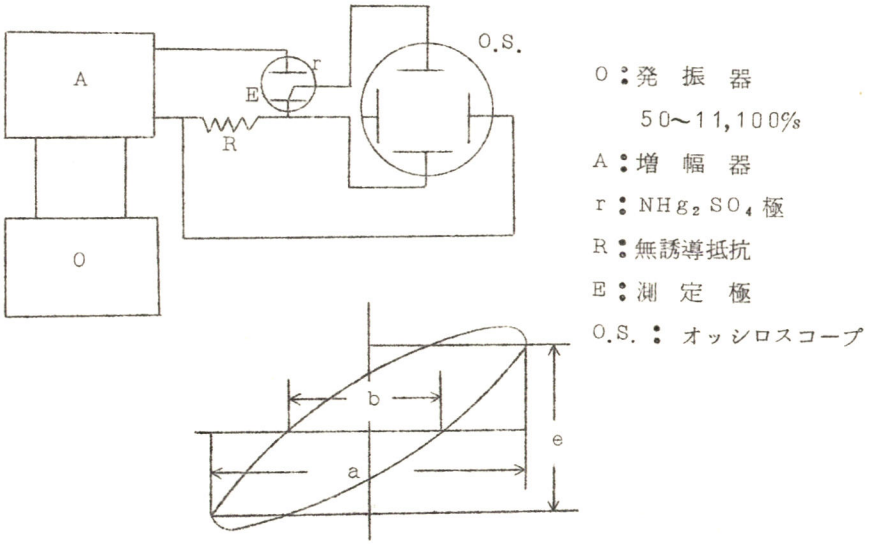
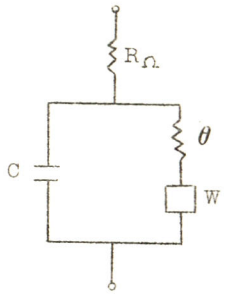


図2　電極等価回路



R_Ω：電極および電解液抵抗

C　：電気二重層容量

θ　：活性化抵抗

$$\theta = \frac{RT}{n^2F^2R_{sh}C_{ox}^{*\alpha}C_{Red}^{*1-\alpha}}$$

W　：Warburg impedance

$$W = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sigma = \frac{}{n^2F^2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{C_{ox}^{*}D_{ox}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_{Red}^{*}D_{Red}^{\frac{1}{2}}}\right)$$

B304　ニッケル水酸化物電極のアルカリ溶液中での充放電機構

京都大学工学部　吉沢四郎・竹原善一郎
本多電機株式会社　熊崎邦彦

ニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池の正極活物質であるニッケル水酸化物電極の充放電機構を検討した。

ニッケル水酸化物電極の放電生成物は$Ni(OH)_2$であり，充電生成物はβ-NiOOHおよびNiO_2である。充放電時における活物質の構造は単一化合物ではなく，NiO_2，NiOOH，$Ni(OH)_2$三者が適当な割合いで固溶化している状態であり，充放電反応はプロトン(H^+)の結晶内の移動とこれに伴なう電子の移動とによって進行しているものと考えられる。

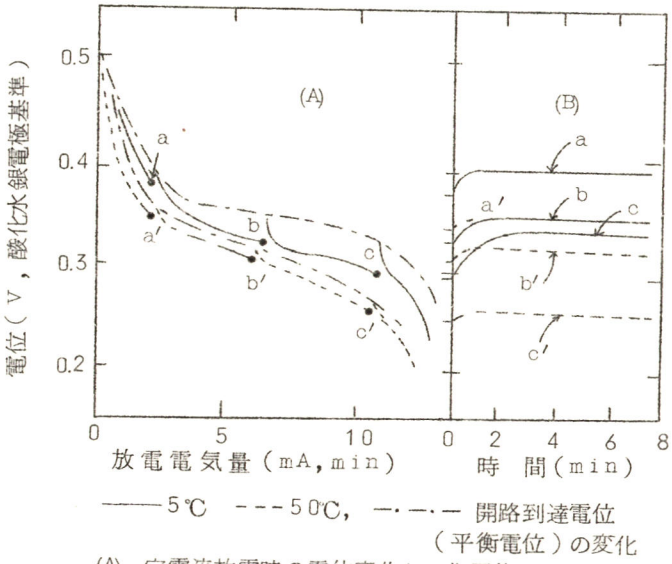
これらの点を詳細に把握する目的で，充放電時の電位変化，過電圧の成長および回復を各種条件のもとで測定し，さらに理論的に求めた理論値にこれら測定値が一致するかどうかを検討した。

図1に過酸化ニッケル電極放電時の電位変化および開路時の電位変化を示す。また図2に電解液中に水酸化リチウムを添加した場合の過酸化ニッケル電極放電時の電位変化および開路時の電位変化を示す。図1より，過酸化ニッケルの放電を行なう場合，その平衡電

位は放電の進行とともに徐々に変化し，また閉路時の電位の成長，開路時の電位の回復はともに数10minを要する遅い変化のみが観察される。また充電の場合も同様な結果を得ることができた。液温が上昇すると，図1に示すように放電時の過電圧は小さくなり，閉路時の電位の成長速度および開路時の電位の回復速度は速くなった。充電時の場合も同様な結果を示した。これらの結果は充放電反応では，固相内での濃度分極により過電圧が生じ，液温の上昇により，電極中でのイオン伝導度が向上し，H^+ の移動速度が大になったためと思われる。図2にはリチウムイオンの影響を示した。放電容量はリチウムイオンの添加によって増大するが，放電時の過電圧が増大し，開路時の電位の回復速度は遅くなった。一方充電時においては過電圧は減少し，開路時の電位の回復速度が速くなる結果を示した。また充電曲線はリチウムイオンの添加によって酸素発生電位に到達するまでの充電量が多くなることを示し，そのために電池容量が増大することがわかった。

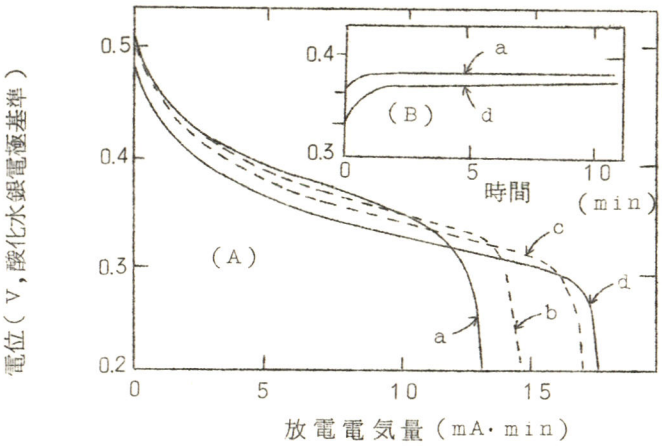
上記結果は過酸化ニッケル電極，水酸化ニッケル電極はともに半導体電極であるとして考察することにより説明することができる。また電極中での H^+ の拡散過程が充放電時の律速段階であるとして理論式をたてると，この理論式は実測結果をよく満足することがわかった。

図1　定電流放電時の電位変化および開路時の電位変化（4N-KOH，1mA）



(A)　定電流放電時の電位変化と平衡電位の変化
(B)　A図の各点における開路時の電位変化

図２　定電流放電時の電位変化および開路時の電位変化
におよぼすリチウムイオンの影響



a：4N-KOH，　b：0.1N-LiOH，　3.9N-KOH
c：0.5N-LiOH，3.5N-KOH，　d：1N-LiOH
3N-KOH

(A)　定電流放電時（１mA，30℃）の電位変化

(B)　定電流放電10mA・min後，開路にした場合の電位変化

B305　加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（I）
カドミウム陰極板について

立命館大学理工学部　山下大二郎・山本善史
辻野尚宏

目的　従来のポケット式ならびに焼結式アルカリ蓄電池はいずれもその製造工程が複雑である。焼結式アルカリ蓄電池においては焼結操作が困難なため，これに代るものとして加工成形によって極板を製造することが考えられており，この方法は操作が簡単なばかりでなく，軽量であるため注目すべきものと思われるが，この種の極致の性能については未だ詳細な報告がなされていないので，著者らはまず加圧式アルカリ蓄電池陰極板の製造方法と極板性能との関係について検討した結果を報告する。

方法　活物質としてCdOまたは$Cd(OH)_2$を用い，これにポリエチレンおよびエチレンオキサイドのポリマー（水溶性）を種々の割合に混合し，これらを油圧式成形機によりニッケル金網（５０メッシュ）に圧着し（温度１４０℃，圧力２０Kg/cm²）て陰極板とし，

つぎにこれら極板を蒸留水中に約20hr浸漬して，エチレンオキサイドを浸出した後引き上げ，80℃で約1hr 乾燥する。これら各極板を2板のポケット式陽極板と組合せて電池を構成し（電解液は30％KOH）化成充放電を行ない，サイクル試験その他を行なった。

