講演要旨集

電気化学協会

第37回大会

★第37回大会学術講演会★

講　演　要　旨　集

と　　き：昭和45年5月27～29日

ところ：学士会館本館（東京）

☆　　☆　　☆

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……(B)
6. 電　　池……(C)
7. 腐　食・防　食……(C)
8. エレクトロニクス・電気材料……(A)
9. 製　　錬……(C)
10. 高温化学・溶融塩……(B)
11. 放電化学・放射線化学……(A)

☆　　☆　　☆

☆電気化学協会第37回大会☆

学術講演会プログラム

と　き：5月27日（水），28日（木），29日（金）　　ところ：学士会館本館（東京都千代田区神田錦町 3-28）

	A　会　場	B　会　場	C　会　場
5月27日（水） 9.00～16.00	1. 理論電気化学・工業物理化学 A101～122	10. 高温化学・溶融塩 B101～120	7. 腐食・防食 C101～122
5月28日（木） 9.00～16.00	1. 理論電気化学・工業物理化学 A201～213 2. 有機電気化学 A214～221	10. 高温化学・溶融塩 B201～204 4. 電着・表面処理 B205～219	7. 腐食・防食 C201～208 9. 製錬 C209～214 6. 電池 C215～221
5月29日（金） 9.00～16.00	2. 有機電気化学 A301～311 3. 電気分析 A312 11. 放電化学・放射線化学 A313～316 8. エレクトロニクス・電気材料 A317～322	4. 電着・表面処理 B301～309 5. 工業電解 B310～322	6. 電池 C301～322

第1日・5月27日（水）　9.00～16.00

A　会　場

〔理論電気化学・工業物理化学〕

(9.15～10.05)　喜多英明

A101 定電流ダブルパルス法の検討
東工大工 °小駒益弘，青柳　茂
佐治哲夫

A102 溶媒和電子の電極反応
東工大工 °神崎　愷，青柳　茂

A103 中止

A104 DMF 中の塩化ニッケルの溶存状態
青山学院大理工 °古橋昭子
早川保昌

(10.05～11.10)　青柳　茂

A105 Ni/H_2SO_4 系における過不働態の速度論的研究II（電流ステップ法による解析）
阪市大工 °井関　進，長浦茂男

A106 Ni/H_2SO_4 系における過不働態の速度論的研究III（電位ステップ法，インピーダンス法による解析）
阪市大工 °井関　進，長浦茂男

A107 放電および表面反応律速下のインピーダンス式について
阪市大工　井関　進

A108 界面インピーダンスの測定による Ag_2O 形成のキネティックスと電極表面状態の変化に関する研究
東北大工　外島　忍，°佐々木英夫

(11.10～12.00)　長浦茂男

A109 三角液ボルタンメトリーによる鉄およびその EDTA 錯体のレドックス系における電極反応の解析
阪大工　田村英雄，松田好晴
岩倉千秋，°山本荘一郎

A110 過酸化水素アルカリ水溶液中の水

B　会　場

〔高温化学・溶融塩〕

(9.00～10.05)　柳ケ瀬勉

B101 リチウム-亜鉛液状合金の電気化学的研究
東工大理 °星野芳夫，伊藤卓爾

B102 LiCl-KCl（共融混合物）溶融塩中の塩化ジルコニウムとジルコニウムとの平衡
金材研 °鈴木　正，岡崎妙子

B103 NaCl-KCl（1：1）融解塩中のガラス照合電極に関する研究
名大工 °井関道夫，桐原朝夫

B104 LiCl-KCl（共晶）融解塩中の錯体形成に関する研究（IV）金属シアノ錯体
京大工　°北村孝雄，一瀬光之尉
小島次雄

(10.05～11.10)　桐原朝夫

B105 溶融塩化物系の陽極反応
大阪曹達研 °金谷泰宏
仁加保幸雄，横田範之
京大工　渡辺信淳，吉沢四郎

B106 溶融亜硝酸塩系の電極反応
横浜国大工 °高橋正雄，石田祥二

B107 硝酸塩系溶融塩における鉄の腐食
北大工　緑川林造，石川達雄
°能登谷武紀

B108 塩化アルミニウム-塩化アルカリ溶融塩中におけるアルミニウムの電気化学的溶解析出挙動
北大工　緑川林造，石川達雄
°佐藤忠夫，日立　小池俊二

(11.10～12.00)　谷内研太郎

B109 溶融 $PbCl_2$ 浴中における $CuFeS_2$

C　会　場

〔腐食・防食〕

(9.15～10.20)　石川達雄

C101 高濃度塩素イオンをふくむ酸性溶液の pH 値と白金族のアノード溶解
横浜国大工 °高橋正雄，小林基宏

C102 Ni の陽極酸化
東工大工 °奥山　優，春山志郎
長崎久弥

C103 Fe-Ni 合金および 18-8 ステンレス鋼の不働態皮膜
東工大工 °奥山　優，春山志郎
長崎久弥

C104 Fe，Fe-Cr 電極による酸素の陰極還元
東工大工 °深山博行，春山志郎
長崎久弥

(10.20～11.10)　菊地　実

C105 Cu-Zn 系合金の陽極挙動
慶大工　°岩堀　徹，岸　富也
永井　隆

C106 銀の陽極挙動
慶大工　草野　裕，橋本勇治
岸　富也，山本博信，永井　隆

C107 コンポジットニッケルメッキのアノード挙動
阪府大工 °古川直治，林　忠夫

(11.10～12.00)　諸住高

C108 ジルコニウムのアノード酸化について
北大工　諸住　高，°森谷　誠
中里晴彦

C109 塩酸中における不働態チタンの溶解について

A　会　場

銀電極による電極反応
北海道教育大 °本多正孝
北大触媒研　小寺琢朗，喜多英明
清野和夫

A111 アルカリ性溶液中の水素電極反応（Ⅲ）水銀電極上のテトラメチルアンモニウムイオンの放電
北大触媒研 °栗栖孝雄，喜多英明

（13.00～13.50）　吉田　忠

A112 電極反応速度に及ぼす中性物質の影響
横浜国大工 °仁木克己，友成忠雄

A113 半導体の光電極反応（第7報）回転リング・ディスク電極法による TiO_2, ZnO 電極のハロゲンイオン電解液中における光電極反応
東大生産研 °藤嶋　昭
池谷秀夫，本多健一

A114 光照射下メチレンブルー・Fe^{2+} 系電極反応の研究
新潟大工　中田和夫，°筒井　久
山本靖弥

（13.50～14.55）　本尾　哲

A115 電解質溶液における電極面への吸着と電解反応（Ⅷ）Pb 電極上における Bi^{3+} の挙動
東芝総研 °三国房子，高村　勉

A116 電極界面の鏡面反射率（Ⅰ）原理および測定法
東芝総研 °高村　勉，東京薬大
高村喜代子，ケースウェスタンリザーブ大 E.B. Yeager

A117 電極界面の鏡面反射率（Ⅱ）金電極におけるイオンの特異吸着
東京薬大 °高村喜代子，東芝総研
高村　勉，ケースウェスタンリザーブ大 E.B. Yeager

A118 アルカリ溶液中のニッケル電極における酸素発生およびメタノールの酸化に関する研究
東北大工　外島　忍，°佐々木英夫

（14.55～16.00）　中田和夫

A119 ギ酸のアノード酸化反応における白金電極の不活性化現象
横浜国大工 °高橋正雄，上田誠二

A120 白金黒触媒によるメタノール酸化の初期段階に関する測熱的研究
山梨大工 °山下寿生，鈴木　喬
本尾　哲

A121 銅の初期電析現象
早大理工　野元成晃，°吉岡　修
松田五明，竹下哲生

A122 電析微量ニッケルの溶解挙動
早大理工　吉田　忠，°松田五明
古谷修一

B　会　場

の電気化学的研究
九大工　柳ケ瀬勉，杉之原幸夫
°溝口准市

B110 溶融塩化マグネシウムの酸化
金沢大工 °小村照寿，今永広人
京大工　渡辺信淳

B111 タンタル塩化物の融解塩ポーラログラフィー
名大工　桐原朝夫
名工試 °中川一兵

（13.00～13.50）　吉田哲郎

B112 溶融ケイ酸塩のポーラログラフィー
東北大選研　世良田勝彦
徳田昌則，大谷正康

B113 二，三の2元系フッ化物溶融塩の電気伝導度について
芝浦工大金属　谷内研太郎

B114 NaCl-KCl (1：1) 融解塩中におけるジルコニウム塩化物の吸収スペクトル
名大工 °吉野　好，井関道夫
桐原朝夫

（13.50～14.40）　渡辺信淳

B115 KCl-LiCl 系溶融浴中への $TiCl_4$ の溶解度
横浜国大工　°松本　悟，小川直明
仁木克己，友成忠雄

B116 五酸化バナジウムの塩素化
東工大資源研　佐伯雄造，°松崎綱
子，大野　卓，舟木好右衛門

B117 高炭素フェロマンガン部分酸化物の脱炭反応
慶大工 °小野雅之，平島　碩
吉田哲郎

（14.40～15.30）　友成忠雄

B118 希土類元素の複合炭化物の合成
阪大工 °足立吟也，小谷　博
吉田紀史，塩川二朗

B119 放電法による繊維状炭化ニオブ，窒化ニオブの成長
名大工　高橋武彦，杉山幸三
鈴木喜博

B120 放電法による繊維状炭化タンタルの成長
名大工　高橋武彦，°杉山幸三

C　会　場

東工試 °佐々木英次，柵野秀夫

C110 ニッケルクロムメッキの接触腐食に及ぼす酸素還元反応の影響
阪府大工 °青海　隆，林　明夫
古川直治，林　忠夫

C111 中止

（13.00～13.50）　緑川林造

C112 銀 (100) および (111) 面における腐食像の方位について
京大工研 °川渕勝弘，鈴木敏夫
鈎　三郎

C113 ステンレス鋼の局部腐食における開路電位の二，三の性質
味の素中研 °鈴木紹夫
斎藤　洪，北村義治

C114 電極用鉛銀合金における銀の作用
三菱重工長崎研　吉井　徹
°植田健二

（13.50～14.40）　伊藤　要

C115 モルタル中における亜鉛の腐食挙動――添加合金元素の効果
北大工　緑川林造，°石川達雄
森本四郎

C116 銅のリン酸中における電気化学的挙動
東工大工　秋山明胤，榊　博和
°佐治　孝

C117 酸性溶液における鉄腐食に及ぼす陽イオンの影響
埼玉大理工　小林正治，大川寿久
°三田村孝，菊池　実

C118 中止

（14.40～15.45）　鈎　三郎

C119 高温の縮合リン酸中における金属の電気化学的挙動
名工大　伊藤　要，°中根勝宏
近藤信一，山田　保

C120 高温の硫酸ソーダ水溶液中における軟鋼の腐食と分極挙動
金材研　藤井哲雄，小林豊治
伊藤伍郎，日大 °白水　司

C121 定電位ヨードメトリーによる二酸化マンガンと I^- イオンの反応速度の測定
北大工 °大橋弘士，広原邦彦
諸住　高

C122 オキシ水酸化鉄の I^- イオンにたいする反応性
北大工　諸住　高，°藤山千弥子
永田正樹，広原邦彦，大橋弘士

A　会　場

〔理論電気化学・工業物理化学〕

（9.00～10.05）　吉沢四郎

A201 バルブメタルのアノード酸化皮膜におけるエレクトロルミネッセンスとアークについて
都立大工　田島　栄，馬場宣良
°水木一成

A202 黒鉛の陽極酸化に及ぼす硫酸濃度の影響　大工試　藤井禄郎

A203 亜鉛電極の陽極挙動
東北大工　外島　忍，内田　勇
°村上敢次

A204 Ta 化成皮膜上でのカチオンの吸着とその絶縁破壊に及ぼす効果
東北大工　外島　忍，°鈴木憲一
内田　勇，山中広次

（10.05～11.10）　佐々木和夫

A205 電解作用による細孔内での物質移動　三菱電機中研　松岡宏昌
°前田満雄

A206 硝酸塩および亜硝酸塩融浴中で化成したチタンの陽極酸化皮膜
阪大工 °平田一雄，米山　宏
田村英雄

A207 固体イオニクス——Ag_2Te-Ag_2S 系の薄膜
名大工　高橋武彦，°山本　治

A208 固体イオニクス——Ag_2Te-AgS_2 系のイオン導電率
名大工　高橋武彦，°野村栄一
山本　治

（11.00～12.00）　外島　忍

A209 固体イオニクス——酸化ビスマスを母体とした焼結体の酸素イオン導電性
名大工　高橋武彦，°岩原弘育
永井保文

A210 固体イオニクス——酸素イオン導電性固体電解質の抵抗率測定について
名大工　高橋武彦，°鈴木　豊

A211 固体イオニクス——Zr-$O_2Y_2O_3$-MgO 系の導電率
名大工　高橋武彦，°鈴木　豊

（13.00～13.35）　田島　栄

A212 塩素イオン導電性固体電解質を用いる炭化水素の電解
東北大工　外島　忍，木村紀美
°芳賀　信，長尾繁雄

A213 天然高分子ゲル中の水の性質に関する研究（第4報）
東工大資源研　水口　純
高橋正昭，°相沢益男

B　会　場

〔高温化学・溶融塩〕

（9.00～10.05）　倉知三夫

B201 アルゴンプラズマジェット下における五酸化バナジウムの炭素還元（第3報）
東大生産研　江上一郎
明石和夫，°石塚隆一

B202 プラズマジェットを熱源とする二酸化ジルコニウムの炭化
青山学院大理工　松本　修
°宮崎隆司，白戸義章

B203 プラズマジェット加熱による二酸化ケイ素—炭素系の反応生成物
青山学院大理工 °白戸義章
松本　修

B204 酸素プラズマジェットに関する 2,3 の検討
青山学院大理工 °松本　修
白戸義章

〔電着・表面処理〕

（10.05～11.10）　清山哲郎

B205 電子回折による銅デンドライトの成長方向の決定
埼玉大理工　菊池　実
°野口文雄，矢沢照男

B206 電解析出マンガンの結晶変態に関する研究
京大工 °倉知三夫，工藤趙夫

B207 銅蒸着単結晶膜上での電解結晶成長　岐阜大工 °上野康定
草川洸治，立木正泰

B208 銅単結晶上への銅電着反応——アニオンの影響について
阪府大工 °林　忠夫，島尾輝男

（11.10～12.00）　二宮　清

B209 銅単結晶上への銅電着（第6報）（110）面上への低電流密度における析出形態とその成長機構
九大工　清山哲郎，岡田元次
°石橋俊則

B210 銅単結晶上への銅電着（第7報）ポテンシオスタットによる低電位における析出形態
九大工　清山哲郎，°岡田元次

B211 水溶液からの電解析出による Ni-Fe 樹枝状晶について
都立大工 °尾形幹夫，田島　栄

（13.00～14.05）　永山政一

B212 ニッケル—亜鉛，ニッケル—鉄の同時析出
豊田中研　知久健夫，二宮　清
°難波吉生

B213 コバルト—ニッケル系合金電着

C　会　場

〔腐食・防食〕

（9.00～10.05）　松野武雄

C201 η-ヘキシルアミン類の金属に対する防食効果
慶大工　藤井晴一，°宮本健三

C202 有機系インヒビターの防食効果と分散性
慶大工　藤井晴一，°和田泰明

C203 アミン系インヒビターの活性水素（その3）
慶大工 °藤井晴一，田辺弘往
前田　浩

C204 カドミウムの腐食抑制剤に関する研究（第1報）カドミウムに対するキノリン誘導体の影響
青山学院大理工 °加藤紘子
田村祐一，早川保昌

（10.05～11.10）　藤井晴一

C205 亜鉛の腐食抑制剤に関する研究（第2報）亜鉛に対するオキシム類の効果　青山学院大理工
°河合重征，早川保昌

C206 アルカリ溶液中の Al の腐食に対するクロム酸イオンの効果
都立大工 °川野一忠，馬場宣良
田島　栄

C207 方鉛鉱の陽極皮膜と表面疎水性
東北大選研 °佐々木弘，山崎太郎

C208 NiO の溶解反応挙動からみた Ni 不働態化皮膜における欠陥の評価
阪大工 °米山　宏，田村英雄

〔製　錬〕

（11.10～12.00）　佐伯雄造

C209 ソウ電圧への銅電解液の影響
津山高専　長船忠夫

C210 LiF-AlF_3 系と Li_3AlF_6-Na_3AlF_6 系の密度と電導度について
東北大選研　高橋延治
°吉田保夫，松嶋知夫

C211 ジ（2-エチルヘキシル）リン酸によるユーロピウムの抽出
阪大工　松本　昭，°高辻和彦
平島克亨，塩川二朗

（13.00～13.50）　松嶋知夫

C212 溶媒抽出法への電子計算機の利用（第2報）ジ（2-エチルヘキシル）リン酸による高純度ランタンからのプラセオジムの除去
東工試　後藤藤太郎

C213 溶媒抽出法への電子計算機の利用（第3報）第4級アンモニウム塩によるイットリウムおよびエルビウムの向流抽出

A 会 場

〔有機電気化学〕

(13.35～14.40)　鈴木周一

A214 9,10-ジアミノアントラセン誘導体の電解還元
九大工 °植木宣博，入江 仁
中塩文行，坂井 渡

A215 写真におけるベンゼン置換体の酸化還元的挙動
富士写真足柄研 谷 忠昭

A216 白金メッキタングステン電極による酢酸塩溶液の陽極反応
阪府大工 °奥田亘宏，福本幸男
林 忠夫

A217 酢酸塩溶液の陽極反応と白金電極の表面状態
阪府大工 °福本幸男，奥田亘宏
若宮正行，林 忠夫

(14.40～15.45)　林 忠夫

A218 アクリルアミド，アクリル酸の非水溶媒中における陽極重合
京大工 吉沢四郎，福原紘一
岡山大工 °田里伊佐雄

A219 回転リングディスク電極によるアントラセン類のブロム化
広島大工 木原哲昭，横奥克日子
佐々木和夫，柴 晴雄

A220 芳香族化合物の陽極シアノ化
広島大工 °大石裕文，木谷 皓
佐々木和夫，柴 晴雄

A221 DMF 中におけるイオン－ジアノビクジンのポーラログラフ還元について 広島大工 飯田耕三，木谷 皓
佐々木和夫，柴 晴雄

B 会 場

(第1報) コバルト-ニッケル皮膜の組成
日本コロムビア 山梨 透
°伊藤文夫，楠瀬友也

B214 コバルト-ニッケル系合金電着(第2報) 素地の影響について
日本コロムビア °山梨 透
伊藤文夫，楠瀬友也

B215 アンモニア錯塩からの銅-ニッケル合金の電解析出について
京大工 °倉知三夫，隅山望洋

(14.05～15.10)　立木正泰

B216 重水素を用いるアルミニウムアノード酸化機構の研究
都立大工 馬場宣良，°今泉 栄

B217 シュウ酸添加硫酸溶液中における多孔質 Al アノード酸化皮膜の溶解挙動
北大工 °田村和利，高橋英明
山田 傑，永山政一

B218 アルミニウムのアノード酸化の初期における多孔性皮膜の生成過程
北大工 永山政一，田村和利
°高橋英明

B219 カルボン酸樹脂の電析
豊田中研 °伊神英逸，二宮 清

C 会 場

東工試 後藤藤太郎，明大工 辻本恵二

C214 アルミン酸ナトリウム溶液からのドーソナイトの生成について
東工大資源研 舟木好右衛門
佐伯雄造，°石島 格

〔電 池〕

(13.50～14.55)　久野武夫

C215 密閉型ニッケル・カドミウム電池の寿命劣化の問題点
京大工 °竹原善一郎，山崎正博
吉沢四郎

C216 単3型空気亜鉛電池
日立マクセル 高橋治男
°内田澄夫，清水明夫

C217 亜鉛電着におけるインジウム酸の効果　日立マクセル 高橋治男
鈴木健文，°川上 章

C218 食塩溶液中におけるアルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的挙動　横浜国大工 °尾上秀夫
竹内高雄，松野武雄

(14.55～15.45)　竹原善一郎

C219 ニッケル－亜鉛電池の諸特性について（第2報）
古河電池 °加藤信弥，近藤泰彦

C220 炭酸カリウム水溶液中におけるカドミウム電極の反応機構の考察（その2）　日本電池 °大沢勝文
芳里 勝，長嶋健郎

C221 アルカリ水溶液中におけるコバルト電極の挙動　徳島大工 松井 弘
°村田知也，久野武夫，寺沢敏夫

第3日・5月29日（金）　9.00～16.00

A 会 場

〔有機電気化学〕

(9.00～9.50)　中塩文行

A301 クロロホルムを含む水溶液および氷酢酸中での酢酸塩の陽極反応
東工大工 °永森弘之，関根太郎

A302 コルベ二量化反応の検討
東工大工 °千田恭一，関根太郎

A303 二酸化鉛 および 1-ペンテンの電解酸化
東工大工 °宮下勝次，関根太郎

(9.50～10.55)　大戸敬二郎

A304 フェナジン類のポーラログラフィー
日本女子大 °中村節子，前嶋 南

A305 メタノールの電解挙動
阪大工 °岩倉千秋，林 隆俊
吉川彰一，田村英雄

A306 安息香酸の電解酸化
阪工大 °木村和夫，岩倉千秋
松田好晴，田村英雄

B 会 場

〔電着・表面処理〕

(9.00～9.50)　乾 忠孝

B301 超音波作用による水溶液からの金属の析出　海上電機 白石 武

B302 ジメチルスルホキシド浴中でのチタンのアノード酸化
信州大工 °西山東洋雄，丹羽孝夫
宮川文雄，小島林平

B303 ジメチルスルホキシド浴中でのアルミニウムのアノード酸化
信州大工 °西山東洋雄
井口 明，小島林平

(9.50～10.40)　沖中 浴

B304 亜鉛の電析における有機添加剤の効果　大工試 °樋口俊一，三宅義造

B305 酸性硫酸銅溶液およびエチレンジアミン銅錯体溶液からの銅電析の機構と電析物の比較
九工大 °細川邦典，乾 忠孝

C 会 場

〔電 池〕

(9.00～9.50)　平井竹次

C301 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 °竹村英昭，高岸 仁
山下正通，窪川真男

C302 $AlCl_3$-NaCl 浴による Al-Cl_2 電池の基礎的研究
東大工 °川名明夫，増川重彦
向坊 隆

C303 海水に溶存する酸素を利用する海水電池
湯浅電池 小林良男，松野四郎

(9.50～10.55)　窪川真男

C304 CeO_2-Ln_2O_3 系固溶体の導電性について（第2報）
日立中研 °工藤徹一，槙 良之

C305 鉛蓄電池活物質の反応進行過程
豊田中研 知久健夫，°二宮 清

A　会　場

A307 ピリジルカルビノール類の電解還元
東工大工 °野中　勉，天川東作
大戸敬二郎
(10.55～12.00)　田村英雄

A308 繊維性蛋白質の電気化学的成形に関する研究(Ⅲ)電着成形フィルムの性質　東工大資源研　水口　純
軽部征夫，°金子　隆

A309 繊維性蛋白質の電気化学的成形に関する研究(Ⅳ)電着に及ぼす各種添加物の影響
東工大資源研 °軽部征夫
水口　純，鈴木周一

A310 各種電極のプロピオン酸-プロピオン酸塩水溶液における微分容量
東理大理工 °関根　功，中倉幸雄

A311 メタノール酸化反応における白金板の触媒作用
九大工 °横山　巌，坂井　渡
中塩文行，入江　仁

〔電　気　分　析〕
(13.00～13.20)　後藤田正夫

A312 固体電極ポルタメトリーの解析のための非整数階微積分素子
京大工　一瀬光之尉，°永柳　衍
小島次雄

〔放電化学・放射線化学〕
(13.20～14.25)　一瀬光之尉

A313 ポリブタジエン・モノマー混合物の電子線硬化（Ⅰ）予備的検討
原研　後藤田正夫，東亜ペイント
°安里郁夫，竹内　保

A314 射線による木材とポリマーの複合（第5報）放射線重合によるポリ塩化ビニリデン共重合体の熱安定性と難燃性
原研　後藤田正夫
山陽パルプ °竹下　登

A315 フタール酸ジアリルプレポリマー・モノマー混合物の放射線硬化（Ⅲ）電子線による木材とポリマーの複合　原研 °後藤田正夫
大阪ソーダ　横山賢治
同志社大工　豊西重和

A316 チタン（Ⅳ）シュウ酸錯体の光分解　阪大工　松本　昭，°平田和彦
塩川二朗

〔エレクトロニクス・電気材料〕
(14.25～15.15)　高木克己

A317 チオ尿素で沈殿させた硫化亜鉛の発光　静岡大電子研　中野栄一

A318 ポリメチルメタクリレートの電子

B　会　場

京大工　竹原善一郎，吉沢四郎

B306 エチレンジアミン銅錯体溶液からの銅の電析機構
九工大 °細川邦典，乾　忠孝
京大工　竹原善一郎，吉沢四郎
(10.40～11.30)　小島林平

B307 無電解メッキの反応機構について
Bell Telephone　沖中　裕

B308 クロム酸のカソード還元時に生成するクロミック・クロメート皮膜の量について
北大工 °泉谷雅清，永山政一

B309 クロム酸溶液の陰極充電曲線の解析　阪府大工 °木村　肇，林　忠夫

〔工　業　電　解〕
(11.30～12.00)　小寺嘉秀

B310 電析二酸化鉛結晶構造に及ぼす電着条件の影響
東工大工 °小倉弘幸，関根太郎

B311 食塩電解用貴金属被覆チタン電極（DSA）の電解中の電位分布
横浜国大工 °高橋正雄，高橋脩二

(13.00～14.05)　日根文男

B312 炭素電極におけるフッ素発生反応に及ぼす LiF と H_2O の効果
京大工 °中山秀透，田坂明政
渡辺信淳

B313 トリエチルアミンの電解フッ素化反応　京大工 °張　泰雄，渡辺信淳

B314 低温法によるニッケル陽極上での尿素の電解フッ素化
京大工 °張　泰雄，渡辺信淳

B315 食塩電解における黒鉛陽極の研究
徳山曹達 °松浦俊二，藻谷研介
東　敬一
(14.05～15.10)　佐藤　誠

B316 隔膜法食塩電解槽の computer simulation
R.B. MACMULLIN ASSOCIATES R.B. MacMullin

B317 水銀法電解槽の陰極反応に対する不純物の影響（Ⅰ）H型槽による観察　名工大 °日根文男，保田昌樹
義芳化学　王　暉　典

B318 水銀法電解槽の陰極反応に対する不純物の影響（Ⅱ）potential transient 法による観測
名工大　日根文男
京大工 °山川宏二

B319 二酸化マンガンの電解合成に関する研究不均化反応による MnO_2 の生成
福井大工 °加納源太郎，山田輝夫
(15.10～16.00)　加納源太郎

C　会　場

小島明彦

C306 有限拡散模型による電池容量に関する経験式の検討
岡山大工 °平井竹次，高橋克明

C307 小型密閉鉛蓄電池に関する研究
新神戸電機 °早川他翔美，碇真一
浜室直司，荒木武彦
(10.55～12.00)　山下正通

C308 全密閉型据置鉛蓄電池の開発研究（第1報）
古河電池 °大川義夫，酒井　茂

C309 加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（第7報）陽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

C310 酸化マンガンを触媒とする空気電極の研究　東大工 °岩本和敏
東京高専　平田房雄
東大工　増川重彦，笛木和雄

C311 ケミカル二酸化マンガンの物理化学的性質とその応用
日本重化学　田辺伊佐雄
水牧勝美，°本多次徳

(13.00～14.05)　松野四郎

C312 低級酸化マンガンの活性化について　鹿児島大工 °千野光貞

C313 液透過型多孔性炭素電極を用いたRedox型燃料電池のカソード分極
大工試 °芦村進一，三宅義造

C314 多孔質炭素電極に関する研究（第6報）
福井大工　加納源太郎，°堀田紀好

C315 液体燃料電池用燃料に関する研究（3）　三洋電機中研 °池田宏之助
古川修弘
(14.05～15.10)　山下大二郎

C316 白金上の電解液薄膜における酸素のカソード反応（その5）
同志社大工 °渡壁雄一，本田直二郎
山下正通，窪川真男

C317 メチレンブルー還元剤系の光電池カソードへの導入
横浜国大工 °神谷信行，高橋正雄

C318 白金-ルテニウム-パラジウム合金電極のメタノール酸化能
山梨大工 °渡辺政広，鈴木　喬
本尾　哲

C319 メタノールのアノード酸化におけるチタンラネー白金電極の触媒特性
山梨大工 °長谷川忠弘，鈴　木喬
本尾　哲
(15.10～16.00)　千野光貞

C320 Ni-Co系電極上でのヒドラジンの陽極酸化反応

A　会　場	B　会　場	C　会　場
ビーム特性 東芝総研 °猪股末吉，土屋宜司 A319 インジウム-ヨウ素系気相反応について 山梨大工　国谷保雄，°小林知之 (15.15～16.00)　塩川二朗 A320 硫化カドミウムの相変態 静岡大電子研　高木克己 °松本晃一 A321 厚膜コンデンサ用結晶化ガラス誘電体 東京電器 °岩上雅一，石川朝邦 A322 種々の付活剤で付活したホウ酸リチウムの熱発光 東工試　小寺嘉秀 °関根忠雄	B320 インピーダンス測定による二酸化マンガンの電析反応 山形大工　佐藤　誠，松木健三 菅原陸郎，°大沼三代司 B321 アセトニトリルの電解フッ素化反応　京大工 °須原　豊，張 泰 雄 渡辺信淳 B322 $AlCl_3$-NaCl 浴からの粉末アルミニウムの電解採取 東大工 °山本富治雄，増川重彦 向坊　隆	阪府大工 °林　忠夫，井口　博 C321 非水溶媒中におけるリチウムのアノード反応ならびに二，三の有機物質のカソード反応 阪大工　井上敬之，°米山　宏 松田好晴，田村英雄 C322 水素溶解型電極に関する検討 三菱電機中研　松岡宏昌 °前田満雄

☆ 学術講演会座長 ☆

（敬称略）

第1日・5月27日（水）			
講演番号	A会場	B会場	C会場
101 102 103 104	喜多　英明 （9.15〜10.05）	柳ヶ瀬　勉 （9.00〜10.05）	石川　達雄 （9.15〜10.20）
105 106 107 108	青柳　茂 （10.05〜11.10）	桐原　朝夫 （10.05〜11.10）	菊池　実 （10.20〜11.10）
109 110 111	長浦　茂男 （11.10〜12.00）	谷内研太郎 （11.10〜12.00）	諸住　高 （11.10〜12.00）
112 113 114	吉田　忠 （13.00〜13.50）	吉田　哲郎 （13.00〜13.50）	緑川　林造 （13.00〜13.50）
115 116 117 118	本尾　哲 （13.50〜14.55）	渡辺　信淳 （13.50〜14.40） 友成　忠雄 （14.40〜15.30）	伊藤　要 （13.50〜14.40）
119 120 121 122	中田　和夫 （14.55〜16.00）		釣　三郎 （14.40〜15.45）

第２日・５月２８日（木）			
講演番号	A 会場	B 会場	C 会場
201 202 203 204	吉沢　四郎 （9.00〜10.05）	倉知　三夫 （9.00〜10.05）	松野　武雄 （9.00〜10.05）
205 206 207 208	佐々木和夫 （10.05〜11.10）	清山　哲郎 （10.05〜11.10）	藤井　晴一 （10.05〜11.10）
209 210 211	外島　忍 （11.10〜12.00）	二宮　清 （11.10〜12.00）	佐伯　雄造 （11.10〜12.00）
212 213	田島　栄 （13.00〜13.35）	永山　政一 （13.00〜14.05）	松嶋　知夫 （13.00〜13.50）
214 215 216 217	鈴木　周一 （13.35〜14.40）	立木　正泰 （14.05〜15.10）	久野　武夫 （13.50〜14.55）
218 219 220 221	林　忠夫 （14.40〜15.45）		竹原善一郎 （14.55〜15.45）

第３日・５月２９日（金）			
講演番号	A 会場	B 会場	C 会場
301 302 303	中塩　文行 （9.00～9.50）	乾　忠孝 （9.00～9.50）	平井　竹次 （9.00～9.50）
304 305 306 307	大戸敬二郎 （9.50～10.55）	沖中　裕 （9.50～10.40）	窪川　真男 （9.50～10.55）
308 309 310 311	田村　英雄 （10.55～12.00）	小島　林平 （10.40～11.30） 小寺　嘉秀 （11.30～12.00）	山下　正通 （10.55～12.00）
312	後藤田正夫 （13.00～13.20）		
313 314 315 316	一瀬光之尉 （13.20～14.25）	日根　文男 （13.00～14.05）	松野　四郎 （13.00～14.05）
317 318 319	高木　克己 （14.25～15.15）	佐藤　誠 （14.05～15.10）	山下大二郎 （14.05～15.10）
320 321 322	塩川　二朗 （15.15～16.00）	加納源太郎 （15.10～16.00）	千野　光貞 （15.10～16.00）

☆ 学術講演発表者 ☆

（敬称略）

相沢益男	A213
青海　隆	C110
青柳　茂	A101
	A102
明石和夫	B201
秋山明嵐	C116
芦村進一	C313
足立吟也	B118
東　敬一	B315
天川東作	A307
荒木武彦	C307
飯田耕三	A221
伊神英逸	B219
碇　真一	C307
井口　博	C320
井口　明	B303
井関　進	A105
	A106
	A107
井関道夫	B103
	B114
井上敬之	C321
伊藤　要	C119
伊藤伍郎	C120
伊藤卓爾	B101
伊藤文夫	B213
	B214
池田宏之助	C315
池谷秀夫	A113
石川達雄	B107
	B108
石川達雄	C115
石川朝邦	A321
石島　格	C214
石田祥二	B106
石塚隆一	B201
石橋俊則	B209
乾　忠孝	B305
	B306
岩上雅一	A321
岩倉千秋	A109
	A305
	A306
岩原弘育	A209
岩堀　徹	C105
岩本和敏	C310
泉谷雅清	B308
猪股末吉	A318
入江　仁	A214
	A311
今泉　栄	B216
今永広人	B110
一瀬光之尉	A312
	B104
E.B.Yeager	A116
	A117
上田誠二	A119
上野康定	B207
植木宣博	A214
植田健二	C114
内田　勇	A203
	A204
内田澄夫	C216
江上一郎	B201
大石裕文	A220
大川義夫	C308
大川寿久	C117
大沢勝文	C220
大谷正康	B112
大戸敬二郎	A307
大野　卓	B116
大橋弘士	C121
	C122
大沼三代司	B320
小川直明	B115
小倉弘幸	B310
小野雅之	B117
岡崎妙子	B102
岡田元次	B209
	B210
沖中　裕	B307
長船忠夫	C209
尾形幹夫	B211
尾上秀夫	C218
奥田亘宏	A216
	A217
奥山　優	C102
	C103
加藤信弥	C219
加藤紘子	C204
加納源太郎	B319
	C314
金谷泰宏	B105
金子　隆	A308
嘉村祐一	C204

軽部征夫	A309
	A308
川野一忠	C206
川上章	C217
川名明夫	C302
川淵勝弘	C112
河合重征	C205
神崎愷	A102
神谷信行	C317
木村和夫	A306
木村紀美	A212
木村肇	B309
木原哲昭	A219
木谷皓	A220
	A221
北村孝雄	B104
北村義治	C113
桐原朝夫	B103
	B111
	B114
岸富也	C105
	C106
喜多英明	A110
	A111
菊池実	B205
	C117
清野和夫	A110
工藤徹一	C304
工藤赳夫	B206
国谷保雄	A319
楠瀬友也	B213
	B214
草野裕	C106
草川洸治	B207
倉知三夫	B206
	B215
窪川真男	C301
	C316
栗栖孝雄	A111
小池俊二	B108
小駒益弘	A101
小島明彦	C305
小島次雄	A312
	B104
小島林平	B302
	B303
小谷博	B118
小寺嘉秀	A322
小寺琢朗	A110
小林知之	A319
小林良男	C303
小林基宏	C101
小林豊治	C120
小林正治	C117
小村照寿	B110
近藤信一	C119
近藤泰彦	C219
後藤藤太郎	C212
	C213
後藤田正夫	A313
	A314
	A315
佐伯雄造	B116
	C214
佐々木英次	C109
佐々木和夫	A219
	A220
	A221
佐々木弘	C207
佐々木英夫	A108
	A118
佐治孝	C116
佐治哲夫	A101
佐藤忠夫	B108
佐藤誠	B320
酒井茂	C308
榊博和	C116
斉藤洪	C113
坂井渡	A214
	A311
塩川二朗	A316
	B118
	C211
紫晴雄	A219
	A220
	A221
島尾輝男	B208
清水明夫	C216
白石武	B301
白戸義章	B202
	B203
	B204
白水司	C120
杉山幸三	B119
	B120
杉之原幸夫	B109
鈴木憲一	A204
鈴木紹夫	C113
鈴木周一	A309
鈴木喬	A120
	C318
	C319

鈴木　正	B102
鈴木健文	C217
鈴木敏夫	C112
鈴木喜博	B119
鈴木　豊	A210
	A211
菅原陸郎	B320
須原　豊	B321
隅山望洋	B215
清山哲郎	B209
	B210
関根太郎	A301
	A302
	A303
	B310
関根忠雄	A322
関根　功	A310
世良田勝彦	B112
千田恭一	A302
田坂明政	B312
田島　栄	A201
	B211
	C206
田辺伊佐雄	C311
田辺弘住	C203
田村和利	B217
	B218
田村英雄	A109
	A206
	A305
	A306
	C208
	C321
田里伊佐雄	A218
高木克己	A320
高岸　仁	C301
高辻和彦	C211
高橋克明	C306
高橋武彦	A207
	A208
	A209
	A210
	A211
	B119
	B120
高橋延治	C210
高橋正昭	A213
高橋正雄	A119
	B106
	B311
	C101
	C317
高橋治男	C216
	C217
高橋英明	B217
	B218
高橋脩二	B311
高村　勉	A115
	A116
	A117
高村喜代子	A116
	A117
竹内高雄	C218
竹内　保	A313
竹下哲生	A121
竹下　登	A314
竹原善一郎	B305
	B306
竹原善一郎	C215
竹村英昭	C301
谷　忠昭	A215
谷内研太郎	B113
千野光貞	C312
知久健夫	B212
	C305
張　泰雄	B313
	B314
	B321
土屋宣司	A318
立木正泰	B207
筒井　久	A114
辻本恵二	C213
寺沢敏夫	C221
外島　忍	A108
	A118
	A203
	A204
	A212
友成忠雄	A112
	B115
樹野秀夫	C109
徳田昌則	B112
豊西重和	A315
中川一兵	B111
中倉幸雄	A310
中里晴彦	C108
中塩文行	A214
	A311
中野栄一	A317
中田和夫	A114
中根勝宏	C119
中村節子	A304

中山秀俊	B312
永井　隆	C105
	C106
永田保文	A209
永田正樹	C122
永森弘之	A301
永山政一	B217
	B218
	B308
永柳　衍	A312
長浦茂男	A105
	A106
長尾繁雄	A212
長崎久爾	C102
	C103
	C104
長嶋健郎	C220
難波吉生	B212
二宮　清	B212
	B219
	C305
仁加保幸雄	B105
仁木克己	A112
	B115
西山東洋雄	B302
	B303
丹羽孝夫	B302
野口文雄	B205
野中　勉	A307
野村栄一	A208
野元成堯	A121
能登谷武紀	B107
芳賀　信	A212
橋本勇治	C106
長谷川忠弘	C319
浜室直司	C307
林　明夫	C110
林　隆俊	A305
林　忠夫	A216
	A217
	B208
	B309
	C107
	C110
	C320
早川保昌	A104
	C204
	C205
早川他琢美	C307
春山志郎	C102
	C103
	C104
馬場宣良	A201
	B216
	C206
平井竹次	C306
平島　碩	B117
平島克亨	C211
平田和彦	A316
平田一雄	A206
平田房雄	C310
日根文男	B317
	B318
樋口俊一	B304
久野武夫	C221
広原邦彦	C121
	C122
福原紘一	A218
福本幸男	A216
	A217
深山博行	C104
藤井晴一	C201
	C202
	C203
藤井哲雄	C120
藤井祿郎	A202
藤嶋　昭	A113
藤山千弥子	C122
古川直治	C107
	C110
古川修弘	C315
古橋昭子	A104
古谷修一	A122
笛木和雄	C310
舟木好右衛門	B116
	C214
星野芳夫	B101
細川邦典	B305
	B306
堀田紀好	C314
本田直二郎	C316
本多健一	A113
本多次徳	C311
本多正孝	A110
前嶋　南	A304
前田満雄	A205
	C322
前田　浩	C203
槇　良之	C304
鈎　三郎	C112
松井　弘	C221
松浦俊二	B315

松岡宏昌	A205
	C322
松木健三	B320
松本悟	B115
松崎禍子	B116
松嶋知夫	C210
松田五明	A121
	A122
松田好晴	A109
	A306
	C321
松野四郎	C303
松野武雄	C218
松本昭	A316
	C211
松本修	B202
	B203
	B204
松本晃一	A320
増川重彦	B322
	C302
	C310
R.B.Macmullin	B316
三国房子	A115
三田村孝	C117
三宅義造	B304
	C313
水木一成	A201
水牧勝美	C311
宮川文雄	B302
宮崎隆司	B202
宮下勝次	A303
宮本健三	C201
溝口准市	B109
緑川林造	B107
	B108
	C115
向坊隆	B322
	C302
村上敢次	A203
村田知也	C221
本尾哲	A120
	C318
	C319
森谷誠	C108
森本四郎	C115
諸住高	C108
	C122
	C121
藻谷研介	B315
山川宏二	B318
山崎太郎	C207
山崎正博	C215
山下大二郎	C309
山下正通	C301
	C316
山下寿生	A120
山田保	C119
山田輝夫	B319
山田傑	B217
山本治	A207
	A208
山本靖弥	A114
山本富治雄	B322
山本博信	C106
山本善史	C309
山本荘一郎	A109
山中広次	A204
山梨透	B213
	B214
矢沢照男	B205
柳ケ瀬勉	B109
安里郁夫	A313
保田昌樹	B317
横奥克日子	A219
横田範文	B105
横山賢治	A315
横山巌	A311
吉井徹	C114
吉岡修	A121
吉川彰一	A305
吉野好	B114
吉沢四郎	A218
	B105
	B305
	B306
	C215
吉田忠	A122
吉田哲郎	B117
吉田保夫	C210
吉田紀史	B118
米山宏	A206
	C208
	C321
芳里勝	C220
若宮正行	A217
和田泰明	C202
渡辺信淳	B105
	B110
	B312
	B313
	B314

渡辺信淳　B321		
渡辺政広　C318		
渡壁雄一　C316		
王　暉　典　B317		

中 止:A103

A101~112

A201~221

A301~322

A

A101 定電流ダブルパルス法の検討

東京工業大学工学部　小駒　益弘，青柳　茂，佐治　哲夫

目的　定電流二重パルス法による反応速度パラメータの測定はGerisher等により考案されMatsuda 等[1] によりさらに詳細に取扱われた。その後Sluyters[2]等は独特の装置を用いて，$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg$ 系の測定に対して誤差の検討を行ない，装置及び読取誤差を考慮すれば測定限界速度に関しては単一パルス法と何ら変る処がないと指摘し，さらに同系については交換電流値の誤差が50％ にも達するとしている。演者等は特性の優れた新しいブリッジ回路[3]を用いて同系の測定を行ない，本法の誤差が，より縮少され得る事を示すと共に，本法の測定限界速度を考察した。

方法　前述の装置を用い，支持電解質としては1M／1の$HClO_4$を被電解種としては2mM～0.25mM／1のHg_2^{2+} 水溶液を用いた。対極にはHg プールを指示極に15分／滴のDMEを吊下電極として使つた。

結果　表1に示した結果を比較すると，各報告者により，最大100％ の差が生じているが，その原因として次のような事が考えられる。

Ⅰ．(A)と(B)との差は主に(A)が二重層充電中の濃度分極項を考慮していない事によるもの。

Ⅱ．(B)と(C)との差は測定装置の過渡応答時間の差（(B)は1 μsec，(C)は0.4 μsec 以上）より生じたものであろう。定電流二重パルス法ではその点が重大な誤差の原因となる。

Ⅲ．(C)と(D)との差は主に装置の同相出力除去比の改善と，過渡応答時間の短縮（0.05 μsec）により生じたものと考えられる。また図1のプロットがt_1 の上昇に従い直線からはずれることはMatsuda 等の取扱にけるexp(　)・erf(　)項の展開[3]の一次近似が困難であることを示すもので，この傾向は式が示す如く反応速度定数が大になるにつれて著しくなる。結果および装置の検討からつぎのように推察される。i）本法による速度定数測定限界値は，上述の一次近似を用いる限り6～8cm／sec程度であろう。ii）全曲線を解析する方法および演者等の装置の使用により，数10cm／sec 程度まで測定可能となるであろう。

本装置が高い同相出力除却比を持つ事を利用し，比抵抗の高い非水溶媒中にHg_2^{2+} イオンを溶かした系の反応速度パラメータを得ることができた。

A101

(1) H.Matuda, S.Oka, P.Delahay, J.Amer.Chem.Soc. 81, 5077(1939).

(2) D.J.Kooijman, J.H.Sluyters, J.Electroanal.Chem. 13, 152 (1967).

(3) 小駒，青柳，中山，日化２３年会予稿集第２分冊p998.

表１　（Hg_2^{2+} 還元）

Co(mM/l)	I_0(mA/cm²)			
	(A) Gerisher	(B) Matsuda	(C) Sluyters	演　者
2.00	350	420	700	685
1.00	200	250	400	340
0.50	120	180	200	170
0.25		75	80	74

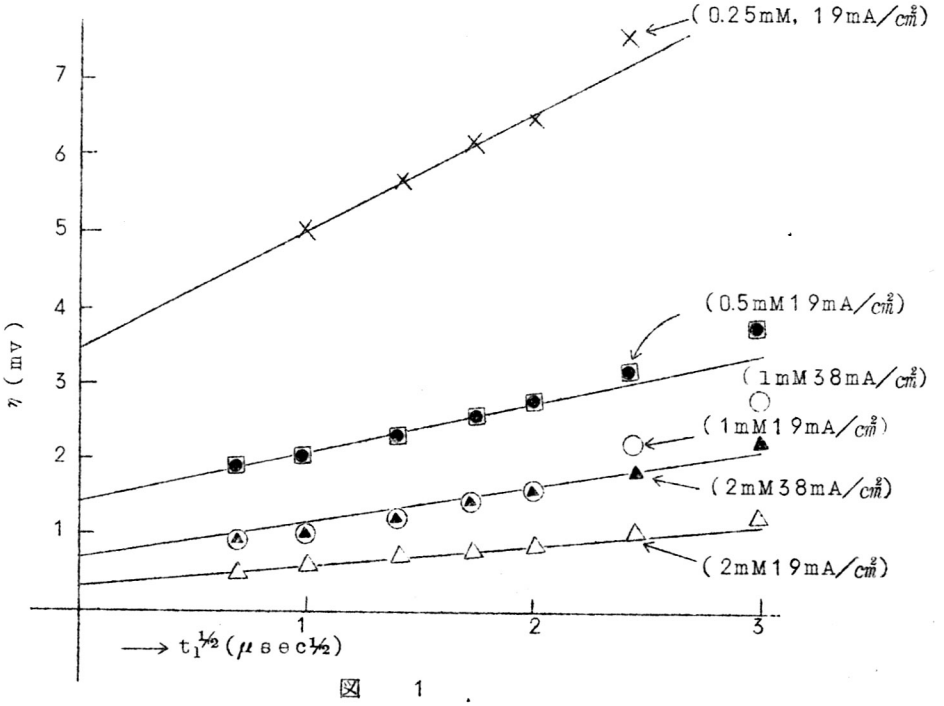


図　1

A102 溶媒和電子の電極反応

東京工業大学工学部　神崎　愷，青柳　茂

目的　ナトリウム，カリウム等のアルカリ金属を液体アンモニアに溶解させると溶媒中に比較的安定な溶媒和電子が生成し電気的に特異な性質を示すことは良く知られた事実である。この溶媒和電子に関してはすでに数多くの研究が報告されているが電極反応論的な見地から取扱つた報告は比較的少ない。本研究は液体アンモニアのように安定な溶媒和電子を作る溶媒中での溶媒和電子の電極からのSolvation，電極へのDepositionを電極反応論的に考察したものである。

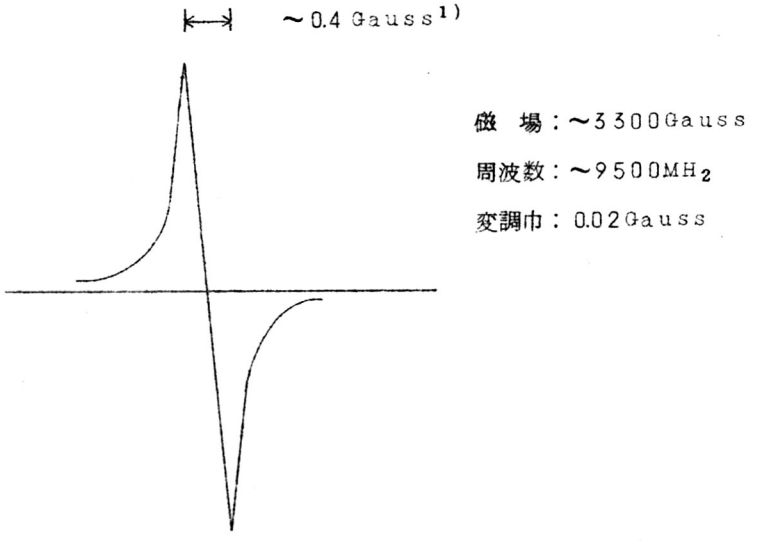
溶媒和電子は一般のアニオンラジカルのように電子が特定の分子に局在しておらず，数個の分子にわたつて，Smear outしていることが実験的に確かめられている。例えば図1のような溶媒和電子のESRスペクトルには超微細構造は見られず，分子間の電子の交換によるexchange narrowingを起して巾の極めて狭い一本のスペクトルとなり，g値も自由電子に近い。（ΔH_{MS} = 0.4 gauss，g = 2.002[1]）このように電子が非局在化している溶媒和電子に電極反応を行なわせれば極めて大きい速度定数をもつことが予想される。このことは芳香属炭化水素のような分子内に非局在結合をもつ物質とそのイオンラジカルとの電気化学反応速度定数が他の物質に較べて大きい（k_S = 1～10 $cm \cdot sec^{-1}$）ことからも予想されることであり，溶媒和電子に関しても同様なことを確認することが本研究の主たる目的である。

方法　溶媒としては常温で液体であり，溶媒和電子の半減期が数10分から数時間におよぶHexamethyl phosphor tri-amid（HMPA）を用い，溶媒和電子の生成は金属ナトリウムの溶解および電解還元の両方を用いた。溶媒の脱水，脱気はCaH_2を用い，真空系（$\leq 10^{-5}$ torr.）で行なつた。測定上必要な場合には窒素置換も併用した。電極としては白金を用い，参照電極は必要な場合を除き〔$l_{metal}/l_{solvated}$〕電極を用いた。電極における特性の測定には非定常ポーラログラフ，定電位パルス法，定電流パルス法を用いた。

結果　電位測定の結果溶媒和電子（0.01 mol/l）の電極電位は約−3.28V（v.s. Ag/AgClO_4（0.02N））であつた。図2は金属ナトリウムのみを溶解したときの分極特性であり溶媒和電子の電着の飽和電流が見られる。図3は支持塩としてLiCl（0.1 mol/l）を用いたときのポーラログラムであり，$E_{i=0}$とE_{imax}との差（約30mV）からこの溶媒和電子の電着はボー

ラログラフ的に可逆であり，かなり大きい速度定数をもつことが明らかとなつた。

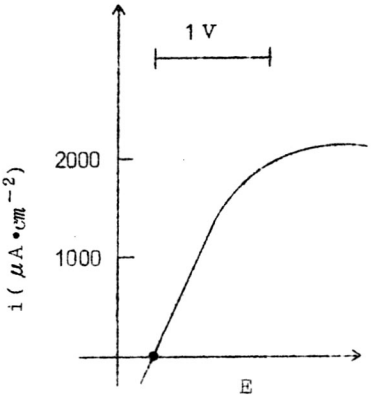
(1) G.Fraenkel, S.H.Ellis, and D.T.Dix, J.Am.Chem.Soc., 87, 1406(1965).



ESR Spectrum of Solvated Electron in HMPA

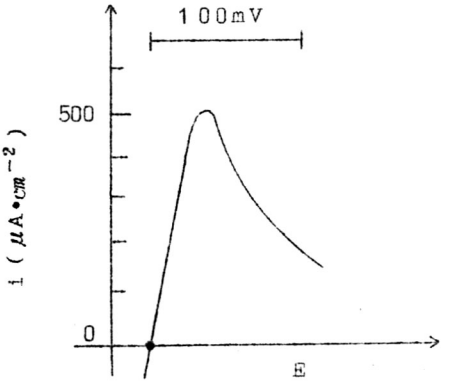
図 1

走査速度　1 V/min



〔e⁻〕≒ 0.05mol/l

走査速度　10V/min



〔e⁻〕≒ 0.01mol/l

Anodic Polarogram of Solvated Electron on Platinum Electrode in HMPA

図　2　　図　3

A104　DMF中の無水塩化ニッケルの溶存状態

青山学院大学理工学部　古橋　昭子，早川　保昌

(1)　N，N′-dimethylformamide(DMF)は強いdonnor solvent で，この中に金属塩を溶解すると溶媒分子と結合した種々の化学種を生成する。DMF 中の無水塩化ニッケルは常温では塩素およびDMF を結合した八面体を形成するが，高温では結合している塩素を順次放して四面体へと移行する。このことはサーモクロミズムとしてスペクトルによる研究がなされているが，この変化を明確にするため熱量計と直流ポーラログラフイーによる測定を行ない，スペクトルと併せて考察を行なつた。

(2)　実験の温度範囲はすべて25℃～60℃とした。スペクトルはセル内の温度をサーミスター温度計で正確に調整した。ポーラログラフイー測定はシリコンオイルのバスにセル全体をつけ，DMFを含む塩橋によりつないだ飽和甘汞電極に対して行なつた。熱量測定は温度平衡とした溶媒中にアンプル中の溶質をとかしこんで発生（又は吸収）する熱量を測定した。

また参照物質として$Ni(ClO_4)_2 6DMF$を合成して$NiCl_2$とすべて同様の測定を行なつた。

(3)　$NiCl_2$-DMFのスペクトルは23800cm^{-1}に八面体の$[Ni(DMF)_4Cl_2]$や$[Ni(DMF)_6]^{2+}$による吸収と16100cm^{-1}を中心に15400，8050cm^{-1}に四面体$[Ni(DMF)Cl_3]^-$や$[Ni(DMF)_3Cl]^+$による吸収を示し，温度の上昇と共に23800cm^{-1}の吸収は減少し，四面体形の存在を示す16100cm^{-1}が増加する。またポーラログラフ測定による平波電位と温度との関係は図に示すように$Ni(ClO_4)_2 6DMF$のそれと45℃付近で交わる。$Ni(ClO_4)_2 6DMF$—DMFでは八面体のまゝでありサーモクロミズムを示さないことも併せ考えると45℃付近を境として$NiCl_2$—DMF系では溶存化学種が八面体→四面体へて大きく移行していることがわかる。また熱量測定の結果では$NiCl_2$—DMF　系では40℃付近まではその発熱量は8～9 kcal/molなのに対してそれ以上の温度では発熱量が急激に減少する。また$Ni(ClO_4)_2 6DMF$-DMF系では常に吸熱である。このことからも45℃付近での化学種の変化が推測される。

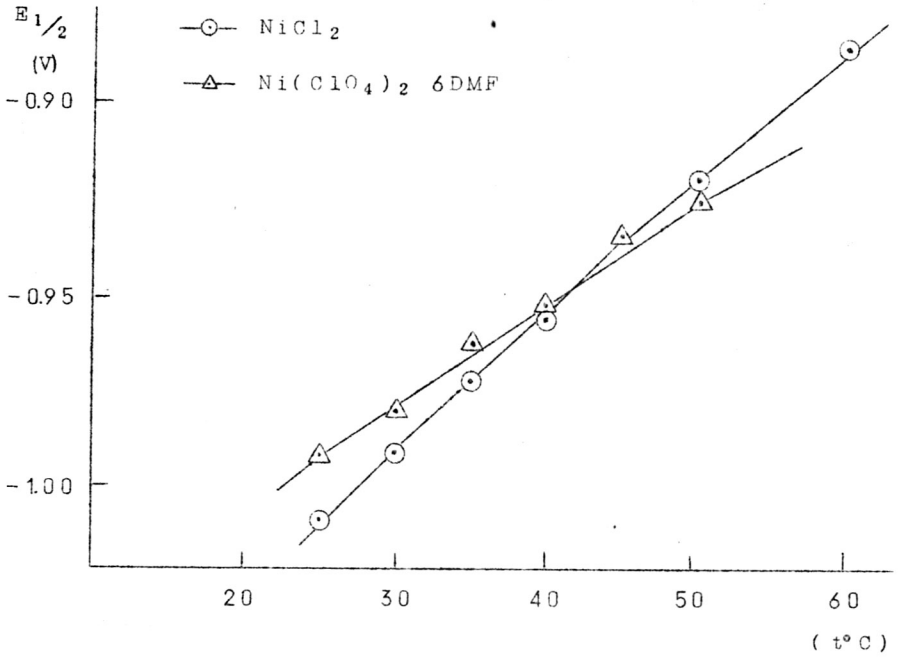


図　1

A105

A105　Ni／H_2SO_4系における過不働態の速度論的研究Ⅱ（電流ステップ法による解析）

大阪市立大学工学部　井関　進，長浦　茂男

目的　様々の興味深い電極反応現象を示すNi／H_2SO_4系の過不働態域での挙動に焦点をあて，その挙動と機構を明らかにし，あわせて，この系を一材料として，各種反応速度測定法〔定常法，電位（電流）スイープ法，電位（電流）ステップ法，インピーダンス法　etc〕相互間の理論的・実験的対応を検討することを目的とした。

方法　電気ニッケル（99.99%）を樹脂に埋め込み，約0.1 cm^2をすり出したものを電極に，和光SSG硫酸より製した0.1N，1.0N，6Nの硫酸水溶液を電解液とした。ポテンシオスタット，各種波形発生器（三角波，矩形波，階段波）等により，E～i，E～t曲線を得て，解析に供した。

結果　非常におそい（1V／20分）ポテンシャルスイープ法で得たi～E曲線は6N硫酸中の場合，大略次の電位領域に区分される。すなわち，～−0.35V（v.s.S.C.E）水素発生，−0.35～+0.15Vニッケル溶出，0.15～1.0V　不働態，1.0～1.6V第二のNi溶出，1.60～1.70V　第二の不働態，1.70V～酸素発生である。第二Ni溶出域に電流i_1で分極しておき電流ステップでi_2（$>i_1$）まで変化させると，1N硫酸中では図1－aのごとき電位の減衰振動を起し，i_2を大きくすると持続振動を示す。6N硫酸中ではi_2が小さいときは図1－aのごとくであるが，i_2を増すと図1－bのごとく急速に過不働態電位に至り，一定時間（τ sec）とどまつて後，急降下し，その後減衰あるいは持続振動を示す。この電位振動は第二Ni溶出域においてはNi溶出の傾向とこれを抑える第二不働態化の性質が共存し，ステップの際拮抗する結果生じると考えられる。同じ現象であると考えられる6N硫酸中での一時的不働態化時間τはi_2が大たる程長く，$1/(\tau-a)=-\alpha i_2+\beta$，（a，$\alpha$，$\beta$：正の定数）の実験式が成立する。不働態消滅過程のみを解析するため，まず大電流（i_1）で第二不働態化きせておき，小さい電流i_2までステップさせると図1－cのごとく，やはりτ sec の電位停滞が観測される。この場合$1/(\tau+a)=-\alpha i_2+\beta$が成立する。またこの不働態消滅過程の電位変化は$\Delta\eta=\Delta\eta_0 \exp(kt)$で示され，$\ln\Delta\eta_0$，$1/k$は$i_2$と直線関係をもつている。1N硫酸中での挙動は6Nの場合とやゝちがつているが，6Nの場合の実験式中の定数が特別の場

合として，統一的に把握できることがわかつた。

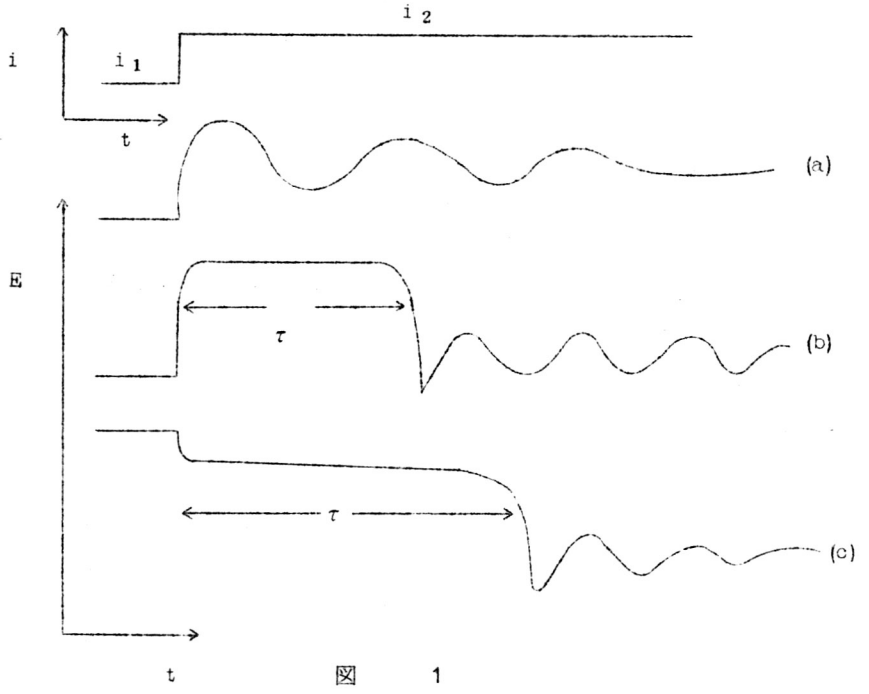


図　1

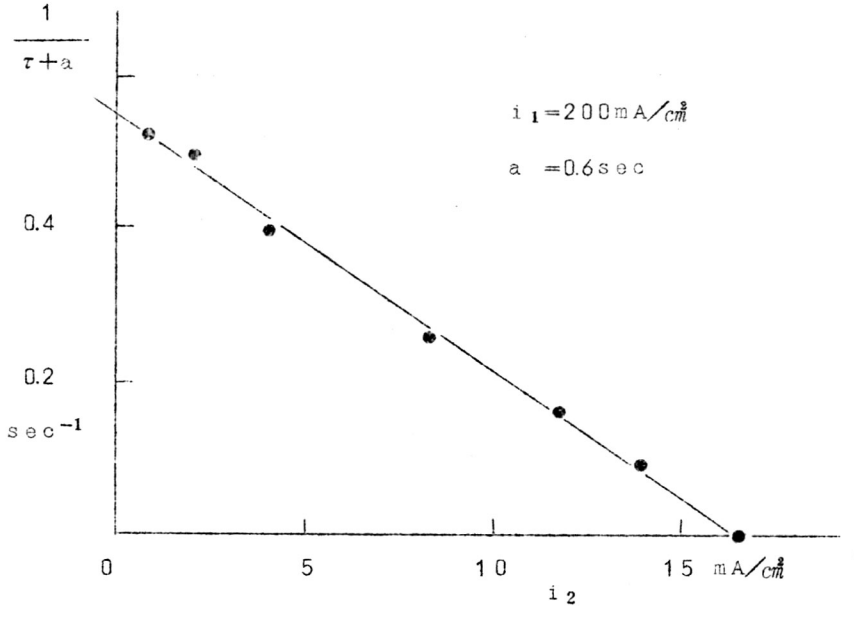


図　2

A106　Ni／N_2SO_4系における過不働態の速度論的研究Ⅲ 電位ステップ法，インピーダンス法による解析

大阪市立大学工学部　　井関　　進，長浦　茂男

目的・方法　目的および電極，電解液に関しては，Ⅱと同様である。E～i，i～t曲線は，ポテンシオスタットと各種波形発生器（三角波・矩形波，階段波，正弦波）を用いた測定により得た。インピーダンス測定は，10c／s～20kc／s はブリッジあるいは位相差計をもちいて行ない，数～0.001c／s についてはXYレコーダーをもちいたリサージュ法で行なつた。

結果　第二Ni溶出域で10数～数100mVの巾の電位ステップ（$E_1 \rightarrow E_2$）を与えi～t曲線を記録すると図1のごとき曲線を示す。比較的低い電位（E_1 vs S.C.E.）で上昇ステップを与えると，通常の電極反応によくみられるごとき指数関数的に減少する電流変化がみられる。（図1－a）。E_1が大きくなると電流は一旦極小を経て一定値に至る（図1－b，c）。E_1が大きい場合，その極小値は，E_1での定常電流値以下となり，一時的不働態現象を示している。図1－eはE_2値が第二不働態域に入つて定常的な不働態が生じる場合を示している。下降ステップの場合は上昇の場合と上下対称の曲線を描く。この領域で電位ステップの代りに正弦波微小電位を与え，その応答をインピーダンスとして測定したものを複素平面上にCole-Coleプロットして図2に示す。プロットは高周波領域では第一象限にある半円，低周波領域では全象限にわたる円形曲線よりなつている。このことより，この電位域の反応は，十分速い表面での反応と電位振動等に対応するおそい過程という少なくとも二つの過程を含むことがわかる。また，負性抵抗として，一時的不働化特性の存在を示している。

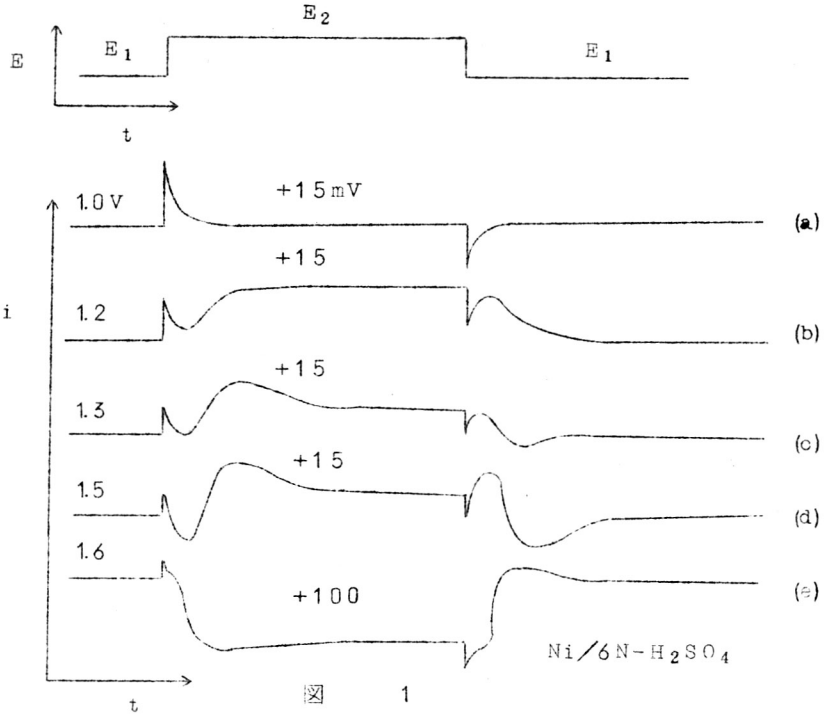

E
E1
E2
E1
t
i
1.0V
+15mV
(a)
1.2
+15
(b)
1.3
+15
(c)
1.5
+15
(d)
1.6
+100
(e)
Ni/6N-H2SO4
t

図　1

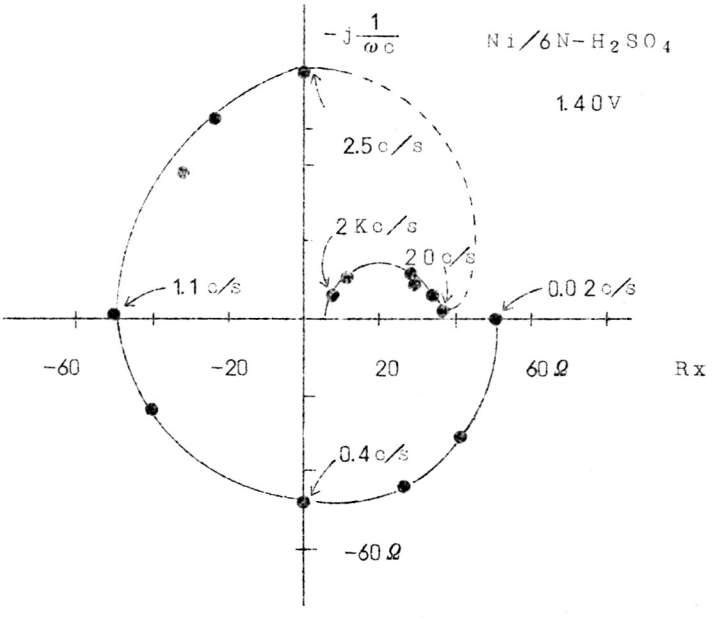

-j 1/ωc
Ni/6N-H2SO4
1.40V
2.5c/s
2Kc/s
20c/s
1.1c/s
0.02c/s
-60
-20
20
60Ω
Rx
0.4c/s
-60Ω

図　2

A107　放電および表面反応律速下のインピーダンス式について

大阪市立大学工学部　　井関　　進

目的　インピーダンス測定法によつて電極反応の解析をおこなう場合の理論的定量的取扱いの基礎とするためいくつかの反応律速モデルに対し，インピーダンス式を誘導し，その性質を検討することを目的とした。

方法　放電段としてA→B±ne，後続表面反応としてB→Cを考え，各々の反応速度が $i=K_{+}G(B)\exp\{\alpha nF\eta/RT\}$，$v=KF_{(B)}$ で表わされると仮定する。但し，G(B)，F(B)は中間体濃度Bの関数である。以上の関係とBに関する収支式 $dB/dt=i/nF-v$ を出発式として，正弦波入力 $i=i_{DC}+Ie^{j\omega t}$ に対する応答として $\eta_{DC}+\Delta\eta$，$B_{DC}+\Delta B$ を計算する。（添字DC：定常分極に対応する値，Δ：微小変化分）。この計算の際，本法の根本仮定である正弦波入力に対し，応答波形は同じ正弦波であつて，高調波成分を含まぬという点に合致するよう，式中の微小な高次項 $(\Delta B)^2$，$\Delta B\cdot\Delta\eta$ 等を無視して式を簡略化する。

結果　図1，2にF(B)，G(B)に適当な関数を仮定して求めたインピーダンス（$\Delta\eta/\Delta i$）の周波数効果の数例を複素平面上に表示した図形として示す。

但し，実測において電極反応インピーダンスと並列に結合する二重層容量（C_{dl}）の効果を考慮に入れた図形である。$K_{+}G(B)$ として，$K_{+}\bar{A}$（放電平衡，$\bar{A}$：Aの平衡濃度），$K_{+}(B_0-B)$（B_0：Bの最大存在可能量），$K_{+}B(B_0-B)$，$KF_{(B)}$ として ∞，K，KB，KB^2 $KB(B_0-B)$等を仮定して検討した約20例のモデルに関し，次の点が明らかとなつた。

① インピーダンスプロットの基本形はほとんど半円である。

② 負性抵抗や，inductiveな特性を示す反応が一段放電の反応にも存在する。

③ これらのインピーダンスプロットには，周波数の0～∞の変化に対し，複素平面の一象限内にとどまるもの，二象限にまたがるものがあるが，三象限以上にまたがるものはない。

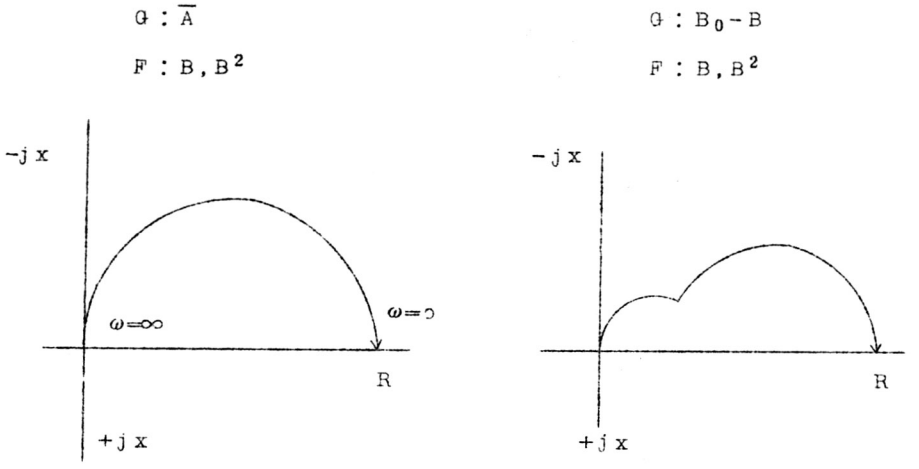
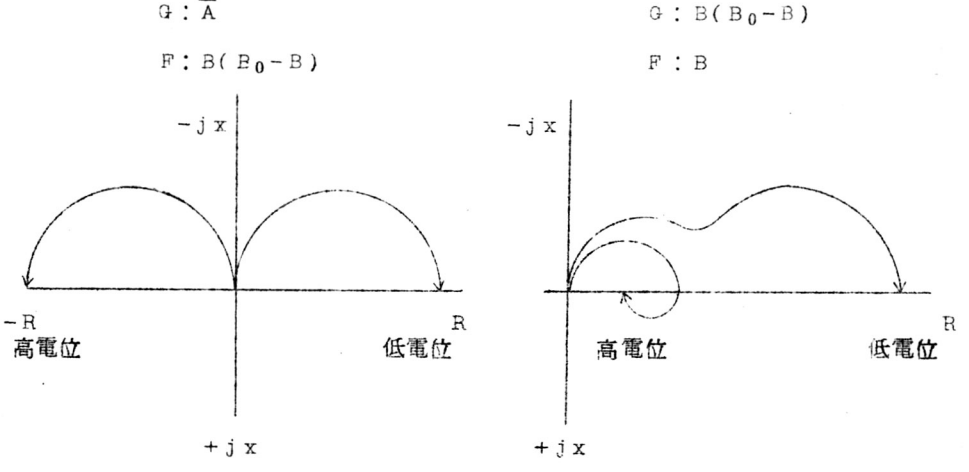

G : $\overline{A}$
F : B, B^2
−jx
ω=∞
ω=0
R
+jx
G : B_0−B
F : B, B^2
−jx
R
+jx

図　1


G : $\overline{A}$
F : B(B_0−B)
−jx
−R
高電位
R
低電位
+jx
G : B(B_0−B)
F : B
−jx
高電位
R
低電位
+jx

A108 界面インピーダンスの測定によるAg_2O形成のキネテイクスと電極表面状態の変化に関する研究

東北大学工学部　外島　忍，佐々木英夫

目的　銀／酸化銀系の反応は古くから蓄電池の１反応系として注目され，酸化物の形成や環元に関して多くの研究がなされて来た。しかし酸化物形成の過程は一般に分極中，表面状態が時々刻々変化していくため測定困難であり，まだ不明な点が多い。本研究ではこのような問題を解決するため分極中の界面インピーダンスの時間変化を追跡し，Ag_2O形成のキネテイクスと電極表面状態の変化について検討した。

方法　インピーダンスの測定には位相計を用い，これを定電流分極回路および定電位分極回路と組合わせた。[1)] 試験電極には銀線（ 0.5〜1mmφ ）および銀板を用い，アラルダイトでガラス管に封じ込み，測定前にシアン化銀メッキ浴でメッキをしてから用いた。測定は３回蒸留水を用いた１Ｎ水酸化カリウム溶液中，窒素雰囲気下で行つた。

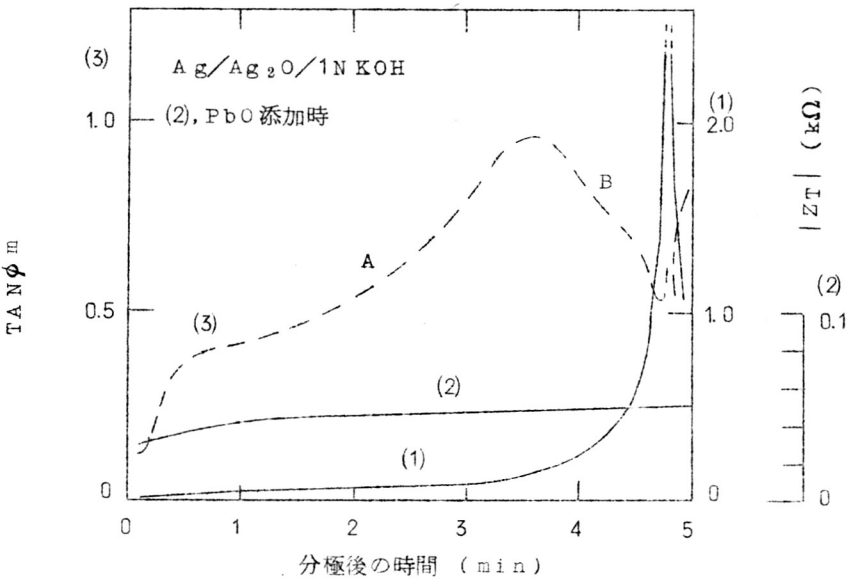
結果および考察　Ag_2O形成領域のＴＡＮφの挙動は比較的抵抗の小さい領域（ 図 1, Ａ ）と急激に抵抗の増加する領域（ 図 1, Ｂ ）の二つに区別される。Ａの領域では比較的多孔性の皮膜が形成されると考えられる。溶液に鉛イオンを微量添加（ 約５０〜１００ppm ）した場合にはインピーダンスは著しく減少し，上記Ａ，Ｂの二つの領域の差が不明になつた（ 図 1,(2) ）。この場合のインピーダンスのベクトルダイアグラムは図２のようになつた。これらの挙動を酸化皮膜中の銀イオンの拡散と表面での吸着水酸基との化学反応による酸化物成長のモデルに基いて検討した。

Ｂの領域では緻密な酸化物層が形成され，インピーダンスの大部分は酸化物皮膜によるものと考えられる。この領域での電位掃引下でのインピーダンスの測定結果では$1/C^2 \propto E$（ Ｃ，界面の容量，Ｅ，電位 ）なる関係が見い出され，半導体電極に見られる空乏層領域の挙動に類似する。

鉛イオンの添加は酸化皮膜の電子導伝性を良くすると考えられ，Ag_2O形成と並行して導伝性のよい酸化鉛が形成されるためであると考えられる。

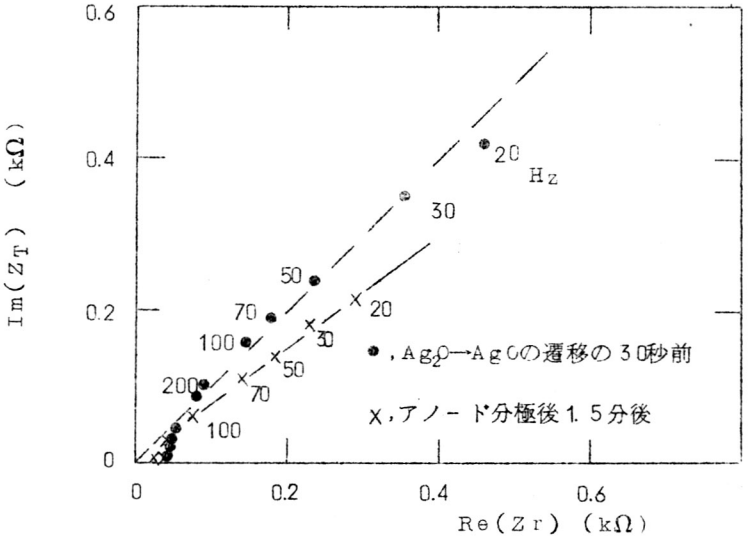
１）外島，佐々木，電化３６回大会講演要旨集，Ｃ221（１９６９）；外島，播間，佐々木，

ibid,C204(1969)



アノード分極下でのTANφm，|Z_T|の時間変化(1KHz)

図 1.



鉛イオン添加時のAg_2O形成領域のベクトルダイアグラム

図 2.

A109 三角波ボルタンメトリーによる鉄およびそのEDTA錯体のレドックス系における電極反応の解析

大阪大学工学部　田村　英雄，松田　好晴，岩倉　千秋，山本壮一郎

三角波ボルタンメトリーの速度論的な利用法については，Nichlson[1]らの計算によつて，導びかれているが，まだ，一般的に広く利用される手段には至つていない。

本研究では，古くから他の種々の方法により，様々の報告が出されている加水分解を含む，Fe(Ⅱ)／Fe(Ⅲ)及び，そのEDTA錯体のレドックス系を対象として，三角波ボルタンメトリーを用い，電極反応の解析を試みた。

本実験において使用した電解セルはビーカー型セルであつて，試験極，対極，照合電極にはそれぞれ，白金線（1mmφ×1.24cm），白金板（1cm×1cm），飽和甘汞電極を用いた。試薬はすべて市販特級品とし，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，EDTA・2Na塩，ならびにNa_2SO_4を用いて，試料溶液を調整した。またすべての測定は，N_2雰囲気中で行ない，三角波ボルタンメトリーはSingle—Sweep法を用いた。

その結果，Fe(Ⅱ)／Fe(Ⅲ)系に，0.5MNa_2SO_4が支持電解質として存在する場合，pH 1.1 付近ではFe^{2+}／Fe^{3+}のレドックス反応が観測され，このときの透過係数はα_+（酸化方向）$<\alpha_-$（環元方向），標準反応速度定数は$ks = 2.9\times10^{-3}$(cm／sec)或いはこれより多少大きな値をもつ。またpH2.1～3.2 ではFe^{2+}／$Fe(OH)^{2+}$のレドックス系に起因するとみなされる，反応速度の小さい電荷移動反応が観測され，$\alpha_+ > \alpha_-$であつた。

一方，Fe(Ⅱ)EDTA／Fe(Ⅲ)EDTA 系の場合，全体にFe(Ⅱ)／Fe(Ⅲ)系の場合よりも大きな反応速度をもつが，ここでもやはり加水分解した錯体の関与するとみなされる，反応速度の小さい電荷移動反応を観測した。

本研究ではさらに三角波ボルタングラムに及ぼす溶液内の化学平衡についても，電位ーpH図，或いは加水分解に関する他の報告と対応させて考察を試みた。

(1) R.S.Nicholson, I.Shain, Anal.Chem., 36, 706(1964).

A110　過酸化水素アルカリ水溶液の水銀電極による電極反応

北海道教育大学　本多　正孝
北海道大学触媒研究所　小寺　琢朗，喜多　英明，清野　和夫

目的　過酸化水素の電気化学的挙動は酸素電極反応との関連において興味深い。先に酸性H_2O_2溶液について研究を行なつたがその陽極反応は電極物質であるHgの酸化でありH$_2O_2$の酸化は認められなかつた[1]。本報はアルカリ性H_2O_2溶液におけるHg上の陽極及び陰極反応を調べそれらの反応機構ならびに系の静止電位の解明を目的としあわせて酸中の結果と比較する。

実験　(i) 溶液　H_2O_2+NaOH+Na_2SO_4の水溶液を用い，イオン強度＝1.5，pH=10〜13.5，[H_2O_2]=2〜20mMol／lである。　(ii) 電極　陰極反応に吊下げ電極，陽極反応に滴下電極を使用した。なお電極の表面積は約0.03cm^2である。　(iii) 方法　陰極反応は定電流パルス法，陽極反応はポーラログラフ法によつて調べ実験はN_2雰囲気，室温で行なつた。

結果　(1) 静止電位（V_r）。静止溶液において次の関係が認められた。$\partial V_r/\partial \log[H_2O_2]=0$，$\partial V_r/\partial pH=-55mV$。(2) Tafel線。陰極反応につき$i_c \propto [H_2O_2][OH^-]^Z \exp(-0.2FV/RT)$を得た。ここにZはpH<11.6で0，pH>11.6で−1.0であつた。一方陽極反応については$i_a \propto [H_2O_2][OH^-]^Z \exp(2.0FV/RT)$が得られ，ZはpH>12で1.0，pH<12で2.0であつた。Tafel線および一定電位における電流密度のpH依存性を図1.，図2.に示す。

考察　(1) 陰極反応。速度が[H_2O_2]に1次である事から反応は過酸化水素の環元である事またZのpH依存性は未解離のH_2O_2分子（pK_a=11.62）が環元されるとして説明され，律速段階は酸中と同様$H_2O_2+e \rightarrow HO_2^-$（または$OH(a)+OH^-$）であることが結論される。[2]
(2) 陽極反応。速度が[H_2O_2]に1次であることから反応は過酸化水素の酸化であること，またZのpH依存性は解離によつて生ずるHO_2^-イオンが酸化されるものとして説明される事が判つた。Tafel定数値をも考慮し次の反応機構を提出した。$HO_2^- \rightarrow HO_2(a)+e$，$OH^- \rightarrow OH(a)+e$，$HO_2(a) \overset{A}{\rightarrow} O_2+H_2O$。こゝにAは律速段階を示し，（a）は吸着状態を示す。
(3) 静止電位。熱力学的考察から実測のi_c，i_aはそれぞれ環元，酸化反応の一方向きの速

度$\vec{i}_c$，$\vec{i}_a$を表わしていることが判つた。したがつて静止電位は$i_c=i_a$で与へられ結果(2)に述べた速度式から$\partial V_r/\partial \log[H_2O_2]=0$，$\partial V_r/\partial pH=-54mV(25°C)$を得，実験結果を定量的に再現する。

1) M.Honda, T.Kodera and H.Kita, J.Res, Ins, Catalysis, 18(1970) in press。

2) V.S.Bagotskii and I.E.Yablakova, Zh, Fiz, Khim, 27, 1663 (1953)

図1　酸化環元反応のTafel線，pH=12.60，$[H_2O_2]$；①$2.0\times10^{-3}$，②$3.5\times10^{-3}$，③$5.3\times10^{-3}$，④$8.4\times10^{-3}$，⑤$1.4\times10^{-2}$，⑥$2.0\times10^{-2}$，⑦$2.9\times10^{-2}$mol/l

図2　酸化(V=0.05volt)，環元(V=−0.7volt)反応速度のpH依存性($[H_2O_2]=4\times10^{-3}$mol/l)。

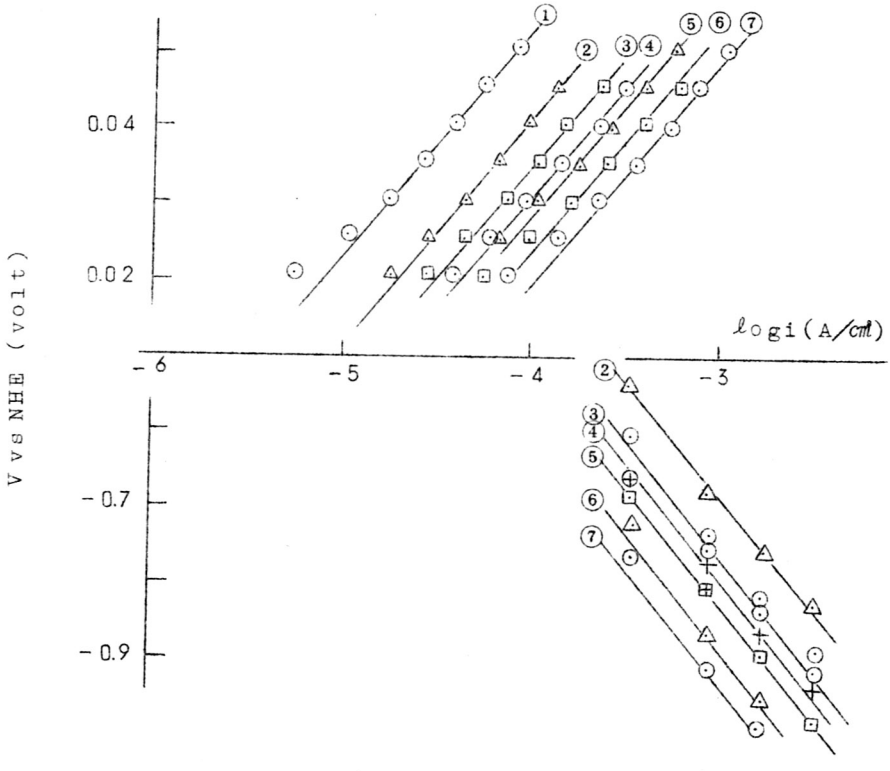


図　1.

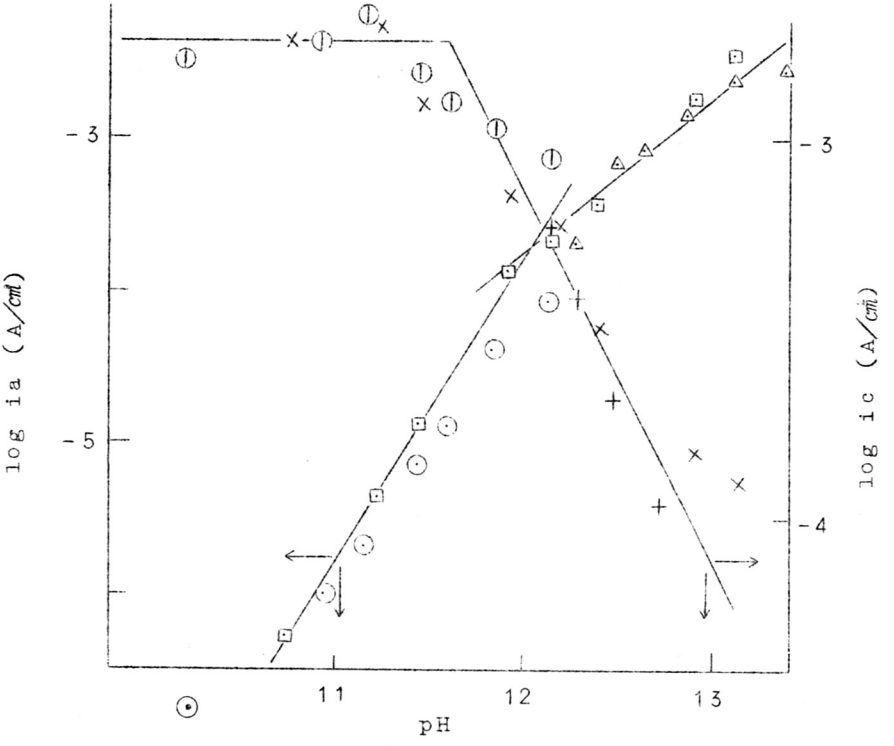


図 2.

A111 アルカリ性溶液中の水素電極反応 III 水銀陰極上のテトラメチルアンモニウムイオンの放電

北海道大学触媒研究所　栗栖 孝雄，喜多 英明

目的：水素電極反応に対する活性の原子番号による周期的変化[1]をアルカリ性溶液について確立するため，先にHg−NaOH 水溶液系で研究を行つた。[2]その結果水素電極反応の先行反応としてNa^+ の放電があり，V（volt，NHE）<−1.6V の電位でNa が蓄積し，Hg の活性決決定が困難であることを示した。今回は，Hg−$(CH_3)_4NOH$ 水溶液系について，より安定な$(CH_3)_4N^+$（TMA^+）イオンの電気化学的挙動を明らかにし，Hg の上記活性を実験的に決める事を目的とする。

実験　(i)　電極。3回真空蒸溜のHg を吊り下げ（表面積，0.03cm^2）もしくは滴下電極として使用。(ii)　溶液。特級の$(CH_3)_4NOH$ 10%溶液或は$(CH_3)_4NI$と電導度水から調製し，pH>12 の場合は前電解によつて精製。(iii)　方法。測定は硬質ガラス製電解槽を用い，精製水素雰囲気中で，溶液組成を変え，定電流パルス法・電位走査法によつて行なつた。測定温度は25±0.05℃。

結果　(1)　Tafel線は3つの領域からなり（図1，1）報告値[3]（図1，5）を再現しない。第1の領域は

過電圧（volt）$=1.36+0.15\log i-0.11\log[(CH_3)_4NOH]$ (1) で表わされる直線部分であり，i の増加と共に殆んど水平（$V=-1.8$ V）な第2の領域が現われる。(2) 定電流充電曲線，decay曲線，電位走査による$I-V$曲線（図 2）から，TMA^+は$V<-1.8$ Vにおいて放電蓄積する。(3) $I-V$曲線から求められる蓄積量Qを，走査範囲，走査速度，pH，$[(CH_3)_4NOH]$ の関数として求め（図2），TMA^+の放電速度は，$V<-1.9$Vにおいて

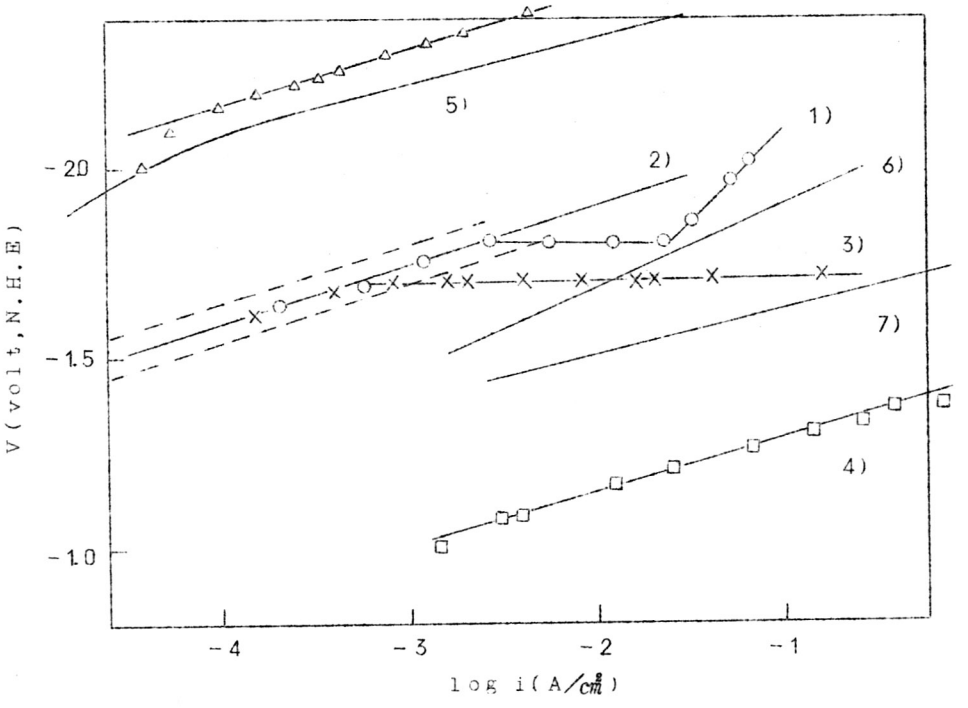
$-V$（volt）$=2.10+0.217\{\log i-\log[(CH_3)_4NOH]\}$ (2) で表わされ（図1，6），Na^+放電速度（同，7）よりおそい。(4) 一方式(1)は，NaOH 水溶液中のTafel線（同，3）と，$i<2$mA/cm^2において一致する事から，同式は水素電極反応に帰せられる。(5) 式(1)，(2)の対比から，もし第1領域において式(2)が成立するならば，水素電極反応のfirst stepはTMA$^+$の放電であり，律速段階は後続反応にある。(6) 水素電極反応に対するHg の活性（交換電流密度）は，式(1)により，9×10^{-10} A/cm^2となり，酸中よ

り$10^{2\sim3}$倍大きい。(7) 静止電位は，HgO の存在によつて決められている。

(1) H.Kita, J.Electrochem.Soc., 113, 1095(1966).

(2) 栗栖，喜多，電化第36回大会，J.Res.Inst.for Catalysis, Hokkaido Univ., 18(1970).

(3) S.Jofa, A.Frumkin, & E.Masnichenko, Z.Fiz.Khim., 31 2042(1957).



1),2) 1N-$N(CH_3)_4OH$

3) 1N-NaOH

4) 1N-H_2SO_4

5) 1N-$N(CH_3)_4OH$
Iofa et al.

6) $N(CH_3)_4^+$ discharge

7) Na^+ 〃

図 1

A111

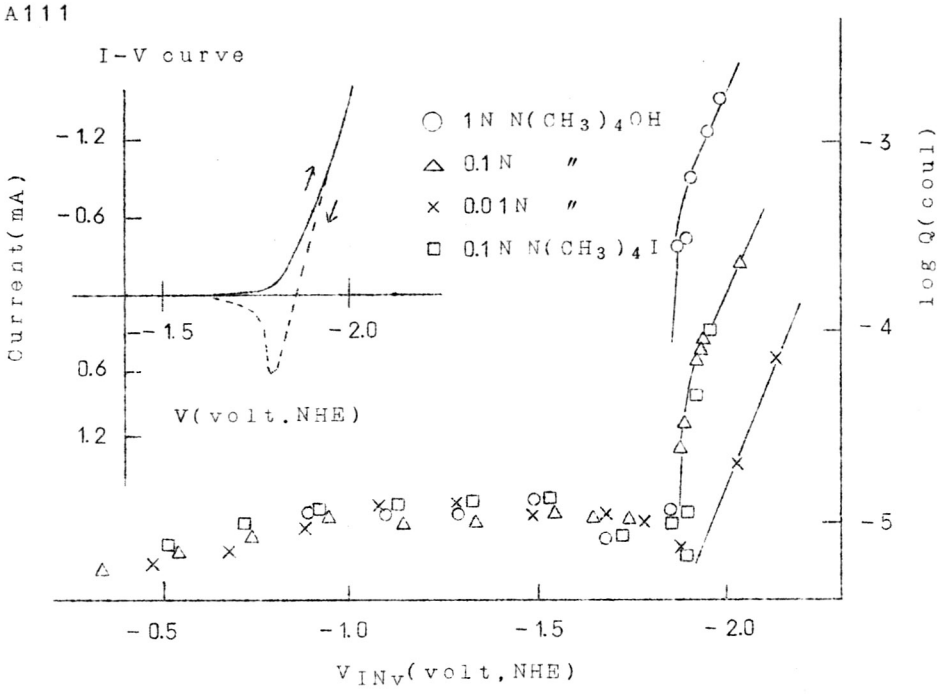

I-V curve
Current(mA)
-1.2
-0.6
0.6
1.2
-1.5
-2.0
V(volt.NHE)
1N N(CH3)4OH
0.1N 〃
0.01N 〃
0.1N N(CH3)4I
log Q(coul)
-3
-4
-5
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
VINV(volt,NHE)

図 2.

A112 電極反応速度に及ぼす中性物質の影響

横浜国立大学工学部　仁木 克己，友成 忠雄

目的 電極反応速度におよぼす中性物質の影響に関してはすでに数多くの研究があるが中性物質の電極被覆率と反応速度との関係については明確な結論は得られていない。本研究では，出来るだけ広い電位領域にわたつて，電極反応速度におよぼすアルコールの影響を知るために酸化還元系としてCr^{2+}/Cr^{3+}およびV^{2+}/V^{3+}をえらび，−0.2〜−1.0volt(S.C.E.)の電位領域におけるアルコールの影響を調べた。

方法 電極反応速度は，水銀滴下極を用いて得られたポーラログラムから計算した。アルコールの吸着量はリップマン毛管電気計を用いて測定した。アルコールとしては，直鎖ブチルアルコール，アミルアルコールおよびヘキシルアルコールを用い，支持電解質としては1N H_2SO_4溶液を用いた。

結果 演者は，すでにV^{2+}−V^{3+}系(1N H_2SO_4中)におよぼす直鎖アルコールの影響を調べ，直鎖アルコールのreduced concentration(C/C_S)が等しい場合，電極反応速度を抑制する割合が同じであるとの結論を得ているが，Cr^{2+}/Cr^{3+}(1N H_2SO_4)においても全く同じような結果が得られた。しかし，表面被覆率と電極反応速度の抑制率は比例せず，p.z.c.(−0.447 volt S.C.E)に近ずくに従つて抑制効果が大きくなることがわかつた。1および2図のたて軸はKouteckyのパラメーター$\chi=(\frac{12}{7})^{1/2}kt^{1/2}/D^{1/2}$の対数をとつた。図1の曲線5は$V^{2+}/V^{3+}$系に10 mMのアミルアルコールを加えた場合の反応速度の低下率が，Cr^{2+}/Cr^{3+}系のそれと等しいと仮定して，プロットしたものである。これから，同じ電位であればV^{2+}/V^{3+}系におよぼすアルコールの影響はCr^{2+}/Cr^{3+}系におよぼすそれと同じであると考えられる。また，p.z.c.より著しく卑あるいは貴の電位領域においては，アルコールが水銀表面に吸着していると考えられるにもかかわらず，電極反応速度の低下は観測されなかつた。

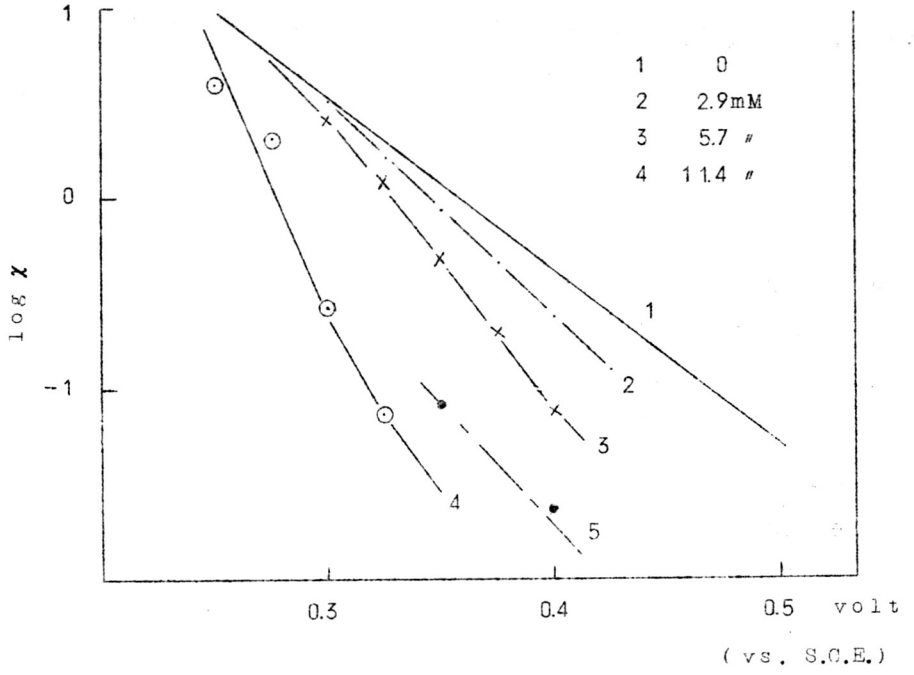


図1　$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ の反応速度におよぼすアミルアルコールの影響

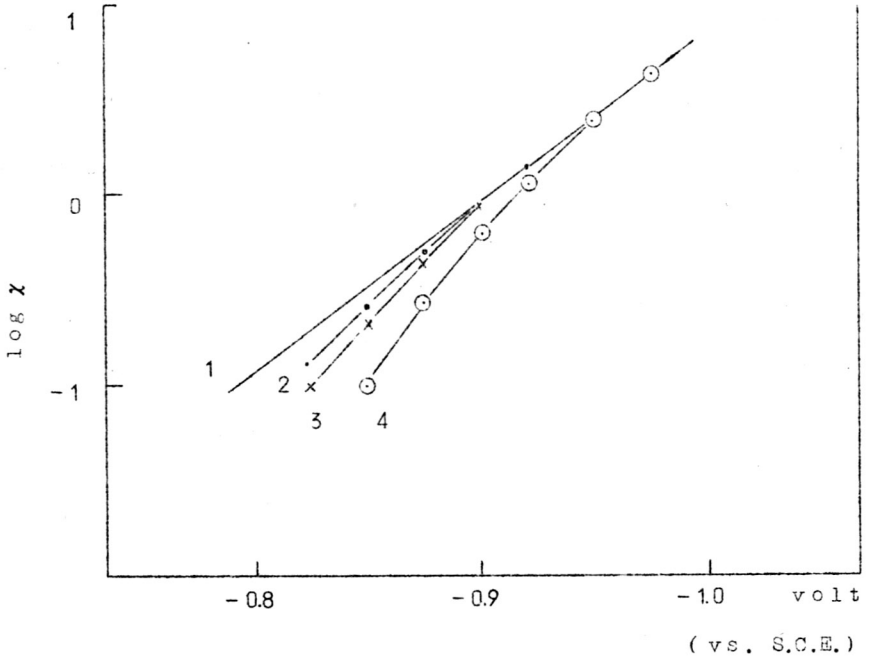


図2　$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ の反応速度におよぼすアミルアルコールの影響

A113 半導体の光電極反応（第7報）回転リング・ディクス電極法によるTiO_2，ZnO電極のハロゲンイオン電解液中における光電極反応

東京大学生産技術研究所　藤嶋　昭，池谷　秀夫，本多　健一

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。本報では前報に引き続いて，回転リング・ディスク電極法を用いることにより，n型半導体TiO_2およびZnO 単結晶電極上での光増感電解酸化反応を検討することを目的とした。

方法　TiO_2単結晶をディスク電極とし，白金をリング電極としたもの，ZnO 単結晶をディスク電極，金をリング電極にしたものなど種々の電極系を用いた。二台のポテンシオスタットを用いて飽和カロメル電極に対してリング電極，ディスク電極を独立に電位設定した。半導体表面を光照射して生ずる酸化反応生成物をリング電極で捕え，その時の捕捉率Nに基づいて考察をおこなつた。

結果　半導体のband gap 以上のエネルギーを有する光を照射するときにおこる酸化反応はTiO_2電極では水から酸素の発生であり，

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + O_2' + 2e^- \qquad (1)$$

ZnO 電極では電極自体の溶解反応である，

$$ZnO \rightarrow Zn^{++} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \qquad (2)$$

（図1A）．ハロゲンイオンが存在すればそれらの酸化反応

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^- \qquad (3)$$

も反応(1)あるいは(2)と競争的におこりうる。図1Bには$KI\ 3\times10^{-2}$ mol／l溶液中においてTiO_2 ディスク電極を一定電位に保ち，暗所および光照射下におけるリング電極の分極曲線を示す。ディスク電極の酸化反応の一部が反応(3)であることはリング電極で

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (4)$$

の還元反応が生じていることから明らかである。図2には臭素イオン濃度を変えたときのTiO_2電極における反応(1)と(3)との競争反応の割合を捕捉率および競争反応の割合で表わした。Br^-濃度が大のときには反応(3)のみがおこることを示す。ZnO 電極においてもハロゲンイオン濃度が増すにつれて溶解反応(2)のおこる割合が減少することがわかつた。

照射光の強度，波長，および回転数の影響についてもそれらの定量的関係を確めた。

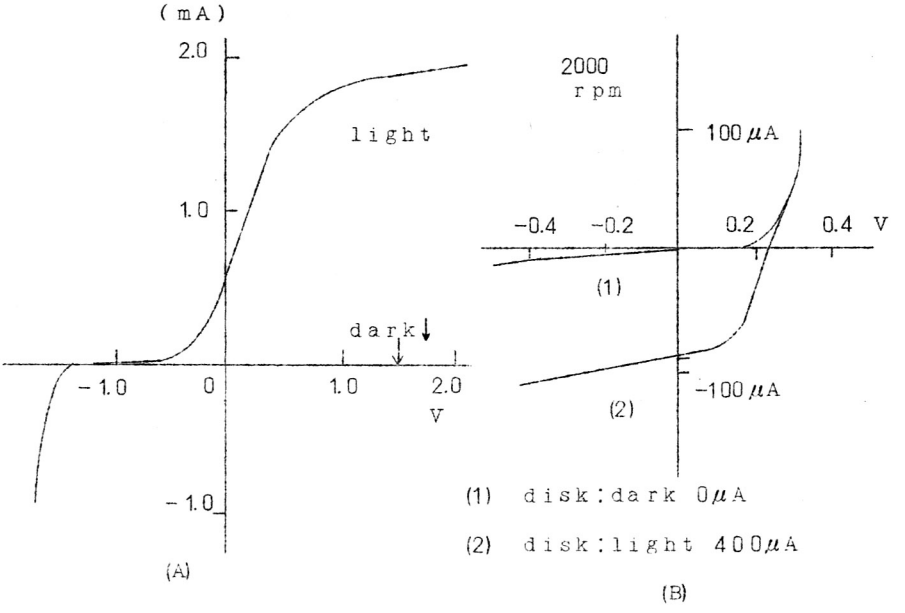


図　1

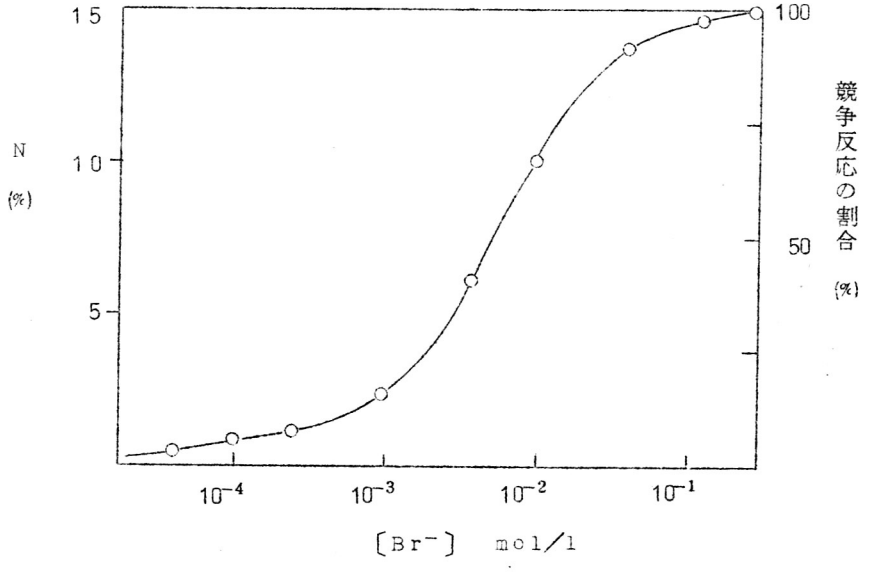


図　2

A114　光照射下メチレンブルー，Fe^{+2}系電極反応の研究

新潟大学工学部　　中田　和夫，筒井　　久，山本　靖弥

目的　光照射下におけるメチレンブルー・Fe^{+2}系の液相内での正逆両反応の機構を解明するため，吸収スペクトルの遷移過程を調べて来たが，今回はとくに逆反応につき速度論的な解析を試みた。つぎに，本反応系の電極反応機構を解明するため，光照射下において定電位電解法を応用した。

方法　吸収スペクトルの遷移の追跡には日立ラッピドスキャン分光光度計（RSP-2）を用いた。また，電極反応を調べるための流通式セルとして，半融ガラス板で仕切られた2室（それぞれ試験極と対極として白金板電極をもつ）をもつ透明塩ビ製の容器を用い，両室には小型ポンプをもつて，それぞれ，光照射をうけ退色した明反応液と光照射を全くうけない暗反応液を循環させた。また暗反応室には比極電極（S.C.E）をおいた。電位の設定には島津ポテンショスタット（PS-2）を用いたが，付属加電圧装置は単に直流バイアスを与えるために用いこれに超低周波発振器（FG-104TA）上りの三角波（0.001～0.01Hz）の出力を重畳し，電圧域（－0.6V～＋1.70V）において，光照射下および無照射下につき定電位走査法を実施した。

結果　逆反応である復色反応に対し，分光光度計で得た吸収強度の変化を半減期法で処理した。逆反応は

$$r=k_0[L.M.B]^{\alpha}[Fe^{+3}]^{\beta} \quad \text{---------} \quad (1)$$

に従うものと考える。とくに$[Fe^{+3}]$が一定のときは

$$-d(L.M.B)/d\theta=k'_0[L.M.B]^{\alpha} \quad \text{---------} \quad (2)$$

と表わされ，これを積分して

$$\ln\tau=\ln\frac{2^{\alpha-1}}{k'_0(\alpha-1)}+(1-\alpha)\ln[L.M.B]$$

をうる。半減期τと対$[L.M.B]$プロット〔図1〕より$\alpha=1.007$がえられ，またk'_0の$[Fe^{+3}]$依存性より$\beta=2.04$がえられた。このことは逆反応が$[Fe^{+3}]$につき2次反応であることを示し，逆反応が2段階的に起ることを示唆する。定電位電解でアノード方向への走査（－0.56V→＋1.15V）に際し，えられた結果の一例を図2に示した。走査速度が速いときには光照射中と無照射中との間に大きい差異は認められないが，走査速度がおそいときFe^{+2}の酸化に対応する電位より卑の電位で電解電流は光照射中の方が大きくなつた。これはリコーコメ

A114

チレンブルーの酸化にもとづくもので，同時にこの反応が電極反応としてFe^{+2}の酸化に比べ著しくおそいことを示唆する。

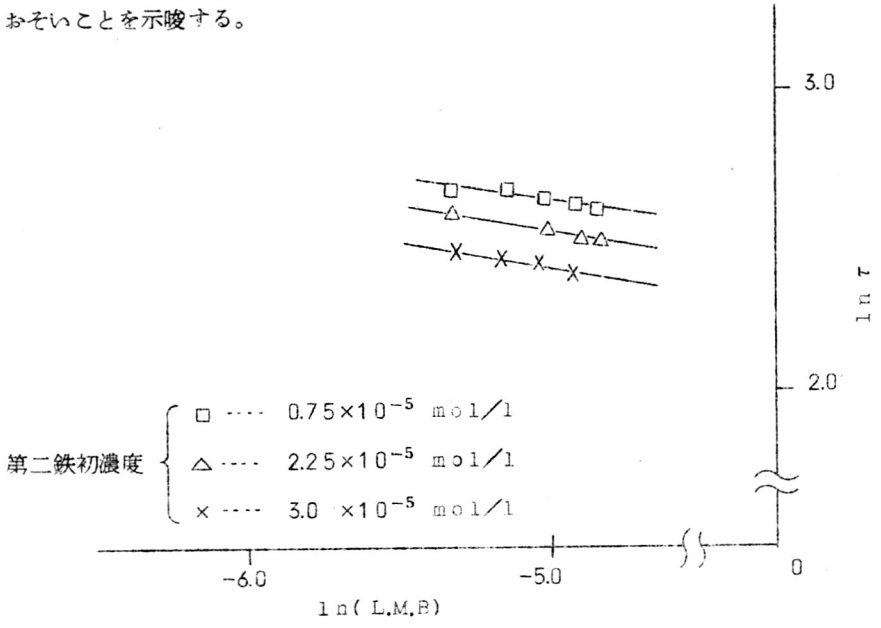


図　1

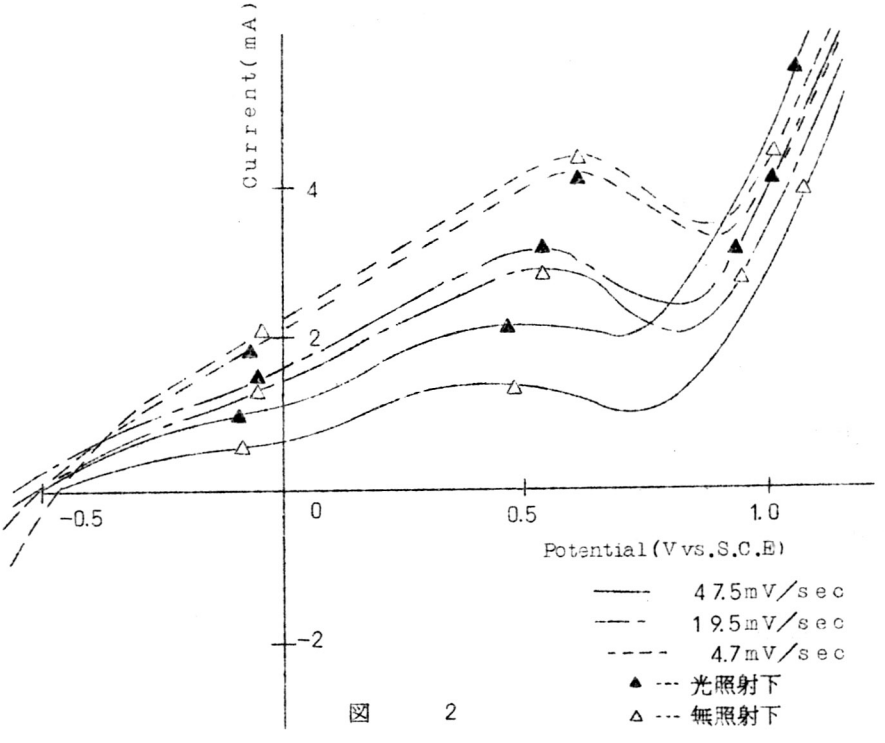


図　2

A115 電解質溶液における電極面への吸着と電解反応 (Ⅷ) Pd 電極上における Bi^{3+} の挙動

東京芝浦電気㈱総合研究所　三国　房子，高村　勉

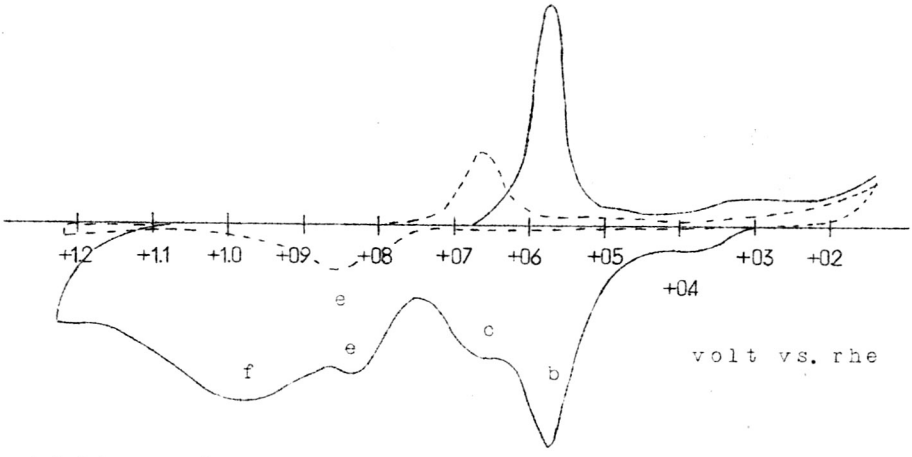
目的　われわれは前報および前々報において，Bi^{3+} の Pt，Au および Ag 電極に対する電気化学的吸着現象を検討してきた。その結果 Bi は，これらの電極上で特定の電位範囲で一定時間以上処理することにより，電極－Bi 間に合金様の吸着物が生成することが，電流－電圧曲線を解析して判明した。一方 Pd は水素浸透性の電極として知られているが Bi に対しても親和性が強く，合金相を生成すると同時に，Pd 電極表面状態を大きく変化させることが判つたので，今回は Bi^{3+} の Pd 電極における振舞について，詳しく検討することにした。

