講演要旨集

電気化学協会

第35回大会

日本曹達株式会社

（二本木工場全景）

創　立　大正9年2月

資本金　30億円

取締役社長
今　井　博

1. NaOH 生産能力

水銀法	9,352 t/月
隔膜法	4,020 t/月
計	13,372 t/月

2. 電解槽型式

隔膜式；日曹複極式竪型電解槽

水銀法；日曹式水平水銀法電解槽

● 沿革と歴史

当社は新潟県下，妙高山麓の二本木工場を発祥の地とし，電解カセイソーダ，晒粉等の製造を目的として，大正9年2月に設立されました．

その後，電解カセイソーダ生産の際に副生する塩素，水素を高度に利用して，漸次各種工業薬品の製造に成功，逐年工場規模を拡大する一方，昭和初頭より相次ぐ増資，合併等により，化学のみならず，鉱山，金属，石油，機械等の各分野にわたり，40数社の傍系会社を傘下に収め，日曹コンツエルンを形成するに至りました．その後，昭和16年に企業整備を行ない，更には戦後の集中排除法による第二会社設立等により，経営の合理化を推進し，昭和40年12月には，従来当社の非鉄金属精錬部門として，鉛・亜鉛等の生産を続けてきた会津工場を独立会社とし，化学専業体制を確立，現在は各種工業薬品，農薬，医薬，油脂等を生産する総合化学会社として，各業界をリードしております．

当社の事業場のうち，二本木工場は最主力工場となっています．広大な敷地に水力発電，火力発電を備え，隔膜法，水銀法による電解カセイソーダから無機，有機薬品，そして石油化学製品ポリエーテルまで各種の工業薬品を製造しています．その他にも農薬のDDT，BHC，リンデン等の原薬および製品の生産を行なう総合工場であります．

高岡工場は昭和9年，二本木の姉妹工場として建設され，水銀法電解カセイソーダを基幹とし，有機薬品や石油化学製品のウレタンフォーム原料まで塩素を高度に利用した工業薬品，そして「日曹の農薬」としておなじみのサッピランやニッソール等の農薬を製造しております．

一方昭和34年11月，神奈川県大磯町に生物研究所を開設し，農薬の新規開発・研究を行なっております．また，昭和35年11月には新潟市内に青酸法（世界で三番目，我国で最初）による青化ソーダとその誘導品の生産を目的とした新潟製造所を設立致しました．

当社は以上の如く多年にわたる経験と絶えざる技術の研鑽，品質管理の結果，昭和29年工業標準化優良工場として，通産大臣賞およびデミング実施賞を受賞し，その業績は高く評価されておりますが，需要家各位のご要望におこたえすべく，一層の品質向上，新製品の開発に努めております．

本　社	東京都千代田区大手町2丁目4番地 電　話　(211) 2 1 1 1 (大代表)
大阪支店	大阪市東区北浜2丁目90番地
営業所	札幌・仙台・名古屋・福岡・新潟
二本木工場	新潟県中頸城郡中郷村
高岡工場	富山県高岡市向野本町300番地
新潟製造所	新潟市松浜町字小麦畑町3635番地
生物研究所	神奈川県中郡大磯町大字東小磯

≪一般営業品目≫

無機薬品；カセイソーダ・高度晒粉・ハイクロンカセイカリ・炭酸カリ・四塩化炭素・塩化アルミ・塩化石灰・青化ソーダ・ハイドロサルファイト

有機薬品；高級アルコール・オルトアミド・ホワイテックス・ポリエーテル・TDI

医　薬；ナフチオメート・スルフイソキサゾール

農　薬；DDT・BHC・リンデン・PCP・サッピラン・DDVP・ミカジン・ミルベックス・ニッソール・アミホス

LINEAR SCANNING UNIT

設定電位自動加減装置・LSシリーズ

（横浜国立大学工学部高橋研究室御指導）

LS-1D

概　説

本装置は定電位電解装置（PSシリーズ）の付属装置であります。電位を時間に対し一定速度で変化させながら，電位と分極電流との関係を求める電位走査法（POTENTIAL SWEEP法）は，時間の要素を含めて電位と分極電流との関係を求める方法としてすぐれた特徴があり，最近さかんに行なわれ定電位電解装置の主要な使用法となっています。

定電位電解装置（PSシリーズ）に本装置を付加し，XY－記録計あるいは一般の時間軸の記録計を使用して，走査速度範囲が100位にもおよぶ電位走査法を行うことができます。

特　徴

(1) 時間に対する直線状の電位走査は勿論，任意の電位で折り返えす三角波走査が自由にできます。

(2) メーターリレーを用いた自動反転回路を内蔵していますので、設定された電位走査範囲内を繰返し何回でも三角波走査ができます。

(3) 手動返転回路も内蔵していますので，必要に応じてどの電位でも走査方向を変えられます。

(4) 極性切替の必要がないため，0付近を中心とする（±）の連続走査が容易です。

Specifications　Specifications

Standard potential range:	＋5V	0	－5V		
Sweep speed (per 1000mV):	5sec.	10sec.	20sec.	30sec.	40sec.
	50sec.	60sec.	120sec.	240sec.	480sec.

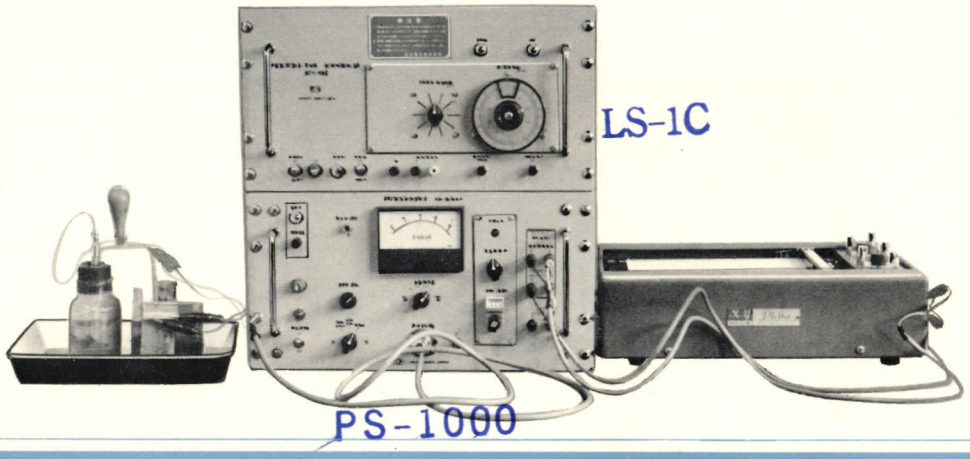
北　斗　電　工　株　式　会　社

本　　社　東京都目黒区碑文谷4の22・電話　東京(712) 4157
工　　場　厚木市上依知字上の原3028・電話　厚木 (85) 1014
大阪工場　大阪府吹田市字山田下2083・電話　大阪(388) 5701

Standard potential range:	+5V	0	−5V		
Sweep speed (per 1000mV):	2.5min	5min	10min	15min	.20min
	30 min	40min	60min	120min	240min

POTENTIOSTAT

定電位電解装置ＰＳ―シリーズ （横浜国立大学工学部高橋研究室御指導



概　説

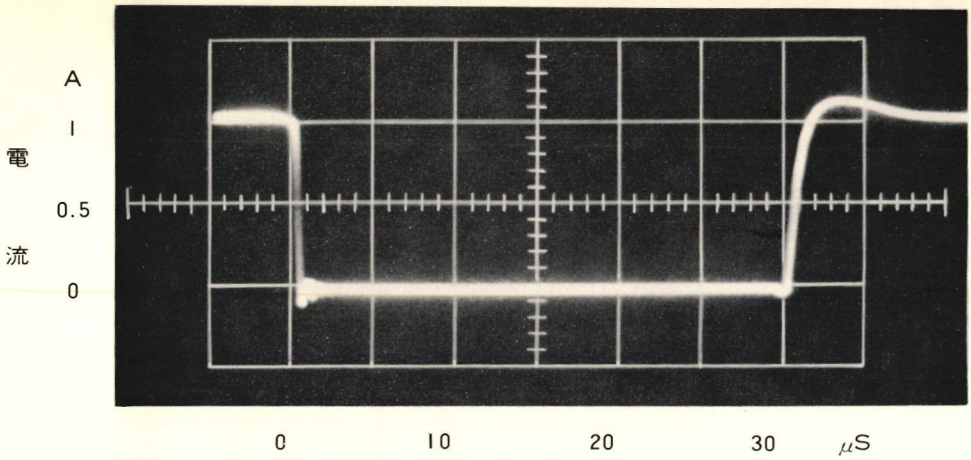
各種の無機，有機の電解反応や，金属のメッキあるいは，溶解反応，腐蝕反応など，これらはすべて電極表面で起る電気化学反応であります。これらの反応に速度を制御して選択的な反応を行なわせたり，あるいはその反応の機構の解明を行ったりする場合には，電極電位を規正して電解を行う定電位電解法によらねばなりません。これに必要な定電位電解装置は，内外各方面で広く採用されるようになり，最近では，すぐれた研究成果がつぎつぎと発表されて，電極反応は次第に解明され，定電位電解装置の採用により電極反応は自由に制御されようとしております。
当社のＰＳシリーズはこの傾向に副ひ各方面の御要望に答えて開発されたものであります。

特　徴

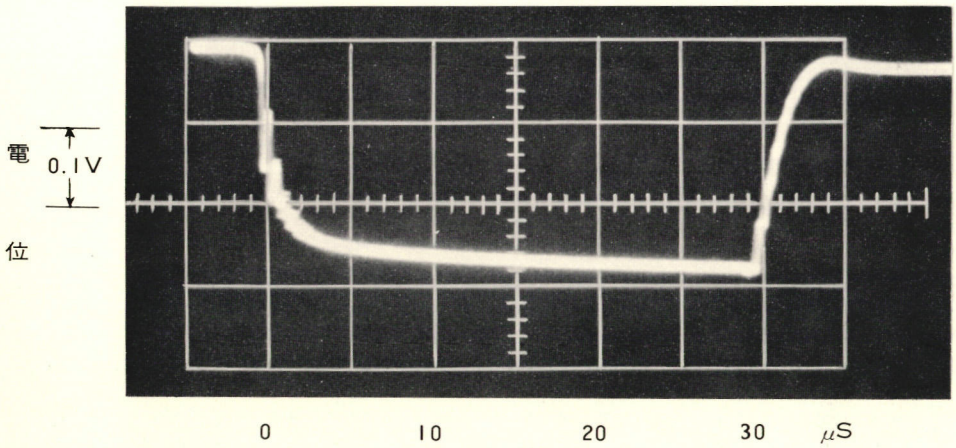
(1) 本装置は全トランジスタ化により，高性能と小型化並に取扱簡易といふ点に重点が置かれていますので，調整個所は無くて取扱に便利なように設計製作されており，電池などは一切不要です。
(2) シリコントランジスタの採用や充分余裕のある回路部品の採用により過負荷にも耐える設計がなされており，過酷な使用条件での御使用にも充分耐える性能を持っております。
(3) 保護回路を内蔵していますので短絡等による損傷はありません。
(4) 記録計接続用の回路を内蔵していますので記録計との接続は付属コードのみで容易に接続できます。

Specifications

	PS-500	PS-1000	PS-3000	PS-5000
Control system	Fully transistorized, negative feedback current control			
Maximum electrolytic current	0.5 A	1 A	3 A	5 A
Output voltage	10 V	15 V	24 V	24 V
Potential range	(±) 3V	(±) 3V	(±) 3V	(±) 3V
Potential accuracy	Within 2mV	Within 2mV	Within 2mV	Within 2mV
Rise time (1)	Within 2×10^{-4} (with pure resistance load, maximum electrolytic current)			
Rise time (2)	Within 5×10^{-3} (capacitance load)			
Input resistance	Greather than $10^7\Omega$	Greather than $10^7\Omega$	Greather than $10^7\Omega$	Greather than $10^7\Omega$
Ammeter minimum scale	2μA	2μA	20μA	20μA
Input power supply u	100VAC	100VAC	100VAC	100VAC
Size (width)	480mm	480mm	480mm	480mm
Depth	300	300	500	500
Height	250	250	350	400
Weight	16	18	45	55



電流波形　時間



電位波形　時間

CIシリーズによる測定例　アルカリ水溶液中におけるニッケルの水素過電圧，電位波形には電流遮断後2μS以内に減衰するIR降下とそれにつづくゆるやかな過電圧の減衰が観測される。

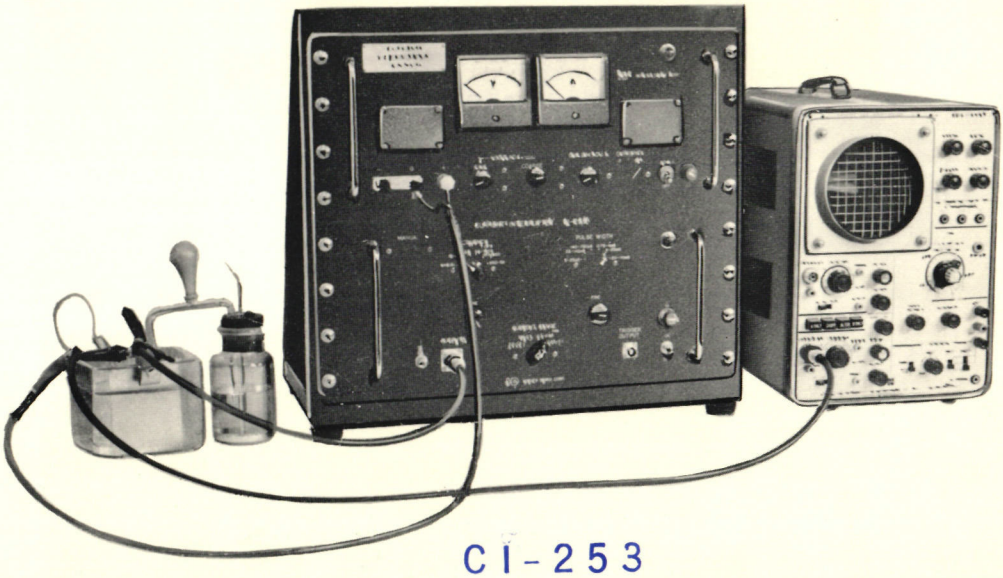
北斗電工株式会社

本　　社　東京都目黒区碑文谷4の22・電話　東京(712) 4157
工　　場　厚木市上依知字上の原3028・電話　厚木 (85) 1014
大阪工場　大阪府吹田市字山田下2083・電話　大阪(388) 5701

CURRENT INTERRUPTER

分極過渡現象測定装置・CI—シリーズ

（横浜国立大学工学部高橋研究室御指導



CI-253

概　説

本装置は，トランジスタ式の定電圧・定電流装置によって一定電圧あるいは一定電流で電解を行い，この電流を一定間隔のパルスで断続するものであります。電解電流が遮断される時間(パルス幅，オフ時間)および遮断の繰返し周期(パルス繰返し周波数)は，測定の要求に応じて広範囲に自由に調節できます。

特　徴

本装置は全トランジスター方式の所謂オールソリッドステートであり，とくに低電圧，大電流の電解用カレントインタラプターのスイッチング用として最適なるシリコントランジスターを使っておりますから大きい出力電流のものでも比較的に小型であり取扱も非常に簡便に造られています。

Principal Specifications

	CI-2515	CI-253	CI-255	CI-2510
Output voltage	0—25V	0—25V	0—25V	0—25V
Output current	1.5A	3 A	5 A	10A
Pulse frequency		1.2μs to 110ms		
Pulse width (off time)		Below 0.5 μs		
Rise time		Below 2 μsec.		
Input power supply		100V A.C. 50c/s or 60c/s		

(In addition to the above specifications, orders are also accepted for devices for differenct specifications such as pulse width, rise time, etc.)

Electrolytic current:
15 μ to 150 μ
Variable
10 c/s to 5000 c/s
variable

Current: Time (μs.)
Current Waveform

Potential: Time (μs.)
Potential Waveform

★第35回大会学術講演会★

講　演　要　旨　集

と　　き：昭和43年4月6，7日

ところ：富山大学教養部

☆　　☆　　☆

1. 理論電気化学・工業物理化学……(A)
2. 有機電気化学……(A)
3. 電　気　分　析……(A)
4. 電着・表面処理……(B)
5. 工　業　電　解……(C)
6. 電　　池……(B)
7. 腐　食・防　食……(C)
8. エレクトロニクス・電気材料……(D)
9. 製　　錬……(C)
10. 高温化学・溶融塩……(D)
11. 放電化学・放射線化学……(C)

☆　　☆　　☆

☆ 第 35 回 大 会 学 術

と き：4 月 6 日（土），7 日（日）

	A 会 場	B 会 場
第 1 日 6 日（土） 9.00～15.00	1. 理論電気化学・工業物理化学 A101～121	6. 電池 B101～121
第 2 日 7 日（日） 9.00～16.15	1. 理論電気化学・工業物理化学 A201～211 3. 電気分析 A212，213 2. 有機電気化学 A214～225	6. 電池 B201～206 4. 電着，表面処理 B207～224

第 1 日

A 会 場

［理論電気化学，工業物理化学］

(9.00～9.45)

A101 ルギン管の研究　京大工教養　日根文男，°保田昌樹

A102 Potential sweep method による電流-電位曲線の水素領域の理論的解析　北大触媒研　喜多英明

A103 電解質溶液における電極面への吸着と電解反応（IV）白金極における金属カチオンの吸着特性　東芝中研　高村　勉，°持丸房子

(9.45～10.30)

A104 レジストクーロメトリー法による電極反応機構の研究（4）蒸着白金膜電極上の酸素の吸着と脱着　東大教養　清水　恒

A105 レジストクーロメトリー法による電極反応機構の研究（5）酸素発生の電極反応機構　東大教養　清水　恒

A106 レジストクーロメトリー法による電極反応機構の研究（6）定電流電解における蒸着白金膜電極の表面状態の変化　東大教養　清水　恒

(10.30～11.00)

A107 半導体の光電極反応（第 3 報）TiO_2 電極における光増感電解酸化と ZnO 光電極反応との比較　東大生研　°藤嶋　昭，本多健一，菊池真一，桑山裕夫

A108 回転円板電極でみられるヨウ素/ヨウ素イオン対の分極特性　松下電器中研　°浅井公明，福田雅太郎

(11.00～11.30)

A109 ハロゲン電極反応における白金の活性化と表面酸化層との関連について　横浜国大工　富田生夫，°高橋正雄

A110 定電流非定常法・ESR 迅速測定法による有機電解初期過程の研究　東大工　平沢　冷，向坊　隆　日本電子　長谷川秀夫，丸山哲男

(11.30～12.15)

A111 金の表面酸化層の研究　阪市大工　五百井正樹，長浦茂男

A112 インピーダンス測定による酸素電極反応の研究 III（コールコールプロットにおける円弧の回転角 θ について）　阪市大工　°井関　進，大橋邦夫，長浦茂男

A113 インピーダンス測定による酸素電極反応の研究 IV（アルカリ溶液中での酸素発生反応について）　阪市大工　°井関　進，大橋邦夫，長浦茂男

……

(13.00～13.45)

B 会 場

［電　池］

(9.00～9.45)

B101 電解二酸化マンガンの結晶構造　鉄興社　°西沢茂郎，小柴淳治

B102 二酸化マンガン電解合成時の陽極挙動　福井大工　加納源太郎，増田　実

B103 二酸化マンガン電極の定電流放電曲線の説明とその評価　大工試　°蟻木俊二，三宅義造

(9.45～10.30)

B104 マンガン（IV）イオンよりの二酸化マンガンの生成における陽イオンの影響　鹿児島大工　千野光貞

B105 9 *M*KOH 溶液中における γ-および β-MnO_2 の放電曲線上のステップについて　ユニオンカーバイド，パーマ研　°小沢昭弥，R.A. パワーズ

B106 NaOH 溶液（1-19 M）中における Mn(II) と Mn(III) のポーラログラフについて　ユニオンカーバイド，パーマ研　°小沢昭弥，R.A. パワーズ

(10.30～11.00)

B107 アルカリ溶液中での亜鉛の不働態化　湯浅電池　°丸井孝夫，中世古信郎　阪市大工　大橋邦夫，長浦茂男

B108 銀・塩化銀電極の分極特性に関する研究　横浜国大工　平川　武，°尾上秀夫，松野武雄

(11.00～11.30)

B109 亜鉛のカ性カリ溶液中における分極特性に関する研究　同志社大工　°稲田圀昭，山下正通，窪川真男

B110 アルカリ浴からの亜鉛の電析　大工試　°樋口俊一，三宅義造

(11.30～12.15)

B111 アルカリ蓄電池における電解液添加剤の挙動　鉄道技研　°杉田蔵信，大熊四郎

B112 電位走査法によるアルカリ溶液中の多孔質銀電極上での酸素の電気化学的還元　松下電器中研　°吉野庸三，関戸　聡

B113 白金上の電解液薄膜における酸素のカソード反応　同志社大工　°小林茂雄，山下正通，窪川真男

……

講　演　会　プ　ロ　グ　ラ　ム ☆

ところ：**富山大学教養部**（富山市五福）

C　会　場	D　会　場	E, F　会　場
7. 腐食・防食 C101～121	10. 高温化学・溶融塩 D101～121	談　話　会　場
7. 腐食・防食 C201～204 5. 工業電解 C205～218 9. 製錬 C219～221 11. 放電化学・放射線化学 C222～224	10. 高温化学・溶融塩 D201～203 8. エレクトロニクス電気材料 D204～225	談　話　会　場

28 日（土）　9.00～16.00

C　会　場

［腐　食・防　食］

(9.00～9.45)

C101 混成電位の緩和　東工大　春山志郎

C102 金属の不働態皮膜のインピーダンス
神奈川工試　°塩原国雄，佐藤栄一
東北大工　森岡　進

C103 鉄電極表面のエリプソメトリー
—中性溶液中における酸化皮膜のカソード還元—
北大工　°工藤清勝，佐藤教男，岡本　剛

(9.45～10.30)

C104 Al^{3+} イオンの加水分解速度の pH スタットによる決定
北大工　諸住　高，°大橋弘士

C105 フッ酸溶液中におけるニッケルの陽極挙動
京大工　渡辺信淳，中西浩一郎，°張　泰雄

C106 中性溶液における鉄不働態皮膜の経時変化
東工大　°小倉興太郎，春山志郎，長崎久弥

(10.30～11.00)

C107 中性溶液中における低合金鋼の腐食
住友金属中研　°室谷幸成
北大工　岡本　剛，柴田俊夫，佐藤教男

C108 不働態化ステンレス鋼上における過酸化水素の還元挙動
北大工　°柴田俊夫，岡本　剛，斉藤功夫

(11.00～11.30)

C109 中止

C110 人工ピットによるステンレス鋼の孔食生長過程の研究
味の素中研　°鈴木紹夫，北村義治

(11.30～12.15)

C111 Fe-Cr 合金不働態皮膜生成におよぼす pH の影響
東工大　°奥山　優，春山志郎，向　正夫

C112 加速腐食試験溶液中におけるクロムメッキのカソード挙動　阪府大工　°古川直治，巻幡和正，林　忠夫

C113 銅-亜鉛合金の熱電池腐食
慶大工　平島　碩，岸　富也，永井　隆，武井　武

……

(13.00～13.45)

C114 中性水溶液におけるジルコニウムの不働態被膜形成とハロゲンの影響　北大工　°諸住　高，森谷　誠，大橋弘士

D　会　場

［高温化学，溶融塩］

(9.00～9.45)

D101 溶融塩中での金属の電極反応に対する輸送理論の適用
東大工　向坊　隆，朝倉祝治，°北沢宏一

D102 B_2O_3-H_2O 系の電気伝導度
北大理　沢田祥一，°小玉博志，横川敏雄，丹羽貴知蔵

D103 溶融塩浴中の UCl_3 の電導度
東工大原子炉　黒田　正，°持永純一，趙康造

(9.45～10.30)

D104 $MgCl_2$-Mg 系の金属霧に関する研究
金沢大工　°小村照寿，今永広人

D105 AgBr-NaBr 系の熱力学的研究
東大工　°辻　利秀，笛木和雄，向坊　隆

D106 O^{2-} および H^+ をふくむ化学種の存在する塩化物溶融塩中の酸素電極反応および水素電極反応
横浜国大工　°神崎　愷，高橋正雄

(10.30～11.00)

D107 溶融塩浴中の UCl_3-UCl_4 酸化還元電位
東工大原子炉　黒田　正，持永純一，°趙　康造

D108 ボルタメトリーによる LiCl-KCl（共晶）融解塩中の錯体の安定度常数測定（2）
京大工　小島次雄，一瀬光之尉，北村孝道

(11.00～11.30)

D109 LiCl-KCl（共融混合物）系溶融塩中の $MoCl_3$ のポーラログラフィー　金材研　鈴木　正

D110 塩化アルミニウム-塩化アルカリ混合溶融塩の電気化学的研究-第四報- —$AlCl_3$-LiCl 混合溶融塩の蒸気圧—
北大工　本間和雄，°成田敏夫，緑川林造

(11.30～12.15)

D111 NF_3 生成反応の定電位法による研究
京大工　渡辺信淳，°田坂明政，中西浩一郎

D112 LiCl-KCl（共晶）融解塩中のジルコニウムの電気化学的挙動
京大工　西　朋太，一瀬光之尉，°伊藤弘孝

D113 黒鉛陽極による溶融塩化物電解
大阪曹達　金谷泰宏，仁加保幸雄，横田範之
京大工　渡辺信淳，吉沢四郎

……

(13.00～13.45)

A 会 場

A114 リチウムを添加した酸化ニッケル焼結体の分極挙動
阪大工　米山　宏，田村英雄

A115 ゲルマニウムの陰分極効果
早大理工　°井上凱夫，野元成晃，吉田　忠

A116 ゲルマニウム電極と特異吸着イオンを含む電解質水溶液との界面における付加容量の挙動について
東北大工　外島　忍，内田　勇，°原田豊郎

(13.45～14.30)

A117 界面電気の研究（第23報）U効果Ⅱを用いた機械的方法による電気二重層の研究　京大農　°上田静男，浦野信清

A118 ゲルの界面化学的研究（Ⅰ）TiO_2-H_2O系の動電電位に及ぼす電解質の影響
阪大工　田村英雄，°松田好晴，井上敬之

A119 界面インピーダンスの周波数依存性の及ぼす粗さ効果
早大理工　°菊池　剛，野元成晃，吉田　忠

(14.30～15.00)

A120 第一鉄-α, α'-ジピリジル錯体の滴下水銀電極への吸着
京大理　藤永太一郎，伊豆津公佑，°沢本博道

A121 ゼラチンゲルによる $AgNO_3$ の吸着（続報）
金沢大工　柳原麻夫，°谷　威広

B 会 場

(13.00～13.45)

B114 アルカリ溶液中の銀のアノード酸化反応における pH と酸化層の状態について
横浜国大工　柳原隆夫，°高橋正雄

B115 アルカリ溶液中での銀電極反応
湯浅電池　°丸井孝夫，中世古信郎
阪市大工　大橋邦夫，長浦茂男

B116 燃料電池用空気極に関する研究（2）
三洋電機中研　池田宏之助，酒井貴史

(13.45～14.30)

B117 多孔質炭素電極に関する研究（第4報）
福井大工　加納源太郎，°堀田紀好

B118 多孔質液透型電極による溶解酸素のカソード反応（その8）　同志社大工　°市野秀俊，山下正通，窪川真男

B119 液透過型電極による過硫酸のカソード反応の研究
同志社大工　°片岡　功，山下正通，窪川真男

(14.30～15.00)

B120 メタノールのアノード酸化に及ぼす有機添加剤の影響
大工試　高橋祥夫，三宅義造

B121 ヒドラジンの酸化反応における Ni-Co 基体電極の触媒活性　阪府大工　°林　忠夫，浦谷和哉

第 2 日

A 会 場

［理論電気化学，工業物理化学］

(9.00～9.45)

A201 固体イオニクス—固体電解質中のイオン移動度の測定
名大工　高橋武彦，山本　治，°工藤寿士，桑原勝美

A202 有極性溶媒による双極子能率測定法について
青山学院大理工　嘉村裕一

A203 有極性溶媒によるニトロベンゼン等の双極子能率の実測
青山学院大理工　小倉英子

(9.45～10.30)

A204 水の 2100 cm^{-1} 吸収帯に及ぼす電解質の影響
東芝中研　°高村　勉，吉田弘美

A205 テトラヒドロフラン中の $AlCl_3$ および $LiAlH_4$ の電離状態　九大工　°芳尾真幸，奥田泰真，脇　博彦，清山哲郎

A206 励起分子の酸化還元反応とその電位的考察
東大生研　°谷　忠昭，本多健一，菊池真一

(10.30～11.15)

A207 流通式撹拌槽内における分散液滴の合一
新潟大工　中田和夫，田中真人，°尾山吉範

A208 水溶液中におけるハロゲン化リチウムと尿素の相互作用
金沢大教　養丸芳十郎，°岡本克昶，千田　斉

A209 遊離次亜臭素酸を含む次亜臭素酸ナトリウム水溶液における臭素酸ナトリウムの生成について
富山大工　横山辰雄，高安　紀

(11.15～11.45)

A210 四成分系水溶液：NH_4Cl-$MgCl_2$-$NiCl_2$-H_2O の濃縮による固液相平衡の変化について
熊本大工　°竹井素行，大川正邦

A211 高周波インダクタンス電磁天秤の応用について

B 会 場

［電　池］

(9.00～9.45)

B201 加圧式アルカリ蓄電池陰極板に及ぼすポリエチレンオキシドの影響　立命館大理工　山下大二郎，°山本善史

B202 硫酸銅マグネシウム海水電池の特性
湯浅電池　松野四郎，°小林良男

B203 ホウ化ニッケル分散系による水素電極反応
岡山大工　°平井竹次，高橋克明

(9.45～10.30)

B204 ガリウムのアルカリ水溶液中における電解特性
豊田中研　知久健夫，°吉田　仰

B205 ZrO_2-Y_2O_3 系における導電率の温度および時間依存性
名大工　高橋武彦，°鈴木　豊

B206 固体イオニクス—Ag|Ag_3SI|Ag_2Te|Te 固体電解質電池
名大工　高橋武彦，°山本　治

［電着，表面処理］

(10.30～11.15)

B207 硝酸銀溶液からの銀デンドライトの電析について
埼玉大理工　菊池　実，°野口文雄，蓮川宗孝

B208 水溶液および融解塩より電析させた銀樹枝状結晶中の双晶境界と転位
日大文理　°鈴木耕一，石山豊次

B209 銅単結晶上への銅電着（第3報）{110} および {111} 面の析出形態についての一，二の知見
九大工　°岡田元次，富永陸男，清山哲郎

(11.15～12.00)

B210 鉛の電析結晶化過程

C 会 場

C115 バナジウムの陽極挙動　慶大工　°岸　富也，武井　武
アーヘン工大　H. Winterhager

C116 塩素イオンを含む水溶液中におけるパラジウムの陽極挙動　慶大工　丸山勝昭，°山本博信，永井　隆，武井　武
(13.45～14.30)

C117 高温塩素中における白金，ロジウムおよびイリジウム合金のアノード溶解について
横浜国大工　小田島寿男，°高橋正雄

C118 黄鉄鉱溶解反応活性点の電気化学的，結晶化学的考察
北大工　°永井忠雄，木内弘道

C119 鉄のリン酸水溶液中での電気化学的挙動
東工大　°秋山明胤，佐治　孝
(14.30～15.00)

C120 鉄表面におけるクロメート被膜形成反応
北大工　°泉谷雅清，柴田俊夫，岡本　剛

C121 超音波によるヨードカリに関する作用
海上電機　白石　武

D 会 場

D114 塩化物溶融塩中における電解塩素化
京大工　°小山義之，渡辺信淳，中西浩一郎

D115 LiCl-KCl（共融混合物）系溶融塩中の精製モリブデンと低級塩化モリブデン，および精製タンタルと低級塩化タンタルの平衡　金材研　鈴木　正

D116 五酸化ニオブの塩素化
東工大資源研　°大野　卓，佐伯雄造，舟木好右衛門
(13.45～14.30)

D117 酸化ランタンと酸化アンチモンの反応
阪大工　足立吟也，塩川二朗

D118 質量分析計による SrO と W との反応の研究
京大工研　°浅野　満，久保健治，鈎　三郎

D119 高炭素フェロクロムの直接脱炭に関する研究（II）
慶大工　大西泰次郎，吉田哲郎，武井　武
(14.30～15.00)

D120 炭化チタン単結晶の気相成長
名大工　高橋武彦，杉山幸三，°伊藤秀章

D121 リチウムハライド，セシウムハライドの融点に対する圧力の影響　横浜国大工　友成忠雄，真方　顕

7 日（日）　9.00～16.15

C 会 場

［腐　食，防　食］
(9.00～10.00)

C201 銅表面におけるメルカプタンの吸着
慶大工　°小林賢二，藤井晴一

C202 オクチルアミン類の腐食性と防食性
慶大工　°藤井晴一，菅野良士

C203 食塩水溶液におけるタールエポキシ樹脂塗膜の電気伝導性
北大工　°諸住　高，村尾篤彦，大橋弘士

C204 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オキシ酸類の効果について
青山学院大理工　早川保昌，°三原紘子

［工　業　電　解］
(10.00～10.45)

C205 塩化第二銅の塩酸溶液への塩素の溶解度
京大工教養　日根文男，°大田修正

C206 銅イオンの空気による酸化反応機構酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収（第8報）
京大工教養　日根文男
京大工　°山川宏二

C207 クロノポテンショメトリーによる陰極反応機構の研究酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収（第9報）
京大工教養　日根文男
京大工　°山川宏二
(10.45～11.30)

C208 塩化水素からの塩素の回収（3）—液体金属陰極を用いた新しい方法—

D 会 場

［高温化学，溶融塩］
(9.00～9.45)

D201 窒素プラズマジェットによる酸化タンタルの窒化
青山学院大理工　松本　修，°白戸義章

D202 プラズマジェットによるチタンの酸化
青山学院大理工　松本　修

D203 アルゴンプラズマジェットによるボロンの溶解および凝固後の 2，3 の性質—（第2報）—
東大生研　江上一郎，明石和夫，石塚隆一，°小倉正夫

［エレクトロニクス，電気材料］
(9.45～10.30)

D204 水素化金属（TiHx）の誘電率測定の一方法
東海大工　°関本秀男，岡　明

D205 α-Al_2O_3-Cr_2O_3 系の高温における電気伝導度に関する研究（I）　横浜国大工　友成忠雄，°佐々木朝照

D206 銀で付活した硫セレン化亜鉛蛍光体の光導電性
静岡大電子工学研　高木克己，°麻生　晃
(10.30～11.15)

D207 高温における硫化インジウムの電気物性
東大工　佐藤文広，笛木和雄，向坊　隆

D208 黒色硫化水銀の電気的性質　宮崎大工　°竹井国雄
九大工　富永陸男

D209 バリウムを含むペロブスカイト型酸化物のイオン伝導性
名大工　高橋武彦，岩原弘育，°市村剛重
(11.15～12.00)

D210 横磁場中の Si の電流振動
神奈川大電気　森山　允，°竹本三郎

A　会　場

新潟大工　°中田和夫，相沢俊一，新保恭太郎

［電　気　分　析］

(11.45～12.15)

A212 中止

A213 発光分光分析による酸化チタン中の各種不純物の同時定量　阪大工　°山本克弘，松本　昭，塩川二朗

……

［有機電気化学］

(13.00～13.45)

A214 酸性水溶液中における二酸化鉛および白金によるメタノールの酸化　東工大工　°竹村礼治，関根太郎

A205 白金，グラファイト，二酸化鉛電極を用いたプロピオン酸塩水溶液の電解　東工大工　°千田恭一，関根太郎

A216 スチレン存在下における酢酸-酢酸塩水溶液の陽極反応　東工大工　°永森弘之，関根太郎

(13.45～14.30)

A217 ジアルキルシアナミドの陰極反応（その2）アルキル置換基の影響について　東工大工　°竹中慎司，関根太郎

A218 アセトン-ピリジンおよびピリジン同族体混合物の電解還元による crossed hydrocoupling　東工大工　杉野喜一郎，°野中　勉

A219 無水メタノールを溶媒として用いたナトリウムメチラートの電解酸化　九大工　°大野永太郎，入江　仁，中塩文行，坂井　渡

(14.30～15.15)

A220 二塩基酸の陽極酸化　阪市大工　°奥野　勝，椚　章，長浦茂男

A221 各種電極の酢酸-酢酸塩水溶液における陽極挙動　東京理科大理工　関根　功

A222 インプロピルアミンの電解製造試験　東工大工　大戸敬二郎，°市川英一，茂木洋也

(15.15～16.00)

A223 トロピリデンの電解重合　東工大資源研　°佐藤利夫，鈴木周一，水口　純

A224 電極におけるタンパク質の吸着について　東工大資源研　°相沢益男，鈴木周一，水口　純

A225 純維性蛋白質の電気化学的性質　東工大資源研　°軽部征夫，水口　純

B　会　場

日大文理　°石山豊次，鈴木耕一

B211 銅単結晶 (100)，(110)，(111) 上への銅電着反応（第3報）スルファミン酸銅浴　阪府大工　°林　忠夫，島尾輝男

B212 クエン酸塩浴からの鉄・ニッケル合金電着における陰極近傍の金属イオン濃度　金沢大工　°今永広人，野口　誠，奥村興平

……

［電着，表面処理］

(13.00～13.45)

B213 遷移金属とくにニッケルの水溶液からのデンドライト電析について—その2　都立大工　田島　栄，°尾形幹夫

B214 高速度銅メッキ用フッ化銅-硫酸浴　岐阜大工　立木正泰，°上野康定

B215 ピロリン酸浴によるニッケル電着　東工大工　°佐治　孝，秋山明胤，葛西政親

(13.45～14.30)

B216 クロム酸の電解還元機構　北大工　°永山政一，田村哲平

B217 クロメート皮膜中への $^{35}SO_4^{2-}$ の共析について（トレーサー法による検討）　阪府大工　°木村　肇，林　忠夫

B218 鉄を素材とした白金メッキ電極　慶大工　山梨　透，山村博子，山本博信　永井　隆，武井　武

(14.30～15.15)

B219 臭化アルミニウム-ジメチルアニリン溶液からのアルミニウムの電着　徳島大工　久野武夫，寺沢敏夫，竹内一郎，°猪原晋三

B220 臭化アルミニウム-ジメチルアニリン溶液の二，三の性質　徳島大工　久野武夫，寺沢敏夫，°池田　弘

B221 アルミニウム陽極酸化の初期現象に及ぼす有機酸の影響　都立大工　田島　栄，°馬場宣良，村槙利弘

(15.15～16.00)

B222 しゅう酸浴中におけるアルミニウムアノード皮膜の溶解挙動の電子顕微鏡観察　北大工　永山政一，°田村和利，高橋英明，佐藤義一

B223 アルミニウムの化学研摩，$HsPO_4$-HNO_3 浴におけるアルミニウムの腐食電位について　燐化学　中川達朗，°高松晋一，金山信喜

B224 ポリカルボン酸樹脂の電析　豊田中研　伊神英逸，二宮　清

C　会　場

京大工　吉沢四郎，竹原善一郎，伊藤靖彦，°岡　和吉

C209 塩化水素からの塩素の回収（4）—各種液体金属陰極の検討—

京大工　吉沢四郎，竹原善一郎，°伊藤靖彦，岡　和吉

C210 硫酸マンガン水溶液からの二酸化マンガンの電着機構（第2報）過マンガン酸イオンの生成について

東工大工　°杉森正敏，関根太郎

(11.30～12.15)

C211 PbO_2 陽極による過塩素酸ソーダの製造について

三和ケミカル　大須賀喬，藤井昭二郎

東工大工　°杉野喜一郎，関根太郎

C212 過塩素酸塩の陽極酸化における pH の影響

東工大工　°小原聖事，関根太郎

C213 過塩素酸ソーダの電解製造についての基礎研究

東工大工　°南　宗祐，関根太郎

……

(13.00～13.45)

C214 海水電解における白金メッキチタン電極の耐久性に及ぼす電源電圧の脈動の影響

電力中研　°富沢　利，織田健一

C215 食塩電解における白金陽極のパルス電流による還元（第1報）基礎的検討

東大工　°呂　秋成，朝倉祝治，向坊　隆

C216 食塩電解における白金陽極のパルス電流による還元（第2報）周期的パルス還元による電解実験

東大工　°呂　秋成，朝倉祝治，向坊　隆

(13.45～14.15)

C217 白金メッキタングステン電極による塩素電極反応

阪府大工　°福本幸男，林　晃

C218 イオン交換膜電解透析によるリン酸およびリン酸塩の濃縮

東工大工　向　正夫，°浜野利勝

［製　錬］

(14.15～15.00)

C219 中止

C220 アマルガム化反応を用いるスズ，インジウムの電解分離（その2）アマルガム溶融塩電解によるインジウムの分離

東工大工　°小浦延幸，向　正夫

C221 シュウ酸ウラニルの光還元におよぼすヒドラジンの影響

東工大資源研　°石島　格，藤田恵一，佐伯雄造，舟木好右衛門

［放電化学，放射線化学］

(15.00—15.45)

C222 四塩化チタン水溶液の光分解の試み

阪大工　°川上秀男，松本　昭，塩川二朗

C223 間接加電型オゾン発生装置について

日本光電　°深谷　聡，小林和雄

青山学院大理工　嘉村　裕一

C224 高圧静放電による修酸等の合成について

青山学院大理工　°角川睦子，小倉英子

日本光電　福田豊章

D　会　場

D211 硫化亜鉛蛍光体のエレクトロルミネッセンス

静岡大電子工　°高木克己，小野田泰之

D212 マンガンで付活したハロゲン化物蛍光体のルミネッセンス

静岡大電子工　高木克己，°坂西修二

……

(13.00～13.45)

D213 二層構造を有する強磁性電着薄膜の磁気特性

東工大工　佐藤　実，福島崇夫，星野　愷

D214 酸化鉄の内部構造と磁性

東工大工　°今岡保郎，桧森広明，佐藤　実，星野　愷

D215 $Co_xFe_{3-x}O_4$ 単結晶薄膜の磁気特性

東工大工　°熊代幸伸，佐藤　実，星野　愷

(13.45～14.30)

D216 GaAs のエピタキシャル成長

日本電気中研　°菊地貞夫，水野　修，丸山光弘

D217 ケミカル・トランスポート法による硫化亜鉛単結晶の成長

東工試　小寺嘉秀，°氏家誠一

D218 封管法による Si 中への Al 拡散

松下電子研　°横沢真覩，高柳重敏

(14.30～15.15)

D219 Ge PNP 接合素子の化学処理

富士通　°川田淳一郎，池沢幸雄

D220 一酸化ケイ素蒸着膜の写真食刻

日立中研　楢岡清威

D221 半導体装置用乾燥剤の成形圧力と強度

富士通　°川田淳一郎，池沢幸雄

(15.15～16.15)

D222 溶融塩電気素子（第3報）ダイオードの基礎的性質と増巾の可能性

東大工　°朝倉祝治，向坊　隆

D223 溶融塩電気素子（第4報）外部負荷が挿入された時のダイオードの挙動

東大工　°朝倉祝治，向坊　隆

D224 溶融塩電気素子（第5報）溶融塩ダイオードの実際の増巾作用（I）

東大工　°朝倉祝治，向坊　隆

D225 溶融塩電気素子（第6報）溶融塩ダイオードの実際の増巾作用（II）

東大工　°朝倉祝治，向坊　隆

A

101～121

201～225

A101　ルギン管の研究

京都大学工業教員養成所　日根　文男，保田　昌樹

目的　試験極近傍に設置したルギン管による電場の乱れ，およびIR－drop の補正法をcurrent－interrupter を用いて検討し，ルギン管近傍の等電位線分布の理論解析より測定結果を考察する。

方法　鉄円柱電極を中心に8個の黒鉛極をそれぞれ等間隔に設置した。3M－NaCl および2M－NaOH の混合溶液中で外部電源である currnt－interrupter から一定の断続電流を通じて電解させる。移動可能なルギン管に連結した白金照合電極を基準にして，decay，build－up 曲線をオツシロスコープで記録する。IR－drop は decay，build－up 曲線の電位変化から測定した。

結果　電極表面からルギン管までの IR－drop V は，溶液の比抵抗ρが一定のとき次式で表わされる。

$$V = I\int dR \cong i\rho a\left(1-\frac{a}{r}\right),\quad i = I/2\pi ah$$

ここに，I：全電流，　a：電極半径，　i：電流密度，　r：電極中心からの距離，h：電極高さ。

図1の実線は測定値で点線は理論値である。電極表面から遠く離れた位置では直線関係を示し，勾配は理論値と一致するが，電極近傍では直線より偏倚する。この偏倚点は図2からも明らかなようにルギン管外径の約2倍の位置にあり，ルギン管によるインペイ効果であつた。V vs. 1/r 図における実測値と理論値の偏倚はルギン管径と相関関係があり，径が大きいほど偏倚も大になることが認められた。二三の仮定のもとにルギン管近傍の等電位線分布をSchwarz－Christoffel 変換により解析したところ，測定値はルギン管の見掛けの位置よりルギン管径の ⅓～½ 前方の位置における値であることが確認され実測結果と殆ぼ一致した。

結論　1）　ルギン管はインペイ効果を避けるために，電極から少なくとも外径の2倍以上隔てなければならない。

2）　ルギン管先端を通る等電位線はルギン管径の ⅓～½ 前方に偏倚しているので，補外法により電極電位を決定する場合それだけ補正しなければならない。

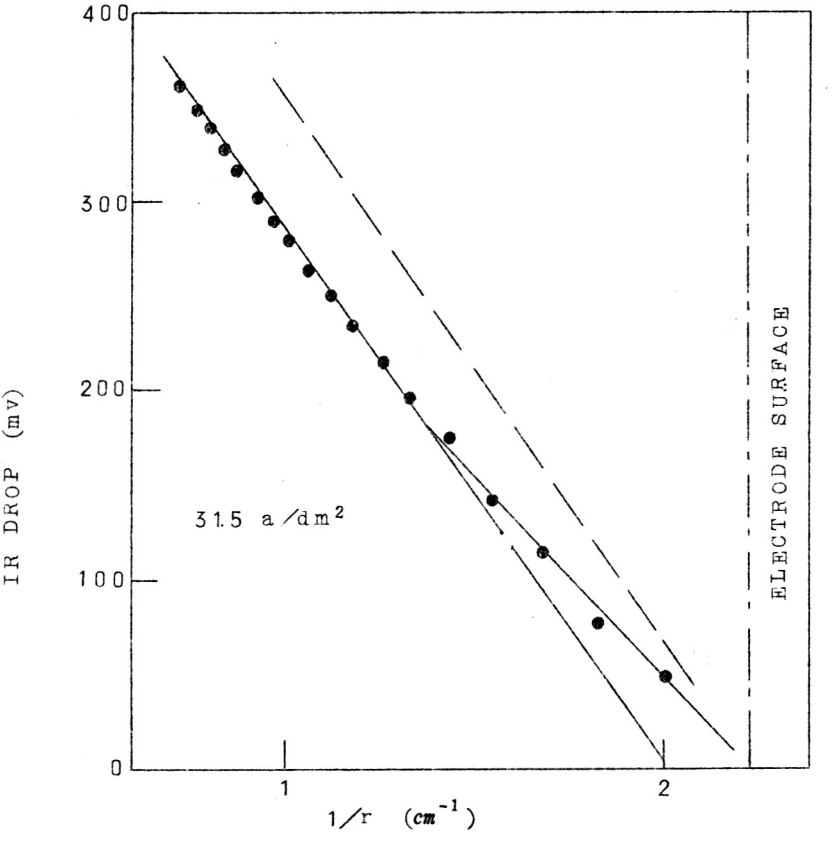


Fig.1. An example of the IR vs. (1/r) curve.

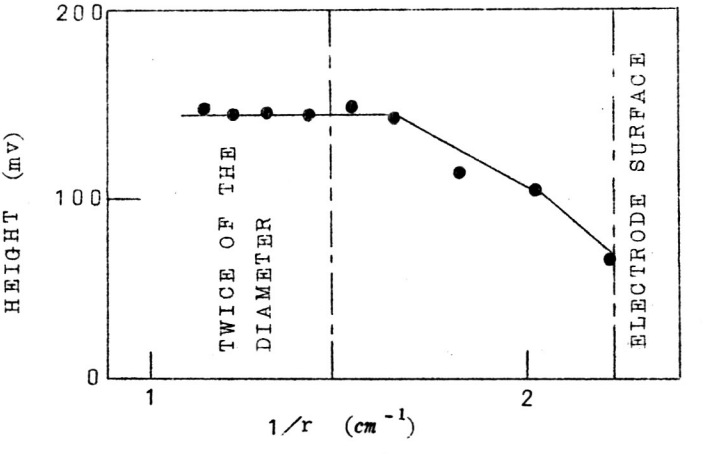


Fig.2. The height of the build-up curve (31.5 a/dm²).

A102 Potential sweep method による電流－電位曲線の水素領域の理論的解析

北海道大学触媒研究所　喜多　英明

目的 Potential sweep 法によつて得られる白金の電流－電位曲線の水素領域に，少くとも2つの peak が現われる。今電極表面は均一であり，吸着水素原子，H (a)，は唯一種類のみ存在するとし，H (a) 間の相互作用を統計力学的に導入する事により，上記の peak を説明する事が目的である。

方法 先ずH (a) の吸着率 θ を水素過電圧 η の関数として求める。電極，溶液および水素雰囲気からなる系を $\mathfrak{A}$ で表わし，その状態和を $\mathfrak{Z}\mathfrak{A}$ で表わす。電極表面の，ある格子面（(110)，(100) 或は (111)）に存在する吸着点は前提により互に同等である。したがつて問題とする格子面における θ は任意の吸着点 σ_1 について次式で与えられる。

$$\theta = \mathfrak{Z}\mathfrak{A}\ \sigma_1(\mathrm{H}) \ / (\mathfrak{Z}\mathfrak{A}\ \sigma_1(0) + \mathfrak{Z}\mathfrak{A}\ \sigma_1(\mathrm{H}))\ ,$$

こゝに $\mathfrak{Z}\mathfrak{A}\ \sigma_1(0)$ および $\mathfrak{Z}\mathfrak{A}\ \sigma_1(\mathrm{H})$ は，それぞれ σ_1 が空いている場合およびH(a) で塞がれている場合の系の状態和である。これらの状態和は，σ_1 およびそれに才一近接の吸着点（σ_2 より σ_i 迄，図1）から成る Σ について Bethe-Peierl の方法により，才一近接にある H(a) 間の反撥ポテンシャルを統計力学的に導入し，η の関数として求められた。ここに Σ 内のH(a) に対し才二および才三近接にある Σ' 外のH(a) による反撥ポテンシャルは小さく比例近似によつて導入し，H(a) 間の反撥ポテンシャルは Morse function の 0.35 α[1]とした。α はパラメーターであり1.2，1.5，2.0および2.5とした。

かくして得られた $\theta \sim \eta$ 曲線の勾配から，電流－電位曲線の電流iは

$$i = \frac{NF}{N_A} \cdot \frac{d\theta}{d\eta} \cdot \frac{d\eta}{dt}$$

によつて求められる。ここにNは単位表面積における吸着点の数，Fは Faraday，N_A は Avogadro 数，$d\eta/dt$ は Potential の sweep rate である。

結果 得られた結果の一例（$\alpha = 1.2$）を図2に示す。ここに曲線aは(110) 格子面について得られたものであり，曲線bは(110)，(100) および(111) 格子面が⅓ づつあるものとして得られたものである。同図から(i)理論曲線も2つの peak を示し，それ

らの位置は実測値[2)]（20℃，20% H_2SO_4）と一致する(ii)理論的に求めたiの値は実測値[2)]よりかなり小さい等がわかる。(ii)については roughness factor が考慮されるべきである。又 $\alpha = 1.2$において実測値[2)]との一致が一番よく，先に Ni 水素電極反応についてなされた速度の理論的計算から得られた結論 $1.2 < \alpha < 1.5$ [1)] と調和する。

文献　1)　Horiuti, Kita, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 12, 122 (1964).

2)　たとえば Bold, Breiter, Z. Elektrochem. 64, 897 (1960).

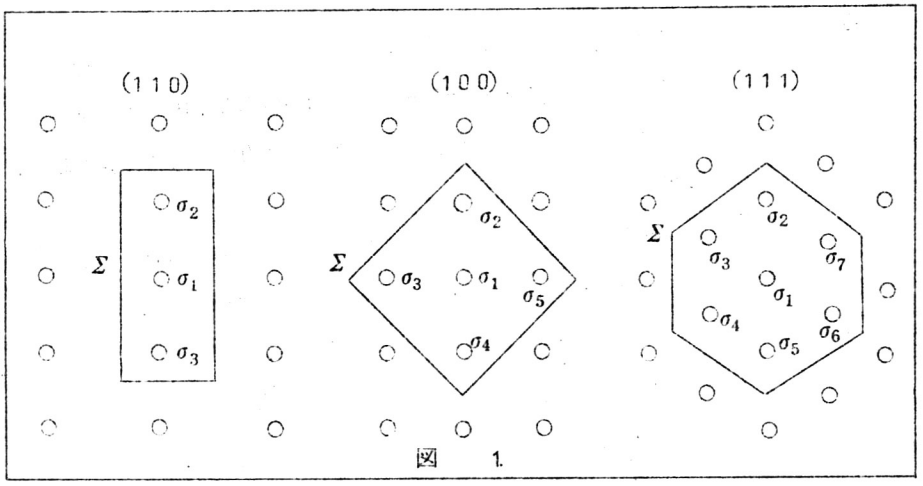


図　1.

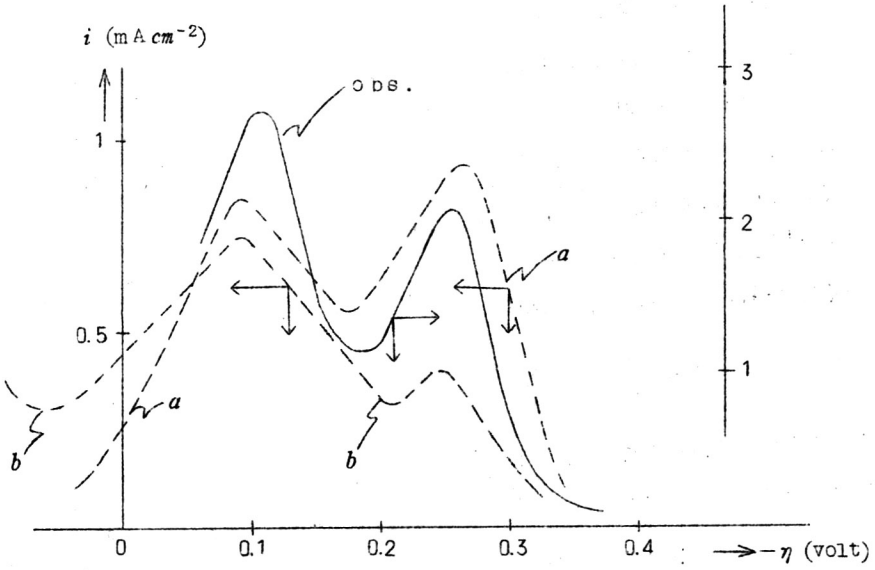


図　2.

A103　電解質溶液における電極面への吸着と電解反応（Ⅳ）白金極における金属カチオンの吸着特性

東京芝浦電気㈱中央研究所　高村　勉，持丸　房子

目的　先の報告で，我々は金属カチオンが，Pt や Pd 電極に吸着し，その吸着量は，電位走査Ⅰ－Ⅴ曲線上の水素前置波の抑制された電流値から測定できることを報告した。今回は，Tl^{+}，Pb^{2+}および Cd^{2+} につき，Pt 極に対する吸着量，吸着エネルギーの電位依存性を検討することを目的とした。すなわち，水素前置波の抑制電気量，および吸着体の酸化電気量を求め，＋0.1 V～＋0.6 V範囲内で吸着等温線を測定し，各電位の吸着特性を比較検討した。

方法　1 N－$HClO_4$ における吸着測定を前回に発表したと同様な方法で行なつた。

結果および考察　先に，電位走査Ⅰ－Ⅴ曲線上に現われた各金属特有の酸化ピークの増大率は，水素前置波抑制電流から求めた θ 値と比例関係にあることを述べた。そこで，今回は，Cd のように，その酸化ピークが比較的卑側にあるため，水素前置波電流の測定が不正確になるような系に対しては，酸化ピーク増大率から θ を求めた。一方，Pb については，両方法から θ を求め，比較したところ，ほぼ比例関係が認められた。さらに，今回は，吸着等温線において，Langmiur 型の吸着と仮定できるような，比較的濃度の小さい範囲において，＋0.12，＋0.22，＋0.32，＋0.42，＋0.52 V（vs. R.H.E.）各電位における θ を求め，次式にもとづいて，$1/\theta - 1/C$ プロットを行なつたところ，ほぼ直線関係が得られた。この一例を図1に示す。その傾きから，ΔG^{0} を求めた。

$$\frac{1}{\theta} = \frac{55.5}{K} \cdot \frac{1}{C_M} + 1 \qquad (1)$$

C_M ：　金属イオンの溶液濃度

$$K = \exp(-\Delta G^{0}/RT) \qquad (2)$$

このようにして求めた ΔG^{0} 値の電位依存性を図2に示す。これによると，いずれのカチオンも，卑な電位ほど，$-\Delta G^{0}$ 値は大となり，しかも貴側では，$-\Delta G^{0}$ 値の電位に対する直線関係が認められるのに反し，卑側では，傾斜はゆるやかになる。吸着が Pt 電極上，$M^{n+} \rightarrow M_{ad} + ne$ という機構でおこるものと考えた場合，吸着エネルギー $-\Delta G^{0}_{ad}$ は電位に対

し，直線的で，卑な電位ほど，大なることが予想される。実験結果において，貴側ではこの期待と一致している。卑側では，直線関係からずれるのは，この電位で，水素吸着がおこるため，カチオンと水素との競争吸着により，金属カチオンが，排吸着され，期待値より小さくなるものと考えられる。

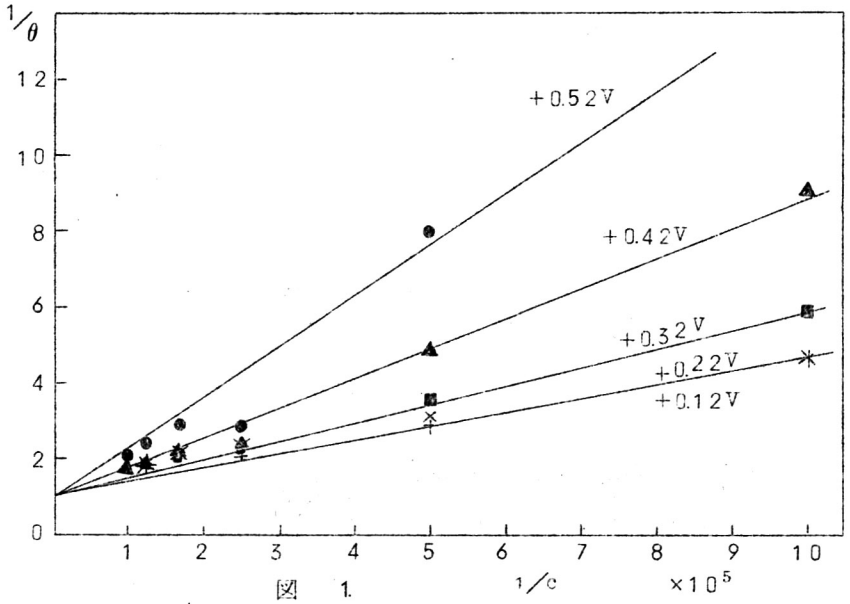


図 1.
Tl^{+} の $1/\theta - 1/c$ プロット

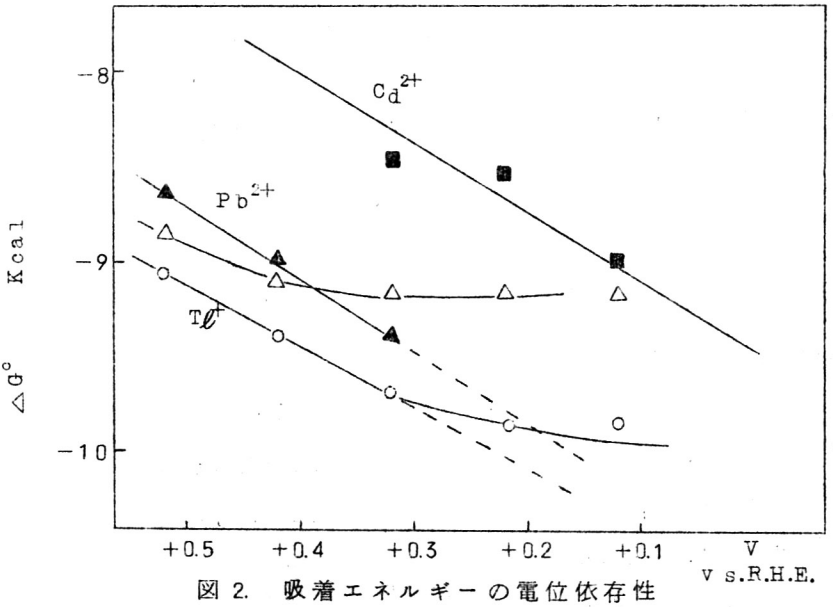


図 2. 吸着エネルギーの電位依存性

A104　レジストクーロメトリー法による電極反応機構の研究*
(4)　白金蒸着膜電極上の酸素の吸着と脱着

東京大学教養学部　清水　恒

目的　定電流分極によつて蒸着白金膜電極の長さ方向の抵抗Rが変化する現象を利用して，電極上の酸素の吸着と脱着を速度論的に解析する。

方法　実験装置は図Aに略示する[1) 2)]。10^{-3} N の硫酸を用い，減圧下または酸素圧下で膜電極の定電流分極を行なうときのR～t（またはR～q，q＝it（mC／cm²））曲線の概形と諸定義を図Bに示す。

結果　C_4－stage は水素発生域である。点Aにおいてアノード分極を始めると，a_0－stage では電極に吸着された原子状水素がイオン化し，a_1－stage では吸着ならびに溶存分子状水素のイオン化が起きる。その終期には水素は電極上にほとんどなく，電気二重層は逆転し，抵抗の急増は galvano-static transition に基因する（以上既発表[1)2)]）。本報では酸素側の諸過程を報告する。

a_2－stage の抵抗増加は直線的，a_3－stage ではこれが指数関数的で，以後は酸素発生域である。Cでカソード分極を始めると，c_1－stage ののち，抵抗が直線的に減る c_2－stage，減少のゆるやかな c_3－stage，ふたたび直線的に減る c_2'－stage を経て水素発生域 c_4－stage に至る。電位の変化は既発表[1) 2)]。

c_2 および c_2'－stage における曲線の接線はほぼ平行（化学過程もほぼ同じ，後述）で，

$$q_{c_2} = i_c \Delta R \cot \gamma, \quad q_{c_2'} = i_c \Delta R \cot \gamma' \quad (\mathrm{mC/cm^2}) \tag{1}$$

によつて，これらの過程だけが単独に起きると見なしたときの電気量 q_{c_2}，$q_{c_2'}$ を定義する。q_{c_3} は，c_2'－stage の接線と，c_2－stage の変曲点pを通る平行線との間隔を用いて，$q_{c_3} = i\tau_{c_3}$ で求める。また前分極の時間と電気量が τ_{pr}，q_{pr}，電流中断時間が τ_{intr}（≧0）である。なお，これらの stage で起きる process あるいは関与する species を，必ずしも一対一で対応していないが，便宜的に c_1-process，c_1-species などと呼ぶことにする。

カソード分極の全電気量を q_{cc}，

$$q_{cc} \equiv q_{c_1} + q_{c_3} + q_{c_2'} \doteqdot q_{c_1} + q_{c_3} + q_{c_2} \tag{2}$$

$$q_{c_1c_2} \equiv q_{cc} - q_{c_3} = q_{c_1} + q_{c_2}' \fallingdotseq q_{c_1} + q_{c_2} \quad (3)$$

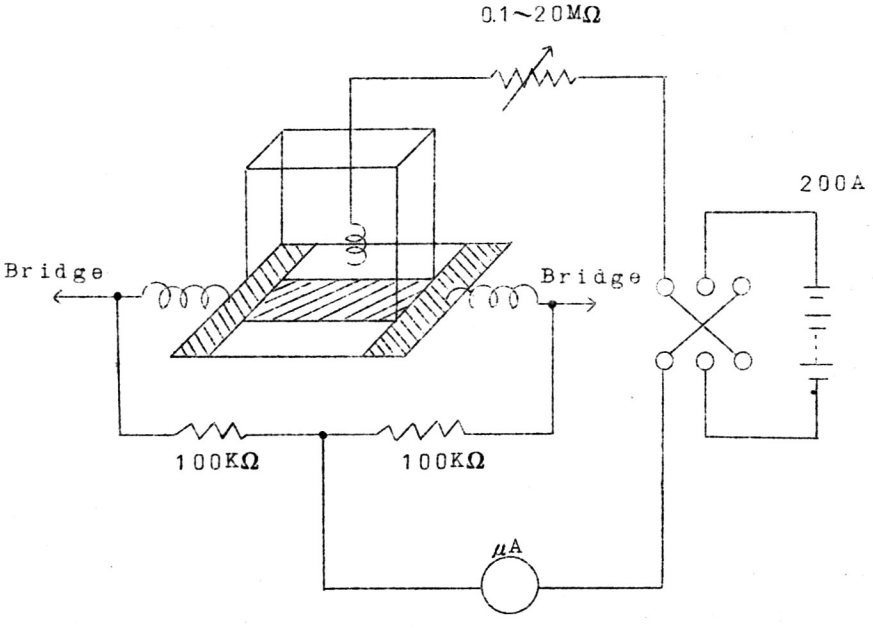
$$q_{e} \equiv q_{pr} - q_{cc} \quad (4)$$

とすると，q_{cc} は電極に吸着された酸化生成物の全量，$q_{c_1c_2}$ は同じく原子状酸素の量，q_e は気相と液中へ逃れた酸化生成物（通常 O_2）の量を意味する。なお，i_c を適当に選ぶと，これらの電気量は定量的にそれぞれの物質量に対応することを確認した。解析の結果は次報に述べる。

＊ (1) ～ (3) は，「アノードまたはカソードとして作動している蒸着白金膜の抵抗の変化」の題目で既発表。

文献 1) 電化 41，42年大会，日化41，42年年会で発表。

2) H.Shimizu, Electrochim.Acta.13，27，45 (1968).



図A　測　定　法

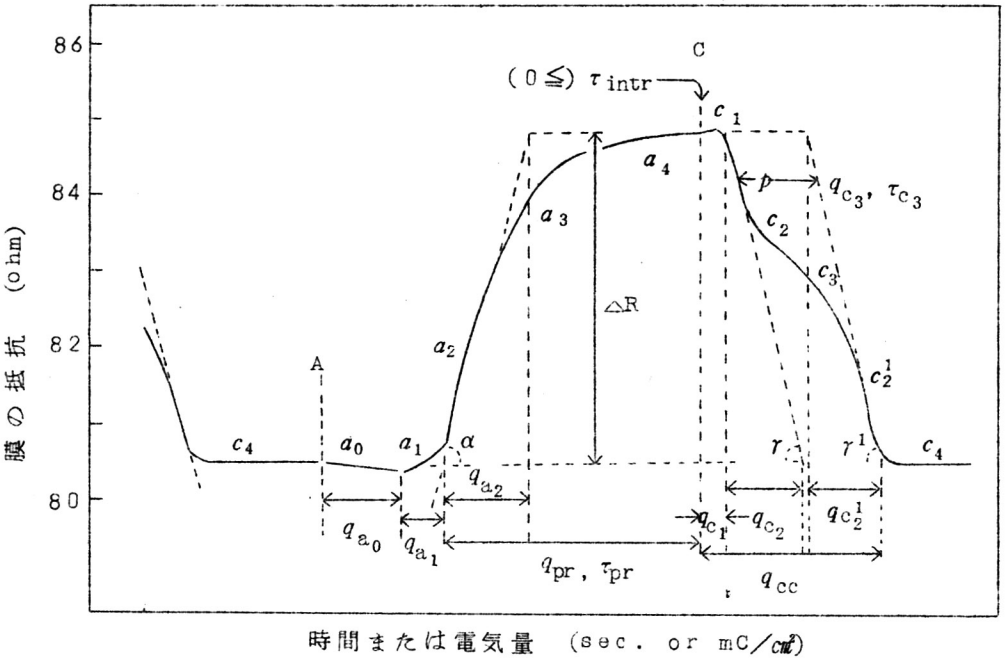


図 B

A105 レジストクーロメトリー法による電極反応機構の研究(5) 酸素電極反応機構

東京大学教養学部 清水 恒

目的 前報に述べた方法による実験結果の解析にもとづいて，酸素発生の電極反応機構を論ずる。

結果 図Cは，$i_a = 1.37$ mA/cm²，$i_c = 0.245$ mA/cm²，$p_{O_2} = 0$ の条件で，q_{pr} を順次増しながらその都度 q_{cc}，$q_{c_1c_2}$，q_{c_3} および q_θ を求めた増加曲線である。i_a，p_{O_2} を変えた測定で，(1) $q_{c_1c_2}$ の飽和値 $q^*_{c_1c_2}$ は i_a と p_{O_2} にほとんど関係なく約5 mC/cm²である；(2) q_{c_3} と q_θ は，q_{pr} が小さいときは q^2_{pr} に比例し，その比例定数は i_a によらない；(3) q_{c_3} の増加速度は i_a に伴つて増し，その飽和値 $q^*_{c_3}$ は p_{O_2} に伴つ

て増加する；(4) q_{pr} を増すとき，アノード側の抵抗増加が直線性から外れるに伴つて，カソード側に c_1 と c_3 − stage が現われ始めることなどが認められる。

$q_{c_1c_2}$ の増加については実験的に，

$$dq_{c_1c_2} = (i\,dt - ik_{q-12}\,q_{c_1c_2}\,dt) - ik_{q-12}\,q_{c_1c_2}\,dt \tag{5}$$

$$= 2k_{q-12}\,(1/2k_{q-12} - q_{c_1c_2})\,dq_{pr} \tag{6}$$

すなわち $\ln(1/2k_{q-12}) - \ln(1/2k_{q-12} - q_{c_1c_2}) = 2k_{q-12}\,q_{pr}$ (7)

$$k_{q-12} = 1/2\,q^{*}_{c_1c_2} \tag{8}$$

したがつて，$dq_{c_1c_2} = i\,(1 - q_{c_1c_2}/q^{*}_{c_1c_2})\,dt = i\,(1-\theta)\,dt$ (9)

が成立する。ただし k_{q-12} は速度定数（sec^{-1}）を $i\,d\tau_{pr} = dq_{pr}$ の関係によつて電気量で表わしたもの（cm^2/mC），また θ は表面の被覆率である。

q_{c_3} と q_e については，

$$dq = ik_q\,q_{c_1c_2}\,dt = i^2 k_q\,t\,dt\ ,\quad q = \frac{1}{2}k_q q^2_{pr} \tag{10}$$

の成立つことが推定され，速度定数の間には実験的に

$$\frac{1}{2}(k_{q-3} + k_{q-e}) = k_{q-12}$$

の成立つことが証明される。

これらにより，c_1 と c_2 − species は原子状酸素で，その電気化学的脱着により O_2 を生じ，一部は c_3 − species として電極に吸着され，他は液中に逃れ去ることが推定できる。

図Dは，$i_a = 0.700\ mA/cm^2$，$\tau_{pr} = 50\ sec$ の定分極を $p_{O_2} = 0 \sim 560$ torr で繰返し，τ_{intr} を増しながらその都度 q_{c_3} を求めて，これを $\sqrt{\tau_{intr}}$ に対してプロットしたものである。この結果は，c_3 −species の減少が τ_{intr} の初期には拡散により律速されることを示唆する。すなわち，

$$dq_d = D\,(dC/dx)_{x=0}\,dt = C^{o}\,(D/\pi)^{1/2}\,t^{-1/2}\,dt \tag{11}$$

$$q_d = 2C^{o}\,(D/\pi)^{1/2}\,t^{1/2} \tag{12}$$

ただし C^{o} は c_3 − species の液中濃度の表面過剰である。

図Dの曲線の傾きが時間と共に減少する理由は次報で考察する。

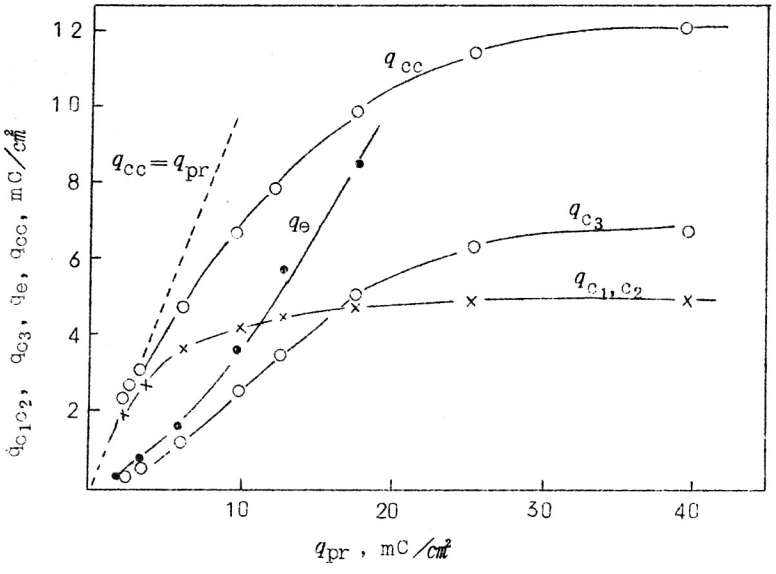

12
10
8
6
4
2
10
20
30
40
q_{cc}
$q_{cc}=q_{pr}$
q_{e}
q_{c_3}
q_{c_1,c_2}
$q_{c_1c_2}$, q_{c_3}, q_e, q_{cc}, mC/cm²
q_{pr}, mC/cm²

図　C

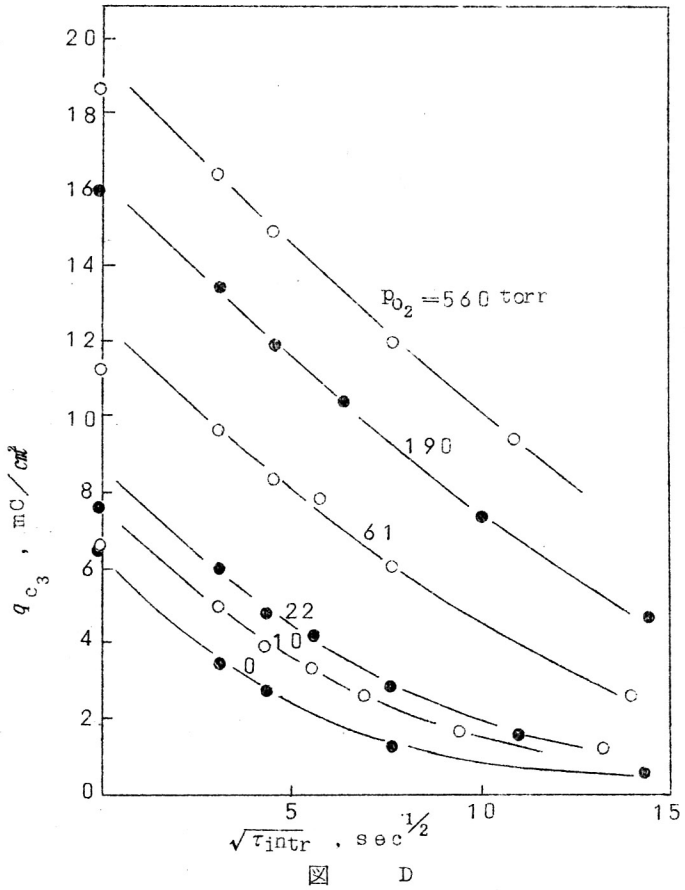

20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
5
10
15
p_{O_2} =560 torr
190
61
22
10
0
q_{c_3}, mC/cm²
$\sqrt{\tau_{intr}}$, sec$^{1/2}$

図　D

A106　レジストクーロメトリー法による電極反応機構の研究(6)
定電流電解による蒸着白金膜電極表面の状態変化

東京大学教養学部　清水　恒

目的　前報につづいて，c_3 − species の性質と，白金蒸着膜電極表面状態の定電流分極による変化を論ずる。

結果　前報の C° が c_3 − species の脱着速度に比例すると仮定すれば，

$$dq_d/d\,(t^{1/2}) = 2C^{\circ}(D/\pi)^{1/2} = 2k^{1}q\,(D/\pi)^{1/2} \qquad (13)$$

直線部の傾きから，

$$C^{\circ} = k'q^{\circ} = 0.50 \times \{3.14/(2.0\times10^{-5})\}^{1/2} = 2.0\times10^{2}\ \mathrm{mC/cm^3} \qquad (14)$$

すなわち C° は，0.40 atm，25℃の p_{O_2} に対応する表面過剰濃度で，p_{O_2} にほとんど関係しない。k' と D を一定と見なせば，傾きは q_{c_3} に比例する筈であるが，この傾きを時間に対してプロットすると，初期には一定，後には $q_{c_3} \propto e^{-kt}$ という物理吸着された種の脱着速度として妥当な結果をうる。すなわち c_3 − species は物理吸着された O_2 で，その減少ははじめは拡散律速で後には脱着で律速されること，さらに，脱着した O_2 と溶存する O_2 は c_3 − stage では還元されない（これらは c_2' − stage で還元される）ことをこれらの結果が示している。

図Eは，c_2 および c_2' − stage の接線の傾きが，アノード分極の量を一定にして，τ_{intr} を増すとき減少（被還元物質が減少）すること，さらにこの減少が2つの平行反応から成立つていて，c_2 および c_2' − stage でおきる過程に大差のないことを示す。図Eからこれらの species（y，y′，z，z′）の初期値と減少の速度定数が求められる。

図Fは，同時に測定したR〜t，E〜t曲線からR〜E曲線を描いたもので，M. W. Breiter が39 mV/sec の potentiostatic method で求めた吸着酸素量と電位の関係[3]と非常によい対応を示す。

電極表面状態の変化　以上に一部を述べた諸事実から，アノード分極の進行に伴なう表面状態の変化は

$$\left.\begin{array}{l} Pt-H \xrightarrow{a_0} \\ Pt-H_2 \xrightarrow{a_1} \end{array}\right\} Pt-(H^{+}) \xrightarrow[a_1]{} Pt-(OH^{-}) \xrightarrow[a_2]{} Pt-OH$$

$$\xrightarrow[a_3]{} \mathrm{Pt{-}O} \xrightarrow[a_3\text{以後}]{} \mathrm{Pt{-}O_2}\ ,\ \mathrm{Pt{-}O}\cdot\frac{n}{2}\mathrm{O_2}\ ,\ \mathrm{O_2} \qquad (15)$$

と推定される。ただしハイフンは吸着力の性質と原子数の比に関係なく吸着関係を表わし，( ) は水和を表わす。抵抗の急増は a_2-stage でおこり，Pt-O の電気化学的脱着は a_3-stage 以後におきる。c_2 と c_2'-stage では Pt-O → Pt-OH と，Pt-OH → Pt-(OH^-) が同時におこり，才1の水和反応は前報で述べたように2種あるいはそれ以上の変化を含む。吸着された O_2 は c_3-stage で，また溶液中の O_2 は c_2' で還元される。(15) のnは，p_{O_2} = 0～560 torr の間で1～3になる。なお Pt-H と Pt-O の飽和値は，p_{H_2}，p_{O_2} にあまり関係なく約5 mC／cm^2 で，Pt 上の O：Hは1：2と推定される。

3) M. W. Breiter, Electrochim. Acta. 7, 601 (1962).

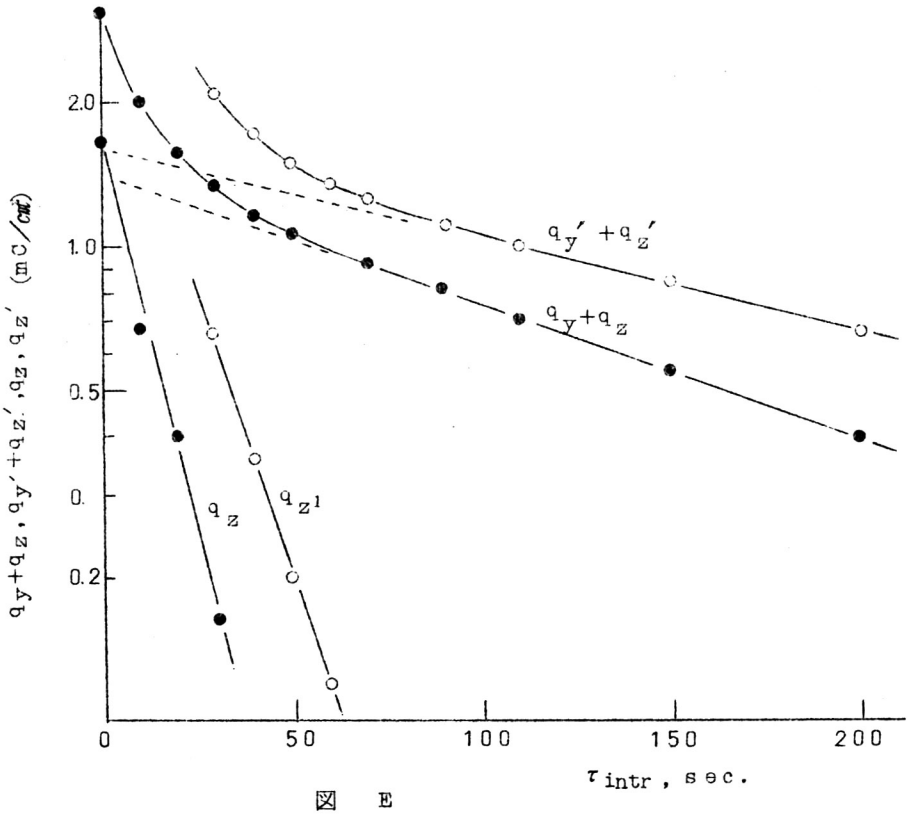


図 E

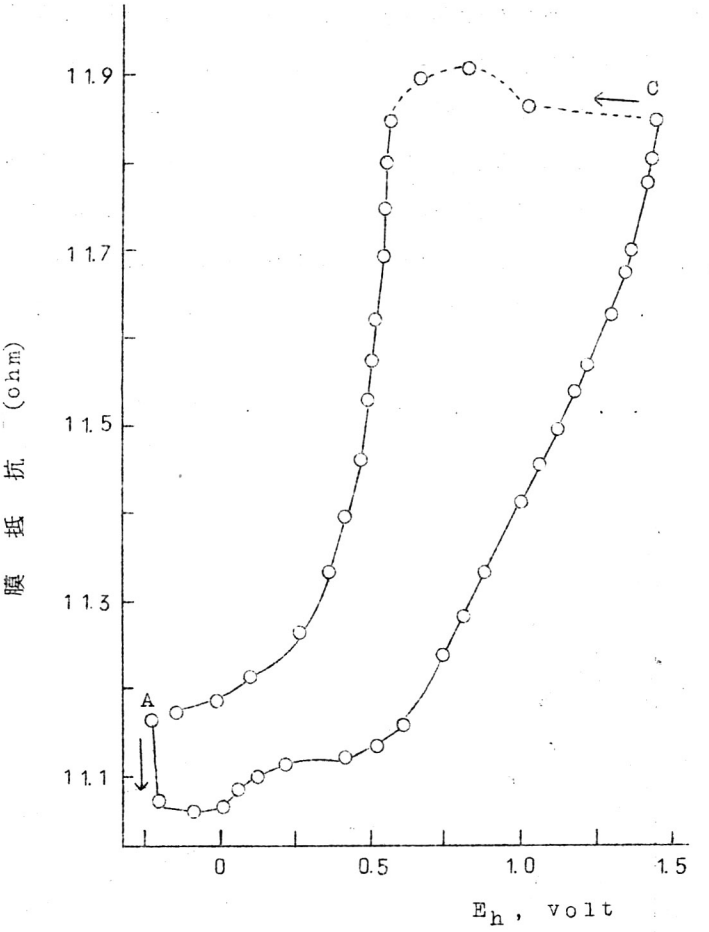


図 F

A107　半導体の光電極反応（第3報）TiO_2 電極における光増感電解酸化と ZnO 光電極反応との比較

東京大学生産技術研究所　藤嶋　昭，本多　健一
菊池　真一，桑山　裕夫

目的　光電極反応研究の一端として光照射下における半導体の電極挙動を追求している。前報[1]において，n型半導体である TiO_2 を電極として用い，陽分極下での光の影響に重点をおいた研究を行い，光増感電解酸化がおこることを見い出した。本報では同じくn型半導体の ZnO を電極としたときの挙動も測定し，光増感電解の可能性を調べ，TiO_2 と ZnO の光電極反応の挙動を比較しながら考察することを目的とした。

方法　TiO_2 は市販単結晶の1㎜あるいは2㎜のウエイハーで真空還元したものを，ZnO は3M社製単結晶の1㎜ウエイハーを用いた。対極には白金を用い，飽和カロメルに対しポテンシオスタットで電位設定をなし電流電圧曲線を測定した。光源は500W超高圧水銀灯，500Wキセノン灯を使用した。

結果と考察　図1には TiO_2 電極での分極曲線を示す。陽分極下で光照射によつて生ずる電流は水の電解酸化によるもので，約1Vの光増感がおこつたことになる。ヨウ素イオンを添加すると点線の分極曲線を与える。−0.3V（vs. S. C. E.）でもヨウ素イオンは酸化された。

図2には ZnO 電極での分極曲線を示す。TiO_2 の類似の挙動である。dark では陽分極下でほとんど電流が流れないが，陰分極下では水素の発生がおこつた。光照射の影響は陽分極においてだけ認められ，飽和電流となり，これは光強度にほぼ直線的に依存し，また波長依存性も示した。ヨウ素イオンを添加すると点線で示す分極曲線となつた。黄色の I_2 が生じ，これが照射光の filter 効果となり光電流が減少した。−0.2V（vs. S. C. E.）に電極電位を設定しておいても，電解液は黄色を増し，光電流は除々に減少した。このことはヨウ素イオンがZnO 電極でも光増感電解されることを示す。ZnO 電極で陽極光電流が生ずるのは反応式 $ZnO \xrightarrow{h\nu \geqq Eg} Zn^{++} + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$ により電極自体の溶解のためと報告[2),3),4)]されているが，TiO_2 電極と同じように水が電解し酸素が発生する反応も併行していると考えられる。

文献 1) 日本化学会才21年会 (1968).

2) H.Gerischer, J.Electrochem.Soc. 113, 1174 (1966).

3) F.Lohmann, Ber. Bunsen Phys.Chem. 70, 87 (1966).

4) K.Hauffe, J.Range, ibid. 71, 690 (1967).

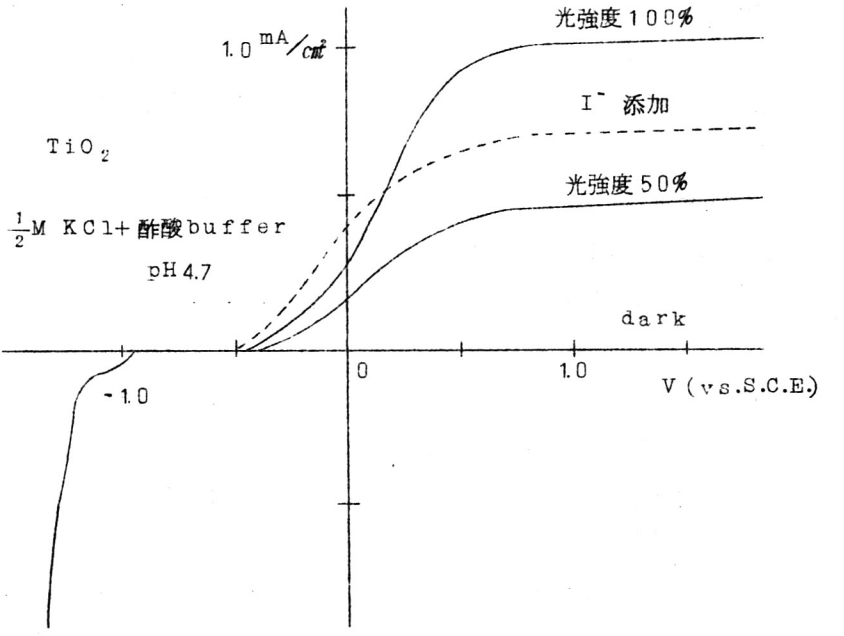


図 1.

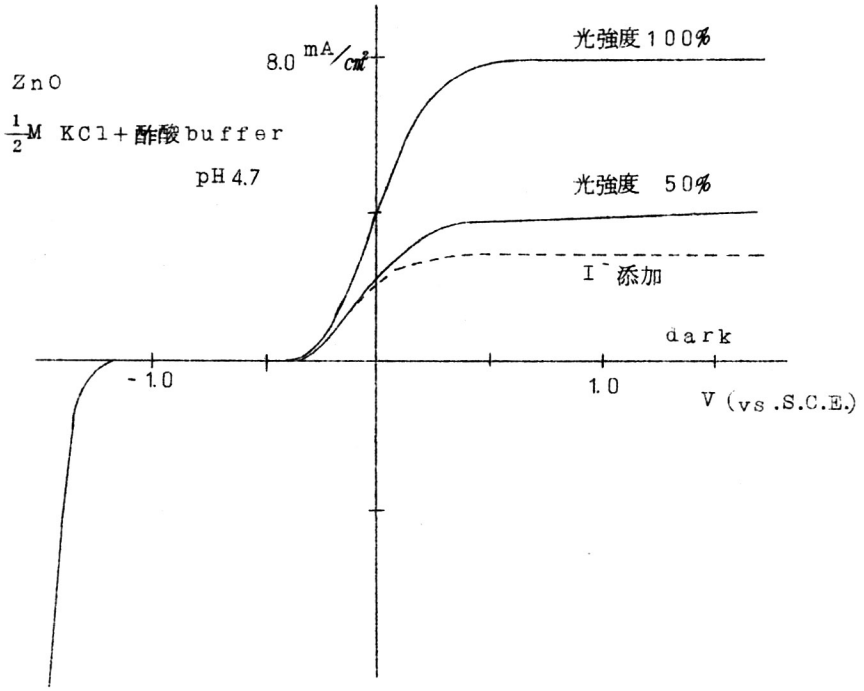


図 2.

A108 回転円板電極でみられるヨウ素／ヨウ素イオン対の分極特性

松下電器産業㈱ 中央研究所 浅井 公明，福田 雅太郎

目的 ヨウ素／ヨウ素イオン対の電極反応を解析するために回転円板電極を用いて直流分極を行なつた。従来の理論解析，データ解析には言い過ぎの点がみうけられるので演者なりの解釈をのべる。

方法 アノードおよびカソード分極する。溶液はヨウ素／ヨウ素イオン対を含む水溶液である（中性）。拡散定数は文献から，動粘度は通常の方法で求めた。温度は20℃。

結果 全過電圧を一定に保つて1／i （i：電流）と$1/\sqrt{f}$ （f：回転数）とでプロットすると直線関係を示した。またV／1 データから濃度過電圧を求める式，

$$\begin{cases} \eta_{conc} = -\dfrac{RT}{F}\ln\left(1-\dfrac{i}{i_{lim,1^-}+i_{lim,1_3^-,a}}\right) & \text{（アノード分極）} \\ \eta_{conc} = \dfrac{RT}{2F}\ln\left(1-\dfrac{i}{i_{lim,1_3^-,c}}\right)-\dfrac{3RT}{2F}\ln\left(1-\dfrac{i}{i_{lim,1^-}+i_{lim,1_3^-,a}}\right) & \text{（カソード分極）} \end{cases}$$

を導出し，全過電圧から濃度過電圧を除いた過電圧 …… 近似的に活性化過電圧である……を一定に保つた条件で $1/i \sim 1/\sqrt{f}$ プロットを行なうと，これも直線関係を示した。しかもこれらの両直線は $f \to \infty$ で一致する。

活性化過電圧が一定という条件での $1/i \sim 1/\sqrt{f}$ プロットが直線を示すことから，酸化体および還元体濃度に関して一応一次反応であると推定できる。一次反応と仮定して求めた酸化速度定数および還元速度定数は本来正の値であるべきであるが，いくつかの場合において負の値を示した。このことを実験結果からみると $1/i \sim 1/\sqrt{f}$ プロットの勾配の絶対値が小さいためである。回転円板電極で見掛け上一次反応であつても内容的には，さらに他の実験手段による吟味が必要である。回転電極の実験結果と従来の報文から，反応機構を推定することは困難である。

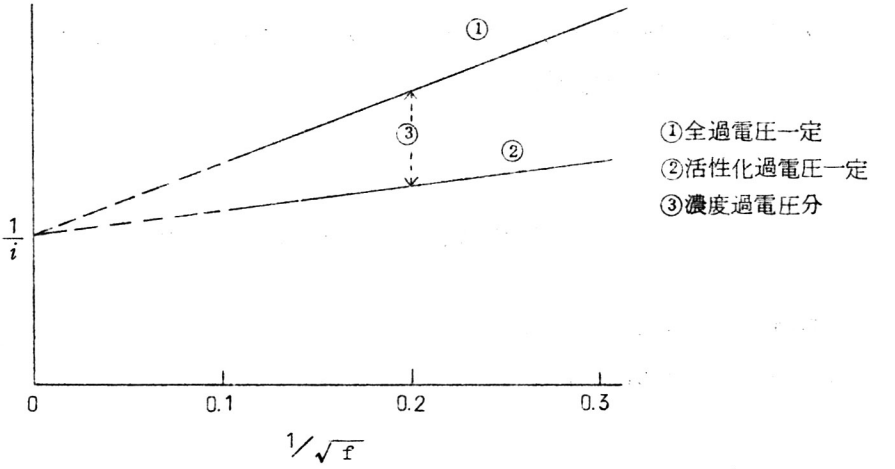


図 1.

A109　ハロゲン電極反応における白金の活性化と表面酸化層との関連について

横浜国立大学工学部　富田　生夫，高橋　正雄

目的　塩素ガスの発生をはじめとするハロゲン電極反応において白金電極は，その還元状態での非常に活性な電極触媒能が次オに不活性化する。これは白金の表面酸化層の進行によつておこる被毒現象で発生電位の貴な塩素電極反応でいちじるしい（電化，35，805（1967））。本研究では酸化状態が進行したために不活性化した白金電極を還元してふたたび活性化する過程をその表面酸化層と関連させて検討し被毒現象を活性化側から究明する。

方法　試験電極は0.3㎜および1㎜の白金線で pH 1の 0.5M Na_2SO_4 溶液の中で2.0V vs. SCE で3分間アノード酸化を行い完全に不活性化させて用いた。この電極をNaCl，NaBr，KI の各溶液の pH を変化させた中で，次オに電位を卑の方向に順次下げて3分間ずつ還元して活性化し，活性化された割合，完全に活性化される電位，それぞれの還元状態での表面酸化層などを検討して活性化現象の内容に近づこうとした。

結果　図1（A）は不活性化している電極を1.0Vから0.1V毎に3分間ずつ順次卑に還元した場合に，それぞれをアノード方向に走査してその状態下での塩素電極反応を行わせて活性度を求めたものである。0.5Vでの還元で，完全な還元状態の活性度を示している。1.13Vでの電流値の比がそれぞれの活性なサイトの分率θを表わすものとして，θと還元電位の関係を求めれば図1（B）のθ－Eの曲線を得る。これを log θ－Eでプロットすれば直線となり，$\theta=1$への外挿電位が活性化電位となる。この活性化電位をハロゲンイオンの種類とそれらの濃度および溶液の pHを変化させて求めた例が1M MX溶液について図2である。pH を一定とした場合の酸性領域では，I^-，Br^-，Cl^- の順に活性化電位は貴である。またこの(A)の領域は－120mV・pH^{-1}の依存性を示している。中性，アルカリ性では（A）の領域は折れまがり（B）の－60mV・pH^{-1}の依存性を示す領域に移行する。このように（A）と(B)の領域で活性化機構のちがいが予想されるので，(A)領域で活性化した電極をカソード方向の電位走査で酸化層の還元ピークを検討したところ，単原子層に近い酸化層が残つていて活性化されており，(B)の領域の活性化では，白金の酸化層は完全に還元されて裸になつていることが明らかにされた。(A)の領域の活性化反応にはX^-（ハロゲンイオン）とH^+が関係し，

A109

(B) の領域は H^+ だけが関係する還元反応と推定される。

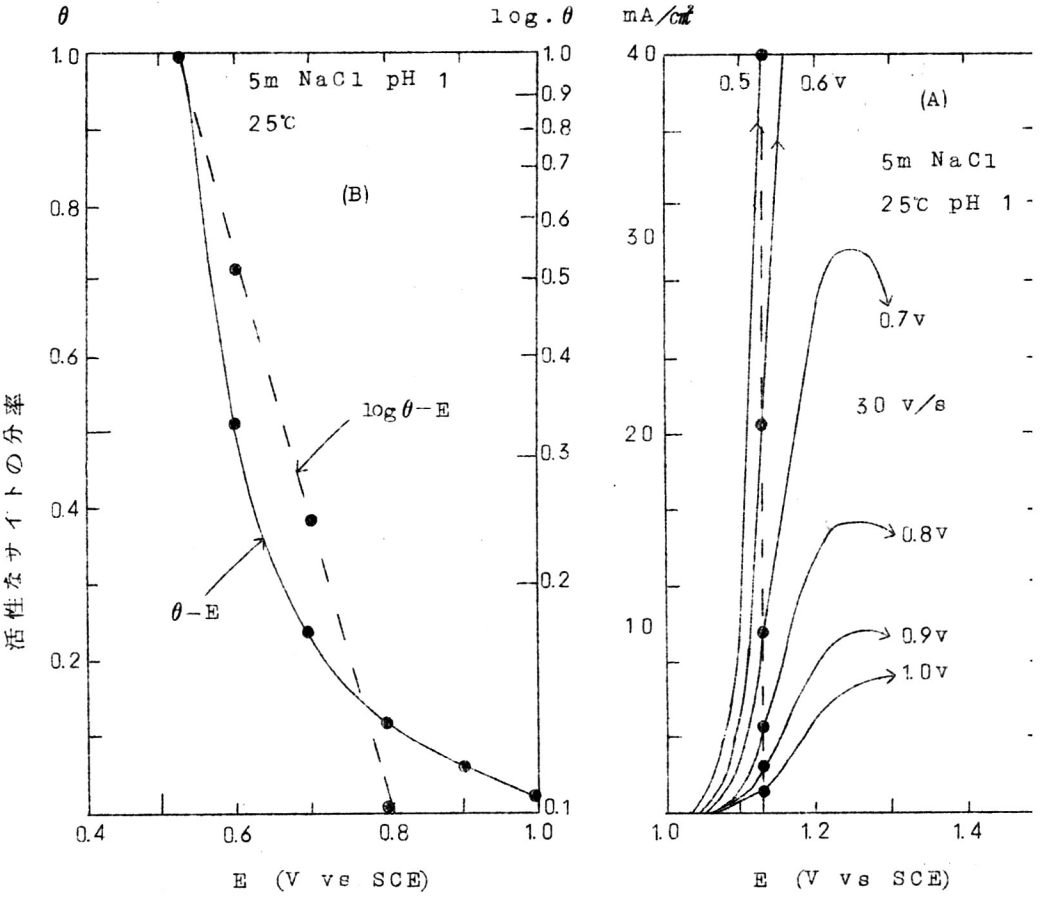


図 1. (A)(B) 塩素電極反応における活性化現象

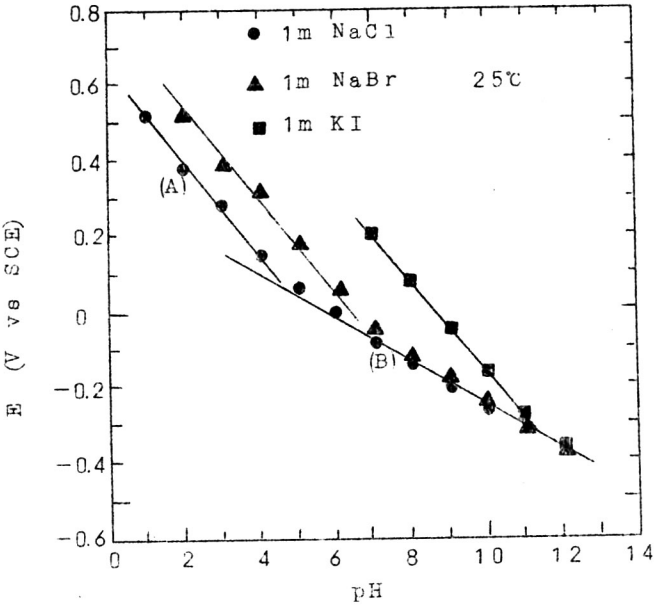


図 2. 塩素，シユウ素，ヨウ素電極反応における活性化電位

A110 定電流非定常法・ESR迅速測定法による有機電解初期過程の研究

東京大学工学部　平沢　冷，向坊　隆
日本電子㈱　長谷川　秀夫，丸山　哲男

アルキルアンモニウム塩を支持塩として，非水溶媒中で有機化合物を電解還元する際，有機化合物の陰イオンラジカル生成反応が生起しはじめる前に，ある一定量の充電が必要である。この充電過程は古典的には，電気二重層容量の充電であるとされるが，よりミクロな立場からは，電極界面吸着層の生成過程であるとも解釈され，これはまた，有機化合物の電極反応に前置されている初期過程であるともいえる。本研究はこの吸着層生成・消滅過程および電極と吸着層との間の結合の性質とを定電流非定常法とESR 迅速測定法とを用いて明らかにすることを目的とした。

A110

定電流非定常法と ESR 迅速測定法[1),2)] とにより，ミリ秒のスケールで，電位－時間曲線，ESR シグナル－時間曲線，および反応中間時点での ESR シグナルとを観測することが出来る。

たとえば $C_6H_5NO_2$ を CH_3CN 中で $(C_3H_7)_4NClO_4$ を支持塩として Ag 電極上で卑に分極すると，電位－時間曲線に4段階の電位平坦部を生ずる。同時に測定される ESR シグナル強度－時間曲線から，才2電位平坦部（$E_{\tau/4}$ ＝－0.6 V vs SCE） より卑な電位でニトロベンゼン陰イオンラジカルを生成することがわかつている。才1電位平坦部は，電極と電解液とを接触させた後初めて卑に分極すると－0.3 V付近に生じ，才2回目以後の分極では，この電位平坦部での充電量は新規電解液との分極後の接触時間の増加と共に増加するがニトロベンゼン濃度には無関係である。また，電位が才1電位平坦部に滞留している間，いかなる ESR シグナルをも観測することが出来なかつた。

同様の現象は，アントラセン，スチルベン，ジフエニルアセチレン，ジブチルフタレート等をアセトニトクル中で，またジニトロベンゼンを DMF 中で，それぞれ電解還元した際にも観測された。

電解液と電極との接触時間と才1電位平坦部での充電量との関係，電流密度と充電量との関係，電極面積と充電量との関係，支持塩陽イオンの種類と各電位平坦部の電位との関係等について考察し，才1電位平坦部での充電過程が支持塩の吸着過程であり，有機化合物への電子移行はこの初期過程で生成する吸着層を通して行なわれることを明らかにした。

文献 1） 平沢ら，才34回電気化学会，東京（1967）.

