講演要旨集

電気化学協会

第39回大会

と き：3 月 29 日（水）～ 31日（金）

	A 会 場	B 会 場
第 1 日 29 日・（水） 9.30～16.45	電極反応 A105～A126	電子材料 B103～B126
第 2 日 30 日・（木） 9.00～14.15	溶液，電極界面 A201～A217	電 析 B201～B217
第 3 日 31 日・（金） 9.00～14.15	電池 A302～A316	電 析 B304～B312

A 会 場

第 1 日

［電 極 反 応］

（10.00～11.00）

A105 HMPA 中の溶媒和電子の拡散について
東工大工 °神崎 愷，溝田春夫，青柳 茂

A106 溶媒和電子の電極反応（II）電位走査法による測定
東工大工 神崎 愷

A107 溶媒和電子の電極反応（III）定電流パルス法による測定
東工大工 °神崎 愷，青柳 茂

A108 液安中でのカソード電極反応の速度論的研究
東北大工 外島 忍，佐々木英夫，°仲 清明

（11.00～12.00）

A109 水素脆性と水素電極反応機構との関係
北大触媒研 延与三知夫

A110 白金電極の前処理および溶液組成による抵抗変化
室蘭工大 °中村正志，加納久雄
北大触媒研 喜多英明

A111 水酸化バリウム水溶液中のニッケル水素電極反応の放電段階の動力学
北大触媒研 °大森唯義，松田秋八

A112 水素電極反応機構（電気化学機構）の非定常的取扱い
北大触媒研 片山明子

……

（13.00～14.00）

A113 白金水素電極に対するメタノールの吸着の影響
北大触媒研 °能登谷玲子
モスクワ大 O.A. Petry

A114 金電極による過酸化水素電極反応
北海道教育大 °本多正孝
北大触媒研 喜多英明，小寺琢朗

A115 Hg 電極によるアセトンの電解還元
北大触媒研 喜多英明，°石倉精三

A116 金属電極上のエチレン電解還元—Pt（開回路状態）上の反応中における水素およびエチレンの吸着—
北大触媒研 富士川計吉，片山明子，°喜多英明

（14.00～15.15）

A117 $HClO_4$ における Pd の電極挙動と鏡面反射率

B 会 場

［電 子 材 料］

（9.30～10.45）

B103 Ga-I_2 系気相反応の分光学的研究
山梨大工 国谷保雄，°谷沢善明，保坂正博

B104 In-I_2 系気相反応の分光学的研究
山梨大工 °国谷保雄，蒲谷正道，保坂正博

B105 In-Cl_2 系気相反応の分光学的研究
山梨大工 国谷保雄，°保坂正博

B106 InAs の流通法気相化学輸送反応における二塩化インジウムのふるまいについて
山梨大工 国谷保雄，°百瀬孝昭

B107 Ga-Cl_2 系気相反応の分光学的研究
山梨大工 国谷保雄，°保坂正博，湯泉正喜

（10.45～12.00）

B108 厚い Al 膜のエッチング
日立中研 °楢岡清威，堂田喜久雄，西村孟郎

B109 Au 膜のホトエッチング
日立中研 °堂田喜久雄，笹野 晃，西村孟郎

B110 天然鉱石の初透磁率
日大工 °杉浦義人，菊池秀之

B111 高圧示差熱分析装置の試作
東工大工 °並河 建，南波幸雄，佐藤 実

B112 無水クロム酸の熱分解による強磁性二酸化クロムの合成
東工大工 南波幸雄，°並河 建，佐藤 実

……

（13.00～14.15）

B113 フェライトの高周波導電率の測定
東工大工 °山崎陽太郎，佐藤 実

B114 高周波導電率によるコバルトフェライトの導電機構の解析
東工大工 °山崎陽太郎，佐藤 実

B115 パーマロイ蒸着膜における磁気異方性の回転
東工大工 °岡田誠二，並河 建，佐藤 実

B116 ニッケル電着膜のひずみ磁気特性
東工大工 °白木 真，直江義雄，佐藤 実

B117 熱磁気転写用 Co 置換マグネタイトの保磁力

★第 39 回大会学術講演会★

講 演 要 旨 集

と き：昭和 47 年 3 月 29～31 日

ところ：東京工業大学第 4 新館

☆ ☆ ☆

⊠ A 会 場 ⊠

電 極 反 応

溶液，電極界面

電 池

⊠ B 会 場 ⊠

電 子 材 料

電 析

⊠ C 会 場 ⊠

無機工業化学，高温化学

工 業 電 解

有機電気化学

固体電気化学

⊠ D 会 場 ⊠

腐食と不働態

酸化物，半導体電極

溶 融 塩

☆ ☆ ☆

社団法人 電気化学協会

講　演　プ　ロ　グ　ラ　ム

ところ：東京工業大学第4新館（東京都目黒区大岡山 2-12-1）

C　会　場	D　会　場	談話会場
無機工業化学，高温化学　C103～C112 工業電解　C113～C124	腐食と不働態　D104～D127	9.00～16.45
有機電気化学　C201～C211	酸化物，半導体電極　D201～D217	9.00～14.30
固体電気化学　C301～C312	酸化物，半導体電極　D301～D307 溶融塩　D308～D317	9.00～14.30

C　会　場	D　会　場

3 月 29 日（水）

［無機工業化学，高温化学］

（9.30～10.45）

C103 イルメナイトより濃縮ルチルの製造，および四塩化チタンの製造　神奈川商工高校　藤川光男

C104 ガス状リンによる銅のリン化反応の律速過程　千葉大工 °佐々木義典，植田四郎

C105 Fe-Si 合金の窒化　慶大工 °小野雅之，平島　碩，吉田哲郎

C106 金属酸化物による二炭化ウランの部分脱炭化反応　原研東海研　田川博章

C107 酸化ビスマスの製造履歴と相転移　東工大資源研　佐伯雄造，°松崎綱子，祖父江温子

（10.45～12.00）

C108 気相反応による窒化チタン析出　名大工　高橋武彦，°鈴木喜博

C109 高周波プラズマジェットを利用する反応について—酸化物の熱分解に関する予備的実験—　東大生研　明石和夫，°石塚隆一

C110 プラズマジェットを高温源とする二酸化チタンの炭化　青山学院大理工　松本　修，°斎藤道夫

C111 プラズマジェット加熱による炭化ジルコニウムの生成と性質　青山学院大理工 °宮崎隆司，松本　修

C112 窒素プラズマジェットによるチタンの窒化反応　青山学院大理工 °松本　修，太田尾憲治

……

［工　業　電　解］

（13.00～14.00）

C113 電解法による希薄ガスより濃厚塩素の回収（基礎研究）　名工大 °日根文男，保田昌樹，樋口正敏

C114 塩水濾過助剤から混入する不純物の水銀陰極に及ぼす影響　名工大 °日根文男　三進製作所　能津十三郎

C115 KCl 水溶液中における水銀陰極の分極について　名工大　日根文男，藤井寺高校 °平田　允

C116 反応塔式間接電解ソウの基礎研究

［腐食と不働態］

（9.45～10.45）

D104 対数変換器を用いた鉄の非定常的陽分極曲線に関する研究　北斗電工　呂秋成

D105 廻転円板電極を用いた酸性水溶液中の銅の陽極反応の解析　東工大工　秋山明胤　佐野　茂，°佐治　孝

D106 銅メッキのアノード分極挙動　阪府大工 °古川直治，広瀬和雄，林　忠夫

D107 アルミ-銅合金の定電流酸化　日本軽金属総研 °宮下輝雄，佐藤　健，池田謙吾

（10.45～12.00）

D108 アルミニウムの孔食における溶存酸素の還元挙動　東理大工 °鈴木和久，加藤正義，神原康雄

D109 アルカリ塩化物溶液中の鉄電極の陽極挙動　東大工　朝倉祝治

D110 錯化剤の存在下における交流腐食　味の素・東京高専　田中寿作，阿久沢昇　長田孝治，°雨宮武男

D111 流動食塩水中における低炭素鋼（S 35 C）の伝熱面腐食　九州産業大 °中山昭男，鹿野松太郎

D112 高純度水における銅の溶出におよぼす溶存酸素，pH の影響　電力中研　富沢　利

……

（13.00～14.15）

D113 蒸着膜抵抗変化による鉄不働態の検討　東工大工 °水流　徹，春山志郎，長崎久弥

D114 陽極酸化皮膜の電気化学的研究　北大工 °河合重征，前田正雄

D115 不働態領域における Ni の溶解　東工大工 °奥山　優，春山志郎，長崎久弥

D116 純クロムの不働態保持電流の温度依存性に対する不働態化条件の効果　北大工 °石川達雄，緑川林造

D117 エリプソメトリーによる金属表面膜厚の測定と分極特性　同志社大工 °星加　章

A　会　場

東芝総研 °北野愛子，高村　勉

A118 Au 電極における鏡面反射率の数値解析

東芝総研 °森山丑松，高村　勉

A119 アルカリ溶液における Pd-Ni 合金の電極挙動

東芝総研 °佐藤祐一，三国房子，熊谷明敏

A120 矩形波重畳法による電極反応の解析

東大工　朝倉祝治

A121 ソリオンダイオードに関する研究．微小電極の大きさと応答性　東大工 °朝倉祝治，向坊　隆

(15.15～16.30)

A122 有限要素法によるイオン拡散問題の解析

東大生研 °木原哲昭，渡辺　正，本多健一
藤谷義信，川井忠彦

A123 白金-金合金への有機化合物の吸着

山梨大工 °高橋茂樹，渡辺政広
鈴木　喬，本尾　哲

A124 白金電極の酸素発生に対する活性と酸素の吸着形態　山梨大工 °荻原正宏，渡辺政広
鈴木　喬，本尾　哲

A125 酸性溶液中の白金-タングステン合金の分極挙動

阪府大工 °福本幸男，藤田常雄，林　忠夫

A126 パラジウム水素透過膜電極-陰分極挙動

東芝総研　城上　保

B　会　場

東京電気化学 °伊藤福蔵
東工大　呉　在熙，佐藤　実

(14.15～15.15)

B118 硫化亜鉛蛍光体における付活剤の拡散

静岡大電子研　高木克己，°栗田義男

B119 硫化亜鉛-希土類系スパッタ薄膜 EL 素子

岐阜大工　立木正泰．°浅野千尋，園部俊夫

B120 中　止

B121 フッ化リチウムの熱発光強度と格子不整

東工試 °関根忠雄，小寺嘉秀

B122 アルミニウム・アノード酸化皮膜のフォトルミネッセンスについて　都立大工　田島　栄
馬場宣良，°清水健一，水木一成

(15.15～16.15)

B123 ネマティック液晶の電導性

阪市大工 °戸田　清，長浦茂男

B124 非イオン性界面活性剤-水系リオトロピック液晶の電気化学的性質

東工大資源研 °相沢益男，鈴木周一

B125 液晶の電気化学的性質（第1報）種々のネマチック液晶のポーラログラフィ

神奈川大工 °藤嶋　昭，金子竹男
東大生研　長崎　修，鋤柄光則，本多健一

B126 プラズマジェットによる Nb_3X 型金属間化合物の生成と超電導性

青山学院大理工 °松本　修，北村則久

第　2　日

［溶液，電極界面］

(9.00～10.00)

A201 ClO_4^- を含む水溶液の赤外吸収スペクトル

東芝総研 °竹内　隆，高村　勉

A202 フッ化水素を含む溶液の赤外線吸収スペクトルによる水素結合の研究（II）　京大工 °東原秀和
津田光徳，中西浩一郎，渡辺信淳

A203 金属クロム電解採取用電解液の研究

東工大工 °多田昌弘，向　正夫

A204 ゼラチンゲル内における塩化カリウムの拡散定数

金沢大工 °中本義章，柳原麻夫

(10.00～11.00)

A205 交流4電極法による電導度の測定

理研　玉虫伶太，°高橋勝緒

A206 溶媒効果の反応速度論的研究．特にアルドール縮合反応について　同志社大工 °神谷和夫
西村雅典，山下正通，窪川真男

A207 パラジウム錯体によるエチレンの均一液相酸化反応速度の電気化学的測定

横浜国大工　高橋脩二，°高橋正雄

［電　析］

(9.00～10.15)

B201 表面不均一性と結晶化過程

東北大工　外島　忍，佐々木英夫，°板谷謹悟

B202 析出銀のスパイラル成長

京大原子エネルギー研　鈴木敏夫

B203 銅単結晶上への銅電析（第報9）定電流パルス電析における析出形態　九大工 °佐々木正元
岡田元次，小野光代，清山哲郎

B204 銅ひげ結晶電極における析出溶解

東工大工 °春山志郎，金子正己，浅和　悟

B205 蒸着銅(111)薄膜上への電析銅における基板ひずみの影響　岐阜大工 °上野康定
馬淵　彰，立木正泰

(10.15～12.00)

B206 ピロリン酸銅溶液における銅電極のカソード分極挙動　北大工 °金野英隆，永山政一

B207 銅の高電流密度電解に関する研究（第1報）
—過酸化水素水添加の影響について—

京大工 °倉知三夫，田中督士

C　会　場

京大工　吉沢四郎，伊藤靖彦，°大森　健

(14.00～14.45)

C117 バリウム塩溶液の疎水性有機溶媒による抽出電解
岡山理大理　重富康正，°鳥居友春

C118 ストロンチウム塩水溶液の疎水性有機溶媒による抽出電解　岡山理大理　重富康正，°竹園義博

C119 中　止

C120 中　止

C121 抽出電解による酸化マンガン製造の基礎的検討
岡山理大理　重富康正，°藤本一雄，芥川正明

(14.45～15.30)

C122 抽出電解法による酸化鉄の製造
岡山理大理　重富康正，°猿渡裕一郎

C123 硝酸ニッケル水溶液の疎水性有機溶媒による抽出電解　岡山理大理　重富康正，°松井信昭

C124 酢酸溶液からの疎水性有機溶媒による抽出電解
岡山理大理　重富康正，°松原常夫，浜田　雅

D　会　場

田附栄治，山下正通

(14.15～15.00)

D118 冷間加工した鉄中への水素の溶解現象（第1報）冷間加工度，炭素含有量の影響
京大工　吉沢四郎，°山川宏二

D119 冷間加工した鉄中への水素の溶解現象（第2報）温度の影響　京大工　吉沢四郎，°山川宏二

D120 冷間加工した鉄中への水素の溶解現象（第3報）応力の影響　京大工　吉沢四郎
°鶴田孝雄，山川宏二

(15.00～16.00)

D121 オキシアルキルホスホネートの防食作用
阪大工　°松田好晴，野村　修，田村英雄

D122 アミンのカソードに対する防食効果
慶大工　荒牧国次

D123 C=C結合の鉄に対する防食効果［アミン系有機抑制剤の防食機構について　第11報］
兵庫工試　°中川　哲，橋詰源蔵

D124 温アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食に及ぼす多価アルコール添加の効果
山梨大工　°初鹿敏明，早川保昌

(16.00～16.45)

D125 非水液中の Al の腐食
慶大工　°藤井晴一，油井　潤

D126 非水液中の Ni の腐食
慶大工　藤井晴一，°近藤照夫

D127 非水液中の Fe の腐食
慶大工　藤井晴一，°宮本健三

3　月　30　日（木）

［有機電気化学］

(9.00～10.15)

C201 コルベ反応に及ぼす酢酸塩，プロピオン酸塩水溶液の濃度異常性
東理大理工　°関根　功，小熊文雄

C202 β-PbO_2 陽極による メタノール水溶液の電解酸化反応　東工大工　吉山明子，°関根太郎

C203 β-PbO_2 上への メタノールの吸着挙動について
東工大工　M. Abou-Romia
°佐藤則雄，関根太郎

C204 脂肪族アルデヒド-活性オレフィン化合物混合物の陰極反応　東工大工　°野中　勉
宮地　進，大戸敬二郎

C205 アクリルアミドの電解重合（その Ⅲ）低重合度生成物について　京大工　吉沢四郎
°小久見善八，竹原善一郎

(10.15～11.45)

C206 N, N, N′, N′-tetramethyl-P-phenylenediamin の陽極スルホン化
鳥取大工　撰　達夫，°下津義博

［酸化物，半導体電極］

(9.00～10.15)

D201 銅-銅酸化物電極の光電気化学的研究
岐阜大工　°箕浦秀樹，立木正泰

D202 スパッタ酸化亜鉛電極の光電気化学的研究
岐阜大工　°箕浦秀樹，立木正泰

D203 チタンアノード酸化皮膜の構造不整に及ぼす光照射の効果　阪大工　°米山　宏
的場康夫，田村英雄

D204 TiO_2 単結晶電極を用いた分光増感の研究
東大生研　°渡辺　正，鋤柄光則，本多健一

D205 アントラセン電極上での redox 電極反応
東北大工　外島　忍，内田　勇，°山中広次

(10.15～11.15)

D206 中　止

D207 アニオン凝集反応によるアルミニウム陽極酸化皮膜の二層構造性と絶縁破壊電圧
東北大工　内田　勇，°影近　博，外島　忍

D208 アルミニウム陽極酸化皮膜の細孔電解機構につい

A　会　場

A208 パラジウム錯体によるプロピレンの均一液相酸化反応速度の電気化学的測定
横浜国大工　高橋脩二，°高橋正雄

(11.00～12.00)

A209 イオン選択性電極に関する研究—金属シアン錯体への応答—　光明理化学　小宮弘隆

A210 液膜型チオシアン酸イオン電極
九大工　°喜納兼勇，石橋信彦

A211 イオン交換膜における1価および2価陽イオンの分配平衡に関する一考察
東工大工　°野間福彦，大滝仁志

A212 イオン交換膜の分極特性
北大工　°坂下雅雄，佐藤教男

……

(13.00～14.15)

A213 毛管上昇法による電極界面状態の測定第3報
東芝総研　°下川匡子，高村　勉

A214 アルカリ溶液中の銀電極のネガティブインピーダンス
東北大工　外島　忍，°佐々木英夫，板谷謹悟

A215 Porous 電極における界面インピーダンスの周波数依存性　北大触媒研　国松敬二

A216 液体金属電極の流動に関する一考察
京大工　吉沢四郎，°伊藤靖彦

A217 水溶液および非水溶液中における NiO の浸漬熱
北大触媒研　°栗栖孝雄，喜多英明

B　会　場

B208 ポテンシャル・パルス法による銀の電析過程の追求　京大工　吉沢四郎，°尾形幸生，山川宏二

B209 亜鉛電析にて共析する水素の評価
京大工　吉沢四郎，°鳥崎公寛，山川宏二

B210 DMSO 中での銀の溶解，析出反応
京大工　吉沢四郎，竹原善一郎，°中川修太

B211 非水溶媒中における鉛化合物の電極反応
東北大工　外島　忍，°芳賀　信，遠藤栄治

B212 シアン化銅めっき浴の光沢度に及ぼす配位数の影響　東京電機大　°大熊貞雄，根本富弘

……

(13.00～14.15)

B213 白金上への銅の吸着現象
早大理工　°松田五明，吉田　忠，野元成晃

B214 ニッケルの初期電析現象（第3報）
早大理工　松田五明，成瀬　正，°十河光平

B215 2, 3 の高分子化合物の析出抑制効果
早大理工　°逢坂哲弥，井上俊雄
加藤人士，吉田　忠

B216 磁性合金薄膜めっきの研究（第1報）薄膜めっきの電流効率　東工大工　°大野　淥，向　正夫

B217 DMF 溶液を用いるニッケル-クロム合金電着
阪府大工　°西川治良，林　忠夫

第　3　日

[電　池]

(9.15～10.45)

A302 多量の電解液中における鉛蓄電池陰-陽極板の短時間充電　豊田中研　坂野幸次，°羽場宏明

A303 鉛蓄電池の電解液循環に関する研究
同志社大工　°島田　剛，山下正通，窪川真男

A304 リチウムのニッケル基板表面の活物質化に及ぼす温度の影響
立命館大理工　山下大二郎，°大秦　勲

A305 加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（第10報）ニッケル正極板への銀化合物添加の影響
立命館大理工　山下大二郎，°山本善史

A306 ニッケル-カドミウム蓄電池の急速充電特性について　三洋電機中研　°池田宏之助
加藤　均，江崎　忠

A307 固体電解質を用いた電気化学的素子（第1報）
三洋電機中研　池田宏之助，°多田欣也

(10.45～12.00)

A308 各種海水電池について
湯浅電池　松野四郎，°油布　宏

A309 食塩溶液中における銀・塩化銀電極の分極挙動
横浜国大工　°尾上秀夫，内田　寛，松野武雄

[電　析]

(9.45～10.45)

B304 アニリン-臭化アルミニウム系からのアルミニウムの電着　徳島大工　久野武夫，°寺沢敏夫
松井　弘，吉平行輝

B305 ベンジルアミン-臭化アルミニウム系からのアルミニウムの電着　徳島大工　久野武夫
°寺沢敏夫，松井　弘，福田長生

B306 無電解析出 Fe 粒子の析出条件と磁気特性
東工大工材研　°秋本靖匡，佐藤正雄，星野芳夫

B307 $NaBH_4$ を用いる無電解ニッケルメッキにおけるチオ尿素の影響　阪府大工　°松岡政夫，林　忠夫

(10.45～12.00)

B308 クロムメッキ液再生用電解隔膜の特性について
湯浅電池中研　°林　勇治，福家和男

B309 濃厚シアン廃水の電解処理
三菱電機中研　前田満雄，°追川宏之

B310 ハイドライド型アルミニウム電着浴の層分離
九大工，日新製鋼市川研　°芳尾真幸
竹島鋭機，三浦　寛，石橋信彦

B311 Ag-MMA コロイドの電気泳動共電着
慶大工　°左川健三，岸　富也，永井　隆

C　会　場

C207 非水溶媒中におけるフェナジンカルボン酸のポーラログラフ的還元
日本女子大 °中村節子，永田文子

C208 コルベ電解反応の中間体ラジカルに対するビニルモノマーの反応性
阪市大工　椚　章，°米田大作，長浦茂男

C209 フェノールの陽極酸化反応とそれへの光照射の影響　阪市大工 °清水俊之，椚　章，長浦茂男

C210 アセトニトリル中における白金電極上でのDPPHの電極反応　阪大工 °岩倉千秋，田村英雄

C211 アセトニトリル中における白金電極上でのニトロオキシドラジカルの電極反応
阪大工 °津永正行，岩倉千秋，田村英雄

……

D　会　場

て　都立大工 °馬場宣良，田島　栄

D209 アルミニウム・アノード酸化皮膜におけるアーク・ブレークダウンについて　都立大工 °水木一成
広田俊明，田島　栄，馬場宣良

D210 DPPHによるAlアノード皮膜の活性点の評価法
都立大工　志村美知子，°松原　清，田島　栄

……

(13.00～14.15)

D213 リン酸溶液中におけるAlのアノード酸化挙動
北大工　永山政一，°高橋英明

D214 アルミニウム陽極酸化皮膜の電解質溶液中における溶解　マルコン電子　船越　明

D215 タンタル陽極酸化皮膜の定電流下における過渡現象　日本ケミカルコンデンサ，東理大工
°工藤忠人，渡瀬貞生，加藤正義

D216 タンタル陽極酸化皮膜の定電圧下における過渡現象　東理大工，日本ケミカルコンデンサ
°加藤正義，工藤忠人，渡瀬貞生

D217 タンタル電解コンデンサにおけるプラズマジェットによる表面処理　日本ケミカルコンデンサ
渡瀬貞生，°加藤勇司，青山学院大理工　松本　修

3 月 31 日（金）

［固体電気化学］

(9.00～10.00)

C301 硫化銀の活量と交流電気伝導度
北大工 °瀬尾真浩，佐藤教男

C302 固体イオニクス-室温安定型 α-Ag_2S 相の混合導電特性　名大工　高橋武彦
°野村栄一，山本　治

C303 固体イオニクス-高イオン導電性固体電解質の分極特性　名大工　高橋武彦
°池田章一郎，山本　治

C304 酸素イオン電子混合導電体の抵抗測定—(ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3 系について)
名大工　高橋武彦，°鈴木　豊

(10.00～11.00)

C305 Bi_2O_3-Ta_2O_5 系焼結体の酸素イオン導電性
名大工　高橋武彦，°岩原弘育

C306 希土類酸化物の電気伝導度
東大工 °水尾祥一，笛木和雄，向坊　隆

C307 フッ化物を用いたベータアルミナの生成
名大工　高橋武彦，°桑原勝美

C308 ホットプレス法による β-アルミナ質固体電解質の製造（2）添加物と導電率の関係について

［酸化物，半導体電極］

(9.00～10.00)

D301 塩素酸塩の電解酸化における陽イオンの影響
東工大工　小原聖事

D302 塩素酸塩生成反応における重クロム酸塩の添加効果　東工大工 °谷口　功，関根太郎

D303 硝酸酸性硝酸鉛水溶液中での β-PbO_2 の陰分極挙動　東工大工 °小倉弘幸，関根太郎

D304 α-PbO_2/Pb^{2+} 系に関する速度論的考察
東工大工 °小倉弘幸，関根太郎

(10.00～10.45)

D305 クロム酸溶液中における PbO_2 電極の還元挙動
早大理工　野元成晃，松田五明，°岡田　健

D306 炭化タングステンの水溶液中における分極挙動
阪大工　田村英雄，°米山　宏，兼田光輝

D307 Na_xWO_3 の電極挙動
慶大工 °岡本誠一，岸　富也，永井　隆

［溶　融　塩］

(10.45～12.00)

D308 LiF-NaF-KF 融解塩における若干の金属錯体の安定度定数の測定
京大工 °北村孝雄，一瀬光之尉，小島次雄

A　会　場	B　会　場
A310 アルカリ溶液からの亜鉛の電析における脱落について　大工試 °樋口俊一，三宅義造	B312 プラズマ重合に関する研究（第1報）低圧モノマー中のグロー放電によるアルミニウム板への塗装　原研大阪研 °後藤田正夫　中国塗料　荒谷　勲，沖中麻夫
A311 亜鉛の電析における電流波形の影響．電流効率と脱落について　大工試 °樋口俊一，高橋祥夫，三宅義造	……
A312 亜鉛の電析における超音波の効果　大工試 °樋口俊一，三宅義造	
……	
(13.00～14.00)	
A313 有機化合物を正極活物質とする電池（第2報）　阪府大工 °森本佳成，林　忠夫	
A314 ポリビニルピリジン臭素付加物の電極特性　三洋電機中研 °斎藤俊彦，池田宏之助　阪大工　松田好晴，田村英雄	
A315 白金/活性炭触媒による redox 型燃料電池のFe^{2+}/Fe^{3+}系陽極液の再生反応　大工試 °芦村進一，佃　一利，三宅義造	
A316 ヒドラジン酸化反応用コバルト電極のホウ素による活性化　徳島大工　久野武夫　°松井　弘，寺沢敏夫，高谷泰之	

C　会　場

大工試 °荻野　勲，児玉皓雄，三宅義造

(11.00～12.00)

C309 活性化半導体センサーによるガスの検出

九大工　山添　昇，田中隆夫

江良筆子，清山哲郎

C310 固相-固相界面反応の動力学

東大工 °水崎純一郎，笛木和雄，向坊　隆

C311 昇温導電率測定法による固体間反応の研究

名工大　伊藤　要，°北野洋一郎

C312 ギ酸ユーロビウム（Ⅲ）の光分解

阪大工 °松本　昭，田窪芳博，塩川二朗

……

D　会　場

D309 塩化物溶融浴中におけるチタン錯体の吸収スペクトル　横浜国大工 °甲賀哲義，仁木克己

友成忠雄，東工大工　森　昭助

D310 酸化銅をドープしたアルカリ塩化物の光吸収と溶存化学種について

山梨大工 °金子吉一，生原定雄，児島弘直

D311 各種の固体電解質膜を用いた溶融塩照合電極

京大工 °服部高久，一瀬光之尉，小島次雄

D312 酸素電極による溶融リン酸塩の塩基度の測定

九大工 °永野正光，加藤昭夫

(13.00～14.15)

D313 塩化アルミニウム～塩化アルカリ混合溶融塩におけるアルミニウムの溶解析出機構

北大工 °佐藤忠夫，石川達雄，緑川林造

D314 $NaNO_3$-KNO_3 系溶融塩におけるハロゲンイオンのアノード酸化

北大工　緑川林造，石川達雄，°能登谷武紀

D315 溶融塩化リチウムに対する金属リチウムの分散現象について　京大工 °中島　剛

中西浩一郎，渡辺信淳

D316 溶融塩化物系の陽極効果の解析（その4）

大阪曹達研 °金谷泰宏，京大工　渡辺信淳

D317 $MgCl_2$-KCl 溶融塩中での水分の挙動

金沢大工 °小村照寿，今永広人

京大工　渡辺信淳

A105～126

A201～217

A302～316

A

A105 HMPA中の溶媒和電子の拡散について

東京工業大学工学部　神崎　愷，溝田　春夫，青柳　茂

1. 液体アンモニア中の溶媒和電子の移動度はナトリウムイオンの移動度にくらべて7～20倍の大きさをもつことが知られており，水溶液中のプロトンのような異常な移動のメカニズムをもつことが予想されている。一方ＨＭＰＡ中での溶媒和電子の拡散過程については演者らにより固体電極を用いたポーラログラフイーにより研究された。この方法は準可逆な波形を与えること，液抵抗が大きく，定量性に乏しいことなどから誤差も大きく，しかもアルカリ金属イオンの拡散と直接に対応できないという欠点をもつている。溶媒和電子の酸化還元電位はアルカリ金属イオンのアマルガム生成電位に較べて数百ｍＶ卑なために水銀電極を用いることはできないと思われたが，ＨＭＰＡ特有に見られるLi^+，Na^+などのアマルガム生成の過電圧が大きい現象[1]を利用して演者らは水銀滴下電極を利用して溶媒和電子の拡散定数を測定し，合わせてアルカリ金属イオンの拡散定数と比較することを目的とした。

2. 溶媒和電子は酸素および水分と反応しやすいため，水銀滴下電極も含めて実験は全て高真空下で行なつた。

3. 図１にHMPA中で水銀滴下電極を用いたときの$NaClO_4$(0.2)-Na(0.005)，$LiClO_4$(0.2)-Na(0.005)，$LiClO_4$(0.2)-Li(微量)の系についてのポーラログラムが示してある。$LiClO_4$-Na系を見てわかるように溶媒和電子の電着の限界電流は同濃度のナトリウムイオンの拡散電流にくらべて数十倍大きい。またこの波形は通常の限界電流と同じ形をしており，いわゆる極大波とは異なつた挙動を示す。この溶媒和電子の電着の波高は，白金電極により見積られた拡散定数から予想される値よりもはるかに大きく，しかも濃度変化に対してもlinearでなく，電極界面で何か異常な現象の起つていることが予想される。図２に図１の限界電流の位置におけるNa，および溶媒和電子の電着の１滴の間におけるｉ－ｔ曲線が示してある。Na^+の方は理論から予想されるように$t^{\frac{1}{6}}$に近い形をしているが，溶媒和電子の方は$t^{\frac{1}{2}}$に近い形をしておりしかもピーク付近で電流にわずかの振動が見られる。

この溶媒和電子の電着反応における拡散電流の異常性の原因はまだ明らかではないが，表面電荷密度など電気二重層の構造，水銀および溶液の流動等との関連について検討する方針である。

A105

1) K.Izutsu,et,al, J.Electroanal.chem. 32 (1971) App. 11

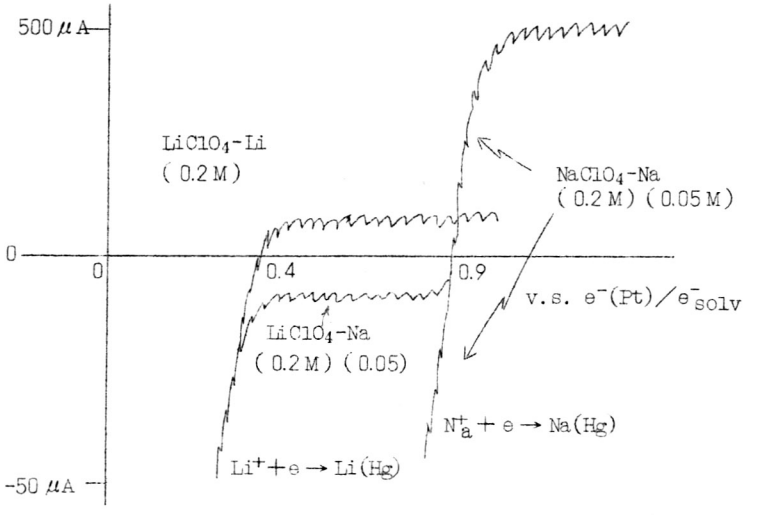


図1　溶媒和電子を含むHMPA中のポーラログラム

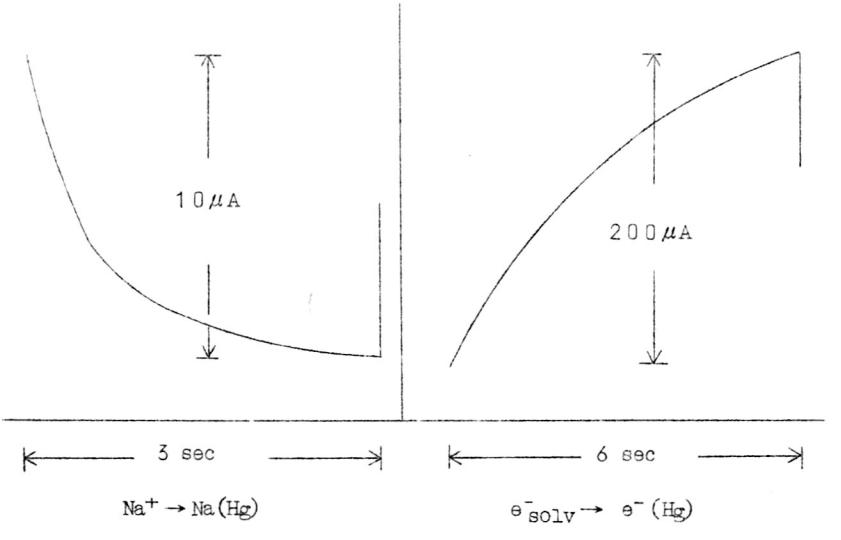


図2　限界電流の位置における1滴の間のi-t曲線

A106　溶媒和電子の電極反応(II)　電位走査法による測定

東京工業大学工学部　神崎　愷

1.　固体電極を用いたいわゆるRandles 型ポーラログラフイーにおいて酸化体または還元体の一方だけが溶液に可溶な場合（たとえば金属イオンの電着反応）についての理論曲線は可逆反応および不可逆反応についてはDelahay らによつて解析されておりその実験例も多い。一方準可逆反応については，たとえば金属イオンの電着反応のように結晶化過程を素反応として含むこと，電着初期における析出した金属の活量に本質的な不確定さがあることなどの理由により取り扱いが複雑になつてくる。

筆者らが取り扱かつてきた溶媒和電子の電着反応には上記のような不確定さがなく酸化体（金属中の電子または溶液中の仮想的な正孔）の活量は電解中に常に一定と考えて良くしかもその速度は準可逆であることから上記の理論の検証には最適な系といえる。

2.　溶媒和電子の電着反応を電位走査法を用いて測定した場合の理論式は次のように与えられる。

$$i = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{(nF)^{\frac{3}{2}}}{(RT)^{\frac{1}{2}}} C_R^O D_R^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \Phi(\lambda)$$

ここで　i：電流密度，C_R^O：溶媒中の溶媒和電子の濃度，D_R：溶媒和電子の拡散定数，v：電位走査速度，$\Phi(\lambda)$：波形関数，λ：$(nF/RT)\cdot(E-E_{\theta v})$

この波形関数$\Phi(\lambda)$　はΛとα（移動係数）で決まる。ただしΛは系の可逆性の尺度を示すパラメータで次のように表わされる。

$$\Lambda = \frac{i_o}{nF} \frac{(RT)^{\frac{1}{2}}}{C_R^O D_R^{\frac{1}{2}} (nFv)^{\frac{1}{2}}} \quad (i_o：交換電流密度)$$

本研究では，理論値と計算値の比較はピーク電流およびピーク電位を基準にして行なつた。

3.　白金電極により実測したポーラログラムは理論式から予想される理想的な形を示した。図1に走査速度vに対するピーク電流i_pの変化を$v^{\frac{1}{2}}$についてプロットした例が示してある。図2はαをパラメータとして$\Phi(\lambda)$がΛの関数として$\Phi(\lambda)_{r\theta v}$からどの程度ずれるかを示したものである。これによればαが約0.7〜0.8の場合が実測値を最も良く表わしていることが

わかる。また拡散定数を約10^{-6} cm²/secとすると交換電流密度は図1の場合約〜10^{-3} A/cm²と見つもられる。

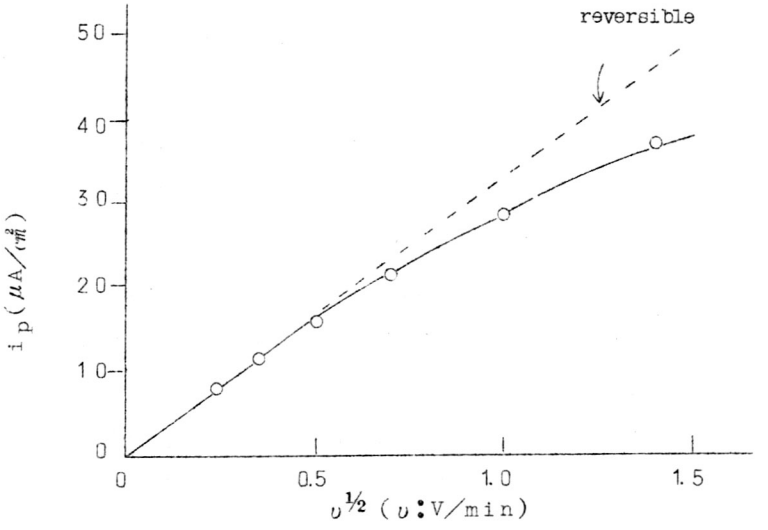


図1　i_pと$\upsilon^{1/2}$の関係（$e^-_{solv} \fallingdotseq 8\times10^{-4}$ M）

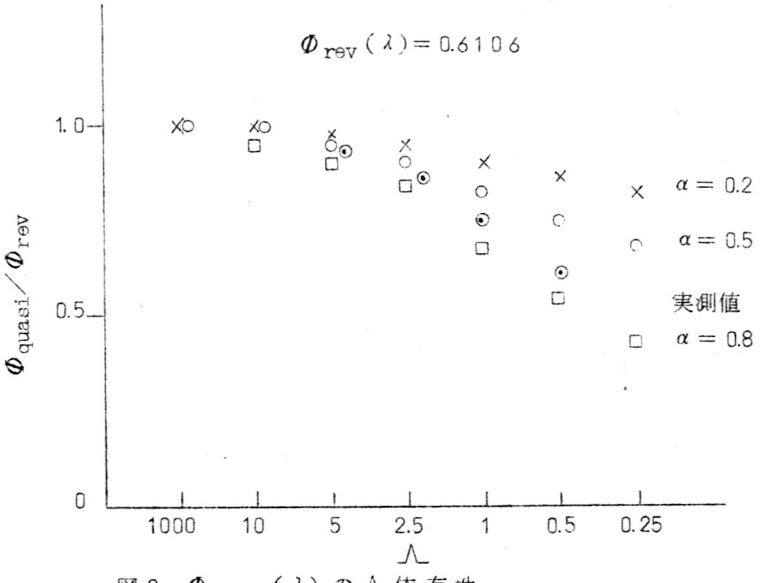


図2　$\Phi_{quasi}(\lambda)$のλ依存性

A107　溶媒和電子の電極反応(Ⅲ)　定電流パルス法による測定

東京工業大学工学部　神崎　愷，青柳　茂

1. 前報において演者らはPotential Step法およびPotential Sweep法によつてHMPA中の溶媒和電子の電極反応に関する速度パラメータを測定したが，この二つの方法で得られた結果の一致は必ずしも満足できるものではなかつた。この不一致の原因が溶媒和電子の電極反応の素過程に何らかの化学反応を含むことを示唆するものであれば，測定時間帯をずらすことにより電荷移動過程に付随する化学反応の有無を確認できるはずである。本研究は前二者よりも短かい時間帯（数μsec～数拾μsec）で過電圧を測定可能な定電流ダブルパルス法より溶媒和電子の電極反応についての速度パラメータを測定し前二者と比較することを目的としたものである。

2. 過電圧の測定は小駒[1]らにより開発された定電流ブリッジによる液抵抗補償回路を含む定電流ダブルパルス電解装置を用いた。測定セルは測定極として約0.04cm^2の白金球電極および1cm^2の対極とから成り濃度の測定はポラログラフ法によつた。支持電解質は0.2M $NaClO_4$ 溶媒和電子の濃度は10^{-2}～2×10^{-4}M の間で測定を行なつた。測定は前報と同様に全て高真空下で行なつた。

3. 定電流ダブルパルス法によつて得られた交換電流密度i_0と溶媒和電子の濃度C_Rとの関係を図1に示す。図よりi_0および移動係数αの値は次のように見積られた。

i_0：　～10^{-2} A/cm^2　　(10^{-2}M)

α：　0.35～0.4

またアノード分極（電着）およびカソード分極（溶出）はPotential Step法と異なり，カソード分極の方がやや小さい過電圧を示した。本実験のセルの液抵抗は約500Ω であつた。また二重層容量は約1μF/cm^2と極めて小さい値が得られた。なお本研究に用いたセルは液抵抗が大きく，transientが大きいため測定精度が悪いので，セルを改良して精度の良い実験を計画している。

演者らは，溶媒和電子の電極反応に関して三種類の手法によつて速度パラメータの測定を行なつた。これらの結果は表1に併記した。これらの結果の偏りについては測定法の問題，電荷移動過程に化学反応が付随している，溶媒和電子の拡散に異常がある（特に短かい時間帯にお

いて）ことなどがその理由として考えられる。

1. M.Kogoma, et al., J.Electroanal.Chem 34 (1972) 123

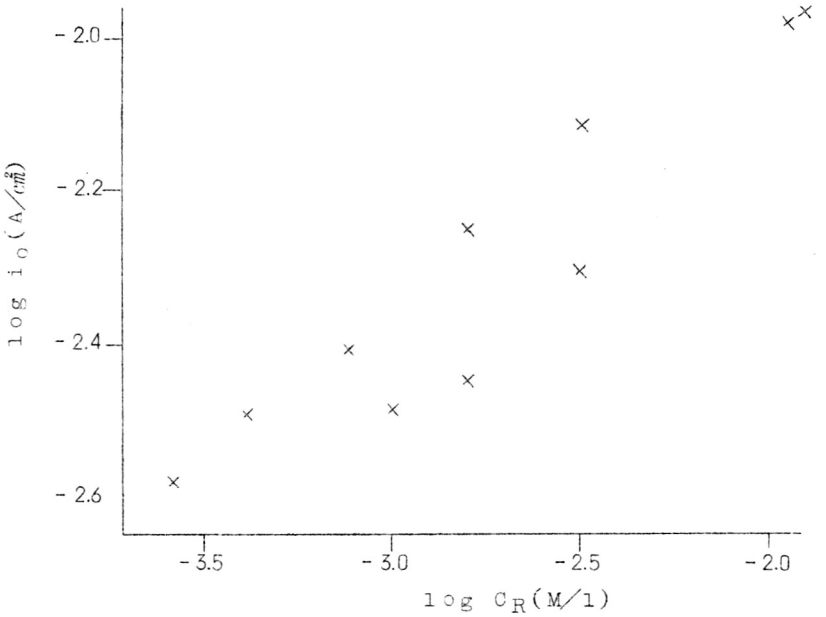


図１　交換電流密度と濃度との関係

	Potential Step法	Potntial Sweep法	定電流ダブルパルス法
観測時間帯	0.1～0.8msec	1～10sec	5～20μsec
i_0	7.2×10^{-4}	——	$\sim10^{-2}$ (10mM)
α	0.15～0.2	～0.7	0.35～0.4

表　1

A108　液安中でのカソード電極反応の速度論的研究

東北大学工学部　外島　忍，佐々木英夫，仲　清明

目的　液安中での電極反応を調べることは，将来のエネルギー源として重要な燃料電池の基礎研究となる。また，液安中の電極反応には溶媒和電子が介入するので種々の興味ある問題がでてくる。今回は，反応機構ならびに速度論的パラメーターについて考察する。

方法　窒素ボックス中でNa の重量を測定し，充分乾燥した液安用耐圧セルに入れ，液安を導びいた。試験電極には白金板（0.5cm^2），対極および参照電極には白金スパイラルを用いて．種々のNa 濃度で分極曲線，インピーダンスおよびクロノポテンショグラムを測定した。

結果　図１に分極曲線の結果を示す。①カソード分極ではE－Iの関係が数百mV にわたつて直線となつた。②アノード分極では0.1V を境にして挙動が異なる。0.1M 以上では直線関係となるが，0.1M 以下では拡散限界電流Aがみられ，その大きさは加えたNa の量にほぼ比例する。③ピーク電流Bはカソード掃引に依存する。

図２にインピーダンス測定の結果を示す。④C，D点では溶液抵抗成分しか測定できなかつた。⑤A，B点では．典型的ではないが拡散律速であることを示した。

⑥濃度，拡散定数を求めるためにアノード分極下でクロノポテンショメトリーを行つた結果，$i\tau^{\frac{1}{2}}$ はかなりばらついた。

考察　1.　カソード反応について

$$\begin{cases} e_{metal} \rightarrow e_{solv} \\ e_{solv} + Na^{+} \rightarrow Na \end{cases} \quad (1)$$

$$Na^{+} + e_{metal} \rightarrow Na \quad (2)$$

の二つの機構が考えられる。結果①，④からだけでは溶液抵抗が大きすぎてどちらとも決め難いが，この反応が速いことが予想されるので(1)の方が妥当であろう。

2.　アノード反応について

$$e_{solv} \rightarrow e_{metal} \quad (3)$$

の反応が考えられる。結果②は，濃度減少に伴い0.1M を境として導伝機構が"conduction type"から"cavity type"に移行するためと考えられる。③は，電極近傍でe_{solv}又はNa の濃度がカソード反応により増加したためと考えられる。⑤は，e_{solv}の拡散が律

速となるためと考えられる。θからi$_0$を求めると　$i_0 = 2.3 \times 10^{-3}$ A/cm^2 (0.05M)となつた。

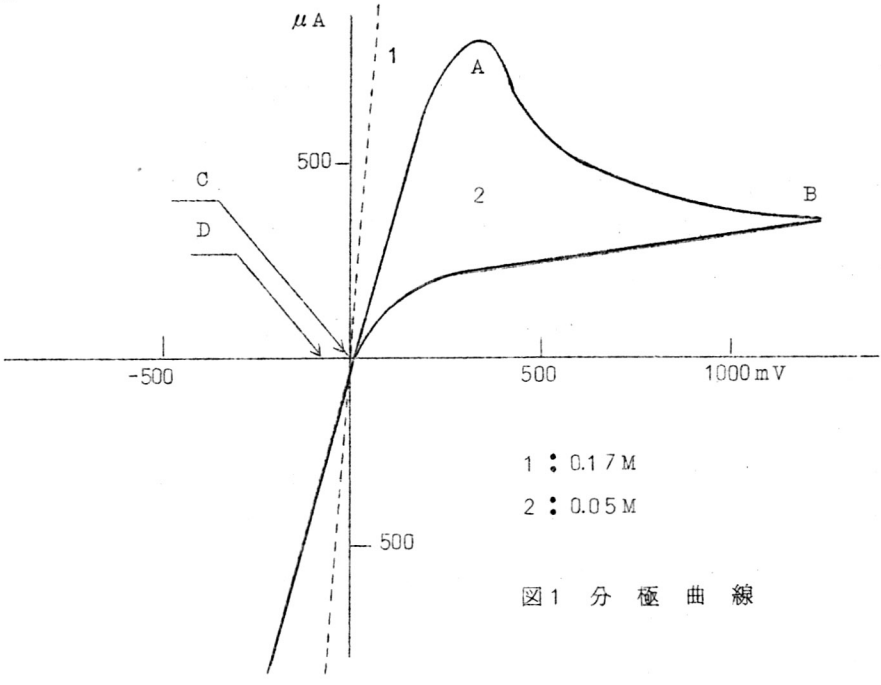


図1　分　極　曲　線

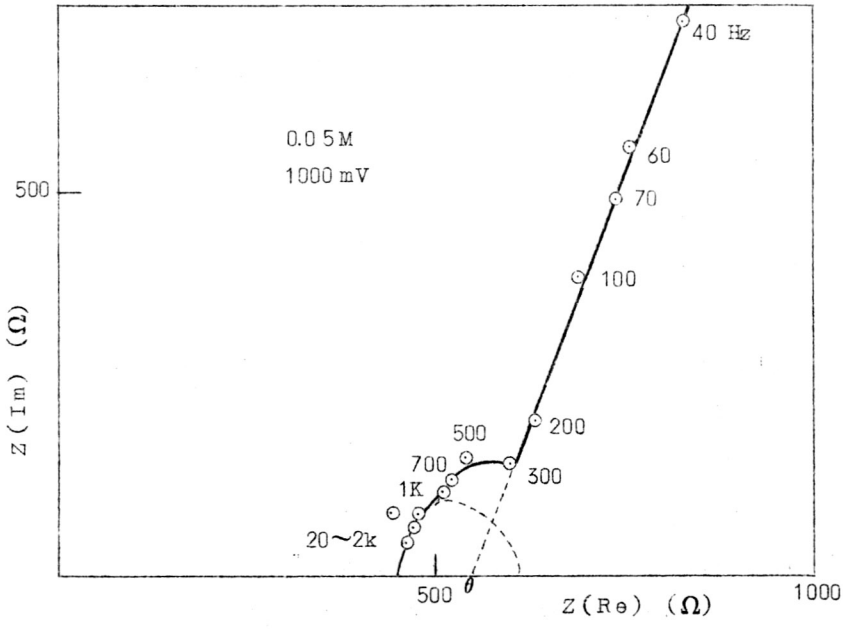


図2　インピーダンス(0.05M)

A109　水素脆性と水素電極反応機構との関係

北海道大学触媒研究所　延与三知夫

目的　水素脆性が金属（特にFe）表面で進行する水素電極反応（HER）に起因するものであることは広く認められているが，水素過電圧ηと"等価"な水素圧$\overline{P}_{H_2}$とHERの機構との関係は充分解明されていない。最近，DeLuccia，Yamakawa and Nanis はFe中の水素の透過速度の測定から$\overline{P}_{H_2}$とηとの関係を得た[1]。本研究は$\overline{P}_{H_2}$とHERの機構との関係を論じ，更に上記結果の定量的解析からFe上のHERの機構を推論したものである。

方法　HERの径路として(A)discharge-recombination；$H_2 \overset{1}{\rightleftarrows} 2H$，$H \overset{2}{\rightleftarrows} H^+ + e$，及び(B)discharge-ion+atom desorption；$H_2 \overset{3}{\rightleftarrows} H + H^+ + e$，$H \overset{4}{\rightleftarrows} H^+ + e$，の二つを考え，各構成素反応の速度比が無限大ではない（明確な律速素反応がない）場合も含めて一般的に解析した。先づ夫々の径路について反応中間体Hの活量a_Hをηの関数として表わし，更にa_Hを$\overline{P}_{H_2}$に関連づけて次式を得た。

径路(A)
$$\ln \overline{P}_{H_2}/\overline{P}_{H_2,eq} = -2m_A f\eta/(m_A+2) \tag{1}$$

但し$m_A \equiv \Delta g_1/\Delta g_2$，$\Delta g_1$等は素反応1等の自由エネルギー増加，$f \equiv F/RT$である。$m_A$は次式から決められる。

$$m_{A,eq}\ \exp\left\{\frac{f\eta}{2}\right\}\left[1-\exp\left\{-\frac{2f\eta}{m_A+2}\right\}\right] = \exp\left\{\frac{m_A f\eta}{m_A+2}\right\} - \exp\left\{-\frac{m_A f\eta}{m_A+2}\right\} \tag{2}$$

径路(B)
$$\ln \overline{P}_{H_2}/\overline{P}_{H_2,eq} = -2(m_B-1)f\eta/(m_B+1) \tag{3}$$

但し$m_B \equiv \Delta g_3/\Delta g_4$は次式から決められる。

$$m_B = 2f\eta\left[\ln\frac{m_{B,eq}+\exp\{f\eta\}}{m_{B,eq}+\exp\{-f\eta\}}\right]^{-1} - 1 \tag{4}$$

結果　(2)式による$m_A-\eta$の関係を図1に示す。図上の点はDeLuccia等の得た$\overline{P}_{H_2}$の値から(1)式により得られた結果である。これらを(2)式で解析すると$m_{A,eq}=0.12$と得ら

れる。この値は前に我々が重水素交換反応の実験[2]からNiについて得た値0.5（Ptでは30）からみて妥当なものと考えられる。この$m_{A,eq}$の値を用いて(1)，(2)式から得た$\overline{P}_{H_2}-\eta$の関係（図2）は実験結果と良く一致する。以上のことから，Fe上のHERは径路(A)で進行し，素反応1の交換電流密度が素反応2のに比べ約1桁小さいと推論される。次に(3)式は大巾に実験結果から外れ，径路(B)は否定される。

---

1) DeLuccia, Yamakawa and Nanis, to be published；吉沢・山川 電化 39, 845(1971)

2) 松島・延与，"電気化学協会第38回大会" p.113(1971)

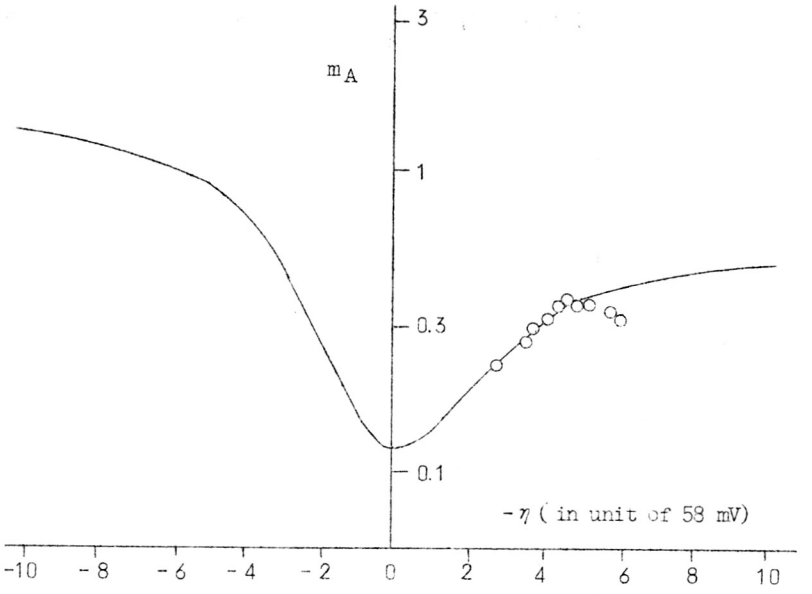

3
m_A
1
0.3
0.1
$-\eta$ (in unit of 58 mV)
-10
-8
-6
-4
-2
0
2
4
6
8
10

図　1

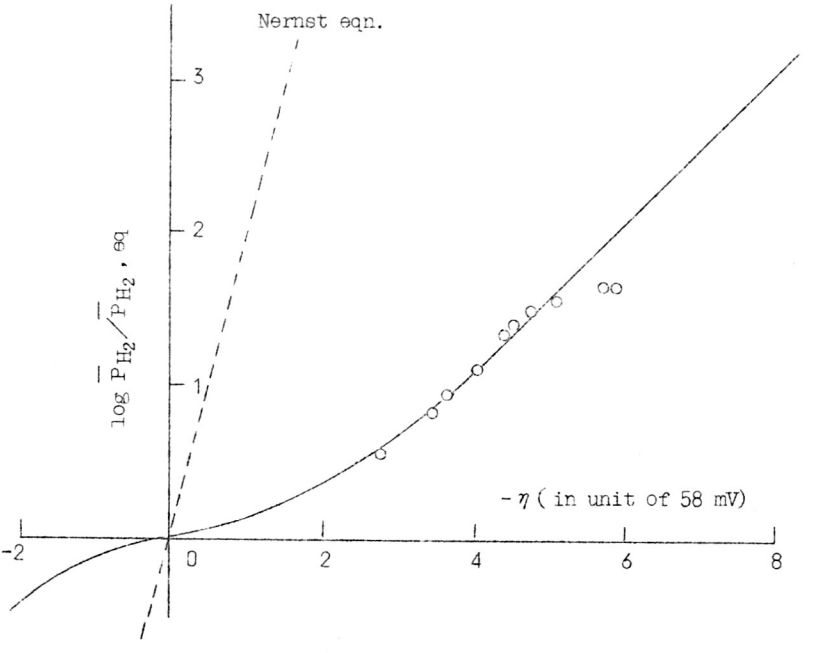

Nernst eqn.
3
2
1
$\log \bar{P}_{H_2}/\bar{P}_{H_2}$, eq
$-\eta$ (in unit of 58 mV)
-2
0
2
4
6
8

図　2

A110　白金電極の前処理および溶液組成による抵抗変化

室蘭工業大学　中村　正志，加納　久雄・北海道大学触媒研究所　喜多　英明

目的　水素加熱処理により収着した水素の白金表面および内部における状態を明らかにするため，各種処理条件および気体雰囲気，溶液中（純水，各種pH 硫酸）における電気抵抗を測定した。

方法　前処理として硝酸洗浄（a処理），He 中で300℃ 5hrs 加熱（b処理），H_2 中で300℃，任意時間加熱（c処理）を行なつた。抵抗測定はすべて27±0.1℃ でwheatstone bridgeによつた。抵抗値はすべてa処理後He 中で約10hrs放置した時の定常値，R_0，に照合し，$r_i^x \equiv \{(R_i^x - R_0)/R_0\} \times 100(\%)$ で表わす。ここにxは測定雰囲気を，iは処理を表わす。白金線は0.05 mmφ，長さ3～5cm で，すべてspot weldした。溶液は精製He で充分脱気した。

結果　①b処理による抵抗変化の平均値は $r_b^{He} = -2.01\%$ であり，加熱に基ずく構造変化 $r(str)$，と考えられる。なお300℃における気－固系の水素吸脱着にともなう抵抗変化を図1に示す。初期の抵抗変化は線径に依存し，引き続きおこる緩漫な抵抗変化は線径に依存しない。②c処理（5hrs）に基づく変化の平均値は $r_c^{H_2} = -2.75\%$ で，構造，水素による両変化を含む。従つて水素のみによる抵抗変化，$r(P_{H_2})$，は $r_c^{H_2} - r_b^{He} = -0.74\%$ と考えられる。③c処理後，純水中に浸した時の r_c^{w} は－5.03%であり，これは水，構造，水素による変化を含む。故に水との接触による変化，$r(w)$，は $r_c^{w} - r_c^{H_2} = -2.28\%$ と考えられる。なおa，b処理についても，ほぼ同じ$r(w)$を与える。④b，c処理の r_i^{w} は径時変化を示さず（300hr），それらの差，$r_c^{w} - r_b^{w}$ は前述の $r(P_{H_2}) = -0.74\%$ に近くc処理で溶解した水素は水中ではぬけない。⑤c処理後3hrs 27℃ He 気流中に放置すると，収着水素の一部がぬけ，$r(P_{H_2}) = -0.57\%$ となつた。さらに r_c^{w} 測定後水中より引き出しHe 中に長時間放置（80hrs）することにより，収着水素の殆んどが脱離することがわかつた。⑥各種pH溶液における r_c^{pH} を，c処理時間を変えて図2に示す。pHによる特異的な抵抗変化が認められる。しかし，この変化はc処理時間の減少とともに減少し，b処理，および収着水素が殆んど脱離した資料では観測されない。これらの結果は金属に収着している水素と溶液間に相互作用が存在していることを示す。

考察　図1の結果は2種の溶解水素の存在を示めし，それらは表面層近傍および金属内部の溶解水素であると推定される。抵抗減少から，これらの水素はイオン化している。水の吸着は溶解水素の存否とは無関係に抵抗を減少させ，水分子の一部の電子は，電導電子として寄与している。なおpHによる抵抗変化は今後の課題である。

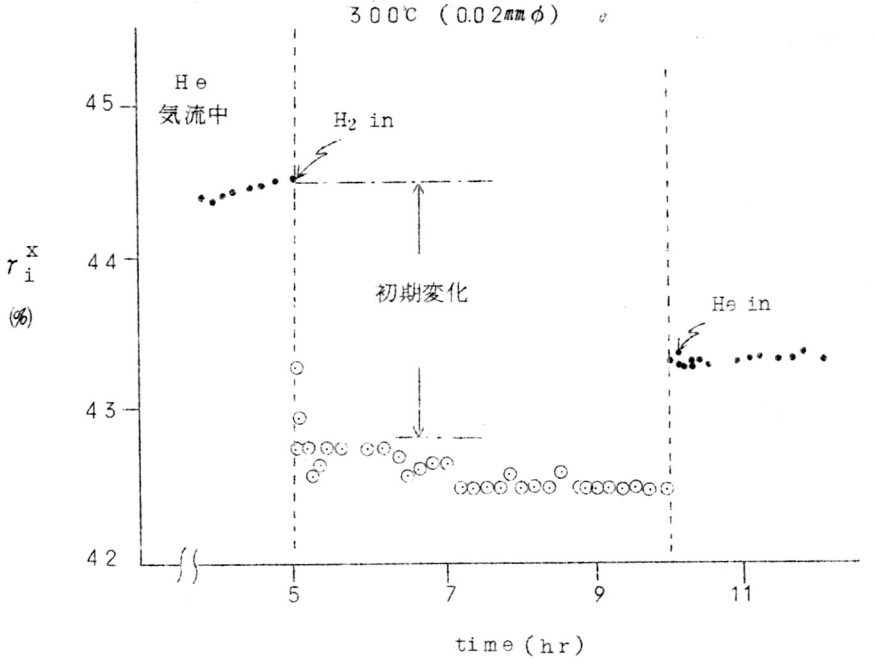


図　1

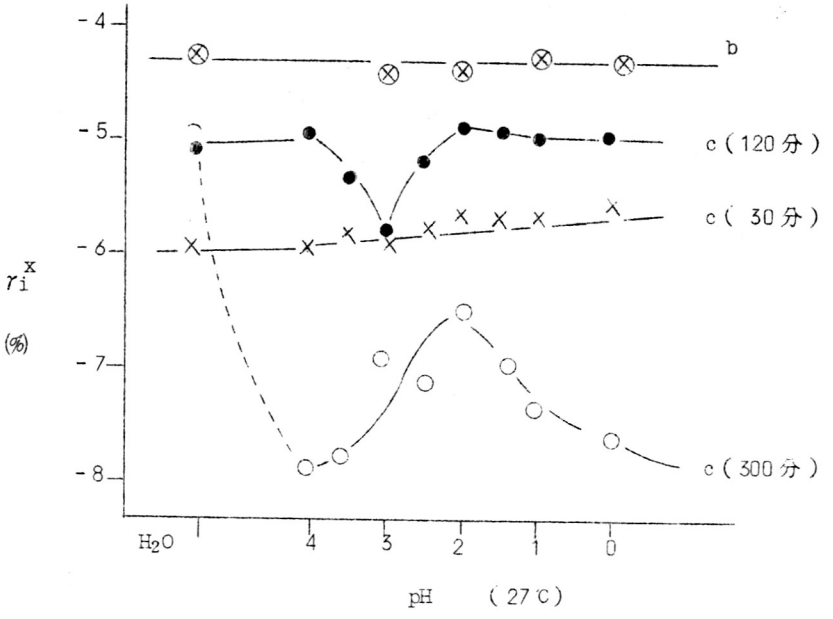


図 2

A111　水酸化バリウム水溶液中のニッケル水素電極反応の放電段階の動力学

北海道大学触媒研究所　大森　唯義，松田　秋八

目的　Galvanostatic transient 法による$Ba(OH)_2$溶液中のニッケル水素電極反応の放電素反応の動力学を明らかにすることが目的である。

方法　過電圧η_sなる定常状態にある電極に，電流変化Δiを与え，得られた過電圧上昇曲線については次の関係が成立する。　$\ln(-\frac{\Delta i}{\eta}) = t/\tau_1 + \ln C_D$，　$\tau_1 = C_D r_1$，・・・①
ここでτ_1，r_1はそれぞれ定常状態における放電素反応の時定数及び反応抵抗であり，C_Dは二重層容量である。定常状態にある電極における二重層の充電にもとづく過電圧をη_{1s}とすると，η_{1s}とr_1の間には次の関係がある。　$-\eta_{1s} = \int_0^{i_s} r_1 di_s$ ・・・・②　②式は定常状態における放電段階の電流密度対過電圧の関係を与える。①式にもとづき$\eta \sim t$曲線からパラメーターC_D，r_1，τ_1を求め，②式にもとずき放電段階の動力学的法則性を明らかにする。

結果　i）$\log i_s \sim \eta_s$曲線；　種々の濃度の$Ba(OH)_2$水溶液中で観測した$\log i_s \sim \eta_s$曲線はまず傾き90〜100mVの直線関係を示すが，過電圧250mV近傍でおれまがり，その傾きは80mVとなる。交換電流密度は7.2×10^{-6} A/cm²であり，溶液のpH，Ba^{++}濃度に依存しない。

ii）平衡電極における時定数τ_{10}のBa^{++}濃度依存性；

$Ba(OH)_2$及び$Ba(ClO_4)_2$溶液で得られたτ_{10}はpHに依らずBa^{++}濃度に対してほぼ$\tau_{10} = (C^{Ba^{++}})^{-\frac{1}{2}}$の関係を得た。このことから放電素反応は$Ba^{++}$の放電であることが確かめられた。

iii）$\log i_s \sim \eta_{1s}$曲線；　得られた$\log i_s \sim \eta_{1s}$曲線は，Frumkin 式に良く従い，Tafel定数αは0.75であり，放電段階の交換電流密度は0.1N $Ba(OH)_2$溶液で6.8×10^{-3} A/cm²　0.01N $Ba(OH)_2$溶液で2.3×10^{-3} A/cm²である。i）で示した全反応の交換電流密度と比較して，放電素反応速度は全水素電極反応の速度より遙かに早いことが明らかである。また$\log i_s \sim \eta_{1s}$及び$\log i_s \sim \eta_s$曲線の比較から，η_sが250mV以後の過電圧領域でのη_sの増加はη_{1s}の増加によるものと見做すことができる。

A112　水素電極反応機構（電気化学機構）の非定常的取扱い

北海道大学触媒研究所　片山　明子

一般に反応機構の議論の際，反応系が定常状態にあることが前提である。系が定常状態に達していない場合に律速素反応の上のみに立つた解析で反応機構を議論することは実験事実の正しい把握にはならない。水銀水素電極反応の反応速度は非常に遅く交換電流密度は 10^{-12} ～ 10^{-13} amp/cm²と報告されている。このように反応の遅い電極反応で低い過電圧での電流－電圧曲線は実験室的時間内では定常状態に系があるという解析では本質をみのがす危険がある。そこで水銀水素電極反応の反応機構のうち電気化学機構の立場に立つて非定常状態から定常状態に移る様子を時間的においてみ実験事実と対照しようとした。

電気化学機構は次のようにあらわされ ⇸は律速段階である。$H_2^+(a)$ は吸着状態にある H_2^+ を示す。

$$2H^+ + e \rightarrow H_2^+(a) \qquad (\mathrm{I})$$

$$H_2^+(a) + e \overset{\Rightarrow}{\rightarrow} H_2 \qquad (\mathrm{II})$$

反応速度表式を求めるために堀内が導いた不均一反応速度表式をもちいる。素反応の正逆それぞれの速度を電流密度 i_+，i_- であらわすと

$$i_+ = FN^{\ddagger}\frac{kT}{\nu h}\frac{q^{\ddagger}}{p^{I}}\theta(o)\ ,\quad i_- = FN^{\ddagger}\frac{kT}{\nu h}\frac{q^{\ddagger}}{p^{F}}\theta(o)$$

ここに $N^{\ddagger}$ は単位面積中の臨界点の全数，ν は化学量数，p^I は反応の原系の化学ポテンシャル μ_I と $p^I = \exp(-\mu_I/RT)$ なる関係があり，臨界系の自由エネルギー $\varepsilon^{\ddagger}$ と $q^{\ddagger}$ とは $q^{\ddagger} = \exp(-\varepsilon^{\ddagger}/RT)$ と定義される。$\theta(o)$ は H_2^+ が吸着していない確率で $\theta(o) = 1 - \theta(H_2^+)$ である。$\varepsilon^{\ddagger}$ を H_2^+ の吸着エネルギー $\varepsilon(H_2^+)$ と過電圧 η で表わす Horiuti-Polanyi の関係式 $\Delta\varepsilon^{\ddagger} = \alpha\Delta\varepsilon(H_2^+) + \alpha F\Delta\eta$，$o < \alpha < i$，を仮定する。$\varepsilon(H_2^+)$ に吸着質間の斥力及び吸着点Pにおける静電電位 E_p を考慮すると反応式（I）及び（II）の電流密度 i_1，i_2 は次のようになる。

$$i_1 = i_{+1} - i_{-1} = F\frac{kT}{h}N^{\ddagger}\exp\left(-\frac{K_1}{RT}\right)\left[\frac{a_{H^+}}{P_{H_2}}(1-\theta)\exp\left\{\frac{-\alpha(\varepsilon_{oo} + FE_p + R_e\theta) +}{RT}\right.\right.$$

$$\frac{(1-\alpha)F\eta}{}\}-\theta\exp\{\frac{(1-\alpha)(\varepsilon_{00}+FE_p+R_\theta\theta)-\alpha F\eta}{RT}\}] \quad (1)$$

$$i_2=i_{+2}-i_{-2}=F\frac{kT}{h}N^{\ddagger}\exp(-\frac{K_2}{RT})[\frac{\theta}{a_{H^+}}\exp\{\frac{(1-\alpha)(\varepsilon_{00}+R_\theta\theta+FE_p+F\eta)}{RT}\}-P_{H_2}$$

$$(1-\theta)\exp\{-\frac{\alpha(\varepsilon_{00}+R_\theta\theta+FE_p+F\eta}{RT}\}] \quad (2)$$

観測される電流 $i=i_1+i_2$ である。吸着質間の斥力には比例近似をもちい，比例定数が R_θ である。ε_{00} は $\theta(H_2^+)=0$ における吸着エネルギーである。K_1，K_2 は共にHoriuti-Polanyi の関係式を積分した時の定数である。式中の $\theta=\theta(H_2^+)$。

反応が定常状態にない時，中間体の吸着率は時間と共に次のように変化する。

$$\frac{d\theta(H_2^+)}{dt}=(i_1-i_2)/C\text{，Cは定数} \quad (3)$$

(1)，(2)，(3)式からある過電圧における電流を時間の函数として導びくことができると共に定常状態にまで到達した電流－電圧曲線も出てくる。$K_1<K_2$の条件で計算を行ない実験を電気化学機構で説明することの出来る結果を得た。

A113　白金水素電極に対するメタノールの吸着の影響

北海道大学触媒研究所　能登谷玲子・Moscow Univ.　Petry O.A.

目的　従来，電極－溶液境界層において，有機物の吸着は，二重層構造及び電気化学反応の速度に強く影響することが知られている。これらの現象は，水銀極であきらかにされている。近年，白金についても，有機物吸着の研究は，燃料電池の材料であることから，興味を持たれるようになつた。Breiter は，有機物の吸着により，電気二重層容量及び水素の放電－イオン化反応の交換電流が減少するという結果を得た。Petry等によると，メタノールの場合電気表面では，HCOとH に分離していることがわかつている。そこで，交換電流の減少は，単に，吸着の活性点がメタノールにより占められるためか，それとも，それ以外にも，例えば，結合エネルギーにも影響を与えるのかと云うことが問題になる。この問題の解明のため，Dolin-Ershlerの開発したインピーダンス法を用いて，水素の放電－イオン化反応の交換電流を決定した。これと，交流法により電気二重層容量及び充電曲線を用いて，吸着水素量を測定した。

方法　インピーダンス測定は，高周波ベクトルポーラログラフにより行われた。これにより，並列回路の抵抗成分と容量成分の値を分離して測定することが出来る。周波数は20〜10kHgまで使用出来る。

結果　インピーダンス測定により得られた抵抗及び容量成分から，Dolin-Ershlerの方法により，水素の放電－イオン化反応の交換電流及び，凝似容量を算出した。図1に，交換電流のメタノールによる減少の様子を示す。曲線aはメタノールのない場合で，二つのmaxは水素吸着に二種類あることを示す。メタノールを加えることにより，特に第二のmax がほとんど0になつている。充電曲線（図2）を取るとやはり，第二のmax の電位における水素吸着量は，メタノールを含む場合減つているが，交換電流の減少の仕方が，水素吸着量よりさらにはげしい。従つて，メタノールの吸着は，従来，Damaskin等が示すように，吸着水素の活性点をふさぐだけでなく，吸着水素の結合エネルギーを変えていると考えられる。さらに，10kHz の高周波測定により，メタノールの吸着が電気二重層容量を著しく減少する結果を得た。

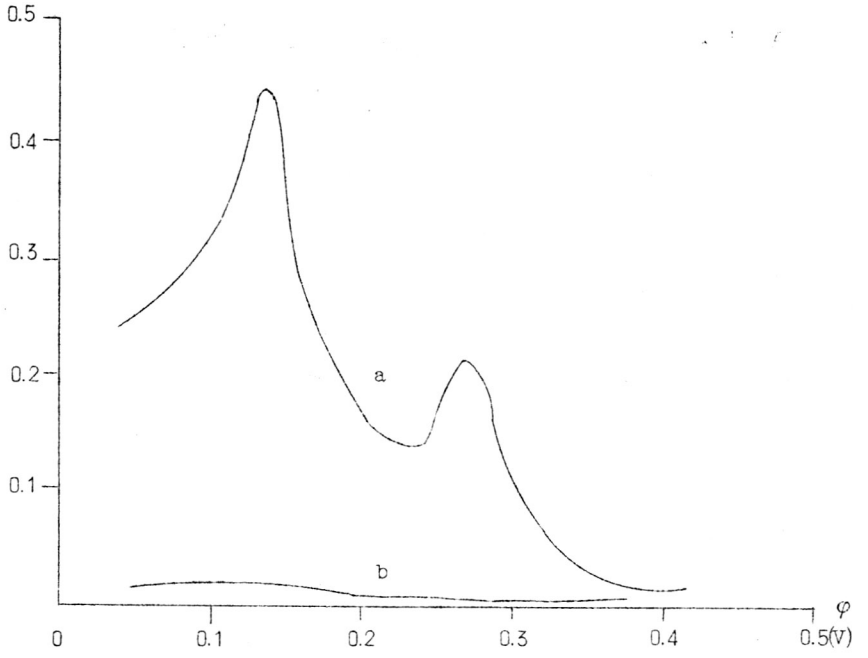


図　1

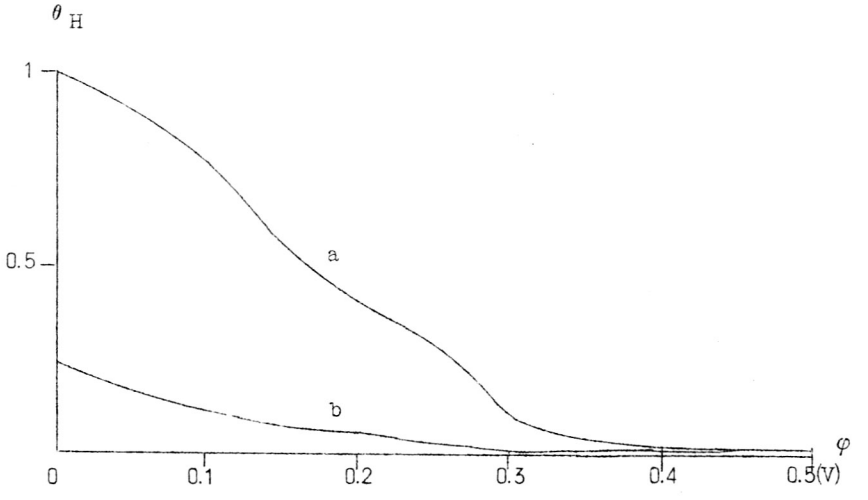


図　2

A114　金電極による過酸化水素電極反応

北海道教育大学釧路分校　本多　正孝・北海道大学触媒研究所　喜多　英明

目的　H_2O_2は酸素電極反応の中間体として重要である。先に硫酸酸性H_2O_2　水溶液と接触しているHg およびAg 電極の電気化学的挙動について調べH_2O_2の電解還元および電極の陽極酸化の反応機構を論じた。今回は同じ硫酸酸性H_2O_2　水溶液中におけるAu 電極について，静止電位，還元および酸化反応等について知見を得たのでこれを報告し，併せてAg，Hgの場合と比較する。

方法　(i)溶液はNa_2SO_4 でイオン強度を調整した硫酸酸性H_2O_2　溶液を用い，pH＝2.1 ～ - 0.2，$[H_2O_2]$＝0.1 ～ 5 M　である。(ii)電極：試験電極は純度99.999%，直径0.01cm表面積0.065cm²の金線であり，対極は白金板，参照電極は水銀 - 硫酸第一水銀電極である。(iii)方法：所定硫酸濃度の溶液をあらかじめ精製N_2 で充分脱気，その後精製N_2 で溶液をかく拌しながらH_2 発生反応並びにH_2O_2を所定量ずつ加えた時の陰分極電流電位曲線を定電流法で求めた。得られた電流電位曲線は明らかに前歴に依存し，一般に陰分極を重ねるごとに活性は増大，放置することにより初期の活性を再現した。以下の結果は電流密度を増加方向に変えて得られた最初のものである。静止電位の測定は入力インピーダンス$10^{12}\Omega$ 以上の真空管電位差計によつた。

結果　図1に静止電位（V_r　vs　NHE）の$[H_2O_2]$及びpH依存性を示す。電極により曲線の位置が若干上下するが，H_2O_2　濃度依存性は認められなかつた。即ち$\partial V_r/\partial \log [H_2O_2]=0$。一方pH依存性はpHにより異なり$\partial V_r/\partial pH$は，pH増大と共に約-30mVから-60mVへと変化する。図2に陰分極および陽分極における電流電位曲線をH_2O_2濃度の関数として示す。同図より(1)$\partial V/\partial \log i_c=-250$mV，(2)$\partial V/\partial \log i_a=40$～100mV，(3)$(\partial \log i_c/\partial \log[H_2O_2])_V=(\partial \log i_a/\partial \log[H_2O_2])_V=1$が得られる。一方pH依存性をみた結果，$(\partial \log i_c/\partial pH)_V=0$ であつた。又blankのH_2 発生反応及び陽分極の電流電位曲線は同図の枠外に位置する。以上の結果について反応機構の検討を試みる。Hg及びAg の結果と比較するならば，3者のTafel定数は0.5 より小さく，速度の$[H_2O_2]$，pH依存性は一致する。此のことから還元反応の機構は同一と見られ，律速段階は$H_2O_2+e \rightarrow OH(a)+OH^-$と考えられる。又還元反応に対する触媒活性を一定

電位で比較するならば活性序列はAg≧Au≫HgとなりH₂電極反応に対する序列と一致する。又陽極反応は三者中今回のAuにおいてのみH_2O_2酸化反応が対象となり，同反応の反応機構は現在さらに検討中である。

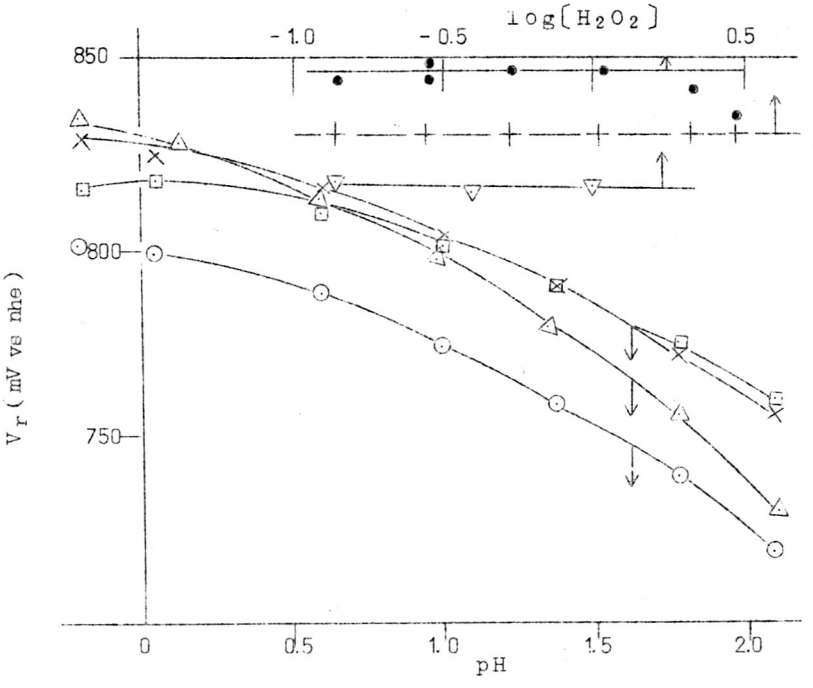


図1　静止電位の〔H_2O_2〕及びpH依存性

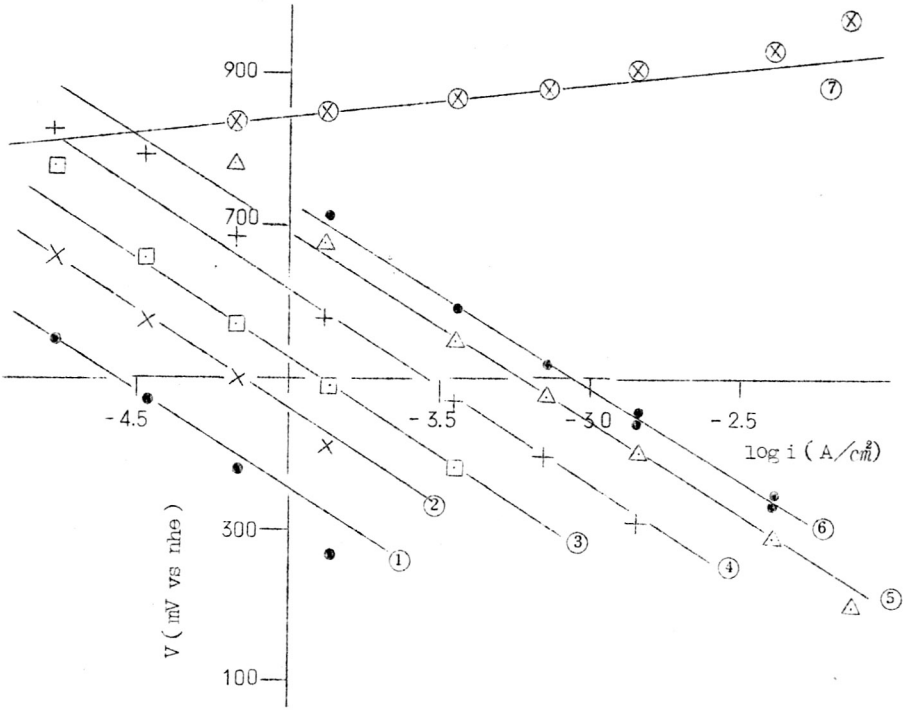


図2　陰極及び陽極反応の電流電位曲線，1N-H_2SO_4

〔H_2O_2〕:①0.14　②0.27　③0.53　④1.0　⑤2.1

⑥3.0　⑦0.37M

A115　Hg電極によるアセトンの電解還元

北海道大学触媒研究所　喜多　英明，石倉　精三

目的　我々は周期律表におけるⅡB以降の金属（sp-金属）が－CN，＞COなどの極性結合の電解還元によい電極（触媒）であることを結論した[1)]。今回は硫酸水溶液における標記反応を代表例としてその反応機構を明らかにすることを目的とした。

方法　セルは試験電極，対極，参照極の各室からなる硬質ガラス製のものである。試験電極は表面積約0.03cm^2の吊り下げ水銀滴もしくは滴下水銀である。水銀は真空蒸留（3回）によつて精製。溶液はアセトン濃度0.01～2M／ℓの0.1，1N硫酸水溶液である。測定は精製水素雰囲気下で行ない，矩形波定電流法による電流電位曲線，定電圧法による毛管曲線及びポーラログラフを求めた。電位は同溶液（アセトン含まず）における可逆水素電極に照合した。

結果　(i)電気毛管曲線；各種アセトン濃度(C)における電気毛管曲線の観測から(1) p.z.cはCの増大と共に正側に移動。(2)電位が－1.0vより負側において表面張力は不規則な変化をする。(3)これら電気毛管曲線からアセトン吸着量を求めた結果図1の吸着等温線が得られた。同図より(a) C＞0.6M／ℓにおいて飽和吸着量（$2\sim5\times10^{14}$ molecules／cm^2）を与える。この値はp.z.c.～－1.0vの電位範囲においてほぼ一定。(b)等温線はLangmuir式（曲線2）より大きくずれ，吸着アセトン間にattractiveな相互作用が存在する等のことがわかる。なお図中曲線3，4は$\theta = aC\exp(b\theta)/\{1+aC\exp(b\theta)\}$，　a＝1.60，b＝1.5，2.0によつて試算したものである。(c) pH依存性は認められなかつた。(ii)電流電位曲線；0.1，1N硫酸水溶液中における電流電位曲線を図2に示す。同図より(1)アセトンは電位(η)が－0.9～－1.0vより負で還元される。傾斜は120～130mVである。(2) C＜0.6M／ℓにおいて，アセトン還元速度はCに比例し，より高い濃度において一定値となる。(3)アセトン還元速度はH^+濃度に一次である。(iii) galvanostatic transient；電位は電流通過と同時に瞬間的に負側へずれその後電位停滞が現われる。この現象は1N硫酸水溶液において顕著。(iv)ポーラログラフの観察によればアセトンの還元電流は－0.9～－1.0vの間で急激に現われることがわかつた。以上の結果から電極表面に吸着したアセトンは陰分極に伴いその吸着状態を変え，しかる後還元されると結論される。速度式から予想される律速段階は$(CH_3)_2CO+H^++e\rightarrow(CH_3)_2COH$であるが陰分極後新しく生じた吸着状態に$H^+$が関与しているか否かは現在不明である。

A115

1) 喜多英明，日本化学雑誌　92，　99(1971)

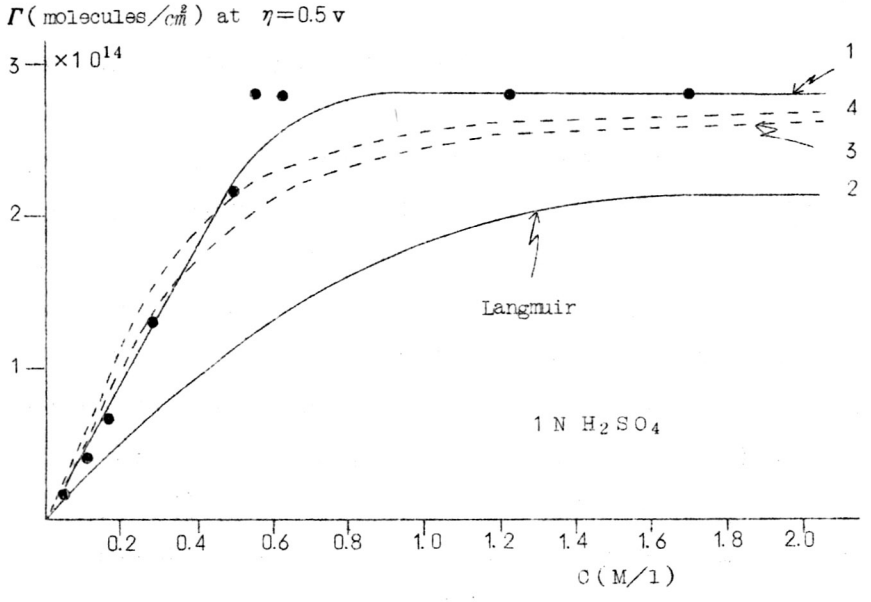


図　　1

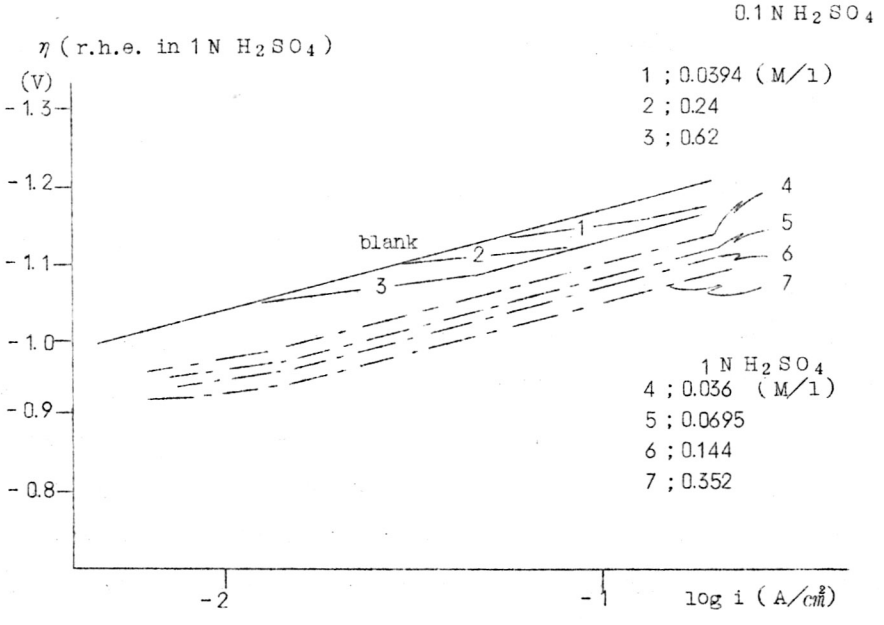


図　　2

A116 金属電極上のエチレン電解還元－Pt（開回路状態）上の反応中における水素およびエチレンの吸着

室蘭工業大学　富士川計吉・北海道大学触媒研究所　片山　明子
喜多　英明

目的　我々はIBを含む遷移金属（d－金属）が不飽和結合，ベンゼン核などのnon-polar groupの還元によい電極（触媒）であることを結論した[1]。今回は標記反応を代表例としてその反応機構[2]，および動作電極表面上の吸着状態を明らかにすることを目的とした。以下吸着状態の結果について報告する。

方法　Cellは試験電極室，対極室，参照極室からなる硬質ガラス製のものである。試験電極は平滑白金線（1.5cm²）を使用。反応ガス（H_2，C_2H_4，Heで1気圧）は図1の組成をもち溶液（1N$HClO_4$）を通して循環した。ガスは市販の精製装置（H_2，He）および真空蒸溜（C_2H_4以下E）によつて精製。反応ガス導入後開路電位（V_r）がほぼ定常値になるのをまつて（5分），電位走査（14.4v／sec，1.8v vs V_r）を数回くりかえし電極の前処理を行なつた。吸着量は電位走査によつて得られるI－V曲線から求めた。

結果　(i)H_2雰囲気；代表的な曲線を図2，曲線1，に示す。水素領域のpeak面積（Q_H）から得られる吸着水素原子の量は3種の主格子面が1／3ずつ出ているとした時の1.3倍であつた。表面のroughnessを考えてこれを飽和値（$_SQ_H$）とみなす。酸素の還元peak面積（Q_O）は$_SQ_H$の1.98倍であつた。走査速度を大きくするとQ_Hは減少。(ii)E雰囲気；代表的な曲線を図2．曲線2，に示す。Q_Hは認められず酸素領域の電流増大。曲線1との差（ΔQ_O）はE圧（P_E）＞10cmHgで飽和値（Δ_SQ_O）となる。この値は$_SQ_H$の5.0倍である。EがC_2H_4(a)として吸着しているならば2.4 site，C_2H_2(a)ならば2 site吸着となる。E吸着は前処理後1 sec以内で完結。Q_Oは曲線1と一致する。(iii)反応ガス雰囲気；速度論的研究から，図1領域I（$P_{H_2}/P_E>6$）ではEの吸着が，II（＜6）ではH_2の吸着が律速と結論された。領域Iでは，ガス組成によらず$Q_H={}_SQ_H$，$\Delta Q_O=0$であつた。すなわちE吸着律速から予期されるように電極表面はH(a)で完全に覆われている。またこの領域のV_rは可逆水素電極電位を与える。領域IIでは，$Q_H \ll {}_SQ_H$，$\Delta Q_O \rightleftharpoons \Delta_SQ_O$である。$H_2$吸着律速から予期されるようにH(a)は僅かである。しかしながらQ_HはP_Eの－1.5乗に比例する。この時のV_rは const＋90mV log P_E で表わされ，これらの結果はV_rがH(a)⇄

$H^+ + e^-$ で決められていることを示めす。

以上吸着状態の結果は速度論的結論を支持する。

---

1) 喜多英明，日化，92，99(1971)

2) 富士川計吉，片山明子，喜多英明，日化47年度大会発表

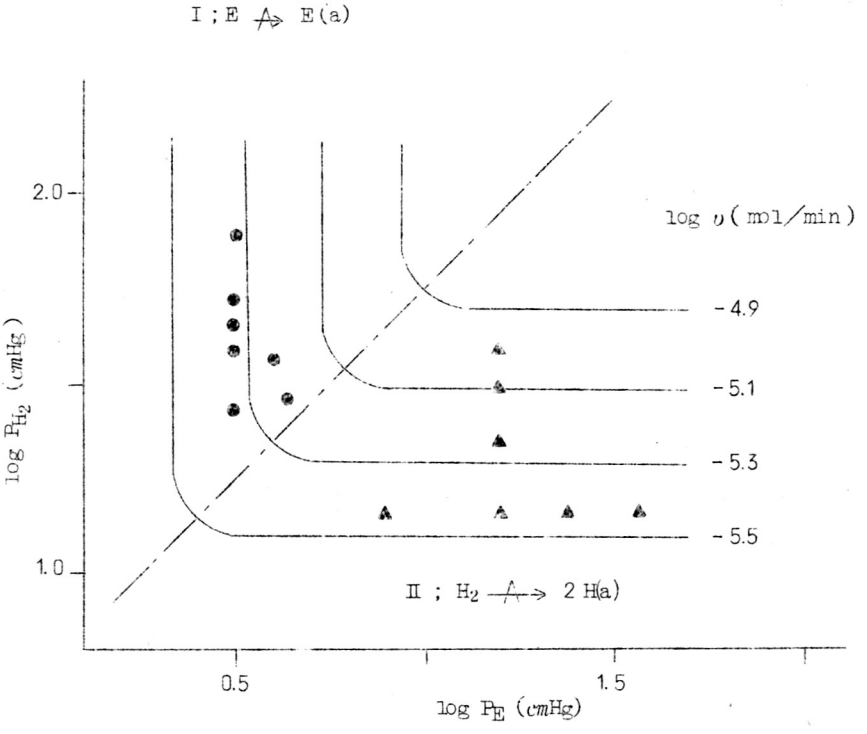


図 1

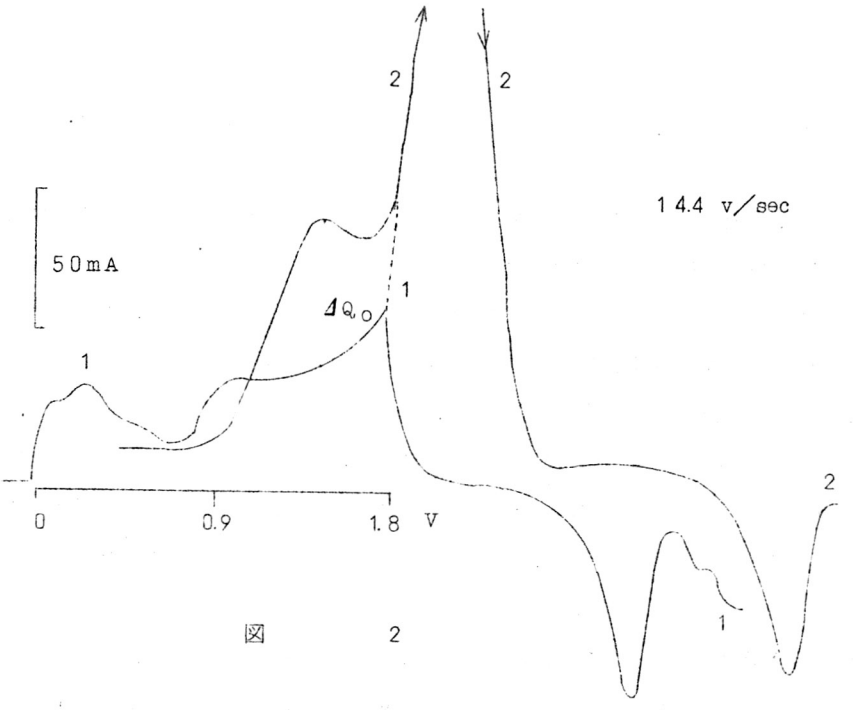


図 2

A117　$HClO_4$におけるPdの電極挙動と鏡面反射率

東京芝浦電気㈱総合研究所　高村　勉，北野　愛子

目的　電極の鏡面反射率は電極表面状態に鋭敏であり，表面酸化層の生成，イオン吸着などにつき定量解析が可能である。われわれはAuにつき詳しい解析を行つてきたが白色の金属についてはまだ十分な検討を行つていない。そこで本報ではPdをとりあげ，これについてもAu電極と同様な取り扱いが可能であるか否かを検討することを目的とした。

方法　すでに発表したと同様のセルを用い，よく磨いた2枚のPd板を平行におき，これを1M$HClO_4$に浸せきし，主として電位走査法により，i－Eおよび反射率（R/R_0）－E曲線を同時に測定した。R/R_0は400～800nmの波長範囲で，入射角45°，平行偏光で測定した。必要に応じ，基礎液中にPb^{2+}, Cu^{2+}あるいはAg^+などの金属カチオンを加え金属模析出により反射率がいかに変化するかを調べた。

結果および考察　基礎液中でのi－E曲線およびR/R_0－E曲線を図1に示す。i－E曲線における大きな電流はⅠおよびⅡの還元ピークとⅢおよびⅣの酸化電流である。Ⅰは酸化層の還元，Ⅱは水素の吸着，吸蔵およびガス発生によるものであり，Ⅲは水素の酸化，またⅣは酸化層の形成によるものと考えられる。

対応するR/R_0－E曲線（実線）は，Auにおけると同様，正電位側に大きなヒステレシスを有する。すなわち約0.5V＜Eの電位側でPb表面に酸化層が形成されると同時にR/R_0は減少をはじめ，酸化層の還元による消失と共にもとの値に復元する。このR/R_0の減少は各波長で観察された。一方，二重層領域においては，電位が負に移行するにつれてR/R_0はごくわずか直線的に増加した。この増加は各波長でみられた。また水素領域において著るしい変化はみられないが，短波長側ではごくわずかの減少，また長波長側ではわずかの増加がみられるようであつた。

溶液中にPb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+などのカチオンが存在するときはAu上でみられたように，各金属の吸着層形成にもとづくR/R_0の変化が現われた。Pb_{ad}についての1例を図2に示す。Auの場合とは異なりPb_{ad}は，正電位に至る迄溶解せず，＋0.7Vに至りはじめて溶解することがR/R_0から明らかである。Cu_{ad}の生成は，R/R_0の減少をもたらす傾向にあるがAgの析出は極めて複雑でR/R_0にも複雑で大きな変化があらわれた。

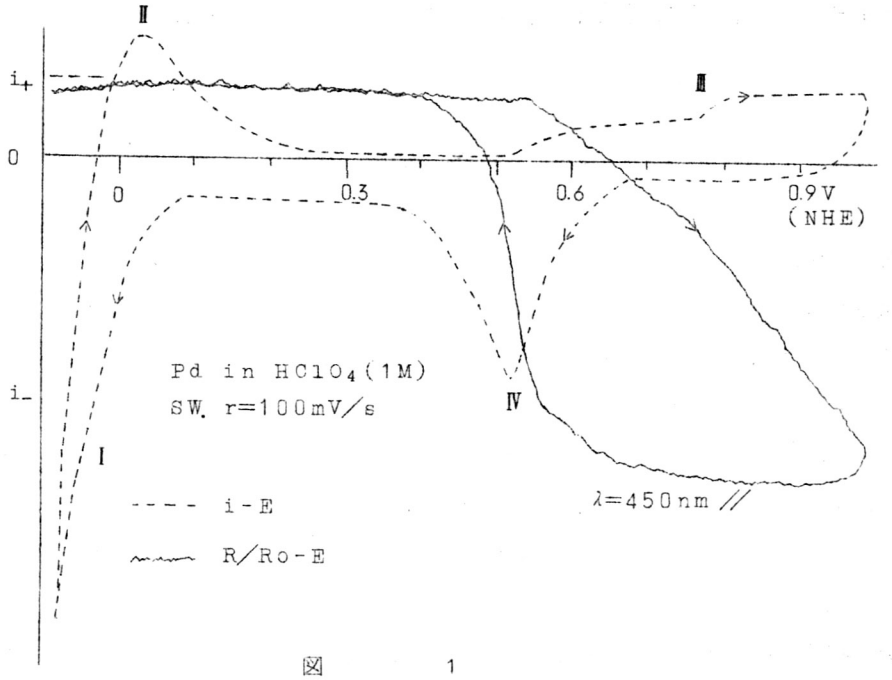

Ⅱ
Ⅲ
i+
0
i-
0
0.3
0.6
0.9V
(NHE)
Pd in HClO4(1M)
SW. r=100mV/s
Ⅳ
Ⅰ
λ=450nm
i-E
R/Ro-E

図　1

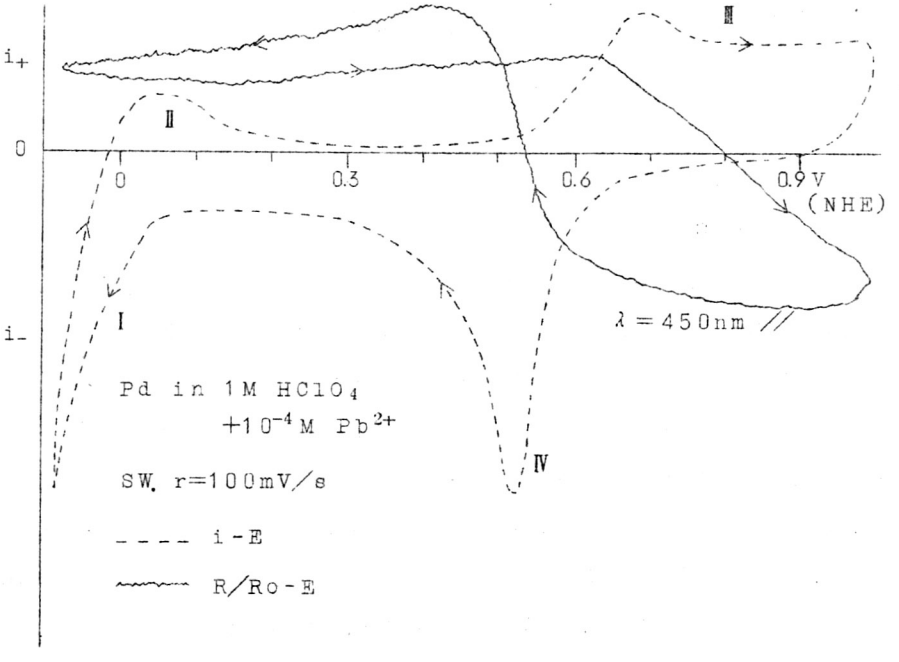

Ⅲ
i+
Ⅱ
0
0
0.3
0.6
0.9V
(NHE)
Ⅰ
λ=450nm
i-
Pd in 1M HClO4
+10-4M Pb2+
SW. r=100mV/s
Ⅳ
i-E
R/Ro-E

図　2

A118　Au電極における鏡面反射率の数値解析

東京芝浦電気㈱総合研究所　森山　丑松，高村　勉

目的　われわれは金属電極の鏡面反射率が電極表面状態に極めて鋭敏であることを明らかにし，電極面へのイオン吸着などについて定量的解析を行つてきた。金属電極の上にさらに，他の金属が析出する，いわゆるメッキの過程や，under potentialを示すsubmonolayerの金属吸着膜析出などについても鏡面反射率に大きな変化があらわれることが見出された。しかし，この場合の反射率変化がどのような機構でおこるかという点はまだ明らかでない。そこで，今回は従来行なつてきた三相モデルを用い，中間の層として析出金属相を考え，これにつきDrudeの式を適用した場合，えられた結果が事実を説明しうるか否かを検討することを目的とした。

方法および結果　三相モデルの場合，Drudeの式は入射面に平行な成分（p成分）および垂直な成分（s成分）の反射係数$\mathbf{R}_p$, $\mathbf{R}_s$は膜内部での多重反射を考慮して次式で与えられる。

$$\mathbf{R}_{p,s} = \frac{r_{1p,s} + r_{2p,s}\exp(-2i\delta)}{1 + r_{1p,s}\, r_{2p,s}\exp(-2i\delta)}$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_2 \cos\phi_1$$

これより反射率$R_{p,s}$および全体の反射率R_{ef}はそれぞれ

$$R_{p,s} = |\mathbf{R}_{p,s}|\ ,\quad R_{ef} = \tfrac{1}{2}(R_p + R_s)$$

従つて$d_2=0$の場合の反射率$R^0_{p,s,ef}$を基準とした相対的反射率R/R^0が波長λ，吸着層の厚さd_2，入射角ϕ_1を与えることにより計算できる。われわれは電算機により，n_2, k_2（$\hat{n}_2 = n_2 - ik_2$）を変数としてR/R^0の計算を行なつた。

図1に，$\lambda = 450$nm，$\phi_1 = 45°$，$d_2 = 100$Å，$n_1 = 1.333$の場合の相対的反射率の等高線図を示した。タテ軸はn_2ヨコ軸はR_2，各等高線の数値はR_p/R^0_pである。

図2に，$\lambda = 700$nm，$\phi_1 = 45°$，$d_2 = 100$Å，$n_1 = 1.333$の場合の計算結果を示した。なお450nm，700nmのAuの鏡面反射率（p成分）R^0_pはそれぞれ0.182，0.882である。

これらの図から例えばAgやCu，BiなどがAu電極上に吸着又は析出場合の反射率の変化が定性的によく説明できた。なお，Auの複素屈折率$\hat{n}_3$は450nm，700nmでそれぞれ

1.500−1.770j，0.280−3.800jである。

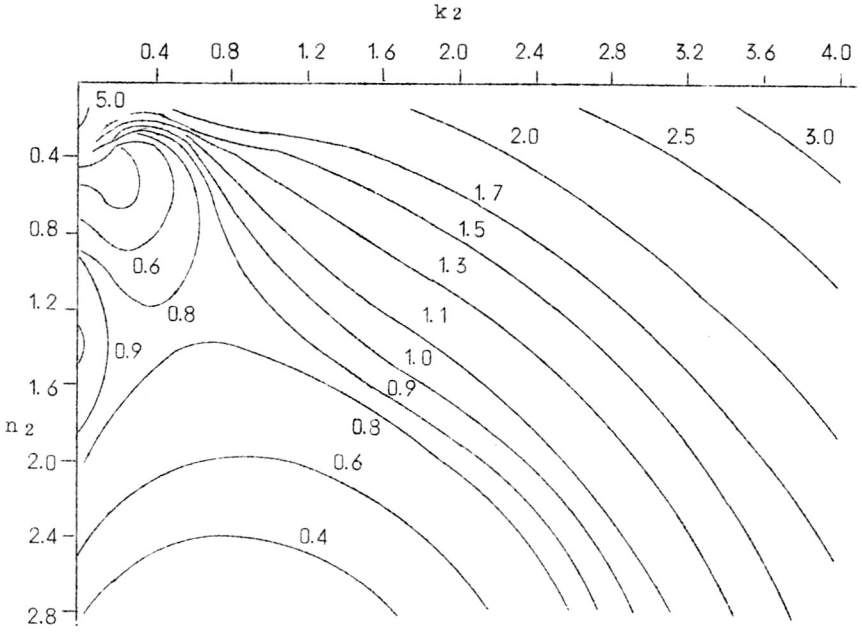


図　1

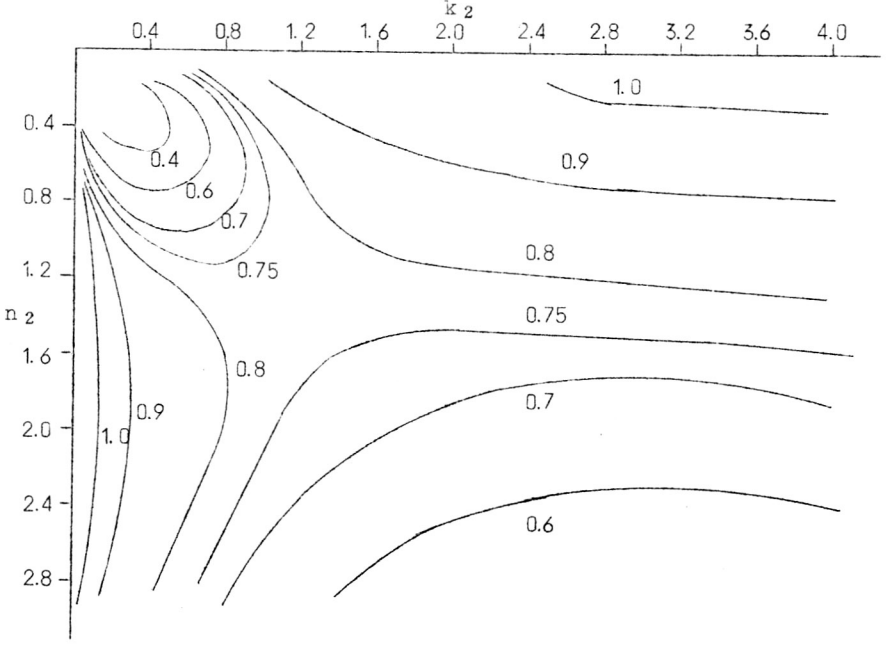


図　2

A119　アルカリ溶液におけるPd−Ni合金の電極挙動

東京芝浦電気㈱総合研究所　佐藤　祐一，三国　房子，熊谷　明敏

目的　種々の組成のPd-Ni合金電極についてアルカリ溶液中における電流ー電位曲線を測定し，合金組成の違いによる電極挙動の差異を明らかにしようとした。

方法　Pd-Niの重量比を10％づつ変えた9種の合金板（2㎠）および，純NiおよびPd板電極について，NaOH溶液中における電流-電位曲線を測定した。東芝製ポテンシオスタットを用い，この電圧入力端子に超低周波発振器からの三角波（0.01〜0.1Hz）を導入し，出力端子にX-Yレコーダを接続して電流-電位曲線を記録した。電極はバフ研摩したものを蒸留水で洗浄後使用した。対極としてAu電極，基準極としてHg/HgO(KOH)を使用し，24±1℃の室温にて測定した。

結果および考察　図1，aはNi(30％)−Pd(70％)，bはNi(50)−Pd(50)の電流-電位曲線である。図中，ピークⅠは電極のNi含有量に依存し，Pd極には認められないことから（図2，a），Ni酸化物の還元に対応し，ピークⅡはPd含有量に依存し，Ni極には認められないことから（図2，b），Pd酸化物の還元に対応すると考えられる。

水素の発生に対応すると考えられるピークⅣより正の電位に前置ピークⅢが観測された。このピークは，電解液をNaOH溶液から同濃度のKOH溶液に変えても，その電位が変動しないこと，同濃度の$NaClO_4$溶液に変えpHを下げると正に移行することから，アルカリ金属の析出（吸着）によるものとするよりは水素の吸着によるものと考える方が妥当のようである。このピークⅢはPdのみの場合，わずかに認められ，それに対応する酸化過程のピークが明瞭でないのに対し（図2，a），Ni含有量が増えると共に明らかになり，Ni含有量40〜60％の範囲の電極で最も明瞭である。さらに，Ni含有量が増加するとピークⅢ，Ⅲ′は小さくなる。このピークⅢ，Ⅲ′の現われる電位の差は電位走査速度が大きくなるにつれて大きくなるが，その程度はNi(50)−Pd(50)の場合に最も小さい。

以上の事実から，ピークⅢ，Ⅳは各々水素の吸着および，水素ガス発生に対応すると考えられ，Pd含有量が多いとその酸化過程（Ⅲ′，Ⅳ′）は起こりにくいが，Niとの合金になると電極が活性化され，Ni(50)−Pd(50)で最も過電圧が小さくなることがわかつた。

また，ステップⅡ′はPdの酸化に，ピータⅠ′Niの酸化に対応すると考えられ，図には示

していないが，さらに正電位に電位走査すると，ピークI′後，酸素発生にもとづく電流の急速な増加が認められた。

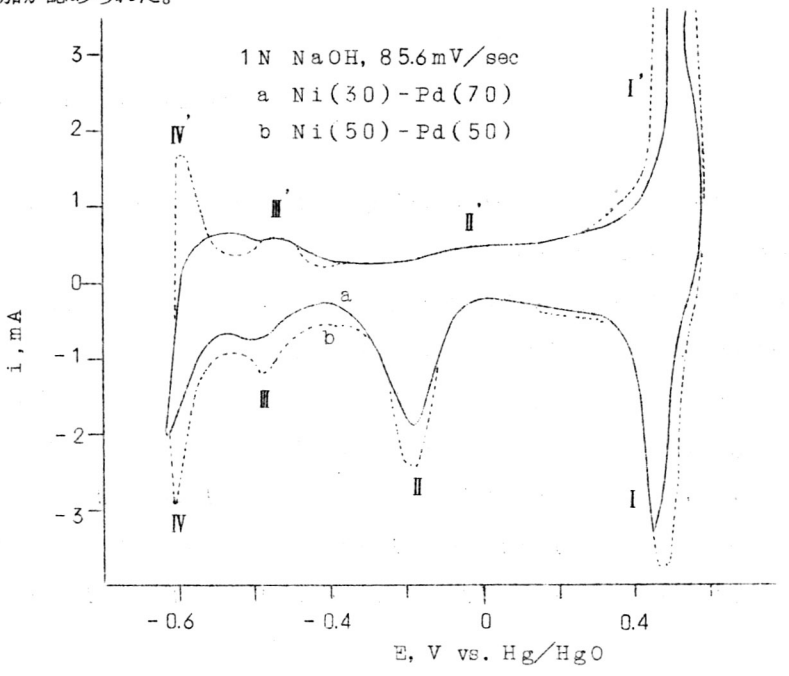


図　1

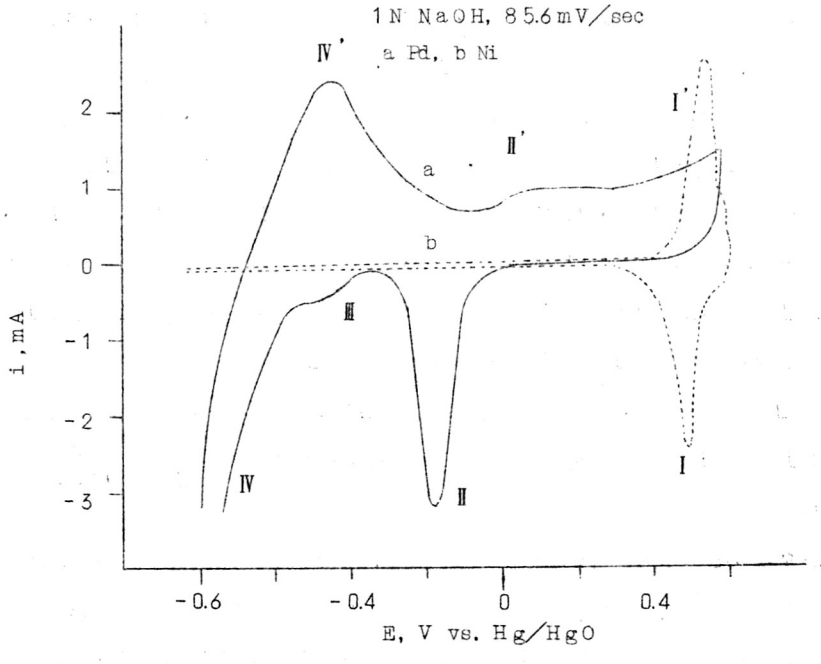


図　2

A120　矩形波重畳法による電極反応の解析

東京大学工学部　朝倉　祝治

目的　電位規制下に分極されている系に微小な矩形波を重畳し，その応答電流を解析して電極反応パラメータを得る方法について述る。

解析　多くの電極系は図１の等価回路によつて表現できるので，これにより解析を進める。C_{dl} は電気二重層容量，R_p は非線型分極抵抗，R_s は液抵抗である。分極にもとずく過電圧を ϕ_p，R_s によるオーム降下を ϕ_s とする。E_s で分極されている系に $\pm\Delta E_0$ の矩形波を重畳した時の応答電流が図２であるとする。R_p を流れる電流（ファラデー電流）を i_f とすると，$R_p=\partial\phi_p/\partial i_f$・(1) で与えられ，ごく小さな変動に対しては $\Delta\phi_p=R_p\Delta i_f$・(2)のように線型としてあつかえる。従つて $\Delta E=\Delta\phi_p+R_s\Delta i$・(3) と書ける。線型のあつかいが可能な範囲で $\overline{\Delta\phi_p}=0$，$\overline{\Delta i}=0$・(4) 及び $\Delta i_{01}=\Delta i_{02}=\Delta i_0$・(5)，$\Delta i_{s1}=\Delta i_{s2}=\Delta i_s$・(6)が導かれる。今 $\tau=C_{dl}/(1/R_p+1/R_s)$ とし，$\tau\ll t<t_0/2$ 及び $t_0/2+\tau\ll t<t_0$ の時間範囲で，C_{dl} に流れる非ファラデー電流は無視できるので，Δi_s は R_p のを流れる。その時の ϕ_p を ϕ_{pm} とすると $R_p\Delta i_s=\Delta\phi_{pm}$・(7)，従つて $(R_p+R_s)\Delta i_s=\Delta E_0$・(8)，$\phi_p(-0)=\phi_{ps}-\Delta\phi_{pm}$，$\phi_p(t_0/2-0)=\phi_{ps}+\Delta\phi_{pm}$・(9) が得られる。$C_{dl}$ による電位の連続性から，$\phi_p(-0)=\phi_p(+0)$，$\phi_p(t_0/2-0)=\phi_p(t_0/2+0)$・(10)，$t=+_0$ において，$E_s+\Delta E_0=R_s(i_{ss}+\Delta i_0)+\phi_p(t_0)$・(11) 又 $t=t_0/2$ において，$E_s-\Delta E_0=R_s(i_{ss}-\Delta i_0)+\phi_p(t_0/2+0)$・(12)，である。これらを組合せ，$\Delta E_0=R_s\Delta i_0-R_p\Delta i_s$・(13)，又(8)より $R_s+R_p=\Delta E_0/\Delta i_s=\Delta E_{pp}/\Delta i_{spp}$・(14)を得る。ここで E_{pp} は peak to peak 電圧，$\Delta i_{spp}=\Delta i(\frac{1}{2}t_0)-\Delta i(t_0)$ である。以上の関係より $R_s=2\Delta E_0/(\Delta i_s+\Delta i_0)$・(15)，$R_p=(R_s/2)(\Delta i_0/\Delta i_s-1)$・(16)を得る。$\Delta i_{pp}$ を peak to peak 電流とすると $R_s=\Delta E_{pp}/\widetilde{\Delta i_{ps}}$・(17)，$R_p=R_s(\Delta i_{pp}/\Delta i_{spp}-1)$・(18)が導ける。ここに $\widetilde{\Delta i_{ps}}=(\frac{1}{2})(\Delta i_{pp}+\Delta i_{spp})$．過電圧 ϕ_s（i_{ss} に対する）は $\phi_{ps}=\begin{vmatrix} E_a & i_{ss} \\ \Delta E_{pp} & \widetilde{\Delta i_{ps}} \end{vmatrix}/\widetilde{\Delta i_{ps}}$ で表わせる。

電極パラメータの導出　活性化支配の電極反応速度は，交換電流を i_0 として $i_f=i_0[\exp(\alpha nF\phi_{ps}/RT)-\exp(-\beta nF\phi_{ps}/RT)]$ で与えられる。従つてアノード反応（$\phi_{ps}\gg RT/\beta nF$）では，$1/R_p=i_0(\alpha nF/RT)\exp(\alpha nF\phi_{ps}/RT)=\alpha nFi_{ss}/RT$・(20)，とな

りカソード反応では（$\phi_{ps} \ll -RT/\alpha nF$），$1/R_p = \beta nFi_{ss}/RT$，を得る。アノード反応とカソード反応のターフエル勾配を b_a，b_c とすると $b_a = 2.3R_p i_{ss}$，$b_c = 2.3|R_p i_{ss}|$ となる。交換電流は，同様にして求められる。

$$i_o = \frac{(1/R_p)\phi_{ps=o}}{(1/R_p i_{ss})\phi_{ps} \gg \frac{RT}{\beta nF} + (1/|R_p i_{ss}|)\phi_{ps} \ll -RT/\alpha nF}$$

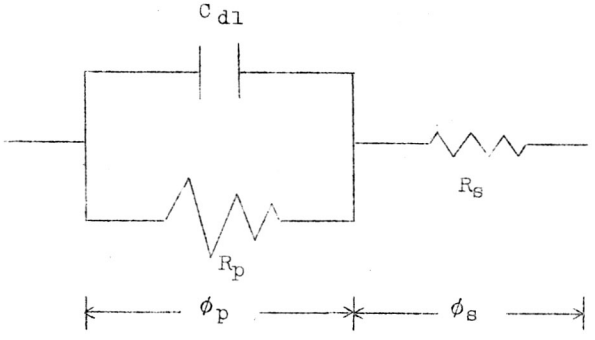


図　1

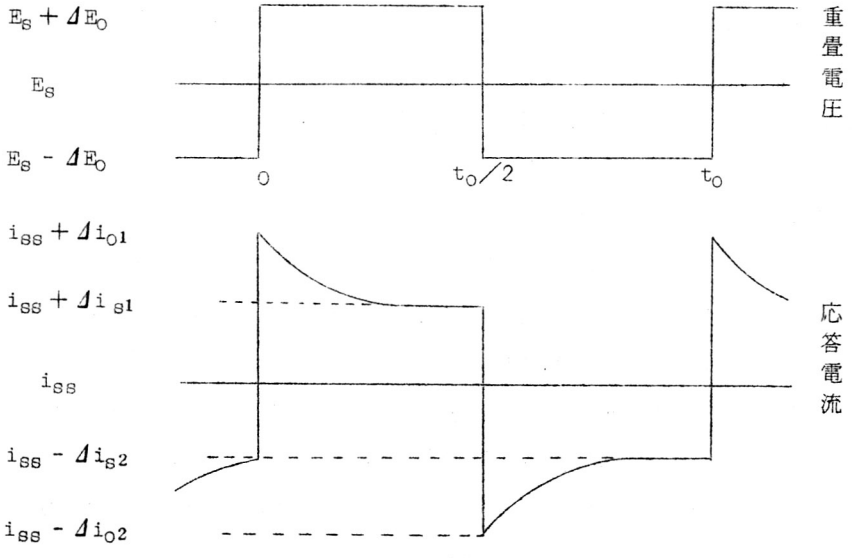


図　2

A121　ソリオンダイオードに関する研究
電極の大きさと電気応答の関係

東京大学工学部　朝倉　祝治，向坊　隆

目的　微小電極を大面積の無分極電極と組合せて，レドックス系にひたして作つたいわゆるソリオンダイオードは，整流作用をはじめとする数々の機能を有する。これらの機能は微小電極上での反応にあずかる物質の拡散過程に基づいている。しかし微小電極上での拡散過程は一般の系にくらべて複雑である。本報告では微小電極の大きさを変え，ポテンシアルステップに対する電流応答から拡散モードに関する知見を得ると同時に，ソリオンダイオードの周波数応答についての検討を行つた。

実験方法　レドックス系には拡散支配となりやすいI_3^-/I^-の系を用いた。1NのKI溶液を窒素で脱酸素し，I_2を加えてI_3^-/I^-の系を作つた。反応は，$I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$の還元反応をとりあげ，$I_3^-$の拡散電流を解析した。微小電極は種々の太さの白金線をガラスに封じ，先端を研摩して作り，円形平面をなしている。対極の分極は無視できるようポテンシオスタットを用いた。

実験結果　電流iの時間tに対する変化を図1に示す。logi-logtのプロットは，直線的に減少する非定常部分と定常部分とからなる。非定常部分の勾配は図2に示すように電極の大きさの函数で，電極が大きくなると-0.5に，小さくなるとゼロに近ずく。この勾配はI_3^-の濃度(c)電極の位置には依存しない。定常電流(i_{st})は，$i_{st} \propto c^{\alpha}$，で表わされ，電極が小さい時$\alpha \doteqdot 1$，大きい時には$\alpha > 1$で電極の位置に影響された。定常状態に達する時間はc及び電極の位置によらず20〜50秒であつた。

考察　ソリオンの機能が定常電流を用いたものである場合（例えば整流作用），一般的にその最高応答周波数は，5×10^{-2}〜2×10^{-2} c/s程度となる。しかし，図2に見られるように電極が小さくなると電流変化が殆んどなくなり，定常電流を示す領囲が急速に広がる。即ち応答周波数を上げることができる。さて微小電極上の拡散過程については演者らによつて報告されている拡散電流の式　$i = nFAD^{\frac{1}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}}c(1/\sqrt{t} + 2M\sqrt{\pi D}/d)$，（電気化学協会38回大会A-103）を用いると近似的に図1及び図2の関係を導くことができる。ここにMは電極の大きさによつて定るパラメータ，dは電極の直径であり，$d < 0.2cm\phi$において，$M = 1$である。従つてソリオンダイオードの場合にも，上式を用いて応答性を検討してもさしつかえない

と思われる。上式より応答周波数の上限 f_{max} は，$d < 0.2cm\phi$ に対して，ダイオードの電流の許容される揺動率を r として，$f_{max}=4\pi D(r/d)^2$ で与えられる。

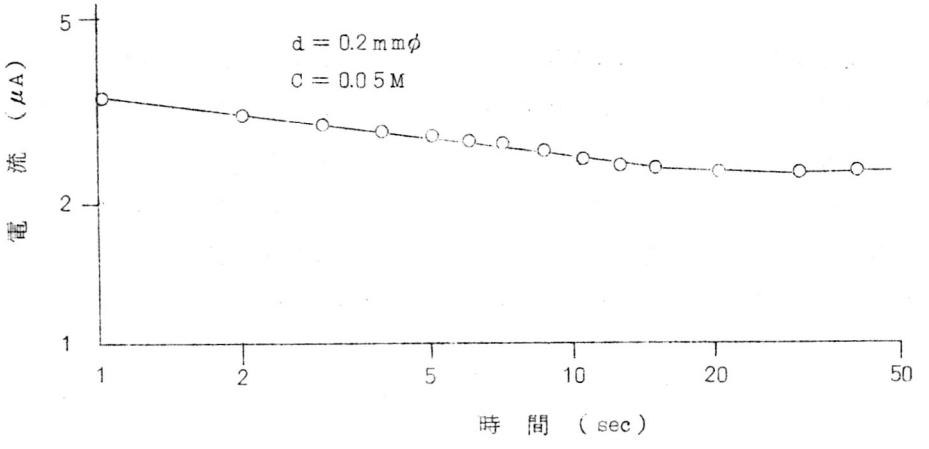


図 1

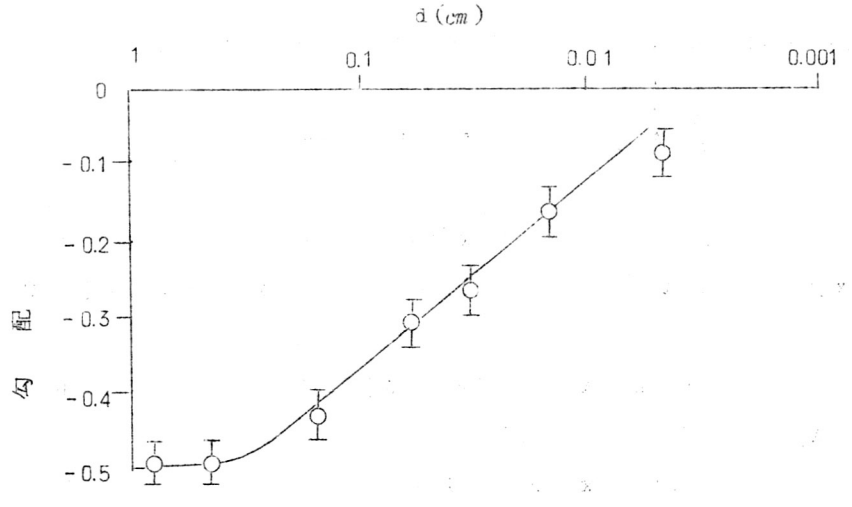


図 2

A122　有限要素法によるイオン拡散問題の解析

東京大学生産技術研究所　木原　哲昭，渡辺　　正，本多　健一
藤谷　義信，川井　忠彦

電解反応の装置設計や最適操業条件の設定にあたつては，反応速度を定量的に把握しておくことが重要である。特に拡散問題が律速する系においては，この過程について定量的な情報を得て移動速度の促進をはかることが工業的に大きな意義をもつことになる。