方法　1N－$HClO_4$ 溶液中，10^{-5}～10^{-3}M 濃度の Bi^{3+} の Pd 電極に対する挙動を前報までと同様な測定法により，電流－電極曲線上のピークを解析した。Pd 電極は 10mm 角，0.05mm 厚さの Pd 板を用いた。照合極は 1N－H_2SO_4－Hg_2SO_4 極を用い，データは，v.s.rhe として表わした。

結果　Bi^{3+} を含む溶液中，+0.12V(vs.rhe)にて，一定時間保つた後，その電位よりアノード方向に走査を行なつたときの走査曲線を 10^{-4}M，10^{-3}M－Bi^{3+} 溶液につき，それぞれ図1，2に示す。この図に示されるように，いずれの濃度においても，定常走査ではアノードピークは，eただ1コである。しかるに+0.12Vに10分間おいた後には，10^{-4} M では b，c，e，f の4コのピークを，10^{-3} M では a，b，c，d，e の5コのピークを与える。これらのピークの内，a はある濃度以上では処理時間と共に著るしい増大を示す。また e は定常走査においても現われる。f は稀薄溶液中で，処理時間を大きくすると増大する。b，c，d は処理電位，濃度，処理時間などの影響を受けるが，さらにピーク a の出現状態にも大きく左右される。

以上の結果から a は Pd 表面に析出した bulk 金属 Bi の溶解，b，c，d，f は Pd と合金を形成した Bi の溶解 e は表面に吸着した Bi の溶解による電流と考えられる。また合金相中の Bi の溶解により，Pd のミクロ的面積は増大する。したがつてアノードピーク e および還元ピーク電流はそれに伴い増加する。さらに表面積のミクロ的増大により酸化物はより安定なものができ，還元ピークは卑側にずれる。Bi^{3+} が存在しない溶液中において貴な電位に

Pd を長時間保ち，安定な酸化物を生成させた後の還元ピークの振舞と一致するという事実もこの考えを支持している。



走査速度 30mV／sec

—— +0.12Vに11分間保持した後の走査曲線

--- 定常走査曲線

図1　1×10^{-4} M—Bi溶液中のI—V曲線

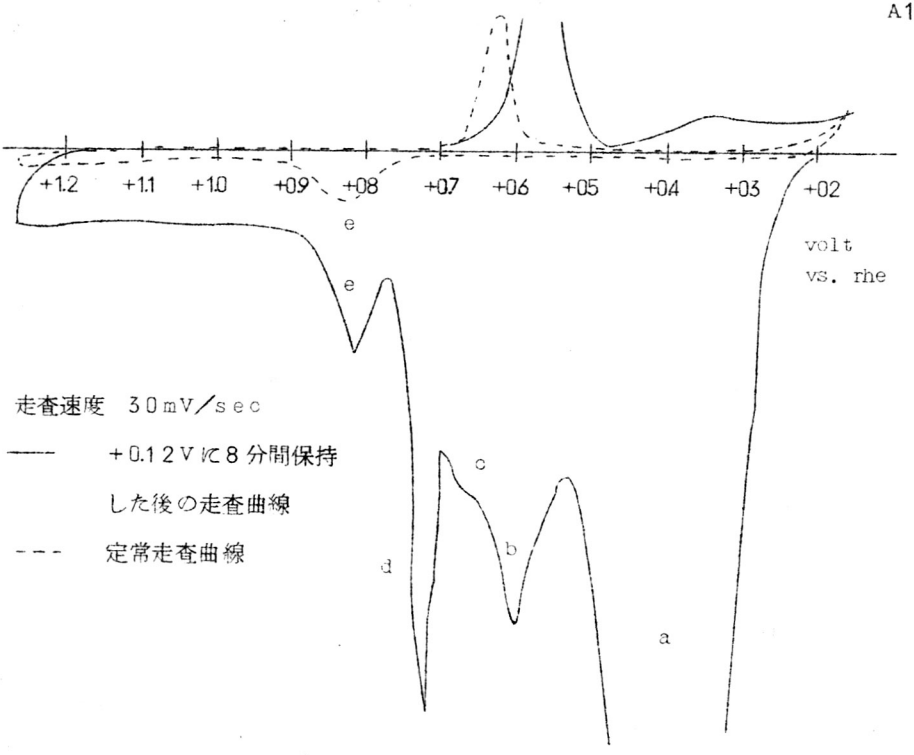


図2 1×10^{-3} M—Bi溶液中のI—V曲線

A116　電極界面の鏡面反射率(I)原理および測定法

東京芝浦電気㈱総合研究所　高村　勉・東京薬科大学　高村喜代子
ケースウエスターンリザーブ大学　Ernest B. Yeager

目的　電極の界面状態を知る手段として，光学的方法が最近盛に用いられるようになつてきた。電極界面から反射してくる光の性質を，実際の動作状態下で解析することは，なまの姿を知りうる点できわめて有用である。エリプソメトリーは代表的な手法であるが，精密な光学測定技術が要求される。

そこでわれわれは，より単純な簡易に測定できる方法を検討した結果，多重反射を利用した鏡面反射率測定法がきわめて有用であることを見出した。本報ではこの方法の原理および測定法を紹介することを目的とする。

原理　鏡面反射率に関する理論は，エリプソメトリーと同様Fresnel の式を基礎にしている。しかしFresnel の式からは，金属の自由電子密度に関する定量的情報はえられない。われわれは，自由電子モデルにたつた，Drude-Lorentz の理論から反射率を考えてみる。金属の複素誘電率κは自由電子密度Nを用い(1)で表わされる。

$$\kappa = 1 + \frac{Ne^2/m\varepsilon_0}{-\omega^2 + i\omega g} + \Sigma(k)\frac{Nke^2/m\varepsilon_0}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega g_k} \qquad (1)$$

一方鏡面反射率Rは(2)式で与えられるからこれより(3)をうる。

$$R = \left(\frac{\sqrt{\kappa} - 1}{\kappa + 1}\right)\left(\frac{\sqrt{\kappa^*} - 1}{\kappa^* + 1}\right) \qquad (2)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta N}{N}\left(\frac{2n}{n^2 + k^2}\right) \qquad (3)$$

電極表面の吸着電荷は，電極表面内のNに比例するので

$$\frac{\Delta R}{R} = k\frac{d\pm}{N}\left(\frac{2n}{n^2 + k^2}\right) \qquad (4)$$

がえられる。したがつて$\Delta R/R$ とEとの関係を測定すれば吸着量の電位依存性を知ることが

できる。

測定法　図1に多重反射用電解セルの上からみた形を示す。二板の試料電極板を平行に対向させ，これを電解液内に沈め電解しつつ反射率変化を測定する。光検知は通常の光電子増倍管を用い，モノクロメータからの単色光波長を変化させて，波長依存性を調べることができる。

結果　0.2N $HClO_4$ 水溶液にて金電極につき測定したi－E曲線と，同時に記録した$\Delta R/R$－E 曲線を図2に示す。両者の対応はきわめて明りようであり，酸化層の形成あるいは，正電位側でのアニオン吸着等検出できた。

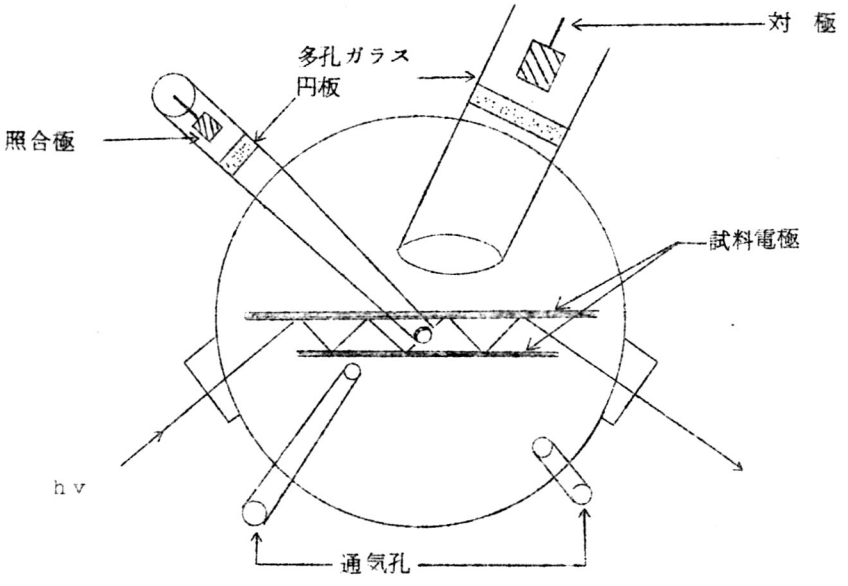


図　　1

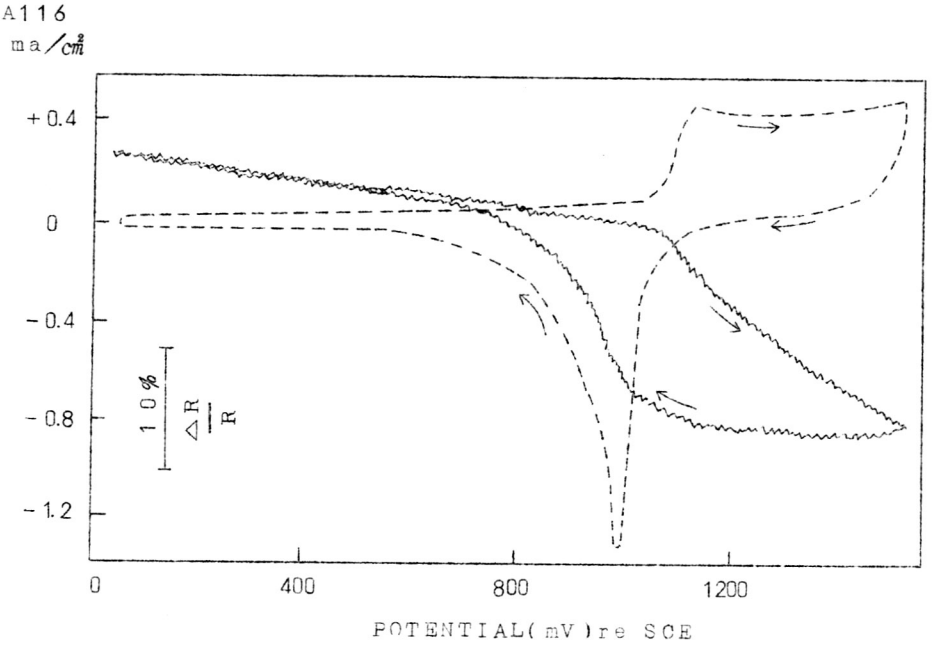

A116
ma/cm²
+0.4
0
-0.4
-0.8
-1.2
10%
ΔR/R
0
400
800
1200
POTENTIAL(mV)re SCE

図　2

A117 電極界面の鏡面反射率(II) 金電極における イオンの特異吸着

東京薬科大学　高村喜代子・東京芝浦電気㈱総合研究所　高村　勉
ケース・ウエスタン・リザーブ大学　Ernest B. Yeager

目的　第1報で示したように電極界面の鏡面反射率の測定は界面状態を知る上にきわめて有力な手段である。電極界面におけるイオンの特異吸着は電極面の反射率にも変化をきたし，その変化を濃度，電位あるいは時間などの変化に対応して測定することにより，吸着状態についての知見が得られることが期待される。実際に種々の陽・陰イオンの共存により反射率の変化がみとめられた。本報では金電極に対するハロゲンイオン（とくに塩素イオン）の吸着につき，第1報の方法を定量的に適用することを目的とした。

方法　装置および測定法は第1報のとおりである。指示電極には2.8㎜間隔に平行に並べた2枚の金板（計18㎠），参照電極には銀－塩化銀電極を用いた。5×10^{-3}M 塩酸および0.2M $HClO_4$（支持電解質）はUltrapureの試薬を再溜水に溶かして調製した。溶液中の溶存酸素は測定前に窒素ガスを通して除いた。

結果　塩素イオン共存および非共存時に得た電流－電位（i－E）および反射率－電位（ΔR／R－E）曲線を図1に示す。塩素イオンの存在により電流値の増加および反射率の低下がみられ，これらの変化は塩素イオン濃度が大なほど顕著である。第1報(4)式は，実測されたΔR／R 値は電極界面の電荷密度，したがつて陰イオンの吸着量に比例することとる意味する。よつて，陽電位にてΔR／Rが一定値に近づくこと（図1），ならびに塩素イオン濃度に対する反射率の低下をプロットするとLangmuir型の関係を得ることは，塩素イオンが飽和吸着に達したことを示している。

ΔR／Rの値は吸着量に対応するから，potential step 法でΔR／Rの時間変化を測定することにより吸着過程の検討が可能である。図2は－0.3Vおよび＋0.8Vにおける反射率－時間曲線である。陽電位stepではΔR／Rは一たん急激に低下したのちに緩徐な減少を示す（step a）。しかし陰電位stepにおけるΔR／Rの復元は瞬間的であり（step b），数秒後再び陽電位にするとその減少は前より速やかである（stepC）。これらの結果から，(i)塩素イオンの吸着は塩素イオンの電極面への拡散により支配されること，(ii)陰イオンの吸着によるΔR／R

の低下は，電極界面溶液側の光学的性質の変化によらず，吸着により生じた電極界面内の自由電子密度の変化（ΔN/N）を反影している，などを結論した。

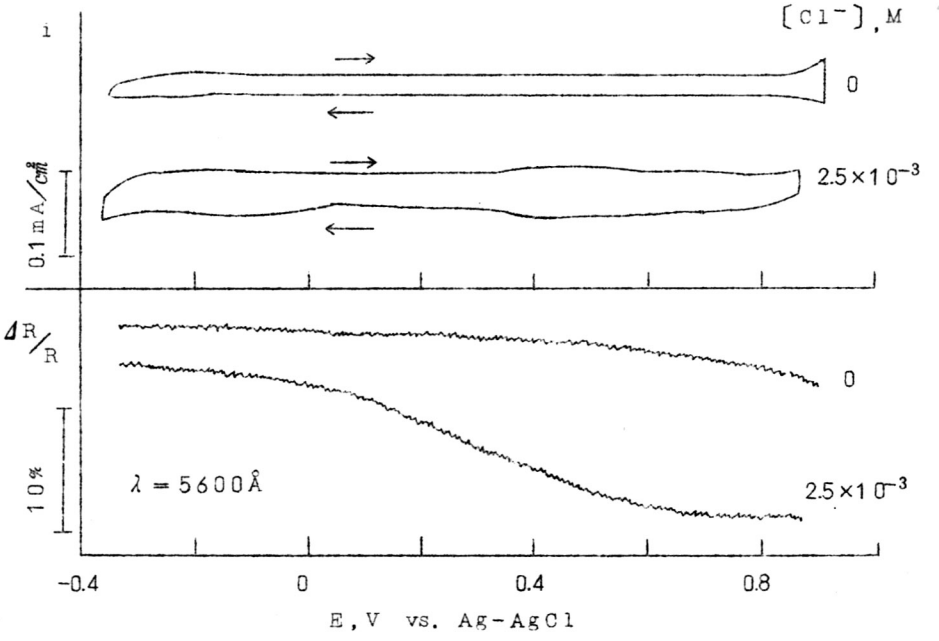
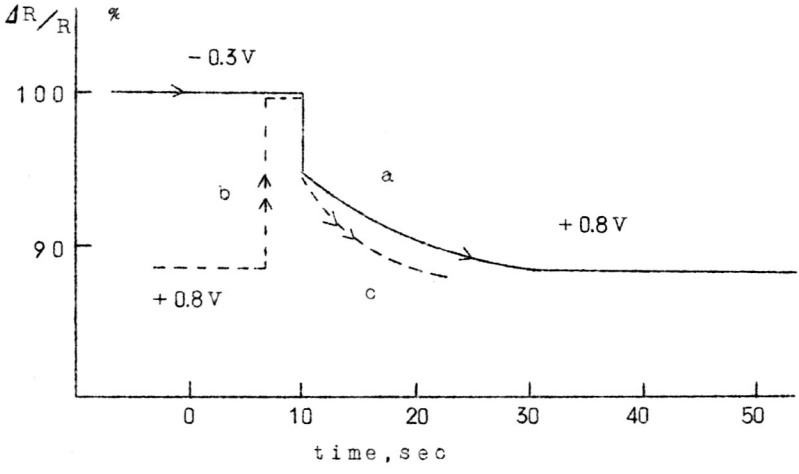


図　1



[Cl⁻]=3.12×10⁻⁵ M,　λ=5600Å

図　2

A118　アルカリ溶液中のニッケル電極における酸素発生およびメタノールの酸化に関する研究

東北大学工学部　　外島　忍，佐々木英夫

目的　ニッケル電極上でのメタノールの酸化反応は白金電極の場合に比して過電圧が高く，酸素発生領域とかなり接近しているため，そのメカニズムの検討には酸素発生反応を同時に検討する必要がある。本研究では電位掃引および界面インピーダンスの測定により，これらの反応のメカニズムについて検討することにした。

方法　インピーダンスは位相角法により測定し[1]，分極法は常法に準じた。試験電極に1㎜～2㎜φのニッケル線を用い，これをアラルダイトでガラス管に封じ込み，断面のみが電解液に接するようにした。測定前に電極をエメリー研摩（カーボンランダム3000番）もしくは濃硝酸浸漬により処理した。測定はメタノールを含む1N水酸化カリウム溶液中，窒素雰囲気下で行つた。

結果および考察　電位掃引下での分極曲線ではエメリー研摩処理をした電極の場合，メタノールの酸化と酸素発生領域が明瞭に区別されないが，硝酸処理をした場合には酸素発生領域がより貴にシフトし，メタノール酸化ピークが観測された（図1）。定電流分極下でのインピーダンスの挙動は酸素発生およびメタノールの酸化反応がいづれも化学反応律速であることを示しており，その1例としてメタノール酸化に対するベクトルダイアグラムを図2に示す。（電極の断面積，3.1×10^{-2}㎠，アノード電流密度，3.2mA/㎠）。これより化学反応速度に対して10^{-7}mol/㎠.secの値が得られた。

また電極の濃硝酸による前処理の効果をベクトルダイアグラムで見ると，メタノール酸化に対しては活性に作用する（図2）が，酸素発生に対しては不活性にすることが認められた。メタノールの酸化反応に対して白金電極上の場合に提出されているBagotskiiらのメカニズムを参照にすると，解離吸着したメタノールと放電反応により出来た吸着水酸基か活性な吸着酸素との化学反応が律速であると考えられる。一方酸素発生反応に対してはKrasil′schchikovのメカニズムに基けばNiO_2からβ-NiOOHへの反応が律速になつている。

したがつて硝酸処理による効果は表面のNiO_2の状態を変化させ，その濃度を減少させることにあり，メタノールの酸化反応に対してはNiO_2が阻害効果として作用していると考えられ

る。

(1) 外島，播間，佐々木，電化３６回大会講演要旨集，C204(1969).

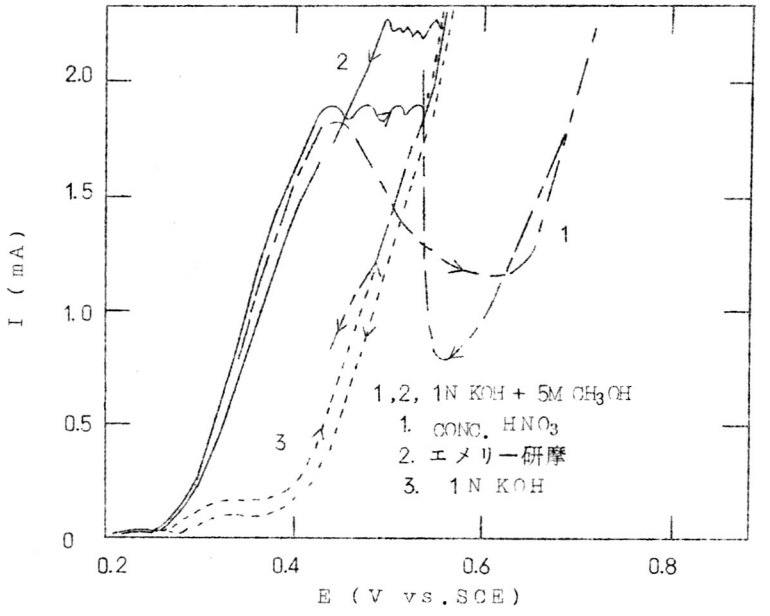


図１　Ni電極のアノード分極曲線

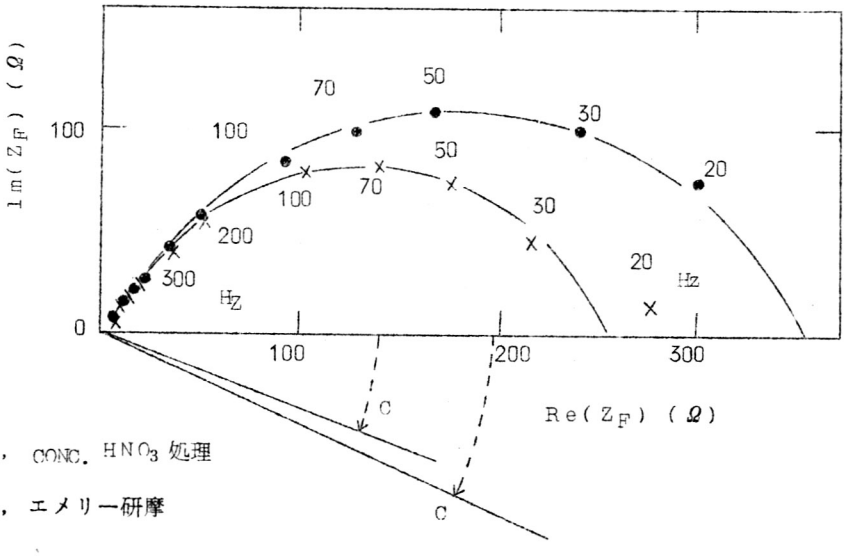


図２　Ni／1N KOH+5M CH3OH系のアノード分極下でのベクトルダイアグラム

A119 ギ酸のアノード酸化反応における白金電極の不活性化現象

横浜国立大学工学部　　高橋　正雄，上田　誠二

目的　ギ酸のアノード酸化反応は，CO についで最も簡単な２電子完全酸化過程として興味をもたれ，低電位領域での直接酸化過程，高電位領域での電極酸化層が関与する間接酸化過程に大別されている。本研究は電極触媒として代表的な白金電極の不活性化について，従来の成果にくらべ現象論的により詳細に検討しようとした。

方法　平滑白金線を電極とし電位走査法を中心とするボルタンメトリーで行なった。

結果　図１は代表的な三角波ボルタングラムであり，領域(I)は比較的きれいな表面（酸化層などのない）での酸化反応で，$H\bullet COOad \rightarrow CO_2 + H^+ + e$，$Had \rightarrow H^+ + e$，領域(II)，(III)は $PtO + H\bullet COOH \rightarrow CO_2 + H_2O + Pt$；$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e$ の例で示されるような酸化層との間接酸化反応といわれている。それぞれの領域で，反応の進行にともなうinhibitionがおこらなければ，点線(I)，(II)，(III)の特性となるべきであり，不活性化現象とその進行のため走査速度に依存したピークを示している。高電位領域の(III)はさらに III_A，III_B，III_Cの特性に分離され，これは白金表面酸化層の３種の状態に対応している。(I)の領域での反応には，酸化層を生成させてからのカソード方向走査で大きいピークを現わすanodic activationがみられ，電極表面の吸着種を酸化層を生成させて除去し，この酸化層を還元して清浄な活性な表面を現出させる操作であり，(I)の領域での不活性化は H•COOad，Had，COadなどによるblockingによるものである。とくにCOadについては，図２のCO のアノード酸化特性およびCO の溶存するギ酸溶液の酸化特性から検討することができる。CO はアノード酸化をうける 0.9V（RHE）までの領域で吸着する可能性があり，CO の存在により水素加電圧が変化することより燃料極が目標とする水素電極電位域で吸着することも明らかで広い吸着電位領域を示している。CO が溶存する場合のギ酸の酸化反応は，(I)と(II)の領域にinhibition がみられ，CO が脱離する 0.9V 以上の(III)の領域には全く影響がない。カソード方向走査における(I)でのanodic activationも還元による清浄活性面の出現と同時におこる急速なCO の吸着のため直にinhibition をうけている。有機質の燃料の場合には，水素やヒドラジン燃料などとはちがい，このようなCO あるいはreduced CO_2といわれる燃焼反応の途中

で生成する化学種によるinhibitionが問題となり，このような被毒を受けにくい電極触媒が有用である。

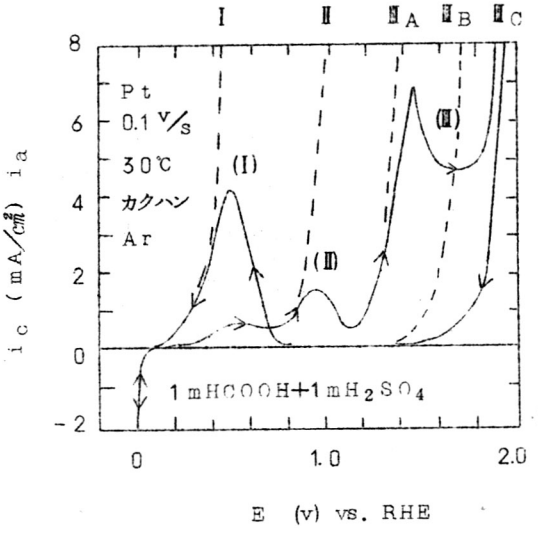


図　1

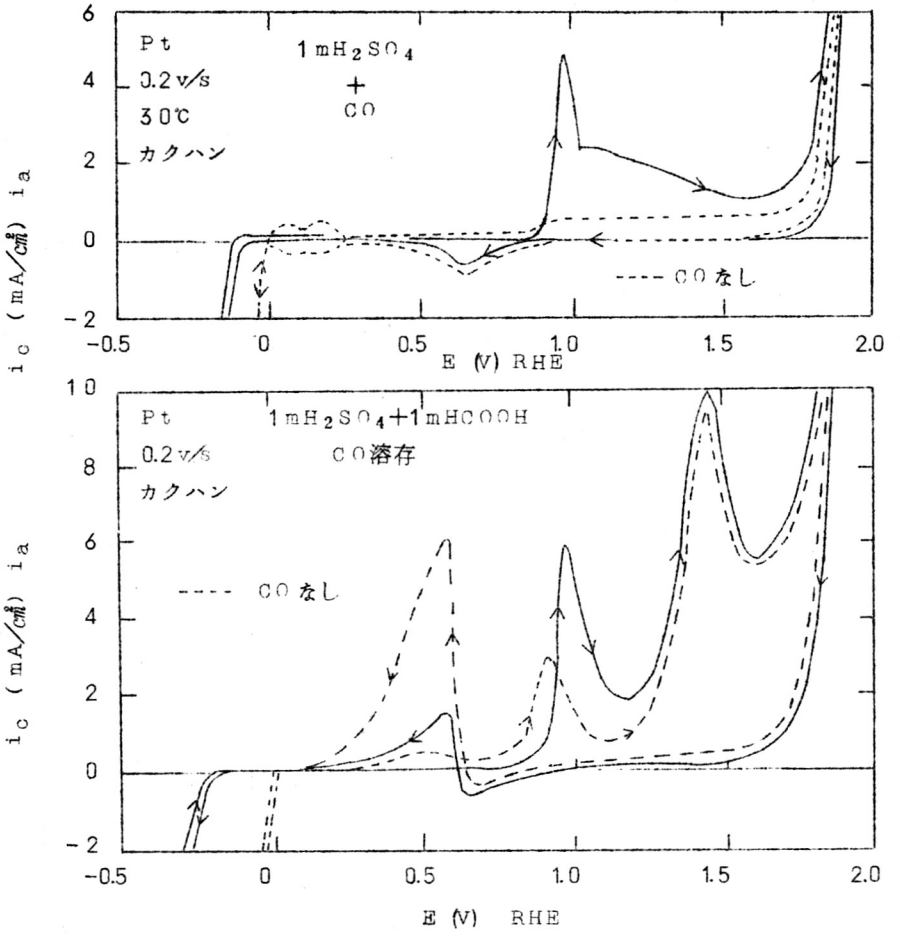

Pt
0.2 v/s
30℃
カクハン
1 mH2SO4
+
CO
---- COなし
ic (mA/cm²) ia
E (V) RHE
Pt
0.2 v/s
カクハン
1 mH2SO4+1 mHCOOH
CO溶存
---- COなし
ic (mA/cm²) ia
E (V) RHE

図　2

A120　白金黒触媒によるメタノール酸化の初期段階に関する測熱的研究

山梨大学工学部　山下　寿生，鈴木　喬，本尾　哲

目的　各種気体で処理した粉末白金黒によるメタノールの吸着および酸化に関し双子型伝導熱量計を用いて測熱的観点から検討を加えた。

方法　塩化白金酸をギ酸により還元して粉末白金黒を析出させた。表面積を測定した後，各種気体で処理し，ガラスアンプルに封入して熱量計に供した。

結果　図1はアルゴンで乾燥させた粉末白金黒を1 mol／l メタノールおよび水に入れた時の熱量曲線である。ここで初期段階（４００秒位）において興味ある結果が得られた。即ちメタノール，水の両液において階段状に熱発生がみられる。図にはないが窒素で乾燥させたあと酸素，水素を吸着させた粉末白金黒ではこの様な現象がみられない。不活性ガスで処理したものだけについてみられるこの様な現象は白金表面がほぼ清浄であるためと思われる。図2はこの初期段階の発熱（吸熱）速度と時間との関係をプロットしたものである。これによると水の場合二つの発熱ピークがみられるがこれは不均一面への吸着と考えられる。メタノール液の場合発熱と吸熱のピークがみられる。発熱のピークは水の吸着であり吸熱のピークは水とメタノールの交換反応によるエントロピー効果が寄与しているものと思われる。なおこの初期段階の総熱量は水の場合 3×10^{-5} cal／Pt-cm^2，メタノールの場合 1.8×10^{-5} cal／Pt-cm^2 であり，後者は吸熱反応が起つていることを示している。結局この初期段階の熱は水との交換反応を含むメタノールの吸着段階であると推定した。

さらにメタノール液では反応開始後約1時間後に非常に大きな発熱がみられるが水の場合これがみられない。それでこれは上に述べた様にメタノールが白金表面上で初期過程を経たあと，酸化されたのではないかと思われ，熱測定後溶液を分析した所，ギ酸の存在がみとめられた。さらにメタノール溶液を脱酸素し熱量計を不活性ガスで充した場合この発熱はみられず，水だけの場合の発熱量とほぼ同じであつた。このことより溶存酸素が反応を支配していることがわかつた。さらに図1の熱量曲線よりメタノールの液相酸化に対するみかけの反応次数を求めたので報告する。

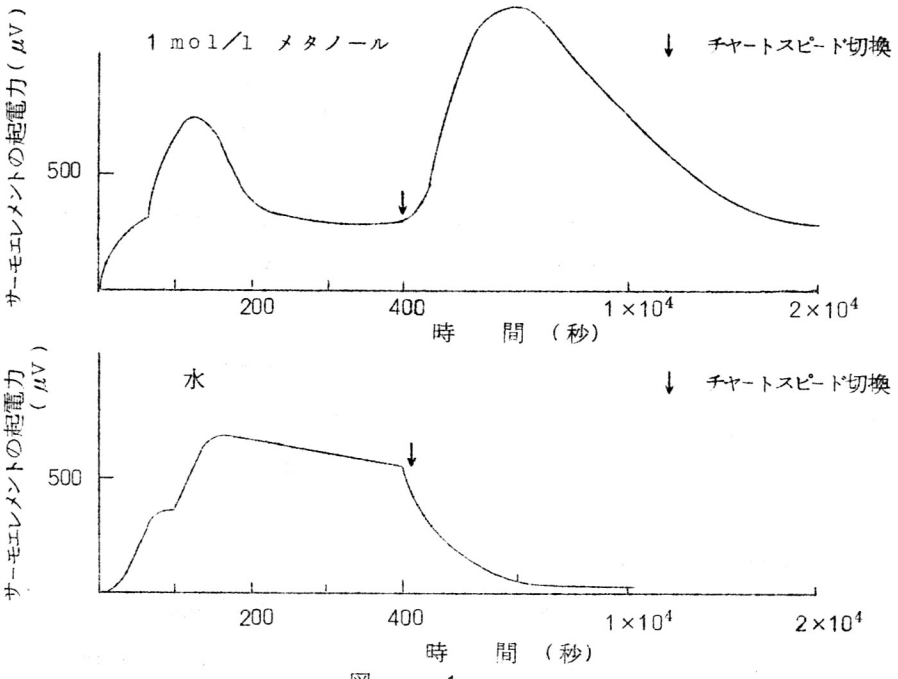
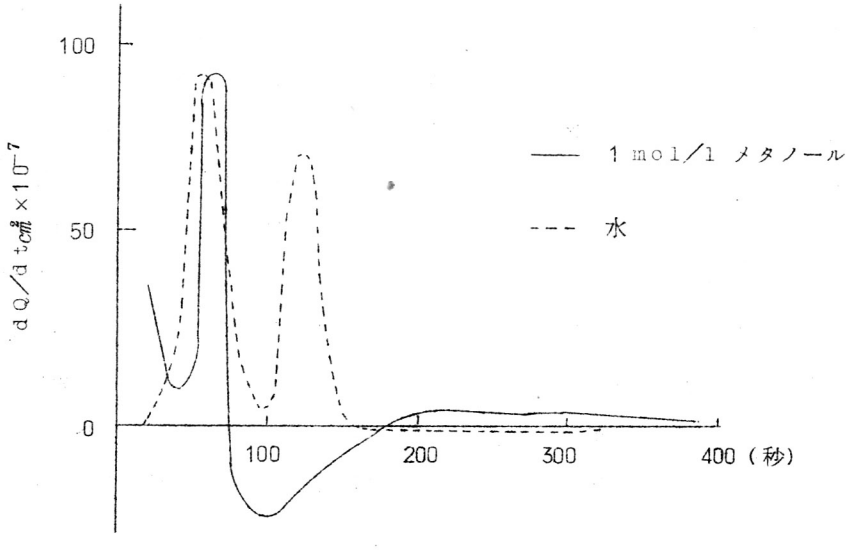


図　1



発熱（吸熱）速度ー時間曲線

図　2

A121 銅の初期電析現象

早稲田大学大学院理工学研究科　野元　成晃，吉岡　修，松田　五明，竹下　哲生

目的　硫酸酸性硫酸銅溶液を用いて，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つた電位で形成される。本報では主として，吸着銅層，薄い銅層について検討することを目的とした。

方法　銅イオンを添加した1N H_2SO_4 溶液を用いて，主として電位規制電位走査法によつて析出および溶解を行なつた。走査範囲は+0.05〜+1.50V_{HE}（V_{HE}：同一溶液中水素電極基準），走査速度は0.1V／sec である。溶存酸素の除去は精製N_2 ガスを用い，実験温度は30±1℃である。

実験結果　図1には繰返し三角波法を用い，その折り返し電位を変えた場合の電流－電位曲線の例を示した。アノード走査曲線には貴な電位から，強い吸着銅層（P_{2A}）弱い吸着銅層（P_{2B}），薄い銅層（P_3），厚い銅層（P_1）の溶解にもとづくピークが認められる。この実験条件においては，強い吸着銅層（P_{2A}）は+0.35V_{HE}，弱い吸着銅層（P_{2B}）は+0.21V_{HE}，薄い銅層は+0.12V_{HE} までカソード走査すると各々ほぼ完成し，これよりも卑な電位域までカソード走査すると厚い銅層の形成も認められた。カソード走査曲線においては，吸着酸素の還元ピークよりも卑な電位域で，銅の吸着にもとづくカソード電流が認められる。この電流は銅イオン濃度と供に増加し，低濃度の場合には濃度とともに正比例して増加した。

銅析出のカソード電流が認められる電位域で走査を停止すると，停止時間の増加とともに溶解電気量はある一定値まで増大する。図2には所定の設定電位において，停止時間を充分に長くした場合の電流－電位曲線の例を示した。強い吸着銅層は+0.60V_{HE}，弱い吸着銅層は+0.43V_{HE}，薄い銅層は+0.27V_{HE} でほぼ完成される。銅析出反応の平衡電位より卑な電位にすると，厚い銅層の析出量は時間とともに増加するが，この図では省略した。薄い銅層は平衡電位より貴な電位で形成され，吸着銅層と似た性質を有する銅層であると思われる。

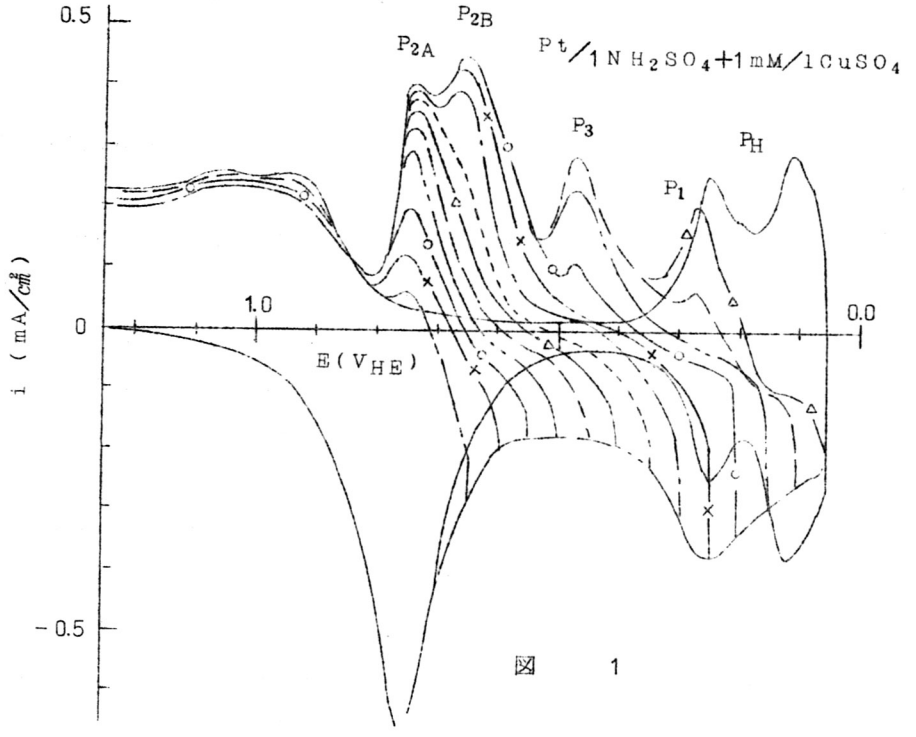

0.5
0
-0.5
1.0
0.0
i (mA/cm²)
E(V_HE)
P2A
P2B
P3
P1
PH
Pt/1NH2SO4+1mM/1CuSO4

図 1

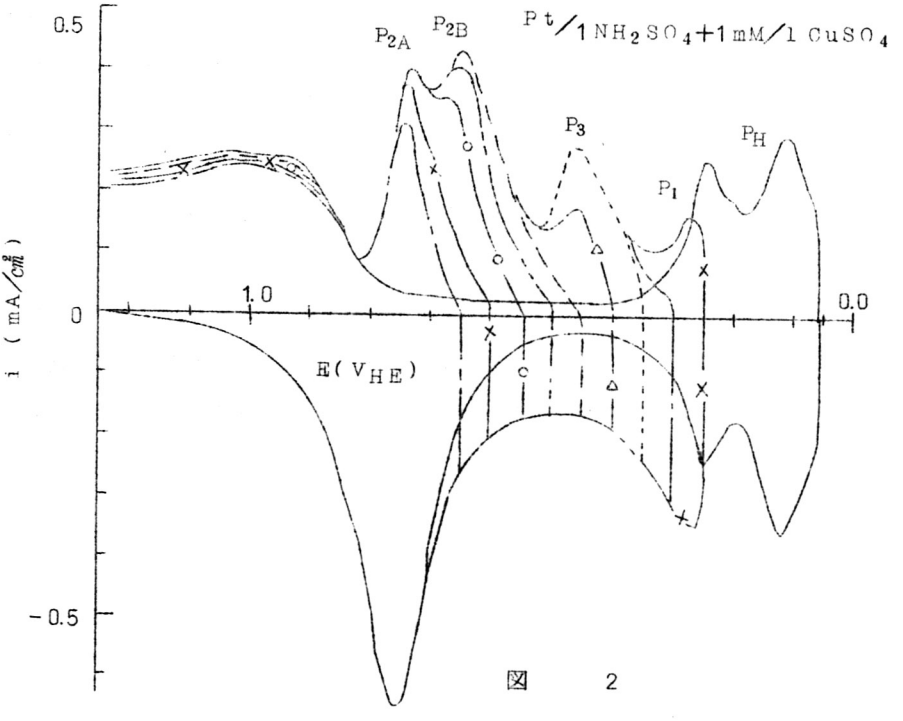

0.5
0
-0.5
1.0
0.0
i (mA/cm²)
E(V_HE)
P2A
P2B
P3
P1
PH
Pt/1NH2SO4+1mM/1CuSO4

図 2

A122 電析微量ニッケルの溶解挙動

早稲田大学大学院理工学研究科　吉田　忠，松田　五明，古谷　修一

目的　硫酸ニッケル溶液より白金極上へ電析した微量のニッケルを，電位規制三角法により溶解し，その溶解および析出の挙動について検討することを目的とした。

方法　白金極上へ1M硫酸ニッケル溶液（pH2〜4）より，定電位的にニッケルを電析し，同一溶液中で電位規制三角波法を用いて溶解させた。比較のために同様にして電析したニッケルの1N硫酸溶液中での走査曲線も測定した。素地として用いた白金極の表面積は0.07cm^2である。溶存酸素の除去は精製窒素ガスを用い，実験温度は30℃である。

実験結果　図1にはpH4の1M硫酸ニッケル溶液における，白金極繰り返し走査曲線の例を示す。−710mV$_{SCE}$ではニッケルが析出し，アノード走査曲線には，ニッケルの溶解によるピークが，−370mV$_{SCE}$にみられる。−710mV$_{SCE}$における析出時間を長くすると，ピーク電流は増大し，ピークの電位は貴に移行する。図に示した例よりも多量のニッケルを電析すると，この溶液中での純ニッケル極と同様の挙動を示し，白金極上の電析ニッケルは，不働態化して，全量溶解しないものと思われる。図2にはpH値の低い場合の例を示した。カソード走査曲線にはカソード電流のピークが−475mV$_{SCE}$にみられる。これは水素イオンからの水素分子発生に基づくものであり，pHの高い溶液（図1）ではみられなかつた。アノード走査曲線で−360mV$_{SCE}$にみられるピークは水素分子酸化によるものである。1M硫酸ニッケル溶液中に於ける水素分子発生および水素分子酸化によるピークは，同一pHの1N硫酸ソーダ溶液中での白金極の繰り返し走査曲線にみられるピークと同様であつた。1M硫酸ニッケル溶液中（図2）では，1N硫酸ソーダ溶液とは異なり，走査範囲を卑方向に拡大すると水素分子酸化によるピークは消失し，ニッケル溶解に基づくピークがみとめられる。電析電気量40 m coul/cm^2以下の場合，1M硫酸ニッケル溶液中でのアノード走査曲線より求めたニッケル溶解量は，1N硫酸溶液中での走査曲線から得られるニッケル溶解量と一致した。

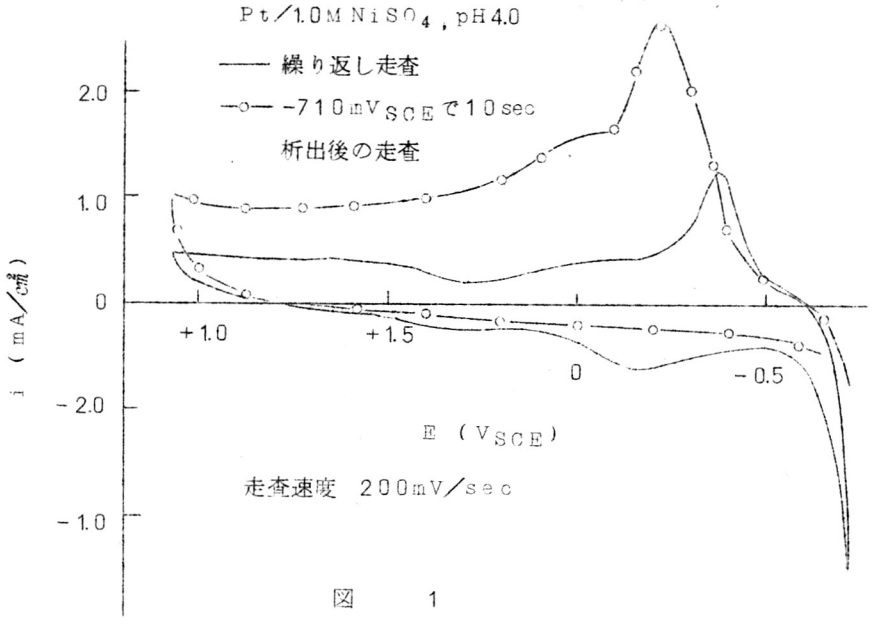

Pt/1.0M NiSO4, pH4.0
繰り返し走査
-710mVSCEで10sec
析出後の走査
2.0
1.0
0
-2.0
-1.0
i (mA/cm²)
+1.0
+1.5
0
-0.5
E (VSCE)
走査速度 200mV/sec

図 1

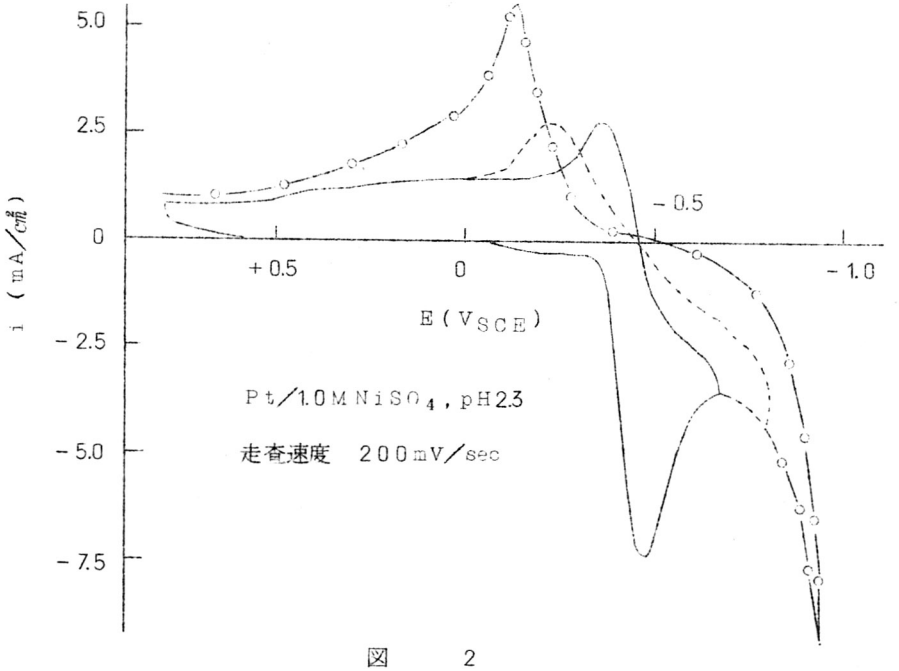

5.0
2.5
0
-2.5
-5.0
-7.5
i (mA/cm²)
+0.5
0
-0.5
-1.0
E (VSCE)
Pt/1.0M NiSO4, pH2.3
走査速度 200mV/sec

図 2

A201 バルブメタルのアノード酸化皮膜における エレクトロルミネッセンスとアークについて

東京都立大学工学部　田島　栄，馬場　宣良，水木　一成

目的　Al，Ta，SiおよびY等のいわゆるバルブメタルを水溶液でアノード酸化を行なうと，一定の電位で必ずアークを生ずる。このアード酸化を暗室中で観察すると，アークが発生する以前にアノード表面に青白〜緑色の微弱エレクトロルミネッセンス（EL）が認められる。アークの発生は，電位の上昇，即ち酸化皮膜厚さの増大と共にEL強度も増し，ついには多数の微小アークが全面に現われるという過程を経ることが明らかになつた。本研究では，アークとその前駆領であるELとの関連およびそれらの機構をAlを中心として検討した。

方法　試料として99.999%Al，Mnを約1.2%含む3S Al，99.9%以上のTa，Si，Yを，また電解液としてホウ酸アンモニウム水溶液を用いた。ガラス製電解セルの外側には，EL強度測定のための光電子増倍管を付置した。

結果　99.999%Alを化成中のEL強度は近似的に$L=\alpha I(e^{\beta V}-1)$，（I：電流密度，V：化成電圧，$\alpha$，$\beta$：係数）で示される。溶液中の$OH^-$，アニオンにより酸化皮膜内に注入された一次電子は，10^7 V/cmに近い高電界で加速され"電子なだれ"によつて増倍されていると考えると，微弱ELは化成中の酸化皮膜内の過剰Al^{3+}による格子欠陥発光中心によるものと思われる。またEL活性剤としてのMnを含む3S Alをアノード酸化した場合にはMn活性剤特有のオレンジ色発光を強く示した。さらにアノード酸化した試料を乾燥し，200〜300Å 半透明Al対向電極を蒸着し，$Al-Al_2O_3-Al$ ダイオードを形成しバイアスを印加した。乾燥雰囲気では高耐圧を示すが，高湿雰囲気では，アーク電位が著しく低下した。

以上を総括すると，水溶液あるいは薄膜Al対向電極を通して皮膜内に吸着された水分のアニオンが酸化皮膜内の不純物準位または伝導体に一次電子を注入する。高電界による電子なだれ機構によつてキャリアーの増倍が起こる。従つて，酸化皮膜が一定の厚さに達すると，キャリアー密度が固体絶縁破壊を引き起すのに十分となる。ELおよびアークは電子なだれ効果によつて説明しえ，両者は連続的な現象といえよう。

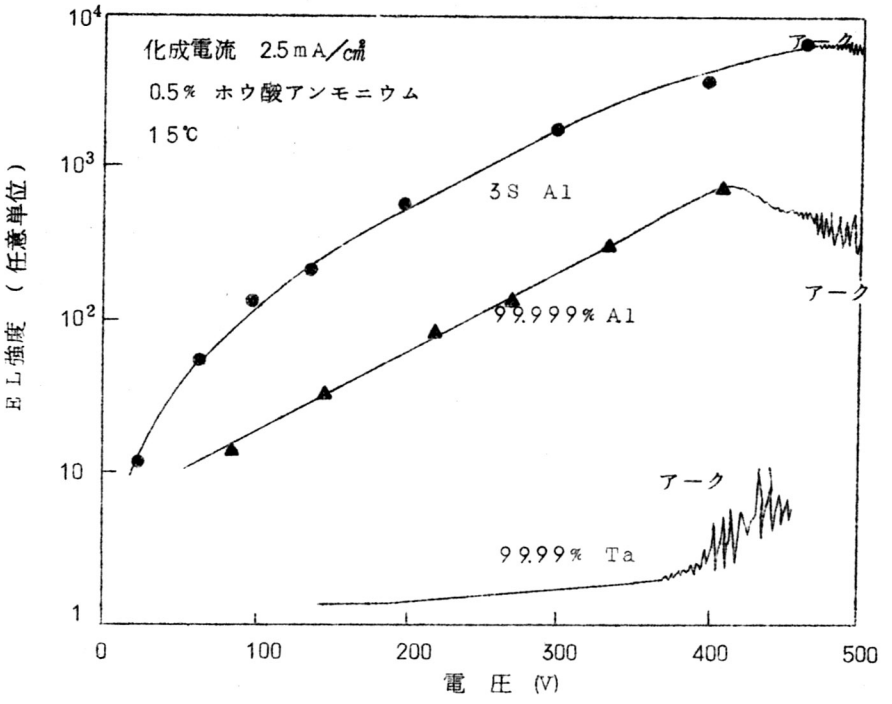


図 1 定電流化成中のELとアーク

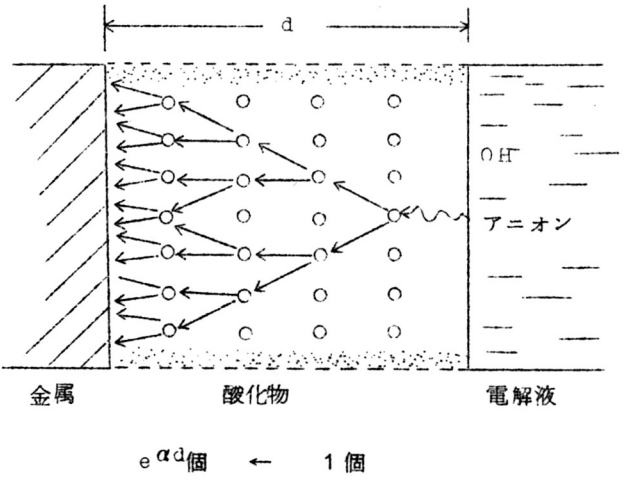


図2 電子なだれによるキャリアー増倍機構の模型図

A202　黒鉛の陽極酸化に及ぼす硫酸濃度の影響

大阪工業技術試験所　　藤井　祿郎

目的・方法　まえに，黒鉛電極を濃硫酸中で陽極酸化したときに，硫酸との間でおこる黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成と分解の反応機構について報告した。今回は，硫酸の濃度が層間化合物の生成反応に与える影響についてしらべるために，3000℃で熱処理した熱分解黒鉛を試料電極として，0.001，0.01，0.1，1.0，10，15，18Mol/lの各濃度の硫酸液について，電極電位走査法を用いて，試料電極の酸化，還元反応による電流－電位曲線を測定した。また，この酸化反応の進行にともなう黒鉛結晶構造の変化をX線回折によつてくわしく観察した。

結果　(1)　硫酸中での黒鉛の陽極酸化には少なくとも2種以上の反応様式がある。1つは硫酸濃度の低い領域で黒鉛試料電極の表面から酸素が発生する反応であり，この酸化電位は濃度の増大とともに貴な方向に移る。他方，濃度の高い領域では黒鉛試料電極の内部に層間化合物を生成する反応がおこり，電位は濃度の増大とともに卑な方向に移る。

(2)　これら両反応が分岐される硫酸の濃度範囲は0.1から1.0Mol/lの間であり，0.1以下の濃度で陽極酸化しても黒鉛試料電極のX線回折図形に変化が全くみられなかつたが，1.0以上の濃度では，黒鉛の(002)からの回折線に酸化による影響が認められた。

図1は黒鉛試料電極を電位走査したときの酸化電位を用いた硫酸濃度に対して示したものである。縦軸の電位は硫酸第1水銀電極で照合した値であり，照合電極の硫酸濃度はそれぞれの試料液と同一のものを用いた。

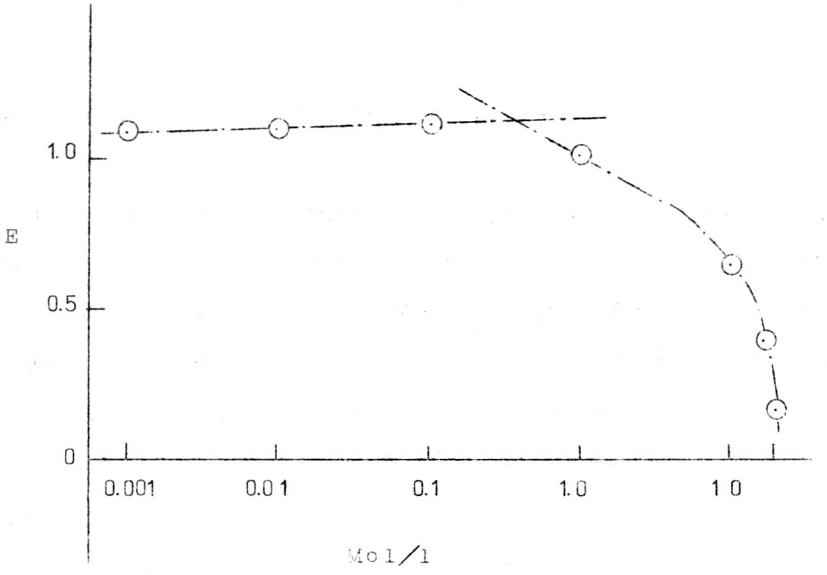


図　1

A203 亜鉛電極の陽極挙動

東北大学工学部　外島　忍，内田　勇，村上　敢次

目的　亜鉛の陽極溶解は電池のアノード反応としてきわめて重要である。しかし電極表面の不均一性と大きな腐食電流のため，真の分極挙動を得ることは困難である。Hampson 等[1]は厳密にコントロールされた条件下で亜鉛溶解の交換電流密度を求め，またGerischerは[2]うすいアマルガム電極で同様の検討を行つている。しかしながら実際の亜鉛電極系の挙動は両者の中間にあり，速度論的パラメーターからその分極挙動を予測することはむずかしい。ここでは種々の方法で得た亜鉛表面についての分極挙動に注目した。

方法　試料極にはメッキ電極と，市販の99.999％の亜鉛チップを真空中で溶融し棒状成型したものを用いた。前処理はエメリー研磨，電解研磨，化学研磨等の方法と真空鈍焼をおこなつた。アマルガム電極は50g／lの$HgCl_2$溶液に浸すことによつて得た。濃厚KOH＋ZnOを電解質とし，対極を白金板，比較電極をHg／HgOとした。測定方法はポテンシオスタットによる三角波電位掃引法により，開路電位付近で数mV範囲で行つた。さらに濃度分極の効果を無視するために回転電極（～3000rpm）を使用した。

結果　アルカリ溶液中におけるアマルガム電極の分極曲線は図1に示されている。図1の点線で囲んだ部分を数mVの電位幅で掃引した場合を図2に示した。図2からアノード側とカソード側の両方でアマルガム電極は大きな可逆性の回復が見られ，開路電位は数mVアマルガム電極が卑であつた。この差は電極反応過程のちがいに帰せられる。すなわちDirkse 等の言うようにアマルガム化電極では亜鉛原子の表面拡散が関与しないのに対して，通常の亜鉛電極ではkink siteからの表面拡散が関与していることと，局部腐食電流が大きく真の分極挙動を示していないためであろう[3]。したがつて濃度分極と不働態被膜が効いてこない分極領域で両者の差を比較することにより表面拡散の効果あるいは表面の不均一性を検討することができる。種々の方法で作つた亜鉛表面について上記の検討をおこなう。

文　献

(1)　J.P.C.Farr and N.A.Hampson, J.Electroanal.Chem., **13**, 433 (1967).

(2)　H.Gerischer, Z.physik.Chem., **202**, 302 (1953).

(3) T.P.Dirkse, David Dewit, and R.Shoemaker, J.Electrochem. SoC. **115**, 442(1968).

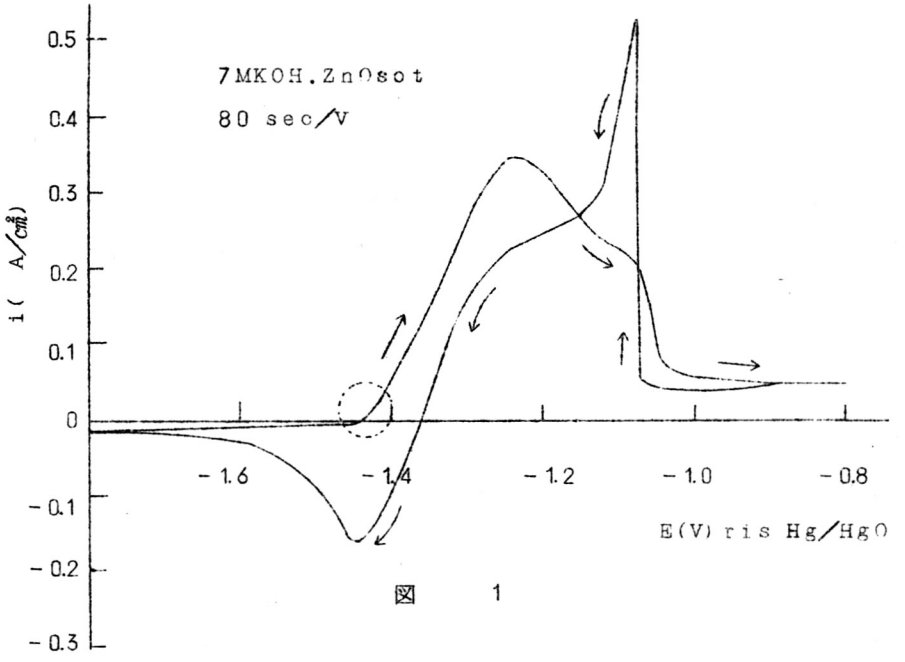


図 1

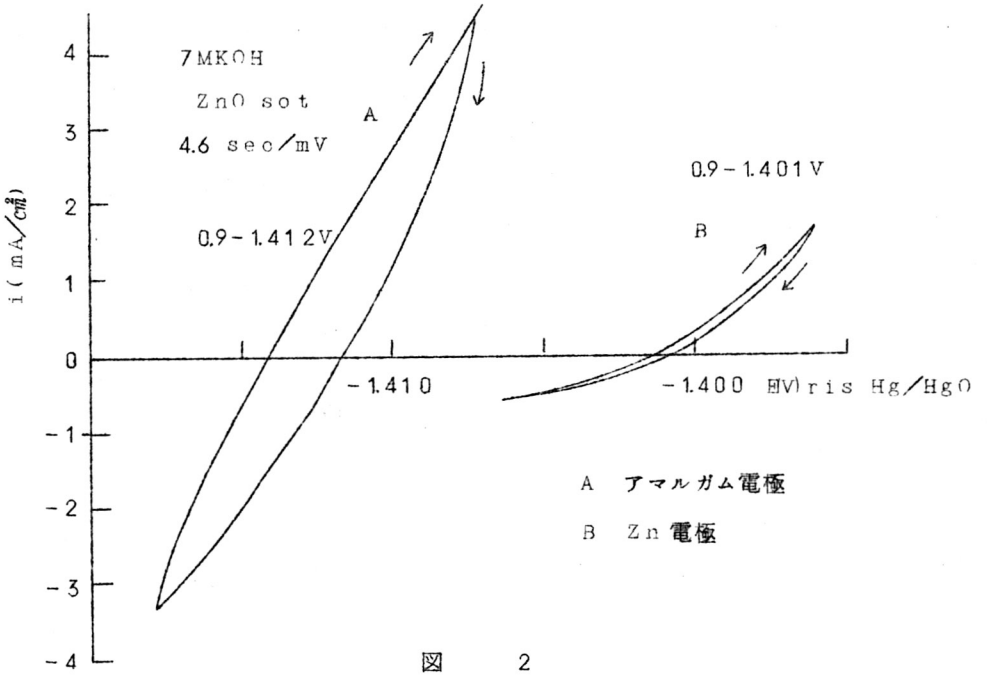


図 2

A204　Ta 化成皮膜上でのカチオンの吸着とその絶縁破壊に及ぼす効果

東北大学工学部　外島　忍，内田　勇，鈴木　憲一，山中　広次

目的　われわれは先に，Al，Taについて，その陽極化成皮膜の水溶液中における絶縁破壊が，電解質濃度に依存し，また多価カチオンの効果を受けることを明らかにして，その効果が化成皮膜上での吸着機構によるものであると推論した。[1] 今回は，Taについて，主にアルカリ溶液中におけるSr^{2+}, Ba^{2+}イオンの効果から検討を加え，カチオン吸着の妥当性および絶縁破壊機構について考察した。

方法　試料，前処理，電解液の調製等は前回と同様である。[1] IC化OPアンプを用いて自作した電流積分器により，定電流化成時の電位－電気量曲線（E－Q）を直接記録し，皮膜の破壊電圧を求めた。

結果　図1に0.1N NaOH中，およびこれにBa^{2+}イオンを添加した系でのE－Q曲線を示す。Qの直線部分からの離脱は，皮膜の生長をもたらさない電子電流が皮膜中を通過することであり，皮膜の絶縁破壊を意味している。Ba^{2+}イオンの存在によつてQは鋭く立上り，Sr^{2+}の場合にもほとんど同様の結果が得られた。この時の火花は非常に微弱であり，試料全面で観察されることから破壊がかなり均一に起つていることが示された。これらのアルカリ土類イオンの効果は，EDTAの添加によつてほぼ消失することから，それらが皮膜中に含まれた状態で効果を持つのではなく，溶液側界面において効果を及ぼしていることがわかつた。

以上のことから，多価カチオンは自由イオンとして不定になる液性中において，負に帯電した表面グループ，$-O^-$ と一種の表面錯体を作つて吸着するものと結論される。絶縁破壊は負に帯電した表面グループによる電位障壁に抗して吸着水分子が電子を注入する時に生じるものと考えられる。カチオンの吸着は電位障壁を低下させて電子の注入を容易にするものと考察した。

文　献

(1)　外島忍，内田勇，鈴木憲一，第36回電化大会講演要旨集，C222（1969），電化に投稿中

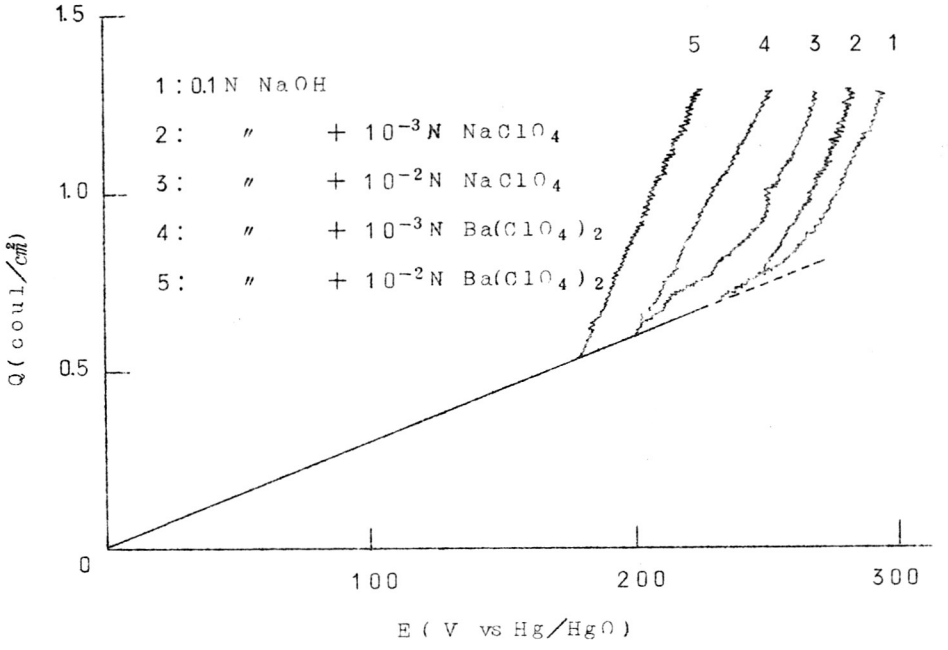

1.5
1.0
0.5
0
Q (coul/cm²)
1 : 0.1 N NaOH
2 : 〃 + 10⁻³ N NaClO₄
3 : 〃 + 10⁻² N NaClO₄
4 : 〃 + 10⁻³ N Ba(ClO₄)₂
5 : 〃 + 10⁻² N Ba(ClO₄)₂
5 4 3 2 1
100
200
300
E (V vs Hg/HgO)

図 1

A205 電解作用による細孔内での物質移動

三菱電機㈱中央研究所　松岡 宏昌，前田 満雄

目的　多孔性電極では，その特性に細孔内での酸化剤，還元剤の移動が大きく影響すると考えられる。ところで細孔内では①濃度勾配による拡散の他に②電解作用による物質移動が大きな比重をもつと推定される。そこで本報ではとくに②に焦点を合せ検討を行なう。

電解作用による物質移動　導体面上で酸化剤あるいは還元剤の濃度差がある場合，高濃度部と低濃度部との間に濃淡電池を形成し次の反応が起る。

カソード　$O \rightarrow R + ne$　(1)

アノード　$R + ne \rightarrow O$　(2)

(1)と(2)は全く逆の反応であり，これによりカソード部のOがアノード部に移動したと考えることができる。RはOとは逆方向に移動する。

計算とその結果　以下ではRは多量に存在し実質的には一定であり，Oのみ濃度差がある場合について，図1(a)に示す細孔モデルにつき検討する。（なお，細孔は充分細いとし，長さに垂直方向の濃度分布は考慮していない）

電解作用のみについては図1(b)の等価回路を解くことになるが，拡散をも含めると

$$\frac{dC}{dt} = \frac{i}{nF}\frac{1}{S} + D\frac{d^2C}{dx^2} \quad (3) \qquad e = e_0 + \frac{RT}{nF}\ln C \quad (6)$$

$$i = -\frac{1}{l}\frac{dI}{dx} \quad (4) \qquad i = i_0 C^{1-\alpha}\left\{\exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right)\right.$$

$$I = \frac{S}{\rho}\frac{d(e+\eta)}{dx} \quad (5) \qquad \left.-\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\right)\eta\right\} \quad (7)$$

の連立方程式を解くことになる。i_0は濃度1における交換電流である。この式を解析的に解くことは困難なので電子計算機により数値計算した。図2は$i_0 = 0.3\,mA/cm^2$，$\rho = 10$，$1/S = 200$（0.2巾の細孔に相当），$n = 1$，$D = 5\times10^{-5}$ で濃度分布が$C = 0.5\exp(-10x)$の場合について，拡散と電解作用による物質移動を比較したものである。

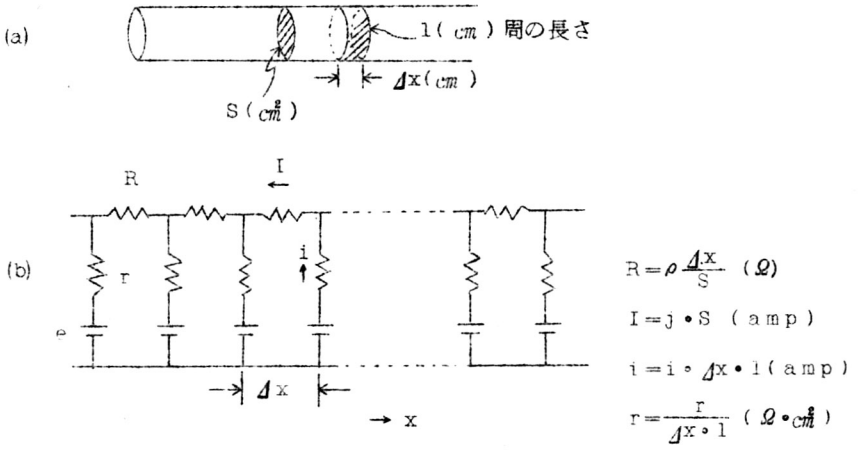
これから物質移動は高濃度では拡散によるが，低濃度では電解作用の方が大きく効いている

ことがわかる。また電解作用では当然予想されるように高濃度部では$dC/dt<0$になつている。これから電解作用による物質移動はより遠隔的に働くことがわかる。2つの極端な場合として①$R \gg r$，および②$r \gg R$ の場合について解析的にdC/dtを求めると，

$$R \gg r \text{の場合} \quad \frac{dC}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d^2 \ln C}{dx^2} \ (\mathrm{mol \cdot cm^{-3} \cdot sec^{-1}}) \qquad (8)$$

$$r \gg R \text{の場合} \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{dC}{nF} \cdot \frac{l}{S} \cdot i_0 \cdot C^{1-\alpha} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \ (\mathrm{mol \cdot cm^{-3} \cdot sec^{-1}}) \qquad (9)$$

となり，濃度の対数で効くことから拡散にくらべより低濃度で影響の大きいことが推測される。



ρ：細孔中の電解液の比抵抗（$\Omega \cdot cm$）

j：細孔の単位断面積を流れる電流（$amp.cm^{-2}$）

i：細孔の単位面積の壁面から電解液へ流れる電流（$amp.cm^{-2}$）

図1　電解作用による物質移動の等価回路

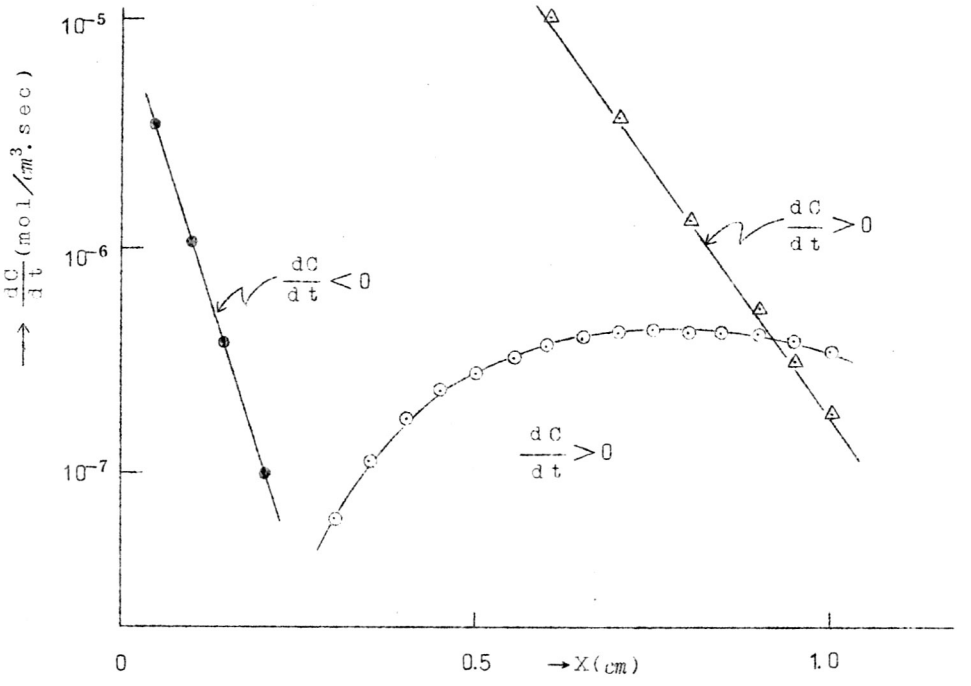


図2　拡散と電解作用による物質移動の比較

A206　硝酸塩および亜硝酸塩融浴中で化成したチタンの陽極酸化被膜

大阪大学工学部　　平田　一雄，米山　　宏，田村　英雄

いわゆるバルブメタルの陽極酸化被膜は，広義の金属表面処理の問題として研究例は非常に多い。チタンの酸化物は，その誘導率がほぼ100　と大きいために，早くから電解コンデンサーとしての応用が注目されてきたが，タンタルやアルミニウムと比べると，その研究はあまり進んでいるとはいえない。陽極酸化被膜に関しては，例えば被膜生成メカニズム，整流作用，被膜構造等についても，未だに十分解明されているとは言い難い。

本研究はチタンの陽極酸化被膜について，被膜の種々の性質と電解質との関連を明らかにすることを目的としている。電解質としては，電解質の差異が明確に現われることを予想して，溶融硝酸塩，亜硝酸塩を選定した。チタン試料は，純度99.5%以上のもので，ガラスに封じた後，電解研磨によつて表面の平滑化を図り，化成直前に，HF 酸処理を行つて清浄な金属表面を得た。対極はPt 板，照合電極は$Ag/AgNO_3$（0.1モル分率）を用い，精製したAr 雰囲気中で定電流化成を行つた。化成された試料の特性値は，10vol%HNO_3中，25℃で測定した。

図1は化成電圧と1／（容量）の関係を示している。化成電圧と1／（容量）は，よい直線性を示し，直線の勾配は塩の種類によつて大きく違つている。本研究で得た試料は，水溶液中のみならず，酸化チタンよりも仕事関数が大きいと思われるHg 中でも整流性を示し，かつアノード方向にバイアスをかけた場合，容量の3乗分の1とバイアス電圧の間によい直線関係があることから，酸化被膜内部に拡散型のp−n 接合が存在していると考えられる。表1は，1／（容量）^{3} とバイアス電圧のプロットから得られた，拡散電位がない場合の電極電位E_0（vs.SCE）を示しており，E_0は化成温度が高いほど，化成電圧が大きいほど負の値を持ち，また亜硝酸塩より硝酸塩の方がE_0は負の値を示している。このようなことから，生成した被膜の性質は，溶融塩中のアニオンの挙動によつて大きく左右されるのではないかと思われる。

表1　E_0 と各種要因の関係

E_0(vs.SCE)	溶融塩	温度	化成電圧
−0.28V	$NaNO_2$	315℃	10V
−0.33	$NaNO_2$	315	20
−0.51	$NaNO_3$	315	10
−1.23	$NaNO_3$	315	20
−1.28	$NaNO_3$	360	10
−2.11	$NaNO_3$	360	20

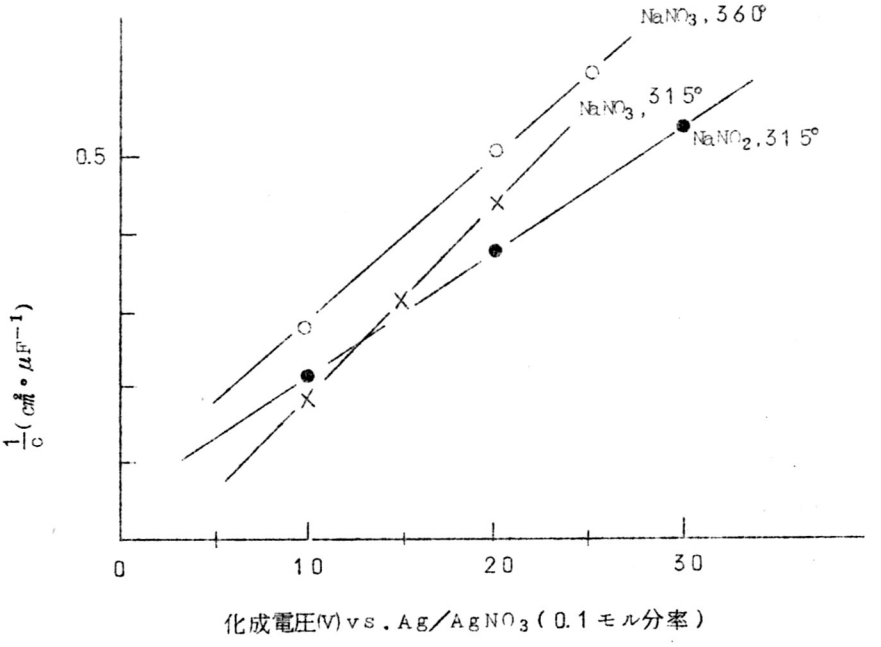


図　1

A207　固体イオニクス－Ag_2Te－Ag_2S系の薄膜

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，山本　　治

目的　さきに，硫化銀－テルル化銀系において，硫化銀８５モル％近傍の組成で新しい相が存在することを指摘したが，本報ではその薄膜の合成法について報告する。この種の薄膜はイオン・電子共に導電に寄与する混合導電体で，電気化学的素子への応用が考えられる。

方法　黒鉛基板上に銀ペーストを用いて銀薄膜をつけ，これを硫化ソーダ溶液中で電解し硫化銀を合成し，この硫化銀上に真空蒸着法でテルルを蒸着したのち，ガラス管中に真空封入し，４００～５００℃で加熱反応させた。Ｘ線回折法によつてイオウ，テルルの各組成比の反応生成物の結晶構造を検討した。

結果　イオウ：テルルの原子比が0.9～0.7の範囲で単純なＸ線回折図がえられ，その回折図から体心立方構造であることが解つた。硫化銀は室温においては単斜晶型（β型）を，１７９℃以上では格子定数4.88Åの体心立方構造（α型）をとり，このものは銀イオンが統計的に分布しているいわゆる平均構造をとることが知られている。本実験でえられた新しい相はα－硫化銀と類似な結晶構造をとることから，室温においても安定な平均構造をとることが推定された。なお，イオウ：テルルの原子比が0.76では格子定数は室温で4.92Åであつた。イオウの原子比が0.5近傍ではブロードな未知の回折線が認められた。

黒鉛基板のかわりに銀板を硫化した上にテルルを蒸着し加熱反応させた試料においては，イオウの原子比が0.9においてもテルル化銀の回折が強く認められた。この結果は，銀－イオウ－テルル系において銀と平衡状態ではα－硫化銀と類似な構造をとる相は室温では安定に存在しえないことを示唆している。

A208　固体イオニクス—Ag_2S−Ag_2Te系のイオン導電率

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，野村　栄一，山本　　治

(1)　イオンならびに電子導電性を示す固体は混合導電体と呼ばれ，Ag_2Te，AgS等が古くから知られている。これらの化合物は150〜170℃で相変態し，高温で安定なα相は2〜3（Ωcm）$^{-1}$と高いイオン導電性を示している。しかし低温で安定なβ相は低い値を示し，100℃で10^{-4}（Ωcm）$^{-1}$である。そして室温付近では，さらに低い値を示けことが予想されているが，測定はなされていない。

演者らは室温付近において高イオン導電性を示す混合導電体を探究することを目的として，Ag_2S−Ag_2Te系をとりあげ研究を進めてきたが，本報ではAg_2S固溶体のイオン導電率をWagner法[1]で測定した結果について報告する。

(2)　本実験に用いたAg_2Sは硝酸銀水溶液にH_2Sガスを吹き込んで合成し，Ag_2Teは銀粉末とテルルから合成した。Ag_2S固溶体はこれらの各組成混合物を石英管中に減圧封入し，約700℃で24時間反応させた後，徐冷して合成した。イオン導電率は各試料をタブレットに加圧成型し，以下に示すようなセルを組みたて，直流四端子法で測定した。（Wagner法）

$$Ag \mid RbAg_4I_5 \mid Ag_2S\text{固溶体} \mid RbAg_4I_5 \mid Ag$$

(3)　上記のセルの電圧と電流の関係を図1に，イオン導電率を図2に示す。組成は95モル%Ag_2S，5モル%Ag_2Teである。図1から明らかなように電圧と電流との間にはオームの法則が成立しており，Ag_2S固溶体に対してWagner法が適用されることを示している。電圧が定常値になるまでの時間は，Ag_2Teの固溶量が増加するにつれ増大した。また図2から明らかなように，Ag_2Teが5モル固溶することによつて，イオン導電率は増大し，室温で3.5×10^{-4}（Ωcm）$^{-1}$であつた。そしてα-Ag_2Sへの相転移にもとずくと思われるイオン導電率の著しい増加が，160℃付近においてみられた。D.T.A.によると，この相転移にもとずく吸熱ピークは150℃付近でみられ，イオン導電率曲線の不連続点とほぼ一致している。α-Ag_2Sの変態温度は177℃であるから，Ag_2Teが固溶することにより，相転移温度は低下していることがうかがわれる。さらに10モル固溶すると，イオン導電率は，さらに増加し8×10^{-4}（Ωcm）$^{-1}$であつた。

(1)　C.Wagner;Z.Electrochem., 60 4(1956).

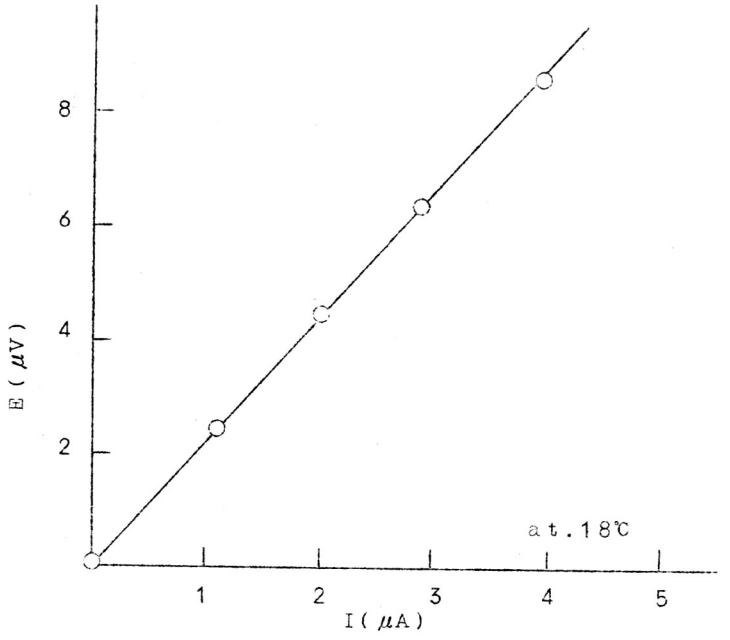

8
6
4
2
E (μV)
at.18℃
1
2
3
4
5
I (μA)

図　1

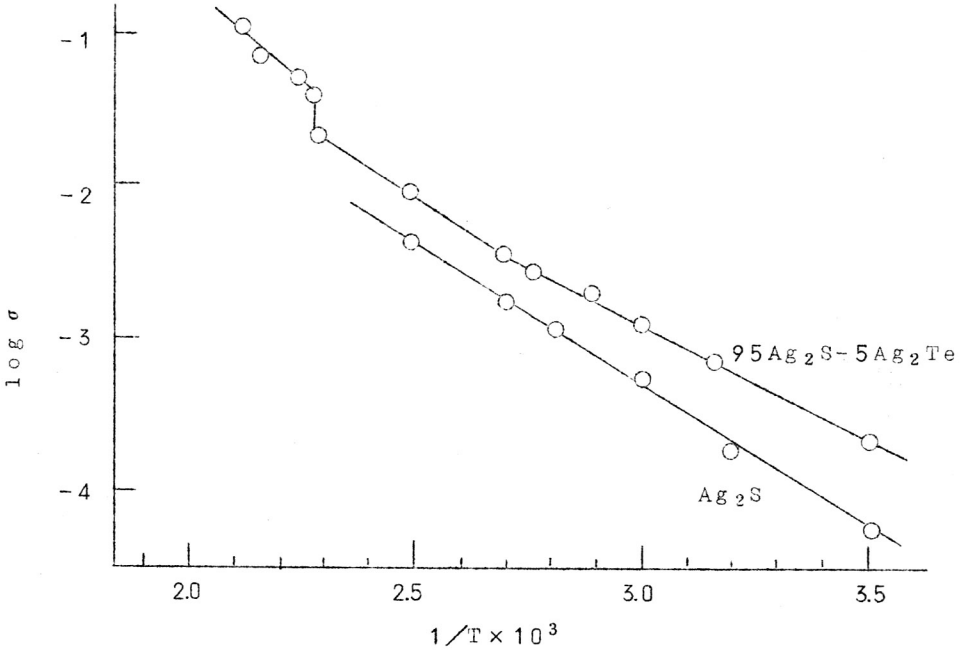

-1
-2
-3
-4
log σ
95Ag2S-5Ag2Te
Ag2S
2.0
2.5
3.0
3.5
1/T × 10³

図　2

A209　固体イオニクス—酸化ビスマスを母体とした焼結体の酸素イオン導電性

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，岩原　弘育，永井　保文

目的　高酸素イオン導電体を探求する研究の一環として，筆者らはビスマスを含む複合酸化物のイオン導電性を検討する過程で，Bi_2O_3-SrO系焼結体が高い導電率を示すことを知つたので，本研究はこの系のイオン導電性について検討することを目的とした。

方法　試薬特級硝酸ビスマスを700℃で熱分解して得られた二三酸化ビスマスと試薬特級硝酸ストロンチウムを所定の割合に混合し，硝酸根を加熱分解除去してから円板状または円柱状に加圧成型して750〜900℃で10時間焼成した焼結体を試料とした。これらの試料のイオン導電性については，銀を電極材として5000Hz 交流ブリッヂによる導電率の測定，および試料を電解質とした酸素濃淡電池の挙動の観測によつて検討した。

結果　図1に種々の組成比の焼結体の空気中における導電率測定結果をアレニウスプロットの型で示した。図から明らかなように，SrO 含有率20〜40モル％の焼結体はほゞ同じ型のアレニウスプロットを示し，その他の組成比の試料にくらべてきわめて高い導電率を示した。試料のX線回折の結果，この組成領域は菱面体構造の固溶相に対応していることがわかつた。これらの固溶体を電解質とした酸素濃淡電池の起電力は理論値に近い値を示し，またそれらの電池からはかなりの電流をきわめて安定に取り出すことができた。このことは，これらの固溶体の導電が酸素イオンによるものであることを意味し，したがつて図1の導電率は酸素イオン導電率を示していることになる。その値は400〜800℃の温度範囲で，従来知られている酸素イオン導電体の何れをもしのぐ高い値である。

Bi_2O_3-SrO系のほか，Bi_2O_3-CaO系，Bi_2O_3-La_2O_3系焼結体にもかなり高い酸素イオン導電率を示すものがあつたが，Bi_2O_3-CdO系焼結体は完全な電子導電体であつた。

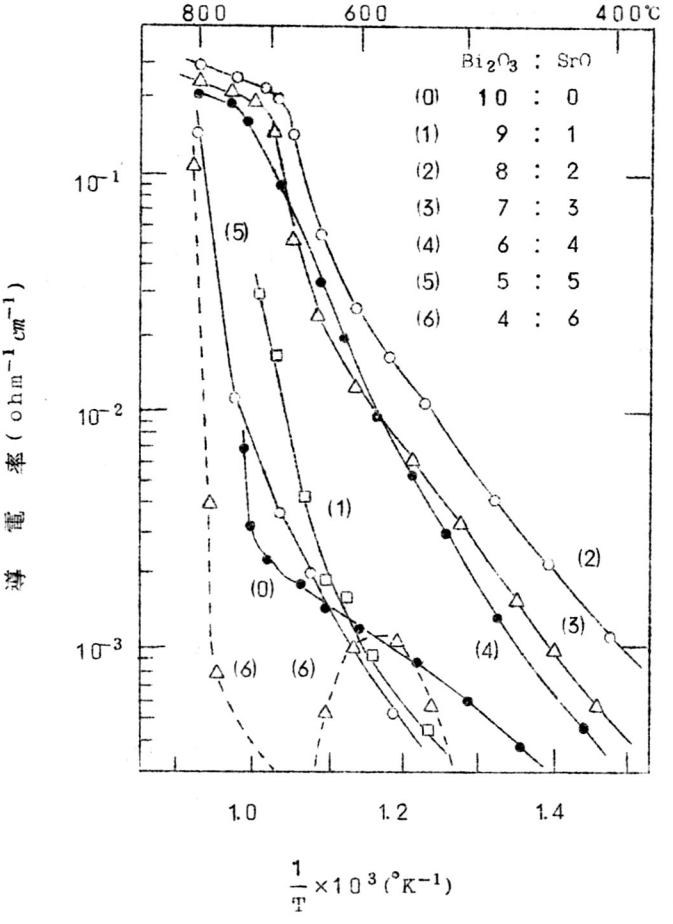

800
600
400℃
Bi_2O_3 : SrO
(0) 10 : 0
(1) 9 : 1
(2) 8 : 2
(3) 7 : 3
(4) 6 : 4
(5) 5 : 5
(6) 4 : 6
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
導電率 ($ohm^{-1}cm^{-1}$)
(0)
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(6)
1.0
1.2
1.4
$\frac{1}{T} \times 10^3 (°K^{-1})$

図 1

A210　固体イオニクス—酸素イオン導電性固体電解質の抵抗率測定

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，鈴木　　豊

目的　酸素イオン導電性固体電解質の抵抗率は従来交流ブリッヂ法および直流・交流四点法で測定されてきた。詳細な抵抗率測定には四点法が適しているとされているが試料調製および測定の簡便なために交流ブリッジ法が広く採用されている。H.Petersらは分極抵抗 ΔR が交流ブリッジ法での測定精度を大きく左右し低周波（0.8〜2kHz）交流ブリッジ法では酸素分圧の増大と共に抵抗が減少するような錯覚におちいりやすく電極材質への酸素の溶解度が減少する順（UO_2−Ag−Pt）に ΔR が大きくなることを指摘している。一方J.E.Bauerleは $ZrO_2-Y_2O_3$ 系試料のアドミタンスをアドミタンスブリッジにより詳細に研究して直流四点法による導電率と比較しており電極材質である白金の細孔壁への酸素の化学吸着が ΔR に関与していることを推定している。また白金ペースト焼き付け電極に800℃で1A/cm² の交流を通電することによつて電極が多孔性になり ΔR がいちじるしく小さくなることを示している。本実験では二三の酸素イオン導電性固体電解質について直流四点法ブリッジ法による抵抗率の比較，交流ブリッジ法における抵抗のセル電圧および周波数依存性，通電処理による電極近傍の変化を調べた。

方法および結果　$(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$ について白金ペーストを電極として焼きつけ交流ブリッジのセル電圧を固定して空気雰囲気中400℃〜1000℃における抵抗率の周波数依存性を調べた。周波数の増加と共に抵抗は大きく減少し10〜100kHzでほぼ飽和しこの値は800℃および1000℃における直流四点法による抵抗率と良く一致した。またセル電圧によつて低周波数側の抵抗率は変動した。以上の結果は水溶液電解質にみられる結果と類似である。$ZrO_2-Y_2O_3$ 系に CeO_2，Fe_2O_3 および MgO を少量添加した三種類の試料でも同様の結果が得られた。低周波側では温度の低下と共に ΔR が増大して大きな抵抗が測定されるはずであるが試料抵抗自体の急激な増加によつて電流が低下し ΔR は逆に小さくなる。また交流通電処理により ΔR は非常に小さくなる。直流通電処理の際にはアノード側が発熱し電極の一部が溶けて多孔性になりカソード側では電極材質の少量が電解質中に溶け込む。電極材質をAgにすると ΔR は小さくなり交流通電処理によつてさらに小さくなる。交流通電処理したAg電極に

より$(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$を電解質とする酸素ー空気濃淡電池の理論起電力を330℃でも測定することができた。

A211　固体イオニクス－$ZrO_2-Y_2O_3-MgO$系の導電率

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，鈴木　　豊

目的　1000℃近辺において大きな酸素イオン導電率を示す固体電解質を探究するための一連の実験として$ZrO_2-Y_2O_3$系に第三成分としてMgO を添加した場合の空気ふん囲気中600～1000℃ における導電率を測定した。ZrO_2はY_2O_3が固溶することによつて螢石型立方構造に安定化され安定化剤のイオン半径がZr^{4+}半径に近いほど結晶学的ひずみも小さく酸素イオン導電率も大きくなると考えられている。B.RohlandらはZr^{4+}よりも大きな半径を持つY^{3+}に対して全体として平均イオン半径をZr^{4+}半径に近ずけるために小さな半径のMg^{2+}を添加することによつて導電率が増大するとしている。

方法　純度99.9%ZrO_2およびY_2O_3，高純度MgO 粉末を$(ZrO_2)_{1-x-y}(Y_2O_3)_x(MgO)_y$〔x=0.06～0.11，y=0～0.06〕の組成に秤取混合粉砕，3 ton/cm² でラバープレス，円柱状に旋盤加工，空気ふん囲気中2000℃で2時間焼成，両端部に電極として白金ペーストをぬり1300℃で1時間焼き付け導電率測定用試料とした（試料は径≃5 mm，長さ≃25 mm，気孔率≃10％）。導電率は直流四点法（探針電極間距離≃12 mm）で測定した。

結果　MgO 含有率を一定にした場合には$Y_2O_3$8 mol%前後の組成が最大導電率を示し，Y_2O_3含有率を一定にした場合にはMgO 含有率の増加と共に導電率は低下する。したがつてB.Rohlandらの結果とは逆に三成分系としてはMgO を添加することによつて導電率は低下する。1000℃12時間アニールした$(ZrO_2)_{0.92-y}(Y_2O_3)_{0.08}(MgO)_y$試料では試料調製後たゞちに測定した値にくらべて800℃における導電率はわずかに増大した。ZrO_2系では一般に導電率の経時的な低下が観測されるから本系の場合には一定導電率に変化する速度が大きいものと考えられZrO_2系固溶体のマルテンサイト型変態と一致する。即ちMgO が析出して核の役目をし，ZrO_2に対するY_2O_3濃度が増す。P.Duwezらによる$ZrO_2-CaO-MgO$ 系状態図の研究によれば2000℃焼成後1375℃336時間アニールした試料は格子定数が焼成直後の値にくらべて増大しておりMgO が析出している。$(ZrO_2)_{0.92-y}(Y_2O_3)_{0.08}(MgO)_y$〔y=0～6〕の酸素－空気濃淡電池の起電力から計算した酸素イオン輸率は330°～1000℃においてほぼ1であつた。一般に小さなイオン半径の成分を添加することによつて焼結が促進されるが本系においてはそのような証拠は観察されなかつた。

A212 塩素イオン導電性固体電解質を用いる炭化水素の電解

東北大学工学部　外島　忍，木村　紀美，芳賀　信，長尾　繁雄

目的　塩素イオン導電性固体電解質塩化第一鉛を用いて塩素－炭化水素燃料電池を構成し，電池方向へ電解する事によつて非常に速い炭化水素の塩素化反応を選択的に行なわせると共に，その電極反応を考察する。

方法　固体電解質は塩化カリウム0.1モル％を含む塩化第一鉛粉末を圧縮成型後約400℃，塩素雰囲気で焼結して用いた。炭化水素として最も構造の簡単なオレフインであるエチレンを選び，ポテンシヨスタットによる定電圧電解を行つた。電極はアノードおよびカソードに各々黒鉛－黒鉛；白金黒－黒鉛；銀（蒸着）－黒鉛電極を使用し，参照電極として塩化銀電極を用いた。電解電圧，電気量，電解温度，エチレンおよび塩素流量，電極等による影響を検討した。反応生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

結果　アノードおよびカソード電極として上記3種の電極を用いて電解した結果，いずれの場合にも反応生成物として1，2ジクロルエタン（EDC）が得られた。塩素極は，塩素ガスを導入せずに窒素ガス雰囲気で電解を行うと固体電解質自体の分解が起るが塩素ガスを導入すると分解は起きない（図1）。カソード反応は次に示すような反応であると考えられる。

$$\frac{1}{2}Cl_2 + \square Cl^- + e \rightarrow Cl^-$$

エチレン極の挙動については電極による差異が認められるが，アノード反応の詳細なメカニズムについては目下検討中である。

Voltage-current curve of chlorine electrode

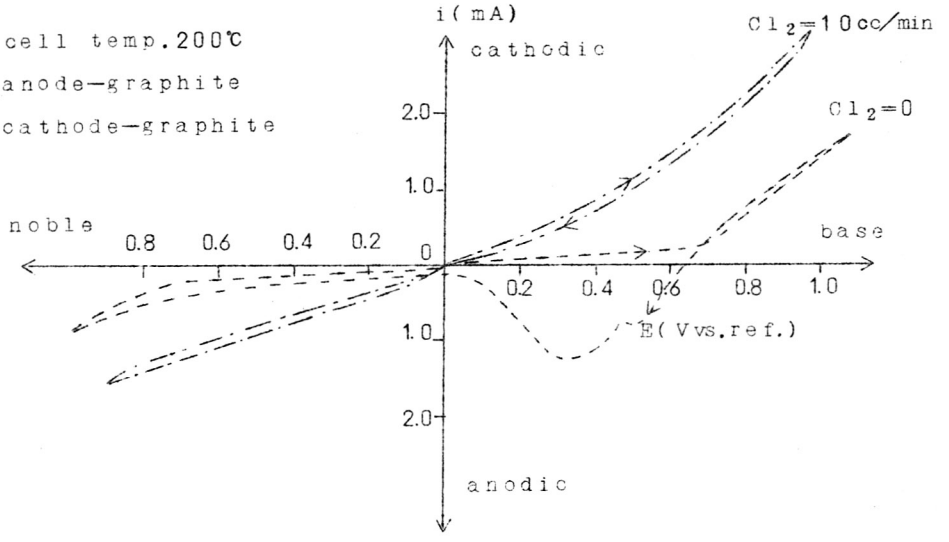


図 1

A213　天然高分子ゲル中の水の性質に関する研究（第4報）

東京工業大学資源化学研究所　　水口　　純，高橋　正昭，相沢　益男

演者らは生体組織中の水と生体機能との関連性を解明することを究極の目的として，天然高分子ゲル中の水の性質を明らかにする一連の研究を行なつている[1]　既に前報[2]において，ゲル中には少くとも3種類の水の存在状態（W_1，W_2，W_3）があることを水プロトンのＮＭＲシグナル幅の測定によつて示したが，本報ではW_1，W_2およびW_3の電解質解離作用を導電率によつて検討した。

0〜100％に及ぶ各種水分含量のゼラチン，寒天，κ－カラゲニンおよびメチルセルロースゲルの比導電率を白金黒電極，あるいは銀板電極を用いてブリッジ式導電率測定器によつて測定した。その結果を図1に示す。図から明らかなように水分含量50〜100％，25〜50％および0〜25％のゲルの比導電率に著るしい差が認められた。このことはゲル中の水W_1，W_2およびW_3がそれぞれ異つた電解質解離作用を示すためと考えられ，W_1は通常の水と同程度の電解質解離作用のある水，W_2は電解質解離作用の弱い水，W_3は電解質解離作用がほとんどない水であると考えられる。

つぎにゲル中にＫＣｌを加え，ゲル中の電解質濃度（Ｃ）と当量導電率（Λ）の関係を調べ，通常の電解質水溶液におけるＣ－Λの関係との差異から電解質解離作用のない水の量を推定した。その結果，図2に示すようにゲルの当量導電率（Λ_G）はＫＣｌ水溶液の当量導電率（Λ_{KCl}）に比べいづれも低い値を示している。演者らはこの差異からゲル中に存在する（W_2＋W_3）の値を推定した。

(1)　相沢，水口，鈴木，林，三友　日化第２２年会講演発表（１９６９）．
　　相沢，高橋，水口，鈴木　電化第３６回大会講演発表（１９６９）．
(2)　相沢，水口，鈴木周一，鈴木昭夫，外山　日化第２３年会講演発表（１９７０）．

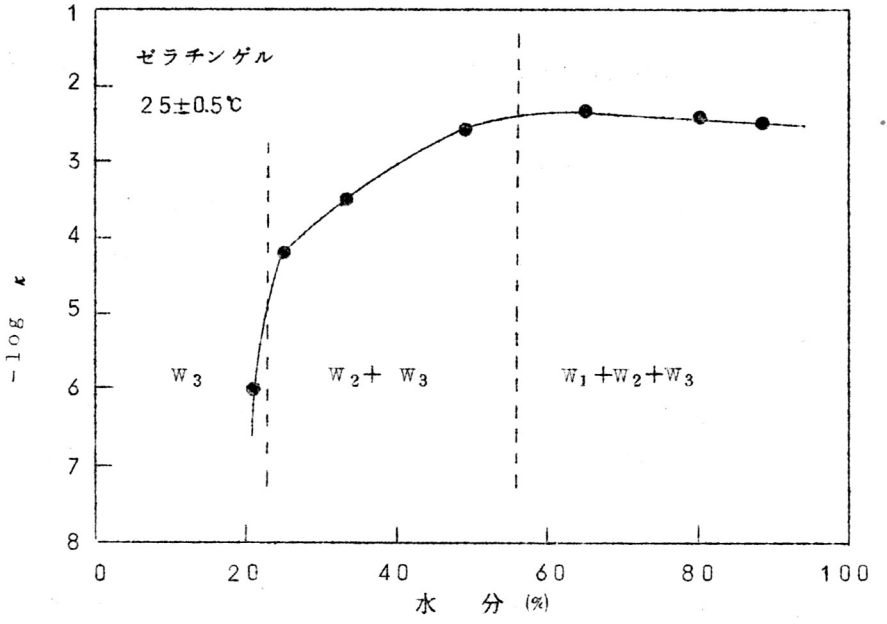

ゼラチンゲル
25±0.5℃
W3
W2+ W3
W1+W2+W3
-log κ
水 分 (%)

図 1

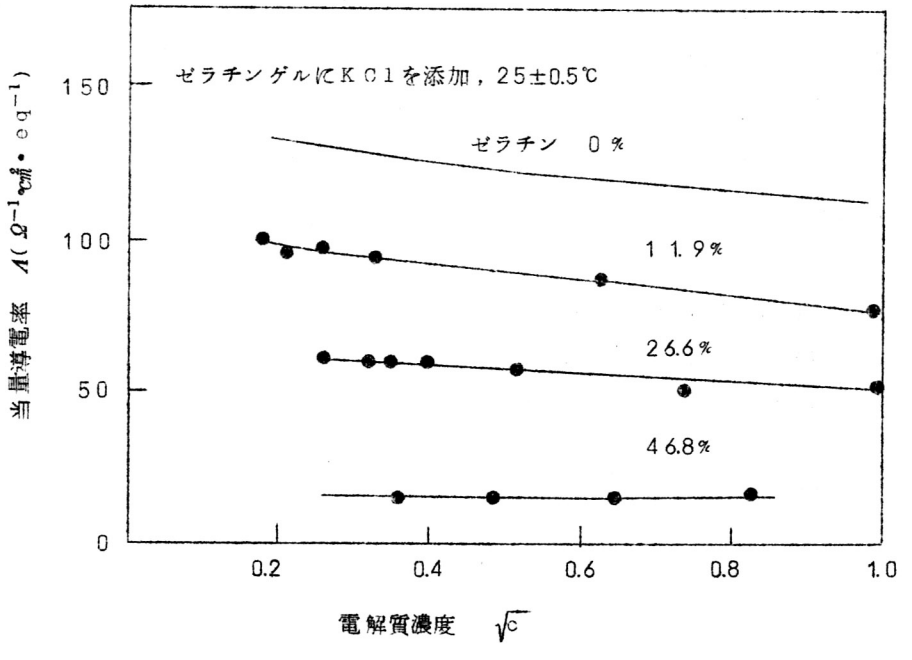

ゼラチンゲルにKClを添加，25±0.5℃
ゼラチン 0%
11.9%
26.6%
46.8%
当量導電率 Λ(Ω⁻¹cm²・eq⁻¹)
電解質濃度 √c

図 2

A214　9，10－ジアミノアントラセン誘導体の電解還元

九州大学工学部　植木　宣博，入江　仁，中塩　文行，坂井　渡

目的　有機化合物の非水溶媒中における電気化学的還元は，ポーラログラフイーなどによつて今までにも詳しく研究され，プロトン性溶媒中と非プロトン性溶媒中では異つた挙動を示すことが知られている。しかるに9，10－ジイミノアントラセンの還元の場合には，いずれの溶媒中においても，プロトン性溶媒中と同じく一段波を示すことを見い出した。この挙動の違いの検討が本研究の目的である。

方法　ポーラログラフイーおよびポテンシオスタットを用いて電流電位曲線を測定し，電解の設定電位を決め，定電位電解を行う。電解生成物のポーラログラムを測定し，吸収スペクトルの結果も併せ考えて生成物の確認を行う。

結果　9，10－ジイミノアントラセンの還元に対するプロトンの寄与を調べるために，プロトンドナーとしてフエノールおよび酢酸を添加し，半波電位に及ぼす影響を見た（図1）。なお9，10－ジイミノアントラセンは酸によつて分解されて，アントラキノンになる可能性があるので，それについても検討を加えた。その結果フエノールは殆んど影響を及ぼさないことが判つた。酢酸の場合にはかなりの効果が見られるが，これはむしろ酸とのコンプレックスによるものであろう。

さらに試料2ｍＭを0.1Ｍ塩化リチウムを支持塩として，メタノール溶媒中で電解を行つた。図2に電解生成物のポーラログラムを電解前のそれと比較して示す。参照電極（水銀池）のゼロ電位付近に，電解前の試料の波と異なつた新しい易還元性の波が現れた。溶媒がジメチルスルホキシドのときでも同じ傾向を示した。この波は電解生成物として予想される9，10－ジアミノアントラセンの酸化波とも異つているので，違つた形の反応機構が予想される。

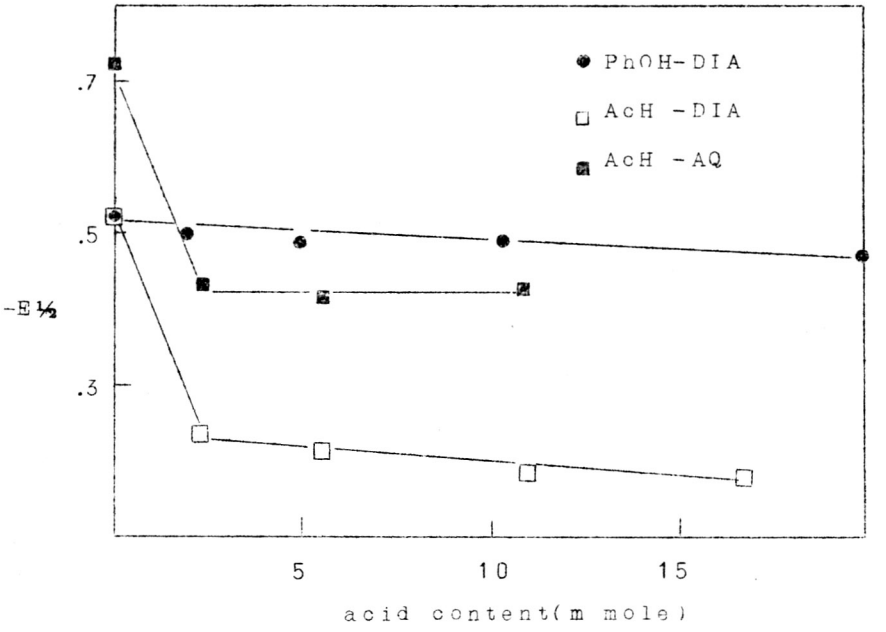

PhOH-DIA
AcH -DIA
AcH -AQ
.7
.5
.3
-E½
5
10
15
acid content(m mole)

図　1

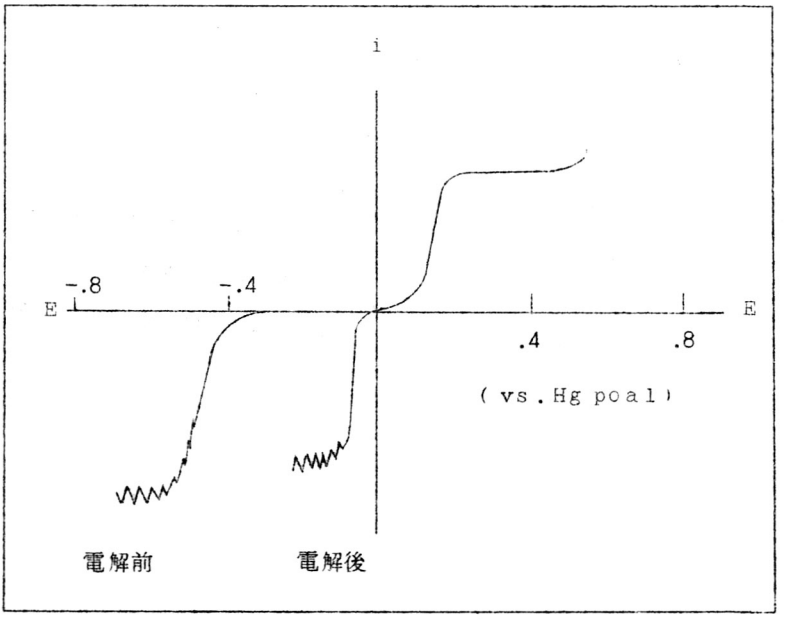

i
-.8
-.4
E
E
.4
.8
(vs.Hg poal)
電解前
電解後

図　2

A215　写真におけるベンゼン置換体の酸化還元的挙動*

富士写真フイルム㈱足柄研究所　谷　忠昭

ベンゼン置換体は写真において，現像主薬，添加剤などとして用いられ，写真過程における酸化還元反応に与かる。とくに現像反応において現像主薬として用いられた場合には，ベンゼン置換体による銀イオンの還元反応であり，種々の電気化学的手段や考察の適用が可能である。現像は原理的には銀イオンの還元電位が現像主薬の酸化電位よりも大なるときに起こると考えられる。したがつてまた，現像主薬の酸化電位が小さいほど起こりやすいと考えられる。一方共役化合物では，酸化電位と最高被占準位は直線関係にあることが知られている。[1] したがつて現像主薬の現像活性は，最高被占準位の高さで議論することもできる。すなわち現像主薬の最高被占準位が高い現像主薬ほど現像活性が高いと考えられる。そこで一般的なベンゼン置換体の電子構造をＨＭＯ法で計算した。

ＨＭＯ法の計算によれば，１・２－，１・４－，１・２・３－，１・２・４－，置換ベンゼン（以上グループＩ）は置換基により最高被占準位が高くなるが，無置換１－，１・３－，１・３・５－置換ベンゼン（以上グループⅡ）はどのような置換基を導入しても最高被占準位はあまり高くならない。上記の傾向は置換ベンゼンの安定性（全π電子エネルギーで判断した）を考慮しても変らなかつた。すなわちグループＩでは，安定でしかも最高被占準位が高いものが得られる。これは，グループＩに属する化合物は現像活性を持つているが，グループⅡの化合物は現像活性を持たない事実と対応している。[2]

対応する骨格をもつ共役炭化水素では，グループＩの最高被占準位は反結合性軌道に２個の電子がつまつたものであり，グループⅡの最高被占準位は非結合性軌道が結合性軌道である。すなわち"現像活性を有する化合物の最高被占準位は，対応する骨格をもつ共役炭化水素では反結合性軌道である"。多くの現像主薬がこの規則にあてはまることがわかつた。またグループＩの化合物はホール・トラップあるいはハロゲン・アクセプターともなるが，グループⅡの化合物はならないことも確かめた。

＊　写真の感光機構に関する研究（第３１報）

1. T.Tani, K.Honda, S.Kikuchi, J.Electrochm.Soc.Japan, **37**:

17(1969); 谷，本多，電気化学，**36**:700(1968).

