講演要旨集

電気化学協会

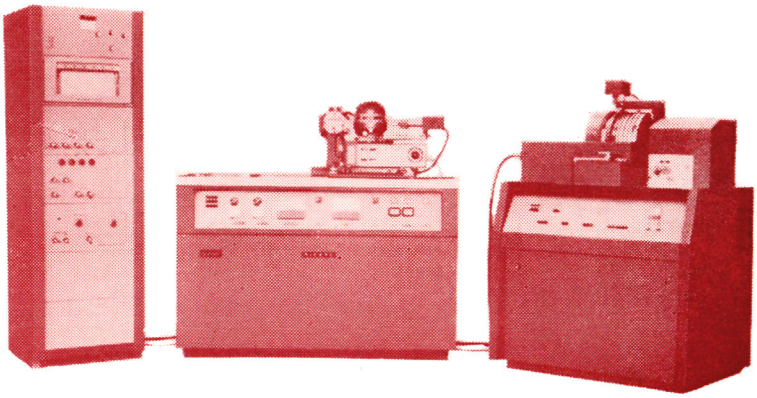
第33回大会

1台で回折と螢光のどちらもできる!!

“ガイガーフレックス” DS-1 Cat.No. 3001/RM

1. 回折←→螢光のワンタッチ切りかえ。
2. コンスタントポテンシャル方式による強力形。
3. 押ボタンによる管電圧、管電流のプリセット方式。
4. 完全防X線、防電撃。
5. 付属装置の完備

本装置は回折または螢光の専用形としても使用できそれぞれすぐれた性能を発揮します。



■誌名御記入の上カタログ御申付願います。

理学電機株式会社

本社 東京都千代田区外神田2－9－8
電話 東京(255) 8 6 1 1代
営業所 東京都千代田区外神田2-4-4 新電波ビル
電話 東京(255) 3 3 1 1大代

理学電機工業株式会社

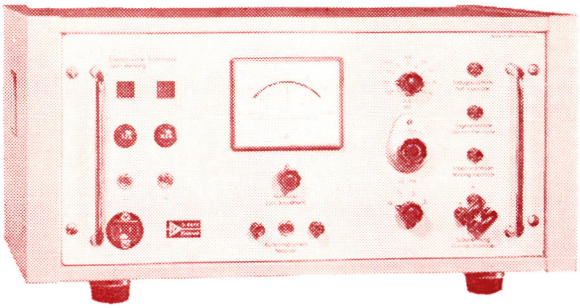
本社 大阪府高槻市赤大路1 8 6
電話 高槻(0726) 6－0 7 1 2代

Gerhard Bank

金属の腐蝕特性、界面物性の迅速測定に!!

WENKING ELECTRONIC POTENTIOSTAT

全トランジスター式



大出力 ±10V, ±10A

標準型	制御方式	全トランジスター型
	設定電圧	±5V
	出力電圧	±12V～±15V各種
	出力電流	±300mA～±2A各種
	内部抵抗	3MΩ (100%で)
	増幅率	5×10^3 (1K%で)
	応答速度	10^{-6}秒
	相対誤差	0.1%以下

特長
- 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
- 6試験槽までの同時測定可能

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丁目4新大手町ビル3階327号 TEL (211)6691～4(代)
出張所：大阪市北区宗是町12 飯田ビル TEL (443) 2 8 1 7
工場：東京都渋谷区幡ケ谷1丁目11 TEL (466) 5 5 5 1 (代)

第３３回大会学術講演会講演要旨集

ψψψ

電気化学協会第 33 回大会学術講演プログラム

とき：4 月 5 日（火），6 日（水），　ところ：早稲田大学理工学部 6,7 号館（東京都新宿区西大久保 4-170）

	第 1 日：5 日（火）9.00〜16.20	第 2 日：6 日（水）9.00〜16.55
A 会場	1. 理論電気化学・工業物理化学　A 101〜121	1. 理論電気化学・工業物理化学　A 201〜208 5. 工業電解　A 209〜213 7. 腐食・防食　A 214〜222
B 会場	2. 有機電気化学　B 101〜109 3. 電気分析　B 110 4. 電着・表面処理　B 111〜121	4. 電着・表面処理　B 201〜204 9. 製錬　B 205〜211 10. 高温化学・溶融塩　B 212〜220
C 会場	6. 電池　C 101〜121	6. 電池　C 201〜206 8. エレクトロニクス・電気材料　C 207〜222

第 1 日：5 日（火）9.00〜16.20

A 会場

理論電気化学・工業物理化学

座長　嘉村　祐一　(9.00〜10.00)

A101　$NaIO_3$-HIO_3-H_2O 系の 15°C における平衡 (15)
日本カーリット研 °渡野辺哲朗　渋谷盛興

A102　多成分系相平衡の状態図作成について (20)　熊本大工　竹井素行

A103　Na_2CO_3 水溶液の NaOH 活量 (20)
京大工　吉沢四郎，日根文男
日立造船 °紙野康美，宮地正明

座長　竹井　素行　(10.00〜11.05)

A104　ラマン分光法による過塩素酸の解離度について (15)
金沢大理　外村徳三，°森田知成

A105　赤外多重反射法による拡散層のイオン濃度測定 (15)
東芝中研　高村　勉

A106　昇温法による双極子能率測定の研究 (15)
青山学院大理工 °嘉村祐一　三原紘子

A107　高圧気体の分極における特異現象について（その 2）(15)
青山学院大理工 °嘉村祐一　小倉英子

座長　外村　徳三　(11.05〜12.15)

A108　GaAs の気相生長に関する基礎的研究（第 1 報）Ga-I_2 系の研究 (15)
山梨大工　内村孝太郎，功刀利夫
°村上　徹，藤沢英昭

A109　GaAs の気相生長に関する基礎的研究（第 2 報）As-I_2 系の研究 (15)
山梨大工　内村孝太郎，°功刀利夫
村上　徹，藤沢英昭

A110　Si-I_2 系の研究 (15)
山梨大工　内村孝太郎，功刀利夫
村上　徹，°藤沢英昭

B 会場

有機電気化学

座長　水口　純　(9.00〜10.10)

B101　各種陽極材料によるコルベ反応機構について (15)
東工大 °佐藤則雄，杉野喜一郎
関根太郎

B102　ジアルキルシアナミドの陰極反応について (15)
東工大 °竹中慎司，関根太郎

B103　脂肪族ケトン（特にアセトン）の全陰極反応の解析 (15)
東工大 °矢村　昭，関根太郎
杉野喜一郎

B104　カーボニルアンモニア付加物の還元によるアミン類の電解合成 (20)
東工大 °武藤泰明，市川英一
大戸敬二郎

座長　杉野喜一郎　(10.10〜10.55)

B105　アントラキノンの電解還元における溶媒効果 (15)
九大工　坂井　渡，楠　浩一郎
°宮田勝治

B106　ラウリン酸カリウム水溶液中の白金陽極の挙動 (12)
徳島大工　久野武夫，°寺沢敏夫
松井　弘

B107　*o*-アルサニール酸の電解合成(15)
熊本大薬 °安河内一夫，武藤　博
岩永昭光，占部則明

座長　坂井　渡　(10.55〜11.35)

B108　トロピリデンの電解酸化（補遺）(15)　東工大資源研　水口　純
鈴木周一，°佐藤利夫

B109　フェナジン類のポーラログラフ (20)　日本女子大 °中村節子
早大理工　吉田　忠

電気分析

B110 中止

電着・表面処理

C 会場

電池

座長　松野　武雄　(9.00〜10.00)

C101　エチレンおよびプロパンの反応性について (20)
大工試 °荻野　勲，高橋祥夫
蟠木俊二，三宅義造

C102　メタノールのアノード酸化に及ぼす電解液の影響 (20)
大工試 °高田怡行，高橋祥夫
三宅義造

C103　メタノールの陽極反応に対する電解液の pH 効果 (15)
松下電器中研 °古見良平，岩城　勉
福田雅太郎

座長　石田　武男　(10.00〜10.55)

C104　メタノール燃料電池に関する研究（第 4 報）メタノール過酸化水素燃料電池について (15)
阪大工 °岩倉千秋，田村英雄
石野俊夫

C105　メタノール空気燃料電池の試作 (15)　三洋電機中研 °池田宏之助
豊田賢一，酒井貴史

C106　エタノールおよび置換体のアノード酸化 (20)
大工試 °高橋祥夫，三宅義造

座長　石野　俊夫　(10.55〜12.05)

C107　ヒドラジン-酸素燃料電池 (6) Ni-B および Ni-P 極の分極特性 (15)
阪府大工 °林　忠夫，青山卓哉
石田武男

C108　液透過型電極を用いた溶解ガス燃料電池に関する研究（その 4）(15)
同志社大工　窪川真男，山下正通
°市野秀俊

C109　Redox 型燃料電池の研究（第 4 報）Fe^{2+}-Fe^{3+} 系陽極液の再生 (15)
大工試 °芦村進一
立命館大理工　井上敏男

A 会 場

A111 水銀界面におけるクマリンの特異吸着 (20)
早大理工 関根 功,°松本義彦 吉田 忠

座長 菊池 真一 (13.00～14.05)

A112 蒸着白金膜電極における水素の吸着ならびに脱着速度 (20)
東大教養 清水 恒

A113 電極への HCN の吸着の研究 (20) 北大触媒研 Klaus Müller

A114 界面活性剤をふくむ溶液中における白金電極電位 (20)
横浜国大工 加藤忠士,°尾上秀夫 松野武雄

座長 吉田 忠 (14.05～15.10)

A115 酸化亜鉛電極の光・電気化学反応 (15)
東大生産研 °新村武雄, 本多健一 菊池真一

A116 白金電極を用いる光起電力の研究 (15)
東大生産研 本多健一,°由良隆司 菊池真一

A117 ゲルマニウム電極の界面緩和効果について (15)
東北大工 外島 忍,°内田 勇

A118 酸化物皮膜電極上の界面インピーダンスの特性 (15)
東北大工 外島 忍, 内田 勇 °坂本高樹

座長 前田 正雄 (15.10～15.55)

A119 中止

A120 水素電極反応の交換電流密度の原子番号による週期的変化と反応機作 (20) 北大触媒研 喜多英明

A121 多孔質電極二重層の定電位ならびに定電流充電の理論 (20)
北大工 諸住 高

B 会 場

座長 田島 栄 (11.35～12.10)

B111 銅単結晶 (100) 上への過塩素酸銅浴からの銅電着 (15)
阪府大工 °樋口俊一, 林忠夫 石田武男

B112 銅電着における添加剤の影響 (6) 過電圧の時間的変化 (15)
九大工教養 二田穂積
宮崎大工 富永隆男
九大工 清山哲郎
九大工教養 °三根剛四郎

座長 伊藤 尚 (13.00～14.00)

B113 エチレンジアミン-銅キレート浴よりの銅電着 (15)
都立大工 田島 栄,°森 健実 佐野哲夫

B114 銅電着に及ぼす *l*-シスチン (S^{35}) および二, 三の添加剤の影響 (20)
阪府大工 °木下 宏, 林 忠夫 石田武男

B115 ニッケル電析における主要添加剤の影響 (20)
早大理工 °関根 功, 吉田 忠

座長 清山 哲郎 (14.00～15.00)

B116 ニッケル電着における添加剤の作用 (15)
京大工 吉沢四郎, 田里伊佐雄
古河電工 °横山正徳

B117 ニッケル電極の陽極溶解 (電解研摩) 反応時表面組織 (20)
室蘭工大 白崎高保
東工大資源研 °坂本重顕
ミツミ電機 北原昭勝
東工大資源研 森川 清

B118 スズ電解におけるスズイオン価の影響 (20) 横浜国大工 鶴岡 武 °有田友彦

座長 占部 則明 (15.00～16.00)

B119 鉄-亜鉛合金メッキ (20)
九大工 伊藤 尚, 東 敬 °東 洋一

B120 $AlCl_3$-$LiAlH_4$-テトラヒドロフラン浴からのアルミニウムの電着(20)
九大工 °花村禎三, 石橋信彦 清山哲郎

B121 高電流密度におけるアルミニウムの陽極酸化について (15)
都立大工 °志村美知子, 田島 栄

C 会 場

大工試 三宅義造

C110 イオン交換膜を用いた電池の研究 (20) 横浜国大工 °尾上秀夫 竹内健一, 松野武雄

座長 高橋 武彦 (13.00～14.15)

C111 燃料電池に関する研究 (IX) イオン交換樹脂膜に埋込まれた金属網電極の分極特性 (15)
阪大工 °松田好晴, 田村英雄 石野俊夫

C112 空気電極に関する研究 (第5報) 炭素陽極の寿命と電解液の浸透量(20)
日本電池 °牧野三郎, 織作精志

C113 多孔質炭素電極の作製とその物理的性質 (15) 福井大工 加納源太郎 °堀田紀好

C114 フッ素樹脂による炭素電極の防水 (20)
大工試 °藤井禄郎, 三宅義造

座長 窪川 真男 (14.15～15.10)

C115 高温燃料電池に関する研究 (第6報) ペースト型高温燃料電池の試作 (15)
阪大工 °塩田公一, 田村英雄 石野俊夫

C116 高温燃料電池の ZnO 系陽極材質について (その2) (15)
名大工 高橋武彦, 伊藤 要 °鈴木 豊

C117 ペーストマトリックス型塩素, 水素燃料電池の試作 (20)
京大工 吉沢四郎,°竹原善一郎 中西洋一

座長 三宅 義造 (15.10～16.20)

C118 密閉式アルカリ蓄電池の研究 (その1) 焼結式カドミウム電極と酸素との反応 (20)
松下電器中研 °飯島孝志 関戸 聡, 福田雅太郎

C119 加圧式アルカリ蓄電池に関する研究 (第2報) カドミウム陰極板に及ぼす添加剤の影響 (15)
立命館大理工 山下大二郎 °山本善史

C120 Cu-PbO_2 蓄電池の耐久度についての考察 (15)
名工大 °古見信一, 久保利通

C121 塩化第一鉛の固体電解質としての特性 (15) 東北大工 外島 忍 °新関良夫, 二階堂隆示

A　会　場

理論電気化学・工業物理化学

座長　関根　太郎　(9.00～10.10)

A201　一部分のみ浸した白金電極における水素の陽極溶解 (15)
東工大 °春山志郎，向　正夫

A202　金，銀電極における酸素の発生およびイオン化について (20)
阪市大工　近藤繁雄，大橋邦夫
°長浦茂男

A203　白金電極上での塩素電極反応における Cl^- 濃度依存性について (15)
東北大工　外島　忍，°岡庭　宏

A204　白金以外の種々の金属電極上での塩素電極反応について (15)
東北大工　外島　忍，°岡庭　宏

座長　長浦　茂男　(10.10～11.30)

A205　定電流法による塩素電極反応の研究 (15)
東北大工　外島　忍，岡庭　宏
°西島瑞毅，若田勝一

A206　縮合リン酸の電解製造に関する研究（第5報）リン酸の電解縮合における水素および酸素発生反応（その1）(20)
東工大 °桑　宗彦，佐治　孝
向　正夫

A207　pCl スタットとその応用について (20)
北大工　諸住　高，°大橋弘士

A208　複合イオン交換膜によるボウ硝と硫酸の電気透析的分離 (20)
日本オルガノ研　水本知智
東洋曹達研 °木佐木尚

工業電解

座長　向　正夫　(11.30～12.10)

A209　白金メッキ電極に関する研究(Ⅲ) (15)　阪府大工 °八木良夫
福本幸男，石田武男

A210　食塩電解用パラジウム-白金合金陽極 (20)
鶴見曹達　鈴木　脩，°福永富雄

座長　外島　忍　(13.00～13.55)

A211　硫酸マンガン酸性水溶液からの二酸化マンガンの電着機構 (15)
東工大 °杉森正敏，関根太郎

A212　電解ソウの化学工学的研究（第4報）並行板電極間の抵抗 (15)
新潟大工　小島　薫

A213　ガス発生の電極反応における気泡の分散効果と電極遮蔽効果について (20)　横浜国大工 °高橋正雄
川端輝満

腐食・防食

座長　岡本　剛　(13.55～15.00)

B　会　場

電着・表面処理

座長　佐治　孝　(9.00～10.00)

B201　中止

B202　不均化反応による表面被膜（第1報）チタンの場合 (15)
名大工　高橋武彦，杉山幸三
°富田健介

B203　連続線条材対極を使用しないひとつの電解処理方式について (20)
早大理工　藤瀬直正

B204　水溶性高分子の電着機構 (20)
八幡製鉄東研 °前田重義，平井直兄
岡田秀弥，井上勝也

製　錬

座長　吉田　哲郎　(10.00～10.45)

B205　超微粉末酸化鉄の種々の還元ガスによる流動還元 (20)
東工大資源研　舟木好右衛門
°佃　康夫

B206　鉛の低級化合物に関する二，三の実験 (20)
九大工　伊藤　尚，柳ケ瀬　勉
°吉永　衛

座長　柳ケ瀬　勉　(10.45～11.45)

B207　八三塩化ニオブの電解還元過程 (15)
金材研 °鈴木　正，佐伯雄造

B208　光照射法による四価ウランフッ化物の製造 (20)
東工大資源研　舟木好右衛門
°石島　格，斉藤正巳

B209　高 Si 系フェロアロイの脱リンについて (20)　東化工　田辺伊佐雄
高瀬昭三，°井波恒喜

座長　舟木好右衛門(13.00～13.45)

B210　高炭素フェロクロムの脱炭 (20)
慶大工 °石井正司，吉田哲郎
武井　武

B211　チッ素プラズマジェットによるチッ化モリブデンの製造 (20)
青山学院大理工 °松本　修
早川保昌

高温化学・溶融塩

座長　緑川　林造　(13.45～14.45)

B212　B_2O_3-Na_2O溶融酸化物中の Ag_2O の溶解度 (20)
北大理　前川　尚，°横川敏雄
丹羽貴知蔵

B213　溶融塩の電気伝導度に関する研究 (15)
京大工　西原清廉，中西輝雄
°松村嘉高

B214　溶融塩電気素子 (20)
東大工　向坊　隆，°朝倉祝治

C　会　場

電　池

座長　田村　英雄　(9.00～10.05)

C201　電解二酸化マンガンの定電位放電特性について (20)
大工試 °蟻木俊二，三宅義造

C202　二酸化マンガン電極放電時の Mn^{2+} イオンの溶出 (20)
三井金属 °恵羅彰男
京大工　竹原善一郎，吉沢四郎

C203　二酸化マンガン電極の放電に際しての NH_4^+ および Zn^{2+} イオンの役割 (20)　三井金属 °恵羅彰男
京大工　竹原善一郎，吉沢四郎

座長　吉沢　四郎　(10.05～11.10)

C204　乾電池合剤中の二酸化マンガンの定量 (20)
富士電気化学　土田　敬，°堀　享司
青島睦雄

C205　鉛蓄電池における活物質の挙動 (20)　豊田中研　羽場宏明
°二宮　清，知久健夫

C206　Pb および PbO_2 電極の充放電挙動（第3報）(20)
松下電器中研 °関戸　聡
市村秀幸，福田雅太郎

エレクトロニクス・電気材料

座長　星野　愷　(11.10～12.15)

C207　固体のイオニックス-ペロブスカイト型酸化物のイオン導電性 (15)
名大工　高橋武彦，°岩原弘教

C208　固体のイオニックス-Ag_2Se-HgI_2 系 (15)
名大工　高橋武彦，山本　治
°桑原勝美

C209　水素電量計 (15)
三菱電機中研　秦　卓也
°松岡宏昌

C210　トランジスタの押し出し効果(15)
北大工 °前田正雄，真鍋豊孝
谷本雅顕

座長　立木　正泰　(13.00～14.15)

C211　磁場中の Ge の発振 (15)
神奈川大工　森山　允，°松下恭三
森　忠夫，松井義昭，竹本三郎

C212　リン-32 をトレーサーとして含むリン酸溶液から生成したタンタル電極酸化皮膜について (20)
東工大　星野芳夫，伊藤卓爾
日本電気研 °関　保夫

C213　α・Fe_2O_3 粉末の還元過程と磁性 (15)
東工大 °今岡保郎，佐藤　実
星野　愷

C214　$Co_xFe_{3-x}O_4$ の半導体特性と磁気

A 会 場

A214 電位測定による腐食疲労の研究 (20)
鉄道技研 °小瀬 豊
小川喜次，大平日出夫

A215 ニッケルメッキの腐食に及ぼすイオウの影響 (II)(20)
阪府大工 °古川直治，林 忠夫
石田武男

A216 硫酸溶液中における Pb-Sb 系合金の腐食 (第2報) (20)
松下電器中研 °関戸 聡
加藤貞夫，福田雅太郎

座長 諸住 高 (15.00～16.00)

A217 ステンレス鋼の孔食発生に及ぼすアニオンの影響 (20)
北大工 岡本 剛，石川達雄
°林 繁

A218 塩化物水溶液中でのパラジウムおよびパラジウム－白金合金の不働態化特性 (20)
横浜国大工 °高橋正雄
神崎 愷

A219 アルミニウムの熱電池腐食 (15)
慶大工 太田守彦，°岸 富也
永井 隆，武井 武

座長 永井 隆 (16.00～16.55)

A220 アルミニウムの腐食に及ぼすフッ素イオンの腐食促進機構 (15)
東京理科大理 °加藤正義
渡辺順之

A221 アルミニウムの腐食に及ぼすキレート化剤 (クエン酸) の影響 (20)
東京理科大理 加藤正義

A222 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤としてのアリザリン誘導体の効果 (15)
青山学院大理工 °三原紘子
早川保昌

B 会 場

座長 西原 清廉 (14.45～15.50)

B215 NaCl-KCl (当モル) 融解塩中における $ZrCl_2$ の電位測定 (20)
名大工 °坂倉富良，桐原朝夫

B216 溶融塩化リチウム-塩化カリウム系における陽極反応 (20)
京大工 渡辺信淳，°河野彰吾
大原洋治

B217 アルミニウム電解におけるアルミナの影響 (20)
京大工 渡辺信淳，°大庭信博

座長 渡辺 信淳 (15.50～16.55)

B218 溶融塩におけるチタニウムの電解製錬に関する研究 (第2報) $CaCl_2$-TiO_2 系の分解電圧の研究 (20)
北大工 緑川林造，°加藤金二

B219 塩化物溶融塩中の白金の塩素電極反応 (20) 横浜国大工 高橋正雄
°神崎 愷

B220 アルミニウム電解のアノード反応 (20) 横浜国大工 °高橋正雄
峯田英昭

C 会 場

特性の関係 (20)
東工大 °能代幸伸，佐藤 実
星野 愷

座長 竹井 国雄 (14.15～15.30)

C215 コバルト・ニッケル合金電着膜の磁性 (20)
東工大 °田中 聡，佐藤 実
星野 愷

C216 多層コバルト電着膜の磁気記録特性 (20)
東工大 °並河 建，田中 聡
佐藤 実

C217 シリコン酸化膜の電気的性質(15)
北大工 °前田正雄，酒井徹志

C218 スパッタリングによる硫化亜鉛薄膜 (15) 岐阜大工 °立木正泰
吉田義男

座長 向坊 隆 (15.30～16.50)

C219 熱分解炭素薄膜の電気的特性(20)
多摩電気 中本善万

C220 硫化亜鉛ケイ光体におけるマンガン銅との発光に対する関係 (20)
静岡大電子工研 高木克己
°真砂健二

C221 ヨウ化水銀の光伝導 (15)
宮崎大工 °竹井国雄，串間弘章

C222 セレン光電池におけるクリープ現象について (20)
富士写真機 前沢秀憲

☆*☆*☆*

A101 $NaIO_3-HIO_3-H_2O$系の15℃における平衡

日本カーリット㈱研究所　渡野辺哲朗，渋谷　盛興

目的　$NaIO_3-HIO_3-H_2O$系の平衡はMeerburg(Z.anorg.Chem.**45**，324(1905).)によつて30℃のデータが報告されているのみである。そこで15℃におけるこの系の溶解度を測定し，液底体を検討した。

方法　ヨウ素酸ナトリウムは電解法によつて調製したものを3回再結晶して用いた。ヨウ素酸は前記ナトリウム塩の水溶液を陽イオン交換樹脂によつて処理し，流出液を濃縮したものを用いた。

H／(Na＋H)のモル比をHとすると図1のB点($H=0.576$)よりHが大きい領域では与えられたH値の過飽溶液を15.0±0.05℃の恒温槽の中に入れ，5時間かきまぜて，平衡に到達させた後，飽和溶液と液底体を分析した。B点からC点($H=0.646$)の間ではあらかじめ15℃において，$H=0.638$の溶液の中で晶出させた結晶($H=0.500$)を，測定しようとする溶液に液底体として加え，48時間かきまぜて平衡にした。C点から$H=0.964$の範囲では$H=0.883$で晶出させた結晶($H=0.667$)を液底体として用いた。

試料中のヨウ素酸はヨウ素滴定法，水素イオンは中和滴定法により定量し，ナトリウムイオンは両者の差より求めた。

結果　図1に$0\leq H\leq 0.964$の領域の$NaIO_3-HIO_3-H_2O$系平衡図を示した。30℃における測定値(Δ印)はMeerburgの測定値(破線)と一致した。また15℃における$H=0$の点(A)も文献値(Landort-Börnstein)と一致している。15℃の曲線は30℃のそれと同じ傾向を示しているが，BとCの間隔は狭くなつている。

MEMO

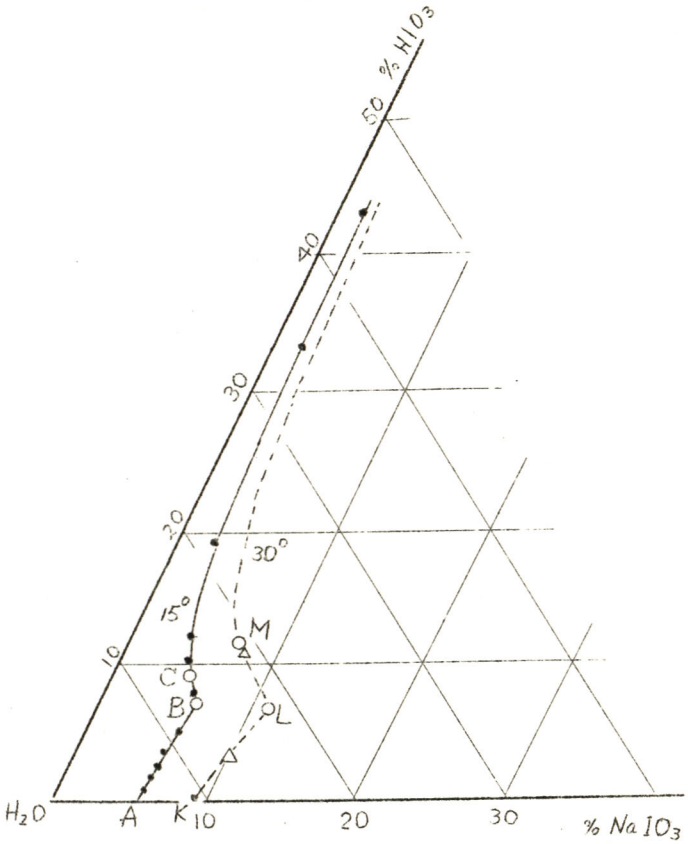


図 1.　$NaIO_3$－HIO_3－H_2O平衡図

液　底　体

A：$NaIO_3 \cdot 5H_2O$

B：$NaIO_3 \cdot 5H_2O + 2NaIO_3 \cdot I_2O_5$

C：$2NaIO_3 \cdot I_2O_5 + NaIO_3 \cdot 2HIO_3$

K：$NaIO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$

L：$NaIO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O + 2NaIO_3 \cdot I_2O_5$

M：$2NaIO_3 \cdot I_2O_5 + NaIO_3 \cdot 2HIO_3$

A102　多成分系相平衡の状態図作成について

熊本大学工学部　竹井　素行

目的　ふつう四成分以上の相平衡状態図は，組成座標の取り方，読み方の曖昧さに加えて，状態図が四次元以上の超立体となるためその表現の困難さが伴うのが常である。演者はかねてよりn多成分系組成図はn多辺形として描き，超立体を平面（まれに立体）に射影する形式で現すことの便なるを提唱し，これを射影図法と名付け，この形式を基としあらためて多成分相平衡の図を求めると上記の難点も解消できるのも多いので，ここではその一般方針を示し一，二実例を掲げる。

方法，結果　ただしまず定圧定温下における固液平衡につき考究する。この場合は相律によれば自由度は濃度変数だけになるから，相図は単なるn多成分系組成図で役が演ぜられることになる。さて測定された一組成P（このA，B，C，成分組成をそれぞれa_p，b_p，c_p……%とする。）：これは固相点，液相点いかに係らず次のようにplotする。図1.（い）のn正多辺形で，組成図示点を通り，M1Mn−i を結んだ対角線と平行な直線が$\overrightarrow{MnM1}$と交わる截片は

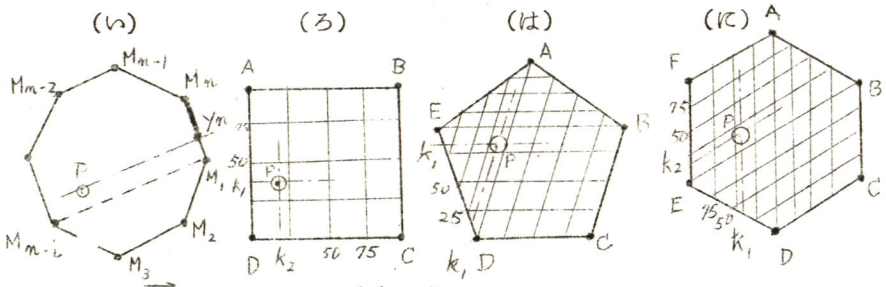
$$\overrightarrow{MnYn}=\sum_{k=1}^{n} m_k\left[\sin(k\pi/n)\cdot\sin\{(k+i-1)\pi/n\}\right]/\left[\sin(\pi/n)\cdot\sin(i\pi/n)\right]$$

で示されるから，この座標式を基とし例えば四，五，六成分の各平衡座標網目目盛を作ると，一頂点からの座標位置（k1，k2）を（ろ），（は），（に）の如く決め，図示点が定まる。また逆に図示点Pの位置からその組成%を読み取るには，成分組成を2〜3個ずつ括めて表す誘導総括点操作に基いて，あらためて二成分または三成分化すれば判読し易い。一般にPが誘導成分M，N，Lの座標（mp，np，lp）であらわされると右記のMatrix の式が成立つ。〔図1.（ほ），（へ），（と）〕.

$$\frac{1}{100}\begin{bmatrix} a_M & a_N & a_L \\ b_M & b_N & b_L \\ c_M & c_N & c_L \\ d_M & d_N & d_L \\ e_M & e_N & e_L \\ f_M & f_N & f_L \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} m_p \\ n_p \\ l_p \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a_p \\ b_p \\ c_p \\ d_p \\ e_p \\ f_p \end{bmatrix}$$

以上の方針で図を求める。附帯する低元相図は$\sum_{i=1}^{i=n-2} {}_nC_{n-i}$個だけあり状態図が重畳するから原則的にはそれらを各辺に設けた側図として配置し，必要要素だけを抽出し組立て直してn成分系相平衡状態図ができる。相図内の点や形状（線，面，体，超立体）の配置は誘導指示線と

指示面で求められる。図2.はそれらの一例として五成分系組成$(NH_4)_2SO_4$—$MgSO_4$—$NiSO_4$—$FeSO_4$—H_2Oの30℃における固液平衡の状態図を示す。飽和液は五成分よりなり曲立体，共役する固相は化合物結晶で$(MSO_4)\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$;〔M＝Mg，Ni，Fe〕の複塩固溶体として五元立体射影図に横わる平面としてあらわれる。脱水組成の立体を投影基体，〔H_2O〕を焦点として脱水座標群を夫々誘導指示面として配置を示している。



(ろ)：Dより $\begin{cases} \overrightarrow{DA}へ：a_p+b_p=k_1\ (/\!/AB), \\ \overrightarrow{DC}へ：b_p+c_p=k_2\ (/\!/BC), \end{cases}$

(は)：Dより $\begin{cases} \overrightarrow{DE}へ：(b_p+e_p)+2a_p\cos\frac{\pi}{5}=k_1\ (/\!/EB) \\ \overrightarrow{DE}へ：e_p-2(c_p+b_p)\cos\frac{\pi}{5}=k_2\ (/\!/CB) \end{cases}$

(に)：$\begin{cases} Dより\overrightarrow{DE}へ：(e_p+f_p)-(c_p+b_p)=k_1\ (/\!/EF) \\ Eより\overrightarrow{EF}へ：(f_p+a_p)-(d_p+c_p)=k_2\ (/\!/FA) \end{cases}$

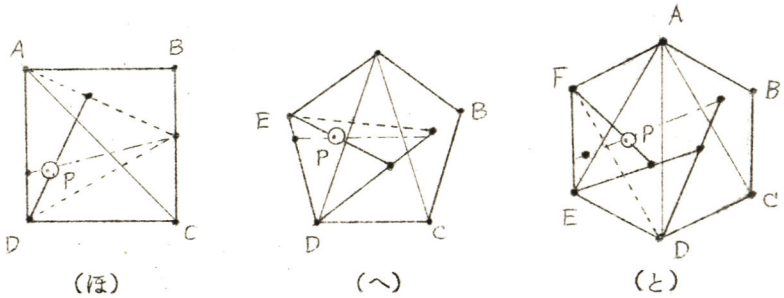


図 1.

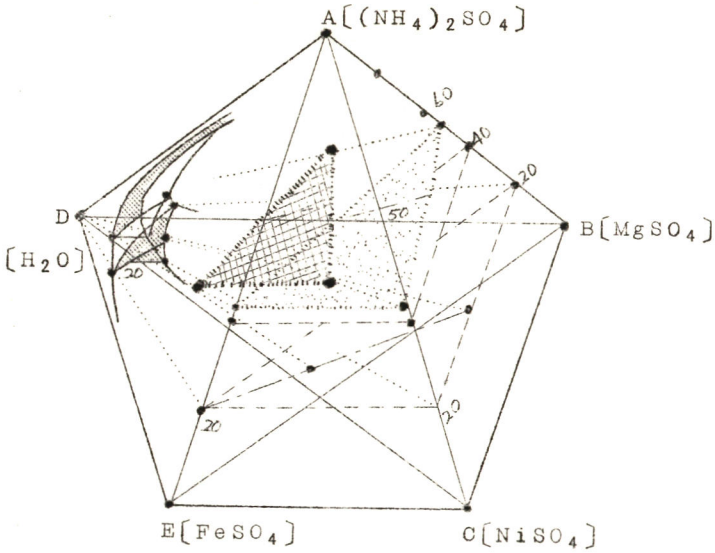


図 2.

A103 $NaCO_3$水溶液中の$NaOH$活量

京都大学工学部　吉沢　四郎，日根文男
日立造船㈱　紙野　康美，宮地正明

目的　$NaCO_3$水溶液によるCO_2 ガスの吸収は工業的にも広く行なわれており，いろいろな反応過程が考えられているが，いずれにしてもガス吸収速度を支配する要素としてNa_2CO_3 の加水分解が重要と考えられる。そこで電池反応を利用してNa_2CO_3 水溶液中の$NaOH$活量(a_{NaOH})を求め，Na_2CO_3 の加水分解について検討した。

方法　次の電池を構成してその起電力を測定した。Na—Hg | Na_2CO_3 水溶液 | H_2，Pt，

また別に活量既知のNaOH水溶液について同じ条件で測定し，その起電力差からa_{NaOH}を求めた。

またNa_2CO_3水溶液中の個々のイオンの活量係数をすべてNa_2CO_3の平均活量係数($r_{\pm}$)で表わされるものと仮定すれば，濃度(m)の水溶液ではOH^-の活量(a_{OH^-})および加水分解の平衡定数(k_{h_1})は次式で表わされるので，この式によつて計算した。

$$a_{OH^-} = a_{NaOH} / 2mr_{\pm}$$

$$k_{h_1} = a^2_{NaOH} / 4m^3 r^3_{\pm} a_{H_2O}$$

結果 a_{NaOH}の測定結果は図1に示されるように塩濃度の高いほど，また温度の高いほど大きい値を示した。しかしa_{OH^-}は図2に示すように濃度および温度によつて少し増加するがa_{NaOH}ほどいちじるしい変化は認められない。また加水分解率は塩濃度の低いほど，また温度の高いほど大きな値となつた。

上式によつて求めたk_{h_1}の値はH_2CO_3の第2解離定数と水の解離定数とから求めたものと若干の相違はあるが，かなりよく一致するので，計算に用いた仮定はほぼ容認できるものと考えられる。

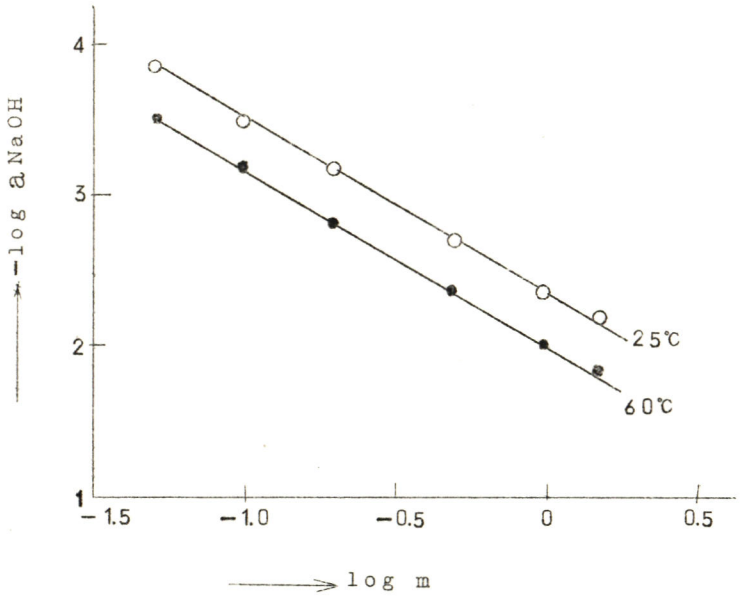


図 1.

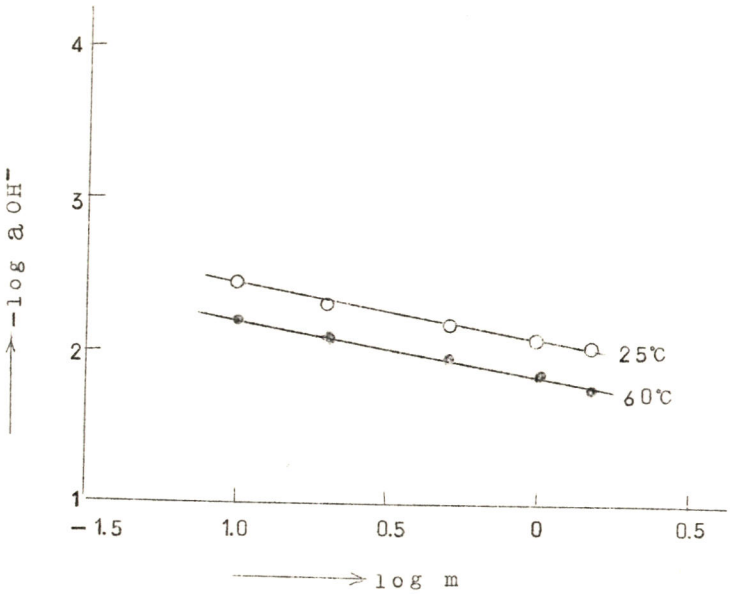


図 2.

Na_2CO_3 水溶液中の NaOH 活量

A104 ラマン分光法による過塩素酸の解離度について

金沢大学理学部 外村 徳三，森田 知成

目的 過塩素酸イオンは金属イオンに配位し難いので，水溶液中における陽イオンの研究において相互作用の少ない陰イオンとしてよく用いられている。しかし近年過塩素酸イオンの配位した錯塩が合成された。また分光光度法，起電力の測定およびラマンスペクトルによつて過塩素酸イオンと金属イオンとの相互作用が研究され過塩素酸イオンが錯塩を形成する場合があることが知られた。

そこでわれわれはラマンスペクトルによつて過塩素酸イオンの水溶液中での溶存状態を研究し

た。

実験　ラマン分光光度計はわれわれの研究室で先に試作したものでその分散能は60cm^{-1}/mm，分散した光は光電子増倍管で検出し，増巾し記録する。光源は堅型円筒水銀燈で，励起線にはHg—e（4358Å）を用いた。沪光には飽和亜硝酸カリウム水溶液を用いた。

Al^{+++}，Ba^{++}，Ca^{++}，La^{+++}，Mg^{++}，Mn^{++}，Na^{+}，NH_4^{+}，Zn^{++}の過塩素酸塩は70％過塩素酸と金属の酸化物，塩化物または水酸化物から合成し，再結晶により精製した。

結果　溶液の濃度，温度の変化による波数の変化は実験誤差内に入る程度であつた。塩類のラマン線の波数は表1に示す。またラマン線の帰属はアルミニウム塩を例にとり表2に示す。

なお結晶の赤外吸収スペクトルを測定した。その測定には日本分光工業製の赤外分光光度計を用いた。バリウム，カリウム塩は940cm^{-1}あたりに吸収を示すがナトリウム塩は940cm^{-1}に吸収を示さない。

以上のことから過塩素酸イオンは水溶液中では完全な正四面体構造をとつていて，金属イオンとの間には相互作用がないと考えられる。ナトリウム塩では結晶中に於ても正四面体構造をとつていると考えられ，バリウム塩，カリウム塩の結晶中では過塩素酸イオンの正四面体構造がくずれていると思われる。

表1.　過塩素酸水溶液のラマン線の波数

（cm^{-1}）

Al^{+++}	162[a]	207[a]	316[a]	352[a]	463	628	726[a]	866[a]	934	1116
Ba^{++}	164[a]		296[a]		462	631	774[a]	829[a]	934	1106
Ca^{++}		206[a]	311[a]		464	629			936	1117
La^{+++}	164[a]	206[a]	310[a]		463	629	708[a]	835[a]	934	1107
Mn^{++}	164[a]	211[a]	316[a]		464	634	707[a]		936	1111
Na^{++}	164[a]	211[a]	306[a]		466	632		873[a]	936	1112
NH_4^{+}	164[a]		306[a]		464	631	704[a]		936	1091
Mg^{++}	164[a]	211[a]	310[a]		462	631	739[a]		936	1100
Zn^{++}	159[a]	211[a]	301[a]		462	628			932	1108

[a]：非常に弱いラマン線

表 2. ラマン線の帰属 $Al(ClO_4)_3$

(cm^{-1})		
162	υ_{H-}	水素結合によるラマン帰属
207	υ_{L_1}	水素結合した水のlibrationによるもの
316	υ_{L_2}	〃
463	υ_4	過塩素酸イオンのO－Cl－Oの変角振動
628	υ_2	過塩素酸イオンのO－Cl－Oの変角振動
726	υ_{L_3}	水素結合した水のlibrationによるもの
866	υ_{L_4}	〃
934	υ_1	過塩素酸イオンのCl－O伸縮振動
1116	υ_3	過塩素酸イオンのCl－O伸縮振動

A105 赤外多重反射法による拡散層のイオン濃度測定

東京芝浦電気㈱中央研究所　高村　勉

目的　ATR 法など，プリズムの内部全反射による方法は全反射のさい入射光が反射面からわずかの距離だけ外側へしみ出してから屈折するという現象を利用し，プリズム界近傍の光学的性質を抽出測定して，界面構造の解析に役立てられている。ゲルマニウムプリズムは赤外線をよく透過し，無機塩水溶液に比較的安定であり，電導性を有し，かつ大きな屈折率をもつという特徴をもつことに着目して，これを利用するための赤外多重反射装置を製作し，実際に無機塩水溶液の電極近傍のスペクトルをプリズムを分極せしめつつ測定し，この方法で拡散層の濃度の電位依存性を検出できるかどうかを検討することを目的とした。

方法　厚さ 2 mm，長さおよび高さ 2 cm の前面屋根形ゲルマニウムプリズムを研磨しこれを 0.2～0.5 M の種々の無機塩水溶液に浸せきし，赤外線吸収スペクトルを 4000～800 cm^{-1} の波数範囲で測定した。またこのプリズムを Pt を対極として分極せしめ，その電位を飽和甘コ

ウ極に照合しつつ各分極時におけるイオンの吸収強度を常温で測定した。

結果　多くの金属イオンは赤外特性吸収帯をもたないため，解析には不むきであるが，NH_4^+のごときカチオンおよびNO_3^-，ClO_4^-，SO_4^{2-}などの酸素酸アニオン，SCN^-，CN^-などのアニオンは特性吸収帯を有するので利用できる。SCN^-は2062cm^{-1}にνCNにもとづく鋭い吸収を与え，反射回数16回にて，約0.2M以上で濃度変化させたばあい，吸収強度の変化を5%以内の誤差で知ることができる。同様にしてClO_4^-は1105cm^{-1}のνClO，SO_4^{2-}は1105cm^{-1}のνSO，NO_3^-は1380cm^{-1}のνNO，$S_2O_3^-$は995cm^{-1}のνSO，またはNH_4^+は1460cm^{-1}のδNHをそれぞれ利用することによつて測定が可能である。NaSCNの0.4M溶液につき電極を−1.0〜+0.3Vの間で分極せしめ，そのさいのνCNの強度変化を測定した。測定は一点につき数度の平均をとるようおこなつた。その結果SCN^-の濃度は電極を正に分極せしめるほど増大し，上記電位範囲で約7%の変化がみられた。同様にして上記各アニオンにつき測定をおこなつた結果はSCN^-と同様の傾向を与え，ClO_4^-では−1.5〜+0.7Vの間で吸収強度は10%以上変化した。これに対し逆の傾向を与えたのはNH_4^+で，これはプリズムを卑に分極するほど強度が増加した。強度変化の傾向はNH_4^+では卑の電位ほどいちじるしく0Vよりも正になると大分ゆるやかになる。アニオンは大体これと逆の傾向を与える。

A106　昇温法双極子能率測定の研究

青山学院大学理工学部　嘉村　祐一，三原　紘子

双極子能率を測定する場合溶液法は他の方法に比べて便利である。しかしKumler式は原理的に希薄溶液で測定することが必要である。しかし双極子能率を測定する一つの方法であり最も一般に行なわれている誘電率法は濃度の希薄な領域においては誤差を生じやすい。しかるに演者らが提唱してきた実体積式は原理的に濃度依存性を持つていないのでこの意味において好都合であり，安定な測定値を得ることができるということについては本学会において再三発表してきた通りである。

さてこの実体積式を用いていろいろな物質のμを測定した結果細部にわたる点において注目すべき結果が得られた。すなわち溶質，および溶質と溶媒との間の相互関係についてである。この問題を今回は取り上げて報告する。

クロルベンゼンを溶液法で測定した場合に脂肪族系の溶媒によるものは溶媒の種類によつて濃度曲線は異つてくるが希薄な溶液の場合典型的なμ（気体法による測定値μ＝1.73D）に近い値を示し，濃度を共に増加して純溶液による値1.93Dになる。しかるにベンゼンのような芳香族系の溶媒の場合は希薄な濃度においてすでに1.93D位になり，濃度変化に対して無関係である。この傾向は双極子能率が大きくなるにつれて顕著となる。（ジクロルベンゼン，ニトロベンゼンなど）。

誘電率を最も確実に測定するには純溶液が最適である。しかしながら上述の如く溶質同志の会合があり，しかもμの大なるもの程会合の度も進む様子であるので，検体を加熱し沸点に概挿して正確なμが得られるならば，測定技術上非常に改善される。またそれより重要なことは溶媒による差異を解消することができることになる。

演者らはいろいろな物質について温度を上げつつ以上の実測を行つた。

結論としてはμの小さいものは会合によるμの変化も少くまた温度依存性も極めて少いか全く認められなかつた。μの大なるものは昇温によつてμは正しい値に近づくが，沸点においても近似値にはならなかつた。すなわち沸点においても会合の影響は大きく残つているということになり，初期の目的は達し得なかつたが，在来のKumler法によつては得られなかつた溶液の誘電的性質を知ることができた。

A107　高圧気体の分極における特異現象について（その2）

青山学院大学理工学部　嘉村　祐一，小倉　英子

気体の誘電率は圧力とともに単調な変化を行なわずそれぞれ或る気圧の前後において屈曲点を持ち，これを分極に換算すると極大を示すことがMichelsら〔Physica6 586

1939〕によつて報告されている。この現象は二酸化炭素においては130〜140 気圧において生ずるが，単に二酸化炭素のみならず多くの気体においてそれぞれの圧力において発生するもので演者らもヘキサン，ペンタン，ベンゼン，クロロフオルム，エーテルなど双極子能率の有無にかかわらず生ずることを実測により確めた。

この現象を一般に異状現象と呼び，分子相互間の何らかの作用によるものと考えられている。しかし仙台の本学会[1]において述べたようにこの分極の極大はClausius－Mosottiの式の欠陥によると考えられるもので，実体積式からは合理的に説明できる現象である。

すなわち1cc中の分子の実体積が或る値に達し，電気力線が分子を通過せずに直接相手極に達するようになる点において生ずるもので，その理論式はすでに発表した[1]。この式によると1cc中の実体積が0.125ccになる点を境目として，その前後において折れ曲るはずである。したがつて物質の如何を問わず

〔1cc中の分子の数〕×〔1分子の体積〕＝一定

になる気圧においてこの現象を生ずると考えられる。

前学会の発表の際は後者すなわち一定の実体積においてこの点を生ずることは多くのデーターおよび演者らの実測より良く説明されたが，その屈曲の生ずる点すなわち理論値の0.125ccより小さく0.06cc近傍に於て実測値は生じ定量的には証明することが困難であつた。

その後vander Waalsの式その他によつて補正を行なつた結果ほとんど理論値に近い0.12cc近傍に集中したのでその後の研究結果を発表する。

気圧の問題が定量的に解決すると新たにこの屈曲点における誘電率εの値が理論値と実測値の間に僅かに差違のあることに気が付いた。この差違は温度係数における問題とも一連の関係があるためこれにも触れて御指導を仰ぐつもりである。

文献　1）本会第29回大会で講演（東北大学）

MEMO

A108 GaAsの気相成長に関する基礎的研究
第1報 Ga－I_2系の研究

山梨大学工学部　内村孝太郎，功刀　利夫，村上　徹
藤沢　英昭

目的　GaAs 単結晶はレーザー物質やその他への応用が期待されており，最近これに関する文献は非常に多く，これの製造に関してもかなりの研究が行なわれている。しかしながらこの単結晶の生成機構やいわゆるtransport mechanism などに関しては明らかでない点が多いように思われるので，演者らはこの点をできるだけ明らかにする目的で本研究を行なつた。

演者らはGaAs 単結晶の気相成長に

$$2GaAs(S)+GaI_3(g) \rightleftarrows 3GaI(g)+\frac{1}{2}As_4(g)$$

の反応，いわゆるchemical transport reaction を利用することを考え，そのためにはGa I_3の基礎データを求めることが必要であると思い，本研究ではGa I_3の製造条件，Ga I_3の蒸気圧の測定，Ga $I_3(g)+2Ga(l) \rightleftarrows 3GaI(g)$ の平衡定数の決定の研究を行つた。

方法および結果　出発原料としてはGa(99.999%)とI_2（試薬特級）を用い，ブルドンゲージ中で反応させGa I_3の反応開始温度を決定した。ついで排気した密閉管中でI_2とGaを加熱しGa I_3を合成し，蒸溜精製して純Ga I_3を製造した。

パイレックスガラス製ブルドンゲージを用いて上記Ga I_3 の蒸気圧を測定し，これから蒸発のΔF°，ΔS，ΔH を求めた。ついでI_2とGa をモル比で1：10ぐらいの割合でブルドンゲージに入れ，温度を徐々に上昇させ

$$2Ga(l)+3I_2(g) \rightarrow 2GaI_3(g)$$

の反応によりGa I_3 を生成させた。生成したGa I_3と過剰のGaとで，

$$GaI_3(g)+2Ga(l) \rightleftarrows 3GaI(g)$$

の反応をさせこの反応の平衡定数を決定し，熱力学的データを求めた。これらの値を発表する。

A109 GaAsの気相成長に関する基礎的研究 第2報 As−I_2系の研究

山梨大学工学部　内村孝太郎，功刀　利夫，藤沢　英昭
村上　徹

目的　GaAs単結晶をtransport reactionによつて成長させる場合，ヨードをcarrier gasとする際のヒ素の挙動に関し不明な点が多いように考えられるので，演者らはAs−I_2系についての研究を行ない，ヨードをcarrier gasとしてGaAs単結晶を成長させるのに必要な諸データを得ることを目的とした。

方法および結果　出発原料は試薬の金属ヒ素と試薬特級のヨードとを用いた。ヒ素を真空密閉管中で加熱し，これにヨード蒸気を通じて反応させ，冷部に黄赤色のAsI_3を凝縮させた。

㋑　AsI_3の昇華圧の測定　上記の方法で得られた純粋なAsI_3を硬質ガラス製ブルドンゲージを用いて昇華圧を測定し，昇華に関する熱力学的諸関数を求めた。

$$\log P(atm) = -2550 \times 1/T + 3.83$$

$$\Delta F^\circ = 11.7 \times 10^3 - 17.5T \quad cal/mole$$

$$\Delta H^\circ = 11.7\ kcal/mole \qquad \Delta S^\circ = 17.5\ cal/deg\ mole$$

㋺　AsI_3の高温における研究　上記のAsI_3の分解圧力を透明石英製ブルドンゲージを用いて測定した。

$$AsI_3(g) \rightleftarrows \frac{1}{4}As_4(g) + 3I(g)$$

に対し

$$\log kp = \frac{P_{As_4}^{\frac{1}{4}}\ P_I^3}{P_{AsI_3}} = -10.3 \times 10^3 \times \frac{1}{T} + 6.27$$

$$\Delta F^\circ = 47.1 \times 10^3 - 28.7T \quad cal/mole$$

$$\Delta H^\circ = 47.1 \times 10^3\ cal/mole \qquad \Delta S^\circ = 28.7\ cal/deg.mole$$

を得た。これらの数値を既発表の数値と比較し討論する。

A110　Siの気相成長に関する基礎的研究
第1報 Si−I_2系の研究

山梨大学工学部　内村孝太郎，功刀　利夫，村上　徹
藤沢　英昭

目的　Si 単結晶の製造ならびに単結晶薄膜の製造としては$SiCl_4$や$SiHCl_3$などを用いる方法は多く研究されているが，SiI_4を用いる方法の研究は比較的少ないようである。

演者らはSiI_4の製造条件，SiI_4の蒸気圧の測定，$SiI_4 + Si \rightleftarrows 2SiI_2$ の不均化反応の平衡測定などの研究を行ない，SiI_4 を用いてSi 単結晶の製造のための基礎データを求めることを目的とした。

方法および結果　出発原料としては約200メッシュ，99.9% のケイ素粉末と試薬特級のヨードとを用いた。製造方法はケイ素を真空中で約700〜800℃に加熱し，これにヨード蒸気を通ずるとSiI_4が白色の蒸気として冷部に凝縮する。この凝縮物からヨードを分別蒸溜してSiI_4を精製し，純粋なSiI_4を単離した後，SiI_4の昇華圧をガラス製ブルドンゲージを用いて測定し，その測定値からSiI_4の昇華の熱力学的諸関数を求めた。

$$\log P(\mathrm{mmHg}) = -2590 \times 1/T + 7.23$$

$$\Delta F^\circ = 11.9 \times 10^3 - 19.9 \ \mathrm{cal/mole}$$

$$\Delta H^\circ = 1.19 \times 10^3 \ \mathrm{cal/mole} \qquad \Delta S = 19.9 \ \mathrm{cal/deg\ mole}$$

次に透明石英製ブルドンゲージを用いて$SiI_4(g) + Si(s) \rightarrow 2SiI_2(g)$ の平衡圧の測定を行ない，この反応の熱力学的諸関数を求め，上の反応を用いてのSi 単結晶製造方法の基礎データを求めた。

$$\log kp = -14550 \times 1/T + 11.18$$

$$\Delta F^\circ = 66.6 \times 10^3 - 51.2T \ \mathrm{cal/mole}$$

$$\Delta H^\circ = 66.6 \ \mathrm{kcal/mole} \qquad \Delta S = 51.2 \ \mathrm{cal/deg\ mole}$$

これらのデーターを既発表のデーターと比較し討論する。

A111 水銀界面におけるクマリンの特異吸着

早稲田大学理工学部　関根　功，松本　義彦，吉田　忠

目的　ワット浴の添加剤として知られるクマリンの水銀界面における特異吸着の状態を，微分容量の測定によつて考察した。

方法　水銀界面の微分容量は直流電圧で分極させた滴下水銀電極（DME）に，微小交流電圧を重畳して測定するGrahame の交流インピーダンス法によつた。周波数を六種にかえ，外挿法によりzero frequency capacity $_0C$ および high frequency capacity $_\infty C$ を求めて，熱力学的および動力学的な考察を行なつた。支持電解液として0.5M硫酸ナトリウムおよび10cc／ℓ 酢酸を用い，クマリン濃度は0.1，0.4，0.7，1.0g／ℓの4種を測定した。測定温度は30℃，DME は周期5～6秒のもの，対極は面積の十分大きい白金極，基準電極は水素電極を用いた。

結果　クマリンの添加により，滴下周期は電気毛管極大（ECM）の電位付近でほぼ一定になり，ECMの電位を正確に求めることができないため，この電位を基準に積分して求められる水銀電極上の電荷（q），界面張力（γ）および水銀界面のクマリンの表面過剰濃度（Γ）は，信頼できる値が得られなかつた。しかし微分容量の値（$_0C$ および $_\infty C$）の考察から次のことが知られた。(1)＋700mVでクマリンは完全に脱着しているが，＋600～＋300mV ではクマリンの吸着が始まり＋500mV 付近が吸着量の電位依存性が最大になる。(2)＋200～0mVでは，微分容量は電位依存性，濃度依存性がないから，この電位域では被覆度$\theta=1$でありクマリン分子はπ電子雲を水銀面に接して水平に配位していると考えられる。(3)＋200mV 付近にあらわれるピークはクマリン分子の再配向によるもので，－500～－900mV において，クマリンは水銀面にほとんど垂直に配位していると考えられる。(4)0.1g／ℓの濃度ではピークの電位がさらにカソード側に寄り，吸着量の電位依存性の大きい領域が長いために，ブランク溶液より大きい微分容量値をもつと考えられる。

図1に zero frequency capacity $_0C$，図2に クマリンの構造式を示す。

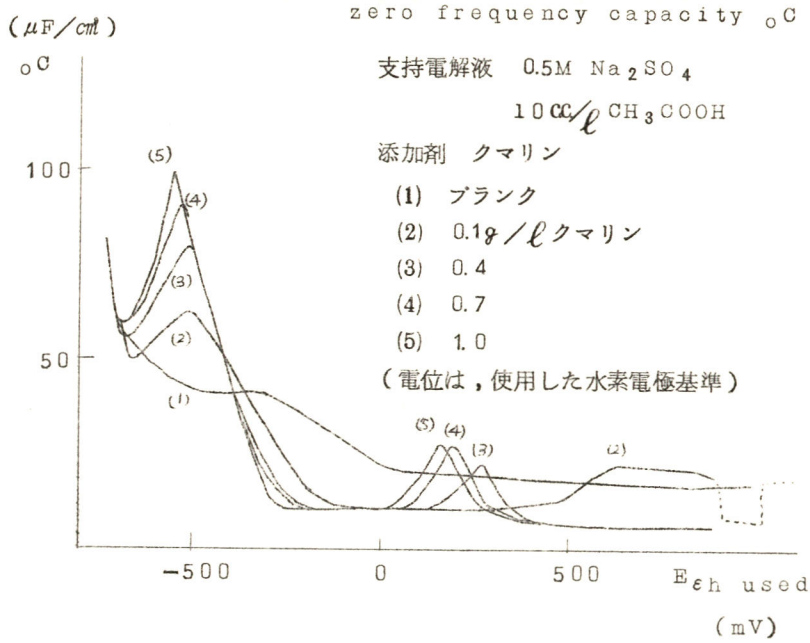
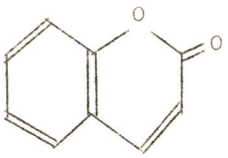


図 1.

クマリンの構造式



(O−オキシ桂皮酸のラクトン)

図 2.

A112 蒸着白金膜電極における水素の吸着ならびに脱着速度

東京大学教養学部　清水　恒

目的　水素電極反応における水素の吸着量と吸着状態についての従来の推論はかなり間接的である。電極の表面自体についてもつと直接的であり，かつ気相•固相系における測定と結果を比較できるような測定法を見出して，電極反応と表面接触反応の関連性を明らかにし両者の機構の解明に資することを目的とする。

方法　ガラス板に蒸着した白金膜を底面とする小型電解槽を用い，白金膜をアノードもしくはカソードとする定電流電解を行つて，膜電極の抵抗Rと電位E_hの時間tによる変化（図B，A）を記録し解析する。

結論　図のef，cdについては「蒸着膜電極の抵抗の減少ΔRは吸着水素量に比例する」という仮定を採用すると

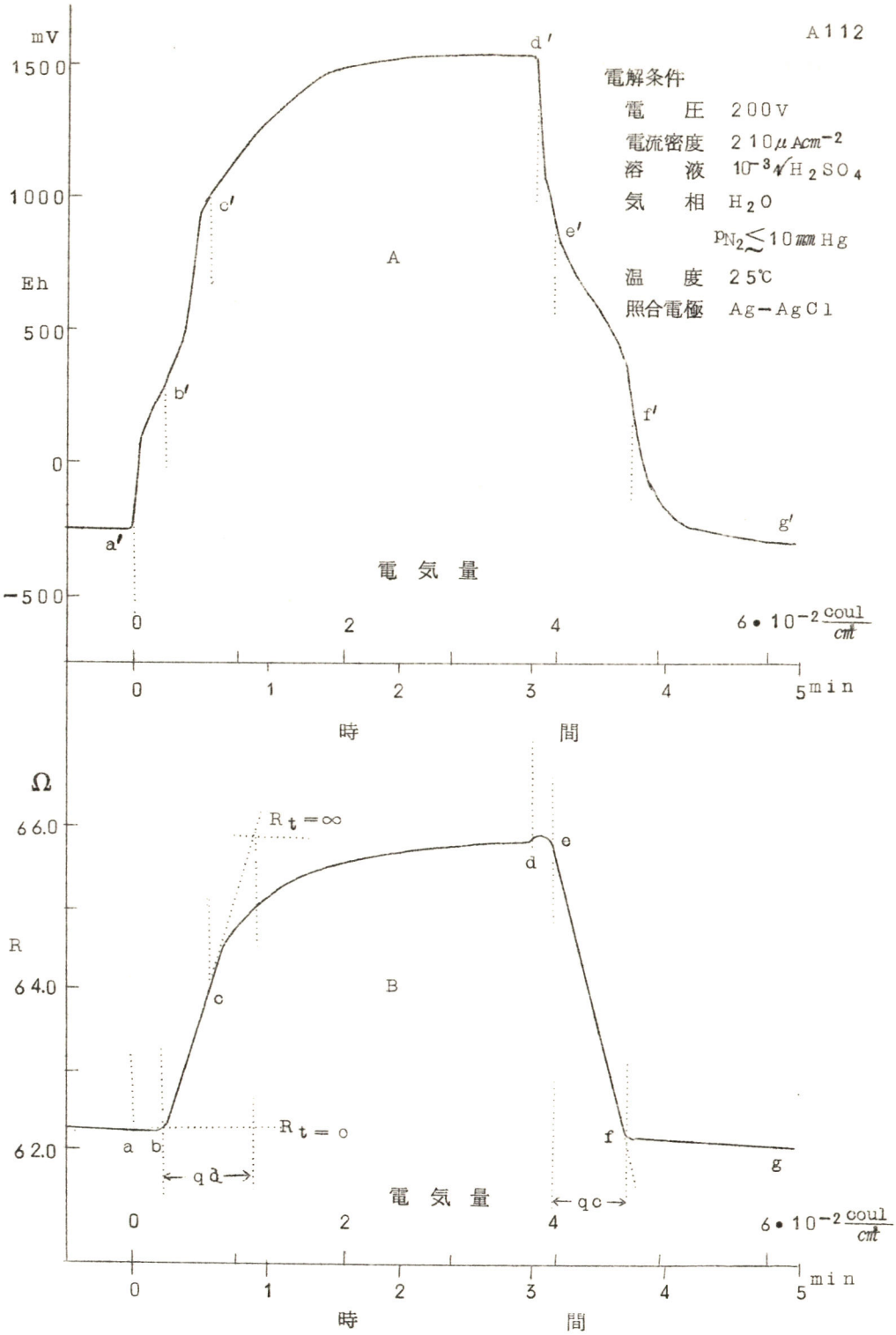
ef：　$(R_{t=\infty}-R_{t=0})^{-1}dR/dt=d\theta/dt=k_1$（$\theta$：被覆率）

cd：　$-ln\{R_{t=\infty}-R_t)/(R_{t=\infty}-R_{t=0})=-ln\{(R_{\theta=0}-R_\theta)/(R_{\theta=0}-R_{\theta=1})\}=-ln\,\theta=k_2t$ すなわち $-d\theta/dt=k_2\theta$

の関係が成立している。これによつて吸着および脱着の速度定数k_1，k_2が求められ，また$R_{t=\infty}$が定まるから図によつて脱着所要量電気量q_aが，また別に吸着所要電気量q_cが求められる（以上日本化学会第18年会で発表）。

本報ではさらに，(1)電流密度ならびに電解質溶液（$10^{-3}N$ H_2SO_4）に溶存する水素あるいは酸素のq_a，q_c，k_1，k_2に及ぼす影響。(2)同じく温度の影響ならびに活性化エネルギー。(3)水素圧のもとopen circuitにおいて観測される$R\sim t$，$E_h\sim\theta$の関係から導かれる$E_h\sim\theta$の関係。(4)異つた蒸着膜を用いたときの相違。(5)図AとBの細部に対する電解条件の影響。(6)図AとBを比較し，また(1)〜(5)の結論に基づいて推定されるところの，charging curveの各部分における電極表面ならびに界面現象。(7)電解槽において，電極のコンダクタンス$1/R$に対して並列回路を形成する溶液層のコンダクタンスの，測定抵抗値Rに対する影響

などについて報告する。


A112
電解条件
電　圧　200V
電流密度　210μAcm⁻²
溶　液　10⁻³N H₂SO₄
気　相　H₂O
pN₂≲10mmHg
温　度　25℃
照合電極　Ag−AgCl
mV
1500
1000
Eh
500
0
−500
a′
b′
c′
d′
e′
f′
g′
A
電 気 量
0
2
4
6・10⁻² coul/cm²
0
1
2
3
4
5 min
時　間
Ω
66.0
R
64.0
62.0
Rt=∞
Rt=o
a
b
c
d
e
f
g
B
← qd →
← qc →
電 気 量
0
2
4
6・10⁻² coul/cm²
0
1
2
3
4
5 min
時　間

A113 電極へのHCNの吸着の研究
On the absorption of HCN on electrodes from solution

北海道大学触媒研究所
Research Institute for Catalysis
Hokkaido University , SAPPORO
Klaus MÜLLER

The interface Hg/0.1 N HCl aq.+various amouts of HCN was studied by the electrocapillary method and differential capacity measurements. The results of the first method indicate complete absence of adsorption over the entire potential range. The results of the differential capacity measurements indicate no adsorption at negative charge on the metal but, at positive charge on the metal: (a) negative adsorption of HCN in a magnitude which is physically impossible, when the evaluation is carried out by a thermodynamic method at constant potential; (b) positive adsorption of HCN following an unusually shaped isotherm, when the evaluation is carried out by a thermodynamic method at constant charge density; (c) positive adsorption of HCN following a reasonably shaped isotherm, when the adsorption is evaluated using a non-thermodynamic approximation.