結果 活物質がCdO，$Cd(OH)_2$ のいずれの場合も，ポリエチレン5％以下では浸漬中に著しく脱落し，また化成中および充放電中においても徐々に脱落するので，長期使用には不適当と思われる。活物質の割合がCdO においては80％以下ではポリエチレンおよびエチレンオキサイドの組成如何にかかわらず容量並びに利用率が低く，一方$Cd(OH)_2$では70％程度においても，ポリエチレンおよびエチレンオキサイドを適当に混合すれば容量および利用率の点より実用可能と思われる。

初期の性能についてみると，$Cd(OH)_2$ 極板はCdo極板に比べて約10～15％利用率が高く，容量も大であったが，充放電曲線についてみると，放電電位はいずれも焼結極板と全く同一であるが，充電電位は焼結式極板→加圧式Cdo 極板→加圧式$Cd(OH)_2$ 極板の順にやや高くなっている。

B306 保存条件によるRaney-Nickelの電気化学的特性

三洋電機株式会社中央研究所　池田宏之助・酒井貴史

目的 燃料電池の燃料電極として，ラネーニッケルが用いられているが，一般に燃料電池の液体燃料として用いられるアルコール中に，展開ラネーニッケル触媒を保存するだけで，触媒の活性がかなり低下するといわれている。したがって展開ラネーニッケル触媒をこれらの液体燃料中に保存した場合，燃料が展開ラネーニッケル触媒の活性および電気化学的特性に及ぼす影響について実験した。

方法 ラネーニッケル合金としてNi：Al＝50：50のものを使用し，アルカリ中で50℃ならびに100℃にてそれぞれ90分間展開した粉末を試料とした。

保存液として，水，一級アルコール，二級アルコール，三級アルコールを用いて保存したものに関し，それぞれ(1)水素化活性（スチレンの接触還元による），(2)触媒表面積（BET法による），(3)残存アルミニウム量（分光分析法による），(4)放電容量（約1 t/cm²の圧力で5 cm²の大きさに成型し，電流50mAにて放電）を測定した。またラネーニッケ

ル電極でこれらの保存液を燃料としアルカリ電解液と混合して，放電特性を測定した。

結果 展開温度５０℃と１００℃とによる差については水素化活性および放電容量において，１００℃展開より５０℃展開の場合の方が大きい値を示した。一方，表面積については５０℃展開より１００℃展開の方が大きいという結果を得た。

保存液による保存中の水素化活性の低下および放電容量の劣化は高級アルコールになるほど小さくなり，また炭素数の大きいものはさらに小さくなる結果を得た。

これらの保存液を燃料としてラネーニッケル電極の放電特性を測定した結果，上記の低下および劣化の大きいものほど分極は小さくなる傾向を示した。

B307 液透過電極を用いた溶解ガス燃料電池に関する研究（その２）

同志社大学工学部　窪川真男・山下正通
市野秀俊

本研究は第１報[1)]と同様に多孔性炭素電極の細孔中を酸素ガスを飽和させた電解液を一定の圧力頭を保って流しながら放電を行なう液透過型電極によるカソード反応の研究である。

実験方法は電極を通して種々流量を変え，電極電位をルギン毛管により酸化水銀照合電極で測定した。

本実験では銀・白金の二種の触媒を添加した電極の放電特性を調べ，それらの最適量ならびに熱分解時の温度，時間についてそれぞれ比較検討した。なお上記触媒のうち，銀は硝酸銀ならびに銀の錯化合物を，また白金は主として塩化白金酸をそれぞれ熱分解して得た。さらにこれらの電極につきＢＥＴ法により表面積を測定し，この表面積と放電特性との間の関連性を調べた。

以上の結果の一部を図１，図２に示した。図１は銀触媒添加量の電流－電位曲線に及ぼす影響である。このグラフよりわかるように，銀の最適量は電極１グラムあたり９５ミリグラム付近にあることがわかった。また銀と白金について比較すると，白金の方がかなり良い放電特性を示した。図２は液透過流量と限界電流密度との関係を表わしたものである。この曲線について解析を行なった。すなわちさきに発表したように，電極の細孔模型を仮

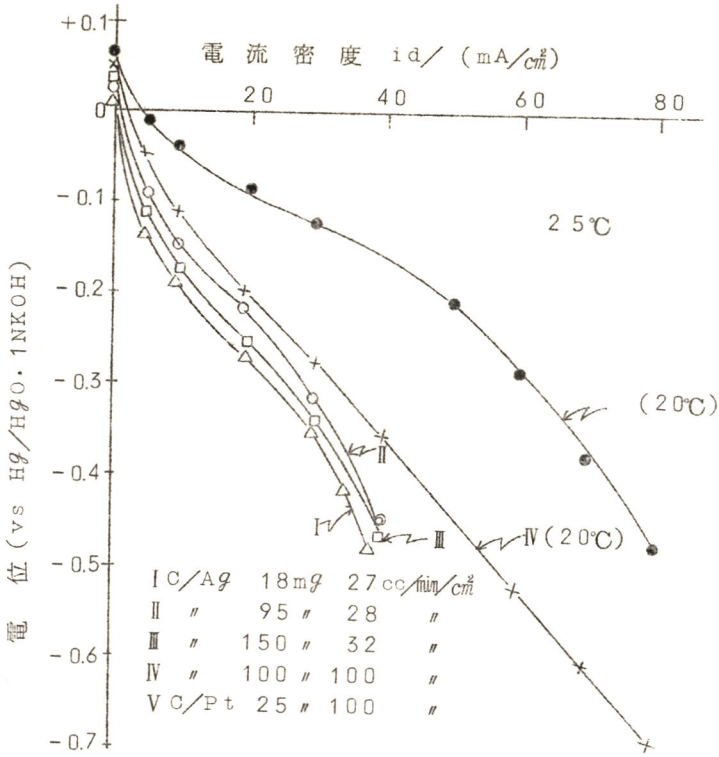


図1　銀触媒添加量と分極曲線

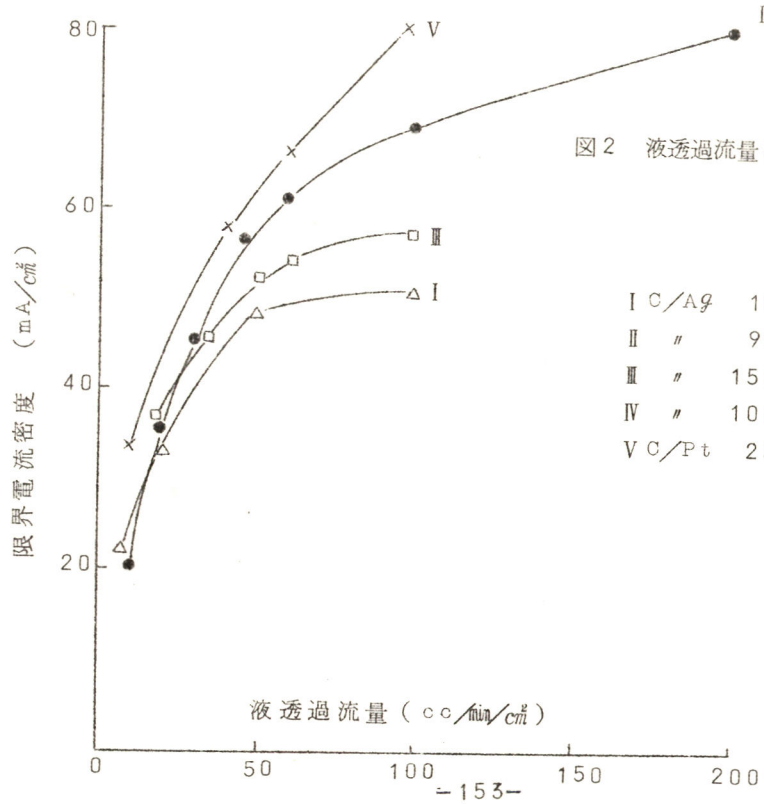


図2　液透過流量と限界電流密度

定して，限界電流密度と液透過流量とのあいだの関係式[1)]

$$i_L = -2k(\delta/D)i_L P + 2kzFC_0 P$$

についてさらに検討した。ここに i_L は限界電流密度，δ は拡散層の厚さ，D は酸素の拡散係数，P は液圧，C_0 は酸素の溶解濃度である。なおこの分極現象をインターラプター法によってシンクロスコープを用いて測定解析した。

文　献

窪川正真，山下正通，市野秀俊　第5回電池討論会（1964年11月27日）

B308　空気電極に関する研究（第3報）
無焼成炭素電極の2，3の電気的特性（2）

日本電池株式会社　牧野三郎・織作精志

目的　さきに空気電極としての焼成および無焼成炭素体の特性について比較した結果，短期間の用途は焼成炭素体がすぐれ，長期間の使用には無焼成炭素体が適する理由をのべ予備電源のような用途を対象とする無焼成炭素体について2，3の実験を行なったところ，吸気面に対する処理の有無により電位の差が著しい現象を示したので，その理由の1つとして空気電極の起電反応の律速段階は O_2 H^- イオンの分解反応が主であるが，試作電極では O_2 の吸着過程も反応を律速することを確めた（第5回電池討論会昭和39年11月）