2） 長谷川ら，才6回 ESR 討論会，京都（1967）.

A111　金酸化層の研究

大阪市立大学工学部　五百井　正樹，長浦　茂男

金上に気相からの酸素の吸着はほとんど見られないが，水溶液中でのアノード処理によれば，酸化層は形成し，しかも単分子層以上に成長させることも可能である。この金電極の酸化層形成，還元の挙動を，Voltametry, Potential Step 法によつて調べた。

結果　－還元挙動－　金電極は図1に示す電位－電流曲線を示す。酸化電気量と還元電気量の比はほゞ1対1であつた。還元ピークの図積分より求めた酸化層の量とピーク電流の関係は原点を通る折れた直線になる（図1）。この折点の電気量はアノード分極電位と酸化層の量のプロットに生じる折点の電気量に等しい。またこの量は酸化層として Au_2O_3 を考えると単分子層の電気量と見なしうる。図1より，単分子層域での酸化層還元速度式として次の式を考えることができる。

$$i = nFkq^m \exp\left(-\frac{\alpha^{Na}F}{RT}V\right) \qquad (1)$$

一定電位で酸化層を還元する際に得られる電位－時間曲線をもとにして，log i を log q に対してプロットし，その傾きから m＝2を得た。(1) に m＝2を代入し，$\frac{dE}{dt}=0$ の条件で変形すると (2) 式が得られる。

$$1/q = Kt + 1/q_0 \qquad (2) \qquad K = nFk \exp\left(-\frac{\alpha^{Na}F}{RT}V\right)$$

1/q を時間 t に対してプロットし，その傾きの対数を電位に対してプロットすると，図2の直線が得られる。図2の傾きと切片より，α^{Na} と反応速度定数 k が，それぞれ 0.78，6.2×10^{17}〔$mole^{-2}\ sec^{-1}\ cm^2$〕at E＝0，と求まつた。図1より m＝2 として求めた α^{Na} は 0.84 であり，よい一致を示す。筆者らが先に求めた白金酸化層の還元の反応速度定数は 5×10^{13}〔$mole^{-2}\ sec^{-1}\ cm^2$〕で，金のものにくらべて4ケタ小さいが，これは金の酸化層還元電位が白金のそれにくらべて約 0.4 V 貴であることによるものと考えられる。

酸化層形成　単分子層域では，一定電位で酸化層を形成する際，電流は 1/t に対して直線的に減少する。また生成する酸化層の量は，アノード分極時間の対数と直線関係にある。これらのことは，酸化層が単分子層を越えない領域では，生成速度式に Temkin 型の吸着速度式，

$$i = nFk \exp\left(\frac{\alpha^{Na}F}{RT}V - mq\right) \qquad (3)$$

が適用できる可能性を示していると言えよう。

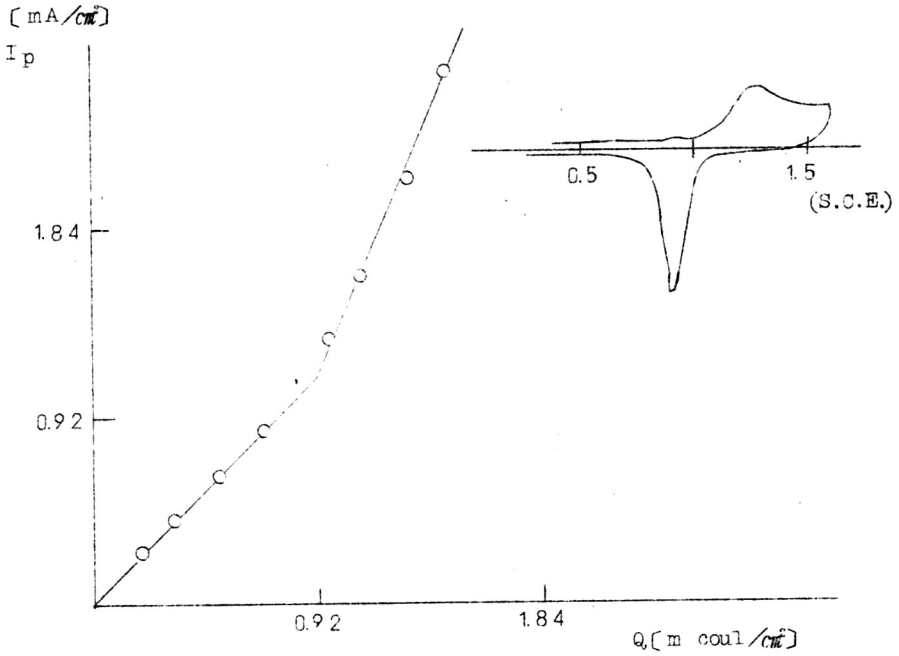


図　1.

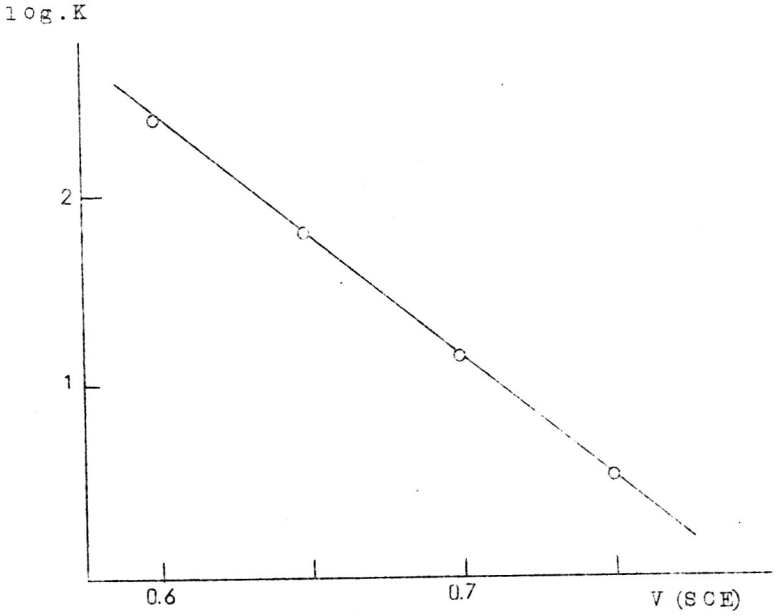


図　2.

A112　インピーダンス測定による酸素電極反応の研究Ⅲ　コールコールプロットにおける円孤の回転角θについて

大阪市立大学工学部　井関　進，大橋　邦夫，長浦　茂男

目的　現在，ターフエルプロットの解析以外に有効な速度論的研究法の見当らぬ酸素発生反応の研究に，インピーダンス測定法を適用して新しい知見を得ると共に，直流分極下に於けるインピーダンス理論を発展させることを目的とした。

方法　貴金属／電解質溶液系で，定電流分極により，酸素発生を行なわせ，その際のインピーダンスを交流ブリッジで測定した。

結果　インピーダンスをコールコールプロットで整理すると，直径が分極電流値 i_{DC} に反比例する円孤となり，別に誘導した直流分極下インピーダンス式の予言とよく一致するが，その円孤の中心が R_x 軸上になく，原点を中心にθだけ回転して才四象限にあるという点で理論と実測の挙動が合致しなかつた。（図1，O_2 ↑）　このような円孤プロットを示す場合次のアドミッタンスの関係式が成立する。（$\omega = 2\pi f$　f：交流周波数）

$$\omega C_p = \frac{1}{R_p}\cot\theta + \frac{1}{R_r'}\cot\theta \qquad <1>$$

一方，全く反応がおこつていない電気二重層領域と呼ばれる電位域でのインピーダンス挙動は，電気二重層を完全なコンデンサーとみなした場合の挙動（垂線）に合致せず，垂線より θ' 傾いた直線関係を示す。（図1，D.L）　これは電気二重層容量（d_1 に並列にωに反比例する抵抗成分 β_1/ω が存在すると考えると説明できる。酸素発生域でもこの抵抗成分がそのまま存在すると考えると酸素発生の反応抵抗を R_r として次式が成立する。

$$\omega C_p = \frac{1}{R_p}\cot\theta' + \frac{1}{R_r}\cot\theta' \qquad <2>$$

<1>，<2>は全く同じ型式の式であり，実測の θ，θ' もほぼ一致する。従つてコールコールプロット円孤の θ という回転は酸素発生の全くおこらぬ電位ですでに存在していた現象に起因するものであつて，酸素発生反応そのものの特性を反映したものでないことが結論できる。この抵抗成分は，主に電気二重層そのものの特性を反映しているものであろうと思われる。又，この θ の影響を無視してパラメータを求めても，通常，真の値よりの誤差は1.5％以内である

ことがわかつた。

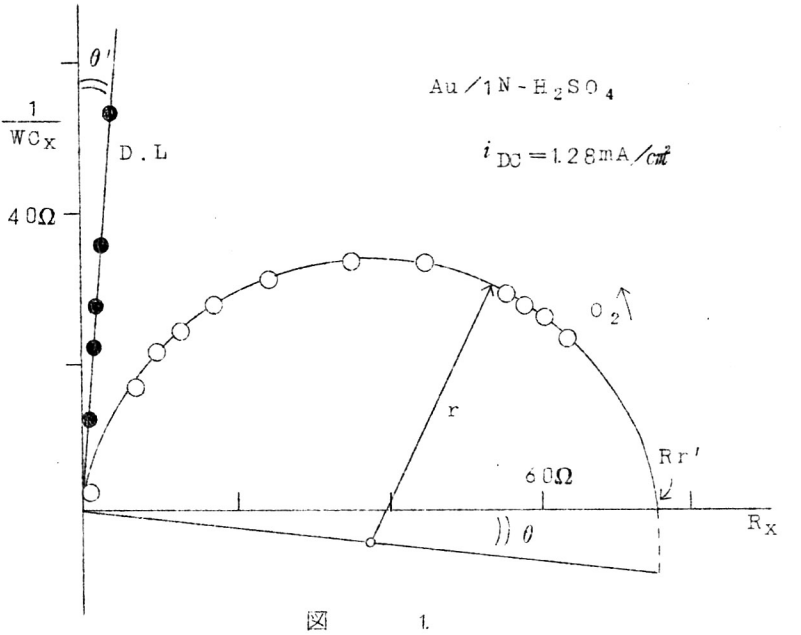


図 1.

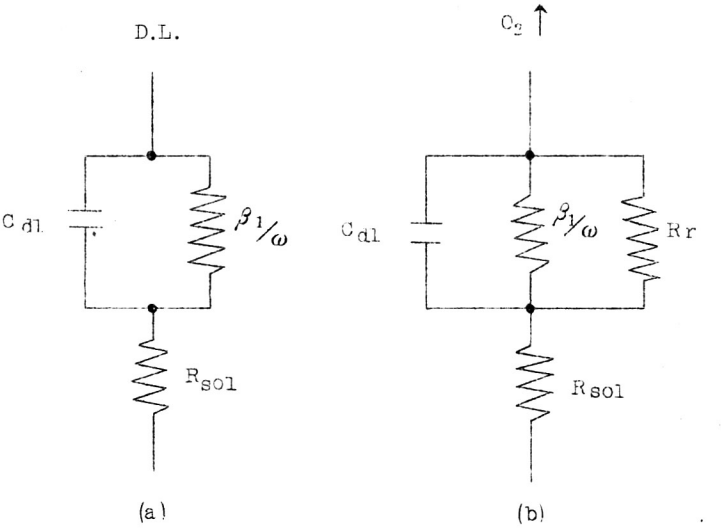


図 2.

A113　インピーダンス測定による酸素電極反応の研究Ⅳ アルカリ溶液中での酸素発生

大阪市立大学工学部　井関　進，大橋　邦夫，長浦　茂男

目的　Ⅲと同様，各種の電極／電解質溶液系での酸素発生反応を系統的に研究してゆくことと，直流分極下におけるインピーダンスの理論，研究方法を発展させることを目的とした。

方法　P_t，A_u，A_g 電極／KOH 系で酸素発生を行なわせ，その際のインピーダンスを交流ブリッジで測定し，理論式と照応させながら，その挙動を解析した。

結果　P_t，A_u，A_g／KOH 系での酸素発生のインピーダンス挙動は，θ なる回転を伴なう円弧プロットを与え，大略，放電律速の際の直流分極下インピーダンス式に従う[1]。そのインピーダンス式を検討すると次の関係式が導びかれる。すなわち，抵抗 R_x は $i_{DC,max}$ なる分極電流値において，極大値として

$$R_{x,max} = 1/2\,\omega\, C_{dl}$$

をとり，そのとき次の関係が成立する。

$$i_{DC,max} \doteqdot \frac{RT}{2\alpha nF} \cdot \frac{1}{R_{x,max}}$$

又，容量成分 C_x は

$$C_x \doteqdot \frac{i_{DC}^2}{(RT/\alpha nF)^2\ \omega^2\ C_{dl}} + C_{dl}$$

これらの関係式により，図1において，酸素発生域で著しい R_x ピークがみられ，それが測定周波数が大きくなると小さくなり，かつ，高電位側へ移動すること，C_x が著しい急上昇を示し，ω が大なるほど急上昇する電位が高いということが明確に説明できる。

さらにこの関係を正しく示すため，各種の ω 値で $R_x \sim i_{DC}$ 曲線を作成し，$R_{x,max} \sim i_{DC,max}$ の関係を求めて示したのが図2である。よい直線関係を示し，このような取扱いの妥当性を示している。

文献

1)　日本化学会才21年会予稿集才二分冊。

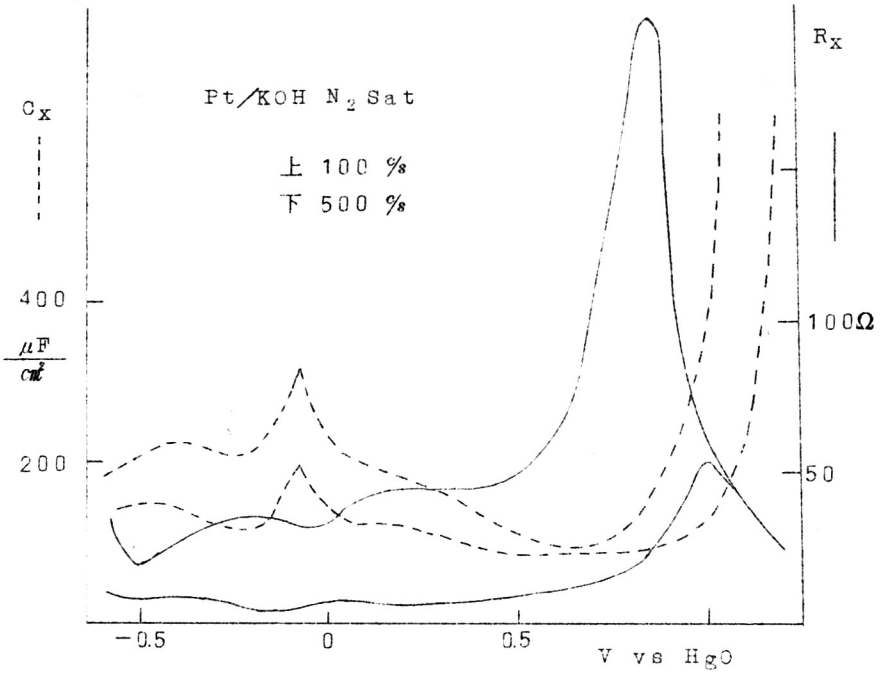

Pt/KOH N2 Sat
上 100 %s
下 500 %s
Cx
400
μF/cm²
200
Rx
100Ω
50
−0.5
0
0.5
V vs HgO

図 1.

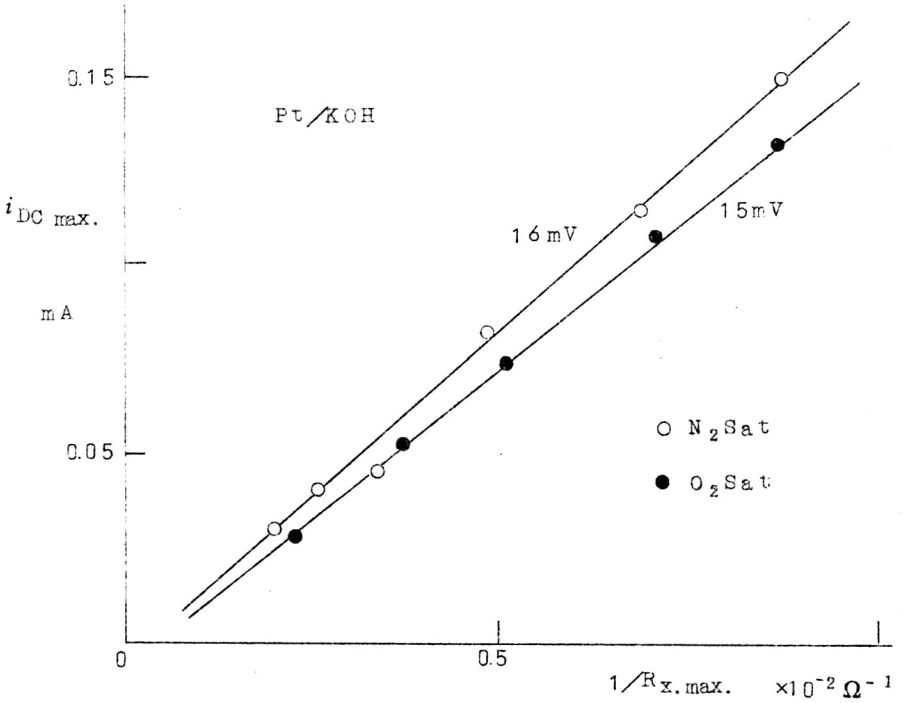

Pt/KOH
0.15
iDC max.
mA
0.05
16mV
15mV
○ N2Sat
● O2Sat
0
0.5
1/Rx.max. ×10⁻² Ω⁻¹

図 2.

A114　リチウムを添加した酸化ニッケル焼結体の分極挙動

大阪大学工学部　田村　英雄，米山　宏

目的　酸化物から成るある種の触媒の接触機構や，電池活物質の電極反応機構などについては，それら酸化物の有する半導性に基づいて解明しようとする努力がなされて来ている。しかしながら，現在の所，得られている実験事実も比較的限られており，さらに，多くの知見を必要とする。本研究者らは，これら半導性を有する酸化物の示す挙動の解明には，酸化物内のキャリアとの対応を詳細に検討することが必要であると考え，その1手段として，半導性を示す酸化物を電極反応により検討することにした。

方法　試料は，酸化ニッケルに炭酸リチウムを混合し，加熱分解後，加圧成型を行い焼結したものであり，あらかじめ，導電率，熱起電力の測定を行ない，試料の比抵抗値および電導型式を知った。このものを樹脂でガラス管に封じ，防水処理を施こして，被検極に用いた。そして，比抵抗値の異なるもの数種を用いて，電解液，温度などの条件を変え，定常的な電流－電位曲線を，主として，Potentiostatic に求めた。

結果　比抵抗，5 Ω－cm と 285 Ω－cm（25℃で）の 2種のP型特性を示す電極で得られた結果によれば，アルカリ性水溶液中でアノーデイックな分極をした場合，電解液の OH^- 濃度により分極特性は異なり，5 Ω－cmのものでは，OH^- による限界電流が見られる（図1）。一方，カソーデイックに分極した場合，5 Ω－cm のものでは，わずかに電解液による分極特性の差が認められるが，285 Ω－cm のものでは明瞭でなく，また電解液の pH に無関係に電流飽和現象が認められたりする。

これらの実験事実は，焼結体中におけるキャリアーの挙動に関する情報を提供しているものとして理解されうるが，これらの考察結果について報告する。

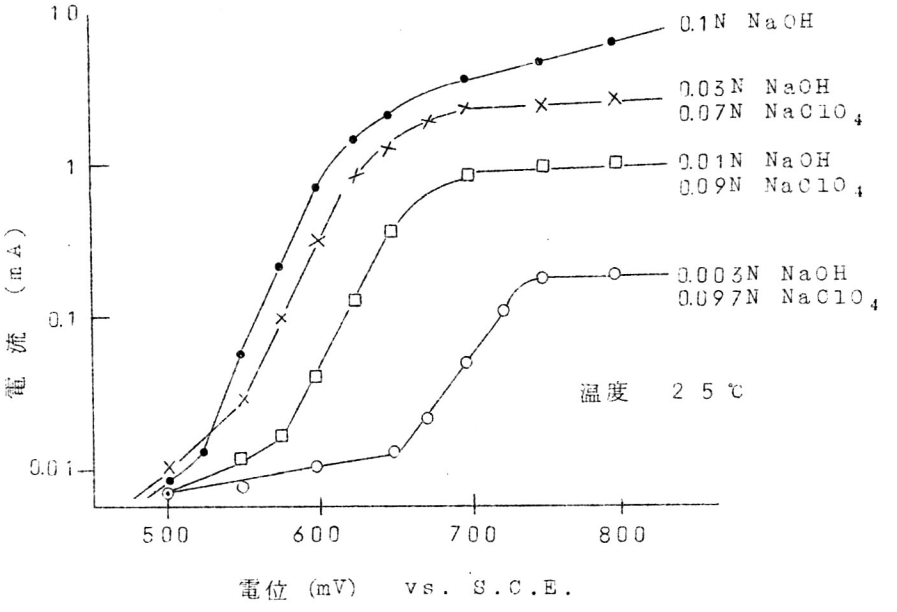


図 1.

A115 ゲルマニウムの陰分極効果

早稲田大学理工学部 井上 凱夫，野元 成晃，吉田 忠

目的 電解質溶液として 0.1 N H_2SO_4 を使用し，Ge 電極の電気化学的性質に及ぼす陰分極処理の影響について調べた。

方法 n-Ge 〔比抵抗47 Ω·cm，単結晶，(111) 面〕を試料極とし，0.1 N H_2SO_4 を電解質，N_2 雰囲気，飽和カロメル電極基準(V S.C.E.) で測定した。種々の条件下で，陰分極処理を施した電極について，分極曲線は定電位法，微分容量－電位曲線はブリッヂ法，ポテンシャルステップは特殊波形発生装置とポテンショスタットを組合わせて測定した。尚，水素過電圧測定は定電流法で行い，電位は同一溶液中水素電極基準 (V_{HE}) とした。

結果 陰分極処理 (1.67 mA/cm²) の時間を変えた時の陽分極曲線を図1に示した。図2には，陰分極処理を施した時のポテンシャルステップを示した。これによると，ヘルムホルツ

二重層及び空間電荷層の充電が完了した後 hump を通つて酸化電流が流れる。陰分極処理を施さない電極では，この hump は現われず，図1に示したピークも陰分極処理条件に依存することから，このピーク並びに hump は，吸着した水素又は電極内部に入り込んだ水素の酸化電流によると思われる。ポテンシャルステップから得られた結果を $i-1/\sqrt{t}$ にプロットすると，ある範囲で直線になること，ならびに，図1のピークに掃引速度依存性があることから，この酸化過程は拡散支配であると思われる。このことから，図1に示したピークに対して，拡散限界電流の理論式を適用し，電極内部に拡散した水素について検討を加えた。

陽分極処理を施した電極の微分容量－電位曲線は，真性半導体と見なしうる性質を示すが，陰分極処理した電極では，陽分極処理を施した電極と異なり，容量値は，陰分極処理時間の増加につれて次第に大きくなる。これは，吸着水素が表面状態を形成することを示すものと思われる。

以上の結果および水素過電圧の測定結果〔$b=110\pm5$ mV，$i_0=10^{-5}\sim10^{-6}$ A/cm²〕等を考慮すると，水素発生反応機構は，

$$H_3O^+ + e \longrightarrow Ge-H + H_2O \quad , \quad Ge-H + H_3O^+ + e \xrightarrow{律速} Ge + H_2O + H_2$$

と思われる。

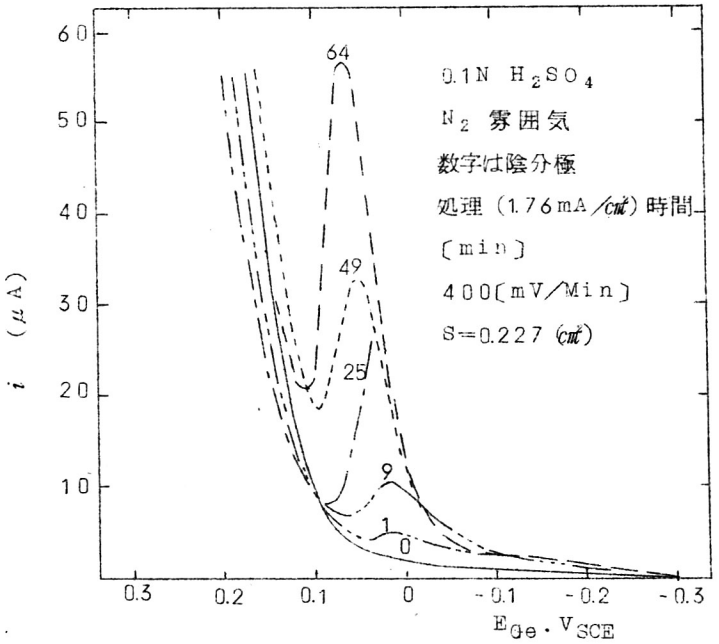


図 1. 陽分極曲線 n-Ge，47 Ω•cm (111)面

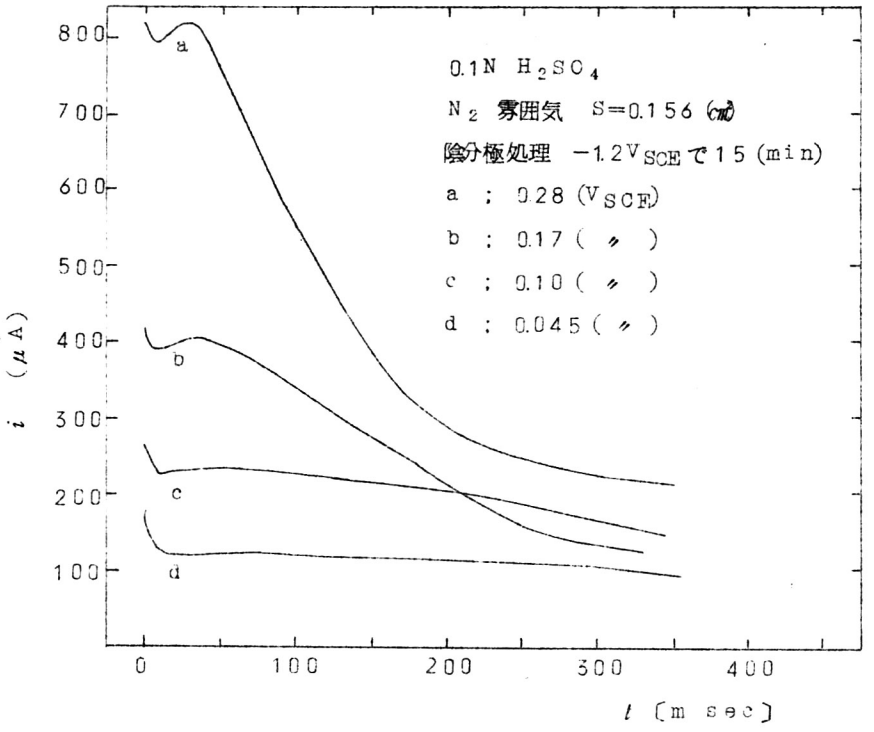


図 2. 電流－時間曲線 n-Ge 47Ω•cm (111)面

A116 ゲルマニウム電極と特異吸着イオンを含む電解質水溶液との界面における付加容量の挙動

東北大学工学部 外島 忍，内田 勇，原田 豊郎

目的 Ge のような単結晶半導体を電極として用いる事により，電極／溶液界面の真の等価回路を決定し，その物理的意義を論じる事が出来る。真の等価回路とは，全ての周波数において系のインピーダンス挙動を完全に記述する事の出来る電気的回路である。従つてそれは界面の電気的特性に対する一つの物性的表現に他ならない。演者らは Ge 電極と種々の電解質溶液界面の界面インピーダンスの周波数分散より，界面の真の等価回路を決定し，その物理的意味，特に界面活性なイオンを導入した場合の回路の modification とその意味（付加容量

とは modification の結果観測される付加的な容量成分の事である。)を論じる。またこれらの考察の結果として，分散の温度効果より，吸着イオンの活性化エネルギーを求める試みも行つた。

方法 界面インピーダンスの測定は，ポテンシオスタットと組合せた交流ブリッジにより行つた。測定周波数は，0.3～200KC である。電極はP型ゲルマニウムを使用し，溶液は 0.2M－KI，KBr，KCl，KSCN 及び 0.2M－Na_2SO_4 各水溶液を用いた。セルはマントルつきのものを用い，恒温循環装置により 10°～30℃ の範囲で温度変化させ，測定中は一定に保持した。

結果 測定結果の1例を示す。特異吸着イオンを含まない 0.2M－Na_2SO_4 水溶液中の容量… 周波数曲線は図2aに示されるように分散を示さない。この界面インピーダンスは，図1aの等価回路で表わされる。ここで C_{SC} は空間電荷層の容量，R_{ac} は Ge 陽極溶解の活性化抵抗，R_S は溶液抵抗を表わす。0.2M－KBr 水溶液の場合には図2bの如く容量は周波数分散を示した。この等価回路は，特異吸着イオンによる付加容量 C_{SS}，付加容量の表われる特性周波数を考慮するための抵抗 R_{SS} を考慮して図1bで表わされる。この回路で，もし R_{ac} を無限大としてやると誘電緩和に対する Debye 型の等価回路となり，$\tan\delta = \omega C_X R_X$ はある周波数でピークを示す。この $\tan\delta$ の理論曲線は

$$\tan\delta = [(Co - C\infty)/(Co\,C\infty)^{1/2}]\,[\omega\tau'/(1+(\omega\tau')^2)]$$

$$\tau' = (C\infty/Co)^{1/2}\tau,\quad Co = C_{SC} + C_{SS},\quad C\infty = C_{SC}$$

$\tan\delta_{max}$. の位置からイオンの特異吸着による緩和過程の緩和時間 τ を求め得る。この緩和時間の物理的意味について考察し，さらに緩和過程の温度依存性より吸着の活性化エネルギーの推定を試みたところ妥当な値を得た。

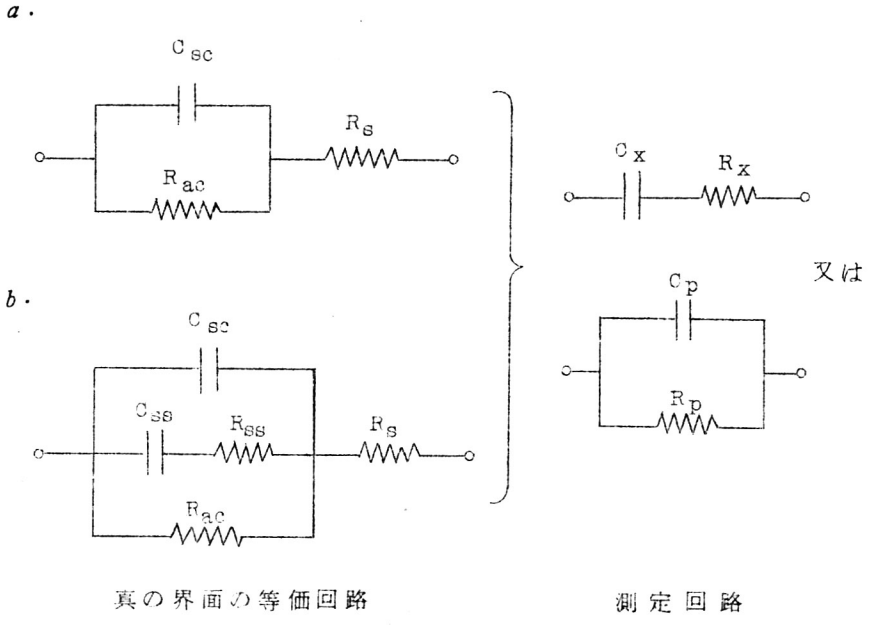

a.
Csc
Rs
Rac
b.
Csc
Css
Rss
Rs
Rac
Cx
Rx
又は
Cp
Rp
真の界面の等価回路
測定回路

図　1

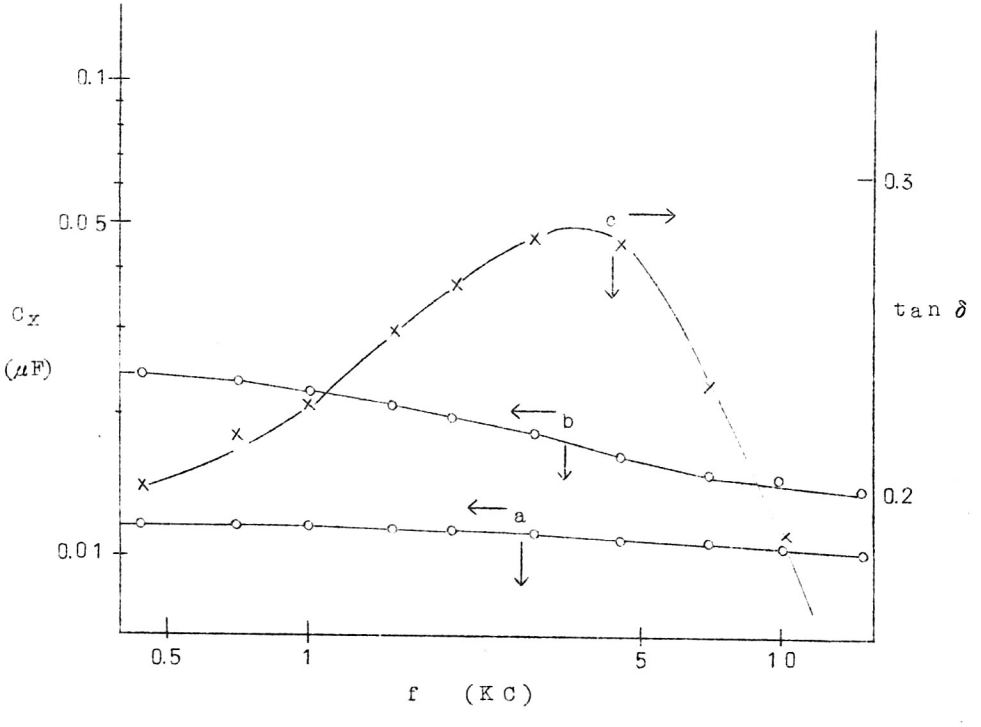

0.1
0.05
0.01
Cx
(μF)
0.3
tan δ
0.2
c
b
a
0.5
1
5
10
f (KC)

図　2.

A117　界面電気の研究（第23報）U-効果Ⅱを用いた機械的方法による電気二重層の研究－2

京都大学農学部　上田　静男，浦野　信清

目的　我々はU効果Ⅱは，振動に依る界面積変化にともなう界面電気二重層の充放電電流が交流として取り出されるものとして理論式を誘導した。本効果を用いて二重層構造の一端をうかがいたいと思う。

実験法　(イ)　U電圧測定の際の振動は，振動数100サイクル，振巾20ミクロンの正弦波で，ムービングコイル型振動器を用う。(ロ)　微分容量測定はイムピーダンスブリッヂを用いて行う。

実験結果　図1は1N KBr の測定結果を示す。本図は微分容量(Cd) とU電圧（Uv）との比較で－1.2V近辺で両者共負側の放電点を，＋0.2Vで陽側の放電点を示す。又 ecm（電気毛管極大）近辺では Cd はハンプを Uv は零ボルト（Uo）を示す。この現象はハロゲン化アルカリに共通な現象で，表1に各種ハロゲン化アルカリの放電電圧を示す。

表1　1N－ハロゲン化アルカリの放電電圧

資料＼測定法	陰極側 微分容量法	陰極側 U電圧法	陽極側 微分容量法	陽極側 U電圧法
KI	－0.95	－0.95	＋0.10	＋0.20
KBr	－1.25	－1.20	＋0.20	＋0.25
NaCl	－1.30	－1.25	＋0.30	＋0.31
KF	－1.35	－1.27	＋0.50	＋0.46

尚 1N－KBr の種々の分極電圧（Pv）における Uv の波形は次のような傾向を示し，これもハロゲン化アルカリには共通している。即ち分極電圧＋0.4～－1.5Vの間は振動器の振動波形と全く同一波形（本実験では正弦波形）を示す。Pv の絶対値が上記電圧より大となると其の波形は乱れる。ecm 近辺においても波形は乱れるが極微少の Pv により正弦波にもどり，かつ水銀面が陽または陰に帯電することによりその正弦波は180°の「ずれ」を示す。

考察　理想分極性概念を導入し，熱力学的理論に立脚した Grahame らの計算値を参考

にして，以上の実験結果から界面電気二重層の構造を考察したいと思う。

1 N - K Br の Cd，Uv 曲線

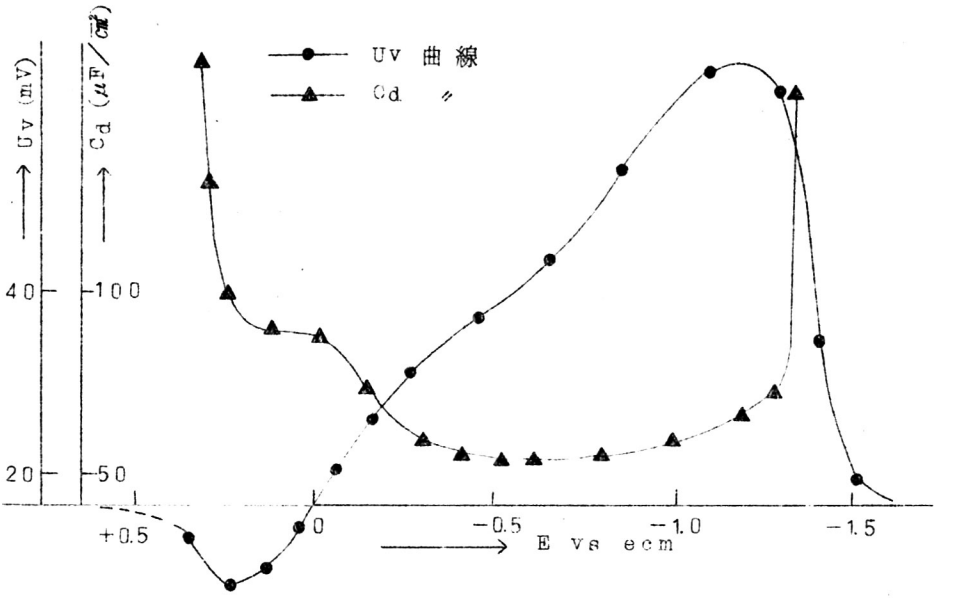


図 1.

A118 ゲルの界面化学的研究 I TiO_2 - H_2O 系の動電電位におよぼす電解質の影響

大阪大学工学部 田村 英雄，松田 好晴，井上 敬之

目的 ゲルの界面電気化学を研究するにあたり，まず TiO_2 の表面処理と関連して，TiO_2 − H_2O 系のジーター電位におよぼす添加電解質の影響について検討した。とくに $Al_2(SO_4)_3$，および H_2SiO_3 を添加した場合について報告する。

方法 試料 TiO_2 は水分散性アナターゼ型のものであり，光透過法による粒度は4ミクロン以下のものである。前処理温度は900〜950℃である。ジーター電位の測定は通常のU

字管法による電気泳動法により測定した。白金電極間距離は２５cm，印加電圧は１５０Ｖである。TiO_2 サスペンジョンを８０℃前後の温度に３時間保持して攪拌をつづけ，その後 NH_4OH，NaOH，HCl，H_2SO_4 などで pH を調節するか，場合により TiO_2 サスペンジョンを１時間攪拌後，$Al_2(SO_4)_3$ 水溶液あるいはさらに３０分後に H_2SiO_3（ケイ酸のヒドロゾル）を加えて３時間加熱攪拌後，pH を調節するなどによつて試料を準備した。TiO_2 サスペンジョンの濃度は最終的には １００g TiO_2/1ℓ H_2O になつている。

結果 TiO_2-H_2O サスペンジョンの pH 8.3 におけるジーター電位は－１６～－18 mV であつた。NH_4OH にてアルカリ性を大にすると pH １０ ではより負のジーター電位が得られるが，NaOH を用いると pH １０ではジーター電位はより零に近づいた。TiO_2－H_2O サスペンジョン（pH 8.3）に H_2SiO_3 を添加（10^{-6}～10^{-2} mol/ℓ）すると，ジーター電位はより負となり，10^{-3} mol/ℓ 加えた場合は－４０mV であつた。この場合 $Al_2(SO_4)_3$ を共存（10^{-4} mol/ℓ）させると，H_2SiO_3 添加量が少い領域（10^{-6}～10^{-4} mol/ℓ）においてジーター電位の低下に対する影響がいちじるしかつた。これらの実験結果を TiO_2 の表面に生成したこれらのゲルの pH 変化による界面特性の変化，および共存イオンの影響などを表面吸着の観点から考察した。

A119 界面インピーダンスの周波数依存性に及ぼす粗さ効果

早稲田大学理工学部　菊池　剛，野元　成晃，吉田　忠

目的 表面粗さを模形化した電極についてインピーダンスを測定し，その周波数依存性におよぼす粗さの影響を調べることを目的とする。

方法 Ｖ字状の溝を付けた模形電極および平滑電極について 0.2～３０kc の周波数範囲でインピーダンスを測定した。電極は市販電気銅を用い，測定前に表面を水銀で被覆してファラデイックな過程の影響をできるだけ除き，かつ電極面を平滑にした。模形電極の溝は巾約３mm，角度30°，60° および 90° の３種を使用した。溶液は 0.01～1 N K_2SO_4aq. を用い

N_2 中，30℃，−0.4 V_{SCE} で測定した。

結果と考察 測定インピーダンスの並列等価回路の容量（Cp）および抵抗（Rp）と角周波数（ω）の関係をそれぞれ図1，2に実線で示した。図中の破線は完全平滑と仮定した電極面の界面微分容量を実測結果に基づき 7 μF／cm^2 とし，de Levie[1] の理論に基づき計算した結果である。これによると計算結果による Cp 値は低周波側で一定値を示し，真の表面積に比例した界面容量値を示すが，高周波側では（∂log Cp／∂log ω）＝−½ の割合で減少することが見られる。測定結果と計算値の合致は必ずしも良好でないが，ある程度同様の傾向が見られた。計算値と一致しない原因は図1，2の曲線Cで示されるように平滑電極においても Cp が周波数に依存し，かつ Rp が有限の値を有しているためと思われ，これは吸着水分子の誘電緩和現象[2] あるいは水銀被覆面に存在する微量の銅による影響ではないかと思われる。以上の結果から電極面の粗さが十分に大きい溝で表わされる場合はそれが周波数依存性の原因となり de Levie の式による計算値と同様になると思われるが，平滑な電極の界面インピーダンスが周波数に依存することを考慮する必要があると考えられる。

文　献

1) R.deLevie, Electrochim.Acta. 10, 113 (1965).

2) J. O'M. Bockris, et al., J. Chem.Phys. 28, 707 (1958).

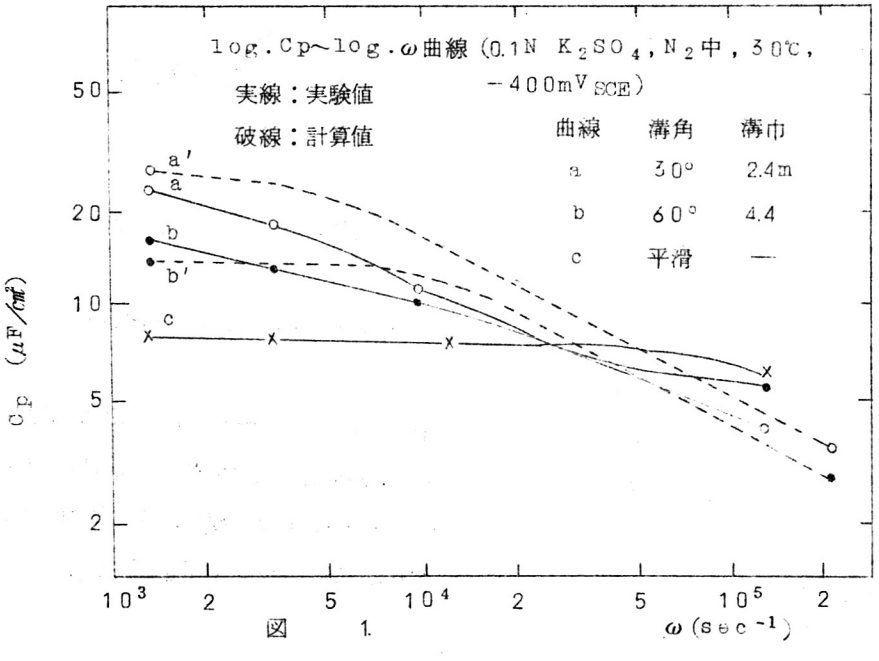


図　1.

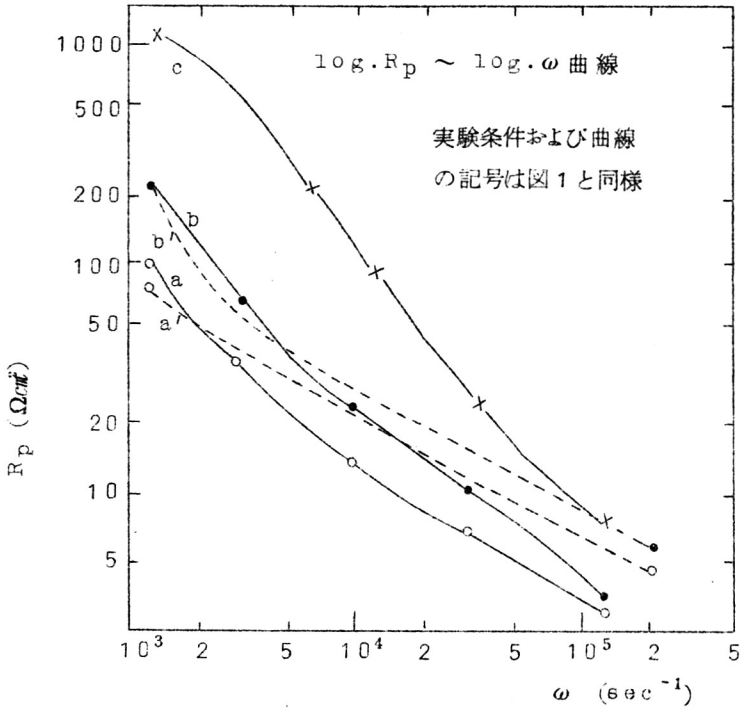


図　2.

A120　第一鉄 -α，α′—ジピリジル錯体の滴下水銀電極への吸着

京都大学理学部　藤永　太一郎，伊豆津　公佑，沢本　博道

(1)　α，α′　—ジピリジル（Dpy）　の電極への吸着に関しては，吸着等温式等においてピリジンとかなり似た挙動を示すことが明らかになつた（オ13回ポーラログラフ討論会で発表）。Dpy は才一鉄イオンと赤色の可溶性錯体〔Fe（Dpy）$_3$〕$^{++}$ を作る。〔Fe（Dpy）$_3$〕$^{++}$ について Dpy　と同様の検討をして比較するとともに，通常の有機イオンとは異なつた挙動を示す可能性があると考えて研究した。

(2)　電気毛管曲線は滴下時間法により求め，界面張力への換算には Tate　の関係式を用

いた。零電荷電位はこの電気毛管曲線より作図により求めた。インピーダンス・ブリッジ法の原理は Grahame に基づく。

(3) 直流ポーラログラムにおいて約－1.3V.vs. SCE より還元波が現われるので，以下検討する－1.2Vまでは，フアラデイックな要素を含まない系である。零電荷電位は $[Fe(Dpy)_3]^{++}$ の濃度の増大とともに正側に移動する。これはピリジンや Dpy と同じ傾向であるが，Esin と Markov のプロット（零電荷電位と母液濃度の対数の関係）をとると，Dpy では濃度の増大とともに零電荷電位の変化が大きくなつているが，$[Fe(Dpy)_3]^{++}$ では逆の傾向を示している。微分容量－電位曲線には，－0.5V近傍にピークがあり，－0.7V近傍に丘がある。電気毛管曲線も－0.7V近傍が曲線の変曲点になつているので，これと微分容量－電位曲線の丘とが対応していると思われる。電気毛管曲線から Gibbs の吸着等温式を用いて表面過剰量を計算した。表面過剰量と電位の関係を図1に示すが，10^{-4} M 付近では Dpy と $[Fe(Dpy)_3]^{++}$ とで吸着領域が異なり，また後者の表面過剰量が相当大きい。濃度が増大するとその差が少なくなり，特に最大表面過剰量はほぼ等しくなる。図2に $[Fe(Dpy)_3]^{++}$ の各電位における吸着等温式を示す。Dpy の場合 Frumkin の吸着等温式を適用すると，attraction constant (a) の値はピリジンの場合と同じように，電位が負に移動するとともに負の値から正の値に大きく変化する。$[Fe(Dpy)_3]^{++}$ の場合もaの値は電位によりかなり変化するが，Dpy ほどではなく，特に負の電位におけるaの値が Dpy に比してかなり小さい。

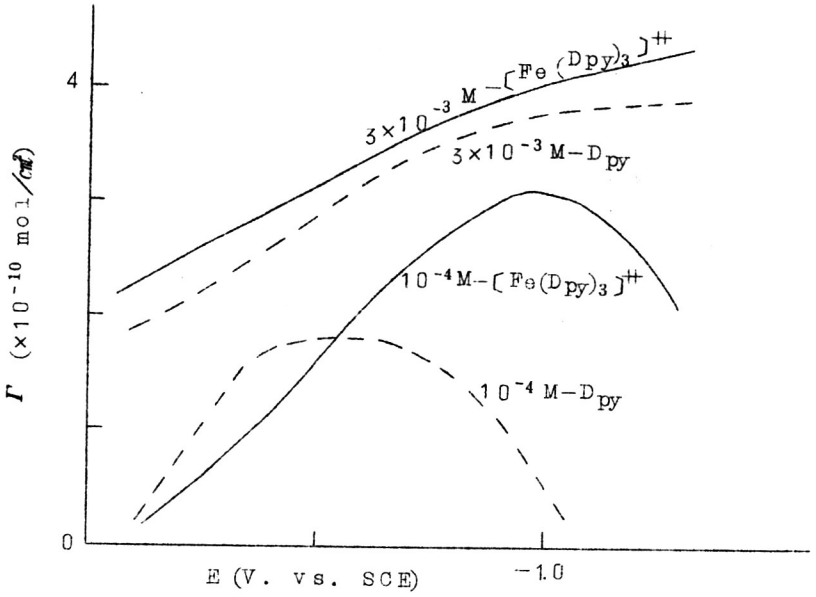

4
0
Γ (×10⁻¹⁰ mol/cm²)
3×10⁻³ M−[Fe(Dpy)₃]⁺⁺
3×10⁻³ M−Dpy
10⁻⁴M−[Fe(Dpy)₃]⁺⁺
10⁻⁴ M−Dpy
E (V. vs. SCE)
−1.0

図 1.

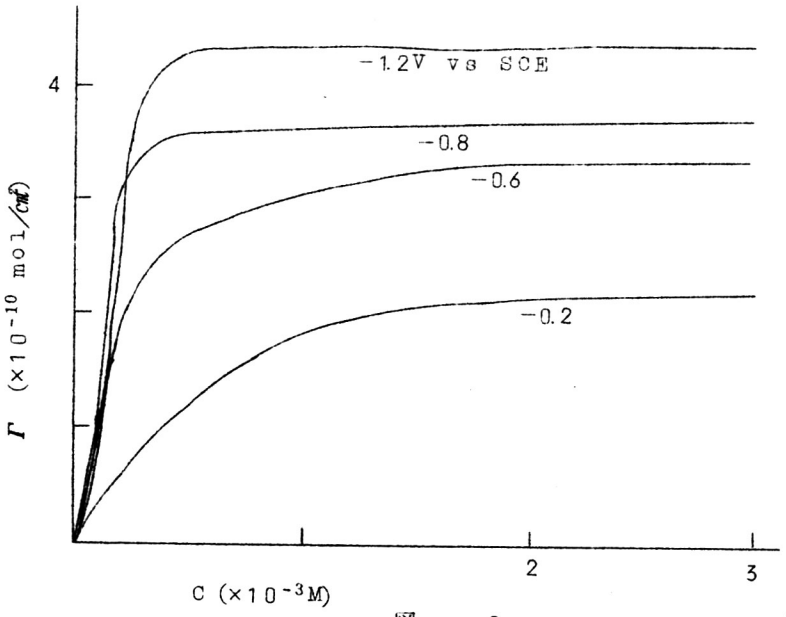

4
Γ (×10⁻¹⁰ mol/cm²)
−1.2V vs SCE
−0.8
−0.6
−0.2
2
3
C (×10⁻³M)

図 2.

A121　ゼラチンゲルによる $AgNO_3$ の吸着（続報）

金沢大学工学部　柳原　麻夫，谷　威広

目的　ゼラチンゲル内においては電解質の電導度，拡散定数あるいは反応積などが水溶液の場合に比して低下する。これはゲルによる電解質の吸着あるいはイオンの移動がゲル構造により妨げられるものと推定されている。

我々はこれらの見掛けの活量低下の相互関係を究めようと硝酸銀の場合について測定を行なつているが，起電力法による場合は電極状態の不安定性のため正確な値を得がたく，未だに決定的な結論に達していない。

方法　今回は起電力法および電導度法により１０％ゼラチンゲル内における硝酸銀の活量低下比を前報の場合と同様にして測定した。

結果　測定結果より計算した平均値を表１に示す。

表　1

濃度（N）	電導度法 $\kappa gel/\kappa aq$	起電力法 Agel/Aaq	
1／100	0.68	(0.49)	前回の測定値
1／50	0.69	0.75	0.71
1／20	0.75	0.76	0.75
1／10	0.75	0.84	0.78
1／5	0.76	(0.85)	0.82

表１中

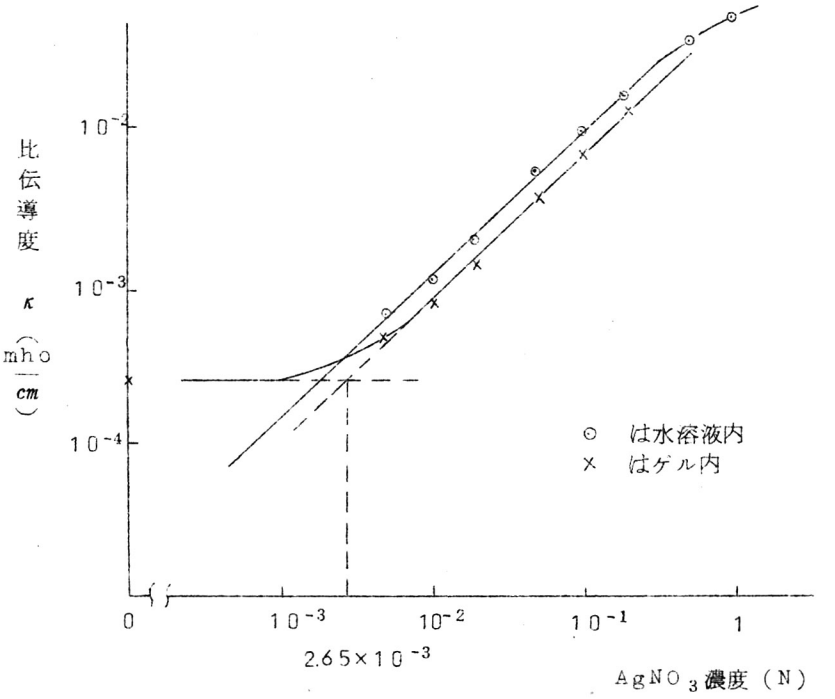
Kgel，Kaq　：それぞれゲルおよび水溶液中の電導度

Agel，Aaq　：それぞれゲルおよび水溶液中の活動度

なおそれぞれの数値はゲル中に含まれる不純物電解質　2.65×10^{-3}　N　の影響を補正した値である。

電導度法によるものは前報の値と大差なく，また起電力法によるものは予期に反し電導度法の値より，やや大きな値を示している。目下のところ明確な結論を下すことができないが，こ

れらの値と電導度法による値を比較すればゲル構造による移動の妨害は小さいものであることが推定される。



濃度対電導度曲線

図　1

A 201　固体イオニクス－固体電解質のイオン移動度の測定

名古屋大学工学部　高橋　武彦，山本　治
工藤　寿士，桑原　勝美

目的　水溶液におけるイオンの拡散の理論を，固体電解質に応用し，拡散過電圧からイオンの移動度を求めることを試みた。まず P. Müller らによつて移動度が測定されている AgBr の銀空孔の移動度を上記の方法により求め，比較検討し，次に平均構造をとる Ag_3SI 及び $\alpha-AgI$ についての測定を行なつた。

方法　AgBr および平均構造の Ag_3SI，$\alpha-AgI$ では，電荷担体は銀イオンのみであり，かつ電解質中に対流はないので次の拡散方程式を得る。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 2D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{1}$$

（n：銀イオン濃度　t：時間　D：拡散定数　x：陽極からの距離）

(1)式を次の境界条件(2)で解くと(3)式を得る。

$$\frac{i}{F} = -D\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{x=0},\quad \lim_{x\to\infty} n(x,t)=\bar{n},\quad n(x,0)=\bar{n} \tag{2}$$

$$\exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 = \sqrt{\frac{t}{\tau}} \tag{3}$$

（$\bar{n}$：沖合の銀イオン濃度　E：過電圧　F：ファラデー定数　R：気体定数　T：温度　τ：時定数）

(3)式のプロットから時定数τを求め，(4)，(5)式により

$$\sqrt{2D} = \frac{\sigma RT\sqrt{\pi}}{2Fi\sqrt{\tau}} \tag{4}$$

$$\mu = \frac{DF}{RT} \tag{5}$$

移動度μを求める。

拡散過電圧の測定には，タブレットにした固体電解質に銀板を圧着して電極とし，銀照合電極

を用いて陽極の拡散過電圧Eを測定した。

結果 この方法が正しいか否かを調べるために2mol%の $CdBr_2$ を添加したAgBrで測定した結果，図2に示す如く P.Müller らの値とよく一致した。
同様にして α-AgI および Ag_3SI に関しては，前者で約 1×10^{-3} $cm^2/V.sec$ 後者で 10^{-5} ～ 10^{-4} $cm^2/V.sec$ という結果を得た。また，これらの移動度の活性化エネルギーは，導電率のそれとほとんど一致した。移動度から銀イオンの濃度を計算すると，Ag_3SI で約 10^{21} コ/cm³ となり，結晶中に存在する銀の約1割に相当する。これは活量係数が0.1であることに相当すると考えられる。

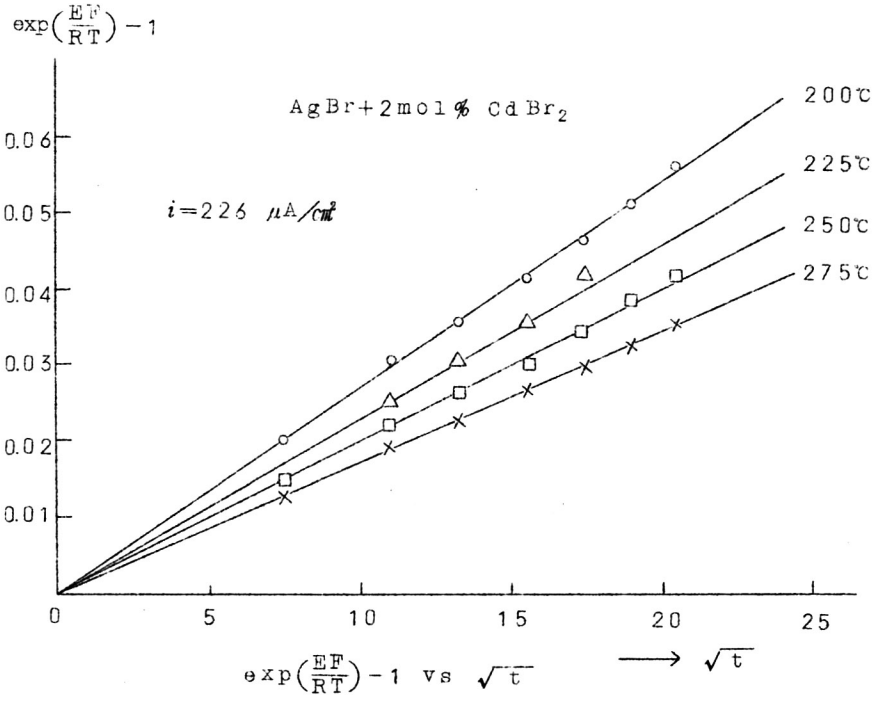
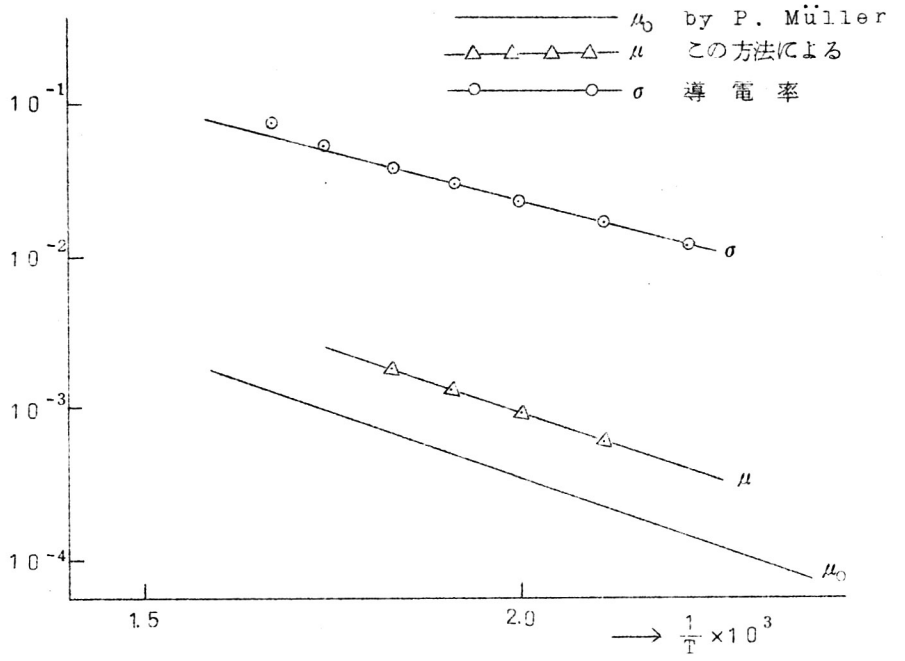


図 1.



μ 及び σ vs $\frac{1}{T}$

図 2.

A202 有極性溶媒による双極子能率測定法について

青山学院大学理工学部　嘉村　祐一

溶液法において最も利用されている方法はクムラー法であるが，有極性溶媒による事は原理的に無理である。演者らが提案して来た実体積法によれば，溶質と溶媒および溶質同志の会合が問題にならない限り，溶媒が有極性であつても無極性であつても測定可能であると云う事が明らかになつた。すなわち実体積式においては有極分子の場合

$$\varepsilon = \frac{x^3}{1-x}(1+m)+1 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad 1)$$

なる式が成立する。ただし x^3 ：1mℓ 中の原子または分子の実体積，m：電荷の偏りの割

合い（無極性のときの電場による電荷の偏りを単位ーこゝでは1ーとして）。

さて有極性溶媒中の有極性分子を考えるとき，測定すべき分子1コあたりについて割り当てられた若干の溶媒分子を一団と見做しこれを一コの大きな分子と考える，その実体積を x^3 とすれば

$$x^3 = n_1 V_1 + n_0 V_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

となる，ただし n_1 ， n_0 はそれぞれ溶質，溶媒分子の 1 mℓ 中の数： V_1 ，V_0 は同様にして分子の体積である。今 m，m_1 および m_0 をそれぞれ溶液，溶質および溶媒の分子の電場による電荷の偏りとし，x_1 x_0 を溶質溶媒の分子の1 mℓ 中の実体積とすれば

$$m = m_1 \frac{x_1^3}{x^3} + m_0 \frac{x_0^3}{x^3}$$

となりしたがつて

$$m_1 = \left(m - m_0 \frac{x_0^3}{x^3}\right) \times \frac{x^3}{x_1^3} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

すなわちこれまでも屢々述べて来た有極性分子の μ を求める式

$$\mu = 0.813 \sqrt{mVT} \times 10^{-8} \quad D \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (4)$$

においてmの代りに(3)式の m_1 を代入すれば有極性溶媒中の μ が求められる。無極性溶媒においては電荷の偏りの割合い $m_0 = 0$ であるから，これを代入すると演者が用いて来た

$m_1 = m \dfrac{x^3}{x_1^3}$ となり一致する。

A 203　有極性溶媒によるニトロベンゼン等の双極子能率の実測

青山学院大学理工学部　　小倉　英子

目的　分子構造決定の１方法である双極子能率は従来溶液法では Kumler 式により計算されてきたが，この式は無極性溶媒でしかも非常に希薄な濃度においてしか用いることが出来ない。しかし本方法によればこれ迄難かしいとされていた有極性溶媒を用いて双極子能率を測定できるのみならず実験を行いやすい１０％前後の濃度において信頼できる値を得ることが出来る。この事を実験により証明すると共にこの結果と分子会合の関係を追求せんとするのが本研究の目的である。

方法　溶質としてニトロベンゼン，アニリンを選びこれらを種々の極性溶媒に濃度を変えて溶かし，位相補償法による誘電率測定装置にて誘電率を測定し，本法により双極子能率を計算する。次に計算例を示す。

クロルベンゼンを溶媒とした場合のニトロベンゼンの双極子能率

ニトロベンゼンの重さ　2.3221 g　　ε_{obs} = 7.1065　（24.7℃）

クロルベンゼンの重さ　25.4392 g　　$\varepsilon_{ce-\phi}$ = 5.6331

$$1\,m\ell \text{ 中のニトロベンゼン分子の数} = \frac{2.3221}{24.98} \times \frac{6.023}{123.11} \times 10^{23} = 0.004_6 \times 10^{23}$$

$$1\,m\ell \text{ 中のクロルベンゼン分子の数} = \frac{25.4392}{24.98} \times \frac{6.023}{112.56} \times 10^{23} = 0.054_5 \times 10^{23}$$

$$\text{ニトロベンゼンの実体積} = 0.004_6 \times 10^{23} \times 5.735 \times 10^{-23} = 0.026_1 \quad cm^3$$

$$\text{クロルベンゼンの実体積} = 0.054_5 \times 10^{23} \times 5.38 \times 10^{-23} = 0.293_2 \quad cm^3$$

全実体積 = $0.026_1 + 0.2932 = 0.3193\,cm^3$ …… グラフより　$\varepsilon = 2.374$

$$\text{溶媒の電荷の偏り} = \frac{5.6331-1}{1.366} - 1 = 2.39$$

$$\text{溶液の電荷の偏り} = \frac{7.1065-1}{1.374} - 1 = 3.44$$

$$\text{溶質の電荷の偏り} = \left(3.44 - 2.39 \times \frac{0.2932}{0.3193}\right)\left(\frac{0.3193}{0.0261}\right) = 15.24$$

$$\therefore\ \mu = 0.813\sqrt{15.24 \times 5735 \times 297.6 \times 10^{-23}} \times 10^{-8} = 4.15\ D$$

結果

濃　度	$\mu_{(D)}$
17.6358%	4.27
8.3645	4.15
3.7029	4.26
2.6091	4.23
2.4436	4.16

左の表はニトロベンゼンを溶質としクロルベンゼンを溶媒とした場合の双極子能率の濃度依存性を示すものである。この結果は文献にあるガス体の値* にほとんど一致している。今後諸種の極性溶媒を用いてみないとはつきりした事はいえないにしても，本法は比較的簡単に有極性溶媒を用いて信頼し得る双極子能率が得られる1方法であると思われる。

* 4.22 D　F. Fairbrother, J. Chem. Soc. p. 1846.
4.23±0.1 D　L. G. Groves, S. Sugden, ibid., p. 1094.

A204　水の 2100 cm^{-1} 吸収帯に及ぼす電解質の影響

東京芝浦電気㈱　中央研究所　　高村　　勉，吉田　弘美

目的　水および電解質水溶液の赤外線吸収スペクトルは広い波長領域にわたつて測定されており，水分子の基準振動，Libration band 等の吸収帯の帰属がなされている。しかし 2100 cm^{-1} 附近にあらわれる比較的弱い吸収帯についてはほとんど報告がなく帰属も明らかでない。われわれはこの点に着目し 2100 cm^{-1} 吸収帯（ν_{2+L}）の帰属を試みるとともに，電解質の影響を調べて溶液の構造を推論した。

方法　既報のごとく Ge および Si を用いた内部多重反射セルを使用し，若狭光学にて試作せしめた光学系を日本分光402G分光器光源部にとりつけて測定した。

結果　純水につき吸収帯の位置および吸収強度(D)の温度依存性を調べた。両者とも0℃～80℃の範囲において，温度上昇とともに直線的に減少した。これに対し，1650 cm^{-1} に存在する ν_2 はこのような顕著な変化を示さないが，450 cm^{-1} に中心をもつ巾広い吸収（ν_{L1}）は同様な大きい変化を示す。ν_{L1} は液(固)体の水に特有な吸収で Libration に因るものであり，液体構造に敏感である。一般に高い温度ほど水の水素結合が破れることを

考えれば，ν_{2+L} は ν_{L1} に似た性質を有することがわかる。ピーク波数および振動の対称性を考慮に入れ，ν_{2+L} は $\nu_2 + \nu_{L1}$ であると帰属した。

水に種々のカチオンを加えると ν_{2+L} のDは図1に示すような変化をする。遷移金属イオンはDを大きく減少させる。これは遷移金属イオンの水和能力が大きく，したがつて水の構造が破壊され ν_{L1} が抑えられたことによるものである。

つぎにアニオンの効果を図2に示す。OH^-，CO_3^{2-} 等は大きな影響を与えないが，ハライドおよび ClO_4^- はDをいちじるしく減少させる。これはアニオンの Structure breaking order と一致しており，ハライドでは $Cl^- > Br^- > I^-$ の順にDが減少している。また ClO_4^- は最も大きい効果を示す。すなわち水の構造がアニオンにより破壊されたことを意味する。これらの結果は，すべて ν_{2+L} が $\nu_2 + \nu_{L1}$ によることを支持している。Libration band の測定は相当困難であるが，ν_{2+L} の測定は容易である。したがつて水の構造性を赤外吸収スペクトルにより調べるには，ν_{2+L} がきわめて有用であることがわかつた。

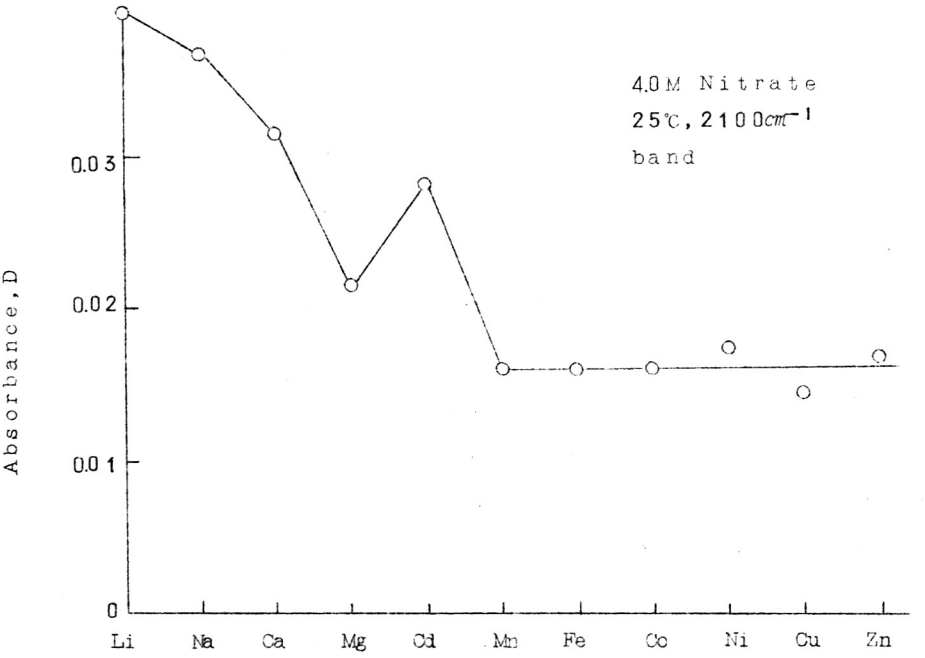


図 1

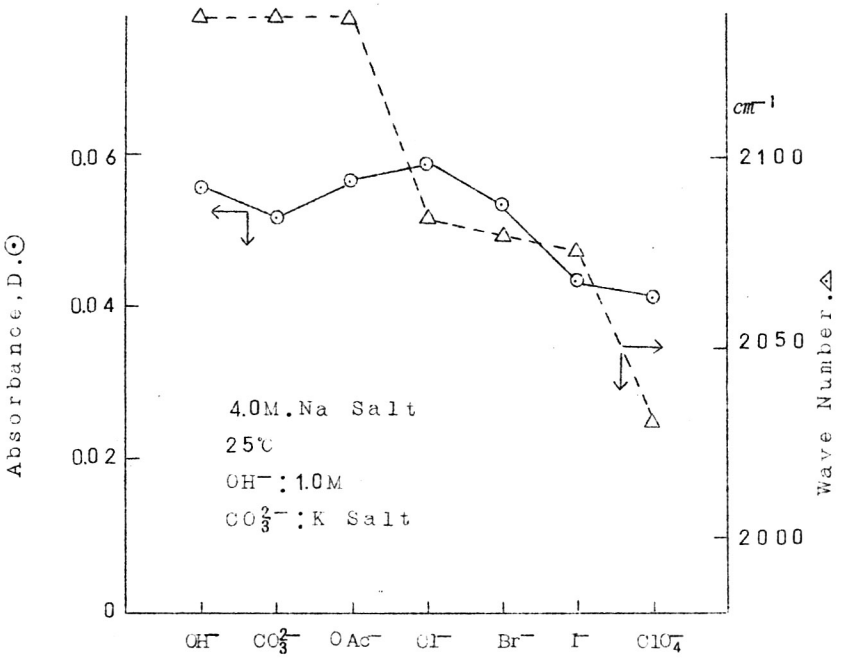


図　　2

A205　テトラヒドロフラン中の $AlCl_3$ および $LiAlH_4$ の電離状態

九州大学工学部　　芳尾　真幸，奥田　泰真
脇　　博彦，清山　哲郎

目的　われわれは $AlCl_3$ と $LiAlH_4$ のテトラヒドロフラン（THF）溶液からのAlの電着について研究しているが，この溶液中における Al の溶解および析出機構を究明するためには，まず溶液中のイオンの形態を明らかにする必要がある。

方法結果　まず $AlCl_3$ と $LiAlH_4$ の単独THF中のイオン種を電導度測定によつて推定し，つぎに混合溶液中のイオン種を電導度，電解後の両極室の組成変化および陽イオン交換挙動によつて調べた。(a) $AlCl_3$ －THF溶液。$AlCl_3$ は低誘電率溶媒であるTHF

中でも若干電導性を示すので，次の２つの電離式が考えられる。

$$2\,AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_2^+ + AlCl_4^- \qquad (1)$$

$$AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_2^+ + Cl^- \qquad (2)$$

イオン種が非常に低濃度であれば(1)の場合比電導度は Al 濃度に比例し，(2) の場合 Al 濃度の平方根に比例する。実験結果は (1) を裏づけた。また陰イオン交換樹脂 Amberlyst A 27, Cl 型，陽イオン交換樹脂 Amberlyst 15, H型に Al が吸着される。従つて $AlCl_3$ の電離状態は(1)式である。(b) $LiAlH_4$ − THF溶液。

$$LiAlH_4 \rightleftharpoons Li^+ + AlH_4^- \qquad (3)$$

(3)式に従うならば，比電導度は Al 濃度の平方根に比例するが，実験結果は Al 濃度の１〜２乗に比例する。これは $(Li_2AlH_4)^+$ などの重合イオン種の存在を推定させる。

(c) 混合系 $AlCl_3$ − $LiAlH_4$ − THF溶液。$AlCl_3$ と $LiAlH_4$ のモル比１：１で電導度が最大となる。他方 $AlCl_3$ − THF溶液を Amberlyst 15, H型に吸着させた場合，樹脂中で Al ＜ Cl であるが，混合系では Al ＞ Cl である。このことは別の会合錯体が生成することを示している。モル比１：１の溶液の比電導度は Al 濃度に比例するので(1)式のように電離しなければならない。この溶液を両極室を隔離したセル中で電解すると，Al, Li は陰極室で増加，Cl は陽極室で増加する。H^- は変化しない。これより２通りの電離が予想される。

$$LiAlH_4 + AlCl_3 \rightleftharpoons LiAlH_2Cl^+ + AlH_2Cl_2^- \qquad (4)$$

$$LiAlH_4 + AlCl_3 \rightleftharpoons Li^+ + Cl^- + AlH_2^+ + AlH_2Cl_2^- \qquad (5)$$

いずれであるかを決定するため Amberlyst 15, H型に吸着させた結果の一例を表(1)に示した。これによると陽イオン種中に Li, Al, Cl はほぼ１：１：１の割合で含まれている。ただ樹脂中の Al, Li が Cl より多いことは樹脂中の水分による $Al(OH)_3$, LiOH の生成によるものであるが，(5)式のイオン種が微量存在する可能性もある。従つて存在するイオン種は主に $(LiAlH_2Cl^+)$ と $(AlH_2Cl_2^-)$ とである。

Conductivity of $AlCl_3$-$LiAlH_4$-THF

[$AlCl_3$: $LiAlH_4$ = 1 : 1]

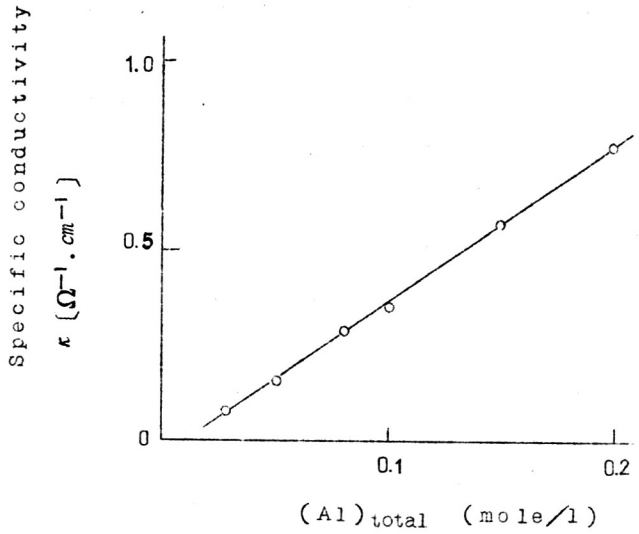


図 1

表 (1)

Distribution of Li, Al. and Cl between Solution and Resin

	Solution phase (g atom/ℓ)	Resin phase (g atom/g resin)
Cl	0.23	0.34
Al	0.14	0.55
Li	0.072	0.49

A 206　励起分子の酸化還元反応とその電位的考察

東京大学生産技術研究所　谷　忠昭，本多　健一，菊池　真一

著者らは，銀塩写真の分光増感を種々の角度から検討し，これが，色素の準フエルミ準位（quasi-Fermi level）およびハイパー酸化還元電位（hyper-redox potential）と定義される新しい概念を導入することにより満足に説明されることを明らかにした[1),2)]。銀塩写真の分光増感は，励起状態の吸着色素とハロゲン化銀の間に引起こされる酸化還元反応の結果に他ならないので，上記の概念は，他の励起分子が関与する種々の酸化還元反応を電位的な関係から議論する場合に有用であると考えられる。

著者らは写真の分光増感をエネルギー的な観点から検討するため，種々の写真用色素のπ電子エネルギー準位，ポーラログラフ半波還元電位 $E_{1/2}$ および励起エネルギー E_{max} を求め，これらと色素の増感能力との関係を検討した。写真用色素の E_{max} を $E_{1/2}$ に対して目盛り図1に示す。図にみるように，増感色素と非増感色素がそれぞれ別の，たがいに平行な直線上に目盛られる。それぞれの直線関係から，増感色素については

$$E_{max}\ [eV] \doteqdot -2E_{1/2}\ [V_{vs.}\ SCE] \tag{1}$$

非増感色素については，

$$E_{max}\ [eV] \doteqdot -2E_{1/2}\ [V_{vs.}\ SCE] + 1.2 \tag{2}$$

が成り立つ。色素の最低空準位 ε_{lv} および最高被占準位 ε_{ho} について得られている関係式を用いて変形すると，増感色素については，

$$E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{max} = -(\varepsilon_{lv} + \varepsilon_{ho})/2 + C \doteqdot 0 \tag{3}$$

非増感色素については，

$$E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{max} = -(\varepsilon_{lv} + \varepsilon_{ho})/2 + C \doteqdot 0.6 \tag{4}$$

ここで，Cは，増感色素も非増感色素も含めて，本研究で取扱つたすべての色素で一定であると考えられる量である。(3)および(4)式は，$E_{1/2} + \frac{1}{2}E_{max}$ および $(\varepsilon_{lv} + \varepsilon_{ho})/2$ が色素の増感作用の有無を支配する因子であることを示唆している。そこで，前者をハイパー酸化還元電位，後者を準フエルミ準位と名づけた。すなわち，増感色素の準フエルミ準位は非増感色素に比べ約0.6 eV 高く，ハイパー酸化還元電位は約0.6 V負である。これらを，臭化銀のフエルミ準位および酸化還元電位と比較しつつ，励起色素の酸化還元反応として考察を加

えた。

文　献

1)　谷，菊池，生産技研報告，18 (2)　印刷中。

2)　T.Tani, S.Kikuchi, K.Honda, Phot, Sci. Eng., 12 (2) 印刷中（1968）。

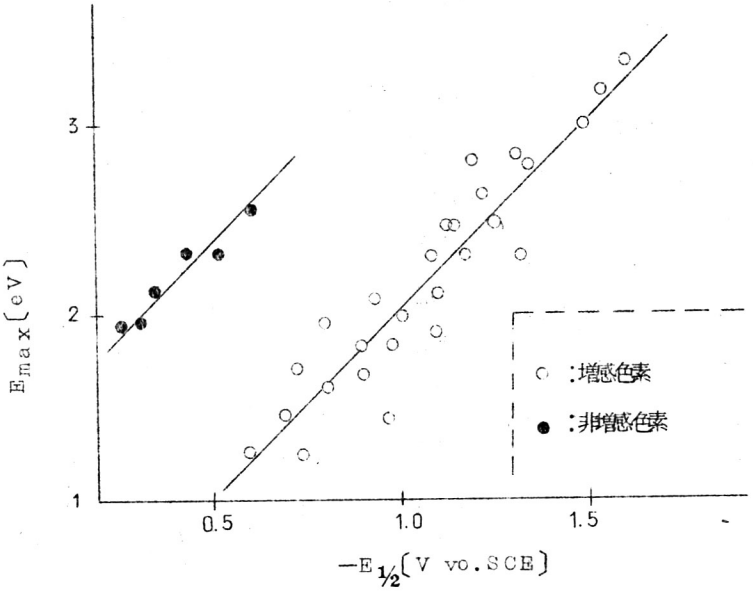


図　1

A 207　流通式攪拌槽内における分散液滴の合一

新潟大学工学部　中田　和夫，田中　真人，尾山　吉範

目的　攪拌槽内の液滴の合一現象を解明することによつて物質移動下における動的界面現象および不均一液・液系反応における攪拌の最適条件を究明することができる。そこで演者らは主に各種の移動物質の合一に及ぼす影響を実験的に検討し，反応速度論にもとづいて考察を進めていつた。

方法　分散相となる軽重２液滴（ベンゼン・四塩化炭素混合溶液）を小型定量ポンプで，攪拌機と２個のノズルを備えた攪拌槽へ定速で注入する。連続相となる水はヘッドを一定に保つたタンクよりロタメータを通り攪拌槽へ導かれる。軽重２液滴はそれぞれ比重が水よりわずかに軽くまた重くなるように，また，その上同径の軽重液滴が合一した場合には必ず浮上するように調合してある。なお重液には合一量を測定するためにあらかじめヨウ素を混入して着色しておく。攪拌槽で攪拌され合一を経験した液滴および全然合一を経験しない液滴を連続相とともに分離槽へ導き浮上した液滴群のみを測定の対象とした。軽液滴と合一することによる重液の着色度の変化を分光光電光度計（日立１３９型）により測定し合一量を決定した。一方軽液，連続相に移動物質を添加した場合の合一量の変化を比較した。

結果　各種の移動物質を連続相に添加した場合の合一に及ぼす影響を図１に，また，移動物質を軽分散相に添加した場合の影響を図２に示した。図１において，各物質につき，合一は添加物質の濃度とともにいつたん増加し，そのあと極大をへて低下することが観測された。図２においても合一はやはり添加物質の濃度とともに増大している。ただし，図１と図２とを比較すると，前者では分子量のもつとも大きいプロピオン酸の場合が，相対的には合一が他のものより低くでているが，後者ではプロピオン酸の場合が高くでたことが注目される。これは物質移動の方向のほかに界面張力の変化も同時に考慮にいれる必要のあることを示唆する。

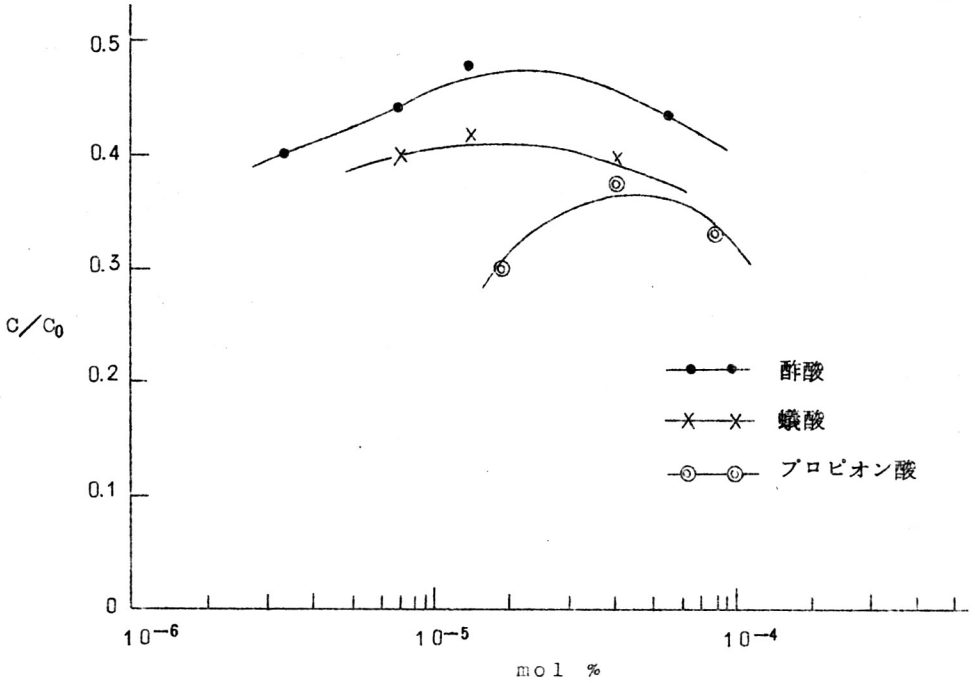

0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
C/C0
酢酸
蟻酸
プロピオン酸
10−6
10−5
10−4
mol %

図　1

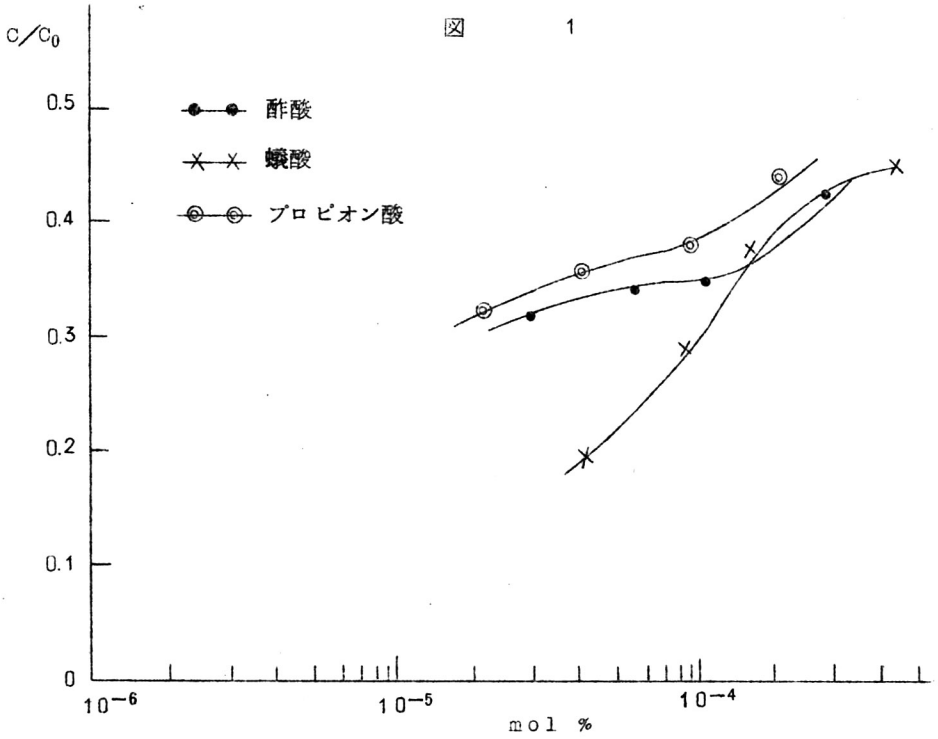

C/C0
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
酢酸
蟻酸
プロピオン酸
10−6
10−5
10−4
mol %

図　2

A 208　ハロゲン化リシウムと尿素の水溶液中における相互作用

金沢大学教養部　丸芳　十郎，岡本　克昶，千田　斉

先に塩化リシウム（0.05～0.25 molal）と尿素の混合水溶液の粘度，η について $\eta = \eta' + \eta_0 \beta C$（$\eta'$ は塩化リシウム水溶液の，η_0 は水のそれぞれの粘度であり β は非電解質に特有な定数）なる関係をえている。他方電気伝導度 Λ について，$\Lambda = \Lambda_0 (1 - \gamma C)$（ここで Λ_0 は塩化リシウム水溶液の当量伝導度であり，γ は非電解質によつて定まる定数である）なる実験式の適合することを報告した[1]。今回は高濃度（2～5 mol）における混合水溶液の粘度および電気伝導度を20，25℃で測定した。結果の1例を図1に示す。塩化リシウム（4.779 mol）と尿素の濃度比が1：1のとき直線関係からのずれが見られる。このことは低濃度では見られなかつたことである。この原因は塩化リシウムと尿素の相互作用が著しく強力になつたためと推定される。したがつて分子間化合物（尿素アダクツ）の生成が考えられるが固体物質としては未だ取り出していない。臭化リシウムと尿素の系については，つぎの表にまとめた。

表 1.　LiBr（4.514 mol）＋ Urea

濃度比 (Urea)	η/η_0 (20℃)	η/η_0 (25℃)
0	1.673	1.685
¼	1.834	1.852
½	1.987	2.005
¾	2.148	2.172
1	2.374	2.410

これらの系については Sarnowski の蒸気圧測定結果と対応し興味がある[2]。彼らは他のハロゲン化アルカリでは見られないが塩化リシウムと尿素の混合水溶液で5 mol/ℓ の濃度で水の活量が増加していることを報告しているが，高濃度におけるハロゲン化リシウムと尿素の粘度および電気伝導度の変化が対応しているものと思われる。

文献 1) T.Tonomura,K.Okamoto,Bull., Chem.Soc.Japan, 39, 1621 (1966).

2) M.Sarnowski,B.Baranowski,"Electrolytes" by B. Pesce,pergamon press (1962) 187.

