

論文、技術両賞受賞記念講演を行なった。

- 棚橋論文賞 河村和孝氏「溶融塩の移動論的研究」
棚橋技術賞 谷口 哲、藤原英夫、杉田 徹、万代博亮氏「メッキ線メモリ素子の開発」
佐野進歩賞 富永隆男氏「銅単結晶電析の研究」
麻嶋 昭氏「半導体の光電極反応に関する研究」
米山 宏氏「金属酸化物の電気化学的特性の研究」

10. 会誌発行

(1) 電気化学および工業物理解化学
発行回数12回(40巻1~12号)、総ページ数1,050ページ(本文912、データシート22、会告68、その他48)、発行部数50,200部、掲載内容(展覧12、解説9、講義7、資料4、総説10、座談会1、報告1、報文122、技術報文5、ノート2、その他タイトルサービス、データシート、記事、会告等)。

(2) 電気化学の進歩(1972年版)
発行回数1回、総ページ数202ページ(本文160、その他42)、発行部数1,500部、掲載内容21編。

(3) 電気化学測定法(合本)
発行回数1回、総ページ数184ページ(本文182、その他2)、発行部数1,000部、掲載内容(講義28)。

11. 電気化学測定法セミナー

8月10,11日、東京工業試験所において開催。テーマ5件、参加者56名。

12. Fontana 教授講演会

10月9日、科学技術館において開催。参加者98名。

13. 秋季研究発表会

10月11日から14日まで中京大学(名古屋)において化学関係学会連合大会として開催。電気化学部門研究発表30件。

14. 討論会、その他(共催、協賛)

- ① 1月31日、2月1日 生物化学反応工業的展開講習会(東京)
② 2月 3~5日 新しい無機材質と技術ゼミナール(名古屋)
③ 2月15,16日 第10回原子力総合シンポジウム(東京)
④ 4月21,22日 化学英語の学び方講習会(東京)
⑤ 5月16日 第4回溶融塩化学講習会(京都)
⑥ 5月21~27日 第5回国際金属腐食会議(東京)
⑦ 8月21~25日 第11回腐食防食講習会(京都)
⑧ 9月4,5日 Vetter 教授講演会(札幌)
⑨ 9月18,19日 第8回油化学講座(東京)
⑩ 10月11,12日 第4回電荷移動固体討論会(名古屋)
⑪ 10月11~14日 化学関係学会連合研究発表会(名古屋)
⑫ 10月19,20日 第18回ポーラログラフィ討論会(東京)
⑬ 10月24~27日 金属の状態の物理的分析法セミナー(東京,大阪)
⑭ 10月31~11月2日 第10回粉体に関する討論会(名古屋)
⑮ 11月1,2日 フッ素化学討論会(東京)
⑯ 11月15~17日 第13回電池討論会(岡山)
⑰ 11月16,17日 第9回溶融塩化学討論会(岡山)
⑱ 12月11~13日 第5回高温材料技術講習会(東京)

15. 海外調査

第23回国際電気化学会議、第8回国際金属表面技術会議なら

びに電気メッキ関係視察のため調査団を編成し、8月23日から9月10日まで間ストックホルムを中心にして視察、調査を行なった。

16. 建 議

電気化学工業の発展のため、再再切上げ回避の要望書を作成し、12月1日通産大臣はじめ関係当局に提出、善処を要望した。

17. 電池技術委員会

- ① 2月15日 第157回委員会(京都)
② 4月12日 第158回委員会(大阪)
③ 4月12日 電池講演会(大阪)
④ 7月17日 第159回委員会(浜松)
⑤ 9月19日 第160回委員会(東京)
⑥ 10月27日 電池技術講演会(京都)
⑦ 11月15~17日 第13回電池討論会、第161回委員会(岡山)
⑧ 12月4日 第162回委員会(京都)

18. 腐食専門委員会

- ① 9月4,5日 第19回腐食防食討論会(志摩)
② 10月9日 Fontana 教授講演会(東京)
③ 10月24日 Bockris 教授講演会(東京)

19. 溶融塩委員会

- ① 2月17日 「溶融塩」Vol.15 No.1 発行
② 2月22日 第57回委員会(高槻)
③ 5月16日 「溶融塩」Vol.15 No.2 発行
④ 5月16日 第58回委員会、溶融塩化学講習会(京都)
⑤ 8月15日 「溶融塩」Vol.15 No.3 発行
⑥ 8月22,23日 第59回委員会(甲府)
⑦ 10月16,17日 第60回委員会、第6回溶融塩化学討論会(岡山)
⑧ 11月20日 「溶融塩」Vol.15 No.4 発行

20. 電子材料委員会

- ① 4月20,21日 第2回半導体・集積回路生産技術シンポジウム(東京)
② 10月3,4日 第4回境界領域における電気化学講習会(東京)
③ 10月24,25日 第3回半導体・集積回路生産技術シンポジウム(東京)

21. 北海道支部

- ① 2月19日 第7回腐食防食研究会(札幌)
② 5月13日 支部総会(札幌)
③ 5月29日 Vetter 教授講演会(札幌)
④ 11月2日 研究会(札幌)

22. 東北支部

- ① 1月13,14日 第4回セミコンファレンス(秋保)

23. 関東支部

- ① 1月14日 第4回金属の電解精錬に関する談話会(東京)
② 1月29日 支部総会(東京)
③ 4月20日 電気自動車、新型電池講演会(東京)
④ 8月24~26日 第4回産業公害防止セミナー(東京)
⑤ 10月3,4日 第4回境界領域における電気化学講習会(東京)
⑥ 10月9日 Fontana 教授講演会(東京)
⑦ 10月13,14日 秋季見学会(小牧,諏訪)
⑧ 10月24日 Bockris 教授講演会(東京)

24. 北陸支部

- ① 1月21日 支部総会(富山)
② 5月19日 講演・見学会(福井)
③ 10月13日 北陸支部秋季大会(高岡)

25. 東海支部

- ① 2月8日 支部総会と講演、見学会(名古屋)
② 2月10日 金属材料強度特別講演会(名古屋)
③ 8月29,30日 電気化学基礎講習会(名古屋)
④ 10月11~13日 特別討論会、研究発表会(名古屋)
⑤ 11月10日 東海・関西支部合同見学会(大垣ほか)
⑥ 12月21日 特別講演会(岐阜)

26. 関西支部

- ① 1月25日 支部総会と見学会(大阪)
② 4月12日 電池技術講演会(大阪)
③ 5月16日 第4回溶融塩化学講習会(京都)
④ 5月19日 リーチ教授講演会(大阪)
⑤ 6月17日 第1回電気化学懇話会(大阪)
⑥ 7月13,14日 第14回電気化学ゼミナー(京都)
⑦ 9月9日 第2回電気化学懇話会(神戸)
⑧ 10月27日 電池講演会(京都)
⑨ 11月10日 関西・東海支部合同見学会(大垣ほか)
⑩ 11月15~17日 第13回電池討論会(岡山)
⑪ 11月16,17日 第6回溶融塩化学討論会(岡山)
⑫ 11月22,23日 第2回電気化学講習会(京都)

27. 九州支部

- ① 2月20日 支部総会と見学会(福岡)
② 4月11日 外人科学者講演会(福岡)
③ 5月13日 春季講演と見学会(大牟田)
④ 7月15日 第9回支部合同大会(福岡)
⑤ 7月20,21日 第14回分析化学講習会(福岡)
⑥ 10月20,21日 第12回工業物理解化学講習会(福岡)
⑦ 11月10,11日 秋季講演と見学会(長崎)
⑧ 12月9日 機能材料講演会(福岡)

28. アメリカ連絡事務所 国外会員の連絡

☆昭和47年度会計報告☆

財 産 目 録

(昭和47年12月31日現在)

Table with 3 columns: 科 目, 内 容, 金 額. Rows include 現金・預金, 未収入金, 前払金, 立替金, 什器備品, 敷金・保険金, 有価証券, 繰延資産, 合計.

Table with 3 columns: 科 目, 内 容, 金 額. Rows include 前受金, 預り金, 借入金, 合計, 差引純財産.

貸借対照表

(昭和47年12月31日現在)

Balance Sheet table with columns: 借 方 (流動資産, 固定資産), 貸 方 (流動負債, 基本財産, 剰余金), 金額.

収支計算表

(昭和47年1月1日~12月31日)

Income Statement table with columns: 科 目, 実 績, 予 算. Rows include 収入の部 (会費, 会誌, 別刷, etc.), 支出の部 (事務費, 会誌発行費, etc.), 差引残高.

430  
N日本化学会第27秋季年会(含連合討論会) 合同大会  
化学関係学協会連合研究発表会

## 講演予稿集 I

(一般研究発表)

## 目次

E	高分子化学—合成・反応—重縮合, 重付加, 高分子反応など	1
	高分子化学工業	30
F	高分子化学—合成・反応—光・放射線・ラジカル・開環重合など	44
G	無機化学	83
	防 災	111
	地球化学	119
	放射化学・核化学	122
	化学工学	125
I	天然物有機化学および生物化学	128
	有機化学—有機金属・有機光化学	146
K	分析化学	204
L	高分子化学—構造・物性	256
M	物理化学—構造	278
	—物性	301
	—反応	336
N	有機化学—複素環・イオウ・リンなど	344
O	有機化学—芳香族化合物	414
	有機工業化学—石油化学, 石炭化学, 油脂, 界面活性剤, 顔料, 染料など	443
P	有機化学—脂肪族・脂環式化合物	495
	—構造・物性	532
	—反応機構	543
Q	電気化学	574
	腐食・防食	604
	写真・印刷, ケイ光体	608
	無機工業化学—窯業, 一般	610

社団法人 日本化学会  
中部化学関係学協会支部連合協議会  
連合討論会共催学協会

非水溶媒中におけるネマチック液晶物質の還元反応機構  
 (神奈川大. 工\*, 東大. 生研) 藤嶋昭\*, 金子竹男, 飯橋光則  
 . 本多健一

目的 前報では非水溶媒中に数10種の合成したNematic液晶を溶かし、この直流・交流ホーログラフ波を測定して報告した。本報ではこの還元反応機構をより明確にすることを目的とした。

方法 試料は(a): c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2), (b): COc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)C4H9, (c): CCCC(=O)Oc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)C4H9, (d): N#Cc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)C4H9を用い、溶媒としてDMF, 支持塩にはテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩などを用いた。プロトンドナーとしてH<sub>2</sub>O, ハイドロキノンなどを用いた。(1)3電極系ホーログラフを用いてプロトンドナーの還元電流に対する影響の詳細な測定。(2)回転リングディスク法(RRDE)による還元生成物の検出と同定(V<sub>1</sub>:5.00, V<sub>2</sub>:5.50, V<sub>3</sub>:6.50 mm, N=30.9%のアマルガムリングディスク電極を使用。)(3)PPP法によるE<sub>ho</sub>, E<sub>lv</sub>の量子化学的計算。

結果 表1にはホーログラフ還元波の半波電位を示す。-CH=N-が還元されると考えられるが、4-, 4'-の位置の置換基が電子吸引性であるか、電子供与性であるかによってオ1波の還元電位がシフトし、またプロトンドナーはオ1波とオ2波の波高やオ2波の電位に対しても大きな影響を与えることがわかった。反応機構として次のように考えられる。  
 $R + e^- \rightleftharpoons R^-$  (X, Y: 電子供与性)  $R^- + H^+ \xrightarrow{k_1} RH$   
 $RH + e^- \rightleftharpoons RH^-$ ,  $RH^- + H^+ \rightarrow RH_2$  (X, Y: 電子吸引性)  $R^- + e^- \rightleftharpoons R^{2-}$ ,  $R^{2-} + 2H^+ \rightarrow RH_2$   
 . PPP法による量子化学的計算を表2に示すが、(a)と(d)の還元オ1波の電位差は

表1. X-c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)Y測定値と一致している。しかし(b)の計算値と予想される還元電位は非常に卑であるにもかかわらず実測値はそれほど卑でない。オRRDE法による還元反応生成物の検出を試みたところ(a)では図1に示すように還元オ1波のところで可逆性のよいラツカルと考えられる生成物がリング電極で検出できた。しかし(b)では113113試みたが検出できなかった。このことから(b)は上記反応機構と異なる。  
 $R + H^+ + e^- \rightarrow RH$   
 で還元反応が進行していると考えられる

X \ Y	-H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
H-	-1.33 -1.64	—
CH <sub>3</sub> O-	—	-1.53 -1.83
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCO-	—	-1.27 -1.83
NC-	—	-0.99 -1.78

表2. 量子化学的計算結果

化合物	計算結果	E <sub>lv</sub> (eV)	E <sub>ho</sub> (eV)
<chem>c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)</chem>		-1.433	-10.861
<chem>N#Cc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)C4H9</chem>		-1.743	-10.950
<chem>COc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)C4H9</chem>		1.915	-5.624

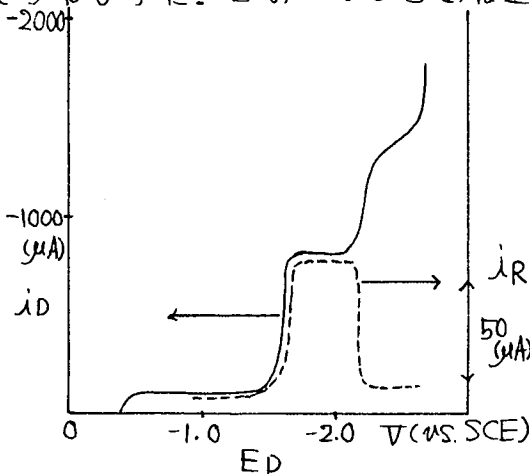


図1. c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)のE<sub>D</sub>~i<sub>D</sub>, E<sub>D</sub>~i<sub>R</sub>曲線

ふじしまあきさ, おねこたけお, すさからみつゆり, ほんだけんいち

1 塩化鉛(II)は, C. Tubandt 等の研究により塩素<sup>イオン</sup>輸率 1 の固体電解質であることが知られており, 化学反応器等への応用が考えられ興味をもたれている。PbCl<sub>2</sub> に不純物を添加することにより導電率が著しく変化することは, 原子価制御理論, 欠陥の会合等により説明されており, KCl, LaCl<sub>3</sub> 等を添加したときの測定は, Z. Gyulai, G. Simkovich 等によりなされている。本研究では, PbCl<sub>2</sub> に各種アルカリ金属塩化物を少量添加したときの導電率の変化とその温度依存性について比較検討した。

2 特級試薬 PbCl<sub>2</sub> を再結晶し, 110°C で数時間乾燥し粉碎したものを標準試料粉末とした。次に添加物を少量の 1/50N 塩酸溶液にとかしそれに上記の粉末を加えてぬり合わせ, 110°C で数時間乾燥し, 五酸化燐の入ったデシケーター中で冷却して試料粉末を作り, その 9g を 3.5 t/cm<sup>2</sup> で加圧成型し直径 30 mm 厚さ 2.3 mm の円板としてから, 約 450°C で約 2 時間焼成したものを試料とした。充分分解を防ぐため強い光をさけ暗室で行った。電解質に黒鉛をすり込んで電極とし, 各種アルカリ金属を添加した試料円板 5 枚と純粋な PbCl<sub>2</sub> の円板 1 枚, 合計 6 枚を一つおきに黒鉛板(集電板)ではさんで, 一度の実験で同時に 6 個の試料の導電率を窒素気流中で測定した。導電率の測定は, 交流ブリッジ法 (10 KHz, 出力レベル 400 mV) で行い, 平衡値の検出には, 検波増幅器を併用した。また, ±0.1°C まで制御可能な温度調節装置を用いて, 各測定温度に約 40 分保った後, 温度の低い方から高い方へ順次測定した。