2. W.E.Lee, in "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", T.H.James, ed., Macmillan(1966) p. 278-311

A216 白金メッキタングステン電極による酢酸塩溶液の陽極反応

大阪府立大学工学部　奥田　亘宏，福本　幸男，林　忠夫

目的　白金メッキ電極の陽極特性を明らかにするために，白金メッキタングステン電極とこれを水素気流中で熱処理した電極を酢酸塩水溶液中のコルベ反応に用いて，その陽極挙動を白金電極と比較した。またこれらの電極上に形成される表面酸化物と酢酸イオン酸化反応の関連性を検討した。

方法　試料電極はタングステン線にジアミノ亜硝酸白金浴から6 μの厚さに平滑白金メッキしたもの，およびこれを水素気流中で30分間，750℃，1000℃，1250℃で加熱処理したものである。電解液には1M CH_3COOK－1M CH_3COOHを用いた。各電極についてのコルベ反応の速度論的パラメーターの比較は，定電流定常法および電位走査法による電流－電位曲線の測定，定電流電解した場合のエタン生成条件形成までの電気量の測定，定電位電解によつて生ずる生成ガスの分析から行なつた。また1M CH_3COOK－1M CH_3COOH溶液中で定電位電解して生じた電極表面の酸化物を1M H_2SO_4 溶液中で電位走査法によつて還元し，その還元曲線から表面酸化状態の決定を行なつた。

結果　定電流定常法による電流－電位曲線を図1に示した。無処理の白金メッキタングステン電極と，750℃および1000℃で熱処理した電極は白金電極とほとんど同じ分極挙動を示したが，1250℃熱処理電極はターフェルの直線性が不明瞭で酸化物の生成，酸素発生の活性表面積は大きい。電位走査法による分極曲線もこの電極上の反応速度が大きいことを示した。コル反応領域のターフェル勾配は，白金電極と無処理および750℃，1000℃熱処理白金メッキタングステン電極では0.15～0.16 であり，1250℃熱処理電極では0.40 であつた。表面酸化物の還元に必要な電気量と酸化電位の関係を図2に示した。1250℃熱処理した電極の還元電気量は著しく大きいが，真の活性表面積を考えると，ほゞ同じ表面酸化状態に達していることがわかつた。コルベ反応領域では電位の上昇に伴つて各電極上の表面酸化状態は一定もしくはやや減少する傾向を示したが，O／Pt比4～5のかなり高い酸化状態にあるものと考えられる。生成ガスの組成も1250℃で熱処理した白金メッキタングステン電極を用いた場合，かなり異なることが明らかになつた。

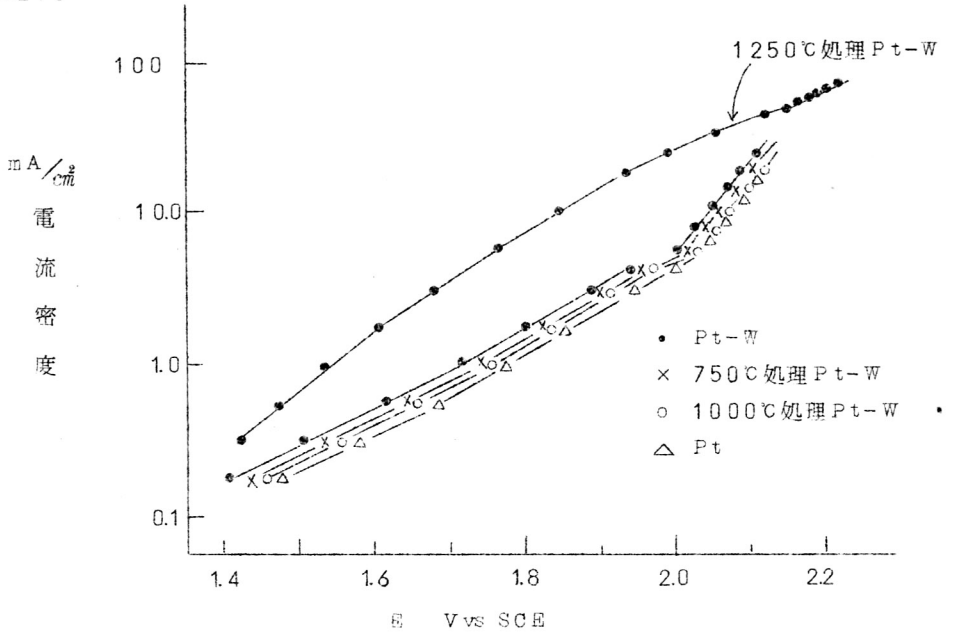


図1　電流ー電位曲線

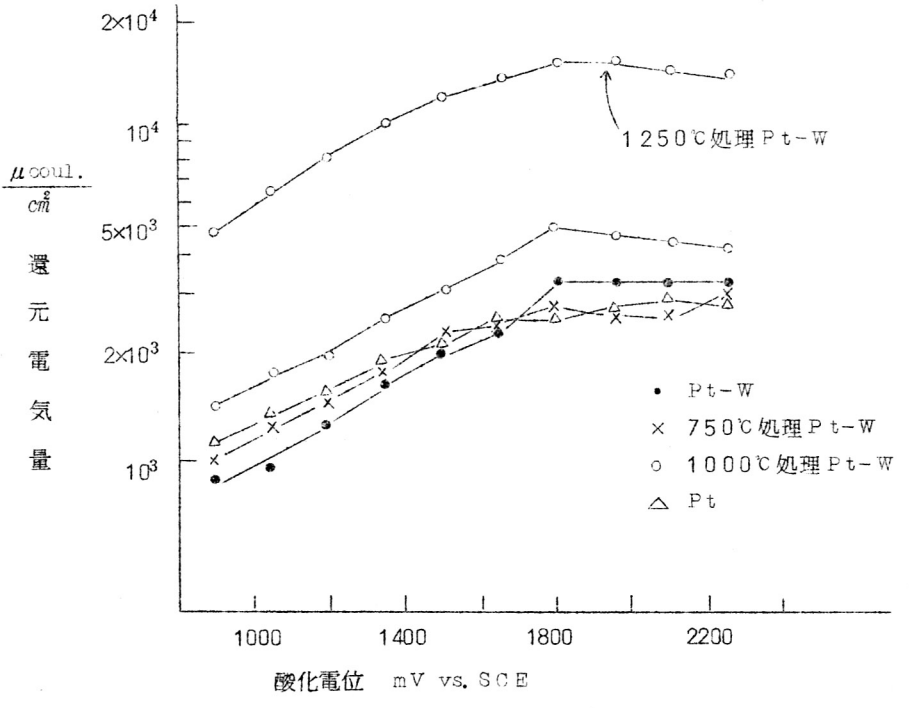


図2　酸化電位と還元電気量の関係

A217　酢酸塩溶液の陽極反応と白金電極の表面状態

大阪府立大学工学部　　塩本　幸男，奥田　亘宏，若宮　正行，林　　忠夫

目的　白金電極の陽極挙動は電極の前歴によつて著しく異なる。本報では表面状態と前処理条件の異なる白金電極を酢酸塩水溶液の陽極酸化反応に用いて，電極表面の状態がコルベ反応に及ぼす影響を検討し，コルベ反応の機構についての知見を得ることを目的とした。

方法　試料電極として，平滑白金，白金メッキ白金，1250℃で熱処理した白金メッキタングステン電極を用いた。電極の前処理溶液には$HClO_4$，KOH，CH_3COOK，NaCl などの水溶液を用い，これらの溶液中で試料電極を定電位処理した。この電極を$CH_3COOK-CH_3COOH$水溶液の陽極電解に用いて，その充電曲線に現われるエタン生成条件形成の変曲点までの時間から，電極の処理電位とエタン生成条件形成の電気量の関係を求めた。

結果　図1には電極の前処理電位とエタン生成条件の形成に必要な電気量の関係の一例を示した。0Vより卑な電位は水素吸着域に，0〜0.55Vはアニオン吸着域に，0.55〜1.35Vは電極の酸化域に，1.35Vより貴な電位は酸素の発生と電極の酸化域にそれぞれ対応すると思われる。吸着水素は電極表面を活性化するのでコルベ反応の抑制は小さい。吸着アニオンはコルベ反応をやや抑制した。CH_3COO^-や，CH_3COOH が吸着した場合もコルベ反応を促進しないことは清浄白金面に吸着したCH_3COO^- あるいはCH_3COOH はコルベ反応に関与しないことを示した。電極の酸化域で処理すると，吸着アニオンが存在する電極を用いた場合に比べてコルベ反応がやや起こり易いことが認められた。しかし酸素発生を伴う電位域で酸化した電極ではコルベ反応の抑制が認められ，2V vs S.C.E. で処理した電極はコルベ反応を著しく抑制した。またこれよりさらに高電位に処理した電極によるエタン生成条件の形成は比較的すみやかに起つた。コルベ反応の抑制がピークを示すのは表面酸化状態がこの電位で最も高くなることに対応しており，処理電位に伴う表面酸化状態の変化を示すと思われる。

$CH_3COOK+CH_3COOH$ 水溶液中で陽極電解して，電極の酸化状態の変化と容量の変化を求めた結果も電極の表面状態に対応して異なることを認めた。

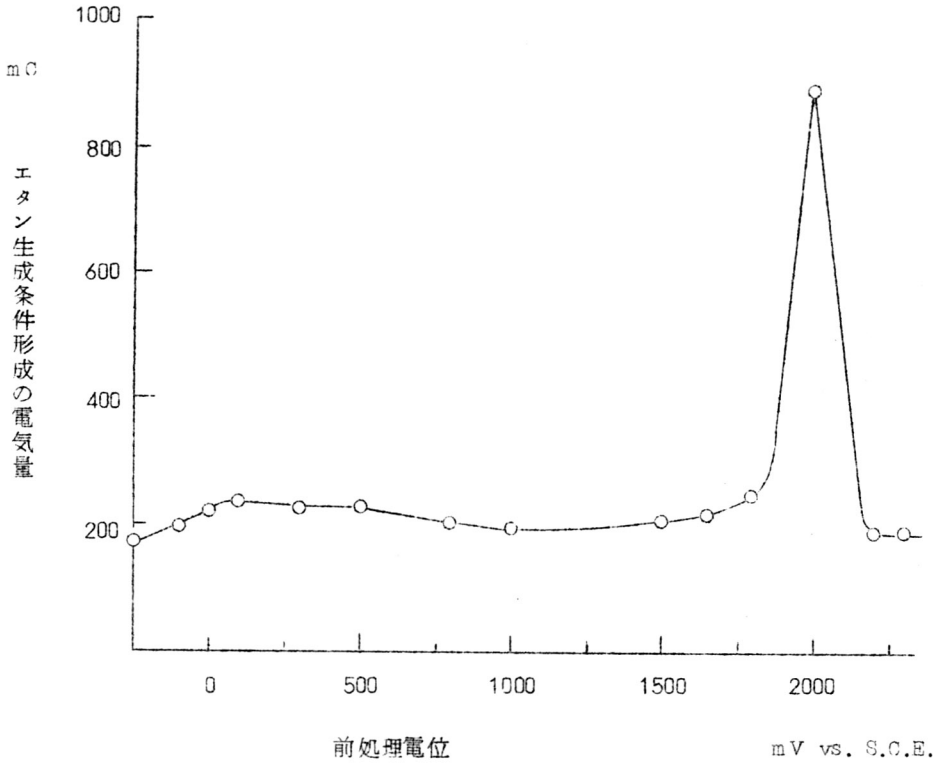


図1　$HClO_4$の前処理電位と，その電極によるエタン生成条件形成の電気量の関係

A218　アクリルアミド，アクリル酸の非水溶媒中における陽極重合

京都大学工学部　吉沢　四郎・岡山大学工学部　田里伊佐雄
京都大学工学部　福原　紘一

目的　電解重合の研究がはじまつてから約２０年たつ。その間，陰極においてはリビングポリマーの生成，あるいはモノマーの直接反応による重合などがなされている。しかし，陽極においてはコルベ反応による重合のみといつてよく，その重合物はＢ．Ｌ．Ｆｕｎｔのポリマー形成以外オリゴマーのみである。

そこで本研究は有機化合物の電極反応の機構を知る手段の１つとして電解重合を利用するというよりはむしろ電解重合によりポリマーを得るのは困難かということに中心をおいた。溶媒としては誘電率の大きいホルムアミド，モノマーとしては主にアクリルアミドを用いた。

方法　溶媒は試薬特級をそのまま，又は乾燥剤を投入し，脱水後減圧蒸溜したものを用い，支持塩は１００℃前後にて加熱し真空乾燥して用いた。支持塩をとかした溶媒に精製したモノマーを加え，氷浴中にて窒素通気を行ないながら，最大端子電圧５０Ｖを加え定電流電解を行つた。

結果　支持塩として有機塩の安息香酸ナトリウム，ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた場合，多少の差はあれ，生成した重合物はオリゴマーであつたが，無機塩の硝酸リチウムを用いるとポリマーが得られた。硝酸リチウム１Ｍ，アクリルアミド10g／100ｍｌの条件における吸量ー電流密度，分子量ー電流密度との関係を図１に示す。これから明らかなように収量は１３０ｍＡ／cm^2 近辺にて極小となつているが，その前後で分子量も大きく変化している。

次に電流密度２００ｍＡ／cm^2 におけるモノマー濃度ー収量およびそのときの分子量との関係を図２に示す。モノマー濃度と共に収量，分子量共に増加していることがわかる。図示していないが，モノマーが50g／100ｍｌのとき収量は31800g／Ｆｒ・100ｍｌ，分子量約4×10^6 となつた。

ところが，モノマーを加えずにホルムアミドー硝酸リチウムの系を電解し，電流を切つて後モノマーを加え，窒素通気のみを行つても重合した。また，モノマーを加えずに電解した液を，モノマーを加える前に30℃ で，あるいは50℃ で一定時間温度処理した後，モノマーを加え

ると，オリゴマーしか，あるいは全く重合物は得られなかつた。

次に溶媒としてDMF，DMSOを用いたところオリゴマーしか得られなかつた。

以上の結果は，モノマーとしてアクリル酸を用いても似た傾向が得られた。

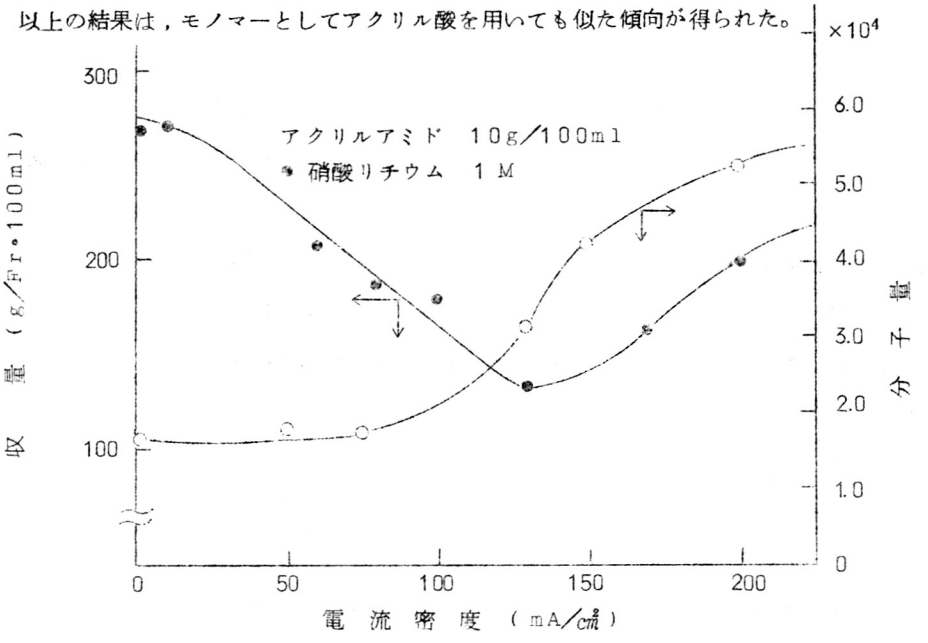


図　1

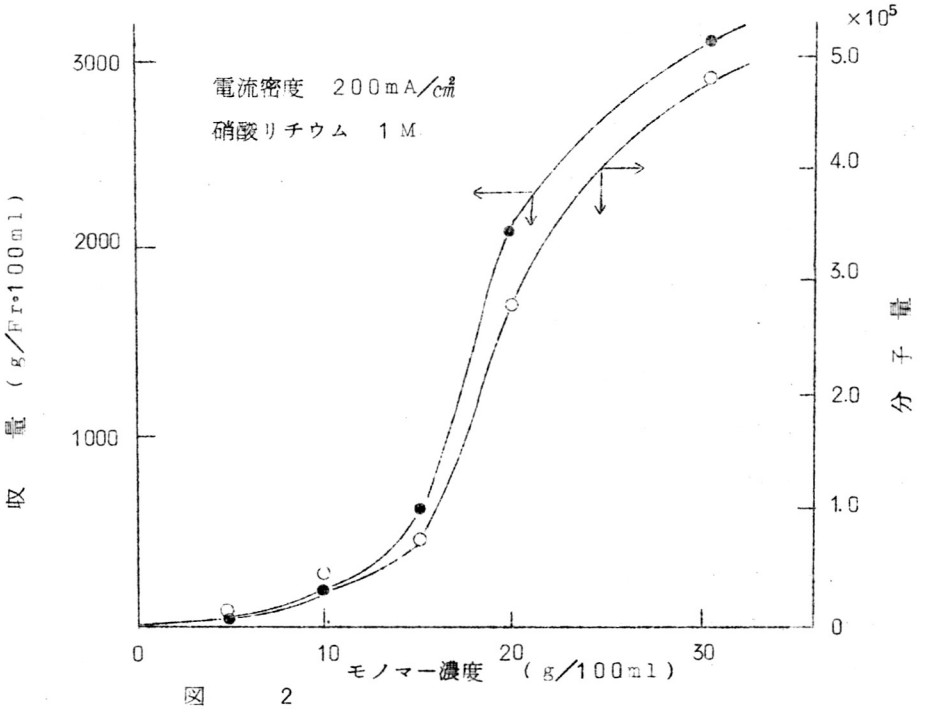


図　2

A219　回転リングデイスク電極によるアントラセン類のブロム化

広島大学工学部　　木原　哲昭，横奥克日子，佐々木和夫，柴　　晴雄

目的　芳香族炭化水素の陽極置換反応の一環として，非水溶媒中でアントラセン（ANT）類のブロム化を試みたが，今回はANT類の酸化の基礎的挙動について報告する。Ebersonらは芳香族炭化水素の酸化は二電子移動過程であると考えているが，最近初期電極過程がジカチオンの形成であるという従来の考え方が再検討され始めている。そこで演者らは芳香族酸化の初期過程は一電子移動であると考えて，ANT類の酸化中間体をリングデイスク電極で検出することを試みた。

実験　ANTはベンゼンから三回再結晶した。9，10－ジフエニルアントラセン（DPA）は市販品（pilot chemical inc.，mp 248～250°）をそのまま使用した。溶媒にはアセトニトリル，支持塩は四級アンモニウム塩を使用した。参照電極はSCEを使用した。回転リングデイスク電極は自作のものでデイスク外径6.54㎜，リング内径7.52，外径10.04のPt－Ptリングデイスク電極を用いた。理論捕捉率は0.405である。アセトニトリル中9，10－DPA 10^{-3} Mをデイスク電極で陽極ポーラロをとると図1のようになる。そこでリング電位を＋0.8Vに設定してデイスク電位をスイープさせてリング電流をX－Yレコーダーで記録した（図2）。点線は溶媒の分解電圧を示す。ANTについても同様の実験を行なつた。

結果　図1から9，10－DPAの酸化は一電子二段反応であることがわかる。それらの半波電位は1.21V，1.71Vである。図2にみられる如くリング電流は1.5V付近でカソードピークを作つている。この電位は酸化の第一波電位領域に相当し，DPA^{+}が検出されたものと考えた。さらに捕捉率が0.36であることからこの化学種はDPA^{2+}に較べて非常に安定なものであることがわかる。ANTの場合はかなり不可逆な二電子一段波を示す。そのみかけの半波電位は1.30Vである。一方リング電流は1.1Vから立上り1.2Vでカソードピークが出現する。このことととDPAの場合を比較して，ANT酸化の一段波は実は二つの領域から成つており，モノカチオンの形成する領域とジカチオンの形成する領域であると思われる。

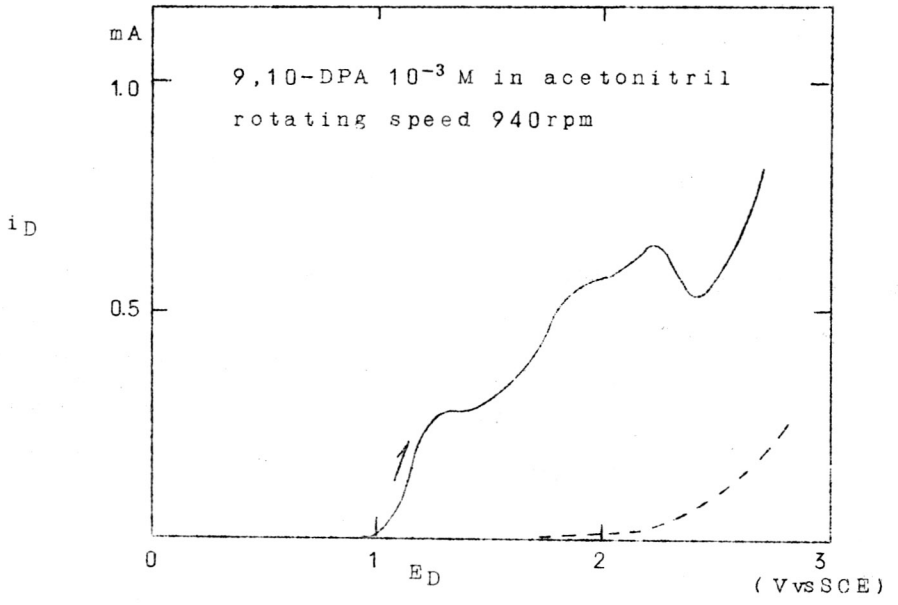

mA
1.0
0.5
i_D
9,10-DPA 10^{-3} M in acetonitril
rotating speed 940rpm
0
1
2
3
E_D
(VvsSCE)

図　1

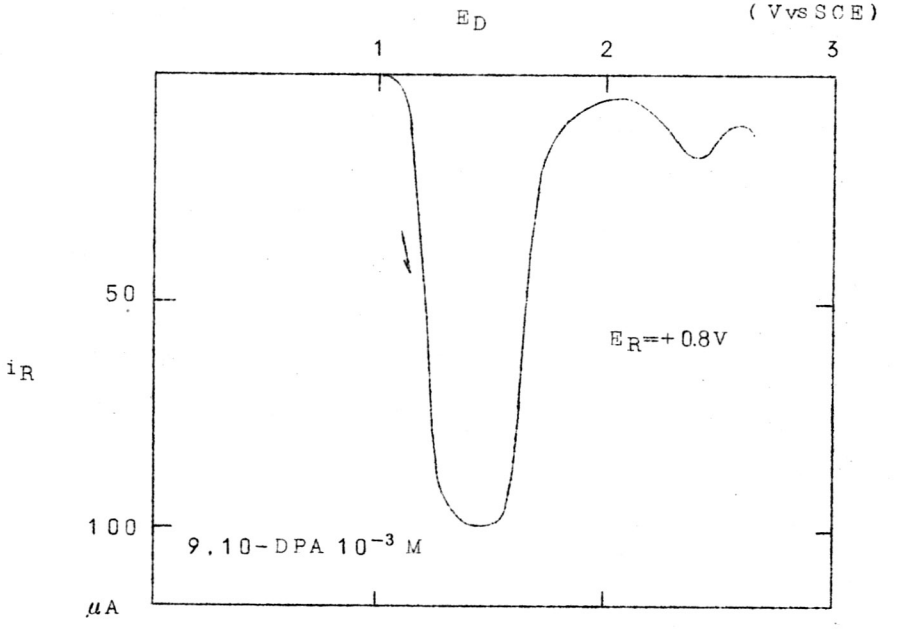

E_D
(VvsSCE)
1
2
3
50
100
i_R
μA
E_R=+0.8V
9,10-DPA 10^{-3} M

図　2

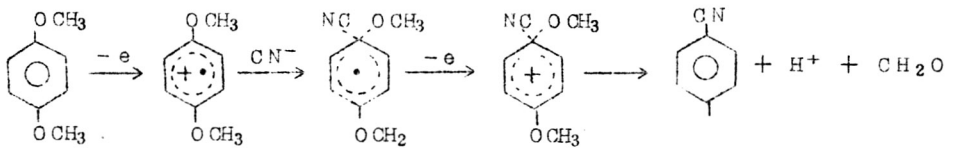
A220 芳香族化合物の陽極シアノ化

広島大学工学部　大石　裕文，木谷　晧，佐々木和夫，柴　晴雄

目的　非水溶媒系における電解酸化による芳香族のシアノ化反応は，これ迄主に長時間電解酸化により生成物を分析する方法がとられてきたが，本報ではサイクリックボルタメトリーを使用して酸化波に対する還元波の減少の割合よりシアノ化を検討した。

実験　電極には白金線を用い，溶媒にはアセトニトリルを使用した。支持塩には４級アンモニウムパークロレイト（T，B，A，P，C，），シイアナイドには４級アンモニウムシイアナイド（T，B，A，CN），芳香族にはハイドロキノン（H，Q），ハイドロキノンジメチルエーテル（D，M，E），9，10-ジフエニルアンスラセン（9，10-DPA）等を使用した。

結果　CN^- の $E_{1/2}$ は1.77V，E_p（走査速度５sec／V）は1.60Vである。D，M，Eについては $\log \frac{i_d - i}{i}$ vs．Vより αn は0.88となり，$E_{1/2}$ は1.29V，図1(A)（1×10^{-3} M，走査速度５sec／V）よりEpは1.32Vである。この系に当量のT，B，A，CNを加えると(B)のようになる。ここで酸化波に対する還元波の比はD，M，Eだけの場合は0.35であるのに対しT，B，A，CNを加えると0.27〜0.23になる。又T，B，A，CNをD，M，Eに対して５倍量加えると(C)のように還元波が消失する。D，M，Eの電位は CN^- の酸化電位以下であることからAndreades[1]の主張通り次のようなものと考えられる。



H，Q については，$E_{1/2}$ は1.09V，図2(A)（1×10^{-3}M，走査速度５sec／V）よりEpは1.20Vである。この系に当量のT，B，A，CNを加えると溶液が瞬時に黄色に着色する（水溶液系でH，Q にKCNを加えても同様な結果がみられる）。これのサイクリックボルタモグラムは(B)のように電位０でも酸化電流が流れ，また酸化電位が少しずれている。またこの溶液の吸収スペクトルをみると紫外領域の吸収が可視領域に移動している。以上の事より CN^- とH，Qが錯体を形成している事はほぼ疑いがないと思われるがその錯体が陽極酸化によりシアノ化を受けるかどうかと言う事はまだ明らかではない。

9，10-D，P，A，その他の化合物についても述べる。

A220

参考文献

(1) S.Andreades, J.Am.Chem.Soc. 91,4181(1969).

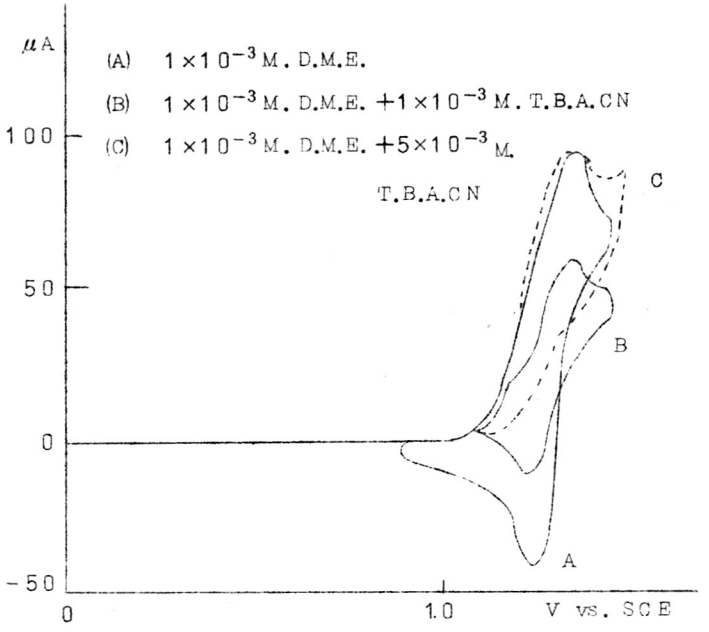


図 1

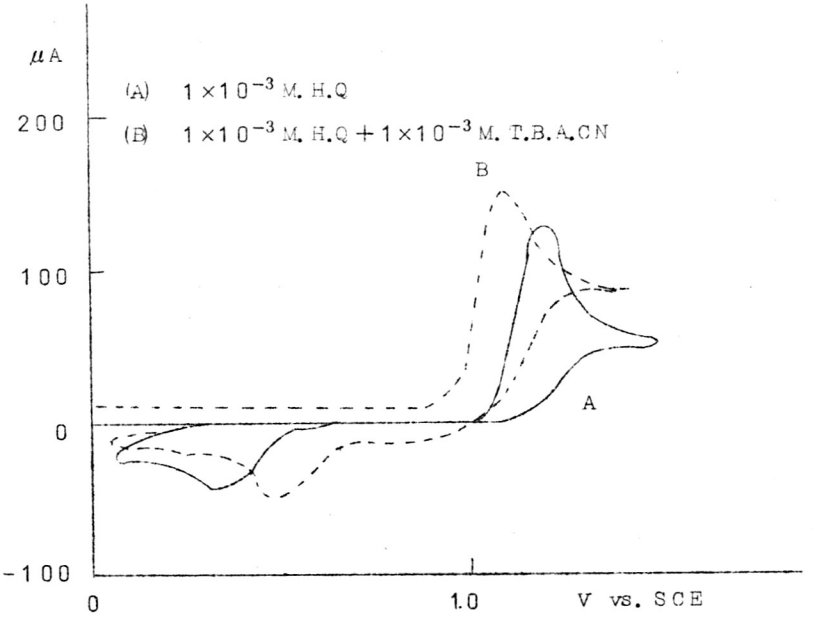


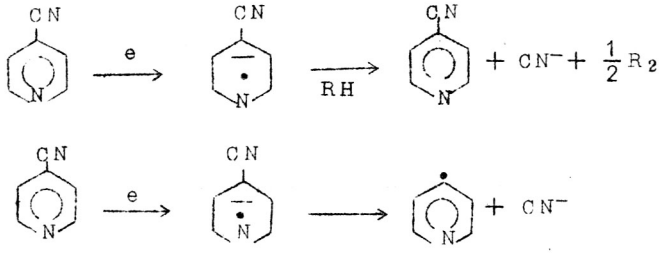
図 2

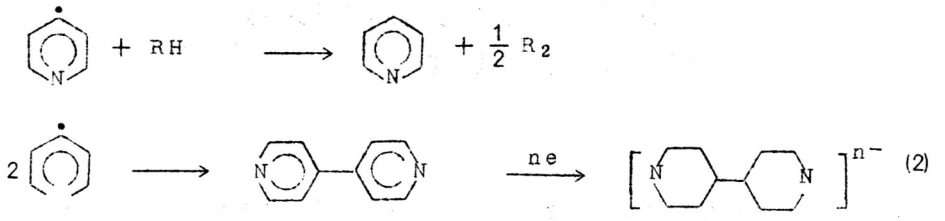
A221　DMF 中における4－シアノピリジンのポーラログラフ還元について

広島大学工学部　飯田　耕三，木谷　晧，佐々木和夫，柴　晴雄

シアノピリジンの水溶液中でのポーラログラフ的挙動はJ.Volke，J.Holnbekらによつて研究されており，酸性では4電子還元をしてピコリルアミンに，塩基性では2電子還元をしてCN^- イオンを脱離し，ピリジンになることが報告されている。そこで非水溶媒としてDMFを用い4－シアノピリジンのポーラログラフ還元の挙動を検討し，若干の知見を得たので報告する。実験は電極として滴下水銀極を用い，参照電極は70％ DMF寒天橋を接続したSCEを用いた。支持電解質としてはテトラブチルアンモニウムパークロレートを用いた。また水銀プールを電極として定電位クーロメトリーを行つた。

4－シアノピリジンについて得られるポーラログラムは図1のようで，2波を観測し，それぞれの半波電位は，$E_{1/2}$＝－1.73，－2.62V である。両波とも i_d vs $\sqrt{h}$ プロットによると拡散律速である。第2波目はピリジンのDMF中におけるポーラログラムの波と一致するのでピリジンの還元であると思われる。（図1）第1波と第2波の波高比は約1：2である。第1波についてE vs log $\frac{i_d-i}{i}$ をプロットするとαn=0.57 を得る。水を加えると第1波，第2波とも半波電位は正にシフトする。また第2波の波高は第1波に比べて減少する。第1波は増加する。第1波が観測される－1.90V，－1.85V でクーロメトリーを行うと反応電子数n＝1.5～6を得た。電解液の陽極ポーラログラムはCN^- イオンの酸化波を観測した。また電解液は黄色に着色した。以上のことから明らかなように，DMF中では4－ジアノピリジンはプロトンのないことからも予想されたようにCN^- イオンを脱離する反応をする。反応式としては次のようなものが考えられる。





(2)式のような反応であればクーロメトリーの結果に合うが反応電子数については水の影響も考えられるので更に検討の余地がある。なお吊下げ水銀電極による4－シアノピリジンのサイクリックボルタモグラムを図2に示す。

（文　献）

J.Volke,R.Knbiček,F.Šantavy,Collection Czech.Chem. Commun.,25,1510(1960).

J.Volke,J.Holnbek,Collection Gech.Chem.Commnn.,28,1597 (1963).

A.M.Kardos,P.Valenta,J.Volke,J.Electroanal.Chem.,12,84 (1966).

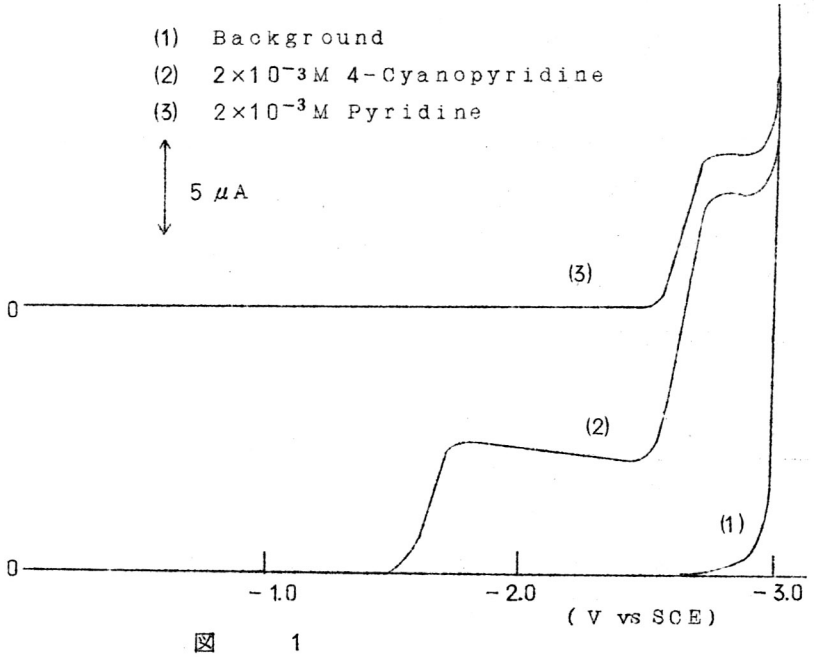


図　1

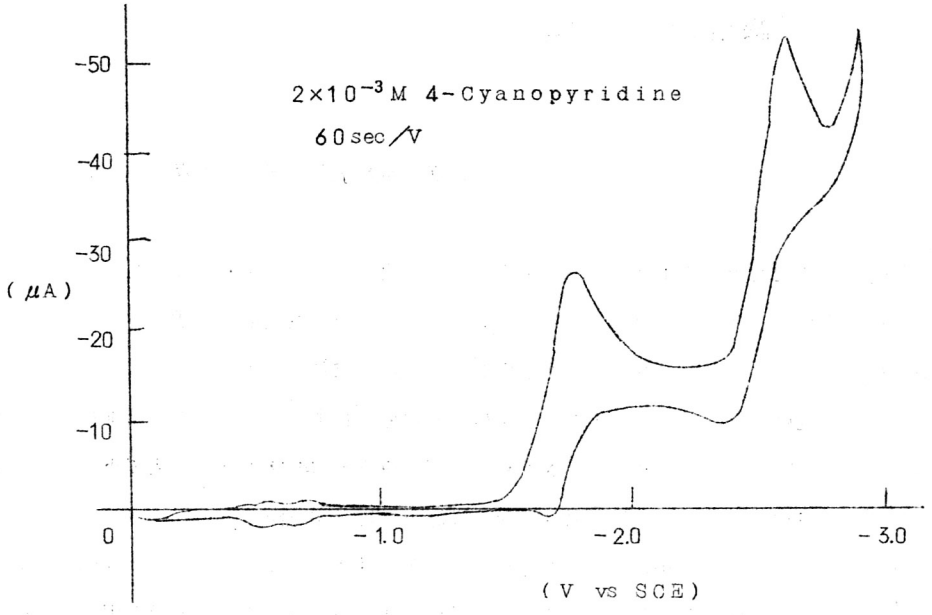

2×10⁻³M 4-Cyanopyridine
60sec/V
-50
-40
-30
-20
-10
(μA)
0
-1.0
-2.0
-3.0
(V vs SCE)

図　2

A301　クロロホルムを含む水溶液および氷酢酸中での酢酸塩の陽極反応

東京工業大学工学部　　永森　弘之，関根　太郎

目的　すでに筆者らは白金および二酸化鉛陽極を使用して，酢酸・酢酸塩水溶液にスチレンおよびビナコールを共存させて電解を行い，これらの場合の生成物の種類などから，生成遊離基の種類および放電により生成した遊離基の陽極挙動を検討してきた。

本報では電解により生成するメチル遊離基の挙動を検討するため，メチル遊離基との反応性のあるクロロホルムを酢酸・酢酸塩水溶液および酢酸塩・氷酢酸溶液に加えて電解を行い，白金および二酸化鉛陽極を使用した場合の陽極反応の相違を比較検討した。

方法　クロロホルムと酢酸カリウムを８０％酢酸水溶液および氷酢酸溶液に溶解し，グラスフイルター隔膜を有するＨ型の電解ソウを使用し，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い，さらにマクロ電解を行つた。電解生成物の確認，定量は，主にガスクロマトグラフ法により行つた。

結果　クロロホルムを含む酢酸塩水溶液において，白金陽極の場合，コルベ反応生成物が得られるが，エタンの生成量が減少し，逆にメタンの生成量が増加する。他の生成物としては，１，１，１－トリクロロエタン，メチルクロライド，ヘキサクロロエタン等を得た。これは，エタンの減少量，メタンの生成量から，メチル遊離基によるクロロホルムの脱水素，脱塩素および付加により生成したと考えられる。一方，二酸化鉛陽極の場合，クロロホルムは，反応に全く関与しないことがわかつた。従つて，この場合のメチル遊離基の存在は否定的である。

氷酢酸溶液の系においては，白金，二酸化鉛陽極のいづれの場合にも，コルベ反応生成物の他にクロロホルムが反応に関与した電解生成物が得られた。ただし，クロロホルムに対する反応性は，二酸化鉛陽極を用いた方が白金陽極を用いた場合より大きいという結果が得られた。従つて，前報の結果と併せて考えると，放電により生成したアセトキシ遊離基の挙動は，両陽極を用いた場合，異ることが推測される。

A302 コルベ二量化反応の検討

東京工業大学工学部　千田　恭一，関根　太郎

1. 一般にコルベ反応として知られている低級脂肪酸塩の陽極反応は広義には二量化反応，脱水素化反応，不均等化反応，エステル生成反応等複雑な内容をもつが，本研究では主としてコルベ二量化反応を他の諸反応と区別し，電解諸条件中とくに陽極電位に注目してこの反応の機構に検討を加えようとした。

2. 主とし定電位電解法により，その際の生成物を精査した。研究対象としては酢酸塩，プロピオン酸塩，n－酪酸塩の水溶液あるいはメタノール溶液を選んだ。また陽極材料としては従来の研究結果より特徴のある挙動を示すことの知られている白金，パラジウム，二酸化鉛，人造黒鉛等を使用した。

3. コルベ二量化反応の成否には陽極電位が重要な因子となつていることを見出した。たとえば，2モルのプロピオン酸塩メタノール溶液を白金，パラジウム，二酸化鉛，人造黒鉛陽極を用いて電解したところいずれもほゞ1.6V vs.S.C.E.（以下電位の値はすべて飽和甘汞電極基準の値で示す）より貴な電位域でのみコルベ二量化反応が進行することが明らかになつた。また定電流シングルパルス法より1.6V付近の擬似微分容量を測定したところ，上記それぞれの陽極でまつたく異なる容量を示すことよりコルベ二量化反応は陽極の界面状態の差とは直接関係のない反応であることが解つた。

さらに5モルの酢酸塩，プロピオン酸塩，n－酪酸塩の水溶液を白金およびグラッシーカーボン陽極を用いて電解した結果，脂肪酸塩の種類にはほとんど無関係にほゞ1.9Vより貴な電位域でコルベ二量化反応が起ることが明らかとなつた。

また従来脂肪酸塩の異なることにより，コルベ反応の内容が大きく異なつてくるとされていたが，これは上述の二量化反応の起こりはじめる電位より卑な電位より起こりはじめる二量化以外の反応が脂肪酸塩の異なることにより著しく違つていることによる。従つて陽極材料の違いによる陽極反応の見かけ上の相違も同様にして二量化以外の反応の相違を考慮することにより説明可能と考えた。

A303　二酸化鉛および白金電極による１－ペンテンの電解酸化

東京工業大学工学部　　宮下　勝次，関根　太郎

目的　燃料電池に関連ある有機化合物の電解酸化反応は金属触媒上の反応と類似点があるため，両者をある程度統一的に考えようとする試みがなされてきた。

本研究においては，この点を考慮に入れて電気化学と触媒化学の両分野において，すでによく研究が行なわれているオレフインの酸化反応に着目し，主として電気化学的観点より検討を行なおうとした。

オレフインとしては１－ペンテンを，電極としては白金および二酸化鉛の両者を用いた。

方法　上記の両電極を用いた定電位電解により，それらの酸化効率と生成物について検討を加えた。この結果を説明するため，あわせて電極界面における微分容量測定を行なつた。

結果　1. 白金陽極において１－ペンテンの酸化は，ほとんどおこらない。

2. 二酸化鉛陽極において２A／dm^2 附近の酸性溶液中では３０％以上の酸化効率を示す。酸化生成物は酪酸，ホルムアルデヒド，二酸化炭素，（酸素）である。３A／dm^2 以上では，酸化効率は減少し，酸素発生反応が優先的におこる。

生成物の量的関係から二酸化炭素の一部は１－ペンテンからの完全酸化によることが明らかになつた。

3. 電解開始電位より卑な電位域での，電極界面の微分容量測定より，二酸化鉛では白金に比較して１－ペンテンの水酸基イオンに対する吸着量比が大きいと推定された。

4. 電解の起つている電位域での，電極界面の微分容量測定より，酸性，中性溶液における二酸化鉛陽極では１－ペンテン添加により２～３ A／dm^2 で微分容量が急増している。これは水酸基イオンと１－ペンテンの吸着量比に違いが生じるためと推定した。

5. 以上総合して，電極による陽極反応の違いは水酸基イオンと１－ペンテンの電極面上での吸着量比の違いによるものである。すなわち，白金では１－ペンテンの吸着が水酸基イオンの吸着に比べて小さいために，１－ペンテンの酸化がほとんどおこらないと推定した。

A304　フエナジン類のポーラログラフイー

日本女子大学　　中村　節子，前嶋　　南

目的　フエナジン誘導体の還元，および水銀電極表面上における挙動の検討

方法　おもに直流・交流ポーラログラフイーによる。

結果　1－カルボキシフエナジンの水溶液中での直流ポーラログラムはpH4〜8ではpH依存性の拡散支配による可逆的な一段波を示すがpH9〜12では二段波に分離し，その第一波の波高はpHの増加に伴い減少する。また全体の波高は大体pH 8以下と等しいが幾分高く現れる。このことから第一波は遊離酸の還元，第二波はそのアニオンの還元と考えられるが交流ポーラログラムから第二波にはアニオン酸化体の吸着現象が関与していると思われる。第一波の限界電流から見かけ上のpKa として約12が得られた。一方2－フエナジンカルボン酸ではpH8.3において波の傾斜が異常に小さくなり，その前後のpH では約30mVの二電子還元波となる。$E_{1/2}$－pH曲線から2－フエナジンカルボン酸では見かけ上のpKa は8.3となつた。1－，2－カルボン酸ともそのpKa は電位差滴定から求めたpKa よりはるかに大きく，従つてこれらカルボン酸のプロトン再結合速度定数は非常に大きく特に1位では速いという結果が得られた。一方オキシ誘導体では，$E_{1/2}$－pH曲線から求めた見かけ上のpKa と文献値のpKa とは良く一致した。

またフエナジン誘導体の交流ポーラログラムは数コのピークを示し相当する電位に直流波のないものがあるがそれらは毛管電気曲線から酸化体・還元体の脱吸着によるものと考えられる。また主波の波高は中性付近で最小になり，いずれもそれより陽電位に還元体の吸着によるピークを示すが主波の電位との差はpHの増加に伴つて小さくなり多くの場合アルカリ性側で合致するが1位置換体では2位置換体に比較して相当高いpH迄分離する。濃度と交流波高の関係は中性アルカリ性ではLangmuirの吸着等温式を満足しその波高の飽和値からフエナジン類は水銀表面に核を横たえて吸着し単分子膜を形成しているものと考えられる。

A305 メタノールの電解挙動

大阪大学工学部　岩倉　千秋，林　隆俊，吉川　彰一，田村　英雄

非水系の電解挙動，すなわち非水溶媒，支持電解質および電極の電解時における挙動に対する基礎的な知見を得ることを目的として，本報ではこれまでの研究と関連して非水溶媒にはメタノールを取りあげ，支持電解質にはCH_3ONa，KOH，LiCl およびC_6H_5ONa を，また電極には主に白金を使用して，それらの電解挙動を種々検討した。

実験は電導度測定，静止電位の測定，定常法による分極特性の測定，三角波ボルタンメトリーおよび電解生成物の分析から成つている。電解セルはH型またはビーカー型モルであり，照合電極としての飽和甘汞電極との間を，2つの中間液を経て，ブリッジで接続した。溶媒のメタノールは特別なとき以外は市販特級品を精製することなく，そのまゝ使用した。また，支持電解質のCH_3ONa およびC_6H_5ONaはCH_3OHあるいはC_6H_5OHと金属Na との反応により調製した。電解に先立つて乾燥させたN_2 ガスを吹き込んで溶存酸素の除去と液の攪拌をを行なつた。測定温度はすべて30℃ とした。使用した測定装置はいずれも通常よく用いられているのと同じである。

CH_3ONa のメタノール溶液の電導度測定の結果は報告されている他の非水系と類似の濃度依存性を示した。測定したCH_3ONa 濃度範囲ではその解離度はほゞ0.8〜0.1 であり，解離定数は約3×10^{-2}であつた。静止電位は電解液中へのN_2 吹き込み，支持電解質の種類およびその濃度によつて大きな差異が見られた。三角波ボルタングラムの形状に及ぼす水の影響を調べると，電解液中に水が極めて少ないときと多量のときではアノードで全く異なつた挙動を示すことがわかつた。しかし，カソード反応はいずれの場合にも水素発生反応であつた。また，支持電解質の種類を変えると，カソード反応は同じであるが，アノード反応が異なることが明らかとなつた。いずれの支持電解質の場合にも，高電流密度では佐々木らが報告しているような隔膜からのガス発生現象が観察された。電極の種類を変えたときの三角波ボルタングラムは水溶液中におけるのと類似であつた。しかし，水銀電極ではカソードでガス発生は極めて少なく，Na の析出が起こることがわかつた。

A306 安息香酸の電解酸化

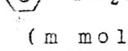
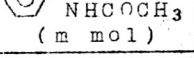
大阪大学工学部　木村　和夫，岩倉　千秋，松田　好晴，田村　英雄

1. 非水溶媒中における芳香族カルボン酸の陽極酸化反応の機作を明らかにする目的で，本報では安息香酸をとりあげ，溶媒には主にアセトニトリルを，支持電解質には$LiClO_4$を用いた系で，その電解酸化反応を種々検討した。

2. 実験は分極特性の測定，定電流電解，およびその生成物の分析からなつている。電解セルには，グラスフイルターを隔膜としたH型セルを用い，照合電極としての飽和甘汞電極との間を2つの中間槽とブリッジで接続した。又，電極は試験極に白金（アノード），対極に水銀（カソード）を用いた。溶媒のアセトニトリルは，市販1級品にP_2O_5を加え，約1昼夜還流した後，蒸溜したものを用いた。支持電解質$LiClO_4$は，市販特級の$LiClO_4 \cdot 3H_2O$を減圧下150℃で5～6時間加熱して乾燥したものを用いた。

3. 電流規制下における電流－電位曲線を図1に示す。この図からブランクの時に比べ，安息香酸を入れた時の方が，アノード電流の立ち上がり電位が卑であり，Tafel領域で明らかに濃度依存性があるため，安息香酸自身の放電が起こつているものと思われる。定電流電解は，30～36℃，400mAで6時間行なつた。対極では，リチウムの析出が起こるため，浴中のリチウムイオンの減少につれて，浴電圧が18Vから45V付近まで上がり，それにつれて試験極電位も2.45Vから2.75V(vs.S.C.E.)まで増加したので，対極液にその都度，$LiClO_4$を加えた。両極室の分析を常法に従つて行なつた結果，酸と溶媒とが1：1に結合したO-acetamidobengoicacid.(I)が21％の転化率で生成している事がわかつた。未反応の安息香酸および反応生成物の収量を表1に示した。(I)の他に平均分子量が314の炭化水素が得られ，又，試験極室から発生したガスからH_2，CH_4，CO_2がガスクロにより検出された。表1からわかるように，(I)は対極室よりも試験極室からの方が多く得られている事から，この物質は試験極で生成している事は明らかである。炭化水素は対極室から多く得られる事から，対極で生成していると思われるが，対極ではリチウムがアマルガムとなつて水銀中に拡酸するよりも析出する速度の方が速いため，金属リチウムの析出が起こり，対極液が濁つてきて，複雑な反応が起こつているものと思われる。なお，アセトニトリルの代わりにプロピオニトリルおよびベンゾニトリルを溶媒としたときの結果も，併せて考察した。

表1　アセトニトリル中での安息香酸4.00g(33mmol)の電解

	未反応の  (mmol)	生成した  (mmol)	生成した炭化水素 (g)
試験極室	3.0	4.2	0.23
対極室	5.5	0.74	0.60
計	8.5	4.9	0.83

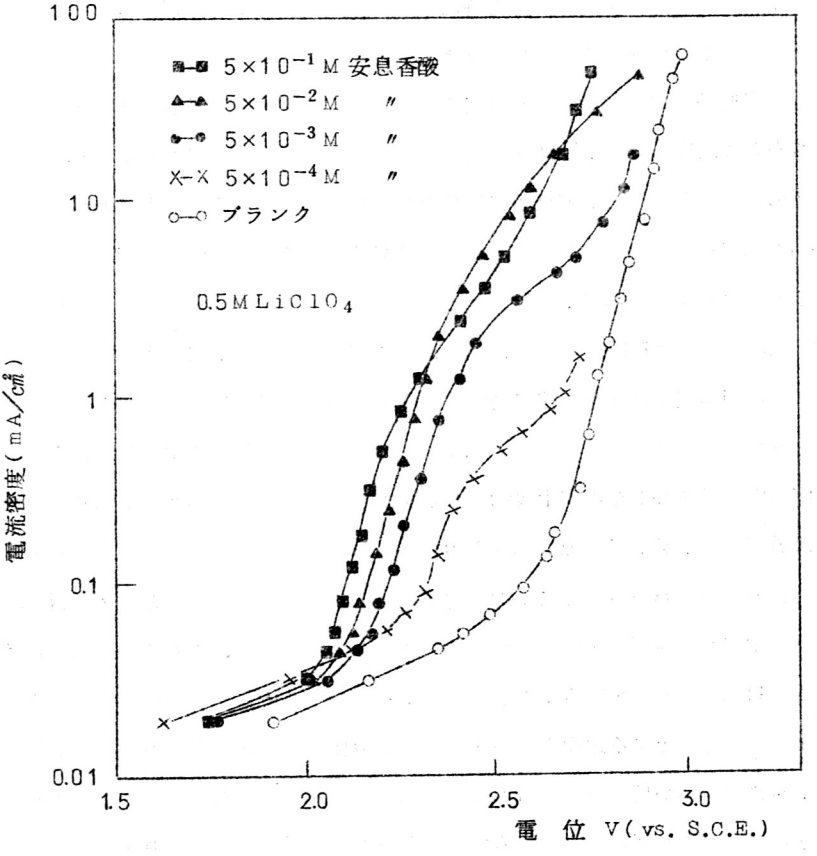
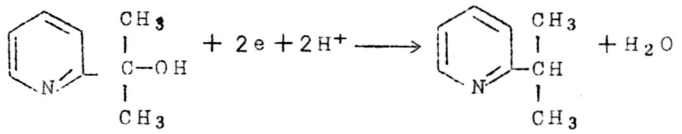


図1　電流一電位曲線

A307　ピリジルカルビノール類の電解還元

東京工業大学工学部　野中　勉，天川　東作，大戸敬二郎

目的　先にα－ピリジルジメルカルビノールを稀硫酸中で水銀陰極を用いて電解還元するとき，水酸基の選択的還元によりα－イソプロピルピリジンが良好な電流効率および収率で生成することが別の研究においてみいだされた。[1]この反応は電解的にはもちろん純化学的にも一般に



難還元性であると考えられる水酸基の還元が比較的易還元性であるピリジン核の還元（ピペリジン核の生成）に優先して起る反応であり，極めて特異な現象と考えられる。

このような観点から，本研究ではこの反応の電極反応機構を明らかにすることを目的とした。

方法　各種ピリジルカルビノール類の定電位マクロ電解を行ない，カルビノールの級数あるいはピリジン核に対する置換位置等の影響を調べるとともに，参考のため二三の関連化合物の同様条件下における電解についても併せて検討を加えた。

結果　電解の結果，カルビノール類の級数による影響がほとんどないのに対し置換位置の影響は極めて顕著であつた。すなわち，αおよびγ置換体では反応が極めて円滑であつたのに対しβ置換体ではほとんど反応が進行しなかつた。

関連化合物の電解では，例えばα－ヒドロキシピリジンあるいはエタノールピリジンの場合いずれもピリジンあるいはエチルピリジンの生成は全く認められず，これらの化合物の水酸基の還元が起らないことが明らかになつた。また，グリコロニトリルあるいはグリコール酸の水酸基のように同一炭素に強い電子求引基を有する水酸基も容易には還元されないこともわかつた。

以上の結果から，まずこの反応ではピリジン核（酸性中ではピリジニウムイオン）の電子求引性に基づく効果は直接的な因子とは考えられないが，ピリジン核のπ電子共役系と陰極との相互作用が反応に大きな寄与をしていることは十分予想されることである。これらの点を考慮して反応の機構について論じた。

A307

(1) 野中勉，杉野喜一郎，日化，90，686(1969)．

A308 繊維性蛋白質の電気化学的成形に関する研究(Ⅲ) 電着成形フイルムの性質

東京工業大学資源化学研究所　水口　純，軽部　征夫，金子　隆

目的　演者らは既に皮革資源の高度利用を計る目的で，繊維性蛋白質（コラーゲン）の再生によるフイルム，チユーブ，糸などを成形する新しい電気化学的方法を提案した[1]。繊維性蛋白源である牛豚の生皮，鯨腱，くず羊腸などにはコラーゲン以外に脂質を含んでいるが，この脂質は電着成形したフイルムの性質（例えば強度）に影響を与える事が考えられる。

そこで脂質含有コラーゲン試料および脂質を除去したコラーゲン試料を用いてそれぞれ電着フイルムを成形して各種機械的強度を比較して，脂質が電着フイルムに及ぼす影響を検討した。

方法　試料として羊腸を用い，脂質の除去には有機溶媒（クロロホルム－メタノール１：１）とリパーゼを用いた。電解液は前報[2]と同様にpH ３～４の塩酸酸性液を用いた。各種機械的強度の測定は乾燥状態の電着フイルムおよびこれを２５℃水中に１０分間浸漬した湿潤状態のフイルムについてそれぞれ行つた。

結果　脂質含有コラーゲン試料および脱脂したコラーゲン試料から成形したフイルムの乾燥状態および湿潤状態における抗張力を比較した結果を図１に示す。

乾燥状態のフイルムにおいては試料を脱脂することによつて抗張力，耐圧力および引裂抵抗力がそれぞれ増大する事が認められた。しかし逆に湿潤状態ではこれら機械的強度が減少した。

これらのフイルムの吸水速度および吸水量を比較した結果を図２に示す。この結果から，脱脂試料で成形したフイルムは脂質含有試料から成形したフイルムより吸水速度および吸水量が大きい。このため湿潤状態では逆に弱くなるであろうと考えられる。そこで脱脂試料でフイルムを成形した後，初めに含有していた脂質とほぼ同量の脂質をフイルムの表面にコーテイングすると，乾燥状態および湿潤状態ともに強いフイルムが得られた。

以上の事から，試料に含まれる脂質はフイルムの強度に影響を与える事がわかつた。これは脂質がフイルム中に含まれると，フイブリル相互のからみ合いを弱めるためではないかと考えられる。

(1)　日本化学会，東海，関東，近畿，三支部合同上田地方大会講演予稿集　p83（昭和42

年9月）

(2) 電気化学協会第35回大会学術講演会，講演要旨集 p82〜83（昭和43年4月）

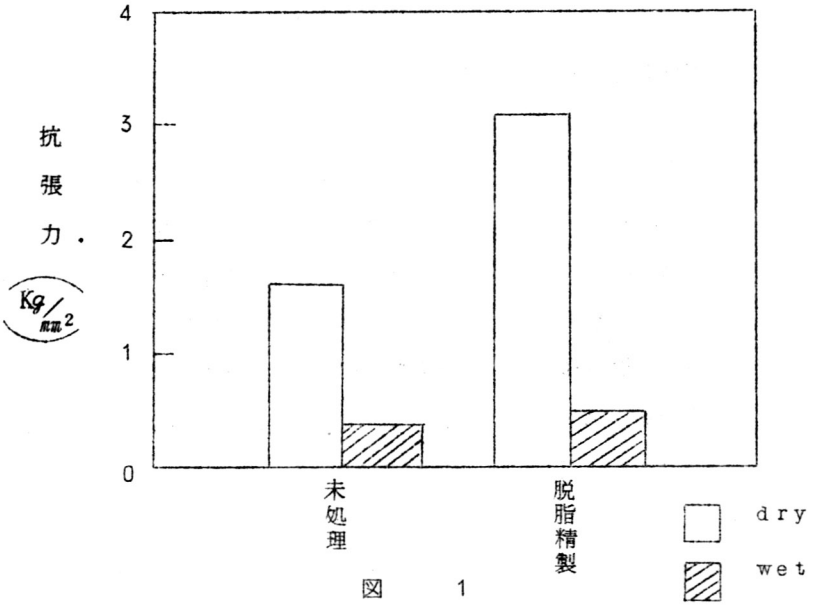


図 1

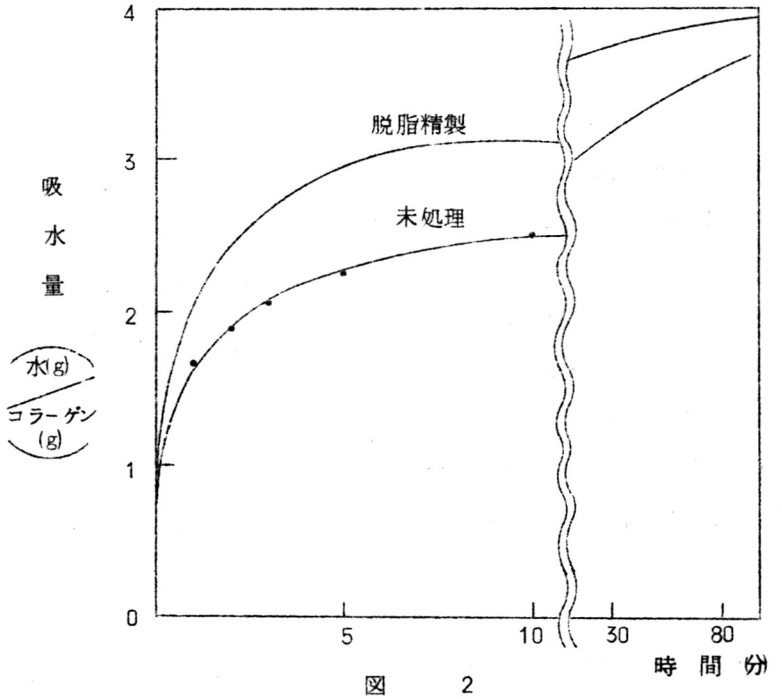


図 2

A309　繊維性蛋白質の電気化学的成形に関する研究(Ⅳ)
電着におよぼす各種添加物の影響

東京工業大学資源化学研究所　軽部　征夫，水口　純，鈴木　周一

目的　フイルム，チユーブなどを電気化学的に成形する際の原料である繊維性蛋白質は一般に保存上の理由から多量の食塩を含有している。この塩類が電解液中に含まれると陰極でアルカリを生成し，また電気浸透による電着膜の脱水度合[1]にも影響を与え，成形した電着膜の性質が変化する事が予想される。

そこで今回は電着膜の性質におよぼす塩類の影響について検討することとした。

方法　コラーゲン・フイブリル電解液は前報[2]と同様pH 3～4の酸性液を用いた。これに0.1 M食塩水を所定量加えて十分撹拌して電解液とし，2 mA/cm² の定電流で1分間通電して電着し，含水量，電着量を測定した。

結果　添加した食塩量と電着量，含水量の相関性を図1に示す。電解液中の塩濃度の増加と共に電着量は次第に減少し1.5mM以上の濃度になると陰極上に電着しなくなる。この場合陰極近傍を観察した結果，陰極のまわりにコラーゲン・フイブリルが集合しているが陰極面上に密着せず電極から剥離し易かつた。図1の塩濃度と含水量との関係から添加した食塩の量の増加とともにコラーゲンの含水量は増加していることがわかる。すなわち塩濃度の増加により電着膜の脱水度合は減少する。したがつて1.5 mM以上の濃度では電着膜の脱水がほとんど起らないため緻密化せず，このため電着採取が困難になるのであろうと考えられる。図2にこの場合の極間電圧の変化を示す。食塩を添加しないフイブリル液の場合には時間経過とともに極間電圧が変化し，明らかに成形した膜が次第に脱水されて緻密になり，抵抗が大きくなる事がわかる。しかし1.5 mM以上の塩を含むと極間電圧は変化せず一定値であり脱水による膜の緻密化がほとんど起つていない事がこの結果からもわかつた。

その他塩化カルシユウム，塩化第二鉄，塩化アルミニユウムなどの塩類を添加した場合の影響をも報告する。

(1)　日本化学会22年会講演予稿集Ⅲ　p554(昭和44年4月)

(2)　電気化学協会第35回年会講演要旨集　A82-83(昭和43年4月)

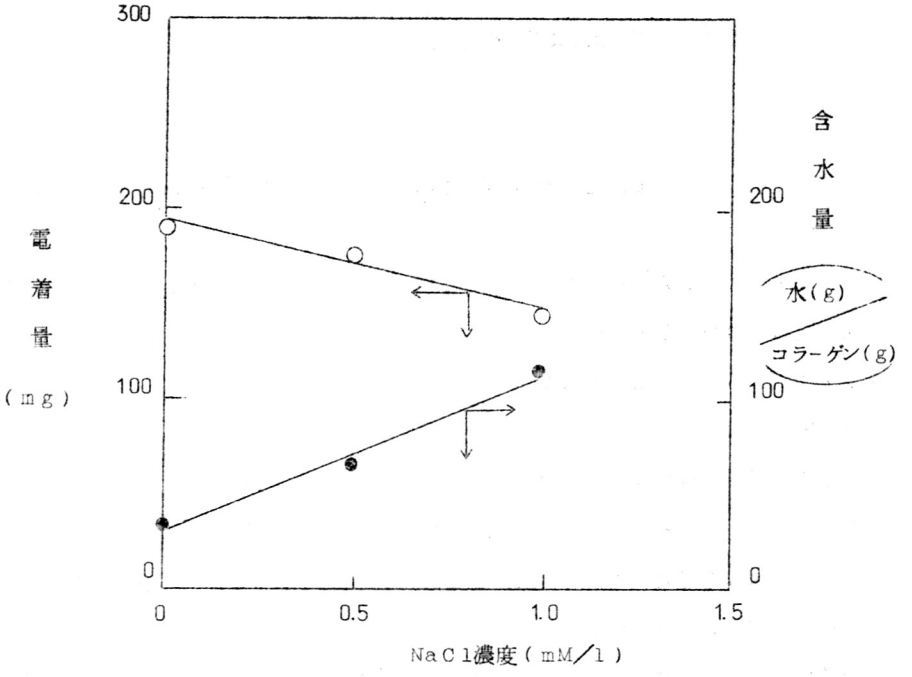

300
200
100
0
電着量
(mg)
含水量
水(g)
コラーゲン(g)
0
0.5
1.0
1.5
NaCl濃度(mM/l)

図 1

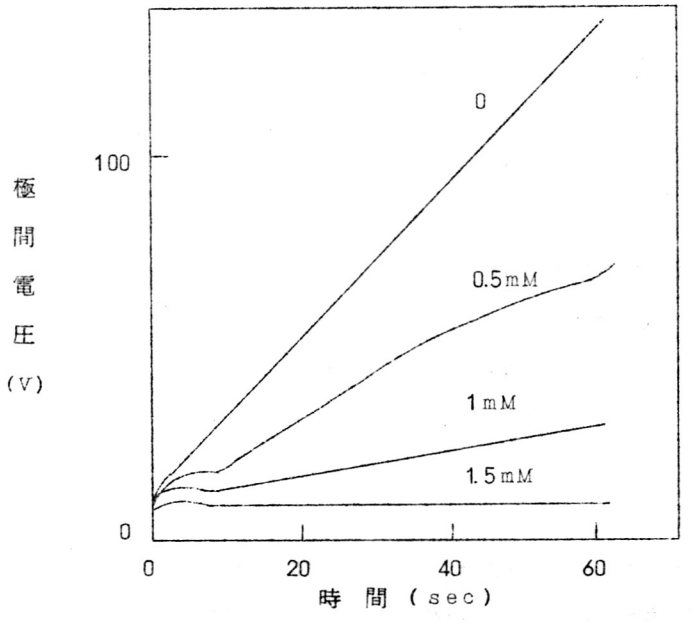

100
0
極間電圧
(V)
0
0.5mM
1mM
1.5mM
0
20
40
60
時間(sec)

図 2

A310 各種電極のプロピオン酸－プロピオン酸塩水溶液における微分容量

東京理科大学理工学部　関根　功，中倉　幸雄

目的　陽極材料の種類によつて脂肪酸塩の酸化反応の開始電位や電解生成物が異なることが従来知られている。この理由を解明するために前報までは酢酸塩を対象として検討を加えてきたが，本報ではこれに引き続き各種陽極とプロピオン酸塩水溶液との界面における微分容量の測定を行なつた。まず実測結果を酢酸塩水溶液の場合と比較し，さらにプロピオン酸塩のマクロ電解生成物との関連性についても合せて検討した。

方法　測定は酢酸塩水溶液についての測定と同様交流ブリッジ法（１ＫＨｚ）で行なつた。陽極の種類は酢酸塩のときと同様白金，金，パラジウム，二酸化鉛および黒鉛である。試料液はプロピオン酸とプロピオン酸カリウムの等モル混合水溶液で，試薬はいづれも市販特級品をそのまま用いた。濃度は５Ｍ，２Ｍ，１Ｍおよび0.５Ｍである。温度25±0.5℃で測定した。

結果　白金では容量は濃度に依存し，高電位側でかなり減少した。これはコルベ二量化反応，すなわちｎ－ブタンの生成が起こることに関連性があると思われる。金，パラジウムおよび二酸化鉛では酢酸塩の場合と同様に容量への濃度の影響はあまりみられなかつた。これは二酸化鉛でのマクロ電解では主として酸素発生反応を伴なう酸化反応が起こつており，金やパラジウムでもおそらく同様な反応形態をとることに基ずくものと推察される。黒鉛では容量は高濃度ほど高い値を示し，電位にはほとんど無関係であつた。このように濃度依存性があることは白金のようにコルベ反応が起こることにかなり関連性があると思われる。しかし電位にほとんど無関係であるのはコルベ二量化反応は起こらず，エチレンが主生成物であることに基づくものと推定した。

以上を総合してプロピオン酸塩についての陽極界面挙動，すなわち容量に対する電位あるいはプロピオン酸塩の濃度の関係は，酢酸塩の場合とかなり類似していることが明らかとなつた。

A311　メタノール酸化における白金板の触媒作用

九州大学工学部　横山　巌，坂井　渡，中塩　文行，入江　仁

目的　メタノールのアルカリ水溶液中における酸化反応は，$CH_3OH+2OH^- \rightarrow HCHO+2H_2O+2e$（以下理論式とした）になることが提案されているが，我々はこの際生成するホルマリンを定量的に知ることより主に白金板の触媒作用を含めて上式の詳細な機構について検討を加えた。

方法　試験液として脱水メタノール，蒸留水，支持塩（0.1N，LiOH+0.01N，LiCl）をそれぞれ70，20，10，vol%にした混合液を使用し，電極としては平滑白金板（12㎠）と銀板（12㎠）を用いた。また生成ホルマリンはポーラログラフィーにより定量を行い，実験に際し白金板は研摩紙にて研摩し，それぞれ大気中，および窒素，酸素を吹込みながら放電，電解還元を行なつた。なお実験中は恒温槽で25℃に保つた。

結果　大気中で放電を行なつた際の生成ホルマリン量は時間経過と共に，メタノール量が増加するに従つて増加し電流密度には無関係であり理論値の数倍生成した。一方窒素を吹込みながら放電すると電流効率50%位であつた。これより大気中においては，電気化学的生成は少なく大部分は白金の触媒作用によるもので，局部電池を形成していると思われる。そこで我々は大気中，白金板を負極，銀板を正極，として電流密度を変えながら還元を行ないホルマリンの量を調べたが，生成量は電流密度に比例して減少しなかつた（図1）。これは次の二つの競争反応が考えられ，電流密度の上昇に伴ない(2)の反応が優先するためと考えられる。

(1)　$CH_3OH + O^* \rightarrow H_2O + HCHO$

(2)　$O^* + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$

次に大気中60分放置した時のホルマリン生成量から得た生成速度を電流値に換算（i_0）し，それを基準にして，電解還元を伴うホルマリン生成量を電流値に換算したものと，その際の電解電流値をそれぞれi_0で割りy，x，とすると（図2）　$y = 1 - \frac{\beta x}{1 + \alpha x}$　なる関係にあることが解り，この理論的検討を試みた。

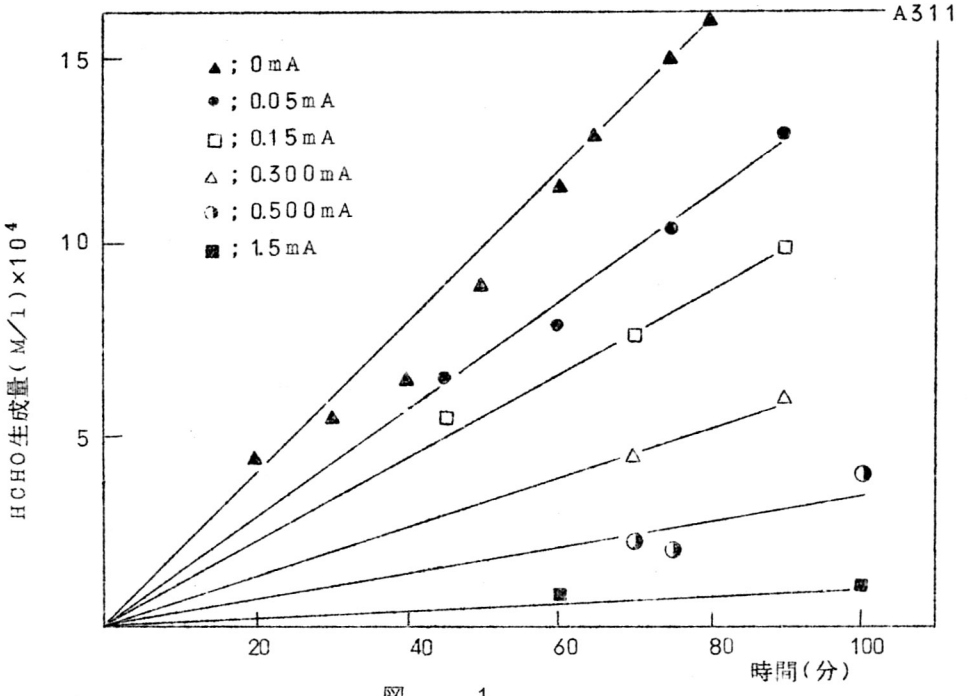

A311
▲ ; 0mA
● ; 0.05mA
□ ; 0.15mA
△ ; 0.300mA
◑ ; 0.500mA
■ ; 1.5mA
HCHO生成量(M/l)×10⁴
15
10
5
20
40
60
80
100
時間(分)

図　1

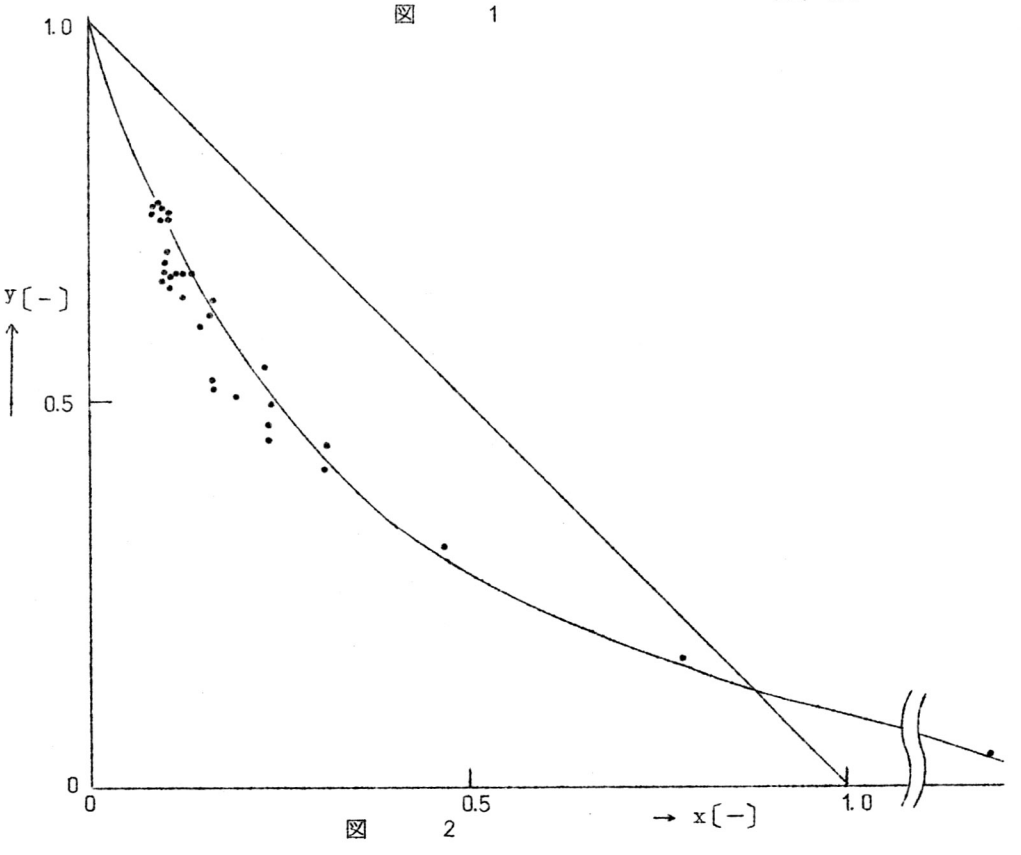

1.0
y〔−〕
0.5
0
0
0.5
1.0
→ x〔−〕

図　2

A312　固体電極ボルタメリーの解析のための非整数階微積分素子

京都大学工学部　一瀬光之尉，永柳　衍，小島　次雄

目的　電極反応は素過程として拡散を含む複合反応である。ＲＣ回路やアナログ計算機を用いて電極からの距離を分割して模擬する方法が行われてきたが，これらの方法は比較的多数の素子を必要とする。しかし，二重層，吸着，結晶成長など界面付近で集中して起こる反応は拡散過程から独立しかつ相互に直列結合しているものと見なすことができるので距離の関数としての模擬は必ずしも必要でない。本研究は界面への拡散のみを簡単な要素を用いてmodnle化し，もつて界面反応のみを分離してリアルタイムでの非定常的解析を可能にしようとするものである。

方法　復極剤の界面濃度C（o，t）と電流密度i(t)との間にはラプラス変換で記せば次のような関係がある。

$$\sqrt{S}\{C^{\circ}/S-\overline{C}(o,s)\}=\overline{i}(s)/nF\sqrt{D}$$

$\sqrt{S}$または$1/\sqrt{S}$なる伝達関数の模擬要素によれば，界面濃度または電流密度のいずれか一方を入力としてどのような複雑な形に変化させても常に他方をその出力として観測できることになる。Ｓが微分，$1/S$が積分であることから$\sqrt{S}$や$1/\sqrt{S}$は非整数階積分と呼ばれる。Ｓおよび$1/S$はボード線図のゲイン特性曲線が±20db/dec．の傾きを持つから，½階の$\sqrt{S}$や$1/\sqrt{S}$を模擬するには±10db/dec．の傾きを持つ回路を作ればよい。種々の方法があるがここでは図１のごとき演算増幅器とＴ形ＲＣ回路よりなる要素を用いて，一次遅れと一次進みの折線で近似を行つた。折線は最大で1.5dbだけ目標とする直線からずれるように設定したが，実際のボード線図ではこのずれは非常に小さくなる。一例として$T_1=40.3$に設定し３台の演算増幅器を用いた場合実測したボード線図の理論直線からのずれは0.005H_z〜5H_zの間で±0.2db以下であつた。進み遅れ要素の折点周波数を適当に選べば任意の周波数領域で用いることが可能となる。$1/\sqrt{S}$の回路は$\sqrt{S}$の回路のフイードバック要素と入力側の要素をスイッチで入れ換えることによつて得られる。

結果　この回路とexponential　要素の直列結合により金属の固体電極への可逆析出過程の模擬回路を構成し，鋸歯状波で駆動してその応答曲線（Randles型ボルタモグラム）と

理論値との比較を行つた。（図２）理論からのずれは小さい。試作した拡散模擬要素を用いて固体電極反応の際の活量の変化の解析について検討中である。

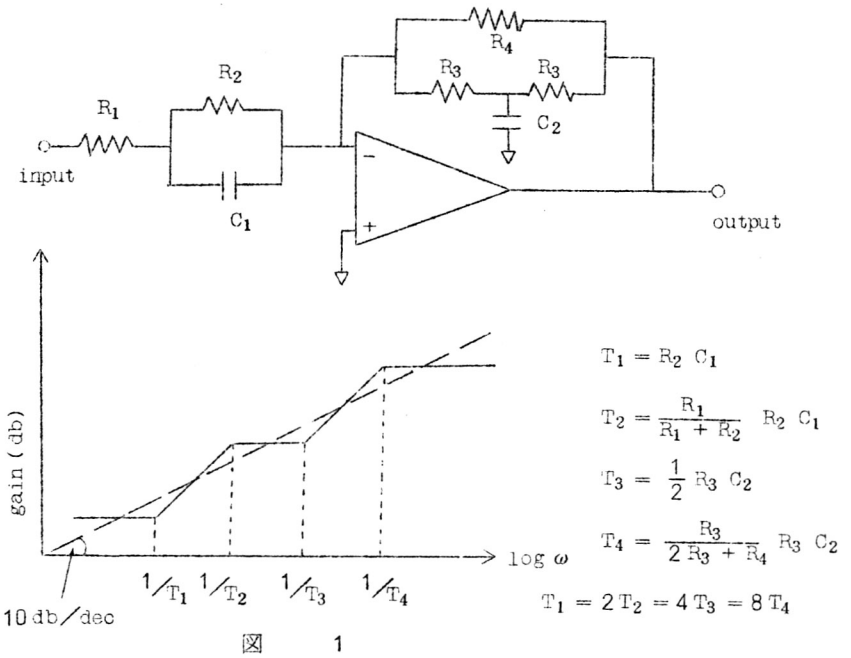


図　1

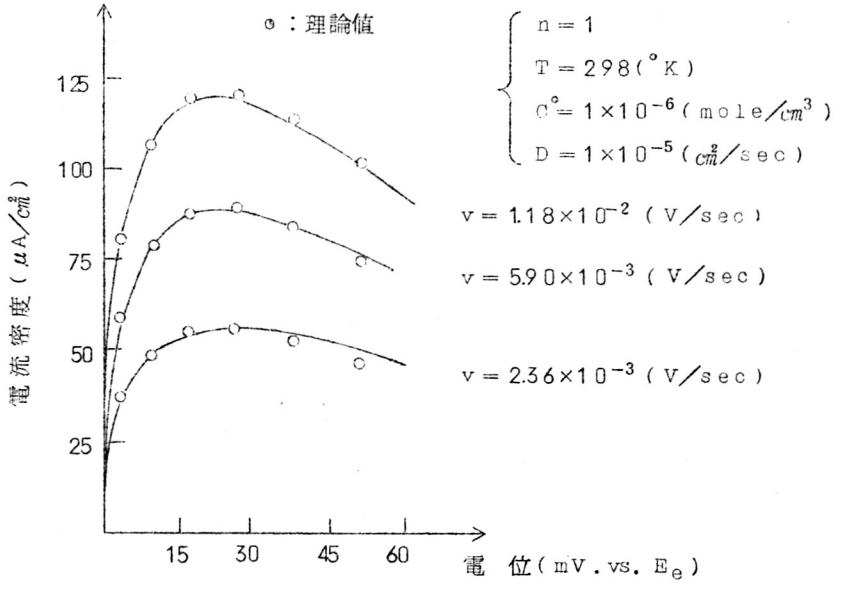


図　2

A313 ポリブタジエン・モノマー混合物の電子線硬化〔I〕予備的検討

日本原子力研究所大阪研究所　後藤田正夫

東亜ペイント株式会社　安里　郁夫，竹内　保

目的　電子線照射による樹脂の硬化は，これまで不飽和ポリエステル・スチレンモノマーのようなプレポリマー・モノマー系が良い事がわかつているが，電子線硬化法をさらに発展させるためには，他の新しい樹脂組成を開発する事が要求される。そこでわれわれは，プレポリマーとしてポリブタジエンを選び，ブタジエンプレポリマー・モノマー混合物が電子線により硬化することを見出した。本研究に用いられたポリブタジエンはリビング重合法による１，２－結合を主体とした液状ポリブタジエンである。またポリブタジエンは炭化水素化合物である所から，耐薬品性および優れた電気絶縁性が期待しうる。

実験方法　試料はブタジエンプレポリマーが３に対しモノマー１の混合物にアクリル酸，無水マレイン酸，過酸化物，架橋剤それぞれの添加効果を，定性実験，また定量実験においては未反応モノマー，ゾル，ゲル分率を調べる事により判定した。照射は長方形アルミ枠をブリキ板上におき，枠内に樹脂液を流しこみ，アルミホイルで覆い空気を遮断して行つた。

実験結果　P・B－4000／MA／AA（3／1／0.2）混合物にジクミルパーオキサイドを１％添加した系で未反応モノマー，ゾル，ゲル分率を調べた。図１に示すようにモノマーは４Mrad前後で消失し，それと共にゲル曲線が飽和状態を示すのがわかる。P・B－4000／MA／AA（3／1／0.2）混合物を^{60}Co γ-線で照射した。試料はアルミ枠を用いた実験と同条件とするため，ガラスアンプル中窒素置換を行つた。図２に示してあるように，初めゲル分が急に上昇し36.3×10^{4} radで91.6％となり飽和状態となつている。以上から電子線より低線量率の^{60}Co γ－線の方が低線量で硬化することがわかる。

なお，アクリル酸，無水マレイン酸の添加により必要硬化線量が下がり，過酸化物としてジクミルパーオキサイドを１～２％添加することによりゲル分率が数％上昇した。架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート，トリメチロールプロパントリメタクリレートを添加することによりゲル分率が９０％以上となつた。

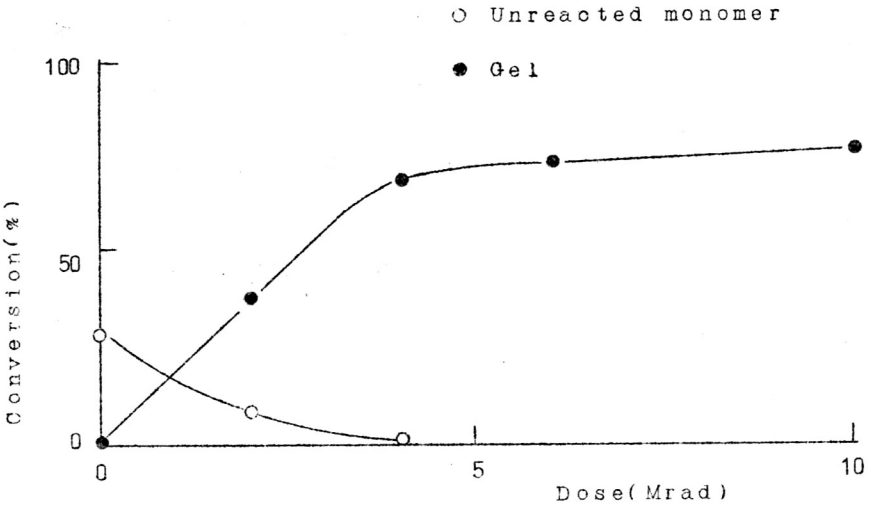


図1 Electron beam curing of B-4000/MA/AA (3/1/0.2) mixture

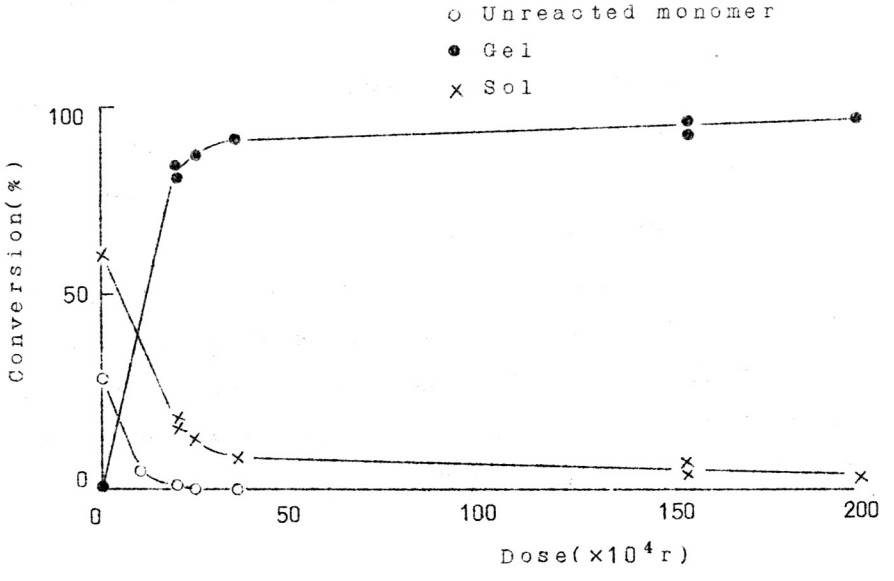


図2 ^{60}Co γ-ray curing of B-4000/MA/AA(3/1/0.2) mixture

A314　放射線による木材とポリマーの複合（第5報）放射線重合による塩化ビニリデン共重合体の熱安定性と難燃性

日本原子力研究所大阪研究所　後藤田正夫・山陽パルプ株式会社　竹下　登

木材内で塩化ビニリデンを主体とするモノマー類の放射線重合を行い，寸法安定性と難燃性を有する木材，ポリマー複合体を得る研究を行つてきた。ところが単に重合したのみでは得られる共重合体の安定性が悪く，脱塩酸を生じ，木材，ポリマー複合体として欠陥の生ずることがわかつてきた。通常のようにポリマーに安定剤を加えることは不可能であるので，モノマー類に添加しておいて重合反応を阻止せずかつ放射線照射によつて劣化せぬものである必要がある。そこで予想される各種添加剤を塩化ビニリデンに加え，γ線重合したものを通常法により加熱脱塩酸せしめ，その分解量を測定する方法で安定剤の検討を行い，フエニールガリシジールが有効であることを見出した。さらに添加量効果を調べたところ，図1の如くなり，2～3部添加で有効であり，それ以上は無駄なことがわかつた。次に赤松およびブナロポリ塩化ビニリデンを複合せしめたものの燃焼性を調べたところ，30％程度のポリマー含有で自己消失性が出るが難燃化は，さらに大量ポリマーを含有せしめても認められなかつた。ポリマー自身は不燃性であるにかゝわらず，難燃効果が認められぬ点は興味がある。さらにラワン，ポリ塩化ビニリデン複合体について加熱による発煙性を調べたところ，350℃付近で未処理剤より発煙量が多いという結果を得た。さらに高温の450℃付近では発煙量は低下し，未処理木材より少くなる。以上，難燃化および発煙性改善の目的には塩化ビニリデン単独で木材内で重合せしめても効果のないことがわかつたので，他のモノマー類と共重合せしめて，この目的を達成せしめ得るようなコモノマーの検討を開始した。まずそれらの共重合体の熱安定性を調べ（フエニールグリシジールエーテル添加）たところある種の含窒素モノマーがリン酸塩が比較的有利なことがわかつた。そこでこれをさらに木材内でγ線重合せしめた場合の燃焼性を調べ，最終的に，木材の難燃化が計れるような組成を見出すべく研究を続行中である。

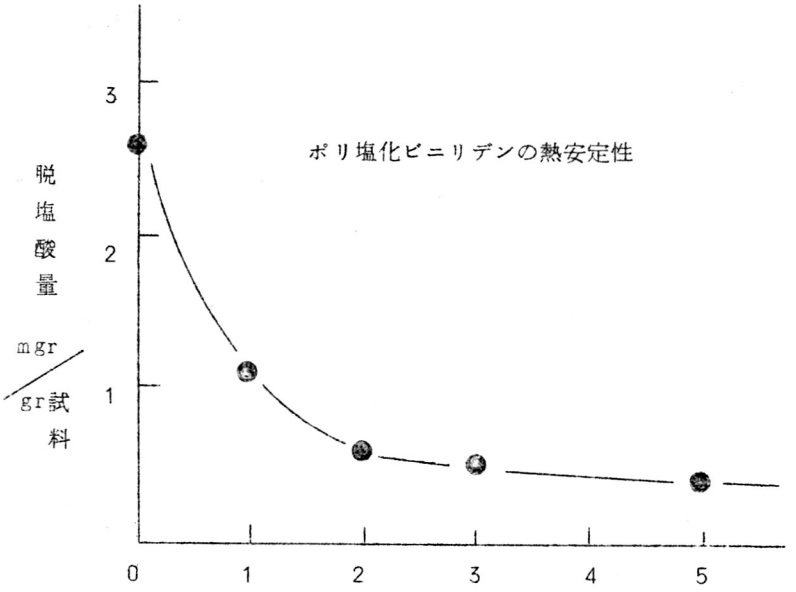


図1　フエニールグリシジールエーテル添加量(部)

図　　1

A315 フタール酸ヂアリルプレポリマー・モノマー混合物の放射線硬化〔Ⅲ〕電子線による木材とポリマーの複合

日本原子力研究所大阪研究所　後藤田正夫・大阪ソーダ株式会社　横山　賢治
同志社大学工学部　豊西　重和

さきにわれわれはヂアリールフタレートプレポリマー（DAPp）を適当なモノマーに溶解し，過酸化物触媒を添加することにより，電子線照射により硬化し得ることを見出した。これにより従来ホットプレス法等の不便な方法により硬化して得られていたヂアリールフタレート樹脂が比較的容易に連続的に製造し得ることとなつた。

モノマーとしてアクリロニトリル（AN）を使用すると，この溶液の粘度が比較的低いところから，この樹脂液は木材に容易に含浸せしめ得ることが予想され，かつANがセルロースとの親和性の高い点からも優れた木材，ポリマー複合体が含浸木材の放射線照射により得られることが期待される。そこでそのための各種反応条件の検討を行つた。供試木材はカバの薄板（50×1×50㎜）およびブナ（10×20×80および40×40×6㎜）のもので，これにDAPp・AN混合物に過酸化ベンゾイル（BPO）を添加したものを含浸せしめ，アルミ箔にてつつみ，バンデグラーフ加速器（1.5MeV，100μA）にて照射し，後，真空乾燥により未反応モノマーを除く方法で試料を作製した。

樹脂液のみの電子線硬化を行つたところ，図1の如くであり，線量率依存性が高い。しかしBPO添加により反応性は向上する。DAPpとANモノマーの比率の影響は図2の如くであり，1：1以上DAPp含有することが望ましい。なお硬化木材を分割し，比重測定により木材内のポリマー分布を調べる方法により，その均一性向上を検討し，加圧含浸が有効なことを見出した。なおポリマーとの複合により寸法安定性向上効果は線源としてγ線照射によるよりも，電子線照射による方が有効であり，かつ適当な水分の木材内の存在が有効であることも見出されA.S.E.（Anti shrink efficiency）は80％程度までが適当な条件をえらべば到達し得る。

なおモノマーとしてANとアクリル酸メチル（MA）混合物を用いた場合，MA単独の場合に比してA.S.E. 向上効果が大きいことがわかつた。

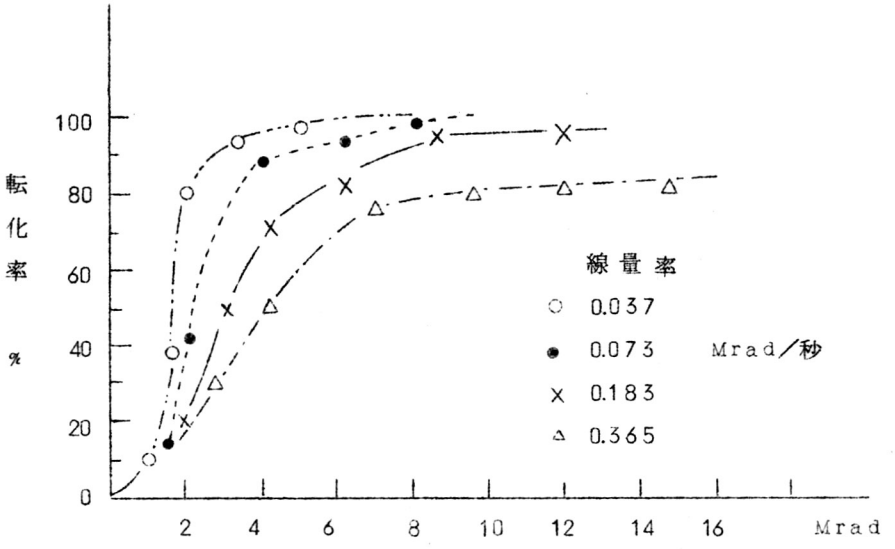


図1　DAPp・AN(1:1)混合物の電子線硬化

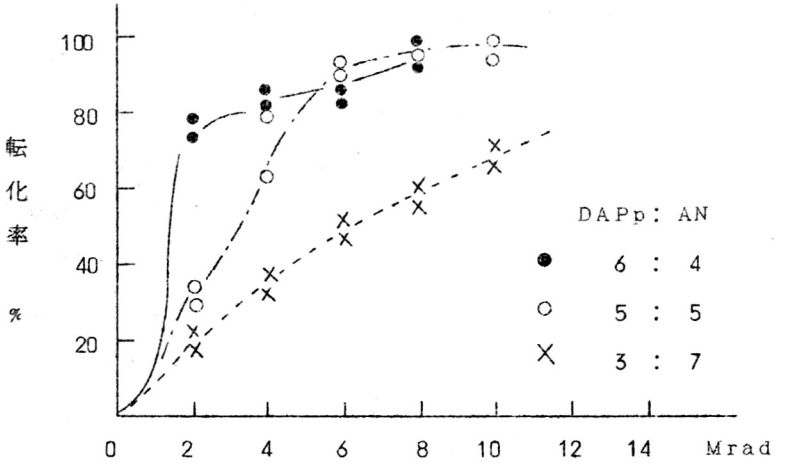


図2　DAPp・AN・BPO(1%)混合物のカバ内硬化

A316　チタン(Ⅳ)シユウ酸錯体の光分解

大阪大学工学部　　松本　　昭，平田　和彦，塩川　二朗

目的　演者らはチタン(Ⅳ)シユウ酸錯体（モル比$\frac{C_2O_4^{=}}{Ti(Ⅳ)}=1$）水溶液の光分解について検討し，チタン(Ⅳ)錯体はチタン(Ⅲ)錯体に光還元されることを認めた。しかしこの反応過程において，pH変化とシユウ酸の減少により二次的反応を生ずることから，本報ではpH一定，シユウ酸過剰の条件で光照射を行ない反応機構の解明を試みた。またチタン(Ⅳ)および(Ⅲ)錯体の組成についても検討した。

方法　チタン濃度を一定（0.920×10^{-2} mol/l）としてモル比2，1.0（pH1.32）　20（pH1.12）　50（pH0.88）の試料溶液と，モル比10の溶液に塩酸を加えてpHを変化させた試料溶液（pH0.94，0.65，0.43）について照射実験を行なつた。照射はアルゴン通気の下に内部照射型の低圧水銀灯（120W）を使用し，照射中の吸収スペクトル，炭酸ガス発生量，チタン(Ⅲ)錯体の生成量の経時変化を測定した。

結果　チタン(Ⅳ)錯体の組成はモル比法により検討し，水溶液中では$[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$として存在すると考えられる。またチタン(Ⅲ)錯体の組成は連続変化法により，主として$[Ti(C_2O_4)_2]^{-}$，$Ti_2(C_2O_4)_3$の両種の存在が推定された。

光照射はまずモル比2のチタン(Ⅳ)錯体の試料溶液で行なつた結果，照射時間が15時間と長時間であつたが，モル比1と場合とほゞ同様の経過を示した。すなわちpHの上昇とチタン(Ⅲ)錯体による400mμの吸収ピークの移動を観測した。つぎに各モル比および各pH値の試料溶液の光照射を行なつた結果，照射中にpHは変化せずまた吸収ピークの移動も認められなかつた。照射開始後，還元率〔（Ti(Ⅲ)錯体／全Ti量）×100〕は直線的に増加し，数時間後ある平衡値に達した。この値はそれぞれのpHと直線関係にあり，pH値の低いほど高還元率を得た。そしてこの平衡値に達するまでの還元速度とpH値も直線関係にあることから，光還元過程に水素イオンが寄与していると考えられる。発生する炭酸ガス量は，照射開始後1.0～1.5時間で最大となり，3時間以後はほゞ一定値を示した。

以上の結果より光還元過程を次式のごとく推定した。

$$Ti(Ⅳ)\ O(OX)_2^{2-} \overset{h\nu}{\rightleftarrows} Ti(Ⅲ)\ O(OX)(\cdot OX)^{-}$$

$$Ti(Ⅲ)O(OX)(\cdot OX)^{-}+2H^{+} \rightarrow Ti(Ⅲ)(OX)(\cdot OX)+H_2O$$

$Ti(III)(OX)(\bullet OX) + OX^{2-} \rightarrow Ti(III)(OX)_2^- + \bullet OX^-$

$Ti(IV)O(OX)_2^{2-} + \bullet OX^- + 2H^+ \rightarrow Ti(III)(OX)_2^- + H_2O + 2CO_2$

$Ti(III)(OX)(\bullet OX) + \bullet OX^- \rightarrow Ti(III)(OX)_2^- + 2CO_2$

$2Ti(III)(OX)(\bullet OX) \rightarrow Ti_2(III)(OX)_3 + 2CO_2$

$2 \bullet OX^- \rightarrow OX^{2-} + 2CO_2$ $\quad$ ($OX \cdots\cdots C_2O_4$)

A317　チオ尿素で沈殿させた硫化亜鉛の発光

静岡大学電子工学研究所　　中野　栄一

1.　螢光体材料としての硫化亜鉛を合成する方法としてチオ尿素を用いる均質沈殿法を採用した。沈殿イオンを溶液中で除々に発生させ，遅い沈殿速度で得られる沈殿は比較的大粒子，結晶性である。このような沈殿を材料として用いれば，結晶化のための高温熱処理を軽減させることが期待される。本実験では種々の沈殿条件につき得られた沈殿についての，紫外線発光強度および発光波長分布などを報告する。

2.　沈殿反応溶液として硫酸亜鉛，チオ尿素およびカセイソーダを種々の割合に混ぜた溶液を60℃～100℃にそれぞれの時間加熱反応をさせて沈殿をつくつた。沈殿は1Ｎ酢酸で沸騰水浴中で洗条し，さらに水で完洗した。活剤として銅を沈殿の前に加えたものも作つた。銅を10^{-4} g／g 食塩を4％加え，窒素中で500℃～900℃に焼成した。

3.　図1に種々の条件で作つた沈殿の530nmの発光強度と焼成温度との関係を示す。図よりチオ尿素法で作つた沈殿は全般的に発光強度が小さく，反応温度による相違はあまり見られない。すなわち低温度による反応速度の減少による効果はないようである。100℃および80℃のものが比較的輝度が高いのはこれらのものが化学量論的に近い組成の硫化亜鉛のためと思われる。すなわち80℃で反応時間を長くしたものの発光が約2倍に増加した。亜鉛，塩の種類による影響はほとんどなく塩化物，酢酸塩ともに変化は見られなかつた。Cu^{+2}（10^{-4} g／g）を沈殿前に加えたものでは沈殿後に加えたものと発光強度は同じであつたが，青色成分の強い発光を持つものが得られた。Cu^{1+}を沈殿前に加えたものはCu^{+2}の場合の半分の強度を示した。図2に530nmで励起した場合の発光波長分布を示した。硫化水素よりのものに較べて青色成分が多く，特に銅を沈殿前に加えたものでは青色強度は緑色の1.4倍を示した。発光強度が低いものは不純分の混入（Ｎａイオン，酸素イオン等）により銅の進入が防げられ発光センターが出来難いためと思われる。なおチオ尿素よりのものは比較的長い残光を持つている。

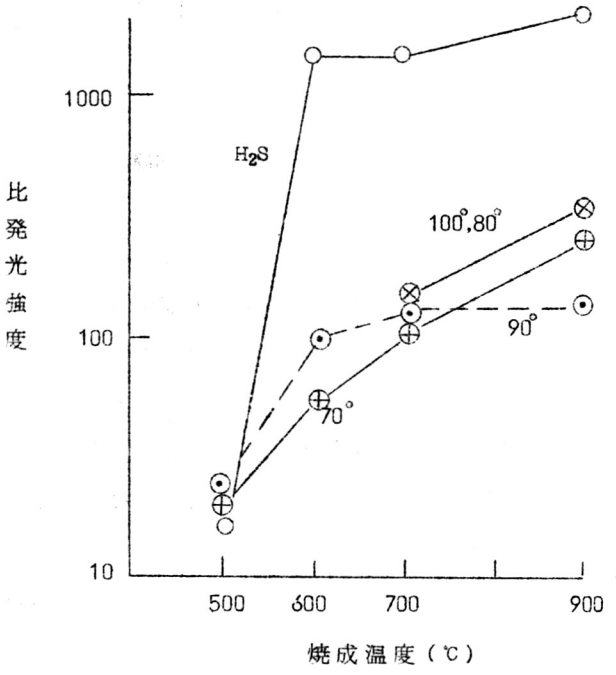

1000
100
10
比発光強度
H_2S
100°,80°
90°
70°
500
600
700
900
焼成温度（℃）

図　1

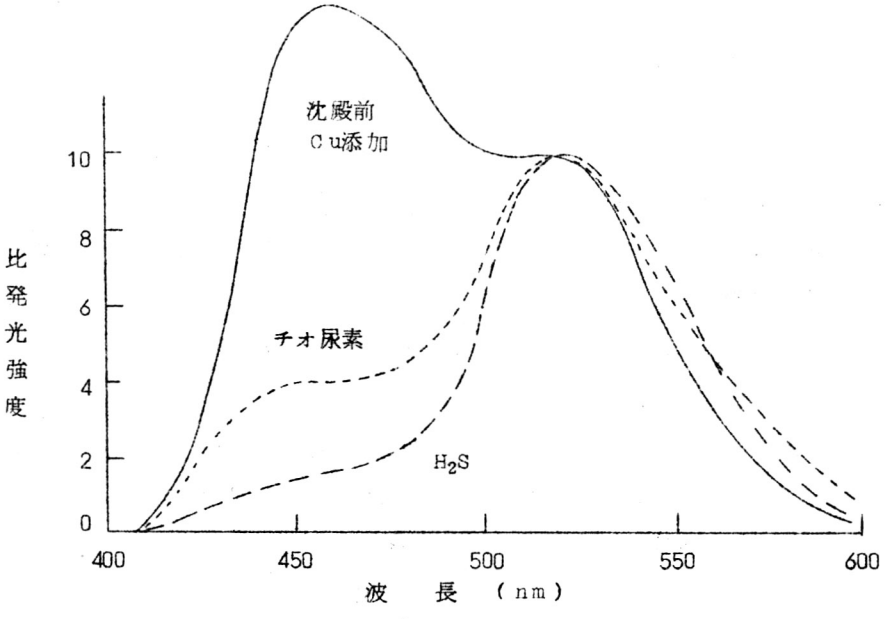

沈殿前
Cu添加
チオ尿素
H_2S
10
8
6
4
2
0
比発光強度
400
450
500
550
600
波長（nm）

図　2

A318　ポリメチルメタクリレートの電子ビーム特性曲線

東京芝浦電気㈱総合研究所　　猪股　末吉，土屋　宜司

目的　感光性樹脂の感電子特性に関しては多くの研究があるが，最近I．Hallerら，およびH．Y．Kuらの研究によれば，数種の非感光性樹脂が電子ビーム露光用のレジストとして用いられることがわかつた。PMMA（ポリメチルメタクリレート）はポジ型樹脂として利用できるといわれているが，これに関する詳細な検討の報告は少ない。そこでわれわれはPMMAの電子ビームに対する振舞をさらに詳細に調べるために，その特性曲線を求め，考察を行なつた。

方法　MMA のトルエン中における溶液重合で，重合時間60，120，300 分の3種類のMMA ポリマーを作成した。分子量は各々4900，5300，14000。上記試料を固形分として取り出し，それをメチルイソブチルケトンに溶解して10wt%の溶液とした。これをシリコンウエフア上に塗布し，30KVの加速電圧で電荷量10^{-7}～10^{-4} クーロン／cm^2になるように照射し，現像後，Al を蒸着し，干渉顕微鏡で被照射部の樹脂溶解の深さを求めて，電荷量と溶解量との関係を調べた。

結果　1.　図1は分子量がそれぞれ異なる3種のPMMAに関する特性曲線である。誤差を考慮すれば，ほぼ重なつており，崩壊後の平均分子量は近似的に同程度のものと見られ，初期分子量よりかなり小さくなつている（≪500）ことが考えられる。

2.　液の溶解量Tと電荷量Qの2乗との関係をグラフにとると，図2となり，広い範囲で$T = K_1 Q^2 + C_1$ の関係が成立している。Qの変化に対する溶解速度の変化が大きければ大きいほど，露光部と非露光部の境界がシャープになつてくるから，この直線の勾配K_1 は，ある程度まで端部のシャープさを示す指標になる。

3.　M＝14000の試料について，現像時間tと溶解量Tとの関係を調べたところ，$T=K_2 t + C_2$ になることがわかつた。図2には，M＝14000の試料を60秒現像した場合と120秒現像した場合を示したが，前者の勾配0.83 に対して，後者は1.55 になり，前者の約2倍になつていて，上に述べた比例関係に当てはまつている。現像時間を長くすれば，勾配K_1 が大きくなつて端部がシャープになることがわかる。

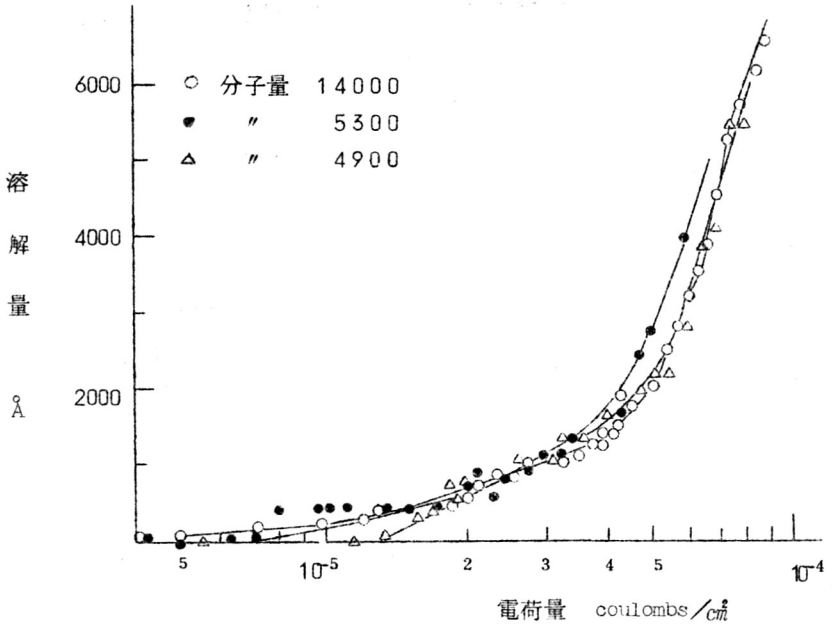


図1　電子ビーム特性曲線

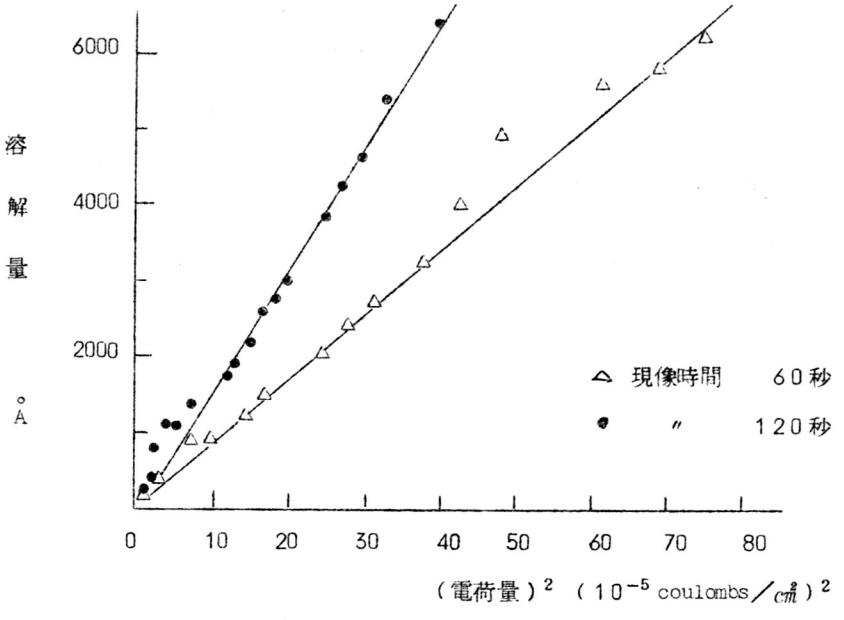


図2　現像時間の影響

A319　インジウム－ヨウ素系気相反応について

山梨大学工学部　　国谷　保雄，小林　知之

目的　前年度の本学会において$Ga-Cl_2$系，$Ga-I_2$系気相反応について報告した。本報告ではIn_nAs，In_nPなどの化合物半導体を化学輸送反応で結晶成長をおこなう場合のインジウムのハロゲン化物の気相での挙動を調べるためその素反応を解析した結果について述べる。

方法　石英製ブルトンゲージを用い，インジウムとヨウ素を種々の当量比に充塡し，各温度に対する圧力変化から反応を推定した。

結果　InとI_2は約130℃で反応を開始し，そのモル比βが$\beta \leq 2/3$の時には三ヨウ化インジウムの二量体(In_2I_6)を生じ，450～600℃で，$In_2I_6(g) \rightleftarrows 2\,In_nI_3(g)$の分解平衡が存在し，それに続く高温でヨウ素を有離する分解反応を生ずる。βを$2/3 < \beta < 1$の間で変化させた場合について調べると，まずIn_2I_6の蒸気圧が現れ，ついで別の蒸気圧曲線を示す。この後者の蒸気圧曲線は$\beta = 1$，即ちIn_2I_4の場合の蒸気圧曲線と一致する。この実験からInとI_2の反応では，まずIn_nI_3を生成し過剰のInが存在するとその量に応じてIn_2I_4が生成することがわかつた。これをさらに加熱すると約650℃以上で再び別の圧上昇が観察されるが，これはこの温度で存在するIn_nI以外のヨウ化インジウムからヨウ素を遊離する分解反応が生じているものと考えられるが，この点についてなお検討を加えている。さらに$\beta \geq 2$の場合にはIn_nI_3およびIn_2I_4の場合とは異つた蒸気圧曲線が得られ，その自由膨張部分の圧力と最初に反応容器内に充塡したInとI_2の量からIn_nIのものであることが判つた。

またこの系における各反応について反応の平衡定数を計算し熱力学的諸関数を求めた。

A320 硫化カドミウムの相変態

静岡大学電子工学研究所　高木　克己，松本　晃一

目的　けい光体用硫化亜鉛，光導電体用硫化カドミウムなどは加熱によつて相変態を起こすが，その際共存する不純物によつて複雑な影響を受ける。今回は主に塩化ナトリウム添加の相変態に対する影響を調べた結果を報告する。

方法　沈殿硫化カドミウムに塩化ナトリウムを所定量を加えて，磁製ボールミルで十分混合し，アルミナボートにおさめて窒素雰囲気とし，自動温度調節した管状電気炉で加熱した。所定時間焼成した後空冷した試料についてガイガーフレックス型X線回折装置を用いて得られた回折パターンについて，各結晶系の特性ピークの積分強度比から変態の割合を算出した。

結果　硫化カドミウムは加熱によつて立方晶系の閃亜鉛鉱型から六方晶系のウルツ鉱型に変態する。この変態が硫化銅の添加によつて促進されることは前回報告したが，塩化ナトリウムを添加することによつても促進された。ただし混合の程度によつて促進のされ方に大きな差が現われるので，ボールミルでの混合を全試料に対して一度に行つた。両者の相互溶解が予想されるが，X線マイクロアナライザーで観察したところではあまりはつきりとは認められなかつた。しかし塩化ナトリウムを十分加え高温で焼成した試料では，電子線照射によりかなり明るい緑色発光が見られ，またはつきりした体色変化も見られた。相変態に関するAvramiの式の適用を検討するため，種々の温度で時間を変化させて変態の割合を測定した。一例として塩化ナトリウムを0.4 wt% 添加した場合の結果を図1に示す。それによればほぼAvramiの式が適用でき，直線の勾配は0.3〜0.5の程度であつた。

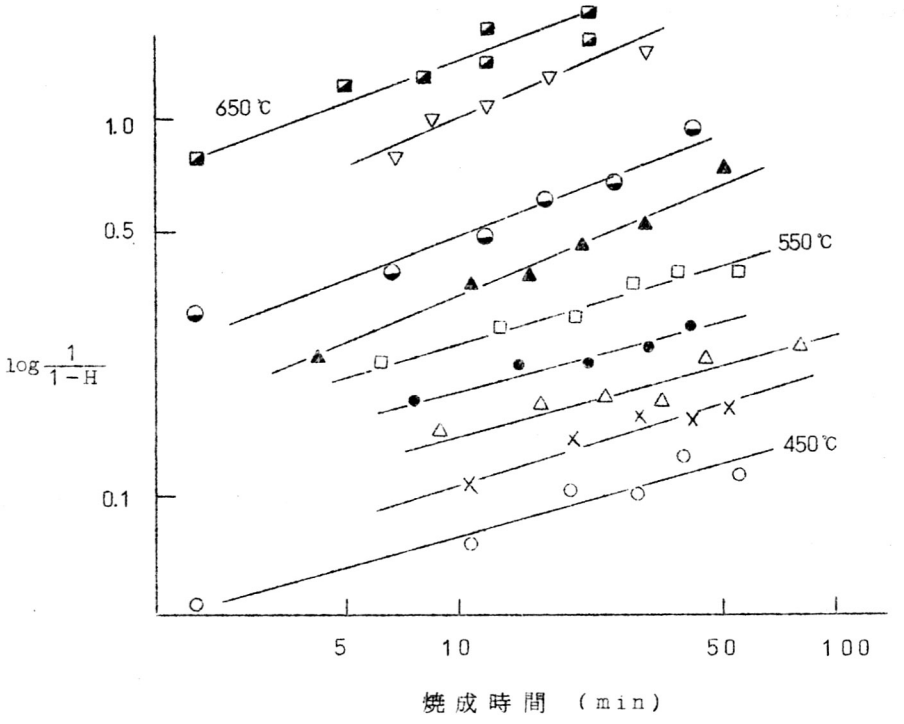


図　1

A321　厚膜コンデンサ用結晶化ガラス誘電体

東京電器㈱横浜研究所　　岩上　雅一，石川　朝邦

最近，混成集積回路の発展と共に，印刷技術を使用した厚膜容量素子の利用が信頼性や組立工程の自動化のため望まれている。厚膜容量素子の誘電体には誘電率の高いセラミック粉末と一定の割合で混合しさらに有機結合剤を加えてペースト状にしたものをセラミック基板上に印刷形成するか，または熱処理により強誘電体の結晶を析出する結晶化ガラスをペーストにして印刷形成したものを焼成する方法がある。

本報告は厚膜容量素子の誘電体として，誘電率の高い$BaTi_3$または$PbTiO_3$の結晶を析出するガラス組成より安定した電気特性を示すものを選び出し，結晶化ガラス誘電体による集積回路の製造工程に適する厚膜容量素子の製造方法ならびにその電気特性に関して検討した結果について述べる。

２種類の結晶化ガラス$BaO-TiO_2$系と$PbO-TiO_2$系について実験した。基本組成として結晶成分の他に一定の割合でAl_2O_3とSiO_2を含むガラス組成を用い，試料を白金ルツボで溶融し，粉砕し，分粒した後，有機結合剤中に分散して厚膜誘電体用ガラス粉末ペーストに仕上げた。

ステンレススクリーンを用いた平行スキージ印刷法により，先ず導電体ペーストを用い第1電極を印刷形成したセラミック基板の電極の上にこの結晶化ガラス誘電体ペーストを印刷し，焼成してセラミック化した。最後に第２の対向電極を印刷形成し容量素子を得た。

各種組成のガラスおよびその焼成プロセスを変更して得られた厚膜容量素子につき誘電的性質を測定した。

$BaO-TiO_2$系および$PbO-TiO_2$系のガラスのそれぞれにB_2O_3，MgF_2，CaO 等を少量添加した誘電体ガラスを用いると結晶化温度が750℃～900℃の混成厚膜集積回路に適した厚膜容量素子を得ることができた。適切な温度で結晶化を充分に進めることにより誘電率を高くしかつ誘電体層の熱に対する安定性を著しく向上させ得ることが分つた。

$BaO-TiO_2$系の結晶化ガラス誘電体は900℃付近で熱処理することにより，誘電率の最高が150 でそのtan δが0.028(10^6HZ,室温)の厚膜容量素子を得ることができた。その周波数および温度特性は高誘電率のセラミックコンデンサに匹敵する。絶縁抵抗は10^{11} Ω以

上であつた。

PbO-TiO_2系の結晶化ガラス誘電体は750℃で熱処理することで56の誘電率を示し，tanδは0.008 であつた。誘電率は正の温度係数をもち200℃まで直線的に増加する。

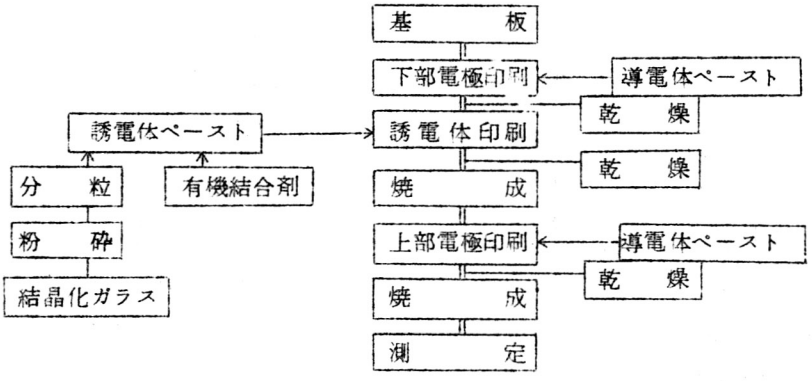


図1　厚膜コンデンサ製作プロセス

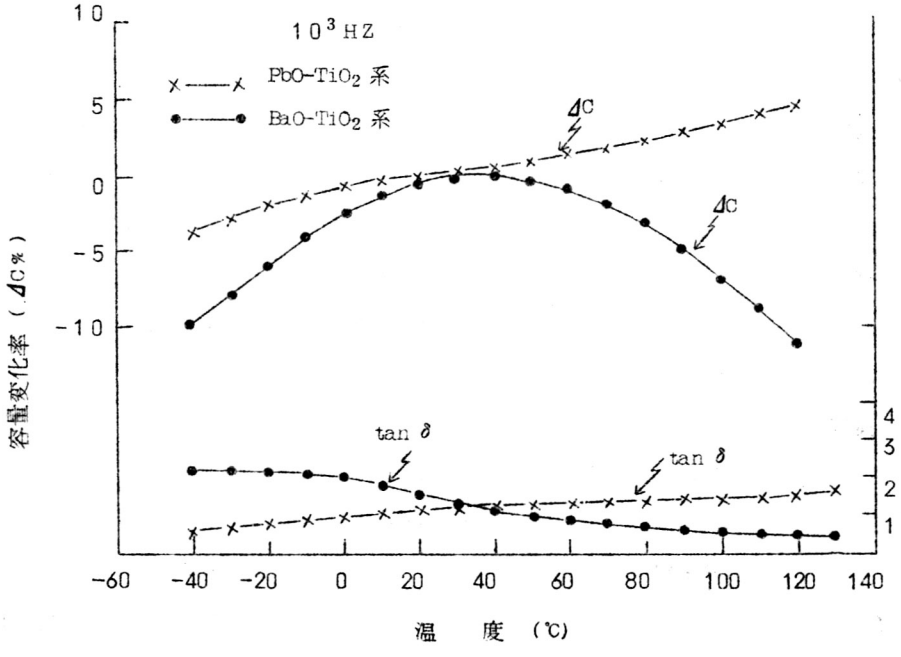


図2　厚膜コンデンサの温度特性

A322　種々の付活剤で付活したホウ酸リチウムの熱発光

東京工業試験所　　小寺　嘉秀，関根　忠雄

熱発光線量計に使用される$Li_2B_4O_7$：Mnはその製造条件が熱発光特性に影響することと熱発光スペクトルが検出器の分光感度と一致しないことが低感度の原因となつている。B_2O_3源として$(NH_4)_2B_4O_7$等の塩を用い，付活剤としてMnおよび他の金属元素で付活したけい光体を種々の条件で製造し，その熱発光特性を調べた。

Li_2CO_3と$(NH_4)_2B_4O_7$とを混合し，Mn，Cu，Ag，稀土類元素，U等を重量で0.01％から0.05％をそれぞれの塩の水溶液で加え，乾燥後850℃で焼成し，えられたけい光体を粉砕し粒度を揃えて試料とした。これに^{60}COのγ線を照射し熱発光特性を調べた。

グロー曲線には約40℃/分の昇温速度をとつた時にフエーデングの著しい110℃付近のピークと240℃付近にピークが観測された。原料の配合比，乾燥温度，焼成温度，焼成直後の冷却速度，付活剤濃度等のけい光体製造条件はいずれも熱発光量に影響を及ぼし，配合比は化学量論比が，焼成温度は溶融しない範囲で高い程よかつた。融点以上に加熱したものではガラス状になり，発光が弱いが，再熱処理で結晶化すると発光はやゝ快復する。試料の焼成直後の冷却の速度の影響はかなり顕著で液体窒素中に投入して急冷したものがよかつた。付活剤濃度ではMn量の増加と共に熱発光量は減少する傾向を示した。Mn以外の付活剤では若干の稀土類元素およびUが紫外線励起で各元素特有の発光が認められるが熱発光はいずれも低くグロー曲線の形状に差が認められなかつた。Cuで付活したものは紫外線で青色に発光し，110℃付近と210℃付近にグローピークが現われた。Ag付活のものでは110℃付近と200℃付近にピークが現われたがいずれの場合もその熱発光量はMn付活のものに比し数倍低くかつた。

B101~120

B201~219

B301~322

B

B101　リチウム－亜鉛液状合金の電気化学的研究

東京工業大学理学部　　星野　芳夫，伊藤　卓爾

目的　LiCl-KCl共融系あるいはその他の系中における溶融亜鉛電極または亜鉛合金電極の使用は照射核燃料の再処理に関する高温冶金法においても，また希土類金属，核燃料，原子炉材料などの電解製錬や高温電池の分野においても重要である。亜鉛電極の陰極反応は通常，析出した金属との合金化を伴い，最終的な競合反応となる最も卑な電位で起る電極反応はリチウムの析出と亜鉛との合金化の反応である。したがつてリチウム－亜鉛液状合金の電気化学的性質を知ることはこの系を取扱う場合の基礎的な問題の一つとなるので，主として平衡論的な面からの検討を行なつた。

方法　LiCl-KCl共融系中において，リチウムを電気化学的に溶融亜鉛上に析出させることによつて調製した種々の組成のリチウム－亜鉛液状合金の電位をリチウム電極またはリチウム－ビスマス電極を参照電極として測定し，合金組成－電位関係を求めた。リチウム金属を含む電解系ではこれによる材料の腐蝕が烈しいので，容器として，タンタル，タングステン，モリブデンなどのルツボを適宜使用した。起電力測定にはK－タイプポテンシオメーターおよびデジタル電圧計を用い，測定温度は５００℃までとした。

結果　リチウム－亜鉛２成分合金の相関係については既にいくつかの報告があり，状態図にれば，５００℃においてリチウムの０～約２５$^{a}/_{o}$の範囲では均一相をなしているので，固相の共存しないこの合金組成領域で測定を行なつた。得られた合金電位は組成におけるリチウム含有率の増加により急激に卑に移行し，この合金のRaoult則からの著しい偏倚を示している。これから各組成におけるリチウムの活量係数および関連数値を計算した。一般に溶融塩電解で陽極として働らかせる対極の選択には種々の制約を受けるが，リチウム－亜鉛合金極をこのような対極として使用する場合，この測定結果は有利な事実であると考えられる。また液状亜鉛極への金属析出の順位や難易を知ることは電解反応を金属の相互分離に利用するあらゆる場合に重要であるが，これらは平衡論的には，一応亜鉛合金中における対象金属の活量についての知見から推定できるので，既に得られている２，３の金属に関する数値を用いてこの面を論じる。

B102　LiCl-KCl（共融混合物）溶融塩中の塩化ジルコニウムとジルコニウムとの平衡

金属材料技術研究所　鈴木　正，岡崎　妙子

目的　Ⅳ-A族金属の一つ，ジルコニウムをとりあげてLiCl-KCl（共融混合物）浴中のその塩化物と金属との平衡を検討した。

方法　LiCl-KCl浴中でジルコニウム電極をアノード溶解して電池，

Ag／AgCl（0.040モル分率），LiCl-KCl／パイレックスガラス薄膜／$ZrCl_n$（希薄），LiCl-KCl／Zr

をつくり，その電位を450°～675℃で測定した。ジルコニウムの見かけのイオンはファラデー法則から求め，また平衡時には電位と塩化ジルコニウム濃度の対数の直線のこう配からも求めた。

結果　アノード溶解直後のジルコニウムの見かけのイオンはZr^{4+}（450°，500℃）およびZr^{3+}（600℃）であり，また450℃では平衡時にもZr^{4+}であつた。500°600℃ではZr^{4+}とジルコニウム電極とが反応してZr^{2+}を生成すること，600℃ではZr^{3+}が不均化反応することなどを推定した。また，450℃における電位と$ZrCl_4$濃度の対数の直線の補外値および照合電極の電位[1]からZr^{4+}／Zr系の塩素電極を基準にした場合の無限希釈基準の標準電位E_i^oの値を求めた。この値をBaboianら[2]およびSwaroopら[3]の値，ならびにV，Nb，Mo，Taの系のE_i^oの値[1),4)]と比較する。

文献

1) Y. Saeki, T. Suzuki, J. Less-Common Metals **9**, 362 (1965).

