

7.2 電気化学協会各賞贈呈, 坂井選考委員長から審査報告があり, 石野会長から次の受賞者に賞状, 記念品を贈呈, なお棚橋賞受賞者の記念講演を行なった。参加者 120 名。
 棚橋論文賞: 佐伯雄造 (東工大資源研)「塩素法による高融点金属の製造に関する化学的研究」
 棚橋技術賞: 小田伸彰 (日本曹達)「非鉄金属およびその製錬工業に対する電気化学的方法の応用・開発研究」
 佐野進歩賞: 岡庭 宏 (帝人中研)「塩素電極反応に関する研究」
 志村美知子 (都立大)「アルミニウムアノード酸化皮膜の生成と溶解に関する研究」
 山田明文 (東北大理)「鉛体の電極反応」

7.3 パネルディスカッション「70年代におけるマテリアル・サイエンス」参加者 138 名。

7.4 見学会 (日本軽金属蒲原外) 参加者 55 名。

7.5 懇親会 (学生会館本館) 参加者 85 名。

8. 秋季研究発表会 (化学関係学会連合) 8月29, 30日, 北海道工大 (札幌) で開催。研究発表 200 件。

9. 共催行事

- (1) 第10回防災化学研究発表会 1月24日 (東京)
- (2) 第8回原子力総合シンポジウム 2月12, 13日 (東京)
- (3) 第2回高温材料技術講習会 2月12~14日 (名古屋)
- (4) 第7回理工学の同位元素研究発表会 4月16~18日 (東京)
- (5) 結晶成長と凝固セミナー 4月23, 24日 (大阪)
- (6) 第1回安全工学国内シンポジウム 5月19, 20日 (東京)
- (7) 国際フェライト会議 7月6~15日 (京都ほか)
- (8) 合金構造セミナー 8月10, 11日 (東京)
- (9) 第9回腐食防食講習会 8月19~22日 (京都)
- (10) 第6回油化学入門講座 9月21, 22日 (東京)
- (11) 第2回電荷移動錯体討論会 10月6, 7日 (吹田)
- (12) 第17回腐食防食討論会 10月16~18日 (尼崎)
- (13) 第10回ポーラログラフイ, 電気分析化学討論会 10月17~19日 (京都)
- (14) 第11回電池討論会 11月4~6日 (東京)
- (15) 第8回粉体に関する討論会 11月16~18日 (福岡)
- (16) 第4回溶融塩化学討論会 11月19~21日 (東京)

10. 学術用語委員会 学術用語集に対する増訂意見集の寄書により学術用語中, 電気化学に関連があると思われる用語について検討した。

11. 広告委員会 各社の協力により製品紹介欄年間 86 ページを掲載した。

12. 企画拡大委員会 会員の増加を目的とし, それに対する方法を検討, 会員の増加をはかった。

13. 事業委員会 事業の内容を再検討し, 長期間の企画をはかった。

14. アメリカ連絡事務所 会誌の国外における購読者の増加をはかった。

- 15. 北海道支部 (1) 7月11日 創立総会と講演会 (札幌・石狩会館)
- 16. 東北支部 (1) 1月16, 17日 第2回セミナー (山形・瀬見)
- 17. 関東支部 (1) 1月24日 総会 (東京・電気倶楽部)
- (2) 7月21, 22日 第2回境界領域における電気化学の講習

会 (東京・日本化学会)

- (3) 9月18日 第2回特別見学会 (埼玉・公害研)
- (4) 10月1, 2日 第7回高圧実験技術講習会 (東京・東工試)
- (5) 11月4~6日 第11回電池討論会 (東京・ブリヂストン)
- (6) 11月19~21日 第4回溶融塩化学討論会 (東京・金材研)
- (7) 12月1日 第3回金属精錬談話会 (東京・蔵前工業会館)
- (8) 12月2, 3日 セミナー・第1回産業公害防止 (東京・ブリヂストン)

18. 北陸支部

- (1) 5月20日 春季講演見学会 (富山・県民会館)
- (2) 10月6, 7日 北陸秋季大会 (福井・福井大)

19. 東海支部

- (1) 2月19日 総会と見学会 (豊田・トヨタ自動車)
- (2) 6月4日 表面処理講演会 (名古屋・名工研)
- (3) 10月16~18日 中部化学関係学会連合秋季大会 (名古屋・名大)
- (4) 11月19日 講演会 (名古屋・科学館)

20. 関西支部

- (1) 1月23日 総会と見学会 (大阪・阪大, 超高压研)
- (2) 6月11日 見学会 (奈良・シャープ)
- (3) 7月14, 15日 計測を中心とした第13回電気化学セミナー (京都・染友会館)
- (4) 10月16~18日 第17回腐食防食討論会 (尼崎・鉄鋼短大)
- (5) 10月28~30日 高温熱源講習会 (大阪・科学センター)
- (6) 11月12日 電気化学講演会 (姫路・姫路工大)
- (7) 11月13日 秋季見学会 (相生, 赤穂・石川島播磨, 赤穂海水)

21. 九州支部

- (1) 2月14日 総会と見学会 (福岡・九大)
- (2) 5月9日 春季講演見学会 (熊本・熊本大, 三菱電機外)
- (3) 7月18日 第7回化学関連支部合同九州大会 (福岡・九大)
- (4) 10月6日 グロモフ博士講演会 (福岡・九大)
- (5) 10月15~17日 第10回工業物理化学講習会 (福岡・九大)
- (6) 11月6, 7日 秋季見学, 講演会 (有田・岩屋磁器外)
- (7) 11月16~18日 粉体に関する討論会 (福岡・市民会館)

22. 電池技術委員会

- (1) 4月23日 第146回委員会 (東京)
- (2) 6月24日 第147回委員会 (名古屋)
- (3) 9月21日 第148回委員会 (大阪・中央電気クラブ)
- (4) 11月4~6日 第11回電池討論会 (第149回委員会) (東京・ブリヂストン)
- (5) 12月14日 第150回委員会 (京都・御車会館)

23. 腐食専門委員会

- (1) 4月23, 24日 腐食の基礎講習会 (東京・機械振興会)
- (2) 5月26日 インフォーマルミーティング (第8回腐食防食研究会) (東京・青学会館)
- (3) 6月6日 金属のアノード溶解シンポジウム (東京・日刊工業)
- (4) 10月16~18日 第17回腐食防食討論会 (尼崎・鉄鋼短大)
- (5) 12月9日 第9回腐食防食研究会 (東京・私学会館)

24. 溶融塩委員会

- (1) 4月13日 Grjotheim 教授講演会 (東京・都立大)
- (2) 8月21日 溶融塩化学講習会 (長島・長島ホテル)

(3) 11月19~21日 第4回溶融塩化学討論会 (東京・金材研)

25. 電子材料委員会

- (1) 7月21, 22日 第2回境界領域電気化学講習会 (東京・日本化学会)

26. 電熱化学委員会

- (1) 3月12日 見学と講演会 (神奈川・東洋陶器, 日本真空技術)
- (2) 4月28日 第5回電熱化学講演会 (東京・蔵前工業会館)
- (3) 11月25~27日 第2回複合材料の進歩セミナー (東京・交通協会)

☆ 昭和 46 年度 改選 役員 ☆

役員	新任	案	留任	退任
会長	安西 正夫 (昭和電工)		—	石野 俊夫 (姫路工大)
副会長	向 正夫 (東工大) 八幡屋 正 (鹿島電解)		中 俊一 (住友金属鉱山) 向坊 隆 (東大)	坂井 渡 (九大) 宗像 英二 (原研)
編集委員長	松野 武雄 (横浜国大)		—	早川 保昌 (青山学院大)
参 与	岡田 辰三 (日本電池) 小坂徳三郎 (信越化学) 坂井 渡 (九大) 早川 保昌 (青山学院大) 古山 二郎 (旭電化) 宗像 英二 (原研)		篠島 秀雄 (三菱化成) 鈴木 肇 (神奈川工試) 中山 一郎 (日本軽金属) 長谷川周重 (住友化学) 山崎 貞一 (東京電気化学) 吉武 健 (東亜合成)	新井 友藏 (同和鉱業) 植村 四郎 (旭硝子) 栗山 久治 (藤倉電線) 皆川 利男 (日立マクセル) 村井 資長 (早大) 吉沢 四郎 (京大)
監 事	井上 勇 (早大) 瓜生 敏三 (信越化学)		伊藤 伍郎 (金材研) 山本研二郎 (日経総研)	安倍 通夫 (電気化学) 田島 栄 (都立大)
庶務理事	佐藤 実 (東工大)		本多 健一 (東大)	高橋 正雄 (横浜国大)
会計理事	守永 健一 (埼玉大)		井上 寿雄 (日立製作)	関根 太郎 (東工大)
編集理事	笹木 和雄 (東大)		春山 志郎 (東工大)	増子 昇 (東大)
理 事	園田 晋 (昭和電工) 鈴木 繁壽 (都立大) 鈴木達一郎 (三井東亜化学) 竹盛 欣男 (東工試) 古川 和男 (原研)		伊豆山 実 (ライオン歯磨) 加藤 宏 (東芝) 河村 和孝 (金材研) 菅野 巖 (旭化成) 鈴木 伸 (千葉大) 武田 文七 (日本ゼオン) 林 忠夫 (阪府大) 平山 達 (昭和電工) 目黒謙次郎 (東京理大)	井手平三郎 (三菱電機) 久木田 茂 (三菱化成) 小泉 巖 (古河電工) 佐治 孝 (東工大) 妹尾 学 (東大) 高橋 樟彦 (東芝レイ・オ・バック) 森崎 寿一 (日本電子金属)
	— 法人会員 —		— 法人会員 —	— 法人会員 —
	石原薬品 (岩田 重雄) 上村工業 (上村 晃史) 塩化ビニール協会 (荒木 三郎) 奥野製薬工業 (奥野 義一) 小名浜製錬 (鈴木 学) 鐘淵化学工業 (井上 徳治) 関東化成工業 (斉藤 圃) 京三製作 (樋口佐兵衛) 興羽化学館 (柴田 博) 堺化学工業 (畑中 浩三) 島津製作 (三浦 懋) 志村化工 (小島 伝三) 写真化学 (石田 とよ) ダスキン中研 (万代 信司) 大機ゴム (平井 国彦) 東芝セラミックス (高橋 恒祐)		朝日石綿工業 (近藤進一郎) カーバイド工業会 (水野 敏行) 栗田工業研究所 (加藤 健司) 興羽化学工業 (山本 三郎) 軽金属協会 (中山 一郎) 軽金属製錬会 (中山 一郎) 佐野石綿工業 (佐野 利夫) 三協アルミニウム (竹平政太郎) 資生堂研究所 (石川 誠一) 水道機工 (榎原 定吉) 第一カーボン (加藤 豊治) 大日日本電線 (宮田 裕他) ダイセル (山崎 義男) 高砂工業 (草野 節夫) 千代田化工建設 (玉置 明善) 東邦鉛鋅 (相川道之助)	赤穂海水化学 (榎 圭之) インテック (金岡 幸二) ウシオ電機 (牛尾 吉郎) 大蔵省印刷局研究所 (中村 信夫) 川崎重工業明石 (三木 敏雄) 新神戸電機 (西 勇) 新日本製鉄中研 (釣場 幸雄) 清美化学 (秋山 信) 第一工業製薬 (田中 豊) 大日本インキ理研 (加藤 二郎) 武田薬品工業 (立岡 米雄) 田辺化工機 (田辺 清) 中央電気工業 (知崎 喬) 中国電力 (松内 乾雄) 千代田興業 (宮坂謙一郎) 鶴見曹達 (吉武 健)