3 測定結果の一部を図 1 に示した。PbCl<sub>2</sub> にアルカリ金属塩化物を添加すると, 純粋なものよりは導電率が著しく良くなっていることが分る。これは原子価の違いにより塩素イオン空孔が生じそれが導電率に寄与するためと考えられる。400°C 以下の領域では, NaCl, KCl, RbCl を添加した場合の方が, LiCl, CsCl の場合より, はるかに導電率の良いことが分る。Na<sup>+</sup>(0.95 Å), K<sup>+</sup>(1.33 Å), Rb<sup>+</sup>(1.48 Å), Li<sup>+</sup>(0.60 Å), Cs<sup>+</sup>(1.69 Å) と Pb<sup>2+</sup>(1.20 Å) とのイオン半径 (L. Pauling) の比率は, それぞれ 0.79, 1.11, 1.23, 0.50, 1.41 であり, 半径比率が 1 に近いほど結晶学的ひずみも小さくなるので導電率はそれに応じて大きくなるものと考えられる。400°C 以上の領域では, 添加物の種類による差は小さくなり, いずれの場合も導電率が急に増大し, LiCl, CsCl の場合特に著しいことが分る。一方, 示差熱分析の結果によれば, 添加物を加えたときののみその添加量にほぼ比例した大きさの吸熱のピークが 400°C ~ 430°C の間に現われることが分った。これは, A.P. Palkin, T. Modestova 等が指摘しているように, α-PbCl<sub>2</sub> (高温型) と β-PbCl<sub>2</sub> (低温型) との転移点と思われる。NaCl, KCl, CsCl を添加した場合の ln σ<sup>-1</sup>/T 曲線で 260 ~ 320°C の範囲に平坦な部分のあることが分る。この領域で導電機構が不純物による支配から, 固有の欠陥による支配へ移行して行くものと考えられるが, 平坦な部分を示さなかった LiCl, RbCl の場合をも考え合わせ, さらに欠陥の会合, 輸率等を測定して検討する必要がある。尚この温度領域には, 示差熱曲線にピークは現われなかった。

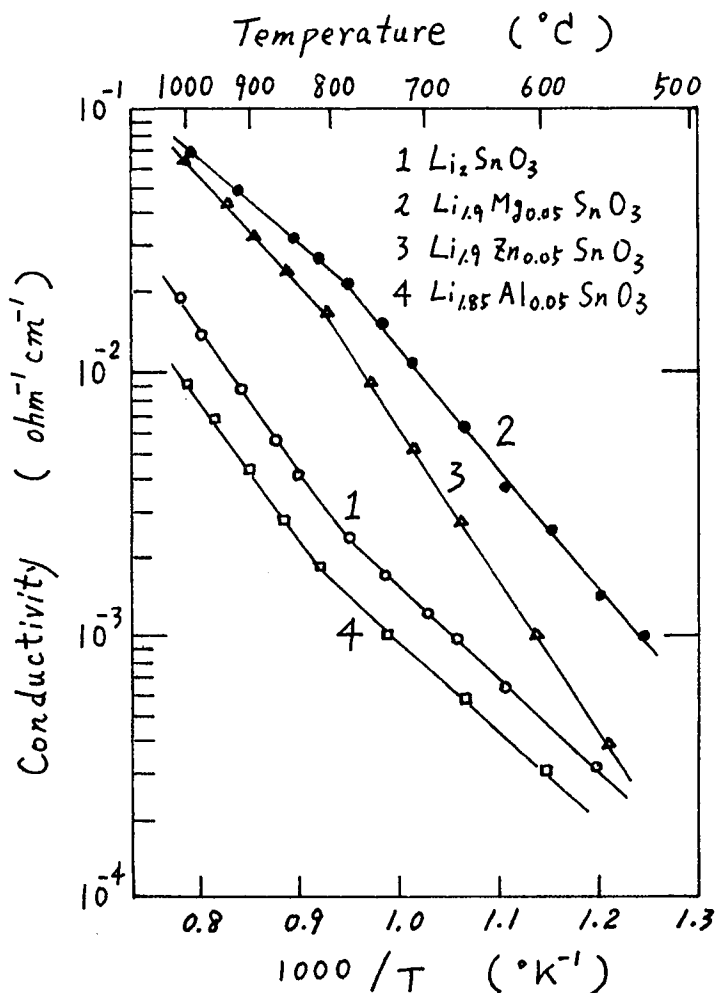
にいせきよしお・いせぶいち・たしろただふみ・いかりやきみのり

(名大工) 高橋武彦, 岩原弘育, 小林伸次

1. 演者らは先に単斜晶4タン酸リチウムおよびその固溶体がリチウムイオン導電性を示すことを見出したが、これと同じ結晶構造をもつものとして4タン酸リチウム  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  があるので、今回はこのものおよびその固溶体にもリチウムイオン導電性があるか否かを検討することを目的とした。

2. 母体として  $\text{SnO}_2$  および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を、混入物として  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  などを用い、これらを所定の割合に混合して最終的に  $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  で焼成した焼結体を試料とした。これらの試料の導電率、試料を電解質とした酸素濃淡電池の起電力挙動、電解による重量変化および結晶構造変化を測定し、そのイオン導電性について検討した。

3.  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  およびその  $\text{Li}$  の一部を2価以上の異種カチオンでおきかえ  $\text{Li}$  の含有率を減らした  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_x\text{SnO}_3$  (  $\text{M}$  は  $\text{M}$  のイオン価 ) 組成の固溶体を電解質とした酸素濃淡電池はその理論起電力にはほぼ等しい起電力を生じ、その導電はイオンによるものであることを示した。一方、これらの試料の電解によるアノード部分およびカソード部分の重量変化は、リチウムイオンの移動による重量変化に対応した値を示した。また、電解後のアノード部分のX線回折図はリチウムイオンの潤滑によって生じた  $\text{SnO}_2$  の回折線を示し、カソードには  $\text{Li}$  に富む析出物が得られた。これらの結果から、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  およびその置換型固溶体は、先に報告した  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  と同じく、リチウムイオン導電体であることが明らかとなった。そのリチウムイオン導電率は、図に示したように、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  単独の場合にくらべて、 $\text{Li}$  の一部を  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  など  $\text{Li}$  とイオン半径の類似した2価のカチオンで置換した場合には増大し、 $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  など3価以上のカチオンでおきかえた場合には減少することがわかった。



たかはしたけひこ・いわはらひろやす・こばやししんじ

(名大 工) 高橋武彦・山本 治・紫田卓夫

1 ある種の物質は光にさらされると色の変化を示し、加熱等によりもとの色にもどる。この可逆的な色の変化はホトクロミズムとよばれ、銀化合物たとえば、 $Ag_2Hg_4SI_8$ ,  $Ag_7HgI_2$  がそのような性質をもつことが知られている。本研究は銀イオン導電性固体電解質のホトクロミズムについて検討し、イオン導電率とホトクロミズムとの関係についての知見をえようとするものである。

2 室温において高いイオン導電率を示す固体電解質  $Ag_2Hg_{0.25}S_{0.5}I_{1.5}$ ,  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ ,  $Ag_7I_4PO_4$ ,  $Ag_6I_4WO_4$ ,  $RbAg_4I_5$  について検討した。これらの化合物はすでに報告された方法にしたがって合成した。試料はいずれも径13mmの錠剤に加圧成型して用いた。反射スペクトルは東芝バックマンスペクトロメーターDBG型およびミラー型反射装置を用いて測定した。試料の黒化には400W水銀ランプ(最強スペクトル3650Å)を用い、ブリーチングは黒化した試料をガラス管中に封入し加熱して行った。

3  $Ag_2Hg_{0.25}S_{0.5}I_{1.5}$  では約7分間紫外線を照射すると黒化が飽和した。黒化が飽和した試料を170°Cに加熱すると約50分間でほぼもとの色にもどった。同様にして各温度(210~130°C)でブリーチを行ない、加熱時間と黒化度との関係を求め、黒化度が半減するまでの時間( $\tau$ )と温度との関係からブリーチに要する活性化エネルギー( $E$ )を次式によって求めた。その結果を表に示した。 $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  についても同様な

$$\log \tau = \frac{E}{RT} + E \quad (1)$$

測定を行った。この場合は黒化が飽和するのに約60分間紫外線を照射する必要がある。上記の方法で求めたブリーチに要する活性化エネルギーを表に示した。

$Ag_7I_4PO_4$  は約3分間の紫外線照射で黒化が飽和したが、この化合物の分解温度(約70°C)以下ではブリーチは認められなかった。 $Ag_6I_4WO_4$ ,  $RbAg_4I_5$  はいずれも紫外線照射によってほとんど黒化しなかった。Clark等は $Ag_2Hg_4SI_8$ のホトクロミズムについて研究を行ない、ブリーチに要する活性化エネルギーが0.56eVであると報告しているが、本実験で求められた活性化エネルギーとほぼ一致している。25°Cにおける導電率および導電に要する活性化エネルギーをも表に併記したが、導電率の小さい $Ag_2Hg_4SI_8$ では両者の活性化エネルギーはほぼ一致しているが、他のものは、大きな差がある。これらの結果からブリーチング過程はイオンの拡散によるよりもむしろ銀粒子の熱イオン化が律速であると推定された。

試料	ブリーチに要する 活性化エネルギー(eV)	導電率 25°C( $\Omega \cdot cm$ ) <sup>-1</sup>	導電に要する 活性化エネルギー(eV)
$Ag_2Hg_{0.25}S_{0.5}I_{1.5}$	0.59	0.15	0.13
$Ag_{19}I_{15}P_2O_7$	0.72	0.09	0.14
$Ag_2Hg_4SI_8$	0.56	0.0004	0.48

たかはしたけひこ やまもとおさむ しばたたくお

(名大工) 高橋武彦・○神谷英夫・伊藤秀章

1.  $TiB_2$  は高融点、超硬物質として知られており、新しい工業材料として注目をあびている。従来の気相反応法による  $TiB_2$  合成は、 $1300 \sim 1700^\circ C$  の高温、数 mmHg の真空下という極めて厳しい条件下のものであり、このような高温下での  $TiB_2$  析出は使用するサブストレートに大きな制約を受ける。そこで、本実験では  $800 \sim 1200^\circ C$  という比較的低温下での  $TiB_2$  析出の可能性、及びその析出速度に及ぼす諸因子についての検討を行った。又サブストレートは主に黒鉛を使用した。鉄板上への析出をも試みた。

2. 装置は電気炉中に石英反応管を置き、これに反応物の  $BCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $H_2$  ガス及びキャリアガスとして Ar ガスを通じた。試料は反応管上端に固定した熱天秤よりモリブデン線で吊り下げた。従って実験中の試料の重量変化は、レコーダーから直接読みとることが出来る。

3. サブストレートに黒鉛を使用し、温度一定の際、反応物ガスの導入時と実験開始時刻とした場合の試料の重量増加-時間曲線は、反応開始後 2~3 分後から一定の傾斜をもつ直線となり、析出速度が一定であることがわかった。次に反応物ガス供給量を一定とした場合の析出速度の温度変化を調べた。その結果、図 1 に示した如く、 $800 \sim 900^\circ C$  で析出速度の急激な増加が観察された。又肉眼的にも  $800^\circ C$  以上で得られた試料の表面は、銀白色の金属光沢を呈していた。 $BCl_3$  と  $TiCl_4$  の供給比を変化させた場合の析出速度の変化を調べた所、 $BCl_3$  の多い領域の方が析出速度が大きかったが、得られた析出層は密着性の悪いものであった。一方  $TiCl_4$  の多い条件下での析出層は緻密で、かつ密着性も良好であった。次に黒鉛の変わりにサブストレートとして鉄板を使用した所、重量増加-時間曲線は直線とはならず、初期には重量減少を示し、その後重量増加の傾向をとり、析出速度は時間と共に徐々に増加した。又得られた析出層は極めて密着性が悪く簡単にはがれてしまった。これは鉄の表面上において塩化物と鉄との交換反応が起り、鉄が塩化物として気相に揮散する為と考えられる。そこで鉄の腐食を抑制する為、コバルト、ニッケル及びクロムメッキをほどこした後被覆実験を行った所、コバルト及びニッケルが効果的であった。

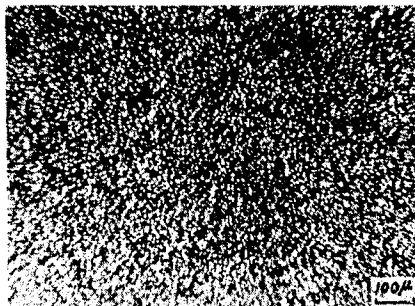


写真 1. 高  $TiCl_4$  濃度下での析出層の表面

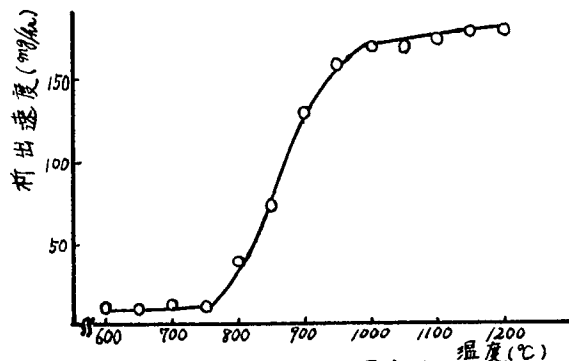


図 1. 析出速度の温度変化

たかほしたけひこ・かみやひでお・いとうひであき

(岐阜大工) ○杉山幸三・高橋康隆・元島栖二

1 交流微弱放電による諸種の高温材料の繊維状成長について報告してきたが、本報では融点が低くかつ電気抵抗の大きいケイ素の繊維状成長条件について検討したので報告する。

2 水素、四塩化ケイ素混合気アルゴンにアルゴンを混じて放電部に流した。放電雰囲気温度は外部加熱により50~1000℃に調節した。モリブデン線電極を上下から挿入し、極間に60Hz、0.4~5mAの放電を行ない、上下極の移動によって極間距離を一定に保った。放電安定化のため2MΩ以下の直列抵抗を入れた。生成した繊維は10% HF 溶液で洗浄ののち抵抗測定を行なった。

3 雰囲気温度の影響 図1のように成長速度は150~1000℃の間ではほとんど変化なく0.4mm/minであるが、150℃以下では急激に速くなり、放電電流2.5mAでは1mm/minに達する。

放電電流の影響 図2のように0.6~0.7mA付近に成長速度の最大が現われ、繊維の直径も25~40μ程度となる。0.4mA以下では安定な放電を得難い。

四塩化ケイ素濃度 総流量を2cc/secに保って四塩化ケイ素濃度を上げていくと、3.5~5.5%の間に成長速度の最大が見られ、2.7mm/minに達した。繊維の径は2.5%付近で最小を示した。

アルゴン濃度 図3に見られるようにアルゴン濃度を変えても繊維の径はほとんど変化しないが、成長速度の方はアルゴン15%付近で明確な最大を示し、4mm/minに達した。40%以上では成長も遅く、放電状態も不安定になった。

線流速の影響 流速の対数と成長速度との間に一次の関係が認められ、測定範囲内では流速を5倍にすると速度が40%上昇した。

生成物の性状 X線回折によれば繊維は多結晶F03Mであり、高温低電流放電で生成したもの以外は特に配向性が見られなかった。70℃、放電電流0.75mAで成長させた直径30~40μの試料約20箇について直流二端子法で抵抗測定を行なった結果1.04±0.29 Ωcm という低い値を得た。繊維を毛細管に埋め込み、断面研磨

アルカリエッチングすると中心部に5μ程度の部分、その外側に同心円状の成長輪、外周部に薄いエッチングを受け難い酸化膜と考えられる層から成っていて、電気的に繊維側面間は絶縁性であった。