我々は拡散に対して成立するフイックの第２方程式を有限要素法によつて数値的に解くことを試みる。本報では例題として平面拡散，円筒拡散，球拡散の一次元問題を選んだ。

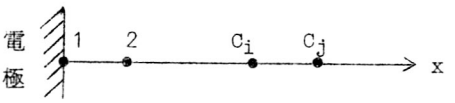
溶液のイオン濃度の拡散を表わす微分方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{1}$$

但し，Ｄは拡散定数である。(1)式と等価で最小化すべき汎関数は次式で表わせる。

$$\chi = \int \left\{ \tfrac{1}{2} D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial C}{\partial t} C \right\} dx \tag{2}$$

次に，領域を要素に分割し，要素内での濃度分布関数 C^e を次のようにおく。



$$C^e(x,t) = a_0 + a_1 x = [\mathbf{x}(x)]\{\mathbf{a}(t)\} \tag{3}$$

ここに $[\mathbf{x}]=[1, x]$，$\{\mathbf{a}\}^T=[a_0, a_1]$ である。未定係数 $\{\mathbf{a}\}$ を要素節点濃度 $\{\mathbf{C}^e\}^T=[C_i, C_j]$ で表わすと

$$\{\mathbf{C}^e\}=[\mathbf{A}]\{\mathbf{a}\} \text{ より } \{\mathbf{a}\}=[\mathbf{A}]^{-1}\{\mathbf{C}^e\} \tag{4}$$

ここに，$[\mathbf{A}]=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 1 & \ell\end{bmatrix}$ で，ℓ は要素の長さである。(3)(4)より

$$C^e(x,t)=[\mathbf{x}][\mathbf{A}]^{-1}\{\mathbf{C}^e\} \tag{5}$$

次に，一つの要素につき(2)の汎関数 χ の変分を考えると，

$$\delta\chi = \int \left(D\frac{\partial C}{\partial x}\frac{2\delta C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t}\delta C \right) dx$$

$$=\{\delta \mathbf{C}^{e}\}\int(D[\mathbf{A}^{-1}]^{T}[\mathbf{x}']^{T}[\mathbf{x}'][A^{-1}]\{\mathbf{C}^{e}\}+[\mathbf{A}]^{T}[\mathbf{x}]^{T}[\mathbf{x}][\mathbf{A}^{-1}]\{\frac{\partial \mathbf{C}^{e}}{\partial t}\})dx$$

∴

$$\frac{\partial \chi}{\partial\{\mathbf{C}^{e}\}}=[\mathbf{h}]\{\mathbf{C}^{e}\}+[\mathbf{p}]\{\frac{\partial \mathbf{C}^{e}}{\partial t}\} \tag{6}$$

ここに，$[\mathbf{h}]=\frac{D}{\ell}\begin{bmatrix}1 & -1\\ -1 & 1\end{bmatrix}$，$[\mathbf{p}]=\frac{\ell}{6}\begin{bmatrix}2 & 1\\ 1 & 2\end{bmatrix}$ (7)

よつて全要素について(7)式を計算し，組合せ，それをゼロとおくことによつて，次のようなマトリックス方程式を得る。

$$\frac{\partial \chi}{\partial\{\mathbf{C}\}}=\Sigma\frac{\partial \chi}{\partial\{\mathbf{C}^{e}\}}=[\mathbf{H}]\{\mathbf{C}\}+[\mathbf{P}]\{\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t}\}=0 \tag{8}$$

$[\mathbf{H}]$，$[\mathbf{P}]$ は要素について求めた $[\mathbf{h}]$，$[\mathbf{p}]$ を組合せて作つた全体のマトリックスである。今 Δt の時間刻みの間に $\{\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t}\}$ の値が時間とともに直線的に変化するものとすれば，時刻 t において次式が成立する。

$$\{\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t}\}_{t}=-\{\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t}\}_{t-\Delta t}+(\{\mathbf{C}\}_{t}-\{\mathbf{C}\}_{t-\Delta t})\ \frac{2}{\Delta t} \tag{9}$$

(8)，(9)式より次の漸化式が得られる。

$$([\mathbf{H}]+\frac{2}{\Delta t}[\mathbf{P}])\{\mathbf{C}\}_{t}=[\mathbf{P}](\frac{2}{\Delta t}\{\mathbf{C}\}_{t-\Delta t}+\{\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t}\}_{t-\Delta t}) \tag{10}$$

出発値として $\{\mathbf{C}\}_{t=0}$（初期条件）が与えられており，(8)式より $\{\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t}\}_{t=0}$ の値を決めることが出来る。順次(8)，(10)式を用いて各時刻の解を求めることが出来る。

円筒拡散，球拡散についても上と同様に数値解が求まる。一次元拡散についてまとめてみると，

微分方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{1}{r^{n}}\frac{\partial}{\partial r}(r^{n}\frac{\partial C}{\partial r})$$

汎関数 χ の第一変分

$$\delta\chi=\int(D\frac{\partial C}{\partial r}\frac{\partial\delta C}{\partial r}+\frac{\partial C}{\partial t}\delta C)r^{n}dr$$

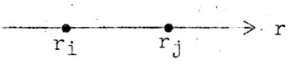
有限要解析に用いるマトリックス

$$[\mathbf{h}]=D\cdot\frac{1}{R_{1}^{2-}}\cdot\frac{R_{n+1}}{n+1}\begin{bmatrix}1 & -1\\ -1 & 1\end{bmatrix}$$

A122

$$[\mathbf{p}]=\begin{bmatrix} r_j^2\dfrac{R_{n+1}}{n+1}-2r_j\dfrac{R_{n+2}}{n+2}+\dfrac{R_{n+3}}{n+3} & -r_ir_j\dfrac{R_{n+1}}{n+1}+(r_i+r_j)\dfrac{R_{n+2}}{n+2}-\dfrac{R_{n+3}}{n+3} \\ -r_ir_j\dfrac{R_{n+1}}{n+1}+(r_ir_j)\dfrac{R_{n+2}}{n+2}-\dfrac{R_{n+3}}{n+3} & r_i^2\dfrac{R_{n+1}}{n+1}-2r_i\dfrac{R_{n+2}}{n+2}+\dfrac{R_{n+3}}{n+3} \end{bmatrix}$$

ただし　$R_m=r_j^m-r_i^m$



ここに
- $n=D$　平面拡散
- $n=1$　円筒拡散
- $n=2$　球拡散

参考文献

1. P.Delahay,"New Instrumental Methods in Electrochemistry" Interscience,New.York (1954)
2. S. W. Feldberg,"Electroanalytical Chemistry",ed.A.J.Bard, vol.3,Mercel Dekker,Inc., New York (1969)
3. O. C. Zienkiewicz, & Y. K. Cheung;"マトリックス有限要素法"(1970 翻訳，培風館)

A123　白金－金合金電極上への有機物の吸着

山梨大学工学部　高橋　茂樹，渡辺　政広，鈴木　喬，本尾　哲

目的および方法　メタノール酸化に対して活性な白金と，不活性な金の合金は，既報の如く，ある組成で活性および限界電流密度が極大値を示す。[1] 本報では，メタノールおよびギ酸ソーダの定常電解下における被覆率(θ)と活性から，金の添加の効果について検討した結果を報告する。θ測定には平滑電極，活性測定には合金黒電極を用いた。作製法および測定法の詳細については以前報告した。[2),3)]

結果　メタノール：図1に，θおよびi'の組成による変化を示す。低電位では電位の増加に対するθの減少は少ない。それぞれの電極におけるθは，金40％以下の組成ではほぼ一定であり，金40％以上の組成で大きく低下する。i'は金40％で極大を示し，0.30Vにおいてその値は単味白金の5倍となる。白金－ルテニウム合金電極と異なり，ある組成で限界電流密度の値は極大値をとる。

Bagotzky等により，酸化反応は有機吸着種とOHラジカルの表面化学反応を経由することが提案されている。[4] 有機吸着種は単味白金に対しては強固に吸着し，一個で数個の席を占有する。40％までの金添加により，電極－有機吸着種間の吸着力は低下し，OHラジカルの吸着速度の増大により活性が増大するものと考えられる。金40％以上の組成では，白金の最近接原子がほとんど金となるため，電極表面上の吸着種の濃度の低下によりi'は減少する。i'が限界値を示す電位領域では，金の酸素吸着電位が，白金よりも高電位のため，金の添加により，酸素の表面濃度が減少し，限界電流密度に極大値をもたらす。

ギ酸ソーダ：図2に，θおよびi'の組成による変化を示す。0.30Vにおいて，θおよびi'の値はあまり増減しない。又電位に対するθの低下率はメタノールの場合の約5倍である。従つて，電極表面上のOHラジカルの吸着席は充分に存在するため，その吸着速度は，金の添加によつて変化せず，活性は増大しない。i'が限界値を示す領域においてはメタノールの場合と同様，金の添加により，酸素の電極表面濃度が減少し，限界電流密度に極大値をもたらす。

---

(1)渡辺，鈴木，本尾，電気化学協会第38回大会予稿集　P.85，(1971)　(2)渡辺，鈴木，本尾，電気化学誌Vol.38，№12.(1970)　(3)渡辺，鈴木，本尾，第12回電池討論会講演要旨集　P.35.(1971)　(4) V.S.Bagotzky and Yu. B. Vassilyev, Electrochim.Acta 11, 1439 (1966)

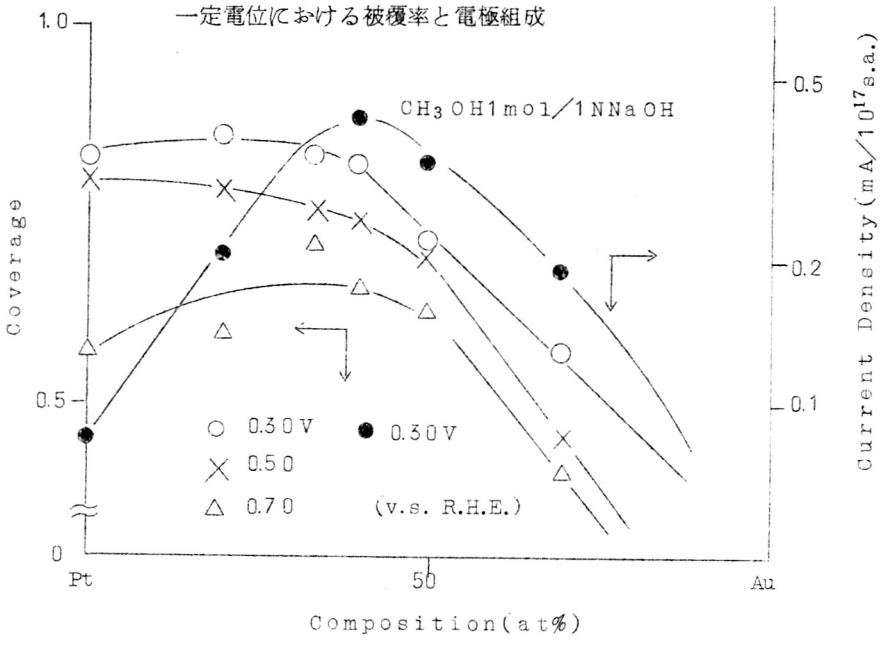

一定電位における被覆率と電極組成
CH3OH1mol/1NNaOH
1.0
0.5
0
Coverage
0.5
0.2
0.1
Current Density(mA/10^17s.a.)
○ 0.30V
● 0.30V
× 0.50
△ 0.70
(v.s. R.H.E.)
Pt
50
Au
Composition(at%)

図　1

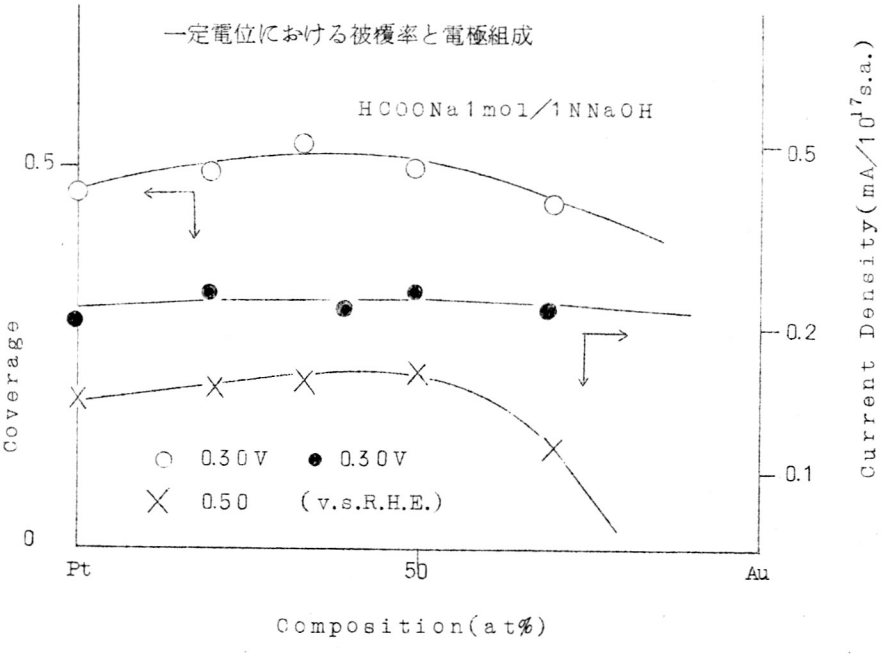

一定電位における被覆率と電極組成
HCOONa1mol/1NNaOH
0.5
0
Coverage
0.5
0.2
0.1
Current Density(mA/10^17s.a.)
○ 0.30V
● 0.30V
× 0.50
(v.s.R.H.E.)
Pt
50
Au
Composition(at%)

図　2

A124　白金電極の酸素発生に対する活性と酸素の吸着形態

山梨大学工学部　荻原　正宏，渡辺　政広，鈴木　喬，本尾　哲

目的　酸素還元繰り返しによる白金電極の酸素発生に対する活性変化及び表面積変化については，既に報告[1]したが，活性変化と酸素の吸着形態との間の関係を調べるために，各電位における酸素発生電流と酸素脱離波形を測定した。

方法　1 N硫酸溶液中で，各電位で一定時間保持して，酸素発生電流の時間変化を測定し，その後，1.55V(RHE)から0.02Vまでの台形波カソード電位パルスによつて，酸素脱離波を観測した。得られた波形及びその電量から白金表面における酸素の形態を推定した。

結果　各電位における電流の時間的変化は図1のように，2.10Vから2.28V までの間の電位では活性状態の挙動を示し，2.28Vより貴，2.10Vより卑の電位では，不活性状態の挙動を示した。

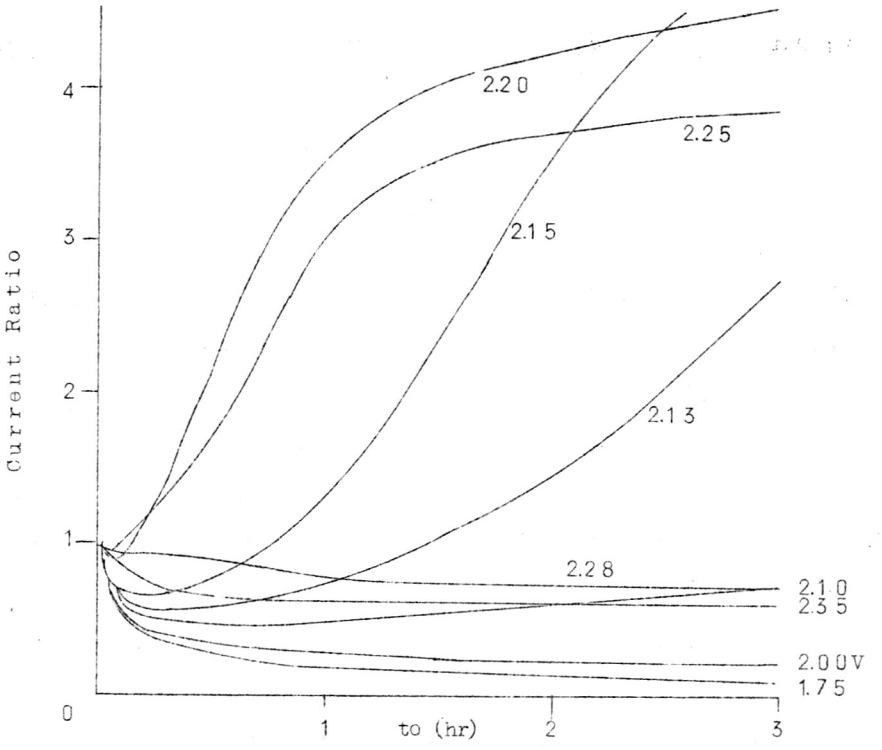
活性電位領域における酸素の脱離波形は図2に見られるように，3つの波をもち，全酸素量は表面白金原子1個当り約20個で，第1波と第2波の合計量は酸素量が増加しても高々6で，それ以外の酸素は第3波によるものであつた。一方，不活性電位領域における酸素の脱離波形には第3波は見出されず，全酸素量は表面原子当り3未満で，そのうち，第1波の量は2未満であつた。

第2波は第1波の量が表面原子当り1.5になると現われた。活性状態において，保持時間，電位が大きい程，図2に見られるように，第1波と第2波の区別はつきにくくなり，第3波は時間的に遅れてくることがわかつた。

3つの酸素脱離波から，白金表面及び表面層中に保有される酸素量を調べた結果次のことが分かつた。すなわち活性は第1波（表面に吸着している酸素）に対応して変化している。また第3波の出現により，第1波の酸素量は白金表面原子当り2の限界を越えて，3までに達し，活性状態が出現する。

文　献

1）日本化学会第25秋季年会　p185


Current Ratio
4
3
2
1
0
1
to (hr)
2
3
2.20
2.25
2.15
2.13
2.28
2.10
2.35
2.00V
1.75

I－E Curve

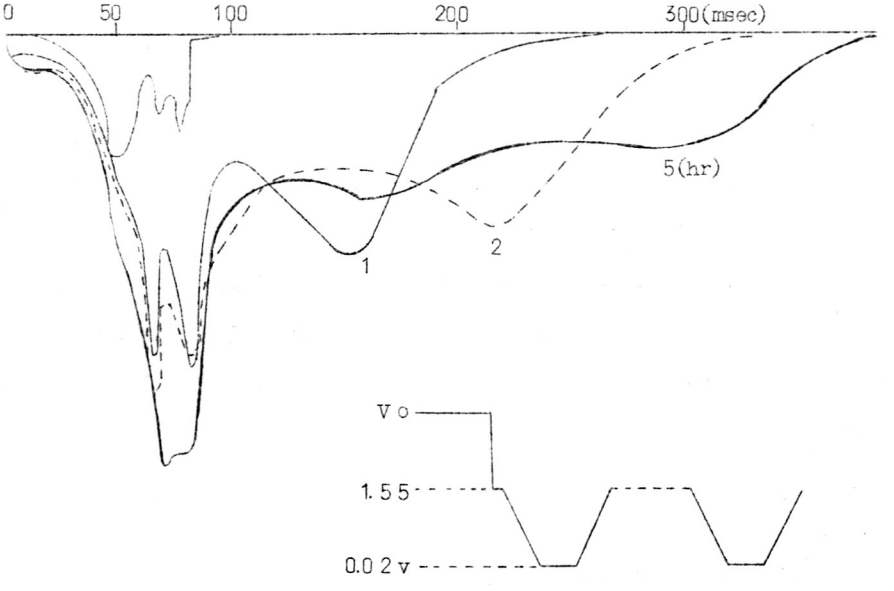

0
50
100
200
300(msec)
5(hr)
1
2
Vo
1.55
0.02v

図　　2

A125　白金－タングステン合金の酸性溶液中の分極挙動

大阪府立大学工学部　福本　幸男，藤田　常雄，林　　忠夫

目的　耐久性を向上させるために熱処理を行なうと白金メッキ電極の陽極特性が変わることは報告した。その原因を明らかにするために焼結白金－タングステン合金を作成し，その組成ならびに焼結条件と，構造および真の表面積との関連を検討した。

方法　合金は，$WO_{2.75}$粉末を塩化白金酸水溶液と混合し乾燥，還元雰囲気中900℃で還元，320kg/cm²で成型ののち焼結して作成した。組成の異なる試料は，白金含有率10～70％の混合粉末を1390℃，90分間の焼結条件で作成し，焼結条件の異なる試料は，白金含有率10％の混合粉末から1050～1390℃，30～90分間の焼結によつて作成した。白金の含有率と焼結条件に伴う合金の構造変化はX線回折法によつて調べた。また作成した合金試料を電極として，1M硫酸中の電位走査法による電流－電位曲線を測定した。

結果　白金－タングステン焼結合金のX線回折図には，白金およびタングステンに属しないピークが認められた。この温度域（1390℃）では固溶体の形成が考えられる。白金含有率10，30，50，70％に応じてこのピークの強度は0，5，12，2　のように変わり，白金／タングステンの比が1の場合，もつとも固溶体をつくり易いことがわかつた。

白金10％の合金の焼結条件に伴うX線回折図の変化は小さかつた。固溶体のピークは現われず，白金およびタングステンのピーク巾も焼結温度の上昇に伴つてわずかに減少した。したがつて合金形成と結晶粒の成長は少ないと考えられる。

合金を電極として電位走査法による分極を調べた結果，吸着酸素の還元波のピーク電流は白金の含有率の変化に伴つて図1のように変化した。固溶体の形成によつて水素および酸素の吸着波の形状はひずみ，吸着能は著しく増大した。

図2には，焼結温度に伴う分極曲線の変化を示した。この変化は焼結体の収縮による表面積の変化に対応すると考えられる。

白金メッキタングステンを1250℃以下で熱処理すると固溶体のピークはX線回折図に現われなかつた。したがつて熱処理による陽極特性の変化は，白金とタングステンの境界面で固溶体が形成し，それに伴なつて表面の白金の平滑さが失なわれたことによると考えられる。

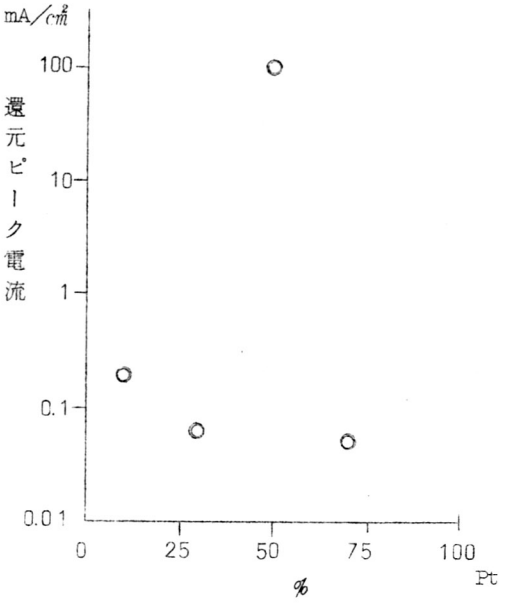


図1　　白金含有率と吸着酸素の還元電流

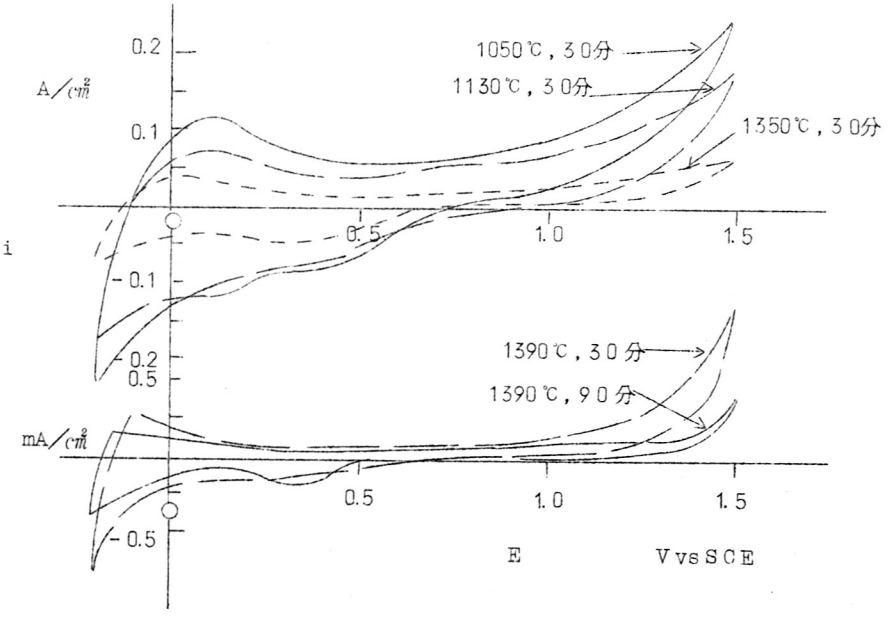


図2　　i－E曲線と焼結条件

A126　水素透過膜電極の陰分極挙動

東京芝浦電気㈱総合研究所　城上　保

目的　電解液と接する側の裏側であるガス接触面にPd黒を電着して活性化し，膜内を透過した水素が容易に再結合し，脱離するようにしたパラジウム水素透過膜電極をアルカリ電解液中で陰分極し，溶液側に触媒があるときと触媒がないときは陰分極挙動がいかに異なるか検討した。

実験　片面に20 mg/cm²のPd黒を電着して，充分に水洗・乾燥をしたPd箔を使用し，この黒側をガス室側として測定電極を構成した。電解液に5N-KOH液を用い，白金板を対極に用いて陰分極を行なつた。ガス室に生成した水素の量はガスをビューレットに捕集して測つた。電位は同じ電解液を用いたPd-H補助電極に照合して求めた。

結果　この電極を陰分極すると

$$H_2O + e^- \rightarrow [H] + OH^-, \quad 2[H] \rightarrow H_2$$

のごとくPd膜に溶解し，膜を透過しガス室側で生成するH_2ガスと溶液側で

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

のごとくそのまま泡出するH_2とが生成する。

溶液側面がa) 平滑なまま，b) Pd黒(20mg/cm²)付，c) Pd黒(10mg/cm²)＋Pt(2/mg/cm²)付の電極を用いて陰分極を行なつたところ，図1に示される電流-電位特性が得られた。また，ガス室側に透過した水素量は，陰分極電気量の効率で表示すると表1の結果が得られた。Pd＋Pt黒付電極は過電圧が著しく小さいばかりでなく，陰分極で生成した水素が全部ガス室側へ生成した。これらの過電圧現象と水素透過現象について詳しい解析を行なう。

表1　各電極の透過水素量(陰分極電流効率で表示)

C.D.	(a)	(b)	(c)
50 mθ/cm²	24%	98%	100%
100 〃	22%	95%	100%
200 〃	—	94%	99%

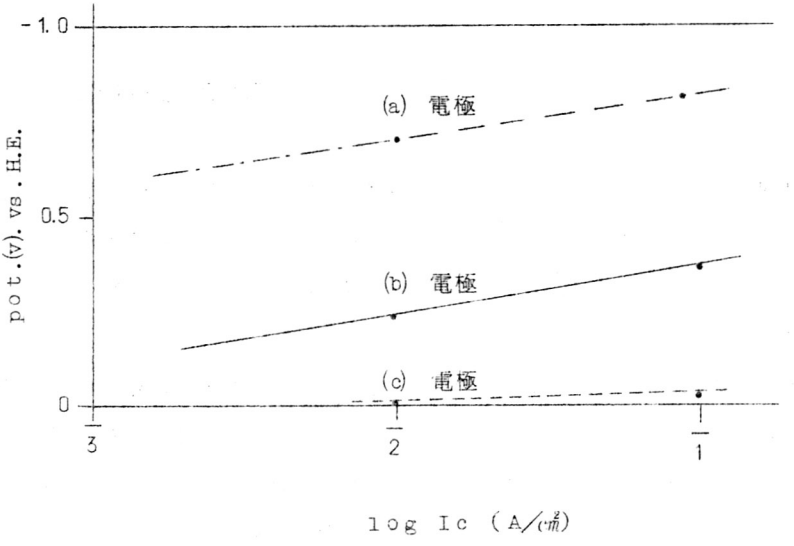


図1　各電極の電流－電位曲線（25℃測定）

A201　ClO_4^-を含む水溶液の赤外線吸収スペクトル

東京芝浦電気㈱総合研究所　竹内　隆，高村　勉

目的　強電解質は，水溶液において水本来の構造を破壊するものおよび，この反対の性質のあるものに2大別されている。この中で過塩素酸塩は水の構造を破壊する力が，特異的に著しいものとして注目されている。本報告は，特に0～8モルの$NaClO_4$水溶液を赤外多重反射法により，ν_{OH}領域と，又，特に解析の困難な2,100cm^{-1}付近の結合音領域に着目して，検討を行なつた。

方法　水の吸収スペクトルを得る為には，セル材料としてハロゲン化物を使用できない。このため，厚さ2㎜，縦20㎜，横17㎜又は45㎜のGe又はSiを用いてATR法により測定した。このプリズムを$NaClO_4$水溶液に浸せきし，数回～十数回多重反射させて行なつた。濃度は，0～8モルの範囲で変化させてテフロン製の容器にそれぞれ20mlを満たし，定量的扱いができるようにした。

結果　図1に0～8モルの$NaClO_4$水溶液の3,400cm^{-1}付近の吸収スペクトルを示した。$NaClO_4$を含まない場合は，水のOH_{str}に帰属される3,400cm^{-1}を中心とする広い吸収が見られ，$NaClO_4$の濃度を増加してゆくと，この吸収が小さくなる。これと対応して3,560cm^{-1}の吸収が大きくなつてくる。図2には2,150cm^{-1}の吸収帯の変化を示した。この吸収は，OH_{bend}とOH_{lib}（600cm^{-1}付近）の結合音と考えられているが，$NaClO_4$の濃度の増加に伴ない次第に消失してくる。又，これに対応して2,040cm^{-1}に新しく吸収が現われてくる。

$NaClO_4$水溶液のOH_{str}については，G.E. Walrafen, Z. Kecki らの報告がある。彼らによると，ClO_4^-を添加すると水の4面体の三次元構造が破壊され，自由分子としての水のOH_{str}が，高波数側に現われるものとされている。まだ詳しい取扱いがなされていない2,150cm^{-1}の吸収は，水の構造破壊に特に鋭敏であると考えられるが，その期待通りClO_4^-の濃度増大に伴ないこの吸収は，観察されなくなつた。一方，結合音が一見低波数側へシフトした様に見受けられる2,040cm^{-1}の吸収は，固体$NaClO_4 \cdot H_2O$において観察される$ClO_{4\,str}$（1,100cm^{-1}）の倍音であると帰属した。以上の如く，ClO_4は水の構造破壊に著しい効果を示す。しかし，OH_{str}，OH_{bend}にシフトが観察されない。従つて，$ClO_4^- - H_2O$間の強い共有結合的相互作用は，存在しないと考えられる。

赤外多重反射法による
$NaClO_4$ 水溶液の吸収
スペクトル
（3800〜3000cm^{-1}）

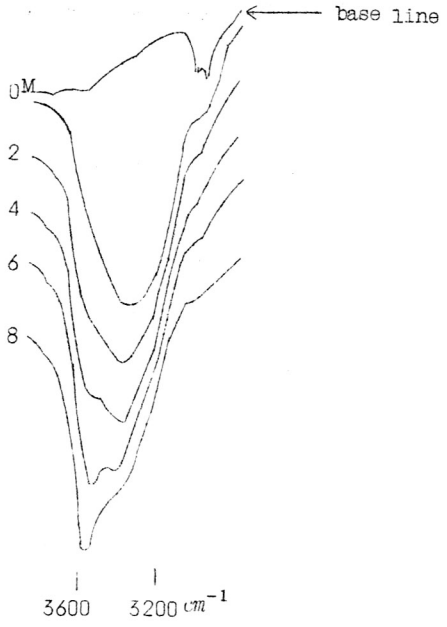


図　1

赤外多重反射法による
$NaClO_4$ 水溶液の
吸収スペクトル
（2500〜1800cm^{-1}）

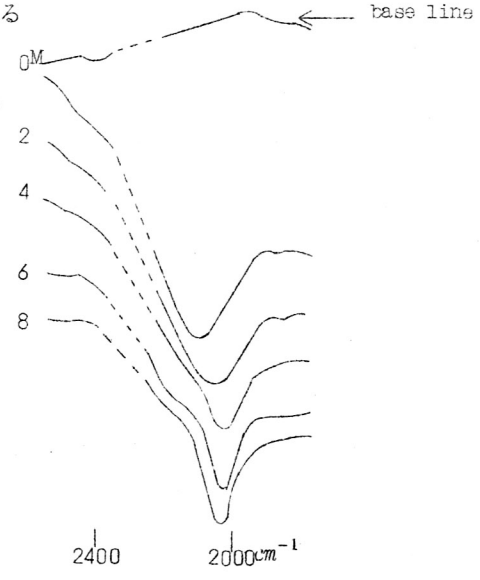


図　2

A202　フツ化水素を含む溶液の赤外線吸収スペクトルによる水素結合の研究　II

京都大学工学部　東原　秀和．津田　光徳，中西浩一郎，渡辺　信淳

目的　フツ化水素は非水溶媒としてすぐれた性質をもち電解フツ素化などのフツ素化反応におけるフツ素源としてひろく用いられており，無機塩から有機化合物にわたつて広く大きな溶解能を有している。このことは，フツ化水素の高い誘電定数，強い水素結合能等の特異な性質に由来していると考えられる。前報[1]にひきつづいてフツ化水素と種々の有機化合物との間の分子間相互作用を主として水素結合に注目して考察することを目的とする。

方法　H－F自由伸縮振動ν_{HF}とアクセプターとして作用する種々の有機化合物と水素結合状態にあるν_{HF}(F-H•••)との波数の差$\Delta\nu_{HF}$およびν_{HF}(F-H•••)の濃度変化を四塩化炭素中で測定した。測定方法は前回と同様であり，フツ化水素の定量はランタン－アリザリンコンプレクソン法による比色分析によつた。

結果　$\Delta\nu_{HF}$の一連の測定結果とプロトン受容体の性質との相関を明らかにし，さらにエンタルピーと$\Delta\nu_{HF}$との直線関係から水素結合錯体の生成エンタルピーを評価した。

これらの考察からHF＋プロトン受容体系における分子間相互作用は相対水素結合シフト$\Delta\nu_r(=\Delta\nu_{HF}/\nu_{HF}\times10^2)$の大きさによつて表1のようにまとめることができる。さらにν_{HF}の濃度変化から評価した水素結合錯体の平衡定数K_cについても考察する。

文　献

1）東原秀和等　電気化学協会第３６回講演要旨集　（１９６９）．横浜

表1　HF＋プロトン受容体系における相互作用

型	受容体	pKa	$\Delta\nu_r$	相互作用の型	錯体生成エンタルピー (Kcal/mol)
1	四塩化炭素		2～3	π ••• HF	1.5[a]
	ベンゼン			Cl••• HF	
2	ニトロメタン	-11.9	2～13	弱水素結合	2～6[b]
	ニトロベンゼン	-11.3			
	アセトニトリル	-11.1			
3	ケトン	-6～-7	15～20	強水素結合	8.4[a]
	エーテル	-2～-3		イオン化錯体	8～10[b]
	アルコール	-2～-4			
4	ピリジン	-2	＞30		≳15[b]
	アミン				

a) D. N. Schepkin, Theor. Eksp. Khim., 2, 276(1966).

b) $\Delta\nu_{HF}$からの推算値

A203　金属クロム電解採取用電解液の研究

東京工業大学工学部　向　　正夫，多田　昌弘

目的　前回はクロム明バン溶液中における溶液状態を主として検討を行ない，その電極反応に関しても言及したが，その解析は十分でなかつた。そこで今回は，クロム明バン溶液中にみられる紫色同素体溶液状態（以下green solnと呼ぶ）と緑色同素体溶液状態（以下violet solnと呼ぶ）中において存在するイオン種及び平衡定数の決定を試みた。

方法　実験方法は前回と同様に吸光度の測定を用いた。クロム明バン結晶は重クロム酸アンモニウム溶液を亜硫酸ガスにより還元した溶液から作製した。測定には島津分光光度計QR-2型と島津自記式分光光度計RS-27型を併用し，各濃度で0.5，1，2，5，10cmの光路長の水晶セルを用いた。試料溶液は$NaClO_4$でイオン強度1.4±0.1に保ち，1N-$HClO_4$，0.1もしくは1N$NaClO_4$でpHを調節した。green solnはviolet solnを65±0.5℃で10時間以上熟成することにより調製した。

結果　violet solnにおいてモル吸光係数に影響を与えるものは水酸イオンのみであつた。410mμの波長における0.0598～0.00129M/ℓの濃度域での平均モル吸光係数（$\bar{\varepsilon}$）のpH依存性を図1に示すが，濃度依存性はなくpHの増加と共に$\bar{\varepsilon}$の増加の傾向を認めた。したがつて配位子としては水酸イオン一ケの錯体（モノマー）の生成が考えられる。そこで$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+$の平衡を仮定し，Curve fitting法及び電算機による数値計算の結果，この錯体のモル吸光係数（ε_1）及び平衡定数はそれぞれ$\varepsilon_1 = 35.0$，$K_1 = 10^{-3.99}$と求められた。つぎに，green solnにおいても，平均モル吸光係数に影響を与えるものは水酸イオンのみであつた。420mμの波長での0.0258～0.00129M/ℓの濃度域における平均モル吸光係数のpH依存性を図2に示すが，この場合にはpH依存性と共に濃度依存性が認められ，これは多核錯体（$Cr_2(OH)$）の生成によると推論された。そこで，Curve fitting法を用いて，モル吸光係数と平衡定数を求めると$\varepsilon_{12} = 60 \pm 10$，$K_{12} = 10^{-1 \pm 0.1}$と求められたが，希薄溶液では$\bar{\varepsilon}$の測定値と計算との一致がみられなかつたので，さらにCr^{3+}，$Cr(OH)^{2+}$，$Cr_2(OH)^{5+}$の各イオンの平衡を仮定し，数値計算を行なつた結果，$\varepsilon_1 = 34.2$，$K_1 = 10^{-3.58}$，$\varepsilon_{12} = 55.9$，$K_{12} = 10^{-0.92}$と求められ，希薄溶液でも測定値と計算値とのよい一致が認められた。green solnには他のイオン種，$Cr_2(OH)_2$，

$Cr_2(OH)_3$，$Cr_3(OH)_4$の存在が考えられるので，同様に各イオンの平衡を考慮して数値計算を行なつたが，この濃度域ではモノマーと1.2錯体の平衡を考えることにより，実験値と計算値とのよい一致がみられた。

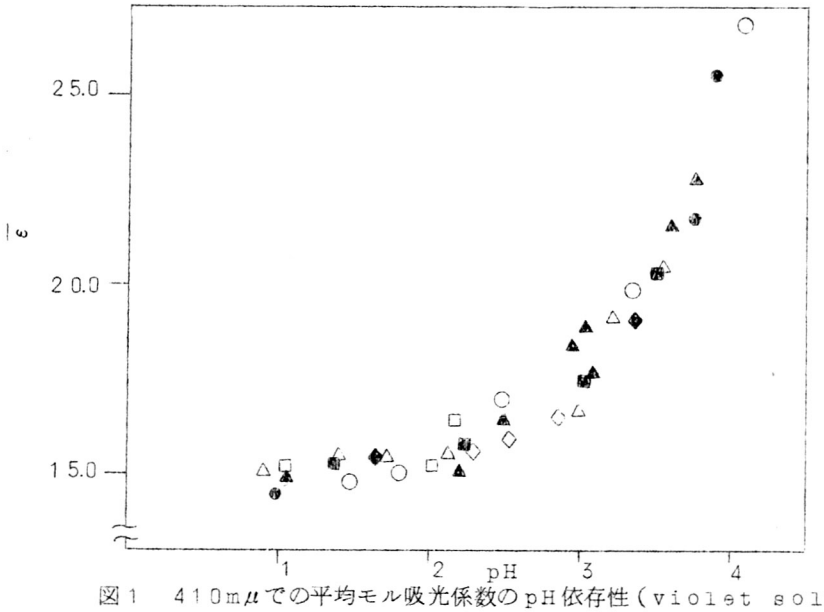


図1　410mμでの平均モル吸光係数のpH依存性（violet soln）

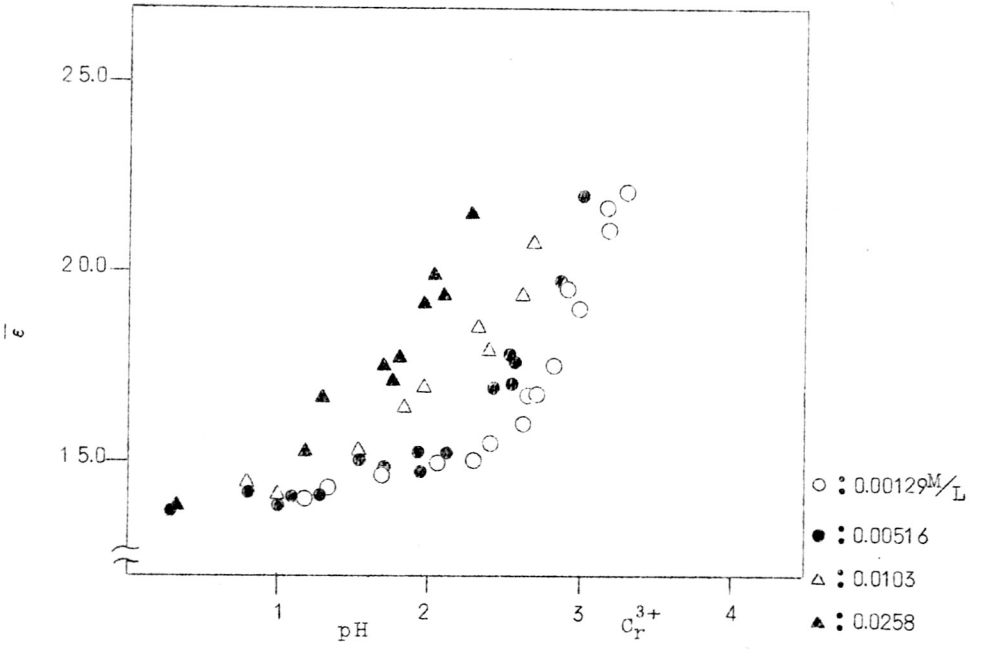


図2　420mμでの平均モル吸光係数のpH依存性（green soln）

A204　ゼラチンゲル内における塩化カリウムの拡散定数

金沢大学工学部　中本　義章，柳原　麻夫

目的　従来ゼラチンゲル内での電解質の拡散定数は水溶液の場合と大差ないとされてきたが，当研究室ではゲル内の拡散定数は水溶液の場合に比べて小さい事を明らかにした。今回，拡散電解質としてKCl を選び，3％，5％，10％，20％ ゼラチンゲル内の拡散定数を測定し，ゲル濃度の拡散定数に及ぼす影響を検討した。

方法　測定は電導度法により行つた。拡散セルは内径5㎜，長さ80㎜のガラス製円筒を用い，端末より約20㎜の箇所に磨り合せにて1対の白金電極，すなわち白金黒付した直径0.2㎜，長さ約3㎜の電極を挿入し，所定濃度のゼラチンゾルを満たしゲル化させた。ゲルの界面より電極迄の距離は0.01㎜ 単位迄測定した。ついで円筒の両端に2個のフラスコを付し，拡散側に約14ccの1N－KCl 溶液を注ぎ，他方には少量の蒸留水を入れゲルの乾燥を防ぐ。一定時間毎に電極点の電導度を測定し，予め求めておいたKCl 濃度対電導度の関係より電極点の濃度C_Eを求めた。拡散定数の算出には，円筒の長さを無限大，拡散液の濃度C_0を一定と仮定し，Fickの拡散式より導かれる次式を用いた。

$$C_E = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x_E}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi\right)$$

ここでx_Eはゲル界面より電極点迄の距離，tは拡散時間である。測定はそれぞれ3回ないし5回行なつた。

結果　図1に15℃，15％ ゲル内における拡散定数と電極点のKCl 濃度との関係を示す。拡散定数の濃度依存性は比較的小さく，広い濃度範囲にわたつてほぼ一定の値をとるが，今回は電極点濃度が10^{-2} Nの時の値を採用し，図2に15°，20°，25°C の場合の拡散定数対ゲル濃度の関係を示した。ゲル内での拡散定数は水溶液の場合より小さく10％ゲルの場合，その値は水溶液の約70％である。これはゲル構造による拡散の妨害と，ゼラチンゲルによりKCl が吸着されるためと考えられるが，他の中性塩の場合約50％に低下するのに比べるとその効果は幾分小さい。また拡散定数はゲル濃度に依存し，3～20％の範囲ではほぼ直線関係が得られた。この直線を濃度零迄外挿して得られる値も水溶液の場合より明らかに小さく，これはゼラチンのゲル化濃度における不連続性に関連するものと見られる。拡散定数対温度の

関係より拡散の見かけの活性化エネルギーを求めると，ゲル濃度が異つても大差なく，約5kcal/mol で水溶液の場合の約4kcal/mol よりやや大きい。

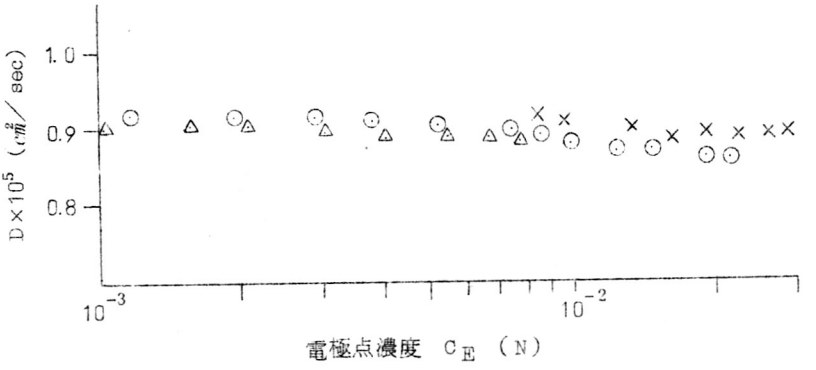


図　1

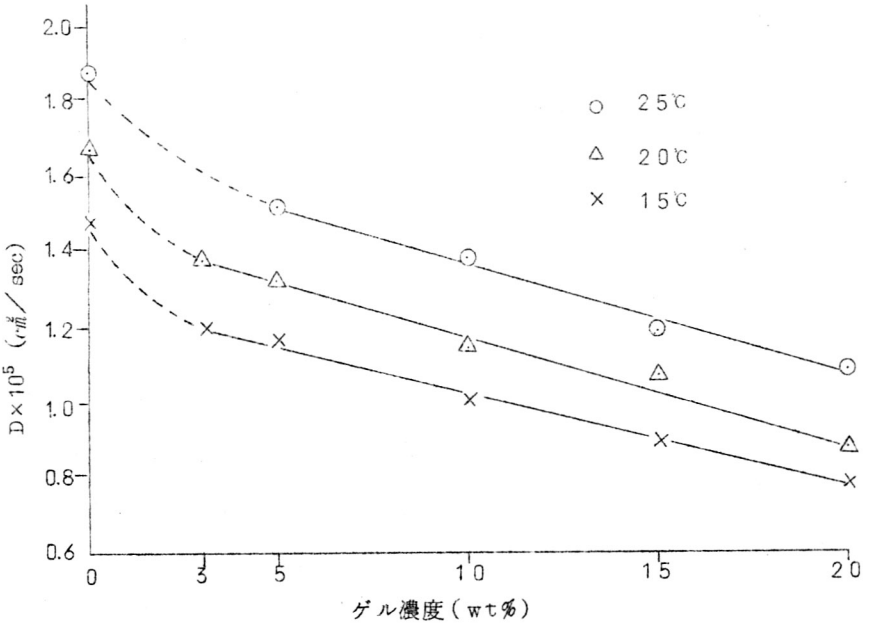


図　2

A205　交流4電極法による電導度の測定

理化学研究所　玉虫　伶太，高橋　勝緒

目的　電解質溶液の電導度測定には，溶液中に挿入した2個の電極間の抵抗を交流ブリッジで測る方法が主に用いられている。この方法では分極効果を少なくするために白金黒付白金電極を用いる必要があるが，このような電極の制限は不便なことが多い。この難点を除去して，非水溶液や融解塩などの電導度測定に便利な方法の確立を目的とした。

方法　分極効果を除去する方法のひとつは，通電用電極と電位差測定用電極（プローブ）とを分離することである。この種の4電極セルは，直流による電導度測定に用いられているが，その適用範囲は極めて限られている。本報では，図1，2のような回路を用いて4電極セルによる交流測定法を検討した。図1はセルに定電流を通してプローブ間の電圧降下を測定する方法（定電流法）であり，図2はプローブ間の交流電圧を一定に保つときにセルを流れる電流を測る方法（定電圧法）である。

これらの回路の出力電圧 e_0 はそれぞれ次式で与えられる：

定電流法：　$|e_0| \propto |Z_X - Z_S|$

定電圧法：　$|e_0| \propto |Y_X - Y_S|$

但し，Z_X，Y_Xはそれぞれプローブ（p，p′）間のインピーダンスおよびアドミッタンスであり，Z_S，Y_Sは基準抵抗R_Sのインピーダンスおよびアドミッタンスである。

何れの場合も出力電圧 e_0 の測定には位相敏感検波器を用いた。

結果　抵抗の組合せによるダミーセルおよび0.01～0.1M KCl，NaCl，NH_4NO_3水溶液などによる検討の結果，いずれの方法も30～1500 H_zの周波数範囲で±0.1％程度の精度を持つことが判明した。通電用およびプローブ電極には白金線を用いたが，ステンレス，カーボンなどをプローブに用いることも可能であつた。また，予備実験の結果によれば，比較的単純なセルで，溶液の電導度の絶対測定が可能と思われる。

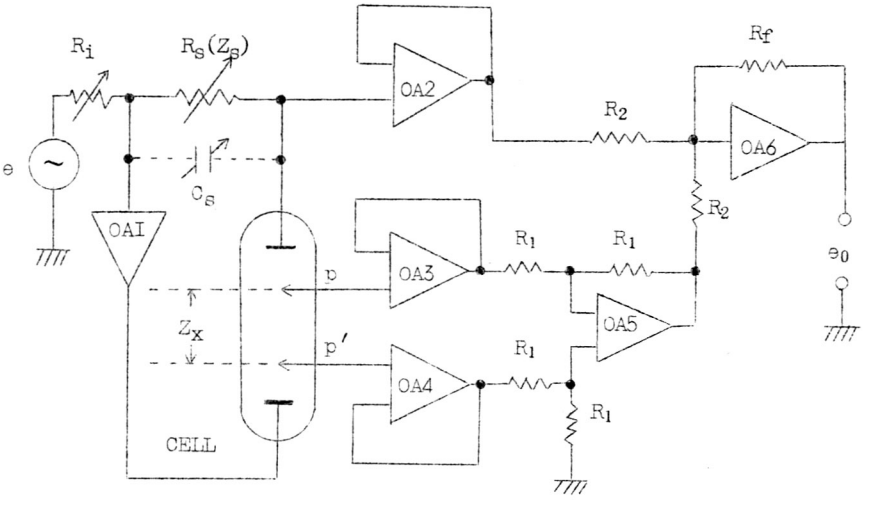

R1
Rs(Zs)
Rf
OA2
R2
OA6
e
Cs
OAI
R2
R1
R1
e0
p
OA3
OA5
Zx
p′
R1
OA4
R1
CELL

図　　1

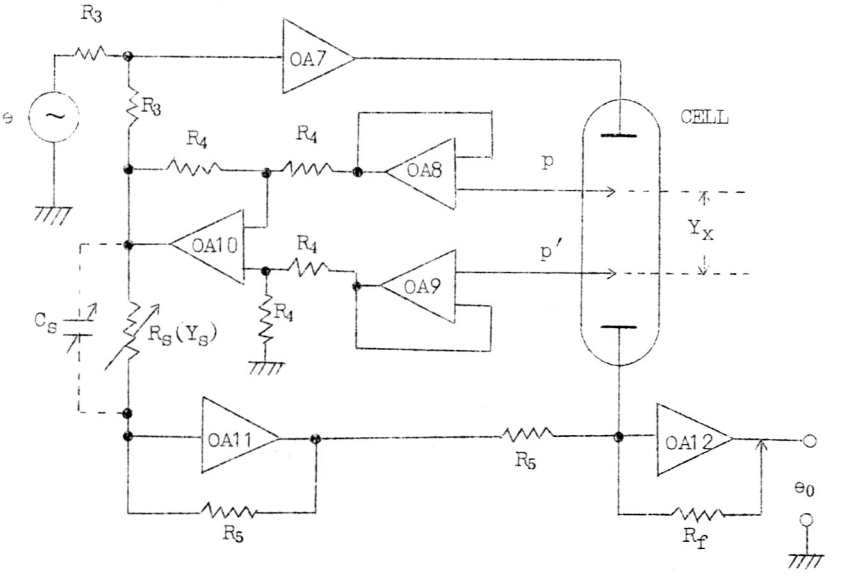

R3
OA7
e
R3
CELL
R4
R4
OA8
p
Yx
OA10
R4
p′
OA9
Cs
Rs(Ys)
R4
OA11
R5
OA12
e0
R5
Rf

図　　2

A206　溶媒効果の反応速度論的研究　特にアルドール縮合反応について

同志社大学工学部　神谷　和夫，西村　雅典，山下　正通，窪川　真男

目的　アセトアルデヒドの液相系アルドール縮合は従来多くの方法で研究されているが，その反応次数は研究方法によつて一次，二次，およびその中間と異なつている。そこで著者らは，比較的簡単な装置でしかも連続的かつ正確な定量ができるという点に注目してガスクロマトグラフを用いて，この反応の研究を行ない，さらに溶媒としてアルコール類およびエーテル類を加えたときの反応速度を求め，また溶媒の誘電率を測定し，その構造との関係および反応速度との間の関係を検討することを目的として本実験を行なつた。

なおアルドール縮合反応はつぎのようである。

$$2\,CH_3CHO \xrightarrow{\text{アルカリ}} CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

方法　恒温槽内に設置した三つ口フラスコを反応容器として，この中にアセトアルデヒド溶液および溶媒を入れ，一定時間後触媒の水酸化ナトリウム水溶液を注入し，反応を開始させ，一定量をマイクロシリンジで取り出しガスクロマトグラフにかけ，アセトアルデヒドの減少量を追跡し，微分法により反応速度定数を求めた。また溶媒の誘電率は市販の誘電率測定装置でもつて測定した。測定温度はすべて２５℃であつた。なお実験に用いた溶媒はメチルアルコール，エチルアルコール，ｎ－プロピルアルコール，ｎ－ブチルアルコール，ｎ－アミルアルコール，およびジエチルエーテル，ジ－ｎ－プロピルエーテル，ジ－ｎ－ブチルエーテルの八種類であつた。

反応速度式はつぎのようである。

$$dx/dt = k(a-x)$$

ここで，ａは反応物質の初濃度，ｘは時刻ｔまでに反応した量，ｋは反応速度定数，ｎは反応次数である。

結果　1）アルドール縮合はアセトアルデヒドに関して二次，触媒の水酸化ナトリウムに関して一次であつた。二次速度定数は0.416 l/mol・minであつた。

2）アルコール類およびエーテル類の誘電率はその構造が複雑になるほど小さくなつた。

A206

3) 溶媒を加えたときの反応速度定数は溶媒の誘電率が減少するにつれて小さくなり，誘電率の逆数とほぼ直線関係を示した（図1）。

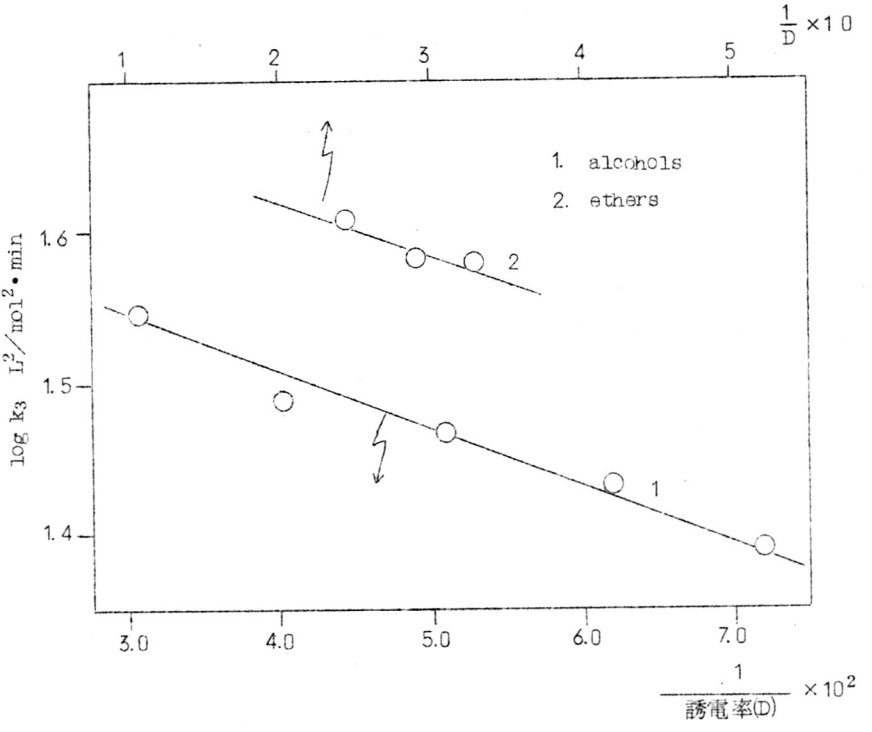


図　　1

A207　パラジウム錯体によるエチレンの均一液相酸化反応速度の電気化学的測定

横浜国立大学工学部　高橋　脩二，高橋　正雄

1　演者らはすでに$PdCl_2$水溶液でのオレフイン，CO などの液相酸化反応速度をCu^{2+}／Cu^{+}酸化還元系をなかだちとして電気化学的に測定する方法を検討した。（電化，39，724（1971））この方法は気－液吸収過程を全くふくまない反応系で測定できるので，ガス吸収速度を測定する方法にくらべ，その物質移行過程の反応抵抗が全くふくまれないことおよび連続的な自動測定が容易などの特長がある。したがつて，従来の方法によるものより正確な測定が期待されるのでC_2H_4，C_3H_6 および CO（第３０回触媒反応討論会（昭和４７年３月３０日，東工大）で発表予定）について測定した。

2.　オレフインやCO は$PdCl_2$溶液で液相酸化をうけPd^{0}が生成するが，Pd^{0}を酸化するような酸化還元系で電気化学的に可逆系であるCu^{2+}／Cu^{+} やキノン／ハイドロキノンなどを共存させておけば，$PdCl_2$の濃度は変化することなく，それらの酸化還元系の酸化体濃度の減少となつて液相酸化反応の速度現象がとらえられる。

$$C_2H_4(ag)+PdCl_4^{2-}(ag)+2Cu^{2+}(ag)+2OH^{-}(ag)+4Cl^{-}(ag)$$
$$\rightarrow PdCl_4^{2-}(ag)+CH_3\cdot CHO(ag)+2CuCl_2^{-}(ag)+H_2O(\ell)$$
$$-d[C_2H_4(ag)]/dt=2\,d[Cu^{+}]/dt$$
$$E=\{E^{0}+(RT/Fr)\ell n[Cl^{-}]^{2}\}+(RT/Fr)\ell n\{[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]\}$$

〔全Cu イオン〕，〔Cu^{2+}〕/〔Cu^{+}〕，〔全Cl^{-}〕，pH を規正した溶液を脱気し，所定濃度のC_2H_4溶液とする。C_2H_4とCu^{2+}との反応は非常におそく，$PdCl_2$を添加してはじめて酸化反応がおこる。C_2H_4の初濃度にくらべ，〔Cu^{2+}〕，〔H^{+}〕，〔Cl^{-}〕を充分に大きくとり，〔C_2H_4〕だけが減少する反応系，$-d[C_2H_4]/dt=2\,d[Cu^{+}]/dt=k[C_2H_4]^{n}$となるようにして測定した。

3.　〔C_2H_4〕に対し１次反応で，k は温度，〔$PdCl_2$〕，〔Cl^{-}〕，〔H^{+}〕で影響をうける。これらを分離法で検討すれば，〔$PdCl_2$〕の影響は図１で１次となりCO はオレフインの２００ 倍以上もはやい。この溶液（２５℃イオン強度，0.4 M/L）の１気圧ガスと平衡する溶液濃度は，C_2H_4，C_3H_6 ともに 3.4 mM/L，CO は 0.8 mM/L である。おなじ溶液中のk の

温度変化を測定し，アレニウムスプロットをすれば図２であり，活性化エネルギー，ΔH^* としてC_2H_4，18 kcal/gmol，C_3H_6，17 kcal，COは小さい8 kcalが求められる。

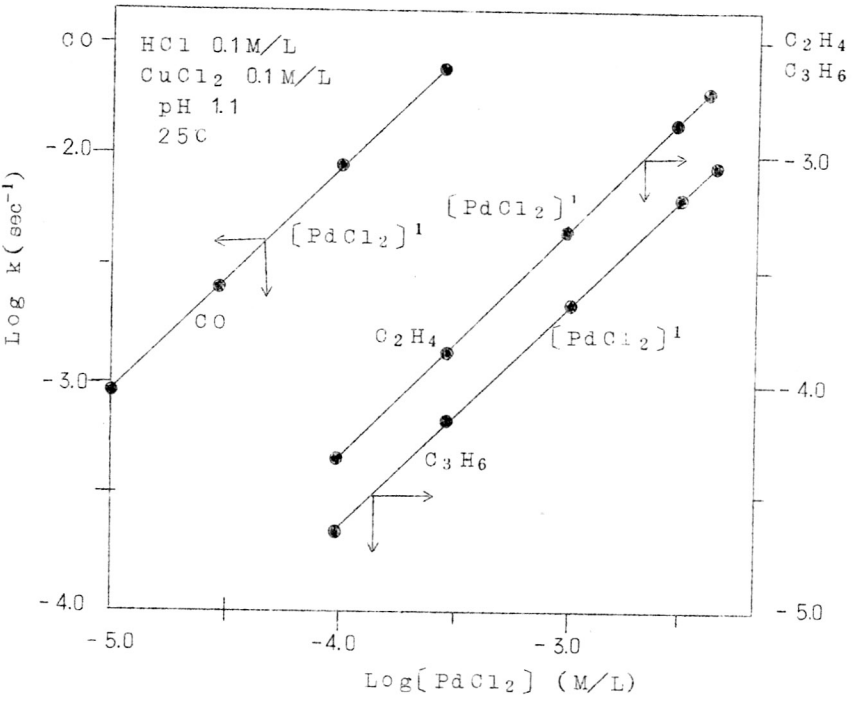


図　　1

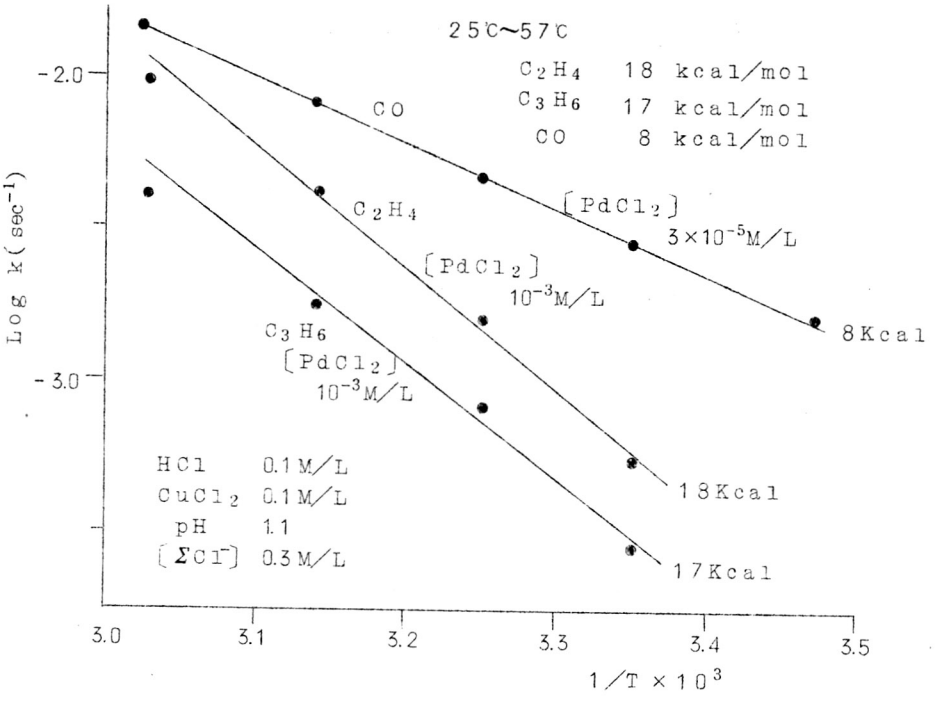

25℃~57℃
C2H4 18 kcal/mol
C3H6 17 kcal/mol
CO 8 kcal/mol
CO
C2H4
C3H6
[PdCl2]
3×10-5M/L
[PdCl2]
10-3M/L
[PdCl2]
10-3M/L
8Kcal
18Kcal
17Kcal
HCl 0.1M/L
CuCl2 0.1M/L
pH 1.1
[ΣCl-] 0.3M/L
Log k(sec-1)
-2.0
-3.0
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1/T × 10³

図 2

A208 パラジウム錯体によるプロピレンの均一液相酸化反応速度の電気化学的測定

横浜国立大学工学部　高橋　脩二，高橋　正雄

1，2　目的，方法ともに前報（電化，39，724(1971)）におなじである。

3.　$-d[C_3H_6]/dt=k[C_3H_6]^{1.0}$における速度定数kに対する$[Cl^-]$，pH の影響を検討した。図1は全$Cl^-$ 濃度（対数目盛）に対するkの依存性で，C_3H_6は－2.3 次，C_2H_4は－2.1 次，COは－1.3 次となる。図2はpHに対する依存性で，C_3H_6，C_2H_4ともにa_{H^+} に対し－1次であるが，COは影響されない。以上の結果からこれらの液相酸化反応の速度現象は溶液のイオン強度を一定にすればつぎのように記述される。

$$-d[C_3H_6(aq)]/dt=K_{C_3H_6}[C_3H_6(aq)]^{1.0}[PdCl_2]^{1.0}[Cl^-]^{-2.3}\cdot a_{H^+}^{-1.0} \quad (1)$$

$$-d[C_2H_4(aq)]/dt=K_{C_2H_4}[C_2H_4(aq)]^{1.0}[PdCl_2]^{1.0}[Cl^-]^{-2.1}\cdot a_{H^+}^{-1.0} \quad (2)$$

$$-d[CO(aq)]/dt=K_{CO}[CO(aq)]^{1.0}[PdCl_2]^{1.0}[Cl^-]^{-1.3}\cdot a_{H^+}^{0} \quad (3)$$

25℃，イオン強度0.4M/Lでは，$K_{C_3H_6}=1.4\times10^{-3}(mol/L)^{2.2}\cdot sec^{-1}$・$K_{C_2H_4}=2.4\times10^{-3}(mol/l)^{2.1}\cdot sec^{-1}$ で$K_{CO}=1.9\times10^{1}(mol/l)^{0.3}\cdot sec^{-1}$ となる。イオン強度が変化すれば溶解オレフインに対する塩析効果の変化がその活量係数，fの変化となり，$[C_3H_6(aq)]$ ではなく$f[C_3H_6(aq)]$ となる。

このような測定からオレフインの液相酸化反応を気－液吸収の物質移行過程を分離して反応の速度定数，K_c を求めることができた。物質移行の速度定数を$K_m(sec^{-1}\cdot cm)$とし気－液の有効界面を$S\,cm^2$，反応容積を$V\,cm^3$とすれば気－液吸収をふくむリアクターの総括速度定数，Kは

$$K=\frac{1}{(1/K_c)+(1/K_m)(V/S)}$$

となる。また，液相酸化反応は

$$C_3H_6(aq)+PdCl_4^{2-}(aq)+2OH^-(aq)\rightarrow CH_3COCH_3(aq)+Pd^0(s)+4Cl^-(aq)+H_2O(l)$$

の量論式で示されるが，これは1）オレフインと$PdCl_4^{2-}$ とのπ－錯体の生成，2）アコ錯体の生成　3）ヒドロオキソ錯体の生成から　4）σ－錯体の生成，5）錯体の酸化分解などの素過程をふくんでいる。したがつて，(1)～(3)の速度式はこれらの素過程からなる総括反応の速度式であり，それぞれの素過程の速度定数のちがいが，(1)～(3)の次数の

ちがいとして現われる。オレフインとくらべCOの酸化反応での〔Cl^-〕の次数のちがいやpHに対するいちじるしいちがいなど反応機構上の興味をそそる結果である。

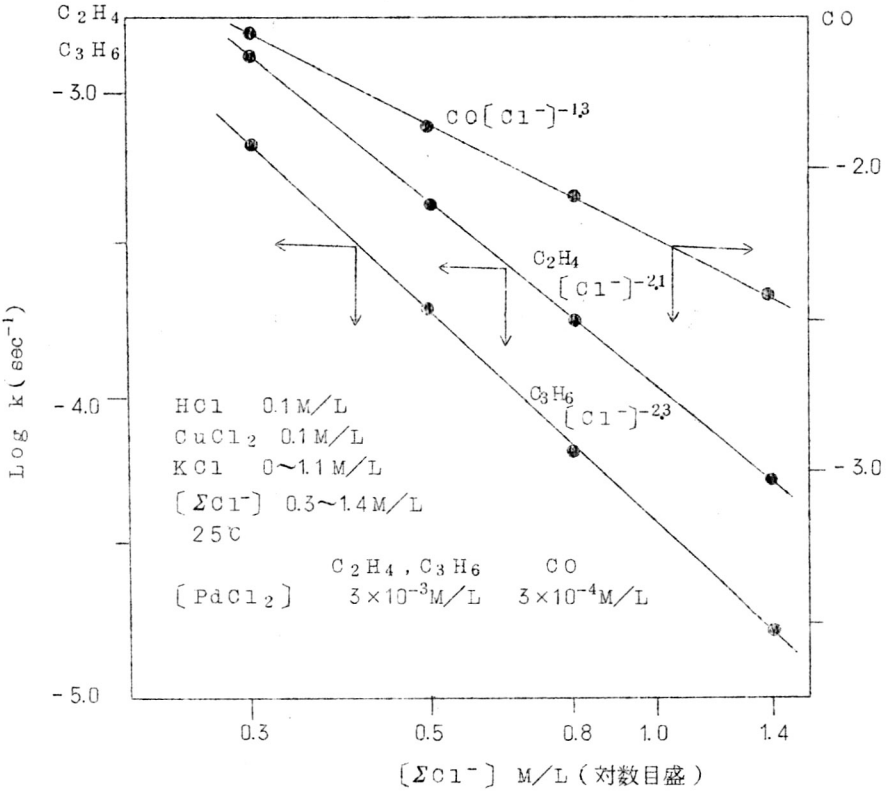


図 1

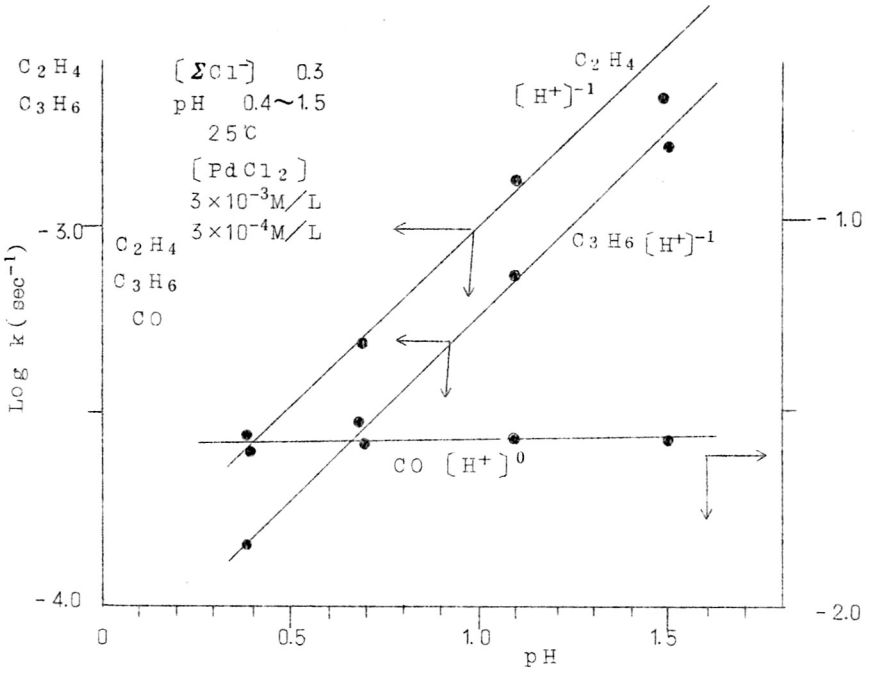

C2H4
C3H6
[ΣCl⁻] 0.3
pH 0.4～1.5
25℃
[PdCl2]
3×10⁻³M/L
3×10⁻⁴M/L
C2H4
C3H6
CO
C2H4 [H⁺]⁻¹
C3H6 [H⁺]⁻¹
CO [H⁺]⁰
Log k (sec⁻¹)
-3.0
-4.0
-1.0
-2.0
0
0.5
1.0
1.5
pH

図 2

A209　イオン電極に関する研究（ハロゲンイオン電極のシアン錯体への応答）

光明理化学工業研究所　小宮　弘隆

最近，各種のイオン選択性電極が市販されるようになり，pHガラス電極と同様に，排水，食品，ガス分析などに広く一般的に使用されるようになつた。すでに演者らも塩素，臭素，ヨウ素，シアン，硫黄，銀，銅，カドミウムイオン選択性電極を開発[1]し，また臭素イオン電極のチオシアン酸イオン定量への応用[2]，水銀イオン感応膜[3]について報告した。現在工場排水などで問題になつているシアンイオンについて，ヨウ素イオン電極による定量が従来の方法にかわつて注目されている。しかしながら電極法では遊離シアンだけしか検知できないといつた問題点がある。

臭素イオン電極はフエロシアン，フエリシアンイオンに一部応答することは前に報告[2]した。したがつてより不安定な錯体には応答することが予想された。今回シアンイオンと重金属イオンが混在したときの，ヨウ素，臭素イオン電極の応答を調べ，臭素イオン電極の方がより重金属イオンの影響が少ないことを見い出した。

測定電極には光明理化学製ヨウ素イオン電極（I-1100），臭素イオン電極（Br-1100），とダブルジヤンクシヨン型甘汞電極を用いて，高入力インピーダンスmV計にて起電力を測定した。

シアンイオン溶液と，それ以外にCu^{2+}を含む溶液への各電極の応答特性を図1に示す。Cu^{2+}の影響はヨウ素イオン電極のときに大きく，実際の濃度より1桁位低い値を示す。臭素イオン電極は$C_{\overline{N}}$ 100～0.01ppmの範囲でネルンスト応答を示さないけれどもCu^{2+}の影響は少なかつた。Cd^{2+}，Zn^{2+}は両方の電極に影響を与えなかつた。しかしNi^{2+}の影響は両方の電極において大きく，特にヨウ素イオン電極のときには$C_{\overline{N}}$ 26ppmさえも検出できなかつた。

また図2に$C_{\overline{N}}$の$AgNO_3$による滴定終点検出にヨウ素イオン電極を用いた例を示す。滴定曲線には二つの屈折点があり，滴定初期に生成する$Ag(CN)_2^-$のときに電位の飛躍が大きく，電極が$Ag(CN)_2^-$に応答しないことがわかつた。

1）光明理化学カタログ　　2）小宮，分析化学投稿中

3）小宮，渋谷　昭和47年日本化学会年会発表

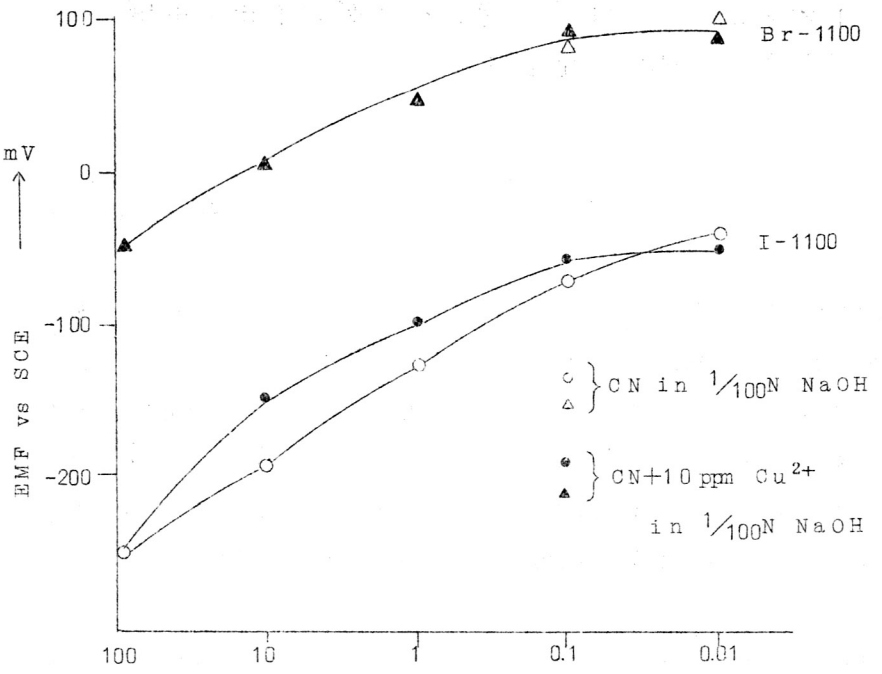


図1　銅イオンの影響

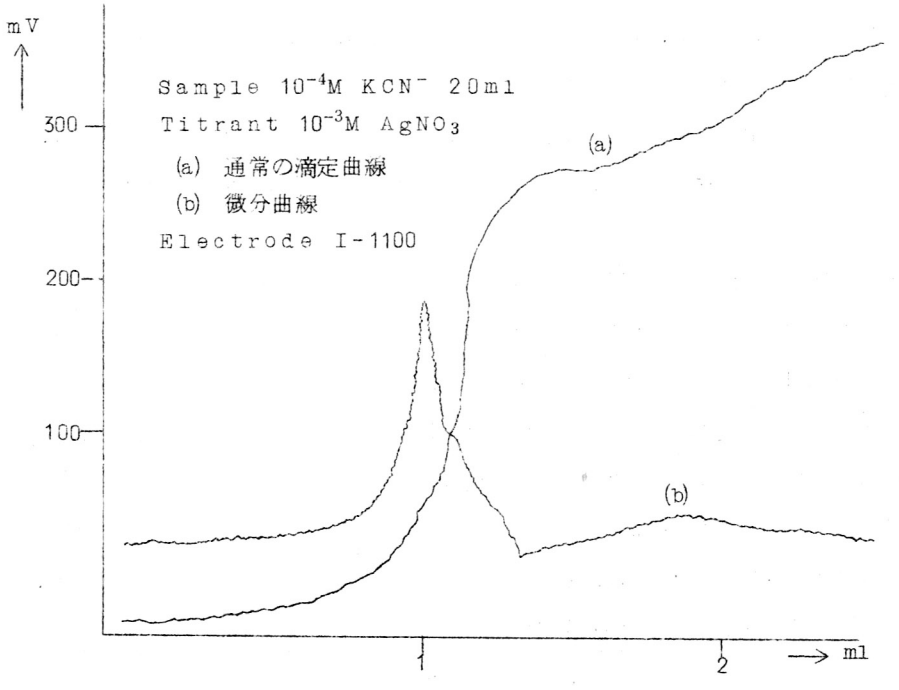


図2　C_N^- の $AgNO_3$ による滴定曲線

A210　液膜型チオシアン酸イオン電極

九州大学工学部　喜納　兼勇，石橋　信彦

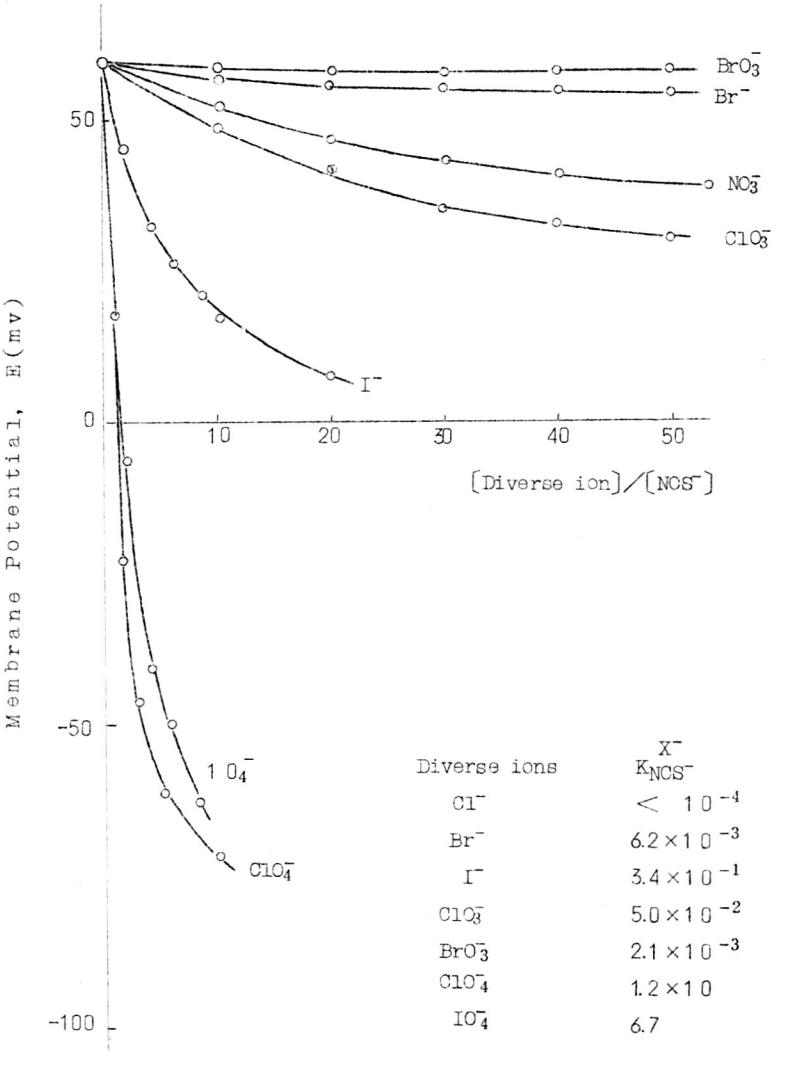
1）イオン選択性電極は大別して固体の感応膜を有する固体膜型と，水と混り合わない液状イオン交換体を用いる液膜型とに分けられる。本報は液膜型イオン電極の研究の一部として，オニウムイオンやトリフエニルメタン系色素イオンとチオシアン酸イオンとのイオン会合体のニトロベンゼン溶液を調製し，それらを液膜としたチオシアン酸イオン電極の基礎的性質を検討したものである。

2）液膜は再結晶したテトラフエニルアルソニウム塩（TPA・NCS）をニトロベンゼンに溶解して作成し，他方トリフエニルメタン系色素としてはクリスタルバイオレットを用い，それとチオシアン酸イオンを含む水溶液とを振りまぜニトロベンゼンに抽出することによつて作成した。液膜をU字型セルの底部に置き，膜をはさんで規準溶液（1×10^{-3} M）と試料溶液とを接触させそれら両端の間の電位差を膜電位として測定した。

3）膜電位と$-\log a_{NCS^-}$との関係はチオシアン酸イオン濃度が10^{-5} Mまで Nernst 式に従うが，さらに低濃度側になると液膜からのチオシアン酸イオンの溶出による電位の低下がみられる。共存イオンの影響としては過塩素酸イオン，過ヨウ素酸イオン，ヨウ素イオンの影響は大きく，抽出性の良いこれらのようなイオン種の共存下では抽出交換が起こるために図1に示すような大きな電位の低下がみられる。他イオン種に対する選択定数を図1の下に示した。イオン会合体の陽イオンとして用いたクリスタルバイオレットとテトラフエニルアルソニウムイオンとの間の選択定数の差異はほとんどみられなかつた。pHの影響としてクリスタルバイオレットを用いた系ではpH＝2.5附近から電位の低下がみられるが，オニウム化合物を使用した系ではpH＝1.5から13まで一定の電位を示した。本電極は遊離のチオシアン酸イオンの活量に直接応答するため，溶液内錯形成平衡のとりあつかいに便利である。たとえば試料溶液中にコバルトイオン（II）を大過剰に存在させるとコバルトチオシアナト錯体の生成によりチオシアン酸イオンの活量が減少し，それに伴う電位の変化が観察される。電位変化ΔEからコバルトチオシアナト錯体（$CoNCS^+$）の生成定数を算定したところ$\log K=1.53$（$\mu=0$，25℃）であり，K. B. Yatimirskii[1] らの提出した値$\log K=1.51$ときわめてよい一致をみた。

A210

脚注1) K.B.Yatsimirskii and V.D.Korableva Zhur.Neorg.Khim., 1955, 3, 339



Diverse ions	$K_{NCS^-}^{X^-}$
Cl^-	$< 10^{-4}$
Br^-	6.2×10^{-3}
I^-	3.4×10^{-1}
ClO_3^-	5.0×10^{-2}
BrO_3^-	2.1×10^{-3}
ClO_4^-	1.2×10
IO_4^-	6.7

図 1

A211　イオン交換膜における一価および二価陽イオンの分配平衡に関する一考察

東京工業大学工学部　野間　福彦，大滝　仁志

イオン交換膜の固定解離基は，三次元的に分布していると考えられる。この固定解離基相互の配列が，イオン交換平衡（特に一価イオンと二価イオンの交換平衡）に与える影響を理論的に検討した。

固定解離基の配列を一次元格子及び二次元格子と近似して，固定解離基の周囲の固定解離基の配列を変化させることにより，一価イオンと二価イオンの分配平衡におよぼす固定解離基（吸着Site）の配列の影響をIsing Modelを適用して検討し，それにもとづいて吸着等温曲線を求めた。吸着等温曲線の計算は，吸着Siteの配列を一本鎖，二本鎖，三本鎖，平面の場合についておこなつた。平面の場合の吸着等温曲線は，Kramers-Wannier の近似法を適用して求めた。これらのモデルを用いた計算により鎖の数が多い場合には，二価イオンと吸着Siteとの結合エネルギーが一定でも二価イオンがSiteと結合する場合の数が増加する為に二価イオンの吸着分率が増加することが示された。次にこのモデルの合理性を検討するために，スルフオン酸型イオン交換膜をもちいて，$Zn(NO_3)_2$－$NaNO_3$，$Cu(NO_3)_2$－$NaNO_3$，$Mg(NO_3)_2$－$NaNO_3$，$Ca(NO_3)_2$－$NaNO_3$，$LiNO_3$－$NaNO_3$，の各系について溶液中のイオン強度を0.1としてイオン交換平衡の実験をおこなつた。この実験結果にもとづき先のIsing Model 中のパラメーターである一価イオンおよび二価イオンの結合エネルギーを算定した。この結果一価イオンの結合エネルギーが1.7 Kcal/mole の時二価イオンの結合エネルギーは，4.2 Kcal/mole であることが見出された。図1は平面モデルを用いて得られた理論的吸着等温曲線と，Zn^{2+}－Na^{+}交換平衡の実測値と比較したものである。一方 Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Li^{+}, Na^{+} の各形の膜の周波数による電気容量変化の測定では，膜の電気容量の変化は，一価イオンを吸着している場合と二価イオンを吸着している場合とでは，明らかに異なり，一価イオン形と二価イオン形の膜の静的電気容量の比及び緩和時間の比から一価イオンと二価イオンの結合エネルギーの差は，約4 Kcal/moleと算定された。この値は，Ising Model より得られた一価イオンと二価イオンの結合エネルギーの差2.5 Kcal/moleと同じ程度であり，このことは，イオン交換平衡の取り扱いにIsing Model を

適用することの妥当性を示しているものである。

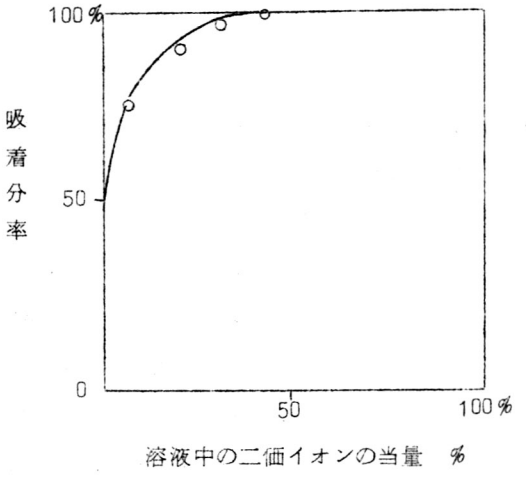


図1　○$Zn(NO_3)_2$ −$NaNO_3$，—平面モデル

A212　イオン交換膜の分極特性

北海道大学工学部　坂下　雅雄，佐藤　教男

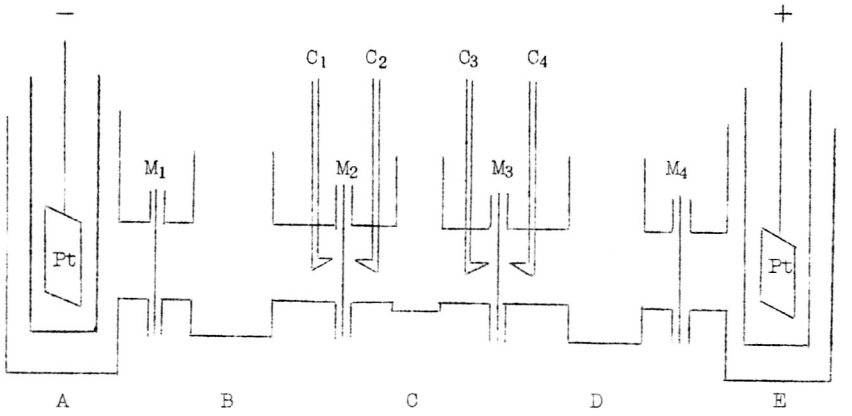
1.　イオン交換膜の膜輸送現象は主として非分極下で研究されてきた。本研究は分極下における膜輸送現象を明らかにすることを目的とし，食塩水中における陽イオン交換膜の分極特性と透過イオン種の輸率を測定した。

2.　電解槽（図１）はガラス製で５室からなる。各室は陽イオン交換膜で遮断され，Ｂ，Ｃ，Ｄの３室にはルビンキヤピラリが挿入されている。食塩水濃度はＡ，Ｂ，Ｃ室は0.01Ｎ；Ｄ，Ｅ室は0.1Ｎである。分極特性，輸率測定はすべて膜M_2で行つた。前者は定電流分極下における定常膜間電位および定膜間電位分極下における定常電流より得た。後者は定電流分極下におけるＣ室のｐＨ変化，放射活性塩素Cl^{36}の移動量よりH^+，Cl^-の輸率を求めた。なお陽イオン交換膜として旭硝子社製セレミオンＣＭＶを使用し，定電流装置は自製，定電位装置は日亜計器製４電極型ポテンシヨスタット，Cl^{36}測定にはＡｌｏｃａ液体シンチレーシヨンカウンター，ｐＨ測定にはＢｅｃｋｍａｎ製ＳＳ-２ｐＨ　メーターを使用した。

3.　図２の曲線Ⅰ，Ⅱはそれぞれ定電流，定電位分極下における電位－電流密度曲線である。t_{H^+}はＣ室のｐＨ増加量より求めたH^+の輸率と電流密度との関係である。t_{Cl^-}は分極によりＢ室からＣ室へ移動したCl^{36}量より得たCl^-の輸率である。定電流，定電位分極いづれも一定電流密度にて膜間電位が急上昇した。この電流密度が限界電流密度であり，本実験条件下では0.42mA・cm^{-2}であつた。限界電流密度以上では膜界面で水の解離が起りH^+の移動が起ると言われている。本実験においても膜間電位の上昇とｐＨ増加のおこる電流密度は一致し，上記の説明が確認された。またH^+の輸率は電流密度とともに増加した。Cl^-の輸率は限界電流密度とは無関係に電流密度とともに増加した。ここでイオン種ｉの膜内移動速度ϕ_iはＮｅｒｎｓｔ-Ｐｌａｎｋ　式より次に与えられる。

$$\phi_i = \upsilon C_i - D_i\left(dC_i/dx + z_i C_i \frac{F}{RT} \cdot d\bar{\varphi}/dx\right)$$

上式の右辺は対流，膜内濃度勾配，電位勾配による移動を表し，第一項は無視できる。通電により膜界面に濃度勾配が生じ，第二項によりCl^-の輸率は増加し，Na^+の輸率は減少する。なおCl^{36}の自己拡散より$D_{Cl}=5\times10^{-8}cm^2\cdot sec^{-1}$，$Cl^{36}$の吸収量より$C_{Cl}=1.34\times10^{-7}$ｇイオン・$cm^{-3}$が求められた。



M_i；陽イオン交換膜

C_i；ルビンキャピラリ

図　1

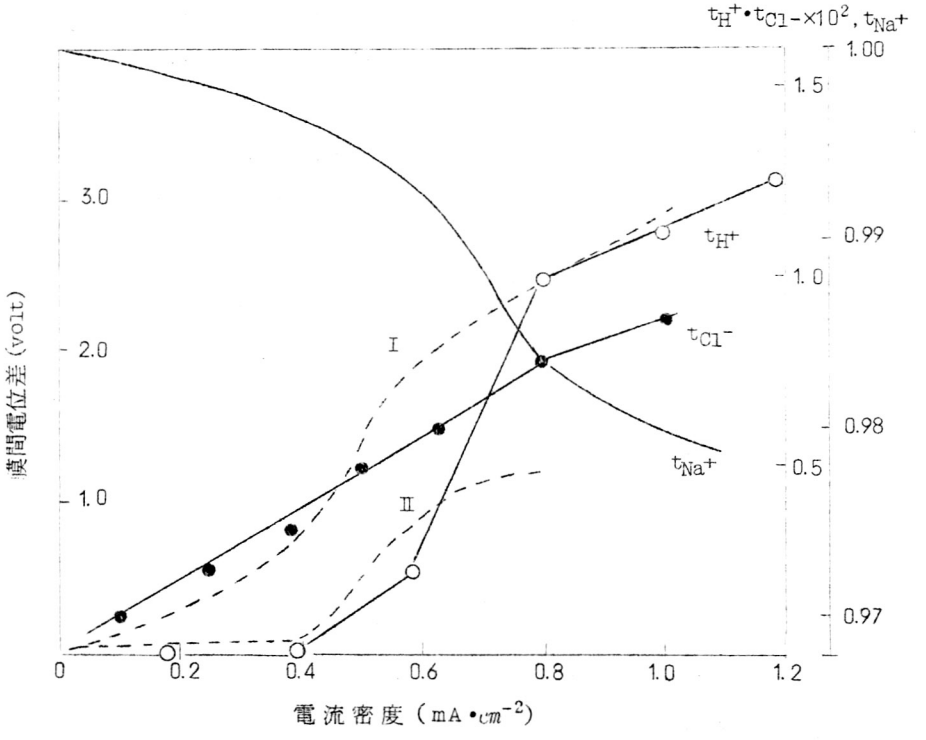


図　2

A213 毛管上昇法による電極界面状態の測定 第3報

東京芝浦電気㈱総合研究所 下川 厚子，高村 勉

目的 我々は以前から固体金属－電解質溶液間の界面張力を毛管上昇法[1]によつて測定してきた。前報ではAu板を作用電極に用いて電解質溶液に有機吸着物質を添加した時の毛管上昇（Δh）－電位（E）曲線への影響について調べ，[2] 更に線状の電極を作用電極とすると板状電極を用いた場合よりもΔhの電位依存性が顕著にあらわれることを見出した。[3] 今回は吸着性アニオンによつてもΔhに変化があらわれるか否かを検討する目的で，Au線を作用電極とし電解質溶液にハロゲンを添加した場合のΔh－E曲線を調べた。

方法 装置は以前と同様，MorcosとFischerの方法[1]に従つた。作用電極としては2.0㎜φのAu線（99.99%，長さ4㎝）を用いた。対極にはPt板を，参照電極としてはHg／HgOを用いた。電解質溶液は8MKOHで，これに10^{-8}～10^{-4}MのKI，10^{-6}～10^{-3}MのKClなどを添加した時のΔh－E曲線への影響を調べた。

結果と考察 8MKOH溶液中に，10^{-8}，10^{-7}，10^{-6}，10^{-5}，10^{-4}MのKIを添加した時，Δhの電位依存性を測定した。結果の例を図1に示す。図の様に，KIを添加するとΔhの値はpzc付近から正電位側でKIを含まない時よりも大きくなる傾向を示し，またpzcの位置はやや負電位側へシフトした。これは板状電極において得られた結果と同様であり，Hg電極について詳しく調べられている電気毛管曲線の測定結果から期待される傾向とよく一致する。しかし，本実験においては更に，正電位におけるΔhの値がKIを添加すると電位依存性を失うという結果が得られた。この傾向はKI濃度が増すにつれ顕著となり，10^{-8}MKIを添加した溶液ではΔhは正電位でも僅かながら変化したが，10^{-6}Mに至つてまつたく平らになつた。このことより電極表面への電解質溶液のはいあがりが電極－電解質間の界面張力以外の原因の影響をも受けると考えられる。

電解質溶液に10^{-3}，10^{-4}，10^{-5}，10^{-6}MのKClを添加した時の影響についても同様に測定した。この場合はKI程顕著ではなかつたが，同様な傾向の結果が得られた。

文 献

1) I. Morcos and H. Fischer; J. Electroanal. Chem., 17, 7 (1968).

2) M. Shimokawa and T. Takamura; J. Electroanal. Chem., 32, 314 (1971).

3) 下川，高村；第１２回電池討論会講演要旨集，p41(1971).

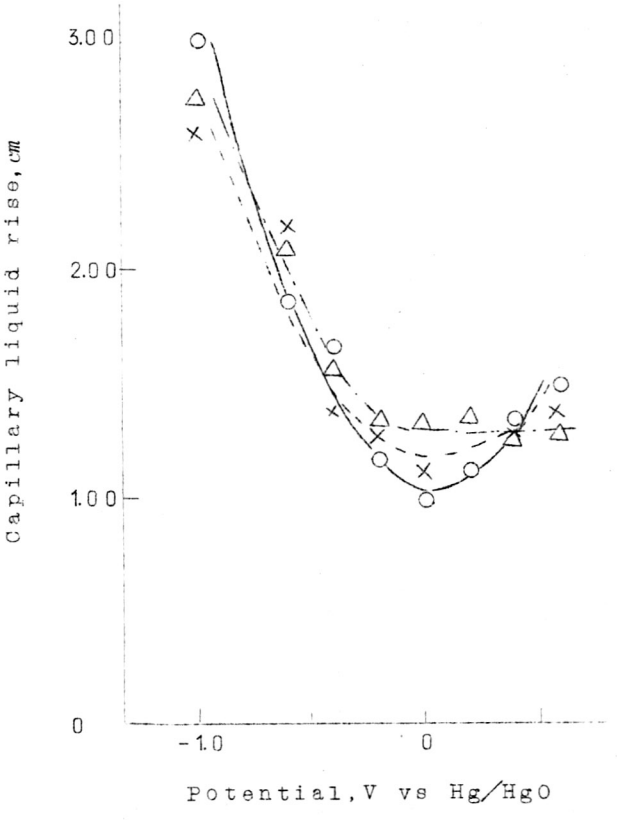


図　1

A214　アルカリ溶液中の銀電極のネガテイブインピーダンス

東北大学工学部　外島　忍，佐々木英夫，板谷　謹吾

目的　従来から電極過程によるネガテイブインピーダンスは酸化物皮膜の不動態化現象などにおいて観測されており，[1][2]定電流下での振動現象と関連づけた理論の展開もなされている。

著者らはこれまでメタノールを添加したアルカリ溶液中での銀電極の電位掃引曲線がAgO形成領域から反転後特異な酸化ピークを生ずることを見つけ，この挙動を追跡してきた。[3] 本研究ではこの電位領域での挙動をさらに追究するために定電位下でのインピーダンスを測定し，アルコール添加時に特異な負性抵抗成分をもつインピーダンスの挙動が得られたので報告する。

方法　インピーダンスはポテンシヨスタットと組みあわせた位相角法により測定した。試験電極には（2㎜φの）銀線を用い，アラルダイトでガラス管に封じ，断面のみが電解液と接するようにした。電極は測定前にエメリー研摩およびシアン化銀メッキ浴で研摩してから用いた。測定は3回蒸留水を用いた1N水酸化カリウム溶液中，窒素雰囲気下で行い，測定途中でメタノールを添加した。

結果および考察　電位掃引下での銀電極のインピーダンスの挙動は既に発表したが，ここでは活性領域（Fig1のA，Bの辺り）での周波数特性に注目した。Fig1では1N KOH 中で各電位A，B，Cで掃引を止めて測定に入つた。C→A→Bになるにつれてインピーダンスは小さくなつている。この溶液にメタノール（約2.8 M/ℓ）を添加するとFig1と同じ各電位でのインピーダンスの挙動はFig2のようになり，C，Aの電位領域では低周波側でnegative impedanceの挙動になる。メタノール添加時の特異ピークがメタノールのAgO に対する化学的還元反応に起因するとして説明したが，この活性が，AgO 領域から反転した時　だけ生じることに対して未だ未解決であつた。ここではそのメカニズムに基いてFig2の挙動が説明出来るかどうか検討する。

---

(1)　R. DE Levie, J. Electroanal.Chem. 25, 257(1970)

(2)　井関進，長浦茂男，電化第37回大会講演要旨集，A－10

(3)　外島忍，佐々木英夫，板谷謹吾，電化「エレクトロキヤタリシス号」投稿中

A214

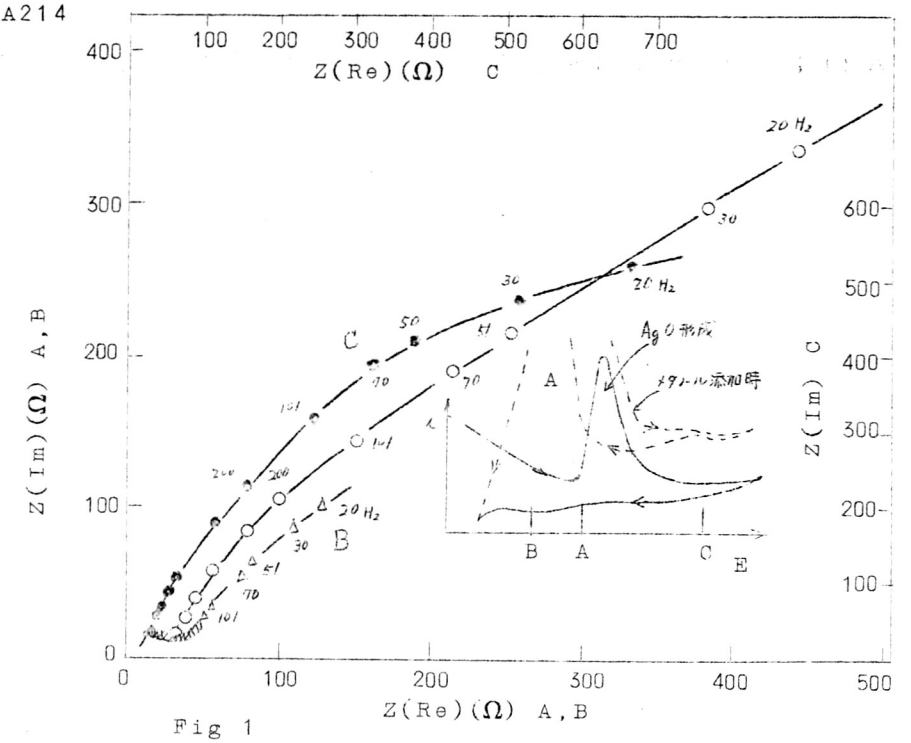


Fig 1

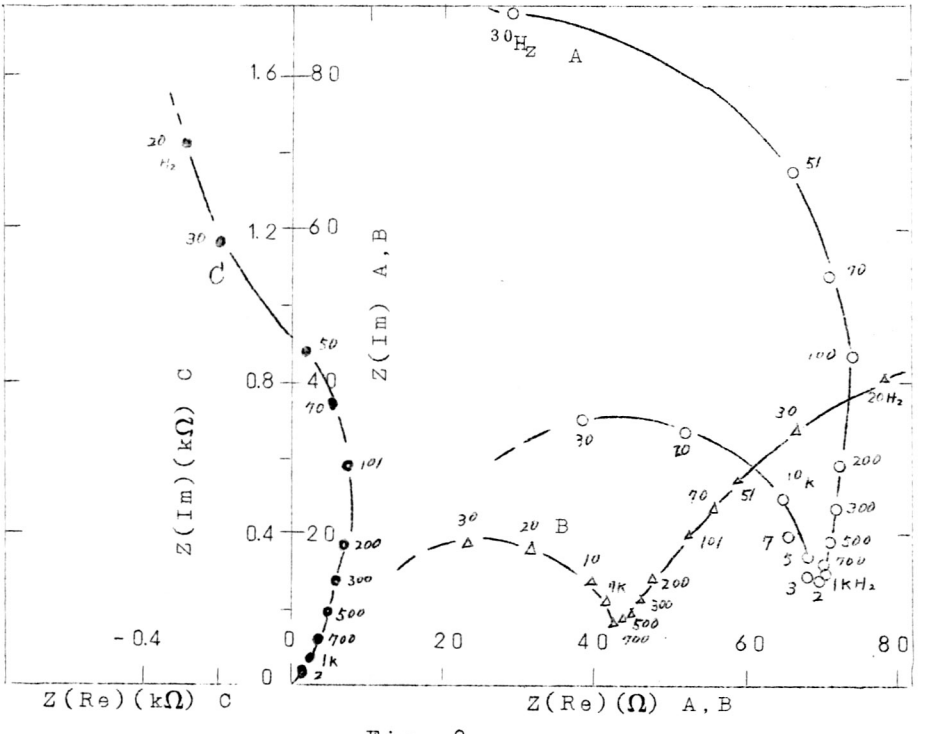


Fig 2

A215　多孔性電極における界面インピーダンスの周波数依存性

北海道大学触媒研究所　国松　敬二

目的　固体電極〜溶液界面のインピーダンスを交流法で測定した場合，電極表面のあらさにより，容量成分，抵抗成分が交流の周波数により変化することが知られている。この研究の目的は，表面のあらさによる界面インピーダンスの周波数依存性を理論的に明らかにすることにある。

方法，結果　あらい電極表面のモデルとして，Nコの円筒形のporeが分布している表面を考える。また，poreの内部は溶液のOhmic抵抗，放電反応抵抗，及び二重層容量とから成る一次元の送電線模型により記述されるものとする。このとき界面インピーダンスZ(s)は平面部分及びNコのporeのインピーダンスZ_f, Z_k,（k＝1, 2. ••••, N）の並列接続により与えられる。

$$\{Z(s)\}^{-1}=Z_f^{-1}+\sum_{k=1}^{N}Z_k^{-1}=C_f(s+\tau^{-1})+\sum_{k=1}^{N}\frac{C_k\{C_{b,k}(s+\tau^{-1})Z_k^0+1\}}{C_kZ_k^0+C_{b,k}R_k}$$

ここで　$Z_k^0=\dfrac{R_k}{\sqrt{\tau_k(s+\tau^{-1})}}\coth\sqrt{\tau_k(s+\tau^{-1})}$

$s=j\omega$, C_f, C_k, $C_{b,k}$ は電極表面の平面部分，k番目のpore 内の壁の部分及び底における二重層容量，R_kはpore 内の液抵抗，$\tau_k=R_kC_k$（k番目のporeの時定数），τは放電反応の時定数で単位面積当りの二重層容量及び放電反応抵抗の積に等しい。Z(s)は並列な容量成分A及び抵抗成分Bにより次のように与えられる。

$$\{Z(s)\}^{-1}=As+B^{-1}$$

ここで　$$A=C_f+\sum_{k=1}^{N}\frac{C_k\{\alpha_k^2x_k^2Y_kZ_k+\alpha_kx_k(X_k^2+Y_k^2)+2X_kZ_k\}}{x_k\{(Y_k+\alpha_kx_kZ_k)^2+X_k^2\}}$$

$$B=\left[\frac{A}{\tau}+\sum_{k=1}^{N}\frac{C_kx_k(\alpha_k^2x_k^2X_kZ_k+2\alpha_kx_kZ_k+2Y_kZ_k)}{2\tau_k\{(Y_k+\alpha_kx_kZ_k)^2+X_k^2\}}\right]^{-1}$$

$x_k=\sqrt{2\omega\tau_k}$,　$\alpha_k=C_{b,k}/C_k$,　$X_k=\sinh x_k+\sin x_k$,　$Y_k=\sinh x_k-\sin x_k$,

$Z_k=\cosh x_k-\cos x_k$

したがつて，$\tau_1 < \tau_2 < \cdots\cdots < \tau_N$ とすると

① $\omega \gg 1/2\tau_1$ のとき

$$A = C_f + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_{k=1}^{N} \frac{C_k}{\sqrt{2\tau_k}}, \quad B = \left\{ \frac{1}{r_f} + \frac{1}{\sqrt{\tau}} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega\tau}} + \sqrt{\omega\tau} \right) \sum_{k=1}^{N} \frac{C_k}{\sqrt{2\tau_k}} \right\}^{-1}$$

ここで r_f は平面部分の放電反応抵抗

② $\omega \ll 1/2\tau_N$ のとき

$A = C_f + \sum_{k=1}^{N} (C_k + C_{b,k}) = C$（全二重層容量）

$B = r$（全放電反応抵抗）

以上より，容量成分は低周波領域では全二重層容量を，高周波領域では平面部分の二重層容量を与える。一方抵抗成分は低周波領域で全放電反応抵抗を与える。

A216　液体金属電極の流動に関する一考察

京都大学工学部　吉沢　四郎・京都大学教養部　伊藤　靖彦

目的　液体金属を電極として用いる工業プロセスが多く提案されており，すでに工業的に重要な位置を占めているものもある。これらのプロセスにおいて，電解電流密度や電池の充放電電流密度の向上をはかるためには，液体金属内部での溶質金属の移動速度を増大させることが重要な課題となる。本報告では，液体金属電極の界面流動が物質移動速度に大きな影響をあたえることに着目し，界面流動の駆動力について若干の考察を加えることにする。

方法　液体金属電極の界面流動の駆動力としては，界面張力勾配が考えられる。平衡にある界面での界面張力の微小変化は，系に含まれる独立な成分の数をC，電極相に含まれる成分の数をα，電解液相に含まれる成分の数をβとし，φ^2，φ^βを各相における電位，Γ_i，μ_i，Z_iをそれぞれ成分iの表面過剰，化学ポテンシャル，荷電数とし，また，μ_eを電極相中の電子の化学ポテンシャルとすれば，

$$d\sigma = -\sum^{C}\Gamma_i\, d\mu_i - \sum^{C}\Gamma_i Z_i\, d\mu_e - F\sum^{\beta}\Gamma_i Z_i\, d(\varphi^\beta - \varphi^\alpha)$$

であらわされる。この関係式を水銀上へのナトリウムの析出反応，あるいはアマルガムの溶出反応

$$Na^+ + e^- + (Hg) \rightleftarrows Na(Hg)$$

に適用し，界面流動の駆動力の大きさについて考察をすすめる。

結果　合金中のナトリウムアマルガムのモル分率をxとし，電極表面の過剰電荷をΓ_eとすれば，

界面張力と電極電位の間には，

$$d\sigma = \left(\Gamma_e - \frac{2x}{1+x}\Gamma_{Hg} + \frac{1-x}{1+x}\Gamma_{Na(Hg)}\right) F\,dE$$

なる関係式が得られ，電極電位の分布を測定すれば，杉野によつて得られている図1のような関係から，界面流動の駆動力の大きさが算出されることになる。

図2のような装置を用いて，電位勾配を測定し，図1と照合したところ，界面張力勾配として0.34dyne/cm²が得られ，これが駆動力となつて液流動が生じているとして算出した電極面の流速は，実測値ときわめてよい一致を示し，約1.4cm／secとなつた。

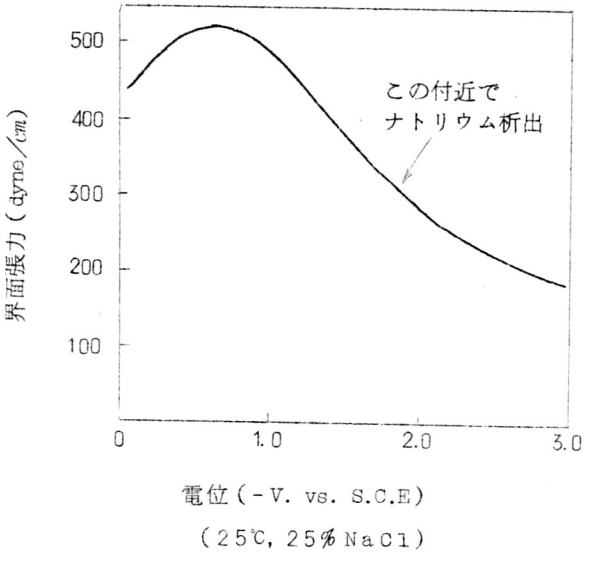


図1　界面張力と電位との関係（杉野）

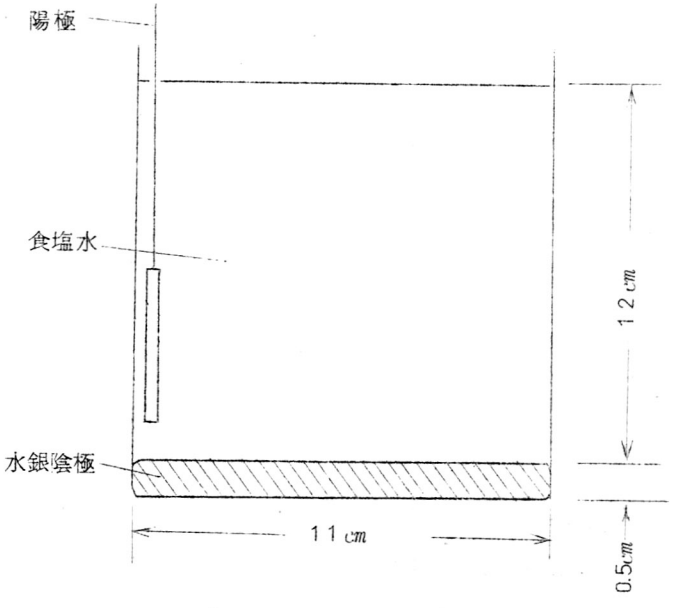


図2　電解ソウ模式図

A217　水および有機溶媒中におけるNiOの浸漬熱

北海道大学触媒研究所　栗栖　孝雄，喜多　英明

目的　本研究は，NiO 表面の親水性及び極性を明らかにする目的で，水及び有機溶媒中の浸漬熱を測定した。

実験　NiO は，塩基性炭酸ニッケルを550及び350℃空気中にて焼成。焼成時における分解挙動は，あらかじめTGA及びDSCで調べた。それに依れば，550℃焼成NiO 粒の内部にはH_2O が存在せず，350℃焼成のNiO は0.05mole H_2O／mole NiO の水を含んでいる。焼成後，大気中に保存したNiO，0.25～2g をガラス製アンプルに充塡し，排気時間及び温度の関数として，10^{-4}～10^{-6}mmHg下で排気後，熔封切断後サンプルとした。溶媒として使用した水は三回蒸留，有機溶媒は，P_2O_5，Mg 及び真空蒸留等で脱水精製。浸漬熱の測定は，双子型差動熱量計（応用電気研究所製 CM-204S）を用い，20±0.005℃で行つた。NiO の表面積は，BET法により求めた。

結果　上記サンプル（550℃焼成）の水中における浸漬熱Δh_i（ergs/cm²）を，排気時間の関数として測定（図1，実線）。Δh_i は，排気時間1～2hr以内で急激に増大（A領域），以後一定値となる。（B領域）。このB領域におけるΔh_i の排気温度依存性を図2の実線に示す。Δh_i は400℃までほぼ直線的に増加し，以後一定値となる。この一定値は，550℃焼成後，ただちに真空排気したサンプルのΔh_i と等しい。また，上記排気処理における生成ガスには水が検出された（オメガトロン）。以上の結果から，大気中に放置されたNiO 表面には，簡単にA領域で脱離する可逆吸着水と，高温処理によつて脱離する不可逆吸着水が存在することがわかる。なお，後者は，約400℃の排気処理で，脱離する。一方，350℃ 焼成サンプル（内部に水を残存）についての同様な結果を図1，2に破線で示す。図2の破線は同図実線を下まわり，残存水が，内部から，表面へ拡散して出てきている事を示す。また，100℃排気のΔh_i は，$Ni(OH)_2$ のそれと等しい事から（約370 ergs/cm²），不可逆吸着水は-OH として表面に存在すると思われる。不可逆吸着水存否のNiO について，有機溶媒中のΔh_i を測定。前者は，例えばC_6H_6；128，$HCONH_2$；316 ergs/cm²で示される様に，dipole を有する溶媒とより強い相互作用を示す。後者は，一般にΔh_i が大きく，さらに芳香族に対し強い親和性（水：780 ergs/cm² と同程度）を示すが，疎水性化合物（C_6H_{12}，

C_6H_{14}）に対しては，比較的小さい親和性（200〜300 ergs/cm²）を示した。以上の結果から，NiO 表面は，吸着水の除去に伴い，さらに大きな極性を示し，かつ，極性に基づかない相互作用（π電子）を有する様になる事が判明した。

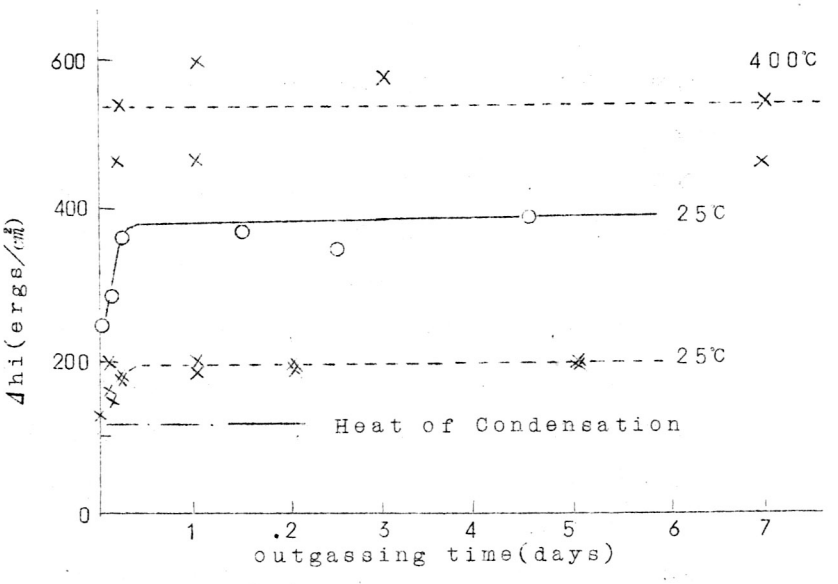


図　1

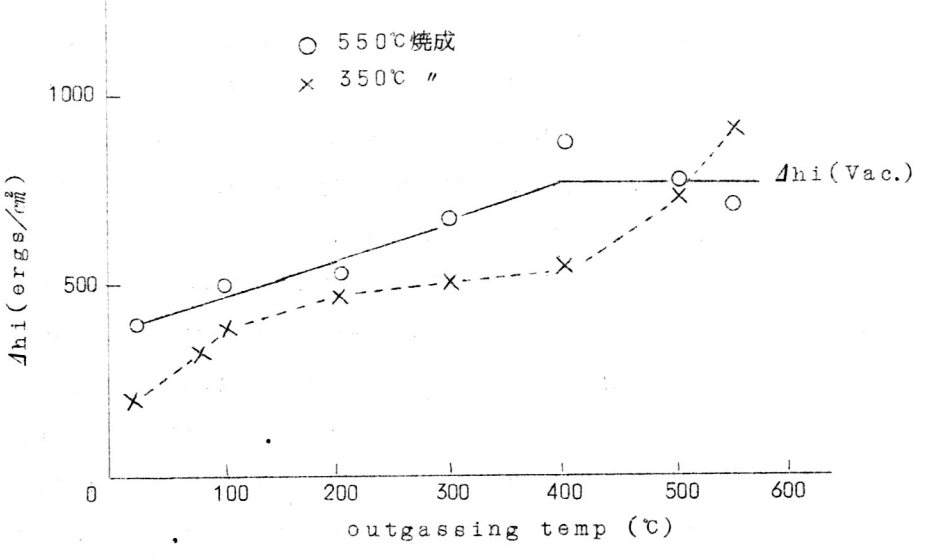


図　2

A302　鉛蓄電池・陰陽極板の短時間充電

㈱豊田中央研究所　羽場　宏明，坂野　幸次

目的　鉛蓄電池は電流密度を大きくし充電時間を５分～３０分程度に短縮しても，或る程度放電可能な状態になる特性をもつている。しかし，この場合の充電効率についての技術文献は余り見ない。よつてこの点に関する基礎資料を得ることを目的とした。

方法　市販鉛蓄電池から極板をとり出して供試極板とした。その大きさは31×32×0.15(mm)である。陰極板および陽極板の１０時間率容量は0.5Ah　である。これを単板毎に比重1.26(20℃)の希硫酸約２ℓ中に入れ，相手極には市販鉛蓄電池から別途取り出した容量の大きい極板２枚を用いて試験電池とした。試験極板は事前に2.5 mA/cm²で充分充電した。

先ず６mA/cm²（４時間率）での放電を行い，この時の放電容量をD_1(Ah)とした。引き続く次の充電を５分，１５分および３０分の３種類の充電時間につき，１０時間率放電容量(0.5Ah)の30%，50%および100%の３種類とした９種について行なつた。この場合試験電池は供試陽極板および陰極板につきそれぞれ９ケで，供試極板はそれぞれ９ケである。各々をD_1と全く同一条件で放電した。この時の放電容量をD_2(Ah)とした。実験中の電解液温度は17±2℃に保つた。

結果　得られた結果をまとめると以下の如くである。

1.　完全放電した極板に１０時間率容量の50%に相当する電気量を50 mA/cm²×15 minの充電も，25 mA/cm²×30 minの充電でも次に得られる放電容量は殆んど同じで，短時間充電後の放電容量D_2と１０時間率充電後の放電容量D_1の比D_2/D_1は約0.48であつた。この傾向は，陰陽極板とも同じであつた。

2.　１０時間率容量の30%相当を16.5 mA/cm²×30 min，33 mA/cm²×15 minで充電するときのD_2/D_1は，陽極で約0.25，陰極で0.35で，陰極充電効率の方が良かつた。

3.　充電時間を5 minとし，100mA/cm²～300mA/cm²の電流で充電すると陽極のD_2/D_1は電流と共に増加したが，陰極板は電流の増加と共に減少した。

以上は多量の電解液中における結果を要約したものであるが，別途組電池の充電試験も行つている。その結果も併せて報告する。

A303 鉛蓄電池の電解液循環に関する研究

同志社大学工学部 島田 剛，山下 正通，窪川 真男

鉛蓄電池に関する研究において，負極板に電解液を浸透させた研究はLiebenow により，また正極板に電解液を浸透させた研究[1] は知久によつてなされているが，組立電池における電解液循環の研究はあまりないようである。また一般の自動車用鉛蓄電池は，正極活物質量，負極活物質量，硫酸量のうち硫酸量で蓄電池容量が制限されているので，本実験においては，自動二輪車用のペースト式鉛蓄電池の電解液循環による鉛蓄電池容量の増大を目的とする。

方法 正極板（厚1.8㎜縦7.48㎝横6.2㎝）4枚，負極板（厚1.5㎜縦7.48㎝横6.2㎝）5枚の既製の自動二輪車用ペースト式組立電池を用い，電解液を流量0，10，20ml/minで循環させ，放電電流10A，5A，3A，1A(10hR)で放電し，端子電圧，正極板電位，負極板電位，電解液比重を測定した。電解液を循環させない場合（流量0ml/min）の電解液量は100ml，また電解液を循環させた場合（流量20，10ml/min)の電解液量は200mlで行なつた。電解液は比重1.28(at 25℃)の希硫酸を用い電解液温度は室温とした。ただし測定値は25℃に換算した。そして照合電極は硫酸水銀照合電極を使用した。

結果および考察 図1において，2.5A放電では流量0，10，20ml/min の場合を比較すると，放電終止電圧まで降下する時間は流量が大になるに従がい長くなつた。また正極板，負極板電位を比較した場合，正極板電位により制限されている。図2において，蓄電池容量は流量が増大するに従い増大した。放電電流2.5Aにおいて，蓄電池容量は流量0ml/min の場合に比較し，流量10，20ml/min の場合それぞれ23%，29% の増大がみられた。また他の放電電流でも同様な結果を得た。これは電解液量を2倍にしたので容量は増大するが，電解液を循環させることにより，極板の孔の中まで電解液が拡散しある程度容量が増大したと考えられる。

文 献

1) 知久健夫：豊田研究彙報，2，49(1934)