Theories of adsorption explaining the potential dependence of neutral adsorbates are reviewed with respect to the results they predict for the case of HCN in aqueous solution. Butler's theory indicates adsorption which increases with the field strength in the electric double layer. Frumkin's theory is empiric with respect to certain parameters of the relevant adsorption isotherm but from its

general concepts, it indicates the same result as Butler's theory. The latter relates the bulk properties of an adsorbing substance incorrectly to its molecular properties. A new theory advanced by Bockris et al., based on molecular properties, predicts adsorption which is small around the point of zero charge, large at positive electrode charges and sizeable at negative electrode charges. A theory of interfacial tension advanced by Fowkes predicts an appreciable lowering of the interfacial tension at the uncharged mercury/water interface in presence of HCN.

The various contradicting results are discussed from a view point of a specific adsorption mechanism of HCN molecules which is accompanied by a decrease of the extent of contact adsorption of ions: It is suggested that HCN adsorbs at the sites of ions which are previously(unhydrated)in contact with the electrode and which are displaced outward by about one molecular diameter by HCN. This mechanism allows a consistent qualitative explanation of the following: (a) The strong poisoning effect of HCN upon electrode reactions; (b) the shape of the experimental capacity curves; (c) the nature and extent of HCN adsorption as derived from the present experimental results(differential capacity).-The absence of an effect of HCN upon the electrocapillary curves can in part be understood with the same mechanism.

References: Butler, Proc.Roy.Soc.**A122**,399(1929); Frumkin, Z.Physik **35**,792(1926); Bockris et al.,Proc. Roy.Soc.**A274**,55(1963)and J.Electrochem. Soc. **111**,736(1964); Fowkes,J.Phys.Chem. **67**,2538 (1963)and Ind.Eng.Chem.**56**,No.12,40(1964)

A114 界面活性剤を含む溶液中における白金電極電位

横浜国立大学工学部　尾上　秀夫，加藤　忠士，松野　武雄

任意の単極の系に界面活性剤溶液を添加すると活性剤が電極・溶液の界面に選択的に吸着し，この電極は電気二重層（とくに内部層）の構造に応じた自然電極電位を示すはずである。

演者らは$BaSO_4$の飽和溶液中に白金電極を入れ，これに界面活性剤としてラウリル硫酸ソーダまたはドデシルアンモニウムクロライドの適当量を加えて活性剤の濃度と白金電極電位との関係を真空管電位計（横河・VM—401型）を用いてしらべたところ，図1および図2の実線のようになつた。さらにこれらの系に固体の$BaSO_4$を（5g／100mℓ）の割合で添加すると，活性剤のある濃度以上のところから白金電極電位は固体が共存しないときとは異つた値を示した（図1および図2の破線）。

ここで注目されることは溶液系に固体粒子が存在する場合と存在しない場合とで白金電極電位に差のあらわれること，また陽イオン界面活性剤と陰イオン活性剤とでは固体共存の電位に及ぼす影響が逆になつていることである。すなわち陰イオン活性剤の場合には固体が共存すると貴の方に陽イオン活性剤の場合には卑の方にずれる。

そこで白金電極における電位は$2H^+ \rightarrow H_2$というカソードの放電反応で律速される電位であると考え，とくに電極近傍の内部層の構造に，あるモデルを仮定すると上記の実験事実を一応矛盾なく説明することができた。

このように活性剤をふくむ溶液における単極の自然電極電位の測定は電気化学の基礎的分野から興味あるばかりでなく，浮遊選鉱における最適界面活性剤の選択や防食におけるインヒビターの研究にも関連するなど応用面が広いと考えられる。

MEMO

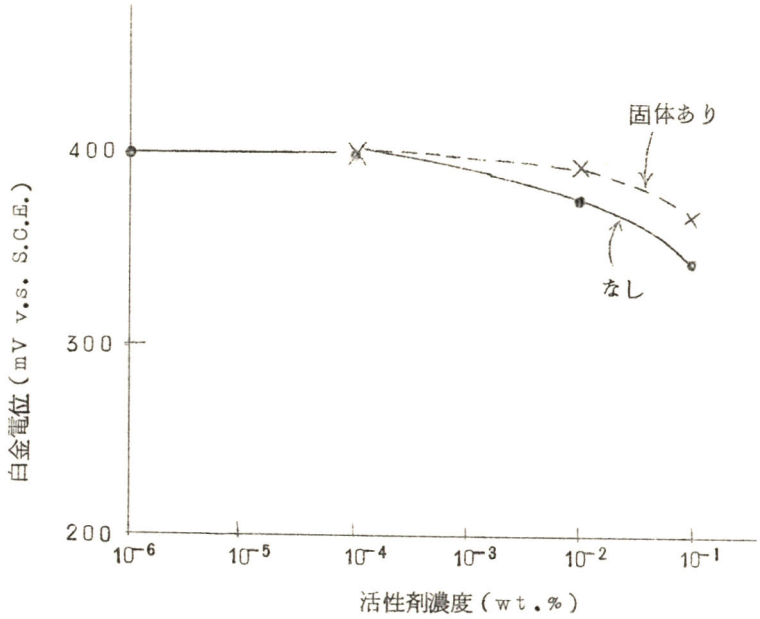


図 1. 濃度ー電位曲線（其の１）

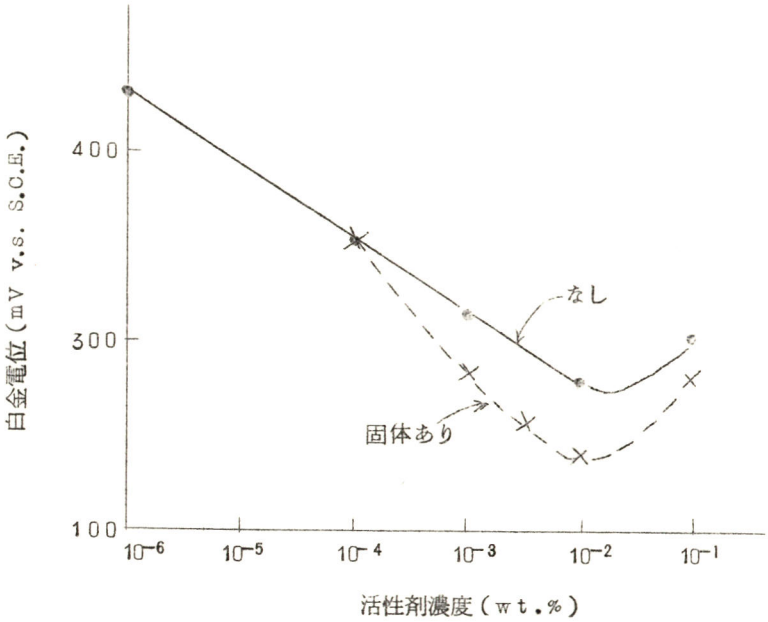


図 2. 濃度ー電位曲線（其の２）

A115 酸化亜鉛電極の光・電気化学的挙動

東京大学生産技術研究所　新村　武雄，本多　健一
菊池　真一

目的　酸化亜鉛は通常格子間に過剰亜鉛（ドナー準位）を含むためｎ型半導体である。またバンド・ギャップ（3.24～3.4ｅＶ）に相当する光照射で光導電性を示すが，酸素などのアクセプターの吸着等により表面状態が変化し，光導電性は大きな影響を受ける。

これまで半導体物性，および光触媒研究の見地から光電気化学的方法がいくつかとられたが，まだ酸化亜鉛のような化合物半導体については少ない。そこで単結晶，粉体酸化亜鉛電極について，光起電力および分極特性の光効果について測定し，酸化亜鉛物性研究の一助とした。

実験　単結晶電極は長さ２㎜，φ0.1㎜の単結晶をＩｎに圧着法により接触させ，エポキシ樹脂によりＩｎ部，リード線部をおおつて，電極とした（図１）。粉体電極はメルク社製特級試薬（φ0.1～0.3μ）にバインダー（シリコン樹脂）を加え，Ｉｎを蒸着した金属板に塗布して電極とした（図１）。光源は100Ｗ　水銀燈，または500Ｗ　水銀燈を用い，石英レンズで集光した。電解セルは前面を石英ガラスにし，電解液は１Ｎ　KCl水溶液，対極は黒鉛，参照電極は飽和カンコウ電極を用いた。電極電位の測定内容抵抗$10^{14}\Omega$以上の振動容量型電位計を使用した。

結果　①光起電力は単結晶，粉体電極いずれも負の方向に現われ，その大きさは単結晶電極では約0.5ｍＶ，粉体電極では約４ｍＶである。　②光起電力は粉体電極の場合特異な経時変化を示し，光照射直後に極大を通り減衰し，一定値に達する。また光照射停止後極小を通り上昇し，一定値に達する。　③アノード・カソード分極時の光効果も認められたがその詳細は検討中である。

MEMO

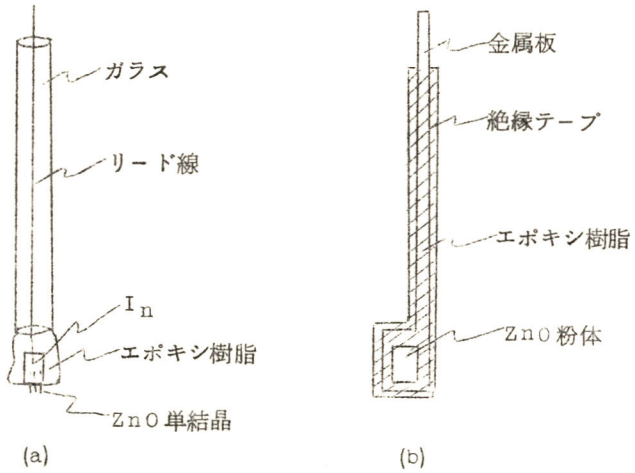


図 1. 電極の構造(a)単結晶(b)粉体電極

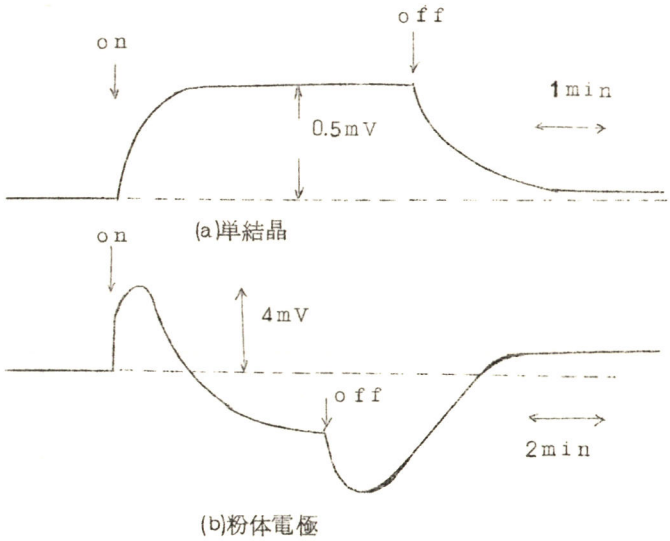


図 2. 光起電力の経時変化

A116 白金電極を用いる光起電力の研究

東京大学生産技術研究所　由良　隆司，本多　健一
菊池　真一

目的　筆者らはこれまで有機化合物の光化学的酸化還元系溶液の光起電力の研究を行つてきたが今回は「光化学的に不活性な電解質溶液ー金属電極」型の系における光起電力を白金電極の場合について測定した。このような系の光起電力（以後ΔEで示す）は古くより多くの研究の対象となつたものであるが，ΔEの符号に関して相反する報告が見られ，また機構についても定説がない。

方法　実験に用いた電極は光照射電極として1㎜φ，長さ1㎝の白金線，対極として縦1.5㎝，横1㎝，厚さ1㎜の白金板を光より遮蔽して使用し，飽和甘コウ電極を参照に用いた。

照射電極はDC±2Vにより各種溶液中で10分間それぞれ陽極酸化，陰極還元をほどこし，光起電力用セル中にすみやかに投入し15分後に光起電力を測定した。光起電力用セルは二重セルを使用し外部に循環水を通し，液温を一定とし，マグネチックスターラにより攪拌する。光投入部は石英ガラス板を使用。光源は500W超高圧水銀ランプである。

結果　1.　硝酸前処理Pt電極の場合，酸性および中性溶液いずれにおいても$\Delta E<0$である。しかし1N－H_2SO_4中のΔEは1N－Na_2SO_4のそれより10倍位大きい。

2.　有機酸化還元系の光起電力は照射のon，offいずれの場合も起電力のpeakを示すが，不活性溶液の場合は顕著なpeakを示さない。

3.　正分極処理および負分極処理を行つた白金の光起電力は図1に示すように，ベース電位の経時変化が著しいがいずれも$\Delta E>0$で，その値は前者の方が倍以上大きい。

4.　強制分極中のphoto-galvanic効果も測定したが＋1.3V Vs.S.C.E.の時照射下のΔiは正であつた。

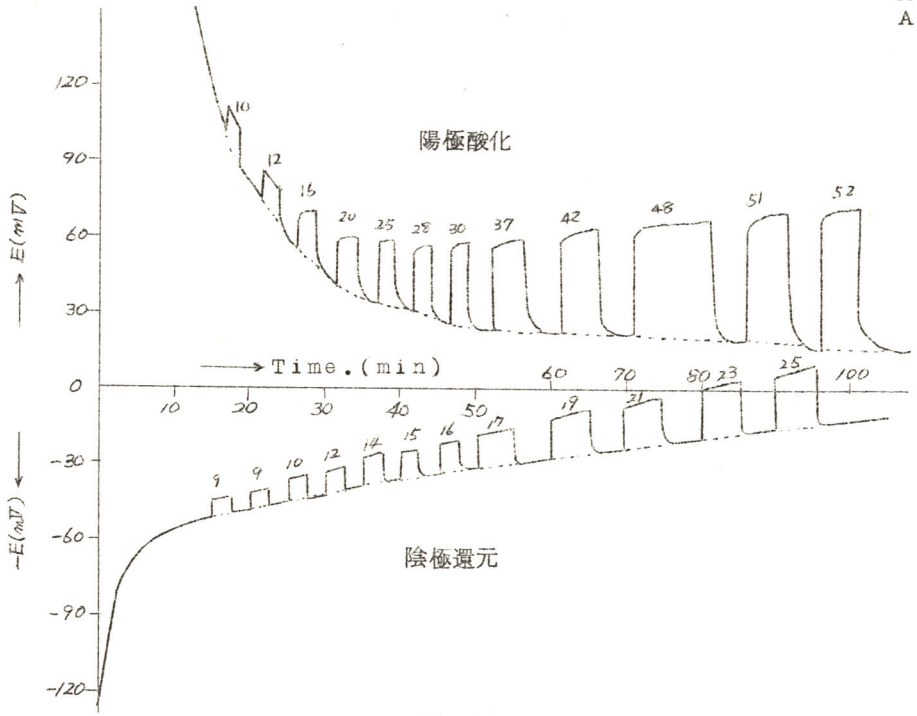


図 1.

A117 ゲルマニウム電極の界面緩和効果について

東北大学工学部 外島 忍，内田 勇

目的 性質のよくわかつている半導体単結晶を用いて，電極界面現象を検討することは電気二重層理論および金属の不働態化現象を追求する上で最も確実で有効な方法と考える。われわれは先にゲルマニウム電極上でのハライドイオンの吸着が界面インピーダンスの周波数に対する異常分散の原因となることを発表した。ここでは周波数分散を誘電体損失の理論にしたがつて取り扱い，電極界面現象を現象論的に記述し，さらにゲルマニウム電極界面に存在する緩和現象の物理的内容を考察しようと試みた。

A117

実験方法　ゲルマニウム／電解質水溶液界面のインピーダンスを交流ブリッジにより測定した。分極は定電流法および定電位法によりおこなつた。測定周波数は0.1〜200kcの範囲で，この周波数範囲をカバーするため二種類のブリッジを使用した。低周波域（0.7〜20kc）では通常型の万能ブリッジを高周波域（10〜1000kc）では変成器ブリッジを使用した。

結果　図1にp型ゲルマニウム（比抵抗0.1〜1Ωcm）<111>面の0.2M kBr 溶液中の周波数分散の挙動を示す。ここでは電極電位をパラメーターとし，たて軸は誘電損失を意味する，図では界面インピーダンスの実数部と虚数部の比で表示してある。図中の点線は誘電体損失論におけるDebyeの式を次のように変形して

$$\tan\delta = (C_0 - C_\infty / \sqrt{C_0 C_\infty})\,\omega\tau' / 1 + (\omega\tau')^2 \qquad (1)$$

$$\tan\delta_{max} = C_0 - C_\infty / 2\sqrt{C_0 C_\infty} \qquad (2)$$

$$\tau' = 1/\omega_{max} = (C_\infty / C_0)^{\frac{1}{2}}\tau$$

τは系の緩和時間，C_0は低周波側で分散を示さなくなつた時の微分容量，C_∞は高周波側でのそれ。

ピークの高さと位置が実測値に合うように，(1)式にもとづいて構成した理論曲線である。(1)式が分散の挙動を極めてよく再現していることがわかる。図2は(1)式中のパラメーター，τ'を電極電位に対してプロットした，各々の系の緩和時間スペクトルである。Cl^-，Br^-，I^-の各イオンは開路電位近傍で電極上に吸着して表面状態を形成し，これが固有の緩和機構を与えるものと解釈される。カソード側の小ピークは水素原子の吸着によると考えられ，これによる緩和時間はハライドイオンのそれよりも小さい。

MEMO

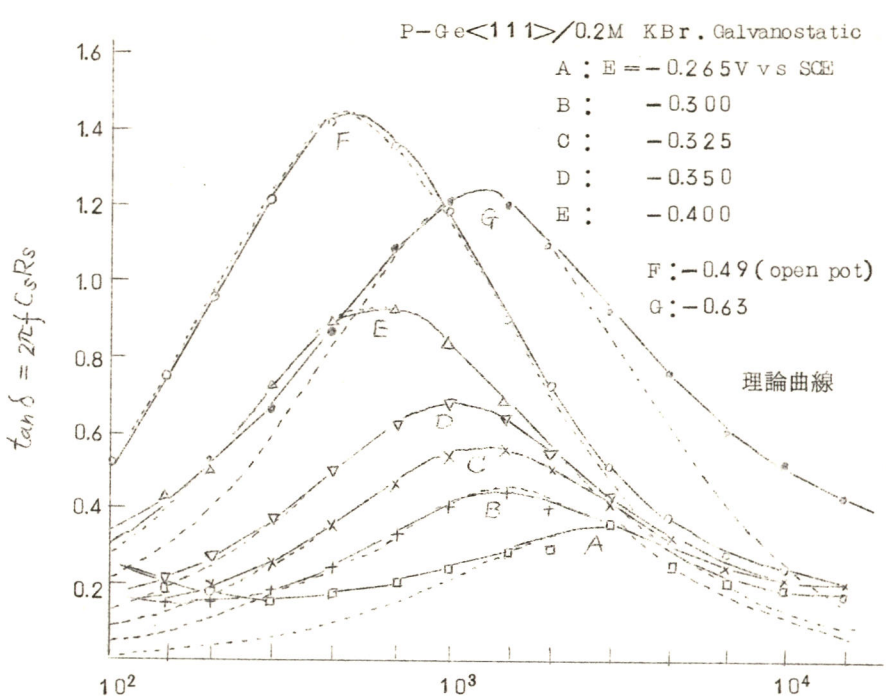
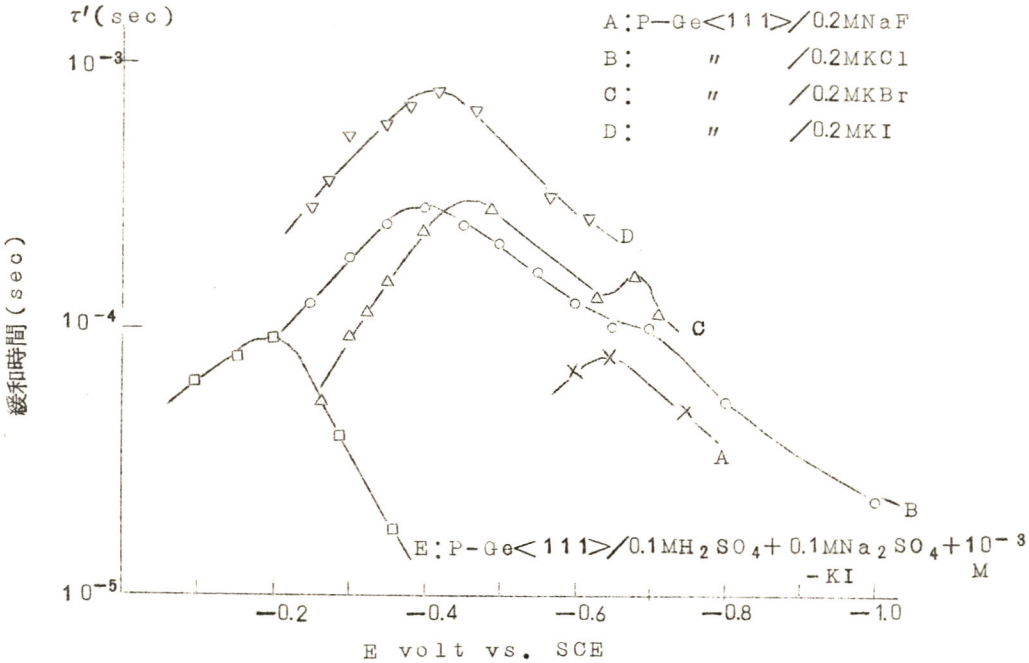

P-Ge<111>/0.2M KBr. Galvanostatic
A : E = −0.265V vs SCE
B : −0.300
C : −0.325
D : −0.350
E : −0.400
F : −0.49 (open pot)
G : −0.63
理論曲線
tan δ = 2πf C_s R_s
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
10^2
10^3
10^4

図 1. f(c/s)


τ'(sec)
緩和時間(sec)
A : P-Ge<111>/0.2MNaF
B : 〃 /0.2MKCl
C : 〃 /0.2MKBr
D : 〃 /0.2MKI
E : P-Ge<111>/0.1MH2SO4 + 0.1MNa2SO4 + 10^-3 M -KI
10^-3
10^-4
10^-5
−0.2
−0.4
−0.6
−0.8
−1.0
E volt vs. SCE

A118 酸化物皮膜電極上の界面インピーダンス特性

東北大学工学部　外島　忍，内田　勇，坂本　高樹

目的　一般に貴な金属の酸化物が半導体的な性質を有することはすでによく知られている。したがつてそういう金属の陽極酸化物の電気化学的挙動は，皮膜自身の半導体的性質に注目して追求される必要があろう。われわれは金属／皮膜／電解質溶液界面の現象には広義の二重層理論（すなわち皮膜側と溶液側との両方に対して）が適用されるべきだと考える。金属→低酸化物→高酸化物への移行過程における界面インピーダンスの変化は，電池反応および不働態化現象において極めて重要であると考えられるが，現在この種の研究は少なく，かつ十分納得のゆく解釈も与えられていない。ここではAg，Cu，Ni，Zn の各金属電極について，陽極酸化の過程における界面インピーダンスの電位依存性を，酸化物皮膜の半導体的性質（Ag，Cu，Ni の酸化物はp型，Zn の酸化物はn型半導体）に注目して，検討しようと試みた。

実験方法　交流ブリッジとポテンシオスタットとを組合せて，定電位条件にて電流ー電位，微分容量ー電位，抵抗ー電位の各曲線を得た。また各電位での周波数分散の測定もおこなつた。

結果　図1に各分極曲線，図2にこれに対応する周波数1kc での微分容量ー電位曲線を示す。微分容量は電極の幾何面積当りの容量であつて，roughness factorは考慮していない。銀の場合が最も典型的な挙動を示す。すなわち電位を貴にするにつれて水酸基イオンの特異吸着により容量は漸次増大するが，Ag/Ag_2O の平衡電位の所で急激に上昇する。これは分極性界面が非分極性界面に転化したためである。このピークはAg_2O/AgOの平衡電位においても見られる。さらに興味あることは低級酸化物から高級酸化物に移つた際，または電位が貴になるにつれ，容量は増大し，抵抗が減少することである。これは銅の場合にも見られ，p型酸化物に共通の現象と考えられる。逆にn型酸化物である亜鉛の酸化物では電位が貴になるにつれ，容量は減少し，抵抗は増大する。これらの事実は不働態皮膜に対して，Mott-Shottky のモデルが適用できるのではないかということを暗示する。

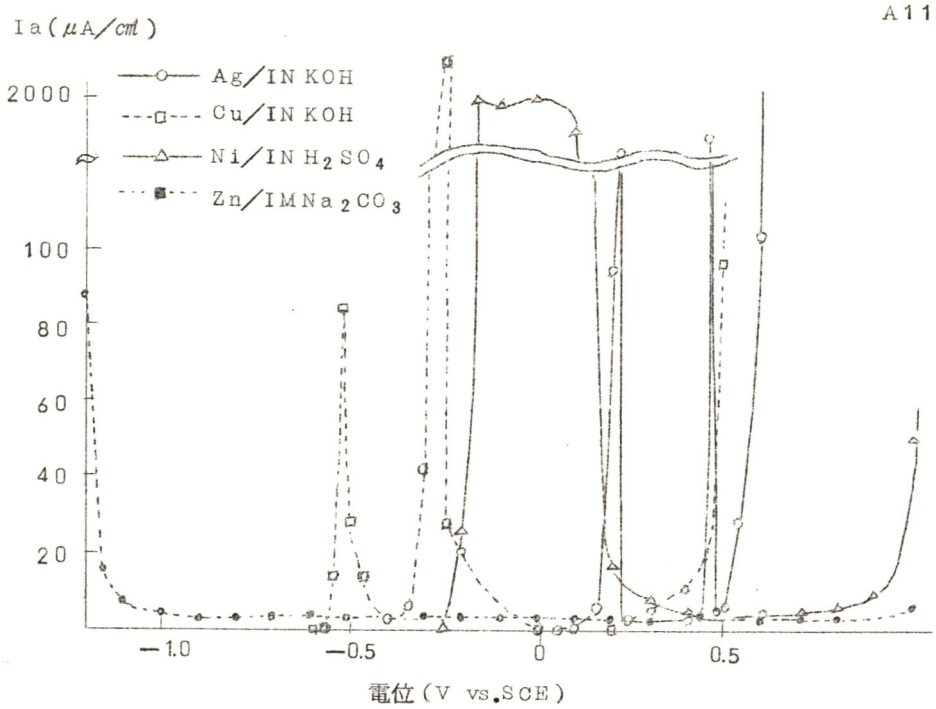

Ia (μA/cm²)
Ag/IN KOH
Cu/IN KOH
Ni/IN H2SO4
Zn/IMNa2CO3
2000
100
80
60
40
20
−1.0
−0.5
0
0.5
電位 (V vs.SCE)

図 1.

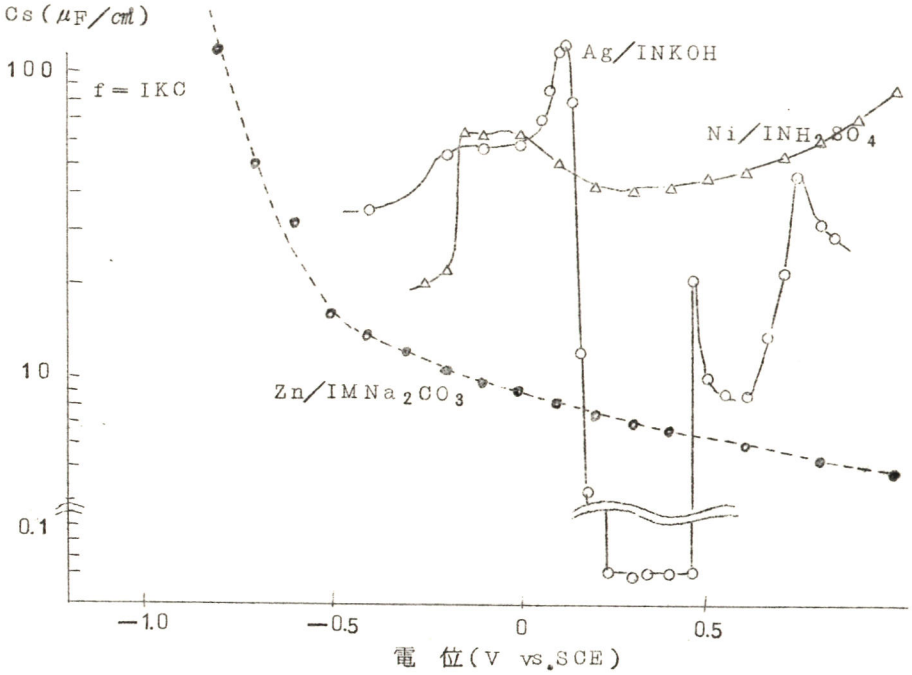

Cs (μF/cm²)
f = IKC
Ag/INKOH
Ni/INH2SO4
Zn/IMNa2CO3
100
10
0.1
−1.0
−0.5
0
0.5
電 位 (V vs.SCE)

図 2.

A120 水素電極反応交換電流密度の原子番号による週期性と反応機作

北海道大学触媒研究所　喜多　英明

目的　水素電極反応に対する各種金属の活性（交換電流密度，i_0）が，溶液の組成，金属の性質，表面状態などによつていかに影響されるかを考察し，第一義的に重要な因子を決めると共に反応機作をも考察する。

方法　最近の約10年間に報告された各種金属における結果[1,2]からTafel式に基づくi_0をそれぞれ求め実験状況と共に比較検討する。

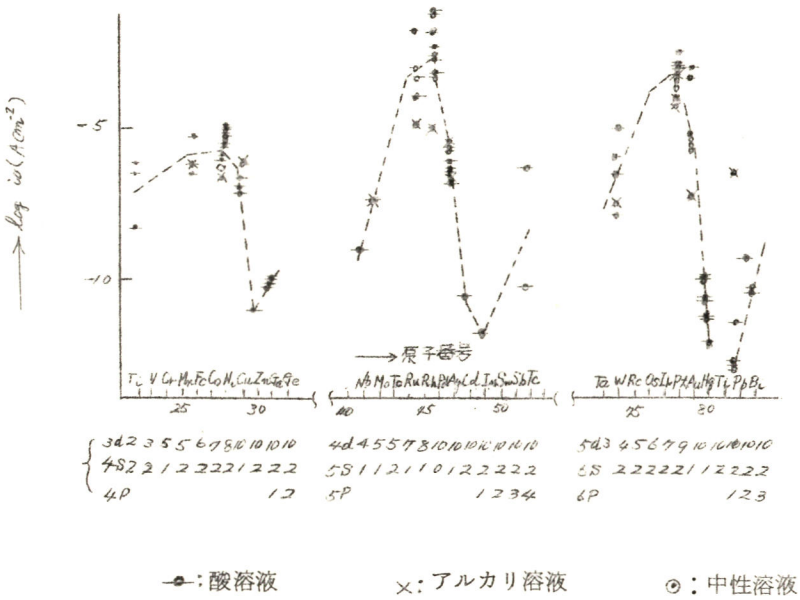
結果　各種金属のlog io を原子番号に対し目盛ると図1[3]の結果を得た。同図より活性がi）各長周期において周期的に変化しⅧ族で極大，ⅡB或はⅢBで極小となること，ii）溶液のpH，溶質，溶媒に周期性を乱す程依存しないこと，iii）電極の前処理にもあまり依存しないことおよびiv）Ga，Hgで見られるように液体固体などの状態によらないことなどがわかる。以上のことから活性を決める第一義的に重要な因子は金属自身の性質であると結論される。次に金属の諸性質のうちHeat of atomization（$-\Delta H_{atom}$），水素吸着熱（$-\Delta H_{ads}$）および仕事函数（ϕ）について活性との関連性を見ると次のことが明らかとなつた。すなわちlog i_0をV）$-\Delta H_{atom}$に対し目盛ると山型の曲線が得られ，vi）$-\Delta H_{ads}$に対し目盛るとlog i_0が$-\Delta H_{ads}$の増加と共に減少するグループの金属（d−metalと呼ぶ）と，$-\Delta H_{ads}$に殆んど無関係なグループの金属（Sp−metalと呼ぶ）とに分けられる一方vii）ϕに対し目盛ると，log i_0はd−metalでϕと共に増大しsp−metalでは殆んど依存しない。ここにd−metalとはⅠB族を含む遷移金属を，sp−metalとはⅡB族以降の金属を指す。vi），vii）から水素電極反応はd−及びsp−metalでそれぞれ異つた反応機作で起つているものと推論される。各種金属における電解分離率の値[1]，飽和電流の測定[4]などをも考慮し，d−metalには接触機作，$H^+ + e^- \rightarrow H(a)$，$2H(a) \xrightarrow{A} H_2$，sp−metalには電気化学機作，$2H^+ + e^- \rightarrow H_2^+(a) + e^-$ $\xrightarrow{A}$ H_2を適用し，$\xrightarrow{A}$で示めされる律速段階の速度を$-\Delta H_{ads}$およびϕの函数として求め上記vi）及びvii）と定性的に一致する結果を得た。

文献　1）　喜多，電気化学，**33**　782，866（1965）

2）　H.Kita ; J.Res.Inst.Catalysis,Hokkaido Univ.,**13** 151(1965)

3）　喜多，第１７回触媒討論会

4）　H.Kita and T.Yamazaki ; J.Res.Inst.Catalysis,Hokkaido Univ.,**11**,10(1963)



●：酸溶液　　×：アルカリ溶液　　⊙：中性溶液

図 1.　各金属における水素電極反応の交換電流密度[3]

A121　多孔質電極二重層の定電位ならびに定電流充電の理論

北海道大学工学部　諸住　高
OAK RIDGE NATIONAL LABORATORy　F.A.POSEY

目的　電気二重層容量は一般に電極金属，電位，溶液組成に支配されるばかりでなく，電極表面における吸着の影響をも受ける。従来はおもに平滑電極を対象として取り扱いはれているが，とくに吸着作用の重要となる多孔質金属，黒鉛などの系において電気二重層容量を決定することは実用的にも興味ある問題である。この研究はFaraday 反応を無視した電気二重層のみからなる理想多孔質電極系について，定電流ならびに定電位過渡特性にたいする理論式を導き解析の指針をあたえた。

方法と結果　多孔質電極系を有限長の一次元管状電極に模型化し，おもに管内の溶液抵抗と管壁における電気二重層を考慮した微分方程式を導き，矩形波および三角波の定電流ならびに定電位パルス分極を境界条件として，高速度デジタル計算機を用いて解を求めた。さらに照合電極のキャピラリチップと多孔質電極前面の間のオーム抵抗を考慮した場合，電極外表面が毛管部分の表面積にくらべて無視できない場合，金属相の電気抵抗が無視できない場合についても解を求め，これらの影響を明らかにした。

解析結果の一例として，図1に定電流矩形波で分極した場合の電極前面および背面における電位の時間的変化，および図2にステップ状に定電流分極した場合の電流の時間的変化とこれにたいする照合電極ー多孔質電極前面間のオーム抵抗の影響が示されている。

MEMO

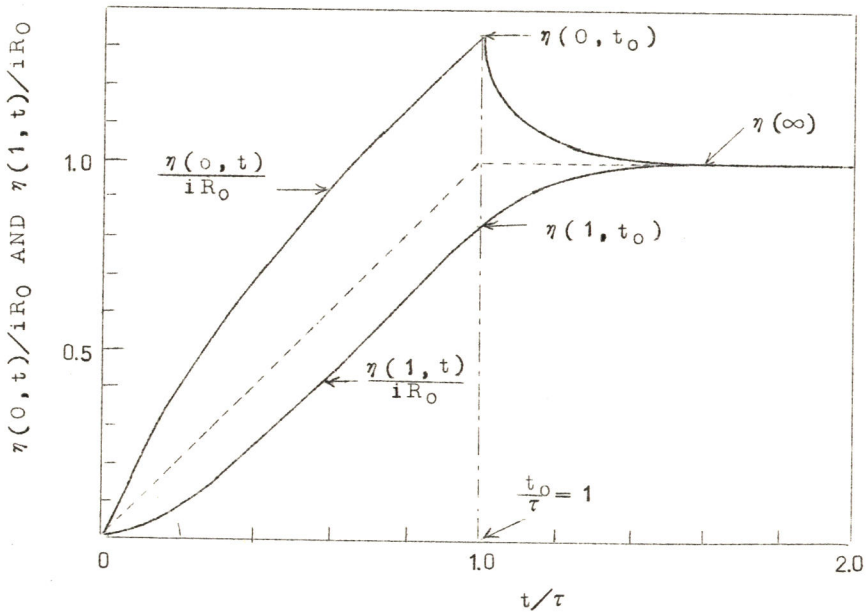

η(0, t₀)
η(∞)
η(0, t)/iR₀
η(1, t₀)
η(1, t)/iR₀
t₀/τ = 1
1.0
0.5
0
1.0
2.0
t/τ
η(0, t)/iR₀ AND η(1, t)/iR₀

図 1.

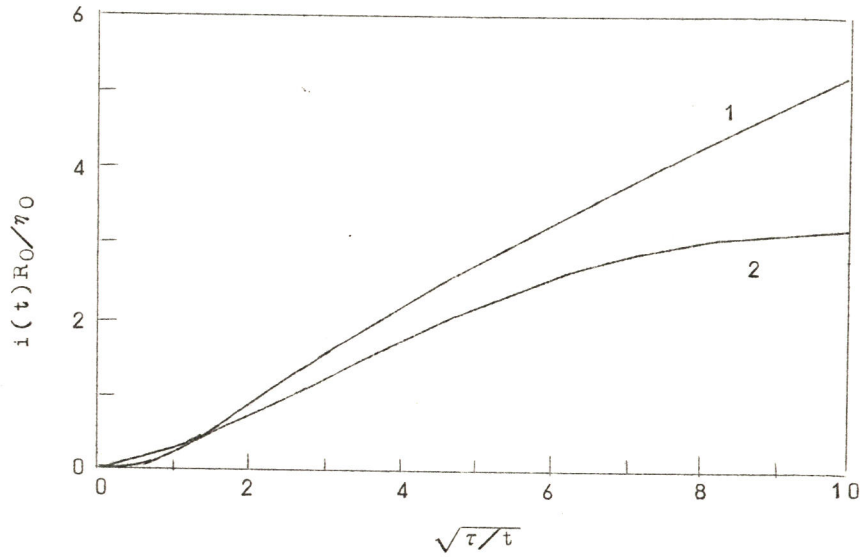

6
4
2
0
0
2
4
6
8
10
1
2
i(t)R₀/η₀
√(τ/t)

図 2.

A201 一部分のみ浸した白金電極における水素の陽極溶解

東京工業大学理工学部　春山　志郎，向　正夫

水素電極において白金極の一部が気相中に露出しているとき，陽分極時に大きな電流が流れることは古くから知られている。これは液ー固ー気界面（いわゆる三相帯）の形成によるものであり，燃料電池の多孔性電極細孔内でおこる現象も同ように考えられる。この現象に対して大別して二つの説が提出されており，すなわち吸着水素原子の表面拡散とする説と三相帯近傍の溶液薄膜を通しての溶解水素の拡散とする説である。本報では白金黒メッキした白金線および白金黒メッキした金線を電極として，上に述べたような簡単な三相帯における水素のイオン化反応について検討をおこなつた。

対極，対照極はいずれも白金線で，試料極と同一容器内に入れ，溶液は硫酸水溶液（0.1N～5N）で脱酸素した水素ガスで飽和されている。分極にはポテンシオスタットを用いた。測定は20℃～50℃の温度範囲でおこなつた。

どの条件においても三相帯における電流（i_M）は，分極電位（E）の平方根に対し良好な直線関係にある。硫酸濃度を増すと，$i_M \sim \sqrt{E}$ 図は i_M の増加する方向へ平行移動する。これは電極を完全に溶液に浸した時観測される水素の拡散電流（i_L）と反対の現象である。i_L および i_M のアルレニウス・プロットは良好な直線になり，その勾配から見かけの活性化エネルギーはそれぞれ0.13kcal／molおよび0.43kcal／molと求められる。この温度勾配は水素の溶解度の温度勾配および i_M についてはメニスカス構造の温度依存を含んだものである。水素分圧と i_L は良好な直線関係を示し，i_L が水素の拡散電流であることを示している。これに対して i_M は，水素分圧の平方根に比例している。定電位分極において i_M および i_L の過渡電流は時間に対し両対数目盛で直線を示し，その勾配は一致している。これらの実験結果から三相帯における水素のイオン化反応について，基礎的知見が得られた。

A202　金，銀電極における酸素の発生及びイオン化について

大阪市立大学工学部　近藤　繁雄，大橋　邦夫，長浦　茂男

目的　各種の金属電極での酸素の発生過電圧とイオン化過電圧の関係を調べる。この際金属の酸化状態が重要な役割りを演じる。酸素の発生反応は金属の高級酸化物の存在下で起ると考えられ，還元反応は低級酸化物を介して起るか，酸化物の還元電位より卑電位でおこるかが問題である。これらの問題を考察するために燃料電池酸素極の触媒として重要な働きを示す，いわゆる酸素発生過電圧の大きい金属群，Pt，Pd，Au，Ag，をえらび，アルカリ溶液中での2種類の過電圧を系統的に研究した。

前報※ではPt，Pd，について述べたが，本報ではAu，Agの結果を示し全体について比較考察をする。

方法　電極はガラス管に線を溶封したものを用い，25±1℃の恒温槽で測定した。電解液は1N－カセイカリ水溶液，照合電極は酸化水銀電極を用いた。

測定は次ぎの3方法により行なつた。

i）定電位電解法　ii）Potential Sweep法　iii）定電流パルス法

結果　定電流法によるE～t曲線から得た酸素発生反応の（dη／d log i）の値は，銀では155mVであり，金の場合は電流密度によつて異なり，低電流密度では55mV，高電流密度では120mVとなる。このような挙動は白金においても認められ，金と白金では酸化層生成反応にも類似性があるものと思われる。

酸素還元のクロノポテンシオグラムは前報の白金，パラジウム，では一段波であつたのに対し，金，銀ではともに2段波となる。前段の波は酸素から過酸化水素，後段波は過酸化水素から水酸基への反応と考えられる。しかし銀の場合，後段は前段に比し短かく，前段ではすでに水酸基までの反応が進んでいるものと解される。また（dη／d log i）の値は金で110mV，銀で70mVとなる，これは上記の挙動の差異に対応するものと思われる。

※第6回電池討論会

A203 白金電極上での塩素電極反応におけるCl^-濃度依存性について

東北大学工学部 外島 忍，岡庭 宏

目的 われわれはさきに（第11回化学系学協会連合講演会）平滑白金上でのCl^-の酸化反応を行ない，定電位法を用いて解析し，塩素電極反応の速度論的パラメーターを求めた。本研究はその際課題として残された電極反応機構の解明，ならびに塩素電極反応の示量電位E_0'がその標準電位E_0より約100mV貴に偏倚することを明らかにするため，一つの手段としてCl^-濃度が，塩素電極反応にどのような影響を及ぼすかを研究した。

方法 定電位法により得られるCl^-酸化反応の電流ー時間曲線の解析はわれわれがさきに提案した方法にもとづいて行なつた。支持電解質として1MH_2SO_4，被酸化物質として，100，50，20，10，5mM HClを用いた。電極には平滑線状白金（電極面積$7.8\times10^{-2}cm^2$）を用い，比較極（SCE）とはLuggin Capillaryで接続した。定電位装置は自作のもので，応答速度10^{-3}sec，電位精度0.1mVのものである。電流ー時間曲線はメモリシンクロスコープにより観測した。なお感度は前置増幅器と組み合せ，1，0.5mV／div，掃引時間100msec／div。実験はすべて25℃の定温槽中で行なつた。

結果 (1) Cl^-濃度が20mM以上の時；酸化電流はCl^-濃度に比例するが，得られる速度論的パラメーターはCl^-濃度に無関係に図示（図1）したようになる。 (2) 10mM以下の時；速度定数の対数と電位の曲線の再現性は失なわれる。最も大きな変化は示量電位E_0'と，αn_a，$(1-\alpha)n_a$のずれにある。この挙動は平滑白金電極表面上への酸素の吸着が，電極表面の乱れをひき起すためと考えられる。 (3) Frumkin，TedoradseはCl₂の還元反応を行ない，陰分極過電圧が70mV以上大きい時，$\alpha=0.69$の傾斜を持つたTafel直線をあたえ，それをもとにして素過程に$Cl_2+M+e \rightleftarrows M-Cl+Cl^-$を考えたが，本研究では$Cl^-$の酸化反応の示量電位が約100mV貴にづれ，律速過程に含まれる電子数が1であり，しかも$1-\alpha=0.72$であることからFrumkin，Tedoradseらの素過程とは違つた素過程を考えねばならぬ。

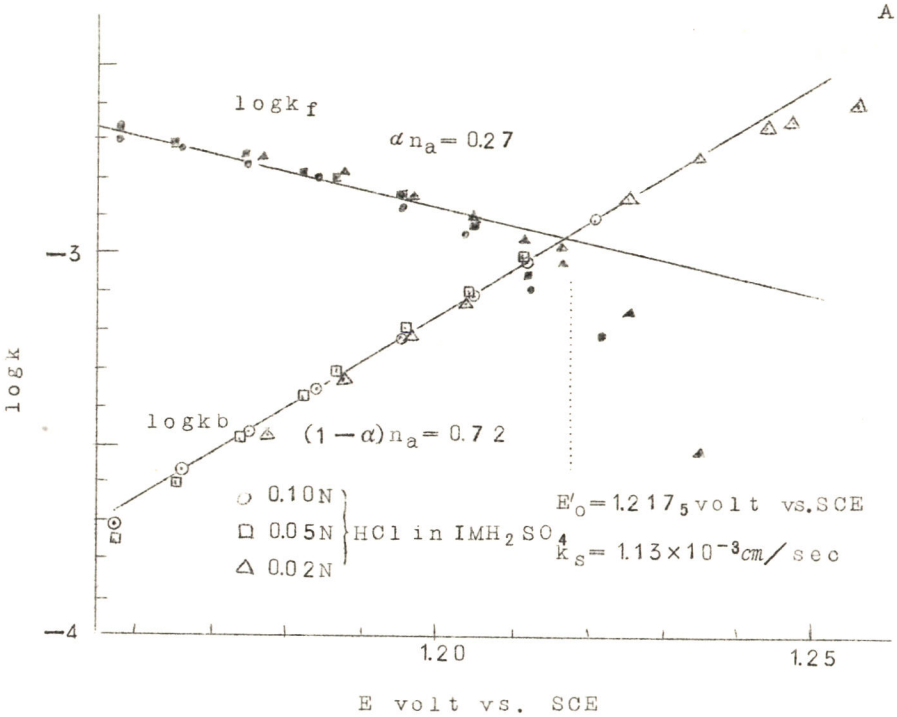

logk f
$\alpha n_a = 0.27$
logk b
$(1-\alpha) n_a = 0.72$
○ 0.10N
□ 0.05N
△ 0.02N
HCl in IMH2SO4
$E'_0 = 1.217_5$ volt vs.SCE
$k_s = 1.13 \times 10^{-3}$ cm/sec
logk
−3
−4
1.20
1.25
E volt vs. SCE

図 1.

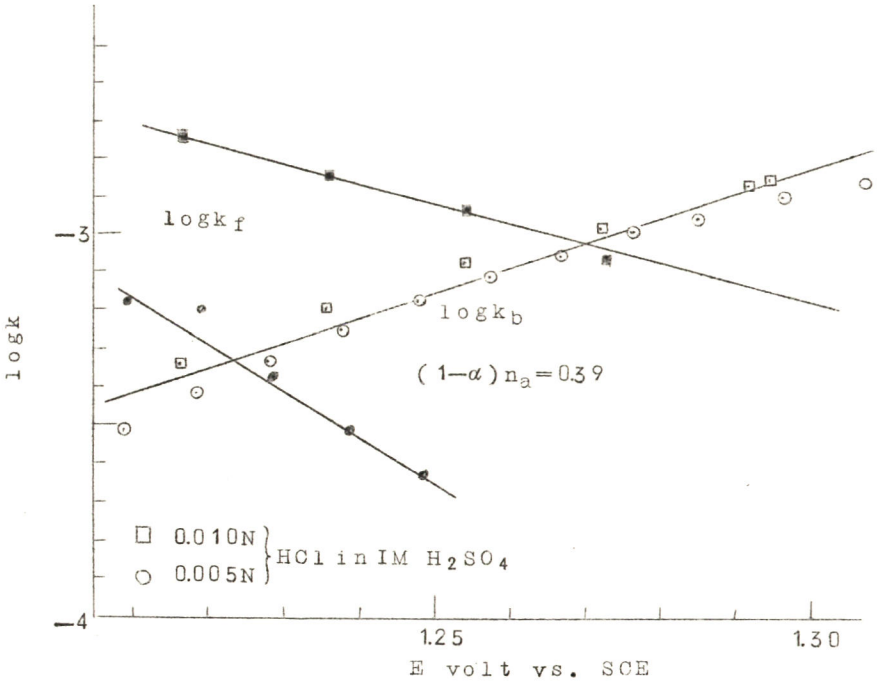

logk f
logk b
$(1-\alpha) n_a = 0.39$
□ 0.010N
○ 0.005N
HCl in IM H2SO4
logk
−3
−4
1.25
1.30
E volt vs. SCE

図 2.

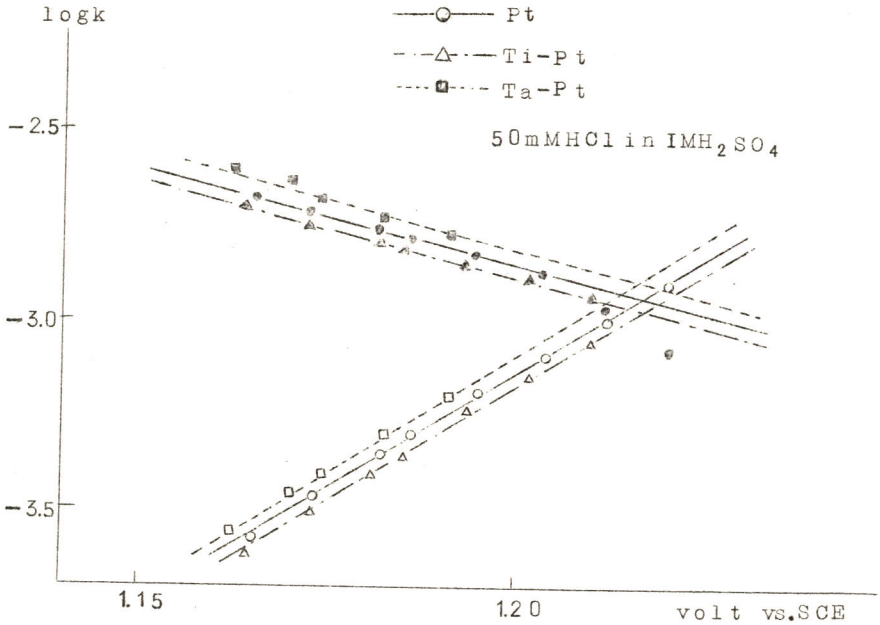
A204　白金以外の種々の金属電極上での塩素電極反応について

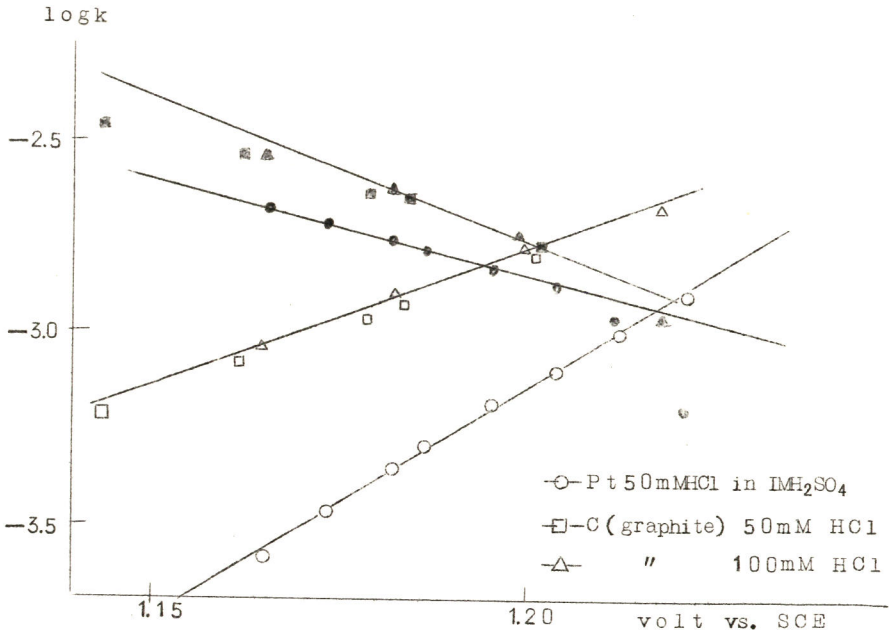
東北大学工学部　外島　忍，岡庭　宏

目的　われわれはさきに平滑白金電極上での塩素電極反応の速度論的パラメーターを求めた。本研究ではそのパラメーターが電極金属によつて，どのような変化を示すかを知り，白金電極の場合と比較検討し，塩素電極反応機構の解明，ならびに電極材料の開発えの一助とした。なおここで用いた電極金属はC(graphite), Ti-Pt, Ta-Pt, Au などである。

方法　白金電極の場合とその概略は同じであるから異つた点を述べる。(1) Ti, Ta 金属の白金メツキはリン酸添加の白金メツキ浴を用いた。なお陰極電流密度 0.34mA／cm²，浴温度 50℃，メツキ時間2時間，白金析出状況は灰黒色。(2) graphiteは東北協和カーボンの電解用黒鉛を用いた。多孔質電極の場合われわれがさきに提案した定電位法の取り扱いは厳密には適用できぬが，本研究では分極時間が短く（0.5sec 以下），しかも電極を一回用いるごとに常に新しい電極面を作り定電位法の適用条件を近似的に作ることにより，その解析法を利用した。(3) 電極面積はそれぞれ幾何面積を用いた。Ti-Pt 0.303cm²，Ta-Pt 0.239cm²，graphite 0.06cm²。(4) 電解液は1M H_2SO_4 中に被酸化物質として 50mM HClを溶かした。

結果　(1) Ti-Pt, Ta-Pt の場合，われわれがさきに白金上で求めた。速度論的パラメーターとほぼ一致をみた（図1）。したがつて本研究の実験範囲（初期電流密度 25mA／cm²）では白金被ふくの両電極は白金電極と同等と見做すことができる。(2) graphiteの場合白金電極の場合とは異なつた挙動を示す（図2）。その原因としてCl^-，Cl_2 の物質移動過程が，半無限線形拡散であるとしてわれわれが求めた理論式の適用にいささか無理をともなうためなのか，または白金電極の場合のCl^- 濃度が低い時（10mM以下）のような関係がみられることから，電極細孔内でのOH^- の放電によるO_2 吸着による，電極表面の乱れの影響とも考えられる。(3) いずれの場合でも示量電位 E_0' は塩素の可逆電位より約 100mV 貴にあり，律速過程に含まれる電子数は1である。


logk
Pt
Ti-Pt
Ta-Pt
50mMHCl in IMH2SO4
-2.5
-3.0
-3.5
1.15
1.20
volt vs.SCE


logk
-2.5
-3.0
-3.5
Pt 50mMHCl in IMH2SO4
C (graphite) 50mM HCl
" 100mM HCl
1.15
1.20
volt vs. SCE

A205 定電流法による塩素電極反応の研究

東北大学工学部　外島　忍，岡庭　宏，西島　瑞毅
若田　勝一

目的　定電流法による塩素電極反応の研究はMayell，Langerにより，遷移時間による解析方法を用いて，塩素イオンのみを含む系でおこなわれている。

一方，われわれが先に発表した定電流法による新しい解析方法を適用して，塩素イオンのみを含む系で酸化反応をおこなつた場合，はたして動力学的パラメータが得られるかを実験し，その結果を文献値と比較した。

方法　電極としては，試験極および対極ともに平滑白金線を，比較極には飽和甘こう電極を用いた。支持電解質には1MH_2SO_4を被酸化物質にはHClをそれぞれ用いた。

測定方法は試験極と対極の間に一定のアノード電流を流し，その時の試験極における電位の時間変化をシンクロスコープでとらえ，（電流）－（電流）・（時間）$^{\frac{1}{2}}$プロットを求めた。さらにこのプロットを時間零に外そうして得た初期電流と，プロットの傾斜より，酸化方向の速度定数k_bおよび還元方向の速度定数k_fを求め，対数にとり，電位Eに対してプロットして得られる2本の直線から動力学的パラメータを求めた。

結果　（電流）－（電流）・（時間）$^{\frac{1}{2}}$プロットによる初期電流から，直ちに求まる酸化方向の速度定数k_bを電位Eに対してプロットして得た$\log k_b$－Eプロットは良い直線性を示し，その傾斜もほぼ一定になるが，（電流）－（電流）・（時間）$^{\frac{1}{2}}$プロットの傾斜より計算によつて求めた還元方向の速度定数k_fの方は，$\log k_f$－Eプロットにした場合直線性は多少悪く，その傾斜もばらついた。この原因は白金表面での被膜の形成に関係があるのではないかと推察される。

各種パラメータの値は先にわれわれが，ポテンシャルステツプ法によつて求めた値，およびMayell，Langerの求めた値にほぼ一致した。

A206 縮合リン酸の電解製造に関する研究（第5報）
リン酸の電解縮合における水素および酸素発生反応（その1）

東京工業大学理工学部 桑 宗彦，佐治 孝
向 正夫

1. 市販のオルトリン酸を隔膜電解槽で白金電極を用いて電解すると，陰極，陽極から水素，酸素が2対1の容積比でFaraday 則に従つて発生し脱水が進行して陽極室に縮合リン酸（CPA）が生成されていく。このCPAの電解生成の過程には原料リン酸中の亜リン酸，硫酸根，ヒ素のような不純物が電解的に除去される副反応を伴い，主反応はリン酸の電解的脱水であつて，100%H_3PO_4以上の高濃度リン酸の電解の場合も希薄酸水溶液の場合と全く同様に行なわれ，このことはリン酸電解の特異性と見做される。したがつて高濃度リン酸の電解における陰極の水素発生反応，陽極の酸素発生反応の解析は電解縮合機構の解明に重要であるばかりでなく，CPAの液体特性の理解にも役立つことが期待される。

2. はじめに市販のオルトリン酸（85%）を電解して得られる高純度のCPAを電解液として，Pt(Pt),H_2 or O_2 | CPA || kCl satd | SCE の起電力を測定して，この電極反応系の観察に際しこれら水素および酸素ガス電極の比較電極としての適否を検討し，次いでこれら電極を用いてCPAのpH を実測し，水の活量との関係を検討した。さらに白金極（表面積0.1㎠の線）をCPA中に挿入して定電流法により電解し，その際の陰極および陽極の電解電位ー電流曲線を，温度範囲25～175℃，電流密度範囲 10^{-4}～5×10^{-1} A/㎠に亘つて，水素電極を比較電極として測定した。

3. a) Pt(Pt),H_2 | CPA(P_2O_5 73.5%) | O_2,(Pt)Ptの25℃ の起電力は1.15Vであり，これは蒸気圧から求めたリン酸中の水の活量から計算される水の理論電圧より約270mV小さい。 b) 液間電位差を含む起電力の実測値から求めたP_2O_5 73.5%のpHは25℃においてー1.52で，その温度係数は25～175℃でー7×10^{-4}pH unit/degであつた。これとHammettの酸度関数H_0を比較検討して，会合酸縮合酸の特性を考察した。 c) 陰極電位ー電流曲線は2×10^{-2}～2×10^{-1} A/㎠ 以下でTafel線が示され，$i_0=4\times10^{-8}$～10^{-4} A/㎠，N＝0.016～0.044の値を得，これ以上の電流

密度では過電圧はかなり大きくなることを認めた。一方陽極電位ー電流曲線には1コないし2コの不連続点を有するTafel線が観察され，b＝0.20～0.52，とくに100℃以下では限界電流の出現が注目された。CPAのAutoprotolysisおよびReorganizationなどのCPAに特有な液体性質を考慮すると，電解反応に関与する化学種として陰極ではH_3O^+ $H_4PO_4^+$，陽極ではH_2O，$H_2PO_4^-$，$H_2P_2O_7^{--}$の果す役割を想定し，これら化学種の供給過程が重視されなければならないことを推論した。

A207 pClスタットとその応用について

北海道大学工学部　諸住　高，大橋　弘士

目的　従来，可逆電極系と定電位電解装置を組合せた一定イオン濃度保持装置の例としては電気化学的pHスタットがある。この方法は他の可逆電極系を使用すればH^+以外の他のイオンについても拡張適用できるはずである。この研究においてはその一例として水溶液中のCl^-イオンに対するpClスタットの開発試作を行うと共にCl^-イオン分析，あるいは希土類元素，ウラニル塩などのCl^-錯体の安定度定数の決定などへの応用について検討した。

方法　可逆電極としてAg/AgClを用いたが，電極表面積／溶液容積の比をできるだけ大きくするため，500cm²の表面積を有する銀線を硝子枠に捲き，これを約300ccの水溶液に浸漬した特殊のセルをつくり，この銀電極の電位を定電位電解装置により，甘コウ電極に照合し一定に保つた。このようにして構成したpClスタット系のCl^-濃度を一定に保持する性能を検討するため1m－KNO_3を支持電解質とするKCl水溶液について平衡時におけるAg/AgCl電極とCl^-濃度との関係および設定電位を変えた時の過渡応答の測定を行なつた。さらに平衡状態にあるpClスタット系にCl^-錯体形成物質を投入した時の応答から安定度定数の決定を試みた。

結果　Ag/AgCl電極の設定電位と平衡時のCl^-濃度との間にはNernstの関係が成立し，pClスタット系の一定濃度保持作用が実証された。電解ソウの過渡応答はpHスタッ

ト系の一定濃度保持作用が実証された。電解ソウの過渡応答はpHスタット系の場合と同様に指数関数則が適用できる。しかし時間定数が試作したセルでは数分の程度であるのでまだ改良の余地がある。

Cl^-イオンを含むサンプルを平衡状態に保つたpCl スタットのセル中に投ずると，その平衡状態に相当するCl^- イオン活量迄のCl^-イオンの消費あるいは補給がAg／AgCl 電極上で起り，その積算電気量によりサンプル中のCl^-イオンの分析が可能となつた。同様の方法により安定度定数の決定も行なえる。

ただしこの場合定電位電解装置の設定電位が長時間にわたつて安定であることが先決であり，在来一般に市販されている型式の直流増幅器型のものはドリフト率が大である点，問題となつた。これに対しチヨツパー増幅型の定電位電解装置を試作してこの難点の解決をはかつている。

A208 複合イオン交換膜による硫酸とボウ硝の電気透析的分離

東洋曹達工業㈱ 木佐木 尚
日本オルガノ商会 水本 和智

目的 希薄な酸とその塩の混合溶液から酸を電気透析的に分離取得する目的で，複合膜（B）の製造条件と性質の関係をしらべ，同時に陰イオン交換膜（A），陽イオン交換膜（C）の基礎的特性値と組合わせて分離のための条件を検討した。

方法 B膜は自社製のスルフオン酸型C膜をベースにし，片面にメチルビニルピリジン重合体をきそにしたA膜用の溶液をいろいろな厚みに塗布して8種製造した。

B，C，A各膜の真輸率，選択透過係数，交流および直流による電気抵抗，膜内電圧降下，溶質および水の拡散速度係数，電気浸透速度など基礎的特性値は従来の方法で測定した。

定常的な分離と同時に濃縮の試験は図1に示した膜の向きで行なつた。膜の有効面積は1 dm^2 である。

結果 1）複合膜のH^+輸率はA樹脂附着量の多いほど高くなり分離性能はよくなつた。

2）限界電流密度は逆に低くなつた。その値は拡散量と電気泳動量の収支をもとにした式で概略推定できる。この限界値における電圧の飛躍はほぼ1.0～1.1Vで，A樹脂附着量による差はみられなかつた。　3）選択透過係数T^{H}_{Na}はC膜に対し0.4～0.6，A膜に対し4～9であるが，B膜は両者の間の値を示し，A樹脂附着量の多いほど大きい値を示した。限界電流密度以上ではA膜の値よりも大きくなるのがみられた。　4）A膜と対にして用いた定常的分離と濃縮の試験ではA樹脂の厚いB膜ほど高濃度の硫酸液を得るがA膜からの泳動と拡散により一般に電流効率は小さかつた。　5）B膜のベースにしたC膜はホウ硝に対して選択的な透過性を有するがA樹脂の附着による硫酸選択性は表1のごとくなつた。

表1.　定常的分離操作における電流密度と選択濃縮係数P^{H}_{Na}（25℃）

膜種類 ＼ C.D.(A/dm²)	0.5	1	2	3	4	5
C	0.7_8	0.5_3	0.4_7	0.4_2	0.4_6	0.5_2
B・8・1	0.8_0	0.8_7	0.9_3	0.9_9	0.9_4	0.8_9
B・8・2	0.9_2	1.0_8	1.1_2	1.1_0	1.0_3	0.9_0
B・15・1	1.5_7	1.6_6	1.6_4	1.5_8	1.5_0	1.4_1
B・15・2	2.2	4.1	7.3	9.7	$11._6$	$13._5$

1）P^{H}_{Na}は（H^{+}濃縮倍率／Na^{+}濃縮倍率）で定義した。
2）B膜はA樹脂溶液濃度と塗布回数を示す。

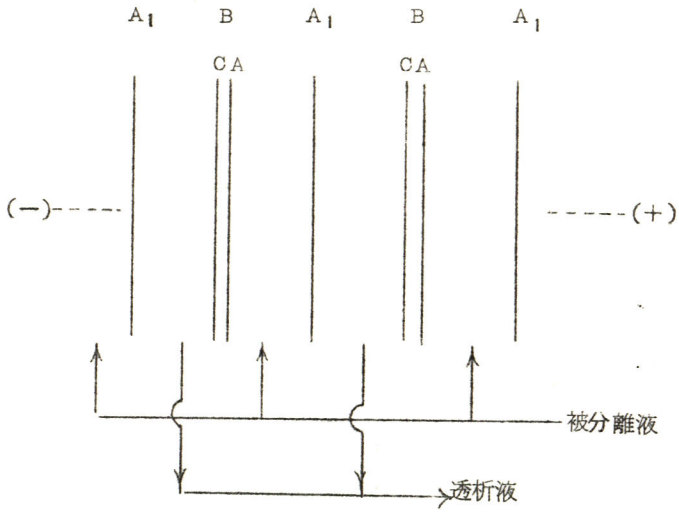


図　1.