すぎやまこうぞう・たがはしやすたが・もとじませいじ

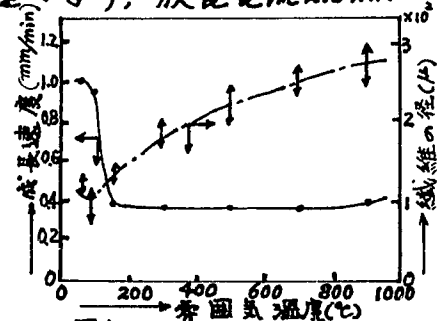


図1

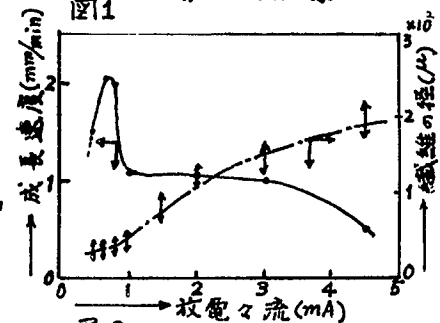


図2

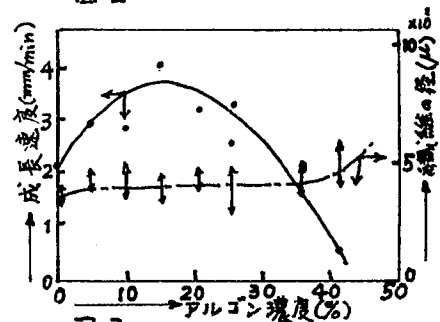


図3

## 放電法で得られた繊維状ホウ化チタンの熱起電力

(名大互) 高橋武彦・上野三司・富田久和・伊藤秀章

**目的** 演者らは放電法による種々の侵入型化合物繊維の成長について報告してきたが、本研究ではこれらの中で、特にホウ化チタン繊維の熱起電力を測定し、高温用熱電対としての可能性を検討することを目的とした。

**方法** まず、測定用試料としてIV, V, VI族遷移金属の炭化物、窒化物、ホウ化物を用いて、各試料の熱起電力を比較検討し、その後ホウ化チタンの熱起電力について詳細に検討した。いずれの場合も対極をモリブデンとして、熱接点には銀ペーストによる接合、または放電成長の際の電極との接合を用いた。両電極の他端は冷水を通した銅パイプに接続して冷接点とした。モリブデンヒーターから成る加熱炉に熱接点を挿入して、温度20~1,100°Cの範囲における熱起電力をXYレコーダによって記録した。測定は試料の酸化を防ぐために脱酸素アルゴン雰囲気でおこなった。

**結果** モリブデンを対極とした場合の種々の侵入型化合物(TiB<sub>2</sub>, TiN, ZrC, NbN, TaC, W<sub>2</sub>C, 等)の熱起電力は、図1のように、20~900°Cの温度範囲で比較的良い直線性を示した。一定温度における熱起電力を比較すると、IVa族>Va族>VIa族の金属を含む化合物の順に熱起電力は増大し、また各族ではTi, Nb, Moを含む化合物の方が大きな熱起電力を示すことが判明した。特にホウ化チタンは温度800°Cで約25mVの熱起電力を与え、より小さな熱起電力をもつVIa族化合物との組み合わせによって、CA熱電対に匹敵し得る熱起電力を期待することができる。

次に、上記化合物中で最大の熱起電力を示したホウ化チタンについて、成長条件と測定値との相関々係について検討した。放電成長の反応式は、 $TiCl_4(g) + BCl_3(g) + H_2(g) \xrightarrow[400-500^\circ C]{Ar} TiB_2(またはTiB) + HCl(g)$ である。このとき、適当な放電条件としてアルゴン濃度(40~60%), 水素濃度(40~50%)および放電電流(1.0~2.0mA)を与えると、直径25~70 $\mu$ mの直線状繊維が得られる。しかし、これらの因子の熱起電力の測定値に与える影響は極めて小さかった。これに対して、供給ガス濃度比 $\gamma_c = (BCl_3濃度) / (TiCl_4濃度)$ は熱起電力に対して一定の影響をおよぼすことが明らかになった。(図2参照) 即ち、熱起電力は反応ガス中の3塩化ホウ素濃度の増加と共に増加する。試料のX線回折によれば、 $\gamma_c = 1.8$ 以下のものではTiB<sub>2</sub>およびTiBの2つの組成が共存していて、従って $\gamma_c$ の減少に伴う熱起電力の低下は試料中のTiBによるものと考えられた。

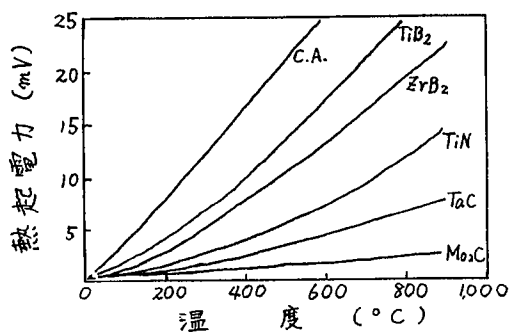


図 1

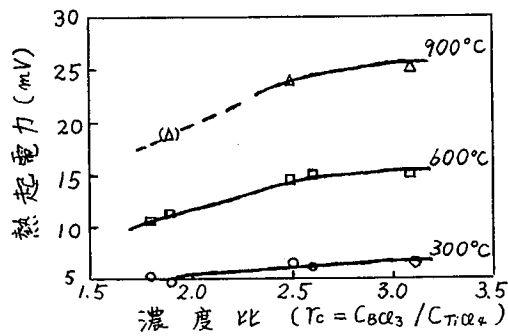


図 2

たかはしたけひこ・うえのみつし・とみたひさかず・いとうひであき

(東大生研)の木原哲昭・渡辺 正・本多健一・藤谷義信・  
権名章・川井忠彦

1) 前報では拡散が電極反応を律速する場合、Fickの才2法則に従う一次元拡散問題を有限要素法によって解析し、その実用性を確認した。われわれは電解における拡散問題をさらに2次元に拡張し、例題として種々の形状の電極付近の濃度分布を計算した。

一様なイオン濃度拡散場における二次元拡散問題は濃度Cに関する方程式(1)

$$\frac{\partial C(x,y,t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C(x,y,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x,y,t)}{\partial y^2} \right\} \dots (1)$$

を次の初期条件と境界条件のもとで解くことになる。

$$\left. \begin{aligned} \text{初期条件: } C(x,y,0) &= C^0 \\ \text{境界条件: } S_1 \text{境界(電極表面)で } C(S_1,t) &= 0 \\ S_2 \text{境界(絶縁体表面および無} \\ \text{限遠)で } \frac{\partial C(S_2,t)}{\partial n} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

ここにnは境界における外向きの法線を表わす(図1参照)

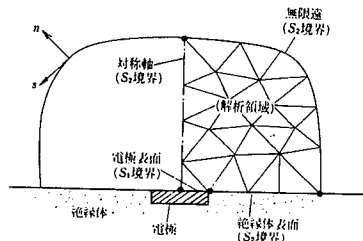


図1

1), (2)式と等価で最小化するべき汎関数は

$$\chi = \iint \left[ \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 \right\} + \frac{\partial C}{\partial t} C \right] dx dy \dots (3)$$

である。これを領域内をいくつかの三角形要素に分割し、各要素内の濃度分布が次式のように要素内で線形に変化するものとする。(図2参照)

1) 電化, 才39回大会講演(1972.3月) (これを才1報とする)

2) O.C. Zienkiewicz and C.J. Parikh, International Journal of Num. Methods in Eng., 2, 61(1970)

きはらてつあき・わたなべただし・ほんだけんいち・  
ふじたによしのぶ・しいなしょうじ・かわいただひこ

$$C(x,y,t) = a_1 + a_2x + a_3y = [S(x,y)][a(t)] \dots (5)$$

次に未定係数{a}を三角形要素頂点(node)位置の濃度

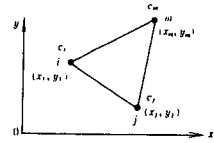


図2

{C}^T = [Ci, Cj, Cm] と表わすと

$$\{a\} = [A^{-1}]\{C^e\} \dots (6)$$

となる。したがって、(6)式より要素内濃度分布は次式で表わされる。

$$C^e = [S][A^{-1}]\{C^e\} \dots (8)$$

このとき濃度の時間的变化を

$$\frac{\partial C^e}{\partial t} = \frac{C_t^e - C_{t-\Delta t}^e}{\Delta t} \dots (9)$$

で近似させるて計算すると式が導かれる。

$$\frac{\partial \chi}{\partial C^e} = [H]\{C_t^e\} + \frac{1}{\Delta t} [P]\{C_{t-\Delta t}^e - C_t^e\} \dots (10)$$

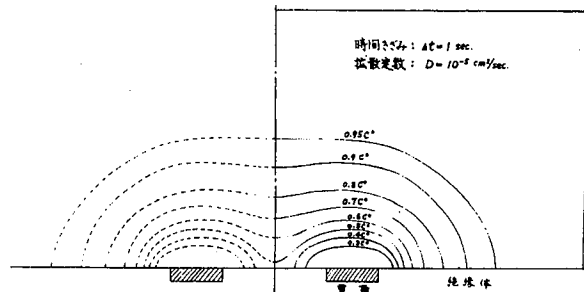
$$[H] = D[A^{-1}]^T \iint_{\Delta ij m} [S_x]^T [S_x] + [S_y]^T [S_y] dx dy [A^{-1}] \dots (11)$$

$$[P] = [A^{-1}]^T \iint_{\Delta ij m} [S]^T [S] dx dy [A^{-1}] \dots (12)$$

領域内全要素について(10)式をつくり、組合せて、0とあくことにより最終的に次のようなマトリックス方程式が得られる。

$$([H] + \frac{1}{\Delta t} [P])\{C_t^e\} = \frac{1}{\Delta t} [P]\{C_{t-\Delta t}^e\} \dots (13)$$

才1報の1次元の場合と同じ手法で解けばよい。



10) 図10. レール状電極の濃度分布 (at t=10ms.)

1 本研究は、活性炭による排煙脱硫において活性炭の上で起るSO<sub>2</sub>の酸化反応を電気化学的な見地より解明しようとするものである。排煙脱硫において、活性炭の上では、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oが反応してH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を生成するが、この反応は単なる気固反応ではなく、薄膜状の硫酸を吸着した炭素表面での反応と考えることができる。そこで、この反応をアノード反応  $SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$  とカソード反応  $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$  の組合わせとして考え、電気化学的に取扱ってみた。本研究では、炭素の代わりにモデルとして白金を用い、白金上でのSO<sub>2</sub>の酸化反応が上のような電気化学機構に従うかどうかを検討した結果を報告する。

2 電気化学測定のために、全ガラス製セルを用いた。Pt電極には4cm<sup>2</sup>の平滑Pt板を(但し、SO<sub>2</sub>反応速度測定時には反応速度を大きくするため、52cm<sup>2</sup>のPt黒付Pt板を使用)、電解液には30°Cの1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。溶解SO<sub>2</sub>の分析は、パラローザニリンおよびホルムアルデヒドを用いる比色法によった。

3 最初に、硫酸に溶解したSO<sub>2</sub>のPt電極上でのアノード酸化について調べた。この反応の分極特性は、10<sup>-4</sup>~10<sup>-2</sup> mA/cm<sup>2</sup>の範囲でターフェル直線を示し、その勾配は44 mVとなった。またSO<sub>2</sub>分圧を変えて実験した結果、SO<sub>2</sub>に関する反応次数は0.58となった。これらの値は、吸着中間体(SO<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>ad</sub>に対してTemkin型の吸着を考えることによって説明できる。

次に、SO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスを溶解した硫酸中におけるPtの分極特性より、SO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の電気化学反応速度*i<sub>r</sub>*を求めた。図1のようにアノードおよびカソード分極曲線の直線部の交点より、*i<sub>r</sub>* = 0.18 mA/cm<sup>2</sup>が求まり、図2に示す静止電位近傍での分極特性から分極抵抗法に従って求めると、*i<sub>r</sub>* = 0.21 mA/cm<sup>2</sup>となり、よく一致した。

さらに、Pt黒付Pt電極を用いて、実際のSO<sub>2</sub>の減少速度を分析により求め、電気化学的に求めた反応速度と比較した。ポテンショスタットを用いて静止電位+60~-60mVの範囲で定電位条件下で測定したところ、アノード側では分析による反応速度とアノード電流値が大體一致し(SO<sub>2</sub>1分子当り2電子が関与するとして)、静止電位では反応速度が分極抵抗法による電気化学反応速度の2倍になり、カソード側では、予想に反して、反応速度の増大が見られた。以上より、カソード反応としては上記のような反応ではなく、O<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>という反応が起り、このH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+SO<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に従って反応するものと思われる。  
かたぎりあきら・たけはらぜんいちろう・よしぎわしろう

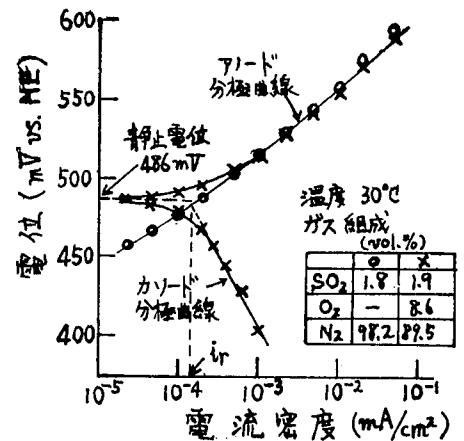


図1 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>混合ガス溶解時の分極特性

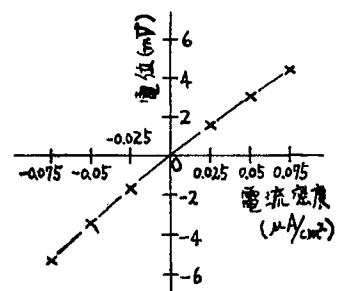


図2 静止電位近傍での分極特性

(慶大工) 井出 勝・O岸 富也・永井 隆

1. 前報告において、五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) のアノード挙動について述べたが、光遮断下のアノード電流が  $V_2O_5$  電極中に含まれる4価のバナジウムの酸化によるものと推論された。本報告においては、電極自身の酸化還元反応に着目し、特にその陰極挙動を明らかにした結果について述べる。従来、 $V_2O_5$  電極のカソード還元挙動については、Scottらによって電池の活物質としての挙動が調べられ、ニ酸化マンガンの類似性が認められている。

本研究においては、自然電極電位の測定と電位決定反応の推定、定電位、定電流分極挙動によるカソード反応の推定、陰極還元生成物の i.r. および X線などによる分析、などによって  $V_2O_5$  電極のカソード挙動を明らかにした。

2. 使用した電極は前報告におけると同様で、溶融鑄造した  $V_2O_5$  および  $Li \cdot V_2O_5$  ( $x \leq 0.04$ ) で、そのへき開性のある (010) 面を電極面とした。i.r. 分析は電極を粉砕後、これを KBr disc 法によって行なった。

3. 自然電極電位の測定結果は Fig 1 に示すように、同時に示した V-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図と対応し、pH 0-2 の範囲では  $VO_2^+ / VO^{2+}$ 、pH 2-4 では  $V_2O_5 / V_2O_4$  の酸化還元反応が主反応であると推定された。なお pH 5 以上では測定電位は平衡電位との対応性が悪く、電極反応を推定することは困難である。

pH 2-5 の範囲においては、電極内の固相酸化還元反応が主反応として起こると考えられたので、この pH 域において、カソード分極挙動を調べた。定電位分極曲線においてはささいな4投の屈曲点が見られ、さらに極大値を示し電流密度は減少する。各屈曲点は可逆電位との対応性が良く、反応を推定することが出来た。極大値は  $V_2O_5 / V_2O_4$  の反応に関連した表

面層の形成によるものと考え、この過程を定電流下の電極電位の経時変化などから解析した。この過程においては、3つの反応が段階的に起こり、その内の1つは  $V_2O_5$  電極に反応生成物が固着するかたちで反応が進行し、他の2つは表面に生成物相を形成するかたちで進行する。これらの3種の反応についてその電位および電流密度依存性を検討した。さらに、還元生成物を i.r. および X線分析によって調べ、カソード還元反応機構の一部をも推定した。<sup>1)</sup> 電化 40, 216 (72)