2) R. Baboian, D.L. Hill, R.A. Bailey, J. Electrochem. Soc. **112**, 1221 (1965).

3) B. Swaroop, S.N. Flengas, Can. J. Chem. **44**, 199(1966).

4) T. Suzuki, Electrochim. Acta（印刷中）.

		E_i^o (V) （溶媒：LiCl-KCl（共融混合物））		
		450℃	500℃	675℃
Zr^{4+}/Zr	この研究	−2.07	—	—
	Baboianら	−2.08	—	—
	Swaroopら	−2.075*	—	—
V^{2+}/V		—	−1.73	−1.61
$Nb^{2.67+}(Nb_3Cl_8)/Nb$		—	−1.39	−1.36
Mo^{3+}/Mo		—	−0.93	−0.83
Ta^{4+}/Ta		—	−1.23	−1.17

* 溶媒 ： NaCl-KCl（等モル）

B103　NaCl-KCl(1:1)融解塩中におけるガラス照合電極に関する研究

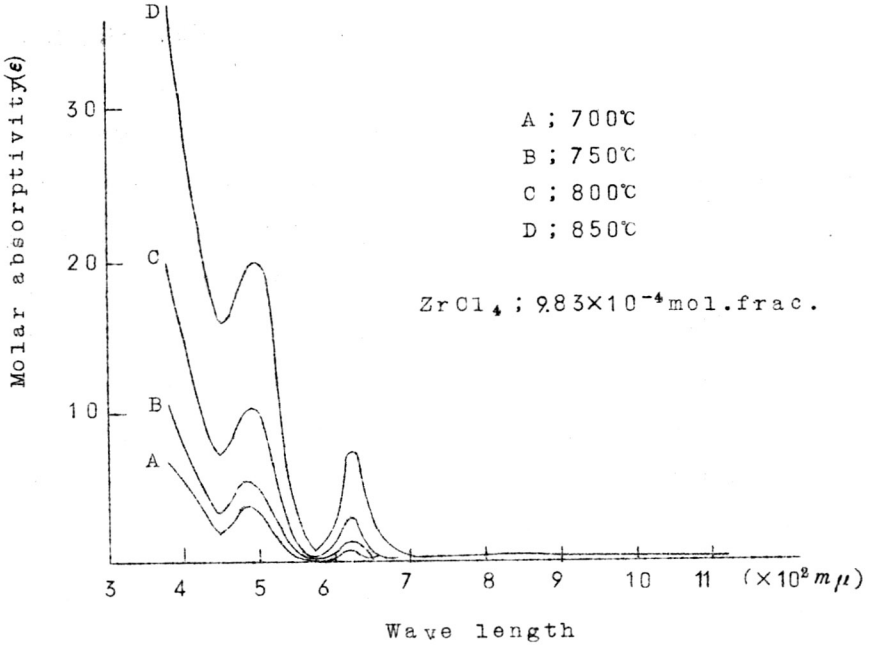
名古屋大学工学部　井関　道夫，桐原　朝夫

目的　最近の希元素の電解製造，使用済核燃料の再処理などの開発にともなつて融解塩の化学が進歩してきたが，融解塩中のイオンの状態についての知見は乏しい。本研究は融解塩の吸収スペクトルを測定することによつて，錯体の存在，構造などを究明し，また分析化学への適用を目的として核分裂生成物として重要であり，原子炉材料としても注目されているジルコニウム金属の塩化物をとりあげ，NaCl-KCl(1：1モル比)を溶媒としてその吸収スペクトルの測定をおこなつた。

実験方法　本実験において使用した四塩化ジルコニウムは浴塩中で原子炉級金属ジルコニウムと精製塩素とを反応させ生成したものを用いた。吸収スペクトルの測定は市販の分光光電光度計のセルの配置換をおこなつたものを用い，高温の吸収セルは50φmmの石英反応管の下端に市販の吸収セル(10×10×45mm)を溶着させたものを用いた。[1] 測定温度は700～850℃の範囲で温度誤差±1℃以内でおこない，測定波長域は380～1100mμでスリット幅1mmに固定しておこなつた。測定の基準はNaCl-KCl(1:1)を用いアルゴン雰囲気中で測定した。$ZrCl_4$の濃度は4×10^{-4}～3×10^{-3}mol•frac.まで変化させ，スペクトルの変化と電位を対応させた。

実験結果　$ZrCl_4$(9.83×10^{-4}mol•frac.)の温度変化による吸収スペクトルを図1に示した。図より490mμおよび620mμ付近にピークが認められた。$ZrCl_4$の濃度を増加させると吸収スペクトルの形は同じであるが吸光度だけが増加してくる。$ZrCl_4$(850℃)のピーク位置における濃度と吸光度の関係を図2に示した。2.24×10^{-3}mol•frac.以下の濃度において620mμのピークは直線関係を示し490mμのピークは多少バラツキがみられるが，いずれもLambert-Beerの法則に従うことがわかる。しかしそれ以上の濃度においては吸光度は急激に増加し，別の錯体が生じるものと考えられる。測定された二つのピークはピーク位置から考えて一般に予想される電子遷移のスペクトルではなく，複雑な錯イオンの形成によるものと考えられる。一方温度を一定に定めればある濃度範囲での溶媒塩中の$ZrCl_4$の定量ができる。

(1) 桐原朝夫，井関道夫， 電気化学， **36**， 160(1968).



Absorption spectra of $ZrCl_4$ in NaCl-KCl(1:1)melts.

図 1.

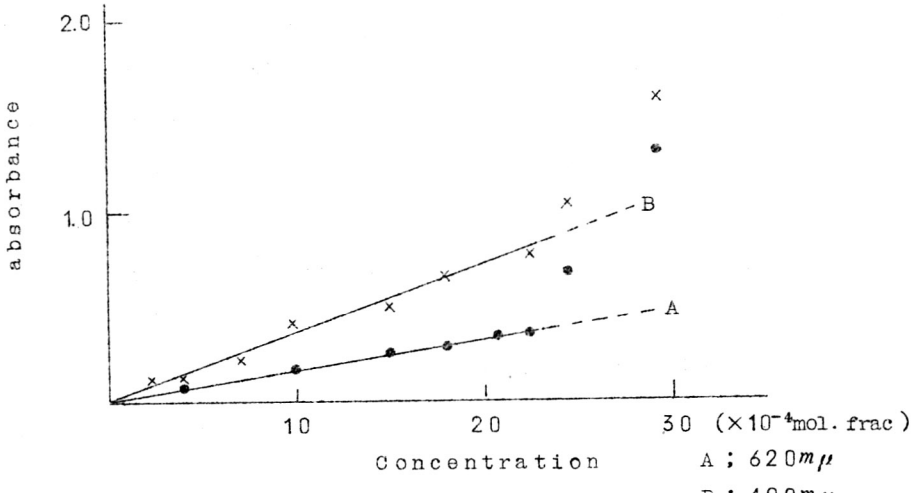


図 2.

B104　LiCl−KCl（共晶）融解塩中の錯体形成に関する研究　IV　金属シアノ錯体

京都大学工学部　北村　孝雄，一瀬光之尉，小島　次雄

融解LiCl-KCl中の溶質カチオンは添加配位子アニオンによつて錯体を形成し，理想的な熱力学的挙動から偏倚することがある。この偏倚を固体電極を用いたランドル型ボルタメトリーによつて測定し，錯体形成反応の平衡特性を求め，各種イオンの錯形成能を比較している。すでに金属ハロゲン錯体については報告した。[1] 今回は金属シアノ錯体について測定した。

KCNは電気炉中650℃で融解固化したものを，CuClはDenigés の方法で合成したものを用いた。他の金属塩化物はすでに述べたようにして得た。[1] 金属イオン濃度約7×10^{-3} moles／1000g LiCl-KCl，配位子濃度0～2 moles／1000g LiCl-KCl の範囲について，掃引速度0.5 V／secと0.1 V／secのランドル型ボルタメトリーのピーク電位をタングステン微小電極を用いて測定した。

Cu^{1+}，Ag^{1+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+}，はCN^{1-}の添加によつてピーク電位が卑の方向にずれ，錯体形成による安定化を示した。これらのうち解析に適した還元波を与える$Cu^{1+}-CN^{1-}$，$Cd^{2+}-CN^{1-}$をLeden の方法によつて解析し，逐次安定度定数を算出した。$Cu^{1+}-CN^{1-}$は$K_1=60$，$K_2=5.3$，$K_3=4.6$，$Cd^{2+}-CN^{1-}$は$K_1=8.3$，$K_2=3.4$，$K_3=2$ であり，これらはそれぞれの金属イオンの，ハロゲン錯体では最大である沃素錯体の安定度定数より大きい。またZn^{2+}，Tl^{1+}はCN^{1-}の添加によつてピーク電位が変化せず，Mn^{2+}は貴の方向にずれた。後者はCN^{-}の添加による不安定化を示している。以上からこれらの金属イオンとシアンイオンの錯形成能についても，ハロゲン錯体の場合と同様，水溶液系でのSchwarzenbachの通則が融解塩系でもほぼ成立することがわかる。なお$Cu^{1+}-CN^{1-}$および$Cd^{2+}-CN^{1-}$についてはクロノポテンショメトリーによつて錯体の寿命の測定を試みたが，遷移時間2×10^{-5}sec～2secの測定範囲で解離反応は検知されなかつた。

(1)　電気化学協会36回大会講演要旨集

$Cu^{1+}-CN^{1-}$の生成関数の解析

[KCN] moles/Kg	ΔEpV	ϕ	φ_1	φ_2	φ_3
0	0	1	不定	不定	不定
0.1054	0.155	12.0	104	424	1034
0.1932	0.234	42.7	216	807	2546
0.3816	0.306	136	353	768	1187
0.7478	0.419	833	1113	1408	1460
1.4329	0.531	5030	3510	2408	1461

B105　溶融塩化物系の陽極反応

大阪ソーダ㈱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

目的　定電位法，定電流法および電位走査法により，溶融塩化鉛系中の黒鉛陽極上での塩素発生から陽極効果発生に至る陽極反応を検討した。

方法　アルミナるつぼを電解槽とし，陽極としては電極面以外をboron nitrideで絶縁した微小黒鉛電極（面積0.05 cm^2）を，陰極としては電解槽の底に沈んだ溶融鉛を使用した。電解浴としては，塩化鉛を使用し，陰極面積を陽極面積に比べて約300倍大きくして，陽極電位を陰極電位基準で測定した。浴は塩化水素とアルゴンで精製し，アルゴン雰囲気中550°Cで，ポテンシオスタットおよびカレントインタラプターを使用して，定電位，定電流および電位走査法による測定を行つた。

結果　黒鉛と塩素とのある種の化合物により電極面が覆われ不活性化されて，ついには陽極効果発生に至ると考えると，その不活性化速度は生成速度（電位依存）と分解速度（電位非依存）との差として表わされる。これを数式で示すと，

$$d\theta/dt = k''i_g - k'\theta \qquad (1)$$

$$i_g = i_w(1-\theta) \qquad (2)$$

ここに，θ：被覆率，t：時間（sec），k''：生成速度常数（$A^{-1}\cdot sec^{-1}\cdot cm^2$），k'：分解速度常数（$sec^{-1}$），$i_g$：見かけの電流密度（$A\cdot cm^{-2}$），$i_w$：真の電流密度（$A\cdot cm^{-2}$）である。

ここで，真の電流密度と電位とは直線関係にあるとして，(1)式（Langmuir型）またはそれに類似の式（Temkin型）を，定電位，定電流および電位走査法の条件で積分して計算を行つた。その結果をLangmuir型について述べると，

(a)定電位法　電位一定，すなわち真の電流密度 i_w 一定の条件で(1)式を解けば，見かけの電流密度 i_g の時間変化はexponential型となる。

(b)定電流法　見かけの電流密度 i_g 一定の条件で(1)式を解けば，電位の時間変化はやはりexponential を含んだ型となる。

(c)電位走査法　$V = V_i + vt$（v：走査速度，Vi：initial potential）の条件を入れて(1)式を解くと，見かけの電流密度 i_g の電位による変化は，時間tと共に直線的に増加する項とtと共に減少する項との積となり極大を有する。極大のところ（CCDに相当）ではま

だ全面被覆の状態（$\theta=1$）にはなつていない。その極大値の走査速度vへの依存性を検討した。

新しい電極を使用しての才1回（を含む最初の数回）目のpotential sweep curve上では，ピーク電流は走査速度の増大と共に増大する。

B106 溶融亜硝酸塩系の電極反応

横浜国立大学工学部　高橋　正雄，石田　祥二

目的　溶融塩系として関心のあるNの酸化物は，$NO_3^-(l)+5$，$NO_2(g)+4$，$NO_2^-(l)+3$，$NO(g)+2$などで相互に酸化還元系を構成し，Oの数がかわらないNO_2/NO_2^-系のほかは塩基度（$[O^{2-}]$）が平衡を左右する。本研究は$NO_2^-(l)$を中心にこれらの関係を明らかにした。

方法　$NaNO_2$溶融塩，Pt指示電極，$Ag(S)/AgNO_3$（0.1モル分率）－［$NaNO_3-KNO_3$（等モル）］照合電極を用いたボルタンメトリーによつた。

結果　図1は，$NaNO_2(l)$のアノード，カソード方向のボルタグラムを$NaNO_3(l)$とくらべて示している。$NO_2^-(l)-e \rightarrow NO_2(g)$ の過電圧（η_2）は小さく，$i_0 \approx 10^{-4}$ A/cm² である。$NO_3^-(l)-e \rightarrow NO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$の過電圧（$\eta_1$）は大きく，$i_0 \approx 10^{-11}$ A/cm² の小さい値で反応の複雑性を示している。$NO_3^-(l)$のカソード還元は，ghに示され，$Na_2O(S)$が生成し，カソード反応にともなう$[O^{2-}]$の増加がとまる領域（図2(c)線上Q点）から小さい分極ではじまり，電極表面が$Na_2O(S)$で被覆されるとijに示されるように反応が停止し，mnで$Na(l)$の析出となる。$NO_2^-(l)$では，図2の(D)線上のT点に相当する電位でやはりカソード反応にともなう$[O^{2-}]$の増加がとまりopに示される$NO(g)$の発生となる。この場合も，電極表面で$Na_2O(S)$が生成するが，$NO(g)$の発生反応のため被覆されることがなく，NO_3^-のような不働態化はおこらずqrと大きな速度のカソード反応が進行する。$NO_2^-(l)$のアノード反応において，NO_2/NO_2^-電位より卑な領域でefに示される小さい飽和電流がアノード方向に流れるのは，図2の(B)線である$NO_2^- - e \rightarrow NO_2$電位より(c)線の$NO_2$電位より(c)線の$NO_2^- - 2e + O^{2-} \rightarrow NO_3^-$の電位の方が低くなる塩基度の領域でみられる$NO_2^-$の2電子酸化による$NO_3^-$生成のアノード電流によるものである。このような平衡論的考察に有用な図2に示される電位－pO^{2-}関係図は，反応(A)～(D)，（O_2）それぞれについての関連電子数とO^{2-}数の差によつてきまる$\Delta E/\Delta pO^{2-}$の値，$NaNO_3(l)$，$NaNO_2(l)$のスパン電圧値，二，三の実測値の採用および近似によつて作製されたものである。塩基度をあらわしているpO^{2-}の目盛は，純$NaNO_3(l)$のpO^{2-}値を任意のゼロ（$[O^{2-}]$として基準値の1）として示されている。このスケールで純$NaNO_2(l)$と平衡する塩基度はpO^{2-}で－10，$[O^{2-}]$で10^{10}倍とな

り，$Na_2O(S)$ が沈澱する塩基度は，純$NaNO_3$と平衡する〔O^{2-}〕の$10^{20.2}$倍に相当することを示している。

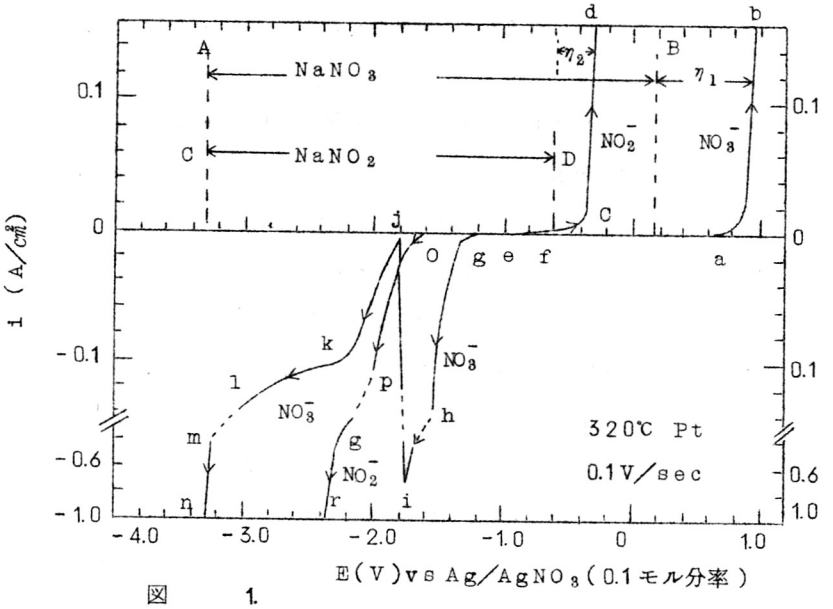


図　1.

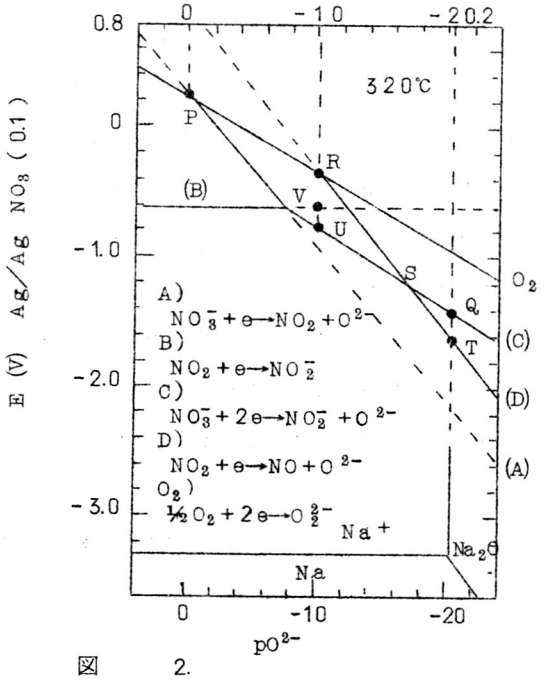


図　2.

B107　硝酸塩溶融塩における鉄の腐食

北海道大学工学部　　緑川　林造，石川　達雄，能登谷武紀

目的　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，アルカリ硝酸塩および亜硝酸塩溶融塩における鉄の腐食速度およびそれに及ぼす諸因子を明らかにする。

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。約１００cm^2の鉄板を所定時間溶融塩（２５０～４５０℃）中に浸漬し，表面に生成した酸化皮膜の重量を測定した。また，同時に試料の腐食電位の経時変化および分極曲線の測定も行つた。

結果　硝酸塩溶融塩における腐食電位の時間的変化は，カチオン種によつて著しく異つた挙動を示した。その結果をFig.1に示す。硝酸塩溶融塩中に鉄板を浸漬すると，亜硝酸イオンの生成と同時に鉄表面に酸化皮膜を形成する。これら主反応の他に，微量のガス発生，アルカリ酸化物の生成がみとめられた。酸化皮膜量の時間的増加は，温度に依存し，高温になる程増大する。その結果をFig.2に示す。鉄酸化物（Fe_2O_3，Fe_3O_4など）の生成速度は，KNO_3，$NaNO_3$溶融塩いずれも放物線則に適合した。またKNO_3溶融塩における酸化速度は$NaNO_3$溶融塩におけるそれより小さい。この反応の見掛けの活性化エネルギーは，３４～３６Kcal／mol であつた。この腐食反応に及ぼす酸素イオンの効果を調べるために，溶融塩に少量の（10^{-2} mol程度）のKOH，Na_2O_2など（Base）を加えたけれども，腐食速度には顕著な差異はみとめられず，特にKOH を添加すると，測定点のバラツキが大きくなつた。一方$K_2S_2O_7$のようなAcidを加えた場合には，腐食速度は増大した。しかし，$K_2S_2O_7$添加直後の溶融塩における腐食速度と，数時間経過後の溶融塩における腐食速度とに大きな差がみとめられる。添加の際に発生して，一時的に溶融塩に溶存しているNO_2 ガスなどが腐食速度を増大させるものと思われる。純$NaNO_2$溶融塩における鉄の腐食速度は，$NaNO_3$溶融塩におけるそれより大であつたが，鉄を浸漬することにより，$NaNO_2$の熱分解反応が促進され，生成するNO ガスによる影響が大きいものと考えられる。

（1－2）　能登谷，緑川，「電気化学」36巻 868（1968），37巻 291（1969）

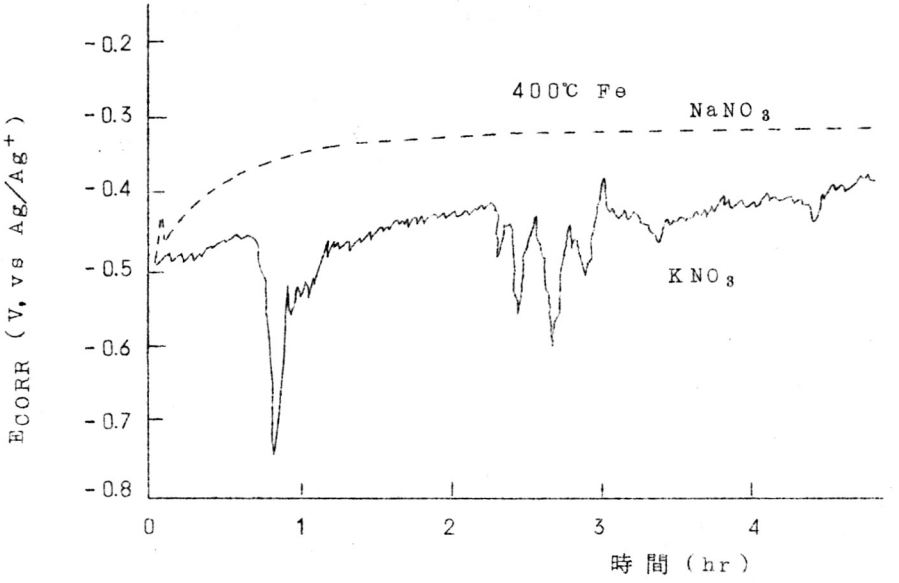

-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
-0.8
ECORR (V, vs Ag/Ag+)
400℃ Fe
NaNO3
KNO3
0
1
2
3
4
時間 (hr)

図 1.

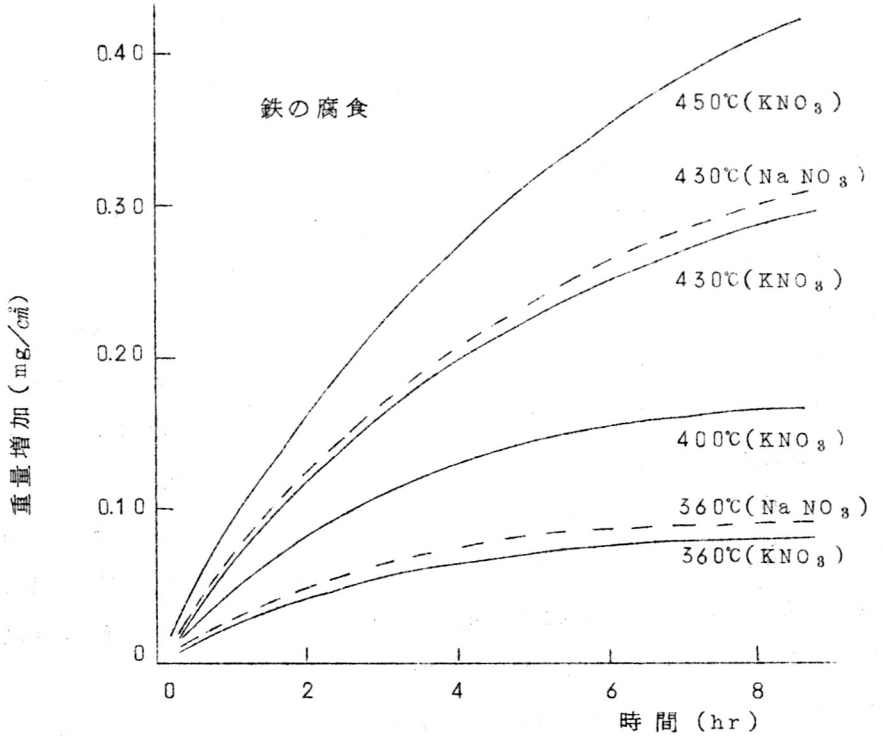

0.40
0.30
0.20
0.10
0
重量増加 (mg/cm²)
鉄の腐食
450℃(KNO3)
430℃(NaNO3)
430℃(KNO3)
400℃(KNO3)
360℃(NaNO3)
360℃(KNO3)
0
2
4
6
8
時間 (hr)

図 2.

B108　塩化アルミニウム～塩化アルカリ溶融塩中における アルミニウムの電気化学的溶解析出挙動

北海道大学工学部　　緑川　林造，石川　達雄，佐藤　忠夫
日立製作所　　小池　俊二

目的　塩化アルミニウム～塩化アルカリ混合溶融塩における塩化アルミニウムの溶存形態，ならびに金属アルミニウムの溶解析出反応機構を解明しようとする一連の研究として，本報においては特に回転電極系を採用して溶解析出反応の速度論的パラメーターを求めた。またたまたま，アルミニウムの析出反応過程を検討している際見い出された，アルカリ金属の共析現象ならびにこれに続くアルミニウム金属へのガルバニー置換過程に関しても言及する。

方法　電極反応の速度論的パラメーターを求める際，濃度分極の寄与を極力減少させるため，溶融塩系用回転電極装置を製作し，また分極操作による電極表面状態の変化を避けるため，定電流迅速分極測定法を併用した。試料電極は高純度アルミニウム，タングステン，グラッシーカーボンおよび鉛などである。なお溶融塩中の不純物濃度を可及的に下げ，試料電極への均一な電流分布を確保するため，対極には高純度アルミニウム坩堝を活用した。照合電極はAg／AgCl（飽和），$AlCl_3$～NaClを使用した。測定はすべてアルゴン雰囲気中，200℃前後の温度について検討した。

結果　図1に$AlCl_3$～NaCl系溶融塩において得られた回転アルミニウム電極の代表的なアノード，カソード分極曲線を示す。カソード分極曲線は，便宜上三つの領域〔図中(A)，(B)，(C)〕に分けられる。領域(A)は試料電極を回転させることにより次才に拡がるので，アルミニウムの溶解析出反応が活性化支配にあると思われる。この領域に関し，Tafelのb係数として+0.036V，−0.046Vなる値を得た。また交換電流密度として約1.5mA/cm^2の値を得た。領域(B)はアルミニウムの析出反応に直接関与するイオン種の生成もしくは拡散が律速している領域と考える。なお領域(c)では，アルミニウムとアルカリ金属とが同時に析出しているものと考える。このアルカリ共析の可能性をより確かめるため，まず(c)領域までカソード分極し，電流切断後における電位時間曲線を詳細に検討した。その結果アルミニウムの平衡電位より卑な電位域で電位停滞が認められ，この停滞電位の値は，(B)(C)領域の境界電位によく対応し，溶融塩中の$AlCl_3$濃度および試料電極の回転数による変化はみとめられず，共存する塩化アルカリのカチオン種により固有の値を示す。図2には，領域(C)からの電位減衰曲線の一例を示す。

停滞電位の値はそれぞれ，$AlCl_3$～LiCl系；−0.98V，$AlCl_3$～NaCl系；−1.21V，$AlCl_3$～KCl系；−1.70Vである。

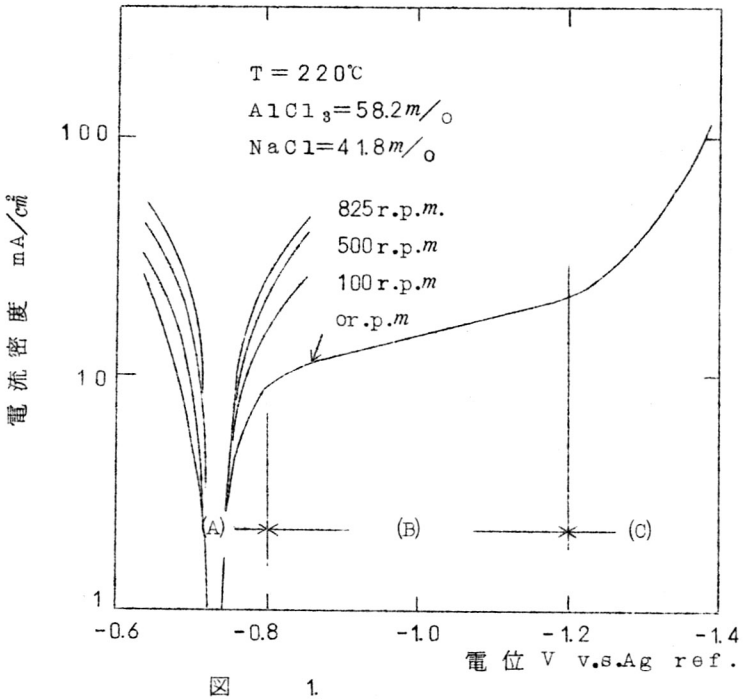


図 1.

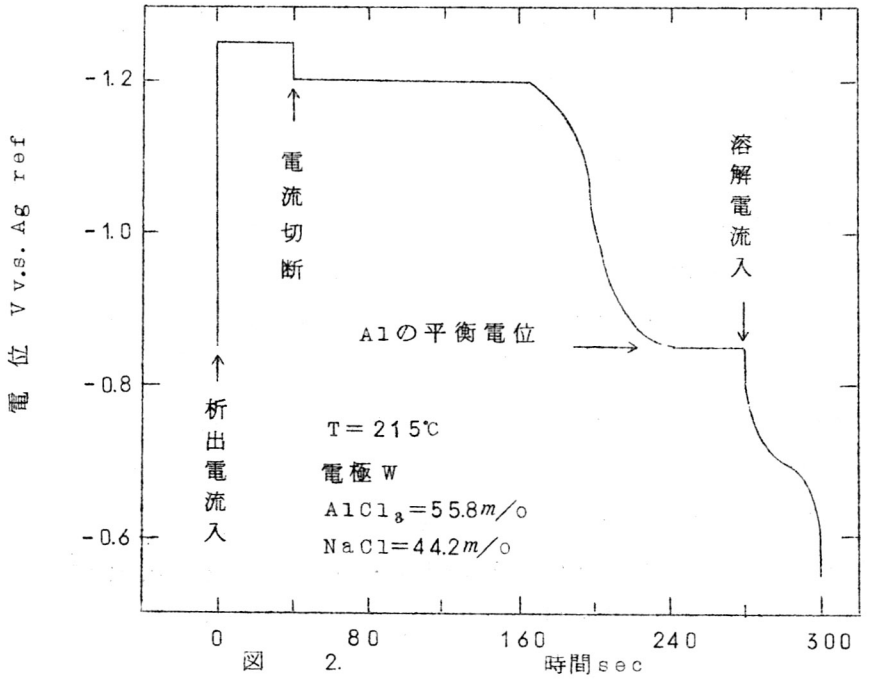


図 2.

B109　溶融$PbCl_2$浴中における$CuFeS_2$の電気化学的研究

九州大学工学部　　柳ケ瀬　勉，杉之原幸夫，溝口　准市

目的　溶融塩化鉛－金属硫化物混合浴の物理的性質については，これまであまり報告されていない。これらの溶融状態での物性を測定することは，溶融塩電解の可能性を検討する意味において重要であるばかりでなく，溶融塩化物－硫化物混合浴の構造を解明する手段としても，意味があると思われる。

また今日黒鉱の処理が非鉄製錬において，大きな問題となつており，複雑金属硫化鉱の直接溶融塩電解による金属の分離採取に関して，何らかの知見をうることも可能であろう。

そこで本研究では電気伝導度とともに，分解電圧，電流効率，$CuFeS_2$の電離などの測定を行なつたので，その結果について報告する。

方法　使用した$CuFeS_2$は合成したもので，X線分析ではβ chalcopyrite であり，化学分析の結果，硫黄の組成は30.8％で化学量論値より4.1％低い値であつた。

電気伝導度の測定には，4500％の交流ブリッヂを使用し，セル定数は，0.1.1 N-KCl溶液で決定，その値は約40である。分解電圧は電極の先端を細くしたものを使用した直接法で，電流－電圧曲線から求めた。電流効率の場合，陰極電流密度を0.5 A/cm²，650℃で電解を行ない，陰極鉛の増加量から電流効率を算出した。

結果　溶融$PbCl_2$に$CuFeS_2$を添加した場合の電気伝導度の組成に対する影響と，温度変化の結果を1図に示した。図より溶融$PbCl_2$に$CuFeS_2$を添加すると，電気伝導度は低下し，添加量が増すと，それぞれの組成，温度において折点が顕著に現われ，以後急激に上昇し，さらに伝導度の値が逆転する。この伝導度の上昇は，溶解度の関係により$CuFeS_2$の固相が折出し，電子伝導が現われた結果と思われる。このことより$CuFeS_2$は，負の温度特性を持つことがわかつた。

$PbCl_2$-2wt％ $CuFeS_2$共融における，650℃での$CuFeS_2$の分解電圧測定値は0.52Vであつた。

電流効率においては，$PbCl_2$-10wt％ PbSを基準に，$CuFeS_2$を添加した場合の変化を調べた結果，$PbCl_2$-10wt％ PbSの97％より，$CuFeS_2$の添加量に従い暫時電流効率は減少し，5wt％では約87％であり，10wt％では約70％であつた。

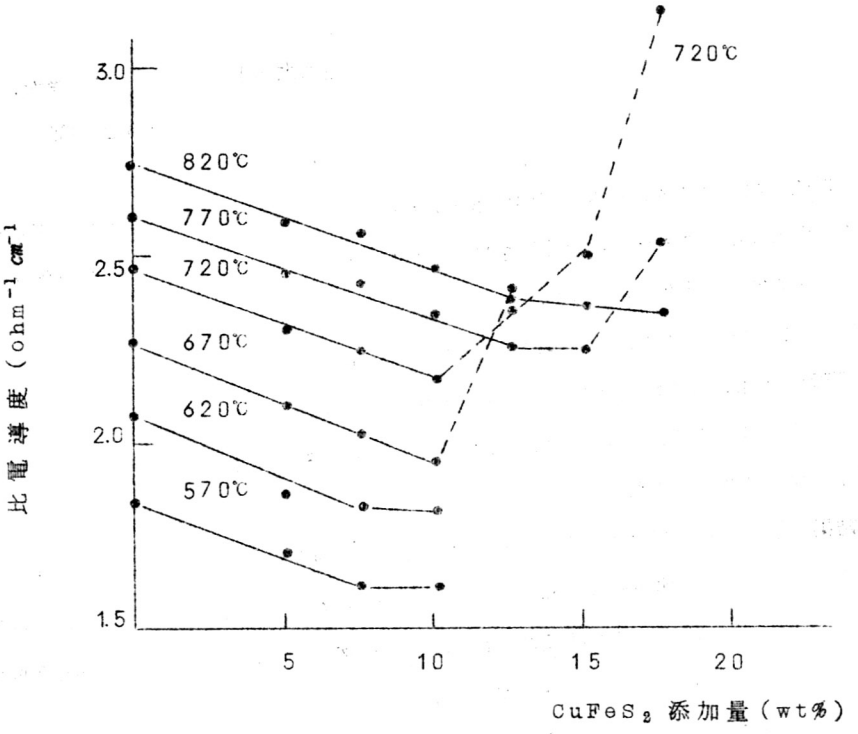

720℃
3.0
820℃
770℃
2.5
720℃
670℃
620℃
2.0
570℃
1.5
比電導度（ohm⁻¹ cm⁻¹
5
10
15
20
CuFeS₂ 添加量（wt%）

図　1.

B110　溶融塩化マグネシウムの酸化

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　塩化マグネシウムは高温で酸化されやすく，その生成物である酸化マグネシウムは陰極に析出したマグネシウムの分散を助長したり陽極黒鉛の消耗をまねくなど塩化マグネシウムの電解において種々の悪影響を生ずる。本実験では定容法で反応による圧変化を測定することによつて，塩化マグネシウム溶融塩の酸化反応を動力学的に考察した。

方法　酸素による塩化マグネシウムの酸化反応では反応の進行度として気相圧の変化を用いることができるので，ブルドン管および水銀マノメーターにより反応時間の函数として圧力を測定し反応速度を求めた。

結果　酸素圧および塩化マグネシウム活量による初速度の依存性を検討した結果，反応条件によつて反応速度の律速過程が異なることが示唆された（図1）。塩化マグネシウムモル分率の大きい溶融塩では，初速度は酸素圧および塩化マグネシウム活量に対して一次であり素反応

$$MgCl_2 + O_2 \rightarrow MgO + Cl_2 + O \qquad (1)$$

$$MgCl_2 + O \rightleftarrows MgO + Cl_2 \qquad (2)$$

(1)+(2)の反応経路を通り，(1)が律速段階であろうと推定された。図2に示したように実測の圧力－時間曲線は反応時間が増加するにつれて(1)が律速とした時に予報される理論曲線からはずれていく。この偏倚は酸化マグネシウム沈殿の生成による反応面積の減少を考慮することによつて定性的に説明することができた。反応が相当進行した状態では逆反応（酸化マグネシウムの塩素化反応）および酸化マグネシウム粒子の沈降過程を考慮しなければならなかつた。

塩化マグネシウムモル分率の小さい溶融塩の場合には，初速度が酸素圧に対して零次塩化マグネシウム活量に対して1次であることから液相物質移動過程が律速であろうと推定された。図2に示したように実測の圧力－時間曲線は反応の進行と共に塩化マグネシウムの拡散律速に対する理論曲線からはずれていく。この場合にも反応面積の減少を考慮しなければならなかつたが，反応がかなり進行した状態では塩化マグネシウムの拡散と酸化マグネシウムの沈降を同時に考慮しなければならないため，圧力－時間曲線を解析することは困難であつた。

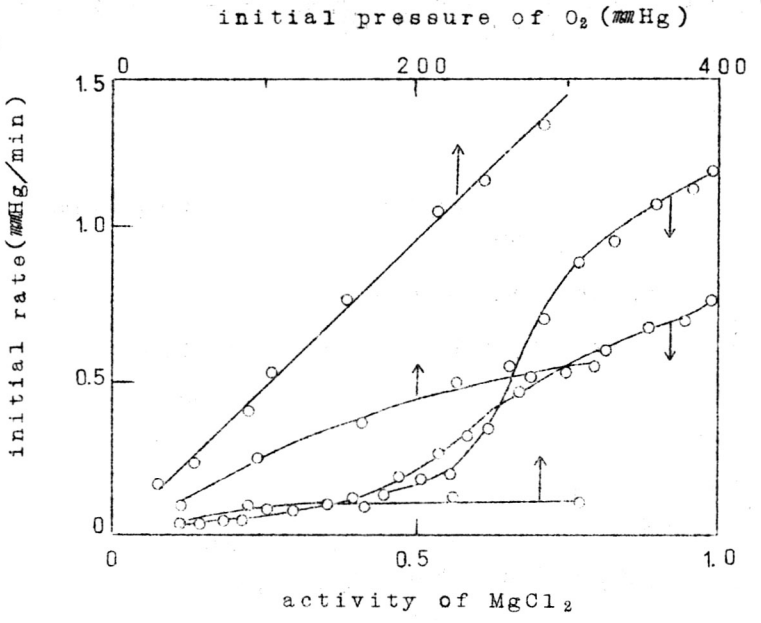

initial pressure of O_2 (mmHg)
0
200
400
1.5
1.0
0.5
0
initial rate(mmHg/min)
0
0.5
1.0
activity of $MgCl_2$

図 1.

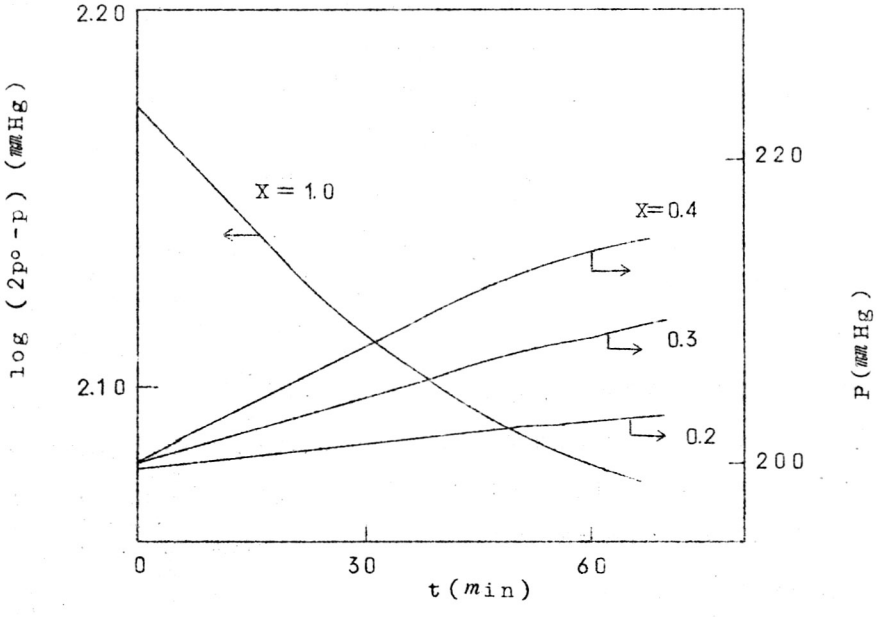

2.20
2.10
log (2p° - p) (mmHg)
X = 1.0
X=0.4
0.3
0.2
220
200
P (mmHg)
0
30
60
t (min)

図 2.

B111　タンタル塩化物の融解塩ポーラログラフイー

名古屋大学工学部　桐原　朝夫・名古屋工業技術試験所　中川　一兵

目的　Zr，Hf，Nb，Ta 等の塩化物をアルカリハライドの融解塩中で電解採取または精製を行なう場合，これらの遷移金属のイオン原子価が変わり易く，最適電解条件を決めることが困難である。定常的に電解を行なうためには融解塩塩中での電極反応を解明することが重要である。

試作した融解塩用ポーラログラフ装置を使用し，$KCl-TaCl_5$，$KCl-NaCl-TaCl_x$ 系のタンタルイオンの平衡反応と還元過程について検討した。

方法　前記のポーラログラフ装置は，鋸歯状波巾10 μsec～1 sec の発生回路を2回路，オ1パルスとオ2パルスの遅れ時間を10 μsec～5 sec に取れるように工夫され，加電圧速度10～10^6 V/sec，最大電流5 mAの規格で試作されており，観測波形はブラウン管上に映像される。本器による印加電圧波形を図1に例示する。セルの構成は$KCl-TaCl_5$の場合は，対極に分析用グラファイト棒（5 mmφ）を，測定極にはW線（先端0.1 mmφ以下）を用い，その上部先端にマイクロメーターを取り付け極深を調節した。指示電極にはAg／AgCl電極を使用。$KCl-NaCl-TaCl_x$ 系の場合は，対極にTa板（30×30 mm）を，測定極にTa線（先端0.1 mmφ以下）を用いた。各系とも測定最終段階でAgClを添加し，Ag イオンのピーク電位を求め，これを電位の基準にした。

結果　測定温度750～875℃，Ta濃度10^{-4}～10^{-3}モル分率，加電圧速度～10^2 v/sec に於いて，図2に示すようなポーラログラムが得られ，いづれの系においても2つの還元波が観察された。$TaCl_x$ の2つのピーク電流（ip）について，ip vs. $v^{1/2}$（加電圧速度の½乗）の関係は直線性を示し，拡散によるものと考えられる。$TaCl_5$の場合は，オⅠ波は直線関係が成立するが，オⅡ波は成立しない。$TaCl_5$のオⅡ波は逐次反応によるものと推察される。$TaCl_x$，$TaCl_5$ のオⅠ波は銀のピーク電位（Ep）よりそれぞれ0.54V，0.69Vの位置に現われ，オⅡ波は両者とも一致し，銀のEp とほぼ同位置に現われる。（Cf．AgClの分解分解電圧1.13V，$TaCl_2$の分解電圧1.14V）。各々のピークについて，遷移係数を含めた電子出入数を計算すると$TaCl_5$のオⅠピーク$\alpha_1 n_1$＝1.7～1.9，オⅡピーク$\alpha_2 n_2$＝

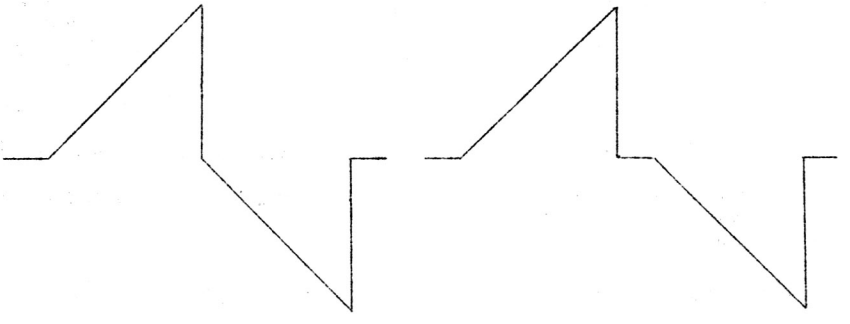
1.1～1.3，$TaCl_x$ の才Ⅰピーク $\alpha'_1 n'_1 = 0.8 \sim 0.9$，才Ⅱピーク $\alpha'_2 n'_2 = 0.8 \sim 0.9$，（1.3～1.5）となる。以上の結果にもとづいて，次のような反応形式が考えられる。

$TaCl_5 \rightarrow TaCl_2 \rightarrow Ta$　（$TaCl_5$ の還元過程）

$TaCl_4 + Ta \rightleftarrows 2TaCl_2$　（金属との平衡）

$TaCl_4 \rightarrow TaCl_2 \rightarrow Ta$　（還元過程）

なお本研究は文部省総合試験研究〔溶融塩の物性に関する研究〕の分担として行なつたものである。



電　圧　波　形

図　1.

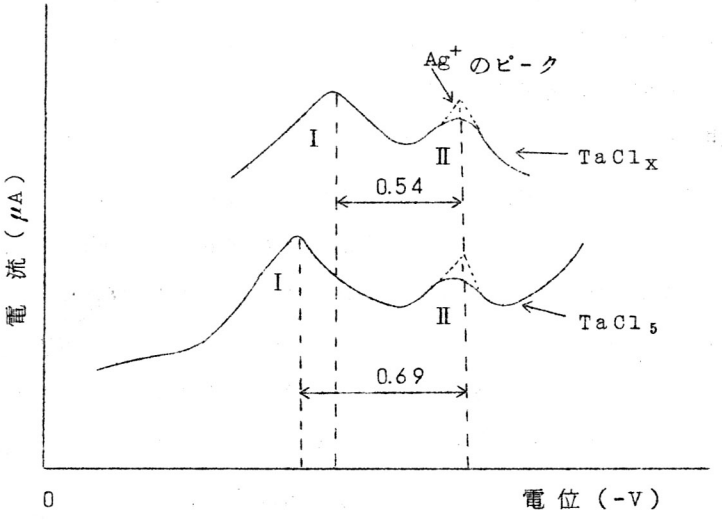


図　2.

B112　溶融ケイ酸塩のポーラログラフィー

東北大学選鉱製錬研究所　　世良田勝彦，徳田　昌則，大谷　正康

目的　近年，鉄鋼製錬過程を電気化学的に解析せんとする試みがあり，製錬過程の多元反応を理解するうえにきわめて有効であることが，明らかにされつつある。たとえばEsinらはスラグ中で電解実験を行い，限界電流を観察しており，また杉浦らもクロノポテンショメトリーにより，スラグ中のO^{2-}の挙動を解析している。このことはスラグ中での反応を拡散律速の電極反応として取り出し，電気化学的実験を行なううえでの前提となると考えられる。著者は高炉系スラグ（$CaO-SiO_2-Al_2O_3$）を支持電解質とし，これに少量の各種金属酸化物を添加した融液に，ポーラログラフィーの方法を適用して，スラグ中の金属イオンの挙動を電極化学的に解析しようとするものである。

方法　供試スラグは$CaO-SiO_2-Al_2O_3$系で，$CaO/SiO_2 = 24/62$，$35/35$，$50/6$（wt%）の三種類の組成を用いた。これらのスラグ70gにFe_2O_3，Cr_2O_3などを添加し，白金るつぼ中で溶解，数回攪拌したのち測定を行なつた。セルは直径35mm，高さ50mmの白金るつぼの対極と，直径2mmの白金棒の参照極に，直径0.5mmの白金線の陰極からなり，

陰極の浸漬深さは3mmである。定電位装置としてポテンショスタットを用い，電圧掃引速度は4650mV/minで，電位－電流曲線をXYレコーダで記録した。加熱系はシリコニット炉を使用し，雰囲気は大気とアルゴンである。

結果　えられたポーラロ波と解析の一例を図1，図2に示す。図1は$CaO/SiO_2 = 24/62$のスラグにFe_2O_3を添加し，アルゴン雰囲気，1460℃で行つたものである。図中の曲線DはFe_2O_3を添加していないBlankの電位－電流曲線で，－0.5Vより卑な側での立ち上りは，シリカの還元に相当する。Fe_2O_3の濃度に依存する限界電流が観察されるが，この電位－電流曲線を，Heyrovsky-Ilkovicの式および，還元生成物が電極と合金をつくらない場合の式を用いて解析した結果を図2に示した。図中の鎖線は1460℃においてnを規定した場合に求められる傾斜である。他のスラグ組成でもポーラロ波がえられ，同様の解析を行ない，つぎの結果を得た。$CaO/SiO_2 = 24/62$では$n=3$，$CaO/SiO_2 = 35/35$および$50/6$では$n=2$。なお測定温度を1380～1460℃まで変化させ，見かけの活性化エネルギーを算出し，また電極の顕微鏡観察を行い，電位－電流曲線の解析の一助とした。

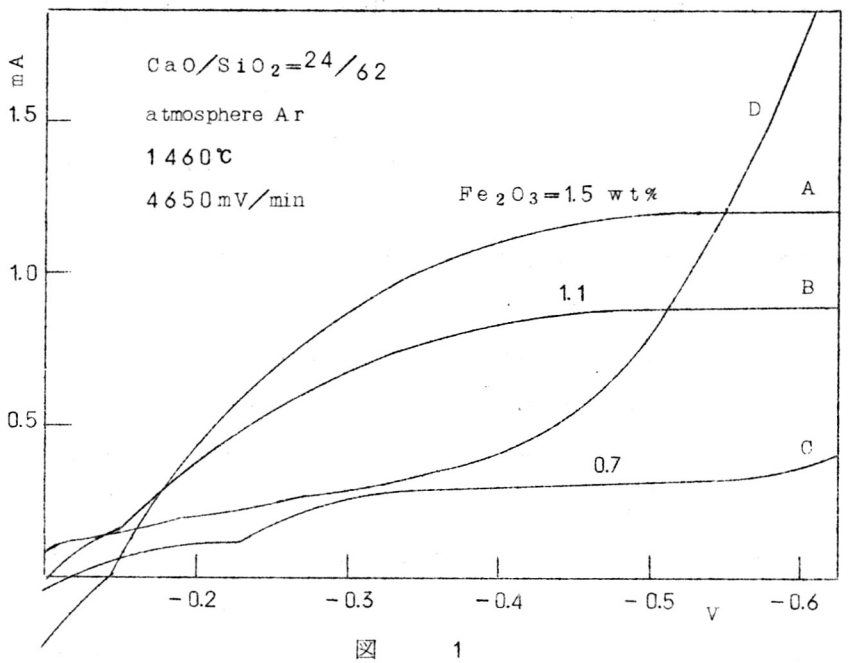

CaO/SiO2=24/62
atmosphere Ar
1460℃
4650mV/min
mA
1.5
1.0
0.5
Fe2O3=1.5 wt%
1.1
0.7
A
B
C
D
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
V

図　1

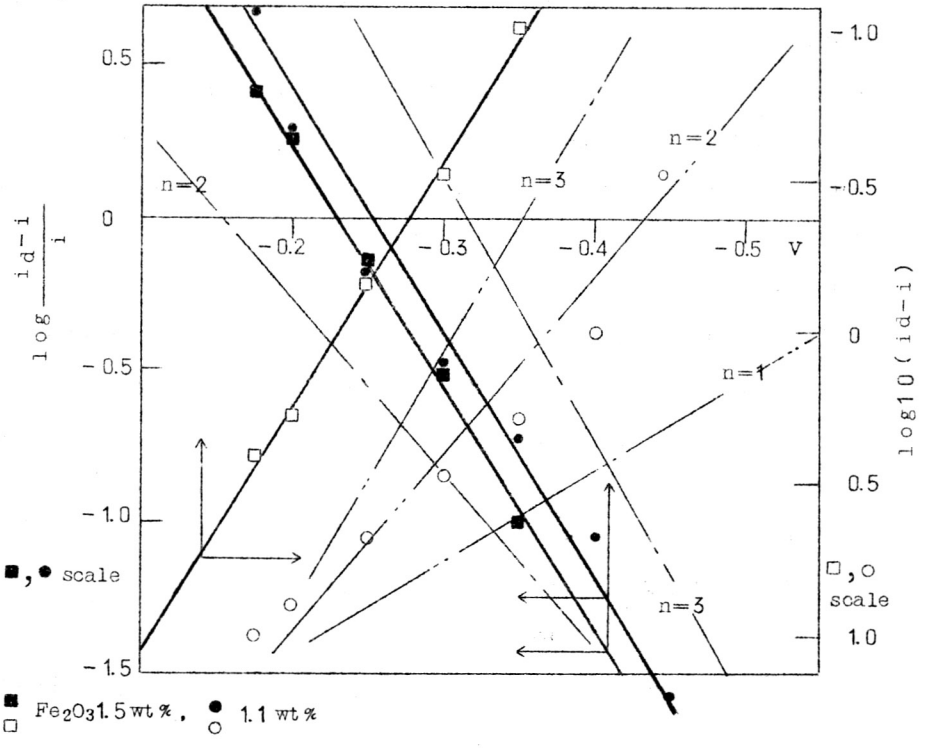

0.5
0
-0.5
-1.0
-1.5
log id-i / i
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
V
n=2
n=3
n=1
-1.0
-0.5
0
0.5
1.0
log10(id-i)
■,● scale
□,○ scale
■ □ Fe2O3 1.5 wt%, ● ○ 1.1 wt%

図　2

B113　二，三の２元素フッ化物溶融塩の電気伝導度について

芝浦工業大学金属工学科　　谷内研太郎

目的　高純度アルミニウム製造のための各種精製電解浴について，融点，密度，電気伝導度等について一連の研究を進めており，$NaF-BaF_2-AlF_3$ 3元系（Hoopes浴）および $NaF-BaCl_2-AlF_3$ 3元系（Gadeaŭ浴）溶融塩については既に電気伝導度を測定し，その方法および測定結果を報告した。[1～3] さらに $NaF-CaF_2-BaF_2-AlF_3$ 4元系溶融塩はHŭrter浴，住友浴として使用されているので，これの電気伝導度を測定するに当り，まずこの系を構成する二，三の２元系即ち $NaF-CaF_2$，$NaF-BaF_2$ 等の各２元系の電気伝導度を測定した。そしてこれ等に対して電気伝導度に関するMarkovの式[4]をmodifyした「谷内の修正式」を用いて計算し，実測値との比較検討を行なつた。

実験方法　前報[1]に報告したように，白金ルツボと白金黒メッキを施した白金線の組合せによるセルを用い，高周波交流を通じて溶融塩の抵抗を測定し，これから比電気伝導度を求めた。

結果

i）$NaF-BaF_2$ 2元系溶融塩：BaF_2 の融点は1320℃であり，BaF_2 約50 mol %までの組成範囲が1000℃以下の融点をもつので，この組成範囲について1000℃で測定した比電気伝導度を図１に示す。即ち，実線のような放物線となる。この系についての谷内の修正式による計算値[3]は同図点線のようで，実験値とよく一致する。

ii）$NaF-CaF_2$ 2元系溶融塩：CaF_2 の融点は1360℃であり，本２元系についても CaF_2 約50 mole %までの組成範囲が1000℃以下の融点をもつ。この系についての1000℃における比電気伝導度の測定値は図２の実線で示した。同じく谷内の修正式を用いた本２元系の比電気伝導度計算値は，同図点線のようで，前記 $NaF-BaF_2$ ２元系溶融塩の場合と同様に両者はよく一致する。

文　献：

1）谷内：日本鉱業会誌，**84**，966，1533（1968）

2）谷内：　同　上　，**85**，970，103（1969）

3）谷内：才3回溶融塩化学討論会（1969年11月）に発表，「軽金属」に投稿中

4）Delimarskii and Markov：Electrochemistry of Fused

Salts, p.32 (1961)

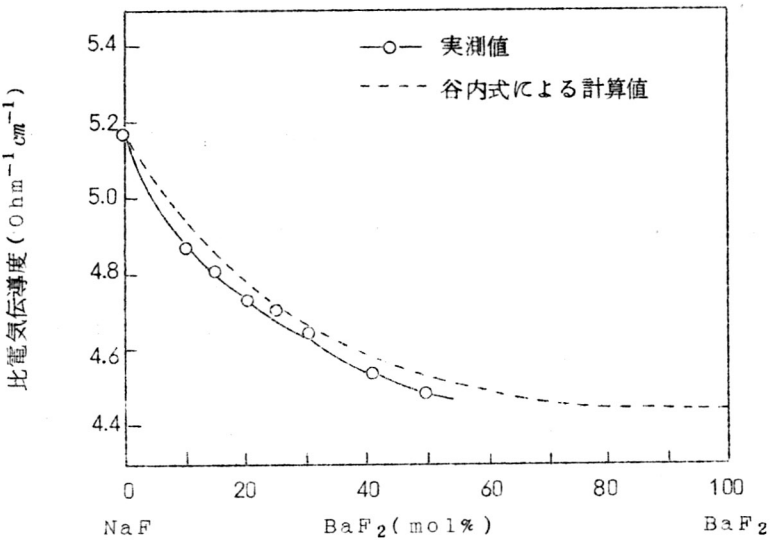


図1. NaF-BaF$_2$2元系溶融塩の1000℃における比電気伝導度

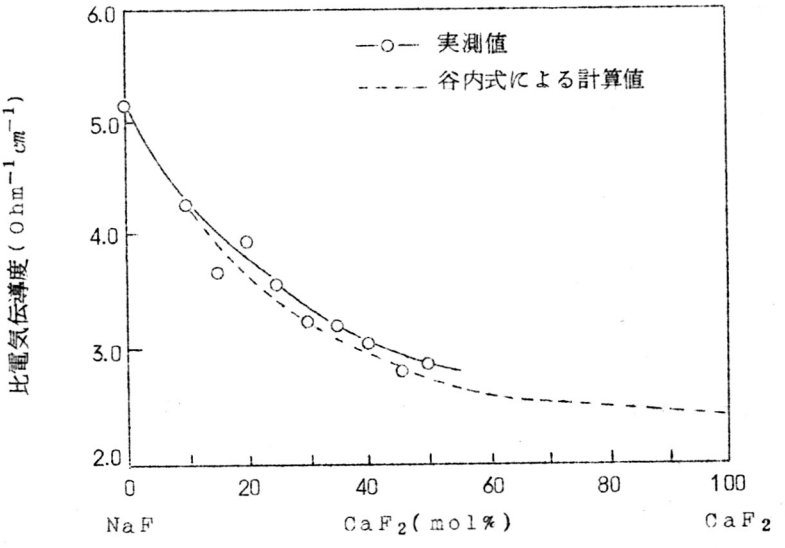


図2 NaF-CaF$_2$2元系溶融塩の1000℃における比電気伝導度

B114　NaCl-KCl(1:1)融解塩中におけるジルコニウム塩化物の吸収スペクトル

名古屋大学工学部　吉野　好，井関　道夫，桐原　朝夫

目的　銀／塩化銀系照合電極が融解塩の研究に多く使用され，連液法としてはパイレックスガラス薄膜が硝酸塩，比較的低温の塩化物系などに広く使われるようになつた。しかし，NaCl-KCl系融解などでは温度が高いためパイレックスガラスの使用が困難である。筆者らはNaCl-KCl融解塩に石英薄膜，石英粉末焼結板等を隔膜にしたAg／AgCl照合電極を用いてきた。

本研究はこれら隔膜物質の特性を明らかにすることを目的として，種々の隔膜を作成しこれを連液とした照合電極を用い電位測定，抵抗測定を行なつてNaCl-KCl系の照合電極の検討を行なつた。

方法　電池　Ag／AgCl(x_1)，NaCl-KCl(1:1)／M／AgCl(x_2)NaCl-KCl(1:1)／Ag　なる電池を構成し塩化銀の濃度(x_1,x_2)を変化させ，隔膜物質(M)の相違による起電力Ecを測定した。隔膜は石英薄膜(R_Q)，石英粉末を成形焼結したもの(R_{SQ})，パイコールガラス薄膜(R_V)の3種を主として用い，比較のため低温ではパイレックスガラス薄膜も一部使用した。浴はNaCl-KCl(1:1)で温度範囲680～880℃で測定した。起電力の変化はレコーダーで追跡し時間変化も併せて測定した。

結果　塩化銀の濃度を膜の両側とも0.013m.f.にした場合の起電力(不斉電位)を735℃について示したのが表1である。この値は電池を構成してから3時間後の値で±の値は以後30時間にわたつての変動を示した。下欄の値は2種の電池(1) Ag／AgCl／M／AgCl／(C) Cl_2(1atm)，(2) Ag／AgCl／(C) Cl_2(1atm)の起電力差から求めたものをパイレックスガラスとの比較のために示した。電位が一定になるまでの時間はR_Vが一番早く約0.5時間，次いでR_Qが1時間，R_{QS}は3時間を経過してもわずかづつ変動する。R_V，R_Qの膜抵抗の影響は少なかつた。

図1はx_1を0.013m.f.に固定しx_2を変化させた場合の電位と濃度比x_2/x_1の対数との関係を示したものである。実線は$E=RT/F\ln\frac{x_2}{x_1}$の式から計算で求めたもので，測定点との差が液間起電力(膜電位)となる。以上の結果からNaCl-KCl系の照合電極はパイコールガ

ラスの薄膜を用いるのがもつともよく，石英粉末焼結板の隔膜は電位変動がはげしく，又均一な製品の作成が困難なことから，予想外に照合極として使用が不利なことがわかつた。

表1　各種隔膜による不斉電位（単位mV）

電　池	温　度	R_P	R_V	R_Q	R_{SQ}
Ag／AgCl（0.013）NaCl-KCl／M／…	735℃	—	9±1	10±1	−60±60
Ag／AgCl／M／……	480℃	1.1±0.5	8.5±1	10±1	—

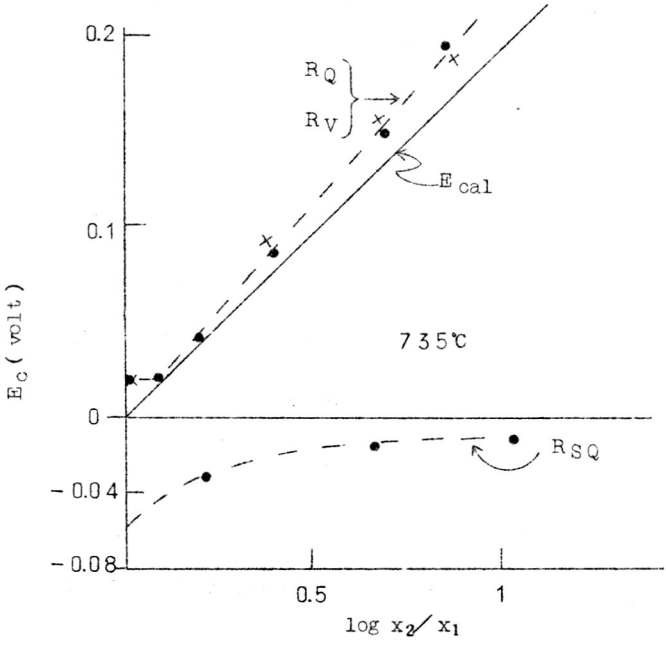


図1　AgCl濃度と起電力の関係

B115　KCl−LiCl系溶融浴中への$TiCl_4$の溶解度

横浜国立大学工学部　　松本　悟，小川　直明，仁木　克己，友成　忠雄

目的　溶融塩中に於ける$TiCl_4$の挙動に関する研究の一環としてLiCl-KCl浴の組成の変化が$TiCl_4$の熱力学的性質に，いかなる影響を及ぼすか調べる事を目的とした。

方法　組成の異なる3種類のLiCl-KCl溶融塩浴中に於けるK_2TiCl_6の分解平衡圧をガラス製ブルドン管ゲージを用いて測定した。

結果　$\log P_{TiCl_4}$と$\frac{1}{T}$の関係を図1.に示す。$TiCl_4$の浴中への溶解は$TiCl_4(g)+2KCl(melt) \rightleftarrows K_2TiCl_6(melt)$なる錯体化反応であると考えられ，この場合，ヘンリー定数$k=N_{TiCl_6^{2-}}/P_{TiCl_4}$を$\frac{1}{T}$に対し，プロットすれば直線となる。2種類のLiCl-KCl浴について，実験結果より求めた熱力学関係の値を次表に示す。

i）KCl 43.5モル%，LiCl 56.5モル%（初晶点375.5℃）の場合

t℃	$k\frac{モル分率}{atm}$	ΔG°_d Kcal/mol	ΔH_d Kcal/mol	ΔS°_d e.u.
440	0.0227	5.36	−8.23	−19.1
470	0.0165	6.05	−8.23	−19.2
500	0.0134	6.36	−8.23	−18.9
530	0.0115	7.11	−8.23	−19.1

ii）KCl 47.3モル%，LiCl 52.7モル%（初晶点430℃）の場合

t℃	$k\frac{モル分率}{atm}$	ΔG°_d Kcal/mol	ΔH_d Kcal/mol	ΔS°_d e.u.
430	0.0236	5.23	−6.12	−16.15
450	0.0211	5.54	−6.12	−16.13
480	0.0179	6.01	−6.12	−16.12
510	0.0150	6.53	−6.12	−16.16

山内によれば，KCl-LiCl共晶浴の場合，溶解度，溶解エンタルピー，エントロピーは次式で与えられる。

$$\log k=-5.07+\frac{2529}{T}\times 10^3$$

$$\Delta H_d=-11.57(Kcal/mol),\quad -\Delta S_d=23.20+4.575\log N(e.u.)$$

このデータのいずれも，ΔH_d，ΔS_dが負で，その絶対値が大きい事実は$TiCl_4$の浴中への溶解が錯体化反応である事を裏づけている。また，KClの濃度が増加するに従つて，ΔH_d，ΔS_dの増加する事がわかる。すなわち，KCl の濃度が増加するに従つて$TiCl_6^{2-}$は不安定化するように見え，$TiCl_4$は結合力の弱い錯イオンあるいは6配位より配位数の少ない錯イオンの形で浴中に分散，溶解しているものと考えられる。その原因として，Li^+の作用があるように思われる。分極能の大きいLi^+はKCl-LiCl浴中でCl^-を分極し，quasi-latticeを形成しており，Li^+の濃度が増加するに従つて，K^+は移動しにくくなり，$TiCl_6^{2-}$が格子中にとじこめられ，エントロピーが減少することが考えられる。

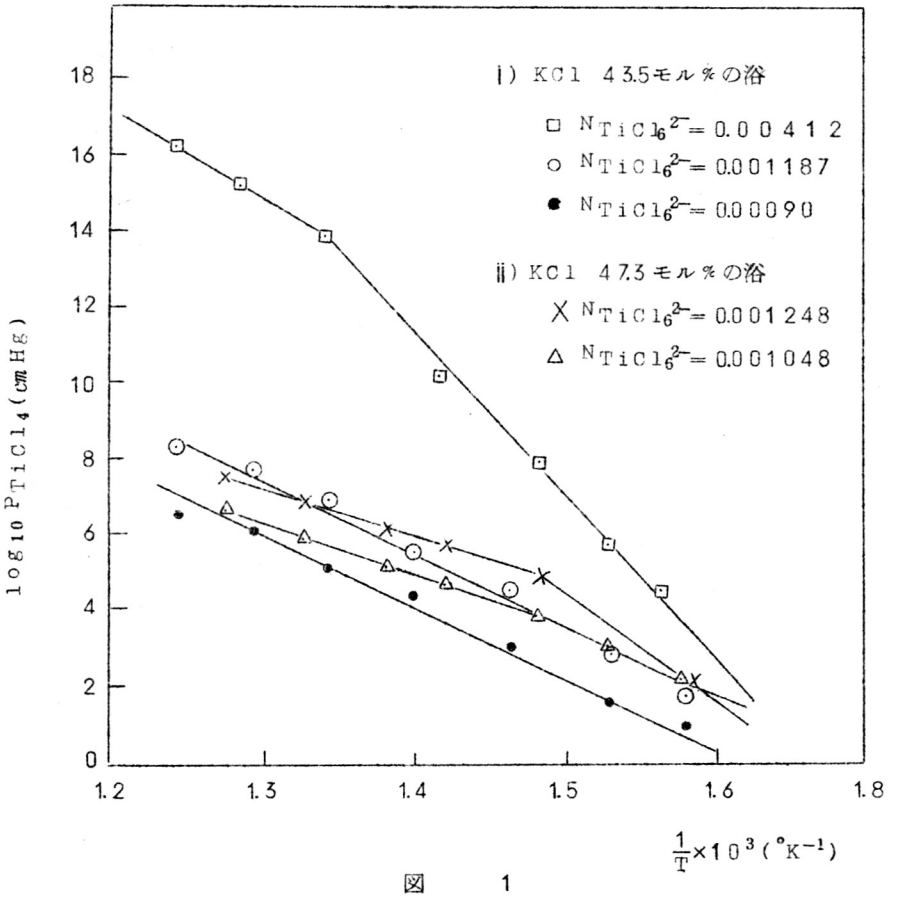


図　1

B116　五酸化バナジウムの塩素化

東京工業大学資源化学研究所　佐伯　雄造，松崎　絢子，大野　卓
舟木好右衛門

(1)　五酸化バナジウムの塩素化反応の詳細，とくに塩素化条件と塩素化生成物の関係を明らかにしようとした。

(2)　五酸化バナジウムの塩素化過程をⅰ）炭素質が存在しない場合，およびⅱ）炭素質が存在する場合についてスプリングバランスを用いて連続的に追求した。つぎに，この結果にもとづいて，五酸化バナジウムと塩素ガスとの反応生成物におよぼす塩素化温度，炭素混合比および塩素ガス流量の影響などを系統的に調べた。

(3)　五酸化バナジウムと塩素ガスとの反応は，炭素質が存在しない場合は約525℃から，炭素質が存在する場合は約205℃から開始する。

炭素質が存在しない場合の五酸化バナジウムの塩素化生成物はオキシ三塩化バナジウムであつた。

炭素質の存在のもとでの五酸化バナジウムの塩素化生成物におよぼす塩素化温度の影響を調べた結果，400℃以下での生成物はオキシ三塩化バナジウム，500～900℃での生成物はオキシ三塩化バナジウムと四塩化バナジウムの混合物であり，生成物中の四塩化バナジウムの割合は温度の上昇とともに増加する。1000℃での生成物は四塩化バナジウムであつた。　つぎに，塩素化生成物におよぼす炭素混合比の影響を1000℃で調べた結果，モル比3～4倍量の炭素質が存在する場合の生成物は四塩化バナジウムとオキシ三塩化バナジウムの混合物，5倍量以上での生成物は四塩化バナジウムであつた。また，炭素質の存在のもとで五酸化バナジウムを各種の塩素ガス流量で1000℃で塩素化した場合の生成物はすべて四塩化バナジウムであつた。

これらのことなどから，五酸化バナジウムの塩素化生成物は塩素化温度および炭素混合比の影響をうけることがわかつた。さらに，五酸化バナジウムにモル比で5倍量の炭素質を混合し，1000℃で塩素化することにより純粋な四塩化バナジウムが製造できることを明らかにした。

B117　高炭素フエロマンガン部分酸化物の脱炭反応

慶応義塾大学工学部　　大野　雅之，平島　　碩，吉田　哲郎

目的　高炭素フエロマンガン粉末の部分酸化物を減圧中で加熱し，固相反応によつて脱炭する方法が着目される。

本研究はこの反応における平衡圧を測定し，かつ脱炭反応過程をも検討することを目的とする。

方法　試料としてMnやく75％，Cが0.43，0.86，1.49，1.83，6.6％の5種類の合金の150～200 メッシユ粒を用いた。吸蔵ガスを除去するために，予め950℃，減圧中で1.5h前処理する必要があつた。ついで650℃，乾燥空気中で0.5h処理して部分酸化した。

部分酸化物やく10gを真空反応管中で脱炭反応を行なわせ，オイルマノメーターで平衡CO圧を測定した。また脱炭反応過程を顕微鏡観察，X線解析などによつて検討した。

結果　上述の方法によつて測定された平衡CO圧p_{CO}は　$MnO + Mn_3C = 4Mn + CO$　なる反応について，文献値より計算した値より大であつた。これは主として各固相に固溶しているFeのためと考えられる。$\log p_{CO}$と$1/T$の関係は必ずしも直線でなく，磯部氏の平衡状態図から推定される相変化に対応していると考えられた。C含有量とp_{CO}の関係を950°，1000°C，1050℃について測定した結果では，カーバイトとの反応でp_{CO}がより大で，また高温でp_{CO}が大となつた。C 2％以下の金属相（γおよびβ相）との平衡CO圧とC含有量との関係を図1に示す。これではp_{CO}はC含有量にほぼ比例して減少し，C含有量0.4～1.8％のP_{CO}の，C，0％への挿外値は，950℃，1000℃，1050℃で約0.2，0.4，0.9mmHgとなつた。この結果よりP_{CO}がC 0.4％以下で，C含有量の増加に対して急速に増加することが推定され，また金属相にCが理想状態で溶解する組成域がごくせまいことが予想される。この点についてはなお検討中である。

高炭素試料を前述の条件で部分酸化した酸化物層中には微細なカーバイド相が残存し，脱炭反応はまずこの部分で開始することが観察された。またβカーバイド相との反応が$(Fe, Mn)_3C$　相との反応より速やかに進行し，また両相の界面において反応は速やかに進行するので，とくに高温で脱炭反応速度が大である場合，反応の進行とともに，$(Fe, Mn)_3C$　相の微粒がとり残される状況が観察された。

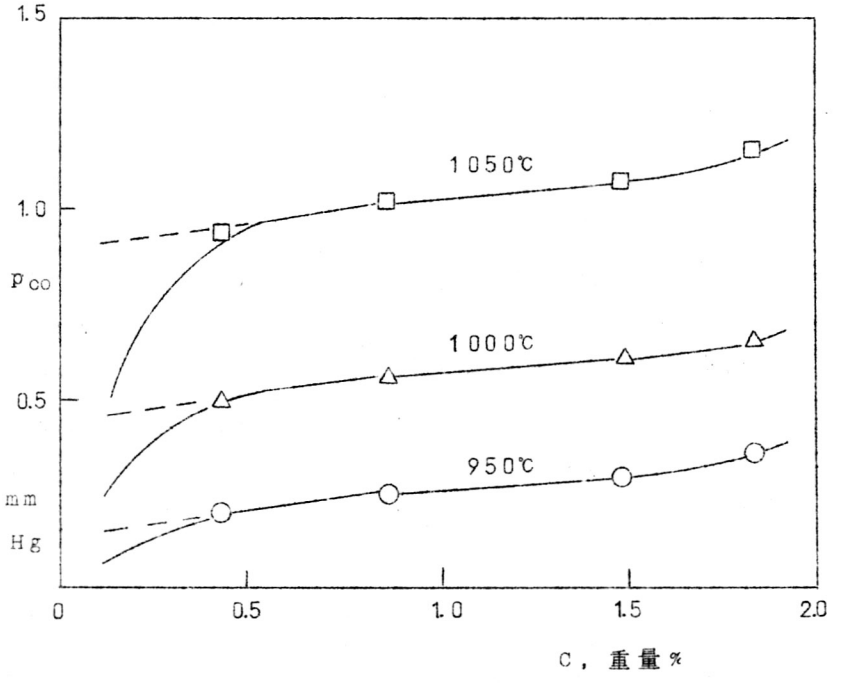


図　1

B118 希土類元素の複合炭化物の合成

大阪大学工学部　足立 吟也，小谷 博，吉田 紀史，塩川 二朗

目的 単一の希土類元素からなる炭化物はすでに合成され，構造も決定されている。本研究では二種類の希土類元素をふくむ複合炭化物の合成をこころみた。一般的にいつて希土類元素は相互にきわめて類似しているので，二種の炭化物の間で置換型固溶体が形成されるが，イオン半径がある程度以上異なると化合物などが生ずる可能性もある。希土類元素の炭化物には LnC，LnC_2，Ln_2C_3，LnC_3 等 Ln/C の比が種々のものがあるが，今回はもつとも熱安定性の良い LnC_2 を対象とした。この構造は CaC_2 と同型で体心正方である。

実験 すべて炭化物は高真空中（10^{-4} mmHg）で希土類元素の混合酸化物と分光分析用グラファイトを1600℃で(1)式の反応を行なわせることによつて合成した。

$$mLn^a_2O_3 + nLn^b_2O_3 + 7(m+n)C \rightarrow 2mLn^aC_2 \cdot 2nLn^bC_2 + 3(m+n)CO \cdots\cdots(1)$$

ただし Ln^a，Ln^b はそれぞれ異種の希土類元素をあらわす。

結果 (1)の反応は比較的スムースにおこり1600℃までに充分完結した。LaC_2-PrC_2 系ではそれぞれの濃度と格子定数の関係がVegard則によく一致しているので置換型の固溶体が全濃度域で生成しているものと思われる。LaC_2-NdC_2 系でも同様であつた。LaC_2-YC_2 系では図1に示したように，それぞれ一方の濃度が大なるところではVegard則によく一致するが，1：1附近で，面心立方相がみい出された。この様に LaC_2 を一方の成分とする系ではTbよりもイオン半径が大なる元素の炭化物を結合させると体心正方の固溶体を，またDyよりも小なる場合は，1：1の組成のところで面心立方相が生じた。PrC_2-LnC_2 系では，LuC_2 の場合のみ面心立方相が生成した。したがつて，希土類元素が3価イオンで存在するとして，その半径の差が15%をこえれば，置換型固溶体ではなく，化合物を生ずる領域が存在するものと考えられる。

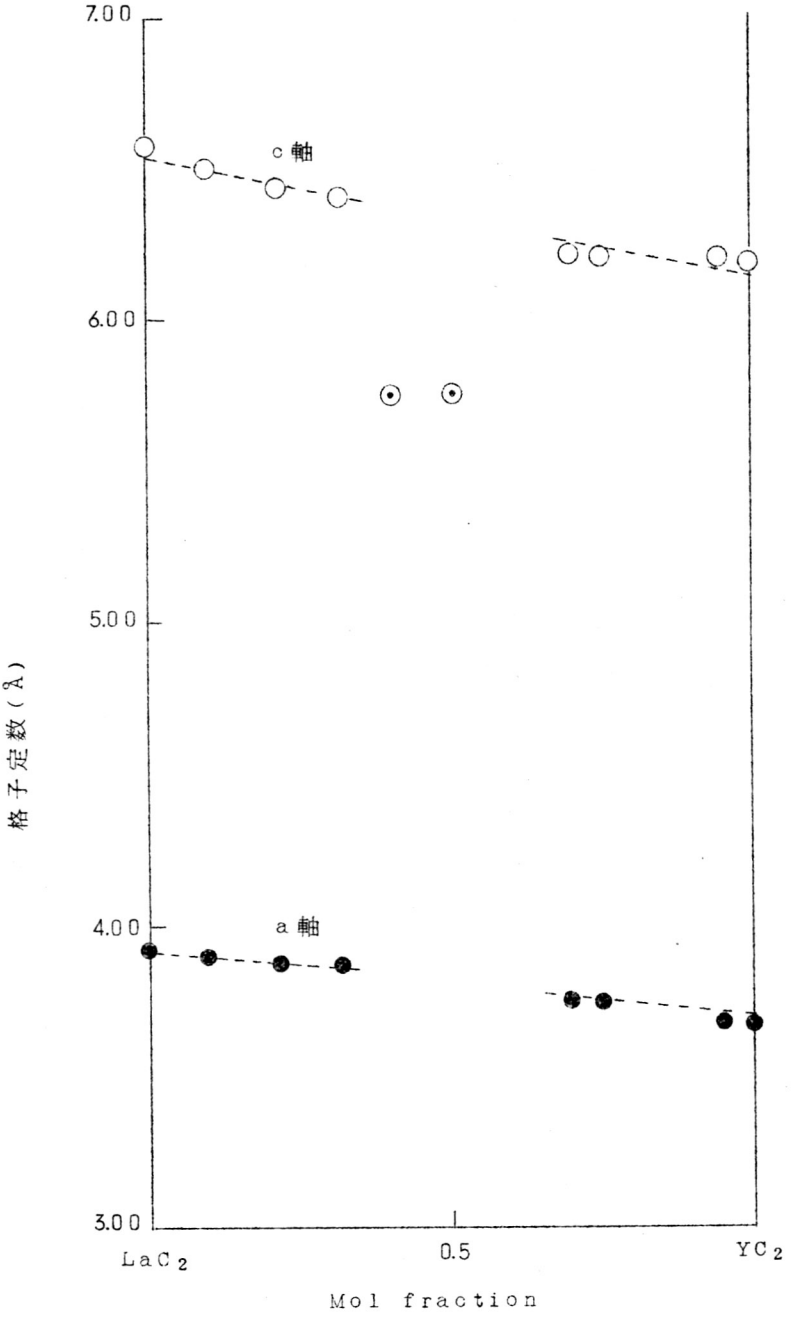


図1　組成による格子定数の変化(La-Y-C)

B119　放電法による繊維状炭化ニオブ，窒化ニオブの成長

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，杉山　幸三，鈴木　喜博

目的　炭化ニオブおよび窒化ニオブは超電導材料として優れた性質を持つている。本研究では，これらの繊維を放電によつて迅速に成長させる条件と成長速度および太さの関係を得て，最適条件を求めることを目的とした。

方法　反応器としては，内径３０㎜φの石英管を縦に使用し，その上部に横に石英管を取付け，その横管中に金属ニオブを充填した。　反応器の上下から0.１㎜φモリブデン線を電極として挿入した。加熱された横管にアルゴン・塩素混合ガスを通して，五塩化ニオブを反応部へ供給した。本管には水素とプロパンまたは窒素を通して，これも反応部へ供給した。放電は常圧下でおこない，電極間距離が一定となるように電極を移動させて，繊維を成長させた。その場合，放電回路に高抵抗を入れて放電電流を安定化させた。

結果　放電周波数60Hz，アルゴン濃度８０％，反応器温度４００℃ で放電電流を0.05～3ｍＡの間で変化させて，炭化物繊維の成長速度とその太さを測定した。（図１）放電電流が0.05～0.1ｍＡで成長速度は最大となり，繊維の太さも0.05～0.1ｍＡで最も細く４～１３μとなつた。また，２ｍＡ以上では樹枝状結晶となつた。

放電電流を0.１ｍＡとして，アルゴン濃度を40～90％の間で変化させると，アルゴン濃度７０～９０％で成長速度は最大となり，３４㎜/minに達した。また，繊維の太さは８０％付近で最小となり，５～１３μとなつた。（図２）

反応器温度を３００～７００℃の間で変化させたとき，４００～５００℃で成長速度は最大となり，それ以上では遅くなつた。また，繊維の太さは４００～５００℃で最小となつた。これは４００～５００℃以上で均一析出が開始し，また炭化物の場合はプロパンの分解が顕著になるためであると考えられる。五塩化ニオブは0.08％濃度で成長が認められた。

Ｘ線回折により，成長した繊維は炭化物の場合ＮｂＣで，窒化物の場合Nb_2Nであることを確認した。

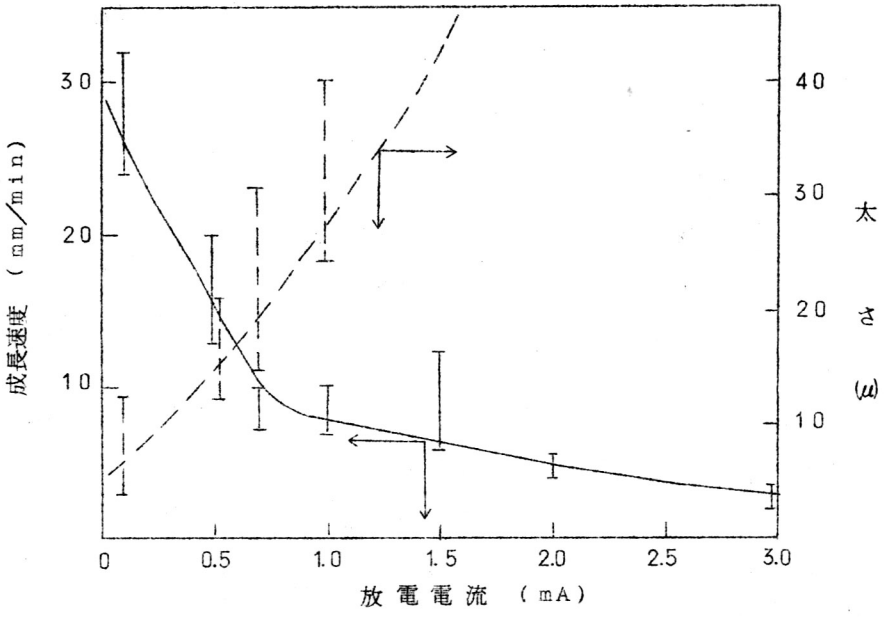

成長速度 (mm/min)
30
20
10
40
30
20
10
太さ (μ)
0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
放電電流 (mA)

図 1

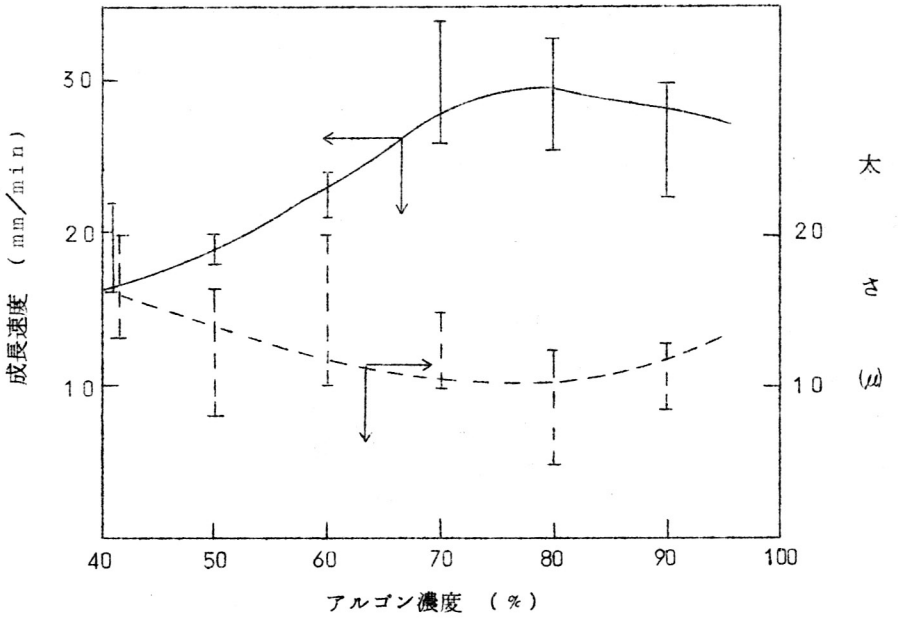

成長速度 (mm/min)
30
20
10
20
10
太さ (μ)
40
50
60
70
80
90
100
アルゴン濃度 (%)

図 2

B120　放電法による繊維状炭化タンタルの成長

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，杉山　幸三

目的　耐熱材料として優れた性質を持つ炭化タンタル繊維の迅速成長を目的とし，反応雰囲気および放電条件と繊維の成長速度および直径との関係を検討した。

方法　タンタルチップを充塡した外管にアルゴン ― 塩素流を，また内管に水素 ― プロピレン流を送入した。両ガス流は放電室入口で混合し，水平管中を流れて大気圧下へ排出された。電極は0.1 ㎜ φのモリブデン線で，極間距離は１～３㎜に調節された。入力電圧はネオントランスで昇圧され，直列高抵抗を経て電極に印加された。

結果　タンタルチップと塩素との反応は２００℃以上で起り，五塩化タンタルの沸点（２42°C）以上では反応部への送入が定常的となつた。また，五塩化タンタルの水素還元は７００℃以上で顕著となり，放電部の五塩化タンタル濃度の低下により成長速度も低下した。図１は反応器温度と生成する繊維の直径との関係を示したもので，３００～４５０℃の範囲で成長速度２５～３５㎜/minに達し，3.5 μ程度の細繊維が得られた。６０Hz において放電電流５０μA 付近から繊維の成長が認められ３～８ μの太さのものが２０㎜/min で成長した。

成長速度の山は放電電流４００～８００μAの範囲に見られた。1.5 mA 以上では溶融成長となり樹枝状生成物が得られた。

雰囲気の水素 ― アルゴン比は重要な因子の一つであり，アルゴン４５％以下では成長が認められなかつた。アルゴンが５０％以上のとき熱電子放射型の成長が始まるが，５０～８０％の範囲で得られる繊維は太く，さきに報告したⅣa族侵入型化合物の繊維と同じく２段成長の型と考えられた。これに対し，アルゴン８０～９7.5％の範囲で得られる繊維は１段成長と考えられ，その形状も直線状のものは少なく，コイル状，波状なで多様なものであつた（図２）。

五塩化タンタル濃度は0.1～0.4％の範囲が最適であり，0.5％以上ではアーク距離の短縮を要し，安定な放電が困難となる。また，プロピレン濃度は0.1～0.3％のとき良好な成長状態となり，0.5％以上では炭素の析出が顕著となつた。

X線回折で検討した結果，プロピレン0.1％以上で得られた繊維はTaC が主成分であり，プロピレン無添加では金属タンタル繊維が得られることがわかつた。

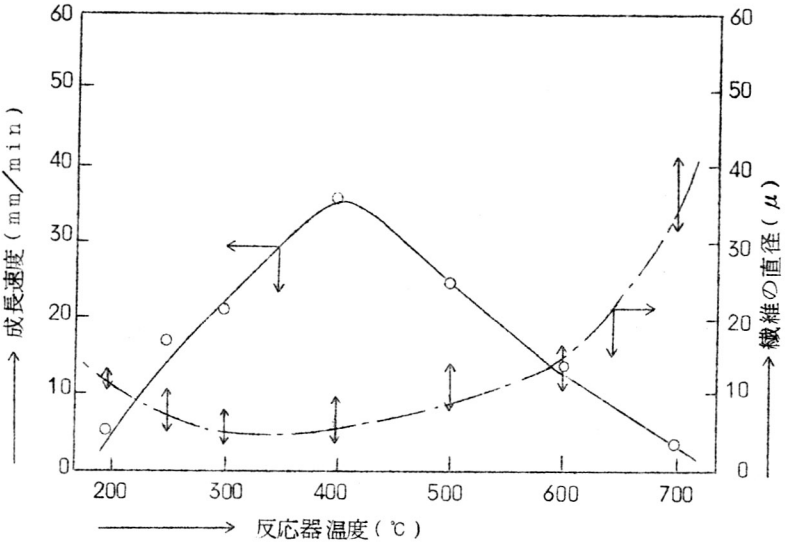

成長速度（mm/min）
繊維の直径（μ）
反応器温度（℃）
0
10
20
30
40
50
60
200
300
400
500
600
700

図　1.

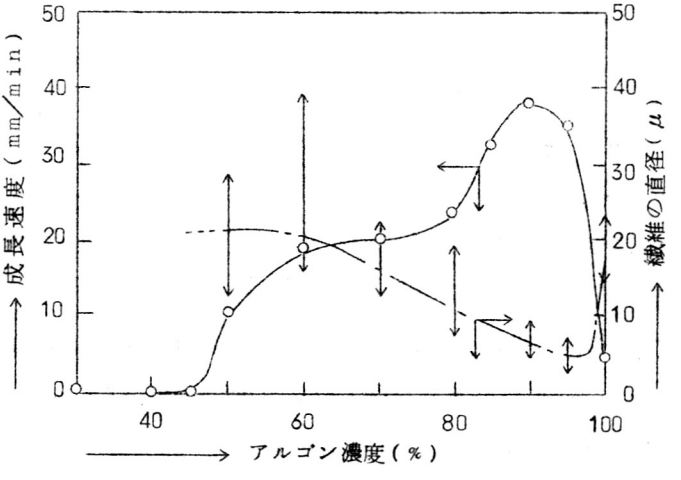

成長速度（mm/min）
繊維の直径（μ）
アルゴン濃度（%）
0
10
20
30
40
50
40
60
80
100

図　2.

B201　アルゴンプラズマジエット下における五酸化バナジウムの炭素還元（第3報）

東京大学生産技術研究所　江上　一郎，明石　和夫，石塚　隆一

目的　直流アーク移送方式によるアルゴンプラズマジエットの高温下でV_2O_5の直接炭素還元を行なつた。反応生成物におよぼす影響として，主に炭素配合割合，予備処理条件ならびに還元反応温度，時間などについて調べ，同時に還元反応による生成ガスの分析を試み，炭素還元反応について若干の考察を行なつた。

方法　市販の特級V_2O_5（純度99.12%）と還元剤として用いたピッチコークス（固定炭素98.14%，灰分0.18%）を所定の割合で十分混合してから3grづつ採取し，加圧成形して15φ×8mmの固形試料を得た。これを水冷銅るつぼ上で，精製アルゴンを作動ガスとするプラズマジエットの高温下（1980°～2180℃）で還元反応を行なつた。反応生成物については化学分析，X線回折，顕微鏡組織観察並びにビッカース微少硬さ測定などを行ない，また一部試料については還元反応中の生成ガスを採取して熱伝導度ガスクロマトグラフによる分析を試みた。

結果　炭素配合量を変化して一定条件で還元反応を行ない，その生成物について分析を行なつた結果を図1に示した。これの酸素については一応定性的な値〔100−(V+C)w/o〕として求めたものである。炭素の化学量論的配合（C/V_2O_5＝5モル）量以上ではバナジウム純度が急激に低下し，同時に炭素量の増加も認められるが，これはX線回折の結果より炭化物の生成が見られることから，還元反応時に生成した低級酸化物の飛散などによつて炭素量が過剰になつたためと思われる。また，試料の予備処理としてアルゴン中1000°～1400℃の各温度で1時間焼成を行なつたものは，これを更に高温下で反応させても未焼成の場合に比較してバナジウム純度が悪い結果が得られた。図2は反応時間の影響について示したもので，高温下における還元反応は短時間で急激に進行するが，以後反応時間の延長によつてもバナジウム純度の向上ならびに脱炭に著しい変化は認められなかつた。このことは反応温度の影響についても同様の結果が得られた。バナジウム純度90%程度の生成物は，その組織観察より一応単一相のように見えるが，X線回折の結果ではγ−VCとVとの存在が認められた。また本実験で得られた生成物の微少硬さと炭素含量（6～11%）との関係については，ほゞ炭素含量の多い生成物ほどその硬さも500～1000に上昇する傾向を示した。なおバナジウム回収率について

は大体７０～９０％であつた。

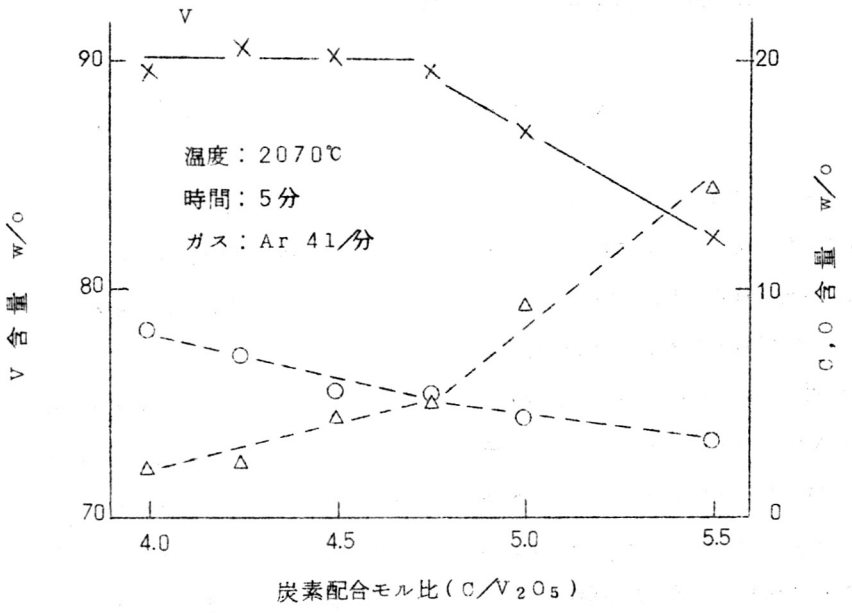


図　1

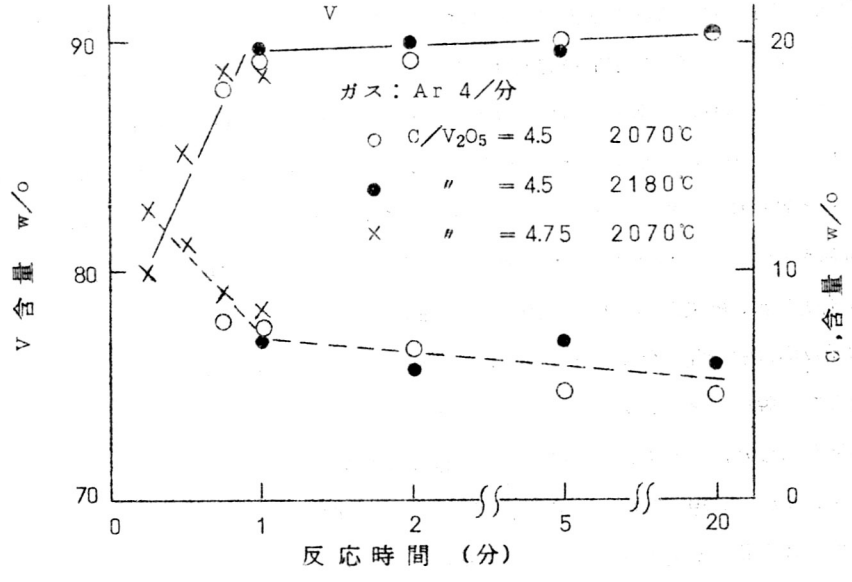


図　2

B202　プラズマジエットを熱源とする二酸化ジルコニウムの炭化

青山学院大学理工学部　　松本　　修，宮崎　隆司，白戸　義章

目的　移送式プラズマトーチを用いてZrO_2－黒鉛粉末混合物をアルゴンプラズマジエットで加熱し，ZrC の生成を試み，反応条件を検討し，生成物の2.3の性質を測定した。

方法　試料はZrO_2と黒鉛粉末を種々のモル比に混合し，加圧，成型，焼成して得られたタブレットである。反応装置は移送式プラズマトーチを用いた反応炉である。タブレットを炭素アノード上に置き，アルゴンプラズマジエットを衝撃して反応させ，炭化ジルコニウムを生成した。この際，反応におよぼす反応条件（ZrO_2－黒鉛混合比（C/ZrO_2），トーチに与える電流，反応時間）の反応におよぼす影響を検討した。生成物の確認はX線回折および化学分析によつた。

結果　反応後炭素アノード上に黄金色，灰白色，黒褐色などの固形生成物が得られた。X線回折の結果，ZrC，ジルコニウムなどの生成が認められた。化学分析の結果，反応条件の異なる生成物において結合炭素量にかなりの差異が認められた。

反応にはC/ZrO_2が著しい影響を与え，$C/ZrO_2 \geqq 3$において$ZrC_{1.0}$が生成された。$C/ZrO_2 < 3$においてはZrC_{1-x}で示される炭素不足の炭化物またはZrO_xC_yで示されるオキシ炭化物の生成が認められた。その他，電流および反応時間も反応に影響を与え，電流の増加にともないZrC の生成量が増加し，また反応の初期においては反応時間の増加にともないZrC の増加する傾向が認められた。

プラズマジエットの衝撃している試料表面温度は約2800℃以上であり，溶融ZrO_2と炭素間の反応によつて炭化が進行すると推定され，固相反応に比して著しく速く反応が進行すると推定される。

生成した炭化ジルコニウムのX線回折および化学分析の結果から炭化ジルコニウムの格子定数および格子定数より算出した密度と結合炭素含有率の関係を求め，他の生成法によつて生成された炭化ジルコニウムのこれらの性質との比較検討を行ない，本生成法がすぐれた方法であることを見出した。

B203　プラズマジエット加熱による二酸化ケイ素－炭素系の反応の生成物

青山学院大学理工学部　　白戸　義章，松本　　修

目的　演者らはさきに金属酸化物とSiO_2　混合系の窒素プラズマジエットによる窒化反応を試み，ZrN，AlN　などを生成した。今回はAl_2SiO_5　の直接窒化の予備的研究としてSiO_2と炭素の混合物をアルゴンおよび窒素プラズマジエットで衝撃した際の反応生成物について検討した。

方法　反応装置は移送式プラズマトーチを用いた反応炉である。黒鉛アノードの周囲には蒸発した生成物を急冷捕集する銅製水冷コイルを取りつけた。反応試料はSiO_2と黒鉛粉末を混合比（C/SiO_2）0.5，1，2，3に混合し，ゲル状ケイ素をバインダーとして加圧，成型，焼成して得られたタブレット状のものである。これを黒鉛アノード上に置き，電流50～110Aで発生したアルゴンおよび窒素プラズマジエットを90秒衝撃して反応させた。

結果　反応の結果，黒鉛アノード上に灰色または淡緑色の粉末生成物が得られ，水冷コイル上には黄褐色の微粉末が付着した。

アノード上生成物はX線回折および化学分析の結果アルゴンプラズマジエットを衝撃した際にはC/SiO_2が少ない場合に未反応物質であるSiO_2が主として得られ，C/SiO_2の増加とともにSiCが生成されてくる。窒素プラズマジエットを衝撃した際には生成物は主としてSiCであり，少量の窒化ケイ素が含まれている。

コイル　付着物はX線回析による同定が困難であつたために赤外線吸収スペクトル測定，電子線回折，化学分析などにより同定した。赤外線吸収スペクトル測定の結果，Si－Oの結合に基づくと考えられる1090cm^{-1}および450cm^{-1}の強い吸収が認められ，SiO_2に認められるSiO_4^{4-}の四面体構造にもとづく880cm^{-1}の吸収は非常に弱くなつている。電子線回折の結果，生成物中には面心立方格子（a_0＝5.3Å）を有する微結晶が多く含まれ，その他少量のβ－SiO_2，SiC，ケイ素などが存在した。化学分析の結果ケイ素の含有率がSiO_2のそれに比して大であつた。以上のことがらよりコイル付着の粉末は主にSiOであると推定した。

以上のことがらより，SiO_2＋C系の高温反応生成物はC/SiO_2＝1の場合にSiOが生成され，$C/SiO_2 \geqq 2$では主にSiCが生成されることが分つた。

B204　酸素プラズマジエットに関する2，3の検討

青山学院大学理工学部　　松本　　修，白戸　義章

目的　演者はさきに酸素プラズマジエットによるチタンの酸化を試み，急速に反応が進行し，種々の酸化チタンの生成を認めた。今回は発生した酸素プラズマジエットの温度測定を行ない，計算により求めた酸素の平衡組成と比較検討した。

方法　酸素プラズマジエットはジルコニウムをカソードとした移送式プラズマトーチを用いて発生し，波長6000〜8000Åのスペクトル写真をとり，酸素原子のスペクトル線の強度比較法によつて温度を算出した。統計力学的計算により酸素プラズマの平衡組成を求め，さきの温度より発生した酸素プラズマジエットについて検討した。

結果　酸素プラズマジエットのスペクトル写真には8450Åおよび7770Åにかなり強い酸素原子にもとづくスペクトル線が認められた。この2本のスペクトル線の強度比較法によつて酸素プラズマジエットの温度を算出し，約8000°K　であることを認めた。

1000〜12000°K の酸素プラズマジエットの平衡組成を次の平衡を仮定して計算した。系が熱平衡，電気的中性の

$$O_2 \rightleftarrows O + O \qquad K_1 = n_O^2 / n_{O_2}$$

$$O_2 \rightleftarrows O_2^+ + e \qquad K_2 = n_{O_2^+} \cdot n_e / n_{O_2}$$

$$O \rightleftarrows O^+ + e \qquad K_3 = n_{O^+} \cdot n_e / n_O$$

状態にあるとして統計力学的計算により平衡定数を求め，n_{O_2}, $n_{O_2^+}$, n_O, n_O^+ および n_e を種々の温度について求め，図1の結果を得た。図1と温度の測定結果より発生した酸素プラズマジエット中においては $n_{O_2} : n_{O_2^+} : n_O : n_O^+ : n_e \fallingdotseq 10^2 : 1 : 10^6 : 10^3 : 10^3$ であり，酸素原子が著しく存在することが認められ，これによつて反応が著しく速く進行するものと推定された。

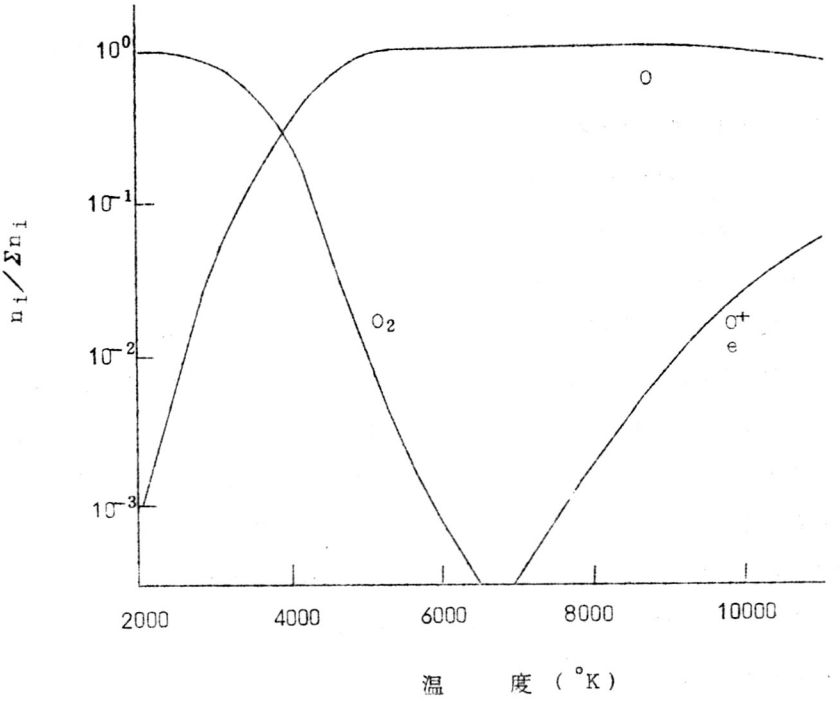

10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
$n_i/\Sigma n_i$
O
O_2
O^+
e
2000
4000
6000
8000
10000
温　度（°K）

図　1

B205　電子回折による銅デンドライトの成長方向の決定

埼玉大学理工学部　菊池　実，野口　文雄，矢沢　照男

目的　銅デンドライトはX線回折により（111）面内に幹と枝が平面的に発達することが知られ，[1],[2] 幹又は枝の断面の蝕像には双晶面が常に存在することから双晶が結晶成長に重要な役割を果すとされている。[3] しかし，幹，枝の成長方向については今迄直接的な方法で実証されたものはない。著者らは電子回折により幹，枝の成長方向を直接測定し，これを枝分れの角度と，それらの垂直断面の蝕像から検討した。

方法　スルファミン酸銅電解浴から種々の電解条件の下に電析した幹に対して30°，60°及び90°の角度で一次の分枝をした3種類のデンドライトを試料とした。エッチング液（組成：$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 10mg，HCl 10ml，H_2O 60ml）で試料表面を15～30秒エッチしたのち，（111）面に平行でしかも幹又は枝に平行に電子線が入射し，試料表面を軽くふれるように結晶をセットして反射回折を行なつた。次に試料を樹脂に埋込み，切断，研磨，エッチしたのち幹，枝の垂直断面に現われた蝕像を金属顕微鏡と電子顕微鏡で観察した。

結果　得られた回折像はすべて"N"パターンであり，試料が単結晶であることを示した。60°の角度で分枝した結晶では幹，枝とも入射ビームの方向が<112>又は<110>の回折像が得られ，30°および90°の角度で分枝した結晶ではそれぞれ幹で<112>，枝で<110>方向よりビームが入射したことを示す回折像を得た。即ち，60°の角度で分枝した結晶では，幹，枝ともに<110>又は<112>方向に成長し，30°及び90°の角度で分枝した結晶では幹が<112>，枝が<110>方向に成長していることを示した。このことは(111)面上に於ける結晶学的方位間の関係と枝分れ角度から推測される結果と一致する。

また，<110>に垂直な断面の蝕像には双晶線に対して約55°の角度で傾斜した縞状組織が，<112>に垂直な断面の蝕像には双晶線に対してほぼ直角な縞状組織が観察された。しかもこれらの組織は双晶面から結晶表面迄均一に現れているので，この観察結果は電子回折による成長方向の決定を支持するものと思われる。

文　献

(1) 菊池　実；　東京工業試験所報告　**55**，35（1960）
(2) F. Ogburn; J. Electrochem. Soc., **111**, 870 (1964)
(3) J.W. Faust; ibid., **110**, 463 (1963)

B206　電解析出マンガンの結晶変態に関する研究

京都大学工学部　　倉知　三夫，工藤　赳夫

目的　硫安を含む硫酸マンガン水溶液からの金属マンガンの電解析出においては，電解条件によつて，室温で安定なα型マンガンが析出したりあるいは高温で安定なγ型マンガンが析出したりする。またγ型マンガンを室温に放置すればα型マンガンに変態する。かかる同素変態が電解析出中あるいは電解析出後に何故生ずるかを問うことは金属マンガンの電解析出機構解明に極めて重要であると考えられる。よつてマンガンの電解析出過程における過電圧と結晶構造とが如何なる関係になるか，また電解析出後γ型マンガンは如何にしてα型マンガンに変態するかについてしらべ，合せて結晶構造の相違と水素過電圧との関係も検討することとした。

方法　電解条件，浴組成：Mn^{2+}　40g/l，$(NH_4)_2SO_4$　150g/l，pH：7.5，浴温度：35℃，電流密度：8 A/dm^2

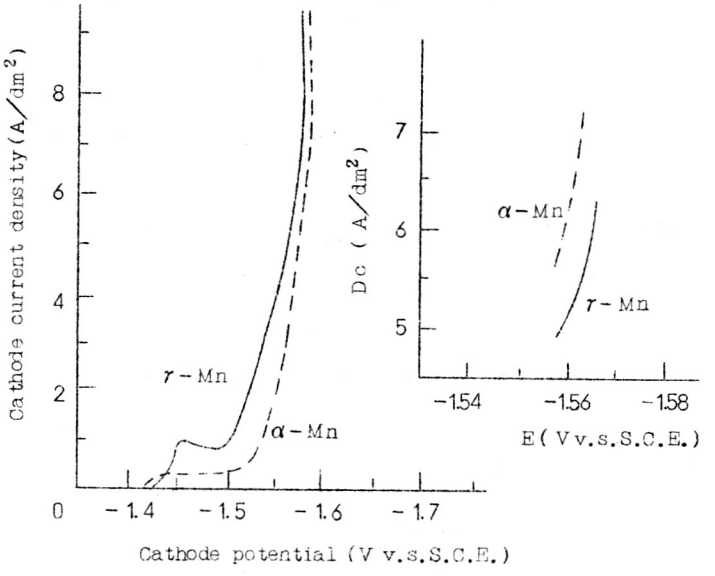
α型マンガンの電着においては，硫黄化合物およびセレン化合物を含まない電解浴を用いた。α型とγ型マンガンとの混在した電着物およびγ型マンガンの電着においてはセレン酸ナトリウムを所定量添加した電解浴を用いた。陰極としては銅板またはステンレス板を用いた。陽極には白金板を用いた。マンガンの変態にともなう内部応力の変化は薄銅板コントラクトメータで測定した。同じく磁化率の変化の測定には島津式MB−1A型磁気天秤を用いた。

結果　1.　γ型マンガンはセレン酸ナトリウム添加量が0.01g/l以下の電解浴から析出し，電着表面の結晶粒は粗大である。γ型とα型マンガンとが混在した電着物はセレン酸ナトリウムの添加量が0.01g/lから0.1g/l　の間の電解浴から得られる。この際α型とγ型マンガンとは異相として析出する。α型マンガンはセレン酸ナトリウムが0.1g/l　以上の電解浴から析出し，結晶粒はγ型のそれに比して非常に微細である。

2.　陰極電流密度−電位曲線と電流効率とから推定されるγ型マンガンの析出過電圧はα型のそれに比してわずかに高い（図1）。

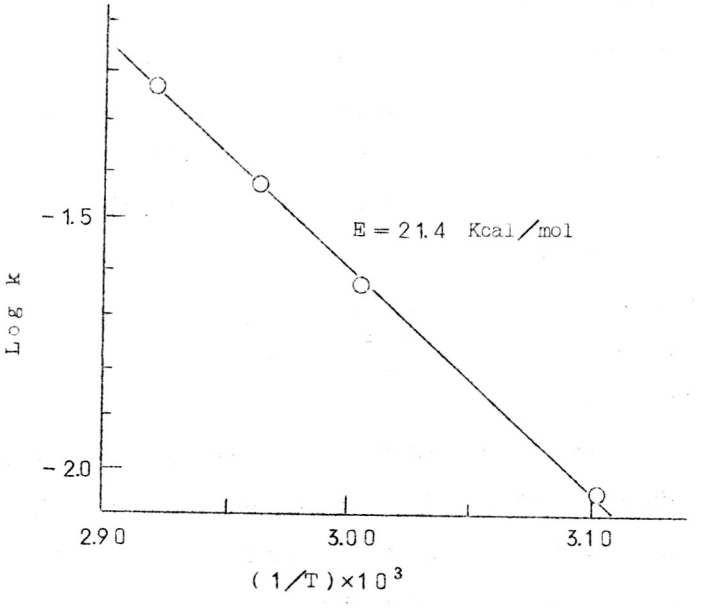
3.　セレン酸ナトリウムの添加によつて，結晶構造如何にかかわらず水素過電圧は上昇するが，その程度はα型の方がγ型に比していちぢるしく大きい。

4.　電解析出後のγ型マンガンがα型へ変態する際の変態速度および変態の活性化エネルギーは，電解浴中のセレン化合物の添加の有無によつては影響をうけない（図2）。



Cathodic polarization curves for electrodeposition of α-and γ-manganese.