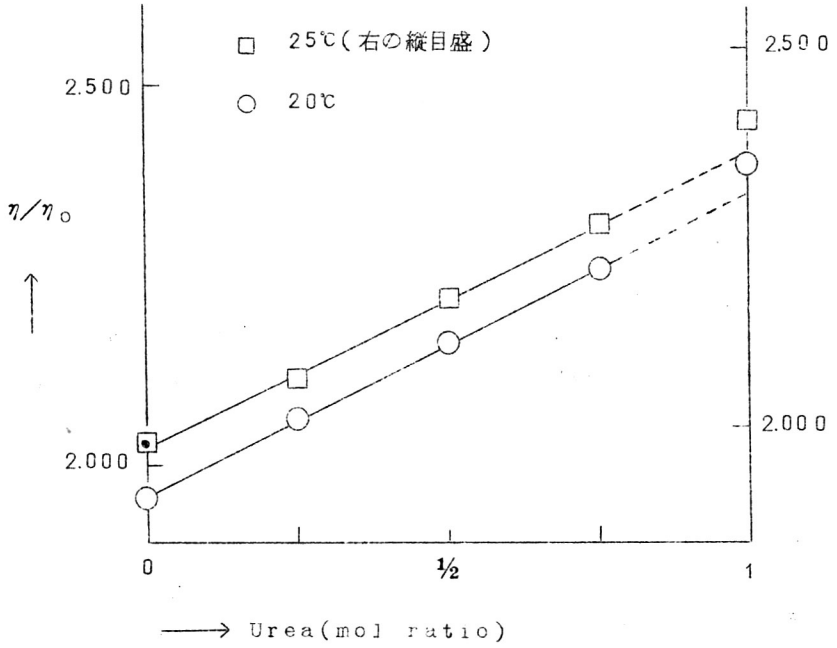


図 1

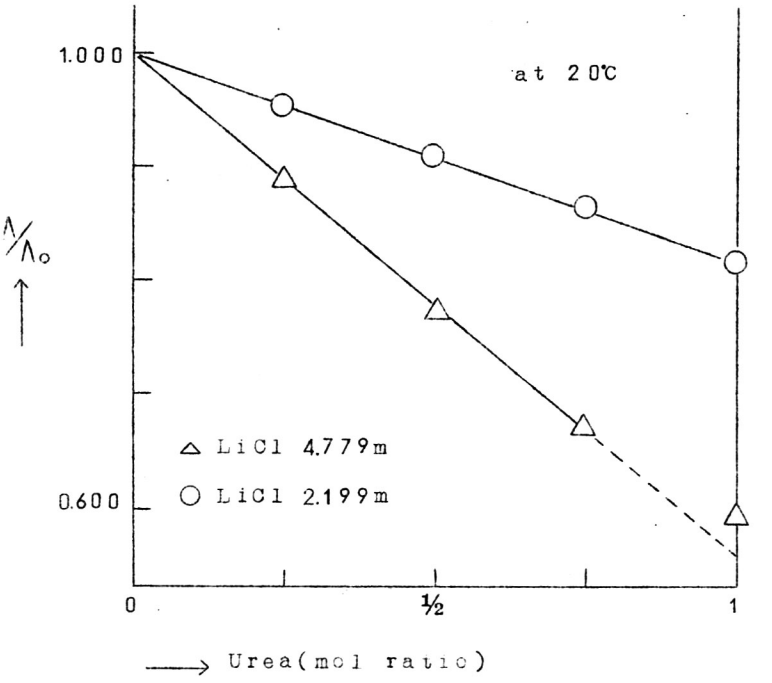


図　2

A 209　遊離次亜臭素酸を含む次亜臭素酸ナトリウム水溶液における臭素酸ナトリウムの生成

富山大学工学部　横山　辰雄，高安　紀，舟木　健

目的　次亜臭素酸塩水溶液が遊離次亜臭素酸の存在下で臭素酸塩を生成する事はよく知られており，この反応の速度は(1)式に示される律速段階に対応して(2)式で表わされると通常言われて来た。一方，亜臭素酸塩がこの反応の中間体であると言う報告もある。

$$2HBrO + BrO^- = BrO_3^- + 2H^+ + 2Br^- \quad (1)$$

$$-d[BrO^-]/dt = k'[HBrO]^2[BrO^-] \quad (2)$$

しかしながら，次亜臭素酸，次亜臭素酸塩および亜臭素酸塩を各々区別して測定してこの反応

を研究した例は見当たらなかつたのでこれを行つた。

方法　水酸化ナトリウムに臭素を溶かして得た次亜臭素酸ナトリウム（塩類総濃度は臭化ナトリウムで調節）に臭化水素酸を加え，その後一定時間毎にピペットで取り出し，次亜臭素酸，次亜臭素酸塩，亜臭素酸塩および臭素酸塩を容量分析法で測定した。

結果　従来一般に言われているように，この反応に関与している"次亜臭素酸"を HBrO と考えると，反応の終点付近で次亜臭素酸塩濃度が負となる事が見出された。一方，"次亜臭素酸"が二塩基酸に相当するものと見受けられる実験結果も得られたので，反応に関与するものは HBrO でなく H_2OBr^+ であると考えた。ただしすべてが H_2OBr^+ として存在すると考えるのではない。その結果 $[BrO^-]$ の次数が，塩類総濃度（ほとんど NaBr）が1.2から3.4 mol/ℓ に変化するに従つて約1.6から2に近づく。おおざつぱにこれを2とすると(3)式が得られる。

$$-d[BrO^-]/dt = k[H_2OBr^+][BrO^-]^2 \qquad (3)$$

しかしながら塩類総濃度を NaBr の代りに $NaBrO_3$ で調節してみると，Br^- が減少すればkが増大する。以上の結果を説明するために，一案としてこの反応を次のような素反応から成るものと仮定し(7)式に示す反応速度式を導いた。

$$BrO^- + 2H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2OBr^+ \qquad (4)$$

$$BrO^- + H_2OBr^+ \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2O_2Br^+ + Br^- \qquad (5)$$

$$BrO^- + H_2O_2Br^+ \xrightarrow{k_5} BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \qquad (6)$$

$$-d[BrO^-]/dt = 3k_3k_5[H_2OBr^+][BrO^-]^2/(k_4[Br^-] + k_5[BrO^-]) \qquad (7)$$

A210　四成分系水溶液：$NH_4Cl-MgCl_2-NiCl_2-H_2O$ の濃縮による固液相平衡の変化について

熊本大学工学部　竹井　素行，大川　正邦

(1)　四成分系の定温固液相平衡を示す状態図の実用に供し易い図形として求めたもので，実際の例として，新しく広汎に亘つて，$NH_4Cl-MgCl_2-NiCl_2-H_2O$ 系について測定調査した。この場合，固相が固溶体となつてあらわれるから，固溶体と液相との共役関係を吟味し，混合塩水溶液が濃縮して析出する固相と液相のそれぞれ変化の有様を追求した。

(2), (3)　$NH_4Cl_{(A)}-MgCl_{2\ (B)}-NiCl_{2\ (C)}-H_2O_{(D)}$ の混合塩水溶液，任意の各種濃度の液を作成し，これを蒸発濃縮して30℃定温静置平衡に保たせた後，生じた固相と液相とを分離してそれぞれの組成を決定した。これらの組成は立体図的にあらわされるので，これを射影平面正四辺形図型にプロットする。状態点Pのとり方はD点を原点として縦横座標 y，x を $\begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_P \\ b_P \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_P \\ c_P \end{pmatrix}$ にとつてきめる。さらにその状態点が立体内，空間曲面，または空間曲（直）線等にそれぞれ含まれる配置を明らかにするため，その状態点Pを通り，焦点Dと投影三辺形基面たる脱水面（△ABC）上の投影点 P′ とを結ぶ二成分組成に読み換えて知る。そのためあらかじめ投影基面（脱水面）の碁盤目盛を作つておき，これに測定から得た状態点の集合図型に投影点座標（脱水%）を盛りこむ。空間曲面の時は曲面上にいびつな網目としてこの座標が描かれることになる。

$$\frac{p'_P}{100}\begin{pmatrix} a_{P'} \\ b_{P'} \\ c_{P'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_P \\ b_P \\ c_P \end{pmatrix},\quad p'_P = a_P + b_P + c_P,\quad d'_P = d_P.$$

才一図はかくて得られた飽和液相面と固相線および共晶線の実相を示す。ただし固相はここでは二種それぞれ〔$(NH_4Cl,\ NiCl_2\cdot 2H_2O)$〕および〔$(Mg,Ni)Cl_2\cdot NH_4Cl\cdot 6H_2O$〕の固溶体，$S_\alpha$，$S_\beta$ として直線であらわされ，これらそれぞれの初晶領域は二つの液相面の境界線たる共晶曲線で区分される。

さて液相と固相とは液相の曲面上に描かれる曲線に存する液の一状態点と，固相直線上の一状態点とによつて共役を示されるから，前者の曲線の軌跡を投影基面（脱水面）上に実測に基き，投影点軌跡として描いたのが才二図である。

なお不飽和液P_1を濃縮し，飽和液と析出固溶体との共役は，濃縮度に応じて刻々変化するが，濃縮点 Pi （P_1， P_L， P_2 … ）における対応の変化は，すべて同一の濃縮投影点 Pi′ を通過し，これを中心にそれぞれの濃縮度に応じた対応が定められるので，P′ の飽和液からの固溶体析出経過誘導線が得られる。（ m 線）

このことは任意の混合塩水溶液の濃縮に伴う固液両相の平衡の経過を予測し得，実測もこれを証した。

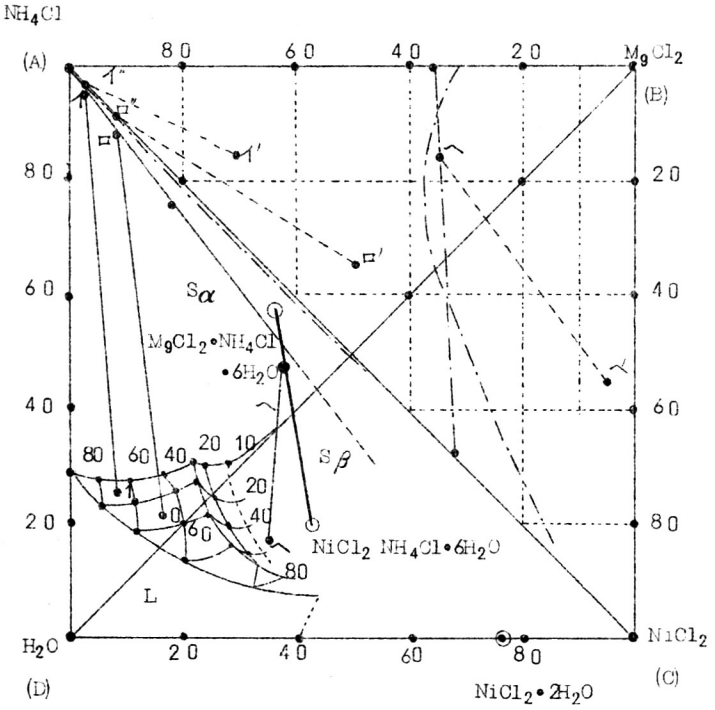


図　　1

〔 〕の数字は
共役する
固相$NiCl_2$%
（脱水）

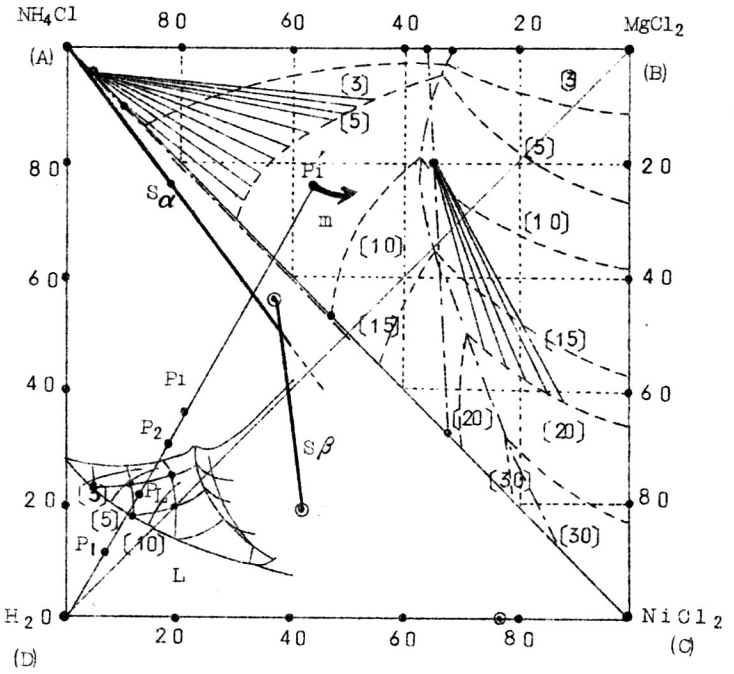


図　　2

A211　高周波インダクタンス電磁天秤の応用について

新潟大学工学部　中田　和夫，相沢　俊一，新保　恭太郎

目的　変位検出器として，もつとも感度の高い高周波インダクタンス微動計の原理をスプリング型天秤およびトーションバランス型天秤に応用し，電気計測化を実現すると同時に，たとえば表面張力測定，沈降天秤，液体比重の測定など，それぞれの特殊用途に対する適合性を検討中である。一例として，自動平衡トーションバランスを沈降天秤として応用した場合について報告する。

方法　サスペンジョン内の分散粒子のフロツキユレーション（二次凝集）の機構の解明を目標として，市販の二酸化マンガン粉末（純正化学，化学用）を試験体とし，凝集に及ぼす温度

の効果を中心とし，これになお，界面活性剤添加の影響を含めて，粒子が沈降する際の挙動を実験的に調べた。粉体を分散させるための攪拌には，電磁振動攪拌機（京都電子工業）を用い，攪拌停止後，可及的に速やかに受け皿を液中に降し，測定をはじめる。界面活性剤は花王石鹸（KK）の提供のものを用いた。

結果　界面活性剤の影響については，試験した試薬の種類も少く，また濃度も細かくは変えていないので，系統的な結果はえられていない。たゞし，温度を上昇させることが二次凝集を促進することは，ほとんど，すべての場合に，共通的に認めることができた。沈降曲線は，一応，Rosin-Rammler 分布に従うものとして，処理し，決定された定数を表1に示した。また表1の結果について，引き出される結論を表2に要約した。温度の上昇が凝集を促進する理由は不明であるが，分散質と分散媒との結合が弱められることが一因かも知れない。

表 1　　R－R 線図の定数

界面活性剤	濃　度	温度 (℃)	n	b′	$D_{36.8}$	S_w
エマール　O	2×10^{-4} W%	16	2.4	1.84×10^{-4}	21.0	83.1
	〃	40	2.9	3.65×10^{-5}	31.5	51.9
	2×10^{-3}	20	2.4	1.30×10^{-5}	27.0	57.9
	〃	40	2.8	2.70×10^{-6}	23.0	65.6
サニゾール　C	1×10^{-4} V%	20	2.61	7.61×10^{-5}	27.0	62.6
	〃	30	2.37	1.15×10^{-4}	32.0	54.8
	〃	40	2.36	1.27×10^{-4}	32.0	55.0
	1×10^{-3}	20	2.66	5.69×10^{-5}	28.0	57.8
	〃	30	2.41	1.00×10^{-4}	31.0	56.1
エマルゲン106	5.63×10^{-7} mol/ℓ	20	2.22	2.96×10^{-4}	26.0	69.1
	5.63×10^{-4}	20	2.13	1.93×10^{-5}	24.0	66.6
	〃	30	3.70	2.40×10^{-6}	25.0	60.5
	〃	40	3.90	1.00×10^{-6}	25.5	58.9
エマルゲン120	5.63×10^{-4}	20	3.10	2.47×10^{-5}	20.2	49.3
	〃	30	2.75	6.40×10^{-5}	24.0	65.7
	〃	40	2.05	3.04×10^{-4}	34.5	56.6
エマルゲン220	5.63×10^{-7}	20	2.27	2.47×10^{-4}	26.0	70.0
	5.63×10^{-4}	20	2.01	2.02×10^{-3}	14.5	137.0
	〃	30	2.33	4.54×10^{-4}	18.5	95.5
	〃	40	2.60	1.00×10^{-4}	34.0	49.8

表 2　温度および濃度の影響

	温度上昇			濃度増大		
	分布(n)	粒度(b′)	比表面積(Sw)	分布(n)	粒度(b′)	比表面積 (Sw)
エマール O (アニオン)	狭	大	——	狭	大	分散(c.m.c 附近)
サニゾールC (カチオン)	広	小 (濃度小のとき) 一定 (濃度大のとき)	——	狭	大	分散(c.m.c 附近)
エマルゲン106	狭	大	凝集	狭	大	凝集
220	狭	大	凝集	広	小	分散

A213　発光分光分析による酸化チタン中の各種不純物の同時定量

大阪大学工学部　松本　昭，山本　克弘，塩川　二朗

目的　チタンのスペクトルは多線性でしかも背影が強いために，酸化チタン中の不純物元素のスペクトル線が妨害され定量が困難である。また酸化チタン粉末を単独にアーク法で励起すると酸化チタンは溶融してビーズ状となつて飛散するためにそのスペクトルはきわめて不安定である。これを抑制するために担体を添加するが，本報は各種担体における不純物元素の蒸発気化過程を比較し，その結果より適当と考えられる担体を用いて発光条件を検討して各種不純物元素の検量線を作製した。

方法　使用した装置は島津製エバート型回折格子分光器と Jaco 製記録式ミクロホトメーターで各スペクトル線は背影を測定して補正した。蒸発気化過程は 0.1 %の鉄，アルミニウム，マグネシウムを含む酸化チタン試料と各種担体を（1：1）に混合し，その30 mgを260V 10Aの直流アークで励起し移動乾板法により測定した。発光条件については担体との混合比，

アーク電流値，露光時間の各種要因について検討した。

結果　担体として酸化インジウム，酸化鉛，酸化ビスマス，酸化カドミウム，酸化亜鉛，酸化ガリウム，炭酸バリウムの７種について各元素の蒸発気化過程を比較した結果，基体の酸化チタンの融点およびフツ点の間に担体の両温度をもつ酸化ガリウム，炭酸バリウムの２つに担体効果を認めた。しかるに酸化チタンと担体のみの系では蒸発開始時間にばらつきがあり露光時間がきめられなかつた。そこでこれに黒鉛粉末を混合すると各元素の蒸発が促進され，しかも約２０秒の短時間で終つたので三成分系について酸化ガリウムと酸化インジウムについて比較した結果，酸化インジウム２％を添加した黒鉛粉末と酸化チタンを（１：１）に混合した場合が最も適当であつた。したがつてこの系について発光条件を検討し，２６０Ｖ　１０Ａ の直流アーク，露光２０秒で各不純物元素のスペクトル線を測定してそれぞれの検量線を作製した。アルミニウム，銅，マグネシウムなどの各元素が１ｐｐｍ，鉄，ニツケル，バナジウム，モリブデンなどが１０ｐｐｍ，その他亜鉛，カドミウム，ビスマス，クロムなどが約１００ｐｐｍの範囲まで定量可能の検量線を得た。

Ａ２１４　酸性水溶液中における二酸化鉛および白金陽極によるメタノールの酸化

東京工業大学工学部　竹村　礼治，関根　太郎

目的　メタノールの陽極酸化反応に関する研究は，最近，低温アルコール燃料電池の研究と関連して盛んに行なわれるようになつたが，二酸化鉛陽極による研究はほとんど行なわれていない。一方，著者の一人がその共同研究者と行なつた最近の研究によれば，酢酸の陽極反応では，二酸化鉛陽極を使用した際に，炭酸ガス生成反応の中間生成物としてメタノールを得ている。そこで，本報では二酸化鉛陽極によるメタノールの酸化反応を白金の場合と比較しながら研究する事にした。

方法　本研究では定常状態での電流電位曲線の測定，およびそれに基づく定電位電解を行ない，生成物・酸化効率等を両電極について比較検討した。

結果　使用した電極が二酸化鉛か，白金かで次のように異なる。1.　電流電位曲線の起ち上り電位が，メタノール濃度を大きくすると，二酸化鉛では陰側へ移行し，白金では陽側へ移行する。それらの電位は，例えばメタノール濃度2.0mol/ℓ　ではそれぞれ1.75V，1.92V（vs.S.C.E.）を示した。2.　二酸化鉛では一酸化炭素・ギ酸メチルはほとんど生成しないが，白金ではかなり生成する。3.　二酸化鉛では主生成物が炭酸ガスであるが，白金ではホルムアルデヒドである。4.　二酸化鉛では電位が陽になるにつれて酸化効率は小さくなるが，白金では大きくなる。

以上の相違は，従来白金について考えられてきたメタノールの電極面への吸着が，二酸化鉛では起りにくいことに起因するものと考えた。

この考え方は次の実験事実からも支持される。すなわち，メタノールの酸化速度（メタノール酸化に使われた電流によつて表わされる）とメタノール濃度との関係から，メタノール酸化反応の見掛け上の反応次数を検討してみると，白金では，例えば陽極電位2.00V（vs.S.C.E.）の時にメタノールの Bulk 濃度0.25 mol/ℓ　で飽和に達するような，メタノールの電極面への吸着が想定し得るのに対し，二酸化鉛ではメタノールの吸着が非常に弱く，Bulk 濃度と電極界面での濃度の間には比例関係のあることが明らかとなつた。

A215　白金，グラファイト，二酸化鉛電極を用いたプロピオン酸塩水溶液の電解

東京工業大学工学部　千田　恭一，関根　太郎

1.　酢酸塩水溶液の陽極反応においては，白金，黒鉛，二酸化鉛等異なる陽極を用いることにより，それぞれ特徴的な反応の起ることが知られている。

この反応について，さらに拡張し一般的に脂肪酸塩の電解酸化によるコルベ反応機構を考えるためには，異種の陽極を用い，異なつた脂肪酸の電解を行う事が必要である。

本報では白金，黒鉛，二酸化鉛陽極を用い，プロピオン酸塩水溶液の電解を行なつた結果をのべ，これを酢酸塩，酪酸塩水溶液の場合の結果と比較し，検討を加えようとした。

2. 定電位電解装置を用い，種々な濃度のプロピオン酸塩水溶液中で電流－電位曲線を測定し，これに基づきマクロ電解を行なつた。

3. (1) 白金陽極を使用した場合，1.8V付近で電流が急増し，二酸化鉛では1.55V付近，黒鉛では1.3V付近で電流が急増する。黒鉛陽極では，単純な形の電流－電位曲線を示しているのに対し，白金，二酸化鉛の場合，電位を陽側に移して行くと，電流増加の停滞が見られた後，急激な増加を示す。(2) (1)の結果に対応する反応内容を知る為，上記三種の電極で定電位電解を行なつた。白金，黒鉛陽極では，ほぼ同じような反応生成物を与えたが，黒鉛陽極では，アセトアルデヒド生成がなく，エタン生成が白金に比して非常に少ない。一方二酸化鉛陽極では，前二者と異なり，主として炭酸ガスと水への完全酸化が起る。この際，少量生成のあつたエタンは前二者とは逆に電位が陰になる程増加する（5N，1.35V vs. S.C.E. ではエタンとエチレンの量がほぼ同量になる）。これら生成物の量的関係（酸素発生量も含めて）を考慮して，全反応式を推定した。(3) 白金陽極の場合，酢酸，プロピオン酸，酪酸を比較すると酢酸では炭酸ガス，エタンの生成が主反応であるが，他の酸では，オレフイン，アルコール，エステル生成の反応をともなう。二酸化鉛陽極の場合，酢酸では起らなかつたコルベ反応が若干起る。黒鉛陽極の場合，酢酸とプロピオン酸とでその反応型式に余り差異はみられない。

A216 スチレン存在下における酢酸－酢酸塩水溶液の陽極反応

東京工業大学工学部　永森　弘之，関根　太郎

1) 脂肪酸塩溶液の電解によるコルベ反応機構に関しては，数多くの研究が行なわれてきたが，現在では脂肪酸イオンの直接放電説が一般的となつている。この考えに基づいて，近年脂肪酸塩溶液に他の有機化合物を共存させて，種々のアルキル付加物，アシロキシ付加物を得る試みが行われている。しかし，それらの反応機構に関する研究は比較的少なく，またこれらの研究はほとんど慣例的に白金陽極を使用したものである。酢酸－酢酸塩水溶液の電解では，白金陽極の場合典型的コルベ反応を起こすが，一方二酸化鉛陽極の場合全く異なる反応が起こる

ことが知られている。本研究では，酢酸－酢酸塩水溶液にスチレンを共存させ，白金および二酸化鉛陽極を用いて，両者の電極反応機構を明確にしようとした。

2) まず，スチレンと酢酸カリウムを９０％の酢酸水溶液に溶し，白金および二酸化鉛陽極を用いて電流電位曲線の測定を行ない，さらに定電位電解を行なつて，白金と二酸化鉛陽極使用の場合について両者の間の比較を試みた。

3) 白金および二酸化鉛陽極を用いた電流電位曲線は，スチレンを加えぬ場合，電流の立ち上り電位は，それぞれ約1.９Ｖ，1.７Ｖ（vs. S.C.E.）であるが，スチレンを加えた場合，その濃度が増すに従い，白金陽極の場合は貴に，また二酸化鉛陽極の場合には卑にシフトする。それぞれの電解生成物を検べた結果，白金陽極の場合には液体生成物として主に3.4ジフエニルヘキサン，スチレングリコールモノアセテート，ジアセテートのほか２量体（ジフエニルブタンジオールジアセテート）等が得られる。

4) したがつて白金陽極の場合，コルベ反応で従来考えられていたように，中間体として，$CH_3\cdot$ が生成することが確認されたのに対し，二酸化鉛陽極では，$CH_3\cdot$ の存在が否定的である。定電位電解の結果，白金陽極の場合，主に酢酸イオンの放電が起こるのに対し，二酸化鉛陽極の場合，酢酸イオン，水酸イオンの放電が競合していることが推定された。

A217　ジアルキルシアナミドの陰極反応（その2）アルキル置換基の影響について

東京工業大学工学部　竹中　慎司，関根　太郎

目的　われわれはさきにジメチルシアナミド－塩化リチウム系の陰極反応について研究を行ない，主生成物としてジメチルシアナミドの三量体であるヘキサメチルメラミンが得られることを明らかにした。今回は種々なジアルキルシアナミドについて，その陰極反応を調べ，ジアルキルシアナミドにおけるアルキル置換基による分子内分極の差が，三量体生成反応の速度に対してどのような影響を与えるか Hammett-Taft の式を用いて検討を加えようとした。

方法　ジアルキルシアナミドとして，ジメチル－，ジエチル－，ジ－n－プロピル－，

ジ－iso－ プロピルシアナミドを用いた。支持電解質として前報では塩化リチウムを用いたが，溶解度が小さいので今回は過塩素酸リチウムを用いた。陰極には水銀を使用し，定電流電解を行ない生成物を分離定量した。

結果 それぞれのジアルキルシアナミドの陰極生成物を分離精製して，白色の結晶あるいは液体が得られた。これらは赤外線吸収スペクトルからトリアジンの特異吸収が認められ，また分子量測定より三量体であることが確かめられた。すなわちヘキサアルキルメラミンが生成したことが確認された。三量体の生成量は通電量とともに，ほぼ比例的に増加することが確かめられたので，ジメチルシアナミドの場合の通電量に対するヘキサメチルメラミンの生成量を基準にとり，Hammett-Taft の式を用いて他のジアルキルシアナミドの場合の通電量に対するヘキサアルキルメラミンの生成量との比の対数と，アルキル置換基の分極効果 σ^* の値，および置換基の位置定数 Es の値についてプロットした。その結果 σ^* と三量体生成量とはほぼ直線関係を示したが，Es と三量体生成量との関係は直線性は得られなかつた。以上のことよりジアルキルシアナミドの三量化反応については，ジアルキルシアナミドの分子内のアルキル置換基の分極効果が影響するものと考えられた。ヘキサアルキルメラミン以外の陰極生成物として，リチウムアマルガム，シアン化水素，ジアルキルアミン，ジアルキルホルムアミジンを分離検出した。ヘキサアルキルメラミンの生成には Over all の反応式より考えれば，結果的には電子の授受を要しないのであるから，ヘキサアルキルメラミン以外の陰極生成物の量より消費電気量を求めると，この値は実際の通電量とよく一致した。

A 218　アセトン－ピリジンおよびピリジン同族体混合物の電解還元による crossed hydrocoupling

東京工業大学工学部　杉野　喜一郎，野中　勉

目的　演者らはこれまで脂肪族ケトンと活性オレフイン（主としてアクリロニトリル）との間の crossed hydrocoupling について度々報告してきた。同様の反応が硫酸酸性中，水銀陰極でアセトンとピリジンとの間でも前記反応と大体同様の電流効率（70～80％）で起こり，主としてα－テトラヒドロピリジル－ジメチルカービノール（$\triangle^{1,5}$－および$\triangle^{2,6}$－テトラヒドロ体の混合物）が得られることを見出しその概要を報告した（日化21年会にて報告予定）。今回はさらにこの反応を各種ピリジン同族体に拡張し置換基の種類，数および位置の効果を検討して反応の機構を明らかにしようとした。また上記アクリロニトリルの場合副反応（純化学的加水反応）が起こるためアルカリ性中での電解が不可能であつたが，ピリジンではアルカリ性中での結果と硫酸酸性中での結果を比較検討することもできた。

方法　電解は電流電位曲線の測定に基づく定電位電解によつて行ない，生成物はガスクロマトグラフイーによつて定量した。

結果　たとえば三種のピコリンとアセトンの混合物をピリジンの場合と大体同様の条件で電解した結果，主生成物であるα－テトラヒドロピコリル－ジメチルカービノールの電流効率はピリジンでは73％であつたのに対し，α－，β－およびγ－ピコリンでは各々41％，51％および68％であつた。このことはメチル基のI効果により核内の電子密度が高くなりアセトンより生じたアニオン $(CH_3)_2\overline{C}OH$ の求核付加が妨げられるため未置換ピリジンより低い電流効率となるものと考えられる。とくにβ－とγ－ピコリンはいずれも核の二つのα－位が空いているにもかかわらず電流効率に相当の差が見られるが，これはI効果が核の共役系を伝達するときβ－ピコリンではα－位の，γ－ピコリンではβ－位の電子密度を高めるために現われた差と考えられる。なおα－ピコリンは他の二者と若干異なり，主生成物の他に相当量の重合物状のものを副生し，反応の様相を完全につかむことができなかつた。一方アルカリ性中では上記 crossed hydrocoupling 生成物はほとんど得られなかつたが，これはピリジが塩を形成していないため核の電子密度が高過ぎるためと考えられる。

多数の置換基について十分な検討を加えたわけではないが，一応上記の例からも置換基効果

はピリジン核への上記アニオンの求核付加を裏づけるものと考えられ，これはこれまでのアクリロニトリルの場合の演者らの考えをも間接的に支持する結果である。

A219　無水メタノールを溶媒として用いたナトリウムメチラートの電解酸化

九州大学工学部　大野　永太郎，入江　仁
中塩　文行，坂井　渡

目的　脱水メタノールを溶媒として用いたナトリウムメチラートの電解酸化においては，反応はメトキシラジカルを経て進む事が確認されている。我々は陽極酸化物を定量的に調べる事により，その生成量と通電量の関係を知り，それによつてナトリウムメチラートの陽極酸化機構におけるメトキシラジカルの挙動を調べた。

方法　常法により充分脱水精製した特級メタノールに特級ナトリウムを窒素雰囲気中で溶かし電解液とした。電解液の分解電圧を知るために，回転白金電極を陽極としてナトリウムメチラート各濃度におけるポーラログラムを調べた。次に0.5Nの濃度の溶液を電解液として，両極に平滑白金板を使用し，陽極電圧を水銀池を参照電極として規制して定電位電解を行つた。電解に際しては参照電極の水銀をマグネチックスタアラーで攪拌し，電解液には窒素を吹きこんで攪拌した。生成物の定量分析には，ホルムアルデヒドに対してはヨードメトリーを，ギ酸に対しては塩化才一水銀沈澱法とヨードメトリーを併用した分析法を用いた。

結果　回転白金電極を陽極とした時のポーラログラム（図1）より，酸化波は0～3.0V（対水銀池）の間でピークを生じ，走査をくりかえすたびに変化した。したがつてこれから分解電圧を知る事は出来なかつた。次に，1.0，1.40，1.80，2.40，3.00Vに陽極電位を設定して電解を行つた。分析により液相中にはホルムアルデヒド及びギ酸の生成が認められた。それらの生成量と通電量の関係（図2）より陽極設定電位を変化させても通電量と生成量の関係は変わらない事がわかつた。したがつてポーラログラムの酸化波上に現われたピークは，白金電極上の何らかの変化に起因するものであると思われる。また，ホルムアルデヒドの生成

量は，通電量から計算された当量数の約３５％であつた。したがつて，陽極においては次の様なメトキシラジカルの不均斉化反応が起つていると考えられる。$CH_3ONa \rightarrow CH_3O^- + Na^+$，$CH_3O^- \rightarrow CH_3O\cdot + e$，$2CH_3O\cdot \rightarrow HCHO + CH_3OH$，これよりホルムアルデヒド生成における電流効率は約７０％である。残余の電流はより進んだ酸化と気相中に逃散した生成物に対して用いられたと思われる。ギ酸の生成については，それが電極反応によるのか，化学反応により生成するのか確認できなかつた。

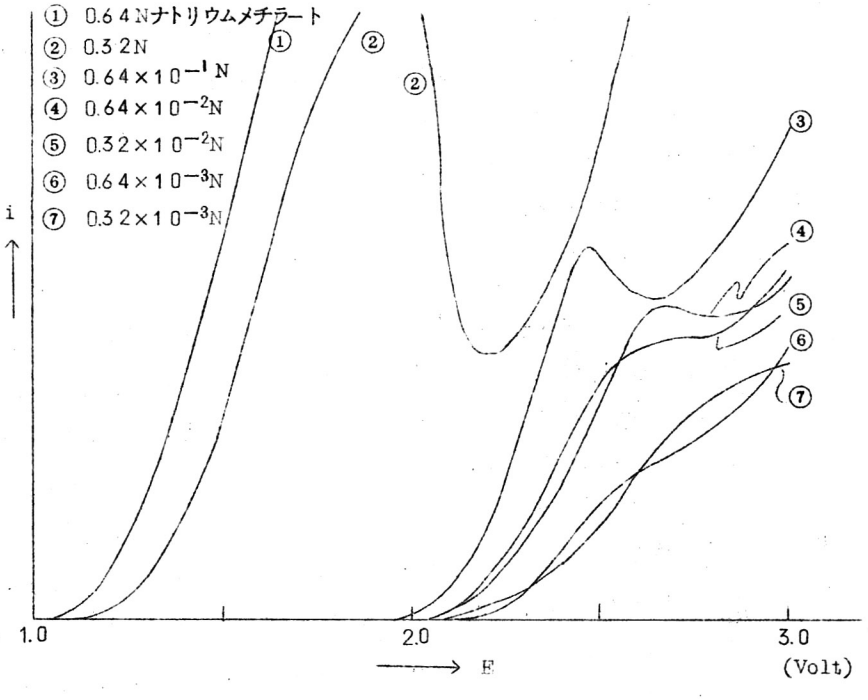


図　1

ナトリウムメチラート――メタノール溶液のポーラログラム

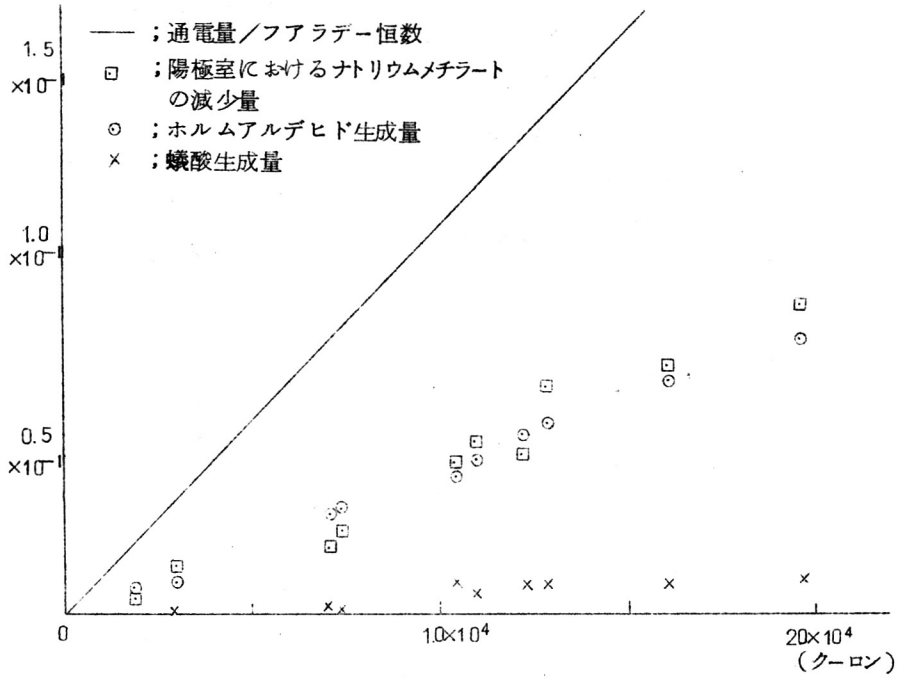


図　2

A220　二塩基酸の陽極酸化

大阪市立大学工学部　奥野　勝，椚　章，長浦　茂男

目的　プロピオン酸およびそれより高級な脂肪酸塩の電解では陽極室から炭素数の１つ少ない炭化水素と炭酸ガスが主に生成し，コルベ二量体はほとんど生成しない。他方これらの二塩基酸の半エステルからはコルベ二量体が比較的容易に得られている。この相違および前者の脂肪酸からオレフインが生成する機構は現状では十分に説明されていない。本研究では二塩基酸の陽極酸化反応に関する知見を得ることとそのことから上述の問題を解明する糸口を見出すことを目的とした。そこで単純な二塩基酸としてマロン酸とコハク酸を採用し，それらの水溶液

中での白金電極における陽極酸化反応をポルタメトリーとマクロ電解の方法で調べた。

方法　電流－電位曲線はポテンシオスタットと三角波発生装置を組合せ，X－Yレコーダーで記録した。マクロ電解は定電位電解装置を用い，生成物分析はガスクロマトグラフイで行ない，電解セルは全てH－型セルを使用した。

結果　コハク酸－コハク酸塩水溶液の電流－電位曲線は酢酸塩の場合と同様に2.2V附近に電流の停滞が観測され，マロン酸の場合には不明瞭であつた。0.1NKOH水溶液のアノード電流がマロン酸塩あるいはコハク酸塩の添加により酢酸塩の場合より大きく抑制されるのではないかと考えられたのであるが差はあまりなかつた。この効果は酢酸塩[1]の場合と同じ挙動であると考えられる。

マロン酸（1.0M）－マロン酸カリ（0.5M）水溶液のマクロ電解では，陽極室からのガス生成物は O_2，CO_2，CO であり，アノード電流はほとんど酸素発生反応に使用され，脱 CO_2 の電流効率は2.9V（vs.SCE）の高い電位でも3.5%であり，酢酸塩の場合の80～90%に比べて非常に小さかつた。コハク酸（0.5M）－コハク酸塩（0.5M）の時，ガス生成物は O_2，CO_2，C_2H_4，C_2H_2 であり，3.0Vでの脱 CO_2 の電流効率は23%でマロン酸の場合より大きかつた。この脱 CO_2 効率の差を暗示しているような特徴が電流－電位曲線にも現われた。なお，アセチレンはアクリル酸の電解酸化でも得られた。

以上のことより，マロン酸およびコハク酸の陽極酸化反応の結果を基にして，上述の糸口を見つけるべく検討している。

文献　1)　椚，井関，大橋，長浦，日化才21年会講演予稿集。

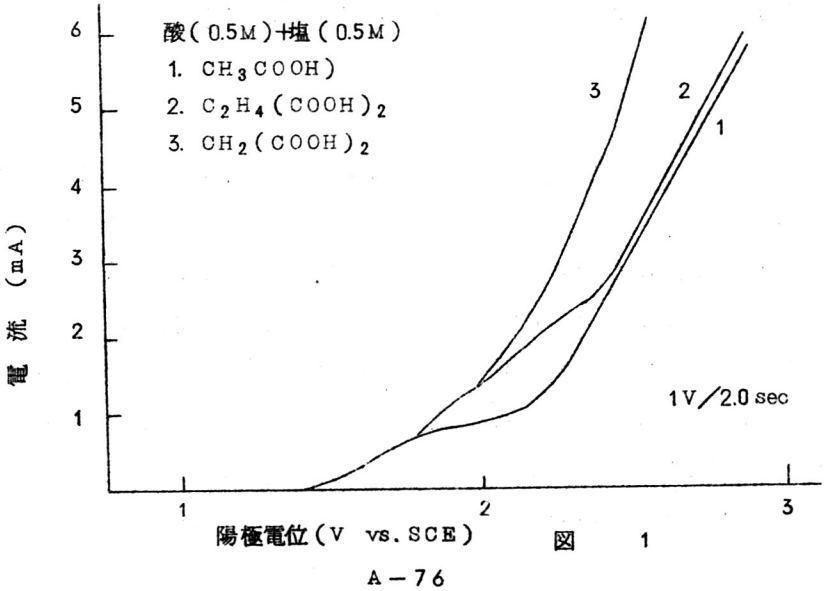


図　1

A221　各種電極の酢酸－酢酸塩水溶液における陽極挙動

東京理科大学理工学部　関根　功

目的　前報では電解反応がほとんど起こらない電位範囲で酢酸－酢酸塩水溶液中での白金，金，パラジウム，二酸化鉛および黒鉛について微分容量を求め，これら陽極界面での挙動を考察した。白金では特に高電位側で容量が減少するのが認められた。この現象についてはさらに高電位側までの容量を求め，容量の減少することがコルベ反応の起こることと関連性のあることを昨秋の東海支部大会[1)]で報告した。本報では電解反応が起こつている電位範囲で各種陽極（上記）と電解溶液界面の挙動を定電流単一パルス法による充電曲線から調べた。

方法　界面における微分容量はオツシロスコープに求めた充電曲線を写真にとり，この曲線の初期勾配から求めた。使用した各種陽極，対極（らせん状白金線），照合電極（SCE）は前報と同様のものである。試料液は酢酸と酢酸ナトリウムの等量混合した水溶液である。濃度は0.5M，1M，2M，5Mである。すべて25℃で測定した。

結果　たとえば白金についての容量－電流曲線では試料液濃度が低くなるほど容量のピークが大きく，高濃度になるほどこのピークは見られない。このピークが0.5Mから1Mになると電流の低い方に移行し，1Mでの容量ピークが約80 $\mu F/cm^2$ であるのは前報での容量－電位曲線でも同様に見られた。また白金についての分極曲線ではターフエルb係数が各濃度について約0.17Vであり，これは Dickinson ら[2)] の値とよく一致している。他の陽極についても前報の結果との関連性も少なからず認められ，これら陽極材料の性質が異なることによつて生ずる界面挙動を考察する。

文献　1)　日本化学会東海支部大会（名古屋大学）　42. 10. 18.

2)　T. Dickinson, W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 58, 382 (1962).

A 222　イソプロピルアミンの電解製造

東京工業大学工学部　大戸　敬二郎，市川　英一，茂木　洋也

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について検討し，これより選択的にイソプロピルアミンを合成する方法を見出し報告した。（電化，33，491（1965））。今回はこの方法の実用化の基礎的知見を得る目的で，陰極液容量約3.5ℓの電解槽をもちい電解条件，生成物の分離法，副反応などについて検討を加えた。

方法　電解槽は内径21cmのガラス円筒をもちい内径15cmの素焼円筒を中央に置きその外側を陰極室とした。電極は陰陽極とも鉛板をもちい，陰極面はスポンジ状とした。かくはんは循環ポンプ（5ℓ／min）をもちいた。陰極液は前報の最適条件組成（アセトン130g（2.58 mol）アンモニア12.7 mol 硫安5.7 mol／水 3.3ℓ），陽極液は硫安飽和水溶液2.2ℓをもちい，電解中適時アンモニア水を添加して酸性化を防いだ。その他の条件は前報に準じた。

結果　まず陰極電位 －1.50V（vs.S.C.E.）に規制した定電位電解ではイソプロピルアミン45％，ジイソプロピルアミン8.2％，イソプロパノール2％の結果を得た。電解時間を短縮する目的で行なつた種々の定電流電解（陰極電位はいずれも－1.65Vより貴）ではイソプロピルアミンの収率は57～64％，ジイソプロピルアミン7.5～10％，イソプロパノール1％でほぼ小実験の結果を再現し得た。

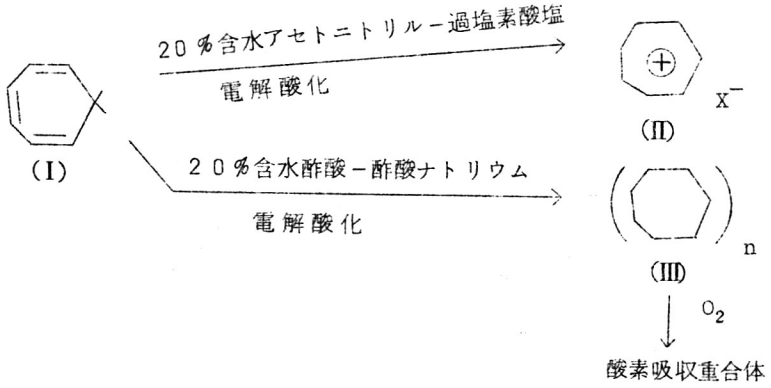
つぎに還元終了液からアミンを収得しさらに残液を再生使用する方法を検討した。この方法は電解終了陰極液を直接蒸溜し，過剰のアンモニアと一部遊離のアミンを溜出させ，残液にさらに回収アンモニアを加えて蒸溜を繰返しアミンを収得した後，残留液を再調製して陰極液としてもちいるものである。電解終了液について上記方法を検討し3回の蒸溜によりアミンの77％を直接収得できることが分つた。また蒸溜残液を再調製した場合の組成液をもちいて電解を行ないほぼ前記同様の結果を得た。

なお本電解を通じてアセトンの物質収支が低い点について検討を加え，アセトンがアンモニア－硫安水溶液中で容易にジアセトンアミンを生成することを見出した。さらに電解生成物を分離精査してこれに起因すると思われる高沸点ポリアミンを分離すると共に，これら副反応を抑制する方法について考察を加えた。

A223 トロピリデンの電解重合

東京工業大学資源化学研究所　佐藤　利夫，鈴木　周一，水口　純

1. トロピリデン（シクロヘプタトリエン）（I）を含水アセトニトリル中で過塩素酸ナトリウムを電解質として電解酸化すると，ほぼ定量的にトロピリウム塩(II)が生成することをすでに報告した[1]。この際含水酢酸中で酢酸ナトリウムを電解質としてトロピリデンを電解酸化すると，トロピリウム塩の生成は見られないで，電解液に不溶性の重合体(III)を生ずることを見出した。今回はこのトロピリデンの電解重合反応および重合体の諸性質を検討することゝした。



2. トロピリデンはシエル社製のものを窒素気流中で蒸溜して bp 114.5～116 ℃の留分を用いた。

電解条件：陽極液〔酢酸－水（4：1）230 mℓ，酢酸ナトリウム0.5 mol/ℓ，トロピリデン10 mmol〕，陰極液〔酢酸－水（4：1）30 mℓ，酢酸ナトリウム0.5 mol/ℓ〕，電極〔陽極：平滑白金板（4×6 cm²），陰極：平滑白金板（1×4 cm²）〕，素焼円筒隔膜使用，電流；0.3 A，電圧；12.5～14.5 V，温度；14～16℃。

3. 電解開始直後陽極上に黄緑色の薄層が生成するが，液を攪拌すると層の乱れと共に消失した。この際陽極からガスの発生はほとんど見られなかつた。約0.1 Fr/mol（トロピリデン）通電した頃からポリマーの生成が見られ，電解液は濁り始めた。通電するにしたがつて電解液中のトロピリデン量は単純に減少し，トロピリウムイオンの生成は見られなかつた。3 Fr/mol 通電後，生成した帯黄褐色沈澱をろ別し，水およびメタノールで洗浄して減圧乾燥した。

収量0.14g，mp 185～188℃，分子量1000(V.P.O.法)

生成ポリマーはC：H＝1：1であつて，ポリトロピリデンと思われるが，図1のI.R.スペクトルに示すように -OH（3300 cm^{-1}）およびエステルの吸収（1735 cm^{-1}）が見られ，トロピリデンの単純な重合体ではないものと思われる。またこのポリマーは約20％（重量比）の酸素を吸収して通常の溶媒に不溶となり融点も示さない特異な性質が見られた。

文献 1) 水口，植谷，佐藤，松林，柏谷，電化 34，124 (1966).
J.Mizuguchi, S.Suzuki, T.Satoh, 17th C.I.T.C.E. Extended Abstracts, p115 (1966).

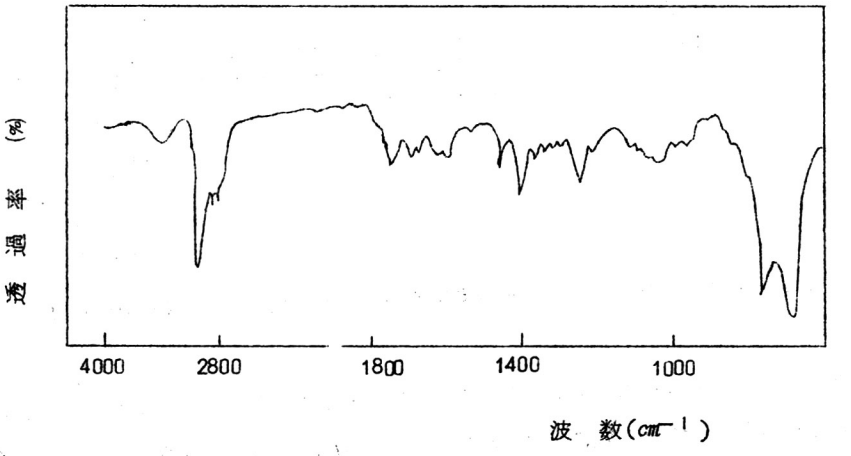


図1 生成ポリマーの赤外線吸収スペクトル

A224　電極面におけるタンパク質の吸着について

東京工業大学資源化学研究所　相沢　益男，鈴木　周一，水口　純

1. 最近 Pt および Pd 極における電流－電圧曲線の水素前置波の抑制作用から，物質の吸着現象を推定し得ることが，脂肪族アミン，無機イオンなどについて報告されている。しかしアミノ酸，タンパク質，あるいは補酵素など生体関連物質の水素前置波に対する抑制作用は未だ検討されていないようである。著者らは生物電池における電極反応機構の研究において，アノード活物質として用いた生体内電子伝達系物質 Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NAD) が水素前置波を抑制する現象を見出した。このことから，著者らは他の生体関連物質も電極に吸着されることによつて，水素吸着の活性点を奪い水素前置波を抑制すると予想し，まずアミノ酸およびタンパク質の水素前置波に対する抑制作用を検討することとした。

2. アミノ酸，各種タンパク質をはじめ全ての試薬は市販特級を用いた。電極は試験極，対極ともに平滑白金板を用い，電流－電圧曲線を記録する前に，定常状態を得るまで数十回の電位走査をくりかえし行なつた。なお電位は全て飽和甘汞電極に参照して測定した。

3. アミノ酸および NAD は水素前置波を抑制することが示された。しかしタンパク質，たとえば卵アルブミンはアミノ酸と著しく異なつた水素前置波の抑制作用を示した。すなわち白金酸化皮膜の還元電流は抑制され，その電位は卑にシフトすることが認められた。さらに，水素前置波の電位は卑にシフト，しかも電流値は増大する興味ある現象が見出された。

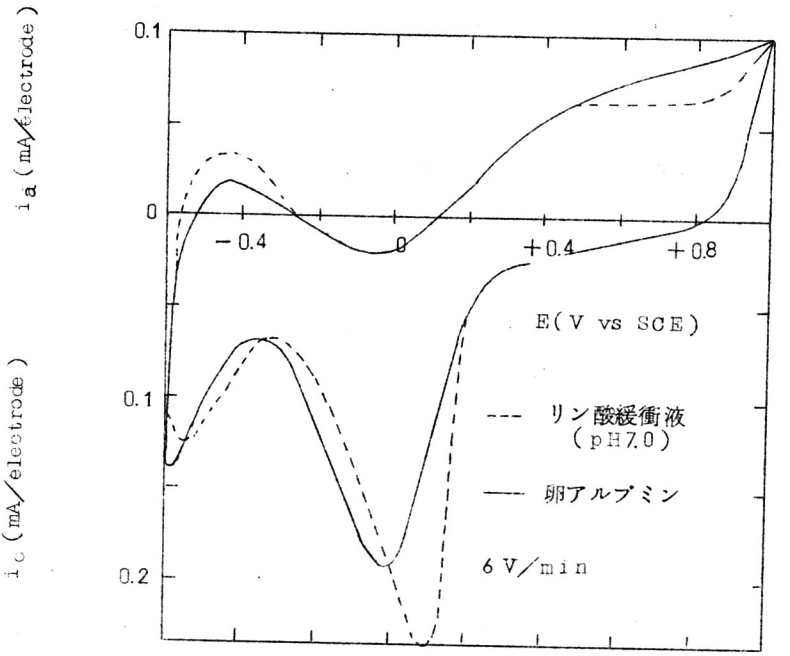


図　1

A225　繊維性蛋白質の電気化学的性質

東京工業大学資源化学研究所　軽部　征夫，水口　純

1）演者らは，将来過剰資源になると予想される皮革資源の高度利用を計る目的で，速報[1]に述べた繊維性蛋白質の再生によるフイルム，チューブ，紐，袋などを成形する新しい電気化学的方法を考案した。この電気化学的成形の機構を解明する為の基礎研究として，繊維性蛋白質（コラーゲン）の電気化学的挙動について検討した。

2）生成牛皮を原料とし，毛，脂肪層を除去した。これを機械的に粗砕し，0.5 M酢酸ナトリウムで可溶性蛋白を除去した後，十分に水洗し，遠心脱水して試料とした。これを酸（塩酸，酢酸）あるいはアルカリ（水酸化ナトリウム）で十分膨潤させながら更に機械的に精砕し，白

色力ユ状のコラーゲンフイブリル液を調製した。このフイブリル液について，顕微鏡泳動法により移動度，伝導度測定装置により比伝導度などを測定した。

3）このコラーゲンフイブリル液は100μ 以下のコラーゲン短繊維を含み，不定形の粒子状のものも含んでいる事を顕微鏡下で観察した。移動度は図1に示したように，コラーゲンフイブリル液の pH が3.5～1.5の範囲ではほぼ一定範囲の値を示し，2.0～2.5（μ/sec/V/cm）であつた。ふつうのイオンと大差のない結果が得られた。フイブリル液の濃度によつて移動度は著しく左右される事がわかつた。アルカリ側では，コラーゲンが凝集し，一様な懸濁液を得難かつたので良い結果は得られなかつた。図2に示したように，コラーゲンフイブリル液の伝導度は塩酸のみの伝導度より大きい値を示し，コラーゲンがイオン態となつて，伝導度に寄与していると思われる。その他，酸性のコラーゲンフイブリル液にアルカリを加え，中性化する事により，化学的にコラーゲン繊維を凝集させ，電気化学的に成形した繊維と顕微鏡下で比較した。

文献　1）　日本化学会三支部合同上田地方大会で講演　（42年9月）。

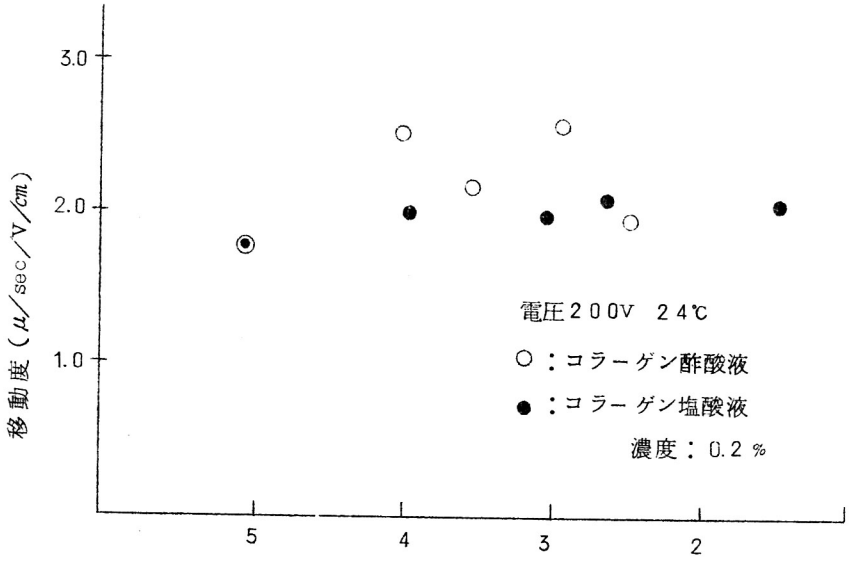


図1　コラーゲン・フイブリルのpH

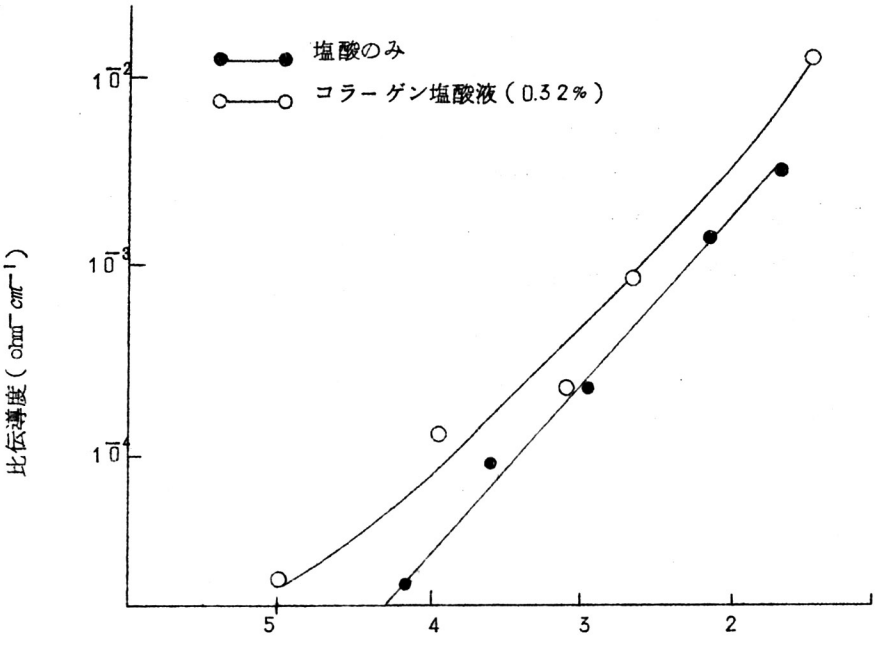


図2　コラーゲンフイブリル液のpH

B

101～121

201～224

B101　電解二酸化マンガンの結晶構造

㈱鉄興社　中央研究所　　西沢　茂郎，小柴　淳治

目的　電解二酸化マンガンは通常γ－相として分類されているが，その結晶構造には定説がない。そのため，電解二酸化マンガンが乾電池用減極剤としてすぐれている原因を考察するのに大きな障害となつた。演者らは結晶構造について検討を行い，減極能の解明に有力な手がかりと思われる構造模型を考えたので提案する。

方法および結果　結晶成長方向の配向性を示す電解二酸化マンガンをX線回折法で検討して，基本的には図1のごとき De Wolff[1]の構造模型を支持する結果を得た。さらに部分転位を導入した図2のごとき構造模型を考えれば，電解二酸化マンガンの電気化学的活性およびX線回折線の拡散現象をよりよく説明できることがわかつた。

$\beta-MnO_2$ の転位の多い状態が $\gamma-MnO_2$ であり，両者の自由エネルギーの差は主として転位エネルギーによるものと考えれば，これが電池起電力の差として表われているといえる。転位エネルギーは(1)式[2]で表わされる。$\beta-MnO_2$ と

$$W=\{\mu b^2/4\pi(1-\nu)\}\log(r_1/r_0)\ (erg/cm)\ \cdots\cdots\cdots\cdots\quad(1)$$

W：転位の形成エネルギー，μ：剛性率，ν：ポアツソン比，b：Burgers ベクトル量，r_0：転位半径，r_1：転位からの距離

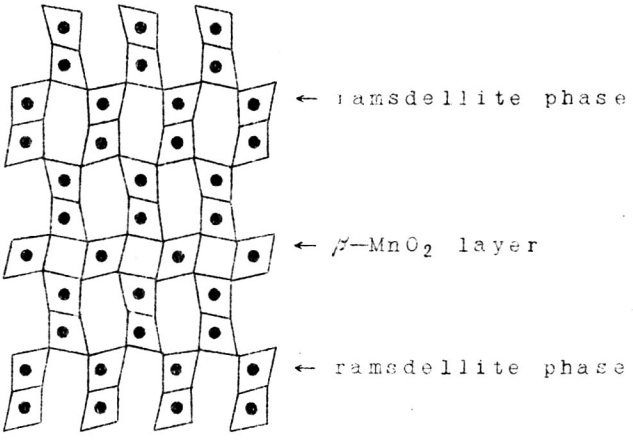
$\gamma-MnO_2$ の自由エネルギーの文献値[3]を用いて，(1)式から転位密度を概算し $3\times10^{13}cm/cm^3$ を得た。この値から，転位が均一正方に分布しているとすれば転位線間の距離は数十Åとなり，X線的結晶粒径とも桁が一致する。

文献　1)　P.M. De Walff, Acta Cryst. 12, 341 (1959).

2)　A.H. Cottrell, Dislocation and Plastic Flow in Crystals, Oxford, New York, p. 37 (1953).

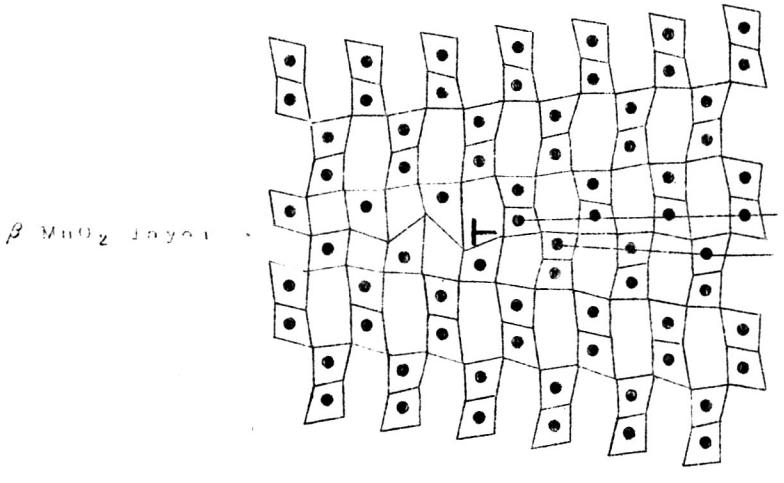
3)　$\beta-MnO_2$ については，電気化学便覧，電気化学協会編，丸善。

4)　$\gamma-MnO_2$ については，O. Bricker, Am. Mineral 50, 1296 (1965).



γ-MnO_2 by De Wolff

図 1.



Dislocation Model of γ-MnO_2

図 2.

B102　二酸化マンガン電解合成時の陽極挙動

福井大学工学部　加納　源太郎，増田　実

目的　硫酸マンガン－硫酸水溶液からの二酸化マンガン析出反応の機構を解明する一端として，種々の電解条件下において陽極としてグラファイトおよび白金を用いその陽極電位を測定した。ここでは主として液組成，添加剤，温度などを変えた場合の陽極電位の経時変化を検討した結果について報告する。

方法　硫酸マンガンと硫酸の混合比を変え，かつ温度を変えたそれぞれの場合について電解時の陽極電位の経時変化を定電流法によつて追跡した。また添加剤として NH_4F，$(NH_4)_2SO_4$ およびアルカリ金属硫酸塩を加えた場合の陽極電位の変化を調べた。あわせて，二酸化マンガン生成の電流効率を求め，液組成，添加剤，温度などの影響を検討した。

結果　二酸化マンガン析出時の陽極電位は液組成，添加剤の存在および温度によつて影響をうける。液組成については硫酸の濃度が増大するほど初期における陽極電位に著しい上昇が観察される。添加剤の陽極電位への寄与は主としてカチオン種によるものであり，かつカチオンの種類および濃度によつて異なることを認めた。すなわち陽極電位上昇への寄与の順は

$$Li^+ \simeq Na^+ < K^+ < Cs^+$$

硫酸量の増大および添加剤の存在下で二酸化マンガン生成の電流効率は低下する。添加剤の存在下ではその傾向はカチオンの濃度の増大とともに著しくなり，またカチオンの種類によつても影響される。すなわち，カチオン種の電流効率低下への寄与の順は

$$Li^+ \simeq Na^+ < K^+ < Cs^+$$

電解温度については温度の低下につれ陽極電位の上昇は顕著となり，電流効率は低下することを認めた。なおこの陽極電位の経時変化は電極材料によつても幾分影響されることを認めた。

B103　二酸化マンガン電極の定電流放電曲線の説明とその評価

大阪工業技術試験所　蜷木　俊二，三宅　義造

目的および方法　これまで行なつてきた弱アルカリ性電解液中における各種の二酸化マンガンを用いた電極の定電位放電時の諸測定結果から，二酸化マンガン固相側にあつて，その放電反応速度に影響を与えている諸因子を推察した*。こうした知見をもとにして，種々の二酸化マンガンを用いた試験電極の定電流放電曲線を測定し，その成り立ちを説明しようと試みた。また，乾電池用としての二酸化マンガンの優劣を表わすのに合理的と考えられる定電位放電による評価法を試み，種々の二酸化マンガンを比較した。

放電装置はこれまでと同様に Cahoon の装置に準じたものである。電解液はおもに pH＝9.3 に調整した $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4$ 水溶液である。

結果　電解二酸化マンガンおよびその加熱物を用いた電極の放電曲線の1例を図1に示した。電解二酸化マンガンの放電曲線において多くの場合に認められるa部の彎曲は，放電生成物の固相内への拡散が，初期の半無限拡散から結晶子界面の影響によつて有限拡散に類似した速度となることによると考えられる。pより卑な電位では Mn^{2+} イオンの溶出が関与してくるが，電解二酸化マンガンの主成分である γ-MnO_2 と放電生成物 MnOOH とは固溶体を作り，この相からの Mn^{2+} イオンの溶出はないと考えられ，b部が形成される。cでは反応面のほとんどが Mn^{3+} によつておおわれていると考えられ，より低級な酸化物の電位dへと急落する。

一方，加熱処理された電解二酸化マンガンでは，結晶子内に多くの拡散阻害部があり，放電生成物の多くが反応面に蓄積されるとともに，Mn^{2+} イオンの溶出にあずかる Mn_2O_3 相の形成に遅れがあり，電位を規定する固溶体相中の Mn^{3+} イオンが過飽和状態となつてe部を形成し，続いて Mn_2O_3 相の形成と Mn^{2+} イオンの溶出が順調となつてf部となると考えられる。

放電時に電極層を通過する電解液の流量による影響を図2に示した。本実験のように薄い電極の放電においても，電解液の流動がない場合には Mn^{2+} イオンの溶出はきわめて少ない。

乾電池合剤中では Mn^{2+} イオンの溶出反応はきわめて制限された状態にあると考えられ，

一定時間一定電位で定電位放電したときの電気量の比較は，その反応面積と固相拡散の速度を含めた意味での二酸化マンガンの優劣を良く表わすものと考えられる。

＊　電気化学協会第３３回，第３４回大会，第８回電池討論会

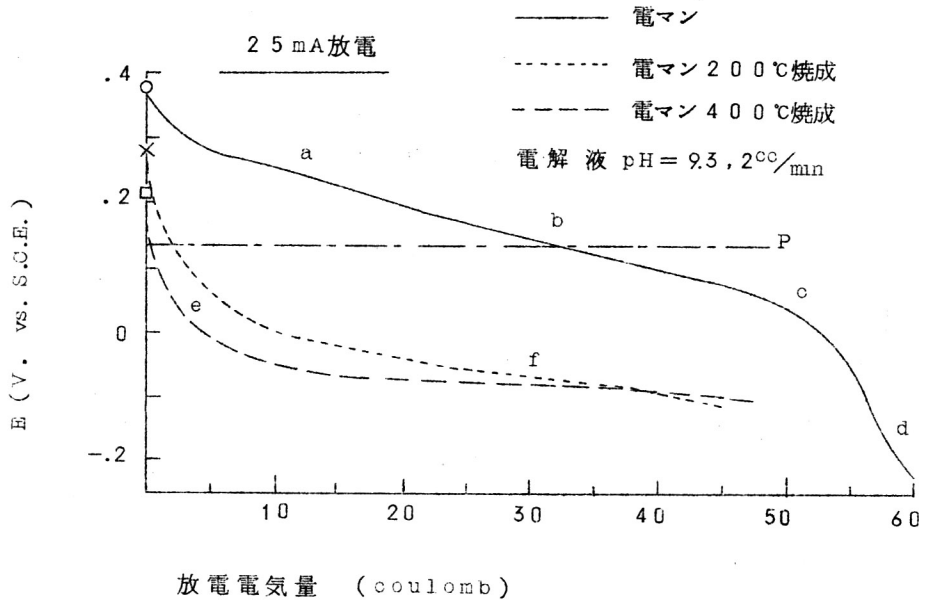


図　1.

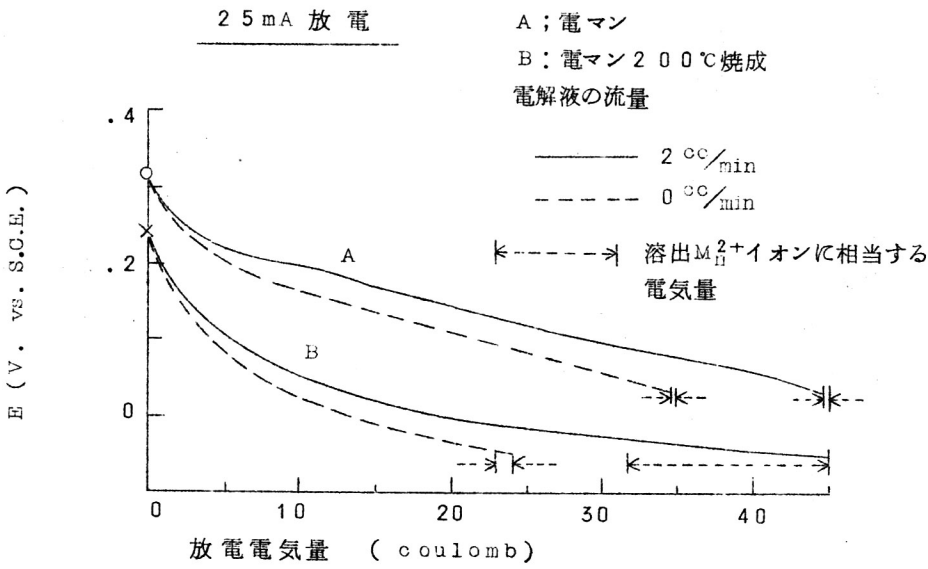


図　2.

B104　硫酸溶液中のマンガン(Ⅳ)の加水分解による二酸化マンガンの生成におけるカチオンの影響

鹿児島大学工学部　千野　光貞

1) 二酸化マンガンを水溶液中のマンガン(Ⅱ)より酸化生成する反応条件により，二酸化マンガンの結晶型，形状などがかなり変化することが知られている。これらの関係を明らかにするため，今回は硫酸溶液中のマンガン(Ⅳ)の加水分解における二酸化マンガン生成における陽イオンの影響について検討した。

2) マンガン(Ⅳ)溶液は硫酸12N溶液中のマンガン(Ⅱ)を電解酸化することにより作制し，これを希釈することにより二酸化マンガンを生成せしめた。この反応溶液に Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Mg^{+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, を加えた。反応中の溶液に廻転白金極を挿入し才一硫酸水銀極を参照極として電位を測定した。X線回折，電子顕微鏡，分析用二酸化マンガンは温水で数回傾斜した後，水洗し40℃，10mm Hg で5時間乾燥した。

3) 硫酸溶液中のマンガン(Ⅳ)を希釈すると，室温においては若干の誘導期間を経て二酸化マンガンの沈澱を生じる。この間の溶液の電位を測定すると始めに上昇し極大電位を経て下降する。この極大到達時間 θ は反応中間生成物濃度が極大になる時間と考えられ，また沈澱の観察される時間ともほぼ一致する。log $1/\theta$ は $1/T$ に比例して減少することから誘導反応の見掛反応速度として $1/\theta$ を与えることが出来ると思われる。反応溶液に Li^{+}, Al^{3+}, を加えたときは，θ は多少減少する。一方 K^{+}, NH_4^{+}, などは θ にあまり変化はみられないが，極大部が平坦になり沈澱が漸次生じるように肉眼的にも観察される。また生成物の電子顕微鏡よりの観察によれば Li^{+}, Al^{3+} より生成した二酸化マンガンは K^{+}, NH_4^{+}, などの場合にくらべて粒子が細いと考えられる。これらの結果と分析値，X線回折の結果を合せ二酸化マンガン生成における陽イオンの影響について考察した。

B105 9M KOH溶液中における γ-および β-MnO_2 の放電曲線上のステップについて

ユニオンカーバイド，パーマ研　小沢　昭弥，R.A.パワーズ

目的　二酸化マンガンを黒鉛および9M KOH 溶液と混合したものを定電流放電すると2段の放電曲線を得る[1,2,3]。才1段は MnO_2 から $MnO_{1.5}$（MnOOH）までの段階で電圧はS字型に低下してくる。才2段階は MnOOH から $Mn(OH)_2$ までの段階で，この段階の前半は放電中の電圧が一定である。このような2段の放電曲線を我々は正常放電曲線と呼ぶことにする。この研究の目的は，この正常放電曲線からはずれる場合について，その放電条件の詳細を実験的に検討することにある。

方法　前報[1-4]にのべたように0.1 g の MnO_2 試料に黒鉛やコークスをまぜ，9M KOH 溶液とねり，これをプラスチック製の放電容器につめる。この場合0.1 g の試料について，黒鉛を0.1 g→0.1 g，コークスを0→2 g，成型圧力を0→5000 psi，放電電流を0.1 g の MnO_2 試料につき0.1→5 mA，MnO_2 試料の粒子の大きさを 15 μ→300 μ，色色の放電の深さにおいて0→96時間，0→45℃で貯蔵し，これらがその放電曲線にどのように影響するかを検討した。

結果　非常にゆっくりした放電（たとえば 0.1 mA/100 mg MnO_2，この場合一試料の放電には20日以上を要する）においては，その放電曲線に4つの段階がみられた。$MnO_{1.7}$ まで放電（1mA/100 mg MnO_2 の定電流放電）したものを45°と0℃で96時間放置し，さらに放電をすると，45℃で放電したものは，はつきりと4段の放電曲線を示す（図1）が，0℃で放置したものは正常放電曲線（2段）を示すにすぎない。図2は各放電段階（12－20 mA－h）で放置したときの開路電圧の変化である。これらの結果は，途中まで放電した固相（$Mn^{4+}-Mn^{3+}-O^{=}-OH^{-}$ 系）は高温（45℃）で長時間貯蔵すると，元の α-MnO_2 の構造が他の固相に転移するものとして説明することができる。

文献　1)　A.KOZAWA, J.F.Yeager, J.Electrochemical Soc. 112, 959 (1965).

2)　A.KOZAWA, R.A. Powers, ibid. 113, 870 (1966).

3)　A.KOZAWA, R.A.Powers, Electrochemical Technology 5,

Dec. 535 (1967).

4) A.KOZAWA, R.A. Powers, J. Electrochemical Soc. 115, Feb. 122 (1968).

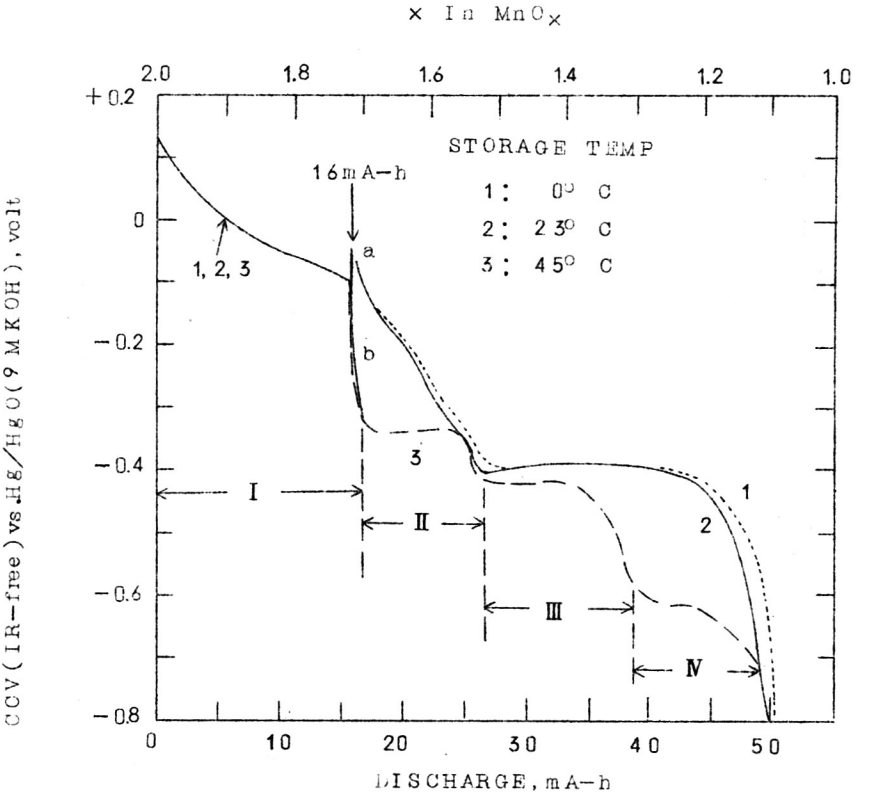


図 1.

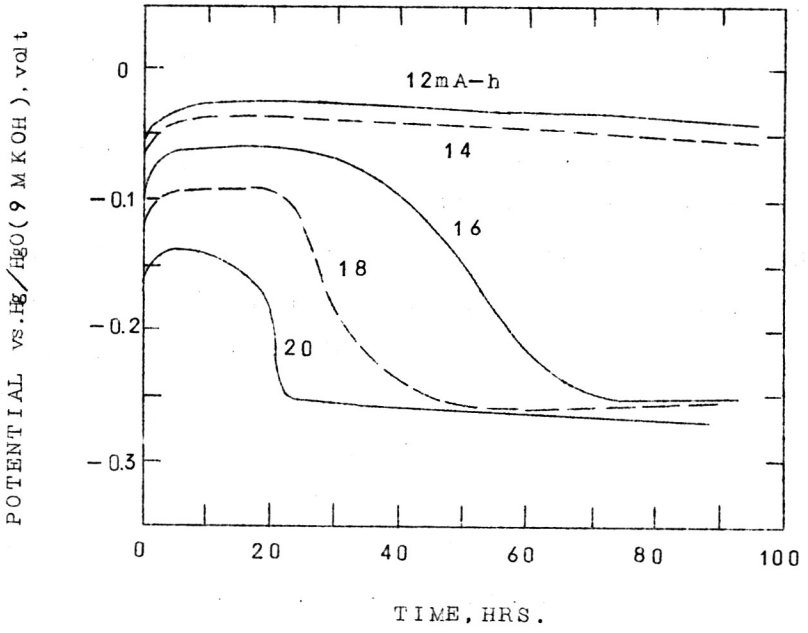


図　2.

B106　NaOH 溶液（1-19M）中における Mn(Ⅱ) と Mn(Ⅲ) のポーラログラフについて

ユニオンカーバイド，パーマ研　小沢　昭弥，R.A.パワーズ

目的　アルカリマンガン電池の電解液である7－9Mの KOH 中にかなりの Mn（Ⅱ）や Mn（Ⅲ）が溶解することは先に報告した[1]。これらの溶液中のマンガンイオンの電気化学反応をしらべる一助として，そのポーラログラフ的挙動を検討した。アルカリ溶液の濃度が高くなるにつれて，Mn イオンの配位子が H_2O から OH^- におきかわるものと考えられる。このような配位子の変化により，そのポーラログラムがどのように変化し，電気化学的反応性がどのように変化するかをしらべるのがこの実験の目的である。

方法　$MnSO_4$ 溶液を酸素を除いた NaOH 液に加えることにより Mn（II） イオンのアルカリ溶液を得る。これに酸素を通ずることにより，Mn（III） イオンのアルカリ溶液が得られる。ポーラログラムは通常のガラス毛管で測定したが，毛管がアルカリで侵されることは心配した程のことはなく，かなり再現性のよい ポーラログラムが得られた。電位は，1－19M NaOH 溶液中の Hg/HgO 電極に対して測定した。

結果　1Mおよび3M NaOH 溶液中のポーラログラムは非常に非可逆で，その酸化波の $E_{\frac{1}{2}}$ と還元波の $E_{\frac{1}{2}}$ がかなりはなれていた。しかし 10M NaOH 中では図1にみられるように，かなり可逆的になり，19M NaOH 溶液中では殆んど完全に可逆的になる（図2参照）。このことは，Mn 錯イオンの中心原子につく OH^- の数が多くなるにつれて，そのイオンの酸化還元がより可逆的になる。つまり電子の受授が容易になることを示している。これは OH^- についているローンペア電子の数が，H_2O のそれよりも多く，丁度，ローンペア電子の多い Cl^- が配位した多くの金属の塩化物錯イオンが可逆的なポーラログラムを示すのと似ている。

文献　1）　A. KOZAWA, T. Kalnoki-Kis, J. F. Yeager, J. Electrochem. Soc. 113, 405 (1966).

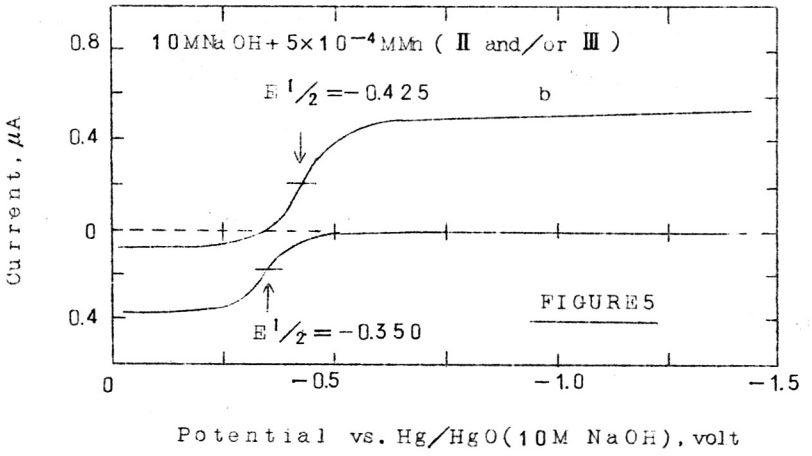


図　1.

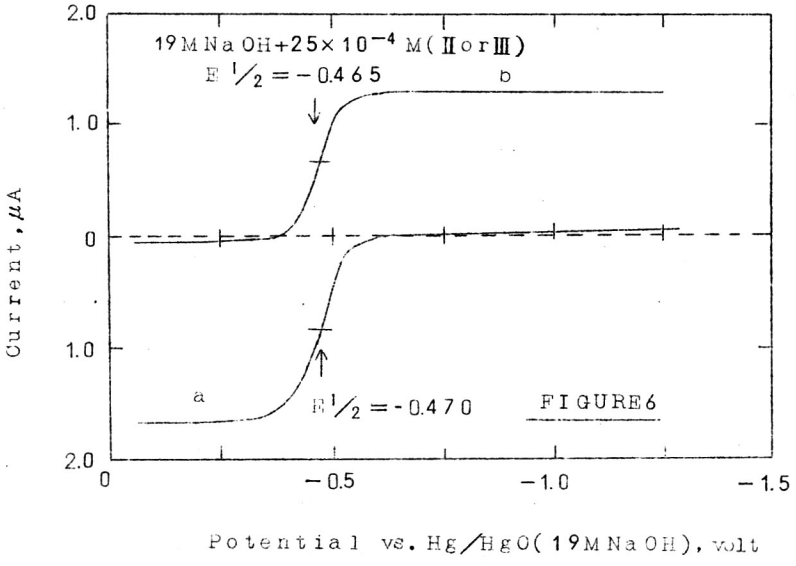


図　　2.

B107　アルカリ溶液中での亜鉛の不働態化

湯浅電池㈱　丸井　孝夫，中世古　信郎
大阪市立大学工学部　　大橋　邦夫，長浦　茂男

目的　アルカリ電解液での亜鉛の不働態化は電極放電容量を低下させる。電解液へのアニオン添加により不働態化防止が研究されているが，あまり良い結果は報告されていない。本研究は亜鉛を合金化することにより放電容量を増加させようとするもので，亜鉛の活性態領域に同じく活性態領域を持つ金属を添加することにより電極の不働態化が抑制されると考えるものである。添加金属の選定の妥当性を調べるために Ca，Na，Al，Ni，Pb，Cu，Ag，についても実験を行つた。

方法　6N－KOH 中での Zn は酸化水銀電極に対し －1.4Vより －1.0V の電位領域

にその活性態電位領域を持つ。この電位領域に酸化電位を持つ金属として Sn, Cd, が存在する。それ故これら金属を Zn への添加金属として選んだ。

添加量は状態図の固溶状態を参考にして Zn 1 g 原子に対し $\frac{1}{100}$ g 原子とした。また添加量を増すことも行なつた。合金化は800℃で1時間電気炉により行ない直径4㎜の棒状に成形した。直径4㎜を残し他をエポキシ樹脂でシールした。実験はポテンシャルスイープ法，定電位電解法，にて行ない活性態領域放電電気量，定電位下酸化電流，Flade 電位を測定した。単極定電流放電特性も合せ測定した。温度は15℃とした。

結果 添加金属の標準電極電位は Ca, Na, Al, Zn, Sn, Cd, Ni, Pb, Cu, Ag, の順になる。Ca, Na, Al, Ni, Pb, の添加合金は純 Zn と放電容量がほぼ等しく，Cu, Ag の添加合金は純亜鉛より良くなかつた。Sn, Cd を添加金属とする合金は亜鉛の平衡電位より貴に 400 mV 分極した電位での定電位電解の実験の結果，Cd 合金では 385 mA/㎠，Sn 合金では 263 mA/㎠，純 Zn では 28 mA/㎠，であつた。Zn-Sn-Cd の3元合金は Cd-Zn, Sn-Zn, より優れている。添加量は $\frac{1}{100}$ g 原子程度が最も良く，$\frac{1}{10}$ g 原子以上では劣化することがわかつた。

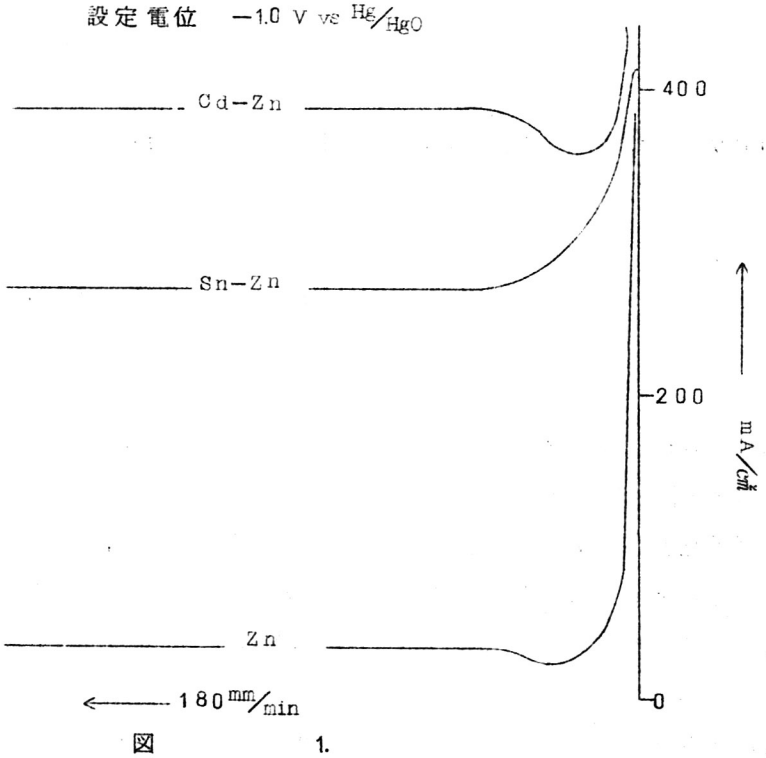


図 1.

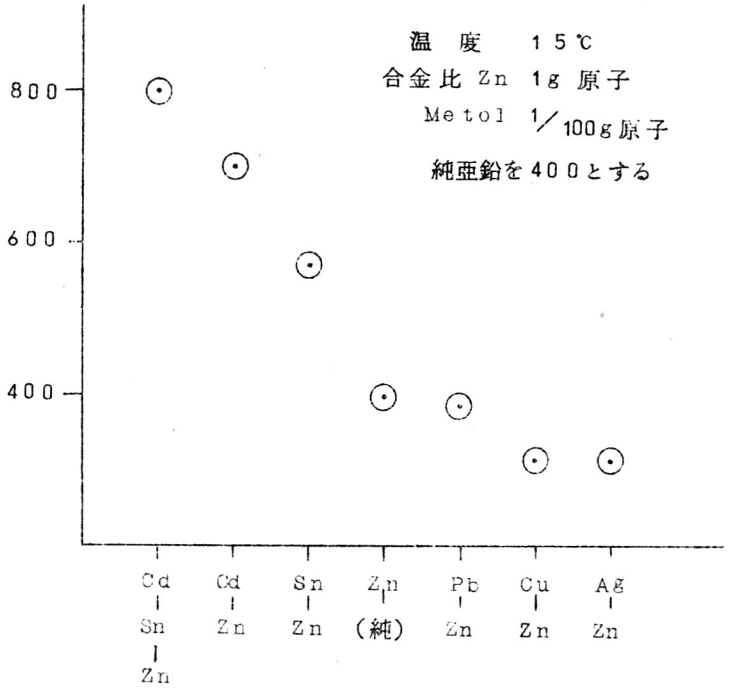


図 2.

B108 銀・塩化銀電極の分極特性に関する研究

横浜国立大学工学部 平川 武，尾上 秀夫，松野 武雄

目的 銀塩化銀電極は参照電極として用いられるばかりでなく，種々の電池や電槽の電極として広く用いられているが，その分極特性についてはあまり知られていない。そこで本研究においては，銀塩化銀電極の分極特性をしらべ，この電極の使用法を検討することにした。

方法 純度99.97%の圧延銀板（0.5×10×80㎜）を良く磨き，1N塩酸中で0.2A/dm^2 の一定電流密度で30分間陽極として電解してから水洗し，沪紙で水分をぬぐつたものを電極試料とした。測定は20℃の1N食塩溶液中で参照電極として飽和甘汞電極を用いておこなつた。

結果　種々の条件で保存しておいた試料電極を測定液にひたすと，電位はいずれも数分後には安定し，ほぼ等しい値を示したことから，平衡電位に対する Aging の影響はほとんど現れないことが判つた。しかし分極をした場合の電位には図1に示したように Aging の影響が著るしく現れた。すなわち作成直後の試料電極を陽分極した場合（A_1）は平衡電位との差が約１０mV であるが，空気中に３日（A_2）または１０日（A_3）放置したものは，作成直後のものより電位が貴でしかもその変動が大きいことがわかつた。しかし１N食塩中に５日間保存した電極の場合（A_4）は電解直後のものとほぼ等しい電位を示し，その安定度も良かつた。一方陰分極をした場合には，作成直後の試料（B_1）および空気中に５日間放置した試料（B_2）共に約1.5時間後には電位が等しくなり，安定度も非常に良好で，この値には Aging の影響はまつたく現れなかつた。しかし陰分極初期には電位にピークが認められ，その大きさは Aging によつて著るしく影響されることがわかる。

また１２mA／dm^2 で１時間陰分極処理した電極を，１２mA／dm^2 または３mA／dm^2 で陽分極した曲線を図２の C_1 および C_2 に，この処理をしない電極の特性 D_1 および D_2 と共に示す。この結果から陰分極処理は銀塩化銀電極を非常に活性化することがわかる。しかしこの活性状態はほぼ一定の電気量だけ陽分極すると再び比較的不活性な状態にもどり，このような活性化処理をおこなわない電極とほとんど同じような状態になることがわかつた。この活性化処理をした電極は表面の塩化銀層が地金からはがれやすいという実験事実と，図２のＰが電流に比例し，Ｑが電流の対数に比例するという関係から，この活性化処理は地金に達する底部の広がつたピンホールが塩化銀層に生ずると仮定すると説明ができたので，これらについて述べる。

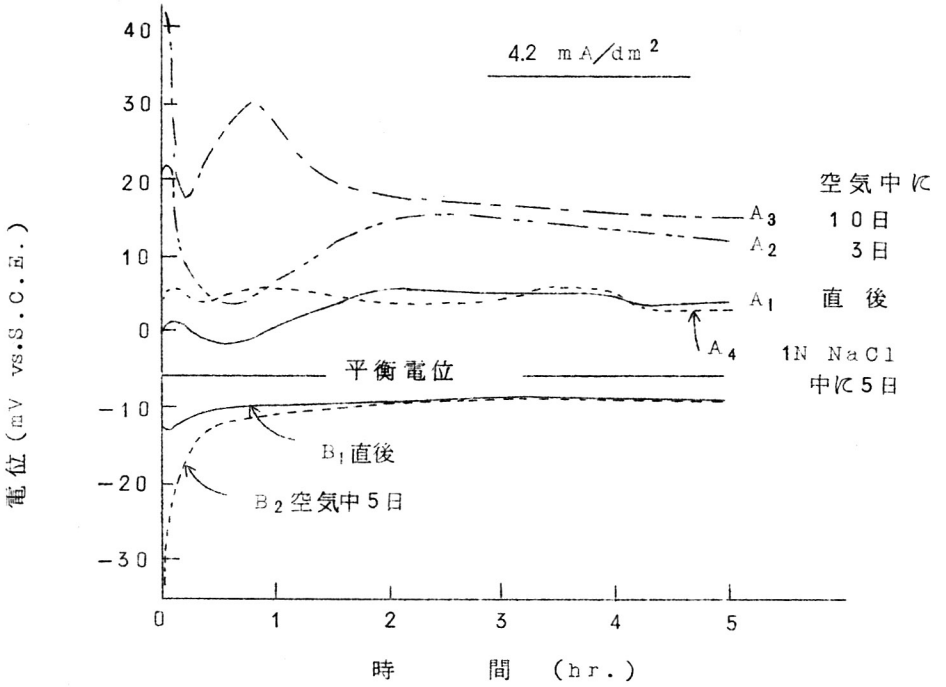


図 1. 陰陽両分極特性におよぼす Aging の影響.