本報は空気電極としての無焼成炭素電極の実用性を検討するため各種の試験法による放電寿命と炭素電極に対する電解液の浸透度の関係を実験したものである。

方法　炭素電極および電池の構造は前報と同じくまた電気的特性は通常の判定法による(1)連続放電(2)間欠放電(3)保存試験により測定した。

結果　(1)放電方法および放電電源密度により炭素電極に対する電解液の浸透状態は相違するが，寿命終了時における浸透度は6～10 mA/cm² の電流密度ではいずれも作用面積1 dm² に対し約17 g であった。

したがって一定組成の電極の寿命終了時の炭素電極に対する電解液の浸透度は一定であ

ると考えられる。

(2) 6～10 mA/cm² の放電電流密度では連続放電および間欠放電（6hrs/day）の場合ともに電流密度の大きい方が寿命が長かった。

B309 水素一空気燃料電池の炭素電極の研究

金沢大学理学部　外　村　徳　三
野々市中学校　勝　田　正　己

常温で作動する水素一空気燃料電池の性能のよい炭素電極基板の製作と，水素極に第Ⅷ属元素中の鉄族（鉄，コバルト，ニッケル）を，空気極に銀を触媒として添加し，電池を組んで放電させ，水素極，空気極の分極特性が熱処理の相違によりどのように影響されるか調べた。また連続放電させて電池の特性を調べた。

電極基板としての炭素板を決定するために30％水酸化ナトリウム中，陰極に亜鉛を用いて放電させ，木炭：グラファイト：オガクズ＝4：2：1に混合，これにコールタール：ピッチ＝3：1に混合したものを半量加えて加圧成形し，900℃1時間焼成，さらに800℃1時間半水蒸気中で活性化したものを使用した。触媒は硝酸塩の溶液として減圧含浸後，乾燥して炉の周囲に木炭粒をつめて加熱分解した。

電池の構造は見かけ表面積4 cm²，厚さ8 mmの炭素板を塩化ビニールのパイプの先にとりつけ，集電体として銅に接触，室温18℃に調節して30％水酸化カリウム中で電池を組み，一方からガスを吹き出させた。連続放電の時のみ防水処理を施した。

表1は水素極にコバルトを添加した時の1時間後の到達電位であり，急冷したものは飽和甘汞電極に対して直ちに卑なる電位を示すが，徐冷したものは数十分後に急激に卑なる電位を示す。また急冷したものでも熱処理の条件により電位の示し方が異なる。図1より急冷したものは分極特性がよく，熱処理の温度と時間にも影響され，以上の条件の場合，600℃30分附近が最適であった。

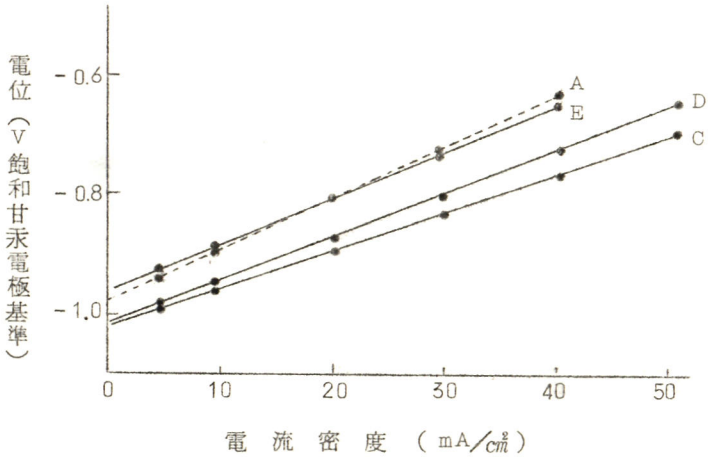
空気極に銀を添加した時の最適の熱処理条件は400℃30分附近であった。

以上の最適の電極を組み合せて連続放電させ電池の特性を調べた。

表1　1.5 M $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液を使用して触媒を添加した時の水素極の飽和甘汞電極に対する1時間後の到達電位

		加熱温度と時間	到達電位 (V) 1分後	5分後	10分後	15分後	30分後	35分後	1時間後
A	徐冷	600℃1 hr	−0.195	−0.285	−0.38	−0.94	−0.965		−0.97
B	徐冷	700℃1 hr	−0.19	−0.25	−0.28		−0.37	−0.88	−0.92
C	急冷	600℃0.5hr	−0.94	−0.985	−0.99		−1.005		−1.01
D	急冷	600℃1 hr	−0.95	−0.99	−0.995		−1.005		−1.005
E	急冷	600℃2 hr	−0.21	−0.25	−0.90		−0.97		−0.975
F	急冷	700℃1 hr	−0.88	−0.935	−0.94		−0.95		−0.955

図1　水素極の分極曲線（表1の分極曲線）



B310　酸素一水素燃料電池に関する研究（V）水素透過膜電極の諸特性

東京芝浦電気株式会社中央研究所　白鳥　一・城上　保
蒲谷昌生

目的　水素透過膜電極*の特性を支配する要因につき検討を加え，その性能をさらに向上せしむるにある。

実験

1）特性の膜厚依存性，温度依存性

2）ガス室側の膜の賦活

3）分極側の賦活

4）合金膜の性能

について行なった。

結果

1）限界電流密度は膜の厚みの逆数によく比例し，膜内の水素の拡散恒数として$5\cdot10^{-7}$ cm^2/sec．がえられた。

2）ニッケル－パラジウム，銀－パラジウム，金－パラジウム系合金の膜は低温型燃料電池の水素極として適当でない。

3）膜のガス室側と分極側とを適当に賦活するときは，0.05㎜厚のパラジウム膜で，25℃，分極値0.2V，電流密度～700mA/cm^2 の結果が得られた。なおこのときの限界電流密度は800mA/cm^2であった。

* 水素透過膜電極の構造は，白鳥　一，城上　保，電気化学　**32**，449(1964)を参照。

B311　高温燃料電池に関する研究（第5報）ペースト電解質の電気伝導度

大阪大学工学部　石野俊夫・田村英雄
塩田公一

従来の高温燃料電池の遊離炭酸塩電解質では得難い可及的薄層の電解質を得ることを目的とし，$MgO\cdot ZrO_2$粉末を分散型マトリックスとして，これを各種割合の溶融アルカリ炭酸塩中に混入し，流動性無くしかも可塑性ある半融ペースト状の電解質を作成し，各温度における可塑性，電気伝導度の測定を行なった。

混合アルカリ炭酸塩（$Li_2CO_3\cdot Na_2CO_3\cdot K_2CO_3$　4：3：3　モル比）にZrO_2ならびにMgO を混入した試料を容量100cc の高純度アルミナルツボに入れ，これを電気炉内で加熱した。電極には白金板を用い，そのターミナルを電気炉の蓋に固定し常に定

位置定状態を保持し，その変動を防止することに留意した。ルツボ内の試料が半溶融するに及んでこれを攪拌混合した後，電極を挿入し所定の温度に加熱した。アルミナルツボのセルコンスタントの測定は混合アルカリ炭酸塩を標準試料とした。測定は万能ブリッヂを用い，1000～の交流発振器を電源とし，ブラウン管オシロスコープを検出器として使用した。温度はＣＡ熱電対をルツボ試料中に挿入して測温し，温度上昇は1℃/分 の割で行ない，450℃から50℃ごとに800℃迄の各温度における抵抗値を測定した。

混合アルカリ炭酸塩の導電度を100とした場合のMgO およびZrO$_2$およびZrO$_2$と炭酸塩の各種混合比における導電度を表1に示す。MgO と炭酸塩の混合比（2：3）およびZrO$_2$と炭酸塩の混合比（4：3），（3：2）の場合が最もペースト状を呈し，いずれの場合もそれより炭酸塩を増すと流動性を増し，減少すれば焼結に近い状態となる。導電度においても炭酸塩を増せば導電度は増し，減せば減少する。MgO の場合とZrO$_2$の場合とでは炭酸塩の含有量に相違があるが，いずれも炭酸塩の混合量と溶融状態および導電度との間には関連性がある。ペースト状における温度－導電度曲線を図1に示す。温度上昇と共にいずれも焼結にちかい状態となるので導電度はそれ程増加しない。ペースト状から焼結にちかい状態になる過程はZrO$_2$混合のペースト電解質の方が早く，MgO 混合ペースト電解質はそれ程状態の変化はない。低温域ではZrO$_2$混合の場合はMgO 混合の場合に比し軟柔性が大きく，導電度の増加の比率も大きいが，高温域では焼結に近い状態となるので導電度の増加の比率は逆に小さくなる結果となった。