日本化学会および
化学関係学協会連合秋季大会

講演予稿集

1970年8月29～30日

(於 北海道工業大学)

主催 日本化学会
化学関係学協会連合協議会

共催 日本化学会北海道支部
日本分析化学会北海道支部

日本化学会および
化学関係学協会連合秋季大会

講演予稿集

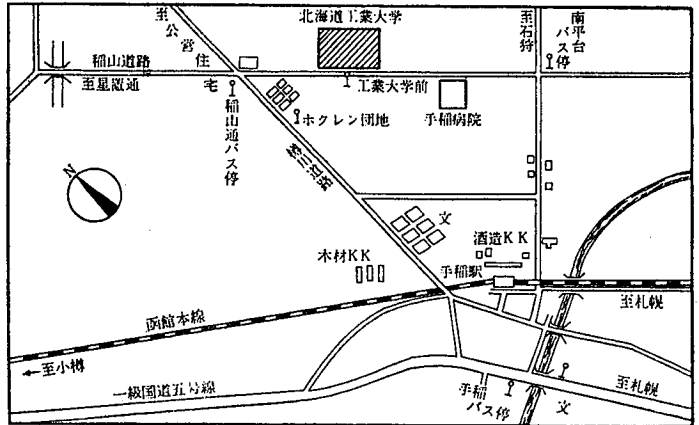
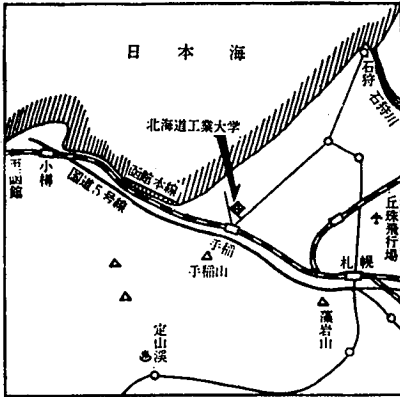
1970年8月29～30日

(於 北海道工業大学)

主催 日本化学会
化学関係学協会連合協議会

共催 日本化学会北海道支部
日本分析化学会北海道支部

日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会



会場案内図

日時 8月29日(土), 30日(日)
 会場 北海道工業大学(札幌市手稲前田 419-2, 電話: 012848-2161 [8月23日から 011-681-2161])
 [交通] 国鉄函館本線手稲駅下車, 国鉄バスで約7分
 日程 第1日(29日): 研究発表
 第2日(30日): 研究発表・特別講演・懇親会

[注意]
 1 参加申込みについては, 前号(6月)会告のように7月10日(金)締切りです。
 2 懇親会については, 8月30日(日)17時から「はせ川ガーデン」で開催することになりました。

会場別プログラム

会場番号	教室番号	8月29日(土)			8月30日(日)		夜
		午	前	午	後	午	
A	221	電気化学		物理化学			懇親会 17時から はせ川ガーデン
B	222	触媒化学		高分子化学			
C	323	地球化学	分析化学	写真	錯塩化学	無機化学	
D	324	有機化学					
E	321	化学工学	高分子化学 工業・生物化学	有機工業化学			
F	322	無機工業化学		防災公 害対策	××××××××		
G	4階 大講堂	特別講演 8月30日(日) 14:30 ① 満田久輝 ② 向坊 隆					

A 会場

221 番教室

(電気化学)

8月29日 (9時から)

座長 諸住 高

29A01. 白金回転円板電極の酸素還元反応(北大工) ○ 中川時雄・工藤清勝・佐藤教男

29A02. 半導体の光電極反応(第8報) 半導体電極による色素の励起状態(東大生研) ○ 藤嶋 昭・林谷英司・本多健一

29A03. アルカリ溶液中の金-水素電極反応の微分容量(北大触研) ○ 佐々木健・松田秋八

29A04. 電気化学的手法による鉄鋼中の水素拡散係数の決定(北大工) ○ 岡崎 肇・石川達雄・緑川林造 座長 松田 秋八

29A05. ハイドロキノンの空気酸化に関するポーラログラフ的研究(神奈川大工) ○ 新井五郎・浜野裕司

29A06. PEG(ポリエチレングリコール)の吸着挙動(早大理工) 吉田 忠・逢坂哲弥 ○ 鈴木雅行・井上俊雄

29A07. PVPの電折抑制作用(早大理工) ○ 逢坂哲弥・山本 肇・吉田 忠

29A08. 低級脂肪酸の電解臭素化(芝浦工大)○高木亮一郎・浅見雄作・平野克比古

座長 佐藤 教男

29A09. イミダゾール電荷移動錯体(第2報)イミダゾール・四塩化炭素系電荷移動錯体の電気化学的検討(東工大資源研)○高橋不二雄・岡本正義・鈴木周一

29A10. イミダゾール電荷移動錯体(第3報)イミダゾール-テトラシアノエチレン系電荷移動錯体の電気化学的検討(東工大資源研)○岡本正義・高橋不二雄・鈴木周一

29A11. 難溶性金属塩を感応素子とするイオン選択性電極(上智大理工)○斎藤真一・柳原れい子

29A12. 硝酸塩系溶融塩における鉄の酸化反応に伴う亜硝酸イオンの生成(北大工)緑川林造○能登谷武紀・西川 裕

——(13時から)——

座長 緑川 林造

29A17. アルミニウム陽極酸化皮膜の交流電解着色(千葉大工)相沢稔男○古家邦敏・鈴木 遼

29A18. 微量電析銅とその溶解挙動(第5報)(早大理工)吉岡 修○松田五明・吉田 忠

29A19. ニッケルの初期電析現象(早大理工)松田五明○成瀬 正・野元成晃

29A20. トリフルオール酢酸銅-ホルムアミド浴中での電解銅メッキ(信州大工)○武井たつ子・小島林平

29A21. クロム酸の電解還元時におけるクロミック・クロマト被膜の溶解特性に対する電位の影響(北大工)○金野英隆・泉谷雅清・永山政一

(物理化学)

座長 丹羽貴知蔵

29A23. メテルアミン-リチウム溶液の密度と粘性(北大工)○山本幹夫・中村義男・下地光雄

29A24. 粉体の圧縮成型(室蘭工大)渡辺治夫○常野宏

29A25. 粉体の圧縮(室蘭工大)渡辺治夫○伊藤寛綱

座長 下地 光雄

29A26. チタニアゲルの物性(愛知工大)○大矢公彦・鶴泉彰恵

29A27. 高温におけるEu 酸化物の熱力学的研究(北大工)○橋場 稔・新明正弘・丹羽貴知蔵

29A28. 液体のテルル, セレン, イオウ相互間の混合熱(北大工)○前川 尚・横川敏雄・丹羽貴知蔵

座長 宮原孝四郎

29A29. 気体流動法によるiso-ブタノール-水-CO(NO₂)₂系の気液平衡(東北大工)○中川宣雄・黒川洋一・油井敬夫

29A30. 非電解質溶液理論に関する一考察(1)(苫小牧高専)○平沼充安・本間清士

29A31. 硫酸銅5水塩の脱水(北見工大)○本間恒行・山田哲夫・佐々木満雄

29A32. 水酸化ニッケルの脱水反応に関する速度論的研究(北大工)○坂下雅雄・佐藤教男

8月30日 ——(9時から)——

座長 米田 徳彦

30A01. Ni 触媒によるエチレン水素化反応中の吸着量(第1報)(室蘭工大)富士川計吉

30A02. ロジウム蒸着膜上におけるエチレンの水素化反

応(宇都宮大教養)金子義久○大木昌一・宮原孝四郎

30A03. 水酸化ニッケルの酸溶解性(北大工)○谷川徹・坂下雅雄・工藤清勝・佐藤教男

30A04. 水酸化鉄の熟成過程に及ぼす銅イオン添加の影響(北大工)○田村 浩・古市隆三郎・佐藤教男

30A05. シュウ酸カルシウムの熱分解(北見工大)本間恒行○山田哲夫

座長 馬場 宏明

30A06. 2,5-ジアジド-3,6-ジクロロ-パラ-ベンゾキノンの電子受容体としての強さ(北大工)○小泉滋夫・松永義夫

30A07. ベンゼン置換体の溶液中における分子間電荷移動相互作用(神奈川大工)井上広保○加藤吉和

30A08. 電荷移動エネルギーの直接的評価(東大物性研・北大工)○相原淳一・津田基之・井口洋夫

30A09. 縮合多環芳香族炭化水素の気相吸収スペクトルとイオン化ポテンシャル(東大物性研・北大工)○相原淳一・井口洋夫

座長 松永 義夫

30A10. 室温での5-Oxo-6-Oxa-benz[f]isoquinoline誘導体のケイ光(東京電機大)○藤本 明・桜井昭雄・緑川 沆・岩瀬栄一

30A11. ジフェニルアミンおよび関連化合物の電子状態と光化学反応(Ⅲ)カ-置換アニリンの分子内電荷移動吸収帯に対するN-アシル化の影響(東洋大工・群馬大工・東工試)○日野原忠男・及川 浩・松井弘次・久保山 昭・富盛和宣