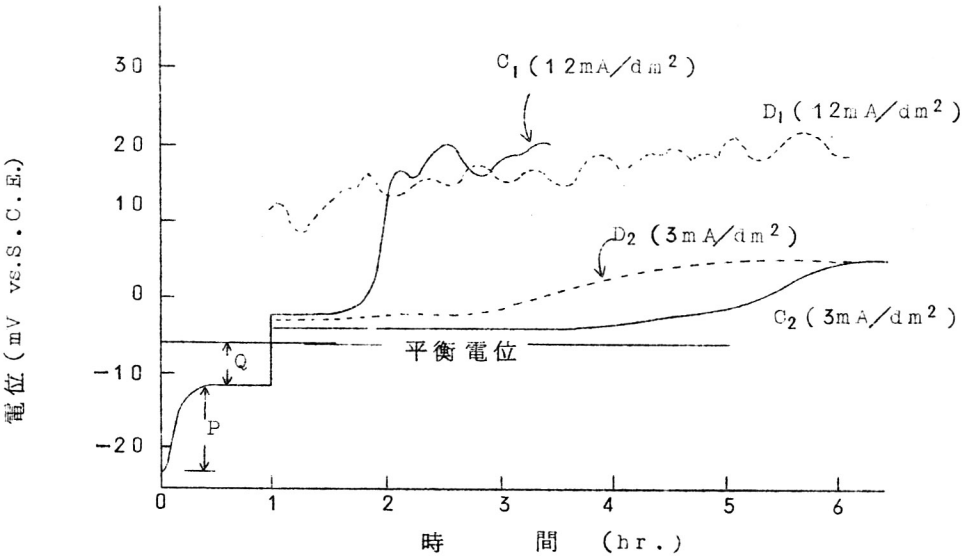


図 2. 陽分極特性におよぼす活性化処理の影響

B109　亜鉛のか性カリ溶液中における分極特性に関する研究

同志社大学工学部　稲田　圀昭，山下　正通，窪川　真男

アルカリ溶液中での亜鉛電極は電池の活物質としてそのアノード分極特性はすぐれているが，充電による再生が困難であるという欠点を有している。最近この種の電池の充電の必要性が生じ，これに関係した研究が盛んになつてきた。しかし放電時の反応生成物および充電による再生機構についてはいまだ明らかではない。そこで本実験ではポテンシャルスイープ法を中心に亜鉛の各種濃度のか性カリ溶液中での分極特性の測定を行ない，これらの結果を比較検討，その反応機構の一端を解析することをその目的とした。試片は三井金属製99.999%亜鉛板を用い，エメリー紙で研磨し一定の作用面積を残して他をしやへいしそののちは所定の前処理を行なつた。この試片を静止開放系で30±1℃のセル中に設置し1時間放置して電位が安定したのち分極特性を測定した。なお照合電極としてHg/HgO電極を用い，測定用か性カリ溶液は10N，5N，1N，0.1N，0.01Nの溶液を調製した。その結果1N溶液中で掃引速度0.25V/min の場合の試片の分極特性をその代表例として図1に示した。この際，作用面積の大きさと掃引速度の分極特性に及ぼす影響を1N溶液中で調べた。すなわち4種の作用面積を有する亜鉛板の分極特性を対極面積一定，0.25V/min の掃引速度のもとで測定した。つぎに4cm²の作用面積を有する亜鉛板につき4種の掃引速度のもとでそれぞれの分極特性を測定した（図2参照）。その結果この両者の分極特性のピーク形状に及ぼす影響と再現性を考慮して掃引速度として1V/min，0.25V/min および作用面積として1cm²，0.5cm²を有する亜鉛板を用いてアルカリ濃度の分極特性に及ぼす影響を調べた。そのうちたとえば1Nと5Nの溶液中でのアノード分極特性の履歴について見てみると，両濃度とも活性域，不働態域，酸素発生域を有しその電流値は異なるとしても分極曲線の形は履歴一回目には類似の形を示した。しかしそれをくり返して行くと1Nにおいてはその各域の電流値は減少して行くのに対し5Nの場合は一回目とほぼ同じ値を有するような差異が見られた。このような差異の原因は形成不働態被膜の破壊が5Nにおいては完全に行なわれるのに対し1Nにおいては行なわれないことに原因していると思われる。なお定常状態法による試片の分極特性をも求めポテンシャルスイープ法の結果と比較検討した。

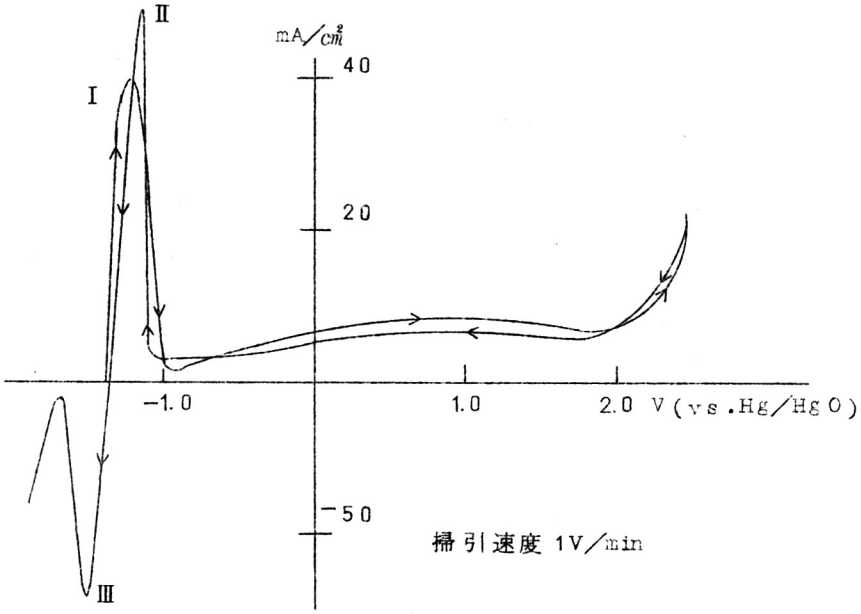


図 2.　1 N − KOH 溶液中での Zn 電極の分極特性

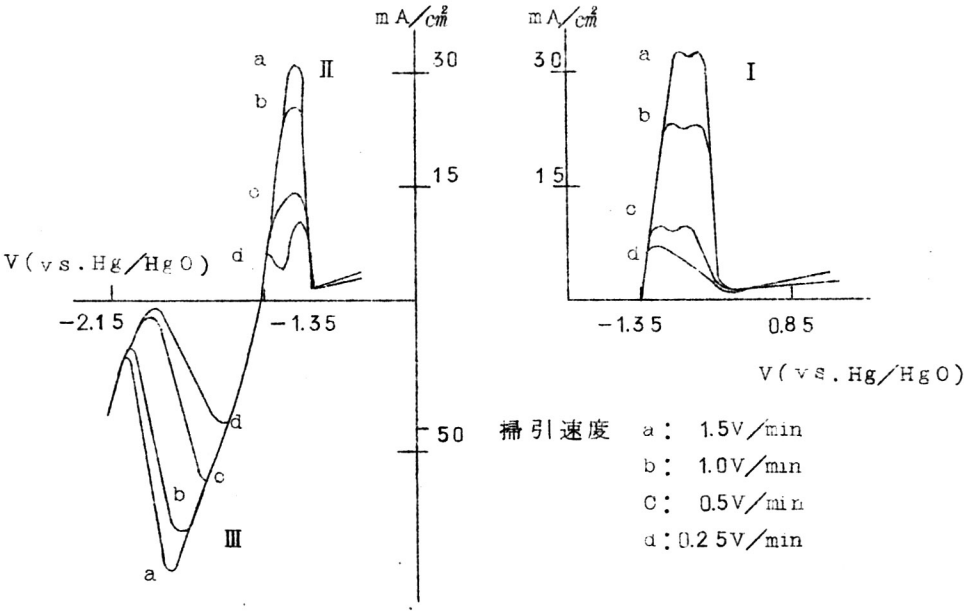


図 2.　分極線上に及ぼす掃引速度の影響（履歴 3 回目）

B110　アルカリ浴からの亜鉛の電析

大阪工業技術試験所　樋口　俊一，三宅　義造

目的　アルカリ浴から亜鉛を電析させると，樹枝状あるいはスポンジ状の電析物を生じやすく，これが亜鉛を負極として用いたアルカリ電池の充放電サイクル寿命の低下の一因となつている。本実験では樹枝状生長防止の手がかりを得るため，電析物の結晶配向性と電析条件（温度，電流密度，浴組成，添加剤など）との関係について検討した。

方法　浴組成　0.5M（0.25，1.0）ZnO ＋ 8N KOH

0.5M ZnO ＋ 4N KOH

温　度　30℃（60℃）

電極素地　圧延銅板

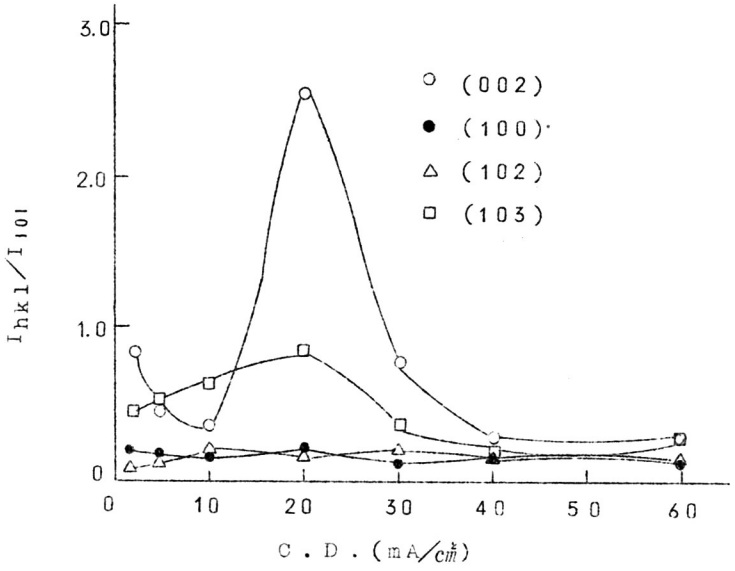
結晶構造の解析には自記X線回折装置を用い，結晶生長形態は光学顕微鏡と電子顕微鏡で観察した。

また比較のため $Zn(CN)_2$－NaCN－NaOH 浴および ZnO－KOH 浴に KCN を添加した浴についてもしらべた。

結果　ZnO－KOH 浴から電析した亜鉛の結晶は，（002）および（101）配向性が強く，これらの配向性は電流密度および電析の進行によつて大きく変化するが，温度，浴組成にはあまり影響されないことが認められた。0.5M ZnO ＋ 8N KOH 浴については，5クーロン／cm² の条件では，（002）は電流密度が高くなると強くなり，20mA／cm² 附近で最大となり，さらに高くなると急に弱くなる。（101）は電流密度が高くなると強くなるが，（002）の場合のような高電流密度での急激な低下はなかつた。一方，定電流（30mA／cm²）の場合，（002）は電析の進行にしたがつて強くなり，10クーロン／cm² 附近で最大となり，以後急に弱くなるが，（101）は15クーロン／cm² 附近まで急に強くなり，その後ほぼ一定の強さを示した。（図1，2に I_{002}/I_{101} と電流密度および電着電気量との関係を示した。）　一方，シアン浴の場合，電流密度による変化は ZnO－KOH 浴とほぼ同じであるが，電析が進行するにしたがつて（110）と（101）が強く現われることがわかつた。

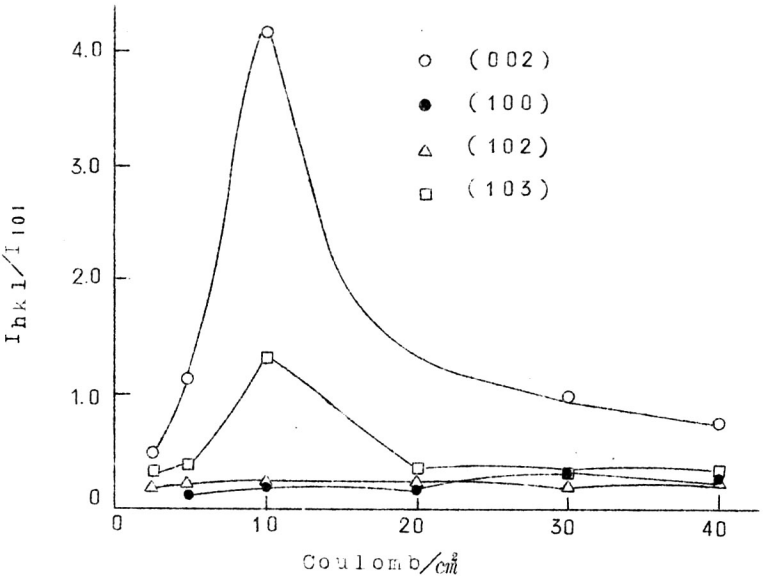
顕微鏡による観察から（002）配向性の強い試料ではC軸を素地面に垂直にした層状結晶がみられた。また低電流密度（＜10mA／cm²）および高電流密度（＞40mA／cm²）ではスポン

ジ状になりやすいことがわかつた。



0.5M ZnO+8N KOH, 30℃

図 1.



0.5M ZnO+8N KOH, 30mA/cm², 30℃

図 2.

B111　アルカリ蓄電池における電解液添加剤の挙動

鉄道技術研究所　杉田　蔵信，大熊　四郎

アルカリ蓄電池における電解液添加剤として NaOH を用いると，その量が多ければ LiOH と類似した作用を陽極板にたいしておよぼすことがわかつている[1]。しかし，これらの添加剤の作用機構はまだ明らかではない。本研究はこれについての手掛りを得るため，半減期の長い Na^{22} を用いて充電および放電の際の NaOH の挙動を明らかにしようとするものである。

容量が陽極支配である実験用の焼結式ニツケルーカドミウム蓄電池において，カセイカリ電解液に Na^{22} を含有する NaOH 水溶液を適量添加し，NaOH について放置時間と陽極板への付着量との関係，充電および放電による陽極板中の濃度変化あるいは水洗による離脱状況などを測定した。測定は電解液から取り出した極板を沪紙上に1分間立てて過剰の電解液を除去し，この状態の極板の放射能をシンチレーションカウンターで測定した。検出器は周囲三方および天部を厚目の鉛板でしやへいしてあり，器内の自然計数は約300CPMであつた。

0.02mci の Na^{22} を含有する NaOH を添加した電解液中に放置する場合，充電および放電状態の陽極板が吸着する Na 量は図1に示すとおりで，浸漬後約2時間でいずれも飽和量に近くなり，充電状態の陽極板の吸着量は放電状態のものよりもかなり多い。

放電および充電による陽極板中の Na 量の変化は図2のとおりで，放電によつて減少するが充電によつてふたたび一定値に増加している。両図とも点線によつて示した「電解液分」とは，供試陽極板を飽和するに必要な電解液中に含まれている Na 量を算出した数値である。両図を比較して，陽極板中の Na 量の最大値は静置および電圧印加によつてほとんど変らないことがわかる。

本講演ではさらに NaOH の添加量と陽極板に吸着される Na 量の関係，水洗による Na 量の変化，陽極板の充電電位の比較および添加剤による容量増加の実際などについて報告する。

文　献

1)　杉田蔵信，CITCE 東京大会にて発表。（1966）

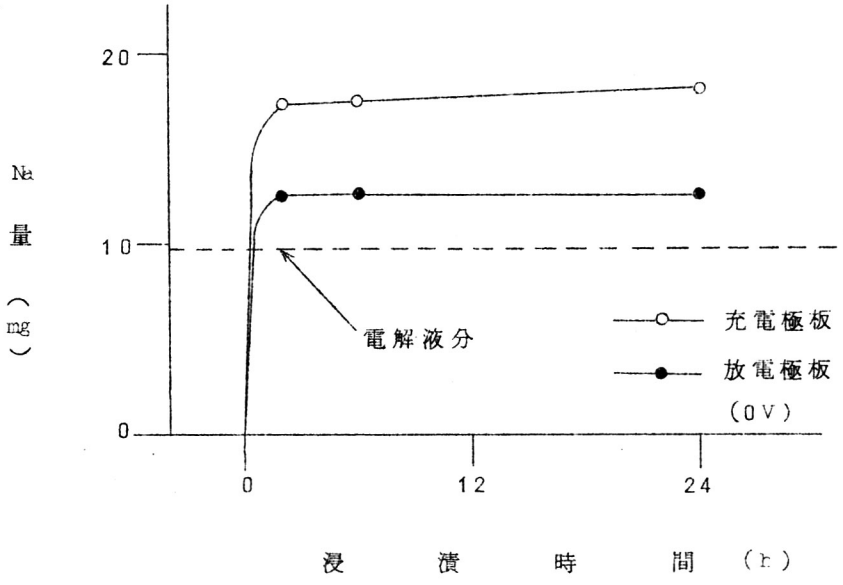


図 1. 浸漬による陽極板に含まれるNa量の変化(NaOH 10g/l)

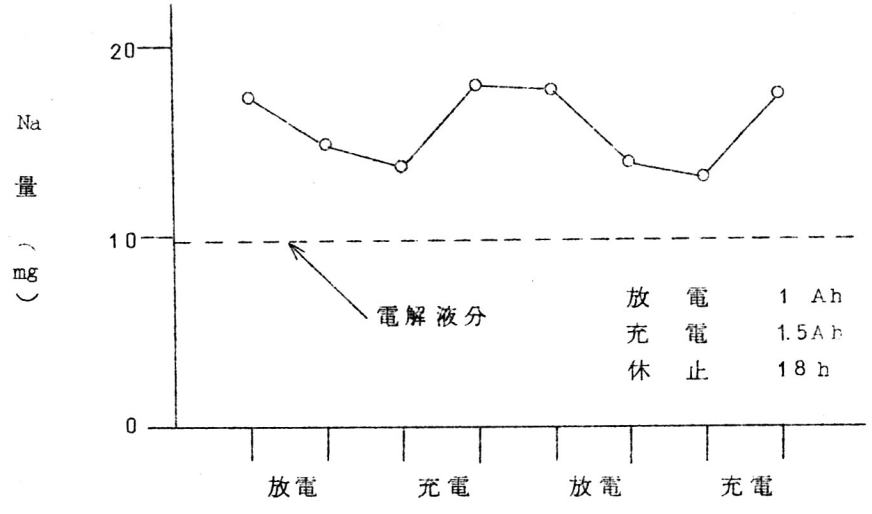


図2. 充電および放電にともなう陽極板中のNa量の変化(NaOH 10g/l)

B112　電位走査法によるアルカリ溶液中の多孔質銀電極上での酸素の電気化学的還元

松下電器産業㈱　中央研究所　　吉野　庸三，関戸　　聰

目的　酸素の電気化学的還元能の大である多孔質銀電極を用いて，電位走査法による電流－電圧曲線の測定を行い，多孔質銀電極上における酸素の還元反応機構の解明を試みた。

実験　1N－KOH 溶液を用い，O_2 および N_2 飽和時に於けるi－V曲線を比較しながら O_2 還元反応におよぼす電極の溶液中への浸漬深さ依存性，電位走査速度依存性を求め，拡散に依存する反応と依存しない反応の解析を行つた。電極は銀ネット上に溶融塩化銀をホットプレスしたものをKOH溶液中で電解還元した多孔質銀電極（多孔度約60％）を用いた。

結果　1N－KOH中で N_2 および O_2 飽和時に多孔質銀電極を半浸漬し，Hg／HgO 電位に対し＋350mV → H_2 発生 → ＋350mV と電位を走査した場合のV－i曲線を図1に示す。これより多孔質銀電極上では Ag_2O → Ag の還元に続いて 0mV 近辺にピークを持つ(I)の還元波と，－150mV より直線的に増加する還元波 (II) が見られる。電極の浸漬度合，電極－溶液－気相界面の広さおよび電位走査速度を変化させて検討した結果，領域 (I) で起る反応の電気量は，浸漬深さ，浸漬時間および $\nu^{-1/2}$（ν：電位走査速度）に依存する。これから(I)での反応は電解液中に没した電極上での反応であり，吸着および拡散が関与しているものと考えられる。さらに図2は電極を O_2 飽和電解液中に全没し，浸漬時間を変えた場合の(I)の電位領域（+100 ～ －100mV）でのQ対 $\nu^{-1/2}$ のプロットであり，$\nu^{-1/2}=0$ での拡散に依存しない電気量がある時間で飽和に達しており，前もつて吸着した酸素の還元電気量と思われる。

又，電位領域 (II) での電流は，液中に没した電極上での拡散依存の飽和電流および電位と共に直線的に増加するメニスカス部分での電流の合成である事がわかつた。

溶液中に没した電極上で起る反応について，Ag 線で行なつた場合と比較した結果，Ag 線の場合電位領域(I)での還元波は見られず，領域(II)での飽和電流値は多孔質銀電極の外部表面積と良い比例関係を示した。これより電位領域(I)での反応は，多孔質電極の細孔内部まで関与する反応であり，領域(II)での溶液中の電極上での反応は電極の外部のみで起るものと思われる。

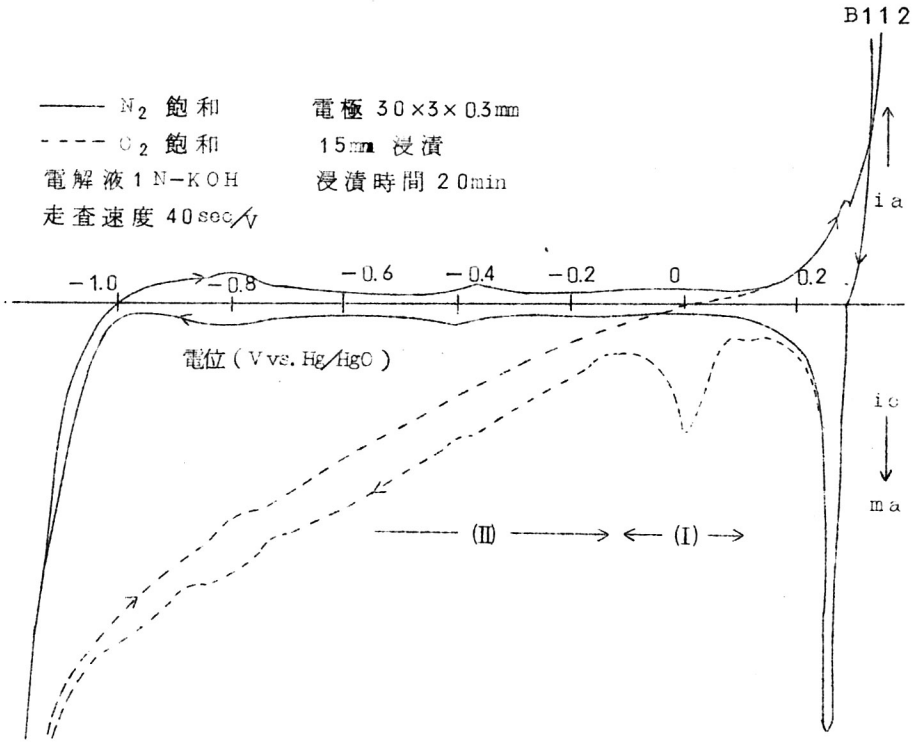


図 1. Ag電極の酸素還元反応

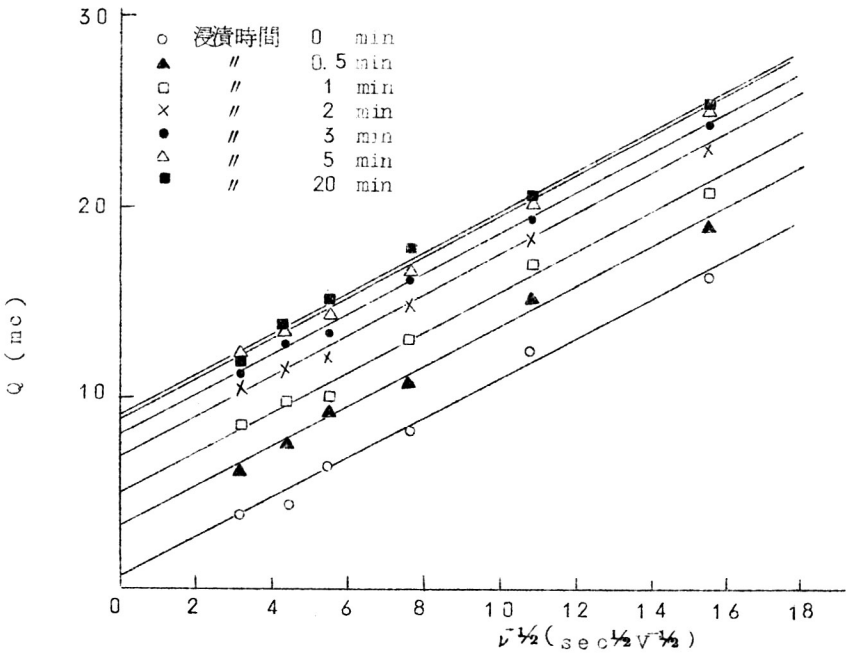


図 2. Q 対 $\nu^{-1/2}$ 関係に及ぼす電極浸漬時間の影響

B113　白金上の電解液薄膜における酸素のカソード反応

同志社大学工学部[1]　小林　茂雄，山下　正通，窪川　真男

目的　金属表面の薄膜電解液層を通過する気体反応は種々の分野で興味がもたれている。たとえばガス拡散型あるいはガス発生を伴う液透過型燃料電池，金属腐食などの反応を挙げることができる。実際の電極では複雑なために一般に電極の一部を電解液に浸漬する方法がとられている。このモデルは多孔質電極の細孔内などの状態と本質的に同じである。

そこで本報では，とくに拡散型燃料電池の反応機構を薄膜電解液層反応説の立場から解明する目的で，白金電極上のアルカリ液薄膜における酸素カソード反応を例に挙げ，その分極特性を求め算出した理論値と比較検討した。

方法　電解ソウはガラス製でカソード部とアノード部からなりその間は焼結ガラス板で分離されている。それぞれの電極は白金電極を用い，カソードは円筒すり合わせにより上下に移動でき，電解液に部分的に浸漬する。電解液は十分に酸素で飽和させ，電解液上部に酸素を送り込んだ状態で測定した。測定温度は３０度，酸素分圧は0.2から１気圧，か性カリ濃度は0.1Ｎから１０Ｎの範囲で行なつた。分極特性は定電位法で求め，照合電極は酸化水銀電極を使用した。

結果　酸素分圧の影響は図１のように，電流は酸素分圧（Po_2）の平方根に対し直線関係を示す。か性カリ濃度の電流に及ぼす影響を図２に示す。これは－0.5Ｖ（vs. Hg／HgO）のもとで分極した場合の実験値と算出値を比較したものである。濃度が減少するにつれ電流は増大し，２Ｎ近傍で最大となることが分かる。この最大の位置は Will[1] の概念に基づいて薄膜中の気体分子の拡散を律速と仮定して得られる次の一般式から算出される位置と一致することがわかつた。

$$j=\sqrt{2}\ (nCFD/\rho)^{1/2}\sqrt{\eta}$$

（ｊ＝線電流密度，ｎ＝反応に関与する電子数，Ｃ＝気体の溶解度，Ｆ＝ファラデー定数，Ｄ＝気体分子の拡散定数，ρ＝比抵抗，η＝過電圧）

文　献

1)　F. G. Will, J. Electrochem. Soc. 110, 152 (1963).

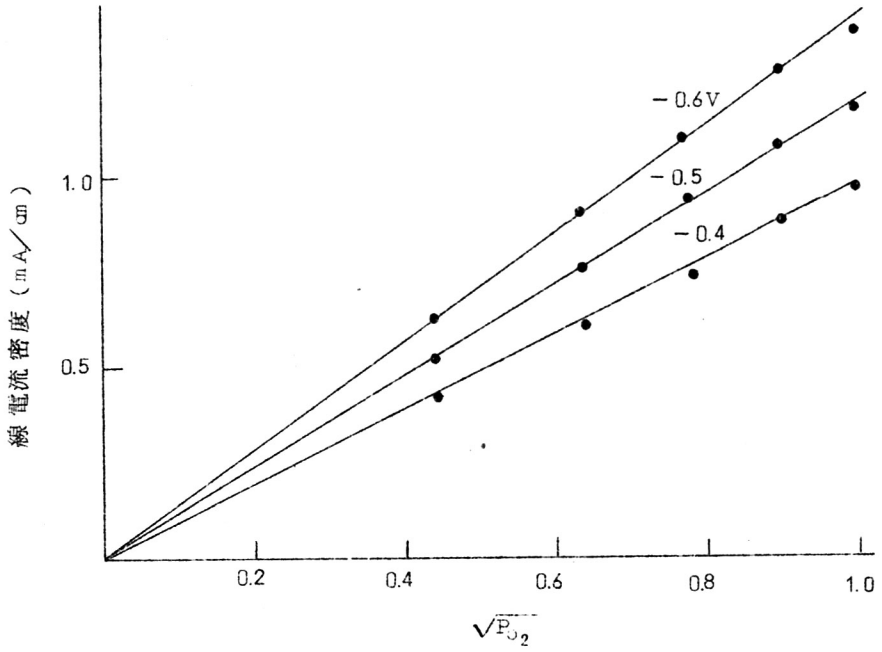


図 1.　酸素分圧変化に対する電流値

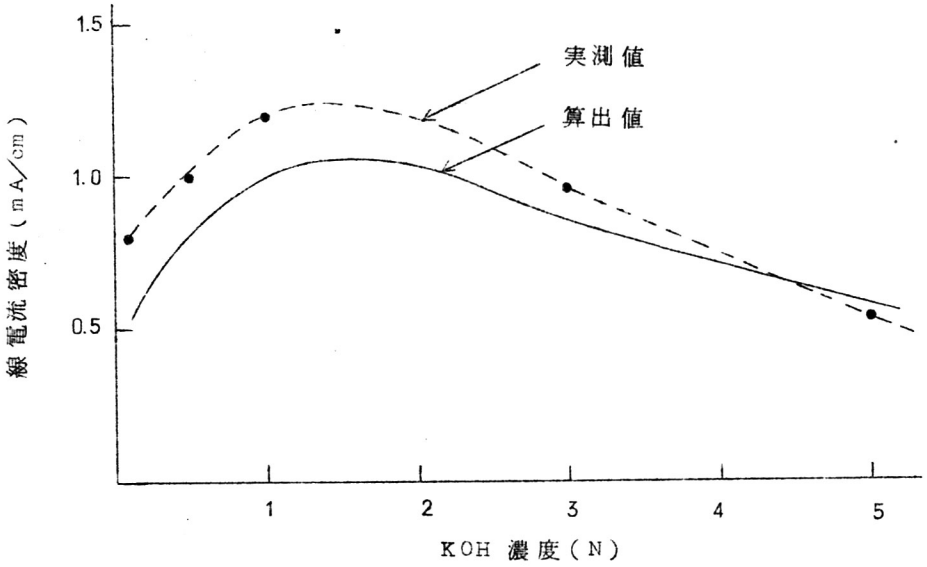


図 2.　電解液濃度変化に対する電流値

B114　アルカリ溶液中の銀のアノード酸化反応におけるpHと酸化層の状態について

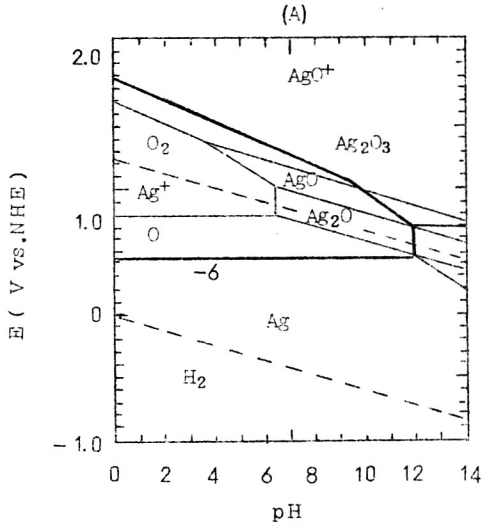
横浜国立大学工学部　柳原　隆夫，高橋　正雄

目的　アルカリ水溶液の中でアノード酸化して生成する銀の酸化物は電池の活物質として利用され，緻密な固相である酸化層の生成と還元が研究の中心となつている。しかし，銀の緻密な酸化層は濃厚なアルカリ溶液の中で生成する場合だけであり，酸化層の状態はpH値によつていちじるしい影響をうけるものである点を明らかにする。

方法　銀線を測定極とし，1m $NaClO_4$ ＋ NaOH の pH を変化させた電解液の中で0.75V／min のおそい電位走査を行つてアノード溶解と酸化層生成の特性を測定した。

結果　図1(A)，(B) は平衡図で pH 12 が水和イオン (Ag^+) とオキシアニオン (AgO^-) の境界線であり，沖合への溶出が最もすくなくて酸化層 Ag_2O を生成するはずである。pH 14と10では，14のほうが卑な電位から溶出がはじまり，両方とも10^{-4} の AgO^- あるいは Ag^+ の表面濃度に達するような溶出電流密度となつて酸化層の生成となることが予想される。図2(A)は実際の分極特性であり，pH 12，13，14と次オに溶出のはじまる電位が卑にずれ平衡図からの予想のとおりである。C，F，G，Hの各電位はそれぞれのpHにおけるAg_2O の生成電位である。pH 12，13，14では，これらの電位より多少貴な電位で緻密な酸化層が生成し，溶出電流が減少する不働態化特性を示し，これも平衡図からの予想のとおりである。また，溶出のピーク電流密度も14，13，12の順に減少している。しかし，pH 14と同様の特性と平衡図から予想されるpH 10では，溶出は予想のとおりpH 14より貴な電位からはじまるが，緻密な酸化層を生成することなく溶出がつづき不働態化することはない。図2(B)はさらに貴な電位領域までの特性を示したもので，pH14では，Ag_2O 生成につづいて AgO 生成による不働態化から酸素発生となり，pH 13も同様であるが酸素発生領域Cで被膜の破壊がみられる。pH 12は AgO 生成域で破壊し，pH 10では緻密な Ag_2O 層を生成せず，電極表面から溶出しつづける Ag^+ は沖合で Ag_2O となつて沈析するだけである。pH 14で予め緻密安定な Ag_2O 層を生成させておいて，これをpH 14～10の各溶液の中に浸漬しアノード方向にふたたび分極させた結果は，14～12では，被膜の損傷を補修するわずかな電流と固相の成長速度に応ずるアノード電流

であるが，１１～１０では，浸漬直後からｐＨ １４の緻密な Ag_2O は損傷をうけ，酸化層で被覆されぬ，裸に近いアノード溶出を示す。以上のようなｐＨ による状態のいちじるしいちがいを明らかにする。



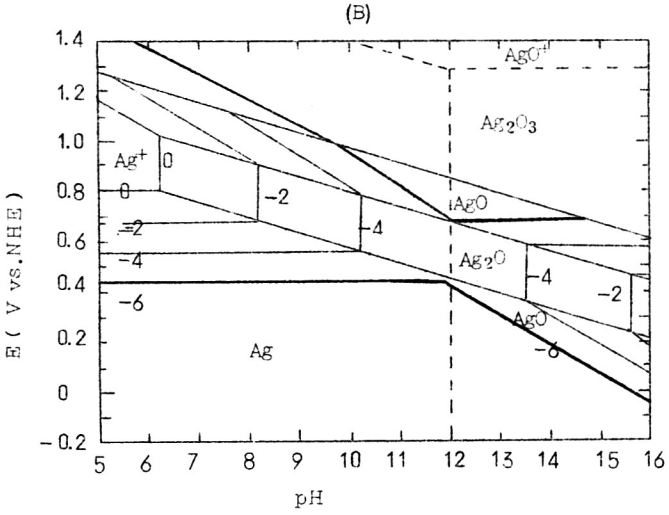


図　１　$Ag-H_2O$ 系の電位－ｐＨ関係図

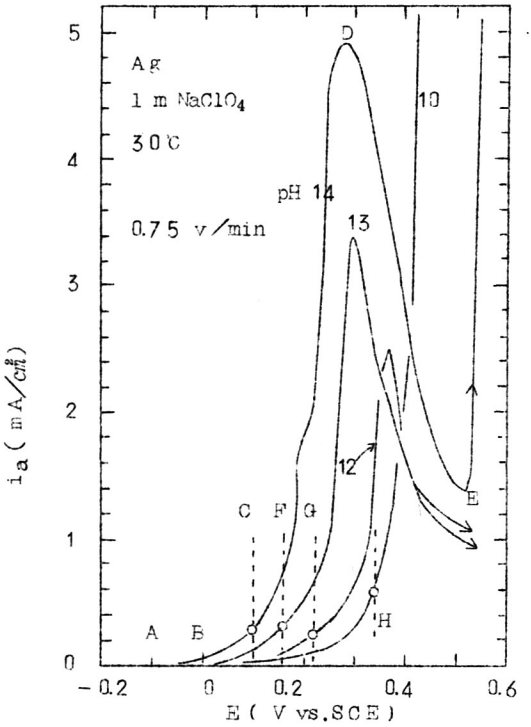

Ag
1 m NaClO4
30℃
0.75 v/min
pH 14
13
12
10
D
E
C
F
G
H
A
B
ia (mA/cm²)
E (V vs.SCE)

図2 (A)

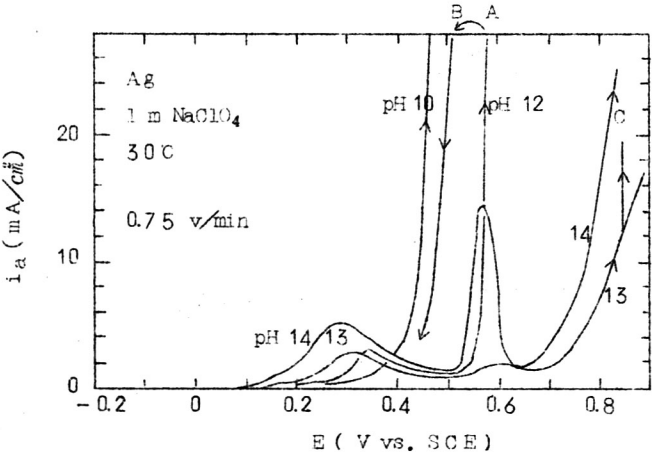

Ag
1 m NaClO4
30℃
0.75 v/min
pH 10
pH 12
pH 14
13
14
13
B
A
C
ia (mA/cm²)
E (V vs. SCE)

図2 (B)

B115　アルカリ溶液中における銀電極反応

湯浅電池㈱　丸井　孝夫，中世古　信郎
大阪市立大学工学部　大橋　邦夫，長浦　茂男

目的　アルカリ水溶液中での銀電極の挙動については，既に多数報告され，Ag_2O，AgOの生成が確認されている。銀電極を電位走査により酸素発生電位まで電位走査させた後，還元方向に電位走査すると　$AgO \rightarrow Ag_2O \rightarrow Ag$　の還元過程をたどると一般に言われている。本研究は電位走査法及び電位パルス法，クロノポテンシヨメトリー，により酸化銀の還元過程を検討し，アルカリ水溶液中での還元挙動についての新たな知見を得ることを目的とした。

方法　直径2㎜の断面をのぞかせた銀線（99.99％）を試料とする実験を1N－KOH中で行なつた。電極はエメリー研摩後　1N－HNO_3　中で30秒処理を行なつた。実験は－100mV～＋850mV　電位領域での電位走査，および酸化層生成電位から－100mVへの還元電位ステツプを行い　msec　範囲でオシロスコープにより還元電流を測定した。電解液温度は－5℃～80℃の範囲で変化させた。電位走査速度は2Vの電位巾につき　10^{-3}～10^{-1}　サイクルのものを用いた。

結果　＋850mVよりカソード方向に還元したとき，＋600mVを中心とするアノード電流が流れる。この異常アノード電流は電解液温度，電位走査速度，電位幅により著しく影響される。たとえば電位走査速度500mV/sec　，電解液温度10℃，において　28mA/㎠のピーク電流　ip　が測定されるが，温度が低下するにつれ異常アノード電流は減少し，－5℃ではカソード電流に変化する。ipはAgO　の生成電位以上の電位からのカソード方向への電位走査により生じ，酸素発生電位に設定する時間を長くするにつれ減少する。他方＋850mVから　－100mVへの還元電位ステツプの結果，3段の還元電流が認められた。これら実験結果は銀の高級酸化物の不均化反応が起り，低級酸化物の酸化が異常波となり現われるものとすれば説明できる。

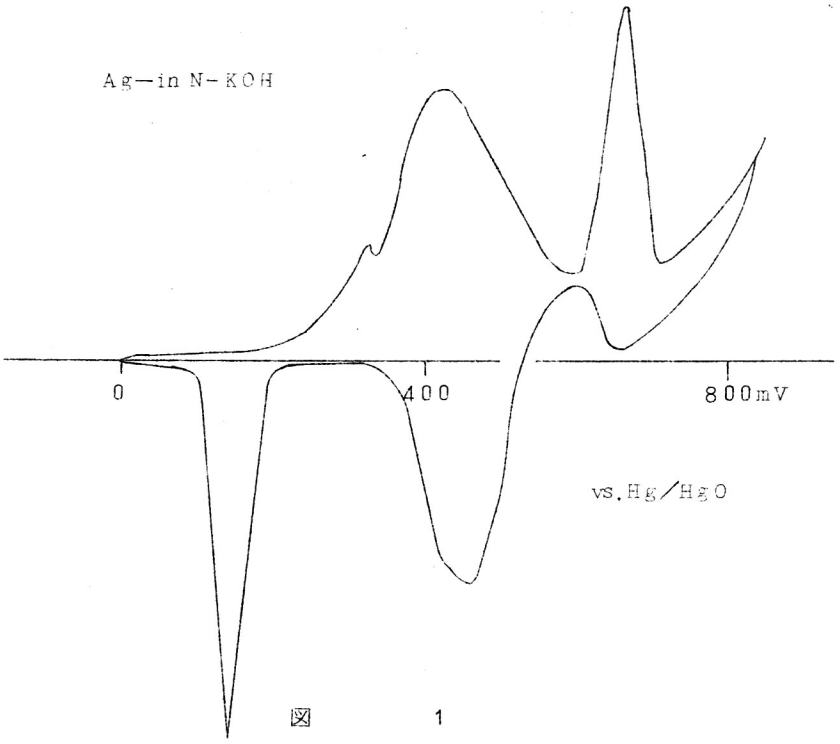


図　1

Sweep Rate　500mV/sec

液温度変化

Ag—inN-KOH

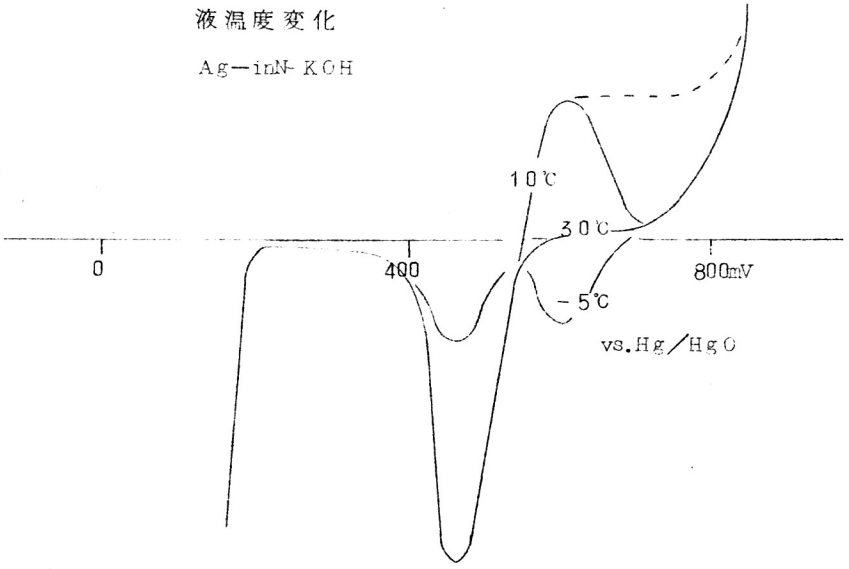


図　2

B116　燃料電池用空気極に関する研究(2)

三洋電機㈱ 中央研究所　池田　宏之助，酒井　貴史

目的　空気極の特性を左右する重要な因子として考えられるものは，電極のぬれ防止の問題並びにガス拡散性向上の問題の二点であろう。この点に関する実験の一部を，前報（才8回電池討論会）で述べた。即ち，電極の成型圧力・厚みが，通気度，電解液含液量，電極特性・寿命におよぼす影響を検討し，最適条件を考察した。しかし，触媒粉末のみより成る単一層電極では，特性の点から防水に限度があると思われる。本報では，触媒粉末層に，防水処理を施した黒鉛粉末層を付け，二重層構造として寿命の長期化をはかり，この電極に関して種々検討を行なつた。

方法　銀を付着させた活性炭粉末と弗素樹脂との混合粉末を加熱処理して防水した触媒粉末と，黒鉛粉末と弗素樹脂との混合粉末を加熱処理して防水した粉末とに，それぞれ結着剤として弗素樹脂粉末を混合し加圧成型した。しかる後，加熱結着して，二重層構造とせしめた板状電極を試料とし，下記の実験項目について実験を行なつた。電極作用面積は9 cm^2 とした。なお，一部は触媒粉末のみ，または黒鉛粉末のみより成る極板について実験を行なつた。

1.　触媒粉末のみの二重層電極　二重層構造の予備実験として，触媒粉末のみで電解液側と空気側との成型圧力を変えた二重層電極を作り，特性・寿命を検討した。　2.　黒鉛粉末層および黒鉛粉末層付二重層電極の諸特性

2.1　機械的強度　黒鉛粉末層並びに各種二重層電極の抗折力を測定した。

2.2　通気度　黒鉛粉末層および二重層電極の通気度を測定した。

2.3　電解液含液量　黒鉛粉末層を25％苛性カリ溶液中に浸漬した場合の，含液量経時変化を測定した。　3.　触媒粉末層と黒鉛粉末層との成型圧力　各層の成型圧力を変化させて組み合わせた電極の特性・寿命を検討した。　4.　触媒粉末層と黒鉛粉末層との厚み　各層の厚みを変化させて種々組み合わせた電極の特性・寿命を検討した。　5.　黒鉛粉末層防水濃度　黒鉛粉末層の防水濃度が，電極寿命におよぼす影響を検討した。

結果　黒鉛粉末層の電解液含液量は，前報で報告した銀付着活性炭より成る触媒粉末層よりかなり少い。この点に着目して触媒粉末層のガス側に黒鉛粉末層を形成させる場合の，電極成型圧力および厚みについて検討した。その結果，適当な成型圧力と厚みにより，この黒鉛粉末

層形成の効果が一段と向上し，電極の寿命を長くする事ができた。

B117　多孔質炭素電極に関する研究（第4報）

福井大学工学部　加納　源太郎，堀田　紀好

目的　空気湿電池あるいは水素－酸素燃料電池の基礎となる性能の良い多孔質炭素電極を作製することを目的とし，今回は炭素電極の物理的ならびに電気化学的性質におよぼす電極成形時の圧力の影響について検討した結果を報告する。

方法　多孔質炭素電極の作製は原料に木炭，黒鉛，鋸屑および粘結剤（コールタールと中ピッチの重量比，3：1）を4：2：1：3.5の重量混合比に調合したものを使用した。次にこれらの原料を湯煎上で加熱しながら約3時間攪拌したのち金属製の成形器に入れ油圧プレスにより，50kg／cm²，100kg／cm²，150kg／cm²，200kg／cm² の圧力で5～15分間加圧成形し，電気炉中へ木炭粉末とともに充塡し，約900℃で1時間焼成した。その形状は直径約25mm，厚さ約9mm である。また，この焼成炭素電極を活性化するため，約850℃で1時間水蒸気処理した電極をも作製した。

これらの炭素電極の物理的特性を調べるため電気抵抗率，見かけ比重，真比重，気孔率などの測定を行ない，また，ヨウ素吸着量から比表面積を推定した。次いで，負極に純亜鉛板を用いた空気湿電池を組立て medium に6M－KOH 溶液を用い，測定温度，25℃で空気極としての性能について検討した。

結果　(i) 見かけ比重は成形圧力の増加とともに増加する傾向が，水蒸気処理電極および未処理電極とも認められる。(ii) 成形圧力に対する真比重の変化は殆んど認められないが水蒸気処理電極では未処理電極に比べ著しく大きな値を示す。(iii) 気孔率は成形圧力の増加とともに減少する傾向がみられ，水蒸気処理電極では対応する未処理電極に比べてかなり大きな気孔率を示す。(iv) 水蒸気処理電極の抵抗率は成形圧力とは無関係にほぼ一定値を示すが未処理電極では成形圧力の増加とともに次才に減少する傾向が認められる。(V) 水蒸気処理電極と未処理電極とについてヨウ素－ヨウ化カリウム水溶液からのヨウ素吸着量を測定し，その比表面積を

概算したところ処理電極は未処理電極に比較して約１０倍の比表面積をもつことが判つた。

(vi) 空気極としての特性は成形圧力の小さい電極程一般に良好な結果が得られ，また，水蒸気処理電極は未処理電極に比べ空気極としての特性に著しい向上が認められる。

B118　多孔質液透過型電極による溶解酸素のカソード反応（その８）

同志社大学工学部　市野　秀俊，山下　正通，窪川　真男

前報[1),2)]において，液透過電極として比較的細孔径の大きい沪過板用炭素（２０～６０μφ）を使用したが，本報では焼結ニツケルを電極とし，これに銀，パラジウムおよび白金を触媒として添加しそれらの分極特性を比較検討した。

焼結ニツケル電極のみでは酸素や過酸化水素のカソード反応には殆んど触媒能を示さない。しかし，本報のように過酸化水素を使つた場合には，電極での接触分解が大きく，過酸化水素の消費効率を増すためにできるだけ電極を薄くする必要がある。一方，炭素電極では，このような金属電極に比して機械的強度が小さく，約1.５㎜　程度が限度である。さらに，前報[1)]において電極の細孔径が小さい程分極特性はよくなることがわかつたため，さらに細孔径が小さいと考えられる焼結ニツケルを電極として使用した。実際に0.５～0.６㎜　の厚さの焼結ニツケル電極に，白金やパラジウムを触媒として添加することにより接触分解量を抑えることが出来，十分特性のよい電極が得られた。

実験結果の一部を図１，図２に示す。図１は白金およびパラジウムの添加量と過電圧との関係である。白金の場合，電極１ｇ当り３０㎎の添加量で過電圧は一定となる。また，パラジウムでは，約２０㎎で過電圧は一定となる。しかし，図２に示すごとく，パラジウム触媒は使用回数（１日に１回の分極特性をとる）が増すとかなり触媒能の劣下が認められた。しかし，白金の場合は，初期ではパラジウムよりわずかに分極特性は劣るが，使用回数による劣下は殆んどなかつた。また，１００mA／㎠　程度の電流密度では触媒添加量によつて殆んど分極に差異はないから，触媒添加量は電極１ｇ当り１０～２０㎎　程度でよく，接触分解量もかなり抑え

過酸化水素の消費効率を増すことが可能となつた。

文　献

1)　窪川真男，山下正通，市野秀俊，電気化学協会才３３回大会講演要旨集（1966）.

2)　市野秀俊，山下正通，窪川真男，電気化学協会才３４回大会講演要旨集（1967）.

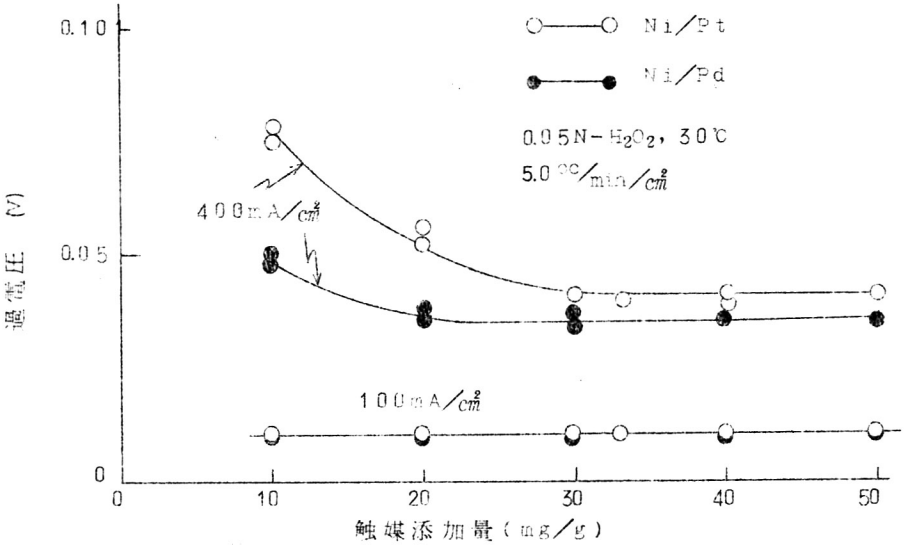


図１　触媒添加量と過電圧との関係

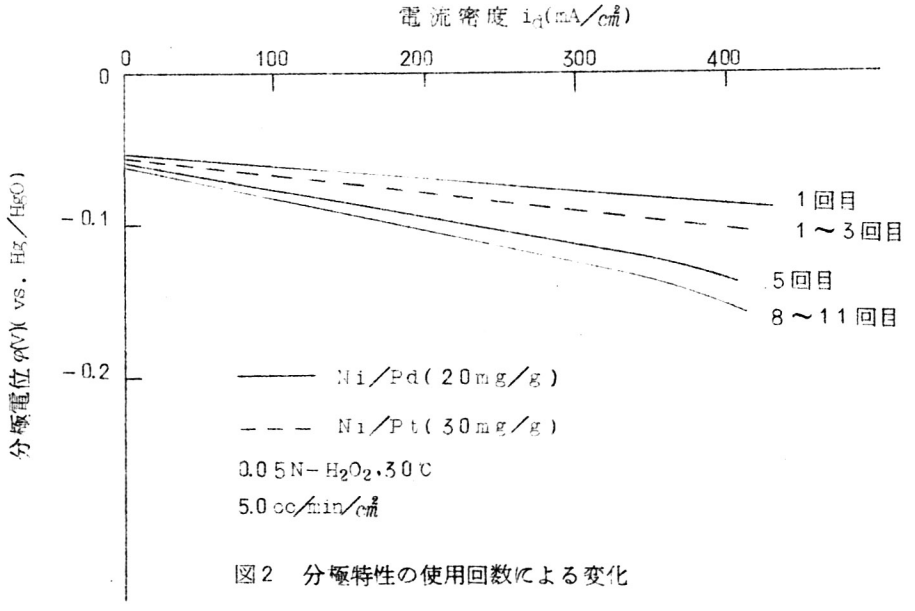


図２　分極特性の使用回数による変化

B119　液透過型多孔質電極による過硫酸塩のカソード反応

同志社大学工学部　片岡　功，山下　正通，窪川　真男

目的　従来，燃料電池の正極の酸化剤としては主として，O_2，H_2O_2，空気などが使われてきたが，本実験では固体酸化剤で，しかもその溶液が貴な高い酸化還元電位を示す過硫酸塩を用い，この物質が新らしい型の燃料電池のカソード物質として使用可能かどうか検討することを目的とした。

方法　電極には反応面積を大きくとり，見かけの電流密度を大きくするために多孔質カーボン（厚さ５㎜，気孔率５０％，電極面積3.１４㎠）を使用し，反応物質溶液をその中に透過させたいわゆる液透過型多孔質電極を採用した。

触媒には白金を使用し，そのカーボン電極への付着方法は従来から用いられている方法を採用した。すなわち，塩化白金酸と等モルの塩化アルミニウムを加えたものの水溶液中にカーボン電極を浸せきし，自然乾燥後，電気炉で水素気流中一時間熱処理を行ない，白金－アルミニウムをカーボン電極中に析出させ，その後共析したアルミニウムを除去するために，その熱処理した電極を６Ｎ硫酸溶液に一昼夜浸せきさせ，水洗いしたものである。なおカーボン１ｇ当りの白金の付着量は４０～４３㎎になるよう調整した。

電解液としては，酸性側では過硫酸アンモニウムが溶解した硫酸溶液を使用し，アルカリ側では過硫酸カリウムが溶解した水酸化カリウム溶液を使用した。電位はそれぞれ硫酸才一水銀照合電極，酸化水銀照合電極を用いて測定した。

なお分析方法はモール氏塩と過マンガン酸カリウムを利用する逆滴定法と，チオ硫酸ナトリウムを利用するヨウ素滴定法を採用した。

結果　過硫酸（peroxydisulfate）は室温において酸性中では自然に加水分解をおこしカロー酸（peroxymonosulfate）が生成し，電解液中にカロー酸が蓄積される。いま電解液中の過硫酸およびカロー酸の濃度を〔$S_2O_8^{2-}$〕，〔SO_5^{2-}〕とし，〔SO_5^{2-}〕／{〔$S_2O_8^{2-}$〕＋〔SO_5^{2-}〕} なる比をＰで表わせば，分極特性はＰの値が大きいほど良く，過硫酸から生成したカロー酸がこの反応を支配していると考えられる（図１参照）。さらに反応物質の濃度（図２）や，液透過量によつても分極電位は大きな影響をうけることがわかつた。なお電解液がアルカリ性の場合，酸性に比べて分極特性は著しく悪かつた。これはカロー酸を

生成せずに進むために酸側とは異なることが考えられる。

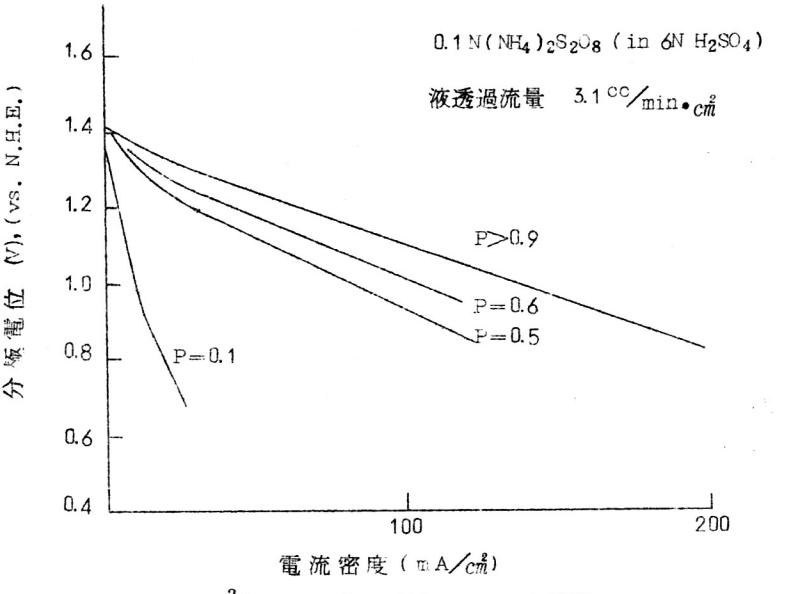


図1　SO_5^{2-}蓄積量の分極特性におよぼす影響

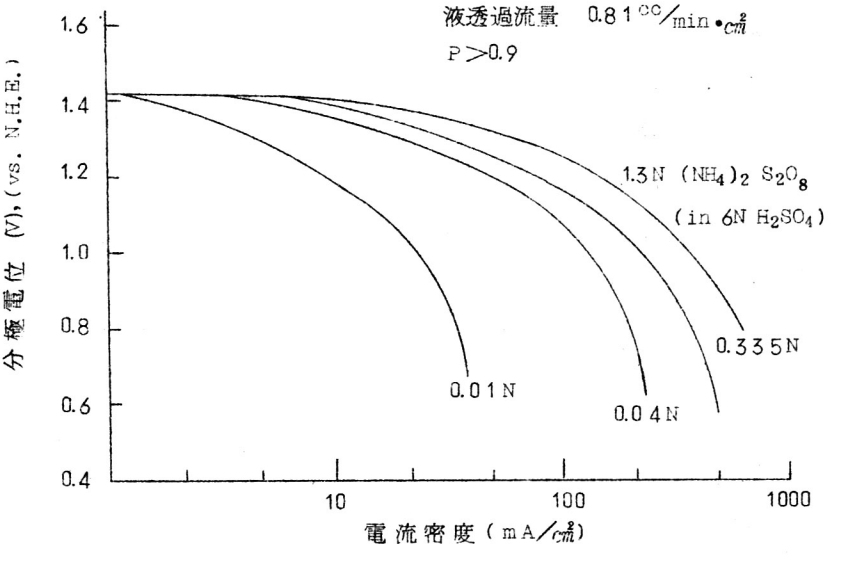


図2　過硫酸濃度の分極特性におよぼす影響

B120　メタノールのアノード酸化に及ぼす有機添加剤の影響

大阪工業技術試験所　高橋　祥夫，三宅　義造

目的　アルカリ性溶液中でのメタノールのアノード酸化に対する種々の有機添加剤の影響を三角波ボルタメトリーによつて検討した。

方法　電解液に35%KOH，試験電極に平滑白金板，照合電極に酸化水銀電極を用いて25℃で実験を行なつた。

メタノールの濃度は1M／ℓ，添加剤の濃度は1g／ℓに統一し，溶解度の小さい試料は飽和溶液を用いた。

メタノール酸化に対する添加剤の影響を調べる場合には電位走査速度 62mV/s ，走査電位領域－0.54～＋0.08V（vs. HgO/Hg）で測定した。

添加剤の電極被覆度を求める場合には290mV/s ，－0.85～＋0.60V（vs. HgO/Hg）で測定した。得られた曲線の吸着水素酸化波のピーク電流値を添加剤の有無によつて比較し，そのピーク電流値減少率を被覆度とした。

結果　メタノールのアノード走査曲線におよぼす添加剤の影響の例を図1に示す。このように添加剤の種類によつてメタノールの酸化ピーク電流値が著るしく変わる。その影響をまとめると次のようになる。

1.　阻害効果の非常に強いもの

モノエタノールアミン，アセトン，チオ尿素，プロパルギルアルコール

2.　かなり阻害効果のあるもの

アニリン，フエノール，サルチル酸，イソプロパノール

3.　あまり阻害効果のないもの

クマリン，安息香酸，ベンツアルデヒド，ベンジルアルコール

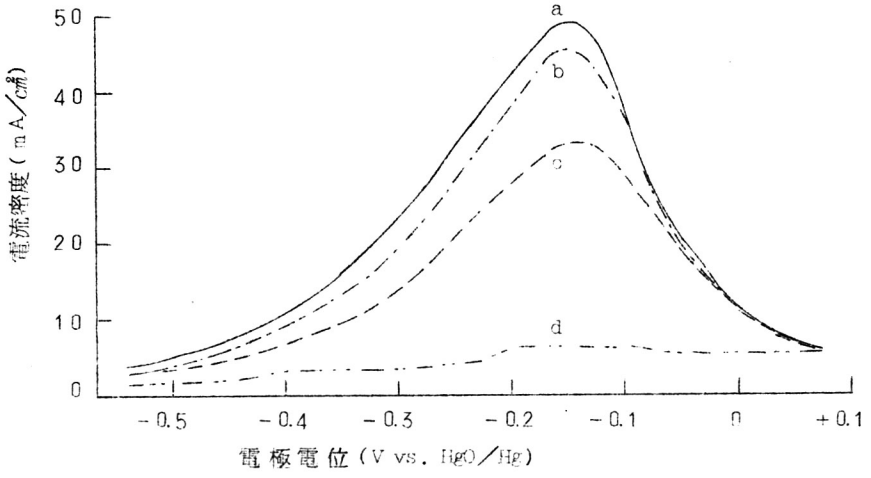
4.　ほとんど影響のないもの

シユウ酸，マロン酸，コハク酸，アジピン酸，ギ酸，エチレングリコール，ホルムアルデヒド，EDTA

上の結果から，一般に電極に吸着しやすい化合物ほど阻害効果の強いことがわかる。そこで

添加剤の電極被覆度とピーク電流値の関係を求めた（図２）。

この結果から添加剤の阻害効果は，それらの吸着による電極有効表面積の減少に起因するものと考えられる。



a ―無添加，　b ―ベンジルアルコール添加，　c ―イソプロパノール添加
d ―プロパルギルアルコール添加

図　1

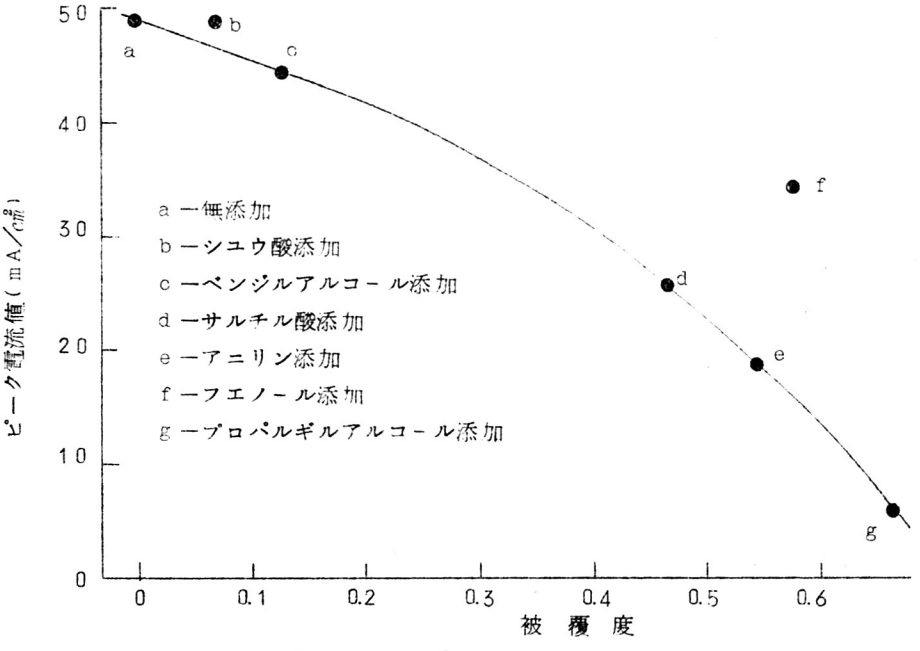


図　2

B121　ヒドラジンの酸化反応における Ni-Co 基体電極の触媒活性

大阪府立大学工学部　林　忠夫，浦谷　和哉

(1) ヒドラジンの酸化反応に対する各種金属電極の触媒活性について検討するために，Ni-Co 基体電極についてその組成とヒドラジンの酸化反応における分極特性を調べた。

(2) 各種の Ni-Co 基体電極を用い，アルカリ溶液中におけるヒドラジンの陽極酸化反応に対する分極特性を定電流定常法ならびに電位走査法により測定した。

電極の組成は化学分析により，またその結晶構造をX線回折法により調べた。

(3) 0.5Mヒドラジン－4N KOH 中における各種金属電極の開路電位は，Ni：－970，Co：－1040，Ni－P：－1020，Co－P：－1037，Ni-Co：－1060，Ni-Co－P：－1090 mV (vs. Hg/HgO，4N KOH)，30℃となり，Ni-Co および Ni-Co－P 電極は他の電極に比べてかなり卑な電位を示した。

定電流定常法による各種電極の分極特性を図1に示したが，Ni-Co-P 電極は優れた結果を与えた。

Ni-Co および Ni-Co-P 電極についてそれぞれの組成と分極特性をみると，Ni-Co についてはCo の含有量が大きくなるほど，また，Ni-Co-P 電極についてはNi の含有量が大きくなるにしたがつて分極値が減少することがわかつた。

電位走査法による各種電極の分極特性から，表面酸化物の生成がNi およびCo あるいは Ni-Co 電極ではそれぞれ特徴ある酸化・還元ピークを与え，Co 酸化物の方がNi 酸化物より還元されやすいことがわかつた。

本実験で検討した電極のうちでは Ni-Co-P 電極（Ni 50.1，Co 37.9，P 12.0 %）が最も優れた触媒活性を有することがわかつた。

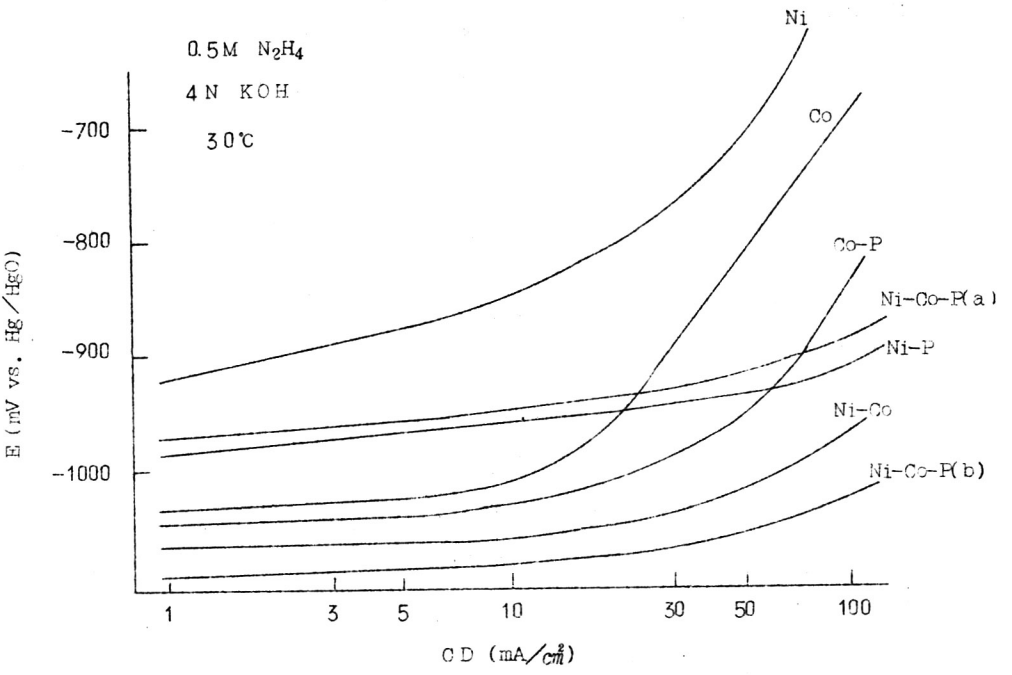


図1　各種ヒドラジン燃料極の分極特性

注)　電　極　の　組　成

	Ni (%)	Co (%)	P (%)
Ni−P	96.0	—	3.6
Co−P	—	89.0	11.0
Ni−Co	73.0	27.0	—
Ni−Co−P (a)	19.4	70.0	10.6
Ni−Co−P (b)	50.1	37.9	12.0

B201　加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（第3報）カドミウム陰極板に及ぼすポリエチレン・オキシドの影響

立命館大学理工学部　山下　大二郎，山本　善史

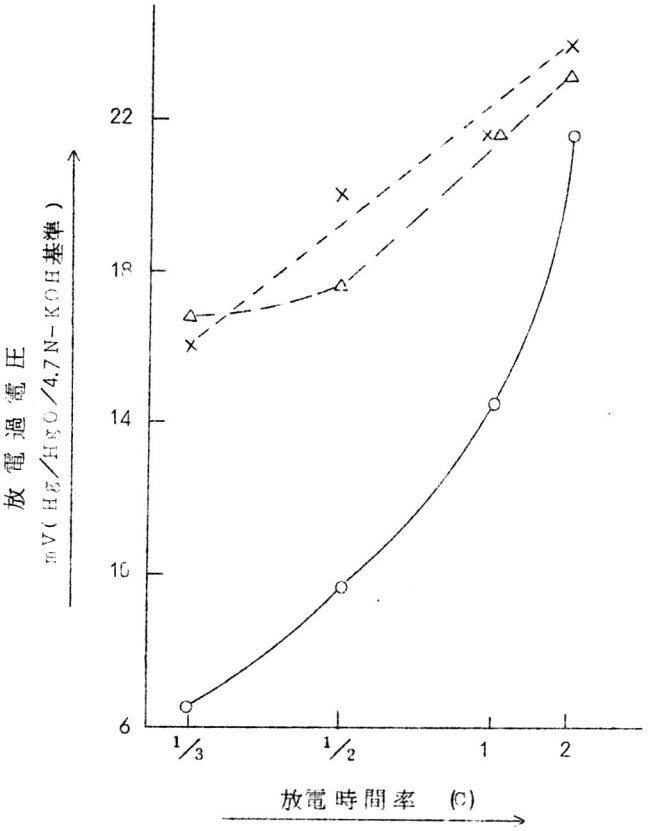
目的　先に，活物質とポリエチレンおよびポリエチレン・オキシドとの混合物を，ニツケル金網に圧着する方法によつて得られる加圧式アルカリ蓄電池陰極板において，(a) 水酸化カドミウム－ポリエチレン－ポリエチレン・オキシド系，(b) 水酸化カドミウム－ポリエチレン系，(c) 酸化カドミウム－ポリエチレン－ポリエチレン・オキシド系など三種類の極板について，比較検討した結果を報告したが[1]，本実験では，水酸化カドミウム－ポリエチレン系極板におよぼすポリエチレン・オキシドの影響について詳細に検討する。

方法　水酸化カドミウムとポリエチレンの重量比（水酸化カドミウム－9：ポリエチレン－1）を一定にして，これにポリエチレン・オキシドを5％または10％添加し，これらの混合物を50メッシユのニツケル金網に油圧成形機により，圧力20kg／cm²にて圧着し，20hr水洗後，2枚の大容量の焼結式アルカリ蓄電池陽極板と組合わせて，30％のカ性カリ水溶液で化成充放電を行い，得られた極板について，照合電極（Hg／HgO／4.7N－KOH）を用いて，恒温ソウ25℃中で，（P－10：Cd（OH）$_2$－90），（P.O－5：P－9.5：Cd（OH）$_2$－85.5）および（P.O－10：P－9：Cd(OH)$_2$－81）の3種類の極板について，各時間率における充放電電位およびその時の過電圧を測定した。なお電池電解液およびルギン毛管は同一濃度の4.7N－KOH溶液を用いた。また，過電圧は閉回路定常電位と開回路定常電位との差を取つた。

結果　充電曲線は，ポリエチレン・オキシドを添加した極板では，充電初期より電位上昇が起り，平坦部が減少する。この傾向は，ポリエチレン・オキシドの増加とともに著しくなる。放電曲線は，ポリエチレン・オキシドを添加した極板では，放電初期より徐々に電位降下が始まり，同様に平坦部が減少する。過電圧は，ポリエチレン・オキシドを添加した極板では，無添加の極板よりも大である。

文　献

1)　山下，山本，工化，70，1628（1967）.



○———○ :(P−10:Cd(OH)$_2$−90)
△— — —△ :(P.O−5:P−9.5:Cd(OH)$_2$−85.5)
×- - - -× :(P.O−10:P−9:Cd(OH)$_2$−81)

図 1

B202　硫酸銅マグネシウム海水電池の特性

湯浅電池㈱　松野　四郎，小林　良男

目的　硫酸銅を陽極酸化剤とするダニエル電池は亜鉛を陰極とする湿電池型である。このため，自己放電大きく，電流密度小さく，取り扱いも不便などの欠点があつた。我々はこれを改良し，硫酸銅を固体のまま陽極合剤として使用し，保存性の良い，放電性能良好な海水電池を得んとして，次の方法を試みて一応満足すべき結果を得たので，素電池の製法，特性等について報告する。

方法　陽極酸化剤である硫酸銅は５分子の結晶水を持つ微粉の市販品を使用した。硫酸銅は溶解度大きく，電子電導度が小さいので，海水への溶出抑制方法，黒鉛などの添加による電導度の増加，電圧電流特性などの相互関係を検討した。陽極合剤は土状黒鉛，硫黄，高分子結着剤の適量と混和し，５×５㎠　の型に充填し，２０kg／㎠　で加圧成型した。硫酸銅の含有率は約５０％である。陽極集電板は電導性炭素被膜を貼つたブリキ板を使用した。これに成型陽極合剤を圧着し，クラフト紙のごとき丈夫な紙で包み，糸または粘着テープで包紙の合せ目をとめて陽極板とした。次に約３㎜φの孔を千鳥形にあけた薄い合成樹脂板を合剤面に当て，２㎜のリブを貼り，合剤と同面積のマグネシウム板を置き，全体を緊縛して素電池とした。この形式で合剤の配合割合，放電中における体積収縮の防止方法，電圧電流特性，セパレーター特に包紙の枚数，材質などを実験した。

結果　図１に硫黄添加の特性曲線例を示す。放電条件は合剤重量１０g，クラフト包紙１枚，３％食塩水１５cc，0.１５Ａの定電流で室温（２０～２５℃）で行なつた。図１より硫黄添加合剤は無添加の場合より 0.１Ｖ程度電圧が上昇し，これは１価である塩化第１銅電池の場合と同様に２価の硫酸銅の場合にも効果のあることを示す。（ＵＳＰ３,２０５,０９６参照）。図２は各種電流密度における硫酸銅の利用率を示す。合剤は理論量１００mAh　のものを使用した。包紙は１枚で，５mA／㎠　以上の時に利用率が良く，包み方がこの程度の放電に適当であることを示している。

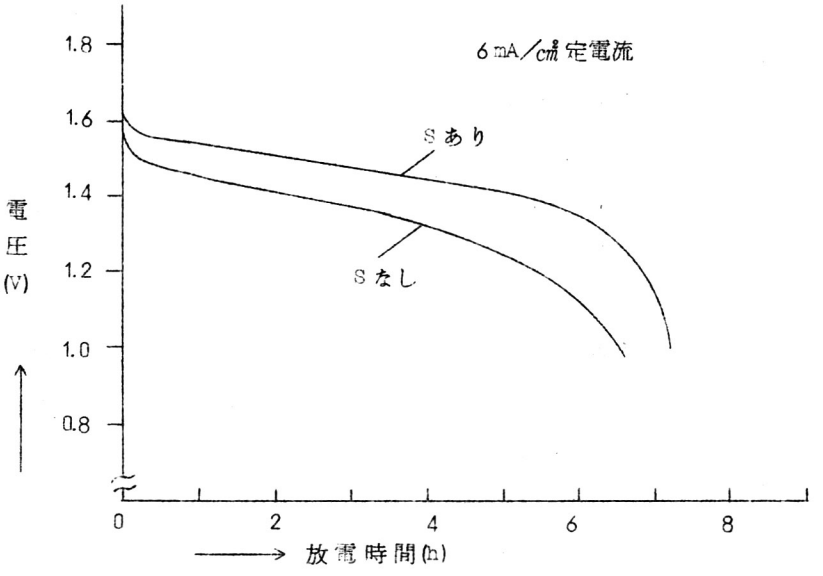

6 mA/cm² 定電流
S あり
S なし
電圧 (V)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0
2
4
6
8
放電時間(h)

図　1

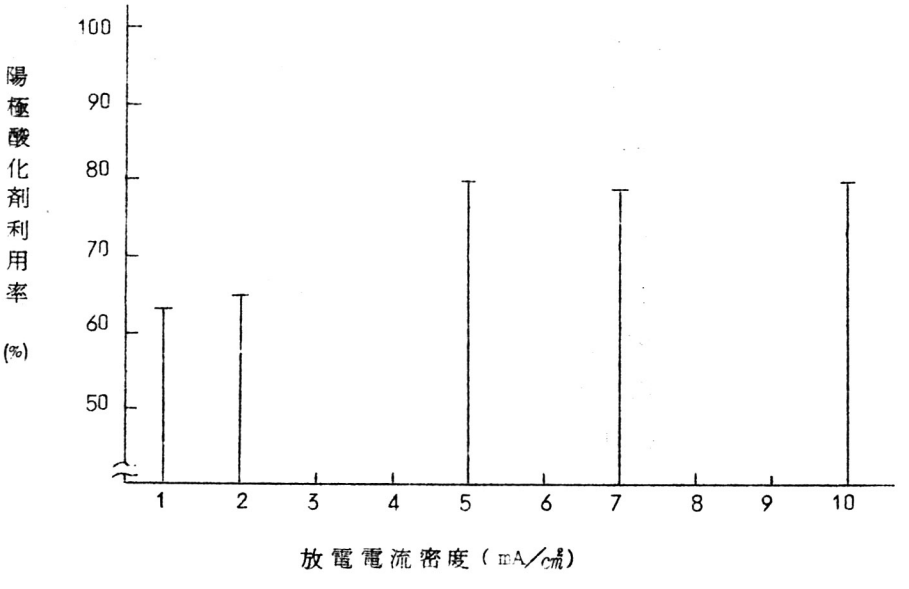

陽極酸化剤利用率 (%)
100
90
80
70
60
50
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
放電電流密度 (mA/cm²)

図　2

B203　ホウ化ニッケル分散系による水素電極反応

岡山大学工学部　平井　竹次，高橋　克明

目的　すでに Schlesinger 法で作つたホウ化ニッケル $Ni_3B_2 \cdots H_x$ は導電率が大きくしかもxがほぼ2に相当する多量の水素を保有しており，アルカリ中での作動で十分なアノード容量を示した。本報では引続き白金網集電子と遠心ポンプにより分散液を高速循環させた場合のアノード容量を種々の放電率で測定すると共に，各段階での分極特性，分散系に水素ガスを供給したときの挙動などを検討し電池系としての基礎特性を調べた。

方法　密閉循環系の中に20メッシュ白金網と電解水素生成用ニッケル板とを介在させ，白金網の電位を酸化水銀極に照合させて記録した。電解液には1および6N NaOH を 200 mℓ 使い，ホウ化物分散濃度 2 g/ℓ，温度40℃で行なつた。この場合の循環速度は約0.5秒でホウ化物の分散は良好であつた。

結果　1) 1N NaOH を使つて10～100 mA 定電流放電時の電位－時間曲線はかなり再現性に乏しい。放電中に行なつたボルタメトリーおよび終了後のホウ化物のX線回折さらに電解液濃度の測定から，この現象は局所的な過大電流によるホウ化物の溶解その後の水酸化ニッケルの生成が原因と推定された。一方，6N NaOH でもやはり水酸化ニッケルの生成を認めたがはるかに再現性が良くなり，Peukert プロットによるnは比較的高電位までの容量では2にほぼ等しくなつた。そこで演者らがさきに提案した球形拡散模型における理論式から注目反応種の拡散係数を推算したところほぼ 10^{-15} cm^2/sec の値が得られ，H^+ や OH^- のそれよりも極めて小さいことからホウ化物中での水素の拡散を示すものと推定された。

2) 30 mA 放電，33 mA 水素供給条件下では最初の保有水素の数倍の容量を取り出しても電位の低下がなく，外部供給水素は有効に使用され得ることを示した。さらに水素の供給不足あるいは無供給により電位が酸素発生電位まで短時間低下しても，水素供給を充分に行なえば若干の容量を回復することが認められた。

B204　ガリウムのアルカリ水溶液中における電解特性

㈱豊田中央研究所　知久　健夫，吉田　仰

目的　ガリウムに関する水溶液電解の際の電解特性については，これまでに報告をみない。このため，電池電極物質を検討する際の対象の一つとして取り上げることにした。さらにガリウムは融点が29.78℃と低いため，室温附近で液体および固体状態の観察が容易であり，この面からも興味深い。以上の観点から実験を進め，若干の報告すべき内容を得ることができた。

方法　カ性カリ水溶液中で白金板を陰極とし，固体あるいは液体ガリウムを陽極として定電流電解を行ない，酸化水銀電極を対照極としてガリウムの電位の変動を観測した。液体ガリウムは直径10mmφの一端を閉じたガラス管に入れ，その液面を電極面とした。固体ガリウム極は直径6mmφの円柱体の側面を使用した。カ性カリ水溶液は10，20および30%の濃度のものを用い，26～32℃で測定を行なつた。

結果　液体ガリウム極を電解槽の底部におき，上向きに陰極と相対せしめ，30%カ性カリ水溶液中で陽分極させた場合，10mA/cm²～1A/cm²の範囲で，ガリウム極は分極時間にかゝわらず一定電位を示した。20%および10%カ性カリ水溶液中では，数10mA/cm²以上で電位は時間とともに徐々に貴となり，ある時間経過後は急激に貴に移行した。（図1）この場合，ガリウム極の表面は灰黒色の層によりおゝわれるのが観察された。

一方，5mA/cm²以下の小電流密度域においては，電解液の濃度および電極の形状にかかわらず，ガリウム極の電位はある時間経過後わずかに貴となり，以後は再び安定する現象が認められた。

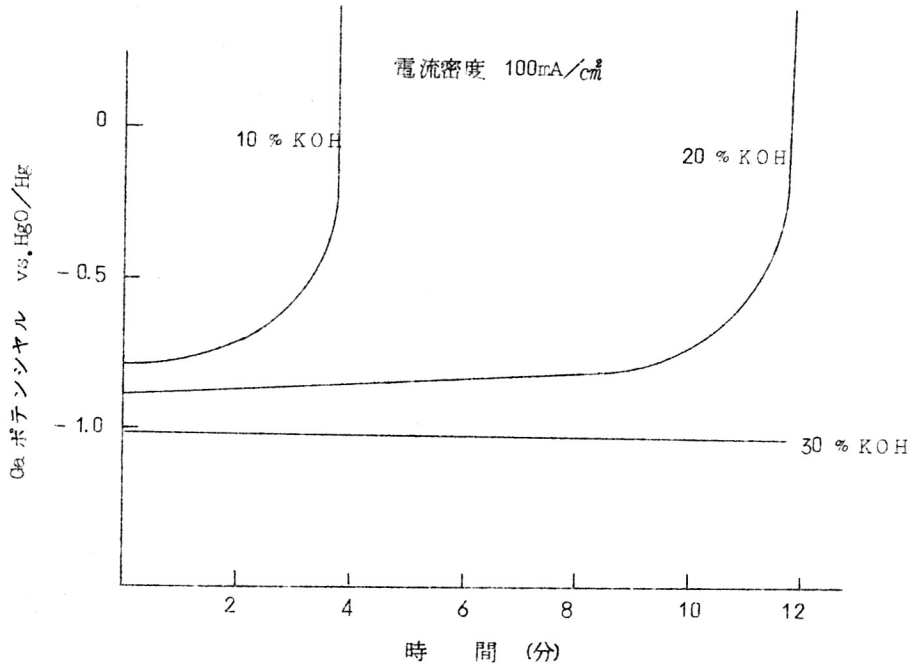


図 1

B205 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系における導電率の温度および時間依存性

名古屋大学工学部 高橋 武彦，鈴木 豊

目的 (1) $ZrO_2-Y_2O_3$ 系固溶体は酸素イオン導電性を示し高温燃料電池の固体電解質として研究されてきた。本実験ではこの系の800°および600℃において最大導電率を示す組成の経時変化を検討した。(2) Y_2O_3 5～14 mol % 試料の導電率のアレニウスプロットは約800℃に屈折点をもち低温度側に向つてわずかに屈曲する。15 mol %では約900℃にこの屈折点が現われる。また，9.5～13 mol% 試料の一定温度における導電率の経時変化は1000℃ では現われないが800℃では現われる。それゆえこの屈折点温度付近で何らかの変化が生じていると推定されるので本実験では固溶体を電解する際の過電圧との相関性

を検討した。

方法 (1) 原子炉用 ZrO_2 および99.9% Y_2O_3 粉末を目的量秤取混合後，加圧成形し 1300℃で1hr 予備焼成，再粉砕後 3ton/cm² で3分間ラバープレスし1300℃ で 1hr 仮焼成，円柱状に旋盤加工後 2000℃で1hr 焼成，電極として両円面に白金粉末を塗布し1550℃ で1時間焼き付け導電率測定用試料にした。試料をリード線付き白金板ではさみ電気炉中で加熱して各温度での800cps 交流抵抗を測定しその値を導電率に換算した。(2) 800℃付近でのアレニウスプロットの屈折と過電圧との相関性を調べるために円柱状試料（径≃7mm，長さ＝20mm）の両端に多孔性白金電極を焼き付け，電気炉中で加熱し，直流を印加して一定電流（0.017mA）を流しその際の過電圧を測定した。

結果 (1) 7，9および11mol% 試料について試料温度が800℃に達してからの各時間t（単位：hr）に対する導電率 σ_t を 500 時間にわたつて測定したところ σ_{500} は9mol% が最も大きく，800℃において最大導電率を示す組成は経時的に高 Y_2O_3 濃度側へ移動するものと考えられる。また導電率の経時変化率 $\sigma_t/\sigma_{1.5}$ は図1に示すごとく7mol%が9および11mol% にくらべて小さく，9および11mol% はほとんど同じ変化率を示した。600℃については目下検討中である。(2) 電解の際の過電圧 η（単位：mV）を各温度について時間t（単位：sec）の関数 η_t として測定し $\triangle\eta$（$=\eta_{378}-\eta_{18}$）を温度に対してプロットしたところ図2に示すごとく800℃付近から低温度側にかけて急激な過電圧の増大が認められた。この急激な変化は800℃におけるアレニウスプロットの屈折と符合する。

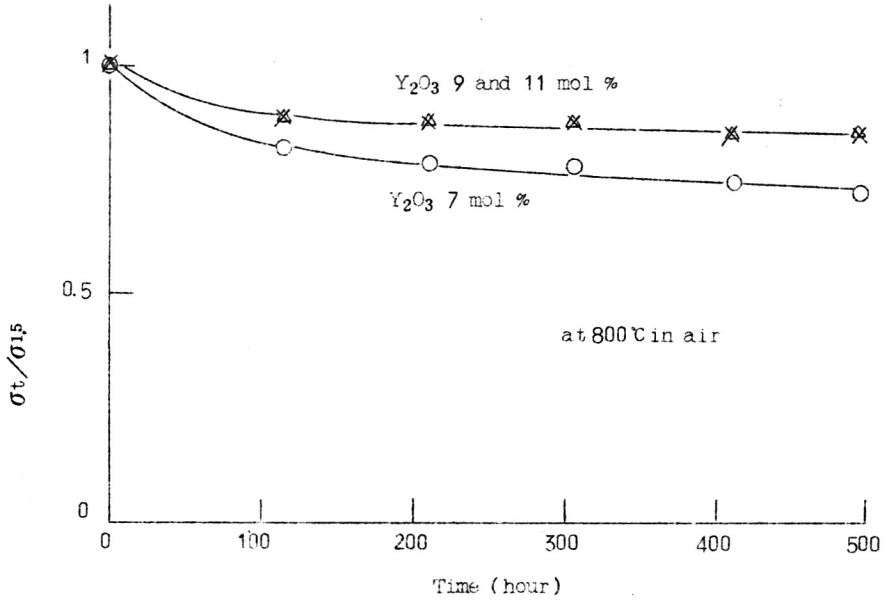

1
0.5
0
σt/σ1.5
Y2O3 9 and 11 mol %
Y2O3 7 mol %
at 800℃ in air
0
100
200
300
400
500
Time (hour)

図　1

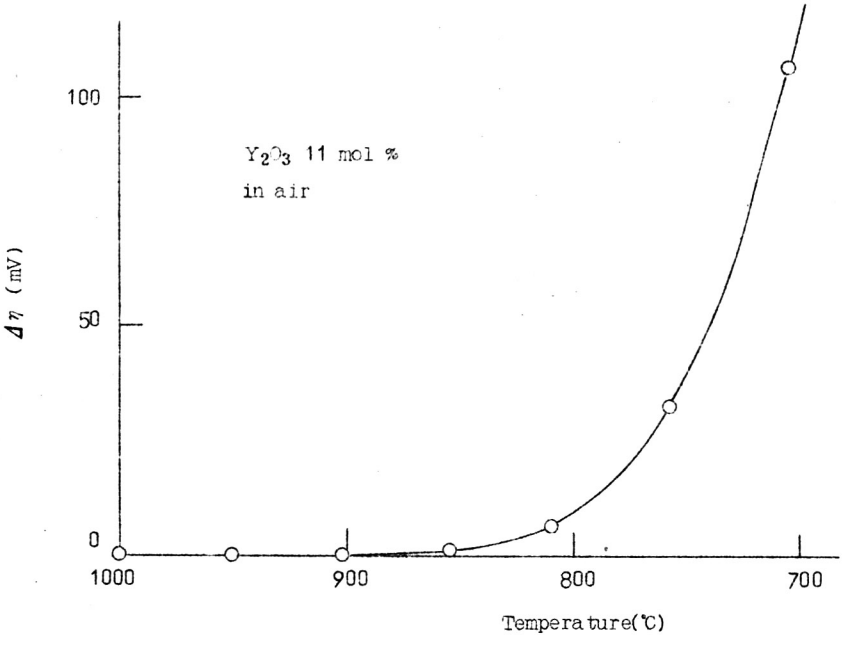

100
50
0
Δη (mV)
Y2O3 11 mol %
in air
1000
900
800
700
Temperature(℃)

図　2.

B206　固体イオニクス－ Ag | Ag_3SI | Ag_2Te-Te 系固体電解質電池

名古屋大学工学部　高橋　武彦，山本　治

目的　すでに，高イオン導電性固体 Ag_3SI を用いた固体電解質電池について詳細に報告してきたが，そのさい，陽極には主にヨウ素を用いた。本報においては，ヨウ素のかわりに，テルルを陽極物質として用いた固体電解質電池について報告する。ヨウ素は室温においてもかなりの蒸気圧をもち，腐蝕性であるために，電池全体を完全に密ぺいする必要がある。この欠点をさけるために種々の陽極物質について検討した結果，上記のテルルがきわめて良好であることが認められた。

方法　固体電解質 Ag_3SI は前報の方法に従つて合成した。径１３㎜，厚さ約２㎜のタブレツトに成型した Ag_3SI を電解質とし，陽極にはテルル，テルル化銀および Ag_3SI の混合物をタブレツトに成型したものを用いた。陰極は銀板または，銀粉末と Ag_3SI との混合物を用いた。この構成の電池について放電特性等を検討した。

結果　上記の構成の電池の起電力は２５℃で約１９０ mV であつた。放電後の陽極物質のＸ線回折図によると，放電反応生成物は Ag_2Te であることが認められ，この電池の起電反応式は次式によるものと考えられた。

$$2Ag + Te = Ag_2Te \qquad (1)$$

電池の放電特性を図１に示したが，室温においては，数百 μA/㎠ の放電が可能であり，高温ではさらに高電流密度での放電ができるが，２００℃近くになると，固体電解質の電子導電率が大きくなり自己放電がおこる傾向がみられた。一方，－２０℃においても数１０ μA/㎠ ていどの放電でかなり安定な電位がえられた。なお，この種の電池は，あるていどの充電も可能である。

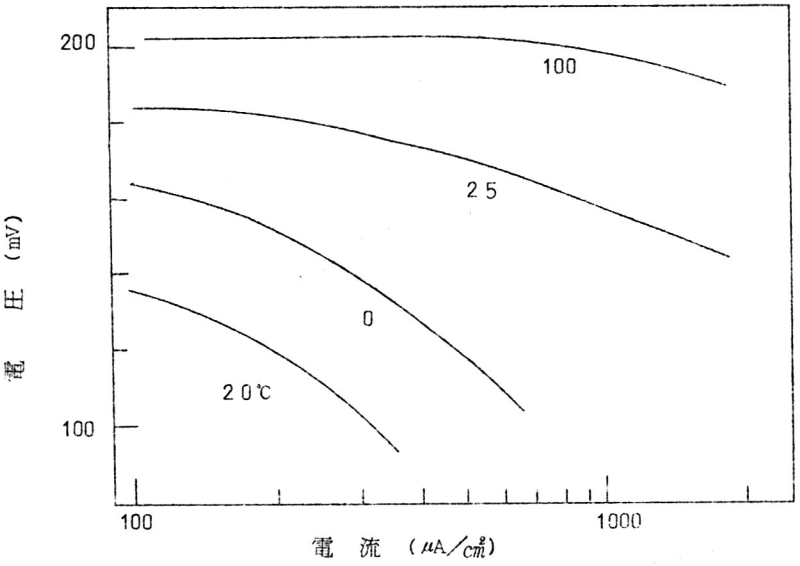


図1　Ag | Ag_3SI | Ag_2Te − Te 電池の放電特性

B207　硝酸銀溶液からの銀デンドライトの電析について

埼玉大学理工学部　菊池　実，野口　文雄，蓮川　宗孝

目的　演者らの一人は，スルフアミン酸銀溶液から，銀デンドライトを単独に電析させて，その内部構造を調べた[1]。従来，硝酸銀溶液からも，デンドライトは電析されると云われているが，通常の電解方法では，大きさ，形のそろつたものを均一に電着させることは，はなはだ困難である。本研究では，この均一電着の条件を求めることを目的とした。

方法　通常の正方形または矩形の電極では，周辺部にのみデンドライトが電析し，電極全面に均一に電着しない。そこで周辺部を障壁で覆つた円形電極（32㎜）[2] を陰極とした。陽極は，一辺45㎜の正方形銀板で，両極を500mℓビーカーの電解ソウに，4㎝の間隔で垂直

対置した。周囲を絶縁した銀線の先端を陰極から5～10㎜の距離に置き，これを照合電極として，ポテンシヨスタツトを用いて定電位電解を行なつた。予備実験で，$AgNO_3$ 濃度0.05N～0.5Nの範囲で，デンドライトの電析し易いことを知り，この濃度範囲の電解液で，設定電位を変えて電解を行ない，均一電析する電解条件を求めた。なお，電解液量は500 mℓ で，電導性を高めるため HNO_3 を添加し，遊離酸の濃度を1Nとした。電解温度は室温で，電解時間は設定電位，$AgNO_3$ 濃度によつて異なるが，10～70分である。

結果 電極下部，左右周辺部，上部，中央部の順に電着が起り，初めに電析したものが一定の大きさになると成長が止まり，あとから他の部分の電着物が追いかけて成長し，全体として，ほぼ大きさのそろつたデンドライトが均一に電析した。設定電位が大きくなるにつれて，針状，シダの葉状，粉末（黒色）の順にデンドライトの形状が変化し，電析物個々の大きさは，小さくなる。$AgNO_3$ 濃度の高いところでは，形の異なるものの混入する割合いが多くなる。$AgNO_3$ 濃度が低いところでは，数は少ないが，形のそろつたしかも大きなものが電析した。シダの葉状デンドライトの好電着条件は，0.1N $AgNO_3$ ＋ 1N HNO_3 の電解液で，設定電位120～150mV であり，3㎜ × 3㎜ 程度の大きさのものが均一に電着した。

文　献

1)　菊池，山崎，電化 33，283 (1965).
2)　石坂，沖，和田，電化 20，260 (1952).

B208　水溶液および融解塩より電析させた銀樹枝状結晶中の双晶境界と転位

日本大学文理学部　鈴木　耕一，石山　豊次

1. 融解塩および水溶液より電析させた銀樹枝状結晶の形態および構造の比較とともに，成長機構をも合わせて考察した。さらに水溶液から電析させるさい，電解途中で条件を変えることによつて結晶におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 融解塩電解は $AgNO_3$，$AgCl-LiCl-KCl$ を銀陰極を用い種々の電流密度で1

～8時間行なつた。水溶液電解は3，5規定の $AgNO_3$ を白金陰極を用い種々の電流密度で2～6時間行なつた。得られた結晶の形態を金属顕微鏡で観察したのち，いろいろの方向に結晶を切断，研磨，エッチングし，転位線および双晶線等を観察した。

3. 硝酸銀融体より析出させた樹枝状結晶の多くは，P2D〔211〕−120°〔211〕型である。塩化銀融体より析出させた樹枝状結晶はPまたはS2D〔211〕−120°〔211〕，S2D〔211〕−90°〔110〕−120°〔211〕型である。ここでPは一次，Sは二次の枝であり，2Dは二次元に成長していることを示す。

4. PまたはS2D〔211〕−120°〔211〕型の樹枝状結晶の水平断面には，成長方向に規則的に並んだ三角形の食丘が，S2D〔211〕−90°〔110〕−120°〔211〕型には，〔110〕方向の枝に対して約20°ずれた三角形の食丘が観察された。

5. 融解塩より電析させた樹枝状結晶の平行断面には双晶線が存在し，この双晶線をはさんで約60°の角度をもつた（211）面のしま状の層が観察されることがある。また垂直断面には必ず双晶が存在し，この双晶線は枝にひきつがれている。

6. 水溶液より析出させた結晶の多くは柱状であり，その垂直断面には双晶線に対して70°½の角度をもつて交差している双晶が観察された。

7. 3規定から5規定への濃度変化および電解の一時的停止によつて，結晶の水平断面には転位線が現われ，変化，停止に対応する部位でわん曲する。

8. 融解塩および水溶液より析出させた結晶の垂直断面などから成長機構を比較した。融解塩の場合には双晶成長からエッチ成長，水平成長の順にうつる。水溶液の場合には双晶成長にはじまり，続いて層状成長も同時に起こると考えた。

注）結晶のよく発達した（111）面に平行な断面を水平断面，よく発達した（111）面に垂直で成長方向に平行な断面を平行断面，成長方向に垂直な断面を垂直断面とする。

B209　銅単結晶上への銅電着（第3報）{110}および{111}面の析出形態についての一，二の知見

九州大学工学部　岡田　元次，富永　陸男，清山　哲郎

(1)　金属の電着における特定面上での結晶成長と形態を知る目的で，昨年にひき続き，銅単結晶面への銅の電着を行ない析出過程を調べた。

(2)　大要は昨年と同じであるが，今回異なる点は，電極は棒状の銅単結晶を放電加工機で{110}，{111}面により近い面を切り出し，10～20時間バフ研磨を行ない，前処理としてアルカリ液で脱脂後，リン酸浴で長時間電解研磨を行なつたことである。電着は酸性硫酸銅浴中で電流密度10 mA／cm^2 で行ない，金属顕微鏡および電子顕微鏡により観察した。

(3)　4時間電着した試料は，ラウエの背面反射法による面方位が下地と一致することから，電着層の成長はエピタキシャルであることを確認した。{110}面上の電着における成長様式は大体において昨年報告した結果を再現でき，Pick らの報告とは異なる点を確かめた。今回の試料は {110} 面に非常に近いので，さらに析出物の配向性が顕著になつた。電着はまず <100> 方向に走る筋ができ，それと直角な方向ではゆるやかな起伏ができる。その斜面はやや滑らかな面で，漸次統合されて広くなり下地の {110} 面に対して18°傾いた{210}面に近い面を持つようになる。<100> 方向の成長はバンチングが進むと {111} 面を形成するため緩漫となるが，<110> 方向の斜面の成長速度は大きく，<110> 方向にバンチングが進み上部は平坦となり，下地に平行な {110} 表面を作つて，<110> 方向に細長く帯状にのびる。帯の側面は，上の面に近いところで{111}面，下部ではほとんど垂直面に近い。帯の上面の稜線はそれぞれ <110>，と<100> 方向の直線となる。帯の部分の成長が速く，帯の間には2次的な成長形とみなせるものが見られるが，成長速度は小さいので溝はますます深くなり，また両側から埋められて狭くなつて行き，大部分が{110}面で覆われるようになる。

次に{111}面上では，前回報告した析出形と異なる析出形も見られた。それは Damjanovic らが示しているラセン転位によるとみられる六角錐状の成長である。この成長した形の頂上は{111}の平坦面で，円板を同心円状に重ねた円錐状になる。この電子顕微鏡写真を示して説明したい。

B210　鉛の電析結晶化過程

日本大学文理学部　石山　豊次，鈴木　耕一

1. 電解のさいの鉛の結晶化過程を明らかにすることを目的とした。

2. 酢酸鉛を電解液として用い濃度，電流密度，電解時間を変えて白金陰極上に鉛結晶を電析させ，金属顕微鏡により，その結晶数と大きさを測定した。

3. 析出する結晶数は短時間で定常値に達し，その定常化時間は2～20秒程度である。

4. 析出する結晶数は高濃度の場合には濃度に比例して増加する。しかし，低電流密度の場合には最小値を示す。これらの結果は表面拡散の式　$N=(I/zF)f/\pi D_0\Gamma$ [1]　と放電律速の式　$N=(IC/i_0S\Gamma)/\{1+\alpha'\ln(C'/C_\infty)\}$ [2]　とに一致する。ただし，Nは結晶数，Iは電流密度，fは有効拡散系路の補正係数，D_0 は表面拡散係数，Γは吸着原子の濃度，Cは溶液の濃度，i_0 は交換電流密度，Sは電極の表面積，α' は正方向の通過係数，C' は電気二重層での過飽和濃度，C_∞ は溶液の飽和濃度を示す。このことから電析のさいの鉛の結晶化の律速過程は電流密度，濃度によつて変わり，高電流密度，あるいは低電流密度，低濃度では表面拡散，低電流密度，高濃度では放電と考えられる。上式に実測のNを代入し，各時刻tにおけるΓを求め"$\Gamma\sim t$"のグラフよりt＝0のときのΓの値を外ソウ法で求め，吸着原子の最大濃度 Γ_m とした。この値は表面拡散のとき$3\sim10\times10^{-6}$ mol/cm^2 程度である。

5. 電析鉛の核発生のための活性化エネルギーは小さく，1.0～1.5 Kcal/mol 程度である。

6. 結晶核が成長しうる臨界半径は1×10^{-8} cm 程度であり，濃度，電流密度が高くなるほど小さくなる。また結晶の半径の実測値は定常化時刻で1×10^{-4} cm 程度であり，球体と仮定して Faraday の法則を用いて求めた値とよく一致する。

文　献

1)　W. F. Schottkey, Z. Phy. Chem. (N.F) 31, 40 (1962).