図　1



Activation energy of the transformation from γ- to α-manganese.

図　2

B207　銅蒸着単結晶膜上での電解結晶成長

岐阜大学工学部　　上野　康定，草川　洸治，立木　正泰

目的　電析金属の結晶配向性および形態は素地の原子配列によつて支配されるため，電析反応研究用素地陰極としては構造の明らかな単結晶面がしばしば用いられている。しかし，その陰極面を特定の結晶学的な面と完全に一致するように切り出すことは技術的にかなり困難であるため，これに代る素地陰極として蒸着単結晶膜を作成し，これを用いて電析による結晶成長過程を調べることを試みた。本研究ではまず銅についてこの方法を適用した。

方法　銅の単結晶膜は約10^{-5} Torrの真空中で，基板として（100）膜については臭化カリウム単結晶のへき開面を，（111）膜については人工サファイヤーの（0001）面および白雲母のへき開面を用い，それらの上に銅を蒸着してヘテロエピタキシアル成長させることにより作成した。これらの膜を基板よりはがし，透過ラウエ法によりその構造を確め，補強板にはり付けた後リード線を接着して陰極とした。銅の電解結晶成長は主として酸性硫酸銅浴から行なつた。とくに（100）面上におけるピラミッド成長に関しては，電解中同じ場所で顕微鏡観察を行ないその発生，成長過程を連続的に追跡した。

結果　蒸着銅（100）膜のラウエ図形にはアステリズムが認められ膜がやゝひずんでいることがわかつた。10 mA/cm² 以下において成長した電析銅の形態は単結晶面におけるこれまでの報告と一致した。定電流下におけるピラミッドの発生数と通電量との関係を図1に示す。ピラミッドの発生はある潜伏期間を経て起こり，その発生数は指数関数的に増大して極大値に達し，その後再び減少するという結果が得られた。これはピラミッドの発生に先行して層状成長が起こり，その構造中にピラミッド成長の中心となるらせん転位の集中が行なわれているためと結論できる。また，ピラミッドの突出し速度は発生の初期には大きくその後次オに減少して一定値に近づくことがわかつた。

一方，サファイヤーおよび白雲母の基板上で得られた（111）蒸着膜のラウエ図形は共に六回対称性を示し，膜面に平行に双晶界面が存在することがわかつた。このような膜面上に電析した銅の結晶形態は三角ブロックや三角ピラミッドなどが観察されたが，1 mA/cm² においてすでに不規則な形態の析出が認められた。

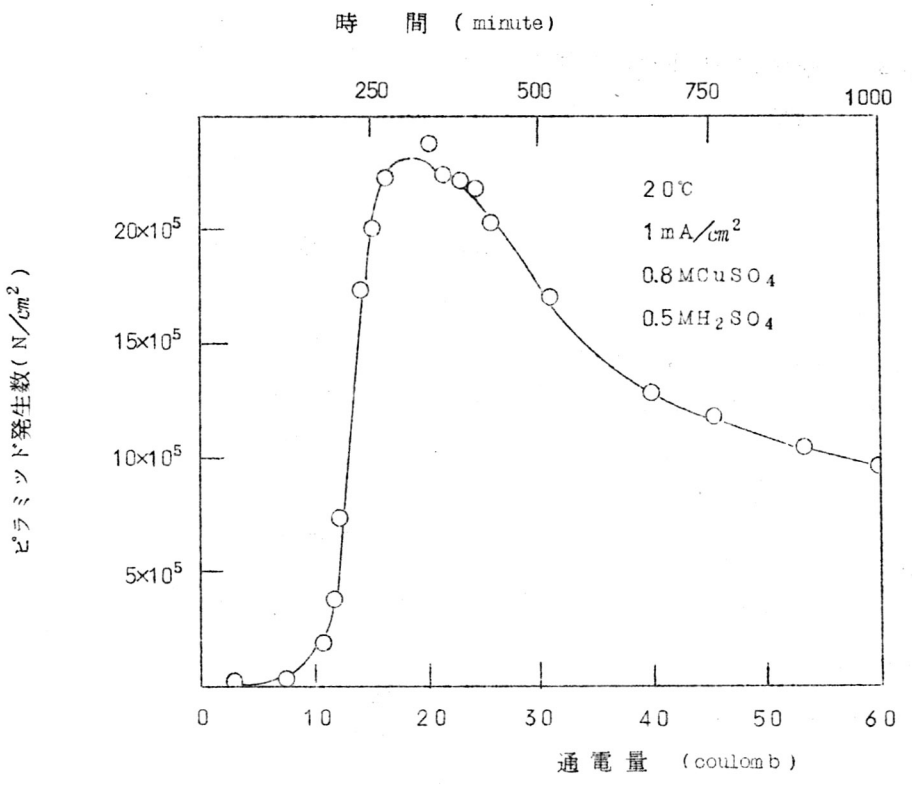


図1　ピラミッド発生数と通電量との関係

B208　銅単結晶上への銅電着反応……アニオンの影響について

大阪府立大学工学部　林　忠夫，島尾　輝男

目的　銅単結晶（100），（110），（111）面上への銅電着反応について，硫酸銅，スルファミン酸銅，塩化銅，酢酸銅溶液からの電着を行ない，電着反応のパラメーターを測定するとともに電着銅結晶の析出形態を顕微鏡により調べ，銅電着に及ぼすアニオンの影響を検討するのを目的とする。

方法　実験には主として次の組成の電解液を用い，銅電着の過電圧は一定の予備処理を行なつた単結晶電極を用い，定電流インターラプター法および定常法により測定を行なつた。また電着銅の結晶形態は光学顕微鏡により観察した。

電解液：　(a)　0.1 M　$CuSO_4$ ＋ 1.0 N　H_2SO_4

(b)　0.1 M　$(NH_2SO_3)_2Cu$ ＋ 1.0 N　NH_2SO_3H

(c)　0.1 M　$CuCl_2$ ＋ 1.0 N　HCl

(d)　0.1 M　$(CH_3COO)_2Cu$ ＋ 1.0 N　CH_3COOH ＋ 0.5 N　CH_3COONa

結果　i）活性化過電圧に及ぼすアニオンの影響

図1に各種電解液についてインターラプター法によつて測定した過電圧—電流密度曲線を銅単結晶電極（100）について示した。銅電着反応の活性化過電圧はアニオンの種類によつてその値が異なるが，Tafel直線の勾配ははとんど同じ値を示し，電解液の濃度，温度による影響の場合と同じように，いずれの浴においても銅電着の反応機構は同じであると考えられる。同一濃度におけるアニオンの種類による活性化過電圧の大きさは $(CH_3COO)_2Cu > CuCl_2 > CuSO_4 \simeq (NH_2SO_3)_2Cu$ の順になつたが，このような傾向は多結晶電極において測定されたBockrisらの結果とよく一致している。

ii）銅単結晶上への銅電着の結晶形態

（100）面上への銅電着結晶形態は低電流密度で大きなピラミッド形となり，電流密度の増加に伴つてピラミッドの形が小さくなりその数が増大し，また四辺形層状結晶を生じた。このような傾向はアニオンの種類によつてもほぼ同じ結果が得られた。

（110）面上への電着形態はいずれの浴からもリッジ形となり電着条件による析出形態の変

化が少ないことがわかつた。

（111）面上への銅析出形態は低電流密度では比較的はつきりした三角形または六角形の層状生長が認められたが，Cu^{2+}イオンの濃度が高く，また電流密度の大きいときは，不規則な結晶となつた。

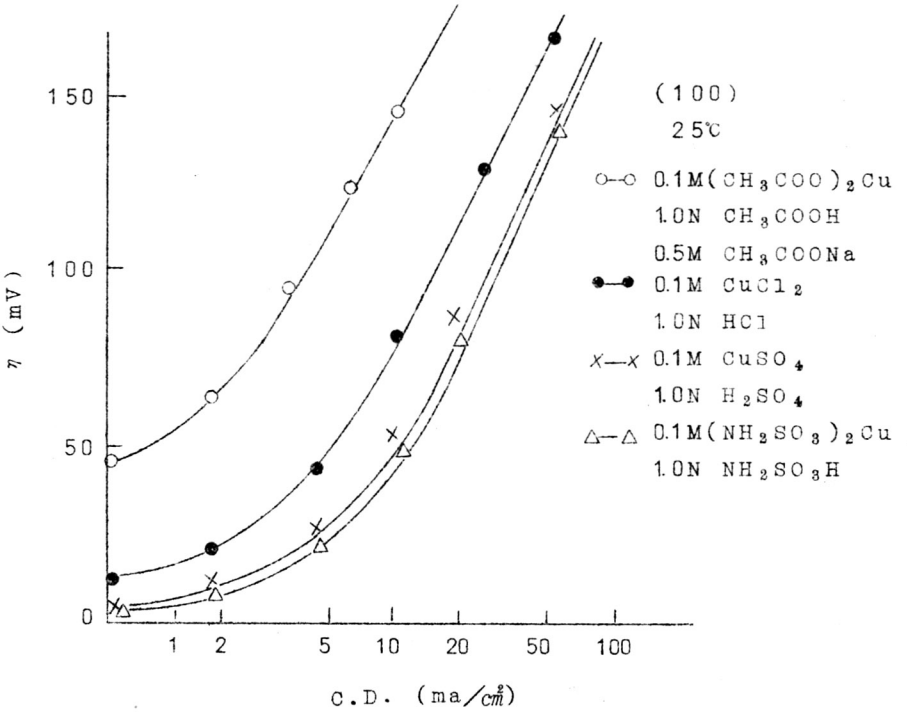


図1. Effect cf anions on Tafel lines

B209　銅単結晶上への銅電着（第６報）　（１１０）面上への低電流密度における析出形態とその成長機構

九州大学工学部　　清山　哲郎，岡田　元次，石橋　俊則

目的　銅単結晶（１１０）面に銅を電着し，その結晶成長の形態を観察し，特定面指数の電極面上の金属の電着機構を究明することを目的とする。今回は電流密度の影響を主に調べた。

方法　すでに報告[1]している方法により試料を作製した（ただし試料面の歪みを除去するための化学研磨の工程を加えている）。実験方法は前と同じである。

結果　電気量は１８クーロン/cm²にそろえ，種々の電流密度で電着を行つた。電流密度と析出形態の関係はつぎのように変化して行く。0.25 mA/cm²，<１００>方向に走る（２１０）の側面を持つｒｉｄｇｅが一面に析出している形態。0.5，１mA/cm² やはり上と同じｒｉｄｇｅ の形態であるが，所々にｒｉｄｇｅ が bunchingして連なつた平滑面（１１０）面が生じている。2.5 mA/cm² 同様のｒｉｄｇｅ の部分と，いわゆる帯状析出形態の部分が共存している。5，１０mA/cm²，一面に帯状析出形態が現れる。２５mA/cm²，<１１０>方向に走る｛１１１｝の側面を持つｒｉｄｇｅが現れる。

以上の結果によつて，従来報告した帯状析出形態は，ある電流密度範囲で<１００>方向にまず生じたｒｉｄｇｅがbunching して生じること，低電流密度では帯状に移行する前のｒｉｄｇｅの段階で止まることが判つた。また帯状析出形態における表面，各種側面の指数は前回報告のとおりであることを確認し，さらに高電流密度におけるｒｉｄｇｅは低電流密度のものと，方向，面指数ともに異なるもので，Damjanovicら[2]が１０mA/cm²の条件で析出するとしているが，われわれの場合は２５mA/cm² において，今回新たに認められたものである。このような析出形態の変化については，各形態のエネルギー的相違によるものではないようであり，二次元核によるものか，あるいは転位によるものか検討中である。

(1)　清山，岡田，富永，　電化，　**37**，839（1969）

(2)　A. Damjanovic, T.H. Setty, J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc. **113**, 429 (1966)

B210　銅単結晶上への銅電着（第7報）　ポテンシオスタットによる低電位における析出形態

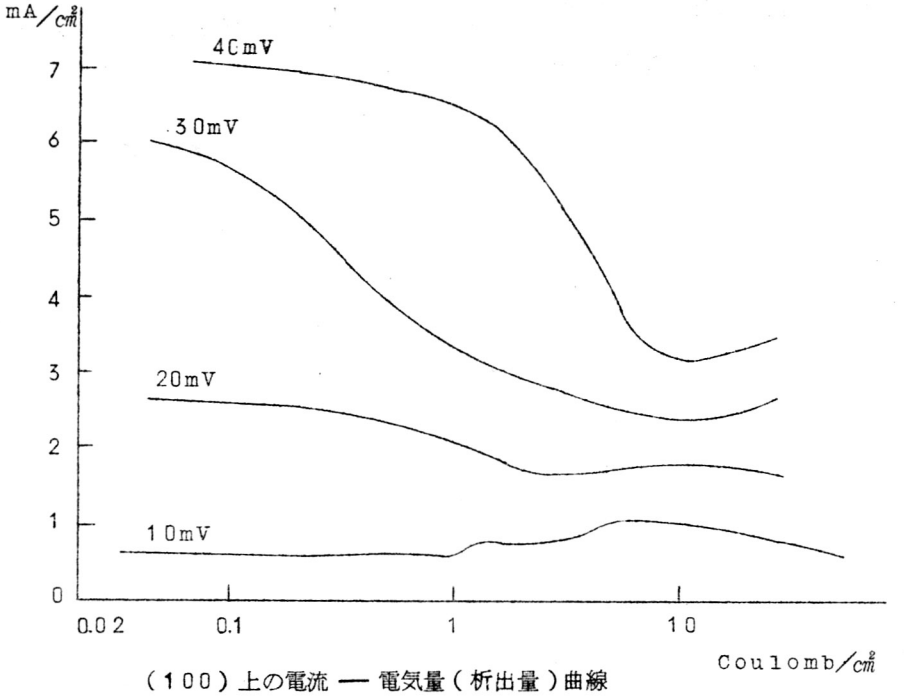
九州大学工学部　　清山　哲郎，岡田　元次

目的　銅単結晶上への銅の電析機構については，まだ十分解明されていない。電着の進行と共に表面状態が変化するが，素地の面指数によつて，核発生・成長に必要とする過飽和度が異なつてくるため，一定の電流密度での電着に対して過電圧を一定に保つ電着が重要である。そこで，ポテンシオスタットを用い，過電圧と析出形態の関係を求め，析出機構を究明しようとした。

方法　銅単結晶の作製，切断，前処理は前回とほぼ同じである。電解槽は全体を銅製容器の中に収め，窒素ガス中で自作のポテンシオスタットにより電着を行つた。

結果　各過電圧での電流－電気量曲線の例を図に示す。（100），（110），（111）面上では時間と共に電流が減少する。これは最初にあつたステップやキンクが成長と共に消費され，成長点の数が少なくなるためだと思われる。しかし，（110）面上においては電流密度が大きく，時間変化がほとんどないので，全面にわたつて析出するものと考えられる。これに伴つて低過電圧（10mV）では（100）および（111）面の場合にピットがみられるが，（110）面では見られない。

析出形態については，（110）および（111）面については，すでに報告した定電流密度の場合と大体において類似であるが，細かく見れば，（110）面において定電流密度で現れた<100>方向のｒｉｄｇｅのみの形態は現れないこと，また（111）面において定電流密度で現れた鋸歯状ステップに加えて，転位にもとずくピラミッドが随所に現れることなど相当の異同がある。（100）面上では<110>方向にのびる樹枝状のｒｉｄｇｅが一面に生じ，過電圧が大きくなると（100）の平坦部を若干生じるという特異な結果が得られた。当試料の外縁部では，局部的に電界が異なるためか，定電流密度の場合とよく相応する析出形態となつていた。



（100）上の電流 ― 電気量（析出量）曲線

図　1.

P211　水溶液からの電解析出によるNi－Fe 合金樹枝状晶について

東京都立大学工学部　尾形 幹夫，田島　栄

目的　演者らは鉄族金属の樹枝状晶が析出する条件を見つけたが，[1,2,3,4] 今回はNi－Fe合金樹枝状晶が析出する条件，およびそれら樹枝状の析出成長におよぼす電解液の対流の影響，X線回折の結果について報告する。

方法　電解用セルは200mlビーカーと40㎜φ×150㎜のガラス製容器で後者は下方からバーナーで加熱できる。樹枝状晶を析出させるカソードは5㎜×5㎜×0.5㎜の銅板と合成樹脂に埋めこんだ5㎜φの銅棒の垂直面で，アノードは白金線である。薬品は$NiCl_2$，$NiSO_4$，$CoCl_2$，$CoSO_4$，$FeCl_2$，$FeSO_4$である。電源は0－10Aの直流定電流装置と0－55Vの直流定電圧装置である。

結果　鉄族金属の樹枝状晶は浴電圧（電流密度），濃度，液温，pH，液の対流の影響を受けることを先に報告したが，Ni－Fe合金樹枝状晶も同様な条件から析出する。浴電圧の影響について述べると3M$NiCl_2$，3M$FeCl_2$（1：1）混合溶液，105℃（b.p.）から5Vではほとんど Ni－Fe合金樹枝状晶は析出しないが，10Vになると析出成長しはじめ，浴電圧が高くなるにつれてその直径は細くなり，30Vでは10～20μのものが密になり網状に成長した。液温の影響について述べると10Vからは低温（20～80℃）では電解粉状の析出物が得られたが，沸点近くでは樹枝状晶が析出成長した。

また低温（20～40℃）では単独には析出しなかつたNiがNi－Fe 合金樹枝状晶の場合には析出した。電解液の対流の影響は塩化物溶液よりも硫酸塩溶液の方が顕著であつたが，それら3M電解液の水に対する相対粘度（90℃）を調べたら硫酸塩溶液の方がより大きいことがわかつた〔$NiCl_2$(2.23)，$NiSO_4$(5.50)，$CoCl_2$(2.16)，$CoSO_4$(3.63)，$FeCl_2$(2.20)，$FeSO_4$(4.08)〕。合金樹枝状晶のX線回折の結果によるとNiはf.c.c.，Feはb.c.c. でそれらはマクロには固溶態を作つていないことが認められた。

文　献

(1) S.Tajima，M.Ogata，Electrochim. Acta. **13**，1845(1968)
(2) 田島栄，尾形幹夫，電化，**37**，179（1969）
(3) 尾形幹夫，田島栄，電化，**37**，724（1969）
(4) 尾形幹夫，川口博富，田島栄，電化，**38**，55（1970）

B212　ニッケル－亜鉛，ニッケル－鉄の同時析出

㈱豊田中央研究所　知久 健夫，二宮　清，難波　吉生

目的　ニッケルメッキ浴に添加した微量金属イオンがニッケルの電着時にどの程度共析するかについて，昨年度の本会で放射性同位元素で標識したCu，Fe，Zn イオンをニッケルメッキ液に添加して検討した結果を報告した。

今回は放射性同位元素で標識したFe，Zn イオンを希薄な硫酸ニッケル水溶液に既知量添加したNi-Fe，Ni-Zn系電解液中で電析を行い，これら金属イオンの析出におよぼす相互作用を検討したので報告する。

方法　容量１００ccのメッキ槽を用意し，２枚の陽極白金板（20×20×0.5㎜）を両端に配置し，中央に配した陰極白金板上に金属を析出させるようにした。

電解条件としては，電着時間（１０min），メッキ浴のpH(Zn-Ni 3.0，Fe-Ni 2.3)，電解温度（50℃）を一定とし，電流密度0.1～0.3 A/dm^{2}で電解して電着層に析出したZn，Fe の量をミンチレーションカウンターにより定量するとともにNi に対しては重量法および原子吸光々度法により定量を行つた。

浴の調整は，M/10，M/100 など一定濃度のNi，Zn，Fe 塩の水溶液をそれぞれ準備しておき，例えば100%(Ni)，90%(Ni)+10%(Zn)，75%(Ni)+25%(Zn)‥‥のM/10，M/100混合電解液を作つた。

結果　図１は，M/10 Ni-Zn系電解液で電流密度0.3A/dm^{2}電解したときに析出したZnおよびNiの析出量を示している。析出金属のみに注目するとZn 塩水溶液にNi イオン量が増加するに従い全析量は減少する。

ZnとNi の等重量析出する液組成は全金属イオン濃度がM/1000のときは１：１で，濃くなるに従いNi イオン濃度の濃い方向に移行し，M/2ではZn^{2+}/Ni^{2+}≒１０：９０となる。

図２はM/10 Ni-Fe系電解液の場合である。FeよりもNi の析出量が多く，その傾向はZn-Ni 系電解液の場合と同じ傾向にある。FeとNi の等重量析出する液組成は$^{M}/_{10}$のときFe^{2+}/Ni^{2+}≒７５：２５である。

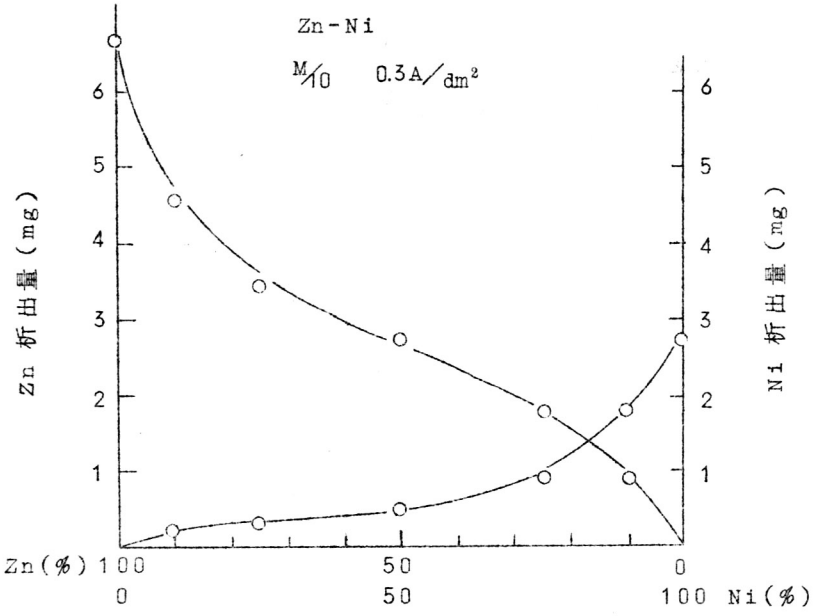

Zn-Ni
M/10 0.3A/dm²
Zn 析出量(mg)
Ni 析出量(mg)
Zn(%) 100 50 0
0 50 100 Ni(%)

図 1

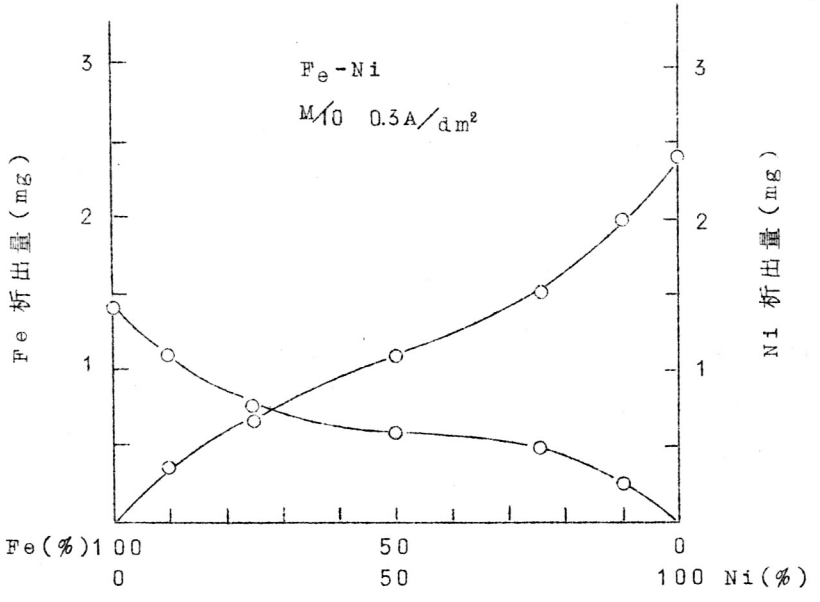

Fe-Ni
M/10 0.3A/dm²
Fe 析出量(mg)
Ni 析出量(mg)
Fe(%) 100 50 0
0 50 100 Ni(%)

図 2

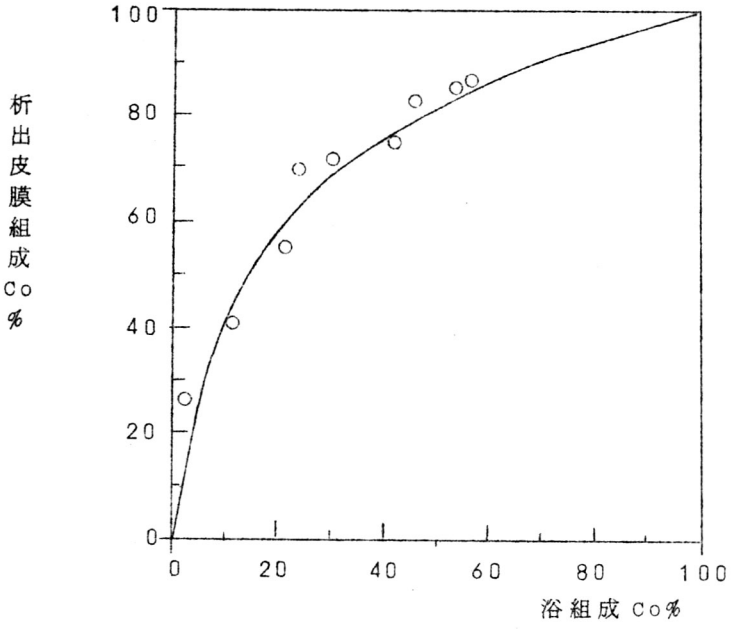
B213　コバルト－ニッケル系合金電着（第一報）
コバルト－ニッケル皮膜の組成

日本コロムビア㈱　山梨　透，伊藤　文夫，楠瀬　友也

目的　磁気記録媒体として従来より酸化鉄磁性粉が使われて来たが，近年高密度化の気運に伴い二酸化クロム，合金粉末等が研究開発されつゝあり，更に将来の磁気々録媒体　として金属薄膜が研究されている。本研究はCo-Ni合金電着に関するもので，Co 組成の変化及び電解条件として温度とpHの変化に対する磁気特性の変化を主として結晶構造の立場より究明したものである。

方法　試料の作製は電着法による。陰極としてはバフ研磨リン青銅板を用い電着面積が50㎠になるようにプラスチックの枠をつけた。電解浴はNi^{++} + Co^{++}　30g/l，H_3BO_3　10g/l とし金属塩は全て塩化物として添加した。

結果　電着膜中のCo組成は電解浴中のCo^{++}組成とは一致せずCo^{++}組成以上に析出する。電着膜中のCo 組成と共にHc，Br/Bmも変りCo 70～85%に於て最大のHcをとりBr/Bmは極小値をとる。この領域はfcc構造とhcp構造の遷移領域と考えられている。X線的にみてfcc特有の回折線とhcp特有の回折線の出没からCo 70～85%附近はfcc構造とhcp構造と混在した状態ではないかと予想される。又この組成ではfcc（111）面が試料面にほゞ平行に配向している事が極点図より確められている。更にCo　40%附近ではfcc（110）面が試料面に平行になつている事も確められており，これらの配向が磁気特性に大きな影響を与えていると思われる。電解条件としてpH と温度を変化させて作製した試料は電着膜中の組成が変化してしまうため，特性の変化の原因を判断する事が困難である。このためNi^{++}/Co^{++}を適当に変化させる事により析出Co 組成をほぼ一定として実験を行つた。その結果高温，高pHに於てHc の大きい膜が得られる事がわかつた。内部応力をX線的に測定した結果，内部応力とHc とは特に関連性がなく，内部応力は高Hc の原因とはなつていない。



浴組成と析出皮膜組成の関係

図　1.

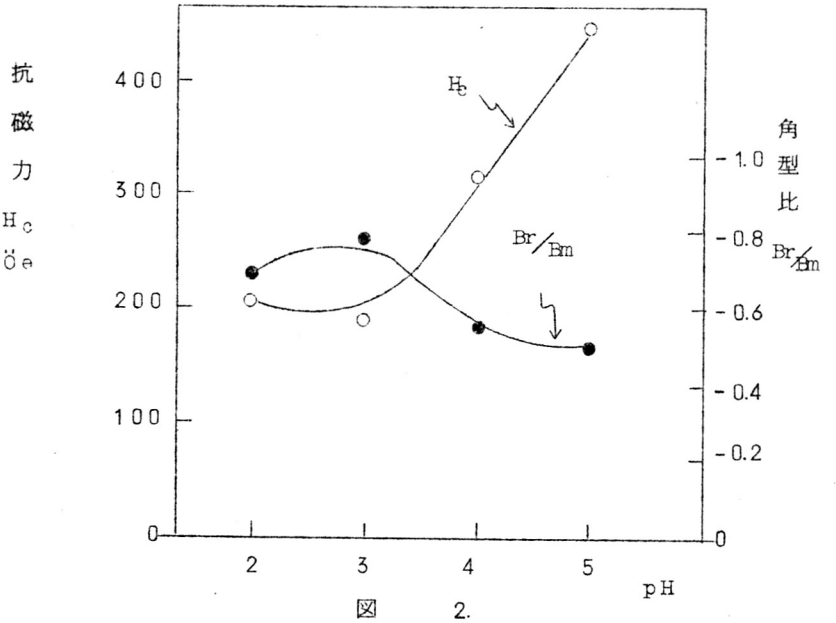


図　2.

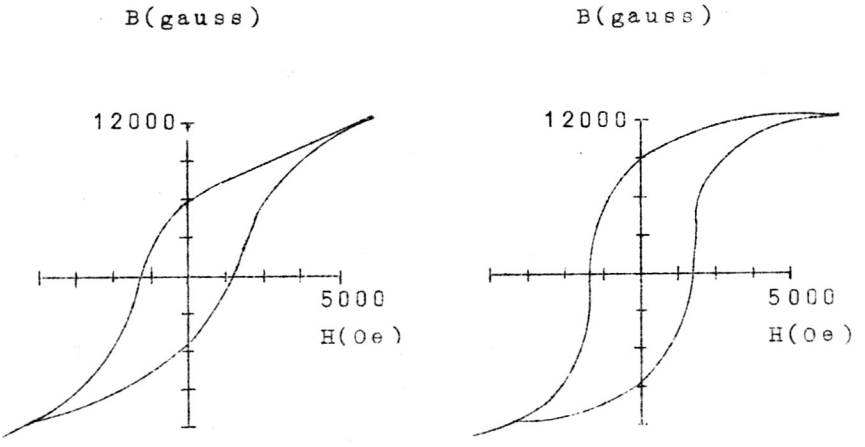
B214　コバルト－ニッケル系合金電着（第2報）素地の影響について

日本コロムビア㈱　山梨　透，伊藤　文夫，楠瀬　友也

目的　Co-Ni系電着薄膜の磁気特性はメッキ浴の種類や温度，pH，電流密度等メッキ条件により左右されるが，メッキ素地の種類および前処理によつてもその磁化曲線に顕著な違いの現われることを認めた。そこでこれら電着膜の構造をX線回折等により調べ素地の影響について検討した。

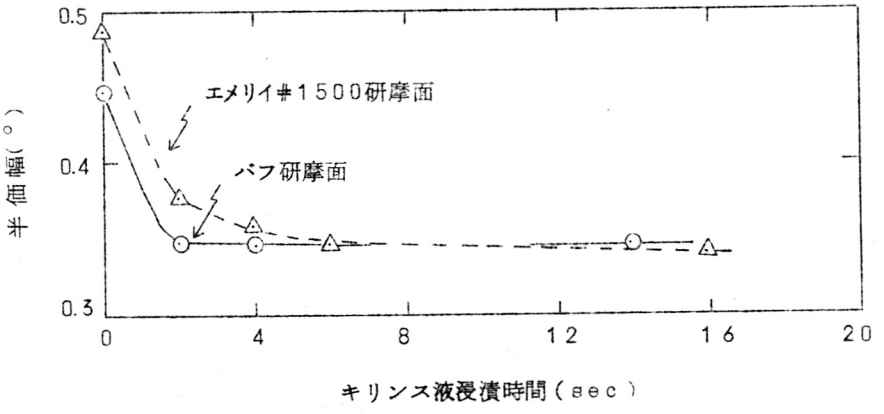
方法　Co-Ni合金メッキ浴は$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 60～70g/l，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 50～60g/l，H_3BO_3 10g/l 含むものとし，またCo-Ni-P合金メッキ浴中に添加するリン酸形は分極曲線等の比較からH_3PO_2を選び，$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 81 g/l，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 81 g/l，NH_4Cl 40 g/l，H_3PO_2 17 g/l を含む浴をメッキ浴とした。メッキ素地として主としてリン青銅板を用い，表面をバフ研磨した場合およびキリンス液にて表面を腐食した場合について2μ以下の合金電着を行い比較試料とした。

結果　図1(1)はバフ研磨素地にメッキしたCo-Ni-P膜の磁化曲線，(2)はキリンス液にて表面を腐食後更に3% NaCN溶液に数10秒浸漬した素地にメッキしたCo－Ni－P膜の磁化曲線を示す。抗磁力にはほとんど変化がないが角型比には顕著な差が認められ後者の方が高い。これら電着膜のX線回折図形は前者ではCo hcp（002）面からの回折強度が著しく強くCo hcp（110）面からの回折強度は極めて弱いが，後者ではCo hcp（002）面からの回折強度が弱まり，Co hcp（110）面からの回折強度が増し半価幅にも減少が認められた。このような回折強度の変化はCo-Ni膜の場合更に顕著であることが判つたが磁気特性はCo-Ni-P膜の場合と異なり，キリンス液にて腐食した素地を用いた場合には角型比，抗磁力共に減少することが認められた。このようなX線的構造の変化は，図2.のキリンス液浸漬時間とリン青銅素地回折線の半価幅の関係に見られるようにキリンス液腐食により素地の表面層が溶解除去され配向した結晶面が現われることにより，いわゆるエピタキシーの効果が生じたものと考えられる。また電着パーマロイ等で指摘されているように，一定方向に研磨キズのある素地を用いた場合にはキズの方向に磁気異方性が生ずることが認められ，この傾向は電着膜が薄い場合に顕著であることが判つた。



(1) (2)

図 1.



リン青銅素地(111)面よりの回折線の半価幅の変化

図 2.

B215　アンモニア錯塩からの銅－ニッケル合金の電解析出について

京都大学工学部　　倉知　三夫，隅山　望洋

目的　銅とニッケルとは平衡状態において全率固溶体を形成する。固溶合金の電解析出の可能性を検討するため，アンモニア錯塩溶液を用い，銅とニッケルとが同時析出する際の陰極電位と電着物の組成および結晶構造とが如何なる関係になるかをしらべることとした。

方法　銅およびニッケルの硫酸塩，塩化物ならびに炭酸塩を，それぞれアンモニア水に溶解し，表1に示す電解浴を調製し，これらの浴を用いて，陰極電流密度－電位曲線（Ｉ－Ｅ曲線）の測定ならびに定電流密度電解を行ない電着物の組成ならびに結晶構造をしらべた。

(A)浴：硫酸塩＋アンモニア水；Ni^{++} 32 g/ℓ，Cu^{++} 8 g/ℓ，$(NH_4)_2SO_4$ 20 g/ℓ，NH_4OH 50.4 g/ℓ

(B)浴：硫酸塩＋アンモニア水＋EDTA；Ni^{++} 32 g/ℓ，Cu^{++} 8 g/ℓ，$(NH_4)_2SO_4$ 20 g/ℓ，EDTA 100 g/ℓ

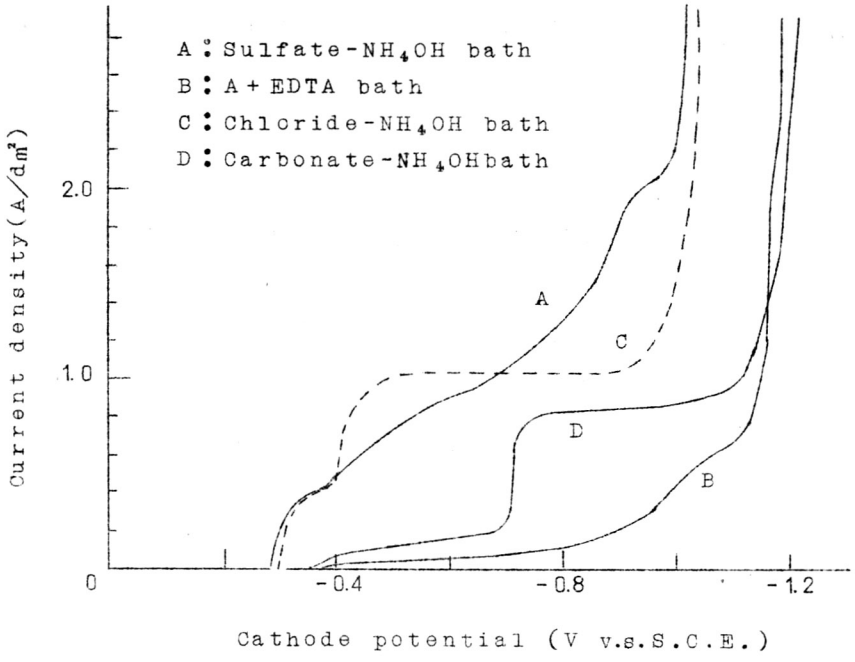
(C)浴：塩化物＋アンモニア水；Ni^{++} 32 g/ℓ，Cu^{++} 8 g/ℓ，NH_4OH 50.4 g/ℓ

(D)浴：炭酸塩＋アンモニア水＋EDTA；Ni^{++} 32 g/ℓ，Cu^{++} 8 g/ℓ，NH_4OH 151.2 g/ℓ，EDTA 40 g/ℓ

Ｉ－Ｅ曲線の測定には北斗電工㈱製のポテンショスタットＰＳ－1000型および設定電位自動加減装置を用い，陰極電位を約8.3mV/minの速度で陰極荷電せしめ，これを横河製作所製3072型Ｘ－Ｙレコーダで Ｉ－Ｅ曲線を測定した。陰極には厚さ0.2 mmの10 mm^2 の圧延銅板を用いた。

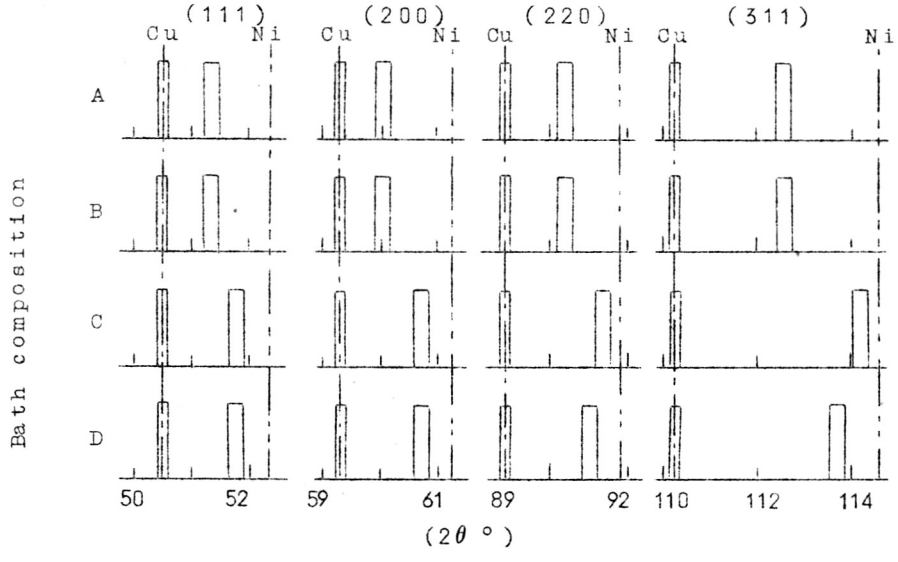
結果　表1の電解浴を用いて測定したＩ－Ｅ曲線を図1に示す。Ａ浴およびＢ浴のＩ－Ｅ曲線には明瞭な $Cu^{++} \rightarrow Cu^0$ の放電に対応する限界電流密度は現われない。Ｂ浴では銅の限界電流密度は極めて低くなり，かつ析出電位はＡ浴に比して卑な方向に移行する。Ｃ浴およびＤ浴では，いずれも $Cu^{++} \rightarrow Cu^0$ の限界電流密度が明瞭にあらわれ，Ｃ浴よりＤ浴の方が電位が卑に移行する。

これらのＩ－Ｅ曲線が得られた浴をそれぞれ用いて3A/dm^2 の定電流密度で20分間電解を行ない，電着物の相構造をしらべた結果を図2に示す。Ｉ－Ｅ曲線において銅の限界電流密度が不明瞭なＡおよびＢ浴からの電着物のＮｉの回折線は低角度に偏位し，ＮｉにＣｕがある程度固溶していることを示す。一方限界電流密度が明瞭なＣおよびＤ浴からの電着物のＮｉの回折線の偏位は小さく固溶度の小さいことを示す。これらの関係についてＣｕ－Ｎｉ固溶合金の電解析出の可能性について考察する。



Relation between the bath composition and theI-E curve.

図 1.



Relation between the bath composition and the X-ray diffraction pattern of the deposit.

図 2.

B216　重水素を用いるアルミニウムアノード酸化機構の研究

東京都立大学工学部　馬場　宣良，今泉　栄

目的　前報[1]ではアルミニウムアノード酸化の初期現象に及ぼすカチオンおよび重水素イオンの影響について研究したが，本報では引続き重水素イオンを用いて硫酸浴中のアルミニウムアノード酸化の際の回復現象，[2]皮膜溶解速度[3]および皮膜の構造変化をしらべ，アノード酸化過程における水素イオンの役割りを明らかにすることを目的とした。

実験方法　炭酸ガス雰囲気で液表面を覆つた深い電解槽の中に$D_2SO_4 + D_2O$および$H_2SO_4 + H_2O$の電解液を入れる。

この二つの電解槽中にアルミニウムアノードを入れ，二つを同時に定電流又は定電位条件でアノード酸化し，その際の回復現象および電解後電流を切断して放置した後の重量変化を追跡した。また同一条件で化成した薄い酸化皮膜の構造を電子顕微鏡的に解析した。

結果　図1に示すように重水素系浴中で定電圧化成中に化成電圧を10.5Vから急激に8.0Vに低下させると，同じ変化を軽水中で行つた場合より明らかに回復時間は長い。この時間が皮膜底部のバリヤー層の溶解に要する時間だとすれば重水系中の溶解速度は軽水系中よりも遅いことを意味する。更にこのことを確かめるために重水および軽水系中でアノード酸化したアルミニウム試料をそのまゝ化成浴中に放置，又は化成浴を変えて放置して重量減を調べたところ図2のようになつた。この事から皮膜の溶解は主に溶液中の水素イオン（または重水素イオン）により影響されることがわかつた。皮膜の電子顕微鏡的観察では重水素系の皮膜の方が軽水系の皮膜より孔が小さいことがわかつた。

文　献

(1) N. Baba ; Denki Kagaku **38**, No.4 (1970)

(2) C.E. Michelson; J. Electrochem. Soc., **115**, 213 (1968)

(3) 永山政一・田村和利；電気化学　**36**, 34(1968)

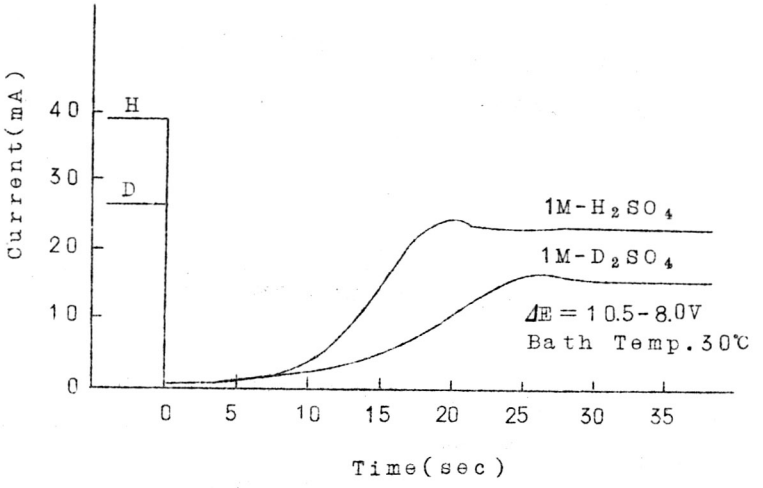


図1. Recovery 効果の比較

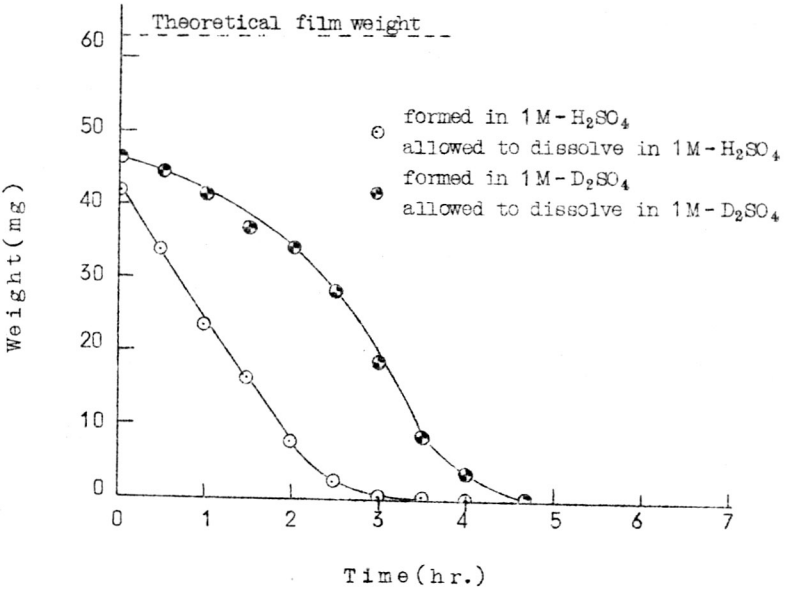


図2. 皮膜溶解速度の比較

B217　しゆう酸添加硫酸溶液中における多孔質Alアノード酸化皮膜の溶解挙動

北海道大学工学部　田村　和利，高橋　英明，山田　傑，永山　政一

目的　従来の研究において，硫酸，しゆう酸溶液中におけるAlの多孔性アノード酸化皮膜の構造および溶解挙動を調べた。その結果，皮膜化成時において細孔の底部からの激しい皮膜溶解と孔の壁からの皮膜の化学溶解が同時に進行するが，その両者の速度を分離決定できた。今回は電解液としてしゆう酸を少量添加した硫酸溶液を用い，生成皮膜の溶解挙動およびその微細構造を調べ，硫酸，しゆう酸溶液単独で用いた場合と比較検討した。

方法　試料は99.99%Al板（前処理電解研磨）。化成液は，i）しゆう酸2%添加した10%硫酸溶液（添加溶液とよぶ），ii）10%硫酸溶液，iii）2%しゆう酸溶液。液温27°C，電流密度9.4mA/cm²に固定して皮膜化成を行つた。電解時および電流しや断後の溶出Alイオン量（W_d）の時間（t）変化をオキシン抽出法で定量した。皮膜の微細構造を電子顕微鏡で観察した。

結果　①図1に3種の溶液中における電解時のW_d～t関係を示した。W_dは硫酸溶液＞添加溶液＞しゆう酸溶液の順となつている。直線W_Tは通過電気量からFaraday則を基にして求めた全酸化Al量の時間変化を示したものである。ある時点においてW_TよりW_dを引くとその時点における皮膜中に蓄積されているAl量（W_o）が判る。添加溶液を用いると硫酸溶液の場合よりW_oは大きくなり皮膜化成効率が良くなる。②電解時におけるW_dは皮膜の孔の壁からの溶出Al量と底部からの溶出Al量との和である。アノード皮膜化成を止めると孔の底部からの激しい溶出は止まる。その後は孔の壁からの皮膜の自然溶解のみが進行する。短時間皮膜化成を行い，電流をしや断した後，試料をその溶液中で自然溶解させ，電子顕微鏡により孔の径と溶解時間（t_w）との関係を求めた（図2）。いずれの溶液を用いた場合も孔の径は時間に対し直線的に拡大している。この直線の傾きは孔の壁からの皮膜溶解速度（V_s）を意味する。添加溶液を用いた場合にはV_sは最も小さい。V_sが小さいことは長時間皮膜化成を行つても多孔性度（皮膜中の孔の割合）の増加が少く厚い皮膜を化成しうる重要な原因となる。③ある時間アノード化成してえた皮膜（蓄積Al量W_o）を自然溶解させ，W_oが全部溶出した

さいの皮膜溶解率（D.R.）を1として，D.R.の時間変化を調べた（図3）。皮膜化成液は曲線(1)が硫酸溶液，曲線(2)は添加溶液だが，皮膜の自然溶解は両者共添加溶液中で行つた。D.R.が1に達するには曲線(2)の方が長時間を要している。

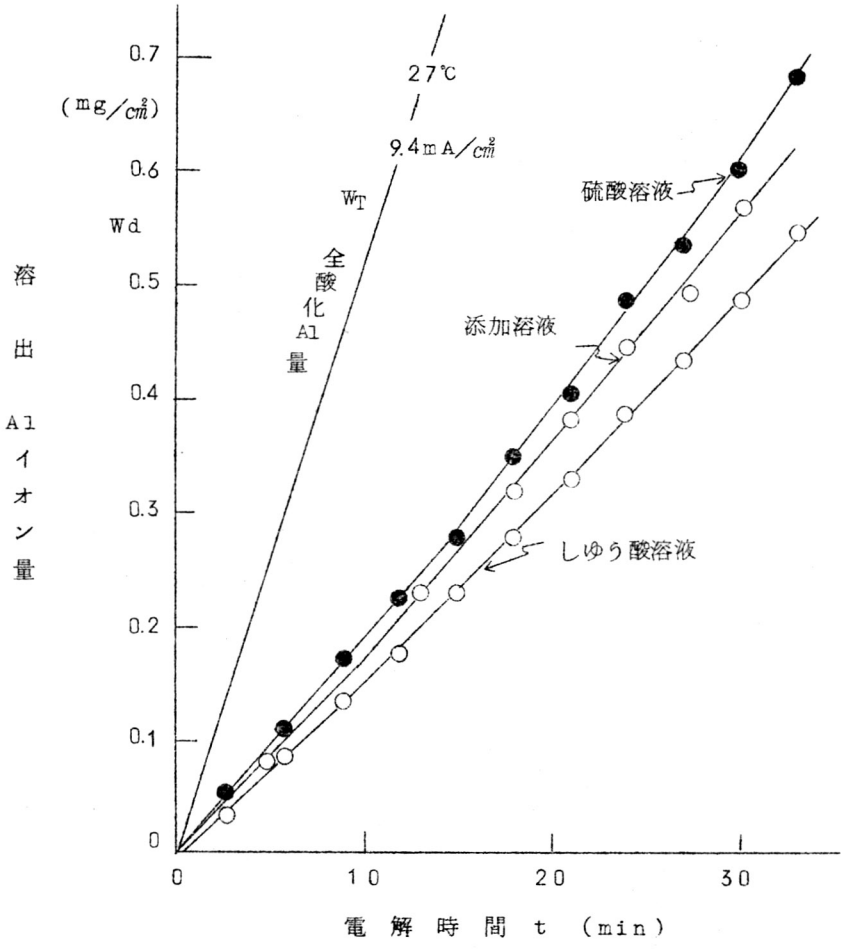


図 1.

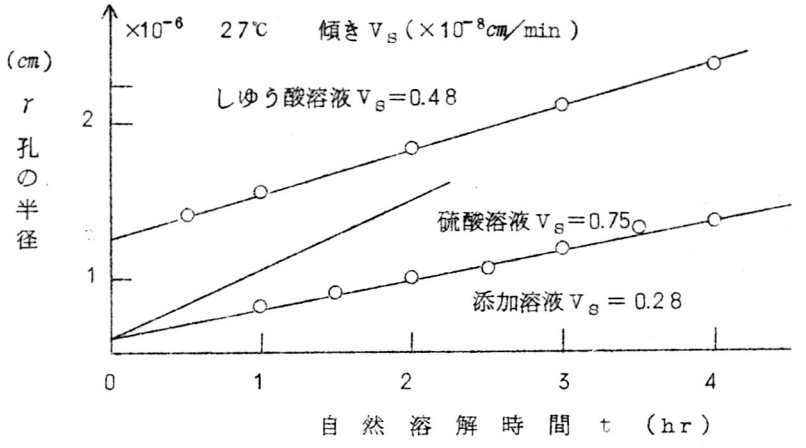

×10⁻⁶ 27℃ 傾き Vs (×10⁻⁸cm/min)
(cm)
r
孔の半径
しゆう酸溶液 Vs=0.48
硫酸溶液 Vs=0.75
添加溶液 Vs = 0.28
2
1
0
1
2
3
4
自然溶解時間 t (hr)

図 2.

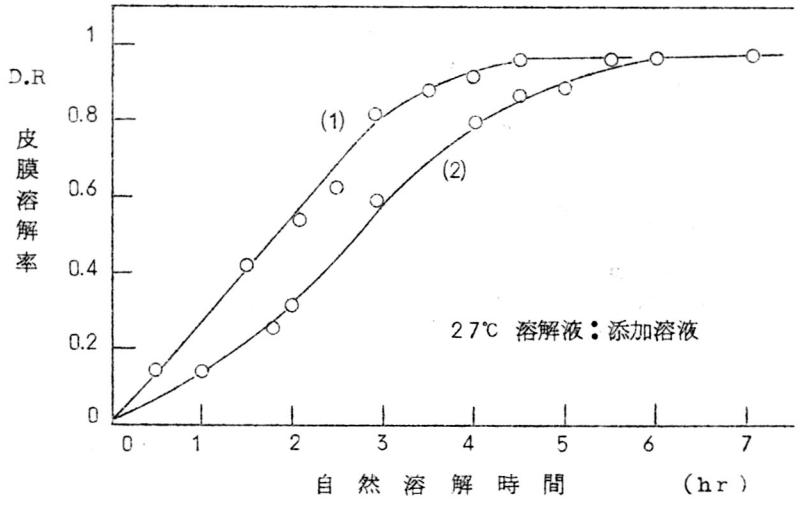

D.R
皮膜溶解率
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
(1)
(2)
27℃ 溶解液：添加溶液
0
1
2
3
4
5
6
7
自然溶解時間 (hr)

図 3.

B218　アルミニウムのアノード酸化の初期における多孔性皮膜の生成過程

北海道大学工学部　　永山　政一，田村　和利，高橋　英明

目的　前報[1]において，酸性から中性に渡る種々のシユウ酸，シユウ酸アンモニウム混合溶液中におけるAl のアノード酸化皮膜の生成挙動に対する溶液のpH の影響を報告したが，今回はとくにbarrier 層に孔が発生し多孔性皮膜へと変化していく過渡期における皮膜の成長過程について報告する。合せて多孔性皮膜のbarrier 層の厚さを推定する新しい方法を提出する。

方法　試料は電解研磨した99.99% Al板（2cm²）。化成溶液はシユウ酸溶液（pH＝1.7）シユウ酸＋シユウ酸アンモニウム溶液（pH＝2.6），シユウ酸アンモニウム溶液（pH＝6.4）。一定のアノード電位を与え，電流の経時変化をオシログラフで測定し，皮膜表面の変化を電子顕微鏡によつて観察した。また化成時における溶出Al量をオキシン塩抽出法によつて比色定量した。

結果　電流はどの溶液においても初期には同一速度で急激に減少する（a領域）が，その減少速度は除々に遅くなり（b領域）極少値を経て上昇し始め（c領域）定常値に達する（d領域）。定常電流値および定常値に達する時間などは各々異るが，極少値を経て定常値に達するという特性はどの溶液においても現われ，皮膜の成長過程は電流－時間曲線に対応して類似の経過を辿る。すなわちa，b領域ではbarrier 層が成長し孔の発生は見られないが，c領域では無数の小孔が生じ多孔性層が成長し始め，d領域に達するとセル構造が完成する。barrier 層が成長しているa，b領域においても皮膜の溶出は起つており（図1），この極く初期における溶出速度が溶液のpH によらず一定であることは興味深い。この溶出Al 量を酸化Al 量から引くと皮膜中に蓄積したAl 量が得られ，この蓄積Al 量は，a，b領域ではほとんど増加しないが，c領域になると多孔性層が成長し始めるために急激に増加する（図2）。b領域の終点における蓄積Al 量から皮膜密度（＝3.5）を仮定すると多孔性皮膜のbarrier 層の厚さを推定できる。それによつて求められた値は，pH 1.7，2.6，6.4の溶液についてそれぞれ7.9，9.3，10.2 A°/V（30V，40℃）で中性溶液中で化成された皮膜程barrier 層の厚さは大きな値を示すことが判る。

(1) 本会才36回大会学術講演会要旨集

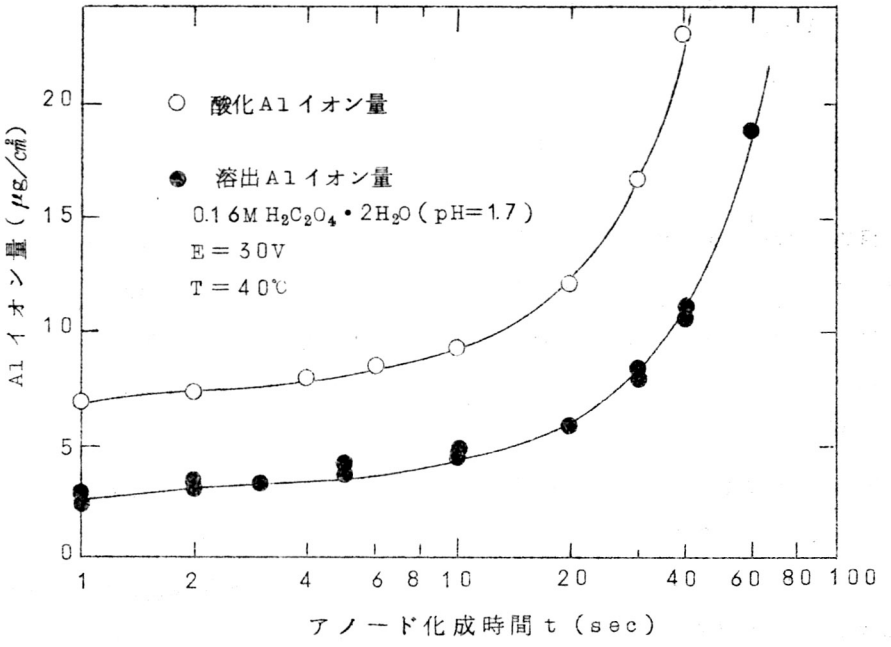


図 1.

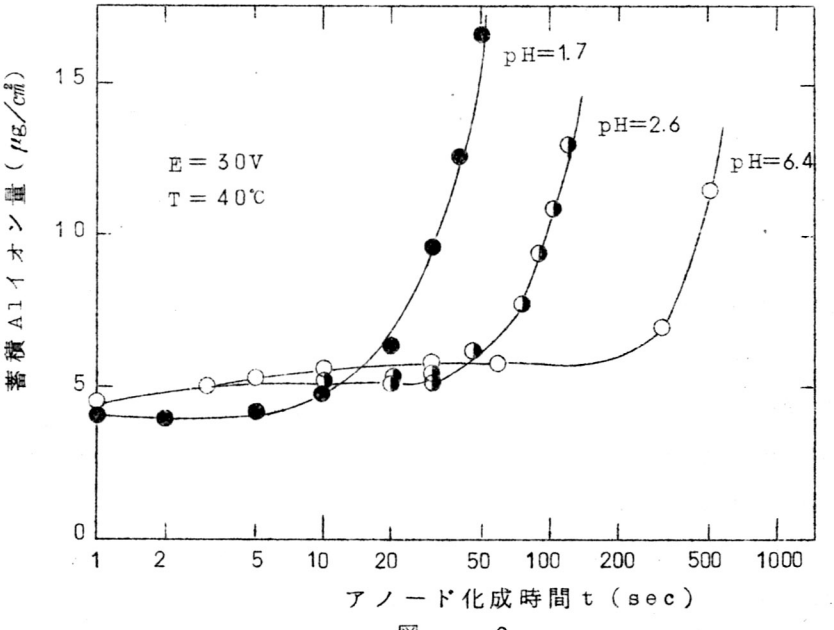


図 2.

B219　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　電着塗料用樹脂であるカルボン酸樹脂の電析は，樹脂分散液のpH，中和アミンの種類，樹脂の経時的変質，などの因子に影響を受ける。[1] 本報告は，カルボン酸樹脂の構造との関連を主体として電析現象を検討したものである。

方法　経時的変質により酸価の異なつたカルボン酸樹脂をアミンで中和し，水で希釈して樹脂濃度５％，pH 7.8に調整した分散液を所定の鉄槽に入れて，鉄槽を陰極とし，鉄槽内中央部に懸垂した鋼板を陽極とし，直流電圧を印加して陽極鋼板に樹脂皮膜を析出させた。このときの通電電気量はガス電量計で測定し，また樹脂の析出量は水洗した後１７７℃，２０分間の焼付けを行なつてから重量法で求めた。

結果　電圧を印加した直後，両極間にはきわめて大きい電流が流れるが，樹脂の析出に伴ない電流は急激に減少し，以後徐々に小さくなる一般傾向がある。

pH 7.8 に調整した同じ樹脂分散液を，電圧および印加時間を変えて異なつた電気量で通電を行なつた結果，樹脂の析出量は電気量に比例した（図１）。

また中和度を変えて（pH 7.0～8.2）100V，１分間通電した結果，pH 値が大きくなるほど流れた電気量は増大し，樹脂の析出量の変動は少なく，１クーロン当たりの樹脂の析出量は減少した。

酸価の異なる樹脂の分散液（pH 7.8）に１００V，１分間通電したとき，pH 7.8に中和するに要したジイソプロパノールアミン（DIPA）の量に対し，流れる電気量は比例して増加し，樹脂の析出量も増加するが，１クーロン当たりの樹脂の析出量は減少した（図２）。

これらの実験結果をカルボン酸樹脂の構造との関連において検討する。

文献

(1)　伊神，二宮，　電気化学　**37**，　269 (1969)

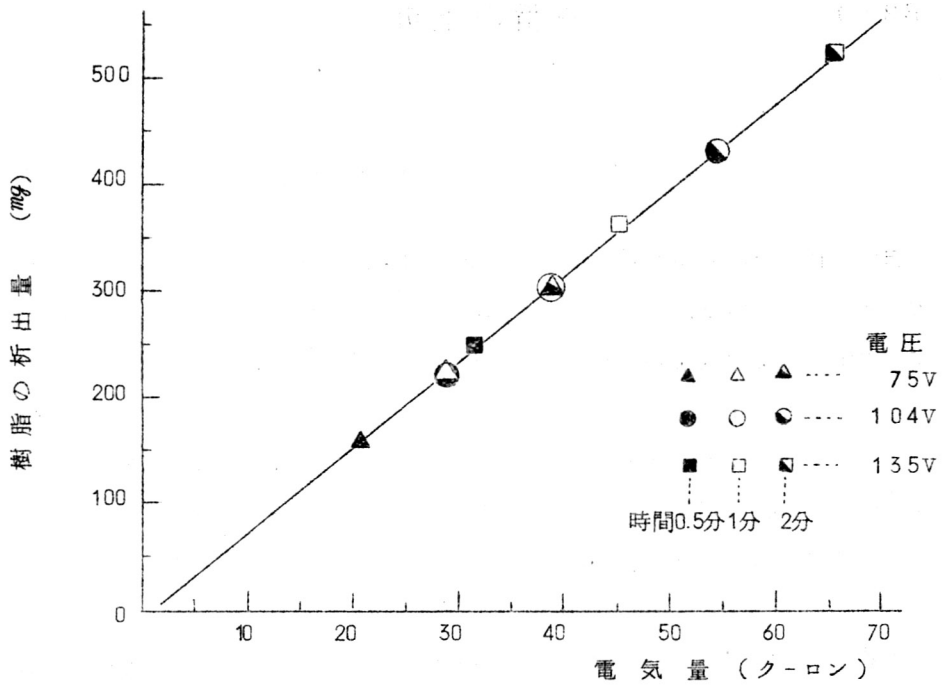

樹脂の析出量 (mg)
500
400
300
200
100
0
10
20
30
40
50
60
70
電気量（クーロン）
電圧
75V
104V
135V
時間0.5分 1分 2分

図 1.

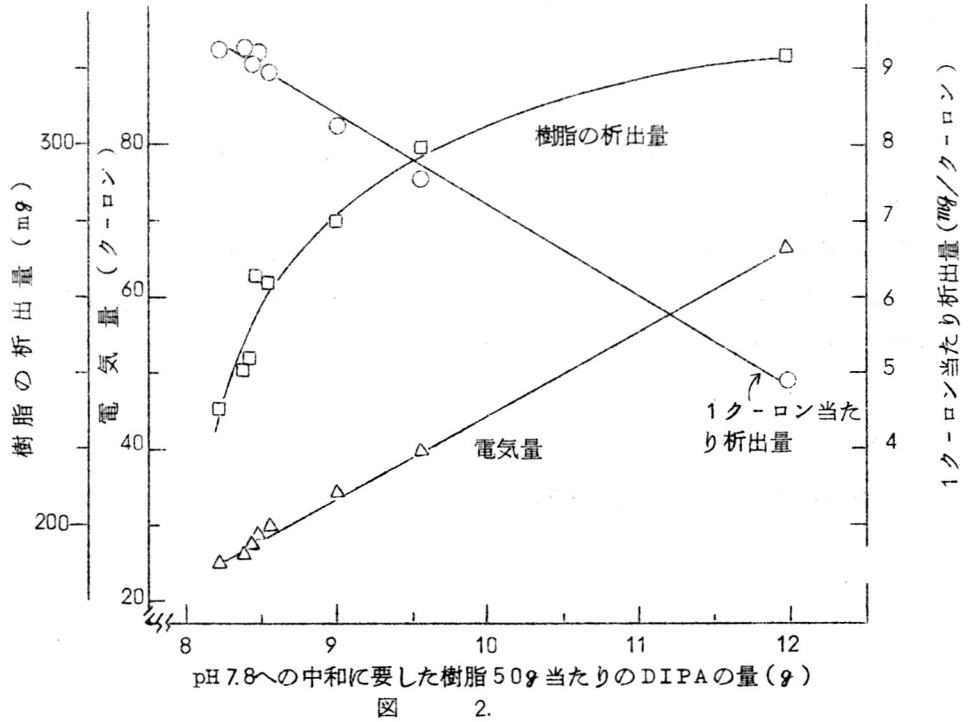

樹脂の析出量（mg）
電気量（クーロン）
1クーロン当たり析出量（mg/クーロン）
300
200
80
60
40
20
9
8
7
6
5
4
樹脂の析出量
電気量
1クーロン当たり析出量
8
9
10
11
12
pH 7.8への中和に要した樹脂50g当たりのDIPAの量（g）

図 2.

B301　超音波作用による水溶液からの金属の析出

海上電機㈱　　白石　武

概要　超音波作用による水溶液中からの電析する金属粉や紙片等に析出する金属について調査した。

目的　蝕媒用金属の小片や粉末を造るのに金属溶液から電析するのに超音波作用を竝用すると良結果が得られることが判つた。既に電析するのに超音波作用を竝用すると能率が良いことは報告ずみである。

たとえば特許才21393号等がそれである。

特にこの研究は超音波作用利用の鉱油の引火点引き下げに応用する蝕媒として特徴がある。

使用した鉱油は変圧器油に使用しているものでエッソ，日石，三菱等であつて引火点は110℃乃至130℃の範囲にある。この油は－3℃乃至－1℃では粘度が高い。

方法　超音波機械は29kC，150Wのものと50kC，50Wのものである。このパワーは入力であつて超音波エネルギーは不詳である。

2ツの周波数の超音波作用は電極に対し竝行の時と直角の場合とがある。実験には直角（多少のズレがある）のものが都合がよい。実験でその都度両者の振動子の音波の輻射面の角度が変つて来ることが多い。この両者の角度の輻射面について結果を測定したが，余り差異がなかつた。

なお溶液はMnを主成分としている。

液温は3℃乃至10℃の範囲で行われた。

この項は図に於いて説明することとする。

結果　一般に他の蝕媒では2℃～5℃の引火点降下があつたのみであつたが，この方法では5℃～10℃程度の降下があつた。この場合鉱油も超音波作用を受けて居り空気が飽和している。

B302　ジメチルスルホキシド浴中でのチタンのアノード酸化

信州大学工学部　　西山東洋雄，丹羽　孝夫，宮川　文雄，小島　林平

(1)　ジメチルスルホキシド浴中でアルミニウムがアノード酸化されることは見出したが，チタンがアノード酸化されるかどうか，さらにアノード酸化するにはどのような電解質が適しているかを明らかにする。また生成した酸化皮膜の性質を調べることを目的とする。

(2)　１００ml のビーカーを電解槽とし，それに５０ml のジメチルスルホキシドを入れ，さらに電解質としておもに有機酸２，４，６g とその酸のアンモニウム塩あるいはナトリウム塩0.02～0.10 g を溶解し，アノード，カソードともにチタン板を用い，定電流法あるいは定電圧法でアノード酸化を行つた。化成面積は２×２cm²で，極板間距離は1.5cm，浴温は２５と４０℃，電流密度は0.125～1.0 A/dm²とした。また，くり返し化成による皮膜の安定性も調べた。次に得られた酸化皮膜をインピーダンス法により等価直列抵抗，静電容量を求めた。測定浴は，硝酸アンモニウム 0.3g/50ml　DMSO で25℃，１０００Hz で測定し，さらに周波数も変化させて測定した。また得られた皮膜のＸ線回折も行い酸化皮膜の結晶構造を解析した。また銀ペーストを用いて $Ti-TiO_2-Ag$ の接合を作り皮膜の電気的特性を調べた。

(3)　ジメチルスルホキシド浴中でチタンに良好なアノード酸化皮膜を生成する電解質は，アルミニウムの場合と大体同じで，サリチル酸，ｐ－ヒドロキシ安息香酸，アジピン酸，酒石酸が良く，安息香酸，フタル酸等はよくなかつた。一般に酸の濃度，電流密度が高い方が化成時の浴電圧上昇ははやく，酸化皮膜の生成は容易であつた。しかし浴温の影響はあまり見られなかつた。くり返し化成実験から形成された酸化皮膜はジメチルスルホキシド浴では非常に安定であつた。一般に化成電圧が高くなるにつれて酸化皮膜抵抗は増加し逆に静電容量は減少した。またＣ.Ｖ値は２０～３０ μF・V/cm²である。また皮膜の周波数の変化に対して静電容量はあまり変化せず，皮膜抵抗は大きく変化した。$Ag-TiO_2-Ti$ 接合の電流－電圧特性で $\log I \propto \sqrt{V}$ となりショトツキー電導を示した。Ｘ線回折の結果 TiO_2 は無定形であり，　また Ti_6O_{11} のような酸素不足の酸化物も確認された。

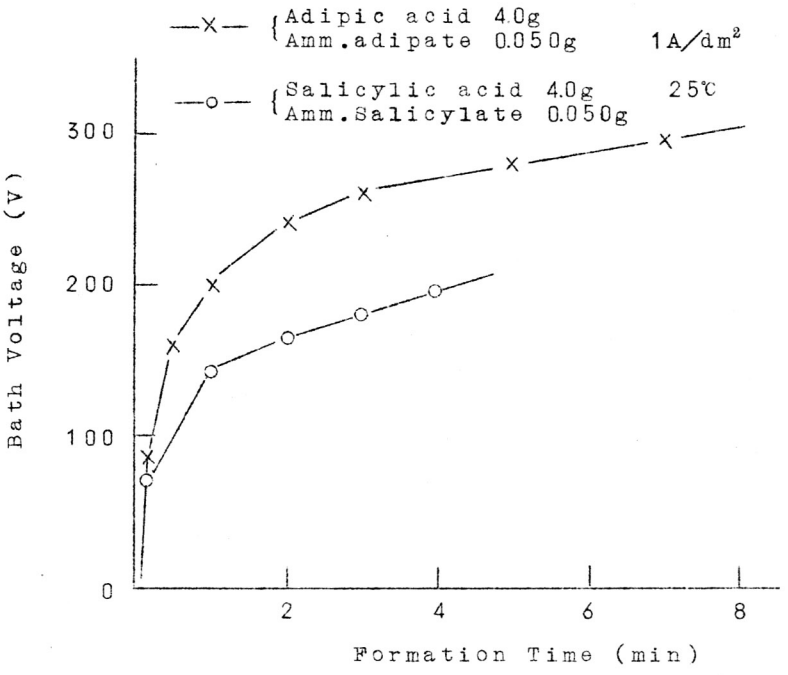

—×— {Adipic acid 4.0g
Amm.adipate 0.050g
1A/dm²
—o— {Salicylic acid 4.0g
Amm.Salicylate 0.050g
25℃
Bath Voltage (V)
300
200
100
0
2
4
6
8
Formation Time (min)

図 1.

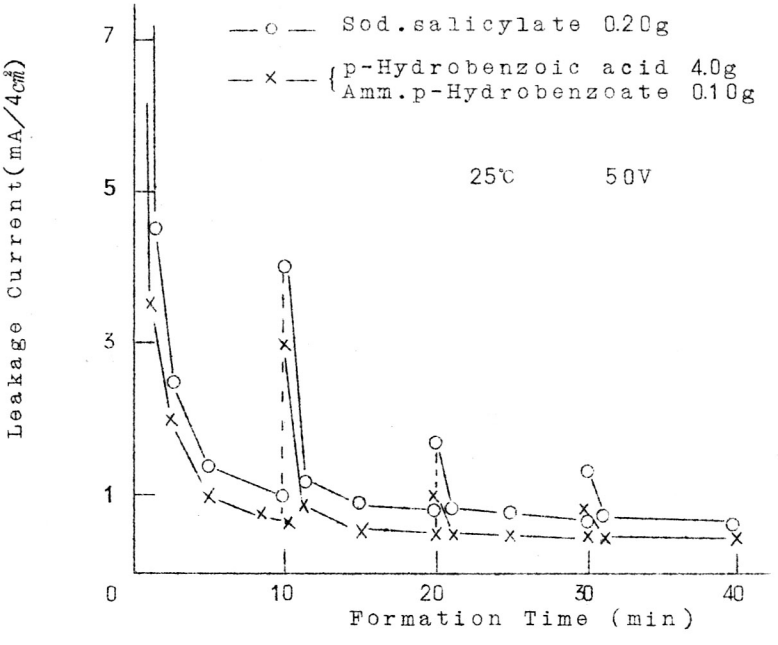

—o— Sod.salicylate 0.20g
—×— {p-Hydrobenzoic acid 4.0g
Amm.p-Hydrobenzoate 0.10g
25℃
50V
Leakage Current (mA/4cm²)
7
5
3
1
0
10
20
30
40
Formation Time (min)

図 2.

B303　ジメチルスルホキシド浴中でのアルミニウムのアノード酸化

信州大学工学部　西山東洋雄，井口　明，小島　林平

(1)　さきにジメチルスルホキシド浴中でアルミニウムがアノード酸化されることを見出したので（日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会，1969年10月15日発表），今回は電解質としておもに脂肪族の有機酸のうちどのようなものが適しているか，さらに生成した酸化皮膜の性質を明らかにし，かつ反応機構を解明することを目的とした。

(2)　100mlのビーカーを電解槽とし，50ml のジメチルスルホキシドを入れ，それにおもに有機酸とその酸のアンモニウム塩を添加し，アノード，カソードともにアルミニウム板を用い，定電流法あるいは定電圧法でアノード酸化を行つた。極板間距離は1.0cmで浴温は25℃と40℃とした。生成した酸化皮膜のバリヤー層の厚さをHunter-Fowle法により測定した。また重量法により皮膜生成率を算出した。さらにインピーダンス法により皮膜の等価並列抵抗および静電容量を測定し，またそれらの周波数依存性を調べた。浴組成の変化や発生するガスを赤外吸収スペクトルやガスクロマトグラフにより分析した。

(3)　電解質としてギ酸，酢酸，プロピオン酸，シユウ酸を用いたときは酸化皮膜が生成せず，ホウ酸，クエン酸，マレイン酸も皮膜生成は悪く，アジピン酸，酒石酸は良好な結果が得られた。定電流化成における浴電圧－化成時間の一例を図1に示した。バリヤー層の厚さは最終化成電圧に影響され，とくに高電流密度のときはその影響が著るしい。また同一化成条件では，アジピン酸より酒石酸を用いた方がバリヤー層は厚くなる。皮膜生成率（C.R値）は一般に理論値よりも大きく皮膜に何か吸着されていると思われる。また電流密度が高くなるにつれてC.R値は小さくなり水溶液化成とは異る点である。また化成時間にも影響され化成時間が短いほどC.R値は大になる。生成した酸化皮膜の静電容量は，同一化成電圧では酒石酸よりアジピン酸の方が大きく，一般に両電解質ともに浴温が高い方が皮膜の静電容量は小さくなり，皮膜抵抗は大きくなる。また周波数変化に対し静電容量は殆んど変化しないが，抵抗値は周波数の増加にしたがつて減小する　アルミニウムがアノード酸化され酸化物になるに必要な酸素はジメチルスルホキシド中の酸素であると思われる。

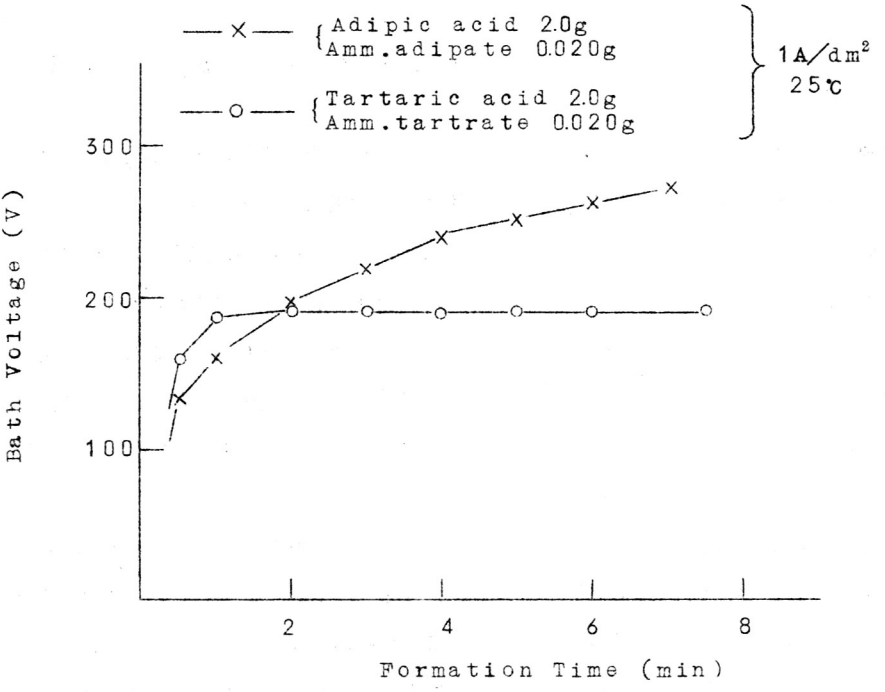

Adipic acid 2.0g
Amm.adipate 0.020g
Tartaric acid 2.0g
Amm.tartrate 0.020g
1A/dm²
25℃
300
200
100
Bath Voltage (V)
2
4
6
8
Formation Time (min)

図 1.

B304　亜鉛の電析における有機添加剤の効果

大阪工業技術試験所　　樋口　俊一，三宅　義造

目的　アルカリ濃度の高いジンケート溶液から亜鉛が析出する際，デンドライトになりやすい。このデンドライトの生長におよぼす有機添加剤の効果について検討した。

方法　有機添加剤の吸着性を調べるために，交流ブリッジを用い，二重層容量の測定を行つた。用いた溶液は0.25 M ZnO＋8 N KOHで，チオ尿素誘導体，アミン，ケトン，アルコール，アルデヒド，ジカルボン酸などの有機物を1 g/l（または1 cc/l）添加した。陰極には球状白金電極（φ＝1.0～1.2 mm），陽極には円筒状の白金金網を用い，25℃で測定を行つた。また，若干の添加剤についてデンドライトの生長におよぼす効果を定電位および定電流法で調べた。

結果　図1に溶液抵抗を除去した後，容量成分と抵抗成分を並列結合と考えた場合の容量成分の電位による変化を示した。無添加の場合，－0.6 Vから容量が増大し，－1.40 V附近で最大になつているが，これは電極表面に生じた酸化被膜の形成にもとづくもので，電位がさらに卑になり，酸化被膜が還元され，金属亜鉛が析出すると容量は低下している。さらに電位が卑になり，水素の発生が始まると容量は増大する。加えた添加剤の中で，チオ尿素類は酸化被膜の生成を抑制することから吸着性が強いことがわかる。またアミン，ケトン，アルコール，アルデヒドなども－0.6～－1.2 Vの電位領域で容量成分の低下がみられた。ジカルボン酸では修酸が最も強い吸着性を示し，炭素数が多くなる程この効果が弱くなることがわかつた。しかし，亜鉛の析出する－1.40 Vよりも卑な電位領域では添加剤の効果ははつきり現われなかつた。これらの添加剤の若干のものについて，定電位および定電流電解におけるデンドライトの生長速度に及ぼす効果を調べたところ，定電位電解では図2のように，添加剤を加えると，生長速度が増大することがわかつた。ところが定電流電解（50 mA/cm², 30 mA/cm²）の場合は，デンドライトの生長は無添加の場合よりも遅くなることがわかつた。

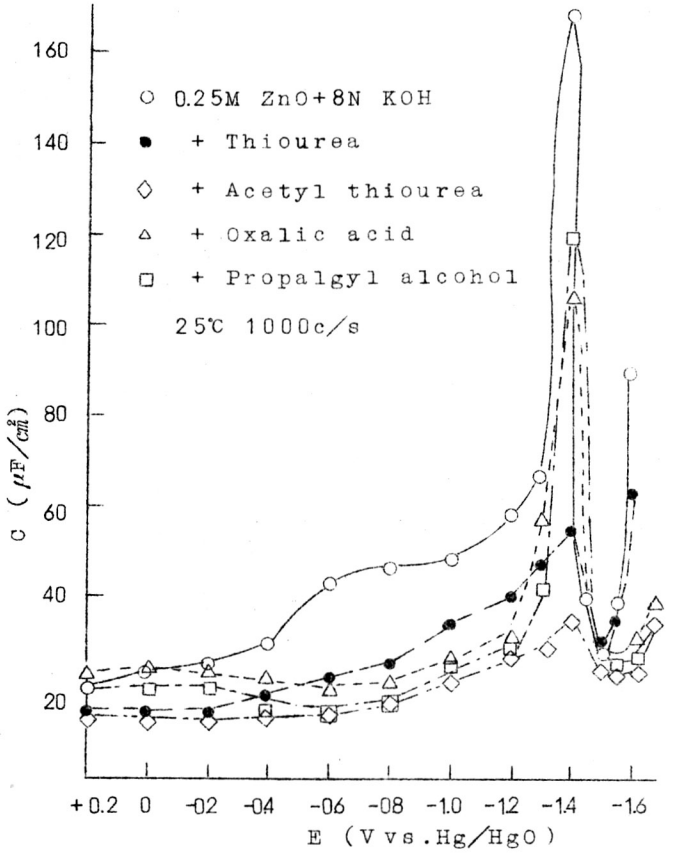

○ 0.25M ZnO+8N KOH
● + Thiourea
◇ + Acetyl thiourea
△ + Oxalic acid
□ + Propalgyl alcohol
25℃ 1000c/s
C (μF/cm²)
160
140
120
100
80
60
40
20
+0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
-1.4
-1.6
E (V vs. Hg/HgO)

図 1.

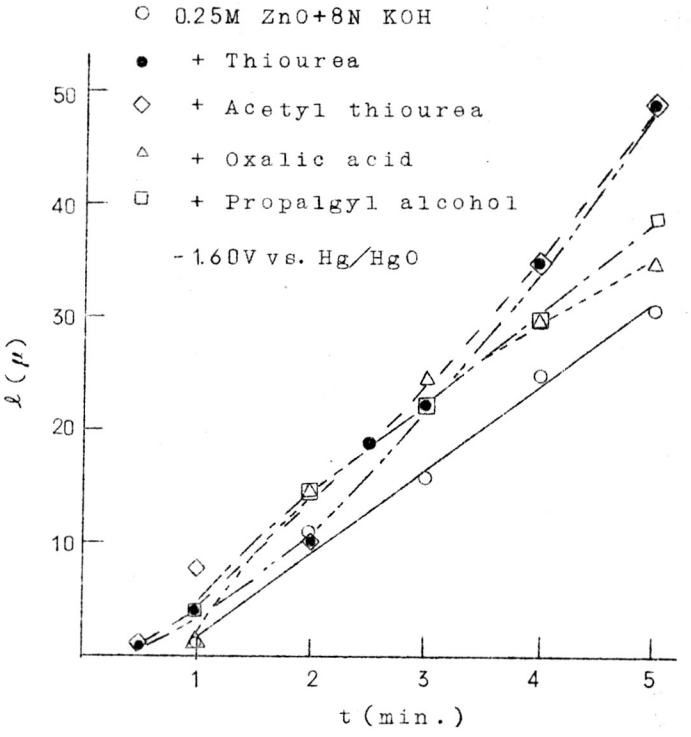

○ 0.25M ZnO+8N KOH
● + Thiourea
◇ + Acetyl thiourea
△ + Oxalic acid
□ + Propalgyl alcohol
-1.60V vs. Hg/HgO
ℓ (μ)
50
40
30
20
10
1
2
3
4
5
t (min.)

図 2.

B305　酸性硫酸銅溶液およびエチレンジアミン銅錯体溶液からの銅電析の機構と電析物の比較

九州工業大学　細川　邦典，乾　忠孝
京都大学工学部　竹原善一郎，吉沢　四郎

目的　酸性硫酸銅溶液からの銅の電析および溶解機構を調べ，エチレンジアミン銅錯体溶液からの銅の電析および溶解機構と比較検討するとともに，電析機構と電析状態との関係を明らかにしようとするものである。

方法　回転円板電極を用いて，電流密度(i)に及ぼす回転速度(ω)の影響を調べた。また，カレントインタラプタを用いて，抵抗過電圧と電荷透過過電圧の分離を行ない，得られた分極曲線から律速段階を考察した。電析状態は電子顕微鏡で観察し，単イオン溶液からの電析と錯イオン溶液からの電析を比較検討した。

結果　酸性硫酸銅溶液中において，各一定電位に保持した場合のｉと$\sqrt{\omega}$との関係を図１に示す。カソード過程においては$\sqrt{\omega}$の増加とともにｉが減少している。過電圧の絶対値を大きくし，１１０ｍV を超えるようにするとωの増加とともにｉは増加するようになる。

カレントインタラプタにより抵抗過電圧を分離し，残りの過電圧と電流密度との関係を図２に示す。カソード分極曲線では，ｉが５ｍA/cm² 以上になると，電荷透過過程が律速段階となり，電流軸に対する傾き（$2.3RT/\alpha_C F$）から$\alpha_C = 0.63$，アノード分極曲線の電流軸に対する傾き（$2.3RT/\alpha_A F$）から$\alpha_A = 1.37$が算出された。

これらの結果から，酸性硫酸銅溶液からの電析は

$$Cu^{2+} \xrightarrow{\mathrm{I}} Cu^{+} \xrightarrow{\mathrm{II}} Cu$$

の２段階で進行し，Ｉの段階が律速であることがわかつた。なお，図１のカソード過程で過電圧の絶対値が小さいとき，$\partial i/\partial \omega < 0$ となるのは，生成したCu^{+}の拡散による電極表面からの逸散がωの増加によつて強められるためであると考えられる。

このように，酸性硫酸銅溶液からの電析では，$Cu^{2+} \rightleftarrows Cu^{+}$ の酸化還元過程が律速で過電圧は小さい。これに対してエチレンジアミン銅錯体溶液からの電析では，前報のように錯体からの直接放電で過電圧が大きい。

電析状態は，１０～２０ｍA/cm² の電流密度範囲で，酸性硫酸銅溶液からの電析物がピラミッド構造を示すのに対して，エチレンジアミン銅錯体溶液からの電析物は著しく平滑であり，

この現象は両者の電極反応と対照することにより説明できる。

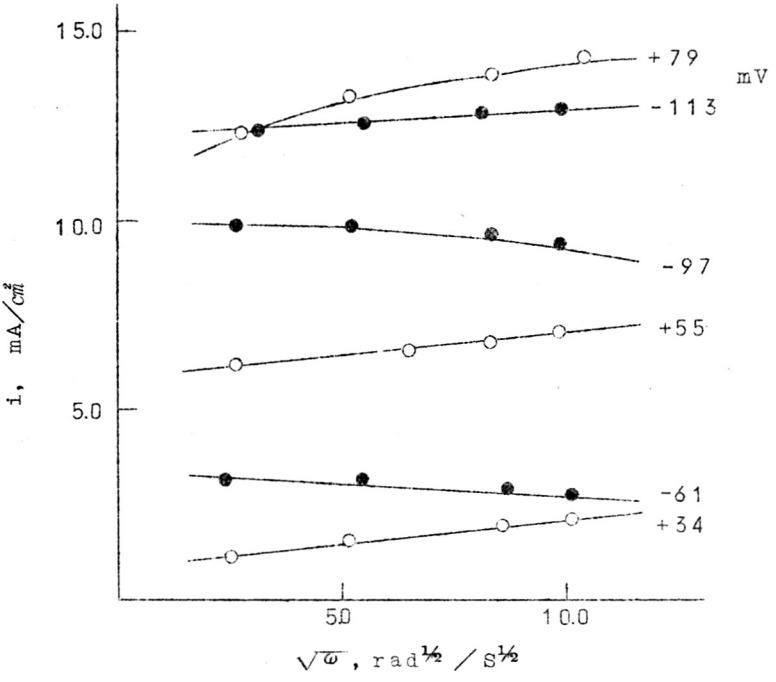


図 1.

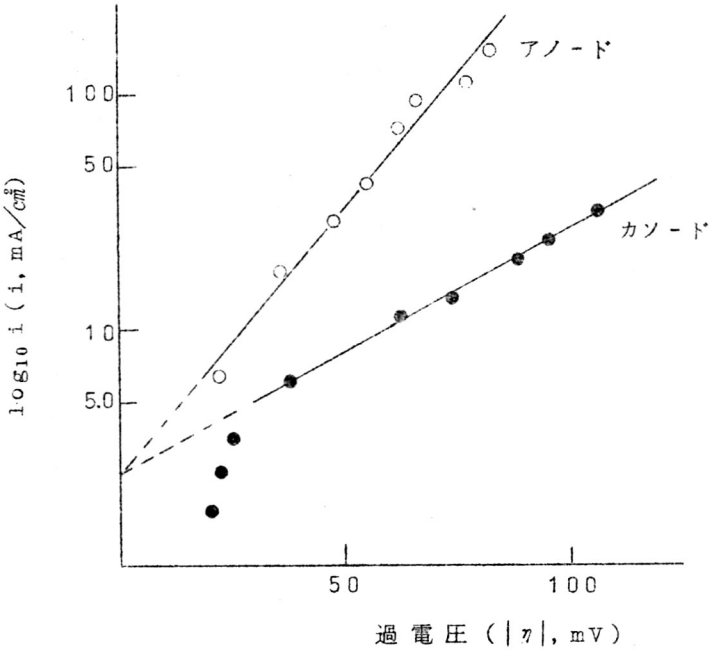


図 2.

B306　エチレンジアミン銅錯体溶液からの銅の電析機構

九州工業大学　細川　邦典，乾　忠孝
京都大学工学部　竹原善一郎，吉沢　四郎

目的　エチレンジアミン銅錯体溶液からの銅の電析機構を調べ，錯体からの電析機構を解明するとともに，電析機構と良好な電析物が得られる電析条件との関係を明らかにしようとするものである。

方法　抵抗過電圧の分離をカレントインタラプタで行なつた。また，錯体溶液からの電析では一般に濃度過電圧が大きいので，この分離を回転円板電極を用いて行ない，電荷透過反応のみに関係する分極曲線を得た。

このようにして得られた電流密度(i)と回転速度(ω)との関係および分極曲線の形から電析機構を推定した。

結果　エチレンジアミン銅錯体溶液では濃度分極が大きく，回転円板電極の回転速度の増加によつて，カソード電流密度の増加するのが観察される。

カレントインタラプタを用いて抵抗過電圧（η_Ω）を測定し，全過電圧からη_Ωを差し引いた残りの過電圧が一定の条件のもとで，$1/i$と$1/\sqrt{\omega}$との関係を求め，それを図1に示す。両者は直線関係にあり，過電圧の値によつて勾配が異なる。これは放電が錯イオンについて一次反応であり，錯化剤の電極面への吸着が電位依存性を持つことを示す。放電イオンが$[Cu(En)_2]^{2+}$であるとすると，その拡散係数は2.5×10^{-6} cm²/sec となる。

図1で，$1/\sqrt{\omega}$を0に外挿することによつて求めた電流密度（i_{max}）と過電圧との関係は電荷透過反応にのみ関係する分極曲線を与えると考えられる。このような観点より求めたi_{max}と電荷透過過電圧（η_a）との関係を図2に示す。

図2からわかる通り，錯体の濃度を変えても平行な直線となりTafelの関係を満足している。図2から見掛けの交換電流密度を求め，この対数値と$[Cu(En)_2]^{2+}$濃度の対数値の関係をプロットすると直線となり，放電イオン$[Cu(En)_2]^{2+}$に関して一次反応であることが確認された。

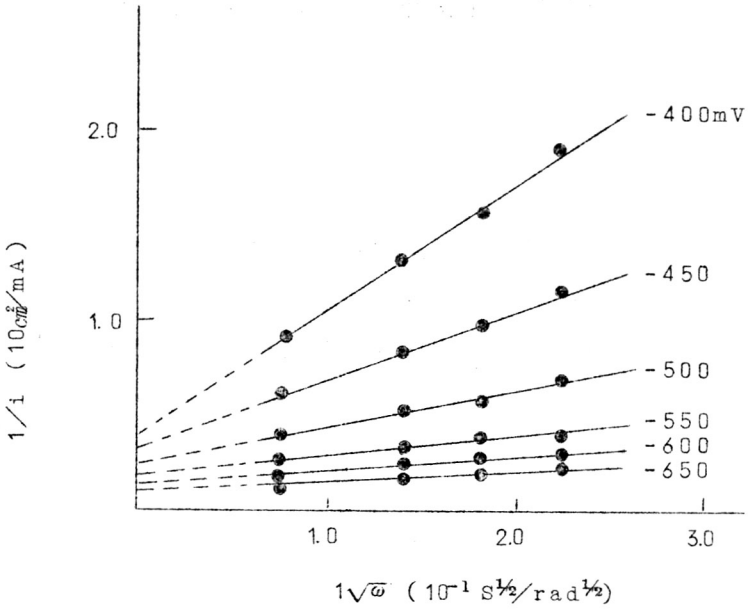

2.0
1.0
1/i (10cm²/mA)
-400mV
-450
-500
-550
-600
-650
1.0
2.0
3.0
1√ω (10⁻¹ s½/rad½)

図 1.

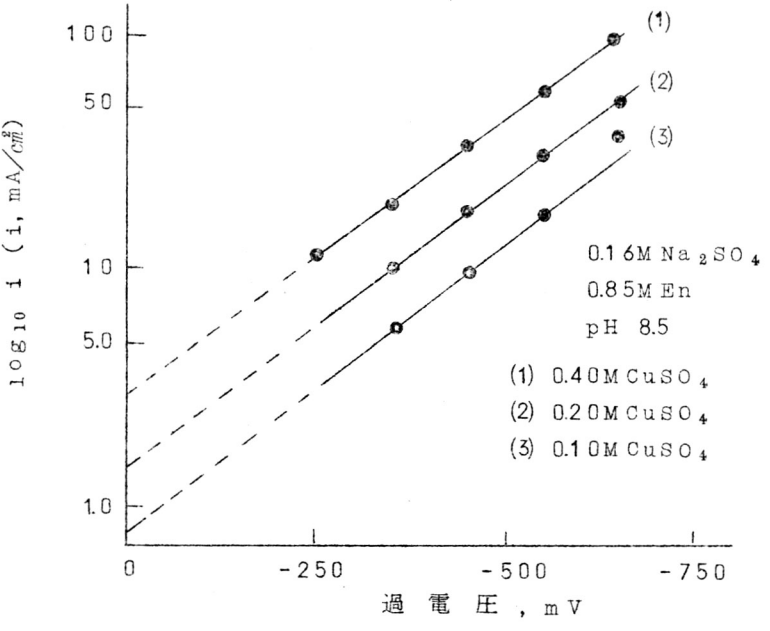

100
50
10
5.0
1.0
log10 i (i, mA/cm²)
(1)
(2)
(3)
0.16M Na2SO4
0.85M En
pH 8.5
(1) 0.40M CuSO4
(2) 0.20M CuSO4
(3) 0.10M CuSO4
0
-250
-500
-750
過電圧, mV

図 2.

B307　無電解メッキの反応機構について

ベル電話研究所　沖中　裕

目的　電気化学的な方法，とくに電流－電位曲線の測定によつて得た無電解銅および無電解金の析出反応に関する二，三の知見について述べる。

方法　電流－電位曲線は電位走査法により，回転デイスク，リングーデイスク，または静止電極を用いて得た。銅メッキ浴は酒石酸塩またはEDTAを錯化剤としホルムアルデヒドを還元剤とする普通のもの，金メッキ浴は$KAu(CN)_2$，KCN，KOHをふくみKBH_4を還元剤とする新しい浴を用いた。

結果　一般に無電解メッキ反応の多くは局部カソード反応による金属錯イオンの還元と，局部アノード反応による還元剤の酸化とがmixed potentialにおいておこる電気化学反応であると考えることができる。ところがメッキ浴そのものを用いて定常法ないし準定常法によつて得られる電流－電位曲線は，独立に求めたカソード反応による曲線とアノード反応による曲線を単に加成したものとはならないことが多い。たとえばCu(II)-EDTA-HCHO浴の場合の非加成性は，銅電極におけるCu(II)-EDTA錯イオンの還元がCu(I)の吸着によつていちぢるしく阻害されることと，ホルムアルデヒドにこの阻害作用を除く効果があることに起因することを見出した。

また銅メッキ浴の安定度はメタノールを大量に加えることによつていちぢるしく向上することを見出した。この安定剤の特長は，銅の析出速度がメタノール濃度の増加によつてあまり影響されないことである。この効果をアノード反応の電流－電位曲線によつてしらべ，これを通常の吸着作用にもとづくと考えられる安定剤，たとえばチオ尿素の影響と比較することにより，安定化機構の相違を推察した。

また$KAu(CN)_2$-KCN-KBH_4浴の場合，金の析出速度はKBH_4の濃度に比例して増加するが，$KAu(CN)_2$の濃度を大にすると析出速度は低下する。電流－電位曲線にはやはり加成性がない。この現象は$Au(CN)_2^-$と還元剤の間に競争吸着が起るためと考えられる。

以上のような例にもとづいて，無電解メッキの研究における電流－電位曲線測定の有用性およびその限界について論ずる。

B308　クロム酸のカソード還元時に生成するクロミック・クロメート皮膜の量について

北海道大学工学部　　泉谷　雅清，永山　政一

緒言　クロム酸を電解還元すると電極表面にはクロミック・クロメート皮膜が生成する。この皮膜はクロム電着機構解明の重要な視点であり，特にカソード分極特性を説明するためには皮膜の量や組成あるいはその構造等を明らかにする必要がある。我々は皮膜量が電位，電解時間，硫酸添加量等によりどのように変化するかを調べ，カソード分極特性と関連して検討した。

実験　試料はPtおよびFe の板状電極である。皮膜の溶解には希硫酸あるいは4N-NaOHを用いた（2ml，100℃，10min）。クロムの分析には原子吸光光度計を用いた。

結果　クロミック・クロメート皮膜はCr(Ⅲ) を主体としてこれにCrO_4^{2-}やSO_4^{2-} イオン等が配位した物と考えられている。本報ではクロミック・クロメート皮膜量を皮膜中の全クロム量として測定した。

Sargent 浴における皮膜量の電解時間による変化を調べたのが図1である。オ2波，3波，4波の代表値としてそれぞれ−0.31，−0.72，−1.10Vの場合を示した。オ2波および3波では皮膜は極く短時間（1分以内）で形成され，以後皮膜量は増大せず一定とする。これに対しオ4波では時間と共に皮膜量は増大する。これは金属クロムの電析による表面粗さの増大のためと考えられる。皮膜量は電解液中のSO_4^{2-}イオン濃度にも依存し，オ3波，オ4波いずれでもSO_4^{2-}イオン濃度が高い程減少する。

Sargent浴を用い，各電位で10min間電解し，生成した皮膜の量をプロットしたものが図2である。電流がほとんど流れない+0.2Vでも極く薄い皮膜（≃0.5 $\mu g/cm^2$）が存在する。オ2波の電流が増大すると共に皮膜量も増大し，その後オ3波前半に至るまで減少の傾向を示す。オ3波後半およびオ4波では電位がより低くなると皮膜量は急激に増大する。オ3波前半で皮膜量が減少の傾向を示すことは，この領域でCr(Ⅱ)生成に起因するCr(Ⅲ)の溶解電流の増大することと対応している。オ3波後半以降の皮膜量の増大は，この領域より金属クロムが電析することと考え合せると，下地金属がPtから金属クロムに変ること，さらに表面粗さの増大という2つの原因のためと考えられる。文中の電位は全てS.C.E.照合の値である。また皮膜溶解に用いた希硫酸と4N-NaOH はそれぞれ金属クロムの電析がない場合とある場合に使

い分けた。Feの場合は4N-NaOHを用いた。

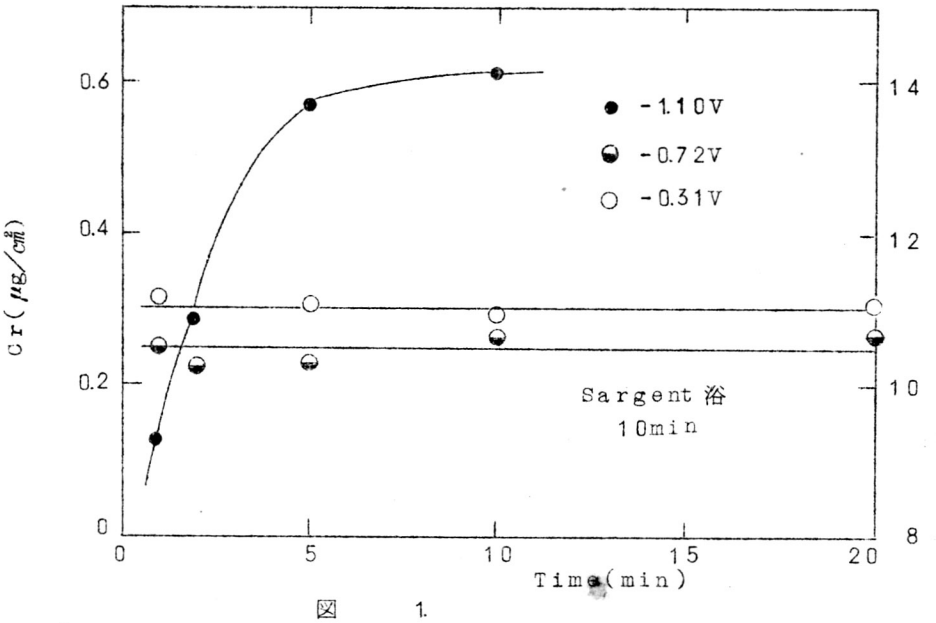


図　1.

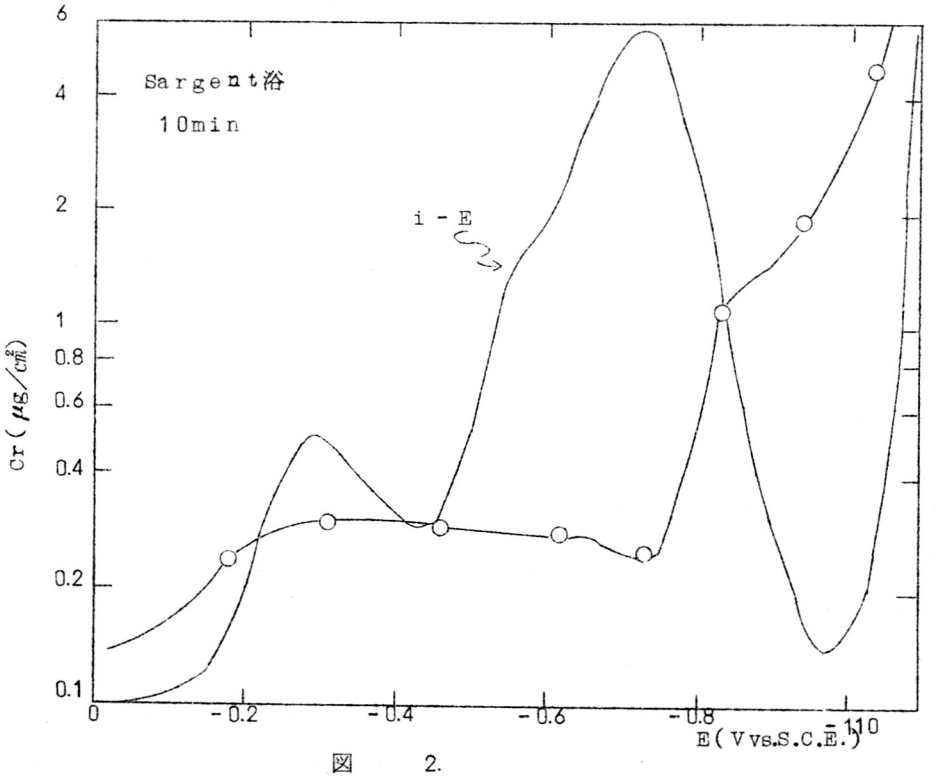


図　2.