A209　白金メッキ電極に関する研究(Ⅲ)

大阪府立大学工学部　福本　幸男，八木　良夫，石田　武男

目的　前報ではデイアミノナイトライト浴から作成した白金メッキ白金電極の表面酸化物を検討したが，白金メッキタングステン電極についてはその挙動がかなり異なることが予想された。

比較的薄い白金メッキタングステン電極の酸化物を厚いメッキを施こした電極および平滑白金電極の表面酸化物と比較し，またメッキ厚さの変化にともなう配向性の推移を調べて，タングステン素地上に薄いメッキを施こした電極から秀れた陽極特性を得る目的の過程とした。

方法　従来から白金電極の表面酸化物の研究には種々な方法が試みられているが，前報と同じく低電流のクロノポテンショメトリーを用いると共にポテンシャルスイープ法を併用した。

電極には平滑白金，白金メッキ白金，白金メッキタングステンの線電極を用い，2N硫酸中の定電流クロノポテンショグラムから生成酸化物の還元に要する電気量を求めて，その対数値と酸化電位の関係から酸化物を推定しようとした。

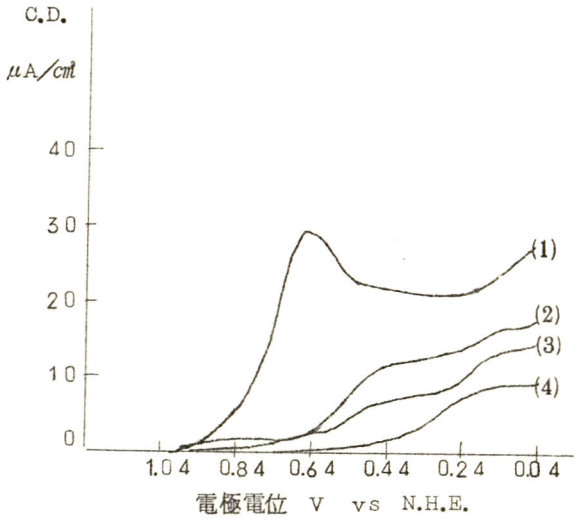
酸化生成物が定電流の還元によつて完全に除かれるか否かについて疑問があるのでポテンシャルスイープ法を併用した。

またX線回折法を用いて，白金メッキ白金および白金メッキタングステンの配向性がメッキ厚さにともなつていかに変化するかを素地の影響を含めて検討した。

結果　各電極についてその酸化電位と還元電気量の対数値をプロットすると平滑白金，白金メッキ白金および10μ のメッキを施こした白金メッキタングステン電極については 1.24V～1.26Vに最初の屈曲点が存在し，その静止電位もほぼ一致していることから同一酸化生成物の存在を予想させる。2μおよび3μの白金メッキタングステン電極の場合はピンホールを通して素地が影響すると考えられるが，最初の屈曲点は 1.30V～1.31Vにある。最初の屈曲点で同じ酸化物を生じ，還元も同じ段階迄進むと仮定すればこの点の電気量の比から活性表面積の比が直接求められる。平滑白金のそれを1とすれば白金メッキ白金ではメッキ厚が1μ，3μ，9μと増すと共に 2.8，2.9，12.0 と増加した。一方白金メッキタングステンでは2μ，3μ，10μと増すに従つて 7.6，5.2，4.8と減少した。

上の仮定を確認するために行なつたポテンシャルスイープ法の結果の一例を図に示した。

X線回折では配向性の変化が著るしくないことがわかつた。



(1) 定電流処理後 1.53Vまで酸化したもの

(2) 定電流処理後 1.53Vまで酸化し，0.4Vまで還元したもの

(3) 定電流処理のみ

(4) 0.7 Vに12時間設定したもの

図 1.

MEMO

A210　食塩電解用白金－パラジウム合金陽極

鶴見曹達㈱　鈴木　修，福永　富雄

食塩電解用陽極材料として従来より広く使用されてきた黒鉛に代り，チタニウムを基材としそれに白金を被覆した電極が不溶性陽極材料として注目され多くの研究が発表されてきた。しかし白金は還元状態においては非常に低い塩素発生電位を示すが，実際に使用すると電解中白金表面が酸化されて次第に塩素過電圧が上昇し浴電圧を高くする欠点を有しているのでなかなか実用化されない現状である。

本研究は白金の有する塩素過電圧が高い欠点を改良し，塩素過電圧の低い優れた不溶性電極材料を開発する目的を以て行なわれた。すなわち白金－パラジウム合金につき，組成が重量比で（８：２）（６：４）（５：５）（３：７）（１：９）なる時の塩素過電圧を測定し，非常に興味深い知見を得たので報告する。

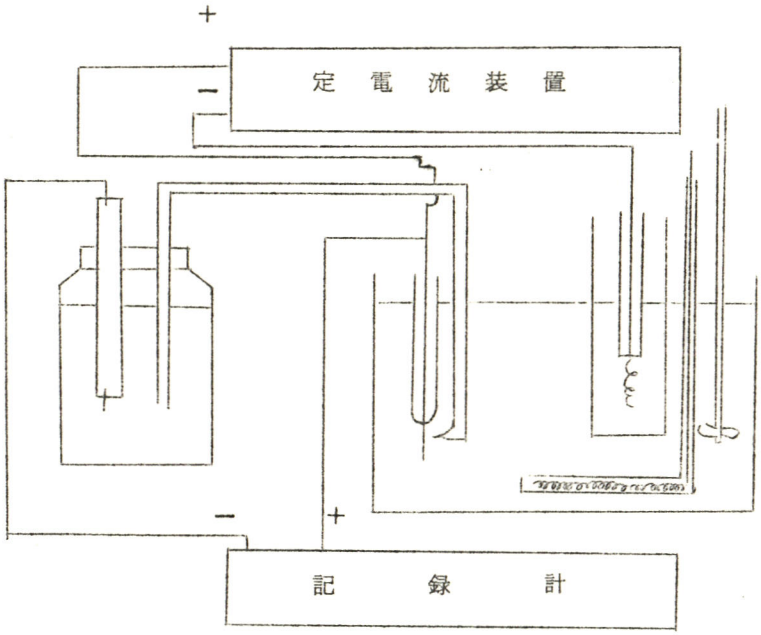
測定方法としては図１に示す方法を採用し，直径0.3㎜，長さ1㎝の各組成の合金線を試料とし，318g／ℓ NaCl 8g／ℓ Na_2SO_4，2g／ℓ CH_3COONaを含有する溶液を使用して塩素発生電位を求めた。

その結果塩素の分極曲線において電流を高い方から低い方に降下せしめる時に，ある電位に達すると電位が直線的に70～100mV位降下する現象が白金にては認められないが，白金－パラジウム合金にては認められた。それ故この電位以下にて操業すれば過電圧の低いところで電解ができることになる。またこの電位は合金の組成，溶液のpH および温度によつてほとんど影響なく，その点における電流が変化することがわかつた。その１例を表１に示す。

また合金組成による塩素発生電位は図２に示す如く（８：２）の組成にては白金と変らずそれ以上パラジウムの含有量が多くなるに従つて低くなるが，（３：７）以上の組成となると溶解のみにて塩素が発生しないことがわかつた。

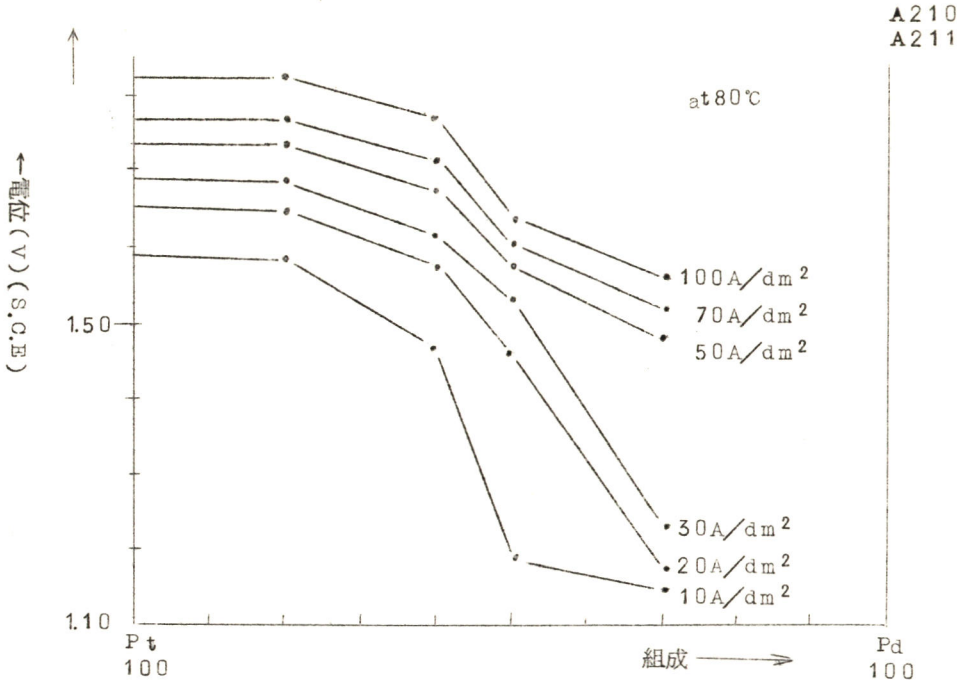
表 1.　Pt—Pd合金組成とpHによる塩素発生電位の
直線的に変化する電位と電流密度との関係（80℃）

組成	Pt:Pd(8:2)		Pt:Pd(6:4)		Pt:Pd(5:5)		Pt:Pd(3:7)	
pH	電密 (A/dm²)	電位(V) vs SCE	電密 (A/dm²)	電位(V) vs SCE	電密 (A/dm²)	電位(V) vs SCE	電密 (A/dm²)	電位(V) vs SCE
4.5	1.5	1.31→1.22	5	1.30→1.23	10	1.28→1.22	25	1.27→1.20
3.5	2.2	1.30→1.22	6	1.32→1.23	13	1.31→1.22	33	1.31→1.24
2.5	2.5	1.32→1.23	7	1.33→1.23	16	1.32→1.23	34	1.31→1.24



測　定　方　法

図　1.



Pt－Pd合金組成別による塩素発生電位

図　2.

A211　硫酸マンガン水溶液から二酸化マンガンの電着機構

東京工業大学理工学部　杉森　正敏，関根　太郎

目的　二酸化マンガンの電着は二酸化鉛とならんで低原子価金属イオンの溶液から高原子価の金属酸化物が陽極的に析出する興味深い反応である。この電解析出機構については多くの研究がなされているが，なお不明の点が多い。そこでこの問題をとり上げ，これを解明しようとした。

方法　回転微小白金電極ならびに回転微小グラファイト電極による電流－電位曲線の測定とその解析，定電位電解装置を用いたマクロ白金電極による電流－電位曲線の測定とその解析，

および定電位電解生成物の分析などを行なつた。

結果　微小極およびマクロスケールにおける電流一電位曲線の測定の結果，両者ともMn^{2+}の広範な濃度範囲にわたつて限界電流が観測された。これら限界電流は種々の実験結果から拡散電流ではなく，電極面における何らかの反応が律速になつているためではないかと思われた。すなわち限界電流値がMn^{2+}濃度に比例しないこと，微小電極の回転数変化の影響が非常に小さいこと，さらに温度係数から求めた活性化エネルギーが約9kcal／moleとなり，拡散律速にしては大きすぎることなどである。

また定電位電解により求められた反応電子数nが2よりやや小さいことから，Mn^{2+}からMnO$_2$への酸化が行なわれる際に，Mnの低次酸化物で止まつているものがあることが推測された。そこでいつたん電着したMnO$_2$を陽極として，硫酸のみの溶液中で二次電解を行い，この場合の電流一電位曲線を測定した。この際MnO$_2$に含まれる低次酸化物がさらに酸化されるためと推測される酸化電流が観測された。この酸化電流は一次電解のMnO$_2$電着時間が長いほど大になる傾向が認められた。

この場合の低次酸化部としてMnOOHを予想した。そこでこれを別途合成し，これを電極として硫酸のみの溶液中で電流一電位曲線を測定したところ，先にのべた二次電解における電流一電位曲線とよく似た曲線が得られた。

以上の結果を総合し，二酸化マンガンの電着機構を次のように推定した。

(1)　$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e$

(2)　$MnO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2MnOOH + 2H^+$

(3)　$MnOOH \rightarrow MnO_2 + H^+ + e$

MEMO

A212 電解槽の化学工学的研究
第4報平行2平面電極間の抵抗

新潟大学工学部　小島　薫

緒言　種々の電極形状ならびに電極配置に対する極間抵抗式を求めることは電解ソウの電気的エネルギー収支を考える上から重要であろう。線ー平面電極系に対してはその一部はすでに報告したが[1]ここでは平行2平面電極間の抵抗算出の一方法ならびに実験値との対応について述べる。

極間抵抗の算出　タテp，ヨコ1のクケイ形電解ソウ（不電導性）の相対する2面（巾1）に完全導電性電極を密着させる。このとき極間キョリはp。電極の一方は巾1，他極はmでm＜1とする。Zー平面（電極の平面配置）からtー平面への写像は次のSchwartzーChristoffel 変換を用いる。

$$\frac{dZ}{dt}=g_1\cdot t^{-\frac{1}{2}}\cdot\left(t-\frac{1}{\mu^2}\right)^{-\frac{1}{2}}\cdot\left(t-\frac{1}{\lambda^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1}$$

$$Z=g_1\cdot\int_0^t\frac{dt}{\sqrt{t\left(t-\frac{1}{\mu^2}\right)\left(t-\frac{1}{\lambda^2}\right)}}=2g_1\lambda\int_0^\mu\frac{dr}{\sqrt{(1-r^2)\left(1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}r^2\right)}} \tag{2}$$

但し$t=r^2/\mu^2$，g_1；常数，上の積分は第1種ダ円積分

今$t=1$のとき$Z=m$，$t=1/\mu^2$のとき$Z=1$，$t=1/\lambda^2$のとき$Z=1+jp$とすれば次の結果を得る。

$$\frac{m}{2g_1\lambda}=\int_0^\mu\frac{dr}{\sqrt{(1-r^2)(1-k^2r^2)}},\quad\frac{1}{2g_1\lambda}=K(k),\quad\frac{p}{2g_1\lambda}=K(k') \tag{3}$$

但し$k=\lambda/\mu$，$k'=\sqrt{1-k^2}$，K；第1種完全ダ円積分W平面（複素電位面）からtー平面への写像は

$$W=g_2\int_0^t\frac{dt}{\sqrt{t(t-1)\left(t-\frac{1}{\lambda^2}\right)}}=2g_2\lambda\int_0^r\frac{dr}{\sqrt{(1-r^2)(1-\lambda^2r^2)}}$$

$$(t=r^2,\ g_2\text{；常数}) \tag{4}$$

Uを電力線，Vを電位とし$t=1$で$W=U$，$t=\frac{1}{\lambda^2}$で$W=U+iV$とすると

$$\frac{U_0}{2g_2\lambda}=K(\lambda),\ \frac{V_0}{2g_2\lambda}=K(\lambda')\qquad \lambda'=\sqrt{1-\lambda^2} \tag{5}$$

これより極間抵抗Rは

$$\frac{R}{R_0}=\frac{1}{p}\cdot\frac{K(K')}{K(\lambda)}\gg 1\quad ,但し R_0=\frac{1}{\kappa}\cdot\frac{p}{l\times 1} \tag{6}$$

ここに液の深さは単位長，液の比電気伝導度はκとした。(3)，(6)式より極間抵抗と幾何学的寸法（いずれも無次元化したもの）との関係を計算することができる。

実験結果との対応　ブリッジ法を用い1000サイクルで行なつた実測値と上記の計算値はよく一致する。

文献　1）小島：ケミカルエンジニヤリング10，p759(1965)
K.Kojima : Res.Rep.F.Engg.Niigata Univ.№13,p183 (1964)

A213　ガス発生の電極反応における気泡の分散効果と電極遮蔽効果について

横浜国立大学工学部　高橋　正雄，川端　輝満

目的　ガス発生をともなう電極反応は工学上重要である。発生したガス気泡は約0.2㎜の平均粒径をもち，ただちに逸散することなく，0.4～0.6㎜の浮上できる大きさに成長して電極面から離れていく。このため電極近傍の電解液には気泡の分散層が生成し，見掛けの抵抗が急増する。また電極面は気泡で遮蔽されて，有効面積が減少し，過電圧が増大する。これらは「気泡分散効果」および「気泡による遮蔽効果」とよばれ，電極が水平に配置されている水銀法の食塩電解やアルミニウム電解において著しく，電解電圧上昇の原因となつていることはよく知られている。本研究はこれらの気泡による両効果を分離して測定し，それぞれの寄与を明らかにするために行なつた。

方法　従来から行なわれている方法はルギン細管を用いた直接法により，図1のように細管の位置を次第に電極面に接近させ，測定可能限界である0.5㎜位まで測定し，0㎜へ向つて外挿してD点を求め，過電圧およびＡＢの電位勾配にくらべて，急な気泡分散層の電位勾配ＢＣを明らかにする方法である。この方法は0.2㎜以下の気泡が発生しているＤＣの間をＢＣと同様であるとして外挿するため，分散効果を過少に見積り，それだけ遮蔽効果を過大に見積るおそれがある。本研究ではインタラプターを用いた間接法をも用い，分散効果に影響されない過電圧を別に求めて遮蔽効果を検討して，両効果の寄与を明確にした。

結果　1N NaOH，25℃の水素発生の電極反応をニツケル電極について，水平面に対し90°の垂直電極から，15°おきに165°の水平に近い電極までを測定した。図1は90°と165°を示しており，Cは0.5㎜の細管位置の電位，Dは外挿値である。図2は0.1～1Ａ／㎠の間のターフエルプロットで，(A)は図1Cの0.5㎜位置，(B)は外挿値，(C)は間接法の値である。165°電極の(A)は垂直電極にくらべ，大きく，水平極の電解電圧の大きいことを示している。垂直極の(B)と(C)は一致し，垂直極では外挿法が適当であることを示し，水平極の(B)は(C)より大きく正にかたよつている。外挿法ではこの(B)を過電圧とし，正のかたよりをすべて電極面の遮蔽と見なすのでこの場合は93％が遮蔽され，わずか7％が有効電解面となる。しかし(C)の間接法の過電圧は測定誤差の±10mV以下のかたよりを示すだけで，遮蔽は20％以下となる。以上の結果から，1Ａ／㎠位までの電流密度での主役は，電極面から0.5㎜以内の気泡分散効果である。

ＭＥＭＯ

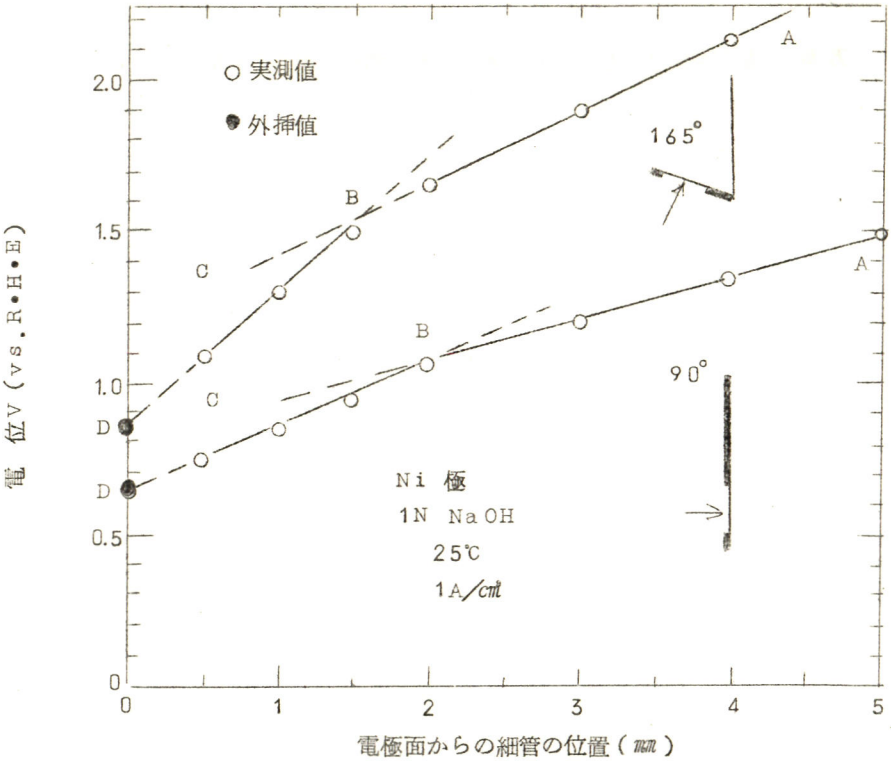


図1. ルギン細管の位置と電極電位

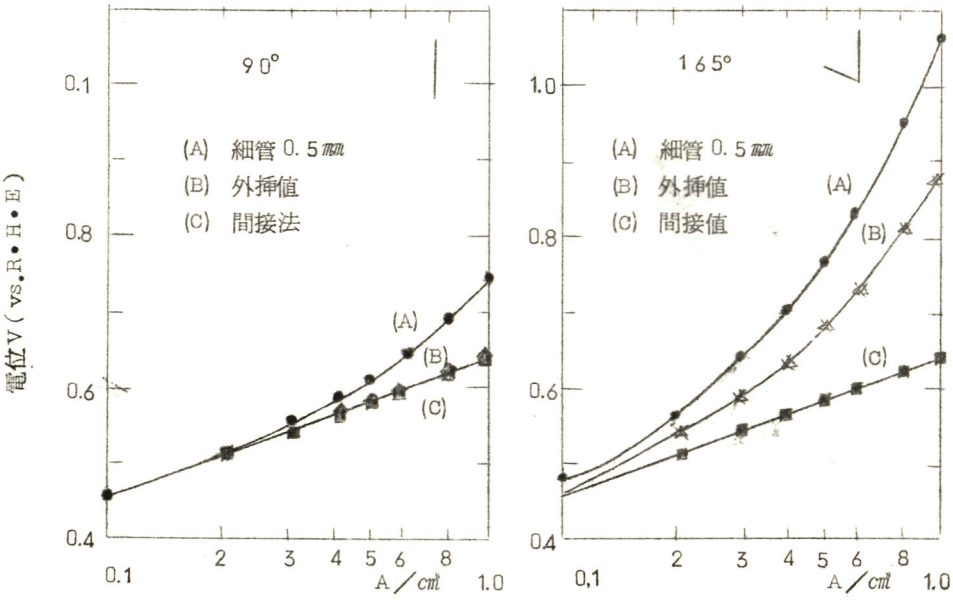


図2. 垂直（90°），水平（165°）電極の分極特性

A214 電位測定による腐食疲労の研究

鉄道技術研究所　小瀬　豊，小川　喜次，大平日出夫

目的　腐食電位の測定により腐食疲労過程を明らかにする。

方法　SS-41鋼板より直径10㎜の試験片を作り，最大曲応力10Kg・m，約1520rpmの小野式回転曲疲労試験機にかける。腐食疲労に際しては1N $Na_2SO_4+H_2SO_4$，pH2.2の腐食液を約320ml/h の流量で流し，試験片を濡らしながら両振応力を加える。同時に試験片の腐食電位を振動容量型電位計で記録させ，また排出される腐食液のFe を比色定量し，腐食速度の経時変化を求めた。

結果　1）図1のdryのSN線より疲労限 $\sigma_\omega=23$ Kg/㎟ である。wetのSN線は応力 $\sigma=10\sim24$ Kg/㎟ ではほぼ直線で下降する。　2）図2で $\sigma=0$ の電位は始めの2～3hを除き約－530mVの一定値を保つが，$\sigma=10\sim16$ では途中より卑に変化し破断に到る。$\sigma=20$ では一定電位の時期は明確でないが，1.5h附近でそれらしい傾向が認められる。疲労限以上の $\sigma=24$ では始めの山も低く急激に卑に下がる。　3）腐食速度は $\sigma=0$ でも漸増しているが，応力が加わると，とくに電位が卑に移行するとともに顕著に増加する。　4）電位が水平になつてから卑に移る時期の大体の時間，繰返数を表に示す。wet-dry 2段疲労実験から，これまでの時期はU.R.Evansのいう“Incubation Period”（略してI.P.）と一致することがわかつた。

	$\sigma=24$	$\sigma=20$	$\sigma=16$	$\sigma=12$	$\sigma=10$
卑に移行し始める時間(h)	<1	1.2～1.7	3.5～4.5	8.5～9.5	15～17
同上繰返数 N	$<9.1\times10^4$	$1.2\sim1.6\times10^5$	$3.2\sim4.0\times10^5$	$7.7\sim8.7\times10^5$	$1.4\sim1.6\times10^6$
腐食切欠係数 k_c	—	1.15	1.44	1.92	2.30

5）以上から考えられる $\sigma<\sigma_\omega$ の腐食疲労過程は，i）$1\leqq k_c<\sigma_\omega/\sigma$，ii）$k_c\fallingdotseq\sigma_\omega/\sigma$，iii）$k_c>\sigma_\omega/\sigma$ の3段階にわけられる。i）は平滑な試験片が腐食を受け，凹部底の応力集中により試験片に加わる最大応力は漸増するが未だ σ_ω に達しない時期で，弾性変形だけで電位に対する応力の影響は少ない。ii）の段階で局部的な“すべり”が始まり陽分極の減少により電位が降下し始める。これまでがI.P.である。iii）の段階ではすべりの個所が増

すとともに激しくなり，きれつが発生進展して破断に到る。電位もますます卑に移行しσが大なる程この傾向が速やかである。

すべりの開始とともに電位が卑に移行する原因についてはさらに検討を要するが，一応，陽分極が減少すると考えられ，この反応の増加分は“Mechano-chemical”の反応とみられる。

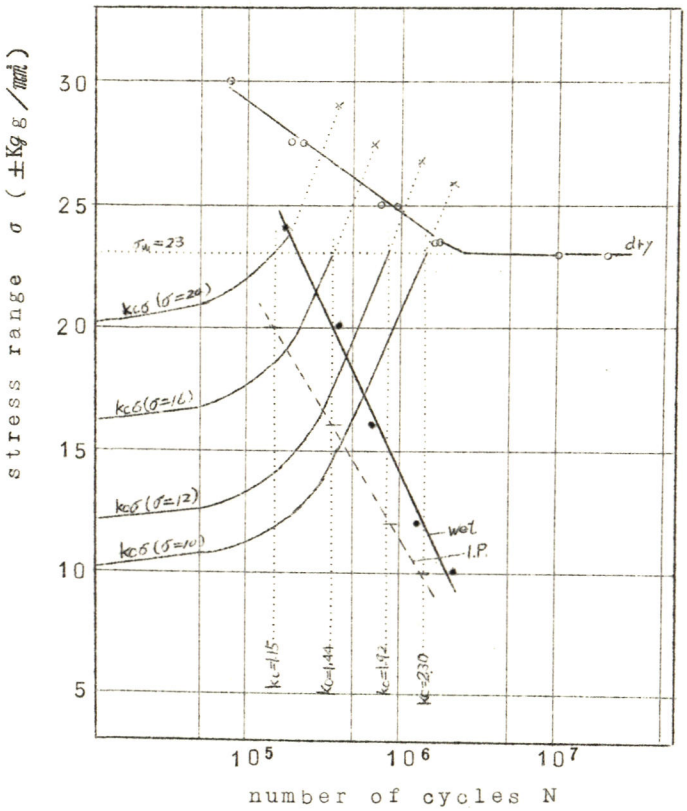


図1. Fatigue curves

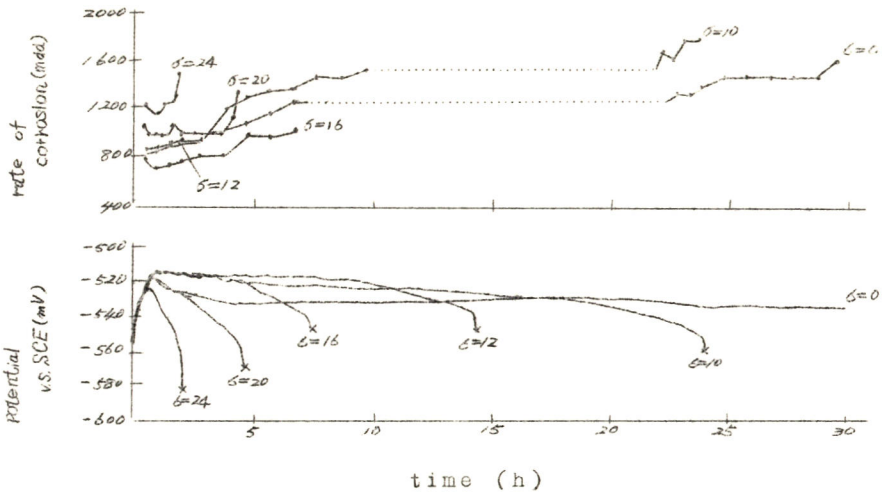


図2. Potential and rate of corrosion under alternating stress

A215 ニツケルメツキの腐食におよぼすイオウの影響(Ⅱ)

大阪府立大学工学部 古川 直治，林 忠夫，石田 武男

目的 複層ニツケルークロムメツキ系の耐食性はクロムメツキ層に存在する欠かんの部分において起こるニツケルメツキ層の腐食速度に依存する。ニツケルメツキ浴中の有機添加剤から共析するイオウはこのような腐食速度に影響を与える一つの因子となるので，その作用機構をしらべることを目的とする。

方法 ニツケルメツキ試料は$NiSO_4 \cdot 7H_2O$；240g/l，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$；37.5g/l，H_3BO_3；25g/l を含むメツキ浴を基本浴として作成した。イオウを含む試料はこれにナフタリンスルホン酸塩，パラトルエンスルホンアミド，チオ尿素，およびサツカリンを加えたメツキ浴から得た。メツキ浴中のイオウ含有量は，チオ尿素の添加量を変えることによつて調製し，約0.01から0.9wt.%のはんいとなるようにした。メツキ条件はpH＝4.0，電流密度0.04A/cm²，温度55℃である。

分極測定は硫酸イオン濃度が0.05 M/1の電解質中において，定電位法ならびに定電流迅

速法により行なつた。

結果 硫酸中におけるいろいろなニツケルメツキの定電位アノード分極曲線においてイオウを含む試料の腐食速度が純度の高い試料より大きく，不働態化反応が抑制されることが認められた。また長時間試料の電解を行なうと局部的な腐食現象が観察された。図1は活性態の電位におけるニツケルメツキの腐食速度におよぼすイオウ含有量の影響を示す。試料の溶解速度はイオウの含有量が増大するにつれて上昇するが，比較的含有量が少ない場合においてその差が顕著である。これはイオウの含有量が増すにつれて活性点が増すとともに平均化してくるものと考えられる。

図2はイオウ含有量の異なる試料の定電流迅速分極曲線を示す。すべての試料についてカソード側の分極抵抗がアノード側より大きい。自然電極電位から離れたところにおいて，イオウ含有量が増すとともにアノードおよびカソード分極曲線が高電流密度側へ移行し，腐食電位は卑な電位方向へ変動する。このことから，局部アノード反応の平衡電位が，かなり卑方向に移行するとともに，水素還元のカソード反応もイオウの存在により活性化されているものと考えられる。

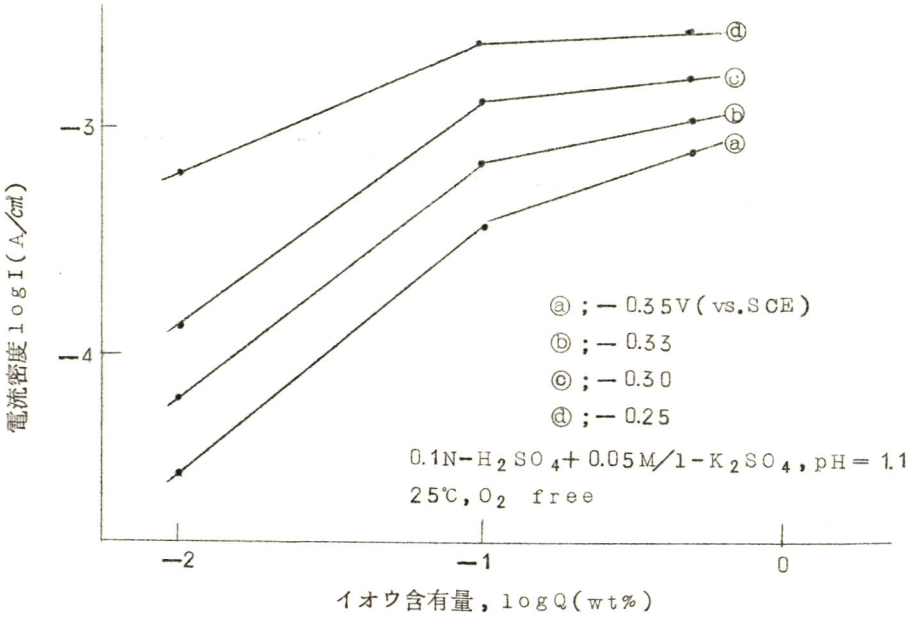


図1. ニツケルメツキの溶解速度におよぼす，イオウ含有量の影響（定電位法）

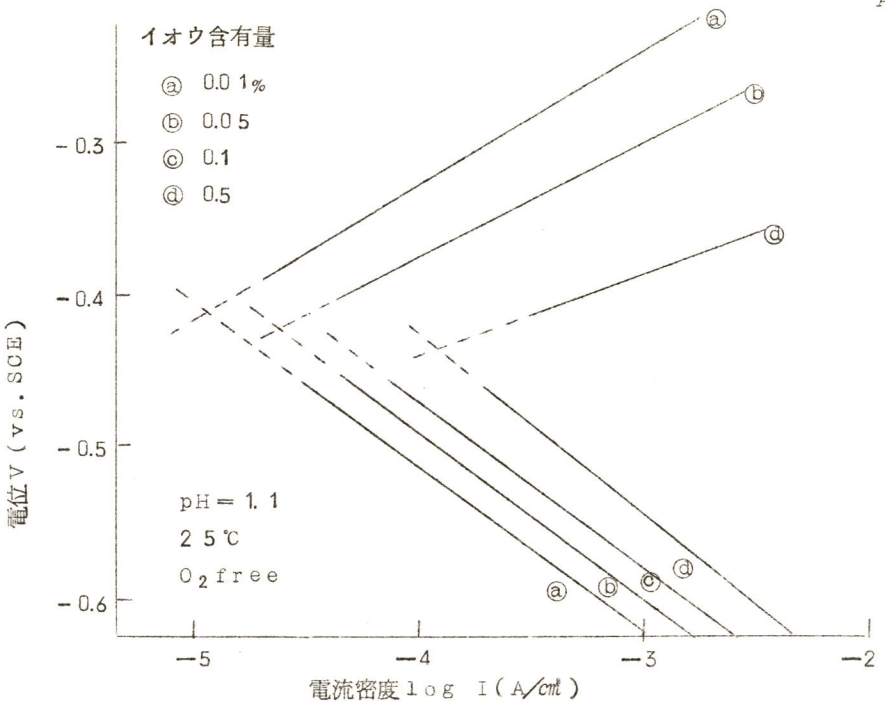


図2. イオウを含むニッケルメッキの分極曲線（定電流迅速法）

A216 H_2SO_4溶液中におけるPb-Sb系合金の腐食（第2報）

松下電器産業㈱中央研究所　関戸　聰，加藤　貞夫
福田雅太郎

目的　第32回大会においてPb-Sb合金の腐食を交換電流，陽極酸化時の電位変化および重量損失の測定によつて検討した。本報ではE_0，水素ガス発生量，スイープレートを変えての溶解（腐食）電流および各電位での瞬間電流の測定を行ない相互の関連をさらに検討した。

方法 (i) E_0 の測定‥‥ $Pb(NO_3)_2$を用いてPb^{2+}濃度を変え，平衡電位を測定して求めた。合金になつた場合のPb の溶解の$-\Delta G_0$ をこれによつて検討した。 (ii) 水素発生量の測定‥‥ 比重1.28のH_2SO_4中での自然発生水素をガスビユレツトで測定し，Sb 析出との関係をこれによつて検討した。 (iii) 溶解（腐食）電流の測定‥‥ ポテンショスタットでスイープレートを変え，各溶解金属ごとに電気量を求め$Q = Q_{ox} + Q\,diff = Q_{ox} + KC\nu^{-\frac{1}{2}}$（ただし$\nu$：スイープレート）から，拡散依存および非依存電気量をグラフ上から求めた。[1,2] (iv) 瞬間電流の測定‥‥ ポテンショスタットで印加電圧を設定し，0.3秒後の電流をメモリースコープから求めた。これから，速度論的パラメータを算出した。

結果 E_0 の測定値には大差はないが，腐食の大きいものはやや卑となつた。

水素発生量はi_0 およびSbのQ_{ox}とSb含量の4.5％以上を除いて傾向的に類似した。

溶解電気量の上から組成的に少なく，しかも電気化学的に貴であるが，sb の溶解が多いことを示している。

瞬間電流の測定値からのi_0 は水素発生量，SbのQ_{ox}と傾向的に似ており，矩形波を用いたものともほぼ似た傾向を示した。化学量数は約1であつた。このように重量損失を除く諸測定値はほぼ似た傾向を示すところからSb の溶解がPb より早く（或いはβ相）行われ，Pb が溶解 Sb と交換反応を起して溶解（恐らく$PbSo_4$の形）するものと思われ，溶解sb が多いと析出Sb も多く水素発生も多くなるのであろう。重量損失は附着酸化物量が変らぬところから，合金層の欠損によつてきまるであろう。

文献 1) R.A.Osteryoung, g.Lauer and F.C.Anson; J.Electrochem. Soc. **110** (8) 936(1963)

2) P.Delahay; New instrumental methods in electrochem. P118(1954) Interscience Pub.

3) 外島忍；基礎電気化学P384(昭40)朝倉書店

MEMO

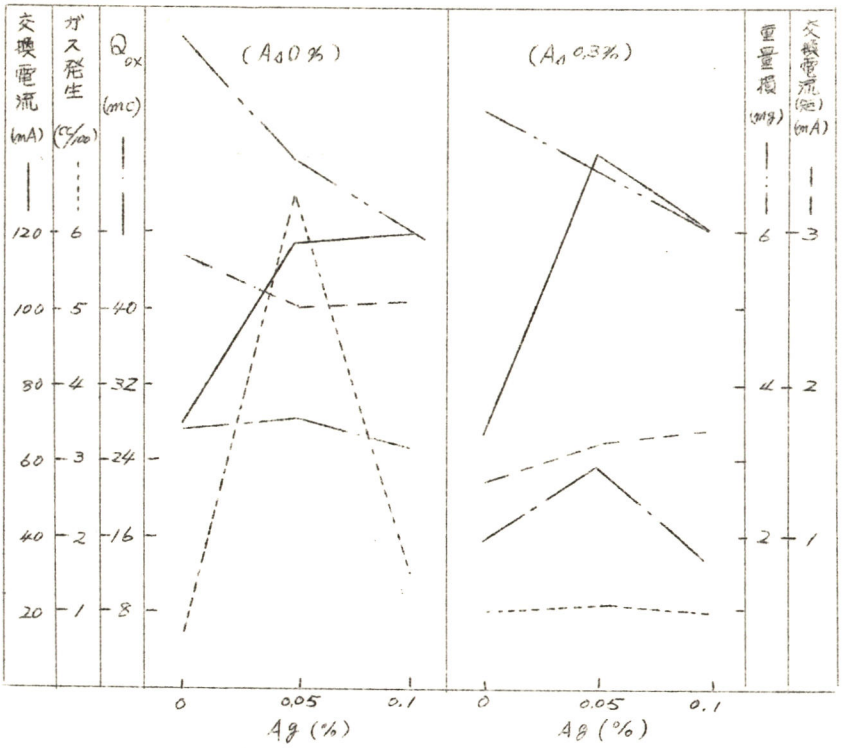


図 1.

A217 不銹鋼の孔食発生に及ぼすアニオンの影響

北海道大学工学部 岡本 剛，石川 達雄，林 繁

不銹鋼の腐食現象に溶液中のアニオンが影響を及ぼすことが知られている。しかしながら従来腐食の研究はその多くが硫酸溶液中で行なわれ，アニオンの影響についてはあまり研究されていない。そこでSO_4^-，ClO_4^-，NO_3^-，CH_3COO^-イオンを含む酸性溶液を用い，一定電位に設定した不銹鋼の孔食発生の誘導時間に及ぼす。これらのアニオンの影響を調べた。試料は市販の304 不銹鋼板（8×10×2mm）を用い，研磨紙で表面仕上げし，1100℃，15 min 真空焼鈍した後，40％H_2SO_4溶液中50℃，5min エッチングした。溶液は0.1

A217

mol/l $HClO_4$溶液にSO_4^-, ClO_4^-, NO_3^-, CH_3COO^-のNa塩を，各々0.1mol/l溶解させたものを使用した。またpHの調整にはNaOH溶液を用いた。実験は50℃, N_2ふん囲気中で行い，上記の種々のアニオンを含む酸性溶液中で，試料を定電位装置を用いて一定電位に60min保持し，不働態化させた後Cl^-イオンを添加する。そして電流が急激に増大するまでの時間，すなわちpit生成までの誘導時間を比較することにより孔食発生に対する共存アニオンの影響を検討した。まず$HClO_4$-Na_2SO_4（pH＝1.15）溶液を用い，孔食発生までの誘導時間に及ぼす電位，ならびにCl^-イオン濃度の影響を調べた。不働態領域＋100mV～＋800mV（vs. S.C.E.）のいくつかの電位について誘導時間を比較した結果，＋300mVの時に誘導時間が最も短かく，それより卑な電位でも貴な電位でも誘導時間は長くなつた。また，Cl^-イオン濃度に関しては0.2mol/l以下では実験時間（100min）の範囲内で，pitの生成は認められず，Cl^-イオン濃度が増すにつれて誘導時間は急激に短かくなつた。この結果に基づいて＋200mV，Cl^-イオン濃度0.3mol/lの条件下で各種溶液中での誘導時間のpH依存性を調べた。その結果いずれの溶液中でもpH＝1～2.5の領域ではpHに依存せず，ほぼ一定の誘導時間を示し，pH＝1より小さい領域では急激に減少する。一方pH＝2.5～3より高い領域では急激に増大する。またpH＝1～2.5の領域で，各溶液中での誘導時間は次の順序に従つて短かくなる。

$$SO_4^{2-} > NO_3^- > ClO_4^- > CH_3COO^-$$

孔食が発生するためにはまず不働態被膜表面の活性点でアニオンと塩素イオンとの吸着競合が起り，アニオンの吸着力が弱い程，孔食が起き易くなるであろう。ここで得られた結果は，したがつてアニオン間の吸着の強さの順序を示すものと考えられる。酸化物のない白金表面におけるアニオンの吸着し易さの順序は$Cl^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$であることが知られており，この順序はここで得られた結果と対応させることができる。

MEMO

A218 塩化物水溶液中でのパラジウムおよびパラジウム－白金合金の不働態化特性

横浜国立大学工学部　高橋　正雄，神崎　愷

目的　食塩電解用の新しい不溶性電極として，現在開発研究が進められているチタニウム－白金電極は，耐食性の点で非常にすぐれているが，塩素過電圧が大きいという欠点がある。この問題に対しすでに演者は (1) Pt の過電圧の上昇は，Pt 表面酸化層が過電圧の小さい PtO から大きい PtO_2 へ変化するために起ること，(2) 塩素の発生電位では速度の差こそあれ，Pt は必ず過電圧が大きくなる宿命にあること，(3) パラジウム電極は塩素発生電位では PdO_2 が安定で，この塩素過電圧は非常に小さいことを報告した。Pd 電極は過電圧の点で，Pt よりすぐれているが，食塩電解時の高温，濃厚な塩素イオンを含む溶液中での耐食性の点で Pt より劣つている。本研究はこれらの条件下の Pd の不働態化特性および Pt を加えて耐食性の改善をはかつた Pd－Pt 合金の特性を明らかにした。

方法　試料は径 1mm の線で，純 pd およびこれに pt を 10，30，50，80，90 wt% 加えた Pd－Pd 合金を選び，80℃，5 m NaCl 水溶液の pH を 8～4 に変化させた場合の不働態化特性を $10 mv \cdot sec^{-1}$ のアノード方向への電位走査法により，分極特性を X－Y 記録計に自記させて求めた。

結果　図 1 は $[Cl^-] = 5\ g \cdot ion/l$ の場合の $Pd-Cl^- - H_2O$ 平衡図であり，酸性での不働態には大きな溶出電流が予想される。図 2 は純 pd について，pH8 の例である。わずかな溶出で $Pd(OH)_2$ の生成電位に達し，電位の上昇につれて次第に溶出電流が増加し，$Pd(OH)_4$ の生成電位をはるかに越えて大きな溶出があつて，はじめて不働態化被膜が生成して，塩素の発生となつている。溶出電流のピークは 40 mA/cm² であるが，pH を 0.5 ずらした 7.5 では，700 mA/cm² へと急増し，不働態化のために 12,000 ミリクローン/cm² もの溶出となる。これに対し Pt の添加は，10 wt% ですでにいちじるしい効果を示し，$\frac{1}{3}$ 以下となる。食塩電解は pH4 ぐらい行なわれるので，この条件下の不働態化特性が重要である。pH 4～5 では Pd－Pt (50 wt%) 合金でも，相当の溶出を示すが，あらかじめ塩素イオンを含まない水酸化ナトリウムや硫酸塩水溶液の中でアノード処理を行ない，緻密な PdO_2 被膜を生成させ

たものは〔Cl^-〕5g・ion/l，pH4，80℃の溶液に浸けた場合にただちに被膜は破壊しないので，わずかな補修の電気量で不働態化し，塩素を発生させる不溶性電極として使用することができる。

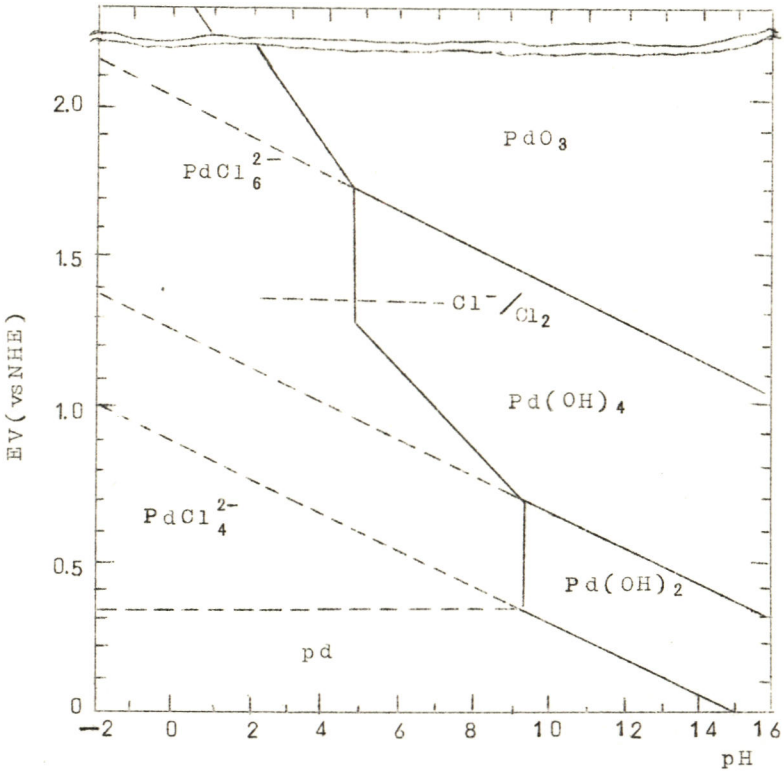


図 1.　Pd-Cl^-—H_2O系電位—pH関係図

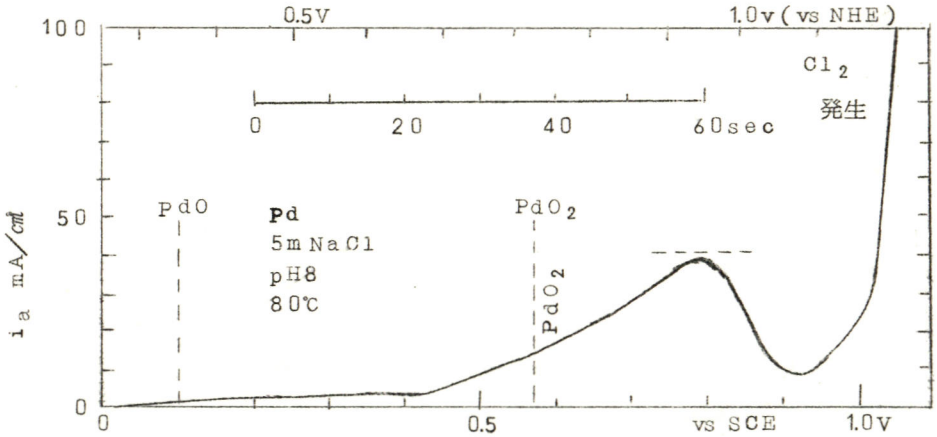


図 2.　Pdの不働態化特性

A219 アルミニウムの熱電池腐食

慶応義塾大学工学部　太田　守彦，岸　富也
永井　隆，武井　武

目的　熱電池腐食の基礎的研究として，塩化物水溶液中のアルミニウムについて，熱電池高低両極の腐食に対する熱電池電流の作用を明らかにする。

方法　電解質水溶液には３％ＮａＣｌを用いた。熱電池は２本の円筒状のアルミニウム管を同心円状に並べたものである。内側の管を高温極とし，その内側を水蒸気で加熱した。内外両管の間に電解質水溶液を水蒸気を向流に流し，外管を低温極とした。水蒸気は約１２０℃，電解質水溶液は２０～３０℃とした。このような型の熱電池を用いて，高低両極の自然腐食量（両極を短絡しないときの腐食量）および自然電極電位の経時変化を測定した。次いで高低両極を短絡し，この時流れる熱電池電流および両極の腐食量の経時変化を測定し，これらを自然腐食量と比較検討した。腐食量はいずれも電極の重量変化によつた。

結果　自然腐食においては，高温極ではその重量が増加し，低温極ではその重量が減少する。高温極の電極増量は水酸化物などの腐食生成物の沈着などによるものと考えられる。自然電極電位の測定結果からこの系においては高温極がアノードとなることが判つた。さらに熱電池を短絡した場合には熱電池電流によつて，高温極ではその重量増加が減少し，低温極ではその重量減少が減少する傾向が見られた。そしてこれらの変化は通常熱電池電流より推定される腐食量より遙かに大きく，各電極での自然腐食量とほぼ同程度であることが明らかになつた。そこでこれらの現象について検討を加えた。

ＭＥＭＯ

A220　アルミニウの腐食に及ぼすフッ素イオンの腐食促進機構

東京理科大学理学部　加藤　正義，渡辺　順之

目的　前報に示したようにクエン酸またはF^-各単独の溶液中ではAlはほとんど腐食されないのに，両者の混合溶液中では著るしい腐食を生ずる。この現象はF^-のAl酸化皮膜に対するする特異な作用にもとづくものと推定されるので，これらの溶液中での酸化皮膜の腐食挙動を調べた。ただし腐食液中で自然に生ずる皮膜を剝離することは困難なので，陽極化成した皮膜を試料とし，この結果が自然腐食時の表面酸化皮膜の場合にも類似的に適用できると仮定して考察した。

方法　15％H_2SO_4中にAl箔（99.99％）を浸漬し，5℃，15 mA／cm²で2hr,30min，陽極酸化した試片をHg_2Cl_2溶液中に入れて皮膜を剝離し，この皮膜を20hr水洗→20hr真空乾燥→秤量後，(A) pH＝3.5の1M／l クエン酸溶液，(B) pH＝3.5の1M／l クエン酸＋10^{-1}M／l NaF 混合溶液，および (C) pH＝7.0の10^{-1}M／l NaF 溶液，の各液中に120hr浸漬した後，液中に残つた皮膜または不溶解残渣を沪別し，同上の操作で水洗，乾燥した後秤量し，重量変化率を測定した。

結果　表1にその重量変化率（始めの皮膜重量に対する比率％）を示した。プラスは増加率を，マイナスは減少率を表わす。

表　1.

	重量変化率	浸漬前pH	浸漬後pH	浸漬後の皮膜形状
A	－　0.22％	3.5	3.5	全然変化なし
B	＋　9.89％	7.0	10.3	皮膜崩壊
C	－87.53％	3.5	3.5	皮膜ほとんど消失

この結果から(C)液による酸化皮膜の溶解機構を次式のように推論した。$Al_2O_3 + 6F^- + 3H_2O \rightarrow 2AlF_3 + 6OH^-$ ……(1)　$AlF_3 + H_3cit^- + 3OH^- \rightarrow Alcit^- + 3F^- + 3H_2O$ …… (2)

(A)液では(1)(2)反応共起らず，(B)液では(1)反応のみが起り，皮膜は崩壊するが，生成したAlF_3

が難溶解性であるために溶解せず残渣として残る。硫酸陽極酸化皮膜中には10数%のSO_4^{2-}が含まれているとされているが，その分を考慮してもなお(1)反応によつて不溶解分の重量増加が起るはずであり，また(1)反応よりpHも増加するはずゆえ，これらはみな表1の結果と一致する。これに対し(C)液ではクエン酸がAlF_3に作用して，これを可溶性のキレートに変えるので皮膜は殆んど溶解し，表1のような大きな減量を示す。つまりF^-はクエン酸のようなキレート化剤の共存する場合にのみ，皮膜の溶解反応に触媒的に寄与し，皮膜の保護作用を妨害する結果，地金とキレート化剤との直接的反応を許し，腐食を促進すると推論した。

A221　アルミニウムの腐食に及ぼすキレート化剤（クエン酸）の影響

東京理科大学理学部　加藤　正義

目的　腐食の平衡論的考察にはPaulbaix　図が有力であるが，キレート化剤を含む液中での腐食の研究には未だあまり活用されていない。そこでここではAl と安定な可溶性キレートを形成するクエン酸を選び，この溶液中におけるAl の腐食挙動を調べ，その結果をAl－クエン酸－水系のpH－電位図と比較考察した。またクエン酸に少量のF^-を加えた時に，腐食が著るしく促進されるという特異な現象を認めたので，同様の立場から考察した。

方法　十分な注意を払つて前処理を行なつた[1]Al試片（99.99%），25℃の腐食液中に24hr浸漬した後，その重量減より腐食速度（mdd）を求めた。

結果　既報[2]で求めたAl－クエン酸キレートの安定度定数およびその他のイオンの熱力学的数値にもとづいて，Al－p[cit^{4-}]－電位の三元系平衡図（立体図）の投影図を画き，これから一例として全アルミニウム濃度Σ[Al]＝10^{-2}mol/l，全クエン酸濃度Σ[cit]＝1mol/lの時のpH－電位図を書いた（図1）。図1より明らかなようにpH＝9.5～10.5付近の$Al(OH)_3$領域を除いてはすべて腐食領域になることがわかる。ところが図1のキレートとして溶解する領域中よりpH＝3.5，5，8の溶液を選び，また$Al(OH)_3$領域のpH＝

10，および$H_2AlO_3^-$の安定領域であるpH＝12の各溶液中におけるAlの腐食速度を測定したところ，pH＝12の場合にのみかなり腐食され（1800mdd），その他のpH域ではほとんど腐食されず（0.5〜40mdd），平衡論的な推定と異なる結果が得られた。

しかし一方自然電極電位は酸性域においては図1に示した電位よりもはるかに貴である（−0.6 V vs. S.C.E.）ので，上記の結果は腐食液中において表面酸化皮膜があるために，その保護作用によつて腐食が抑制されるためであると考えられる。

しかしpH＝3.5のクエン酸溶液にF^-を少量添加すると，特異な現象を示し，自然電極電は卑になり，腐食速度は著るしく増大することが知られた（図2）。これは次に講演する理由によつて，F^-が表面酸化皮膜と反応してその保護作用を減ずるためである。したがつて皮膜の影響さえなければpH一電位図の示す通りに，クエン酸によつて著るしく腐食されることが知られた。

文献　1）　加藤，工化誌，Vol.68，1636（№9）（1965）

2）　加藤，工化誌，Vol.69，№2（1966）

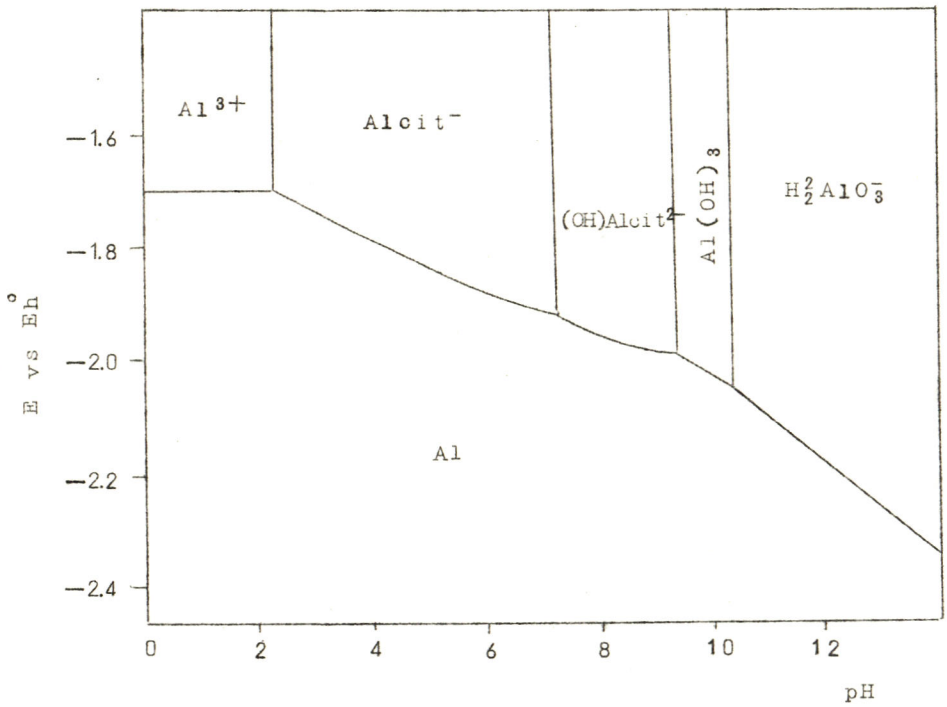
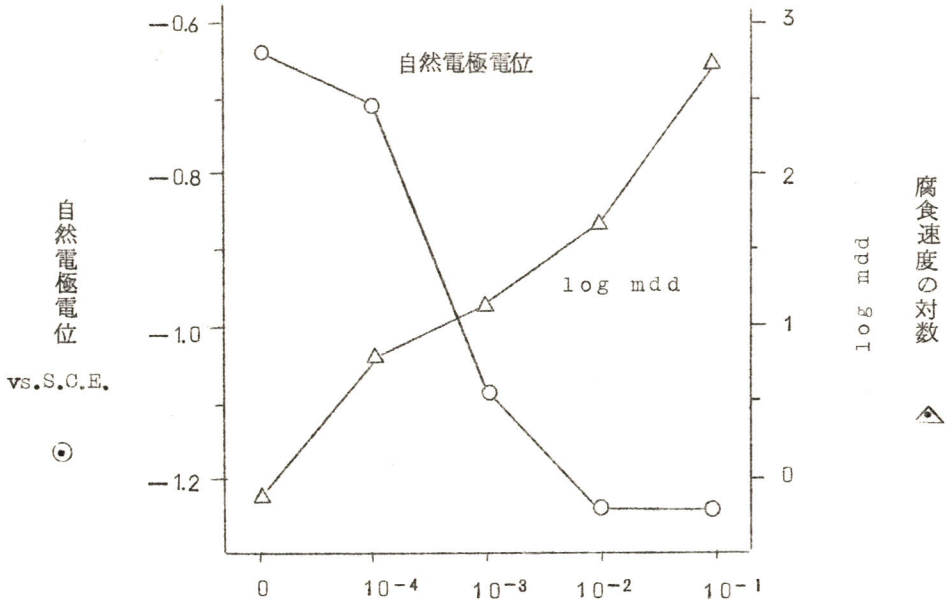


図　1.



pH＝3.5のクエン酸に添加したNaFの濃度（M/l）

図 2.