2)　石山，鈴木，日本大学文理学部自然科学研究所報告に発表予定。

B211　銅単結晶(100),(110),(111)上への銅電着反応(第3報)スルファミン酸銅浴

大阪府立大学工学部　林　忠夫，島尾　輝男

(1) 金属電着反応機構を明らかにするために，銅単結晶素地(100),(110),(111)面を電極とし，スルファミン酸銅浴からの銅電着について定電流パルス法によつて過電圧の測定を行ない，電極反応のパラメーターの検討ならびに，金属結晶化反応における素地結晶の配列の役割について考察した。

(2) スルファミン酸銅溶液としては次の3種を用いた。

a)　0.5 M　$(NH_2SO_3)_2Cu$ + 1.0 M　NH_2SO_3H

b)　0.25 M　$(NH_2SO_3)_2Cu$ + 1.0 M　NH_2SO_3H

c)　0.1 M　$(NH_2SO_3)_2Cu$ + 1.0 M　NH_2SO_3H

過電圧の測定は一定の予備処理を行なつた電極について定電流インターラプター法により電解を行ない，過電圧を電流密度の函数として測定した。電着結晶形態は顕微鏡により観察した。

(3) 活性化過電圧の濃度および温度依存性ならびに結晶面の種類による影響を調べた結果つぎのような結論が得られた。

i) 活性化過電圧は電解液中の銅イオン濃度が低いほど大きく，また，温度が低いほど過電圧が増大することがわかつた。また，その温度係数は約1.0 mV/℃ となつた(図1参照)。

図2にスルファミン酸銅0.25 M 1 ℓの浴について得られた各結晶面による活性化過電圧の相違を示したが，低電流密度においては(100)面は(110)および(111)面に比べて過電圧が大きいことがわかつた。ターフエル領域の過電圧の大きさは $\eta_{(100)} > \eta_{(111)} > \eta_{(110)}$ の順になつた。ターフエル直線の勾配から求めたαの値は約0.5となり，銅電着反応は $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$ が律速段階となることが確かめられた。

銅メッキの結晶形態については，硫酸銅浴と類似した結果が得られ，電流密度 10 mA/cm² では，(100)面でピラミッド型，(111)面で三角形，(110)面ではリッジ型の結晶生長が認められた。

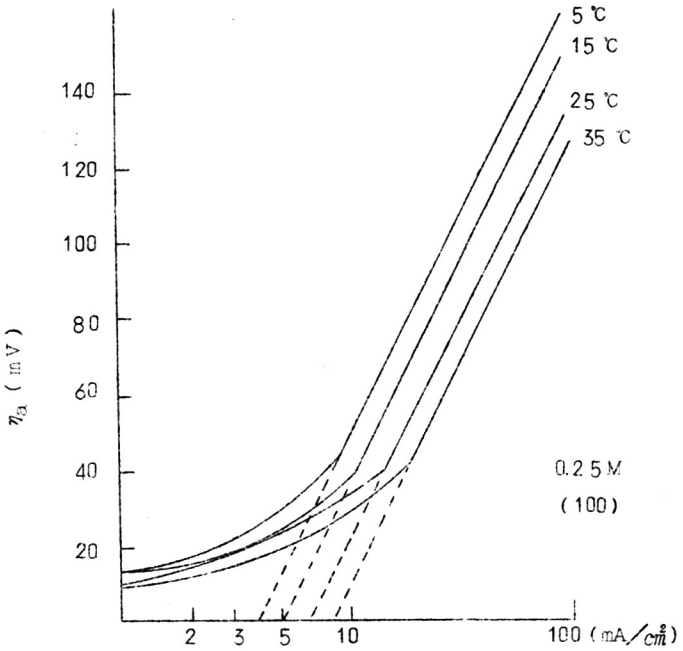

5 ℃
15 ℃
25 ℃
35 ℃
140
120
100
80
60
40
20
η_a (mV)
0.25M
(100)
2
3
5
10
100 (mA/cm²)

図 1

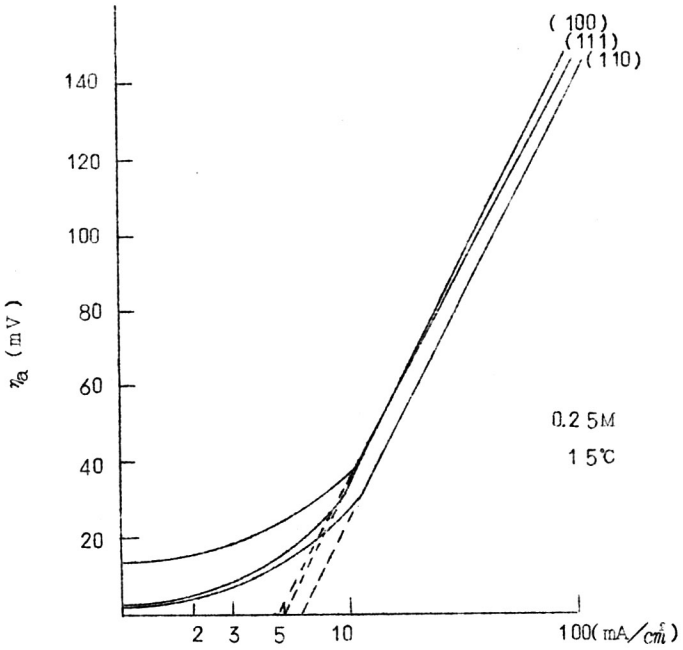

(100)
(111)
(110)
140
120
100
80
60
40
20
η_a (mV)
0.25M
15℃
2
3
5
10
100(mA/cm²)

図 2

B212　クエン酸塩浴からの鉄・ニッケル合金電着における陰極近傍の金属イオン濃度

金沢大学工学部　今永　広人，野口　誠，奥村　興平

目的　鉄・ニッケル合金の電析は電気化学的に卑な鉄の析出速度が貴なニッケルのそれより大きい異常共析型に属するが，その機構に不明の点が多い。本研究では，この合金が錯イオン溶液から電析する場合について，多孔性陰極を用いて陰極近傍の鉄およびニッケル濃度を実測し，析出反応における物質移動過程を検討した。

方法　電解液は (1) 0.25 mol/ℓ − Ni^{2+}浴，(2) (1) に0.05〜0.25 mol/ℓ −Fe^{2+}を加えた混合浴，(3) 0.25 mol/ℓ −Fe^{2+}浴，の3種類を使用し，いずれも Ni^{2+} および Fe^{2+} と同モルのクエン酸ナトリウムを加えて錯イオン溶液とした。円柱状の銅金網（銅線の直径約0.2 mm，1 cm² あたりの目の数400）に絶縁性の底をつけ，酸性銅メッキによつて目詰めしたものを多孔性陰極とし，この外側に同心円的に中空円柱状の黒鉛陽極を設置して，pH 5.5，25℃，陰極電流密度0.4〜1.6 A/dm² の条件で電解した。比重が電解液より約0.1大きくなるように調整したパラフイン−クロロホルム混合液を陰極内部に満たし，この上に浮く陰極近傍の液を20分間に約3 mℓ の速度で吸引採取し，比色分析した。

結果　浴本体および陰極近傍における全Ni濃度（またはFe濃度）をそれぞれ C，C_0，浴本体のニッケルクエン酸錯イオン（または鉄クエン酸錯イオン）の解離度を α，$C_0 = mC$，浴本体と陰極近傍との単純 Ni^{2+}（または Fe^{2+}）の濃度差を近似的に $(1-\sqrt{m})C\alpha$ と表わすと，いずれの浴についても電析量から求めた部分電流密度 i_{Ni}（または i_{Fe}）は $(1-\sqrt{m})C$ に比例し，クエン酸錯イオン浴から電析する際のニッケルおよび鉄の移動過程は拡散支配であると推論された。

B213　遷移金属とくにニッケルの水溶液からのデンドライト電析について（2）

東京都立大学工学部　田島　栄，尾形　幹夫

目的　Piontelli[1] の分類によると Fe，Co，Ni などの遷移金属は inert metal といわれ，容易に密晶電着し樹枝状晶の析出は不可能とされていたが，昨年の本大会において演者らは鉄族金属について樹枝状晶が析出する条件を明らかにした。しかしその際電極の形状が不十分だつたためにあまり再現性の良い結果が得られなかつたが，今度その問題が解決されたのでここに報告する。

方法　陰極は銅棒（5㎜φ）を合成樹脂で試験管の中で固め下部を斜めに切断研磨したものの断面（電極の表面積1㎠）である。陰極表面を斜めにすることによつてガスの除去がスムーズに行われる。電解用セルは4㎝φ×15㎝ のガラス製円筒で下部からバーナーで加熱できる。陽極は白金線または Ni 線である。電解液として $NiCl_2$，$CoCl_2$，$FeCl_2$ の各溶液を用いた。電解時間は12～120秒でそのときの平均電流密度（はじめの陰極面積に対する）は1～10A／㎠，浴電圧は5～30Vである。

結果　(1) 電流密度がおよぼす影響－$NiCl_2$：4M，110℃，全電流：60クーロンの共通条件で，0.5A／㎠，120秒では樹枝状晶は析出しないが，1A／㎠，60秒では析出し始め，5A／㎠，12秒ではきわめて再現性良く析出する。(2) 電解液の濃度がおよぼす影響－2A／㎠，30秒の共通条件で，$NiCl_2$：1M，102℃（b.p.）では黒色物質の析出のみであるが，2M，105℃（b.p.）になると樹枝状晶が析出し始め，4M，110℃（b.p.）ではきわめて再現性良く析出する。(3) 電解液の温度がおよぼす影響－$NiCl_2$：4M，5A／㎠，30秒の共通条件で，50℃以下では水素ガスの発生のみであるが，60℃になるとコブ状のNi の析出が起こり，90℃では樹枝状晶の析出が始まり，110℃（b.p.）になると効率100％で再現性良く析出する。

文　献

1)　Piontelli, Proceedings of the 2nd CITCE Meeting (1950).

B214　高速度メッキ用フッ化銅－硫酸浴

岐阜大学工学部　立木　正泰，上野　康定

目的　フッ化銅－硫酸混合水溶液系の浴を用い高電流密度において銅の電解を試みたところ良好な電着が認められた。この浴の調整に必要なフッ素量は，高速度銅メッキ浴として広く知られているホウフッ化銅浴の場合の 1/4 程度ですむので，それだけ浴の単価を引き下げることが期待できる。よつて，この種の浴からの銅の電着条件を明らかにし，さらに，浴中での銅の溶存状態について検討することを目的として実験を行なつた。

方法　高さ１０㎜，直径１２㎜ の銅管をポリエチレン製中心棒に固定した回転陰極を用い，種々の組成の浴について電流効率の測定を行なつた。また，フッ化銅の硫酸水溶液への溶解度および電解液の中和滴定曲線ならびに吸収スペクトルなどの測定によつて浴中での銅の溶存状態を調べた。

結果　フッ化銅－硫酸浴，ホウフッ化銅浴および硫酸銅浴について電着状態の比較を行なつた結果，銅濃度 0.２５Ｍにおいてはフッ化銅－硫酸浴からの電着が最も良好であるが，銅濃度が１Ｍ以上ではホウフッ化銅浴の方がすぐれていることがわかつた。フッ化銅－硫酸浴において十分に実用性のある電着の得られる最高電流密度は，浴温４０℃，回転速度１５ｒ．ｐ．ｍ.において銅濃度１Ｍでは２５Ａ／dm^2，銅濃度1.５Ｍでは３５Ａ／dm^2 に達することが認められた。

最適浴組成は，1.２～1.０Ｍの硫酸にフッ化銅を飽和することによつて得られ，この場合，フッ化銅と硫酸のモル比はほぼ３：２の一定値に保たれている。このような浴の pH は2.5以上であつて幾分高く，浴中ではＦ…　Ｈの水素結合によつて錯体が形成されているものと推定される。また，中和滴定曲線（図１）を検討した結果，この浴中においてはフルオロ硫酸イオンは形成されていないことがわかつた。

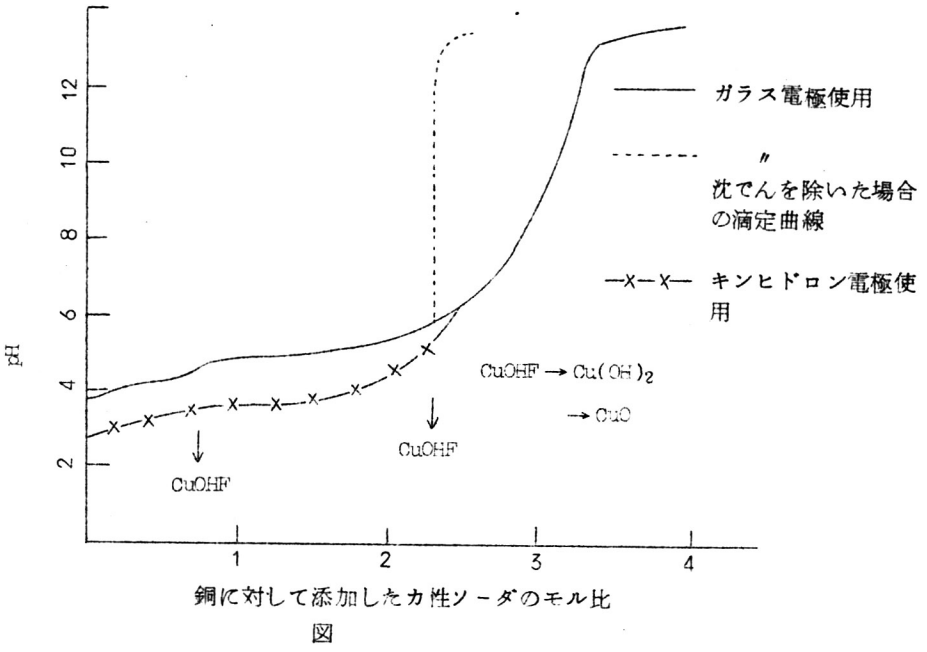


図1　1.5 M CuF_2 + 1.0 M H_2SO_4 の中和滴定曲線

B215　ピロリン酸塩浴からのニッケル電着

東京工業大学　佐治　孝，秋山　明胤，葛西　政親

目的　シアン化銅浴に代るめっき浴としてピロリン酸銅の利用が近年次第に普及されてきたが，ピロリン酸ニッケル系めっき浴に関する研究は比較的少ない。この研究はピロリン酸ニッケルを含む電解液からのニッケル電着に関して，そのめっき浴としての性質を観察し，あわせてこのような非シアン系錯塩水溶液からのニッケル析出機構を検討しようとするものである。

方法　ピロリン酸ニッケルを試作し，この1モルに対しピロリン酸カリウム3モルの割合に加えてピロリン酸ニッケル錯塩水溶液を作成し，これにクエン酸アンモニウムを配合した非塩化物系電解液を基本浴として用いて銅素地上にニッケルを電着させ，そのさいの陰極電流効率

および電着物の光沢，顕微鏡組織などにおよぼす浴成分および温度，pH，電流密度などの影響を観察した。

結果　1）陰極電流効率ηはpHおよび温度の増加とともに顕著に向上する（図1，2参照）。2）電流密度に対しηは，ニッケル塩濃度0.25 mol/ℓのとき1～2 A/dm^2，0.5 mol/ℓのとき2～3 A/dm^{2}付近で最大値をとる。3）クエン酸，塩化物および遊離ピロリン酸カリウムはηに対しほとんど影響を与えないか，あるいはいく分小さくする傾向がある。これに対しアンモニアはηの増大に役立つ，4）この浴に対するクエン酸アンモニウムの添加は，塩化ニッケルとピロリン酸カリウムから合成する塩化物系浴（Rama Char 浴）の場合と比較して，電着物の光沢化への寄与が大きい。5）他面，この有機酸塩はηの経時的な低下を促進させる。このような浴の老化抑制に塩化物が有効であるが，この目的に必要な添加量はRama Char 浴にくらべ遙かに少量で十分である。6）本浴の浴組成，電解条件の一例は次のようである。$K_4P_2O_7$ 248 g/ℓ，$Ni_2P_2O_7$ 73 g/ℓ，$(NH_4)_2C_6H_6O_7$ 12 g/ℓ，NH_4OH 7cc/ℓ，KCl 8 g/ℓ，pH 10 温度60℃，陰極電流密度1～2 A/dm^2，$\eta > 90\%$，このような電着浴では，ピロリン酸錯体のみならずアンモニアやクエン酸錯体の関与を含む複雑なニッケル析出の機構が考えられる。

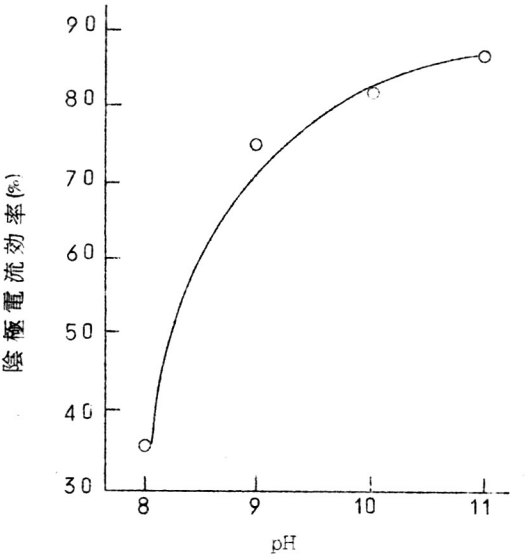


図　1

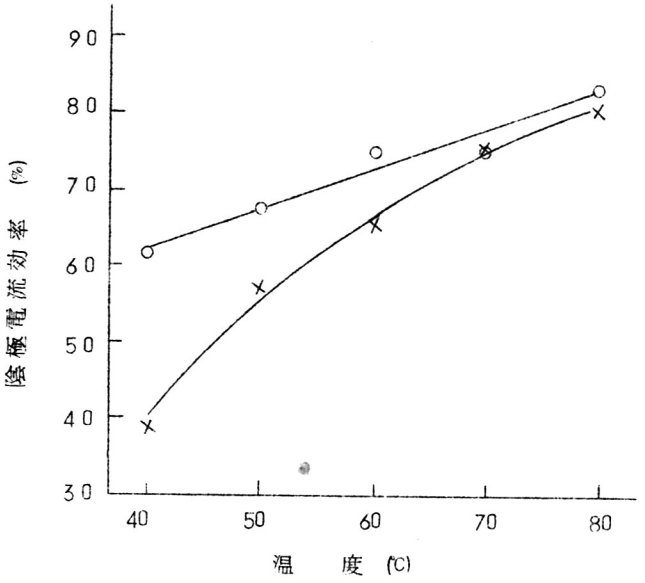


図 2

B216 クロム酸の電解還元機構

北海道大学工学部 永山 政一，田村 哲平

目的 クロムメッキは通常硫酸を含むいわゆる標準浴（CrO_3 250 g/ℓ ＋ H_2SO_4 2.5 g/ℓ）で行なわれる。本研究はPt 電極を用い，標準浴および硫酸無添加浴（CrO_3 250 g/ℓ）について電流〜電位曲線，電極反応の種類と電流分担割合および表面皮膜の組成を調べ，Cr 電着における硫酸の役割を推定することを目的とする。

方法 種々の一定電位において全電流を測定するとともに H_2，Cr（III）および金属 Cr の生成量を求め各々の分担電流を算出する。Cr（III）の定量には，共存する Cr（VI）をアニオン交換樹脂で除去したのち，ジフエニルカルバジド（DPC）法を適用する。析出した金属 Cr の定量は，4 N NaOH 中でアノード溶解（＋0.25 Vvs. SCE）したのちDPC法に

よる。表面皮膜は金属Cr のほかに２種の異つた物質を含む。 その１つクロミッククロメートは１０N KOH（100℃） に溶解しＤＰＣ法で定量する。他の１つは酸化クロムであり，金属Cr を上記の方法で溶出定量したのち，$HClO_4$ と H_3PO_4 の混液（200℃） に溶してからＤＰＣ法で定量する。

結果 標準浴の電流〜電位曲線には４つの波が現われるので，カソード不働態領域，Ⅰ，Ⅱ，Ⅲおよび Ⅳ枝として区別する（図１）。ⓐ 標準浴の分担電流〜電位曲線（図２）において，Ⅱ枝ではCr(Ⅲ)の生成のほか後半から H_2 が発生し，Ⅲ枝では H_2 と Cr(Ⅲ) のほか後半から金属Cr が生成する。ⓑ 硫酸無添加浴ではⅡ枝がなく，Ⅲ枝は大部分が H_2 発生である。しかしⅢ枝の後半からクロミッククロメートおよび金属Cr の析出がはじまる。Ⅳ枝ではこれらの反応のほか酸化クロムも生成する。ⓒ Ⅳ枝における金属Cr の収率は硫酸濃度が 2.5 g/ℓ のとき最大であり，硫酸濃度が減少するとともに酸化クロムの析出量および H_2 発生量が増大する。ⓓ Cr(Ⅵ)は金属Cr に還元されるさい中間体としてクロミッククロメート皮膜の状態を経る。このクロミッククロメート中のCr(Ⅲ) には OH^- および H_2O が配位しており，発生する H_2 はこれらの配位子のプロトンが還元されたものである。したがつて，硫酸無添加浴では金属クロム析出にさいし酸化クロムが生成しやすい。ⓔ 標準浴では硫酸無添加浴よりも H_2 の発生速度が遅い。これは OH^-, H_2O に代つて SO_4^{--} が多量に配位することによるものと思われる。そのため皮膜の溶解度が増して，Cr(Ⅲ)の生成が促進され，一方酸化クロム生成が起こりにくくなり，金属Cr 電流効率が増大する。ⓕ Ⅲ枝後半の電流の低下は水素過電圧の大きな金属Cr の析出にもとづくものである。

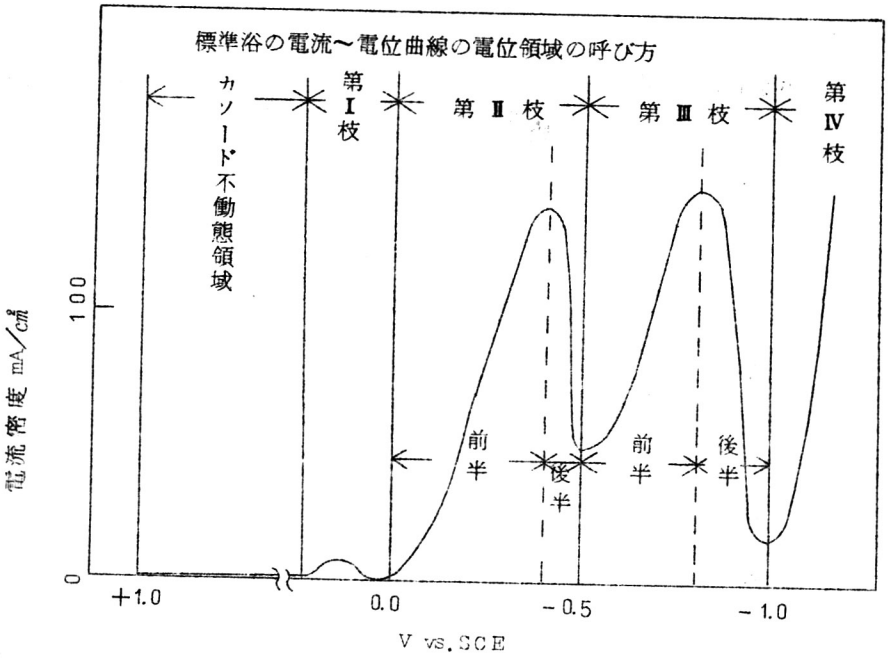

標準浴の電流～電位曲線の電位領域の呼び方
カソード不働態領域
第I枝
第II枝
第III枝
第IV枝
前半
後半
前半
後半
電流密度 mA/cm²
100
0
+1.0
0.0
−0.5
−1.0
V vs.SCE

図　1

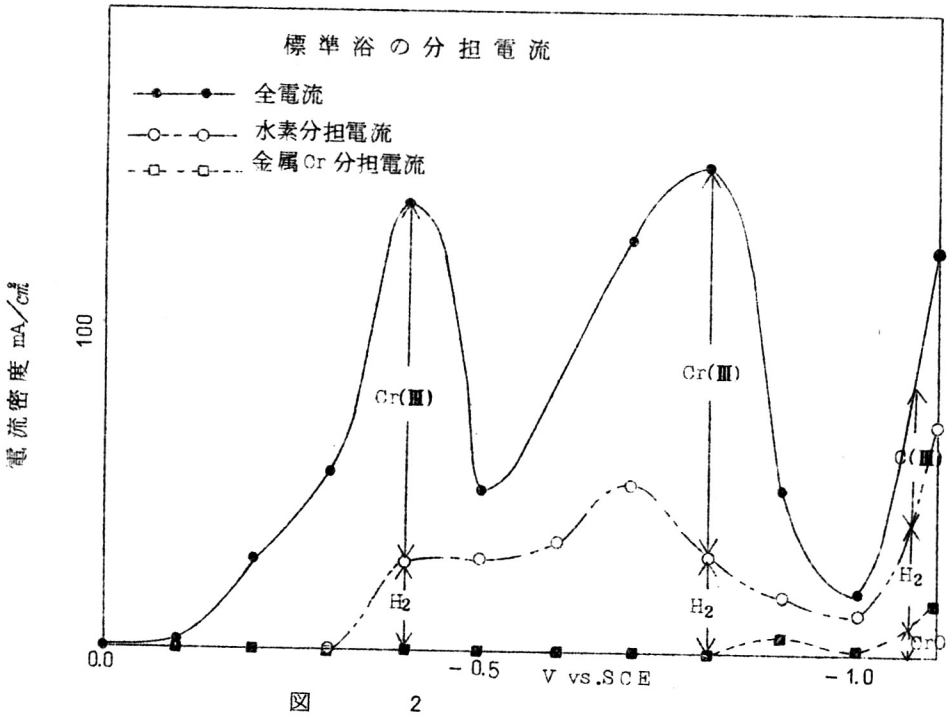

標準浴の分担電流
全電流
水素分担電流
金属Cr分担電流
電流密度 mA/cm²
100
Cr(III)
Cr(III)
Cr(III)
H2
H2
H2
Cr
0.0
−0.5
V vs.SCE
−1.0

図　2

B217　クロメート皮膜中への $^{35}SO_4^{2-}$ の共析について（トレーサ法による検討）

大阪府立大学工学部　木村　肇，林　忠夫

目的　通常のクロムメッキ浴中には硫酸などのアニオンが触媒として添加されており，このようなアニオンがクロメート皮膜の生成に重要な役割をなしていることが予想される。

本研究では，放射性イオウ（^{35}S）で標識した硫酸を用い，トレーサー法によるクロメート皮膜中への硫酸の共析現象について検討し，皮膜の生成機構を明らかにするのを目的とする。

方法　各種濃度のクロム酸溶液に適量の硫酸（$^{35}SO_4^{2-}$）を添加した浴，さらに Cr^{3+} および硫酸と他のアニオン（ケイフッ化ナトリウム，塩酸）を共存させた浴について定電位電解を行ない，陰極分極曲線を求めるとともに，トレーサー法によるクロメート皮膜中への硫酸の共析量を測定した。

試料陰極は白金，金，鉄の円板電極，陽極は白金板を用い，実験は３０℃で行なつた。

結果　1.　白金，金，鉄いずれの電極においても分極曲線に陰極不働態化現象が認められ，陰極上への硫酸の共析量はその電流の下降現象にほぼ対応し，クロメート皮膜の生成とともに皮膜中への硫酸の共析量は増加し，陰極電位によつて皮膜が変化することがわかつた。

図１および図２に皮膜中への硫酸の共析量ならびに陰極分極曲線を示した。

2.　クロムメッキ浴中の Cr^{3+} の添加によつてクロメート皮膜中への硫酸の共析にはほとんど変化が認められなかつた。

3.　クロム酸－硫酸溶液中にケイフッ化ナトリウムあるいは塩酸を添加した場合，クロメート皮膜中への硫酸の共析現象に対するそれぞれのアニオンの作用はまつたく異なり，SiF_6^{2-} は皮膜中への硫酸の共析を妨害するのに反し，条件によつては，Cl^- は硫酸の共析をさらに増大させることがわかつた。

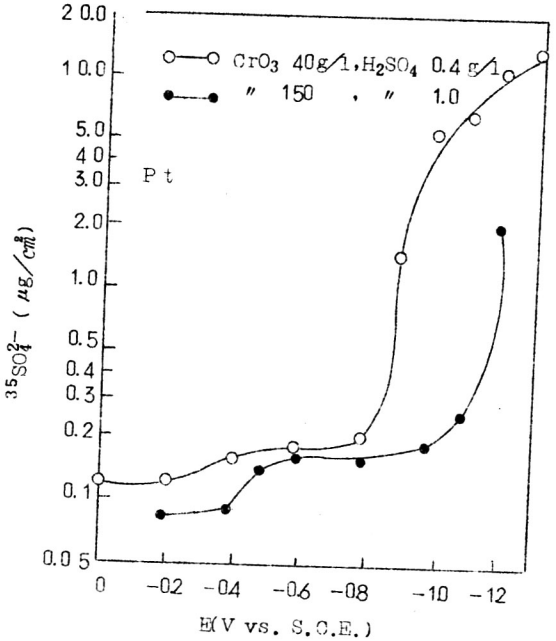


図1　皮膜中への硫酸の共析量

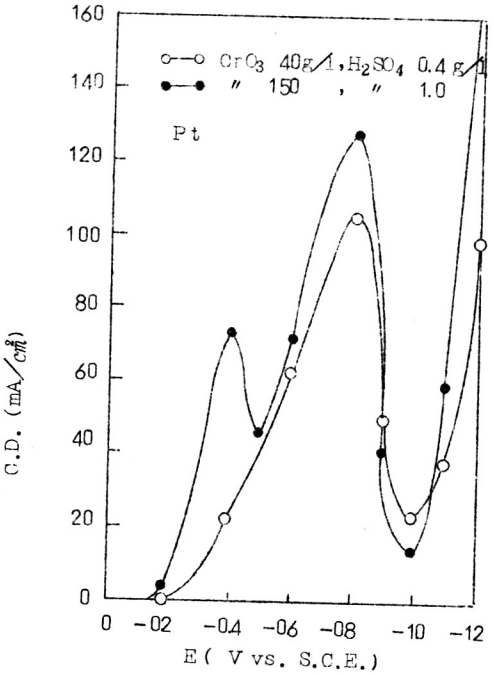


図2　陰極分極曲線

B218　鉄を素材とした白金メッキ電極

慶応義塾大学工学部　山梨　透，山村　博子，山本　博信
永井　隆，武井　武

目的　表面に磁性酸化鉄層を有する鉄を素材とした白金メッキ電極に関して，前報告において演者らは主に，素材鉄の酸化条件，生成された磁性酸化鉄の電気化学的特性について検討し，鋳造磁性酸化鉄とほぼ同様な電気化学的挙動を示す磁性酸化鉄層の得られる条件を明らかにした。

今回は，このような磁性酸化鉄に白金をメッキする条件を検討し，さらに作製された白金メッキ電極の電極特性を，各種溶液中における分極挙動などによつて調べたので報告する。

方法　素材鉄を水蒸気気流中で７００℃に５時間加熱し表面を酸化させた。

この，表面に磁性酸化鉄層を有する鉄電極に種々の表面処理を施した後，白金メッキを行なつた。さらに得られた白金メッキ電極の分極特性を調べ，陽極材料としての可能性を追求した。

結果　このような磁性酸化鉄層を有する鉄電極上に良好な白金メッキの得られる条件は次のようである。メッキ浴は0.1 M Na_2SO_4 を含む $K_2Pt(NO_2)_2SO_4$ 溶液で，温度を70℃として陰極電流密度５mA／cm^2 でメッキを行なう。この際比較的短時間のメッキで電着層に亀裂を生じ剥離し易い。そこで熱処理によつてメッキひずみを除き，同時に白金層と下地の磁性酸化鉄層との密着を良くした後白金の電着を続けると良好なメッキ層が得られる。このようにして得られたメッキ電極は濃塩酸中の耐食試験，顕微鏡観察，フエロキシール試験によつてもピンホールの存在は認められなかつた。また，塩素酸の過塩素酸への酸化効率の測定から，この鉄を素材とする白金メッキ電極は，鋳造磁性酸化鉄を素材とする白金メッキ電極に匹敵する耐食性と酸化能を有することを認めた。

さらに，これら試作白金メッキ電極の特性を，そのメッキ前処理の条件に着目し，分極曲線の測定などから，前処理およびメッキの最適条件に検討を加えた。そしてこの電極が長時間の使用に対しては未だ十分でない理由を検討する。

B219　臭化アルミニウム－N.Nヂメチルアニリン溶液からのアルミニウムの電着

徳島大学工学部　久野　武夫，寺沢　敏夫，猪原　晋三
東邦レーヨン㈱　竹内　一郎

目的　非水系からのアルミニウムの電着には近年多大の関心がよせられており，1950年代に，Hurley，Wier らが $AlCl_3$－Ethyl Pyridinium Bromide 系より，また Couch，Brenner らがいわゆる Hydride 系より，光沢アルミニウムの電着に成功しており，特に後者は実用面からも注目されている。しかしこれらの系は電解中の溶液の組成変化などに問題があるように思われる。本研究は上記の系以外の非水系からのアルミニウムの電着を目的としたものの一つであり，この系からのアルミニウムの電着条件と交流重畳による電着状態の変化を検討したものである。

方法　この系での電解は空気中の水分の影響を受けやすく，浴の劣化の原因となるため，臭化アルミニウム，および溶液の調製はすべて真空中で行ない，窒素雰囲気で電解した。陰極にはおもに表面積2㎠の銅板を，陽極には純度99.5％のアルミニウム板をスパイラルにして用いた。電着結果は高温における方が良好なので，主として150℃で電解挙動を調べた。

結果　(1)，陰極電流効率は溶液の電気電導度と平行的な関係にある。(2)，直流のみに電解の場合，$AlBr_3$ 55％（重量）附近，および80％以上の液組成において電流効率はほぼ100％に達する。(3)，直流のみによる電解では，陰極電流効率は電流密度が 50mA／㎠ のとき最大となる。しかし電着アルミニウムは灰黒色でもろい。(4)，直流に交流を重畳して電解すると，電流効率はやや低下するが，光沢，密着性，耐腐食性，およびスローイングパワーがいちじるしく改善される。(5)，ことに良好な電着が得られるのは，重畳比（交流／直流）2～3，周波数60～200％s のときである。(6)，陽極アルミニウムは，直流電解，交流重畳電解いずれの場合もほぼ100％の電流効率で溶出し，陰極に析出可能である。

B220　臭化アルミニウム－NNジメチルアニリン溶液の二，三の性質

徳島大学工学部　久野　武夫，寺沢　敏夫，池田　弘

臭化アルミニウム（以下 $AlBr_3$ とす）のN，N－ジメチルアニリン（以下D.M.A.）溶液から，アルミニウムが電着することを知つたので，電着機構解明の資料とするために，この系の状態図を作成し，また電導度などを観測して，次のような結果を得た。

(1) この系の状態図（組成－融点図）には，$AlBr_3$ 15モル%（以下モル%を用いる）で－5℃，68.5%で49℃の極小融点が現われる。また50%の組成で，最高融点が見られる。

(2) この最高融点を示す物質は単離することが出来る。その元素分析値は，$AlBr_3$ とD.M.A. とがモル比で1：1に結合していると仮定した場合の計算値に，ほぼ一致する。この物質の融点は108°～110℃，また融解熱は約3K cal／mole である。

(3) $AlBr_3$－D.M.A. 系の電導度は $AlBr_3$ が 0～50%の範囲で，しかも温度が約100℃を越えると，才1図に例示するように，履歴現象が現われる。すなわち，図中のAB，CD，EFの各線上では，電導度の変化は，温度の上下に対して可逆的であるが，BCE線上では逆行不可能である。$AlBr_3$ が50～100%の範囲では，この現象は見られない。

(4) また，AB，CD，EFの各線上においては，電導度は，温度の変化に対してすみやかに追随するが，BCE線上では，定常値に対するのに数十時間を要する。

(5) 70℃と110℃における組成と比電導度との関係を才2図に示す。$AlBr_3$ 70～90%附近，および20～30%附近に極小値が存在するようである。また50%のとき極小値をとる。

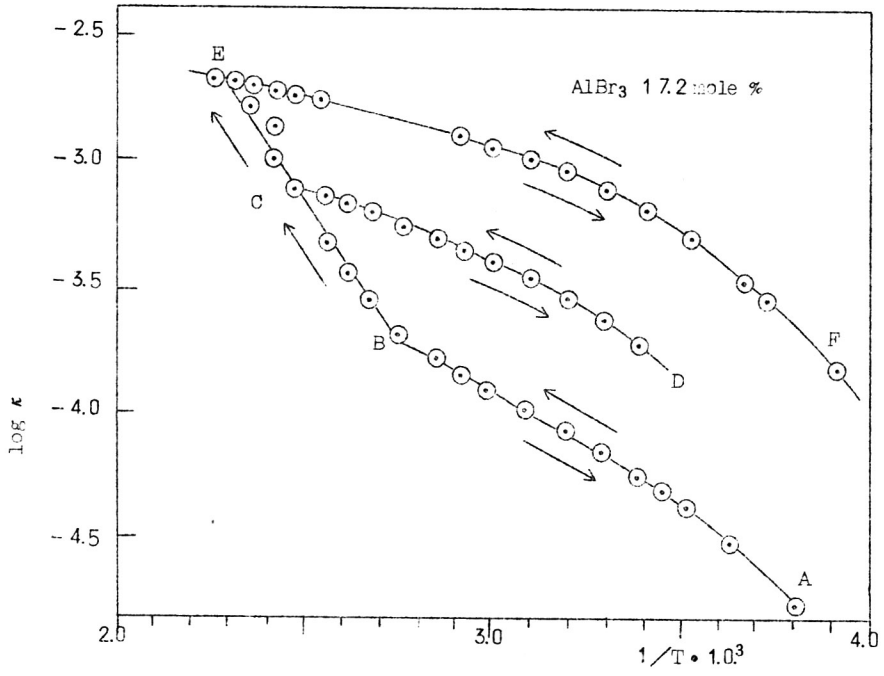


図 1. 比電導度～温　度

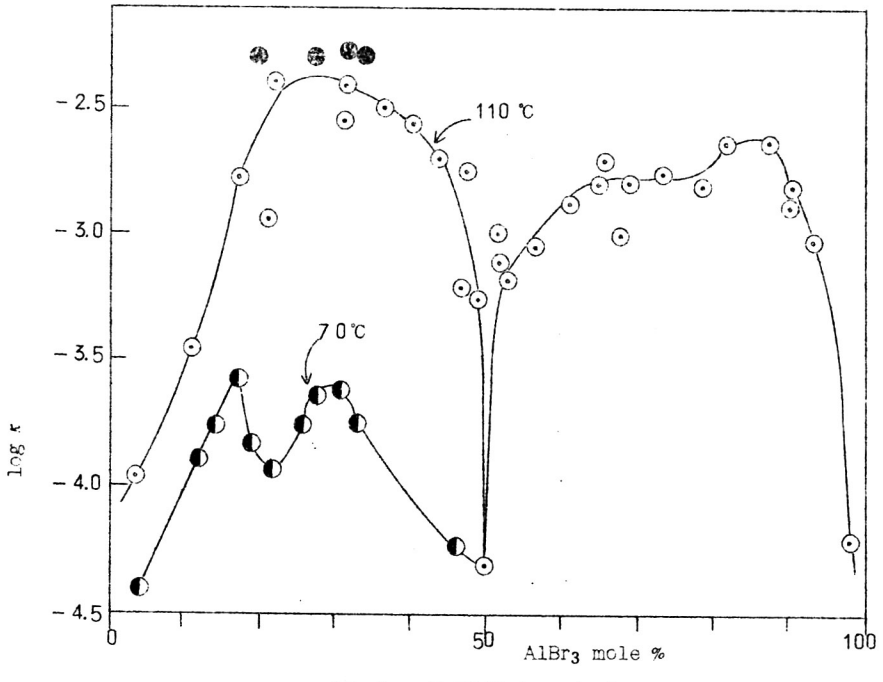


図 2. 比電導度～組成

B221　アルミニウム陽極酸化の初期現象に及ぼす有機酸の影響

東京都立大学工学部　田島　栄，馬場　宣良，村槇　利弘

目的　既報[1,2]では種々の無機電解質溶液中でアルミニウムをアノード酸化する際の初期現象の解析から，生成する酸化皮膜が厚く生長する Porous 型に属するかまたは薄いちみつな Barrier 型になるかを溶液中のアニオンの影響として分類したが，本実験においては種々の有機酸を含む電解浴について前と同様な測定を行ない，有機酸の構造と浴電圧－時間曲線の関係からアルミニウムアノード皮膜の特性とその形成機構について検討する。

方法　99.999%，½ Hアルミニウム板（t＝1㎜）を用い，前処理として電解研磨とクロム酸－リン酸剥離を行なう。電解用電源としては電子管制御型定電流装置を用い，浴電圧の変化は記録式電磁オシログラフで追跡する。これには簡単な微分回路を付属させて電圧－時間曲線の勾配も同時に記録させる。皮膜形成が Faraday 則に従うとし，皮膜の密度が変らないとして次式のような微分比抵抗値 r_d を求める。

$$r_d = \frac{6F\rho}{M} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{1}{i^2}$$

有機酸の濃度は同一モル濃度とし，溶解度が低いものは Na 塩として溶解させた。約40種の有機酸電解浴について電圧－時間曲線と酸化皮膜の生成の関係を調べた。

結果　脂肪族のモノカルボン酸は浴電圧の上昇が急速でしたがつて皮膜の比抵抗は高く，これは間もなく絶縁破壊を起してピットを生じ易い傾向にある。芳香族のモノカルボン酸は浴電圧の上昇が緩かで Barrier 型の皮膜を作り易い。OH を含むものまたは多塩基酸は皮膜の比抵抗が低く皮膜の順調な生長がみられる。この事から皮膜中に入るアニオンが更に解離して H^+ イオンを放出し，これが皮膜の比抵抗を低下させ電導度の増加に寄与するものと考えられ，また皮膜の比抵抗が低いことがアルミニウムアノード皮膜の順調な生長の必要条件のように思われる。

文献　1) S. Tajima, N. Baba, u. M. Shimura, Electrochim. Acta 12, 955. (1967).
2) S. Tajima, N. Baba, T. Mori, M. Shimura, Symposium on Anodizing Aluminium (Birmingham) 37, (1967).
3) J. F. Murphy, ibid, 3, (1967).

B222　しゅう酸浴中におけるアルミニウムアノード皮膜の溶解挙動の電子顕微鏡観察

北海道大学工学部　永山　政一，田村　和利
高橋　英明，佐藤　義一

目的　しゆう酸浴を用いて得られるAl アノード酸化皮膜は，硫酸浴の場合と同じく多孔性構造のものであり，皮膜は六角柱状のセルの集合体で，各セルの中心部に直径のほぼ一定な細孔が存在している。本研究はこの種の皮膜の構造および溶解挙動を調べるために，電解電流しや断後における皮膜溶出量の時間的変化を測定し，その結果を電子顕微鏡による皮膜表面の観察，およびＢＥＴ吸着法による細孔内面積の測定によつて説明したものである。

実験　電解研摩をほどこした 99.994％ Al 板を用い，２％しゆう酸（40℃）中，電流密度9.4 mA／cm^2 で皮膜を生成させたのち，電流をしや断し種々の時間皮膜を自然溶解させる。溶解量の時間的変化は，オキシン塩抽出法で溶液内のAl イオン濃度を測つて求める。また種々の溶解時間において試料表面から皮膜を剝離し，電子顕微鏡によつて単位面積当りの細孔の数およびその半径を求める。ＢＥＴ法を適用するさい，皮膜の内面積が少なくとも１m^2になるように試料を調製し，測定値を理論値（後述）と比較して細孔側壁面の roughness factor を計算した。

結果　電子顕微鏡観察により，電解直後の皮膜については，細孔基底部の半径 $r_0 = 1.47 \times 10^{-6} cm$，試料面積１$cm^2$ 当りの孔の数 $N = 1.5 \times 10^{10}$，セルの半径 $R = 4.39 \times 10^{-6} cm$ であつた。電子顕微鏡を用いて求めた皮膜の溶解速度，すなわち細孔の半径の拡大速度（細孔の形状を平均的に円筒と仮定する）は時間的に不変であり $v = 1.33 \times 10^{-8}$ cm／min であつた（図１）。このｖ値と，電解直後の皮膜量（通過電気量と電解時のAl イオン溶出量とから算定できる）および電解直後の細孔のデイメンション（上述）とから，上記の自然溶解時におけるAl イオン溶出量と時間との関係を示す理論曲線を求めることができる（図２曲線Ａ）。しかしこの曲線は実験的に求めた関係と一致しない（図２曲線Ｂ）。この不一致は細孔内表面の roughness factor (f) に問題がある（理論曲線では１と仮定）と考え，ＢＥＴ法によつて測定した結果，自然溶解開始の時点（ｔ＝０）ではｆ＝1.68であつた。溶解の進行とともにｆが次第に１に近づくと仮定すれば，実験曲線をうまく説明することができる。電子

顕微鏡観察によれば，細孔の拡大とともに孔の縁のりんかくが丸みを帯びはつきりしてくるが，これは上記の推論と一致している。

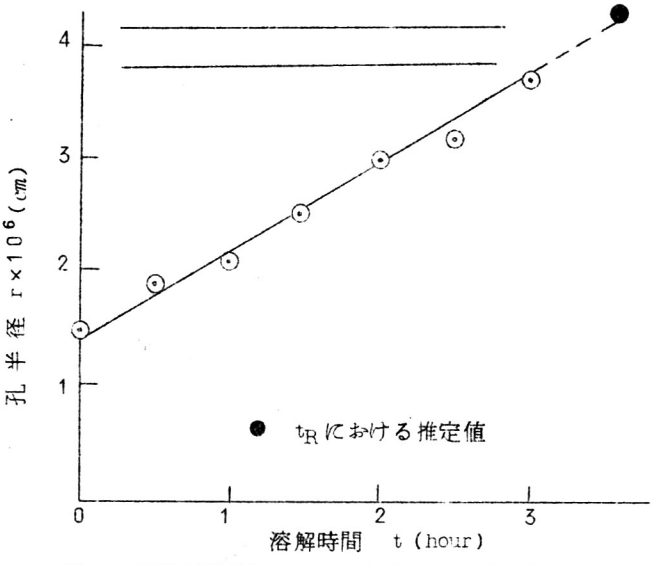


図1　電子顕微鏡観察による細孔半径の時間的変化

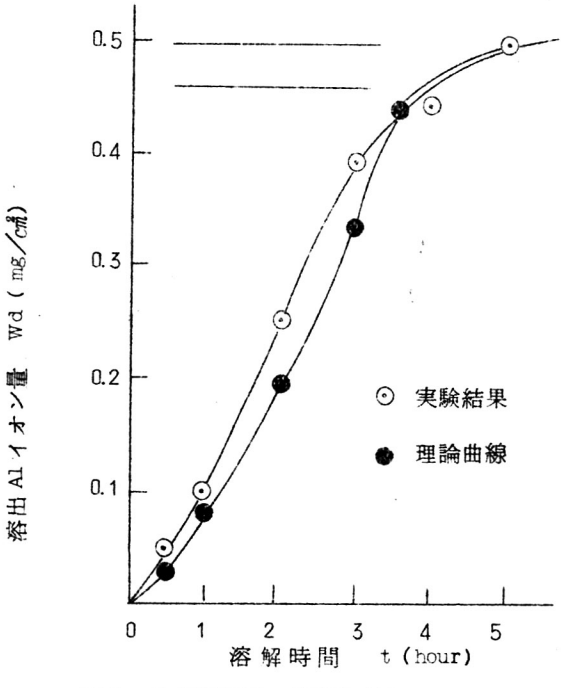


図2　自然溶解量の時間的変化

B223　アルミニウムの化学研摩（りん酸－硝酸浴におけるアルミニウムの腐食電位について）

燐化学工業㈱　中川　達朗，高松　晋一，金山　信喜

りん酸－硝酸浴におけるアルミニウムの化学研摩機構を解明する一端として，光輝化過程を電気化学的腐食現象とみなす観点から，腐食電位を測定し，アルミの表面挙動におよぼす物理的，化学的因子の影響について検討を行なつた。とり上げた因子として，アルミ材質，硝酸含有量，銅添加量，りん酸アルミ含有量，浴温，グアニジン添加量を，測定項目として，腐食電位のほかに光沢度，フユーム発生量，アルミ溶出量等である。

その結果，高純度アルミ片はアルミより貴な金属を不純分または合金成分として含むアルミ片より卑な電位を示し，アルミ溶出量，フユーム発生量も大でまた光沢化し難い。また硝酸含有量の増加と共に腐食電位は貴の方向に上昇し，フユーム発生量も増大する。光沢度が極大を示す硝酸含有量附近では，腐食電位に変曲点が認められ，アルミ溶出量も最小となる。そしてその硝酸含有量をさかいにして，浸漬時間の光沢化におよぼす効果も変つてくる。銅添加量の効果は腐食電位をより貴にし，光沢を向上させ，アルミ溶出量，フユーム発生量を減少せしめるが，ピツチング現象を招来しやすくなる。

浴中のりん酸アルミ分の増加，および浴温の上昇は共に浸漬初期の諸現象に大きく影響するが，その効果は全く逆である。すなわち浴温の上昇は腐食電位をより卑にし，フユーム発生量およびアルミの溶出量を増大させるが，りん酸アルミ分の増加は腐食電位をより貴にし，アルミの溶出量を減少せしめる。

上述のような実験結果を局部電池説の立場から検討し，アルミ表面の挙動を推察した。

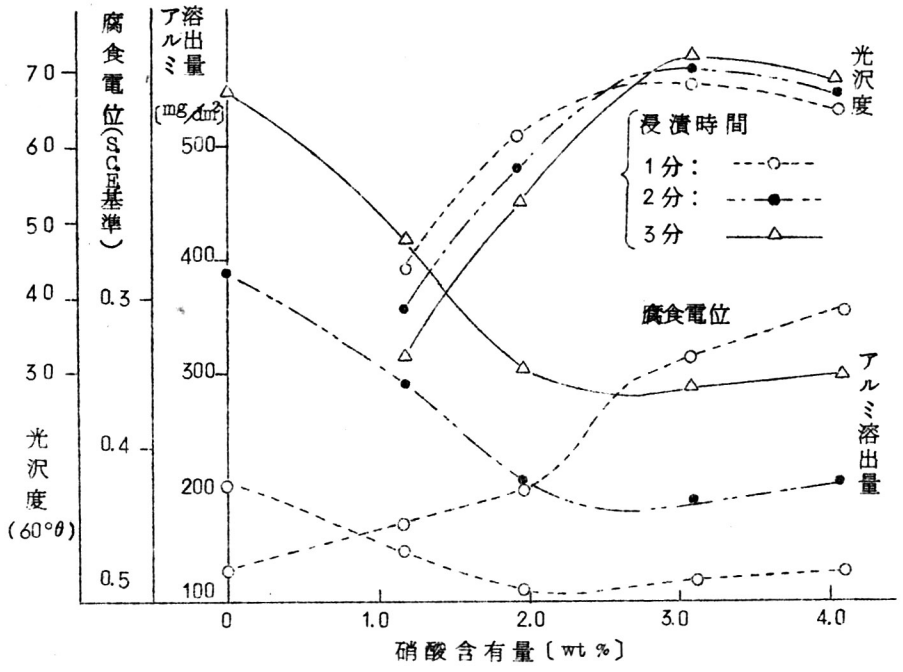


図1　硝酸含有量と各測定値との関係

B224　ポリカルボン酸樹脂の電析

㈱豊田中央研究所　伊神　英逸，二宮　清

目的　塗料の電着機構解明のための一環として，電着塗料の主要成分であるポリカルボン酸樹脂の電析に関し，電解条件および樹脂の経時的変質による影響を検討した。

方法　用いた樹脂液は，ポリカルボン酸樹脂をアミンで中和，水で希釈した樹脂濃度５％の分散液である。この分散液を鉄ソウに入れ，ソウを陰極，ソウ中に懸垂した鋼板を陽極として直流電圧を印加し，陽極に樹脂を析出せしめた。通電電気量はガス電量計で測定，析出樹脂量は１７７℃で２０分間硬化してから秤量した。この電解において，

A．　分散液のpH　　B．　中和アミンの種類

C．　印加電圧　　D．　通電時間

について，通電電気量(Q)，析出樹脂量(R)，および単位電気量当り析出する樹脂量(E)におよぼす効果を，A×BおよびC×Dの2組の二元配置による実験で検討した。

また，樹脂を室温暗所および冷蔵庫中に保存し，一定期間経過ごとにサンプリングして，pH 7.8，電圧100V，通電時間1分間としたほかは上記と同様な電解を行ない，Q，R，Eを測定した。

結果　pHのE，Qにおよぼす影響は非常に大きく，pH 7.0～8.2の間でpH値の増大につれ，Eは12.5mg／クーロンから4.9mg／クーロンまで低下，Qは25クーロンから66クーロンまで増大した。この間のRの変動は小さかつた。

アミンの種類によりQおよびRはかなり異つたが，Eは有意差を示さなかつた。

印加電圧および通電時間の増大にともない，QおよびRは著しく増加したが，Eの変化は僅少であつた。

室温で保存した樹脂のQ，Rは保存期間の長いものほど大きくなり，Eは次才に低下した。冷蔵庫に保存した樹脂は，Qは経時的減少の傾向を示し，Rはほぼ一定に推移，Eは漸次増加の傾向を示した。

以上の諸結果はポリカルボン酸樹脂の不飽和度，多塩基酸性など，その分子構造と密接に関連しているものと考えている。これについても言及する。

C

101～121

201～224

C101　混成電位の緩和

東京工業大学　春山　志郎

腐食電極のアノードおよびカソード反応のいずれもが活性化支配の場合は，おのおのの反応がTafel式に従がい，外部分極曲線の測定から局部分極曲線あるいは腐食電流を求めることができることはSternにより報告され広く用いられている。しかし場合によつては，アノードおよびカソード反応の片方または両方に拡散または表面反応が関与しており，厳密にはTafel式が成立しない。またこの方法は活性化支配の平衡電位系における交換電流密度の測定との類似によりおこなわれるが，混成電位系では外部電流が零の場合でも，既に正電流および負電流に関して分極されているため，外部分極曲線のTafelplotの直線部分が十分長くとれない場合が多い。

このように表面反応，拡散が関与している場合には，分極測定の時，電位あるいは電流の階段状変化に対して，電流あるいは電位の緩和現象が観測される（長時間にわたる電流あるいは電位の経時変化は電極表面構造あるいは溶液の濃度変化によると思われる。）

本報告では，混成電位にある系に階段状，あるいは正弦波の微少電位変動を与えた時の応答について考察した。解析に際し，電極反応としては，放電，拡散，表面反応が関与している場合を考慮した。解析は，電極反応の非定常解析法に準じておこなわれるが，二つの点で異なつている。すなわち，混成電位系では，アノード反応とカソード反応が異なつた反応であり，また定常において，そのおのおのに分極が起つており，拡散式は，その局部電流について解かねばならぬ点である。

結果は伝達関数を用いて整理し，それにもとづいて，混成電位の緩和現象についての考察をおこなつた。

C102　金属の不働態皮膜のインピーダンス

神奈川県工業試験所　塩原　国雄，佐藤　栄一
東北大学工学部　森岡　進

目的　金属材料の耐食性は表面皮膜の性質と密接な関係がちり，一般的には高温になると耐食性が低下する傾向があるがその温度による変化は必らずしも一様でない。本研究はインピーダンス測定によつて，H_2SO_4 水溶液中におけるステンレスおよびチタンの不働態皮膜の容量とtanδを求め，温度による変化を調べて，まずハロゲンイオン等のaggressive ionを含まないH_2SO水溶液中で温度変化による皮膜自身の性質の変化を知ることを目的とする。

方法　R－C発振器と直読型のインピーダンスブリッジおよび周波数選択増巾器を使用して，定電位直流分極下の金属のインピーダンスを測定した。試料は18－8，18－11－3Mo ステンレス，Ti，Ti－0.13Pd およびPt を用い，溶液は2M H_2SO_4を使用した。測定周波数は120cps～10Kc，測定温度は25～85°Cである。容量とTanδ の温度による変化を求め，ステンレスとチタンの表面皮膜の性質の変化を調べた。

結果　(1)　Pt の容量は温度上昇によつてほとんど変化しないが，ステンレスの容量は35°Cまではほとんど変化がなく，それ以上の温度で温度とともに連続的に増加している。またTi およびTi－0.13Pd 合金の容量は全温度範囲にわたつて連続的に増加している。これらの結果は温度上昇にともなつてチタンおよびステンレスの表面皮膜の疎化が生じていることを示している。　(2)　Pt，Ti およびTi－0.13Pd 合金のtanδ は温度上昇によつて，ほとんど変化しないが，18Cr－8Niステンレスのtanδ は温度とともに連続的に増加する。また18Cr－11Ni－3Mo ステンレスのtanδ は45°Cまではほとんど変化しないが，それ以上の温度では18Cr－8Ni ステンレスと同様に増加する。これらの結果はチタンの表面皮膜の構造変化はないが，ステンレスの表面皮膜には構造変化があることを示している。

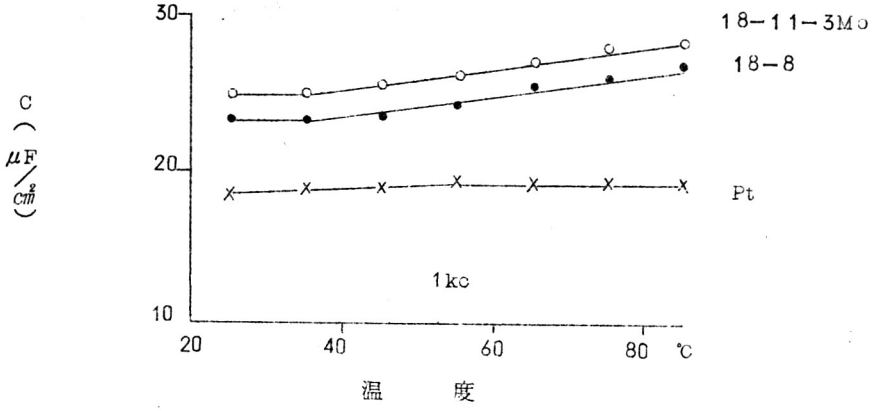


図　1.　18Cr−8Ni ステンレス鋼の容量におよぼす温度影響

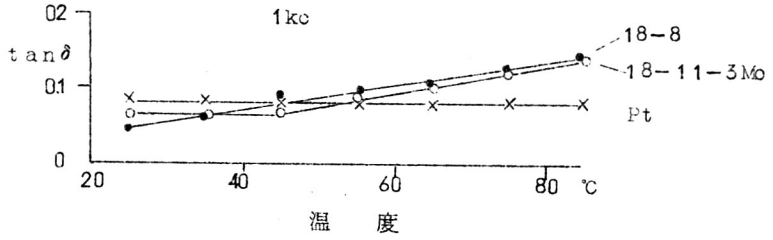


図　2.　18Cr − 8 Ni ステンレス鋼の tanδ におよぼす温度の影響

C103　鉄電極表面のエリプソメトリー
中性溶液中における酸化皮膜のカソード還元

北海道大学工学部　工藤　清勝，佐藤　教男，岡本　剛

目的　中性溶液中で鉄表面に生成するアノード酸化皮膜の厚さを光学的に測定すると，電気化学的測定から予想される厚さよりも大きな値を示す。この原因を検討する一つの方法として皮膜の厚さおよび皮膜組成に対するアノード処理電位，処理時間あるいは酸化過程に関係するその他の因子の影響を，皮膜のカソード還元挙動に注目してしらべた。

方法　試料はカルボニル鉄を用い，エメリー紙研磨後600°Cで10分間真空焼鈍し，氷酢酸＋過塩素酸電解液中で数回電解研磨して実験に供した。溶液は0.15N硼酸硼砂混合水溶液（pH＝8.47）を窒素飽和下で用いた。溶液を交換しながら所定の電気化学的前処理を施して，表面皮膜を完全に除去した鉄表面を基準とし，一定電位で一定時間アノード酸化を行ない，直ちに定電流カソード還元に切換えて，電位の経時変化を測定すると同時にエリプソメーターによつて皮膜の厚さの変化を追跡した。また，酸化過程に及ぼす光の影響および酸化後，溶液中あるいは窒素中に放置した場合の皮膜組成変化についても検討した。

結果　カソード還元曲線の3段の電位停滞に対応して皮膜の厚さも3段の変化を示すが，皮膜還元の電流効率は電流密度に依存する。同じ電流密度においては，電流効率はアノード処理電位に殆んど無関係（第1図）であるが，アノード処理時間に依存し，処理時間を長くすれば第1段ならびに特に第2段の電流効率が悪くなる（第2図）。この傾向はアノード酸化後，生成した皮膜を放置した場合にも見られる。

電気化学的には，第1段および第2段の変化はそれぞれ$\gamma-Fe_2O_3$の還元溶解，Fe_3O_4の還元とされているが，光学的測定結果からは，第1段において$\gamma-Fe_2O_3$の還元溶解だけでなく，$\gamma-Fe_2O_3$よりFe_3O_4へも還元も重畳されており，また，アノード処理時間によつて内層のみならず，外層にも構造的変化が起つているものと考えられる。

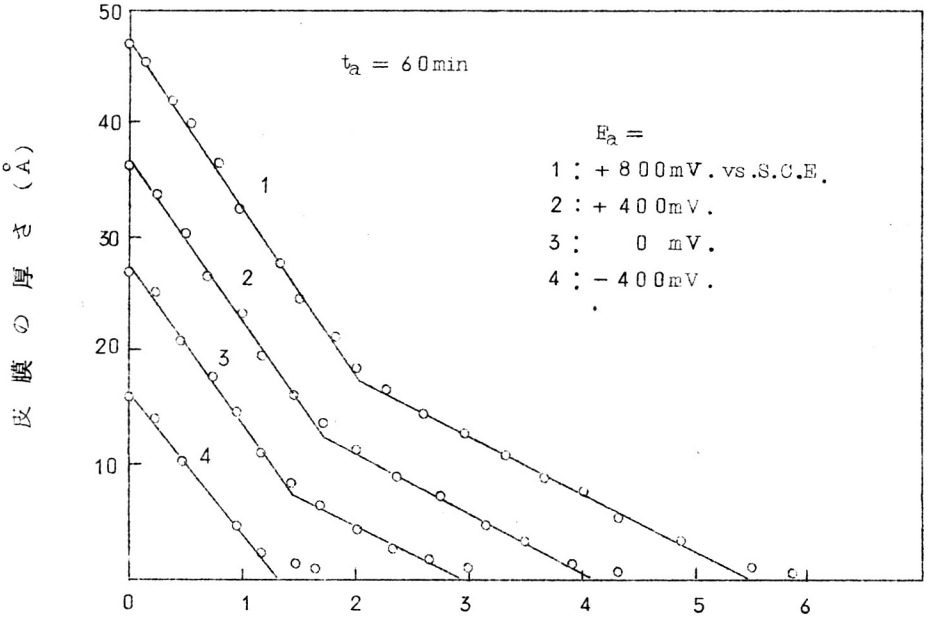


図 1. 電気量（mC/cm²）

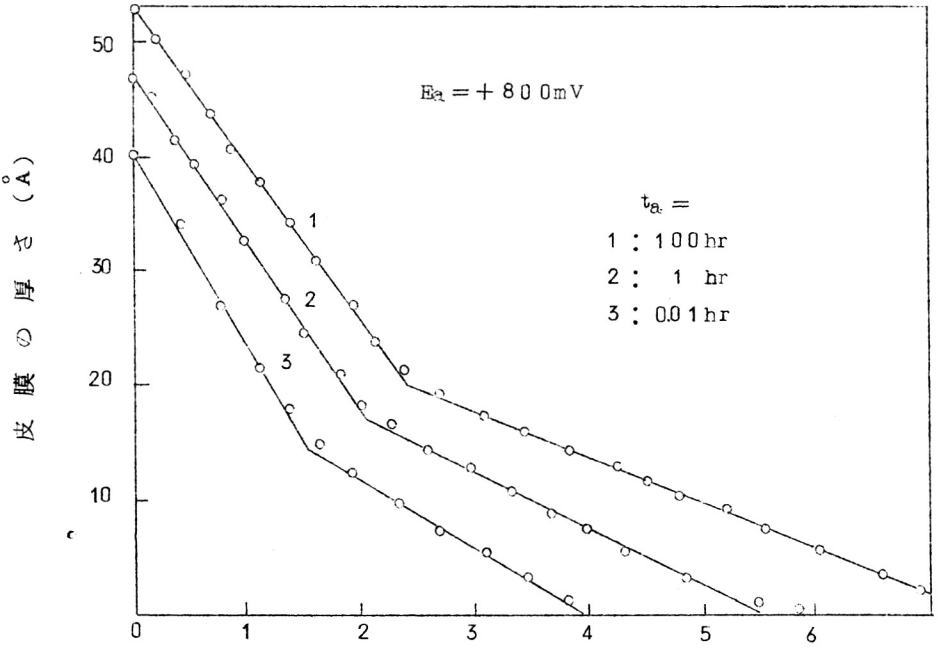


図 2. 電気量（mC/cm²）

C104　Al^{3+}イオンの加水分解速度のPHスタットによる決定

北海道大学工学部　諸住　高，大橋　弘士

目的　Al^{3+} イオンの加水分解反応は腐食防食の観点からも，水処理における凝集沈澱においても重要な問題である。しかしながら，従来，Al^{3+} イオンの加水分解反応の反応速度を測定した報告はあまり見当らないが，著者らは先に，特殊の電子管式ポテンシオスタットを利用したpH スタットによつて，一部pH 領域においてこの反応速度を測定可能であることを明らかにした。これを拡張して，pH4～9，温度30°～70°Cの諸条件下においてAl^{3+}の加水分解速度を決定するとともに，NaCl，Na_2SO_4水溶液を用いてこれにたいするアニオン効果についても検討した。

方法　H_2 ガス飽和水溶液中に比較的表面積の大きい白金網電極を浸漬して可逆性のよい水素電極として働かせる。この電位を定電位電解装置によつて一定に保つと，水溶液のpH自己調節作用が起こり，この中で金属試片をアノード溶解すると，加水分解によるOH^- 消耗に対する自己補償作用が行われる。その速度にくらべて，電極系のレスポンスが速い条件では，金属イオンの加水分解速度が電流値として直読できる。この場合のポテンシオスタットの補償電流のビルトアップにたいし解析式を与え，測定結果をこれにもとずいて解析し，種々の条件に対応する速度定数を決めた。

結果　0.5M−NaCl溶液においてAlを定電流アノード溶解した場合（iM）ポテンシオスタット電流iと時間の関係について，$\ln\{1-(i/iM)\}$たいt曲線は三つの直線部分に分れる特性が得られた。この特性は加水分解反応が$Al^{3+}+OH^- \rightarrow AlOH^{2+}$（速度定数，$k_1$），$AlOH^{2+}+OH^- \rightarrow Al(OH)^{+}_{2}$（$k_2$），$Al(OH_2)^{+}+OH^- \rightarrow Al(OH)_3$（$k_3$），という三過程からなる逐次反応で進行するという近似的なモデルであらわされることを示している。それぞれの直線部分の傾きから各段階の速度定数を試算するとおゝよそ$k_1 \approx 10^8$，$k_2 \approx 10^7$ $k_3 \approx 10^6$ $M^{-1}min^{-1}$という値になつた。pH4 ないし9および温度30ないし70°Cの範囲ではこれらの値はあまり大きな変化がないことがわかつた。同じNaCl 水溶液に0.1M程度の$SO_4^{=}$ イオンを共存させた場合にはこのような三段階の曲線は得られず，Al^{3+} の加水分解反応は$Al(OH)_{2.5}$程度の量論組成まで一段で進行するという結果が得られた。以上の

速度因子の他に加水分解の初期平衡組成にたいするアニオン，pH，温度の影響についても二，三の知見を得た。

C105　HF−H_2O系におけるニッケルの陽極挙動

京都大学工学部　渡辺　信淳，張　泰雄，中西浩一郎

1) 液体フッ酸中における電解フッ素化反応におけるニッケル陽極挙動について，最近N.Hackermanら[1]による研究があり，彼らは多孔性のフッ化ニッケル膜に吸蔵されたフッ素によつてフッ素化反応が起るものと考察している。本研究はニッケル陽極皮膜の生成とその変化の過程，およびフッ素発生反応について，さらに詳細に検討することを目的とする。

2) 所定の水分を含むフッ酸溶液中に，電極として2枚のニッケル板を挿入し，水素電極を基準電極として，クロアンペロメトリー，定電位電解法によつて陽極電流密度の変化を観測し，又シンクロスコープによつて陽極電位の崩壊曲線を求め，その結果から電極反応を考察した。また，ニッケルをフッ素により直接，化学的にフッ化した電極についてもその陽極特性を調べ，比較検討した。

3) 0〜3vの間で電位を走査した時の測定結果を図1に示す。400mv 付近にあらわれるピークの高さは，走査速度の減少とともに低くなり，又水分が多いと高い。陽極電位の低い領域（100mv〜300mv）の定電位下における電流密度の経時変化をとると，水分の少ない場合（1wt%）には電流は除々に減少して数μA／cm^2になるが，水分が多くなるとともに定常電流値も増大する。たとえばH_2O 53wt%，陽極電位300mv では52mA／cm^2となつた。この際陽極の重量減少量から，陽極溶解に関与した電気量を計算すると，それは全電気量の約95%になつた。

陽極電位の比較的高い領域（1〜3V）間では水の濃度にかかわらず陽極電流密度は非常に小さく，数μA／cm^2〜数百μA／cm^2 の値をとつた。以上のことから図1に示されているようなピーク電流は，ニッケルの酸化皮膜の生成とその変化によるものと考えた。

図2にフッ素発生領域において求めたクロノアンペロメトリーの一例を示す。曲線3（上

昇）と4（下降）を比較すると，5～6Vの領域では，下降曲線（4）の方の電流値が高くなつているのは興味深い。このような現象は定電位下における電流の経時変化においても観察され，たとえば陽極電位5Vでは，10分後の電流密度は22mA／cm^2，50分後で38mA／cm^2，100分後で54mA／cm^{2}と緩慢に上昇した。

3V以上の領域ではフツ化ニツケル膜の生長とフツ素発生が同時に起つており，電流の変化はフツ化ニツケル膜の変化と関連するものと考えた。

文　献

1) N.Hackerman, E.S.Snavely, JR, L.D.Fiel,
Electrochem.Acta. 12, 535(1967)

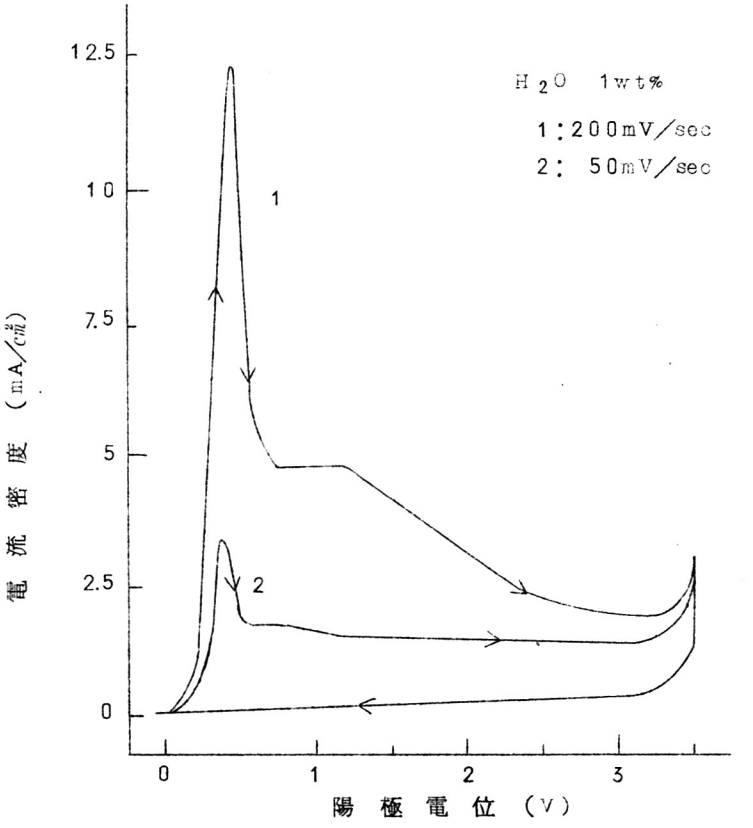


図 1. クロノアンペロメトリー（I）

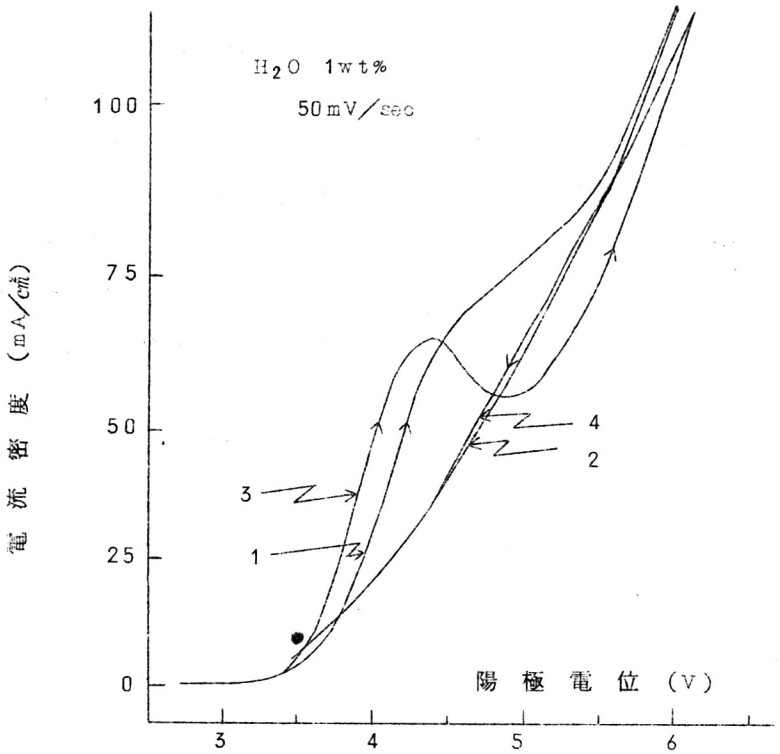


図2. クロノアンペロメトリー(Ⅱ)1.2.3.4は走査順序を示す

C106 中性溶液における鉄不働態皮膜の電位経時変化

東京工業大学 小倉興太郎，春山 志郎，長崎 久彌

目的 硫酸溶液中で電気化学的に不働態化した鉄が外部電流を切ると自然に活性化する。その際，鉄の電位を追跡するとある特定のところで停滞の存在することが知られている。しかし，この電位挙動の溶液側の陰イオン種による寄与に注目した研究は少ない。そこでわれわれはホウ酸－ホウ砂溶液中にて鉄不動態皮膜を生成し，溶液を交換して種々の溶液に自然放置させ，電位の経時変化を測定して電位規制反応を検討した。

方法 不働態皮膜の生成はポテンショスタットにてpH8.41のホウ酸－ホウ砂溶液にておこなつた。一定時間酸化後溶液を種々のpHのホウ酸－ホウ砂溶液，ホウ砂－硫酸溶液または硫酸ナトリウム－水酸化ナトリウム溶液に交換して開回路における電位の追跡をおこなつた。電位の測定はカロメル電極を照合電極とし入力インピーダンス$10^9\Omega$の前置インピーダンス変

換器を置き記録計にておこなつた。ある一定時間経過後，溶液を再び pH 8.41のホウ酸－ホウ砂溶液に交換して残存する不働態皮膜を陰極還元した。自然放置時における溶解鉄イオンおよび陰極還元による溶出鉄イオンはオルソフエナンスロリンを発色剤とする吸光分析によつた。溶液の pHは中性領域とし，室温，窒素飽和条件でおこなつた。

結果 (1) いずれの溶液においても電位は時間の平方根に比例して降下し（$\triangle E=k\sqrt{t}$），ある静止電位に達する。静止電位が−500mV（vs.SCE）より貴であれば自然放置時に皮膜の溶解はない。

(2) 自然放置時において不働態皮膜は常に減少し，その減少量は時間の対数に比例する。（$\triangle w=a+b\log t$）

(3) 不働態皮膜の減少速度は電位降下速度の平方に比例する。そのときの比例定数は溶液の種類に依存する。

(4) 静止電位は混成電位であり $\gamma-Fe_2O_3$ の Fe_3O_4 への還元反応と Fe の Fe_3O_4 への酸化反応によるものである。

C107 中性溶液中における低合金鋼の腐食

住友金属工業（株）中央技術研究所　室谷　幸成
北海道大学工学部　柴田　俊夫，佐藤　教男，岡本　剛

目的 金属表面に銹が形成される系における腐食は，耐候性の問題と関連して重要な研究課題である。本報告においてはCu を添加した鋼種について，Na_2SO_4 および NaCl溶液中での皮膜形成反応を調べた。

方法 円柱型の回転電極を用い，0.1M−Na_2SO_4 および 0.1M−Nacl 溶液中でカソード分極曲線，カソード還元曲線を測定し。又，表面に付着した銹をクエン酸アンモニウム溶液で剥離し，その中に含まれるFeの量，および溶出したFe の量を比色定量により求めた。

結果 (1) カソード分極曲線の時間的変化を測定し，酸素の還元電流（i_c）を求めた。$1/i_c$ は皮膜表面における酸素に対する反応抵抗に比例するが，これを図1に示したように $\sqrt{t}$ に対してプロットすると，4時間以内はほぼ直線によつて表わすことができる。すなわち反応抵抗

は放物線型の増大を示している。

(2) 一方，全腐食量を測定したところ，Na_2SO_4，Naclのいずれの溶液中においても，初期においては時間に対して放物線型となるが，4時間以降はほぼ直線的な増加を示し，Cu添加の影響は殆んど認められない。しかしながら図1の結果から予想されるように，Cuを添加した場合には蓄積皮膜量が著しく減少することが明らかとなつた。Cuは蓄積酸化物の溶解を促進していると考えられる。

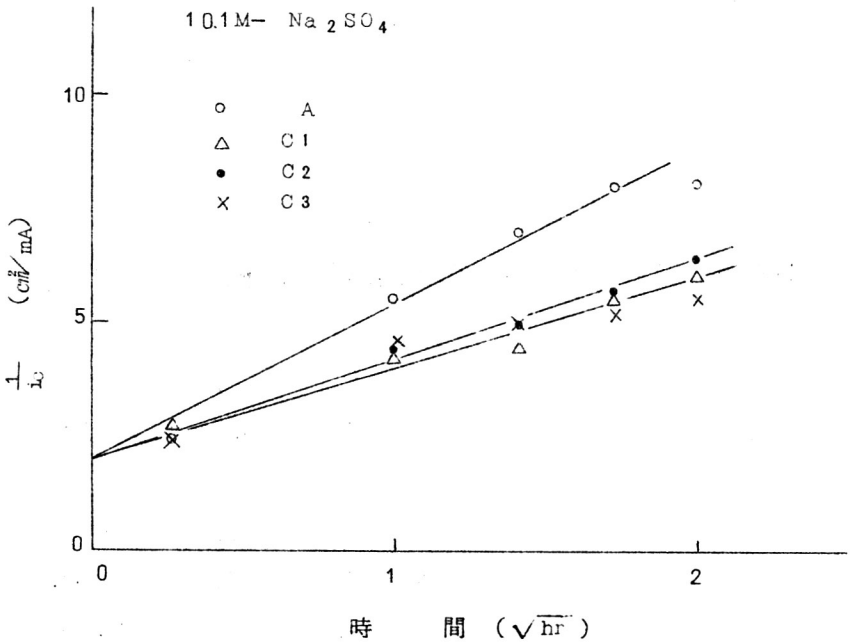


図 1.

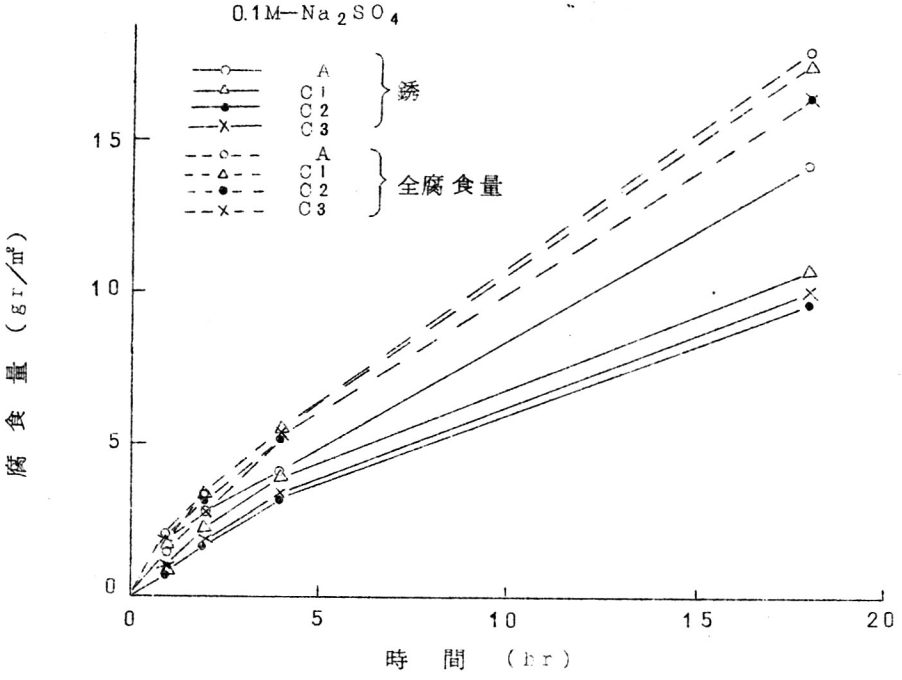


図　　2.

C108　不働態化ステンレス鋼上における過酸化水素の還元挙動

北海道大学工学部　柴田　俊夫，斉藤　功夫，岡本　剛

目的　我々は酸性溶液中における18−8ステンレス鋼の不働態被膜の構造に対して，結合水の存在に対応した活性点を考える不均一構造モデルを与えた。本実験は被膜成長過程，ならびに被膜成長に伴う化学反応活性の変化を過酸化水素の還元反応を例として解析し，上のモデルの適合性を検討することを目的とした。

方法　ステンレス鋼電極について，1N H_2SO_4 および1N $HClO_4$ 溶液中における不働態被膜成長速度（i_a）を，定電位法を用いて測定した。また鋼電極上に不働態被膜の成長しつつある過程における過酸化水素の還元反応電流（i_c）は，予め測定しておいた i_a と，外部電流（i_{ex}）とから，$|i_{ex}|=|i_a+i_c|$ の関係を用いて求めた。

結果　定電位に設定された後，i_a は $i_a = a t^{-n}$ なる関係に従つて時間とともに減少する。定電位となるまでの初期過程（$0 < t \leqq t_0$）に流れた電気量Q（$= Q_0 + \int_{t_0}^{t} i_a dt$）を求めると，$i_a$ との間に $i_a = b \exp\{-\alpha(Q - Q_0)\} = b \exp(-\alpha q)$　(1) なる関係が認められる。ここでbおよびαは電位に依存する量である。とくにαは電位の指数函数として表わされ，1N $HClO_4$ 中においては不働態電位域の全電位域にわたつて単一の関係を示すが，1N H_2SO_4 中においては0.4Vを臨界電位として二つの電位域（A，B）に分けられる。（図1）また過酸化水素の還元電流はi_aと同様 $i_c = a' t^{-n'}$ なる関係に従つて時間とともに減少する。図2に示したように i_c は i_a に対応して減少するが，1N $HClO_4$ 中においては，全電位域にわたつて，1N H_2SO_4 中においてはA電位域において　$i_c \sim i_a^{1/2}$　(2) なる関係が成立する。

(1)式については不働態被膜の成長が被膜蓄積とともに減少するアノード活性点（$N = N_0 \exp(-\alpha q)$）において進行すると考える機構によつて説明することができる。また i_a の減少とともに i_c が減少する事実は，被膜成長におけるアノード活性点がカソード反応に対する活性点ともなつていることを示すものである。

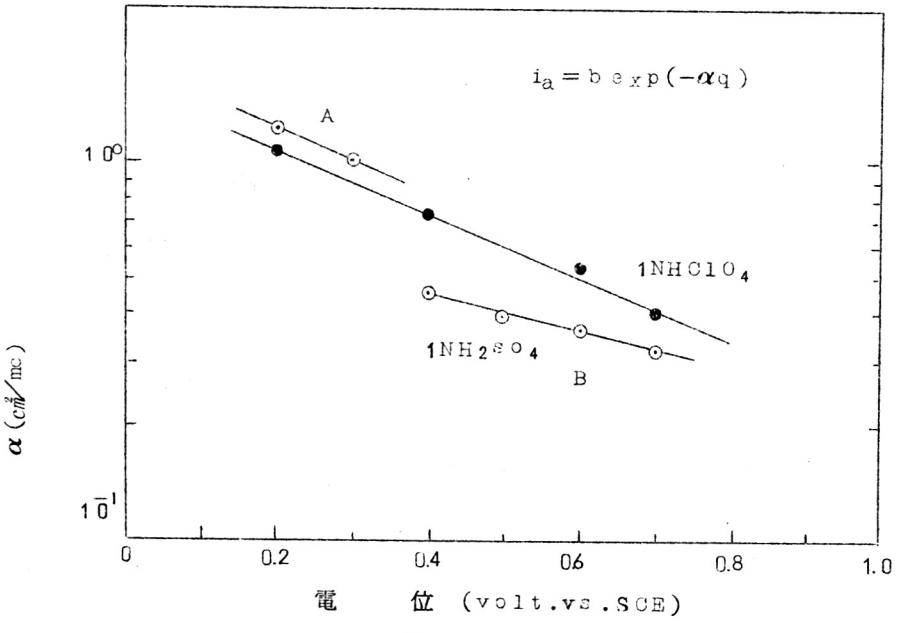


図　1.

C108
C109
C110

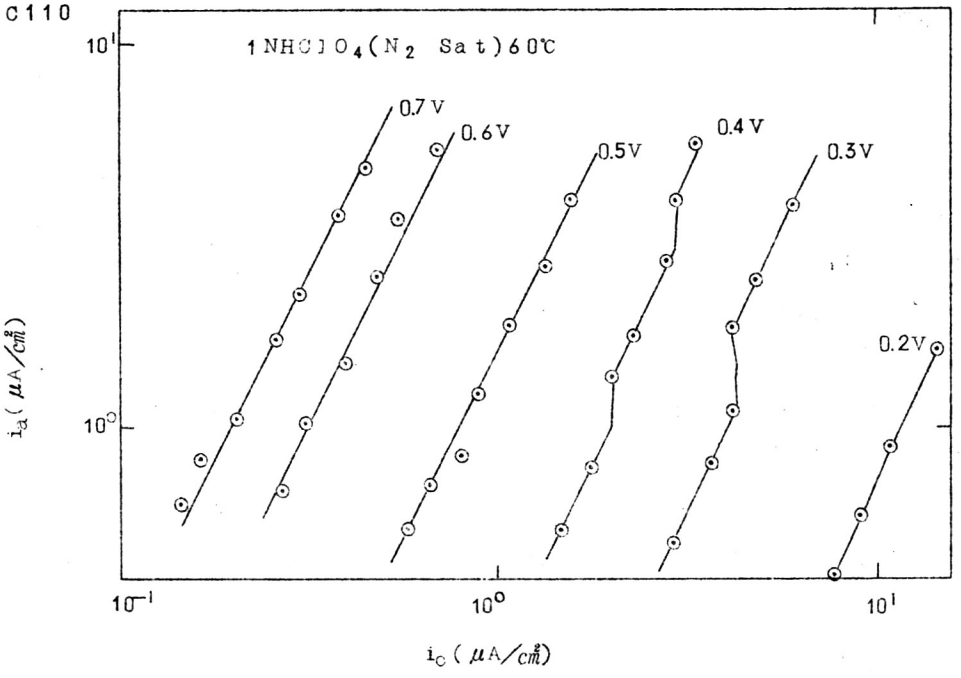


図　　2.