B309　クロム酸溶液の陰極充電曲線の解析

大阪府立大学工学部　　木村　肇，林　忠夫

目的　クロム電着反応を明らかにするため，クロム酸溶液の定電流電解還元を行ない，得られる充電曲線を1～3段階に分け，各反応段階までのクロノポテンシオグラムを求め，クロメート皮膜の生成機構を検討した。

方法　電解液は通常のクロムメッキ浴を中心としたクロム酸－硫酸溶液を用いた。試料陰極は白金を用い，充電曲線はシンクロスコープ（岩崎通信機SS5302）で記録した。また電解初期の充電曲線は同社製オペレーショナルアンプ（SP-20Z-B）によりその微分曲線も測定した。

結果　図1(a)にクロム酸－硫酸溶液における陰極充電曲線の代表的な例を示した。オ1段階は電解初期（約70msec）の充電曲線，オ2段階は電解開始より電位の振動[1]が認められるまで，オ3段階はクロム析出が起こるまでの充電曲線に相当している。

i）図1(b)にはオ1段階における充電曲線と一定時間後の減衰曲線およびその微分曲線の一例を示した。オ1段階は分極曲線のいわゆるオⅠ枝およびオⅡ枝に到る反応段階に相当し，二重層の充電，陰極酸化物皮膜の還元，クロメート皮膜の生成につづいてクロム酸の部分還元反応の生起する電位に達する。この充電および減衰曲線を微分した曲線は各々2個のピークを示し，皮膜の変化に対応する変曲点をもつことがわかつた。

ii）オ2段階は分極曲線のオⅡ枝に相当し，充電曲線に電位の振動が現われるまでの時間(τ)と電流密度(i)との関係を図2(a)に示した。図から明らかなように$i\sqrt{\tau}$はいずれの浴においても電流密度に無関係に一定となる。また浴中の硫酸濃度と$i\sqrt{\tau}$をプロットした場合，原点を通る直線となり，クロメートイオンの還元反応は硫酸イオンの拡散によつて支配されるものと考えられる。

iii）オ3段階はオⅢ枝に相当するが，オⅣ枝に到るまでの時間(τ)と電流密度(i)との関係は図2(b)に示したように，高電流密度において$i\sqrt{\tau}=\mathrm{const.}$となつた。このようなクロノポテンシオグラムに反応が不可逆な場合の理論式を適用し，$\log\left\{1-\left(t/\tau\right)^{\frac{1}{2}}\right\}$を陰極電位に対してプロットすると直線関係が得られた。したがつて，クロム酸溶液の電解還元におけるクロメート皮膜の生成は陰極の不働態化をもたらし，クロメートイオンの還元反応を妨害し，そ

の拡散が律速となる。

(1) 木村，林， 電化 才34回大会講演要旨集 （1967） 東京

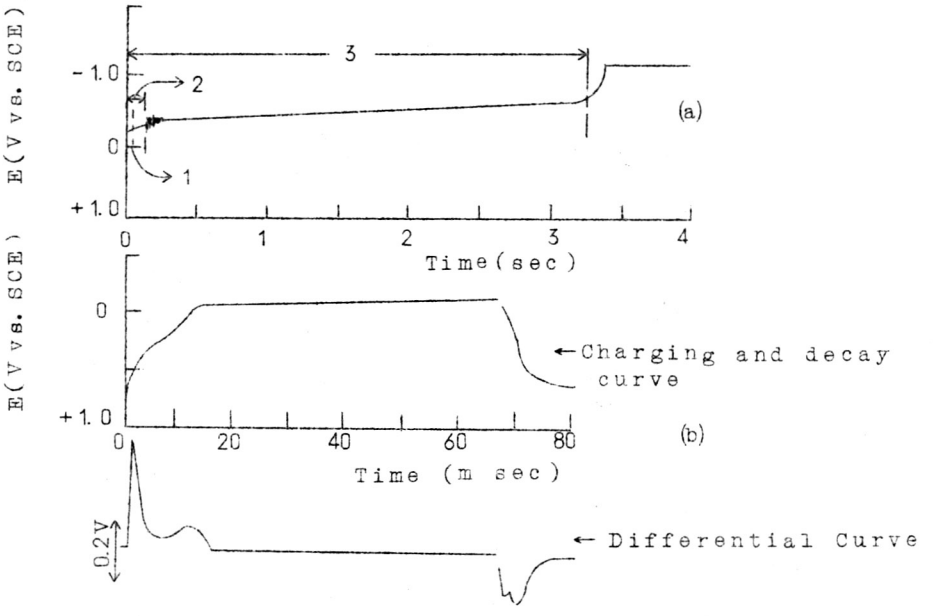


図1. Cathodic charging curves(2.5M CrO_3+0.025M H_2SO_4, Pt, 30℃)(a) C.D. 40A/dm², (b) C.D. 20A/dm²

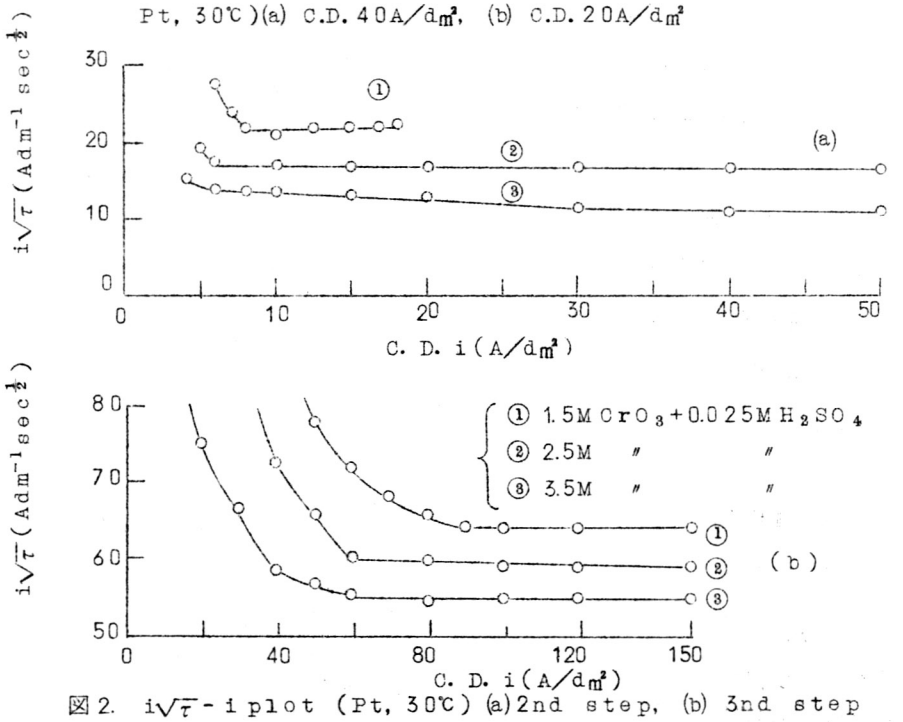


図2. i√τ - i plot (Pt, 30℃) (a)2nd step, (b) 3nd step

B310 電析二酸化鉛結晶構造におよぼす電着条件の影響

東京工業大学工学部　小倉　弘幸，関根　太郎

目的　電着で得られる二酸化鉛には，その結晶構造上に二種類の変態の存在することが知られている。その一つは，arthorhombicに属するα-PbO_2で，他の一つはtetragonalに属するβ-PbO_2である。ここではPb(II)の濃度，過電圧，電解液のpH，および電解温度などの電解条件を種々変えつゝ，黒鉛陽極基体上に電解して得られる二酸化鉛の結晶構造をX線回折法により解析し，電解条件が二酸化鉛の結晶構造に与える影響を検討しようとした。

方法　電解液には硝酸鉛水溶液を用いた。この他にpH＜1では硝酸を，2＜pH＜6では酢酸－酢酸ナトリウム系緩衝溶液を，またpH＞13では水酸化カリウムを加えてそれぞれのpHの調節をはかつた。電解温度は25°±0.5℃，および50°±0.5℃に保つた。陰極には白金線を用いた。

結果　過電圧，および電解温度が低く，Pb(II)濃度が高い条件ではα-PbO_2，あるいはα-PbO_2に富むα-，β-PbO_2混合型が得られ，一方これとは逆の条件，すなわち過電圧，および電解温度が高く，Pb(II)濃度が低い条件下ではβ-PbO_2，あるいはβ-PbO_2に富むα-，β-PbO_2混合型のえやすい傾向のあることが明らかとなつた。

また，pHの影響については，一般にpH＜1ではβ-PbO_2，またはβ-PbO_2に富むα-，β-PbO_2混合型がえられ，それよりpHを増加させるとα-PbO_2，またはα-，β-PbO_2混合型がえられた。とくに例外として，Pb(II) 0.1M，電位1.54V vs S.C.E. 電解温度25℃の条件において，pH＝0でえられたPbO_2のX線回折の結果によれば，α-PbO_2の回折強度はβ-PbO_2のそれより強くなり，α-PbO_2に富むα-，β-PbO_2混合型が得られた。また，同条件下で，pH＝1ではβ-PbO_2に富むα-，β-PbO_2混合型が，pH＞2ではα-PbO_2が得られた。

B311 食塩電解用貴金属被覆チタン電極（DSA）の電解中の電位分布

横浜国立大学工学部　　高橋　正雄，高橋　脩二

目的　チタンの表面を貴金属で被覆したＤＳＡとよばれるタイプの食塩電解用の電極材料は，主な電解面だけに貴金属被覆が行われ，その他の部分は封孔処理（酸化処理）が行われた裸のチタン面として溶液に浸漬されている。本研究は貴金属面とチタン面が相接して溶液に浸漬されている複合電極の電位分布を貴金属面の活性化過電圧，発生ガス気泡の分散層形成による抵抗増加，高電流密度操業におけるチタン溶液間電位の上昇による孔食電位への接近，複合電極系における電位測定の問題点などに焦点を合わせて検討を行つた。

方法　厚さ１㎜，５㎜巾の短冊型チタン板の一部にＰｔ系，Ｉｒ系，Ｒｕ系の３種の貴金属被覆を行つたモデル電極を用い，ルギン細管位置に対する電解中の電極電位を測定して電位分布を求める方法と電解電流を遮断した場合の電極電位の過渡応答を求める間接法（インタラプター法）で行つた。

結果　下端の一面だけＲｕ系貴金属を被覆した垂直電極について静止溶液中で測定した単純化された結果が図１に示される。ルギン細管を電解面に対する位置で0.5㎜のＡ点においた場合の測定値(A)は，電極界面の電位とＡ点と表面Ａ′点との間のｉＲ降下をふくんでいる。Ｂ点においた場合の測定値(B)は，チタン面からＢに向つて流れる電流密度は非常に小さいのでＢ′Ｂ間の電位差は無視できて，チタンの溶液に対する電位を示している。(A)と(B)の差は，Ａ点とＢ点の溶液の電位差を示し，$\overrightarrow{AB}$方向へのｆｌｕｘと気泡率による抵抗増加によつて増大るもので，チタン部を孔食電位の危険に近づける一因となる。電解面の電極電位は間接法を適用し，外部電解電流の遮断とともに，溶液内はすべて等電位となるので，ルギン細管をどの位置においても測定できる。しかしチタンとの複合電極では，チタンの部分をすべて絶縁し溶液との接触を絶ち電解面だけ露出させた電極ではじめて測定可能となる。図２の模式図が示すように，貴金属部よりチタン部がＡ′とＢ≈Ｂ′の電位の差だけ高電位になつており，外部電流Ｉａを遮断しても，対極に向う電流は消滅しても，高電位のチタン部から低電位の貴金属部の間に流れる電流によりＡＡ′間に電位差が現われるとともに，電極電位のちがう複合電極の電位の減衰曲線を観測することになる。この放電電気量は小さいものではあるが，測定時間もμＳで短いので大きな電流となつて現われ，単一電極系にくらべ様子がちがつてくるのでインタラプター法の

適用にあたり注意が必要である。

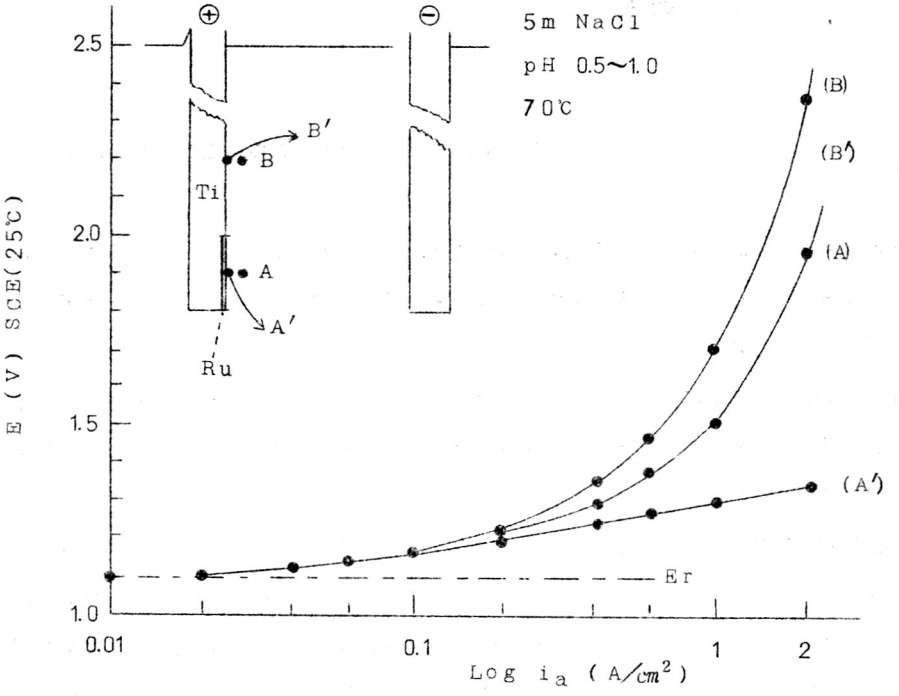
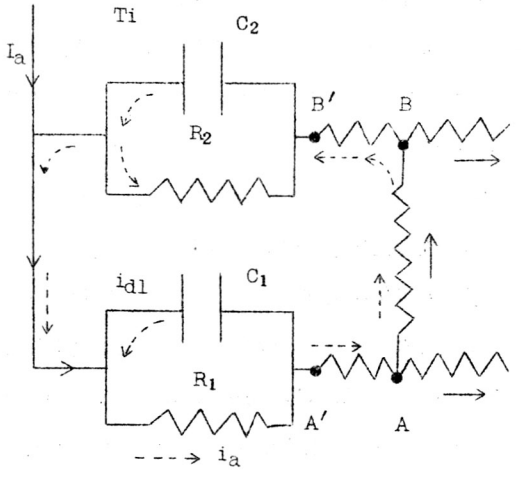


図　1



貴金属部

Ti 部が絶縁され C_2，R_2 がない場合は Ia の遮断により A′A 間の電位差は消滅し，$-i_{de}=i_a$ の減衰

Ti 部が露出していれば，Ia 遮断により---→の電流が流れて減衰

図　2

B312　炭素電極におけるフッ素発生反応に及ぼすLiFとH_2Oの効果

京都大学工学部　　中山　秀俊，田坂　明政，渡辺　信淳

目的　フッ素電解における陽極効果については，その原因を究明し，それを抑制するための研究が数多くなされてきた。本研究では，KF・2HF溶融塩電解浴にて，陽極効果に及ぼす水およびLiFの影響をしらべた。

方法　陽極には無定形炭素と黒鉛（0.5㎠）を，陰極には鉄製電解槽の内壁を，照合極には白金棒を用いた。また浴温は90℃に保持した。従来の方法では再現性があまりよくなく電流密度(i)－電位(V)曲線からLiFの添加の効果を十分に明らかにすることは困難なので，ここでは，走査速度1／5 V／sec.で，0～10V vs. Ptの範囲をサイクルさせて前処理した電極を用いてi－V曲線を求め，臨界電流密度（c.c.d），臨界電位（c.p.）および陽極効果領域において流れる電流値の比較よりLiFの効果を検討した。なお電解浴の脱水処理は予備電解で行ない。電解フッ素化領域において生じるピークが消失するのを終点とした。

結果　LiFを添加した場合のi－V曲線を図1に，水を添加した場合のものを図2に示す。図1では，LiFの溶解度（0.8 wt.%）以上添加するとその効果は著るしく，c.c.d.および陽極効果領域の電流値は増大するが，走査速度にはあまり依存しない。また，図2では，c.c.d.およびc.p.に電位依存性がみられ，その影響は無定形炭素において大きいことがわかる。ここで，陽極効果に関する反応式は次のようになる。$C + F^- \rightarrow (CF)_n\text{-I} + e^-$ (1)，$(CF)_n\text{-II} \rightarrow CF_4 + C^*$ (2)，$(CF)_n\text{-I} \rightarrow (CF)_n\text{-II}$ (3)，$(CF)_n\text{-II} \rightarrow CF_4 + C^*$ (4)，この際，C^*は分解生成した無定形炭素を意味する。電極皮膜の被覆率は$\theta = \theta_{II}/(\theta_I + \theta_{II})$と考えられ，陽極効果は$\theta \fallingdotseq 1$即ち，$(CF)_n\text{-II}$皮膜にほゞ完全に被覆されると生じ，電流はほとんど流れなくなる。従つて実験結果より，陽極効果領域においてθは，LiFの添加により減少する。従つてLiFの添加は，(3)を抑制するか，(2)又は(4)を促進するかの影響を与えると思われる。この領域における生成ガスを分析すると，生成量は微量だが，LiFの添加の場合にCF_4の発生量が多いことが認められ，(2)又は(4)を促進する効果を見看すことはできない。また無定形炭素の方が，c.c.d.やc.p.が高いのは，C－C結合の切れ易さによると思われる。一方，水が存在すると，電極は膨潤し，機械的破壊がおこりやす

く，したがつて電流値は大きくなる。特に，結晶性の小さい無定形炭素にその効果は著るしいものと思われる。

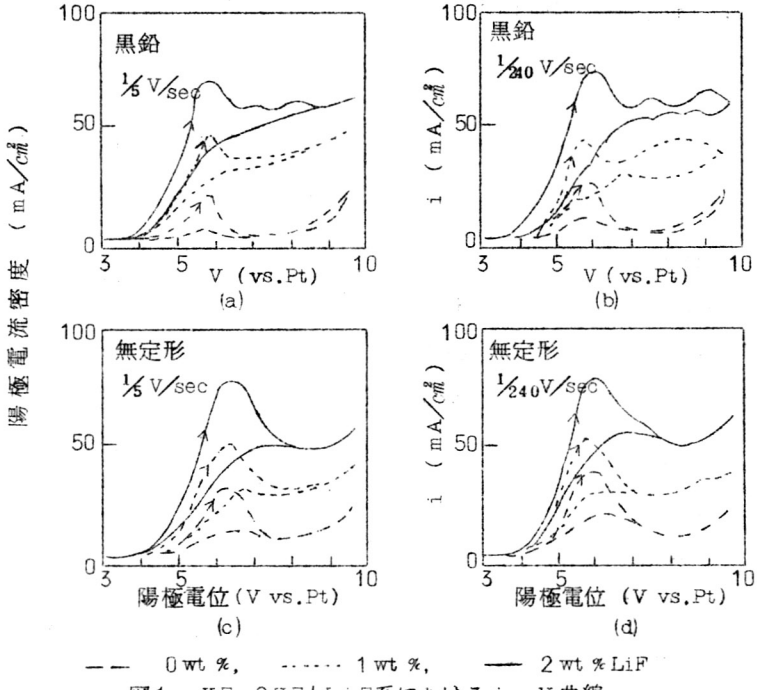


図1　KF・2HF+LiF系におけるi－V曲線

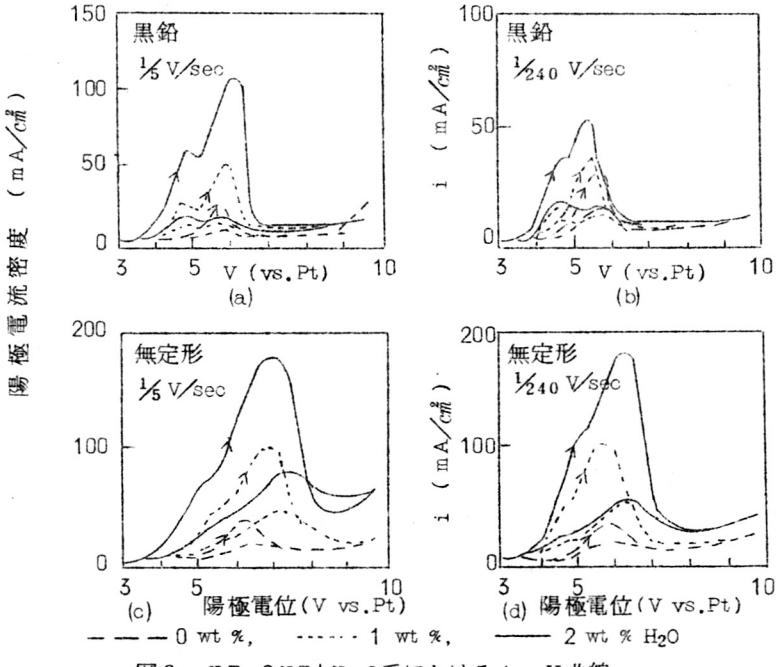


図2　KF・2HF+H_2O系におけるi－V曲線

B313　トリエチルアミンの電解フッ素化反応

京都大学工学部　張　泰雄，渡辺　信淳

目的　前に報告したn-プロピルアミン，ジエチルアミンに引続き，第三級アミンであるトリエチルアミンを種々の条件下で電解し，アミンのフッ素化反応に及ぼす出発物質の濃度，電解電流密度，電解温度の影響について検討し，アミンのフッ素化機構を考察する。

方法　容量1.5ℓの銅製電解ソウと陽陰極を交互に配列したニッケル平行板電極を用いて電解し，生成物をDry Ice-Methanolおよび液体チッ素トラップで捕集した後，ガスクロマトグラフイー，赤外スペクトル，マススペクトル，F^{19} NMR等によつて定性定量分析した。電解条件は濃度0.5～10 mol%，電解温度－40～＋20℃，電流密度4～30mA/cm² なる範囲で変化させた。

結果　トリエチルアミンを電解フッ素化すると，種々のフッ素化物の生成が確認された。それらを分類すると

(1)　トリエチルアミン構造をそのまま保持した生成物

$(C_2F_5)_3N$，$(C_2F_5)_2C_2HF_4N$，$(C_2HF_4)_2C_2F_5N$

(2)　炭素－炭素結合の裂断から生成するもの

CF_4，CHF_3，$(CF_3)_2C_2F_5N$，$(C_2F_5)_2CF_3N$

(3)　炭素－チッ素結合の裂断から生成するもの

C_2F_6，NF_3，$n\text{-}C_4F_{10}$

(4)　部分的にフッ素化された含チッ素重合物

アミン中のC－C結合又はC－N結合裂断から生成するガス生成物の電流効率に及ぼす電解条件の影響のあらましは次の通りであつた。

(1)　図1に示したように電流効率は濃度とともに増大し，特に10mol%において全電流効率およびCF_4 生成の急激な上昇がみられた。

(2)　電解温度の効果は非常に特徴的で図2に示したような電流効率の最大値を与える温度が存在し，これは2 mol%溶液においても観察された。

(3)　電流密度の効果は前二者ほど顕著でなかつたが，電流密度の増大とともに電流効率も増大

する傾向を示した。

以上の如き分析結果とアミン－フッ酸系における電気化学的諸測定の結果とからアミンのフッ素化反応に対する考察を加えた。

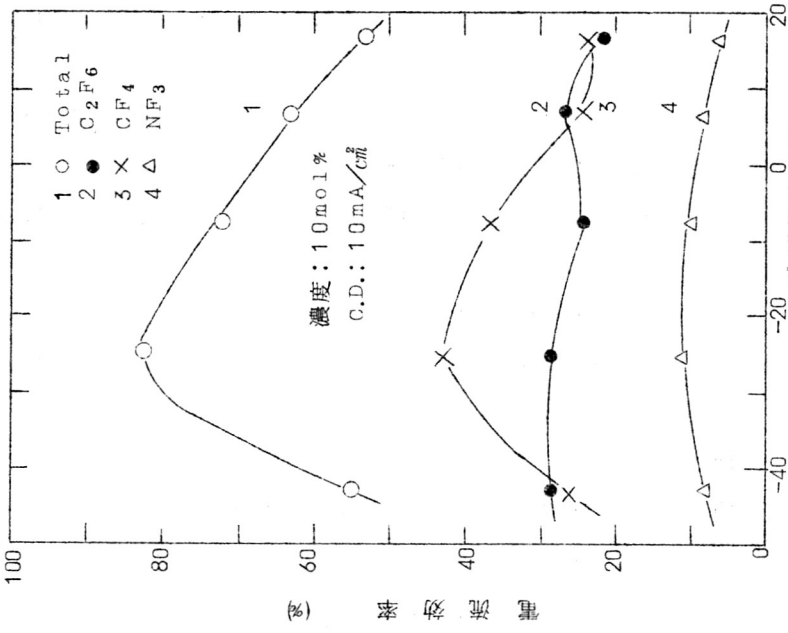


図2　電解温度の影響

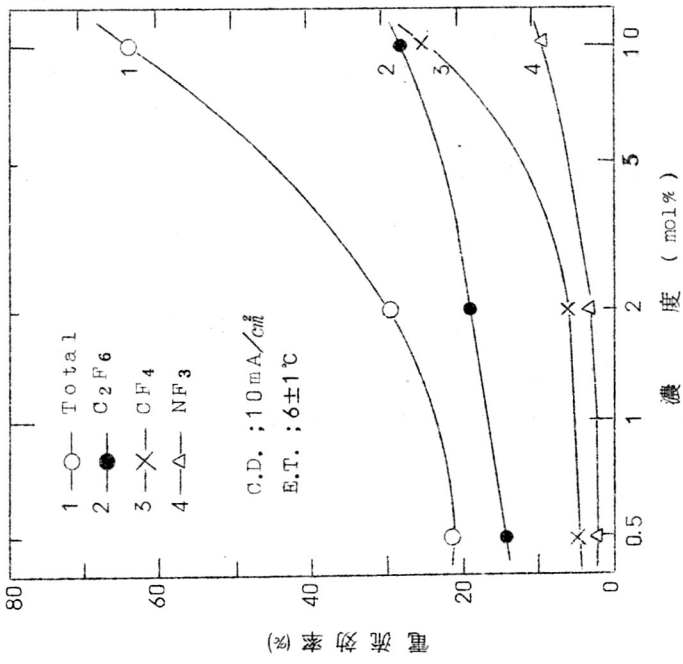


図1　トリエチルアミン濃度の影響

B314　低温法によるニッケル陽極上での尿素の電解フッ素化

京都大学工学部　張　泰雄，渡辺　信淳

目的　含チッ素化合物として先に脂肪族アミンの電解フッ素化反応について検討を加えた結果，出発物質の種類，濃度，電解温度，電流密度などの電解条件が分子内の炭素－炭素および炭素－チッ素結合の裂断に著しい影響をもつことがわかつた。本報告では尿素化合物につきその電解特性を調べた。

方法　容量1.5ℓの銅製電解ソウと陽陰極を交互に配列したニッケル平行板電極（有効陽極面積：5 dm^2）を用い無水フッ酸中にて尿素をフッ素化した。生成ガスは液体チッ素トラップにて捕集した後，赤外スペクトル，ガスクロマトグラフイーにて分析し，各生成物の電流効率を求めた。

結果　得られた実験結果を要約すると次のとおりである。

(1) 生成ガス中主成分は NF_3，COF_2，CO_2，N_2 であり，その他に少量の N_2F_2，N_2O，CO などが確認された。

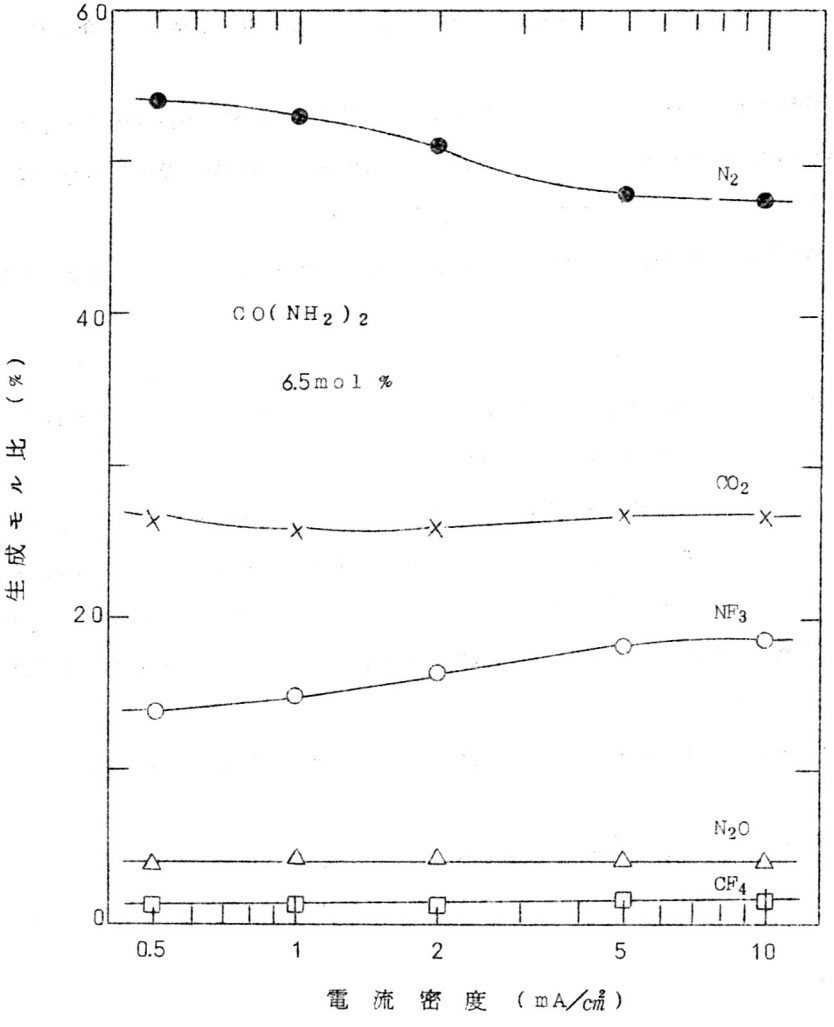
(2) 電解電流密度の増大とともに NF_3 生成の電流効率は増大し，N_2 生成の電流効率は減少した。（図参照）

(3) 尿素濃度の減少とともに NF_3 の電流効率は増大する傾向を示し，CF_4 の生成量も又増大した。

(4) 電解浴中に含まれる水分は，その量が比較的多い場合には酸素として，少ない場合には N_2O，CO_2として電解され，いずれの場合にも NF_3 生成電流効率を低下させる原因とななる。

(5) F_2 又は OF_2の発生量はいずれの電解条件の下においても比較的小さく，その電流効率は1％以下であつた。

以上の如き尿素のフッ素化に関する電解結果から尿素のフッ素化機構について考察を加えた。


60
40
20
0
生成モル比（%）
CO(NH2)2
6.5mol %
N2
CO2
NF3
N2O
CF4
0.5
1
2
5
10
電流密度（mA/cm²）

B315　食塩電解における黒鉛陽極に関する研究

徳山曹達株式会社　　松浦　俊二，藻谷　研介，東　　敬一

目的　食塩電解の陽極として使用した黒鉛電極の消耗量率に影響を及ぼす因子として電流密度，硫酸根濃度，温度を選び，それがどのような機構でどの程度影響を及ぼすかを小規模実験で確かめ工場における影響とを比較することを目的とした。

方法　消耗量は実験電槽での消耗量を重量変化によつて求め，陽極ガスの分析及び分極曲線は常法に従つた。

結果　図１に電流密度の消耗量率に及ぼす影響を示した。これによると電流密度６０A／dm^2以上では黒鉛の消耗量率はほゞ一定であることが分つた。これはVaaler 等の実験結果とほぼ一致している。ガス分析の結果もこれを裏付けている。

図２には硫酸根濃度の消耗量率に及ぼす影響を示した。この結果は８g SO_4^{2-}／ℓ以下の領域においてその影響が著しいことを示している。また硫酸根の効果はガス分析の結果，食塩濃度を減少させる以外の効果が認められた。この効果の一つとして硫酸根が塩水のpH 変化を小さくする効果を確認した。しかし乍ら，硫酸根の消耗量率に及ぼす影響の機構的な解明は今後の課題として残されている。

温度の消耗量率に及ぼす影響は，温度の上昇と共に消耗量率は増大していくことが認められた。

最後に現在迄報告されている各社の結果と我々の結果を比較した。

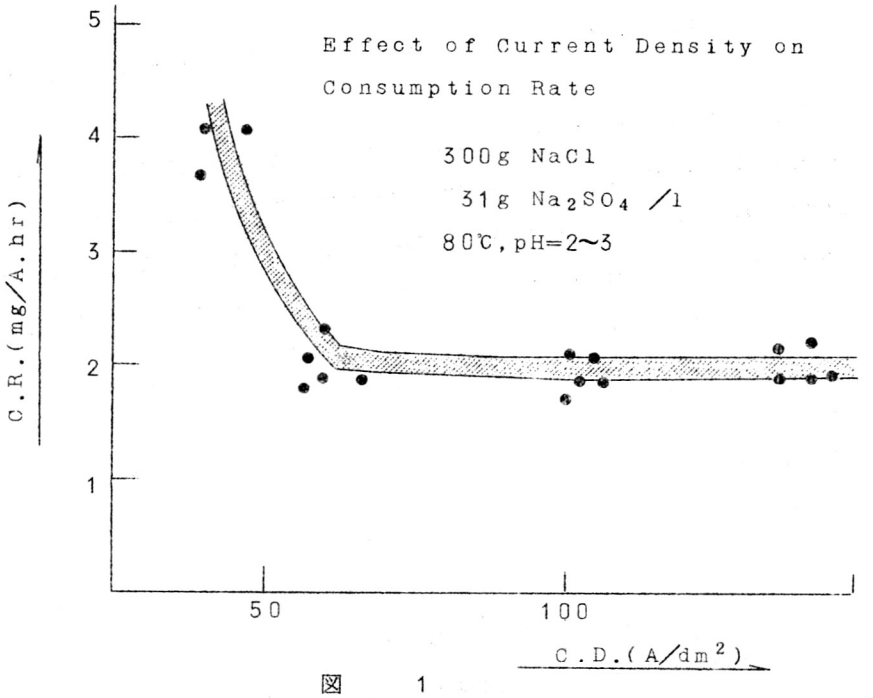

Effect of Current Density on Consumption Rate
300g NaCl
31g Na_2SO_4 /l
80℃, pH=2~3
C.R.(mg/A.hr)
5
4
3
2
1
50
100
C.D.(A/dm²)

図 1

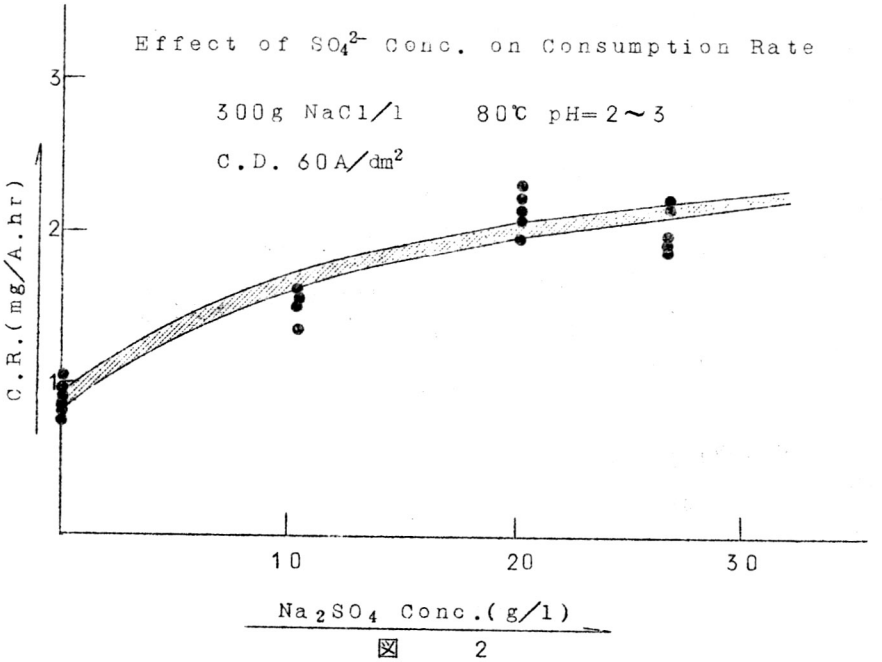

Effect of SO_4^{2-} Conc. on Consumption Rate
300g NaCl/l 80℃ pH=2~3
C.D. 60A/dm²
C.R.(mg/A.hr)
3
2
1
10
20
30
Na_2SO_4 Conc.(g/l)

図 2

B316　隔膜法食塩電解槽のcomputer simulation

R. B. MACMULLIN ASSOCIATES　Robert B. MacMullin

通常の隔膜法食塩電解工場では１００～１３０槽が運転されているので，個々の電槽は僅かな成績の違いを示すであろうが，その偏差はそれ程大きくはない。ここでは黒鉛陽極の取換え期間を１寿命とみて，この平均寿命の間で種々の運転成績について図示するようなFlow-sheetに従い，computer simulationを行つた結果について述べる。

このprogramを遂行するには次の事柄が必要である。

(1)　電槽の詳細な幾何学的形状

(2)　イオンおよび物質収支，電圧および熱収支についての詳細な情報

(3)　簡単化のための仮定によつて犠牲となつた内容

(4)　実際の電槽の運転についての知識

(5)　computer programmingの可能性に対する知識

(6)　subroutineの設定と諸特性の数式化

この中，(6)が最もむづかしいが，例えば次のようなsubroutineが必要である：

電流効率，黒鉛陽極の消耗，隔膜抵抗およびその経時変化，電解液の電導度，水蒸気圧，起電力，過電圧，および蒸発熱。

これらによつて得られる結果は次の通りである：

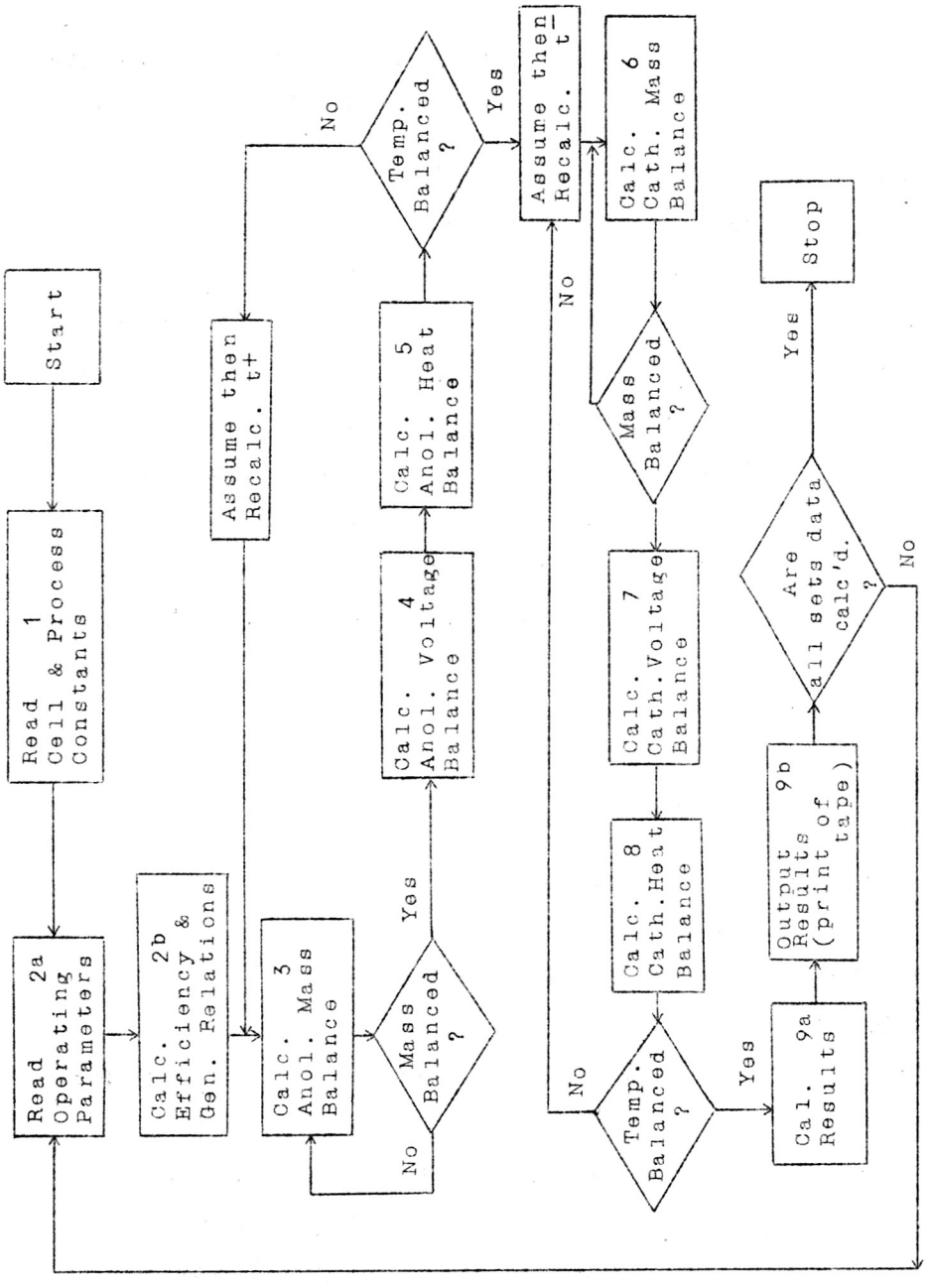
塩水流量	gpm
電流効率	%
陽極液	%NaCl，%Na_2SO_4，℃
陰極液	%NaCl，%NaOH，%Na_2SO_4，S/C比，℃
塩素	%Cl_2，%O_2，%CO_2，lb/day Cl_2および水蒸気
水素	lb/day H_2および水蒸気
流出液	lb/day NaOH，NaCl，H_2O

槽電圧

才n回目の隔膜交換までの日数

黒鉛陽極交換までの日数

DC　KWH/t Cl_2


Start
Read 1 Cell & Process Constants
Read 2a Operating Parameters
Calc. 2b Efficiency & Gen. Relations
Calc. 3 Anol. Mass Balance
Mass Balanced ?
No
Yes
Assume then Recalc. t+
Calc. 4 Anol. Voltage Balance
Calc. 5 Anol. Heat Balance
Temp. Balanced ?
No
Yes
Assume then Recalc. t-
Calc. 6 Cath. Mass Balance
Mass Balanced ?
No
Calc. 7 Cath. Voltage Balance
Calc. 8 Cath. Heat Balance
Temp. Balanced ?
No
Yes
Cal. 9a Results
Output 9b Results (print of tape)
Are all sets data calc'd. ?
No
Yes
Stop

B317　水銀法電解槽の陰極反応に対する不純物の影響(I)
H型槽による観察

名古屋工業大学　日根　文男，保田　昌樹
義芳化学工業股份有限公司　王　暉　典

水銀法食塩電解槽の陰極反応に，塩水中に含有する重金属イオンが影響することは周知の処で，現場担当者にとつて最大の関心事であることは云うまでもない。この問題に関してはすでに多くの報文も発表されてはいるが，なお検討の余地があるので，とくにMg^{2+}およびVO_3^-について，次報に述べるようにPotential Transient 法による観測を試みた。しかしながら，緩かに流れる，実際の電解槽の水銀陰極の挙動について，充分な知見を得ておくことは非常に有用と考え，H型槽を用いて，電解時の水銀陰極の模様を観察した。

この槽では実用槽のように，水銀陰極を一方向に流すことはできないが，ガラス翼になつて緩かな攪拌が可能で，したがつて陰極流動と物質移動の定性的な考察には充分有効である。水銀反応は主として水銀内部におけるNaの拡散が律速的だからである。

水銀陰極反応は(1)Na析出，と(2)H_2 発生の競争であり，結果としては，Na 析出の電流効率として表される。

電解液：　100～310 g/ℓ NaCl
　　pH 0.2～4.0
　　不純物：　0～50 mg/ℓ Mg^{2+}
電流密度：　40～80 a/dm^2
攪拌速度：　0～100 RPM
温　　度：　室温～70℃

の条件を種々組合せて，観察し，専ら電流効率を求めた。

結果の概要は次の通りである。

電解液およびNa-amalgamが純な場合には，観測範囲において，NaCl濃度の影響はない。

pH＞2では電流効率は100%，pH＜2ではpH の低下と共に急激に電流効率が下る。

電流効率は回転数に著しく影響される（Fig.1）。ことにMg^{2+}濃度の高い塩水中では，100%の電流効率を保つためには相当な攪拌が必要である。2 mg/ℓ Mg^{2+} を含む塩水は純塩水と変らない。

純水銀を陰極として電解を開始し，水素発生までの時間を求めた（Fig.2）。Mg^{2+}含量の

増加と共に，この時間は急激に短縮され，ことに高電流密度，低回転数においてこの傾向が著しい。純塩水を30a／dm^{2}以下の電流密度で電解すると，陰極がslurry状になるまでNa濃度が上つても水素発生はほとんど認められない。

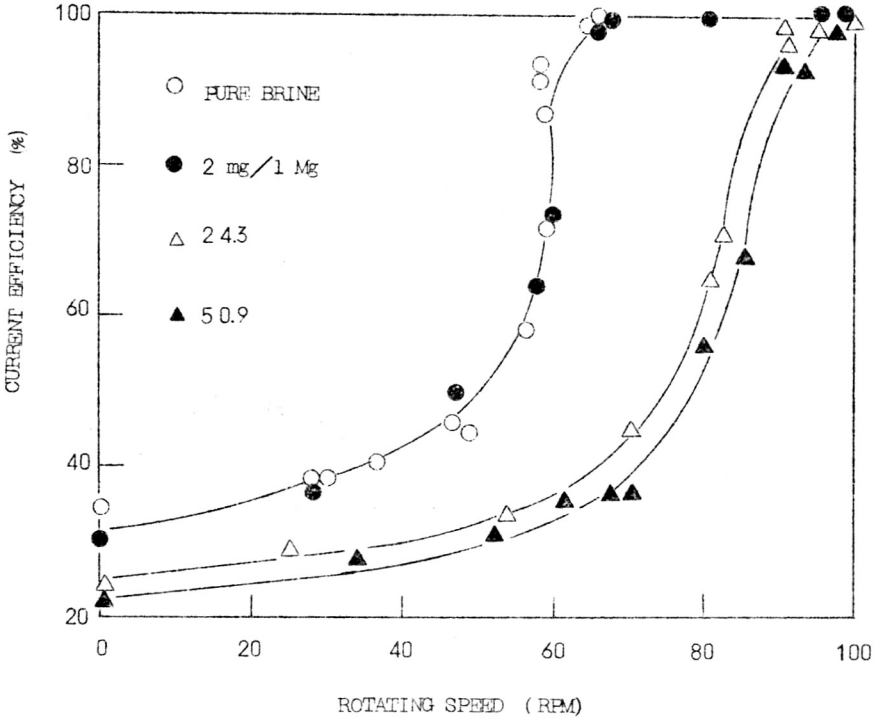


図　1

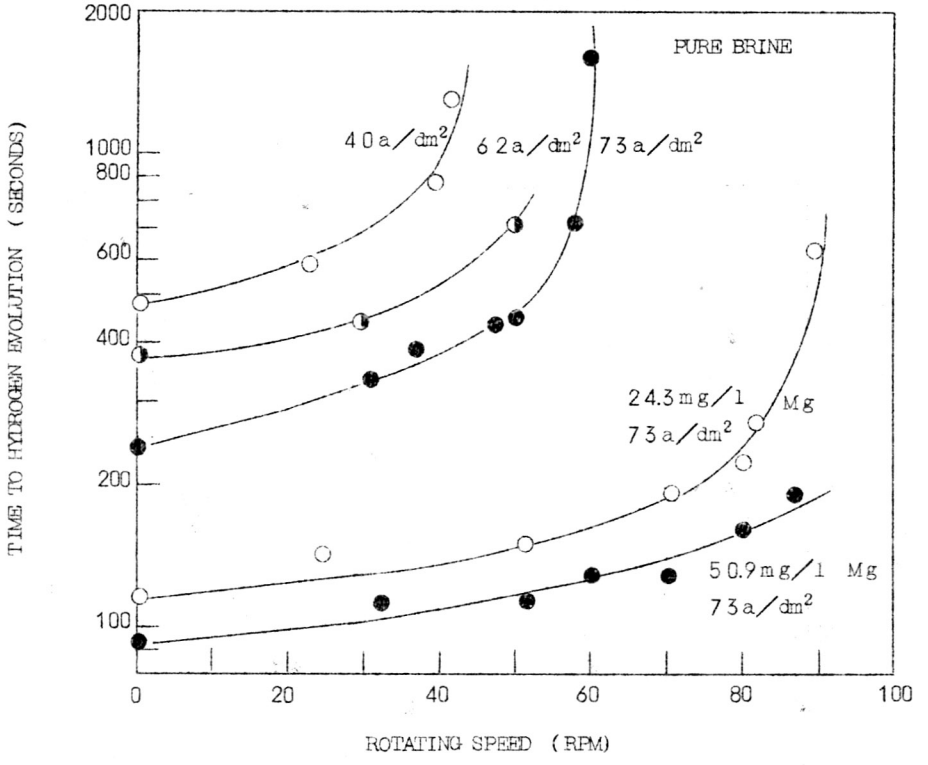

PURE BRINE
40a/dm²
62a/dm²
73a/dm²
24.3mg/l Mg
73a/dm²
50.9mg/l Mg
73a/dm²
TIME TO HYDROGEN EVOLUTION (SECONDS)
2000
1000
800
600
400
200
100
0
20
40
60
80
100
ROTATING SPEED (RPM)

図 2

B318　水銀報電解槽の陰極反応に対する不純物の影響(II)
potential transient 法による観測

名古屋工業大学　日根　文男・京都大学工学部　山川　宏二

水銀法電解の陰極反応におよぼす不純物（Mg^{2+}およびVO_3^-）の作用機構を定電流での電解開始後または電流切断後のアマルガム陰極電位の経時変化より追求した。

陰極には静止アマルガム・プール電極，電解液には２ＭＫＣｌ溶液に2.13×10^{-4} mol/ℓに相当する$MgCl_2$，または５，７，10×10^{-4} mol/ℓ $NaVO_3$を添加した。実験前に十分水素ガスを吹きこみ溶存酸素を除去した。電源には大きな可変抵抗を接続した２５voltsバッテリーを用い，アマルガム電極電位をカロメル電極に対して真空管電位差計にて測定した。

純粋なＫＣｌ溶液を用いての電解電位または電流切断後の電位変化において，電位一定のplateau が現われ（Fig.1），これはアマルガム電極の表面近傍に濃厚なアマルガムが別の層として生成されたことを暗示している。すなわち，析出したＫ原子は水銀本体中に拡散すると共に，このような濃厚アマルガムの生成に消費されているといえる。

Mg^{2+}イオンを添加すると，電極電位は電解開始後の時間t_-の対数値と共に直線的に卑の方向に移行し，その勾配は５１mv/decade である。また電流切断後の電極電位は，$\log(\sqrt{t_-+t'}-\sqrt{t'})$（$t'$は電流切断後の時間）と直線関係を示し，その勾配は７２mv/decadeである（Fig.2）。これらの値はＦｉｃｋの拡散方程式を解いてもとまつた理論値３１，６２mv とほぼ一致することより，Mg^{2+}イオンは電極表面での濃厚アマルガムの生成を妨害し，生成したＫ原子は純粋な拡散によつてのみ電極内部に運ばれる。したがつて，その拡散に遅れがあると，陰極電位は卑の方向に移行し，電気化学的な水素発生に至ると考えられる。この結論は水銀陰極を攪拌することにより水素発生が生じにくくなるという前報の結果と一致している。

VO_3^-イオンはMg^{2+}とはことなつた作用を示す。電解液に添加すると，陰極電流を流すことなくしてアマルガムの解汞により水素を発生する。このときの電極電位は時間と共に貴の方向に直線的に移行し，その勾配より解汞速度がもとまる。VO_3^-濃度，pH 値を変化させての実験結果より，その速度はVO_3^-に関しては0.53 次反応であり，pH値にはあまり依存しないことがわかつた。

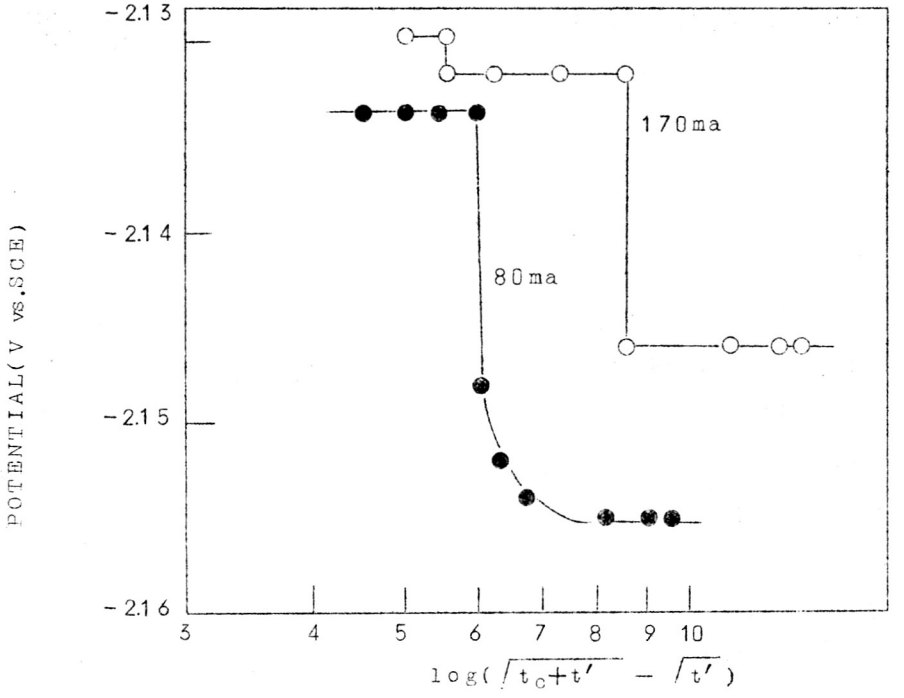


図1 Potential vs.time in 2M KCl(pH9.55)

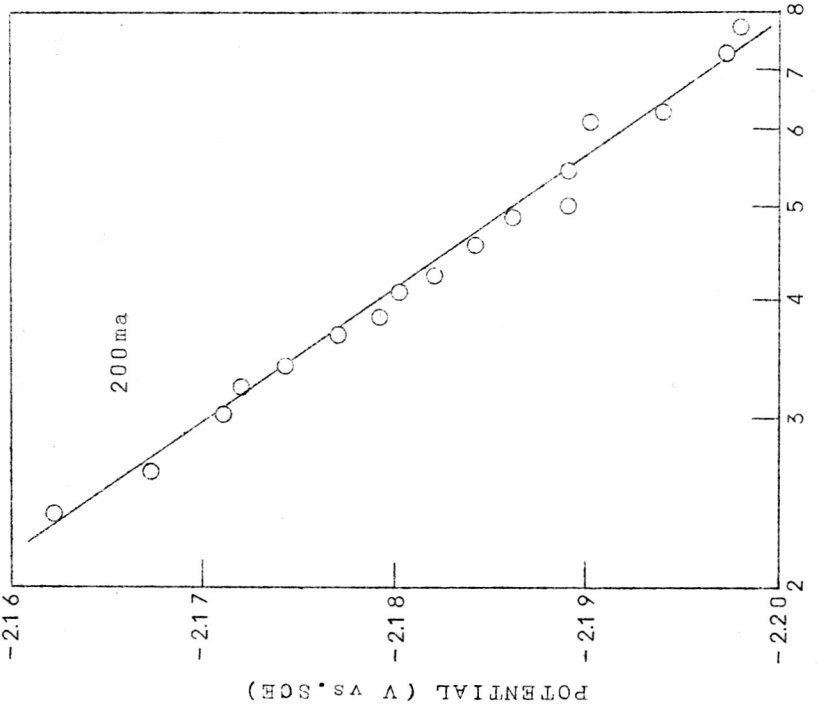


図2. Potential vs.time in 2MKCl cont'g 2.13m-mol/l $MgCl_2$.(pH8.19)

B319　二酸化マンガンの電解合成に関する研究　－不均化反応によるMnO_2の生成－

福井大学工学部　　加納源太郎，山田　輝夫

目的　前報[1～3]においては二酸化マンガン電解合成時の電解特性および品質特性におよぼす硫酸濃度および温度の影響を検討し，高硫酸濃度の条件下ではMnO_4^-の生成およびこれとMn^{2+}との反応によるMn^{3+}錯体の生成，ならびにその不均化反応がかなり関与してくることを明らかにした。そこで本研究では，Mn^{3+}錯体の溶液内不均化反応によるMnO_2の生成について検討することを目的として，前報を参照して硫酸濃度，温度および電流密度を選び電解酸化を行ない，全MnおよびMn^{3+}の濃度，陽極電位などの経時変化を追跡した。ついで得られたMnO_2の結晶構造を同定し，また化学分析，熱分析などを行ないその品質特性を調べた。

方法　陽極：18㎜φの白金板，陰極：40×25×5㎜の黒鉛板，液量：500ml，$MnSO_4$濃度：0.5mol/ℓ　一定の条件下でH_2SO_4濃度を1，2および4mol/ℓ，電流密度を10，20，40および80A/dm^{2}に変えた場合それぞれについて25℃および95°Cで10時間電解を行なつた。なお，全Mn量はキレート滴定法により，Mn^{3+}濃度は可視部吸収スペクトル法により求めた。

結果　実験結果を要約すると次のようである。溶液内に生成するMn^{3+}錯体は硫酸濃度の増加とともに安定化する。またこの傾向は低温において顕著に観察される。25℃の場合，硫酸濃度，電流密度の如何をとわず，得られたMnO_2はγ相にramsdellite相を含むものとなり，一方95℃で電解した場合にはγ相，γ相にramsdellite相を含むもの，γ相にα相を含むもの，ほぼα単相とみなされるものなど種々のタイプのMnO_2が得られた。たとえば，95℃，H_2SO_4　4mol/ℓで，電流密度10～40A/dm^{2}の場合には（γ＋α）あるいは（γ＋α＋ramsdellite）となり，80A/dm^{2}ではほぼα単相となる。すなわち，MnO_2の結晶構造は高温において硫酸濃度および電流密度（したがつてMn^{3+}濃度）の影響を顕著にうける。これらの結果について考察する。また生成したMnO_2の品質特性相互の関係についても考察する。

文　献

(1)　加納源太郎，増田実，高島正之，中村修，　電化，　**37**，　356（1969）。

(2)　加納源太郎，西川和之，　電気化学協会才36回大会講演要旨集　A217（1969）。

(3)　加納源太郎，岡崎守男，　電気化学協会才36回大会講演要旨集　A216（1969）。

B320　インピーダンス測定による二酸化マンガンの電析反応

山形大学工学部　　佐藤　　誠，松木　健三，菅原　陸郎，大沼三代司

目的　定電位分極下における界面インピーダンスを測定し，二酸化マンガン電析の反応機構を究明する。

方法　電解液には，硫酸酸性硫酸マンガン水溶液を用い，無関係塩として硫酸ソーダ（1 mol/ℓ）を加え，浴組成および周波数を変えて交流ブリッジ法によりインピーダンスを測定した。試料極には白金微小電極を，対極には，Winklar網電極を用いた。

結果　試料極として白金微小電極を用いた場合（図1）と二酸化マンガン電極を用いた場合（図2）とでは容量および抵抗に明瞭な差異がみられる。電極表面が二酸化マンガンで覆われるまで容量は増加し，二酸化マンガン電極になると減少するものと考えた。また容量および抵抗は，pHによつていちじるしく変化する。pHが大きくなるのにつれて容量は増加し，ピークを示す電位は低くなる。抵抗もまた同じ電位でピークを示し，その後減少するが，酸素発生電位に達するとしだいに増加してくることがわかる。しかしpH1とpH2の溶液について曲線の傾向を比較すると，pH1では容量の変化はなめらかであり，ピークもあまり明瞭ではない。また抵抗の変化も小さく，ピークはほとんど現われない。さらにMn^{2+}イオン濃度が低くなると容量のピーク値も低くなり，ピーク電位は逆に貴の方向へずれる傾向を示す。また容量のピークは，Mn^{2+}イオン濃度が0.001 mol/ℓ付近で急激に小さくなる。

インピーダンスは，周波数によつてもいちじるしく影響され，容量値，抵抗値ともに周波数が低くなるのにしたがつてピーク値は高くなる。また白金電極および二酸化マンガン電極上に，二酸化マンガンが析出する場合について比較するために，電流，抵抗，容量の経時変化の測定を行なつた。

以上のことより次のような反応機構を考えた。

$$Mn^{2+}(H_2O)_n \rightleftarrows Mn^{3+}(H_2O)_{nads} + e \qquad (1)$$

$$2Mn^{3+}(H_2O)_{nads} \rightarrow Mn^{2+}(H_2O)_n + Mn^{4+}(H_2O)_{nads} \qquad (2)$$

$$Mn^{4+}(H_2O)_{nads} \rightarrow MnO_2(H_2O)_{n-m} + 4H^+ + (m-2)H_2O \qquad (3)$$

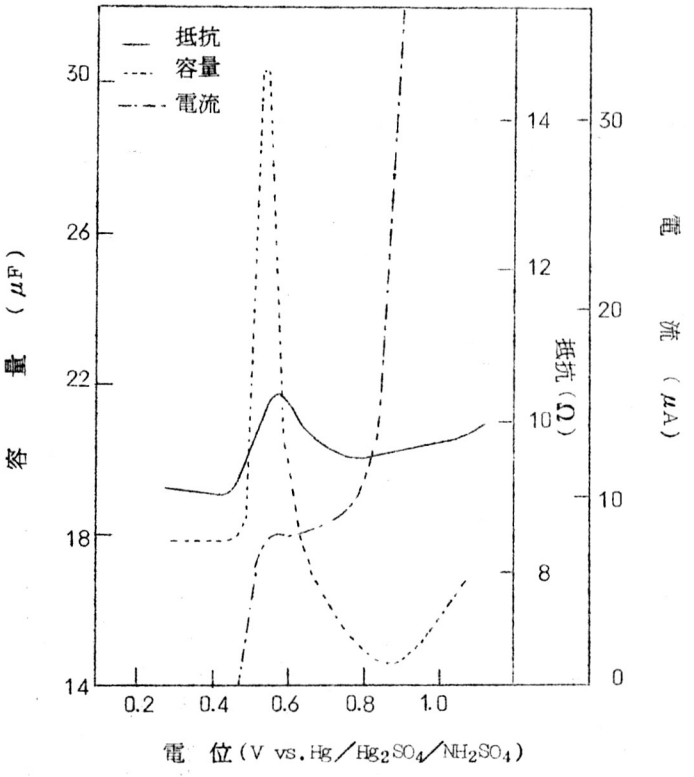


図1　白金電極を用いた場合のインピーダンス

pH3, Mn^{2+} 0.001 mol／l，1000 Hz

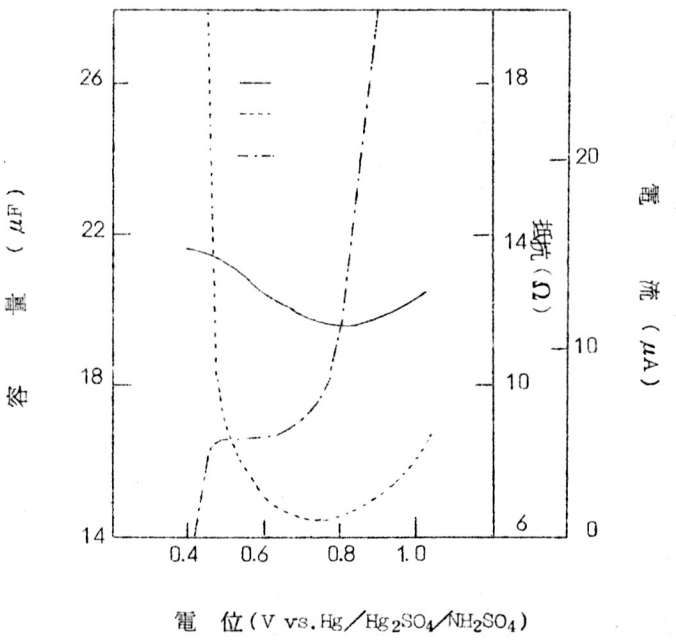


図2　二酸化マンガン電極を用いた場合のインピーダンス

pH3, Mn^{2+}0.001 mol／l，1000 Hz

B321　アセトニトリルの電解フッ素化反応

京都大学工学部　須原　豊，張　泰雄，渡辺　信淳

目的　含チッ素化合物として，ニトリル結合を持つアセトニトルの電解フッ素化を試み，電流密度，電解温度，出発物質の濃度がフッ素化反応に及ぼす影響を調べた。

方法　無水フッ酸中に0.4，1および10mole%の溶液を調整し，陽極としてニッケル円筒板，陰極として鉄製の電解槽本体を使用して定電流電解を行つた。陽極生成ガスを液体チッ素トラップを用いて捕集した後，ガスクロマトグラフイー，赤外スペクトルによつて定性定量分析を行い，各電解条件における電流効率を算出した。

結果　アセトニトリルの電解フッ素化生成物は，主生成物としてC_2F_6，NF_3，副生成物としてCF_3CN，$CF_3CF_2NF_2$，C_2HF_5，CHF_3等であつた。電流効率に及ぼす電解条件の影響のあらましは次のとうりである。

i）電流密度の影響　アセトニトリルの濃度が2，10mole%のいずれの場合も，電流密度が増大すると電流効率は増大した。20mA/cm²あたりで限界に達し，2mole%の場合は90%，10mole%の場合は75%なる値に達した。10mole%の場合は電流効率の増大の原因は，C_2F_6，NF_3が増大する事に起因し，その他のフッ化物の電流効率はあまり変らなかつた。2mole%の場合には，10，20mA/cm²においてC−N結合が裂断していないフッ化物（CF_3CN，$CF_3CF_2NF_2$）の電流効率が増大した（図1）。

ii）電解温度の影響　2，10mole%のいずれの場合も−10℃から0℃付近になると電流効率は急激に増大するが，0℃以上では増大の割合は小さくなつた。電流効率の増大はC_2F_6，NF_3の増大に起因しており，特に10mole%の場合に顕著であつた。また低温になると水素の残つたフッ化物（C_2HF_5，CHF_3）が増大するとともに，N_2の発生がみられた（図2）。

iii）濃度の影響　アセトニトリルの濃度が2mole%の場合が最も電流効率が良く，またC−N結合が裂断していない化合物も多かつた。一方C_2F_6，NF_3の電流効率の和は10mole%の場合の方が2mole%よりも大きかつた。また0.1mole%の場合にはフッ素の発生量が多くなつた。

以上の結果よりアセトニトリルのフッ素化機構に対する考察を考えた。

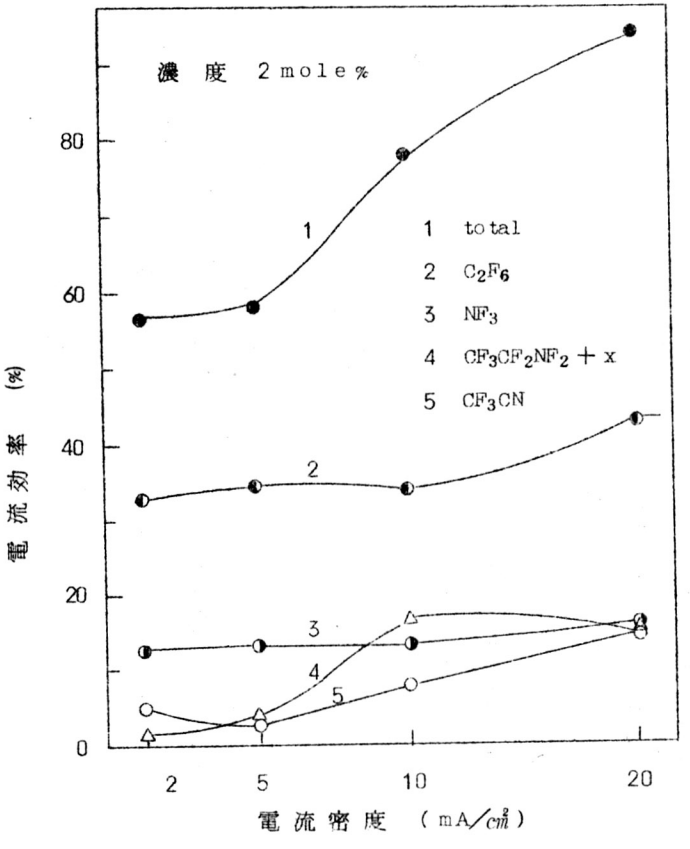


図1 電流密度の影響

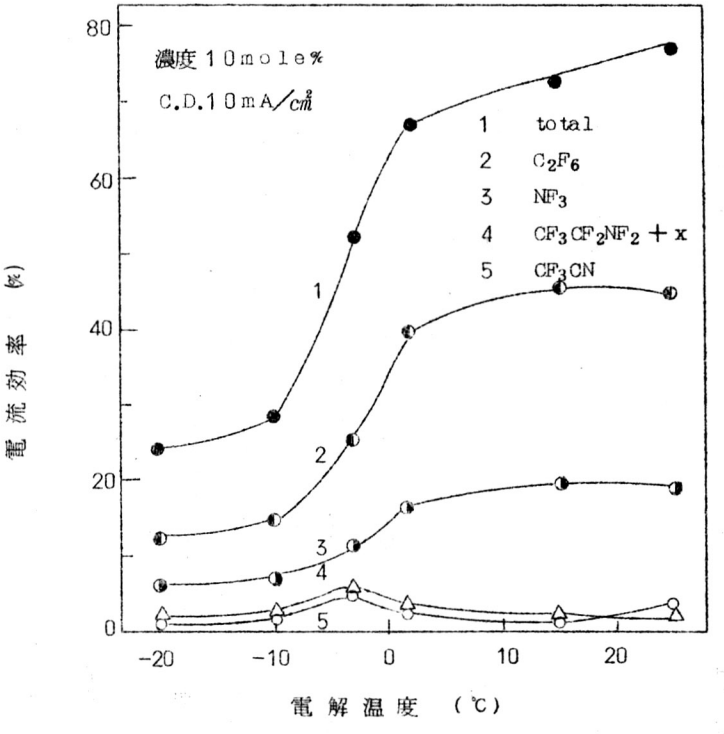


図 2 電解温度の影響

B322　$AlCl_3$－NaCl浴からの粉末アルミニウムの電解採取

東京大学工学部　山本富治雄，増川　重彦，向坊　隆

目的　非水溶液からのアルミニウム電解の一例として，塩化アルミニウム浴によるものは古くから行われており，最近では緑川の研究がある。極めて低い電流密度条件において平滑なアルミニウムメッキが得られることがわかつているが，ある程度以上の厚さのメッキを得るのは難しく，また析出金属が樹枝状晶になりやすいといわれる。本研究では塩化アルミニウム ― 塩化ナトリウム混合塩を用い，積極的に樹枝状晶析出の条件を追求してアルミニウムを粉末状で採取することを目的とし，電解条件と粉末の採取性の関係を調べるものである。

方法　市販の無水塩化アルミニウムと塩化ナトリウムとを混合融解したものを精製し電解浴として用いた。陽極はタングステン線を用いた。陰極としてはタングステンとアルミニウムの二種類を試みた。浴温度はコントローラーで制御した。電解セルは硬質ガラスを用い，析出物はガラスフイルターを用いて浴から分離する様にした。析出物は水中に洗い流して定性用ろ紙でろ過し，乾燥，秤量した。採取されたものについて粉末の形状，採取性，採取効率などを検討した。

結果　ある条件では粉末は非常に細かなものとなり，ろ紙を通過する程度のものができることがあり，また樹枝状に発達して析出してかなり大きくなることもある。今までのところ形状を左右する因子として温度と電流密度が考えられる。実験は180～300℃，みかけの電流密度範囲0.1～0.5 A/cm² で行つたが，大体250℃を境にして高温側で粗大な粉末ができ，それより低いところでは微小粉末となりやすい。またエネルギー効率は高温に保持しておくエネルギーを考慮しなければアルミニウム1g当りの消費エネルギーが15～30Whとなる。これは改善される余地がある。現行のアルミナ ― 氷晶石系アルミニウム製造の17 Wh/g-Al と比較してさしたる遜色はない。

本研究は野口研究所よりの研究助成金によつた。

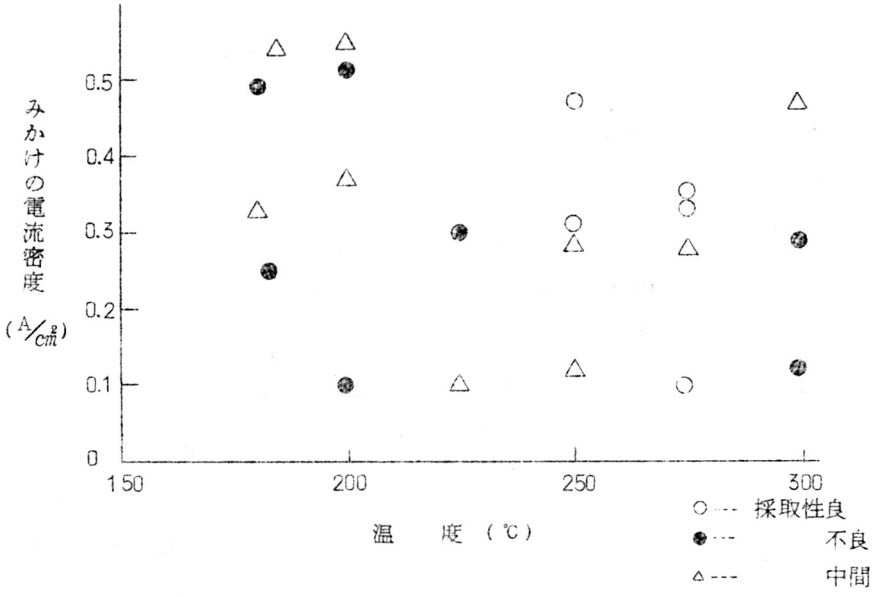


図1　粉末の採取性

中 止:C111
C118

C101~112

C201~221

C301~322

C

C101　高濃度塩素イオンをふくむ酸性溶液のpH値と白金族のアノード溶解

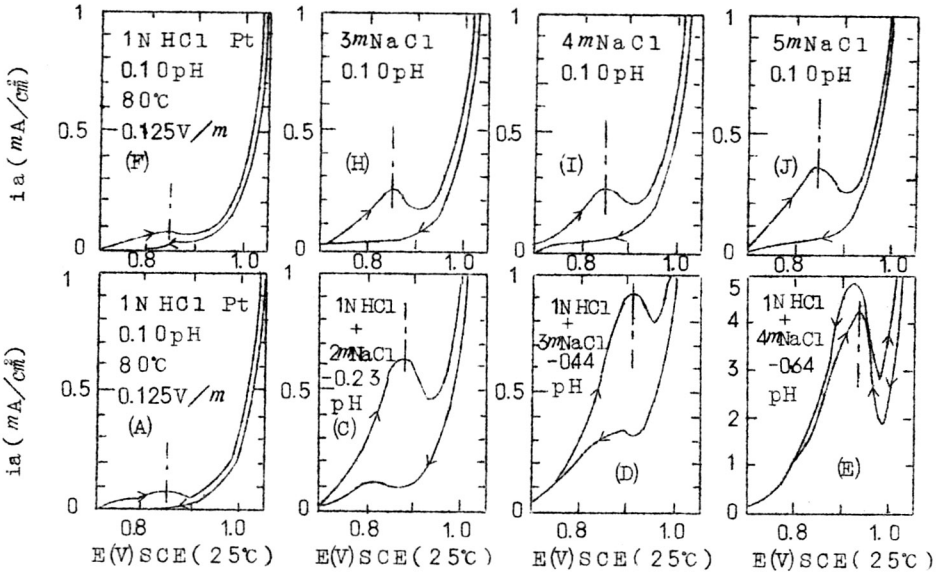
横浜国立大学工学部　　高橋　正雄，小林　基宏

目的　白金族はハロゲンイオンをふくむ酸性溶液ではアノード溶解をすることが平衡論的に予想されるのに，Pd を除けば，ほとんど溶解しない。代表的なPt では，高温において高濃度の塩素イオンをふくむ酸性溶液中で，はじめてアノード溶解とこれにつづく不働態化がみられる。本研究は，このアノード溶解に対する高濃度塩素イオンの効果を溶液の性質に関連させて検討するものである。

方法　HCl+NaCl水溶液で〔H^+〕の分析濃度は一定としNaClの添加により〔Cl^-〕を変化させ，分析的な酸性度は一定で〔Cl^-〕だけ変化させ，その溶液中での平滑Ptのアノード溶解，不働態化特性をおそい電位走査によるボルタングラムから検討した。H_2|HCl+NaCl||SCE の起電力測定から分析酸性度一定におけるpH の変化を液間起電力には変化なきものとして見積り，H_2|HCl+NaCl，AgCl(S)|Agの起電力測定から溶液中のHCl 成分の活量を求めこれらから考察を行つた。

結果　図1(A)は，HCl の分析濃度は1Nとし，これにNaClを添加して〔Cl^-〕を5Nまで変化させた溶液中のPt のアノード溶解特性を示した。〔Cl^-〕＝4～5Nで急に溶解電流が大きくなり，ピーク電位も貴に移つている。図2(A)は，〔H^+〕＝1N に保ち，〔Cl^-〕＝1～5Nに変化させた溶液のpH 変化を示し，〔Cl^-〕＝5では，酸としての分析濃度は変化させていないのに，pH 値は0.74 も減少し，$\gamma_{H^+}=4.4$となり，〔Cl^-〕の増大により実効酸性度がいちじるしく増大することを示している。図2(B)はHCl としての活量の変化を示したもので，γ_{HCl}も〔Cl^-〕の増加につれて増大しているが$\gamma_{HCl}=5.5$で，$\gamma_{H^+}=4.4$という結果からγ_{Cl^-}は1に近い値であまり変化しないことを示している。これらから，図1(A)に示したアノード溶解に対する〔Cl^-〕効果は，配位子としての〔Cl^-〕の増加によるものと，〔Cl^-〕の増加による実効酸性度のいちじるしい増大によるもので，ピーク電位の貴方向への移動が後者を示している。図1(B)に示したpH 値を一定に保つての〔Cl^-〕の増大が前者を示しゆるやかな効果である。以上の結果は，一般の金属腐食現象においても，高濃度のCl^-（ハロゲンイオン）の存在が，その実効酸性度をその分析濃度から予想される値よりいちじるしく酸

性側へずらすという溶液のbulkyな性質を変化させる点で注目に値いするとともに，Clの希薄な溶液でも，金属表面のCl^-が吸着している界面での実効酸性度が沖合溶液の値からは予想もできない値になることの可能性などの検討に有用である。



図

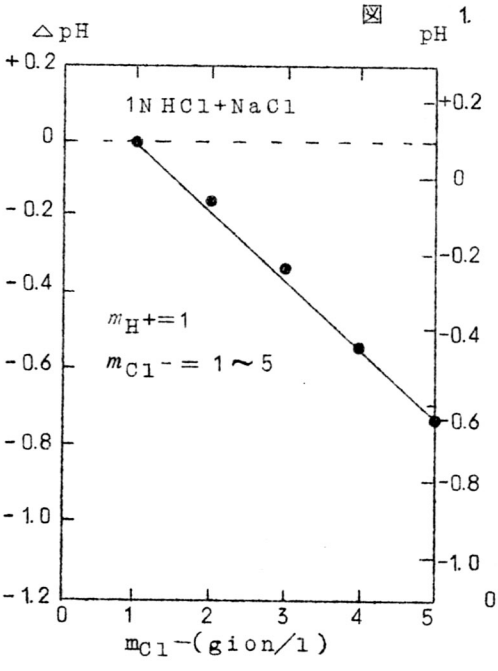


図 2.(A)

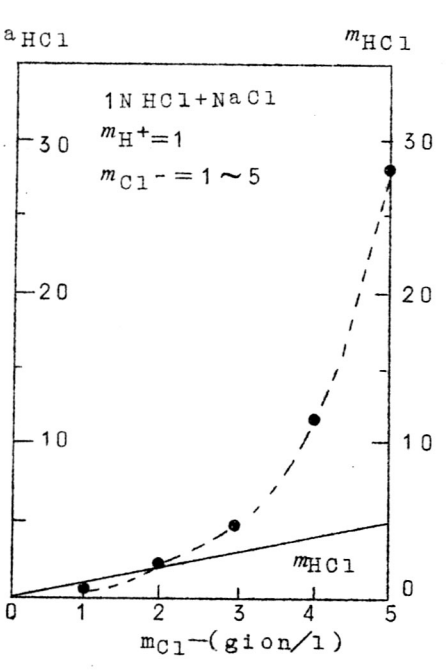


図 2.(B)

C102 Niの陽極酸化

東京工業大学工学部　奥山　優，春山　志郎，長崎　久弥

Niの不働態皮膜に関する研究は，アルカリ電池の開発に伴ない多くの研究が行なわれて来た。しかし多くは実用電池に近い多孔質電極であつたり，電解質も強アルカリ性である場合が多く，その結果が弱酸性ないし中性近傍の溶液における平滑Ni電極の不働態皮膜に対しても一般性があるかどうか疑問である。また生成するNi酸化物についても必ずしも定説はなく，不働態皮膜量に関する研究は殆んど行なわれていない。そこで本報では中性溶液において金属Ni板に生成する不働態皮膜についてクーロメトリーを用いて不働態皮膜構成酸化物の確認及び皮膜量を算出し，酸化電位及び酸化の際の溶液のpHによる影響についての研究結果を述べる。

試料には電解Ni板（2cm²）を用い，エメリー紙（No.1500）で研摩し，トリクロルエチレンで脱脂し，メタノール及び高純度水で噴射洗浄した。電解液は0.15Nのホウ酸とホウ酸ソーダを混合した液でpHを5.80〜8.90まで変えた。溶液は20時間以上精製窒素ガスで脱酸素した。測定には高抵抗と90V積層電池よりなる定電流回路及びポテンショスタットを用いた。実験は先ず10μA/cm²の電流密度で十分試料を還元した。酸化には定電流及び定電位回路を用い，定電位の場合には60分間分極した。還元は全て定電流回路を用いた。照合極は飽和カロメル電極を用い，液温は25±1℃である。すべての実験液についてNiイオンは検出されなかつた。

結果 (1) 中性溶液中でのNi不働態皮膜はNiOとNi_3O_4の混合物から構成し，過不働態ではさらにNi_3O_4からNiO_2が表面に生成するものと考えられる。(2) 酸化電気量（全皮膜量）は酸化電位に対して直線関係はなく，-500mVにNiO量，400mVにNi_3O_4量の極大が存在する。酸素発生領域ではNiO_2の生成量は急激に増大し，1200mVで一定値を示す。また皮膜成長の時間則からNiO及びNiO_2は非伝導性，Ni_3O_4は伝導性酸化物であると考えられる。(3) 酸化の際の溶液pHを5.80〜8.90まで変えても，不働態皮膜構造に著しい差はない。しかし皮膜量はpHが高い程増大する。皮膜中のNiO量はpHに関せず一定値をとり，したがつてNi_3O_4量がpHに依存する。

C103　Fe－Ni 合金および18－8ステンレス鋼の不働態皮膜

東京工業大学工学部　奥山　優，春山　志郎，長崎　久弥

Fe-Ni合金の腐食に関する組織的な研究は，Fe-Cr合金に比べ耐食性がそれ程向上しないことから，酸性溶液における二，三の場合に見られるのみである。しかしそれも腐食現象が主で，不働態皮膜構造に関する研究は皆無である。酸性溶液中の既往の研究によると30%Niを臨界組成として耐食性に著しい変化があると報告しているが，実験的には不働態化後の浸漬電位及びFlade電位が著しい相違を示すことから結論したものである。本報では中性のホウ酸－ホウ酸ソーダ溶液を用いてFe-Ni合金の不働態皮膜をクーロメトリーの立場から解析し，皮膜構造を解明し，上述の臨界組成の意味について論じた。さらに市販の18Cr-8 Ni 鋼についても同様な実験を行ない，不働態皮膜構造について検討した。

Fe-Ni合金試料はNi 重量%として5，10，20，50，70 のものを用い，18-8 ステンレス鋼は市販品を用いた。電極面積は各々約4cm^2である。試料をエメリー紙（1500）で研摩し，トリクロルエチレン脱脂，メタノール噴射により洗浄した。溶液は0.15Nホウ酸及びホウ酸ソーダを混合したpH8.39の緩衝溶液を用いた。溶液は20時間以上精製窒素ガスにより脱酸素した。試料はあらかじめ十分還元した。測定は酸化の際にはポテンショスタットを用い60分間電解し，還元には高抵抗，90V の積層電池より成る定電流回路を用いて20$\mu A/cm^2$の電流密度で陰極還元を行なつた。実験液についてFe^{2+}とNi^{2+} の分析を行なつたが，Ni^{2+} に関してはいずれも検出されなかつた。照合極には飽和カロメル電極を用い，液温は25±1℃である。

結果　(1)　Fe-Ni合金の不働態皮膜はFe_3O_4とγ-Fe_2O_3の二重構造にNiO及びNi_3O_4が混在する構造をとり，過不働態では更にNiO_2が生成する。(2)　Fe-Ni合金の皮膜量の酸化電位依存性は純Ni に類似しているが，γ-Fe_2O_3 量は0mV 以上の電位で各試料一定値となる。(3)　Fe-Ni合金は30%Niで皮膜量に著しい変化が現われるが，質的には差はない。しかし30%Ni以下の合金では表面の性質はγ-Fe_2O_3により支配され，それ以上のの合金ではNi 酸化物によつて支配されるものと考えられる。(4)　Fe-Ni合金ではさらに10%Niに異常性が現われ，皮膜量は著しく大きい。(5)　18-8ステンレス鋼の不働態皮膜はFe-Cr，Fe-Ni 合金で確認される酸化物をすべて含むものと考えられる。その腐食挙動は20%Crに類似し，Ni 添加の効果は殆んどないものと考えられる。

C104　Fe，Fe−Cr電極による酸素の陰極還元

東京工業大学工学部　　深山　博行，春山　志郎，長崎　久弥

Fe，Fe-Cr　電極における酸素の陰極還元挙動は，その腐食現象を理解するために重要であるが，その研究は比較的少ない。本研究では，中性溶液中におけるFe および種々の組成のFe-Cr合金電極による酸素還元および電極の一部を気相に露出させたときのメニスカス部分の酸素還元に対する影響について測定をおこなつた。

電解液は前者の実験については，ホウ酸ーホウ砂緩衝溶液（pH8.39），後者については0.1 N NaCl　溶液を用いた。実験は，主としてポテンシオスタットにより定常分極曲線の測定をおこなつた。Fe-Cr合金は，中性溶液では，溶解電流が小さいので，ほとんど純粋に酸素還元挙動が観測された。すなわち酸素還元は−250mV（S.C.E.）附近から起り，−700mV附近で水素発生に移行する。その間，−400〜−700mV で，限界電流が観測された。この限界電流は酸素分圧に比例するが，電極のCr 含量の増加とともに減少する。電極を回転させると，非常に低い回転数で，電流の増加が認められるが，一般には回転により変化を受けない。

電極の一部を気相に露出させて分極測定をおこなうと，酸素の還元電流の上昇がみられる。電流の差引によりメニスカス部分に流れる酸素の還元電流線密度（メニスカスの単位長さ当りの電流）を求めると，酸素分圧の平方根に比例し，駆動電圧（η）の平方根に比例する。この挙動は，燃料電池の所謂三相帯における水素のイオン化反応についてWillの提出した，メニスカス部分の液薄膜における拡散のモデルで説明できる。すなわち$i \sim \sqrt{\eta}$ 図の勾配をWillの式に基づいて計算すると2.2×10^{-4}であり，本実験結果の2.7×10^{-4} と良好な一致を示す。

以上の結果に基づいて，Fe，Fe-Cr　合金上の酸素の還元挙動について考察する。

C105 Cu−Zn 系合金の陽極挙動

慶応義塾大学工学部　岩堀　徹，岸　富也，永井　隆

目的　合金の電極挙動の基礎研究として，Cu－Zn α固溶体の酸性ハロゲン化物水溶液中の陽極挙動を電位に関する平衡図などを考慮して実験検討した。

方法　試料電極としては，Cu－Zn α固溶体（Zn 23.4mol%）を用い，比較のために銅および亜鉛をも用いた。水溶液としては各種濃度の塩素イオンおよび臭素イオンを含むpH 2溶液を用いた。これらの溶液中での試料の自然電極電位ならびにポテンショスタットによる陽分極を測定し，さらに不働態化現象に関しては，電位走査速度，攪拌の影響を調べた。また不働態化電位前後における定電位電解を行ない，銅および亜鉛の溶解量を交流ポーラロ法により測定した。測定はすべて温度２５℃で行なつた。

結果　α固溶体の自然電極電位は純銅のそれに近く，ハロゲンイオンに対しても純銅に類似の挙動を示した。すなわち塩素イオンについて，$-\log[Cl^-] = pCl$ とした時α固溶体の電位決定局部陽極反応は

$$pCl\ 0 \sim 0.8\ \text{で}\quad Cu(\alpha) + 2Cl^- = CuCl_2^- + e^-$$

$$pCl\ 1.2 \sim 2.0\ \text{で}\quad Cu(\alpha) + Cl^- = CuCl + e^-$$

であると推定された。固溶体中のZnは同時に溶解するが電位決定反応とはならない。また自然電極電位の経時変化などから考えて，浸漬の初期には，Znの選択的溶解が起こるものと推定された。

陽分極曲線においても，α合金は銅のそれに類似した曲線が得られた。分極曲線における第１次不働態化はpCl 0～0.8でみられ，電位走査速度，溶液の攪拌などの影響を検討した結果から

$$CuCl_2^- = CuCl + Cl^-$$

なる反応によるCuClの生成に起因するものと思われる。

第１次不働態化電位より貴な電位においては，合金の挙動は純銅のそれと相違が大きくなつた。それと同時に溶出する各成分の割合が合金組成よりも銅の多い方にずれる現象が認められた。これらの現象から第１次不働態化電位より貴な電位における溶解挙動を検討した。

臭素イオンを含む水溶液を用いて同様の実験を行なつたが，その結果は塩素イオンを含む水

溶液を用いた場合とほぼ同様の結果を得た。

C106 銀の陽極挙動

慶応義塾大学工学部　草野　裕，橋本　勇治，岸　富也
山本　博信，永井　隆

目的　銀の水溶液中における溶解，不働態化などの陽極挙動に関して，pH ならびにクロム酸イオン濃度の影響を調らべ，これらの結果をクロム酸イオンを加味した電位－pH 図を考慮しながら検討した。

方法　試料とした銀の純度は99.99%で，その表面はエメリー紙などで研磨し，稀HNO_3で洗浄処理した。水溶液はpH 1－14の$NaNO_3$，HNO_3 および$NaOH$ 混合溶液系を用い，〔NO_3^-〕濃度を0.1M とした。またクロム酸イオン濃度は溶液にK_2CrO_4 を添加することによつて調節した。測定はすべて25℃で行ない，分極曲線はポテンシオスタットを用いて測定し，電位走査速度は50mV/min とした。

結果　測定された銀の自然電極電位を$Ag-H_2O$，および$Ag-H_2O-CrO_4^=$ 系の電位－pH 図に対応させると，pH 9以下の中性，酸性域ではAg/Ag^+ の反応に，pH9 以上の塩基性域においてはAg/Ag_2O の反応に自然電極電位がそれぞれ支配されていることが推定された。そして，この関係は1M以下のクロム酸イオン濃度においては，クロム酸イオンの濃度によらない。

陽分極挙動の観察からは，こゝで作成した$Ag-H_2O-CrO_4^=$ 系の電位－pH 図から予想される通り，pH 6－11 の範囲に銀のクロム酸化合物を主体とする皮膜に起因すると思われる不働態化現象が見出された。

これらの結果は従来実際に行なわれているクロム酸イオンを含む防錆処理方法についての基礎データを与えるものと思われる。

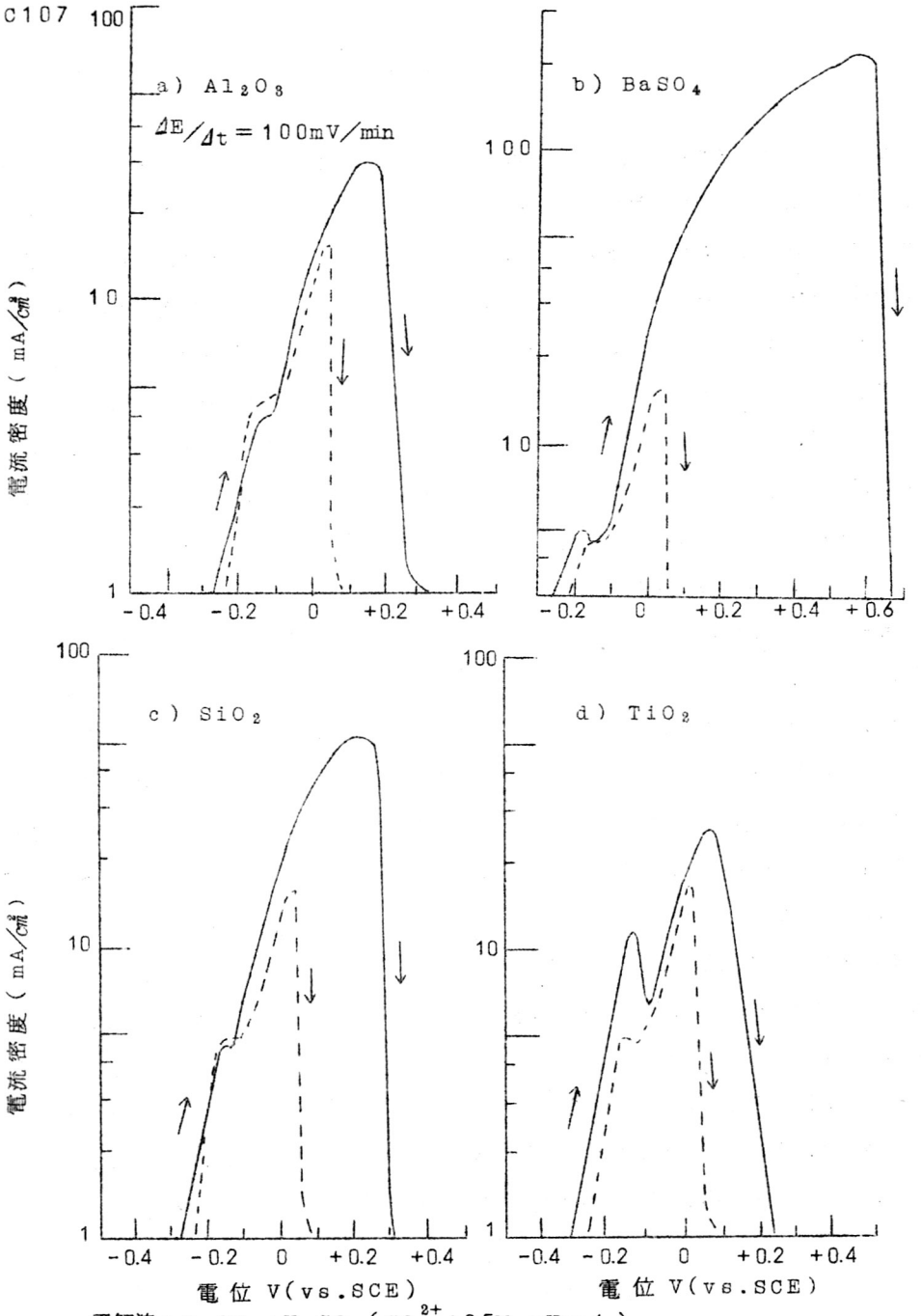
C107　コンポジットニッケルメッキのアノード挙動

大阪府立大学工学部　　古川　直治，林　　忠夫

目的　ニッケルメッキ浴に難溶性の硫酸塩，酸化物，ケイ酸塩などの微粒子（直径数μ以下）を添加し，これを分散させた状態でニッケルメッキを行ない，メッキ中にこれらの微粒子を共析させたいわゆるコンポジットメッキは，ニッケル－クロム複層メッキ系の耐食性の向上に重要な役割を果している。本研究においては，二，三の代表的な添加剤を加えて得られるコンポジットニッケルメッキについて，アノード挙動を側定することにより腐食反応を検討した。

方法　コンポジットニッケルメッキを電極とし，硫酸イオンを含む酸性溶液（$K_2SO_4+H_2SO_4$）中において，主として，定電位分極法によりアノード反応の分極測定を行なつた。ニッケルメッキ試料として，ワット型のメッキ浴（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$；230g/l，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$；43g/l，H_3BO_3；30g/l）中に，Al_2O_3，$BaSO_4$，SiO_2あるいはTiO_2を添加し，かくはんしながらメッキした厚さ約50μの箔を用いた。

結果　ワット浴に，Al_2O_3，$BaSO_4$，SiO_2　あるいはTiO_2　を添加（それぞれ10g/l）し，メッキしたニッケルメッキは，$K_2SO_4+H_2SO_4$（SO_4^{2+}；0.5M，pH＝1，30℃，チッ素飽和）中において自然電極電位が－0.38V～－0.42V（vs.SCE）になり，従来報告したイオウを含む光沢メッキの値（－0.38V～－0.43V）に近くなつた。これは，微粒子を添加しない高純度ニッケルメッキの値（－0.34V）より卑である。自然電極電位から貴な電位方向へ電位走査を行なつた場合の分極曲線（図1.a），b），c），d））において，活性溶解（～－0.17V vs.SCE），疑似不働態化（－0.14V）ならびに不働態化の反応電流が認められた。コンポジットニッケルメッキは，純粋なワットニッケルに比べ，特に，－0.14Vより貴な電位においてNiO の生成あるいはNiO の多孔質皮膜を通じての溶解電流が極めて大きくなり，特に，$BaSO_4$を添加したニッケル(b)では他の試料より溶解電流が大きくなり，不働態化の電位も貴（＋0.6V）になることが認められた。イオウを含む光沢ニッケル上にコンポジットニッケル層を電着させ，その上へクロムメッキを行なつた接触腐食系においても，，コンポジットニッケルは，クロムメッキ層に対して局部電池のアノードとして作用するものと考えられる。



電解液；$K_2SO_4+H_2SO_4$（SO_4^{2+}；0.5M, pH＝1）

曲　線；——；コンポジットニッケル，- - - -；ワットニッケル

図 1.　電位走査法によるアノード分極曲線

C108　ジルコニウムのアノード酸化について

北海道大学工学部　諸住　高，森谷　誠，中里　晴彦

目的　先にZr の耐食性の本質を究明する目的で，+ 1.0 vs.S.C.E.より卑の電位領域においてNH_4NO_3 水溶液中における同金属のアノード分極特性を種々の電気化学的手法を用いて検討した。今回は酸素発生反応を伴いうるより貴な電位領域に拡張して実験を行つたところ，酸素発生電位を境にしてアノード皮膜形成挙動に差異が認められたので，この結果について報告する。

方法と結果　試料としては原子炉級Zr を使用し，1.5×1.5 cm板状と2.0 × 0.6 φcm 円筒状の２種類の型の電極を作製した。いずれも過塩素酸一氷酢酸浴で電解研磨し，上述の電位領域において，定電位ならびに定電流分極特性，交流インピーダンス特性を測定した。既に報告したように+ 1.0V より卑な電位領域においては主にアノード不働態皮膜の形成反応のみが行われる。しかし+ 1.4V の貴な電位に到達する次に示すような特性が見出された。たとえば設定電位を定速度で上昇させた時の電位電流密度曲線として図１の特性をえた。この時，電流密度は自然電極電位より+ 1.4V まではほぼ一定な値を示すが+ 1.4V 付近より，しだいに増大する。　しかし+ 2.0V に達すると急激に減少し，その後ほぼ一定値をとる。電流密度が急上昇する電位は１pH あたり約60mV 卑方向に移動し，酸素発生によると推測される。さらに定電流アノード分極しながら，１KHz におけるキャパシティー変化を測定し，皮膜厚さに比例する$1/C_s$を電位の関数として求めたところ図２のようになることが認められた。つまり，$1/C_s$ たいEの関係について，+ 2.0V 以上と+ 1.4V 以下の二つの電位領域では明らかな差を認めた。この差異は，アノード生成皮膜の誘電定数あるいは密度のいずれかの変化に帰されるが，反射法による電子線回折像を調らべたところ，+ 1.4V 以下では明らかな回折像は得られず，+ 1.8～+ 2.0V　をこえたところで，ある一定の回折像が認められ，表面皮膜の結晶化が行われていることを示唆した。酸素発生のところで皮膜の結晶化が起こることについては明確な説明があたえられないが，この結晶化によつて酸素発生が以後停止することは注目に値いする。

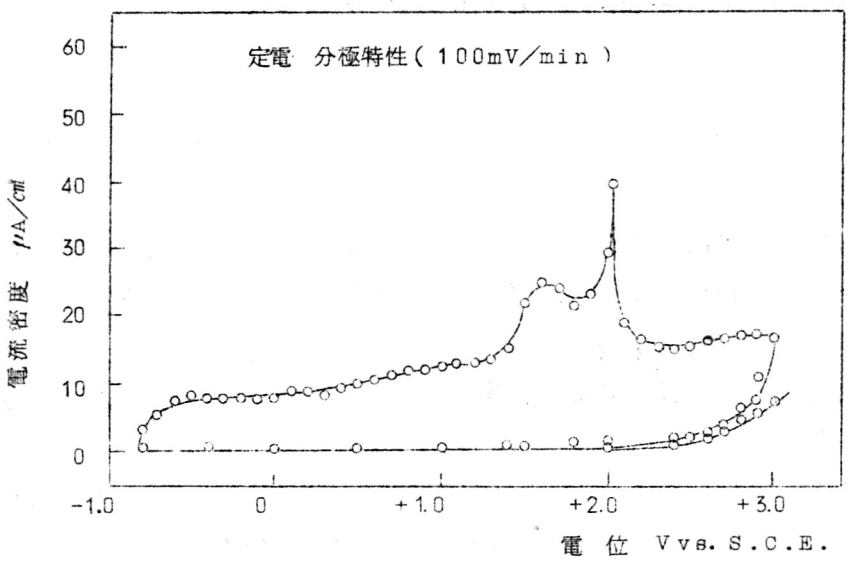


図 1.

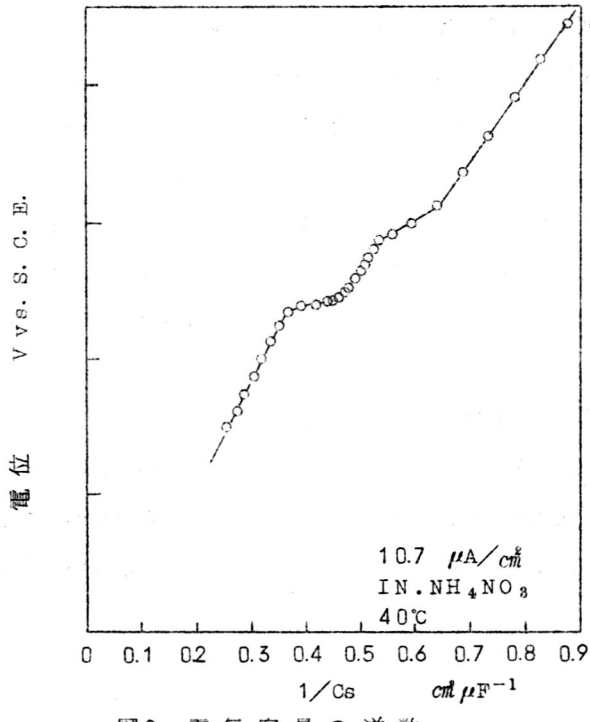


図2. 電気容量の逆数

C109　塩酸中における不動態チタンの溶解について

東京工業試験所　　佐々木英次，栂野　秀夫

目的　われわれは以前[1]に，チタンを塩酸中で不働態に保持した際，その維持電流が一旦下降してから上昇する異常な現象を見出し，その原因が部分的な活性溶解が起つているためであることを示した。今回はさらにこの溶解現象について検討した。

方法　90℃，20％HCl 中でチタンをポテンショスタットで不働態領域内の一定電位に保持し，維持電流の変化をみるとともに，顕微鏡・走査電子顕微鏡観察を行つた。

また$FeCl_3$などの酸化剤や，H_3PO_4などの添加の影響についても調べた。

結果　チタンを塩酸中で不働態化するとその維持電流は図１のように変化する。各時間不働態に維持した後に電流を切断してから活性化するまでの時間は，電流が減少する領域では不働態維持時間が長くなるに従つて長くなるが，電流が上昇する領域では逆に短くなる。これは皮膜の成長にともなつて，何か皮膜に欠陥が生じ，そこから孔食状の活性溶解が起つていると考えられる。事実低い電位ではよく観察できないが，皮膜が厚く成長する1.5V，2.0V（vs. SCE）では，電流が上昇する領域に入ると肌が荒れ，一面に孔食状の孔が観察される。

$FeCl_3$などの酸化剤を入れてポテンショスタットで定電位に保つと，もちろん入れない場合よりも電流値は幾分小さくなるが，腐食量は逆に多少増す。また酸化剤のみで不働態領域に維維持した場合，その腐食量はポテンショスタットで同電位に維持したときの腐食量にほぼ一致する。従つて酸化剤で不働態化したときもこの部分的溶解現象は起り，酸化剤ではこの溶解をとめることはできない。

H_3PO_4を添加した場合，維持電流の値は小さくなり，それにともなつて腐食量も減少する。酸化剤のみで不働態を維持するときでもH_3PO_4を添加すると腐食量を減少させることができる。このようにチタンを不働態化させる酸化剤でなく，チタンに直接作用する物質がこの溶解現象を抑える。

(1)　化学会・学協会連合秋季大会予稿集　P32（1968年10月）

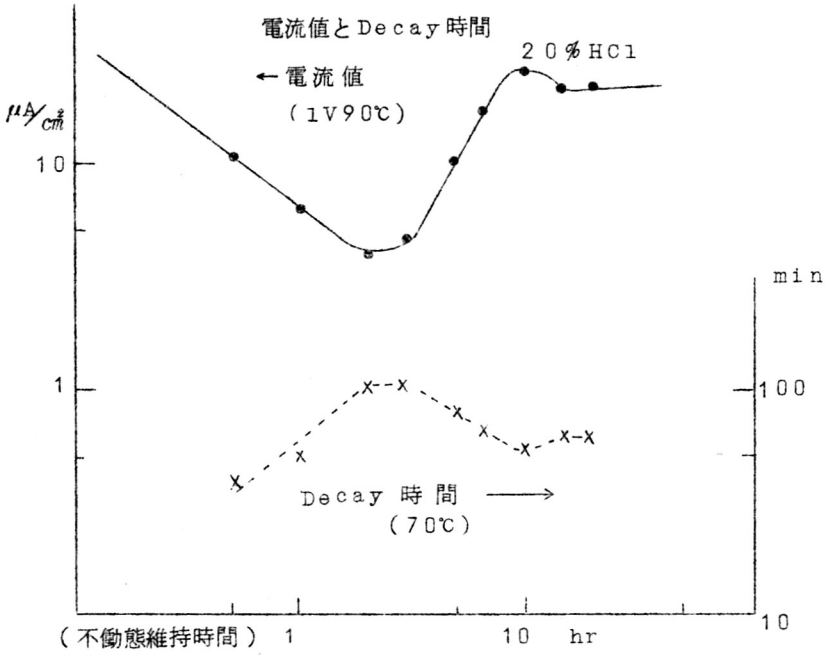

電流値とDecay時間
← 電流値
(1V90℃)
20%HCl
μA/cm²
10
1
min
100
10
Decay 時間 →
(70℃)
(不働態維持時間) 1
10 hr

図 1.

C110　ニツケル－クロムメツキの接触腐食に及ぼす酸素還元反応の影響

大阪府立大学工学部　青海　隆，林　明夫，古川　直治，林　忠夫

目的　銅－ニツケル－クロムメツキ系においては，現在，メツキの腐食挙動ならびにメツキ層の組合せが，添加剤その他のメツキ条件によつて改良され，いろいろな複層メツキ系が開発されつつあるが，これにともないメツキ系の耐食性と関連して接触腐食機構が複雑になつている。本研究においては，このような複層メツキ系の腐食過程の発端となるニツケル－クロムメツキ系の接触腐食に及ぼす酸素還元反応の影響について検討した。

方法　ニツケルメツキ，クロムメツキならびにニツケル上にクロムメツキを一定の面積比に電着した試料（ニツケル－クロム接合電極）を電極とし，酸素を含む$K_2SO_4+H_2SO_4$ ならびに$NaCl+HCl$ 溶液中において，自然電極電位の時間変化ならびに酸素還元反応の分極曲線を測定した。ニツケルメツキは，ワツト浴を基本浴とし，光沢剤としてチオ尿素，サツカリンならびに２－ブチン－１４－ジオールを加えてメツキを行なつた。クロムメツキは，サージエント浴から行なつた。

結果　ニツケル－クロムメツキ系においては，光沢ニツケルメツキが外層のクロムメツキに対してアノードになる条件のもとで防食が行なわれている。

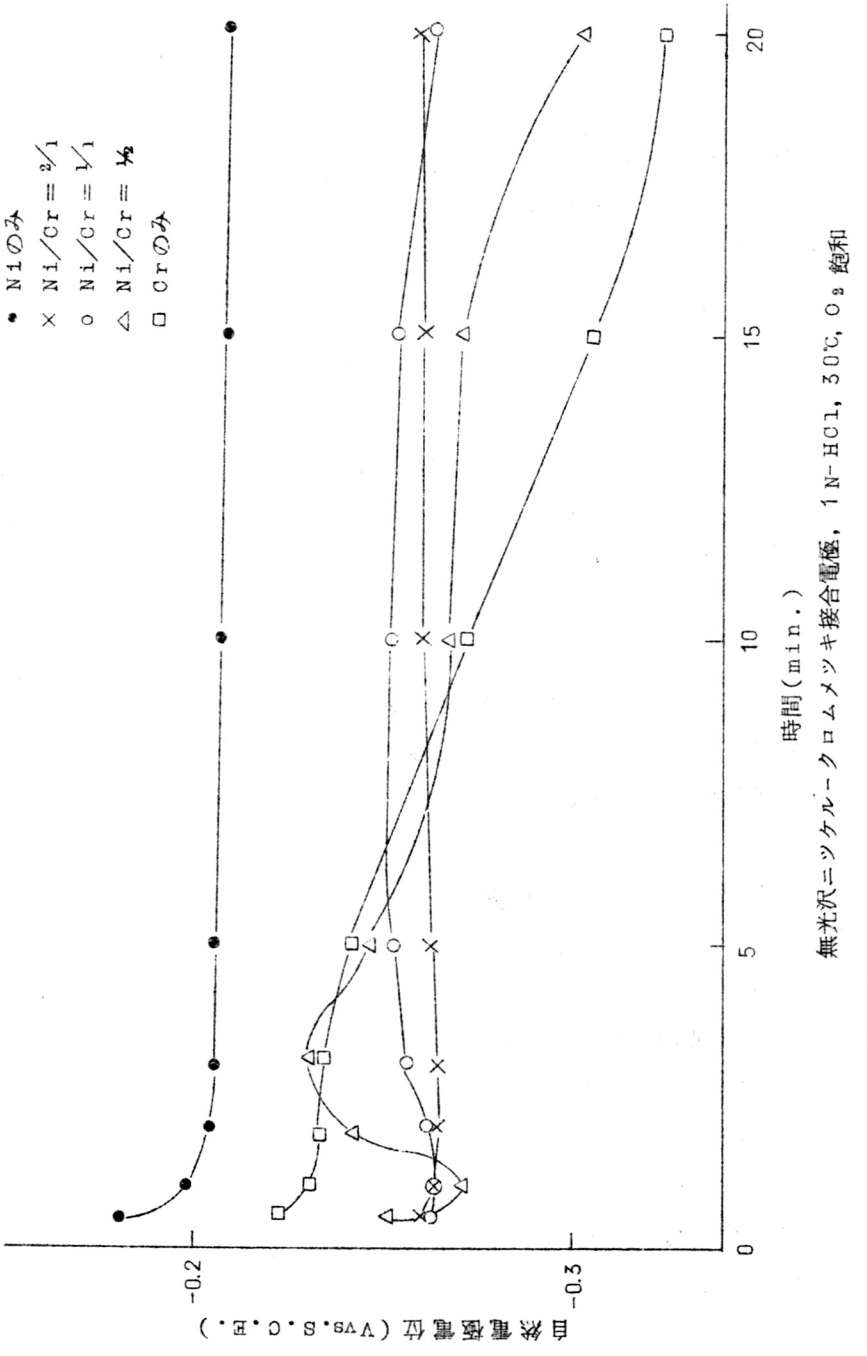
本実験では，ニケルメツキがクロムメツキに対して貴となりカソードとして作用する場合も認められた。

1）無光沢ニツケル－クロムメツキ接合電極では1N－HCl 中において，主としてニツケルがクロムより貴となりやすいことがわかつた。（図１）0.001N－H_2SO_4＋0.5M－K_2SO_4中でも同様な傾向が認められた。

2）添加剤としてチオ尿素を用いたイオウを含む光沢ニツケル－クロム接合電極では，1N－HCl ならびに 0.001N－H_2SO_4＋0.5M－K_2SO_4中において，ニツケル／クロムの面積比の増加とともに電位が卑となつた。

3）添加剤として２－ブチン－1,4－ジオールを加えてメツキしたイオウを含まない光沢ニツケル－クロム接合電極では，1N－HCl 中において電極のニツケル／クロムの面積比の増加とともに電位が貴となることが認められた。

ニッケル－クロムメッキの接触腐食は，ニッケルの溶解性ならびにニッケルおよびクロム上での酸素還元反応の速度によつて腐食傾向が異なることがわかつた。



無光沢ニッケル－クロムメッキ接合電極，1N-HCl，30℃，O_2 飽和

図 1. 自然電極電位－時間曲線

C112　銀（100）および（111）面における腐食像の方位について

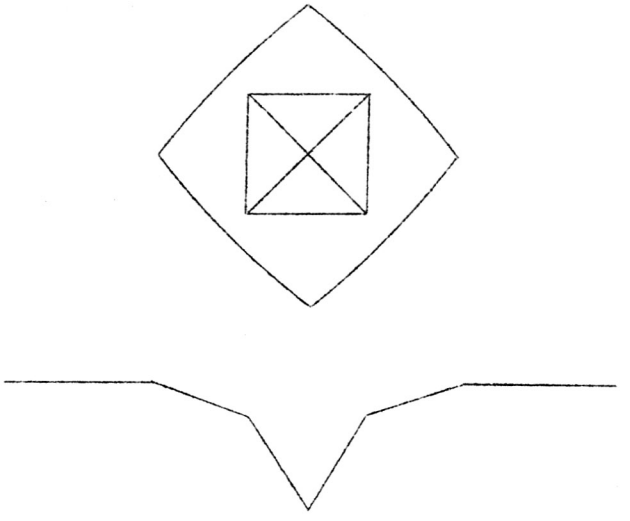
京都大学工学研究所　　川淵　勝弘，鈴木　敏夫，鈎　　三郎

目的　結晶の腐食像の方位は腐食条件によつて変化することが知られている。当実験では銀単結晶の（100）および（111）面を腐食したさい観察される腐食像の方位と腐食条件の関係を調べた。

方法　（100）表面，（111）表面をもつ個々の銀単結晶を焼鈍したのち，化学研磨によつて表面をなめらかにした。化学腐食ではLevinsteinらの腐食液の濃度をNH_4OH：H_2O_2＝100：10，100：20，80：40と変化させ，電解腐食では20g KCN／200ml H_2O中で電流密度を変化させた。（100）面のばあい，60g KCN／200ml H_2O中での電解腐食，（111）面では，36g $AgNO_3$／200ml H_2O中での電解腐食も行なつた。電解浴温度は25℃に保たれた。

結果　（100）面では正方形の腐食像が現れることが知られている。（100）面を化学腐食するとNH_4OHとH_2O_2の比に無関係に＜110＞方向の稜をもつ腐食像が，又20g KCN／200ml H_2O中での電解腐食では側面の一様な腐食像と上部下部の側面の異なる腐食像とが観察された。この上部側面の傾きはゆるやかであり，下部側面の傾きはけわしかつた。前者の腐食像の稜の形と方向は後者の腐食像の上部と全く一致するので以下においては後者の腐食像について述べる。1，20，40mA／cm²では上部の稜はほぼ円形，下部はピラミッド状でその稜は＜110＞を向く直線であつた。500mA／cm²では上部下部ともにピラミッド状を呈し，上部の稜はやや丸みを帯びた＜100＞を向いた線で，下部の稜は＜110＞か＜100＞を向く直線であつた。700mA／cm²では上部下部ともにピラミッド状でそのいづれの稜も直線であり，上部の稜は＜100＞，下部の稜は＜110＞か＜100＞を向いていた。60g KCN／200ml H_2O中で電解腐食すると腐食像の方位の変化が全体に低電流密度側にずれた。

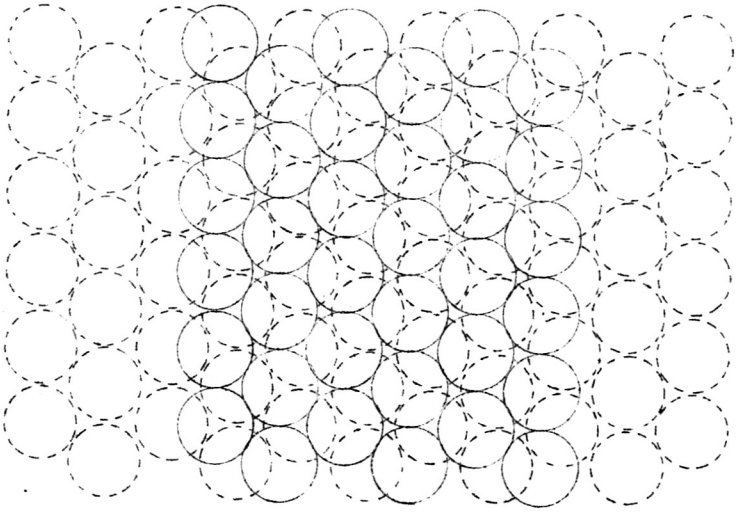
（111）面の腐食像は三角形であることが知られている。（111）面を化学腐食，又20g KCN／200ml H_2O中，10，200，500mA／cm²で電解腐食すると腐食像の稜はnegative＜110＞であつた。一方，36g Ag NO_3／200ml N_2O中，200，500mA／cm²で電解腐食するとpositive＜110＞の稜をもつ腐食像が観察された。



Ag(100)表面で観察された腐食像

図　1.　　条件：0.5 A/cm²

20 gKCN/200mlH_2O



銀(111)表面

左：Positive $[1\bar{1}0]$ step；右：Negative $[1\bar{1}0]$ step

図　2.

C113　ステンレス鋼の局部腐食における開路電位の二三の性質

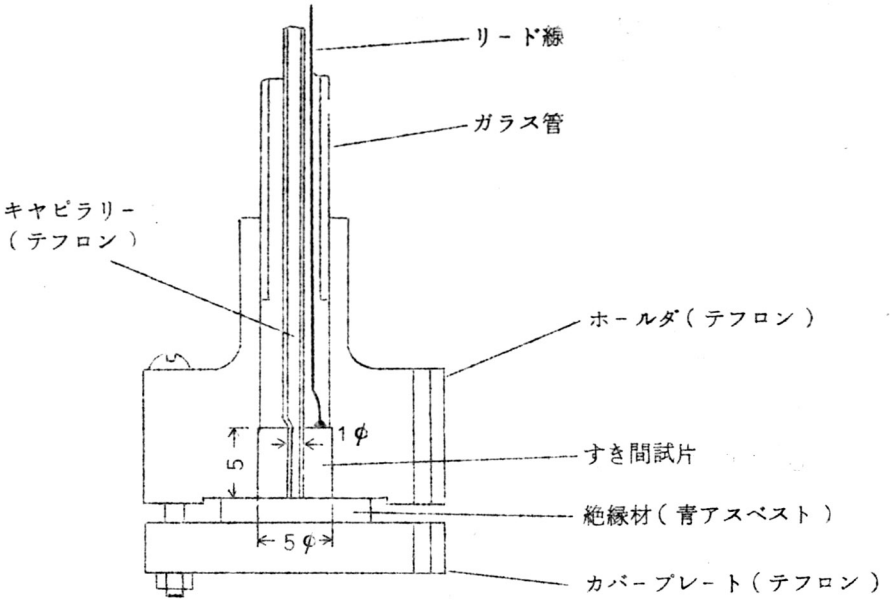
味の素㈱中央研究所　鈴木　紹夫，斉藤　洪　，北村　義治

目的　中性付近の塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食およびすき間腐食の開路電位および分極挙動の差異を調べ，孔食，すき間腐食の成長の限界電位を考察する。

方法　本実験に使用したすき間腐食試片の組立図を図１に示す。５φ×５㎜の円筒状試片の中心に１φの孔をあけ，これに外径１.１φのテフロンチューブ（内径０.５φ）のキャピラリーを挿入し，リード線とともにガラス管の中を通して外部に取り出した。これによりすき間内部の電位を直接測定できる。すき間は絶縁材（青アスベスト）を試片に接触させて形成した。孔食の試片は従来使用しているものと同一である。試験材質は３１６系ステンレス鋼で溶液は０.５N－NaClを用いた。

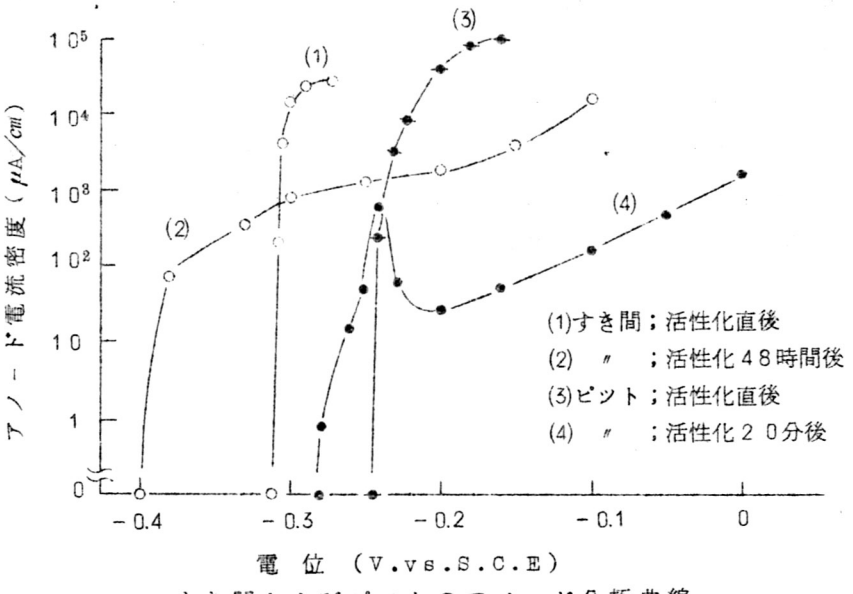
実験　すき間および孔食とも試片を約１５mA／㎠のアノード定電流で活性化させ，活性化の終了直後，および種々の時間放置後の各電位よりアノード分極特性を測定した。

結果　すき間およびピットのアノード分極曲線の測定結果を図２に示す。すき間の開路電位は活性化直後は－０.３２V（S.C.E）付近にあり，時間の経過とともに卑側に変化し，定常では－０.４０Vに達する。これに対し，孔食のそれは活性化直後は－０.２５V（S.C.E），定常で－０.３０V付近に変化する。活性化直後のアノード分極はすき間，孔食とも小さく，きわめて活性であるが，活性化後長時間放置しておくと活性度が低下してくる。とくに孔食についてはピット内部の再不働態化挙動が認められる。



すき間試片組立概略

図　1.



すき間およびピットのアノード分極曲線

図　2.