30A12. クマリンおよびクロモンの吸収帯の帰属(東工大工・青山学院大理工)谷崎義衛・星 敏彦○峰岸常之

——(13時から)——

座長 飯島 孝夫

30A17. 3,4-ジクロロニトロベンゼンの核四極子共鳴吸収のゼーマン効果と結晶構造(埼玉大理工)熊倉成和・黒石佳伸○下沢 隆

30A18. 液晶の電気物性(第2報)ネマチック液晶の電気光学的性質(東芝総研)○松本正一・河元正博・斉藤一吉

30A19. カルコゲン化ニッケルの⁶¹Ni-メスバウアースペクトル(理研)○安部文敏・岡田卓也・関沢 尚

30A20. ¹²⁵Teのメスバウアースペクトル(理研)○安部文敏・安部静子・岡田卓也・関沢 尚

B 会 場

222 番教室

(触媒化学)

8月29日 ——(9時30分から)——

座長 山科 俊郎

29B03. 酸処理炭素触媒の反応特性(室蘭工大)秋吉 亮

29B04. シトロネラールの接触水素化反応の機作(宇都宮大教育)金子義久○島田 実

29B05. シリカアルミナ触媒の被毒と活性(室蘭工大)○向井田健一・川口清介

29B06. 固体酸触媒によるエタノールのアンモノリシス(北大水産)○樫木 勇・鈴木 翼・酒井 信・三木正之

29B07. オレフィン重合用酸化ニッケル・シリカ・アル

(北大工) ○中川時雄・佐藤教男・工藤清勝

1 空気飽和弱酸性水溶液中における白金電極のカソード還元反応の拡散層流を、回転数および溶液のpHの関数として調べ還元反応に対する酸素の拡散過程を検討した。
 2 電極は面積 0.21 cm^2 のもつエニリ一紙で $0/6$ まで研摩し、水洗して実験に供した。さらに10分間1Vでアノード処理した。分極曲線はスイープ法で求めた。溶液は $0.05\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ を基本とし、 0.1 N の H_2SO_4 を加えてpHを調整した。反応温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、スイープ速度は $120\text{ mV}/\text{min}$ 、実験は空気開放でおこなった。

3 一定pHで、回転数を変化させた場合の分極曲線の一例を図1に示した。回転により初期の極大波は消失し、二つの拡散限界電流(I波およびII波)が観測される。拡散電流 i_L は、図2に示すように角速度 ω の平方根に比例し、その勾配から電極反応に関与する電子数は、I波およびII波について、それぞれ1, 4も得た。

図3に、一定回転数でpHを変化させた場合の分極曲線を示した。pH > 3.5では、図1における二つの拡散電流に対応して $0.2 \sim 0.0\text{ V}$ 、および $-0.2 \sim -0.7\text{ V}$ の電位領域に二つの拡散電流が存在する。前者(I波)はpHにより変化するが、後者(II波)はpHに依存しない。pHが3.5に近づくとI波はpHに対して直線的に増加し、pH = 3.5ではII波の拡散電流値にほぼ一致する。

pH < 3.5になると、 $0.3 \sim -0.3\text{ V}$ の電位領域にpHに依存しないII波のほか、 $-0.4 \sim -0.8\text{ V}$ の電位領域に新しいIII波が観測される。このIII波はpHに依存し、pHが低下すると増大する。 H^+ の還元反応の平衡電位を考慮に入れると、III波はII波の拡散電流と H^+ の還元反応の拡散電流の合成波と考えられる。

したがって、pHに依存するI波は H^+ の拡散に律速される酸素還元反応の拡散波であり、pHに依存しないII波は O_2 の拡散に律速される酸素還元反応の拡散波といえる。この結果より、酸素の還元反応には二種の拡散過程のあることがわかった。

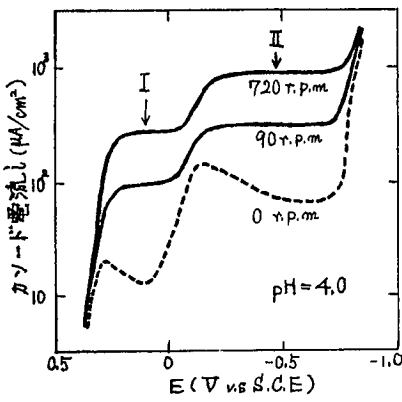


図-1

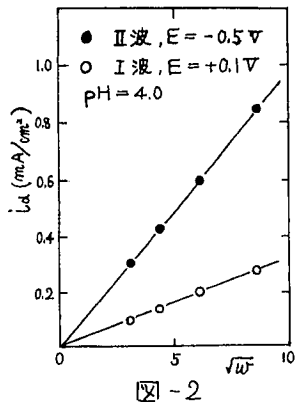


図-2

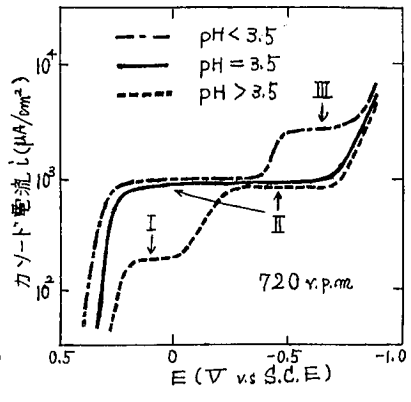
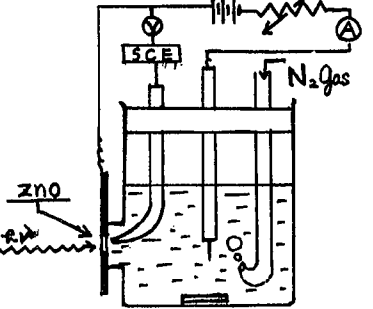


図-3

(東大生産研) 〇藤鳥 昭・林谷英司・本物健一

1 有機色素による光増感は写真科学で重要な課題であり、また励起状態の有機分子の挙動は興味ある問題である。本報は溶液中の色素を光励起し、この励起状態分子から注入されるキャリアーに対する受容体としてZnO半導体電極を用いる電気化学的方法により色素の励起状態の研究をするこゝを目的とする。

2 測定概略図を図1に示す。ZnO単結晶(0001)面をとおして光照射し、半導体表面に存在する色素を励起した。電子が伝導帯に注入されると酸化電流が流れるようにZnO電極を正電極としておき、電流はガルバノグラフで測定した。色素はキサンテン系色素など10種類を用い、これらの吸収スペクトルおよびZnO粉末に対する吸着は予め測定しておいた。電解液は0.5MKClとした。還元剤としてヒドロキノンの一用量を用いた。光源は500Wキセノン灯を用い、回折格子または色ガラスフィルターで波長選択した。



④はガルバノグラフ
図 1

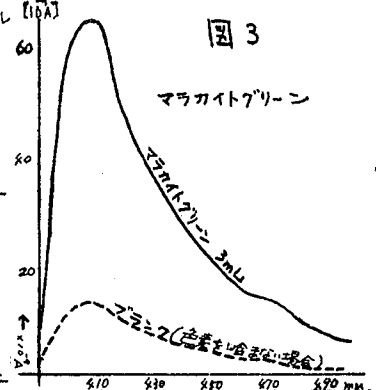
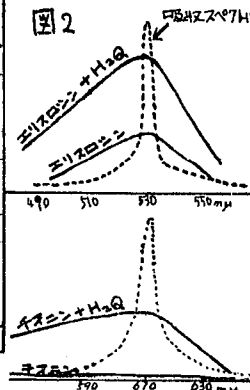
3 ZnOの3.2eV (385mμ)のband gapを有するので500mμ以上の光では酸化電流は非常に小さい。表1に示すようにその光で色素は励起状態となり(表中のλ_{max}参照)ZnOの伝導帯に電子を注入できるようになるため、色素添加によって電流はほとんどの色素において増加した。この増加量の大小関係の定量性はまだ言明できないが、ローダミンなど最低空準位のエネルギーレベルが高いものは増加量が大きいと言える。還元剤であるヒドロキンを添加するとすべての色素でその電流値が増加した。単色光を照射して電流の波長依存性を調べたところ、その一例を図2に示すように、エリスロニンなどでは吸収スペクトルと一致しており、色素の励起状態によるためであることは明瞭である。しかしマラカイトグリーンなどでは色素自身の吸収極大の付近に酸化電流の極大があらわれず、ZnO自身の波長特性を全波長域で増加させた。(図3)

表1

色素	濃度		ΔI (ヒドロキノン)		λ _{max}
	1mg/ml	2ml	1mg/ml	2ml	
エオニン	25	40	250	250	530
フェリサフラン	20	35	155	175	520
エリスロニン	190	250	975	975	530
ローズベンガル	230	250	1050	1275	555
ローダミンB	330	450	750	830	560
カゴリブルー	-5	0	145	175	660
チオニン	0	0	100	100	610
メチレンブルー	20	30	210	265	670
クリスタルバイオレット	175	400	785	905	590
マラカイトグリーン	140	250	325	375	620
ハイドロキノン			30	60	

VT-50フィルター
[単位 10⁻⁸A]
ZnO面積 1175mm²

この理由は検討中である。



(北大融研) ○佐々木 健・松田 秋八

〔目的〕

アルカリ溶液中の金-水素電極反応の研究は極めて少ない。それは現象が複雑であり、再現性が悪く、反応機作の追求が困難なためと思われる。本研究では、Galvanostatic Transient 法を用いて、非定常的な過電圧時間曲線を観測し、電気二重層の微分容量、中間体の微分容量並びに放電段階の動力学的法則性を分離決定し、反応機作に影響を与える諸因子を明らかにしようと試みた。