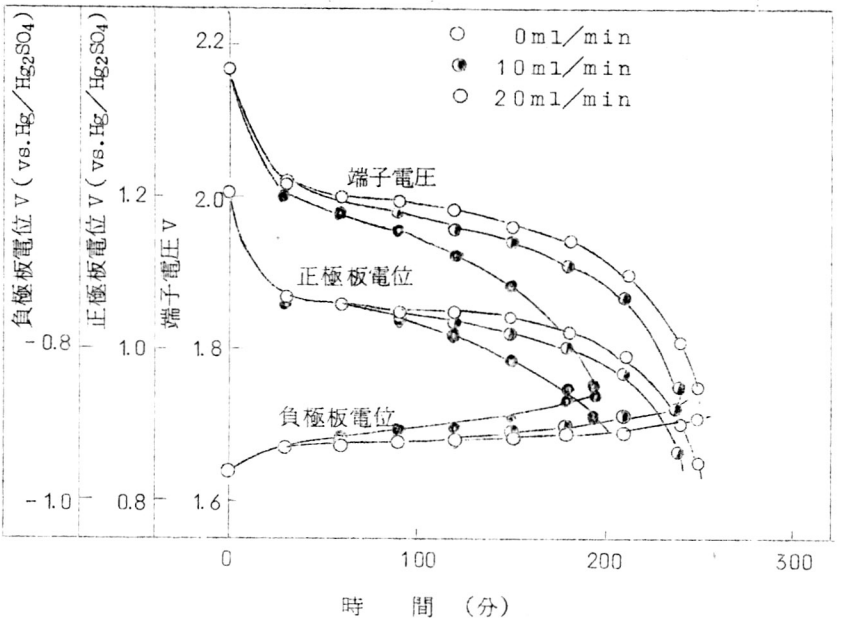


図1　二輪車用蓄電池放電曲線

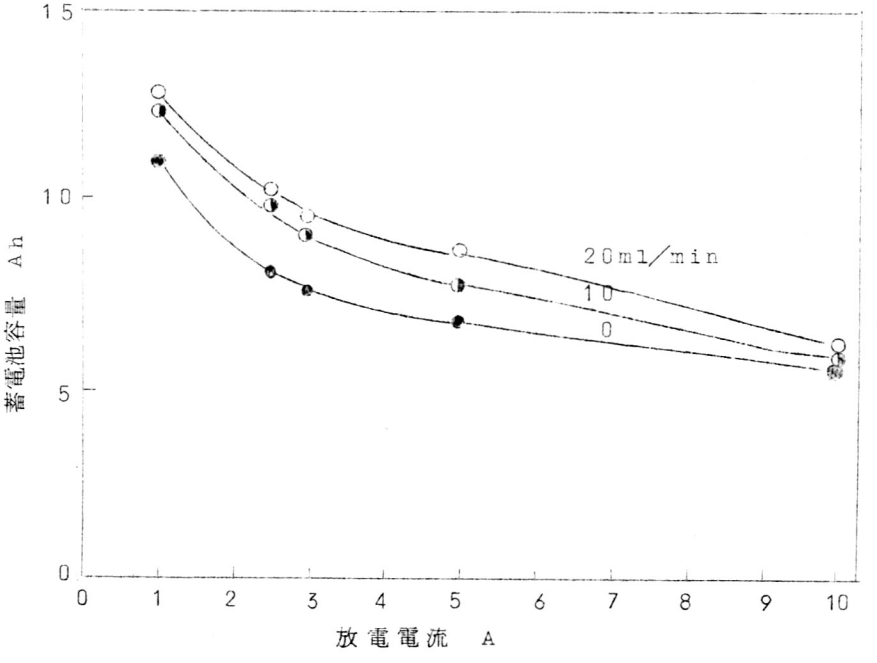


図2　各流量における容量と放電電流の関係

A304　リチウムのニツケル基板表面の活物質化に及ぼす温度の影響

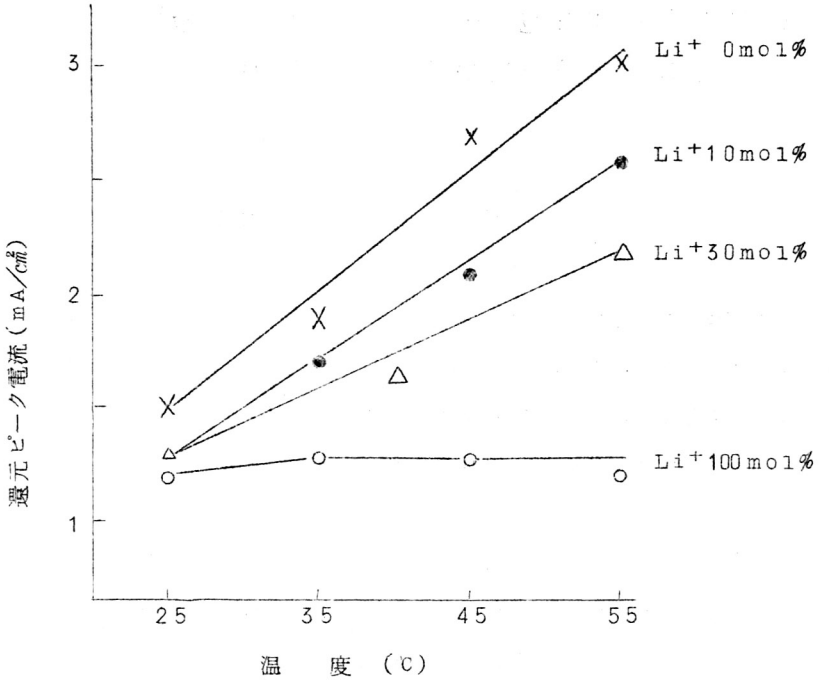
立命館大学理工学部　山下大二郎，大秦　勲

目的　先に，焼結式アルカリ蓄電池のニツケル基板に対するリチウムイオンの影響について報告したが，[1]　リチウムのニツケル基板に及ぼす温度の影響についてはまだ示していない。今回は，前報と同様ニツケル電極について電位走査を行ない，水酸化リチウムを添加した水酸化カリウム溶液中で得られる電流－電位曲線について温度の影響を検討した。

方法　試験極としては1 cm×1 cmの平滑ニツケル板をエメリー紙で磨いた後，電解研磨したものを用い，電解ソウ，測定装置および方法なども前報と同様であるが，実験は25℃，35℃45℃および55℃の恒温ソウ中で行なつた。水酸化カリウムおよび水酸化リチウムは試薬特級のものを用い，4N-KOHと4N-LiOH をそれぞれ調製し，この両液を所定の割合に混合し全体としてアルカリ濃度が4規定となるようにしたものを電解液とした。

結果　1N-H_2SO_4 中で0.3A/cm^2 にて10min電解還元し，NiH を生成せしめた後，リチウムイオン濃度0，10，30，および100mol% の電解液中で－1.1Vから＋0.7Vまで1250mV/min の速度でアノーディックに，続いて直ちにカソーディックに走査して得られた電流－電位曲線の0.35V付近の還元ピーク電流値（NiOOH→Ni(OH)$_2$ を意味するものと考えられる）を図1に示した。KOH を含む溶液では温度上昇とともに還元ピークは大になるがリチウムイオン100mol% の場合温度の影響はほとんどみられない。また還元ピークの大きさはリチウムイオン濃度が大なるほど小さいところから，0.7Vまでの酸化ではカセイカリの酸化力が温度に関係しているものと考えられる。一方，図1と同じアルカリ溶液中で－1.3Vに20min電解還元した後，同様に電位走査して得られる還元ピーク電流値を測定したところ，同じ温度ではリチウムの影響はほとんどみられないが，リチウムイオン100mol% の場合，図1では温度の影響はみられなかつたにもかかわらず，この還元ピークは温度の上昇につれて大となり電解還元によつて温度の影響をうけることがわかつた。図2に，－1.3Vに2min，＋1.0Vに1min それぞれ保持して電解酸化還元をくり返えし，10回目にえられた電流－電位曲線の還元ピーク電流値を示した。本報告ではこれらの結果について言及する。

1）山下，大秦，工化，74，2260（1971）



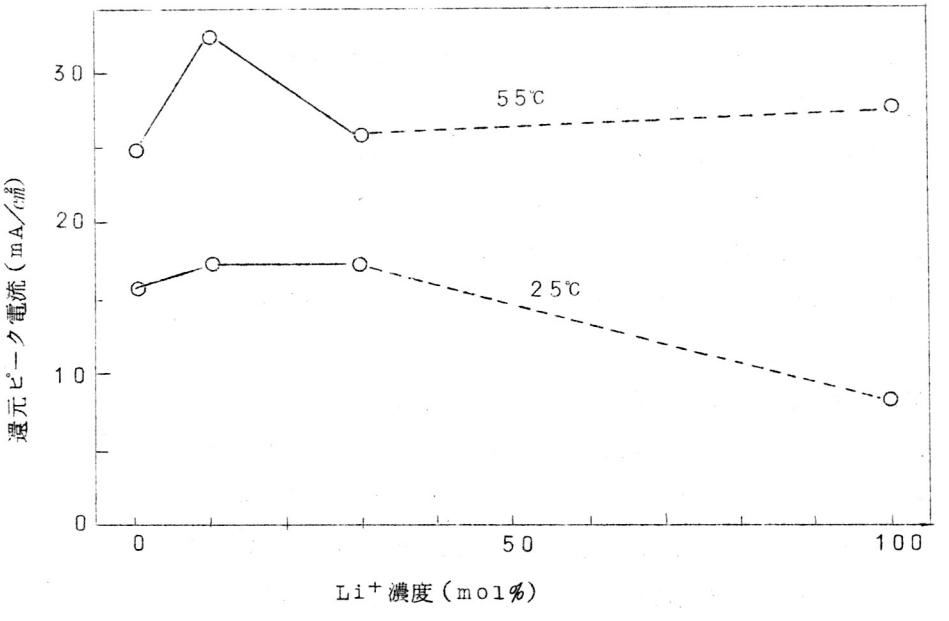


図２　活物質化におよぼすLi⁺濃度および温度の影響

A305　加圧式アルカリ蓄電池に関する研究（第10報）ニッケル正極板への銀化合物添加の影響

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の水酸化ニッケル－グラファイト－ポリエチレン系正極板は，水酸化ニッケル－グラファイト－ポリエチレン－ポリエチレンオキシド系正極板に比べ比較的良好な結果を得て，すでに報告したが，今回はこの水酸化ニッケル－グラファイト－ポリエチレン系極板の極板特性を更に向上させる目的で，これらの極板に銀およびその酸化物を添加した場合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，水酸化ニッケル－５０の比の組成のものに，銀の金属粉末または酸化銀をそれぞれ５％または１０％添加し，加圧成形した極板を化成した後，５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℃の恒温槽中で各時間率における充放電電位とそのときの過電圧，電位走査法による電流－電位曲線および極板の耐久試験等を行なつた。

結果　５サイクル充放電後の極板について，充電末期の電位とその時の過電圧は，Ag_2O－１０％添加極板が最も低く，また放電電位（定常状態）とそのときの過電圧では，Ag_2O－10％添加極板の放電電位は最も高く，しかも過電圧は最も低かつた。

極板の耐久試験の結果では，まず銀の粉末を添加した極板では，いずれも７５～１００サイクル付近より容量が低下し始め，１５０サイクルでは殆んど容量が無くなり，この傾向は１０％添加極板の方が著しい。一方，酸化銀を添加した極板では，３００サイクルの充放電をくり返しても容量低下は非常に小さく，１０％添加極板ではむしろサイクルの途中より容量が上昇する傾向を示した。

以上のような耐久試験の結果より，容量低下がない５サイクル後と１００サイクル後のこれら極板について，電位走査法による電流－電位曲線（酸素発生の約＋0.5V → 水素発生の約－1.5V 付近）をとつたところ，５サイクル後についてはいずれの極板も殆んど変化はみられなかつたが，１００サイクル後の極板では，酸化銀を添加した極板には変化がないのに対し，銀を添加した極板ではいずれも，酸化電流および還元電流に遅れが生じ，全体として傾斜のかなりある電流－電位曲線が得られた。

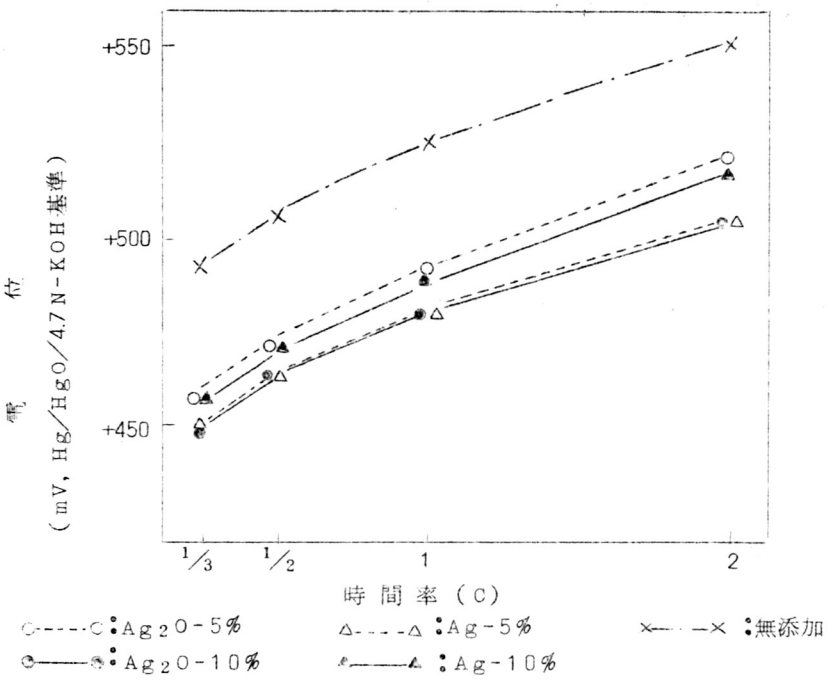
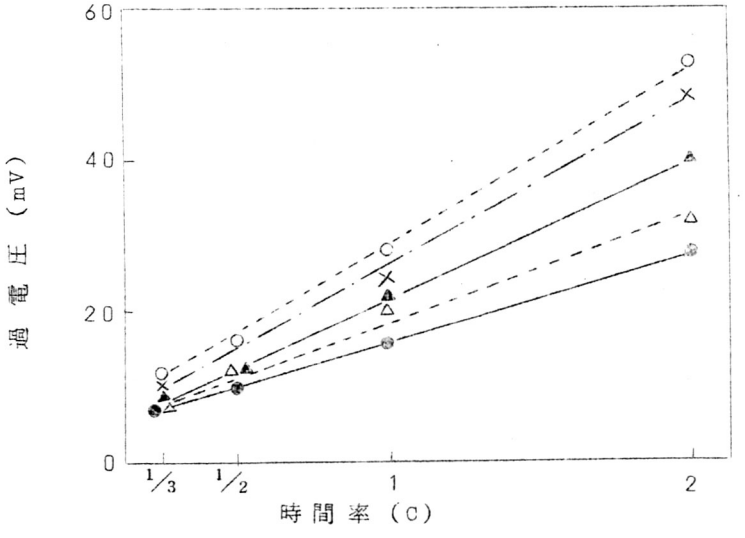


図1　5 cycle後における充電時の電位



(記号は図1と同じ)

図2　5 cycle後における放電時の過電圧

A306　ニツケル－カドミウム蓄電池の急速充電特性について

三洋電機㈱中央研究所　池田宏之助，加藤　均，江崎　忠

目的　密閉形Ni-Cd蓄電池は充放電特性がすぐれ，多くの用途に用いられているが，充電時のガス消費の関係から現在では1／10CmA 以下の電流とされているので充電時間の短縮が要求されている。本研究は充電時間を短縮するためのガス消費用電極を設けることを考え，この材料および特性について調べ，その効果を検討した。

方法　(1)　Pt，Pd，Rh，Ag，Au，活性炭などの触媒粉末についてNi焼結体のみの電極を用いて，電池内部圧と酸素イオン化電流の関係を測定することにより，ガス消費速度の効果を検討した。

(イ)　触媒粉末の種類について

(ロ)　触媒粉末の防水処理について

(ハ)　触媒粉末の活性炭への付着について

(2)　密閉電池内にガス消費用電極を内蔵し，電池内のガス消費速度と充電電流との関係などの諸特性について測定検討した。

結果　(1)　電池に内蔵するガス消費用電極としては活性炭を主体とし，Pd，Pt，Rhを少量付着したものが適していた。

(2)　上記触媒粉末は適度の防水処理によりガス消費および寿命に関し効果があつた。

(3)　ガス消費用電極を内蔵することにより，電気化学的反応によるガス消費速度が非常に促進され，急速充電が可能である結果を得た。

(4)　過放電については水素イオン化電流測定の結果からガス消費用電極での水素の酸化によりガス消費が行なわれている。

(5)　ガス消費速度は従来と同様の温度特性を示した。

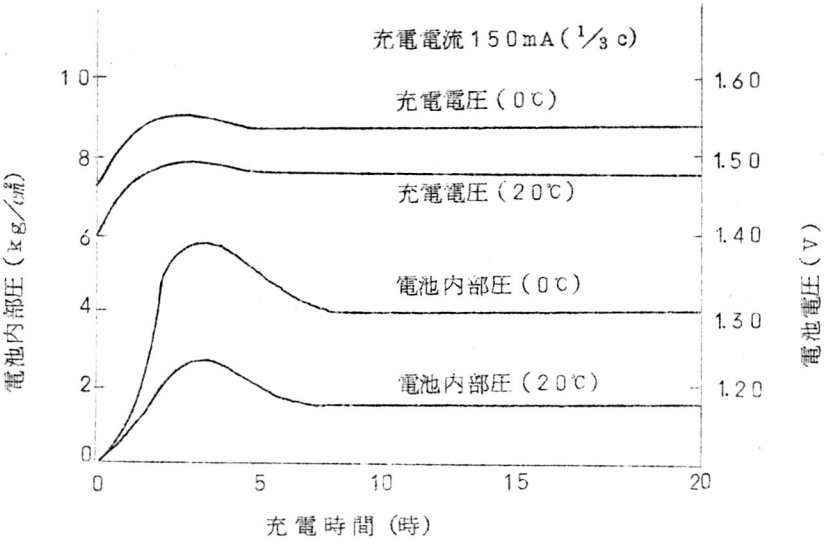

充電電流150mA(1/3 c)
充電電圧(0℃)
充電電圧(20℃)
電池内部圧(0℃)
電池内部圧(20℃)
電池内部圧(kg/cm²)
電池電圧(V)
充電時間(時)
0
2
4
6
8
10
1.20
1.30
1.40
1.50
1.60
0
5
10
15
20

図1　充　電　特　性

A307　固体電解質を用いた電気化学的素子（第一報）

三洋電機㈱中央研究所　池田宏之助，多田　欣也

近年，固体電解質に関する研究がかなりさかんになつてきており，新しいハロゲン化銀を主体とした常温においてイオン導電性の大きな化合物が見い出されてきている。これらの固体電解質の応用としては，その一つとして電池への応用が考えられていたが，問題点が多く，実用に値するものは完成されていないのが現状である。我々はこれらの固体電解質を改良し，最も応用に適した電気化学的機能素子として，固体時限素子（クーリオード）への応用化を計りこれを実用化した。しかし固体時限素子は残存容量，或いは時間経過等を表示，又は直読することができない。これらの欠点を補う電気化学的機能素子として電位記憶素子に関し，種々の検討を行つた結果，これを実用化することができたのでその内容の一部を報告する。

実験内容　電位記憶素子の構成セルは$Ag/X/X-Ag_2Te-G$（X：固体電解質）とし，現在常温で最も高いイオン導電性を有していると認められている固体電解質$RbAg_4I_5$とAg_3SI系の二種類を選んだ。この様な材料と構成による電位記憶素子に関し，種々の特性検討を行つた。その内容は陽極重量に対する容量の変化，設定電位に対する設定電位での電位保持状態の変化，及び素子容量の温度特性等である。更にこれらの検討結果，特に充放電電流と電位保持の状態の変化特性を改善するため，陰極に照合電極を併設し，電位検出端子を取り出す素子構造についても同様の事を検討した。

結果　①固体電解質として最もイオン導電性の大きい$RbAg_4I_5$を用いた場合に対し，Ag_3SI系電解質でもこの組成比によつて充分これに匹敵する特性を得ることができる。

②素子容量は陽極重量に対してある一定の値以下ではほぼ比例関係にある。

③温度の容量に及ぼす影響は大きい。

④微少電流でも設定電位における電位保持に及ぼす影響は大きい。

⑤照合電極を用いることによつて，④の電位保持の特性は大巾に改良され，照合電極を用いない場合の約１０倍の電流密度で使用することが可能となつた。

A308 各種海水電池について

湯浅電池㈱中央研究所　油布　宏，松野　四郎

海水電池とは，陰極にマグネシウム，電解液に海水，陽極に塩化銀，ニッケル酸化物，二酸化鉛，硫酸銅，塩化第一銅，海水に溶存する酸素などを使用する電池をいう。これらの比較を表１に示す。

塩化銀海水電池は陽極と陰極をセパレータまたはスペーサにより一定の間隔を保つて対向するように組立てられ，そのまま乾燥状態で保存される。使用時には海中に浸漬することにより，両電極間に海水が満たされ電解液として作用する。数ｍＡ～数百ｍＡ／cm^2の電流が取り出せ，放電率数分～数百時間の広範囲で使用できる。但し高価であるのでワット時の小さいものか又は軍用に使用されている。

ニッケル酸化物海水電池は焼結式のニッケルカドミウム蓄電池の陽極板を水洗，乾燥して使用する、この場合は海水を環流すると静止の場合に比べてＷ／Ｌ及ＷＨ／Ｌが良くなる。価格は塩化銀に比べて格安であるが他の海水電池に比べると多少高価である。１０分～６０分の急放電用として適当である。

硫酸銅海水電池はダニエル電池の陽極酸化剤として使用されている硫酸銅を固体のまま使用する電池である。陽極酸化剤に吸湿性のない価格低廉な硫酸銅を使用しているので，保存性が良く取扱いも簡単である。しかも硫酸銅の利用率は８０～９０％に達する優秀な一次電池である。

塩化銅海水電池は比較的安価で，乾電池に比べてエネルギー密度が高く，また放電時の発熱により電池温度が高く保たれるので，注水型に組立ててラジオゾンデの電源などとして使用されている。但し，塩化第一銅は吸湿性が強いため，保存中の吸湿を防ぐよう特に考慮する必要がある。

溶存酸素海水電池は海水中に溶存している約０.５％容積の酸素を陽極酸化剤として利用し，微電流で長時間作動させるものである。数ｍＡ／cm^2 の電流を取り出すことができる。

二酸化鉛海水電池は鉛電池の陽極に使用される二酸化鉛を陽極酸化剤として使用する電池で海水電池用としては，鉛グリッドと活物質の電気的接触が特に大きく影響するので注意を要する。実際の利用率は４０％程度である。

表　1

	Mg/AgCl	Mg/NiOOH	Mg/$CuSO_4$	Mg/PbO_2	Mg/溶存O_2	Mg/CuCl
開路電圧	1.7V	2.3V	2.1V	2.4V	1.34V	1.5V
作動電圧	1.2～1.4V	1.6～1.8V	1.3～1.8V	1.5～1.7V	1.0～1.3V	1.2～1.4V
負荷電流密度	mA/cm² 10～300	mA/cm² 5～160	mA/cm² 0.5～30	mA/cm² 1～20	mA/cm² 0.2～0.5	mA/cm² 5～30
使用時間	1分～100H	数分～10H	数時間～100H	0.5H～10H	3,000H～10,000H	0.5H～10H
WH/L	160	55	50	40	60	45
推定価格	円/WH 120	円/WH 50	円/WH 35	円/WH 35	円/WH 25	円/WH 40

A309　食塩溶液中における銀・塩化銀電極の分極挙動

横浜国立大学工学部　尾上　秀夫，内田　　寛，松野　武雄

目的　銀・塩化銀電極は用途が比較的広いにもかかわらず，その分極挙動についてはあまり知られていない。イオン交換膜を用いた食塩水溶液濃淡電池では，正負両極として用いられる銀・塩化銀電極の分極特性が電池の放電特性に重大な影響をおよぼすので，食塩水溶液中における銀・塩化銀電極の分極特性を検討した。

方法　純度99.97%，厚さ0.5㎜の市販の銀板を縦80㎜×横10㎜に切断し，両面をエメリー研摩および沈降性炭酸カルシウム研摩をおこない水洗する。これを1N塩酸水溶液中に入れ，2枚の黒鉛板を対極として2mA/㎠の定電流陽極酸化を1時間おこない水洗して試料電極とした。分極試験は食塩水溶液中でおこない，2枚の銀・塩化銀電極を対極とし試料電極の両側に配置し，真空管式電位記録計を用いて飽和甘汞電極基準で測定した。

結果　1N食塩水溶液中で比較的長時間の定電流陽分極を種々の電流密度でおこなつた結果，図1のように陽分極曲線中にピークが現われることがわかつた。図1の(A)は電流密度2mA/㎠の結果であるが，陽分極初期には1V以下であつた陽極電位が3時間を過ぎるころには5Vにも達するようになつている。これは陽分極の反応が $Ag+Cl^- \rightarrow AgCl+e^-$　(1)　の反応であり塩化銀層が厚くなつていくことを考えれば容易に理解されることである。しかし3時間を越えると間もなく，かなり急激に電位が下つていき，陽分極曲線にピークが現われることは，ピーク時においても(1)の反応がそのまま進行して塩化銀の結晶が単純に成長しつづけるとは考えられない。図1の(B)および(C)においても同様である。ピーク発生後に浴からとり出した試料はいずれも中央部にフクレが生じていることが判つた。

またピークまでに流れた電気量を等分目盛の縦軸にとり，横軸に対数目盛で電流密度をとつたところ，ピークまでの電気量は電流密度が増すとほぼ直線的に減少することが判つた。

つぎに同様の実験を種々の濃度の食塩水溶液中でおこない，ピークまでに流れた電気量と食塩濃度との関係をしらべたところ，図2に示すように0.1Nから2Nまでは濃度の影響があまり認められなかつた。しかし3.5Nになるとピークまでの電気量がわずかに小さくなるような傾向が認められる。

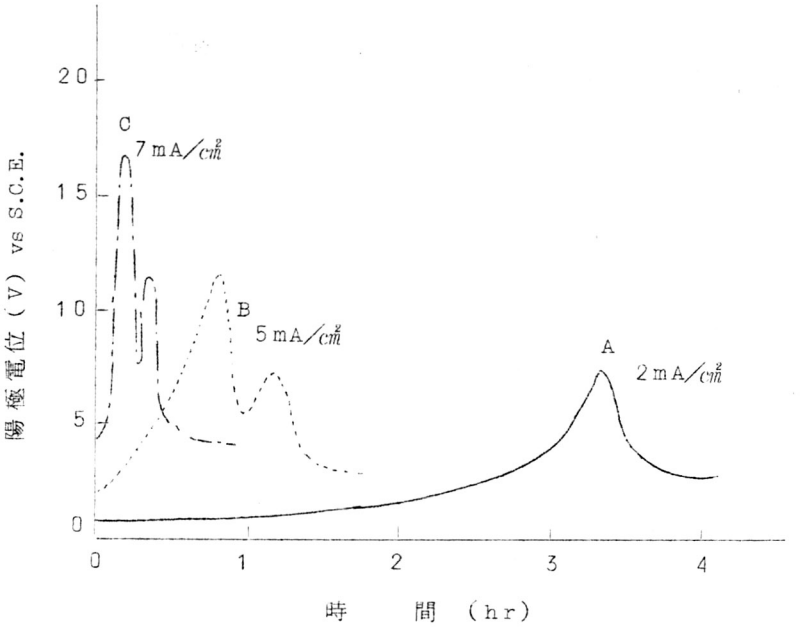


図1　1N NaCl溶液中における定電流陽分極曲線

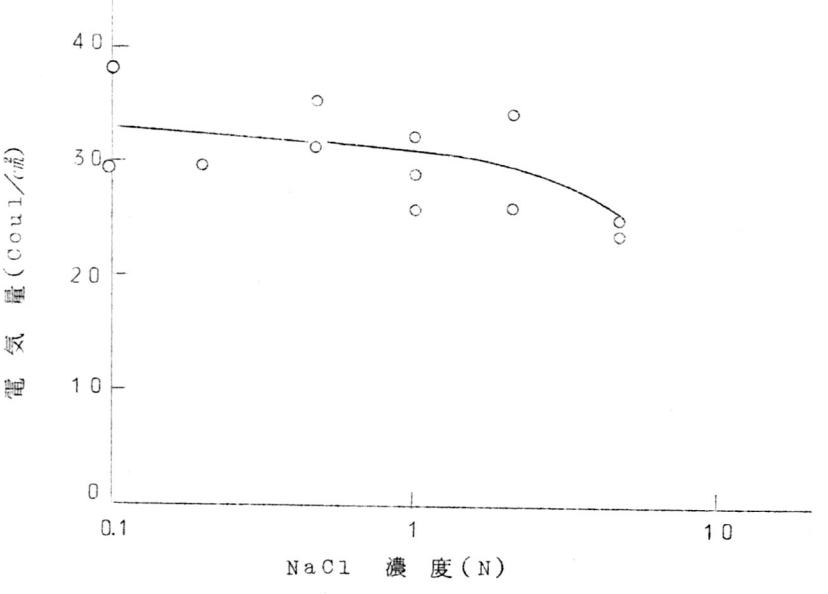


図2　ピークまでの電気量とNaCl濃度の関係

A310　アルカリ溶液からの亜鉛の電析における脱落について

大阪工業技術試験所　通口　俊一，三宅　義造

目的　亜鉛アルカリ蓄電池の充電時には，モス状や樹枝状晶が生長し，充電量が多い場合には放電時にこれらが脱落して亜鉛負極の利用率を低下させる。本報ではこの脱落が電析条件によつてどのように変化するかを検討した。

方法　X mol／l ZnO+8NKOHの電解液100mlから試料極に白金板，対極に白金金網を用いてかくはんを行わずに定電流法で亜鉛を電析させた。脱落と電析条件（通電量：10−100 coulombs／cm^2，温度：10〜50℃，ZnO 濃度：0.25−1.0mol／l，電流密度：20−100mA／cm^2）との関係は電析後表面の脱落しやすい部分をかたい刷毛でこすつて除き，素地に密着した析出亜鉛量をキレート滴定で求めて，通電量に対する割合（密着率）を算出して検討した。脱落に及ぼす添加剤の効果は，1.0mol／l ZnO+8N KOH溶液中に10^{-4}−10^{-2} mol／lの金属イオン，無機アニオン，有機物を添加して検討した。

結果　図1は密着率が電析の進行につれてどのように変化するかを示している。100mA／cm^2，50mA／cm^2と電流密度が高い場合，電析の進行につれて樹枝状晶が生長するので脱落が多くなり，密着率は低くなる。30mA／cm^2ではかなりの析出量まで脱落がないが100 coulombs／cm^2になるとモス状晶が生成して脱落を生ずる。20mA／cm^2ではモス状晶が生成しやすく，脱落が多くなる。モス状あるいは樹枝状晶が一度生成するとその後は通電量を多くしても素地に密な析出物とはなりにくいことがわかる。図2は温度による変化を示している。温度が高くなるとジンケートイオンの拡散が促進され，樹枝状晶の生成は抑制されるが，モス状晶の生成は促進される。30mA／cm^2の場合，10℃では樹枝状晶が生じ，50℃ではモス状晶が生じて脱落が起こる。このように電極表面へのジンケートイオンの補給が不十分な場合には樹枝状となりやすく，この補給が十分な場合にはモス状となりやすい現象は温度を一定にしてジンケートイオン濃度を変えた場合にも認められた。金属イオンの添加の場合，Pb，Bi，Te，Tl，Inがモス状晶の生長の抑制に効果があつた。このうち，Pb，Biの場合は微結晶の析出物，Te，Tl，Inの場合は合金化した結晶粒の大きい析出物が得られた。

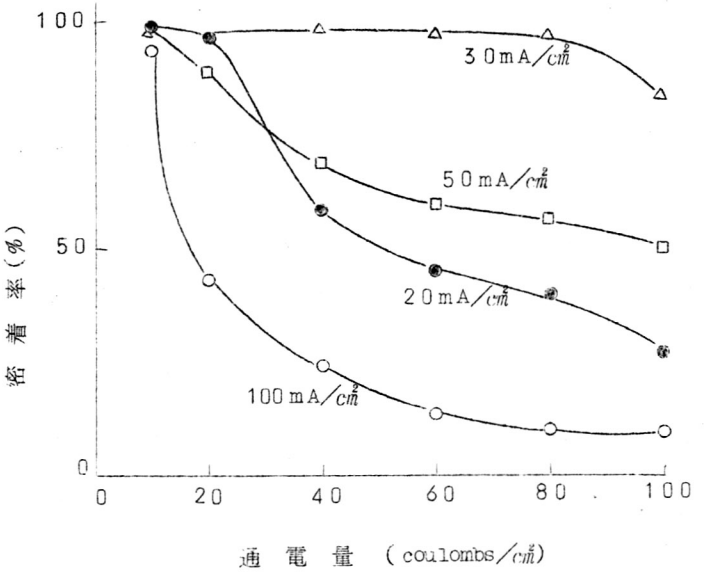


図1　1 mol/l ZnO＋8N KOH，30℃

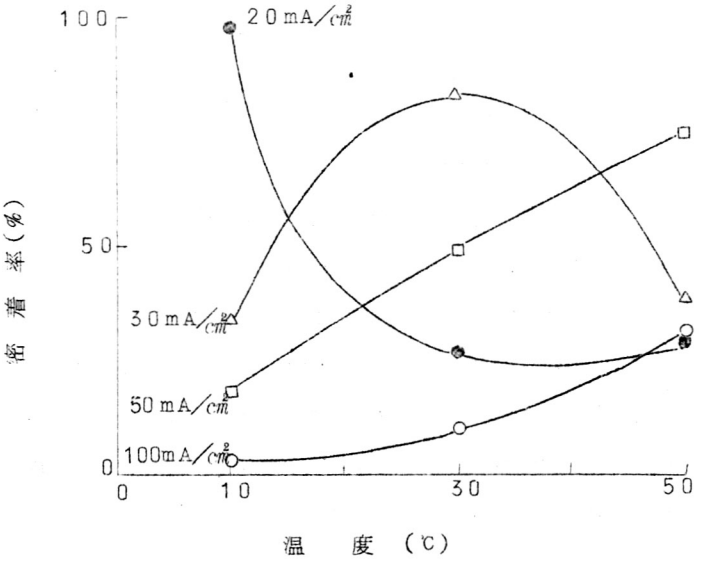


図2　1 mol/l ZnO＋8N KOH，100 coulombs/cm²

A311　亜鉛の電析における電流波形の影響
－電流効率と脱落について－

大阪工業技術試験所　樋口　俊一，高橋　祥夫，三宅　義造

目的　亜鉛アルカリ蓄電池の充電の際に生ずるモス状あるいは樹枝状晶の生長を防止するため，交直重畳法，パルス法[1)]，ＰＲ法[2)]などの種々の電流波形による通電法が調べられており，それぞれある条件下では直流をそのまま用いるよりもこれらの防止に効果があり，電流効率が向上することが報告されている。今回はこれらの通電法についてパルス幅などの電流波形の条件と電流効率および密着率との関係をさらに詳細に検討した。

方法　密着率は前報と同様な方法で1.0mol／l ZnO＋8N KOH溶液からの100coulombs／cm²の電析物について検討した。パルス法，ＰＲ法では10^{-2}－10secのパルス幅で電流密度（20－200mA／cm²），電流のON－OFFの時間比あるいは正逆電流の電流密度比および電気量比が電析亜鉛の脱落に及ぼす効果について調べ，交直重畳法では直流と交流の電流密度の比，交流周波数（10－1.000 Hz）の効果について調べた。電流効率は0.25mol／l ZnO＋8N KOH溶液からの100mA／cm²，5 coulombs／cm²の電析物について調べた。

結果　電流効率はパルス法もＰＲ法も周波数が高いほどまたパルスの休止時間が長いほどよくなつたが，交直重畳法ではほとんど変化がなかつた。パルス法の場合，10^{-2}～1secのパルス幅では密着率はパルス幅によつてはほとんど変化しないが，休止時間が長いほど密着率がよくなつた。ＰＲ法の場合，図１のように正逆の電流密度の比は密着率に与える影響は小さいが，図２のように周波数が高い方が樹枝状晶の生長を防止して密着率がよくなることがわかつた。交直重畳法の場合は，モス状晶の生長の防止には効果があるが，樹枝状晶の生長の防止にはほとんど効果が認められなかつた。以上の結果から樹枝状晶の生長の抑制は電極表面へのジンケートイオンの補給の改善と逆電流による成長点の溶解によるものと考えられるが，モス状晶の生長の抑制は結晶成長点の不活性化と逆電流による成長点の溶解によるものと考えられる。

文献　1)　V.V. Romanov, J.Appl.Chem.USSR 34, 2547(1961); ibid.36, 1001, 1009(1963)
高岸，山下，窪川，第１２回電池討論会要旨集（1971）
2)　R.Yu.Bekら，J.Appl. Chem.USSR 34, 1919(1961)
S.Arouetoら，J.Electrochem.Soc. 116, 2(1969)
槇，高橋，藤田，第１０回電池討論会要旨集（1969）

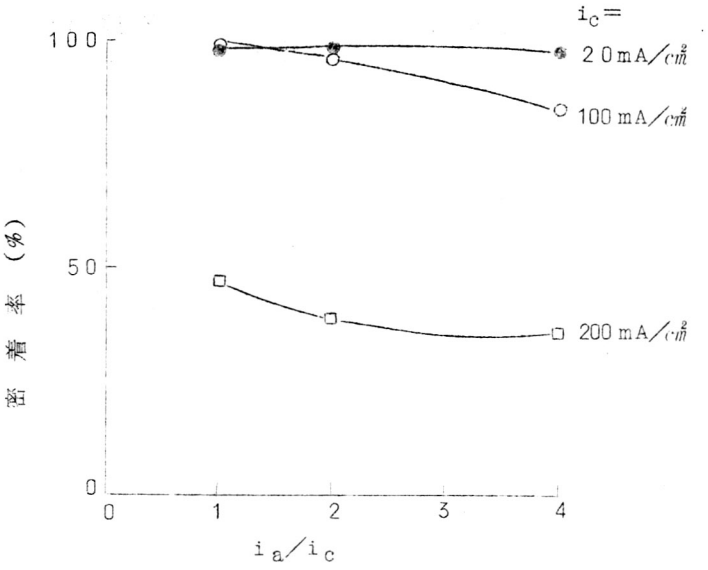


図1　1mol/l ZnO＋8N KOH, 100coulombs/cm², Q_c/Q_a=2, τ_a=10msec, 30℃

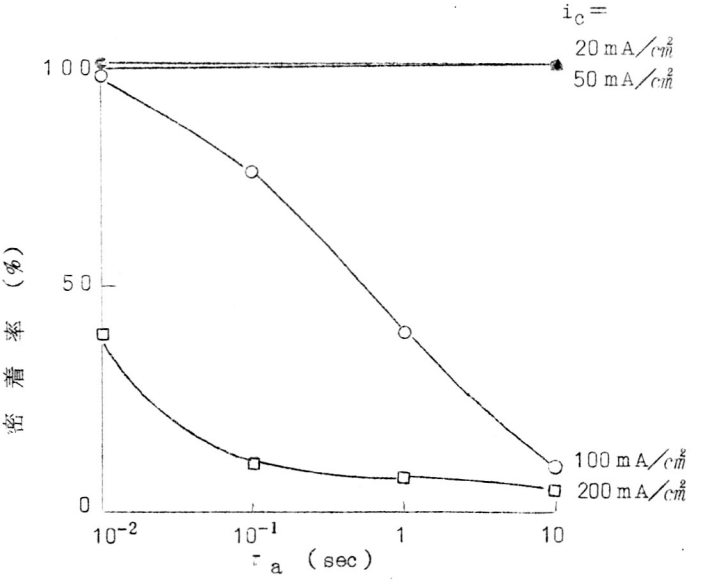


図2　1mol/l ZnO＋8N KOH, 100coulombs/cm², Q_c/Q_a=2, i_a/i_c=2, 30℃

A312　亜鉛の電析における超音波の効果

大阪工業技術試験所　樋口　俊一，三宅　義造

目的　高濃度のアルカリジンケート溶液からの亜鉛の電析において，高電流密度ではジンケートイオンの拡散のおくれによる濃度分極のため水素が発生し，電流効率が低下する。さらに亜鉛アルカリ蓄電池の充電時の欠点となつている樹枝状晶が成長しやすくなることが知られている。この濃度分極を小さくするためには電解液をかくはんすればよいが，今回は超音波によるかくはんの作用について調べ，電流効率，素地に対する析出物の密着率などにどの程度の効果があるかを検討した。

方法　電解液は0.25，1.0mol/l ZnO＋8N KOH 溶液を用い，定電流法で白金板上に電析させた。超音波はチタン酸バリウム振動子板上にのせた50ccのビーカ中の試料極に対して平行に与えた。超音波の入力は0－150 Watts，周波数は200，400，800，1200，1600，2000KHzを用いた。密着率は前報と同様な方法で求めた。

結果　電流効率に及ぼす超音波の効果は周波数が低いほど低い入力で現われ始め，入力の増大とともに電流効率が向上することがわかつた。図1は密着率への入力の影響を示している。20mA/cm²の場合，わずかの入力でもモス状晶の生成の防止にかなり効果があるが，入力がさらに大きくなると密着率がわずかに低下する傾向がみられる。50mA/cm²の樹枝状晶の生成する電流密度域ではある入力になると急に密着率がよくなる現象がみられ，入力が大きくなるほど効果があることがわかる。100mA/cm²では密着率は全般によくないが，ある入力までは入力の増大とともに少しよくなり，それ以上になるとほとんど変化しなくなる。図2は周波数による密着率の変化を示している。20mA/cm²の場合，密着率に対する周波数の影響はほとんどないが，低い周波数では灰白色の平滑な析出物が得られ，高い周波数では部分的に波のある析出物が得られた。樹枝状晶の生成する50mA/cm²，100mA/cm²の場合，周波数が低いほど脱落しにくく，密着率がよくなることがわかる。かくはん子を用いた機械的なかくはんの効果と比べると密着率に関してはほぼ同程度の効果が認められた。

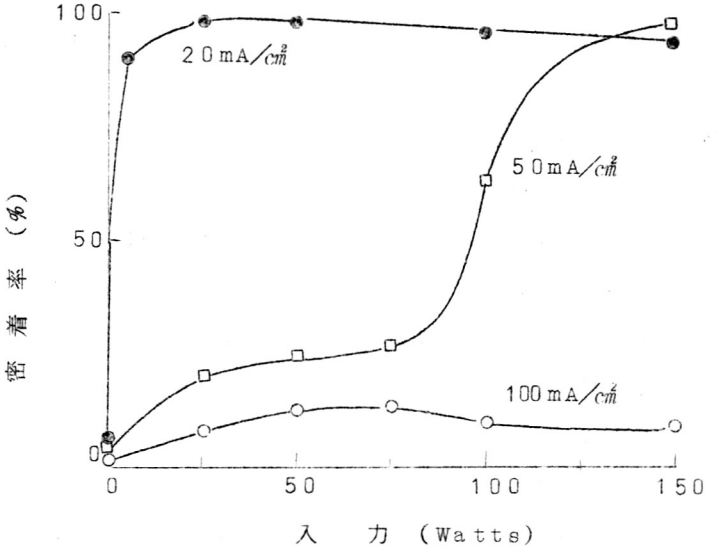


図1　0.25mol/l ZnO＋8N KOH, 100coulombs/cm², 800KHz, 30℃

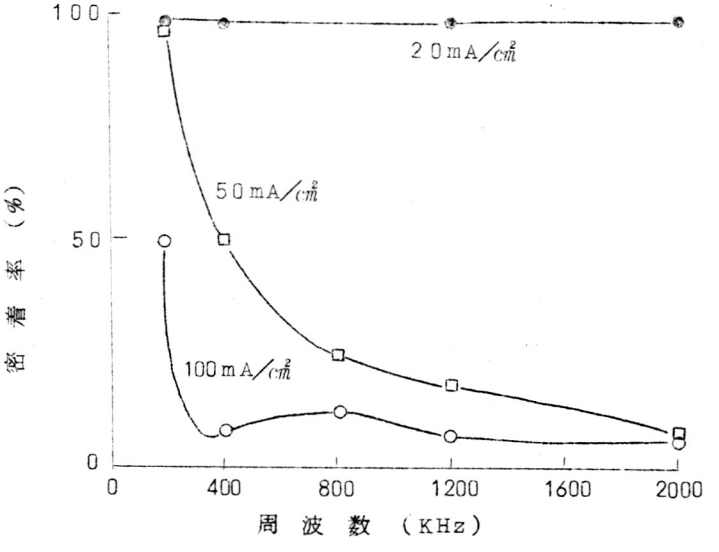


図2　0.25mol/l ZnO＋8N KOH, 100coulombs/cm², 50Watts, 30℃

A313　有機化合物を正極活物質とする電池（Ⅱ）

大阪府立大学工学部　森本　佳成，林　　忠夫

目的　芳香族ニトロ化合物類を用いる有機化合物電池の正極での起電反応を明らかにするために，定電流のもとで正極の放電特性および放電に伴なう合剤のpH変化を検討し，さらに放電生成物の紫外吸収スペクトルを測定することにより，正極の起電反応機構を検討した。

方法　芳香族ニトロ化合物0.25gとアセチレンブラック0.5gの混合物を電解液（主として，1.25 Mol. $MgBr_2$ 水溶液）2 ml で練り，厚さ約4mmの合剤に成型し，グラファイトの間にはさんで正極とした。合剤のpH挙動は単極平面型のガラス電極を直接合剤に接触させて測定した。放電は通常のH型セルを用い，対極にはグラファイト棒を用いた。放電電位の測定には参照電極として飽和カロメル電極を用い，IR降下はインタラプター法により補正した。

放電生成物については，放電中止後，ただちに正極を取り出し，合剤を粉砕して水またはエタノールを用いて生成物を抽出し，その紫外吸収スペクトルを測定した。

結果　放電速度による起電反応を検討するために，正極活物質のモデル化合物としてニトロベンゼンを用い，電解液に1.25Mol. $MgBr_2$溶液（pH=3.0〜3.2）を用いて一定の電気量まで定電流放電を行ない，放電生成物の紫外吸収スペクトルを測定した結果，放電速度の増加とともに主生成物であるアニリン（235nm，283nm，エタノール中）の吸収の他に副生成物のアゾキシベンゼン（324nm，エタノール中）の吸収が認められた。（図1）また，電解液に $Mg(OH)_2$ を加えた場合（pH=7.5）も全く同じスペクトルが得られた。解析結果は合剤がいずれの場合も全く同じpH変化を示す結果と一致した。（図2）さらに，V_2O_5も合剤に加えた場合には，アゾキシベンゼンが生成する放電条件でも，その生成は抑制され，放電特性にも著しい変化が認められた。合剤のpHは添加剤が存在しない場合には放電開始とともに急激に上昇し，約8.5付近から上昇はゆるやかとなつた。$Mg(OH)_2$ を加えた場合も放電開始直後にわずかの差が認められる程度で放電中の挙動はほとんど同じであつた。電解液として1.25 Mol. KCl 溶液を用いた場合，$CrCl_3$，$NiCl_2$ などを加えたときの合剤のpH変化から，合剤のpHは加えられた金属塩の水酸化物生成によつて著しい影響をうけるものと考えられる。（図2）

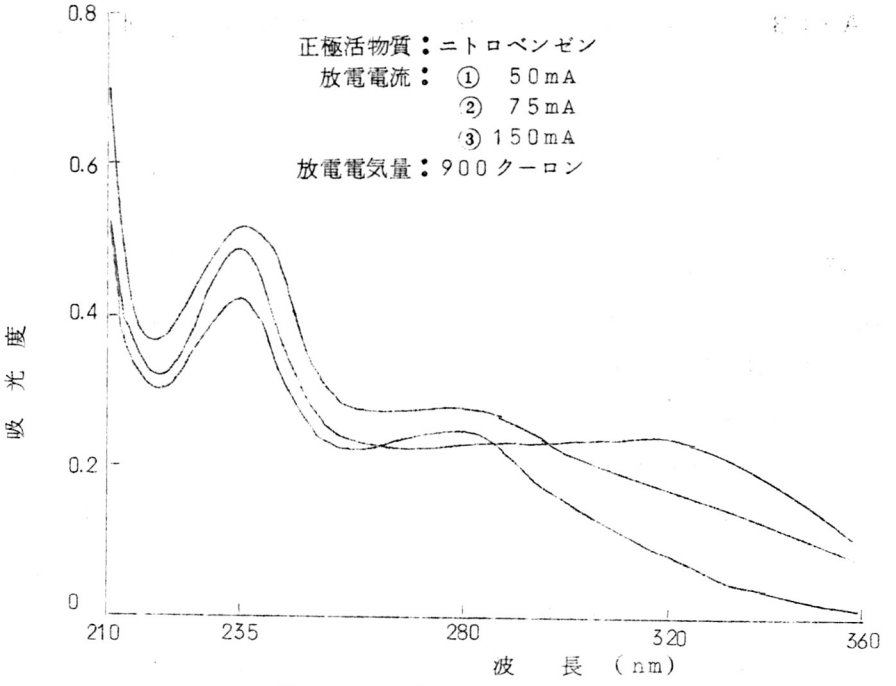

正極活物質：ニトロベンゼン
放電電流：① 50mA
② 75mA
③ 150mA
放電電気量：900クーロン
吸光度
0.8
0.6
0.4
0.2
0
210
235
280
320
360
波長（nm）

図 1

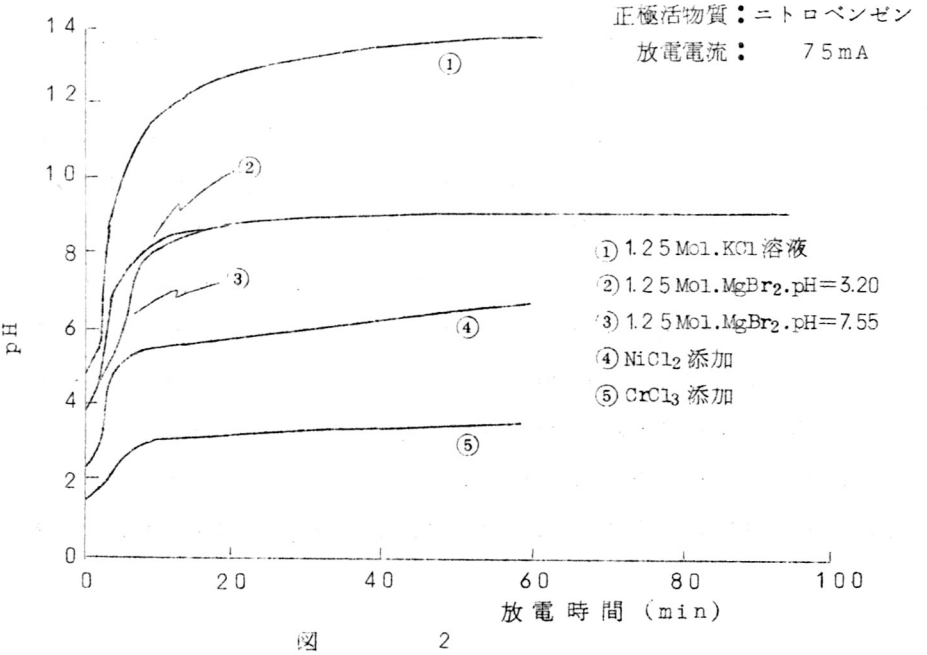

正極活物質：ニトロベンゼン
放電電流： 75mA
① 1.25Mol.KCl溶液
② 1.25Mol.MgBr2.pH=3.20
③ 1.25Mol.MgBr2.pH=7.55
④ NiCl2 添加
⑤ CrCl3 添加
pH
14
12
10
8
6
4
2
0
20
40
60
80
100
放電時間（min）

図 2

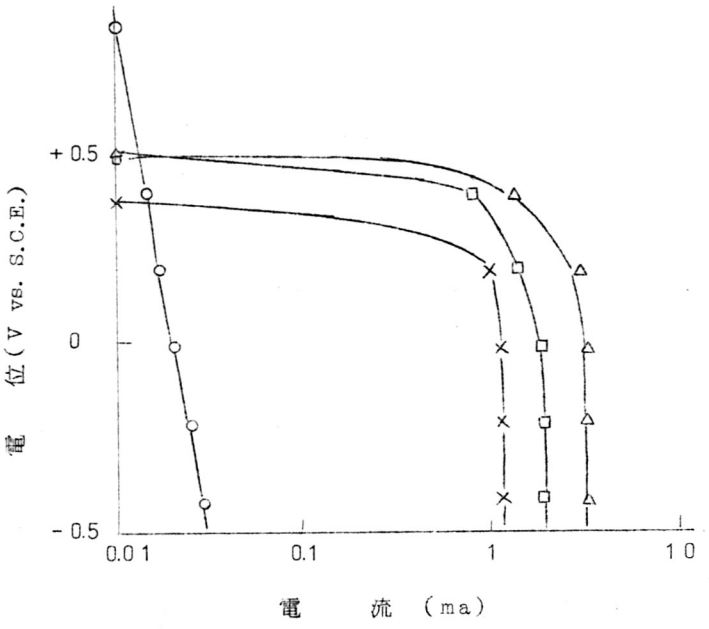
A314　ポリビニルピリジン臭素付加物の電極特性

三洋電機㈱中央研究所　斎藤　俊彦，池田宏之助
大阪大学工学部　松田　好晴，田村　英雄

目的　有機化合物を電池活物質として考えた場合にRNO_2，ROX，R_3NX_2，ROOR（R：アルキル基，X：ハロゲン）といつたものが検討されてきているが，これらの中には化学的に不安定で電池活物質として取扱いにくいものが多い。本報告では非水溶媒中で比較的安定な有機ポリマーであるポリビニルピリジン臭素を付加させ，その物質を正極活物質として取り上げその電極特性を検討した。

方法　ポリビニルピリジンは次のようにして合成した。0.3％の過硫酸カリウムを溶かした蒸留水中で30％の4－ビニルピリジンを窒素下，50℃で20時間重合させる。ゴム状物質を沸とう水で洗浄し，60℃で減圧乾燥する。次にこのゴム状物質1gをtert－ブタノール25mlに溶かし多量のベンゼン中にかくはんしながら注いでいく。沈でんしたクモ状ポリマーを60℃で減圧乾燥する。このようにして合成したポリビニルピリジン1gを50mlのメタノールに溶かし過剰の臭素を加えていく。橙色の結晶をロ過し室温で減圧乾燥する。このポリビニルピリジン臭素付加物に黒鉛を加えプレスして電極とした。電解液は1M臭化リチウム－プロピレンカーボネートその他を用いた。電極を作製する際の活物質と黒鉛との組成比やプレス圧などの条件が電極の分極特性におよぼす影響について検討した。ついでこの電極を用いて定電流放電を行ない又，作動特性との影響について調べた。

結果　電極の分極特性の1例を図1に示す。図に示すように電極中の活物質と黒鉛の組成比を検討したところ活物質を90％から50％まで変化させた際に活物質80％，黒鉛20％のときに良好な放電特性が得られた。また低温作動特性も良好であつた。また定電流放電では放電電流密度が低い場合には安定した放電電圧が得られた。



電極組成

○——○　ポリマー90%，黒鉛10%

△——△　ポリマー80%，黒鉛20%

□——□　ポリマー70%，黒鉛30%

×——×　ポリマー50%，黒鉛50%

電極面積　1.33cm²

プレス圧　2 t/cm²

温　　度　30℃

図1　電極の分極特性

A315　白金－活性炭触媒によるredox型燃料電池の $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 系陽極液の再生反応

大阪工業技術試験所　芦村　進一，佃　一利，三宅　義造

目的　redox型燃料電池の硫酸酸性 Fe^{2+}/Fe^{3+} 系陽極液の再生の場合に，細孔表面積の大きい活性炭を担体として，これに白金黒を分散付着させたものを触媒として使用すると，かなりの速さでその反応が進行する。本研究は種々の条件のもとにおけるこの再生反応について検討したものである。

方法　試料溶液として硫酸水溶液中に所定量の Fe^{2+} を溶かしたものを，また再生用酸化剤として酸素を使用した。触媒は塩化白金酸水溶液を活性炭中に含浸させ，これをホルマリンまたはヒドラジンで還元して白金黒を析出させたものを用いた。なお触媒の表面積は窒素の吸着によるBET法によつてもとめた。

試料溶液および触媒を反応容器中に入れ，酸素を気泡として上昇させて触媒を流動させるとともに，液をも循環させながら反応を行なわせた。そして一定時間毎に過マンガン酸カリウム溶液によつて試料溶液中の Fe^{2+} 濃度をもとめ，反応開始前の Fe^{2+} 濃度からこれをさしひいたものを生成した Fe^{3+} 濃度とした。

結果　図1は活性炭に対する白金黒の添加量と Fe^{3+} 濃度との関係をしめしたものである。ホルマリン還元法によつて調製した触媒は，ヒドラジン還元法によつて調製したそれよりも活性が大きい。またいずれも6～8％のあたりまでは添加量に比例して活性が増大するが，それ以上の添加量ではほとんど増大しない。

図2は活性炭粒子径の影響を示したもので，Fe^{3+} 濃度と平均粒子径とは反比例関係にあるが，これは反応速度が粒子の外部表面積にほぼ比例することをあらわしている。

BET法によつてもとめたこれら触媒粒子の全表面積は約1,000m^2/g であつて，白金黒の添加量の増大によつて多少減少する傾向をしめすが，これは白金黒の添加により活性炭の細孔が減少するためと思われる。以上のことから触媒粒子の細孔内部表面は反応にほとんど使用されず，主としてその外部表面で反応が進行するものと考えられる。

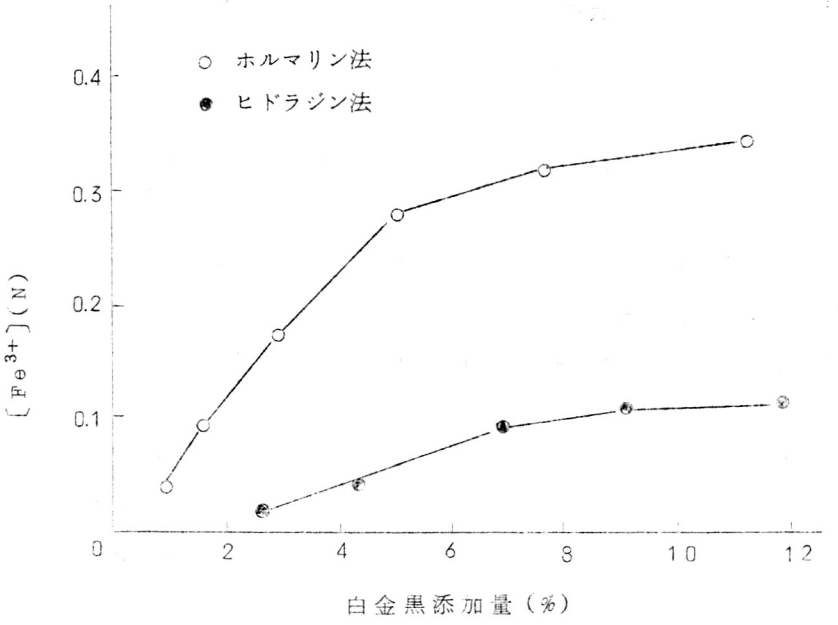

ホルマリン法
ヒドラジン法
0.4
0.3
0.2
0.1
0
2
4
6
8
10
12
〔Fe3+〕(N)
白金黒添加量（%）

図　1

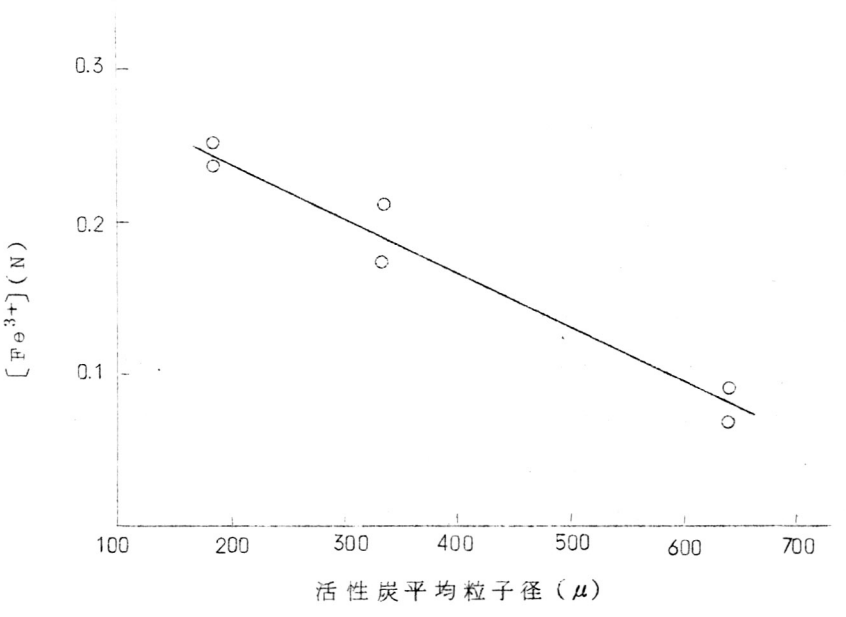

0.3
0.2
0.1
100
200
300
400
500
600
700
〔Fe3+〕(N)
活性炭平均粒子径（μ）

図　2

A316 ヒドラジン酸化反応用コバルト電極のホウ素による活性化

徳島大学工学部 久野 武夫，松井 弘，寺沢 敏夫，高谷 泰之

目的 ヒドラジンの陽極酸化反応に用いるコバルト電極の，ホウ素による活性化法を検討する。

方法と結果 熔融した三酸化ホウ素にアルミニウムを加え，この中へ金属コバルト板を浸して，その表面を処理する。これを電極としてそのまま使用すると活性はほとんど認められないが，0.2M／1のヒドラジンを含む1N－水酸化カリウム水溶液中で既報（電化協第37回大会）の方法によつて活性化処理を行なうと，活性が現われる。この電極についての分極特性から判断すると，三酸化ホウ素に加えるアルミニウムの量は60モル%以上が適当であり，それ以下の場合には活性が劣下する。一方，添加するアルミニウムの量が80モル%以上になると，ヒドラジンの陽極酸化にともなう接触分解の速度が急激に大きくなる。分極特性，接触分解の2つを考慮に入れると，添加するアルミニウムの量は約60モル%が最適である。

三酸化ホウ素を還元するために加えたアルミニウムの量がコバルト電極表面の組成に与える変化を，X線回折法によつて調べた。基板の金属コバルトの回折パターンは，ASTMカードによると，α－コバルトのパターンと良く一致する。アルミニウムを20モル%加えた場合に得られる電極では，このα－コバルトの回折強度が著しく弱くなり，一連の新しい回折ピークが現われ，格子間距離は，ASTMカードの「Co_2B」の値と良く一致する。最適条件で作つた活性コバルト電極では，d＝2.11Åの回折強度が著しく強くなり，Co_2B に相当する他の回折ピークは弱くなる。このことは活性化コバルトの表面組成が「Co_2B」から変化したことを示すが，ASTMカードに集められたホウ化コバルトのパターンの中には上記のものに相当するパターンを見出せなかつた。

この最適条件で作つた活性化コバルトの分極特性を図に示す。その開路電位は－1270mV vs. S.C.E. であり，無電解メッキによつて作つたホウ化コバルト電極に比較して，約70mV低く，分極特性も一段とすぐれていた。

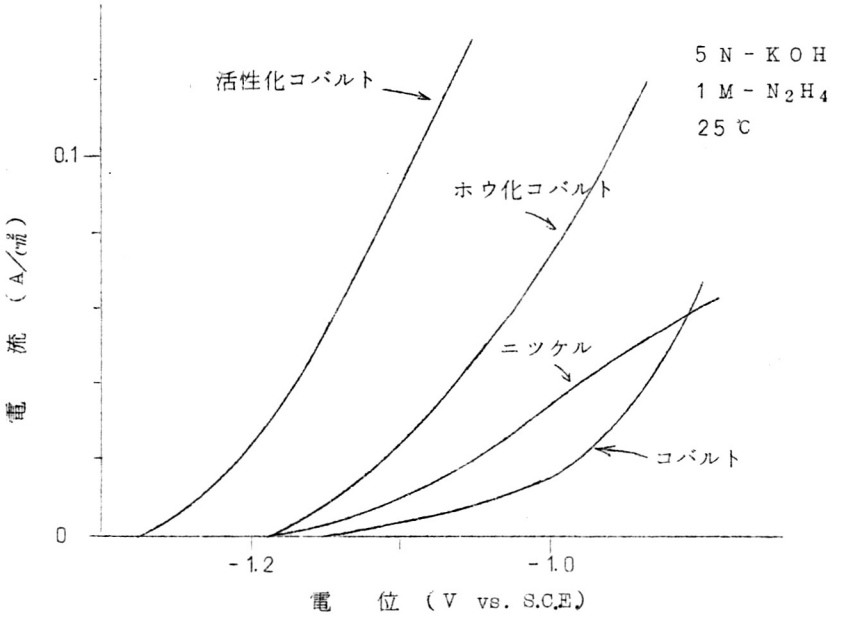

活性化コバルト
ホウ化コバルト
ニッケル
コバルト
5 N - KOH
1 M - N_2H_4
25 ℃
0.1
0
電 流 (A/cm²)
- 1.2
- 1.0
電 位 (V vs. S.C.E.)

図 1

中 止:B120

B103～126

B201～217

B304～312

B

B103　Ga－I_2系気相反応の分光学的研究

山梨大学工学部　　国谷　保雄，谷沢　善明，保坂　正博

目的　GaAs，GaP　などガリウムを組成の一つとする化合物半導体をヨウ素を用いて化学輸送反応により結晶成長をおこなう場合のガリウムヨウ化物のふるまいを調べその熱力学的諸数値を求めるため，従来はブルドンゲージによる全圧測定を基礎として各温度における化学種を推定しその蒸気圧曲線から諸数値を算出したが，この方法では等モル反応またはある種の分解反応などは解析し得ないため高温における光学吸収を調べて全圧測定による結果を裏づけると同時に不明な点を解明するのを目的とする。

方法　島津制作所製MPS－50L　型分光光度計の試料室および対照試料室に1000℃まで加熱可能な外部水冷型の炉を装着し，内法8×8㎜のセルを用い各試料を真空封入して測定した。

結果　蒸溜精製したGaI_3の各温度に対する吸収曲線をFig.1に示す。220，245　および265mμにゆるやかな吸収が現れ750℃付近より390mμに新たな吸収を生ずる。これはGaI　の吸収と一致し，全圧測定で観察された。GaI_3の高温分解反応は，$GaI_3(g) \rightleftarrows GaI(g) + 2I(g)$であることが確かめられた。なお過剰のヨウ素を加えた場合，この吸収は消滅した。

ガリウムを過剰に加えた場合には，120℃付近より220，245　および265mμの吸収が現れてGaI_3　が生じたことを示し，250℃付近より310および390mμに新たな吸収を生じ温度の上昇と共に後者二つの吸収は増大し前者三つの吸収は減少する。これは最初に生成したGaI_3　が過剰のガリウムと反応してGaI　を生成するという全圧測定の結果をよく裏づけている。1000℃で充分反応させて急冷した試料についても同様な結果が得られた。

固・液相で存在するといわれるGa_2I_4についての各温度に対する吸収曲線をFig.2に示す。GaI　の場合と同様に120℃付近よりGaI_3　の吸収が現れ，250℃付近よりGaI　の吸収が現れるが，GaI　の場合と異りGaI_3　の吸収も温度と共に増大を続け，$Ga_2I_4(l) \rightleftarrows GaI_3(g) + GaI(g)$となることを示している。

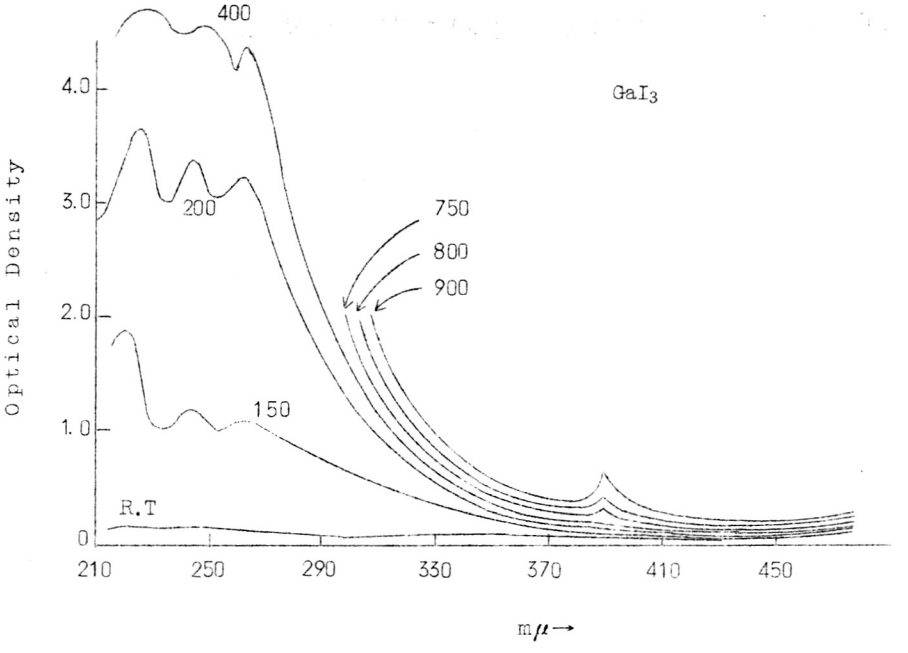

400
200
150
R.T
750
800
900
GaI3
Optical Density
4.0
3.0
2.0
1.0
0
210
250
290
330
370
410
450
mμ→

図　1.

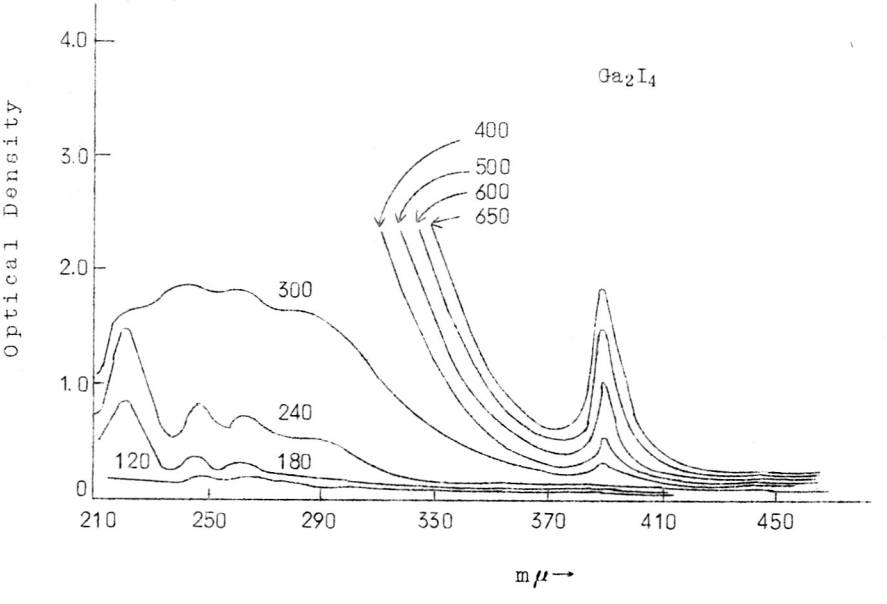

Ga2I4
400
500
600
650
300
240
120
180
Optical Density
4.0
3.0
2.0
1.0
0
210
250
290
330
370
410
450
mμ→

図　2.

B104　In−I_2 系気相反応の分光学的研究

山梨大学工学部　　国谷　保雄，蒲谷　正道，保坂　正博

目的　前項ガリウム−ヨウ素系と同様，インジウム−ヨウ素系で生ずる反応を解析するために本実験をおこなつた。

方法　前項と全く同一の方法でおこなつた。

結果　蒸溜精製したInI_3 の各温度に対する吸収曲線をFig. 1に示す。約２００℃より３１２mμに単一のゆるやかな吸収が現れ，温度の上昇と共に増加する。４５０℃付近より可視領域の３９９および４０９mμに鋭い吸収が現れるが，これはInI に固有な吸収と一致し，全圧測定でも観察されたInI_3 の高温分解反応は，$InI_3(g) \rightleftarrows InI\ (g) + 2I(g)$であることが確認された。また$GaI_3$の場合と同様，過剰のヨウ素を加えると高温におけるInI の吸収は認められなかつた。

インジウムを過剰に加えた場合には，３００℃より３２３mμおよび前述の３９９，４０９mμの鋭い吸収が観察され，温度の上昇と共に増大する。GaI の場合と異なり低温部でIn−I_3 の吸収は認められず，従つてInI は全温度領域にわたり安定なヨウ化物であると考えられる。（Fig. 2）

二ヨウ化インジウム（In_2I_4）の気相に関しては固有の吸収は観察されず，２５０℃よりInI_3 の３１２mμの吸収が現れ，さらに３００℃よりInI 固有の３９９および４０９mμの吸収が現れる。InI ３２３mμの吸収は，$InI_3$３１２mμのゆるやかな吸収と重なつているため低温では識別し難いが，４４０℃付近よりこの二つの吸収は区別し得るようになる。さらに，In_2I_4を２４０℃に保つた場合に蒸発する物質はInI_3の吸収のみを示し，これらのことから圧力測定で得られた結果，$In_2I_4(l) \rightarrow InI_3(g) + InI\ (g)$が支持されるものと思われる。

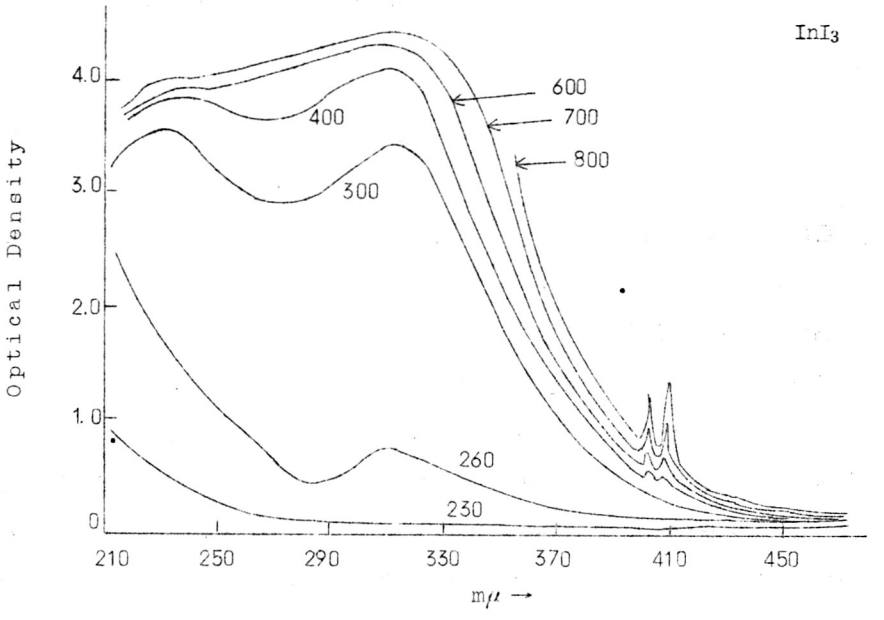

InI3
Optical Density
4.0
3.0
2.0
1.0
0
600
700
800
400
300
260
230
210
250
290
330
370
410
450
mμ →

図 1.

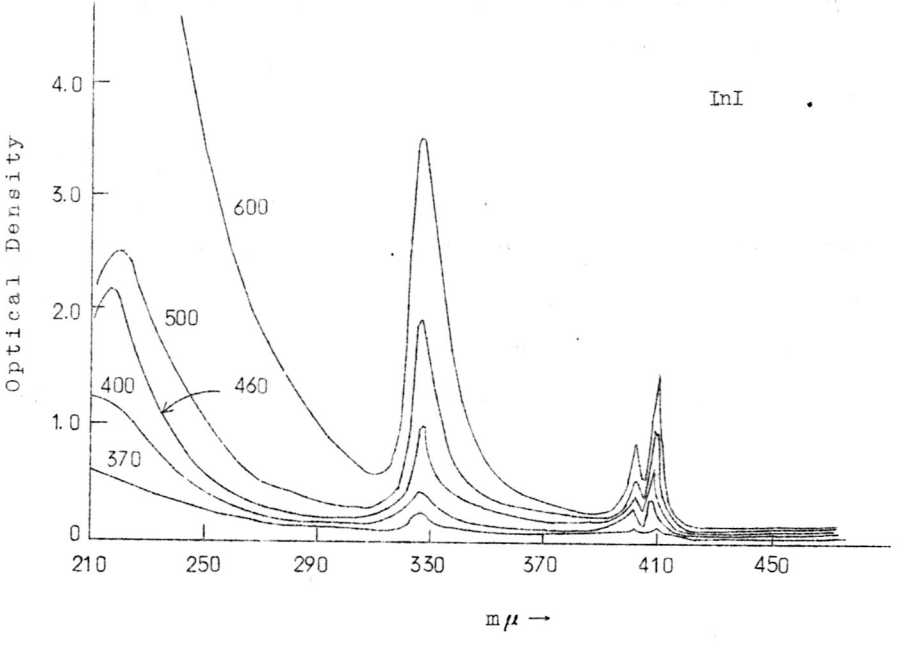

InI
Optical Density
4.0
3.0
2.0
1.0
0
600
500
460
400
370
210
250
290
330
370
410
450
mμ →

図 2.

B105　In−Cl_2系気相反応の分光学的研究

山梨大学工学部　　国谷　保雄，保坂　正博

目的　Ⅲ−Ⅴ族化合物半導体を塩素を含む輸送剤を用いて化学輸送する際には

$$3ACl(g)+\frac{1}{2}B_4(g)\rightleftarrows 2AB(S)+ACl_3(g)$$

A：Ga，InなどのⅢ族元素，B：P，Asなどの Ⅴ族元素

の反応に従つて化合物半導体結晶が生成するものと云われている。しかし現在までブルドンゲージを用いた全圧測定の結果では，気相の二塩化インジウムの存在が無視できず，少くとも上記平衡に関与することが考えられたので，In−Cl_2系について気相の$InCl_2$を中心として各塩化物のふるまいを調べるため前項同様の測定をおこなつた。

方法　前項と全く同一の方法でおこなつた。

結果　$InCl_3$は２８０℃付近より２４２mμに吸収が現れ，温度の上昇と共に増大する。７００℃付近より３３０mμと３５０mμに吸収を生じ９００℃でさらに増大するが，前者は塩素ガスの吸収に，後者はInClの吸収に一致し，このことから$InCl_3$の分解に関して蒸気圧測定の結果考えられた$InCl_3(g)\rightleftarrows InCl(g)+Cl_2(g)$の平衡が裏づけられると考えられる。（Fig. 1）

InClは250℃付近より３５０mμに吸収が認められ，温度と共に増大するに従つてこの波長を中心として７〜８ケ所の波長に分離した吸収を示すのが大きな特徴である。全温度範囲にわたつて$InCl_3$で見られた吸収は観察されず，従つてGaI で見られた低温での不均等化反応はなく安定な塩化物であると考えられる。

In_2Cl_4 の吸収スペリトルをFig. 2に示す。他の二ハロゲン化物と同様$InCl_3$とInClの吸収が２４２mμと３５０mμに現れるが，これと同時に４００℃付近より３２０mμに新たな吸収が観察される。３５０mμの吸収は５００℃付近から現れ温度の上昇と共に増大するが，３２０mμの吸収は次第に減衰する。３２０mμの吸収は各実験ごとに再現性よく得られ，従つてこの吸収は二塩化インジウムに固有な吸収に相当すると考えられ，約３５０〜８００℃の温度範囲にわたり$2InCl_2(g)\rightleftarrows InCl_3(g)+InCl(g)$の平衡を考慮しなければならないと思われる。

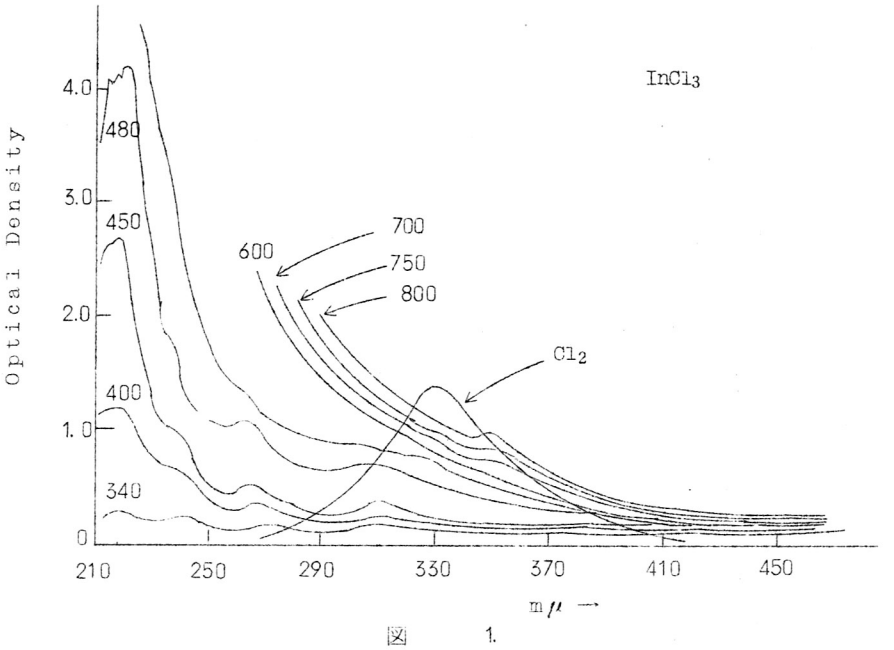

InCl3
Optical Density
4.0
3.0
2.0
1.0
0
480
450
400
340
600
700
750
800
Cl2
210
250
290
330
370
410
450
mμ →

図 1.

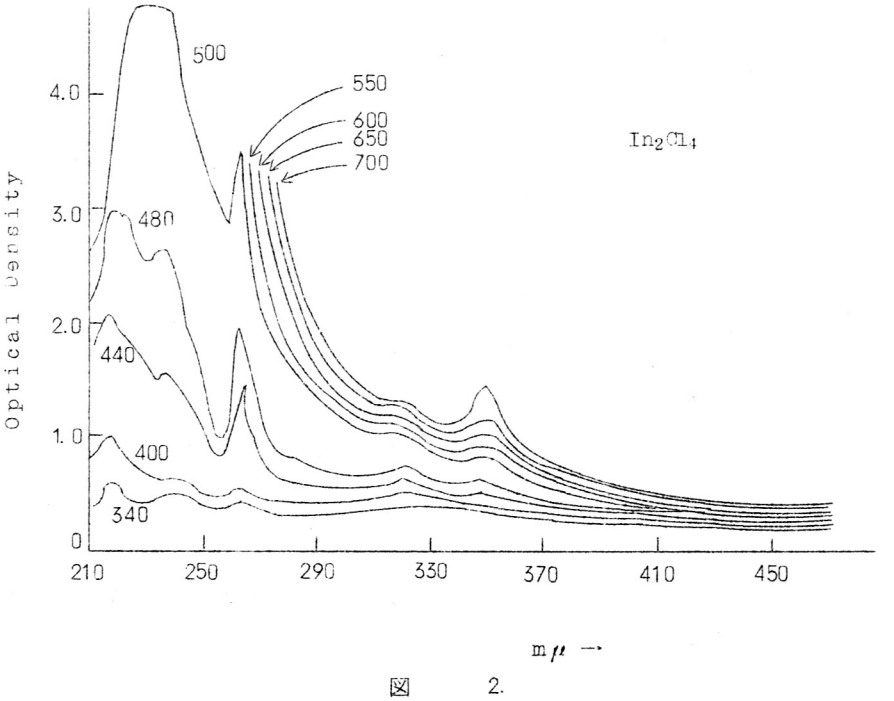

In2Cl4
Optical Density
4.0
3.0
2.0
1.0
0
500
480
440
400
340
550
600
650
700
210
250
290
330
370
410
450
mμ →

図 2.

B106　InAsの流通法気相化学輸送反応における二塩化インジウムのふるまいについて

山梨大学工学部　　国谷　保雄，百瀬　孝昭

目的　前項のインジウム－塩素系気相反応の光学吸収において二塩化物の存在を指摘したが，実際に流通法により結晶成長をおこなう場合の動的な条件下では各塩化物がどのようなふるまいを示すかを知るために本実験をおこなつた。

方法　反応管中にインジウムを充てんしたボートを挿入し，これに塩化水素または塩素を水素もしくはアルゴンガスをキャリヤーとして流し，加熱温度に対するインジウムと塩化水素または塩素の消費量からインジウムと塩素の消費モル比（In／Cl gram atom ratio）を求めた。また各条件下での生成物質を光学吸収によつて調べた。

結果　InAs を実際に合成する条件下（HCl 流量：1.5 cc／min，H_2 流量：160 cc／min．塩素の場合は，Cl_2 流量：0.75 cc／min，アルゴン流量：160 cc／min．）でおこなつた結果をFig．1に示す。塩化水素で塩素化した場合には，水素，アルゴンいずれのキャリヤーガスを用いても良好な一致を示し，低温ではIn／Cl比は0.5となり$InCl_2$の生成が示唆された。また塩素による塩素化では高温側ではIn／Cl比は1.0となるが低温側ではほゞ0.33となり$InCl_3$の生成が支配的になると考えられる。またHCl－H_2系で加熱温度を一定として塩化水素の濃度を増加してゆくとIn／Cl比は0.5となり$InCl_2$の生成が示される。

つぎに上記各条件下での生成物質を光学吸収により調べたところ，いずれも前項における実験結果に一致した。特に興味ある点は，塩素による塩素化の場合でもIn／Cl比が0.5付近の場合の生成物では$InCl_2$を示す吸収が観察されることで，三種類の気相の塩化物の間に平衡が存在することを示すものであると考えられる。

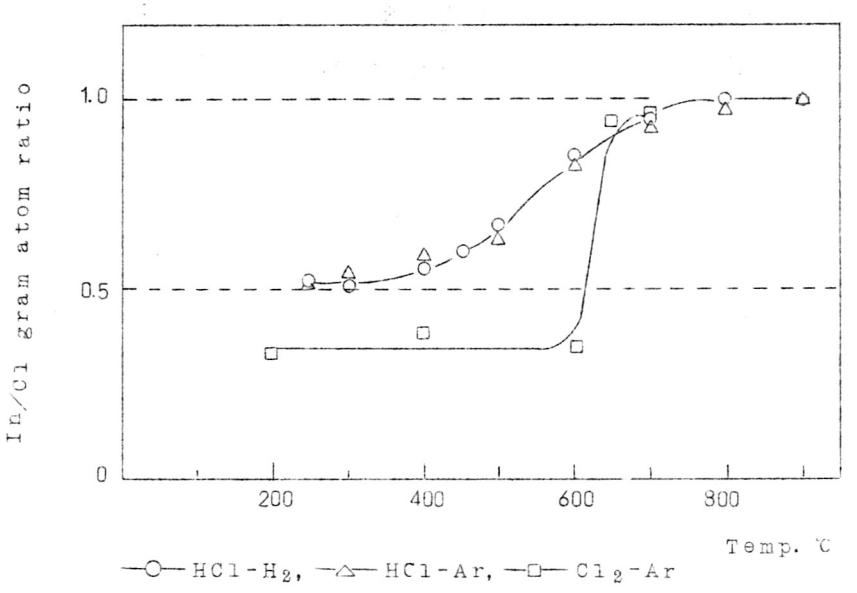

In/Cl gram atom ratio
1.0
0.5
0
200
400
600
800
Temp. ℃
—○— HCl-H2, —△— HCl-Ar, —□— Cl2-Ar

図 1.

B107　Ga−Cl_2 系気相反応の分光学的研究

山梨大学工学部　　国谷　保雄，保坂　正博，湯泉　正喜

目的　GaAs，GaPなどを塩化水素または塩化物を用いた化学輸送反応によつて結晶成長をおこなう場合，前項InAsの場合と同様一塩化ガリウムの不均等化反応によつて金属と三塩化ガリウムを生ずる反応によるものとされている。Luther ら一部の研究者は反応管出口に Ga_2Cl_4 の付着が認められることからGaClの不均等化反応で Ga_2Cl_4 を生ずるものとしているが，これは高温気相の状態を正確に説明しているとは云えない。しかし前項In−Cl_2 系の場合と同様に各ガリウム塩化物の間に気相平衡が存在することが考えられるので，この点を中心として各塩化物のふるまいを光学吸収によつて調べた。

方法　前項と全く同一の方法でおこなつた。

結果　ガリウムを塩素で塩素化した $GaCl_3$ はその蒸気圧が常温から現れるにもかかわらず測定波長範囲には吸収は認められなかつた。約750℃付近より約330mμに新たなゆるやかな吸収を生ずるが，これは330mμの塩素と334mμのGaClの吸収が重復したものと考えられ，従つて $GaCl_3$ の高温における分解反応は，$GaCl_3(g) \rightleftarrows GaCl(g) + Cl_2\ (g)$ であること考えられる。

ガリウムを過剰に加えた場合には，280℃付近より232mμに，350℃付近で新たに308mμと334mμに吸収を生ずる。282mμと308mμの吸収は520℃付近で消滅する。334mμの吸収はGaClに固有の吸収であると考えられる。

Ga_2Cl_4 の各温度に対する吸収スペクトルをFig. 1に示す。吸収波長はGaClと同一であるが，232mμの吸収は700℃付近の高温まで残る。334mμのGaClに相当する吸収は，高温まで温度の上昇とともに増大する。

GaClの200℃における蒸発物質の吸収を調べたところ232mμに吸収が現れ650℃付近で消滅した。また334mμの吸収は温度の上昇と共に成長する。このようにGaClの低温での蒸発物質はGaI の場合と異なり，Ga_2Cl_4 と同一の吸収を示した。これはブルドンゲージによる測定結果と一致する。以上のことからIn−Cl_2 系の場合と同様，$2GaCl_2(g) \rightleftarrows GaCl(g) + GaCl_3(g)$ の平衡を考慮しなければならないと考えられる。

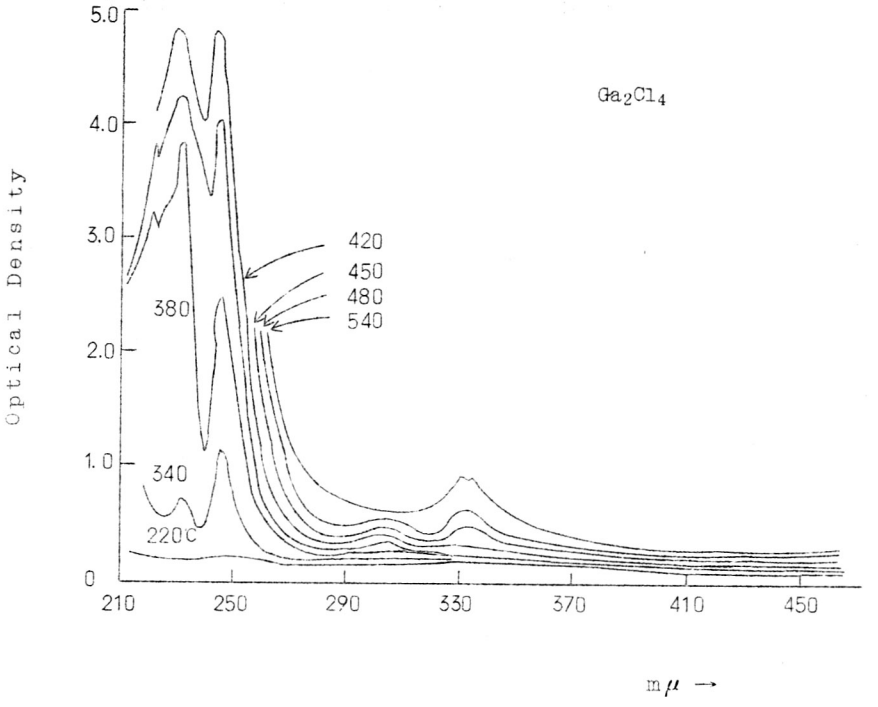

5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
Optical Density
Ga_2Cl_4
420
450
480
540
380
340
220C
210
250
290
330
370
410
450
mμ →

図　1.

B108 厚いAl膜のエッチング

日立製作所中央研究所　　槍岡　清威，堂田喜久男，西村　孟郎

目的　集積回路の相互配線に使用するAl蒸着膜の画像形成はフォトエッチングによつて行なう。この際エッチ液には通常リン酸系のものが使用されるが，Al膜厚が厚くなるとエッチングに要する時間が1時間にも達し，耐食被覆の剝離が起こる。こゝでは厚いAl膜のエッチングに用いる高速エッチ液について実験した。さらにAlのエッチ液を比較検討した。

方法　200～250℃に加熱したガラス板上に99.99%の高純度Alを原料に用い1 μ/min 以上の高速蒸着によつてAl膜を推積した。この膜のエッチ速度の測定は最初膜を部分的に耐食被覆で覆い，これを各種エッチ液に浸し，次に被覆を除きエッチングされた深さを干渉顕微鏡で求める方法を用いた。

結果　リン酸一硝酸混合エッチ液によるAl蒸着膜のエッチ速度を図1に示す。これらの混合液を水または酢酸で希釈すればエッチ速度は低下する。また混合液を加熱すればエッチ速度は急増するが，ガス発生が著るしくフォトエッチング用には適当と云えない。

カセイカリ水溶液に酸化剤として赤血塩を加えたときのエッチ速度を図2に示す。液中の赤血塩濃度が増加すれば最初はエッチ速度が急増し，より以上の濃度増加で飽和する傾向がある。そしてこのエッチ液はガス発生がない。

このようにAlのエッチ液は酸化剤とこれによつてAl表面に生成されるγ-Al_2O_3を溶解する酸あるいはアルカリから構成されている。こゝで使用する酸，アルカリはAl_2O_3の溶解性によつて選ぶ必要がある。カセイアルカリ水溶液はα-Al_2O_3，β-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ 以外のアルミナ（γ-Al_2O_3，α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$，β-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，α-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）を溶解し，またリン酸は加熱すればα-Al_2O_3をも溶解するので，これらはAlのエッチ液に使用できる。

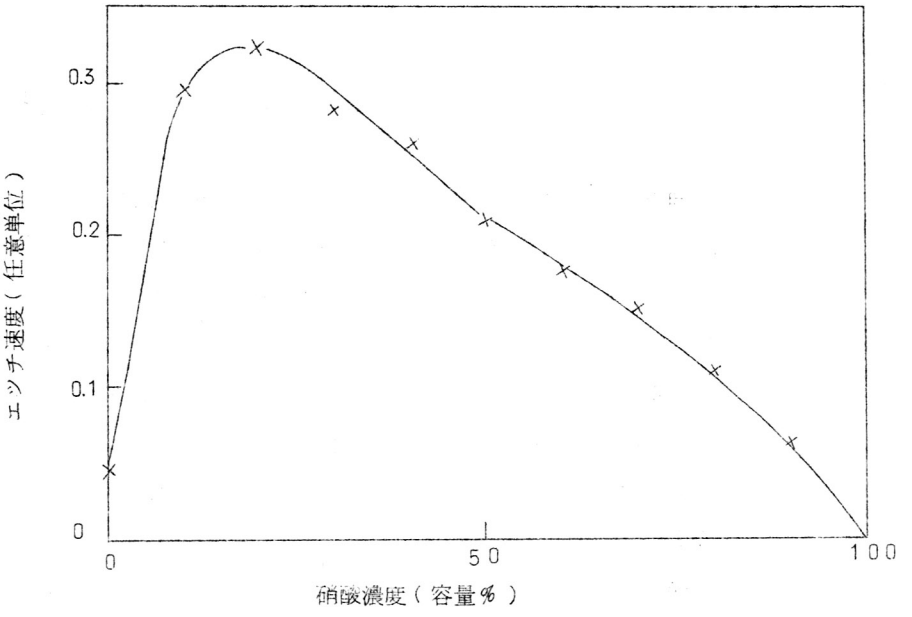


図1.　リン酸ー硝酸混液によるAl膜のエッチ速度

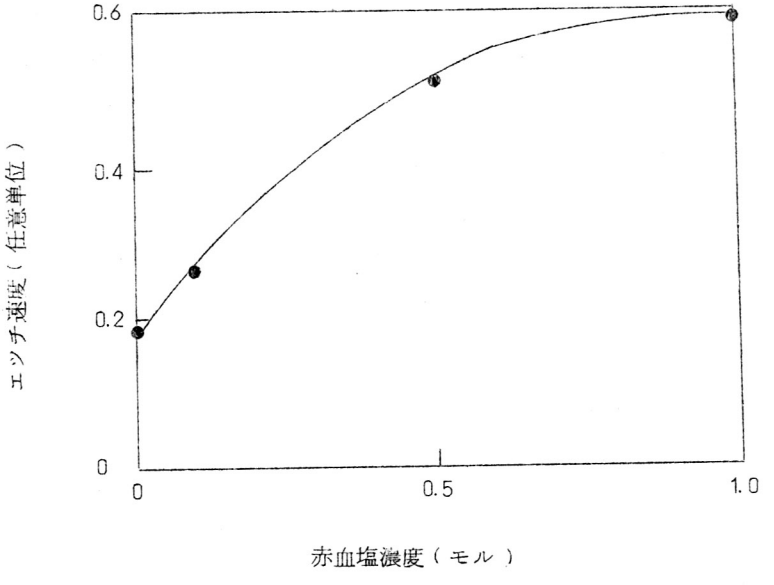


図2.　カセイカリ水溶液に対する赤血塩添加の影響

B109 Au 膜のホトエッチング

日立製作所中央研究所　堂田喜久雄，笹野　堯，西村　孟郎

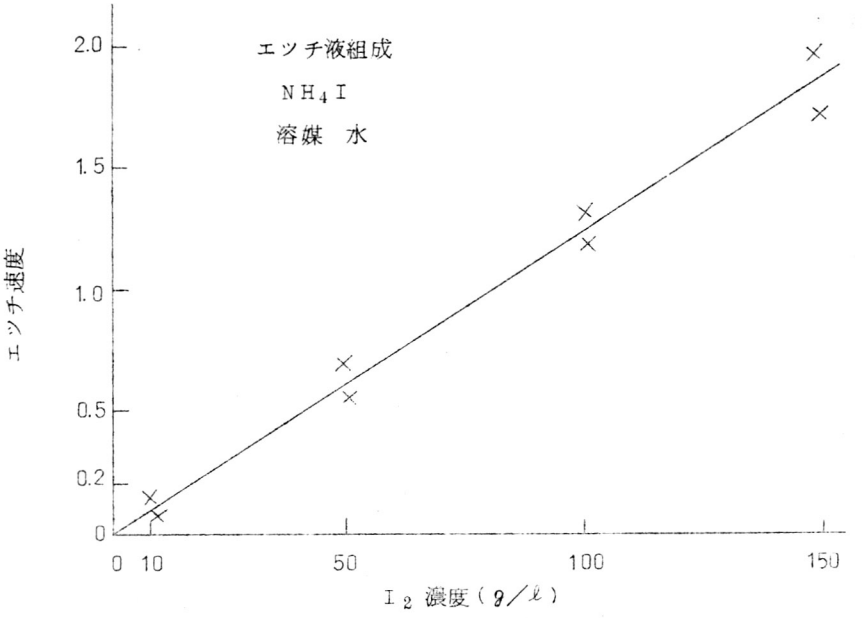
目的　マイクロ波集積回路の配線導体は耐食性，電導性の点からAu 膜が用いられている。配線パターンを形成するためのAu 膜のエッチング液としては，ヨウ化アンモニウム－ヨウ素の混合液を使用し，それぞれの混合比を種々変化し，アルコール添加等の実験から精密なパターンのホトエッチ条件を求めた。

方法　Au 膜はサファイアを基板として，真空蒸着法によつて，Cr を蒸着し，同一槽内で次にAu 膜を厚く蒸着する方法と，経済的な観点から前述の方法でCr－Auを薄く蒸着し，次にメッキにより厚いAu 膜を推積する方法がある。

本研究においては，試料は2つの方法で作製した。ここでCr 膜は基板との接着性をもたらす目的を持つ。Au 膜のエッチ速度の測定は干渉顕微鏡を使用した。

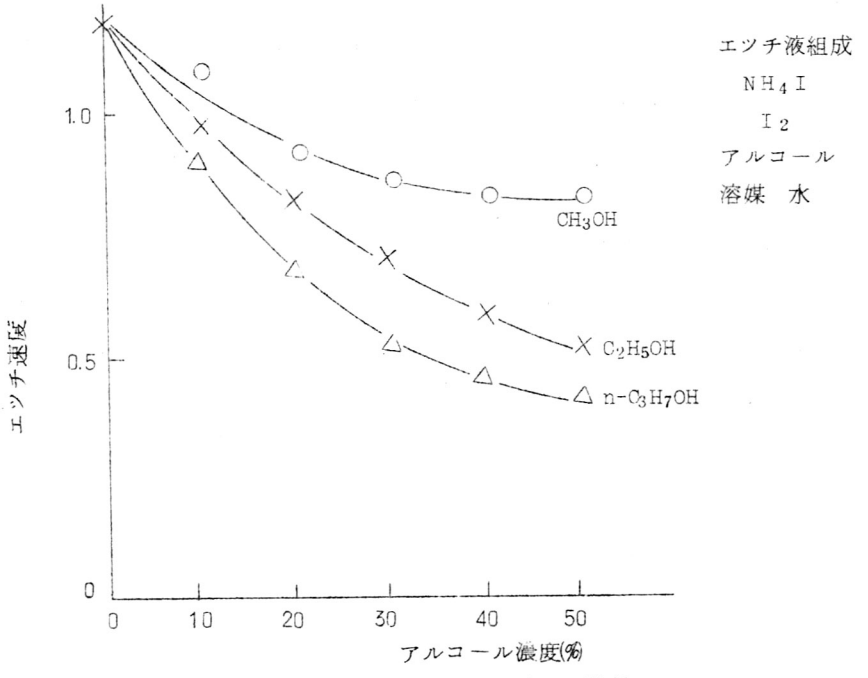
結果　まず，水及びアルコールを溶媒とし，ヨウ化アンモニウム濃度とヨウ素濃度を変えてAu 膜のエッチ速度を求めた。ヨウ化アンモニウム及びヨウ素濃度の増加によりエッチ速度は増加する。図1にヨウ素濃度とエッチ速度の関係を示した。

水を溶媒としたエッチング液はAu 膜に対する"ぬれ"が悪いため，エッチ残りを生じやすい。Au 膜に対するエッチング液の"ぬれ"を増し，全面を均一にエッチングするため，水と種々のアルコールの混合液について検討した。水－アルコール混合液ではAu 膜に対する"ぬれ"は，アルコール濃度が大なるほど"ぬれ"が良いが，エッチ速度は図2に示す様に遅くなる。一方，これらのエッチング液について粘度は，アルコール濃度の増加により増加する傾向が見られた。したがつてエッチ速度と粘性，ぬれ性の間にはある種の相関関係があると考えられる。



I2濃度とエッチ速度の関係

図 1.



アルコール濃度とエッチ速度の関係

図 2.

B110 天然鉱石の初透磁率

日本大学工学部　杉浦　義人，菊池　秀之

目的　ニッケル，鉄を含む天然の硅酸マグネシア鉱について複素比透磁率を測定し，硅酸マグネシア鉱の磁気的性質を調べた。

方法　測定した硅酸マグネシア鉱は，ラテライト（Ni：1.4%，Fe：20.9%），ガーニエライト(I)（Ni：2.7%，Fe：9.7%），ガーニエライト（II）（Ni：6.4%，Fe：5.0%）の3種である。これらの鉱石を150メッシュ（0.105㎜φ）以下に粉砕した。この粉砕した試料を，内径20〔㎜〕，外径30〔㎜〕，高さ約5〔㎜〕のリング状に5.09〔ton/cm²〕の圧力で加圧成型した。成型されたリング状試料にテトロン巻0.26〔㎜φ〕の銅線を20回巻いてトロイダルコイルにして透磁率を測定した。

測定器は，日本電波製のQメーターを用い補助線輪と直列に被測定試料を入れて測定した。測定周波数は，0.3〔MHz〕から30〔MHz〕の周波数範囲である。

測定結果から複素比透磁率 $\dot{\mu}=\mu'-i\mu''$ を求めた。

この結果を，図1に示す。

結果　3種の硅酸マグネシア鉱の複素比透磁率の実数部 μ' は，周波数が3〔MHz〕以上では鉱石の種類が違つてもあまり差がなく，周波数が3〔MHz〕以下でガーニエライト（II）が他の2つと違つた傾向を示す。

複素比透磁率の虚数部は，周波数の変化に対し鉱石の種類による差が明らかである。

硅酸マグネシア鉱の複素比透磁率の虚数部は，鉱石の含有元素，および結晶構造による影響が実数部より現われやすい。

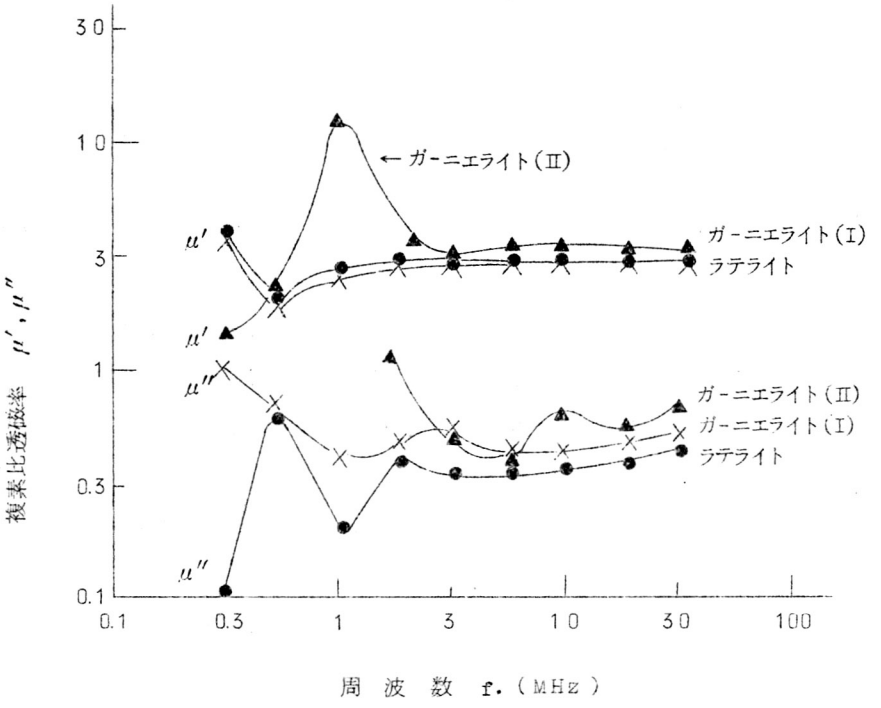


図1. 複素比透磁率の周波数特性

B111 高圧示差熱分析装置の試作

東京工業大学工学部　並河　建，南波　幸雄，佐藤　実

1　強磁性記録材料として最近CrO_2は多く用いられるようになってきた。CrO_2 は通常無水クロム酸（CrO_3）を高圧酸素中で水熱分解することによって得られる。しかし高温，高圧中で行なわれるCrO_2 の解離反応の進行過程については不明な点が多い。Cr－O系については常圧下での示差熱分析（DTA）測定が行なわれているがCrO_2 相の生成に対応するピークは認められていない。この事実から考えてCrO_2 相への転移条件およびCrO_2 相の存在領域を解明するためには高圧下において示差熱分析を実施する必要があると思われる。そこで高圧示差熱分析装置を試作し，それによって分析した結果について２～３の考察を行なった。

2　高圧DTA 装置の圧力容器は内容積３０ml で，常用最高圧1000atm，最高使用温度６００℃に十分耐えるハステロイCで作った。反応容器中の圧力はブルドンゲージによって観測するように設計した。DTA 用試料ホルダーは黄銅あるいはステンレス製を用いた。熱電対は高圧のシールが可能で，さらに高酸素圧で使用に耐えるシース型CA 熱電対２組を用い，最高感度±２５０μV の記録計に接続してある。温度制御は高圧容器外壁部の小孔に別にセットされたCA 熱電対によって行ない，昇温速度４℃/min に設定した。反応容器中の酸素圧は１５０atm までは酸素ボンベ圧を利用し，それ以上では液体酸素を用いた。

3　出発物質としてCrO_3 500mg を用いた。高圧DTA 曲線において，１９０℃付近の吸熱ピークはCrO_3 の融解に対応し，３５０℃付近の発熱ピークはCr_2O_5への結晶化の転移であり，４９０℃近辺のピークはCr_2O_3への転移によるものであることが知られた。しかし酸素圧１３０atm 以上におけるDTA 曲線からはCr_2O_3への転移温度が測定可能範囲外にあるためか観測されなかった。図は各ピークの温度と酸素圧との関係を示したもので，CrO_3 融解の吸熱ピークは圧が増大するとともに若干高温側に移行し，Cr_2O_5への結晶化による発熱ピークは常圧以上２００atm 位までの間で急激に低下し，その後少しづつ高温側にずれている。CrO_2 への顕著な転移ピークは実験可能な範囲内においては観測されなかった。しかし２００atm 以上の酸素圧においてはCr_2O_5のピーク以上の温度領域で大きな基線のみだれが観測された。これには偽ピークも含まれていると思われるが，$Cr_2O_5 \rightarrow CrO_2$への反応が昇温速度に対してかなり緩慢に進行するためと考えられる。２００atm 以上４００℃付近

で得られた生成物はCrO_2 の単一相であることをX線で同定した。

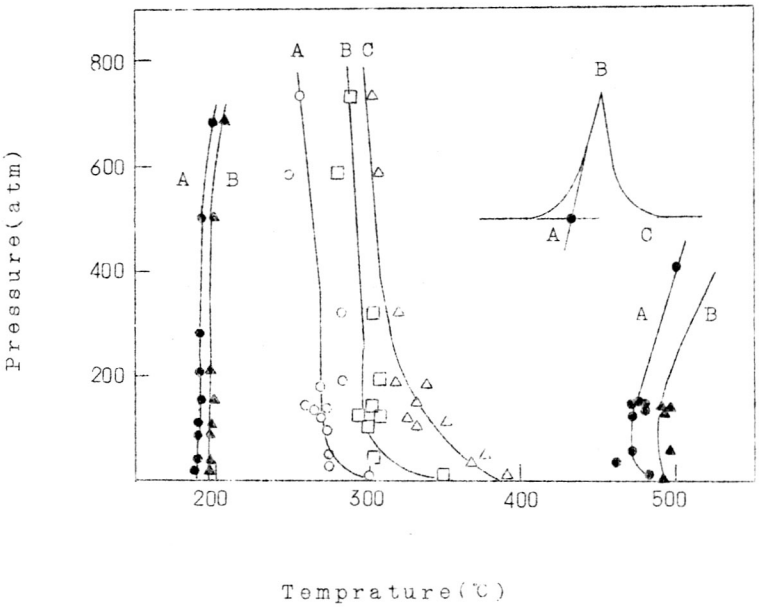


図　圧力による反応ピークの変化

B112　無水クロム酸の熱分解による強磁性二酸化クロムの合成

東京工業大学工学部　南波　幸雄，並河　建，佐藤　実

1　前報のDTA の結果から十分に解明し得なかったCrO_2 の合成条件についてさらに追求するために，実際に種々の条件下でCrO_3 の解離反応を行なわせ，反応速度論的な解析をこころみた。

2　CrO_3 の解離反応用の装置としては前報と同様な高圧反応容器を使用した。

CrO_3 は市販1級試薬（含水量0.5wt％）10gをステンレス製の内容器中に入れ，これを高圧容器内に装入し，反応を進行させた。

反応条件としては，反応温度300，350，400，450℃の各温度を選び，室温より各設定温度までは10℃/minで昇温した。設定温度に到達後それぞれ2，5，10，20，50h定温に保ち，反応を進行させた。所用時間経過後，高圧容気を炉外に取り出し放冷した。反応における酸素圧は100，300，500atm を選び，昇温による圧力の増大は高圧弁により±20atm の範囲で常に設定圧になるよう調節した。

3　重量法で求めた反応生成物の酸素対クロムの平均原子比O/Cr 値と反応時間との関係を図に示す。高圧DTA の結果では反応温度300℃以上，酸素圧300atm においてはCrO_3 は完全にCr_2O_5相に転移していたが，本実験からも同一の結果が得られた。すなわち図から反応温度300～350℃においては$Cr_2O_5 \rightarrow CrO_2$ への反応，さらに450℃においては$CrO_2 \rightarrow Cr_2O_3$への反応が考えられ，これら二つの反応のみが進行するものと推考される。このような系についての反応速度式には種々の式が考えられているが，最も妥当な反応式を決定するため，各実験式と実測値との標準偏差をとり，最小のものをえらんだ。この結果両反応とも一次反応式が最適であった。これより各温度における反応速度定数を求め，Arrheniusの式が適用できるものと考え，$Cr_2O_5 \rightarrow CrO_2$系反応の活性化エネルギーを求めた。その結果100，300，500atm に対してそれぞれ55，49，41kcal/mol の値が得られた。

X線回折の結果からCrO_2単一相と同定された生成物に対して，反応条件による格子定数の変化を調べたが，ほとんど一定と見なされた。磁性に関してはO/Cr 値が1.99_8でσ_m の値

が最大値を示した。

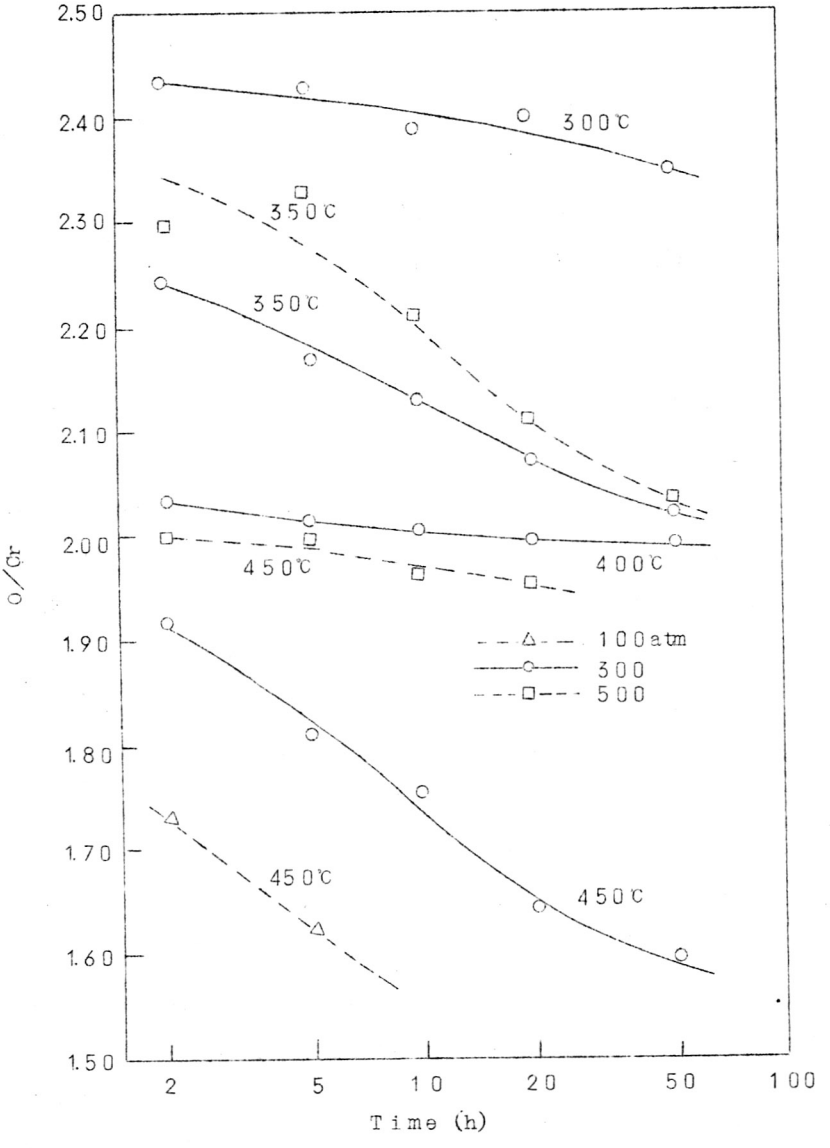


図　組成と反応時間

B113　フェライトの高周波導電率の測定

東京工業大学工学部　　山崎陽太郎，佐藤　　実

1. 多結晶フェライトにおける交流導電率の測定は，従来主として結晶粒界に存在する高抵抗を示す層に関する解析を行なう目的で採り上げられてきた[1]。このため測定は１ＭＨｚ以下の低周波領域で，かつ室温で行なわれてきた。これに対し５０ＭＨｚ以上のＶＨＦ，ＵＨＦ領域における交流電気伝導度を測定することによって，フェライトのようなキャリヤの移動度がとくに小さい物質において問題となる，ゆるく束縛された伝導キャリヤに関する有用な情報が得られることが期待される。本研究はフェライトの中でとくに興味ある導電特性を示す焼結コバルト鉄系フェライト $Co_{3-x}Fe_{x}O_4$ ($1.89 \leq x \leq 2.08$) についてその交流導電率を１ｋ～２００ＭＨｚ温度１３０～３００°Ｋにわたつて測定し，伝導キャリヤの挙動について考察を行なつたものである。初めに測定法に関する解説を行ない，次報において測定結果の検討ならびに考察を行なう。

2. 交流導電率の測定はすべてＱメータ法によった。周波数範囲が５０ｋ～５０ＭＨｚでは通常のＱメータを用いた。１ｋ～５０ｋＨｚではＣＲ発信機をＱメータに接続して測定を行なった。５０Ｍ～２００ＭＨｚではＶＨＦＱメータを使用した。また交流導電率の温度変化を測定するために試料ホルダを作成した。測定周波数範囲がＶＨＦ帯にわたるため，試料ホルダは高周波損失を極力下げ，インピーダンスマッチングに留意する必要がある。また大気中の水分を除くためホルダは 10^{-3} mmHg に排気した套管中に保持して測定を行なった。試料からＱメータまでの距離は測定周波数における電磁波の波長の½にとることによって伝送線の容量や誘導を除去した。

3. 交流導電率の測定結果については次報で発表する。フェライトの導電率を測定する場合とくに電極材料の選択に注意する必要がある。通常電極材料に用いられている銀は，フェライトとの接触面に電圧－電流特性が非直線性をもつ高抵抗の層を形成し（図１），電極材料としては不適当であり，このため銀電極を使用した場合には交流導電率の測定に際して，低周波域においてMaxwell－Wagner型の分散が表われることがわかった（図２）。この高抵抗を示す層は電極材料を鉛に変えることによって消失し，フェライトとの間に良好なオーミック接合が得られることを見出した。

文献　１）C. G. Koops, Phys. Rev., **83**, 121 (1951).

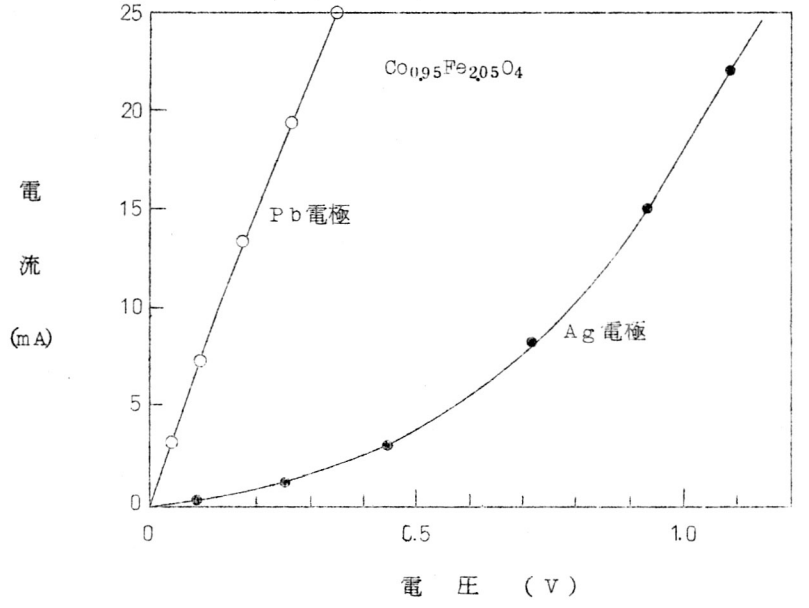

25
20
15
10
5
0
電
流
(mA)
$Co_{0.95}Fe_{2.05}O_4$
Pb電極
Ag電極
0
0.5
1.0
電　圧　(V)

図　1.

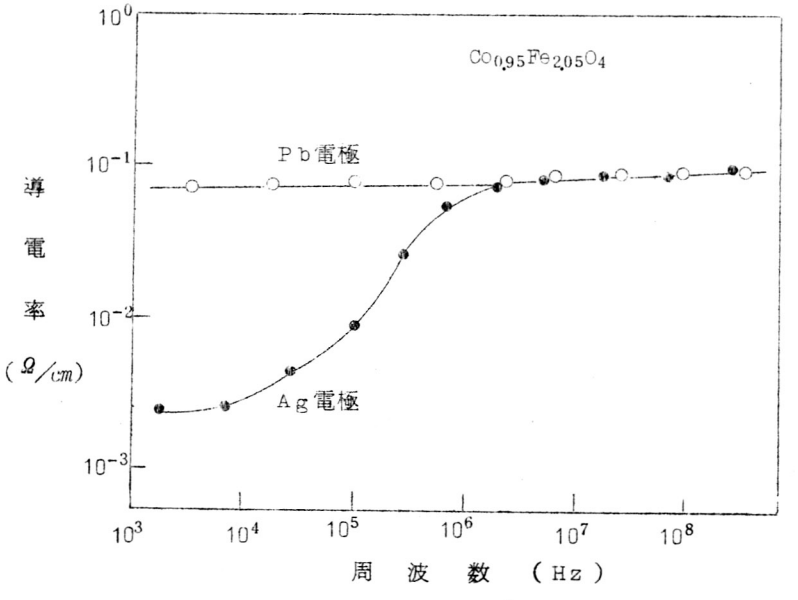

10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
導
電
率
(Ω/cm)
$Co_{0.95}Fe_{2.05}O_4$
Pb電極
Ag電極
10^3
10^4
10^5
10^6
10^7
10^8
周　波　数　(Hz)

図　2.

B114　高周波導電率によるコバルトフエライトの導電機構

東京工業大学工学部　　山崎陽太郎，佐藤　　実

1. フェライトを含む多くの遷移金属酸化物はホッピング伝導を示すことが知られている。この伝導機構の解析は熱起電力，ホール係数，ESR. 光吸収スペクトル，交流導電率の周波数依存性などの測定データをもとに進められている。中でも交流導電率の周波数依存性からはゆるく束縛されたキャリヤに関する情報が得られるため，遷移金属酸化物の導電機構の解明にはとくに有利である。本研究は前報で説明した交流導電率測定装置を用いてコバルト鉄系フェライト多結晶について交流導電率を測定し，その温度特性および周波数依存性を求めて，電気伝導機構について考察を行なったものである。

2. 測定用試料の調製は純度ならびに均一度の高い酸化物粉末試料が得られる噴霧焙焼法[1)]によって合成し，これを成型圧 2 ton/cm²で円板状に成型したものを 1350℃，2 hr 空気中で焼成し，上下の円板面を削ってこの上に鉛を真空蒸着して電極を形成した。電気的測定は前報で示した装置を用いて行なった。

3. 室温における導電率と $Co_{3-x}Fe_xO_4$ における Co と Fe との組成比 x の間の関係を図 1 に示す。導電率は x = 2.0 で最小となり，これより Fe が過剰になるにしたがい導電率は急激に増加する。Co が過剰の場合には導電率は比較的ゆるやかに増加する。x = 2.0 における導電率の急激な減少は，測定周波数が増加するにしたがい少なくなった。交流導電率はいずれの試料においても周波数とともに増加したが，導電率の高い試料（x = 2.030，2.050，2.080）ではこの増加はごく少ない（図 1）。他の試料では導電率は周波数とともに単調に増加し，とくに 10MHz以上の周波数領域での周波数依存度性は

$$\sigma = A\,\omega^{n} \qquad (1)$$

の形で表わせることがわかった。ここで A は定数，n は試料により 0.7～0.8 の範囲の値をとる。また室温では周波数依存性の見られなかった試料においても，測定温度を下げると(1)式で示される関係が観測された。（図 2）。これらの結果より，交流伝導率を伝導機構を異にする 2 種の導電率の寄与に分けることによって説明できることが明らかになり，さらに(1)式の結果より，ゆるく束縛されたキャリヤの移動に関する緩和時間の分布を求めることができた。

B114

文　献

1）山崎，佐藤，電化３８回大会講演要旨集Ａ－１１６，p．１６．（１９７１，大阪）

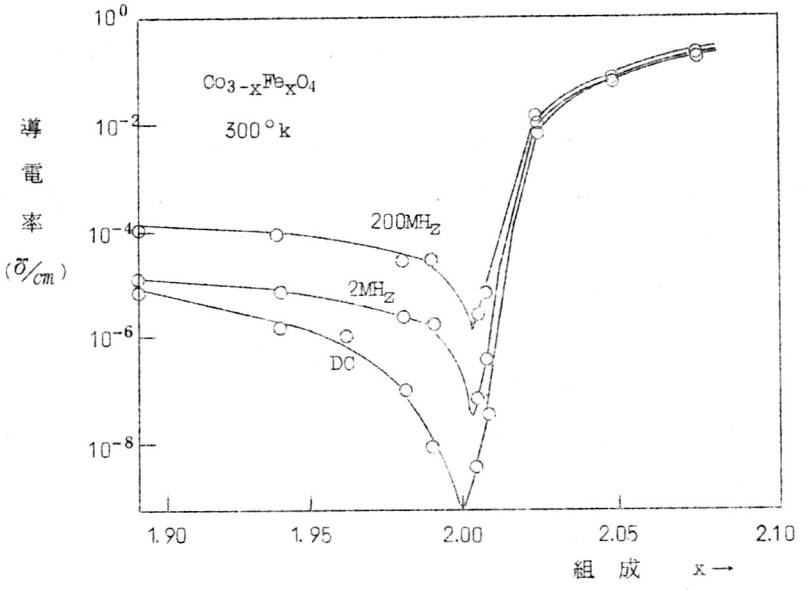


図　1.

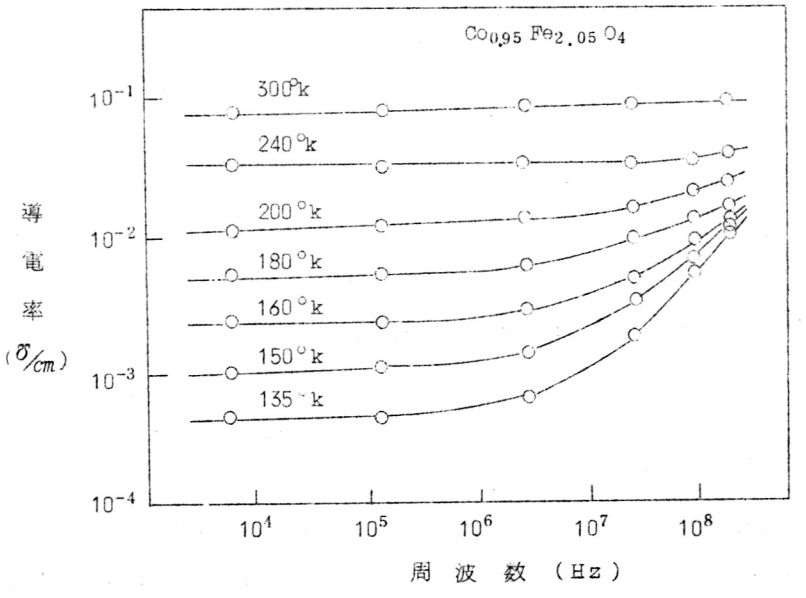


図　2.