C114　電極用陽極鉛銀合金における銀の作用

三菱重工㈱長崎研究所　　吉井　　徹，植田　健二

目的　海水電解用電極として白金電極はすぐれた電極材であるが，高価であるためTi 材にメッキ或は，クラッドする等して，極力白金の使用量を減ずる工夫が行なわれている。白金にかわる電極材としては酸化鉛，炭素などがあるが，脆いとか，消耗が速い等一長一短がある。鉛銀合金は，その合金の表面に被膜として酸化鉛が生成するものであるから酸化鉛電極の一種とみなされ，機械的強度も十分あり，通電端子の処理等も比較的簡単であるので，電気防食関係にはかなり実用されている。しかしこの鉛銀合金の欠点は

i）電極面にブリスターが発生する

ii）電流の通電時間とともに徐々に電位が上昇し，効率が低下する。

ことである。このようなことから鉛銀電極の特性におよぼす各種要因（銀濃度，鋳造条件，電流密度等）について検討し，その通電機構について若干の検討を加えた。

方法　因子として電流密度（4，9，15A／dm^2），銀濃度（2，3，4％）鋳込条件（空気中での急冷，徐冷，窒素　雰囲気での急冷）等をとり，実験計画法L_{27}（3^{13}）により各因子を割付け，電極電位の変化，ブリスターの発生状況を調査した。試験装置は1ℓのビーカに海水を満し中央に試験電極（10φ×50㎜，表面積10㎠）を吊し，対極に円筒状金網をビーカ壁に沿つて設けた。別に板状鉛（5.9㎠）に種々の面種比の銀を接続し陽分極したときの電流，電位の時間変化を計測した。

結果　電極電位に対しては銀濃度，鋳込条件が5％で有意であり，ブリスターに対しては電流密度が最も大きな要因であること，銀は通電初期において大部分の電流を受持ち，鉛側の電流密度を低下するように働いていることが明らかとなり，銀の粒度とその分布が，電極の特性と極めて密接な関係にあることが分つた。

C115　モルタル中における亜鉛の腐蝕挙動ー添加合金元素の効果ー

北海道大学工学部　　緑川　林造，石川　達雄，森本　四郎

目的　モルタル構造物中における亜鉛被覆鉄筋の耐食性は，普通鉄筋と比較して，特に塩素イオン共存下ですぐれていることから，次第に実用例が増加しつつある。しかし，被覆亜鉛が両性金属であるため，亜鉛被覆量の損失あるいはモルタル－金属間の付着力などに関連して，実用上，多少の懸念を残している。

本研究は，モルタル硬化過程における金属亜鉛の活性溶解と，それに伴なう水素発生の有無に関し，電気化学的観点から特に微量合金元素添加の効果について検討したものである。

方法　純亜鉛に１％程度の各種元素（ビスマス，鉛，アルミニウム，銅，錫，カドミウム）を夫々添加した合金試料を作製し，普通セメント・ペースト中におけるこれらの自然電極電位を，純亜鉛ならびに軟鋼試片のそれと対比しながら時間的に追跡した。なお，この際特に，試片表面状態，セメント・水比および塩素イオン共存量につき，電位挙動に対する夫々の効果に注目して行なつた。

次いで，これらの電位挙動と腐食反応および水素発生反応との関連性を明らかにすべく，窒素飽和水酸化カルシウム溶液中における各種試片の分極特性を，定電位法により求めた。

結果　セメント・ペースト中における純亜鉛および微量元素添加亜鉛の自然電極電位は，埋込み直後，－0.7～1.0V（vs.S.C.E）の範囲にあつて，大気中で生成した表面酸化物のため，不働態電位域にあるものと思われる。埋込み１日後には，これらすべての亜鉛系試片は，活性態に転移し，略－1.40Vの電位を示めす。一方，軟鋼試片の自然電極電位は，－0.3V～－0.4Vの範囲に存在する。

飽和水酸化カルシウム溶液中での分極特性の結果，亜鉛系試片の不働態化電位は略－1.25V，軟鋼のそれは略－0.95Vなる事が判明した。また，一定条件のもとにおける不働態化所要アノード電流の大小につき，モルタル中における試片の活性化および不働態化挙動と関連づけて，各種添加元素の効果を考察する。

C116　銅のリン酸中における電気化学的挙動

東京工業大学工学部　　秋山　明嵐，榊　　博和，佐治　　孝

目的　これまで比較的研究の少ない腐食媒質であるが，実用的には重要な無機鉱酸の一つであるリン酸の金属溶解能の特性を理解する目的で，さきに報告した鉄につづいて銅をとりあげ，そのリン酸水溶液中における電気化学的挙動を速度論的に検討した。

方法　3N リン酸中における銅の定電流法による定常分極曲線，および開回路電位を求めた。電極は純銅（99.99%）を真空中で400℃，2時間焼鈍して用い，電解液は昇華法によつて精製した市販特級五酸化リンから調製した3Nリン酸水溶液を使用した。電位はリン酸水銀電極に照合し，精度0.2mV の横河製pH 計（KpH-51B）を用いて測定した。

結果　1. 脱気下の陽分極曲線は1）電解液の攪拌によつて5～10mV 卑方向に変化するが，陰分極前処理の有無，pH の差（0.8～3.3），酸素の吹き込みによつて影響されず，分極電流の増加および減少時における曲線も一致し，そのターフエル勾配は30mV/decade であつた。2）陽極面上には黒色皮膜を生成し，これは陰分極によつて還元されない。しかしこの皮膜は窒素に代えて酸素を電解液中に導入すれば溶解することから，リン酸に対する銅酸化物の溶解性を窒素および酸素雰囲気のもとで実験的に観察し，上記皮膜を1価の酸化物と推定した。

2. 陰分極曲線の測定精度は陽分極曲線のそれにくらべて低いが，水素発生域と考えられる高電流密度域では，その直線部分の勾配は約120mV/decadeであり，この領域の電位に対するpH の影響は認められなかつた。陽および陰分極曲線の一例を図1に示す。

3. 脱気リン酸中における銅の開回路電位が171mV（vsNHS）のとき空気導入（10分間）が電位の経時変化に与える影響は図2に示す。

4. 上記の結果などにもとづいて電極反応および開回路電位を考察した。なお鉄に関するこれまでの研究結果によれば，リン酸系と硫酸系の陰分極挙動との間には明らかな違いが認められ，これはリン酸の吸着によるものと推論したが，今回の銅の場合はこのような差異は全く観察されず，これはリン酸水溶液中における金属溶解現象の複雑性を示すものと考えられた。

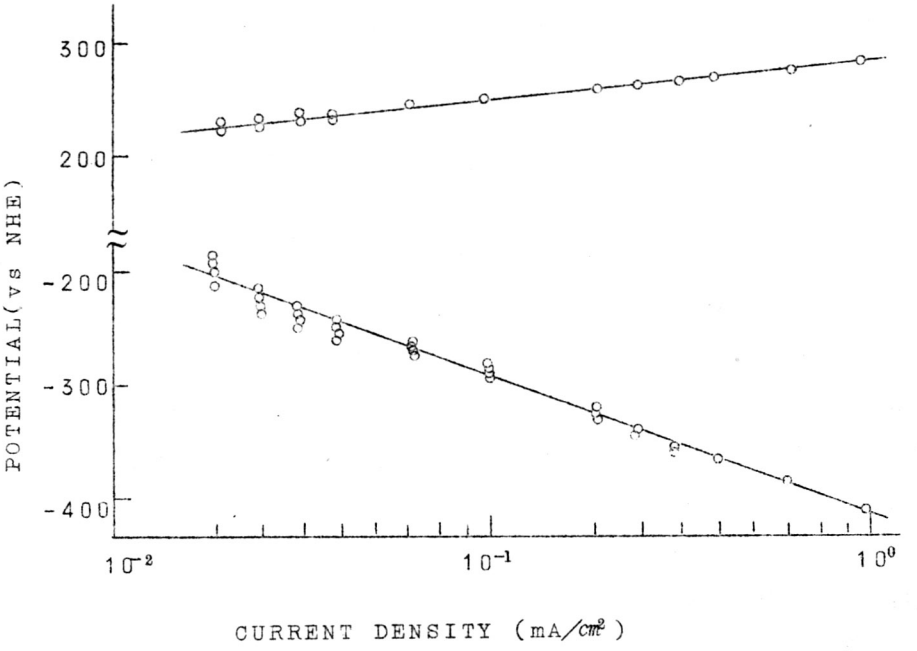

300
200
-200
-300
-400
POTENTIAL(vs NHE)
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
CURRENT DENSITY (mA/cm²)

図 1.

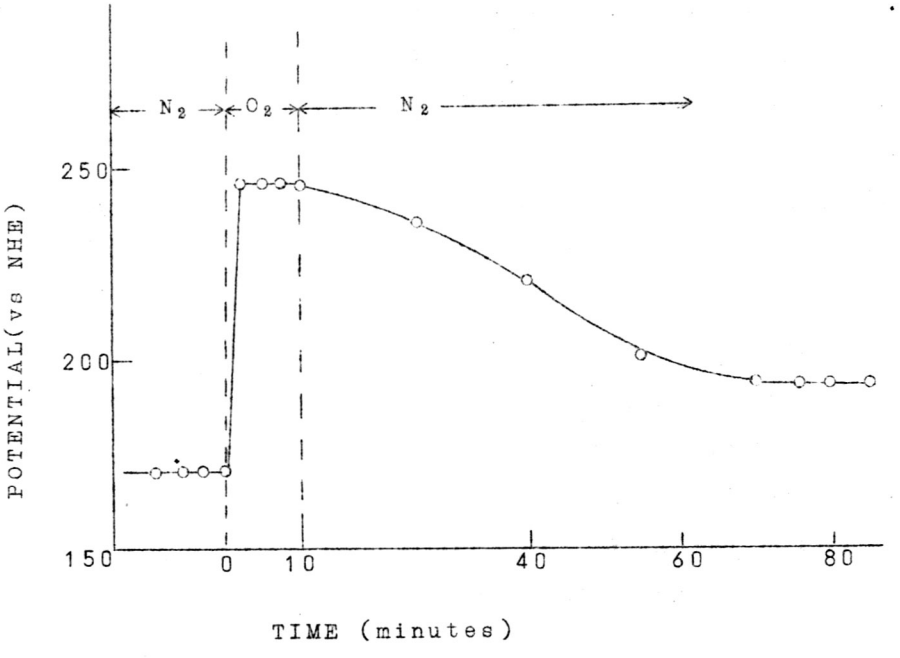

N_2
O_2
N_2
250
200
150
POTENTIAL(vs NHE)
0
10
40
60
80
TIME (minutes)

図 2.

C117 酸性溶液における鉄腐食におよぼす陽イオンの影響

埼玉大学理工学部　小林　正治，大川　寿久，三田村　孝，菊池　実

目的　酸性河川，特に銅イオン等の陽イオンを含む河川に於ける鉄腐食に関する研究は少ない。そこで，銅イオン等を含む希薄な硫酸々性溶液を用いて鉄の腐食におよぼす金属イオンの影響を電気化学的方法で調べ，さらに陰極防食法の検討を行なつた。

方法　Cu^{2+}，Ca^{2+} または Zn^{2+} 濃度がそれぞれ 0.32～320ppmを含む硫酸々性溶液に炭素を 0.25% 含有する軟鋼（15mm × 30mm，厚さ 1mm）の表面を研磨，脱脂処理したのち 1cmを残して絶縁塗料（フロンテックス）を塗つた試料を浸漬し，ポテンショスタットを用いて電位ー電流曲線を求め，その腐食電流から腐食速度（mdd）を計算により求めた。同様にして試料を回転する方法で流速による影響を調べた。次に 0.01NH_2SO_4 または Cu^{2+}，Ca^{2+} 各 10ppm を含む溶液を用いて陰極防食法を試みた。電流密度は 0～0.6 mA/cm² の各種で試料を約 45時間浸漬したのち溶出した鉄の量を原子吸光分析法で求め防食率を算出した。

結果　硫酸溶液の pH が 4 以下では鉄の腐食速度が著しく増加するが 4 以上では緩やかとなる。低 SO_4^{2-} 濃度に於ける各種金属イオンの鉄腐食に対する影響を調べたところ各イオン濃度が 10ppm以上で鉄の腐食速度が $Zn^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+}$ の順に大となつた。銅イオンの効果が大きいので，次いで Cu^{2+} 濃度 0.32～320ppm の溶液を用いて流速による影響を調べたところ腐食速度は Cu^{2+} 濃度の増加とともに大となるが流速 95.5m/min では 3.2ppm以下で増加，32ppm以上で減少の傾向を示した。高濃度側で腐食速度が減少したのは鉄表面に銅が析出しメッキ状態になつたためと思われる。次に，Cu^{2+} と Ca^{2+} を含む硫酸々性溶液で鉄の腐食を抑制する陰極防食法について得られた結果の一部を第 1 図に示す。この電位ー防食電流密度の関係からほぼ完全に防食（点線）するためには防食電流は Cu^{2+} で 1.1，Ca^{2+} で 0.2mA/cm² であつたが，混合溶液では 0.9mA/cm² を要した。

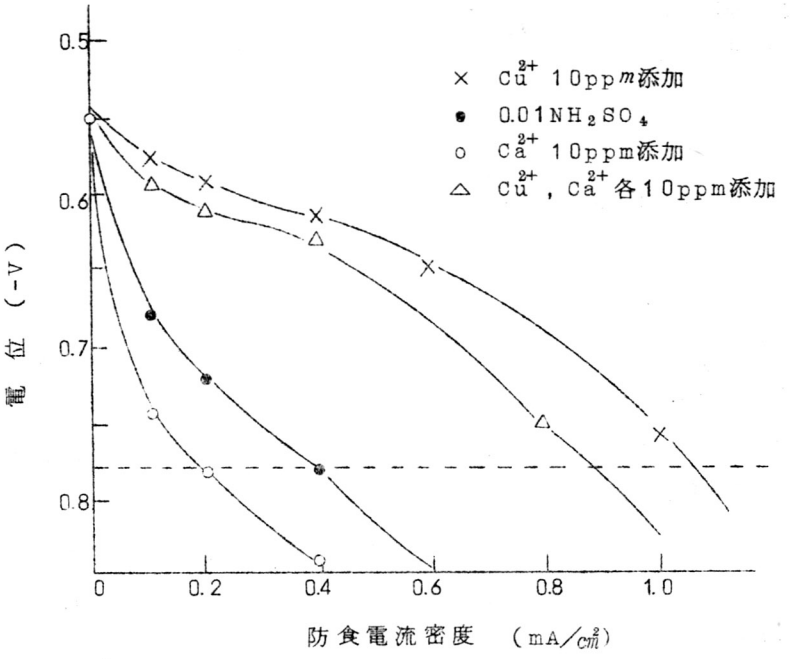

0.5
0.6
0.7
0.8
電位（-V）
× Cu^{2+} 10ppm添加
● 0.01NH_2SO_4
○ Ca^{2+} 10ppm添加
△ Cu^{2+}, Ca^{2+}各10ppm添加
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
防食電流密度 (mA/cm²)

図 1.

C119 高温縮合リン酸中における金属の電気化学的挙動

名古屋工業大学　伊藤　要，中根　勝広，近藤　信一，山田　保

1. 近年縮合リン酸の需要の増大に伴い，湿式リン酸からの製造装置材料の開発が望まれている。縮合リン酸の金属腐食作用は温度の上昇と共に激しくなるがその本質に関してはまだ充分に解明されていない点が多い。

本研究においては，先に報告した銀－リン酸銀照合電極（化学会２２年会，名工大学報投稿中）を用いて，高温度の縮合リン酸中における金属の腐食挙動を電気化学的に検討し，興味ある知見を得たので報告する。

2. 電解液にはP_2O_5として72.4%のリン酸を用い，測定温度を２００～３００℃とした時の各金属の自然電極電位の測定結果は次のようになつた。２００℃の空気雰囲気での電位列は　Zr＜Ti＜Cr＜Fe＜Ni＜(H_2)＜Ta＜W＜Ag＜Mo＜Pt　となり，窒素雰囲気では　Zr＜Ti＜Cr＜Fe＜Ni＜(H_2)＜W＜Mo＜Ag＜Ta＜Pt　となつた。一般的に，水素極より卑な電位を示す金属は縮合リン酸中で水素を発生して溶解し，貴な電位を示す金属は溶解しないことが予測される。上記の電位列の結果は先に報告した縮合リン酸中での金属の溶解挙動（日化第２２年会予稿集Ⅱ P806，（1969））ともよく一致している。しかしながら，例外的にZr は極めて卑な自然電極電位を示すにもかかわらず貴な金属と同程度の耐食性を示したが，その原因は以下でのべる分極特性の測定結果から不働態の生成によるためであると考えられる。

3. 分極特性の測定は通常の電位走査法により行なつた。その結果，各種金属の高温縮合リン酸中での分極挙動は大きく二種類にわけられる。すなわちZr，Ni，Ta，Pt　などはアノード分極によつて不働態生成型の分極挙動を示した　アノード分極をしたZr 表面はなめらかな金属光沢を示した。Ni は光沢のない皮膜を生成した。Ta はうすむらさき色の皮膜を生成した。一方Cr，Fe，W，Ag，Moはアノード分極によつて不働態を生成しない分極挙動を示した。Ti は窒素雰囲気ではアノード分極によつて容易に溶解し，空気雰囲気では酸化皮膜を生成し，アノード電流の減少を認めた。W，Ag，Moの耐食性はrestpot.が貴であることによるものと考えられる。

尚　合金についても興味ある結果を得たが，それについては次回に報告する予定である。

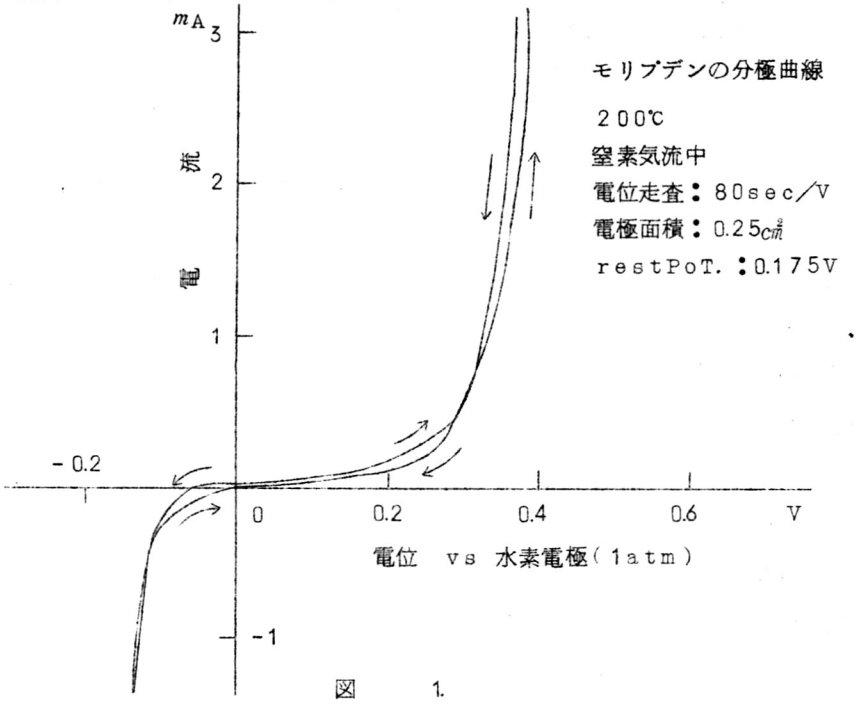


図　1.

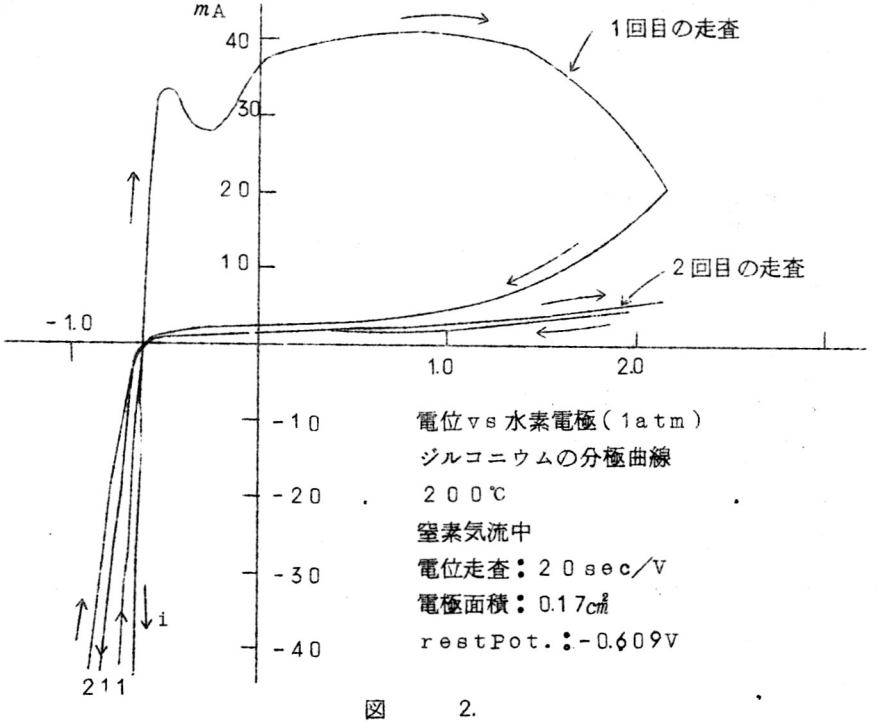


図　2.

C120　高温の流酸ソーダ水溶液中における軟鋼の腐食と分極挙動

金属材料技術研究所　藤井　哲雄，小林　豊治，伊藤　伍郎
日本大学理工学部　白水　司

目的　水冷型原子炉，発電用ボイラー，化学プラントなどのように，高温高圧水中における金属材料の腐食については，従来腐食減量，発生水素量の測定による速度論的研究あるいは，X線，電子線回折による腐食生成物の同定などによつて数多くの研究が行なわれてきた。われわれは，このような環境における金属材料の腐食機構を電気化学的な方面から検討するために，オートクレーブ中において25℃～200℃ 0.1N-Na_2SO_4 水溶液中における軟鋼のアノードおよびカソード分極を測定し，腐食挙動との関係を調べた。

方法　分極測定に用いた，オートクレブは容量1ℓのSUS 27ステンレス鋼製で 蓋部に試験極，白金対極および照合電極キヤピラリーを有し，各電極はテフロンおよびアルミナにより絶縁されている。照合電極には飽和カロメル電極を用い，オートクレーブ系外に置いて，高温高圧系内と圧力カシールを通してブリッジで液絡した。供試料には径10㎜φ，長さ30㎜の市販軟鋼棒（C：0.17%，Si：＜0.01%，Mn：0.38%，P：0.011%，S：0.012%）を用い，エメリー研摩紙#500 まで順次研摩し，アセトンおよびアルコールで脱脂洗浄後試験に供した。分極測定は安定化直流電源と高抵抗からなる定電流回路を構成し，電流を段階的に上昇させる定電流法によつた。分極測定と同時に浸漬試験片の腐食生成物をX線および電子線回折によつて同定した。

結果　脱酸素0.1N-Na_2SO_4 水溶液中における軟鋼のカソードおよびアノード分極曲線におよぼす温度の影響を図1および2に示す。温度が高くなるにつれ，腐食電位は貴方向へ変化する。また100℃までは温度の上昇とともに分極が小さくなり，腐食電流が増大する。しかし150℃ においては逆に分極が大きくなり，腐食電流は著じるしく減少した。また100℃以上のアノード分極曲線では，10～20μA/㎠ の範囲で電位が急激に上昇し，不働態化の傾向を示した。一方，試験片の重量減も100℃ までは温度とともに増加するが，100℃ 以上では著じるしく減少し，同時に軟鋼表面にち密な腐食生成物が形成されるのが認められた。以上の結果から，Na_2SO_4 溶液中の軟鋼の腐食速度は，100℃までは温度とともに上昇するが，

100℃ 以上では皮膜の形成に基づき減少する傾向を示すものと考えられる。

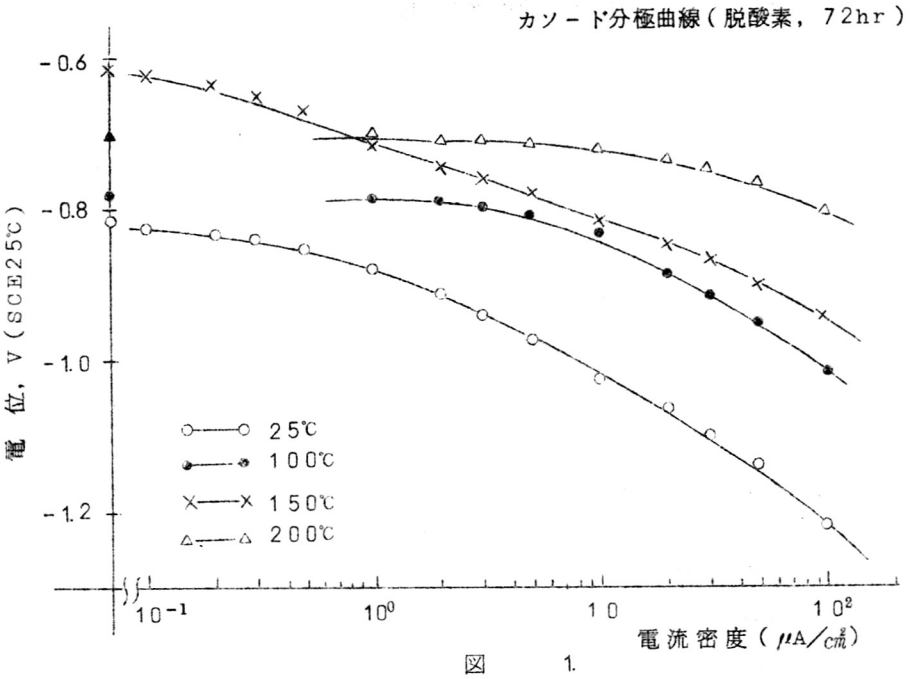


図 1.

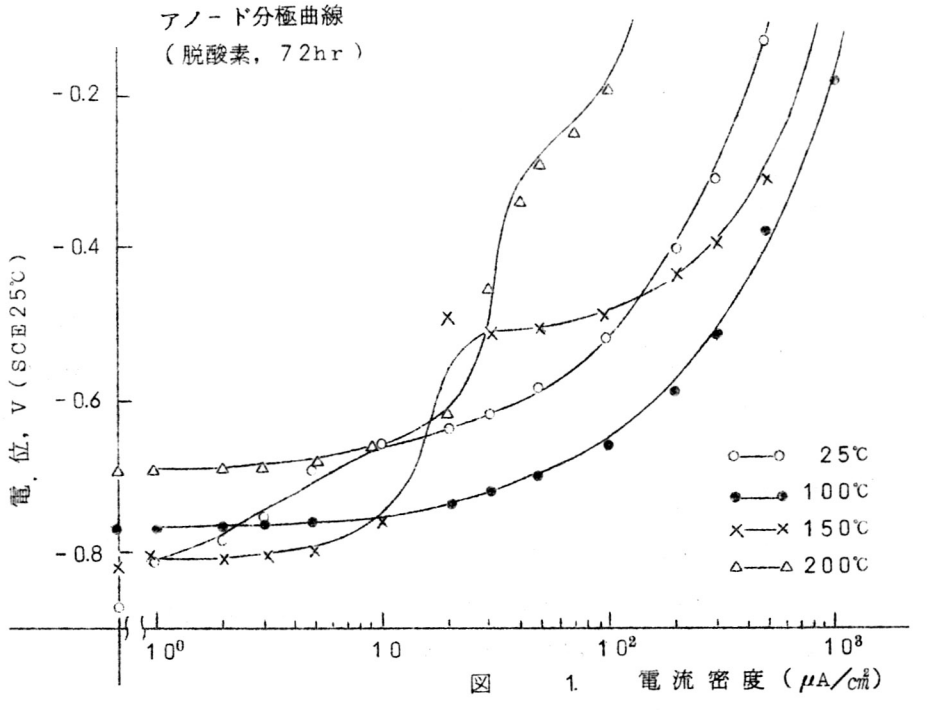


図 1.

C121　定電位ヨードメトリーによる二酸化マンガンとI^- イオンの反応速度の測定

北海道大学工学部　　大橋　弘士，広原　邦彦，諸住　　高

目的　先に酸化ニッケルに適用した定電位ヨードメトリー法により，二酸化マンガンとヨードイオン間の反応速度ならびに反応量を測定し，反応性にたいするpH,ヨードイオン濃度，Mn^{2+}濃度その他の諸因子の影響を調べ，反応機構を考察した

方法と結果　ヨード塩と適当なpH緩衝剤を含む電解液中に表面積100cm 程度の白金網電極を挿入し，I^-/I_3^- レドックス電極として働かせ，その電位をポテンシオスタットによつて一定に保ち，ヨードイオンの酸化還元比 $[I^-]/[I_3^-]$ を一定にする。この中へ20〜50mg 程度の精秤した試料酸化物を投入し，I^- イオンによる二酸化マンガンの還元速度をポテンシオスタット系におけるI_3^- の還元電流として自動記録する方法によつて連続観測した。

この測定結果を電解電流の積分値（反応量）の時間的変化としてあらわすと，種々のpH にたいし図1のような曲線が得られる。図2にはこのうち反応開始後1時間経過時迄（○）と4時間迄に反応した量（●）を示した。一般にpH の増大とともに反応性は減少するが，pH 領域の違いで次のような相違が認められた。pH 5までのpH においては1〜2時間の間に殆んど全量が反応してしまい，4時間以内に反応は完了する。これにたいしてpH 5.5から11迄は反応量は激減し，徐々に反応が行なわれ，またpH 11以上ではごく表面層のみ反応したのち反応は事実上停止する。さらに，このような三つのpH 領域に対応して，反応速度の時間的変化の様子が異なることが見出され，反応機構の相異することが推察された。

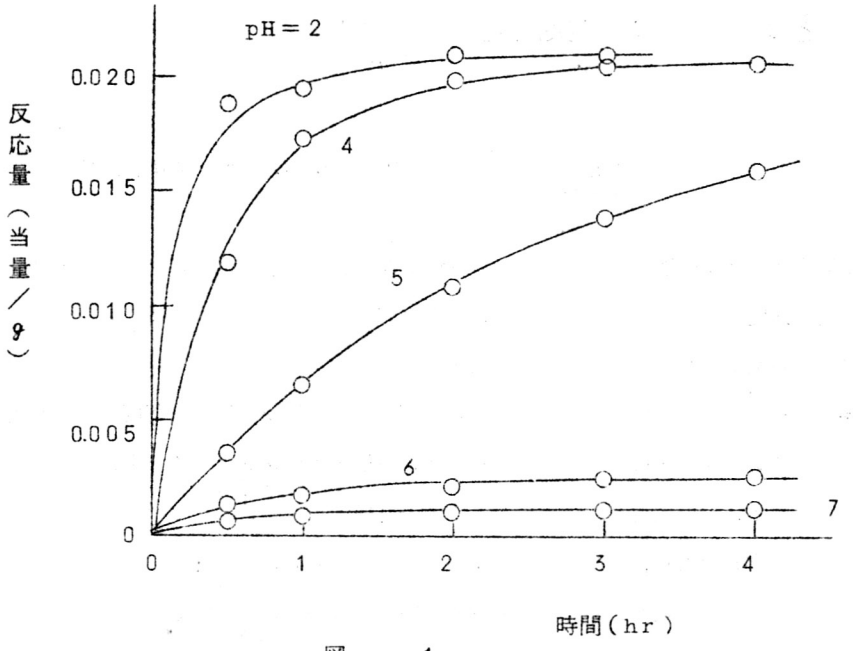

pH＝2
4
5
6
7
0.020
0.015
0.010
0.005
0
0
1
2
3
4
反応量（当量／g）
時間（hr）

図　1.

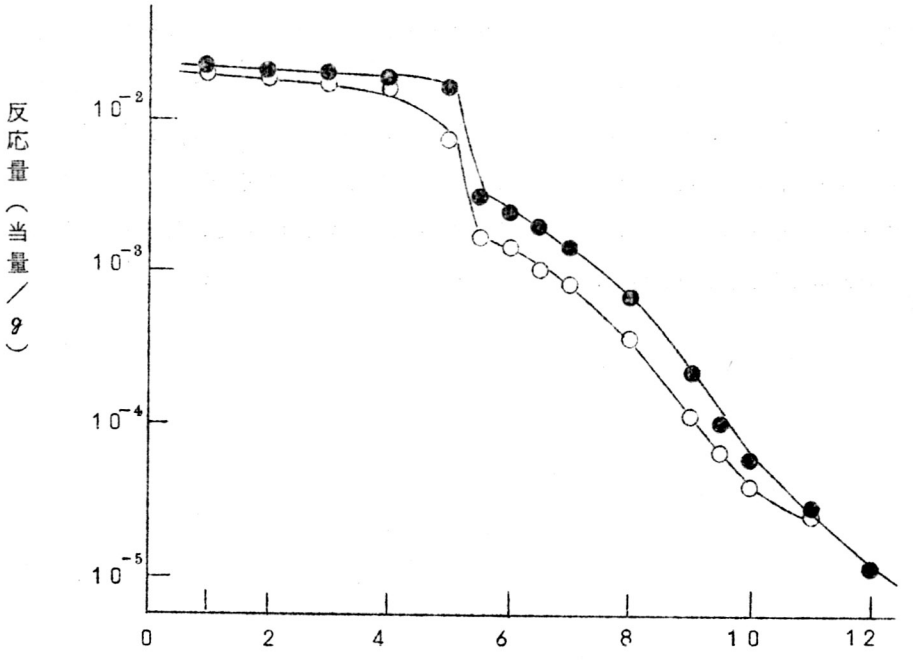

10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
0
2
4
6
8
10
12
反応量（当量／g）
pH

図　2.

C122　オキシ水酸化鉄のI^-イオンにたいする反応性

北海道大学工学部　諸住　高，藤山千弥子，永田　正樹
広原　邦彦，大橋　弘士

鉄銹の化学反応性に関する基礎資料をうる目的で，(a)硫酸第一鉄溶液を過酸化水素水で反応させて得たα-FeOOH　(b) 0.1M 塩化第二鉄溶液を70℃で加水分解して得られたβ-FeOOH，(c)塩化第一鉄とウロトロピン溶液とで生成した水酸化第一鉄を酸化して得られたγ-FeOOHの3種のオキシ水酸化鉄について，示差熱分析，X線回折などの方法で同定し，さらにそれらの試料のI^-イオンにたいする反応性を大橋らの定電位ヨードメトリー法により比較した。

示差熱分析，X線回折ならびに電子顕微鏡観察の結果では，α-FeOOH は部分的に結晶化，β-FeOOH はもつとも結晶性よく，γ-FeOOH はもつとも無定形であることが認められた。

ヨードメトリーにより，各試料の各pHにおける反応速度ならびに反応量を比較した結果では，たとえば表に示すように，γ，α，β の順になつた。各試料のBET法による表面積測定を行つた結果もγ，α，βの順に小さくなつていることが認められたが，単位面積あたりに割りつけてもなおγがもつとも反応性がよいという質的差異がみとめられ，結晶化の程度と対応することがわかつた。反応の事実上停止する4hr 以内の総反応量をpHについてプロットすると直線関係が得られる。その勾配はβオキシ水酸化鉄については約0.5，αとγについて0.3～0.33 の値が得られた。また，電流たい時間曲線として求めた反応速度の時間的変化について試料ならびにpHによつて若干の変化が認められたので，これらの結果に基づき反応機構を追求している。

	4時間反応量 coulomb/g					表面積 cm²/g
	pH 0	0.5	1	2	3	
α-FeOOH	173.7	83.2	35.3	9.7	3.1	92.9
β-FeOOH	42.7	24.4	14.7	—	1.88	56.7
γ-FeOOH	772.0	330.3	181.2	41.7	—	116.2

C201　n－ヘキシルアミン類の金属に対する防食効果

慶応義塾大学工学部　　藤井　晴一，宮本　健三

従来われわれは低分子量のアミンをインヒビターとして使用しなかつたために，比較的低分子量のインヒビターについての知見は少ない。したがつて手始めに$C_6H_{13}NH_2$のアミンの合成を試みて，従来のインヒビターとの相違を調べようとした。

$$C_5H_{11}CONH_2 \longrightarrow C_6H_{13}NH_2$$

この種の反応ではC_8以上では金属触媒，金属酸化物触媒のいずれを用いてもほとんど反応しなかつた。この原因が分子の会合性にあるので，解会合の可能な溶媒を用いたが反応の改善はほとんどみられなかつた。

しかし$C_5H_{11}CONH_2$の反応においては$C_8H_{17}CONH_2$以上と異なり反応の進行がみられ，従来全く反応しなかつた無溶媒においても反応した。この事実はこの酸アミドが，従来金属に吸着させえなかつたためにインヒビターとして用い得なかつたのに反して，使用できることをしめす。

酸アミドは電子提供性，プロトン提供性，又Z is man の言う吸着臨界温度の高いこと等からインヒビターとして有望視されたが，我々はC_8以上の酸アミドではその会合性のためにインヒビターとして用いることができなかつた。この酸アミドを解会合状態にし，金属表面に吸着させ，酸アミドのインヒビターとしての効果を検討する。

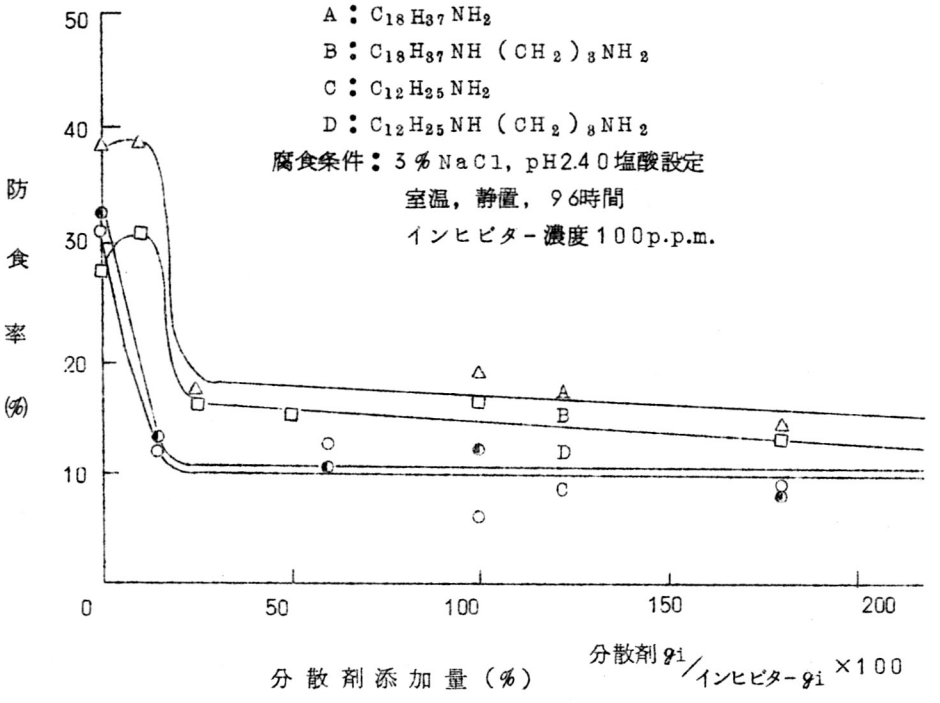
軟鋼試験片を用いて皮膜処理方法，腐食環境の二，三について防食試験を中心に実験を行つて触媒反応の知見と比較する。

酸アミドの接触還元において，無溶媒よりも溶媒を加えることで反応率は増した。金属酸化物触媒では極性溶媒，ジオキサンを用いると90％近い反応率が得られ，非極性溶媒，イソオクタンを用いるとジオキサンに比べ低い反応率であるが溶媒量の増加と共に反応率は増大し60％以上となつた。金属触媒では30％程度の反応率であつた。ジオキサンでは無溶媒に比べ反応率は高いが，溶媒量を増すと反応率が減少し，イソオクタンに比べ低い反応率であつた。このことは酸アミドが単分子になつて$C_5H_{11}CONH_2$が金属表面に吸着して反応を妨害しているのではないかと考えられ，先に述べたように比較的高温の腐食環境で用い得るインヒビターであろうと推定する。

C202　有機系インヒビターの防食効果と分散性

慶応義塾大学工学部　　藤井　晴一，和田　泰明

一般にアミン系インヒビターにおいては，その分散性と防食効果の間には密接な関係がある。そこで$C_{12}H_{25}NH_2$，$C_{12}H_{25}NH(CH_2)_3NH_2$，$C_{18}H_{37}NH_2$，$C_{18}H_{37}NH(CH_2)_3NH_2$，の4つのアミンを用いて，3％食塩水中での鉄の腐食試験の結果から，それらの関係を論じていきたい。腐食試験は常法に従い，軟鋼試験片をエメリーペーパー2000番まで十分研摩し，脱脂，酸洗い，水洗乾燥，秤量後，3％食塩水中（pH 2.40 塩酸設定，室温，静置，96時間）で浸漬試験をおこない，その腐食減量から防食率を求めた。　分散性の良い炭素数12系列のアミンでは，分散剤の添加は常にその防食性を劣化させた。それに対して分散性の悪い炭素数18系列のアミンにおいては，ある分散剤の添加量において防食性の上昇が見られた。この事は炭素数12系列のアミンでは，自身のもつ分散性で十分金属面に吸着できるので，それ以上に分散剤を添加する事は金属面をかえつて洗浄する結果であろう。一方，炭素数18系列のアミンにおいては，アルキル基の長さが増加したためにそれ自身の分散性はほとんど見られず，金属面に吸着し難い状態であるが，適当量の分散剤の添加はそのアミンの分散を助けて吸着を容易にして，その結果，防食性の上昇が見られた。しかし過剰の添加量においてはやはり，12系列のアミンと同様に，吸着したアミンが分散剤により洗浄をうけて防食性が降下した。実験に使用した分散剤の添加範囲において，防食率は　12系列のアミンではほぼ一定値になり，18系列のアミンにおいてはますます低下した。これら分散効果の，防食率に及ぼす影響を更に明らかにするために，電気化学的測定によりその分極挙動から論じたい。



アミン類の防食効果におよぼす分散剤の影響

図　1.

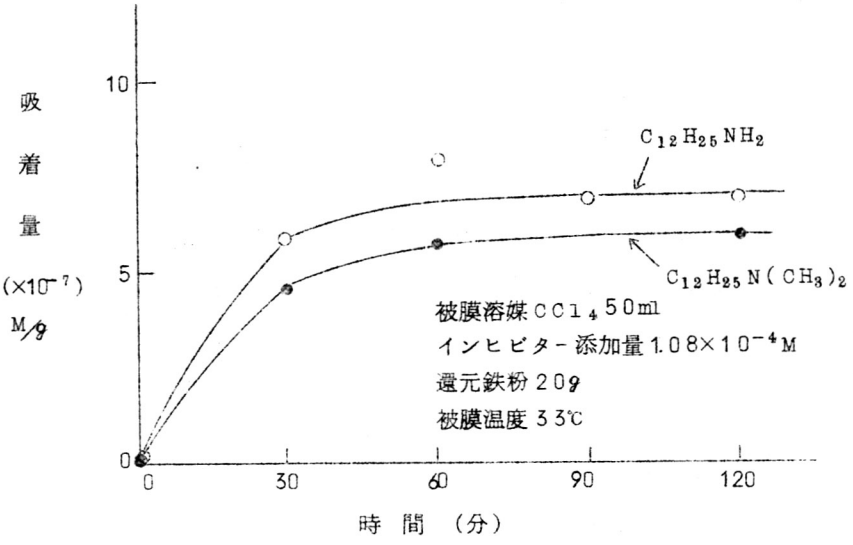
C203　アミン系インヒビターの活性水素（その３）

慶応義塾大学工学部　　藤井　晴一，田辺　弘往，前田　　浩

目的　一般に有機系インヒビターは，その吸着基中心原子の電子提供により金属に吸着するが，活性水素の存在による影響も無視できない。筆者らは，昨年の第１６回腐食防食討論会において，腐食試験と分極曲線の測定より，インヒビターに活性水素が存在する場合，その活性水素による金属への吸着が可能であることを論じた。今回は，更にこのことを追求するために，鉄あるいは銅電極の電流一時間曲線，還元鉄粉によるインヒビターの吸着量などを測定した。なお，インヒビターの吸着に対する酸，アルコールの効果についても調べた。これらの実験の結果，インヒビターの活性水素による吸着の可能性を更に支持するデータを得たので，これを報告したい。

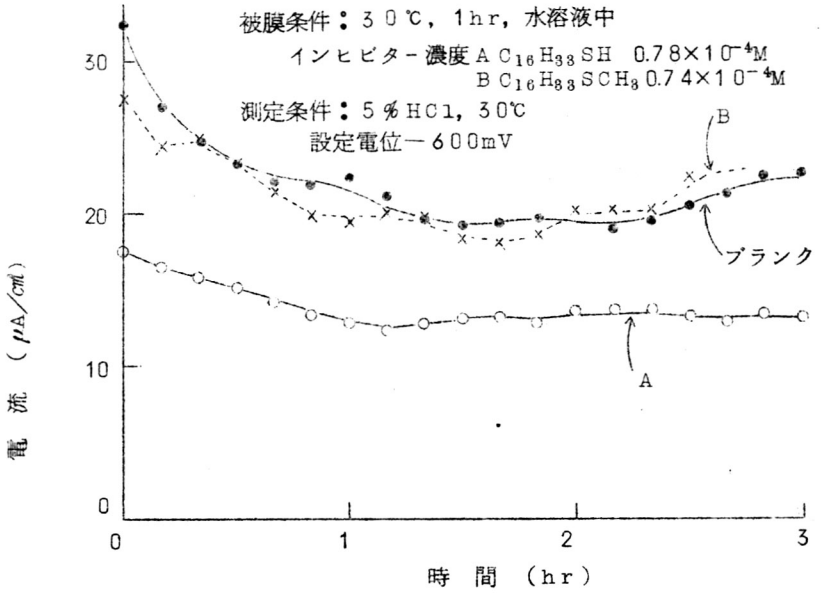
方法　使用したインヒビターは，アミン系インヒビターとして，活性水素を持つラウリルアミン $C_{12}H_{25}NH_2$，その活性水素をメチル基で置換したN，N-ジメチルラウリルアミン $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$ である。なお，比較のために，Sを吸着基中心原子に持つセチルメルカプタン $C_{16}H_{33}SH$ およびメチルセチルサルハイド $C_{16}H_{33}SCH_3$ も使用した。吸着量の測定は，還元鉄粉に CCl_4 溶媒中で両アミンにより被膜し，滴定により測定した溶媒中のアミンの減少量から，吸着量を求めた。分極曲線あるいは電流一時間曲線の測定には，電極として鉄，ニッケルおよび銅を用い，白金対極にして30℃，５％HCl 中で測定した。

結果　先に報告したFe 電極における分極曲線と同じように，Ni 電極を用いて，5％HCl 中に $C_{12}H_{25}NH_2$ および $C_{12}H_{25}-N(CH_3)_2$ を添加して分極曲線を測定したところ，活性水素を持つ $C_{12}H_{25}NH_2$ の方が分極が大であつた。また，還元鉄粉を用いた両アミンの吸着量の測定によつても，$C_{12}H_{25}NH_2$ の方が吸着量が大であつた。一方，$C_{16}H_{33}SH$ および $C_{16}H_{33}-SCH_3$ を被膜した銅電極を用いて，白金対極で分極曲線あるいは電流一時間を求めた。この場合もアミンのときと同じように，常に活性水素を持つ $C_{16}H_{33}SH$ の方が，より大きな分極を示し，電流を抑制した。



$C_{12}H_{25}NH_2$, $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$ 還元鉄粉への吸着

図 1.



インヒビター被膜した銅電極の与える電流－時間曲線

図 2.

C204　カドミウムの腐食抑制剤に関する研究（第1報）カドミウムに対するキノリン誘導体の影響

青山学院大学理工学部　　加藤　紘子，田村　祐一，早川　保昌

目的　水溶液中の金属の腐食に対してキレート化剤が有効な抑制剤となり得る場合があることを主にアルミニウム，亜鉛を用いた実験により明らかにしてきた。その作用は金属表面に安定で水に難溶性のキレートが生成することによると考えられる。

今回は金属カドミウムの酸性浴における腐食に対してキノリン誘導体を用い，その抑制効果の検討および作用機構の考察を行つた。

方法　自然電極電位（対飽和甘汞電極）および分極特性（対白金極）の測定により添加剤の抑制効果をしらべた。測定条件は浴温３５℃，N_2 ガス雰囲気としpH 2.0，4.0，6.0 の３種（N-H_2SO_4で調整），添加剤濃0.05%，0.1%である。

用いた添加剤を表に示す。一座配位子となるもの（Nos，1，2），２座でキレート生成できるもの（Nos.3〜6），および親水性キレートを作るもの（No.6）をそれぞれ選んだ。

結果　自然電極電位の測定値は次のような傾向を示している。

pH ２：無添加の場合の電位との差がほとんどない。No.3のみ少し貴方向へ移行している。

pH ４：電位の貴方向への移行はNos.1.2 では少ない。Nos.3〜5 は著しい。No.6は卑方向への移行がみられる。

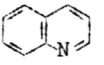
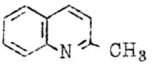
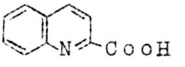
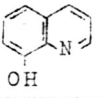
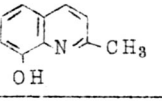
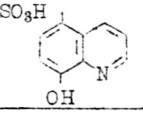
pH ６：pH4 の場合にみられた傾向が更にはつきりしている。

また腐食電流密度の測定値（pH4.0，0.05%添加）はNos.1.2.6は大きく，Nos.3〜5は小さくなつている。

試料の表面状態はpH2 では溶解のあとがみえ金属の素地が出ている。pH4 ではNos.3〜5の場合のみかなり厚い生成物が認められる。pH6 では表面の色の変化が認められる。生成物は分析の結果カドミウムキレートであると思われる。

キレート生成条件および試料カドミウムの溶解条件などを考察した結果水に難溶性のカドミウムキレートが試料表面をおおう場合には腐食が抑制されると考えられる。

表1. 添加剤

No.	名　　称	構　造　式
1	キノリン	
2	キナルジン	
3	キナルジン酸	
4	δ－ヒドロオキシキノリン	
5	2－メチル－δ－ヒドロオキシキノリン	
6	δ－ヒドロオキシキノリン－5－スルホン酸	

C205　亜鉛の腐食抑制剤に関する研究（第2報）亜鉛に対するオキシム類の効果

青山学院大学理工学部　　河合　重征，早川　保昌

目的　酸性水溶液の中に亜鉛を浸漬すると溶解するが，その際にある種の有機物が液中に存在すると溶解を抑制することができる。これら抑制作用を有する有機物のうちで金属と安定で水に溶け難い金属錯化合物を生成することが知られる物質の抑制効果が著るしく大きいことは，アルカリ性水溶液でのアルミニウム，酸性水溶液での亜鉛について既に報告した。また著しい抑制効果を示した場合には，試料金属表面に金属錯化合物が生成していることは亜鉛とオキシン，キナルジン酸について報告した。演者らはこれら錯形式剤と抑制効果の関連についてさらに明らかにするために，いくつかのオキシム類を取り上げ酸性水溶液中の亜鉛の腐食に対する影響について検討を行なつた。

実験　抑制効果の測定には電気化学的方法を用いた。亜鉛試料は純度99.0%以上で厚さ0.7mmの薄板を適当な大きさに切断して用いた。使用した添加剤はジメチルグリオキシム，α－ベンゾインオキシム，ジフエニルグリオキシム，サリチルアルドキシム，p－ベンゾキノンジオキシム，フリルジオキシムなどのもの．ジオキシム類の試薬特級をそのまま用いた。実験は酢酸一酢酸ナトリウム緩衝液を含む浴で行ないpHは3.60，4.00，4.60，5.00，5.60，6.00に調節した。抑制剤濃度は1，3，5×10^{-3} M/1に調製した。

結果　サリチルアルドキシム（SAO）を抑制剤として添加したpH 6.00の浴では測定終了時に試料表面に着色した物質が観察された。この物質についての赤外吸収スペクトルは原料のSAOと異なるスペクトルを示した。自然電極電位の値も貴方向へ移行しており，抑制効果を有することを示している。SAO添加の浴でもpH 4.60ではほとんど電位の変化は認められず表面状態の変化も認められなかつた。SAOはpH5.8付近より亜鉛と金属キレート化合物を生成して沈殿を開始して，pH7.4～8.2で沈殿が完成すると報告されている。したがつてpH 6.00の浴で得られた着色物質はSAOと亜鉛の金属キレートと推定され，このものが抑制効果に影響を与えているものと思われる。

C206　アルカリ溶液中のAl の腐食に対するクロム酸イオンの効果

東京都立大学工学部　川野　一忠，馬場　宣良，田島　栄

目的　CrO_4^{2-} の鉄に対する抑制機構は詳細に研究されているがAl に対しては少なく，特にアルカリ性領域に対する研究はないのでアルカリ領域中のAl に対するCrO_4^{2-} の抑制機構を研究した。

実験　pH10〜pH14溶液中にCrO_4^{2-} を添加した時のAl の腐食量を測定した。腐食挙動を調べるために定電位法を用いて分極曲線を測定した。不働態皮膜の性質を調べるため交流分極におけるリサージュ波形を用いてインピーダンスを測定し，これより皮膜の性質を検討した。

実験結果　図1に示すようにCrO_4^{2-}/OH^-比変化によつてAl の腐食挙動は三つの領域に区別できる。全面腐食領域のAl のカソード反応はCrO_4^{2-} の拡散によつて支配されるのでAl 面上にCrO_4^{2-} の還元によつてできる皮膜の形成はないが，さらにCrO_4^{2-} の添加量を増加させれば皮膜形成可能となり皮膜形成領域に移行する。さらに添加量を増加するとCrO_4^{2-} がAl 面に全面吸着して$3CrO_4^{2-} + 8Al = 4Al_2O_3 + 3Cr^{3+} + 15e$ の反応によりAl 面上に酸化皮膜を形成すると同時にOH^-の吸着を妨げAl は不溶性となる。この酸化皮膜はインピーダンスの周波数依存性より化成皮膜と同様な皮膜の厚さに対する抵抗分布を有している。この抵抗分布をさらに詳細に検討するためアノード皮膜を均一に溶解する0.1MNa_2CrO_4 溶液を用いて皮膜を外部から溶解し，その時のC,R tanδ，の経時変化より皮膜の厚さに対する皮膜抵抗変化を求めた。その結果を図2に示す。この結果からアノーデ皮膜は四つの組成を持つ領域に区別できる。α領域は多孔質性のために低い抵抗を示し，β領域はO^{2-} でアルミナ格子が飽和された高抵抗のP型皮膜，γ領域はOH^- を含む比較的低抵抗の皮膜，δ領域はAl^{3+} を含むn型皮膜であると考えられる。

結論　Al はアルカリ溶液中でもCrO_4^{2-} によつて不働態化されるが，CrO_4^{2-} の添加量が少量であると灰色皮膜の形成や全面腐食がおこる。この不働態皮膜は化成皮膜と同様な抵抗分布を示しており近似的に金属／皮膜／溶液に向つて指数函数的に抵抗は増加する。この抵抗変化は皮膜の組成変化によるものと考えられる

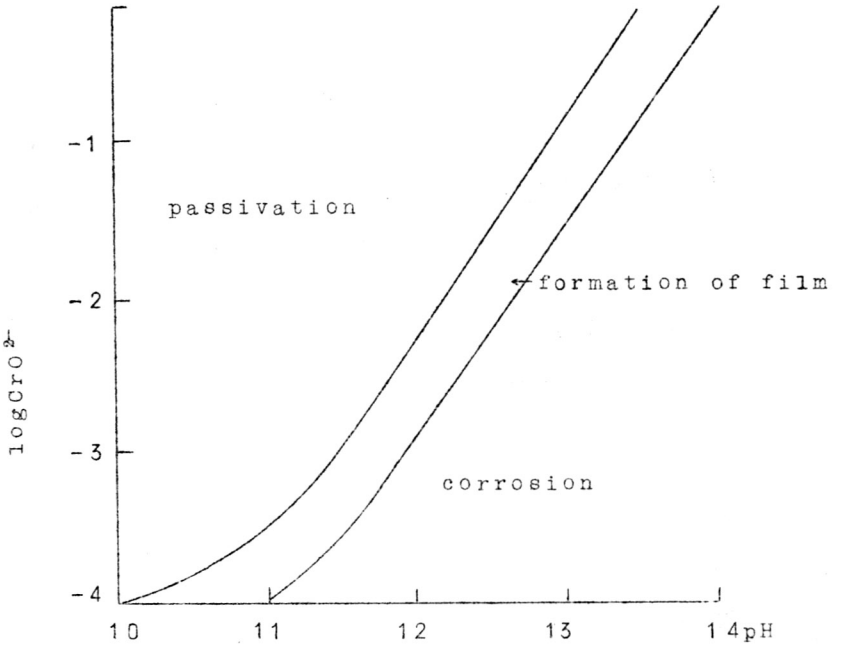

-1
-2
-3
-4
logCrO^{2-}
passivation
formation of film
corrosion
10
11
12
13
14pH

図 1.

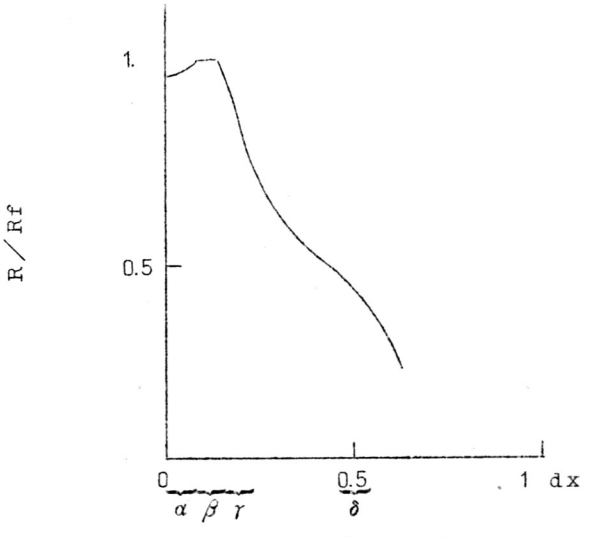

1.
0.5
R/Rf
0
0.5
1 dx
α β γ
δ

図 2.

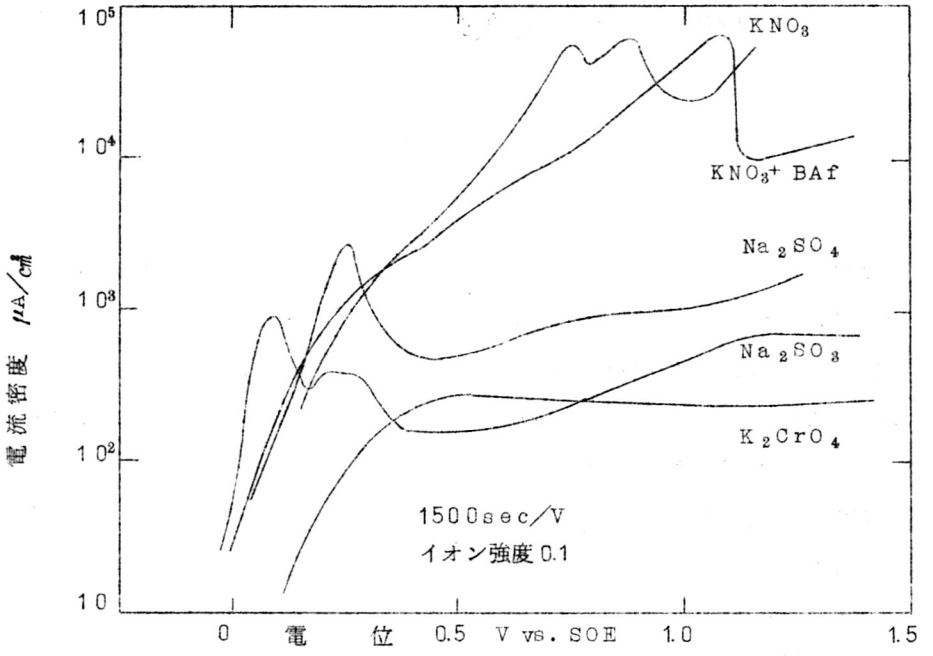
C207　方鉛鉱の陽極皮膜と表面疎水性

東北大学選鉱製錬研究所　　佐々木　弘，山崎　太郎

目的　硫化鉱物粉体の懸濁液から，目的鉱物を分離するいわゆる浮遊選鉱法において，沈鉱として浮遊させない目的のためには，親水性な表面皮膜を人為的に作り硫化鉱物表面に気泡が付着し難くする（抑制化という）ことによつて行なつている。方鉛鉱に対する抑制剤としては，クロム酸塩，亜硫酸塩などがあるが，これらイオンはPb^{2+}と不溶性沈殿をつくる。またこのような不溶性皮膜が方鉛鉱表面に生成されると，その親水性のため抑制作用がある。その際方鉛鉱が酸化されることが必要であるため，方鉛鉱の陽極酸化とその皮膜の生成に関して調べることを目的とした。今回はCrO_4^{2-}を含む溶液中において，方鉛鉱の陽極皮膜とその疎水性について述べる。また比較のため，SO_4^{2-}，HPO_4^{2-}，SO_3^{2-}を含む溶液中における場合についても若干述べる予定である。

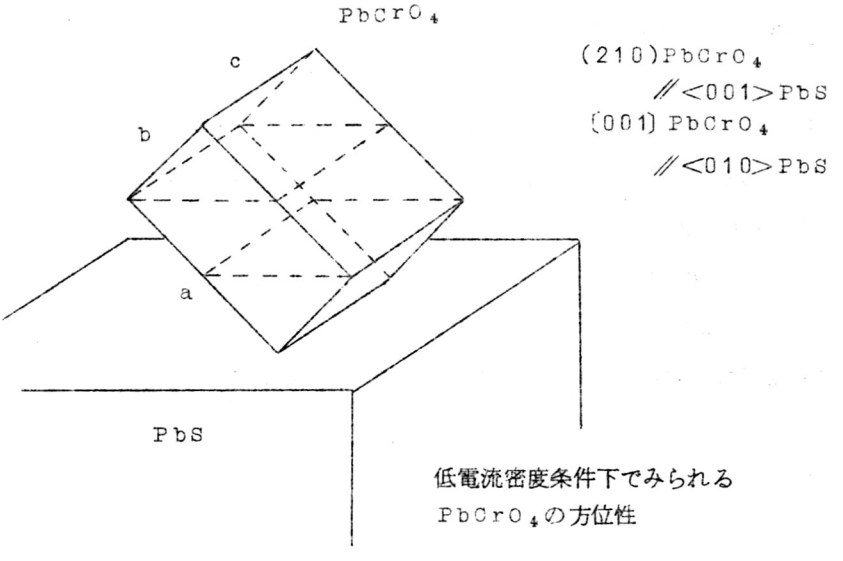
方法　方鉛鉱電極（約2×2×2㎜³）の一端を導電性接着剤によりリードをとり，定電位，定電流分極曲線を求めた。皮膜の構造は反射電子線回折により求めた。また表面の疎水性については気泡の接触角測定より判断した。

結果　図1は方鉛鉱電極に対し，種々の溶液中における定電位法による分極曲線である。この図で特徴的なことは，Pb^{2+}と不溶性沈殿をつくる溶液中においては，金属の不働態化に相当する電流の停滞領域の認められることである。Pourbaix-Diagram を作製すると，不溶性皮膜が生成すると推定された。+0.5V vs.SCE にて500秒分極した試料の皮膜は，1/30M K_2CrO_4 溶液中では$PbCrO_4$，1/10M K_2SO_4で$PbSO_4$，1/30M K_2HPO_4で$Pb_{10}(OH)_2(PO_4)_6$，1M Na_2SO_3では$PbSO_3$がそれぞれ生成されていることが確認できた。K_2CrO_4溶液の場合，+0.8V vs.SCE ではPbO_2が生成する。皮膜は一般に多結晶体であるが，K_2CrO_4溶液中の場合，低電流密度条件下では単結晶状のものも存在する。結晶の方位性は図2のようになる。またこれら皮膜が方鉛鉱表面に存在するときは，捕収剤単独溶液の場合に比べ，気泡の接触角が低下する。



種々の溶液中における方鉛鉱の定電位分極曲線

図 1.



低電流密度条件下でみられる
PbCrO₄の方位性

図 2.

C208　NiOの溶解反応挙動からみた，ニッケル不働態化皮膜における欠陥の評価

大阪大学工学部　米山　宏，田村　英雄

目的　ニッケルの不働態化は，ニッケル酸化物の生成によることは広く受け入れられている。そして，その皮膜組成がNiO であるとする考えもある。そこで，その不働態化皮膜の性質を明らかにするため，種々の欠陥濃度を有するNiO を電極とし，ニッケルが不働態化する電位域で，これらNiO 電極の反応挙動を調べた。そして不働態化皮膜における欠陥の役割りを，これら欠陥濃度の異なるNiO 電極の反応挙動から推定した。

方法　Li^{+}を固溶させることにより種々の欠陥（Ni^{8+}）濃度を有するNiO を調製し，これを電極として，ニッケルの不働態化する電位での反応電流，およびその反応のみかけの活性化エネルギーを1N，H_2SO_4中で求めた。一方種々のCl^{-} を含む1N H_2SO_4中での金属ニッケルを電極とした場合についても，同様に，反応電流およびその反応の見かけの活性化エネルギーを求めた。そして，これら，両者の比較から，皮膜中の欠陥の溶解反応における役割り，電解液中でのCl^{-} イオンの皮膜組成における役割りを考察した。

結果　ニッケルが不働態化および過不働態化する電位域で，NiO はアノード溶解し，その溶解反応電流は，NiO 中にNi^{8+} を多く含有するものほど大きく（図１），したがつて，溶解反応の見かけの活性化エネルギーはNi^{8+}を多く含有するNiO ほど小さい（図２）。一方，種々の濃度のCl^{-} を含む1NH_2SO_4 中での不働態化ニッケルの反応電流は，電解液中のCl^{-} 濃度の大きいものほど大きくそれゆえ，その反応に対応する見かけの活性化エネルギーは，Cl^{-} 濃度の増加とともに小さくなる。（表１）このような類似性から，Cl^{-} を含む電解液中で生成した不働態化皮膜には，Cl^{-} 濃度に応じて欠陥の生成することが推察され，溶解反応には，皮膜中の欠陥が重要な役割を果しているものと思われる。

表1. ニッケル不働態化皮膜の溶解電流密度と反応の見かけの活性化エネルギー

Cl^- 濃度(M)	電流密度(A/cm)	見かけの活性化エネルギー(Kcal/mol)
0	3.4×10^{-6}	20.4
10^{-4}	8.6×10^{-6}	12.5
10^{-3}	1.1×10^{-4}	9.5
2.5×10^{-3}	5.8×10^{-4}	5.3

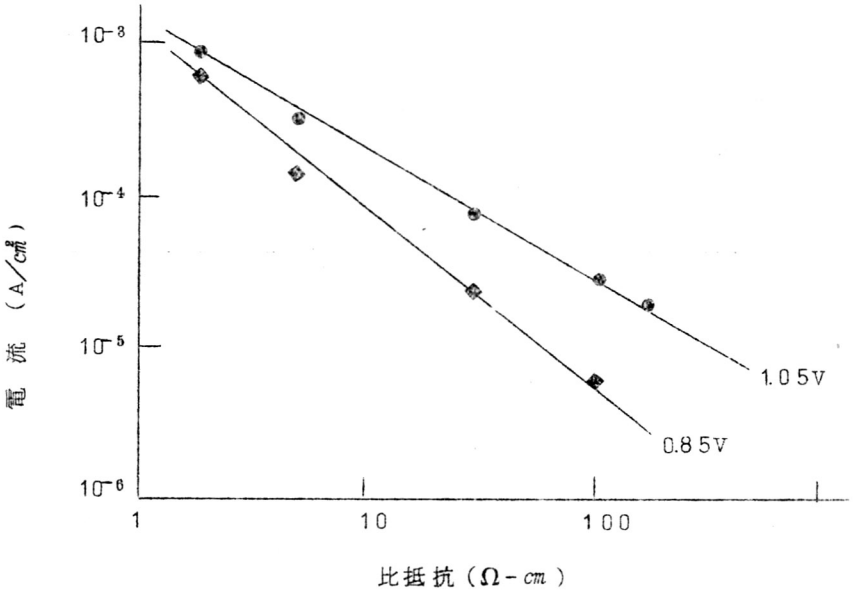


図 1.

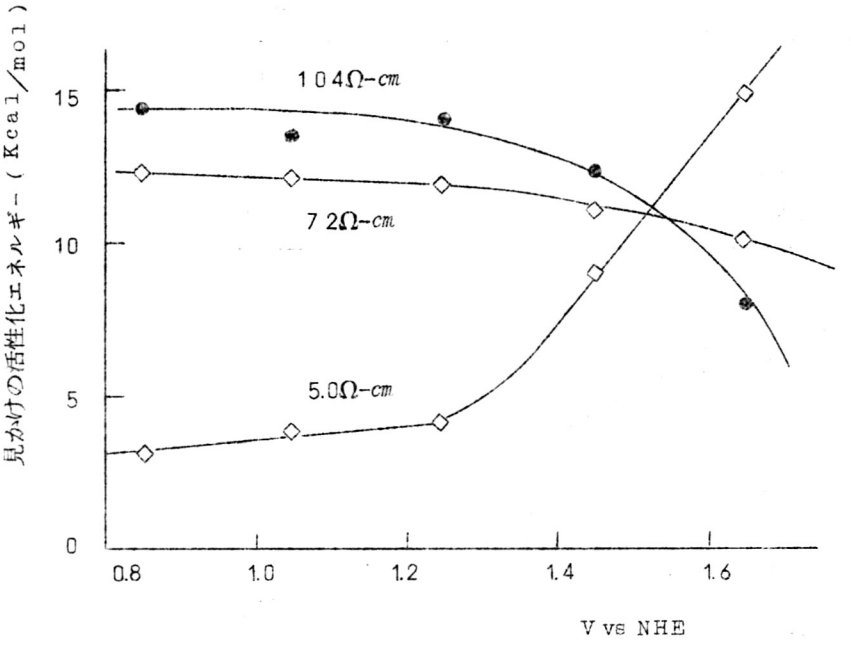

見かけの活性化エネルギー（Kcal/mol）
15
10
5
0
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
V vs NHE
104Ω-cm
72Ω-cm
5.0Ω-cm

図　2.

C209　ソウ電圧への銅電解液の影響

津山工業高等専門学校　　長船　忠夫

目的　銅電解精製において，ソウ電圧を下げることは，電気銅の製錬コストを下げる為に重要なことである。この為の主な手段として，極間距離を小さくし，電解液温や電解液中の遊離酸および銅濃度を管理することであろう。

本研究では，これらの要因がソウ電圧へどのように影響するかを定量的に調べ，電解液の適切な条件を検討した。

方法　まず各種組成の銅電解液の電導度を測定し，電導度への銅濃度および遊離硫酸濃度の影響を調べた。各種濃度の酸性硫酸銅水溶液を作り，東亜電波工業製CM－1DB型 電導度計で測定した。次にソウ電圧の測定は，電解ソウに500cc のビーカーを用い，電極は陽極陰極共に純銅板を60mm×40mm×2mmの大きさとし，電解有効断面積を50mm×40mm×2mmとした。陰極電流密度を2A/dm^2 とした。電解ソウは恒温ソウ中で一定液温に保つた。電解液は市販の結晶硫酸銅一級および濃硫酸一級を純水で調合した。電源は100V(AC)を定電圧装置で電圧の変動をおさえ，Si 整流器で整流した。導体はビニール被覆の銅線を用い，導体抵抗を小さくするため，配線はなるべくコンパクトにした。測定計器は，0.5級直流電圧計および電流計，東亜電波製EPR－2TC 型記録計を用いた。

結果　(1)銅濃度50g/ℓ の液に，遊離硫酸を100g/ℓ から280g/ℓ まで10g/ℓ の割合で増すと，電導度は，ほゞ比例的に増した。

(2)遊離硫酸濃度を180g/ℓ 一定中で銅濃度を10g/ℓ から110g/ℓまで10g/ℓ の割合で増した場合，電導度は順次減少し90g/ℓ 以上でほゞ一定となつた。

(3)電解液温を1℃上げる毎に，ソウ電圧は平均0.004ボルト減少した。

(4)遊離硫酸150g/ℓ の電解液に銅濃度を20g/ℓから70g/ℓまで10g/ℓ の割合で増したとき，ソウ電圧は順次減少し，50g/ℓ で最小値を示し，これ以上では増加した（図1）

(5)銅濃度50g/ℓ の液に遊離硫酸を10g/ℓ の割で増すと，ソウ電圧は順次減少した（図2）

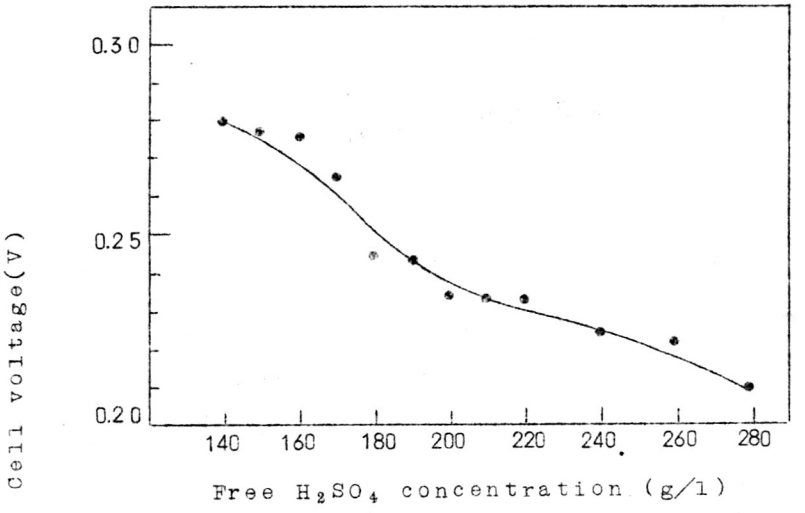


図1. Cell voltage change vs. free H_2SO_4 concentration in $CuSO_4$ solution at 50℃

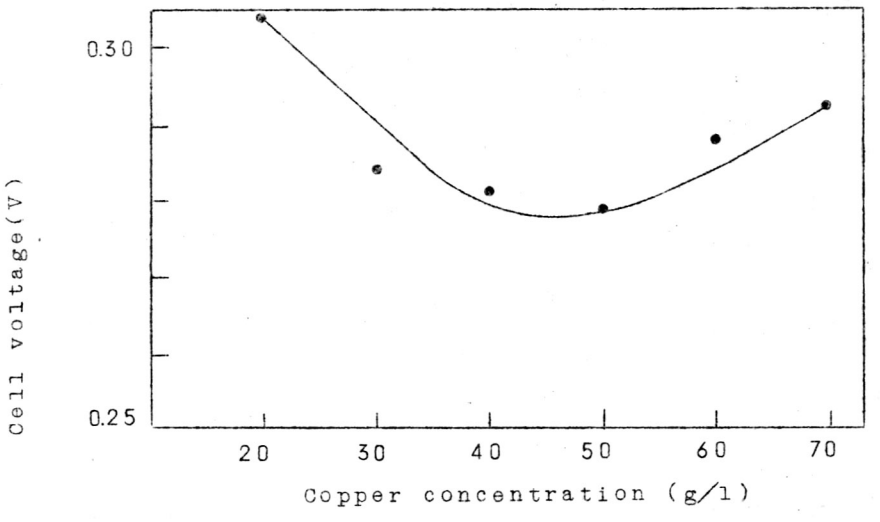


図2. Cell voltage change vs. copper concentration in H_2SO_4 solution at 50℃

C210　$LiF-AlF_3$ 系と $Li_3AlF_6-Na_3AlF_6$ 系の密度と電導度について

東北大学選錬製錬研究所　　高橋　延治，吉田　保夫，松嶋　知夫

目的　前報[1],[2]に引き続き $LiF-AlF_3$ 系と $Li_3AlF_6-Na_3AlF_6$ 系を明らかにする目的で密度と電導度の測定を行なつた。

実験方法　密度の測定はアルキメデス法で，白金錘，白金ルツボを用い，アルゴン雰囲気中でで行なつた。

電導度は交流ブリッジ法で，1～20KH$_2$，出力100mVのレベルで測定を行なつた。測定系の等価回路，周波数依存性を明らかにし，セルの定数を決定した。電導度測定セルはBN製毛細管を用いた。試料の調製法は前報[1],[2]に準じた。

測定結果　(1) $LiF-AlF_3$ 系，$Li_3AlF_6-Na_3AlF_6$ 系の密度の温度函数式をTable 1に，分子容積（1000℃）の変化をFig 1に示す。これらの結果から，Li_3AlF_6 の解離について考察を加えたので報告する。(2) $LiF-Li_3AlF_6$ 系の電導度の温度函数式をTable 2に示し，Fig 2に800℃，900℃，1000℃に於ける結果と全系に於ける見かけの活性化エネルギーの変化を示す。図はイオン半径の大きい錯陰イオン AlF_6^{3-} が増すと，電導に高い活性化エネルギーが必要となることを示している。

(1)　松嶋知夫；電化 37（1969），778-782

(2)　吉田保夫，松嶋知夫；軽金属 19（1969），488-491

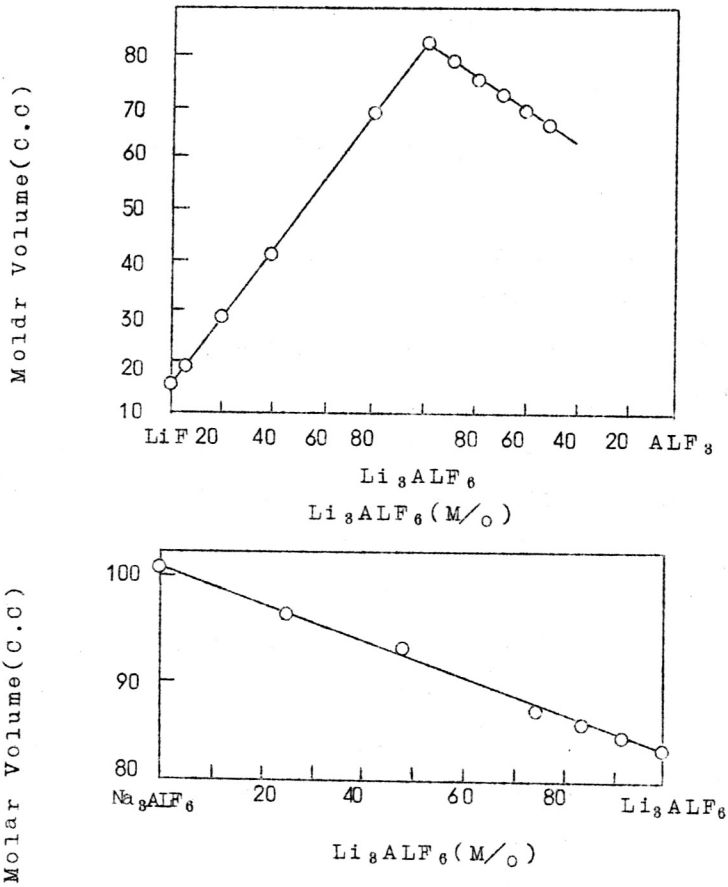


図1. LiF-ALF$_3$系，Na$_3$ALF$_6$-Li$_3$ALF$_6$系の分子容（1000℃）

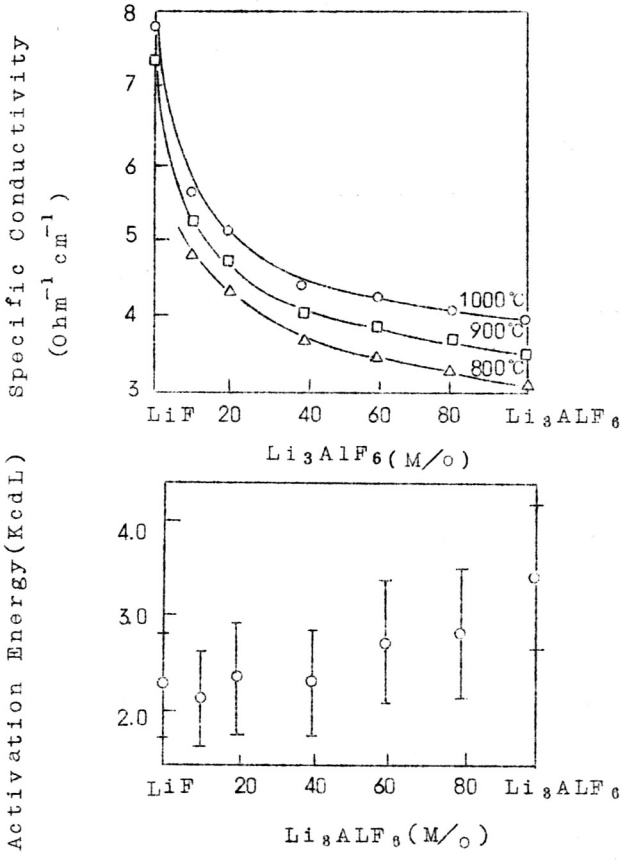


図 2. LiF−Li$_3$ALF$_6$系の比電導度と電導の活性化エネルギー

Table 1

Density of $LiF-Li_3AlF_6$, $Li_3AlF_6-AlF_3$ and $Li_3AlF_6-Na_3AlF_6$

$$d\ (g/cm^3) = a - bt(℃)$$

composition (mol %) LiF	Li_3AlF_6	a	b x 10^4
100	0	2.216	5.32
95	5	2.355	5.97
80	20	2.511	6.28
60	40	2.610	6.56
20	80	2.767	8.00
10	90	2.819	8.60
0	100	2.792	8.33
AlF_3	Li_3AlF_6		
10	90	2.793	8.45
20	80	2.871	9.30
30	70	3.016	11.14
40	60	3.001	11.26
50	50	2.939	11.02

composition (wt %) Li_3AlF_6	Na_3AlF_6	a	b x 10^4
100	0	2.792	8.33
90	10	2.797	8.23
80	20	2.798	8.13
70	30	2.822	8.22
60	40	2.821	8.13
40	60	2.847	8.24
20	80	2.890	8.23
0	100	2.903	8.20

Table 2

Electrical conductivity of the system $LiF-Li_3AlF_6$

$\log k\ (ohm^{-1} \cdot cm^{-1}) = a + bT^{-1}(^{\circ}K^{-1})$

composition (mol %) LiF	Li_3AlF_6	a	b
100	0	1.288	496
90	10	1.119	468
80	20	1.112	510
60	40	1.037	500
40	60	1.098	596
20	80	1.103	620
0	100	1.100	741

C211　ジ（２－エチルヘキシル）リン酸による ユーロピウムの抽出

大阪大学工学部　　松本　　昭，高辻　和彦，平島　克亨，塩川　二朗

目的　前大会にて，$EuCl_3$-HCl-D2EHPA（1.0Mケロシン溶液）系のEu の分配係数とNd-Euの二成分系の分離係数におよぼす各種要因の影響を報告した。本報は希釈剤としてケロシンの代りにn－ヘプタンを使用してEu の分配係数を測定し，つづいてNd－Eu系にSm を加へた三成分系のEu との分離係数におよぼす影響を検討した。

方法　99.9%以上希土酸化物を塩酸に溶解して試料溶液を調製した。D2EHPA は精製後，精製n－ヘプタンで希釈して１M溶液とした。抽出はそれぞれ25mlの溶媒と試料溶液を分液ロ－斗中で１０分間振盪し，１時間放置後ふたたび５分間振盪した。逆抽出は６N塩酸で４回行なつた。（温度20°±0.3℃）分析はEu 単一成分ののときはシユウ酸沈殿法で定量し，三成分のとき全希土量はシユウ酸沈殿法，Eu はポーラログラフイー，Nd，Smは吸光々度法（λsm＝402mμ，λNd＝575mμ）で定量した。

結果　Eu の分配係数について――塩酸濃度 0～0.1N，Eu 濃度 0.01～0.16mol／l の範囲で分配係数におよぼす影響を調べた。塩酸濃度，Eu 濃度の増加とともに分配係数は減少した。これはケロシンの場合と同様であるが，それぞれの値はわずかにケロシンの場合よりも小さい値を示した。（Eu－Sm－Nd）混合系の分離について――塩酸濃度（0.25，0.50，0.75N），全希土濃度（0.25，0.50，0.75mol／l）混合モル比（Eu：Sm：Nd・・・・・・・1：5：100，1：5：10，1：2.5：10，1：5：1，1：2.5：1）の３因子について３元配置実験法により行なつた。混合系の各元素の分配係数の傾向については，塩酸濃度，全希土濃度が一定の場合，Eu，Sm の分配係数はそれぞれのモル分率の増加とともに減少した。しかしNd の場合は逆となり，これはEu，Smによつて Nd の抽出が妨害されているためと考えられる。またEu とSm の分離係数βEu・Sm，EuとNuとNd の分離係数βEu・Nd について，塩酸濃度，全希土濃度，混合モル比の３因子の影響は高度に有意であつた。そこでそれぞれの分離係数について各要因の影響を検討した。これより(1)塩酸濃度の小さいほどβEu・Sm，βEu・Ndは大きい。(2)（Eu＋Sm）濃度の小さいほどβEu・Sm は大きい。(3)全希土濃度の小さいほどβEu・Nd は大きい。(4)Nd 成分の多いほどβEu・Nd は大きい。この４つの傾向を認めた。よつて塩酸

濃度を小さくすれば，Eu 含量が少なく，そして全希土濃度の低い希土混合溶液よりEu を効率よく抽出，濃縮することが可能である。またSm はEu 類似の挙動を示し，Eu+Sm 含量の少ないほど両者の濃縮および両者間の分離は効率的である。

C212　溶媒抽出法への電子計算機の利用（第２報）高純度ランタンからのプラセオジムの除去

東京工業試験所　　後藤　藤太郎

目的　日本化学第２３年会において軽希土類元素を１種類だけ含む塩化物水溶液よりジ（2-エチルヘキシル）リン酸を溶媒として向流抽出を行なつた場合の抽出率に及ぼす抽出条件，すなわち希土類および塩酸の濃度，段数などの影響について報告した。[1] しかるに希土類の抽出は多くの場合，希土類の相互分離ないしは不純物としての他の希土類の除去が目的であるから，本報告では２あるいは５％のプラセオジムを含むランタンを精製し，４ナイン程度の純度にする抽出条件を探索するために向流抽出の計算を行なつた。

方法　前報[1]と同様のランタンの抽出平衡の数値を採用したが，若干近似式の改良を行なつた後，この近似式を使用した２成分抽出系のプログラムを作製し，主として原料中の全希土類および塩酸濃度をそれぞれ 0.1125M より 0.1875M，0.075M より 0.225M の範囲で計算を行なつた。

結果　精製ランタン中に残存するプラセオジムの濃度は原料中の全希土類および塩酸の濃度が小さいほど減少する。また一定の希土類および塩酸の濃度では段数を横軸に，不純物の濃度の対数をとれば，大体直線的に減少する。

一方ランタンの収率は段数の小さい中は急激に減少するが，７段付近ではあまり変化しないので，ランタンの精製のためにはこの程度以上の段数が望ましい。２％のプラセオジムを含むランタンおよび塩酸濃度がそれぞれ 0.1125M および 0.150M の場合，９段の向流抽出で４ナイン以上の純度のランタンが約５６％の収率で得られる。

文献　(1)　後藤・土田，日化第２３年会発表

C213　溶媒抽出法への電子計算機の利用（第3報）第4級アンモニウム塩によるイットリウムおよびエルビウムの向流抽出

東京工業試験所　後藤藤太郎・明治大学工学部　辻本　恵二

目的　前回の第36回大会では第4級アンモニウム塩，コータミンT-08（花王石鹸製）を溶媒としてイットリウムおよびエルビウムを抽出する系の基本的性質について述べた。[1] 本報告ではこれらの性質を基礎にして，イットリウムおよびエルビウムを向流抽出する場合の抽出率に及ぼす抽出条件の影響を述べる。

方法　塩酸および水酸化ナトリウム水溶液で交互に洗滌した0.5M コータミンT-08トルエン溶液を溶媒とし，希土類およびチオシアン酸アンモニウムの濃度をそれぞれ0.10Mより0.50Mおよび0.50Mより7.0M まで変化させ，それらの条件下における希土類の分配平衡を求めた。次にこれらの分配平衡を希土類およびチオシアン酸イオンの濃度を変数とする多項式で近似させた。一方，陰イオン交換型溶媒による1成分向流抽出の平衡を計算するプログラムを作製し，種々の条件下における希土類の抽出率を計算した。

結果　イットリウムおよびエルビウムの抽出率に及ぼす抽出条件の影響は原料を中央より供給する場合と，端より供給してスクラッブ液を使用しない場合では大いに異なる。

後者の場合，抽出率は3段以上の段数でほぼ一定に達し，それ以上段数を増加しても抽出率は増加しない。また原料中の希土類の濃度を増すと最初抽出率は急激に減少するが，減少の度合いは希土類の濃度の増加と共に減る。この傾向はチオシアン酸イオンの濃度が大きいほど著しい。原料中のチオシアン酸イオンの濃度を増加すると最初抽出率は著しく増すが，後に増加はゆるやかになる。　原料を中央より供給する場合，希土類およびチオシアン酸イオンの濃度の影響は大体前の場合と同様であるが，段数を増加させると，かえつて抽出率が減少することがある。これはスクラッブ液のチオシアン酸イオンの濃度が原料液のチオシアン酸イオンの濃度に比較して低いときであつて，一度抽出された希土類がスクラッブ液で選抽出されるためと考えられる。

文献　(1)後藤，第36回大会講演要旨集，B-54(1969)

C214 アルミン酸ナトリウム溶液からのドーソナイトの生成について

東京工業大学資源化学研究所　舟木好右衛門，佐伯　雄造，石島　格

1. 演者らはさきにアルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガス分解によるドーソナイトの生成について報告した。そこでさらに進んで，ドーソナイトの生成機構について若干の知見を得ようとして行なつたものである。

2. まずNa_2O/Al_2O_3モル比が6となるように，100℃に保持した所定濃度の$NaHCO_3$，Na_2CO_3および$NaHCO_3-Na_2CO_3$混合溶液88ml中へかきまぜながらアルミン酸ナトリウム溶液12mlを滴下したのち2時間保持し，その際のドーソナイト生成量と$NaHCO_3$濃度，Na_2CO_3濃度ならびにpHの関係を調べた。また，各種の濃度の$NaHCO_3$溶液150ml中へかきまぜながらアルミン酸ナトリウム溶液3mlを滴下したのち2時間保持した場合，および一定濃度の$NaHCO_3$溶液150ml中へ各種定量のアルミン酸ナトリウム溶液を滴加した場合の$NaHCO_3$濃度および$NaHCO_3/Al$モル比とドーソナイト生成量の関係を調べた。つぎに，100℃の$NaHCO_3$約95g/l および約50g/lの溶液にアルミン酸ナトリウム溶液一定量を滴下した場合の保持時間と生成物の関係，および反応温度とドーソナイト生成量の関係などについて調べた。

3. $NaHCO_3$および$NaHCO_3-Na_2CO_3$混合溶液とアルミン酸ナトリウム溶液の反応の場合は，ドーソナイトは$NaHCO_3$濃度が高く，pHが約12以下でしかも低いほど生成しやすく，$NaHCO_3$濃度が低い場合には含水アルミナの生成が認められた。しかし，Na_2CO_3溶液の場合にはpHが12以下でもドーソナイトの生成は認められず，Na_2CO_3はドーソナイトの生成に関与しないことがわかつた。

アルミン酸ナトリウム溶液と$NaHCO_3$溶液との反応によるドーソナイトの生成には，十分な$NaHCO_3$の存在が必要である。たとえば，$NaHCO_3$約90g/l以上，$NaHCO_3/Al$モル比約4以上，反応温度100℃の場合にはドーソナイト生成反応はほぼ定量的におこる。十分な$NaHCO_3$の存在下ではドーソナイトの生成は瞬間的におこる。$NaHCO_3$濃度が低い場合にはいつたん生成したドーソナイトが分解して擬ベーマイトとなる。また，アルミン酸ナトリウムと$NaHCO_3$との反応の場合も温度が高いほどドーソナイトは生成しやすいことなどがわ

かつた。

上述の諸結果とさきに報告したアルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガス分解についての研究結果とを合わせて，アルミン酸ナトリウム溶液からのドーソナイトの生成機構について考察を加えた。

C215　密閉型ニッケル・カドミウム電池の寿命劣化の問題点

京都大学工学部　　竹原善一郎，山崎　正博，吉沢　四郎

密閉型ニッケル・カドミウム電池では，一般に，充電時正極で発生する酸素を負極で吸収させ，電池内圧の上昇を防いでいる。この型の電池では負極の性能が電池の寿命劣化と大きい関係をもつと考えられる。このような観点より，負極の特性を活物質の活性度，酸素還元反応の触媒能の二つの性質に分離して考え，それらの性質の経時変化を求め，これらの結果にもとずいて，長期使用の場合の問題点を考察した。

前報[1],[2]でカドミウム負極のもつ，上記二つの性質を分離して考察する方法を提案し，その妥当性を示した。すなわち，回転円板電極を用い，得られる分極曲線を

$$i = i_A \left\{ \exp\left(\frac{2F(E-E_{cd})}{RT}\right) - \left(1+\frac{i_{mix}}{i_A}\right) \right\} \qquad (1)$$

なる形に整理し，i_A および i_{mix} を求めることにより，活性度および酸素還元反応の触媒能の相対値を求めることができる。i_A は(1)の関係式の勾配から，i_{mix} は $E=E_{cd}$（cd／cd$(OH)_2$ 系の平衡電位）なる電位における i の値から求められる。本研究では，電極には純カドミウム金属にカドミウムメッキし，それを活性化処理したものを用い，前報[2]と同一の方法で実験し，次の結果を得た。

(1)　カドミウム負極を長時間用いた場合も，前報[2]同様，(1)の関係式を満足し，前報同様の解析が可能であつた。

(2)　i_{mix}の値の電極回転速度依存性を調べ，酸素雰囲気中では，カドミウム電極上では$\sqrt{\omega}$と酸素の拡散限界電流密度との間で，よい直線性を示した。十分活性処理した電極では，電極を完全にカドミウムに変えた場合は500r.p.m 附近から乱流領域に入り，また，カドミウムと水酸化カドミウムが共存する電極では500r.p.m 附近より反応限界電流が現われた。

(3)　酸素の還元反応に対する限界電流密度の経時変化は図1の如くであり，いずれも経時変化を示すが，カドミウムに完全に変化させた電極では，水酸化カドミウムが残存する電極よりも触媒能が大きい。

(4)　カドミウムの活物質としての活性度の経時変化は図2の如くであり，完全充電された状態

ではカドミウムの凝集により，活性度が著しく低下する。

(5) (3)の性質は活物質表面の二次元構造と，(4)の性質は活物質内部の三次元構造と関係し，一つの電極で両性質を満足させるためには，充放電条件に制約を伴なう。

(1) 竹原，吉沢，電気化学 38，36 (1970)。

(2) 竹原，山崎，吉沢，電気化学 38，No.3 (1970) 掲載予定

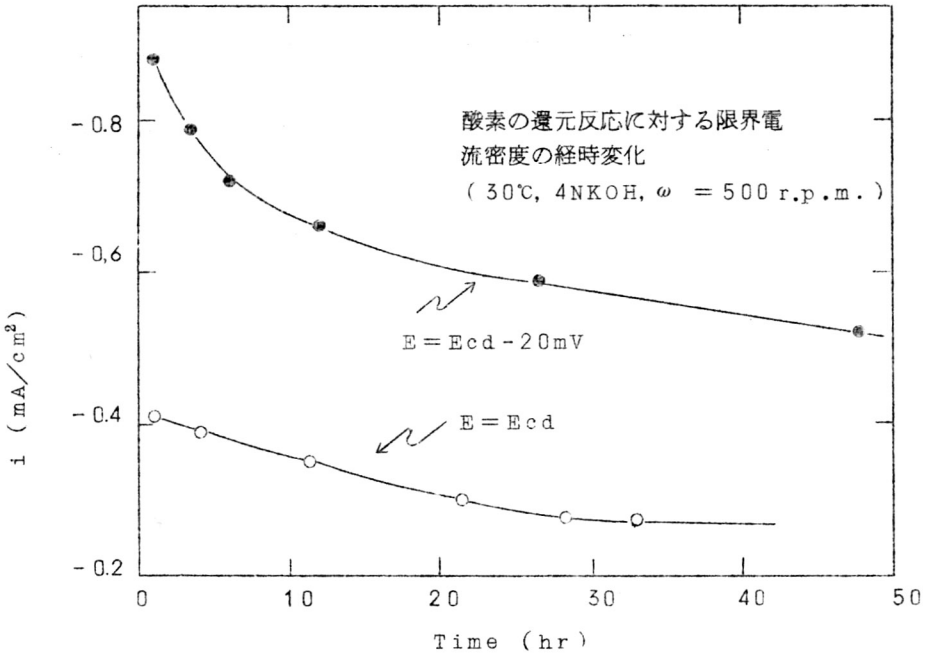


図 1.

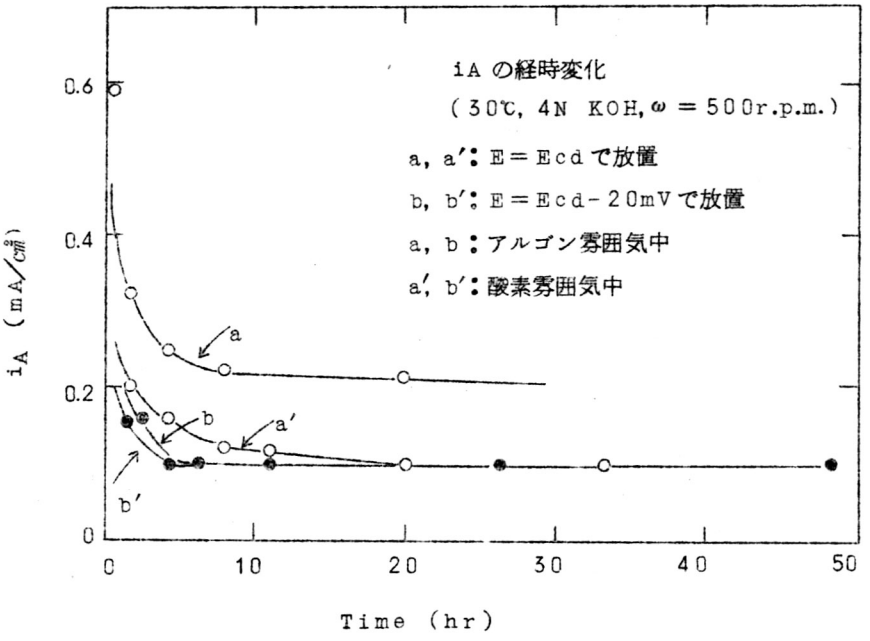

iA の経時変化
(30℃, 4N KOH, ω = 500r.p.m.)
a, a′: E = Ecd で放置
b, b′: E = Ecd-20mV で放置
a, b : アルゴン雰囲気中
a′, b′: 酸素雰囲気中
iA (mA/cm²)
0.6
0.4
0.2
0
a
b
a′
b′
0
10
20
30
40
50
Time (hr)

図 2.

C216 単3型空気亜鉛電池

日立マクセル株式会社　高橋　治男，内田　澄夫，清水　明夫

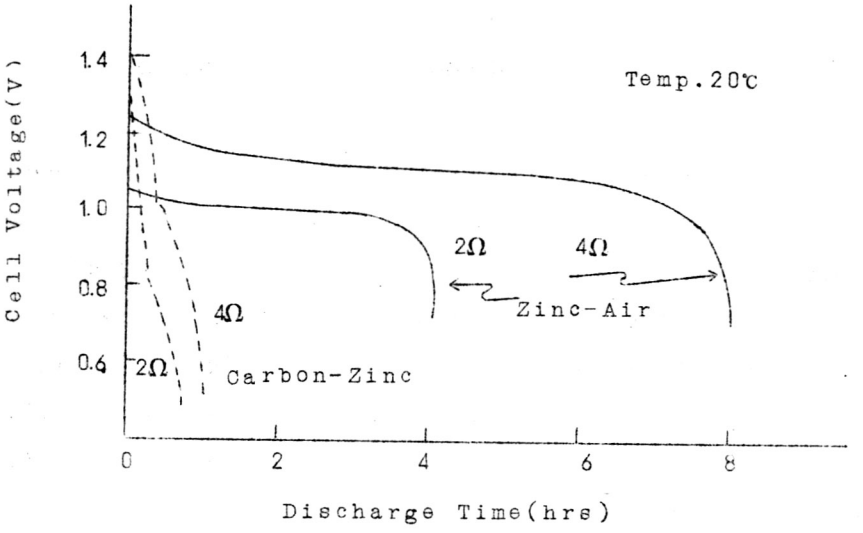
目的　一般にコードレス機器電源としての電池の改良を眺めてみると，長寿命化，長期保存性の向上に焦点が向けられているようである。しかしながら，一方では"使い捨て"という観点から短期間で一回の使用時に大きな電流で，かつ大きな容量を有する電源の出現が期待されるようになつてきた。従来の空気亜鉛電池の空気極には，カーボンを主体とした嵩高い電極が用いられ，このため必然的に電池が大型となり，また高率放電が不可能であつた。この空気極の代りに燃料電池の研究から派生したフイルム状（厚み約0.5㎜）の電極をとりいれると，エネルギー密度の高い電池となる可能性がある。このフイルム状空気極を用いて小型で高率放電可能な空気亜鉛電池の開発を試みた。

方法　各触媒は，それぞれの金属塩水溶液からKBH_4で還元し，沪過，水洗，フレオン（3フツ化3塩化エタン）洗浄したのち，乾燥して325メッシュ を通過させ調整した。空気極は多孔性四フツ化エチレンフイルムを基体とし，これに四フ化エチレン粉末をバインダーとした触媒を塗布して，これにニッケル網を圧着したものを用いた。電池の構成は，このフイルム状空気極を筒状にしてカソード容器とし，電解質としてKOH 水溶液，またアノードには亜鉛粉を主体としたペースト状のものを用いて行なつた。

結果　1）酸素還元触媒としては，目標とする電池性能および経済性の上からAg 合金触媒を選んだ。

2）電圧－時間特性はきわめて安定で500mA放電でその電圧変動は0.03～0.05V／hrであつた。

3）単3型電池として2～2.5AHの容量を有するものが得られた。これは同型ルクランシエ電池と比較すると300～500mA の放電率において重量効率，容積効率ともに7～8倍であつた。



Characteristics of AA Type Zinc-Air Battery

図 1.

C217 亜鉛電着におけるインジウム酸の効果

日立マクセル株式会社　高橋治男，鈴木　健文，川上　章

目的　亜鉛アルカリ蓄電池は一般に亜鉛が充電時に樹枝状やモス状に電析し，これが電池寿命を縮める原因となつている。本実験では亜鉛を平滑に析出させるため，亜鉛と同時析出する金属イオンを添加し，その影響を調らべた。その結果，インジウム酸を電解液中に添加したとき亜鉛は平滑に電析し，しかもサイクル寿命も長いことがわかつた。インジウム酸添加による電析条件（添加物濃度，電流密度，極間距離など）を検討し，電析物のX線，顕微鏡，EPMAによる観察を行なつた。

方法　浴組成が1mol ZnO，10mol/l KOH の電解液について，添加量をInO_2^- で10^{-8}～10^{-10} mol/l，電流密度を1mA/cm²～50mA/cm²，極間距離を0.2～25mmの範囲について40mAh/cm² 電析し，析出状態とサイクル数の検討を行なつた。

結果　図1，図2に亜鉛，インジウムについての析出時のV－I曲線を示す。アルカリ溶液中に亜鉛酸イオン，インジウム酸イオンが共存すれば亜鉛とインジウムが同時に析出することがわかる。このことは電析層を，EPMAを用いて，ZnKα 線，InLα 線を測定して各金属の分布状態を調らべた。

インジウム酸の効果については，濃度10^{-6}mol/l 以上極間距離0.7mm以上，電流密度5～20mA/cm²であれば亜鉛は平滑に析出することがわかつた。

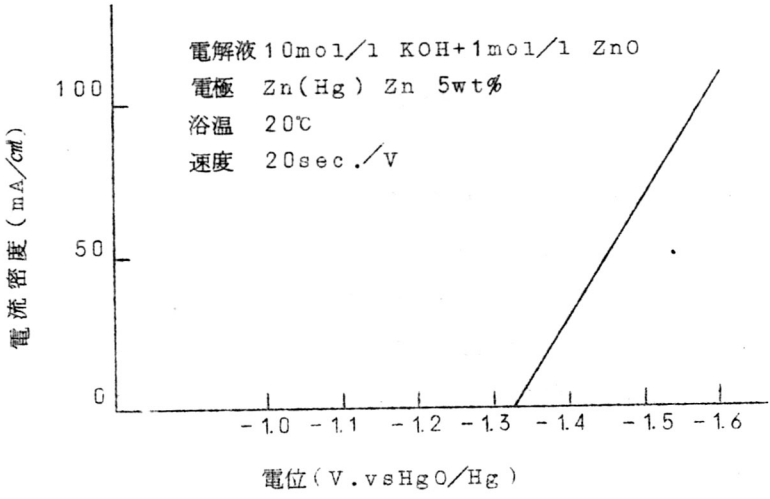


図 1. 亜鉛析出時のV－I曲線

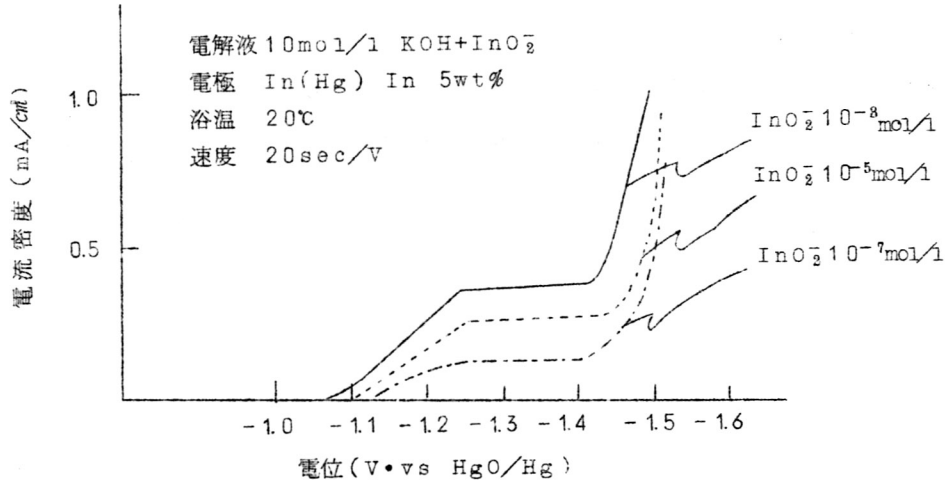


図 2. インジウム析出時のV－I曲線

C218　食塩溶液中におけるアルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的挙動

横浜国立大学工学部　　尾上　秀夫，竹内　高雄，松野　武雄

目的　アルミニウムは軽量で安価なうえ，熱および電気伝導性が良いので工業的に広く用いられている。また電池の負極材料としても興味がある。本研究においては海水およびその淡水化過程で得られるカン水に焦点を合わせて，３％，７％および２０％の食塩水中におけるアルミニウムおよびアルミ合金の電気化学的挙動をしらべた。

方法　試料は99.85％アルミおよび耐食性アルミ合金５０５２，３００３の三種をトリクレン樹脂水洗後，５０℃の１ＮＮａＯＨ中で１０秤間処理水洗後用いた。自然電位および分極曲線はＨＰ－Ｅ　型ポテンショスタットを用い，飽和甘汞電極基準で測定した。

結果　自然電位はｐＨ　１２以上では非常に卑であつた。これはアルミ上の酸化皮膜が両性であるからアルカリ性溶液中での溶解がはげしいためと思われる。中性附近での自然電位は材質によつて異なり，特に液温が高いとその差が著るしかつた。図１では純アルミおよび５０５２アルミは高温になるほど電位が卑となるが，３００３　アルミだけはそれ程卑とならずその被膜は中性附近では保護作用が良好であると考えられる。陽分極特性に対する材質の影響は小さかつた。純アルミ板での結果を図２に示す。ｐＨの影響が非常に大きいことが判る。一般に電位が－0.8Ｖ　より貴になると急に活性となり非常に大きなアノード電流が流れた。この急激な活性化現象は食塩濃度が高いほど卑な電位でおこることから，Cl^- の関与した皮膜の溶解反応によりアルミが殆んど裸になるものと思われる。ｐＨ　13.5　では相当卑な電位においても比較的大きなアノード電流が流れた。この電流は空気攪拌により増大することから一種の拡散電流である。またｐＨ　１２ではやはり攪拌によつて変化する電流が同じ電位領域で流れたが，その値はずつと少さく，従つて前者よりも拡散抵抗の大きな層でおゝわれていると考えられる。これらよりｐＨの小さいときには，この電位領域では全くアノード電流は流れず，緻密な皮膜でおゝわれていると考えられる。アルミ合金は中性附近では耐食性が良いが，アルカリ性になるとかえつて腐食速度が大きかつた。局部分極曲線の測定から，電池の負極として用いた場合に放電中の電流効率がかなり良いこと，および３００３アルミ合金がアルカリ性溶液で腐食されやすい原因は局部カソード反応が活性になるためであることが判つた。

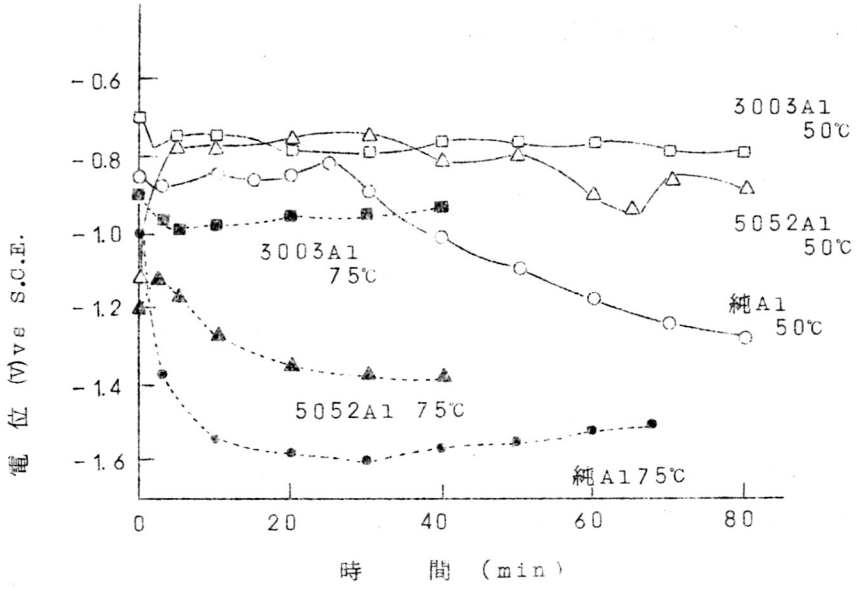


図1. pH＝9, 0.5M Nacl 中のAl およびAl 合金の自然電位

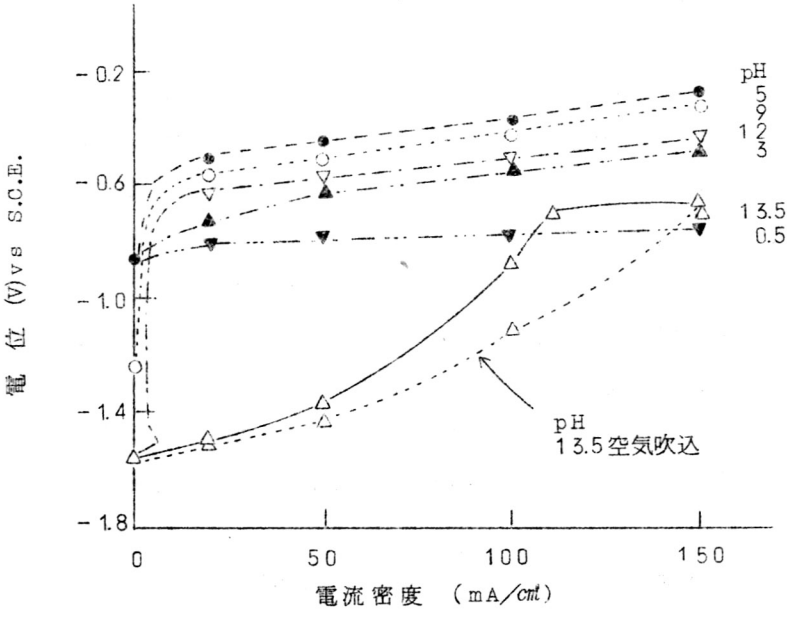


図2. 0.5M NaCl 溶液中における純Al 板の

陽分極特性 (25℃)

C219　ニッケル－亜鉛電池の諸特性について（第2報）

古河電池㈱　加藤　信弥，近藤　泰彦

目的　前報でNi－Zn電池は急放電用電池として充分使用出来る事が確認され，さらに安価なNi－Zn電池の開発のため両極板格子に使用されるAg，Ni金網に代り，本報告では，銅金網を格子に使用し，その極板製造時に生ずる問題と電池特性におよぼす種々の影響を検討した。

方法　高温水素気流中でNi粉末を焼結する焼結式Ni極基板において，極板格子に銅金網を使用すると，一般的には，焼結時に金網が脆性を起し，さらに電解液がカセイカリ溶液のため，陽極格子はNiメッキが必要となるが，焼結時に，そのメッキ条件により，金網の脆性が増し，極板としての使用が不可能になる事がある。極板格子に銅金網を使用し，極板製造時に生ずる種々の欠点を改良するために銅の材質（純度），Niメッキ条件（浴の種類および添加剤，メッキ原味），焼結温度等について検討した。Ni極は焼結基板に硝酸ニッケルを含浸，化成し水酸化ニッケルとした。Zn極は銅金網にAgメッキをほどこし，ZnOペーストを充塡，化成し多孔質金属亜鉛とした。極板厚味は陽極が0.75㎜，陰極が0.75㎜で，セパレーターにセロフアンを使用し，⊕5板/⊖5板の極板構成で電池の特性を検討した。

結果　①高温（800～900℃）水素気流中でNi粉末を焼結する場合，銅中に含有する酸素量が銅の脆性に大きな影響を与える事が判り，市販の銅は酸素を0.03～0.04％含有しているため脆性が大きいが，酸素含有量0.001％以下（Cu：99.99％）の銅では脆性が非常に小さく，極板使用に充分耐える。

②銅のカセイカリ溶液への溶解を防止するためには，Niメッキ厚味は約20ミクロン前後で十分である。

③銅金網の脆性を防ぐためのメッキ浴はWatts浴が最適であり，クマリン，サッカリン，ユージライト，その他の添加剤を使用すると，焼結時に金網が脆性や線の交叉部で融着を起す。

④800，850，900℃の焼結温度では，900℃が最適である。800，850℃では活物質の含浸工程中にNi焼結体の剝離を生ずる。

⑤電池の放電初期特性は極板格子に銅金網を使用しても充分に満足し（図1），現在サイクルテスト中である。

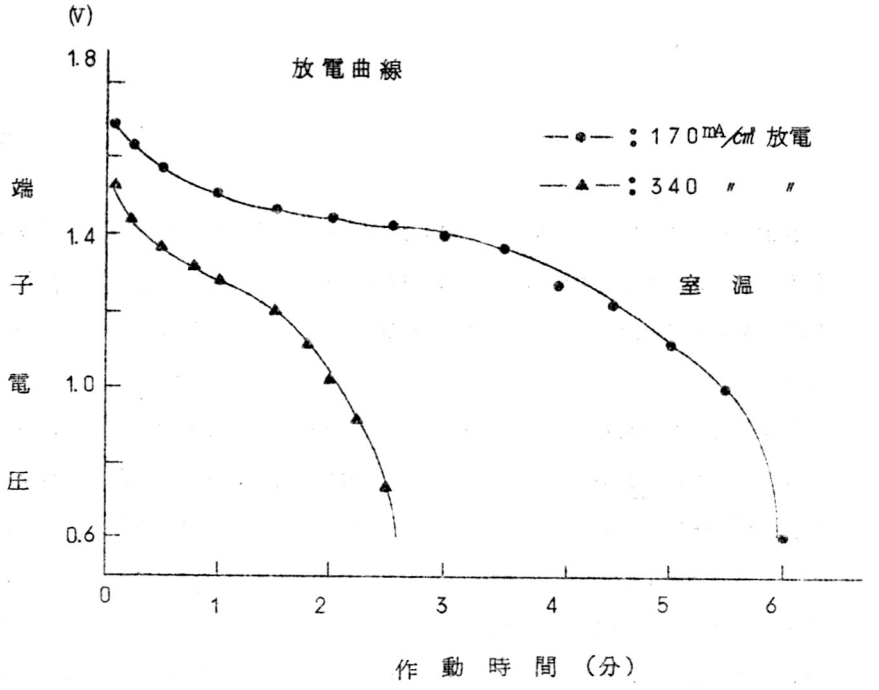


図 1.