〔実験方法〕

市販のハリオガラス等は、アルカリに侵され、電極現象を複雑にするため、電極容器はすべて石英で作製した。電極は真空加熱した金板を用い、対極は石英面に蒸着した金の薄膜を用いた。水並びにアルカリは通常の精製方法に従った。一定電流を、パルスまたは水銀スイッチにより与え、それによって生ずる過電圧時間曲線をメエスコープによって観測した。

〔結果〕

i) 定常状態の Tafel 曲線 電流の対数と過電圧の関係は、傾斜約 120 mV の Tafel 関係を与える。陽分極、陰分極の処理によって活性化されず、時日の経過と共にだんだん不活性になる。この不活性の原因は、溶液の不純物によるものよりも、電極表面自身の変化によるものと思われる。

ii) 過渡現象の解析結果 (a) 電気二重層の微分容量 C_0 は、過電圧によらずほぼ一定で $38\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (apparent area) を与えた。従って Roughness Factor は約 2.1 となり、電極の活性によらずほぼ一定であった。(b) 放電反応の時定数 τ は、過電圧 -450 mV 近傍までは一定に保たれるが、それ以後は、過電圧が負の側へ増加するにつれて急激に減少する。このことは、 -450 mV 近傍までの過電圧は、中間体の蓄積によるものが主要であり、急激に τ が小さくなる領域では、電極表面の帯電電荷によるものが主要となることを示している。 0.5 N NaOH 溶液中における平衡近傍の放電反応の反応抵抗 r_0 は約 $14\ \Omega$ となり、交換電流密度 i_0 は約 $3 \times 10^{-3}\text{ A}/\text{cm}^2$ となる。定常状態の交換電流は約 $4 \times 10^{-7}\text{ A}/\text{cm}^2$ であるから、放電反応は後続反応に比べて圧倒的に速いことがわかる。

iii) 金蒸着膜電極では、陽分極の前処理によって電流の対数と過電圧との関係に停滞が現われる。停滞より負の過電圧領域では傾斜約 120 mV の直線関係を与える。放電反応の交換電流は、金板電極に比較して約一桁大きく、中間体の表面濃度は、金板電極より圧倒的に大きい。このことから蒸着膜の場合は、放電反応に対して極めて活性であるが、陽分極、あるいは陰分極により表面状態は著しく影響を受けることがわかる。

(北大工), 緑川林造, 石川達雄, ○岡崎肇

1. 金属内における水素原子の挙動, 特に, その浸透拡散過程を解明することは, 所謂, 水素脆性割れ現象に関連して重要な課題といえる。本報においては, 従来
の手法に比べ極めて検出精度のすぐれた電気化学的手法を用いて, 鉄試片中の水素
原子の拡散係数を求めると共に, その際留意すべき基礎的因子について検討した。

2. 実験装置は, 図1に示すごとく, 一つの鉄試験片を介して, 2つの電解槽
A, Cとから成る。夫々の電解槽は, 電流印加用のPt対極, 電位測定用の塩橋を具
備している。照合電極は飽和甘汞電極, 測定温度は30°Cである。

0.1Mホウ酸-0.1Mホウ酸ソーダ電解液は, 電解槽
上部の貯液槽中で予じめ精製N₂ガスの導入により, 完全
な溶存酸素除去処理がなされる。これら電解槽を組み立て
後, まず, 電解液を電解槽Aにのみ流入し, 直ちに定電
位装置により鉄試片の一面を不働態化する。電位設定約
1時間後, 観測し得る電流は0.1mA/cm²程度である。次
いで, 電解槽Cにも電解液を流入し, これに接した試片
面で水素発生反応を行わせる。放電した水素原子の一部
は, 鉄試片中で浸透拡散し, 既に不働態化状態にある裏
面においてイオン化するため, アノード電流として, 試
片内の水素原子の拡散速度を知り得る。

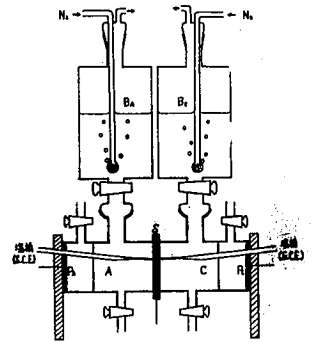


図 1.

3. 電解槽Aの試片面について得られた不働態
化過程, 及び, 水素原子供給後のアノード電流の
経時変化の一例を図2に示した。前者の特性は,
-0.6 ~ +0.6V (vs. S.C.E.) の電位域で, 設定電位, 及び
電解槽C中の電解液の存否によって余り変化しな
いが, 後者の経時変化は試片の厚さ, 裏面におけ
る水素発生反応の存在有とにより, 著しく影響さ
れる。従って, 水素原子供給後のアノード電流は
略定量的に, 水素原子のイオン化反応速度に対応
するものと思われる。この経時変化から, 所謂, "time log method" に基づき水素
原子の拡散係数を算出できると, 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ オークの妥当な値を得ることが出来た。

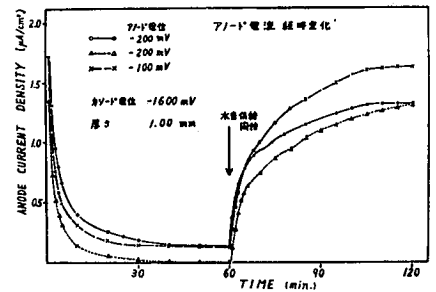


図 2

参考文献: M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski

J. Electrochem. Soc. 112 886 (1963)

111 619 (1964)

(神奈川県大工) 新井五郎・浜野裕司

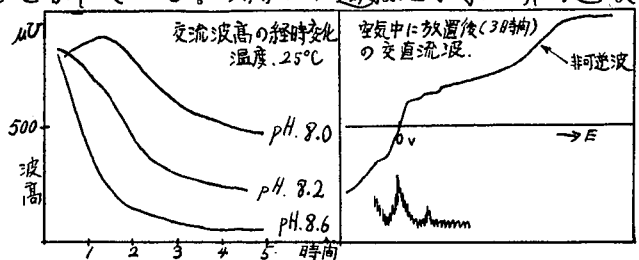
1 アルカリ性緩衝溶液中において、ハイドロキノンを、溶存酸素で酸化し、その酸化反応生成物を確認することにより、反応機構を考察し、酸化反応の進行とともに新しく現われる直流波・交流波について、その酸化生成物との関連において検討してみた。

2 ハイドロキノンのアルカリ性緩衝溶液(コルトフ緩衝液)を空气中に放置した場合、まづポーラログラムに見られる経時変化は、交流波が下図に示すように減少し、またハイドロキノンのP-キノン酸化還元系の直流波が減少する。溶存酸素を除いた状態でのハイドロキノンの同様の実験では、その現象は見られないことから、交流波の減少は、溶存酸素による酸化に基づくものであろうと思われる。また、交流波の減少に先んじて、 $E_{1/2} = -0.95 \text{ V}$ (対Hg-Pool) に非可逆波が出現する。

3 現われる非可逆波(下図参照)の半波電位($E_{1/2}$)は、同じ条件下での過酸化水素の半波電位に一致する。これはJamesが類似実験において、バリウムイオンの存在のもとに、過酸化バリウムの沈澱を得て、過酸化水素の生成の確認をしていること、さらに、P-キノンのみを同じ条件下で放置した場合には見られない直流波であることから、過酸化水素の還元波であると思われる。

4 ハイドロキノンの空気酸化によりP-キノンになることは既知のことであり、また紫外吸収スペクトルの測定でも確認することは出来る。したがって、Jamesの報告式 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ は、筆者の実験でも起きていると思われる。しかし、P-キノンは可逆的な直流波と明瞭な交流波を出すことから、ハイドロキノンの経時変化に見られた交流波の減少・消失の原因が、上式の結果によるものとは考えられない。そこで考えられるのが、P-キノンと過酸化水素またはP-キノンどうしの反応である。

5 P-キノンと過酸化水素とを共存させたアルカリ性緩衝溶液を、溶存酸素をのぞいて窒素気流中に放置した場合、P-キノンの直流波および交流波は急速に減少する。この現象は、P-キノンのみのアルカリ性緩衝溶液を空气中に放置した場合には見られない。また、同様の現象は紫外吸収スペクトルの測定によっても、確かめられる。このことは、ハイドロキノンの空気酸化して出来たP-キノンと過酸化水素の生ずる反応が起ることを示している。実際に、過酸化水素の非可逆波は、P-キノンの還元波とともに減少する。この反応生成物は、紫外吸収スペクトルおよび、ポーラログラフ測定から、ヒドロキノンP-キノンであると思われる。



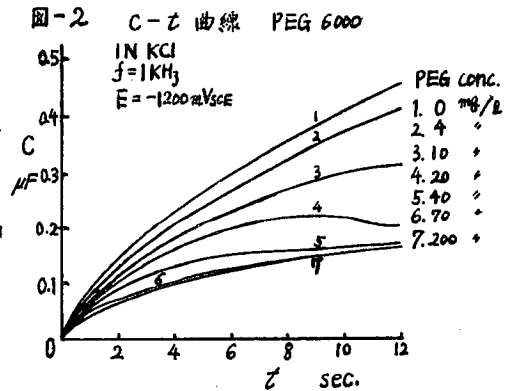
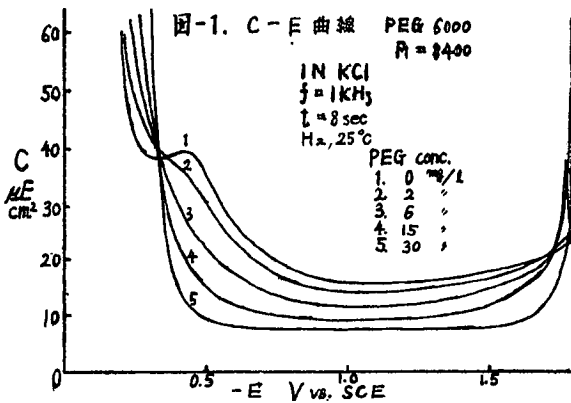
(早大理工)