B115　パーマロイ蒸着膜における磁気異方性の回転

東京工業大学工学部　　岡田　誠二，並河　　建，佐藤　　実

1. 回転磁気異方性をもった蒸着膜の作成法にはいくつかの方法が報告されている。本報では比較的薄い（1500Å 以下）パーマロイ蒸着膜について膜厚，蒸着速度などの蒸着条件が回転磁気異方性の発生に与える影響について述べる。さらに回転異方性を有する膜について，磁化容易軸がπ／2 だけ回転する過程についても論及する。また回転異方性を有する膜と通常の膜との二層膜を形成し，両層間の磁気的相互作用についても観察する。

2. パーマロイの蒸着は８０－２０パーマロイ合金をタングステンバスケットによって蒸発させ，基板には顕微鏡用カバーグラス（温度約１５℃）を用いた。蒸着時の真空度は 4×10^{-5} Torr 程度であり，蒸着速度はヒーター電流により制御し，膜厚の調整は蒸発物質の量によって行なったが，膜厚の正確な値は蒸着終了後，干渉顕微鏡を用いて測定した。磁化容易軸の緩和過程の追跡にはヒステリシスループトレーサーを用いた。また回転異方性を持たない通常膜の生成は 1×10^{-5} Torr 程度の真空度における迅速蒸着法によった。

3. 蒸着速度が２８０Å／min程度のものから回転磁気異方性が現われた。しかし２８０Å／minの速度のものでも膜厚が薄い場合には発生しなかった。この速度の下では膜厚が１１００Å程度以上の場合に発生し始めた。蒸着速度が３２０Å／min以上になると１５００Åの膜厚になっても発生しない。回転異方性を有する膜に対して直流磁場によって容易軸を一方向に配向させておき，これに対して直角方向に交流磁場を印加して配向容易軸をπ／2 だけ緩和させ，交流磁場と緩和時間との関係について検討した（図１）。また二層膜の観察より通常膜にも回転磁気異方性が誘発されることが知られた。この二層膜の場合にも緩和時間と交流磁場との間に，単層の場合と同様の関係があることがわかった（図２）。一方二層膜の間にクロムの中間層を介して形成した場合には，回転異方性の誘発は起らなかった。この事実より回転磁気異方性の発現は膜の有するひずみに原因をもとめるよりも，むしろ膜構造内における静磁気的な相互作用によるものと考えられる。

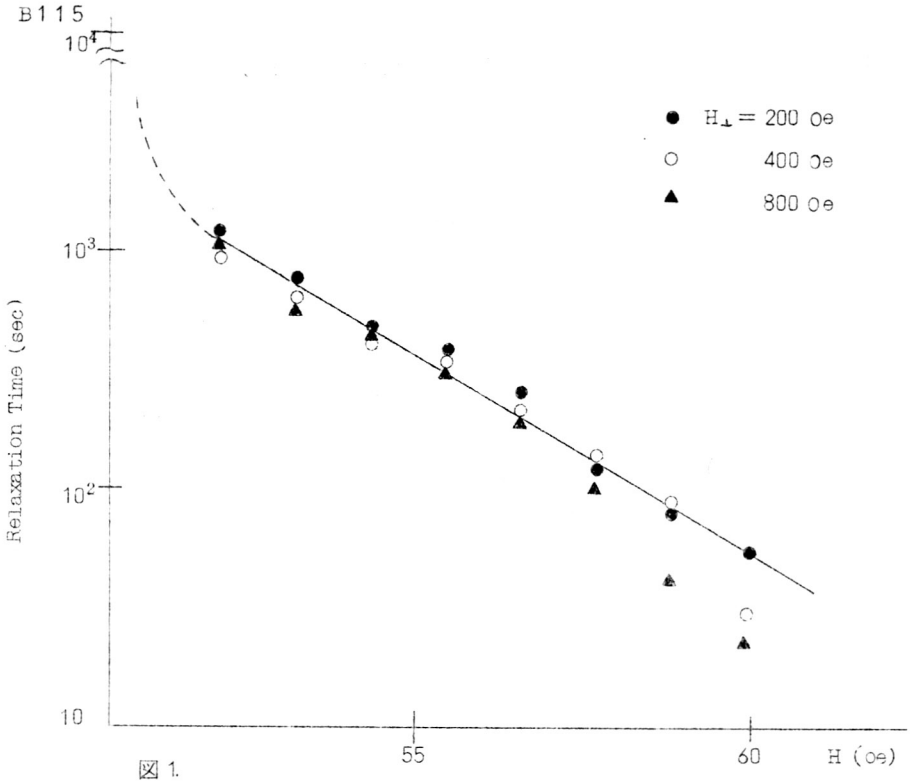

10^4
10^3
10^2
10
Relaxation Time (sec)
$H_\perp$ = 200 Oe
400 Oe
800 Oe
55
60
H (Oe)

図 1.

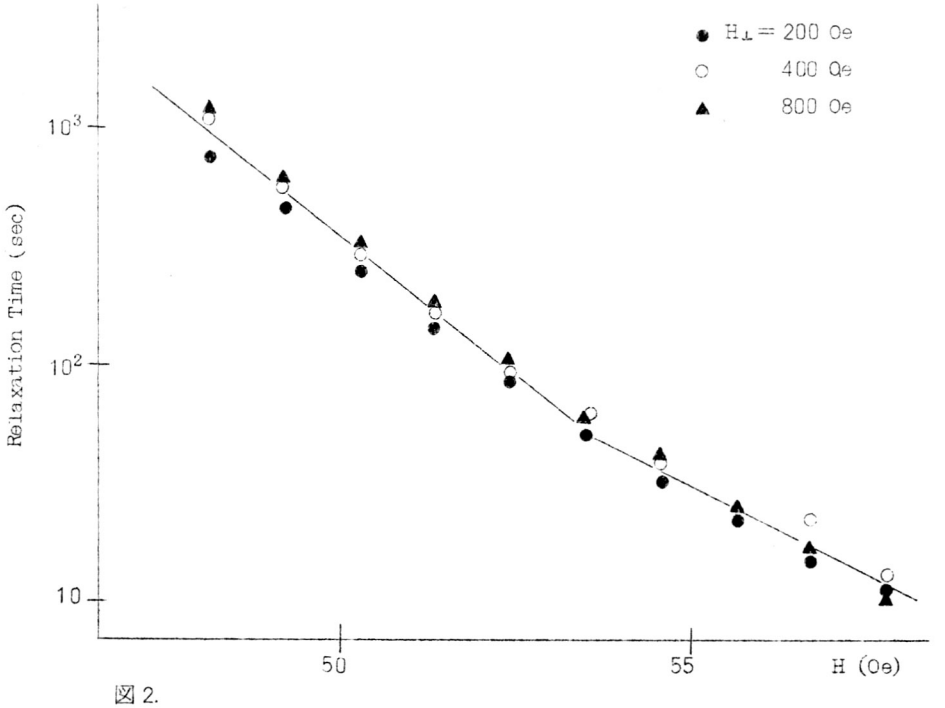

10^3
10^2
10
Relaxation Time (sec)
$H_\perp$ = 200 Oe
400 Oe
800 Oe
50
55
H (Oe)

図 2.

B116　ニッケル電着膜のひずみ磁気特性

東京工業大学工学部　白木　真，日本メモレックス　直江　義雄
東京工業大学工学部　佐藤　実

1. パーマロイ合金などの電着磁性薄膜は電着条件によって磁気特性が大きく変動する　その一因として基板下地と電着膜との間に生ずるひずみ磁気効果が考えられる。本実験においては電着薄膜のひずみによる磁性への影響を知るため，とくに磁気ひずみ定数の大きいニッケルを選び，熱処理による磁性変化を測定し，さらに外部より薄膜に強制ひずみを加えることによって磁性に与える影響を明らかにするため２，３の検討を行なった。

2. 基板には0.1㎜厚のリン青銅板を用い，電着膜にひずみを加えるために試料を曲げる保持具を使用した。ニッケル薄膜の作成にはワット浴を用い，電流密度0.5～10.0 A／dm^{2}の範囲で電着を行なった。膜厚は0.2，0.5，1.0，2.0，5.0 μとなるよう電着時間により調製した。得られた試料を0.6 cm × 4.0 cmの短冊状に切断し測定片とした。磁気測定は50 Hzのヒステリシスループトレーサーによった。試片に強制ひずみを加えるために図１のような試料固定台によって曲率半径R（cm）にわん曲させ，圧縮および伸張ひずみを与えた。

3. 電流密度2.0 A／dm^2，膜厚0.2 μの試料のヒステリシスループと曲率1／R（cm^{-1}）との代表的な関係を図２に示した。膜が圧縮された場合には残留磁束が増大し，ループの角形性が向上するが，伸張した場合には角形性が顕著に劣化することがわかる。

これらの試料について電子顕微鏡による表面状態の観察を行なった結果，圧縮した薄膜表面上の変化はあまり明確に検知されなかったが，伸張したものについては曲率が0.1 cm^{-1}ですでに微細な線状亀裂と思われる溝が表面上に並んでいる状態が認められた。

（以上）

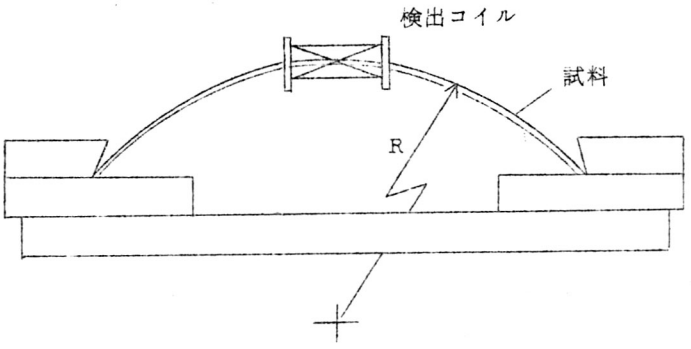


図1.　試 料 固 定 台

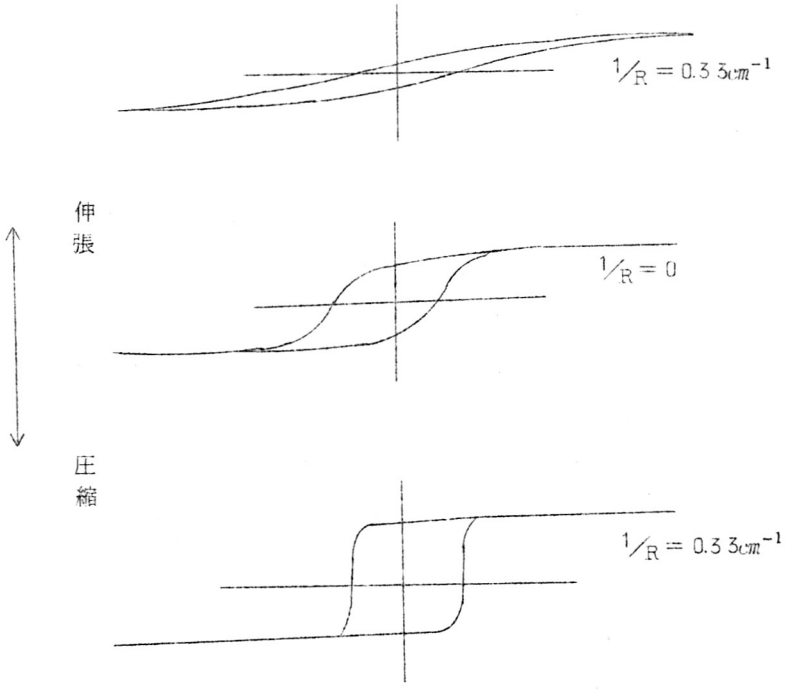


図2. 曲 率 に よ る 角 形 比 の 変 化

B117　熱磁気転写用Co置換マグネタイトの保磁力

東京電気化学工業㈱　伊藤　福蔵，東京工業大学工学部　呉　在　熙
東京工業大学工学部　佐藤　実

1. 磁気転写用マスター材料には高保磁力を持たせるため5 mol/%以上のCo イオンを添加したマグネタイトなどが用いられている。これらは主として針状の微粉末として利用されているが，本報では微量のCo イオンを添加した。立方状マグネタイトを合成し，結晶磁気異方性定数K_1 が0となる組成付近における磁性について調べた。とくに保磁力Hc と異方性磁界との関連性について考察を行なう。

2. $Co_xFe_{3-x}O_4$ の組成xを0～0.03の間で変化させた試料を共沈法により調製した。出発原料には硫酸第一鉄と硫酸コバルトを用い，酸化剤としては硝酸ソーダを使用した。得られた微粒子は立方状で，粒度累積曲線より得たメジアン径は0.1～0.2 μであった。これらの試料は粒径より判断すると主として多磁区粒子の集合体と見られる。測定磁場が2.000 Oe における飽和磁化σ_m，残留磁化σ_r およびH_c などについて測定し，さらにこれらの温度依存性についても調べた。

3. 図1はσ_m，σ_rの温度特性を示す。11～79℃ の間ではσ_m の温度に対する変化率はxの値に対してほぼ一定値を示した。σ_r の温度に対する変化率はxの増加とともに大となる。したがって角型比σ_r/σ_mの温度に対する変化率もxの増加とともに大となる。

図2はHc の温度特性である。xが増大するとともにHc が大となり，その温度に対する変化率もまた大となる。K_1[1]を用いて求めたHc は粒子が無秩序に配列している集合体では，$Hc = A|K_1|/I_s$のAが½程度になると仮定すれば，x＝0でHc は1900 Oe（11℃），x＝0.04では5000 Oe（11℃）程度となる。それぞれの実験値は960 Oe，5600 Oe（補外値）であり比較的よい一致を示す。x＝0.01近辺での保磁力は計算値に対しいちじるしく高い。

文　献

1) L. R. Bickford, Jr., J. M. Brownlow, R. F. Penoyer, Proc. Inst. Elect. Engrs. (London), **104** B, Suppl. №5. 238(1957)

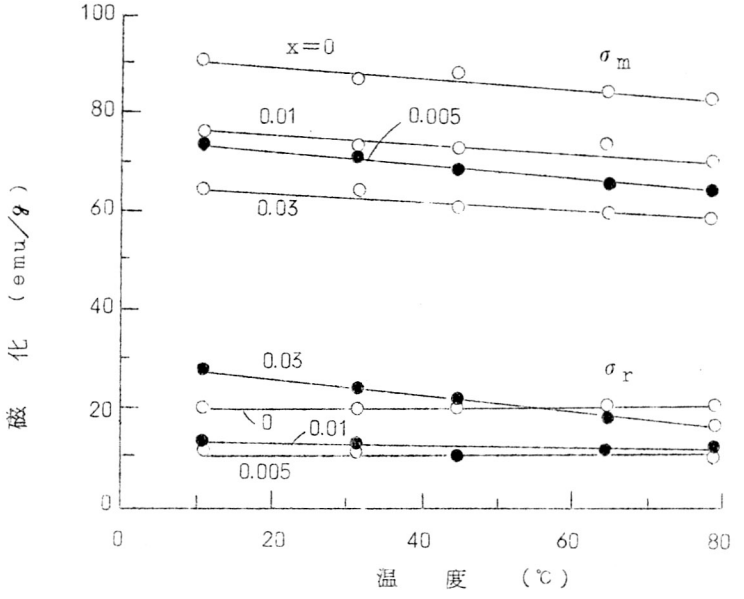


図1. 磁化の温度特性

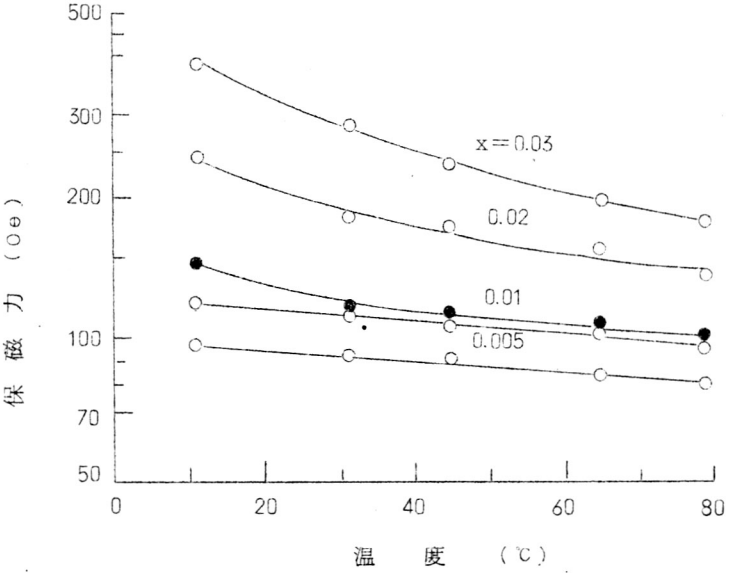


図2. 保磁力の温度特性

B118　硫化亜鉛螢光体における付活剤の拡散

静岡大学電子工学研究所　　高木　克己，栗田　義男

目的　Z_nS 螢光体は Z_nS 粉末を微量の C_u や A_g 等の付活剤と N_aCl 等の融剤と共に加熱焼成する事により得られる。螢光体の発光中心のモデルについては色々考えられているが，拡散した付活剤や融剤によつて出来た母体の格子不整が発光中心である事は確かである。そこで発光中心解明の足がかりとして粉末に較べて表面や結晶粒界の影響の少ない単結晶を用い，付活剤として A_g を選び拡散させ A_g のとり込まれ方を研究した。

方法　拡散はFickの法則 $\partial C/\partial t = D\,\partial^2 C/\partial X^2$ に従う。本実験の様に拡散物質の濃度が拡散中一定と考えられる場合にはFick の法則の解は　$C = C_0 \mathrm{erfc}\, X/\partial\sqrt{Dt}$　となる。これを積分して積分濃度の比で表わせば $A_n/A_s = (\partial i\,\mathrm{erfc}\, X_n/\partial\sqrt{Dt})/1.1284$ であり，放射性同位元素を拡散物質に選べば残留線量の比 A_n/A_s から拡散係数Dが求まる。DはD＝$D_0 \exp(-E/RT)$ のアレニウスの式に従うので $\log D$ を $1/T$ に対してプロットすれば，その傾きより拡散の活性化エネルギーEが求まる。

結果　cubic-Z_nS 単結晶をヘキ開面（110）に平行に切断研摩した板状試料に A_g－110 mを各温度に於て加熱拡散した。結果は表1　に示す。これをアレニウスプロットした結果を図1に示す。図1よりE＝8.1 Kcal/mole，D_0＝4.8×10^{-8} cm^2/sec となりE. D_0 共に小さな値となつた。Eが小さい事よりこの拡散は転位等の構造不整に沿つた拡散と考え，そうであればさらに他の金属を拡散させる事により拡散している A_g が相互作用を受けると考え C_u や N_i を拡散させた。結果は図2に示す。C_u や N_i を拡散させると前に拡散していた A_g が追い出され，N_i も C_u も A_g も同じ様な定められた径路に沿つて拡散したと考えられる。又，A_g －blue の発光輝度低下と A_g 濃度減少は，ある濃度以下にならないと比例しない。したがつて拡散した A_g の大部分は発光中心を形成している A_g とは異なる状態に存在し，この A_g は母体と弱くしか結合しておらず C_u や N_i によつて優先的に追い出される。以上の事より A_g は構造不整に沿つて拡散し一部が格子母体に取り込まれ発光中心を形成すると考えられる。

表－1

温度（℃）	D（cm^2/sec）
678	5.88×10^{-10}
776	9.62×10^{-10}
875	1.30×10^{-9}

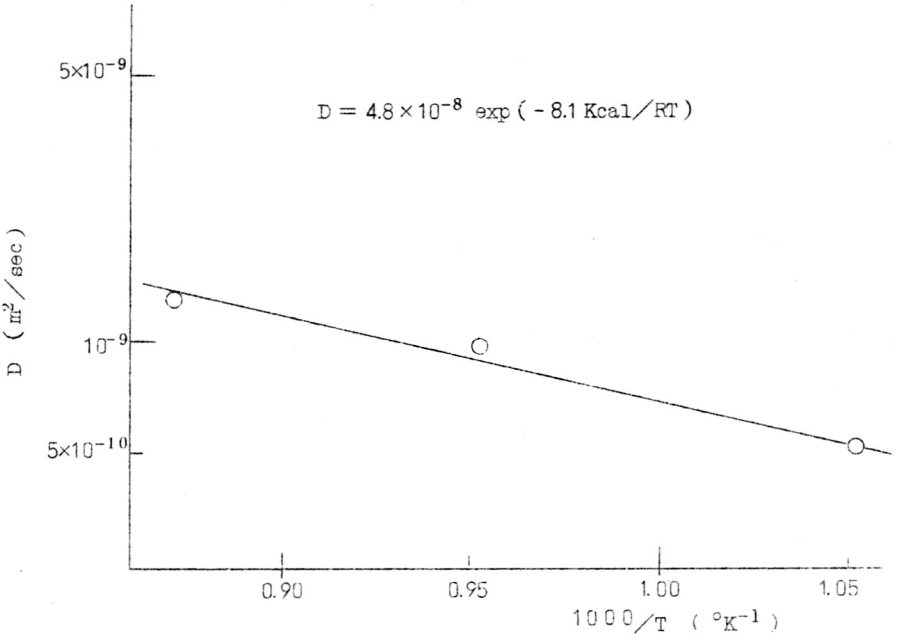

5×10⁻⁹
10⁻⁹
5×10⁻¹⁰
D = 4.8×10⁻⁸ exp(-8.1 Kcal/RT)
D (m²/sec)
0.90
0.95
1.00
1.05
1000/T (°K⁻¹)

図 1.

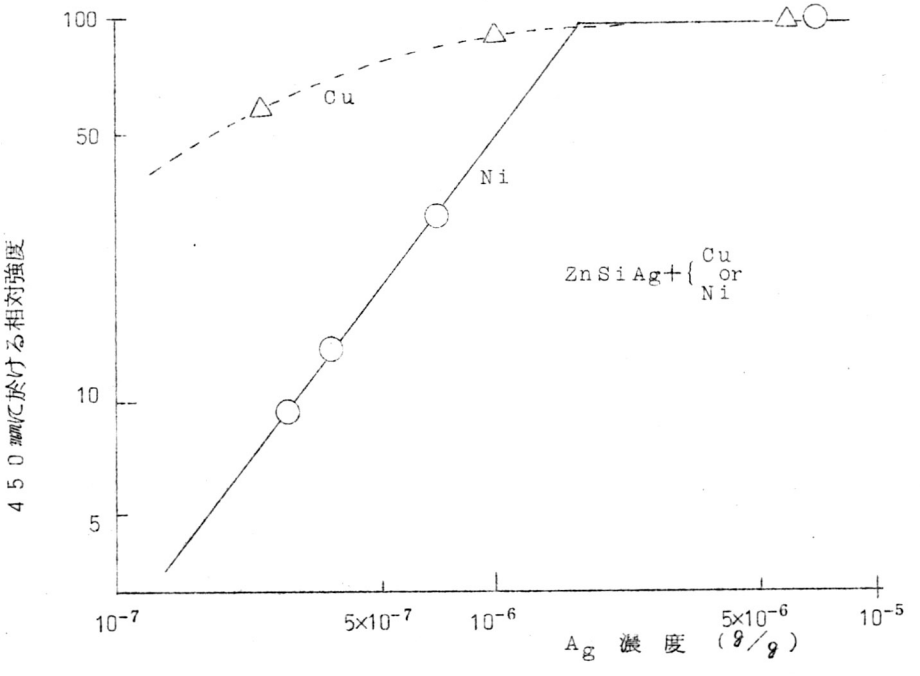

100
50
10
5
Cu
Ni
ZnSiAg+{Cu or Ni
450℃に於ける相対強度
10⁻⁷
5×10⁻⁷
10⁻⁶
5×10⁻⁶
10⁻⁵
Ag 濃度 (g/g)

図 2.

B119　硫化亜鉛－希土類系スパッタ薄膜ＥＬ素子

岐阜大学工学部　　立木　正泰，園部　俊夫，浅野　千尋

目的　最近，希土類弗化物を発光中心として用いようとするルモセン（LUminescence from MOlecular CENter）[1,2]に興味が持たれているが，はたしてこのルモセンという言葉が妥当であるかどうか，すなわちそのような分子状の発光中心が実在するか否かは，きわめて疑わしい。よって本報では，このような発光機構を調べ同時に新しい発光素子を開発する目的を持って，希土類（主にＴｂ）のみをドープしたＺｎＳ スパッタ薄膜ＥＬ素子を試作してその発光特性を測定し，ＺｎＳ：Ｍｎ 薄膜素子およびＺｎＳ：TbF_3 薄膜素子との相違点について比較検討した。

方法　ＥＬ素子の作製として，まずＺｎＳ：Ｔｂ 薄膜は，二極スパッタリング装置の高純度陰極亜鉛板上にＴｂ 金属を適当量のせ，印加電圧 1.2 KV，電流密度 0.4 mA，電極間距離 3.0 cm，基板温度４００℃，反応ガス（Ａｒ：H_2S ＝１：２）圧力 0.15 Torr，スパッタ時間４０分という条件の下で，ネサガラス上に厚さ約 0.3 μの透明薄膜として形成させた。この上に，安定性を高める目的で TiO_2 誘電体薄膜を蒸着し，さらに対向電極としてＡｌ を蒸着して，いわゆるＭＩＳ構造を有するスパッタ薄膜ＥＬ素子とした。このようにして作製したＥＬ素子について，発光スペクトル，発光強度の電圧依存性，発光波形等諸特性の測定を行なった。

結果　ＺｎＳ：ＴｂＥＬ 素子より得られた発光スペクトルは，図１(a)に示すように Tb^{3+} に基づく４つのピークを持ち，これらは，図１(b)に示す ＺｎＳ：TbF_3 素子のスペクトル[1]とかなりよく一致した。このことより，発光中心としては必ずしも TbF_3 のような分子を考える必要はなく，直接ｆ電子遷移の起こりやすい Tb^{3+} イオンのみを考えてもよいことがわかった。

発光強度と印加電圧の関係は，図２に示すように Zalm の実験式〔$B \propto \exp(-1/\sqrt{V})$〕を満足し，高電圧領域においても顕著な飽和特性がみられなかった。

交流正弦波電圧励起による発光波形は，従来のＺｎＳ：Ｍｎ 素子やＺｎＳ：TbF_3 素子について観測されている波形[2,3]とほぼ同様で，いちじるしい相違は認められなかった。しかし，交流波形にパルス電圧を重畳したところ，遅延発光が観察された。

矩形波パルス電圧励起による発光波形に関しては，Ａｌ 極が負の場合，立ち上がり後約５００μｓｅｃ で飽和し，パルス停止後の減衰は，時定数約 0.3 ｍｓｅｃ のほぼ指数関数的な残光を

示した。

引用文献；1) D. Kahng et al：J. Appl. Phys, **40**, 2512(1969)

2) 浜川，内藤：学振第125委資料221号

3) 立木，園部：学振第125委資料224号

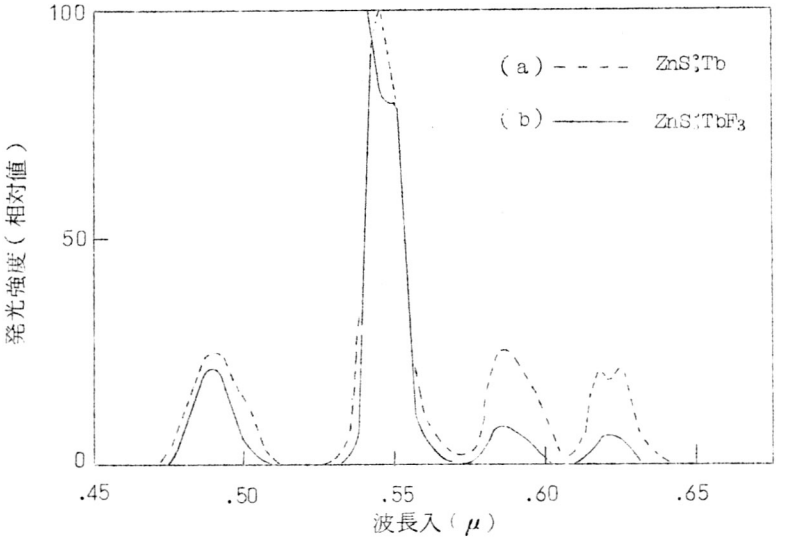


図1. ZnS：TbおよびZnS：TbF3の発光スペクトル

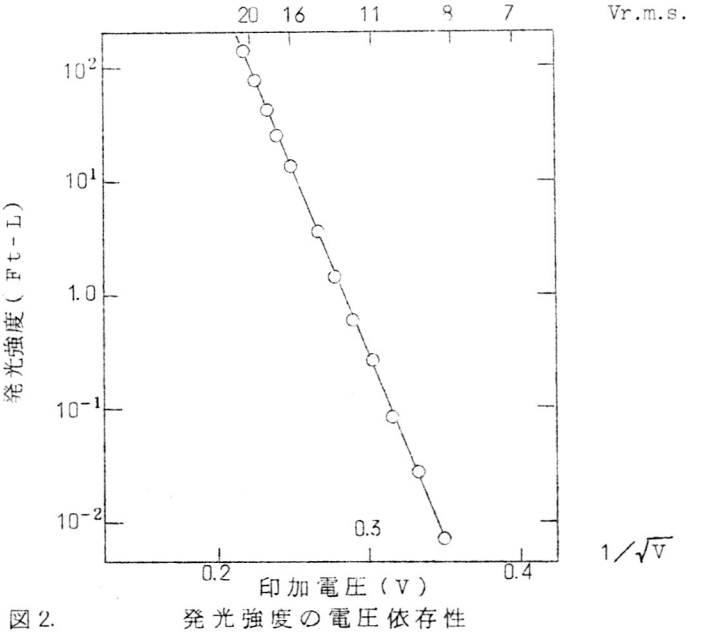


図2. 発光強度の電圧依存性

B121　フッ化リチウムの熱発光強度と格子不整

東京工業試験所　　関根　忠雄，小寺　嘉秀

目的　熱発光線量計用のけい光体の熱発光特性のうちに，放射線の照射の有無に関係なく３００℃以上に現われるspuriousルミネッセンスがあり，その大小は製造条件に支配される。また粉末けい光体のフエーデイング，焼成后の急冷による増感，OH^- イオンによる減感，化学量論比による熱発光量の変化などに製造条件が影響する事も知られている。本実験ではこれらと格子不整との関係を調べる事を目的として，フッ化リチウムけい光体を用い，格子不整因子としてＸ線回折におけるデバイ因子をとり，これと熱発光量との相関を調べた。

方法　けい光体は市販特級フッ化リチウム粉末をN_2 気流中で種々の温度で焼成し，軽く粉砕した后，ふるいにかけ粒度を揃えて試料とした。これらの試料についてγ線照射后のグロー曲線から熱発光量を求めた。同一試料をCuK_α のＸ線源で粉末Ｘ線回折図形を画かせ，強度対２θの曲線下の面積を積分強度とし，この値と相対強度の計算値とからデバイ因子を求めた。

結果　試料の粒径は数μから数＋μの範囲に分布していた。焼成温度を６００℃から８００℃と上昇させるとデバイ因子は増大すると共に熱発光量は減少する傾向を示した。この場合にＸ線測定の際の試料の着色も増加する傾向がみられ，格子欠陥を多く含む事が予想される。この事は焼成温度を上昇させると焼結が進行し，試料を所定の粒度とするために粉砕時間を若干延長したことも一因となつていると考えられる。また同一試料をふたたび粉砕するとデバイ因子は高い値をとり熱発光量も減少する傾向を示す事がわかつた。以上の結果から熱発光量に格子不整の因子がかなり関与することが予想される。

B122　アルミニウムアノード酸化皮膜のフォトルミネッセンスについて

東京都立大学工学部　田島　栄，馬場　宣良
清水　健一，水木　一成

目的　Al をアノード酸化中，Al_2O_3 皮膜は自己付活型ＥＬを発し，[1]さらにアノード酸化によつて生成した Al_2O_3 皮膜はＵＶ光励起によつてPhotoluminescence（PL）を示す。[2]本研究では高輝度ＰＬを得る条件と，Al_2O_3 皮膜の構造欠陥との関係について調べた。

方法　電解研磨したAl 板を各種電解液，電流密度，通電量，などの条件を変えて化成し，あるいはさらに熱処理した試料のＰＬ強度を，図１に示した装置で測定した。

結果　ＰＬは図２に示したように，シユウ酸Porous 皮膜が最も強く，また化成電流密度の大きい方がより強い。電気量（膜厚）にもほぼ比例しているが，ホウ酸アンモニウムなどのBarriev 皮膜のみでは薄すぎ（0.5 μ以下）微弱である。興味深いのは，酒石酸ではおよそ２９０Ｖで全面に均一に微小アークが発生し，それに伴ないPorous 化した皮膜が析出する。この皮膜が比較的強いＰＬを示す。

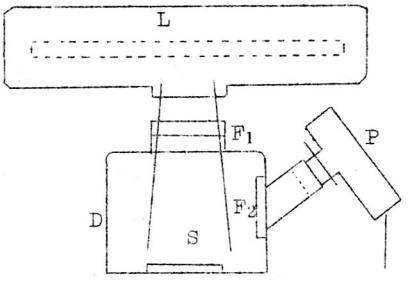
シユウ酸皮膜を加熱して冷水で焼入れした試料は数倍ＰＬ強度が増加し，さらに千数百度に保ち焼入れした皮膜はより強いＰＬを示し，発光色も青色から黄緑色に変る。同時に数十秒に及ぶリン光を発するようになつた。

アノード酸化 Al_2O_3 皮膜はバンドギヤツプ５～７eV のアモルフアス絶縁体であるが，熱処理は Al_2O_3 の解離を促進し；過剰のAl が生ずると考えられ，Al_2O_3 皮膜のＰＬはZmS，ZnSe，$4MgO \cdot GeO_2$ などのケイ光体と共通の性質をもつていることが明らかになつた。

---

(1)　田島栄，馬場宣良，水木一成：電気化学協会第３７回大会にて発表（１９７０）

(2)　Z. Ruziewicz；Bull. Acad. Polon. Sci.，**8**，661（1960）



L ： ＵＶ光ランプ
（東芝Ｈ４００-Ｐ）
F_1： 可視光カットフイルター
（東芝UV-DIC）
F_2： UV光カットフイルター
（東芝Ｖ－Ｙ４２）
Ｄ ： 暗　箱
Ｓ ： 試　料
Ｐ ： フオトマルチプライアー

ＰＬ測定装置

図　1.

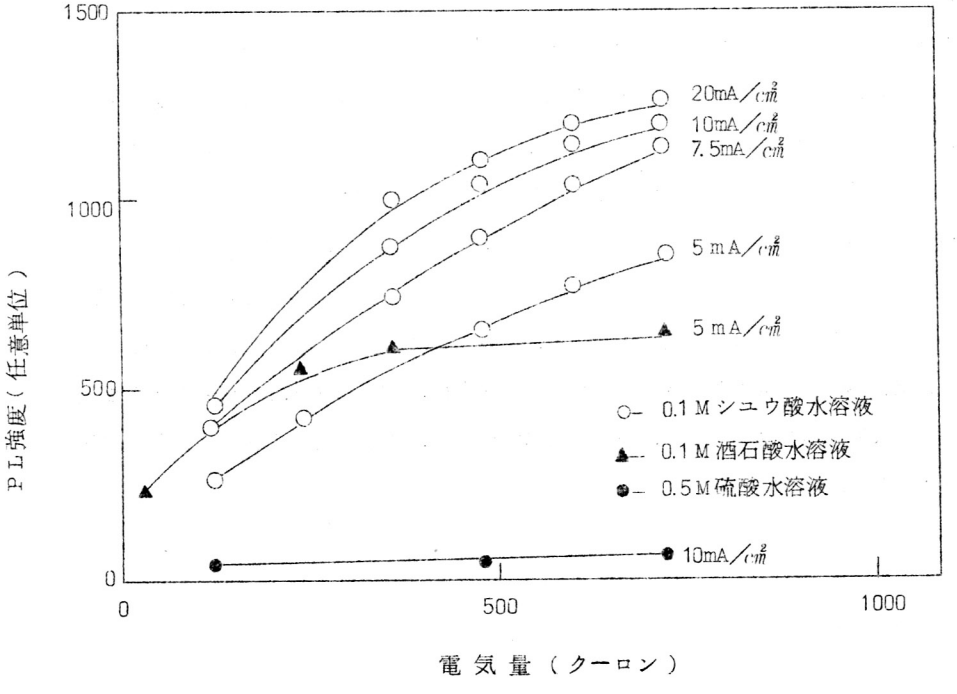


図　2.

B123 ネマテイック液晶の電導性

大阪市大学工学部　　戸田　清，長浦　茂男

〔1〕液晶が電気白濁効果を示すことは，表示装置への応用と言う点で注目されている。先にHeilmeirらは，4′メトキシベンジリデン－4－アセトキシアニリン（APAPA）について，電導機構の解明を試みている。著者らは，APAPA分子および，それと類似の分子構造を持つネマテイック液晶の電気伝導性を固体，液晶，液体の3領域について検討した。

〔2〕測定した試料は，4′－メトキシベンジリデン－アニリン(I)，4′－メトキシベンジリデン－アミノフルオレン(II)，4′－メトキシベンジリデン－アセトキシアニリン(III)，4，4′－アゾキシジアニソール(IV)，らで，再結晶により精製した。電導度測定セルには，ガードリング付きのサンドイッチ型のものを使用し，ステンレスキャップを高電圧側とし，石英板にネサコートしたものを対極とした。試料の厚さは，0.1～0.2cm程度のものを使用し，暗電流の温度依存性，印加電圧による変化らを調べ，さらに光照射による電流を測定した。光電流の測定は500Wクセノンランプを光源とし，石英板を通して照射することによりおこなつた。

〔3〕試料〔I〕の電導度の温度依存性を図1に示す。他の試料についても同様な温度依存性が得られ，$\sigma=\sigma_0\exp(-\triangle E/kT)$の関係より，活性化エネルギーを各ネマテイック試料について求めた。その結果を表1に示す。また，熱分析より測定した転位点を表1に併記した。表1の各相における活性化エネルギーの値より，試料(I)，(II)，(III)，(IV)，の固体と液晶の電導機構は異なつているが，液晶と液体の電導機構は，試料(III)のAPAPAを除いては類似していることを示唆している。試料(I)と(IV)の固体状態では，暗電流の約1.5倍の光電流が観測された。（図2）。また，紫外よりも可視領域に大きな応答がみられ，熱的な活性化エネルギーの値と一致する。液晶状態での光励起電流は，固体に比べて小さく，液晶の電導に占める電子の役割は小さいと考えられる。

表1　活性化エネルギーと転位温度

試　　料	活性化エネルギー(eV)			転位温度(℃)	
	固体	液晶	液体	Sol.→Nem.	Nem.→Liq.
(I) $CH_3OC_6H_4CH{=}NC_6H_5$	1.7	0.52	0.52	58	—
(II) $CH_3OC_6H_4CH{=}NC_{13}H_9$	0.80	0.42	0.42	169	—
(III) $CH_3OC_6H_4CH{=}NC_6H_4OCOCH_3$	2.1	0.44	0.16	82	109
(IV) $CH_3OC_6H_4N(O){=}NC_6H_4OCH_3$	0.95	0.15	0.15	120	137

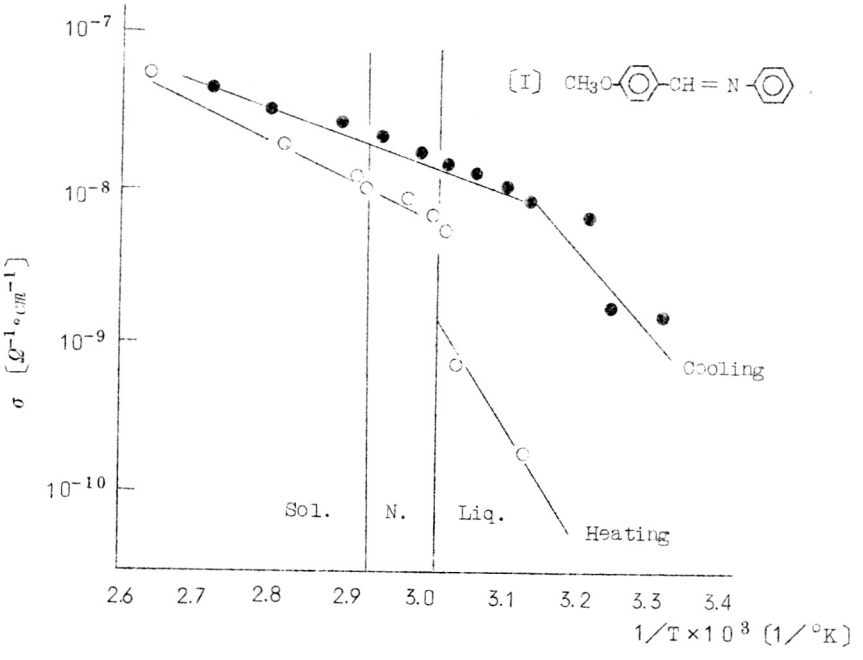


図　1.

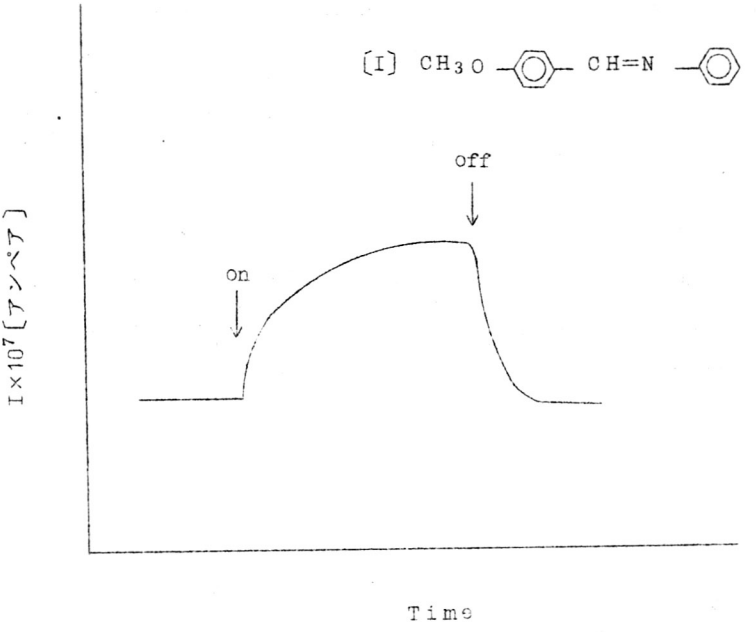


図 2.

B124　非イオン性界面活性剤－水系リオトロピック液晶の電気化学的性質

東京工業大学資源化学研究所　　相沢　益男，鈴木　周一

1. 最近サーモトロピック液晶に関する研究は数多く報告されているが，リオトロピック液晶の研究は比較的少ないようである。一方，生体中とくに生体膜中のリン脂質やタンパク質は一種の水とのリオトロピック液晶と考えられ，液晶と生体膜との関連性が注目されている。ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルなど非イオン性界面活性剤は水と液晶を形成することが知られており，しかも常温できわめて透明度が大きいため分光学的研究も行ない易い。リオトロピック液晶の電気化学的研究は未だほとんど行なわれていないが，本研究では各種水分含量の液晶について，導電率，導電率の周波数依存性，三角波掃引による電流－電圧特性，矩形波印加による過渡特性などを検討し，電気化学的性質を明らかにした。

2. ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルは平均重合度１３.２のポリオキシエチレン基を有するものを使用し，これを$C_9Ph_{13.2}$と略記する。試料を１０×１０㎟の白金板を極間距離１㎜に保持したセルに入れ，両極間に三角波，正弦波および矩形波をそれぞれ印加し，その応答をシンクロスコープで測定した。

3. $C_9Ph_{13.2}$水溶液は濃度４０～６０％の範囲でゲル状になり，それ以外の濃度では粘稠な液となる。すなわち$C_9Ph_{13.2}$濃度－粘度曲線は濃度５０％付近に極大点を有する。また１KHzの交流ブリッジで測定した比導電率も濃度に依存して著しく変化し，濃度４０～５０％で極大となることが認められた。したがつて$C_9Ph_{13.2}$－水液晶の構造が濃度４０～５０％を境として変化しているものと考えられる。次に三角波掃引による電流－電圧特性を図１に示す。電流－電圧特性は走査回数によつて異なるが図には定常状態の曲線を示した。また走査電圧の幅によつて顕著な差異があり，約１３V/㎝で水素発生が認められた。矩形波印加による電流変化を図２に示す。印加電圧はピーク間４Vである。当然のことながら印加矩形波の周波数によつて電流応答は変化している。この周波数依存性と１KHzにおける時定数，およびアドミッタンスの周波数分散などから液晶中の分子運動状態を推察した。

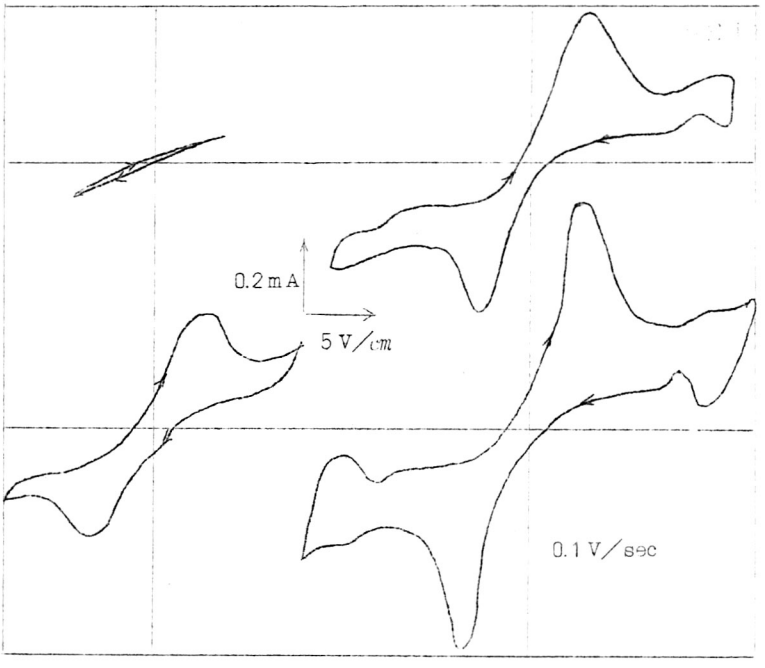


図　1.

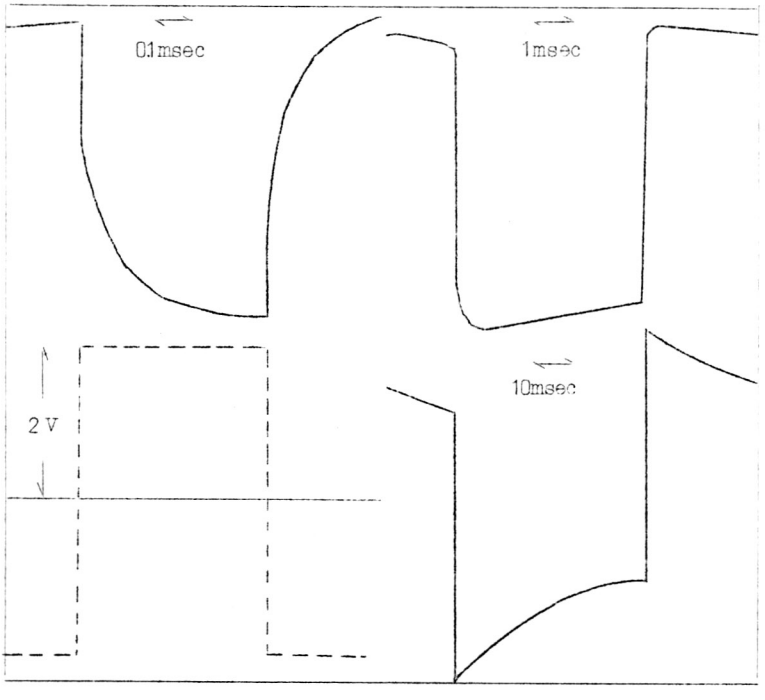


図　2.

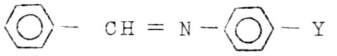
B125　液晶の電気化学的性質（第１報）種々のネマチック液晶のポーラログラフィ

神奈川大学工学部　藤嶋　昭，金子　竹男
東京大学生産技術研究所　長崎　修，鋤柄　光則，本多　健一

目的　近年液晶の光学的，電気的，磁気的諸性質についての研究がさかんにおこなわれており，電子材料として液晶が使用され始めているが，伝導機構，劣化などの問題点がある。本研究ではNematic 液晶の１種でその液晶温度範囲が常温域であることから低温液晶と呼ばれているN－P′－ メトキシベンジリデン－p－n－ブチルアニリンを中心に，種々のベンザルアニリン誘導体の非水溶媒中での電気化学的諸性質を測定し，酸化還元反応や分解反応を解明することから，液晶の伝導機構や劣化の問題などを追求してゆくことを目的とした。

方法　合成した種々のベンザルアニリン誘導体型液晶の直流，交流ポーラログラフィ，サイクリックボルタメトリーなどをアセトントリルまたはDMF を溶媒とし，TEAB，TEAPなどを支持塩として測定した。

結果　測定したベンザルアニリン誘導体は次のようなものである；



X：H，CH_3，CH_3O，C_2H_5O，CH_3OCO，C_2H_5OCO，C_3H_7OCO，C_4H_9OCO

Y：H，C_4H_9，CH_3O，$OCOCH_3$，$OCOC_2H_5$，$OCOC_3H_7$，$OCOC_4H_9$

アセトニトリルが溶媒のときには，全化合物に共通に－1.3～1.4V（vs. H_gPool）に良好な還元波がみられるが，これは－CH＝N－基の１電子還元で（アニオンラジカル生成と考えられる），ROCO－置換基が，XあるいはYの位置に入るとさらに－1.6～1.7Vに１電子還元波が生じる。溶媒をDMF にすると第２波に影響することがあり，またプロトン供与剤として水，フェノールなどを添加すると第２波の減少あるいは消滅する化合物が多い。プロトン供与剤の濃度を変えたときの半波電位の移動，限界電流値の変動，交流波の波高，反応液の可視紫外スペクトルなどから還元反応機構を検討した。また酸化反応はPt 電極を用いてのサイクリックボルタメトリーを中心に測定した。

B126 プラズマジエットによるNb_3X型金属間化合物の生成と超電導性

青山学院大学理工学部　松本　修，北村　則久

目的　ニオブ粉末とⅢ族またはⅣ族元素の粉末との混合圧縮ペレットをプラズマジエットにより溶融し，β－W型結晶であるNb_3X型金属間化合物を生成し，化学分析による組成の決定，X線回折による結晶構造の測定を行ない，組成および結晶構造と超電導性の関係について検討することを目的とした。

方法　NbはKAWECKI BERYLCO Ind. Co.製（純度99.5％以上）の粉末を用い，Ga，Sn，Al，Si は市販特級粉末を用いた。それぞれの粉末の所定量を混合，圧縮，成型してペレット状とし，プラズマトーチの外部アノード上に置き，アルゴンプラズマジエットを衝撃して溶融した。急冷して得られた生成物について化学分析による組成の決定およびX線回折による結晶構造の測定を行なつた。さらに，Mutual inductance bridge を用いて臨界温度Tc を測定した。

結果　Nb をベースとする二元系β－W型金属間化合物の生成をNb－Al系，Nb－Ga系およびNb－Sn系について試みた。この中でNb－Sn系について詳細な検討を加えた結果，この系の生成物中にはNb_2Sn，Nb_3Sn_2，Nb_6Sn_5 などは認められず，β－W型化合物であるNb_3Snの他にはβ－Sn またはNb が存在するのみであつた。Nb_3Snはかなり広範囲に存在した。（Table 1）．その他の系においてはNb_3AlおよびNb_3Gaはほゞ化学量論的組成においてβ－W型結晶となるがNb－Ge系においてはNb_4Geの組成においてβ－W型結晶の単相が得られた。さらに三元系β－W型金属間化合物の生成をNb－Sn－Si系，Nb－Sn－Al系，Nb－Sn－Ge系，Nb－Al－Si系などについて試みた。得られた化合物のTc はいづれもかなり高い値を示し，とくに$Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$ のTc は20°K 以上であつた。

Table 1

mixed (at. %)		analyzed (at. %)		Composition	X-ray data	Tc (°K)
Nb	Sn	Nb	Sn			
60.0	40.0	66.7	33.3	Nb_3Sn_2	β-W, β-Sn	17.5
70.0	30.0	75.4	24.4	Nb_3Sn	β-W	17.5
75.0	25.0	78.0	22.0	Nb_3Sn	β-W	18.0
80.0	20.0	81.8	18.2	Nb_4Sn	β-W	
85.8	14.2	87.3	12.7	Nb_6Sn	β-W, Nb	

B201　表面不均一性と結晶化過程

東北大学工学部　　外島　　忍，佐々木英夫，板谷　謹悟

目的　電極表面の不均一性は，電極反応全般にわたる，重要な問題を含んでいるものと思われる。しかし，この方面の理論的考察も，実験的検討も数少ないのが現状であり，ここで取り上げた，結晶化過程も，本質的に，不均一性を考慮に入れなければいけない現象の一つである。我々が，固体電極の前処理によって，速度論的パラメーターが大きく変化する事を知っている。結晶化過程においても，その前処理は，非常に，結果に影響を与える。結晶化過程の速度論的研究は，以前から，多くの研究者によって行なわれて来ているが[1]，前処理の効果，しいては，不均一性を考えの上に入れた研究は少なく，理論的考察も，単なる，理想化されたモデルに基づく，境界値問題としての取り扱いの域を出ない。こうした事から今回は，結晶化過程を例にとり，その不均一性が，どの様に結果に影響を与えるかを検討した。

又，結晶化過程を，理論的に考える上での不均一性を，確率論を用いて考察する事は，有効であり，若干の理論的考察も，合せて述べたく[2]，この機会に，少しでも表面の不均一性についての議論を深めたい。

方法　測定系は，Ag/Ag^{+} で，$I-N-HClO_4$ 中での銀の析出反応を，主にガルバノスタテック法で観察した。電極は，純銀（99.99%）2 mm φ の断面を使用し，前処理としては，化学研摩，電解研摩，メッキ，等であり，蒸着銀表面も使用した。又銀析出反応を，白金板上で行った。

結果　銀表面，あるいは，白金表面上での，結晶化は，その前処理，しいては，不均一性と思われる効果によって，大きく，その挙動が異なる事がわかった。

図１には，前処理時のメッキ電流密度と，測定された交換電流密度の関係を示した。この様な結果を，種々の方面から，検討を加えた。

一方，結晶化過程，しいては，表面不均一性に対する確率論的な若干の考察を得る事が出来た。

この考えは，境界値問題として取り扱う為の，明確なモデルを導入する事なしに，議論を進める事が出来る点で，種々の場合に応用出来るものと思われ，諸先生の素直な御意見を，お聞きしたいと思います。

文　献 (1) A. R. Despire and Jo'M. Bockris; J chem. phys32(1960) 389

(2) 外島，佐々木，板谷；電化３８回大会講演要旨P120（1971）

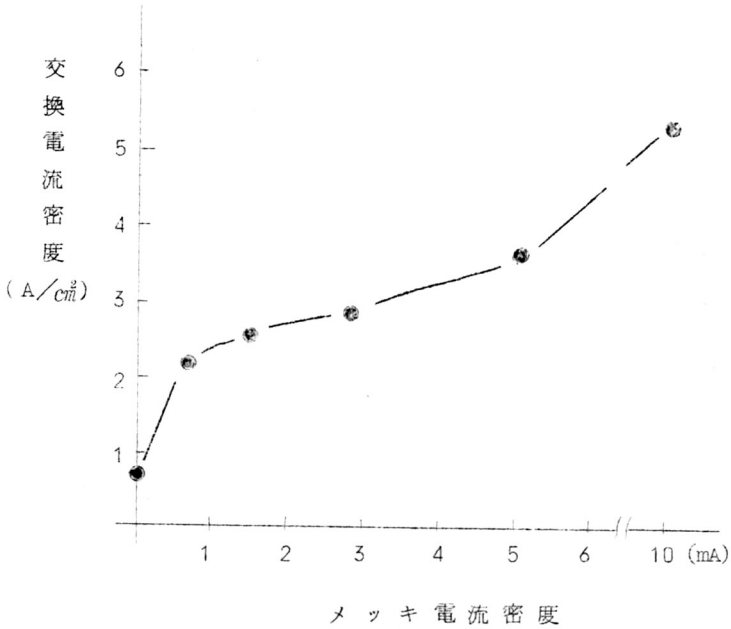


図　1.

B202 析出銀のスパイラル成長

京都大学原子エネルギー研究所　　鈴木　敏夫

目的　結晶成長には，ラセン転位の機構が支配的であるが電析においてまれにしかスパイラル成長が観察されていないことおよび電析される電極表面内の欠陥，特に転位がどのような状態にあるかなど数多くの疑問点が残されている。そのため，本実験では，銀単結晶の（100）面を電極として硝酸々性による硝酸銀浴で電析を行ないスパイラル成長の出来方と機構について比較検討を行なつた。

方法　試料はSemi-Elements社製の銀単結晶からスパークカッターにて切断した。9％KcN 溶液で電解研摩後充分水洗し6N. $AgNO_3$ 硝酸々性溶液にて種々の電流密度で電析を行なつた。電解中浴は攪拌し浴温45℃とした。析出物は，微分干渉顕微鏡によつて観察した。

結果　電流密度が小さいときは，素地の（100）面と平行な面をもつサイコロ状の析出物が得られ稜は<110> 方向である。電流密度が増加するにつれ形がくずれる。観察されたスパイラルの形状は，電流密度が増加するにつれて直線状スパイラルから多角状スパイラルへと変化しそれらのスパイラル間の間隔も電流密度によつて変化する傾向をもつていることが観察された。析出結晶の方位とスパイラルの方位との関係には，図1，2に示したように2種類がみられる。すなわち，低電流密度側では図1のようになり，電流密度が増加するにつれて図2の方位のものが多くなる。これらのスパイラルの成長は，ラセン転位の機構によるものと考えられているが，これらの成長が素地表面内にあるラセン転位によるものかあるいは結晶が成長してゆく過程でラセン転位が生ずることによつてスパイラルを作るものであるかは，まだはつきりと結論出来ないが本実験では，これらの両者のものが存在するものと推定される。

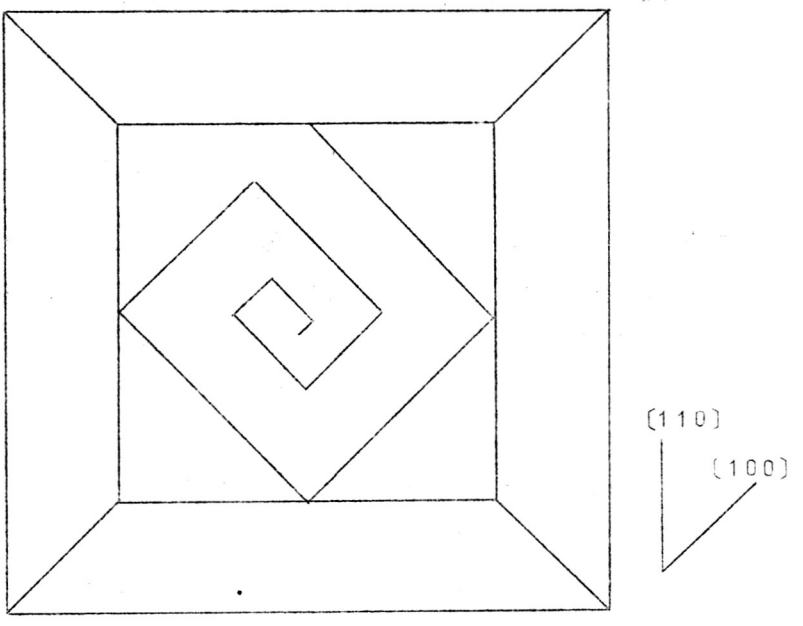


図　1.

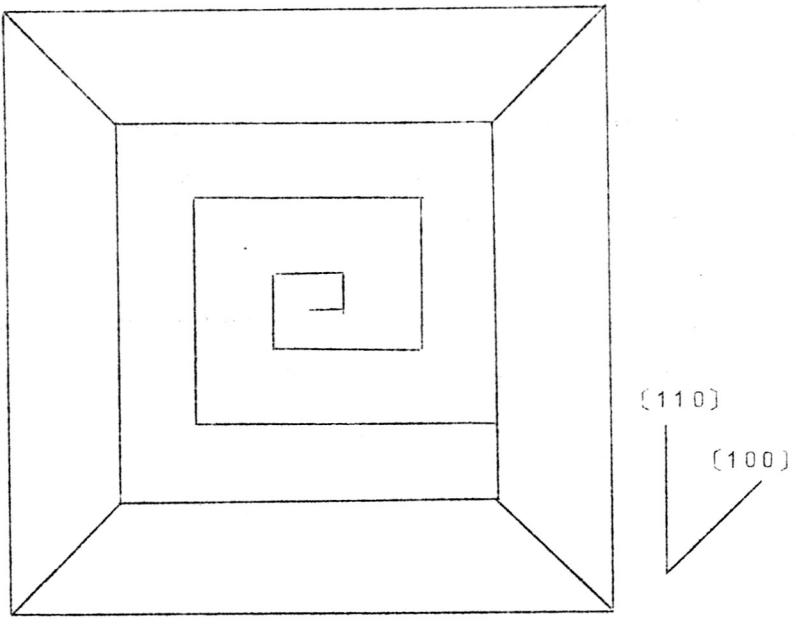


図　2.

B203　銅単結晶上への銅電析（第9報）（100）面上での定電流パルス電析における析出形態

九州大学工学部　　佐々木正元，岡田　元次，小野　光代，清山　哲郎

目的　銅単結晶の一定指数面上への銅電析においては，電流密度により特徴的な析出形態があらわれること，これらは主に素地の面指数と電流密度によつて定まることを報告してきた。今回は銅（100）面に銅のパルス電流電析をおこない，定常電流による析出形態と比較検討した。その場合，通電時に生じたadionが休止時に十分表面拡散し，活性点に析出することにより特徴ある析出形態を示すことが期待される。

方法　自作の定電流パルス発生装置を用い，パルス周期，通電時間，休止時間および通電時の電流密度を変えて電析をおこない，析出形態を光学顕微鏡で観察する。

結果　(1)　通電時間と休止時間の等しい等間隔パルスでの電析形態を調べた。1mA/cm²（周期2および0.2msec）では，定常法電析に比しPyramidが大きくなり，かつ側面の<100>方向のstepが直線状にそろい方向性が明確になる。この傾向は周期が短い方が大きい。10mA/cm²周期200〜0.02msec）では，主として定常法と同様層状析出形態がえられるが，層の平担部は広く，stepの方向性が明確になる。また定常法ではあまり認められなかつたPyramidも点在する。周期による形態の相異は顕著でないが，中間の周期（数msec）で層のstepの傾斜が小さくなる傾向がある。

(2)　通電時間（0.01〜0.1msec）に対して休止時間を長くすると，10mA/cm²では層状から低電流密度でのPyramid状形態へと移行する。さらに休止時間を10〜20倍に長くすると全体としては起伏の少ない形態であるが，定常法の場合とは著しく異り，微細で方位のそろつた無数のstepやRidgeからなり，また方向性の明確な大小のPyramidが点在する。また100mA/cm²で休止時間が10倍のとき，定常法でえられる多結晶状形態ではなく定常法5mA/cm²でえられる，Truncated Pyramid状形態がえられた。

以上のように，パルス法による電析形態は定常法と比較すると，まず全般的により低い電流密度での析出形態に近づく傾向にある。これは電気二重層の充放電の影響と考えられる。またパルス法での析出形態ではstep，Ridgeの方向性がそろい，また平担部が広くなるなどの傾向が認められる。この理由はまだ明らかではないが，表面拡散の影響の可能性もあり検討中である。

B204　銅ひげ結晶電極における析出，溶解

東京工業大学工学部　　春山　志郎，金子　正己，浅和　　悟

目的　金属の表面欠陥とその活性の関係については，古くから論ぜられてきたが，主として表面欠陥の制御が困難のためその研究は少ない。著者は，さきに，ほとんど転位がないと考えられる銅のひげ結晶およびそれにねじり加工により転位を導入した試料を電極として，銅の析出溶解について電流－電位曲線による考察をおこない，交換電流密度が多結晶試料の 1/100 程度であり，またねじり加工により交換電流密度が加工度に比例して増大することを示した。* 本報告では，それらの電極の可逆電位の異常性，定電流分極時の電位の過渡変化および走査型電子顕微鏡による表面観察について述べる。

実験方法　CuI を水素気流中において７５０℃で還元して得られた銅ひげ結晶を試料として用いた。試料は直径１０～５０ミクロン，長さ約１cm，表面積 10^{-3}～10^{-2} cm^2，鏡面を示す。断面はほゞ四角および六角で，生長方位は〔１００〕および〔１１１〕，側面（電極面）はすべて（１１０）である。電位および電流測定は，ともに演算増巾器を用いた前置増巾器によりおこない，前者については入力抵抗 10^{11} Ω，後者については電流感度 10^{-10} A である。電解液として酸性硫酸銅溶液を用い，対照極としては，多結晶無酸素銅板を微少電流で陰陽分極して用いた。

結果　ひげ結晶電極は多結晶電極に対し，４０～１００ mV 負の電位を示し，この電位は脱酸素条件では，ほとんど経時変化を示さない。0.1 クーロン／cm^2 程度の陽あるいは陰分極処理によりこの電位は０になる。定電流分極時の電位時間曲線は，核発生，成長に特有なピークを示す。このピークは，0.5 mA／cm^2 の電流密度で 0.5 V に達する。走査電子顕微鏡観察によると，加工した試料では電析物は微細球状で，無加工試料では，比較的大きい球状析出物が数少なく析出する。前者については，アノード溶解によりすべり線に沿つたピットが認められる。

---

*第１８回腐食防食討論会予稿集Ｐ３９０（１９７１）

B205　蒸着銅（111）薄膜上への電析銅における基板ひずみの影響

岐阜大学工学部　　上野　康定，馬淵　　彰，立木　正泰

目的　電析金属の配向構造および形態は，下地結晶の内部ひずみによってかなりの影響を受けることが考えられる。本報では銅に関してこれを明らかにするため，素地陰極に蒸着銅（111）単結晶薄膜を用い，膜面上の特定方位に沿ってひずみを加えた状態で銅を電析し，電析物の配向構造と基板ひずみとの対応関係について検討した。

方法　白雲母基板上に蒸着した銅（111）薄膜を基板よりはがし，300℃で焼きなました後，膜面の特定方位が引張方向になるようにして15×120×0.35㎜のリン青銅板上にはりつけ，その両端をウッド合金で接着した。これを種々の曲率半径の弧状に曲げて膜面に引張型のひずみを加え，酸性硫酸銅浴中で膜面上に厚さ約7μの銅の電析を行なった。電析物の構造はこれを透過ラウ工法で調べ，これより電析物の多結晶化の程度を回折斑点から弧状に伸びた角度を比較することにより算出した。なお，電解液中へチオ尿素を添加した場合の効果についても別に調べた。

結果　＜110＞に加えたひずみと析出物の多結晶化度との関係を図1に示す。ひずみ約0.5％付近において，電析物は多結晶となり，さらにひずみを加えると再び単結晶構造にもどる傾向がある。しかし，ひずみの高い領域における電析物からの回折像は強いアステリズムが認められた。このような傾向は＜211＞にひずみを加えた場合もほぼ同様であり，いずれの場合も電流密度が20mA/㎠に達すると多結晶化する範囲が広がることがわかった。これらの関係は析出形態と十分に対応しており，多結晶析出は下地結晶の不均一ひずみが最大の領域で起こることが予想できる。

一方，チオ尿素を添加した浴においては，図2に示すように無添加のときにくらべてひずみのより小さい領域で多結晶化がはじまるのが認められた。

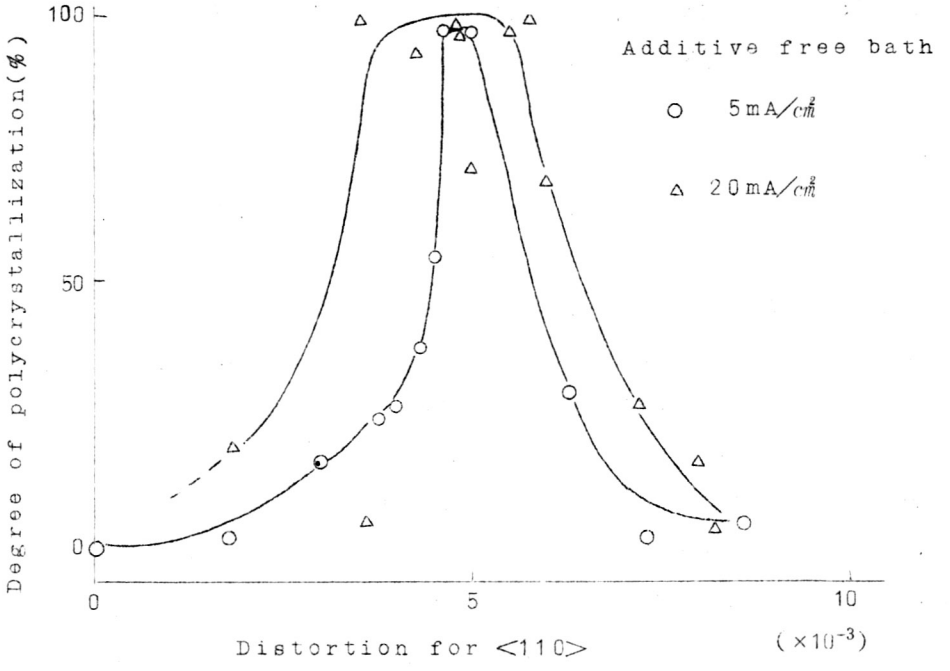

Additive free bath
○ 5mA/cm²
△ 20mA/cm²
Degree of polycrystallization(%)
100
50
0
0
5
10
Distortion for <110>
(×10⁻³)

図 1.

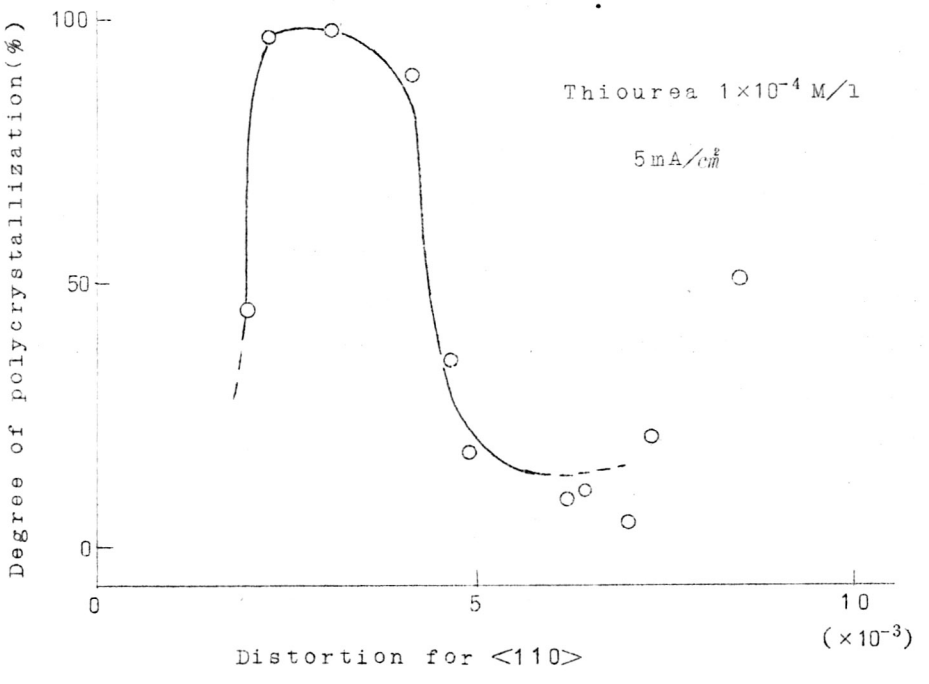

Thiourea 1×10⁻⁴ M/l
5mA/cm²
Degree of polycrystallization(%)
100
50
0
0
5
10
Distortion for <110>
(×10⁻³)

図 2.

B206　ピロリン酸銅溶液における銅電極のカソード分極挙動

北海道大学工学部　　金野　英隆，永山　政一

目的　ピロリン酸銅溶液を用いる銅メッキは最近広く用いられるようになった。本研究においては，この溶液における銅電極のカソード分極挙動を，銅イオン濃度，ピロリン酸イオン濃度，オルトリン酸濃度（ピロリン酸の加水分解によって生ずる）およびpHの関数として調べ，メッキの適正条件の意味を検討した。

方法　溶液：$Cu_2P_2O_7$，$K_2P_2O_7$，KH_2PO_4，K_2HPO_4およびKOHを用いて溶液を調製し，分析によって組成を確定した。実験は温度50℃，かくはん条件で行なう。電極：白金板に一定条件で銅メッキし，化学研磨処理した。分極曲線：定電位電解装置により種々の一定電位を与え，各電位で15分後に電流を測定する。電極および溶液は各分極測定ごとに更新した。

結果　通常のピロリン酸銅メッキの作業条件は，（Cu^{2+}）22～38g/l，（$P_2O_7^{4-}$）150～250g/l，P比（$P_2O_7^{4-}$ Cu^{2+}の重量比）7～8，pH 8.2～8.8，電流密度5～45mA/cm² である。適正pH条件は$HP_2O_7^{3-}$の酸解離定数が$10^{-8.5}$であることにより定められる。すなわち多量のピロリン酸はpH 8.5付近で大きなpH緩衝作用を示し，Cu^{2+}を充分に錯化している。そこで本実験ではpH 8.5の条件において（$P_2O_7^{4-}$）を固定し，Cu^{2+}およびPO_4^{3-}の添加濃度を変化させて分極曲線を求めた（図1，図2）。良好な電析物の得られる電流～電位の範囲は両図において一致している。用いた（$P_2O_7^{4-}$）における（Cu^{2+}）の適正範囲は21～38g/l で一般の作業条件と一致する（図1）。一般に（Cu^{2+}）の高いほど許容電流範囲は広がるが，（Cu^{2+}）を増大するには錯化剤である（$P_2O_7^{4-}$）を増さなければならぬ。したがつて実際問題としては，（Cu^{2+}）を充分に高くとりそれに対応した充分量の$P_2O_7^{4-}$を加えるべきであり，P比は単独には意味がない。また，PO_4^{3-}の添加とともに分極は小さくなり許容電流範囲は広がる（図2）。一般に（PO_4^{3-}）増加によつて許容電流範囲がせばまるといわれるが，これは（PO_4^{3-}）の増加分だけ（$P_2O_7^{4-}$）が減少し，したがつて有効な（Cu^{2+}）を低下させるためであろう。PO_4^{3-}の単なる添加はむしろメッキに有利である。前述の適正電位範囲が－0.75Vより貴なのは，この電位より卑

になるとH_2発生が起りやすくなつて電着物の光択に影響を与えるためであり，また適正電流として4 mA/cm² 以上が必要なのは，電析に対する推進力（カソード分極値）を充分大きくし均一電着が起こるようにするためであろう。

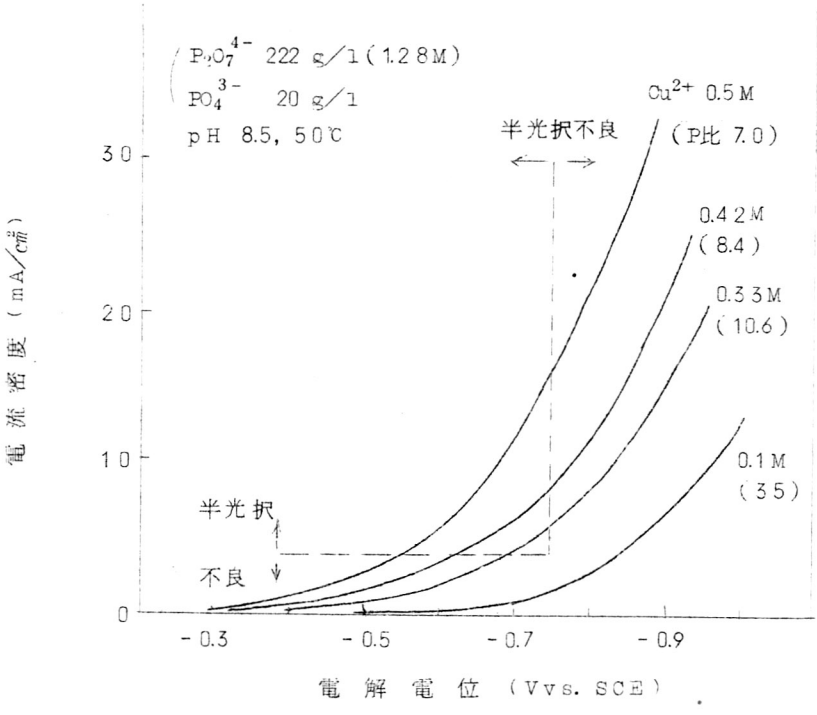


図 1.

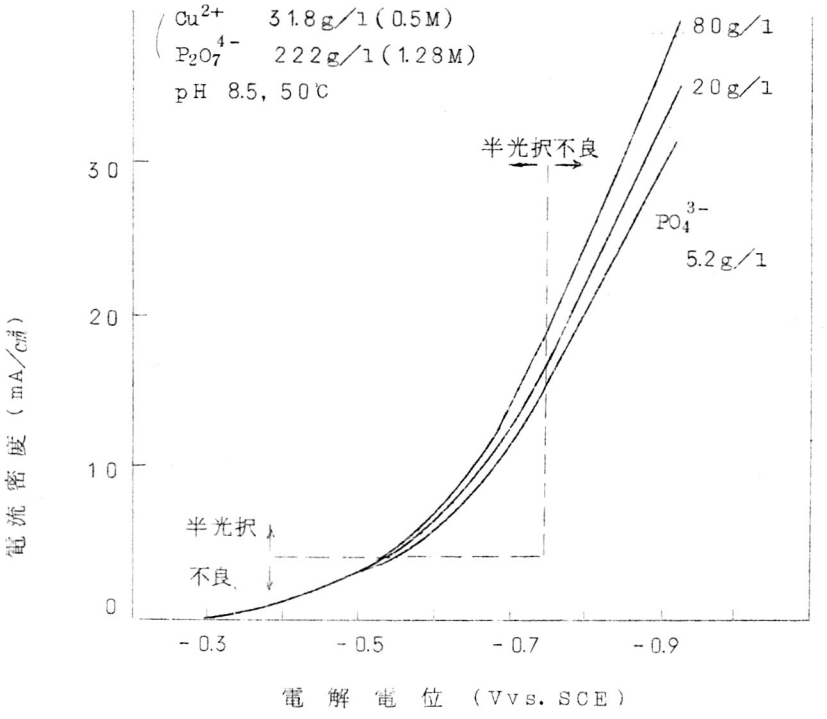

Cu^{2+} 31.8g/l (0.5M)
$P_2O_7^{4-}$ 222g/l (1.28M)
pH 8.5, 50℃
80g/l
20g/l
PO_4^{3-}
5.2g/l
半光択不良
半光択
不良
30
20
10
0
-0.3
-0.5
-0.7
-0.9
電流密度 (mA/cm²)
電解電位 (Vvs. SCE)

図 2.

B207　銅の高電流密度電解に関する研究（第１報）
―過酸化水素水添加の影響―

京都大学工学部　　倉知　三夫，田中　督士

目的　現在銅の電解精製は，通常２～３A／dm^2 の陰極電流密度で電解が行なわれているが，製造工程の全費用を最小にする最適条件を追及する立場から，さらに高電流密度電解法の開発が要望されている。また銅の電解採取や脱銅電解においても同様な事情にある。

本研究者らは，これらの課題に対して，銅の高電流密度電解法の開発を試みているが，本報においては，過酸化水素水が高電流密度電解に有効な添加剤であることを見出したので，この二三の効果について報告する。

方法　銅イオン濃度，硫酸濃度および過酸化水素水添加量を種々変化させた硫酸酸性硫酸銅溶液を電解浴とし，電解温度５０℃において，電流密度１～１０A／dm^2 で6.000クーロン通電して電解を行ない，電流効率ならびに電着状態を測定観察した。なお陰極には圧延銅板，陽極には工業用精製粗銅を用い，陰極の有効表面積は０.２ dm^2，陽極のそれは約０.４ dm^2 とし，電解液量は約７００mℓ とした。また電解に供した電解浴について，陰極分極曲線を北斗電工製ＰＳ－１０００ 型定電位電解装置を用いて測定した。

結果　電流密度，銅イオン濃度および過酸化水素水添加が電流効率に及ぼす影響についてしらべた結果の一例を図１に示す。電流効率は，電流密度が３A／dm^2 以下においては過酸化水素水の添加により著るしく低下するが，４A／dm^2 以上においては電流効率の低下は少なく，約９０％以上の電流効率で電着状態の良好な陰極析出銅を得る。また銅イオン濃度が低い場合にも，過酸化水素水を添加した浴からは，無添加浴に比して高電流密度においても比較的良好な電流効率で金属状の銅を析出せしめることができる。さらに陽極溶解の電流効率は，低電流密度においては無添加の場合には約１００％であるが，過酸化水素水を添加すれば，その添加量に応じて１５０ないし３００％にも及ぶ，しかし５A／dm^2 の高電流密度においてはほゞ１００％となり，陽極溶解の不働態化現象もみとめられない。

陰極分極曲線の測定結果の一例を図２に示す。いずれの銅イオン濃度においても，過酸化水素水を添加すれば，金属銅析出の限界電流密度は無添加の場合に比して高くなる。

以上の如く，過酸化水素水を通常の銅電解浴に添加することによつて５A／dm^2 以上の高電流密度電解の可能性を見出すことができた。

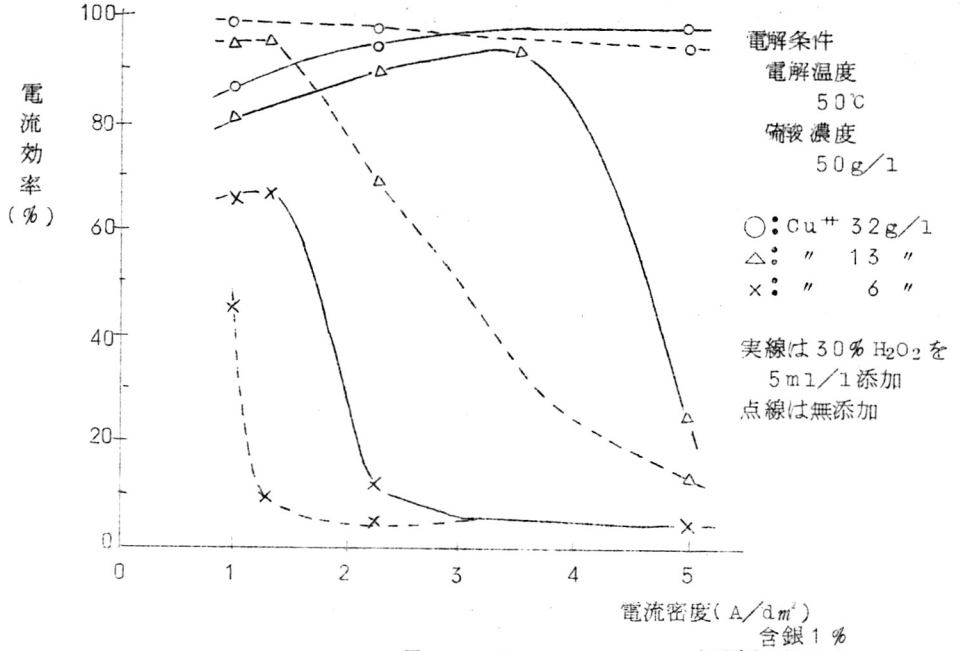


図 1. 含銀1%（陽極：鉛板）

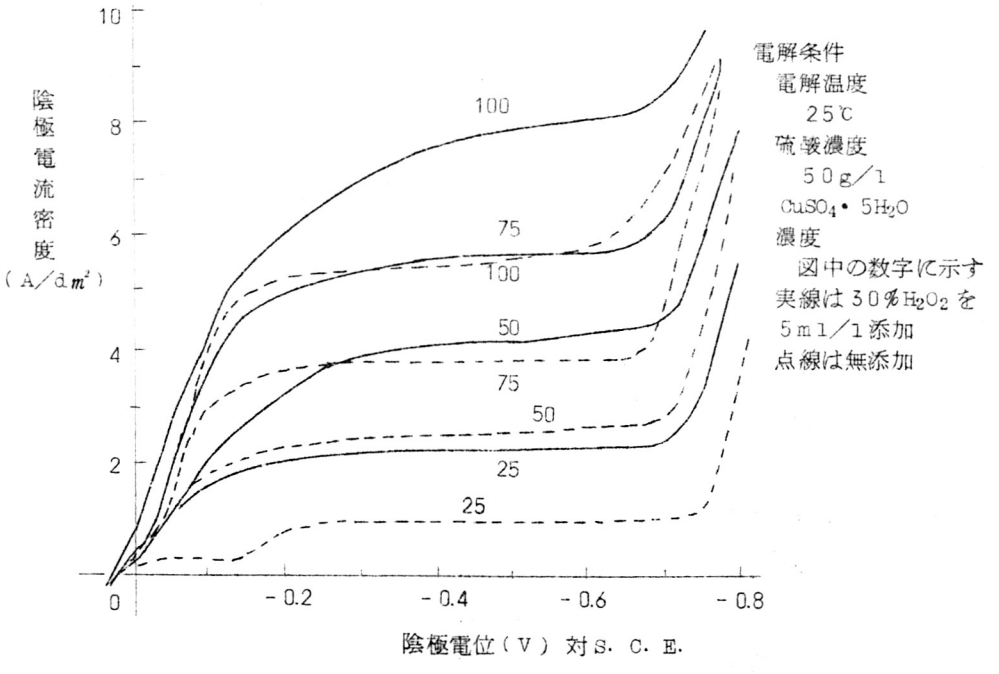


図 2.

208　ポテンシヤル・パルス法による銅の電析過程の追求

京都大学工学部　　吉沢　四郎，尾形　幸生，山川　宏二

目的　金属電析での吸着中間物の表面拡散について，数学的に厳密解をうることのできるポテンシヤル・パルス法を銅電析機構の解明に適用する。

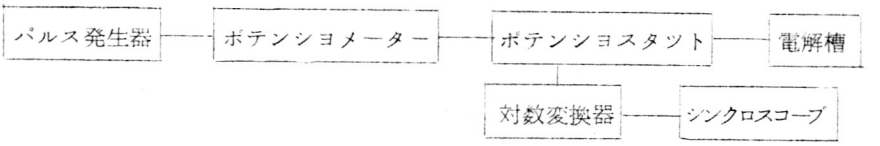
理論　linear diffusion を考えて拡散方程式をとき，吸着種の濃度分布をもとめ，次の２つの場合について定電位下での電解電流の経時変化を算出した。

ⓐ　吸着種が Cu° adatom である場合

ⓑ　吸着種が Cu^{+} adion である場合

その結果，$(\partial t/\partial \log i)t \equiv -\Delta t = -Ae^{-Bt}$ が誘導され，ここで，A，Bは電位，平衡時の吸着種の濃度，step間の距離，吸着種の拡散定数の関数であり，上記の２つの場合についてそれぞれ異つた値となる。本研究では，log Δt 対 t の関係より，A，B値をもとめ理論との比較をこころみた。

方法　市販のポテンシヨスタットは電流の応答速度が遅いので，演算増巾器でポテンシヨスタットおよび対数変換器を自作し，次のような装置を使用した。



電極には，リン酸で電解研磨後１５ma/cm^2 で予備電析させた銅板，電解液には（$1NCuSO_4 + 4NH_2SO_4$）溶液を使用した。温度は室温である。

結果　自作した装置が正常に作動しているかどうかをチエックした後，測定にはいつた。

まず，定常分極曲線を測定し，$\alpha_c = 0.5$，$\alpha_a = 1.5$ をえ，多くの測定者との一致をみた。

ついで，logiの経時変化より Δt をえ，Δt 対 t が種々な陰分極電位にて直線関係となることを確認した。さらにこれより D/l^2，io/Co（Dは拡散定数，l はstep 間の距離，io は交換電流密度，Coは平衡時の吸着種の濃度）をもとめ，その妥当性を検討した。

B209　亜鉛電析にて共析する水素の評価

京都大学工学部　　吉沢　四郎，鳥崎　公寛，山川　宏二

目的　亜鉛，カドミウムメッキした鋼板は水素脆性に鋭敏である。それで，鉄試料を透過した水素原子をイオン化させ，その電流より水素の透過速度をもとめるという電気化学測定法を亜鉛メッキに適用し，水素の溶解現象を追求するのが，本研究の目的である。

さらに，この研究により鉄表面の被覆速度やporosityを追求することができる。

理論　鉄表面が亜鉛により，①時間に比例，または②時間の指数関数に比例して被覆されるとして，拡散方程式をとき，電子計算機を用いて水素の透過速度と時間の関係を算出し，実験結果との比較に供した。

方法　亜鉛浴として，硼弗化浴（$Zn(BF_4)_2$ 375 g/ℓ，NH_4Cl 134 g/ℓ，NH_4BF_4 45 g/ℓ）およびアルカリ浴（ZnO 25 g/ℓ，KOH 280 g/ℓ）を用いた。

鉄試料板の両側にガラス製電解槽を備えつけ，鉄試料がbipolar 電極になるようにした。陽極室に1 N NaOHを挿入し，ポテンシヨスタットにて0.0 volt（vs. SCE）に設定し，透過してきた水素原子をすぐにイオン化するようにした。まず，陰極室に0.1 N H_2SO_4溶液を入れ，陰分極させ，$H \rightarrow H^+ + e$の陽分極電流の経時変化より水素の拡散定数を算出した。ついで，それぞれのメッキ浴を陰分極室に挿入し本実験に入つた。さらにメッキ終了后，（0.1 N $ZnSO_4$ + 0.1 N H_2SO_4）溶液中で分極抵抗法を適用して，水素透過よりえられた結果の考察にその情報を用いた。

結果　メッキを開始すると，共析した水素が鉄中を拡散し，他面に達するため陽分極電流が流れ始めるが，電析が進むにつれて亜鉛被覆が進むため，この電流が極大値を経て減少する。この電流が極大となる時の時間および電流値より，鉄表面での亜鉛の被覆速度がもとまる。硼弗化浴の方がアルカリ浴よりも被覆速度がかなり大きいことが分り，前者は結晶の水平成長型，后者は垂直成長型であることが定量的に判明した。さらに，陰分極電流密度などを変化させて実験をおこなつたが，これらの研究結果を報告する。

B210　DMSO中での銀の溶解，析出反応

京都大学工学部　吉沢　四郎，竹原善一郎，中川　修太

目的　水溶液からの金属の電析反応については，多くの研究がなされているが，有機溶媒からの電析についての研究例はあまり見当たらない。そこでDMSO　溶液からの銀の電析反応を取り上げ，水溶液の場と比較し，溶媒を変化させることにより，電析反応がどのような影響を受けるかを調べた。

方法　試験極，相手極，照合極すべて純度99.9%以上の銀を用いた。特に試験極は，H_2O_2−NH_3 水溶液で処理した。電解液としては，DMSO　に支持塩として$KClO_4$ を加え（1M），$AgNO_3$　を0.1〜0.01M溶解させたものを用い，定電流で電解しη−t曲線を求めた。試薬はすべて試薬特級を用いた。測定は30℃で行い，過電圧変化は，入力インピーダンス$10^{11}\Omega$の増幅器で増幅したものをオシロスコープで観察した。

結果　拡散支配の電極反応の場合，定電流密度i_c と遷移時間τの間には(1)式が成立する。

$$i_c \tau^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot F C_0 \tau^{\frac{1}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

$i_c \tau^{\frac{1}{2}}$ は，C_0 に正比例し，i_c には依存しない。図1にこれを示す。(1)式より$D_0 = 2.9 \times 10^{-6}\ cm^2 sec^{-1}$ なる値が得られた。又ηとtの間には(2)式が成立する。

$$i_c = i_0 \left\{ \left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\right] e^{-\frac{\alpha F}{RT}\eta t} - \frac{C_{ad}}{C_{ad}^{\circ}} e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta t} \right\} \qquad (2)$$

C_{ad}°，C_{ad} は平衡時，及び電解中のad-atom の濃度である。$i_c \ll i_0$ のとき，(2)式は(3)式となる。

$$\eta_t = \frac{RT}{F} \ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\right] - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{ad}}{C_{ad}^{\circ}} \qquad (3)$$

ηが小さい時，析出反応はad-atom の表面拡散が律速となる。

$$\eta_t = -\frac{RT}{F} \left[\frac{i_c}{i_0} + \frac{i_c}{v_0 F}\left(1 - e^{-\frac{v_0}{C_{ad}^{\circ}} t}\right)\right] \qquad (4)$$

(4)式は(5)式となる。

$$\ln \frac{\eta_\infty - \eta_t}{\eta_\infty} = -\frac{v_0}{C_{ad}^{\circ}} t \qquad (5)$$

(5)式の適用例を図2に示す。得られたC_{ad}° の値は水溶液の場合とあまり違わないが，v_0 の値はかなり小さかつた。

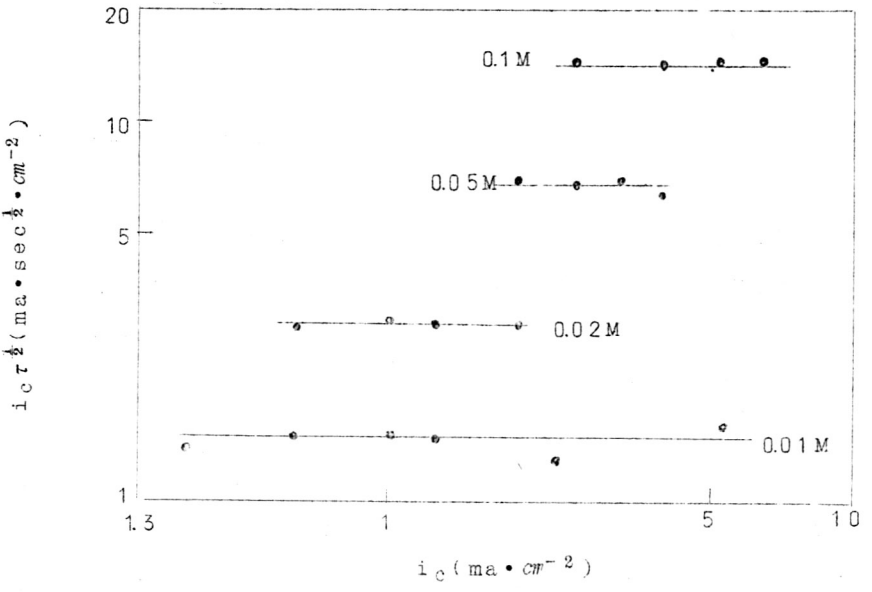

20
10
5
1
1.3
1
5
10
0.1 M
0.05 M
0.02 M
0.01 M
$i_c \tau^{\frac{1}{2}}$ (ma・sec$^{\frac{1}{2}}$・cm^{-2})
i_c (ma・cm^{-2})

図　1.

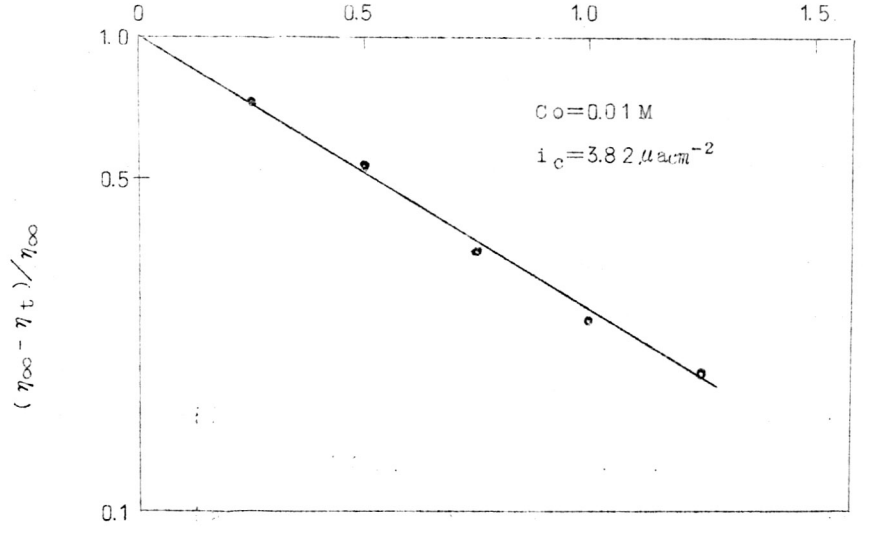

0
0.5
1.0
1.5
1.0
0.5
0.1
Co=0.01 M
i_c=3.82 μacm^{-2}
$(\eta_\infty - \eta_t)/\eta_\infty$

図　2.

B211　非水溶媒中における鉛化合物の電極反応

東北大学工学部　外島　忍，芳賀　信，遠藤　栄治

目的　アノード物質としてアルカリ金属を用いる高エネルギー密度電池では，有機溶媒中での電極反応とその反応生成物，溶解度，溶媒和特性などを考慮して溶媒，支持電解質，活物質相互間の最良の組み合せをきめなくてはならない。特にカソード物質の選択とその電気化学的挙動が問題になると思われる。本研究では$PbCl_2$電極のカソード挙動を非プロトン溶媒（PCおよびDMSO）中で考察した。

方法　電極は純度99.99%の鉛粒を真空溶融して棒状とし旋盤加工して直径約3㎜にしたものをエメリー研磨後1NKCl溶液中で電解して作製した。溶媒は市販のPC（プロピレンカーボネイト）およびDMSO（ジメチルスルフォオキシド）を真空蒸留して使用した。電解質は無水$LiClO_4$および無水LiClを使用した。実験は高純度アルゴン雰囲気のセル中で定電位掃引法及びファラデーインピーダンス法によつて行つた。実験前後の電極は走査型電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーによつて分析された。なお照合電極はSCE(aq)を用いた。

結果および考察　図1は$PbCl_2$電極の1M LiCl(DMSO solvent)中での典型的な電流電位曲線である。E＝－1.8V(vs. SCE)で$PbCl_2 + 2e \rightarrow Pb + 2Cl^-$(overall reaction)の反応が起る。bのピークはこの逆反応でありcは鉛の溶解反応であろうと考えられる。図2は図1のa点における電極のインピーダンスプロットでありPC中においても同様なパターンが得られた。種々の電位におけるインピーダンスの測定から溶液抵抗R_{sol}および電気二重層容量C_{dl}を補正して得られたファラデーインピーダンス解析した結果，DMSOおよびPC中における$PbCl_2$電極のカソード電極反応は，電気化学反応に化学反応が付随して進行するECメカニズムであると考えられる。

文献）　1) M. L. Bhaskara RaO, J. Electrochem. Soc., **114**655(1967)
2) karl H. Pocl, J. Polarcg. Soc., **13** 23(1967)
3) J. C. Synnott, Jamesn. Butler, Anal. chem. **41** №13 1890 (1969)

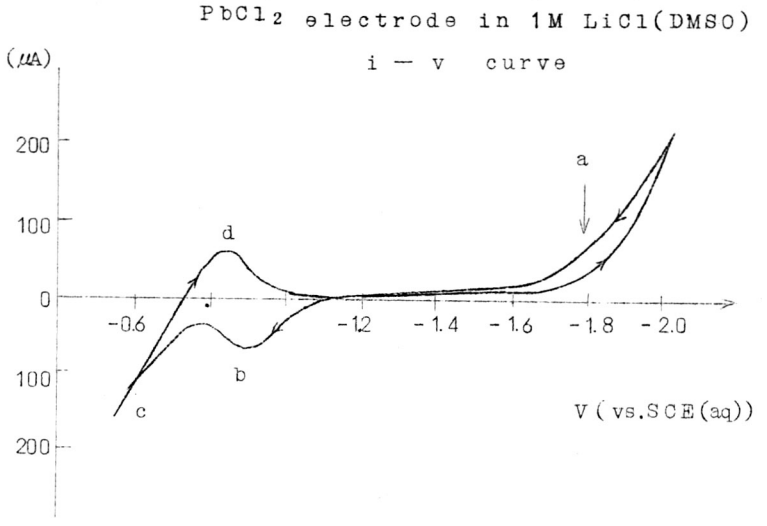

PbCl2 electrode in 1M LiCl(DMSO)
i — v curve
(μA)
200
100
0
100
200
-0.6
-1.2
-1.4
-1.6
-1.8
-2.0
a
b
c
d
V (vs.SCE(aq))

図 1.

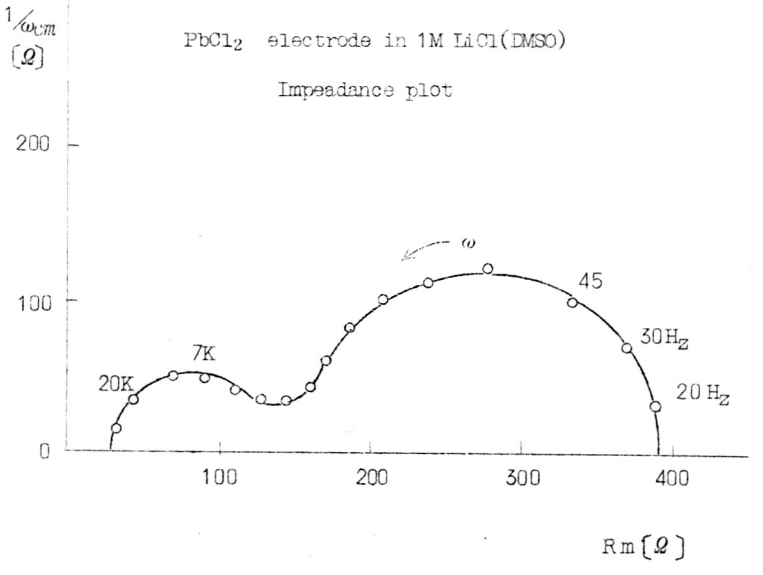

1/ωcm
[Ω]
PbCl2 electrode in 1M LiCl(DMSO)
Impeadance plot
200
100
0
100
200
300
400
ω
45
30Hz
20Hz
7K
20K
Rm[Ω]

図 2.

B212　シアン化銅メッキ浴の光沢度におよぼす配位数の影響

東京電機大学　　大熊　貞雄，根本　富弘

目的　シアン化銅メッキ浴の主成分はシアン化銅ナトリウムである。その錯塩のほとんどは配位数３の$Na_2Cu(CN)_3$の形で存在している。これまではメッキ浴の組成については化学分析で行なつたが，今回は赤外線吸収スペクトル分析で行ない，すでに得られた実験結果と比較検討を行なつた。かつ，高，中，低濃度の３種類のメッキ浴における結合シアン化ナトリウムNaCNとシアン化銅CuCNのモル比がメッキ層の光沢度にどのように影響するかを検討した。

方法　メッキ浴の組成は表１，メッキ条件は表２に示した。テストピースは100×65 mmの鉄鋼板を鏡面仕上げをして使用した。電解槽は容積267 mlのハルセル（Hull cell）を用いた。メッキ浴の組成分析については化学分析と赤外線吸収スペクトル分析とで行なつた。赤外線吸収スペクトル装置は日立製－EP２型，プリズムはNaCl，セルはポリエチレンを使用した。光沢度の測定は東芝製－CG－３B型，簡易光電色沢計を用い，45°で投射し，－45°で受光するJIS-Z8701規格の反射法で行なつた。なおメッキ層の厚さの測定は，Kett製L－２型，電磁微厚計を使用した。

表　1

浴組成	濃度（g/l）		
	高	中	低
CuCN	120	60	20
NaCN	120～210	58～95	20～40
Free NaCN	6～83	1～33	1～15
K・Na(CHOH・CO_2)	60	60	60
KSCN	0，8，32	0，8，16，24	0，4，8
KOH	10	0～20	10

表　2

	メッキ条件		
	高	中	低
浴温度	75℃	60℃	40℃
全電流	2A	2A	1A
陽極	電気銅	電気銅	電気銅
陰極	鉄鋼板	鉄鋼板	鉄鋼板

結果　赤外線吸収スペクトルは波長 λ 1600～4000 cm^{-1} の範囲で測定を行なつた。サンプルは強アルカリ性水溶液なので普通のセルを使用できないためポリエチレンを使用した。水とポリエチレンの赤外線吸収スペクトルを測定したところ定性的にはサンプル溶液に影響が無かつた。これによると 2094 cm^{-1} に $Cu(CN)_3^{2-}$ の赤外線吸収スペクトルが見られた。サンプルが強アルカリ性水溶液であるために 2076 cm^{-1} における $Cu(CN)_4^{3-}$, 2125 cm^{-1} における $Cu(CN)_2^-$ のスペクトルは観察できなかつた。（図1），

図2に示したように全NaCNとCuCNのモル比に対して結合NaCNとCuCNのモル比は高，中，低の順に大きい値であつた。このことは高，中，低の順に配位数3の $Na_2Cu(CN)_3$ が多く存在していることを示している。Gabrielson の溶液はメッキ浴の溶液ということでなく希薄濃度のシアン化銅ナトリウム溶液についての配位数の関係を調べたものである。全NaCNとCuCNのモル比が大きくなると，すなわちNaCN量が多くなるとFree NaCN量が増加する。配位数と光沢度の関係においては配位数が低濃度浴で 1.86～1.96，中濃度浴で 1.83～1.86，高濃度浴で 1.65～1.77 の範囲で良好な光沢度を示した。図3はチオシアン酸カリウムKSCN の光沢剤を加えない無添加浴における配位数と光沢度の関係を示した。各種濃度メッキ浴においてはKSCNの効果は認められなかつた。添加浴における良好な光沢度範囲は無添加浴と比較して高電流密度側へ移行する。　○電気化学　Vol. 39. 432,（大熊，根本，町田）

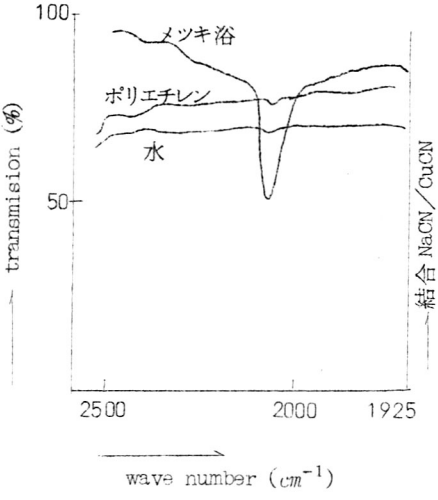

100
50
メッキ浴
ポリエチレン
水
transmision (%)
2500
2000
1925
wave number (cm⁻¹)

図 1.

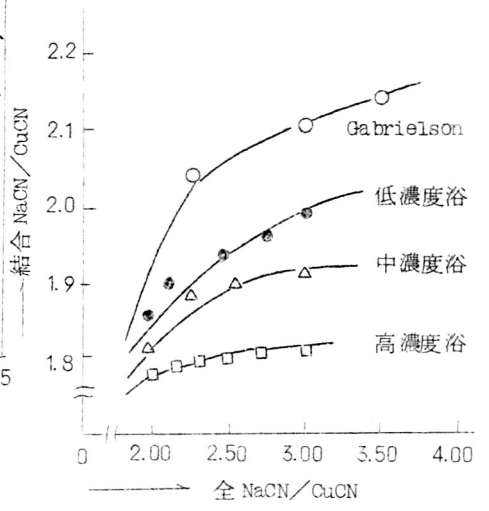

2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
結合 NaCN／CuCN
Gabrielson
低濃度浴
中濃度浴
高濃度浴
0
2.00
2.50
3.00
3.50
4.00
全 NaCN／CuCN

図 2.

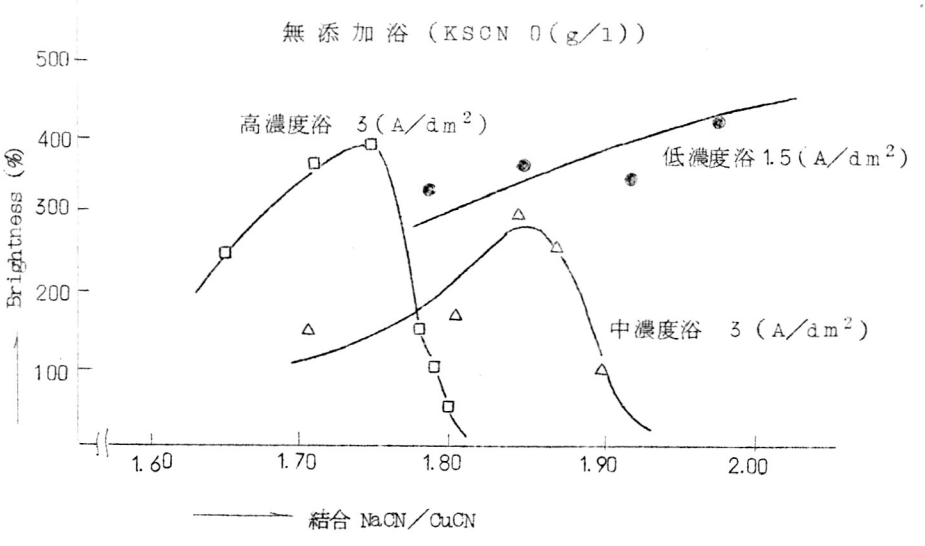

無 添 加 浴 (KSCN 0(g/l))
500
400
300
200
100
Brightness (%)
高濃度浴 3(A/dm²)
低濃度浴 1.5(A/dm²)
中濃度浴 3(A/dm²)
1.60
1.70
1.80
1.90
2.00
結合 NaCN／CuCN

図 3.

B213 白金上への銅の吸着現象

早稲田大学理工学部　松田　五明，吉田　忠，野元　成晃

目的　白金上へ銅が電析する際には平衡電位よりも貴な電位で強い吸着銅，弱い吸着銅，薄い銅層が順次形成される。筆者らは電流規制法及び電位規制法による銅の電析現象を検討してきた。今回は吸着銅と吸着酸素の関係を，溶液のPH を変えて研究した結果を報告する。

方法　溶液は１N～５N H_2SO_4 及び種々のpH の１N Na_2SO_4 溶液に約10^{-3} MのCu SO_4 を添加したものを用いた。測定はポテンショスタットと特殊波形発生器を用いた電位規制電位走査法により行った。

結果　図１はCu^{2+}を1.3 mM 含む１N H_2SO_4又は１N Na_2SO_4 溶液中での走査波形であり，走査範囲の最も卑な電位で１０秒（pH0.3 と 2.3）又は６０秒（pH3.3）電析させた後の単一走査波形である。ここでは＋0.85V（vs. SCE）よりも貴な電位での波形は省略したが，貴側折り返し電位は１N H_2SO_4の場合＋1.25とし，pH を１増加するに従って0.059V卑に設定した。即ち，その溶液中の水素極基準で1.5Vとした。図１によれば，pH が高くなるに従ってカソード走査でみられる吸着酸素脱着ピークは卑に移動している。そのづれは約６０mV／pHであり，吸着酸素脱着ピークの移行としては妥当である。更に，アノード走査でみられる強い吸着銅，弱い吸着銅及び薄い銅層の溶解ピーク（それぞれP_{ads}, $P_{ad,w}$, P_1で示す）もpH の増加により卑に移動している。これはpH が高くなるに従って吸着酸素形成の開始電位が卑となり，それが各銅層の溶解挙動に影響するためと考えられる。なおCu^{2+}を1.3 mM 含む１N H_2SO_4と５N H_2SO_4溶液中ではこのような差は認められなかった。図２は１N Na_2SO_4 ＋ 1.3 mM $CuSO_4$（pH2.55）溶液中での走査波形の温度依存性であり，ここではアノード走査のみを示した。４０℃では２０℃の場合と比べ各ピークは卑に移動している。

以上のように走査波形は溶液pH 及び温度により変化する。今回の報告では更にθ_{Cu} - E 関係（θ_{Cu}：銅の被覆率）のpH 依存性を調べ，吸着銅と吸着酸素の関係を検討する予定である。

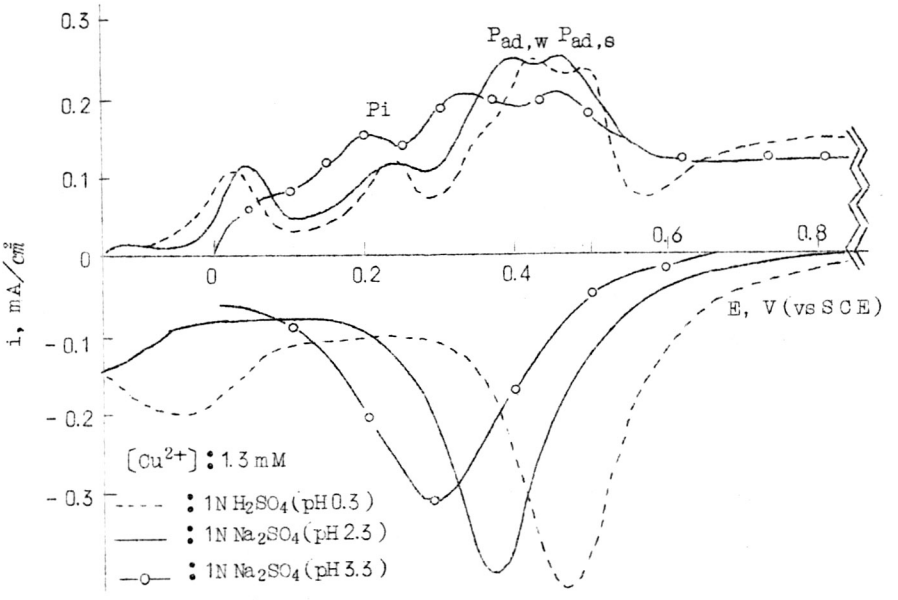

0.3
0.2
0.1
0
-0.1
-0.2
-0.3
i, mA/cm²
Pad,w Pad,s
Pi
0
0.2
0.4
0.6
0.8
E, V (vs SCE)
[Cu2+] : 1.3 mM
: 1N H2SO4 (pH 0.3)
: 1N Na2SO4 (pH 2.3)
: 1N Na2SO4 (pH 3.3)

図 1.

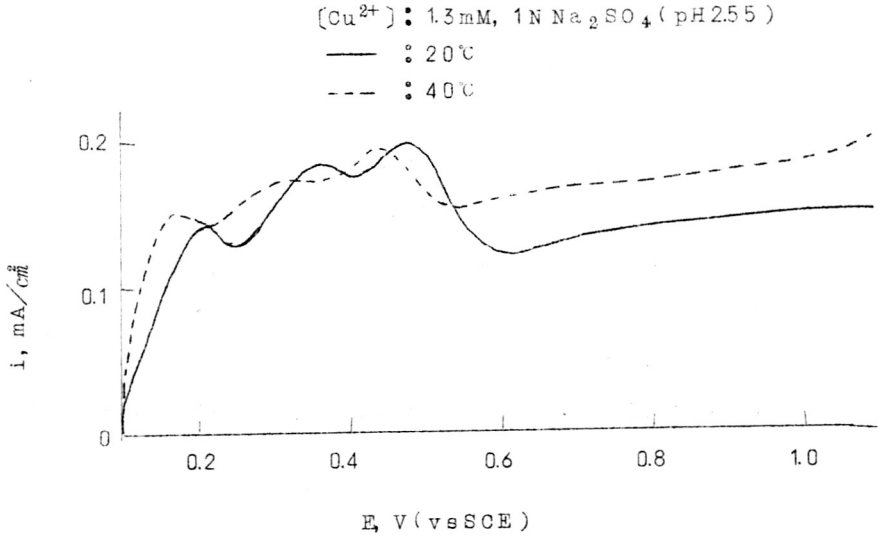

[Cu2+] : 1.3 mM, 1N Na2SO4 (pH 2.55)
: 20℃
: 40℃
0.2
0.1
0
i, mA/cm²
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
E, V (vs SCE)

図 2.

B214　ニッケルの初期電析現象（第3報）

早稲田大学理工学部　松田　五明，成瀬　　正，十河　光平

目的　電位規制走査法により白金極上へニッケルを電析させる際のE～i曲線には，走査速度25mV/sec以上で－0.72V（v.s.S.C.E.）付近にニッケル析出ピークがみられた後，再びニッケル析出による電流増加がみられる。さらに電位を卑に分極すると－0.9～－1.0V　付近にもニッケル析出抑制のために生じる電流ピークが観測された。今回はこの析出抑制ピークについて検討する。

方法　試料溶液は主に$NiSO_4$溶液を用い，溶液のpHは1NH_2SO_4　で調整した。E～i曲線の測定は，走査速度2.08～4.16mV/secの電位走査法または準定常法で行なつた。白金上に電析したニッケルは1NH_2SO_4　中で定電位的に溶解して電析量を求めた。溶存酸素は精製窒素ガスを通気して除去し，溶液温度は30±1℃とした。

結果　図1は，0.1M$NiSO_4$＋1.2MNa_2SO_4，（pH3.2）溶液中で白金極を－0.4Vからカソード走査して得られた走査曲線である。実線が測定電流で，－0.47～－0.8Vにみられる電流値は水素イオンの拡散が律速となつた水素発生に基づくものである。－0.8Vからの電流の立上がりはニッケル析出に基づくもので，－1.03Vまで電流は増加している。－1.03Vで電流はピークとなり，さらに卑に分極すると電流は減少するが－1.1Vから再び電流の立上がりが認められる。このピーク電位付近から電極面が黒色化することが観察された。図2は，走査終了電位とその電位までに白金上に電析したニッケル量および水素発生量の関係である。ニッケル電析量Q_{Ni}　は白金上の電析物を1NH_2SO_4　中で溶解させて求めた値である。Q_{Ni}は－0.9Vから－1.03Vまで急に増加しているが，－1.1Vから増加率は抑制されている。水素発生量Q_{H_2}は全電気量からQ_{Ni}　を差引いたもので，－1.0V付近から急に増加している。このQ～E曲線の勾配は，ニッケル析出および水素発生の電流値を示す。実際にはQ～E曲線を微分した結果を図1に破線で示した。これによればニッケル析出電流は－1.03Vでピークとなり，それ以後では抑制されている。またこの電位付近で水分子からの水素発生と思われる電流増加がみられる。同様のピークがpH4.1の溶液でも観察された。

以上のようなE～i曲線，ニッケル析出および水素発生電流の溶液pHによる変化，さらにH_3BO_3添加の影響などについて検討する予定である。

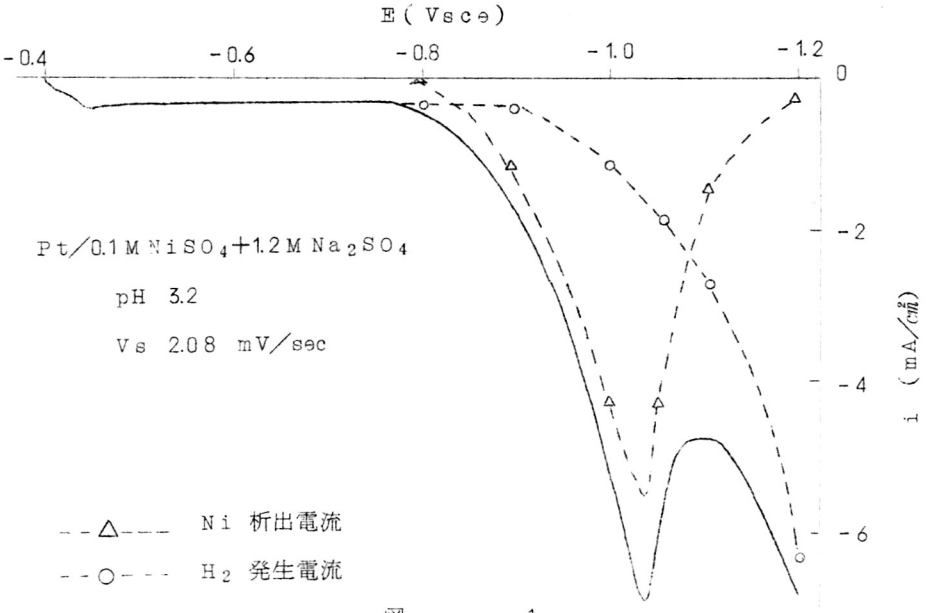

E (Vsce)
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
0
-2
-4
-6
i (mA/cm²)
Pt/0.1M NiSO4+1.2M Na2SO4
pH 3.2
Vs 2.08 mV/sec
Ni 析出電流
H2 発生電流

図 1

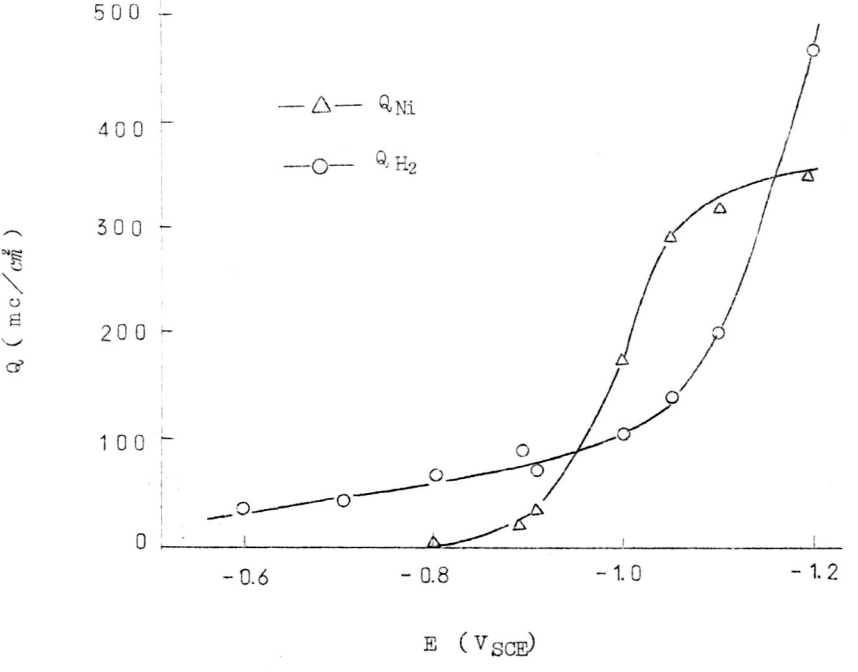

500
400
300
200
100
0
Q (mc/cm²)
QNi
QH2
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
E (VSCE)

図 2

B215　2～3の高分子化合物の析出抑制効果

早稲田大学理工学部　逢坂　哲弥，井上　俊雄，加藤　人士，吉田　忠

目的　水溶性高分子化合物の吸着がCd析出反応におよぼす影響について，定電流単一パルス法を用いて検討し，速度定数等の算出からその抑制能を比較検討する。

方法　試料極として水銀吊下げ極，溶液は1N硫酸ソーダを用いた。測定は定電流回路を用い，200～700$\mu A/cm^2$の定電流パルスを印加し，その時の電位変化をオシロスコープで観測した。吸着物にはポリエチレングリコール（PEG），ポリビニルピロリドン（PVP），トリトンXを用い，その添加量は被覆率＝1が達成されるに十分な濃度[1][2][3]である。

結果　吸着物を添加すると，無添加の場合に比していずれの場合も遷移時間τは減少し電位が卑に移行して，反応の非可逆性の増大がみられる。（図1）　τと電流密度iとを両対数グラフにプロットしたところ，傾き－0.46の直線関係が得られ，吸着物の存在に関係なく$i\tau^{\frac{1}{2}}$＝constが成立する。Cd^{2+}のみの場合，$\frac{1}{2}$波電位はポーラロ半波電位と一致し，E vs. log$\{(\frac{\tau}{t})^{\frac{1}{2}}-1\}$の傾きも30mVであつた。吸着物を添加した場合，反応は非可逆となり次式に従うと考えられる。

$$E=\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\frac{nFaK^{\circ}_{fh}}{i}+\frac{RT}{\alpha n_a F}\ln\{1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}}\} \qquad (1)$$

E vs. log$\{1-(\frac{t}{\tau})^{\frac{1}{2}}\}$の関係は図2に示すように直線となり，その傾きから$\alpha n_a$を求めた。また$t=0$の時の電位を読み取り，速度定数$K^{\circ}_{fh}$及び$K_s$を算出した。〔$K_s=K^{\circ}_{fh}\exp(\frac{-\alpha n_a F}{RT}E^{\circ})$〕その結果，$K_s$は$10^{-4}$～$10^{-6}$cm/secとかなり低い値となり反応抑制効果がみとめられた。K_sの値より抑制力は，トリトンXが最も大きく，ついでPEG，PVPの順となつた。αn_aも同様な傾向を示し，0.2～0.9の値を得た。また供試吸着物の内では，一般に高重合度であるほど，非可逆性が大になる傾向がみとめられた。

---

(1)　吉田，田中，鈴木，逢坂，日化第23年会（1970）

(2)　吉田，逢坂，鈴木，井上，日化秋期大会（1970）

(3)　逢坂，山本，吉田，日化第25年会（1972）講演予定

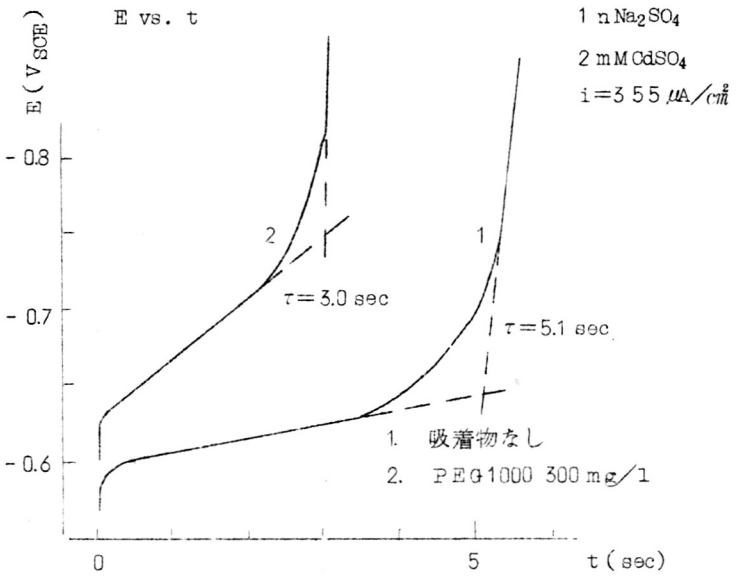

E vs. t
1 n Na2SO4
2 m M CdSO4
i=3 5 5 μA/cm²
E (V SCE)
- 0.8
- 0.7
- 0.6
2
1
τ=3.0 sec
τ=5.1 sec
1. 吸着物なし
2. PEG1000 300 mg/l
0
5
t (sec)

図 1.

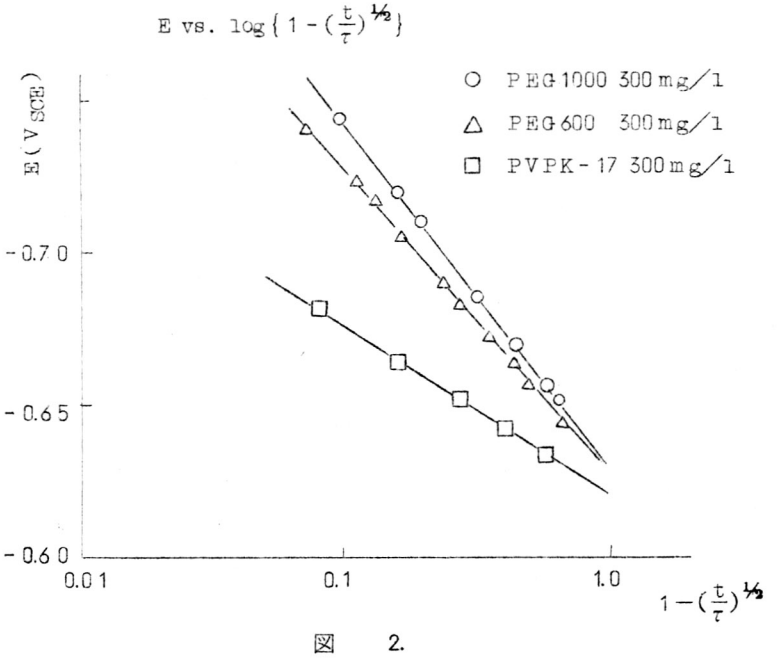

E vs. log { 1 - (t/τ)^1/2 }
E (V SCE)
○ PEG1000 300 mg/l
△ PEG600 300 mg/l
□ PVPK-17 300 mg/l
- 0.7 0
- 0.6 5
- 0.6 0
0.0 1
0.1
1.0
1 - (t/τ)^1/2

図 2.