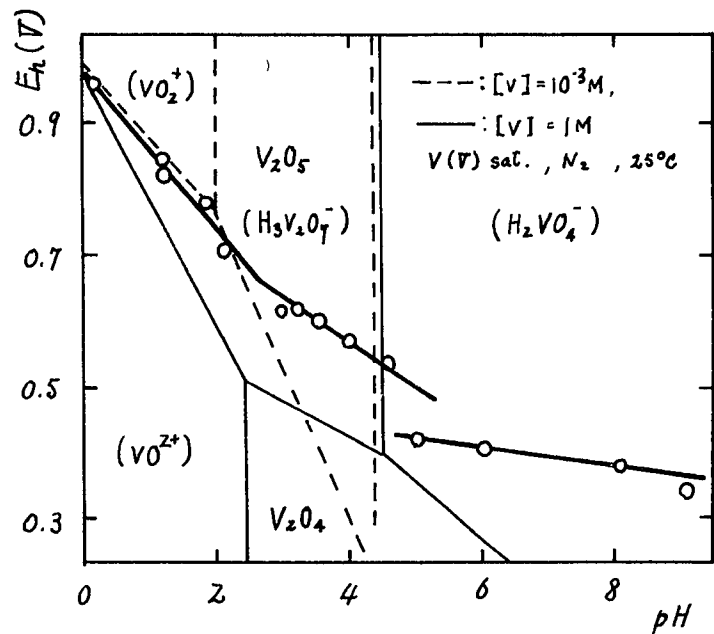


Fig. 1. Spontaneous electrode potentials - pH

い で ま さ る ・ き し と み や ・ な が い た か し

(東工試) 深沢 旭・○植田 鏡

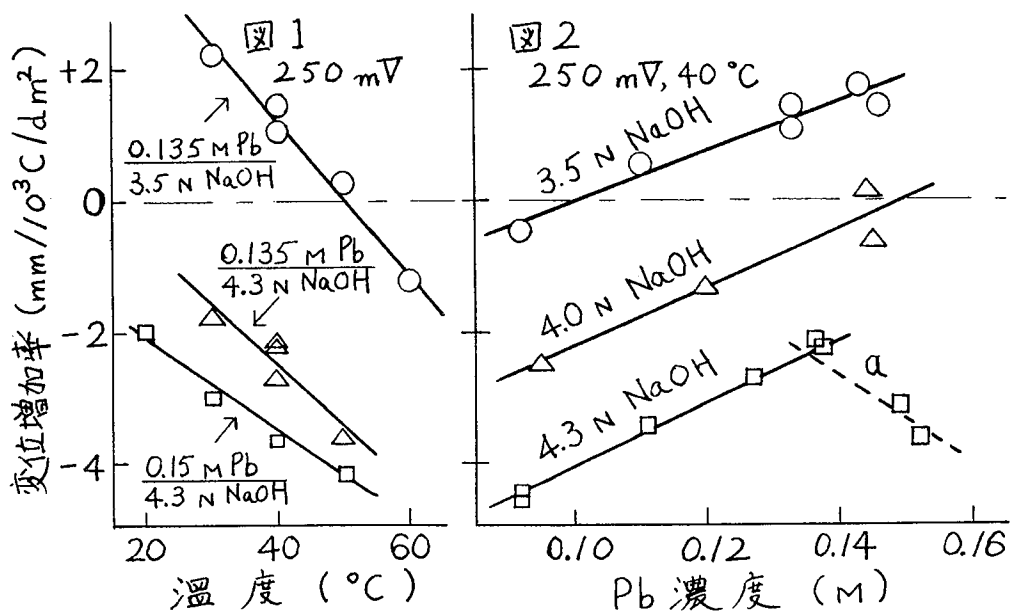
1 PbO<sub>2</sub>電極は過ヨウ素酸などの電解酸化に有用であるが、他の電導体との接触抵抗やそれ自体のもろさなどに問題がある。アルカリ性電解液を用いれば、銀陽極上にPbO<sub>2</sub>を電着して電気抵抗を減少できることが判明したので、堅牢な被覆型PbO<sub>2</sub>電極を得るため、電着PbO<sub>2</sub>層の歪に与える電着条件の影響を検討した。

2 電解液はPbOをNaOH水溶液に溶解して調整し、全アルカリは中和滴定、Pbはキレート滴定により濃度を定めた。各電着に5ℓを用い、全Pb消費量は約5 mmolなので、電着中の濃度変化は認められなかった。定陽極電位下で、5 mm × 100 mmの電着面を持つ厚さ0.16 mmの銀板陽極にPbO<sub>2</sub>を電着し、その歪により屈撓した陽極の水平方向の変位を測定したり。極間隔6 ± 0.5 cmを保つように、陽極と同形の陰極を時々屈撓させた。

3 予備実験から、読取望遠鏡で振動する屈撓電極先端の位置が測定できる程度に電解液を攪拌しても、PbO<sub>2</sub>は電極から剥離しないことが認められたので、以後はゆよく攪拌した。また電着初期の屈撓変位は通電量に対して直線的に増すので、その増加率で歪の大きさを比較した。まず他の因子との交互作用のない陽極電位の影響を、予備実験で歪の小さかった条件、4 N NaOHにPbOを飽和(0.145 M)した40℃の液でPbO<sub>2</sub>を電着して調べた。電位の増加と共に電極の屈撓は(+)方向(電着面が円筒の内側になる)から(-)方向に変化し、250 mV vs. SCE付近で0となる。図1から電解液組成と液温との交互作用は認められず、図2のように組成濃度間の交互作用もない。図2点線aの特異な現象は平均陽極電流密度にも見られる。NaOH濃度のみを増すと、屈撓方向は(+)から(-)になめらかに変化する。

以上の結果を参考にして試作したPbO<sub>2</sub>電極を用い、HIO<sub>3</sub>などを電解酸化してその性能を検討した。

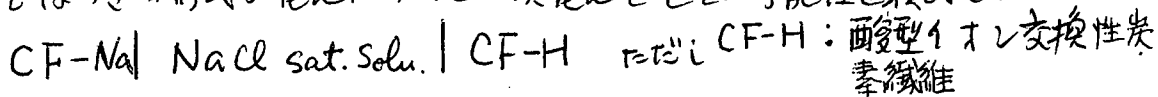
銀自体にもある程度の耐久性があることなどから、実用化の見通しが得られた。  
1) 柴崎安一、横国大工紀、上、105 (1951)



小かさあきら・うえだみのる

(群馬大工) 〇大谷 彩郎, Truong van Hung

1. 炭素繊維を酸化性水溶液で酸化して得られる陽イオン交換性炭素繊維が興味ある電極挙動を示したので、この炭素材を電極とする各種の電池を検討しているが本報告ではつぎの形式の電池について二次電池としての可能性を検討した。



CF-Na: Na<sup>+</sup> 置換型繊維

2. 保存および放電特性の測定のためには、2.1 mequiv/gの陽イオン交換容量をもつ酸型の炭素繊維織布 (CF-H) とこれを0.2N NaOH水溶液に24時間浸漬したNa<sup>+</sup>置換型織布 (CF-Na) を長方形に折りたたんで両極とし、厚さ約5mmのガラス織布を間にはさみ、約80mlのNaCl飽和溶液中に浸漬した電池を用いた。両電極の見積表面積は、4cm × 6cm (片面) で有効重量は約5gである。(A型電池) また電極電位の測定には、別に試験槽をつくり、飽和甘汞電極を対極として両極の充電および放電時の電極電位を測定した。(B型電池)

3. i) 充電前の起電力は、使用する炭素繊維のイオン交換容量により異なり、1.28, 2.26, 3.55 mequiv/gの時それぞれ0.30, 0.32, 0.52Vを示した。ii) 充電前の両極の電極電位は、CF-H極が+0.6 ~ +0.76Vで、CF-Na極が+0.16 ~ +0.40Vであった。iii) 初充電はA, B11つれの型の実験においても長時間を要し、特にA型では充電途中で電解液の入れ替えを行うことが有効であり、充電後2.2 ~ 2.6Vの起電力を示した。この時のCF-H極の電位は+1.3Vで、CF-Na極の電位はほぼ-1.2Vであった。充電時CF-H極には多数の小気泡の付着が見られた。また充電直後に電解液を全部新しい飽和食塩水に交換すると、起電力は0.1 ~ 0.2V程度低下した。iv) = 回目以降の充電は初充電にくらべてきわめて短時間に行いうることがわかった。v) この型の電池の保存特性は、室温

に放置することにより、10, 50, 90時間後に起電力がそれぞれ1.9, 1.4, 1.33Vまで低下した。

vi) A型電池を用いた放電特性の一例を図1に示した。

以上の諸事実から、これまでのところ保存特性に欠点はあすが、厚みを持たせるに価する電池であると判断した。

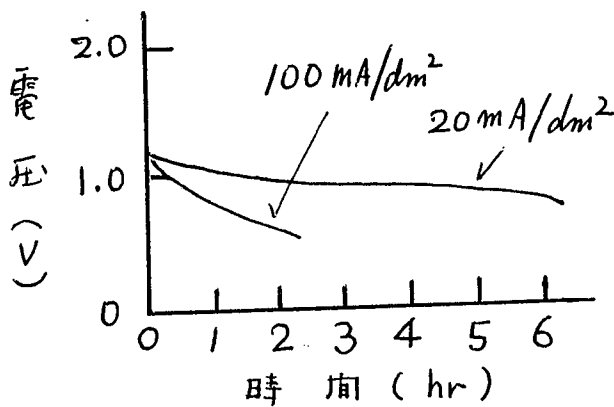


図1. A型電池の放電特性.

おおたに すぎお 。 とろん ばん ほん

ヒドラジン電気化学酸化におけるニッケル触媒へのアンチモン、ヒ素添加効果

(名大工) 〇林 邦明・加知郁雄・千田進悟・村上雄一

内田 照

1 以前ニッケル上のヒドラジン電気酸化において、開路電位はヒドラジンから  $N_2$  となるアノード反応と水から  $H_2$  となるカソード反応の混成電位であることを示した。<sup>(1)</sup> ニッケルに少量  $Sb$  を加えるとカソード反応のみをおさえ電位を早にすることができた。又過度の酸化を行っても活性の回復は容易になった。 $As_2O_3$  も電解液に加えても同様の効果が得られる。ニッケル触媒に対する  $Sb$ ,  $As$  の効果を検討する。

2  $Ni-Sb$  触媒はギ酸ニッケル塩と  $Sb_2O_3$  混合物をヒドラジン溶液で還元した。 $Ni-As$  系は電解液中に  $As_2O_3$  をとかして吸着させた。定常分極特性測定、電位走査法、アノードストリッピング法を行う。電解液はヒドラジン  $0.5 M/l$ 、 $4 N KOH$ 、反応温度  $30^\circ C$ 、電位は酸化水銀電極に対し測定した。

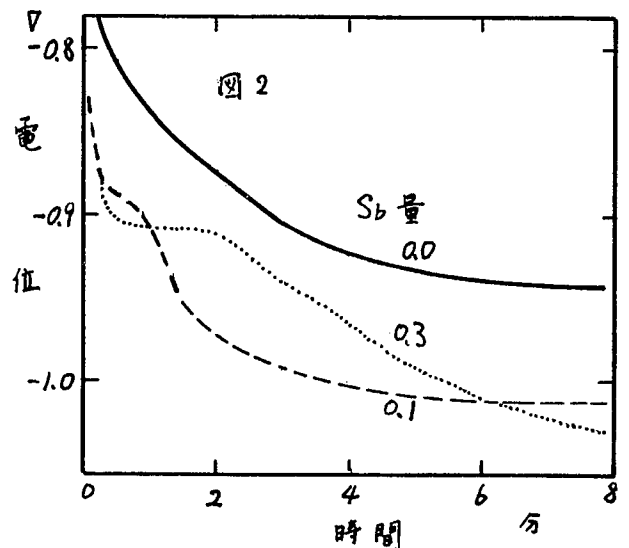
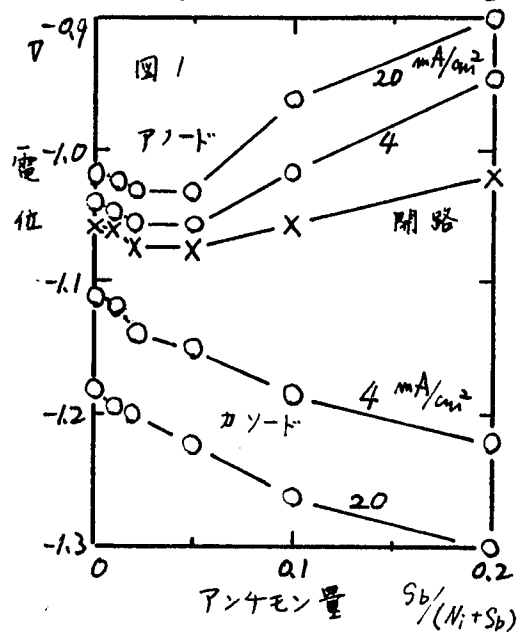
3 図1に、ニッケルに  $Sb$  を加えた時の分極特性の変化を示す。加えた  $Sb$  が少量の時はアノード分極特性の変化は少々のにカソード反応の分極は大きく開路電位は早となる。  $Sb$  が多い時は劣化が早いが一  $0.7 V$  付近で再び早いヒドラジン酸化がおこる。

更に電流も大きくし、 $2 A/cm^2$  で  $+0.3 V$  付近まで酸化したあと開路にした場合(図2)、長時間おいてもニッケル単独では  $-0.95 V$  までしか回復しないが、少量の  $Sb$  が入ると電位の回復が早く  $-1.0 \sim -1.03 V$  まで回復する。又電位走査もくりかえすと2回目に高電位での活性の増加がみられる。

$As_2O_3$  も電解液に添加した場合でも、酸化後少量の  $As$  でカソード反応はおさえられる。

水から  $H_2$  となるカソード反応は被毒というわけでもないが、ヒドラジンから  $N_2$  となるアノード反応は  $Ni-P$  や  $Ni-B$  のように磁性のない触媒でも活性であり、 $Ni$  の電子状態にあまり依存しないと思われる。

$Sb$  は  $-0.7 V$  付近で電気的に酸化され、ヒドラジンにより還元される酸化還元系がある。 $Sb$  の酸化により大電流を通しててもニッケルの過度の酸化が少せげると思われる。



〇林ら：第23回日化年会(1970)

はやしにあき・からいとお・せんだしんご・むらかみゆういち・うちだひろし

1 ニッケル触媒においてヒドラジン電気化学酸化のアノード分極特性を定電流定常法により測定する際、電流の入、切に伴って電位が貴、卑にゆきまざる非定常現象がみられた。このオーバーシュート量と分極特性について検討する。

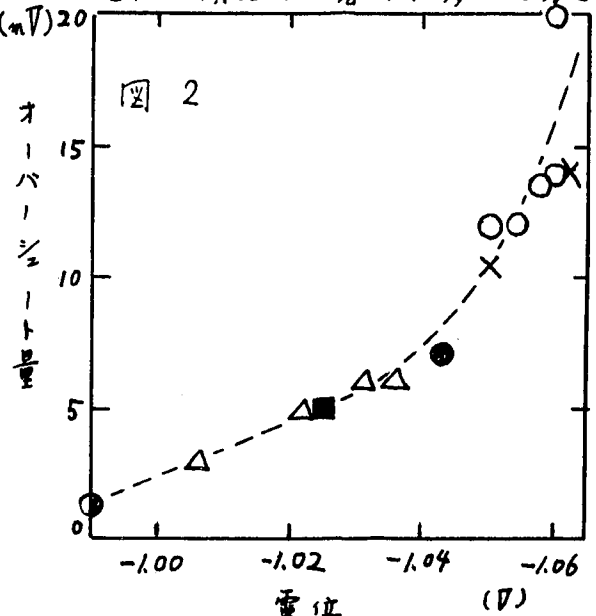
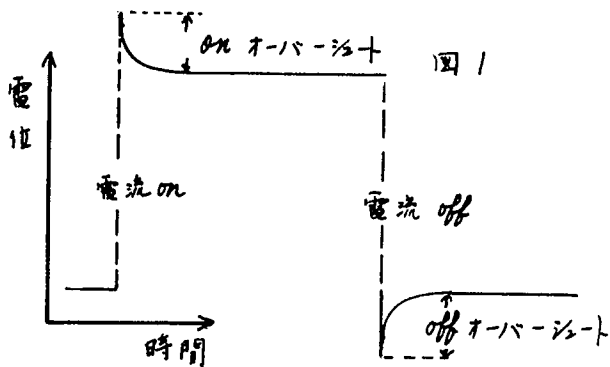
2 分極特性測定のため、電位差計に記録計を接続し、定電流を与えた時の定常電位及び途中の電位変化を記録した。電解液はヒドラジン 0.5 M/l、4N KOH、反応温度 30°C で行った。電位は酸化水銀電極に対してとる。

3 図1は 150°C 水素還元ニッケル触媒の電位時間変化である。アノード電流を通ずると電位は一旦貴になったあとゆっくり卑に回復する (on オーバーシュート)。又電流を切ったあとでも一旦卑になりすぎたあと貴になってくる (off オーバーシュート)。この on オーバーシュート量は分極電位が高くなると共に増大し、-1.0 V 付近で最大となりそれ以上電位が高くなると減少する。この最大値と開路電位の関係を図2に示す。150°C 水素還元 (○)、カソード還元 (△)、と電極の処理により開路電位は変化するが、開路電位が卑になるほどオーバーシュート量は多くなる。又、ニッケルメッキ板 (●)、Ni-P (■)、Ni-B (×) と電極の種類をかえてもほぼ同一の曲線にのり、開路電位とオーバーシュート量の間には相関がある。