表1　混合アルカリ炭酸塩の導電度を100とした場合の各種ペースト電解質の導電度

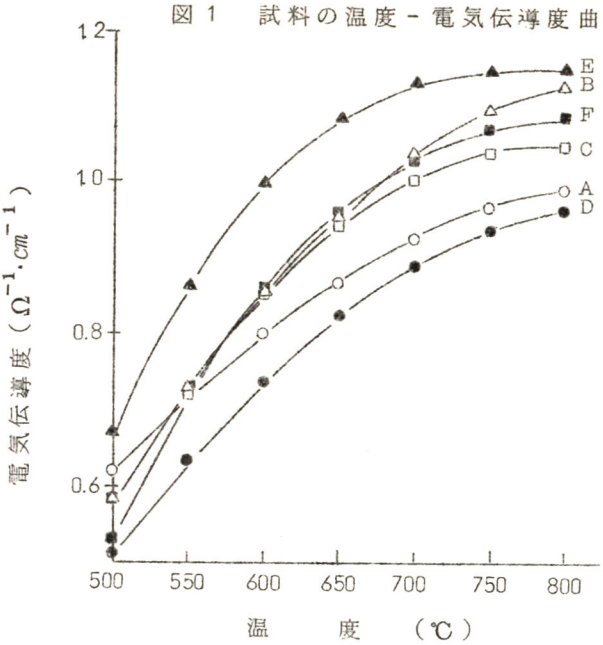
温度……600℃

M_2CO_3 …Li_2CO_3：Na_2CO_3：K_2CO_3（4：3：3）モル比

混合比……重量%

組成＼混合比	2：3	1：1	5：4	4：3	3：2
MgO：M_2CO_3	68.8				
MgO：LiNaCO$_3$	71.5				
MgO：LiNaCO$_3$	71.5				
ZrO$_2$：M_2CO_3		82.4	68.1	66.4	62.3
ZrO$_2$：LiNaCO$_3$		95.7	91.7	88.3	
ZrO$_2$：LiNaCO$_3$		87.0	85.0	71.6	63.7

図1　試料の温度－電気伝導度曲線



A　$MgO : M_2CO_3$　（2:3）　D　$ZrO_2 : M_2CO_3$　（4:3）
B　$MgO : LiNaCO_3$（2:3）　E　$ZrO_2 : LiNaCO_3$（4:3）
C　$MgO : LiNaCO_3$（2:3）　F　$ZrO_2 : LiNaCO_3$（4:3）
$M_2CO_3 = Li_2CO_3 : Na_2CO_3 : K_2CO_3$（4:3:3）モル比

B312　燃料電池に関する研究（第4報）
ホウ水素化ナトリウムのアノード反応について

同志社大学工学部　窪川真男・山下正通
津久井紀彦

ホウ水素化ナトリウム（$NaBH_4$）はアルカリ性溶液では低い還元電位を示し，また反応性のよいことから酸素極と組み合わせると有望な燃料電池を形成することが可能であると考えられる。[1,2]

本研究は多孔質炭素電極の細孔中をホウ水素化ナトリウムを溶解させた電解液を流しながらその燃料極の放電特性を研究する目的で行なった。実験方法としてはホウ水素化ナトリウムを溶解させた電解液を一定の圧力頭に保って，市販のロ過板用炭素電極中を透過した。その際電解液の流量，温度，濃度を変化させて相手極との間に種々の電流で放電し，

ルギン毛細管付酸化水銀照合電極を用いて，その放電特性および発生水素ガス量を測定した。電解液には5Nカセイカリ溶液を用いた。電極にはロ過板用炭素電極を用いパラジウムを触媒として用いた。

実験結果の一例を図1，図2に示す。図1は温度および液の透過の放電特性に及ぼす影響である。その結果，温度上昇に伴いその分極特性はよくなり，また液を透過した方がその特性がよくなることがわかる。図2は電解液を多孔質極中に透過した場合としない場合における電流密度と電極表面上より発生した水素ガス捕集量との関係図である。これよりアノード反応機構に対し次の知見を得た。すなわち無透過の場合には，$BH_4^- + 4OH^- \rightarrow BO_2^- + 2H_2 + 2H_2O + 4e$ の式に関与するものと考えられる。[1,2]

文　献

1) Maurice E. Inding and Richard N. Synder, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1104(1962).

2) J.P. Elder and A. Hickling, *Trans. Forady. Soc.* **58**, 1852 (1962).

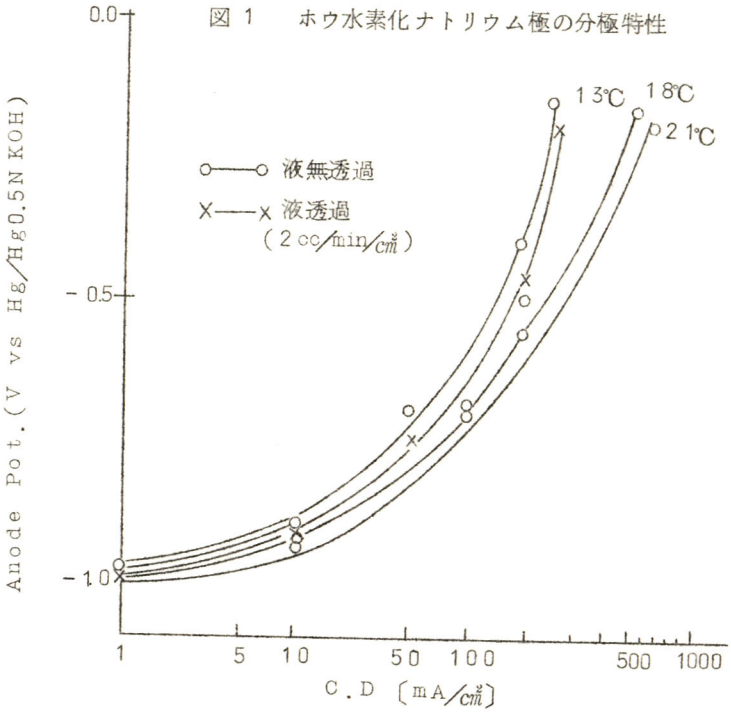
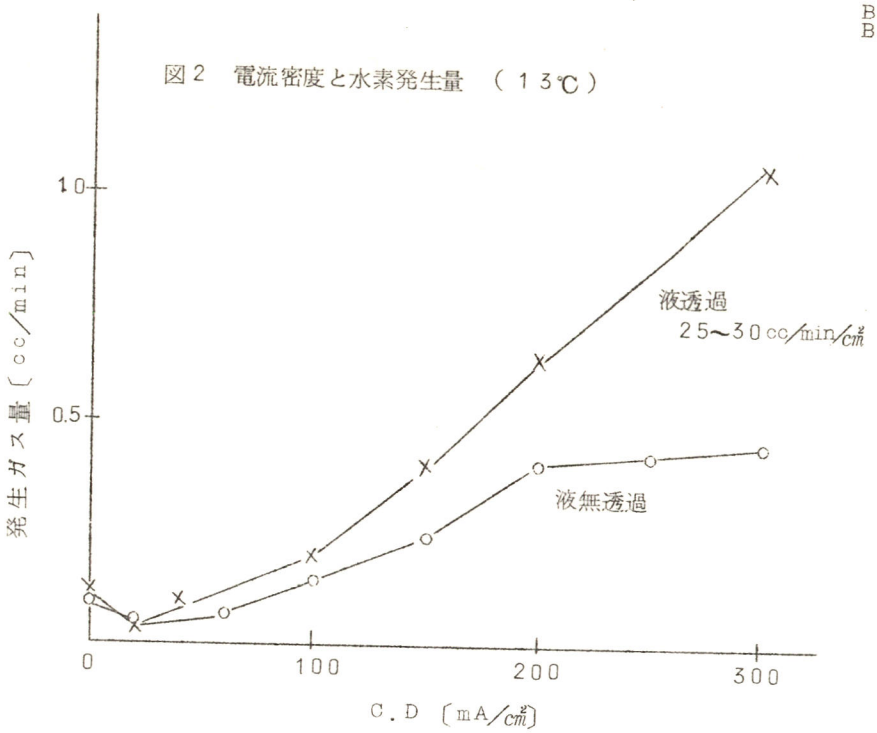


図1　ホウ水素化ナトリウム極の分極特性

図2　電流密度と水素発生量　（13℃）



B313　液体燃料電池の燃料極に関する考察（その3）

三洋電機株式会社中央研究所　池田宏之助・豊田賢一

目的　昨年の電池討論会において，メタノール，ヒドラジン，ホルムアルデヒドの液体燃料と電極板としての各種金属板との関係について発表した。

本報はさらに各種金属（Pt，Pd，Au，Ag，Ni，Fe，Cu）の粉末を用いて，上記液体燃料との関係について放置中の自然分解率，および燃料極特性について実験を行ない検討した。また金属粉末の表面積との関係についても実験し考察した。

方法　使用した各種金属粉末はCu（電解銅粉），Ni，Fe（カーボニル法による粉末），Ag，Au，Pd，Pt（各塩の有機物還元法と熱分解法による粉末）で，純度としては99.95%以上のものを用いた。

放置中の自然分解率測定は25%カセイカリ溶液10部に対し，燃料2部とを混合した

もの24cc の中に20mg の粉末を投入し，20℃で放置したものについて測定した。メタノールの分解率はガスクロマトグラフ法，ヒドラジンの分解率は吸光光度法で測定した。

放電特性は25%カセイカリ溶液10部に燃料2部を混合したものを用い，一方各種金属粉末を（0.3gを約2 ton/cm²で加圧，1.75cm²の大きさ）成型し，これを電極として測定した。また金属粉末の表面積は，B.E.T.法で測定した。