吉田忠 逢坂哲弥 鈴木雅行 ○井上俊雄

目的 ポリエチレングリコール (PEG) の水銀滴下極界面への吸着挙動を界面微分容量測定によって検討した。

方法 溶液には 1 N KCl と 1 N HCl を用いた。水銀滴下極は滴下時間 15 秒程度のものを用いた。界面微分容量測定は比例辺に容量を用いた交流ブリッジで行い測定周波数は 1 KHz, 印加電圧は 10 mV_{p-p} である。対極には円筒型白金ネット, 参照極は飽和カロメル電極を用いた。溶存酸素の除去は精製水素によった。測定温度は 25 ± 1 °C である。

結果 図-1 は PEG 6000 の C-E 曲線である。-0.1 V 付近, および -1.8 V 付近に脱着によるピークが見られ, その間の吸着領域では比較的低い濃度 (30 mg/l) で飽和に達し, 平坦な容量値を示す。吸着飽和容量値は 1 N KCl 中で 6.70 ~ 7.80 $\mu F/cm^2$ で分子量の増大とともに幾分減少し, 吸着層の厚さが平均分子量の増加とともに厚くなっているのではないかとと思われる。1 N HCl 中では飽和容量は約 8 % 大きい値を示した。ピーク電位は平均分子量, 濃度の増大とともに外側へ移行し, またその形状は比較的鋭いものであった。図-2 は吸着最大域に電位を設定し, 容量の時間依存性を測定したもので, PEG 6000 の曲線を示した。低濃度では容量値は C に対して直線的に増加し, また一定時間後の容量は濃度に対して直線的に低下することから拡散支配で吸着していると認められ, Koryta 式を適用して最大表面濃度 Γ_m を求めた。その結果, Γ_m は平均分子量の増大と共に直線的に減少し, この関係より求めた吸着セグメント面積は 1 N KCl 中では 17 \AA^2 となった。 Γ_m は 1 N HCl 中では 1 N KCl 中よりほぼ 30 % 大きい値を示した。濃度が増加すると曲線に変曲点が生じ, それ以後の曲線は C の関係を示すようになることから吸着平衡へ移行することを示していると思われる。これは PVP の場合にも見られたが, PEG では拡散過程から吸着過程への移行が緩慢であるのが認められた。



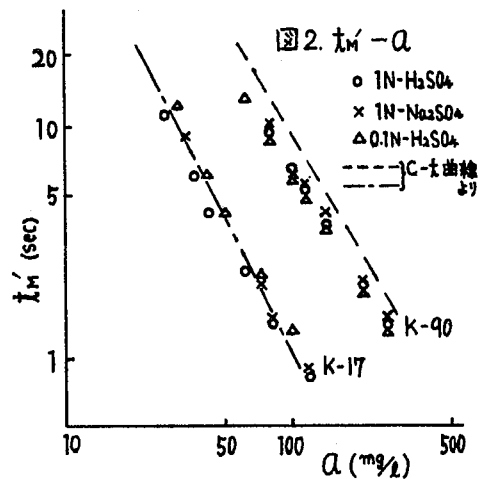
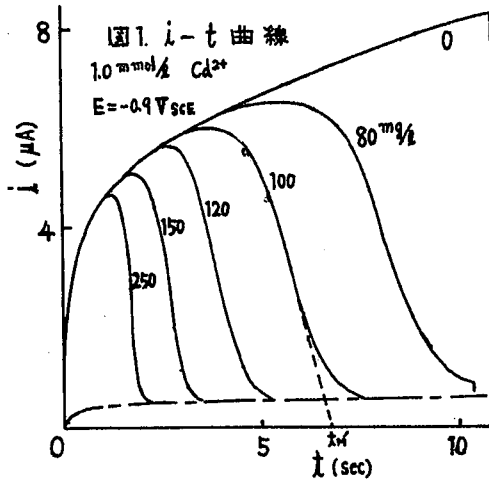
(早大理工) ○逢坂哲弥・山本肇・吉田忠

目的：水溶性高分子化合物ポリビニルピロリドン(PVP)の水銀電極-電解質水溶液界面における吸着過程は拡散律速になる場合が多い。前報¹⁾ではこのような吸着過程を界面微分容量の測定によって検討したが、本報ではカチオンの析出反応に対するPVPの抑制作用を調べ、その吸着挙動について検討することを目的とした。

方法：滴下水銀電極を用い、硫酸、硫酸ソーダ溶液及びこの溶液にPVPを添加した場合のカドミウム、銅の直流ポーラログラムを得た。さらに滴下時間10秒前後の滴下水銀電極を用い、1滴についての瞬時電流-時間曲線の測定を行なった。使用したPVPはB.A.S.F.社製のK-17、K-90であり、平均分子量はおおの10,000、750,000である。

結果：PVPの電析抑制作用は支持電解質によって異なり、図1に示した1N硫酸の場合が最も完全に反応抑制が行なわれた例である。1N硫酸ソーダ、0.1N硫酸の場合は、電極表面でのPVPの被覆率が1になっていると思われるにもかかわらず1N硫酸の場合のように完全に反応が抑制されなかった。抑制効果は1N硫酸 > 1N硫酸ソーダ > 0.1N硫酸の順に大きく、この順序はカチオン及びPVP重合度の違いには影響されなかった。同一溶液では重合度が大きいPVPの方が小さいPVPよりも抑制効果が大きいことが認められた。

図1中に破線で示したように電流の降下部を電流零まで外挿して反応阻止達成時間 t_M^0 を求めると、PVP沖合い濃度 Q の2乗に逆比例して短くなり(図2)、PVPが拡散律速で吸着し、反応を阻止していることがわかる。図に示したごとく t_M^0 はPVPの重合度によってかわるが、反応が完全に抑制されないような支持電解質でもおよそ同様の t_M^0 が得られ、これは微分容量-時間曲線から求めた最大吸着達成時間 t_M^0 とほぼ一致した。 ¹⁾日本化学会第23年会講演予稿集Ⅱ, 1001 (1970)



(芝浦工大) ○高木亮一郎・浅見雄作・平野克比古

守田幸信

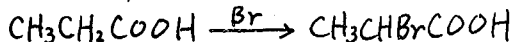
1 低級脂肪酸を含む臭化カリ水溶液を主として白金陽極を用いて電解を行い電流電位曲線定電位における電流の経時変化を求めさらに反応生成物の分析を行った。本電解における陽極反応の機構を明らかにし、電解臭素化法の基礎を与えることを目的として研究を行った。

2 中間に焼結ガラス隔膜を有する通常のH型電解槽(各室容積150 ml)を用い恒溫槽中に保持して実験を行った。電解液は臭化カリ水溶液を用い、陽極液にはこれに脂肪酸の所定量を加えたものを用いた。

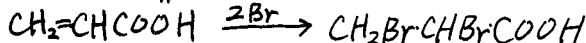
電極は予備実験の結果より白金または白金黒を用い、陽極室のみ搅拌を行った。電位の測定には飽和甘汞電極を照合電極として使用した。(以下電位は飽和甘汞電極に対する値で示す。)

また別に大型の磁気隔膜を有する円筒形電解槽(陽極室/20 ml, 陰極室 400 ml)を用い、白金電極を使用して定電流電解を行って生成物の分析(ガスクロマトグラフ赤外吸収スペクトル)を行った。

3 プロピオン酸の電解臭素化は本実験範囲では迅速に進行しない。(溫度 20°C・60°C; 電解液 1N-KBr, P.A. 0.127~1.17 mol/l) 陽極表面に Br₂ の溶解による赤褐色の液層の流下が認められ、陽極液は黄色を帯びる。電流-電位曲線では P.A. 濃度に応じてわずかに電位の低下が認められる。反応後の電解液に、ガスクロマトグラフにより、少量の α-ブロムプロピオン酸の存在が認められた。これは次の反応が部分的に起っていることを示すものである。



アクリル酸の電解臭素化は極めて迅速に進行し、実験範囲(溫度 20°C・60°C; 電解液 1N-KBr, A.A. 0.143~1.13 mol/l; 電流密度 ~100 mA/cm²) では生成した Br₂ は直ちに反応するものと認められた。陽極液はごくわずかに黄色をおびるがそれ以上着色せず、60°C でも Br₂ 蒸気の発生は見られなかった。電流-電位曲線においてもアクリル酸の存在により同一電位で電流が大きく増加している。これは次の反応が電極面あるいは拡散層において迅速に進行していることを示すものと考えられる。



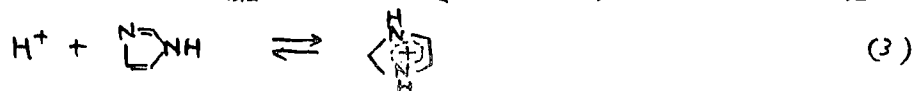
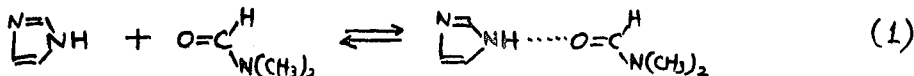
反応生成物は α-β-ジブロムプロピオン酸であることが IR により確かめられた。ほぼ同様の条件での化学反応により得られた反応生成物とも一致する。

なお電解後の陽極液は室温で二層に分離し、下には油状の層がでることが多い。下層は α-β-ジブロムプロピオン酸と水から成るものであることが判った。陽極面にこの様な層が生成すると考えると、アクリル酸の濃度が高い時の電流電位曲線の異常が説明できる。

4 水溶液における電解臭素化法は反応が迅速な場合には有毒な臭素蒸気を発生しない点で工業的方法として有利であろうと考えられる。

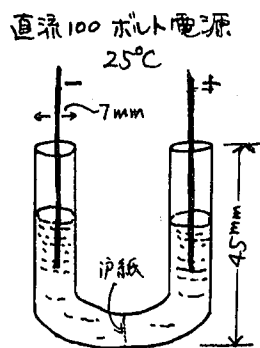
イミダゾール電荷移動錯体に関する研究 (才=報) イミダゾール-四塩化炭素系電荷移動錯体の電気化学的検討
(東工大資源) ○高橋不=雄・岡本正義・鈴木周一