A222 アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食抑制剤としてのアリザリン誘導体の効果

青山学院大学理工学部　早川　保昌，三原　紘子

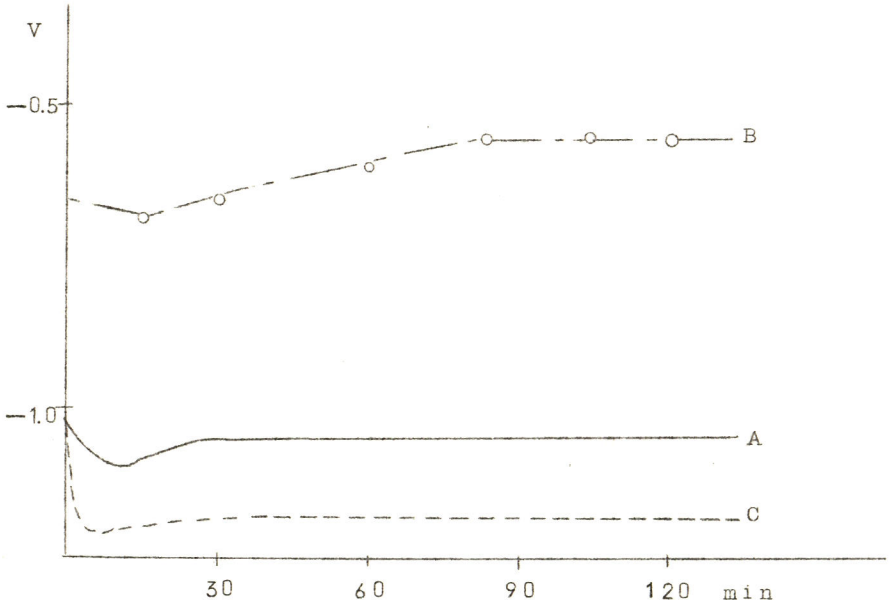
金属アルミニウムがアルカリ性浴中においておこす腐食は，キーレイト化剤を添加して抑制されることがある。さきにO－ヒドロオキシアゾ化合物，8－ヒドロオキシキノリン誘導体，O－アミノフエノール，EDTAなどについての実験結果から，キーレイト生成が可能なpH域においてしかも不溶性のキーレイト化合物が生成される時に限つて腐食が抑制されることを明らかにした。

A222

本報告ではアントラキノン系統の色素の効果についてのべる。アルミニウムと堅牢な不溶性キーレイトを作るアリザリンなどは腐食を抑制し，アリザリンと似た構造であるがスルホン酸基を持つため可溶性キーレイトを作ると考えられるRed Sなどは腐食をむしろ促進していることが明らかにされる。

方法 厚さ0.3㎜，純度99.8％のAlの薄板の1㎠を残して絶縁塗料で被覆したものをアルカリ浴（NaOH 水溶液）に浸し，飽和甘汞電極を対極として自然電極電位の経時変化を測定した。

測定結果 一例を図に示す。アリザリンを添加した場合，電位がかなり貴方向に移動して抑制効果を示しているが，スルホン酸基を有するRed Sの場合には電位は卑の方向に移動して抑制というよりはむしろ腐食を促進している。



A添加剤なし
Bアリザリン0.1％添加
C RedS0.1％添加

自然電極電位の経時変化浴：pH 10

図 1

B

101~121

202~220

B101 各種陽極材料によるコルベ反応機構について

東京工業大学理工学部　佐藤　則雄，杉野喜一郎，関根　太郎

目的　コルベ電極反応の研究は白金電極を用いたものについて多く報告されており，白金以外の陽極を用いて系統的に実験を行なつているものは少ない。著者らはすでに白金を含む各種陽極材料を用い，酢酸塩およびプロピオン酸塩の水，メタノール，氷酢酸ならびにプロピオン酸溶液における陽極反応に関する研究を行なつてきたがそれらは数次にわたつて発表した[1),2),3)]。

ここではこれまでに得られた結果を総合的に考察し，コルベ反応機構に関する見解を述べることにする。

方法　既発表文献中にあるのでここでは省略する。

結果　今迄に得られた結果を簡単に記述すると次のようである。水溶液電解では典型的なコルベ反応生成物を与える電極は白金電極で，エタンの生成電位は1.9V（vs.S.C.E）以上である。一方二酸化鉛および黒鉛電極は白金電極で示される電位より低い電位でメタノール或は酢酸メチルを生成する。金，パラジウム電極はいずれも単純な酸素発生のみを示し，各電極で陽極反応の内容が異なる。

メタノール溶液電解では高電位（2.0V以上）を示す白金．金電極は炭酸ガス，エタンを生成するが二酸化鉛電極は電位も低く（1.2～1.4V），生成遊離基と溶媒との反応が優先し，炭酸ガス，エタンは生成しない。黒鉛電極においてはコルベ反応生成物は酢酸メチルである。

氷酢酸中の電解では白金，金，パラジウム，二酸化鉛電極はいずれも高電位（2.0～2.1V）に陽極反応を示す電位があり，炭酸ガスとエタンを生成する。黒鉛電極はこの場合も前4種電極より電位は低く生成物は酢酸メチルである。これらの結果を総合すると酢酸イオンの放電と遊離基（CH_3 COO・）生成に後続する反応が電極材料と溶媒により著しく異なることを示している。これら得られた結果を整理することにより三つの反応種別とその電位範囲を明らかにすることができた。

文献　1）k.Sugino，T.Sekine，N.Sato　Electrochem. Tech.，**1**，112（1963）

2）佐藤則雄，関根太郎，杉野喜一郎　電化，**34**，34（1966）

3）N.Sato，T.Sekine，K.Sugino　Extended Abstract，Electroorganic Div.，

B101
B102

P. 69 San Francisco May (1965)

なお本会29, 30, 31, 32 回および北陸大会講演 (1965)

B102 ジアルキルシアナミドの陰極反応について

東京工業大学理工学部 竹中 慎司，関根 太郎

目的 従来の電極反応の解析は水溶液中で行なわれたものが多いが，近年になつてこれら反応に於ける水の影響を除いて，非水溶媒中での電気化学的解析を行なおうという試みが盛んになつてきた。この場合の溶媒としてはもちろん非プロトン溶媒が対象となる。現在この目的のために常用されている非水溶媒の他に，新たな非水溶媒を見つけてその電気化学的性質を調べることを最初の目的とした。そこでジアルキルシアナミド($(CH_3)_2NCN$, $(C_2H_5)_2NCN$, $(C_3H_7)_2NCN$) をとりあげた。しかし一般にはジアルキルシアナミドの無機塩溶液は電導性がきわめて低く，ポーラログラフィーにおける，適当な基礎液用溶媒としての性質を備えていないことがわかつた。しかし $(CH_3)_2NCN$ に LiCl を加えたものについてだけは，一見 Li の放電とみられる電流の起ち上りが観察された。そこで $(CH_3)_2NCN-LiCl$ 系について，さらに検討を加えることにした。

方法 $(CH_3)_2NCN$ に LiCl を添加したものについて，上記のようにポーラログラフィー的手法で解析を行うと共に，水銀を陰極としてマクロ電解を行つた。

結果 (1) マクロ電解による陰極主生成物として，$(CH_3)_2NCN$ の三量体である hexamethylmelamine が得られた。この反応は over all の反応式よりみて電子は関与していないが，通常の熱反応のみでは起らない。(2) 電極電位のポーラログラフィー的解析およびマクロ電解の電流電位曲線の測定はほぼ類似している。鉛および白金陰極では −2.5〜−2.9 volt vs SCE，水銀では −1.8 volt vs SCE でそれぞれ電流の起ち上りを示す。これはほぼ Li の放電電位を示めしている。(3) リチウムカチオンとして C_2H_5OLi を加えても，hexamethylmelamine への反応が起らなかつたことより，電解において，リチウムが放電

した後，これがリチウム金属として，直接$(CH_3)_2NCN$と反応する。(4) リチウムアマルガムと$(CH_3)_2NCN$との反応では hexamethylmelamine は生成しないが，リチウムアマルガムを陰極とした場合には生成した。したがつて電極の陰分極の効果が反応に関与するものと考えられる。

以上$(CH_3)_2NCN-LiCl$系溶媒について，知見が得られた。

B103 脂肪族ケトン（特にアセトン）の全陰極反応の解析

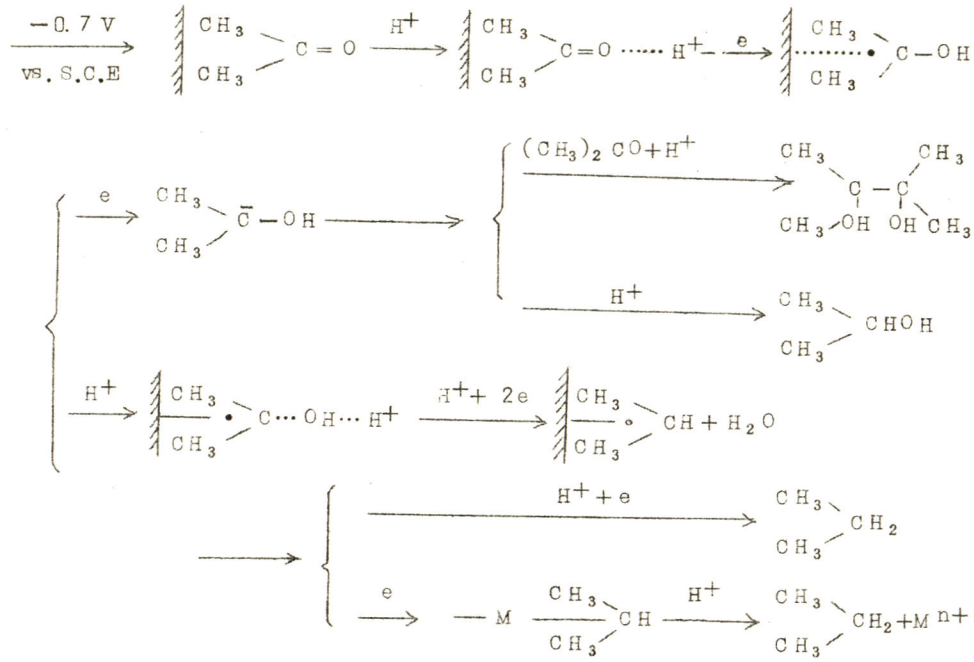
東京工業大学理工学部 矢村 昭，関根 太郎，杉野喜一郎

目的 われわれはすでに数回に亘り，脂肪族ケトン特にアセトンの陰極反応について，その反応機構を明確にするため，種々の角度から研究を行なつてきた。すなわち硫酸々性中における炭化水素生成機構[1]，第4級アンモニウム塩溶液中におけるピナコール，イソプロパノールの生成機構[2]，一般脂肪族ケトンの反応性に対するアルキル基の影響[3] などである。今回はこれらの報告を総合してその後行なつた新しい研究結果を加味して脂肪族ケトンの電解反応における全陰極反応機構を推定しようとしたのである。

方法 既発表とほぼ同様の方法を用いた。

結果 これまで報告した一連の実験結果とさらにカドミウム陰極を用いた二，三の酸性緩衝溶液中でのアセトンのマクロ定電位電解の結果（$_pH$が大になるに従つてプロパンの生成効率は減少した。$_pH$ 5 前後，陰極電位−1.6 V vs. S.C.E. 近辺ではプロパンは痕跡程度の生成となり，イソプロパノールが生成し始めた）とを総合して次のような反応機構を推定した。例えばアセトンの酸性溶液中での反応については，アセトンはまづ1電子反応によりラジカルを生成する。陰極自体が比較的イオン化しやすい傾向をもつときはこのラジカルの陰極金属への強い配位に起因して生じたアルキルラジカルの生成を経由して炭化水素生成反応が起こる。また電極上で最初に生成したラジカルがすばやくさらに1電子反応を受け，見掛け上2電子反応が進んだアニオンを生成する場合にはこれを経由して二量体，第二級アルコールの生成が起

こる。これを要約すると次のようになる。



このことからさらに一般脂肪族ケトンではその有するアルキル基の電気陰性度のちがいによつて，この電子授受反応の難易のちがいがあることが明らかにされた。

B104　カーボニル－アンモニア付加物の還元によるアミン類の電解合成

東京工業大学理工学部　武藤　泰明，市川　英一，大戸敬二郎

目的　さきに演者らはアセトン－アンモニア水溶液の電解還元を行ない，カーボニル－アミノ付加体の還元特性を明らかにするとともに，選択的にイソプロピルアミン（一級アミン）を合成する方法を見出した（電化．33，431（1965））。

今回はこれにひきつづき各種のカーボニル化合物をもちい，そのアミノ付加体の電解還元に

ついて検討した。

方法　カーボニル化合物としてはメチルエチルケトン，ジエチルケトン，シクロヘキサノンおよびn－ブチルアルデヒドをもちい，これを過剰のアンモニアーアンモニウム塩水溶液に溶解したものを陰極液とした。電解装置および処理方法はほぼ前報同様である。生成物の定量は主としてガスクロマトグラフによつたが，アミン類はいずれも塩に誘導し，精製して確認および分析を行つた。

結果　まずポーラログラフおよび定電位電解装置をもちい，アミンおよびアルコールの生成電位を測定し，スポンジ状鉛陰極の電位をできるだけアミンの生成電位付近に保ちながら定電流電解を行なつた。メチルエチルケトンではほぼ－1.5 V（vs. S.C.E. 以下同じ）にアミンの生成電位が見られ，電解の結果sec－ブチルアミンが80％以上の収率で得られた。ジエチルケトンでは－1.65V 付近に不明瞭な還元波が見られ，3－ペンチルアミンの収率は約50％に低下した。これはアミンとアルコールの生成電位が接近しており，アルコールの副成が増大するためである。またメチルエチルケトンおよびジエチルケトンでは二級アミンが全く生成せず，アミン－ケトン組成液の電解でも二級アミンは得られなかつた。これはエチル基の位置障害により二次的なケトンの付加が起りにくいためであろう。これに対してシクロヘキサノンの場合は二級アミンがほぼ一級アミンと同程度副成し，n－ブチルアルデヒドでは二級アミンのみが生成し，一級アミンは得られなかつた。これはカーボニル化合物の構造上位置障害が少なく，かつカーボニルの活性が大きいため二次的付加物が生成しやすいためと思われる。ジエチルケトン，シクロヘキサノンおよびn－ブチルアルデヒドの場合はいずれもスポンジ状鉛陰極の表面にアルキル金属と思われる黒色付着物あるいは油状物が析出し，浴電圧の上昇が認められた。シクロヘキサノンの場合はこの現象が著しく，その除去のためトルエンを添加し紫外線照射下に電解を行う必要がある。いずれの場合も炭化水素およびピナコールは生成しない。

MEMO

B105　アントラキノンの電解還元に於ける溶媒効果

九州大学工学部　坂井　渡，楠　浩一郎，宮田　勝治

目的　さきにわれわれは脱水メタノール＋ＤＭＦ混合溶媒中でのキノン類のポーラログラムの挙動について報告した。今回はそれらの変化は原料のキノンと還元生成物およびその中間体との間に不均斉化反応が生じているためであると考え，それを確かめるために種々の非水溶媒中でのポーラログラムおよび定電位電解中の電解液の電位変化を調べた。

方法　試料として昇華法により精製したアントラキノンを10^{-3} M/L の濃度で使用し，非水溶媒として脱水メタノール，エタノール，メチルセルソルブ，ジメチルホルムアミド(DMF)，ジメチルスルホキシド(DMSO)，支持塩として 0.1 M/Lの塩化リチウムを使用した。まず各溶媒およびメタノール＋ＤＭＦ，メタノール＋ＤＭＳＯ混合溶媒中でのポーラログラムを調べ，次にメタノール＋ＤＭＦ系について，約７０mℓ の試料液を－1.1 Vで定電位電解し，電解時間にともなう電解液の電位変化を白金板を指示電極とし，ガラスフイルターでへだてた水銀プールに対して測定した。

結果　ポーラログラムはメタノール，エタノール，メチルセルソルブ中では一段波であり，ＤＭＦ，ＤＭＳＯ中では二段波で，第二波の波高は第一波の波高よりわずかに小さい。メタノール＋ＤＭＦ混合溶媒では図１のようにメタノールが３０％以上になると一段波になる。メタノール＋ＤＭＳＯ系でも同様にメタノールが５５％以上になると一段波になる。電解液の電位変化も図２のように同じ溶媒組成の範囲で一段波から二段波に変化する。これらの変化は試料のキノン（Ｑ）と還元生成物のキノンジアニオン（$Q^{=}$），およびその中間体のキノンアニオンラジカル（$Q^{\cdot -}$）との間に次のような不均斉化反応が生じていると考えれば説明できる。

$$Q + e \longrightarrow Q^{\cdot -} \qquad (\text{第一波}) \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$Q^{\cdot -} + e \longrightarrow Q^{=} \qquad (\text{第二波}) \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

$$Q + Q^{=} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} 2Q^{\cdot -} \qquad (\text{不均斉化反応}) \cdots\cdots (3)$$

ただし$K = [Q^{\cdot -}]^2 / [Q][Q^{=}]$ である。(3)の反応を考慮した理論的電流電位曲線は次式で示される。

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2F}\left\{ \ell m \frac{i}{i-i_d} + \ell n \frac{\sqrt{(2i-i_d)^2(k-4)+4i_d^2}+(2i-i_d)\sqrt{K}}{\sqrt{(2i-i_d)^2(k-4)+4i_d^2}-(2i-i_d)\sqrt{K}} \right.$$

Kをパラメーターにして E－i 曲線を描いてみると，Kが大の時は二段波であり，Kが小さくなるにつれて一段波に変化する事がわかり，実験結果とよく一致する。

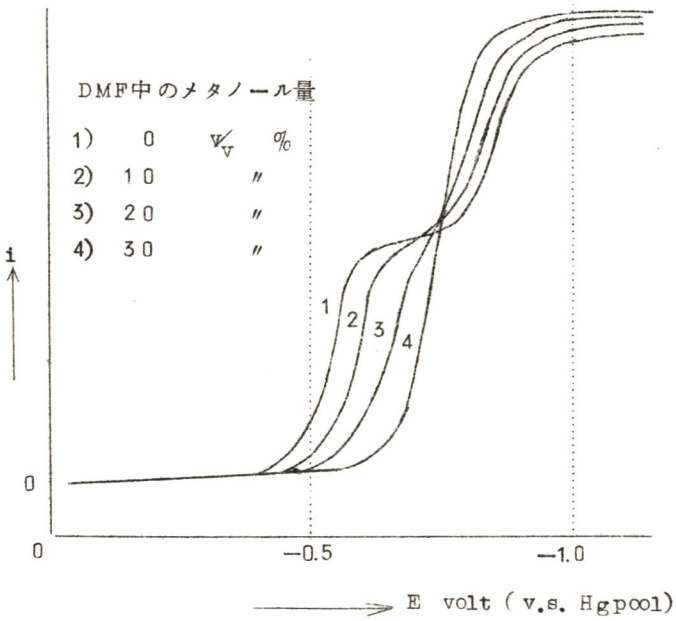


図 1. メタノール＋DMF系のポーラログラム変化

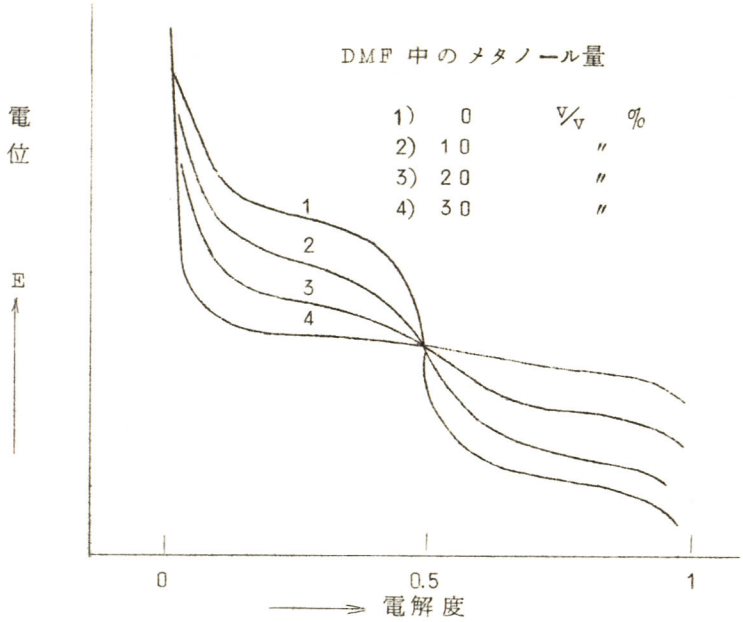


図 2. 電解度（電解時間）に対する電位変化

B106 ラウリン酸カリウム水溶液中の白金陽極の挙動

徳島大学工学部 久野 武夫，寺沢 敏夫，松井 弘

白金陽極を用いてラウリン酸カリウムの水溶液を電解した場合 1.6～1.8 V vs. S.C.Eから 2.6～2.8 V vs. S.C.Eへの電位の転移現象が見られるが，このことについてさらに知見を得をために各種条件での電位 ー 時間曲線を観測した。

1) 電極電位を準静的に一定速度で陽分極させた場合 1.8 V付近に極大電流密度を示し，2.0～2.5 Vの間はほとんど電流が流れず，2.6 V付近より再び電流が増加する。

2) 1.8 Vの極大電流は掃引速度に依存し，その速度が大きくなるに従い増加する傾向にある。

3) 電極電位を 2.8 Vまで分極させたのち Cathodic な方向に掃引した場合も 1) と同じ傾

向を示すが，1.8Vにおける極大電流は掃引速度に大きく依存し，速度が大きくなると著じるしく減少する。

4）定電位下における電流の時間的変化はその設定電位によつて異つた型の変化を示す。さらに一定電流で分極して特定の電位になつたのち，微小逆電流を流して酸化皮膜の還元に要する電気量をシンクロスコープで観察した。

5）水酸化カリウム単独溶液中では電位とともに電気量が増す。これにラウリン酸カリウムが共存した場合，1.6V付近までは水酸化カリウム溶液と同様の傾向を示すが1.8V以上の電位にあつては1.6Vにおける値よりも減少する。

これらのことより電位転移は電極表面上におけるある種の反応中間生成物が重要な役割を演じているものと思われる。

B107　α－アルサニール酸の電解合成

熊本大学薬学部　安河内一夫，武藤　博，岩永　昭光
占部　則明

目的　

の化学的還元はアルカリ性で塩化鉄を触媒として行なわれているが[1]，水酸化鉄がゲル状沈澱となるために沪過に長時間を要するという欠点がある。そこでこの還元を電解法で行ない，所要時間の短縮および収率が向上する合成条件を求める事を目的とした。

方法　電解に関する従来の報告の中　1）酢酸ソーダ（1N）中でPt極を陰極として還元した場合，微量のα－アルサニール酸が得られた[2]。

2）アルカリ性溶液中では$As(OH)_2$基は還元されない。[2),3)]

3）アルカリ性での$NO_2 \rightarrow NH_2$の還元は一般に困難であるが，触媒としてアルカリ溶液中で不溶性の水酸化物を生ずることなく，しかも不溶の金属という点からCu，Fe，Ni，Pb

などの粉末を利用すれば，還元の可能性がある[4]。

以上の3項目を参考にして，Cu，Fe，Pb 粉を触媒として，カセイソーダ溶液中で o－Nitrobenzene arsonic acid の還元を行なつた。

電解装置　両極は素焼円筒で隔離し，各電極は触媒と同一金属を用い，陽極は板状，陰極はパイプラセン状の金属を使用した。電解中は N_2 ガスを通気し，マグネテイツクスターラーによるかく拌を行なつた。電源は柳本製作所の定電位電解装置を使用した。

結果　1）Cu 極－Cu 粉の組み合わせの場合のみ目的物が得られ，無触媒および他の金属触媒を使用した場合はアゾキシー，アゾー，ヒドラゾ化合物などが生成し，目的物が得られなかつた。

2）Cu 粉を触媒とした場合，アルカリ濃度，電解温度，電流密度，電気量，触媒の量などを因子として，実験計画法の常道に従い16個の組み合せを作り実験を行なつた。その結果，原料5gに対してCu 粉3g，4N－NaOH，反応温度25～35℃，電流密度4.76 mA/cm²，電気量は理論量の123 %の条件が最高で収率56.8 %，電流効率46%という結果が得られた。

3）この電解反応は副反応を伴い，タール状の生成物も同時に得られるが，この成分については目下検討中である。

4）o－アルサニール酸の確認はIR スペクトル，融点，呈色反応などによつて行なつた。

1）J. Johnson, et al: J.A.C.S., **45**, 1312 (1923)

2）F. Fichter, et al: Ber., **49**, 246 (1916)

3）Matsumiya, et al: Mem. Coll. Sci., Kyoto, (A) **12**, 63 (1928)

4）Chilesotti: Z. Elektrochem., **7**, 768 (1901)

MEMO

B108　トロピリデンから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，鈴木　周一
佐藤　利夫

目的　すでに報告した（水口，他，電化**34**，124（1966），水口，ほか電化第32回大会）ようにトロピリデンは酸性含水有機溶媒中でトロピリウムイオンに電解酸化されるが，水溶液中ではトロピリウムイオンはほとんど生成しない。一方トロピリウムイオンは水溶液中ないし含水有機溶媒中で$_{p}H$を4～6に保つて電解酸化することによりトロポンを生成する。今回はトロピリデンからトロポンを電解酸化によつて調製する際の反応条件を検討した。

方法　アセトニトリル，メタノール，ジオキサンなどの有機溶媒に同量の水を混合し，これに1M NaCl，$CaCl_2$，$NaClO_4$，0.5M NaH_2PO_4 のいずれかを電解質として加え，6N NaOH を滴加して陽極液の $_{p}H$ を4附近に保ちながらトロピリデンの電解酸化を行なつた。温度30℃，電極：白金板，$D_A = 2A/dm^2$。生成したトロポンは紫外部吸収スペクトルにより定量した。

結果　含水アセトニトリル系では電解質として，NaCl，$NaClO_4$，NaH_2PO_4 を用いた場合にトロポンの生成が見られるが，生成率は低かつた（NaCl の場合15％）。$CaCl_2$ の場合にはトロポンの生成は全く見られなかつたが，著量のトロピリウムイオンの生成が認められた。含水ジオキサンの系では NaCl，$NaClO_4$ を用いた場合にトロポンの生成がわずかに認められたが含水メタノール系ではトロピリウムイオン及びトロポンの生成は見られなかつた。

トロピリデンからトロピリウムイオンの生成率（65％）およびトロピリウムイオンからトロポンの生成率（57％）から考えると最初から$_{p}H$を4附近に保つ方法でトロポンの生成率が低いのはトロピリデンがこの$_{p}H$では水溶液の場合と同様にトロピリウムイオンになりにくいものと推定し，一旦酸性でトロピリデンをトロピリウムイオンに電解酸化しついで$_{p}H$を4附近に調節して酸化する方法を検討中である。

B109　フエナジン類のポーラログラフィー

日本女子大学　中村　節子
早稲田大学理工学部　吉田　忠

目的　まだ報告されていない－Cl，$-CONH_2$，$-OCH_3$ のα，βフエナジン置換体について広範囲の $_pH$ においてpolarography をおこない

1. 各物質の還元に対する挙動。
2. 置換基の還元電位におよぼす影響。
3. フエナジン核へのHammett 則の適要。

を検討した。

方法　上記置換体を合成して同一条件のもとで $_pH$ 0～12の各ポーラログラムを測定した。試料液は10％アルコールを含む緩衝液を用いた。得られたポーラログラムから還元電子数を求め，また $E_{1/2}$ － $_pH$ 曲線をえがき E_0 を求めた。さらにHammett則の検討には，通常の置換基常数を用いて $E_{1/2}$ との関係をプロットしてその直線関係をしらべた，

結果　1.　上記フエナジン置換体は，既に報告した物質とほぼ同じポーラログラムを示した。低 $_pH$ では明瞭な二段波にわかれ，それぞれ一電子が関与し，第一段波の $E_{1/2}$ は $_pH$ に依存し第二段のそれは $_pH$ に無関係であつた。また $_pH$ 4以上では $_pH$ 依存性の一段波となりその波高は二段波の全波高に等しく波の傾斜から二電子還元であると考えられる。すなわち強酸性では安定なセミキノンをへてジヒドロ体に還元され，$_pH$ 4以上では直接ジヒドロ体になるものと思われる。

2.　置換基の $E_{1/2}$ への影響はα，βとも $-CONH_2$，－Cl では核自身よりmore positive に，$-CH_3O$ では more negative に移動した。すでに報告した置換基を含めて $E_{1/2}$ を比較すると COOH＞ Cl＞ $CONH_2$＞ H＞ OH＞ NH_2 になつた。

3.　$E_{1/2}$ と核置換常数とをプロットした結果β置換体に対しては直線関係が得られた。

B111 銅単結晶(100)上への過塩素酸銅浴からの銅電着

大阪府立大学工学部　樋口　俊一，林　忠夫，石田　武男

1. 硫酸銅浴からの銅電着反応についてはすでに報告したが，電着反応に及ぼす電極素地の影響ならびにアニオンの影響について検討するために，本研究では過塩素酸銅溶液からの銅電着反応について，銅単結晶(100)面素地を電極として用い，過電圧の測定ならびに結晶生長形態の観察を行ない電着反応機構について考察した。

2. 電極素地には圧延加工法によつて作つた銅単結晶(100)面を用い，電解液として $Cu(ClO_4)_2$ 0.5M/ℓ，$HClO_4$ 1M/ℓ，25℃，を使用した。銅電着の過電圧の測定は，定電流定常法ならびにインターラプター法によつた。また銅電着試料は光学顕微鏡により結晶生長形態を観察した。

3. 0.5M/ℓ $Cu(ClO_4)_2$ −1N $HClO_4$ 中における銅電極の平衡電位は+100mV (vs. S.C.E.) を示し，過電圧の測定においては低電流密度で過電圧は非常に小さく，電流密度4mA/cm² 以上で過電圧は急激に上昇し，10 − 100mA/cm² において分極曲線にTafel式が成立することがわかつた。(i_0 =約4mA/cm²，$\frac{2.3\,RT}{\alpha_c F}$ = 80mV) なお 0.1M $Cu(ClO_4)_2$ −1NH ClO_4 中においては Tafel 勾配に変化は認められないが，i_0 = 約 0.5mA/cm² となつた。

過塩素酸銅浴 ($Cu(ClO_4)_2$ 0.5M/ℓ−1N $HClO_4$) からの銅単結晶 (100) 上への電着は電流密度によつてそれぞれ特長のある結晶形態が認められた。すなわち電流密度0.1mA/cm² においては酸性硫酸銅浴からの銅電着に類似した結晶形態(ピラミッド型)が認められた。C.D. 1mA/cm² では電着結晶は微細な四辺形層状となり，10mA/cm² では形態的には1mA/cm² の場合と類似しているが，四辺形層状が不明瞭となつた。さらに，C.D. 30mA/cm² ではほとんど方向性のない平滑な電着が得られた。

B112 銅電着における添加剤の影響(6)過電圧の時間的変化

九州大学工業教員養成所　二田　穂積・宮崎大学工学部　富永　陸男
九州大学工学部　清山　哲郎・九州大学工業教員養成所　三根剛四郎

酸性銅メッキ液における添加剤の影響を，過電圧の時間的変化から調べ，電着面および種々の測定値と対比して，表面状態，電着機構の変化についての手掛りを得ようとした。

試料極は一級圧延銅板を酸性浴（添加剤なし）中で銅メッキし，研磨，電解脱脂したものを用い，高純度銅参照電極に対する電位を東亜電波製記録計ＥＰＲ－２Ｔで記録した。添加剤としてチオ尿素（10^{-4} mol／ℓ），ゼラチン（0.05％）をおもな対象とした。電流密度は１０～１２０ mA／㎠ の範囲で，１回の電着電気量は４０クーロンとした。

無添加液における過電圧曲線は高電流密度では通電直後急速に極大値に達し，以後徐々に低下する。低電流密度ではゆるやかな上昇が続く。両者の中間では速やかに一定値に達し，その値を持続する。添加剤を加えた場合には，無添加液で選んだ中間電流密度の範囲で最も良好な光沢面が得られ，過電圧は高い値を持続する。光沢面生成過程に関する顕微鏡的所見と対比して，微小結晶核の定常的生成を示すものと見られる。このような傾向はかきまぜを行なつた場合も同様であるが，その場合には最適領域が高電流密度側に移り，ほぼ６０～８０ mA／㎠ であつた。かきまぜの影響から見て，電着状態には濃度分極の影響がかなり大きいものと推測される。またかきまぜの場合に特に著しいが，電流密度約60 mA／㎠ 以下で通電直後に数秒程度の過電圧のピークが現われ，約２０ mA／㎠でもつとも顕著になる。そして１０ｍＡ／㎠ではほとんど認められない。添加液での電着状態も１０ｍＡ／㎠で不均一性がとくに目立つた。後述の電着くり返しの影響や，アイソトープにより測定したチオ尿素共析量などと併せて，１０ｍＡ／㎠と２０ｍＡ／㎠との間で電着機構にかなりはつきりした差が生じるようである。

同一電解液中でメッキをくり返して液の変化を見ると，チオ尿素添加液でかきまぜの場合には過電圧曲線からも，電着状態からも，かなりはつきりした差異が見られた。とくに１０ mA／㎠では過電圧が大きく変動するが，これはおもに電着面の不均一性に起因するもののようで，この変動に対応する変化が表面状態にも観察された。そして添加剤の効果の低下は電気量の割合には，他の電流密度に比して著しく急速であつた。電着中の O.S.P. による分極特性にもそれぞれ差が見られ，電着機構に差異があることが認められた。

B113 エチレンヂアミン銅キレート化合物よりの銅電着

東京都立大学工学部　田島　栄，森　健実，佐野　哲夫

エチレンヂアミン－Cu キレート化合物からの銅の電析に関しては，N.V. Osetrova [1-3] の基礎的な研究があり，キレートの安定性，陰イオンの効果について報告されているが演者らの追試の結果では満足な電着は得られなかつた。

演者らは予備実験の結果，エチレンヂアミン－銅（硫酸銅，またはスルフアミン酸銅）－ロツセル塩－フツ化アンモンの三成分系の浴で直接銅に電着しうる十分実用性のある銅電着が得られた。まず基礎的な研究として吸収スペクトル，吸光度の測定から浴の化学構造を調べた。吸収波長の測定からは，エチレンヂアミン－Cu キレート化合物はエチレンヂアミン2 mol，Cu 1mol で極大吸収波長550mμ を有し pH 6より12 までの安定な化合物を形成する。フツ化アンモンの添加は浴の化学構造には関係がないが，ロツセル塩は遊離の銅イオンが存在する場合，新らたな錯体を形成することなどが明らかになつた。

ポーラログラムによる解析の結果はエチレンヂアミン－Cu キレート化合物は－0.11，0.35V（v.s. S.C.E.）の二つの半波電位を示し，ロツセル塩，フツ化アンモンの添加は第1の還元波には影響ないが第2還元波を150～200mV 卑に移行させること，拡散電流に対しては，ロツセル塩の添加により第2波の拡散電流が増大することを認めた。

陰分極の測定からは分極特性は従来の青化銅メツキ浴とほぼ同様な著るしい分極特性を示し，フツ化アンモンの添加はさらに分極を増大させることなども明かとなつた。

以上の測定結果に基づいて次の様な浴組成，電着条件を決定した。

(A)	硫酸銅	100g	(B)	スルフアミン酸銅	127g
	エチレンヂアミン	50g		エチレンヂアミン	60g
	ロツセル塩	30g		ロツセル塩	40g
	フツ化アンモン	10g		フツ化アンモン	20g
	水	952g		水	1ℓ
	温度	室温		温度	室温
	pH	6～12		pH	6～12
	Dk	0.25～4A/dm²		Dk	0.25～2A/dm²

電着物の密着性，硬度，その他物理的な性質はエチレンヂアミンースルフアミン酸銅を主体としたB浴が優る。

1) N.V.Ostrova, P.S.Titov ; Doklady Vysshei Shkoly; Khim.ikhim. Teknol. №1. 193 (1959)

2) N.V.Ostrova, P.S.Titov ; Ins. Nomferrous Metals, Kransjarsk. Izvest. Vysshikh Vchel. Zavedenii. Tsvetnaya Met 3. №1 154 (1960)

3) N.V.Ostrova U.S.S.R. Pat. 125.454 Jan 8 (1960)

B114 銅電着に及ぼすℓ－シスチン(S^{35})および，二，三の添加剤の影響

大阪府立大学教養部 木下 宏
大阪府立大学工学部 林 忠夫，石田 武男

目的 酸性硫酸銅メッキにおいては添加剤としてイオウ化合物が用いられることが多く，またメッキの性質を改良する目的で数種の添加剤を同時に添加する場合がある。本実験の目的はこれらの添加剤の作用を解析することにある。

方法 本実験では放射性イオウ(S^{35})を用いて銅電着反応におけるℓ－シスチンの挙動を調べるとともに，この挙動に及ぼす各種の添加剤の影響を検討した。メッキ浴としては$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200 g/ℓ，H_2SO_4 50 g/ℓ を用い，ℓ－シスチン(S^{35})(10^{-6}～10^{-4} M/ℓ)を添加し，CD 1～40 mA/cm²(0.5～2μ)の電着を行なつて電着中に共析するS^{35}の量を測定した。また他の添加剤としてはナフタリンスルホン酸ナトリウム，チオ尿素，サッカリン，P－トルエンスルホンアミド，ブチンジオール，プロパルギルアルコール，キナルジンエチオダイド，ドデシル・トリメチル・アンモニウムクロライドおよびポリアクリルアミドを用いた。

結果 ℓ－シスチンを添加したメッキ浴に銅素地を浸漬すると素地面へS^{35}が析出するこ

とが認められた。析出速度は浸漬初期には大きく，のち一定の大きさを示した。

電着の厚さを一定（２μ）にし，電流密度を変えて共析する S^{35} の量を測定したが，共析量は高電流密度で小さく，低電流密度で大きいことが認められ，銅電着中へのℓ－システインの共析はCD 1～80 mA／cm² ではほぼ拡散に支配されることがわかつた。

銅電着中へのℓ－システイン（S^{35}）の共析に及ぼす他の添加剤の影響については，ナフタリンスルホン酸ナトリウムは低電流密度（1 mA／cm²）においてその濃度の増加とともにわずかに S^{35} の共析量を増大させた。チオ尿素は低電流密度（1 mA／cm²）および高電流密度（40 mA／cm²）において S^{35} の共析量を減少させた。またドデシル・トリメチル・アンモニウムクロライド，キナルジンエチオダイドおよびポリアクリルアミドは高電流密度（40 mA／cm²）において著しく S^{35} の共析量を減少させることがわかつた。

B115　ニツケル電析における主要添加剤の影響

早稲田大学理工学部　関根　功，吉田　忠

目的　ニツケル電析への添加剤の作用について多くの研究はあるが，そのほとんどがニツケルと水素との共析している分極曲線をそのまま扱つているようである。ニツケル電析への影響についてより明らかな知見を得るためには，この共析している分極曲線をニツケルと水素とに分離することが重要である。本研究は主要な添加剤（1.3.6 ナフタリントリスルホン酸ナトリウム；NTS については前大会で発表）に関し，共析の状態で得られた分極曲線を電流効率の実測値によつてニツケルと水素とに分離し，その分極挙動から電析への影響を検討することを目的とする。

方法　調べた添加剤はブチン２ジオール1.4（BD），クマリン（Cou），1.5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム（NDS）であり，この適量をワツト浴に添加して用いた。電流効率はニツケル電析量を重量分析法によつて求め，分極曲線はポテンシヨスタツトによる定電位法によつて実測した。試料極は螺旋状銅線であり，前メツキ（15 mA／cm²）を行なつてから用い，静

止と回転（500rpm）について調べた。

結果　第1光沢剤のNDS の作用は同じスルホン酸塩のNTS（前回発表）の場合と，また第2光沢剤のBDとCou とは電流効率や分極挙動に類似性が見られる。

電流効率は一般に添加剤濃度の増加と共に減少し，Cou では静止よりも回転のときが著しく減少する。この電流効率の減少は添加量が増すと試料極界面における添加剤吸着層の厚さが増大し，共析する Ni^{++} と H^{+} のイオン半径の差異により，Ni^{++} は H^{+} に比して吸着層の通過が困難になるためであると考えられる。

共析のニッケルと水素を電流効率の値によつて分離したニッケル電析だけの分極曲線を図1（BD），図2（Cou）に示す。一般に分極曲線は添加剤を含むと無添加の場合よりも卑な電位へ移行する。添加量増加による電位の移行変化はNDSとNTS には規則性が認められないほど微小であるが，BDとCou では低電流密度域で変化が大きく，特にCou では無添加のときより添加最高濃度になると，1mA／cm² で0.2V（静止），0.21V（回転）卑な電位への移行が見られる。この移行が大きくなるほどターフエル勾配bや交換電流密度 i_0 は無添加浴の値より小さくなり，また移行が小さいほど逆に大きくなる傾向が見られる。このような分極挙動に基づいてニッケル電析に対する平滑作用などを考察する。

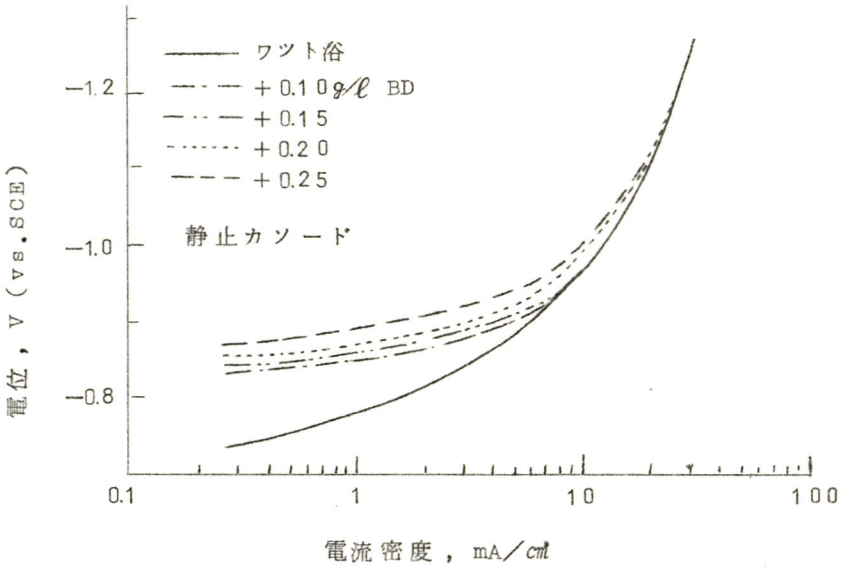


図　1

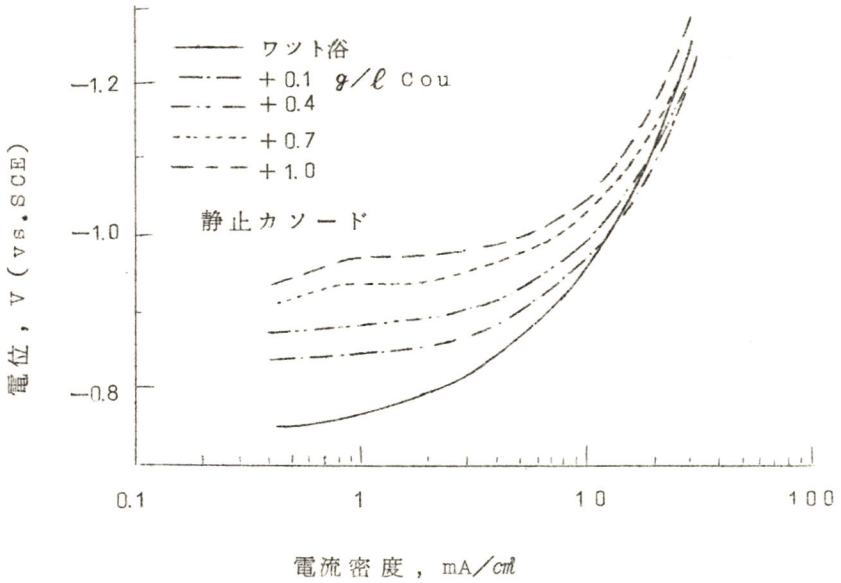


図　2

B116　ニッケル電着における添加剤の作用

京都大学工学部　吉沢　四郎，田里伊佐雄
古河電気工業㈱　横山　正徳

ワット浴におけるニッケルの電着機構ならびにそれらに及ぼす添加剤の作用を解明するため，定電流インターラプター法により，電流密度　10〜160 mA/cm²　の範囲で Build−up curve および Decay curve を観測し，電着後の光沢性との関連性について検討した。

添加剤としては，1.5ナフタレンジスルホン酸ソーダ（以下 DNS と略す）およびチオ尿素誘導体（チオ尿素，アセチルチオ尿素，アリルチオ尿素，フエニルチオ尿素）を用い，陰極に

は直径5.6$_5$ mm の平滑白金円板を予め無添加ワット浴にて，15mA/cm² で20分間ニッケルメッキを施したものを用いた。

過電圧ー電流曲線は，無添加浴，添加浴のいずれの場合にも20mA/cm² 以上でTafel 線が得られ，これより外挿して求めた交換電流密度は0.2～2mA/cm² で添加浴の方がやや大きく，転移係数は0.2～0.4程度で添加浴の方が幾分小さい傾向を示した。D.N.S. 添加浴では分極曲線は無添加の場合とほとんど変らなかつたが，これにさらに上記のチオ尿素誘導体を10^{-4}～10^{-3} M/ℓ 程度添加すると著しい分極の増大が認められ，殊にアリルチオ尿素の場合20～140mA/cm² の広い範囲で最も良好な光沢電着面が得られた。

また上記のチオ尿素誘導体を単独で添加した場合にも，一般に5×10^{-4} M/ℓ 以上の濃度で著しい分極の増大がみられたが必ずしも満足すべき光沢が得られるとは限らなかつた。

以上よりワット浴においては上記の添加剤を加えた場合でも20～120mA/cm² では，ニッケルイオンの放電過程に質的な差はなく，ただ，添加浴では添加剤の吸着効果によつて結晶生長が阻害されて微細化が起り光沢電着をもたらすものと思われる。

B117 ニッケル電極の陽極溶解（電解研摩）反応時表面組織

室蘭工業大学　白崎　高保・東京工業大学　坂本　重顕
ミツミ電機㈱　北原　昭勝・東京工業大学　森川　清

目的　金属ニッケルの表面結晶組織が観察できる一種のレプリカ法として，すでに「エチレン接触分解炭素膜法」が研究され，ニッケルの板や単結晶の表面組織が調べられた[1]。本研究はこの「エチレン接触分解炭素膜法」を応用して，ニッケル電極の陽極溶解（電解研摩）表面を観察し，電極反応を電極体の側から眺めてみようとするものである。すなわちニッケル板の電解研摩による表面組織の変化や定常陽極溶解反応時の表面の有様などを調べようとする。

方法　（電極材料）電解ニッケル圧延板：三菱電機㈱より提供，厚さ：0.125mm，広さ5×5mm，化学分析値：Ni 99.5%　Mn 0.3%　Si 0.2%，製法：まず厚さ1.0mmの板に圧

延し，650℃で3時間焼きなまし，再び厚さ0.125㎜に圧延して上記寸法に切断。

（陽極溶解）電解研摩の条件｛浴液：硫酸Be′55°，浴温度：30～50℃，陰極材料：炭素，浴電圧：8～10V，電流密度：12A／㎠，極間距離：3㎝，溶解時間：0.5～2min｝で陽極溶解した。

（エチレン接触分解炭素膜法）前報[1]に従つた。ただしエチレン接触分解反応は435℃とした。

結果　1）ニツケルの圧延板または機械的研摩板を電解研摩すると，表属部の乱れの多い組織（図1）が次第に溶け去り，内部の規則的な格子状組織（単結晶粒子の集合組織）がゆがまないまま新生表面に露出する（図2）。したがつて電解研摩時の陽極表面の組織は，初期には不規則であつて経時的に変化し，定常状態に達したときには規則的な格子状になる。

2）硫酸浴を用いる定常電解研摩反応時の表面には硫酸根が強固に吸着している。その表面の「エチレン接触分解炭素膜」には多数の円形斑点像（径10～300Å）が観察されて，硫酸根（触媒毒）の存在状態を示している。この吸着硫酸根の二次元集団（円形斑点像）の散布状態はニツケル板の元来の表面結晶組織と無関係で，二次元粒界にも粒子内部にもほぼ一様に点在している。もし吸着硫酸根が電解研摩後に表面移動しないで観察されているならば，この円形斑点像は電極表面の陽極溶解反応時のアニオンによる侵食状態を示していることになる。なおこの硫酸根は硝酸アンモニウム溶液などで洗浄するととれる。

引用文献　1）著者ら，工化　68，596，2297，2300（1965）

B118　スズ電解におけるスズイオン価の影響

横浜国立大学工学部　鶴岡　武，有田　友彦

目的　スズ電解精製における硫酸塩浴には通常Sn^{2+}とSn^{4+}とが混在し，これにニカワやβ－ナフトールのような添加剤が含まれている。演者らはスズの析出状態に及ぼすSn^{2+}およびSn^{4+}の含有量ならびに添加剤の役割について研究した。

実験結果および考察 (1) Sn（5～30g／ℓ），遊離H_2SO_4 100g／ℓ の溶液を30℃，30分以内電解したところ，スズの析出状態はつぎのようになつた。

Sn^{2+} のみの場合濃度および陰極電流密度を増加するほど針状化の状態が著しくなつた。

Sn^{4+} のみの場合高電流密度のときには海綿状となつたが，これ以外の電流密度では濃度にかかわらず平滑，ち密な面を得た。

Sn^{2+} と Sn^{4+} 共存の場合合計量30g／ℓとして，Sn^{2+}/Sn^{4+} の比を相対的に変化させ0.6A／dm² で電解した結果，この比が小さくなるとち密になつた。

なお添加剤を加え2時間にわたる実験では，一般に針状化を抑える効果があつた。

(2) 陰分極曲線の測定 (1)と同じような種々の液組成について，ポテンショスタットを用い100mV／min の掃引速度で陰分極曲線を求めた。その結果は図1のように Sn^{4+} のみをふくむ場合はもつとも分極が大で均一電着性がよくなつて，平滑ち密な析出物が得られた。これらの機構についても検討する。

さらに添加剤を入れると分極が増すこと，また Cl^- を添加すると，一般に分極が減り，限界電流密度を大にする傾向が認められた。

以上の結果から Sn^{2+} のみを含む溶液について析出状態と電流密度などとの関係を一例として図2に示す。さらに一般的に云えば，Sn^{2+} と Sn^{4+} の共存の場合，Sn^{4+} の量が多いほど析出は良好であつた。これらの点について検討する。

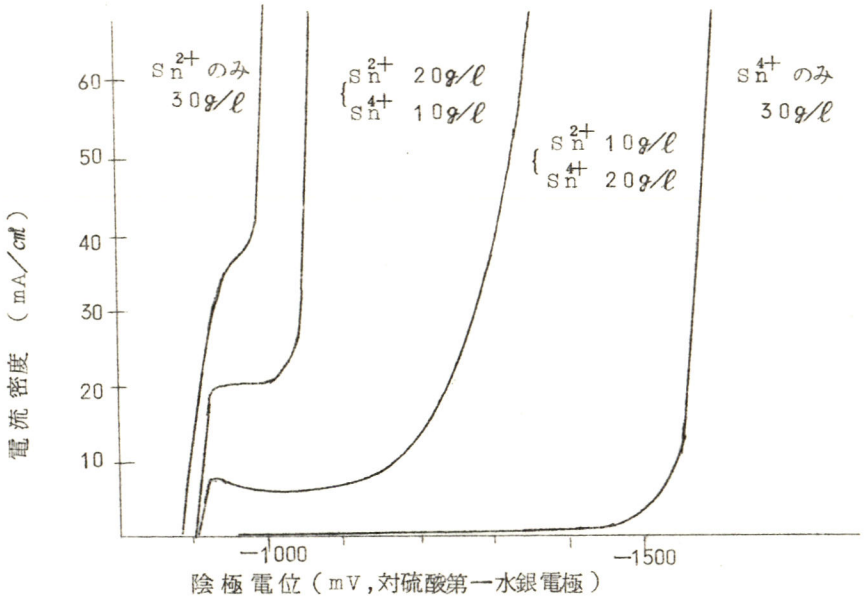


図 1. 陰分極曲線

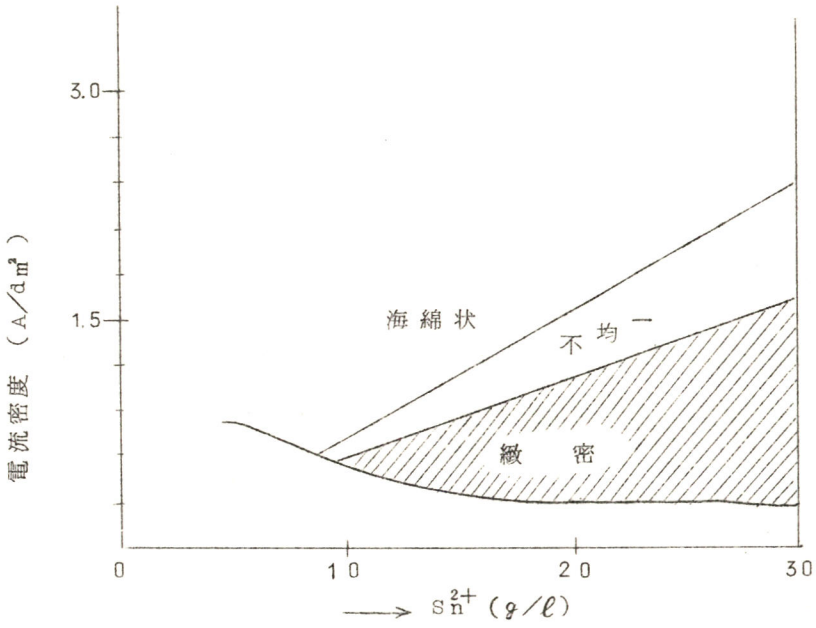


図 2.

B119 鉄－亜鉛合金メッキ

九州大学工学部 伊藤 尚，東 敬，東 洋一

近年，亜鉛と鉄族元素との合金メッキが研究され，その耐食性の優れていることが報告されている。中でも Fe－Zn 合金メッキはその耐食性，耐磨耗性，光沢の優れていることで注目されてきた。現在 Ni－Zn 合金メッキの研究は数多いが，Fe－Zn 系についてはまだ報告が少い。筆者らは Fe－Zn 合金メッキについて基礎的な知見を得るために，硫酸浴と塩酸浴について次のような研究を行つた。

1. 析出組成と電流密度，温度，金属イオン濃度の関係

Fe－Zn 合金の浴からの析出傾向の大きな特色は低電流密度では標準電位がより貴な Fe

が優先的に析出するが，高電流密度では鉄の過電圧が大きくなるため，Zn がより優先的に析出する。この遷移電流密度は，浴温が高くなる程，大きくなる。

また陰極表面拡散層への金属イオンの供給速度を大きくするような factor，例えば浴の温度が高い程，また total metal ion 濃度の高い程，またかく拌する程，優先析出金属の析出を促進する。

2. 析出合金の微細組織について

X線により析出合金の組織について調べた結果，平衡状態図よりかなりずれており，特にZnが70%以上の合金では free なZn の存在が非常に多い。結晶粒度は析出初期は非常に小さく，メッキ層が厚くなるにつれて大きくなつている。

3. 光 沢 性

光沢メッキは鉄含有量が80～95%の析出合金において，sulfate 浴，chloride 浴共に可能であるが，sulfate 浴では ridgeを生じやすく，平滑なものが得られにくい。

B120 $AlCl_3$—$LiAlH_4$—テトラヒドロフラン浴からのアルミニウムの電着

九州大学工学部　花村　禎三，石橋　信彦，清山　哲郎

目的　エーテル系溶媒に$AlCl_3$ と $LiAlH_4$ を溶解したいわゆるハイドライド型Al メッキ浴では溶媒としてジエチルエーテル（Et_2O）がもつとも優秀であるとされている。しかし他のエーテルを溶媒とする浴については詳細な報告がなく，またEt_2O は低沸点でもあるので，比較的沸点が高く，溶解性に富むテトラヒドロフラン（THF）を溶媒とする場合について検討した。その結果THF浴の挙動がEt_2O 浴とかなり異ることを知り，また添加物によつて光沢Al メッキを得ることができたので報告する。

方法，結果　（I）電導度　$AlCl_3$ の Et_2O 溶液に $LiAlH_4$（LAH）を加えてゆくと，電導度は次第に増すが，LAH：$AlCl_3$ のモル比が ⅓ ～ ½ 程度で最大となり，それ以上のLAHの添加では沈澱を生成して電導度が低下する。これに対してTHF浴では沈澱の

生成はなく，モル比1：1までのLAHの添加は電導度を増加させる。それ以上の添加では濃度により電導度変化の方向が異り，全Al濃度（$LAH+AlCl_3$）が0.7～0.8Mでは電導度はさらに増加するが，0.2Mではいくぶん低下した。全Al濃度0.73～0.83M，モル比1：1の溶液の比電導度は$2.5\sim3\times10^{-3}\mho\ cm^{-1}$程度であつた。(2) 電解 Et_2O 浴では陰極に析出可能なAl量は浴中の$AlCl_3$量に依存し，陽極から溶出するAlは陰極に析出しないとされている。THF浴ではこの陰極析出が可能なことを認めた。すなわち540 mgのAlを含む全Al濃度0.8Mの溶液を浴とし，陽極をAlとして10～20mA/cm² で電解した結果，陰極に713 mgのAlの電着を得，さらに電解が可能であつた。電解Alの一，二について定性発光分析の結果，純度は99.99％ Al板と同程度であつた。これらの結果はTHF浴によりAlの電解精製が可能なことを示唆する。なおAlの陰極析出および陽極溶出の電流効率はほぼ100％である。(3) この種の浴の創始者であるA. BrennerによればTHF浴からの電着Alは灰色でもろいとされているが，演者らは白色または銀白色で密着性も良好な電着物を得た。さらに数種の添加物について検討した結果ポリ塩化ビニルなどの添加によつて光沢メッキが可能なことを知つた。

B121 高電流密度におけるアルミニウムの陽極酸化について

東京都立大学工学部 志村美知子，田島 栄

目的 既報にてAlの陽極酸化中の皮膜溶解は化学溶解であることが確認された。温度上昇によつて急激に溶解量が増す。これは陽極酸化によつて膜厚 $\triangle d$ の生長があると $\triangle d$ に応じた $\triangle Q = I^2 r \triangle d$（$\triangle Q$：Joule 熱，I：電流密度（const），r：皮膜比抵抗のJoule熱を誘起し皮膜溶解を促進すると云う相反関係を作つている。このために皮膜生長には概ね限界がある。

このようなことがらから，高能率な陽極酸化法を見出すために，次の二つの立場から研究を行なつた。

B121

(1) 皮膜溶解作用を阻止するインヒビターの発見

(2) Coating Ratio の高い電解浴化成条件を見出す。

方法 (1)に対してはAlの腐食に対するインヒビターとして既知のアクリジン，チオ尿素，フルフラールなどを原液(15% H_2SO_4 とした)に添加し，化成を行なつた。重量法にてCoating Ratio を測定し，Derwitron にて膜厚の測定を行なつて比較検討した。(2)に対しては先ず原液(15% H_2SO_4)を用い，電流密度を10A/dm² まで，浴温を42℃まで上げた時の Coating Ratio，膜厚を比較した。また〔原液〕+〔フオルムアミド(またはジメチルフオルムアミド，ホウ酸など)〕の混合浴について同様のことを行つた。得られた皮膜の諸性質は浮遊法にて比重の測定，Micro Vickers 硬度計にて硬度測定，測色色差計にて光沢度および着色度測定，X線回折，耐食試験などによつて求めた。①，②それぞれの反応機構については電子管制御方式のガルバノスタットを用いて定電流で断続化成し，その際の電圧変化を記録式電磁オツシログラフに記録したものから解析した。

結果 (1)アクリジン，チオ尿添加は皮膜の諸性質に何の変化も与えず皮膜溶解に対するインヒビターとはならない。しかし化成初期(<3 sec) の電圧上昇を急速にすること(電圧上昇の時間勾配からの計算により皮膜の比抵抗 $r = 6.71 \times 10^7\ \Omega \cdot cm$ が得られる。原液の場合は，$r_0 = 5.37 \times 10^7\ \Omega \cdot cm$，純 Al_2O_3，$\approx 10^{11}\ \Omega \cdot cm$) から，被覆前のAlに対してはインヒビターとなることが認められた。(2)高電流密度とすることによつてCoating Ratioは向上し，膜厚は厚くなり，しかも光沢の良い皮膜が得られた(比重は約2.4～2.5。硬度270～300 Micro Vickers)。フオルムアルデヒドなどとの混合浴では高電流密度にて着色が起つた。定電流断続化成の際の電圧曲線から，皮膜比抵抗は添加物の増量と共に高くなり，switch off の際の ohmic drop もまた大になることが見られた。後者は主として皮膜中の barrier layer になる抵抗であるため，添加物の増量により barrier layer が厚くなることが推定される。

MEMO

B202 不均化反応による表面被覆（第1報）チタンの場合

名古屋大学工学部　高橋　武彦，杉山　幸三，富田　健介

目的　チタニウムメッキはピロゾル法，熔融塩電解，非水溶液電解，真空蒸着法，気相メッキ法などが試みられてきたが，いずれも実用にいたつていない。本研究ではチタニウム塩化物の不均化反応による膜被覆を試みた。

方法　試料は主としてＰＳ鋼線（0.3㎜φ c0.80 %）を用い，石英アルミナも若干使用した。反応器は内径３５㎜φの石英管でこれを軸として縦型三層電気炉を造り，下から第一層は予熱とし，第二層にスポンジチタンを置き，第三層に試料を吊下げた。適当な温度に加熱した四塩化チタン飽和のアルゴンガスを下部から通じた，一定反応時間後，試料片を冷却し，アルコール洗滌して秤量した。試料の分析は顕微鏡写真，マイクロアナライザー，Ｘ線回折を併用した。メッキ層厚みは顕微鏡写真と重量法によるものとがよく一致したので重量法によつて計算した。

結果　アルゴンガス流速３mℓ／sec 四塩化チタン温度５０℃，試料片の温度を１０００℃，メッキ時間，３０分間としスポンジチタン温度を７００℃，８００℃，９００℃，１０００℃，と変えた際いずれもメッキの厚みは約２μであつた。またスポンジチタン温度を９００℃，試料片を１０００℃に保ちアルゴンガス流速，および四塩化チタン温度を変えた際，いずれもメッキの厚みには影響がなかつた。次にアルゴンガス流速３mℓ／sec 四塩化チタン温度５０℃，スポンジチタン温度９００℃に保ち，メッキ時間を６０分間とし試料片の温度を８００℃，９００℃，９５０℃，１０００℃と変えた際メッキの厚みは，0.5μ，4.1μ，5.8μ，7.4μと大きく変化した。また厚みの時間に対する関係は$\sqrt{t}$法則に従うことがわかつた（図1）このことから拡散律速であると考えられ，試料片のＸ線回折図が，炭化チタンの回折線（ASTMカード６－０６１４）によく合致することと考えあわせて炭化チタン中の拡散物質が炭素原子であると考えれば，図1から拡散エネルギーが計算出来て，２１kcal／mol を得た。メッキ膜について，マイクロアナライザーにより，チタンと鉄を分析したところ図２の如くとなり，１０００℃以上で得られた試料には鉄の偏析が認められた。試料片として石英，アルミナを用いた場合は，Ｘ線回折図から一酸化チタン及び一酸化二チタンの存在が認められた。

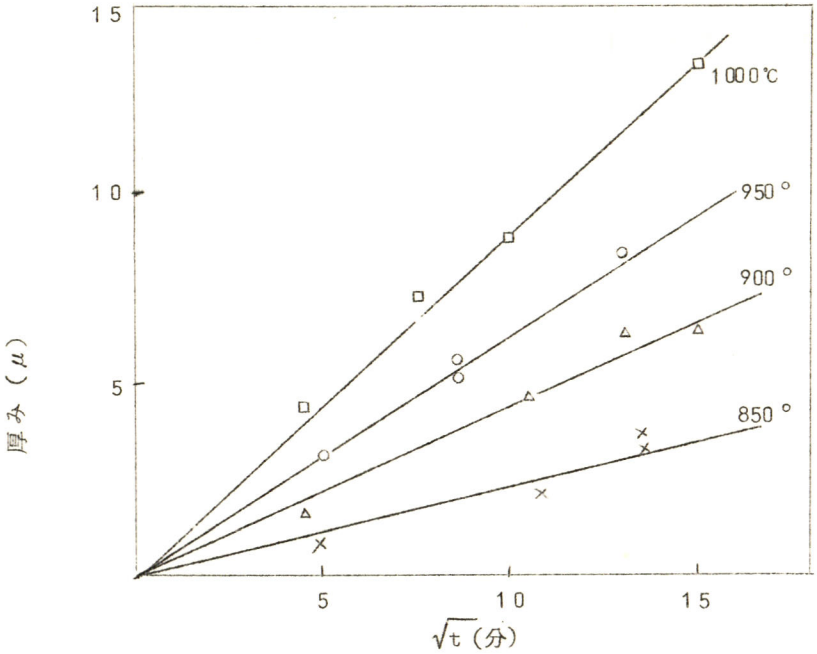


図　1.