結果 放置中の自然分解については各金属粉末共前報における金属板の場合と近似的な分解率を示し，また表面積による大きな差は出なかった。

ホルムアルデヒド，ヒドラジン，メタノール燃料と各種電極との関係における燃料極特性について良好順位を見れば，前報の場合と同様の結果を得た。すなわち酸素過電圧の高いもので，しかも水素過電圧の低いことが必要条件である。さらに本報においては粉末表面積と燃料極特性との関係が大きく表われ，メタノールにおいては表面積を大きくする事により，かなり分極を小さくし得る結果が表われた。ホルムアルデヒドは，Au，Pt，Pd，Ag ヒドラジンでは，Pt，Ni，Pd，Au，メタノールでは，Pt，Pd，Auが，燃料極特性から見て，適当材料と考えられる。

B314　ヒドラジン一酸素燃料電池（第4報）ヒドラジンの陽極酸化反応に対するNi 基体触媒の特性

大阪府立大学工学部　林　忠夫・八木良夫
石田武男

1）　ヒドラジン一酸素燃料電池の分極特性についてはすでに報告したが，ヒドラジン燃料極は電極の種類により，開路電位および分極特性も異なることがわかった。このようなヒドラジン極の特性は，各種電極金属のヒドラジン分解反応に対する触媒作用が異なるためと考えられる。

本研究においては，ニッケルを基体とする各種触媒電極について，アルカリ溶液中におけるヒドラジンの酸化反応を調らべ，その触媒作用を明らかにするのを目的とした。

2）　アルカリ溶液中におけるヒドラジンの陽極分極曲線を測定するために，4N KOH中でヒドラジン（0.1～0.5M/ℓ）を各種金属触媒電極により陽極酸化を行ない，その電流一電位曲線を定電流法ならびに定電位法により測定した。

実験に使用した電極は次の通りである。

a) Pt-pt：Pt 上に0.5%$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶液を用い，C.D.30mA/cm^2，25℃で白金黒をメッキした。

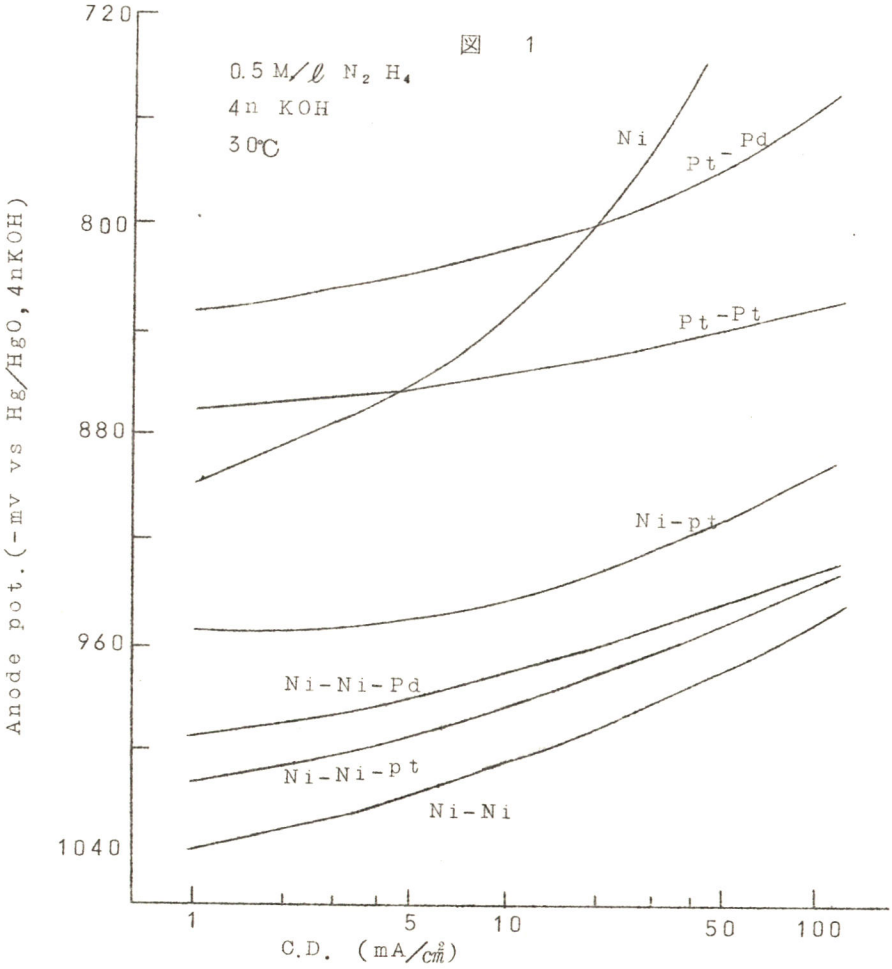
b) Ni　：Pt 上にワットニッケル浴からニッケルメッキを行なった。

c) Ni-Ni：前記b）電極上に，$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 33g/ℓ，$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 14g/ℓ の溶液を用い，C.D.100mA/cm^2，25℃でニッケル黒をメッキした。

d) Ni-Ni-Pt：前記c）の電極上にさらに，a）の場合と同じ条件で白金黒をメッキした。

e) Ni-Ni-Pd：前記c）の電極上に，1%$PdCl_2$（1N HCl 溶液）を用い，C.D. 30mA/cm^2，25℃でパラジウム黒をメッキした。

3) 平滑Ni 極の場合，定電位法によって開路電位から約400mV陽分極すると不働



態化状態になり，分極曲線に履歴現象が認められた。これに対しNi 黒付電極の場合はそのような現象が認められず，優れた分極特性が得られた。Ni 黒上にさらに，Pt 黒あるいはPd 黒をメッキした場合には，分極特性は向上せず，Ni 黒付電極に類似した結果が得られた。

ヒドラジンの陽極酸化反応における各種電極による分極曲線を図1に示した。C.D. 3 mA/cm²～100mA/cm² において得られる分極曲線からそれぞれTafel常数を求めると，電極の種類によって異なった値が得られ，とくに，Pt-pt極とNi-Ni極ではヒドラジンの酸化反応における律速過程が相違するものと考えられる。

B315　メタノール燃料電池に関する研究（第3報）

大阪大学工学部　石野俊夫・田村英雄
岩倉千秋

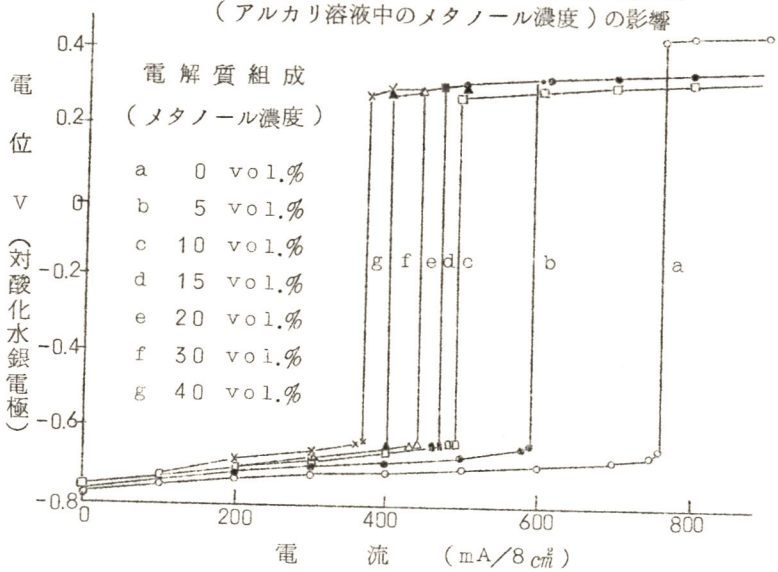
本研究はメタノール燃料電池に関する基礎研究であり，前報に引き続きNi 極の電極特性を種々検討したものである。

前報と同様，Ni 板を種々の方法によって活性化した電極を試験極とし，メタノールを溶解したアルカリ溶液中にPt 極を対極としてセットして，外部電源による分極特性を測定した。電位の測定にはルギン毛管を用い，酸化水銀電極に対して測定した。

Ni 黒電着の最適条件を求めるために，前報よりさらに多量電着させた場合の電着条件と燃料極特性との関係を実験計画法によって検討し，さらに電極の寿命比較をした。その結果電着量の多い程限界電流値が大きくなり，電極の寿命も長くなることがわかった。Ni 黒のX線回折による分析を行なった結果では，分極前後におけるNi 黒の明確な変化は認められなかった。このX線回折に際しては空気との接触を避けるためにNi 黒表面を流動パラフィンで覆った。Ni 黒付Ni 極の電解質組成（アルカリ溶液中のメタノール濃度）による分極特性の影響の一例を図1に示したが，Ni黒付Ni 極は主としてNi 黒中に吸蔵されている水素が働いて水素極の作用をしているものと推定した。この結果を明確にするために，まずPt 黒付Ni 極について同様の実験を行ない，明らかにPt 黒付Ni 極とNi黒付Ni 極の反応機構が異なることを確信した。この点についてはさらに検討を進めている。