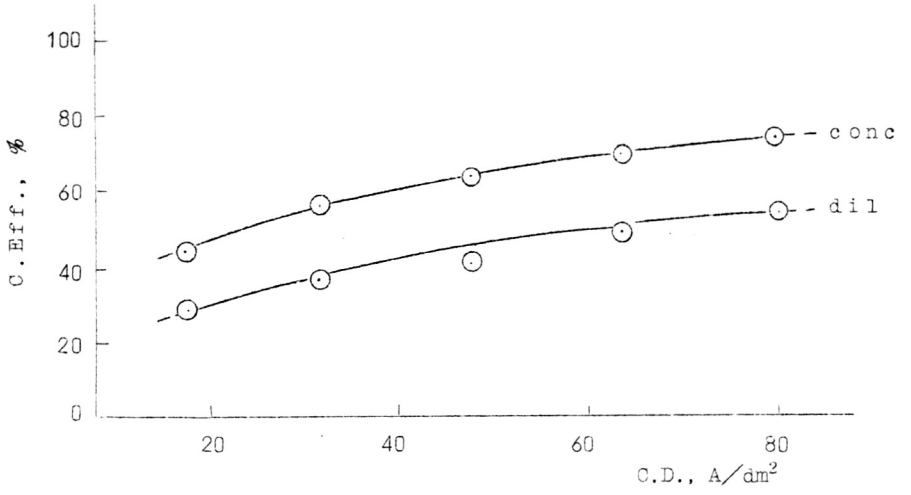
B216　薄膜めつきの電流効率，（磁性合金薄膜めつきの研究第１報）

東京工業大学工学部　大野　泉，向　正夫

目的　すでにわれわれは電算機の新しい形の記憶素子として開発されてきたワイヤメモリー用磁性線，すなわち細い銅線上にパーマロイとよばれる鉄－ニツケル合金を薄膜状にめつきした線の製造について，その基礎研究約１０報を報告したが，電子材料の進歩は目覚ましく，電算機のメモリーとしてパーマロイ系の磁性線以上の苛酷な特性が要望されるのも間近いことが予想され，Fe-Ni-Mo系などの三元系磁性合金薄膜，また非破壊型メモリーにはCo—Ni系その他の合金，さらにＩＣあるいはＬＳＩとよばれて極端に精密化した集積回路が登場するにいたつている。苛酷な特性を備え，極端に精密化された部品をいかに再現性よく，しかも堅牢に大量生産できるかが将来の電子産業を支配する重要な課題である。古典的な技法であるめつきは在来の装飾あるいは耐食性などの目的をはなれて，めつき物自体が機能を担う技術となつた。古い歴史をもつめつき技術が未来社会の尖端をゆく電子機器をさらにリードする新しい物性を提供できるプロセスとなるためには，いままでのめつきで見逃していた些細な現象に対して基礎的次元からの解明が望まれる。

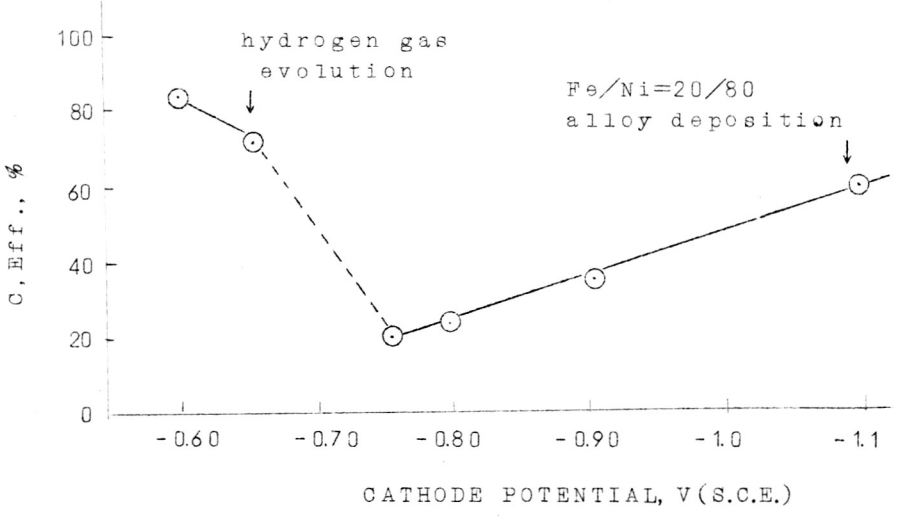
方法　筆者らが過去従事した鉄－ニツケル合金薄膜電着の研究で，未だ解明できなかつた問題を拾い，筆者らの見解を述べる。第１はこの合金電着における異常性についてで，電位的に卑な鉄が貴なニツケルよりも優先的に電着する。しかし電解液を錯体溶液としたり，希薄化することによつてその異常性がかなり改善され得た。第２はFe／Ni=20／80 の合金組成で電着されるための陰極電位はつねに水素発生域にあつた。第３は異常に高い電流密度を必要としたことである。これら３つの特徴に注目し，この合金薄膜電着の機作を考察するとき電流効率が重要なパラメータとなる。

結果　Fe／Ni=20／80，厚さ7000Å の鉄－ニツケル合金を電着する場合，電解浴の濃度，pH，陰極電位，電流密度などの各因子が電流効率をどのように支配するかを検討し（その一部のデータを下の２図に示す），これらに対する筆者らの見解を述べる。



CURRENT DENSITY vs.CURRENT EFFICIENCY

図 1



CURRENT EFFICIENCY OF Fe-Ni ALLOY
ELECTRODEPOSITION AT CONSTANT POTENTIAL

図 2

B217　DMF溶液を用いるニッケル－クロム合金電着

大阪府立大学工学部　西川　治良，林　忠夫

目的　DMF 溶液中におけるNi^{2+}およびCr^{3+}のポーラログラフ的挙動については，すでに報告[1)]したが，DMF(50%)水溶液を用いる合金メッキの析出反応について電気化学的特性を明らかにし，合金メッキ析出条件を確立する目的で本研究を行なつた。

方法　DMF(50%)水溶液に$NiCl_2$，$CrCl_3$および$NiCl_2+CrCl_3$(Cr/Ni=1，1/4，4)を溶解し電解液を作成した。電解ソウは陽極部と陰極部を，ガラスフイルターで仕切つた容量300mlのセルを用いた。陰極は白金円板(直径1cm)，白金線(表面積0.05cm²)および銅円板(直径1，1.5cm)，また陽極には直径1.2cmの炭素棒(20cm)を用いた。分極曲線は(i)定電流定常法　(ii)電位走査法によつて測定した。なお照合電極には飽和カロメル電極を使用した。Ni-Cr合金電着物は，リン酸に溶解した後，ジメチルグリオキシム法および，吸収スペクトルで分析し定量した。そしてその組成を決定した。

結果　①電流効率　50%DMF水溶液にa) $NiCl_2$：1mol/l，b) $CrCl_3$：1mol/l c) $NiCl_2$：0.25mol/l+$CrCl_3$：0.75mol/lを含む溶液に，緩衝剤としてNaCl：0.5mol/l，NH_4Cl：0.5mol/l，H_3BO_3：0.15mol/lを加えてメッキ浴を作成した。これらの3種類の溶液について電流密度による電流効率の変化を調べた結果と，合金中のクロムの重量パーセントを図1に示した。ニッケル単独浴の電流効率は広い電流密度範囲でほぼ90%と一定値を示したがクロム浴の場合は2A/dm²→6A/dm²で電流効率は直線的に増加しそれ以後ほとんど変化しなくその効率は約30%にすぎなかつた。またNi-Cr合金析出の電流効率は20～25%とさらに低くしかもその組成は電流密度によつてかなり変化し0.4A/dm²以上でクロムの電着物が急激に増加した。

②分極曲線　図2に前記Ni浴Cr浴およびNi-Cr浴における定電流定常法による分極曲線と合金浴中でのCrの部分分極曲線を示したものであるが，比較的貴な電位領域(－0.7～－1.1)でクロムの曲線が，また卑な電位領域でNi-Cr合金の曲線が上昇しているのは，水素発生以外に$Cr^{3+}\rightarrow Cr^{2+}$の還元反応に電流が消費されるためと考えられる。

---

1) 電気化学協会第38回大会講演要旨集　p61　(1971)

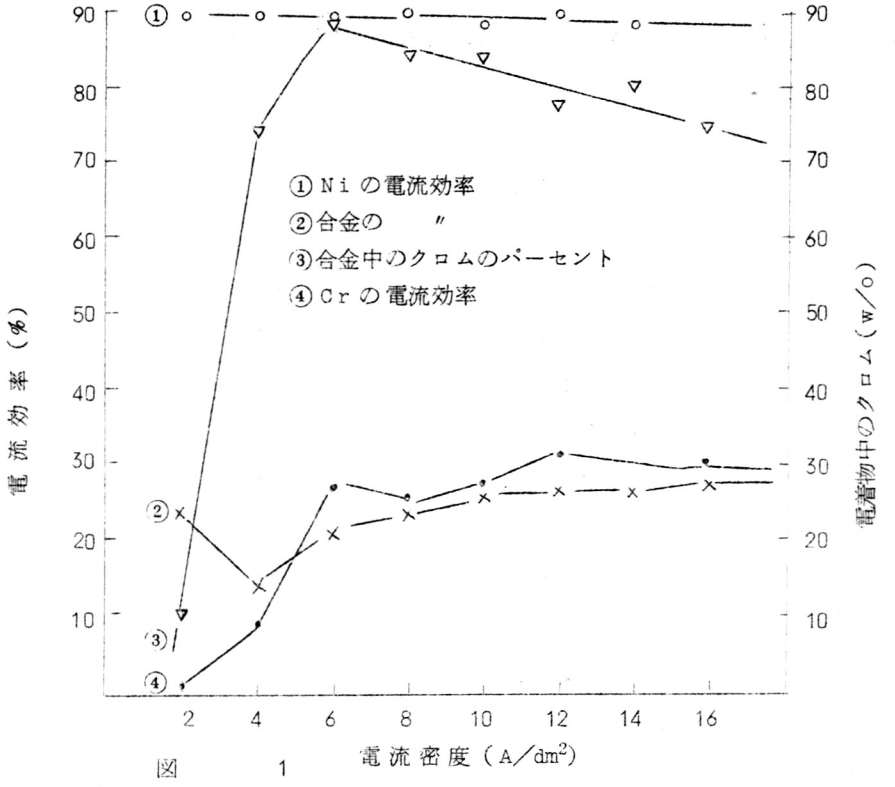

①Ni の電流効率
②合金の　〃
③合金中のクロムのパーセント
④Cr の電流効率
電流効率（%）
電着物中のクロム（w/o）
電流密度（A/dm²）

図　1

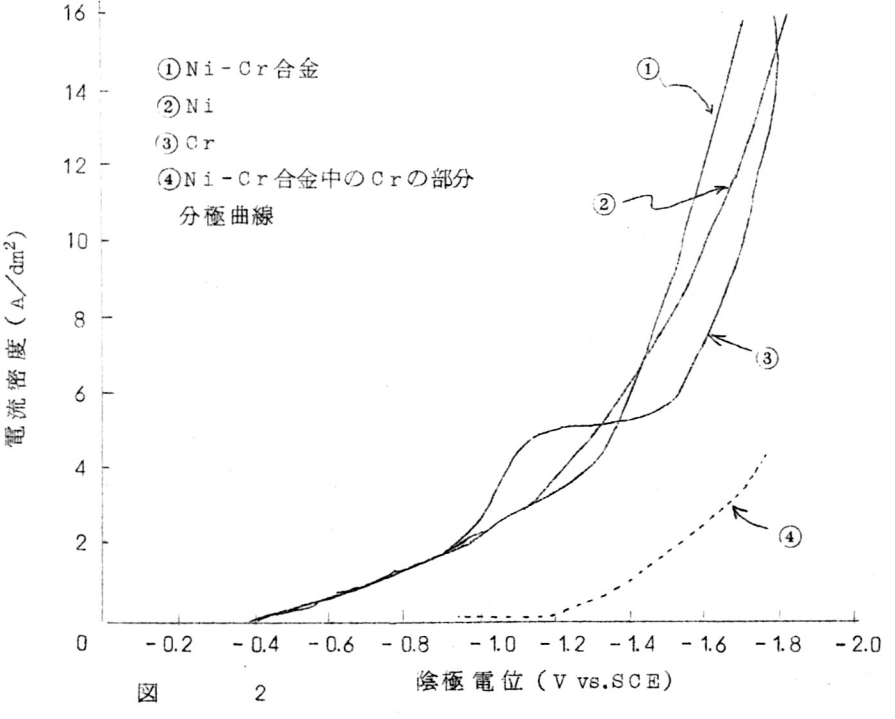

①Ni-Cr合金
②Ni
③Cr
④Ni-Cr合金中のCrの部分
分極曲線
電流密度（A/dm²）
陰極電位（V vs.SCE）

図　2

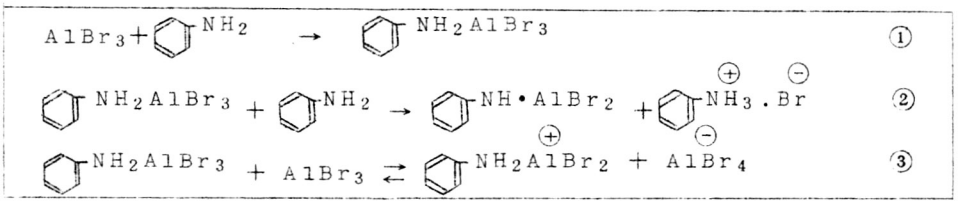
B304　臭化アルミニウム－アニリン系からのアルミニウムの電着

徳島大学工学部　久野　武夫，寺沢　敏夫，松井　　弘，吉平　行輝

目的　$AlBr_3$-N, N, Dimethyl Aniline 系より良好な状態でAl が電着する。(Bull, Chem, Soc, Japan 44 599～) これに関連し$AlBr_3$-Aniline系の電気化学的挙動を追求したものである。

方法　電導度，電流効率，濃淡電池の起電力の測定および定電流下における電着，陽極溶出時の電位変化を，純金属Al を参照極として観測した。

結果　この系では$AlBr_3$ 50mol% 以下においてはAl は析出せず，しかも系内に金属Al を入れるとH_2 を発生しながら溶解する。このときのH_2 発生量および生成物の分析値から反応①につづいて②が生起していることが推定された。



$AlBr_3$ 50 mol%以上の液からはAl が電着し低電流密度ではほぼ100% の効率を示す。$AlBr_3$ 50 mol%以上の系では反応①につづいて③が生起していることが推定される。また重ね合わせ法により電導度の測定値から得た反応③の平衡定数はK＝0.25 である。濃淡電池の起電力は，濃厚領域では電位決定反応が3電子的であることを示している。Pt 電極上へのAl の電着および陽極溶出のときの電位変化を図1に示す。図中Pは電着過程，S_1とS_2が溶出過程，BはBr_2 の発生過程に対応する。電着量Q_p の変化に対し陽極溶解に要する電気量Q_s をプロットすると図2のようになりS_1はAl の溶出，S_2はPt上でのAlの溶出過程に対応しているものと思われる。S_1 の過程が現われ始める点の電気量からRoughness factor を求めると約3という値が得られた。log i～η の関係は0.1～30mA/cm²の範囲で直線関係を示すのでTafel式を適用して電極反応のパラメーターを求めると，n＝3　α＝0.33，io=5×10⁻⁴ A/cm² が得られた。さらに電流密度50～300mA/cm² の範囲では$i = a\eta^2$ の関係を満足することが認められた。

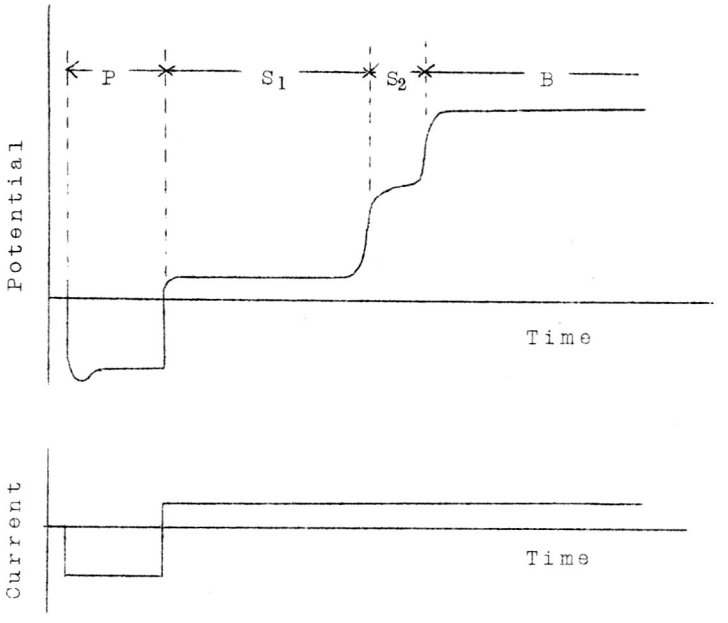

P
S1
S2
B
Potential
Time
Current
Time

図 1.

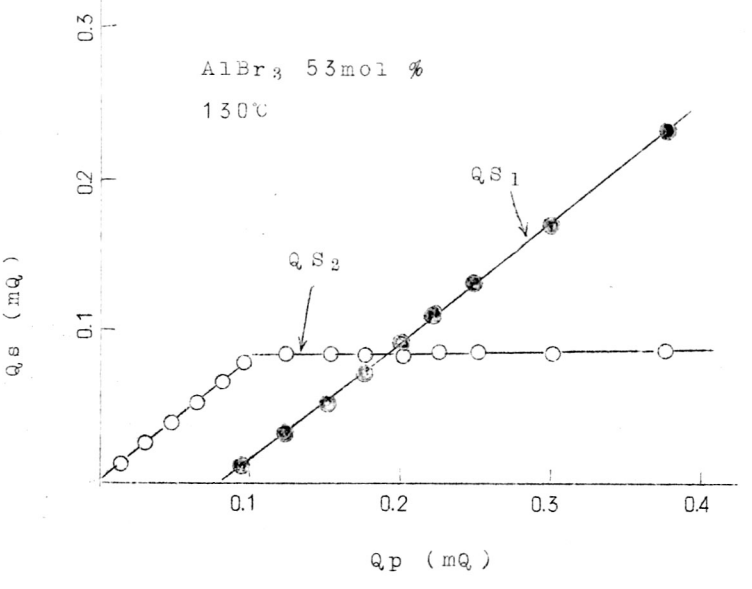
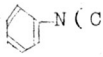

AlBr3 53mol %
130℃
QS1
QS2
Qs (mQ)
Qp (mQ)
0.1
0.2
0.3
0.4

図 2.

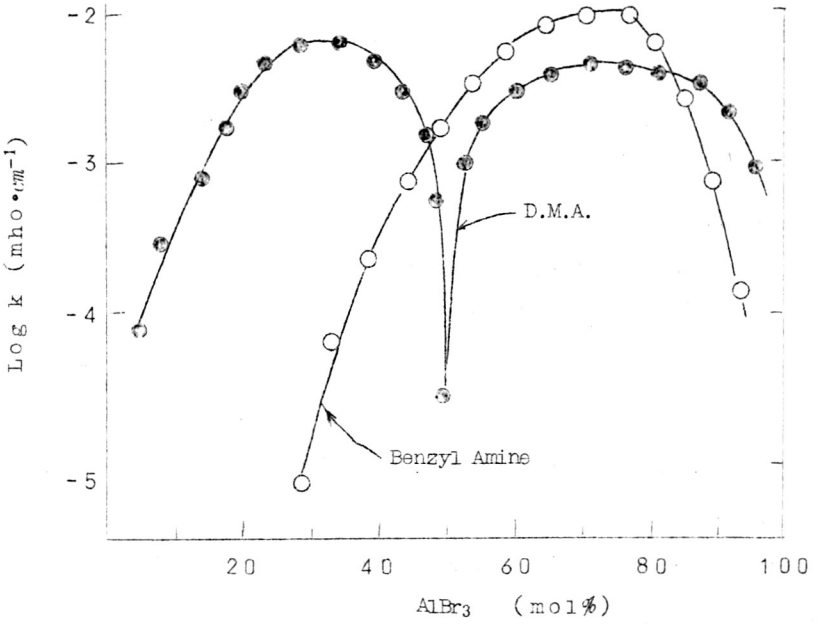
B305　臭化アルミニウム－ベンジルアミン系からのアルミニウムの電着

徳島大学工学部　久野　武夫，寺沢　敏夫，松井　　弘，福田　長生

目的　$AlBr_3$-N,N,Dimethyl Aniline系より良好な状態でAlが電着する。この系の$AlBr_3$ 50mol%以上の溶液における電着イオン種として  $N(CH_3)_2 \cdot AlBr_2^{\oplus}$が推定された。電着にはN原子とAl間の結合が重要な因子であると考えられることから，これまで二，三のAniline関連化合物－$AlBr_3$系の挙動を調べてきたが，本研究は，その一環として$AlBr_3$-Benzyl Amine系について検討したものである。

方法　状態図の作成，電導度，電流効率の測定，により行なつた。また電着のさい，交流を重畳し，電着におよぼす影響も調べた。

結果　$AlBr_3$が70～100mol%の濃厚領域では状態図が作成できるが，それ以外の領域では粘度が高くなり明確な融点を示さない。また$AlBr_3$ 50mol%以下の溶液は高温（150℃以上）において徐々に分解し，2層に分離する。$AlBr_3$ 70mol%以上の溶液の電導度はlogk～1/T が直線的に変化し，その勾配から求めた電導の活性化エネルギーは約5.7Kcalである。logk～$AlBr_3$濃度の関係を図に示す。N,N,Dimethyl Anilineの場合には図中黒丸のように0～50と50～100mol%の範囲で上に凸の曲線であるのに対し，Benzyl Amine系では図中白丸のように75mol%付近で極大となる上に凸の曲線である。この系の$AlBr_3$ 50mol%以上の溶液からはAlの電着がおこる。しかし50mol%以下では電着せず，系内に金属Alが存在するときはH_2を発生しながら溶解する。電流効率は陰極，陽極とも低電流密度でほぼ100%であるが，電流密度の増加とともに効率が低下する。この効率の電流密度依存性は$AlBr_3$ 50mol%，100mol%近傍において顕著である。直流のみによる電解では$AlBr_3$ 75mol%近傍，電流密度50～100mA/cm²のときに良好な電着物が得られる。直流に交流を重畳して電解すると光沢，密着性，およびスローイングパワーが改善される。


-2
-3
-4
-5
Log k (mho•cm^{-1})
D.M.A.
Benzyl Amine
20
40
60
80
100
AlBr$_3$ (mol%)

B306　無電解析出Fe粒子の析出条件と磁気特性

東京工業大学工業材料研究所　秋本　靖匡，佐藤　正雄，星野　芳夫

目的　Fe単独の無電解メッキはできないとされている。[1),2)] しかし，次亜リン酸ソーダの酸化還元電位はFeを析出させるのに十分であるので，適当な条件下では析出可能と考えられる。種々の溶液から析出を試みた結果，錯化剤としてロッシェル塩を用いた溶液，$PdCl_2$溶液をわずかに加えることにより，α-Feの微粒子が析出することを見いだした。その析出条件，形状を調べ，磁性材料としての可能性を検討するために本実験を行つた。

方法　$FeSO_4 \cdot 7H_2O$　6g/l，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$　20g/l，ロッシェル塩200g/l，NaOH　30g/l，$PdCl_2$溶液（1ℓ中にHCl10ml，$PdCl_2$0.1g を含む）100ml/l なる組成の溶液を標準とし，組成を変化させた時の収率，形状，磁気特性の変化を測定した。また磁気天秤中で溶液を加熱反応させ，液組成と析出速度の関係を調べた。

結果　収率：析出反応は60℃付近で始まり，一度始まると40℃でも反応した。$PdCl_2$量と収率（析出Fe/Feイオン）の関係は，図1に示す。Feを析出させるには，Feの2～3 mol% のPdが必要である。$FeSO_4$は10g/lまではFe粒子のみが析出するが，それ以上では白沈を生じてしまい，収率も低下した。またFeイオンが増加しても収量は増加しなかつた。NaOHは40g/l付近で最高の収率を示し，10g/lでは10%以下になつた。ロッシェル塩は25g/lではFeは析出せず，50g/lでは25%であつた。析出した粒子はいづれの条件でも，0.2～1μの直方体であり，α-FeのX線回折図形のみはつきり示した。

磁気特性：飽和磁化σ（gaues cm³/g）は110～183であり，NaOH 量に比例する傾向があつた。保磁力は180～300 Oe の間にあり，析出しにくい条件のものの方が大きい値を示す傾向があつた。残留磁化は最大磁化の3～9%であつた。

磁気天秤中で溶液を加熱反応させた結果の一部を図2に示す。反応時間は20分程度であり，反応速度はNaOH 量に比例することがわかる。

文　献

1) 青木公二，石橋　知；金属表面技術，21，622(1970)

2) C. Ruscior, E. Croiala; J. Electrochemical Science, 118, (5) 696(1971)

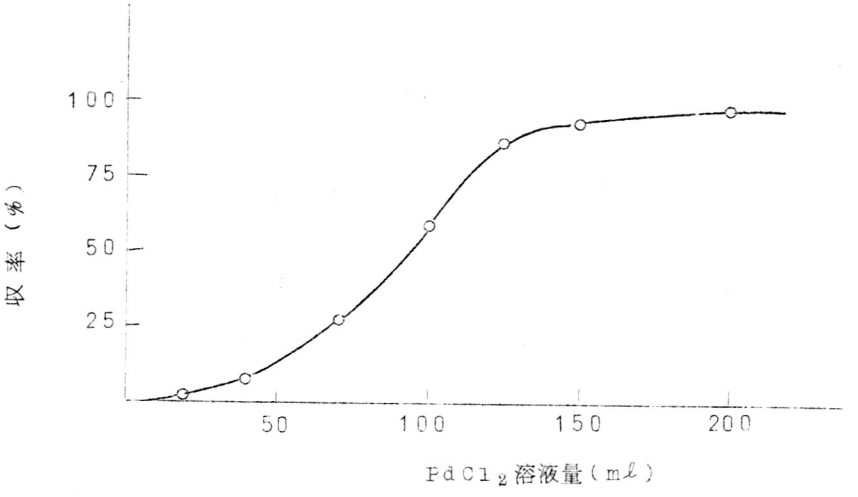


図1　$PdCl_2$ 量と収率

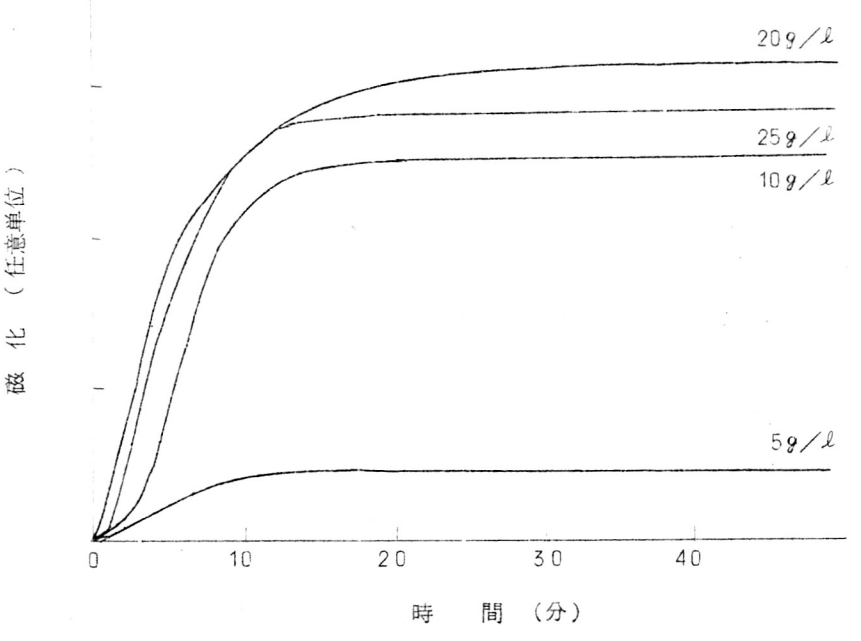


図2　NaOH 量と析出反応速度

B307　$NaBH_4$を用いる無電解ニッケルメッキにおけるチオ尿素の影響

大阪府立大学工学部　松岡　政夫，林　忠夫

目的　$NaBH_4$を用いる無電解ニッケルメッキについて析出反応に及ぼすチオ尿素の影響を検討するため，①ニッケル析出速度に及ぼす影響，②トレーサー法による^{35}Sの共析現象，③電気化学的な挙動について調べた。

方法　①ニッケル析出速度に及ぼす影響—厚さ0.2㎜の銅板（50㎠）を素地とし，一定条件におけるメッキ前後の重量変化からニッケル析出速度を求め，同時に発生する水素をガスビュレットで定量した。メッキ浴は$NiCl_2$ 0.05モル／l，Na_2T（酒石酸ナトリウム）0.2モル／l，NaOH 1.0モル／l，$NaBH_4$ 0.01モル／lのものを基準浴として用いた。②トレーサー法による^{35}Sの共析現象—トレーサー法による実験は10^{-3}モル／l，1.094mc／m.mol のチオ尿素を用いて行なつた。電極として厚さ0.3㎜，直径1.5㎝の円形打ちぬき銅板を使用しニッケルメッキ中への^{35}Sの共析量（あるいは吸着量）をGM管による放射線量の測定から求めた。③電気化学的な挙動—ポテンシオスタットとパルス発生機を用い，定電位法による電位走査を行ない，各種の浴組成について電流－電位曲線を測定し，チオ尿素の影響を検討した。電極として，0.1㎠の面積をもつ白金線にニッケルおよび銅メッキしたものを用いた。参照電極には酸化水銀電極（Hg／HgO，1M NaOH）を用い，溶液中の溶存酸素は窒素ガスを用いて除去した。

結果　無電解ニッケルメッキのメッキ速度はチオ尿素の添加とともに減少し，2×10^{-5}モル／lではニッケルの析出ならびに水素ガスの発生は完全に抑制される。このときのチオ尿素の濃度に対する^{35}Sの共析量を図1に示した。また図2に示した定電位法によるアノード分極曲線から，チオ尿素の添加はBH_4^-イオンの酸化を抑制することがわかる。このような微量添加物による反応抑制では電極の表面状態が重要である。チオ尿素の濃度とカソード分極曲線の関係を検討した結果，浴中への電極の浸せき時間およびチオ尿素の添加量に比例して，－1.0V付近で還元される化合物が電極上に生成することがわかつた。電極はこの化合物によつて不活性になるが，チオ尿素を含まないメッキ浴中に浸せきすると活性が回復し再びメッキが起こる。また，チオ尿素添加浴でも条件によつては電位の振動が起こり，ニッケルが析出することから，

この場合には電極のチオ尿素による不活性化と BH_4^- による活性化の競争反応が起こるものと思われる。しかし，チオ尿素の添加量が多いときはその分解生成物によつて電極表面が不活性となりニッケル析出反応が抑制される。

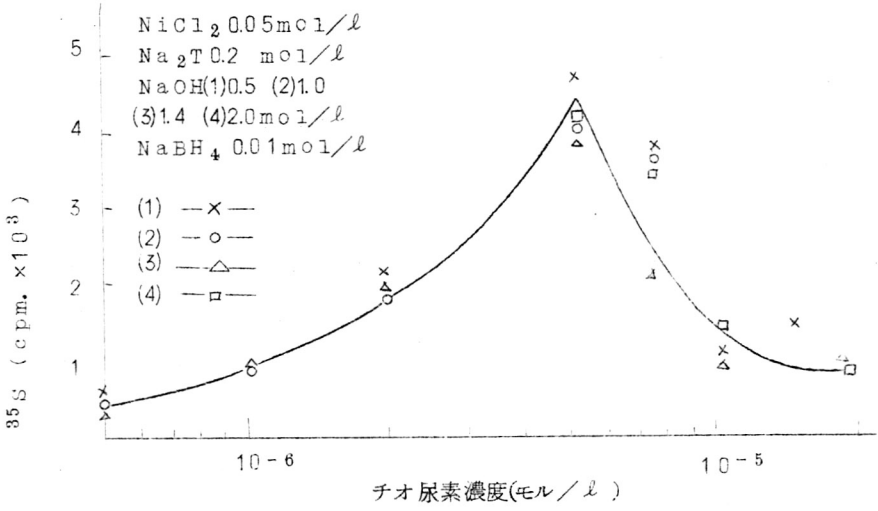


図1　^{35}S の共析量

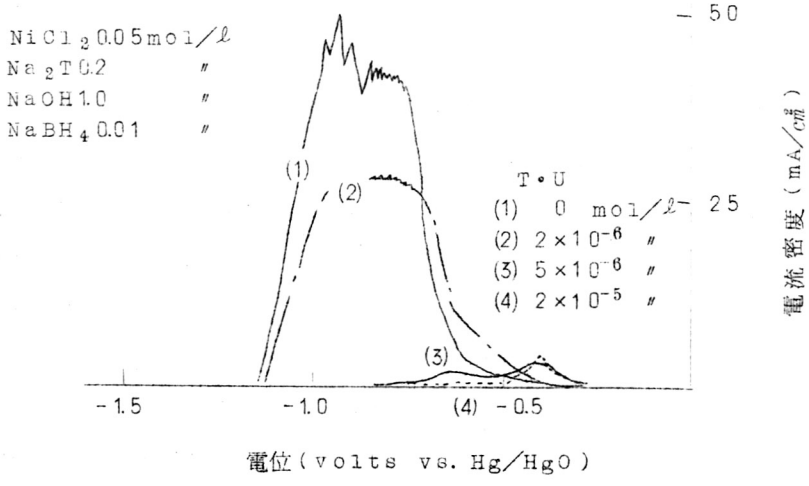


図2　電流－電位曲線

B308　クロムメッキ液再生用電解隔膜の特性について

湯浅電池㈱中央研究所　林　勇治，富家　和男

目的　工業用クロムメッキ浴中の除鉄及びⅢ価クロムの電解酸化に使用される電解隔膜をポリ四弗化エチレンとシリカゲルにて種々のポロシテイのものを製作し，電気抵抗，透水量，機械強度などの特性をしらべ，従来の素焼円筒と比較した。また素焼円筒と同じ大きさの隔膜筒を使つて実用試験を行ない，鉄，Ⅲ価クロムの電解前後の浴中濃度変化をしらべ素焼円筒のそれと比較して実用化の可能性を検討した。

方法　1.供試隔膜　ポリ四弗化エチレンとかさ密度の小さいシリカゲルを4：1の重量比に混合し，適当なポロシテイを与えるように製作されたもの5種類，及び同ポロシテイで厚みの異なるもの4種類である。

2.各特性の測定　電気抵抗，厚み，および引張り強さはJIS-C-2313（鉛蓄電池用隔離板）の方法により測定した。なお鉛蓄電池用硫酸液とサージエント浴（250g CrO_3/l，2.5g H_2SO_4/l）との電導度はほぼ同じであることを確認した。ポロシテイは含水法によつた。液頭30cmのもとに，有効面積6.15cm² を通過する水量（透水量）を測定して拡散抵抗の目安とした。図1のような電解装置にて10cmφ×高さ25cmの素焼円筒，10cm（タテ）×10cm（ヨコ）×20cm（高）のポリ四弗化エチレン製隔膜を使用した場合の電解前後の浴中のFe，Cr^{3+}，CrO_3 濃度を定量して除鉄，およびCr^{3+}酸化の効果を比較した。また電解処理後ハルセル試験を行ない浴のメッキ可否をしらべた。耐食性テストも併せて行なつた。

結果および考察　ポリ四弗化エチレン隔膜のポロシテイおよび厚みと電気抵抗，透水量，引張り強さの関係また素焼円筒の特性を図2に示す。ポロシテイ大，厚み小となるに従がつて電気抵抗は減少し，透水量は増大する。引張り強さはポロシテイの上昇とともに低下する。したがつて電気抵抗小，透水量小，引張り強さ大であるためには最適のポロシテイ，厚みが存在する。それぞれ15時間電解後の浴のFe分，Cr^{3+}分，電解中の電圧変化はポリ四弗化エチレン膜1.74g/l，8.54g/l，5.6～6.2V，素焼円筒4.35g/l，9.21g/l，6.6g8.0V といずれの点でも前者がすぐれていた。またハルセル試験の結果も前者によるものの浴抵抗が低く，耐食性にも問題のないことがわかつた。以上ポリ四弗化エチレン隔膜は素焼円筒にかわつて実用に供しうるものであることがわかつた。

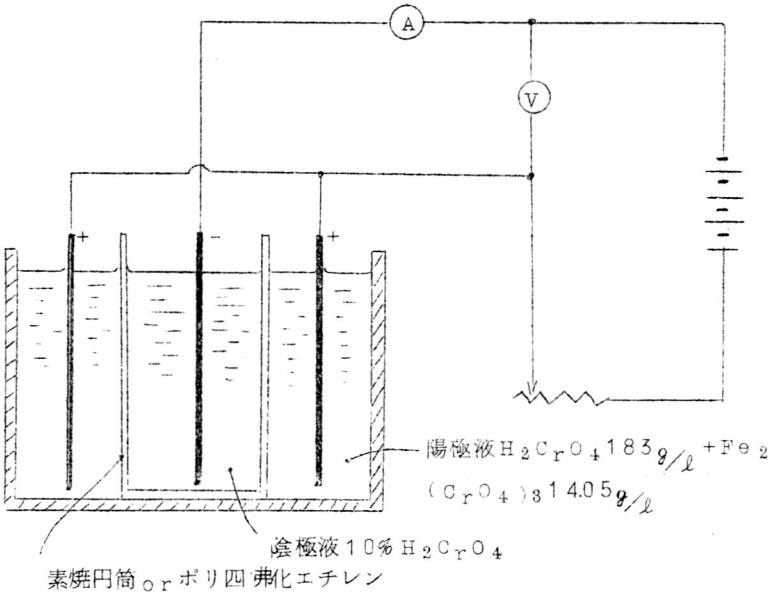

A
V
+
−
+
陽極液 H_2CrO_4 183g/ℓ + $Fe_2(CrO_4)_3$ 14.05g/ℓ
陰極液 10% H_2CrO_4
素焼円筒 or ポリ四弗化エチレン

図　1.

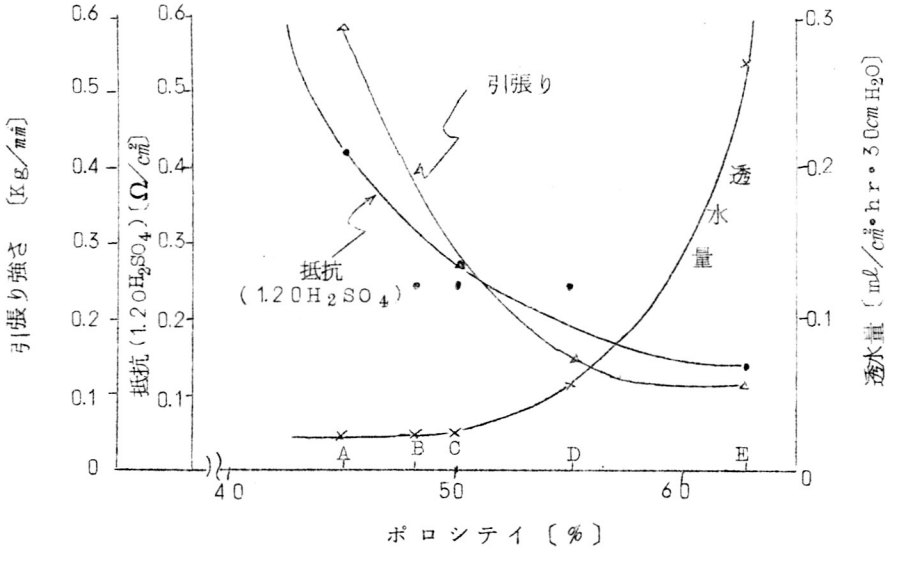

引張り強さ〔Kg/mm²〕
抵抗（1.2 0 H_2SO_4）〔Ω/cm²〕
透水量〔mℓ/cm²・hr・30cm H_2O〕
引張り
抵抗
（1.2 0 H_2SO_4）
透水量
A
B
C
D
E
ポロシテイ〔%〕

図　2.

B309 濃厚シアン廃液の電解処理

三菱電機㈱中央研究所　松岡　宏昌，前田　満雄，追川　宏之

目的　濃厚シアン廃水の処理に電解法は有力な手段であるといわれている。電解法はアノード酸化を利用して，シアンをシアン酸の形にして無害化しようとするものであるが，電解中に明らかにシアン酸以外の黒褐色の生成物が生じる。本研究では，この生成物の確認と物性およびNaCN　液の分極曲線について得られたいくつかの知見を報告する。

方法　NaCN液（CN^-，21200ppm）を陽極に白金またはグラファイト，陰極にステンレスを用いて，電極間距離30㎜，液温20～60℃，電流密度2～16A／dm^2 で電解を行ない，各時間ごとに電解液中の残留シアン濃度を測定した。

また電解液から得られた物質をI.R.スペクトル，DTA-TGA 曲線，X線回折，有機元素分析，EMXで分析した。一方白金－白金ブラック陽極を用いて，電位走査法により，NaCN液の分極曲線を測定した。分極は5分程度の陰分極によりH_2 を発生させた後0.2V／minの速度で走査した。

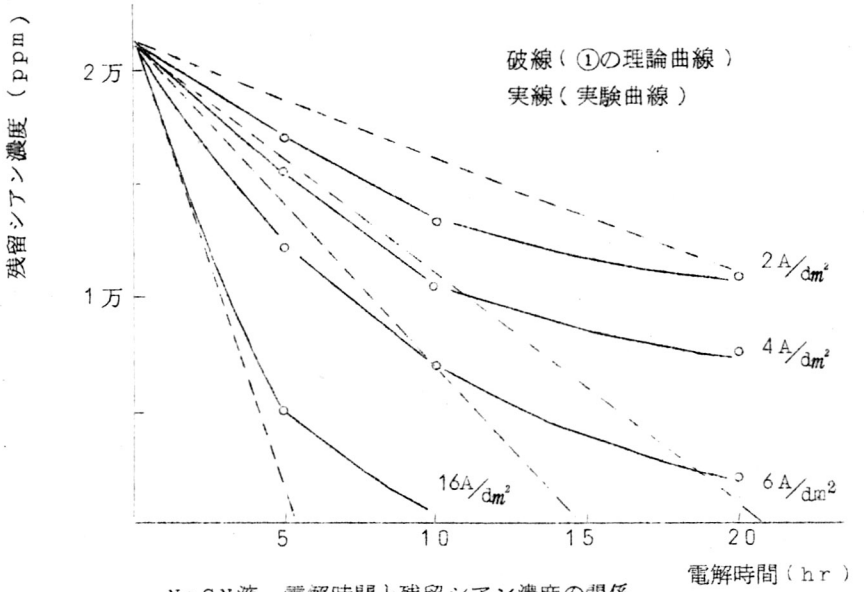
結果　図1に示した残留濃度－電解時間曲線より高濃度領域で，$CN^- + 2OH^- \rightarrow CNO^- + H_2O + 2e$ ‥‥①の反応は100％　以上の電流効率で起ることになり，黒褐色の生成物が生成する反応があることを示している。この反応生成物はパラシアンであると推定され[1]，電解液から分離し，そのI.R.スペクトルを取つた結果，1600cm^{-1} 付近に吸収が見られた。また合成したパラシアンのI.R.と比較した結果一致した。DTA-TGA 曲線から580℃に分解点があること，X線回折から無定形であること，有機元素分析よりC／N=1であることが判明した。この結果シアンの高重合体であるパラシアンが，電解生成していることを確認した。なおパラシアンは②の機構で生成すると仮定し，高濃度領域で①の反応と競合的に起つていると考えると図1の曲線が説明されると思われる。$CN^- \rightarrow CN\cdot + e$，$n(CN\cdot) \rightarrow (CN)_n$ ‥‥‥②

図2にNaCN　液の分極曲線を示した。

Ⓐの領域で①式の反応電流が流れ，Ⓑの領域でこの反応の限界電流と思われる波形が現われる。パラシアンは，Ⓑの領域中で500mV程度の分極で電極表面にタール状に生成する。分極曲線の中にはⒷのようなものもあるが，生成パラシアンの影響による電流減少と思われるが，現在追求中である。Ⓒの領域でO_2 の発生を見る。Ⓓはシアン酸の還元電流によるピークと考えら

れる。ⒺはH₂発生，ⒻはH₂→H⁺ 酸化電流である。

(1) L.L.Bircumshaw, "J.Chem.Soc." 931p(1954)



NaCN液－電解時間と残留シアン濃度の関係

図 1.

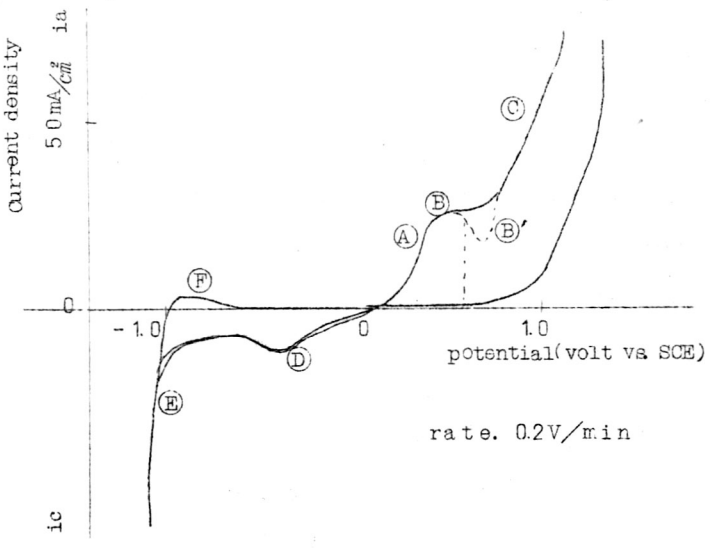


図2 NaCN液中でのPt-Ptブラック極の分極曲線

B310 ハイドライド型アルミニウム電着浴の層分離

九州大学工学部　芳尾　真幸，日新製鋼㈱市川研究所　竹島　鋭機
九州大学工学部　三浦　寛，石橋　信彦

目的　テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とし，塩化アルミニウムと水素化アルミニウムリチウム（LAH）とを溶解させた浴からの，アルミニウム電着についてはすでに報告した。この浴にベンゼン等の，非極性溶媒を加えると，浴は2層に分離し，上層では溶質濃度も低くかつ電導性もないので，電解浴の保護に有益である。本報告ではこのシール層形成におよぼす，ベンゼン濃度の影響と下層の溶存状態に重点をおいて検討する。

結果　$AlCl_3$-THFあるいはLAH-THF 単独溶液では，ベンゼンを加えても，溶液は2層に分離しないが，両者を混合した場合，ベンゼンを加えると，溶液は2層に分離する。ベンゼンの他にもキシレン，トルエン，1.2ジクロルエタン，nブチルエーテル等も有効である。この現象は一種の塩析反応に基づくと思われる。すなわち，アルミニウムはイオン半径が小さく，溶媒和されやすいので，ベンゼンが多量で，THF が少量という条件下ではほとんどのTHF は溶媒和するので，遊離のTHF 濃度が減少し，混合のエントロピーが減少する。したがって，Al 濃度が大きくなると溶液は分離すると考えられる。図1に$AlCl_3$ 0.6_M，LAH 0.2_M，の場合，上下両層の体積におよぼす，ベンゼン%の影響を示した。ベンゼン約65%から溶液は分離し，約80%までの範囲で2層分離の現象がおこる。この溶液の電導度は，図2の通りである。下層では分離以前より溶質が濃縮されているので若干電導度は高くなるが，上層の電導度は下層の1/100から1/1000 で電導性はほとんどない。したがってAl 電着は下層でのみ得られ，上層では全く得られない。上下両層の分析結果から，Li は主として下層にのみ存在していることがわかった。この電導性の相異は両層のLi イオンに対する親和性の相異に基づいている。すでに報告している通り[1]この浴の溶存状態は，〔$AlCl_3$〕／〔LAH〕＝3の場合，主として次式で示される。

$$3\,AlCl_3 + LiAlH_4 \rightleftarrows 4\,AlHCl_2 + LiCl$$

$$AlHCl_2 + LiCl \rightleftarrows LiAlHCl_3 \rightleftarrows Li^+ + AlHCl_3^-$$

THF 溶媒の場合，Li はほとんどLiClとして存在している。LiClのTHF中における溶解度は，20℃で1.3_M であるが，ベンゼンを加えていくと徐々に減少し，ベンゼン50%ほど

で急激に減少する。その結果LiClはほとんど溶解しなくなることを確かめた。したがってベンゼン約60％を占める下層では，溶存状態は分離以前と異なり，Li はほとんど$Li^{+}AlHCl_3^{-}$のイオン対として存在していると推定される。

---

1) M. Yoshio, N. Ishibashi, H. Waki, and T. Seiyama, J. Inorg. Nacl, Chem., inpress (1972)

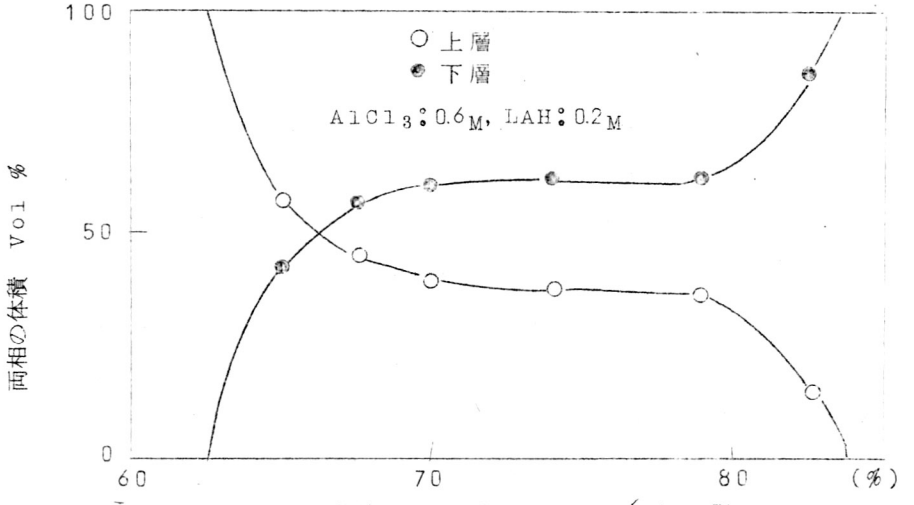


図 1.　上下両層の体積におよぼすベンゼン（V/v％）の影響（20℃）

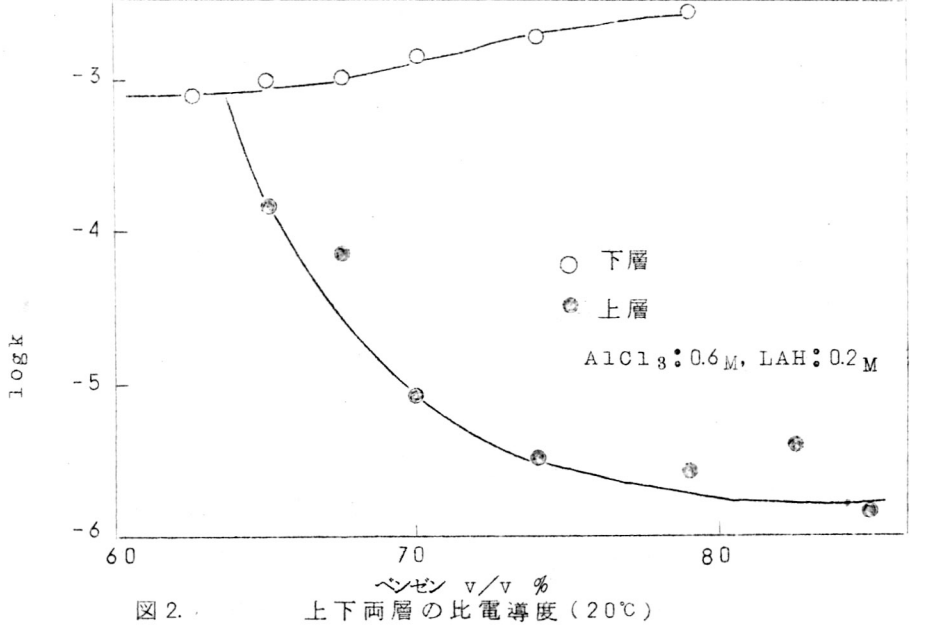


図 2.　上下両層の比電導度（20℃）

B311　Ag−MMAコロイドの電気泳動共電着

慶応義塾大学工学部　左川　健三，岸　富也，永井　隆

1.　1成分系コロイドの泳動電着に関する研究は多いが，多成分系コロイドからの研究は少ない。本研究においては水を分散媒とする銀，ポリメタクリル酸メチル（MMA）の混合コロイド溶液からの共泳動電着機構を，とくに両コロイドがほぼ同濃度の附近を中心に明らかにしようとした。

2.　銀コロイドは水溶液中に溶解した酸化銀を過酸化水素で還元することにより，MMAコロイドは乳化重合により作製した。易動度測定は界面移動法により，電着実験は両極とも不銹鋼板を用い，中央に電着極として陽極を，その両側に陰極をそう入し，25℃恒温槽中で行なった。電着量は電着物の重量測定によったが，共電着中の銀については$\frac{N}{100}$ロダン液を用いた滴定により定量した。

3.　得られた両コロイド粒子は粒径約0.1μのほぼ球形で，帯電状態は銀についてはOH^-の吸着が支配的で負に帯電し，系一電位は約50mVである。またMMAコロイドは溶液中のSO_4^{2-}，OH^-などを吸着して負に帯電し，系一電位は約45mVである。両コロイドを混合して液組成（銀コロイドの重量比）が0.15〜0.60のものに対して沈降実験により，溶液中ではそれぞれ独立に分散していることが確認された。共電着量はほぼ電着時間と印加電圧に比例した。さらに，得られた電着物組成はその液組成と相違していることが見出された。ここでこの現象を明らかにするために，共電着から得られる電着物組成と各々単独コロイドとして得られる電着量から計算される値と比較した結果，両者はほぼ一致した。これらの事実からこの共電着系においては，両コロイドがそれぞれの電着効率でもって独立に電着するものと推論した。さらに電着状態の観察から共電着された皮膜は電気浸透により2層に分離されることが明らかとなった。

B312　プラズマ重合に関する研究（第1報）低圧モノマー中のグロー放電によるアルミ板への塗装

日本原子力研究所大阪研究所　後藤田正夫
中国塗料　荒谷　勲，沖中　麻夫

従来から低圧モノマー中でのグロー放電による被膜形成に関する研究は多いが，基礎研究が多く，実用を目的とした場合の反応乃至放電諸条件に関するものは少い。我々はアルマイト（特に未封孔）の塗装を目的とした研究を行うに当り，まずアルミニウム板上への被膜形成を試み，2の際の諸条件の検討を密着性等の被膜性能の面から検討を行つた。

ガラス製円筒管（径13.5，高さ14cm）内にアルミニウム板（JIS H4000，70×75×0.3mm）二枚を対向させた電極に，ネオントランス（1.2KV）よりの高周波電圧を加へる方法により放電を行う。その際反応管はあらかじめ10^{-3}mmHg程度に排気しておき，次いで0.8mmHg程度（油マーノメータによる）の各種モノマー蒸気を供給しておく。所定時間（吸分）放電を行うと，放電によるモノマー分解のためガス圧が上昇するので，放電を中止し，排気，新ガスの供給を繰り返す。重合に伴う被膜生成速度は重量測定から求めた。

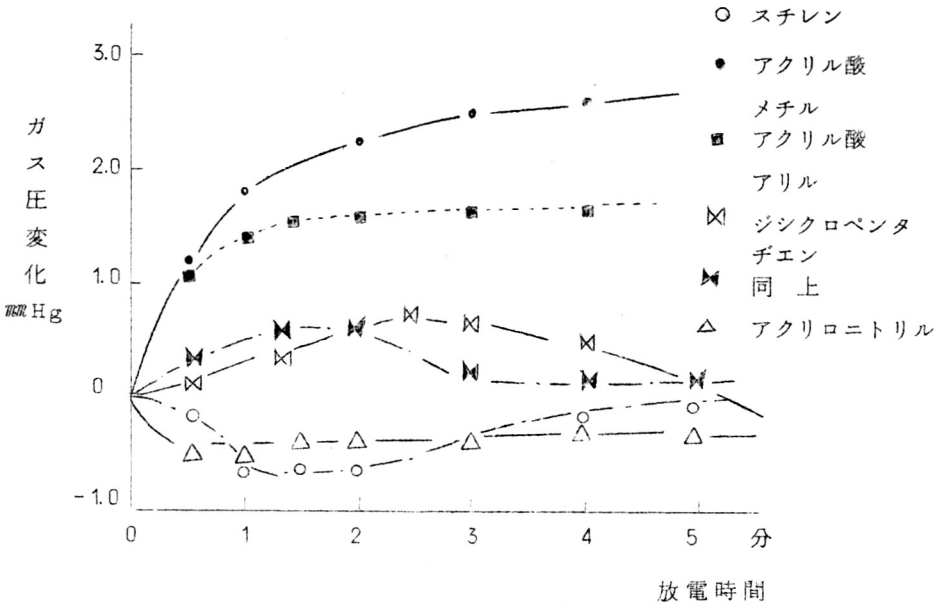
放電に伴い，ポリマー生成及びモノマー分解によるガス圧の変化を生ずるが，スチレンなどでは当初減少し，次いで増大するが，アクリル酸メチルやアクリル酸アリルでは一義的に増大すること図1の如くである。

そこで，放電を2分間行い，ガス置換してポリマーの生成を行つた所，図2の如き結果を得た。これにより数μの膜厚のものが得られている。

此等の質膜の性能は，一般に膜厚の薄い方が，（放電時間のツソキのが），屈曲性，密着性，耐水，耐溶剤性等の面ですぐれている。しかし，膜厚が大となるともろくなり且密着性が低下し，且，耐酸耐アルカリ性は不良となる。

なお，アフタキユアーとして窒素気中で加熱してやると，少々性能が向上する。

此等の点から見て，生成ポリマーは放電により劣化したモノマーを可成含んでおり，この劣化を少くしてやらないと塗膜性能は向上せぬものと考えられる。



放電にともなうガス圧の増大

図　1.

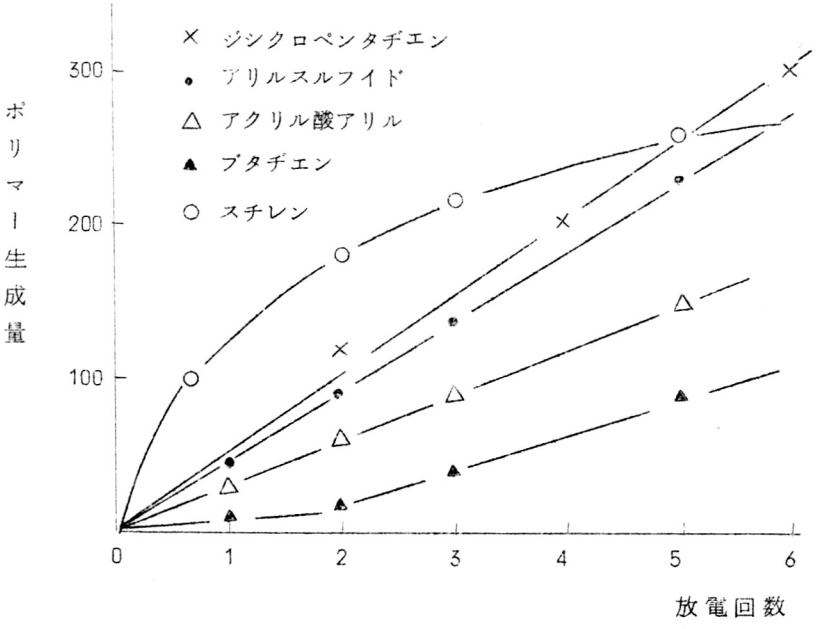


図　2.

中 止:C119
C120

C103～124
C201～211
C301～312

C

C103 イルメナイトより濃縮ルチルの製造

神奈川県立商工高等学校　藤川　光男

目的　イルメナイト鉱を原料とし，より反応し易すい形になるような処理法を研究した。種々の実験により，イルメナイトを微粉砕し，高濃度の水酸化ナトリウム水溶液とオートクレーブ中で処理し，酸化チタンと酸化鉄に分離した物質を得た。この物質は酸化チタンと酸化鉄に分別することが出来，分別された酸化チタンは褐色粉末として得られ，酸化チタン濃度８５％程度であつた。

方法　イルメナイト鉱を粉砕し，２００メッシュの粒度とする。その４００gを４０％水酸化ナトリウム水溶液４Kgと混合し，鋼製オートクレーブに入れ，反応温度２６５℃前後，圧力４０Kg/cm^2前後で５時間処理する。すると，灰黒色，かさ高の粉末が得られる。この粉末は希塩酸，希硫酸に容易にとける。この粉末に少量の水を加えて乳鉢で磨砕し，多量の水中に投入し，超音波により分散させ静置すると，褐色懸濁液と砂状の沈降物質が得られる。この懸濁液はほとんどが酸化チタンであり，沈降した物質は酸化鉄であつた。懸濁液を沪過して得られた粉末に木炭末を１５％混合し，通常の方法で塩素化すると，４５０～５００℃で淡黄色透明な液体（四塩化チタン）を盛に留出した。

結果　イルメナイト粉末を高濃度水酸化ナトリウム水溶液と混じ，オートクレーブ中で処理すると，酸化チタンと酸化鉄とに分離した灰黒色粉末が得られた。この粉末中の酸化チタンは針状結晶をしていて，Ｘ線回折により，ルチル型酸化チタンであることが確認された。この粉末は６規定以上の塩酸及び硫酸に容易にとける。またこの粉末は比重差を利用して酸化チタンと酸化鉄に分別できる。分別によつて得られた酸化チタンは，その濃度は約８５％であつた。そこで，この粉末を濃縮ルチルと呼んだ。この濃縮ルチルは比較的低温度で塩素化されて四塩化チタンを生成し，初留分でも淡黄色透明な留出液が得られた。この四塩化チタンを分析した結果，遊離塩素を除外すると，Ｆｅ　３０ｐｐｍ，Ｖ１２７ｐｐｍ　を検出したが，Ｓｉ，Ａｌ等は検出されなかつた。

C104 ガス状リンによる銅のリン化反応の律速過程

千葉大学工学部　　佐々木義典，植田　四郎

目的　銅とガス状リンとの反応速度及びバルク中のリンの拡散状態を調べ，反応機構を考察する。

方法　銅片（純度99.95%）をトリクレンで脱脂した後，リン酸系処理液で化学研磨したものを試料とした。赤リンの精製にはカセイソーダ水溶液及び希塩酸を用いた。銅片及び赤リンをガラス管に減圧下で封じ込み，黄リンに転化した後，横型２段電気炉で反応温度１５０－２５０℃，リン圧１－１０Torrの条件に定めた。この反応温度域ではリン蒸気はP_4分子として存在する。なお，反応量は重量測定から求めた。

結果　単位面積当りの重量増加と時間との関係から，反応初期では直線則に従い，その後自乗則に従つて進行することが明らかとなつた。即ち界面律速から拡散律速へと移行する。X線マイクロアナライザーによつて，リン化物バルク中のリンの分布を調べた結果を図１に示す。直線則部分（左）ではリン含量一定のPlateau がみられ，これのX線回折パターンはCu_3Pを示し，また自乗則部分（右）でもリン化物一金属界面では，Cu_3Pが形成されたが，外層にはCu_3P－Matrix にリンが溶解している固溶体が形成された。直線則部分では拡散が吸着過程より早いために，また自乗則部分では反対に拡散が遅いために，このようなプロフィールを示したのであろう。

次に直線則速度定数K_1について考察してみる。表面のリン濃度は平衡吸着過程に従うとし，速度はリン濃度の函数とすれば，K_1はLangmuir isothermを用いて，

$$K_1 = K'\theta = K'\alpha P^{\frac{1}{n}}/(1+\alpha P^{\frac{1}{n}}) \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

図２はK_1とリン圧との関係を示したもので，全体として勾配0.5即ち$n=2$である。つまりP_4分子は２ケの－P＝P－に解離吸着し，反応に関与しているものとみなすことができる。また，２００℃，４－１０Torrでは$n=1$となり，溶解過程が支配的と思える。

(1)式とClausius－Clapeyron の式から，吸着熱は$\Delta H = -RT^2 n(\partial \ln \alpha/\partial T)_\theta$となり，これから$\Delta H$を求めると，$n=2$の場合２－６ kcal/mole となる。また，Eyringの絶対反応速度論をKeに適用すると，$K_1 = k_0 \theta^{\kappa} (kT/h) \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT)$

$\log(K_1 h/\theta kT) \sim 1/T$の関係から$\Delta G^{0\ddagger}$は１５０-２５０℃の領域で約3.6 kcal/mole となる。

例えば，4 Torr，200℃では，活性化エネルギーは3.9 kcal／moleであるから，$\Delta H^{\circ +}$は3 kcal／mole となり，上に求めた吸着熱2－6 kcal／moleと一致する。

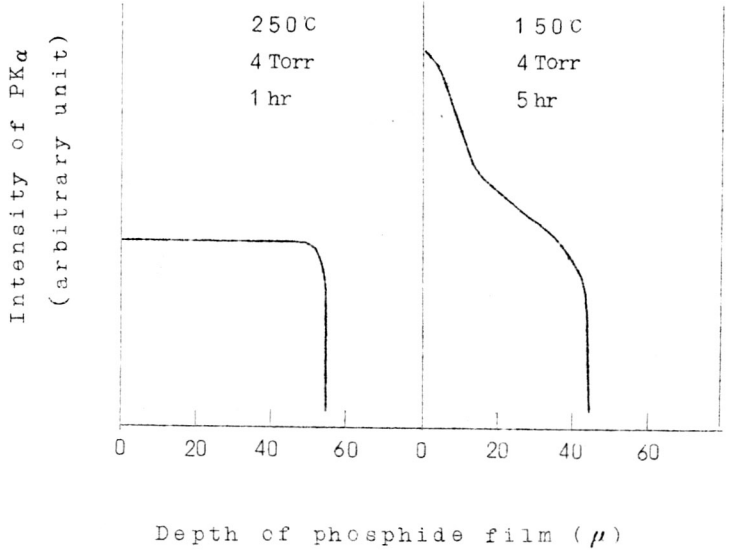


図　1.

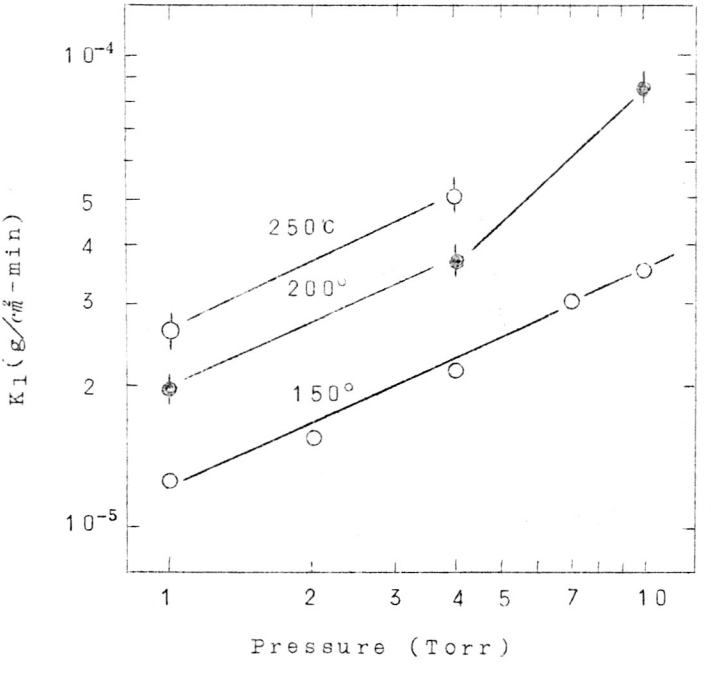


図　2.

C105　Fe－Si合金の窒化

慶応義塾大学工学部　　小野　雅之，平島　　碩，吉田　哲郎

目的　金属Siのチッ化に関する研究は多数報告されているが，高濃度のSiを含むFe-Si合金のチッ化に関しては報告されていない。本研究ではFe-Si系にFeSi等の金属間化合物が存在することに着目して，Fe-Si合金のチッ化過程を検討した。

方法　試料はAr雰囲気中で溶解したSi100～33wt%のFe-Si合金を用い，チッ素分圧0.91～0.091 atm，1170°～1350°でチッ化させ，チッ化生成物はX線解析，顕微鏡による組織観察を行つて検討した。また熱天秤を用いて反応速度の解析を行い，さらにチッ化反応に及ぼす微量添加剤の影響を明らかにするためアルカリおよびアルカリ土類の塩化物を添加してチッ化速度を測定した。

結果　1.反応生成物は金属Siでは（実験した範囲内では）α-Si_3N_4である。またFeSi（33wt%Si）合金ではα-Si_3N_4と共にβ-Si_3N_4が生成しており，格子定数が純Si_3N_4より変化していることから，Feがわずかに固溶していると推定される。反応進行に伴い合金相の組成が変化してFe richになるため，Fe_5Si_3（η相）の析出が観察された。

2. ⓐ熱天秤測定による重量変化曲線から，チッ化反応初期にはlinear rate lawに従い，界面反応律速と考えられる。続いて拡散律速域に移行することが認められた。（図1）

ⓑ反応速度定数はいずれの領域でもFe濃度を増すと減少する傾向を示す。（図2）

ⓒまた，P_{N2} 0.91及び0.091atm．では両反応律速領域における反応速度はP_{N2}にほとんど依存しない。

これらの結果に基いて，拡散律速域におけるチッ化反応機構について，Si_3N_4の部分的イオン結合性を加味して，Wagnerの理論を引用して検討した。その結果，反応はチッ素が生成物中を移動して進行し，その際の電荷の移動が律速であると推定した。

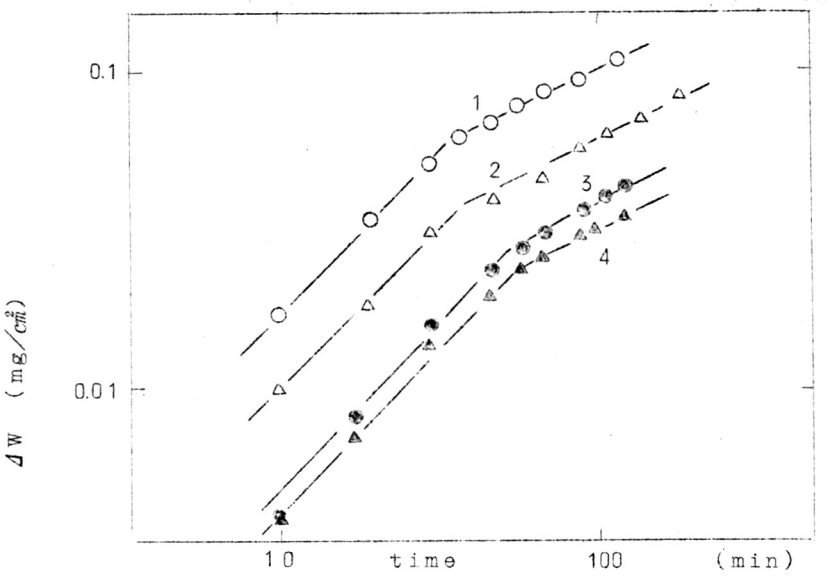


Fig. 1 log ΔW vs. log t at 1260℃
1. Si 100%, 2. 80%, 3. 43%, 4. 33%

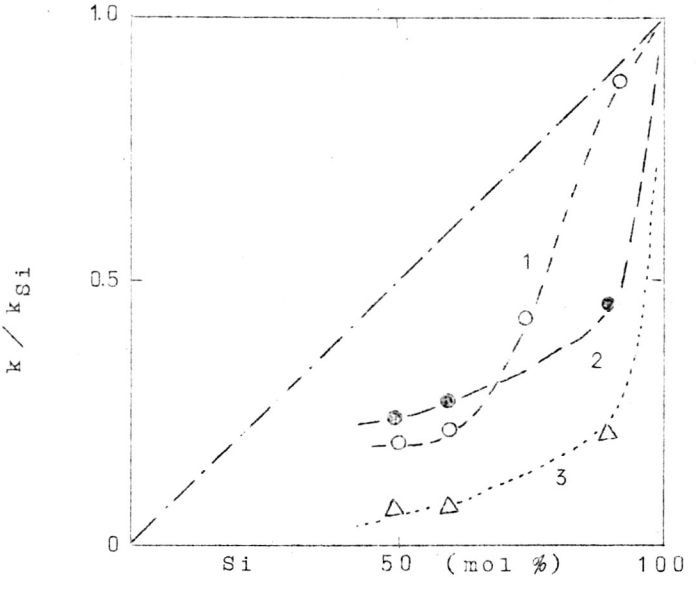


Fig.2 Rate Const. vs. Si content.
Linear Rate Const.(1. 1170℃, 2. 1260℃)
Parabolic Rate Const. (3. 1260℃)

C106　金属酸化物による二炭化ウランの部分脱炭化反応

日本原子力研究所　　田川　博章

1. U_2C_3 は１７８０℃以下では安定な相であるが，ウラン金属の炭化あるいはUO_2 の熱炭化反応によつて直接製することができない。$UC_{1.5}$ の組成の炭化物は通常UC とUC_2 の混合相である。加熱処理によつて混合相からU_2C_3に変えることができるが，固溶酸素はこの反応を妨害するといわれている。他方UC_2 とUO_2 の反応によつてU_2C_3 が容易に生成することが見出された。[1] 反応は次式で示される：$7UC_2+UO_2=4U_2C_3+2CO_0$ この反応ではU_2C_3はUC_2 とUO_2 の直接反応のほかに，中間生成物UC との反応も起る。格子定数の変化から見るとUC_2，UC ともに酸素を固溶する。酸素はU_2C_3の生成にとつて重要な役割をすると思われるので，出発物質として適当な酸化物を使えば，U_2C_3の生成が期待できる。この研究では酸化物としてMgO，ZnO を使い，UC_2の部分脱炭化反応によるU_2C_3の生成を調べた。

2. UC_2 はUH_3と炭素とから製した。組成はU：90.767%，炭素：8.870%（C/Uとして1.937），遊離炭素なし。格子定数はCo ＝ 3.5252Å，Co=5.999Åであつた。MgO，ZnO は特級試薬を使つた。UC_2 と酸化物をモル比で２：１の割合に混ぜ，７㎜φ×７㎜の円筒型ペレットとし，MgO との反応では黒鉛ルツボ中で真空中１４５０°～１７００℃，0.5～7時間，ZnO との反応では石英製反応管中で９００℃にて加熱し，生成物はX線回折，化学分析を行つた。炭化物相の定量はX線回折強度によつた。

3. MgO との反応では１５００℃において重量変化は反応時間0.5，1.2.7時間でそれぞれ8.27，8.60，9.21，9.30%であり，初めの0.5時間にて大きな重量変化が認められる。図１は１５００℃，0.5時間加熱した生成物中のUC_2，U_2C_3，UC，UO_2 の相の変化を示す。UO_2 量はすべての温度にて0.5時間に最大値があつた。その量は$UC_2+4MgO=UO_2+2CO$ の反応によつて作られるUO_2 量にほゞ等しかつた。ZnO との反応では９００℃にて反応はほゞ0.5時間にて終り，生成物はU_2C_3であつた。

UC_2 の部分脱炭化による生成物としてはU_2C_3，UC があるが，いずれの場合もU_2C_3の生成が優先し，UC は中間生成物として現われるに過ぎない。熱化学的に検討してもU_2C_3の生成が有利である。

---

1) H. TAGAWA, K, FUJII, J. Nucl. Mater., **39**, 109(1971)

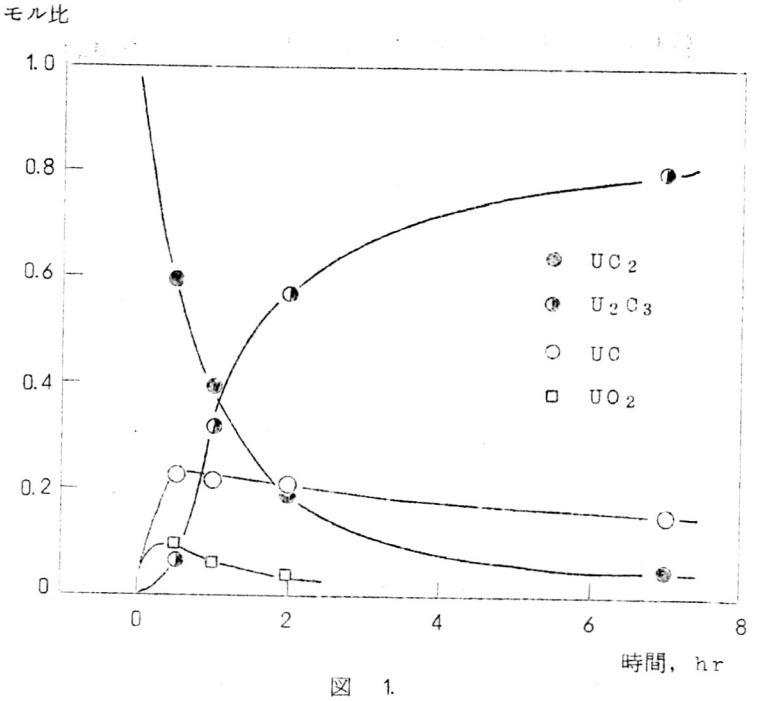


図 1.

C107　酸化ビスマスの製造履歴と相転移

東京工業大学資源化学研究所　　佐伯　雄造，松崎　鎬子，祖父江温子

(1)　酸化ビスマスの相転移の径路および温度については明確でない点が多いので，まず酸化ビスマスの製造履歴がその相転移におよぼす影響について調べた。

(2)　硝酸ビスマス，塩基性炭酸ビスマスおよび塩基性硝酸ビスマスを出発原料として，６００℃で２時間加熱，および６００，７００，８００℃で急激分解することにより得られた$\alpha-Bi_2O_3$の加熱および冷却過程の相転移を示差熱分析，高温Ｘ線回析により調べた。また，６００℃で得られた$\alpha-Bi_2O_3$を７００，８００℃で再加熱した$\alpha-Bi_2O_3$についても同様に調べてみた。さらに，塩基性炭酸塩を４００℃で加熱することにより得られた$\beta-Bi_2O_3$の相転移についても調べた。

(3)　$\alpha-Bi_2O_3$の加熱過程の転移径路は$\alpha\rightarrow\delta\rightarrow$melt であり，$\alpha\rightarrow\delta$転移温度は製造履歴にかかわらず約７３０℃であつた。また酸化ビスマスの融点は約８２０℃であつた。

$\alpha-Bi_2O_3$を加熱し，冷却したさいの転移径路が$\delta\rightarrow\alpha$から$\delta\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$に変わる限界の酸化ビスマスの加熱温度は８００℃で急激分解することにより得られた$\alpha-Bi_2O_3$の場合は他の製造履歴のもとで得られたそれの場合より高い。$\delta\rightarrow\alpha$，$\beta\rightarrow\alpha$転移温度は製造履歴により異なり，それぞれ６７０～７１５℃および５４０～５７０℃であつた。$\delta\rightarrow\beta$転移温度は製造履歴にかかわらず約６５０℃であつた。

$\alpha-Bi_2O_3$を８６０℃まで加熱した場合，冷却過程の転移径路は分解の温度および方法にかかわらずmelt$\rightarrow\delta\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$で，$\delta\rightarrow\beta$転移温度は約６３５℃であつたが，$\beta\rightarrow\alpha$転移温度は製造履歴により異なり４７０～５３４℃であつた。また，硝酸塩および塩基性炭酸塩から得られた$\alpha-Bi_2O_3$を８００℃で再加熱した$\alpha-Bi_2O_3$の場合の転移径路はmelt$\rightarrow\delta\rightarrow\alpha$で，$\delta\rightarrow\alpha$転移温度はそれぞれ６１６および６２７℃であつた。

$\beta-Bi_2O_3$の加熱過程の$\beta\rightarrow\alpha$転移温度は約４２０℃であつた。また，冷却過程の転移径路が$\delta\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$に変わる限界の加熱温度は前述の$\alpha-Bi_2O_3$を加熱した場合のそれより低い。

上述の諸結果から，酸化ビスマスの冷却過程の転移径路，$\delta\rightarrow\alpha$および$\beta\rightarrow\alpha$転移温度などは製造履歴によつて変わることがわかつた。

C108　気相反応による窒化チタン析出

名古屋大学工学部　高橋　武彦，鈴木　喜博

目的　窒化チタンは高融点，高硬度を有し，化学的および熱的に非常に安定である。本研究では四塩化チタン，水素および窒素混合気を高温で反応させることにより，このような性質をもつ窒化チタンを基板上に析出させ，反応温度および混合気組成が析出速度および窒化チタンの析出状態におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

方法　反応管としては炭化ケイ素発熱体で加熱された内径２４㎜の石英管を用いた。所定温度に保つた四塩化チタン飽和器に水素を通じ，反応管下部から送入した。また窒素も反応管下部から送入した。基板としては主に１５×１０㎜，厚さ１㎜の黒鉛板を用いた。基板は反応管上部のスプリングの下端からモリブデン線でつりさげた。析出速度はスプリングののびを測定することにより求めた。実験は反応温度７００～１３００℃，窒素ー四塩化チタン比0.5：１～１０：１，水素流量５ml／sec，四塩化チタン飽和器温度４１℃，６０℃で行なつた。

結果　反応初期の数分間を経過したのち，窒化チタンの析出量は反応時間とともに直線的に増加した。反応温度は析出速度に大きな影響をおよぼし，温度の上昇にしたがつて析出速度は増大した。７００℃，反応時間９０分では約２㎎の重量増加が認められたが，窒化チタンはＸ線的には確認されなかつた。また窒素ー四塩化チタン比も析出速度に影響をおよぼした。窒素ー四塩化チタン比の増加にしたがつて析出速度も増加するが，その比が７：１～８：１以上では析出速度はほぼ一定となつた。

析出した窒化チタンの色は反応条件により異なり，金色の金属光沢または黄褐色であつた。Ｘ線回析によると，反応温度の上昇につれて，（２２０）面のピークが大きくなり，特に反応温度１２００℃，四塩化チタン飽和器温度４１℃，水素流量５ml／sec，窒素ー四塩化チタン比４：１～１０：１の条件で得られた窒化チタンについては（２２０）面のピークが異常に強く，他の面のピークはほとんど認められなかつた。反応温度1200～1300℃では，直径８～４０μ，長さ0.5～2㎜の金色の金属光沢をもつた針状結晶が得られた。反応温度1200℃で得られた窒化チタンの組成を調べるために，Ｘ線回折により格子定数を求めると4.23～4.24 Åであつた。したがつて析出した窒化チタンは化学量論組成に近いものであると考えられる。

C109　高周波プラズマジエットを利用する反応について
― 酸化物の熱分解に関する予備的実験 ―

東京大学生産技術研究所　　明石　和夫，石塚　隆一

目的　三重管（外管外径４８㎜）より成るプラズマトーチを用いて，高周波誘導放電方式によるプラズマジエットを管内に長時間安定状態で保持するために，主として各管への導入ガス流量と高周波入力との関係について調べ，同時にイルメナイト粉末試料のプラズマジエット中への供給による安定性の影響と試料の熱分解反応結果について検討を行なつた。

方法　高周波発振器は，最大出力１０ＫＷ，発振周波数約5.5ＭＨＺの本体と制御盤およびプラズマ発生部より成り，プラズマ発生部は各々の管外径が約４８，３５，５㎜φの透明又は不透明石英管の三重管を使用した。粉末試料の供給による実験条件は，主にプラズマガス流量５ℓ/min，冷却ガス２０ℓ/min，試料供給ガス２ℓ/minの高純度アルゴンを用い，高周波入力約８KW 前後で行なつた。また，プラズマ起動電極にはトーチ上部より装入したタングステン棒を，粉末試料としてはイルメナイト鉱石－２００meshに調整し，十分乾燥して用いた。

結果　プラズマジエットを石英管内に長時間安定状態で保持する条件として，特に三重管を同軸上に極めて正確に固定させること，また各管への導入ガス流速比および高周波入力の大きさに関係することは，管径の異なる（外管外径３５㎜）前回の実験結果[1)]とほゞ同様であつた。また，粉末試料の供給はプラズマ炎の大きさに変化を与え，さらにはその安定性にも影響をおよぼすことがわかつた。今までの結果では，粉末試料を約１５～３０分間連続的に供給してTiO_2，FeO　等を含む熱分解生成物を得たに過ぎないが，さらに粉末試料の供給装置の工夫と供給量の増加，並びに時間の延長により定量的結果が得られるものと思われる。

文献　１）　日本鉱業会講演要旨集（昭和４６年度春季大会）

C110　プラズマジエットを高温源とする二酸化チタンの炭化

青山学院大学理工学部　　松本　　修，斉藤　道夫

目的　移送式プラズマトーチを用いてTiO_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てTiC 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TiO_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チタンを生成した。この際，反応におよぼす反応条件，（TiO_2－黒鉛混合比（C/TiO_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。生成物の組成は化学分析により決定し，結晶構造はＸ線回折により測定した。

結果　反応後，黒鉛アノード上に灰白色，黒褐色などの固型生成物が得られた。Ｘ線回折の結果，TiC などの生成物が認められた。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/TiO_2 が著しい影響を与え，$C/TiO_2 \geq 3$において$TiC_{1.0}$ が生成された。$C/TiO_2 < 3$においてはTiC_xO_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，電流の増加とともにTiC の生成量が増加し，また反応の初期において反応時間とともにTiC の生成量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３０００℃に達し，溶融TiO_2 と黒鉛間の反応によつて炭化が進行すると推定される。

$C/TiO_2 = 3$ の場合に，$TiC_{1.0}$ が生成され，反応生成気体中にCO の存在が認められることから反応は$TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO$ にしたがつて進行すると考えられる。

測定された生成炭化チタンの密度はＸ線回折の結果より求めた格子定数より算出した値，および他の測定結果とよい一致がみられ，空孔や不純物混入の少ない炭化チタンが容易に得られることが認められた。

C111 プラズマジエット加熱による炭化ジルコニウムの生成と性質

青山学院大学理工学部　宮崎 隆司，松本 修

目的 移送式プラズマトーチを用いて発生させたプラズマジエットによりZrO_2－黒鉛および$ZrSiO_4$－黒鉛混合体を加熱してZrCを生成し，生成条件と生成物の組成，構造，性質などとの関係を検討することを目的とした。

方法 試料はZrO_2と黒鉛または$ZrSiO_4$と黒鉛粉末を種々のモル比（C/ZrO_2，$C/ZrSiO_4$）に混合し，加圧，成型および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り，タブレットを黒鉛外部アノード上に置き，プラズマジエットを衝撃して溶融反応させてZrCを生成した。生成物の化学分析による組成の決定，X線回折による結晶構造の測定を行ない，また密度，硬度，モル熱などの物理量を測定し，生成条件，組成，構造などと物理的性質との関係について比較検討した。

結果 反応の結果，$C/ZrO_2 \geq 3$および$C/ZrSiO_4 \geq 4$においてほぼ化学量論的組成のZrCが得られた。$C/ZrO < 3$および$C/ZrSiO_4 < 4$においてはZrC_{1-x}で示される炭素不足の炭化物または$ZrCxOy$で示されるオキシ炭化物の生成が認められた。

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，ZrCの生成は溶融ZrO_2または$ZrSiO_4$と炭素の反応によつて短時間になされた。

生成したZrCの種々の物理的性質を測定した結果，ZrO_2および$ZrSiO_4$の炭化によつて生成した$ZrC_{1.0}$の組成をもつ化合物の格子定数はいづれも$A_0 = 4.70$ Åであり，その物性はいづれの場合にもほゞ次のごとくであつた。$A^{25} = 6.6$ g/cm³，MH＝２４００Kg/mm²，$C_{p\,378} = 11$ cal/mole.deg。結合炭素含有率の少ない炭化ジルコニウムの密度測定の結果，格子中の炭素格子点にかなりの空格子点の存在が推測された。この空格子点の存在が炭化ジルコニウムの性質に影響をおよぼすと推測される。実際に結合炭素量の減少にともない格子定数，硬度およびモル熱が減少する傾向が認められた。

ZrO_2および$ZrSiO_4$の炭化によりZrH_2または金属ジルコニウムの炭化によつて生成された炭化ジルコニウムと同程度の炭化ジルコニウムの生成が可能であることが認められた。

C112　窒素プラズマジエットによるチタンの窒化

青山学院大学理工学部　　松本　　修，太田尾憲治

目的　移送式プラズマトーチを用いて窒素プラズマジエットを発生させ，種々の条件においてチタンを衝撃し，その際の反応生成物を確認するとともに反応を速度論的に取扱い，溶融チタンと窒素プラズマジエットの反応について検討することを目的とした。

方法　板状チタン約１０gをアルゴンプラズマジエットを用いて溶融して得られた金属塊の表面を研磨して試料とした。反応装置は移送式プラズマトーチを用いた反応炉であり，チタンを外部アノードとして窒素プラズマジエットを発生させてチタンを窒化した。生成物の同定はＸ線回折により，窒素分析はケルダール法によつた。生成物内部の窒素の分布はＸ線エミッションアナライザー（ＸＥＡ）によるＮK_α 強度により測定した。

結果　窒素プラズマジエットの衝撃している試料の表面温度はチタンの融点以上にあり，チタンは溶融状態にあつた。窒化は窒素原子と溶融金属間の反応によつて進行すると考えられる反応の結果，金属表面に黄金色の粉末の生成が認められ，Ｘ線回折および化学分析の結果 $TiN_{1.0}$ であることが確認された。生成物内部には Ti_2N，Ti などの回折線が認められ，窒素含有率も減少した。

種々の反応条件における金属重量増加と反応時間の関係から反応は初期において放物線則にしたがうことが見出され，チタン中の窒素の拡散が律則段階となると推測される。諸反応条件における生成物をプラズマジエットの衝撃方向に切断し，ＸＥＡによるＮK_α 強度測定により生成物内部の窒素分布を測定した結果，表面より内部へＮK_α 強度の減少する傾向が認められ，いわゆる penetration Curve に類似した曲線が得られた。得られた曲線よりFick の第２法則によりチタン中の窒素の拡散定数（Ｄ）を算出した。Ｄは反応条件によつて変化するが 10^{-4}～10^{-8} cm^2/sec のオーダーであり，固相における窒化反応のＤに比して 10^5～10^6 倍の値が得られた。

C113　電解法による稀薄ガスより濃厚塩素の回収（基礎研究）

名古屋工業大学　日根　文男，保田　昌樹，樋口　正敏

稀薄塩素を含む廃ガスより濃厚塩素を回収する新しい電解操作を開発した。[1]すなわち，陰極において廃ガス中の塩素が還元され，陽極において濃厚塩素が得られる。この方法は先に開発した京都式塩酸酸化電解法[2]と類似する。

1　プロセスの概要

陽・陰両極反応，溶液内反応，および綜括反応は

陽極反応　$2Cl^- = Cl_2(conc.) + 2e$　(A)

陽極室　$2Cu(I) + Cl_2(weak) = 2Cu(II) + 2Cl^-$　(B)

陰極反応　$2Cu(II) + 2e = 2Cu(I)$　(C)

綜括反応　$Cl_2(weak) = Cl_2(concentrated)$　(D)

また陰極においてはCに平行してCl_2の陰極還元が起る。

$Cl_2(dissolved) + 2e = 2Cl^-$　(E)

反応AおよびCに関する平衡電位が接近しているために，綜括反応Dに関する理論分解電圧が極めて小さい。

2　結果と考察

陽極反応はすでに塩酸電解槽開発に関連して充分考察してあるので，[3]ここでは陰極反応に絞つて考える。

陰極反応は拡散律速的であるため，主として回転円板電極を用いて実験した。N_2で充分脱酸素したHCl溶液中では単なる水素発生反応が起る。空気と平衡状態にあるHCl中では酸素拡散限界電流が観察できるけれども，約10^{-2} a/dm^{2}である。これに対して塩素拡散限界電流は著しく大きく，$p(Cl_2) = 1$ atm であれば約1 a/dm^{2}である。

$HCl + CuCl_2$混合溶液中では，溶存塩素によるものと，Cu(II)→Cu(I)によるものとの2つの拡散限界電流が現われ，かつ後者は極めて大きい値となる。このことから，もし$CuCl_2$濃度が充分大きいときには，陰極反応は主としてCによるものであり，還元生成したCu(I)

が溶液内において溶存塩素により酸化される工程Bが続くものと考えられる。

---

1. 特許　594783；601453

2. F.Hine, et.al., Electrochem.Techn., **4**, 555(1966).

3. F.Hine and K. Yamakawa, Electrochim. Acta, **13**, 2119 (1968); **15**, 769(1970)

C114　塩水炉過助剤から混入する不純物の水銀陰極に及ぼす影響

名古屋工業大学　日根　文男，三進製作所　能津十三郎

塩水精製工程に用いられる助剤沪過機用助剤について，塩水による不純物抽出および電解実験を行つた。一般に用いられるperlite および珪藻土などではAl が溶出し，水銀陰極に悪影響を及ぼす。Al 溶出量はpH に依存するため，塩水精製工程のpH 規制を厳密に実施する必要がある。

1　実　験

用いた助剤はperlite，珪藻土，cellulose系助剤，活性炭（水蒸気賦活），炭素系助剤である。前2者の分析値は表の通り。

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	K_2O	others
perlite	74.2	13.1	0.8	0.07	0.28	0.15	4.3	7.09
珪　藻　土	89.7	4.8	1.9	0.7	0.8	0.2	—	1.9

助剤を所定のpH および温度に保つた飽和食塩水にて所定時間抽出処理した後，沪液を分析および電解試験に供した。Al およびSi の分析はJIS によつた[1]また電解試験はすでに報告したH型槽による方法を採用した。[2]

2　結果と考察

perlite および珪藻土からは，通常の水銀法食塩電解用塩水精製条件下では可成りのAl およびSi が溶出して，水銀陰極に重大な影響を及ぼす。

cellulose系助剤，活性炭，および炭素系助剤については，いずれも，水素発生促進などの悪影響は認められず，助剤として適当であることが解つた。ただしこれら，とくに前2者の単価はperlite や珪藻土に較べて5～7倍高価であり，経済的でない。

以上の実験から塩水精製用沪過助剤の選択が重要であることと共に，塩水のpH もまた重要な因子であることが解つた。

1. JIS k0101, p.92; 68(1966).

2. F. Hine, et. al., Electrochim. Acta, **16**, 1519(1971).

C115　KCl溶液における水銀陰極の分極について

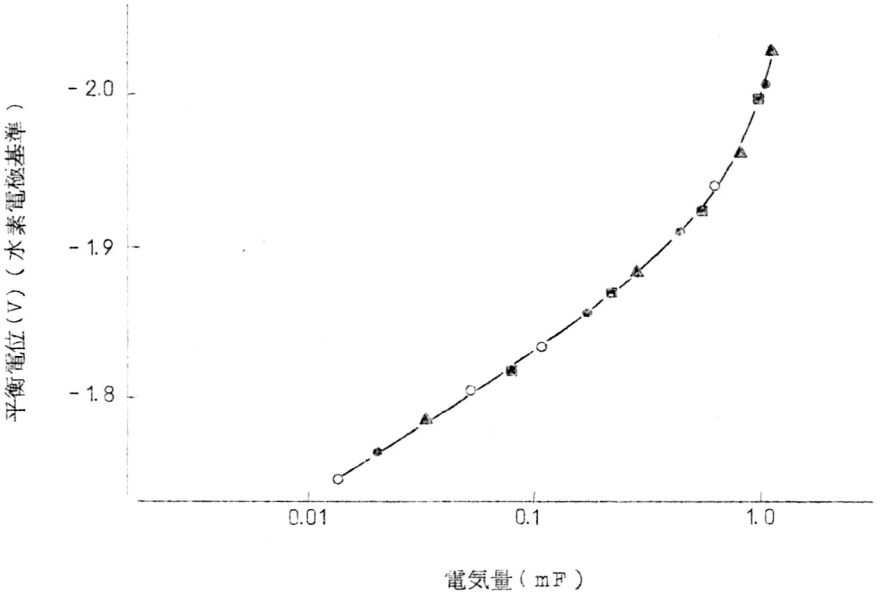
名古屋工業大学　日根　文男，藤井寺工業高等学校　平田　允

目的　純粋なＫＣｌ水溶液を水銀プール陰極を用いて，定電流密度で電解すると，電解の進行とともに，陰極電位は徐々に低下するが，相当長時間水素発生はおこらない。そこで，この現象を解明するために，水銀プール陰極の挙動を調べた。

方法　1.　純粋なＫＣｌ水溶液中で，一定重量の水銀を陰極として，定電流密度で電解し，水素発生に至るまでの時間と，陰極電位の変化を電流密度を変えて測定した。

2.　1.と同様の電解を行い，水素発生に至るまでに，電流を切断し，陰極の過電圧，および平衡電位を測定した。

結果　直径８㎜の水銀プールにおいて，水銀層の厚さが6.5㎜以下の時は，水銀陰極が水素を発生するまでに，流れた電気量は電流密度に関係なく，水銀重量のみに比例する。しかも水素発生時のアマルガム濃度は，電流密度に関係なく，6×10^{-2} mol/mol となる。一定時間電解した後，電流を切断した時の水銀陰極の平衡電位を電気量の関数で示すと，図１のごとく，電流密度に関係なく，一本の線の上へ乗つてくる。しかも，この電位は電流切断後，時間が経過してもほとんど変化しない。また，この反応における過電圧ηはアマルガム濃度の増加に伴い小さくなり，電流密度$\mathbf{i}$との間に，$\eta = a + b\log\left[\mathbf{i}/1-\exp(\mathbf{F}\eta/\mathbf{R}T)\right]$ という関係が得られた。以上の結果より，電流密度が，９a/dm^2 ～50a/dm^2の範囲内では電解によつて，陰極表面に折出したカリウムは，きわめて速い速度で陰極内部へ拡散して行き，一定の厚さの水銀層中ではほとんど，濃度勾配を作らず，均一な濃度になつており，この部分のアマルガム濃度が，6×10^{-2} mol/mol になつた時に，水素発生がおこると考えられる。この現象は電解中水銀表面がきわめて速い速度で流動しているためと，推定され，流動による影響の大きい範囲が表面より6.5㎜までであることがわかつた。よつてこの反応においては，カリウムの拡散の遅れによる反応の遅れはおこらず，放電過程が律速的であることがわかつた。



○ 8.5 a/dm² ● 17.5 a/dm²

▲ 26.5 a/dm² ■ 36.0 a/dm²　　通電量に対する平衡電位の変化

C116　反応塔式間接電解ソウの基礎研究

京都大学工学部　吉沢　四郎，京都大学教養部　伊藤　靖彦
京都大学工学部　大森　健

目的　塩化水素を電解して塩素および水素を得る方法，あるいは塩化アンモニウムを電解して塩素，水素およびアンモニアを得る方法として，液体金属とこれらガスとの反応を経由する間接電解法がある。これらの方法をさらに開発していくには，気液反応の速度を定量的に把握することが必要である。このような観点から，ガスとして塩化水素，液体金属として亜鉛を例にとつてモデル実験を行ない，化学工学的な立場から検討を加えた。

方法　図1のような装置を用いて，塩化水素を細管から亜鉛中に吹き込むと

$$2HCl + Zn \rightarrow H_2 + ZnCl_2 \cdots\cdots\cdots (1)$$

なる反応式に従がつて水素と塩化亜鉛が生成し，塩化亜鉛は亜鉛上の塩化カリウムと塩化リチウムの共融混合物中に溶ける。一定条件のもとで(1)式なる反応を進行させるため，生じた塩化亜鉛を電解により

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn + Cl_2 \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

のように分解し，亜鉛を再び(1)式の反応に循環した。電解に際しては副反応をさけるため，塩素極を照合極とした定電位電解を行なつた。ガスの流量はトライフラット面積式流量計を用いて測定した。反応率はガス分析と電量分析を併用して求めた。ガス分析は生成ガス中の塩化水素の量を測定することにより行ない，電量分析は，定電位電解を行なうと，ある塩化水素の流量において生成する塩化亜鉛の量と，電解される量が等しくなることを利用して行なつた。単位時間に生じる気泡の数は，気泡が亜鉛中から溶融塩中に移る時に亜鉛表面がゆらぐため定電位電解の際に電流が変動するので，それをペン書きオッシログラフで記録することにより求めた。

結果　液体亜鉛の高さを種々に設定し，それぞれの場合について流量と反応率の関係を求めた。図2に示すごとく，予想されたように流量の少ないほど，また亜鉛の高さが高いほど反応率は高かつた。塩化水素の分圧を変えて，同様な実験を試みたところ，反応率の分圧依存性が乏しいことがわかつた。このような実験事実をもとにして塩化水素と亜鉛の反応を，塩化水素が供給されつつ亜鉛と反応する気泡の生長時と，気泡が細管からはなれて反応しながら液体亜鉛中を上昇していく時とに分けて解析し，それぞれの場合について気液反応を支配する諸因子

間の定量的な関係を得ることができた。

R.E.C.E.W.E.

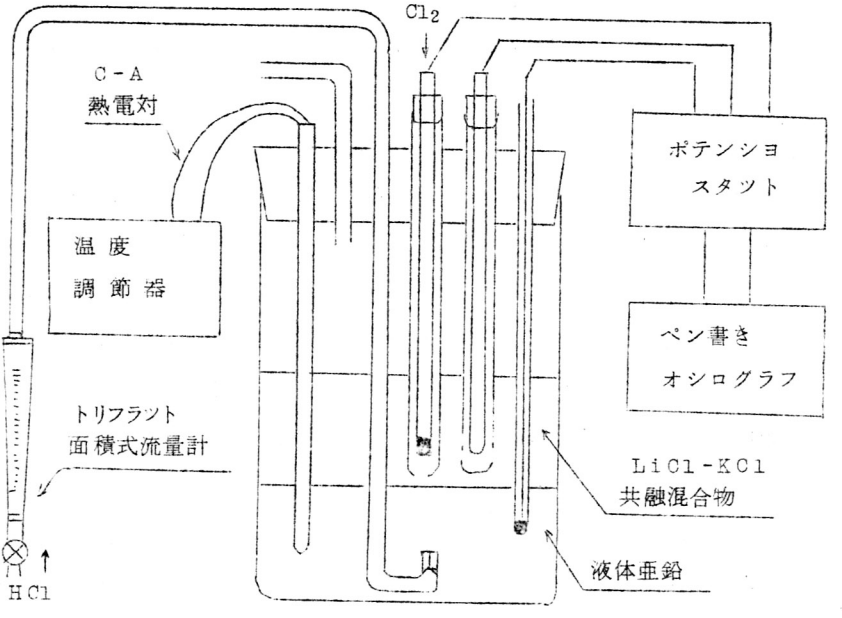


図 1.

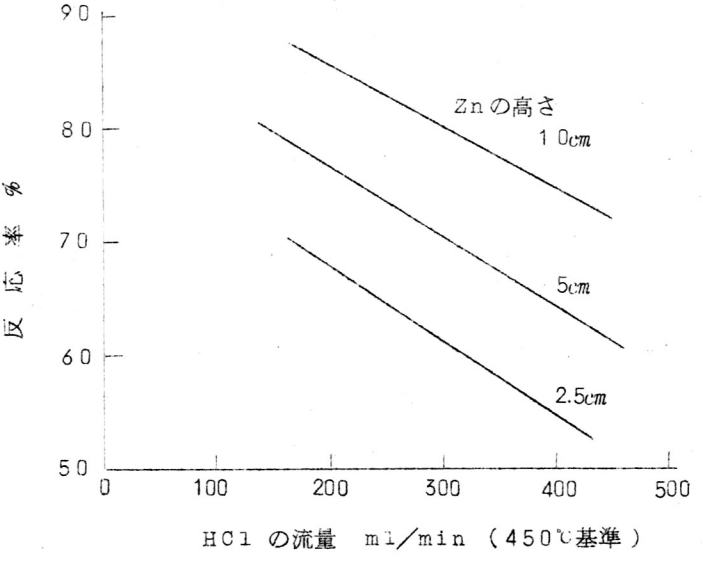


図 2. 各種条件下におけるHCl 反応率

C117 塩化バリウム水溶液の疎水性有機溶媒による抽出電解

岡山理科大学理学部　重富　康正，鳥居　友春

(1) 抽出電解法によつて酸化バリウムベースの電子材料を製造することを目的に，酸化バリウムの製造に対する基礎的検討をおこなつた。すなわち，抽出電解量に対する塩化バリウム水溶液濃度，抽出電圧，バリウム塩の種類，溶媒の種類等の影響について検討した。

(2) 種々のバリウム塩水溶液と疎水性有機溶媒を接触させ，水溶液中に陽極，有機溶媒中に陰極を挿入し100〜1000Vの電圧で抽出的に電解した。

(3) 表1に種々の電圧のもとにおける抽出量と1ファラドあたりの抽出量を示した。表からあきらかなように電圧が高いほどよく抽出されるが，1ファラドあたりの抽出効率は下る傾向にあることがわかる。また表2に500Vで種々の濃度の塩化バリウム水溶液から抽出電解した場合の結果を示した。表からあきらかなように，濃度が高いほど抽出効率は高いことがわかる。表3に種々の溶媒による抽出電解結果を示した。表からあきらかなようにアルコール系が著しくよく抽出された。また，これらの場合結晶が電極に析出したのはアルコールとシクロヘキサノンの場合であつた。

表　1

抽出電圧(V)	抽出量(mole)	クーロン	mole／F
200	0	1.85	0
400	3×10^{-5}	7.45	0.39
500	7×10^{-5}	22.86	0.30
600	9×10^{-5}	23.78	0.30
700	7×10^{-5}	32.09	0.21

表　2

濃度(mole/ℓ)	抽出量(mole)	クーロン	mole/F
0.001	3.4×10^{-6}	2.87	0.08
0.01	2.9×10^{-5}	17.29	0.17
0.1	0.7×10^{-4}	22.86	0.30
0.5	0.3×10^{-3}	66.40	0.44

表　3

有機溶媒	抽出量(mole)	クーロン	mole/F
MIBK	2.5×10^{-4}	6.42	3.75
シクロヘキサノン	2.5×10^{-4}	4.88	4.94
n-カプロン酸	4.75×10^{-4}	9.80	4.66
酢酸エチル	4.25×10^{-4}	11.64	3.52
酢酸ジエチル	7.75×10^{-4}	10.32	7.32
イソブチルアルコール	1.08×10^{-3}	108.	0.96

C118　塩化ストロンチウム水溶液の疎水性有機溶媒による抽出電解

岡山理科大学理学部　　重富　康正，竹園　義博

(1)　抽出電解法によつて酸化ストロンチウムベースの複合電子材料を製造することを目的にその基礎的検討を行なつた。すなわち，酸化ストロンチウムの生成量に対する，電流密度，水溶液中のストロンチウム濃度．使用有機溶媒の種類，等について検討した。

(2)　酸化ストロンチウム水溶液と有機溶媒とを接触させ水溶液中に陽極，有機溶媒中に陰極を挿入し１００～５００Ｖの電圧で抽出的に電解した。

(3)　図１に種々の濃度の水溶液を抽出電解した場合の時間 ― 電圧曲線を示した。濃度が高い方が，付加電圧は低いことがわかる。またこれら各場合の抽出電解量を表１に示した。表から濃度が高い方がよく抽出電解されることがわかる。各時間における析出物の重量変化を図２に示した。図から明らかなように，時間の経過と共に，析出の割合が減る傾向にあることがわかる。また析出物をＸ線回折した結果，析出物は，炭酸ストロンチウムであつた。しかし，これは陰極に生成した酸化ストロンチウムが試料乾燥過程で炭酸ガスを吸収し変化したものと思われる。

表1.　種々の水溶液濃度における抽出電解量

塩化ストロンチウム濃度(M)	抽出電解量（mole）
1	0.107×10^{-2}
0.1	0.105×10^{-2}
0.01	0.236×10^{-3}
0.001	0.206×10^{-3}

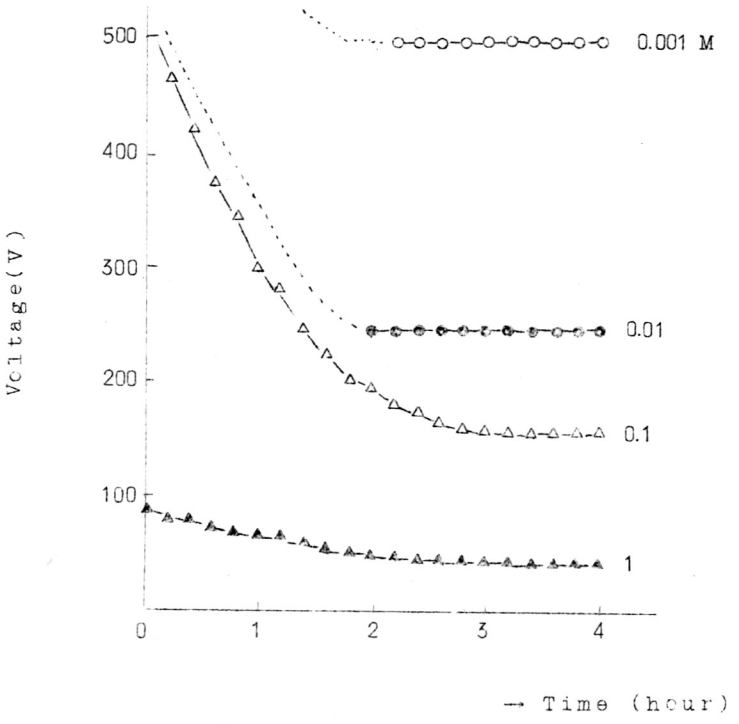

500
400
300
200
100
Voltage(V)
0.001 M
0.01
0.1
1
0
1
2
3
4
→ Time (hour)

図 1.

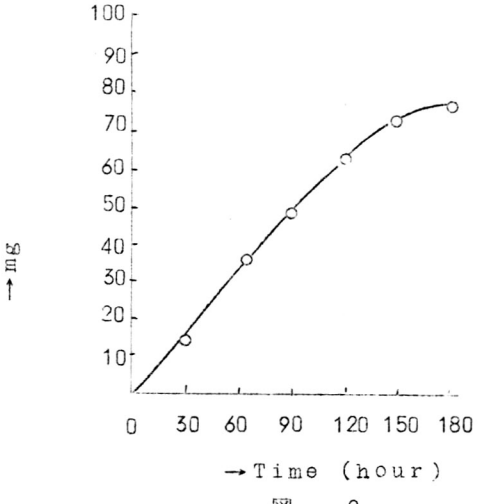

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
→mg
0
30
60
90
120
150
180
→Time (hour)

図 2.

C121　抽出電解による酸化マンガン製造の基礎的検討

岡山理科大学理学部　　重富　康正，藤本　一雄，芥川　正明

1. 一般にマンガン塩水溶液の電解では，陽極にのみ二酸化マンガンが生成する。しかし，抽出電解では陰極にも酸化マンガンが生成する。そこで，これら陰陽両極で得られた酸化マンガンを熱処理し，効率よく電解二酸化マンガンを製造する方法について検討した。

2. 種々のマンガン水溶液とイソアミルアルコールを接触させ，水溶液中に陽極，イソアミルアルコール中に陰極を挿入し抽出的に電解した。

3. 図1に種々のマンガン塩溶液とイソアミルアルコールを接触させ，抽出電解した場合の時間一電流曲線を示した。図から明らかのように，酢酸マンガンがよく電流が流れることを示している。また，この場合の抽出電解量を表1に示した。表から明らかなように，酢酸マンガンがよく抽出されていた。濃度を高くし，電圧を上げると陰極への酸化マンガンの析出量が増加した。また，塩化ナトリウムの添加は，陽極生成物の二酸化マンガンの生成量を増す傾向にあることがわかつた。

表　1

変化 / Mn-塩	クーロン量	H^+ (1×10^{-2} mM)	Mn^{2+} (1×10^{-2} mM)	析出量 (mg)	
$Mn(CH_3COO)_2$	15.3	10.0	8.1	陽極 0.3	陰極 4.7
$Mn(NO_3)_2$	9.1	6.9	3.2	陽極　0.7	
$MnCl_2$	2.4	1.9	6.9	陽極　0.3	
$MnSO_4$	1.3	5.4	1.1	陽極　0.2	

※　マンガン塩濃度0.05M，電圧500V

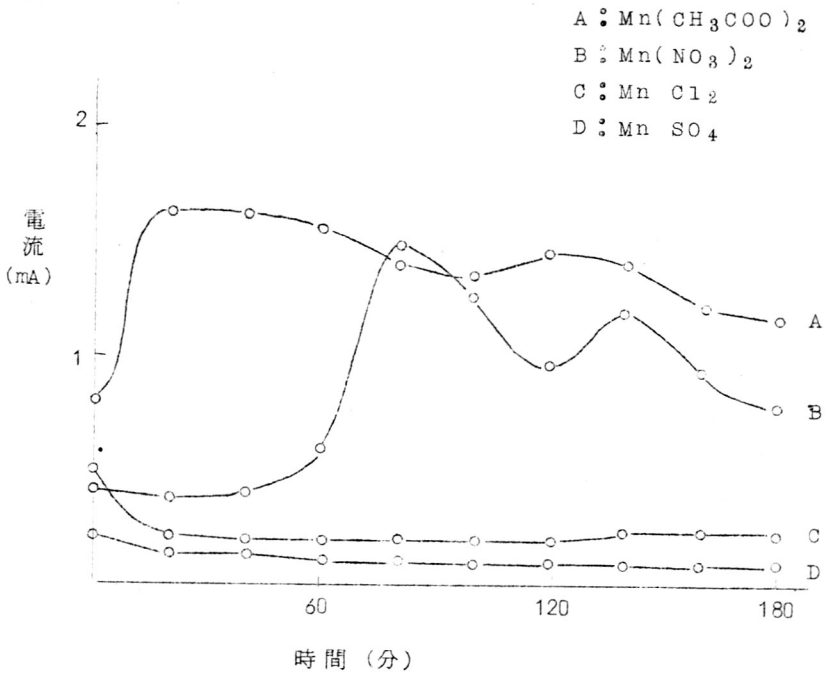

A : Mn(CH3COO)2
B : Mn(NO3)2
C : Mn Cl2
D : Mn SO4
電流 (mA)
2
1
A
B
C
D
60
120
180
時間（分）

図　1.

C122　抽出電解法による酸化鉄の製造

岡山理科大学理学部　　重富　康正，猿渡裕一郎

1.　水溶液の電解によつて鉄粉または水酸化鉄を得る方法についてはすでに知られている。著者らは鉄塩水溶液と疎水性有機溶媒（本実験ではイソアミルアルコール）を用いて，抽出的に電解し酸化鉄を得る方法について検討した。これらの方法について報告する。

2.　水溶液として塩化鉄の酸性溶液を用い，この溶液とイソアミルアルコールを接触させ，水溶液中に陽極，イソアミルアルコール中に陰極を挿入し，１００から５００Ｖの電圧をかけ抽出的に電解をした。

3.　表１に種々の電圧で抽出電解した場合の抽出電解量，それに要したクーロン等を示した。表からあきらかなように電圧が高い程よく抽出されることがわかつた。またこの各場合，有機層，特に界面に茶色の酸化鉄の固体が析出した。しかしその量はごくわずかで，秤量するのは困難であつた。図１に時間と抽出電解量との関係を示した。図からあきらかなように最初水溶液中の鉄濃度は減少するが，その減少速度は時間と共に速くなることを示している。また鉄が，抽出電解されると共に，酸濃度も減少することを示している。析出物を分析した結果，鉄含有量，６０％で塩素イオンは含まれていなかつた。またこの物質の磁性は，１gあたり19.32$^{0}_{s}$であつた。しかしこの磁性は含まれているフエライトによるものであるか，あるいは還元鉄粉によるものであるかはつきりしなかつた。

表１　種々の電圧における抽出電解量

電　圧	酸初濃度	減　少　量	鉄初濃度	減　少　量	クーロン
１００	3.94×10^{-1}	2.08×10^{-3}	1.20×10^{-1}	8.35×10^{-4}	２８８
３００	〃	5.25×10^{-3}	〃	6.92×10^{-4}	
４００	〃	1.19×10^{-3}	〃	7.14×10^{-4}	
５００	〃	1.50×10^{-3}	〃	6.47×10^{-4}	１８７

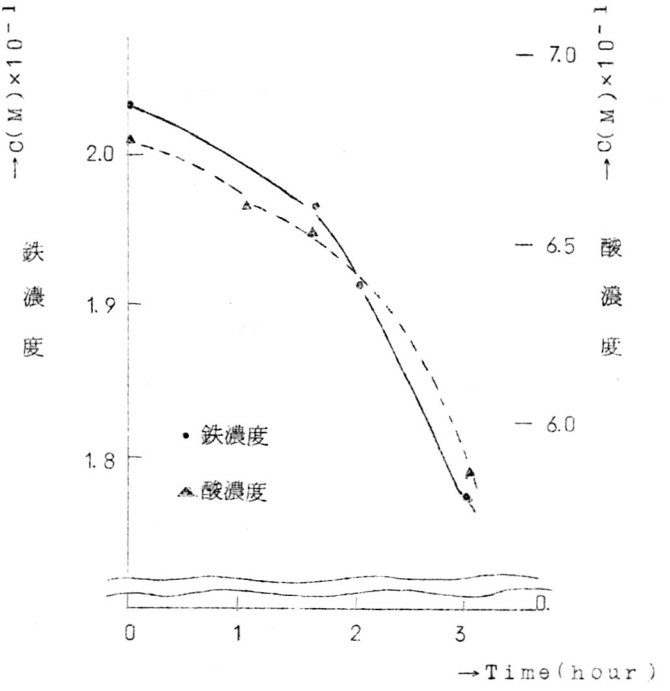


図　　1

C123 硝酸ニッケル水溶液の疎水性有機溶媒による抽出電解

岡山理科大学理学部　重富　康正，松井　信昭

1. 抽出電解法によつて，ニッケルを含む複合フエライトを作ることを目的にその基礎的検討を行なつた。すなわちニッケルの抽出電解量に対する，電流密度，ニッケル塩濃度，溶液の酸性度，等の影響を検討すると共に，時間と抽出量との関係等も調べた。これらの結果を報告する。

2. 硝酸ニッケル溶液，0.2 Mを作成しこの溶液とイソブチルアルコールを接触させ，水溶液中に陽極，イソブチルアルコール中に陰極を挿入し，1.7895から3.5791 mA/cm² の電流密度で抽出的に電解した。

3. 表1に種々の電流密度において電解した場合の抽出電解量，流れた電気量等を示した。表からあきらかなように，電流密度が大きいほど単位時間の抽出電解量は大きかつた。またこれら各場合共，陰極には白つぽい緑色のニッケル化合物が析出した。図1に時間と抽出電解量との関係を示した。図からあきらかなように最初時間と共に電解量は増加するが，3時間以後では電解しにくくなることを示している。硝酸ニッケル水溶液の濃度をかえた溶液から抽出電解を行なつた場合の結果を表2に示した，表から濃度が高い程能率よく抽出されることがわかる。析出物が何であるかを決めるため，X線回折，赤外紫外吸収スペクトル，示差熱等による同定をおこなつた。その結果，水酸化ニッケルと炭酸ニッケルの混合物らしいことがわかつた。

表　1

電流密度（mA/cm²）	流れた電気量（Coulomb）	抽出電解量（×10⁻⁴mole）
1.7895	216	5.408
2.6843	324	8.014
3.5791	432	8.548

表　2

ニッケル水溶液の濃度（M）	抽出電解量（mole）
0.15	8.512×10^{-4}
0.30	1.145×10^{-3}
0.50	1.867×10^{-3}

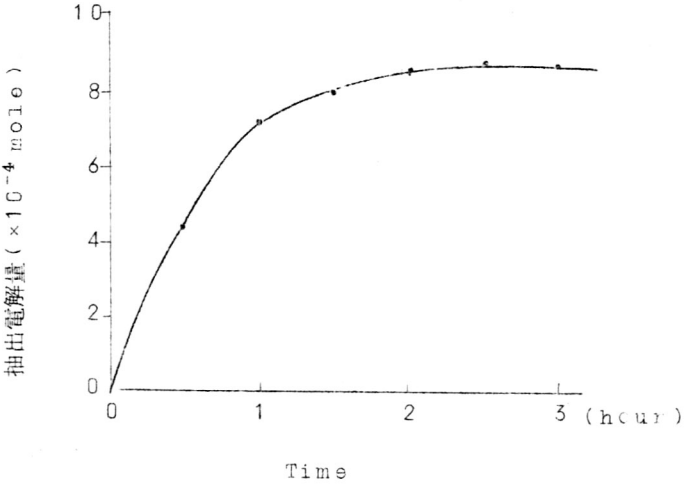


図　1.

C124　酢酸溶液からの疎水性有機溶媒による抽出電解

岡山理科大学理学部　　重富　康正，松原　常夫，浜田　　雅

1. 抽出電解に対する共存陰イオンの影響について検討したところ，酢酸塩を用いた場合，他の塩に比べ著しくよく抽出されることがわかつた。そこで銅，鉛等の金属の酢酸塩を用いた抽出電解について検討した結果を報告する。

2. 金属塩として酢酸塩を用い，この水溶液とイソアミルアルコールを接触させ水溶液中に陽極，イソアミルアルコール中に陰極を挿入し，抽出的に電解した。水溶液中の金属を電解の前後にわたつて分析し電着量を求めた。これらの諸量に対する酢酸塩の濃度，酢酸濃度，電流密度の影響等について検討した。

3. 図1に種々の電流密度における酢酸銅を抽出電解した場合の電流密度と抽出電解量との関係を示した。電流密度の大きい方がよく抽出電解されることがわかる。

図2に酢酸塩と酢酸を共存させて抽出電解した場合の抽出量と酢酸濃度との関係を示した。図から明らかなように酢酸濃度が低い方がよく抽出電解されていることがわかる。また鉛の場合，鉛は樹状となつて陰極に析出しほぼ銅塩の場合と同じ傾向を示した。

表　1

電流密度 mA/cm²	電着量(g)
2.439	0.0193
4.878	0.0310
7.317	0.0404

表　2

定電流 mA	酢酸濃度 M	銅濃度変化 M
20	4.500	2.472×10^{-2}
20	2.250	3.222×10^{-2}
20	1.125	3.323×10^{-2}
20	0	4.506×10^{-2}

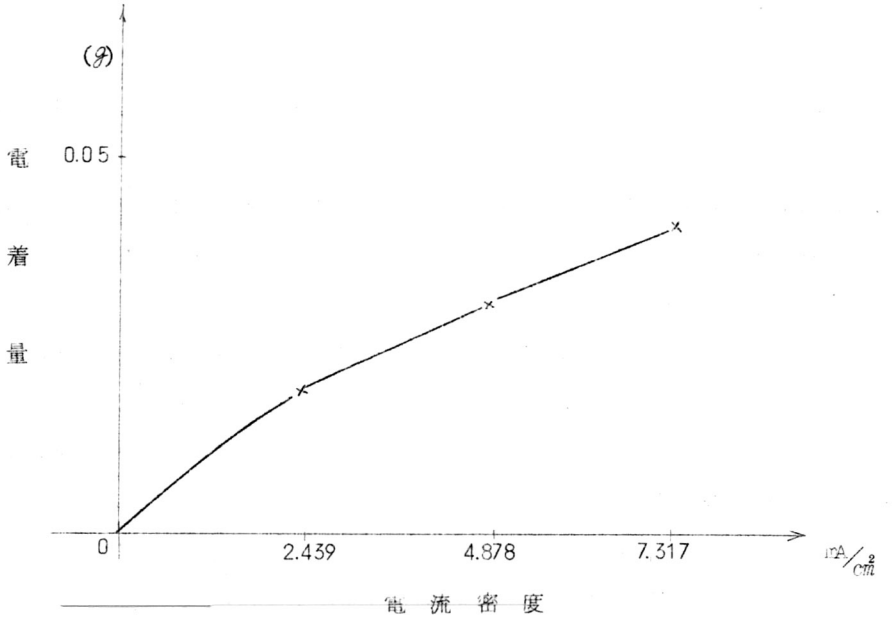

(g)
電着量
0.05
0
2.439
4.878
7.317
mA/cm²
電流密度

図 1.

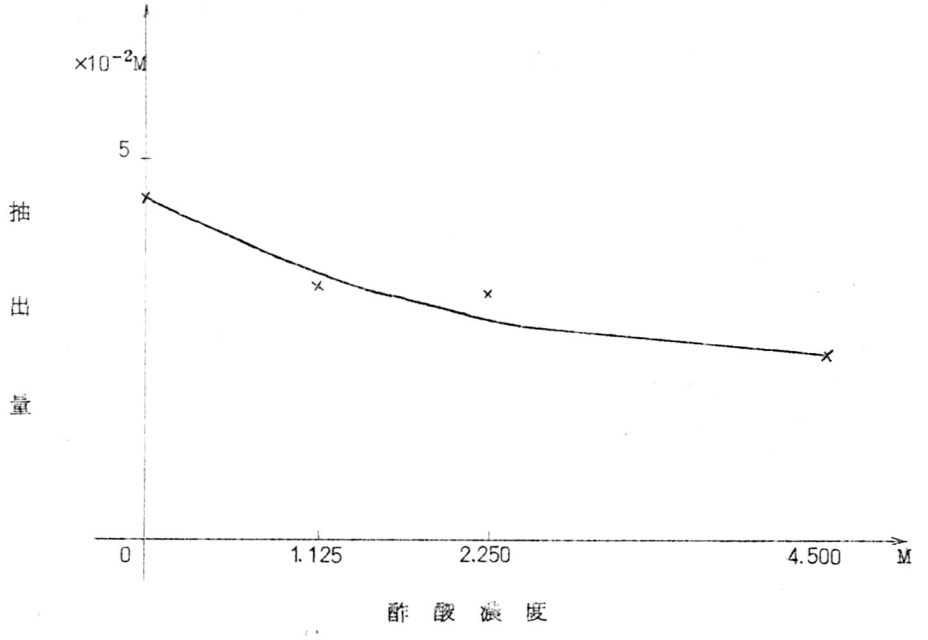

×10⁻²M
5
抽出量
0
1.125
2.250
4.500
M
酢酸濃度

図 2.

C201　コルベ電解反応に及ぼす酢酸塩，プロピオン酸塩水溶液の濃度異常性

東京理科大学理工学部　　関根　　功，小熊　文雄

目的　酢酸塩やプロピオン酸塩水溶液での電解反応では，従来特に濃度が1Mになると，定電位電解における電流効率の減少[1]，界面微分容量の低下[2]，および分極曲線のターフェル線の卑な電位への移行[2),3)]などいくつかの異常な現象が観測された。本研究では，これらの濃度の役割を明らかにするため表面張力計を用いて電極界面での吸着状態の検討を行なつた。

方法　デユヌイの表面張力計によつて一定の電位を印加したときの表面張力γを求め，この値に基づいて熱力学的に表面過剰濃度Γを算出した。試料陽極は白金，金，パラジウムのリングであり，対極は白金板，照合電極は飽和カロメル電極を用いた。試料溶液はブランク液に0.5M硫酸カリウムを用い，これに酢酸塩またはプロピオン酸塩を加えて使用した。これら脂肪酸塩の濃度は0.5M，1M，2Mおよび5Mである。測定は21～25℃の室温で行なつた。

結果　γは両脂肪酸塩で，一般にどの電極でも高濃度になるほどブランク液の値より低くなることが認められた。Γは，白金では両脂肪酸塩についてどの電位でも1M近傍で極大を示した。この極大のうち最も大きな値は0.8Vのときで，酢酸塩では3.4×10^{-10} mole/cm^2，プロピオン酸塩では4.5×10^{-10} mole/cm^{2}である。2Mより高濃度になると，Γは濃度と共に増加するが，この増加の割合は貴な電位になるほど小さかつた。金でのΓは，酢酸塩ではどの電位でも1M近傍で白金の場合とは逆に極小を示した。しかし，プロピオン酸塩では2M近傍で極大を示した。またパラジウムのΓは，酢酸塩では1M近傍に，1.5Vより貴な電位域では白金のときと同様な極大が現われ，1.3Vより卑な電位域では金と同様な極小を示し，負の値が得られた。なお，プロピオン酸塩でのΓは0.6M近傍で極小を示し，この極小値は1.3Vより卑な電位になるほど低下した。

---

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

2) 関根　功，武藤忠夫，電化第38回大会講演要旨集，C318(1971)

3) 関根　功，関根太郎，電気化学，**37**，131(1969)

C202　β−PbO_2陽極によるメタノール水溶液の電解酸化反応

東京工業大学工学部　　吉山　明子，関根　太郎

目的　二酸化鉛陽極を用いメタノール水溶液を電解すれば，条件によつてはメタノールはほとんど定量的に電解酸化され，炭酸ガスになることを見出した。そこで本報では特に硫酸ナトリウム水溶液中でのメタノールの酸化反応についてその挙動を明らかにしようと試みた。

方法　陽極には二酸化鉛，陰極には１８−８ステンレス鋼を用い，無隔膜（室温）で電解を行なつた。電解液としては５％硫酸ナトリウム水溶液中に種々の濃度（0.25〜2.00 mol／ℓ）にメタノールを加えたものを使用した。電解中の残存メタノール，生成ホルムアルデヒド，炭酸ガス等をガスクロマトグラフ法により定量を行ないつゝ定電流電解を行ない，これら生成物の経時変化を測定した。

結果　電解を開始すると初期には極く少量ではあるが，ホルムアルデヒドの生成反応が認められる。しかし，全電解期間を通じて，主反応は炭酸ガス生成反応である。これらの電解結果にもとづき，主として電流効率に対するメタノール濃度，電流密度の影響について検討を加えた。その結果，たとえば５ A／dm^2 の電流密度での電解では，メタノールの低濃度域では，電流効率は濃度の増大にともない急激に上昇し，ほゞ 0.5 mol／ℓ に達すると８０％程度となる。（さらに濃度を増して行くと電流効率はほゞ１００％に近づく）また，上記低濃度域では電流密度の影響も顕著となる。（電流密度の低下にともない電流効率は上昇する）

以上の結果を総合して，たとえば工場排水中のメタノールの電解除去の可能性についても併せて考察を加えた。

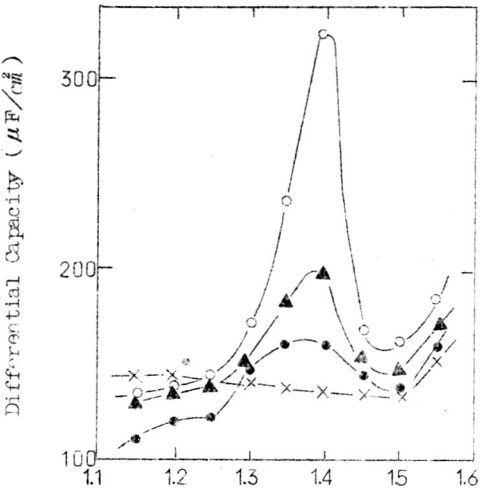
C203　β−PbO_2上へのメタノールの吸着挙動について

東京工業大学工学部　　Malak M. Abou-Romia，佐藤　則雄，関根　太郎

目的　二酸化鉛を用いたとき硫酸ナトリウム水溶液中でメタノールは条件によつてはきわめて高い電流効率で電解酸化される事実は別に述べた通りである。本報ではこの反応の機構を明らかにするための一段階として，各種メタノール濃度の硫酸ナトリウム水溶液と二酸化鉛との界面挙動について検討を加えようとした。

方法　メタノール濃度0〜0.1 mol/ℓの範囲で，まづ定電位法により二酸化鉛陽極による陽分極曲線を測定し，実際の酸化反応が起りはじめると考えられる電位を測定した。ついでその電位より卑側の電位域での界面二重層の微分容量の測定を通常のインピーダンスブリッジ法によつて行なつた。測定に用いた周波数は1 KH_Z である。

結果　電位−微分容量曲線をプロットすると各濃度とも約+1.4V vs.S.C.E.に顕著なピークが観察され，ついで+1.5V で極小値を示す。（図参照）+1.4Vにおける極大はメタノール濃度による影響が顕著で濃度の増大により急激に増大する。このピークはメタノールの電極上への吸着にもとづくものと推定された。そこでこの吸着量についての考察を加えるため，さきに示した+1.5V（微分容量の極小値を示す電位）におけるZero-charge potentialとして各電位におけるcharge qを算出した。これらの結果と分極曲線の測定結果を併せて考察し，硫酸ナトリウム水溶液中では，メタノールは+1.4V付近で二酸化鉛上に強く吸着されていることが結論された。



Potential(V vs. S C E)

0.1M Na_2SO_4中 -×- メタノールなし

-●- 〃 0.01M

-▲- 〃 0.02M

-○- 〃 0.04M

図 1.