電解液に  $As_2O_3$  を添加した場合 ( $10^{-3}$  M/l)、一夜ヒ素添加電解液中に放置しても開路電位は変化しないが、分極して、オーバーシュートが最大となる -1.0 V をこすと、急激な劣化がおこり、オーバーシュートをおこさなくなる。

又、定常分極特性のターフェルプロットも、カソード電流の補正を行うと -1.0 V 付近では直線となるが、それより貴になると曲り、電流の平方根と電位が直線となる。

水素還元等で電位が卑になると、カソード反応はヒドラジンのない時に比べ著しくおこされ、オーバーシュートの大きい電極は開路で吸着物が多いと考えられる。大分極を行うと表面状態が変化し (mV)<sup>20</sup> オーバーシュートを伴うと思われる。この表面状態の変化により、開路と大分極時では反応機構が変化するとと思われる。



はやしくにあき・むらかみゆういち・うちだひろし

1 常温吸着法によるパラジウム・活性炭触媒が、水素・酸素燃料電池のアノード触媒としてすぐれていることはすでに報告した<sup>①</sup>。本報告では触媒量を変化させ電位と電流密度の相関性を検討し、さらに劣化防止対策としてパラフィンによる電極面の防水処理をほどこし、アノード特性の比較考察を行なった。

2 常温吸着法によって4%パラジウム活性炭触媒を調整し、それを多孔質炭素板(平均孔径20μ)の片面に均一に重ね、-OH型陰イオン交換膜を電解質とする燃料電池に組み込んだ。なお防水処理は、次の行程により行なった。ベンゼンにパラフィン(melting point 68~70°C)を所定量溶解させて防水液を調整し、触媒を溶液に浸漬したのち真空中乾燥した。測定は定電流法により行ない、対飽和甘汞電極電位を自動平衡記録計により記録した。

3 触媒量12.5mg~50mgの範囲の実験<sup>②</sup>では、触媒量の増加に伴ってアノード性能が向上するという結果が見出されているが、Fig1の今回の実験では、さらに触媒量を増加させ100mg, 150mg, 200mgの範囲でアノード特性を検討してみたところ、50mgを最大値として増量の効果は見られなかった。むしろ性能低下の現象を来す理由として活性界面の移動によって液抵抗が増大すること、活性水素の反応表面への拡散を伴うこと、水酸化パラジウムの生成によって触媒活性が低下することが推測される。この結果より本電池の触媒量は50mg(2.6mg/cm<sup>2</sup>)前後が最適値であると考えた。

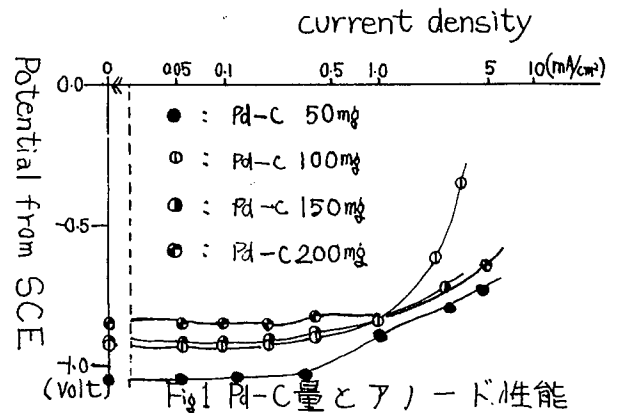
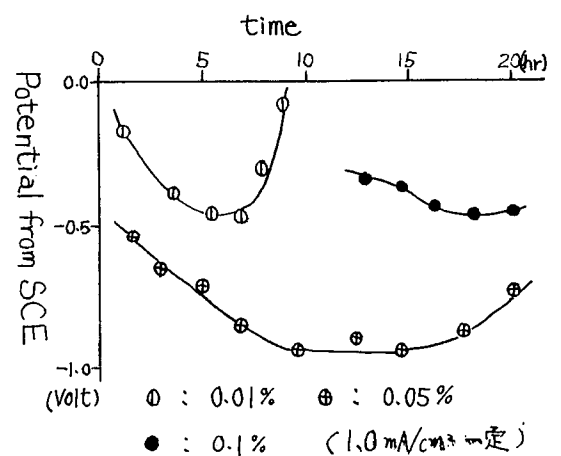


Fig.1 Pd-C量とアノード性能

3種の防水液濃度(0.01%, 0.05%, 0.1%)で防水処理を行ない、対飽和甘汞電極電位を測定したところ、Fig2に見られるように明確な相違がみられた。0.05%の防水液で処理した電極は最高の性能を示しており、非処理の場合約9時間で性能が急速に劣化する<sup>③</sup>のに比べ約15時間後までその状しはみられない。この結果、パラフィンによる防水処理は、性能劣化防止に有効であると考えられる。0.05%で防水処理した電極が非処理の電極と同等以上の性能を示しているのは疎水性域を作ることにより固相と液相の接触角が増大するために活性界面が増加するという効果はたらしているものと推定した。



①鈴木 邁, 松本重徳 電気化学 Vol.40 P239 (1972)

Pd-Au合金のメタノール、ギ酸ソーダ酸化触媒活性と電極被覆率との関係

(山梨大工)の高橋茂樹・渡辺政広・本尾 哲

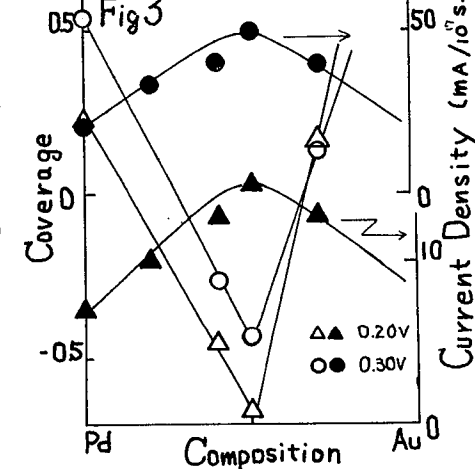
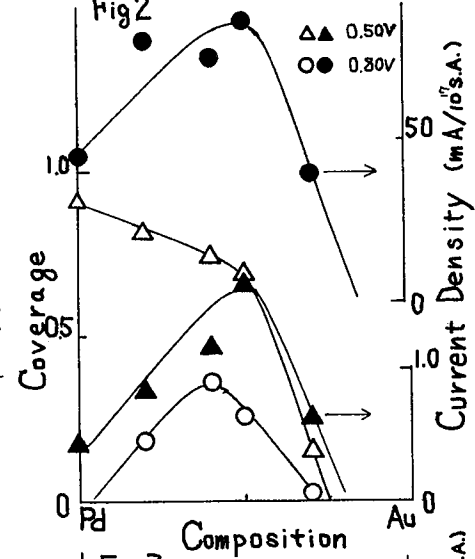
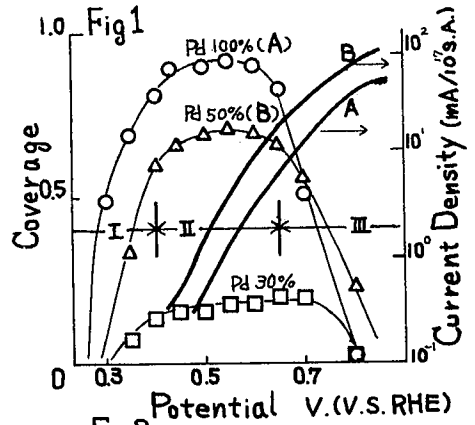
(目的及方法):  $\text{CH}_3\text{OH}$ 酸化に対し活性なPdと不活性なAuの合金は、既報の如くある組成で活性に極大値を示す。本報では、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 及  $\text{HCOONa}$ の定常電解下におけるPdサイトへの被覆率( $\theta$ )と活性( $i$ )から、天々の酸化反応機構及金添加の効果について検討した結果を報告する。なお、金には上記有機種は全く吸着しないことが報告されている。測定には平滑電極、活性測定には合金黒電極を用いた。作製法、測定法は前報と同様である<sup>2)</sup>。

(結果):  $\text{CH}_3\text{OH}$ : Fig1は、I (0.40V以下), II (0.40V~0.65V), III (0.65V以上)の三電位領域に大別される。I領域では酸化は起らず、 $\theta$ は増大する。II領域では、 $i$ は電位に依存して指数関数的に増大するが $\theta$ はほぼ一定値を示す。III領域ではターフェル勾配は増大し、限界電流( $i_{\infty}$ )に至る。一方 $\theta$ は急激に減少して零に至る。II領域の0.5Vでは、金添加につれてPdサイト上の有機種の $\theta$ が次第に減少し、50%以上の添加により急速に減少することがFig2より明瞭に示される。 $i$ は金50%で極大値を示し、単味Pdの2倍となる。

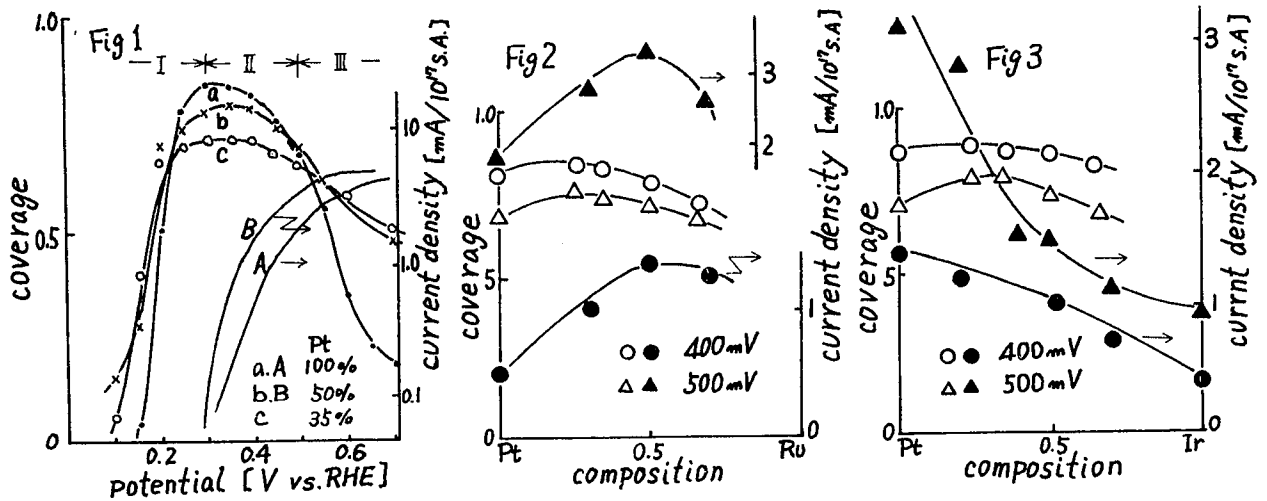
以上の結果より、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 酸化反応を有機吸着種とOHラジカル間の表面化学反応を経由するとして以下の如く考えた。II領域では有機吸着種の吸着が律速でなく、OHラジカルの放電吸着が律速となり、III領域では表面化学反応が律速で、 $i_{\infty}$ に至って有機吸着種の吸着が律速となる。金添加は、Fig2から明らか様に、Pdへの有機吸着種の吸着を妨げる。その結果有機種の吸着したPdサイトに隣接するPdサイトへのOHラジカルの吸着速度が増大し、活性は増大するものと考えた。また50%以上の金添加により、Pdサイト上のOHラジカルと有機吸着種が互いに孤立し、活性は低下する。

$\text{HCOONa}$ : Fig3で、金50%の組成で $\theta$ は負の極小値を示し、 $i$ は極大値(単味Pdの2倍)を取る。負の $\theta$ は電極近傍の過剰水素分子の存在を示唆する。過剰水素分子はPdの接触作用により、ギ酸イオンから電極に供給され、金の添加により、この水素の電極内部への拡散が妨げられ、活性が増大するものと考えた。

1) 渡辺, 鈴木, 本尾, 電化協会第38回大会予稿集 P.25, 1971  
2) 渡辺, 鈴木, 本尾, 第12回電池討論会講演要旨集 P.35, 1971



PtにRu, Irを添加した場合の、エタノール酸化に対する電極触媒活性について検討した。有機吸着種の被覆率( $\theta$ )測定には平滑電極を、活性測定には合金黒電極を用いた。Fig 1に、Pt-Ru電極の反応速度( $i$ )と $\theta$ の電位依存性を示した。300 mV以下(I), 300~500 mV(II), 500 mV以上(III)の電位領域に区分する。I領域では酸化反応は起こらない。II領域では、いずれの電極もターフェル勾配がほぼ一定のまま、 $i$ は増大する。しかし $\theta$ は低電位側では、ほぼ一定値を示し、高電位側でやや減少するにとどまる。III領域では、ターフェル勾配が増大し、やがて限界電流密度( $i_{lim}$ )に至る。 $\theta$ は急速に減少する。組成と $\theta$ 及び $i$ の関係をFig 2に示した。 $\theta$ は、II領域(400 mV)では約40%までRuを添加してもほぼ一定で、それ以上の添加により減少する。一方、活性はRu添加に伴って増大し、約50%組成で(単味Ptの3倍の)極大値を取ることが分かった。III領域では、約30%以上のRu添加によって $\theta$ は減少する。一方、II, III領域における有機種の吸着速度( $V$ )を測定し、Elovichの吸着速度式が適用できることが分かった。II領域では50%以上のRu添加によって $V$ は減少し、III領域では、40%以上でより急速に減少した。Ruの性質から、この様な吸着速度及び $\theta$ の減少はRuサイトへのOHラジカル又は酸素原子の被覆に基づくものであると思われる。エタノールの酸化機構に関する定説はないが、メタノールと同様に、エタノールの解離吸着種とOHラジカルの表面化学反応を経て、反応が進むものと考えられる。II領域におけることは、メタノール酸化の際のこともほぼ同様であり、指数関数的増大にもかかわらず、 $\theta$ がほぼ一定であることから、RuサイトへのOHラジカルの放電吸着速度が律速となると考えられる。III領域では、OHラジカルと有機吸着種間の表面化学反応が律速となる。Pt-Ir合金においては活性の増大が認められぬ。IrがRuのように低電位において、OHラジカルを吸着しないためと考えられる。



(山梨大工) °古屋長一・本尾哲

(目的)

1 N 硫酸溶液中で溶解酸素が存在するときにカソードスイープを行うと酸素波のところに肩が見い出されたので酸素分圧、温度、保持時間を変え詳細に検討した。

(方法)

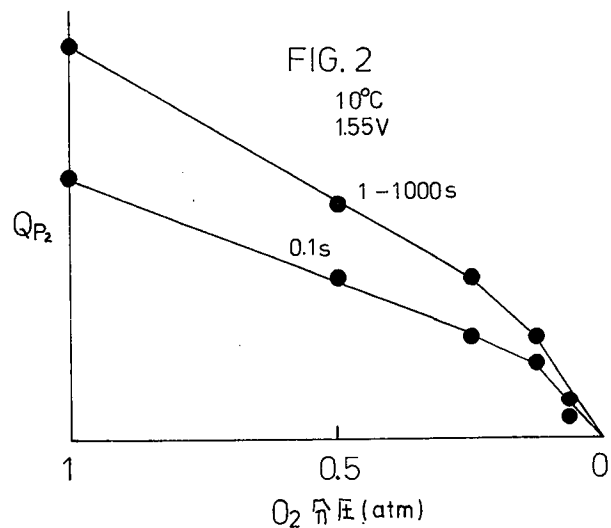
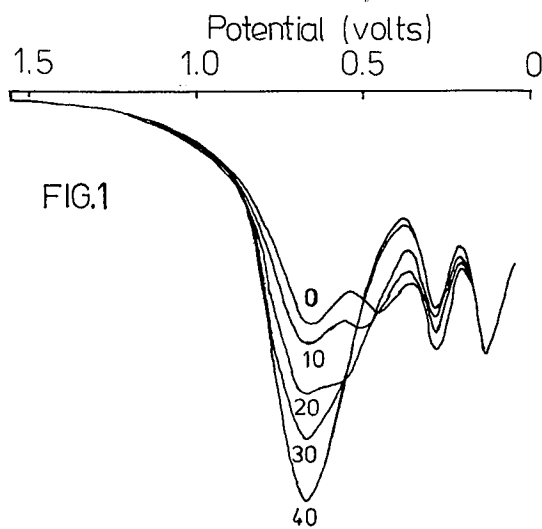
1 N 硫酸溶液中で 0.9 V ~ 1.55 V の各保持電位 (保持時間 0.1 ~ 1000 s) からのカソードスイープを行い ( $v = 10 \text{ V/s}$ ) 温度 0 ~ 40 °C 酸素分圧 0,  $\frac{1}{16}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1 atm の条件で酸素還元波の測定を行った。