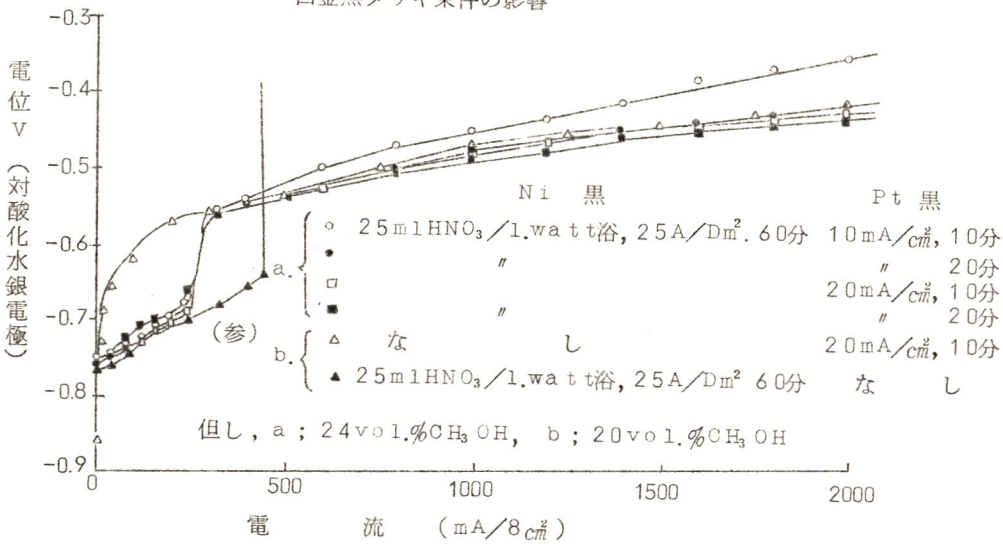
前報にてNi黒上にさらにPt黒被覆した電極が非常に優れていることを知ったので，これについても検討を続けているが，その結果の一つを図2に示す。

図1　Ni黒付Ni極の分極特性に及ぼす電解質組成（アルカリ溶液中のメタノール濃度）の影響



KOH濃度；6N KOH
電解液温度；50℃
燃料極；Ni黒付Ni極（25ml HNO_3／l.watt，25A/Dm²，60分）

図2.（Ni黒＋Pt黒）付Ni極の分極特性に及ぼす白金黒メッキ条件の影響



B316　Redox型燃料電池に関する研究（第3報）
陰極液の再生について

大阪工業技術試験所　芦村進一・三宅義造

redox型燃料電池の性能は放電特性と再生の難易によってきめられる。既に発表した通り，陰極用のredox系としてTi^{3+}—Ti^{4+}系，Sn^{2+}—Sn^{4+}系の二つが特にすぐれた放電特性を示すので，今回はこの二つの系の再生反応について，種々の実験を行なってみた。

Ti^{3+}—Ti^{4+}系については試料溶液としてHClまたはH_2SO_4中にTi^{4+}(TiO^{2+})を溶かしたものを，再生（還元）用燃料ガスとしてH_2，C_2H_4，C_3H_8，CO，都市ガスを再生反応の触媒として白金黒，パラジウム黒，還元銅をそれぞれ用いた。

試料溶液および触媒を反応容器に入れたのち，溶液中に燃料ガスを吹込み，液を攪拌しながら80℃で6時間再生反応を行なわせた。その結果燃料ガスとしてH_2，都市ガス，COを用い，触媒として白金黒，パラジウム黒を用いた場合において，Ti^{4+}はTi^{3+}に還元されることが判明した。。ただしその反応速度は，都市ガス，COを用いた場合は，H_2を用いた場合にくらべてそれぞれ約1/3，約1/50と非常に小さい。

これらの結果から燃料ガスとしてもっともすぐれた性能をもつH_2と，触媒として白金黒，パラジウム黒とをそれぞれ用いた場合の再生反応について，少し詳しく実験を行なった。その結果温度が高い程，また酸の濃度が低くなる程反応速度は大きくなる。そして反応はすべて，Ti^{4+}の濃度に関して0次であった。なお触媒能は白金黒とパラジウム黒との間に大きな差違はなく，また寿命については，双方共にかなりの回数の使用に耐えることが判明した。

Sn^{2+}—Sn^{4+}系については，試料溶液としてはHCl中にSn^{4+}を溶かしたものを，燃料ガスとしてH_2を，触媒として白金黒またはパラジウム黒をそれぞれ用い，Ti^{3+}—Ti^{4+}系と同様の方法により実験を行なった。その結果酸の濃度が高い場合には，再生反応はほとんど進行せず。また濃度の低い場合でも，その反応速度はTi^{3+}—Ti^{4+}系の1/10以下と非常に小さい。

以上の結果をまとめて報告する。

B317 イオン交換膜を用いた電池に関する研究

横浜国立大学工学部　宮野靖彦・尾上秀夫
松野武雄

演者らはイオン交換膜を用いた電池に関する基礎的研究をおこなっており，第２９回および３０回の大会において食塩水溶液の濃淡電池について，膜電位の熱力学的検討と放電特性について発表をした。本年度は溶液系としては陰極液として食塩水，陽極液として塩酸を用いた電池について種々実験をおこなった。

(1)　陰陽両極液の間に陰イオン交換膜（旭硝子・セレミオンＡＭＧ－１０）または陽イオン交換膜（同・ＣＭＧ－１０）を入れ，両液にそれぞれ銀塩化銀電極を入れた電池を組みたて，その起電力(E)から次式によって食塩側の電極の単極電位（E′）および塩酸側の電極の単極電位（E″）を差引いて膜電位（E_m）を求めた。

$$E = E' + E_m + E'' \qquad (1)$$

$$\therefore E_m = E - \frac{RT}{F}\ell_n a'_{cl} + \frac{RT}{F}\ell_n a''_{cl} \qquad (2)$$

結果を表１および表２に示す。（符号は塩酸側を正とす）

表１　陽イオン交換膜電位(mV)

NaCℓ ＼ HCℓ	0.1N	0.2N	0.5N	1.0N
0.1 M/ℓ	192	−11.6	−22.3	−42.2
0.5	34.4	21.6	15.1	−0.2
1.0	42.7	32.8	25.5	21.1

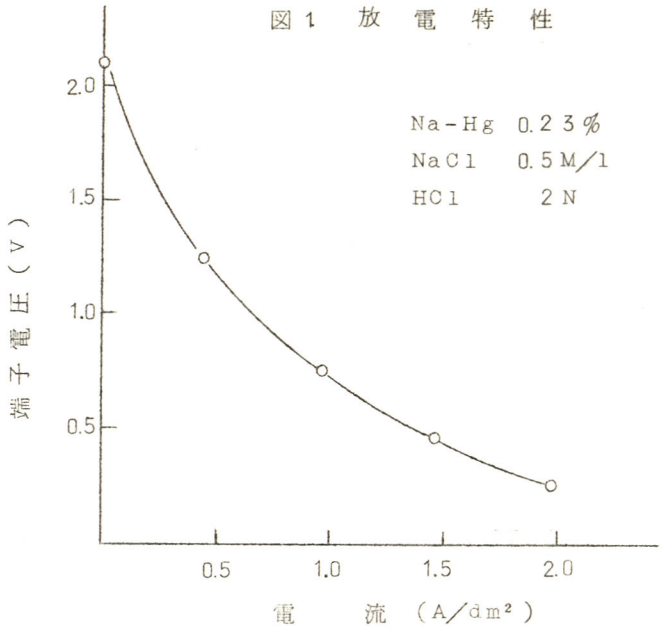
表２　陰イオン交換膜電位

NaCℓ ＼ HCℓ	0.1N	0.5N	1.0N
0.1 M/ℓ	−5.8	26.4	27.4
0.5	−25.4	4.9	14.1

(2)　さらに食塩水側の電極として非常に卑な電位を示すと思われるナトリウムアマルガム負極を，塩酸側に正極の一例として白金板を用い，電解溶液系としては食塩水側が正極となったとき膜電位が加算されるような系のみを選んで電池を組立て，それぞれ起電力を測定したところ約２Ｖを得た。

(3)　上記電池の定電流放電試験をおこなった。放電１０分後の端子電圧を放電電流（膜についての電流密度）の関数として図１にその一例を示す。

(4)　種々の電解液濃度について，電池各部の分極を求めたのでそれらについて検討する。



B318 酸化物焼結体の導電率（Ⅲ）
セリアを含む三成分系固体電解質の特性

名古屋大学工学部　高橋武彦　岩原弘育

目的　これまで発表してきたように$CeO_2-La_2O_3$系固溶体は高温型燃料電池用固定電解質として良好な特性を示すが，電子伝導を多少含むために電池の開路電圧は理論値より幾分低い。この点を改良するために第三成分の添加が有効であろうと思われる。この場合には(1)母体CeO_2と同じ構造をとり得る4価金属酸化物の添加，(2)螢石型結晶構造を保ち得る範囲での2価または3価金属酸化物の添加，が考えられる。本研究においては酸素空格子点濃度をほぼ一定に保って第三成分を添加した場合，電解質の特性がどのように変わるかを検討するために前者の方法をとり，添加物としてはカチオンのイオン半径がセリウムより大きいThO_2および小さいZrO_2を選んだ。