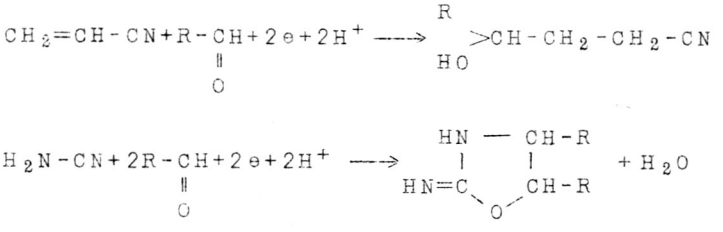
C204　脂肪族アルデヒド－活性オレフィン化合物混合物の陰極反応

東京工業大学工学部　野中　勉，宮地　進，大戸敬二郎

目的　脂肪族ケトンを用いたcrossed hydrocoupling反応に関する従来の研究に引き続いて，今回は脂肪族アルデヒドを用いて同様の反応を行ないケトンとの差違を検討した。

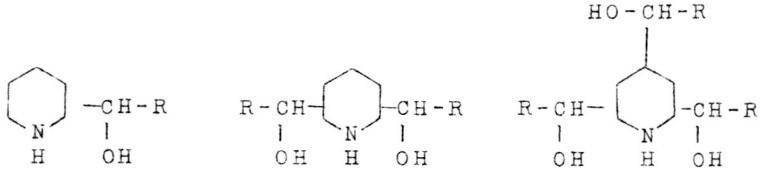
方法　アルデヒドとしてホルム，アセトおよびプロピオンアルデヒドを用い，活性オレフィン化合物にはケトンとの反応に用いたものの中からアクリロニトリル，ピリジンおよびシアナミド（後二者はオレフィン化合物ではないがケトンとの反応において興味ある挙動を示した化合物であつた）を選んで両者の混合物を稀硫酸中で水銀あるいは鉛を陰極として電解還元した。

結果　アクリロニトリルおよびシアナミドとの反応ではケトンの場合に対応する生成物が得られた。しかし，



ケトンとの反応に比べて電流効率および収率が低く，アクリロニトリルの重合が併起した。

これに対してピリジンとの反応はケトンの場合と大きな差違があつた。即ち，ケトンとの反応における生成物はピリジン１分子にケトン１分子が還元的に付加した化合物（モノ付加体）のみであり，その種類も数種にとどまつたが，アルデヒドとの反応ではモノ付加体のほかにジおよびトリ付加体が生成し，しかも後二者が主であつた。生成物の一部を下式に示す。また，生成物の種類も



極めて多く３０種以上に及ぶ場合もあつた。もちろん，多種の生成物の中には電極反応とは直

接関係のない二次的な反応（例えば脱水反応など）に起因すると考えられるものも少なくはないが，付加位置，還元段階の異なる多くの生成物が含まれていた。また，水銀陰極と鉛陰極による差違もケトンとの反応の場合に比べてはるかに顕著であつた。図はプロピオンアルデヒドとピリジンとのcrossed hydrocoupling生成物のガスクロマトグラムの一部である。

以上のようなcrossed hydrocoupling反応における脂肪族ケトンとアルデヒドとの差違について主として立体的障害効果を考慮して考察を加えた。

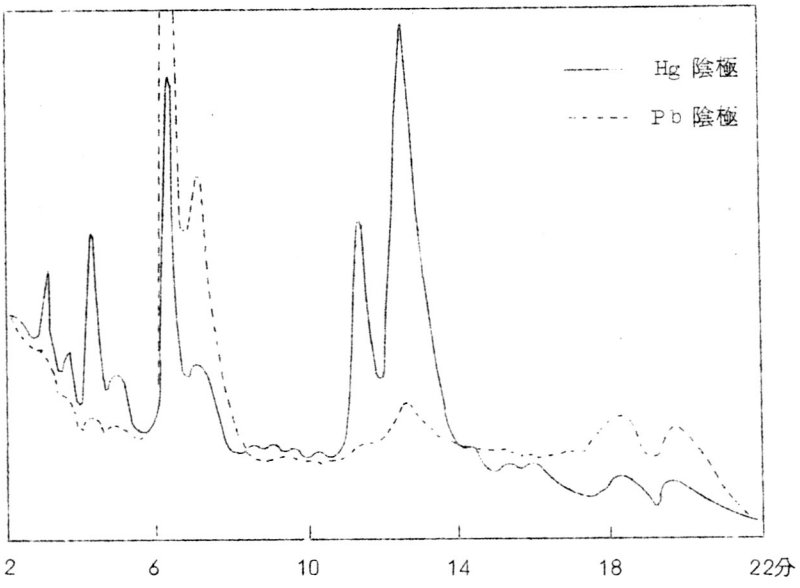


図 1.

C205　アクリルアミドの電解重合（そのⅢ）低重合度生成物について

京都大学工学部　　吉沢　四郎，竹原善一郎，小久見善八

目的　トリフルオロ酢酸およびそのカリウム塩の水溶液に，アクリルアミドを加え，白金陽極を用いて電解すると，電解重合がおこる。この重合反応は，次の機構で進行する。

$$RCOO^- \xrightarrow{-e} R\cdot(+CO_2) \cdots\cdots (1)\ R\cdot$$

$$R\cdot + M \xrightarrow{速い} RM\cdot \qquad (M:モノマー) \cdots (2)$$

$$2RM\cdot \longrightarrow RMMR \cdots\cdots\cdots (3)$$

$$RM\cdot + R\cdot \longrightarrow RMR \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

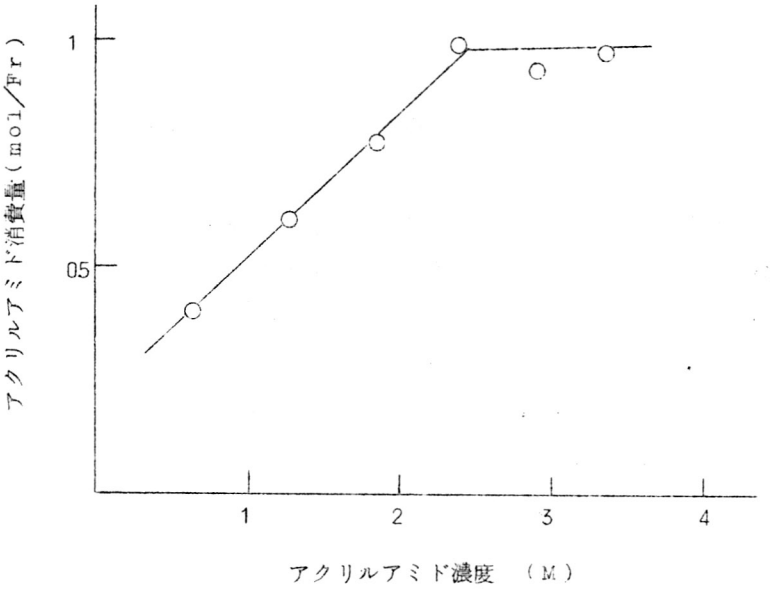
$$RM\cdot + M \longrightarrow RMM\cdot \xrightarrow{+M} \cdots\cdots\cdots \longrightarrow ポリマー\cdots\cdots (5)$$

電極表面近傍ではラジカル濃度が高いため，(3)(4)の反応が優先的におこり，重合物の生成がおさえられる。

この機構が正しければ，RMMRまたはRMR が生成しているはずであり，そのためモノマーも単位通電量当り(3)なら1モル，(4)なら0.5モル消費されることになる。そこで，モノマー消費量の電流密度およびモノマー濃度依存性を調べた。また，カラムクロマトグラフイーを用いて，低重合度生成物の有無，分子量分布などについても調べた。

方法　H型電解ソウを用い，定電流で電解を行つた。両極液の混合を防止するため，アニオン交換膜を隔膜に用いた。電解液をSephadex G-10, G-50 のカラムにかけ，各フラクションの紫外吸光度を測定し，アミド基の有無を調べた。アクリルアミドの消費量は，$KBrO_3$-KB_r溶液を用いて二重結合への臭素付加により測定した。この時，空気の影響を避けるため，減圧下で行つた。同時にオリゴマーの生成量も測定した。

結果　この系では高電流密度で電解すると不溶性の物質が生成する。そこでこの反応がおこらない25 mA/cm^2 以下の電流密度で電解を行つた。オリゴマーの生成以外に消費されるアクリルアミドの量は，図に示すように，モノマー濃度の増加と共に直線的に増加し，一定値に達する。その値は1 mol/Fr である。この値は電流密度，電解時間には依存しない。これは，RMMRの生成を示している。電解液をSephadex カラム で分離すると，オリゴマーとモノマーの間にピークが表われ，分子量百〜数百の生成物が存在する事が明らかとなつた。



アクリルアミド濃度と消費量

図　1.

C206　N・N．N'．N'－tetramethyl－P－phenylenediamine の陽極スルホン化

鳥取大学工学部　　撰　　達夫，下津　義博

目的　N，N，N，′ N′－テトラメチル－P－フエニレンジアミンを，亜硫酸ナトリウム存在下の水溶液で陽極酸化をおこなうと，スルホン化される。この反応を線型電位走査法を用いて研究した。

方法　実験は，電解溶媒としては，Britton-Robinson 緩衝液に同量の支持塩，硫酸カリウムを加えpH を調整したものを使用し，電解装置は，ポテンシオスタットおよび線型電位走査装置，そして矩形波ポーラログラフを使用し，測定は静止カーボンペースト電極および回転カーボンペースト電極を使用し，電解生成物の定性分析には，紫外線吸光法とペーパークロマト法の両方を使用した。

結果　N，N，N′，N′－テトラメチル－P－フエニレンジアミンは陽極酸化において二段波を生じ，第一波に関して半波電位－pH プロットをおこなうと，pH6 において屈折点をもつていることがわかつた。測定した全pH 領域にわたつて，電子移動数は1であり，プロトンの移動数は，pH 6までは1，pH 7以上は0であると予想される。

またそのスルホン化反応の機構は，N，N，N′，N′－テトラメチル－P－フエニレンジアミンの一電子酸化されたカチオンラジカルに亜硫酸ナトリウムが後続化学反応をおこし，モノスルホン化物を生成し，さらにそれがラジカル化され，さらにジスルホン化物を生成していくというECE機構であるということができる。

これは，類似の化合物であるP－フエニレンジアミンのスルホン化反応が，後続化学反応の速度がはやいために見かけ上一段の電荷移動反応になつているのと対照的である。

C207　非水溶媒中おける1－，および2－フエナジンカルボン酸のポーラログラフ的研究

日本女子大学　　中村　節子，永田　文子

さきに無水ジメチルホルムアミド中において数種のフエナジン2位置換体についてポーラログラフイーをおこなつた結果，多くの置換体に対して直流第1波の半波電位と置換基定数σとの間に直線性が認められた。併し，カルボキシル基置換体では直線からかなりずれることが示された。このことからカルボキシル基置換体では他置換体と異つた還元機構で電極反応がおこるのではないかと推定された　本実験では1－〔I〕，および2－フエナジンカルボン酸〔II〕について，そのポーラログラフ的還元挙動を検討した。

ＤＭＦを溶媒とし，これにH^+acceptorとして$(C_2H_5)_4N^+OH$を，H^+donorとしてH_2O，C_6H_5OH，$HClO_3$を加えてそれらの影響を考察した。また支持電解質は試料溶液すべてにわたつてよく精製した$(C_2H_5)_4NClO_3$を0.1mol濃度で使用し常法にしたがつてポーラログラムを測定した。また比較のため〔I〕，〔II〕のナトリウム塩を合成してポーラログラムを測定した。

１００％ＤＭＦ中で〔I〕はよく分離した各1電子還元の2段波（－0.45Ｖ，－1.43Ｖ　vs　S.C.E.）のポーラログラムを与える。また〔II〕は主波は2波（－0.43Ｖ，－1.28Ｖ）であるがそれらの波の前後に小さな乱れがある。これらの第1波の還元電位とフエナジンの第1波（－1.19Ｖ）とを比較するとかなり陽電位であつた。ＤＭＦ試料溶液中に$(C_2H_5)_4N^+OH$を加えていくと〔I〕では第1波が減少してその分だけ第2波が増加し遂に第1波が消失した。また〔I〕のナトリウム塩〔III〕はこの電位に波を示さず〔I〕の第2波と〔III〕の第1波がほゞ一致した。〔II〕でも同様に第1波が消失するが〔I〕とことなつて第2波の陰電位（約－1.55Ｖ）に新しい波を生じこれが生長していく。得られたポーラログラムは〔II〕のNa塩のそれにほゞ一致した。

以上のことから無水ＤＭＦ中でのカルボン酸のポーラログラフ的還元では先ずCOOHのHが還元されるものと考えられる。ついでカルボキシアニオンが還元され第2波を生じるが，全体として2電子還元であるのでフエナジン核窒素は生じたHで還元されるものと思われる。

またproton donorとしてH_2Oを加えていくと〔I〕〔II〕とも半波電位が正に移行し，複雑な挙動を示しながら約水９０％になるとＤＭＦ中での2波が消失して水溶液中で得られる

2電子波高の1段波になつた。$HClO_3$，C_2H_5OHも大体同様な影響を示した。

以上の結果から，DMF，DMF－水，水溶媒中での電極反応機構の異同を考察した。

C208　コルベ電解反応の中間体ラジカルに対するビニルモノマーの反応性

大阪市立大学工学部　　椚　　章，米田　大作，長浦　茂男

1. 酢酸イオンの放電過程で生成するアセトキシラジカルに対する各種ビニルモノマーの相対速度定数を求めることおよびこの電解重合の解析よりコルベ電極反応の機構を検討する。

2　ラジカル源としてコルベ電極反応を利用した電解重合は下記の反応式で示され，エステルの収率はモノマーの添加に影響されず，また，アセトキシラジカルによる一次ラジカル停止が無視できるとすると，

$$CH_3CO_2^- \longrightarrow CH_3CO_2\cdot + e$$

$$CH_3CO_2\cdot \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + CO_2$$

$$CH_3CO_2\cdot + M \xrightarrow{k_2} CH_3CO_2M\cdot$$

$$CH_3\cdot + M \longrightarrow CH_3M\cdot$$

$$CH_3\cdot \longrightarrow \text{コルベ生成物}$$

この場合，モノマーに補捉されたアセトキシラジカルの割合（X）はつぎの式で表わされる。

$$X = \frac{k_2\,[CH_3CO_2\cdot]\,[M]}{k_2\,[CH_3CO_2\cdot][M] + k_1\,[CH_3CO_2\cdot]}\ ,\ \frac{1}{X} = 1 + \frac{k_1}{k_2\,[M]}$$

Xは実験的には，たとえば，$X = (1 - I_m / I_0)$ から求めることができる。ここで，I_0 と I_m はモノマー無と有における炭酸ガスの電流効率である。したがつて，$1/X$ と $1/[M]$ のプロットよりラジカルに対するモノマーの相対反応性を調べることができる。

3　種々の濃度の各種モノマーを含む2.0 M CH_3CO_2 K－2.0 M CH_3CO_2H 水溶液を，陰陽両極に白金板を用い，電解液温度15℃に保ち，定電流密度（50 mA/cm^2）で一定時間（45分）電解した。$1/X$ と $1/[M]$ のプロットは図に示す。曲線AA はアクリル酸，Aはアクリルアミド，VPはN－ビニル－2－ピロリドンの場合である。$1/X$ と $1/[M]$ の関係は [M] が高濃度領域では直線関係を示すが，低濃度ほど直線からずれる。これは多分，アセトキシラジカルによる一次ラジカル停止反応が重要な役割を果すためか，あるいは酢酸イオンの放電反応がアセトキシラジカルを経由せず直接メチルラジカルと炭酸ガスになる酸化反応が一部関与している

コルベ反応機構によるものと考えられる。しかし，データ不足のため，結論を導くまでにいたつていないので，現在，Xへの電流密度の影響を調べ，この系の電解重合の機構を検討中である。

尚，〔M〕が大きい領域における $1/X$ と $1/[M]$ の傾斜より k_1/k_2 を求めた結果，アクリル酸；2.0 mol/ℓ，アクリルアミド；1.5 mol/ℓ，N－ビニル－2－ピロリドン；0.2 mol/ℓ が得られた。

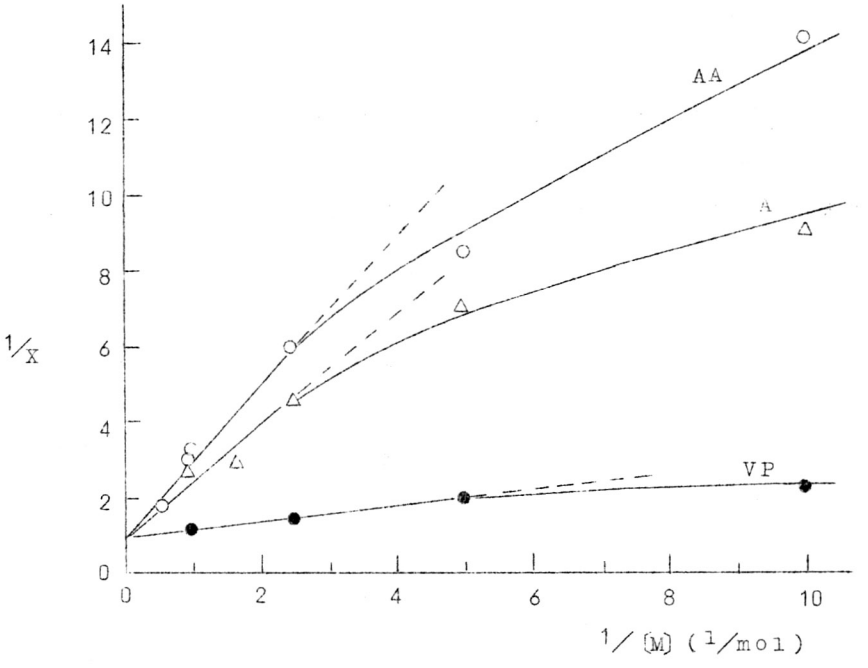


図　1.

C209　フエノールの陽極酸化反応とそれへの光照射の影響

大阪市立大学工学部　　清水　俊之，椚　　章，長浦　茂男

目的　有機化合物の電解酸化は反応生成物の分析，および電流－電位曲線の解析によつて主に考察されているが光照射下での応答を観測することによつて新らたな知見を得ることができきる。

以上の観点により，溶液内での光化学反応が比較的よく知られているフエノールの電解酸化における光照射の影響を調べて反応機構を考察した。

方法　白金電極はテフロン樹脂にうめこんで使用した。光源は５０°Ｗキセノンランプを用い，外部照射用のランプハウスで平行光線にした光を石英板の窓を通して溶液測から電極面に照射した。光電流の測定は，連続照射と回転セクターによる断続照射の２方法を用いた。特に光電流－電位の関係を調べるため断続光を照射しながら電位走査を行ない，光電流の実効値を直流－交流変換器により記録した。

なお各測定の前に白金電極はクロム酸混液に浸漬し，十分に水洗して，１Ｎ硫酸中で陽陰分極をくり返し，水洗して処理した電極を測定に供した。クロノポテンシオメトリーは２５℃でおこなつた。

結果　酸およびアルカリ水溶液中におけるフエノールの陽極酸化反応をクロノポテンシオメトリーで調べた。一例として10^{-2}Ｍフエノールの１Ｎ硫酸溶液のi vs $i\tau^{1/2}$のプロットは図１に示す。iと$i\tau^{1/2}$のプロットは正の勾配を有する直線関係が得られた。従つてこの反応は単純な拡散律速ではなく，電荷移動を共なう吸着による中間体（フエノキシラジカル）の蓄積によるか，あるいはその吸着速度が全反応速度に影響しているためと考えられる。

つぎに，断続光の照射下における光電流－電位曲線を図２に示す。光電流の立ちあがりが見られる電位領域はクロノポテンシオメトリーで遅移時間が観測された電位領域であり，また電位走査で得られるピーク電流が観測される電位領域と一致した。二回目の走査では光電流のピークは減少するが，白金酸化物生成領域とそれより貴な電位領域では光電流はほぼ等しかつた。またこの電位領域では断続照射においてもかなりの光電流が観測された。そこでこの光電流が溶液中で酸化されたフエノールによるものか，また吸着中間体であるフエノキシラジカルが光

励起されることによるのかなお検討中である。

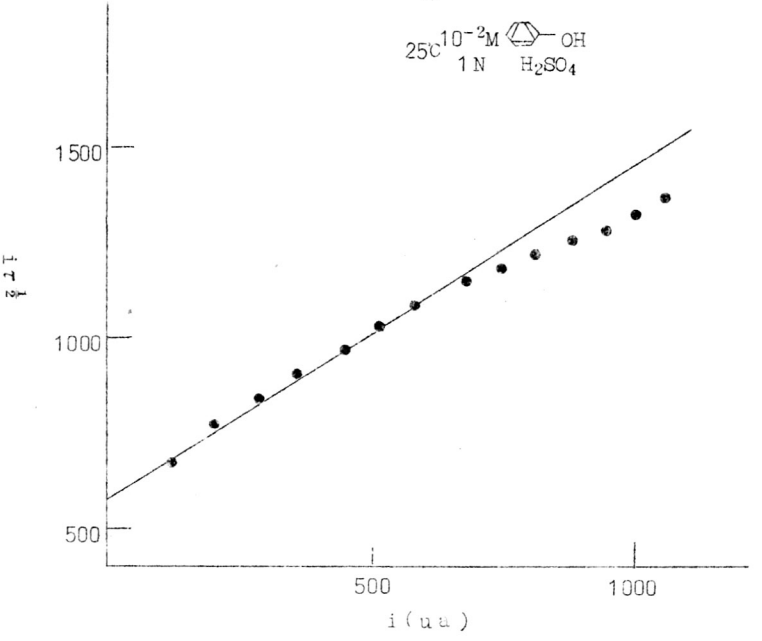


図 1.

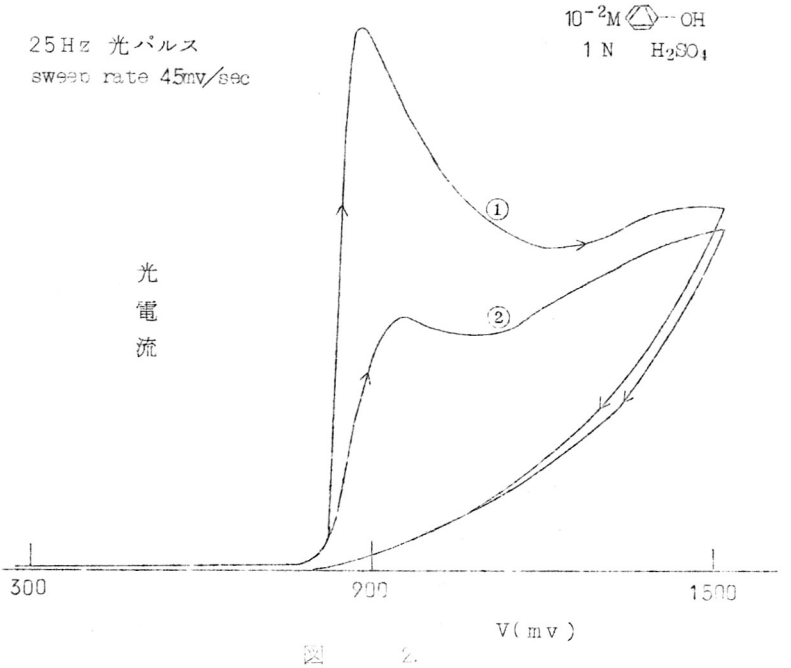


図 2.

C210　アセトニトリル中における白金上でのDPPHの電極反応

大阪大学工学部　　岩倉　千秋，田村　英雄

本研究は比較的安定な遊離基の電極反応を解析し，その応用面を開発することを目的としている。本報では，安定遊離基として１，１－ジフエニル－２－ピクリルヒドラジル（DPPH）を取りあげ，その電極反応を解析した。溶媒，支持電解質，電極にはそれぞれアセトニトリル，過塩素酸リチウム，白金を使用した。アセトニトリルは五酸化リン存在下で還流した後，２回蒸留したものであり，過塩素酸リチウムは１５０℃，減圧下で長時間乾燥したものである。サイクリツクボルタンメトリー用の電極は１㎜φの白金線をガラス管に封入し，その断面を露出したものであり，電位規制クーロメトリー用には白金網を使用した。照合電極には$Ag/0.1M\ AgNO_3-CH_3CN$ を用いた。電解セルにはビーカー型セルを用い，アセトニトリルを飽和したアルゴンガスを吹き込んで溶液の攪拌，溶存酸素の除去を行なつた。測定温度はすべて３０℃とした。溶液の電導度測定などの結果から，IR降下は無視できると考えられた。DPPHを含む溶液で広い電位領域を走査すると，３対の酸化還元電流(i)$E_{pa1}=-0.04V$，$E_{pc1}=-0.10V$，(ii)$E_{pa2}=0.45V$，$E_{pc2}=0.39V$，(iii)$E_{pa3}=0.78V$，$E_{pc3}=0.51V$ および(iv)2.0V，(v)2.3V 付近から現われるアノード電流が観測される。種々検討した結果，これらはそれぞれ(i)$R\cdot+e \rightleftarrows R^-$，(ii)$R\cdot \rightleftarrows R^++e$，(iii)RH の酸化還元，(iv) R・の関与する反応によりRH あるいはその関連物質が生成，(v)ClO_4^-の放電（ただし，R・，R^+，R^-，RHはそれぞれDPPHのラジカル，カチオン，アニオン，ヒドラジンを示す）に帰因することがわかつた。(i)については0.15Vからカソード走査して－0.25Vで折り返し，(ii)については0.20Vからアノード走査して0.60Vで折り返す単走引法でi－V曲線を求め，種々の理論値と比較した結果，いずれも単純可逆一電子酸化還元反応であることがわかつた。実測曲線と理論曲線の比較例を図１に示す。またアルゴンガスを吹き込みながら定電位電解し，その際の電気量からR・とR^+ の量を計算した。それと同時に別の浸漬白金電極の電位を測定した。これらの間には再現性良く図２のような関係，すなわち$E=0.421-0.060\log C_{R^+}/C_{R\cdot}$ が得られた。これはサイクリツクボルタンメトリーから予期された結果と全く一致している。

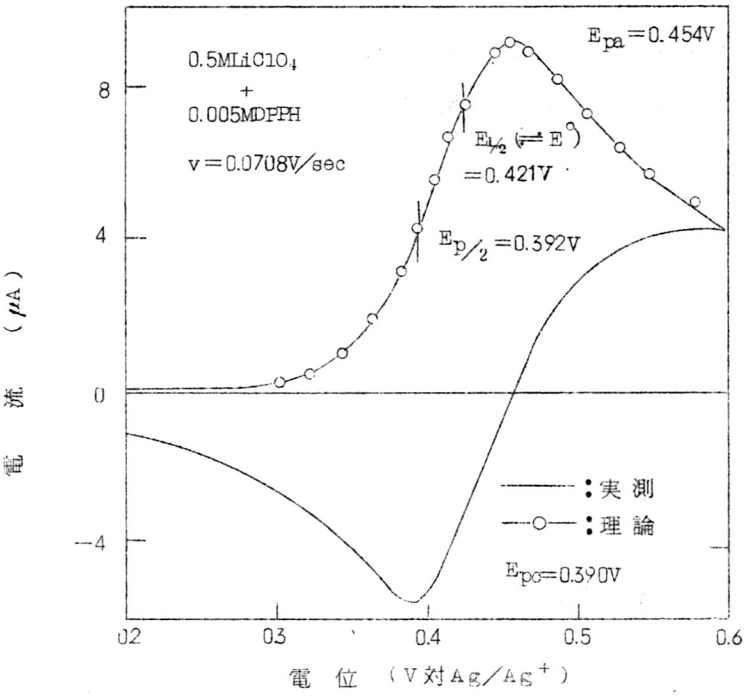


図1. DPPH のサイクリックボルタングラム

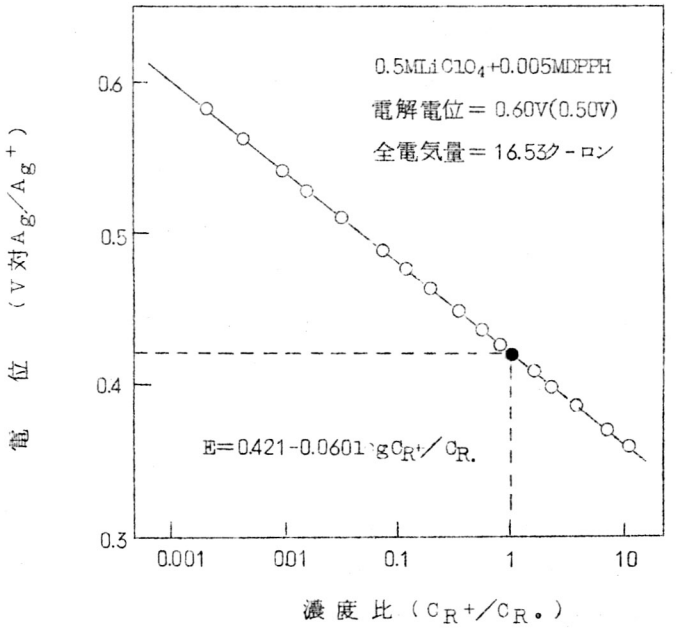


図2. 酸化体・還元体の濃度比と電極電位との関係

C211　アセトニトリル中における白金上でのニトロキシドラジカルの電極反応

大阪大学工学部　　津永　正行，岩倉　千秋，田村　英雄

ラジカルの電極反応に関する研究の一つとして，本研究では 2,2,6,6,ーテトラメチルピペリジンニトロキシド（TMPNO）およびdi-tert-ブチルニトロキシド（DTBNO）の二つの安定ラジカルを取上げ，その電極反応を調べた。溶媒，支持電解質，電極はそれぞれアセトニトリル，過塩素酸リチウム，白金を用いた。アセトニトリルは五酸化リンにて還流後二回蒸留し，過塩素酸リチウムは１５０℃にて約１０時間減圧乾燥して用いた。単走引ボルタンメトリーの際用いた電極は，１㎜φの白金線をガラス管に封入しその断面を露出したものであり，電位規制クーロメトリーでは８０メッシュの白金網を用いた。照合電極は$Ag/0.1M\ AgNO_3-CH_3CN$である。測定温度はすべて３０℃である。(i)TMPNOについて。a）単走引ボルタングラムを図１に示す。まず－0.1Ｖにて３０秒間電位を保つた後アノード方向に電位走査し，＋0.7Ｖにて３０秒間電位を保つ。（３０秒以内に電流は一定の値を示すので，それをi_{pc}測定の際の基準線とする。）種々の走査速度においてE_{pa}，E_{pc} は一定であり，それぞれ約315mV，250mV である。また$E_{pa}-E_{pc}$，$E_{pa}-E_{pa/2}$，$E_{pc}-E_{pc/2}$ はいずれもほぼ６０mV となる。i_{pa}，i_{pc} は$\sqrt{v}$に比例し，両者の比i_{pa}/i_{pc} をとるといずれの走査速度においても１に近い値である。b）電位規制クーロメトリー。クーロメトリーの電解電位を決めるためにまず定常法分極特性を行なつた。拡散支配となる0.4Ｖにて定電位電解した。ブランク補正した酸化電子数は1.0_4である。c）ESR スペクトル。TMPNOのESR スペクトルは窒素による３本の超微細構造を示すが，電子数１に相当する電気量で電解した後の溶液ではそのシグナルが消失し，これはラジカルのカチオンへの移行を証明している。以上のことからTMPNOは単純な１電子可逆電極反応を示すことが結論できる。(ii)DTBNOについて。単走引ボルタングラムの一例を図２に示す。図１と図２との比較から，両者の構造の違いによる生成カチオンの安定度の著しい相違がわかる。すなわちTMPNOにおいては生成カチオンは安定であるため単純可逆系のボルタングラムを示すが，DTBNOでは生成カチオンが不安定であるため付随化学反応の寄与が大きくなり，図２のようなボルタングラムが得られると考えられる。

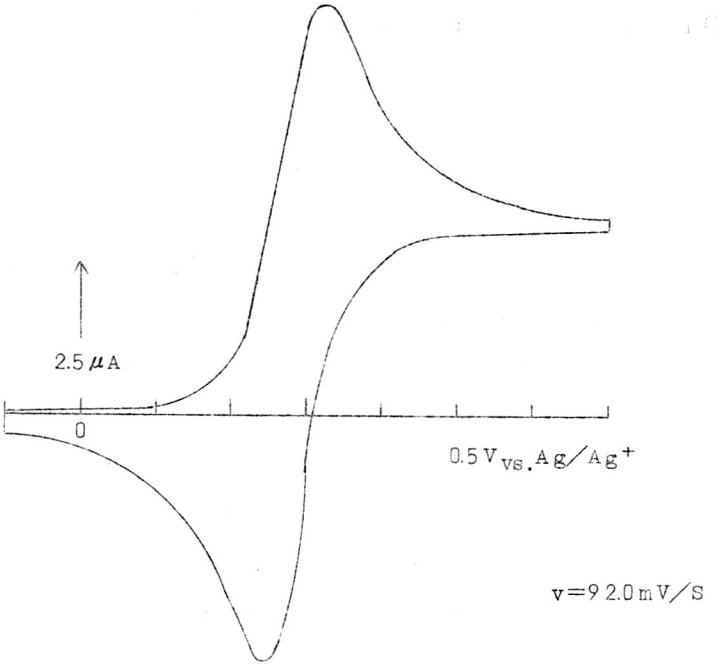


図1. TMPNOの単走引ボルタングラム 5 mMTMPNO, 0.5MLiClO$_4$, AN

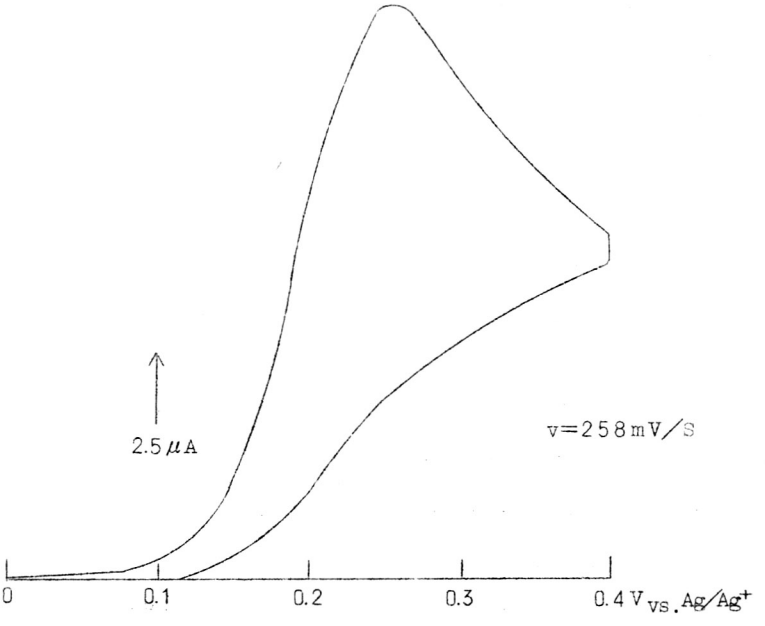


図2. DTBNOの単走引ボルタングラム 5 mMDTBNO, 0.5MLiClO$_4$, AN

C301 硫化銀の活量と交流電気伝導度

北海道大学工学部　瀬尾　真浩，佐藤　教男

1. 混合導電性を有する硫化銀の活量は，AG｜AGI｜AG_2S｜PT なる固体電池の起電力を測定することにより知ることが可能である。本実験では，この固体電池を用いて硫化銀の活量をコントロールすると同時に硫化銀の交流電気伝導度の測定をおこない両者の関係を調べた。

2. 硫化銀は市販品および純度の高い銀とイオウとから合成した試料を使用した。ヨウ化銀は市販品をそのまま固体電解質として用いた。硫化銀およびヨウ化銀は粉末を錠剤成型器で直径２０㎜，厚さ１㎜の円板に成型した。底に４本の白金線を埋め込んだガラス容器内に硫化銀，ヨウ化銀およびリード線を有する銀板を順次挿入し，上から軽くスプリングで押えることにより固体電池を作成した。４本の白金線のうち２本は電気伝導度測定用であり，他の２本は硫化銀の電位測定用である。硫化銀の電位は，一定電流を流すことにより変化させた。交流電気伝導度の測定には，RC 発振器と万能ブリッヂを用いた。なお，測定は還元銅カラム中を通した窒素ガス雰囲気中でおこなつた。

3. 図１は交流ブリッヂを用いて，１６０℃におけるβ型硫化銀の電気伝導度の周波数依存性を硫化銀の電位をパラメーターとして測定した結果である。各電位とも，5×10^2CyCle までは電気伝導度は増加する傾向にあるが，それ以上の周波数では一定となる。図２は，10^3 CyCle における硫化銀の交流電気伝導度の対数と硫化銀の電位との関係を示している。β型構造をとる１６０℃では，直線関係が成立し，直線の勾配は１となり，$\sigma=\sigma_0\exp(-E/RT)$，（$\sigma$：交流電気伝導度 E：硫化銀の電位）なる関係式で表わされることが判つた。しかし，α型構造をとる１８０℃以上では，この関係式を満足せず，２００℃以上では５０mV 付近で電気伝導度が最小となり，さらに，電気伝導度の温度依存性は１００mV 以上では正となるが以下では負となつた。β型硫化銀に関する交流電気伝導度の結果は，従来の分極法[1]による電子伝導度の測定結果と一致するが，α型に関して，２００℃以上では必ずしも一致しない。不純物の影響も考えられるので，現在，純度の高い合成硫化銀を用いて再検討中である。

---

1) S. MIYATANI, J. phys. Soc. of Japan, **10**, 786(1955)

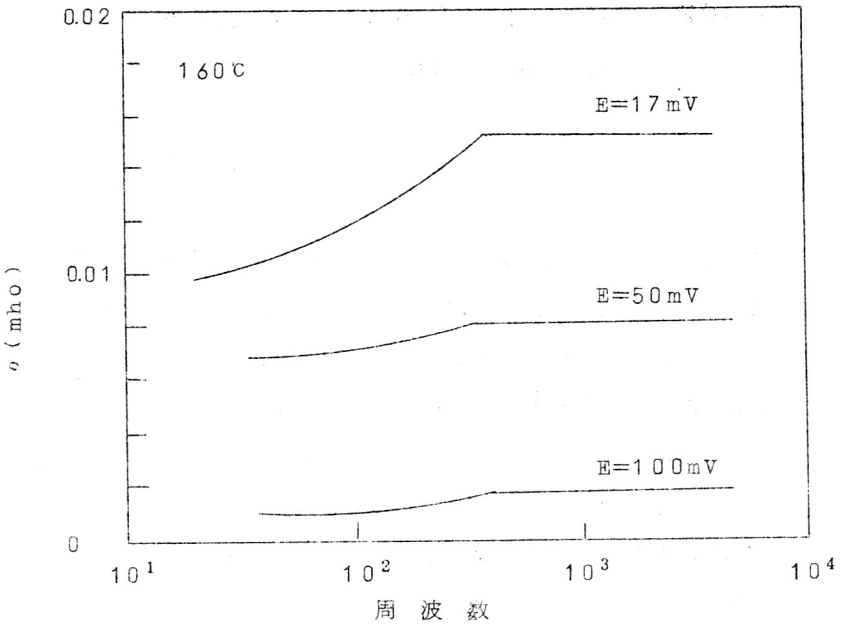

0.02
0.01
0
σ (mho)
160℃
E=17mV
E=50mV
E=100mV
10¹
10²
10³
10⁴
周 波 数

図 1

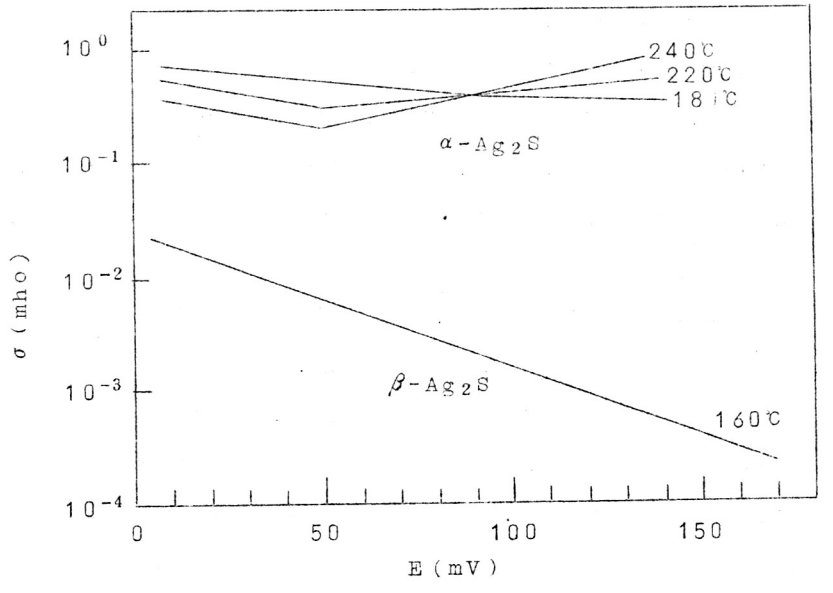

10⁰
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
σ (mho)
240℃
220℃
α-Ag₂S
β-Ag₂S
160℃
0
50
100
150
E (mV)

図 2

C302 固体イオニクス－室温安定型α－Ag_2S相の混合導電特性

名古屋大学工学部　高橋　武彦，野村　栄一，山本　治

1. 混合導電体は，イオンと電子がともに電荷移動に寄与している半導体で，α－Ag_2S等のようなカルコゲン化銀の高温安定相が古くから知られている。演者らは，室温安定型混合導電体を探究することを目的として研究を進め，室温安定型α－Ag_2S相を見出してきた。[1)] 本報では，この物質の混合導電特性に対する知見を得ることを目的とした。

2. 本実験に用いた試料は，P－1（$29Ag_{1.7}Te$；$69Ag_2S \cdot 2Ag_4P_2O_7$）および0－11（$45Ag_{1.7}Te \cdot 50Ag_2S \cdot 5Ag_3PO_4$）で，各原料物質をパイレックスガラス管中に減圧封入して，420℃で24時反応させて得た。試料中の銀の化学ポテンシャルはセル(I)を用いて制御した。

$$Ag \mid RbAg_4I_5 \mid 試料 \mid Pt \qquad (I)$$

Hall 定数，熱電能，電子導電率およびイオン導電率は，セル(I)の起電力Eの関数として，常法により求めた。測定温度はすべて室温である

3. 電子導電率σ_eおよびイオン導電率σ_iをFig. 1に，Hall定数RをFig 2に示す。いずれもセル(I)の起電力Eに対してプロットしたものである。試料は －1である。Fig. 1において，電子導電率σ_eはEに依存し，8×10^2 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$（E＝0mV）から1×10^2 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$（E＝123mV）へと，ほぼ一ケタ程度減少している。これに対してイオン導電率σ_iはEとは独立で，1.6×10^{-1} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ の値である。Hall定数はFig. 2の様になり，このHall定数から電子密度を計算するとE＝0mV で1.3×10^{19} (cm^{-3})になり，電子は縮退している事が明らかとなつた。また，Fig. 1とFig. 2からHall移動度を計算すると，4.2×10^2 $(cm^2/sec \cdot V)$となり，100mVまでは，Eに対してほとんど独立であつた。しかし100mV以上ではEとともに減少した。熱電能は，60（μV/℃）（E＝0mV）から180（μV/℃）（E＝130mV）へと，Eとともに増加した。0－11に対してもほぼ同じような結果を得た。これらの結果をもとにして，α－Ag_2S型混合導電体の欠陥モデルについても考察した。

1）日本化学会第26回大会発表予定

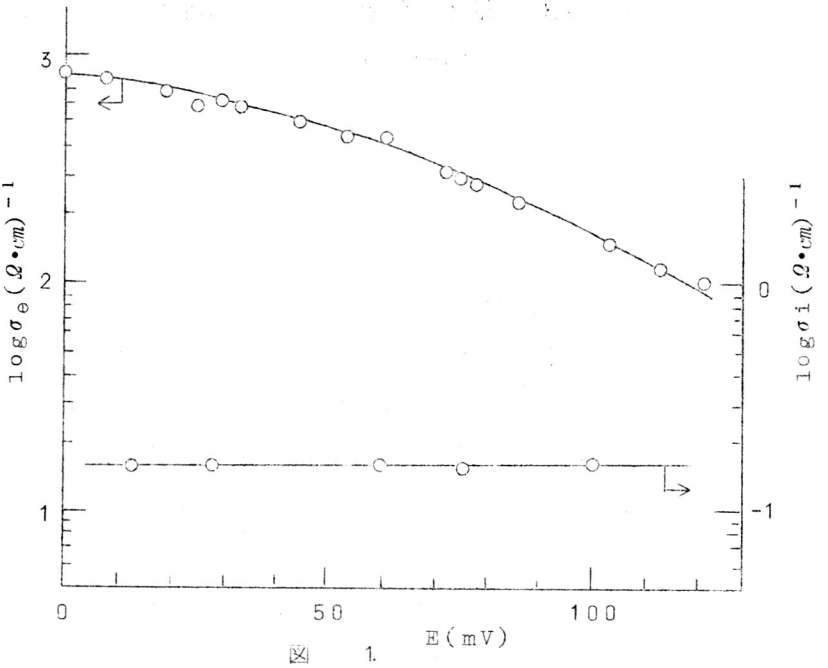

3
2
1
0
-1
0
50
100
E(mV)
log σe (Ω•cm)⁻¹
log σi (Ω•cm)⁻¹

図 1.

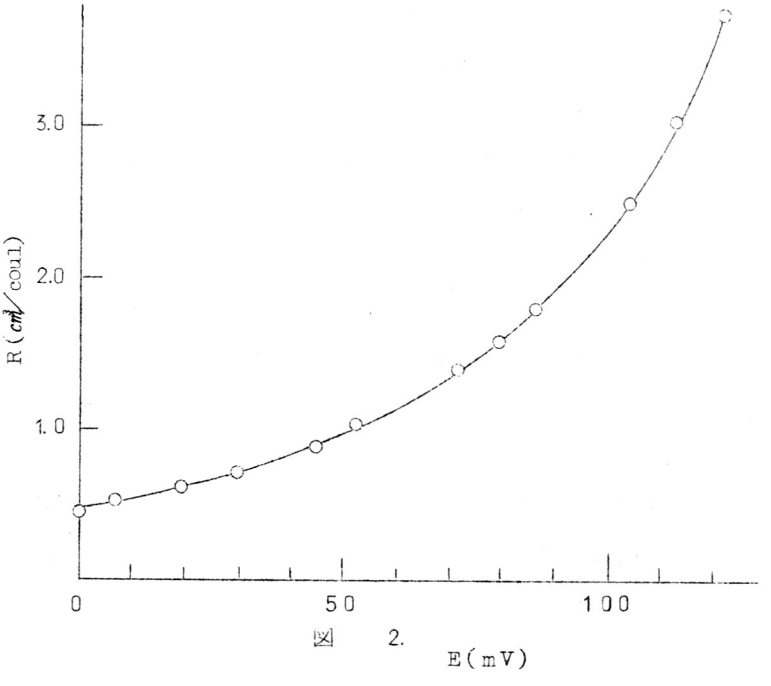

3.0
2.0
1.0
0
50
100
E(mV)
R(cm³/coul)

図 2.

C303　固体イオニクス－高イオン導電性固体電解質の分極特性

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，山本　　治，池田章一郎

1）近年，室温で高い銀イオン導電率を持つ化合物が，演者ら，ならびにOwensらなどにより数多く報告された。これら室温型高イオン導電性固体電解質は，固体電解質電池等の電気化学素子への応用面で，最近特に関心が持たれているが，これらの用途のためには，電極の銀の溶解，析出する時の過電圧が小さいことが必要である。そこでAg｜X｜Agセル（Xは電解質）のアノード分極，カソード分極をコンミュテータ法で測定し，各電解質を比較検討した。

2）すでに報告されている方法で合成された。Ag_3SI，$RbAg_4I_5$，$Ag_7I_4PO_4$，$Ag_{19}I_{15}P_2O_7$，$Ag_6I_4WO_4$ が測定に用いられた。再現性のよい電極をつくるために，試料と200メッシュ銀粉末との3対1重量比の混合物0.6gずつを用い，試料1.3gと同時プレスにより直径13mmの三層円板状に成型した。片方の電極を二つに分割し，一方を照合電極とし他方をアノードまたはカソードとし，カレントインタラプターとオシロスコープにより分極を測定した。電極を銀板，または表面をアマルガム化した銀板とした場合についても測定した。

3）試料と銀粉末との混合物を電極に用いて測定した室温での各電解質のアノード分極を図1.に示した。いずれの電解質においても見かけの限界電流密度が観察され，Ag_3SIでは3mA/cm²，$Ag_{19}I_{15}P_2O_7$と$Ag_7I_4PO_4$では約8mA/cm²，$RbAg_4I_5$と$Ag_6I_4WO_4$では約40mA/cm² であつた。Ag_3SIと$RbAg_4I_5$および$Ag_6I_4WO_4$とでは，この限界電流密度に一桁以上の差があり，これは導電率の傾向とほぼ一致したが，$Ag_6I_4WO_4$ は導電率がやや低いにもかかわらず分極が他の電解質よりかなり小さいことがわかつた。同時に測定したIR成分においても，上記限界電流密度付近で急激な抵抗の増大が観察された。電流密度が大きくなるとアノード側で銀イオンが蓄積し，ついには電解質の分解が起こり，AgI 等の導電率の小さな物質が形成され急激に分極が大きくなると考えられる。試料と銀粉末との混合物電極で測定したカソード分極では，測定電流密度内では限界電流密度は観察されなかつた。

銀板電極を用いた場合にも同様な傾向が認められた。

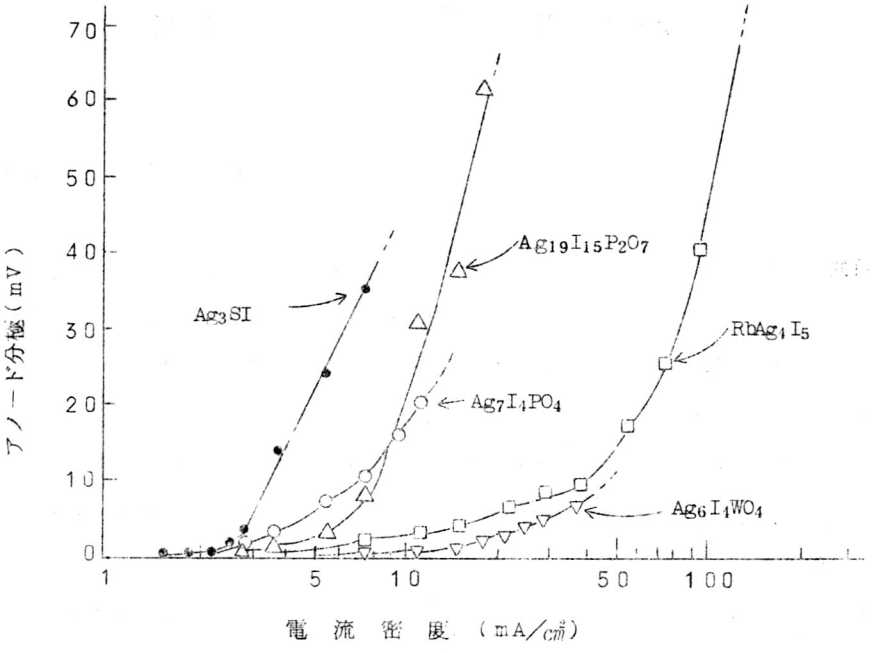

70
60
50
40
30
20
10
0
アノード分極（mV）
1
5
10
50
100
電流密度（mA/cm²）
Ag3SI
Ag19I15P2O7
Ag7I4PO4
RbAg4I5
Ag6I4WO4

図 1.

C304　酸素イオン電子混合導電体の抵抗測定－（ZrO_2－Y_2O_3－Fe_2O_3系について）

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，鈴木　　豊

目的　酸素イオン電導と電子電導が同程度に混在する導電体の抵抗測定法に関しては詳しい報告がない。実際にそのような混合導電体試料のインピーダンスZ（＝Z′－iZ″）を周波数fの関数として測定し，通常よく用いられる外そう法（例えばZ′－$1/\sqrt{f}$ 曲線の直線に近い部分を延長しZ′軸との交点の値を求める方法）で試料抵抗を求めようとしても外そう線を引くべき周波数領域の選定が困難である。本実験では酸素イオン輸率 t_O^{2-} が約0.5の〔$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}]_{0.91}(Fe_2O_3)_{0.09}$（以後ZYF9と略記）について空気ふん囲気中800℃における抵抗の測定法を検討した。

方法　ZYF9のセルインピーダンスをZ′Z″平面上にプロット（以後複素プロットと略記）してみると図形的に特長のある部分が現われる。そこでこの図形のどの部分が試料抵抗に相当するかを調べるために次の五項目について実験した。1）試料の t_O^{2-} の低下，2）長さの変化および3）電極の分極抵抗の変化に伴なう複素プロットの図形的変化。4）分極抵抗の異なる通電用電極，銀線および$(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$（$t_O^{2-} \simeq 1$，以後ZCと略記）探針電極を用いた場合の直流四端子法による抵抗および5）試料中の電位分布。

結果　t_O^{2-} の低下に伴なう複素プロットの図形的変化を二三の試料について調べた；$t_O^{2-} \simeq 1$ ではほゞZ′軸上に中心を持ち互いに接した二つの円弧を描く（接点のZ′が試料抵抗を表わす[1),2)]）が，t_O^{2-} の低下と共に低周波数側の円弧がへん平化し接点部がぼやける（図1）。ZYF9の複素プロットは電極の分極抵抗が増すと低周波数側がZ′軸に沿つて伸びセル抵抗（図1のDCの位置のZ′）が増大する。直流四端子法によるZYF9の抵抗値（図1の矢印）は試料長に比例して変化し，通電用電極の種類および分極抵抗の大小に関係なく複素プロットの低周波数側のZ″が増し始める点のZ′と一致する。この点のZ′が混合導電体の抵抗に相当するものと考えるのが妥当であろう。またZYF9試料中の電位は図2のように分布しておりZC探針電極電位も同じ直線上にある。これは試料表面および試料中の開孔壁面が電極として作動し，試料の通電用電極近ぼうおよびZC探針電極との接触部で酸素（空気中）ガス電極反応が生じていることが影響しているためと考えられ，ZC電極を用いてイオン電流による電圧降下だけ

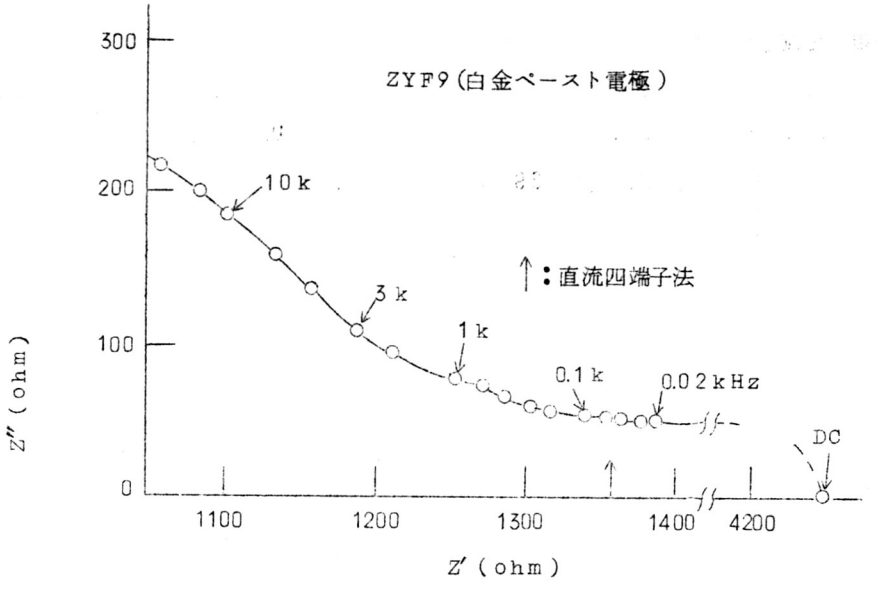
を分離して測定することはできないことがわかる。

---

1) J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids **30**, 2657(1969).

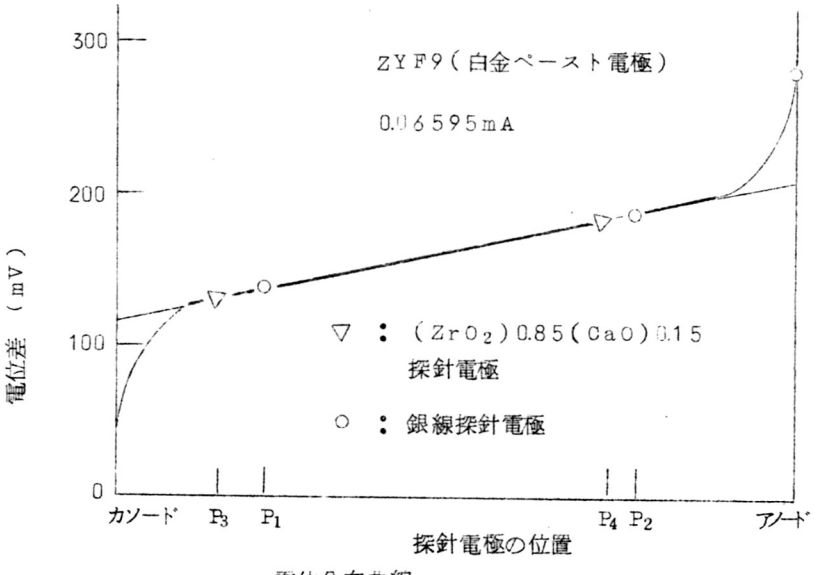
2) 鈴木　豊, 高橋武彦, 電化 **39**, 406(1971).

C304



複素インピーダンスプロット
（空気ふん囲気中８００℃）

図　1.



電位分布曲線
（空気ふん囲気中８００℃）

図　2.

C305 Bi_2O_3-Ta_2O_5 系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

目的　演者らはこれまで，Bi_2O_3を母体とし，これにW，Y などの酸化物を混入した面心立方型固溶体が，高温で安定化ジルコニアを陵ぐ高い酸素イオン導電性を示すことを明らかにしてきた。このような面心立方晶はBi_2O_3-Ta_2O_5 系にも存在するので，本実験ではこの系の焼結体の酸素イオン導電性の有無を検討することを目的とした。

方法　硝酸ビスマスの熱分解によつてえられたBi_2O_3と純度99.9%Ta_2O_5粉末を所定の割合に混合し，800～900℃で前焼成したのち粉砕，加圧成型し，最終的に850～900℃で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，試料を電解質とした酸素ガス濃淡電池の起電力挙動および各種条件下での導電率の測定によつて検討した。

結果　各種組成の焼結体$(Bi_2O_3)_{1-X}(Ta_2O_5)_X$の空気中での導電率測定結果は，図1にアレニウスプロットの型で示したように，700℃以上の高温領域ではTa_2O_5含有率Xの低いものほど高い導電率を示した。しかし，Ta_2O_5含有率の低い試料（$0.03 \leq X \leq 0.15$）では，一例として$X=0.10$のものについて図に示したように，昇温時の導電率は650～680℃で極小値をとつたのち700℃で急激な立ち上りをみせ，また，いちじるしい熱履歴現象が認められた。DTA およびX線回折結果から，これらの試料はこの立ち上り温度以上でのみ面心立方単一相となるのに対し，広い温度領域でアレニウスプロットがほゞ直線となる$X=0.20$付近の試料では低温まで面心立方型のみが安定であることがわかつた。

試料焼結体を電解質とした空気－1気圧酸素濃淡電池の起電力挙動および導電率の酸素分圧依存性を検討した結果，面心立方単一相領域では酸素イオンによる導電が支配的であるのに対し，導電率のアレニウスプロットが極小を示す領域ではかなりの電子導電性をも有することが明らかになつた。

これらの実験結果から，Bi_2O_3-Ta_2O_5 系焼結体は，既に報告したBi_2O_3-WO_3，Bi_2O_3-Y_2O_3 系焼結体にくらべて，低温領域での酸素イオン導電率は概して低いが，安定化ジルコニアなど従来から知られているものにくらべれば良好な導電率を示す酸素イオン導電体であることが明らかになつた。

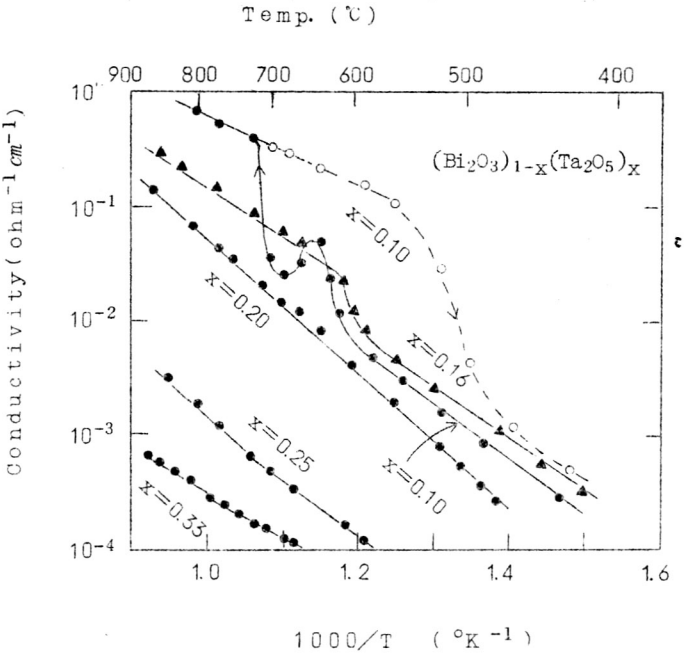

Temp. (℃)
900
800
700
600
500
400
Conductivity (ohm⁻¹cm⁻¹)
10⁰
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
(Bi2O3)1-x(Ta2O5)x
x=0.10
x=0.20
x=0.16
x=0.25
x=0.10
x=0.33
1.0
1.2
1.4
1.6
1000/T (°K⁻¹)

図 1.

C306　希土類酸化物の電気伝導度

東京大学工学部　　水尾　祥一，向坊　　隆，笛木　和雄

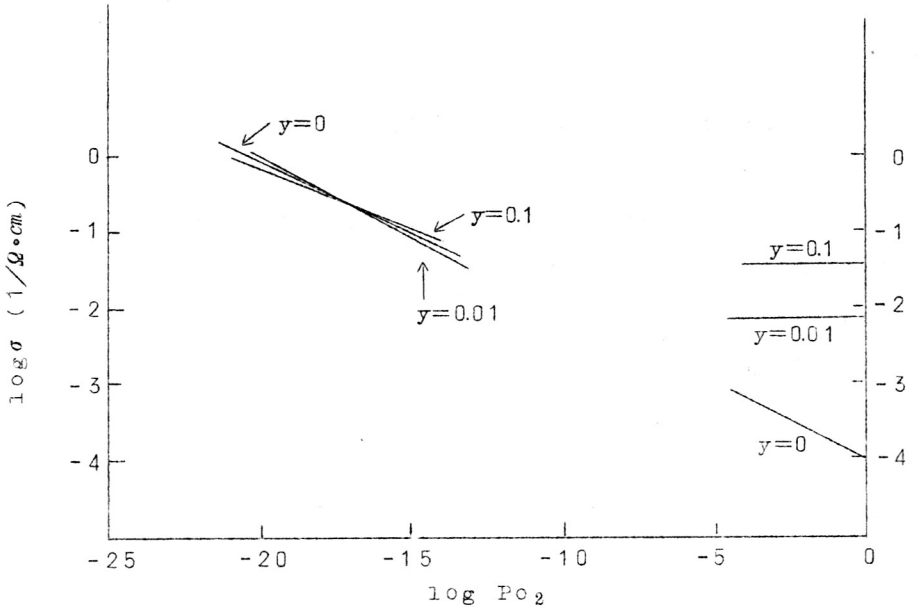
目的　CeO_2はジルコニアと同じフルオライト構造を持ち，酸素イオンの拡散が速く，イオン電導度が大きいことで知られている。またセリウムは4価と3価の酸化状態がありCeO_2は大きなノンストイキオメトリーの巾をもつている。本研究ではCeO_2に3価のGdを固溶した$Ce_{1-y}Gd_yO_{2-\frac{y}{2}-x}$という系の電導度を測定してノンストイキオメトリーの結果との比較を行う。

方法　CeO_2(99.999%)をGd_2O_3と共沈焼成し1800℃2時間空気中で焼結したものを用い，直流4端子法により測定を行つた。温度は700℃～1100℃圧力は気圧～10^{-24}気圧まで測定した。

結果　図1に測定値を$\log\sigma-\log P_{O_2}$の関係で示す。純CeO_2では酸素分圧の全領域にわたつて$\log\sigma-\log P_{O_2}$のプロットは勾配$-\frac{1}{5}$の直線となる。これは

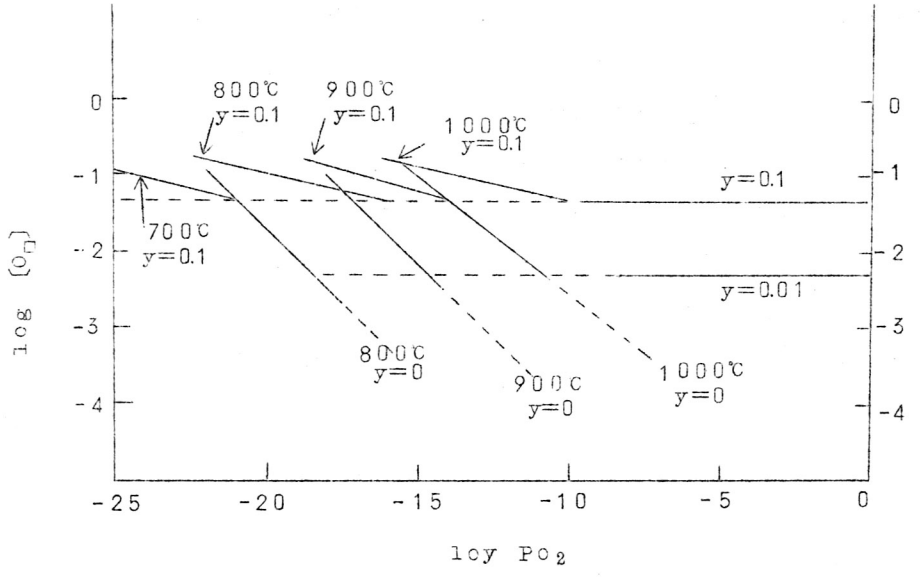
$$2Ce^{4+}_{Ce}+O^{2-}\rightleftarrows 2Ce^{3+}_{Ce}+O_{\square}+\frac{1}{2}O_2$$

の反応でCe^{3+}_{Ce}と酸素イオン空孔が生成する機構が支配的で伝導は，Ce^{3+}_{Ce}とCe^{4+}_{Ce}の間の電子変換（ホッピング）による電子伝導と$O_{\square}$を介したイオン伝導の混合伝導がおこつていると考えられる。Gd_2O_3を固溶した試料では$\log P_{O_2}$の大きい範囲では$\log\sigma$は$\log P_{O_2}$に依存しない。これはGd_2O_3を固溶させたために酸素イオン空孔を生じ，従つてイオン伝導が一定となるためである。$\log P_{O_2}$の小さい範囲では$\log\sigma-\log P_{O_2}$のプロットは約$-\frac{1}{5}$の勾配をもち，純CeO_2の場合と同じような機構で$O_{\square}$とCe^{3+}_{Ce}が生成するための混合伝導領域であると考えられる。この結果は輸率の測定結果とも一致する。伝導度の温度変化から求めた活性化エネルギー，本測定及，ノンストイキオメトリーの測定結果（図2）から求めた易動度についてもあわせて報告する。



Conductivity vs log Po_2 $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-\frac{y}{2}-x}$

図 1.



log $[O_{\square}]$ vs log Po_2 $Ce_{1-y}Gdy\ O_{2-\frac{y}{2}-x}$

図 2.

C307　弗化物を用いたベータアルミナの生成

名古屋大学工学部　　高橋　武彦，桑原　勝美

目的　β-Al_2O_3 はNa_2CO_3 とAl_2O_3との反応によつて合成されているが，Na_2Oの蒸発と焼結性の低さから，固体電解質としてのβ-Al_2O_3 膜作製法は確立されていない。本研究はβ-Al_2O_3 膜を作製するための第一歩として，NaF とAl_2O_3との反応に関する知見を得ることを目的とする。

方法　市販のNaF とAl_2O_3とを混合，微粉砕し，4 ton/cm^2で径13㎜，厚さ約2㎜のペレットとした。これを反応管に入れ，窒素気流中900～1400℃で3～300 min 加熱した。得られた試料をCoKα　X線回折によつて解析し，さらに1 KHx インピーダンスブリッジを用いて室温から500℃の間の導電率測定を行ない，反応性を検討した。

結果　NaF とAl_2O_3との間には次の反応が考えられる。

$$3\,NaF + 2\,Al_2O_3 \rightarrow 3\,NaAlO_2 + AlF_3 \qquad (1)$$

$$AlF_3 + 3\,NaF \rightarrow Na_3AlF_6 \qquad (2)$$

$$2\,NaAlO_2 + m\,Al_2O_3 \rightarrow Na_2O\cdot(m+1)Al_2O_3 \qquad (3)$$

AlF_3 は昇華性であるため，反応系から気相で除去されるが，それが除去される前に未反応のNaF と反応すれば(2)式によりNa_3AlF_6 を生成する。一方，$NaAlO_2$ は(3)式によつてAl_2O_3と反応し，β-Al_2O_3 類似の生成物を与えるが，Na_3AlF_6 が存在すれば一部はその中へ溶解する。これらの予測の下に，本報ではm＝5の場合について検討した。

NaF とAl_2O_3とから得られたペレットは幾らか強度に乏しかつたため，Na_2CO_3，NiO，ZnO，CuO，CaO およびMgO の添加効果を調べた。MgO 以外の添加物の場合，反応生成物中にα-Al_2O_3 が未反応で存在することが認められ，また焼結性もあまり高められなかつた。MgO の添加量が極めて少ない場合にも同様の傾向が認められたが，MgO 約1.7wt%の場合には比較的強固な試料が得られた。

1000℃で1hr 加熱したペレットのX線回折図は，β'Naとして報告されている$Na_2O\cdot 7Al_2O_3$ に相当する固折線と強度の弱い二三の未知回折線を与えた。このβ'Na に対応する回折線は900℃で焼成したものにおいても認められ，1400℃で1hr 加熱したものについても観察された。また，1000℃，1hr 加熱生成物の300℃における導電率は2.5

$\times 10^{-4}$ ohm^{-1} cm^{-1}であり，他の生成物においては10^{-5}～10^{-4} ohm^{-1} cm^{-1}程度であつた。原料たるNaF，Al_2O_3および生成物たる$NaAlO_2$あるいはNa_3AlF_6いずれも高抵抗であるから，導電率の上昇はβ-Al_2O_3類似物の生成に対応するものと考えられよう。

C308 ホットプレス法によるβ－アルミナ質固体電解質の製造（Ⅱ），添加物と導電率の関係について

大阪工業技術試験所　荻野　勲，児玉　皓雄，三宅　義造

目的　前報において，一般式$Na_2O \cdot XAl_2O_3$をもつ二成分系β－アルミナのうちX＝6～8のものがもつとも大きなNa^+導電率を示し，これにMgO，Li_2CO_3などの第三成分を添加したとき導電率の向上がみられた。こゝでは，さらに三成分系β－アルミナの導電率を種々測定し，添加物による効果をそのイオン半径，固溶性および焼結性などの観点から考察し，さらに導電率を向上させるための検討を行なつた。

方法　α-Al_2O_3粉末（300メッシュ通過）に適量のNa_2CO_3を加えたものに，各種添加物を　　酸化物または炭酸塩の形で加えて混合し，これを黒鉛型に入れ圧力250Kg／cm²，焼結温度1500℃で約30分間高周波誘導加熱してホットプレス焼結を行なつた。得られた焼結体はX線回折により構造を確認するとともに嵩比重も測定した。導電率の測定は焼結体に金電極を焼付けてインピーダンスブリッジにより周波数0.5～20KH_Zの範囲で行なつた。なおこの場合の測定温度は300℃である。

結果　第三成分として加えた各種添加物の陽イオン半径と比低抗の関係を図1に示す。図からわかるように，イオン半径がほゞ6～0.75Åの範囲にあるグループのものは低抗値が低くなり，それからはずれると抵抗値が高くなる傾向を示す。

これら各種添加物中の陽イオンはAl^{3+}と置換固溶するといわれている。[1),2)]この点を考慮して図1における抵抗値の低いグループ（Li^+，Mg^{2+}，Zn^{2+}，Mn^{2+}）について，Al原子に対する添加物中の陽イオンの原子比と比抵抗の関係を観測した。この結果を図2に示す。この図から，その組成比に最適値があり，この値はMg^{2+}，Zn^{2+}，Mn^{2+}についてはその固溶限界（2価イオンに対しては理想的には原子比で10％）[2)]とほゞ一致していることがわかつた。これら2価イオンのAl^{3+}との置換固溶によりNa^+をより多く導入することができ，そのため抵抗値は固溶限界まで低下するものと考えられる。この固溶限界を越えると添加物がそのまゝの形で遊離偏在するために抵抗値が増加するものと思われる。

現在，第四成分を添加した場合の動向について検討している。

文献 1） 菅池季三，今井淳夫，セラミックス **6**，435(1971).
文献 2） M. Bettman & C. R. Peters, J. phys. chem. **73**, 1774(1969).

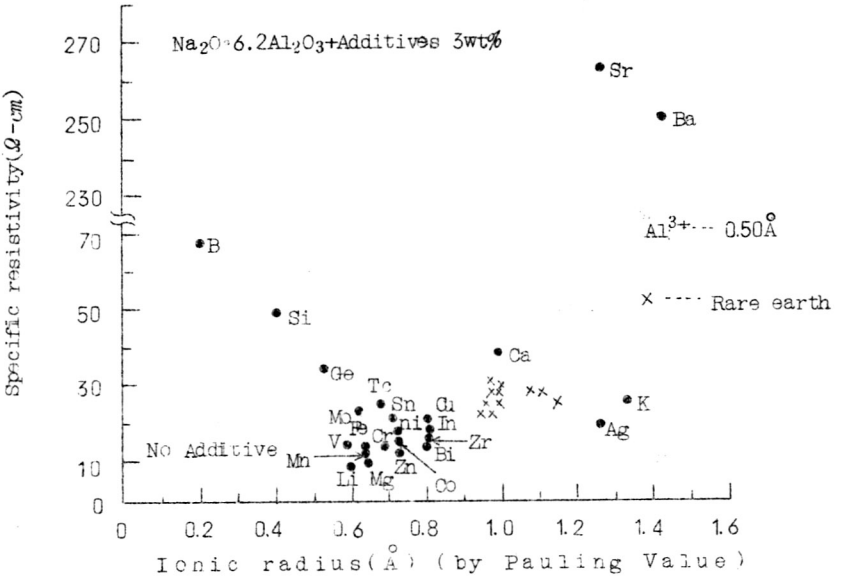


図 1.

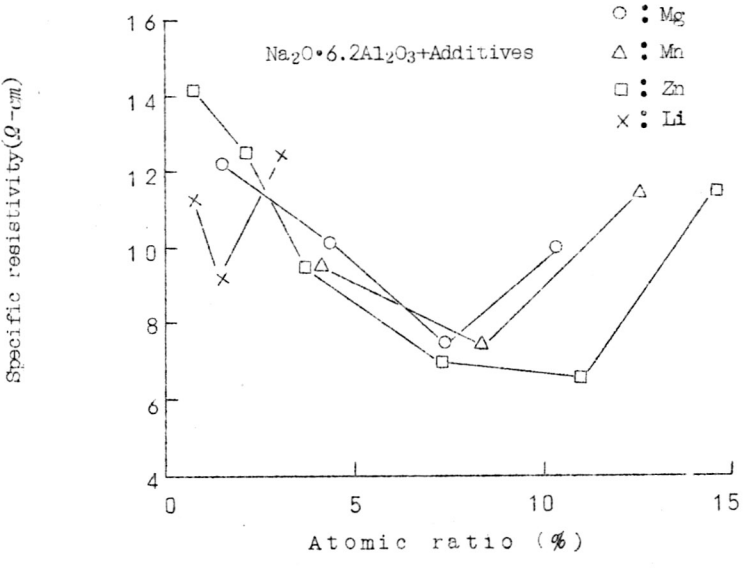


図 2.

C309　活性化半導体センサーによるガスの検出

九州大学工学部　山添　昇，田中　隆夫
福岡女子大学家政学部　江良　筆子，九州大学工学部　清山　哲郎

緒言　さきに報告した[1]酸化物半導体に微量の貴金属を添加しガス検出能を向上させたいわゆる活性化半導体センサーについて，今回は，センサーの動作機構を知るために種々の条件下でのガス検出実験をおこない，若干の知見を得たので報告する。

実験法　センサーはSnO_2に主として$PdCl_2$（0.5〜2wt%）の形でパラジウムを添加したものである。ガス検出は，0.1%程度に空気希釈したガス試料を密閉系または流通系でパルス状に接触させ，それに伴うセンサーの電導度変化を利用して行う。電導度およびその変化は，センサーと直列に抵抗（R）を入れ，一定の印加電圧（Vp）下でのセンサーまたはRの両端電圧を記録計で測定して求めた。

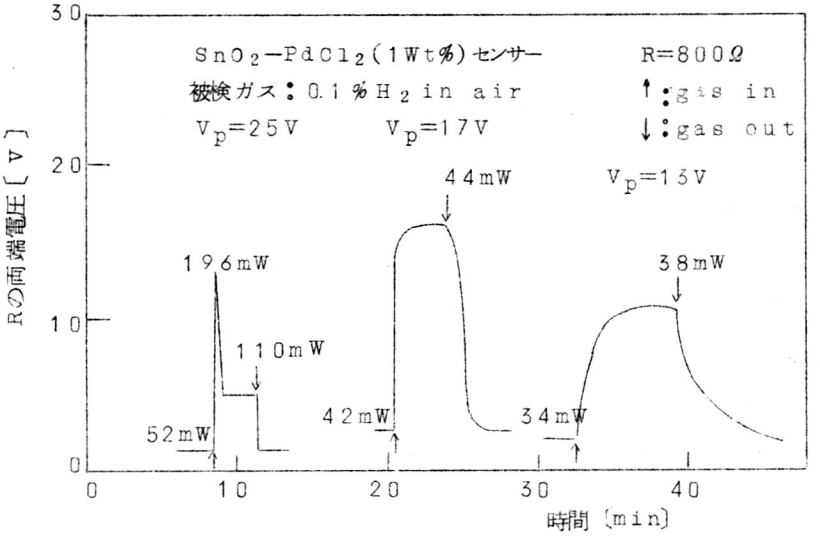
結果および考察　(1)活性化効果の発現物質，パラジウムを$PdCl_2$，Pd，PdOおよび$Pd(CH_3COO)_2$の形で添加調製したセンサーはいずれも良好なガス検出能を示すことから，活性化効果は熱分解によつて生じたPdあるいはPdOにより発現するとみられる。

(2)常温作動型センサーによるガス検出，Rを数KΩ以下とし，活性化センサーをいわゆる常温作動型センサーとして使用した場合の，ガスに対する応答波形は図1の例のようにVp，R，および被検ガスの種類と濃度によつて相当に変化し，これらを適当に選んだとき，きれいな応答波形になる。このような波形の変化は主としてセンサーの自己発熱（ジユール熱）による温度変化によるものと解釈される。

(3)定電流法による測定，自己発熱の影響を抑えるため，Rに大抵抗（1あるいは4MΩ）を用い回路電流を微小（250μA以下）にして，ガス検出能の温度依存性を調べた。ガス検出能一温度曲線には一般に図2のように極大があらわれる。極大点とその数はガスによつて，また昇温時か降温時かによつても相当に変化する。これまでの知見，結果から，PdとPdOの活性化効果が温度と，ガスの種類に依存するために，H_2ではPd（図2の約100℃での極大）とPdO（約220℃での極大）がともに有効であるが，プロピレンではPd（約180℃で極大）のみが，またイソブタンではPdO（約300℃で極大）のみが有効であるとみられる。昇温時と降温時の相違は，高温でPdがPdOに酸化されることを考えれば理解される。

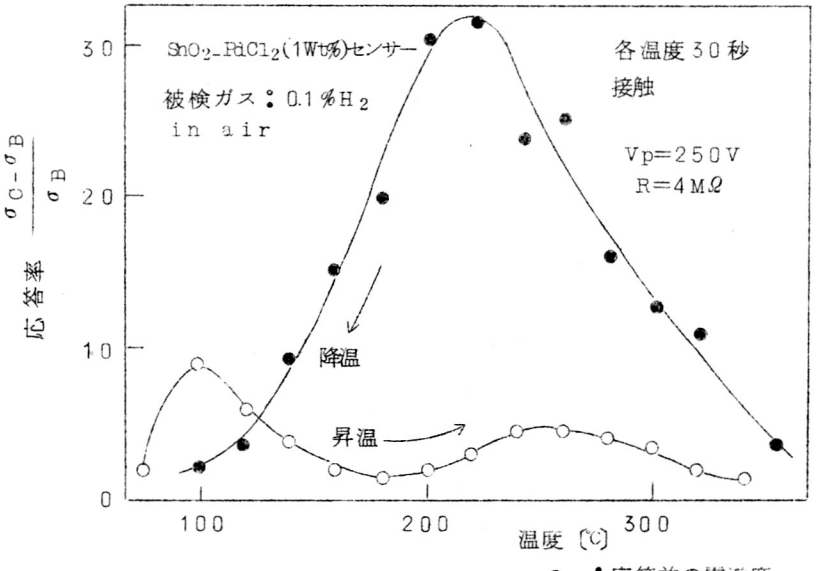
C309

1）清山哲郎，二田穂積，江良筆子，山添　昇，電気化学 **40**, No.3印刷中



印加電圧（Vp）と応答波形の関係

図　1.



σB：応答前の電導度
σC：応答時の電導度

応答率の温度依存性．

図　2.

C310 固相ー固相界面反応の動力学

東京大学工学部　水崎純一郎，笛木　和雄，向坊　隆

目的　固相ー固相界面反応は固体反応の素過程の一つであるが，従来その研究例はほとんどない。本研究はAgとAgのカルコゲン化物Ag_2Xとの界面の反応を動力学的に研究し，界面反応機構を明らかにすることを目的とする。

理論　固相Aと固相Bとの界面反応の速度vは

$$v = k(\text{固相A中の反応化学種の活量})^m \times (\text{固相B中の反応化学種の活量})^n \quad (1)$$

と表わすことができる。kは速度定数，m，nは反応次数である。

AgとAg_2Xとの界面反応の場合，金属銀側の活量は一定である。一方Ag_2X側の反応化学種Ag，Ag^+，X，X^{2-}，e_-などの間には化学平衡が成立しているので，これらの化学種の活量はAg_2X中のAgの活量a_{Ag}の関数になる。それ故(1)式は，

$$v = k(a_{Ag})^n \quad (2)$$

と表わせる。このnを決定することによりAg_2X側の反応化学種と反応機構とについて考察する。

方法　vとa_{Ag}との関係を求めるための装置を概念的に図1に示す。固体電解質セル Ag | AgI | Ag_2X | P_t の部分に定電流Iを流し，Ag_2XからAgを引き抜くと，Ag | Ag_2X界面を通してAg_2X中へAgが流れ込む界面反応が起こる。反応が定常的になつた時，電流値Iから界面反応速度vを求める。また起電力Eの測定から，$FE = -RT\ln a_{Ag}$の関係によりa_{Ag}を求めることができる。

結果　AgとAg_2Xとの各系について200℃から400℃の間で測定を行こなつた。その結果，$-\log a_{Ag}$に対する$\log v$のプロットは傾き2の直線にのることがわかつた。このことからAgとAg_2Xとの界面では，界面反応速度式

$$v = k(a_{Ag})^{-2} = k'(a_X)$$

界面反応式

$$2Ag(Ag) + X(Ag_2X) \rightarrow 2Ag(Ag_2X) + X(Ag_2X)$$

に従う反応が起きていると結論される。$\alpha-Ag_2Se$についての実験結果を図2に示す。

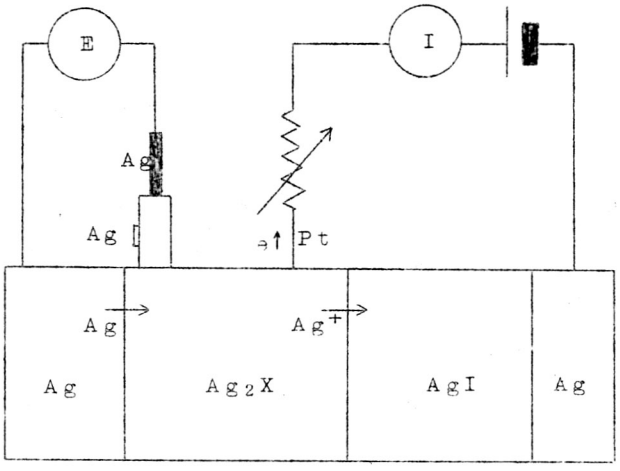

E
I
Ag
Ag
Pt
Ag
Ag+
Ag
Ag2X
AgI
Ag

図 1.

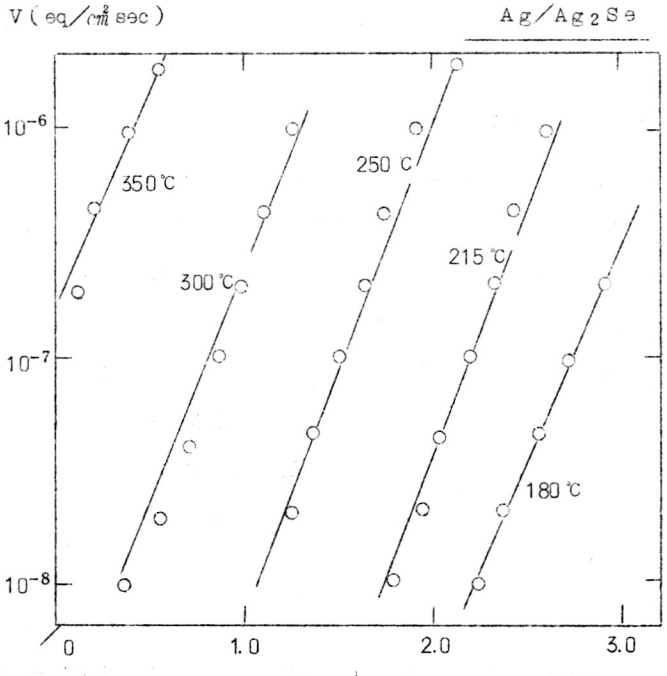

V (eq/cm² sec)
Ag/Ag2Se
10-6
10-7
10-8
350℃
300℃
250℃
215℃
180℃
0
1.0
2.0
3.0
-log aAg

図 2.

C311　昇温導電率測定法による固体間反応の研究

名古屋工業大学　伊藤　要，北野洋一郎

目的　アルカリ土類金属の酸化物（BaO, SrOなど）と他の多くの酸素酸塩（$CaCO_3$　$CaSO_4$　など）とが，酸化物の特性温度（BaOでは約350℃SrOでは450℃）で急激に反応し始め，$BaO+CaCO_3 \rightarrow CaO+BaCO_3+Q$ の如き交換反応が，このような低い温度で殆ど完全に進行することについてはHedvall とHeubergerによつて見出された。この反応の機構については，その後，多くの人々によつて議論され，Hedvall らは固体状態での拡散過程による固体間反応として説明したが，BorchardtらはDTA による実験結果などから，混在する$Ba(OH)_2$（m. p 408℃）の溶融によつて反応が進行するのであり，固体間反応ではないとしている。著者らは，この反応の機構を明かにするため，昇温導電率測定法を適用して検討し，DTA 及びTGA の結果と比較検討した。

方法　BaO の試料はMerck製のWasserfrei の塊状のものを粉砕して使用した。これらを所定の割合にメノー乳鉢で充分混合し，直径11.3㎜，厚さ3～4㎜の円板状に5t/㎠の圧力で成形し試料とした。これにAg 板又はPt 板を電極として耐熱鋼製のホルダーで圧着し，電気炉中に入れて測定した。電気炉の昇温速度は，プログラム温度調節によつて8.4℃/min に設定され，導電率は交流法又は直流法の電圧降下法によつて連続的に測定し，2ペン記録計で測定温度と同時に記録した。DTA，TGA は同一混合比の粉末試料と三田村理研工業製の自記示差熱天秤で測定した。

結果　無水のBaO 塊を粉砕したものを試料として，直ちに測定した結果が図1に示してある。さらに，空気中3日間放置した試料の導電率変化も示した。純粋とおもわれるBaO の重量増加は，約30%のものが$Ba(OH)_2$ あるいは，BaO_2 に変化する量に相当している。図2では，$BaO+CaCO_3$系に，別に調製した$Ba(OH)_2$ を加えた場合の変化を示した。図1から，400℃前後でのBaO の重量増加が導電率に大きな影響を与えていることがわかる。この2つの図から，BaOと$CaCO_3$ の交換反応について，BaO の試料条件によつては，$Ba(OH)_2$ の溶融点での反応もありうるが，BaO の転移温度又は，BaO_2への反応開始温度（約450℃）での固体間反応の可能性も充分考えうる。

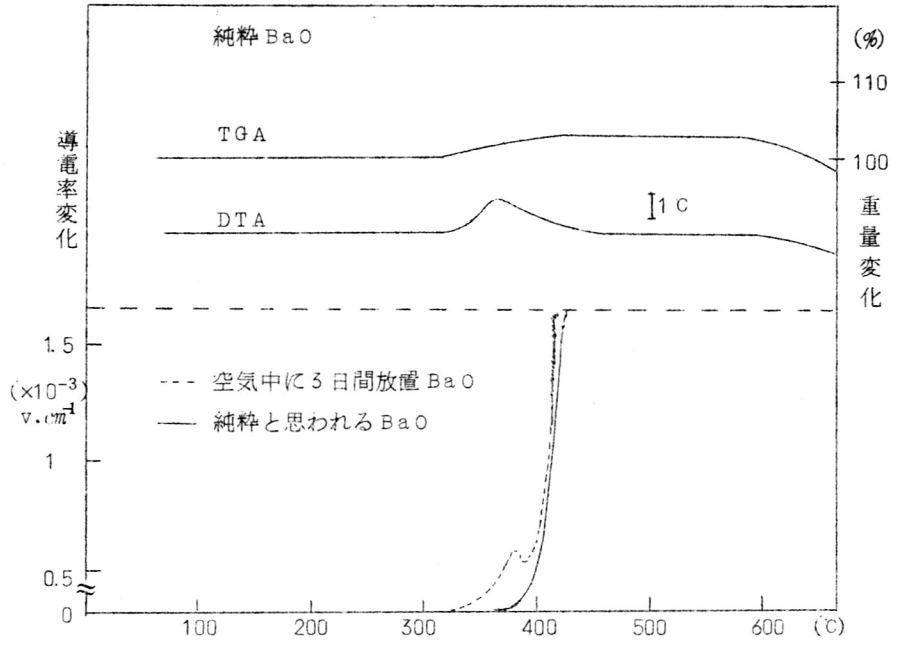

純粋BaO
(%)
110
100
TGA
DTA
1C
重量変化
導電率変化
1.5
(×10⁻³)
v.cm⁻¹
1
0.5
0
--- 空気中に3日間放置BaO
—— 純粋と思われるBaO
100
200
300
400
500
600
(℃)

図 1.

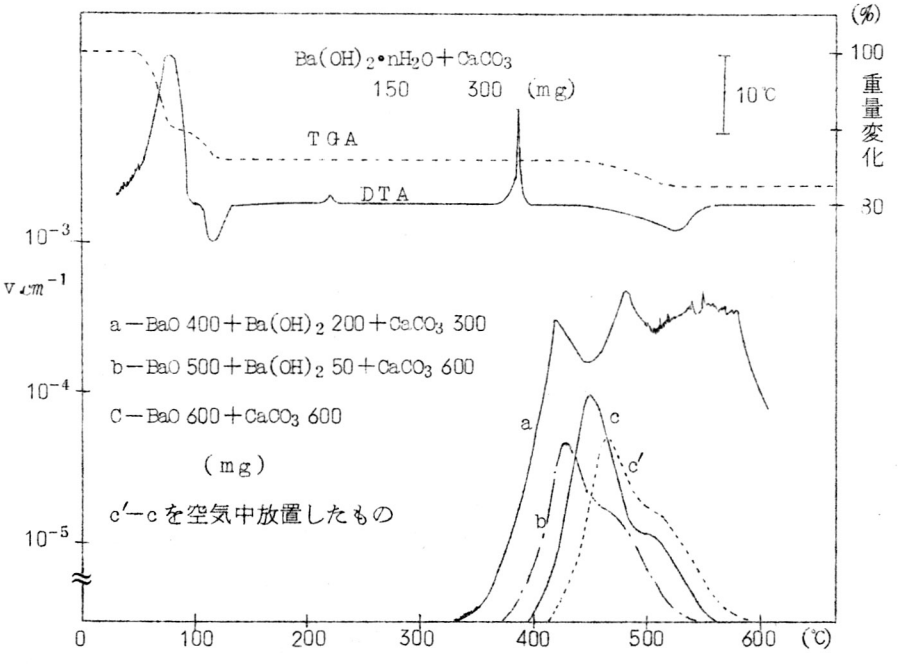

(%)
100
Ba(OH)₂•nH₂O+CaCO₃
150
300
(mg)
10℃
重量変化
TGA
DTA
30
10⁻³
v.cm⁻¹
a—BaO 400+Ba(OH)₂ 200+CaCO₃ 300
b—BaO 500+Ba(OH)₂ 50+CaCO₃ 600
c—BaO 600+CaCO₃ 600
(mg)
c′—cを空気中放置したもの
10⁻⁴
10⁻⁵
a
b
c
c′
0
100
200
300
400
500
600
(℃)

図 2.

C312　ギ酸ユーロピウム(Ⅲ)の光分解

大阪大学工学部　松本　昭，田窪　芳博，塩川　二朗

目的　演者らは遷移金属元素のカルボン酸錯体の光分解について検討し，第一遷移元素のチタン，バナジウムのシユウ酸錯体については主に光還元反応の生ずることを認めた。本報では内遷移元素と呼ばれる希土類元素のうち，酸化，還元の比較的容易なユーロピウム(Ⅲ)を選びユーロピウム－ギ酸系の水溶液の光分解について報告する。

方法　純度99.9%以上の酸化ユーロピウム(Ⅲ)を塩酸に溶解，蒸発乾固して塩化物とし，ギ酸に溶解，加熱濃縮してギ酸ユーロピウム(Ⅲ)を合成した。これを用いてユーロピウム濃度1.0×10^{-2}mol/l，ギ酸濃度1.0×10^{-1}mol/lのギ酸過剰溶液を調製して試料溶液とした400～500mlの試料溶液をガラス製の反応容器に入れ，60W低圧水銀灯(主に254mμと185mμの発光スペクトルを持つ)を挿入して内部照射を行なつた。(温度25.0±0.5℃)試料溶液の脱酸素および照射中の酸化の防止とかきまぜを目的として，照射前よりアルゴンガスの通気を行なつた。そして照射時における吸収スペクトル，ギ酸減量およびユーロピウム(Ⅱ)錯体の生成量の経時変化を測定した。

結果　吸収スペクトルの変化によれば，はじめ両成分とも254mμ付近にはほとんど吸収を示さないが，照射20分以内で260mμと325mμ付近にユーロピウム(Ⅱ)による吸収が表われる。この260mμの吸収は塩化ユーロピウム(Ⅱ)の吸収より約10mμほど長波長側にシフトしていることからユーロピウム(Ⅱ)錯体の吸収と考えられる。この吸収ピークは照射を継続してもほゞ一定となり，他のギ酸の吸収と考えられる230～240mμ以下の短波長域の吸収が減少し，つゞいて上昇の傾向を示した。ギ酸水溶液の場合にも同様の傾向が認められることから，光照射によるギ酸の分解のときに副生するシユウ酸の吸収による上昇と推定した。

つぎに反応容器を用いて0.1mol/lギ酸水溶液および試料溶液の光照射を行なつた。前者の場合，ギ酸減量は時間の経過と共に徐々に増加し30時間後で53.4%の減少率を示した。これに対して試料溶液では，ギ酸の減少率は25.0%と約½に低下し，ユーロピウム(Ⅲ)は24.7%の還元率でユーロピウム(Ⅱ)錯体を生成した。反応経過もギ酸水溶液と異なり，照射後約18時間付近でギ酸減量が大きく増加しユーロピウム(Ⅱ)錯体生成量も類似の挙動を示した。

C312

以上のようにユーロピウム（Ⅲ）－ギ酸系においても，光還元反応を生ずることが認められたが，詳細についてはさらに検討中である。

中 止:D206

D104～127

D201～217

D301～317

D

D104　対数変換器を用いた鉄の非定常的陽分極曲線に関する研究

北斗電工㈱　呂　秋成

分極曲線に履歴現象が現われる電極系は，測定中電極の表面状態が変化するため，いわゆる"定常状態"値を得るのに実験上常に多くの困難がともなう。非定常法においては，電流の小さい範囲では，二重層容量にさまたげられてフアラデー電流が測定できず，又電流が大きい場合には，オーム降下が大きくなるので，やはり現象のはあくがむずかしい。従つて非定常法により分極曲線を得る場合には，オーム降下の補正が不可欠である。

目的　本報告では，対数変換器及びオーム降下補正装置を用い，広い範囲の電流電位曲線を一度に自動記録し，分極速度による鉄陽極の挙動の差異を調べることを目的とした。

方法　測定は電位規制走査法で行つた。電流値は対数変換器を通して log i とし，電極電位との関係をX－Yレコーダーによつて自動的に記録させ，直接ターフエル線を得るようにした。電極電位は，北斗電工㈱製「液抵抗誤差補正装置」によつて，ルギン管先端と測定極間の液抵抗分だけ補正されている。電解液は窒素ガス飽和1N H_2SO_4 液，陽極は純鉄を用いた。

結果　図1に鉄の陽分極曲線の一例を示す。①は「液抵抗補正装置」を附加して自動記録させた曲線であり，約3～300mA/cm²の範囲にわたりターフエル線にのる。その直線部分の勾配は約83mV/decade である。比較のため，液抵抗補正を行なわない分極曲線を図1②に示す。液抵抗補正により，直線部分が約一桁増えることがわかる。曲線②の見かけの勾配（点線）は約103mVであつた。図2に電位走査速度とターフエル勾配との関係を示す。走査速度とともにターフエル勾配は大きくなることが見い出された。

考察　活性化支配の場合でも，表面状態の変化しやすい系では，分極速度によつて実験結果が大巾に変ることが示された。従つて，反応機構の解析に当つては，分極速度を常に考慮し，電位（或は電流）の変化速度を厳密に規制する必要がある。

本研究の遂行に当り，東京大学工学部　向坊研究室より援助を受けたことを，ここに記して謝意を表す。

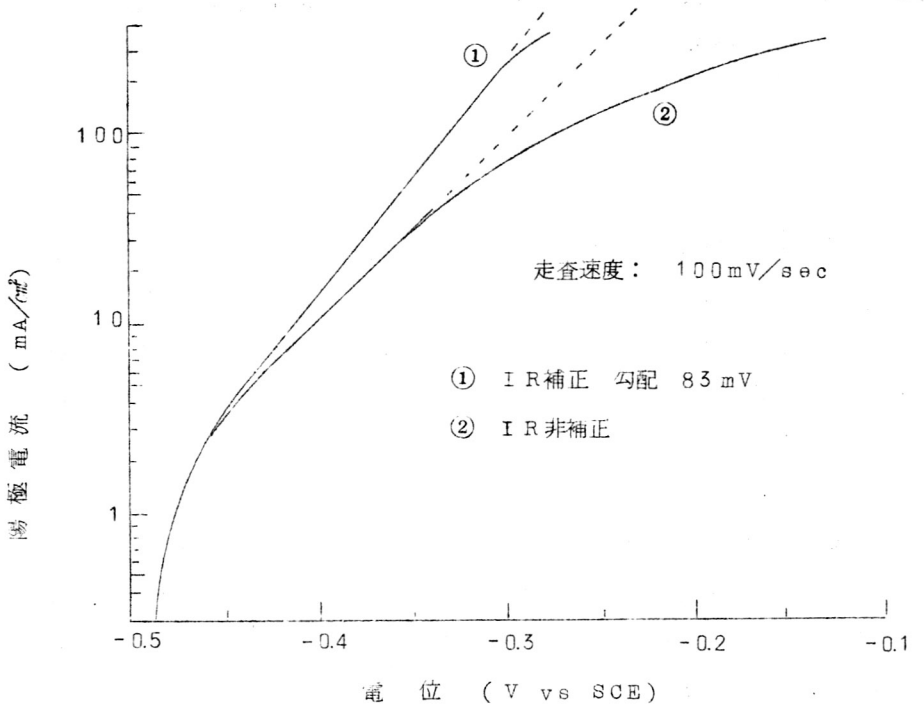

陽極電流 (mA/cm²)
100
10
1
①
②
走査速度： 100mV/sec
① IR補正 勾配 83mV
② IR非補正
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
電 位 (V vs SCE)

図 1.

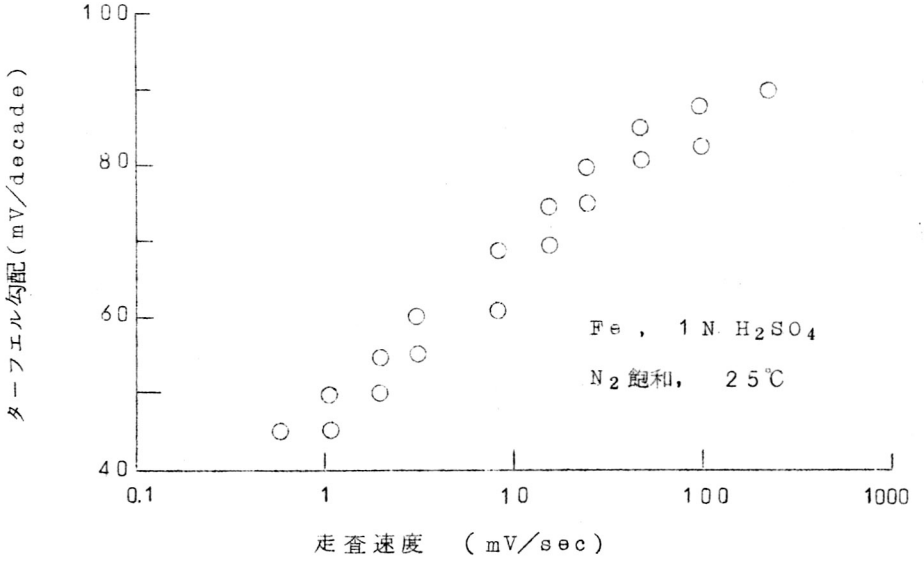

ターフェル勾配(mV/decade)
100
80
60
40
Fe, 1N H_2SO_4
N_2飽和, 25℃
0.1
1
10
100
1000
走査速度 (mV/sec)

図 2.

D105　回転円盤電極を用いた酸性水溶液中のCuの陽極反応の解析

東京工業大学工学部　秋山　明嵐，佐野　茂，佐治　孝

目的　さきの報告において，酸性水溶液中の銅の陽極反応は拡散因子の影響を受けることを推論したが，本研究では，その拡散因子の影響を，回転円盤電極（R.D.E.）をもちいて定量的に検討した。

方法　試作したR.D.E.は，(a)電極の回転数を毎分100～6000とし，回転むらは小さく，(b)電解槽の材質はパイレックスガラスとテフロンを使用し，(c)電解液の脱気が可能で，(d)恒温実験がおこなえるなどの諸点を留意して設計した。銅電極，酸水溶液の調製および，リン酸水銀系照合電極の使用は前報と同様であるが，分極測定は定電位法をもちいた。

結果　①はじめに試作した，R.D.E.の特性を検討する目的で，拡散過程が電極反応を律速する，硝酸銀－硝酸カリ溶液中の銀の陰極反応の限界電流と回転速度との関係を測定した。得られた実験結果から，これが，R.D.E.に関する理論とよく一致することを確めた。

②一定電位下の定常電流と回転数の関係の代表例を図1に，回転数一定時の定常電流と電位の関係を図2に，それぞれ示した。これらの結果は1 M H_3PO_4 中の場合であるが，前報の結果と同様，0.5 M H_2SO_4 の場合と比較して，両者の間にほとんど差異が認められなかつた。ただし，定電位分極時における電流の回転数による変化は，リン酸の場合の方が，硫酸の場合よりわずかに大きいことが観察されたが，これは，銅イオンの拡散定数の差に起因するものと考えた。

③以上の結果は，酸性水溶液中での銅の陽極反応が，実験のおこなわれた全電位域で，拡散過電圧を含むことを示した。そこで，過電圧が拡散因子と電荷移動因子の両者によつて構成されていることを仮定して，分極曲線を検討し，低電位域では拡散過電圧が，高電位域では，電荷移動過電圧が，それぞれ支配的であることを明らかにした。

（前報）　第37回大会　学術講演会要旨集　C.116（1969）

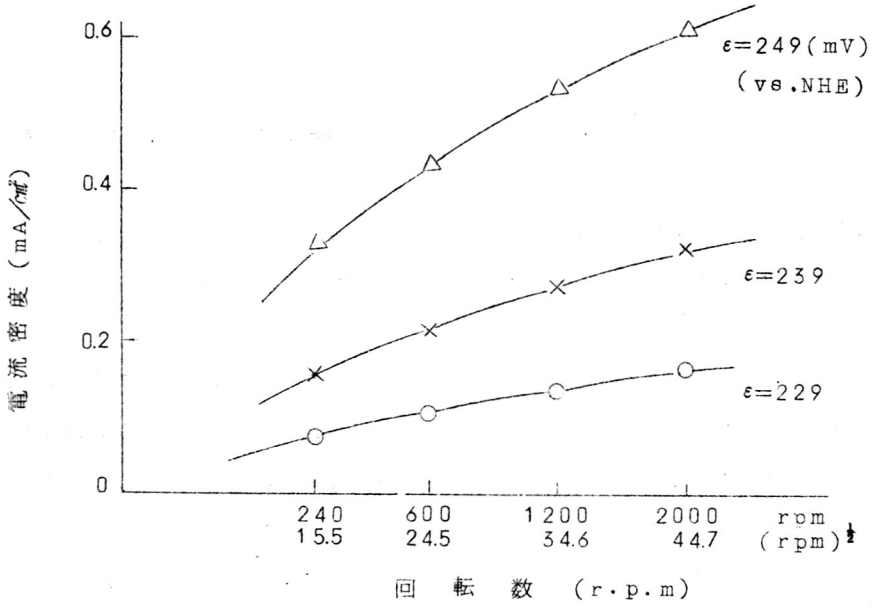

0.6
0.4
0.2
0
電流密度（mA/cm²）
ε=249(mV)
(vs.NHE)
ε=239
ε=229
240
15.5
600
24.5
1200
34.6
2000
44.7
rpm
(rpm)½
回転数（r.p.m）

図 1.

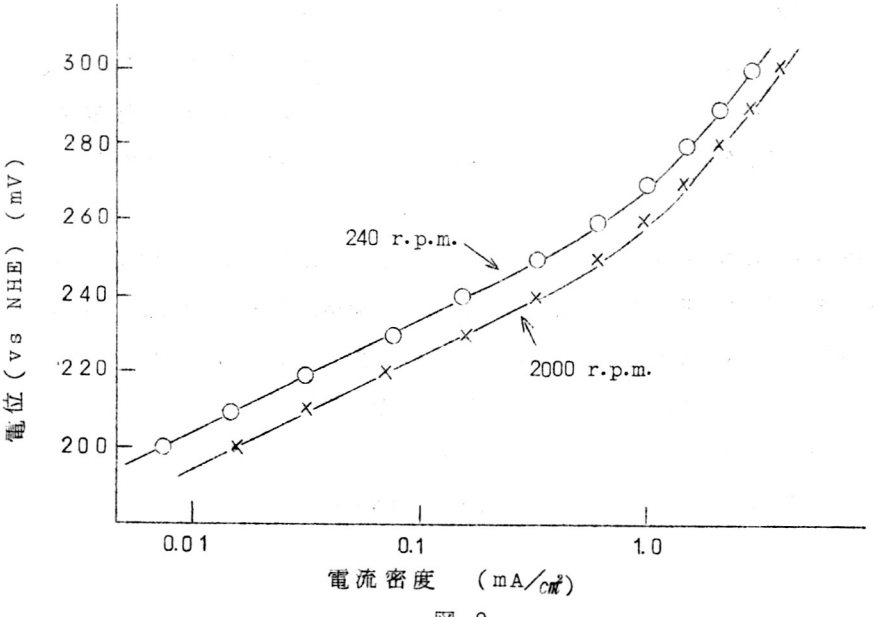

300
280
260
240
220
200
電位（vs NHE）（mV）
240 r.p.m.
2000 r.p.m.
0.01
0.1
1.0
電流密度 (mA/cm²)

図 2.

D106　銅メッキのアノード分極挙動

大阪府立大学工学部，　古川　直治，広瀬　和雄，林　忠夫

目的　最近，ニッケルークロムメッキ系のニッケルの代用として銅メッキが積極的に用いられるようになり，これとともに銅メッキの防食効果が重要となつてきた。従来，銅の電析機構あるいは電着銅の物理的性質については幅広い研究が行なわれてきたが，銅メッキの腐食特性に対する関心は比較的低い。本研究では，酸性硫酸銅浴に有機添加剤を加えて得られる銅メッキの腐食挙動を検討した。

方法　銅メッキの活性溶解，不働態化ならびに活性化の分極曲線および自然腐食速度を測定した。試料は，分極測定には酸性硫酸銅浴（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$；1 M，H_2SO_4；0.5 M）から圧延銅板上に厚さ70～150 μmの銅メッキを行なつたものを用い，腐食速度の測定には同じ浴から不銹鋼にメッキを行なつたのちはくりした厚さ約100 μmの箔を用いた。

結果　硫酸中における銅メッキのアノード分極曲線は＋0.1～0.15 V（vs. S.C.E.）より卑な電位領域において log i-E の直線関係が成立し銅メッキの活性溶解が起こるが，チオ尿素，クエン酸，ベンゾトリアゾールあるいはL-システインなどを添加した浴から得られる銅メッキは，添加剤を含まない純粋な銅メッキに比べ活性溶解の電流密度が大きくなることが認められた。

0.5 M－H_2SO_4 中の純粋な銅メッキのアノード分極曲線には，活性態より貴な電位領域において電位に依存しない限界電流が現われるが，有機添加剤を含む浴から得られる銅メッキでは電流の極小が生じ不働態化現象が認められた。硫酸イオン濃度が約1モル以上の溶液中では純粋な銅メッキについても不働態化が起こり，硫酸イオン濃度が高くなるとともに不働態領域の電流が低下した。また，温度が低くなるとともに不働態化電位が卑な方向へ移行し不働態化の臨界電流密度が減少することがわかつた（図1）。

銅メッキ浴中へのベンゾトリアゾールの添加濃度を増すとともに銅メッキの不働態の電位領域における電流が小さくなり，ベンゾトリアゾールを含む溶液中における純粋な銅メッキのアノード挙動と同様の現象が認められた。この場合，銅メッキ中に共析したベンゾトリアゾールによる腐食の抑制効果が現われるものと考えられる（図2）。

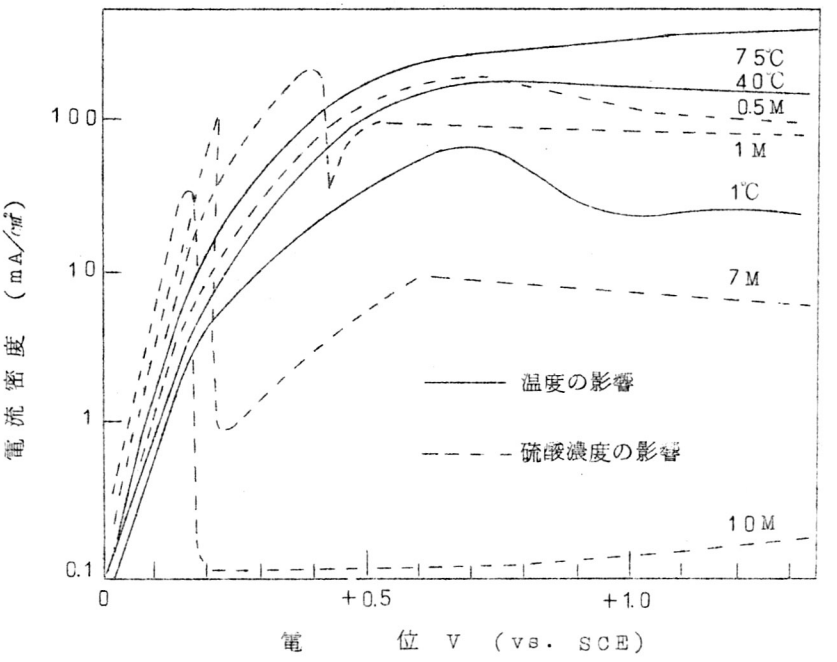


図1. 銅メッキのアノード溶解に及ぼす硫酸濃度および温度の影響

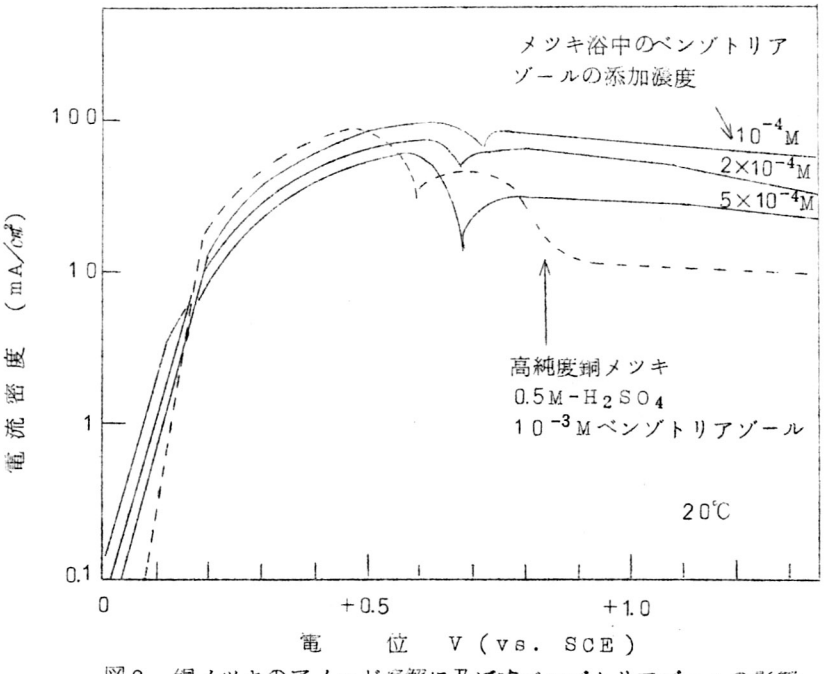


図2. 銅メッキのアノード溶解に及ぼすベンゾトリアゾールの影響

D107 アルミー銅合金の定電流酸化

㈱日本軽金属総合研究所　宮下　輝雄，佐藤　健，池田　謙吾

目的　既報[1]において，定電流酸化時のアルミニウムの電極電位の上昇は，皮膜生成により皮膜厚が増加して皮膜中の電位降下が直線的に増加すること，および酸化物－液界面の電位差が直線的に増加することの二つの寄与により説明されることを述べ，さらにアルミー銅合金の定電流酸化時には高電位側において電位の停滞が現われることを報告した。本報においては，停滞電位の銅濃度に対する依存性，および溶液のpHに対する依存性について調べることを目的とした。

実験　試料は0.1，1，2，3，5，7％銅合金，および金属間化合物$CuAl_2$の計7種類とした。金属間化合物$CuAl_2$は樹脂にうめ込み電極面積はほぼ0.75㎠，他の合金は厚さ1.5㎜の板で電極面積はほぼ2.5㎠である。合金試料は520℃から室温まで一週間かけて徐冷し，安定相を析出させた。溶液はホウ酸－ホウ砂系でpHは7.2，6.8，6.4とした。試料表面の調整は耐水エメリー600番仕上げとし，脱脂はアセトンによりおこなつた。

結果　pH 6.8の溶液中で20 μA/㎠で酸化をおこなつたときの電位－時間の関係を図1に示す。銅濃度が高くなるにしたがつて電位の停滞が明瞭に現われるようになつてくる。また銅濃度が高くなるにしたがつて停滞電位は卑方向に移る。7％Cu，金属間化合物$CuAl_2$の停滞電位のpH依存性を示すと図2の如くなる。金属間化合物$CuAl_2$の停滞電位はpH 7.2でほぼ1160mV，6.8で1210mV，6.4で1250mVであつた。7％Cu合金についてはpH 7.2で1210mV，6.8で1230mV，6.4でほぼ1300mVであり，pH依存性はまちまちであつたが傾向としてはpHの減少に伴つて停滞電位は貴方向に移る。この電位の停滞は金属間化合物上の表面皮膜がイオン伝導性と同時に電子伝導性をもつていて，酸化の進行に伴い，酸化物表面の電位が上昇して酸素発生の電位に達した時に起こるものと思われる。

---

(1)　宮下輝雄，春山志郎，長崎久弥，　電化第38回大会講演要旨集（1971）。

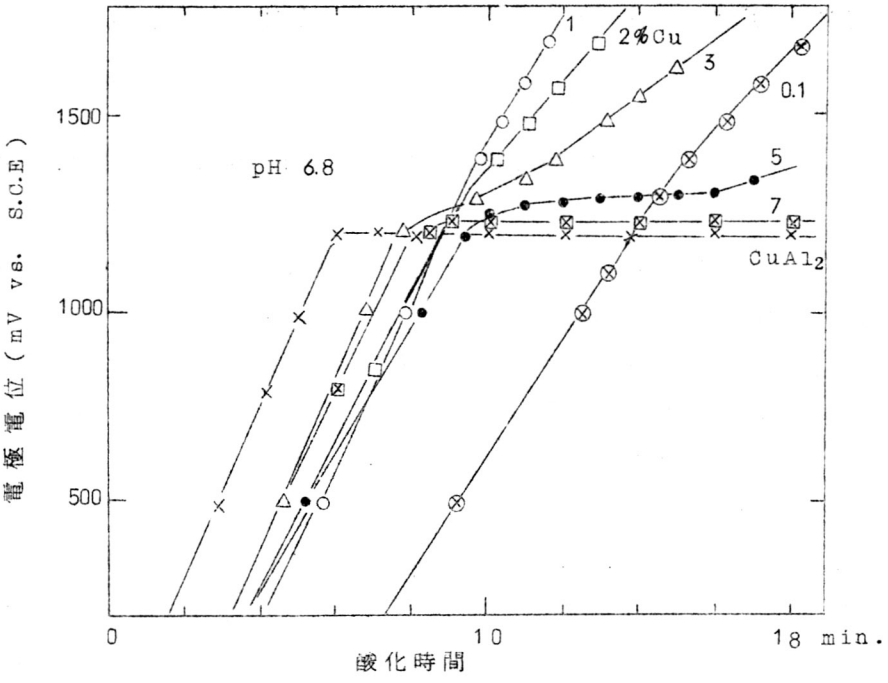


図1. 各合金の電位－時間曲線（酸化電流密度 20 μA/cm²）

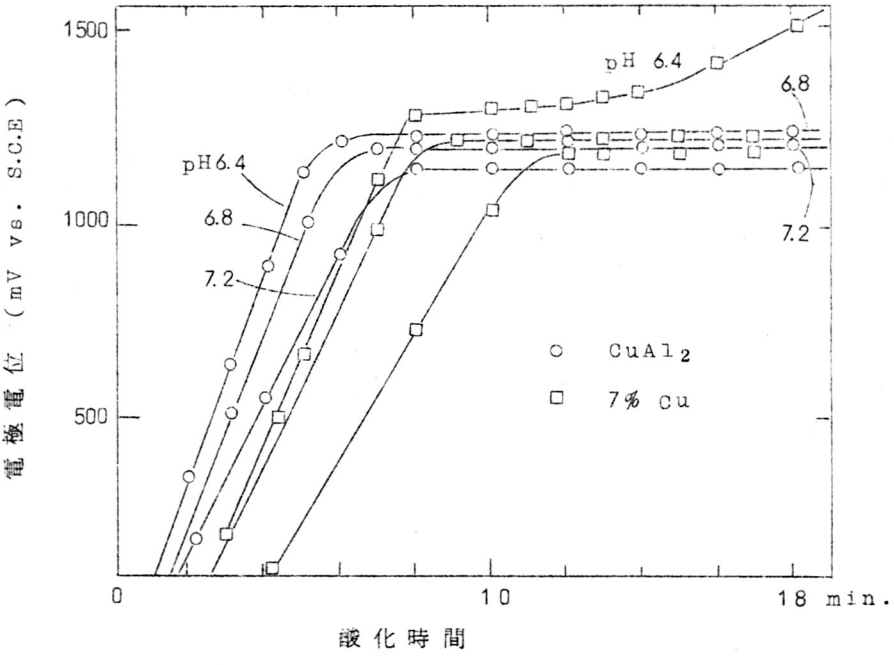


図2. 金属間化合物．7%Cu合金の電位－時間曲線

D108　塩化ナトリウム溶液中のアルミニウムの孔食

東京理科大学工学部　加藤　正義，鈴木　和久，神原　康雄

目的　前回の講演において，人工海水と純食塩溶液中とでは後者の孔食が顕著であり，これは前者に含まれる硫酸イオンの孔食抑制作用によることを報告した。今回はこの両者の差異を分極特性より検討する。

方法　2SAl 試料をエメリー研磨，濃アルカリ処理，水洗後，純食塩溶液（B液）及びこれに少量の硫酸ナトリウムを加えた溶液（F液）中において，電位規制によるアノード及びカソード分極特性を測定した。

結果

(1)　アノード分極特性　　分極はF液の方が大きく，F液の孔食電位はB液のそれよりも約30mV 貴であつた。また，孔食電位よりわずかに貴な電位に設定して放置すると，図1に示したようにB液における電流は経時的に著しく増大し，ピットの数も増加してゆくのに対して，F液ではその増加が僅少で，ピットも増加または発達しなかつた。これらの結果より，硫酸イオンの局部アノードへの吸着が孔食を抑制すると推定した。

(2)　カソード分極特性　　カソード分極曲線を測定すると，アノード分極特性と異なりB及びF液での顕著な差異は認められずに，限界電流密度が観測される。この浸漬初期の電流密度は，計算上から推定した溶存酸素の拡散限界電流密度の約⅓に相当する。したがつて，このオーダーからみて，試料表面の極く限られた小部分の，ピット内部で局部カソード反応が支配的に起こるとは考えられず，ピット以外の部分がカソード反応の場所を提供していると考えられる。しかし，一定時間自然腐食させたもののカソード分極曲線は，腐食時間が長くなるにつれて，不活性な表面酸化皮膜の成長に起因する有効局部カソード面積の減少により限界電流は減少してゆく。一方，カソード分極に先だつてアノード分極を施すと，限界電流は大きく増加し，一時的な活性部分の面積の増加の様子がうかがわれるが，やはり時間の経過とともに顕著に減少するのが観察された。露出面積1 cm^2のAl 試料をB液中で自然腐食を行なうと，数時間～1日で肉眼観察可能なピットが発生するが，3～7日間放置するとこれらは消失してしまうことがしばしばおこる。この現象は不活性な表面酸化皮膜の成長により，ピット内のアノード電流に対応するだけのカソード電流を負担できなくなるためであるとして説明できる。

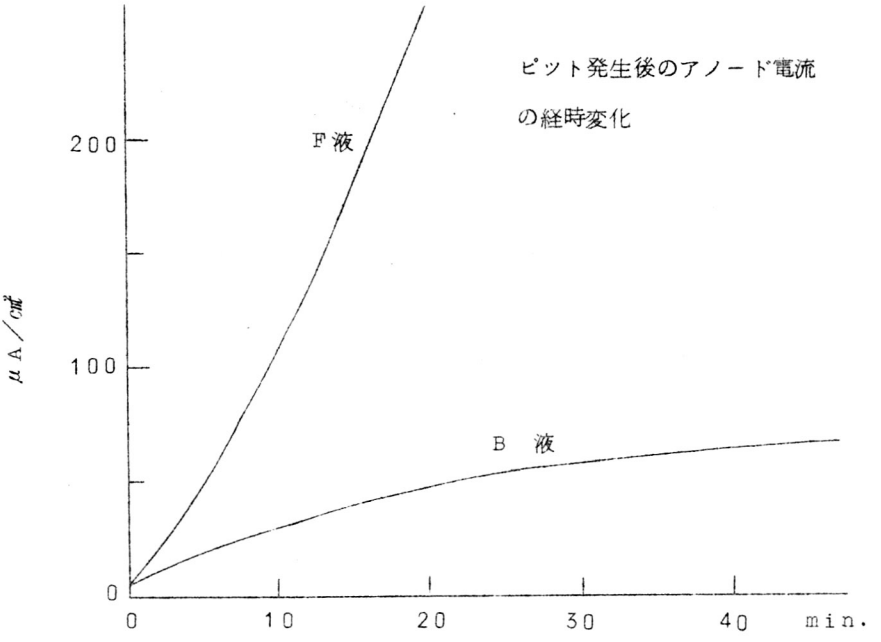


図 1.