目的: 前報(日化誌9月号掲載予定)で各種溶媒系におけるイミダゾール(Im)-四塩化炭素系の電荷移動錯体(EDA)に関し、吸収スペクトル、導電率の測定を行ない、錯体の組成および性質について考察した。その結果、Im-ジメチルホルムアミド-CCl₄系は次の平衡によってEDAを生成すると推定した。



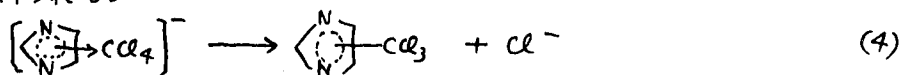
前報においては(2)式のEDAア=オンの存在を確認できなかった。この報告ではEDAア=オンの存在を電気化学的に確かめることを目的としており、電気泳動、電解反応などを検討した。

結果: 右図のU字管に1 mol/l Im, 1 mol/l CCl₄のジメチルホルムアミド(DMF)溶液3 ml を入れ2本の白金線を電極として電解した。陰極近傍の色は電解初期では次第に薄くなり、褐色部分が陽極側に移るのが観察できた。陰極からはガス発生がみられた。陽極ではガス発生せず。通電84 mAhrs。陰極近傍の電解液のIm, CCl₄の電解前後における組成変化を調べたところ、電解後のImは始めの2/3, CCl₄は1/5に減少した。同様に1 mol/l Im, 2 mol/l DMFの四塩化炭素溶液の場合の電解結果からDMFは泳動していきなりと推定した。Imの定量はテトラニアノエチレンを添加、可視部吸収スペクトルによって、DMF, CCl₄はガスクロマトグラフィーによって測定した。



電解生成物単離を目的としてIm 1 mol/l, CCl₄ 2 mol/l のDMF溶液100 mlを隔膜電解した(100ボルト, 40°C)。通電量2.68 Ahrs。陽極液は黒褐色となり、吸着カラムクロマトグラフィー, IR, NMRなどの結果から生成物は単一でないことがわかった。そのうち大部分はIm塩酸塩であった。その他の成分は検討中。

考察: 電解によるIm, CCl₄泳動の結果から、(2)式のEDAア=オンが存在するといえる。EDAア=オンは次のように反応し、生成した塩素イオンと(3)式からIm塩酸塩が得られる。



イミダゾール電荷移動錯体に関する研究(オ3報) イミダゾール-テトラシアノエチレン系電荷移動錯体の電気化学的検討
(東工大資源研) ○岡本正義・高橋不二雄・鈴木同一

目的: イミダゾール (I_m) を用いた電荷移動錯体 (EDA 錯体) の研究の一環として, 前報 (I_m -CCl₄-DMF 系) に引き続いて I_m -テトラシアノエチレン (TCNE) 錯体系の構造および性質を電気化学的に解明することを目的とした。

結果: I_m -TCNE 錯体系の吸収スペクトルを図1に示す。導電率は $1.2 \sim 1.5 \times 10^3$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (I_m 0.06 mole/l)。Job の連続変化法により求めた組成モル比は, DMF および CH₂Cl₂ 溶媒では I_m :TCNE = 1:1, CH₃CN, CH₃COCH₃ およびジオキサン溶媒では, I_m :TCNE = 1:2 となり, 吸光度法と導電率測定法による値は良く一致した。

I_m -TCNE 錯体系のポーラログラフィー, 白金極による酸化波は, I_m の酸化電位 ($E_{1/2}$) が TCNE の存在により 0.90 V から 0.98 V (vs Ag-0.1N Ag^+) に移動する。滴水水銀電極による還元波は, I_m の還元電位 -0.12 V (vs H₂) が TCNE の存在により消失しているのが認められた。定常状態の電流-電位曲線において 0.6 V (vs Ag-0.1N Ag^+) に極大ピークが得られた。

溶液中の錯体系の構造推定のため電解を行なった結果, 電解酸化では I_m 核の 2, 4, 5 位のプロトンシグナルが消失することが NMR スペクトルによって認められた。電解還元では, 図2に示すように 396 および 415 m μ の吸収が消失し, 420 m μ に吸収極大をもつスペクトルが得られた。

以上の結果から I_m -TCNE 錯体系において電気化学的検討による

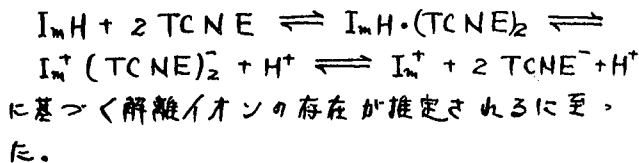
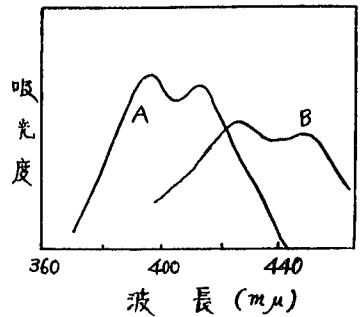


図1. I_m -TCNE 錯体系の吸収スペクトル




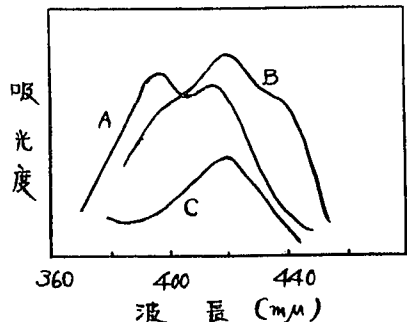
- A: CH₃CN, CH₂Cl₂, CH₃COCH₃,

 B: DMF

図2.



- A: I_m -TCNE-CH₃CN-NaClO₄
 B: 上記 A の電解陰極液,
 I_m -TCNE-CH₃CN-(But)₄NBr 電解陰極液
 I_m -CH₃CN-(But)₄NBr 電解陰極液+TCNE
 C: (I_m -CH₃CN-金属 Na) + TCNE

塩化銀膜電極の試作とその性能について

(上智大理工) O 齊藤真一・柳原れい子

(東京理大工) 山里昌春

1 最近、塩素イオン選択性電極として、塩化銀の固体膜電極の試作および性能についての検討が行なわれている。また内外のメーカーによっても研究開発され、その中のあるものは実用に供せられている。

演者らは種々のイオン選択性電極の試作をこころみてきたが、本報では塩化銀を使った電極を、三通りの異った製法により試作し、これらの電極の塩素イオンに対しての選択性を検討した。

2 電極はつぎの三つの方法で試作した。

(a) 塩化銀(試薬特級)の結晶粉末を500 mg秤量し、直径13 mmの錠剤成型器で5 ton/cm²の圧力でタブレットを作った。この時の厚さは0.68 mmである。

(b) 5~10 ミクロン(250~325 メツシュ)のガラス粉末を焼着させ、径10 mm、厚さ0.7 mmぐらいのガラスフィルター板を作り、これを基盤とした。塩化銀を融点近くで熔融し続け、その中に、この基盤をつけて、熔融塩化銀をガラスフィルターのすき間によく含浸させたのち引上げる。

また、基盤の片面だけに塩化銀を真空蒸着させたものも試作した。

(c) 顕微鏡用スライドガラスの中央に径10 mmの孔をあけ、他のスライドガラスを下に置き、この孔の中にシリコン樹脂と塩化銀粉末をよく混ぜ合わせたものを入れて硬化させる。この際、樹脂はできるだけ少なくした。硬化後、孔から取りだし、両面を削って仕上げる。

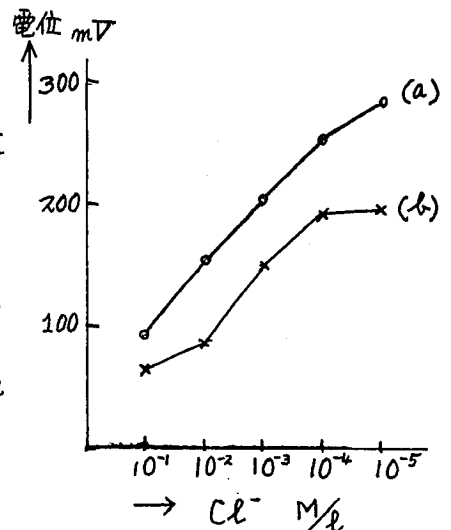
電位差の測定は、対電極にSCE、比較電極にもSCEを使用し、検液間は飽和硝酸カリウムの塩橋で連結した。ミリボルトメーターは、日立-堀場製のF-5形を使用した。

3 (a)の電極について、NaCl水溶液で行なった検量線を図に示す。10⁻¹~10⁻⁵ M/lの範囲では膜電位の理論式を満足させる値が得られた。何枚も作って測ってみたが、膜の厚さが0.5~0.7 mmぐらいでは、殆んど同じ値だった。それより厚くすると感度が急におちた。

(b)の電極については、(a)にくらべて感度が落ち、また製作の初度異った値を示した。図にその一例を示す。蒸着した電極は、測定中に溶液が通過してしまい、結果が得られなかった。

(c)の電極は膜抵抗が大きく、測定ができなかった。マトリックスの材質をかえて、また製法も考慮しなければならない。

以上の(a)(b)(c)電極について実験続行中である。



29 A 12 硝酸塩系溶融塩における鉄の酸化反応に伴う亜硝酸イオンの生成について

(北大工) 緑川林造, ○能登谷武紀, 西川裕

硝酸塩系溶融塩における金属の腐食反応に関する基礎的知見を得るために、まず鉄と硝酸ナトリウム又は、硝酸ナトリウム硝酸カリウム混合溶融塩との反応に注目する。本溶融塩における鉄の腐食反応は、鉄酸化物皮膜(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 など)生成とともに、亜硝酸イオンが生成する反応が主なものである。本報では、特に溶融塩中に生成した NO_2^- の定量を行って、鉄の腐食速度則を決定したことを報告する。