方法　$LaO_{1.5}$含有量を30モル%に固定しておき，CeO_2と添加酸化物の組成比を種

種変えた試料についてその導電率，および水素酸素燃料電池の電解質として用いた場合の開路電圧を測定した。また一部の試料についてはこの電池の分極特性を既報の方法で測定した。試料電解質は混合酸化物粉末を１２００℃１２時間予備焼成した後細かく粉砕し，５t/cm²で径１２mm，厚さ１～３mmの円板状に加圧成型して1600℃１０時間焼成して調製した。

結果　高温においてはThO_2 添加による電子伝導抑制効果はThO_2 ３０ モル%以上で著しい。導電率は添加と共に減少するが，その度合はあまり大きくはなく，４０モル%添加のものでも無添加試料の½程度であった。その際の水素酸素燃料電池の開路電圧は1000℃ で約２００ｍＶ上昇する。この電池の特性は最大出力の点からいえば無添加のものに較べてやや劣るが，少くとも１５０mA/cm² 以下の電流密度においてはかなり改良され得る。

これに対してZrO_2の添加は導電率を著しく減少させ，ZrO_2 ２５モル% の添加で，既に1/3以下となる。この場合には８００℃以上で現われる導電率のアレニウスプロットの屈曲は添加量の増大と共に減少する傾向にあるが，それより高温における導電の活性化エネルギーは殆んど変化しない。また電子伝導抑制効果はThO_2に較べて小さいようである。

B319　酸化銅電池に関する研究（第2報）
酸化銅のカソード反応

日立製作所中央研究所　松田昌幸・米子　稔
槇　良之

目的および方法

酸化銅アルカリ乾電池のカソード反応機構に関する知見をうるために放電過程におけるカカソード電位変化の測定，並びに反応生成物のＸ線回析をおこない，その結果から反応の機構を推論した。なお減極剤試料の作製は前報[1)]によった。

結果

(1)　酸化銅電池の放電電圧を支配するものはカソード側であり，しかも減極剤中の黒鉛の有無および減極剤の処理方法によって著しく電位が異る。

(2)　減極剤に対する黒鉛添加の有無が放電過程におけるカソード反応機構に大きな相違

を与えることがわかった。

(3) 黒鉛無添加の減極剤の場合，あらかじめ一定の電気量を放電し，ついで無負荷状態で放置した後さらに放電をおこなうと第2回目の放電電位は第1回目よりかなり貴な電位を示す。この現象はあらかじめ放電した電気量，無負荷状態で放置した時間，ならびに温度に影響され，反応面の一部が活性化されることに起因するものと考えられる。この場合カソード反応は導体金属とこれに接触している酸化銅との境界面から始まり，次式の反応が同時に生ずる。

$$2CuO + H_2O + 2e \longrightarrow Cu_2O + 2OH^- \quad (1),$$

$$Cu_2O + H_2O + 2e \longrightarrow 2Cu + 2OH^- \quad (2)$$

(4) 黒鉛を添加した減極剤を用いた場合，放電電流密度を小さくすると2段放電現象が認められ，この場合反応は電解液層と接する電極表面ならびに導体金属とこれに接する酸化銅との境界面から始まり放電初期には式(1)が，中期には式(1)と(2)が，末期には式(2)が主反応であると考えられる。

1）槇，米子，　第4回電池討論会（1963．Oct．31）

「触媒表面における反応過程」

シンポジウム

1. 界面上のラジカルについて
2. チーグラナッタ触媒による
   プロピレン重合の速度論
3. 反応中の固体触媒上の吸着状態

界面上のラジカル

大阪大学理学部　広田鋼蔵

以前から気相連鎖反応の開始および停止に関連して，界面上におけるラジカルの存在が予想されていた。所が，最近ＵＶ法およびＥＳＲの技術的発達により，その他の系にでもラジカルの存在が確認されるようになつた。これによると界面はラジカルを安定化させる性質がある。すなわち極低温マトリックス中で報ぜられる$\overset{\bullet}{H}$，$\overset{\bullet}{C}H_3$ のようなものが，液窒温度の吸着状態で捕えられる。このような傾向から推して，触媒反応で普通問題とする温度でも界面上にラジカルが相当量存在し，反応に重要な役割を演ずる可能性が多い。

以上の見地から，表題のテーマについて，ＥＳＲ法の応用結果を中心とする次の各項を紹介する。

（a）　吸着によるラジカルの安定化

Ｈ，$\overset{\bullet}{C}H_3$ などが，液体ヘリウム温度の．マトリックス中に捕えられ，そのＥＳＲシグナルのｈｆｓにより，その構造まで判つたが，（Kasanskii ら（１９６３）の研究），これらのみならず，C_2H_5，C_6H_5，O_2H などのラジカルもシリカゲル上に捕えられ，その吸着状態も明らかとなつた。この事実は，理由は別として，吸着によるラジカルの安定化を教える事実として重要である。

（b）　電　極　反　応

陰極反応では，まずMakiら（１９５９）により，ニトロベンゼン誘導体のアニオンラジカルの電極付近での生成が確認され，その後この種の研究が発展させられている。

これはポーラログラフイの理論とも関連し．興味がある。これに対し陽極反応での予想されるラジカル確認の研究はまだ報告されていないが，装置の性能向上とともに成功することであろう。

（c）　固体酸上のラジカル

シリカアルミナ，アルミナ，$AlCl_3$ などの'固体酸'を吸着媒とする時，芳香族炭化水素，アミン，ヒドロキノンなどによつてラジカルカチオンが生成する事実が，１９６２年ころから

急に盛んに報告されだした。この種の研究は，イオン交換樹脂などについても報ぜられ，特に酸素の共存の有無がラジカル生成に関係あることが判つた。しかしその意味について研究者間の意見は一致していないが，これは固体酸の本性（Ｌ－酸，Ｂ－酸）の解明と関連し興味がある。

（ｄ） 酸化性触媒の中間体

接触反応の際，結合の切断がおきれば，短寿命の場合が多いとしても，ラジカルか，ラジカルイオンができてよい。そしてその濃度と寿命が大きいと，ＥＳＲ法で捕えられてよい。この予想はV_2O_5上にアントラセン，ヒドロキノン，ジフエニイルアミン（ＤＰＡ）などを吸着させた場合に確認された。その際の結合の切断は，ｈｆｓでは困難であつたが，吸着系を溶媒挿出し，生成物と思われるものをうることにより，判定した。同様な結果は他の酸化性酸化物上でも認められる。

以上の内，ヒドロキノンの場合には，シグナルの時間的変化から，生成物と思われるセミキノンがさらに炭素化する傾向，ＤＰＡから高重合物を得られること，$(C_6H_5)_3CH$からは$(C_6H_5)\dot{C}$(？)などを挿出できるなどが知られた。しかしこれらのラジカルは空気中でも安定であるから，これらの事実は酸化触媒反応の機作に対し，重要な知見を与える。

（ｅ） 酸化物上の吸着酸素の状態

酸素をZnO，TiO_2などの酸化物に吸着させた場合に，その吸着状態がO^-，$O^=$，O_2^-などいろいろな提案がある。最近，（１９６２～１９６４）ころから，ＥＳＲ法によりはつきりし，その結果，O^-とO_2^-は少なくとも存在することが判つた。この事実は他の酸化物にも関連あり，重要な結果といえる。

（ｆ） ポリマー界面上のラジカル

数年来，ポリマーに放射線をあて，これにモノマーに浸すと，いわゆる表面グラフトポリマーが得られることが判つた。これは，界面にラジカルができるためである。この事実は，触媒反応の機作を考える資料となろう。また炭素その他の高分子半導体の示すＥＳＲシグナルが，果して界面に生ずるラジカルのためであるか否かの研究は，これの伝導度との関連のみならず，触媒作用に何か知見を与えるかも知れない。

（g） 重合反応におけるラジカル

クロミやシリカやZiegler−Natta触媒に，重合反応中，しばしばＥＳＲシグナルの出現が報告されている。これには触媒自体のものと思われるもの（g≠2.0）もあるが，g≃2.0のラジカルと思われるものもある。まだはつきりした報告は少ないが，将来，反応機作について重要な知見を与えるかも知れない。

結　　論

最近まで，私共は触媒反応を論ずる場合，共有結合的ボンドで吸着物と触媒とから，表面化合物が生成すると考え勝であつた。（たとえば水素化反応におけるM−H_c）これに対し明らかに自由に近いイオンといえる例が，金属上のギ酸分解におけるギ酸イオンの生成において確認された。とすれば，均一系反応におけると同じく，ラジカル的中間体が界面上においても予想される。以上に述べた諸事実は，これを支持するもので，室温はもちろん，高温でも反応の主役として，ラジカル的化学種が界面に存在する例は少なくないといえそうである。