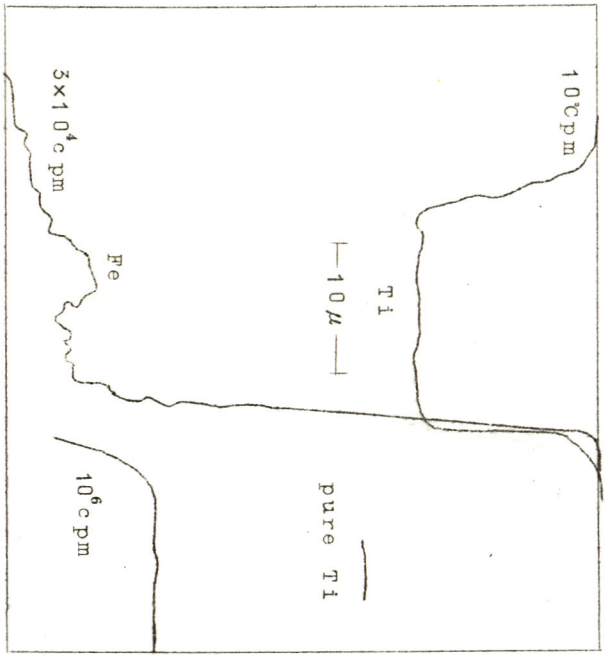


図　2.　マイクロアナライザー

B203 連続線条材の対極を使用しないひとつの電解処理方式について

早稲田大学理工学部　藤瀬　直正

目的　連続線条材の対極を使用しない電解処理方式についてはすでに第３１回大会で発表したが，本方式は　①　直接通電のため対極が不要，②　陰陽極が連続体である，③　電極の抵抗が大きいため各質点の電流分布が不均一であるなど，従来の方式に比較して著るしい特徴をもつているが，例えば電解電流と線中電流との分配および陰陽極部分の有効長さなどが，何の因子によつて支配されるかなど不明な点が多いので，ここでは電解方式，陰陽極の電極反応などを変化して，巨視的な手段で各因子の影響を測定観察し，本方式の特徴を詳細にすることを目的とした。

方法　直径１０～４０μのタングステン線を試料とし，種々の濃度の硫酸および苛性ソーダ水溶液を電解液とし，①線条材を全部浸漬した状態，②空間部を出した状態，③切断した状態の３者の電解方式と電極がＳｔａｔｉｃ　とＤｙｎａｍｉｃ　の状態とを組み合せて，電極長，極間巨離，槽外線長，電流，線速，液濃度，液温などの諸因子を変化して，線中電流と電解電流の分配および電流ーソウ（槽）電圧曲線（巨視的な定電位，定電流法による）を測定し，またポテンショスタットによつて上記電解液中のタングステンの分極特性を観察して結果の解析の一助とした。

結果　(1)　一種の定電位，定電流法により，槽電圧ー電流曲線を求めると，３者の電解方式には巨視的な意味での連続性があることが観察できる。

(2)　したがつて空間部を出した方式から外挿法によつて，全部を浸漬した電解方式の諸因子の近似的な測定が可能である。

(3)　空間部を出した方式での測定結果の一部は金属学会第５８回大会（昭41. 4. 7.）で，「連続線条材の一つの電解研摩方式」として発表するのでここでは簡単にまとめると，電流の分配は通電電流の増加により双曲線的に増加し，槽外線長および電極長の増加に対してやはり双曲線的に増加し，極間巨離の増大によりやや減少する。液温の上昇は分配を増大し，液濃度の変化に対しては分配は液の電導度と相似の傾向を示す。

(4)　上記1)項の電流ーソウ電圧曲線から一種の分解電圧に相当するものが明らかに観察され，この現象についても種種検討した。

B204　水溶性高分子の電着機構

八幡製鉄㈱東京研究所　前田　重義，平井　直兄
岡田　秀彌，井上　勝也

目的　水溶性樹脂の陽極電着機構について陽極電位ー電流，電位ー時間およびイオン易動度の測定を行ない，陽極界面の$_{p}H$と高分子イオンの凝着の関係を明らかにすることを目的とした。

方法　用いた水溶性樹脂はそれぞれ酸基の量の異なるアクリル酸エステルーアクリル酸共重合体アンモニウム塩である。陽極としては鉄または白金を用いた。電位ー電流曲線は，水溶性樹脂を一定の緩衝液に溶かし，定電流法により定常状態の測定を行なつた。電位ー時間曲線の測定は，電解開始時から電位が急上昇するまでの臨界時間の測定に主眼を置いた。またイオン易動度はチセリウス型移動界面法により測定した。

結果　陽電位ー電流曲線の測定によると，低電流密度における酸素発生域においては高分子イオンの影響はほとんどないが，電流密度が高くなると急激に陽極面に高分子皮膜を生成して電位が急上昇するのを認めた。低電流密度域における電位ー時間曲線を測定した結果，(1)高分子の濃度に関係なく$i_0\sqrt{t_c}$（i_0：電流密度，t_c：臨界時間）が一定であること，(2)$i_0\sqrt{t_c}$は高分子の含有する酸基の濃度に正比例すること，(3)緩衝溶液中ではt_cが観測され難いことなどを認めた。これらの事実に対し maso trausfer の理論を適用して高分子イオンは陽極界面の$_{p}H$の低下により，溶解度を減じて陽極面に凝着することを明らかにした。さらに特に酸基濃度の少ない高分子では$i_0\sqrt{t_c}$が一定にならない電流密度範囲が存在するが，これについては高分子イオンの泳動速度が律速段階になるためであることを明らかにした。

MEMO

B205 超微粉末酸化鉄の種々の還元ガスによる流動還元

東京工業大学資源化学研究所　舟木好右衛門，佃　康夫

目的　塩化鉄の気相酸素分解によつて得られた超微粉末酸化鉄を，種々の還元ガスを用いて流動還元を行い，高純度の超微粉末金属鉄を得るとともにそれらの反応機構を明かにしようとするもので，今回は還元ガスにH_2と CO を用い，それらの反応性などを比較検討した。

方法　ステンレス製，内径５０㎜の流動層を用いた。整流器は同じくステンレス製の２ｒ多孔板かきまぜ器を中央に取り付け，一定回転数でかきまぜを行う，反応温度は３００℃～８００℃，不活性ガスにN_2を使用した。試料は発火性のためN_2中で秤量した。生成物の分析は，Fe については過マンガン酸カリ滴定法で，CはＪＩＳ規格に準じたCO_2吸収法で分析した。さらに試料のＸ線回折，電子顕微鏡撮影などを行なつた。

結果　同じ温度であればＣＯ還元の場合H_2に比べて，良好な流動状態が得られた。これは例えば750℃における CO の粘度（0.042 Centi poise，H_2は0.021 Centi poise），や比重（H_2の約１４倍），還元物の電子顕微鏡写真から，粒子間の結合，表面状態がＣＯの方が有利なことが考えられる。しかし CO の場合不純物混入による温度制限がみられる。すなわち７５０℃以下ではＣの析出がみられる。したがつて高純度の金属鉄を得るためには８００℃以上で還元を行なうことが必要となる。８００℃以上では還元物の凝集（化学的結合はなく，わずかの圧力で塊りがくずれ，微粉になる）の傾向が強く，かきまぜ器が直接触れない部分では，流動しないことがしばしばみられる。一方H_2還元では同一温度であれば，CO 程良好な流動状態が得られないが，８００℃のような高温での還元は必要でなく，５００℃でも十分還元される。還元生成物はH_2では多少表面がメルトし，粒子の成長がみられるが，CO の場合８００℃でも微粒子の外形，大きさ，表面状態が，原料の$\alpha-Fe_2O_3$とほとんど変らないことが分つた。

ＭＥＭＯ

B206　鉛の低級化合物に関する2，3の実験

九州大学工学部　伊藤　尚，柳ケ瀬　勉，吉永　衛

目的　ある金属元素の低級化合物（主として低級ハロゲン化物）を作り，この化合物に不均一化反応を起こさせて金属を製練または精製する方法が今日各方面から注目をあび，多くの金属について試みられている。

炭素亜属においてPb以外のC，Si，Geについての不均一化反応は存在するということが知られており，したがつてPbにも不均一化反応が存在するのではないかと推定される。また溶融塩電解を行なう際，陰極付近に，あるいは金属とその塩とを加熱溶融する場合，金属霧が得られるが，その本質的機構はいまだ明らかになつていない。

本実験においてはpbにおける低級化合物ないしは不均一化反応について，これら諸点の研究を行なうものであるが，今迄の実験においてはpb－pbO　およびpb－$pbCl_2$ 間の反応について調べた。

方法　pbと$pbO \cdot SiO_2$　または$2pbO \cdot SiO_2$ をタンマン管中で溶融状態で共存させて，pbとpbOの反応をpbの重量減少，反応生成物のptとの作用，蒸気圧測定，さらにpbの低級酸化物の存在による珪酸鉛の赤外線吸収スペクトルにおよぼす影響につき検討を加えた。

またpbと$pbCl_2$　間の反応については溶融pbに$pbCl_2$ガスを作用させて温度およびガス流量を変化させた場合のpb減量を調べた。

結果　温度1400℃でpbと$pbO \cdot SiO_2$，または$2pbO \cdot SiO_2$　を作用させた場合の時間と減量の関係は図1(a)のようであつた。

溶融pbと共存させた$pbO \cdot SiO_2$　中に白金を浸した場合は遊離した金属鉛と白金が合金を作ることがわかつた。

pbとpbO　間の反応生成物の蒸気圧測定結果よりlog p　と1／T　との関係を求めたのが図2である。

pbと$pbCl_2$ガスを作用させたときの温度，流量とpb減量との関係は図1(b)のようであつた。

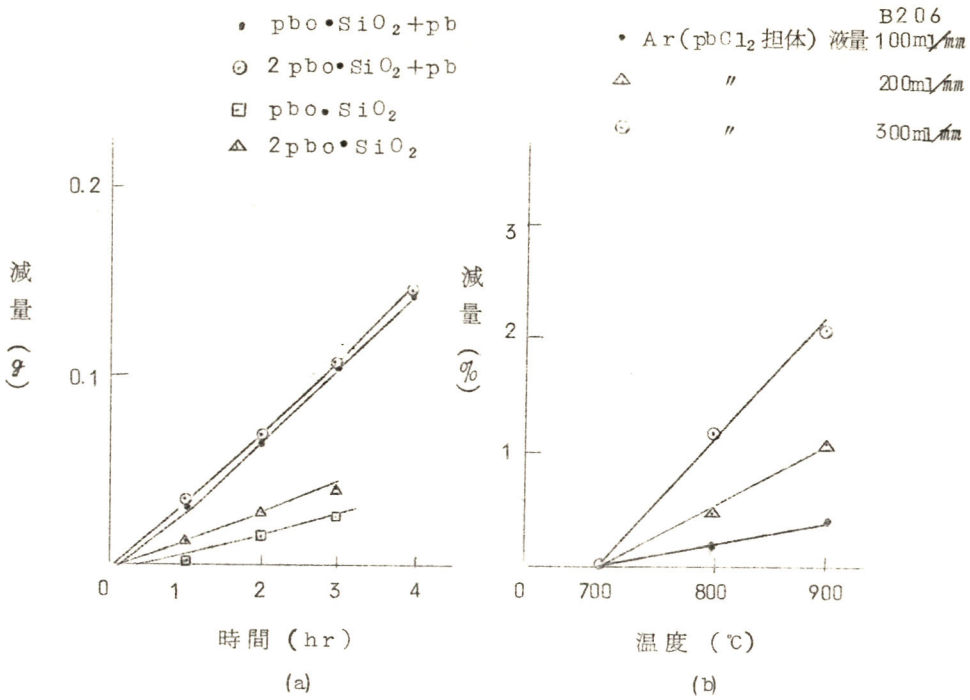
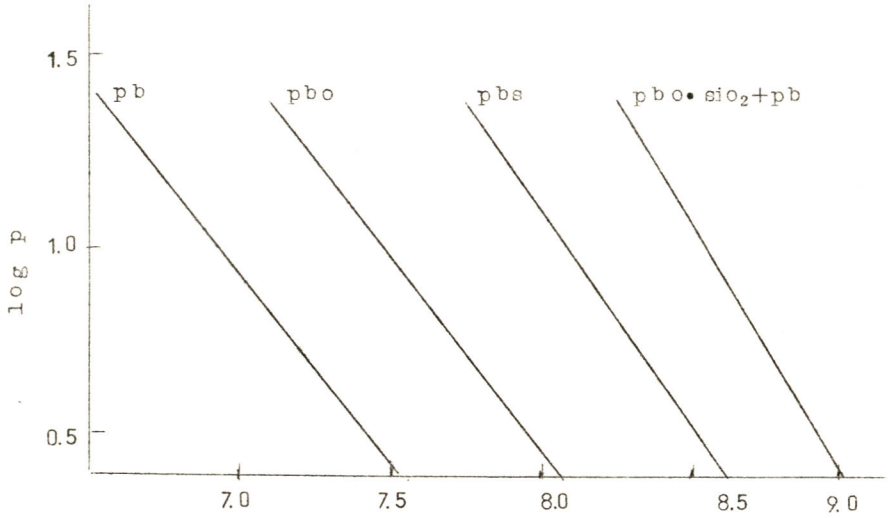

pbo•SiO2+pb
2pbo•SiO2+pb
pbo•SiO2
2pbo•SiO2
B206
• Ar(pbCl2担体) 液量 100ml/mm
〃 200ml/mm
〃 300ml/mm
減量 (g)
0.2
0.1
0
1
2
3
4
時間 (hr)
(a)
減量 (%)
3
2
1
0
700
800
900
温度 (℃)
(b)

図 1.


log p
1.5
1.0
0.5
pb
pbo
pbs
pbo•sio2+pb
7.0
7.5
8.0
8.5
9.0

B207　八三塩化ニオブの電解還元過程

金属材料技術研究所　鈴木　　正，佐伯　雄造

目的　Nb_3Cl_8 の電解還元による Nb の生成機構をさきにクロノポテンシオメトリーなどによつて研究し，電解還元過程で $NbCl_2$ が生成することなどを推定した。そこでさらに進んで Nb_3Cl_8 のより大きい濃度の場合の還元過程について知見を得ようとした。

方法　Nb／Nb_3Cl_8－LiCl，KCl（共融混合物）／パイレックスガラス薄膜／AgCl－LiCl，KCl（共融混合物）／Ag 系セルを用い，温度は500および675℃，Nb_3Cl_8 の濃度は約 0.8×10^{-3}～1.8×10^{-3} モル分率，また電流密度は Nb が電解生成しない範囲（約2～5 mA／cm²）として Nb_3Cl_8 の定電流電解を行なつた。このさいの電極間の電位と電気量との関係から生成する塩化ニオブの組成を求めた。また定電流電解ののちに Nb 電極の Ag／AgCl（0.040 モル分率）－LiCl，KCl（共融混合物）／パイレックスガラス薄膜系補助電極に対する電位を500～675℃の温度範囲で調べた。

結果　500℃ ではいずれの Nb_3Cl_8 の濃度のさいも還元過程で Nb と Cl との原子の数の比が1：2の塩化ニオブが生成することが推定された。一方675℃ の場合には500℃ の場合とほぼ同じ条件では電位と電気量との関係から生成する塩化ニオブの組成が求められなかつた。しかし陰極表面積を大きくし，また Nb_3Cl_8 の濃度を小さくして時間を約30 min 以内に短縮することによつて500℃ のさいと同様な結果が得られた。

定電流電解ののちの Nb 電極の補助電極に対する電位は500℃ では短時間に一定値に達し，一方675℃ ではじよじよに低くなつて経過時間が1 hr のさいも一定値に達しなかつた。500℃ で一定値になつたセルについては500～600℃ の範囲で温度とともにほぼ直線的に変化する一定電位が得られたが，約600℃ より高い温度では各測定温度で電位がじよじよに低くなつて経過時間が1 hr のさいも一定値に達しなかつた。これらのことより生成する塩化ニオブは約600℃ より高い温度で不安定になることがわかつた。

B208　光照射法による四価ウランフッ化物の製造

東京工業大学資源化学研究所　舟木好右衛門，石島　格
斉藤　正巳

目的　この研究はシユウ酸ウラニルおよびシユウ酸ウラニルの高分子アミン抽出液からアンモニア水逆抽出によつてえられるシユウ酸ウラニルアンモン溶液に各種フッ化剤を加え，光照射によつて四価ウランフッ化物を製造する際の基礎条件を明らかにするため行なつた。

方法　光源には高圧水銀灯（HR－400N）を用い，三酸化ウランを出発物として合成したシユウ酸ウラニルおよびシユウ酸ウラニルアンモン溶液に各種フッ化剤を加えて光照射を行ない，液組成と生成物の関係，生成物の性質について検討した。光照射はすべて25℃で行ない，生成沈澱は暗所に一夜放置後，口過，水洗，110℃　乾燥後，X線，DTA，熱天秤および化学分析によつてその性状を検討した。

結果　UO_3－$H_2C_2O_4$－HF 系については UO_3 0.05M一定とし，$H_2C_2O_4$　0.05～0.5M，HF　0.1～20M の範囲につき実験した。HF 濃度1M以上では青緑色の $UF_4 \cdot nH_2O$ と思われる沈澱を生成する。HF 濃度1Mでは無定形，4～20Mでは同一のX－線図形を示す結晶で，両者とも組成は $UF_4 \cdot 0.4\ H_2O$ であつた。HF 濃度約4Mに収率の極大が認められ，$C_2O_4^{2-}$ 濃度が大なるほど最終還元率は増す。

UO_3－$H_2C_2O_4$－NH_4F 系については，UO_3 0.05M，$H_2C_2O_4$　0.05～0.5M，NH_4F　0.05～1Mの範囲で実験した。NH_4F　0.2～0.5Mでは同一のX線図形を示す緑色沈澱（Ⅰ型），NH_4F　0.7～1M では別のX線図形を示す（Ⅱ型）を生成した。Ⅰ型は $UF_4 \cdot NH_4F \cdot 3H_2O$ なる組成の結晶と考えられる。また NH_4F 濃度の低い場合は無定形の緑色，黒色沈澱の混合物を生成した。以上の実験では初期の $_pH$ が組成で変化するので，アンモニア水によつて $_pH = 7$ に調整して，F^-，$C_2O_4^{2-}$ 濃度の影響を調べた。その結果Ⅰ型の生成域では NH_4F の増加とともに収量は増加し，F^- の全濃度域にわたつて $C_2O_4^{2-}/U^{6+} = 3$ 付近に収量の極大が認められた。Ⅰ型以外の生成域についても前実験と同様の結果が得られた。

次にウラン濃度を高め，(A) UO_3　0.1M，$H_2C_2O_4$　0.3M，(B) UO_3　0.1M，$H_2C_2O_4$　0.25M，NH_4OH　0.25M の各溶液にフッ化剤として，NH_4F，$NH_4F \cdot HF$，N_2H_5F，

$N_2H_5F \cdot HF$ を $F^-/U^{6+}=8$ の割合で加えて実験を行なつた。(A)+ N_2H_5F，(A) + $N_2H_5F \cdot HF$ の場合には $UF_4 \cdot 0.75$ $(N_2H_5F) \cdot H_2O$ 型の生成物を他の場合はすべて前記 $UF_4 \cdot NH_4F \cdot 3H_2O$ を生成した。その収率は (A)，(B) 系とも $N_2H_5F > N_2H_5F \cdot HF > NH_4F > NH_4F \cdot HF$ の順であり，同一フツ化剤の場合は (B) 系 > (A) 系 であつた。またこれら生成物の加熱分解についても発表する。

B209 高Si系フエロアロイの脱リンについて

東化工㈱ 田辺伊佐雄，高瀬 昭三，井波 恒善

目的 高Si系アロイの塩基性鉱サイによる脱リンについては1964年ソ連のBπ3AИKOらによつて報告されているが，鉱サイもしくはフラックスの選択も十分ではなく，その実用性は必ずしも明かでない。一方Si-Mn系，Si-Cr系およびFe-Si系などの高Si合金の脱リンはその応用方法によつては工業的に大きな意義をもつとも考えられる。このため著者らは $CaO-CaF_2$ 系フラックスを中心として実験室的な検討を行ない，その概要を明かにすることができたので，要点について報告する。

方法 溶解にはタンマン炉を用い，半融アルミナ坩堝にメタルとフラックスを入れ，加熱溶解し，規定温度にて所定時間保持し，Pのメタルおよびフラックスへの分配，フラックスに移行したPの形態などを調べる方法によつた。

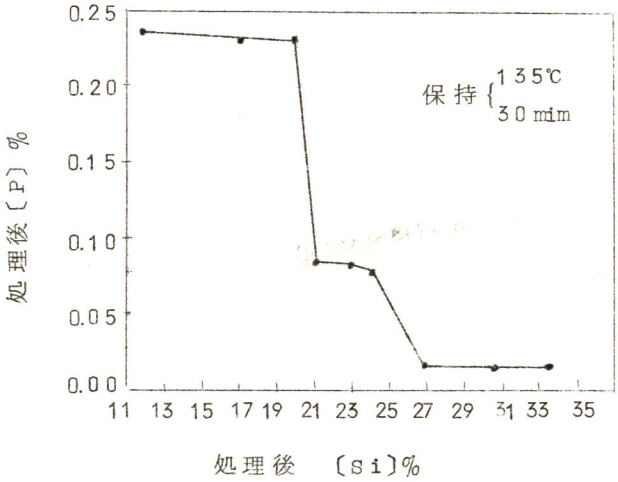
結果 1. 高Si合金はSi濃度がある濃度以上に達すると塩基性フラックスにより脱リンが可能となり，$CaO-CaF_2$ 系フラックスによる脱リン率は図1，2に示すように極めて高い。脱リン反応は反応生成物の組成から(1)式によるものと考えられる。

$$4[P]+3[Si]+6(CaO)=2(Ca_3P_2)+3(SiO_2) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

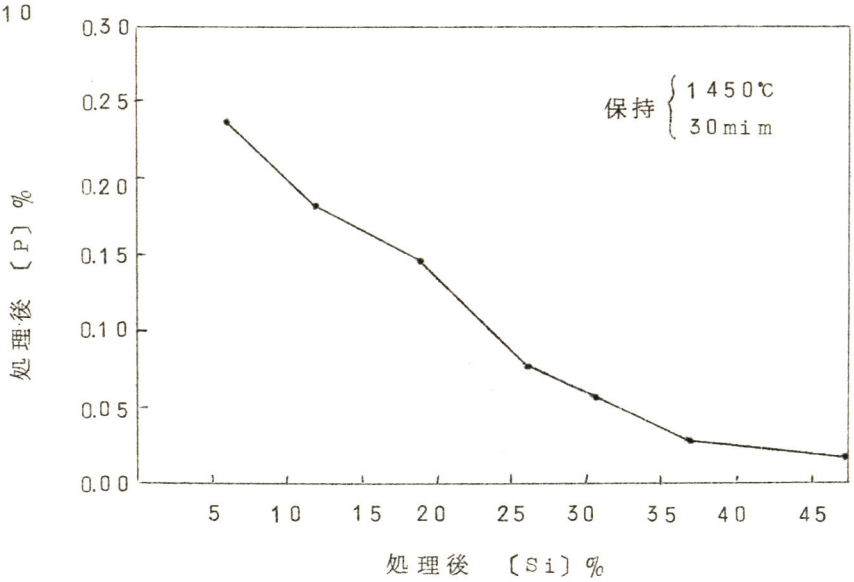
2. 脱リンフラックスとしては(1)式より考慮されるように，SiO_2の濃度の増加により脱リン力は低下する。著者らの実験結果によればフラックスとしては $CaO-CaF_2$ 系のものが最も有効である。

3. Si 30%前後のSi—Mn系，Si 40%前後のSi—Cr系においてはP含有率0.3～0.03%範囲のメタルはCaO—CaF_2 系フラックスにより，脱リン率90%もしくはこれ以上の脱リンが可能であり，実用性も充分考えられる。

4. また脱リンに対する温度，反応時間その他の諸条件についてもほぼ概要を明にすることができた。



（図—1） Si—Mn系メタルのフラックス処理後の〔Si〕と〔P〕の関係



（図－2） Si－Cr系メタルのフラックス処理後の〔Si〕と〔P〕の関係

B210 高炭素フエロクロムの脱炭

慶応義塾大学工学部 石井 正司，吉田 哲郎，武井 武

目的 低炭素フエロクロムは通常高炭素フエロクロムを電気炉で溶融し，酸化することによつて製造されている。この方法は高価に当るので近時高炭素フエロクロムを固相のままで脱炭する方法が開発され，実用に供されているが，この方法の反応機構はいまだ十分明らかではない。

本研究においては固相の高炭素フエロクロムがどのような過程で空気中の酸素により酸化され（低酸素分圧の場合の反応については第１１回化学系学協会講演会にて発表），さらに未反応の高炭素フエロクロムとこの酸化生成物が，どのような機構で反応を行なうかを明らかにす

る目的で実験を行なつた。

方法 原料の高炭素フエロクロムは複合炭化物（$(Cr, Fe)_7C_3$ のほぼ単相である。これをボールミルで粉砕し，乾燥空気中で種々の条件により部分酸化した。次いでこの部分酸化物粒子を減圧下で高温度にし（最高 1350℃），粒子表面の酸化物と内部の未酸化炭化物との間で固相脱炭反応を行なわせた。酸化および脱炭に伴なう重量変化は熱天秤を用いて測定した。反応生成物にはX線分析，顕微鏡観察を行ない，X線マイクロアナライザーを用いて，粒子の局所的元素濃度の分析を行なつた。

結果 高炭素フエロクロムを乾燥空気中で一定温度で酸化した場合，粒径が均一ならその酸化速度は酸化反応率が約0.4程度迄は放物線法則に従う。

一方酸化の際に，アルカリ金属，アルカリ土類金属のハロゲン化物を微量添加すると酸化速度は増大するが，この場合にも酸化速度は放物線法則に従う。

また生成酸化物被膜の状態は添加物を加えた時と加えない時とでは著るしく異なる。すなわち添加物を加えない時には顕微鏡的にち密な酸化被膜が得られるが，添加物を加えると多孔質で，割れ目の多い酸化被膜が得られた。これらの違いをX線分析などの結果と合わせて検討することにより高炭素フエロクロムの酸化機構が明らかとなつた。

上述のようにして得られた炭化物表面の酸化された部分酸化物を脱炭する際には，酸化温度などの部分酸化条件が脱炭特性に影響を持つことがわかつた。そしてこの酸化条件による脱炭特性の相違を検討することにより，脱炭機構を推定することができた。

B211 窒素プラズマジエットによる窒化モリブデンの製造

青山学院大学理工学部 松本 修，早川 保昌

目的 演者らはプラズマジエットによつて得られる高温およびプラズマの特性を化学反応に利用する一連の研究の一つとして，金属と窒素プラズマジエットの反応により，窒化物を生成する研究を行ない，さきに金属タンタルと窒素プラズマジエットの反応により窒化タンタルを

生成した[1]。今回はこれに引続いて，金属モリブデンと窒素プラズマとの反応により窒化モリブデンの生成を試みた。

方法 反応装置としては直流移送方式プラズマトーチを用いた。陰極は水冷タングステン棒，陽極は水冷銅ルツボで，ルツボ上に金属モリブデンを置く。電流７０～１２０Ａ，電圧６５～７５Ｖ，窒素流量1.5～４ℓ／min で窒素プラズマジエットを発生させ，金属モリブデンを衝撃して窒化モリブデンを衝撃して窒化モリブデンを生成した。生成物はルツボ上部にとりつけた水冷銅コイルに捕集するようにした。生成物の確認はＸ線回折および化学分析によつた。

結果 窒化モリブデンの生成反応は吸熱反応であるためその生成は著しく困難であるとされているがＸ線回折の結果生成物は Mo_2N であることが確認された。しかしながら未反応モリブデンが生成物中にかなり含まれていた。化学分析の結果 Mo_2N 含有率は約４０％であつた。反応条件の検討のため，移送方式プラズマトーチの特性を求めた。同一窒素流量においては電流の増加につれて電圧の減少がみられる。また窒素の単位流量当りのエネルギーは窒素流量の増加にともない減少する。生成物の収率は電流の増加にともない増加するが１００Ａ以上ではあまり増加がみられなくなる。また窒素流量の増加にともなつて生成物の収率が減少する傾向がみられる。

1) 松本　修，早川　保昌，電気化学協会　北陸支部秋季大会（昭和４０年１０月）にて発表

B212　$B_2O_3-Na_2O$ 溶融酸化物中の Ag_2O の溶解度

北海道大学理学部　前川　尚，横川　敏雄，丹羽貴知蔵

目的 溶融酸化物は溶融塩の中でも特別な構造を有するものとして注目され，種々の方法で研究されている。例えば熱力学的性質をその成分の酸性塩基性に基いて説明されているのは周知の通りであるが，構造との直接の関係に不明の点が多い。演者らはホウ酸塩を対象として，塩基性酸化物の作用をそれを構成する金属および酸素の作用と考え，これらを定量的に評価する目的で，種々の組成の $Na_2O-B_2O_3$ 溶融混合物について銀の溶解度の測定を行なつた。

方法　$B_2O_3-Ag_2O$　二元系についてのWillisら[1]の方法に従い直径2cm深さ4cmの純銀製るつぼに適当な組成の$Ag_2O-Na_2O-B_2O_3$の試料を入れて850℃に加熱し，銀製の管を通じて一定の酸素分圧の酸素窒素混合ガスをバブルさせ

$$2Ag + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Ag_2O \text{ in Borate}$$

で示される反応を平衡に達せしめた（通常約10時間を要した）。試料は市販の特級無水ホウ酸およびホウ砂の混合融体を母液とし，これにやゝ過剰の酸化銀を含むように硝酸銀として添加し溶融して調整した。平衡に到達したものについて酸化銀の濃度を測定し活量（$\Xi P_{O_2}^{1/2}$）との関係を求めた。

結果　種々のNa_2O/B_2O_3　比のところでの酸化銀の濃度と活量の関係を図1に示す。Willisらの　$Ag_2O-B_2O_3$　二元系の測定値も示してある。また三元系の組成を示す図に酸化銀の活量を示したのが図2である。定量的評価は検討中であるが，(1)酸化銀の活量は同一濃度で，ナトリウムの増加と共に増大し，(2)酸化銀の濃度の増大と共に急激に上昇する。これらの事実は銀とナトリウムは融体中でほとんど同じふるまいをするが銀の方が弱い塩基性を示すことならびに塩基性酸化物添加と共にホウ素が3配位から4配位に移ることによつて説明される。

1) G.M.Willis and F.L. Hennessy, Trans. AIME (1953) 1367

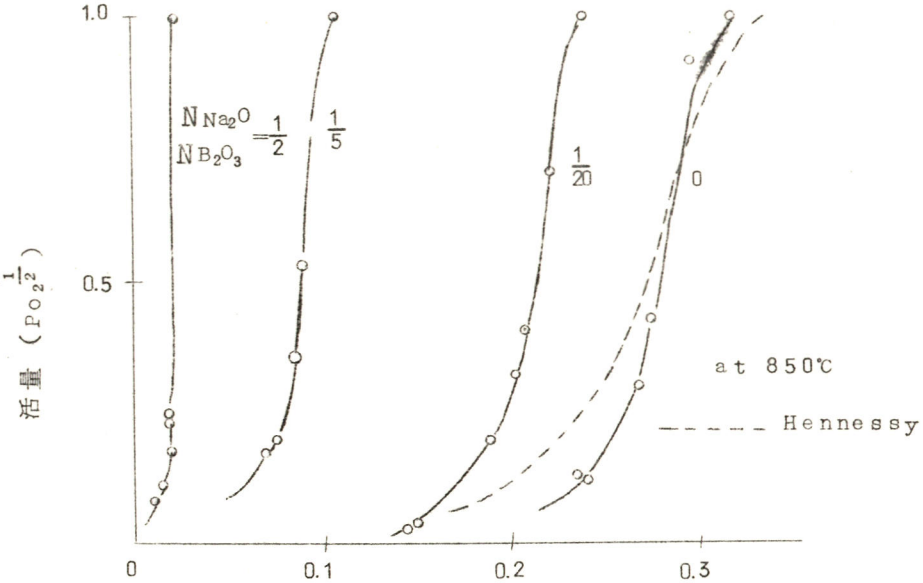


図1.　酸化銀　モル分率

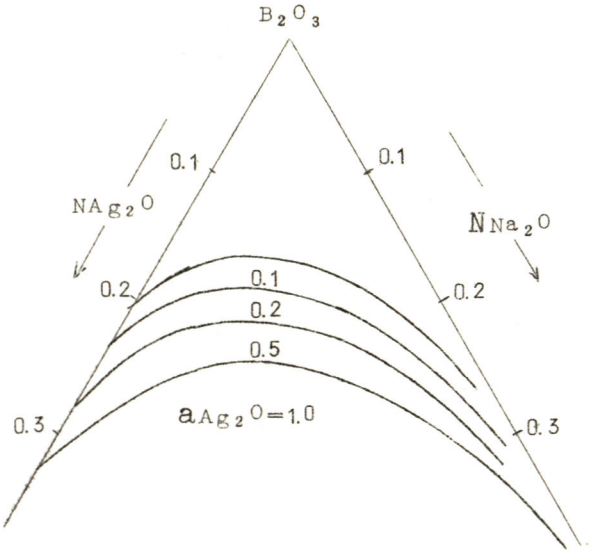


図 2. 銀の活量と組成

B213 溶融塩の電気伝導度について

京都大学 西原 清廉，松村 嘉高，中西 輝雄

混合溶融塩の組成と電気伝導度との関係についての基礎概念を明らかにするため前報に引続き，KCl-KBr 系およびNaCl-NaBr系即ち陽イオンが等しく陰イオンの異なる二元系塩の電気伝導度を測定し，イオン伝導の活性化エネルギーの値を算出した。これらの値をKCl-LiCl 系またはKCl-NaCl 系すなわち陽イオンが異なり陰イオンの等しい2元系塩の当量伝導度およびイオン伝導の値と比較することにより次のことが明らかになつた。

1価のアルカリ塩質は陽イオンによる伝導が主体となるためKCl-KBr 系またはNaCl-NaBr 系の如く，陽イオンのモル分率の等しい2元系塩においてはKCl-NaCl 系の如く

陽イオンのモル分率の異なる系に比し，組成による当量伝導度の差は少なくモル加成性に対する偽りは小さい。すなわちこれらの系においても異種陰イオン間の交互作用に基づく活性化エネルギーが存在するためモル加成性に大し偽りを生じているが，陰イオンの当量伝導度に達する寄与率が小さいため，その偽りは小さいと考えられる。なお異種アニオン間または異種陽イオン間の相互作用を考慮した時の混合塩の活性化エネルギーは次式で示されることが明らかとなつた。

$$Em = X_1^2 E_A + 2X_1X_2E_{A\cdot} + X_2^2 E_B \quad (1)$$

$$= X_1 E_A + X_2E_B + 2X_1X_2 \{E_{A\cdot} - \tfrac{1}{2}(E_A + E_B)\} \quad (2)$$

X_1, X_2 ：A塩，B塩のモル分率

E_A, E_B ：A塩，B塩のイオン伝導の活性化エネルギー

$E_{A\cdot}$ ：異種陽イオン間または異種陰イオン間の相互作用に基づく活性化エネルギー（ただし一方は同符号の空孔）

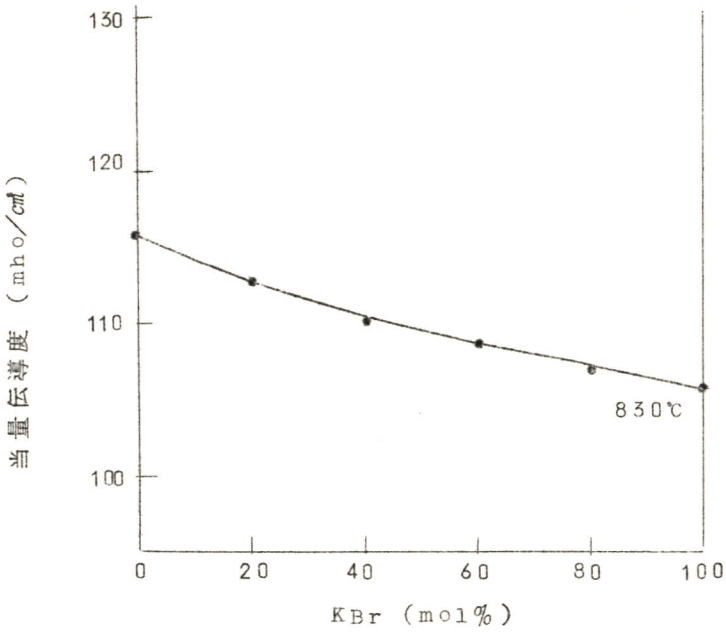


図 1. KCl－KBr系

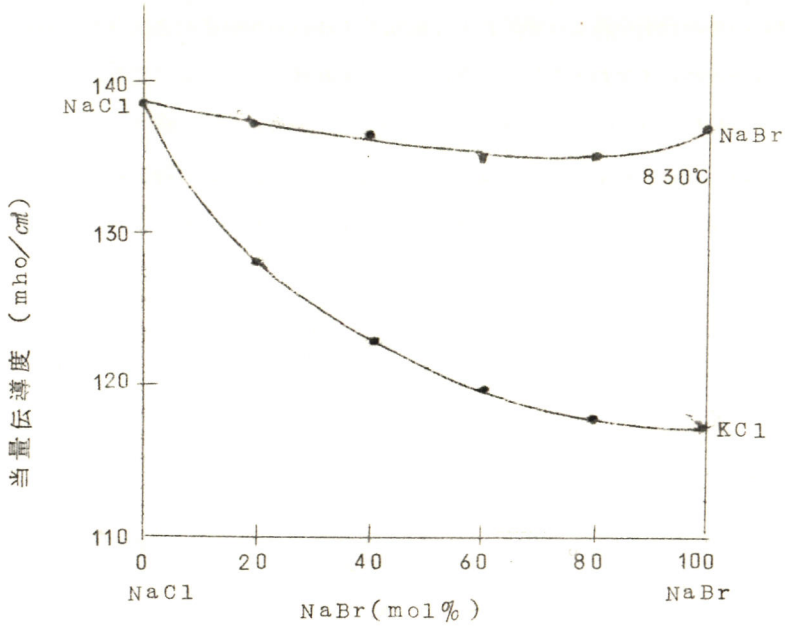


図 2. NaCl－NaBr 系

B214 溶融塩電気素子

東京大学工学部 向坊 隆，朝倉 祝治

目的 白金，タングステンは塩化物溶融塩中で，浴中に不純物として微量に存在する酸素イオンにより陽極不働態化することが知られている。この性質を利用して，高温度で働く液体電気素子を作ることを試みた。

実験方法 溶融塩の溶媒にはLiCl－KClの共融系を用い，不働態化電極は比較的安定な性質を示す白金とした。LiCl－KCl混合物は無水塩化水素で処理して脱水し，融解後，真空脱気した。次いで10^{-2}モル%程のPt^{++}を電解的にとかし込んで電解浴を作つた。これに

白金線をガラスに封じ先端を露出させた微小極（不働態化電極），白金板の対極および白金線の照合電極をひたし，電解系とした。通電には電子管式ポテンシオスタットを用い，記録は高速度レコーダーおよびシンクロスコープで行つた。電解俗は常に乾燥窒素の雰囲気に保つた。

実験結果 (i) 10mV/sec ～ 10V/sec の割合で増加する電圧を加え電流変化を調べた。200～300 mV（白金電極照合）で不働態化が起つた。(ii) この不働態化現象が負性抵抗素子として働くことを確めるため，規制された正弦波電流を加え，電位電流曲線を画かせた。15mA/cm² 程の不働態化保持電流を重畳すると，図1のような負性抵抗に固有のループが現われた。(iii) 負性抵抗があればトンネルダイオード類似の作用があるはずなので，最も単純なスイッチング作用を行なわせてみた。図2のように電流パルス(a)を加えると，不働態化電極の電位は(b)のようにスイッチングされた。本実験ではパルス間隔が0.5msec までこの作用が現われた。(iv) 不働態化の電位を境にして電極のインピーダンスが著しく変化するので，直流電圧(E_0) に交流電圧を重畳して加えると E_0 により交流電流(i)は振巾変調される。例えば周波数200c/s で，振巾100mV の交流電圧を直流電圧に重畳させた場合，E_0 の200mV 程の変化に対して，直流電流は0.5 mA/cm² 以下しか流れないが，iは120 mA/cm² から0 mA/cm² まで変化した。E_0 を50c/sで変化させてもiは変調を受けた。したがつて変調型の増巾器として用いることができる。また交流成分が数Kc/sまでは，不働態化状態では電極はほとんど絶縁体となるので交流スイッチとしても働く。(v) 条件を適当に選ぶとパルスにより交流電流もスイッチングできた。

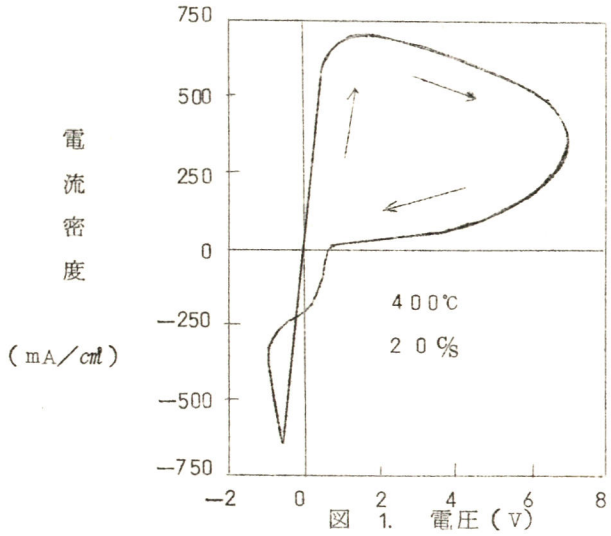


図 1.

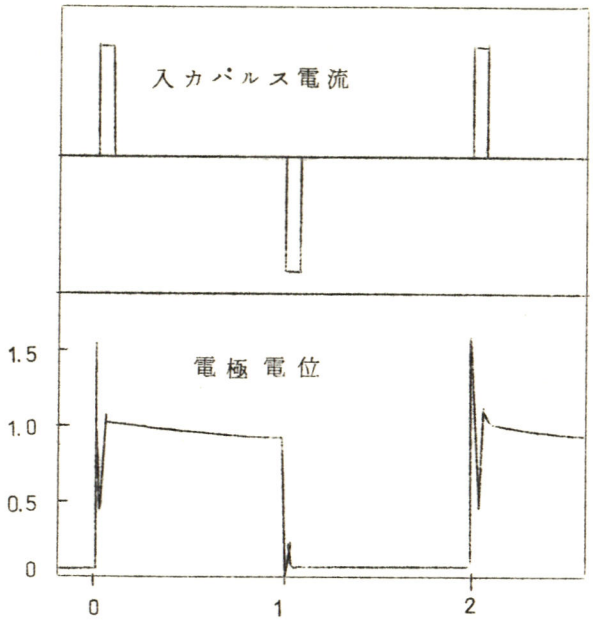


図 2. 時 間 (m sec)

B215 NaCl－KCl(当モル)融解塩中における$ZrCl_2$の電位測定

名古屋大学工学部 坂倉 富良，桐原 朝夫

1. われわれはNaCl—KCl 系融解塩中700～900℃にてZr と平衡する低価塩の平均原子価を求め殆んどZr^{2+} イオンとして存在することを明らかにしたが融解塩中のZr/Zr^{2+}の平衡電位についての文献は極めて少く且その結果も一定していない。本研究は電解分離の基礎としてNaCl—KCl(1/1モル比)融解塩中の平衡電位を測定した。

2. 電位測定用として次のセルを用いた。

Zr (−)	$ZrCl_2$ (×) NaCl—KCl (1/1)	石英焼結隔膜	AgCl(6.2×10^{-2}モル分率 NaCl—KCl (1/1)	Ag (+)

照合極として用いたAg/AgCl 単極はFlengas らが用いているものと同一濃度である。この照合極の塩素基準の電位については石英焼結隔膜を用いて検定した結果，電位はFlengasの求めた EAg^{+}（6.2×10^{-2}モル分率）＝1.144－6.5×10^{-5}T v と一致した。したがつて測定セルの電位を塩素基準で表すと $E=E^{\circ}_{Zr^{2+}}-RT/2F\ln\gamma\cdot X+1.144-6.5\times10^{-5}T$ v・(1) となる。ここで $E^{\circ}_{Zr^{2+}}$，γ，Xはそれぞれ$ZrCl_2$の標準電位，活量係数およびモリ分率を示す。測定は690～910℃範囲，$ZrCl_2$の濃度2.66×10^{-3}～2.28×10^{-2}モル分率，浴塩中への溶質の添加はクーロンメトリックに行なつた。なお浴塩中に少量のZr^{3+} Zr^{4+}イオンが存在するため，精製水素ガスを約30分間通し完全にZr^{2+}イオンとして測定を行なつた。

3. 測定結果を図Iに示す。この結果はすべて昇温の結果で降温の場合少し異るため昇温の結果のみを採択した。この図より約750℃以下およびZr金属の変態点（862℃）近くの860℃以上において偏移し，また濃度の増加によつて電位の変動が大きい。図にて750～850℃間の測定結果を用いて以下の熱力学的計算に使用した。$ZrCl_2 \rightleftarrows Zr+Cl_2$ の $E^{\circ}_{Zr^{2+}}$ については舟木，内村氏の蒸気圧測定結果から$Zr+ZrCl_4 \rightleftarrows 2ZrCl_2$ と考えられる部分について求め$E^{\circ}_{Zr^{2+}}=2.490-5.826\times10^{-4}$ T v. を得，これを用い(1)式より$ZrCl_2$の活量係数を表(I)の如く得た。また混合の部分モルエントロピー $\overline{\Delta S}$（表II），部分モルエンタルピー $\overline{\Delta H}$（表III）を得た。この結果よりNaCl－KCl(1/1)融解塩中において750～850℃，濃度2.66×10^{-3}～2.28×10^{-2}モル分率で $\overline{\Delta S}$，$\overline{\Delta H}$ の数値より錯塩の生成はほとんど考えられず，正則溶液に近い挙動を示すことが明らかになつた。なおγの値は$ZrCl_2$の固体状態を基準にとつているため0.27～0.30のように小さい値を示している。

表（I）　γの値

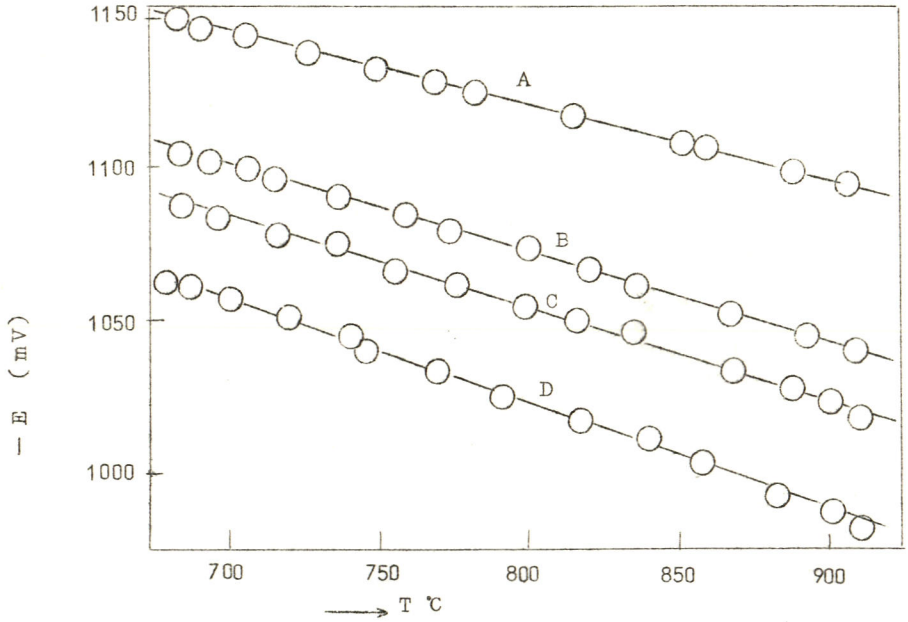
T°C ＼ $C_{Zr^{2+}(M.F)}$	2.66×10^{-3}	7.84×10^{-3}	1.134×10^{-2}	2.28×10^{-2}
750	0.27	0.26	0.27	0.26
800	0.28	0.27	0.27	0.27
850	0.30	0.29	0.29	0.30

表 (Ⅱ) $\overline{\triangle S}$ と $\overline{\triangle S}$ Regular の値 (e.u)

Sort \ $C_{Zr^{2+}}$(M.F)	2.66×10^{-3}	7.84×10^{-3}	1.134×10^{-2}	2.28×10^{-2}
$\overline{\triangle S}$	+12.1	+10.1	+9.6	+7.3
$\overline{\triangle S}$ Regular	+11.8	+9.6	+8.9	+7.5

表 (Ⅲ) $\overline{\triangle H}$ の値 (KCal/mol)

T°C \ $C_{Zr^{2+}}$(M.F)	2.66×10^{-3}	7.84×10^{-3}	2.28×10^{-2}
750	−2.38	−2.38	−3.04
800	−2.37	−2.38	−3.05
850	−2.31	−2.34	−3.00



A : $X_2=2.66\times10^{-3}$ mol.trac. B : $X_2=7.84\times10^{-3}$ mol.trac.

C : $X_2=1.134\times10^{-2}$ mol.trac. D : $X_2=2.28\times10^{-3}$ mol.trac.

B216 溶融塩化リチウム－塩化カリウム系における陽極反応

京都大学工学部　渡辺　信淳，河野　彰五，大原　洋治

目的　溶融塩電解による金属リチウム製造における陽極の陽極過電圧と陽極効果について，陽極炭素材質，電解温度，および電解浴中の酸化物の存在などの関係を調べ，金属リチウム製造に役立てる。

方法　電解浴として溶融LiCl－KCl 共融物を使用し，これをテレックス製電解槽の中で鉄陰極と炭素陽極で電解し，低電流密度における挙動をI－V曲線とオツシログラフとにより陽極反応を解析した。陽極効果発生の臨界電流密度の決定には電圧上昇法（一定速度で急速に電圧を上昇させる）を採用し，10～20個のデータの平均値をもつて臨界電流密度とした。照合電極には炭素に1 atm の塩素を吹込んだ塩素電極を使用した。

結果　オツシログラフの掃引速度を変化させたときの掃引図の解析から，陽極過電圧はほとんど存在しない。また陰極においても同様の考察を行つた結果，本電解反応には陰陽両極反応のいずれも活性化過電圧はほとんど存在せず，電解電圧の変化は両極間の浴抵抗による抵抗支配である。I－V曲線における低電流密度での特異な立上り現象はオツシログラフの結果と合せて考察すると，炭素極に対する塩素イオンの特異吸着によるものであると考えられる。また浴抵抗は金属Liの析出と共に減少する。これは浴中の金属リチウムによるものと推定されるが，電流効率との関係は明らかでない。

陽極効果の発生する臨界電流密度は炭素材質について，フツ素電解のような差異はほとんど認められない。臨界電流密度は温度が高くなれば低くなり，微量酸化物の添加によつて影響を受ける。しかし高電流密度で生じ易い金属霧が発生しても臨界電流密度それ自身には余り影響を与えないように見える。

これらの結果からリチウム金属の電解では電極反応それ自身よりも，不純物，金属，電解浴との相互作用による副反応が極めて重要であり，またこれに伴う電解槽材質などを含む電解工学的な問題が解決されねばならない。

B217　アルミニウム電解におけるアルミナの影響

京都大学工学部　渡辺　信淳，大庭　信博

目的　アルミニウム溶融塩電解において，電流密度がある大きさに達すると，陽極面に不活性な物質が生成され，陽極面は浴でぬれにくくなる。その結果陽極過電圧は上昇し，ついには陽極効果を発生する。そこでこの陽極過電圧の低下と陽極効果を抑制する方法をフッ素電解におけるコロイドの効果を同じ考えにたつて研究した。

方法　Na_3AlF_6 － Li_3AlF_6 － Al_2O_3　混合塩を黒鉛ルツボ（陰極）に入れ，1000℃に溶融保持したものと電解浴とした。コロイドの浴への添加にはアルミナ粉末を黒鉛電極（陽極）上部から陽極面近傍へ落下する方法，黒鉛電極空孔にアルミナを充てんする方法を用いた。これらの方法によつて，アルミナを添加して電解し，臨界電流密度および電解電圧を測定した。またコロイド用添加剤としてアルミナ粉末のほかにZrO_2，CeO_2，SiO_2などの粉末も用いた。

結果　陽極面近傍にアルミナ粒子を存在させると，陽極効果は抑制され，電解電圧は降下する。アルミナ以外の粒子，ZrO_2，ClO_2，SiO_2　を用いても同様な効果を得る。例えばアルミナの場合には臨界電流密度は6.5A／cm²から8A／cm²に増加し，電解電圧は電流密度1，3.3，5A／cm²で電解した場合，それぞれ0.3，0.5，0.9Vだけ低下した。またアルミナ混入電極では電極中のアルミナ混入量の増加にしたがつて，臨界電流密度は増加した。陽極効果の抑制および電圧降下に役立つコロイドの役割として，

(1)　コロイドのもつジータ電位による気ほうと電極との静電気的な引力の減少

(2)　コロイドの気ほうへの吸着による界面エネルギーの減少

を考え，これらに伴う電解浴のヌレの増加，気ほう内のフッ素ガス（電極面でのアルミナ不足によつて生じる）の内部圧力の減少，あるいはCF_4（炭素電極とフッ素ガスとの反応によつて生じた$(CF)_n$　の分解生成物）による内部圧力の減少，および電極とフッ素気ほうの接触時間の短縮などのために，電極面の不活性物質$(CF)_n$　の成長が阻止され，またはそれが分解で促進されると考えた。

B218 溶融塩に於けるチタニウムの電解製錬に関する研究（第二報），塩化カルシウム，二酸化チタン系の分解電圧の測定

北海道大学工学部冶金工学科　緑川　林造
北海道立工業試験場　加藤　金二

目的　チタニウム金属の製錬をアルミニウムの製錬と同様に，その酸化物の電解により連続的に行なうことが出来れば好都合である。

そこで筆者らはこれら一連の研究の一端として，前報において$CaCl_2$－TiO系の分解電圧の測定結果について報告したが今回は$CaCl_2$－CaO－TiO_2系について報告をする。

方法　塩化カリシウムおよび二酸化チタニウム，酸化カルシウムは市販特級品で２００℃にて十分乾燥して用いた。

測定は前報同様三極法によりアルゴン気流中で行なつた。陽極には黒鉛棒，中性極および陰極にはタングステン棒（φ３×５㎜）を，使用前に研磨，酸洗い，乾燥して用いた。

結果　電流を規正してタングステン中性極に対して測定した陰陽分極曲線の合成によつて得られた代表的電流－電位曲線について調べると，三つの曲折点が観察される。第３の曲折から求められる分解電圧は約２Ｖ附近であつて，これは前回報告したTiO のそれに近い値である。測定後３Ｖ附近で電解を続けたとき陰極析出物は定性分析によつて金属チタンであることを確めた。

また陽極ガス中にはCO，CO_2およびCl_2の含有されることからこの溶融塩中にはチタン塩化物の生成も考えられ，したがつて陽極反応はその分極曲線から判断してもかなり複雑な経過を辿るものと推定される。一方陰極反応もTi^{4+}からTi^{0}にいたる段階を含むのでその分極曲線も単純ではない。

これらの分極曲線の解析結果について報告する。

B219　塩化物溶融塩中の白金の塩素電極反応

横浜国立大学工学部　高橋　正雄，神崎　愷

目的　〔塩化リチウム，塩化カリウム〕のような塩化物の溶融塩の中で，微量の酸素イオン，O^{2-}の存在により，白金は$pt^0 \rightarrow pt^{2+}$の単純アノード溶解につづいて，pto の不働態被膜を生成し，不溶性電極として塩素ガスを発生する。（図1(A)）この不働態化がO^{2-}によるものであることは〔O^{2-}〕を増加させた場合に，わずかな溶出で不働態化することから明らかである。しかし〔O^{2-}〕を増加させると，pto より貴な電位に，あらたな pt の溶出と再不働態化の繰返しが現われてくる（図1(B)）。これから pt は塩素発生にいたるまでに，その電極表面が pto からpt_2O_3，pto_2，pto_3 あるいはさらに高次の酸化物になる可能性が予想され，これらの詳細についてはすでに演者らによつて明らかにされた（溶融塩，**7**，682（1964）；**8**，571（1965））。本研究はこれにつづいて，pt 酸化層の表面での，塩素電極反応を解明しようとするものである。

方法　0.3㎜径の白金線，〔LiCl，KCl〕溶融塩に〔O^{2-}〕の調節は BaO の秤量添加とVO_2電極をpO^{2-}計としての使用など，すべて前報記載のとおりである。塩素過電圧の測定には，その内容を明らかにするためインタラプターによる間接法も併用し，活性化過電圧と抵抗性の過電圧の分離測定を行つた。

結果　図2(A)は400mA/㎠の定電流でアノード分極を行つた場合のクロノポテンショグラムで，〔O^{2-}〕の微量な3×10^{-6}〕では0.7Vの活性化溶解と不働態化につづいて，5.3Vもの高い電位が，400mA/㎠のレートでの塩素発生に必要であることを示している。この状態は数秒間で，つぎには，2Vで塩素が発生するようになり，次第に電圧は低下し，ふたたび上昇して行く。〔O^{2-}〕$=5\times10^{-4}$の比較的多い場合にはごく短い，活性化溶解につづく pto の不働態化と，3V近い上昇のごく短時間のあと，2Vで塩素が発生し，やはり次第に上昇していく。これらの場合の塩素発生の陽極効果は，300mA/㎠以上の限界電流密度でおこる。図2(B)は10mV/sec のアノード方向電位走査の分極特性で，〔O^{2-}〕の高濃度のほうが，電位の低い側ではレートが大きく，高い側でかえてて過電圧が急上昇する特性を示している。塩素発生の可逆電位は1Vであり，1～数Vの塩素過電圧が測定される。こ

れらは温度（400°～550°），〔O^{2-}〕（10^{-6}〕～10^{-2} イオン分率）により複雑な特性を示している。過電圧が異常に大きい場合でも，活性化過電圧には大差がなく，白金電極表面の電導性の低下による減衰の速い（5×10^{-6} sec 以内）抵抗過電圧の増大によることを認め，酸化層の組成と対照されるべきことを指摘した。

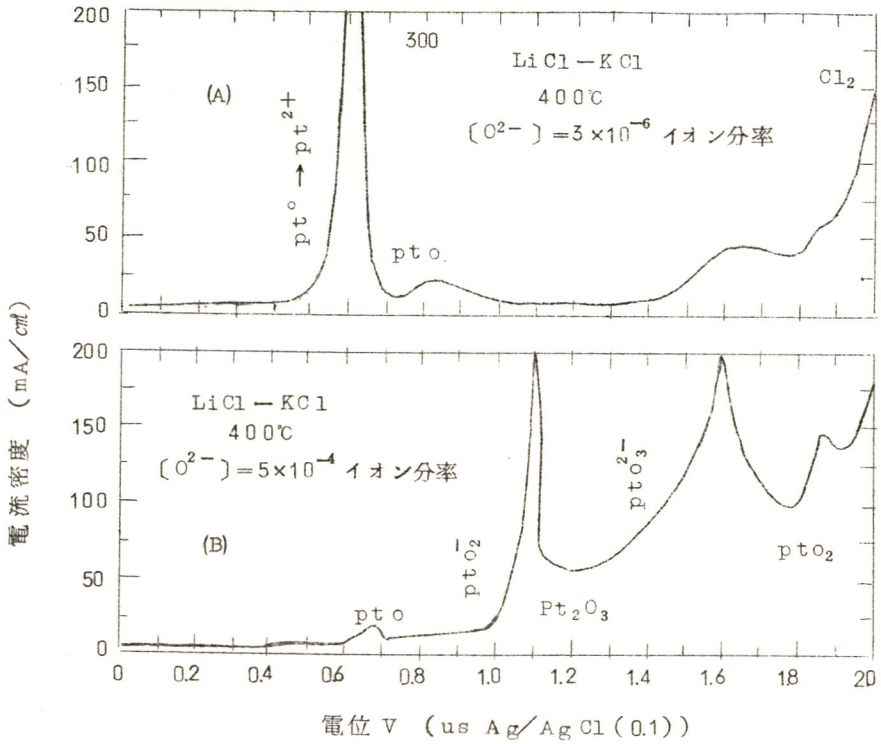


図 1. 〔LiCl－KCl〕溶融塩中の pt の不働態化特性

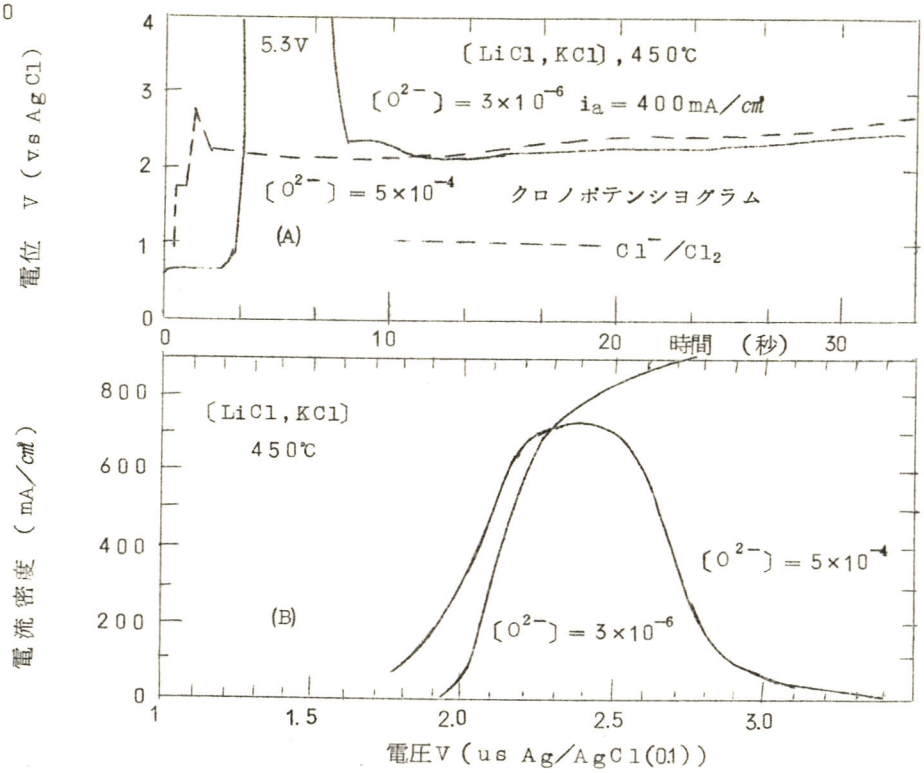


図 2.　pt の塩素電極反応と〔O^{2-}〕との関係

B220　アルミニウム電解のアノード反応

横浜国立大学工学部　高橋　正雄，峯田　英照

目的　アルミニウム電解のアノード反応はその分極の主役をなすもので，工学的には電力原単位に関係し，基礎的には溶融塩の中の酸素アノード反応として興味をもたれている。演者はすでに黒鉛およびゼ式炭素電極の分極特性を高電流密度領域まで，従来の測定より確度を高めて測定した。本研究は黒鉛のほかに，非消耗性の白金電極による酸素発生反応の分極特性および電解浴に食塩を少量添加した場合について明らかにした。

方法　不浸透黒鉛製の測定槽，アルミニウム照合電極，インタラプターなどすべて報告した

とおりである（電化，**33**，133（1964））。白金電極は1㎜径の線で，シンターアルミナ製の絶縁管をアルミナセメントで接着し，0.1㎠だけ露出するようにした。分極特性の測定は，低電流密度領域では10mV/sec の走査速度のPotentio—Kinetic 法によるX—Y記録計を用いた分極特性の自記と高電流密度領域での間接法を採用して行なつた。

結果 アルミナの理論分解電圧を現時点の最も信頼される測熱値を用いて算出すれば，白金などの非消耗性電極におけるO_2 発生で2.11V（970℃），炭素質電極のCO_2 発生で1.09V，CO 発生で0.97Vとなる。図1は黒鉛の結果であり，CO_2 発生とし可逆電位は1.09V（vs Al）となる。間接法は $\eta = 0.51 + 0.17 \log DA$（A/㎠）となり，$i_0 = 5 \times 10^{-3}$ A/㎠ となる。直接法は電流密度の増大とともに大きくかたより，電極近傍の気泡分散層の電圧降下が活性化過電圧に匹敵するような分極の主役であることを示している。図2は白金と黒鉛電極とを対比して示したが，O_2 発生の可逆電位は2.11Vであるから，白金の酸素過電圧は$\eta = 0.04 + 0.08 \log DA$（A/㎠）となり，$i_0 = 2.7 \times 10^{-1}$ A/㎠ で可逆性のよいことを示している。白金のような非消耗性電極と黒鉛のような消耗性電極の間には，可逆電位で1.0V（図2のCとc）の差があり，電力原単位から非消耗性電極の不利が予想される。しかし活性化過電圧を含めて，これを比較すれば（図2，Bとb），0.6Vとちぢまり，気泡の分散効果まで含めた実際の電解電位を比較すれば（図2，Aとa），0.3Vになつてしまい，所要電力量の約6％の増大に過ぎないことを示している。これらの知見は将来の非消耗性電極方式を検討する上に有用であろう。また電解浴への食塩の添加は2wt％では，活性化過電圧を50～30mV低下させる効果を示している。