D109　アルカリ塩化物溶液中における鉄の陽分極挙動

東京大学工学部　　朝倉　祝治

目的　電位走査法により，アルカリ性塩化物溶液中における純鉄の陽分極挙動，不働態化皮膜の性質，その再溶出について調べ，腐食抑制剤の効果についても検討した。

実験方法　試料は99.9%のFerrovac E鉄を用いた。pHを12～14に調製した1NのKCl溶液及びこれに77mMのベンゾトライアゾル(BTA)を加えた溶液をN_2で充分脱酸素し電解液とした。電極は－1.5V vs. SCE で還元処理した後開放にして自然電極電位に達せしめ，その電位から陽極方向の電位走査を始めた。実験温度は25℃±1℃である。

実験結果　分極曲線の例を図1に示す。はじめに現われるピーク電流(i_p)については走査速度をλ，ピーク電位をE_pとしてBTAを含まない系については次の関係が得られた。

$\partial \log i_p/\partial \log \lambda = 1/2$ ····(1)，　$\partial \log i_p/\partial pH = 1/2$ ····(2)，　$\partial E_p/\partial \log \lambda = 34$ mv./decade ····(3)，　$(\partial E_p/\partial pH)_\lambda = 0$ ····(4)，　$(E_p)_\lambda = 1$ mv./sec. ≒ -740 mv. vs. SCE ····(5)

BTA を含む系においては(1)～(4)式は成り立つがi_pとE_pの値に差異があつた。

$[(i_p)_{inhibited}/(i_p)_{uninhibited}]_{pH,\lambda} = 0.8$ ····(6)，$(E_p)_\lambda = 1$ mv./sec. = -680mv.

ピークが現われた後，電流(i_a)は再び増加し，電位E_aとの間にはターフエルの関係が成り立つ。(図2)　ターフエル勾配は$(\partial E_a/\partial \log i_a)_{\lambda, pH} = 65$ mv./decade ····(7)　であつた。このターフエルプロットはλとpHの函数であつた。

$(\partial E_a/\partial \log \lambda)_{i_a} = 120$ mv./decade ····(8)，　$(\partial E_a/\partial pH)_{i_a, \lambda} = 480$ mv./pH ····(9)

考察　すでに演者らは，Bockris の鉄溶解の機構，$Fe + OH^- = Fe(OH) + e$，$Fe(OH) \rightarrow Fe(OH)^+ + e$，$Fe(OH)^+ = Fe^{++} + OH^-$，において，Fe(OH)にテムキンの吸着式を適用してpHが高い場合の反応を論じた。(J.Electrochem. Soc. 118, 19)

それによると，C_sを不働態化皮膜の溶解度限として，

$$i_p = 2Fk\sqrt{a_{OH^-}} \times \exp(FE_p/RT) = 2FC_s\sqrt{FD\lambda/RT} \quad \cdots\cdots (10)$$

$$E_p = (RT/2F)\ln\lambda + \ln\left[C_s\sqrt{FD}/k\sqrt{a_{OH^-}} - \sqrt{RT}\right] \quad \cdots\cdots (11)$$

が得られる。これより(1)，(3)式は自明である。又(10)式より $(\partial \log i_p/\partial pH)_\lambda = (\partial \log C_s/\partial pH)_\lambda$ ‥‥ (12) 及び(2)式より，$(\partial \log C_s/\partial pH)_\lambda = 1/2$ ‥‥(13) 即ち $C_s \propto \sqrt{a_{OH^-}}$ ‥‥(14) が導かれる。(11)式と(4)式から $(\partial E_p/\partial pH)_\lambda = (\partial \ln[C_s/\sqrt{a_{OH^-}}]/\partial pH)_\lambda = 0$ ‥‥(15) が得られやはり $C_s \propto \sqrt{a_{OH^-}}$ が求められる。従つて不働態化皮膜の溶解度は $\sqrt{a_{OH^-}}$ に比例して増加して行くと結論できる。

BTAの影響は，陽極反応においては反応機構には変化を与えず反応の起る場所を被服するのみと考えられる。

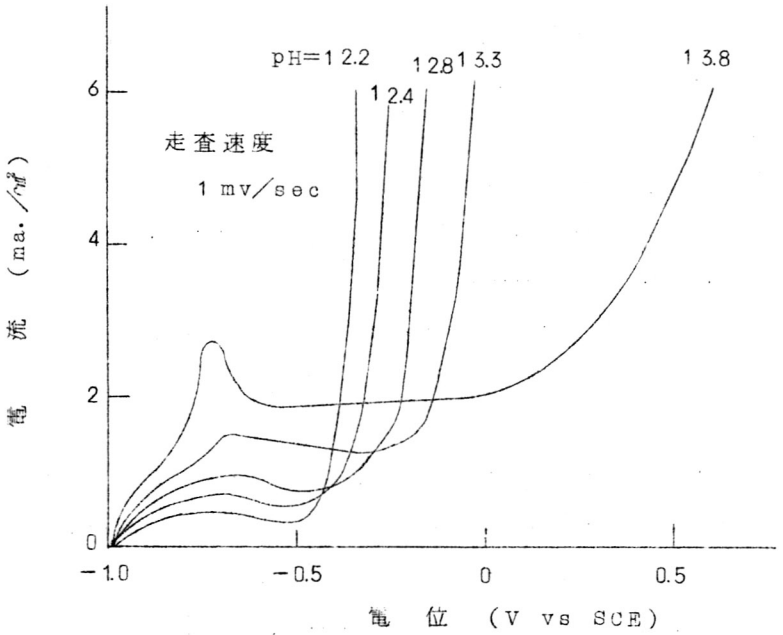


図 1

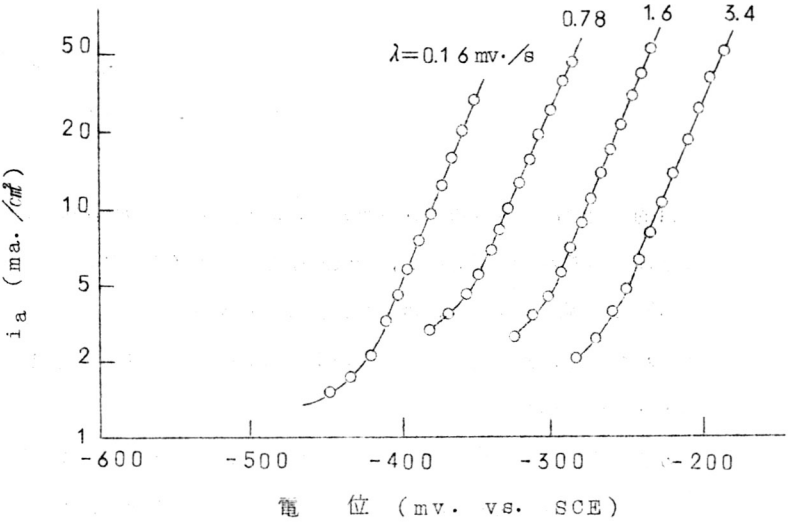

λ=0.16 mv./s
0.78
1.6
3.4
50
20
10
5
2
1
ia (ma./㎠)
-600
-500
-400
-300
-200
電 位 (mv. vs. SCE)

図 2.

D110　錯化剤の存在下における交流腐食

味の素㈱　田中　寿作，長田　孝治
東京工業高等専門学校　阿久沢　昇，雨宮　武男

目的　交流による金属腐食の研究は，鉄鋼，交直流の重畳効果，金属表面における整流作用などについての報告があるが，一般的なものは非常に少ない。

若干の予備的実験から，錯体形成能力の大きい溶液中では交流による腐食量の多いことが認められたので，錯化剤の存在下での交流による金属腐食反応を検討することを目的として，この実験を行なつた。

方法　40×50 mm^2の銅板2枚を電極とし，錯化剤の溶液を電解液に用い，50サイクルの交流で電解する。回路中に100 μFのコンデンサーを直列に入れて直流分を除去する。

電解液としては，シアン化カリウム，アンモニア水，クエン酸，その他を用いた。腐食量は電極の重量減少分，分析による液中への銅の溶出量から求めた。

分析法としては，チオ硫酸滴定法，銅－アンモニア錯体法，ジエチルジオカルバミン酸ナトリウムによる方法を用いたが，シアン化物溶液の場合は，予め過酸化水素と塩酸でシアンを加熱分解させた。

電解は恒温水槽中で6個の電解槽を直列にして開始し，所要時間になる毎に一槽づゝ切離して電解を終了させ，その時間までの腐食量を求めた。

結果　錯化剤としては前述のように数種類について実験したが，詳細については主にシアン化カリウムについてである。

電解時間が経過するにつれて腐食量は増加するが，最初の間は直線的で，ある時点から腐食速度の低下がみられる。図1は腐食量－時間曲線を示す。これによると錯体の安定度定数の大きい程腐食速度が大きい。

電流密度の効果は図2に示されている。これは直列に接続された6個の電解槽の中に大きさの異なつた電極を用いて，通電電流（200mA），通電時間（1時間）を共通として電流密度のみが異なる条件で求めた結果である。

電解中または電解後の金属面がきれいに銅の色を示す場合と，黒くみえる時とあるが，この程度によつて腐食量は若干変動し，黒くなる時に減少している。

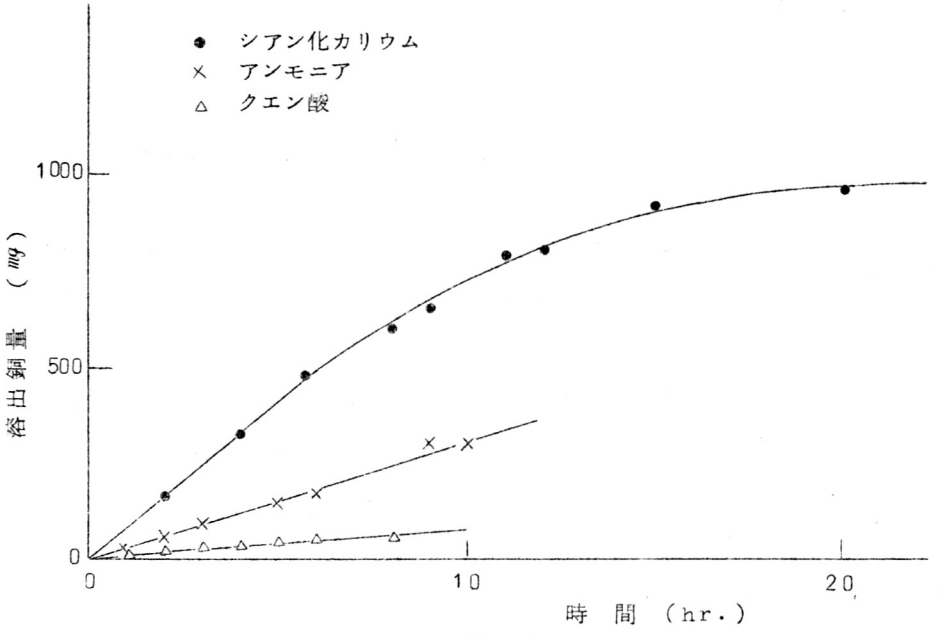

シアン化カリウム
アンモニア
クエン酸
溶出銅量 (mg)
1000
500
0
0
10
20
時 間 (hr.)

図 1.

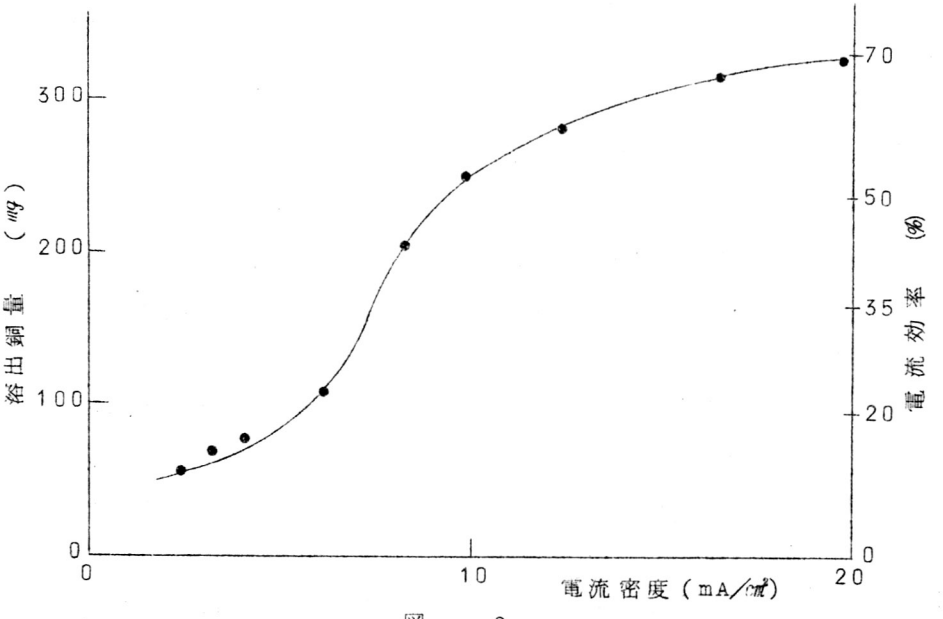

溶出銅量 (mg)
300
200
100
0
70
50
35
20
0
電流効率 (%)
0
10
20
電流密度 (mA/cm²)

図 2.

D111　流動食塩水中における低炭素鋼（S35C）の伝熱面腐食

九州産業大学　　中山　昭男，鹿野　松太郎

目的　試片と流体間に熱流束が存在する界面の基礎研究を目的に3％流動食塩水中における低炭素鋼（S35C）の伝熱面腐食試験を行ない腐食電位，試片温度，腐食量および溶液流速の関係を求めた。

方法　ラボポンプにて3％食塩水を上部槽に送り込み，そこから下部槽に溶液を自然落下させて流速を出した。一方試片はそのまわりにマイカを介してニクロム線をまき，その加電圧を調整して試片温度を変化させた。なお溶液流速は0.4 m／sec，　0.7 m／sec，　1.1 m／sec および2.1 m／sec の4種類であり，試片温度は伝熱面より8㎜マトリックス側の温度であり35℃，50℃，100℃，150℃，200℃および250℃ の6種類とし，腐食量は6時間の重量減より求めた。又溶液のpHは7で実験中は35℃に保つた。

結果　(1)試片温度と腐食電位の関係；図1に示すように流速が2.1 m／sec および1.1 m／sec の時の温度と電位の関係は温度上昇にもかかわらず電位の変化は少ない。流速が0.7 m／secの時のその関係は温度の上昇と共に電位は卑な方向に向かつている。又流速が0.4 m／secの時のその関係は温度の上昇と共に電位は卑な方向に向かい温度が200℃以上になると電位は逆に貴な方向に向かう。これは200℃以上になると環境側が支配的になるためと思われる。即ちその温度以上では $2H^{+}+2e+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ の反応で瞬間的に発生する水素原子が励起されその結果溶液側電位が卑になると思われる。そこで筆者の一人が提唱するコンデンサー説を適用して電位は貴な方向に進むと推察した。　(2)溶液流速と腐食量の関係；図2に示すように試片温度が35℃，50℃，100℃，200℃の時の腐食量は流速の影響は少ない。150℃の試片では流速が2.1 m／sec で腐食量は著じるしく減少している。250℃の試片では流速1.1 m／sec でピークが生じている。そしてこのカーブは沸騰曲線と類似している。(3)試片温度と腐食量の関係；50℃の試片は各流速とも35℃の試片に比して腐食量は減少している。100℃の試片は流速2.1 m／secをのぞいて腐食量は50℃の試片に比して増加している。150℃の試片は流速2.1 m／secをのぞいて腐食量は100℃の試片に比して急激に増加している。200℃の試片は流速2.1 m／secをのぞいて腐食量は150℃の試片に比して変化は

少ない。250℃の試片は流速0.4m／sec で腐食量は減少している。 (4)溶液流速と腐食電位の関係；温度が35℃，50℃である試片の電位は流速0.7 m／sec でピークが存在する。又温度が100C，150℃，200℃，250℃ である試片の電位は流速の増加と共に貴な方向に向かっている。

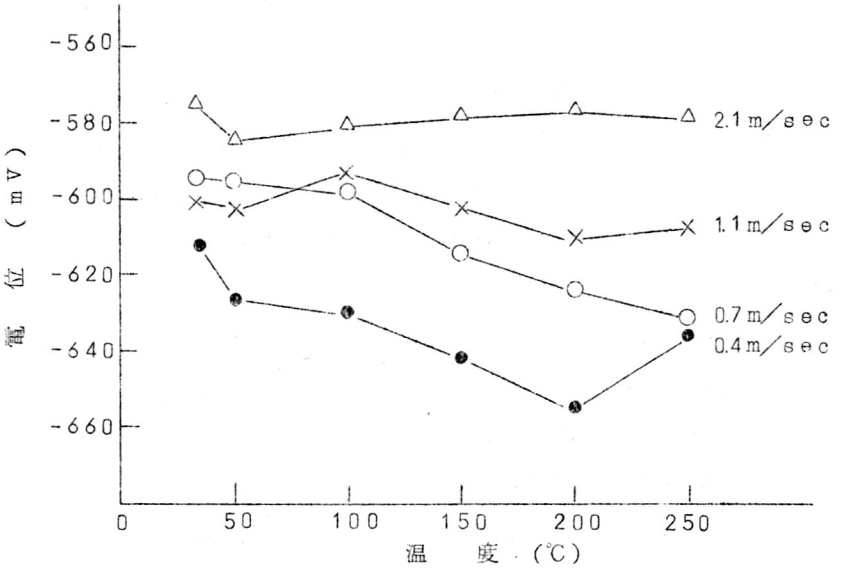


図 1.

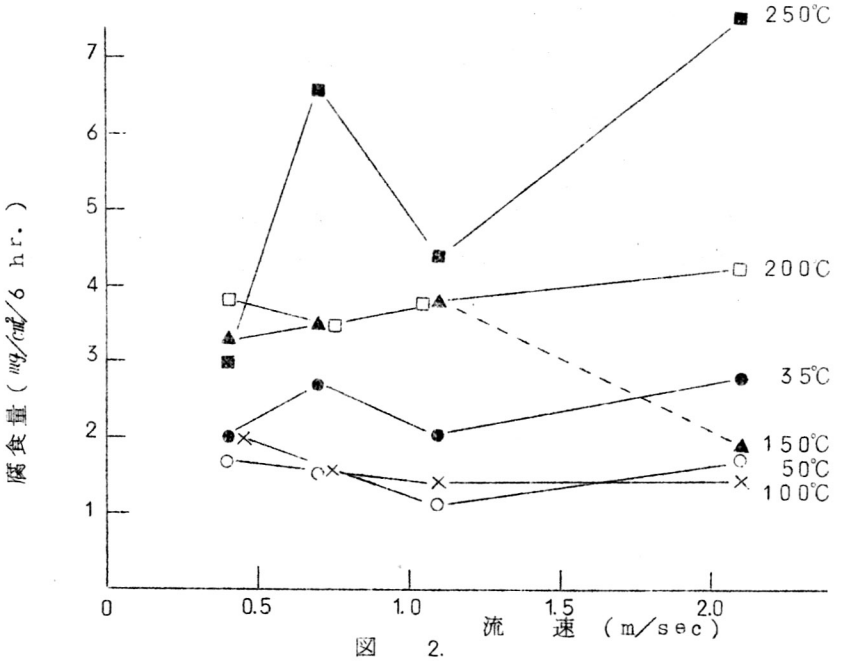


図 2.

D112　高純度水中における銅の溶出に及ぼす溶存酸素，pHの影響

電力中央研究所　富沢　利

目的　火力発電所，原子力発電所において汽水循環系統に使用されている金属材料の腐食生成物の移行，析出が問題となつている。その一つとして超臨界圧プラントにおける高圧タビン翼への酸化銅を主成分とするスケールの析出あるいは原子力発電所での冷却機中の銅の濃縮等銅に関する問題である。これらの銅は給復水系統に用いられている銅合金の腐食生成物によると考えられるので第一段階として銅合金からの銅の溶出に及ぼす水質の影響を検討した。

方法　供試銅合金管としてヒ素入銅管，CNTF-1, 2, 3,およびBsTF-2 を用いた。銅溶出試験は流通法によつて行つた。溶存酸素濃度は0.03 ppmからその温度における飽和濃度，pH値は溶存酸素濃度0.03 ppmで6.0～10.5，温度は30，50，70℃とした。流出液について銅，ニツケルを分析した。表面酸化物はX線回折ならびにX線マイクロアナライザーによつて調べた。

結果　ヒ素入銅管を用いて，溶存酸素濃度3，0.2，0.03ppm，温度70℃の高純度水中における溶出速度を検討した結果，尽流領域では流速の⅓乗に比例することがわかつた(1)。試験終期（約8000hr浸漬）には溶出速度は流速にほとんど影響されなくなつた。

(2)の状態において銅溶出速度とpHの関係を調べた結果pH 8.9で最低の速度を示した。このpH値は平衡論による最低濃度の値と一致した。CNTF-系からのニツケルの溶出速度はpH 8.3前後で最低を示したが，銅溶出速度より大きい値であつた。

表面酸化物を調べた結果，CuOが大部分でわづかに，Cu_2Oが含まれていた。CNTF-系の表面皮膜中のNi/Cu比は母材のNi/Cu比より小さい。またBsTF-2の表面皮膜中のZnは母材中に比べてかなり減少している。

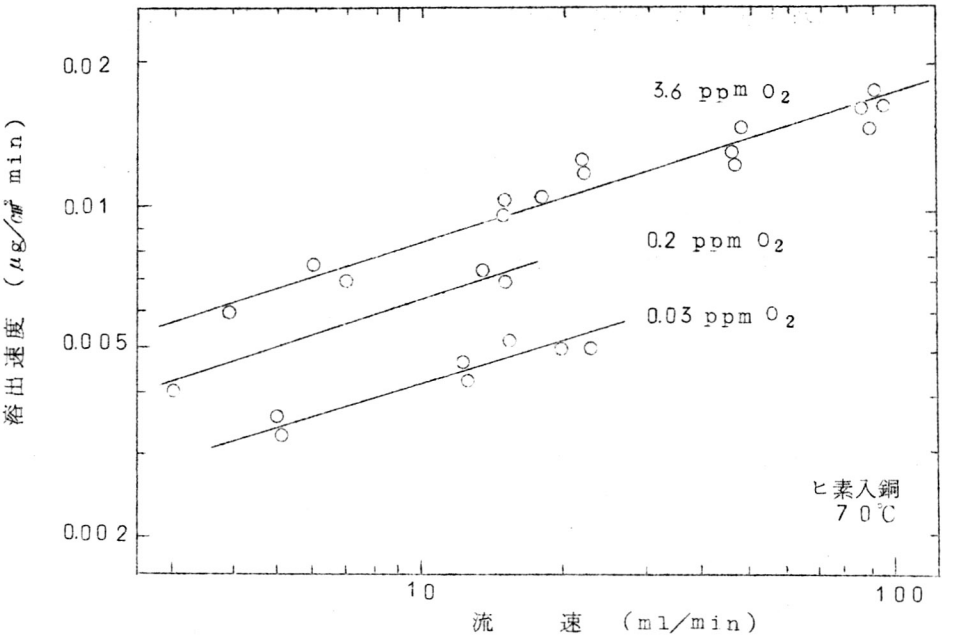

0.02
0.01
0.005
0.002
溶出速度 (μg/cm² min)
3.6 ppm O₂
0.2 ppm O₂
0.03 ppm O₂
ヒ素入銅
70℃
10
100
流 速 (ml/min)

図 1.

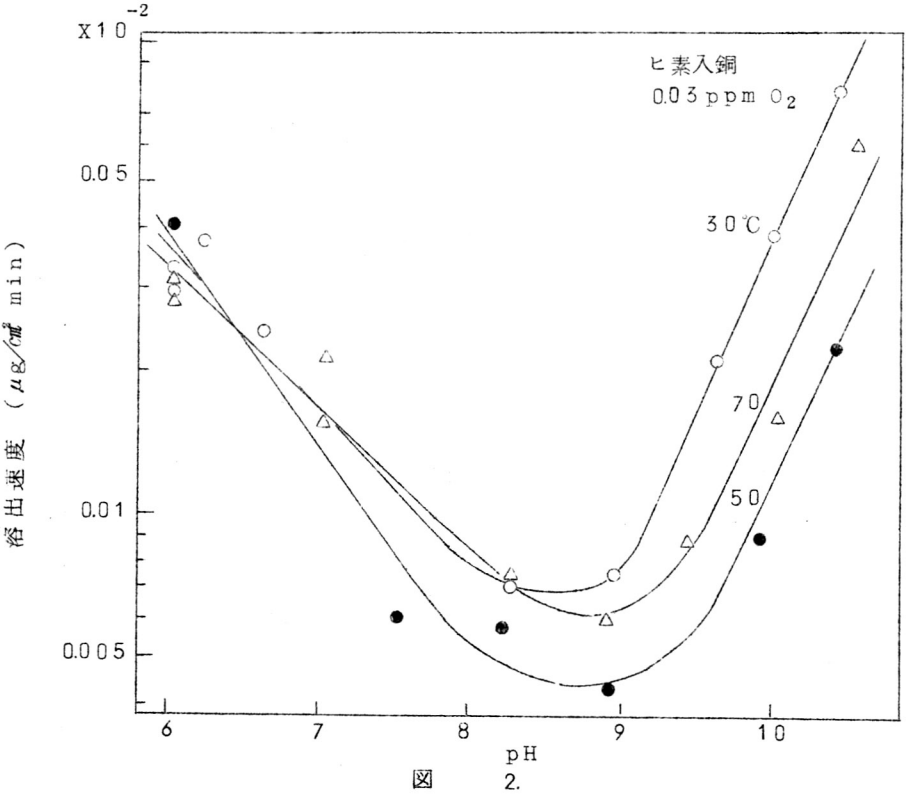

X10⁻²
0.05
0.01
0.005
溶出速度 (μg/cm² min)
ヒ素入銅
0.03 ppm O₂
30℃
70
50
6
7
8
9
10
pH

図 2.

D113　蒸着膜抵抗変化による鉄不働態の検討

東京工業大学工学部　　水流　　徹，春山　志郎，長崎　久弥

目的　前大会では鉄蒸着膜を電極としてその抵抗変化とクーロメトリーから，不働態皮膜の性質，還元挙動などを報告したが，今回は蒸着膜の焼鈍と不働態皮膜の関係，還元の初期におけるコンダクタンスの上昇およびdecay時のコンダクタンス変化などから不働態皮膜の過剰酸素層の役割について検討する。

方法　電極はガラス基板に電解鉄を5×10^{-5}〜10^{-4} Torrで真空蒸着した後，水素気流中で600℃　30分焼鈍した。電極面積は$6\times0.4\,cm^2$である。溶液はpH＝8.39のホウ酸－ホウ砂混合液で，精製N_2 ガスで充分脱酸素した。試料のコンダクタンス変化は1000 Hz の交流ブリッジで連続的に測定した。30分間定電位で不働態化した後定電流還元した。

結果　①焼鈍によつて蒸着膜の抵抗は減少する。これは蒸着膜に存在する欠陥（積層不整，転位，粒界など）が焼鈍によつて減少してゆくことを示している。図1に焼鈍なし，600℃ 30分焼鈍した試料に生成した不働態皮膜の内側層と外側層の量を示す。これより不働態皮膜の量は下地の鉄表面にある欠陥量と密接な関係があり，特に内側層はその影響が大きいことがわかる。

②第2図に示した還元初期のコンダクタンス上昇量ΔK_{ini}とそれまでの還元電気量Q_{ini}は不働態化電位に依存する。またΔK_{ini}は還元電流密度に依存しない。Q_{ini}に達したときの電位は約-550 mV（v.s.S.C.E.）で一定である。以上のことから，この段階で最外層の過剰酸素が還元され，それによつて不働態皮膜或いは蒸着膜全体の電導機構が変化するものと考えられる。

③　溶液中でのdecayによつてΔK_{ini}は減少することから過剰酸素が徐々に消失すること，またΔK_mが増加しγ－Fe_2O_3量が減少することからγ－$Fe_2O_3\rightarrow Fe_3O_4$の反応がおこつていると考えられる。

④　過剰酸素量とdecayの関係から不働態皮膜における過剰酸素層の役割について検討する。

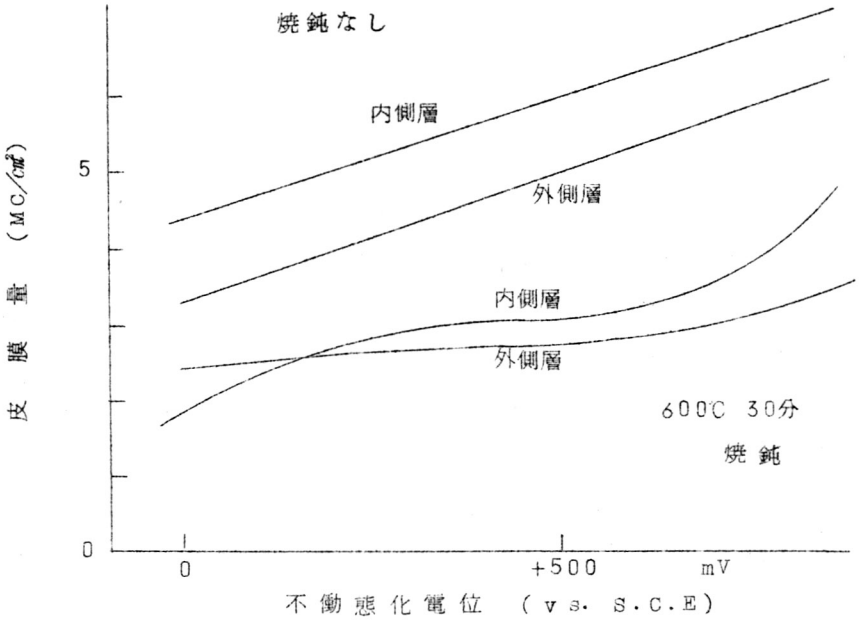

焼鈍なし
内側層
外側層
内側層
外側層
600℃ 30分
焼鈍
皮膜量 (MC/㎠)
5
0
0
+500
mV
不働態化電位 (vs. S.C.E)

図 1.

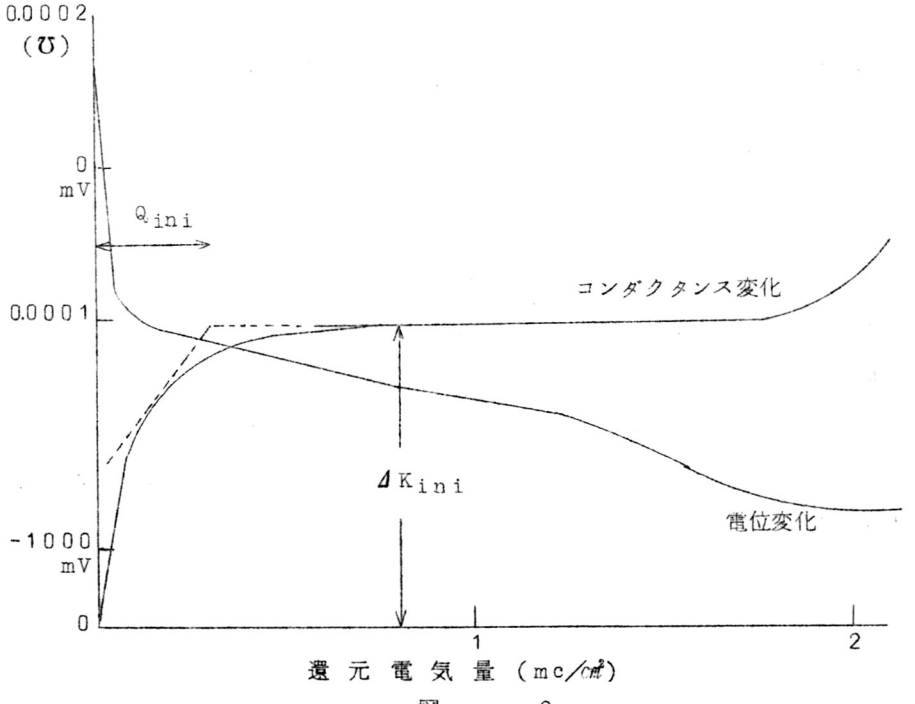

0.0002
(℧)
0
mV
Qini
コンダクタンス変化
0.0001
ΔKini
電位変化
-1000
mV
0
1
2
還元電気量 (mc/㎠)

図 2.

D114　陽極酸化皮膜の電気化学的研究

北海道大学工学部　　河合　重征，前田　正雄

1.　鉄の酸化皮膜の特性に関しては金属の腐食防食の研究と関連して種々の方法により研究されているが，その構造や組成については明らかでない点が多い。特にアルカリ性溶液の場合，溶出した鉄イオンやその他の溶存化学種の溶存状態が種々考えられるために不明な点が多い。演者らはこれらの点を明らかにする目的で，酸化膜の物理的性質である内部応力に注目し，アルカリ性溶液中における陽極酸化膜中に導入される内部応力について測定を行なつた。その結果，既に報告したように内部応力は溶液のｐＨ や温度などに大きく影響される事が明らかとなり，これらの事からｐＨ あるいは温度などにより皮膜の構造，あるいは組成などが変化しているものと推定された。そこで今回はこれらの事を更に明らかにするために，鉄の表面での反応について検討を行なつた。

2.　試料には市販の軟鋼を用い，これを適当な大きさに切断後，埋込み樹脂で固定して電極とした。試料電極は研磨した後に充分電解還元を行ない，あらかじめ酸化物を除去した後に測定を行なつた。測定はポテンシオスタットを用いて定電位分極および電位掃引法によつた。溶液はアンモニアを用いてｐＨ１０～１２の間に調製し，電位は飽和甘コウ電極を基準とした。

3.　以上の実験より次のような結果が得られた。

i）電位掃引速度の遅い場合

(1)　いずれのｐＨ領域においても－８００ｍＶ（ｖｓ．ＳＣＥ）付近に電流のピークがみられる。

(2)　ｐＨ が高くなるに従いピークの位置は卑方向に移る。

(3)　ｐＨ 11.2　以上でピーク電位は６３ｍＶ の傾きをもつ直線関係が認められる。

ii）電位掃引速度の早い場合

(1)　－８００ｍＶ付近の外に－６００ｍＶ，－３００ｍＶ，＋１００ｍＶ付近に新たにピークが見られる。

(2)　－６００ｍＶ，－３００ｍＶ，＋１００ｍＶ付近のピークは時間と供に電流は増加するが，電位には顕著な変化が認められない。

D115 不働態領域におけるNiの溶解

東京工業大学工学部　奥山　優，春山　志郎，長崎　久弥

中性溶液においてNiを陽極酸化すると，不働態皮膜生成に伴なつてかなりの溶解が観測される。前報ではNi不働態皮膜がNiOとNi_3O_4の構造から成ることを報告したが，本報では溶液のpH変化，Ni^{2+}添加，回転電極などの実験により皮膜構造とNi溶解機構の関係について検討を加える。

実験　電解液にはホウ酸－ホウ砂混合溶液を用い，pH変化は混合比を変えて調製した。Ni^{2+}添加には$NiSO_4$を用いた。溶液は貯液槽中で脱酸素した。試料には電解ニッケル板を用い，エメリー研摩（1500），脱脂後，洗浄して用いた。気相中及び電解により生成したNi酸化物は容易に還元されないので，－1200mV　50分間　pH 8.39の溶液中で還元して実験に供した。溶解したNiイオンはジメチルグリオキシム法により定量した。

照合極に飽和カロメル電極，液温は25±1℃である。

結果　(1)　中性溶液における定電位酸化に伴なうNi溶解量は－450mV（Ni_3O_4生成電位）まで小さく，それ以上400mVまで電位にほゞ直線的にわずかであるが増加し，600mVで極大を示し，NiO_2生成と同時に急激に減少する。(2)　中性溶液における溶解量の時間依存性は～－450mVで$\sqrt{t}$，－450～400mVでlog t，600mVで$\sqrt{t}$を示す。(3)　溶解量のpH依存性は同一酸化電位ではpHが高い程大きい値を示すが，NiO及びNi_3O_4の平衡電位のpH依存性を考慮するとNiO量，Ni溶解量はpHに依存しない。しかしNi_3O_4はpHに比例して大きくなる。(4)　酸性溶液では400mVで急激な溶解（過不働態溶解）が起り始め，pHが低くなる程その電位は卑となり，溶解量の時間依存性は$\sqrt{t}$となる。(5)　同一pHの溶液中，設定電位のjump（$E_1 \rightarrow E_2$）は，$E_1 \geqq E_2$の場合ほとんど皮膜増加，溶解は観測されないが，$E_1 < E_2$では電位差に依存して皮膜成長と溶解が起る。合計皮膜量はE_2単独の場合とほゞ一致するが，溶解量は常に多い。(6)　同一酸化電位で溶液のpHを変えると（pH(1) → pH(2)），pH (1)≧pH (2)の場合はほとんど変化しないが，pH (1)＜pH (2)では皮膜成長と溶解が起り，(3)の結果と同様な説明ができる。(7)　回転電極による回転の影響は殆んど酸化電気量，溶解量に影響を及ぼさないが，酸性溶液（pH 4.20）の800mVの溶解では著しく影響を与える。以上の実験結果に基いて皮膜構造と溶解機構の関係について検討を加える。

D116　純クロムの不働態保持電流の温度依存性に対する不働態化条件の効果

北海道大学工学部　　石川　達雄，緑川　林造

目的　著者は先に，不銹鋼の不働態保持電流の温度変化を検討した際，妥当な活性化エネルギーを求めるには，迅速温度上昇法によらねばならぬことを明らかにすると共に，不銹鋼にみられる特異な現象は，そのクロム成分に基づくことを見出した[1]。その後，前記の手法を駆使しながら，不銹鋼につき，不働態に保持する電位，温度あるいは時間などを規制して詳細に検討し，不働態保持電流の温度依存性（見かけの活性化エネルギーの値）は，略＋0.4V（S.C.E.）を境界にして，卑電位域で不働態化の温度が高い程，時間が経過する程大きくなること，一方，貴電位域では，不働態化の温度あるいは時間経過の影響が少ないことなどを明らかにした[2]。

本研究は，不銹鋼を純クロムに置き換えて，前述の試みと略同様の実験を行ない，不銹鋼の不働態電位域における貴卑いずれの電位域で，クロム成分の影響が顕著になるかを明らかにしようとしたものである。

方法　電解クロラムから作製した試料電極（厚さ0.8㎜，面積4㎠）を，加熱30％硫酸溶液で予じめエッチングして後，所定温度の窒素飽和5％硫酸溶液中で，種々の一定電位における60分間の不働態化処理を行なう。次いで，約10℃／minの温度上昇，95℃から所定温度への迅速冷却，20分間保持，いいうサイクルを数回くりかえし，この間のアノード電流の変化を追跡する。別に，試料電極面に放電溶接した直径0.3㎜の銅－コンスタンタン熱電対の起電力を，アノード電流の経時変化追跡時と全く同一の条件で測定する。同一時点で測定した不働態保持電流と試片表面温度とのアレニウス・プロットを検討し，その直線部分から，温度依存性（活性化エネルギー）を算出する。

結果　i）不働態保持電流の温度依存性の値は，不働態電位域内では電位に関せず，略一定とみなし得る。　ii）その値は不働態化する温度に著しく依存し，高温で不働態化するほど大きくなる。　iii）数回の温度サイクルに対しては，低温で不働態化した場合に処女性を示めし，高温で不働態化した場合には免疫性を有する。　iv）純クロムで認められた以上の結果は，不働態卑電位域における不銹鋼の挙動に極めて類似しているとみなし得る。

1）石川達雄，岡本剛：　第１３回腐食防食討論会要旨集　P.57(1963 松山)。
T. ISHIKAWA, G.OKAMOTO: Electrochimica Acta, 9, 1259 (1964)。
2）石川達雄，緑川林造：　第３８回電気化学協会講演大会要旨集　P.208(1971，大阪)。
石川達雄，緑川林造：　第１８回腐食防食討論会要旨集　P.179(1971，札幌)。

D117　エリプソメトリーによる金属表面皮膜厚の測定と分極特性

同志社大学工学部　　星加　　章，田附　栄治，山下　正通

目的　金属表面には分子吸着層や酸化皮膜が存在し，これらの表面状態が金属表面で起こる反応に大きな影響をおよぼすことが知られている。そこで電気化学的皮膜形成過程の異なる金属として，たとえば，白金と銅とを試料として挙げ，それらを比較検討することを目的とした。すなわち，電気化学的特性と同時に表面状態をエリプソメトリーによつて測定し，解析した。

方法　試料は所定の大きさに調整し，鏡面加工し実験に供した。電極の前処理として，白金の場合－0.5V（vs Hg／HgO）の定電位で１５分間，銅の場合0.1 mA／cm^2 のカソード電流で５分間，それぞれ還元処理し，これを光学基準表面とした。さらに溶液を交換し，種々の設定電位でアノード酸化を行ないエリプソメータで追跡した。溶液は0.5 N KOH を用い，測定装置および方法は前報[1)]と同様である。

結果　Fig.-1 は白金についてのもので，基準表面から出発し種々の定電位でアノード酸化した場合の光学的パラメータ，Δ（位相差），Ψ（振幅比）の変化を示したものである。また，破線は電位－電流曲線を示す。皮膜厚を求めるためには，下地金属の光学定数を知る必要があり，白金に対して算出した値は N_{pt} ＝ 2.058－4.162 iであり，それによつて求めた酸化皮膜厚は１０Å程度であつた。Fig-2 に還元処理した銅を，自然電極電位から種々の定電位でアノード酸化したときのΔ，Ψの変化と電位－電流曲線を示した。－0.4 V 付近からみられるΔの減少はCu_2Oの生成によるものと考えられ，さらに－0.2V付近でΔは急激な減少を示す。これはCu_2Oの成長に伴つた変化と考えられ，それにつれて銅表面は白雲状態から褐色へと変化していつた。下地の銅の光学定数として N_{cu}＝ 0.851 － 2.593 i を算出した。

1）山下正通，星加章，高橋昭雄，増子敏夫，　第３８回電気化学協会講演要旨集　P．203

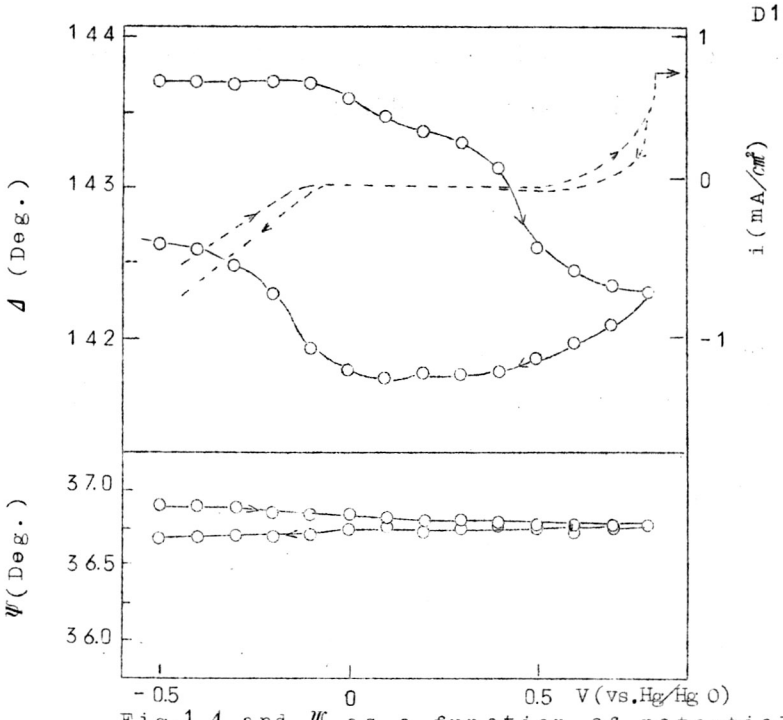


Fig.1 Δ and Ψ as a function of potential
Platinum in 0.5N KOH

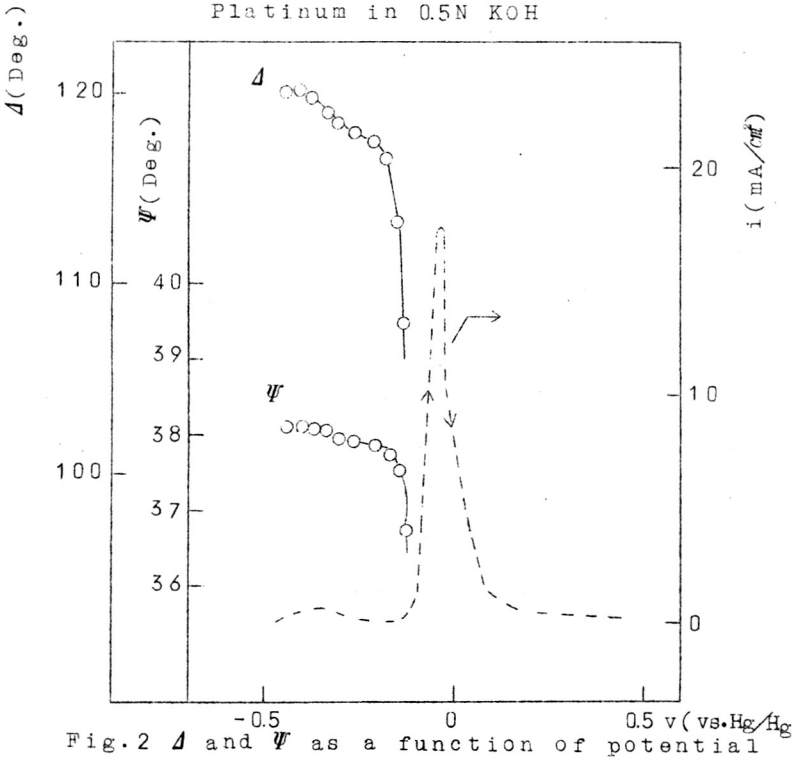


Fig.2 Δ and Ψ as a function of potential
Copper in 0.5N KOH

D118　冷間加工した鉄中への水素の溶解現象
（第１報）　冷間加工度，炭素含有量の影響

京都大学工学部　　吉沢　四郎，山川　宏二

目的　電気化学測定法を用いての水素の溶解量および拡散定数の算出法について，いくつかのチェックをおこなつた後，冷間圧延度および炭素含有量のことなる鉄試料についてこの測定法を適用し，水素脆性を論議するための基礎データを得ることを目的とする。

実験方法　鉄薄膜の両側にガラス製電解槽をとりつけ，鉄試料がbipolar 電極となるようにした。電解槽の陰極室には，0.1 N H_2SO_4，陽極室には0.2N NaOH 溶液を挿入した。鉄試料の陽極側には0.0 volt(vs. SCE)の電位をかけ，透過してきた水素原子がすぐにイオン化するようにした。陰極側に陰分極電流を流すと，水素の透過，イオン化による電流が除々に増加し，定常値に達する現象がみられるが，この現象をレコーダーにて記録し，理論曲線との比較をおこなつた。

結果　この測定法のチェックとして，試料の表面処理および水素の溶解量および拡散定数を算出する妥当性について検討を加えた。表面処理法として，クロム酸浴による電解研磨およびペーパー仕上げを用いたが，その後試料を0.1N H_2SO_4溶液に浸漬し，表面層を溶解させれば，いづれの方法を用いてもよいことが分つた。また，えられた水素透過曲線を図積分してもとめた積分値が水素の溶解量のみの関数になつていることを利用して，電気化学測定法のチェックをおこなつた結果，定常透過電流の半分の電流になる時間を用いればよいことが分つた。

つづいて，冷間圧延度，炭素含有量のことなる試料についてこの測定法を適用した結果，0～0.2% の範囲での炭素含有量の増加は僅かに拡散定数を低下させ，溶解量を増加させることがわかつた。ところが，冷間圧延度はこれら値に大きな変化を与え，板厚減小率５０％の試料にて，５０倍の溶解量，$1/10$の拡散定数となつた。

このように試料に残留する応力が水素の溶解量および拡散定数を規制することがわかつた。炭素含有量の影響も，恐らく炭素原子が水素の拡散の道をふさぐというよりも，炭素含有による内部応力の変化がもたらした結果だろう。

D119 冷間加工した鉄中への水素の溶解現象（第2報） 温度の影響

京都大学工学部　吉沢 四郎，山川 宏二

目的 前報にて見つかつた水素の溶解量および拡散定数におよぼす冷間加工の影響の原因を追求するため，温度の効果について研究することを目的とする。

方法 第1報にて記述した電解槽を±0.5℃のair bath中に設置し測定をおこなつた。陰分極電流値は0.33 ma/cm² に保つた。他の実験条件は第1報と同じである。

結果 第1報に記したように，鉄試料の研磨により生じる表面層が完全にのぞかれたのを確認した後，測定にはいつた。試料としては，炭素含有量0.001%（加工度0，25%）と0.01%（加工度0，50%）の4種類の鉄試片を使用した。

よくアニーリングした試料（加工度0%）では，各温度で水素の溶解量および拡散定数はほぼ同じ値となつた。拡散定数の温度係数（$D = D_0 \exp(-E/RT)$）よりもとまる活性化エネルギーEは1240 cal/gr-atom Hとなり，多くの研究者によりもとめられている値とほぼ一致する。また，水素の溶解量は温度の増加と共に増し，この傾向も従来の研究報告と同じである。

ところが，冷間圧延した他の2種の試料でえられた溶解量は温度の増加とともに減少するという特異な現象が観測され，しかもその値はアニーリングした試料の10倍以上であつた。したがつて，冷間圧延により，溶解した水素の大部分は従来のべられてきた格子間隙以外の場所にとけこんでいると結論される。また，拡散の活性化エネルギーは1860 cal/gr-atomHとなり，アニーリングした試料よりも幾分大きくなつている。

冷間圧延した鉄への水素の異常溶解現象をさらに追求するため，顕微鏡にて組織を観察した結果，粒界およびパーライトの生成量とほとんど無関係であることがわかつた。残る可能性として，転位への水素のトラップが考えられる。転位密度を10^{10}個/cm²とおくと，転位1cm当り10^{7}個Hatomsがトラップされていることになり，考えられることである。

D120 冷間加工した鉄中への水素の溶解現象（第3報） 応力の影響

京都大学工学部　吉沢 四郎，鶴田 孝雄，山川 宏二

目的 第2報にて見つかつた冷間加工した鉄への水素の異常溶解を追求するため，引張り応力をかけた試料および引張り応力を加えた後，荷重をのぞき残留応力を残した試料を用いて前報の結果の確認をおこなうことを目的とする。

方法 使用した試料および実験方法は前報までのと同じである。荷重負荷にはテコ式の試験機を用い，まず荷重の増加にともなう伸びの測定よりstress-strain曲線をもとめ，ついで水素透過の実験をおこなつた。

結果 Hookeの法則にしたがう弾性域では，荷重の増加にともない拡散定数は少し低下し，溶解量は僅かに増加する。この領域では，拡散定数は変化しないとするSubramanyan の取扱いとはことなつた結果となつた。

ところが大きな変化が降伏点附近にて観測された。この近傍まで荷重を負荷すると，拡散定数は1／10に低下し，溶解量は10～20倍となつた。これらの結果は第2報にて報告する冷間圧延の結果とよい一致がみられる。

さらに，残留応力の形で応力をのこした試料にて全く同様な傾向がみられた。

以上のことより，鉄中への水素の溶解量および拡散定数を大きく左右させるのは応力であると結論される。この応力は外部より負荷したものでも，残留応力とし存在するものでも同じである。しかも，応力の増加が溶解量の増加と拡散定数の低下をもたらすことより，溶存する水素原子は転位の周囲に集まり易い傾向があるが，転位近傍の応力集中により，この領域では水素の拡散定数は非常に小さいため水素原子が集まるのにかなりの時間がかかるといえる。このことが，水素脆性のおくれ破壊に関係しているであろうことは容易に推測される。

D121　オキシアルキルホスホネートの防食作用

大阪大学工学部　　松田　好晴，野村　　修，田村　英雄

目的　ジエチル（α－ポリエチレンオキシ）　エチルホスホネート，ジエチル　α－ヒドロキシエチルホスホネートおよびジエチルホスファイトの硫酸および塩酸浴中での防食作用を測定し，リンおよびエチレンオキシ基の鋼板に対する防食作用について検討した。

方法　ジエチル　α－ヒドロキシエチルホスホネート $(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}H-CH_3$（以下化合物Ｂと云う）はジエチルホスファイト（$(C_2H_5O)_2POH$（以下化合物Ａと云う）とアセトアルデヒドを塩基触媒により反応させて得られたものである。さらにこの化合物Ｂにエチレンオキシドを付加させてポリエチレンオキシ基を導入することにより，ジエチル（α－ポリエチレンオキシ）エチルホスホネート $(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-\overset{\overset{O-(C_2H_5O)_nH}{|}}{C}H-CH_3$（$n=3.50$ のものを以下化合物C_1，$n=6.73$ のものを化合物C_2と云う）が得られた。試料鋼板は日新製鋼製冷間圧延鋼（JIS，SPC−1）であり，腐食液は１Ｎ硫酸および塩酸である。腐食試験は水素発生量分極測定，重量減少および電気容量の測定により行なつた。

結果　水素発生量の測定より得られた防食効果の測定結果を表１に示す。化合物ＡおよびＢはほとんど防食効果を示さなかつたが化合物C_1およびC_2では防食効果が認められた。また分極の測定においては化合物C_1およびC_2の添加によりアノード分極が抑制された。これらの結果から化合物C_1およびC_2中の親水性のポリエチレンオキシ基の防食作用を示すことが解つた。この場合，この基の中の酸素原子上の電子密度が高くこの原子が吸着点になるものと推察される。これに対し化合物ＡのＰ－⊖Ｈや，これら化合物中のリンとこれに直接結合している酸素，防食作用にほとんど寄与しないことが明らかとなつた。

表１　水素発生量より測定した防食率*

（インヒビター濃度：10^{-4} mol/ℓ）

インヒビター／腐食液	化合物 A	化合物 B	化合物 C_1	化合物 C_2
１Ｎ　硫酸	11.4 %	11.1 %	64.3 %	75.1 %
１Ｎ　塩素	3.8	−5.0	55.7	63.3

*　防食率 $=\dfrac{V_0-V}{V_0}\times 100$ （%）

V_0　：ブランク液中での水素発生量

V　：インヒビターを含む液中での水素発生量

D122　アミンのカソードに対する防食効果

慶応義塾大学工学部　　荒牧　国次

目的　すでに環状イミンやアルキルアミンの化学構造と塩酸中の鉄の腐食に対する防食効果の関係について，general adsorption の考え方に基づいて考察した。カソードに対する防食効果は主として塩基の強さに支配されるが，インヒビター1分子当りの有効被覆面積が著しく異るときにはこれにも依存する。本報ではアルキルアミンのカソード分極曲線に及ぼす影響とその有効被覆面積や塩基強度との関係を立体配座を通じて考察する。

方法　6.1 N HCl中における99.89%Fe の定電流分極測定を30℃で行なつた。インヒビターは直鎖のC_1～C_4 第一，第二および第三アミンである。有効被覆面積は既報と同様にStuart 型分子模型を用い，妥当な立体配座において測定した。カソードへのインヒビターの吸着をアンモニウムカチオンによる静電気的吸着のみと仮定した。カチオンは金属面に対して自由な角度で吸着し得るので，有効被覆面積は最大値，最小値およびその中間の値をとる妥当な分子構造について求めた。

結果　分極曲線において，カソードおよびアノードターフェル線の交点から腐食電流および腐食電位を求めた。インヒビター濃度0.01Mにおいて，カソードターフェル勾配は無添加のときの勾配と等しいと見なせるので，無添加のときの腐食電位におけるカソードターフェル線の電流値i_cをカソード電流とし，無添加のときの腐食電流i^0_{corr}からカソード防食効果$I_c = 1 - i_c/i^0_{corr}$を求めた。I_cは同一炭素数のアルキル基を有するアミンの間では，pK_aと相関性が見られるが，アルキル基の炭素数の変化に対しては，むしろ有効被覆面積に対応する。カチオンがN^+で吸着し，アルキル基が金属面から離れるようにN-C の立体配座をゴーシュとして測定した有効被覆面積A^+_{gau}を用い，A^+_{gau}がI_cと直線関係にあると仮定すると，I_c/A^+_{gau}は吸着能力に対応すると考えられる。したがつて，この値はpK_aに相関性があるはずである。そこで，I_c/A^+_{gau}をpK_aとプロットするとほゞ直線関係が得られ，pK_aの増加によりI_c/A^+_{gau}が増加することを示す。この結果はA^+_{gau}を求めたカチオンの吸着状態の想定が正しいことを暗示している。この測定でカチオンはN^+－金属結合を軸に自由に回転できることとして，その円と面積を求め，円の中に存在するアルキル基の数は考慮していない。これらの結果は吸着したカチオンの速い回転運動を示唆しているものと云えよう。

D123　C＝C結合の鉄に対する防食効果

兵庫県立工業試験場　　中川　哲，橋詰　源蔵

アミノ基の窒素原子の孤立電子対以外に不飽和結合のπ電子にも防食作用のあることが報告されている。演者らもアリルアミン，アクリルアミドなどについて鉄に対する防食効果を検討し，アミノ基よりもC＝C結合の存在が防食効果に大きく寄与しており，このC＝C結合のπ電子の防食効果が末端基の種類により影響されることについてさきに報告した。本報では末端基の影響についてさらに検討を加えるため，末端に極性基をもたないメチルアクリレート，エチルアクリレートと末端に極性基をもつマレイン酸，フマル酸，アクリル酸，などについて鉄に対する防食率を求め，C＝C結合の防食作用についてさらに検討を加えた。

防食効果は従来と同様，重量損失法，自然電極電位などから評価した。

メチルアクリレート，エチルアクリレートの防食率を3N，1N，0.1N－HCl中で求めて，濃度に対してプロットして図1に示した。またマレイン酸についての同様の結果を図2に示した。

末端に極性基をもたないメチルアクリレート，エチルアクリレートは3N，1N-HCl 中では防食効果を示すが，0.1 N-HCl 中では全く防食効果がみられない。

一方マレイン酸の場合は前報で検討したアクリルアミドと同様，3N-HCl，1N-HCl 中に比べて防食率は低いが，0.1 N-HCl 中でも防食効果がみられる。

このことはC＝C結合のπ電子単独では，鉄表面が酸化された状態にある活性度の低い鉄に対する吸着速度が遅く，吸着するまでに腐食が進行する。酸濃度が高くなり表面が活性化されると，π電子単独でも十分吸着できるようになり防食効果を示す。

極性基がある場合は，表面が酸化された状態にある鉄に対しても極性基がまづ鉄表面に吸着し，吸着速度の遅いπ電子の吸着を助け，π電子自が鉄表面に吸着して，鉄の腐食を抑制する。

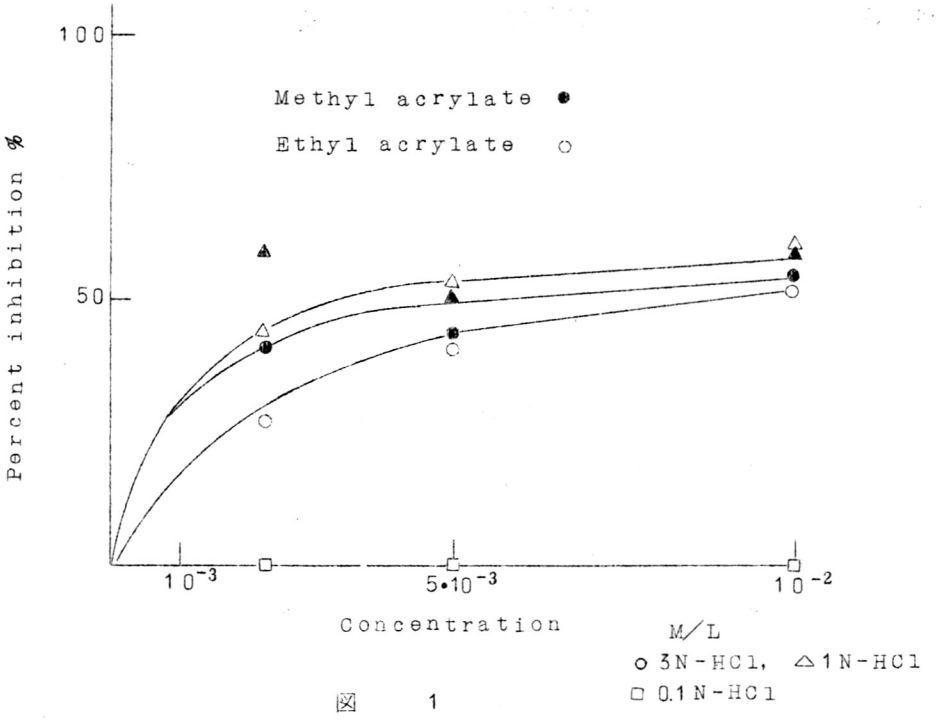

100
50
Percent inhibition %
Methyl acrylate ●
Ethyl acrylate ○
10^{-3}
$5 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}
Concentration M/L
○ 3N-HCl, △ 1N-HCl
□ 0.1N-HCl

図 1

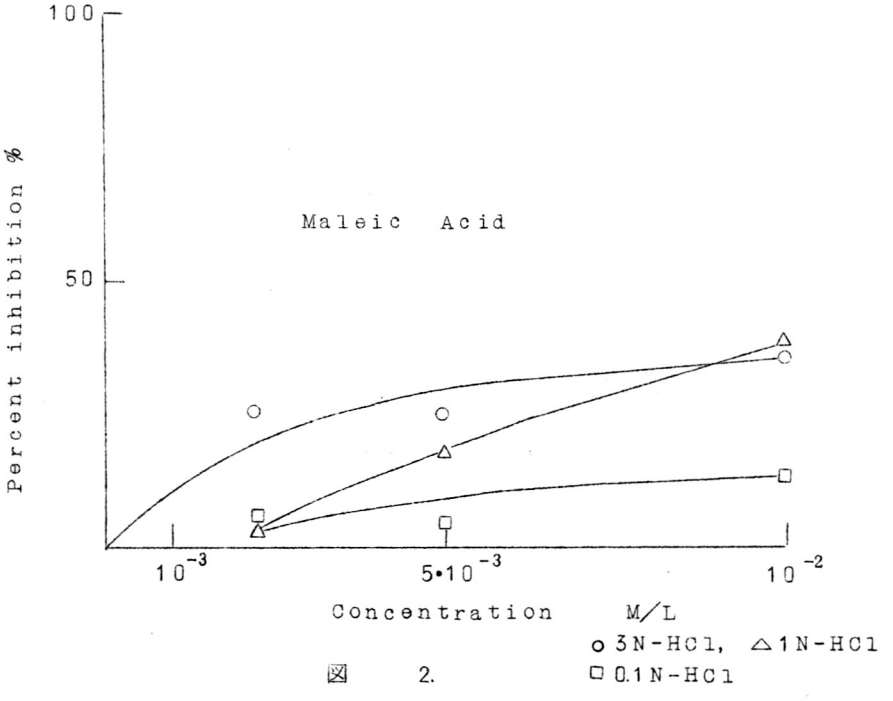

100
50
Percent inhibition %
Maleic Acid
10^{-3}
$5 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}
Concentration M/L
○ 3N-HCl, △ 1N-HCl
□ 0.1N-HCl

図 2.

D124　温アルカリ性浴における金属アルミニウムの腐食に及ぼす多価アルコール添加の効果

山梨大学工学部　　初鹿　敏明，早川　保昌

アルミニウムの40～80℃のアルカリ性浴による脱脂において，金属の著しい侵食や溶解を適度に抑えて表面を仕上げる必要がある。今回，我々は温アルカル性浴中のアルミニウムの腐食に及ぼす多価アルコール類の添加の影響について調べ，良い防食効果を認めた。

実験は軽くカセイソーダ浴で脱脂，洗浄した市販（99.5%）アルミニウム板（0.5g）を30，60，80℃の0.01N，0.1Nのカセイソーダ浴（500ml）に浸漬し，攪拌し乍ら反応による水素発生速度を測定し，多価アルコール添加による腐食抑制率を求めた。用いた多価アルコール類は試薬特級イソルビトール，マニトール，ズルシトール，エリスリトール，グリセリン，エチレングリコールである。

別にポテンシヨスタツトを用いて自然電極電位の経時変化を測定した。

一例として0.01N60℃の浴における六価アルコール類を1%添加した時の電極電位の変化を図1に示す。アルコール類の添加によりすべての場合，電位は経時的に貴の方向に変化しており，腐食反応が抑制されていることを示した。なかでもズルシトールの添加の場合には他のものに比べて貴の方向への電位の移行が大きい。これは水素発生速度より求めた腐食抑制率の結果と一致して，防食効果が優れているものといえる。

アルコールの価数による影響は大きくアルカリの濃度によらず六価のものが良い結果を示した。

添加量の増加に伴い一般に腐食抑制率は増大する。（図2）　しかしグリセリンは添加量の変化に関係なく略々一定の防食効果しか示さなかつた。

浴の温度が上昇すると腐食抑制率は低下し，アルカリの濃度の高い方が急激に変化した。

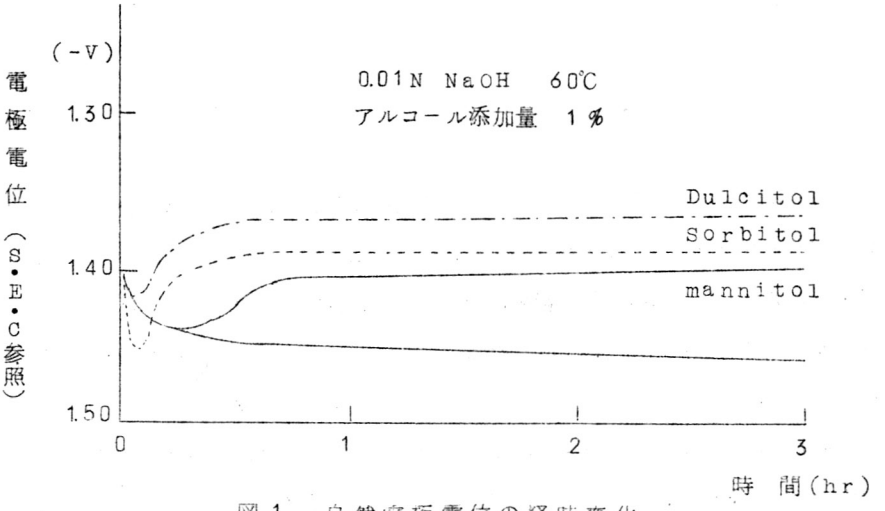


図 1. 自然電極電位の経時変化
（六価アルコール）

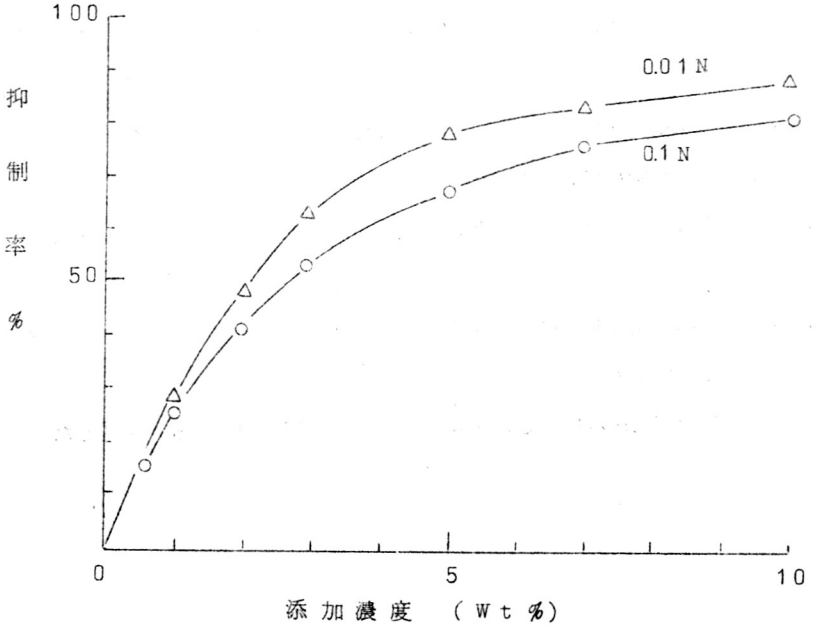
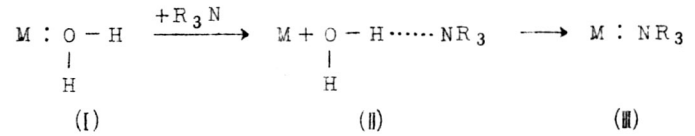


図 2. ソルビトールの抑制率

D125 非水液中のAlの腐食

慶応義塾大学工学部　藤井 晴一，油井 潤

既にしばしば論じたが，有機腐食抑制剤の金属に対する効果では，電子提供による吸着とプロトン提供による吸着の二つの機能をもつものが最も優れていると結論できる。このように考えると大気中の水は気化性防錆剤と同じ機構で，金属に必ず吸着していると推定できる。また電子提供の抑制剤は常に先在する水と交替して吸着するものであることも明らかにした。その過程は次式でしめされる。



すなわち，(Ⅰ)は金属の普通の表面状態であり，(Ⅱ)は抑制剤が吸着水を金属面から離脱せしめた段階で，その水の離脱箇所に抑制剤の吸着がおこつたのが(Ⅲ)である。もし(Ⅱ)の状態が炭化水素油中で作り出せるならば，その油中に電子提供性の腐食性物質を添加することで，金属との反応が期待できる。ShawはAlを純CCl_4中で切断し，その新断面がつぎのように反応することをしめした。

$$2Al + 6CCl_4 \longrightarrow Al_2Cl_6 + 3CCl_3 - CCl_3$$

Alは大気に接しない面ではCCl_4と反応できるのであるから，水がAlの表面で抑制剤の役割りをはたしていると考え，その吸着水をイソオクタン中で離脱せしめ，Alの有機ハライドとの反応を試みた。

Al片を入れたCCl_4を，そのまま蒸留すると，初留に水が共沸留出し，残部のCCl_4中に水が存在しなくなつて，AlとCCl_4の激しい反応が観察された。そこで$C_6H_{13}Br$をふくむイソオクタン中にAlを浸漬して，$C_6H_{13}Br$との反応をしらべた。金属Naで脱水したイソオクタン，充分乾燥した容器を十分外気と遮断すると，90℃で約75分後に反応が初まる。これはAlの表面の吸着水がイリオクタン中に移行したためにおこつた反応である。これに$C_8H_{17}N(CH_3)_2$を微量添加すると，この反応開始に要する時間も短縮できるし，反応温度をも低下させる。貴は反応開始に要する時間と添加アミン量との関係である。すなわち，(Ⅱ)の

状態にもち来たすことで，Al は有機ハライドと反応する。しかし過剰のアミンは良く反応を抑制する。水とアミンとは吸着の臨界温度が異るのであるから，水の離脱の臨界温度までは，有機腐食液中で水は良き抑制剤となりうる。

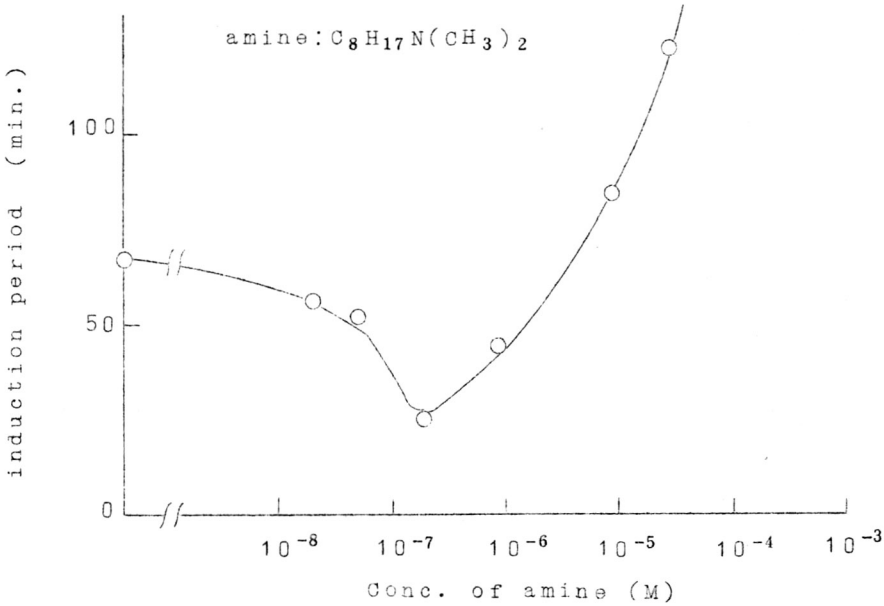
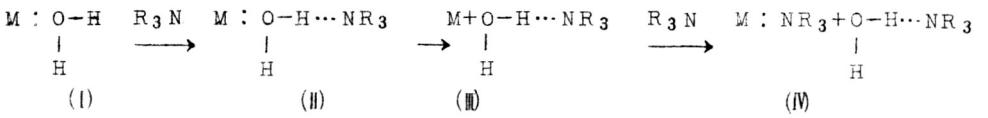


Fig.1. Corrosion of Al-plate with n-hexylbromide at 90℃

D126 非水液中のNiの腐食

慶応義塾大学工学部　藤井 晴一，近藤 照夫

Ni(R)を用いて不飽和炭化水素の接触還元反応を行なつて，電子提供型インヒビターの微量添加が，その反応を促進させるという事実は既に報告した。その時，金属表面の活性点を次式のように提案した。



すなわち，金属表面の活性点は水分子の吸着を受けて存在しており(I)，電子提供型インヒビターが添加されると，その金属表面の吸着水と水素結合して(II)，その吸着水を吸引離脱し(III)，その水の離脱した所へインヒビターが電子の提供を行なつて吸着皮膜を形成し，抑制作用を示す(IV)。電子提供型インヒビターの添加が，ごく微量の場合には(III)の状態のように，活性点が露呈されて金属表面にきわめて求電子的な個所が存在する。このような時には，金属表面の接触反応が促進され，さらにインヒビターが添加されれば活性点は吸着を受けて接触反応が抑制される。

今回は非水液（飽和炭化水素もしくはエーテル）中において，N，N-ジメチルオクチルアミン$C_8H_{17}N(CH_3)_2$を添加して還元ニツケル粉末の表面上に(III)で示されるような求電子的状態を作り，電子提供性の強いn－ヘキシルブロマイド$C_6H_{13}Br$との反応を試みた。その結果，$C_8H_{17}N(CH_3)_2$ 2.5×10^{-5} mol/gr. Niの添加において，その反応が促進され，さらに添加量を増すと反応抑制が見られた。また，反応生成物はきわめて不安定で湿気あるいは空気によつて分解をおこすため，単離することは困難であつた。エーテル可溶性である点また炭化水素中で微量のアミンの促進的効果等から考えて，MgのGrignard反応にきわめて類似しており，有機ニツケル化合物が生成したのではないかと推定している。

金属表面は大気に接した瞬間から水分子による吸着を受けるが，その吸着水が金属表面から離脱すると，活性点が露呈されその活性点が電子提供性の大小によつて，金属の受ける腐食反応の起点となり，またインヒビターの吸着を受ける点でもあると考える。

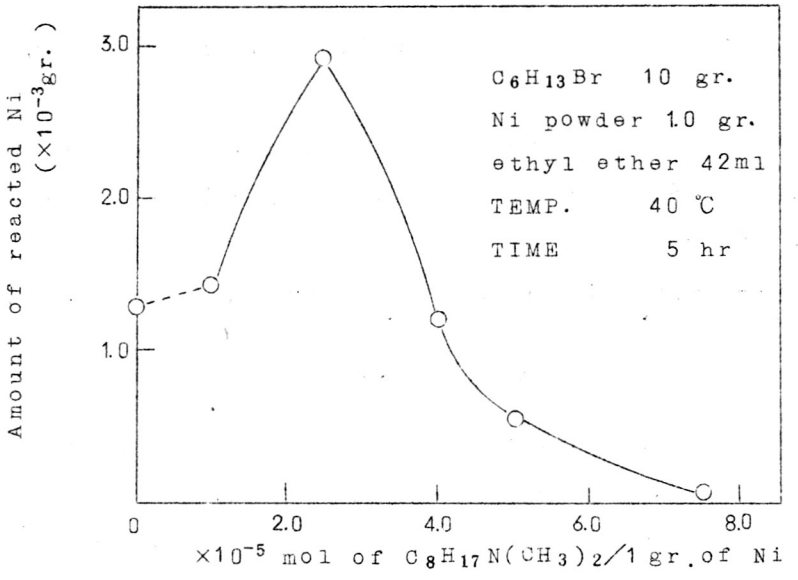


Fig. 1. Effect of $C_8H_{17}N(CH_3)_2$ addition on reaction of reduced Ni with $C_6H_{13}Br$

D127 非水液中のFeの腐食

慶応義塾大学工学部　藤井　晴一，宮本　健三

金属表面には吸着水が存在し，この吸着水と交替してアミンが吸着し腐食を抑制する。既存する吸着水は金属の活性点を被膜し腐食を抑制する。一方，アミン類はそのアルキル基による遮蔽効果と窒素原子による吸着が安定であることから，より効果的に腐食を抑制する。水とアミンの交替吸着は次のような過程によると提唱した。この過程において(A)のような状態で金属

$$M:\underset{\underset{H}{|}}{O}-H \xrightarrow{R_3N} M:\underset{\underset{H}{|}}{O}-H\cdots NR_3 \longrightarrow M+\underset{\underset{H}{|}}{O}-H\cdots NR_3 \xrightarrow{R_3N} M:NR_3+\underset{\underset{H}{|}}{O}-H\cdots NR_3$$

(A)

が極めて求電子的に存在することがありえよう。吸着水を離脱させうる量のアミンしか存在せず，さらに吸着しうる電子提供性物質が存在しなければ，このような状態が存在しうる。既に，酸中での軟鋼の腐食が極めて少量のアミンの添加によつて促進されることを報告した。[1] このような状態が存在することをさらに明らかにする為に，非水液中での鉄の反応に対するアミン添加の影響を調べた。AlがCCl_4によつて腐食されることはよく知られており，われわれは鉄も同様にCCl_4により腐食されると考え，この反応を取り上げた。

FeとCCl_4はエタノール，ジブチルエーテル，アセトン等の極性溶媒中で加熱すると激しく反応する。しかし，この反応は例えばエタノールの場合では，アルコールの脱水によるエチレンの生成のような2次的な反応を伴うので，これらの溶媒を用いてはアミンの効果を調べることは困難である。そこで，図－1のような装置に還元鉄粉1grとアミンを含む50mlのCCl_4を50℃で三時間攪拌した。反応物を50mlの水で抽出し，水に溶解したFe^{2+}とCl^-を定量した。溶出した鉄の量のアミン添加による影響を図－2に示す。適量のアミンの添加が反応を促進し，それ以上の添加は反応を抑制した。Fe^{2+}とCl^-の比は1：2であつた。さらにCCl_4中からヘキサクロルエタンを得た。これらの結果からこの反応は

$$Fe+2CCl_4 \longrightarrow FeCl_2+C_2Cl_6$$

と考えられる。しかしながら，非水液中で$CCl_3\cdot Fe\cdot Cl$というような中間体の存在もあり得よう。

非水液中においても前述したような水とアミンの交替吸着が起こり，(A)のような状態が存在すると考えられる。

1）「防食技術」に投稿中

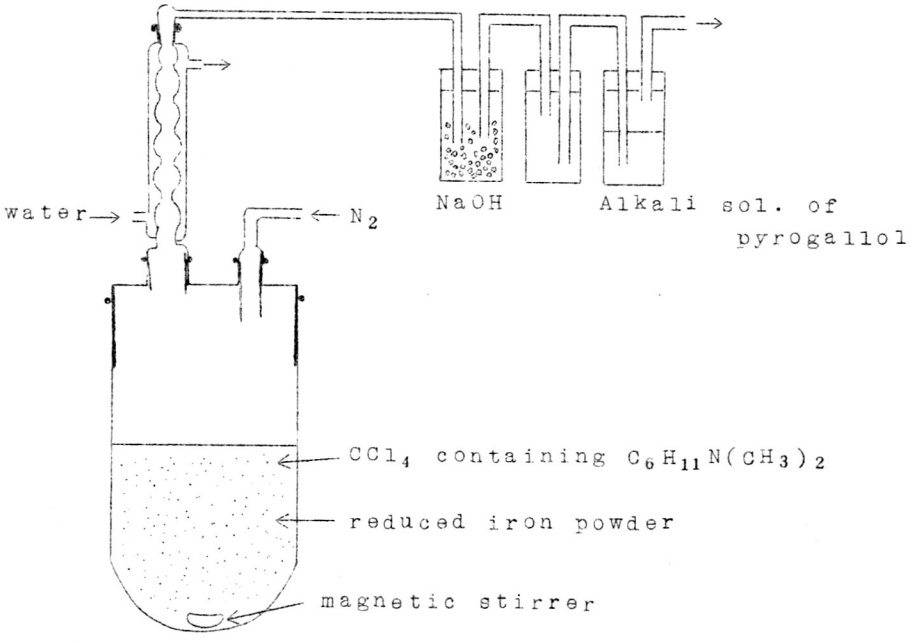


Fig.1 Apparatus for reaction of iron with CCl_4

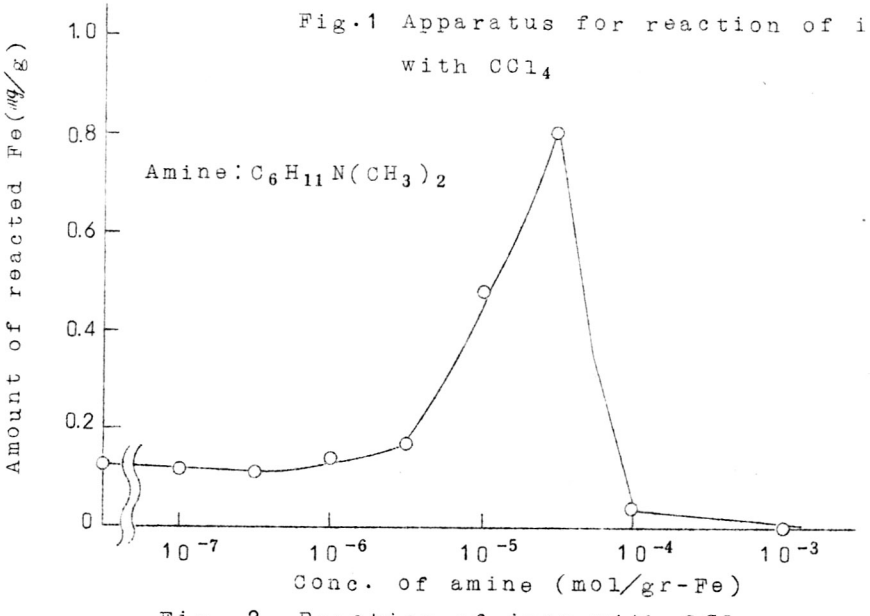


Fig. 2 Reaction of iron with CCl_4

D201　銅－銅酸化物電極の光電気化学的研究

岐阜大学工学部　　箕浦　秀樹，立木　正泰

目的　アルカリ溶液中における銅の分極挙動を調べ，またアノード分極によつて作製した銅－銅酸化物電極の電極反応に及ぼす光照射の影響を調べることを目的とした。

方法　Cu 電極は圧延銅板の上に真空蒸着を行なつて作製した。対極には白金を用い，参照電極に対してポテンシヨスタツトにて電位を設定し，電流－電位曲線を求めた。電解液にはKOHを，光源には150W のタングステンランプを使用した。

結果　電位走査法によつて求めた1.0 N　KOH溶液中でのCu　電極の分極曲線を図1に示す。ここでピーク Ⅰ はCu から Cu_2O への酸化，ピーク Ⅱ は Cu_2O から $Cu(OH)_2$ あるいは CuO への酸化に対応するものと考えられる。したがつて $Cu-Cu_2O$ 電極の作製は次のようにして行なつた。Cu 電極をいつたん－1.3 V までカソード走査して表面酸化物を十分還元した後，アノード走査を行なつて，Cu_2O 生成のピーク電位に保持する。約10分間で電流が殆ど流れなくなるので，これを電極とすればよいわけであるが，高級酸化物が混じつていることが考えられるので，低電流密度（例えば－20 $\mu A/cm^2$）で定電流還元を行ない，クロノポテンシヨグラムで $Cu_2O \longrightarrow Cu$ のプラトーに入つた所で電解を停止して試料とした。

図2(a)はこのようにして作製した $Cu-Cu_2O$ 電極のクロノポテンシヨメトリーにおける光応答曲線を示したものである。光照射すると電位が貴方向へシフトすることがわかる。図2(b)は自然浸漬電位より10 mV だけ卑な電位での定電位電解における電流の経時変化を示したものであるが，光照射により還元電流が増加している。これらのことより，光照射によつて Cu_2O の還元が促進されることがわかる。これは非照射状態での還元は主に正孔が関与しているのに対して，照射状態では生成された少数キヤリアである電子も反応に関与してくるためと考えられる。

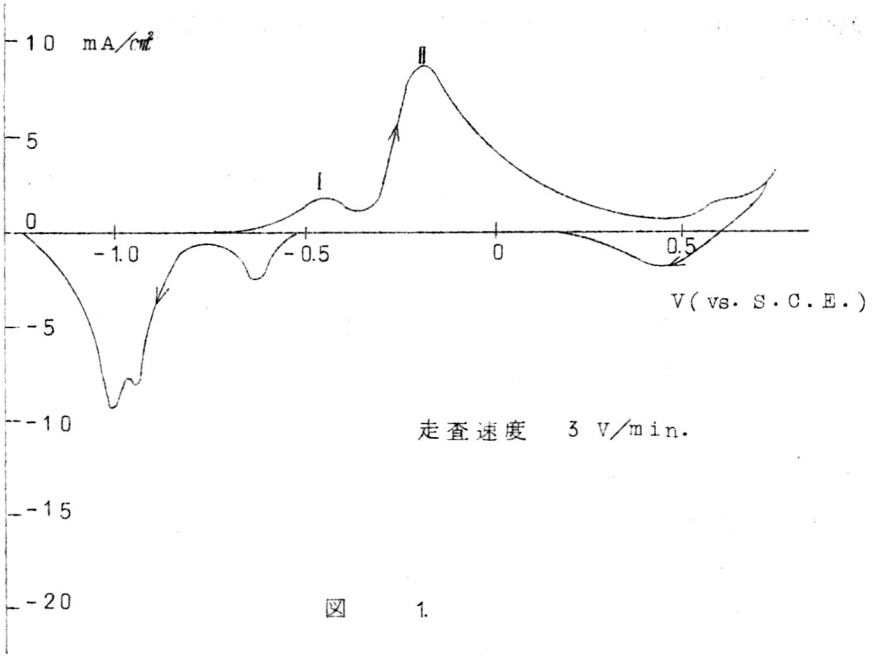

10 mA/cm²
5
0
-5
-10
-15
-20
-1.0
-0.5
0
0.5
I
II
V(vs. S.C.E.)
走査速度 3 V/min.

図 1.

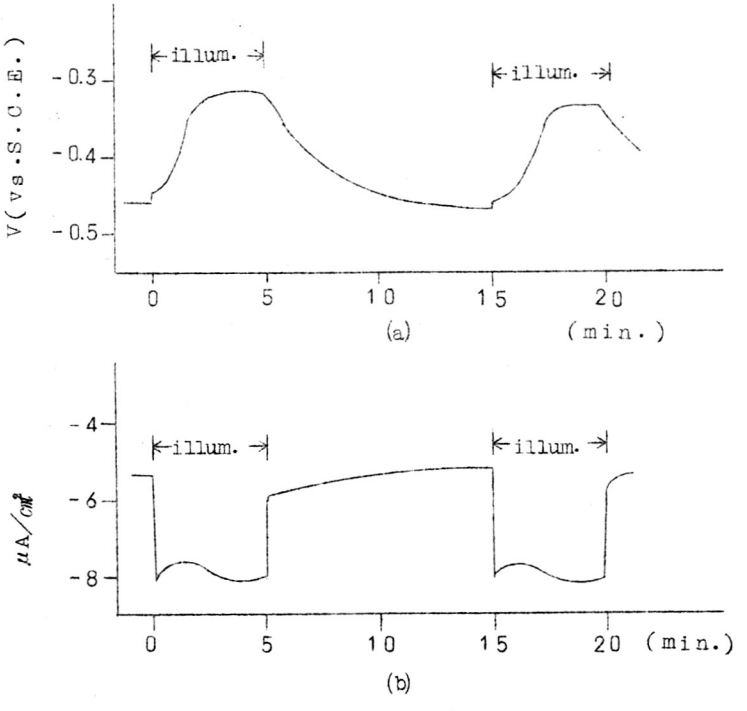

V(vs.S.C.E.)
-0.3
-0.4
-0.5
illum.
illum.
0
5
10
15
20
(a)
(min.)
μA/cm²
-4
-6
-8
illum.
illum.
0
5
10
15
20
(min.)
(b)

図 2.

D202　スパッタ酸化亜鉛電極の光電気化学的研究

岐阜大学工学部　　箕浦　秀樹，立木　正泰

目的　光照射下におけるZnOの電極反応に関しては，数多く研究されてきたが，ここではスパッタZnO電極を用いて，その電極反応およびそれに及ぼす光照射の影響を主に電位走査法により研究した。

方法　スパッタリングには日本真空技術K.K.製高周波スパッタリング装置SBR−6を用いた。ターゲットとして15cmφのZn板を用い，高周波パワー約0.6KW，混合ガス比Ar／O_2＝7，スパッタガス圧3×10^{-3} Torrの条件で30分間反応性スパッタリングを行ない，ネサガラスの上にZ_nOを析出させた。

電解液には0.1N KCl，KBr，KI溶液を用い，光源には366mμにピークをもつ螢光検査灯を用いた。

結果　このようにして作製した薄膜は膜厚約0.1μでほぼ均一であり，吸収スペクトル測定および電子線回折によつてZnOであることを確認した。

1例として0.1N KI溶液中における分極曲線を図1に示す。光照射の影響は図中破線で示したように，アノード走査のさいにあらわれるが，従来報告されてきたのと異なつて，光電流は飽和しない。ピークⅢ，Ⅳ，Ⅴはそれぞれ水素の吸着，水素ガスの発生，吸着水素の酸化に対応するものと考えられる。図2は種々の条件でアノード走査した後のカソード還元曲線をえがいたもので，1種のアノード側のヒステレシス効果を示している。①，②は暗状態でそれぞれ0.5，1.0Vまでアノード走査したもの，③，④は光照射状態で0.5Vまでアノード走査し，その電位でそれぞれ2分間，10分間保つた場合の還元曲線である。これよりピークⅡはピークⅠに対応していること，暗状態のピークⅠと光照射状態のアノード反応とは同じ反応であることが推察される。KBr，KCl溶液中での結果と比較し検討すると，ピークⅠではヨウ素生成反応が起こり，それによつてできた吸着ヨウ素がピークⅡで還元されるものと思われる。光照射状態の場合には，生成された正孔によつて光電気化学的にヨウ素生成が進み，約0.7Vより貴な電位では電気化学的なヨウ素生成が加わつてくると思われる。他の溶液についても同じような結果が得られたが，いづれの場合にも，従来報告されてきたようなZnOの光分解反応も進行しているのかどうか関しては今の所不明である。

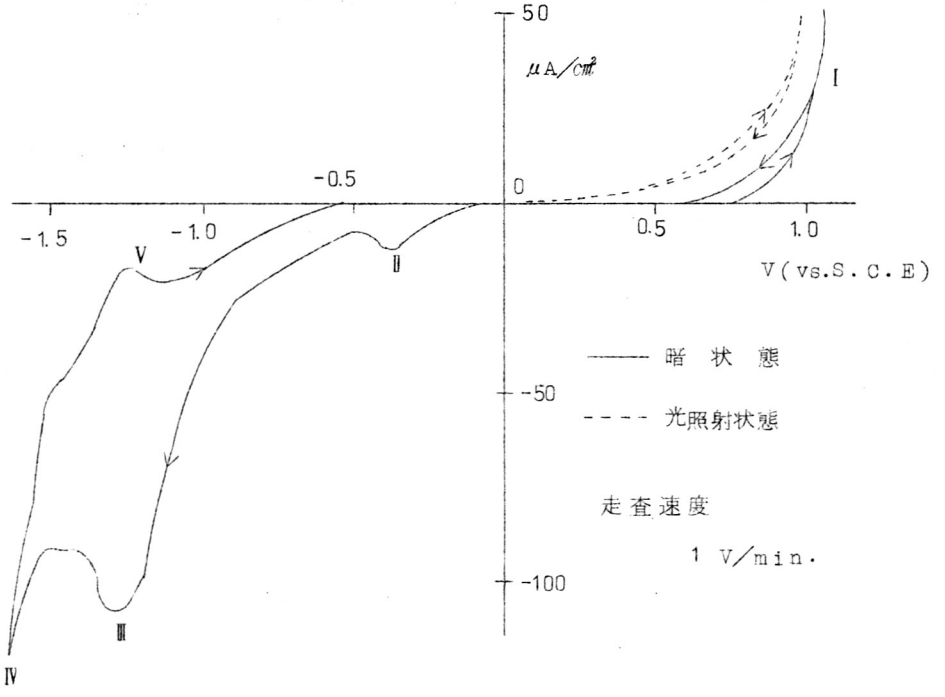

50
μA/cm²
I
-0.5
0
-1.5
-1.0
0.5
1.0
V
II
V(vs.S.C.E)
暗 状 態
-50
光照射状態
走査速度
1 V/min.
-100
III
IV

図 1.

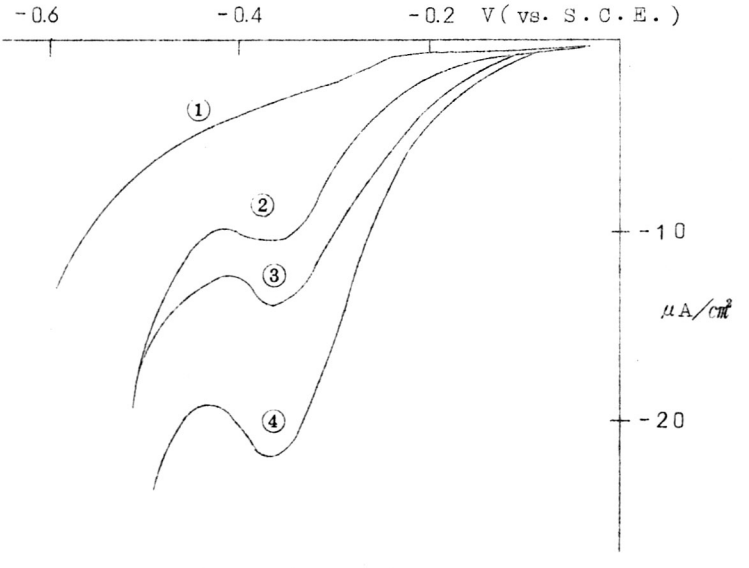

-0.6
-0.4
-0.2
V(vs. S.C.E.)
①
②
③
④
-10
μA/cm²
-20

図 2.

D203 チタンアノード酸化皮膜の構造不整に及ぼす光照射の効果

大阪大学工学部　米山　宏，的場　康夫，田村　英雄

目的　タンタルの陽極酸化皮膜を，化成電圧よりも低い電圧でアノード分極した状態下で光照射すると新たな皮膜生成の起ることが報告されている。[1] このような点をチタンのアノード皮膜について調べ，光照射の影響を皮膜の不整性との関連で明らかにすることを目的とした。

方法　99.5％ チタン板をガラス管に封じ，前処理後化成したものを試料に用いた。化成は (1) 飽和ホウ酸ナトリウム水溶液中２５℃にて１０Ｖ，６６時間，もしくは (2) 過酸化ナトリウムを１モル％含む亜硝酸ナトリウム中で３１５℃にて，４mA/㎠の電流密度で１０Ｖまで行つた。得られた皮膜を主として飽和ホウ酸ナトリウム水溶液中でアノード分極して５００Ｗクセノン光を照射した。アノード分極の際の印加電圧は2.2Ｖ以下にした。光照射による皮膜の不整構造変化は，照射前後における皮膜の微分容量測定，電流－電位曲線測定で得られる情報をもとに検討した。

結果　水溶液で化成した皮膜は，ｐ－ｎ接合を有していると推定した。これに対し，溶融塩中で化成した皮膜は，すでに報告したようにｐ－ｉ－ｎ接合を有している。[2] 皮膜に2.2Ｖあるいはそれ以下の電圧をアノーデツクに印加して，２時間光照射を行つても，皮膜の干渉色は変化せず，このことから新たな皮膜生長は起つていないと判断した。しかしながら，光照射後に測定した皮膜の微分容量曲線，電流－電位曲線には，照射前とは明瞭な差異が認められた。これらのことは，光照射により皮膜の不整性が変化することと関連ずけることができ，光照射により水溶液中で化成したｐ－ｎ接合を有する皮膜は，ｐ－ｉ－ｎ接合に変り，溶融塩中で化成したｐ－ｉ－ｎ接合を有する皮膜では，ｉ領域の拡張，不純物濃度の減少が起ると推定した。光照射による不純物濃度変化の１例を，水溶液中で化成した皮膜を2.1Ｖで２時間照射した場合について図１に示す。図１は，皮膜中におけるドナー，アクセプターが皮膜の中点で対称的に分布するとして求めた。

---

1) D.A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., 104, 212(1957)
2) K.Hirata, H.Yoneyama and H.Tamura, Electrochim. Acta,

D203

印刷中

電気化学協会第３７回大会講演発表　（１９６９）

日本化学会第２４年会講演発表　（１９７０）

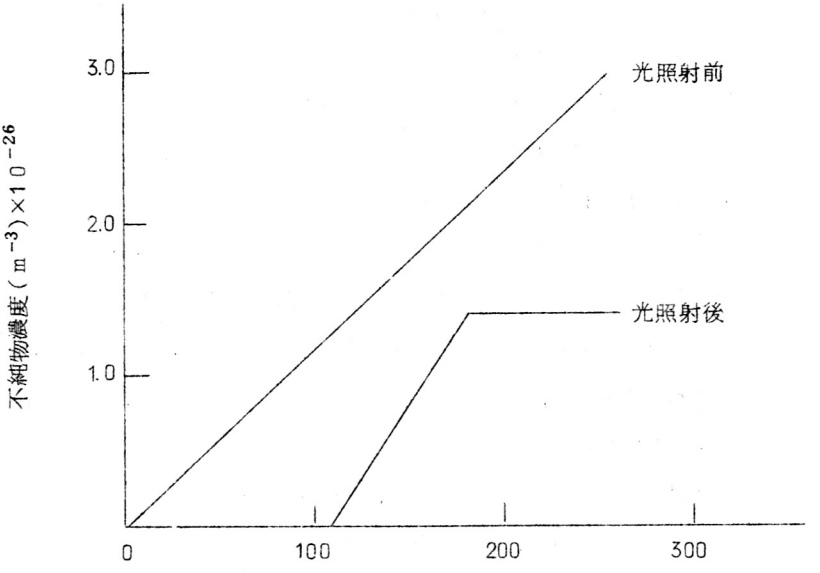


図１.　皮膜の中点から内（外）部へ測つた距離　（Å）

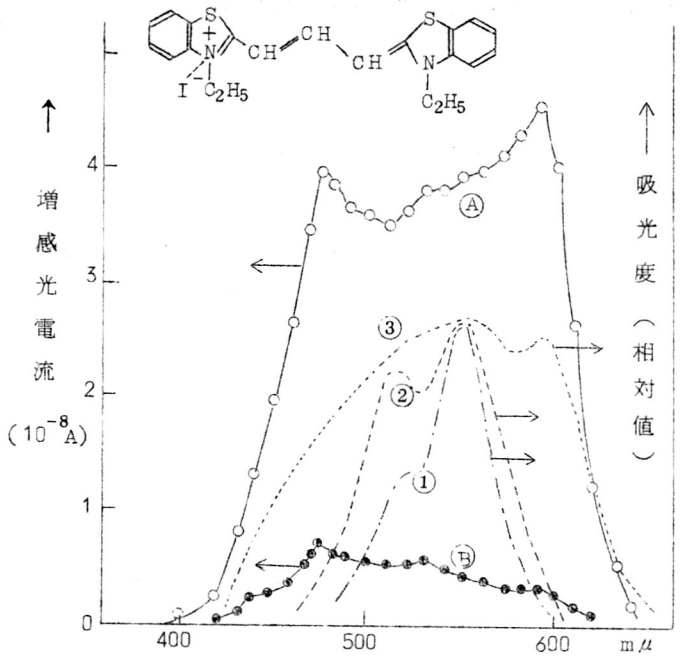
D204　TiO_2 単結晶電極を用いた分光増感の研究

東京大学生産技術研究所　渡辺　正，鋤柄　光則，本多　健一

目的　電気化学的な系を用いた分光増感の研究は，色素－半導体界面で授受されるキャリアーが直接の測定量であること，及び単結晶を用いうるので半導体表面の状態を明確に把握できること，の２点で優れている。本研究では，電子写真材料として注目されているTiO_2 の単結晶を電極として用い，3,3'-diethyl-thiacarbocyanine iodide（図1に示す）による電極反応の分光増感を測定した。なお別種の色素を用いた研究が藤嶋らによつて行なわれている。

方法　TiO_2はベルヌーイ法で作成されたルチル型単結晶（バンド幅3.0 eV）で，これを約2㎜厚のペレット状に切り出し，エメリー紙およびアルミナパウダーで研磨した。導電性をもたせるために真空下で還元処理を行ない，一部にインジウムを蒸着しさらに銀ペーストでリード線と接合して電極とした。露出面は（001）面である。電解液は0.2M Na_2SO_4 水溶液であり，測定前および測定中は精製N_2 を通じて溶液中の除酸素を行なつた。光源は500W X_e ランプを用い，回折格子または色ガラスフィルターで波長を選択し，結晶を通して光を照射した。また，電解液のpHは少量のH_2SO_4 またはNaOHで規制した。

結果　①増感光電流スペクトル　図1に示すように，水あるいはメタノール中における色素の吸収スペクトルと比較して，増感光電流スペクトルには，約590 mμおよび475mμ に新しいピークが出現する。このうち，長波長側のものは，いわゆるJ-aggregate として吸着している色素に起因すると想定されるが，短波長側に現われるピークの帰属は検討中である。なおこれらのピークは，ZnO を電極として光電流を測定した場合にも殆んど同じ位置に出現する。　②pHの効果　図2に示すように，増感光電流は中性から酸性にわたる範囲でpH にほぼ対数的に依存して変化し，pH 6→pH 3.5で約10倍に増加する。このpH 領域において色素の吸収スペクトル，分極曲線の形状および増感光電流スペクトルの形状は特に変化しないので，色素自体の変化には帰せられない。原因を検討中である。　③還元剤の効果　電解液にヒドロキノンを添加すると色素の増感効果は高められる。ヒドロキノン自身は入射光を吸収しないのであるから，これはヒドロキノンと光励起色素との間で電子の授受が起こる結果であると考えられる。



増感光電流スペクトル

Ⓐdye 飽和濃度

ヒドロキノン 5×10^{-3} M

（pH 6.15）

Ⓑdye 1.3×10^{-5} M

（pH 2.2）

色素吸収スペクトル

①メタノール溶液 or 希薄水溶液

②水溶液

（比較的高濃度）

③TiO_2 単結晶上で乾かしたもの

図 1.

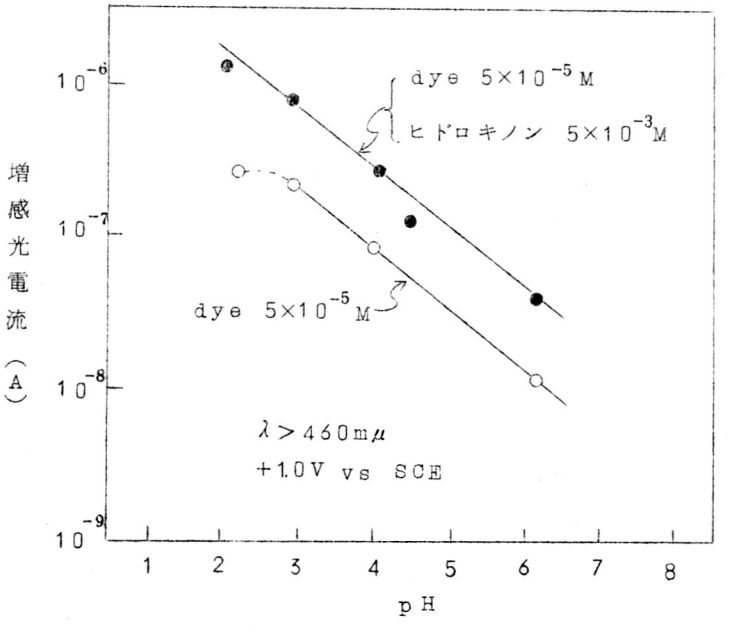


図 2.

D205　アントラセン電極上でのredox電極反応

東北大学工学部　外島　忍，内田　勇，山中　広次

目的　アントラセンは最も良く研究された，いわゆる有機半導体である。しかし導電率は10^{-19}～$10^{-20}\Omega^{-1}cm^{-1}$であり半導体というよりはむしろ絶縁物に近い。絶縁物電極上での電荷移行過程の挙動は金属電極とは非常に異なる。ここではアントラセン単結晶を電極として得た，redox系による正孔注入過程に関する結果を報告する。

方法　アントラセンは市販の化学用アントラセンを化学精製，帯域精製により半導体グレードのものとして用いた。化学精製としてはアセトン洗浄，ベンゼン再結晶，無水マレイン酸を添加してエチレングリコールとの蒸留を行なつた。帯域精製は自作のゾーンメルティング装置を用いて，100回ゾーンを通した。単結晶はジクロルエタン，cis-ジクロルエチレン，trans-ジクロルエチレンの等容量混合物を溶媒として溶液法で作製した。得られた単結晶は厚さ10～100μ，面積0.8～3cm^2である。結晶はアラルダイトでアクリル管にマウントして電極とした。測定は定電位で行ない，種々のredox系における電位と電流の関係を求めた。

結果　図に示したのはredox系(Ce^{4+})を含む系と含まない系でのカソード分極曲線である。redox系を含む系ではredox系による注入電流が観測され，きれいな限界電流が表われる。含まない系では電極反応による限界電流は見られない。分極曲線は結晶内部の影響をうける空間電荷制限電流と界面でのredox反応による限界電流の二つの部分にわけられる。電位掃引を行なつた場合も同様な結果が得られた。正孔注入には電極電位が関係し，標準電極電位が0.9V(NHE)以上の系において注入電流が観測された。限界電流密度はredox系の濃度に依存し，$d\log i_{lim}/d\log C=1$なる関係が見いだされた。これはW. Mehl等の結果と一致した。本実験で得られた限界電流密度の値は予想されたものよりも幾分小さい。これは電極面の不均一性と，分極下での不活性化によると考えられる。

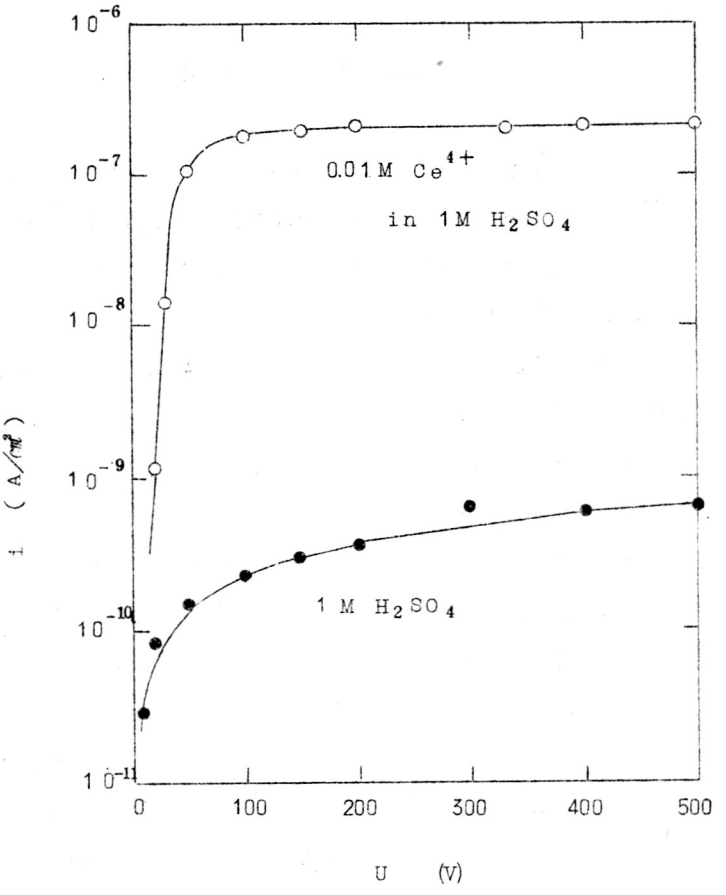

10^-6
10^-7
10^-8
10^-9
10^-10
10^-11
i (A/cm²)
0.01M Ce4+
in 1M H2SO4
1 M H2SO4
0
100
200
300
400
500
U (V)

図 1.

D207 アニオン凝集反応によるアルミニウム陽極酸化皮膜の二層構造性と絶縁破壊電圧

東北大学工学部　外島　忍，内田　勇，影近　博

目的　アルミン酸塩（$NaAlO_2$）を電解浴としてタンタルを陽極化成すると，Ta－酸化皮膜上にAlの水酸化物層が層状に析出し，これが下層の酸化皮膜に対し一種の保護層的役割を果すことを先回の大会において発表した。電極／溶液界面でのpH低下によつて引き起されるこのアニオン凝集反応により，化成皮膜は二層構造をとる。これはAnion incorporationと共に，もう一つの重要なアニオン効果と云える。今回はAlの陽極酸化について，皮膜の二層構造性と絶縁破壊電圧の関連を検討し，合せて凝集層形成の機構についてのべる。

方法　Al箔の前処理，その他については前報と同じである。化成は定電流にて行い，E－t曲線が直線性を失うところを破壊電圧（V_{max}）とする。これはsparkingの発生する電位に等しい。電解液は10^{-1}～10^{-3}M $NaAlO_2$ で比較のためホウ安と酒石酸塩も用いた。皮膜の二層構造の検討には交流ブリッジによるインピーダンス測定（200Hz～1000KHz）と走査型電子顕微鏡（SEM）とによつた。

結果　(a)絶縁破壊電圧　図1にV_{max}と化成電流密度（Ia）と浴濃度の関係を示した。ホウ安と酒石酸塩中で得た皮膜のV_{max}はIaに依存しないのに対し，アルミン酸塩中のそれはIaと濃度に対し極めて特異な挙動を示し，V_{max}は増加している。これは$Al(OH)_4^-$の凝集による層形成が界面近傍のpHと濃度に依存するためで，凝集層形成の機構がこれより推定できる。V_{max}はち密で厚いアルミナ水和物層（$Al(OH)_3$）が上層皮膜として形成される場合に増加する。V_{max}の増加する理由は$Al(OH)_3$中の結合水が脱水化され，バリヤー層化するためと解釈された。陽極化成，凝集層形成，脱水化（Field assisted-dehydration）は次のような一連の逐次過程と考えられる。

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e \qquad \text{（陽極酸化）}$$

$$Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O \qquad \text{（凝集層形成）}$$

$$AlOOH \rightarrow Al_2O_3 \qquad \text{（脱水化）}$$

(b)皮膜の二層構造，SEMにより二層構造をもつことが確められた。これはまた，図2に示し

たインピーダンスの周波数分散より支持される。アルミン酸中で作られたAlのバリヤー皮膜の異常分散は，Maxwell 型の二層モデルから説明できる。皮膜の構造は下層が陽極酸化によるγ-Al_2O_3 で，上層部に$Al(OH)_4^-$ の凝集反応により作られた部分的に脱水化されたアルミナ水和物層と考えられる。

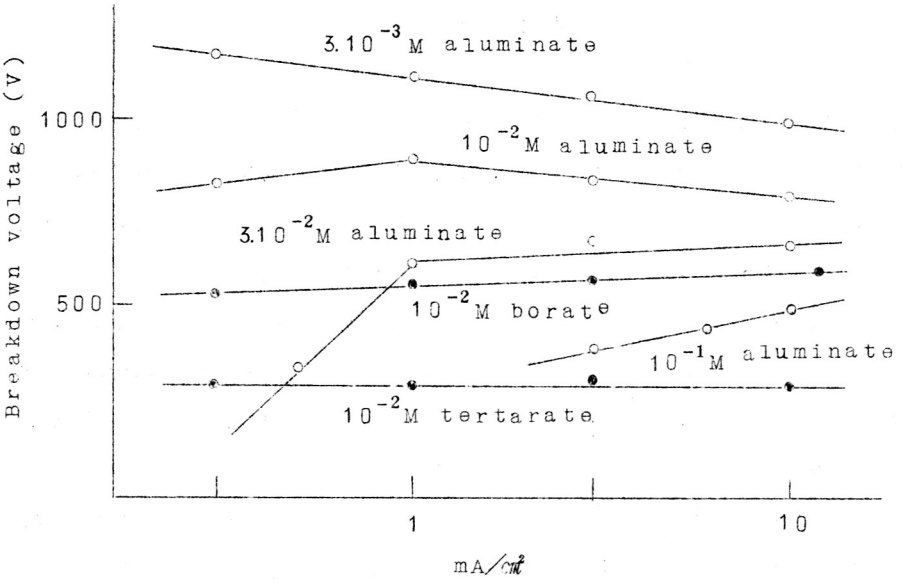


図　1.

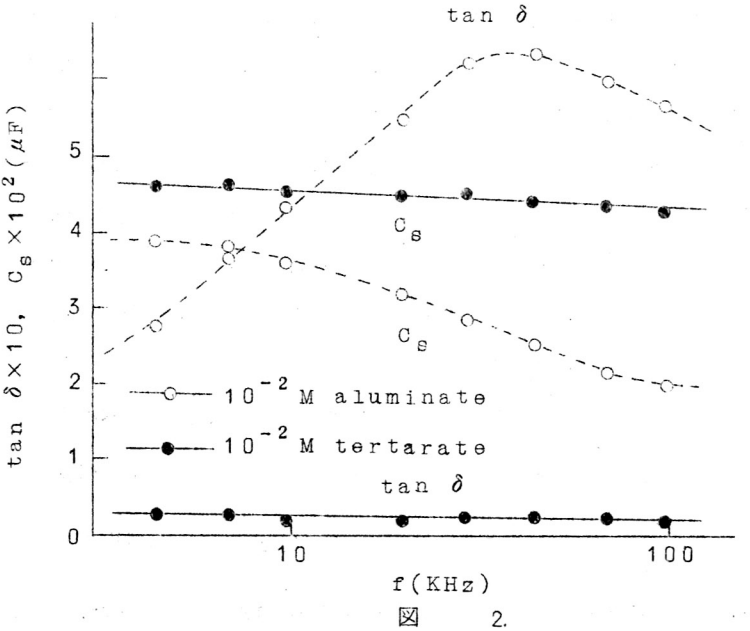


図　2.

D208　アルミニウム陽極酸化皮膜の細孔電解機構について

東京都立大学工学部　　馬場　宣良，田島　　栄

目的　有機酸浴中でアルミニウムをアノード酸化すると，アノードにおいても僅かながらガスの発生がみられ，そのガスを分析するとかなりの量の水素ガスが含まれていることがわかつた。[1] その水素ガスの発生機構として多孔質陽極酸化皮膜が一種のbipolar（図1参照）として働き，中間カソード部分において水素ガスが発生するものと考え，これをCu^{2+}を含む溶液を用いて実験を行ない，上記の考え方の根拠を説明する。

実験方法　図2に示すような電解セルを用意し，隔膜として薄いアルミニウムはくを全体を酸化物に化成した薄膜（厚さ約20μ）を用いた。また比較のため各種の有機物膜，および素焼板なども用いた。アノライトとしては$CuSO_4$その他の金属塩水溶液を，カソライトとしては種々のアニオンを含む溶液を用いた。

結果および考察　アノライトとしてCu^{2+}およびNi^{2+}塩を用いるとそれぞれの金属の析出がみられた。しかし，電解に際しては浴電圧が30Vを越さないと金属は析出しない。浴電圧がこれにより低い場合にはそれぞれの金属の水酸化物又は不溶性塩の析出のみであつた。Cuの析出の電流効率は定電圧電解の場合約20%であつた。析出層の断面を顕微鏡で調べたところCuは酸化膜の片側のみに存在し，電解中に酸化膜のアノード室に面している部分が中間カソードとなつていることがわかる。また析出する金属イオンがない場合はガス発生がみられ，これはH_2ガスであることが確認された。

電流密度と浴電圧との関係より皮膜の孔の中でのアニオンの輸送が臨界状態に達するとアニオンによるイオン電流が限界値に達し，皮膜の孔の壁による電子電流の寄与が外部に現れてくることがわかつた。その結果アノード室側において金属の析出（水素ガスの発生も含む）がみられ，カソード室側においては酸素ガスの発生，その他のアノード反応が起こることが明らかとなつた。

文　献

1）T. Muramaki, N. Baba and S. Tajima ; Proc. 4 th Internl. Congr. Metallic Corrosion (Amsterdam Sept. 1969) p. 177.

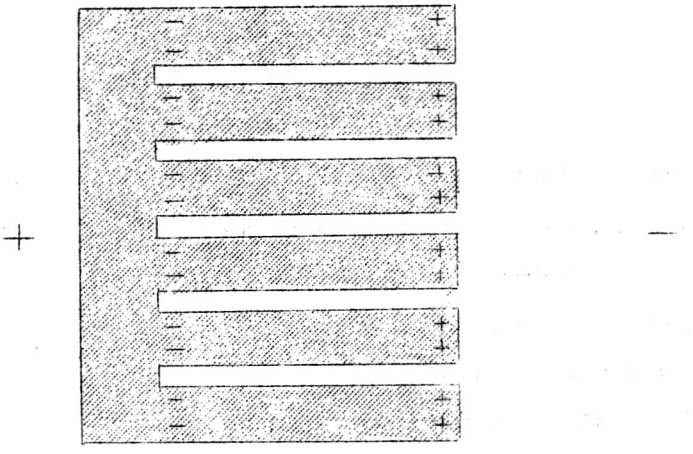


図 1.

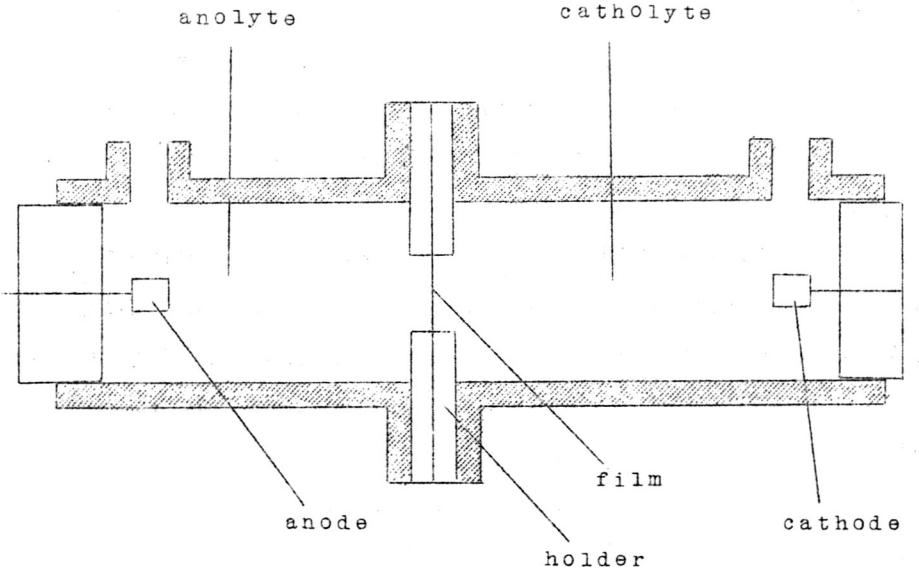


図 2.

D209 アルミニウム・アノード酸化皮膜におけるアーク・ブレークダウンについて

東京都立大学工学部　水木　一成，広田　俊明，田島　栄，馬場　宣良

目的　アークの機構については，①アーク発生電圧（膜厚）決定機構：Al_2O_3-Electrolyte界面，②ブレークダウンに伴うAl_2O_3皮膜の機械的破損，③破壊個所の修復と皮膜のPorous化，④アーク発生時のAl_2O_3皮膜内部でのホールや発光などの問題点，に分けることができる。

本研究は主要には②と③について調べた結果である。

方法　電解研磨した純度99.99%Al板を，ホウ酸アンモニウム水溶液でDC定電流化成し，発生するアークの検出には，CR微分回路とオシロスコープを使つた。発光スペクトル撮影には，石英セルと「島津QF-60形分光器」を用い，1時間前後の露光によつた。

結果と考察　顕微鏡で観察した，アーク発生後の電極表面は数μの破壊点がミミズの様に連つている。長時間アークにより，破壊点が全面を覆うとAl_2O_3皮膜は透明から乳白色に変わり，Barrier皮膜の上にBarrier皮膜の破壊片が堆積し，見掛上，Porous皮膜が形成される。実験結果から，Al_2O_3皮膜の絶縁破壊は次のようなものである。

①Al_2O_3皮膜への電解液からの電子注入，②電子なだれ生起に伴うジュール熱によるBarrier皮膜の熱的破壊，③孔の発生，④孔への電解液浸透，⑤超高電流密度アノード酸化による孔の修復，⑥他点でのアーク発生（図解参照）

従つてアークは，皮膜の破壊（電子電流）と孔の修復（イオン電流）との交互発生である。また，アークスペクトルはUV帯の輝線（3100Å，3900Å）から，Al原子の励起発光が認められ，同時に微量のH_2O_2の検出と合わせて，$O_2 + 2H_2O \xrightarrow[Al_2O_3]{UV光} 2H_2O_2$ の反応が考えられる。更に，酸化皮膜のPorous化とアーク発生との関連について検討した。

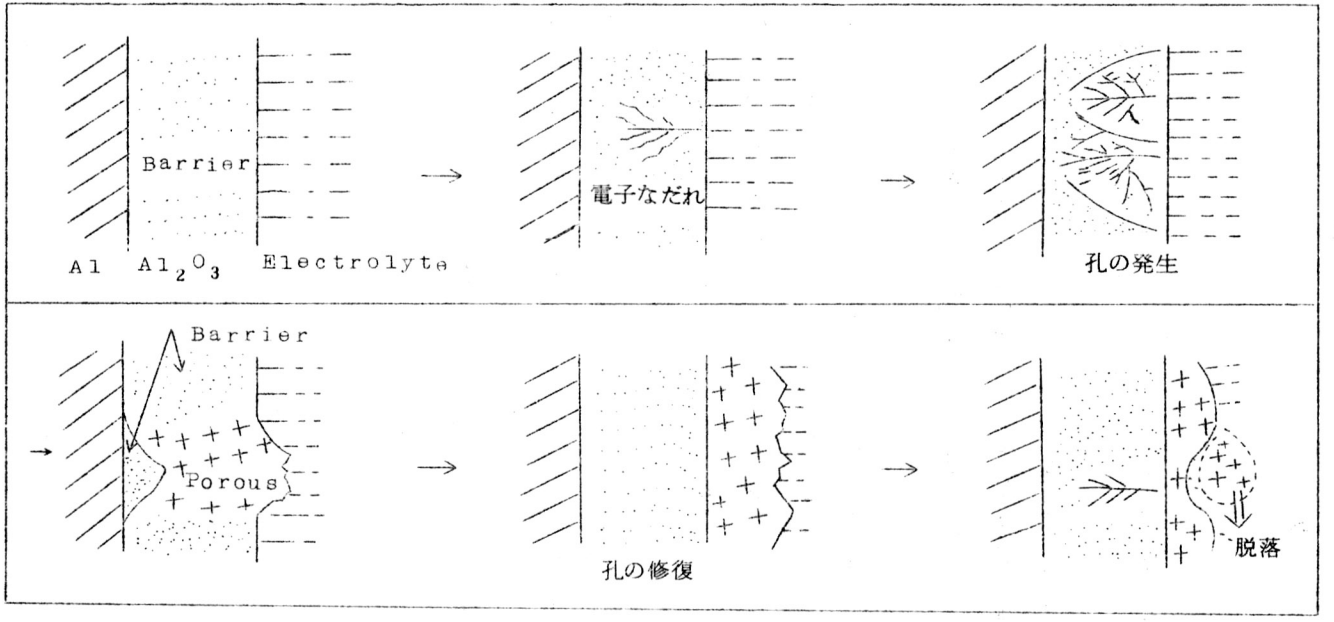
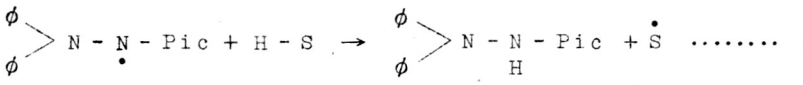


図 1.　絶縁破壊過程のモデル

D210　DPPHによるAlアノード皮膜の活性点の評価法

東京都立大学工学部　志村美知子，松原　清，田島　栄

目的　1,1－ジフエニル－2－ピクリルヒドラジル（DPPHと略称）が固体酸触媒面上の水素ラジカル源等と反応し，1,1－ジフエニル－2－ピクリルヒドラジン（$DPPH_2$と略称）等が生成される*。この反応は次式のとおりであると考えられる。



(1)

ただし，Sは固体を，Picはピクリル基を示す。(1)式はDPPH〔I〕が水素ラジカル源との反応により$DPPH_2$〔II〕が生成し，新しい固体ラジカルができることを表わしたものである。

演者らはアルミニウム陽極酸化皮膜の多孔質化機構の解明にDPPHを導入することを考え，皮膜中の水素の挙動について研究を行なつた。

実験　アルミニウムの陽極酸化は定電流（電流密度0.2A／dm^2）で行ない，電解液はpH 1.77～0.52までの硫酸，およびシユウ酸，スルフアミン酸等で行なつた。陽極酸化後試料をDPPHのシクロヘキサン溶液（濃度1×10^{-4}mol／ℓ）に浸け，室温で72時間反応後，分光光度計によりDPPHの反応量を測定した。

結果　DPPHと陽極酸化皮膜（多孔質型）が反応し，$DPPH_2$が生成していることが赤外吸収スペクトルよりわかつた。また図1に紫外可視吸収スペクトルを示したが，生成物質のスペクトルは$DPPH_2$のものとよく一致していた。

DPPHの反応量は図2に示すように定電流化成における定常電圧と相関関係がある。定常電圧は皮膜の溶解と関係があるので，DPPHの反応機構を解明することによつて皮膜の多孔質化の機構も明らかになるものと推定できる。

文　献

* 河口武夫，長谷川貞夫，工化，**73**，88（1970）

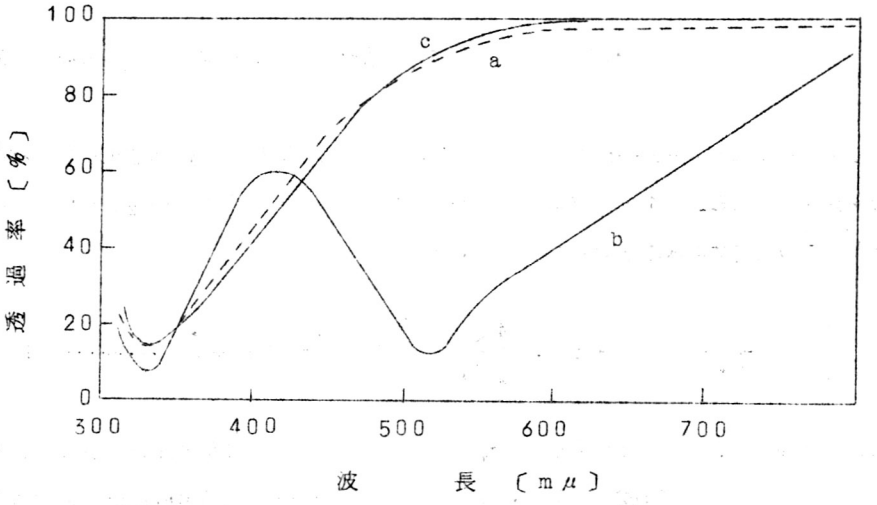

100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
700
透過率〔%〕
波長〔mμ〕
a
b
c

図 1.