〔方法〕実験装置等は、前報(1,2)で示したものとほぼ同じものである。硝酸塩系溶融塩において、鉄表面に生成した酸化皮膜の重量を測定すると同時に亜硝酸イオン生成量を測定した。その分析方法は、この溶融塩を冷却固化した後、水に溶解させ、標準 $KMnO_4$ および $Fe^{(II)}$ 溶液による逆滴定法によった。一方、微小白金電極を用いた Voltammetry によって、溶融塩における亜硝酸イオンの酸化波($NO_2^- \rightarrow NO_2 + e$)を利用することにより、 NO_2^- 生成量の時間的变化を追跡した。

〔結果〕まず、鉄板試料を用いて、鉄酸化皮膜の重量と溶融塩中に生成した亜硝酸イオンの量を測定した。その結果の一例を Fig 1 に示す。いずれも腐食速度は、電流値 i_{corr} に換算して表示したものである。375°C の場合も 426°C の場合も鉄酸化物重量と NO_2^- 量とはよい一致を示した。重量測定による皮膜生長速度は、450°C 程度までは、放物線則を示す。そのみかけの腐食速度定数から求めた活性化エネルギーは 34 Kcal/mol 程度であった。また、高温(530°C)になると腐食速度は放物線則にのらぶに直線則となる。これは、硝酸塩の熱分解によって生成する酸化性の高いガスの作用により密着性の悪い粗な酸化物が生成するためである。一方、溶融塩中に生成した NO_2^- のアノード波の時間的变化を白金微小電極によって追跡した。(Fig 2)。その際に鉄の反応表面積を大きくするため、約 300 mesh の鉄粉末を用いた。酸化波は約 0V から初まり、 NO_2^- の濃度と共に +0.6V 付近に一定の限界電流 i_d を示す。この i_d は下図鉄酸化皮膜量に対応し、この i_d から求めた腐食速度則は、やはり放物線則を示した。このように

Voltammetry を適用することによって、溶融塩における金属の腐食反応速度を直接観測出来ることか分る。

文献：能登谷，緑川
『電気化学』 36 868(1968)
37 291(1969)

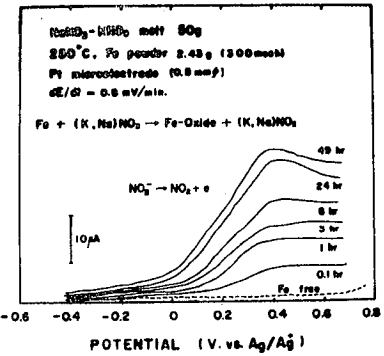
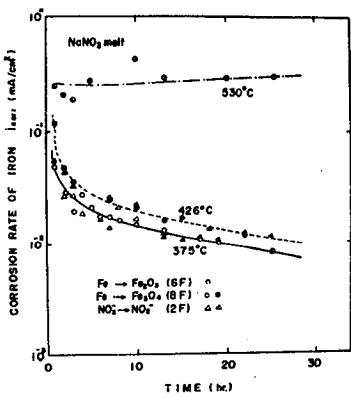


Fig 1

Fig 2

(千葉大工) 相沢稔男・古家邦敏・鈴木 遼

1 アルミニウム陽極酸化被膜への着色法としては、自然発色法、電着塗装、無機化学的着色法、有機化学的着色法、電解的着色法等があげられるが、電解的着色法はこれらの中でも色の選択範囲が広く、退色しにくいという特性がある。しかしながらこの研究はまだあまり行われていず、研究データも少ないのが現状である。そこで我々は交流電解着色法について電解条件、添加剤の効果等の基礎的研究を行った。

2 実験(1)として硫酸銅に硫酸を添加したものと、硫酸ニッケルにホウ酸を添加した電解液でそれぞれ金属塩、添加剤の濃度、電解電圧の適正条件を検討した。実験(2)として実験(1)の結果より硫酸銅、硫酸ニッケル0.4M、添加剤として各種酸0.1Mをそれぞれ添加し、電解電圧10V、温度50°Cにて電解し、添加剤の効果を検討した。実験(3)として2種金属電解液について同時電解、交互電解を行い、着色状態、混色効果、さらに添加剤効果、電解条件を検討した。またX線分析により酸化被膜、析出金属の状態を考察した。各実験試料としては99.99%アルミニウム板を陽極酸化したものをもちい、電解後の着色量、色相、均一電着性の判定は肉眼および分光光度計で行った。

3 実験(1)では着色量は電圧の上昇、添加剤濃度の増加とともに増加したが、電圧および添加剤濃度もあまり高くすると着色が不均一になる。また硫酸ニッケルでは7Vで着色しなかったのに対し、硫酸銅では7Vでも顕著な着色が認められた。このことは銅の方がニッケルよりも還元電位が低いことに起因するものと考えられる。適正電解条件としては硫酸銅0.4M、硫酸0.1M、また硫酸ニッケル0.4M、ホウ酸0.4M、電解電圧10V、温度50°C付近であった。この条件によって各種酸による添加剤効果を検討した結果、硫酸ニッケル浴については添加剤としてホウ酸、硫酸銅浴については硫酸、酒石酸、ホウ酸がそれぞれ添加剤として有効であった。2種金属電解については、銅、ニッケル両金属に有効であったホウ酸を添加剤として加之電解した結果、同時電解の場合は銅の着色が強く、ニッケルの効果はほとんど認められない。交互電解の場合はニッケル-銅の順序ではニッケルの着色も認められたが、銅-ニッケルの順序ではニッケルの効果はあらわれない。このことも銅とニッケルの還元電位差によるものと思われ、特に銅-ニッケルの順序で行った場合、Barrier layer層の活性点に銅が析出してしまうため、あとから電着されるニッケルはさらに析出しにくくなるものと思われる。また酸化被膜処理アルミニウム、電着アルミニウムについてのX線分析結果ではすべてアルミニウムのピークのみあらわれ、他のピークは全くあらわれなかった。これは酸化被膜、析出金属とも無定形であることを示唆していると考えられる。

(早大・理工)

吉岡 修・松田 五明・吉田 忠

目的; 硫酸酸性硫酸銅溶液を用いて、定電位的に白金極上に銅を電析すると、吸着銅層、薄い銅層、厚い銅層などが、各々異なる電位で形成される。本報では、吸着銅層、薄い銅層の形成および、これらの銅層の硫酸溶液中と硫酸酸性硫酸銅溶液中の溶解挙動を比較検討する事を目的とした。

方法; 主として、銅イオンを添加した0.5M H₂SO₄溶液を用いて、電位規制電位走査法によって、析出および溶解を行なった。電位走査範囲は0.05~1.5V_{NHE}(V_{NHE}:同一溶液中水素電極基準), 走査速度は0.011~0.2V/secであるが、主として0.1V/secによった。溶存酸素の除去は精製N₂ガスをを用い、実験温度は30±1°Cである。

実験結果; 図1には、0.1M/l銅イオンを含む溶液で、繰り返し三角波法を用い、電位範囲0.3~1.5V_{NHE}、走査速度0.011~0.2V/secとした場合の電流-電位曲線の例を示した。アノード走査の強い吸着銅層(P_{2A})、弱い吸着銅層(P_{2B})のピーク電位は走査速度に依存しないが、薄い銅層(P₃)およびカソード走査の弱い吸着銅層(cP_{2B})、薄い銅層(cP₃)のピーク電位は走査速度に依存する傾向が見られた。アノード走査およびカソード走査の各ピーク電流値は走査速度に対して直線的に増加している、この条件下では、各銅層の形成および溶解量は走査速度に依存していない様に思われる。

図2には、[Cu²⁺] = 1mMol/l、走査速度0.1V/secに於て、アノード走査の途中で走査を中断し、所定の時間(中断電位で平衡値に達する時間)後、再びその電位からアノード走査を開始した電流-電位曲線である。これから求めた中断電位-被覆率の肉係ほすでに発表した設定電位-被覆率の肉係とよく一致している事が認められた。

走査速度を一定にして、銅イオン濃度を变化させると、各銅層の溶解ピーク電位はほぼ一定であるが、カソードピーク電位は濃度に大きく影響を受ける事が認められた。
 野元 茂晃・吉岡 修・松田 五明・竹下 哲生 電気化学協会第37回大会講演要旨集 A121(1970)。

図1 繰り返し走査i-E曲線

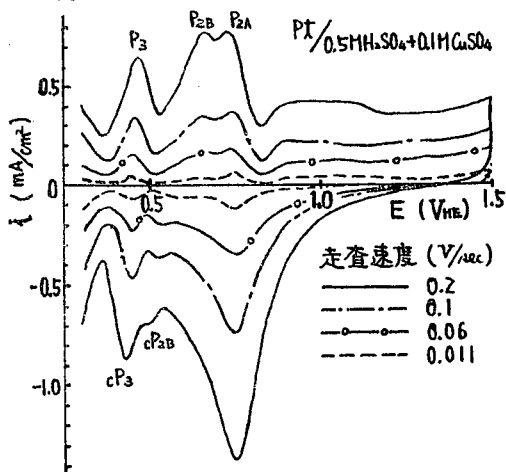
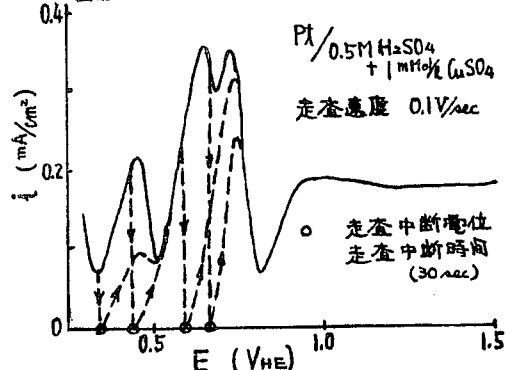