MEMO

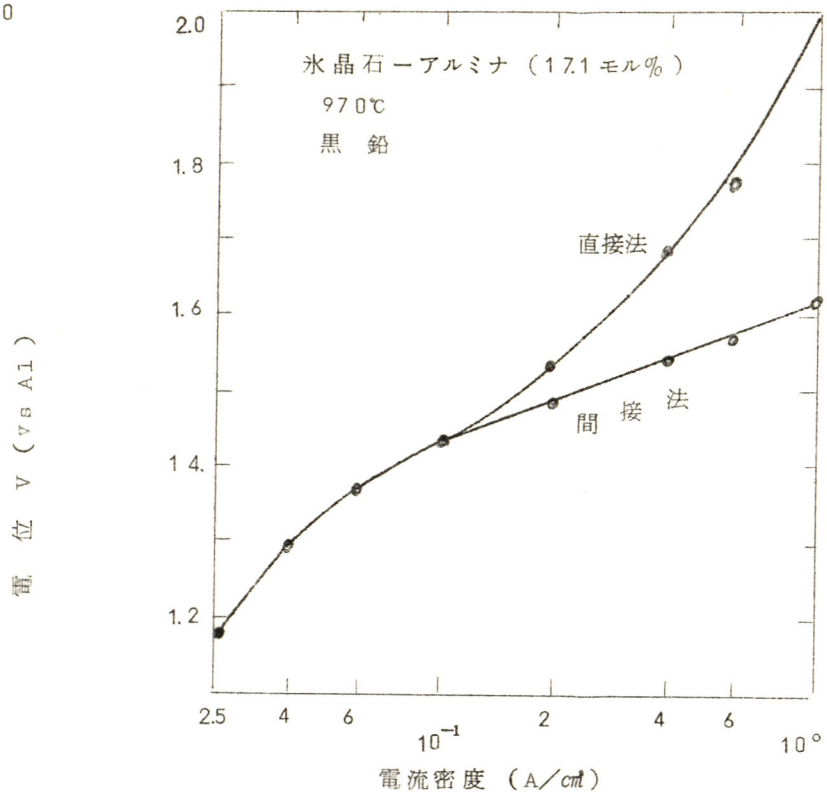


図 1.　黒鉛電極のアノード分極特性

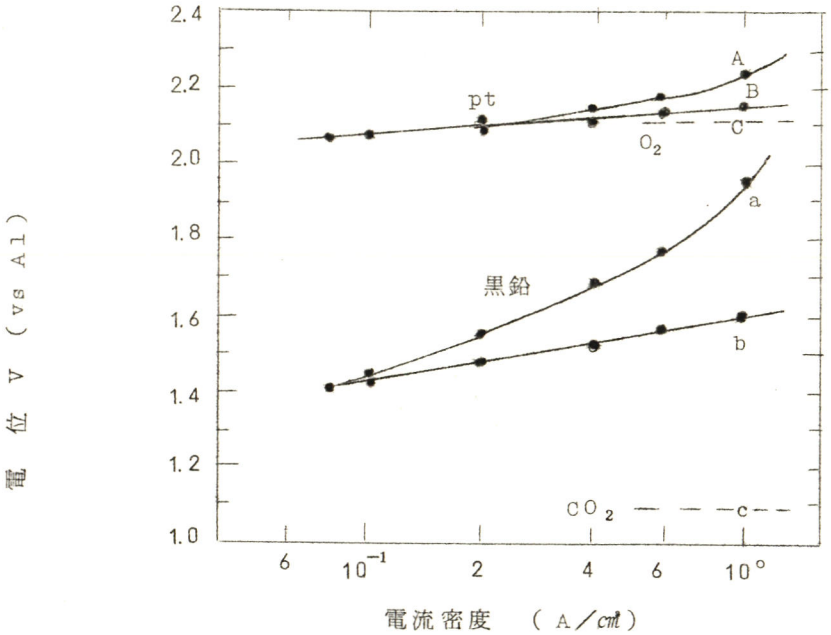


図 2.　白金および黒鉛電極の分極特性

101~121 C

201~222

C101 エチレンおよびプロパンの反応性について

大阪工業技術試験所　荻野　勲・高橋　祥夫・蜷木　俊二
三宅　義造

1. 燃料電池の燃料として扱いやすくて安価な炭化水素を用いる研究が最近進んでいるが，わが国での報告はあまりないようである。一般に比較的反応しにくい炭化水素を反応させるためには，できるだけ高温にするのも一つの方法であるが，たとえば１００℃以下の低温の場合でも，エチレン，プロパンなどは白金属触媒などを用いると，ほとんど炭酸ガスにまで酸化するといわれている。

演者らが今後，炭化水素電極についての研究を進める場合の予備実験として，低温の場合のエチレン，プロパンの反応性について検討した。

実験は酸性とアルカリ性の電解液での白金およびパラジウム電極の電極電位の変化，分極特性などを測定し，また参考のために，ポテンシャルスイープ法によってもその反応の様子を調べた。

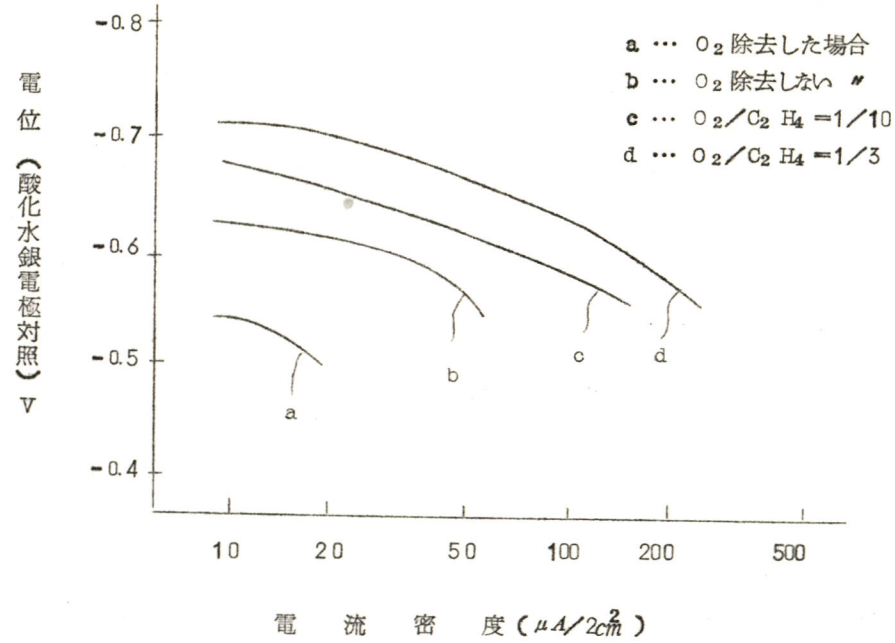
2. 燃料ガスは精製したボンベ入りのエチレンおよびプロパンガスを電極は表面積2cm^2の白金黒つき白金極とパラジウム黒つきパラジウム極を，また電解液は３５％カセイカリ，４０％硫酸（それぞれ重量％）を用いた。

電位の測定は電解液を入れシールした電解ソウに電極をそう入し，一気圧で流量一定の上記ガスを吹込みながら行ない，また分極の測定は定常法により平滑白金極を対極として外部よりアノード的に電流を流し電流一電位曲線をとった。なお測定温度は６０℃および２５℃とした。

3. エチレンを用いて電極電位を測定した結果，アルカリおよび酸性の場合ともに，エチレン中中に含有される酸素によって電位がかなり影響されることがわかり，当然酸素の多いほど電位は貴となり分極も大きくなった。図はエチレン中の酸素の影響をみたもので，白金黒つき白金極，カセイカリ，６０℃の場合である。

電極電位についてエチレンとプロパンを比較するとエチレンの方が卑となる。電流一電位曲線からも酸性，アルカリ性ともにプロパンよりもエチレンの方が分極が少く反応性がよい。酸性の場合とアルカリ性の場合を比較すると，エチレンの場合はアルカリ性の方が分極が少く，プロパンでは酸性の方が幾分分極が少い。触媒としてはすべての場合パラジウムよりも白金の方がすぐれていることがわかった。

C101
C102



C102 メタノールのアノード酸化に及ぼす電解液の影響

大阪工業技術試験所　高田　怡行・高橋　祥夫・三宅　義造

メタノールのアノード酸化の際にその溶媒となる電解質溶液がどのような影響を与えるかを検討するために，各種の電解液を用いて，定常法電流一電位曲線を測定した。

電極には白金黒つき白金板を用いた。メタノールの濃度は5容量%とし，かくはんせずに25℃で測定した。照合電極は同じ電解液中におけるパラジウム水素電極を用いた。

電解液はすべて1 Mol/ℓの濃度であるが，2種類に大別できる。一つはリン酸（または硫酸）とカセイカリの混合比を変えて，種々のpHに調製したもの。他の一つはカチオンをNa^+またはK^+に統一して，アニオンを置換した電解液，あるいはアニオンをOH^-に統一し，カチオンを置換した電解液である。これはアニオン，またはカチオンの影響を考察するためである。後者の電解液を使用して，測定した分極曲線の一例を図1に示す。また図2は前者すなわちpHを変化させた液，および後者の各種の電解液について，pH一電流値の関係を示したものである。

これらの結果を総合して次のことがわかった。

(1) 一般には電位が貴になるに従ってアニオンの電極吸着率が増大し，そのために著しく電極反応が妨げられ，貴になるに従ってカチオンの吸着率が減少し，そのために電極反応が促進されると考えられており，またその効果も一価より二価のイオンの方が顕著であると考えられているが，メタノールのアノード酸化の結果からはそのようなイオン種の影響は微小であり，電極応速度はｐＨによつて左右される。

(2) ｐＨ８－１０の範囲で，ｐＨ－電流値の関係が，極小を示すことから，ｐＨ８以下と１０以上では，異なった電極反応機構であると推定される。

a　ｐＨ１０以上では

イ，分極値の小さい範囲（１００ｍＶ以下）では電極反応速度は，ｐＨの増大と共に減少する。

ロ，分極値が大きく（２００ｍＶ以上）なれば，ｐＨの増大と共に電極反応速度は増大し，特に限界電流においては，ＯＨ⁻の補給が反応速度を支配する。

b　ｐＨ８以下では電極反応速度はｐＨの増大と共に減少する。

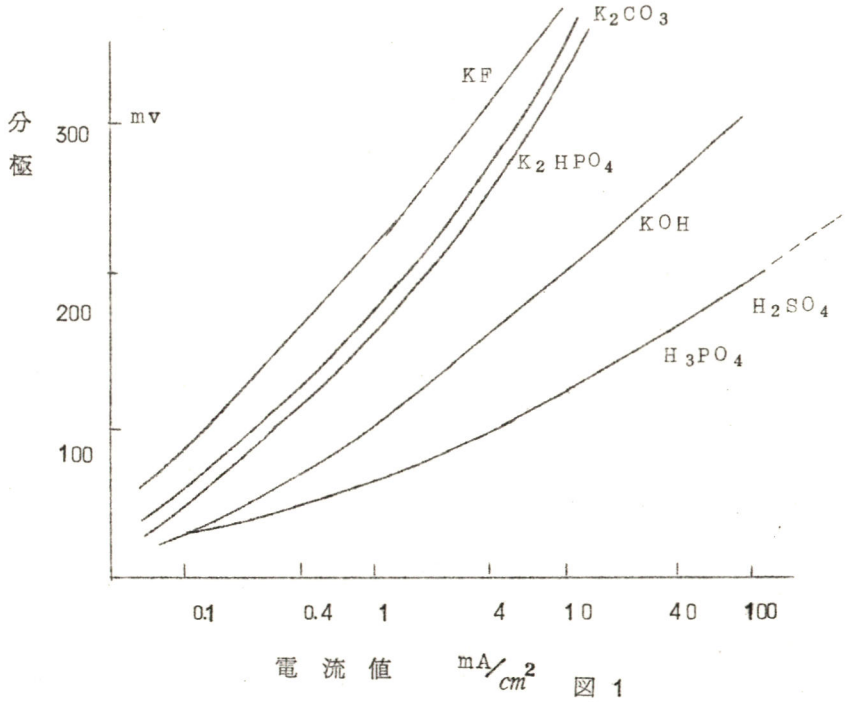


図 1

C102
C103

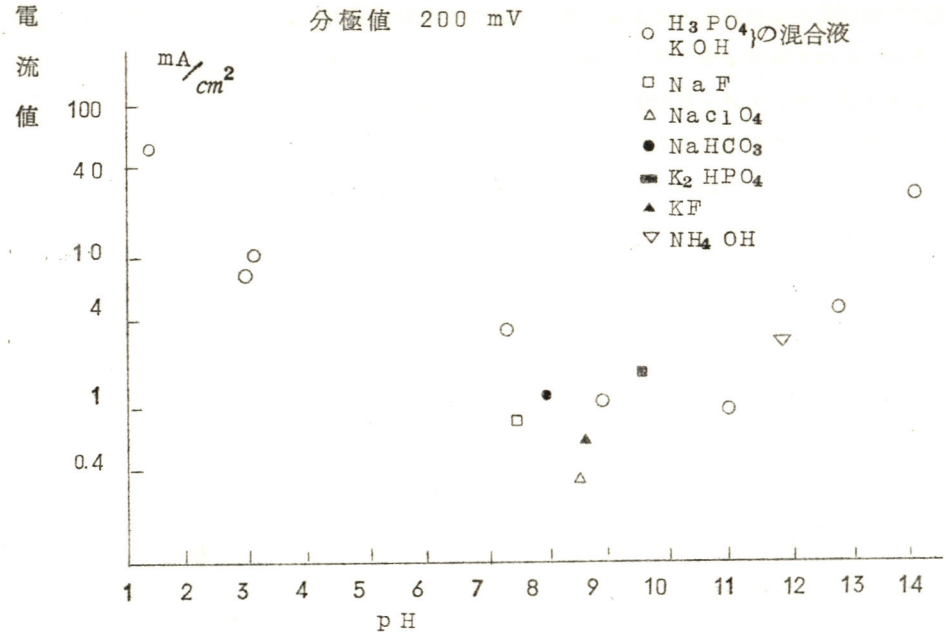


図 2

C103 メタノールの陽極反応に対する電解液のpH効果

松下電器産業㈱中央研究所　古見　良平・岩城　勉・福田　雅太郎

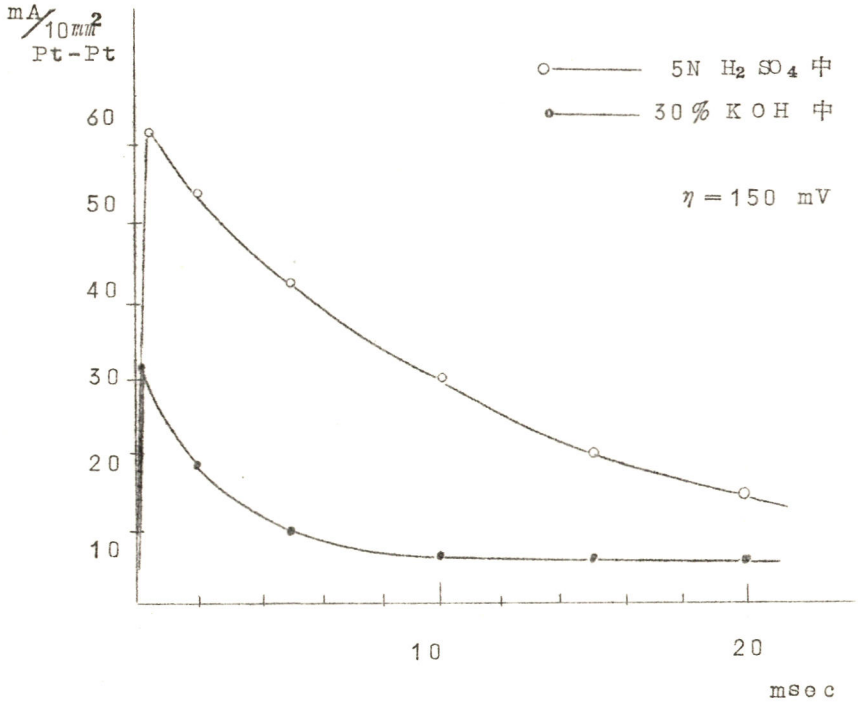
目的　メタノールの陽極反応は電解液のpHにより著しい相違がある。アルカリ性電解液中では生成物であるギ酸，炭酸イオンなどが電解液と反応してその組成を変えてしまう。一方酸性電解液中では生成物が電解液と反応することはないことが知られている。本報では30%カセイカリおよび5N硫酸の二つの電解液をえらび，この中でのメタノールの陽極反応を定電位法を用いて比較して検討し，どの素過程がもっとも妨害をうけているかを明きらかにすることを目的とした。

方法　ポテンショスタットを用いて系を照合電極（アルカリの場合Hg/HgO，酸性溶液の場合SCE）に対して定電位に規制し，Potentiostatic につぎの諸量を測定した。1＞限界電流値，2＞電流—時間曲線。

結果　カセイカリ水溶液中での反応；現界電流値は液のかくはんにより増加し，しかも振動がみられるので拡散限界電流であることがわかった。電流—時間曲線は電位ステップ巾100～200mV，濃度1M/ℓにおいて $i \propto t^{-1/2}$ の関係をよく満足した。初期電流値を求めて，

$i-v$ 曲線を描かせたところTafelの関係を満足し，$\alpha n=0.47$を得た。一電子反応による電荷移動過程が含まれていると推定された。濃度依存性から吸着状態をしらべたところ，Freunalich 型吸着であると推定された。

硫酸中での反応；限界電流値は液のかくはんによっては変化しないので反応限界電流であると推定された。電流一時間曲線のDecayはカセイカリ水溶液の場合のそれに比して遅く，$i \propto t^{-\frac{1}{2}}$の関係を満たす部分は存在しなかった。初期電流値を求めて$i-v$プロットを行なったところTafelの関係は得られず電荷移動過程を分離し得なかった。この場合は電極近傍での均一化学反応が律速段階になっていると推定された。



CH_3OH 1M/ℓ 溶液における
一定過電圧設定后の電流変化

C104 メタノール燃料電池に関する研究（才4報）メタノール－過酸化水素燃料電池について

大阪大学工学部　岩倉　千秋・田村　英雄・石野　俊夫

本研究はメタノール燃料電池に関する基礎研究であり，酸化剤として過酸化水素を使用することにより全液相系を形成させた場合について過酸化水素極の陰分極特性ならびに電池の放電特性を検討したものである。

まず主として銀を触媒とした試験極をカセイカリ水溶液，メタノールおよび過酸化水素を混合した溶液中に浸し，対極には2枚の平滑白金板を用いて外部電源による陰分極特性を測定した。電位の測定は酸化水銀電極照合のもとに行なった。

分極特性におよぼす温度，過酸化水素濃度，メタノール濃度，繰り返し使用による影響を測定した結果，過酸化水素の量ならびに反応性の大なる方が特性が良く，メタノールの少ない方が良いことがわかった。しかしながら白金黒付ニッケル板燃料極に対しては過酸化水素の少ない方が電位はより卑であった。

このような全液相系の場合には燃料および酸化剤に対してそれぞれ燃料極および陽極が完全に選択性のあることが望ましいが，本実験ではメタノール極に白金黒付ニッケル板を過酸化水素極には銀板を使用し，簡単なメタノール－過酸化水素燃料電池を組み立ててその放電特性を調べた。その結果の一例を図1に示す。ただし図1における実験では電解液を流す方法はとっていない。これらの結果から全液混合型よりもイオン交換膜のような隔膜を用いて両極室を分離し，それぞれに陽極作用液，陰極作用液を供給する方が良いことがわかった。

また電解液（特に陽極作用液）を連続供給する場合についても検討し，ほゞ満足し得る性能が得られた。その結果のひとつを図2に示す。

MEMO

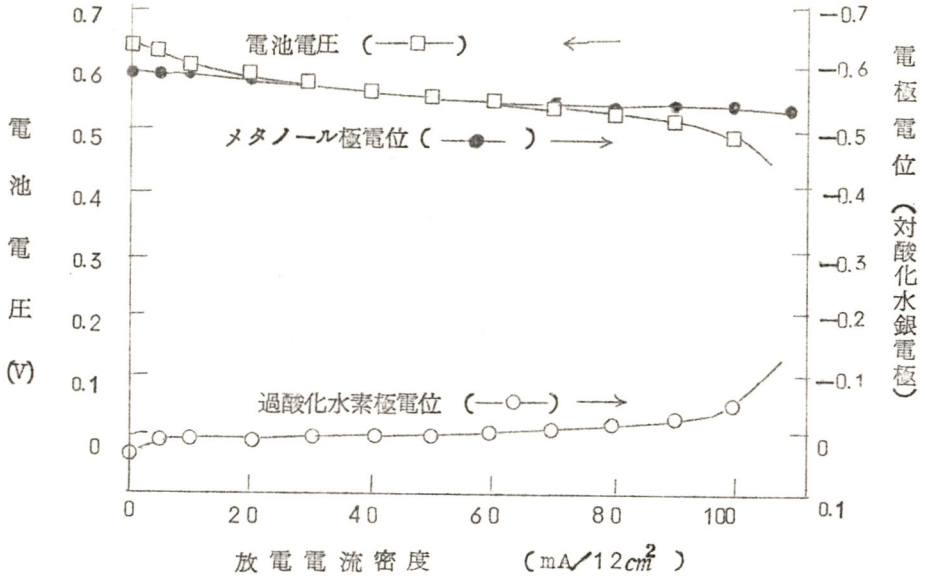


図1　電池放電特性と電極電位

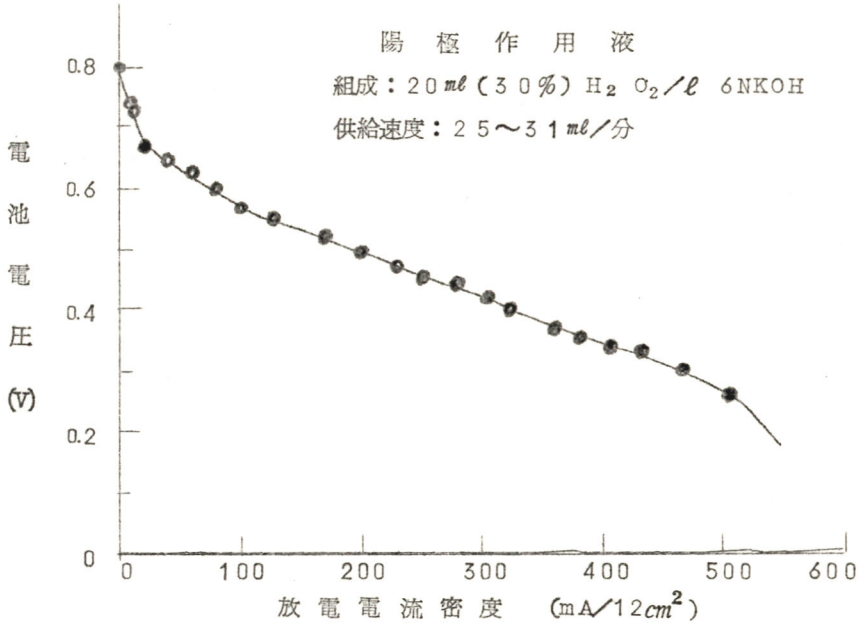


図2　陽極作用液連続供給系における電池放電特性

C105 メタノール－空気燃料電池の試作

三洋電機㈱中央研究所　池田　宏之助・豊田　賢一・酒井　貴史

目的　最近据え置き用・移動用の電源として，液体燃料電池が徐々に実用化されつつある。本報ではメタノール－アルカリ混合型空気燃料電池の試作を行い，試作する上での問題点について検討した。さらにこれらの燃料電池は直流発電であるため，交流電源と共用で使用する場合も考えられるので，交流変換のためのインバーター回路についても合せて検討し，２０Ｗの螢光灯を点灯した。

方法　電池試作に当って下記の実験項目について予備実験を行った。

1. メタノール－アルカリ混合比　アルカリ濃度は２５％とし，アルカリ：メタノールを１：１から５０：１の間で変化させ，燃料極特性および電池特性の変化をみた。
2. アルカリ濃度　１０～５０％ＫＯＨ溶液の範囲で行い，アルカリ：メタノールは５：１として，空気極，メタノール極および電池の各特性を比較検討した。
3. 電極間隔　0.1～１０㎜の範囲で行った。
4. 空気拡散に要する素電池間隔　放電電流に影響しないだけの空気拡散を，行なわしめるに必要な空気導入間隔を測定し，検討した。
5. 温度特性　0°～６０℃の範囲で測定した。

電池構造は図１に示すとおりであり，電極は空気極は銀・カーボン混合粉末の樹脂結着，燃料極はパラジウム・カーボン混合粉末の樹脂結着により，それぞれ作成した。電極の大きさは両極共作用面積１００cm^2（１０×１０cm）とした。

結果　電解液濃度については３０％ＫＯＨ溶液が良好な結果を示し，メタノール混合比は電解液：メタノールが５：１の場合が最も良好であった。また電極間隔は小さいほど良いため，両電極をセパレーターを介して密着させた。したがって構造は陰陽両極の間に電解液とメタノール混合液を注入することなく，燃料極裏面に貯えるようにし，燃料および電解液が燃料極を通って電解層に拡散してくる構造とした。この素電池１０cellを直列につなぎ，30Ｗのメタノール－空気燃料電池を試作した。

MEMO

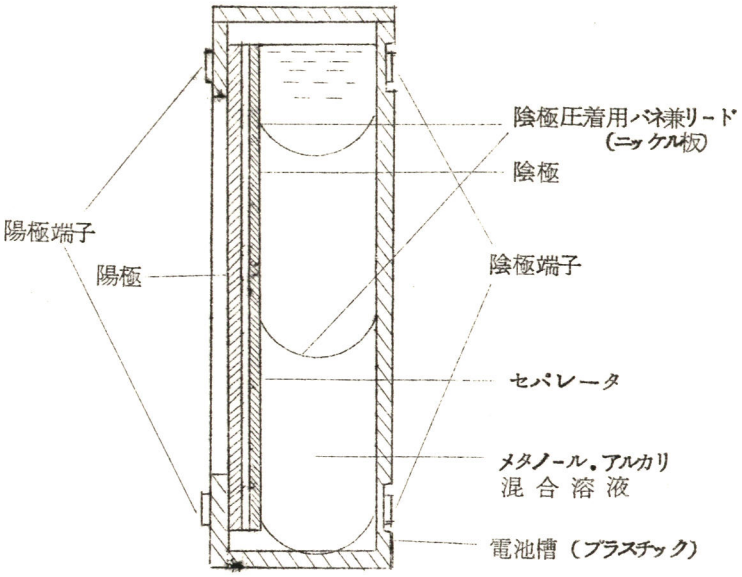

陰極圧着用バネ兼リード
(ニッケル板)
陰極
陽極端子
陽極
陰極端子
セパレータ
メタノール・アルカリ
混合溶液
電池槽（プラスチック）

図　1

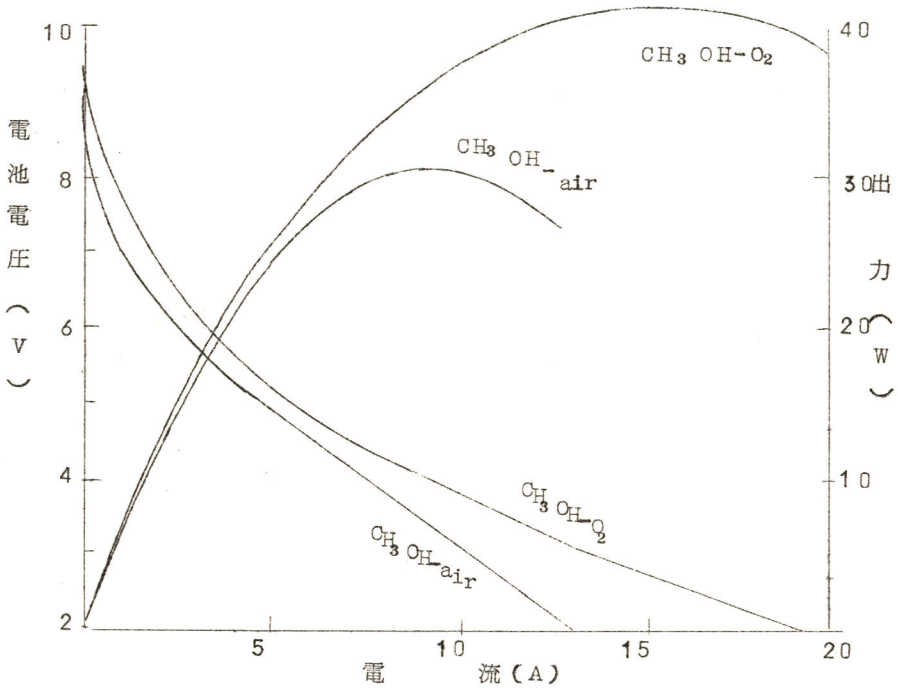

電池電圧（V）
出力（W）
電流（A）
CH3 OH-O2
CH3 OH-air
CH3 OH-O2
CH3 OH-air
10
8
6
4
2
40
30
20
10
5
10
15
20

図　2

C106 エタノールおよびその置換体のアノード酸化

大阪工業技術研究所　高橋　祥夫・三宅　義造

エタノールおよびそのβ－置換体のアノード酸化反応をポテンシャル・スイープ法によって検討した。

方法

電解液……1M－KOHおよび1M－H_2SO_4

試験電極……平滑白金板電極

照合電極……パラジウム水素電極

測定温度……25℃

測定器……日亜計器製HP－E型ポテンシオスタットおよび特殊波形発生器，松下通信工業製VR－602B型X－Yレコーダ

試料……エタノール，n－プロパノール，エチレングリコール，モノエタノールアミンおよびエチレンクロルヒドリン

試料濃度……電解液1ℓに対して試料1モルを添加

結果　(1) 連続的に三角波電位走査を行なうと，走査の回数によってかなり電流値が変わり，約15回の走査によってほぼ定常値に達する。

(2) エタノール，エチレングリコールおよびn－プロパノールに比べて，エチレンクロルヒドリンおよびモノエタノールアミンのアノード酸化反応性は著るしく劣る（図1および図2参照）。また反応性に富む試料については，連続的電位走査の際に最初の走査以後，徐々に電流値が増大してやがて定常値に達する。しかし反応性の劣る試料はその逆に，徐々に電流値が減少してやがて定常値に達する。

(3) どの試料を添加した場合にも吸着水素酸化に対応する電位領域の酸化電気量は電解液のみの場合よりも，かなり減少する。これはアノード走査の間に生成した物質種が強く電極に化学吸着し，そのために水素の吸着が妨げられるためと思われる。

(4) H_2SO_4 1ℓに対してエタノール1モルを混合した溶液に少量のエチレンクロルヒドリンを添加すると，エタノールのアノード酸化がかなり抑制される。

またKOH 1ℓに対してエタノール1モルを混合した溶液にモノエタノールアミンを添加した場合には，添加量が微量であっても，エタノールのアノード酸化は著るしく妨げられ，さらに白金電極表面の酸化も抑制される。

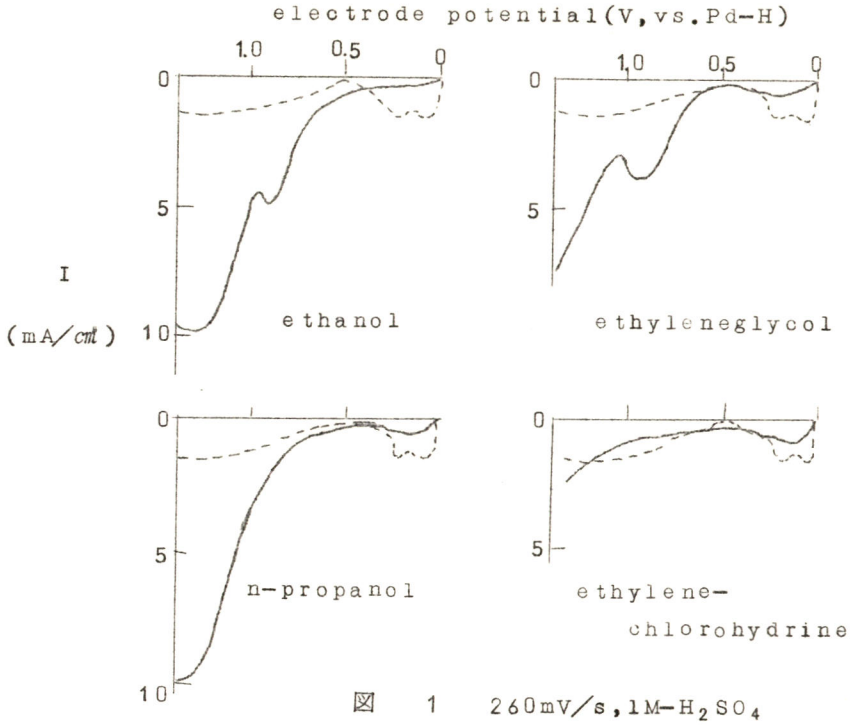


図 1 260mV/s, 1M-H_2SO_4

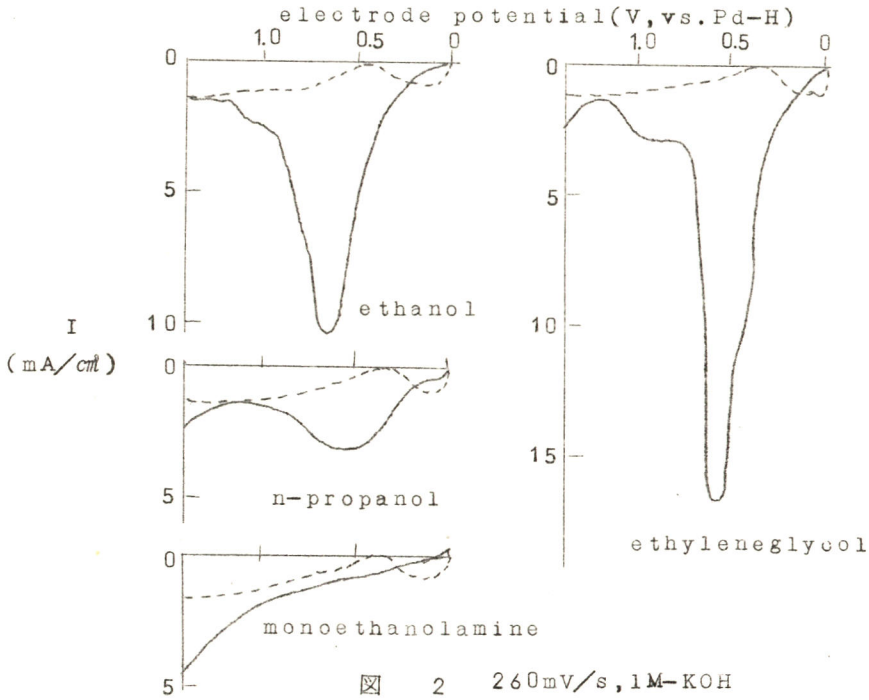


図 2 260mV/s, 1M-KOH

C107 ヒドラジン一酸素燃料電池(6)
Ni－BおよびNi－P電極の分極特性

大阪府立大学工学部　林　忠夫・青山　卓哉・石田　武男

1. ニッケル－ホウ素（Ni－B）およびニッケル－リン（Ni－P）合金電極のヒドラジン燃料極としての分極特性を調べ，その触媒作用を明らかにするのを目的とする。

2. アルカリ溶液中におけるヒドラジンの陽極酸化を行ない，Ni－BおよびNi－P電極についてその分極曲線を測定した。

電解液は4N KOH中にヒドラジン（0.1—0.5M/ℓ）を加えたものを用いた。

実験に使用した電極の作成条件を表1に示した。

3. ヒドラジンを含む4N KOH 溶液中におけるNi－BおよびNi－P電極の開路電位は短時間内に定常値を示し，Ni—Ni極に近い値を示すが，Ni—B電極の方がより卑な値を示すことがわかった。

表1　Ni—BおよびNi—P電極の作成条件

Ni－B 無電解メッキ法		Ni－P 電気メッキ法		無電解メッキ法
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30 g/ℓ	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	175 g/ℓ	—
NaOH	40 〃	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	50 〃	50 g/ℓ
エチレンジアミン	60 〃	H_3PO_4	50 〃	—
$NaBH_4$	0.6 〃	H_3PO_3	1.3 〃	—
		$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	—	10 〃
		クエン酸ナトリウム	—	10 〃
温度(℃)	95			
		pH	0.5—1.0	4
		温度(℃)	75	95
		C.D(A/dm^2)	5	—
B (%)	7	P (%)	3.6	11

ヒドラジン0.5M/ℓ溶液におけるNi－BおよびNi－P電極の陽極分極曲線を図1に示した。電気メッキ法によって得たP（3.6%）を含むNi－P電極は開路電位も高く，分極特性が最もすぐれている。また電極の繰り返し使用による履歴現象は認められなかった。

Ni－B電極はその開路電位は約−1040 mV（vs. Hg/HgO，4NKOH）を示し活性度が高いが，分極特性はNi－P電極に比べやや劣ることが認められた。

このようなニッケル中に存在するBおよびPの作用はニッケルの硫酸溶液中における不働態化を妨害する作用と応　していることが明らかとなった。

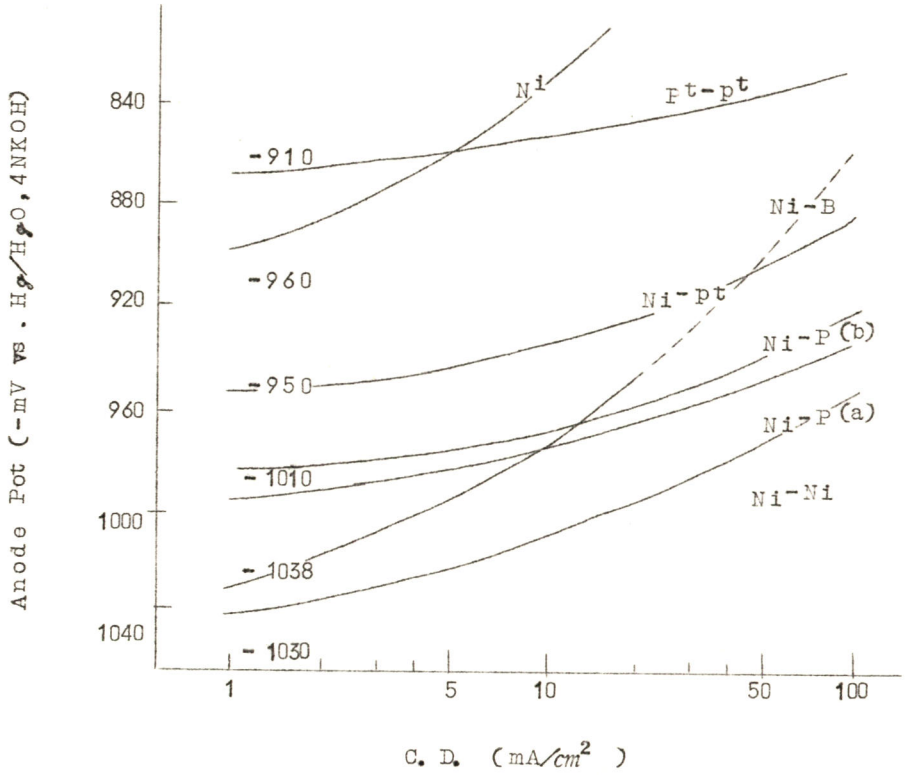


図　1　ヒドラジン極の分極特性

C108　液透過型電極を用いた溶解ガス燃料電池に関する研究（その4）

同志社大学工学部　窪川　真男・山下　正通・市野　秀俊

本研究は前報と同様に酸素ガスを飽和させた1ＮＫＯＨを電極を通して流しながら放電を行なった。すなわち，前報において多孔質炭素電極に添加した触媒量について検討し，その最適量を求めたが，本報では同一気孔度の多孔質炭素電極で細孔型が２０μ．３０μ．４５μ．６０μの

ものを用いて，それぞれに対する添加触媒の最適量を求めた。この結果より多孔質炭素電極の細孔径が小さいほど触媒の最適添加量は減少し，さらに分極特性も良くなることがわかった。この結果を図1に示した。またそれぞれの炭素電極について，触媒添加量と分極電位との関係を一定電流密度で図2に示した。

触媒は銀と白金を第2報において行なったように，銀はアンミン錯塩として，白金は塩化白金酸と塩化アルミニウムを等モル加えたものを用いた。

銀触媒を添加した電極と白金触媒を用いたものとを比較すると，白金を触媒として用いた方が優れた分極特性を示した。これをＢＥＴ法によってその表面積を測定すると，白金の方が大であり，表面積が大となるほど分極特性は良くなった。これは前報で銀触媒について行なった結果と一致した。また白金と銀とを比較するとその最適添加量は白金の方が小となった。これは添加触媒の粒子の小さいものほどその表面積が大となり分極特性をよくしているものと考えられる。したがって本実験より電極材質としてはできるだけ孔径を小さいものを用い，触媒もできるだけ粒子の小さいものを添加すれば多孔質電極として性能がよくなるものと推定される。

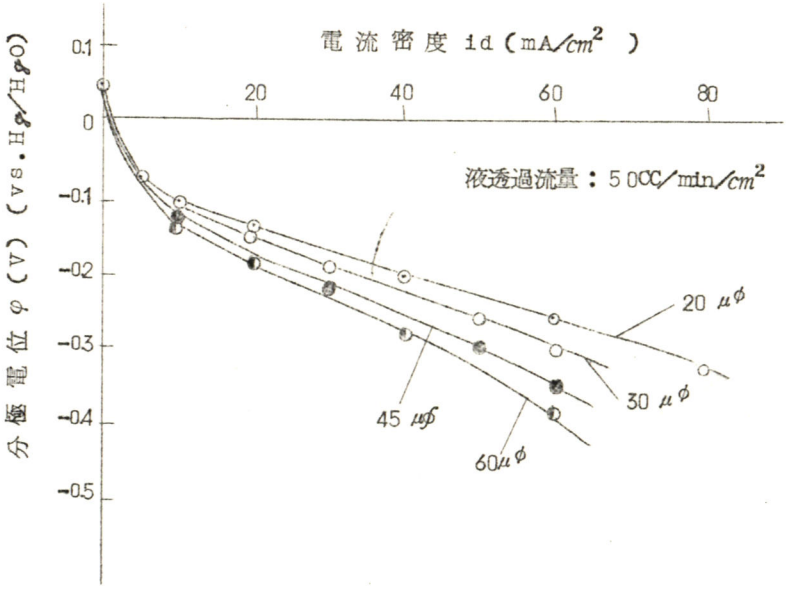


図 1　各種細孔径と分極特性（30℃）

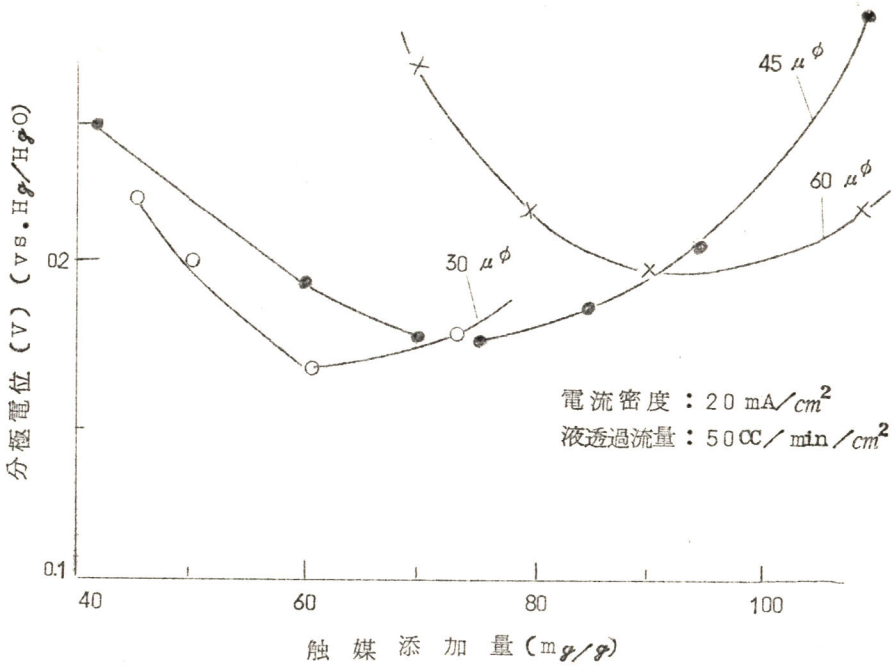


図 2　各種細孔径とAg触媒添加量の分極特性に及ぼす影響（30℃）

C109　Redox型燃料電池の研究（才4報）
Fe^{2+} −Fe^{3+} 系陽極液の再生

大阪工業技術試験所　芦村　進一
立命館大学理工学部化学科　井上　敏男
大阪工業技術試験所　三宅　義造

redox型燃料電池は放電特性と再生の難易によってその性能がきめられる。陰極用のTi^{3+}−Ti^{4+}系，Sn^{2+}−Sn^{4+}系についての放電，再生についてはすでに発表した。陽極用としてはFe^{2+}−Fe^{3+}系，Br^{-}−Br_2系がすぐれた放電特性をしめすが，今回は陽極液の再生反応のうちFe^{2+}−Fe^{3+}系についての実験結果を報告する。

試料溶液としてHClまたはH_2SO_4中にFe^{2+}を溶かしたものを，再生（酸化）用ガスとして酸素（空気）を，反応の触媒として活性炭および白金黒をそれぞれ用いた。

試料溶液および触媒を反応容器に入れたのち，液中に連続的に酸素を吹き込み，液をかくはんしながら再生反応を行い，反応速度は液の分析によって測定した。

HCl中での反応速度は触媒なしでもかなり大きく，活性炭または白金黒を加えてもほとんど

影響されない。反応は45℃程度以下ではFe^{2+}の濃度に関して1次になるが，60℃程度以上では0次となる。低温（～45℃）では見かけの活性化エネルギーは11 Kcal以上となり，また液のかくはん速度によって反応速度はあまり変らないが，高温（60℃～）では活性化エネルギーは約2 Kcalとなり，液のかくはん速度によって反応速度が大きく変化する。これらのことから全体の反応速度は，低温では主として純化学反応過程の速度によって，また高温では主として酸素の溶解ないし拡散過程の速度によって大きく影響されるものと考えられる。

H_2SO_4 中での反応速度は触媒なしでは非常に小さく，活性炭を加えるとかなりの程度に，また白金黒を加えると大きく増大する。

活性炭を加えた場合は反応はFe^{2+}の濃度に関して1次となり，活性化エネルギーは2 Kcal以下と非常に小さく，また液のかくはん速度によって反応速度はほとんど変らない。

白金黒を加えた場合は0次反応となり，活性化エネルギーも2 Kcal以下と非常に小さい。そして液のかくはん速度によって反応速度が大きく変化することから，酸素の溶解ないし拡散の速度によって大きく影響されるのではないかと考えられる。

C110 イオン交換膜を用いた電池の研究

横浜国立大学工学部　尾上　秀夫・竹内　健一・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，すでにいくつかについて発表した。本年度はとくに

⊖ Na.Hg/NaOHsoln ⋮ Ca(OH)$_2$ sat.soln ⋮ HCl soln./Pt ⊕

陰イオン交換膜　　陽イオン交換膜

のような電池について種々実験をおこなった。この電池は電気エネルギーの他にカセイソーダをも同時に取り出しうる点および，水素イオンの活量の大きい酸からの水素発生を正極反応としている点に特長がある。

(1) 電解液の濃度および電極の性状によって多少の差異が認められたが，実験の範囲内ではいずれも起電力は2.0～2.5 Vであった。

(2) 定電流放電試験をおこなったところ，電流密度の如何にかかわらず，通電直後に急激な端子電圧の降下が認められたが，その後は非常に安定な放電特性を示した。これらの放電試験の結果より，端子電圧が十分安定した放電30分後の端子電圧の値を放電電流の関数として図1に示す。

図1より中間液のCa(OH)$_2$飽和溶液中に添加したカセイソーダ量が放電特性の改善に非常

に有効であることが判った。また同時にこの電池では中間液の電導度の増加と，それがイオン交換膜に与える影響のいずれかが放電特性に大きな影響をおよぼしていることが判る。

(3) さらに酸化水銀電極および甘汞電極よりのチップをアマルガム，両イオン交換膜および白金板に接近させて，放電中および開放時の各部の電位を求め，その差より電池内各部の分極を求めた。結果の一例を図2に示す。

図2より中間液での分極が両イオン交換膜の分極にくらべて非常に大きいことが判る。したがって添加されたカセイソーダは中間液の電導度を増し，結果的にはそれが放電特性の改善に一番大きく作用しているといえる。また正極の面積を相当大きくしたにもかかわらず，その分極が大きく，しかも電流密度の増大とともに特異な曲線を画いて変化することが判った。

(4) 電解液濃度をいろいろにかえたときの各部の分極におよぼす影響，および正極白金板の加熱処理の影響などについても検討し，さらに白金メッキチタン電極について比較的良好な結果が得られたので合わせて検討する。

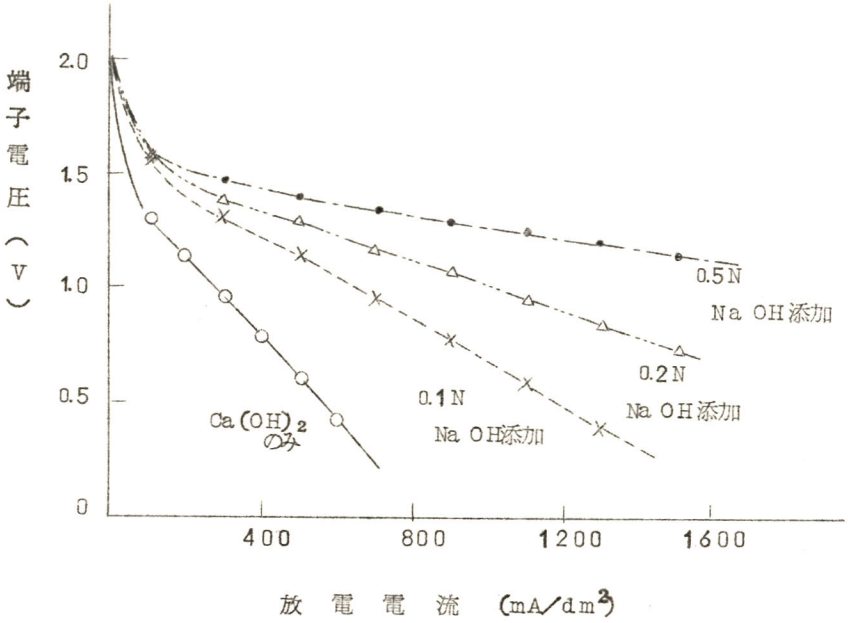


図 1　放電特性におよぼす中間液NaOH濃度の影響

C110
C111

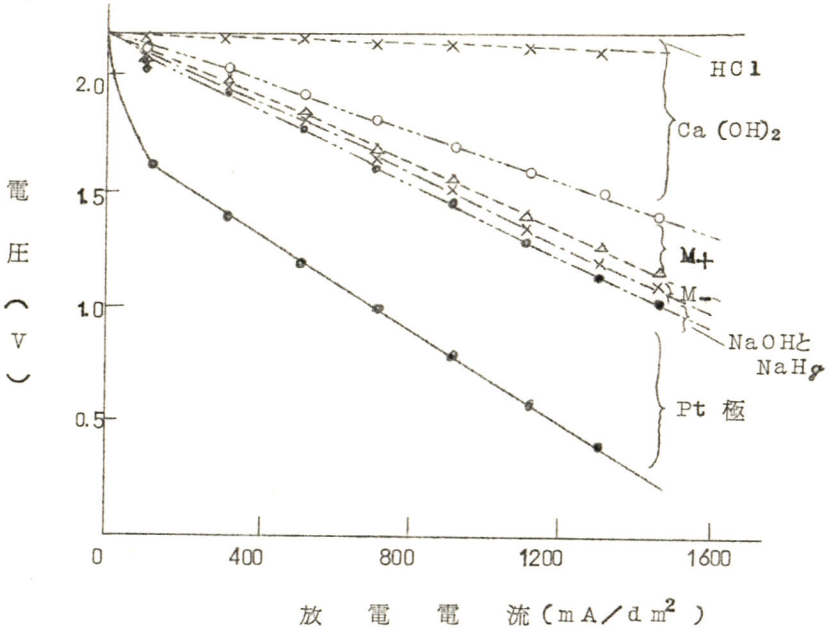


図 2　各部の電圧降下－電流曲線

C111 燃料電池に関する研究(Ⅸ)イオン交換樹脂膜に埋込まれた金属網電極の分極特性

大阪大学工学部　松田　好晴・田村　英雄・石野　俊夫

イオン交換膜を燃料電池の構造材として使用するさいには，通常電極と膜とは別々に用意され電池組立時に電池に組入れられてきた。これでは膜と電極との接触は完全には行なわれがたいのでその解決法を求めるための基礎的研究の一つとして本研究を行なった。すなわち電池構成材として膜に電極基体である金属網をあらかじめ埋込んで製造されたものについて，それが電池電極として使用することが可能であるかを調べ，さらにその分極特性とそれに附随する問題につき検討した。

本実験で使用したニッケル網が埋込まれたアニオン交換膜は徳山曹達（株）にて試作されたものであり，膜の片面にニッケル網を埋込んだものである。金属網を含む膜の厚さ（白金黒メッキ前）は0.29～0.30mm，埋込まれているニッケル網は250 mesh のものであり，樹脂層のみの電導度は5～7×10^{-3} Ω^{-1}，cm^{-1}（25℃，0.5N NaCℓ 水溶液中）である。この試

料膜はまずニッケル網が埋込まれている片面をサンドペーパーにて上面の樹脂を落し，ニッケル面を磨き水洗後，電極基本と膜が一体となったままのものを塩化白金酸の水溶液中にて8分間メッキ（D_k：50 mA/cm^2 膜）して白金黒を附着させた。この処理を終った膜と電極は水洗後，分極特性の試験前2昼夜，所定濃度のカセイカリ水溶液に浸せきした。

実験装置は図1に示すごとくである。図中の大型ビーカーを恒温水槽中に浸し温度を調節した。外部電源（電池）より膜中に埋込まれた電極に直流電流を流し，同時に水素または酸素ガスを供給してAnodicまたはCathodicに分極させ，その電位を酸化水銀電極を基準として測定した。使用した単極の見掛け面積は直径2.5cmの円形であり，電解液には所定濃度のカセイカリ水溶液を使用した。

得られた結果の一例として20℃における水素極，酸素極の分極曲線を図2に示す。図中の破線はこれらの曲線から求めた電池の電圧一電流曲線である。本実験によりあらかじめイオン交換樹脂膜内に埋込まれたニッケル網は白金黒メッキすることにより活性な燃料電池の電極として使用可能なことが認められ，このような構造材を使用して簡潔な構造の電池の製作を期待することができる結果を得た。

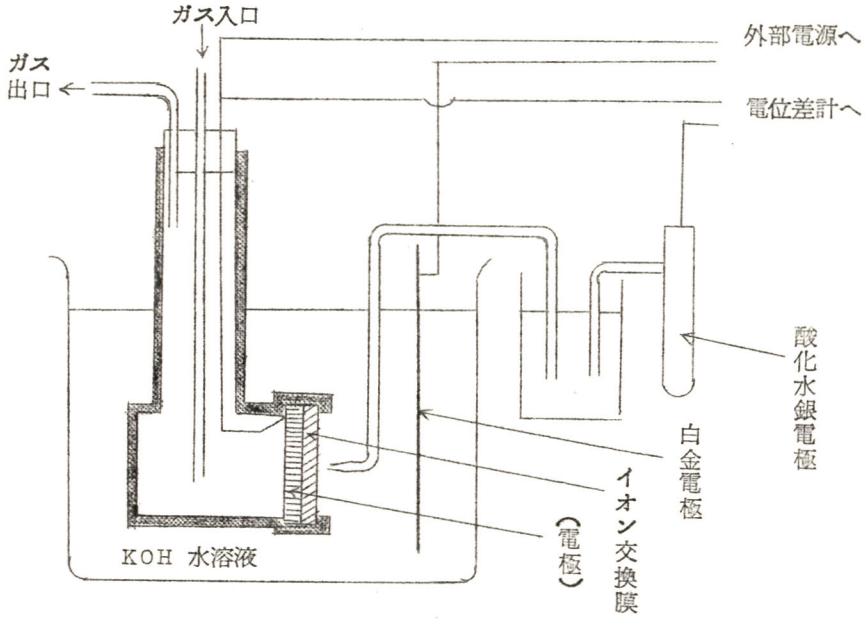


図 1　実　験　装　置

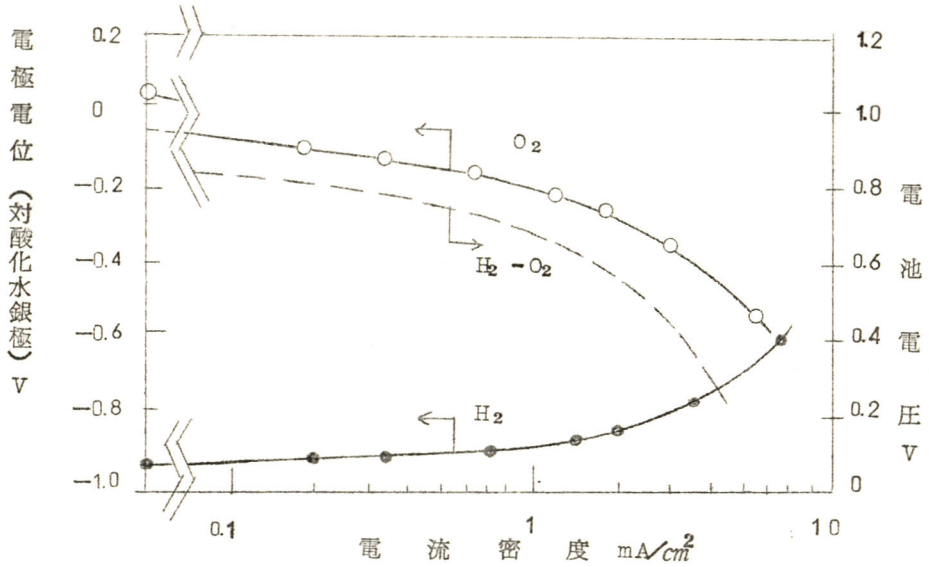


図 2　水素極，酸素極の分極曲線，電解液：1N KOH，20℃

C112 空気電極に関する研究（第5報）
炭素陽極の寿命と電解液の浸透量について

日本電池㈱　牧野　三郎・織作　精志

目的　予備電源用電池の陽極に適する無焼成炭素体と，その適切な予測方法を探求するため，1組成の電極を用いて各種試験方法による寿命と浸透量の関係について実験した結果，放電電気量と浸透量の関係は連続および間欠放電ともに，ある期間から寿命時まで $\log C = a + bp$ または $C = a + bP$（C：電気量，P：浸透量，a，b：定数）で表わされることが認められ，さらに他の組成について実験した結果もほぼ同様の関係が得られた。したがって電極の寿命時の浸透量すなわち限界浸透量がわかれば放電中における浸透量からその電極の寿命を概算できるわけである。これらについて第6回電池討論会（昭40. 10）で報告した。

本報は18カ月保存の炭素電極に対する電解液の浸透状態および保存後の放電寿命と浸透量の関係を測定し，組み立て直後から18カ月保存後の寿命時までの電気特性および電解液の浸透量を比較し，さらに12カ月保存後の結果から長期間保存後の結果を推定するため，18カ月存存後の計算値と実測値を比較検討するものである。

方法　炭素電極および電池の構造，試験および測定方法は前と同様である。

結果　図1は保存中の炭素電極に対する電解液の浸透量を示すものである。

組み立て直後から保存18カ月迄の放電電気量またはその対数と浸透量の関係をみると，組み立て直後は前述の如く，20日目頃から寿命時まで$\log C = a + bP$で表わされるが，保存6カ月以後は$C = a + bP$の関係で表わされる。すなわち6カ月以後は組み立て直後の関係にならないうちに限界浸透量になるためである。

図2は12および18カ月保存後の放電電気量と電解液の浸透量の関係を示すもので，図1および図2における12カ月保存後の結果から18カ月保存後の計算値と実測値を比較した結果について報告する。

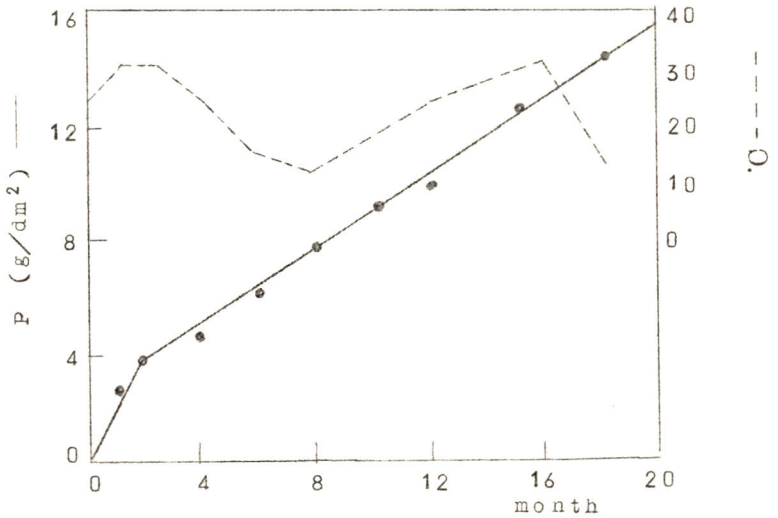


図 1.

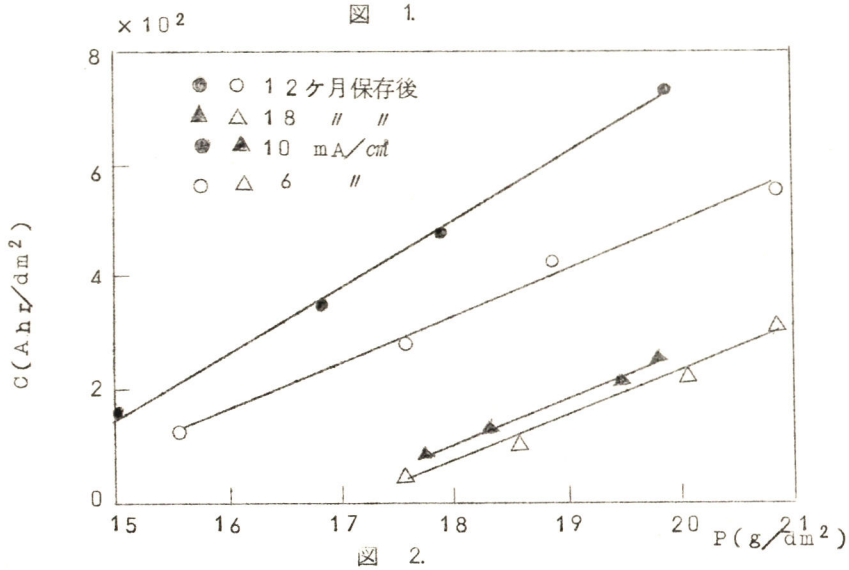


図 2.