(結果)

Ar 飽和中で行うと、カソードスイープ波は 1 つ (P) で温度の減少と共に相似的に小さくなるだけであった。酸素吸着量をこの波よりもとめた被覆率  $\theta_{ox}$  であらわすと 0 ~ 40 °C、保持時間 0.1 ~ 1000 sec、電位 0.8 ~ 1.55 V の範囲で次式で示されることが分った。

$$\theta_{ox} = \{(aT + b) + (a'T + b') \log t\} (E - 0.8) \quad (a, a', b, b' \text{ は定数, } T \text{ は } ^\circ\text{C}, t \text{ は sec, } E \text{ は電位 (V)})$$

酸素飽和中で各温度で 1.55 V に 10 sec 保持後カソードスイープを行い Fig 1 を得た。0 °C と低温では山が P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> と 2 つあり、温度が高くなると P<sub>1</sub> のみになった。0 °C で保持時間を長くすると P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> は大きくなり、保持電位が 1.0 V より昇る場合は、P<sub>2</sub> のみになった。0 °C での Ar 飽和中での還元波と P<sub>1</sub> とがほぼ同一であったので、Ar 飽和中の還元波を差引き P<sub>2</sub> の量とした。P<sub>2</sub> は保持電位による差は少ないが、1.2 V で極大となった。P<sub>2</sub> は 1 sec 以上で一定値をとる。温度を上げると P<sub>2</sub> は少し増加し、温度の上昇とともに貴側にずれて吸着酸素還元波 P<sub>1</sub> とかさなり 1 つになると考えられる。酸素分圧と P<sub>2</sub> の量的関係を求め Fig 2 を得た。酸素分圧が  $\frac{1}{8}$  atm より少なくなると急激に P<sub>2</sub> は減少することが分った。以上の結果より P<sub>2</sub> は溶解酸素分子が電極表面に吸着し還元されるため生ずるものであると思われる。低温においては吸着のおくれのため吸着酸素の還元より昇る側でおこるものであろう。



(山梨大工) 〇石屋長一・本尾哲

1 目的

パラジウムを金電極表面に0~数原子層、析出させパラジウム析出量とターフェル線水素、酸素吸脱着波、水素吸蔵量等の関係を調べ、金電極の水素発生反応に対する微量析出パラジウムの影響を検討した。

2 方法

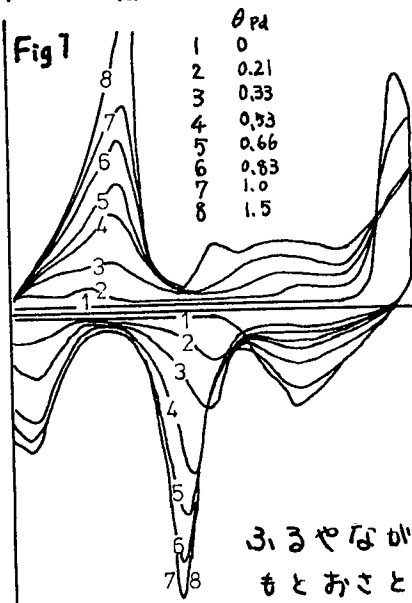
電極は0.3mmの99.9%金線と約15mmソーダガラスに封入し用いた。硫酸パラジウム  $10^{-3}$  mol/l (1N硫酸) 溶液を超高純度1N硫酸溶液に加えパラジウム濃度を  $1.8 \times 10^{-6}$  mol/l とした。全この実験はAr飽和中で行いその他は前報告にしたがった。

3 結果

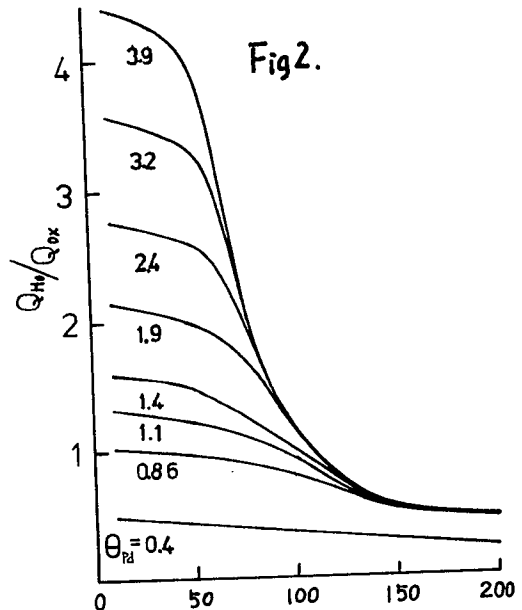
硫酸パラジウム濃度を  $1.8 \times 10^{-6}$  mol/l とした後、一定時間ごとに50mV~1550mVまでの三角波スイープを行いFig1を得た。酸素吸着量はPd析出量と共に増加し  $\theta_{Pd} = 1$  でほぼ一定となった。Pdの析出は海绵状ではなく一層ずつ析出することになった。水素吸着量はPd析出量に対し  $\theta_{Pd} = 1$  まで直線的に増加し、 $\theta_{Pd} = 1$  以上ではほぼ一定となった。水素酸化量は数原子層以上になってもPd析出量に対し直線的に増加した。水素が全パラジウムに一定割合で保有されていることが分かる。これは表面吸着水素と吸蔵水素とからなるものと考えられる。

Fig 2に電極の水素保有量と保持電位の関係とPd析出量とパラメーターとしてあらわした。120mVより貴な電位では  $\theta_{Pd} = 1$  以上析出して水素保有量に変化なく、これはPd表面に吸着した水素であると考えられる。120mVより卑な電位では水素吸蔵が始まり、50mVでほぼ平衡に達する。50mVより卑な電位では水素保有量はPd析出量に比例し、析出パラジウムに対してPd-H<sub>2</sub>の関係には、た。

ターフェル定数はPdを析出させても変化なく約100mVであり、 $i_0$ は  $\theta_{Pd} = 0.2$  まで急激に増加し  $\theta_{Pd} = 1$  まで僅かに増加、以後ほぼ一定値となる。  $i_0$ を析出量当りに換算すると  $\theta_{Pd} = 0.2$  が極大を示した。



ふるやながかす  
もとおさとし



(名工大)伊藤 要・○村田俊生

1 水溶液中でHgをカソードにしてCO<sub>2</sub>を電気化学的に還元した場合、100%の電流効率でギ酸が生成されることが知られている。本研究では前報のCdに引き続き水素過電圧の比較的高いZn, Pb, Sn, InをカソードにしてCO<sub>2</sub>を電解還元し、ギ酸が生成されるかどうかを検討した。

2 カソード電極としてはZn 99.999%, Pb 99.9999%, Sn 99.999%, In 99.999%のものを用い、6%番までのエメリーペーパーでみがき、0.1N Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中、N<sub>2</sub>雰囲気下でカソードとして予備電解してから使用した。(Inはエメリーペーパーでみがかず、予備電解のみ行なった。)電解槽はH型のものを使用し、中央に多孔性ガラス板の隔壁を設けカソード液とアノード液が混合しないようにした。電解液は0.1NのLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を用い、CO<sub>2</sub>は硫酸バナジウムの脱酸素溶液に通して酸素を除去した。温度は25℃で行なった。

3 還元生成物の定性試験はクロモトロープ酸法で行なった。すなわちZn, Pb, Sn, In, Cdをカソードにして40mA, 2時間CO<sub>2</sub>を電解還元したカソード液を10mlづつとり、濃塩酸1mlを入れ、それにガスが出なくなるまでMg粉末を加え、そこに濃硫酸5mlとクロモトロープ酸を少量加え、60℃に10分間保持した。その結果バイオレット・ピンクの色を呈し、ギ酸の存在を示した。また還元生成物をギ酸リチウムとして取り出し、赤外分光光度計によって赤外線吸収スペクトルを測定した結果からもギ酸の生成を確認した。次に各種電極についてギ酸の生成する電流効率を求めた。ギ酸の定量分析は過マンガン酸カリウムの逆滴定法で行なった。各電流密度で30分電解還元した時の電流効率は図.1に示すようになった。この図から明らかのように、本実験で使用した電極の中でInが最も高い電流効率を示した。Snは十分に研磨した電極表面の時にはそれ程高い電流効率ではないが、電極表面に酸化錫を生成した場合にはかなり高い電流効率を示した。一般に電流密度が大きくなるに従って電流効率が低くなる。それはCO<sub>2</sub>の還元反応と同時に水素ガス発生反応がしばしばに激しく起こるようになるためである。

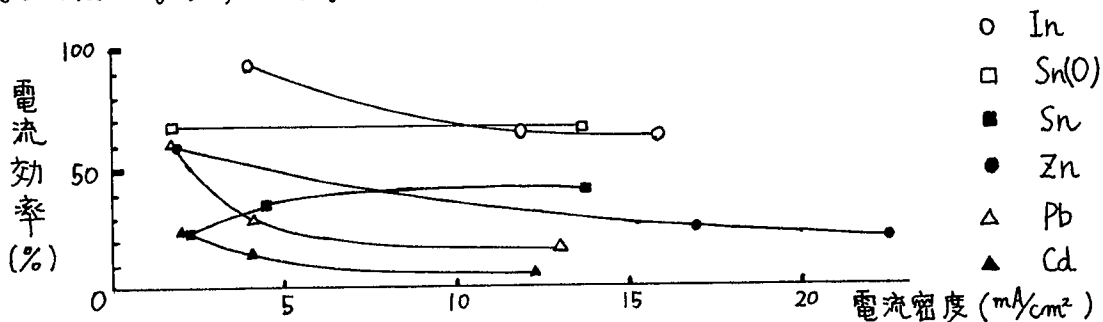


図.1 各種金属電極の電流密度と電流効率の関係

文献 1) W. Paik, T.N. Andersen and H. Eyring, *Electrochimica Acta*, 14, 1217-32 (1969)

2) 伊藤, 村田, 第12回電池討論会講演要旨集 pp.19-22 (1971)

1) とうかなめ・むらたとしお

(姫路工大) 〇堂野礼三・白子忠男・高嶋四郎

1 有機イオンの分離、濃縮あるいは廃水処理にイオン交換膜の利用が試みられているが、これらに関する研究は比較的少ない。演者らは脂肪族および芳香族カルボン酸イオンの輸率を測定して、カプリル酸よりも分子量の大きな脂肪族イオンおよび芳香族カルボン酸イオンの輸率が非常に低いことを認めた。本研究はこのような輸率の低いカルボン酸イオンの選択濃縮性に対する膜に対する挙動を調べるために、塩化ナトリウムと安息香酸ナトリウムあるいはオキソ安息香酸ナトリウムとの混合溶液の濃縮を行ない、さらに、これらのイオン型陰イオン交換膜の Donnan 吸着量、電導度、含水率を測定した。

2. 3 原液(混合溶液)中の塩素イオンとカルボン酸イオンの濃度比を1:2にして、その全濃度が1Nの場合について、原液流量250 ml/min、温度30°Cで、濃縮液濃度が平衡に達するまで一定電流密度で電気透析を行った。そして、この濃縮液濃度から求めた塩素イオンに対するカルボン酸イオンの選択濃縮係数( $P_{ce}^R$ )、および原液と同一組成比の混合溶液について測定した分離係数( $S_{ce}^R$ )、さらにこの $S_{ce}^R$ と $P_{ce}^R$ から計算した膜中移動度比( $U_{ce}^R$ )はそれぞれつぎの順序で低下し、サルチル酸イオンは陰イオン交換膜中の濃度が高いため選択濃縮性が大きくなるものと考えられる。 $P_{ce}^R: o-HO \cdot C_6H_4COO^- > C_6H_5COO^- > p-HO \cdot C_6H_4COO^-$ ,  $S_{ce}^R: o-HO \cdot C_6H_4COO^- > p-HO \cdot C_6H_4COO^- > C_6H_5COO^-$ ,  $U_{ce}^R: C_6H_5COO^- > o-HO \cdot C_6H_4COO^- \approx p-HO \cdot C_6H_4COO^-$ 。とにかく、これらの濃縮におけるナトリウムイオンの電流効率は非常に低く、このことは膜のイオン選択性が消失していることを示唆している。この原因を明らかにするために、陰イオン交換膜とカルボン酸ナトリウムの単独溶液(1N)に浸漬して、目的とするカルボン酸イオン型膜としたのち、この膜と種々の濃度の塩化ナトリウム溶液と平衡にしたときの Donnan 吸着量を測定した結果、 $C_6H_5COO^- < p-HO \cdot C_6H_4COO^- < o-HO \cdot C_6H_4COO^-$  の順に塩化ナトリウムの Donnan 吸着量は増大し、濃縮の際にナトリウムイオンの電流効率が低いカルボン酸イオンほど Donnan 吸着量の増大することが認められた。このような結果から、陰イオン交換膜中での移動度が小さいイオンほど、交換吸着されると見かけ上膜の固定電荷が減少し、その結果として、Donnan 吸着量が増大するために、陽イオン交換膜と透過したナトリウムイオンが陰イオン交換膜から漏洩して電流効率が低下したものと推定される。一方、これらのカルボン酸ナトリウム溶液中での膜電導度および含水率が塩化ナトリウムや低級脂肪酸ナトリウム溶液中でのそれにくらべて著るしく小さいことから芳香族カルボン酸イオンが陰イオン交換膜中で移動しにくいことを示しており、このようなカルボン酸イオンの電気透析では膜抵抗の増大のけならず電流効率も低下することが認められた。

どうのいざり・はくしたお・たかしましろう

(東工大) ○宇田川秋夫・野中 勉・大戸敬二郎

**目的** 一般に芳香族モノケトンを経電解還元すると、酸性中ではピナコールが、アルカリ性中ではヒドロールが主生成物となることが良く知られており、電極反応機構についてもポーラログラフィーによる検討例が多数ある。これに対して $\alpha$ 、 $\beta$ -ジケトン以外の芳香族ジケトンの電解還元については、マクロ電解・ポーラログラフィーのいずれにおいてもほとんど検討されていない。本研究では数種の芳香族ジケトンを対象にその電解還元挙動に検討を加え、モノケトンとの差異を明らかにしようとした。

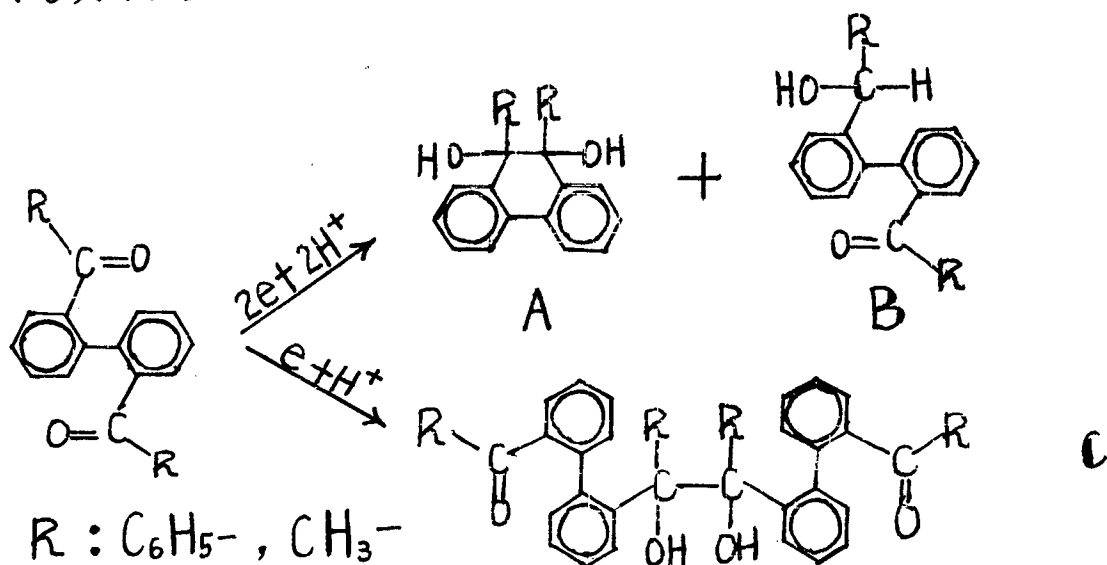
**方法** 水銀陰極を用いて種々のPHでジケトンを定電位電解し生成物を精査した。なお、電解液はジケトンの溶解度の関係で、種々の有機溶媒と水との混合物を用いた。