C109　　中　　止

C110　人工ピットによるステンレス鋼の孔食生長過程の研究

味の素(株)中央研究所　鈴木　紹夫，北村　義治

目的　孔食は発生と生長の二段階過程より成ることが知られている。したがつて孔食の研究は両者を分離して行う方が合理的である。孔食に関する研究は近年数多くなされているが，これを明らかに分離して検討しているものは少ない。また強いて分けるなら，発生過程に関する

ものが生長過程に関するものよりも多いと言える。

一方，現実の問題として，たとえば化学装置の孔食を考える場合，寿命に直接影響するのは生長過程であり，これの定量的検討が望まれている。

本報は人工エピットによつて中性塩化物水溶液中のステンレス鋼の孔食生長過程を電気化学的に検討したものである。

方法 試料はオーステナイトステンレス鋼（SUS 28，SUS 33，18Cr−16Ni−5Mo）で市販の2mm の板より15mmφの円板状に切り出し，これを2枚，間に0.2mm厚のテフロンシートを介して重ね合わせ，テフロン製ホルダーに固定する。表側の試片には1mmφの穴を貫通させ，裏側を孔食試片とし，それぞれ独立にリード線を取り出して電気化学測定に供する。

溶液は5％NaCl，実験は70°Cにて行う。ピットは1〜2mAのアノード定電流で十分生長させ，溶液を更新して各種測定を行う。実験はピット内部の電位，分極特性，外部との短絡電流の測定などを行う。

結果 a） 生長過程にあるピット内部の分極特性は外部とは著しく異なり，中性塩化物中にもかかわらず，むしろ塩酸中のそれに近い。

b）孔食生長速度はピット内部の液性変化の程度によつて異なり，外部との液の交換が行われにくいと著しく速くなる。例えば試片の向き，溶液の流動状態などによつて変化し，上向き水平静置の場合が垂直攪拌の場合より大きい。

c）この条件でのピットの定常生長速度は約10^2〜10^3 $\mu A/cm^2$ である。

d）Moの耐孔食性への役割は，その多くが孔食生長速度を低減化することにあると云える。

C111 Fe−Cr合金不働態皮膜に及ぼすpHの影響

東京工業大学 奥山 優，春山 志郎，向 正夫

Fe−Cr合金が10〜20％Crの含有で急激に耐食性を向上させることは，既往の多くの研究より明らかであり，この解釈を巡り酸化皮膜説，酸素吸着説などの立場から議論されてきたが，究極にはCr含有量と溶液側の因子によつて決まるものである。著者らは，既に不働態皮膜構

造を解明する目的から前者の因子すなわちCr含有量と皮膜構造との関係を検討して，5～30%Cr合金では不働態皮膜に化学構造上の本質的差異はなく，皮膜表面のCr組成の著しい偏移がある事実を明らかにした。この報告では，後者の因子として溶液側をとり上げ，単純な系としてホウ酸－ホウ酸ソーダ溶液の pH を変えて，不働態皮膜の組成の変化を陰極還元法により追求した。

試料は5～30wt %のCr含有率の合金5種で，エメリー紙（1500）で仕上げ，トリクロルエチレンで脱脂した。実験はすべて定電流法で行なつた。先ず試料を pH8.39の溶液で充分還元した後，種々の pH溶液中で，30μA／cm^2 の陽極電流を電位が＋500mV（vs.S.C.E.）に達するまで流して不働態化させ，次に液を交換して，電流密度10 μA／cm^2 で陰極還元を行ない，その時の電位の経時変化を記録計により記録した。陰極還元の際は全て pH8.39の溶液を用いた。溶液は0.15Nホウ酸と0.15Nホウ酸ソーダとを適量混合し，4種の pHを調製した。溶液は精製N_2 ガスで脱酸素し，実験はN_2気流中で行なつた 実験後の液についてFe^{2+}，Cr^{6+} を吸光分析で定量した。照合電極は飽和カロメル電極で，温度は25±1°Cとした。

結果 (1) いずれのpHの溶液においてもCr成分の酸化，還元は認められなかつた。

(2) 酸化皮膜量（Q_a^*）はCr含有率に依存するが，酸化時の液のpHには依存しない。

(3) 皮膜中のFe_3O_4 量は全試料についてpHが大きくなると減少する。

(4) 皮膜中のγ－Fe_2O_3量は，pHが大きくなると増加するが，Cr含有率10～16%以上で急激に減少し，pHの大きい程その傾向が著しい。

(5) 酸素過剰量（Q_R）は，pHに関係なく，Cr含有率にのみ依存する。

この報告では，電解研磨（20：1酢酸－過塩素酸浴）した面について，pH 8.39のホウ酸－ホウ砂溶液中の酸化，還元の分極繰返し実験を試みた。その結果，

(1) 初期にはCr酸化物の酸化，還元は起こるが，繰返しが増すと酸化，還元の挙動は消滅し，最終的に安定なある種のCr酸化物が残る。

(2) この初期のCr酸化物は，気相中で生成されるCr酸化物とは明らかに異なつた酸化物である。

C112　加速腐食試験溶液中における クロムメッキのカソード挙動

大阪府立大学工学部　古川　直治，巻幡　和正，林　忠夫

目的　銅－ニッケル－クロムメッキ系のクロムメッキ層と素地金属とのあいだで起こる接触腐食機構を明らかにするために，加速腐食試験溶液中における二，三の酸化剤の，クロムメッキ表面での還元反応を，メッキ条件とメッキの性質について検討した。

方法　カソード反応は，定電位定常法ならびにポテンシャルスイープ法によつて測定し，試料の表面状態は，光学顕微鏡によつて観測した。試料は，圧延銅板上にクロムメッキを行なつた後，銅をはく離した厚さ100μのクロムメッキの箔およびこの上にさらに10μのクロムメッキを行なつたものを用いた。クロムメッキは，CrO_3 100～400g/l，H_2SO_4 0.5～4g/lの組成の浴を用い，20～90°Cの温度範囲で行なつた。なお，マイクロクラック　クロムメッキは，Na_2SeO_4を添加した浴からメッキした。分極測定の電解液は，硫酸イオン濃度0.5M/lの溶液（pH=1～8）中に第二鉄，第二銅および塩素イオンを含む溶液を用いた。

結果　図に，$H_2SO_4+K_2SO_4$（SO_4^{2-}，0.5M/l，pH=1）中の第二鉄イオンおよび第二銅イオン（10^{-2}M/l）の，クロムメッキ表面における還元反応の分極曲線を示した。測定の前処理として，酸化剤を含まない電解液中で，メッキ温度と同一の温度において，表面皮膜のカソード還元を行なつたが，メッキ後空気中に放置し，前処理を行なわない試料では，図のように還元反応が起りにくいことがわかつた。また，マイクロクラッククロムメッキの表面での酸化剤の還元電流が，比較的貴な電位領域において，クラックフリークロムメッキの場合より大きいことが認められる。前報の結果から，クロムメッキの浴温度が低い場合，メッキ中への水素の共析量が多く，表面のクラックの密度が高くなり，逆に浴温度が高い場合，純度が高くクラックの少ないクロムメッキが生ずることがわかつたが，このようなクロムメッキの性状が酸化剤の還元反応に影響を及ぼすものと考えられる。また，マイクロクラッククロムメッキでは，表面の不働態化が遅れるため，このような表面の欠かん部でおこる還元反応は，クラックフリークロムメッキに比べ反応が起こりやすくなるものと考えられる。

C112
C113

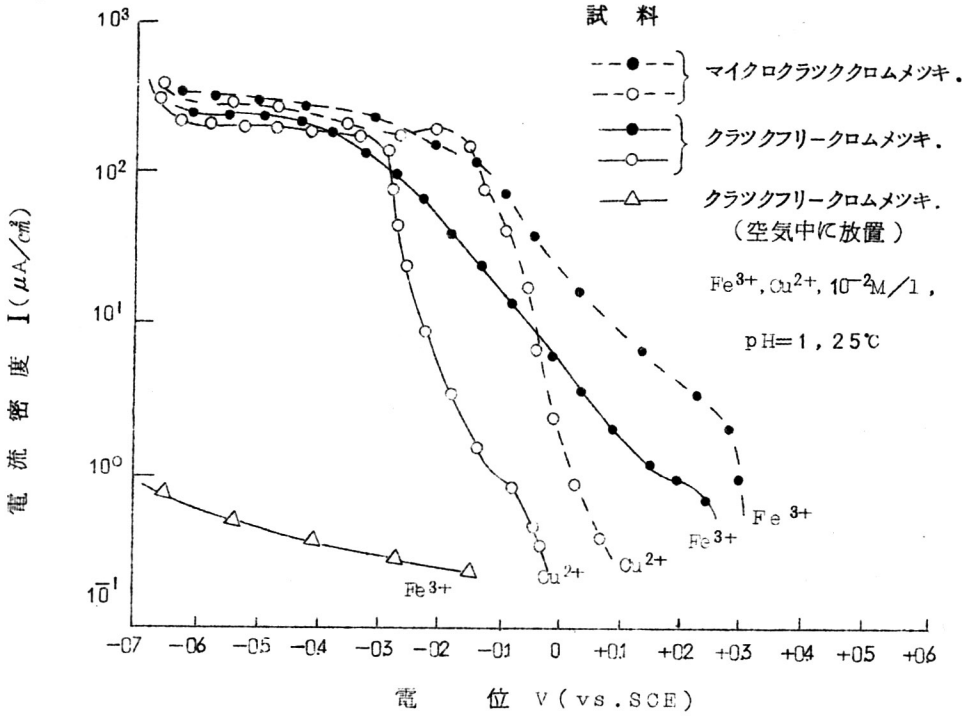


図 1. クロムメツキ表面における還元反応の分極特性

C113 銅－亜鉛合金の熱電池腐食

慶応義塾大学工学部 平島 碩，岸 富也
永井 隆，武井 武

目的 筆者らは合金の熱電池腐食について基礎的研究を行う目的で，まず広く用いられ，かつ腐食に関する研究も多く行われている銅－亜鉛合金を選んだ。成分元素のうち銅の熱電池腐食に関する研究は筆者らによつてすでに行われているが，亜鉛に関する研究は報告されていないので，亜鉛の熱電池腐食状況をまず検討し，次いで銅亜鉛系のα固溶体について実験を行い，自然腐食と熱電池腐食との関係を明らかにした。

方法 各種の水溶液中における亜鉛の自然電極電位，分極曲線，腐食速度を25～85°Cの

範囲で測定した。続いて2種の銅亜鉛α固溶体を作製し，同様の測定を行なつた。この結果に基いて熱電池模型を構成し，熱電池電流と腐食量の測定を行つた。

結果　亜鉛の酸性溶液中における自然腐食時の局部アノード反応は，塩素イオンを含む場合は$ZnCl^+$，含まない場合はZn^{2+}としての亜鉛の溶解，局部カソード反応は水素ガスの発生であり，自然電極電位の温度依存性は小さいことが明らかになつた。この結果この系では熱電池腐食の影響は小さいものと推定された。

銅亜鉛α固溶体の酸性塩化物水溶液中における自然電極電位の温度依存性はかなり大きく，高温で電位は卑になる。この依存性は銅のそれに類似である。

この溶液中における自然腐食の初期には脱銅現象が認められる。しかし定常状態での局部アノード反応は$CuCl_2^-$，$ZnCl^+$としての合金の溶解，局部カソード反応は溶存酸素の還元であり，銅または亜鉛の選択的溶解は見られない。熱電池が形成された場合もこの反応は変らないと推定された。

熱電池が形成された場合はカソードとなる低温極の分極が大きく，低温極の面積を十分大きくすることによつて熱電池電流が定常的に流れる。このとき熱電池アノードとなる高温極の腐食量は増加し，低温極の腐食量は減少し，それぞれ自然腐食量との差は，自然腐食量の大きさと同じ程度である。したがつてこのような状態ではこの合金の腐食に関しては，熱電池腐食の影響を考慮する必要がある。

C114　中性水溶液におけるジルコニウムの不働態皮膜形成とハロゲンの影響

北海道大学工学部　諸住　高，森谷　誠，大橋　弘士

目的　ジルコニウム系材料は原子燃料被覆材として使用されているが，使用条件下においては不働態を保持してすぐれた耐食性を発揮し，燃料再処理の際には活性態として容易に溶解できるという一見相反する腐食特性が要求される。本研究においてはNH_4NO_3をベースとする中性水溶液において，ジルコニウムの不働態皮膜の成長過程とこれに対する共存ハロゲンイオ

ンの影響について電気化学的方法によつてしらべ，この金属材料の不働態，活性態間の転移を支配する環境条件因子の影響を検討するための知見を得た。

方法　試料として酢酸－過塩素酸浴中で，電解研磨した原子炉級のジルコニウム板を用い，0.001ないし1M程度のハロゲンイオンF^-，Cl^-，Br^-，I^-を添加または添加しない1M NH_4NO_3 溶液中で過渡定電位ならびに定電流分極特性を観測し，試料表面の観察結果と対応をしらべた。

結果　ハロゲンを無添加の溶液においては定電位分極条件のもとで，電流密度iと時間tとの間に$i = at^{-1}$という関係が成立した（aは設定電位に依存する）。ハロゲンを添加した場合は初期にはこれと全く同様の経過を経るが，ある遅延時間を経たのち，孔食などを発生して逆に電流が時間的に増加するという傾向がみられた。この現象があらわれるためにはハロゲンイオンの種類によつてある特有の添加濃度および限界電位（孔食電位）があることが認められたので，定電流分極法を用いて孔食電位とハロゲン添加濃度との関係を求めた。その結果によれば孔食電位は一般にCl^- Br^-，I^-の順序で貴の電位位置に存在した。定電位分極時における孔食発生後のiとtとの間に3乗則がほぼ成立する場合もあるが大部分の場合はこれに従がわない。また，発生する孔食の幾何学的形状も条件によつて球状になる場合とそうでない場合があつた。F^-イオンはとくに特異な挙動を示し，かなり低濃度で不働態破壊作用を示し，明確な孔食を形成しなかつた。また，分極条件によつては緩周期の電流または電位の振動現象を示した。不働態，活性態転移にたいし一般に低濃度のハロゲンイオンとNO_3^-との競合作用が認められる。このF^-イオンの特異な作用についてもこれと関連があるかもしれないので目下検討中である。

C115　バナジウムの陽極挙動

慶応義塾大学工学部　岸　富也，武井　武
アーヘン工科大学　ローランド　カンメル，ヘルムート　ウインターハーガー

目的　バナジウムの腐食に関する研究は比較的高純度の金属が得られるようになつた1950年代に始まつたが，その報告は少なく，個々の腐食環境における耐食性については測定がなされているが，未だ明らかにされていない点が多い。

本研究においては，バナジウムの水溶液中の陽極挙動を明らかにする目的で，種々の溶液中での自然電極電位，分極曲線，溶解量などを測定し，これらの結果に基き，Pourbaixらの$V-H_2O$系電位－pH図と対応させながら，各pH域における反応過程を究明した。

方法　電極として用いたバナジウムの純度は99.4～99.9％で，その表面処理はH_2SO_4浴を用いた電解研磨法に依つた。水溶液には主にpH 1～13のpH緩衝溶液を用い，分極曲線は定電位法によつて測定した。

結果　自然電極電位はpH 6と7の間で急変し，酸性域においては2価と3価のバナジウムイオンの間の反応，塩基性域では3価の酸化物の関与する反応が自然腐食反応の主反応と推定された。

分極曲線はほぼpHの全域にわたつて二段の溶解過程を持つ。各々の過程における溶解のイオン価数は，酸性域では第一段目で3価，第二段目で4価，pH7～11では両段階共に4価，pH12以上では5価である。これらの各過程について，分極曲線，およびそれに対する溶液中のイオンの影響などから各pH域での反応過程を考察した。

さらに，酸性域において，分極挙動に顕著な影響のあるフッ素イオンを含む溶液中での腐食挙動を検討した。

C116　塩素イオンを含む水溶液中におけるPdの陽極挙動

慶応義塾大学工学部　丸山　勝昭，山本　博信
永井　　隆，武井　　武

目的　Pdの水溶液中における腐食，陽極溶解，不働態化などの挙動に関して，pHならびにpClを因子とした場合については既に報告したが，本報では特に一定のCl^-イオンを含んだ系におけるPdの陽極挙動を広範囲のpHについて調べ，それらの結果をCl^-イオンを加味したE−pH図を考慮して検討した。

方法　溶液としてpH0〜12のNH_4Cl，H_2SO_4，Na_2SO_4，NaOH（ただしCl^-およびSO_4^{2-}イオンをそれぞれ1M）混合溶液系を用い，25°Cにおいて測定を行なつた。自然電極電位の測定にはK型電位差計を用い，陽分極にはポテンシオスタットを用いた。照合電極としては甘汞電極を用い，Pdの活性溶解域での腐食状況は金属顕微鏡により調べた。

結果　測定されたPdの自然電極電位を熱力学的数値から演者らが作製した$Pd-H_2O-Cl^-$系のE−pH図に挙げるといろいろな現象が説明された。すなわち，酸性から中性域にかけて自然　電極電位はpHに無関係にほぼ一定な値を示し，E−pH図上の$Pd/PdCl_4^{2-}$の領域にある。アルカリ性ではpHに依存し，Pd/PdO系反応に支配されるものと推定される電位を示した。

陽分極挙動の観察からは，作製されたE−PH図から予想された通り，Pdの活性溶解を示すpH範囲がCl^-イオンを含まない場合に比べ著るしく増大し，化学量論的な2価の錯イオンとしての溶解反応が$pH<7.6$において認められた。$pH<7.6$ではPdの陽極溶解は認められず，印加電圧の増加とともに段階的な表面の酸化過程がみられた。

これらの結果は$Pd-H_2O$系にCl^-イオンを添加することによりPdの腐食領域が著るしく拡大されることを示すE−pH図を実験的に確かめたものであり，Pdの電解採取などへの応用分野に示唆を与えるものと思う。

C117　高温塩酸中における白金，ロジウムおよび白金イリジウム合金のアノード溶解について

横浜国立大学工学部　小田島寿男，高橋　正雄

目的　食塩電解用の耐食電極としての貴金属の特性を高温の塩酸中でのアノード分極特性から検討した。

方法　試料はPt，Pt−Ir（30W／o），RhおよびPdの径1mmの表面積0.5cm^{2}の線で，6mHClおよび5mNacl，pH0〜2を電解液とし30°〜90°Cにわたり電位走査法でそれぞれの環境下での各金属のアノード分極特性を測定した。

結果　図1は，Pt，RhおよびPdのH_2O系の平衡図に対し配位子として〔Cl^-〕=5g・当量／ℓを考えたM−H_2O−Cl^-系の断面図であり，これから各金属ともに酸性領域は腐食域であり，不働態化したとしても大きな溶出電流が予想される。Pdはこの予想のとおりのアノード溶出を示し，食塩電解用の耐食電極としては，そのままでは利用することができない。しかし，PtはpH1，50°C位までの環境では目立つたアノード溶出を示さず平衡図の予想を裏切つている。しかし，図2(A)のように6mHClの90°Cでは，ABと相当に溶出し，Cで酸化層生成によるわずかな停滞を示し，Dへと溶出と塩素発生を行う。ABCの溶出は熱王水中の，Ptの溶解に相当する。このPtに30W／oのIrを合金化すれば，EFGのように溶出は抑制されHの塩素発生となる。熱王水にも侵されぬRhの特性は，IJKと溶出がはじまり，これはPtより卑な電位から溶ける点で平衡図の予想に従つている。しかしLでRh_2O_3を生成して，不働態化し，これが安定なためMでは溶出はほとんど停止して，NOと塩素発生となる。これから，卑に電位走査を行うとLより卑でも不働態化しており，図2（B）に示すように，0.5V（SCE25°C）から次第に還元されてふたたび活性溶解を示すようになる。Rhが熱王水に溶けないのは，この不働態域にあるためで，もしRhを溶かそうとする場合は，Lより卑な電位にする必要があり，交流の重畳とか，HNO_3以外の試薬が選ばれる。PdはPQと予想通りの溶出を示している。このようなアノード溶解特性から，各貴金属が還元状態から出発して，不働態化するまでの溶出と不働態化膜の安定性を緻密さ反応性および還元され易さをとおして検討することができる。耐食電極としては，さらに高い電位での不働態化膜の安定性もより重要で，チタニウムをこれらの貴金属で被覆した場合に，その複合技術が理想的である場

合は，ここで検討した貴金属母材の耐食性によつて決まる限界まで，その電極の耐久性は昂上するはずであり，これらの目標を示している。

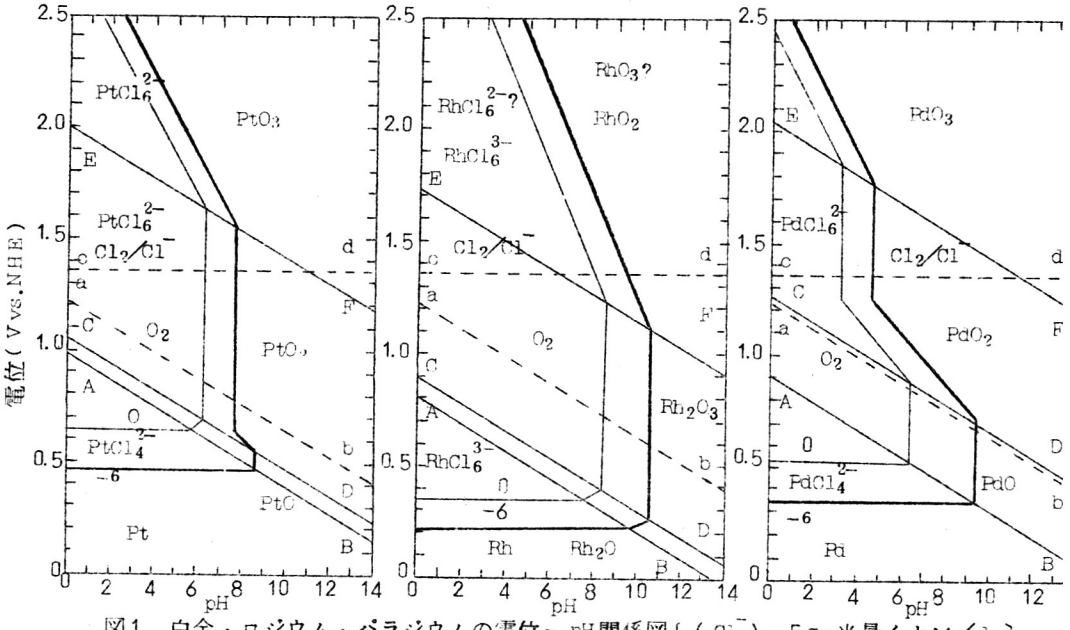


図1　白金，ロジウム，パラジウムの電位－pH関係図（（Cl^-）＝5g・当量イオン／l）

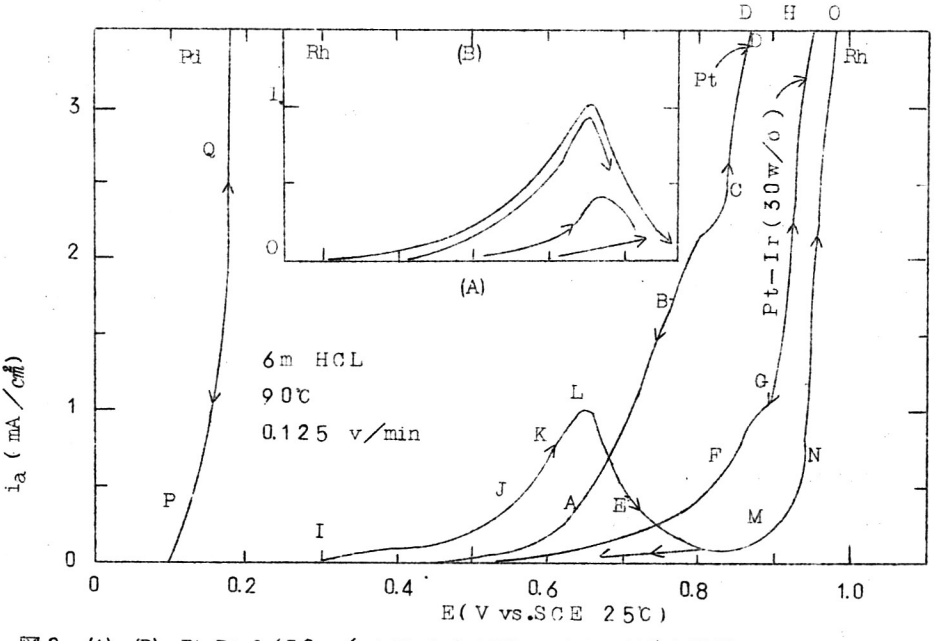


図2　(A)，(B)　Pt，Pt-Ir(30w/o)，Rh および Pd のアノード分極特性 6mHCl，90℃

C118　黄鉄鉱溶解反応活性点の電気化学的，結晶化学的考察

北海道大学工学部　永井　忠雄，木内　弘道

目的　酸化物溶解に関しEngellが提案した電気化学的解釈を黄鉄鉱の溶解反応に適用し，溶解面のミクロな形状と関係づけて反応活性点の性質を考察した。

方法　黄鉄鉱（FeS_2）を175℃，Po_2：20atm，1N−H_2SO_4 中で加圧浸出し，電子顕微鏡により観察した。試料面には数μのピラミッド状蝕丘が密生し，この蝕像を構成している4面は光学測角により｛１１１｝面と決定された。また，黄鉄鉱電極を常温でカソード分極すると，｛１００｝面が蝕像の一部に観察された。

結果　(イ)　黄鉄鉱の酸素加圧浸出反応は次のごとく考えられる。（硫酸生成反応は便宜上除いた。）

$$_1Fe^{2+} \longrightarrow {}_2Fe^{2+} \qquad (1)$$

$$_1S_2{}^{2-} \longrightarrow 2\,{}_2S^{o} + 2e \qquad (2)$$

$$O_2 + 2H^+ + 4e \qquad 2OH^- \qquad (3)$$

FeS_2 は近似としてNaCl型結晶格子にFe^{2+}，$S_2{}^{2-}$として存在し，その結合には多少のイオン性が含まれるものとした。(3)のカソード反応に組合されるアノード反応は(2)で，(2)と(1)は結晶組成に応じた化学量論的関係を保持している。Engellの手法に従い，(1)と(2)の反応は電気化学反応として取扱うことが出来，各分担反応の速度定数の比は電位の函数として変化し，定常状態では結晶表面における両イオンの化学ポテンシャルは電位により規定されると考える。このとき，化学ポテンシャル変化の物理的意味をミクロ溶解面の結晶学的な面指数の変化と解釈し，かりに(2)の反応が律速であるとすると，黄鉄鉱結晶においてS_2^{2-}の化学ポテンシャルを最大にする面である｛１１１｝面が出現することを説明出来る。

(ロ)　また黄鉄鉱はカソード分極により硫化水素を発生して還元溶解する。このとき，硫化物電極の一部では｛１００｝面が溶解面を構成することから，溶解のステップは｛１００｝面に沿つて移動すると考えられるが，前述の酸化溶解の場合には｛１１１｝面であつた。このことから，キンク即ち活性点となる格子点は，アノード溶解とカソード溶解とでは異なる性質をもつと推測される。

(ハ) 以上の考え方がイオン結晶の蝕孔形成および結晶生長の問題に適用出来るならば，溶液に含まれる酸化還元系が，蝕孔内面の面指数および生長した結晶の晶相に影響を与える可能性が考えられる。

C119 鉄のリン酸水溶液中の電気化学的挙動

東京工業大学　秋山　明胤，佐治　孝

目的 酸性水溶液中の鉄溶解機構の解明を目的として演者の１人はすでに$Fe-H_2SO_4$系に関する検討をおこなつてきた。１，２）この研究の一環として，本研究では硫酸類似のオキソ酸であり，表面処理剤として広くもちいられているリン酸をとりあげた。リン酸被膜生成機構に関する基礎的知見の獲得をも期待して以下のような実験をおこなつた。

方法 鉄の３Ｎリン酸水溶液中での腐食電位の経時変化および定電流電解時の電流一電位曲線を測定した。鉄試片は帯溶融法で精製した鉄（純度99・997%）をもちい，これを研磨（ウエットエメリー　No.1500），ベンゼン脱脂（ソックスレイ抽出器中），焼鈍（700°C，10^{-5} mmHg），研磨（前に同じ），ベンゼン脱脂の順で前処理した。リン酸は800°C酸素気流中で昇華法によつて精製した五酸化リンを，グラッシーカーボン容器内で高純度蒸留水に溶解して調製し，さらに，試料浸漬直前に電解法によつて精製した。電解槽はパイレックスガラス製で各種汚染を出来る限り最小限に止めるよう考慮して設計した。直流電源には鉛蓄電池（100 V）を使用して定電流電解をおこなつた。鉄の電位は横河製KPH－51形卓上pH計をもちいて飽和甘汞電極を基準にして25.0°Cにおいて測定した。

結果 得られた結果を要約すると次のようである

(1) 鉄の３Ｎリン酸，窒素気流中での腐食電位は，図１に示すように試片を電解液に浸漬した直後は正の電位を示すが１～２分間に急降下し極小を経た後除々に上昇し，ほぼ一定値を（－534±2mVvs，S.C.E.）とるが，この値は電解液の鉄イオン濃度の増加とともに上昇する。　(2) 定常状態の陽分極曲線は，図２に示すように，２つのターフェル部分からなり，低電流域（$1\ mA/cm^2$まで）の勾配は40^{mv}/decade，高電流域でのそれは60^{mv}/de－

cadeであつた。 (3) 陰分極によつて鉄の表面は著しく影響を受け，陰分極電位は定常状態にならず，良好な再現性も得られず，そのさい表面の黒色化が見られた。所定時間予め陰分極した鉄の陽分極曲線はいずれも大きく貴の方向に移動した。 (4) 空気吹込みによる静止浴中の腐食電位の変化は少ないが，電解液を攪拌すると10〜15mv貴の方向に変化した。また，陽分極曲線に及ぼす酸素の影響も僅かであつた。以上の結果を，同試料の硫酸中での挙動と比較しながら考察した。

文　献

1) "The Effect of Heat Treatnent and Purity on the Corrosion of Iron" be submited.

2) "The Corrosion Inhibition of Iron by Anilines" J. Electrochem. Soc. 114, 1006(1967).

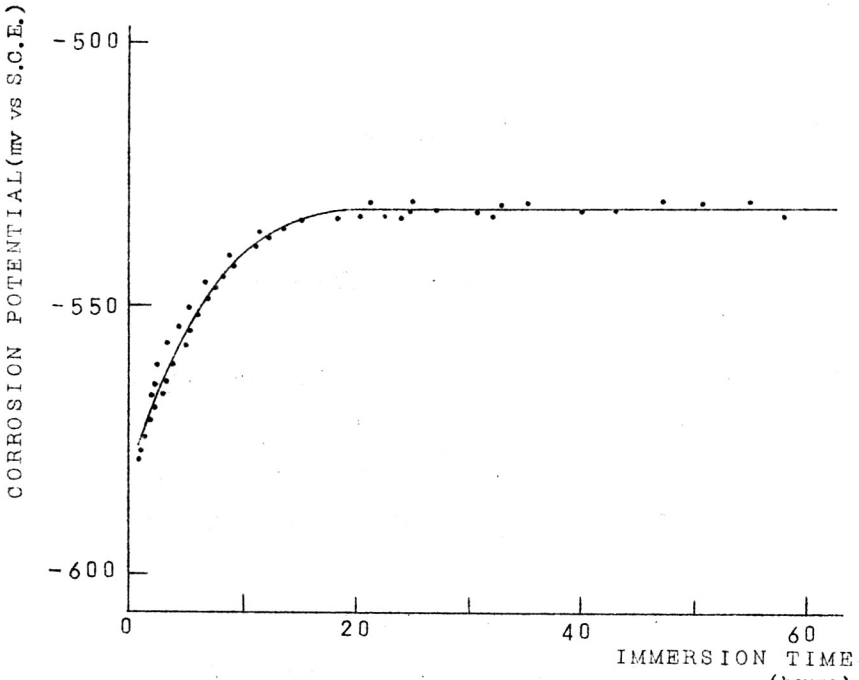


図　1

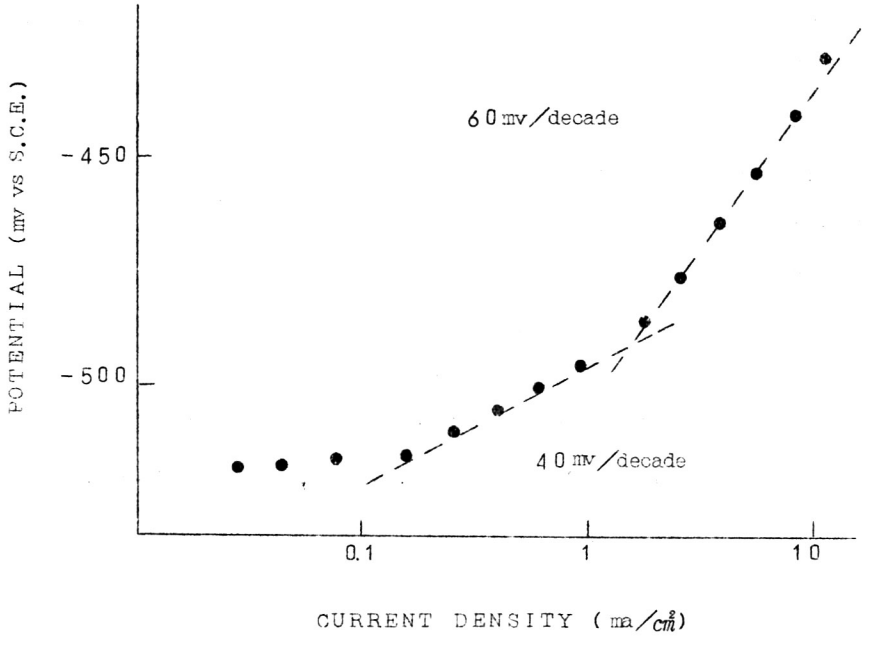


図　2

C120　鉄表面におけるクロメート皮膜形成反応

北海道大学工学部　泉谷　雅清，柴田　俊夫，岡本　剛

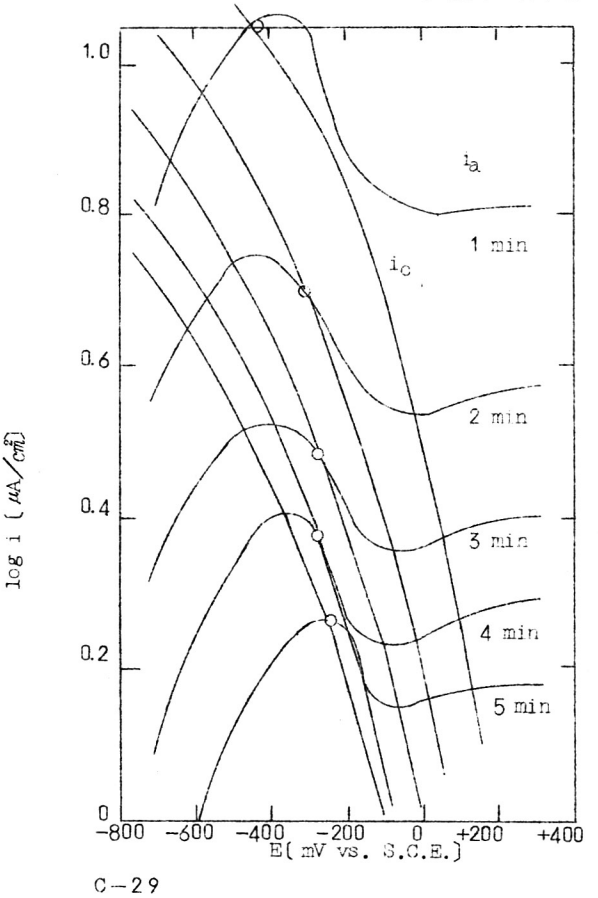
目的　鉄－クロメート系について，電気化学的方法とラジオトレーサーによる分析法を用いて，クロメート皮膜形成反応をアノード，カソード両反応に分離して解析することである。

方法　皮膜内のクロム量は非常に少ないので本研究では，^{51}Crを用いてクロム量を分析した。試料はカルボニル鉄を用いた。エッチングした試料を溶液に浸漬し，一定時間後取り出して^{51}Crを計測した。ラジオトレーサーは約50mc/gの金属クロムから電解法にて調製した。溶液濃度は1×10^{-5}～1×10^{-1}M，pH7.5，液温は25°C，N_2飽和にて行つた。

結果　試料の電極電位を各濃度について測定した。不働態化に要する最小濃度は約7×10^{-4}

Mであつた。トレーサーの溶液に試料を自然浸漬し，皮膜内のクロム量を測定した。蓄積クロム量qは時間tに対して$q = k\ln(t+t_0)+C$ (1) となり，対数則に従つた。試料を定電位に設定して皮膜内のクロム量を測定した。+400mV(vs. S.C.E.)を除いてはいずれも対数則に従つた。分極した際外部回路に流れる電流i_{ex}を測定し，(1)式を微分して求めたi_cとから，$i_a+i_c=i_{ex}$の関係よりi_aを求めた。浸漬時間tをパラメーターとして各電位におけるi_a，i_cをプロット（図1）すると，分極曲線の交点では，$i_a=i_c=i_{corr}$が成立し，自然浸漬でのi_{corr}，E_{corr}が推定できる。自然浸漬の結果から計算したi_{corr}と自然電極電位E_{corr}とを分極曲線のそれらと比較した。（図2）。それぞれ良い一致が認められる。分極曲線から明らかなように，皮膜の成長につれ，不働態化限界電流密度が急激に減少する。約20分後にはi_{corr}は0.1$\mu A/cm^2$となり，中性溶液での不働態保持電流に等しくなる。又アノード電気量Q_aとi_aの間には$i_a \propto \exp(-Q_a)$たる関係が成立し，傾きはほとんど電位に依存しない。カソード電流Q_cとi_cとの間にも$i_c \propto \exp(-Q_c)$が成立するが，傾きは電位に依存する。上述の解析結果は，クロメートがⅢ価に還元された状態で皮膜内に存在していることを示している。

図 1.



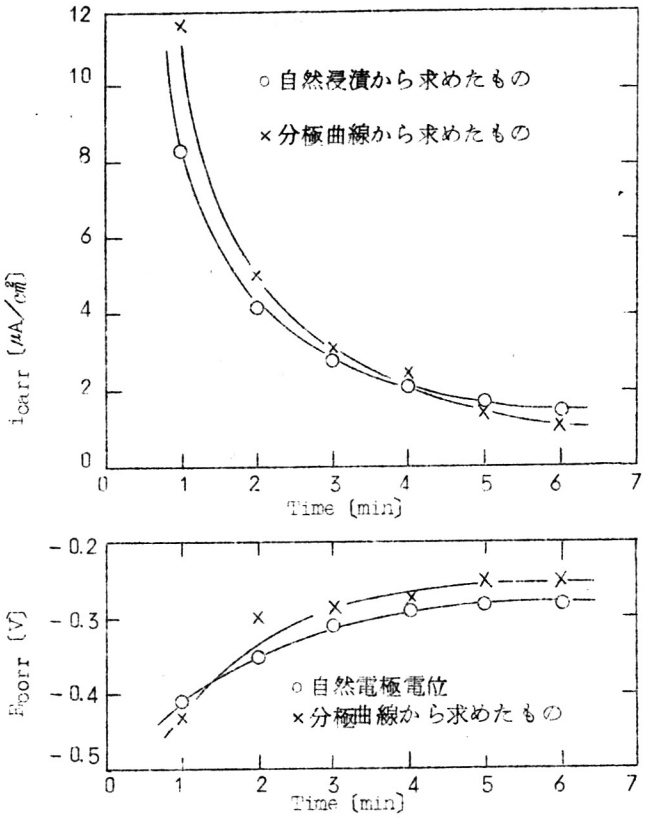


図　　2.

C121　超音波作用によるヨードカリ水溶液変化

海上電機（株）　白石　　武

目的　ヨード水溶液は鉄，その他金属材料を腐蝕する作用が大きい，腐蝕試験に応用する際の，超音波の当てる方法についてその後の研究を報告する。

方法　(1)　超音波機器，磁歪型音波のパワー150W

(2)　測定器，比色分析器その他

金属材料をヨード溶液に浸漬すると短時日に腐蝕作用が起り，超音波作用を加えると腐蝕作用用が増進する。この際超音波キャビテーションによつてその様子が甚だしく増進するものである。キャビテーションは超音波の特性として種々の化学作用に利用されるのは広く知られてい

る。キャビテーションの発生する原因は(1)液体中に溶解された空気の脱気(2)液体が蒸気となつて発生する。これは液体の或部分に空洞部を作る超音波の特性にもとずくものである。金属の腐食はキャビテーションの大，小について大体比例する。

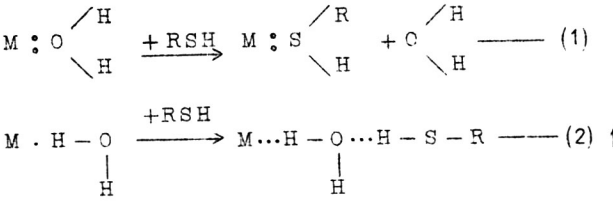
腐蝕結果の測定方法としては液中に溶出する金属材料微粒子を光学的に大，小を検査する方法と，金属材料の減量を測定することによつて判定する。

結果　キャビテーションの大，小に依つて腐蝕は甚だしく増減する。キャビテーションの発生原因について少々説明した。

C201　銅表面におけるメルカプタンの吸着

慶応義塾大学工学部　小林　賢三，藤井　晴一

昨年の腐食防食討論会で，銅表面上には二様の吸着水が存在し，銅表面へのメルカプタンの吸着は次式のごとく行なわれるのではないかと報告した。メルカプタンをあらかじめ吸着させ



$$M:O\begin{matrix}/H\\ \ \ \\ \backslash H\end{matrix} \xrightarrow{+RSH} M:S\begin{matrix}/R\\ \ \ \\ \backslash H\end{matrix} + O\begin{matrix}/H\\ \ \ \\ \backslash H\end{matrix} \quad \text{——} \quad (1)$$

$$M\cdot H-\underset{\underset{H}{|}}{O} \xrightarrow{+RSH} M\cdots H-\underset{\underset{H}{|}}{O}\cdots H-S-R \quad \text{——} \quad (2)$$

但し，M；銅，…；水素結合

た銅試片の分極曲線の測定結果から，銅表面上の上記二様のメルカプタンの吸着を推定せんとした。

吸着剤に精製セチルメルカプタン，セチルアミン，およびN・N－ジメチルセチルアミンを，皮膜処理溶媒に無水キシレンを用いた。試料電極には，十分に研磨し，表面処理した銅（99.9％；電極面積15cm^2）を用いた。銅電極を吸着剤を含むキシレン溶液中で一定時間皮膜処理を行なつて後，CCl_4で余分に付着した吸着剤等を取除き乾燥した。この皮膜銅電極を所定の温度の脱気5％HCl電解液に浸漬し，白金を対極としてポテンショスタットにより電位－電流密度曲線を求めた。電位測定はすべて飽和甘汞電極に照合して行なつた。分極曲線の測定は自然

電位より約150mVカソード側に設定し，設定電位自動加減装置によりアノード方向に変化させた。メルカプタンが1）式の様にS原子の不対電子対で銅表面に吸着しているとき，電位が自然電位よりも卑であれば，銅電極表面は電子を受入れようとし，メルカプタンの不対電子対を強く引きつけるであろう。しかし電位を貴の方向へ移行していくと，電極表面の電子密度は増大し，その結果メルカプタンはその不対電子対を電極表面に提供しえなくなり離脱する。一方2）式の様に吸着水を介したメルカプタンの吸着が存在すれば1）式の場合とは逆に電位が貴の方向にある程吸着皮膜は安定化するであろう。事実十分にメルカプタン皮膜を施した。銅電極を用いて分極測定した結果，カソード部分に於て強く分極し，カソード反応を抑制している。銅の自然電位よりアノード側に移行させた場合にも分極現象を示すことは，上記1），2）式の吸着が銅表面に存在することを推定させる。また2）式の吸着がおこり得ないN.N-ジメチルセチルアミンと1）2）式の吸着が可能なセチルアミンでそれぞれ皮膜した試片の分極曲線から得た結果と対比して報告したい。

C202　オクチルアミン類の腐食性と防食性

慶応義塾大学工学部　藤井　晴一，菅野　良士

オクチルアミンおよび炭素数の多い同族体をFeとCuに対して吸着させ，形成された吸着被膜が腐食性環境中で金属表面に与える影響，ならびに被膜の防食挙動を調べる。

あらかじめアミン類を含むイソオクタン溶液中に一定時間浸漬してアミンの吸着被膜を形成させたFe試験片（JIS　G－3310）およびCu試験片（JIS　1－13104）を用い50°Cの5％HCl水溶液中で分極測定を行なつた。次に，腐食液中に被膜剤と同種のアミンを待機分子として添加して同様な分極測定を行なつた。また，それぞれの腐食液中において浸漬腐食試験も併せて行ない，アミン類が金属に与える防食率を求めた。

分極測定の結果，Cuに対するオクチルアミンの影響は，被膜のみの場合および待機分子が存在する場合の両者共にブランクとまつたく同じ分極曲線を得た。これはオクチルアミンがCuにまつたく吸着しないか，あるいはむしろ反応性を示すために，つねにCuの活性面を腐食液

中に露呈させた結果と考えられる。同様に腐食試験の結果からもオクチルアミンはCuに対して防食作用を与えないことが明らかになつた。一方，Feに対してはある程度分極効果を示し，また防食効果も認めた。ドデシルアミンの被膜もCuに対してはほとんど防食挙動を呈さないが，Feには防食作用を呈した。とくに待機分子が存在するとFeの分極を著るしく促進し，同時に防食効果を非常に高めた。この原因は，待機分子の存在がアミンの吸着平衡を吸着側に移行させるために被膜の耐久性が高まつたためと考えられる。しかし，Cuに対する待機分子のこのような効果はほとんど認められない。さらに炭素数を増加したヘキサデシルアミンはCuに対してたかだか30%の防食率を与えたにすぎないが，Feに対しては90%以上の高い防食率を与え，非常にち密な吸着被膜がFe表面上に形成していることを認めた。アミン類の吸着挙動は，相手金属に支配される点が大きい。

C203　食塩水溶液におけるタールエポキシ樹脂塗膜の電気伝導性

北海道大学工学部　諸住　高，村尾　篤彦，大橋　弘士

目的　水溶液における塗膜の電気伝導性はその防食効果と密接な関係があるが，在来一般にその支配因子は溶存電解質のイオン透過性にあると考えられている。しかし，比較的最近になつてMayneらによつて電解質自体よりは吸収水分が電気伝導に対し支配的であるような実験事実が提出されている。そこで，この研究においては軟鋼板に塗装した比較的親水基の少ないタールエポキシ樹脂塗膜を対象として，NaCl水溶液中における直流抵抗と交流インピーダンスを測定し，その結果にもとづきこの塗膜における電気伝導性を支配する主要因子を追及した。

方法　高級磨き鋼板に市販のタールエポキシ樹脂塗料を500μ程度に厚く塗装した試片を調製し，水溶液濃度0.001～4.85M，温度20～35°Cの諸条件において，著者らが考案した簡易ポテンシオスタットにより直流分極特性をはかるとともに，交流インピーダスを測定した。前者の測定結果が電位電流の直線関係として表わされることから直流抵抗を求め，これと交流測定による電気容量値からBrasherの方法で求めた含水率との相関性を，塗膜水分の吸収

脱出の過渡ならびに定常状態においてしらべた。

結果　試片をNaCl水溶液に浸漬すると，時間の経過とともに直流抵抗は減少し，また含水率が増加し，ほゞ15ないし25日間で定常状態に達する。このときの定常直流抵抗値はNaCl濃度が大となるほど増大することがわかつた。この現象は塗膜が毛管構造あるいはイオン交換膜構造をとると考えては説明できず，水溶液の滲透圧効果による吸水量の大小が支配的になるとして解釈せざるをえない。その裏付けとして0.001N程度の稀薄なNaCl溶液にショ糖を多量に添加して塗膜内の水分を除く場合，あるいは気中で乾燥するとき抵抗値が著しく増大する事実によつても首肯できる。一般に，電導度 $^{1}/_{R}$ と含水率との間には比例関係が成立することもわかつた。さらに，塗装試片をある濃度のNaCl水溶液からより濃厚な水溶液に移す場合，あるい逆操作の場合の，直流抵抗の過渡的変化については，塗膜内の水分分布を拡散方程式により解き，局所的な膜比抵抗がそこの含水量に比例するという仮定にもとづいて導いた計算結果と実測値の間にかなりよい一致を見た。これらの実験事実は塗膜内に吸収した水分の解離によつて生じたH_3O^+ OH^-が塗膜の電気伝導性を支配するとして解釈できる。この解釈は塗膜電導度の温度依存性に関する観測事実からも承認できる。

C204　アルカリ性浴におけるアルミニウムの腐食抑制剤としてのオキシカルボン酸類の効果

青山学院大学理工学部　三原　紘子，早川　保昌

これまでの実験でアルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食がキーレイト化剤と少量添加することにより抑制されるということがわかつた。その抑制機構はアルミニウムの表面に不溶性の金属キーレイト被膜ができてアルミニウムを保護するためと考えられる。このことは水溶性キーレイトを生成するキーレイト化剤を添加した場合には抑制効果がないばかりでなくかえつて腐食が促進されるという事実からもいえることである。

今回はキーレイト化剤としてアルミニウムと安定な水溶性キーレイトを生成するオキシカルボン酸類を用いて実験した。加藤らは酸性浴でクエン酸，修酸が弗化物添加によりアルミニウ

ムの腐食を促進する事実を指摘している。オキシカルボン酸の添加によつてアルカリ性浴でアルミニウムの腐食は促進されるがその程度はアルミニウムの金属キーレイトの安定度に関係があるものと思われる。

実験　金属アルミニウムの自然電極電位および分極特性を測定した。a）試料：純度99.8%，厚さ0.3mmのアルミニウムを中性洗剤，トリクレンで洗い後室温にてpH11.0のアルカリ浴に10分間浸漬し後水洗した。b）添加キーレイト化剤：表に示したオキシカルボン酸類を10^{-2}Mおよび10^{-3}Mの濃度で添加し，pHをNaOH溶液により9.0，10.5，12.0にして実験した。C）実験装置：既報の如く自然電極電位および分極特性を30°CでN_2を通しつつ測定した。

実験結果　強アルカリ（pH12.0）においてはキーレイト化剤の添加無添加の別なく同様な電位を示している。アルミニウムはこの条件では著しく溶解するので添加剤の影響がみられない。pH10.5ではいずれの添加剤の場合にもわずかであるが影響があらわれており電位は卑方向に移行している。pH9.0になると影響のあらわれ方に差がでてくる。すなわち酒石酸などの場合には腐食を促進しているのに反し乳酸などの場合にはほとんど影響を示していない。オキシ酸と似た構造であるがOH基をもたないカルボルン酸類も修酸を除いて影響を示していない。これらキーレイト化剤の金属キーレイト化合物の安定度と自然電極電位との間にはある程度の相関々係があるらしく思われる。

NO	名　称	構　造　式	logK(Cu^{II})
1	乳　酸	$CH_3 \cdot CH(OH)CO_2H$	β4.82
2	リンゴ酸	$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$	K_1 3.4
3	酒石酸	$CO_2H \cdot CH(OH)CH(OH)CO_2H$	K_2K_3 14.60
4	クエン酸	$CO_2H \cdot CH_2C(OH)(CO_2H)CH_2 \cdot CO_2H$	K_1 13.22
5	シュウ酸	$CO_2H \cdot CO_2H$	β10.23
6	マロン酸	$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	β8.15
7	コハク酸	$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2CO_2H$	K_1 3.3
8	サリチル酸	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$	β18.45

キーレイト化剤

C205　塩化第2銅の塩酸溶液への塩素の溶解度

京都大学工業教員養成所　犬田　修正，日根　文男

目的　副生塩酸よりの塩素の回収法の1つである塩酸酸化電解法における工学的基礎データをうる目的で塩化第2銅塩酸溶液の蒸気圧および，それえの塩素の溶解度を測定した。

方法　各試料溶液の蒸気圧は，工学的立場からSmith，Menziesを本系に適するよう改良し測定した。また，塩酸への塩素の溶解度測定の場合（昨年第34回電化会で発表）と同様の方法，すなわちボンベよりの塩素と窒素の混合ガスを恒温槽中に浸した被測定試料溶液の入つたびん中に通し，十分飽和させた。塩素分圧は混合ガスをガス分析し，さきに測定した蒸気圧分を補正して決定した。溶解塩素量はヨードメトリーにより，銅分を差引いて求めた。

結果　蒸気圧測定に用いた本改良装置によつてえられた塩酸の蒸気圧値は文献値とよい一致をみたので，これを用いて本実験の試料溶液（6～8N－HCl中に1モル以下の$CuCl_2$をとかした液）の蒸気圧を測定し，これらのDühring　線図をえた。本実験の範囲内では，本系への塩素の溶解度は塩素分圧に比例すること（図1），塩酸濃度の増加によつて溶解度は増すが，塩化オ二銅の濃度の増加によつて溶解度が減ずることを確認した。

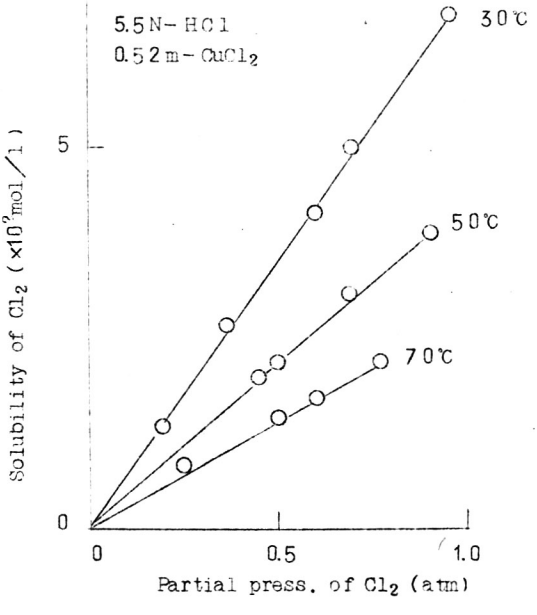


図　1

C206　銅イオンの空気による酸化反応機構の研究（第8報）酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収

京都大学工業教員養成所　日根　文男
京都大学工学部　山川　宏二

酸化電解法の陰極反応機構の研究より，酸素によるCu(I)イオンの酸化反応は溶液本体中で進行する。工業的電解槽では電解液によるオーム損を小さくするため，陰極と隔膜との間隙をなるべく狭くすることが必要である。それで　Cu(I)との化学反応を伴う酸素の吸収が問題となる。

まず　電解時の陰極室内の（Cu(II)/Cu(I)）比と電流密度との関係を追求して次式を得た。

$$i = k\, a_{Cu(I)}\, P_{O_2}{}^{0.7\sim0.8}$$

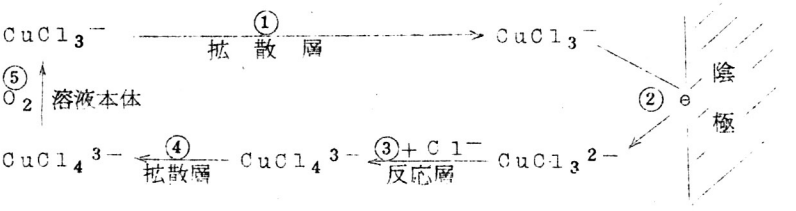
この式にはHClおよびCu　濃度が含まれていないので，酸素とCu(I)　との過程が律速である不可逆反応を伴う吸収であるといえる。しかも $a_{Cu(I)} \leq 10^{-3}$ (mole/l) なので全陰極過程でこの過程が律速とはなりがたい。

さらに，この結果を電流切断后の（Cu(II)/Cu(I)）比の経時変化より確認した。それによると，$10^{-3} \leq Cu(I)$ (mole/l) $\leq 10^{-2}$ の範囲で最大吸収速度がえられ，これよりも小さなCu(I)濃度では液境膜中でのCu(I)イオンの拡散の遅れのため吸収速度が低下する。この最大吸収速度と酸素分圧，HClおよびCu(II)濃度との関係より上記の結果を確認した。なおCu(I)> 10^{-2} (mole/l) ではむしろ吸収速度は減少するが，その原因については明らかではない。

C207　クロノポテンシヨメトリーによる陰極反応機構の研究（第9報）
酸化電解法による副生塩酸からの塩素の回収

京都大学工業教員養成所　日根　文男
京都大学工学部　山川　宏二

酸化電解法の陰極反応：$4H^{+}+O_2+4e=2H_2O$ には触媒として銅イオンが有効であり，回転円板電極を用いての実験結果よりその陰極反応機構は次のように示されることを先に報告した。



ここで電流密度が小さいときにはStep④，高電流密度ではStep①と④が律速である。

この結果をChronopotentiometryを用いて確認した。すなわち陰分極電位とlog iとが直線関係を示す低電流密度域については陽分極を行つて$i\ \tau^{1/2}$（τ：遷移時間）が電流密度にかかわらず一定であることを得，化学平衡③を伴う拡散④が律速であり，しかも溶液中にはほとんど$CuCl_3^{2-}$は存在しないことをみつけた。

また，限界電流が存在する高電流密度域では，陰分極時の$i\tau^{1/2}$が一定で，しかも回転円板電極の結果からの拡散定数を用いての値と一致することより　単純な拡散①が律速である。

透過反応②については，ε vs. $\log\{(\tau^{1/2}-t^{1/2})/\tau^{1/2}\}$または$\log\{(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}\}$が直線関係を示し，その勾配がほぼ$2.3RT/F$に等しいことより可逆的に進行しているといえる。

以上　拡散過程が律速なので電解ソウの設計時には陰極室内の流動状況に特に注意をはらわねばならない。

C208　塩化水素からの塩素の回収（3）
液体金属陰極を用いた新しい方法

京都大学工学部　吉沢　四郎，竹原善一郎，伊藤　靖彦
関東電化工業（株）中央研究所　岡　和吉

目的　塩化水素を電解して塩素と水素を得る方法の一つとして，電解浴に溶融塩化物を用い，陰極に液体金属を使用して，塩化水素ガスをこの陰極中に吹きこんで塩化物および水素を生成せしめこの塩化物をただちに同じ陰極上で電解して，陽極から塩素を得ると同時に，金属を陰極上に回収するという，新しい方法を提案，その可能性について検討した。

方法　液体金属としては亜鉛，電解浴としては塩化リチウム ― 塩化カリウム共融混合物をそれぞれ用い，陽極には黒鉛棒を使用した。

塩化水素は市販のボンベより供給し，塩素照合電極は必要に応じて電解槽中に挿入できるようにした。

結果

(a)　溶融亜鉛と塩化水素の反応性はかなり大きく，塩化物生成速度は十分に速い。

(b)　陰極，および陽極の電流－電位特性を求め，いずれの極においてもそれほど大きな分極のないことをたしかめた。図1に，この状況を示す。

(c)　本実験に用いた電解槽作動時の電圧収支を求め，図2のような結果を得た。

(d)　陽極における塩素発生の電流効率を求め，いずれの電流値においても80％以上の値を得た。

(e)　電極，装置の損傷はほとんどみとめられず，長期の電解操作が可能であつた。

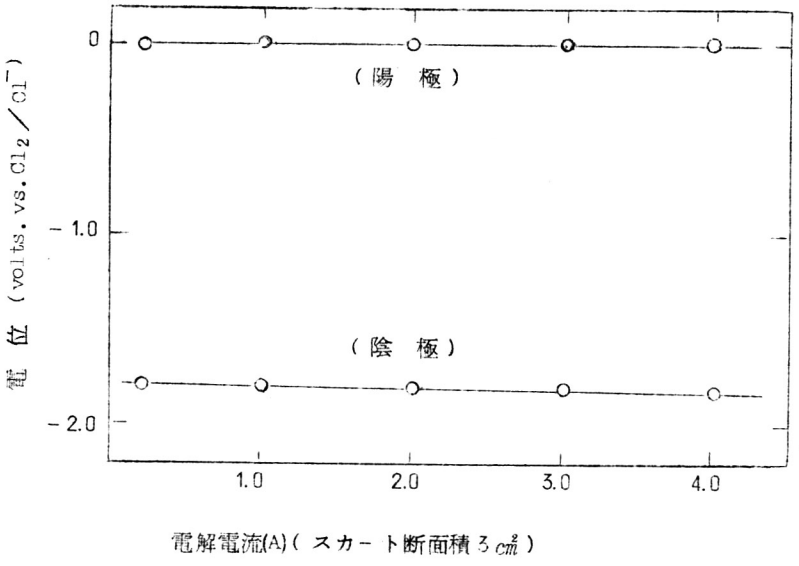
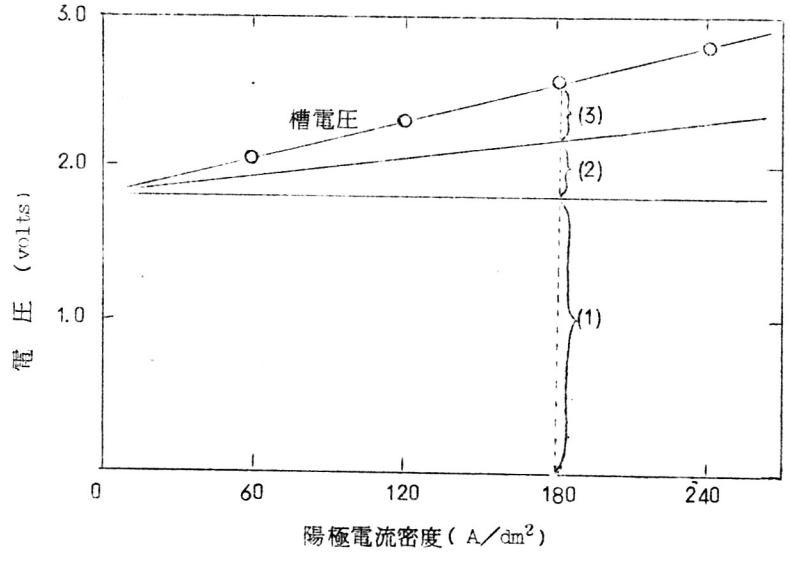


図1 〔両極での電流－電位特性〕



(1) 正味の端子電圧　(2) 電解浴部のオーム損　(3) その他のオーム損

図2 〔電 圧 収 支〕

C209　塩化水素からの塩素の回収（4）
各種液体金属陰極の検討

京都大学工学部　吉沢　四郎，竹原善一郎，伊藤　靖彦
関東電化工業（株）中央研究所　岡　和吉

目的　液体金属陰極法による塩化水素からの塩素の回収法を，亜鉛を陰極にして電解する場合について詳細に検討し，ソウ電圧，電流効率などの面から考えて，本方法がきわめて有利な方法であると思われたので，亜鉛以外に，カドミウム，鉛，錫をえらび，これらを陰極として用いた場合の可能性，特性について検討を加え，本方法における金属選択の基準に対する知見を得た。

方法　亜鉛の場合とまつたく同様な方法で実験を行なつた。

結果

(a)　亜鉛の場合と同様，カドミウム，鉛，錫も，本法における陰極として使用し得る。

(b)　これら陰極を使用して電流－電位特性を求めると

$$Me + 2HCl \longrightarrow MeCl_2 + H_2 \quad (Me：金属) \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

なる反応により生成する塩化物の電解反応を示す領域（第一段）と，金属リチウムの液体金属上への析出反応を示す領域（第二段）の二段階が観測される。代表的な例を図1に示す。

(c)　本法における場合には，第一段の領域を増大させることが必要であり，(1)式で示される反応を促進しなければならない。

(d)　(1)式で示される反応の速度は，標準自由エネルギー変化量に大きく依存し，変化量が大きいほど反応速度の増大する傾向がみられる。

(e)　電解ソウの目的，規模に応じて適当な液体金属をえらぶことができる。すなわち，電流密度を若干犠牲にしても十分採算のとれるような生産規模ならば，電解電圧の低くてすむ錫，鉛などを選べばよく，同一床面積について大電流を得なければならないような場合には，電解電圧の面を若干譲歩して，亜鉛，カドミウムなどをえらぶことが賢明であろうと思われる。

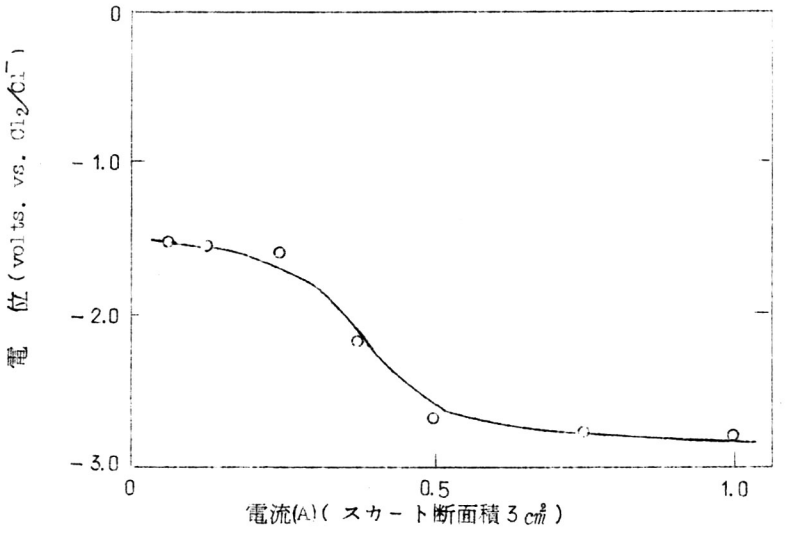


図１ 〔鉛陰極使用時の陰極電流－電位特性〕

C210 硫酸マンガン水溶液からの二酸化マンガンの電着機構（第２報）過マンガン酸イオンの生成について

東京工業大学 杉森 正敏，関根 太郎

目的 酸性溶液中でMn^{2+}からMnO_2への陽極酸化を行なう際，ある条件ではMnO_4^-の生成がみられる。これに関しては従来あまり明らかにされていないので，これについて検討を加えようとした。

方法 白金陽極を用いて$MnSO_4$－H_2SO_4溶液の定電位電解を行ない，陽極液の可視スペクトルを自記分光光度計で測定した。また回転微小白金電極における電流－電位曲線の測定とその解析を行つた。

結果 電解を始めると陽極液は紫色を呈する。この時の電位は１Ｎ硫酸溶液（９０°Ｃ）では1.40 V vs. SCE以上である。この吸収曲線は過マンガン酸カリ溶液のそれと一致し，過マン

ガン酸イオンの生成を示している。この色は次オに濃さを増すがやがて赤味をおびてくる。これはMn^{3+}の生成によるものであり，この間のMnO_4^-およびMn^{3+}の濃度の経時変化の一例を図1に示した。この図から過マンガン酸イオンの濃度は1 m mole／l $MnSO_4$−1N H_2SO_4溶液の場合，電解開始後約9分で最大になり以後は減少すること，それとともにMn^{3+}の濃度が増加してくることが分る。またMn^{3+}の生成につれて陽極液には細い沈澱が懸濁をはじめる。この間の反応を次のように推定した。

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

$$Mn^{2+}+4H_2O=MnO_4^-+8H^++5e \quad (2)$$

$$4Mn^{2+}+MnO_4^-+8H^+=5Mn^{3+}+4H_2O \quad (3)$$

$$2Mn^{3+}+2H_2O=Mn^{2+}+MnO_2+4H^+ \quad (4)$$

1 N 硫酸溶液ではMnO_4^-の生成量はMn(II)濃度が1 m mole／l程度の時が最大である。それ以上の濃度になると次オにMnO_4^-は生成しにくくなり，10m mole／lでは殆どみられない。これは二酸化マンガンが白金上に電着し，二酸化マンガンの上ではMnO_4^-は生成しないためであろうと考えられる。

電流−電位曲線の測定結果についても，たとえば1 m mole／l $MnSO_4$−1N H_2SO_4溶液における電流−電位曲線のターフエルプロットからは明らかに2種の反応が起こつていることが分つた。

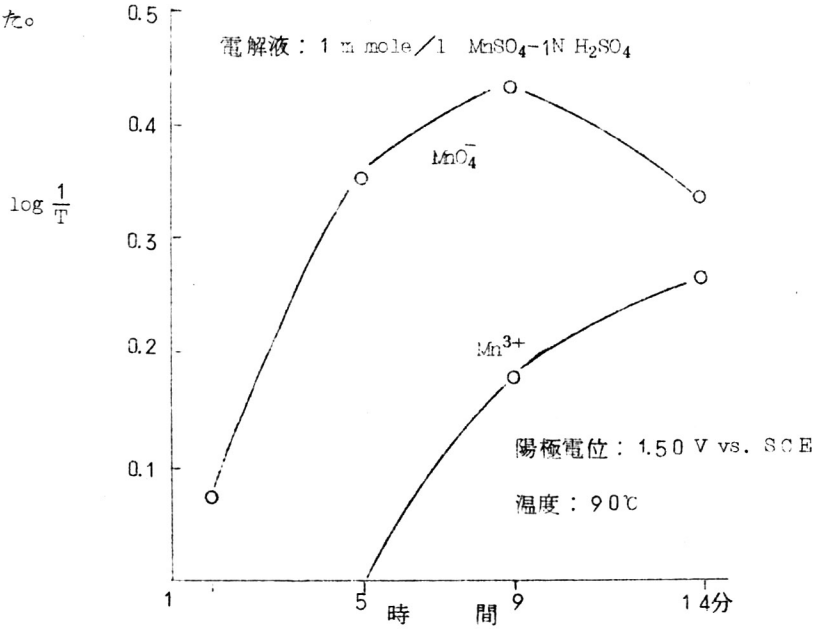


図1　陽極液中のMnO_4^-およびMn^{3+}濃度の経時変化

C211　PbO_2陽極による過塩素酸ソーダの製造について

三和ケミカル（株）　大須賀　喬，藤井昭二郎
東京工業大学　杉野喜一郎，関根　太郎

二酸化鉛陽極を用いた過塩素酸塩の新電解法は，実験室的ならびに中間実験的にはすでに20年前われわれによつて完成されたが，その後1965年三和ケミカル（株）がこの方法による過塩素酸の生産を開始するまで，わが国においては工業規模で実施された例はなかつた。最近米国において一足先に二酸化鉛を用いた過塩素酸塩の製造が開始されたのを聞くに及んで，われわれもつとにこの方法の開発に尽してきたことを考え，上記のようにこれの実施にふみきつた。ただわれわれは現在わが国では過塩素酸塩の需要の少ないことを考慮して過塩素酸を最終製品とする比較的小規模な設備を建設した。本報では，三和ケミカルにおいて実施されているプラントの概要をのべる。

二酸化鉛極による塩素酸塩より過塩素酸塩への電解における陽極電位（反応開始電位）の値は白金の場合に得られる値より約0.3V負である。さらに電流密度を30～50Amp/dm^2程度まで上昇させても電位上昇はきわめて小さい。このため特に高電流密度域では白金に比し相当低いソウ電圧が期待される。通算電流効率は2g/lのNaFを電解液中に添加することにより実験室的には30°Cで約80%，また600Ampソウでは50°Cで72%（いずれも変化率99%以上）などの値が得られている。

電解ソウ　現在三和ケミカルで稼動している過塩素酸電解ソウは既報の臭素酸塩製造用の電解ソウ（T.Osuga, K.Sugino, J.Electrochem.Soc.104, 448(1957)とほぼ同じものである。ソウ内壁は塩化ビニールで覆われている。一ソウ中のPbO_2陽極は10本ステンレス鋼陰極は20本である。電解ソウの両側には陰分極した6コのステンレス鋼製冷却ソウを取付けてある。

電解条件　各ソウには塩素酸ソーダ飽和溶液（1ソウ851）を充す。電流効率を上昇させるため2g/lのNaFを添加する。塩素酸ソーダ濃度5～6g/lになるまでバッチ方式で電解を継続する。

電解温度47～52°C，電流容量一ソウ当り500Amp，陽極，陰極の電流密度はそれぞれ25Amp/dm^2，35Amp/dm^2で電解し，平均電流効率約70%,ソウ電圧単ソウ4.5～5.0V

（平均4.7V）を示した。したがつて電力消費量は塩素酸ソーダ1Kg当りほぼ3kwhr(d.c.)となる。

電解終了後の電解液はまず少量の塩化カルシウムを用いてフツ化物を除く，これを濃縮後20°Cまで冷却，75～85%の過塩素酸ソーダ（1水塩）を晶出させる。一方母液は再び濃縮工程にもどす。三和ケミカルにおいてはさらにこの過塩素酸ソーダを塩酸で処理し，60%過塩素酸を生産している。

C212　塩素酸塩の陽極酸化におけるpHの影響

東京工業大学　小原　聖事，関根　太郎

目的　二酸化鉛陽極を用いたClO_3^-よりClO_4^-への陽極酸化反応において，電流電位曲線の形状ならびにClO_4^-の生成開始電位が白金陽極上でえられるそれらと大いに異なる事実を前報[1]においてのべた。これらの事実から，両電極上でのClO_3^-の酸化機構に相違があるものと推察されたが，反応機構を検討するまでに至らなかつた。本報ではClO_3^-の陽極酸化におけるpHの影響について報告する。

方法　電流電位曲線の測定と定電位電解を行なつた。

結果　5.5＜pH＜12.8の$NaClO_3$水溶液中における，白金陽極を用いた場合の電流電位曲線の一例を図1に示す。いずれも限界電流が見られ，その値はpH＜11.7で一定，pH＞11.7で$\log i_l = const. + pH$の関係を示した。この関係は酢酸塩の陽極酸化における白金上でえられる限界電流に対するpHの影響[2]と類似している。さらに第二の電流上昇をもたらす電位はpHによらずほぼ一定値2.10～2.15V（対S.C.E.）である。定電位電解の結果によれば，この電位を境に負の電位範囲では酸素発生のみが，またこれより正の電位範囲では酸素発生の他にClO_4^-の生成が起る事が明らかになつた。ClO_4^-生成の電流効率は11.7＜pH＜12.8の範囲においてpHの増大と共に直線的に低下する。この関係は電流電位曲線上から期待される電流効率の値とかなりよい一致を示した。以上の事から，白金上でのClO_3^-生成の開始電位はpHに関係なく2.10～2.15Vであり，その反応は酸素発生反応とはまつたく無関係で

あることがわかつた。

一方二酸化鉛陽極を用いた場合の各pHの$NaClO_3$水溶液の電流電位曲線の一例を図2に示した。すなわちpH<11.7では pHによらず1.70V附近より電流上昇を示し，限界電流は現われない。しかしpH<11.7では限界電流が現われ1.70V附近で再び電流急増を示す。限界電流とpHとの関係は$\log i_l = const + 2pH$である。定電位電解の結果，限界電流を示す電位範囲では酸素の発生が，また1.70Vより正の電位範囲では酸素発生の他ClO_4^-の生成が起る事を確かめた。pH11.7におけるClO_4^-の電流効率はpHの増大と共に低下するが，白金陽極の場合と同様な取扱いによる電流電位曲線から求めた値とは一致しない。これらの事実から，二酸化鉛上でのClO_3^-よりClO_4^-への酸化は白金極上での場合とはやや異なつた機構をとることが推定された。

文　　献

(1) 小原，尾原，関根，日本化学会第20年会で発表。

(2) Fioshin, Vasilev, Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R. 136, 879(1960)

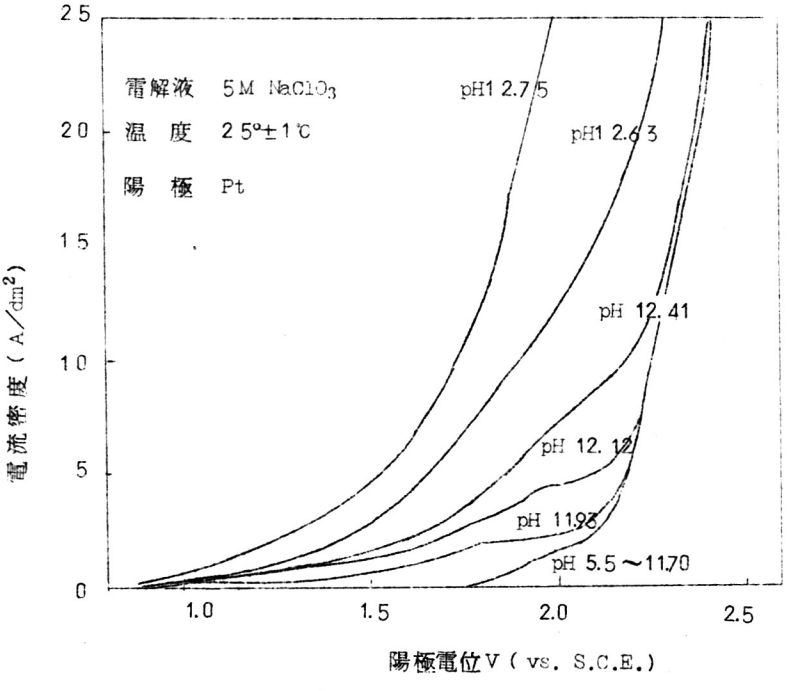


図　　1

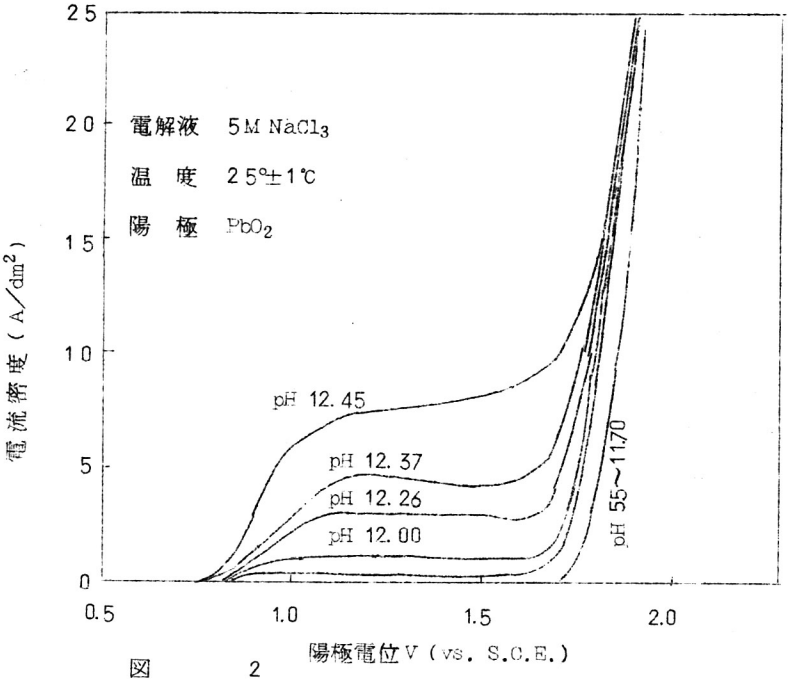


図　2

C213　過塩素酸ソーダの電解製造についての基礎研究

東京工業大学　南　宗祐，関根　太郎

目的　二酸化鉛陽極を用いた過塩素酸塩の製造についての基礎的研究は従来あまり多く行なわれておらず，また工業的にも白金が唯一の陽極材料として使用されてきた。しかし，最近二酸化鉛陽極を用いる方法の工業化が企てられた。このような事情から電解条件決定のために必要な諸元の基礎的な解析が必要となつた。そこでこれを明らかにするとともに二酸化鉛の示す陽極挙動を明らかにしようとした。

方法　本報においては，まず塩素酸ソーダ溶液中で二酸化鉛陽極を用い，種々の温度（18～70°C），ならびに種々の変化率（0～100％）における電流－電位曲線を測定した。ついでその結果を参考としながら実験室的規模の電解実験を行ない，電解中の電流効率の変化を測定し，電流密度，電流濃度，温度，添加剤等の影響について検討を加えた。

結果 (1)電流－電位曲線の測定の結果，飽和塩素酸ソーダ溶液では白金に比し反応開始電位が約300mV負側に現れる。この電位は塩素酸ソーダの変化率が約70％に達すると急に陽側に移行しはじめ，過塩素酸ソーダ溶液中で測定された曲線に漸近する。 (2) 変化率約70％迄は，電流効率は電流密度（20～50A／dm^2）に無関係にほゞ一定値を示すが，以後は高電流密度になる程電流効率は低下する傾向を示した。しかし，この際電流濃度の影響はほとんどないことが明らかになつた。 (3) 電解温度の影響は白金陽極の場合とは異なり最終迄（変化率99％）の通算電流効率については高温（70°C）では低温（30°C）より高い値を示した。しかし一方，電解初期においては温度を低くした方が電流効率はむしろ高いことが観察された。(4) 電流効率向上のためには従来慣用されている弗化ソーダの添加（2 g／l）が顕著な効果を示した。特に電解初期における明らかな電流効率上昇が見られた。 (5) 電解初期においては極めて少量の過塩素酸の添加も電流効率を上昇させるのに役立つ。 (6) 電解液中のクロム酸塩の混入は3ppm程度でも10％程度の電流効率の低下を示した。 (7) 以上の結果を総合して，二酸化鉛陽極を用いた塩素酸塩より過塩素酸塩の生成反応には，従来白金について詳しく検討されてきている機構をそのまま適用することはできず，これとはやや異なつた因子を考慮する必要のあることを明らかにした。

C214　海水電解における白金メッキチタン電極の耐久性に及ぼす電源電圧の脈動の影響

（財）電力中央研究所　富沢　利，織田　健一

目的 火力発電所の冷却用海水の殺菌のための塩素注入に代る方法として，不溶性陽極として白金メッキチタン電極を用いて海水を直接電解して次亜塩素酸塩を生成させこれによつて殺菌の目的を達成しようとする試みが行なわれている。さらに食塩電解あるいは海水中の鋼構造物の電気防食における不溶性陽極としての白金メッキチタン電極の実用性が検討されている。

これらの場合の実用上における主要な問題点の一つは電極の耐久性すなわち消耗量である。白金メッキチタン陽極の耐久性を支配する因子としては白金をチタン板にメッキする方法とこ

れを電極として使用する条件とがある。本報告は後者の使用条件のうち海水電解において電源として交流を整流して得られる直流を用いる場合に随伴する電圧の脈動が白金メッキチタン陽極の耐久性に及ぼす影響について検討したものである。

方法 白金メッキチタン陽極の消耗量に及ぼす電源電圧の脈動の影響を検討するために，種々の大きさの脈動電圧をもつ直流電源を用いて電解を行ない。電極の消耗量を測定した。白金メッキチタン電極は2mm厚のチタン板の上に1.5μの厚さに白金をメッキしたものである。電解実験は3%食塩水，人工海水および海水を用い，回分式，循環式あるいは放流式電解装置によつて電解する場合について行なつた。消耗量の測定は電解後の電解液中に含まれる白金の定量より算出する方法と通電前後の使用陽極の重量減少より算出する方法の両者を行なつた。

結果 (1) 海水の電解実験において白金メッキチタン電極の消耗量はリップル百分率の大きい程，また電流密度の増加するほど多くなつた。リップル百分率の大きいときほど電流密度の増加につれてその消耗量は著るしく増大した。 (2) 白金メッキチタン電極を用いる海水電解において三相全波整流器を用いる場合には電流密度として5−10A/dm²範囲が適切であると考えられる。 (3) 電極の通電前後の重量減より求められた消耗量より推定した寿命と長期間の寿命試験の結果とはほぼ一致した。

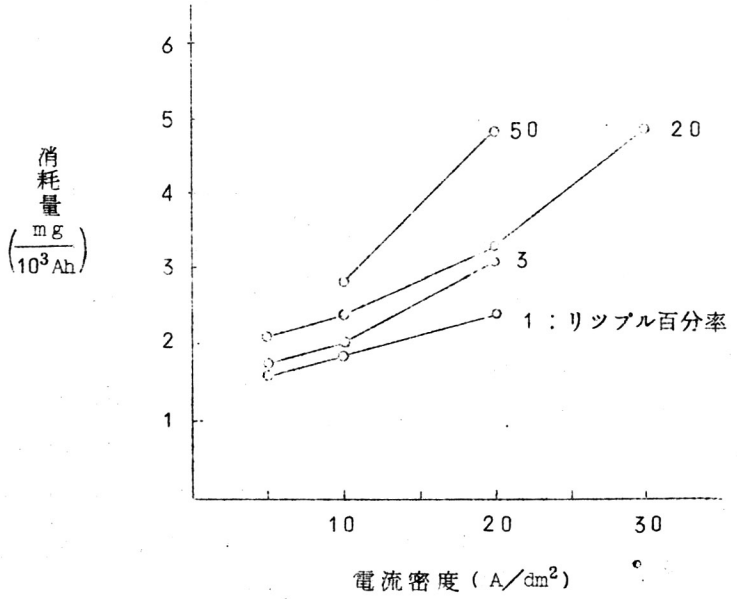


図 1

C215　食塩電解における不活性化白金陽極の定電流パルスによる活性化　I 基礎的研究

東京大学工学部　呂　秋成，朝倉　祝治，向坊　隆

目的　白金鍍金チタン陽極はすでに10年以上試験研究されてきたが，未だ，実用に至らない。その理由の一つとして白金電極の塩素過電圧が大きいことが挙げられる。白金は還元された状態（活性態）では塩素過電圧は小さいが，使用とともに不活性化し過電圧は漸次大きくなる。それで白金電極に週期的な還元処理を施すと常に活性体に保ちながら小さい過電圧で使用できると考えられる本研究はその基礎的資料を得るために行なわれた。

方法　既報と同じく電流規制下でパルス手法を用いて行なつた。定電流電源は500Vの直流電圧と適当な抵抗を組合せて作つた。電極は白金線を用いた。電解液は5m NaClをpH0.5～2，温度25～80°Cで測定した。

結果　i）白金電極の不活性化

pH一定，温度一定の条件では，電極電位は下の実験式に従つて変化する。

$$E = \frac{A+B}{2} + \frac{B-A}{2} \tanh \alpha (t-\tau)$$

ただしτは不活性化時間，Aは活性化状態の過電圧Bは不活性化状態の過電圧即$A = a_1 + b_1 \log i$　$B = a_2 + b_2 \log i$　αは定数である。不活性化時間τと電流iの間に$i^3\tau = Z(\mathrm{const})$の関係が成り立つ。Zの値は電極の性能を示すパラメーターであり，この値の大きいほど電極としてすぐれている。Zは温度およびpHの関数で，一般にpHの大きいほど，温度の高いほど，大きく46（pH=1,40°C）～9000（pH=0.5，80°C）$(A/cm^2)^3$程度の値をとる。ii）すでに発表した還元のポテンシオグラムを図2に示す。図2より還元に三つの段階があることを示す。$0<t<t_1$は塩素の還元反応で，この範囲では電極は活性化できない。$t_1<t<t_2$は白金酸化被膜の還元に相当し，$t_2 \leqq t$で電極は完全に活性化される。$t_2<t<t_3$は水素の吸着と発生に対応する。電極を活性化させるのに必要な電気量はpH0.5，80°C，500mA/cm²で3m-coul/cm²，pH2.25°C，20mA/cm²で10m-coul/cm²と非常に小さい。iii）活性化による電力の節減。i）とii）の結果から還元パルスによる電力利益を計算した。NaOH1tを生成するに当り生ずる利益は$\frac{26.8\times10^3}{40}$ y△E（円）になる。y＝電力単価（円／Kwh）△E＝B－A，

即不活性化および活性化状態の電極電位の差である。一方還元のパルスに必要な電力は上記利益の0.05%以下であり電力費に殆んど影響しない。電力を3円／Kwhと見つもるとNaOH 1tあたり約1400円の節減にたる。

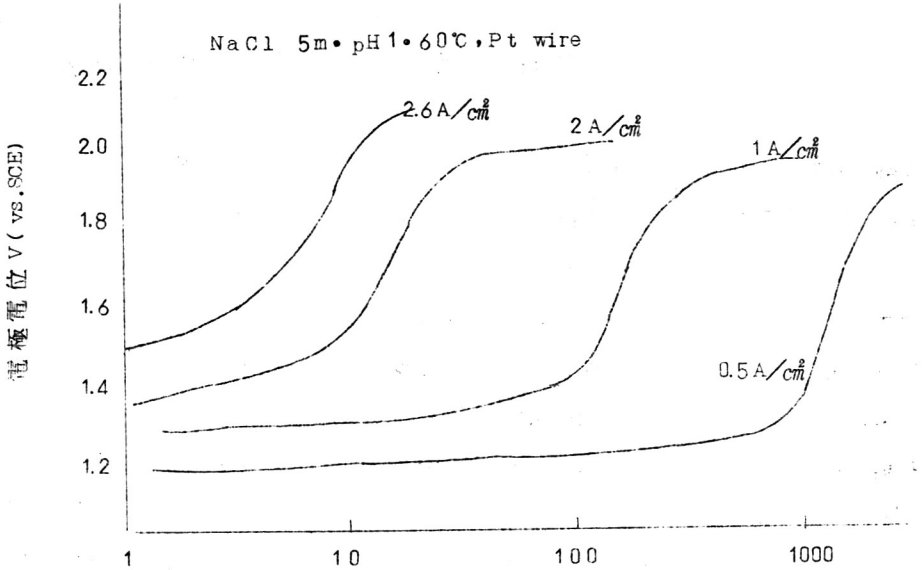


図 1

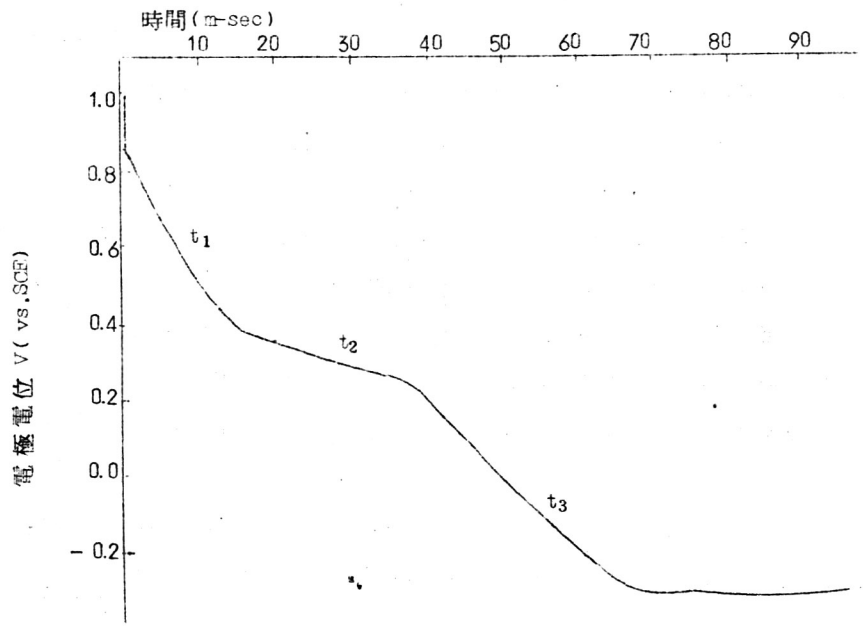


図 2

C216　食塩電解における不活性化白金陽極の定電流パルスによる活性化　Ⅱ　週期的パルスによる電解実験

東京大学工学部　呂　秋成，朝倉　祝治，向坊　隆

目的　前報の資料にもとずき，塩素発生によつて不活性化した白金電極に還元パルスを与えると活性化することがわかつたので，実際的にくりかえし還元のパルスを与えて，長時間電解実験を行つた。

方法　電解装置は前報と同じであるが，前報の定電流電源のほかにパルス発生器も併用した。このパルス発生器は±6V，±300mAの出力を持ち，還元電流のパルス巾は　30μs～45secで，くりかえしの時間は60μs～45secである。　45sec以上のくりかえしは手動によつた。

結果と考察　pH＝1.80 °C，5mNaCl水溶液中で1A／cm²で電解中の電極に45秒ごとにくりかえし20mA／cm²．幅0.2秒の還元パルスを与えた場合の電極電位の変化を図1に示す。還元電気量は4m−coul／cm²で前報の結果とよく一致した。25°Cでは電極6.5～8m−coul／cm²で活性化するはずであるが，実際的に8m−coul／cm²の還元パルスを与えると約5サイクルで不活性化を起こし，活性能を保つには約20m−coul／cm²の電気量が必要であつた。この様子を図2に示す。このようにくりかえして，還元処理を行なえば常に低い過電圧で電解が行なえることが示されたが，還元に要する電気量は前報の値よりもいく分大きい。また還元パルスを与えた時の電極電位を調べると，還元処理が充分に行なわれている場合には，80°Cで約0.0V（SCE以下同じ）25°Cで約−0.3Vであり，この電位に達しない場合には電極は充分に還元をうけず，除々に不活性化してゆくことがわかる（図2参照）。このようにくりかえし還元を行なつた場合前報の試算にくらべて還元電気量がいく分増加しているだけであり，還元電気量は全電力の0.36％以下であり，電力費には殆んど影響しないので，予想された程度の利益があると考えられる。なおこの場合には，パルス還元による白金の消耗量に対する考慮は，払われていない。

さらにくりかえしの還元をきわめて長時間行なうと，充分な還元電流を与えているにもかかわらず，ゆるやかに不活性化してゆく現象が観察される。この現象についても報告する。

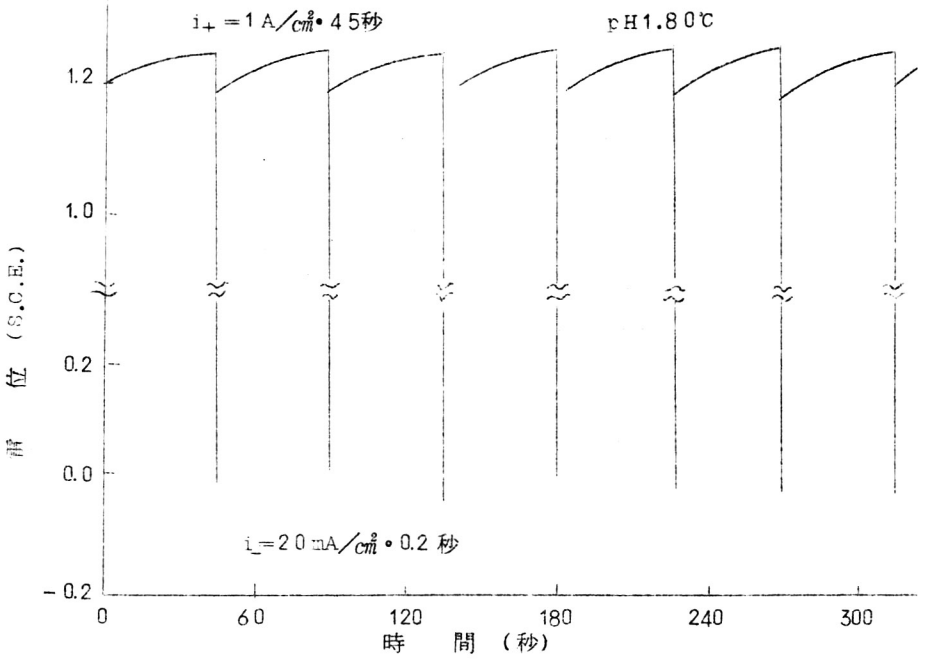

i+ =1 A/cm²• 45秒
pH1.80℃
1.2
1.0
0.2
0.0
−0.2
i−=20 mA/cm²•0.2 秒
0
60
120
180
240
300
時 間 (秒)
電 位 (S.C.E.)