C113 多孔質炭素電極の作製とその物理的性質

福井大学工学部　加納　源太郎・堀田　紀好

目的　空気電池あるいは低温で作動する水素ー空気燃料電池に適した性能のよい多孔質炭素極基板を作製し，その物理的性質ならびに電極特性を明らかにすることを目的とする。

方法および結果　多孔質焼成炭素電極の作製は主原料に木炭と鋸屑を用い，コールタールとピッチの混合物を粘結剤とし，湯煎上で加熱しながらよく混合した後，金属製の円筒に入れて約１００kg/cm^2 の圧力で加圧成形し，電気炉で木炭粉末中に埋め，９００℃で１～２時間焼成した。その形状は直径約２４㎜，厚さ８㎜である。

また焼成電極を約８５０℃において水蒸気処理し，表面を活性化することを試みた。

これらの電極の物理的特性を調べるため，電気抵抗，真比重，灰分などの測定を行い，また気孔率をも算出した。その一例を表１に示す。

次いで炭素電極としての特性を明らかにするため，陰極として純亜鉛極を用いて空気電池を組み立て分極特性を検討した。

表１　炭素電極の物理的諸性質

試料番号	抵　抗 (Ω)	比抵抗 (Ω.cm)	カサ比重	真比重	気孔率 (%)	灰　分 (%)
A	0.111	0.61	0.67	1.51	56	2.27
A*	0.151	0.82	0.55	1.88	71	2.57
B	0.085	0.47	0.83	1.68	51	5.25
B*	0.073	0.40	0.69	2.02	66	6.97
C	0.074	0.47	0.95	1.79	47	7.32
C*	0.079	0.50	0.83	2.04	59	8.35

（注）　A‥‥　原料混合比　木炭６：鋸屑１
　　B‥‥　〃　〃　木炭４：黒鉛２：鋸屑１
　　C‥‥　〃　〃　木炭３：黒鉛３：鋸屑１
　　＊‥‥　水蒸気添加により活性化を行った電極

C114 フッ素樹脂による炭素電極の防水

大阪工業技術試験所　藤井　祿郎・三宅　義造

目的　ガス電池の電極には多孔質で表面積の大きい電気伝導性材料が要求される。多孔質炭素はガス電池用電極として最も適当な材料と考えられているが，電解液にぬれやすい表面状態と，毛管現象を起こしやすい構造とをもっているので，ガス電極として使用する場合は電解液の極内浸透を完全に阻止できる防水処理法をみつけることがむづかしい。この実験は電解液にぬれやすい部分とぬれにくい部分との２層を組み合わせて電極をつくり，反応界面をこの２層の境界面附近で固定化することによって，さきに述べた防水のむずかしさを解決しようとするもので，多孔質炭素電極のガス側表面層にポリ４フッ化エチレンの薄膜を被覆し，この膜で反応ガスの補給と，電解液の浸透阻止とを行なわせようとした。また膜と電解液のぬれ，電極の放電特性，ガス吸着などの測定結果から膜の防水効果，ガス透過率，ガス移動の様子などについて検討した。

方法　(i) 電極の調製；附活処理した多孔質炭素粉末に少量のポリ４フッ化エチレンのディスパージョン（固形分６０％，平均粒子径0.2 μ）を混ぜ，これをニッケル金網の上下両面に0.5㎜程度の厚さに圧着した後，窒素ガス中で４００〜４２０℃に加熱処理して電極をつくった。

(ii) ポリ４フッ化エチレンの成膜；電極のガス側表面にポリ４フッ化エチレンのディスパージョンを含浸，塗布した後，窒素ガス中で３２０℃で５分間加熱処理して膜をつくった（図１）。膜の厚さは処理前後の電極の重量変化から求めた。

(iii) 電極の放電試験；試料電極を陽極とし，酸化剤に１気圧の酸素または空気を電解液に３５％カセイカリ水溶液を用いて，室温での放電特性を測定した。

(V) ガス吸着；ポリ４フッ化エチレンのディスパージョンを窒素ガス中で種々の温度に加熱処理したものを試料とし，－１９６℃で窒素ガスの吸脱着を容量法で測定した。

結果　試料電極の分極特性と膜の厚さの関係（図２），連続放電による分極特性の変化などから膜の酸素透過性と防水能について検討し，さらにガス吸着測定でえた膜の細孔構造から次のことを明らかにした。(i) 電極反応に必要な酸素はポリ４フッ化エチレンの膜を透過して反応界面にまで補給され，電解液はこの膜でガス側への浸透が阻止される。(ii) ポリ４フッ化エチレンの膜は樹脂粒子間の間げきによってつくられた細孔をもち，大きさは $d = 10 \sim 10^2$ Å 程度である。また酸素は主としてこの細孔内を拡散し，細孔径にみあった量を透過した。

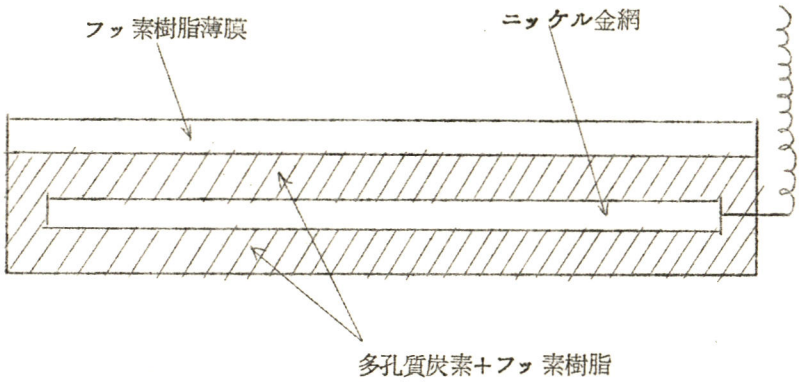
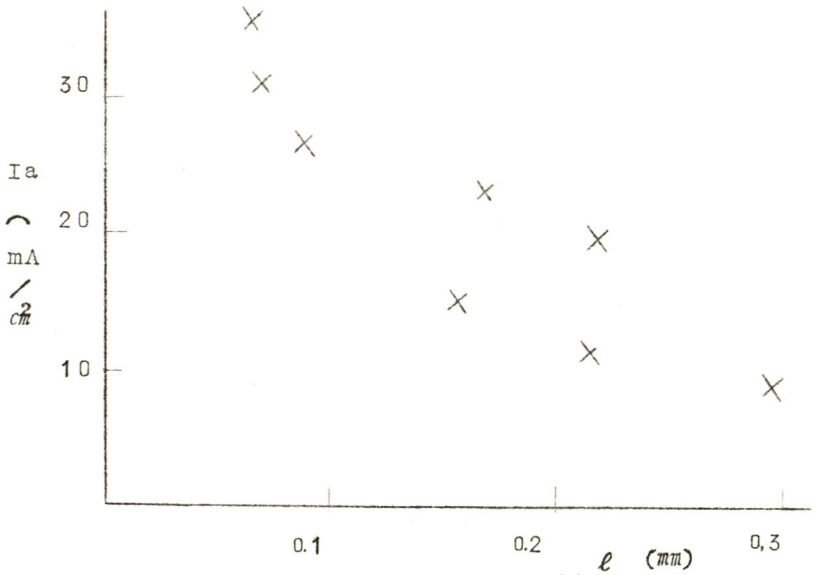


図　1



Ia ： ある一定の電位に対応した電流密度

ℓ ： 膜の厚さ

図　2

C115 高温燃料電池に関する研究（才6報）
ペースト型高温燃料電池の試作

大阪大学工学部　塩田　公一・田村　英雄・石野　俊夫

MgOおよびZrO_2粉末を分散型マトリックスとして，その各々に混合アルカリ炭酸塩を混入して半融ペースト状の電解質を作成し，これを使用したペースト型高温燃料電池を試作した。試作電池は金属網を一面にもつ金属箱を製作し，上部に2本のパイプを取付けて電極としたものであり，燃料極にはニッケル，酸素極には銀を用い，各々の金属網面を電解質中で対応させ電池を構成した。これに各種燃料ガスを送入してそれぞれの放電特性を測定した。

槽は高純度アルミナ製で，この槽に一旦溶融し，冷却して厚さ2～3mmに成形した電解質を箱型電極で挟むようにして入れ，その周りに電解質の粉末を充填して電気炉中で加熱した。燃料極には炭酸ガスを予め送入した後燃料ガスと置換し，酸素極および銀の照合極へは酸素，炭酸ガス（1：1）の混合ガスを送入した。箱型電極の上部に取り付けた2本のパイプはリードを兼ね，一方はガスの送入口，他方は排出口であり，ガス量は燃料，酸化剤とも100cc/mmである。測定温度は600℃～800℃の範囲で，600℃以下ではほとんど作動しなかった。

ZrO_2：$LiNaCO_3$（4：3）重量比混合の電解質を使用し，燃料に水素を使用した場合の各温度における放電特性を図1に示めす。この結果600℃～700℃では温度上昇にともないその特性も向上しているが，700℃以上の温度ではそれほどの変化はみられず，この温度範囲でではIR降下が支配的である。プロパンガスを送入した場合を図2に示めす。プロパンガスは沸騰水中を通して水蒸気を含ませ送入したのであるが，プロパンガスと水蒸気とのリホーミング反応が十分に進行せず，このためカーボンの遊離がみられ，ガス排出口にスス状の推積物がみられた。放電特性も水素と比較して大きく下まわるが，温度を上昇することによりその特性も幾分上昇する傾向にある。

MEMO

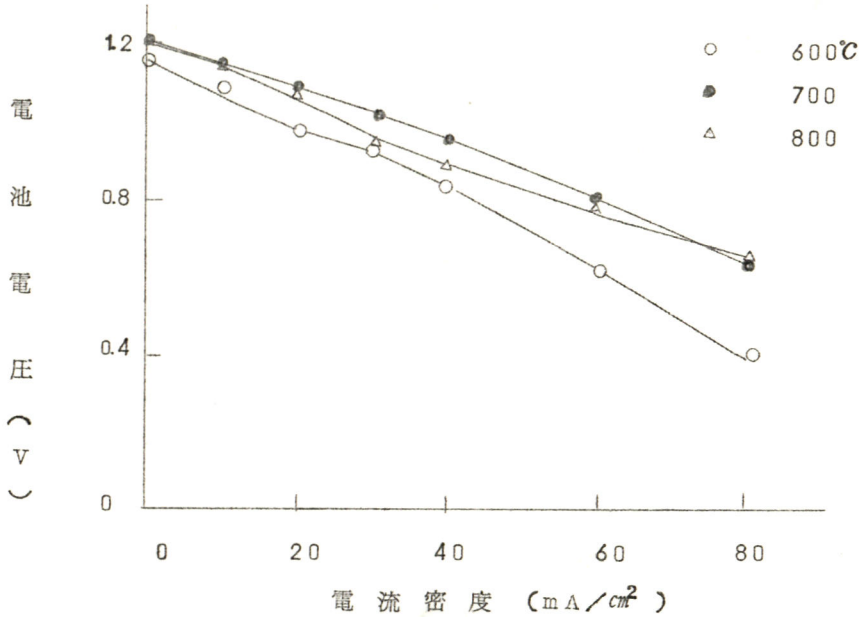


図 1 温度をパラメーターとし水素を燃料とした場合の放電特性

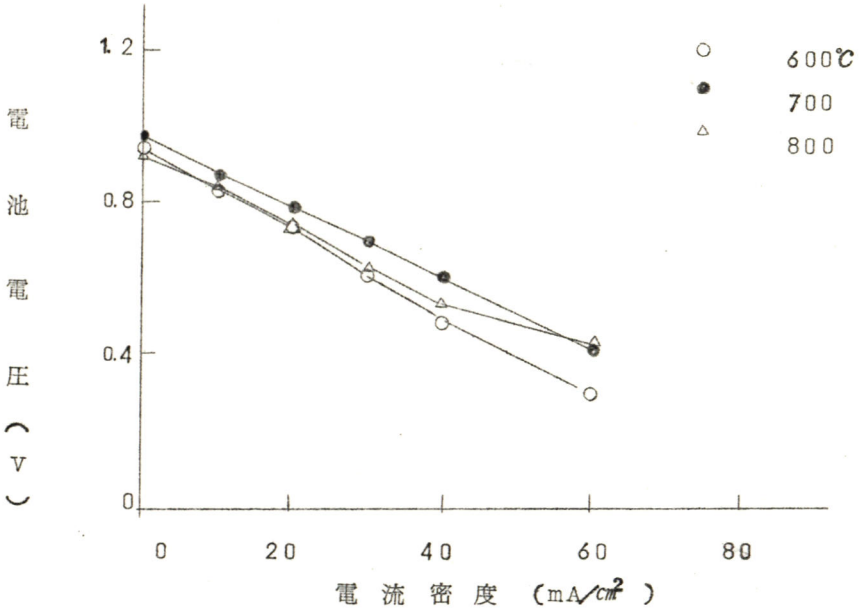


図 2 温度をパラメーターとしプロパンを燃料とした場合の放電特性

C116 高温燃料電池のZ_nO系陽極材質について（その2）

名古屋大学工学部　高橋武彦・伊藤　要・鈴木　豊

目的　$Z_nO-A\ell_2O_3$系および$Z_nO-Z_rO_2$系固溶体が固体電解質高温燃料電池の白金に代わる陽極材質として使用しうる可能性が有ることについては先きの第6回電池討論会（名古屋）で発表した。今回は好結果を得ることができた$(Z_nO)_{0.97}(A\ell_2O_3)_{0.03}$および$(Z_nO)_{0.95}(Z_rO_2)_{0.05}$の安定性を検討する目的で下記の3項目について実験を行なった。

1）1000～1500℃におけるZ_nOの昇華による組成変化について。2）固体電解質に焼き付けた場合の固着特性（熱膨張係数との関連性）について。3）固体電解質中への拡散について。

方法　試料は前回の発表と同様の方法で調製した。項目1）については試料と単味Z_nOの両粉末を各温度で1時間焼成したのち昇華による減量を秤量によって求めた。項目2）については固体電解質｛主として$(Z_rO_2)_{0.85}(C_aO)_{0.15}$｝と試料および単味$Z_nO$の熱膨張曲線を測定すると同時に実際に電池を組んで作動させながら熱衝撃を何度も与えて分極特性および内部抵抗の変化を測定した。項目3）については先項で使用した電解質を検討した。

結果　試料のZ_nO昇華による減量の様子を図1に，試料と単味Z_nOおよび固体電解質の熱膨張曲線を図2に示した。Z_nO単味の場合はその導電率が低く，電解質への固着性が悪い（すなわち熱衝撃に対してはがれ易い），しかし$A\ell_2O_3$およびZ_rO_2をドープした場合には導電率も高く，固着性も良好である。固体電解質と試料およびZ_nOの熱膨張曲線（図2）からは，このような差が生じる理由を説明しにくい。Z_nO単味の場合には粒子間の結合が強固で電解質からはがれ易いが，$A\ell_2O_3$およびZ_rO_2をドープした場合は逆に粒子間の結合が弱く（簡単にナイフで削ることができる），電解質との結合が強固であることが観察された。この現象は次のように説明できるものと考える。「$A\ell_2O_3$やZ_rO_2をドープすると焼結を促進させる格子間Z_n量が減少して焼き付けの際に粒子間の結合が妨げられたために電解質との熱膨張の差による応力歪が緩和されてはがれることなく固着している。」電解質との固着性はZ_nOと電解質母体成分との固溶によるものであろう。電池に組んで1000℃1週間程度の作動をさせた後でも電極材質や電解質および電池性能に認め得るほどの異状がなかったことから，この程度の温度では電解質中への亜鉛の拡散の影響は大きな障碍とはならないものと考えられる。

MEMO

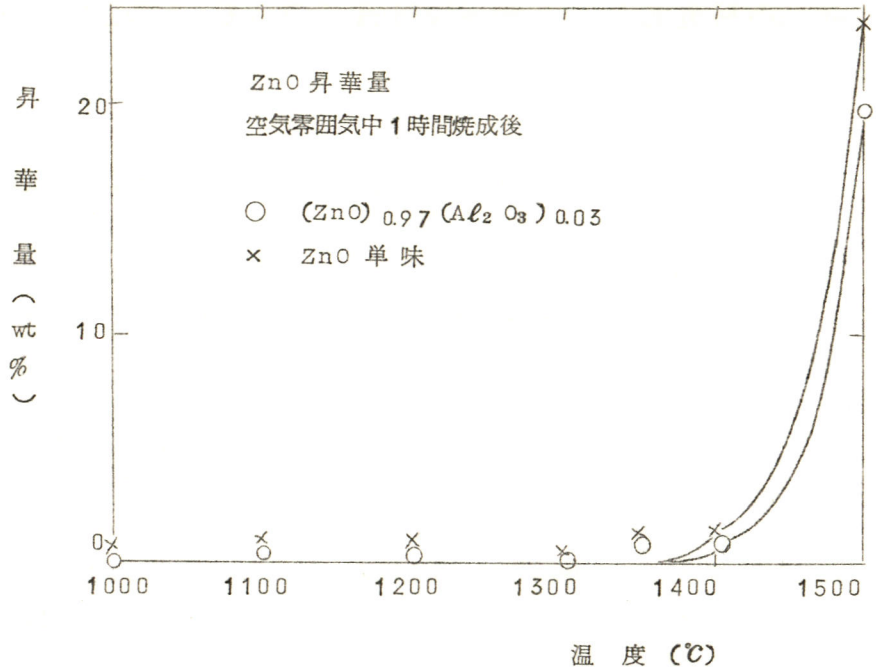

ZnO 昇華量
空気雰囲気中1時間焼成後
○ (ZnO) 0.97 (Aℓ2 O3) 0.03
× ZnO 単味
昇華量 (wt%)
20
10
0
1000
1100
1200
1300
1400
1500
温度 (℃)

図 1

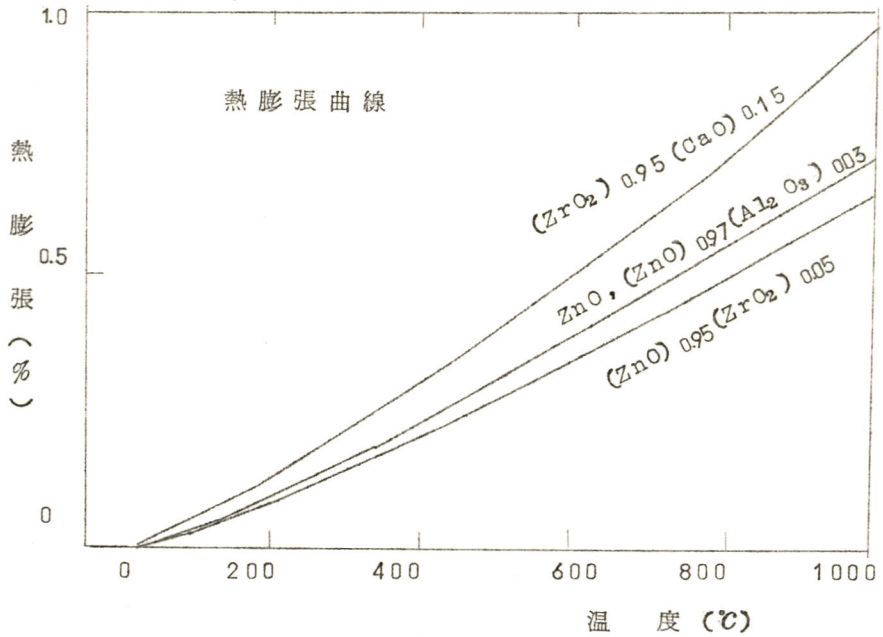

熱膨張曲線
(ZrO2) 0.95 (CaO) 0.15
ZnO, (ZnO) 0.97 (Al2 O3) 0.03
(ZnO) 0.95 (ZrO2) 0.05
熱膨張 (%)
1.0
0.5
0
0
200
400
600
800
1000
温度 (℃)

図 2

C117 ペーストマトリックス型塩素・水素燃料電池

京都大学工学部　吉沢　四郎・竹原　善一郎・中西　洋一

前報で高温型塩素・水素燃料電池の検討を行ない，この型の電池を用いることにより，塩酸を得ると同時に，塩酸合成反応の自由エネルギー減少量に相当した電気エネルギーが回収できることを報告した。この場合電解質には塩化リチウム・塩化カリウム共融混合物を溶融塩の形で用いた。この方法では実際に電池中に電解質を固定し，大型電池を製作することは困難である。そこで電解質を電池中に固定させるため，電解質をペースト状態で用いることを考えた。

塩化リチウム（５６重量％）・塩化カリウム（４４重量％）の混合溶融塩にα－アルミナを混ずると，ペースト状物質が得られる。４０重量％以上α－アルミナを混じたものでは，高温操作中ペースト状物質が流動する心配がなく，固定された状態に保たれる。またこのペースト状物質中での５００℃におけるイオン伝導度は，α－アルミナを混じない場合を１とすれば，α－アルミナを４０重量％，４５重量％，５０重量％混じた場合，それぞれ0.７５，0.６３，0.３８であった。したがって電解質としてα－アルミナを４０重量％混じたペースト状電解質を用いることとした。この電解質は活物質である塩素，水素および生成物である塩化水素に５００℃程度の作動ではおかされる心配はなかった。実験に用いたα－アルミナはガスクロマトグラフ用活性アルミナ（２００～３００メッシュ）を約１２００℃で焼成し，α型に変えたものである。

上記ペースト状電解質を用い，図１に示した塩素・水素燃料電池（⊕塩素／多孔質炭素／ペースト電解質／白金黒つき多孔質炭素／水素⊖）を組み立て，５００℃で作動させた場合の電池特性を図２に示した。両極の分極曲線より求めた結果より実測値の方が特性が悪いのは，実際の電池では塩化水素が発生し，これが電極面に蓄積し分極特性に影響を与えるためである。図１の電池の電極表面積は約１ dm^2 であり，この型の電池では１A／dm^2 の放電で約 0.６Vの電圧が得られることがわかる。また，0.２A／dm^2 の放電で約１００時間以上の放電が可能であった。これらの結果より，この型の燃料電池はその実用化がかなり有望であるものと思われる。

MEMO

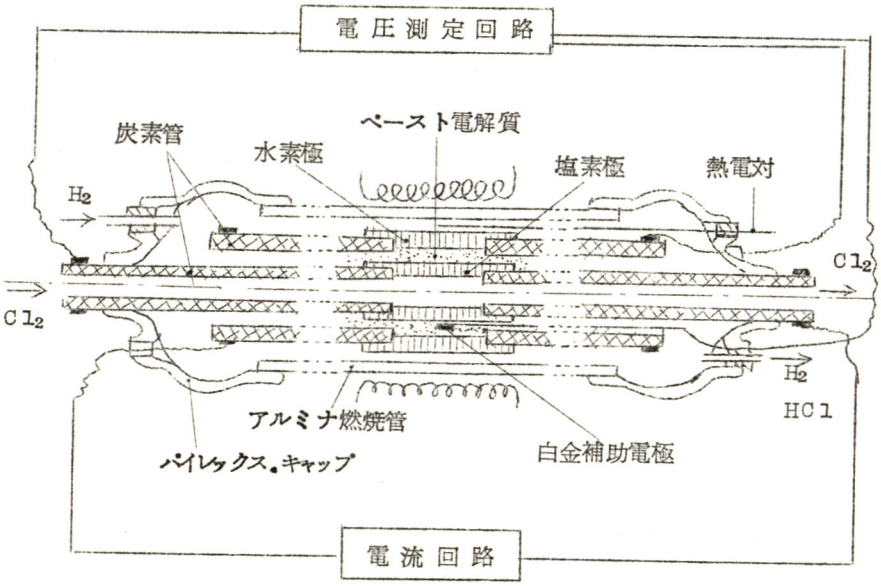

電圧測定回路
炭素管
ペースト電解質
水素極
塩素極
熱電対
H_2
Cl_2
Cl_2
H_2
HCl
アルミナ燃焼管
パイレックス・キャップ
白金補助電極
電流回路

図　1

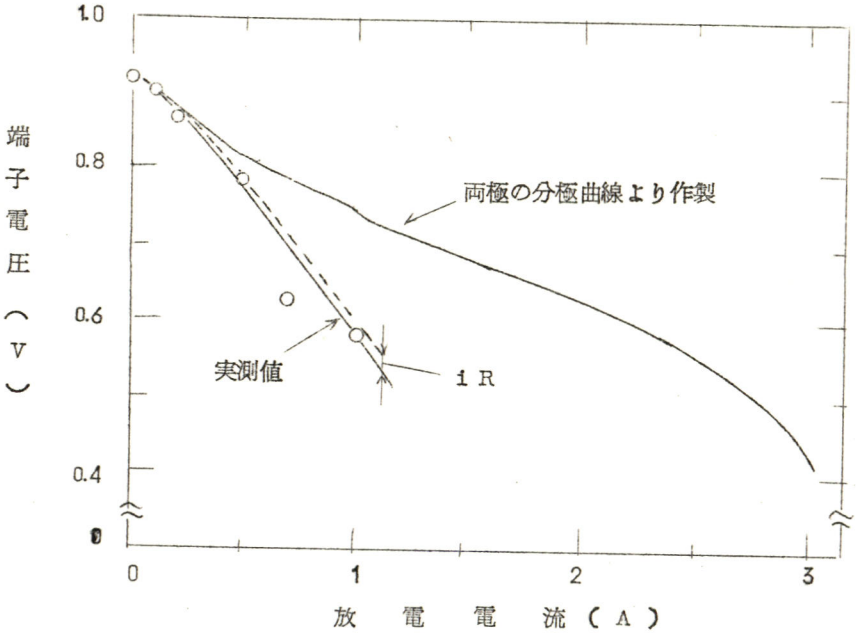

1.0
0.8
0.6
0.4
0
端子電圧（V）
両極の分極曲線より作製
実測値
iR
0
1
2
3
放電電流（A）

図　2

C118 密閉式アルカリ蓄電池の研究（その1）
焼結式カドミウム電極と酸素との反応

松下電器産業㈱中央研究所　飯島　孝志・関戸　聡・福田　雅太郎

目的　密閉式ニッケル-カドミウム、アルカリ蓄電池では過充電時にニッケル陽極から酸素のみが発生するように操作してこの酸素をカドミウム陰極で吸収させる方法が一般にとられている。

本研究ではいわゆる焼結式カドミウム陰極を電解液面から一部分酸素雰囲気中へ露出させてこれと酸素ガスとの反応を種々検討し，充電時の圧力変化に対する解明を試みた。

方法　試料電極はニッケル粉末を焼結した多孔性基板にカドミウム活物質を充填したいわゆる焼結式カドミウム電極を用いた。電解液として比重１２４のカセイカリ水溶液を用いて，試料電極を陰極，ニッケル板を対極として酸素雰囲気中で充電を行なったときの圧力変化を測定した。さらにポテンショスタットを用いてCathobic 分極曲線とこれに対する酸素圧力の影響などを検討した。

結果　図1に試料電極の酸素雰囲気中への露出面積を変えて１０mA／cell で充電したときの圧力変化を示す。

焼結式カドミウム陰極と酸素ガスとの反応には，Baarsら*1 が示したように，化学的な反応（$O_2 + 2Cd + 2H_2O \longrightarrow 2Cd(OH)$）と電気化学的な酸素のイオン化反応（$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$）とがあると考えられる。化学的な反応速度は酸素圧力と電極の露出面積（活性カドミウム量）とにほぼ比例するが，イオン化反応は露出面積には関係なく露出電極の液面から約１５mmまでの帯状部分いわゆる三相帯で起るものと推定される。

充電初期においては化学的反応が圧倒的に優勢であるが時間とともに急激に減少する。これらの特性とイオン化反応の圧力特性などを考慮すれば，充電時の電池内圧の変化はほぼ説明できるものと思われる。

*1. E,G.Baars, Proc, 12 th Ann. Battery Research Develop. Conf P,25 (1958)
K.Dehmelt, H. von Dohren, Proc. 13th Ann. Power Sources Conf P.85 (1959)

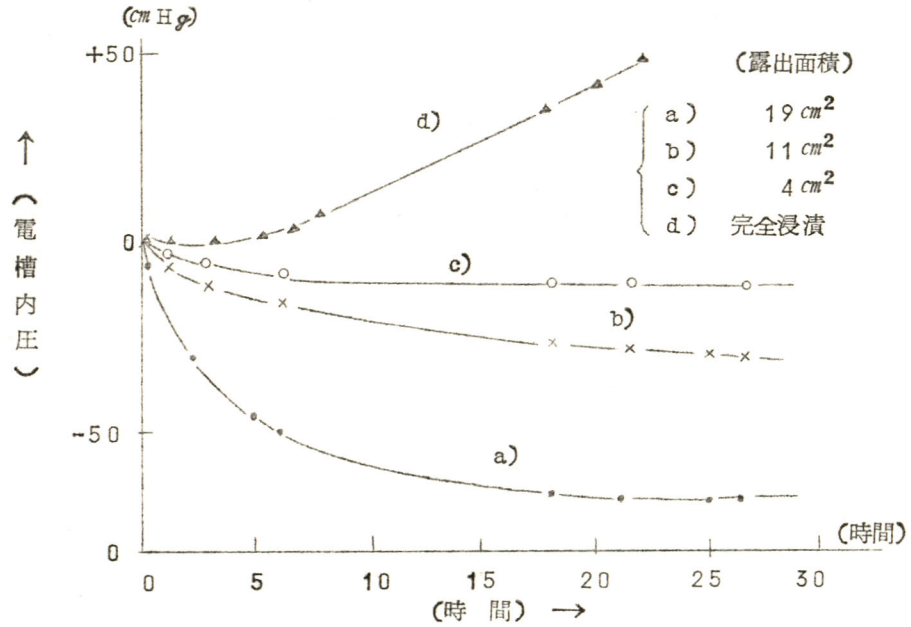


図 1

C119 加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（才2報）
カドミウム陰極板に影ぼす添加剤の影響

立命館大学理工学部 山下 大二郎・山本 善史

目的 1報においては活物質として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）を種々の割合に混し，これらを油圧式成形機により3×3cm^{2}のニッケル金網（50メッシュ）に圧着して（温度140℃，圧力20kg/cm^2）陰極板とし，つぎにこれら極板を蒸留水中に浸漬して，エチレンオキサイドを浸出した後，乾燥して得た極板について充放電を行なったが，CdOに比べてCd(OH)$_2$を用いた場合は活物質の利用率が高く約60～70%に達し，エチレンオキサイドを用いなくても充分実用可能なものが得られるが，充放電により急激に容量低下を示した。本報告では，これらの原因を究明すると共に，容量低下を防止するための添加剤の影響を検討する。

方法 主としてCd(OH)$_2$とポリエチレンの混合物を加圧成形機によって得た極板につ

いて，化成直後，50サイクル充放電後および300サイクル充放電後の放電状態におけ極板をキシレンで処理することによりニッケル金網より採取した活物質，またCdOおよびCd(OH)$_2$をアルカリ中で電解して得た活物質などについてX線分析を行い，一方，容量低下を防止するために，極板または電解液にアンチモン，酸化銀およびアルカリリグニンを添加し，それらの影響についても検討した。

結果　極板の耐久試験の際，特にCd(OH)$_2$の極板における急激な容量低下の原因は，X線分析を行なったところ，放電状態の極板にも拘らずサイクルの進行と共に順次金属Cdがかなり顕著に増加している。また，CdOおよびCd(OH)$_2$をアルカリ中で電解して得た活物質のX線回折図の半価幅（充電状態）は，いずれもCd(OH)$_2$の方が大で，やや微細な結晶になっているのではないかと思われる。また還元後の極板の気孔率はCdOの極板は27％前後，Cd(OH)$_2$の極板は37～41％でCd(OH)$_2$の方が大であった。

次に添加剤の影響はいずれも活物質Cd(OH)$_2$による極板で検討した。まずアンチモンを極板重量に対し10％前後混合して加圧成形した極板では，無添加の極板よりも耐久試験における容量低下率が少く，また機械的強度も大であった。酸化銀もやはりアンチモンと同様10％前後添加したが，初期の利用率はかなり高い値を示したが容量低下はアンチモンより大であった。またアルカリリグニンを10％混合成形したものよりも電解液にこれを1％添加した場合の方がより良好な結果を得た。

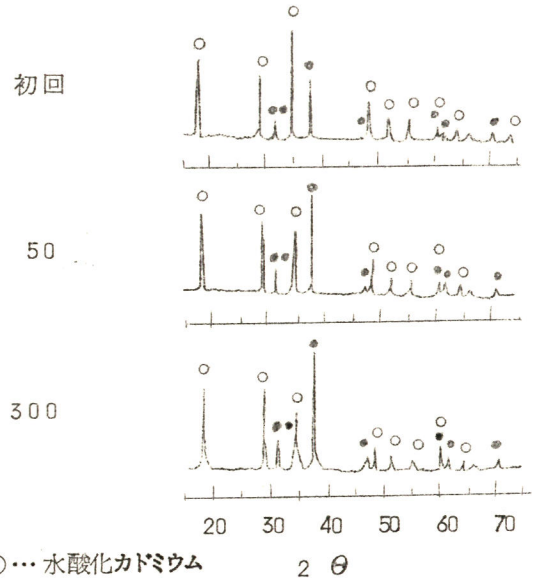


図 1　活物質のX線回折図（放電状態）
（Cd(OH)$_2$-90：ポリエチレン-10）

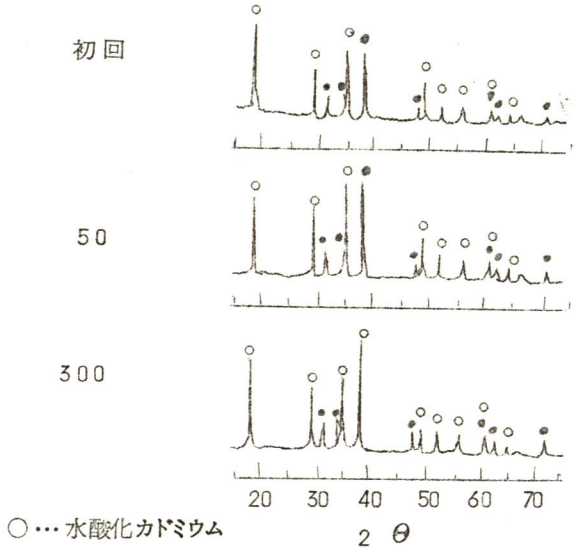


図 2　活物質のX線回折図（放電状態）
（Cd（OH）$_2$-85：ポリエチレン-15）

C120　Cu－PbO_2蓄電池の耐久度についての考察

名古屋工業大学　古見　信一・久保　利道

これまで本電池のふるまいを調べる目的で，容量いっぱいの深い充放電を行なつてきたので，その寿命は非常に短いのであるが，今までの観測によれば本電池の寿命は鉛電池と同様に，PbO_2陽極の酸化崩壊に支配される。Cu陰極の方はCu^{++}の濃度こう配を生じないよう電解液の流動に留意すれば，陰極側からの寿命招来というケースはない。電流密度の大きいときや過充放電の場合はCu陰極面を汚してこれに悪影響を与えるが，それよりもPbO_2陽極はみた目に奇麗でも，活物質の分極や抵抗を増進して，一時的に電極機能を低下させ，この被害の反復累積が，電池の寿命を決定するにいたると思われる。

本電池を密閉して充電電圧を1.9V以下に保ち，陽極からのO_2ガスの析出を押さえても，充電時に同極に吸収された酸素は，放電時には全部は放出されないで電極活物質中に残るので，時々密閉栓部から$Cu(OH)_2$を補給して，電池の容量の減少を防ぐ必要を生じる。しかし充電放

置時の自己放電の少ないことや，放電放置時のサルフェーション被害の軽いことは，電解液が直接電極に悪影響を持つような化学変化を生じないことを意味し，管理怠慢による寿命への影響は，鉛蓄電池に比して非常に軽微である。

鉛電池と本電池とを直列に連結して，充放電とも常に通電量を等しくして，その寿命を比較することの試みは，鉛電池では水の電解が並行するために両者の充電量は揃わず，充放電の１サイクル毎に前者の蓄電量が著しく減退して不成功に終る。両電池を並列に置いて，抵抗器とスイッチの操作によって充電量を揃えようとしても，電源が共通だと一方のスイッチの断続は直ちに他方の電池への印加電圧に変動を生じて好ましくない。

それで両電池を並置して別々の電源で操作し，なるべく充電量を揃えるよう留意して，実験を行なっておるが，印加電圧をできるだけ下げて充電しても，鉛電池はガスの析出が多いために，それに要する電気量だけ多量の通電を要し，陽極は本電池に用いたものよりは通電量に比例するよりもなお多少早く損傷するように思われる。同一規定での電解液の比重は本電池の方が大きいので，液中に濃度こう配を生じないように留意しないと，Cu 陰極が被害を受けるのは無論のこと，PbO_2 陽極も底部から早く損傷を起こし，電池の寿命を縮める。

C121 塩化オ一鉛の固体電解質としての特性

東北大学工学部　外島　忍・新関　良夫・二階堂　隆示

目的　　アニオン導電性塩化物結晶を電解質として用いる燃料電池を組み立て，反応の種類と反応の速度とを電位と電流によって規制し，もって速い塩素化反応を選択的に行なわせようとする研究が当研究室で行なわれてきている。今までは塩化バリウムを用いてエチレンなどの塩素化反応を研究していたが，作動温度（５００～８００℃）が高く反応物や反応生成物の熱分解などの問題が生じ，比較的低い温度で導電率と Cl^- 輸率の良いものが要求されている。ここでは以前からアニオン導電体として知られている $PbCl_2$ について次の諸点を $BaCl_2$ と比較検討した。

１）導電率と温度との関係。２）塩素イオン輸率。　３）不純物添加と導電率との関係（$PbCl_2$ についてのみ）。　４）実際に塩素化反応を行わせた時の化学的安定性。

方法　　測定装置と電池については図１，図２参照。電極には黒鉛を用いた。輸率は塩素濃淡電池の起電力を測定し，拡散電位差の式から算出した。

$$t_{cl}=1.01\times10^{-4}\frac{E}{T}\Big/-\log\frac{P_1}{P_2}$$

電解質の作成

$BaCl_2$ ：市販特級 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ を300℃の塩素気流中で1hr脱水し，冷却後粉砕し2t／cm^2 で圧し，800℃の塩素気流中で3hr焼成し，厚さ0.2cm，半径1.5cmの円板を作った。$PbCl_2$ ：純粋の場合は市販特級 $PbCl_2$ を2t／cm^2 で圧し，400℃の塩素気流中で3hr焼成し，$BaCl_2$ と同じ円板を作った。不純物添加の場合は，あらかじめ不純物を水にとかし，それに $PbCl_2$ を加えて混合し蒸発乾固し，それを融点附近の温度の塩素気流中に3hr保ち，冷却後2t／cm^2 で圧し，300℃－400℃の塩素気流中で3hr焼成し同様の円板を作った。

結果　1）導電率は $BaCl_2$ では600℃以上，$PbCl_2$ では300℃以上で大きな値を示す。

2）Cl^- 輸率は，$BaCl_2$ では500℃～700℃の範囲で大約1，$PbCl_2$ では200℃－400℃の範囲で大約1となった。

3）不純物としてKCl，TlClなどを用いたが，いずれの場合もその少量の添加により著しく導電率が大きくなり，Cl^- 輸率は0.8～1.0であった。

4）$BaCl_2$，$PbCl_2$，$PbCl_2+\alpha$ は12～15時間の実験に対して劣化するようなことはなかった。電極の黒鉛は $BaCl_2$ の実験のときは一部損傷を受けるが，$PbCl_2$ の実験では安定であった。ただし，電解質の一部が昇華するのが見られた。また $PbCl_2$ は $BaCl_2$ に比べ，成型，焼成し易い。

測定装置

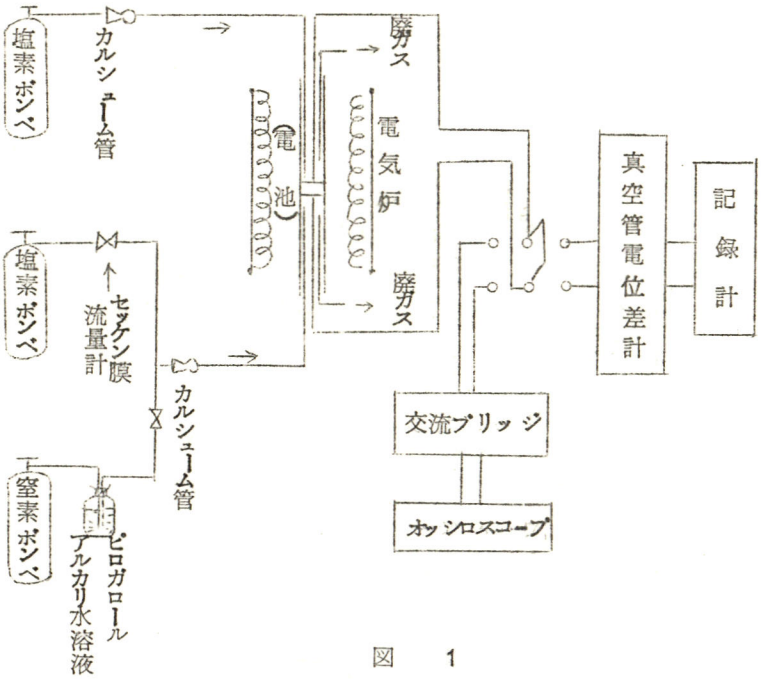


図　1

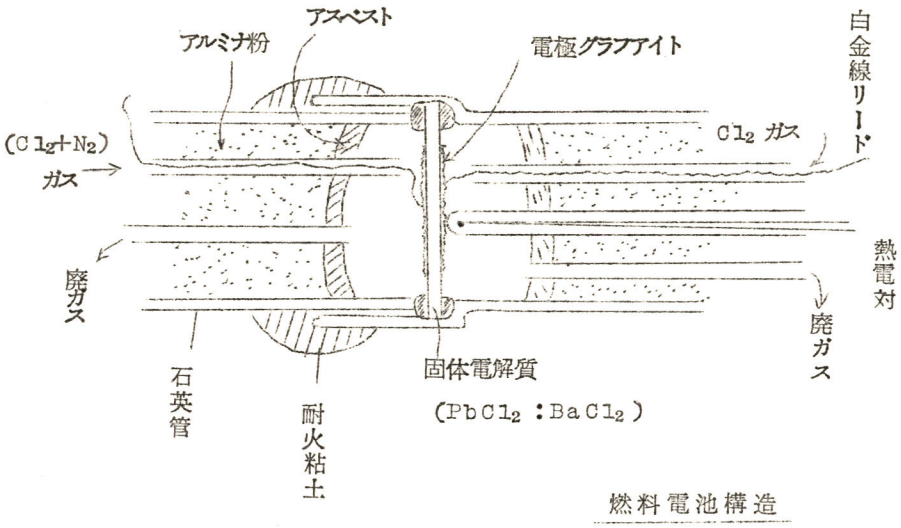


図 2.

C201 電解二酸化マンガンの定電位放電特性について

大阪工業技術試験所　蜷木　俊二・三宅　義造

二酸化マンガン電極の分極は電極界面に蓄積される低級酸化物の濃度に支配される。電解液のpH値の高い領域では生成した低級酸化物は，二酸化マンガン固相内部への拡散によって除かれると考え，伝熱の式を導入して放電および回復曲線を理論的に説明した二，三の報告がある。このような考え方に従えば，二酸化マンガン電極の定電位放電の場合には

$$\frac{1}{2}\log t = \log\sqrt{\pi D}.F.S.C_{Mn^{3+}}/2 - \log i$$

が成り立つ。式中でtは放電時間，Dは固相内の拡散係数，FはFaradayの定数，Sは電極表面積，$C_{Mn^{3+}}$は電極表面における低級酸化物の濃度，iは電流値である。

全電子管式定電位電解装置（応答速度0.1秒以内）を使用して，N.C.Cahoonの方法に準じた装置により，電解二酸化マンガンと試料とした電極を定電位放電した結果は上の理論式に従う部分と，これよりはずれる二つの直線部分を生じた（図1）。また電解二酸化マンガンの種

類によって，同程度の分極量についても理論式に従う部分の長さに相違があり（図2），参考のために行なったβ－MnO_2 では理論式よりのはずれは認められなかった（図1）。理論式からはずれる原因としては，i）電解液側での変化，ii）電極表面積の変化，iii）拡散速度の変化などが考えられ，このため電解液の流速，pH値，試料の粒度などの影響，およびX線回折による結晶子の大きさの測定を行なって検討した。

これらの実験結果から上の理論式に従がう部分の長さは二酸化マンガンの結晶子の大きいものほど長くなり，こうした傾向は電解液の流速，pH値，試料の粒度にはあまり影響されないことがわかった。二酸化マンガン粒子の内部にはおそらく結晶子相互の境界において拡散係数の非常に小さい部分が存在し，このために，無限拡散を仮定した上の理論式から放電時間の経過とともにはずれてくるのであろうと考えられる。

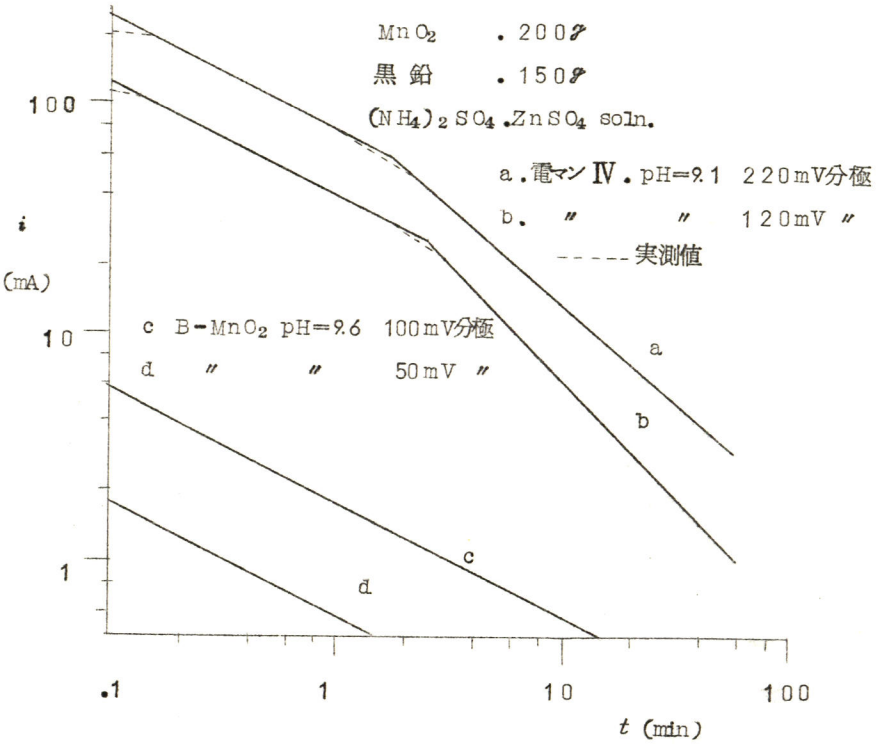


図 1

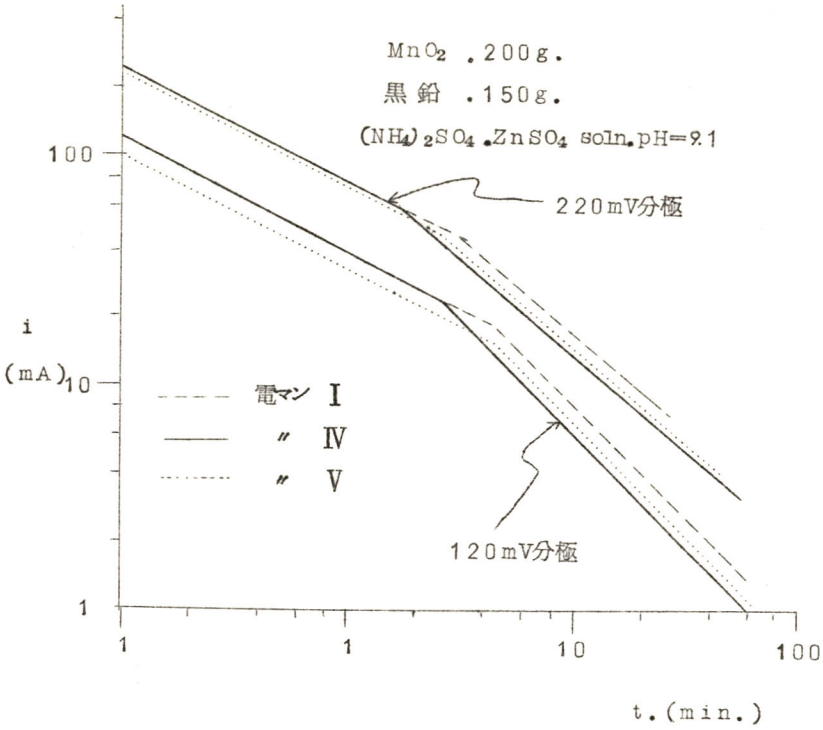


図 2.

C202 中性電解液中における二酸化マンガン電極の放電に際してのMn^{2+}イオンの溶出について

京都大学工学部 恵羅 彰男・竹原 善一郎・吉沢 四郎

目的 二酸化マンガン電極を塩化アンモンを含む中性溶液中で放電させると，Mn^{2+}イオンの溶出してくることは，すでに多くの人によって認められている。そしてこのMn^{2+}イオンは放電反応の直接生成物ではなく，二次的生成物であると考えられている。すなわち

$$2MnOOH + 2H^{+} \rightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + H_2O \qquad (1)$$

(1)式で示される反応により生成する。

このMn^{2+}イオン溶出量におよぼす電解液pH，容積，NH_4^{+}イオン濃度など液側条件についてはかなり調べられているが，二酸化マンガン活物質側については何の検討も加えられていない。本研究ではMn^{2+}イオン溶出量におよぼす二酸化マンガン側の影響を調べた。

方法 種々の条件で製作した電解二酸化マンガンの粉砕物とアセチレンブラックとの混合物

C202
C203
で電極を製作した。放電実験は大体先の講演で述べたのと同様の方法を採った。

結果　i）いろいろな製造条件で試作した電解二酸化マンガンを，$NH_4Cl-ZnCl_2$ 中性溶液中で放電させた場合，放電過電圧の大きい試料ほど，Mn^{2+} イオン溶出量の多いことを知った。

ii）このことは H^+ の固相拡散の抵抗の大小が，中性溶液中での放電性能を支配する大きな因子であるものと考えられる。すなわち中性電解液中での二酸化マンガン電極の放電生成物 MnOOHの電極表面よりの消失に，

固相内部への拡散滲透

液との反応による消失

の両過程が考えられるが，このうち固相拡散の抵抗の大きい試料ほど，放電過電圧は大きくなってくるし，また液との反応によるＭｎＯＯＨ消失の分担割合がそれだけ増したと考えられる。

C203　二酸化マンガン電極の放電反応に対する電解液中 NH_4^+ および Zn^{2+} イオンの役割

京都大学工学部　恵羅　彰男・竹原　善一郎・吉沢　四郎

目的　さき*に，二酸化マンガン電極の放電反応においては，放電により生成するＭｎＯＯＨの電極表面よりの消失の過程が律速段階となり，放電過電圧の生成因となっているとの考えが成り立つことを述べた。そしてこのMnOOHの消失に中性溶液においては二つの過程，すなわち

i）不均一化反応

ii）固相拡散

の両過程が並行して起こっていることも明らかにした。

一方，ルクランシエ型電池の電解液には一般に $NH_4Cl-ZnCl_2$ 混合溶液が用いられている。この二塩の組み合わせがもっとも良い結果を与えることは，経験的にはよく知られているが，NH_4^+ および Zn^{2+} イオンの二酸化マンガン電極の放電反応に対して果たす役割については必ずしもはっきりされていないようである。本研究ではさきに述べた考えに基づいてこの問題に考察を加える。

方法　二酸化マンガン電極の製作は黒鉛棒上に $MnSO_4-H_2SO_4$ 溶液から，二酸化マンガンを0.2 m-mol電着させる方法によった。また一部の実験では粉末二酸化マンガン0.5 gとアセチレンブラック0.2 gの混合物を加圧成型して合成樹脂製ホールダーにつめる方法も採った。放電実験は300 mlのビーカーを用い，相手極には白金または亜鉛を用い，定電流放電を

行なわせ，閉路時および開路後の二酸化マンガン電極の電位変化はルギン毛管を通じて照合電極と対比させ，自記電位差計で追跡した。

結果　i）液中にNH_4^+イオンが存在すると放電過電圧は著しく小さくなる。そしてNH_4^+イオン濃度が高いほど放電過電圧は小さい。

ii）NH_4^+イオン単独の場合よりもこれにZn^{2+}イオンを共存せしめた時の方が過電圧は小さい。

iii）一般に放電に際してMn^{2+}イオンの溶出が大きくなるような電解液中での放電では過電圧は小さくなる。

などの実験結果を得，これに対して考察を加えた。

註＊）第6回電池討論会（昭和40年10月7日．名古屋）にて発表

C204　乾電池合剤中の二酸化マンガンの定量

富士電気化学㈱　土田　敬・堀　享司・青島　睦男

目的　乾電池合剤中の二酸化マンガンの定量には硫酸酸性でシュウ酸ナトリウムで二酸化マンガンを還元して過マンガン酸カリウムで過剰のシュウ酸ナトリウムを滴定し二酸化マンガンを定量している。すなわち酸化還元反応を応用しているが，乾電池合剤中には多量の炭素質が入っているために終点の判別ができない。このため炭素質を炉過してから過マンガン酸カリウムで滴定している。それゆえに時間も長くかかり，試料を溶解する加熱温度，あるいは炉別の時の洗浄にも問題があると思われる。そこで終点検知に定電圧電流法を取り入れ，炭素質を炉別することなく，しかも試料を常温で短時間に溶解できる方法としてヨウ素滴定法を合わせて応用し，乾電池合剤中の二酸化マンガンの定量を検討した。

方法　100 mlビーカーにN－塩酸25 mlを入れ，ヨウ化カリウム約6 gを溶解する。この溶液に試料の乾電池合剤0.25 gを正確に加え，マグネチックスターラーで2～3分間かきまぜて試料を完全に溶解する。この時遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定する。終点は100 mlビーカーに入れた2つの電極間に加えた一定電圧によって流れる電流が0になった点を終点とし，この時滴定に要したチオ硫酸ナトリウム量から乾電池合剤中の二酸化マンガン量を算出する。

結果　従来の過マンガン酸カリウム滴定による方法と本法とを比較したところ，試料が二酸化マンガン単独の場合および乾電池合剤の場合，ともにほぼ一致した満足な値が得られた。その一例を記すと

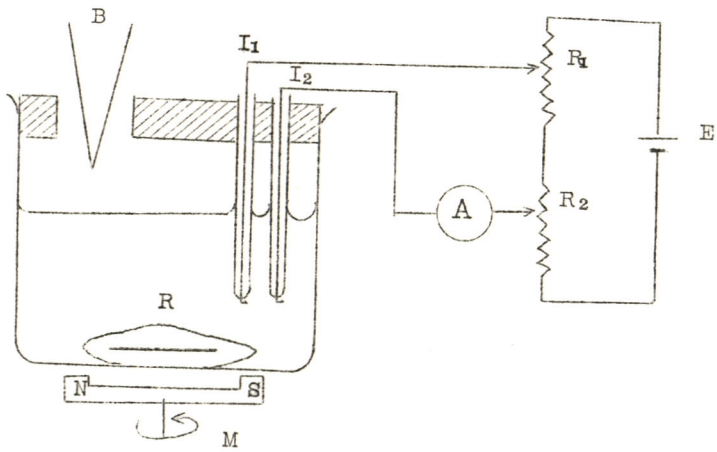
○二酸化マンガン単独の場合

	過マンガン酸カリウム滴定	本　法
1	74.69 %	74.38%
2	92.20 %	92.21%
3	91.05 %	91.08%

○ 乾電池合剤の場合

A 社製品	51.23 %	51.16%
B 社製品	45.17 %	45.54%
C 社製品	45.07 %	45.32%

装 置



A ：電流計
R_1：可変抵抗
R_2：可変抵抗
I_1：指示電極
I_2：指示電極

B：ビューレット
V：乾電池
R：回転子
M：マグネックスターラー

図 1.

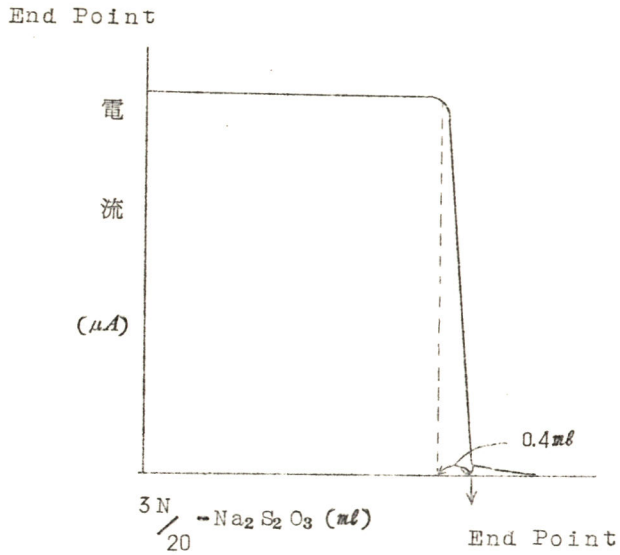


図　2

C205　鉛蓄電池における活物質の挙動

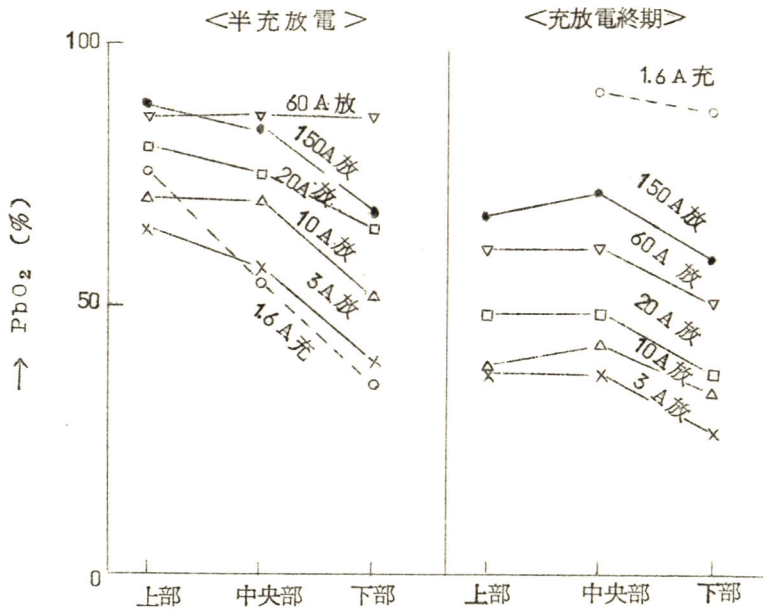
㈱豊田中央研究所　羽場　宏明・二宮　清・知久　健夫

目的　陽極活物質は放電時にPbO_2が$PbSO_4$となり，充電時にはこの逆反応が起る。充電，あるいは放電にともない極板の位置に関する活物質の反応の進展状況を自動車用鉛蓄電池について，EPMAにより検討を行なった。ここでは化学分析によりこの傾向をさらに確認したのでその概要を報告する。

方法　各種の充電，あるいは放電状態にある自動車用鉛蓄電池（32AH）を解体し，1枚の陽極板の上部，中央部，下部から活物質をそれぞれ採取し，PbO_2および$PbSO_4$を定量した。

結果　充電：1.6Aで充電を行なった。図1に明らかなように，充電の半ばではPbO_2は極板の上部ほど多く，充電終期では下部も増加している。すなわち充電は極板上部より下部に向って進行する。

放電：放電電流が小さいほど，活物質の利用率はよい。また活物質の反応は極板の下部より，上部に向って進行し，充電の場合と反対である。放電終期に極板上部が中央部より進んだ結果となっているが，これは電解液の拡散に支配されたものと考えている。



極板位置によるＰｂO_2 分析結果

MEMO

C206 PbおよびPbO_2電極の充放電挙動（才3報）

松下電器産業㈱中央研究所　関戸　聡・市村　秀幸・福田　雅太郎

目的　鉛蓄電池の充放電時の両電極の反応を前報までに交流を用いて検討した。本報では直流を通じた場合の影響を見るため，半波電流による分極の変化とポテンシヨスタテイックに充放電を行なって電流の変化を解析し，さらに速度論的パラメータの決定等の検討を行なった。

方法　(1) 半波電流による検討‥図1に示した測定回路で逆流比の低いシリコンダイオードを用い，試料極と同じ基準極との間の電位変動を求め，これから分極の変化を測定した。[1)]

(2) ポテンシヨスタットによる検討‥50，100，200，500 mV の印加電圧をかけ，電流変化を記録計で求めた。さらに，別に5，10，20，50，100，200 mVに印加電圧をかけ，0.3秒後の電流をメモリースコープで読み，その小さい領域でioを求め，ターフエル則が成立する領域でαを求め，これからkf，kbの決定を行なった。[2)]

(3) 陽極活物質の磁気による抵抗変化と陰極の電位回復‥活物質の放電の進行に伴なう電荷の数および易動度の変化を求めるため，図2に示したものに活物質を充填し，任意の時間の放電を経て後水洗乾燥し，両側に電極をあて交流を通じ直角の方向から磁場をかけ抵抗の変化を測定し，$r_0/r = 1 - \frac{1}{3}(\mu B)^2$ にこれを入れμを求めた。[3)] 陰極の電位回復は，定電流で充放電を行い，切断後の回復を主に添加剤の有無において検討した。

結果　交流での測定で得られた結論が半波電流を通じた場合も成り立ち，活性化分極は交直に関係なくほぼ同じと思われる。ポテンシヨスタテイックに電流の変化を求めたものはいずれも途中にmin を生じたが，電流一時間関係は陰極と陽極放電共短かく判然とできなかった。陽極は二つの拡散律速の間にmin点があり，minを越えると充電時tに依存する電流増加がある。放電末期には電荷移動律速となることが認められた。陰極は二つの拡散律速が連続して起る。

陽極の電荷移動律速，陰極の拡散律速の原因がほぼ明らかとなった。

参　考　文　献

1）K,Kardesch and A.Marko, J.Electrochem. Soc. 107 480(1960)
2）および4）外島忍；基礎電気化学P379.398(昭40)朝倉書店
3）鳩山道夫；電気物理学P11（昭35）共立出版

MEMO

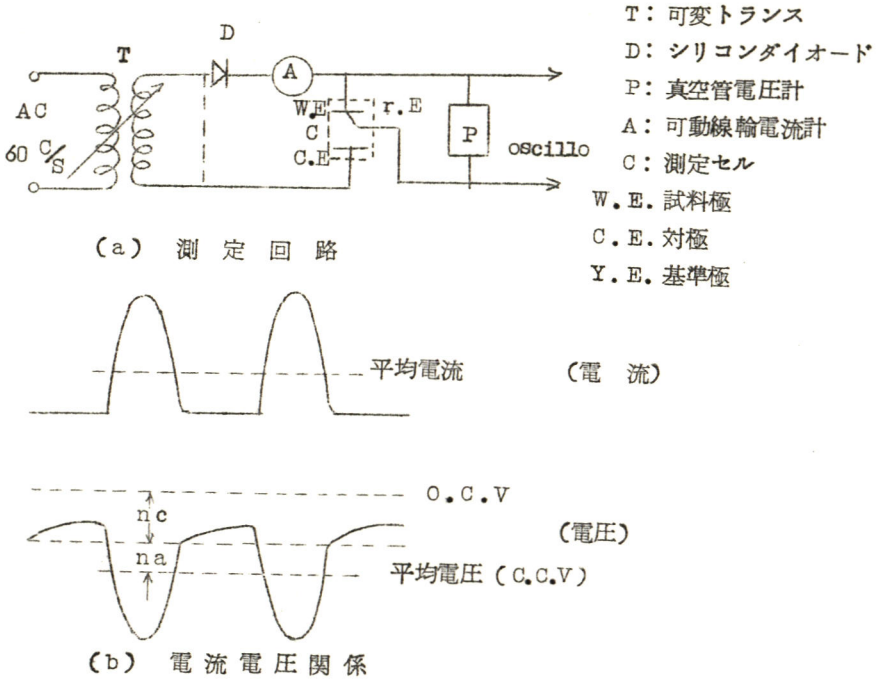

T
D
A
AC
60 C/S
W.E.
C
C.E.
r.E
P
oscillo
T：可変トランス
D：シリコンダイオード
P：真空管電圧計
A：可動線輪電流計
C：測定セル
W.E.試料極
C.E.対極
Y.E.基準極
(a) 測定回路
平均電流
(電流)
O.C.V
nc
na
(電圧)
平均電圧（C.C.V）
(b) 電流電圧関係

図 1.

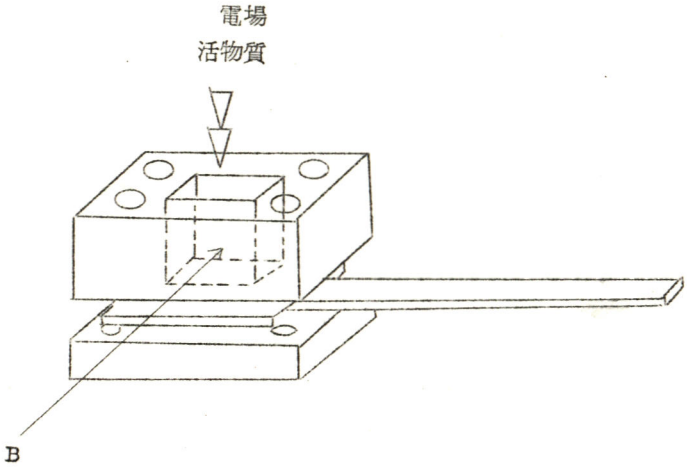

電場
活物質
B

図 2.