**結果** 以下に電解結果の一部を示す。

0, 0'-ジアセチルビフェニル：強酸性中では分子内ピナコール (A) が主生成物であり、少量のヒドロール (B) が副生し、弱酸性中では (B) が増加し、(A) が減少した。しかし弱アルカリ性中では (B) の生成はほとんどなく、(A) と分子間ピナコール (C) の混合物が得られ、強アルカリ性中では (C) のみが生成した。

0, 0'-ジベンゾイルビフェニル：酸性中では (A) が主生成物であったが、アルカリ性中では (B) が主生成物であって、(C) の生成はわずかであった。

以上の定電位マクロ電解の結果は理解しにくい部分も若干あるが、ジケトンの立体構造・置換基の電子効果などの面から電極反応機構に検討を加えるとともに、本研究で用いたジケトンはポーラログラフ液を与えるので、ポーラログラフィーによる予備的な検討もあわせて行った。また、これらの反応は環状化合物の合成反応としても興味があるので、この面からも検討を加えた。



うだがわあきお・のなかつとむ・おおどけいじろう

(早大理工応化) 逢坂哲弥・○飯田康夫・吉田忠

1. 水溶性高分子化合物の電流抑制作用を考察する一例として復極剤に臭素酸カリウム、吸着物としてポリビニルピロリドン(PVP) ポリエチレングリコール(PEG) トリトンXについて平均分子量の異なるものそれぞれ二種類、合計六種類を用いた  
 2. 滴下水銀電極を用い直流ポーラログラフ、瞬時電流測定により検討した。

3. 0.1M硫酸中における  $\text{BrO}_3^-$  イオン還元の半波電位は  $-400\text{mV(S.C.E.)}$  であった。吸着物を添加すると還元液は専ら方向へ移行した。吸着物が拡散律速で吸着するような濃度範囲では濃度が高くなるに従って順次還元液は専ら方向へ移行した。吸着物濃度が高く水銀滴生長開始後、直ちに吸着飽和になるような濃度に達するとそれ以上吸着物を添加しても還元液の移行はほとんど認められなくなった。この移行現象を考察するためポーラログラムの立ち上がり部分の電位で瞬時電流を測定し電流密度と時間の  $1/2$  乗の関係に直したところ吸着物を含まない場合及び高濃度に含まれている場合は時間に依存しない一定値  $i_0$  及び  $i_1$  となった。(  $i_0 > i_1$  ) 吸着物濃度が比較的薄い場合には始めて  $t_m$  から時間の  $1/2$  乗に対して直線的に低下  $i_1$  に達すると時間に依存しなくなった。二直線部の交点は界面微分容量測定により得られた吸着飽和達成時間  $t_m$  にほぼ一致した。従って電極面積を  $A$  とすると瞬時電流  $I$  は次式で表わされる。

$$i) t \leq t_m \quad I = A \{ i_0(1-\theta) + i_1\theta \} = \{ i_0 - (i_0 - i_1)(t/t_m)^{1/2} \} A \quad (1)$$

$$ii) t \geq t_m \quad I = A i_1 \quad (2)$$

$\theta$  は吸着物による電極の被覆率である。ここで  $i_0$  及び  $i_1$  が次式で表わされると仮定する。

$$i_0 = nFA\alpha(e)k_0(E_0) \exp\left\{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E_0)\right\} \quad (3)$$

$$i_1 = nFA\alpha(e)k_1(E_0) \exp\left\{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E_0)\right\} \quad (4)$$

(3)及び(4)式の  $\alpha(e)$  が等しいと仮定して(1)(2)(3)(4)式を速度定数

組合わせ水銀滴下時間  $t_d$  について時間平均をとると吸着物添加による半波電位の移行  $\Delta E_{1/2}$  を求めることができる。

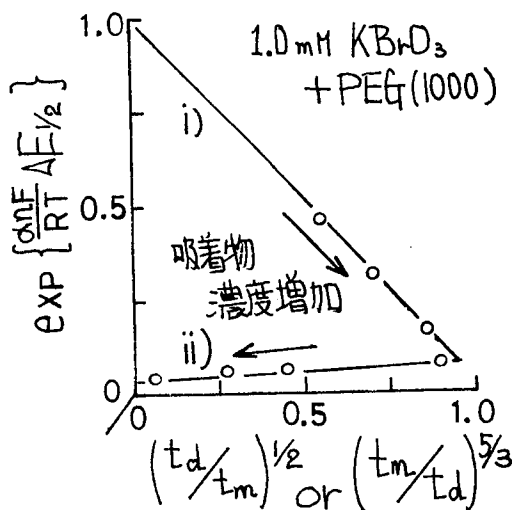
$$i) t_d \leq t_m$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left\{ 1 - \frac{10}{13} \left( 1 - \frac{k_1(E_0)}{k_0(E_0)} \right) \left( \frac{t_d}{t_m} \right)^{1/2} \right\}$$

$$ii) t_d \geq t_m$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left\{ \frac{k_1(E_0)}{k_0(E_0)} + \frac{3}{13} \left( 1 - \frac{k_1(E_0)}{k_0(E_0)} \right) \left( \frac{t_m}{t_d} \right)^{5/3} \right\}$$

図はPEG(1000)  $\bar{M} = 1,000$  を添加した場合の実験結果を(5)及び(6)式の関係に書変えたものである。他の吸着物についても、同様の結果が得られた。おおさかてつや・(1)いだよすお・よしただし



(芝浦工大工) ○平野克比古, 富松準一, 萩原梅司, 松村正等  
浅見雄作, 高木亮一郎

電解により高分子重合物を得る電解重合の研究はすでに多くの報告があり、定電流電解によって分子量  $10^5$  以上の重合物が得られている。本研究では非プロトン性の溶媒を用い、MMA を浴電圧一定の条件で電解を行った結果、分子量  $10^4$  以下のオリゴマーが得られた。

実験は、H型の電解槽(全容約100 ml)を使用し、陰極室と陽極室をガラスフィルターで隔離し、各室に試料溶液を30 ml づつ入れて、窒素気流中で電解した。溶媒はDMSO, DMF, HMPA, アセトンを各々乾燥後蒸溜したものをを用いた。支持電解質は、テトラニルマルグナルアンモニウムブロマイド( $\text{NR}_4\text{Br}$ )の市販特級品をそのまま用いた。アルカリ金属塩も使用したが、電気化学収率は低かった。電極は両極とも  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  の平滑白金板を用いた。電解はすべて室温で行った。電解後試料溶液をメタノール中に注ぎ、生じた沈澱を分離し、さらに水を加えて沈澱を得た。得られた沈澱はアセトンで精製後、乾燥して秤量した。陽極液からは、重合物の沈澱は得られなかった。電解により得た重合物の赤外線吸収スペクトルは、熱重合によるものと同じであった。電解中における電流密度は、図-1のように変化する。しかし、重合物の収量は電気量に比例し、その直線の勾配から電気化学収率が求められた。DMSO, DMF, HMPA の各溶媒につき、浴電圧を変えた場合の電気化学収率と分子量を求めた。分子量は2000~5000 で電流密度による影響はほとんど認められない。(分子量はVP法により測定した。) 浴電圧50Vにおける各溶媒中での電解結果を表-1に示す。溶媒が異なっても分子量はほとんど同じであることが認められる。アセトン中では重合物は得られなかった。以上の結果にもとづいて電極反応機構につき考察する。

表-1.

溶媒	初期電流密度	収率	分子量
DMSO	15.3 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	0.0098 %	3600
DMF	17.5	0.0107	4900
HMPA	4.8	0.013	5100
アセトン	8.6	0	—

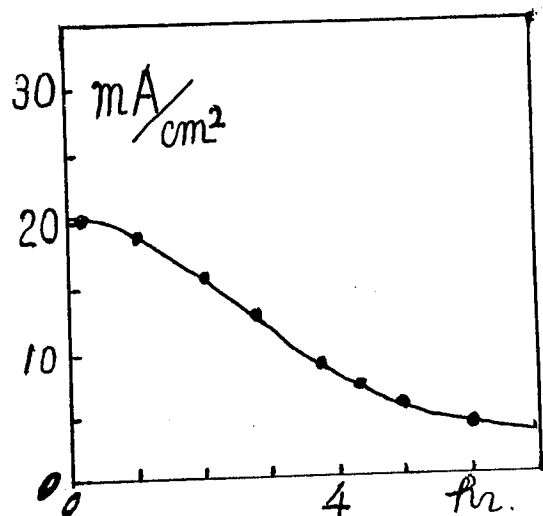


図-1. 電流密度～電解時間

ひらのかつひこ、とみまつじゆんいち、はぎわらうめじ、まつむらまさと  
あさみゆうさく、たかざりゆういちろう。

(東工大資源研)の相沢益男・軽部征夫・鈴木周一

1. 電気化学センサーは直接電気信号を与えるので、簡便性、汎用性あるいは自動制御などの点において優れているが、従来の電気化学センサーは主として水素イオン、各種金属イオンあるいは酸素などの電極活性物質のセンサーに限定されていた。一方医療計測あるいは食品の品質管理などにおいてはブドウ糖、アミノ酸、タンパク質など電極反応し難い物質や、過酸化水素などの電気化学的に定量し難い物質のセンサーの開発が要望されている。従って以上のような物質をも電気化学的に定量出来るセンサーとして、生物化学反応と電気化学反応を組合わせた“生物電気化学センサー”の開発を試みている。本報ではその一例として、最近食品衛生法で規制されているが未だ簡便な定量法がない過酸化水素の生物電気化学センサーについて報告する。

過酸化水素は酵素カタラーゼによって分解し酸素を発生するので、カタラーゼを用いれば酸素発生量から過酸化水素を定量出来る。既に従ってらは酵素活性を有する蛋白質膜の電気化学的成形に成功しているので、カタラーゼ活性を有する膜を電気化学的成形法によって調製し、この膜を隔膜酸素電極表面に装着させて過酸化水素センサーを作製した。

2. カタラーゼ活性膜の調製法を図1に示す。カタラーゼ活性膜をテフロン隔膜酸素電極に装着し過酸化水素センサーとし、EPR-2T記録計に接続して出力を記録した。

3. 過酸化水素濃度 0 ~ 100 ppm の試料液における過酸化水素センサーの出力を図2に示す。センサー出力も過酸化水素濃度とはきわめて良い直線関係が成り立つ。センサーの応答特性として、応答時間、pH 依存性についても満足すべき結果を得ることができた。

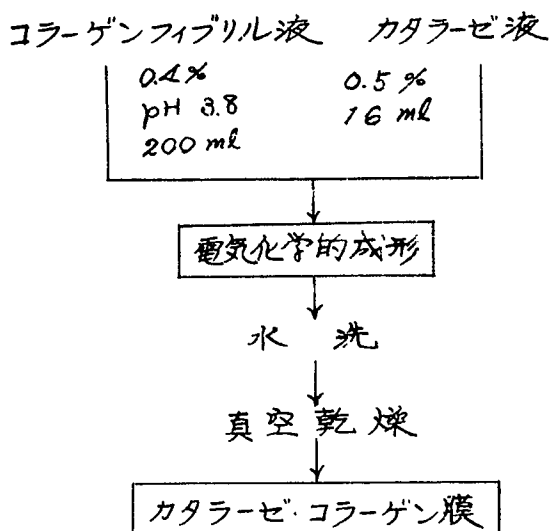


図1.

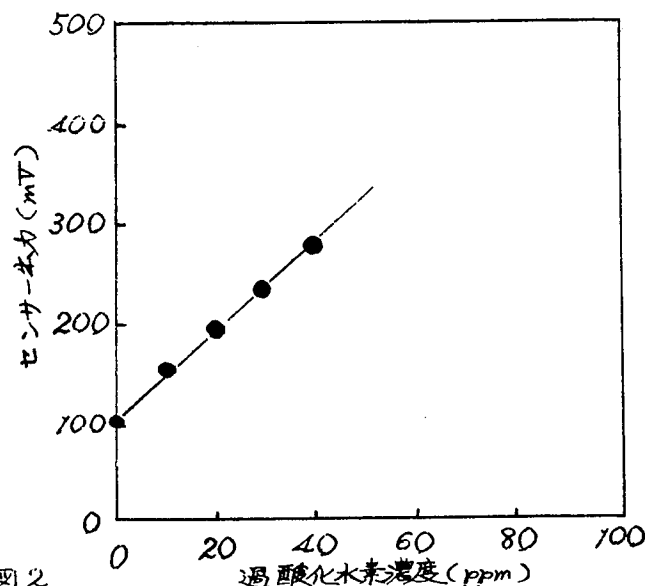


図2

あいざめますら・かるべいさお・すずきしやういち

(岐阜大学工学部) 上野康定・〇城所宣幸・立木正泰

1 銅の結晶電析の研究に際して、蒸着銅の単結晶薄膜を陰極素地に用い、電析核と膜面上の構造欠陥とを電子顕微鏡により透過観察することはある程度試みられているが、このような薄膜上における電析核の形成過程については調べられていない。本研究では、まず蒸着銅(111)薄膜上における構造的欠陥に依存する優先的核形成について調べ、ついで電析初期からの光学顕微鏡による連続観察によって核形成過程を追跡し、さらに成長核の配向構造について検討した。

2 蒸着膜面上の電析核と双晶欠陥は、透過電子顕微鏡像および制限視野回折像によって調べ、またマクロステップや機械的な傷を含む領域に電析した核は光学顕微鏡により観察した。電析中の核形成過程を観測するため、中性硫酸銅溶液をみたした電解ソウの底面に平行に陰極膜面を配置し、定電位法で通電し、底面に取り付けたカバーガラスおよび電解液をとおして核の増殖と成長過程を撮写装置により撮影した。

3 蒸着銅(111)膜と(100)膜面上における電析核の析出状態を同じ過電圧で比較した結果、(111)面上においては非整合双晶境界に沿って電析核の優先的析出は起こらないが、(100)面上では整合双晶境界に沿った電析核が多数認められ、下地結晶の原子配列によって核形成に対する双晶欠陥の寄与が異なることが明らかとなった。なお、銅(111)面上においては、マクロステップや機械的な傷に沿って選択的な核形成が起こることも認められた。

マクロステップおよび機械的な傷を含まない鏡面光沢の銅(111)面上において求めた核発生数 $N$ と通電時間 $t$ との関係を図1に示す。図1より、核発生密度は過電圧の変化に明瞭に対応すること、および核発生数は飽和値に達するまで指数関数的に増加することがわかった。この場合の核生成速度 $A$ は一次反応式 $N = N_0 \{1 - \exp(-At)\}$ を満足した。また、核発生数は電解中の銅濃度にも強く依存し、銅濃度の低下にしたがって核発生数が増大した。

一方、(111)面上での成長核の形態は三角形あるいは六角形台状に近い形をとり、その周辺は $\langle 110 \rangle$ 方向に平行であるが、ときには $\langle 110 \rangle$ および $\langle 211 \rangle$ 方向の周辺をもつ正方形に近い核の発生も認められた。