図 1

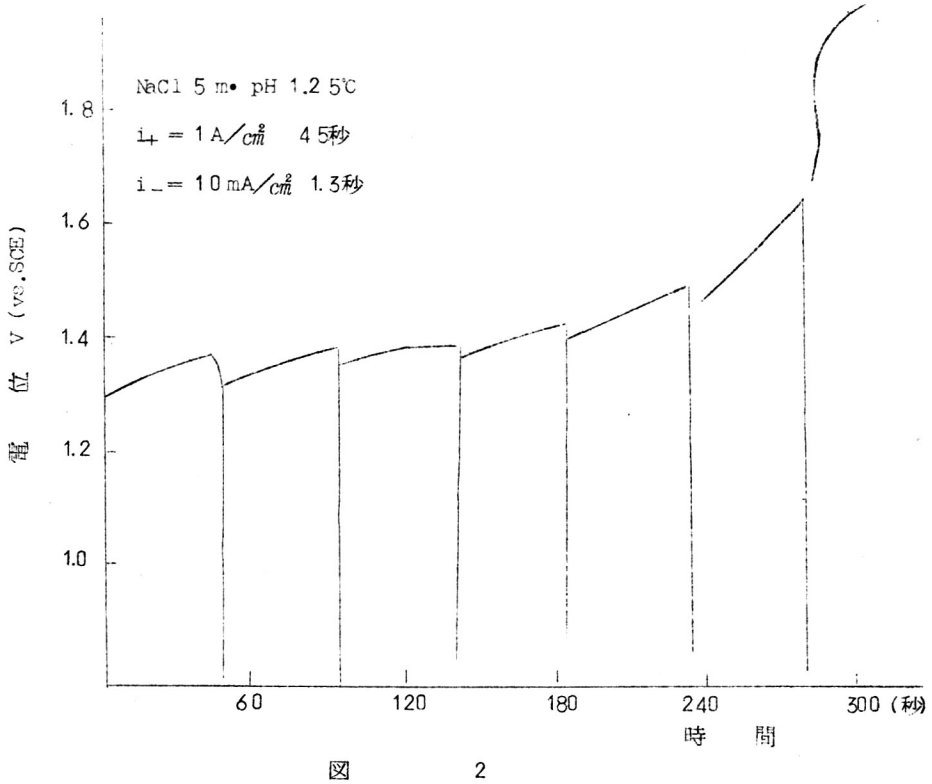

NaCl 5 m• pH 1.25℃
i+ = 1 A/cm² 45秒
i− = 10 mA/cm² 1.3秒
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
60
120
180
240
300 (秒)
時 間
電 位 V (vs.SCE)

図 2

C217　白金メッキタングステン電極による塩素電極反応

大阪府立大学工学部　福本　幸男，林　晃

目的　白金メッキタングステンと，これを熱処理したものを電極に用いて，塩素イオンを含む溶液中でできる表面酸化物と塩素イオン酸化反応の関連を検討した。またこれらの電極上の塩素イオン酸化反応を速度論的に取扱い，メッキ電極の塩素電極反応への適応性を調べた。

方法　電極には，タングステン素地にジアミノナイトライト浴から約6μの厚さの平滑白金メッキをした白金メッキタングステンを水素気流中で750°，1000°，1250°Cに30分間熱処理したものと，熱処理しないものおよび平滑白金を用いた。電解液は0.5M H_2SO_4+0.1M HClである。電極の活性化と表面酸化物による不活性化現象の観察および表面酸化状態の決定は電位走査法によつた。各電極についての速度論のパラメーターの比較は，定電流法の遷移時間の解析法によつて行なつた。

結果　白金メッキタングステンと，これを750°，1000°Cで熱処利した電極の分極挙動は白金電極と変りないが，1250°Cで熱処理した電極の挙動は変化する。（図1）1600mV vs.S.C.E.に見られる不活性化の極小電流が大きく，これより高い電位の反応の分極が小さい。逆に電位を走査するときもこの電極上の塩素イオン酸化反応速度が最も大きい。

表面酸化物の還元に要した電気量と酸化電位の関係でも，1250°Cで熱処理した電極のみがいちじるしく異なつている。この電極上に低い電位で生ずる酸化物は他の電極上の酸化物の約10倍であるが高電位で生ずる酸化物は他の5倍になる。（図2）このことから1250°Cで熱処理した電極の真の表面積は異常に大きいが低次の酸化物でおおわれ，塩素電極反応に関与する表面積は小さいことがわかる。またこの電極は，高級酸化物をつくりにくいので不活性化しにくい。このように表面酸化物の面からは，この電極の塩素電極反応への適応性はよい。

線電極を用いたので半無限拡散を前提にする定電流の遷移時間の解析法を用いることに問題はあるが，iを大きくすると$i\tau^{1/2}$は一定になり，半無限拡散に近いと考えた。この解析法によつて求めたαおよびkfも1250°Cで熱処理した電極のみが異つた値を示した。

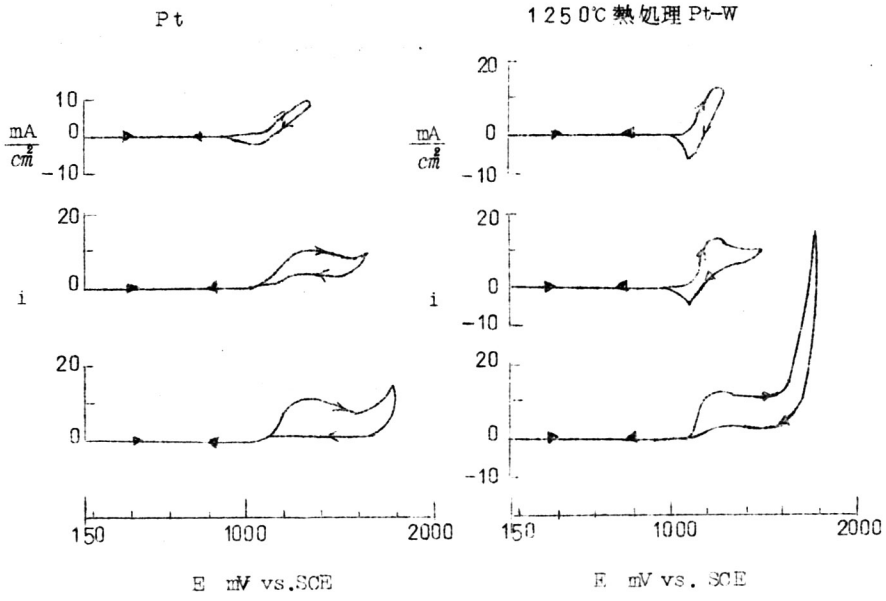


図1　i－E曲線

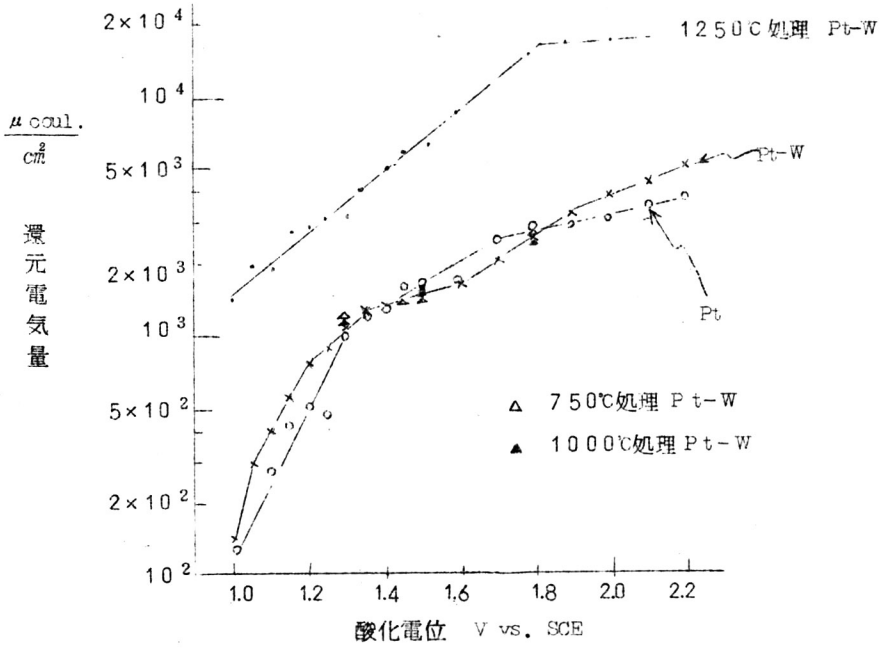


図2　酸化電位と還元電気量の関係

C218　イオン交換膜電解透析によるリン酸およびリン酸塩の濃縮

東京工業大学　向　正夫，浜野　利勝

1) 湿式リン酸を出発原料として，なるべく高濃度高純度のリン酸またはリン酸塩を製造することを目的として，イオン交換膜電解透析を試みた。

2) リン酸およびリン酸ナトリウム溶液を試料液とし，図のような電解装置により，電流密度と電流効率の関係について検討した。また湿式リン酸中の不純物とくにヒ素の除去についてその可能性を検討した。すたわちリン酸の濃縮では，希薄純リン酸を電解液としこれを陰イオン交換膜1～3枚で仕切つた電解ソウの各室に満し通電によつて各室の濃度の推移を追跡した。リン酸液塩溶液の場合にはNaH_2PO_4 0.5～2モル／l溶液を陰陽各1枚のイオン交換膜で3室に仕切つた電解ソウに入れ，これを循環させつつ，電流密度1～5A／dm^2の範囲で通電して，中央濃縮室の濃度の推移を観察した。またヒ素の除去に関しては，4モル／l純リン酸溶液中に人工的に0.03%のヒ素を溶解させた擬似湿式リン酸を試料溶液とし，これをまず陰極室に導き，他の室には希薄純リン酸を入れて，0.1F通電後の各室の液中のヒ素を定量した。

3) i)　リン酸の濃縮：陰イオン交換膜で仕切つた2室電解ソウでは，陽極室（濃縮室）へのリン酸イオン移動の電流効率は両極室の濃度差が大きくなるにつれて低下する。陰イオン交換膜2枚で仕切つた3室電解ソウでは，電流効率34%を得た。陰イオン交換膜をさらに1枚増した4室電解ソウの場合には，中間の2室の濃度差はほとんど認められず電流効率も34%に留まつた。

ii)　リン酸溶液の濃縮：陰陽両イオン交換膜で仕切つた3室電解ソウを用い，試料液を両極室に循環して供給し濃縮を行なつた。両極室濃度0.5モル／lでは0.1Fの通電の後，1.2モル／l前後となり，pHは4.5（NaH_2PO_4）から6.3まで上昇した。陽極室から中央濃縮室へのNa^+イオン移動の電流効率は，電流密度1～5A／dm^2で90%であつたが，陰極室からの$H_2PO_4^-$移動の電流効率は50%前後に留まつた。

iii)　ヒ素の除去：陰イオン交換膜を2枚使用した3室電解ソウを用い，陰極室に0.03%のAsを含むリン酸を入れ，他室には純リン酸の希薄溶液を入れて電解した結果，0.1Fの通電の後，各室のヒ素の濃度は陰極室0.005%，中間室0.001%で，陰極反応として明らかに

AsH_3の生成が認められた。

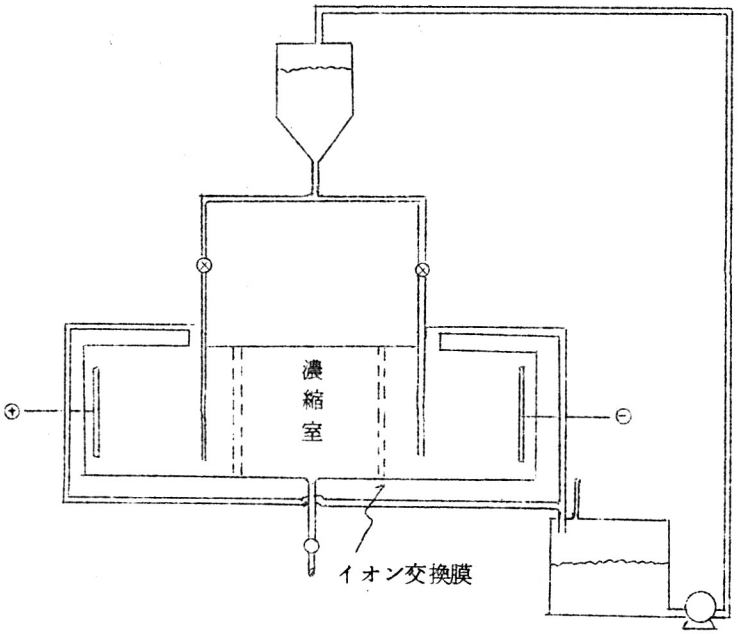


図1　電解装置図

C219　　中　　止

C220　アマルガム化反応を用いるスズ，インジウムの電解分離（その２）

アマルガム溶融塩電解によるインジウムの分離

東京工業大学　小浦　延幸，向　正夫

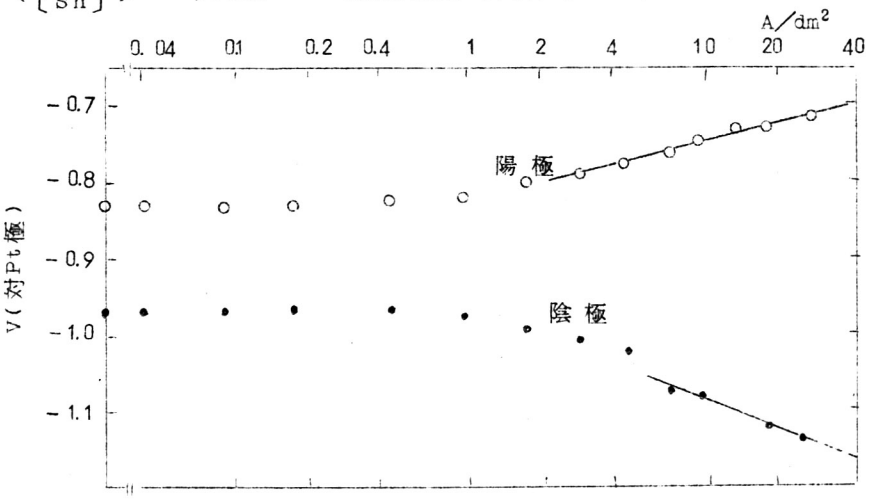
1. Sn，In混合塩溶液を電解液とし，Hgを陰極とする電解により，Sn・In混合アマルガムの得られること，その混合アマルガムの水溶液電解によつて純粋にSnのみを電解析出させ得ること，また高温域においてSn−HgとIn−Hgとの間に活量係数における特異な差が現われ，Sn・In混合アマルガムの溶融塩電解を行なうなら，Inのみを純粋に取り出せるであろうことなどを報告してきた。今回はSn・In混合アマルガムから純Inを分離するアマルガム溶融塩電解について実験を行なつた結果を報告する。

2. Sn・In混合アマルガムを陽極，$AlCl_3$−InCl−NaCl三元系溶融塩を電解浴とする溶融塩電解を行ない，陽極，陰極の電流効率および析出Inの不純物となるSn，Hgの挙動について検討を加えた。なおこの際，従来非常に困難とされているSn，In共存下の両者の定量は，ポテンシヨスタットと微小銅電極を組合わせる新規の分析法を考案して，これらの迅速同時定量を可能とした。

3. i）Sn・In混合アマルガムを陽極，純Inを陰極，$AlCl_3$−InCl−NaClを電解浴として電流−電位曲線を求めると図１のごとくなり，陽極からはInだけが順調に溶解し，陰極では5A／dm^2附近からIn析出のおこることが予測された。実際図１と同一条件において電解を行なえば，陽極電流効率は31A／dm^2まで100％であり，陰極電流効率は22A／dm^2において65％程度であつた。しかもいずれのC．D．においても，浴中および陰極In中のSn，Hgともに0.001％以下で検出不能であつて，このアマルガム溶融塩電解では，陽極Sn・In混合アマルガムから純粋にInのみを溶解させ，陰極には純粋にInのみを析出させ得ることが明かにされた。

ii）SnおよびInの定量に際しては，試料を溶解させた溶液に支持電解質としてKCl 0.1モルを加え，ついでHClでpH≒1に調整して100mlとし，陽極：白金スパイラル（表面積：19cm^2），陰極：微小銅電極（表面積：0.0038cm^2）を用い，陰極の電位をスイープさせて例えば図２のごとき波形を得，SnおよびInを同時定量した。この分析法の再現性は非

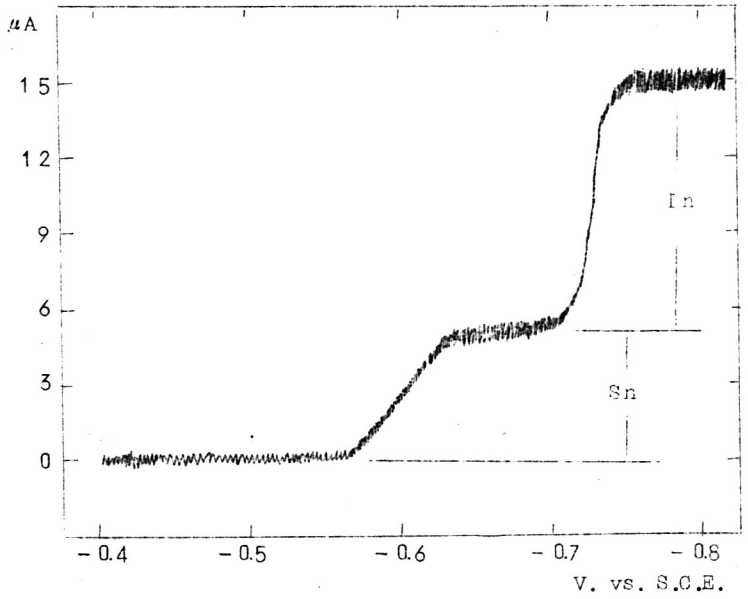
常によく，定量誤差は2％以下であつた。ただし多量のIn中の微量のSnを定量する場合（$\frac{[In]}{[Sn]}>10^3$）には，Snの定量誤差は6％以下であつた。



陽極：Sn•In混合アマルガム（Sn：1 wt％，In：10 wt％），陰極：In

電解浴：51.5モル％ $AlCl_3$ ― 4.6モル％ InCl ― 43.9モル％ NaCl，（180℃）

図　1



Sn：1.0 mmol，In：2.4 mmol，KCl：1 mol，pH：1（25℃）

図　2

C221　シユウ酸ウラニルの光還元におよぼすヒドラジンの影響

東京工業大学資源化学研究所　石島　格，藤田　恵一
佐伯　雄造，舟木好右衛門

(1) 光照射法による高純度四フツ化ウラン製造の基礎研究の一環として，シユウ酸ウラニルの光還元におよぼすヒドラジンの影響を調べた。

(2) まず，モル比法による吸収スペクトルの測定により，シユウ酸ウラニル錯体，およびウラニルイオンとヒドラジンの錯体の生成について調べた。つぎに，シユウ酸ウラニル溶液（U（VI）0.01，$H_2C_2O_4$ 0.05 mol/l），およびこれにフツ化水素酸を加えた溶液のそれぞれについて，ヒドラジンを添加（0.01 mol/l）して高圧水銀灯で所定時間光を照射したのちのウラン（VI）の還元量，シユウ酸分解量，ヒドラジン分解量および pH などを測定し，シユウ酸ウラニルの光還元過程を調べ，ヒドラジン無添加の場合と比較検討した。

(3) 吸収スペクトルの測定結果から，$UO_2(C_2O_4)$ および $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ の生成は認められたが，ヒドラジンはウラニルイオンと錯体をつくらないことがわかつた。

シユウ酸ウラニル溶液に光照射を行なうと，初期にはシユウ酸の光分解がおこり，ウラン（VI）の光還元はほとんど認められたいが，溶液の $C_2O_4^{2-}$/U（VI）が約2になるとウラン（VI）の光還元速度が急に増大する。上記のシユウ酸ウラニル溶液にヒドラジンを添加した場合には，ウラン（VI）の光還元の開始時期がはやまり，還元速度も増大するが，ヒドラジンの分解はほとんど認められなかつた。この場合，ヒドラジンの添加により pH が高まり，溶液中のシユウ酸ウラニル錯体の組成が変化し，二次的に還元開始時期がはやまり，還元速度が増大するものと考えられる。また錯体組成と還元速度の関係を検討した結果，光還元活性錯体は $UO_2(C_2O_4)$ であることがわかつた。

フツ化水素酸を加えたシユウ酸ウラニル溶液の光還元では，ヒドラジンの添加により還元速度の増大が認められ，この場合にはヒドラジンによるウラン（VI）の光還元もおこることが確かめられた。ヒドラジンによる光還元の速度は酸濃度およびヒドラジン濃度とともに増大することが明らかになつた。また，ヒドラジンを添加した場合の還元生成物は $UF_4 \cdot {}^3/_4(N_2H_5F) \cdot H_2O$ 型の複塩で，無添加の場合の還元生成物 $UF_4 \cdot {}^5/_2H_2O$ よりロ過性がよ

いことがわかつた。

C222　四塩化チタン水溶液の光分解の試み

大阪大学工学部　松本　昭，川上　秀男，塩川　二朗

目的　筆者らは酸化チタン製造の1つとして四塩化チタンの気相酸化法によるルチル型酸化チタンの製造を検討したが，この方法は1100°C～1300°Cの高温を必要とし反応装置，装置材質などに多くの問題を生じた。

しかるに化学反応に要求されるエネルギーには熱エネルギーの他に光エネルギーがあり反応物質が紫外領域で光吸収を示す場合，光エネルギーの効果的な活用が期待される。よつて本研究はルチル型酸化チタン製造の中で反応温度の低い（約100°C）四塩化チタン水溶液の加熱分解反応に光分解を適用して反応状態の検討を試みた。

方法　四塩化チタンおよび四塩化チタン水溶液の光吸収はそれぞれ10^{-4}～10^{-5} mol/l（前者はエタノール溶液）の希薄溶液を日立製ETS－3型自記分光光度計で測定した。光照射は英光社製低圧水銀灯（130W）を使用した。

結果　四塩化チタンの紫外吸収スペクトルは230mμで極大の吸収となり290～300mμで終る巾広い連続的な吸収スペクトルを示し，また四塩化チタン水溶液もほゞ同様の吸収スペクトルを示した。

まず光照射しない場合の試料溶液（Ti：1.31N/l）の分解を検討し，室温で100時間後に僅かに濁る程度であつた。つづいて塩素イオン濃度を一定（0.86N/l）にしてチタン濃度を0.67～2.02N/lに変えて48時間，内部照射した時の酸化チタン生成量を測定した結果，Cl^-/Tiの当量比の大きいほど酸化チタン収率が低く0.4附近で12～17%，1.3附近で1%以下であつた。そしてこの得られた酸化チタンのx線回折によれば巾広いピークであるがルチル型を示した。

文　献

1）松本，塩川ら，工化　70，2115（1967）

C223　間接加電型オゾン発生装置

青山学院大学理工学部　嘉村　祐一
日本光電工業（株）　深谷　聰，小林　和夫

オゾン発生装置に要求される条件は

(1) 長期に亘り連続運転させても絶縁破壊を起さない事

(2) 気圧を上げる必要等があるため機械的に堅牢である事

(3) 空気の流通及び高電圧等を高慮に入れて構造は出来るだけ単純であること

等が望まれる。先に演者等はこれ等の事柄を考えに入れて機械的に強靱であり誘電体損としての熱損失の少ない合成樹脂を従来一般的に用いられていたガラスに代える事によつて一応その目的の一部を達したのであるが，今回更に加電方式を間接に行う事により要求される条件に一歩前進させることに成功した。

すなわちオ一図の如く直接加電しない電極Cを設け，電極A，B間の高電圧を電極A－C，電極B－Cの二つに分割し，その間に流れる空気又は酸素にエネルギーを与えてオゾン化する方式である。

この方式はオ一図の如く電極が二重の絶縁体で守られている為め，絶縁破壊が起りにくく，信頼度は非常に高い，而も興味ある事であるが加えた電圧をEとし，直接加電圧に於けるオゾン発生最小電圧をE_{min}とすれば

$$\frac{E}{2} < E_{min}$$

が成立する。即ち直接加電方式では3000Vの加電でもオゾンを発生させにくいが，間接加電方式では6000V（実効3000V）で既に発生を開始している。尤もオゾン濃度は約 1/8 に低下するが，その欠点は機械の堅牢性，構造上の利点等によつて充分補い得る。

オゾン発生装置に於ける信頼性の問題はこの方式によつて相当改善されたものと考える。

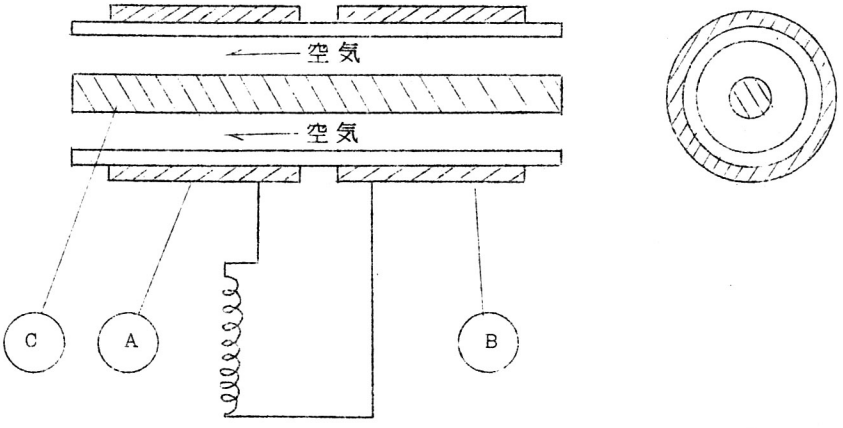


図　1

C224　高圧静放電による修酸の合成

日本光電工業（株），福田　豊章
青山学院大学理工学部　角川　睦子，小倉　英子

オゾン発生装置の寿命を短くするある種の物質が生成され，分析の結果修酸であることが判明した。防止策を開発する途上において逆に修酸を高圧静放電により合成を行つたのが主な目的である。高圧静放電の性格上，気相反応は最適の応用例であり，最近自動車の排気ガス中の一酸化炭素等（公害）が問題になつているが，この解決の手掛りの一つとしても考えられる。手始めとして修酸の合成を行なつた。既製のオゾン発生装置あるいはこの為に製作した反応ソウ（図１）に，直接加電方式の場合は９０００～１３,０００V，間接加電方式の場合は１０,０００～１３,０００Vを加え，ここにCO_2，CO及びH_2O蒸気を，またCO_2とH_2蒸気をそれぞれ混合して通過させる。その際$CO_2+CO+H_2O \rightarrow \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$ ……(1)，　$2CO_2+H_2O \rightarrow \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}+(O)$……(2)　の反応が起り，修酸が生成する。(1)は典型的な反応であるが，nCO_2+mCO+

$1H_2O \rightarrow x\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + y$ ……(3)の場合も修酸が確認されており，その機構は未だ明らかではないが，オゾン発生装置の保守上重大な意義を持つている。(1)はこの問題を明らかにする一つの段階になるであろう。又(1)式の反応が行なわれたことは，$CO+H_2O \rightarrow HCOOH$……(4)の可能性も示すものとして興味がある。反応の結果，放電管内壁に白色の粉末が付着し，またトラップ中の溶液を濃縮したところ沈澱物が得られた。生成物の確認はペーパークロマトグラフイーおよび化学分析により，その結果修酸であることが確認された。CO_2とH_2Oのみを通過せしめた時もやはり修酸が確認されたのは，CO_2が高電圧電場内において，高エネルギーにより，一部$CO_2 \rightarrow CO+(O)$となり，これらによつて生成されたものと思われる。また(4)式のCO_2H_2も確認された。故にオゾン発生装置の能率低下および寿命に修酸が影響を与えていることがいえる。また上述の公害問題との関連も期待される。

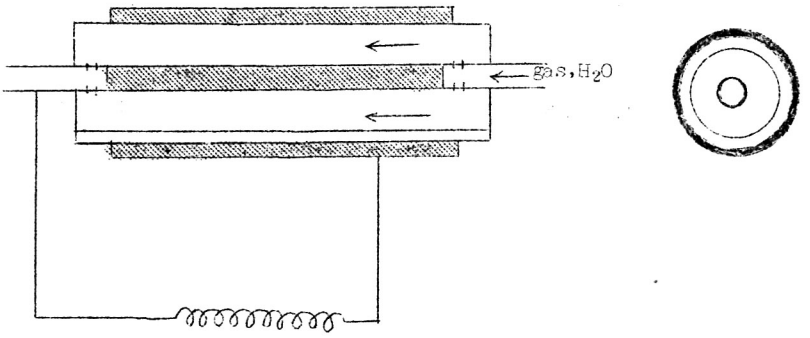


図　　1

D

101～121

201～225

D101 溶融塩中に於ける金属の電極反応に対する輸送理論の適用

東京大学工学部　北沢　宏一，朝倉　祝治，向坊　　隆

目的　溶融塩中では不働態化しない金属の電極過程はイオンの輸送が律速段階で，従来線型拡散モデルによつて定量的取扱いが為されてきた。しかし乍ら・溶融塩の最大の特長である電流密度の高い領域では，イオンの輸送に対して拡散の他に泳動が重要な寄与をすることが判つている。そこでイオンの輸送を拡散と泳動の二点より考察していく事が溶融塩中での電極過程解明の為に必要である。

方法　電極過程でのイオンの輸送に対して　①ネルンスト・プランクの式　$j=\frac{nFDCE}{RT}-D\frac{dC}{dx}$　（j：イオンの流れ，D：拡散定数，E：電場の強さ）　②電気中性の原理　③マスバランス　④定常での一定な拡散層の存在；の4つの仮定を置いて電圧と電流の関係式を導びいた。

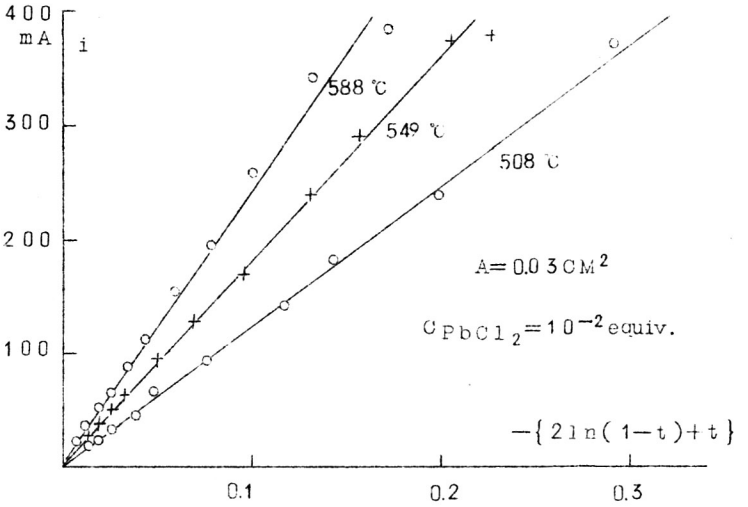
$$i=-nF\frac{D}{\delta}C\left[\frac{n}{x}\ln\left\{\frac{1-x\exp\left(\frac{nF\psi}{RT}\right)}{1-x}\right\}+(n-1)\left\{\exp\left(\frac{nF\psi}{RT}\right)-1\right\}\right]$$

ただしψは濃度過電圧，δは拡散層の厚さ，xは反応する金属イオンの当量分率である。我々はこの式がアノード過程に対して成立する事を検証してきたが，本報告では泳動の効果が拡散と同程度になつてくる電位の中間領域に対してこの式が定量的に電極挙動を説明出来るかを，LiCl－KCl 共晶塩中の溶融塩電極について実験した。

結果　鉛が2価で溶解すると仮定すると式を変形して

$$i=-F\cdot\frac{D}{\delta}\cdot\frac{C}{x}\{2\ln(1-t)+t\}+\mathrm{const.}$$

ただし $t=\exp\left(-\frac{2F\psi_S}{RT}\right)\cdot\exp\left(\frac{2F\psi}{RT}\right)$，$\psi_S$ は電極面上に金属イオンが飽和する時のψの値である。測定により $\{2\ln(1-t)+t\}$ と i とをプロットすると図のように15A/cm²の電流密度まで比例関係が見出された。また，$\frac{D}{\delta}$の値とその活性化エネルギーは拡散のみで説明される電位の小さな領域での実験値と一致した。既に電位の小さな領域及び大きな領域は前報で検証を行なつたので，反応するイオン濃度のあまり大きくない場合の金属のアノード過程に対してはこの式が定量的に成立することが確かめられた。



D102　$H_2O-B_2O_3$系の電気伝導度

北海道大学理学部　小玉　博志，沢田　祥一，横川　敏雄
丹羽貴知蔵

目的　酸化ホウ素B_2O_3は溶融状態において網目構造をもつものとして知られている。H_2OはこのこのB_2O_3と反応して網目構造を破壊していくことが少量の水を溶融B_2O_3と反応させることによつて確かめられている。[1] その反応は次のように進行する。

$$>B-O-B< + H_2O \rightarrow >B-O-H \quad + \quad H-O-B<$$

上の反応が進むにつれてBorate分子の大きさが小さくなりかつ種々の大きさのBorate分子がある組成のもとで平衡にあると考えられる。我々は$H_2O-B_2O_3$の全組成領域にわたつて，組成の変化とともにBorate分子の構造がどのように変化してゆくかを研究する。今回はH_2Oのモル分率が大きな領域について電気伝導度を測定した。

方法　タングステン線に白金線を溶接して，白金部分を電極とし，ハリオガラスに封入したものを電導度測定用セルとした。高温のために水蒸気圧が高いので，試薬を入れたあとセルを封じた。室温から140℃までは油中にセルをひたして恒温に保つた。140℃以上では蒸気圧が高くセルが破壊される恐れがあるので，セルをステンレス製の電極附オートクレーブ中に入れて，セル内の圧力にほぼ等しい外圧をかけながら電気炉にて恒温に保つた。電極間液体抵抗はコールラウシユブリッジ，および万能ブリッジによつて測定した。測定周波数は1 Kc および10 Kcである。

結果　比伝導度κの温度による変化を図1に示した。B_2O_3の濃度が非常に低い組成では，温度の増加とともに$\log \kappa$は増加している。しかし，その増加の割合は高温になるにつれて減少している。B_2O_3の濃度が高くなるにつれて$\log \kappa$は温度が増加すると減少するようになる。特に，$N_{B_2O_3} = 0.01$付近では測定温度内で極大値をもつている。以上の実験事実はホウ酸のH^+の解離の程度のちがいによつて説明される。つまり温度の上昇とともに易動度は増大するが，他方解離定数は$PK = A/T - B + CT$[2]に従つて，極大を持つ温度変化を示す。両方の効果の定量的評価は困難であるが，二つの効果のかねあいの結果としてκが観測されたと考えられる。H^+の不完全解離を考慮しなければならないのは$Na_2O \cdot Li_2O \cdot K_2O - B_2O_3$や$Ag_2O - B_2O_3$の伝導度の場合と非常に異なつている。図2に$\kappa$の濃度による変化を示す。濃度の増加とともに$\log \kappa$は増加しているが，高濃度になるにつれて解離および易動度の効果により曲線はゆるやかになる。

文　献

1) H.Franz, J.Amer.Cer.Soc., **49**, 473(1966).

2) H.S.Harned, R.A.Robinson, Trans.Faraday.Soc., **36**, 973 (1940).

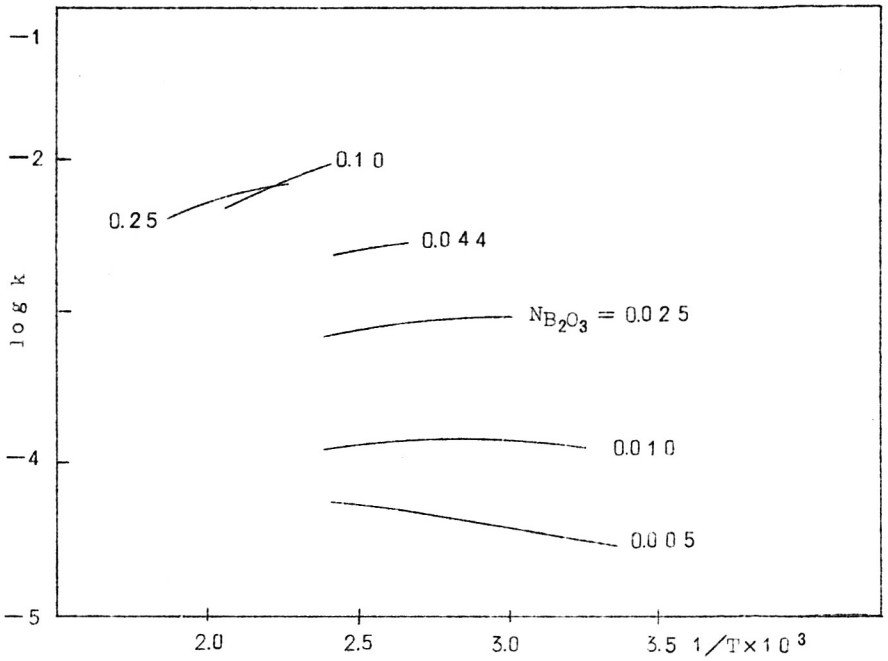

−1
−2
−4
−5
log k
0.10
0.25
0.044
$N_{B_2O_3}$ = 0.025
0.010
0.005
2.0
2.5
3.0
3.5
1/T×10³

図　1

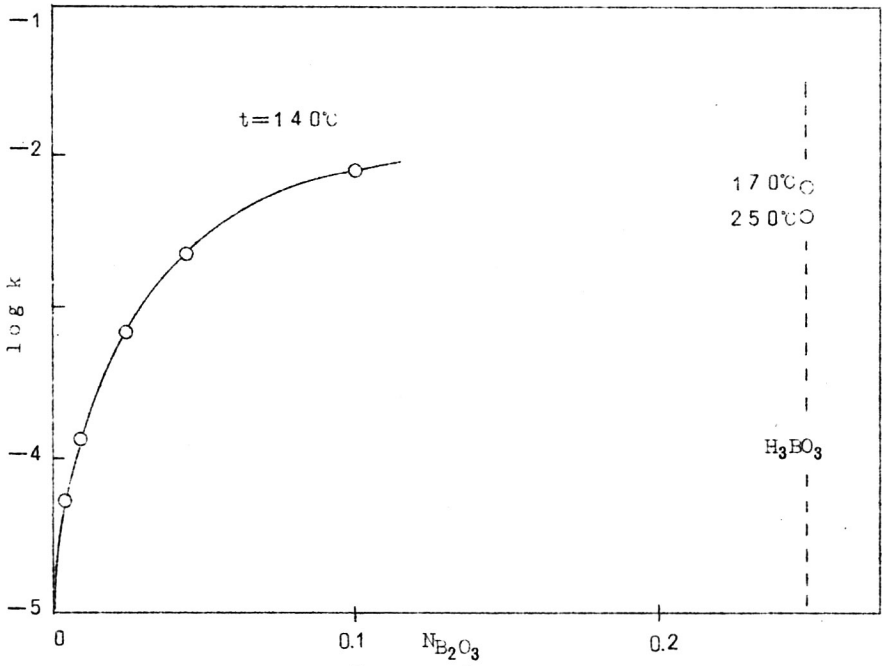

−1
−2
−4
−5
log k
t=140℃
170℃
250℃
H_3BO_3
0
0.1
0.2
$N_{B_2O_3}$

図　2

D103 溶融塩浴中のUCl_3の電導度

東京工業大学原子炉工学研究所　黒田　正，持永　純一，趙　康造

1. 溶融塩浴の電導度の測定は浴中のイオンの挙動を推定する有力な手段の一つである。さらにに電解における基礎資料の一部でもある。UCl_4の浴の電導度に関しては$KCl-UCl_4$，$NaCl-UCl_4$，$LiCl-KCl-NaCl-UCl_4$ 系についての測定[1]がある。

今回はUCl_3の電解浴に関する資料を得る目的で$KCl-UCl_3$，$NaCl-UCl_3$ 系浴の電導度を測定した。

2. UCl_3の製造は金属ウランを水素ガスで水素化し，次いで塩化水素ガスで塩化[2]して製造した。反応式は次の通りである。

$$2U+3H_2 \xrightarrow{220\sim230℃} 2UH_3$$

$$UH_3+3HCl \xrightarrow{270\sim300℃} UCl_3+3H_2$$

電導度の測定は石英ガラス製のU字管中に所定の組成の塩混合物を溶融し，白金円板電極間に1000cycle/s の交流を通じ，万能ブリッジを用いて浴の抵抗を測定し求めた。測定用の塩混合物はUCl_3とKClあるいは$NaCl$とを混合溶融し充分均一になつたのち固化粉砕したものをU字管に詰めて再び溶融し測定に供した。これらの操作は全て精製したアルゴンガス雰囲気で行つた。

3. 測定結果の一部をFig.1 およびFig.2 に示す。比電導度～温度曲線は一部の組成で極大値を生じた。この組成では高温において比電導度が減少する傾向があるが，これは浴中でUCl_3が錯イオンを形成するものと考えられる。

文　献

1) 黒田正，鈴木正，電気化学　**29**（昭和36年）226−229.

2) 黒田正，持永純一，趙康造，電気化学発表会（昭和42年10月，名古屋）.

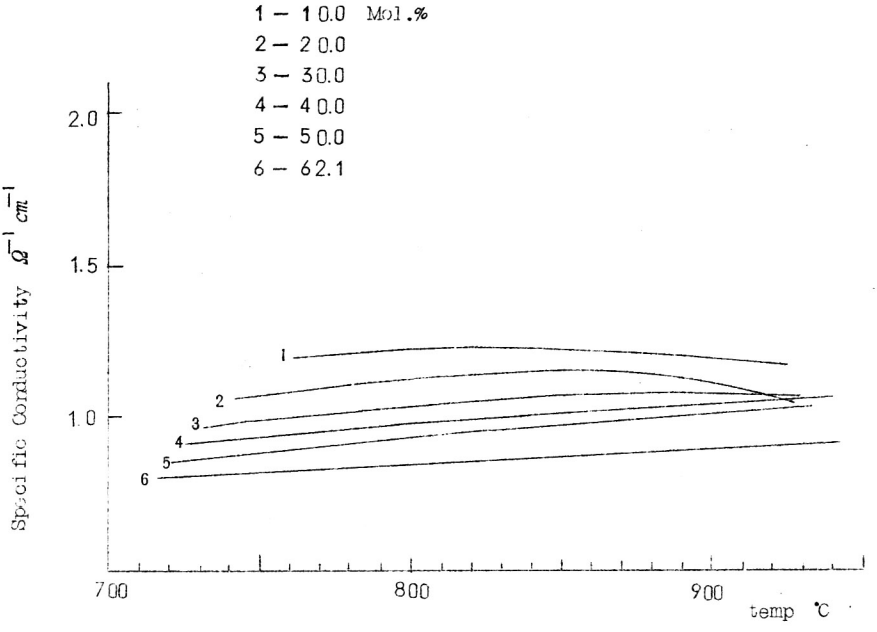


図1　KCl−UCl$_3$系

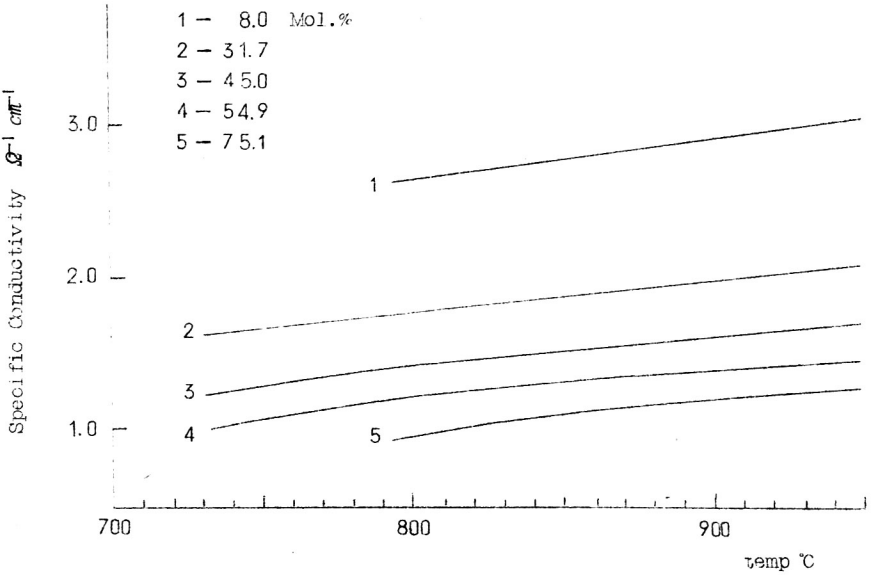


図2　NaCl−UCl$_3$系

D104　$MgCl_2$−Mg系金属霧に関する研究

金沢大学工学部　小村　照寿，今永　広人
京都大学工学部　渡辺　信淳

目的　溶融塩へのその金属の溶解は金属霧として知られており，溶融塩電解における電流効率低下の大きな原因となるため，$MgCl_2$系におけるMgの溶解度を測定した。またMg濃淡電池の起電力からMgの溶解種を推定し，それに基づいて溶融塩の組成によるMgの溶解度の変化を考察した。

方法　Mgの溶解種を推定するために次のような電池の起電力を測定した。

$$C,\ Mg(N_0),\ MgCl_2 \ \|\ MgCl_2,\ Mg(N),\ C, \qquad (1)$$

N_0は照合極室におけるMgの飽和濃度である。適当量のMgを添加することによつて指示極室のMg濃度(N)を変化させ，その起電力をポテンシオメータによつて測定した。溶融塩にMgを飽和溶解させた後，溶融塩の一部を取り出し2％塩酸に溶解させて発生する水素量からMgの溶解度を決定した。

結果　Mgの溶解種の電荷をnとすれば電池の起電力は(2)式によつて与えられる。指示極室の

$$E = const - RT/n \cdot \ln N \qquad (2)$$

Mg濃度の対数と起電力との直線関係からnが求まる。測定結果を図1に示した。図中の直線はMg^0 (Mg_2^{2+})，Mg^+の仮定に対して(2)式により計算したものである。図1の結果はMgの溶解種としてMg^0またはMg_2^{2+}を示唆している。マグネシウム塩化物−アルカリ塩化物2元系におけるMgの溶解度の温度変化および組成による変化を測定した。いずれの系においても溶解度は温度の増加とともにしだいに増加した。またアルカリ塩化物の添加によつて溶解度は減少するが，アルカリ金属の原子番号が大きいほど溶解度の減少に有効であつた。

$MgCl_2$−NaCl−KCl 3元系へのMgの溶解度の測定結果の一部を図2に示した。溶融塩中の$MgCl_2$濃度の低下とともに溶解度は減少するが，KClの割合が大きくなるとNaCl添加の影響はしだいに小さくなることがわかつた。以上の結果は，溶解種をMg_2^{2+}と仮定することによつて説明される。すなわち(3)の平衡によつて

$$Mg(pool) + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg_2^{2+} \qquad (3)$$

Mgの溶解度はMg^{2+}の活量に比例する。したがつて，アルカリ塩化物の添加による$MgCl_2$の

濃度の減少は溶解度を低下させる。

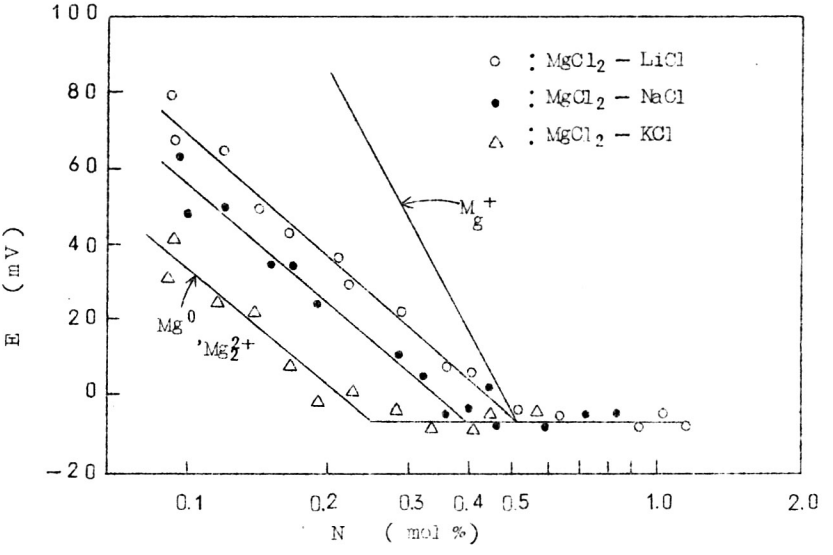


図1　Mgの濃度と起電力の関係（700℃）

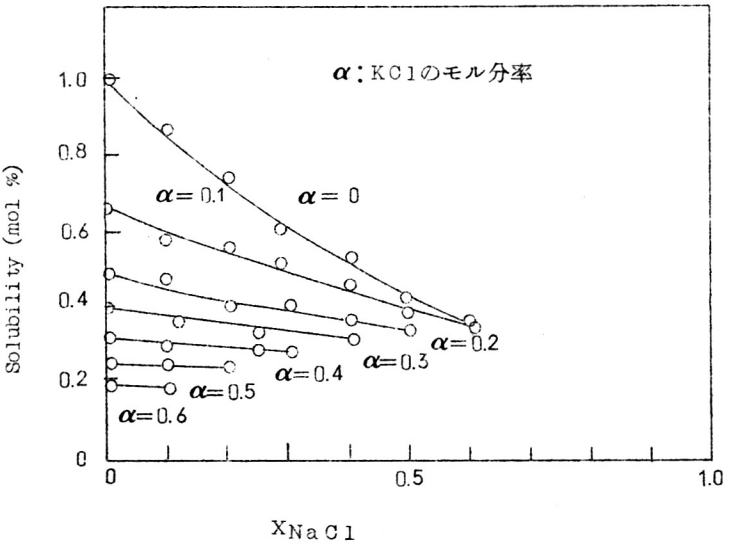


図2　$MgCl_2$−NaCl − KCl 3元系におけるMgの溶解度（750℃）

D105 AgBr−NaBr 系固溶体の熱力学的研究

東京大学工学部　辻　利秀，笛木　和雄，向坊　隆

目的　イオン結晶の固溶体の熱力学データーは従来ほとんど報告されていない。本研究はAgBr−NaBr 系固溶体を電解質とする電池の起電力を測定して，熱力学データーを得ることを目的とした。

理論および方法　種々の組成をもつAgBr−NaBr 系固溶体をつくり，Ag｜固溶体｜Br_2，グラファイトの電池を構成させて，その起電力Eを測定する。固溶体の電子の輸率をte とすると，

$$E=\frac{1}{2F}\int_{\mu'}^{\mu''}(1-te)\,d\mu_{Br_2} \qquad (1)$$

$$1-te=\frac{2F}{2.303RT}\cdot\frac{\partial E}{\partial \log P_{Br_2}} \qquad (2)$$

となる。μ'，μ''はそれぞれAg｜固溶体，固溶体｜Br_2 界面におけるμ_{Br_2} の値である。したがつてE〜log P_{Br_2} のプロットをつくり，その勾配を求めると，$\frac{2.303RT(1-te)}{2F}$ を与える。従つてte が求まる。

te≒0の条件下では，

$$\triangle F=-2FE \qquad (3)$$

の関係により，

$$2Ag+Br_2\rightarrow(AgBr)soln.$$

が求められる。標準状態として純粋なAg Brの生成反応をとれば，その差

$$\triangle F-\triangle F^{o}=-2F(E-E^{o}) \qquad (4)$$

から固溶体中の臭化銀の化学ポテンシャルが求められ，また

$$\triangle F-\triangle F^{o}=RT\ln a_{AgBr}$$
$$=RT\ln N_{AgBr}\ \gamma_{AgBr} \qquad (5)$$

で活量および活量係数が算出される。

結果　80 AgBr ＋ 20 NaBr固溶体の場合に得られた結果を図1に示す。この図より

E～log P_{Br_2} の勾配を求め(2)式に代入して，te を求めると，高温では4％程度であるが，低温では20％位の寄与を示し，電子伝導の補正が必要である。350 ℃における固溶体の生成熱はJ.Kleppaらにより，高温のカロリメトリから得られているが，これとほぼ一致した結果が得られた。

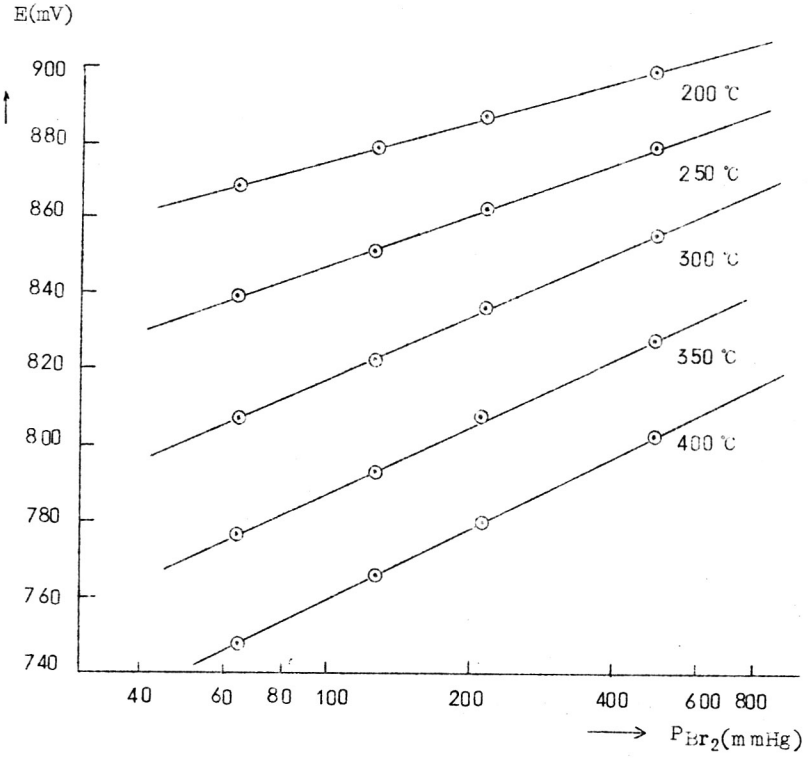


図　1

D106 O^{2-}およびH^{+}をふくむ化学種の存在する塩化物溶融塩中の酸素電極反応および水素電極反応

横浜国立大学工学部　神崎　愷，高橋　正雄

目的　LiCl-KCl（共晶）溶融塩中での酸素イオン，水酸イオン，水などの挙動を明らかにするために演者らはすでに酸素イオンを含む塩化物溶融塩中での酸素ガス発生反応，水素イオンを含む浴中での水素ガス発生反応の速度論的な研究を報告した。[1),2)] 本報告ではこれらのイオンの平衡論的な情報を得るためにO^{2-}/O_2系，$H^{+}(OH^{-})/H_2$系の電極電位の測定を行ない，これらの値を用いて塩化物溶融塩中に溶存する水に関係する平衡定数を算出した。

実験方法　指示電極はφ 0.3 mmの白金線（表面積 1.0 cm²），照合電極は塩化銀電極（$Ag/AgCl_{(0.1)}$，－ 1.0 V vs. Cl^{-}/Cl_2，450 ℃）を用いた。本実験は雰囲気中の水分，酸素イオンとガラスとの反応などの影響が著しいため電解浴は乾燥アルゴンで十分脱水を行ない，電解ソウは白金ルツボを用いた。測定温度はすべて450 ℃である。

結果　図1．Aは溶融塩中に酸素イオンを添加した場合の酸素ガス発生反応，[1)]図1．Bは溶融塩中に無水塩化水素を飽和した場合の水素ガス発生反応[2)]のRandles-Sevik型分極曲線である。図2はLaitinenらが実測したHCl/H_2系の電極電位でありこれによりこの系の標準電極電位は－1.016V（vs. Cl^{-}/Cl_2）と与えられている。図3は酸素ガスを飽和した状態で酸素イオン濃度を変化させた場合の電位変化である。その傾きは理論的なネルンスト傾斜（71 mV/dec.）に良く一致し標準電極電位は－1.173V（vs. Cl^{-}/Cl_2）となる。図4は水素ガスを飽和した状態でO^{2-}，OH^{-}を変化させたときの電位変化である。その傾きは理論値（142 mV/dec.）と良く一致し標準電極電位は－2.603V（vs. Cl^{-}/Cl_2）である。

H^{+}，O^{2-}，OH^{-}の標準化学ポテンシャルはこれらの標準電極電位の値から計算できる。これを用いればLiCl-KCl（共晶）中に溶存する水の溶解積が計算でき次のような値を得た。

$$H_2O = H^{+} + OH^{-},\quad \log[H^{+}]\cdot[OH^{-}]/[H_2O] = -6.08$$

$$OH^{-} = H^{+} + O^{2-},\quad \log[H^{+}]\cdot[OH^{-}]/[OH^{-}] = -10.90$$

$$H_2O = 2H^{+} + O^{2-},\quad \log[H^{+}]^2\cdot[O^{2-}]/[H_2O] = -16.98$$

ただし450℃，$[O^{2-}]$，$[OH^{-}]$はイオン分率単位；$[H^{+}](HCl)$，$[H_2O]$はそれぞれHCl

D106

(g.1atm)およびH_2O(g.1atm)と平衡する溶融塩中のH^+およびH_2Oを基準とした分率単位.

文　献

1), 神崎愷.芳住邦雄.高橋正雄.溶融塩　**10**, 105(1967),

2), 神崎愷,高橋正雄,　才1回溶融塩化学討論会講演要旨集.p40(1967,11月,横浜),

3), H.A.Laitinen.J.A.Plambeck,J.A.C.S.　**87**, 1202(1965),

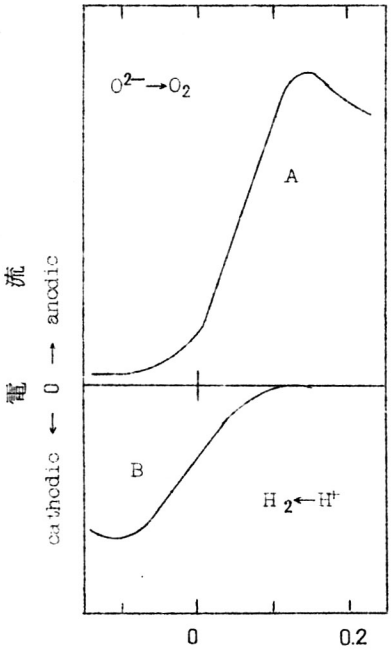


図1　電位(v.s.Ag/AgCl(0.1))[1),2)]

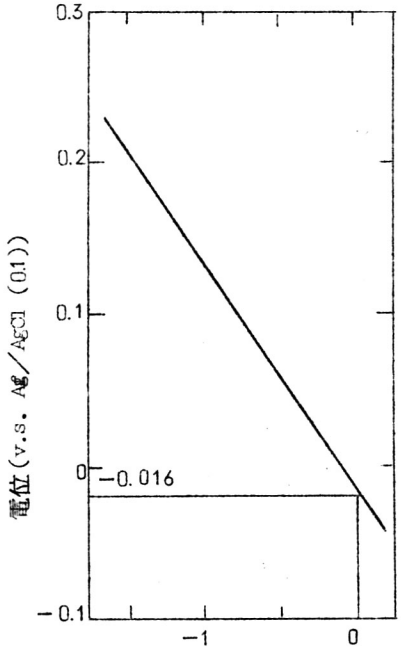


図2　log pH Cl/pH_2^2 [3)]

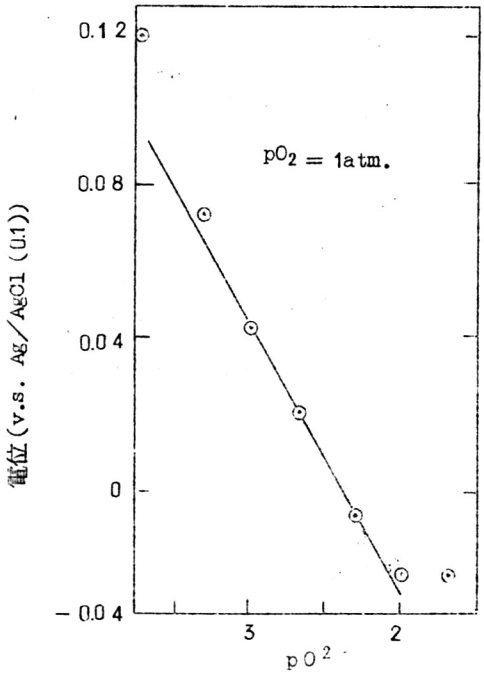

0.12
0.08
0.04
0
−0.04
電位(v.s. Ag/AgCl (0.1))
pO2 = 1atm.
3
2
pO2

図 3

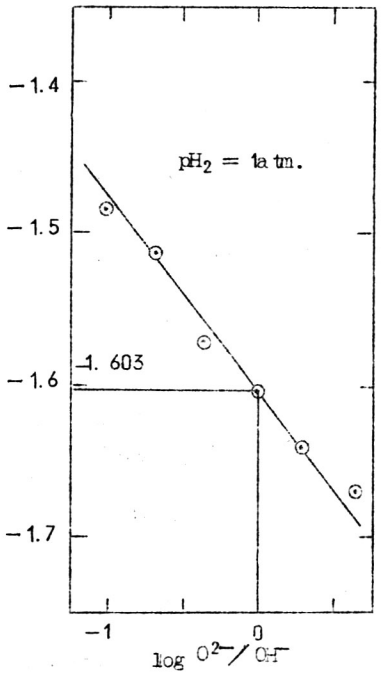

−1.4
−1.5
−1.6
−1.7
pH2 = 1atm.
−1.603
−1
0
log O2−/OH−

図 4

D107　溶融塩浴中のVCl_3／VCl_4の酸化還元電位

東京工業大学原子炉工学研究所　黒田　正，持永　純一
趙　康造

1. 先に筆者らは，炭化ウラン陽極を用いたKCl-NaCl-VCl_3 溶融塩浴での電解精製により金属ウランの製造を試みた[1]。本実験においては，KCl-NaCl-VCl_3 溶融塩浴中でのU^{3+} イオンの挙動を考察する。

2. 一般に，VCl_3，VCl_4 の間には，$4VCl_3 \rightleftarrows V+3VCl_4$ (1)なる不均化反応があるがKCl-NaCl-VCl_3 溶融塩浴中でもこの$4VCl_3 \rightarrow V+3VCl_4$ なる反応でVCl_4 が生じる可能性があるものと考えられる。筆者らは，(−) Pt |VCl_3，KCl-NaCl（等モル）‖ AgCl，KCl-NaCl（等モル）| Ag（＋）の電池起電力からVCl_3／VCl_4 の酸化還元電位を測定した。

電池反応式　　$VCl_3 + AgCl = VCl_4 + Ag$

において，Nernst の式を適用すると，平衡電位は

$$E_{cell} = E^{\circ}_{V^{3+}/V^{4+}} - E^{\circ}_{Ag^{+}} - \frac{R_T}{F} \ln \frac{a_{V^{4+}}}{a_{V^{3+}}\, a_{Ag^{+}}}$$

となる。

これより，(1)式の平衡恒数を求めた。

本実験では，VCl_3 が高温で非常に酸化されやすいことを考慮して測定セルを密閉し，アルゴンガスを十分満たした状態で測定を行なつた。

測定は，濃度1～35 wt.%，温度700～850℃の範囲で行なつた。

3. 測定結果の一例をあげると，VCl_3 のモル分率0.002～0.045，温度765～775℃での酸化還元電位は約0.310～0.380 V.であつた。これより，(1)式の平衡恒数を計算して約1.0×10^{-15}～1.0×10^{-17}の値をえた。

この結果より，KCl-NaCl-VCl_3 溶融塩浴中では$4VCl_3 \rightarrow V+3VCl_4$ なる反応は殆んど起こらないことがわかつた。

文　献

1）黒田正，持永純一，趙康造，　電気化学発表会（昭和42年10月，名古屋）．

D108　ポルタメトリーによるLiCl−KCl（共晶）融解塩中の錯体の安定度恒数の測定(2)

京都大学工学部　北村　孝雄，一瀬光之尉，小島　次雄

すでにAg^{+}，Cd^{++}，Pb^{++}，Ni^{++}のハロゲンイオンによる錯化平衡を団体電極ポルタメトリーによつて測定したが，(1)(2)今回はさらにCr^{++}，Fe^{++}，Cu^{+}，Zn^{++}について測定を行つたので報告する。鉄と銅の溶液（約10mM）は，鉄線と銅線をそれぞれ10mA/cm²の電流密度で，塩素照合電極を対極として電解溶出して調製した。Zu^{++}の溶液は無水の塩化亜鉛を用いて調製した。掃引速度 2 volts／sec のRandles 型ポーラログラムのピーク電位のずれから錯イオン生成度を測定し，Ledenの方法によつて錯体の安定度恒数を算出した。

ハロゲンアニオンの添加によつてピーク電位はa）卑の方向に動くもの，b）殆んど動かないもの，c）貴の方向に動くものに大別され，a）とc）は錯体の形成と分解に相当すると考えられる。c）については今のところ定量的解析を行つていないので表1の測定結果ではこれを＊で表わした。

表　1

	$Ag^{+}-I^{-}$	$Ag^{+}-Br^{-}$	$Ag^{+}-F^{-}$	$Cd^{++}-I^{-}$	$Pb^{++}-I^{-}$	$Pb^{++}-Br^{-}$	$Ni^{++}-I^{-}$	$Ni^{++}-F^{-}$	$Cr^{++}-I^{-}$
℃	400	400	600	400	400	400	400	600	450
β_1	6.25	0.90	＊	5.41	0.56	0	＊	0	＊＊
β_2	2.63			3.23	1.21				
β_3	1.0								

	$Cr^{++}-F^{-}$	$Fe^{++}-I^{-}$	$Fe^{++}-F^{-}$	$Cu^{+}-I^{-}$	$Cu^{+}-F^{-}$	$Zn^{++}-I^{-}$	$Zn^{++}-F^{-}$
℃	600	450	600	450	600	450	600
β_1	$\bar{\beta}$平均	0	＊	1.67	0	＊	＊
β_2	=2.50			1.50			

表1の結果からCu^{+}，Ag^{+}，Cd^{++}，Pb^{++}については$I^{-}\rightarrow F^{-}$の順に錯化の傾向を示し，同族中ではCu^{+}からAg^{+}へこの傾向は強くなる。同一周期では$Cu^{+}\rightarrow Zn^{++}$，$Ag^{+}\rightarrow Cd^{++}$へと$I^{-}$に対する安定度は減少し，$Cr^{++}$，$Fe^{++}$，$Ni^{++}$，$Zn^{++}$については$I^{-}$の添加により不安定化し，

D108
D109

F^- によつても著しく安定化はしないが，Cr^{++} にいたつて明瞭な錯体を形成する。一例として図1に Cu^{++} の I^- による錯化平衡を示した。以上はAhrland の分類[3]による傾向と一致しており，Schwarzenbachの通則が溶融塩系でも有効であることを示唆している。

(1) 西，一瀬，伊藤，京大工研彙報，**31**，21(1967).

(2) 小島，一瀬，北村，第一回溶融塩化学討論会要旨集 44(1967).

(3) S.Ahrland, Acta. Chem. Scnd., **10**, 723(1956).

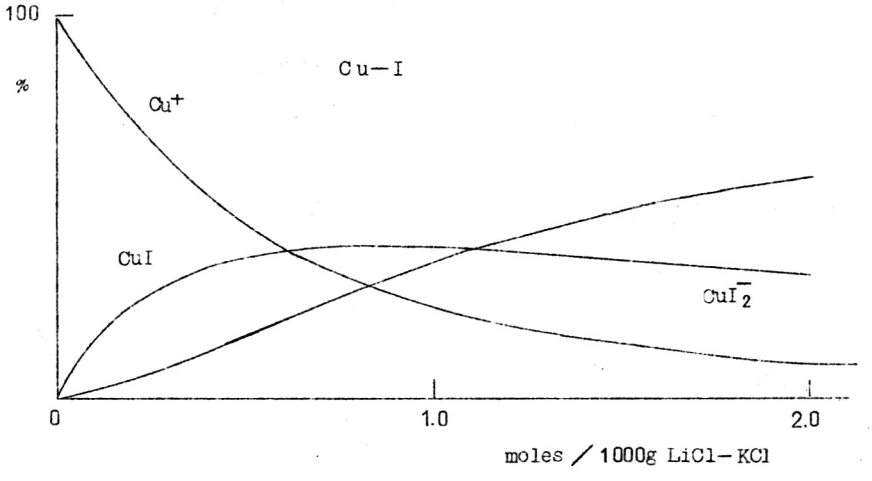


図1　LiCl−KCl 系における錯イオンの溶液内平衡

D109　　中　　止

D110 塩化アルミニウム－塩化アルカリ混合塩の電気化学的研究 （第4報）$AlCl_3$－LiCl混合溶融塩の蒸気圧

北海道大学工学部　成田　敏夫，本間　和雄，緑川　林造

目的　著者らは塩化アルミニウム－アルカリ塩化物混合溶融塩中の塩化アルミニウムの蒸気圧測定を行なつており，前報においては$NaCl$-$AlCl_3$系[1]，KCl-$AlCl_3$系[2]について報告した。今回は$LiCl$-$AlCl_3$混合塩を取り上げ，この系の蒸気圧を測定すると共に混合塩中の塩化アルミニウムの蒸気圧に対するカチオンの影響について検討する。さらに，蒸気圧の温度及び組成依存性より$LiCl$-$AlCl_3$系の状態図の一部を決定する。

方法　塩化アルミニウムは前報[3]の方法により精製し，LiCl は市販特級試薬を乾燥して使用した。混合塩の調整は試薬の吸湿分解を防ぐため，総てドライボックス中で行なつた。蒸気圧の測定装置及び手法等は前報[1]と同じである。

結果　蒸気圧の温度依存性において観察された温度上昇時と降下時の圧力差（不可逆圧）は脱気を繰り返すことにより減少し，最終的には可逆的な値が得られた。共晶組成より$AlCl_3$を過剰に含む場合の蒸気圧は昇温に際し固相および固液両相共存温度領域で純$AlCl_3$の昇華圧に一致した。これに対し，共晶組成より$LiCl$を過剰に含む場合には固相領域でのみ純$AlCl_3$の昇華圧に一致し，固液両相共存温度域では共晶温度における一定の蒸気圧（約6mmHg）を保持する。一方，図1（数字は$AlCl_3$のモル%を示す）に示す如く溶融状態においてはいずれもよくClapeyrun-Clausius の関係を満足している。また，図1より$LiCl$-$AlCl_3$系の共晶組成及び温度は60モル%$AlCl_3$および115$\pm$3℃である。

これらの結果を前報の$NaCl$-$AlCl_3$系，KCl-$AlCl_3$系の測定結果と比較すると，共晶組成より$AlCl_3$過剰の組成領域では蒸気圧の温度依存性は同様の挙動を示す。しかし，共晶組成よりアルカリ塩化物過剰の組成領域では，図2に示すように固液両相共存温度領域で一定の蒸気圧を保持するが，その値はそれぞれLiCl；6mmHg，NaCl；1mmHg，KCl；35mmHgである。

これらの蒸気圧挙動を基にして溶融塩中の塩化アルミニウムの活量を求め，その溶存形態につ

き考察する。

文　献

1）成田敏夫，石川達雄，緑川林造，電化　（現在投稿中）．

2）成田敏夫，富沢武志，緑川林造．才34回電気化学講演大会要旨集B-43（1967）．

3）緑川林造，電化．23，72（1955）．

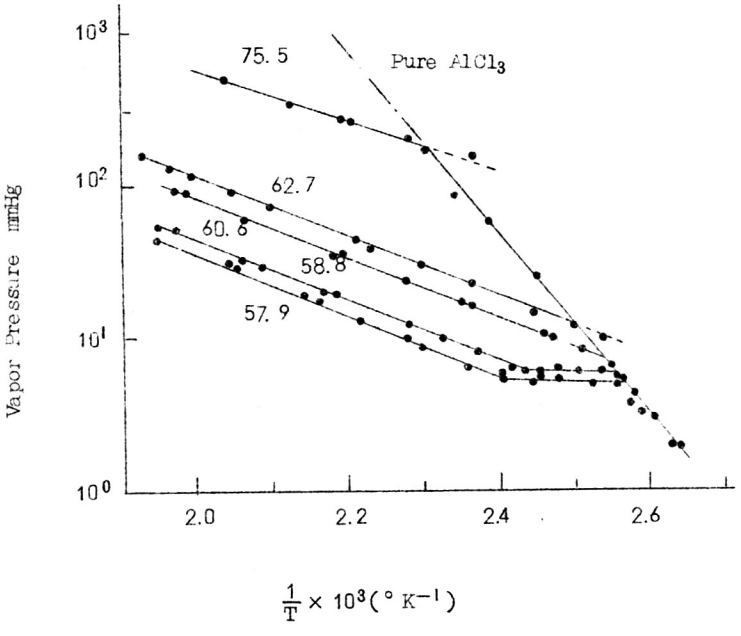


図　　1

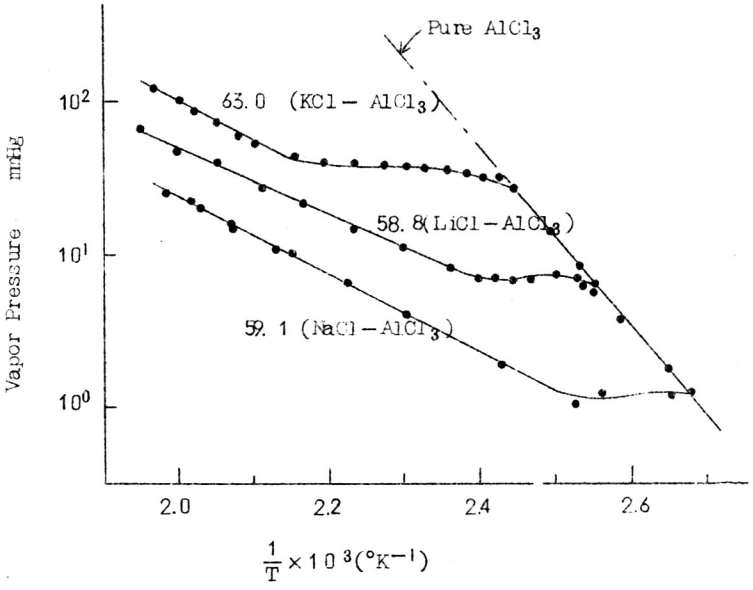


図　2

D111 定電位法によるNF_3生成反応に関する研究

京都大学工学部　渡辺　信淳，田坂　明政，中西浩一郎

1）　これまでの研究で，$HF-NH_4F-KF$ 系溶融塩中で炭素陽極により電解すれば，生成するHF_3 の電流効率はNH_4F 濃度に大いに依存することがわかつている。この原因を究明し，本系におけるNF_3 生成の最適条件を求め，NF_3 の電流効率および収率を上げることを目的とする。

2）　定電位電解を行ない，陽極生成ガスをガスクロマトグラフイーと赤外分光分析法を用いて分析同定し，電位およびNH_4F 濃度をパラメータとして生成物の量的関係を求めた。また，その際の電流密度－電位曲線を求め，陽極生成ガスの分析結果と比較検討し，電解フッ素化機構を推察した。浴および電極は予備電解を行なつて使用した。

D111
D112
3) 得られた結果を列挙すると次のようになる。

(i) NH_4F 濃度が一定の場合，電位の低い方からN_2 主成分，NF_3 主成分，F_2 主成分の三領域がある。たとえば，10 モル%NH_4F の場合，陽極電位5・9〜6・5V($10^{-2}A/cm^2$)の範囲において陽極生成ガスの主成分は常にNF_3 が，これ以下の電位ではN_2 これ以上ではF_2 である。(ii) 一定電位では，NH_4F 濃度の増加に伴つて，F_2 のみ，NF_3，N_2 のみの三領域がある。また，NH_4F 濃度の増加とともに，NF_3 主成分領域は高い電位へずれる。(iii) NH_4F濃度が30〜50モル%の範囲がNF_3 生成に最適である。(iv) 本法のNF_3 製造法は，他の方法にくらべて，電流効率および収率ともにすぐれているという利点を有する。

その理由として (1) KFの添加はHF，NH_4F の蒸気圧低下に効果があるので，それらの蒸発損失を少なくする。(2) 次の反応 $4NH_3+3F_2 \rightarrow NF_3+3NH_4F$ で生じたNH_4Fは再びNH_3 源となる。(3) ニッケル極のような陽極溶解がない。また，NH_4F 濃度の高い領域ではF_2の発生が極めて少ない。(4) HF—NH_4F 系よりも融点と沸点の差が広く，温度調節が容易で操業しやすい。(5) 電流効率低下の原因は，電解浴中に含まれる水の分解とN_2 生成によるものと考えられる。

D112 LiCl−KCl(共晶)融解塩中のジルコニウムの電気化学的挙動

京都大学工学研究所　西　朋太，一瀬光之尉，伊藤　弘孝

LiCl-KCl(共晶)融解塩(400〜600℃)において，電解溶出したジルコニウム・イオンのポテンシオメトリー及びポーラログラフィーを行なつた。

溶媒の調整および精製は既報[1]の通りである。塩素照合電極はカーボンでリードし，二重の石英管に付けたピンホール(D<0.1mm)で連液した。ジルコニウム・イオンは金属Zrを，塩素照合電極を陰極として約30mA/cm²で陽極溶出した。

陽極溶出に用いた電気量の対数に対して平衡電位Eeq をプロットすると，408，448 および590℃ でその勾配から各々原子価3.4，3.2 および1.8 を得た。400〜450℃ 電解後直ちに

取出した金属Zrの重量減からは，原子価3.8～4.1を得た。この温度域では，$Zr-4e=Zr^{4+}$ で陽極解離しかつ $Zr^{4+}+Zr^{0}=2Zr^{2+}$ の平衡をもつと仮定すれば，陽極溶出したZrのモル分率をm，化学反応したZrのそれをm′として次式のKを仮定することにより，試行法で標準単極電位を求めた。（図1）

$$K=[Zr^{2+}]^2/[Zr^{4+}]=(2m')^2/(m-m')$$

$$Eeq=E_{Zr^{4+}/Zr^{0}}+(RT/4F)\ln[Zr^{4+}]=E^{\circ}_{Zr^{4+}/Zr^{2+}}+(RT/4F)\ln(m-m')$$

$$Eeq=E^{\circ}_{Zr^{2+}/Zr^{0}}+(RT/2F)\ln[Zr^{2+}]=E^{\circ}_{Zr^{2+}/Zr^{0}}+(RT/2F)\ln(2m')$$

このようにして求めたそれらの値は次のようであつた。

$$E^{\circ}_{Zr^{4+}/Zr^{0}}=-2.240+3.0\times10^{-4}T(V)$$

$$E^{\circ}_{Zr^{2+}/Zr^{0}}=-2.022+1.2\times10^{-4}T(V)$$

ポーラログラムは，約400℃で金属Zrを充分共存させた状態で求めると図2のようになつた。左からI波，II波，III波とすると，さらに高い温度にした時I波およびII波は消失し，また電解後直ちに金属Zrを取り出した時のグラムは他の波に比べI波がきわめて高くなつた。またII波は掃引速度を遅くするに従つて，小さくなる傾向にあつた。これはZr^{3+}イオンの不均一反応を示唆していると思われる。さらに三波とも掃引速度によつてピーク電位が変化し，かつ三角波電圧掃引の場合に酸化電流を認めることができなかつた。

以上の事実からI波は$Zr^{4+}+e=Zr^{3+}$，II波は$Zr^{3+}+e=Zr^{2+}$，III波は$Zr^{2+}+2e=Zr^{0}$ の電極反応を意味し，Zr^{3+} イオンは不安定で $2Zr^{3+}=Zr^{2+}+Zr^{4+}$ の不均一反応をし，かつこれらの電極反応は不可逆反応であると考えられる。

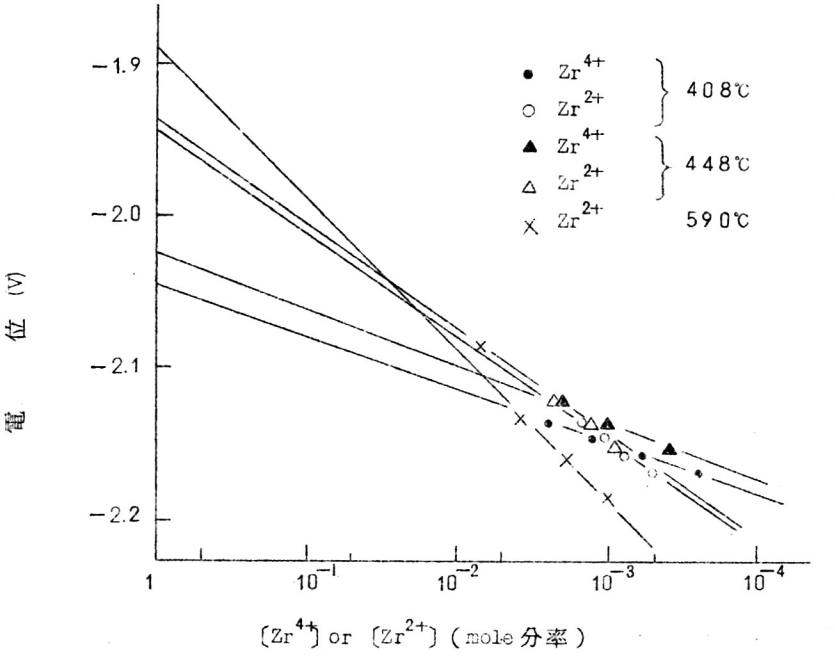

−1.9
−2.0
−2.1
−2.2
電　位 (V)
● Zr^{4+}
○ Zr^{2+}
408℃
▲ Zr^{4+}
△ Zr^{2+}
448℃
× Zr^{2+}
590℃
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
〔Zr^{4+}〕or〔Zr^{2+}〕(mole 分率)

図　1

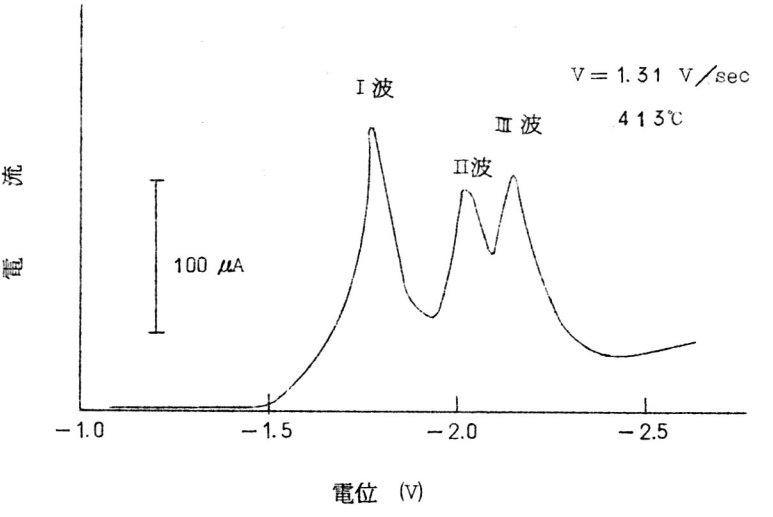

電　流
100 μA
I 波
II波
III 波
V = 1.31 V/sec
413℃
−1.0
−1.5
−2.0
−2.5
電位 (V)

図　2

D113 黒鉛陽極による溶融塩化物電解

大阪曹達㈱研究所　金谷　泰宏，仁加保幸雄，横田　範之
京都大学工学部　渡辺　信淳，吉沢　四郎

溶融ハロゲン塩の電解においては，いわゆる陽極効果の現象がみられる。これが起ると陽極の電位は著しく上昇すると共に電流は急減し，わずかにアーク電流が流れ，火花を発して陽極が消耗すると共に電気エネルギーの損失にもなる。陽極電流密度がある臨界値以上に増加すると陽極効果が起り，この臨界の値を陽極臨界電流密度と称している（限界電流密度という言葉はポーラログラフイーなどの場合とまぎらわしく，意味も異なるので用いない）。この値は工業電解において電流密度決定の際の重要な指標となつている。

そこでここでは溶融塩化物として塩化ナトリウムをとり，主としてその臨界電流密度測定法について調べた。

黒鉛陽極は円板状で，これを黒鉛またはステンレススチール棒にねじ込み，電極面以外（上部）は，ガスの離脱が磁製管により妨げられることのないように，同じ外径の磁製管で絶縁した。陰極には溶融鉛，電解浴としては850℃の溶融塩化ナトリウムを使用した。電解ソウは内部を耐火物で内張りしたステンレススチールまたはアルミナ製で，ソウ底部は溶融鉛に接し，それが陰極として働く。

陽極臨界電流密度の測定法としては，電流掃引法，電位掃引法，i－t 曲線法（種々の定電流密度 i に対して陽極効果発生までの時間を測定する方法）などがあり，これらの測定方法において種々の測定条件が臨界電流密度の値に及ぼす影響を検討し，各方法による値の大小関係を明らかにした。

D114 塩化物溶融塩中における電解塩素化

京都大学工学部　小山　義之，渡辺　信淳，中西浩一郎

目的　エチレン等の有機化合物のオキシクロリネーション反応の触媒として，主として$CuCl_2$のような金属塩化物が用いられている。これらの触媒は反応中触媒担体上で一部溶融し，溶融塩中の金属イオンの酸化還元反応が触媒的に作用していると考えられる。塩化銅その他の塩化物溶融塩中において，炭素陽極上でエチレンの塩素化を行い，その電極反応挙動から種々の塩化物のエチレン塩素化反応の触媒能をしらべ，触媒反応機構について考察しようとした。

方法　電解浴としてKCl-LiCl共融混合物を溶媒とし，これにCu，Pd，Cr，Co，Mn 等の金属塩化物を0.2〜40mole% 添加したものを用い，浴中に炭素陽極，陰極を挿入し，両極を石英隔膜で分離して，陽極側にエチレンを吹込んで電解した。照合電極として塩素電極を用いた。陽極，照合電極は炭素管の先端に多孔質炭素をつけ，内部よりガスを送つてガス電極とした。浴の温度400〜500℃　の範囲で電解し，陽極電位を測定した。定電流密度で電解し開路時の陽極電位の経時変化をシンクロスコープで追跡した。陽極の生成ガスを冷却トラップに集めてガスクロマトグラフで分析した。

結果　浴にCu，Pdの塩化物を加えて電解を行つた場合には，100mA/cm² の電流密度で添加物濃度により，50—100mVの陽極過電圧の低下がみられ，触媒作用が認められた。Co，Mn，Cr 等の塩化物を加えた場合には添加よる効果は小さく，触媒作用が小さい。開路時の陽極電位は0.3A/cm² 以下の電流密度では，はじめ時間の対数に対して直線的にゆるい勾配で変化し，10^{-2}—10^{-1}sec付近より急な電位の低下がみられた。初期の変化はエチレンの塩素化反応の遅れによるもので，遅い変化は物質移動の遅れによるものと考えた。

エチレンの陽極塩素化生成物は低温，低電流密度では主として1，2－ジクロルエタンからなり，高温，高電流密度になると多塩化物が増加した。また生成物中には，遊離の塩素ガスは認められなかつた。

D115　中　止

D116 五酸化ニオブの塩素化

東京工業大学資源化学研究所　大野　卓，佐伯　雄造，舟木好右衛門

1. この研究は塩素法による高純度ニオブの製造に関する研究の一環として行なつたもので，五酸化ニオブの塩素化反応の詳細を明らかにしようとした。

2. 五塩化ニオブの加水分解により生成した含水五酸化ニオブをそれぞれ400，800および1200℃で3時間加熱して得られた純粋な無定形Nb_2O_5，$\gamma-Nb_2O_5$，$\alpha-Nb_2O_5$，および炭素質の存在のもとでの各種のNb_2O_5の塩素化過程をスプリングバランスを用いて連続的に追求した。さらに，この結果にもとづいて，小型塩素化炉を用いて各種の条件のもとで$\gamma-Nb_2O_5$の塩素化実験を行ない，$\gamma-Nb_2O_5$の塩素化反応におよぼす温度，炭素質の混合比および塩素ガス流量の影響を調べた。

3. 無定形Nb_2O_5および$\gamma-Nb_2O_5$と塩素ガスとの反応はいずれも約720℃より，$\alpha-Nb_2O_5$と塩素ガスとの反応は約750℃よりわずかに進行する。（無定形Nb_2O_5＋十分な量のC）と塩素ガスとの反応は約250℃より開始し，約260℃以上の温度で顕著に進行する。（$\gamma-Nb_2O_5$＋十分な量のC）と塩素ガスとの反応は約260℃より開始し，約270℃以上の温度で顕著に進行する。（$\alpha-Nb_2O_5$＋十分な量のC）と塩素ガスとの反応は約265℃より開始し，約275℃以上の温度で顕著に進行する。

炭素質の存在のもとで$\gamma-Nb_2O_5$を塩素化する際には，モル比で4倍量以上の炭素質が存在する場合に反応は完全に進行する。また塩素化速度は塩素ガス流量200cc／min までは流量の増加とともに大きくなる。

各種の条件のもとで$\gamma-Nb_2O_5$の塩素化を行ない生成物を調べた結果は，いずれの場合も五塩化ニオブとニオブの酸素含有化合物（オキシ三塩化ニオブ，五酸化ニオブ）との混合物が得ら

れることがわかつた。この場合，五塩化ニオブにニオブの酸素含有化合物が混合する割合は塩素化温度，炭素混合比および塩素ガス流量のいずれによつても影響をうけることを明らかにした。

D117 酸化ランタンと酸化アンチモンの反応

大阪大学工学部　足立　吟也，塩川　二朗

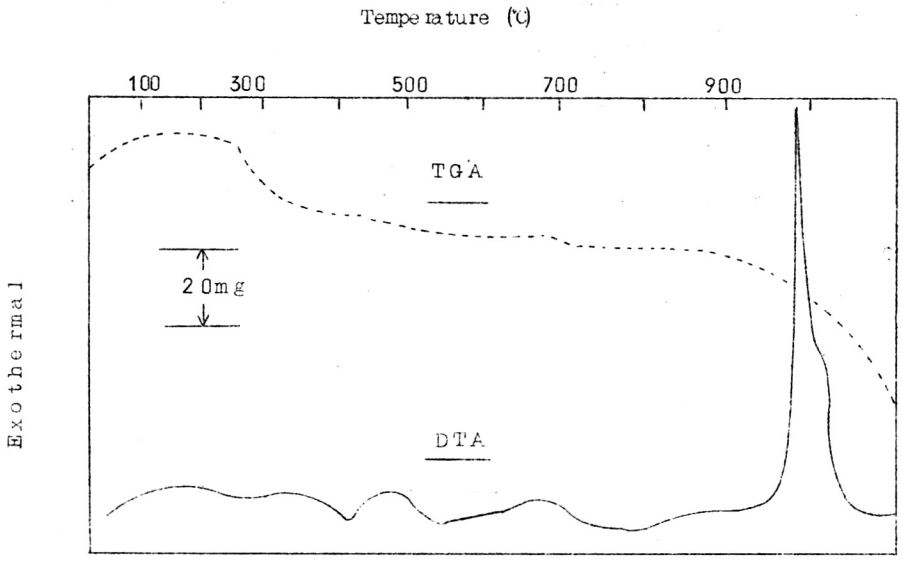
目的　本研究は酸化ランタンと酸化アンチモンの新しい混合酸化物を合成しようとするものである。希土類元素酸化物をふくむ混合酸化物は数多く研究されているが，ここでのべる酸化アンチモンを成分とする系はいまだに合成されていない。よつてその合成とそれに至る反応について考察した。

方法　La_2O_3はイオン交換法で粗希土酸化物から分離精製した99.9%以上の純度のもの，Sb_2O_5は99%の金属アンチモンを硝酸にとかして，Sb_2O_3は試薬特級の$SbCl_3$を加水分解して調製した。加熱はほとんど電気炉を用いたが，一部のものについてはプラズマアーク中で行なつた。生成物の解析には螢光X線分析および粉末X線回折を用いた。reaction processesの解析のため，系のDTAおよびTGAも行なつた。

結果　Sb_2O_5は比較的低温で酸素を放出してSb_2O_3となる。このSb_2O_3は870℃で210 mmHgの蒸気圧をもち，高温で揮発性である。La_2O_3とSb_2O_5とをモル比1：1で混合した試料のDTAは図1のようであつた。1000℃付近の発熱はSb_2O_3のvaporがLa_2O_3と反応するときの反応熱と思われる。このSb_2O_3のvaporがLa_2O_3と反応すると云う事の確認のため，図2のように原料を別々に置いて加熱したが，初めから混合した場合と同様の生成物がえられた。

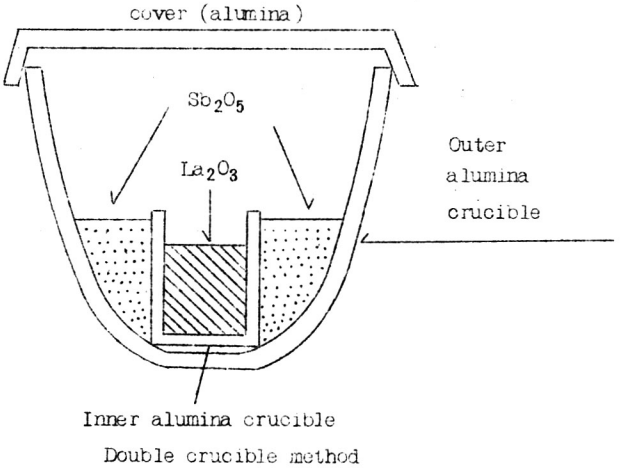
生成物は$2La_2O_3 \cdot Sb_2O_3$から$La_2O_3 \cdot Sb_2O_3$まで種々の組成ものがえられたが，それらのX線回折パターンはいずれも同一で，強度大の回折線の指数づけを行なつたところ，正方晶系（$c/a \cong 1.33$，$a = 7.17$）に属するものであつた。プラズマアークで加熱した場合，黒褐色の組成が$2La_2O_3 \cdot Sb_2O_3$のものがえられたが，急冷されたため明りようなX線回折像を示さなかつた。

生成物の1500℃における熱安定性についても若干の考察を行なつた。ランタンとアンチモンを硝酸水溶液中で反応させた場合，およびこれをアンモニアで共沈させた場合の結果もあわせて報告する。



DTA abd TGA of $La_2O_3-Sb_2O_5$ mixture

図 1



Double crucible method

図 2

D118

D118 質量分析計によるSrOとWとの反応の研究

京都大学工学研究所　浅野　満，久保　健治，鈎　三郎

(1) 反応生成物の1つが気体で他がすべて固体であるような系では一定速度で温度上昇中の熱重量分析曲線からその反応や熱分解の速度論的解析をFreeman—Carrollの方法によつて行なうことができるが，熱天秤を用いてこの解析を行なう場合最高温度は1600℃程度までの化学変化に限られる。演者らはこの解析法をさらに高い温度領域に広げるため，熱天秤における重量変化の代わりに質量分析計によつて反応生成物のイオンを検出する方法を検討した。今回はまずSrO(S)とW(S)との反応すなわち，

$$SrO(S) + W(S) \rightarrow SrWO_3(S) + S(g)$$

について報告する。

(2) 本実験ではW(S)として質量分析計の表面イオン型イオン源のWリボンフイラメントを用い，その表面に20μgのSrO(S)を塗布し，フイラメント温度を連続的に上昇させて反応を行なわせ，反応生成物のSr(g)の一部がW上で表面イオン化させるイオン量($^{88}Sr^{+}$)を測定することによりSrO(S)の減少量を求め解析を行なつた。W上のSrOからのSr^{+}の蒸発はその終末において安定性が悪くなるため全部を反応させることなく途中で反応を急断し，フイラメント上のSrO(S)残量を定量して反応量を算出する方法を採用した。$^{88}Sr^{+}$イオン量から反応したSrO(S)の量を求める場合W上におけるSrの表面イオン化は温度の関数となるから，表面がSrOで覆われたW面の仕事関数の値を用いて補正を行なつた。このようにして熱天秤の場合と同様に熱重量分析曲線を得ることができる。

(3) 熱重量分析曲線から$-dx/dt$を求め，2つの温度に対する差を計算し，それから$\triangle(\frac{1}{T})/\triangle\log x$ vs. $\triangle\log(-\frac{dx}{dt})/\triangle\log x$のプロットをし，その勾配から活性化エネルギーとして127Kcal/molなる値を，また軸を切る長さから反応次数として0.7なる値を得た。

D119 高炭素フエロクロムの直接脱炭に関する研究

慶応義塾大学工学部　大西泰次郎，吉田　哲郎，武井　　武

目的　高炭素フエロクロムを酸素で直接脱炭する場合には酸化物の生成をおさえかつ発生するＣＯガスの排気をすみやかにして脱炭速度を大きくすることが必要である。演者はH_2－H_2Oガスを適当な減圧下に流して脱炭を試み，脱炭に必要な条件を求め，脱炭反応の機構を明らかにした。そしてこの結果を固相による脱炭反応と比較した。

方法．高炭素フエロクロム粉末（170～200 メッシュ，50～60メッシュ）および高炭素フエロクロムブロック（直方体に研磨）を試料とし，これを熱天秤を備えた縦型反応炉に挿入し，H_2－H_2Oガスを減圧下に流して反応させた。反応条件として，温度，反応系の全圧，反応ガスの供給速度，酸素分圧，試料粉末の粒度などを選んだ。そして反応に伴う重量変化および脱炭相の厚さの測定から反応速度を求めた。X線分析，顕微鏡観察などの手段を採用して生成物の組織を判定し，反応の状況を吟味した。また炭素分析を行い生成物の炭素含有量を測定した。

結果　気相脱炭の条件の範囲は次のようである。反応温度は試料が溶融しない範囲で高い程有利である。（1200℃～1300℃）。反応系の全圧は反応温度によつてほぼ可能な範囲の上限が定まり，1250℃では約25mmHg である。この圧力は固相脱炭と比べ10倍以上高い。ガスの酸素分圧は高いと酸化物の生成が増加し，低いと反応速度が小さいので実用上有効でないから酸素分圧には適当な範囲がある。これらの有利な反応条件の範囲では脱炭速度は各試料について次のようになる。細かい粉末（170～200 メッシュ）の場合には反応ガスの供給速度に依存した直線的重量減少が見られる。あらい粉末（50～60メッシュ）の場合には反応ガスの供給速度に依存しない放物線に近い重量減少が見られる。

ブロック試料の脱炭の場合には脱炭相の厚さは温度に依存し，放物線則があてはまる。反応途中の状況の観察から，脱炭相の中間相｛$(Cr,Fe)_7C_3$｝が薄いことがわかつた。（固相脱炭の場合には中間相が厚くなる。）以上の結果から反応の律速段階は生成金属相中の炭素の拡散過程であると推定された。このような気相脱炭方法で炭素0.1 wt% 以下の低炭素フエロクロムの製造が容易であることがわかつた。

D120 炭化チタン単結晶の気相成長

名古屋大学工学部 高橋　武彦，杉山　幸三，伊藤　秀章

目的　これまで炭化チタン単結晶はVerneuil法によつて融液からえられていた。本報では四塩化チタンと水素および炭化水素との反応により，単結晶を成長させ，成長条件と結晶構造との関係を検討した。

方法　キャリアガスを水素とし，これを所定の温度に保つた四塩化チタンの飽和器に通した後，プロパンガスを混合させ，横型石英反応管に導入した。この混合ガスを高周波コイルで加熱した円筒型黒鉛の基体表面に導き，炭化チタンの気相成長を行なわせた。また，その結晶構造を光学顕微鏡およびX線回折装置により調べ，その成長条件との関係を研究した。

結果　黒鉛の温度が1200℃以下であると，炭化チタンの結晶は微細であり，成長は穏やかであるが，1200℃－1400℃では単結晶が適度に成長し，1400℃以上では多結晶の成長が著しい。したがつて，ここでは黒鉛温度を1200℃－1400℃として，四塩化チタン飽和器温度90℃，水素流速2－10cc／sec，プロパン流速0.02－0.20cc／secにおける単結晶の成長について検討した。その結果，

i）黒鉛温度1230℃－1260℃，水素流速7.7cc／sec，プロパン流速0.05cc／secのとき，長さ4－5mm，直径50－60μの針状結晶が黒鉛円筒の内壁に数多く成長した。これらは，数本の針状結晶が一つの核生成点からサボテン状に伸び，成長開始後数十分で成長が停止し，次第にその径が増大してゆくのが特徴である。また先端が針状でなく柱状に成長する単結晶も見られた。これらの成長には炉内の温度分布，炭化水素の分解の状態，あるいは黒鉛の形状も関与していると考えられる。

ii）上記の針状結晶を長時間加熱すると，頂部が八角錐の柱状単結晶の成長が見られた。成長時間5時間30分，黒鉛温度1280℃，水素流速5.5cc／sec，プロパン流速0.05cc／secでえられた単結晶は，i）にえられた針状晶が直径方向に充分成長したものと考えられた。

iii）黒鉛温度1300℃，水素流速4cc／sec，プロパン流速0.04cc／sec，成長時間5時間30分で，薄い葉状の結晶が黒鉛円筒の前面および内壁に成長した。

D121　リチウムハライド，セシウムハライドの融点に対する圧力の影響について

横浜国立大学工学部　友成　忠雄，真方　顕

無機化合物の融解について常圧では多く研究されている。高圧下での融解の研究はアルカリハライドでSodium halides，Potassium halides，Rubidium halides，Alkali chloridesについて行なわれている。本研究は20Kbまでの Lithium halides，Cesium halides の融点曲線を決定したものである。

実験方法　圧力はKennedy typeの1000トンプレスおよびピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて発生させる。融解凝固は示差熱分析法で検知した。示差熱用のfurnace assemblyを図1に示す。熱電対はPt-Pt13%Rh 或はAl-Crを使用した。温度はカーボンヒーターにかける電力を変化させることにより滑かな加熱冷却曲線を作り，試料温度と基準点温度ー試料温度間の温度差を同時に記録する。加熱冷却速度は5〜8℃/sec である。熱電対の起電力への圧力の影響は無視した。装置の機械的friction および圧力媒体に固体を使つているための内部friction に対して圧力補正するのにS.P.Clark のデータと比較して補正曲線を作つた。精度は温度が±10℃，圧力が±1Kb である。

結果および考察　測定結果を図2に示す。本実験範囲ではいずれも三重点は存在しない。Lithium halides，CsFはNaCl 型から融解しCsBr，CsIはCsI型から融解する。融点曲線の傾斜はCsI 型の方が大きい。NaCl型からの融解曲線でfluoride は他と比較して小さい傾斜である。これはfluoride が融解後二量体，三量体として存在する量が多いためと考えられる。融点曲線の初傾斜は理論的には$(\triangle V_f/\triangle S_f)_{常圧}$に等しい。計算値と測定値を比較するとLiF では良く一致し，他は20%程後者が低い。このような現象は他の測定者も観察している。

最近E.A.Kraut and G.C.Kennedy が融点とisothermal compressionをプロットすると直線になることを示した。彼等は元素について成立することを示したが，アルカリハライドにもあてはまることがわかつた。

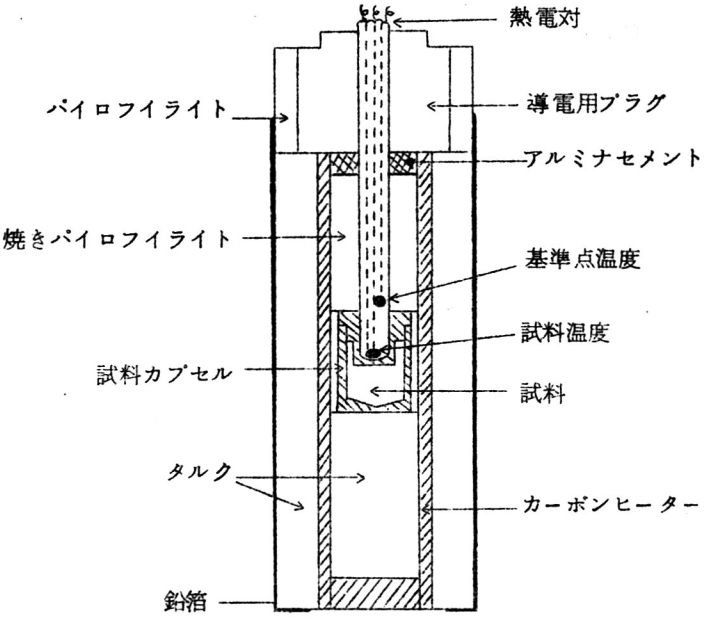

熱電対
パイロフイライト
導電用プラグ
アルミナセメント
焼きパイロフイライト
基準点温度
試料温度
試料カプセル
試料
タルク
カーボンヒーター
鉛箔

図　1

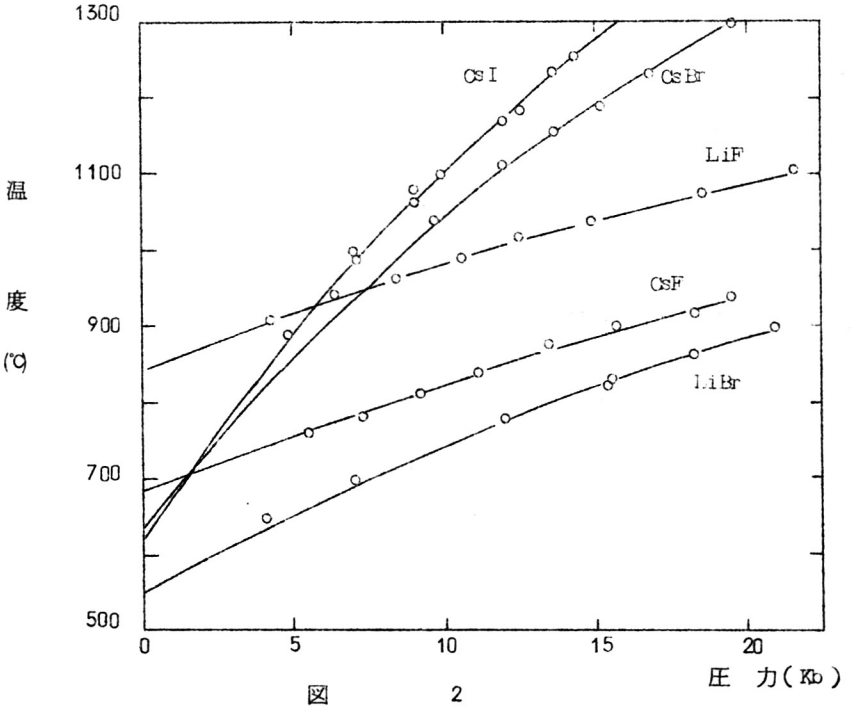

1300
1100
900
700
500
温度(℃)
0
5
10
15
20
圧力(Kb)
CsI
CsBr
LiF
CsF
LiBr

図　2

D201 窒素プラズマジエットによる酸化タンタルの窒化

青山学院大学理工学部　松本　修，白戸　義章

目的　演者らはさきに移送式プラズマトーチを用いてAl_2O_3－黒鉛粉末混合焼結ペレットおよびTiO_2－黒鉛粉末混合焼結ペレットと窒素プラズマジエットの反応によつてAlN およびTiNの生成を試みた。今回はTa_2O_5－黒鉛粉末混合焼結ペレットと窒素プラズマジエットの反応により窒化タンタルの生成を試みた。

方法　反応装置は移送式プラズマトーチであり，カソードはタングステン棒，アノードは黒鉛ルツボである。Ta_2O_5と黒鉛粉末を所定の割合に混合し，加圧成型して約1100℃で焼結して得られたペレットをルツボ上に置き，電流50～100A，電圧55～85V，窒素流量1.5～4 l/min で所定の時間（最高2分）窒素プラズマジエットを衝撃して反応させた。生成物の確認はX線回折および化学分析によつた。反応におよぼす種々の反応条件（Ta_2O_5－黒鉛モル混合比（C/Ta_2O_5），電流，窒素流量および反応時間）の影響を検討した。

結果　反応の結果，黒鉛ルツボ上に金属光沢のある固形生成物が得られた。化学分析の結果，生成物中に結合窒素および結合炭素が検出された。X線回折の結果，窒化タンタルおよび炭化タンタルの生成が認められた。

トーチの特性の測定結果からプラズマジエット中には窒素原子およびイオンの存在が推定される。プラズマジエットの衝撃している試料表面温度は2500℃～3200℃ であり，溶融酸化タンタルと炭素および窒素原子（イオン）との反応によつて炭化タンタル，窒化タンタルが生成されると推定される。

C/Ta_2O_5 の影響を見ると，$C/Ta_2O_5 = 5$において窒化タンタルの生成量が最大となり，$C/Ta_2O_5 > 5$においては炭化タンタルの生成が著しくなる。電流の増加にともない窒化タンタルの生成量の増加の傾向が認められ，窒素流量の増加にともない窒化タンタルの生成量の増加の傾向が見られた。反応の初期においては反応時間の増加にともない窒化タンタルの生成量が増加し，60秒において最大値を示し，以後減少する傾向が認められた。

X線回折の結果，反応条件の相異によつて得られた生成物中の窒化物および炭化物は種々の結晶構造を持つことが認められた。

D202 プラズマジェットによるチタンの酸化

青山学院大学理工学部 松本　修

目的　演者らはこれ迄に移送式プラズマトーチを用いて窒素プラズマジェットと金属の反応によつて種々の窒化物の生成を試みてきた。今回は同様の装置を用いてアルゴン－酸素混合プラズマジェットによるチタンの酸化を試みた。

方法　これまで用いてきた移送式プラズマトーチのアノード銅ノズルに酸素送入孔を設け，発生したアルゴンプラズマジェット中に酸素を送り込み，アルゴン－酸素混合プラズマジェットを生成し，水冷銅ルツボアノード上に置いたチタンを衝撃して酸化した。発生したプラズマジェットのスペクトル写真の撮影，反応金属表面温度の測定，反応生成物のX線回折，種々の反応条件（アルゴン－酸素混合比，電流，反応時間）の反応におよぼす影響の検討などを行なつた。

結果　反応の結果，チタン表面にTiO_2の薄層の生成が認められ，さらに内部にも金属チタンと異なる相の生成が認められた。

スペクトル写真およびエネルギーの算出の結果，プラズマジェット中に酸素原子の存在が認められた。プラズマジェットの衝撃している金属の表面温度は1800℃～2000℃であり，チタンは溶融状態にあつた。

プラズマジェットの衝撃した金属の重量は種々の反応条件の場合にいずれも反応時間の増加にともなつて増加する傾向を示し，電流および酸素混合量の増加にともなつて重量増加量が大となることが認められた。重量増加より求めた酸化生成物中の酸素とチタンのグラム原子比（O／Ti）と反応時間の関係の一例を図1に示す。O／Tiは反応時間の増加にともないほゞ直線的に増加する傾向を示し，O／Ti＝0.1～1.8（αTi～Ti_3O_5，TiO_2）の変化を示す。X線回折の結果，酸化生成物中にα－Ti，β－Ti，Ti_2O，TiO，Ti_2O_3，Ti_3O_5，TiO_2など種々の酸化チタンの存在が認められ，さきの重量増加から算出したO／Tiとの一致が見られた。

以上の結果および生成物断面の顕微鏡による観察，X線マイクロアナライザーによる酸素の分析などの結果から，プラズマジェットによるチタンの酸化反応は1000℃～1500℃における固体チタンの酸素分子による酸化に比して著しく進行することが見出された。

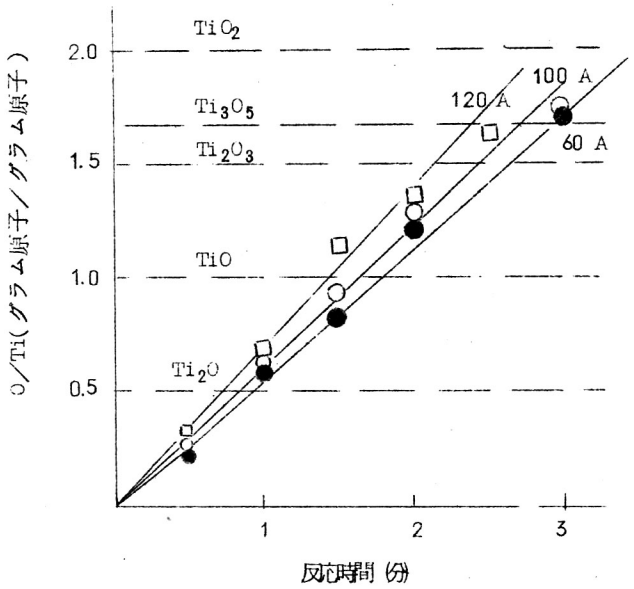


図1　チタン重量増加と反応時間の関係（Ar　2l/min，O_2　2l/min）

D203 アルゴンプラズマジェットによるボロンの溶解および凝固後の二，三の性質について（第2報）

東京大学生産技術研究所　江上　一郎，明石　和夫，石塚　隆一
小倉　正夫

目的　直流アーク移送方式プラズマトーチにより発生させたアルゴンプラズマジエット下で，製造履歴の異なるボロンの溶解を試み，主として純度，結晶形，組織，結晶内の不純物分布，硬度などに及ぼす溶解前の予備処理条件，溶解条件の影響を検討した。

方法　溶融塩電解法で採取した自製ボロン（A試料）とテルミット還元法による市販ボロン（B試料）の200 メッシュ前後の粉末を10mmφ×（10〜20mm）（重量約1.5g）に加圧成形

し，アルゴン気流中1000〜1400℃に1時間保持後水冷銅ルツボに載せ，アルゴンプラズマジエット炎で溶解した。凝固後化学分析，X線回折，金属顕微鏡組織観察，ビッカース微少硬度測定，X線マイクロアナライザーによる不純物分布観察などを行なつた。

結果　粉末ボロンの加圧成形体をアルゴン気流中で1000℃以上に加熱すると重量の減少と純度の向上が見られ，とくに(B)試料について著しかつた。1,300℃以上に加熱すると電気抵抗もかなり減少し，X線回折により構造の変化も認められた。化学分析値より推定すると重量減少分はほぼBoに相当することがわかつた。

プラズマ溶解時にも(B)試料の減量は大きく，白灰色粉末が器壁に付着し，X線回折により少なくともBとB_2O_3が混在することを推定できた。長時間溶解によりB%を80〜90より99以上に上昇させることができるが，るつぼ材質の銅の微量混入は避けられなかつた。(A)試料では電解時にFe，Si，Cが混入してくるが，これらをプラズマ溶解時に揮散除去することは困難と考えられる。それでも85%Bを95%B以上にすることは容易であつた。

(A)　(B)試料ともプラズマ溶解により完全な結晶質になるが，ASTMカード記載の正方晶および斜方面体ボロンの回折線と完全に一致するものは得られなかつた。溶解後の組織も類似しており，微少硬度のかなり異なつた2相の存在が認められた。(A)試料の粒界に近いところにはFe，Siが偏在することがX線マイクロアナライザーにより判明した。

D204　水素化チタン粉末成形物の誘電率測定の一方法

東海大学短期大学部　関本　秀男，　東海大学工学部　岡　　明

目的　水素化チタンは新らしい材料で，その性質が漸く明らかになつてきている。[1),2)]　筆者らが今回プレスした粉末水素化チタン（TiHx）の電気的性質，比誘電率を調べたので報告する。以下比誘電率を誘電率と称える。

測定方法　水素チタンは導体に近い性質をもつているので，比誘電率の測定は相当にむずかしい。そこで絶縁物のテフロンをサポータとして試料をQメータの誘電率測定器の電極に挿入して測定を行なつた。

結果　図1は測定結果のグラフの一部で，横軸はサポータのテフロン同じ各片の厚さを，縦軸は測定されたテフロンとTiHxとの積層の見かけの誘電率εを示す。テフロンの誘電率をε_2として，このεとε_2から水素化チタンの誘電率ε_1が多層誘電体の電磁理論から求められる。

いま，測定された見かけのε，水素化チタンおよびテフロンの誘電率をそれぞれε_1，ε_2とし，水素化チタンの電極中での容積率をϕとすると，この多層誘電体は次の関係式によつて表わされるものとする。

$$f(\varepsilon)=(1-\phi)\varepsilon_2+\phi\varepsilon_1$$

この$f(\varepsilon)$は関数形として種々の実験式で与えられているが，$f(x)=\varepsilon$として，ε_1の値を求めたものを図1に示してある。図で見かけのεの値を縦軸方向にシフトしてチフロンの厚さを0とみなした点のε_1と計算から求めたε_1の値のシフトした縦軸との交点，この両交点が一致するが，この点のε_1の値が試料の水素化チタンの誘電率を示すものと考える。

図2は見かけのεおよびε_2の値から水素化チタンの誘電率ε_1を求め，これが周波数の変化でどのように変わるかを示している。図中に示す固有抵抗はそれぞれの試料のプレス圧力に反比例していると考えて，プレス圧力の大きいものが大きなε_1を示していることが分る。以上の実験結果から水素化チタンは約20程度の比誘電率の値を持つものであることを知つた。水素化チタンについて引続き研究中である。

本研究を発表するように勧められた，嘉村教授（青山学院大学）に感謝申し上げます。

文　献

1) A.OKA, Bull.CHE.SOC.of JAPAN, **40**, 2284(1967).