C207 固体のイオニックス——ペロブスカイト型酸化物のイオン導電性

名古屋大学工学部　高橋　武彦・岩原　弘育

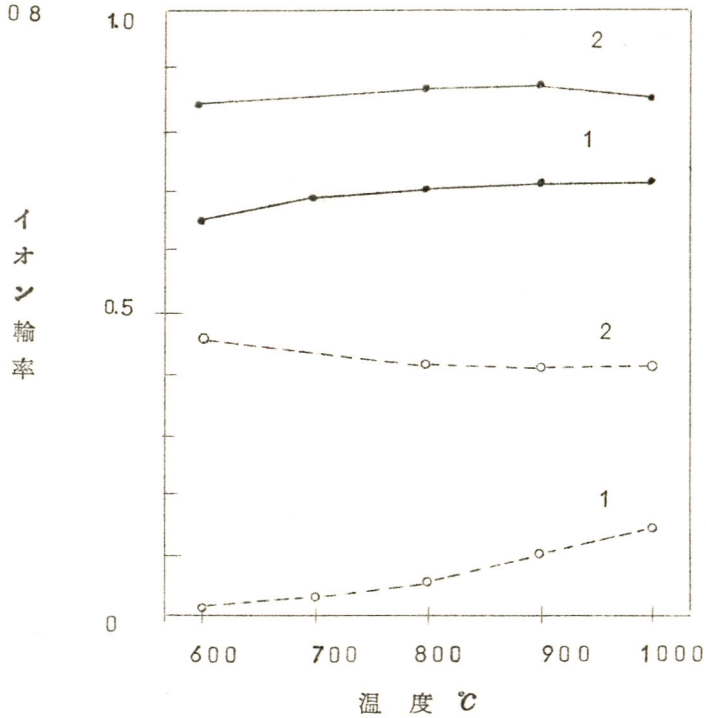
目的　高温における酸化物のイオン伝導性に関する研究は従来一連の蛍石型固溶体について幾分詳細に行われてきたが，その他の結晶構造を有する酸化物についての研究は極めて少ない。その中にあって格子欠陥を伴なったペロブスカイト型酸化物はその結晶構造から推してかなりのイオン伝導性が期待される。近年F.Forratら[1]によって示唆された格子欠陥を有する$AlLaO_3$の水素雰囲気でのプロトン伝導現象はこの点で興味深いものであるが，その詳細に亘っては疑問点も多く，またこのような酸化物では酸素イオンによる伝導も十分考えられるのでさらに詳しい研究が望まれる。このような観点から筆者らは$AlLaO_3$のLaを少量のCaで置換した固溶体の高温におけるイオン伝導性を主に電気化学的手段を用いて検討したのでその結果を報告する。

方法　試料焼結体を電解質とした酸素濃淡電池および酸素一水素電池を構成し，その理論起電力と実測値の比から試料のイオン輸率を算出した。電池は従来本研究室で行なわれてきた固体電解質燃料電池研究の場合に準じて構成した。試料焼結体は酸化ランタン，酸化アルミニウムおよび硝酸カルシウムを出発原料とし，これらの所定比の混合物を1150℃で予備焼成した後，5 t/cm^2 で加圧成型し，空気中において1450℃10時間焼成したものである。

結果　図1に$AlLa_{0.98}Ca_{0.02}O_3$および$AlLa_{0.90}Ca_{0.10}O_3$のイオン輸率を示めした。前者の高酸素分圧下で典型的なP型電導を示めし，そのイオン輸率は極めて低いが，試料の一面が水素雰囲気にあるような場合には高いイオン輸率を示す。しかしこの試料で水素濃淡電池を構成した場合にはその起電力は不安定で，ガス流速に著しく依存した。これらの事実および各種　囲気下における導電率測定の結果，このイオン伝導性には600℃程度の比較的低温ではプロトン伝導も含まれると考えられるが，1000℃附近では酸素イオンによる伝導が支配的であると推定した。Ca 含有率の高い試料では高酸素分圧においてもかなりのイオン伝導性を示しまた水素一酸素雰囲気における酸素イオン伝導の寄与はCa 含有率の低い場合よりさらに大きいものと考えられる。

文　献　1）　F.Forrat etal Comp　Rend　259 2813(1964)

C207
C208



(1) $AlLa_{0.98}Ca_{0.02}O_3$

(2) $AlLa_{0.90}Ca_{0.10}O_3$

実線は H_2 // O_2 電池から求めた値

破線は O_2 (1atm) // O_2 (0.19atm) 電池から求めた値

図 1

C208 固体のイオニックス—— Ag_2S_e-HgI_2 系について

名古屋大学工学部 高橋 武彦・山本 治・桑原 勝美

目的 ある種の固体化合物が高温で高いイオン導電性を示すことは古くから知られているが，室温附近でその性質を示すものはほとんど知られていない。演者らは数年来，室温で高イオン導電率を示す固体を探索してきたが，その間に AgI-Ag_2S-HgI_2 系のある組成の固相反応生成物が高いイオン導電率を示すことを見出した（既報）。

同様の目的から$Ag_2Se-HgI_2$系について追求した結果，$Ag_2Se:HgI_2=2:1$（モル比）附近でかなり高いイオン導電性を示すことが見出されたので，この系について抵抗およびX線回折測定を行なった結果を報告する。

方法　Ag_2SeとHgI_2とを適当なモル比になるように秤取し低湿度の暗所で十分に混合した後，ガラス管に真空封入し電気炉中，２００℃で４８時間反応させた。この反応生成物を約４ton/cm^2で加圧し，径１３mm，厚さ約1.6mmの円板としてこれを抵抗測定用試料とした。試料を銀板電極ではさみ，接触抵抗を除くため鋼製の枠で押えつけた。全導電率測定には１０００サイクル交流インピーダンスブリッジを使用し，室温から１００℃まで行なった。

またイオン導電率の全導電率に対する割合はAg/試料/I_2なる電池の起電力から計算により求めた。

X線回折法によって，結晶構造の解析を行なった。

結果　抵抗測定から求めた全導電率の一例を図１に示す。室温で約$1\times10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$となっている。また起電力測定の結果９８％以上がイオン導電によるものであることがわかった。これはこの種の単一化合物で最も高いイオン導電率を示すAgIのそれより約10^4倍大きい。この直線の勾配から導電の活性化エネルギは約4.2kcal/molとなるが，この値は相転移点以上で高イオン導電性を示す$\alpha-Ag_2HgI_4$の値に近い。

一般にある種の固体化合物が高いイオン導電性を示すのは，その構造に起因するものであることが知られている。すなわちα-AgIの場合，Ag^+イオンは等価な格子点に平均して存在し，Ag^+イオン空格子点が多く生起し，いわゆる平均構造をとっていて，このAg^+イオン空格子点がAg^+イオンの移動を容易にしていると考えられている。

$(Ag_2Se)_{66.7}(HgI_2)_{33.3}$近傍の組成の反応生成物にこのような考え方が適用できるかどうかを調べるため，X線回折法によって構造解析を行なった結果，回折図は体心立方晶に相当する。この構造はα-AgIに類似の平均構造であると推察され，高いイオン導電性を示すという結果とよく一致する。

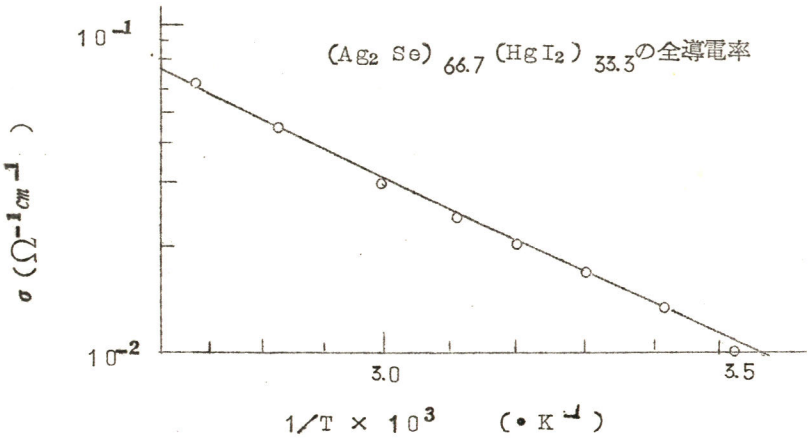


図　1

C209 水素電量計

三菱電機㈱中央研究所　秦　卓也・松岡　宏昌

目的　電気信号の積分は普通コンデンサと低抗で行なわれるが，この方式では長周期の信号や長時間にわたる信号の積分は困難である。われわれは電量計の原理により上記目的を満足する電量計（積分器）を試作した。このためにはまず高感度の電量計を得ることが第一だったのでそれから順に述べる。

原理　電極反応にともなう体積変化はガスが関係する場合が最大である。したがってガス電極反応をこの積分器に利用することを考え，爆鳴気電量計から出発した。積分器として使うには電流の向に対して可逆的でないと不都合である。すなわち発生したガスがまた溶解するようガス可逆電極を使用しなければならない。H_2 ガスに対しては白金黒つき白金（Pt-Pt）が適当であった。O_2 ガスに対しては適当な電極がなく，反応も複雑であるので，H_2 ガス電極の相手として水素を吸蔵したパラジウム（Pd－H）を使用することにした。したがってこれで水素ガスを用いた可逆性ある電量計が得られたわけである。図1に構造を示す

KはPt-Ptで　$H^+ + e^- \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$ ……(1)

AはPd-Hで　$(H)Pd \rightleftarrows H^+ + e^-$ ……(2)

(H)Pd はPdに吸蔵された水素を示す，すなわちKをマイナスにするとガスの容量が増え，水銀をおし下げ水銀のメニスカスMが右に移動し，水銀の長さが長くなる。水銀の比抵抗は電解液の比抵抗よりはるかに小さい。したがってA－R間の抵抗はガスの増加に比例して減少する。したがってA－Rに一定電流（交流）を通じておけばその端子電圧が上下する。K－A間の電流の向を逆にすればガスの量は減少し，上記と全く逆の変化が起る。以上で可逆的に積分ができるわけである。

結果　感度は毛細管の太さによるが，0.5－1φではメニスカスの移動は約10mm／mA.min.で，A－Rに1mAを流すと50mV/mA.min.が得られた。応答速度については入力が変してから出力にそれに相当する変化が現われるまでに数10秒を用した。これはPt－Ptに吸着した水素に原因することがわかり，図2のように入力電極として新たに平滑白金(I)を用いることによって数秒に短縮できた。温度，振動に弱いのが欠点である。

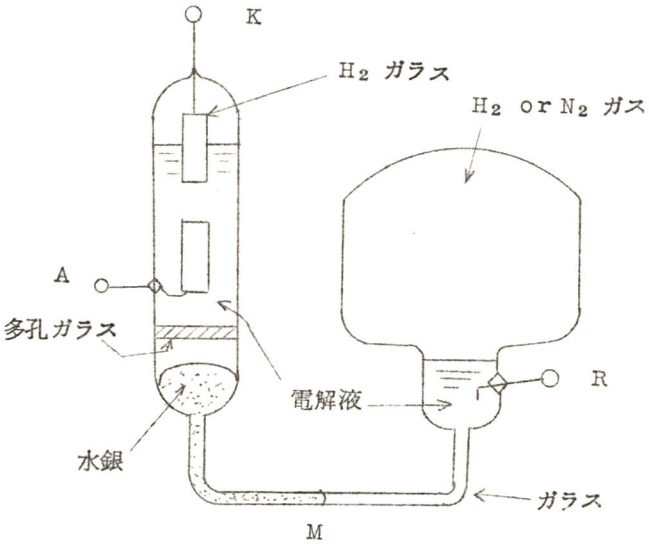


図 1　原理的構造

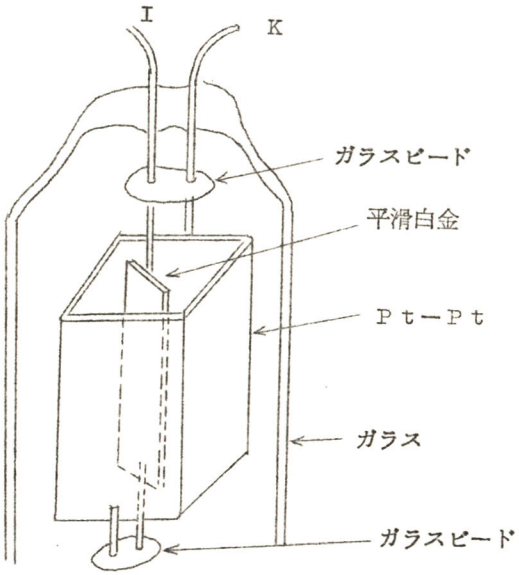


図 2　改良型電極部詳細

C210 拡散型シリコンN-P-Nトランジスタにおける押出し効果

北海道大学工学部　前田　正雄・真鍋　豊孝・谷本　雅顕

2重拡散法でトランジスタを作る時，エミッタ直下のコレクタ接合が他の部分よりも深い所にまで達するという特異な現象の見られることがある。これを押出し効果という。押出し効果の原因は現在よく分かっていないが，イオン対の生成によるとすると考え(1)，過剰の空孔による拡散の助長であるとする理論(2)，エミッタ不純物の拡散による転位の導入に帰するという考えがある。佐藤ら(3)は間接的な方法で三番目の機構の可能性を示した。われわれは直接押出し効果の起った試料と起らない試料について転位分布を腐蝕孔法で観察した。その結果エミッタ形成の際に誘起される転位が決定的な役割りを演じていることが明らかになった。

実験と結果　帯熔融法で製作した比抵抗60Ω-cmのPをドープしたn型Si単結晶の(iii)面をラップ，研磨後，Bを1300℃，10分間気相から拡散させる。不純物源はB_2O_3不純物温度は1200℃，キャリアガスは脱イオン水を通したArである。ついで酸化膜を局部的に除き，P_2O_5をメチルセロソルブに溶解したものを塗布し，脱イオン水を通した酸素雰囲気中で1250℃，10分間加熱する。この条件でエミッタ接合，コレクタ接合はそれぞれ約7μ，6μで0.5μ位の押出しが見られた。Pの拡散を1150℃，30分間行なうとエミッタ接合は3μ，コレクタ接合は7μで押出しは観察されない。なお拡散はすべて急熱急冷で行なった。かくして得られた押出し効果の起きた試料と起らない試料の転位密度を表面からの深さに応じて観察し，エミッタ直下と他の部分のものとを比較した。腐蝕液はCr_2O_3 (33%)：HF=1:1を用い，深さはマイクロメーターで測った。図1は押出し効果のおきた試料の転位分布である。コレクタ接合付近でエミッタ直下の転位密度が他のものよりも明らかに増加している。図2は押出しの起らない試料の転位分布でこの場合は，たとえコレクタ接合付近で転位密度が増えていたとしても，エミッタ直下と他の部分との差異は認められない。また本実験の途上，コレクタ接合付近で腐蝕速度が極めて遅くなることがあった。これは接合近傍にある空乏層で正孔が欠乏している結果と考えられる。

(1) L.E.Miller; Properties of Elemental and Compound Semiconductors, ed. Gatos, p.303,(1960) Interscience Pud, Ltd.,N.Y., London.

(2) P.Baruch,et al.;Discussions Faraday Soc.,**31**,76(1961).

(3) Y.Sato et al.; Japan.J.appl.Phys.,**3**,511,(1964).

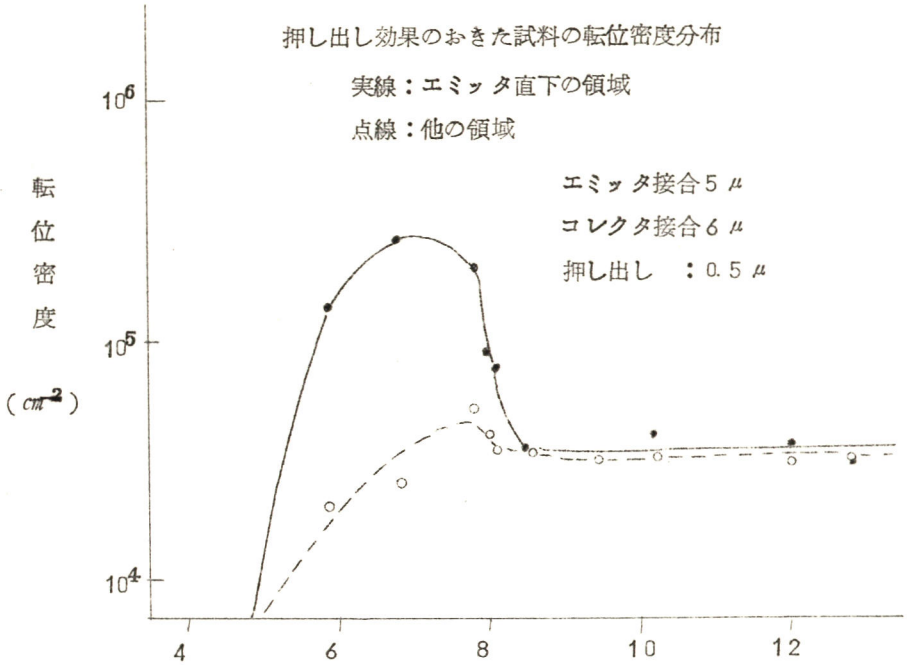

押し出し効果のおきた試料の転位密度分布
実線：エミッタ直下の領域
点線：他の領域
エミッタ接合5 μ
コレクタ接合6 μ
押し出し　：0.5 μ
転位密度
(cm⁻²)
10⁶
10⁵
10⁴
4
6
8
10
12
深さ（μ）

図　1

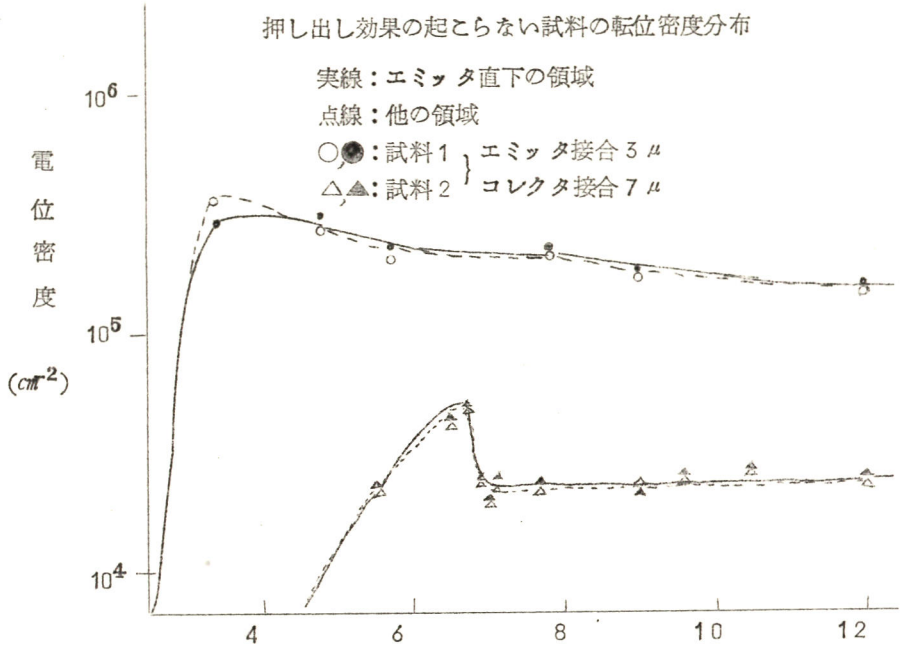

押し出し効果の起こらない試料の転位密度分布
実線：エミッタ直下の領域
点線：他の領域
○●：試料1
△▲：試料2
エミッタ接合3 μ
コレクタ接合7 μ
電位密度
(cm⁻²)
10⁶
10⁵
10⁴
4
6
8
10
12
深さ（μ）

図　2

C211 磁場中の G_e の発振

神奈川大学工学部　森山　允・松下　恭三・森　忠夫
竹本　三郎・松井　義昭

最近電場或いは電場と磁場中に置かれた半導体からのbulk発振の研究が盛んである。Geの場合の発振についても種々の報告[1]があり，その発振機構については，縦磁場の場合に電子ー正孔プラズマのherical instability[2]，横磁場の場合にプラズマ中のcarriersの密度勾配に基づく[3]などの説明がなされている。

本報告ではGe薄片に注入により正負carriers が存在すると考えられる場合に，その発振機構をさらに明らかにする目的で実験を行なった。試片は高抵抗のn型Geの一方の面をetchし，他面を荒らした矩形片で，contact にはSn，Inなどを用いた。測定は電場と磁場のいくつかの配位について，主に77°K で行なった（図1）。以上の測定結果について報告する。図2は測定結果の一例（縦磁場の場合）である。

1）例えば
R.D.Larrabee and M.C.Steele: J.Appl.Phys.**31**, 1519(1960);
S.Nakashima and Y.Miyai: J.Phys.Soc.Japan **18**, 1219(1963);
K.Miyazaki et al.: Japan.J.Appl.Phys.**4**, 615(1965).
2）例えば
M.Glicksman: Phys.Rev.**124**, 1655(1961).
3）T.Suzuki: (To be published).

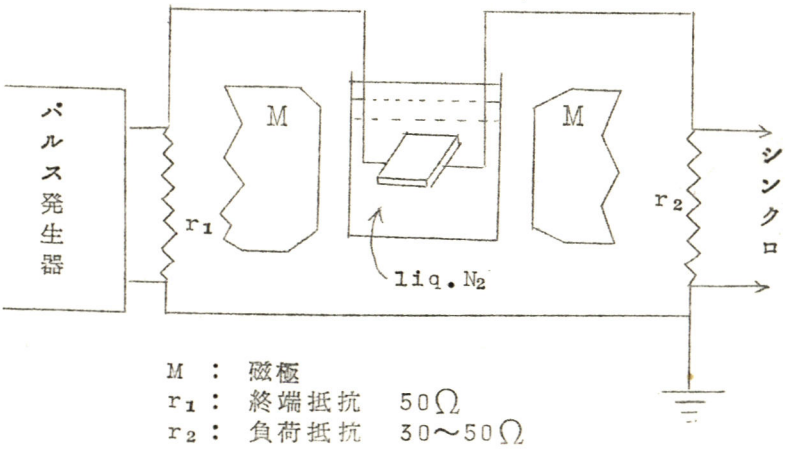
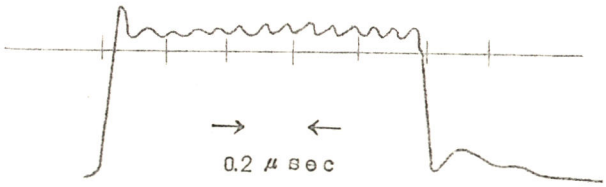


図　1

発振波形



電圧：　2100　V/cm
磁場：　2000　Gauss
発振周波数：約14Mc

図　2

C212　リン－32をトレーサーとして含むリン酸溶液から生成したタンタル陽極酸化皮膜について

日本電気㈱研究所　関　保夫
東京工業大学理工学部　星野　芳夫・伊藤　卓爾

目的　タンタルの陽極酸化反応において生成される酸化皮膜の性質，たとえば密度，酸溶解速度などが電解条件によって異なることから，電解質の相違，溶液濃度などが酸化皮膜の構造組成に影響を与えていることが考えられる。リン酸溶液を電解液とした場合に酸化皮膜中にリン酸が含まれていることはすでに報告されているが，その詳細については明らかにされていない。

本研究では^{32}Pをトレーサーとしてもちいて，電解条件と酸化皮膜中のリン酸量との関係を求めた。

方法　^{32}Pでラベルしたリン酸溶液を電解液として，タンタル箔を陽極酸化し，ついでこれらの試料を一定溶積のフッ化水素酸溶液に溶解し，この溶液の放射能強度をG－M放射線計数装置で計数し，電解液の比放射能から酸化皮膜中のリン酸量を求めた。

結果　1）電流密度，およびリン酸濃度一定のとき，電解時間と陽極酸化皮膜の放射能強度，外部電圧および静電容量の逆数との関係を図1に示す。図は酸化皮膜中のリン酸量が電解時間即ち電気量に関係していることを示している。

2） 定電流密度のとき，リン酸の濃度変化に対する一定厚さの皮膜中のリン酸量を，リン酸濃度3.5×10^{-4}～6 mol/ℓの範囲で求めた。酸化皮膜中のリン酸量はリン酸溶液濃度の増加に従い増加することがわかつた。

3） リン酸溶液濃度一定のとき，電流密度と一定厚さの酸化皮膜中のリン酸量の関係を，電流密度0.3～10 mA/cm^{2}の範囲で求め，酸化皮膜中のリン酸量は電流密度の増加に従って増加することがわかった。

4） 酸化皮膜をフッ化水素酸溶液でエッチングしていくとき，酸化皮膜の光学的厚さはエッチング時間に対し直線的に減少することが知られている。あらかじめ放射能強度を測定した酸化皮膜をフッ化水素酸溶液でエッチングしていくとき，エッチング時間と酸化皮膜の残留放射能強度との関係は図2のようになる。図から酸化皮膜の表面層を除けば，リン酸は酸化皮膜中に均一に分布していることが考えられる。酸化皮膜中のリン酸の微視的分布については，オートラジオグラフをもちいて調べた。

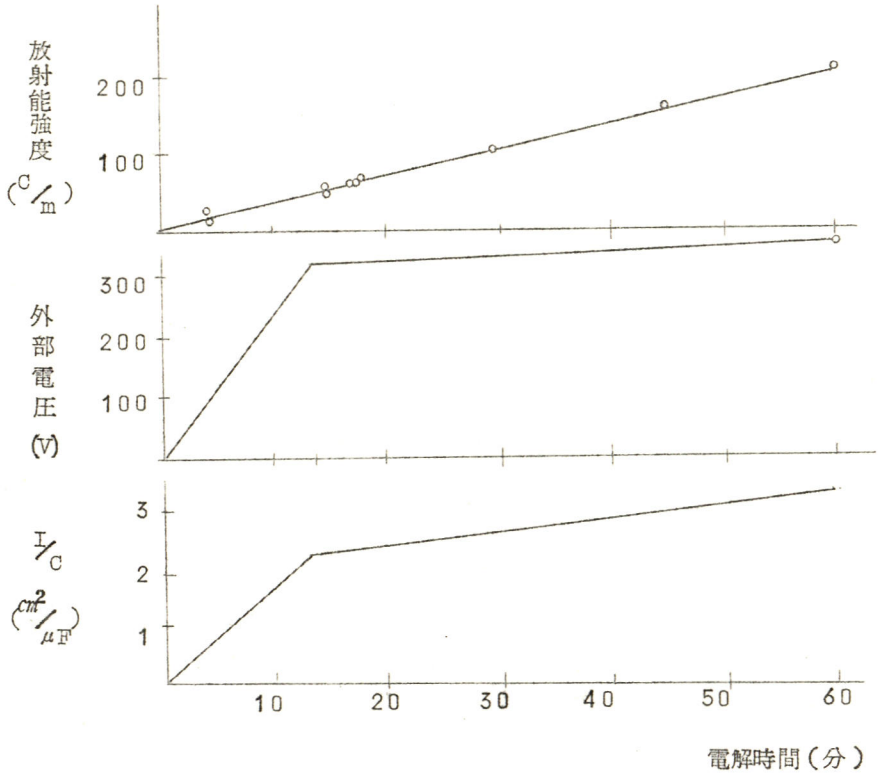


図 1

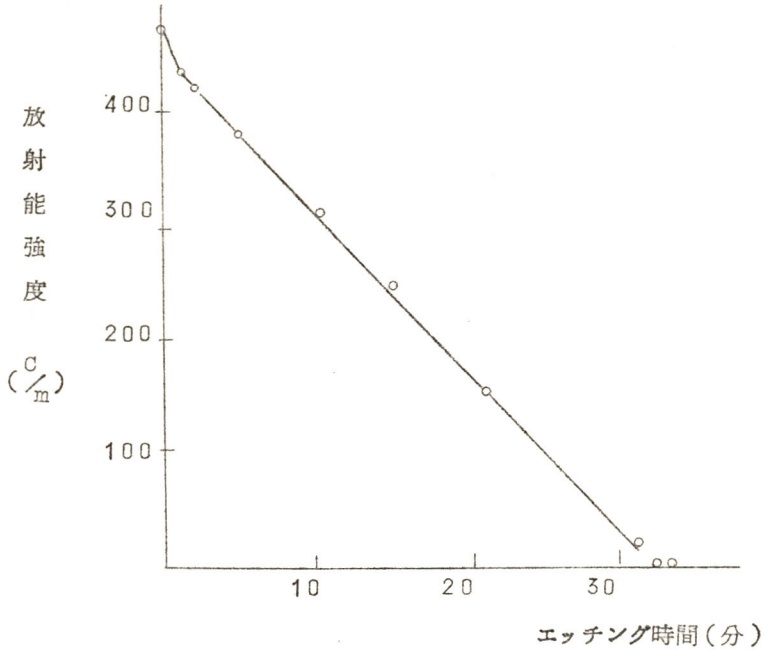


図　2

C213　αFe₂O₃微粉末の還元過程と磁性

東京工業大学理工学部　今岡　保郎・佐藤　実・星野　愷

われわれはFe_3O_4－γFe_2O_3系酸化鉄微粒子にみられる高保磁力，ならびに時効現象などについて研究を行なっている。これらの原因は酸化鉄粒子の酸化が非均質的におこなわれ，いわゆる核生成過程を経ることにあるのではないかと推論した[1]。そこで非強磁性母相中に強磁性核が析出するような例――たとえばαFe_2O_3中にFe_3O_4の核が析出する場合――について実験を行い，その保磁力変化から前記現象の発生機構を検討した。

実験には粒状ならびに針状αFe_2O_3粒子を用い，水素で約350℃以上において種々の還元段階試料を得，分析やX線回折の結果と保磁力との関係を調べた。

$\alpha Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$の還元反応が$\gamma Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$の還元反応[1]と異なるところは，前者が六方最密づめ格子から立方最密づめ格子への相転移を伴ったエピタキシャル的変化をおこ

すのに対し，後者は相転位を伴わないことである。前者が後者に比較して高温にならないと還元がおこり難い傾向はこのような理由によるものである。還元度の進行とともに飽和磁化Im，残留磁化Irは増大するが，保磁力については還元初期に著しい増大を示し，還元度がすすむと急に減少する。

さてこのような実験結果の解釈であるが，既報[2]で取扱ったように保磁力増加を静磁エネルギー的相互作用の効果と考えることには無理がある。何故ならばこの場合，強磁性相－強磁性核間の相互作用を適用する状態にないと判断されるからである。したがって単純な核生成過程，すなわちFe_3O_4核がスーパーパラ磁性→室温で安定な単磁区構造→ 多磁区構造という変化をたどるとする考え方，または相－核間の格子定数の不一致によるひずみなどに保磁力増加の原因を求めることが妥当と考えられる。

（文　献）

1）　今岡保郎，電化34．39（1966）

2）　今岡保郎，佐藤実，星野愷，第11回化学系学協会連合講演会要旨集p.29（1965年10月）

C214　$Co_xFe_{3-x}O_4$の半導体特性と磁気特性の関係

東京工業大学理工学部　熊代　幸伸・佐藤　実・星野　愷

$Co_xFe_{3-x}O_4$の半導体特性*および磁気特性**についてはすでに報告したが，今回はこれらの実験結果より双方の関係を検討した。このような系のフェライトにおいては電気伝導は非磁性の酸素イオンの介在して16d位置における陽イン電子の交換によって行なわれ，磁性は8a位置と16d位置との陽イオンが酸素イオンを介在してスピンがたがいに反平行に配列する超交換相互作用によるものと説明されている。この問題に関しては半導体特性と磁性が独立に個々のデーターとして報告されているものが多く，両特性の関係を論ずる場合，試料の作成法による誤差などの点より統一的検討が行なわれにくい。本実験においては同一試料について両特性を測定し，試料の作成法による影響をできるだけ避けるように心掛けた。

試料は硫酸第一鉄と硫酸第一コバルトによる共沈法で粉末試料を作成した。焼成条件は，酸化ふんい気においても化学組成の安定なxの範囲，$0.8 \leq x \leq 1.0$の試料について1100℃，1.5hr，とし，焼成ふんい気としては，窒素，真空，空気，酸素などである。半導体特性としては，導電率σと1／T熱電能Qの温度変化について測定した。σと1／Tは直線になり，Qの符合が負であることからn型半導体であることがわかった。磁気特性としては組成xに対して保磁力Hc，

飽和磁化Isの変化などを測定した。同じxについて比較すると焼成時の酸素分圧を大きくするにしたがい，σは減少し，－QTの値は増大し，またIsは小さくなり，Hcが大きくなるなどの傾向が認められた。これは，酸素分圧を大きくすれば，16d位置の空位ができやすくなるためであると考えられる。

文献　＊　電気化学協会第32回大会講演（昭和40年4月15日）
　　＊＊　第11回化学系協会連合講演会（昭和40年10月　9日）

C215 コバルト・ニッケル合金電着膜の磁性

東京工業大学理工学部　田中　聡・佐藤　実・星野　愷

磁性金属薄膜のうち，コバルトを主体とした保磁力の大きいものは音声などの磁気記録体として用いられる可能性がある。現在ではこの目的のためにγ－Fe_2O_3などの酸化物磁性体を塗布したテープおよびシートが用いられているが，記録密度を向上させるためには単位体積あたりの磁性イオン数の大きい金属薄膜記録体が有利である。演者らはかねてよりコバルトの発着薄膜についてその製造条件と磁気特性の関係について調べてきたが，今回はコバルト中ニッケルを導入した場合について，その磁気特性を調べた。

電着浴は添加剤を全く含まない硫酸塩のみの浴を用い，硫酸コバルトと硫酸ニッケルの全濃度を1mol に保った上で，その比を0～100mol％の範囲で変化させた。電着基板は0.1mmの厚さの圧延銅板をバフ研磨したものを用いた。主な発着条件は温度17℃，pH≃3で，かきまぜはおこなわない。磁気特性の測定はブラウン管オシロスコープを用いた50c/s ヒステリシスループトレーサーによっておこない，主として保磁力Hcおよび角形比Ir/Isに注目した。磁気測定用試料は，6×6cm^2 の大きさの発着膜から0.5×4cm^2 の大きさに切り出したものを使用した。

上述の電着浴から得られた薄膜の保磁力は，浴中のニッケルイオンの割合が増加するにしたがって増大するがその変化の様子は膜厚によってことなった。浴中のニッケル組成60mol％附近で保磁力は極大値に達し，それ以上ニッケルの割合が大きくなると急速に小さくなる。保磁力の極大値附近における電着膜の組成は，ほぼCo80atom％ Ni20atom％であった。

C216 多層コバルト電着膜の磁気記録特性

東京工業大学理工学部　並川　健・田中　聡・佐藤　実

目的　高密度磁気記録体としては短波長域における諸損失を減らすために保磁力Hcが大きく，磁性膜の厚さが小さくかつその表面が平滑であり，磁束密度が大きく磁気ヒステリシス曲線の角形性が良好でなければならない。前報*においてはコバルト多層電着膜の作成条件と磁性との関係について述べたが，本報においては主として電磁変換特性について報告する。さらにこのような多層膜について各層の磁化状態を測定して，磁気記録体の諸損失や録音再生の機構に関して知見を得るようとするものである。

方法　0.1mm厚の圧延銅板を基板として用い，まずその表面をバフ研磨し，それに500A°の銅を電着し，さらにその上にコバルト磁性膜を電着した。電着浴は硫酸コバルトの単純浴を用いた。膜の構成は基板の上にコバルトの第一層を電着し，中間層としてアルミニウムを蒸着し，さらにその上にコバルトの第二層を電着した。

録音特性は走査速度7.5cm／sのシートレコーダにより測定し，録音は高周波バイアスまたは無バイアスの場合についてVU計で出力を読みとった。なお第一層と第二層のコバルト膜の分離はアルカリ液で中間層を溶解して行なつた。

結果　磁気記録特性は中間層の厚さによつてかなり影響をうける。ある程度以下の中間層の膜厚では，感度，周波数特性ともに単一層の特性とあまり変らないが，中間層の厚さが増大するに伴い，電磁変換特性も大きく変化をうけることがわかつた。

* 田中聡，並河建，佐藤実，星野愷，第11回化学系学協会
連合講演会要旨集　p.28（1965年10月）

C217 シリコン酸化膜の電気的性質

北海道大学工学部　前田　正雄・酒井　徹志

n型Si単結晶（比抵抗58Ω.cm）の（111）面上に熱酸化によってSiO_2被膜を形成し，この上にAlを蒸着してMOS構造のCapacitorを作製し，この電気容量を測定することによって，酸化膜の性質を調べた。

実験と考察　厚さ約1.5mmのSi waferの（111）面を機械研磨して後に，HNO_3：HF＝

5：3の混合溶液中で化学研磨した試片をwet Oxygen中で1100℃，2時間酸化した。この操作によって約2000Å の SiO_2 被膜をうる。この上に直径約1.2mmの円形のAl電極を蒸着する。Si waferの他の面の酸化膜を除去してOhmic Contactを作る。

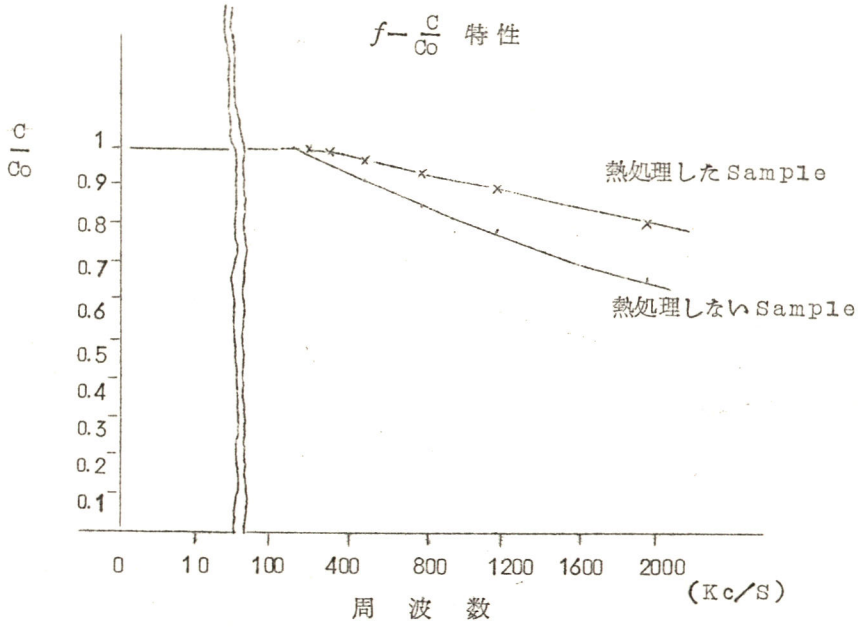
Ohmic ContactはAlを用いたが，この上にさらにNiを蒸着してAlの酸化をふせぐ。

この試片について電気容量とQ値を測定する。Si 側が負になるように充分高いバイアス電圧を与えた時の容量は，試料がn型の場合には，酸化膜のみによる容量であることが知られている。

実験結果の一例を図1に示したが，きわめて興味のあるのは，容量が著るしい周波数依存性をもつことである。

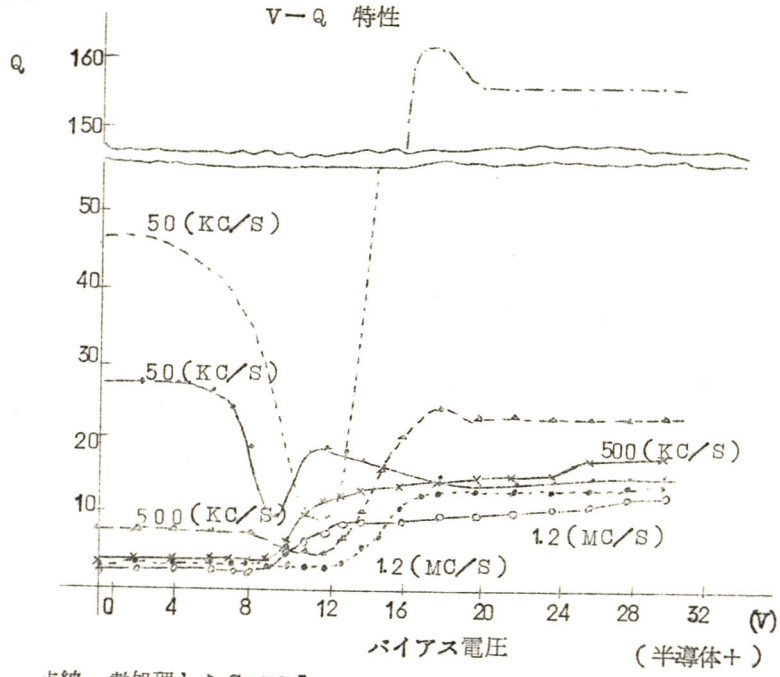
この酸化膜を真空中で650℃で150分熱処理すると図1に示すように周波数依存性は著るしく改善されるが，Ar中での熱処理では変化は認められなかった。

さらにQ値のバイアス電圧依存性を調べると図2のようになる。熱処理によってQ値は著るしく大きくなり，酸化膜中での誘電損失が減少することがわかる。特に50KC/Sのような低周波でQは著るしい変化を示す。このことは酸化膜の中に低周波において著るしい損失を示す欠陥が存在することを予想させ，これは真空中の熱処理によって減少するものと予想されるが，現在のところその実体は不明である。



Co 低周波における酸化膜のキャパシテー

図 1



点線　熱処理したSample
実線　熱処理しないSample

図　2

C218　スパッタリングによる硫化亜鉛薄膜

岐阜大学工学部　立木　正泰・吉田　義男

目的　薄膜ＥＬ素子の作成に反応性スパッタリング法を利用しようと試み，まずその基礎研究として，硫化亜鉛のみの良好な薄膜を得ることを目的とし，以下のような実験，検討を行なった。

方法　まず真空用ベルジャー内に陰極としての亜鉛板を下方に置き，上方ステンレス陽極板の直下にガラス基板を設置した。一度10^{-3} mmHg以下の高真空に排気した後，ニードルバルブによって目的の混合ガスを導入して適当な真空度に保ちながら，目的の印加電圧を加えてスパッタリングを行なった。この場合，表1に示す条件によって印加電圧，混合ガス比などの影響を調べた。また得られた薄膜は，膜厚，透過スペクトル，X線回折像などを測定し，さらに電子顕微鏡によって膜面を観察した。

表 1　スパッタリング条件

	a	b	c
印加電圧（KV）	0.9〜1.3	1.2	1.2
混合ガス比（H_2S:Ar）	1：1	3:1〜1:3	1：1
スパッタリング時間（min）	30	30	30〜60
真空度（mmHg）	1.5×10^{-1}	1.5×10^{-1}	1.5×10^{-1}
電流密度（mA/cm²）	—	—	0.48
極間距離（mm）	33	33	33

結果　表1のaの条件でスパッタリングを行なった結果を図1に示す。電流密度は印加電圧および真空度（mmHg）にほぼ比例して増減するが，膜厚の生長はある電圧以下ではかなり遅くなることが認められた。印加電圧は逆にあまり大きくするとスパークが生ずるので，条件aの場合は1.2KVあたりが適当であることがわかった。

図2は表1中bの条件の場合を示すもので，H_2S：Arの体積比が1：2の場合が電流値，膜厚ともに最大となることがわかった。なおこの実験で得た薄膜について可視部における透過率を測定した結果，薄膜特有の干渉波形が現われこれによって膜厚の測定を行なったが，透過率は短波長側で約50％長波長側で70〜95％であった。

その他，X線回折像の結果より，結晶構造はほとんどβ-ZnSであること，結晶子の大きさがスパッタリングの条件によってかなり影響されることなどが認められ，また電子顕微鏡による表面の拡大写真を撮ったので，これらの結果についても報告する。

MEMO

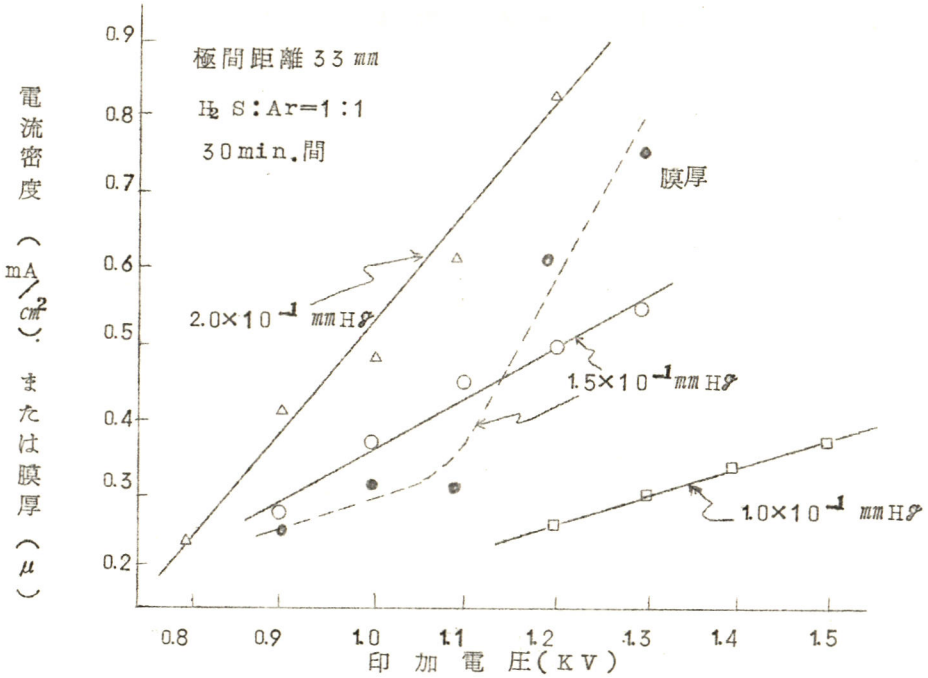

極間距離 33 mm
H₂ S : Ar=1 : 1
30 min.間
膜厚
2.0×10⁻¹ mmHg
1.5×10⁻¹ mmHg
1.0×10⁻¹ mmHg
電流密度（mA/cm²）または膜厚（μ）
印加電圧（KV）
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5

図　1

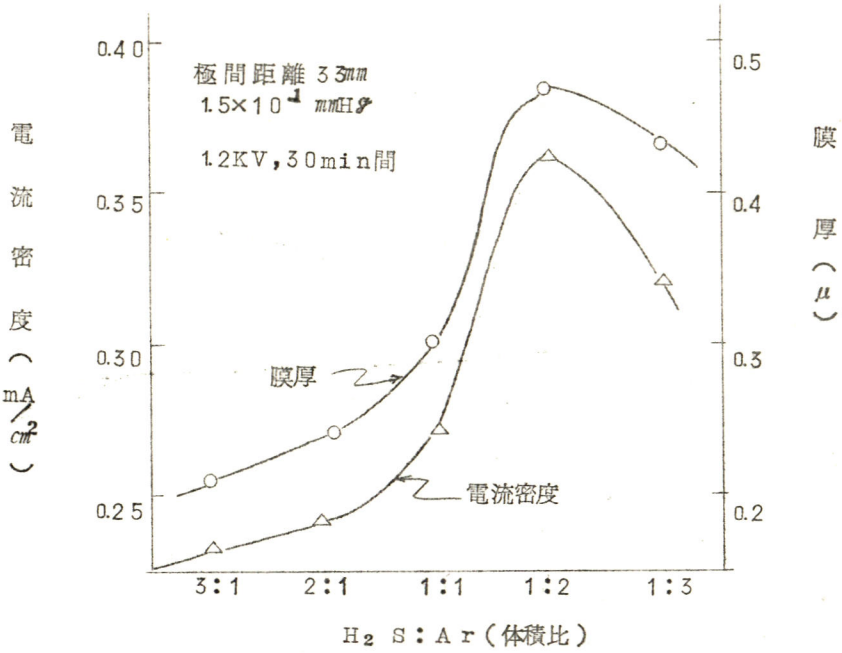

極間距離 33mm
1.5×10⁻¹ mmHg
1.2KV, 30min間
膜厚
電流密度
電流密度（mA/cm²）
膜厚（μ）
H₂ S : Ar（体積比）
0.40
0.35
0.30
0.25
0.5
0.4
0.3
0.2
3 : 1
2 : 1
1 : 1
1 : 2
1 : 3

図　2

C219 熱分解炭素薄膜の電気的特性

多摩電気工業㈱　中本　善万

目的　炭化水素を真空中で熱分解して得られる炭素薄膜の抵抗値変化を熱分解中に測定し，「熱分解温度」「炭化水素の種類」などによる影響について検討する。さらに薄膜の抵抗温度係数を測定し，これに及ぼす影響についても検討を行なう。

方法　真空法熱分解炉内に7φ×23mmのムライト系磁器を固定しその両端から端子を取って炉外の抵抗計に接続して，熱分解時の抵抗値変化を測定した。次に螺旋状切削法により各試料の抵抗値を約800倍に上げ，表面を塗装後，温度差100℃における抵抗温度係数を測定した。上の実験試料磁器の近くに透明石英板（1×10×20mm）を置いて，それにも薄膜を析出させ，比抵抗の測定も行なった。また1ロット200本，15ロットの磁器を用いての実験も行なった。

結果　透明石英板上に析出した膜については比抵抗の測定を行なうとともに，その構造を検討すべく電子顕微鏡観察も行なったが，判然とした差異を認めるまでには到らず，現在もなお検討中である。

1. 熱分解温度の影響　目標温度（900℃，1000℃，1100℃）に10分間保持後，n－ヘキサンを0℃に保ちつつ約0.6cc／分の速度（真空度・15mmHg）で速入し，抵抗値変化を測定した。結果は図1に示す。透明石英板上に析出させる場合には，炭化水素の蒸気密度を上げる必要から排気側のコックをしぼり，約0.4cc／分の速度（真空度・約30mmHg）で速入した。この場合は熱分解温度を900℃から1100℃まで50℃おきに5種類取った。その結果比抵抗の熱分解温度による差は認められなかった。抵抗温度係数への影響は認められた。また多量実験から抵抗温度係数の膜厚に対する依存度の大きい事もうかがわれる。

2.炭化水素の種類による影響　熱分解温度を1000℃とし，送入中の炭化水素温度はノナン，ブチル・アルコールを20℃にした以外すべて10℃に保持した。炭化水素の種類と送入時の抵抗値変化の関係（図2参照）から明らかなように抵抗値の降下速度に大きく影響する。しかし抵抗温度係数に差異が認められない所から薄膜は大体類似の構造をしているものと思われる。

以上を要約すると

A　熱分解温度は炭素薄膜形成速度および抵抗温度係数に影響を与える。

B　炭化水素の種類は炭素薄膜形成速度に影響を与えるが抵抗温度係数には影響しない。

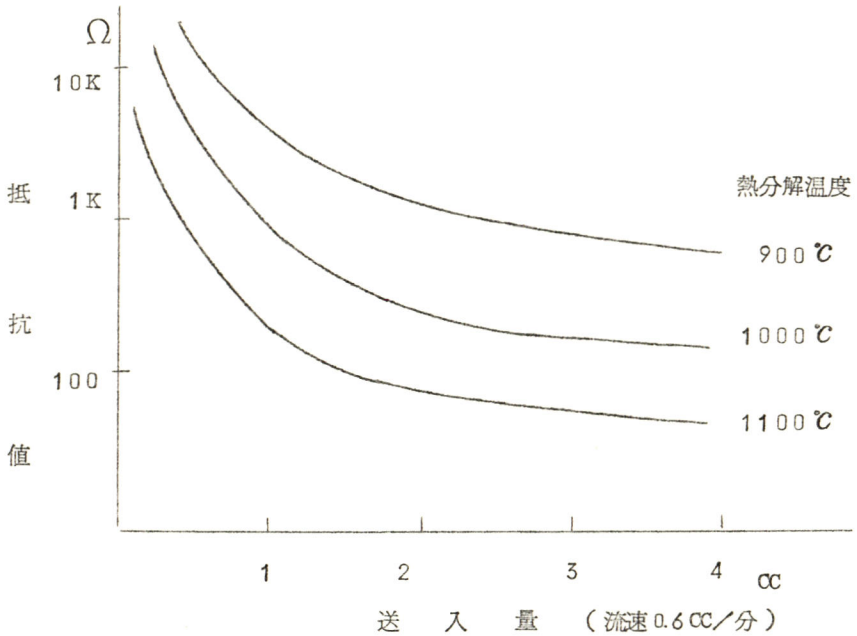

Ω
10K
1K
100
抵
抗
値
熱分解温度
900℃
1000℃
1100℃
1
2
3
4
cc
送　入　量　（流速0.6cc／分）

図　1

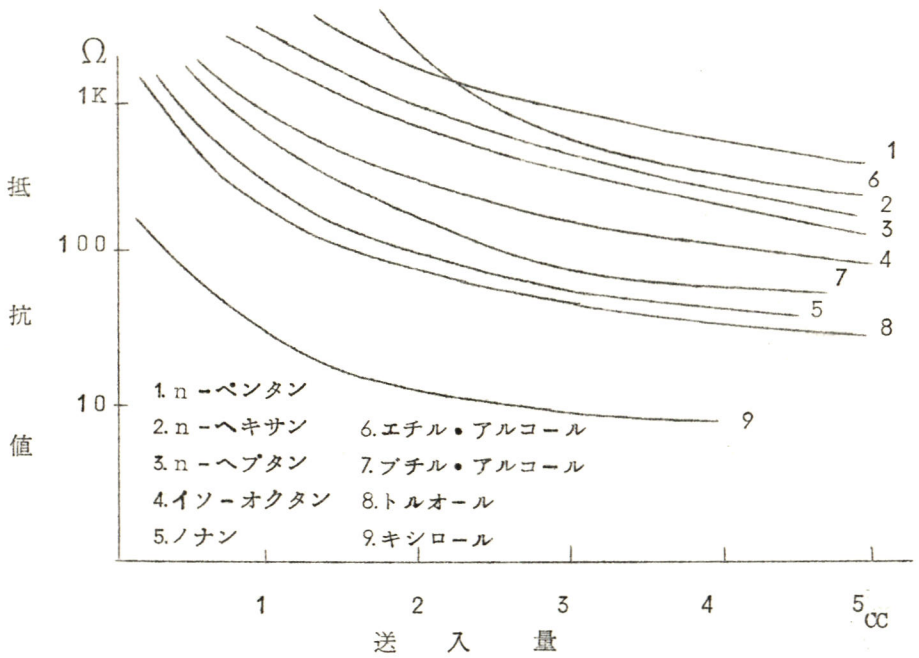

Ω
1K
100
10
抵
抗
値
1
6
2
3
4
7
5
8
9
1. n－ペンタン
2. n－ヘキサン
3. n－ヘプタン
4. イソ－オクタン
5. ノナン
6. エチル・アルコール
7. ブチル・アルコール
8. トルオール
9. キシロール
1
2
3
4
5
cc
送　入　量

図　2

C220 硫化亜鉛螢光体におけるマンガンと銅との発光に対する関係

静岡大学電子工学研究所　高木　克己・真砂　健二

目的　ZnS：Mn：Cu螢光体は橙色の紫外線刺戟螢光（ＰＬ）および電場発光（ＥＬ）を示すが，付活剤であるマンガンおよび銅の導入方法を変えることにより，その発光特性に著しい変化を与える。これらの現象を検討し，その結果より銅による中心とマンガンによる中心との関係を推論することを目的とする。

方法　主として青色発光および緑色発光のＺｎＳ：Ｃｕ螢光体（それぞれbl-ZnS：Cu，gr-ZnS：Cuと略記）にマンガンを添加して加熱により拡散させ，得られた橙色発光のZnS：Cu：Mn螢光体の種々の発光特性および吸収等を測定した。

結果　bl-ZnS：Cuにマンガンを拡散させた（bl-ZnS：Cu＋Mnと略記）場合は，焼成温度の増加と共に青色発光が減じて橙色発光が増大し，1000℃では橙色発光のみとなる。

それに対しgr-ZnS：Cuの場合（gr-ZnS：Cu＋Mnと略記）は，添加マンガン量が10^{-3} g/gZnSでは，1050℃までは緑色発光にわずかな橙色発光が加わり，1100℃になると緑色発光が消滅し青色発光が現われ，それと共に橙色発光が急激に増大する。しかし添加マンガン量が10^{-2} g/gZnSでは焼成温度が1050℃以下でも温度の増加と共に緑色発光が減じ，相当強い橙色発光を示すようになる。

bl-ZnS：CuとgrZnS：Cu+Mnの橙色発光には次のような差異のあることが分った。すなわち前者はＥＬを示すが後者は示さない。さらに前者のＰＬ（365mμ及び436mμ励起），Ｅ．Ｌ．および残光の各スペクトルは，そのピークがすべて約580mμであるが，後者では436mμ励起によるＰＬおよび残光の各スペクトルはそのピークが580mμより長波長側にのびる。なおＰＬの経時変化，温度特性，ＥＬの周波数特性などからその長波長側ピークが約610mμであることが分った。

銅による緑色発光は約380mμに吸収を示す中心（Ｂと仮称）と約430 mμのそれ（Ｇと仮称）とにより行なわれ，青色発光はＢ中心のみにおいて行なわれる[1]。そしてマンガンの存在する時は，Ｂ中心で吸収されたエネルギーの一部が直接マンガンによる橙色中心に移行して580mμの発光を行ない，残りはＧ中心を経て橙色中心に移行して610mμの発光をする。また，銅あるいはマンガンによりＧ中心が破壊されてＢ中心のみ存在する時は，Ｂ中心で吸収されたエネルギーが直接橙色中心に移行して580mμの発光をするものと考えられる。

(1) 高木他　日本化学会１７年会報告（昭３９）

C221 ヨウ化水銀の光伝導

宮崎大学工学部　竹井　国雄・串間　弘章

目的　HgI_2は試料が容易に手に入り，簡単に昇華精製でき，大きな単結晶を成長させることができ，大きな光電流を示すことがわかったので，光伝導の基礎的現象を考察するのに都合が良い。Bube(Phys.Rev.Vol.106,703,1957)はHgI_2の光伝導につき詳細に実験しているが，われわれの結果は多少異なった結果を得た。

方法　日化第17年会にて赤色硫化水銀の光伝導につき報告したときの装置を改良して，昇華精製したHgI_2の単結晶をガラス板上に固定し，インヂウム電極をつけ，極間に直流800V／cmを印加し，廻転セクターで映写用タングステンランプの光を断続しながら試料を照射し，流れる光電流を岩崎通信機製シンクロスコープで観測した。また回路に直列に東亜電波製高感度直流電流計を入れ，まず試料を液酸で冷却した後，10分間570mμの光で照射した後，光を遮断し，試料の温度を時間的に上昇させながら熱刺戟電流を観測した。

結果　試料の温度を液酸から＋50℃まで変化させ，また試料面の光の照度を加減しながら，観測して得た光電流～温度～照度の曲線の一例を図に示す。半導体の常として試料が異なるとこの図と多少異なる結果を示した。図の点線で示す光電流の山の頂点の温度の逆数と，そのときの光電流の対数との間には直線関係が示され，その傾きから増感センターの充満帯上の距離として0.17eVを得た。これはBubeの値の0.5eVと異なる。また，熱刺戟電流の実験から暗電流の増加する温度Tm(°K)として，148,181,222,252,268,277,286,293,303°Kを観測した。脱出周波数ν_0を10^{12} sec^{-1}とおくとこれらからトラップの深さとして，それぞれ，0.35,0.43,0.53,0.60,0.64,0.66,0.68,0.70,0.72eVが計算された。($E=kTm\ln\nu_0$)これはBubeの値と大体一致する。

MEMO

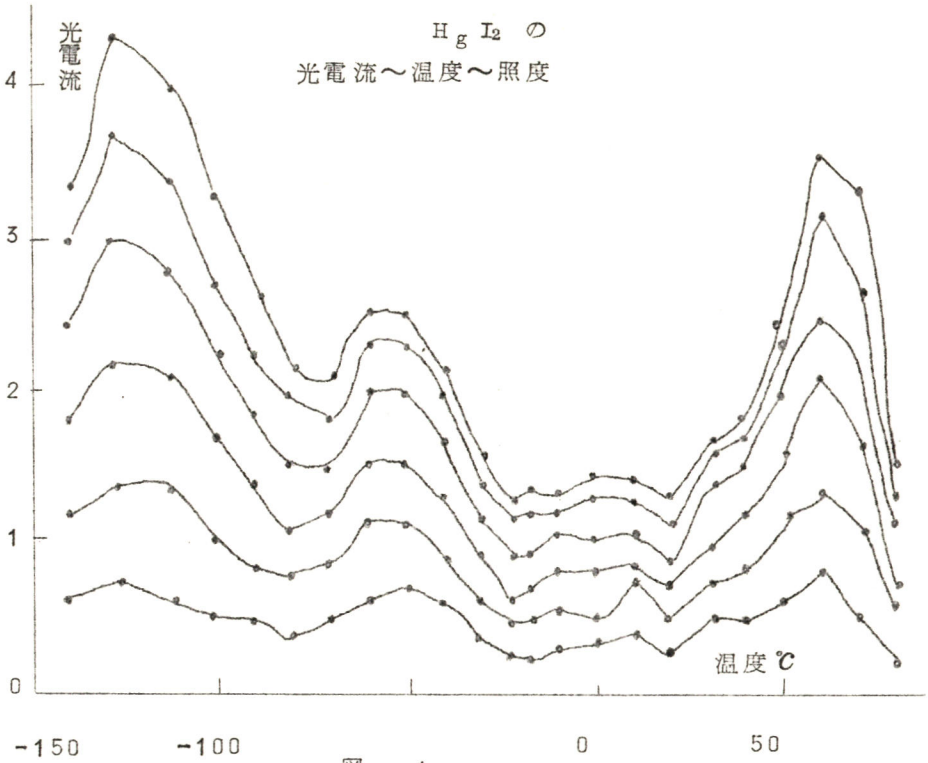

光電流
H_gI_2 の
光電流～温度～照度
4
3
2
1
0
温度 ℃
-150
-100
0
50

図　1

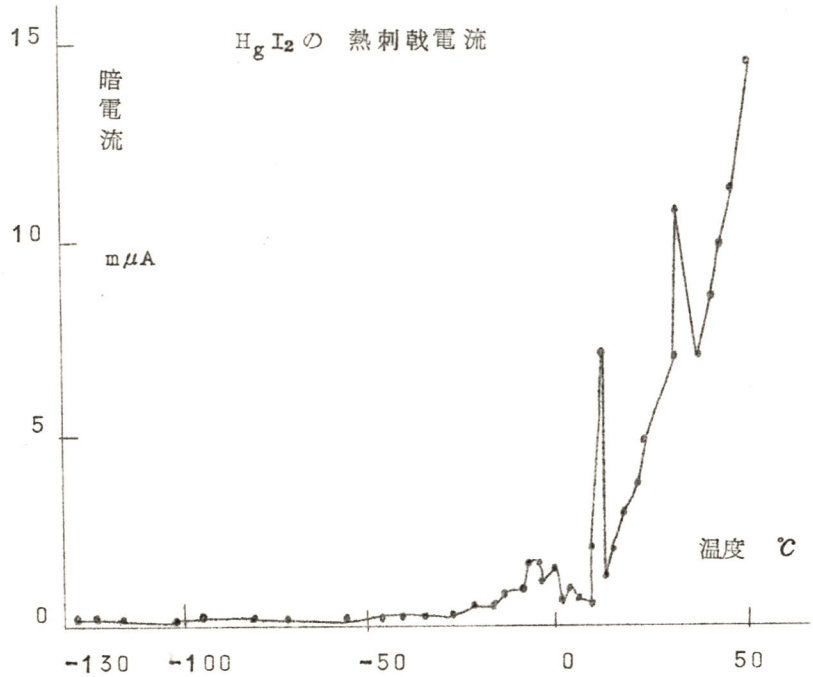

H_gI_2 の　熱刺戟電流
暗電流
mμA
15
10
5
0
温度　℃
-130
-100
-50
0
50

図　2

C222 セレン光電池におけるクリープ現象について(才2報)

富士写真光機㈱　前沢　秀憲

目的　前報ではセレン光電池におけるクリープ現象(一定光束の照射に対して光電流のゆるやかな増加，あるいは減少)が電気露出計との連動機構によるカメラ写真撮影に際してどのような問題を提起するかについて検討するとともに，この現象を解析し対策について考察した。

それらの研究によればこの現象はセレン表面へのカドミウムスパッタ条件によって，もっとも影響されることが確認された。今回は主としてスパッタ条件とクリープとの関連性について検討するものである。

方法　1. 放電ふんい気の組成とクリープとの関係

カドミウムスパッタの際のガスふんい気を異にする各種試料を作って，クリープの度合いを調べた結果について述べる。なお実験の説明にさきだちセレン光電池の構造を図1に示すようなものと考えた。

2. ガス流量とクリープとの関係

最近カドミウムのスパッタはアルゴン＋空気のふんい気中で行なうが，スパッタ中のガス流量によっても光電特性に差があるので，体表的な2種のガスについて流量を変化して実験をした。

3. スパッタ電流とクリープとの関係

光電特性がさほど低下しない範囲で，スパッタ時の電流を変化することによって作られた光電池のクリープの差異を調べた。

4. フォーミングのクリープに及ぼす影響

電気フォーミングと熱フォーミングを行なうことにより，クリープがどう変化するかを調べた。

5. クリープの経年変化について

クリープも経年的に減少してゆくことが知られているのでこれについて調べた。

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) アルゴン＋空気混合気中でのカドミウムスパッタでは，空気の混合比が増すほどクリープもふえる。

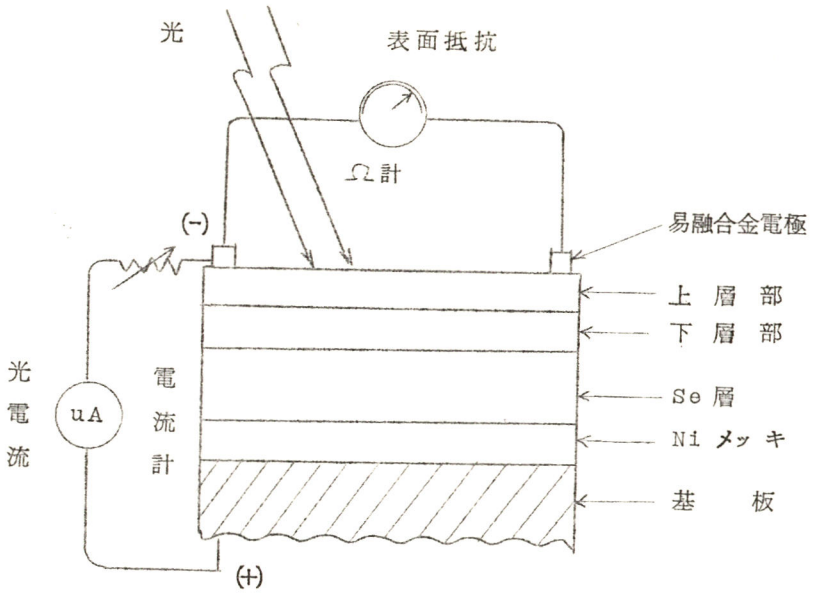
2) スパッタ中のガス流量は少ないほうがクリープも少なくなる。

3) スパッタ電流は大きいほうがクリープを減少させる。

4) (+)の電気フォーミングを行なうことによってクリープを減少させることができる。

5) スパッタ後行なう熱フォーミングは90〜150℃の範囲内では温度の高いほど効果的である。

6) セレン光電池を日光曝射することによってクリープを減少させ，かつ特性を安定させることができる。



セレン光電池の構造

図 1

昭和４１年４月５日

第３３回大会学術講演会講演要旨集

定価　　８００円

社団法人　電 気 化 学 協 会

東京都千代田区有楽町１－３・電気倶楽部ビル内

電話（201）0869・0897

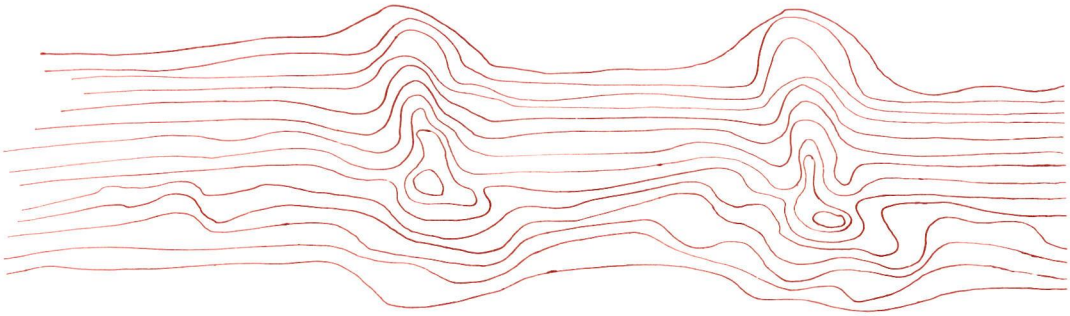
綜合経営

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

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

長い線でも　同じ細さに



かき始めも　先端がくずれない

途中でもかき減りが少ない

９Ｈ－６Ｂ　１７硬度　１ダース￥600

三菱鉛筆

ことしのテーマは　この3っです

つよい鉄——これこそ'66年のテーマです。

サビに負けない鉄

使いやすい鉄——

超高層ビルやハイウエイは　鉄に　いままでより数倍の〈強さ〉を求めています。鉄道やモーター・カーは鉄に　湿気や大気汚染にさらされても〈サビない美しさ〉を求めています。そしてすべての建設工事は　鉄に　プレハブ化された〈使いやすさ〉を求めています。

《つよい鉄》《サビに負けない鉄》《使いやすい鉄》

もりだくさんな問題のなかでもこの3つこそ　鉄鋼メーカーの大きな課題です。それを解決し　のびゆく産業の期待にこたえるため　八幡製鐵が日本鉄鋼界ではたす役割にご期待ください。

マルエス　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