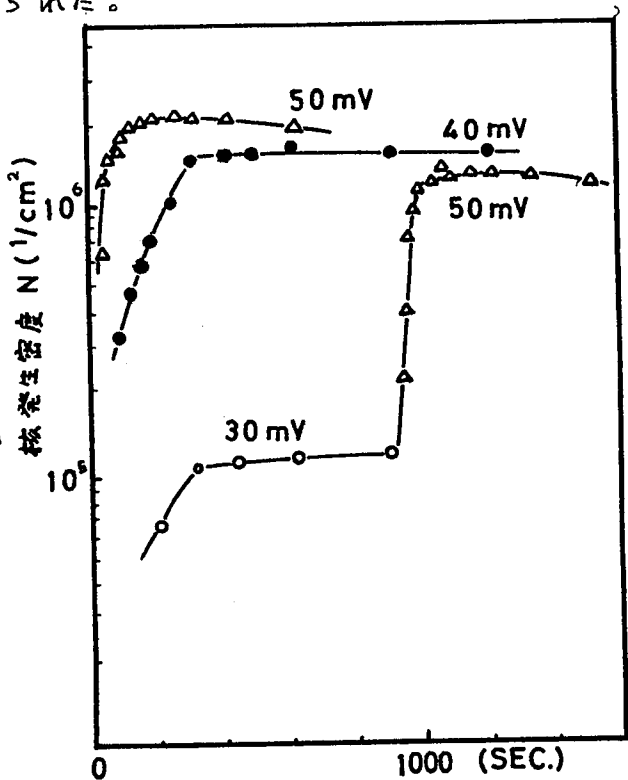


図 1

うえのやすさだ 〇きどころのぶゆき ついきまさやす

(横浜国大工)山下嗣人・鶴岡 武

1 亜鉛酸アルカリ溶液からの亜鉛共析はコケ状および樹枝状化の傾向が著しい。これらが近年注目されているアルカリ蓄電池の負極活物質や電気メッキなどへの利用に際して問題となる。演者らはコケ状および樹枝状共析の防止には液中微量TeおよびPbイオンが有効であり、またこれらは亜鉛の腐食抑制に効果的であることを認め、先に報告した。<sup>1)2)</sup>

今回はTeの亜鉛共析中への共析について、種々なる条件下で調べたので、これらの結果を報告する。

2 電解液はTe 25~250 mg/l 含む 8M KOH + 0.67 mol/l ZnO 溶液 500 ml を 25°C に保持して用いた。まず陰分極におよぼすTeの影響をポテンシオスタットによる電位規制法にて検討した。Teの共析量は上記電解液中 1~10 A/dm<sup>2</sup> の電流密度でカクハンの下に 10~90 min 白金板に電析させたのを硫酸に溶解し、光電比濁法により求め、添加量、電流密度、電解時間および陰極電位との関係を明らかにした。

3 まず陰分極挙動におよぼすTeの影響を調べた。カソード分極はTeの添加により増加する。共析反応の過電圧はTe 0~50 mg/l の範囲では急激に増加し、これ以上の濃度ではほぼ一定となる。これらの結果から、Teは亜鉛の共析表面を平滑化するものと考えられる。次にTe 25~250 mg/l 含む液中 3 A/dm<sup>2</sup> の最適電流密度で 60 min 電析した場合の共析量は添加量に支配されず、いずれも 1 μg/cm<sup>2</sup> 程度であった。Fig.1に見

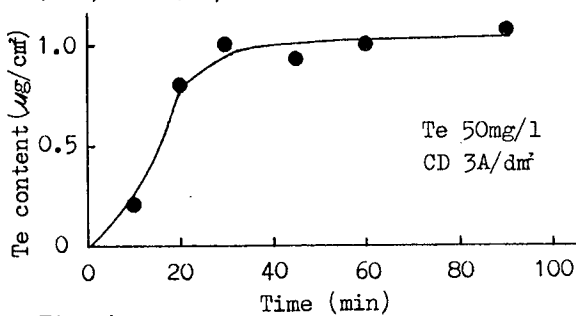


Fig. 1

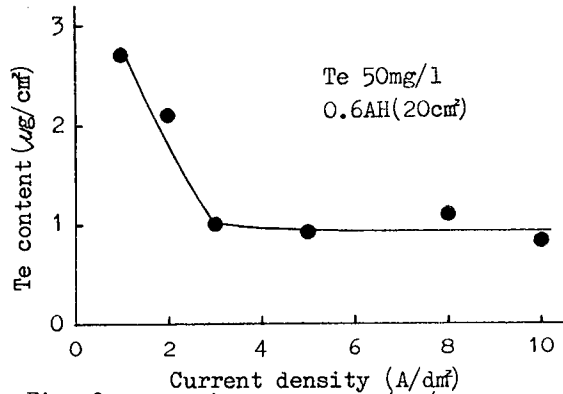


Fig. 2

られるごとく、Teの共析は電解初期に多く、30 min 以後は一定となる。TeのZn析出量に対する割合は電解時間の経過とともに減少する。したがって時間とともに共析し難くなると言える。Fig.2は共析量におよぼす電流密度の影響を示した。Teの共析は1~2 A/dm<sup>2</sup> の低電流密度で多いが、電流密度の増加とともに減少し、一定となる。陰極電位について検討してみると、共析は貴な電位で多く、過電圧が30 mV以上の卑な電位では少ない。すなわち、Teは低電流密度、貴な電位および電解初期に多く共析することが判った。Teの共析量は微量で、Zn1に対して10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>程度である。

これらの結果をKOH+ZnO および KOH+TeO<sub>2</sub> それぞれの溶液中における電位-電流曲線を含めてTe共析の考察を試みる。

文献 1) 山下, 安田, 鶴岡, "電気化学協会第36回大会講演要旨集", A214 (1969)

2) 山下, 鶴岡, 品川, "電気化学協会第38回大会講演要旨集", p.102 (1971)

(信大工) ○武井たつ子・小島林平

1 カルボン酸を電解質としたジメチルスルホキシド(DMSO)浴中でチタンがアノード酸化されることをさきにみいだした<sup>1)</sup>。

本実験では、水溶液からのアルミニウムのアノード酸化に用いられている電解質のスルファミン酸をDMSOに溶解した浴中で、チタンがアノード酸化されて、電気的特性のよい、しかも安定な皮膜を生成することが可能かどうかを調べることを目的とした。

2 DMSO 1ℓにスルファミン酸 20g~160gの割合で溶解した溶液の50mlを電解浴とし、定電流および定電圧法で、チタンをアノード酸化した。定電流法では電流密度  $1.25 \text{ mA/cm}^2 \sim 10.0 \text{ mA/cm}^2$  の範囲内で、また、定電圧法では印加電圧 50V, 100Vあるいは200Vで、それぞれ浴温を  $25^\circ\text{C}$  と  $40^\circ\text{C}$  に変化して行った。

酸化皮膜の等価並列抵抗および静電容量は、定電圧法でアノード酸化して得られたものを試料として、浴温  $25^\circ\text{C}$  の硝酸アンモニウム溶液(60g/DMSO 1ℓ)中で周波数を  $1000 \text{ Hz}$  あるいは  $100 \sim 10000 \text{ Hz}$  に変化して、インピーダンス法で測定した。

また、チタン—酸化皮膜—銀の接合試料を作成して酸化皮膜の電気的性質を調べた。

3 定電流および定電圧法によるチタンのアノード酸化の結果、電解浴中のスルファミン酸の濃度は60gが適当であった。

この浴中で定電流法によるアノード酸化の結果を図1に示した。

定電流法でアノード酸化すると、化成電圧は化成時間に対して直線的に増加した。

また、定電圧法でアノード酸化すると化成電流は短い化成時間内で急激に減少し、一定値に近づいた。

そして、スルファミン酸—DMSO浴から得られたチタンの酸化皮膜の等価並列抵抗は、カルボン酸—DMSO浴から得られたチタンの酸化皮膜のそれよりも絶縁性が向上していた。

なお、スルファミン酸—DMSO浴から得られたチタンの酸化皮膜は、くりかえし行われたアノード酸化に対して安定であり、また、わずかに整流作用もあった。そして、この酸化皮膜の等価並列抵抗は周波数変化で大きく変化したか、その静電容量は周波数変化に対してあまり変化しなかった。

1) 西山東洋雄, 丹羽孝史, 宮川文雄, 小島林平, 電気化学協会第37回大会 学術講演要旨集 B302 たいけいたつ子・こじまりんぺい

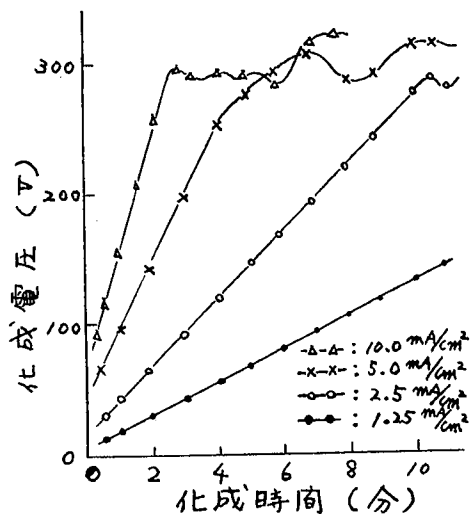


図1 化成時間と化成電圧との関係 (浴温:  $25^\circ\text{C}$ )

1. パーマロイ(鉄-ニッケル合金)メッキ膜の磁気特性は組成や金相学的組織あるいは不純物,歪,形状等種々の因子に影響される。なかでも組成は決定的な因子である。従って組成について再現性の良いメッキ膜を得るにはメッキ膜組成に影響を及ぼす因子とその程度を明らかにする必要がある。そこでまず定電位分極特性を調べ,予想される因子について検討した。

2および3. スルホン酸ニッケルと硫酸オ1鉄を基本とするメッキ液を取上げて検討した。メッキ液中での白金試料の自然電位は+0.3V(vs. S.C.E.)であった。分極後約1minではほぼ定常電流となり,30min電解しても2~3%しか減少しなかった。調べた電位領域(-0.5~-1.0V)では,生起する反応は(1)  $Fe^{2+} \rightarrow Fe$ , (2)  $Ni^{2+} \rightarrow Ni$ および(3)  $H^+ \rightarrow H_2$ の3種類のみであることを通過電気量と反応生成物の分析から確かめた。メッキ液攪拌下で分極15min後の電流と電位との関係を示したものが図1である。分極曲線は電位に対して可逆的であり,このことは電着機構が中間皮膜を介せず,電極界面で金属イオンが直接放電する機構であることを示唆している。分極する電位によってメッキ膜の組成が変わった。液を攪拌すると電流値は増大するが,静止すると元の電流値となった。従って液中の金属イオンやpHによって組成が変わると予想される。メッキ液中のオ1鉄イオン濃度およびpHを変えた時の電流密度と組成との関係を示したのが図2および3であり,これは定電流法によって測定したものである。同一の電流密度でもオ1鉄イオン濃度およびpHによってメッキ膜組成が変わり,またメッキ膜中のニッケル量がオ1鉄イオン濃度に対してほぼ直線的に減少していることがわかる。pHの影響は単純ではなすが,(3)の水素発生が同時に生起していることと考え合えると,電極界面で鉄あるいはニッケルイオンの次級反応と電着反応との競争という形でメッキ液のpHが電着機構に関与しているものと考えられる。なお電解は全て60℃で行なった。

図1 定電位分極曲線 図2 オ1鉄イオン濃度とメッキ膜組成

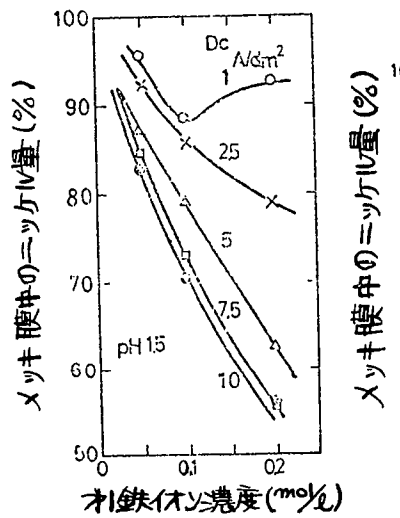
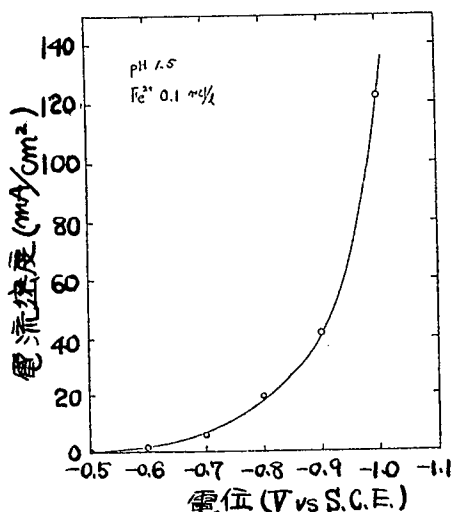
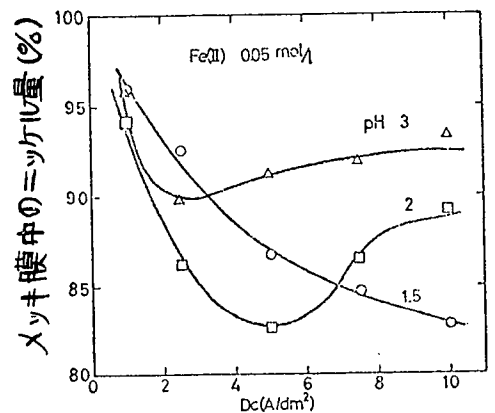


図3 電流密度とメッキ膜組成



いずみや まさきよ・あさい あさむ・たんの がずあ

(阪市工研) 奥田秀雄

1 金属表面処理業その他から排出される廃液について、シアン化ナトリウムや銅または亜鉛のシアン鉄錯体を含む排液の電解処理は既に発表したが、排液の中には鉄のシアン鉄錯体を100 ppm以上含むものもあり、これは一般的な電解処理によって鉄の錯体まで処理することは困難であり、アルカリ性塩素処理でも鉄錯体は残留する。そこでこの排液は鉄のシアン鉄錯体を含む排液の電解処理について、シアンの処理効率を良くするような方法を検討した。

2 ヘキサシアン鉄酸カリウムのJIS法による全シアン濃度が200 ppmの溶液を基礎液とし、それにシアン化ナトリウムや塩化ナトリウムなどを加えた液を陽極液とし、電解酸化されたものが陰極で還元されるのを防止するため隔膜に素焼円筒を用いた。陽極液の初期pHは9.0に調整し、黒鉛または鉄を陽極とし、陽極電流密度2-5 A/dm<sup>2</sup>で電解を行ない、10 Ah通電後溶液中から除去されたシアン量から鉄錯体の1 Ahあたりのシアン処理率を求めた。シアンの分析はJISの方法により、シアン化ナトリウム添加液は遊離シアンと全シアンから鉄錯体の残分を計算した。

3 液抵抗を減少させるため塩化ナトリウムのみ5 g/l 添加した液は、黒鉛陽極を使用した場合約30 mg CN<sup>-</sup>/Ah、鉄陽極の場合60-70 mg CN<sup>-</sup>/Ahの処理率が得られた。20 g/l以上のヘキサシアン鉄(II)酸カリウムを含む液はヘキサシアン鉄(III)酸カリウムまで酸化されるだけでシアンの含有量にはほとんど変化なく、2 g/l以下でシアン含有量が減少がみられた。基礎液にシアン化ナトリウムを添加した液は、遊離シアン濃度が500 ppmまではシアン化ナトリウムのみが処理され、鉄錯体の量はほとんど変化がなかった。したがってシアン鉄錯体の処理は経済面で不利な条件下で行なわねばならなかったが、60 mg CN<sup>-</sup>/Ah以上ならば最良のシアン処理率500 mg CN<sup>-</sup>/Ahとは比較にならぬというものの一応処理法として考える価値はある。黒鉛陽極にくらべて鉄陽極は2倍以上の処理効率を得られたが、陽極液の青変および沈殿生成より陽極での酸化だけでなく陽極より析出する鉄とヘキサシアン鉄酸カリウムが液中で反応したためと考えられる。鉄の析出はシアンの濃厚溶液の場合遊離シアンと鉄の反応による錯体形成でシアンの処理効率が低下するが、遊離シアンの少ない溶液ではかえって有利にはたらくものと考えられる。隔膜を用いなければシアンの処理効率は極度に低下し10 mg CN<sup>-</sup>/Ah以下となるため隔膜を用いる必要があり、また過度の影響はあまりなかったので加熱する必要はなかった。

電解酸化を含む処理のため可溶性のベルリン酸塩が生成して液に着色がおこるが、生成する沈殿を除去するのにろ過を行えば液の色度は大幅に小さくなるので、他の重金属除去処理工程の実施を考へればこの点はある程度解決できるので、一般的なシアンの電解処理に続いてシアン鉄錯体の処理も電解で行なうことができる。

おくだ ひでお