2) 岡　明，他　日本金属学会報　**6**, 99(1967).

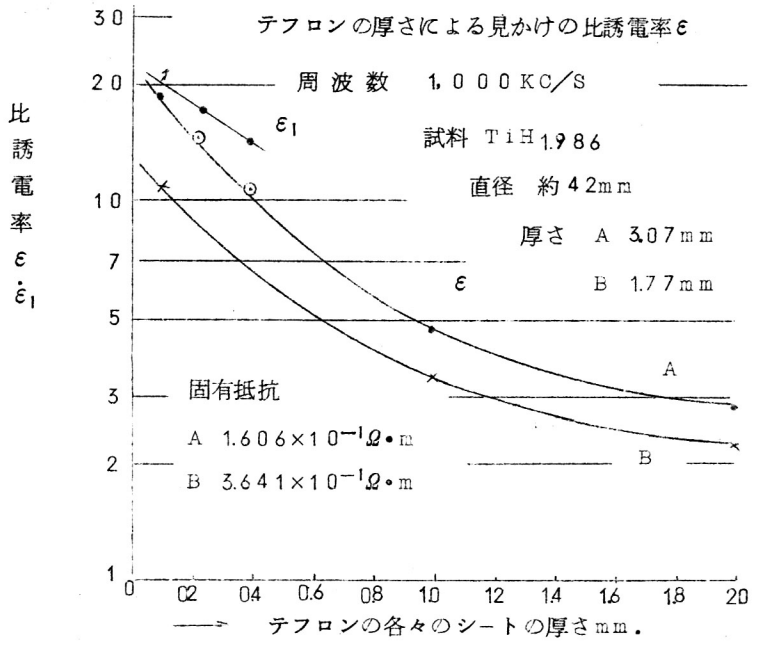

テフロンの厚さによる見かけの比誘電率ε
周波数 1,000KC/S
試料 TiH1.986
直径 約42mm
厚さ A 3.07mm
B 1.77mm
ε1
ε
A
B
固有抵抗
A 1.606×10⁻¹Ω•m
B 3.641×10⁻¹Ω•m
比誘電率 ε・ε1
30
20
10
7
5
3
2
1
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
テフロンの各々のシートの厚さmm.

図 1.

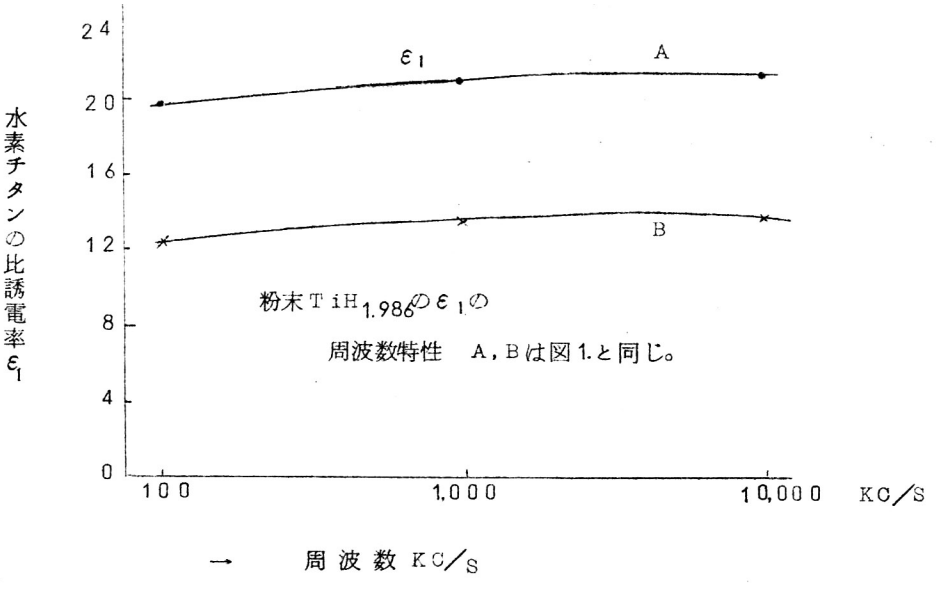

水素チタンの比誘電率 ε1
24
20
16
12
8
4
0
ε1
A
B
粉末TiH1.986のε1の
周波数特性 A,Bは図1.と同じ。
100
1,000
10,000
KC/S
周波数 KC/S

図 2.

D205 α-Al_2O_3-Cr_2O_3系の高温における電気伝導度に関する研究(I)

横浜国立大学工学部　友成　忠雄，佐々木朝照，後藤　和夫

目的　現在多く使用されている炭化珪素質発熱体，卑金属発熱体，珪化モリブデン質発熱体では使用不可能な1800℃程度の高温で低比抵抗で比較的安価な酸化物発熱体材質を開発する試みの一つとして，α-Al_2O_3-Cr_2O_3系を選んだ。広い組成範囲にわたつて試料の純度，固溶化状態，緻密度とこの系の固溶体の高温における電導度および熱起電力との関係を求めんとするものである。

方法　(1)試料の調整　試薬特級Al Alum および我々が製造したCr Alum を数回再結晶精製後，所定の組成に秤取して大気中アルミナルツボ中で1100℃で熱分解を行い，複合酸化物粉末とする。これを一旦軽く成型して1400℃で数時間予備焼成した後，十分に粉砕し所定の粒度の粉末とする。この粉末をメタノールをバインダーに用いて，1 ton/cm² で成型し組成のずれを防ぐ為に同組成の粉末をまわりにつめて，大気中1800℃にて10時間最終焼結を行い，焼結体の両面を研磨，洗浄後測定試料に供する。成型体の大きさは直径15〜16 m/m 厚さ3〜5 m/m である。

(2)電導度測定　図1に測定回路の概略を示す。2組の熱電対を用いて試料の温度および温度差を測定し，両側の熱電対のPt線を電流導線とし，試料間の電圧降下を両側のPt/Rh線を用いて試料の直流抵抗を算出し電導度に換算した。電圧の測定には低電圧電位差計を使用した。本法によると電導度の測定と同時に熱起電力からP型，n型半導体の判定ができる利点がある。測定温度範囲は500℃〜1400℃の間で50℃間隔で降温し各測定温度で±1℃以内に保つて測定を行つた。

結果　(1)試料が完全に固溶化している事をVergard の法則より確認できた。(2)試料の純度は螢光X線，分光分析により99.9%以上であつた。(3)焼結体の見掛け密度はAl_2O_3が50モル%以上の試料はX線的理論密度の93%以上でAl_2O_3の濃度が少さくなるにつれて，多孔率が増加した。(4)電導度は$\sigma = \sigma_0 \exp\{-E^*/(kT)\}$ の関係式を満足し，Cr_2O_3の濃度が50モル%まではCr_2O_3の濃度と共に電導度は急速に増加した($10^{-5}(\Omega cm)^{-1} \sim 10^{-1}(\Omega cm^{-1})$)。

５０モル％以上では電導度の温度依存性は非常に小さい。

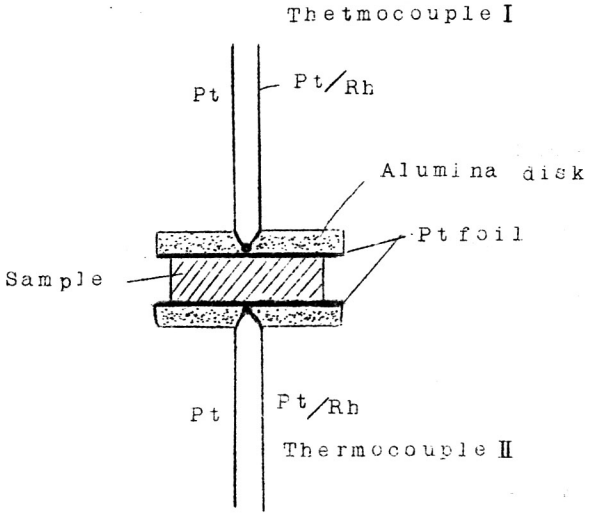


図1　Electrical leads to Samples

D206 銀で付活した硫セレン化亜鉛螢光体の光導電性

静岡大学付置電子工学研究所　高木　克己，麻生　晃

目的　硫セレン化亜鉛を母体とした螢光体についての研究報告は比較的少く，特に発光中心の構造については明らかでない点が多い。本研究は主として光導電特性から発光中心に関して検討する。

実験および結果　硫化亜鉛とセレン化亜鉛との組成比を種々に変えて作つた螢光体では，セレン化亜鉛を10mol% 含んだものが最も光導電感度は大きかつた。又，硫セレン化亜鉛に種々の量の銀を付活剤として添加した螢光体では，発光のための励起スペクトルと光導電分光感度との測定の結果，両者に対応性があり，且つ銀の量の増加に伴い発光強度と光導電度とが共に増大することから，光導電に寄与する電子は発光に寄与しているものであることがわかつた。クライオ

スタットを用いて液体チッ素温度において光刺激した後暗中に温度上昇させて得られた熱刺激電流の測定結果は銀の量が多くなると深い準位にあるトラップが破壊されることを示した。又，試料の光導電度は排気した場合と空気に接した場合とで異なる。図1は常温で光導電度を測定しながら排気しつつ或時間を経た後（図中時間t_1，t_2およびt_3の点）再び空気を導入した時の光導電度の変化の様子を示したものである。すなわち，光導電度は真空度と共に可逆的に変化している。これは，粒子間の接触点にはエネルギーの障壁があり，この障壁が粒子表面に吸着された空気（酸素）によりその高さを低下させるため光電流の抵抗を小さくすることに帰因すると考えられる。

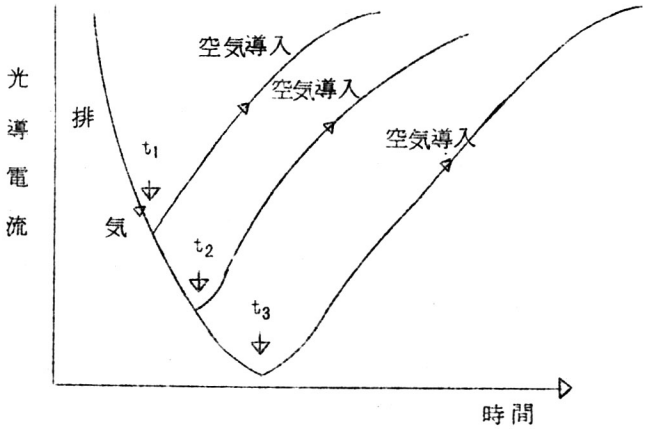


図　1

D207 高温に於ける In_2S_3 の電気物性

東京大学工学部 佐藤 文広，笛木 和雄，向坊 隆

目的 本研究は熱電変換素子開発の一環として，In_2S_3 の高温における物理化学的性質を解明し，熱電素子としての半導体物性の改善を目指すものである。

方法 In_2S_3 はその結晶構造から大きな stoichiometry からのずれを有すると考えられる。そこで本研究ではまず微重量法により nonstoichiometry 量 δ を測定し，次でこの量が電気伝導度並に熱電能に与える影響を温度をパラメータとして測定し，固体の物理化学的性質が半導体物性に与える影響を調べた。測定はいずれの場合にも硫化水素と水素の混合ガス雰囲気中で行ない，系の硫黄活量を規制した。

結果 1. 微重量法の測定では，目的とした stoichiometry からのずれによる重量変化は観測し得ず，硫化水素と水素圧に依存した定常的な減量がみられた。電気伝導度の測定では雰囲気に依存した平衡値が観測されたので，この重量減少は固体の組成が一定に保たれたまゝでの蒸発現象と解釈される。2. 高温における In_2S_3 の電気伝導度の硫黄活量に対する依存性を調べると，電気伝導度は硫黄活量の $-\frac{1}{3}$ 乗に比例している。したがつて In_2S_3 は還元型である。3. また電導度の温度依存性を図1に示す。測定温度域内で雰囲気に依存した一定の見掛上の活性化エネルギーがあり，酸化側（$P_{H_2S}/P_{H_2}=10$）から還元側（$P_{H_2S}/P_{H_2}=1$）に向うにしたがい 0.5→0.3 eV と減少する。4. 上記電導度の測定と同一温度域で熱電能を測定した結果が図2である。(A)と(B)では用いた sample が異なる。$1/T$ に対し良い直線性のある事が知れ，この温度域で球対称のエネルギー面，非縮退のモデルで良く現象が説明できる。これより求めたフエルミ準位は硫黄活量に依存し，酸化側（$P_{H_2S}/P_{H_2}=10$）から還元側（$P_{H_2S}/P_{H_2}=2$）へ向うに従い 0.55→0.34 eV となり，伝導度の測定より得られた見掛上の活性化エネルギーとほぼ一致し，この温度域で伝導が intrinsic に起つていると考えられる。5. 本実験では In_2S_3 の変態点が 425〜430℃ の間にあり，この前後では伝導現象は全く異なる。すなわち高温側では純半導体的，低温側では半金属的傾向を示す。6. 以上の結果から熱電素子の性能指数 Z を推算すると，ZT=0.1〜0.3となり熱電素子としてこの値は必ずしも良くはないが，高温になるほど，また stoichiometry からのずれが大きくなるほど熱電性能は良くなる事が知れた。

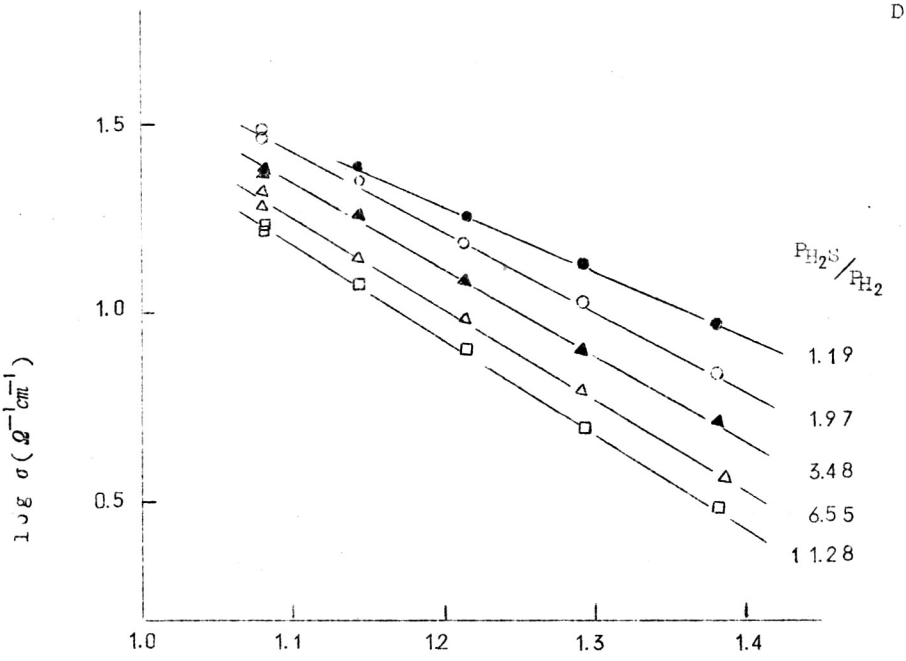


図 1. $1/T \times 10^3$ (deg^{-1})

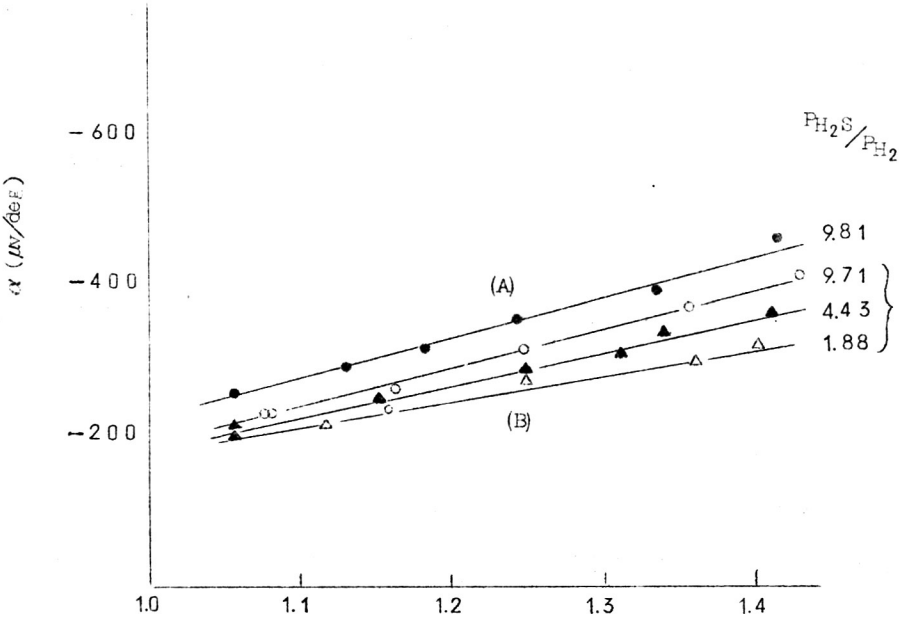


図 2. $1/T \times 10^3$ (deg^{-1})

D208 黒色 HgS の電気的性質

宮崎大学工学部 竹井 国雄　九州大学工学部 富永 陸男

目的 近年，II－IV化合物半導体として，HgSe，HgTeについての報告が多いが，黒色HgSは熱的に不安定で，230℃ 以上に長時間熱すると，赤色HgS に変わり易く，単結晶も作りにくい欠点があるため，その物性がまだわかつていない。その工業的利用も開拓されていない。Hukoハbokaの HgS-HgSe 系混晶の研究は注目される。われわれの目的は，黒色HgSの電気電導度σ，熱起電能$d\theta/dT$，ホール係数Rを測定して，電導帯のキャリア濃度n，ホール移動度μ_H，フエルミ準位ζ，吸収スペクトルなど，その物性を調べ，その電導機構を明白にすることにある。低温での値はすでに発表したが，その後，装置を改良し高温領域まで測定可能にした。

方法 黒色HgS は次の四通りの方法で調製した。(1) $HgCl_2$エタノール水溶液にNa_2S水溶液を添加した。(2) $HgCl_2$水溶液にNa_2S 水溶液を滴下し，沈殿を熟成した。(3) 中性または酸性$HgCl_2$水溶液にNa_2S 水溶液を過剰に一度に添加した。(4) $HgCl_2$水溶液にH_2Sガスを通じた。このようにして得た粉末を圧縮成型して，90，120 および230℃の各温度に一定時間焼結したのち，常法に従い，σ，$d\theta/dT$，R を－165℃～230℃ にわたつて測定した。

結果 (1) 黒色HgS の製法が違うと物性が異なつた。σの値は，製法1＜製法2＜製法3＜製法4の順に大きく，μ_H もこの順に大きい。Rや$d\theta/dT$は製法によりあまり変わらない。これらの大小関係は，空隙率，粒子径の大小で説明される。過剰Hg の量では説明されない。

(2) 黒色HgS は縮退しており，不純物準位は電導帯まで広がつており，半金属的性質を示し，n型である。

(3) 製法4 で230℃に24時間焼結したものは $\sigma=350\,ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$，$\mu_H=200\,cm^2/volt\cdot sec$ 程度を示す。

(4) フエルミ準位は低温で0.12eV，高温で0.04eV であり，電導帯内に存在する。

(5) 0.7μに吸収端を，9μ付近に自由電子の幅広い吸収を示す。不純物準位の電子の吸収は遠赤外部かマイクロ波にあるものと判断される。

ご指導を仰いだ東工大岡田利弘先生，三菱電機中央研伊吹順章先生に感謝します。また，実験

の一部は東大物性研長倉研究室で行なつた。同研究所共同利用および長倉三郎先生に感謝の意を表します。

D209 バリウムを含む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，市村 剛重

目的 演者らはこれまでホタル石型酸化物固溶体以外のもので高温における酸素イオン導電性の比較的大きな酸化物として，$La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\alpha}$ および $CaTi_{0.5}Al_{0.5}O_{2.75}$ などのペロブスカイト型酸化物固溶体を見出して来たが，これらの結果から考えればこの型の酸化物にはこのほかにもイオン導電性を示すものがあることが期待できる。本研究はこのような観点から各種のペロブスカイト型酸化物を母体とし，これに異種原子価金属酸化物を添加または置換固溶させた系の高温におけるイオン導電性の有無を検討することを目的としたものである。特に今回はこれらのうちイオン半径の大きいバリウムイオンを母体または添加物として含む系について報告する。

方法 下記に掲げる試料は，それぞれ金属の硝酸塩を出発物質とし，これらを所定の割合に混合，加熱分解，仮焼成後，4 T/cm² で加圧成型して最終的に1100〜1600℃で焼成した円板状焼結体として用いた。焼結体はX線回折によつて固溶状況を検討した。これらの試料のイオン導電性については導電率およびイオン輸率の測定から検討した。イオン輸率の測定には，試料を電解質とした濃淡電池法を用い，カソードには1気圧酸素，アノードには種々の酸素分圧の混合ガスを用いた。この際，イオン輸率がきわめて低い場合にはこの測定法による値の妥当性に関しても検討を加えた。

結果 $LaAlO_3$ の La の一部を Ba で置換した系は1000℃で，$7\times10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度の酸素イオン導電性が確かめられた。そのイオン輸率は空気中で0.08 程度であるが，濃淡電池のアノードに水素－水蒸気を用いた場合には0.8程度に増大する，このことは電子ホールによる導電性を含むことを意味する。$BaZrO_3$，$BaCeO_3$，$BaThO_3$ の4価金属の一部を Bi，La 等で置き換えた系も高温では酸素イオン導電性が認められ，濃淡電池においてアノードに水素を用いた

場合には，理論起電力に近い値を示し，この電池からかなりの電流を取り出すことができた。$BaFeO_3$ および Fe の一部を Al，Co，Zn 等で置き換えた系はイオン輸率は低いが，イオン導電率の絶対値は大きい，たとえば Fe の25%を Al で置き換えた系では700℃で $3\times10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$ という高いイオン導電率を示した。またこの系を電解質（厚さ2.4 mm）とした酸素水素電池からは，この温度で200mA/cm² 程度の電流が定常的に取り出せるが，この場合，試料に亀裂が生じる傾向がある。この点に関しては検討中である。

D210 横磁場中の Si の電流振動

神奈川大学電気工学科　森山　允，竹本　三郎

目的　半導体の薄片に，互いに垂直な電場と磁場を印加した場合発生する電流振動について，幾つかの報告が[1,2,3]あるが，Si 試片については報告が殆んどないので[4]，これについて調べた結果を報告する。

方法　約3×5×0.8 mm³ の矩形状 n 型 Si 薄片（比抵抗50Ω）をつくり，磁場に垂直な方向に濃度勾配を容易に作りだすため，その広い二面のうち一面をエッチングして歪のない平滑面とし他面を荒らす。次に試片の両端を Ni メッキしてから Sn で導線を半田づけし，第1図に示す様な測定回路を用い77°K で電流振動を観測した。パルス巾1μsec.で，その電圧は0〜750V，磁場の強さは0〜4000gauss 位の範囲であつた。

結果　一例として第2図の様な振動波形が得られた。発振周波数（数MHz〜30MHz）は試片の厚さと共に減少し，磁場の強さと共に増加或いは減少した。測定範囲内では，振巾は電場と共に増大した。観測された結果から，電流振動の振舞いは，おおむね Suzuki の理論[5]で説明される。

文　献

1）たとえば

M.Toda, Japan J.appl.Phys. 2(1963).776.

H.Ikoma, J.Phys.Soc.Japan, 19(1964). 419.

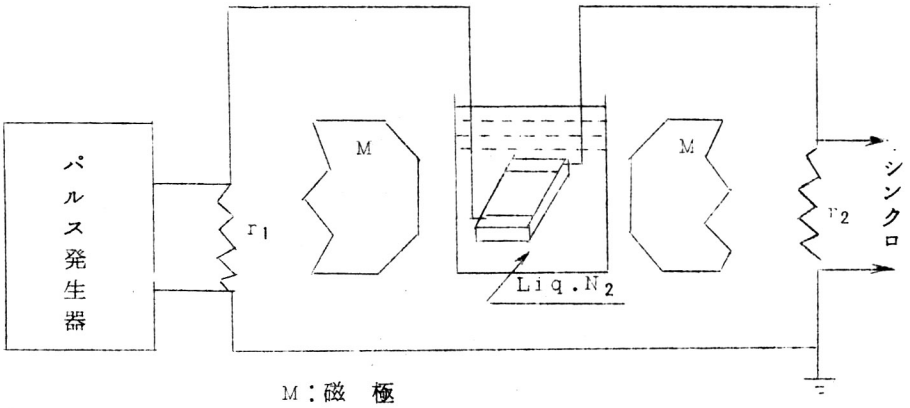
2）たとえば

S.Nakashima, Y.Miyai, J.Phys.Soc.Japan, 18(1963). 1219.

3）K.Miyazaki et al., Japan J.appl.Phys. 4(1965) 615.

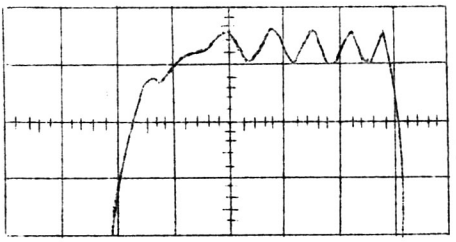
4）森山，竹本他， 日本物理学会第２２回年会（１９６７）.

5）T.Suzuki, J.Phys.Soc. Japan, 21(1966) 2000.



M：磁　極
r_1：終端抵抗５０Ω
r_2：負荷抵抗１０Ω

図　　1



横軸：0.2μsec/division
縦軸：２００mA/division
磁場：４５０gauss

図　　2

D211 硫化亜鉛螢光体のエレクトロ・ルミネッセンス

静岡大学付置電子工学研究所　高木　克己，小野田泰之

目的　硫化亜鉛螢光体は多量の銅で付活した場合のみエレクトロ・ルミネッセンス（E.L.）を示す。しかし，紫外線による発光（P.L.）は銅及び銀のいずれも示す。この理由については現在いまだ不明である。本研究は銅及び銀が硫化亜鉛の結晶状態に及ぼす相違からE.L.の発光中心の構造を明らかにすることを目的とする。

実験および結果　ZnS:Cu 螢光体を作るために，沈殿法によつて得られたZnS に付活剤である銅と融剤であるNaClとを添加してZnSの結晶形の変態温度1020℃ 以上に加熱する時は，銅の少量の時及び塩化ナトリウムのみ添加では閃亜鉛鉱型からウルツ鉱型に転移する。しかし銅が多量になると，一旦ウルツ鉱型に変態した硫化亜鉛は継続加熱している間に再び閃亜鉛鉱型に戻ることが見出された（図1）。銅の代わりに銀を用いた場合にはこのような現象は見出せない。これは硫化亜鉛に添加された銅は220℃付近でβ-Cu_2Sとなり，1000℃ 以上の高温に加熱された時α-Cu_2Sとなり，このα-Cu_2S はアンチ螢石型で且つその格子定数が閃亜鉛鉱に近いため硫化亜鉛は閃亜鉛鉱型をとると思われる。又，アンチ螢石型は閃亜鉛鉱型の隙間に陽イオンが分布している形である故，硫化亜鉛に多量の銅を添加して焼成されたものでは閃亜鉛鉱の格子間にアンチ螢石型になるようにCu^+ が存在し易いことが考えられる。E.L.用螢光体の製造に際しては一般のP.L.用螢光体におけるよりも銅の添加量を多くしなければならないこと及び閃亜鉛鉱型が好ましいことの理由は，この格子間のCu^+がE.L.に必要なためであろう。かくて，Ag_2S はアンチ螢石型とならないために，ウルツ鉱から閃亜鉛鉱へ戻らせず，またE.L.惹起させないことの理由も解釈される。

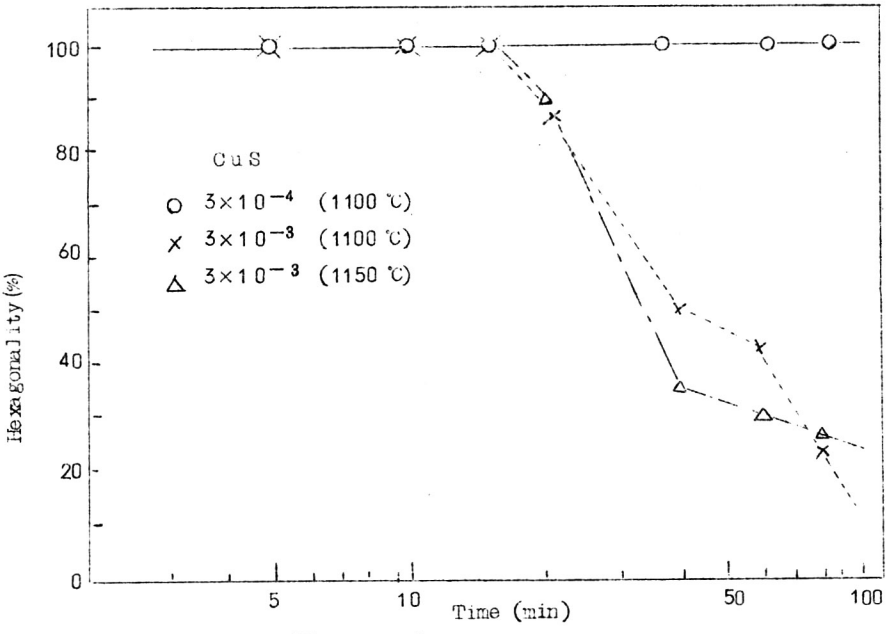


図　1

D212 マンガンで付活したハロゲン化物螢光体のルミネッセンス

静岡大学電子工学研究所　高木　克己，坂西　修二

目的　付活剤として添加されたマンガンがハロゲン化物螢光体のなかでどのような状態で存在しているかを明らかにし，更に発光中心の構造を究明することを目的とした。

実験および結果　アルカリおよびアルカリ土類ハロゲン化物に種々の濃度のマンガンを添加した時の発光強度は約1 mol%まで増大し，それ以上では付活剤同志或は付活剤と母体の欠陥格子との相互作用によりかえつて強度が低下する。この付活剤濃度と発光強度との関係よりマンガンが発光について影響を受ける最小範囲を算出するとマンガンの周囲の大凡２０～３０コのイオン数であり，また付活剤と母体との衝突吸収断面積の比は約0.001であつた。次にマンガンの原子価を知るために電子スピン共鳴装置により測定したところ＋２価であることがわかつた。さらに，

数種のハロゲン化物について励起および発光スペクトルを測定した。そのピーク値は温度上昇と共に短波長側にずれることから，発光中心は孤立した状態で存在していると考えられる。また，励起および発光スペクトル帯の半値巾から発光中心の基底状態及び励起状態の振動数を求め，これより配位座標を用いたモデルを作り，夫々のエネルギー値を算出した。図1に塩化カドミウムの場合を一例として示す。

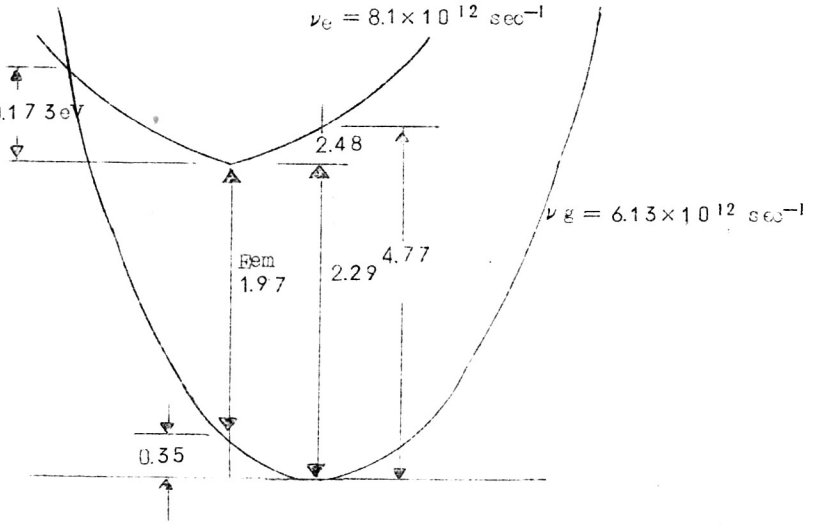


図　　1

D213 2層構造を有する強磁性電着薄膜の磁気特性

東京工業大学工学部 佐藤 実，福島 崇夫，星野 愷

高密度磁気記録体や電子計算機の記憶素子として，金属や合金の薄膜が注目されている。たとえば最近2～3の報告にみられるような記憶素子用の2重磁気薄膜とは，うすい非磁性層を間に介して，その両側に磁性膜があるような構造をもつたものである。これらの報告にみられる磁性層は蒸着法で膜を形成しており，またその材質はパーマロイ系のような軟質磁性材料についての研究である。本研究では電着法により2層構造をつくり，磁気記録体として有用なものをうる目的で，その特性について研究を行なつた。

試料の作成については，まず基板として0.1㎜圧延銅板を用い，バフ研磨したのち，炭酸ソーダ溶液で脱脂し，6N硫酸で酸化皮膜の除去を行なつた。電着順序としては，まずパーマロイ（20%Fe，80%Ni）膜を電着し，その上に非磁性中間層として銅を選び，シアン浴で電着し，さらにコバルト膜を1mol硫酸コバルト浴で電着した。膜厚はパーマロイ層は7000Åに固定し，銅，コバルト層は変化させた。またこれらの試料を熱処理し，磁気特性の変化をしらべた。磁気特性の測定には，50%ヒステリシスループ直視装置を用いた。

2層構造のコバルト電着膜の保磁力は，コバルト単層の保磁力と比較して小さく，中間層の膜厚が小さくなるにしたがつて直線的に減少してゆく。磁性膜間の相互作用によるB-Hループのずれhが観察され，非磁性中間層銅の膜厚が小さくなるにしたがつてhは大きくなる。またコバルトの膜厚が大きくなるにつれてhは大きくなる。熱処理の結果，コバルトの保磁力は全体的に低下し，直線関係は変らなかつた。またB－Hループのずれhは熱処理を行なうことにより小さくなることがわかつた。これらの2層膜間の相互作用と磁性変化との関係についても考察を加える。

D214 酸化鉄の内部構造と磁性

東京工業大学工学部　檜森　広明，今岡　保郎，佐藤　実，星野　愷

γ-Fe_2O_3 微粒子の磁気特性については以前から多くの研究がなされてきたが，磁気テープに現用されているγ-Fe_2O_3 粒子についてはその製法上から必然的に発生する内部空孔，異相の混在，格子の乱れや形状の不規則といつた複雑な多くの因子のため，これらの構造と磁性との関係については未だ十分に明らかにされたとはいえない。本報ではα-FeOOH などから得られたγ-Fe_2O_3 についてその脱水過程中に発生する空孔などが磁性に及ぼす影響について調べたものである。

試料は針状α-FeOOHおよびγ-FeOOH粉末を300〜1000℃の温度で1hr 脱水してα-Fe_2O_3となし，これを所定の温度で一定時間H_2 気流中還元を行ない，そののち酸化して得たものである。観察は電子顕微鏡，X線回折で行なつた。磁性は衝撃検流計などで測定した。

脱水温度の上昇につれてγ-Fe_2O_3 の保磁力は増大し，700℃ 付近で最大となり，そののち急速に低下する。電子顕微鏡写真によればγ-Fe_2O_3 内の空孔は脱水温度上昇とともに減少し，やはり700℃ を境に消失し，あとは焼結の進む様子がうかがえる。それとともにX線回折強度は増加しつづける。700℃ までは粒子の形状はほとんど変らないから保磁力の増加は粒子の内部構造に基づくものと考えられる。この原因としては非磁性α-Fe_2O_3の発生に伴う γ-Fe_2O_3 相間のひずみその他による保磁力の増加が考えられる。しかし本実験試料では飽和磁化が大きい場合に保磁力が増していることから，これ以外の原因によると思われる。すなわちまず空孔や非磁性物の存在場所に磁極が発生し，その反磁場のため保磁力が低下することが考えられる。また空孔や非磁性物の存在が非一斉回転磁化を促がすという報告もあり，それによる保磁力の低下とも考えられる。一方700℃以上での保磁力の低下は角形比の減少を伴うことからみても焼結が進行して針状がこわれたためと思われる。

D215 $Co_xFe_{3-x}O_4$単結晶薄膜の磁気特性

東京工業大学工学部 熊代 幸伸，佐藤 実，星野 愷

気相成長法で作成した単結晶薄膜の物性解析を行なうにあたり，前回*は，まずその製法および構造解析の結果を発表した。その結果MgO(100)//$Co_xFe_{3-x}O_4$(100) を確認した。今回は，MgO(110)，(111) 面上にも生長させ，構造解析とあわせて磁気特性を検討した。試料は，$FeBr_2$，$FeBr_3$，$CoBr_2$，を混合し，水蒸気を含む窒素気流中，800℃ で熱分解を行なわせ，MgO 単結晶基板上に生長させた。スピネル単相を保つ組成($0.8 \leq x \leq 1.0$)の試料について，B－Hトレーサー，トルクメーターを用いて，磁化機構および結晶磁気異方性定数を検討した。

基板に衝突する混合気体分子の単位時間あたりの濃度を小さくすると，(110)，(111)面上に生長させた膜は，単結晶構造はとらず，繊維構造をとることが，濃度を大きくすると完全な単結晶構造をとることが電子線回折の結果より判明した。電子顕微鏡でその表面状態を観察すると，濃度が大きい試料では，比較的平滑で，転位も少ないが，濃度が小さい試料には多くの転位がみられた。(100)面では，濃度が小さくても，単結晶構造はとるが，モザイク状と推定され，濃度を大きくすると完全な単結晶構造をとる。これらのことと磁気特性と関連させてみると，保磁力は濃度が小さい試料では150 Oe程度であり，濃度を大きくして作成した完全な単結晶構造の試料では，30 Oe 程度であることと対応づけて説明できる。また保磁力の支配的因子は，膜内に存在するひずみであると推定した。(100)，(110)，(111)面のトルク曲線を測定し，種種の方向の磁化曲線と対応づけて検討を加えた。

* 電気化学協会第34回大会講演(昭和42年3月29日) J. Electrochem. Soc. Japan 36, 1, (1968).

D216 GaAsのエピタキシャル成長

日本電気㈱中央研究所 菊地 貞夫，水野 修，丸山 光弘

序 $Ga/AsCl_3/H_2$ 系の反応（1.2）を用いてGaAs単結晶のエピタキシャル成長を行なつた。成長単結晶の電気特性に及ぼす装置及び原料の影響について報告する。

成長条件 基板はCr-doped Semi-insulating GaAs（$>2\times10^8\Omega cm$），Orientationは（100），原料は純度7'9 Ga，$\gtrsim$ 5'9 $AsCl_3$を用いた。温度分布はGa 原料側850℃，基板側720〜750℃に保ち，$AsCl_3$（0℃）で飽和した高純度水素を200〜300 cc/min流すことによつてエピタキシャル成長を行なつた。成長速度は10〜15μ/h である。

測定条件 試料はメサエッチでBridge 型に成長し，ホール係数を測定した。（測定温度範囲300〜4.2°K）。

結果 (1)装置のleak は成長した結晶の電気特性に極めて大きな影響を及ぼし，例えば電子密度(n)は10^{15}〜$10^{13}cm^{-3}$，電子移動度(μ)は7,000〜1,000 cm^2/v.s の如く大きなバラツキを生ずる。これは大気中のO_2，H_2O の影響であることは明らかである。leak を 10^{-4}mmHg 以下におさえることにより電気特性は極めて安定した（$n=10^{15}$〜$10^{14}cm^{-3}$，$\mu=9,000$〜$7,000$ cm^2/v.s）。

(2)成長結晶の電気特性が成長回数と共に変化する傾向が見られた（図1.）。実験の前半において，低温（77°K）でμのmaxが観測された。後半（11回以上）では実験E8，E9においてn_1（$10^{14}\rightarrow10^{13}cm^3$），$\mu_1$（$<4,000cm^2$/v.s）共に著しい減少を生じ，時にP型に転換することがあつた。しかし，途中でGa を交換することによつて電気特性は再び回復した。これらの試料について電気特性の温度変化から，アクセプタ濃度（N_A），ドナ濃度（N_D）を計算から求めると，実験後半において実験回数と共にN_A の増加がみられた。高純度$AsCl_3$（$>5'9$）を用いた場合，特性（n_2，μ_2）は安定し，此の様な劣化は殆んど観測されなかつた。

以上の結果から，$AsCl_3$からのAccepter impurityに対し，Ga が成長実験の前半においてはGetter 作用をし，後半においてはAccepter source（放出）となつていると思われる。

(3)成長層の電気特性(3)の代表例を図2.に示した。高純度試料においては，4.2°K まで殆んど

不純物伝導が認められず，$N_D=3.7\times10^{14}cm^{-3}$，$N_A=1.1\times10^{14}cm^{-3}$，$\mu_{max}=175,000\ cm^2/v.s$(at 50°K)の特性が得られた。

本研究に対し種々御指導いただいた佐々木所長(代)，朝鍋室長，測定にご協力いただいた岩崎，桑野氏に感謝します。

文献

1) J.R.Knight, et al., Solid State Electronics 8, 178(1965).

2) D.E.Bolger et al., "Gallium Arsenide" Proceeding of the Internatinal Symposium, Conference Series No.3, p.17 (1966).

3) 菊地他， 昭和43年春，応用物理学会講演予稿 30pc2.

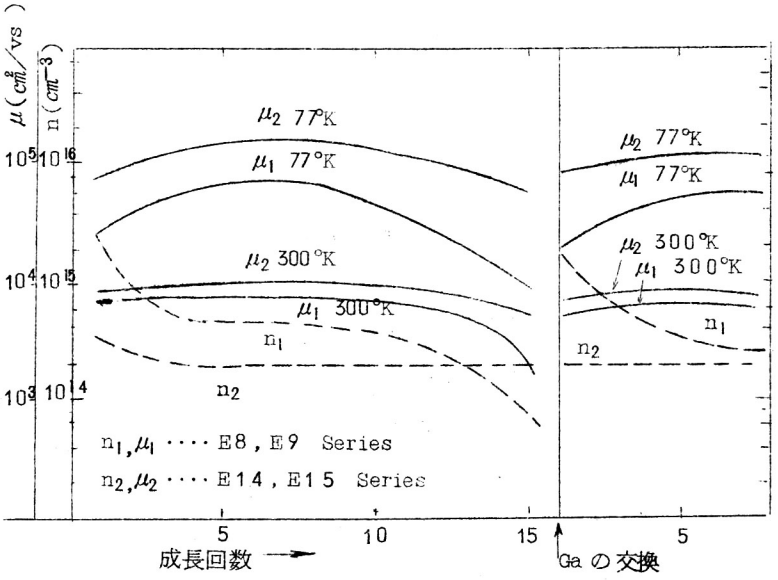


図1 成長回数と電気特性の変化

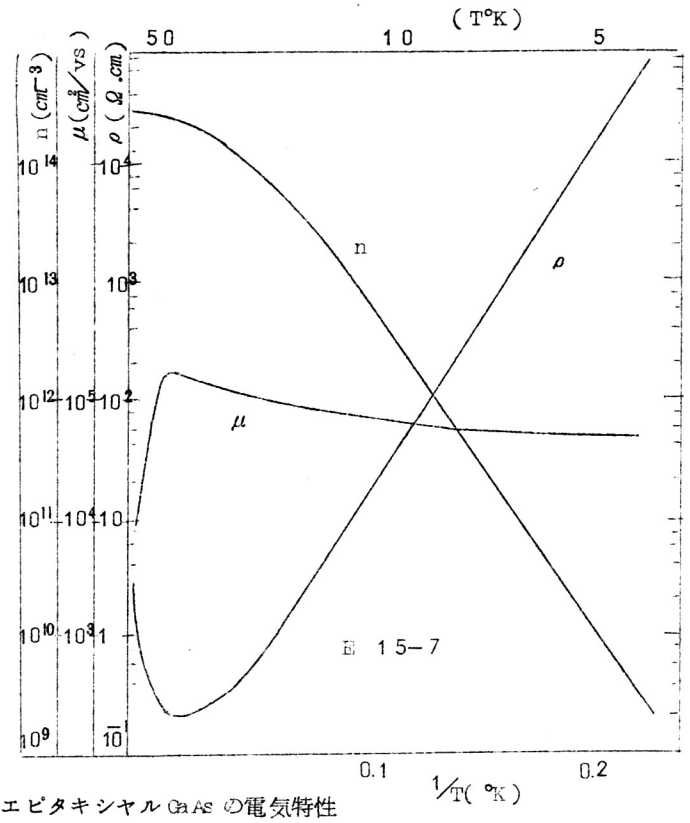


図2　エピタキシャル GaAs の電気特性

D217 ケミカル・トランスポート法による硫化亜鉛単結晶の成長

東京工業試験所 小寺　嘉秀，氏家　誠一

凝固法（融点1850℃，蒸気圧150気圧），昇華法（1550℃付近）で得られるZnS 単結晶はウルツ鉱型（六方晶系）である。閃亜鉛鉱型（等軸晶系）のZnS 単結晶はその転移点（約1020℃）以下で成長させなければならない。最近，高圧熔融法や熱水法で閃亜鉛鉱型ZnS 単結晶を成長させる試みもなされているが，それらは複雑な装置を必要とする。しかし近年発達して来たケミカル・トランスポート法によれば，閃亜鉛鉱型ZnS 単結晶をその転移点以下の温度で簡単な装置で容易に成長させることが出来る。

ケミカル・トランスポート法の原理は閉じた系の中での二つの異なつた温度部における固体と

気体の不均質系反応である。二つの温度において平衡恒数が異なるから気体生成物は圧力勾配にそつて拡散し，結果として固体物質の輸送がおこる。本研究では，一端にZnS 粉末をつめ輸送剤HCl をみたした透明石英封管を直線的な温度勾配をもつ電気炉中で数十時間加熱し，温度の低い他端にZnS 単結晶を成長させる。生成したZnS 単結晶について輸送率をはかり，不純物塩素及び銅を定量する。

ケミカル・トランスポート法は化学反応による結晶成長法であるから，不純物に対する充分な検討が必要である。ZnS：HCl 系においては塩素が単結晶中に入り込んでくる（第34回大会で報告した）。又銅も不純物として存在することが紫外線の刺激による緑の発光によつて知られる（分析値の一例170p.p.m.）。不純物としての塩素又は銅の量が成長速度（輸送率）に影響を受けることが予想される。

今回はその点と不純物塩素と銅の関連について検討した結果を報告する。

D218 封管法によるSi中へのAlの拡散

松下電子工業㈱研究所 横沢 真視

目的 Si結晶へのAl拡散において，表面濃度が$10^{18}cm^{-3}$ 以上の拡散層を得る目的でKao[1]によつて述べられた石英封管法による気相拡散を検討した。

方法 化学研摩したn型Si ウエーハー（比抵抗は約40Ωcm，5Ωcm，0.6Ωcm の4種類である）を石英封管中に入れ，3×10^{-5}mmHg程度の真空度で封止した。その封管をあらかじめ所定の温度（±2℃）に保たれている電気炉へ入れ，所定時間加熱した。ここで拡散温度は1,000～1230℃に，また拡散時間は15分から49時間の間である。所定の拡散が終つたならば，石英封管からSi ウエーハーを取り出し，拡散層の不純物分布，P－n接合の位置，シート抵抗等を測定した。拡散層の表面濃度および不純物分布はIrvinの方法[2]，すなわちシート抵抗とp－n接合の位置から求めた。また種々の不純物濃度をもつSi ウエーハー中のp－n 接合の位置から不純物分布を求める方法も行なつた。p－n 接合の位置は角度研摩（5°）したのち，Stain

法によつて観察した。またシート抵抗は四端子法によつて測定した。

結果 1) Si 結晶中でのAl 拡散層の不純物分布； 図1.にはシート抵抗法(○印)およびp-n接合法(×印)から求めたSi中のAl分布を，拡散時間をパラメーターとして示した。図から，拡散時間が長い時は，両者は良く一致していることがわかる。また拡散時間が長い時のAl分布はComplementary error functionに従つているが，短かい時は一致していない。

2) p-n接合の位置； p-n接合の表面からの距離は，拡散時間の平方根に比例して増加した。また封入したAl量が0.5g 以上の場合にはほとんど差がみられなかつたが，0.5g 以下の場合には著しく短かかつた。

3) 拡散層の表面濃度； 拡散層の表面濃度と拡散温度との関係は図2に示した。図からわかるように，1200℃付近での表面濃度はTrumbore[3]の報告したSi 中の固溶度にほぼ等しいが，1000℃付近では固溶度の約[illegible]である。

検討 石英封管法によるSiへのAl 拡散において問題になるのは，石英封管とAl 蒸気との反応，すなわち，$4Al(g) + 3SiO_2(S) \rightarrow 2Al_2O_3(S) + 3Si(S)$である。上記の反応が起つている間は，高い表面濃度の拡散層を得にくい。上記の反応とAl 拡散層の表面濃度，p-n接合の位置等の関係について述べる。

文 献

1) Y.Kao, Electrochem. Technology 5, 90(1967).

2) Irvin, Bell Srstem Tech.Jour. 41 387(1962).

3) Trumbore, Bell System Tech.Jour. 39, 205(1960).

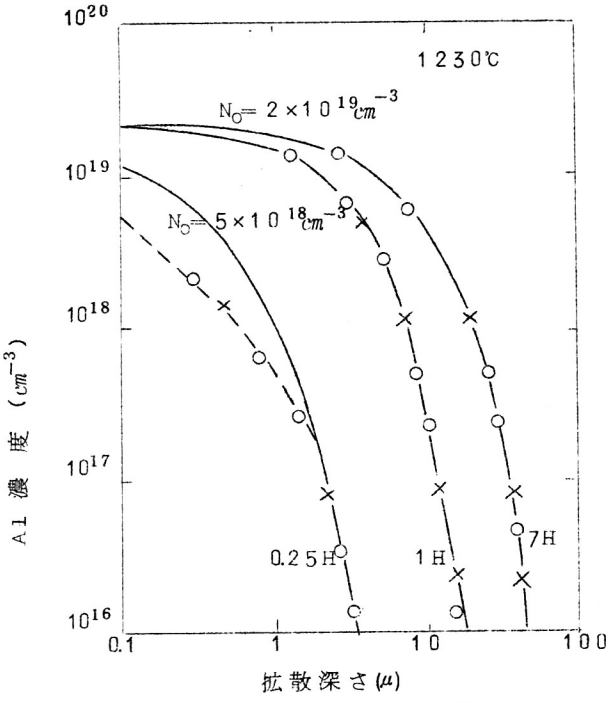

1230℃
$N_0 = 2\times10^{19} cm^{-3}$
$N_0 = 5\times10^{18} cm^{-3}$
0.25H
1H
7H
Al 濃度 (cm^{-3})
拡散深さ(μ)

図　1

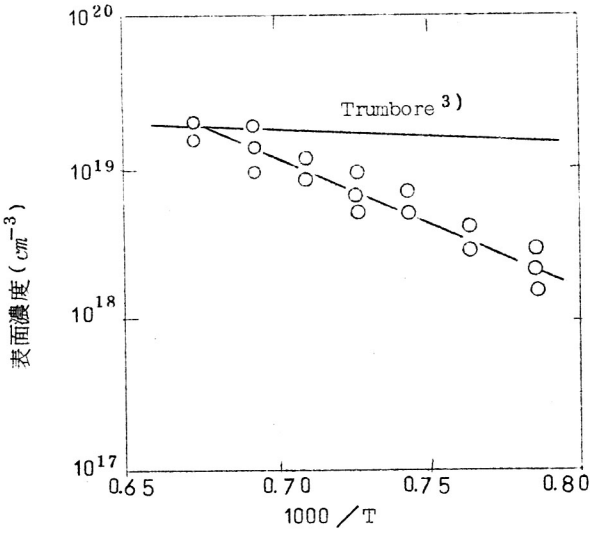

Trumbore 3)
表面濃度 (cm^{-3})
1000／T

図　2

D219 Ge PNP接合素子の化学処理

富士通㈱ 川田淳一郎，池沢 幸雄

目的 Ge 合金接合素子を形成する場合，Ge 片とベース基板をalloying によつて取付ける。この際ベース基板の鑞剤及び種々の不純物が飛沫となつてGe 表面に付着するので，之等をalloying前に除去する必要がある。又，接合素子は後工程で純水洗滌を行なう。この場合鑞剤が純水中に微量溶出し，完全洗滌を阻害するので，鑞剤層を安定化しておく必要がある。以上の諸問題を，素子のIn-wettingとalloyingの中間で，素子を化学処理することによつて解決できる。

方法 GeにIn片，ベース基板のwetting 後，之等の素子をHNO_3：H_2O_2＝1：5の処理液を80℃に加温し，表面処理する。処理時間は素子のパターンによつて異なるが，10～40秒でよい。

結果 (1)化学処理により，Ge 片表面上の鑞剤の飛沫その他の附着物が完全に除去できる。

(2)純水洗滌により鑞剤の溶出がない。

(3)この化学処理を行なつてからalloyingした接合素子はafter-etching後の逆耐圧が向上し，V－I特性について，abalanche break-down figure が図のように改善される。これは素子表面の化学処理によつてPN接合素子の表面破壊電圧が向上したもので，

剤表面ではPb-Snの酸化物層が形成されたことにより，安定化されているものと考えられる。之等の酸化物PbO SnO_2及び$SnO_2 \cdot nH_2O$は水に不溶な安定した化合物である。化学処理を行なつた素子から鑞剤の溶出有無の確認は，化学処理有無の各試料の超音波洗浄水を2NのH_2SO_4又は3NのK_2CrO_4 で定性し，処理無しの素子洗水は，下記の反応により確認できる。

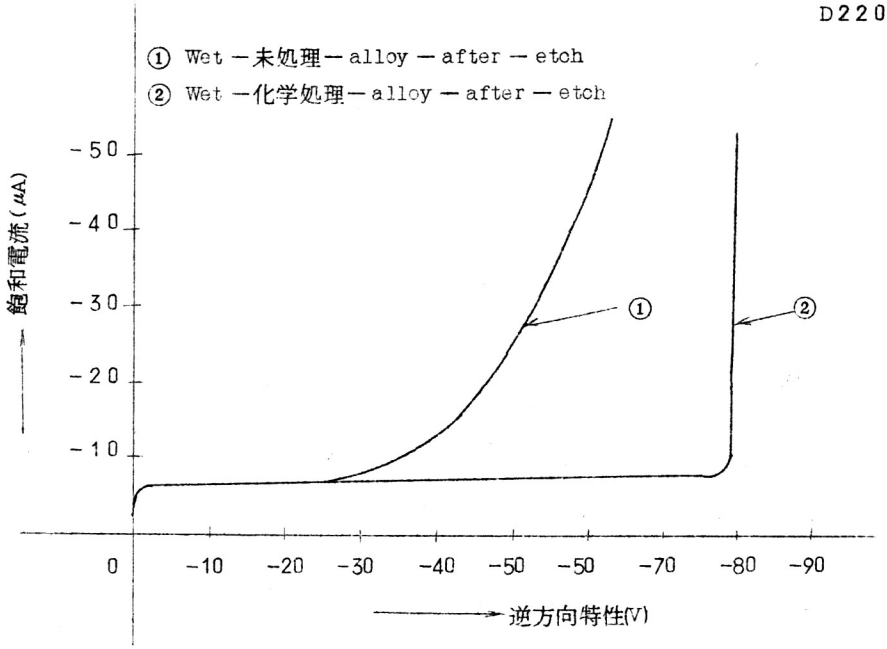
$$Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad \text{白色沈澱}$$

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} \rightarrow PbCrO_4 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad \text{黄色沈澱}$$

文献

1）千谷， 無機化学（産業図書）．

2）田中，川田， 特許492840号



D220 —酸化けい素蒸着膜の写真食刻

㈱日立製作所中央研究所　　楢岡　清威

目的　一酸化けい素（ＳｉＯ）真空蒸着膜は集積回路において絶縁物に応用される。この際写真食刻などによる"孔あけ"が必要である。ＳｉＯ は化学的に安定で，その腐食は濃厚なふつ酸と酸化剤の混合液が知られているが，２μのＳｉＯ 膜を腐食する間に耐酸被覆である感光性樹脂が剝離するなど精度の高い写真食刻が不可能である。

この報告はＳｉＯ を写真食刻するときの腐食液を見出すことを目的としている。その腐食液はＳｉＯ の溶解速度が速く，しかも感光性樹脂を侵さないことが必要である。

ＨＦと硝酸あるいはH_2O_2 の混合溶液に銀イオンを加えるとＳｉＯ の溶解速度が著るしく増加することを見出したので，銀イオンのＳｉＯ 膜溶解に対する効果を求め，またこの混合液を用

いた写真食刻の実験を行なつた。

方法　コーニング7059ガラスを基板に用い，その上に2μ厚さのSiO 真空蒸着膜を製作した。真空度は10^{-4}mmHg で基板温度350°C で蒸着し，淡黄褐色の蒸着膜を得た。この表面をアピエゾンワックスで部分的に被膜し，種々の腐食液に浸し被覆の無い溶解部と被覆で保護された溶解しない部分との厚さの差を干渉顕微鏡で測定した。

結果　HF（46.4%）1容，H_2O_2（30%）1容，NH_4F（41.6%）2容，$AgNO_3$（2%）と水の合計10容より成る混合水溶液を腐食液として，銀濃度を変えてSiO 蒸着膜の溶解速度を求め図1に示す。銀濃度の増加により溶解速度が増加し20倍に達し飽和する傾向がある。図2に溶解速度の温度依存を示す。HF soln.：H_2O_2 soln.：NH_4F soln.：$AgNO_3$：H_2O＝1：1：2：1：9 の組成を持つ腐食液を用い100μ線の写真食刻を行い，数μの精度で食刻できることを確かめた。しかしundercutが大きく，厚さ1.6μの膜で12μに達する。

この腐食液によるSiO 溶解の促進は銀イオンによりSiO の酸化速度が触媒的に早められるためと解釈される。SiOはAgイオンにより酸化されSiO_2 となりふつ酸に溶解する。Agは硝酸，H_2O_2などの酸化剤によつて再び酸化溶解する。

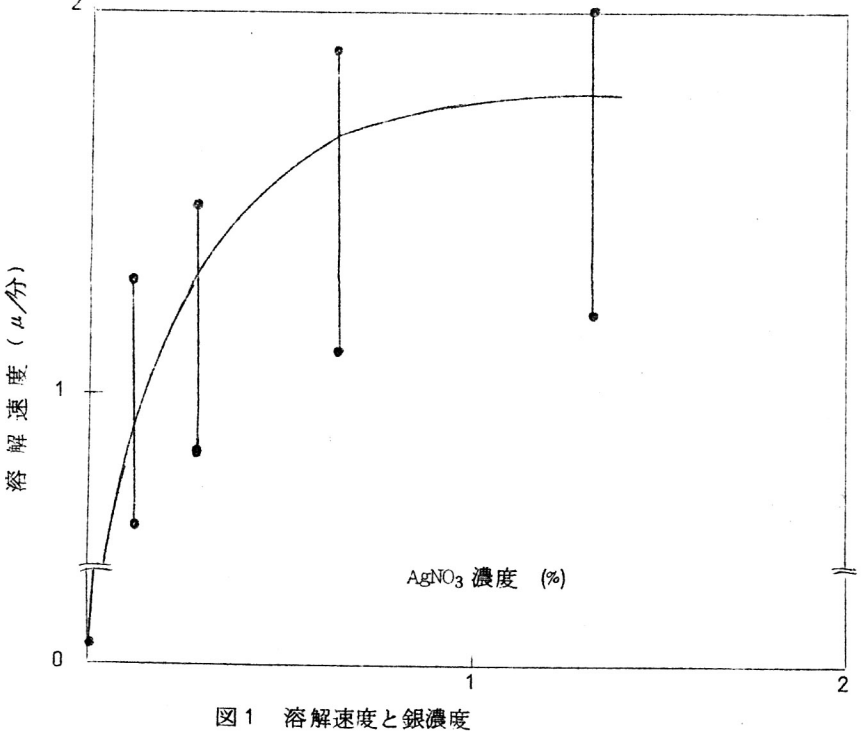


図1　溶解速度と銀濃度

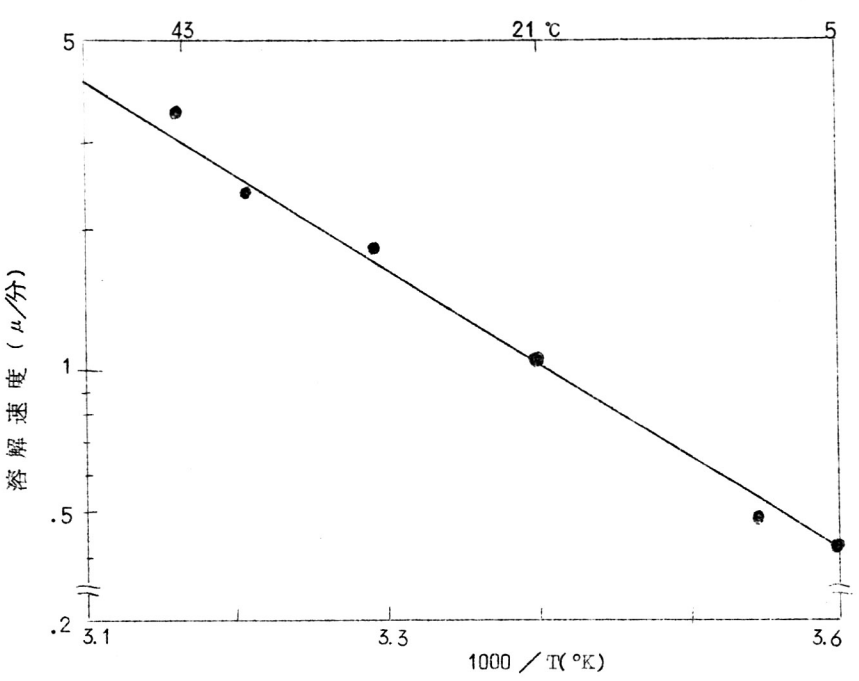


図2　溶解速度の温度依存

D221 半導体装置用乾燥剤の成形圧力と強度

富士通㈱　川田淳一郎，池沢　幸雄

目的　Ge 合金接合型トランジスタ又はダイオードでは，ケース内充塡ガス中の微量水分が電気的特性に影響を与えるため，高信頼性品では乾燥剤を封入し安定化している場合が多い。この乾燥剤の封入形状により，トランジスタの機械的強度の信頼性に影響を与えることについて，筆者はすでに報告したが，本報では一般に使用されているタブレット状のものについて，型打強度とタブレットの耐強度及び封入トランジスタの落下試験による強度関係について実験した。

方法　タブレット強度試験は，タブレットの引張破損強度を測定した。型打強度及び試料は表1を参照。

表　1.

Lot No.	A	B	C
型打強度	1～2Kg	5Kg	10Kg
試料数	100個	100個	100個

註：単位：　Kg／cm²
落下試験：75cm高度

トランジスタ試料はTO－5タイプ，f_α＝10MCを使用。

タブレットサイズ：4.8 φ × 0.75mm

結果　タブレットの引張破損強度測定結果を図1.に，トランジスタ落下試験結果を表2.～4.に示す。さらにトランジスタの素子が破損しないもの各10本ずつケースを取り，タブレットの破損状況結果を表5.に示す。

文献　川田，池沢，　昭和43電気四学会連合大会

表 2.　(A)

落下回数	C断発生数	E断発生数	CE断発生数	備考
3	0	0	0	
5	0	0	0	
10	0	0	0	
30	0	0	0	
50	0	0	1	Ge破

表 3.　(B)

落下回数	C断発生数	E断発生数	CE断発生数	備考
3	0	0	0	
5	0	0	0	
10	0	0	0	
30	0	1	0	断線
50	0	0	0	

表 4.　(C)

落下回数	C断発生数	E断発生数	CE断発生数	備考
3	0	0	0	
5	0	0	0	
10	0	0	1	Ge破
30	0	0	0	
50	0	0	0	

表 5.

Lot	試料	無破損	破損
A	10	8	2
B	10	8	2
C	10	8	2

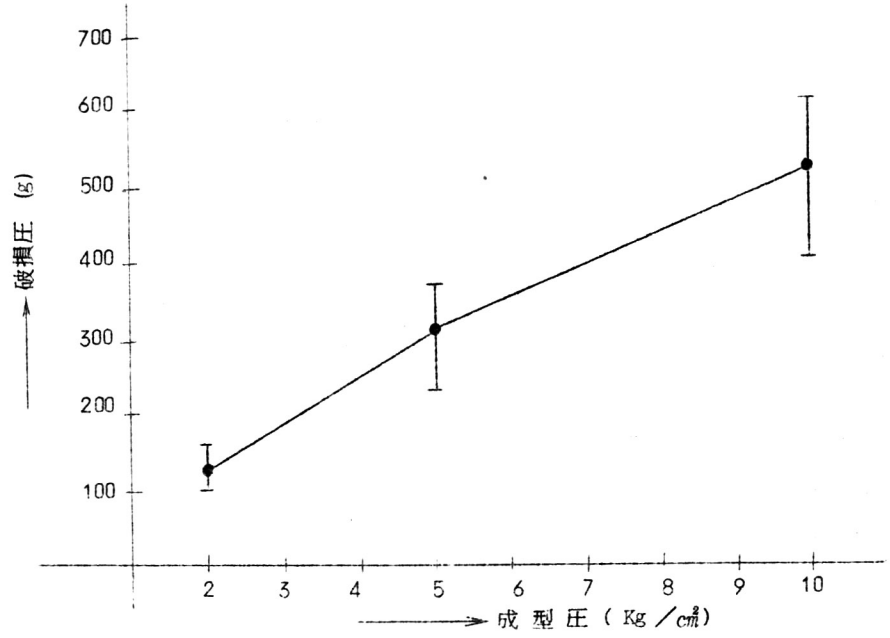


図 1.

D222 溶融塩電気素子（第3報） ダイオードの基礎的性質

東京大学工学部 朝倉 祝治，向坊 隆

目的 溶融塩中における金属の電気化学的溶解と析出の過程を利用した溶融塩ダイオード（M.S.D.）は増幅作用を有することを予想し，Ag/Ag^{+} の系を用いて基礎的な性質を求め，それらに基ずいてM.S.D.の有する増幅能を検討した。

理論的予想 面積の著るしく異なる一対の金属(M)の電極をM^{n+}をわずかに含む浴にひたしたM.S.D.を考える。微小極を貴に分極させると低い過電圧で溶出が起こり，インピーダンスは非常に低い。一度貴に分極させた電極を卑に分極させると溶出したM^{n+}が電極面上に存在する間は低いインピーダンスを示すがM^{n+}が欠乏すると電位は急速に負に増加し高いインピーダンスを示す。すなわち低いインピーダンスでM^{n+}を生成させ，高いインピーダンスでその量をよみとることが

できる。表1のような対応を考えると，トランジスタの動作によく似ていることがわかる。

実験方法　電解浴は0.1mol%のAgClを含むLiCl-KClの共融塩を無水塩化水素で脱水して用いた。微小極は0.5mmφの点状のAg電極，対極はAg　板である。定電流源から正，負のパルス電流を交互に加えて，電位変化をシンクロスコープで観察した。

結果　Agの溶出時に流れた電気量qとし，析出時に溶出したAg^+が電極面上に存在し，M.S.D.　が低いインピーダンスを保つ間に流れた電気量Qとすると，電気量増幅度$\alpha = Q/q$は，パルス幅，電流値などの影響を受けず一定で0.9～1.0であつた。入力過程に相当する溶出時のインピーダンス(r)は400～600℃で0.02～0.04Ωcm^2であつた。

等価回路による表現　図1.にM.S.D.の近似的な等価回路を示す。Dは通過電気量の検知器で，(A)が正の電流が流れる時はSを閉じるように指令し，同時にその時に流れた電気量qを記憶する。続いて(A)が負になる電流が流れると，その電気量をQとしてQ＜αqの時はSを閉じ，Q≧αq に対してはSを開くようにDは指令を出すと考える。

増幅の可能性　図1.の等価回路を用いて，τ_0 時間ずつ交互に溶解と析出を行なわせ，溶出過程を入力に，析出過程を出力に対応させて考えると，出力電力$\triangle W_{out}$および電力利得Pは次式で与えられる。

$$\triangle W_{out} = -\alpha R_L I \tau_0 \triangle i \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

$$P = \alpha (R_L / r)(I / \triangle i) \quad \cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

ここにR_L，I，$\triangle i$，は各々負荷抵抗，電力電流，入力電流の変化である。Pの値としては50～60が予想された。

表　1.

トランジスター	溶融塩ダイオード
小数キャリアー	Ag^+
エミッター　―　ベース入力	微小極の溶出
コレクター　―　ベース出力	微小極への析出
入力インピーダンス	溶出時のインピーダンス
電流増幅度	電気量増幅度
電力源は直流	電力源は交流

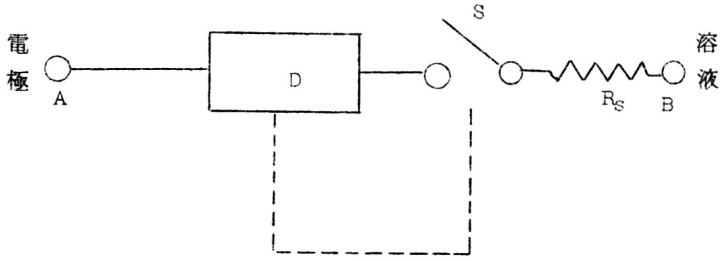


図　　1

D223 溶融塩電気素子（第４報）　外部負荷が挿入された場合のダイオードの挙動

東京大学工学部　朝倉　祝治，向坊　　隆

目的　前報では溶融塩ダイオードM.S.D.の近似的な等価回路をえがき，それにもとずいて増幅の可能性を検討したが，本報告では実際に外部負荷が挿入された場合のM.S.D.の挙動を調べると同時にM.S.D.の有する増幅能の理想値を求めた。

実験方法　M.S.D.は前報と同じである。M.S.D.と並列に外部負荷抵抗R_Lを挿入し，それに定電流矩形波（20%s～500%s）を加え，電圧変化から各種の解析を行なつた。

実験結果　微小極を貴に分極する時の電流をｉ，卑に分極する時の電流をＩとする。(1)　ｉ＝Ｉ／2 にえらび，R_Lを変えて実験したところ，M.S.D.は，図１の等価回路により前報よりも更に正確に表現できることが知られた。D，S，Rs，は前報の等価回路と同じ意味をもつ。R_0は，

$$R_0 = R_L \cdot r/(1-r) \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

$$\gamma = E_m / R_L I \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

で与えられる。E_mはSが開いた時のM.S.D. の電圧であり，R_L の変化に対してγは不変である。R_0/R_Lの値は，5～20倍程度で，近似的には前報のごとくR_0を無視してあつかつてさしつかえない。また溶出時の電圧（入力電圧）はR_L の影響を殆んど受けない。(ii)次にI，R_L を固定し，iを変えて実験を行なつた。(イ)前報の電気量増幅度に相当する量，すなわち微小極が貴に分極された時に流れた電気量と卑に分極された時M.S.D. が低いインピーダンスを保つ間に流れた電気量との比α_1 は，0.7～1.0で，前報の値とほぼ一致する。(ロ)入力電流と出力電力に関する前報の(1)式に相当する関係が確められた。すなわち実際に外部負荷に電力をとり出し，ある時間M.S.D. をインピーダンスの高い状態に保つても前報の近似は大体成りたつことがわかつた。この関係から求められた電気量増幅度に相当する量α_2は，α_1 とよく一致した。(ハ)微小極を貴に分極した時M.S.D. に流れこむ電流を入力電流（i'），卑に分極した時R_L に流れる電流を出力電流とし何らかの方法でこの入力と出力が理想的に分離された場合を考えよう。その場合にM.S.D. が有する理想的な増幅度を本実験から求めることができる。i'を$\triangle i'/I = 0.2$だけ変えた場合の電力増幅度を図2.にあげる。

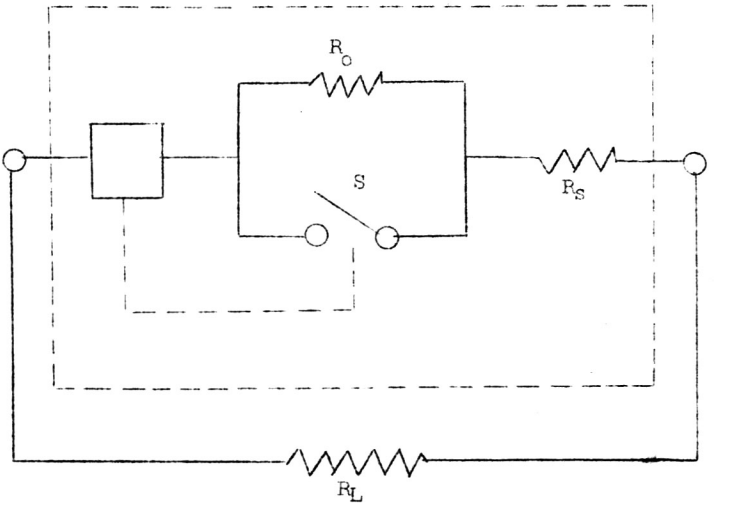


図　　1.

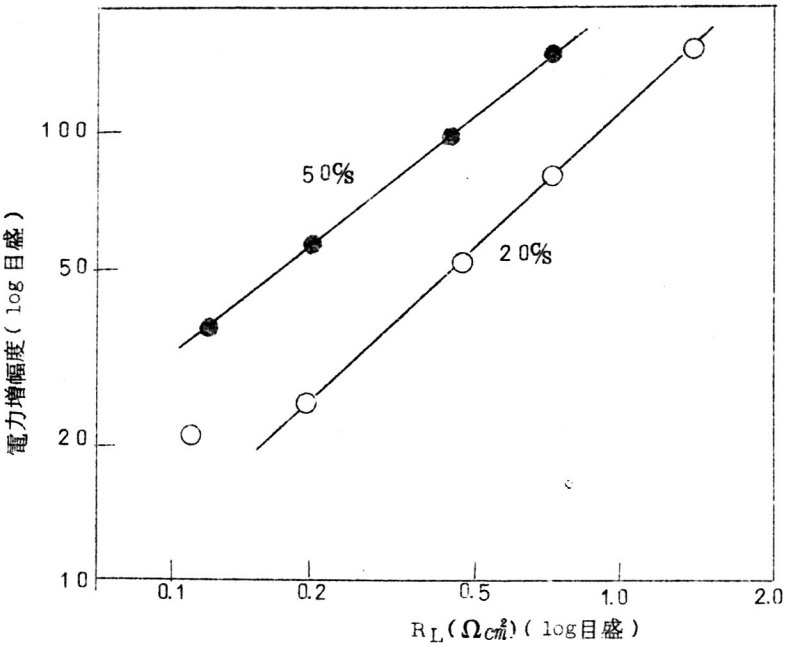


図　　2.

D224 溶融塩電気素子（第5報）　半導体ダイオードと組合せた増幅器(1)

東京大学工学部　朝倉　祝治，向坊　　隆

目的　第3報，4報によつて，溶融塩ダイオードM.S.D. は入力と出力の分離が可能であるならば増幅が可能であることを示した。本報告では半導体ダイオードを用いて，分離が行えることを示す。

入力と出力の分離の原理　図1に分離を行なう回路の原理図を示す。OUTPUT の端子には負荷抵抗 R_L が接続されており，定電流源C.S.からは±Iの矩形波が加えられているとする。図2に図1の各部分に現われる電圧を示す。まず＋Iの電流がM.S.D. の微小極に流れると電圧 V_1

は正の小さい値を示し，半導体ダイオードD_1は順方向，D_2は逆方向である。したがつてINPUTからの信号をM.S.D.に与えるはできるが，R_Lに電流は流れない。次にM.S.D.に－Iの電流が与えられると，V_1は，はじめ負の小さい電圧を示し，次いで負の大きい電圧を示す。したがつてD_1は逆方向，D_2は順方向となり，M.S.D.はINPUTとは切りはなされるが，R_Lとは接続されることになり，R_Lに出力電流が流れる。このようにして，原理的には入力と出力の分離が行なえるが，実際にはD_1，D_2，の抵抗が大きいので増幅度は低下する。

実験方法　M.S.D.，C.S.は前報と同じである。D_1，D_2には低電圧で比較的立ち上りのよいゲルマニウムダイオードSD56を用いた。

実験結果　図1の各点の電圧は，ほぼ図2のような変化をし，予想通り入力と出力を分離することができた。R_Lに流れる平均入力電流$\bar{i}$から求めた電流増幅度α_3は0.75～1.1であつた。第3報にならつて，出力電力$\triangle\bar{W}_{out}$と$\triangle\bar{i}$の間には

$$\triangle\bar{W}_{out}/R_L I=\alpha_4\triangle\bar{i} \qquad (1)$$

の関係があることが導びけるが，実際入力と出力を分離した状態でこの関係が得られた。$\triangle i$を$\triangle i/I=0.1$だけ変えた場合の電力利得は5～9倍で前報から予想される値の約$\frac{1}{3}$であつた。以上の結果から，M.S.D.と半導体ダイオードを用いて，入力と出力を分離した状態で増幅が可能であることが明らかとなつた。

ただしこの場合にはR_Lに与えられる電流は間けつ的であり，その電力変化は(1)式で与えられ，一般の増幅とはいく分異なる。

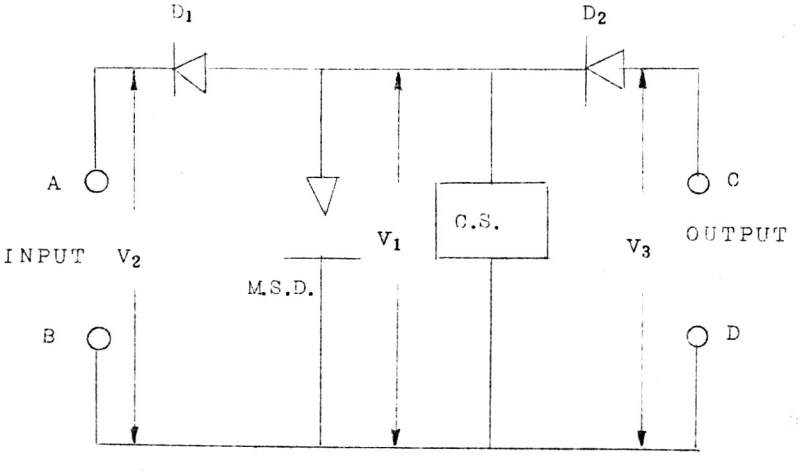


図　1

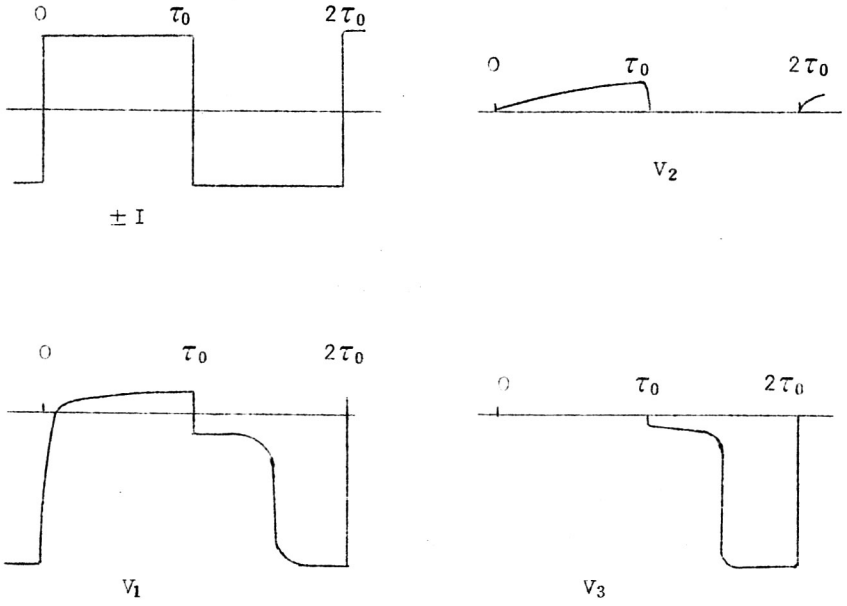


図　2

D225 溶融塩電気素子（第6報）　半導体ダイオードと組合せた増幅器(2)

東京大学工学部　朝倉　祝治，向坊　隆

目的　前報においては，Ag－Ag系の溶融塩ダイオード（M.S.D）を用いて（出力電力変化）∝（入力電流変化）という形の電力増幅を行なわせたが，本報告では，前報の回路にコンデンサーを挿入することにより，トランジスタ類似の（出力電流変化）∝（入力電流変化）という形で電力増幅が行なえることを示す。

理論的解析　図1のような回路を考え，第3報のMSDの近似等価回路を用い，電流源C.S.から与えられる電流は$2\tau_0$の周期をもつ振幅Iの矩形波の場合について解析する。MSDが低い

D225

インピーダンスの状態でも，液抵抗のためにC.S.から与えられる電流Iの符号の変化によつてMSDの電圧に変化が生じ，それによつてD_1が弁動作をするとすれば，D_1を流れる電流i_1は，$i_1 \neq 0\ (0<t<\tau_0)$，$i_1=0\ (\tau_0<t<2\tau_0)$である。一方MSDが高いインピーダンスを示す時間をτとすれば，D_2を流れる電流は$i_2=0\ (0<t<\tau)$，$i_2=I\ (\tau<t<2\tau_0)$である。M.S.D.に流れる電流については，電気量増幅度をαとして，

$$\alpha \int_0^{\tau_0} (I-i)\,dt = I\tau \qquad \cdots\cdots (1)$$

が成り立つ。C_1，C_2をi_1，i_2を平滑化するのに充分な容量があると考えれば，入力電流i_{in}と出力電流$\bar{i}_{out}$は次式となる。

$$\bar{i}_{in} = (1/2\tau_0)\int_0^{2\tau_0} i_1\,dt = (1/2\tau_0)\int_0^{\tau_0} i_1\,dt \qquad \cdots\cdots (2)$$

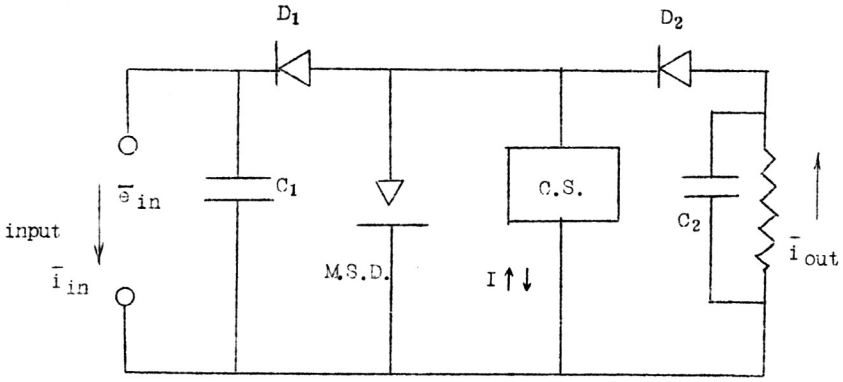
$$\bar{i}_{out} = (1/2\tau_0)\int_0^{2\tau_0} i_2\,dt = (I/2)(1-\tau/\tau_0) \qquad \cdots\cdots (3)$$

よつて，

$$\bar{i}_{out} = (I/2)(1-\alpha) + \alpha\,\bar{i}_{in} \qquad \cdots\cdots (4)$$

が得られる。したがつて，$\Delta\bar{i}_{out} = \alpha\Delta\bar{i}_{in}$となり，ベース接地形のトランジスタ増幅回路と等価である。電力増幅度は，負荷抵抗をR_Lとして$\alpha R_L/(\partial\bar{e}_{in}/\partial\bar{i}_{in})$で与えられる。

実験方法と結果　M.S.D.，電流源C.S.，半導体ダイオードD_1，D_2，は前報と同じであり，C_1 C_2，は1000μFを用いた。$\tau_0=5$msec（100%），矩形波振幅，$I=5$A/cm²の場合の$\bar{i}_{out}$と$\bar{i}_{in}$，および$\bar{e}_{in}$と$\bar{i}_{in}$の関係を図2に示した。R_Lが変つても$\bar{i}_{out}$と$\bar{i}_{in}$はほとんど同じ直線にのり，その勾配からαを求めると0.8〜0.9となり，前報までの値とよく一致する。(4)式を用いて$\bar{i}_{in}=0$の$\bar{i}_{out}$の値からαを求めるとほぼ0.95となり，本報告の取り扱い方が妥当であることを示している。入力抵抗，$\partial\bar{e}_{in}/\partial\bar{i}_{in}$は約0.3Ωcm²であるから，電力利得は，$R_L=4\Omega cm^2$〜$1\Omega cm^2$に対し，11〜2.8倍となる。



電流源 C.S. の波形

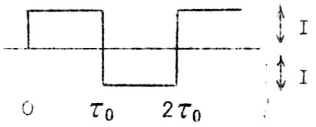


図　1

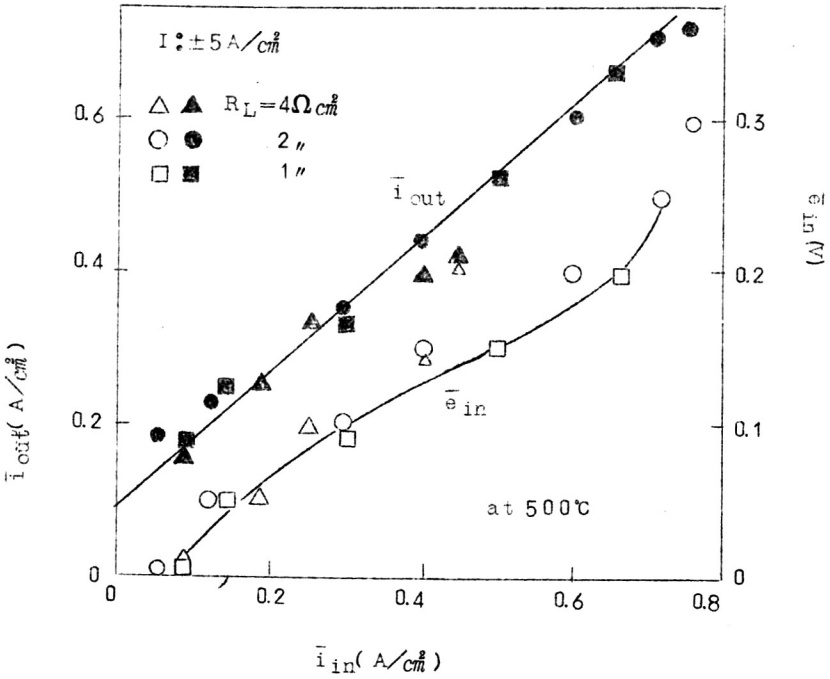
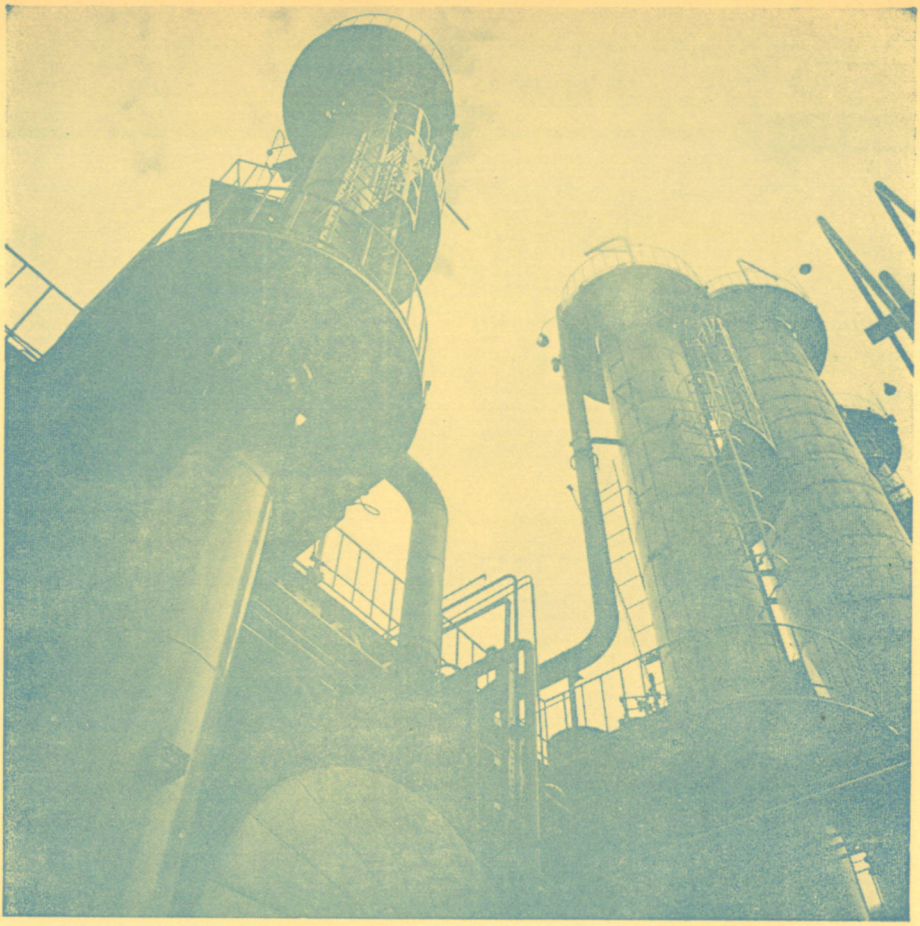


図　2



化学が化学を創る

《化学》という言葉が実験室をはなれて一つの企業として形成した時、それは《開発》という言葉と結びつく。空中から窒素を取ることを考えた旭化成が、それに関連して、次々に新しい製品を開発していった。一つの製品が次の新しい製品を生み、次の製品が、また次の新しい製品を生む。たゆまぬ開拓精神が数限りない製品を創り、創ってゆく。総合化学工業という呼び名がぴったりの旭化成です。

〔旭化成の主な製品〕ベンベルグ®（キュプラ）カシミロン®、ビューロン（アクリル）レーヨン、アンダリヤ®アセテート、ナイロン、ミタス®（復合調味料）旭味®（化学調味料）加燐硝安®（高度化成肥料）〈みあい燐硝安加里（高度化成肥料）アビセル®（微結晶セルローズ）アクリロニトリルモノマー、ミュールコート®（内外装壁材）ペトロック45®（AR防水）モルタック®（モルタル付着増強剤）メタクリルモノマー、ペレット、シート、工業用硝化綿、和洋紙、工業薬品類、爆薬、火薬、火工品、ヘーベル®（新建材）クロスパイル（基礎杭）ジエン、タフデン（合成ゴム）

旭化成

事業 製品紹介

手軽な除草剤クロレート

除　草　雑草は，許可なくはえ，遠慮えしゃくもなくはびこります．その傍若無人さはあきれるばかりです．少しのすきに手もつけられないほどはえ茂る生活力は，真にたくましいかぎりです．この雑草が工場の空地などにはえますと，カやハエの巣となったり，美観をそこねたり，土地の利用上大きな障害となります．

従来，草とりと云えば，炎天下，人手で，辛苦粒々精励しなければならないものと考えられていました．しかし，この作業は，単調であると同時に，肉体的疲労，精神的苦痛が加わり，想像以上に，苦しい作業です．

そのため，除草剤や除草機の普及による合理化に努力が重ねられてまいりました．また，最近は，この方面の労働力の低下が著しくなりました．

そこで，除草剤利用が各方面で真剣にとりあげられる様になりました．

クロレート系除草剤　昭和電工では，昭和 25 年に，塩素酸ナトリウムを主成分とする除草剤，クロレートソーダの販売を開始し，昭和 29 年からクロレート粉剤・シタガリンなどの，日本で初めての林業用除草剤を開発しました．

昨年は，ヘリコプターから撒ける，画期的除草剤，クロレートSの実用化がはかられました．

これらの除草剤は，各方面で，省力化，能率化など多大の貢献をいたしております．

特　長　クロレート系除草剤の特長は

1. 非選択性，接触型，移行性除草剤と一般に云われ，殆んどすべての草に作用して速効的に効果をあらわします．
2. 特に，笹に対して特効薬的な効力があるため，一般に“笹根がらし”と呼ばれております．
3. 簡単に使用いたゞける様，各種剤形が用意されております．
4. 塩素酸ナトリウムの酸化作用で植物細胞を破壊するため，その除草効果が強力にあらわれます．

種　類

商品名	剤形	含有量%	備考
クロレートソーダ	結晶形	98.5	水溶剤非農耕用
クロレート粉剤	粉剤	70.0	主として林地，地拵用
クロレート 50	微粒剤	50.0	林地，地拵，下刈用
シタガリン	粒剤	50.0	主として林地，下刈用
クロレートS	粒剤	50.0	主として空散用

カタログご希望の方は，下記へご連絡下さい．

SDK　昭和電工株式会社

本　　社　東京都港区芝宮本町 34
製造元　TEL 東京 (432) 5111
大阪支店　大阪市東区今橋 5～23～1（富士ビル）
TEL 大阪 (202) 0461
名古屋営業所　名古屋市中村区笹島町 1～221（豊田ビル）
TEL 名古屋 (582) 8111
福岡出張所　福岡市天神 2～8～49（福岡富士ビル）
TEL 福岡 (77) 6761

《製造品目》

- 電極 ● 電解板 ● 電刷子 ● 炭素摺板
- カーボンパッキングおよびシール材
- レスボン（不滲透炭素製品）
- カーボロン（黒鉛繊維）
- カーベスト（黒鉛繊維製パッキング）
- 炉床内張用カーボンブロック
- 原子炉用高純度黒鉛
- その他炭素製品一式製造販売

最古の歴史・最新の経営

日本カーボン株式会社

取締役社長　吉川　彰

本社	東京都中央区西八丁堀2丁目2番地	電話　東京（552）6111（大代表）
大阪支店	大阪市北区角田町31番地（阪急航空ビル）	電話　大阪（313）2001－6
名古屋出張所	名古屋市中区錦3丁目23番31号（栄町ビル）	電話　名古屋（961）6517－9
九州出張所	福岡市店屋町8番18号（日産生命館）	電話　福岡（29）8187－8
富山出張所	富山市桜橋通り6番11号（富国生命ビル）	電話　富山（31）6591（代表）
広島出張所	広島市八丁堀13番15号（八丁堀ビル）	電話　広島（28）0535（代表）
工場	富山・横浜・山梨・大阪	
研究所	横浜	

電気化学のパイオニアは今、石油化学に――

大正４年――この年，デンカが，カーバイド・石灰窒素の製造を目的に設立されました．それは，日本の「電気化学」の夜明けでもありました．
以来半世紀，「電気化学」のパイオニアとして発展してきたデンカは，今，新しい石油化学に進出しています．日本の石油化学のパイオニアとなるために――デンカは，昭和44年10月までの2年間にさらに石油化学に150億円投資，総力をあげて企業化計画を進めています．

世界の化学企業をめざす

デンカ

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町１－10
TEL　５０２－５５１１