チグラ－ナッタ触媒による
プロピレン重合の速度論

東京工業大学理工学部　慶　伊　富　長

三塩化チタンとアルキルアルミニウムを触媒とするプロピレン重合の最大の特徴は，いうまでもなくその立体特異性である。工業的見地からもイソタクテイクポリマー収率向上のために重要であろうが，立体特異性の理解は新しい触媒作用の本質解明として興味がある。筆者の数年来の研究は，不均一系解媒に適用されている速度論的手法による一つのアプローチである。速度論的アプローチのみによつては，このようなコンプレツクス解媒の解明はできるものではない。しかし，有機反応機構論による反応メカニズム推定が主であつた当時では，速度論的反省が与えるものは少なくないと思われたからである。洪水のようなNatta教授の論文発表は壮観であり，ほとんど問題は残されないかにすら思われた。しかし，速度論的研究が少部分であり，それも十分徹底したものでなかつたことは，メタノール接触合成の研究者として同教授を知る者にとつて意外であつた。三塩化チタンの結晶構造と活性との関係に大きな労力が払われた理由としては，このあまりにも特殊な触媒の解明には常套的手法が無意味であると考えられたのかも知れない。反応メカニズムについては，三塩化チタン表面上の特定壁開面，欠陥上に重合中心は局在する，プロピレンは重合中心に近傍に方位吸着したうえで重合する，などの考えが提案されていた。不均一系触媒反応の速度論常識からすれば，前者は活性中心説であり，後者はLangmuir-Hinshelwoodメカニズムである。またこの重合は異常な誘導期を有し，生成ポリマーによる三塩化チタンの凝集（Natta）やモノマー拡散阻害であると説明されていた。これらの諸説は，Natta教授の見出したわずかな速度論的観測結果と矛盾するものもあつたのである。そこで筆者は詳細に速度挙動を確定し，速度論的側面からの反応メカニズム推定を試みることにした。現在までに得られたおもな結果は次の通りである。

1. 各種三塩化チタン触媒の表面積測定．摩砕処理が活性化の内容であることを確め，定常速度が比表面積にほぼ比例することを知つた。単位表面積あたりの速度より重合中心数が $10^{15}/cm^2$ であることを理論的に推定した。

2. 平均分子量，分子量分布の経時変化の測定．重合量と平均分子量とより生成ポリマー数が算出できる。結果より，生成ポリマー数が，重合速度上昇期に $10^{15}/cm^2$ に達し以後定常的な連鎖移行開始まで，停留することを見出した。

3. 誘導期の速度論．初期の速度上昇はアルキルアルミとプロピレンとからの重合中心形成，極大速度からの速度低下は自発的失活であり，生成ポリマーの影響はほとんどないことを知つた。

4. アルキルアルミニウムの役割．見かけ二量体としてのLangmuin 吸着型である。プロピレンは液相より重合中心への衝突であり，吸着している確証がない。

5. 攪拌速度依存性．ポリマー生成による粘度上昇の起こる以前から顕著な物質移動（モノマー溶解）の影響がある。これが温度とともに活性比熱低下の原因である。

文　献

Nature, **196**, 160(1962), **202** 1331(1964), **203**, 76(1964),
Canad.J.Chem.(№.1)(1963), 触媒, **5**, 243, 247(1963), 工化誌№9(1964), 反応工学シンポジウム(1963)

反応中の固体触媒上の吸着状態

東京大学理学部　田　丸　謙　二

固体の表面上で触媒反応が進む場合は，一般の化学反応と同様に，いくつかのステップを経て全反応が進むことが多い。したがつてその場合には「反応物」はいくつかの「反応中間体」を経て「反応生成物」へと移つて行くのである。

このような場合，全反応はいかなるステップを通つて進むものであるか，それらの各ステップの中でどのステップが最も遅い，いわゆる「律速段階」であるものか，また触媒表面はそのworking stateにおいて，果してどんな状態になつているか，ということは触媒反応の機構を決め，かつ速度論的立場から速度式を解釈し意味づける上に最も重要なことである。

このことを取り扱うには反応中には何がどれだけ触媒表面に吸着しているのか，それら吸着質の反応性はそれぞれいずれであるか，その際多くの場合仮定されるように動的質量作用の法則が果して成り立つものかどうか，さらには反応進行中にそれら吸着質のフガシチはいずれであるかを解明せねばならない。律速段階においては，反応にともなう自由エネルギーの落差をともなうので，その位置によつて，それぞれの反応の「中間体」のフガシチが著しく変動するので，逆に「中間体」のフガシチを直接測ることによつて律速段階がどれであるかを知ることができるからである。また反応中に触媒表面に「存在するもの」（吸着質）のそれぞれが本当に「反応中間体」であるのか，あるいは反応の経路上にないでただ単に吸着をしているだけのものであるかを確かめる必要があるからである。反応中に触媒表面上に存在するからといつてそれがそのまま反応の「中間体」であることにはならないからである。

このような見地にもとづいて，反応が進行中の触媒表面の状態，吸着質の反応性など「動的な」取り扱いを通して初めて吸着質の「反応速度論的意義づけ」ができ，反応のメカニズムを議論することができることについて説明しようとするものである。

たとえばタングステンによるアンモニアの分解反応は典型的触媒反応として多くの本に引用されている。この反応は最初零次反応としてアンモニアの分圧に無関係な速度で始まり，反応が進むにつれて遅くなる。この零次反応であることを基にして，反応中はNH_3分子がタングステンの表面を飽和していると述べられている。（たとえばMooreの「物理化学」，Trapnellの「化学吸着」「Catalysis」中のLaidlerの書いた章等）しかし実際に反応中に触媒表面の吸着を調べると水素はいかなる形でも吸着が認められない一方窒素はタングス

テン表面を飽和吸着する量よりも遙かに多量の吸着をしている。一種の「表面窒化物層」が反応の定常状態において形式されているのである。この「表面窒化物層」の生成，分解の速度的取り扱いの結果，その分解速度は，同じ窒素物表面層の厚さにおいては，アンモニアが分解している最中に窒素が発生する速度と相等しいことが明らかに示された。その他の挙動と合わせてこの反応の機構が解明された。

その他，アンモニア合成触媒によるアンモニアの合成反応，金属やその酸化物による義酸の分解反応，水性ガス反応などのいくつかの反応例について述べる。

昭和４０年４月１３日

第３２回大会学術講演会講演要旨集

「触媒表面における反応過程」

シンポジウム講演要旨

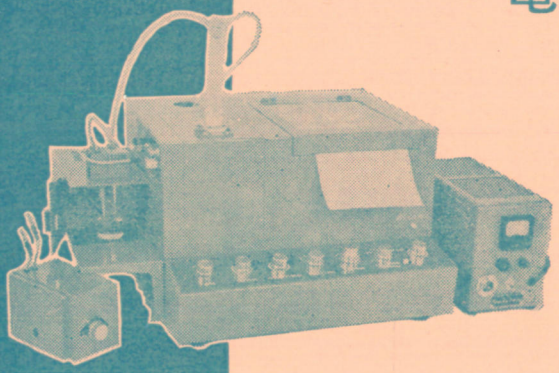
社団法人　電 気 化 学 協 会

東京都千代田区有楽町１－３電気倶楽部内

電話（201）0869・0897

●国産最新・唯一！ヒラマの

記録式自動滴定装置



電位差滴定・光度滴定
及びその微分記録

○電位差滴定及び光度滴定測定可能
○注射筒式ビューレット（20ml又は5ml）と記録紙連動
○記録紙速度―3段切換（1cm～16cm/ml）
○滴定速度-2分～13時間迄10段切換
○微分回路装置
○全トランジスター型完全定電圧装置使用

HRK

株式会社平間理化研究所

神奈川県川崎市田尻町31番地　電話　川崎（51）6315（代表）

画期的な製品　初の国産化！

無水塩酸
＜液化塩化水素＞

その名の通り塩化水素ガスを完全に脱水、精製し液化したものでほとんど100％の塩酸で、厳重な品質管理のもとに製造されております。

製品規格	塩酸99.7％以上　不活性ガス0.3％以下
荷姿	5kg入　ボンベ　25kg入　ボンベ
用途	●有機合成中間体の製造 ●医薬品の製造原料 ●塩酸ゴム ●触媒，鍍金関係 ●染料中間体 ●オキシ，クロリネイション ●無機塩化物の製造 ●可塑剤原料製造用 ●塩化ビニール，塩化アルキル製造用等

☆御一報次第カタログ進呈

鶴見曹達株式会社

営業部　東京都港区芝田村町1の5（川手ビル5階）TEL（503）0741（代）

あなたの働きを楽しく　暮らしを豊かに　夢を育てる……鉄

八幡製鐵

本　社　東京都千代田区丸ノ内1ノ1（鉄鋼ビル
電話・東京（212）4111 大代表

八幡の鉄が船出するとき——

東南アジア、中近東、北米、南米……の産業が発展に向って身構えています。
八幡の鉄が船出するとき、世界と日本の産業はさらに大きく発展するのです。

あなたの働きを楽しく　暮らしを豊かに　夢を育てる……鉄