図2 アノード走査i-E曲線



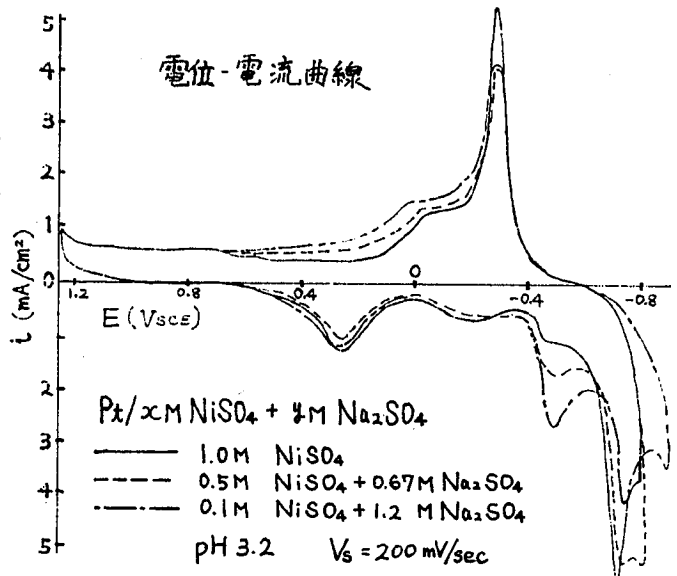
(早大理工) 松田五明・〇成瀬 正・野元成晃

目的 電位規制電位走査法により硫酸ニッケル溶液中における白金極の電位-電流曲線を測定し、白金極上にニッケルの電析する際の初期現象について検討することを目的とする。

方法 試料溶液は0.1M, 0.5M, 1.0Mの硫酸ニッケル溶液であり、硫酸ソーダを用いてイオン強度が一定となるように調整した。溶液のpHは硫酸で調整し、主にpH 3.2の溶液について実験を行なった。電位-電流曲線の測定は、走査速度12.5~200 mV/secの電位走査法によった。溶存酸素は精製窒素ガスで除去し、実験温度は30°Cとした。

実験結果 図には、ニッケルイオン濃度の異なる溶液と、電位規制電位走査法を用い、カソード走査の後アノード走査を行なった場合の電位-電流曲線の例を示す。ニッケルイオン濃度によらずpH 3.2の溶液のカソード走査曲線には、0.27 V_{SCE}-0.5 V_{SCE}, -0.75 V_{SCE}付近に電流ピークが観測された。0.27 V_{SCE}付近のピークは吸着酸素の還元、-0.5 V_{SCE}付近のピークは水素イオンからの水素分子発生に基づくものである。水素発生電流はニッケル濃度の増加とともに減少している。-0.75 V_{SCE}付近でみられるピークは、pH 3.2の溶液で顕著にみられ、pH 1.9の溶液ではみとめられず、pH 4.0では変曲点となりピークとしてはみとめられなかった。溶解量を考慮すると、-0.75 V_{SCE}付近のピークとその後のカソード電流の立上りはニッケルの析出に基づくものであり、* このピークはpH、ニッケルイオン濃度、走査速度に依存し、ニッケルイオン濃度および走査速度の増加によりその電流値は増大する。走査範囲の最も卑な電位をこのピークより卑にとり、繰り返して走査させると水素発生ピークおよび-0.75 V_{SCE}付近のピーク電位までは繰り返しの回数効果はみられないが、ピーク電位をすぎると回数効果が現われ、回数の増加により電流が増加し、ついにはピークはみられなくなる。このような挙動を呈する-0.75 V_{SCE}付近のピークについて検討する予定である。

* 吉田 忠・松田五明・古谷修一、電気化学協会第37回大会講演要旨集、A122 (1970)。



(信州大工) ○武井たつ子・小島林平

1 トリフルオル酢酸銅を用いる非水溶媒中での電解銅メッキについての一連の研究を行っており、さきにメチルアルコール浴¹⁾とアセトニトリル浴²⁾については発表したが、今回はホルムアミド浴について実験を行い、ホルムアミド浴の性質やホルムアミド浴からの銅電析の挙動を明らかにすることを目的とした。

2 トリフルオル酢酸銅のホルムアミドに対する溶解度を20℃で測定し、さらにトリフルオル酢酸銅-ホルムアミド溶液の比導電率を温度(30℃, 40℃, 50℃)を変化して測定した。

また、ホルムアミド1ℓにトリフルオル酢酸銅20^g~400^gの割合で溶解した溶液50^{ml}中で、アノードに銅板(10×15^{mm})を、そしてカソードに鉄板(10×15^{mm})を用いて浴温(30℃, 40℃, 50℃)および電流密度(5.0~140 ^{mA/cm²})を変化させて電解銅メッキを行い、電解条件が電流効率、電着面および電着層に与える影響を検討した。電着面および電着層は金属顕微鏡で観察した。

次に、定電流インターラプター法により銅電析の際の過電圧を測定して、見掛の交換電流密度 i_0 と通過係数 α の値を求めた。

3 トリフルオル酢酸銅は20℃でホルムアミド100^gに182^g溶解した。

ホルムアミド1ℓにトリフルオル酢酸銅200^g程度を溶解した浴の比導電率は各測定温度で極大値を示し、その値は30℃で $8.30 \times 10^{-3} \text{ mho cm}^{-1}$ 、40℃で $10.4 \times 10^{-3} \text{ mho cm}^{-1}$ 、50℃で $12.9 \times 10^{-3} \text{ mho cm}^{-1}$ であった。

トリフルオル酢酸銅-ホルムアミド浴からの電解銅メッキではアノードおよびカソードの電流効率は100%に近い値を示した。

光沢のある、平滑な、そして有孔度の少ない電着面の得られた電流密度の範囲を図1に示した。この範囲より小さい電流密度では、むらな電着面となり、大きい電流密度では黒ずんだ部分や樹枝状の析出物が生成した。

低電流密度で得られた良好な電着面は非常にこまかい不定形粒子からなっているが、電流密度が大きくなると丸味のあるブロックやキレットを生じた。また、電着層は浴温、電流密度およびトリフルオル酢酸銅の濃度に関係なく粒状組織であった。

トリフルオル酢酸銅-ホルムアミド浴からの銅電析の際に、電流密度30~100 ^{mA/cm²}の範囲内で活性化過電圧と電流密度との間にTafel式の関係が成立した。それ故、この電流密度の範囲内で電荷移動過程が律速になっている。 $i_0 \approx 1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $\alpha \approx 0.2$

文献 1) 武井・小島 日化年19年会講演要旨集12B209(1966), 2) 武井・小島 日化年20年会講演要旨集2C204(1967)

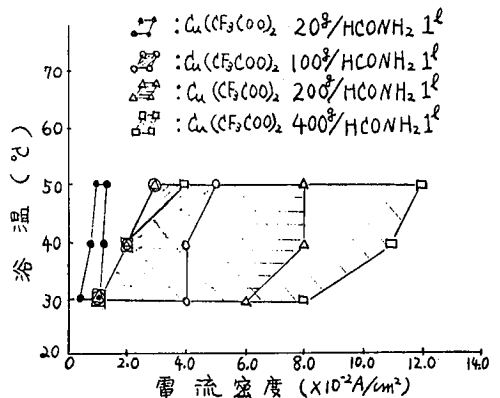


図1 良好な電着面の得られた浴温と電流密度の範囲

(北大工) ○金野英隆・泉谷雅清・永山政一

クロム電着の機構を知るために、従来カソード電位と電流の関係曲線が調べられているが、それには3つの特徴ある波が現われる (Fig. I)。このような分極特性は表面に形成されるクロミック・クロメート被膜の性状が電位によって差があるためとして説明できるであろう。そこで本研究においてはクロムメッキ浴 (CrO_3 250 g/l, H_2SO_4 2.5 g/l) 中で白金電極に種々の電位を与え、その際浴中に溶出するCr(III)多核錯イオンの形態別定量を行ない、被膜の溶解特性について検討を加えた。

方法—浴中に生成する主なCr(III)錯イオンは $\text{Cr}(\text{OH})_2^{3+}$ (monomer), $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})_4^{4+}$ (dimer) および電荷 +5 以上の polymer である。これらの化学種の分離定量は一定時間定電解した溶液についてイオン交換クロマトグラフィーによって行なった*。

結果—各電位における3つの化学種の浴中における生成割合を Table I に示した。電位の低下にともなう全電流量にしろるCr(III)生成割合は減少していく。クロミック・クロメート被膜はCr(III)水酸化物の高重合体であると考えられているが、-225 mV (II波前半) では多核錯体の溶出がまったく見られない。従ってこの電位では被膜は架橋程度の極めて低いCr(III)アコ錯体から成り立っていると考えられる。-320 mV (II波) に至って多核錯体の溶出が見られるが、-370 mV (II波後半) では溶出割合が減少する。これはII波に至って架橋程度の高い被膜が生成し電位の低下に伴ってその架橋

構造が徐々に発達していくものとして理解できる。II波後半の電流の減少はこのような架橋構造の発達した被膜の形成と関連していると考えられる。-700 mV (III波) に至って再び多核体の溶出割合増加し、上述の考えと矛盾するように思われるが、これはむしろII波の溶解挙動とIII波のそれとが異なっているためと考えるべきである。すなわちII波の電位領域からCr(III)の生成が起るため、II波におけるような単なる化学溶解とは異なる挙動を示すためと考えられる。

* 日本分析化学会第18年会講演要旨集: p 269 (1969).

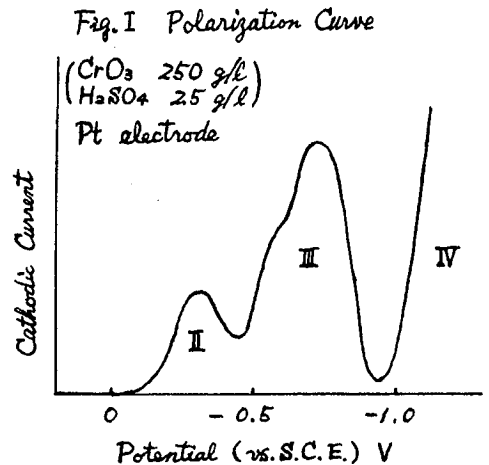


Table I Fraction of Cr(III) complexes in Bath

Potential (vs. S.C.E.)	Time (min)	Fraction to Total Cr(III) (%)		
		Monomer	Dimer	Polymer
-225 mV	30	98.7	1.3	—
-320	10	64.6	24.4	11.0
-370	10	80.8	14.1	5.1
-700	10	63.0	25.6	11.4
-750	10	64.4	25.2	10.3
-1100	10	69.0	21.2	9.8