CC220 炭酸カリウム水溶液中におけるカドミウム電極の反応機構の考察（その２）

日本電池㈱　大沢　勝文，芳里　勝，長嶋　健郎

目的　電位走査法により炭酸カリウム水溶液中におけるCd 極の主として電解酸化時の挙動を調査検討する。

方法　電解液の種類を1N，3N，6N，8N，10N の炭酸カリウムと6N の水酸化カリウム水溶液とし温度を＋15℃と＋40℃に選び測定前にN_2 通気により溶存酸素を除去した。測定時液は静止またはN_2 通気により攪拌状態とした。走査速度は$^{m}V/Min$，電圧範囲は0～－1.8Vvs. S.C.E. で走査方法はCathodic→Anodicを1cycleとして連続的に4～5cycle走査してi－V曲線を求めた。Cd 極は注射筒の中に三菱金属製99.99%のCd 細棒を収納し上部をPt 線でスポット溶接し内部空隙をエポキシ樹脂で充塡し外部全体をメルク製パラフインで被覆した。Cd 面は6N－HNO_3 で処理后N_2 通気の蒸溜水で洗滌しN_2 気流中で乾燥した。

結果および考察　炭酸カリウム水溶液中でANodic に走査した場合＋15℃では0～－1.0Vの範囲全域で－0.4～0.8V が極大になるようなブロードな波形の酸化電流を示し－0.9Vに小さな極小波が見られる。＋40℃の場合－0.4～0.8V の極大の位置は稍卑側にシフトしその波高を増加し－0.9V附近の小さな極大波が不明瞭になる傾行を示している。但し10N のみ極大の位置の変化が殆んど認められず特異現象を示している。又液の攪拌により酸化電流の波形自体は影されないが波高が著しく高くなり温度変化による影響と根本的な相違が見られる。一方電解液が水酸化カリウム水溶液の場合温度の変化により酸化電流の極大波の位置がシフトする様な現象もなく又液の攪拌により波高の増加も特に目立たない。以上の諸結果より炭酸カリウム水溶液中におけるCd 極の電解酸化反応は水酸化カリウムの場合と比較して電極表面が電気化学的active な状態で反応する電位範囲が広く且温度の変化電極表面附近の電解液の静止状態に対してSensitive なために異つた受取り方をしている様に見られる。この現象は炭酸カリウム水溶液中のCd の溶解度が水酸化カリウムのそれに比較して遙に大きいために電極表面で行われる電解酸化反応による中間生成物と電解液との間におこる二次的な反応速度が一般に大きく従つて中間生成物自身電極表面より離脱して液中へ溶出拡散して行くことがより容易と

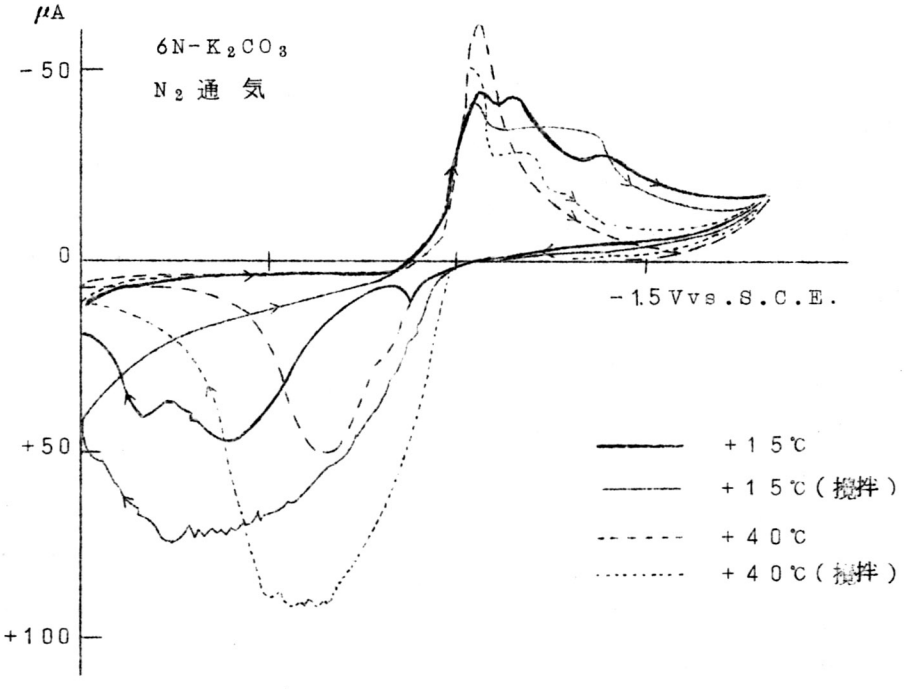
考えられその結果anodicに走査される期間の電極表面状態を中間生成物の蓄積が比較的少い状態即ち電気化学的によりactiveな状態に維持し得ることで説明が可能と思われる。

文　献

Phyllis E.LaKe：J.Electrochem.soc. **56** 52～56(1958)

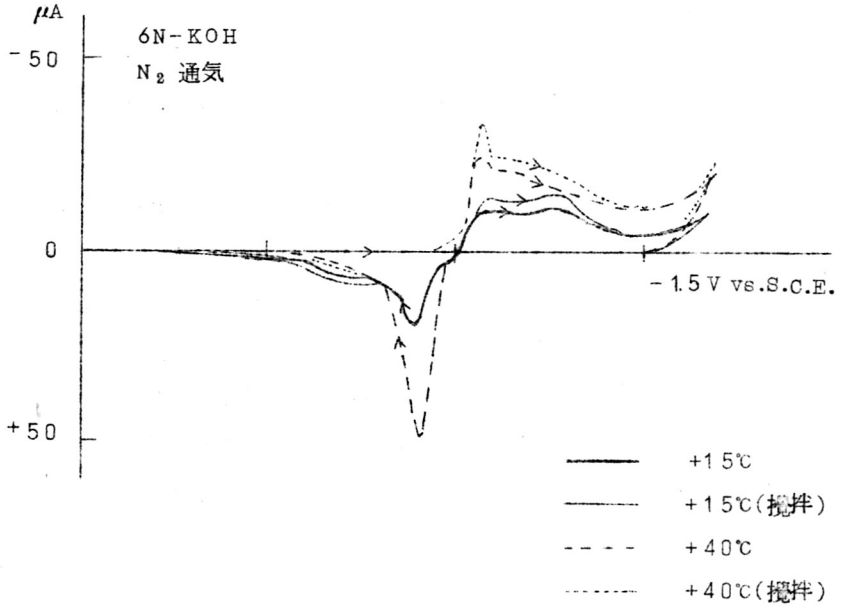
M.W.Breiter　：J.Electrochem.soc.**113** 651～655(1966)

大　沢　：第10回電池討論会講演集　37～40　(1969)



電位走査法によるi－V曲線

図　1.



電位走査法によるi－V曲線

図　2.

C221　アルカリ水溶液中におけるコバルト電極の挙動

徳島大学工学部　　松井　　弘，村田　知也，久野　武夫，寺沢　敏夫

目的　アルカリ水溶液中におけるCo 電極表面の酸化物の還元についてはあまり報告がない。本報では，金属Co 上に生成した酸化物の還元の様子をポテンシャルスウイープ法によつて調べ，その酸化物を還元した電極の，水素およびヒドラドンの酸化反応に対する触媒活性について研究した。

方法　電極は不可逆的酸化物を研磨除去した後，酸洗水洗1.，KOH 水溶液中で電解還元しながら洗浄したものを用いた。溶液は1N-KOH 水溶液で，温度は25℃である。水素またはヒドラジン酸化に対する活性は，水素を飽和した1N-KOH 水溶液，または0.01M/l N_2H_4 + 1N-KOH 水溶液中での準静的な分極曲線から判定した。

結果　金属Co を50mV vs，S.C.E においてポテンシオスタテイックに酸化することによりCo(Ⅲ)酸化物とし，これを還元すると，この酸化物はほとんど完全に還元される。酸化時間が長くても還元波はほとんど変化しない。ところが，－580mV で短時間酸化して生じたCo(Ⅱ) 酸化物を還元すると，水素発生以前に大きな還元波が出現する。この還元波は酸化時間が長くなると消失し，今迄よりも貴な電位で水素が発生する。この酸化物の還元に要する電気量は，酸化物生成後のある時間において極大となつたのち急激に減少する。これはCo(Ⅱ)酸化物が還元され易い構造から還元され難い構造のものに変化することを示すものと考えられる。

この酸化物を大電流で還元すると，溶解性のいちじるしく増大した電極が得られる。このような処理をしない通常の金属Co 電極は，水素を酸化する活性がほとんど認められないが，この電極ではその活性が認められた。また通常の金属Co 上でのヒドラジンの酸化電流は，電位の上昇と共に増加し，Co(Ⅱ)酸化物が生成する電位で極大となる。前述の酸化物を強く還元した電極では，いちじるしく活性が増加する。しかしこの電極の溶解がおこる電位より貴な電位ではその活性が減少する。

C301　亜鉛のか性カリ溶液中における分極特性の研究

同志社大学　竹村　英昭，高岸　仁，山下　正通，窪川　真男

目的　前報に引続きポテンシャル・スイープ法，定電位法を中心に，各種条件での亜鉛の分極特性の測定を行なつた。すなわち，回転亜鉛電極を用い，種々の条件で拡散の影響を調べ，その反応機構の一端を解析することを目的とした。また，鉄族金属などの活性化剤として知られるCl^-などのハロゲンイオン添加の影響も検討した。

方法　試料の亜鉛電極は三井金属製および東芝レイ・オ・バック社提供の純度99.995%の亜鉛を使用し，所定の前処理を行なつた。回転電極は内部抵抗を除いた改良型山崎精機製水平回転電極を使用した。回転電極では20±1℃のセル中で，作用面積1㎠，0.5㎠の円板で，各種KOH濃度，各種回転数，各種掃引速度で分極特性を検討した。

結果　電極の回転数の分極特性に及ぼす影響を図1に示した。I域では，アノード電流の著るしい増大が認められ，静止時に認められたピークa，bは右上がりの平原状となる傾向を示した。これはピークaまでのアノード溶解で生成され蓄積されたジンケートイオンが過飽和となり，溶解反応の進行を抑制する[1]が回転の影響でジンケートイオンの拡散および対流が促進される結果と推定された。また，フラーデ電位の変化は認められなかつた。（第36回講演要旨集A212で報告したフラーデ電位の移行は回転電極装置の内部抵抗によるiR降下による。）不働態域での電流の増大が認められた。I域でのピーク電流値（ip）は回転数（ω）の平方根に比例し，拡散支配の傾向を示すが原点を通らない（図2参照）。これは掃引速度の影響および対流効果と考えられ，亜鉛の溶解反応では拡散と共に対流の影響が大きいと推定された。なおハロゲンイオン添加の影響が認められた。

（注）　I域とは活性域。

文　献

1) T.P.Dirkse, David De Wit, and R.Shaemaker, J.Electrochem.Soc.**115** 442 (1968)

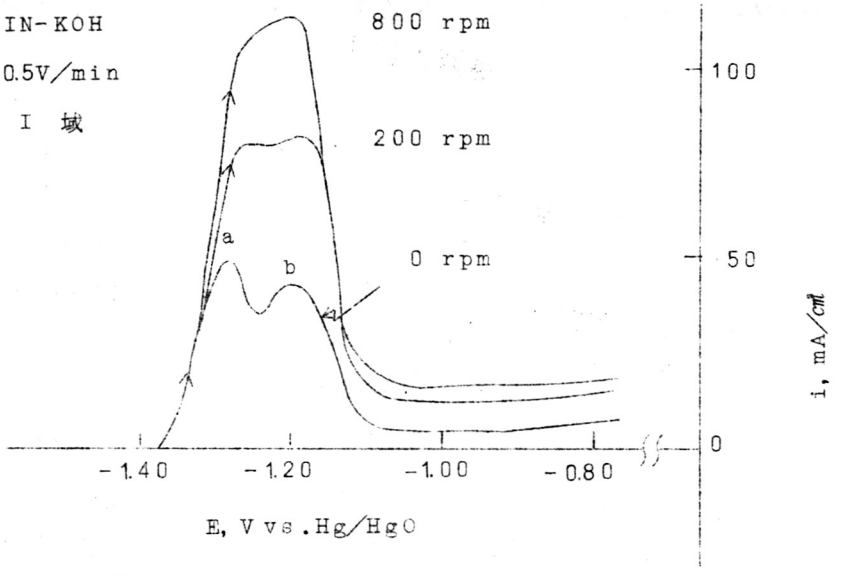


図1. 回転数の及ぼす影響

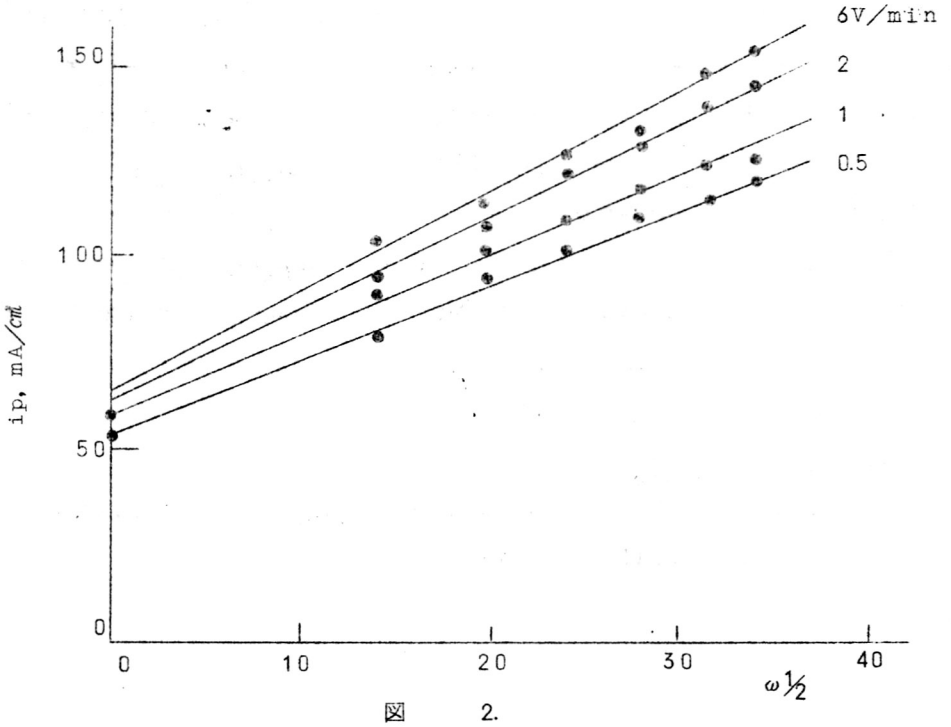


図 2.

C302　$AlCl_3$−NaCl浴による$Al-Cl_2$電池の研究

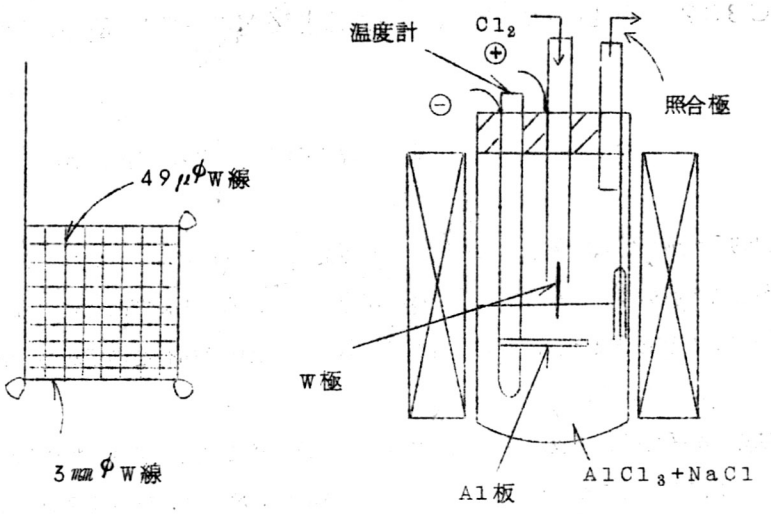
東京大学工学部　　川名　明夫，増川　重彦，向坊　　隆

目的　溶融塩を電解質として用いた燃料電池は，これ迄いろいろ試作されているが，そのほとんどは炭酸塩等の比較的高融点の溶融塩を用いている。本研究は比較的融点の低い$AlCl_3$−NaCl系を電解質とし，陽極に塩素，陰極にAlという組合せの電池の可能性を研究することを目的としている。

方法　本系では，一般にガス極に用いられている多孔性炭素電極が膨潤して使用できないので，図1に示すような電極を用いた。直径0.3㎜のW線及び，直径49μのW線で骨格を作り，その上にW粉末とテフロン乳液を混合したものを塗りつけ，窒素気流中，370℃で30分間焼結して用いた。電極の大きさは，1×1㎝程度で厚さが1〜2㎜である。また，対極にはAl板を用いた。本研究では電極を浴に垂直につけ，その一部がCl_2中，一部が浴中にある状態で測定しているため真の電流密度は求められず，測定値は電極の幅で規格化した。

結果　図2に結果の一部を示す。ここで電極AのW粉末粒径は5〜8μ，B〜DのW粉末粒径は0.5〜0.8μである。Al照合極を用いて測定した結果，Al極側にはほとんど分極は見られなかつた。テフロン乳液とW粉末との混合比は，電極の性能に影響を与え，テフロン乳液0.5ccに対してW粉末が9gという割合の場合に最もよい性能が得られた。これは，テフロン量が多すぎると電極自身の抵抗が増すため性能が悪くなり，テフロン量が少なすぎると濡れ等の影響で性能が悪くなるものと推定された。電極の高さ方向の長さを変化させてみたが，大きな変化は見られなかつた。W粉末の粒径を変えた電極で実験を行うと，低電流側では粒径の小である方が過電圧は小であるが，電流が大となるとあまり差は見られなかつた。また，W粉末とテフロン液を混合したものの附着量も電極の性能に影響を与え，附着量の多い電極ほど性能がよかつた。本研究における電極の厚さが1〜2㎜であるので，浴面1㎠あたり4〜5枚設置できると考えて，図2に示した値を4〜5倍すると単位浴面あたりから取り出し得る電流値が求められ，1.5Vで160mA程度である。190℃では，Wの減量があり，現在のところ寿命は4時間程度である。

本研究は日立化成の研究助成金によつたことを記し，謝意を表します。


49μφW線
3mmφW線
温度計
Cl2
⊕
⊖
照合極
W極
Al板
AlCl3+NaCl

電極及び装置

図 1.

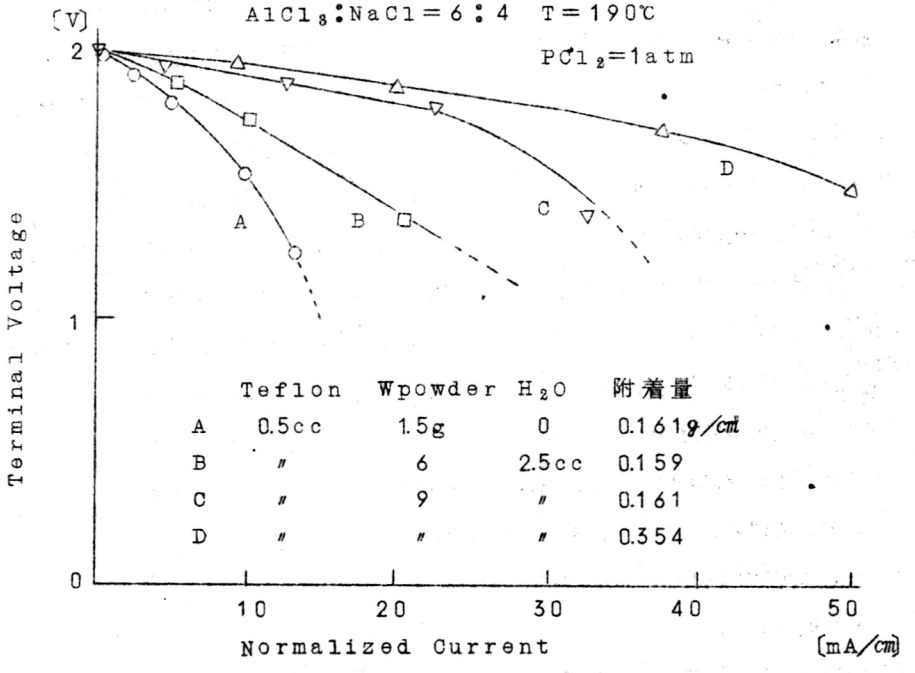

AlCl3:NaCl=6:4 T=190℃
PCl2=1atm
〔V〕
2
1
0
Terminal Voltage
A
B
C
D
Teflon Wpowder H2O 附着量
A 0.5cc 1.5g 0 0.161g/cm
B 〃 6 2.5cc 0.159
C 〃 9 〃 0.161
D 〃 〃 〃 0.354
10
20
30
40
50
Normalized Current
〔mA/cm〕

図 2.

C303　海水に溶存する酸素を利用する海水電池

湯浅電池㈱　　小林　良男，松野　四郎

目的　海水中には約0.5容積％の酸素が溶存している。これを陽極酸化剤として利用する長期間使用可能の電池を試作する。海底住居，浮標灯などの電源になり得る。

方法　一般に海水電池に使用する陰極は電圧の点よりMg である。純Mg（99.9％）およびAZ 31とAZ 61のMg 合金についてガスの発生状況と沈澱の状態を観察し，次にMg の利用率を測定した結果AZ 61が最も良好であつた。

魚は鰓から水中の酸素を吸収するのでCu およびAg ネットについて液の流し方，流量，放電特性などを調べAg ネットの方が0.1〜0.15V 高電圧であるが単位面積当りの価格は10倍以上であるのでCu ネットを使用することとし，別にネットの目の細かさを取扱いも考慮して35メッシュ位を適当とした。なお，実験は海水相当として3％食塩水で行なつた。図1に実験電池の概略寸法と構造を示す。液の流し方はネットの一方より他方へ抜けるようにし，ネットとの接触時間を長くし性能を上げるため8枚重ね合せて使用した。酸素の0.21ccが1mAhの電気量に相当する故　39.6≒40cc/h の流量で3％食塩水を流入させて1mA の電流が取出せた時，溶存する酸素の利用率は100％　であるとした。図2は流量を変化させた場合の電圧電流曲線で，ネット1枚の場合を示した。

結果　供試電池で6ケ月経過後も特性殆んど低下せず優秀な成果を納め，海水中に浸漬して長期間使用する場合に有効な一次電池であると考える。しかし実際には長期間の浸漬による海藻，貝類の附着，流入量を積極的に増加させる方法例えば波力発電の原理の流用，電流密度と漏洩電流との関係が直列接続した集合電池の電圧にどのように影響するか，温度の影響など解決すべき問題点は多い。6〜12ケ月使用する電池例えば浮標灯の電源に向く電池と考える。なお6ケ月間使用する電池の出力は設計値によると約80 WH/l に達する。

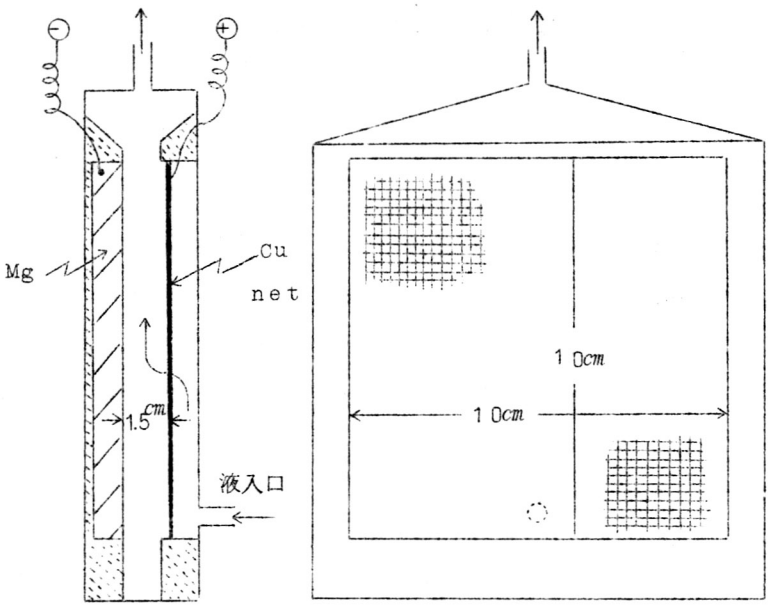


図　1.

流量変化による電圧電流曲線

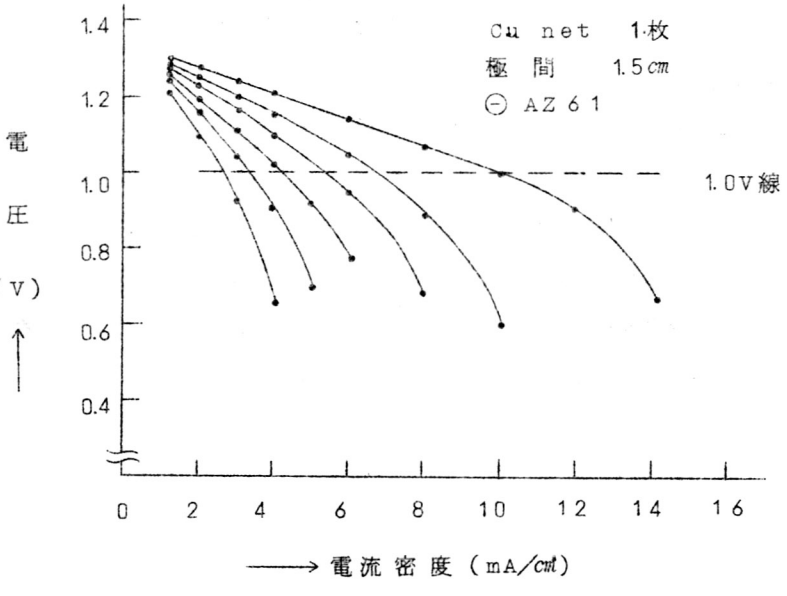


図　2.

C304　CeO_2－Ln_2O_3 系固溶体の導電性について（第２報）

㈱日立製作所中央研究所　工藤　徹一，槇　良之

目的　前報[1]においては，溶質 Ln^{3+} イオンの濃度を一定とし，希土イオンの種類と導電性との関係をあきらかにした。本報告では，Ln^{3+} の固溶濃度を変化させて，それに伴う導電率および酸素イオン輸率の変化を調べた。

方法　1800℃，空気中で約３時間焼結した試料に白金網を白金ペーストで焼付け電極とした。導電率は，１kHz 交流ブリッヂを用いて測定した。酸素イオン輸率は，２本の磁製管で試料をはさみつけ，管内が所望の酸素分圧になるような混合ガスを通じて生ずる起電力より計算した。酸素分圧設定に用いた混合ガスは，H_2O－H_2，CO_2－H_2 および N_2－O_2 の各系である。

実験結果　CeO_2－Gd_2O_3 系は，酸素イオン空孔を有するフルオラトト型結晶構造を有し，$Ce_{1-X}Gd_X\ O_{2-\frac{X}{2}}$ と表わすことができる。$X \leq 0.5$ ではフルオライト型に完全固溶するが，$X = 0.6$ の試料では少量ながら C－type の Gd_2O_3 相の存在が確認された。

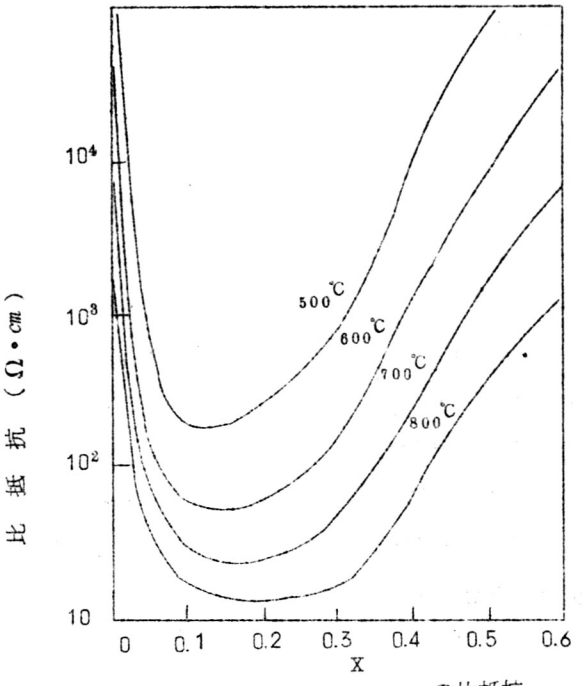
図１は $Ce_{1-X}Gd_X\ O_{2-\frac{X}{2}}$ の比抵抗（空気中）と X との関係を示した等温線図である。比抵抗の最小を与える X の値は高温になるほど大きくなることがわかる。比抵抗と温度との関係は Arrhenius 型の式でほぼ近似できるが，Gd 固溶量の少ない範囲（$X \leq 0.3$）では600℃付近に折点が存在する。$X \geq 0.4$ の場合，1000℃以下には折点は存在しない。

平均的な酸素イオン輸率を，

$$O_2(1atm),\ Pt \| Ce_{0.7}Gd_{0.3}O_{1.85} \| Pt,\ O_2(6\times10^{-20}atm)$$

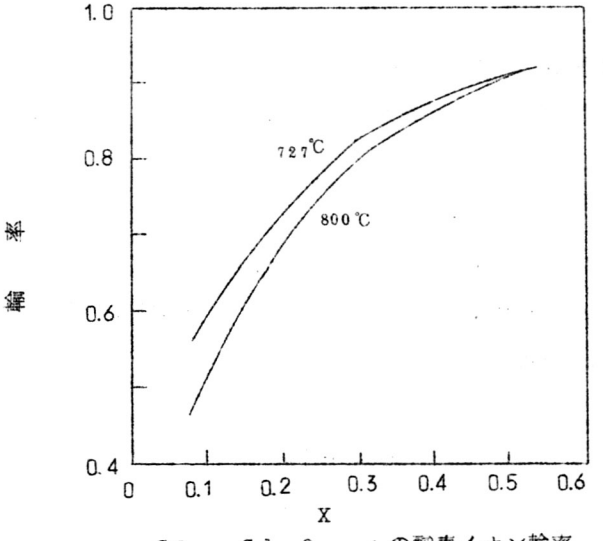
なるセルで測定した結果を図２に示した。Gd^{3+} 固溶量の増大に伴う輸率の上昇効果がきわめて顕著であることがわかる。

(1)　工藤，槇，第１０回電池討論会（昭４４）



$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$の比抵抗

図　1.



$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ の酸素イオン輸率

図　2

C305　鉛蓄電池活物質の反応進行過程

㈱豊田中央研究所　　知久　健夫，二宮　　清，小島　明彦

鉛蓄電池極板活物質の充放電に伴う反応進展について，X線回析法・リサージ塊の電解法などによりかつて検討を行なつた（豊田研究彙報2356）。この内容をさらに展開する目的で，陽極および陰極活物質の充電あるいは放電に伴う$PbSO_4$の消失，生成をSを対象にEPMAで調べ，反応の進行過程を検討した結果を報告した（第17回C.I.T.C.E.1966）。その内容は，陽極活物質について明瞭な傾向として把えられているに比し，陰極活物質に対してはやゝ不明確であつた。その時の試験電池は自動車用のものであつて極板が1.5～1.3㎜の薄型であつたため，又は充放電の電流値が適当でないためもあると考え，3～4㎜厚のものを選んで再実験を行なつた。

供試電池はペースト式可搬型（6V-24AH）のものである。試験のために接続桿を切り離して3個の単セルとし，25℃±3℃の水槽中に入れ先づ，約10回の充放電を行なつた。

所定の放電あるいは充電を行なつてから，それぞれの単電池を解体し，陽極板および陰極板の一部を切り出して蒸留水中に浸漬し，上部より水を滴加しながら水洗し，洗浄水に$BaCl_2$を添加して白濁が認められなくなるまで水洗した。洗浄した試料はメタノール中に浸漬し，さらに減圧下で乾燥した後空気に晒される時間をできるだけ少なくなるように注意しながら試料の切断，調整を行ない，ただちにEPMAでS，Pb，O各元素の濃度分布を測定した。

図1および図2に3.2A（7mA/㎠）で1時間，5時間放電した陽極および陰極板の断面でのS－Kα線強度を示した。陽極では表面よりやや内部からS濃度が増加し始め，表面層のS濃度は放電と共に増加し，表面から内部に向つて逐次増加する傾向にある。陰極では初期には極板表面よりも内部にS濃度の増加が見られ，放電が進むにつれて表面部でもS濃度が増大する。

2.4A，1.2A 放電の際もほぼ同じ傾向にあるが，電流が小さいほどこの傾向は判然としなくなつた。72A（157mA/㎠）の高率放電の場合にも傾向としては同じである。

充電の場合は，充電につれて陽極ではS濃度の減少は極板内部から表面に向けて進み，また陰極では極板表面から内部に向けて進む傾向にあることが確認できた。

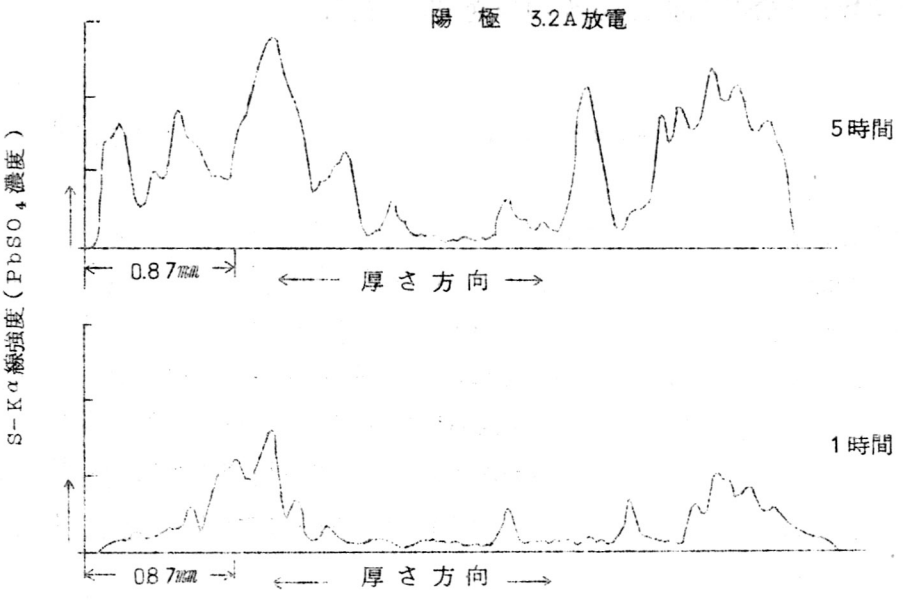

陽 極 3.2A放電
5時間
1時間
S－Kα線強度（PbSO4濃度）
0.87mm
厚さ方向

図 1.

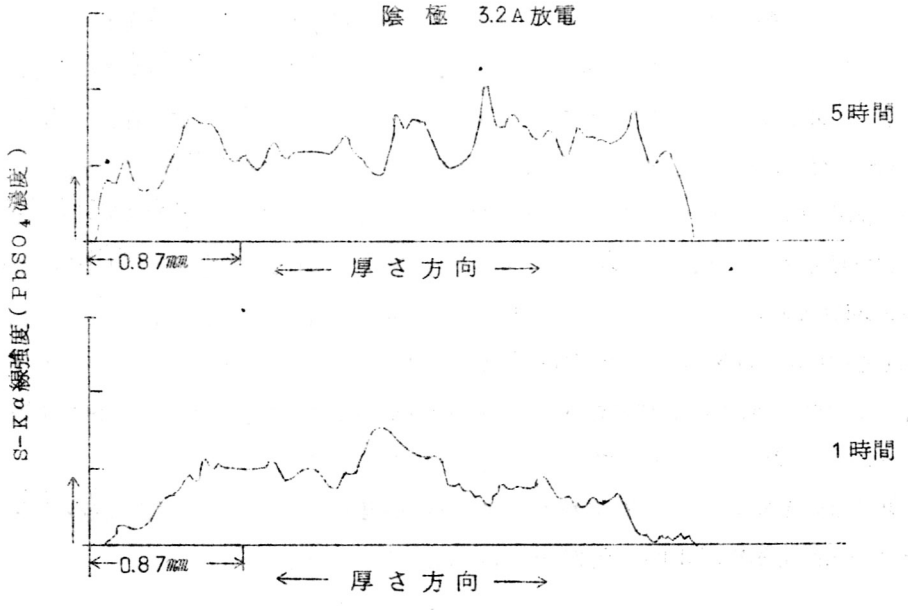

陰 極 3.2A放電
5時間
1時間
S－Kα線強度（PbSO4濃度）
0.87mm
厚さ方向

図 2.

C306　有限拡散模型による電池容量に関する経験式の検討

岡山大学工学部　　平井　竹次，高橋　克明

目的　球または平板内での注目する化学種の拡散的挙動に伴なう表面濃度変化が，電池の電圧変化と直接対応するとの前提のもとに，有限拡散の一般式から従来の経験式を誘導できるための条件の検討を試み，適用範囲および式中の常数の意義について考察する。

方法および結果　有限拡散式からPeukert 式の誘導について，まず球の場合には，半径aの均質球で表面フラックスF_0 が一定の場合，表面濃度C（F_0，t）は

$$C_0 - C = F_0\ a\left\{3Dt/a^2 + \tfrac{1}{5} - 2\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-D\alpha_n^2 t)/(a\alpha_n)^2\right\}/D \qquad (1)$$

こゝで，C_0：初期濃度，D：採用すべき拡散係数，α_n：$a\alpha_n\cot(a\alpha_n)=1$ の正の平方根群から求めた一連数である。$D(C_0-C)/F_0a = p(Dt/a^2)^q$（p，q定数）を示す図1および電流$I=4\pi nFa^2F_0$ から，(1)はtの値のみで定まる次の3式

$$I^2t = 4^2\pi^2n^2F^2a^4D(C_0-C)^2/1.13^2 \qquad 10^{-2}>Dt/a^2 \qquad (2a)$$

$$I^{3/2}t = 4^{3/2}\pi^{3/2}n^{3/2}F^{3/2}a^{7/2}D^{1/2}(C_0-C)^{3/2}/2.15^{3/2} \qquad 10^{-1}>Dt/a^2>10^{-2} \qquad (2b)$$

$$It = 4\pi nFa^3(C_0-C)/3 \qquad Dt/a^2>10^{-1} \qquad (2c)$$

が得られる。(2)において，C_0-Cが一定あるいは$C_0 \gg C$の条件で右辺は定数になり，これはPeukert 式 $I^m t = K$と同形である。したがつて前提からtはC_0-C に相応する電圧変化を生じるまでの時間ということになる。

つぎに，平板の場合には，図2を使つて同様な処理で

$$I^2t = n^2F^2D(C_0-C)^2/1.13^2 \qquad 0.25>Dt/\ell^2 \qquad (3a)$$

$$It = nF\ell(C_0-C) \qquad Dt/\ell^2>0.25 \qquad (3b)$$

が得られる。こゝでℓは平板の厚みである。

一方，放電終止電圧の定め方については，固相内で部分平衡が成立する場合，通常の濃度過電圧と同等に考えられる場合などが考慮され，酸化体還元体の初期濃度およびそれらの変化量に応じて規定することができる。

以上の結果は次のように要約できる。

1）Peukert 式は任意の放電終止電圧に適用できる。

2) Iのある範囲で，m，K の定まつた1つのPeukert 式を定める。

3) 定数m，K はt（またはI）の値によつて定まり，特にmについては球の場合2，3/2，1の3つの値，平板の場合2，1の値をとりうる。

4) 表面濃度変化が極めて大きくなるような放電終止電圧を彩用することによつて，Kの物理的意義はより明確にされる。

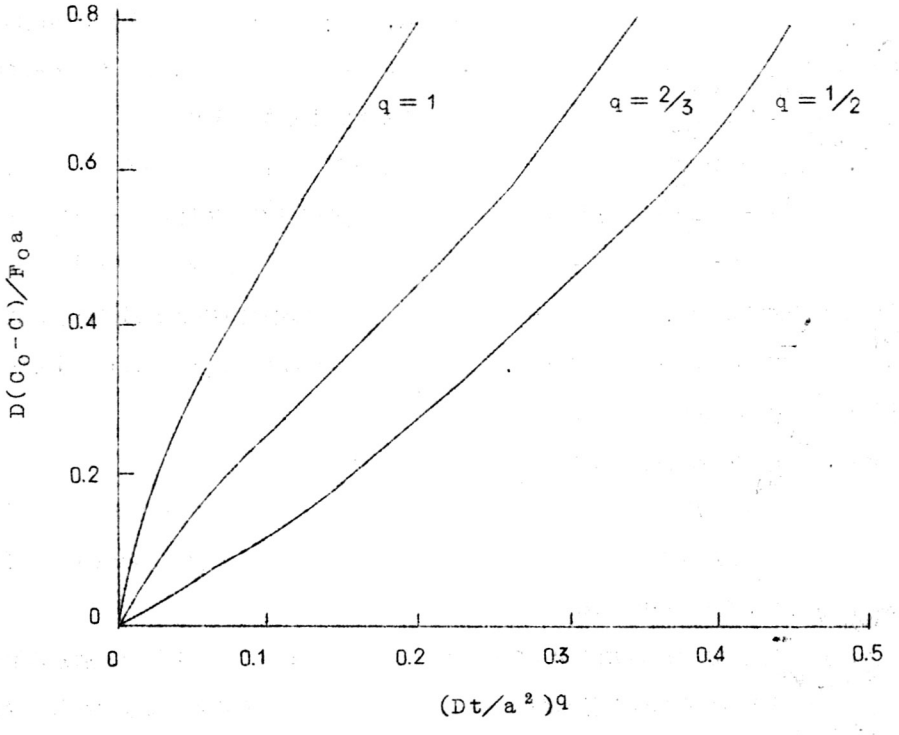


図　1.

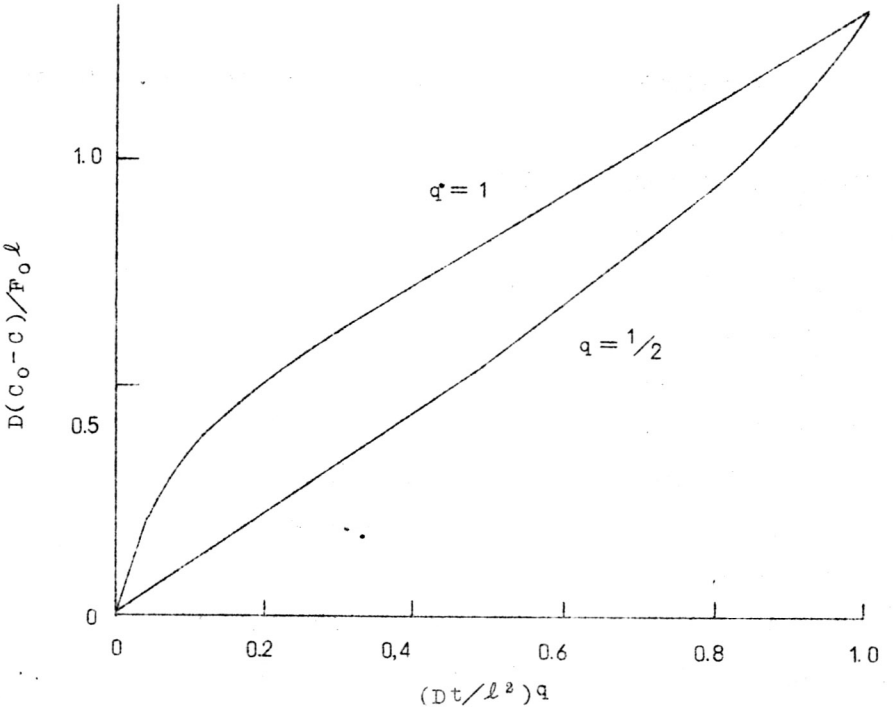


図　2

C307　小型密閉鉛蓄電池に関する研究

新神戸電機㈱電池事業部　早川他志美，碇　真一，浜室　直司，荒木　武彦

目的　鉛蓄電池保守上次の事項が一般常識である。

a　放電状態で放置してはならない。

b　過放電を行なつてはならない。

c　過充電を行なつてはならない。

d　正常な位置を保たねばならない。

a bはサルフェーション化現象，cは液枯れによる性能劣化，dは携帯時の問題点である。最近特にコードレス機器や防災機器の電源として要求が強く密閉形鉛蓄電池は単に携帯用，長期保存用でなく，前記a b c の基本的欠点の改善が必要である。本研究は主に密閉形鉛蓄電池のサルフェーションの観察，防止を目的とした。

方法　コードレス機器電源としては転倒による漏液がないこと，酸霧を発しないことで理想的方法の一つに珪酸と硫酸のゲル状電解質電池がある。鉛蓄電池充電終期で次式反応が起る。

陽極：$SO_4^{--} + H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4$ ..... (1)

陰極：$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow$ ..... (2)

上式が持続すれば電池は液枯れとなり性能劣化をきたす。電解による水の消失を防ぐ方法に(1)式のO_2を陰極活物質に吸収させる次式の方法がある。

陰極：$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$ ..... (3)

$PbSO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow Pb + H_2SO_4$ ..... (4)

(3)式の反応は(1)式のO_2のみで起るのでなく大気中のO_2でも起る。炭酸化反応も起るため外気浸入防止の弁機構を設けねばならない。

結果および考察　一般に陰極露呈方式では(3)式の後(4)式と(2)式が同時に起り硫酸鉛が蓄積しサルフェーション化する。一定処方ゲル状電解質は凝集現象により亀裂を生じ均一なメニスカスが形成され(3)式の後(2)式よりも(4)式が支配的であつた。サルフェーション化防止にゲル状電解質は有効である。密閉形鉛蓄電池の課題の一つは，(3)式(4)式の反応を円滑に行わせ陰極のサルフェーション化を防止することである。本研究の結果，陰極活物質又は電解質にリグニン及びナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物を添加するとその目的を向上させ得ることが判つた。

密閉形鉛蓄電池では陰極のサルフェーション化防止が吸収反応に対し効果的であり性能劣化防止上欠くことが出来ない。

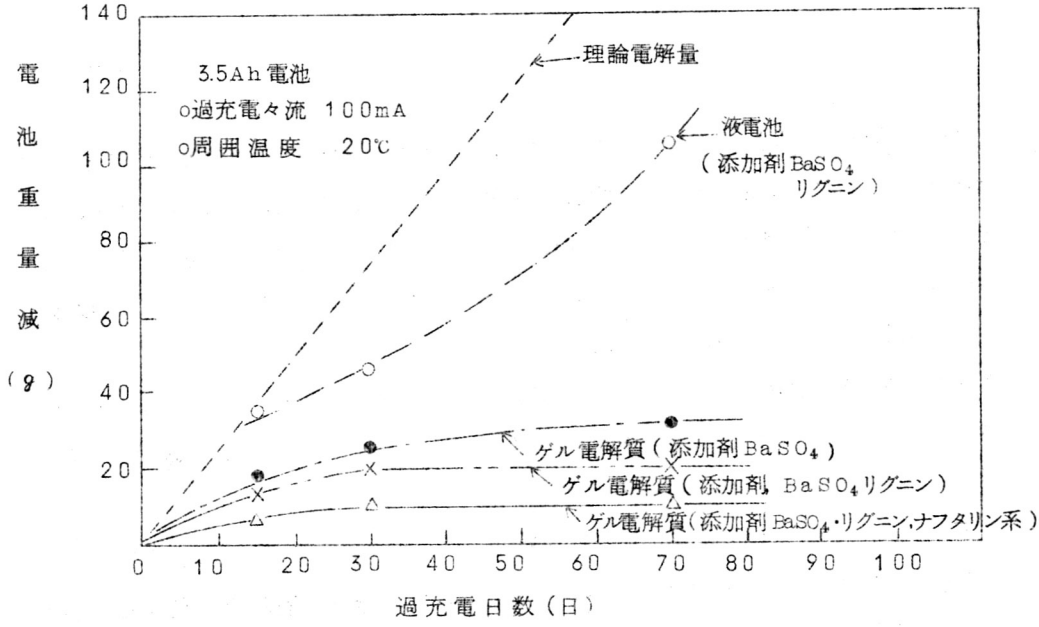


図 1.

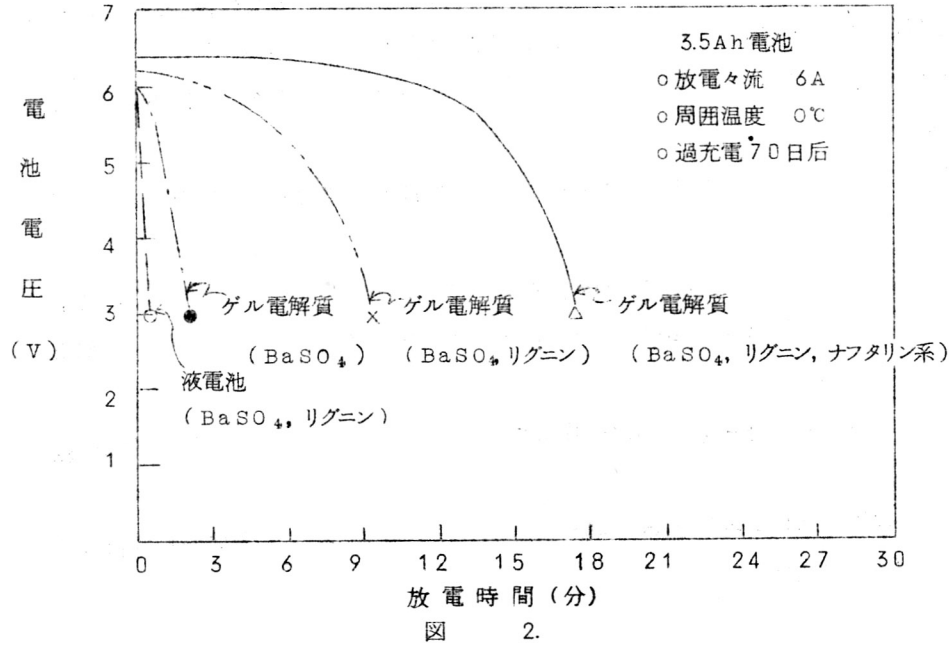


図 2.

C308　全密閉型据置鉛蓄電池の開発研究（第１報）

古河電池㈱　　大川　義夫，酒井　　茂

目的　据置鉛蓄電池は従来，ガスフイルター，自動補水装置などの開発により保守上の改良が行なわれてきたが，近年は完全密閉化による無保守電源としての要求が増加してきている。据置鉛蓄電池を完全に密閉化するためには，浮動充電時ならびに回復均等充電時に水の電気分解によつて発生する酸素ガスならびに水素ガスを気相触媒反応または電気化学的ガス消失反応により完全吸収することが必要である。発生ガスの各種消失方式について検討を行なつた結果，酸素ガス吸収補助電極，水素ガス吸収補助電極の併用による電気化学的ガス消失方式と気相触媒方式の組合せが最も有効なる方法であることが確認された。今回は同方式の優位性について浮動充電初期特性，回復均等充電特性を例にとり概説的な説明を行なう。

方法　1.　全密閉形据置鉛蓄電池の構成図を示すと図１の通りである。酸素ガス吸収補助電極ならびに水素ガス吸収補助電極は特殊炭素質多孔板に触媒金属を含浸，還元処理後，電極特性と電極寿命を考慮し，防水処理を実施したものを供試した。両補助電極はいずれも非直線抵抗素子を介して，蓄電池の陽極板ならびに陰極板に接続してある。なお電気化学的ガス消失反応は電解液界面において，気相触媒反応は補助電極の液面上部にて行なわれる。

2.　供試蓄電池は１３０，１７０，２１０，２９０，４００Ａｈの５種類の容量のクラッド式据置鉛蓄電池で，室温にて実施した。

結果　1.　酸素ガス吸収補助電極，水素ガス吸収補助電極併用の効果は特に回復充電時に顕著に認められる。

2.　浮動充電時における発生ガスの吸収は完全に行なわれ，電池密閉後内圧は次第に減少し，わずかに負圧の状態にて平衡に達する。図２は連続浮動充電を実施した場合の内圧の経時変化を示したものである。

3.　回復均等充電時に，おける内圧上昇は僅少で，放電率１００％の場合も安全弁の作動領域内にとどまる。

4.　電極寿命については加速寿命試験を継続して実施しているが，実用条件より算出推定すると，数年の寿命が予想される。

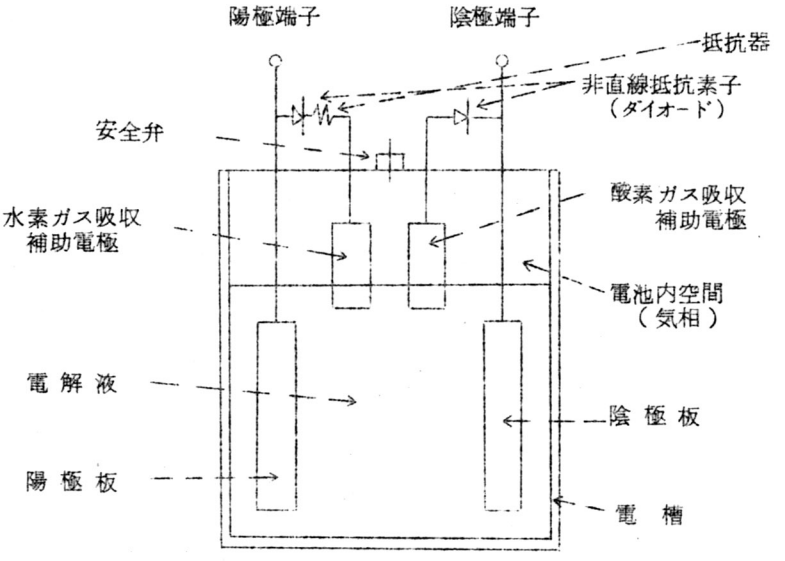

陽極端子
陰極端子
抵抗器
非直線抵抗素子
（ダイオード）
安全弁
酸素ガス吸収
補助電極
水素ガス吸収
補助電極
電池内空間
（気相）
電解液
陰極板
陽極板
電槽

図　1.

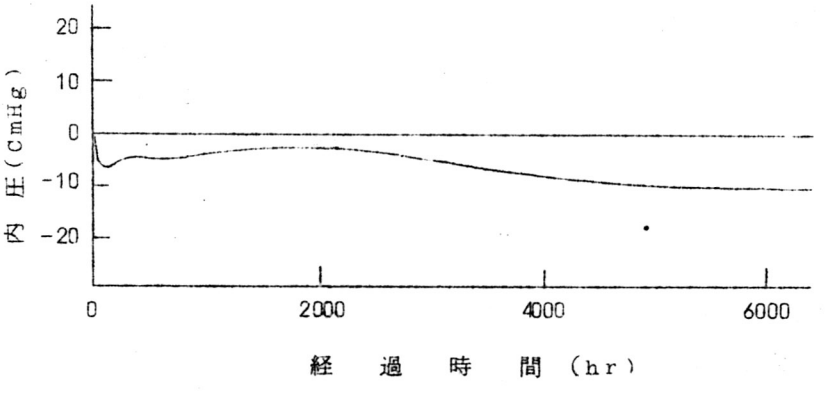

20
10
0
-10
-20
内圧（cmHg）
0
2000
4000
6000
経過時間（hr）

図　2.

C309　加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（第7報）陽極板におよぼすポリエチレン・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　加圧式アルカリ蓄電池陽極板の組成は，活物質（$Ni(OH)_2$），グラファイト，ポリエチレンおよびポリエチレン・オキシドの4種より成るが，これらを種々の割合に混合して極板を試作し，その試験結果についてはすでに報告[1]したが，これら試作極板の結果より，ポリエチレン・オキシドの含有率が低い場合には，比較的良好な極板が得られたので，これら極板にたいするポリエチレン・オキシドの影響について検討した。

方法　ポリエチレン－15，グラファイト－35，$Ni(OH)_2$－50の組成のものと，これにたいしポリエチレン・オキシド－2％および5％添加したものを，それぞれ加圧成形した3種類の極板を化成した後，15サイクル充放電後の極板について，照合電極（Hg／HgO／4.7N－KOH）を用いて，25℃の恒温槽中でこれら極板について，各時間率にける充放電電位およびそのときの過電圧（閉回路定常電位と開回路定常電位との差）を測定した。また，極板の耐久試験および自己放電率の測定等も行なつた。

結果　充電末期の電位ならびにそのときの過電圧は，充電電位ではオキシド－5％添加極板が最も高く，以下2％添加極板，無添加極板の順に低くなる。充電過電圧は3種類の極板とも著しい差は認められないが，無添加極板に比べオキシド添加極板の方が高い値を示す。

放電電位ならびにそのときの過電圧は，放電時の電位では無添加極板はオキシド添加極板に比べ高く，過電圧は無添加極板，P・O－2％添加極板，P・O－5％添加極板の順に高くなる。

また，極板の耐久試験の結果では，各極板とも初期の容量ならびに利用率には大差ないが，300サイクル迄の耐久テストでは，無添加極板の容量減退が認められないのにたいし，P・O－2％添加極板では約100サイクル附近より容量減退が始まり，300サイクルでは利用率が10％附近に落ちる。この傾向は，P・O－5％極板では更に著しく50サイクル附近より容量減退が始まる。

自己放電率の測定結果（充電後10日間放置）では，P・O－0％：21.7％，P・O－2％：24.6％，P・O－5％：27.2％とオキシド添加量の増加に伴い自己放電率は大きくなる。

以上の結果より，陽極板へのオキシド添加は好ましくなく，無添加極板が最も良好で，しか

もオキシド添加による浸出操作が省ける。

文　献

(1)　山下，山本：日本化学会第２２年会講演予稿集Ⅱ，５７２（１９６９）

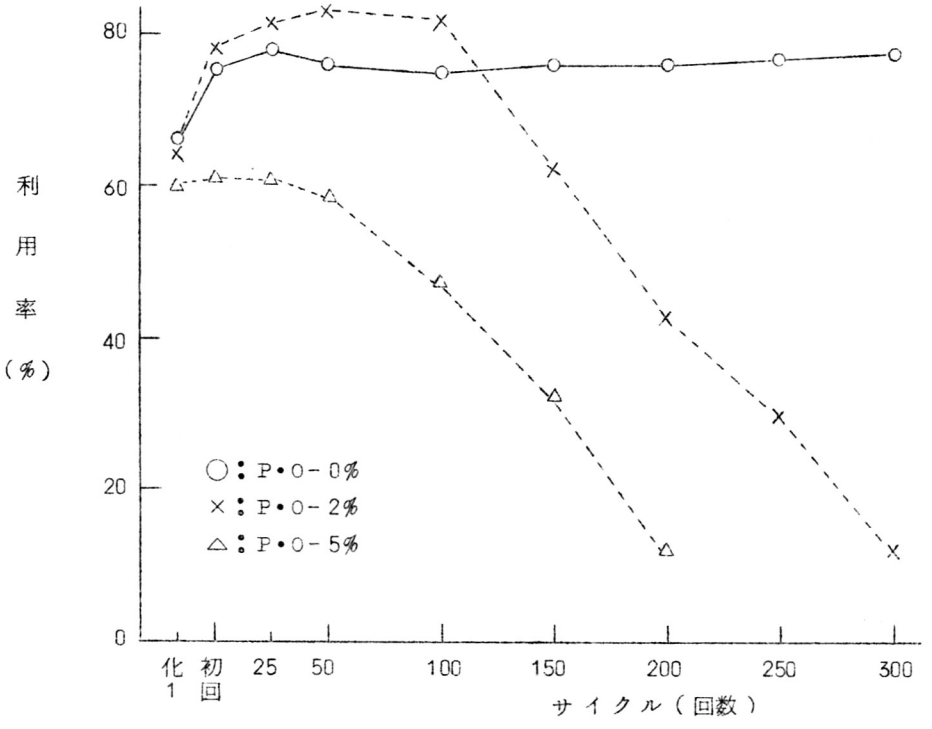


図1.　充放電による利用率の変化

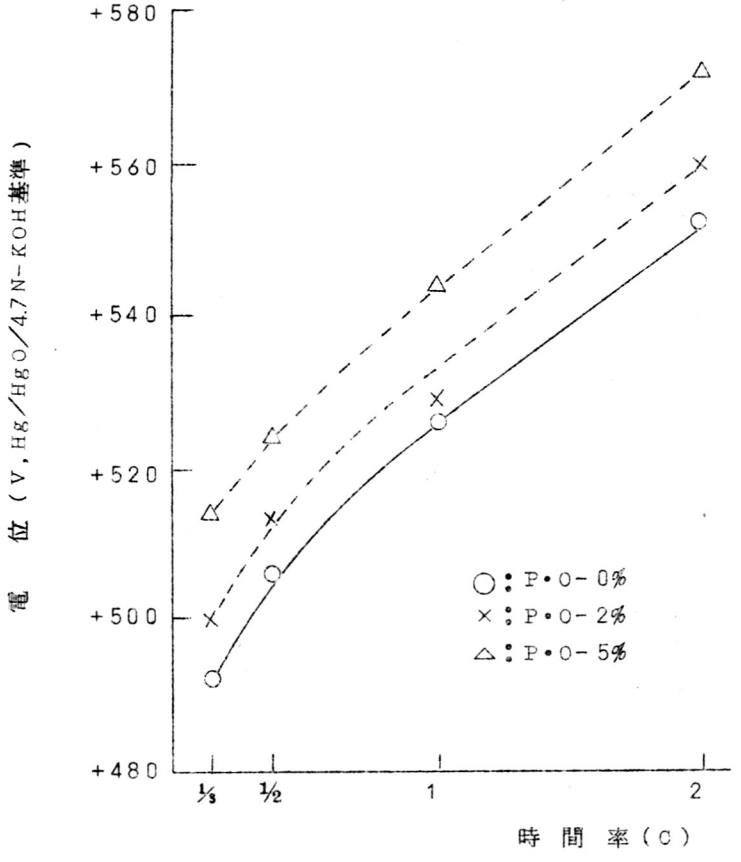


図2.　15サイクル後における充電時の電位

C310　酸化マンガンを触媒とする空気極の研究

東京大学工学部　岩元　和敏・東京高等工業専門学校　平田　房雄
東京大学工学部　増川　重彦，笛木　和雄

目的　酸素の起電反応の律速段階は，反応中間物である過酸化水素の分解だといわれている。本研究では，従来の白金，パラジウム，銀などの高価な貴金属のかわりに，マンガン酸化物を触媒として電極を作り，その性能について基礎的データを得ることを目的とする。

方法　メッキ浴（１モル硫酸ニッケル＋２モル硫酸アンモン＋水２ℓ）を用い，１００メッシュニッケルアミ（２cm×２cm）に合計１５〜２５分間端子間電圧１２Ｖで電着して，軟かい黒色ニッケル粉をつけた。これを硝酸マンガン飽和溶液とテフロン懸濁液を混合して，適当に純水でうすめた溶液に漬け，乾燥後約２００℃の炉内で約３０分間加熱し，マンガン塩を分解してマンガン酸化物とし，ひきつづき３７０℃にして，空気中で３０分間保つことにより，テフロンの焼結を行ない撥水性を与えた。放冷後，径１.９cmの穴をあけたシリコンゴムに，電着面がゴムと逆の方向をむくようにアラルダイトではり付け，空気を供給しつつ放電した。測定は回路にいれた抵抗値を変え，各電流値に対する空気極の分極の大きさを酸化水銀電極に対して測定した。電解液には３５％ＫＯＨ溶液を使用した。

考慮した諸因子と実験の内容は，次の通りである。

1）ニッケル電着時間を変数とする放電特性の測定。

2）硝酸マンガン飽和溶液の割合を変数とする放電特性の測定。

3）温度を変数とする放電特性の測定。

4）供給ガスを純酸素にかえた場合の各温度の放電特性の測定

結果　1）２０分間電着と２５分間電着の差は少なく，幾分２０分間電着の方が良かつた。１５分間電着は，２５分間電差より悪かつた。

2）図１にマンガン量の影響を示した。電極は２０分間電着したもので比較した。硝酸マンガン溶液量が1.0mlのとき性能が最も良かつた。

3）図２に放電温度の影響を示す。２５℃よりも４０℃の方が性能が良かつた。

4）同じく図２に酸素分圧の影響を示した。空気よりも酸素の方が性能が良い。

これらの結果より，マンガン酸化物が空気極の触媒として十分活性なことがわかる。貴金属

類を触媒として使つた従来の研究と比較すると，性能は幾分劣るが，安価なことを考えると，実用の可能性があると考えられる。

本研究は東京電力の研究助成金によつた。

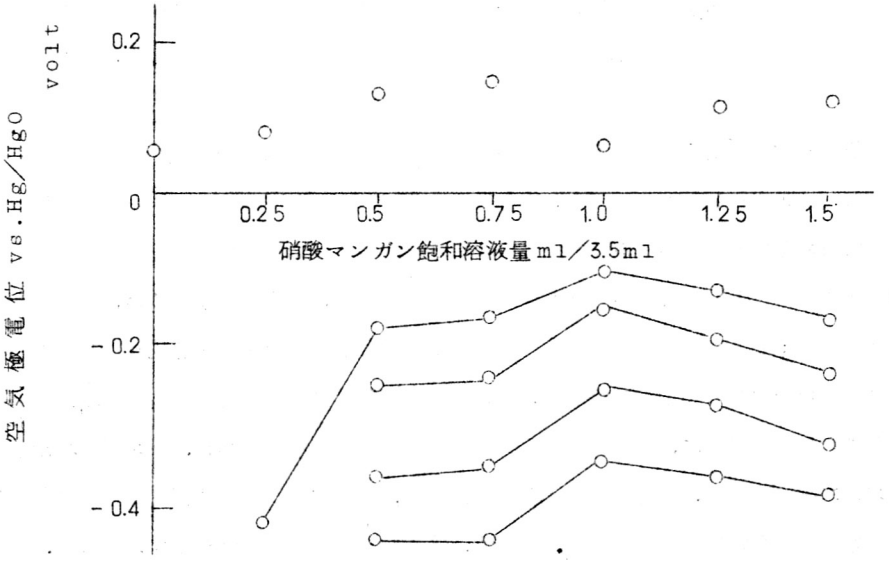


図 1.

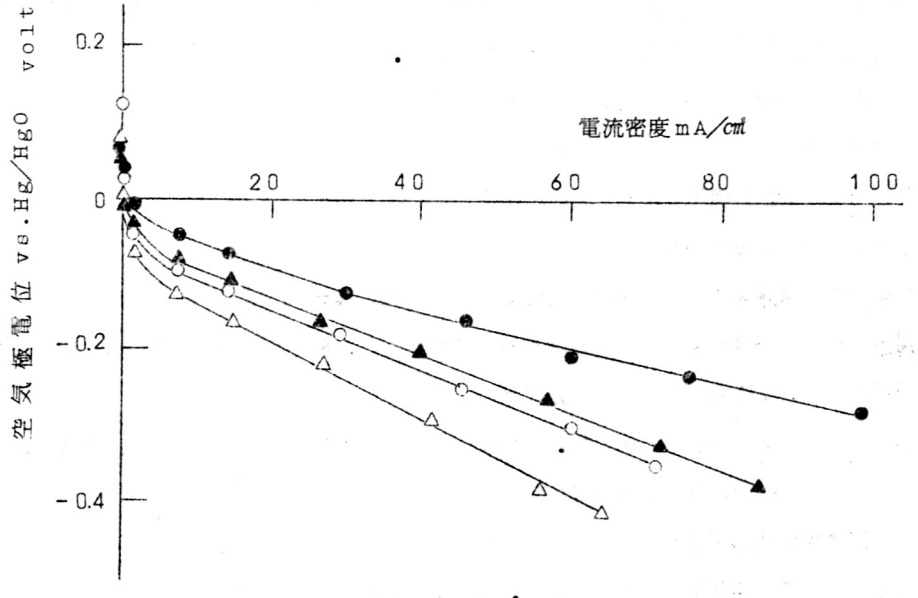


図 2.

C311　ケミカル二酸化マンガンの物理化学的性質とその応用

日本重化学工業㈱　田辺伊佐雄，水牧　勝美，本多　次徳

目的　炭酸マンガンを経由して製造したケミカル二酸化マンガン２種につき，乾電池用減極剤として使用する目的で，物理化学的諸特性，放電特性を電解二酸化マンガンと比較しながら調べた。

方法　炭酸マンガンの酸化バイ焼条件のことなつたケミカル二酸化マンガン，タイプＡ，およびＣと，市販乾電池用電解二酸化マンガン（以下E-MnO_2と略す），の３試料の，二酸化マンガン含有率，不純物含有率，pH 値，ヒドラジンとの反応指数，粒度分布，充てん密度，比表面積，細孔分布，Ｘ線回折，示差熱分析，E，M，F，走査電子ケンビ鏡写真などを比較した。

また，単一形乾電池を試作し，４Ω連続，４Ω間欠（JIS），４０Ω連続，４０Ω間欠（JIS）の放電テストを行つた。

結果　(a)　二酸化マンガン含量，不純物含量などはE-MnO_2とほゞ同等の値を示した。

(b)　結晶構造は，E-MnO_2に類似したγ-MnO_2と推定された。

(c)　同一容積への二酸化マンガン充てん率は，E-MnO_2＞タイプＣ＞タイプＡの順となつた。

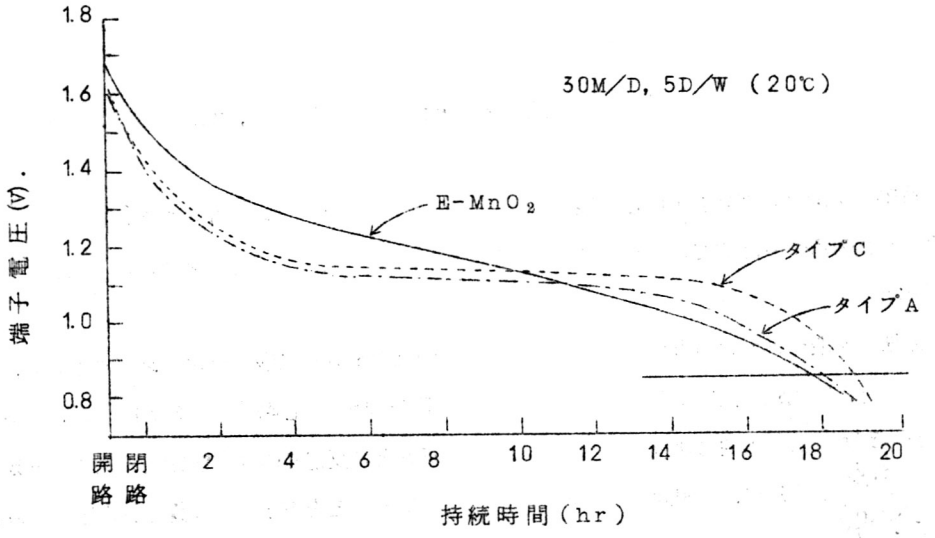
(d)　粒子内の細孔容積（半径37Å～75,000 Åのポアの）は，１グラム当り，E-MnO_2，タイプＣ，タイプＡの順で，それぞれ0.16 cc，0.42 cc，0.47 ccとなり，E-MnO_2では半径10^4 Å以上の細孔が多いのに対し，ケミカル二酸化マンガンでは，10^2Å～10^5Åにわたる分布を示した。

窒素ガス吸着による比表面積は，タイプＡ＞タイプＣ＞E-MnO_2の順となつた。

(e)　乾電池による放電テストで，４Ω，４０Ωの連続放電では，E-MnO_2にわずかに劣つたが，４Ω，４０Ωの間欠放電（JIS）では，電圧一持続時間曲線は，それぞれ1.1V，1.3V 近辺でフラットとなり，JIS 規定の，それぞれ0.85V，0.90Vまでの持続時間では，タイプＣは，E-MnO_2と同等または，それ以上，タイプＡでは，やや劣る結果となつた。

図１に４Ω間欠放電曲線を示す。

間欠放電での二酸化マンガン利用率は，E-MnO_2より高い値を示した。



UM-I乾電池4Ω間欠放電(JIS)特性

図 1.

C312 低級酸化マンガンの活性化について

鹿児島大学工学部　千野　光貞

1. 乾電池用二酸化マンガンとして活性なγ-MnO_2を低級酸化マンガンの酸処理によつて製造する方法は，多くの人々によつて研究されている。しかしその処理条件によりα相が可成混入してくる場合がある。そこでα相の生じやすい条件を明かにし，それによつて活性なγ相の生成する領域を明らかにしようとして本実験を行つた。

2. 実験に使用した低級酸化物は濃アンモニヤ溶液中のMn^{2+}を空気酸化して得たMn_3O_4，二酸化マンガンを約600℃，900℃，1200℃，で加熱して得た低酸化マンガンを使用した。酸処理に用いた溶液は，硫酸，硝酸をその濃度と混合比を適当に変化して作つた。またこれに場合により，Na^+，K^+，NH_4^+ Mg^+，Zn^+，F^-などを混入した。酸処理物は洗滌後，40℃で真空乾燥し，X線（F_eターゲット）回折を行ない，主として2θ 10°～40°の間で判別をした。すなわちα MnO_2の16°；23°，36°，附近$\gamma$$MnO_2$の28° 附近のピークで判別し，炎光分析によるカリなどの多種イオンの定量値と比較した。

3. これらの結果1200℃で分解生成したMn_3O_4を除き，他の低級酸化物は1N以上の酸でほぼ不均一化反応は進行し二酸化マンガンとなることを認めた。また2～4NHNO_3において生じるγ相はramsdellite に近いピークをもつことを認めた。約0.05MKNO_3を混入した溶液では　硫酸イオンと水素イオン濃度の影響を分離して考えるべきであることを明かにした。たとえば硫酸濃度を4～8Nで変化するとα相よりγ相が増大するが，C_{H^+} 4Nで$CSO_4^{=}$を0～2Mまで変化するとγ相よりα相が増大することがX線回析的に明かになつた。このγよりα相への移行にともない二酸化マンガン中のカリ含有量は増大した。また同じ硫酸酸性溶液ではカリ濃度が増すにしたがつてα相が増大することを示した。他のカチオンを含むα相を生成せしめようとしたがNH_4^+ 以外のカチオンではα相は生じなかつた。また硫酸のかわりにF^- を加えると，この場合もα相の生成が容易になることがわかつた。

以上C_{H^+}/C_{K^+}が大きいほどγ相になりやすく，また硫酸イオン，弗素イオンの存在はα相を生じやすくすることを明かにした。またこれらのイオンの効果は中間物にマンガン（Ⅲ）イオンが生じると考えると，それぞれ錯体を形成しやすいイオンであり　その効果によりα相が生じるのではないかと考えた。

C313　液透過型多孔性炭素電極を用いたRedox型燃料電池のカソード分極

大阪工業技術試験所　　芦村　進一，三宅　義造

目的　さきに発表したように，redox型燃料電池のカソード用としては，Fe^{2+}/Fe^{3+}，Br^{-}/Br_2 の二つの系がすぐれた分極特性をしめすが，今回は電極として多孔性炭素を使用し，この細孔中に電解液を流しながら放電する，液透過型電極のカソード分極特性を研究する目的で実験を行なつたので，その結果を報告する。

方法　試料溶液としてはHCl（またはH_2SO_4）中に，Fe^{2+}とFe^{3+}あるいはBr^{-}とBr_2とを溶解させたものを，また試料電極には市販の沪過板用多孔性炭素の，種々の細孔径と厚さをもつものを使用した。

多孔性炭素電極中に試料溶液を透過させて，白金板対極との間に電流をカソード方向に流して分極させ，電流値を順次に増大させながら，その電流値に対応する電位の変化を記録式電位差計でよみとつた。照合電極としては飽和甘コウ電極を使用し，また測定セル中には常にN_2ガスを流しながら実験を行なつた。

結果　平均細孔径60～170$\mu\phi$，厚さ0.3～0.8cmの多孔性炭素を使用した場合の，HCl中でのFe^{2+}/Fe^{3+}系，Br^{-}/Br_2系の実験結果はつぎの通りである。

1）高電流密度域のみならず，低電流密度域においても，電極中の液透過流量が多くなるにしたがつて分極は減少する。

2）電極の厚さが増大するほど分極は小さくなる傾向がある。

3）細孔径の影響はやや複雑であつて，一定電流密度における平均細孔径と分極電位の関係をとると，分極値の極小点がみられる。そしてFe^{2+}/Fe^{3+}系はBr^{-}/Br_2系よりも，この極小点が細孔径の小さい方にずれる。

4）Fe^{2+}/Fe^{3+}系は平滑白金電極を用いた場合に比べて数10倍の電流をとりだすことができるが，Br^{-}/Br_2系は数倍ないし10数倍をとりだし得るだけである。

5）双方ともTafel直線部分があらわれず，また低電流密度域から分極が液透過流量によつて影響されることなどからみて，これらカソード反応は主として拡散過程によつて支配されているのではないかと考えられる。

C314　多孔質炭素電極に関する研究（第６報）

福井大学工学部　　加納源太郎，堀田　紀好

目的　水素－酸素燃料電池あるいは空気湿電池などの電極として用いる多孔性カーボン電極の物理的，化学的性質におよぼす製造条件の影響を明らかにすることを目的とし，今回は従来の多孔性カーボン電極の主成分である原料木炭を試料とし，種々の温度においてアンモニアガスによる処理を行ない，その活性度を評価することを試みた。

方法　原料木炭を６０～１００メッシュに粉砕したものを試料とし，電気炉を用いて窒素気流中，所定の温度まで昇温後，５００～１０００℃ の温度範囲でアンモニアガスによる処理を行なつた。この処理炭についてＢ．Ｅ．Ｔ．表面積，水蒸気吸着性，酸素吸着速度，過酸化水素分解能，ジフエニルグアニジンおよび安息香酸の吸着性，細孔分布などを求め，これらに基づいて試料炭の活性度に対する処理温度の影響について検討した。

結果　(i)表面積はアンモニアガスによる処理温度の上昇とともに増大する。(ii)飽和水蒸気吸着量は処理温度が上昇すると増大する傾向にあるが高温部分（８００～１０００℃）における変化は比較的少ない。また，吸着等温線の立ち上りからみた水蒸気吸着性は８００～１０００℃にかけていくぶん減少するように思われる。(iii) 過酸化水素分解能は処理温度の上昇とともに増加する傾向が認められ，特に，９００℃において著しく増大する。また，過酸化水素分解能は酸素の吸着速度と相関性をもつように思われる。(iv) ジフエニルグアニジンおよび安息香酸の液相吸着から求めた試料炭表面の酸性および塩基性点の全量は処理温度の上昇にともなつて増加する。(v)窒素の吸着等温線より細孔分布を求めたところ処理温度の上昇とともに細孔径に変化を生じ，分布曲線は単調なものから次第に複雑なものとなり，また１００Å 以下の細孔がよく発達することが判つた。

C315 液体燃料電池用燃料に関する研究 (3)

三洋電機㈱中央研究所　池田宏之助，古川　修弘

目的　燃料溶解型液体燃料電池の燃料として，比較的活性で，取扱いの容易なアルコールが注目され，多くの研究が行なわれている。我々も種々の飽和アルコール，不飽和アルコールの特性について報告してきた。本報では前報につづいて白金ブラック電極，パラジウムブラック電極における特性の違いについてポテンシャルスイープ法，クロノポテンシオメトリー，ガスクロマトグラフイーを用いて検討し，また活性化されやすいアルコールの構造および酸化機構について検討した。

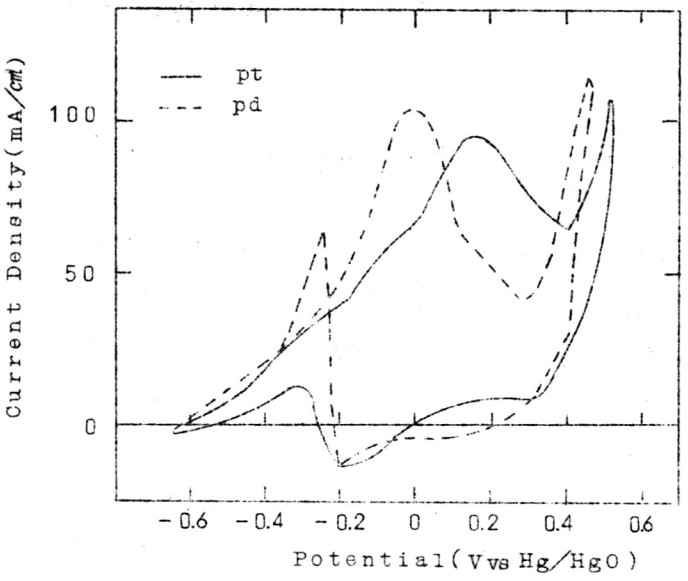
方法　電極には塩化白金酸および塩化パラジウム溶液より，白金板，パラジウム板にそれぞれ白金ブラック，パラジウムブラックを電着し用いた。燃料および電解液には２９％水酸化カリウム溶液に各種アルコールを２０％混合して用いた。しかしその混合比に達しないアルコールについては飽和溶液を用いた。照合電極には酸化水銀電極を用いた。

この電解液および燃料を用い，ポテンシャルスイープ法およびクロノポテンシオメトリーにより分極特性ならびに反応機構を解析し，ガスクロマトグラフイーにより吸蔵水素等の測定を行なつた。

結果　定電流放電およびポテンシャルスイープの測定結果より，飽和アルコールの多くは放電特性がパラジウム電極より白金電極においてすぐれている事がわかつた。いつぽう不飽和アルコールについては，一部アリルアルコール，２－ブテン１.４ジオールなどの特性がパラジウム電極においてすぐれている事がわかつた。

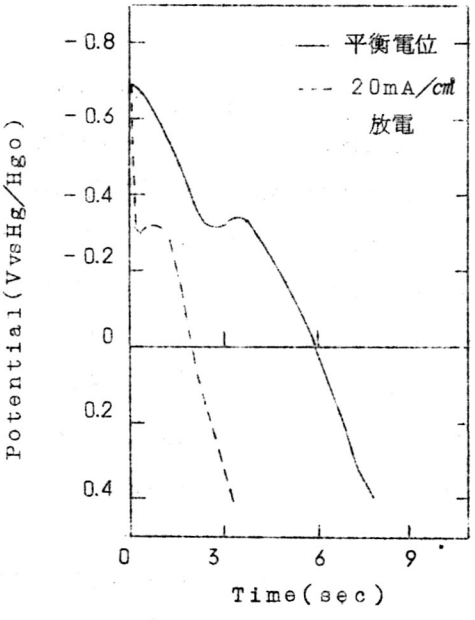
クロノポテンシオメトリーの測定結果によれば，アルコールの酸化反応は二段のカーブで進行する事がわかつた。第一段目のカーブは定電流放電を前もつて行なう事により減少し，さらにガスクロマトグラフイーにより一段目の放電が終つたものは水素吸蔵量が減つている事がわかつた。また－0.7V－0.5V付近で定電位電解を行なつたものは一段目のカーブが認められなかつた。

以上の結果より，一段目のカーブはHad の放電過程と考えられ，続いて現われる二段目のカーブがアルコールの直接酸化に対応するものと思われる。そしてアルコールの放電特性にはHad の放電反応がかなり影響すると思われる。



2-Buten1.4diolの分極特性

図　1.



2-Buten1.4diolのクロノポテンシオメトリー

図　2.

C316　白金上の電解液薄膜における酸素のカソード反応（その５）

同志社大学工学部　　渡壁　雄一，本田直二郎，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。本実験の目的はガス拡散型燃料電池で使用されている多孔質電極細孔内部での反応機構を調べることにある。ところで実際の多孔質電極では構造が非常に複雑であるので単純化モデルとして白金線の部分浸漬型電極を用い，か性カリ溶液中で酸素カソード反応を解明することにした。

方法　前報[1]と同様の電解槽を使用した。すなわち電極の型は電解液面に対し，上からそう入するＡ型とその液面の下方から突き出すＢ型の二種を用い。いずれもすり合せガラス管に固定し上下に移動できるようにした。酸素を十分飽和させたあと気相中にのみ酸素を送入した。なお分圧調節には窒素ガスを用いた。照合電極はLuggin 毛管つき酸化水銀電極を使用し，また分極する際には平滑白金の場合交流分極装置を，白金黒の場合はポテンショスタットを使用した。測定温度は主として30℃ とした。

結果　平滑白金電極において３㎜だけ浸漬した電極と全浸漬した電極についてインピーダンスを測定した。そのデーターを解析し，$1/\sqrt{\omega}$と$1/\omega C_x$ の関係から二重層容量C_{dl} を求めた。その結果，全浸漬の場合$C_{dl} \fallingdotseq 0$ となり部分浸漬の場合にのみC_{dl}の測定が可能であつた。このことより部分浸漬電極の三相帯部分に反応層が存在するものと考えられる。一方，誘電率εと二重層容量C_{dl} より二重層の厚みδを推定した。Fig.１は電位に対してδを図示したものである。これよりδは$10^{-3}\mu$オーダーの値でしかも電位に依存して変化することがわかつた。また分圧ｐを変化させて被覆率θを求めた。そこでラングミユアーの吸着等温式に従うものと仮定すれば$\sqrt{p}/Q = \sqrt{p}/Q_{max} + \sqrt{K}/Q_{max}$が成立する筈であるので（Ｑ；クーロン単位の電気量，Ｋ；吸着平衡定数）インピーダンス測定によつてえられた微分容量C_x よりＱを計算し，電位をパラメーターにして$\sqrt{p}$と$\sqrt{p}/Q$ の関係を図示した結果，Fig.２のごとく$\sqrt{p}$と$\sqrt{p}/Q$ は直線関係を示した。このことから酸素の電極面への吸着はラングミユアータイプの吸着に従うものと考えられる。平滑白金では以上のようなことが推察された。一方，白金黒電極の場合についても種々検討してみた。

文　献　(1)　本田，渡壁，山下，窪川，第１０回電池討論会講演要旨集　１５（1969）

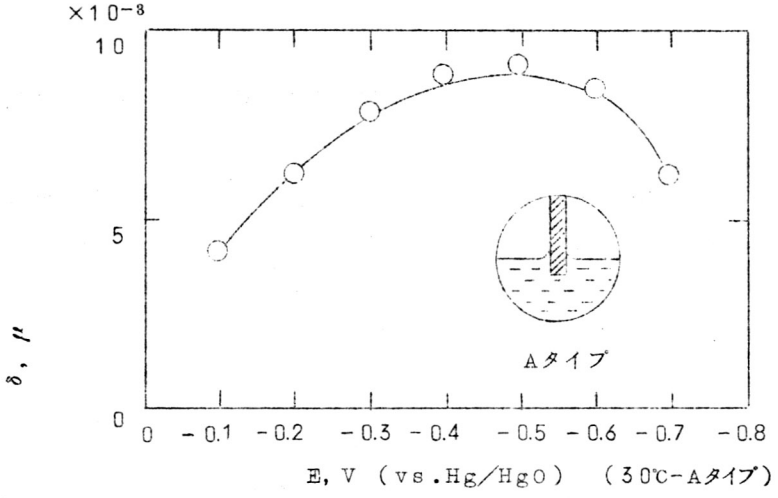


図1. Eとδの関係

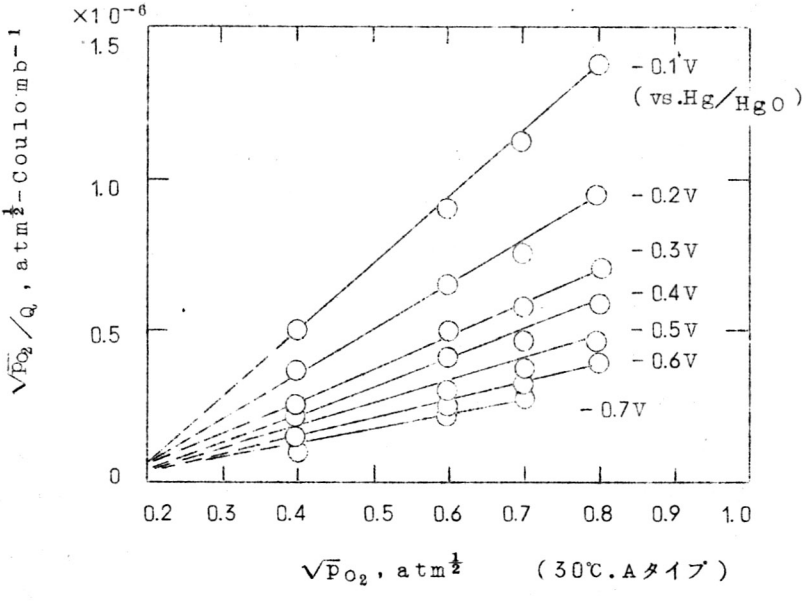
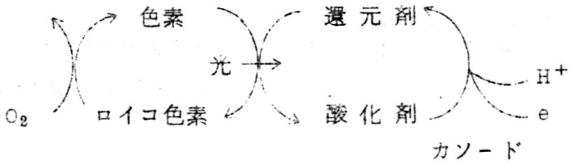


図2. $\sqrt{P_{O_2}}$ と $\sqrt{P_{O_2}}/Q$ の関係

C317　メチレンブルー還元剤系の光電池カソードへの導入

横浜国立大学工学部　神谷　信行，高橋　正雄

1. 演者らは従来，色素－還元剤系の光反応を電池のアノードに導入した光電池について検討してきたが，ここではこの系をカソードに導入する可能性について検討する。



2. 色素，還元剤の酸素による酸化速度と光照射下での還元剤の酸化速度および酸化された還元剤（酸化剤）の電極反応を調べる。ロイコメチレンブルーの酸化速度は電位から，Fe^{2+}，アスコルビン酸の酸化速度はそれぞれヨードメトリーインドフエノール法を使つて調べた。

3. メチレンブルーの光反応における還元剤としてFe^{2+}，アスコルビン酸，トリエタノールアミンをとりあげた。メチレンブルーは酸性領域ではPt板を，pHの高い領域ではHgをカソードにして電解還元して，その際得られたロイコメチレンブルーに酸素を導入して酸化速度を調べた（図１）。pHの高い領域ではロイコメチレンブルーは酸素によつて容易に酸化を受けるが，pHが低い場合には酸化はおそくなる。

アミンはpHの高い領域ではメチレンブルーの光反応に対して有効な還元剤として働くが，酸性領域では効果的でない。また色素の存在しない系ではこの実験条件下では酸素による酸化，光酸化は受けない。色素存在下で酸化生成されると思われるアミンオキシド（別途に合成して得た）はカソード活物質としてあまり有効でないことが示された。アスコルビン酸はメチレンブルーの光還元に対して有効な還元剤で，それ自体はデヒドロアスコルビン酸になるがpHが高くなると酸素による酸化を受けやすくなる。

Fe^{2+}はこの実験条件下では酸素による酸化はほとんど受けないがメチレンブルー光反応に対してはよい還元剤として働きFe^{3+}になる。Fe^{3+}はカソード活物質としても有効である。しかしながらFe^{2+}/Fe^{3+}系はpH 1～2という比較的強い酸性を必要とし，そのような条件下ではロイコメチレンブルーの酸素による酸化速度もかなり小さくなる。Fe^{2+}/Fe^{3+}は光還

元における還元剤としても，電極活物質としても有効であるが，低pH 領域におけるロイコメチレンブルーの酸化を促進する方法を解決する必要が残されている。

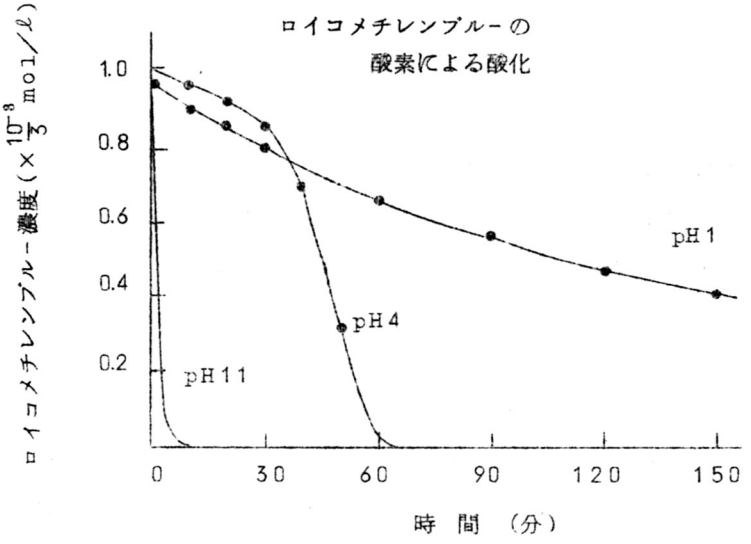


図 1.

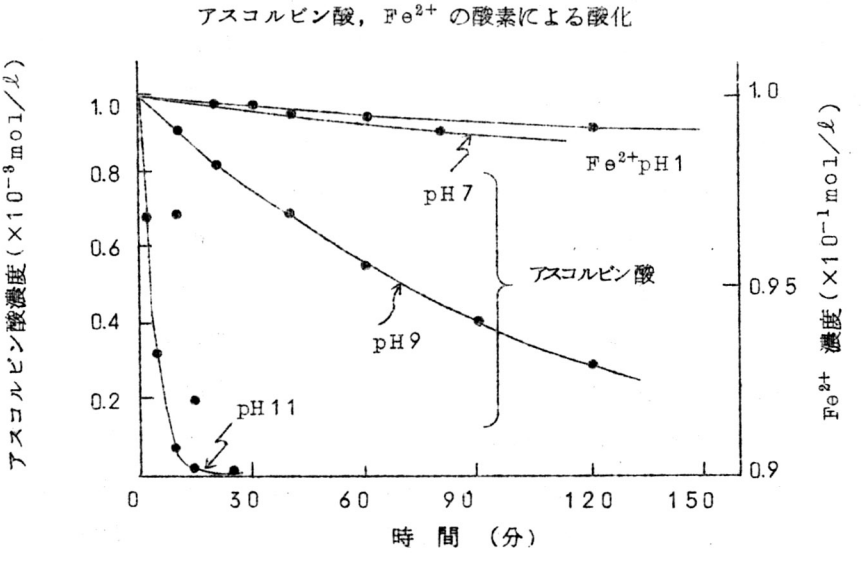


図 2.

C318　白金－ルテニウム－パラジウム系合金電極のメタノール酸化触媒能

山梨大学工学部　　渡辺　政広，鈴木　　喬，本尾　　哲

目的　われわれは先にPt－Ru合金のメタノール酸化特性を詳しく検討した結果原子比が1：1の時最も活性であることを明らかにした。しかし合金電極の成分金属の夫々が果す役割についてはほとんど明らかでない。そこでどの様な経路で酸化が進み又どの段階に有効に働くかという点について分極特性，及び反応生成物の分析から検討を試みる。又特性を改善する為に第三成分としてPd を添加した場合の効果について検討を試みる。

方法　（分極特性）電極はTi 合金からTi をフッ酸で溶出除去する事により作製した。電解液は1N NaOH　水溶液に1mol／ℓ　濃度の電解質（メタノール，ホルマリン，ギ酸ソーダ）を溶かした。HgO 電極を参照極としポテンシオスタットで電位掃引（1V／1.1hr）し，電流を記録した。温度は40℃とした。われわれの主張している一定金属原子数当りの電流値から触媒能を比較した。

（反応生成物の分析）上記メタノール電解液50mlをターフエル領域の定電位で酸化した。その時の全通電量はレコーダーで電流を記録することにより求めた。ホルムアルデヒド，ギ酸塩はクロモトロープ発色法で定量分析した。又炭酸塩量は全通電量からホルムアルデヒド，ギ酸塩の生成電気量を差し引いて求めた。

結果　(1)電解液中の反応生成物の定量からPt の場合と同様にPt－Ru系，Pd－Ru系，Pt－Pd－Ru 系に於てもホルマリン，ギ酸塩の中間段階を経て炭酸塩となることがわかつた。

(2)　メタノール，ホルマリン，ギ酸ソーダに対する各電極の分極特性を調べた。メタノール酸化に対していずれの電極もターフエル勾配約0.096Vを与えた。Pt－Ru系はPt に比べメタノール，ホルマリン，ギ酸ソーダのいずれの酸化にもより活性である。そしてホルムアルデヒドに至る前にある律速素過程にRu の添加が有効にきく事が分析結果から明らかになつた。Pd及びPd－Ru 系は特にギ酸ソーダの酸化に優れた特性を示す。Pt－Ru系にPd を添加する事によりギ酸塩から炭酸塩への段階を促進できることが分極測定及び分析結果から証明できた。

(3)　Pt にRu，Pd を加えていくことにより細かくよく分散する事が電顕観察によつてわかつた。又電子線回折，X線回折から合金化の有無，平均粒子経等を検討した。

C319　メタノールのアノード酸化におけるチタンラネー白金電極の触媒特性

山梨大学工学部　長谷川忠弘，鈴木　喬，本尾　哲

目的　白金ーチタン合金は表面をラネー合金と同様に展開する事により，白金黒を析出させることができる。この白金黒電極のメタノール酸化触媒能について種々検討した。

方法　合金は電子ビーム加熱溶解により製造した。作動面の展開には，1％フッ化水素酸水溶液を用いた。真の表面積として，電極面上の水素吸着席数をとつた。　。メタノールの電気化学的酸化のアノード分極曲線の測定は，ポテンショスタットにより1N水酸化ナトリウム中で，準定常法（電位掃引速度1V／1.1hr）及び電位走査法（掃引速度2V／1.1min）で行なつた。

結果　準定常法よりの各条件下でのタフエル曲線の傾きは，0.093Vであつた。よつて，反応の律速段階は，一電子の輸送過程であると，思われる。また，一定電位での電流値は，メタノール濃度に関して直線で，傾きが，0.5，水酸化ナトリウム濃度に関しても直線で傾きは，1.0であつた。

合金組成比別の結果，準定常法では5％白金合金，電位走査法では3％合金が，最も高い触媒能を示した。

析出させた白金黒層の厚さの影響を検討した結果，薄いほど触媒能は大となつた。電位走査法による極大電流とroughness factorとの関係を図2に示す。傾斜が変化した点は，メタノール酸化のピーク電流が2つ現われはじめるところとよく一致した。

白金黒結晶1個を構成する白金原子数は，計算の結果1,000～50,000個となり，通常の白金黒よりかなり小さい値であつた。

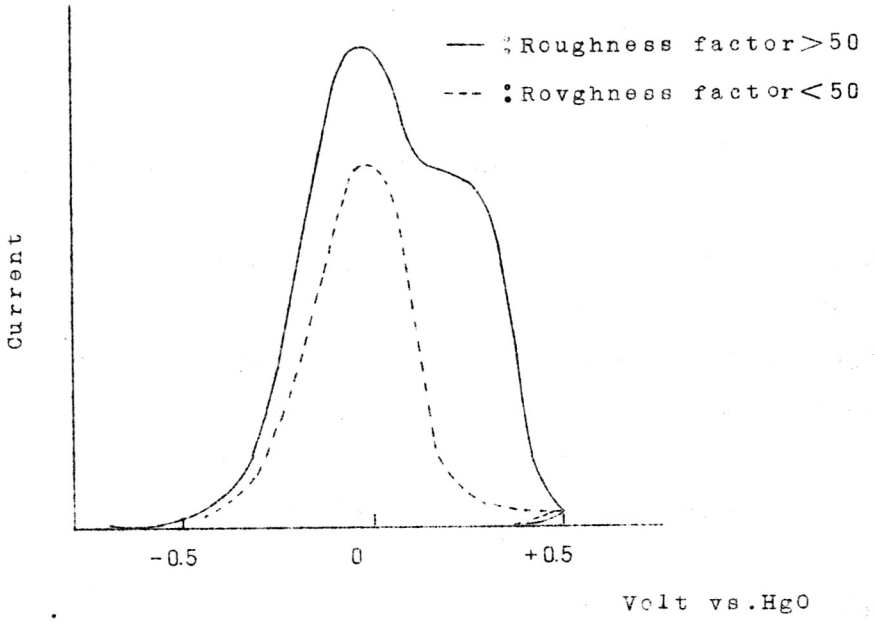

— : Roughness factor > 50
--- : Rovghness factor < 50
Current
-0.5
0
+0.5
Volt vs.HgO

図 1.

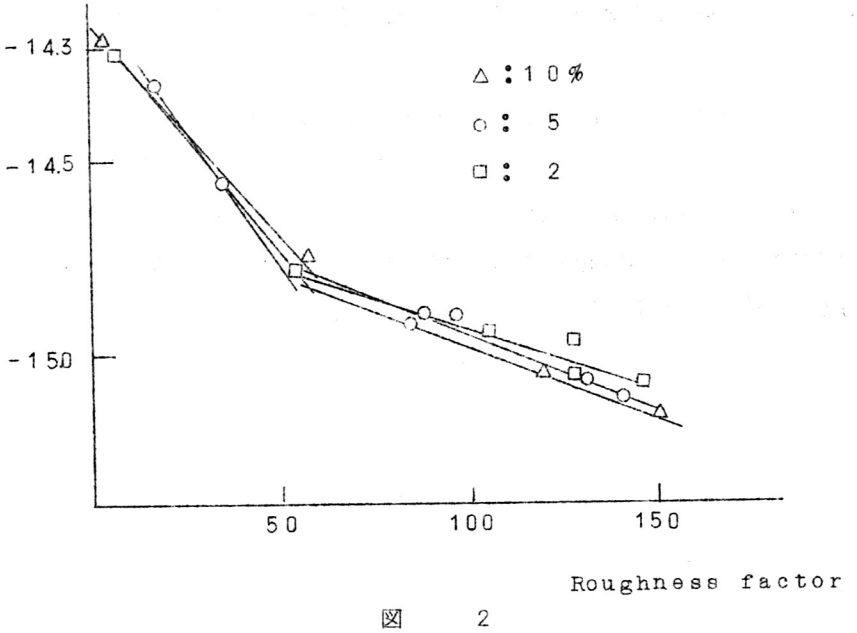

△ : 10%
○ : 5
□ : 2
-14.3
-14.5
-150
50
100
150
Roughness factor

図 2

C320　Ni−Co系電極上でのヒドラジンの陽極酸化反応

大阪府立大学工学部　林　忠夫，井口　博

目的　PあるいはBを含むNi，CoおよびNi−Co電極の組成，構造，表面状態とヒドラジンの酸化反応に対する触媒活性について検討するために本研究を行なつた。

方法　電気メッキ法あるいは無電解メッキ法によつて作成したNi−Co系電極を用い，4N KOH 中におけるヒドラジンの陽極酸化反応について，定電流定常法ならびに電位走査法による分極曲線の測定を行なつた。また，アノード生成ガスをガスクロマトグラフ法により分析し，電極触媒活性を比較検討した。

結果　(i)　開路電位　0.5M ヒドラジン−4N KOH 溶液中における各種電極の開路電位については，Ni およびCo 電極ではPの添加による効果はほとんど認められなかつたが，Bの添加によつてNi およびCo 電極とも開路電位はかなり卑な値を示し，ヒドラジンの酸化反応に対する活性度が向上するものと考えられる。

(ii)　電流−電位曲線　図1にPおよびBを添加したNi，CoおよびNi−Co電極のヒドラジン酸化反応に対する陽分極曲線を示した。Ni，Co，Ni−Co 電極いずれの場合もPまたはBの添加によつて分極特性は向上し，とくにBを添加した電極はヒドラジンの酸化反応に対しすぐれた触媒活性を示すことがわかつた。

(iii)　アノードガスの分析Ni−B　およびCo−B　電極における定電位分極時のアノードガスをガスクロマトグラフ法によつて分析した結果，いずれの電極においても，分極電位によつてアノードガスの組成は変化し，分極の増加とともに窒素の生成量が増加することがわかつた。

このようなヒドラジンの酸化反応の分極曲線とガス分析の結果からNi−B，Co−B電極では分極の小さいところでは接触分解によつて生じた水素の酸化によるアノード電流の占める割合が大きいが，分極が増大するにつれて電極上でのヒドラジンの直接酸化によるアノード電流が増大するものと考えられる。

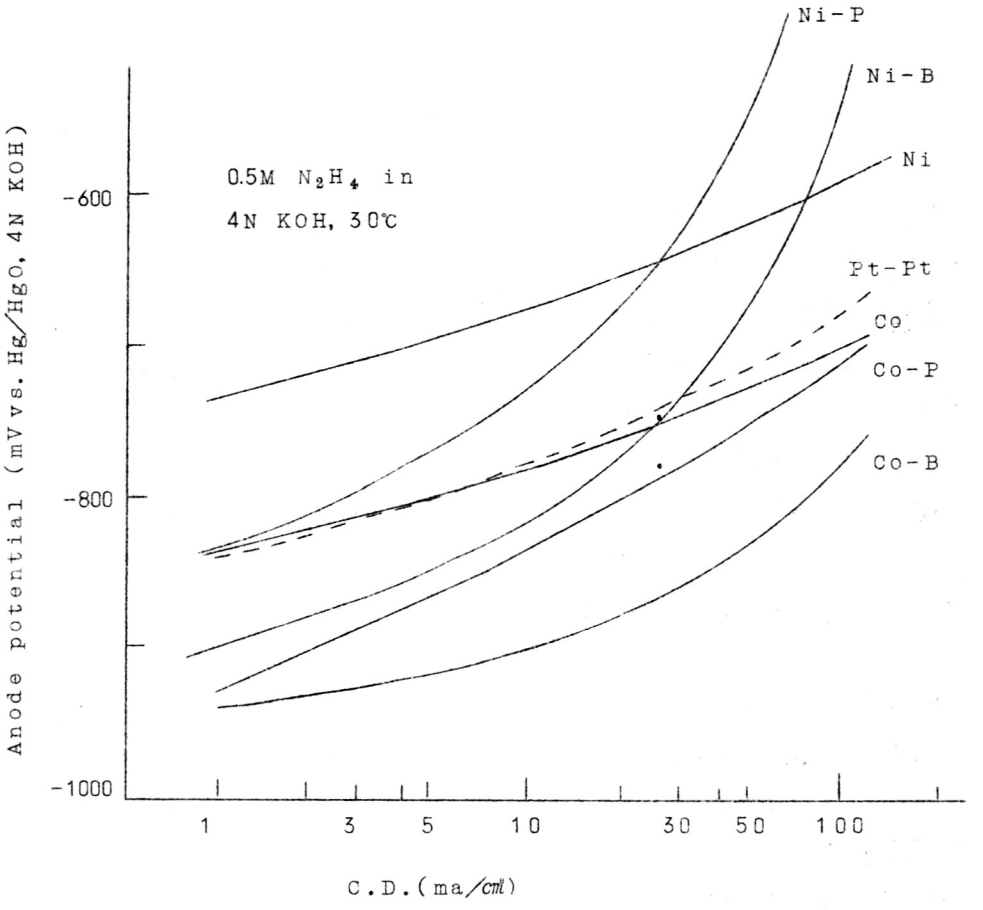


図1. Anodic polarization curves for various metal electrodes

C321　非水溶媒中におけるリチウムのアノード反応，ならびに2,3の有機物質のカソード反応

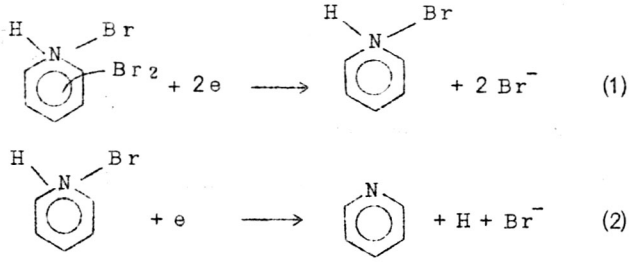
大阪大学工学部　井上　敬之，米山　宏，松田　好晴，田村　英雄

目的　1般に非水溶媒を電解液とする電池においては，電解液の抵抗は重要な因子であり，誘電率の大なる溶媒が支持塩を良くとかすことなどから，電池の電解液として適当であると考えられている。しかし，電極活物質と浴との反応における溶媒の誘電率の影響を明らかにすることも重要である。本研究では，選定した4種の溶媒について，この点を調べることを1つの目的とした。1方，正極活物質としては，これまでにいくつかの報告がみられるが，必ずしも最適のものが見出されているとは言えない。そこで，著者らは，反応性に富む物質として，ピリジンハイドロブロマイドパーブロマイド（PHBPB），および，同様なヨウ素化合物（PHIPI）などを合成し，その放電反応を中心に調べ，これら物質の電池活物質としての性質を検討した。

方法　誘電率の異なる非水溶媒として，ニトロプロパン（ϵ=23），ニトロメタン（36），ジメチルスルオキシド（46.4），プロピレンカーボネイト（64.4），の4種の溶媒を用い，負極活物質としてのリチウムの溶解反応の遷移係数，および見かけの活性化エネルギーを求めた。1方，正極活物質としてのPHBPB，PHIPI などは，アセチレンブラックおよびポリスチレンと混合し，加圧成型し，ガラス管に封入することにより電極となし，この電極の定電流放電，分極曲線などを中心に，反応挙動を調べた。

結果　溶媒の誘電率をパラメータとして，リチウムの溶解反応の移動係数，見かけの活性化エネルギーを求めたのが図1であり，誘電率の小さい溶媒を用いる方が，リチウムの溶解反応に有利であることが分る。活性化エネルギーに対する誘電率の効果は，Hush の理論と良い対応性を持つているものと解釈される。

PHBPBの放電反応は，



の形で進行すると考えられ，Step (1)で放電を止めると充電出来ることが分つた。PHIPIについても同様な結果が得られた。これらの物質は溶媒にとけ易いが，無機物質の自己放電と異なり，セル構成を適当にすれば溶けた形でも電気を取出しうるので，活物質として有力になる場合もあろうと考えられる。

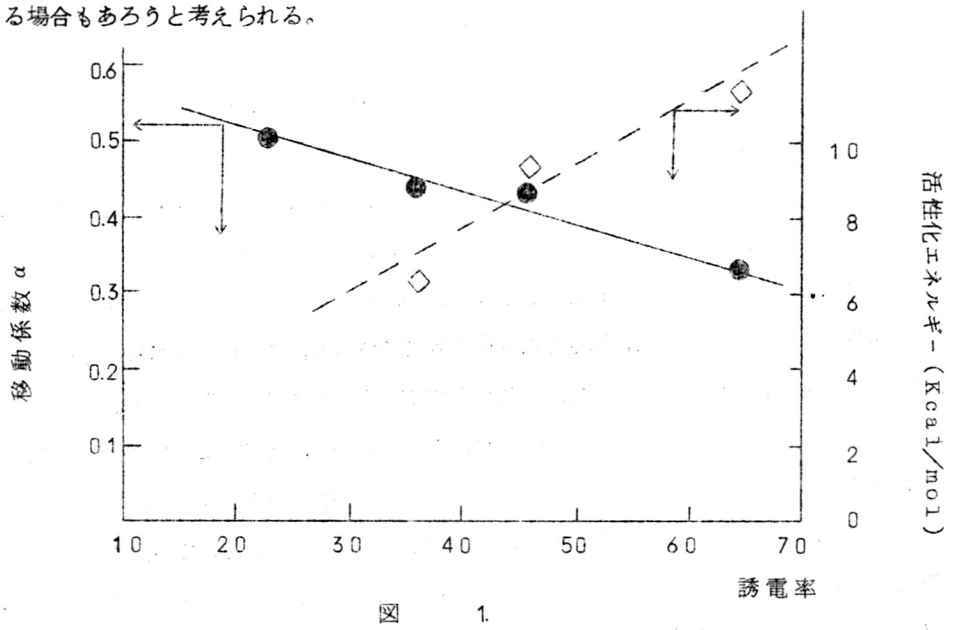


図　1.

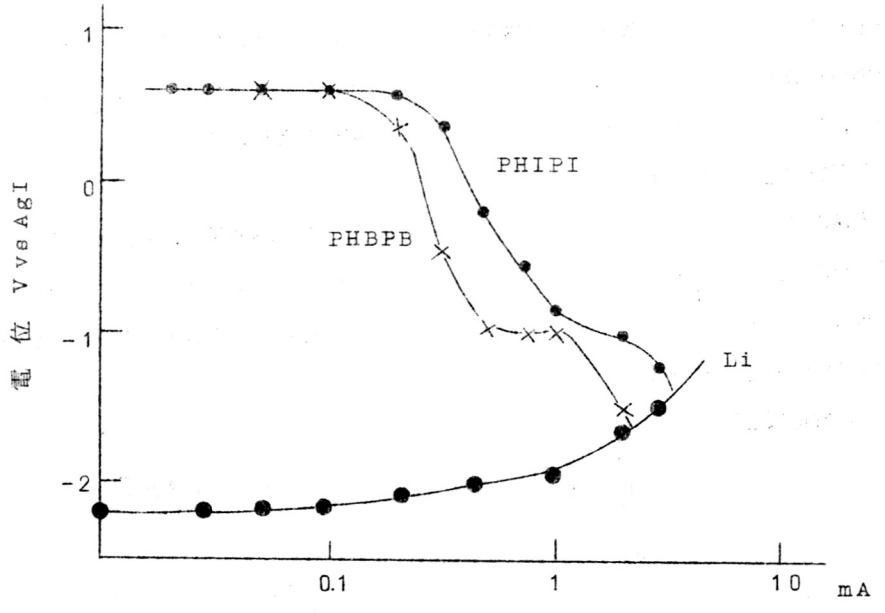


図　2.

C322 水素溶解型電極に関する検討

三菱電機㈱中央研究所　松岡　宏昌，前田　満雄

目的　水素を燃料とする燃料電池の性能を改良する一案として水素をよく溶かす溶媒を電解液と混合することにより電解液中の溶存水素濃度を高め，とり出し得る電流の増大をはかり，あるいは水素を燃料溶解型燃料電池として用いることによりガス拡散型電極の問題の一つである"ぬれ"からのがれることを意図して本研究を行なつた。

研究はまず溶媒の探索を行ない，ついでそれらについての２，３の実験的検討を行なつた。

電極反応の結果とり出される電流は電解液中の溶存水素濃度Ｃとその電解液中での拡散定数Ｄとの積で示される物質移動係数に比例する。すなわち

$$i \propto CD$$

で示される。

１Ｎ，NaOH溶液中では水素の物質移動係数の値は約10^{-12} mol/cm・sec．であり，１Ｎ，H_2SO_4溶液中では約10^{-11}mol/cm・sec.である。一方t-BuOH 中では10^{-10}mol/cm・sec.と推算され，この観点から言えばアルカリ電解質溶液に適当な溶媒を加えて物質移動係数を増大することは有効であると思われる。しかしこの場合，同時に電導度変化，溶媒の電極表面での挙動をも考慮せねばならない。

方法および結果　主としてアルコール系溶媒について以下の実験的検討を行なつた。

(1)　各種溶媒中の水素溶解度の測定

(2)　溶媒ー電解液混合溶液の電導度変化

(3)　溶媒の電極界面での挙動

(4)　溶媒ー電解液混合溶液中での水素分極特性

(1)についてはガスクロにより測定し，(3)についてはポテンシャルスイープ法で調べた。

結果の１部を図１および図２に示した。図１はKOH 溶液に溶媒としてフルフリルアルコールを加えた場合の電導度を示したものである。溶媒濃度を大きくして水素溶解度を大きくしようとすれば逆に電導度は低下し抵抗分極が大きくなる。図２は白金電極表面でのフルフリルアルコールの挙動を示すポテンシャルスイープ波形である。フルフリルアルコールを添加すると添加前にみられる吸着水素の酸化ピークはみられなくなつている。

C322

このように水素をよく溶かす溶媒でも電解液と混合すると抵抗分極が大きくなつたり，電極表面に作用を及ぼしたりして分極特性は必らずしも向上せず，さらに適切な溶媒の探索，出現が望まれる。

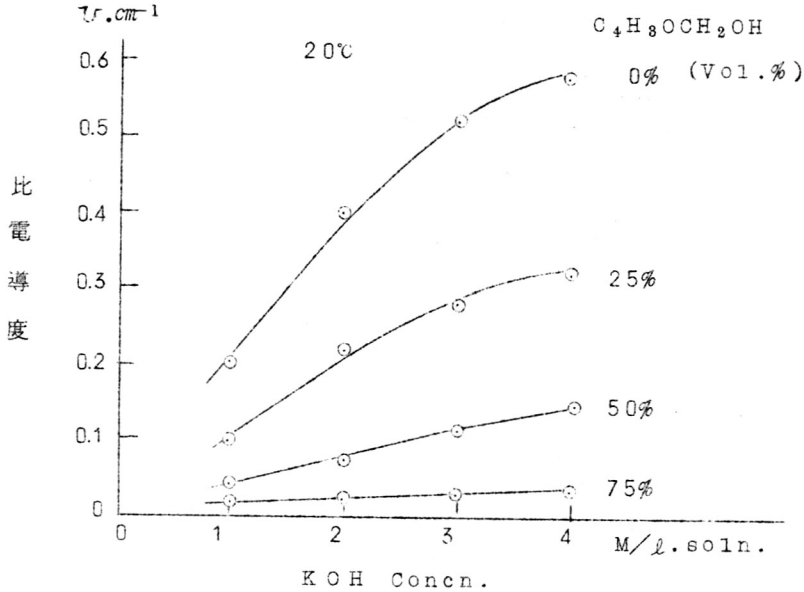


図 1.

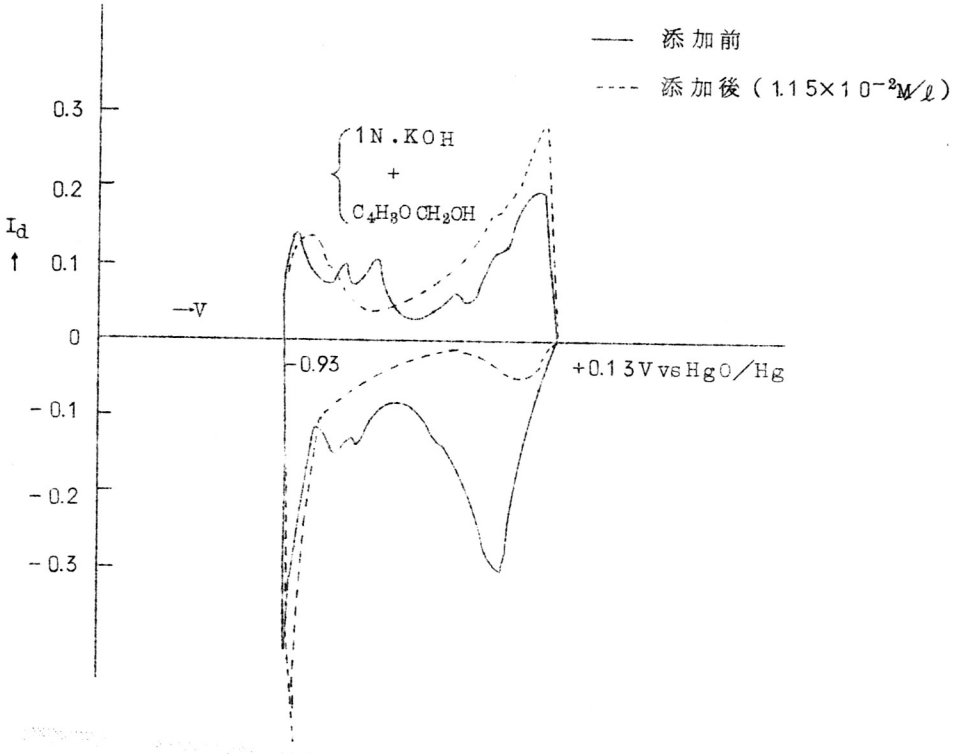

添加前
添加後（1.15×10⁻²M/ℓ）
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
-0.2
-0.3
Id
1N.KOH
+
C4H8OCH2OH
—V
0.93
+0.13V vs HgO/Hg

図　2.

電気化学協会第37回大会講演要旨集

定価　2,000円（送料100円）

昭和45年5月8日印刷　　昭和45年5月10日発行

編集　電気化学協会第37回大会実行委員会

発行　東京都千代田区有楽町1－11　社団法人　電気化学協会
電話　03(214)6001・6002 振替口座 東京55579番

印刷　東京都港区麻布宮下町23　尚文社