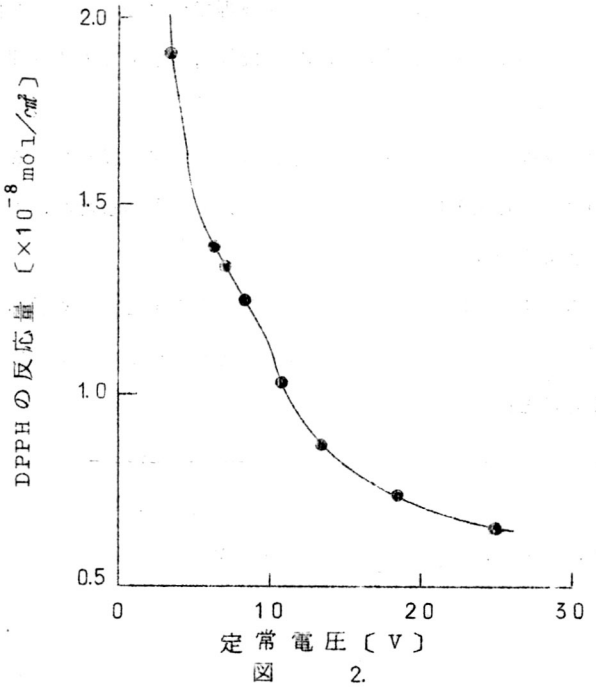

2.0
1.5
1.0
0.5
0
10
20
30
DPPHの反応量〔×10⁻⁸mol/mm²〕
定常電圧〔V〕

図 2.

D213　リン酸溶液中におけるAlのアノード酸化挙動

北海道大学工学部　　高橋　英明，永山　政一

目的　われわれは従来の研究において，電顕観察および化学分析の手段を用い，しゆう酸溶液中で生成する多孔質アノード酸化皮膜の孔の発生および成長の挙動について検討を加えた。しかし，しゆう酸溶液中で生成する皮膜は比較的セルサイズも小さく，また皮膜に含まれる電解質アニオンの正確な定量も困難である。今回はこれらの点を考慮して，より詳細なデーターを得るためにリン酸溶液中において生成する多孔質アノード酸化皮膜の孔の発生および成長の挙動を検討した。

実験　試料は電解研磨した99.99％Aℓ板（面積4㎠）。皮膜の化成は，攪拌条件下の4％-リン酸溶液（25℃）中で定電位（100V　vs.　S.C.E.）で行なつた。皮膜断面の電子顕微鏡観察は，カーボンレプリカ法によつて行なつた（直接倍率10,000倍）。溶出$Aℓ^{3+}$イオンの定量はオキシン塩抽出法によつた。皮膜中のリン酸イオンの定量は，皮膜を4N-H_2SO_4（50℃）中で溶解させ，還元剤としてアスコルビン酸を用いたモリブデン青法によつて行なつた。

結果　図1には4％-リン酸溶液（25℃，100V　vs.　S.C.E.）における電流時間曲線と，電子顕微鏡観察によつて得られた種々のアノード酸化時間における皮膜断面の幾何学的な構造を示した。電流が極少値から増加して一定値に到達する期間では，孔は半径を増大しつつ成長していくが，皮膜表面（電解質-皮膜界面）附近の"孔のくびれ"は電流が定常状態になつても残存していた。図2は，10分間のアノード酸化ののち電流を遮断して，4N-H_2SO_4（50℃）溶液中で皮膜を自然溶解させたさいの溶出Al^{3+}イオン量および溶出リン酸イオン量の時間的変化を示したものである。Al^{3+}イオン量W_{Al}，リン酸イオン量W_{PO_4}は，皮膜の溶解につれて増大しほゞ120分で皮膜の溶解が完了するとともに一定値W^T_{Al}，$W^T_{PO_4}$にいたる。この溶解のさい下地のAlの溶解は起らないので，W^T_{Al}，$W^T_{PO_4}$の値を比較することにより皮膜中のリン酸イオン量のAl^{3+}イオン量に対する割合η％が求められる。ηの値は約8％であり，この値はアノード酸化時間5～30分の範囲では変化しない。すなわち皮膜の厚さ方向のリン酸の分布は均一であることになる。しかし孔壁方向のリン酸の分布は均一ではない。すなわち図2の2本の曲線を比較することによつて，リン酸は孔壁表面から内部に向かつて次第

に減少していることが推察される。このような分布をとる理由について説明を試みる。

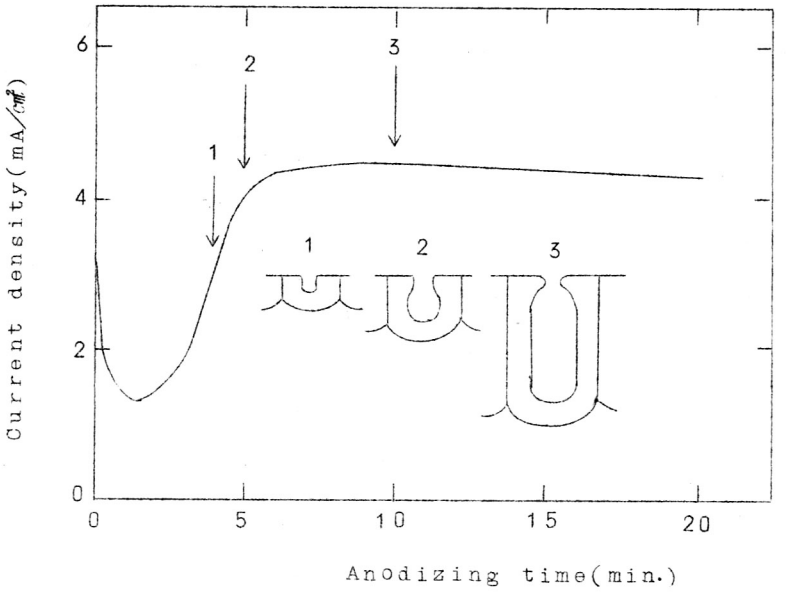


図 1.

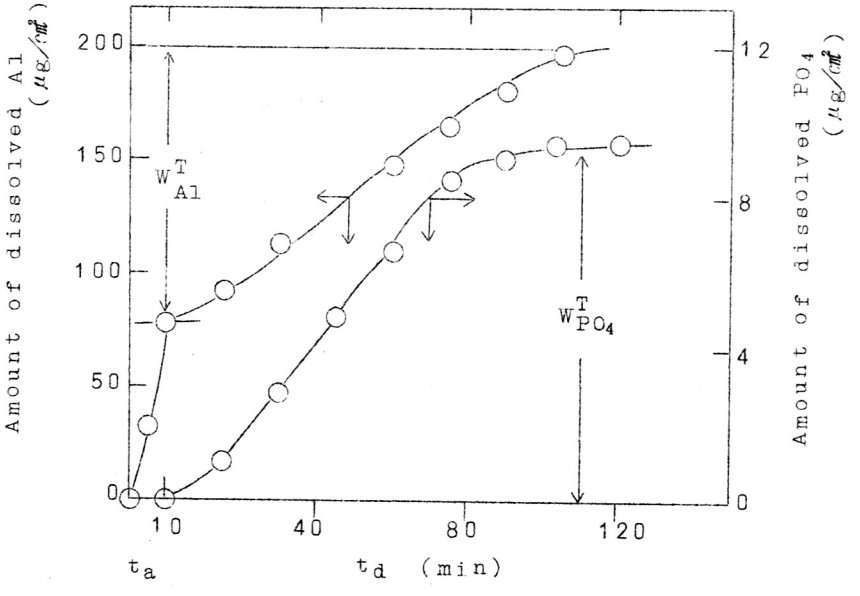


図 2.

D214　アルミニウム陽極酸化皮膜の電解質溶液中に於ける溶解

マルコン電子㈱研究所　　船越　　明

目的　低電圧用アルミニウム電解コンデンサは高温，無負荷で放置すると多少ともあれ容量が増加し，漏れ電流が増加する傾向を示す。これは陽極酸化皮膜がペースト状電解液に溶解し，実効誘電体の厚さが減少することによる。本報告ではアルミニウム箔の陽極酸化皮膜の溶解傾向に及ぼす皮膜生成条件の影響を実験的に吟味した。

方法　表面積を40×25㎜にした99.99%純度のアルミニウム箔（厚さ0.1㎜）をアセトンで脱脂してから所定の条件で陽極酸化し，その後水洗，風乾したものを試料とした。皮膜生成条件は電解質，温度および電圧について検討した。溶解傾向はペースト状電解液中に所定の期間試料を浸漬し，その前後に於ける容量値から求めた誘電体皮膜厚さの比，即ち皮膜残留率に対する経時変化から評価した。溶解テスト環境は密封可能なガラス容器に150cc のエチレングリコール－水－硼酸塩系の電解液を入れ，系全体を85°±1℃に保持した。容量は25°±1℃の硼酸アンモニウム水溶液中で万能ブリッジを使つて120 H_zで測定した。

結果　(1)電解質の影響　図1には四種類の電解質を含む水溶液（ρ＝95～100 Ω-cm，pH＝6～7）中で生成した50V皮膜の溶解傾向を示した。その結果硼酸塩による皮膜が最も溶解しにくく，次いで安息香酸塩，クエン酸塩，燐酸塩の順になることが判つた。　(2)温度の影響。　図2には硼酸塩水溶液中で温度を変えて生成した50V皮膜の溶解傾向を示した。5°～40℃ の間では殆んど差異がなかつたが，60℃および80℃での結果から高温になるほど溶解を抑制する効果が大きくなつた。　(3)電圧の影響。　10V，50Vおよび100Vの各電圧で生成した厚さの異る皮膜での結果は電圧が低いほど溶解し易い傾向のあることを示した。

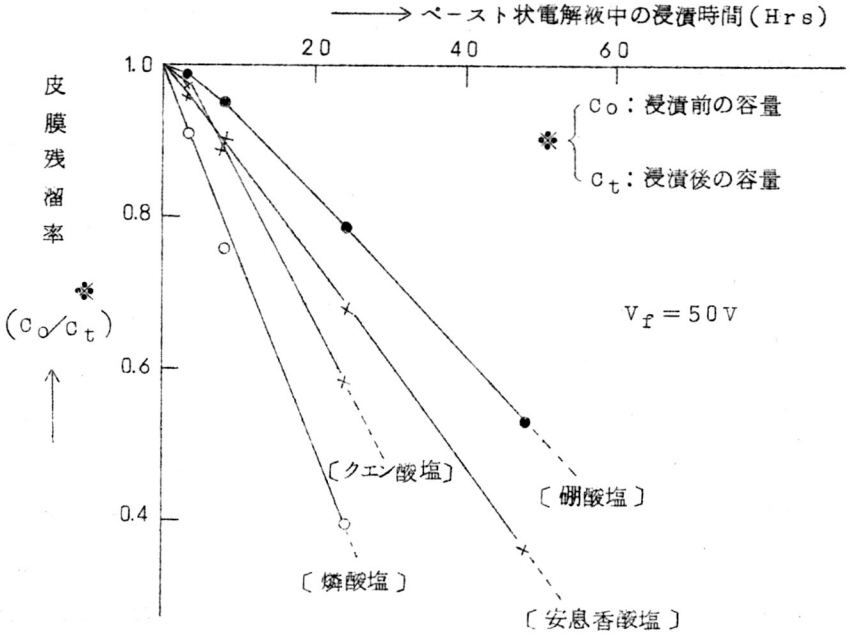


図 1.　皮膜の溶解傾向に及ぼす陽極酸化用電解質の影響

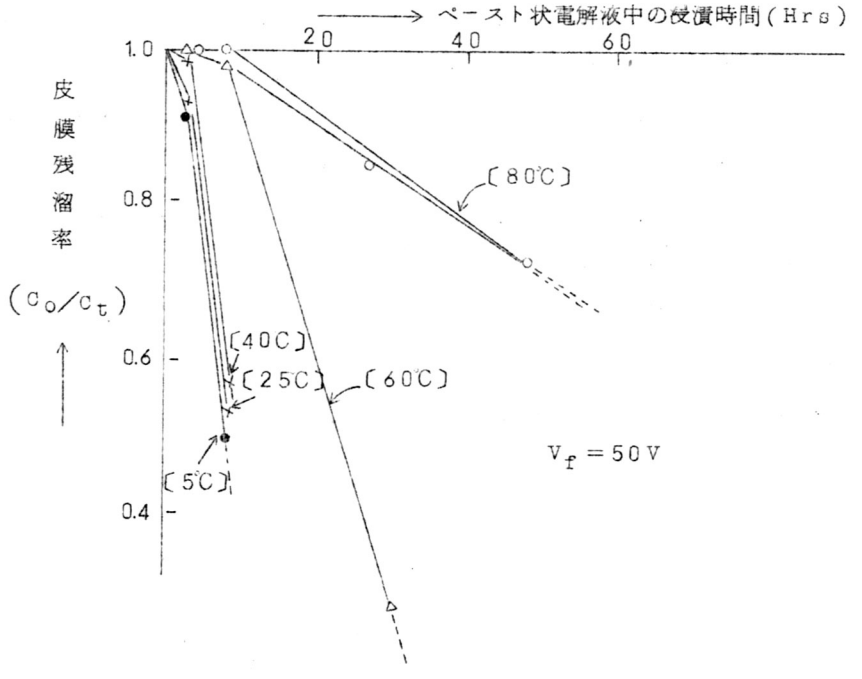


図 2.　皮膜の溶解傾向に及ぼす陽極酸化温度の影響

D215　タンタル陽極酸化皮膜の定電流下における過渡現象

東京理科大学工学部　工藤　忠人，加藤　正義
日本ケミカルコンデンサ㈱　渡瀬　真生

目的　MnO_2を固体電解質とする焼結型Ta固体電解コンデンサにおいては，Ta陽極体の化成電圧（V_f）を定格電圧（wV）の4～5倍に取らなければならない。本研究は前報に引き続きV_f/wV比を引き下げる事を目的としているが，本報では$Mn(NO_3)_2$を熱分解してMnO_2を附与する際に皮膜に加わる熱的条件によつて起る皮膜の変化を検討するために，種々の熱処理を施こした皮膜に定電流を印加した時の過渡現象を調べ，さらにDewaldらが導いた理論への適応性を検討した。

方法　CV値約1000μF・VのTa焼結体をリン酸水溶液中で240Vに化成して試料とした。これを種々熱処理したのち，化成液中で各素子に300μAの微小定電流を印加して電圧の経時変化から過渡現象を捕えた。

結果　図1の(A)は化成後，(B)は250℃　10分熱処理後，(C)は(B)の測定後250℃　10分の熱処理を施こした後の過渡現象で，初めての熱処理による皮膜の劣化とその後の皮膜修復性が予想された。このような極大電圧（E_{max}）へのオーバシュートとその後の電位降下現象は，皮膜中の電導に与えるフレンケル欠陥にもとづく介在イオンが，熱的条件により正規格子点に凍結されて絶縁抵抗が増しE_{max}を示すが，強制的な電流印加により介在イオンが徐々に増加して電位降下を示すものと解される。皮膜内のイオン電導をフレンケル欠陥モデルで考えると，皮膜中の介在イオン濃度mの生成速度は次式で与えられる。

$$\partial m/\partial t = (N_0 - m)\nu_1 \cdot \exp\left[\frac{-(W_1 - qa_1E)}{kT}\right] - 2a_2\sigma m^2\nu_2 \cdot \exp\left[\frac{-(W_2 - qa_2E)}{kT}\right] \quad \cdots\cdots(1)$$

ここでN_0＝正規格子点濃度，ν＝単調和振動数，E＝電場強度，σ＝空格子点断面積，a＝活性化距離，添字1，2はそれぞれ正規格子点→介在点，介在点→イオン電導に与る活性位置への移動に関与する項である。Dewaldはこの式から熱処理温度T，熱処理時間tとE_{max}との関係式として次式を導いた。

$$E=\frac{kT'}{qa_2}\left[\ln\frac{i}{2a_2n_0\nu_2}+\ln(1+n_0Kt)+\frac{W_2}{kT'}\right] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

なおここで$K=2a_2\sigma\nu_2\cdot\exp(-W_2/kT)$である。

(2)式から，定電流印加時のE_{max}は，tについては$\log t$に，Tについては$1/T$に比例することが知られ実験結果と比較検討した。結果の一部を図2に示したがAは初めての熱処理後，Bは皮膜を修復したのちの結果であり皮膜の劣化が修復されればDewaldの理論がほぼ適応されうることが知られた。また(1)式からはE_{max}後の電位は単純減少曲線となる事が知られたが図1の(B)では明らかに変曲点が存在しており，この事実からも熱的な皮膜の劣化が確認された。

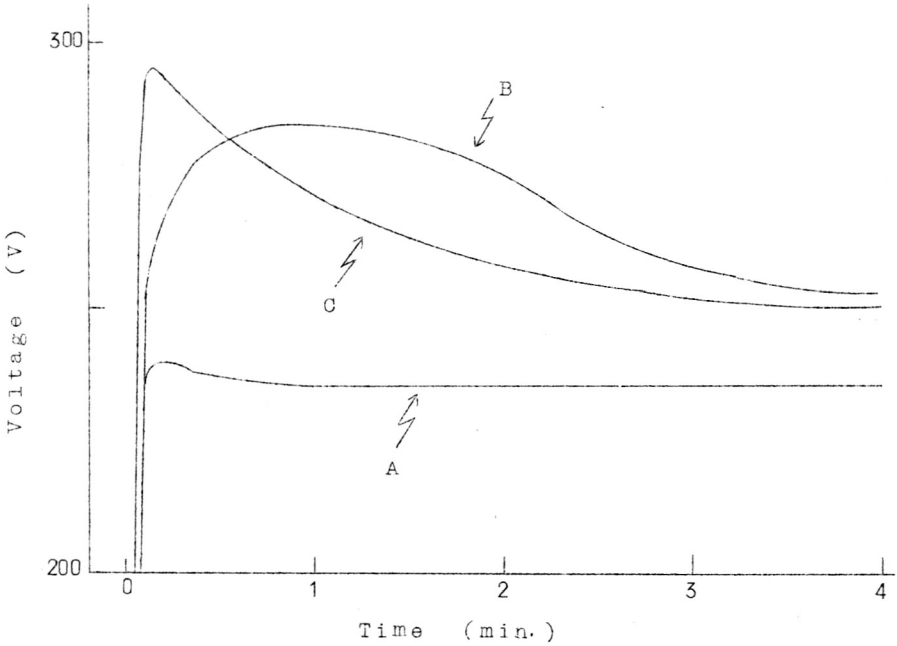


図 1.

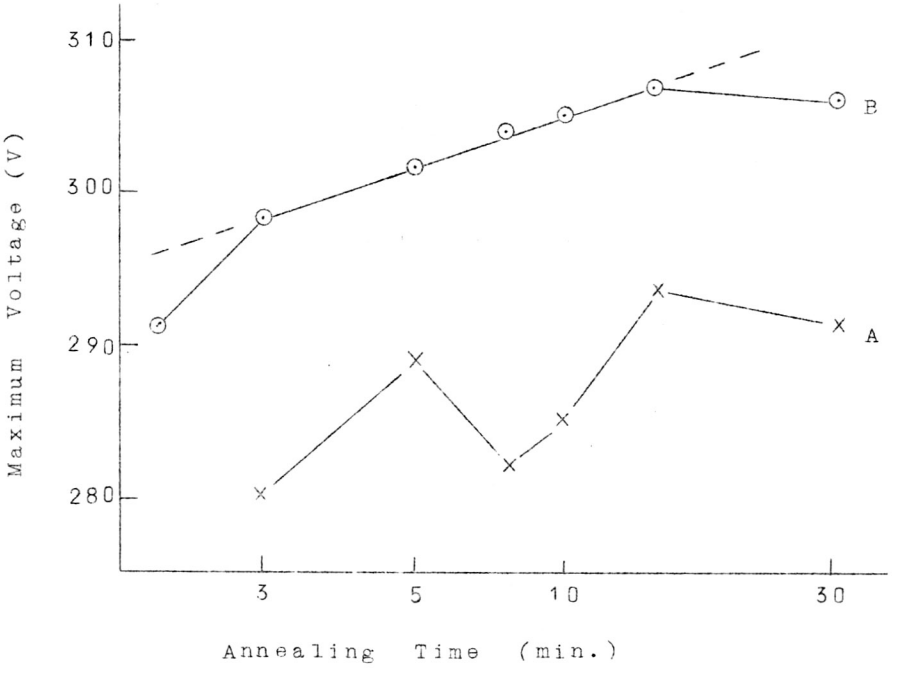

310
300
290
280
Maximum Voltage (V)
B
A
3
5
10
30
Annealing Time (min.)

図 2.

D216　タンタル陽極酸化皮膜の定電圧下における過渡現象

東京理科大学工学部　　加藤　正義，工藤　忠人
日本ケミカルコンデンサ㈱　　渡瀬　真生

目的　タンタル陽極酸化皮膜の定電圧過渡現象の測定結果から，皮膜内イオン電導に与るフレンケル欠陥の生成速度式を導いた。

方法　焼結Taを陽極酸化し，次いで100～250℃範囲の各種温度で加熱した後，1.5KΩ/20℃ の希リン酸水溶液中でステンレスを負極として定電圧を印加したときの電流の経時変化を記録した。

結果　化成後250℃で20 min.加熱した試料の定電圧過渡現象を図1，図2に示した。Bean, Fischer およびVermilyea(1956)等は皮膜内の電導に与るものは正規格子点イオンではなく，フレンケル欠陥の格子間介在イオンであるとして定電流および定電圧の過渡現象を説明し，次いでDewald はこの介在イオンの生成速度が，

$$dm/dt = N_0 \cdot \nu_1 \cdot \exp\left[-(W_1 - qa_1E)/kT\right] - i\sigma m \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

に従うとした。mは皮膜内の泳動に与る介在イオン濃度であり，添字1は正規格子点より介在位置への移動過程を示す。(1)式右辺第1項は電場Eの印加による介在イオンの生成速度であり，第2項は介在イオンの空孔への落ち込み速度（σは空孔断面積）である。一方皮膜内電流は，

$$i = 2a_2m\nu_2 \cdot \exp\left[-(W_2 - qa_2E)/kT\right] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

で表わされる。添字2は介在イオンの皮膜内泳動過程を示す。(1)式は定電流過渡現象をある程度説明できるが，定電圧過渡現象は合理的に説明ずけられない。即ち我々は(2)式を(1)式に代入した後(1)式を積分して，$m = f(t)$ の関係を導き，これをtで微分したところ，$dm/dt>0$，$d^2m/dt^2<0$ を得た。定電圧条件下では(1)式よりiはmに比例するから，iはtに関して増加率連続低下曲線となり，最後に一定値に達することになる。しかるに実験結果はこれに反し，図に示したように明瞭な変曲点が観測される。そこで我々は(1)式右辺の第1項に更にmを乗じた式を介在イオンの生成速度式とした。つまり介在イオンは電場だけでなく電流によつて誘起されると考えた。この式に基ずくと，$dm/dt>0$ でかつ $d^2m/dt^2=0$ を与えるt値（t_α）が得られ，$t>t_\alpha$ では曲線は上に凹，$t<t_\alpha$ では上に凸となることが知られた。これは図1，2の形状と良く一致する。更に変曲点 t_α における電流は最終到達電流の½という関係が

式より得られたが，図の結果もこの関係を良く満足している。

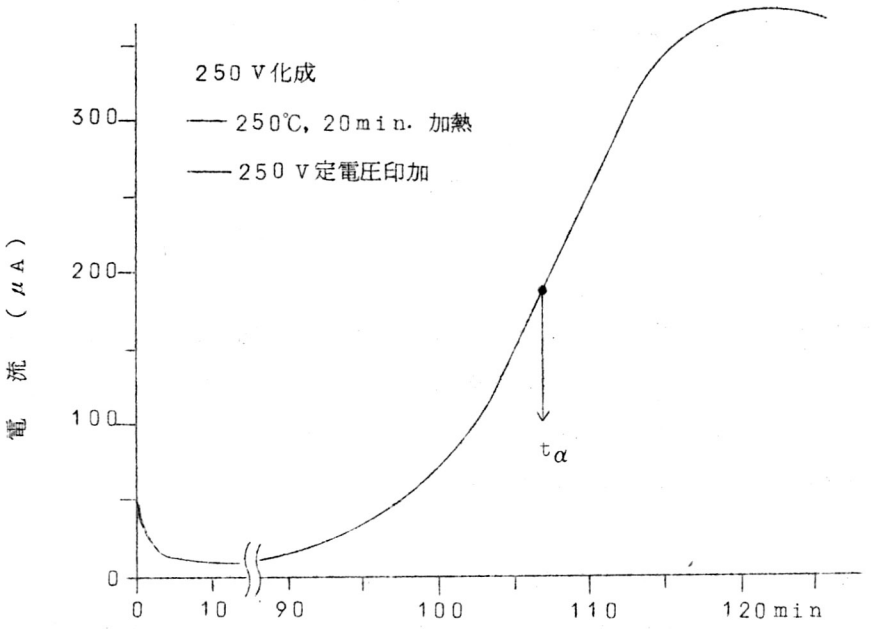


図 1.

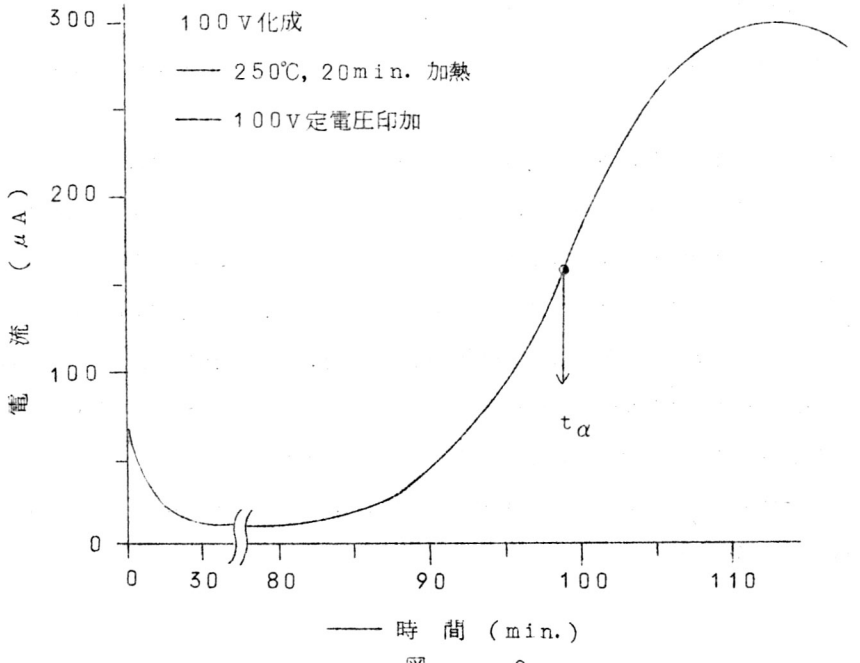


図 2.

D217　タンタル電解コンデンサにおけるプラズマジエットによる表面処理

日本ケミカルコンデンサ㈱　渡瀬　真生，加藤　勇司
青山学院大学理工学部　松本　修

目的　近年プラズマジエットは，材料加工，プラズマ化学反応等の広い分野に応用されている。Ta 固体コンデンサにおいては，従来用いられてきたAg 陰極では，ＩＣの製造行程で要求される高温処理に耐えられない。そこでこのAg 陰極の代わりに，プラズマジエットによるCu 溶射によりCu陰極を生成し，上記の欠点を解決するコンデンサを製作することを目的として本研究を行つた。

方法　Ta焼結体に化成および焼成（$Mn(NO_3)_2$を熱分解して，MnO_2層を化成皮膜上に形成させる）の各行程を終えたTa固体コンデンサ素子を用いた。Cu 粉末は市販品（１級，３２５メッシュ以上）を用いた。装置は出力１０ＫＷの非移送式プラズマトーチである。Ar雰囲気でのCu 溶射には，試料の水冷可能な反応炉を用いた。電流１００Ａ，Ar 流量１０ℓ/min の条件でプラズマジエットを発生させ，プラズマトーチにN_2流量４ℓ/minでCu 粉末を送り込み試料に溶射した。Ｘ線回折法により溶射Ｃｕの表面生成物を同定し，さらにその電気的特性を測定した。

結果　溶射距離数十㎜，溶射時間数秒で数十μの均一なCu層が得られ，MnO_2層との密着性も良好であつた。Ｘ線回折の結果，生成層は金属Cu のみであることが認められた。これに比して，大気中での溶射生成層には金属Cu とともにCu_2Oが認められた。

上記条件でのAr プラズマジエットのスペクトル写真より，Ar 原子に基くスペクトルが確認できた。プラズマジエット中にCu 粉末を供給すると，Ar 原子に基くスペクトルは消えて，Cu 原子に基くスペクトルが確認された。これから，Cu粉末が蒸発し，原子状Cu が試料表面に衝突し冷却されて，均一密着層が生成されると考えられる。

得られたコンデンサの電気的特性の一例を表に示す。従来のAg 被覆によるコンデンサとほぼ同様の特性が得られた。

Table Example of Characteristics

Electrode	Leakage Current $\times 10^{-4}$ (μA/CV)	Capacitance (μF)	Impedance (Ω)
Silver	1.96	9,558	37.8
Copper	1.71	9,869	41.5

D301　塩素酸塩の電解酸化における陽イオンの影響

東京工業大学工学部　　小原　聖事

目的　演者はこれまでに二酸化鉛陽極を用いた塩素酸塩の電解酸化反応における分極曲線，過塩素酸塩の生成開始電位およびpH の影響等について報告してきた。これらの報告では反応に対する陽イオンの影響について全く考慮していなかつた。しかし白金陽極使用の場合には過塩素酸塩生成反応において陽イオンの影響が見られるとの報告がある。そこで本報では二酸化鉛陽極における塩素酸塩の酸化反応への陽イオンの影響の存否を検討しようとした。この目的のために塩素酸のLi，Na，K，NH_4，MgおよびBa　塩を対象に取上げた。

方法　各種塩素酸塩水溶液を定電位電解し，過塩素酸塩生成反応の電流効率を求めた。また別に陽分極曲線も測定した。測定温度は２５℃とした。

各種塩素酸塩のうち，Na，KおよびBa塩以外は市販されていないので，これらについては塩素酸バリウムと各種アルカリ金属およびアルカリ土類金属の硫酸塩との複分解により製した（例：$MgSO_4 + Ba(ClO_3)_2 \rightarrow Mg(ClO_3)_2 + BaSO_4$）。

結果　まず陽分極曲線は塩の種類にほとんど影響を受けず，既に報告したナトリウム塩の場合と変りなかつた。

過塩素酸塩生成の電流効率はいずれの場合にも塩素酸塩の濃度の増加と共に増大した。電流効率に及ぼす陽イオンの影響は稀薄溶液では見られないが，塩素酸塩の濃度増加と共に次第に現われた。すなわち一価の陽イオンでは$Li^+ > Na^+ > NH_4^+$ の順に，また二価では$Mg^{2+} > Ba^{2+}$ の順に電流効率が変化した。このことは図１，２に示した通り，イオン半径の小さな陽イオン程酸素の発生を抑制する効果があることを示すものである。一般にイオン半径が小さく，電荷が大きいイオン程水和が起り易いことからすれば，上記の結果は陽イオンの水和数の違いによるものと理解することができる。しかし例えば，６M／ℓ の塩素酸リチウムの場合のように，酸素の発生がほとんど無視しうる程度の高い電流効率が実現することは陽イオンの水和のみでは説明しがたい。恐らく電極近傍での水和しにくい塩素酸イオンの存在が電極への水分子の接近を困難にする効果をも併せて考慮する必要があるものと思われる。

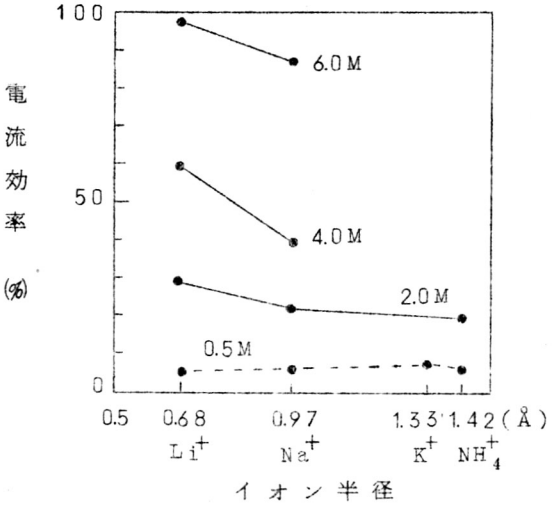

100
50
0
電流効率
(%)
6.0M
4.0M
2.0M
0.5M
0.5
0.68
0.97
1.33
1.42
(Å)
Li+
Na+
K+
NH4+
イオン半径

図　1

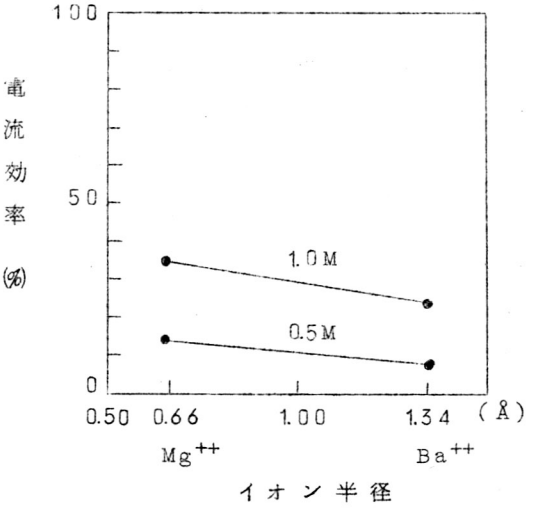

100
50
0
電流効率
(%)
1.0M
0.5M
0.50
0.66
1.00
1.34
(Å)
Mg++
Ba++
イオン半径

図　2

D302　塩素酸塩生成反応における重クロム酸塩の添加効果

東京工業大学工学部　谷口　功，関根　太郎

目的　塩化物の電解酸化による塩素酸塩の製造において重クロム酸塩の添加が常用されている。重クロム酸塩の添加は，中間体次亜塩素酸イオンなどの陰極での還元反応を防止し，電流効率の向上をもたらすとされている。

本研究では，この重クロム酸塩添加の効果をさらに詳しく検討していくため重クロム酸塩の溶液内における反応に及ぼす効果について検討を加えようとした。

方法　まず，塩素ガスを水酸化ナトリウム溶液に吸収させ，次亜塩素酸イオンを生成させ，ついでこの次亜塩素酸イオンから塩素酸イオンを生成させ，それぞれの段階での反応速度を測定しうるような装置を組み立て，各種条件下での反応速度を測定し，この際の重クロム酸塩添加効果を検討した。

結果　塩素が吸収されて溶液中で次亜塩素酸イオンが生成する過程と，さらに塩素酸イオンが生成する過程について重クロム酸塩添加の効果について検討した結果，前者の過程については，図１の様に各ｐＨ領域で反応速度の変化は認められなかつた。一方，後者の過程については，常法によりその反応速度定数を求めると図２の様になる。すなわち，各ｐＨ領域とも，重クロム酸塩の添加により，反応速度の増加が認められた。また，この反応の活性化エネルギーは，重クロム酸塩の添加により約４Ｋｃａｌの低下が認められた。これらの結果から，重クロム酸塩の添加は，陰極での還元防止効果以外に，塩素酸塩生成過程において均一系触媒としての作用があることが推定された。また，塩素吸収過程の活性化エネルギーは，約４Ｋｃａｌであり，塩素酸塩生成過程のそれが約１８Ｋｃａｌであることから，塩素酸塩生成反応の律速段階は，後者にあることの妥当性が推定された。

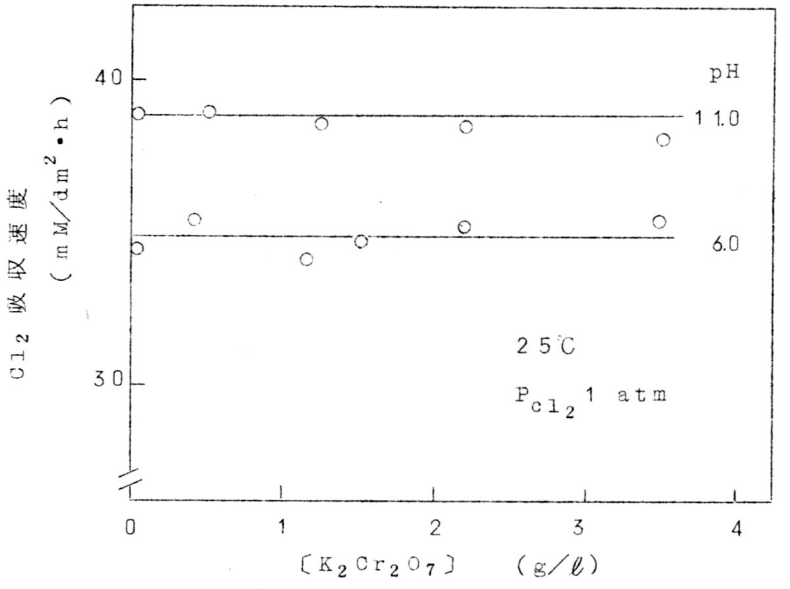

Cl2 吸収速度
(mM/dm2・h)
40
30
pH
11.0
6.0
25℃
Pcl2 1 atm
0
1
2
3
4
〔K2Cr2O7〕 (g/ℓ)

図 1.

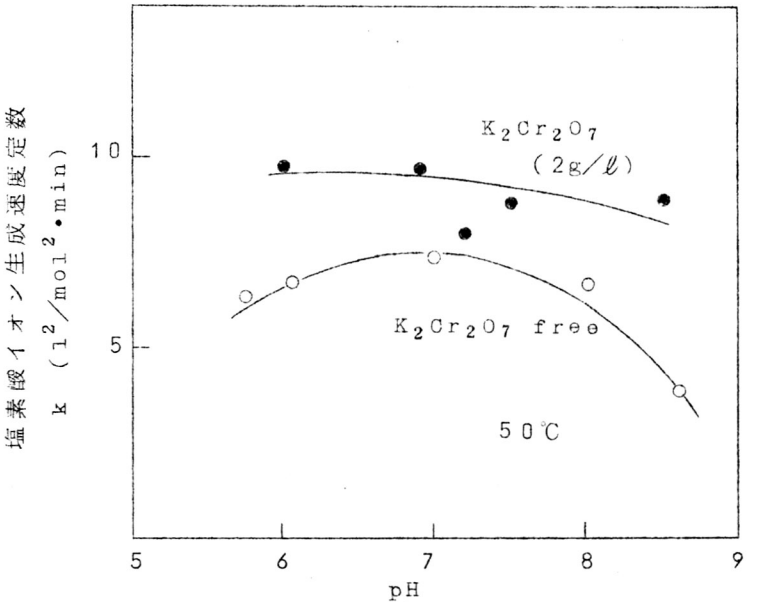

塩素酸イオン生成速度定数
k (l2/mol2・min)
10
5
K2Cr2O7
(2g/ℓ)
K2Cr2O7 free
50℃
5
6
7
8
9
pH

図 2.

D303　硝酸々性硝酸鉛水溶液中でのβ-PbO_2の陰分極挙動

東京工業大学工学部　　小倉　弘幸，関根　太郎

目的　硝酸々性硝酸鉛水溶液中で，β-PbO_2に定電流パルスを印加し，陰分極させて電位の経時変化を測定した。得られた電位時間曲線からβ-PbO_2の陰分極挙動を考察し，生成した拡散層のプロフィルを明らかにしようとした。

方法　電位時間曲線の測定法は，定電流パルスを加えた直後の作用電極と参照電極との間の電位の経時変化をシンクロスコープにより観察した。

電解セルには円筒型のガラスセルを用い，電解液は，硝酸鉛，硝酸を適宜加え，硝酸ナトリウムを更に加え，全硝酸イオン濃度を3.2Mと一定にした。

作用電極として，ガラス管に直径0.5㎜の白金線を封入し，その先端部で切断した白金断面にβ-PbO_2の電着したものを用いた。対極には，白金板にβ-PbO_2の電着したものを用い，測定温度は25°±0.5℃とした。

結果　図1に得られた電位時間曲線の一例を示した。

図のt_pは遷移時間を表わす。図2にi-$t_p^{-\frac{1}{2}}$プロットを示した。このプロットには変曲点Aが表われた。このA点での電流値をi_ℓとすると，$i > i_\ell$の領域では，i-$t_p^{-\frac{1}{2}}$プロットに直線関係がみられ，β-PbO_2の還元反応速度が反応物質の拡散により支配されることが推定された。

このi-$t_p^{-\frac{1}{2}}$プロットはPb(II)濃度に依存せず，H^+濃度に依存していることから，反応を律速する反応物質はH^+であろうと推定した。さきに我々は，緩和法により，β-PbO_2の還元反応において，界面にH^+の吸着のおこることを明らかにしたが[1]，ここでH^+の吸着量を考慮したSand の式を適用して，$\Delta i/\Delta t_p^{-\frac{1}{2}}$の値を代入すると，$H^+$の吸着量に対するバルク中の$H^+$濃度の比として，ほゞ82%の値がえられた。また拡散層の厚さは10^{-2}cm のオーダーでえられた。

すなわち生成した拡散層のプロフィルとして，界面にH^+の吸着した状態で，その厚さは10^{-2}cm程度であることが明らかとなつた。

一方，$i < i_\ell$の領域では下地白金面の露出がおこるまで，β-PbO_2の還元反応が進行することを明らかにした。

1）電化協会３８回大会要旨集　D105

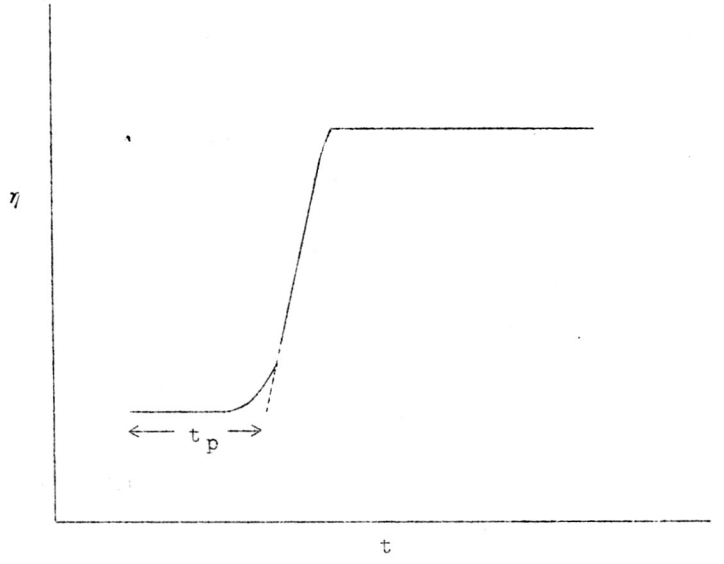


図　　1.

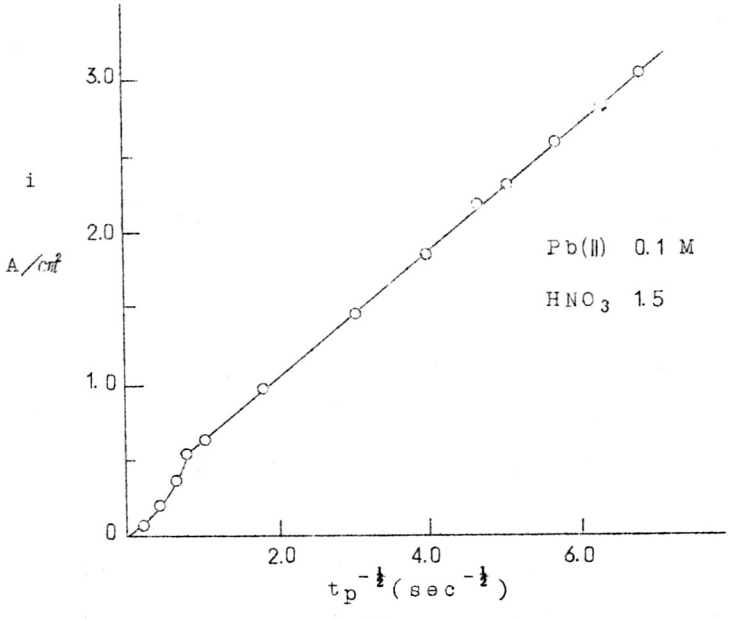


図　　2.

D304　α－PbO_2／Pb(Ⅱ)系に関する速度論的考察

東京工業大学工学部　　小倉　弘幸，関根　太郎

目的　二酸化鉛の二変態の一つであるorthorhombicに属するα－PbO_2を作用電極として，硝酸鉛－酢酸－酢酸ナトリウム系水溶液中で定電流を印加し，陽，ならびに陰分極させ，この際の電位の経時変化をシンクロスコープにより観察した。得られた電位時間曲線から求めた活性化過電圧と，印加した電流値との関係から，α－PbO_2と，Pb(Ⅱ)との酸化還元反応の速度論的パラメータを求め，その反応機構を推定しようとした。

方法　作用電極には，直径2.3㎜の白金線をガラス管に封じ込み，その先端部で切断し，断面の白金部にα－PbO_2の電着したものを用いた。その電着条件としては，電解液組成，Pb(Ⅱ)0.1 M，酢酸0.5 M，酢酸ナトリウム0.5 M電流値6 mA/㎠，強い撹拌下で電解時間を30秒に選んだ。

このようにして得られたα－PbO_2は，X線回折の結果によれば，α－PbO_2以外にβ－PbO_2は検出されなかつた。

測定にあたつては，水銀接点リレー方式のスイッチにより，任意の定電流を流し，直後の作用電極電位の経時変化をシンクロスコープで観察し，これを写真撮影した。

測定用セルには容量50 mℓの円管型ガラスセルを用い対極には白金板にα－PbO_2の電着したものを用いた。測定温度は25°±0.5℃とした。

結果　図1に，分極により得られた電位時間曲線の一例を示した。曲線$\overset{\frown}{ACD}$は分極により描かれた曲線である。曲線$\overset{\frown}{ACD}$の直線部$\overline{DC}$を時間ゼロに外挿して得られ$\overline{AB}$は，活性化過電圧と，液抵抗による電圧降下分（iR）とを加えたものと考えられる。そこで，iRを別に求め，$\overline{AB}$からiR分を除いたものを活性化過電圧と評価した。このようにして得られた活性化過電圧ηと印加パルスの電流密度iとのターフエルプロットの一例を図2に示した。この例では，陽分極の場合，ηが220mV付近で，ターフエルプロットに折れ回りが生じているが，これは過電圧増加に伴ない，支持電解質である酢酸の酸化が始まるためであろうと思われる。従つて，本報ではこの電位領域での取り扱いは行なわないことにした。

過電圧が100～200mVの電位領域で得られるターフエル勾配と交換電流密度は，陽分極では0.24，　5.2　mA/㎠，陰分極では0.15，12.9 mA/㎠とそれぞれ異なることから，α－

PbO_2 と Pb(Ⅱ)との酸化還元反応は上記の電位領域では

$$Pb(Ⅱ) \rightleftarrows Pb(Ⅲ) + e \qquad Pb(Ⅲ) \rightleftarrows Pb(Ⅳ) + e$$

なるものと推定された。

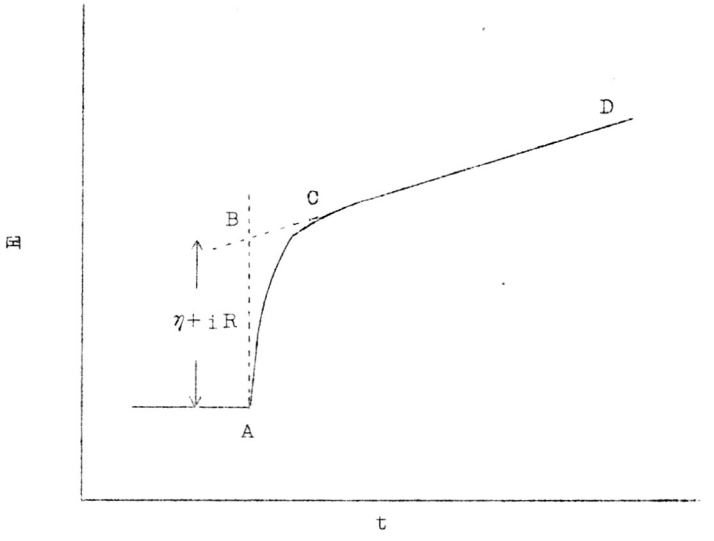


図　1.

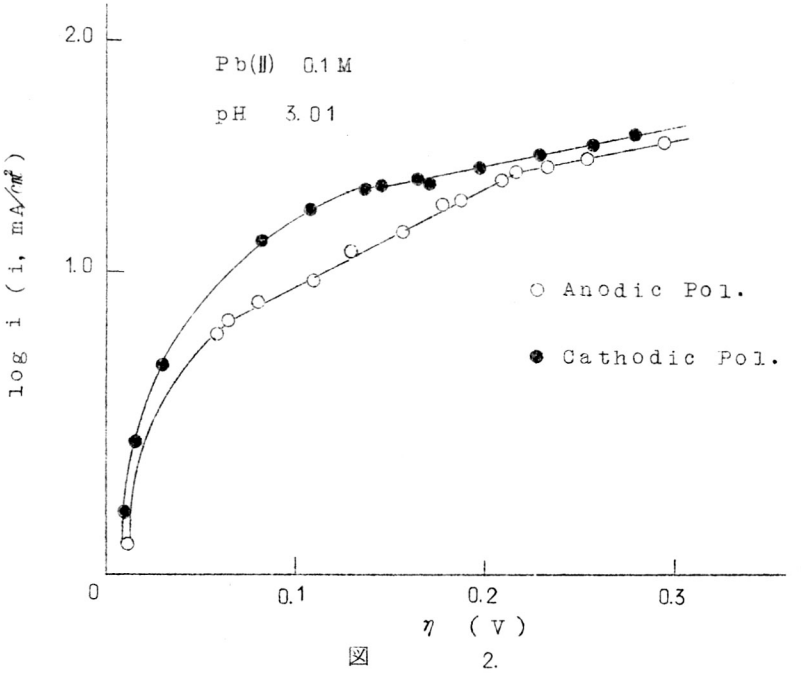


図　2.

D305　クロム酸溶液中におけるPbO_2電極の還元挙動

早稲田大学理工学部　野元　成晃，松田　王明，岡田　健

目的　電析PbO_2電極のクロム酸溶液中における還元挙動を，電位規制法により検討する。準定常的分極曲線には，タフエル関係の成立する領域が認められ，この領域を中心に，電位走査曲線，電流－時間曲線の測定より，考察する。

方法　試料電極は主としてアルカリ性鉛電解液から白金上に析出したPbO_2電極を用い，比較のために2～3の酸性浴から析出したものも用いた。電析電流密度は1 mA/cm² 電析時間は15～60 minである。電解液は1 Mクロム酸に0～1 Nの硫酸を添加したものである。測定は室温で行なつた。

結果　PbO_2電極を1 Mクロム酸溶液中で電位規制法により陰分極した場合，準定常的i－E曲線（図1）にはPbO_2の$PbCrO_4$への還元に基づく電流極大が認められる。この極大よりも貴な電位域1.3 V_{SCE} 付近では，電位Eと還元電流i_cの間にはタフエル関係が成立し，b値は約40 mVである。更に卑な電位域で，i_cはタフエル線より期待される値よりも大になる傾向を示した後低下する。電流極大よりも卑に，狭い電位範囲ではあるがi_cの急激に増加する電位域があり，この現象はアルカリ浴から析出したPbO_2極のみに認められた。1 Mクロム酸＋1 N硫酸溶液でも，E-log i_c の一般的形状は変らず，同一電位に対するi_cは増加し，i_cの極大となる電位は貴に移行した。これは硫酸添加により，還元反応が促進されることを示すものと思われる。電位走査法によると（図2），カソード走査では，電流極大（図1）に対応する電流ピークが得られる。ピーク電位は走査回数に依存し，1回目は2回目以後に比べて約150 mV卑である。2回目以後ピーク電流i_pは漸次増加する。アノード走査曲線も走査回数に依存し，1回目ではPbO_2生成電流とO_2発生電流を区別できないが，3回目以後ではPbO_2生成に基づくステップ状酸化電流が認められる。走査速度Vsを0.07～2 V/minの範囲で変えた場合，ピーク電位はlog Vsに比例して卑に移行し，$\alpha E_p/d \log V_s = 35$ mVとなつた。i_pはV_sの増加により増加するが，還元の電気量は減少する。これは還元速度の増加により$PbCrO_4$の結晶が緻密になるためではないかと考えられる。電位走査法及び電位規制によるi－t曲線によると，$PbCrO_4$への還元は0.5 coul/cm² 以下で停止するようである。

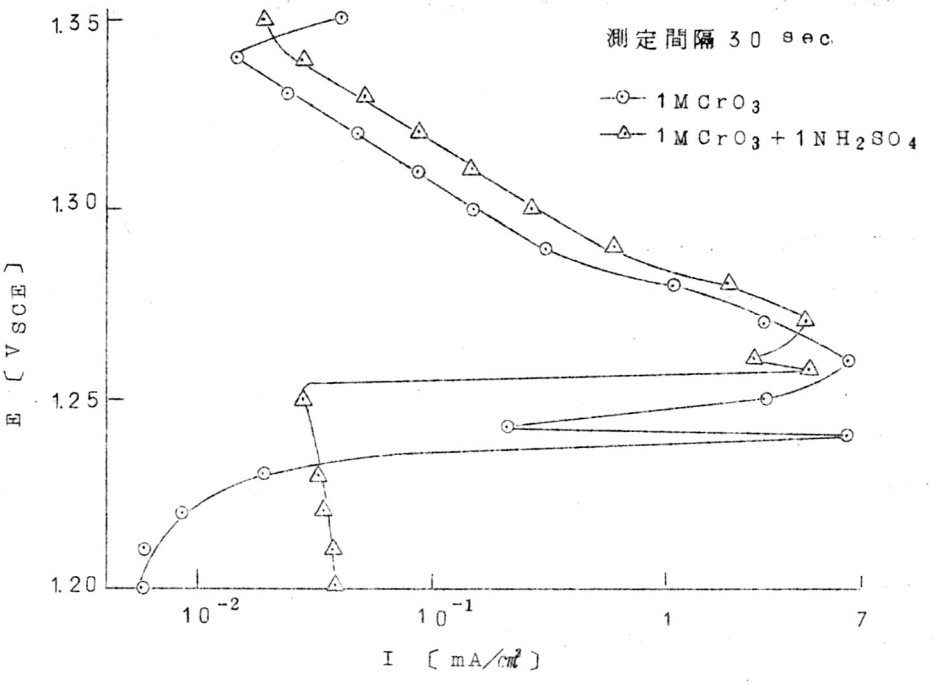

測定間隔 30 sec
1MCrO3
1MCrO3 + 1NH2SO4
1.35
1.30
1.25
1.20
E〔VSCE〕
10^-2
10^-1
1
7
I〔mA/cm²〕

図 1.

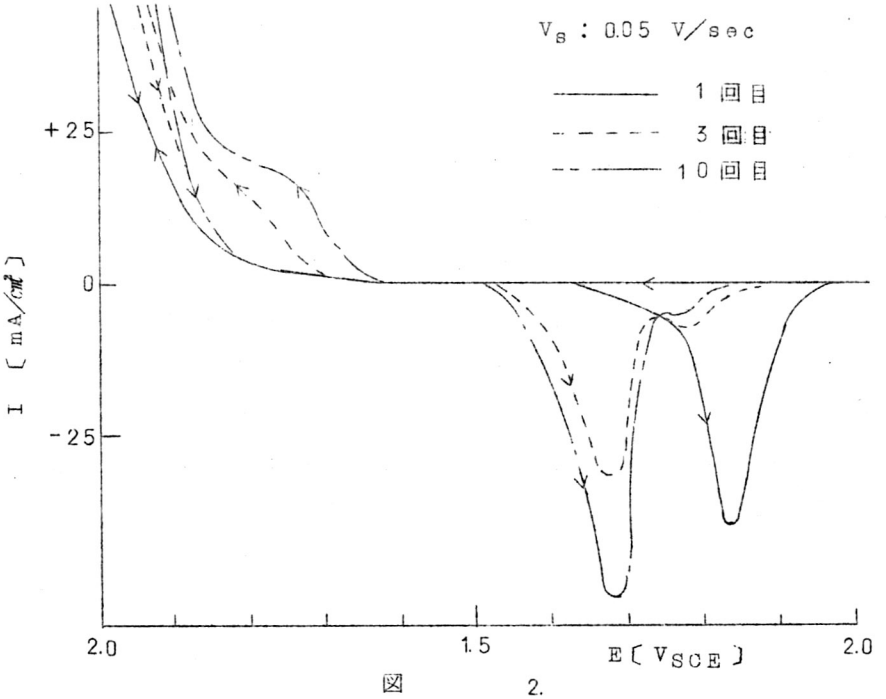

Vs : 0.05 V/sec
1 回目
3 回目
10 回目
+25
0
-25
I〔mA/cm²〕
2.0
1.5
E〔VSCE〕
2.0

図 2.

D306　炭化タングステンの水溶液中における分極挙動

大阪大学工学部　　田村　英雄，米山　　宏，兼田　光輝

目的　周期律表$\mathrm{IV_B}$，$\mathrm{V_B}$，$\mathrm{VI_B}$族に属する金属の炭化物は，総じて化学的に安定であり，電極材料として用いられる可能性を有している。そして，最近，酸素の還元，水素の酸化反応の電極触媒として，これらのものが検討されるようになつてきた。その中で炭化タングステン（WC）は，水溶液中での酸素の還元に対して活性な電極であることが報告されているが，このようなことは，炭化タングステンの水溶液中における電極の表面状態と関連させて考えるべきであると思われる。このようなことから，炭化タングステンの水溶液中における分極挙動を広いpH範囲に亘つて調べた。

方法　炭化タングステンはホットプレスで作成されたもので，これをガラス管に封じ，水銀を介してリード線を取り出した。電極内部への液の浸透は認められなかつた。電極は濃硝酸，濃アンモニア水中に浸漬後水洗して測定に供した。

結果　定常法により得た各種水溶液中における分極曲線の1例を図1に示す。アノード分極した場合，いずれの水溶液中においても，不働態化を起してのち酸素発生に基因すると考えられる電流が観測される。電位掃作法により得た電流－電位曲線からも，このような知見が得られた。不働態保持電流が各種水溶液中で異なるのは，酸化タングステン(VI)の溶解度と関連させうると思われ，このことから，炭化タングステンの不働態は，酸化タングステン(VI)の形成により持たらされているものと考えられる。しかしながら，タングステンを水溶液中でアノード分極した場合には，アノード分極の増加につれて，不働態膜が生長し，不働態化した炭化タングステン電極で観察される酸素発生に基因すると考えられる電流は認められなかつた。このようなことから，炭化タングステンの不働態皮膜は，みかけ上，かなりの電子電導性を有していると考えられる。

以上のことから，すくなくとも炭化タングステン電極上での酸素の還元に対する電極触媒作用には，不働態化した電極表面状態が関与していることが明らかとなつた。

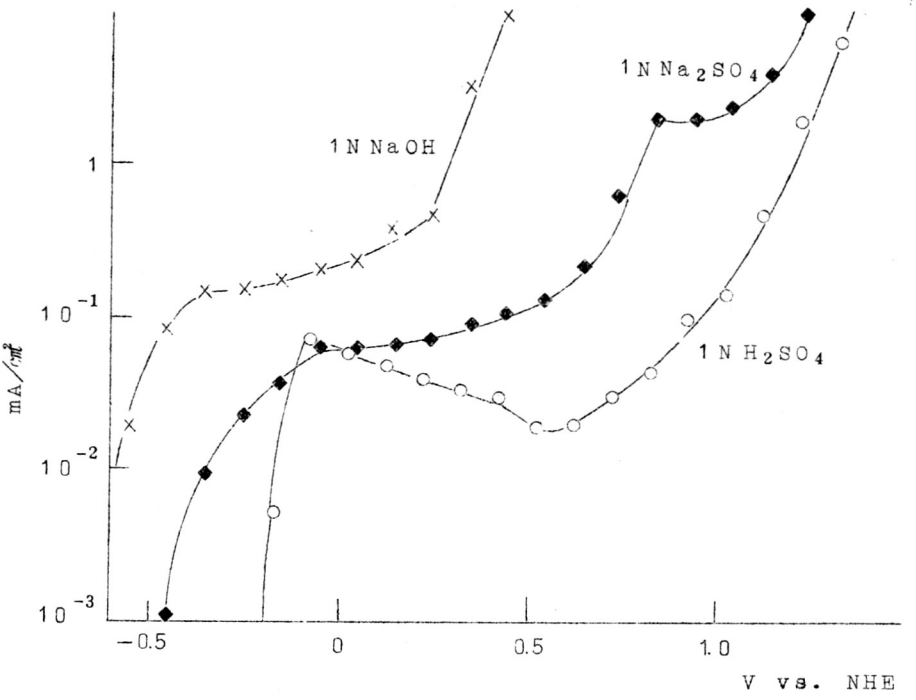


図 1

D307　Na_xWO_3の電極挙動

慶応義塾大学工学部　岡本　誠一，岸　富也，永井　隆

Na_xWO_3は金属電導性および高い化学的安定性を有するものとして知られており，この点を利用して酸性溶液中における酸素還元反応に対する新しい電極材料として研究が行われている。しかし，Na_xWO_3自体が酸化される可能性などがあり，電極触媒反応に関してはいまだ明らかでない点がある。そこで，本研究においては，Na_xWO_3自体の酸化に着目して酸性溶液中における電極挙動を究明しようとした。試料として用いたNa_xWO_3は，Na_2WO_4とWO_3の溶融混合物を高温減圧下で金属タングステンにより還元して合成した。このNa_xWO_3の酸化反応機構に対する知見を得るために，酸性緩衝溶液中においてcyclic charging curveを測定し，その形状および酸化還元それぞれの過程に要した電気量を求め，さらに電解による電極組成の変化をX線回析により追跡した。また具体的な速度論的考察を行うために，定電位パルス法を用いて非定常下における電流－時間曲線を測定した。その結果，Na_xWO_3は酸性溶液中で酸化され，その反応機構については2つの型（Ⅰ，Ⅱ）があり，その相違は電極の組成，結晶構造および電極の履歴に依存すると考えられた。すなわち(Ⅰ)のものはcharging curveの1st cycleで認められた酸化波が2nd cycle以降では消滅するのに対し，(Ⅱ)の型のものは比較的可逆的であつた。またこの酸化物の還元反応速度は(Ⅰ)のものがはやく，(Ⅱ)のものがおそいことがわかつた。これらのことから(Ⅰ)の型のものは酸化が表面に限定され，(Ⅱ)の型のものはそれが内部にまで進行すると推定され，この妥当性をX線回折により検討した。なおこの酸化還元機構の相違と酸素還元速度との関連性についても検討を行なつた。

D308 LiF-NaF-KF融解塩における若干の金属錯体の安定度定数の測定

京都大学工学部　北村　孝雄，一瀬光之尉，小島　次雄

目的　フッ化物融解塩は原子燃料工業における反応媒体として重要であるが，この系での金属錯体の安定度定数の測定はほとんど報告されていない。今回はLiF-NaF-KF（共晶）融解塩中（500～580℃）で溶質金属イオンとヨウ素イオンあるいはシアンイオンとの錯体の安定度定数の測定を試みたのでその結果を報告する。

方法　溶媒は市販のLiF，NaF及びKHF_2の無水物をNH_4Fと共に白金るつぼ内で融解し，残存する分解生成物のHFを追い出すために最後に灼熱した後，密封型の容器内に設置した直径5cmのビーカー型の電解槽に移し，炉内で真空とアルゴン置換をくり返して調製した。なお容器，電極の絶縁支持体などは，材質としてパイレックスガラスを用いたが，上述の脱水法で調整した本系に対して比較的安定であり，短時間の測定には有効であると考えられる。

測定は三角波ボルタンメトリー，あるいは当該金属線を指示極とした起電力測定法によつた。ボルタンメトリーの指示極は絶縁支持体に封じたタングステン微小平面電極あるいは，直径約1mmに切削研磨したSpectro Graphite 棒電極を用いた。照合電極はピンホールを液絡とするNiF_2濃度0.1mole/Kg LiF-NaF-KFのNi^{2+}/Ni電極を用いた。

平均錯体の安定度定数β_Pと平均配位数Pはアニオンを順次添加してポーラログラムあるいは平衡電位を測定し，錯体形成によるピーク電位あるいは平衡電位のずれΔEを求め，前報の方法[1)]により算出した。

結果　$Cu^{1+}-I^-$，$Cu^{1+}-CN^-$，$Fe^{2+}-CN^-$，$Co^{2+}-CN^-$，$Ni^{2+}-CN^-$の組合わせでは，アニオンの添加により電位が卑に移動した。算出した安定度定数を表1に示す。他の組み合わせ，$Cd^{2+}-I^-$，$Pb^{2+}-I^-$，$Sn^{2+}-I^-$，$Mn^{2+}-I^-$，$Fe^{2+}-I^-$，$Co^{2+}-I^-$，$Ni^{2+}-I^-$，$Zn^{2+}-I^-$，$Cd^{2+}-CN^-$，$Pb^{2+}-CN^-$，$Sn^{2+}-CN^-$，$Mn^{2+}-CN^-$，$Zn^{2+}-CN^-$ではアニオンを添加しても電位は移動しなかつた。18電子構造のやわらかいいわゆるB型の金属イオンとやわらかいアニオン間の錯体形成は本系でもCu^{1+}とI^-，CN^-の例でみられる。完全には電子がつまつていないd殻を持つ，いわゆるC型の金属イオンは配位子場安定化の効果が錯体形成に寄与し，より強い配位子場のアニオンとより安定な錯体を形成

するが，本系に於いても，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+} は I^- と錯体を形成せず，CN^- と錯体を形成しており，アニオンの配位子場の強さの順が $CN^- > F^- > I^-$ であることと符号している。

1）電気化学協会第38回大会要旨集

表　1

LiF-NaF-KF（共晶）融解塩中の平均錯体の安定度定数 β_P と平均配位数P

M^+	L^-	C	log β_P	P
Cu^{1+}	I^-	570°	0.86	1.0
Cu^{1+}	CN^-	560°	4.31	1.8
Fe^{2+}	CN^-	500°	1.35	2.5
Co^{2+}	CN^-	500°	1.70	2.9
Ni^{2+}	CN^-	500°	3.74	3.5

D309 塩化物溶融浴中におけるチタン錯体の吸収スペクトル

横浜国立大学工学部　甲賀　哲義，仁木　克己，友成　忠雄
東京工業大学工学部　森　昭助

目的　K_2TiCl_6 は塩化物溶融浴中で～200℃ぐらいまでは黄色，400℃ 以上で橙色から赤色を呈する熱二色性を示す。またTi 溶融塩化物の吸収スペクトル測定はあまり行なわれておらず，溶融$AlCl_3$中での$TiCl_2$の吸収スペクトルの測定[1]，LiCl-KCl共晶溶融浴中及び$CsGa-Cl_4$ 溶融浴中でのTi(Ⅲ) の吸収スペクトルの測定[2]が記録されているが，塩化物溶融浴中でのTi(Ⅳ)の吸収スペクトルの報告は見当たらない。本研究では$TiCl_4$の塩化物溶融浴中での挙動を，濃厚水溶液中のスペクトルと比較し，検討した。

方法　溶融塩の紫外・可視スペクトル測定に使用する光学セル及び透過率補償セルにはpath 1.0～10.0 mmの石英製セルを用い，400℃～500℃で測定した。水溶液のスペクトルとしては，12 N. HCl及び12 N. HCl に塩化水素を飽和させた水溶液にK_2TiCl_6を溶解させたものを測定した。

結果　演者らは前にTi 化合物の水溶液系の吸収スペクトルを測定し，報告した[3]。その中での12N. HCl中でのK_2TiCl_6 の吸収スペクトルと，塩化物濃厚溶液として12N. HCl に更にHCl gas を飽和させて測定した吸収スペクトルとを図1に示す。この図1の㋑から㋺への変化は$TiCl_6^{2-}$が安定な形に移行していくことに対応していると考えられる。次にLiCl−KCl(36.05 mol%)−K_2TiCl_6(2×10^{-3} m.f.) 溶融浴中の吸収スペクトルは図2のように，400℃では250 mμ 付近を中心として幅広い吸収帯を示し，500℃ ではこの吸収帯がやや長波長にシフトする傾向を示した。この幅広い吸収帯は細かく見れば，2つに分裂している事が認められた。これは$TiCl_4 \xrightarrow{+Cl^-} TiCl_5^- \xrightarrow{+Cl^-} TiCl_6^{2-}$ に移行していく過程を考えて，溶融浴中のTi錯体が$TiCl_5^-$ のものと考えると一連の蒸気圧測定の結果[4]と一致する。

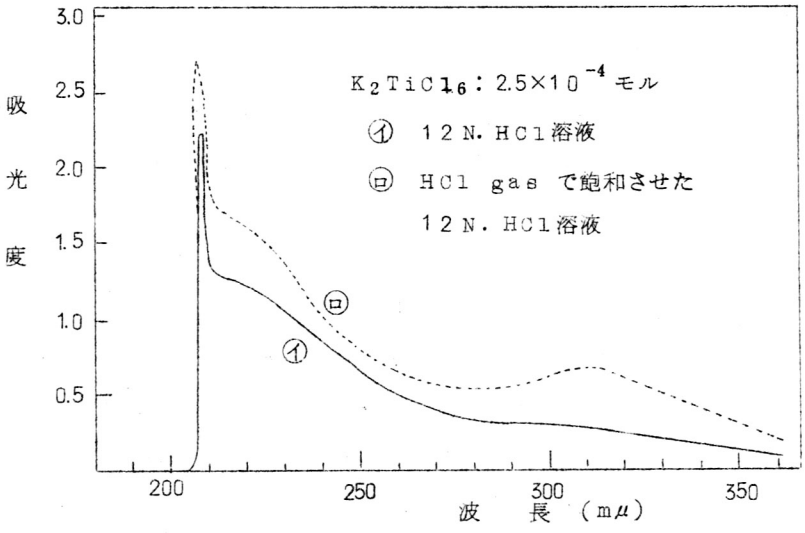
文　献

1) Harald A. ϕye et al., Inorg. Chem., 3, 836 (1964)

2) D.M. Gruen et al., pure. appl. chem., 6, (1) 23-48 (1963)

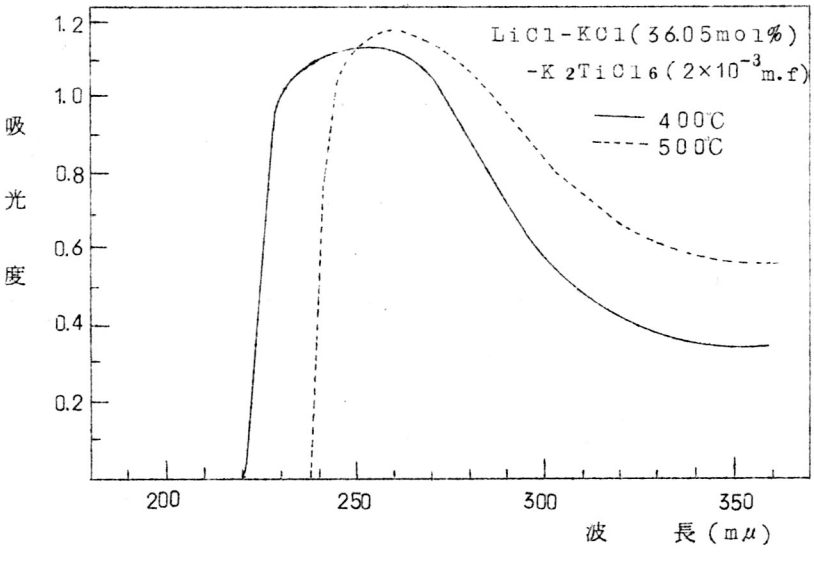
3) 甲賀哲義，秋元康雄，仁木克己，友成忠雄， 第38回電化大会講演要旨集 C207 (1971)

4) 仁木克己，友成忠雄， 第5回溶融塩討論会予稿集 p.44 (1971)



水溶液系（K_2TiCl_6 - HCl系）吸収スペクトル

図 1.



溶融塩系（LiCl-KCl-K_2TiCl_6系）吸収スペクトル

図 2.

D310 酸化銅をドープしたアルカリ塩化物の光吸収と溶存化学種について

山梨大学工学部　金子　吉一，生原　定雄，児島　弘直

目的　酸化銅の溶融アルカリ塩化物中における溶存状態についての知見をうける目的で光吸収の測定，溶解度測定および起電力による酸素イオン濃度の測定等を行い溶存する化学種について考察した。

方法　アルカリ塩化物，酸化銅は市販の特級品を用い，光吸収測定の試料は溶融アルカリ塩化物中に酸化銅を溶解した後2 mmHg の減圧下で冷却して結晶化させて調製した。光の吸収スペクトルは固体状態，水溶液および溶融状態で紫外・可視領域を島津ＫＫ製MPS−50L 分光光度計を用いて測定した。溶融状態での測定には分光光度計の受光部の前に周囲を水冷した電気炉をとりつけその中で石英セルに入れた試料を溶融させ測定した。酸化銅の溶解度の測定にはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムで発色させる方法と，第一銅イオンの定量にクロプロインで発色させる方法を用い比色定量した。酸化銅をアルカリ塩化物中に溶解したときの酸素イオン濃度の測定には固体電解質のジルコニア管を用いて，次のような電池を構成して測定した。

$Pt(O_2)|ZrO_2 \cdot CaO|NaCl-KCl-CuO|quartz|NaCl-KCl-AgCl-Ag$

結果　NaClにCuO を溶融溶解させ減圧下で冷却し結晶化させた透明な試料の光吸収スペクトルは図1に示すごとく255mμと365mμに吸収ピークがあり，この試料の水溶液には224mμと274 mμ に吸収ピークが測定された。又840℃の溶融状態では306mμに吸収ピークがあらわれた。これらの吸収はNaClにCu_2Oを溶解した試料，またCuCl を溶解した試料にもほぼ同波長の吸収ピークがみられた。試料を水に溶解して観測された274mμの吸収は時間がたつと次第に短波長側に移行し252mμまで移つた。この変化は第一銅から第二銅への変化であることが，化学分析と食塩水にCuClを溶解すると274mμに，$CuCl_2$を溶解すると249mμに吸収ピークがあることから確認された。以上の結果からNaCl中にCuO を溶解させると銅は第一銅イオンとして溶存し，銅イオンの周囲は塩素イオンでかこまれているので冷却固化するときは時は部分的にCuClを生成するものとみなされる。図2にNaCl-KCl等モル混合系の700℃にCu_2O，CuO，Li_2O等を溶解した時の起電力変化を示した。横軸

のPO^{2-}は添加した酸化物が完全解離した時に生成する酸素イオン濃度を示す。CuO の場合はCu_2O に比して電位変化が添加量から予想される値よりも少い。これはCu^{2+}がCu^{+}に還されるとき酸素イオンが関与する次の反応の可能性を示すものと思われる。

$$2\,CuO \rightarrow 2\,Cu^{+} + O^{2-} + \frac{1}{2}O_2$$

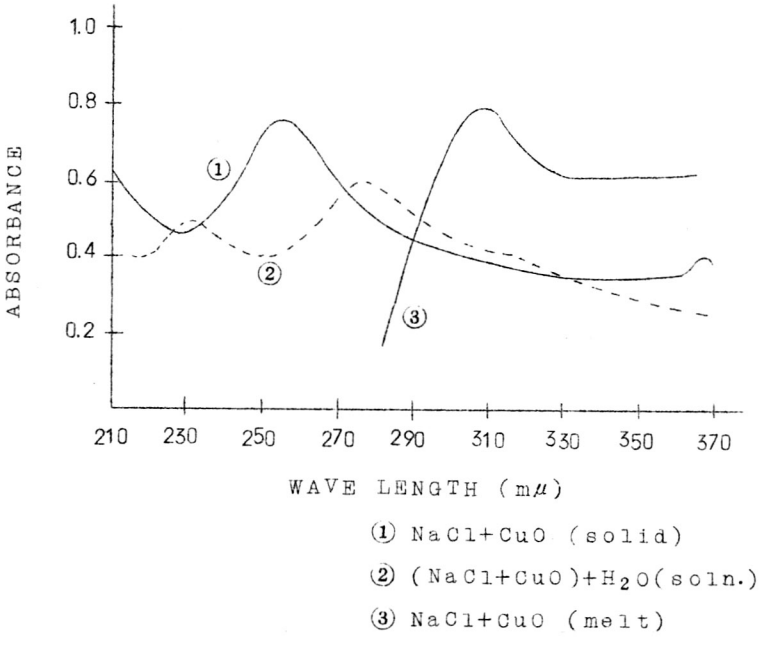


図 1.

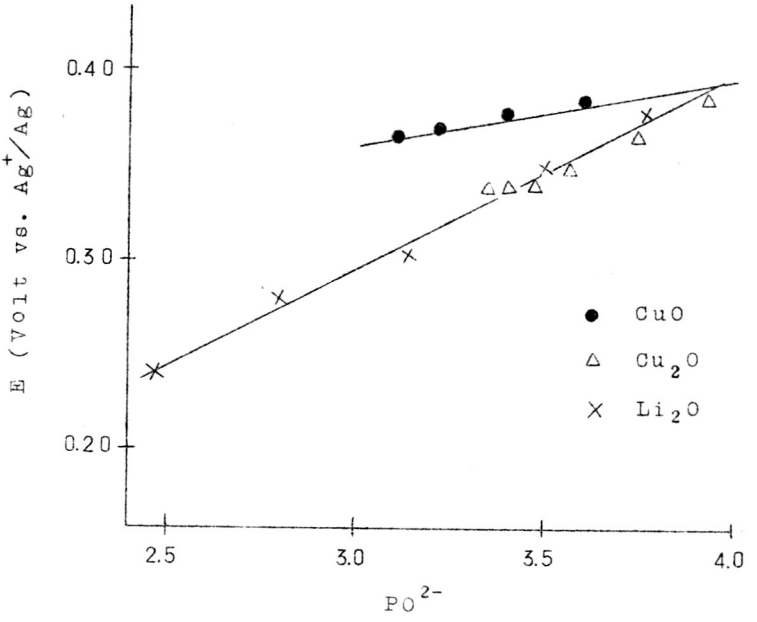


図　　2.

D311　各種の固体電解質膜を用いた溶融塩照合電極

京都大学工学部　　服部　高久，一瀬光之尉，小島　次雄

1.　パイレックス，黒曜石（島根産），テクタイト（タイ産）の固体電解質を隔膜あるいは電位発生部として電極構成物質に用いた挿入型溶融塩照合電極を作成する為，$NaNO_3$-KNO_3等モル共晶混合物中，260～300℃の温度範囲で，これら同種電極相互間のbias-potentialの安定性，再現性，温度履歴，抵抗などを測定した。

2.　電極は上記固体電解質を直径15㎜，厚さ0.2～0.5㎜の薄膜に研磨し，耐熱接着剤アレムコシール529でアルミナ管（SSA-S）に接着した。内部極は0.11 molal-$AgNO_3$融液を用いたAg/Ag^+極を使い，また内部液を用いない場合は，膜面に炭素あるいはチタン蒸着を施し，蒸着面と炭素繊維リードをアレムコ529で接着して内部極とした（図1）。bias-potential測定には，タケダ理研，デイジタルマルチメーターTR6655（入力インピーダンス，10000 MΩ以上），抵抗測定には横河電気，万能ブリッジBV-Z-103Aを使用した。また別にAg/Ag^+（0.11 molal）極に対する個々の電極電位も測定した。

3.　3種の膜はいずれも浴に浸漬して60分前後で温度平衡に達し，同種の構成電極相互間のbias-potentialは-2.0 mV～+2.0 mVの間で定常となつて，それ以後の変動は±1 mV以内（12時間）であつた。また外に出し膜の両面を水洗，乾燥，再度使用した時の定常値はやはり0.0±2 mV以内におさまつた。260～300℃の間でbias-potentialに温度履歴はみられなかつた。厚さ0.29㎜のパイレックス膜に炭素を蒸着した図1型の電極の電位をAg/Ag^+（0.11 molal）極に対して測定したところ，約100分後，温度平衡に達し，293±1℃で−238.0±1 mVであつた。また厚さ0.50㎜の黒曜石膜の両側に溶融Snを接触させた抵抗測定では，200～550℃の温度範囲で測定時の絶対温度の逆数と抵抗値の対数に直線関係があり，次式を満足した。

$$\log \frac{R_1}{R_2} = k\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

R_1；T_1°Kにおける抵抗

R_2；T_2°K　〃

$k = 3.8 \times 10^3$（°K）　　k；定数

構成照合電極の内部抵抗は主として膜抵抗である。

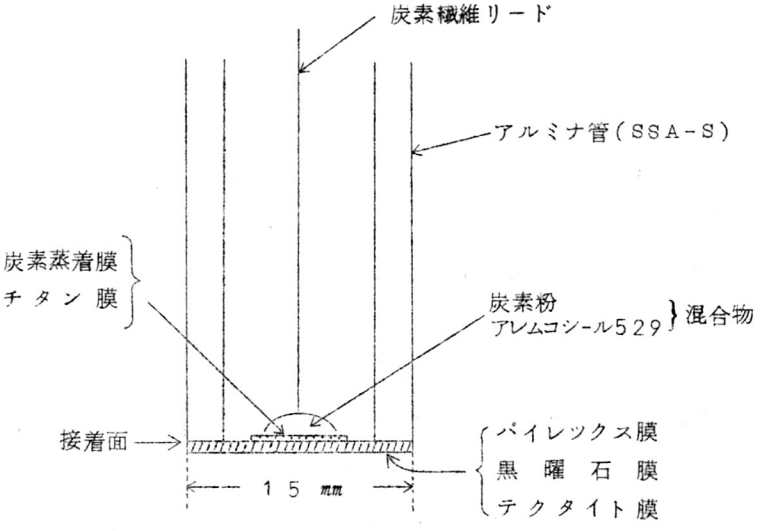

炭素繊維リード
アルミナ管(SSA-S)
炭素蒸着膜
チタン膜
炭素粉
アレムコシール529
混合物
接着面
パイレックス膜
黒曜石膜
テクタイト膜
15 mm

図 1.

D312　酸素電極による溶融リン酸塩の塩基度の測定

九州大学工学部　　永野　正光，加藤　昭夫

1.　溶融アルカリリン酸塩における塩基度の組成および金属種による変化を調べる目的で，下記の電池を構成し酸素イオン活量の測定を試みた。そして先に測定したSO_3吸収法による酸素イオン活量[1)]と比較検討した。

2.　電池の構成を(A)に示す。

$$Pt,\ O_2 \mid (\text{リン酸塩})_{I} \parallel (\text{リン酸塩})_{II} \mid O_2,\ Pt \qquad (A)$$

電極には内径1㎜の白金パイプを用いO_2-N_2混合ガスを流して酸素圧を調整した。ガスの全流速を5から45cc/minまで変えたときの不斉電位は±3mV以下で流速の影響は無視できた。両極液はそれぞれ30ccの白金ルツボに入れ，それに石英ウールをつめた内径約1.5㎜の石英U字管を浸し毛細管作用を利用して液絡した。測定したリン酸塩の組成は，$NaPO_3-Na_5P_3O_{10}$，$KPO_3-K_5P_3O_{10}$および$LiPO_3-Li_4P_2O_7$である。組成は，あらかじめ両極に同一組成の試料を入れ電位が安定したところで一方の極に$Na_4P_2O_7$，$KHCO_3$あるいはLi_3PO_4を添加することにより変化させた。

3.1　白金酸素電極の電極反応(1)が成立していることを確認するため，両極組成を等しくして酸素圧をかけたときの起電力変化を測定した。このとき両極の酸素圧をそれぞれ$(P_{O_2})_I$，$(P_{O_2})_{II}$とすると起電力と酸素圧の関係は(2)式で示される。図1に示した起電力と酸素圧の関係は(2)から期待される勾配55（T＝840℃）および58mV/log$(P_{O_2})_{II}$/log$(P_{O_2})_I$（T＝870℃）の直線関係をほぼ満足する。

$$O_2 + 4e = 2O^{2-} \qquad (1)$$

$$E = (RT/4F)\ \ln\ (P_{O_2})_I/(P_{O_2})_{II} \qquad (2)$$

3.2　(A)の電池構成で，900℃において両極に空気を20cc/min流し，組成および金属種による起電力の変化を測定した。このとき電池の起電力と酸素イオンの関係は(3)式で表わされる。

$$E = (RT/2F)\ \ln\ (a_{O^{2-}})_{II}/(a_{O^{2-}})_I - (RT/F)\int_{II}^{I}\sum_i (t_i/Z_i)\,d\ \ln\ a_i \qquad (3)$$

酸素イオン活量は(3)式の第2項の拡散電位を無視して計算した。結果をSO_3吸収法による結果とともに図2に示す。両測定法による結果は$Li^+ < Na^+ < K^+$の順にイオン半径が大きく

なる程，またメタからピロ側へと組成が変化するに従つて塩基度が増加している点で定性的には一致しているが，定量的にはかなりの相違がある。

---

1) A. Kato, R. Nishibashi, M. Nagano, I, Mochida, J. Am. Ceram. Soc., in press.

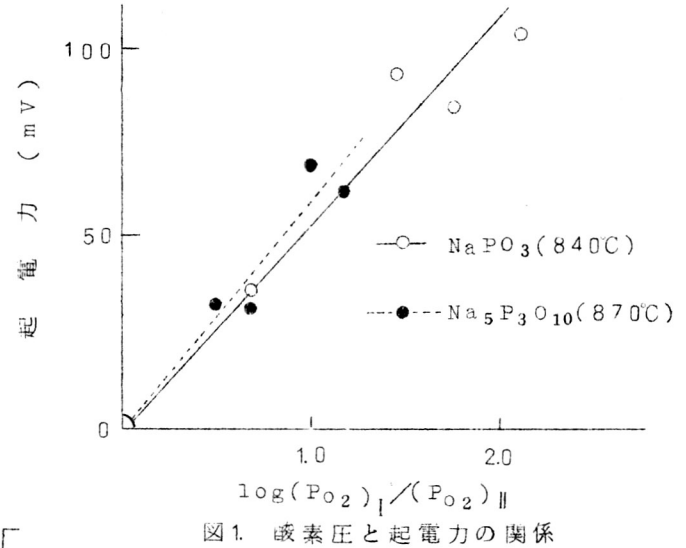


図1. 酸素圧と起電力の関係

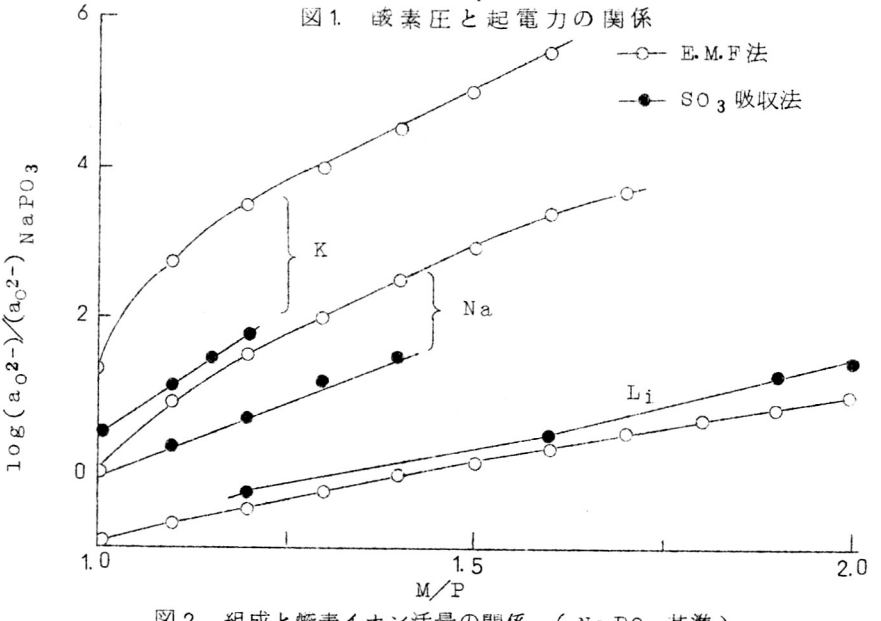


図2. 組成と酸素イオン活量の関係 （$NaPO_3$基準）

D313　塩化アルミニウム～塩化アルカリ混合溶融塩におけるアルミニウムの溶解析出機構

北海道大学工学部　　佐藤　忠夫，石川　達雄，緑川　林造

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機構を解明しようとする一連の研究として，今回は回転電極装置を使用して求めたアルミニウムの溶解析出の分極特性に及ぼす電極回転数，温度及び組成の影響などを考慮して溶解析出反応の律速過程を推定しようとするものである。

方法　分極特性を測定するための装置はすでに報告[1]したものと大体同じであるが，試料電極の形状を丸棒状（5㎜φ）から円柱状（30㎜φ）にして電極表面の線速度を増大（MAX. 2m/sec.）させ，さらに試料の上下をテフロンブロックで絶縁し，電極の側面のみを使用できるように改良した。

結果　$AlCl_3$-NaCl系で得られた分極特性を例にとると，溶解特性及び析出特性とも電極回転数の増加とともに電流値が増大する。本実験の印加電流内（1A/㎠）では溶解の限界電流には達しなかつたが，析出側では限界電流が現われる電位領域（アルミニウムの平衡電位～－1.3V vs. Agreference）があり，その限界電流は電極回転数に大きく依存する。図1はこの限界電流値 i_L を電極回転数 v（r.p.m.）の½乗に対してプロットしたものである。これによると i_L と $v^{\frac{1}{2}}$ は原点を通る直線関係にあり，また900 r.p.m. 以上では電極回転数の変化に依存しなくなることが分る。この i_L の温度依存性を検討したところ約7Kcal/mol というみかけの活性化エネルギーが得られた。図2は溶融塩の組成と i_L との関係を示したものである。これによると $AlCl_3$＝50 mol％のときは $i_L \approx 0$ であるが $AlCl_3$ 濃度増加とともに増大していくのが分る。i_L が現われる電位領域よりもさらに分極させると分極曲線が立ち上る電位領域（－1.3V vs. Ag reference より卑）に達する。この領域はナトリウム金属とアルミニウム金属が共析している電位域であると考えられる。

1）第4回溶融塩化学討論会要旨集　p.57（1970，東京）

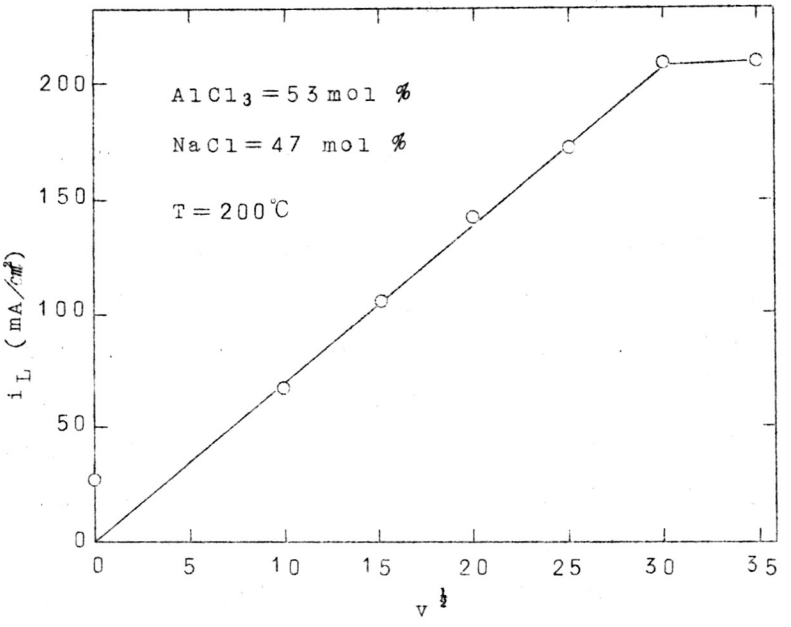

AlCl3 = 53 mol %
NaCl = 47 mol %
T = 200℃
iL (mA/mm²)
v ½
0
50
100
150
200
0
5
10
15
20
25
30
35

図 1

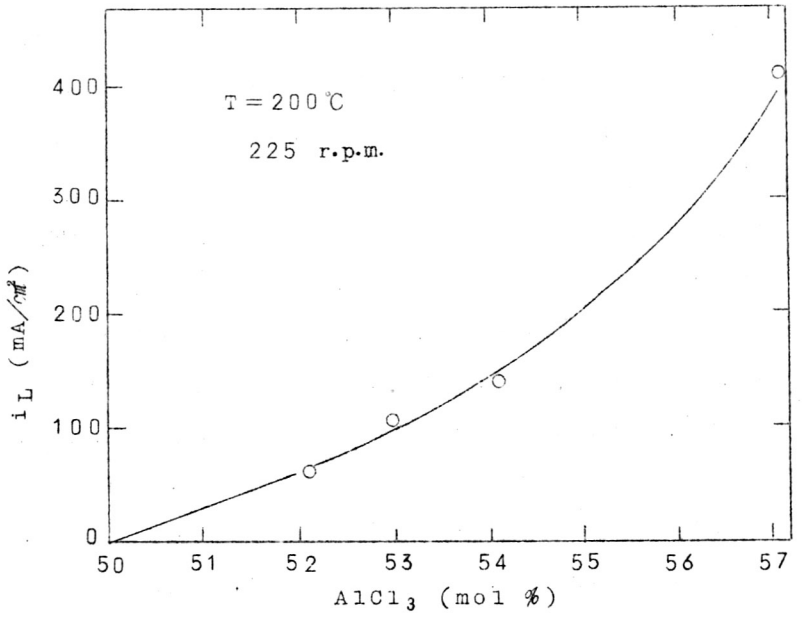

T = 200℃
225 r.p.m.
iL (mA/mm²)
AlCl3 (mol %)
0
100
200
300
400
50
51
52
53
54
55
56
57

図 2.

D314 $NaNO_3-KNO_3$ 系溶融塩におけるハロゲンイオンのアノード酸化

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はハロゲンイオンの存在によつて著しく促進されるという事実が見出された。この系におけるハロゲンイオンの影響についてより詳細なデータを得るために，本溶融塩において酸化皮膜の極めて薄い白金と，それの厚い鉄電極とを用いてハロゲンイオンの酸化挙動を比較検討する。

方法　基本溶融塩はKNO_3と$NaNO_3$の等モル混合塩である。白金電極は径0.5㎜の白金線を8㎜の長さを残してガラス管に封じ込んだものである。鉄電極は，径1㎜の高純度鉄線を部分浸せきした。分極には，動電位法（0.60V/min）を用いた。電極電位は銀照合電極（$AgNO_3$ 0.1 モル分率を含む基本溶融塩に銀線を浸せきしたもの。液絡はアスベスト繊維による）を用いた。ハロゲン化合物（Cl^-，Br^-，I^-）はいずれもカリウム塩を用いた。これらを基本溶融塩に添加した後，電極をアノード分極し，その際に得られる電流・電位曲線をX-Yレコーダーを用いて測定した。

結果　ハロゲンイオンを添加しない溶融塩においては白金，鉄電極共にアノード電流は約0.8Vから単調に増大する。しかし，Cl^-を含む場合にはCl^-濃度と共にアノード電流の立上りの電位E′は卑の方向に移行した。この現象はBr^-の場合も同様である。（Fig.1）I^-の場合には，約0.5と1.1Vに2段の明瞭な拡散限界電流（i_{d_1}とi_{d_2}）が観測された。また，i_{d_1}はi_{d_2}の約半分に相当し，いずれもI^-濃度と共に直線的に増大した。また電位E′はハロゲンイオン濃度と共に卑方向に移行する傾向を示した。（Fig.2）　そして，Cl^-のE′は特に濃度依存性が大きく，Br^-，I^-の順に小さくなつた。さらに，Cl^-のE′は電極種によつて異なり，例えば10^{-2}モル分率では鉄の方が白金より約0.5Vも貴であつた。一方，Cl^-，Br^-濃度が高いと白金の不働態化特性がみとめられ，KCl，KBr各々0.017，0.009 モル分率以上で0.55V付近にピーク電流（Fig.1 の(5)）がみとめられた。Cl^-濃度が10^{-3}モル分率程度で鉄は，溶解ピーク電流は示さないけれども，局部的に赤褐色の酸化物が生成していた。一方，Br^-，I^-の場合には，この濃度では黒色酸化物のみ生成する場合が多い。

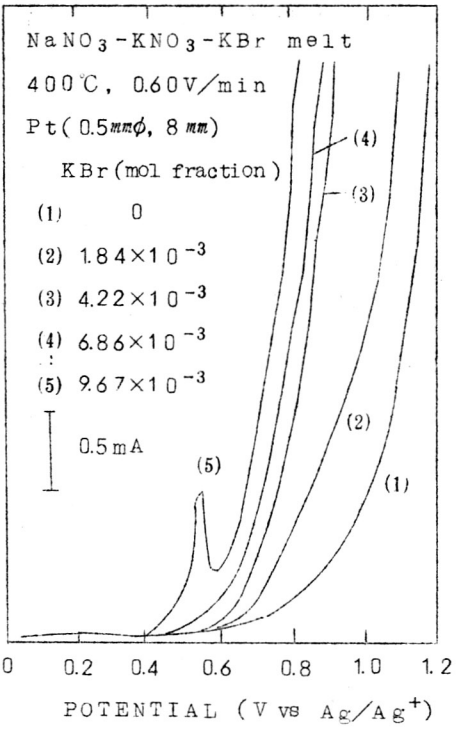


Fig.1. アノード分極特性(白金)

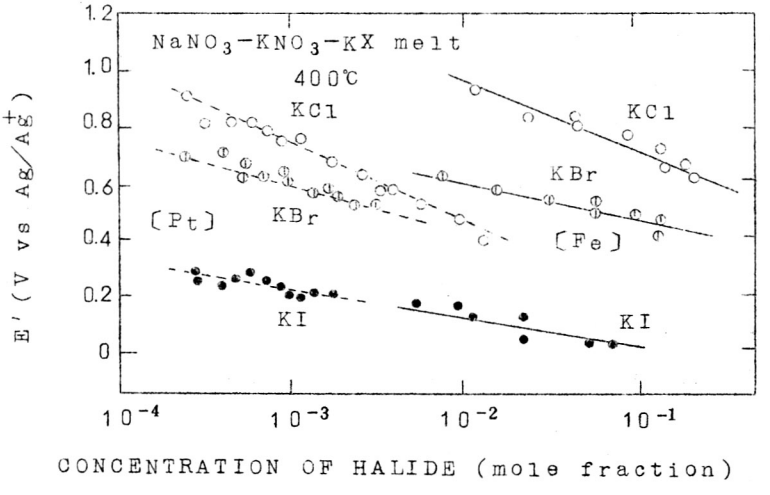


Fig.2. E′のハロゲンイオン濃度依存性

D315　溶融塩化リチウムに対する金属リチウムの分散現象

京都大学工学部　　中島　　剛，中西浩一郎，渡辺　信淳

目的　溶融塩電解における金属霧現象は電流効率低下の原因として重要である。これまでに金属霧の本質についてはコロイド説，亜化合物説，真溶液説が出されており，中でも真溶液説が有力とされてきたが，決して万能という訳ではなく，それぞれの系の特質を考慮した上で議論を進めるべきであろう。Li は極めて軽いため溶融塩上浮き，O_2，N_2，水分とよく反応する。ここでは溶融LiCl に対する溶融Li の溶解度を測定し，雰囲気による影響を検討した。

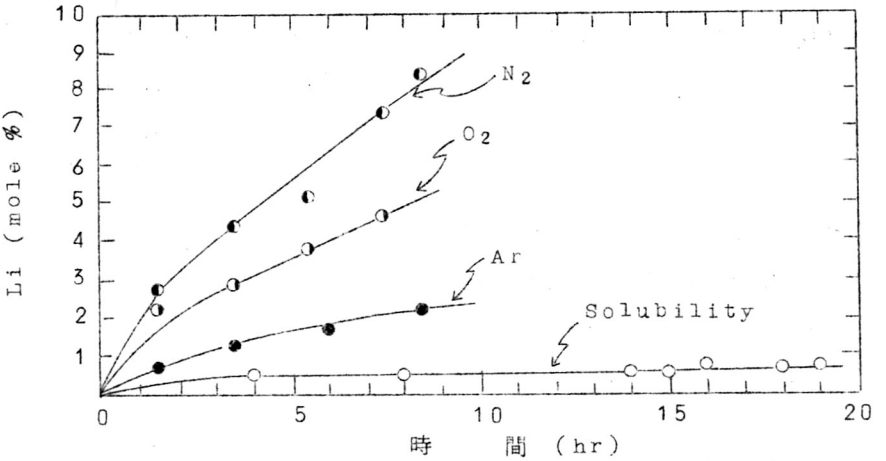
方法　ステンレススチール製の密封型・開放型容器を用いてLi の溶解度及び雰囲気の影響によるLi の溶解分散量を求めた。塩相からサンプリングした試料に含まれるLi は水に溶かすとH_2 ガスを発生するのでこのH_2 ガスを定量して溶融塩中のLi の濃度を決定した。

結果　Ar 雰囲気中で開放型容器を用いて溶融LiClに対するLi 溶解量の経時変化を求めると図1に示すように溶解量は時間とともに増加して一定値にならず，Li を添加しながら1～2日間静置した後，分析してみると15～17 mole ℓものLi が検出されることもあつた。しかし密封型容器を用いて測定を行なうと660℃で0.66 mole % という値が得られた。これはBredigら[1]の報告と一致する。この差異はLiClとLiの相互作用に雰囲気が影響を及ぼす，つまりAr に含まれている微量のO_2，N_2等が影響するからであると考えられる。そこでO_2，N_2，H_2Oの除去に留意したAr に少量のO_2，N_2を混合して測定を行ないその結果を図1に示した。容器との反応のためO_2 の方が効果が小さくなつているが，いずれも時間とともにLi の濃度ははるかに大きくなる。また水分の影響を調べた結果を図2に示す。水蒸気が容器内にはいると$H_2O + 2Li \rightarrow Li_2O + H_2$（$H_2O + Li \rightarrow LiOH + \frac{1}{2}H_2$，$LiOH + Li \rightarrow Li_2O + \frac{1}{2}H_2$）—① の反応が生じ，生成した$H_2$ のいくらかは更にLi と反応してLiH になる。そのためLiCl 中にはLi とLiH がともに含まれその割合が不明なので図にはH_2 ガスの量で示した。以上のようにO_2，N_2，H_2Oが存在するとLiClに対するLi の溶解量は真の溶解度よりはるかに大きくなる。これはLiがO_2，N_2，H_2Oと反応して生成するLi_2O，Li_3Nが乳化剤としての役割を果すことによりLi のコロイド的分散が生じているからであると考えられる。更に密封型容器を用いてあらかじめLiCl中にLi_2Oを投入した上でLi の溶解量を求めてみると長時間静置しても1.2 mole % 以上にはならない。

これよりLi_2Oが金属相から塩相へと移動する過程がLiの分散には重要であることがわかる。

---

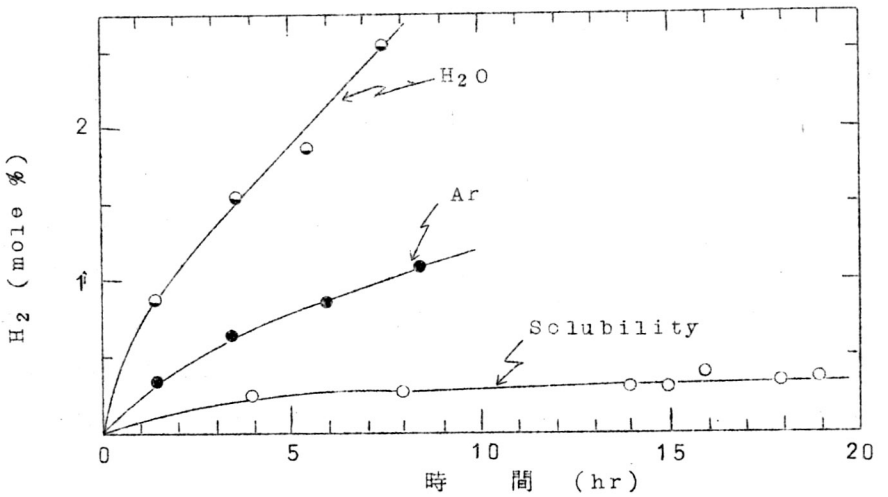
1) A.S.Dworkin, H.R.Bronstein, and M.A.Bredig; J. Phys. Chem., 66, 572(1962)



溶融塩化リチウムに対する金属リチウムの溶解度及び酸素窒素の影響による金属リチウムの溶解分散量

温度：661±7℃, O_2, N_2 ; 1/80 atm

図 1.



水分の影響による金属リチウムの溶解分散量

温度；661±7℃, H_2O ; 0.033 atm

図 2.

D316　溶融塩化物系の陽極効果の解析（その４）

大阪曹達㈱研究所　　金谷　泰宏
京都大学工学部　　渡辺　信淳

目的　炭素質陽極を使用した溶融塩化物系における陽極効果の現象を，陽極面上での炭素－塩素化合物（以下C－Clと記す）による不活性化反応に基くものとし，かつ電気化学反応がTafel型であるとして得た理論の結果と実験データとの比較を行い，理論の妥当性を検討した。

理論　反応として次の３つを考える：

C－Cl　化合物の生成反応（電気化学反応）

$$MCl + C \rightarrow M + C\text{-}Cl \qquad (1)$$

ここにMは金属を表わし，この反応の平衡電位をV_1とする。

C－Cl化合物の分解反応（化学反応）

$$4\,C\text{-}Cl \rightarrow 3\,C + C\text{-}Cl_4 \qquad (2)$$

塩素発生反応（電気化学反応）

$$2\,MCl \rightarrow 2\,M + Cl_2 \qquad (3)$$

この反応の平衡電位をV_0とする。

C－Cl化合物による不活性化速度dO/dt　および電流密度Iは：

$$dO/dt = k_1(1-O)\exp\{(V-V_1)/b_1\} - k_2O \qquad (4)$$

$$I = k_0(1-O)\exp\{(V-V_0)/b_0\} + k_1(1-O)\exp\{(V-V_1)/b_1\} \qquad (5)$$

ここにOはC－Cl化合物による電極面の被覆率，k_0，k_1は夫々反応(3)，(1)の交換電流密度（A/cm²），k_2は反応(2)の速度定数（1/sec），その他の記号は通常の意味を有している。

結果　電位走査法電流－電位曲線において，電流密度Iが小さい領域（被覆率O≈0）でのTafel plotからb_0，k_0が，ピーク電流I_pを通つて後落着く電流値I_ℓからk_2が得られる。b_0，k_0およびk_2を固定して$I_p \sim v$（v：電位走査速度）の関係からb_1，k_1を定める。この際$b_0 > b_1$の関係を満たすべきである。

$k_2 = 0$では$I_p \propto v^{b_1/b_0}$であり，b_1の値の減少と共にI_pのvの依存性が小さくなるが，$k_2 \neq 0$でk_2の値を例えば$k_2 = 0.75$に固定した場合，b_1の値の減少と共にI_pのv

への依存性が大きくなることが示された。

陽極効果が発生するような電流密度では，iR drop 項が大きくてその補正を行えば，見掛けの走査速度 v' と真の走査速度 v との間に大きな差が表われる：小さい I では $v \approx v'$，次いで $v > v'$ となり，ピーク電流値 Ip を経た後では $v < v'$ となり，I が減少して I_ℓ に近づくと再 $v \approx v'$ となる。

D317　$MgCl_2$-KCl 溶融塩における水分の挙動

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

目的および方法　塩化マグネシウムは極めて吸湿性で且つ加水分解しやすく実際上の塩化マグネシウム溶融塩の性質には水分が重大な影響を及ぼしているが，塩化マグネシウム溶融塩中における水あるいは加水分解species の溶存状態は今なお不明確である。本実験では加水分解平衡における気相の組成を測定して塩化マグネシウム溶融塩の加水分解性を検討し，電位走査法によつて2，3の条件下における水あるいは加水分解species の電気化学的挙動および溶存状態について考察した。

結果　脱水した塩化マグネシウム－塩化カリウム溶融塩の分極曲線（500℃）を図1（曲線1）に示した。Mgの析出（$E^{\circ}=-2.730$ volt vs. Cl_2）する直前（約－2.3 volt vs. Cl_2）に不明確なカソード波が見られる。この前波は再現性がよくないが，電位走査の繰返しと共に明瞭なピークの形をとり走査速度が大きくなるとその高さが減小することが認められた。塩化水素で飽和した溶融塩の分極曲線を図1（曲線2）に示した。この場合にはH^+の放電およびその逆反応に相当した明瞭な可逆波が認められる。含水塩の分極曲線を図2に示した。カード分極を増加させると溶解しているH^+の放電に続いて，溶存するH_2Oあるいは加水分解species OH^- の還元反応によつてカソード電流が増加する。700℃ ではこの反応はほとんどOH^- の還元反応とみなされる。これらのカソード反応は次のような反応で電極表面に固体の酸化マグネシウムを生成するので，カソード電流は再び減小しピークを生ずる。

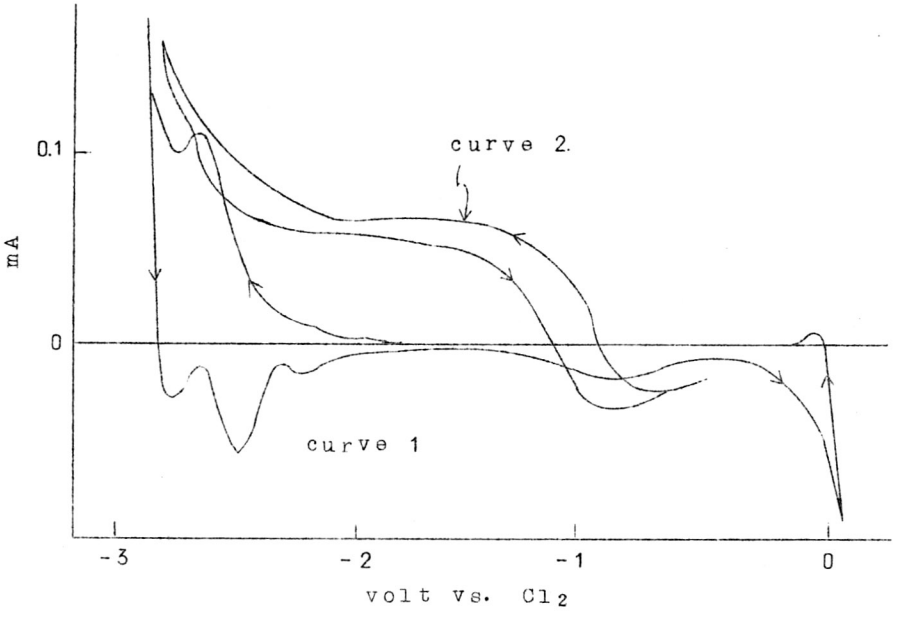
$$H_2O + Mg^{2+} + 2e \rightarrow H_2 + MgO(S) \qquad (1)$$

$$OH^- + Mg^{2+} + e \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + MgO(S) \qquad (2)$$

塩化マグネシウム溶融塩ではPO^{2-}が非常に大きいので，(2)の反応はOH^- 単独の還元に比べてかなり正な電位で起りうる。電極表面に生成した酸化マグネシウムは次の反応によつてMgの析出電位で還元され，

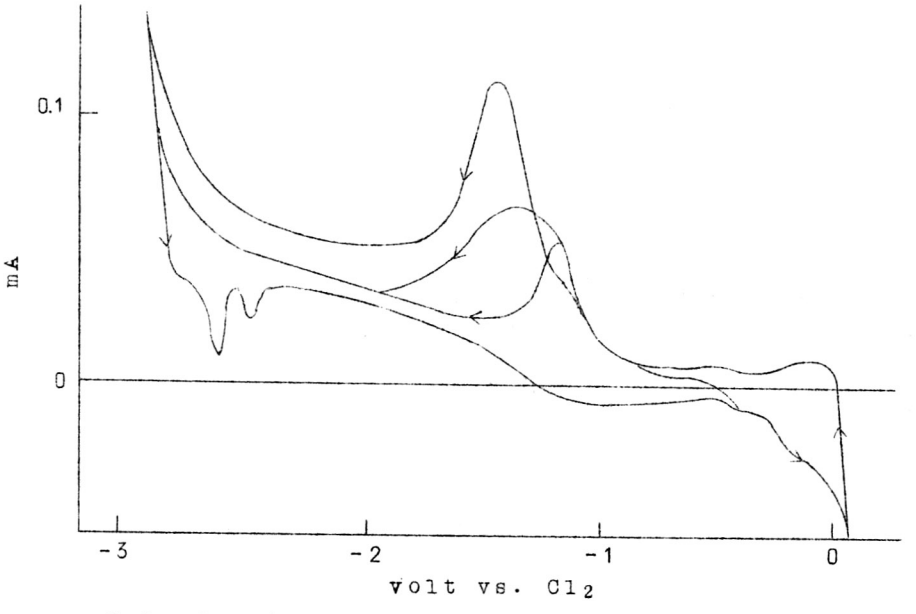
$$MgO + 2e \rightarrow Mg + O^{2-} \qquad (3)$$

含水塩化マグネシウム溶融塩ではこの反応がMg 析出の電位決定反応となつている。



Polarization curves of $MgCl_2$-KCl melts at 500℃

図 1.



Polarization curves of melt containing H_2O

図 2.

Ⅰ. 座 長 予 定 表

Ⅱ. 発 表 者 リ ス ト

☆ 座 長 予 定 表 ☆

（敬称略）

	A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場
第1日・29日（水）	高村 勉 (A105～108)	松本 修 (B103～107)	明石 和夫 (C103～107)	石川 達雄 (D104～107)
	外島 忍 (A109～112)	小寺 嘉秀 (B108～112)	吉田 哲郎 (C108～112)	荒牧 国次 (D108～112)
	延世三知夫 (A113～116)	立木 正泰 (B113～117)	高橋 正雄 (C113～116)	藤井 晴一 (D113～117)
	喜多 英明 (A117～121)	楢岡 清威 (B118～122)	白根 文男 (C117～121)	前田 正雄 (D118～120)
	松田 秋八 (A122～126)	高木 克己 (B123～126)	石橋 信彦 (C122～124)	雨宮 武男 (D121～124)
				田村 英雄 (D125～127)
第2日・30日（木）	山下 正通 (A201～204)	倉知 三夫 (B201～205)	長浦 茂男 (C201～205)	永山 政一 (D201～205)
	柳原 麻夫 (A205～208)	林 忠夫 (B206～209)	本多 健一 (C206～211)	緑川 林造 (D207～210)
	中西浩一郎 (A209～212)	吉田 忠 (B210～212)		田島 栄 (D213～217)
	坂下 雅雄 (A213～217)	竹原善一郎 (B213～217)		
第3日・31日（金）	松田 好晴 (A302～307)	後藤田正夫 (B304～307)	塩川 二朗 (C301～304)	永井 隆 (D301～304)
	窪川 真男 (A308～312)	久野 武夫 (B308～312)	清山 哲郎 (C305～308)	渡辺 信淳 (D305～307)
	山下大二郎 (A313～316)		高橋 武彦 (C309～312)	早川 保昌 (D308～312)
				一瀬光之尉 (D313～317)

☆ 発表者リスト ☆

阿久沢　昇	D110
相沢益男	B124
逢坂哲弥	B215
青柳　茂	A105
	A107
明石和夫	C109
秋本靖匡	B306
秋山明胤	D105
芥川正明	C121
浅野千尋	B119
浅和　悟	B204
朝倉祝治	A120
	A121
	D109
芦村進一	A315
雨宮武男	D110
荒谷　勲	B312
荒牧国次	D122
井上俊雄	B215
伊藤　要	C311
伊藤靖彦	A216
	C116
伊藤福蔵	B117
池田謙吾	D107
池田宏之助	A306
	A307
	A314
池田章一郎	C303
石川達雄	D313
	D314
	D116
石倉精三	A115
石塚隆一	C109
石橋信彦	A210
	B310
板谷謹悟	A214
	B201
一瀬光之尉	D308
	D311
今永広人	D317
岩倉千秋	C210
	C211
岩倉弘育	C305
上野康定	B205
植田四郎	C104
内田　勇	D205
	D207
内田　寛	A309
江崎　忠	A306
江良筆子	C309
撰　達夫	C206
延与三知夫	A109
遠藤栄治	B211
小熊文雄	C201
小倉弘幸	D303
	D304
小野雅之	C105
小野光代	B203
小原聖事	D301
尾形幸生	B208
尾上秀夫	A309
追川宏之	B309
大熊貞雄	B212
大滝仁志	A211
大戸敬二郎	C204
大野　濃	B216
大森　健	C116
大森唯義	A111
大秦　勲	A304
太田尾憲治	C112
岡田　健	D305
岡田誠二	B115
岡田元次	B203
岡本誠一	D307
沖中麻夫	B312
萩野　勲	C308
萩原正宏	A124
奥山　優	D115
影近　博	D207
片山明子	A112
	A116
加藤昭夫	D312
加藤　均	A306
加藤正義	D108

加藤正義	D215
	D216
加藤人士	B215
加藤勇司	D217
加納久雄	A110
金谷泰宏	D316
金子竹男	B125
金子正己	B204
金子吉一	D310
金野英隆	B206
兼田光輝	D306
神谷和夫	A206
神崎　愷	A105
	A106
	A107
神原康雄	D108
鹿野松太郎	D111
蒲谷正道	B104
河合重征	D114
川井忠彦	A122
菊池秀之	B110
岸　富也	B311
	D307
喜多英明	A110
	A114
	A115
	A116
	A217
喜納兼勇	A210
北野愛子	A117
北野洋一郎	C311
北村則之	B126
北村孝雄	D308
木原哲昭	A122
工藤忠人	D215
	D216
国松敬二	A215
国谷保雄	B103
	B104
	B105
	B106
	B107
椚　章	C208
	C209
窪川真男	A206
	A303
熊谷明敏	A119
倉知三夫	B207
栗栖孝雄	A217
栗田義男	B118
桑原勝美	C307
甲賀哲義	D309
児島弘直	D310
児玉皓雄	C308
小久見善八	C205
小島次雄	D308
	D311
小寺琢朗	A114
小寺嘉秀	B121
小宮弘隆	A209
小村照寿	D317
近藤照夫	D126
呉　在熙	B117
後藤田正夫	B312
斉藤俊彦	A314
斉藤道夫	C110
佐伯雄造	C107
佐々木英夫	A108
	A214
	B201
佐々木正元	B203
佐々木義典	C104
佐治　孝	D105
佐藤　健	D107
佐藤忠夫	D313
佐藤教男	A212
	C301
佐藤則雄	C203
佐藤正雄	B306
佐藤　実	B111
	B112
	B113
	B114
	B115
	B116
	B117
佐藤祐一	A119
佐野　茂	D105
左川健三	B311
坂下雅雄	A212

坂野幸次	A302	瀬尾真浩	C301	高谷泰之	A316
笹野晃	B109	関根功	C201	高橋勝緒	A205
猿渡裕一郎	C122	関根太郎	C202	高橋祥夫	A311
塩川二朗	C312		C203	高橋茂樹	A123
重富康正	C117		D302	高橋武彦	C108
	C118		D303		C302
	C121		D304		C303
	C122	関根忠雄	B121		C304
	C123	十河光平	B214		C305
	C124	園部俊夫	B119		C307
島田剛	A303	祖父江温子	C107	高橋英明	D213
清水健一	B122	多田欣也	A307	高橋正雄	A207
清水俊之	C209	多田昌弘	A203		A208
清山哲郎	B203	田川博章	C106	高橋脩二	A207
	C309	田窪芳博	C312		A208
下川匡子	A213	田附栄治	D117	高村勉	A117
下津義博	C206	田島栄	B122		A118
志村美知子	D210		D208		A201
城上保	A126		D209		A213
白木真	B116		D210	竹内隆	A201
鋤柄光則	B125	田中寿作	D110	竹島鋭機	B310
	D204	田中督士	B207	竹園義博	C118
杉浦義人	B110	田中隆夫	C309	竹原善一郎	B210
鈴木和久	D108	田村英雄	A314		C205
鈴木周一	B124		C210	谷口功	D302
鈴木喬	A123		C211	谷沢善明	B103
	A124		D121	玉虫伶太	A205
鈴木敏夫	B202		D203	立木正泰	B119
鈴木豊	C304		D306		B205
鈴木喜博	C108	高木克己	B118		D201

立木正泰	D202
佃　一利	A315
津田光徳	A202
津永正行	C211
鶴田孝雄	D120
水流　徹	D113
寺沢敏夫	A316
	B304
	B305
東原秀和	A202
外島　忍	A108
	A214
	B201
	B211
	D205
	D207
戸田　清	B123
堂田喜久雄	B108
	B109
富家和男	B308
富沢　利	D112
友成忠雄	D309
鳥居友春	C117
鳥崎公寛	B209
直江義雄	B116
仲　清明	A108
中川　哲	D123
中川修太	B210
中島　剛	D315
中西浩一郎	A202

	D315
中村節子	C207
中村正志	A110
中本義章	A204
中山昭男	D111
長浦茂男	B123
	C208
	C209
長崎　修	B125
長崎久弥	D113
	D115
長田孝治	D110
永井　隆	B311
	D307
永田文子	C207
永野正光	D312
永山政一	B206
	D213
楢岡清威	B108
成瀬　正	B214
並河　建	B111
	B112
	B115
南波幸雄	B111
	B112
仁木克己	D309
西川治良	B217
西村孟郎	B108
	B109
西村雅典	A206

根本富弘	B212
能津十三郎	C114
能登谷武紀	D314
能登谷玲子	A113
野中　勉	C204
野元成晃	B213
	D305
野間福彦	A211
野村栄一	C302
野村　修	D121
生原定雄	D310
橋詰源蔵	D123
浜田　雅	C124
初鹿敏明	D124
服部高久	D311
羽場宏明	A302
馬場宣良	B122
	D208
	D209
春山志郎	B204
	D113
	D115
早川保昌	D124
林　忠夫	A125
	A313
	B217
	B307
	D106
林　勇治	B308
樋口正敏	C113

樋口俊一	A310
	A311
	A312
白根文男	C113
	C114
	C115
久野武夫	A316
	B304
	B305
平島碩	C105
平田尤	C115
広瀬和雄	D106
広田俊明	D209
笛木和雄	C306
	C310
福本幸雄	A125
福田長生	B305
藤井晴一	D125
	D126
	D127
藤川光男	C103
藤島昭	B125
藤田常雄	A125
藤谷義信	A122
藤本一雄	C121
富士川計吉	A116
船越明	D214
古川直治	D106
芳賀信	B211
保坂正博	B103
	B104
	B105
	B107
星加章	D117
星野芳夫	B306
本多健一	A122
	B125
	D204
本多正孝	A114
前田正雄	D114
前田満雄	B309
松井信昭	C123
松井弘	A316
	B304
	B305
松岡政夫	B307
松崎綱子	C107
松田秋八	A111
松田五明	B213
	B214
	D305
松田好晴	A314
	D121
松野四郎	A308
松野武雄	A309
松原清	D210
松原常夫	C124
松本昭	C312
松本修	B126
	C110
	C111
	C112
	D217
的場康夫	D203
馬淵彰	B205
三宅義造	A310
	A311
	A312
	A315
	C308
三浦寛	B310
三国房子	A119
水尾祥一	C306
水木一成	B122
	D209
水崎純一郎	C310
溝田春夫	A105
箕浦秀樹	D201
	D202
緑川林造	D116
	D313
	D314
宮崎隆司	C111
宮下輝雄	D107
宮地進	C204
宮本健三	D127
向正夫	A203
	B216
向坊隆	A121
	C306

向坊　隆	C310
本尾　哲	A123
	A124
百瀬孝昭	B106
森　昭助	D309
衆本佳成	A313
森山丑松	A118
保田昌樹	C113
柳原麻夫	A204
山川宏二	B208
	B209
	D118
	D119
	D120
山崎陽太郎	B113
	B114
山下大二郎	A304
	A305
山下正通	A206
	A303
	D117
山添　昇	C309
山中広次	D205
山本　治	C302
	C303
山本善史	A305
油井　潤	D125
油布　宏	A308
湯泉正喜	B107
芳尾真幸	B310
吉沢四郎	A216
	B208
	B209
	B210
	C116
	C205
	D118
	D119
	D120
吉田　忠	B213
	B215
吉田哲郎	C105
吉平行輝	B304
吉山明子	C202
米田大作	C208
米山　宏	D203
	D306
呂　秋成	D104
渡瀬貞生	D215
	D216
	D217
渡辺　正	A122
	D204
渡辺信淳	A202
	D315
	D316
	D317
渡辺政広	A123
	A124

電気化学協会第３９回大会講演要旨集

定価　1,700円　（送料１５０円）

昭和４７年３月１８日印刷　　昭和４７年３月２０日発行

編　集　電気化学協会第３９回大会実行委員会

発　行　〒100　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

印　刷　〒106　東京都港区麻布宮下町２３　尚　文　社
電話　03(408) 8768

北斗の電気化学・金属化学用計測器

±両域の対数変換器（LGC-1）

特許出願中

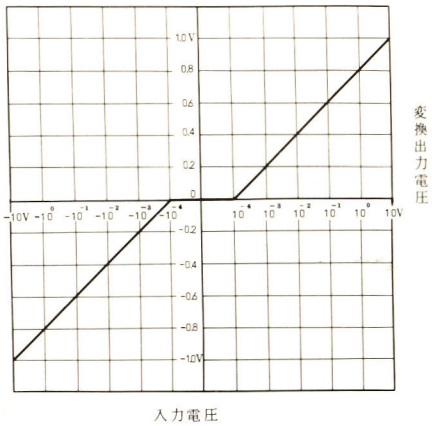


図1　LGC－1の対数変換特性

概　説

対数変換器は入力電圧である被測定信号の対数に比例した出力電圧を得るための変換器であります。被測定信号を対数変換する事により信号の小さな部分は拡大され，大きな部分は圧縮されますので，広範囲の信号電圧の測定が可能となります。（図1参照）

電位－電流曲線（分極特性）の測定で代表される電気化学計測にあっては，電流が電位に対して指数関数的に増大しますので非常に小さな電流から大きな電流まで測定する必要があります。その範囲は3～4デカード（10^3～10^4倍）におよぶ事も珍しくありません。従来，このような測定はレンジを切換えることにより行なっており，煩雑であります。

本器ＬＧＣ－１はこの煩雑さをなくし，広範囲の測定を簡便に行う事を目的に開発された装置であります。

特　徴

本器は汎用の対数変換器としての性能をもちかつ，ポテンショスタット（PS-シリーズ）の付属器として電気化学計測に用いる事を特に留意して製作されております。

(1)　正負両極性の電圧が符号を含めて測定でき，測定値はメーターに指示されると同時に電圧出力として外部に取り出し記録計に接続できます。

(2)　測定範囲が広く，＋10Ｖ～＋100μＶ，－100μＶ～－10Ｖの範囲であり小さな電圧まで変換できます。

(3)　当社のＰＳシリーズ（電流の記録計用出力＋100ｍＶ～0～－100ｍＶ）に本器を接続しますと，正負3デカード（10^3倍）の電流が電流計レンジの切換なしに測定できます。

(4)　対数変換のリニヤリティーが優れていますので，電気化学計測用としてターフェル線の直接記録に適当です。

(5)　入力レンジ切換，極性切換，零調節，フルスケール調節など一切不要です。これは当社の開発による温度補償回路（特許出願中）を用いて安定な動作が可能となった為です。

北斗電工株式会社

本　　社　東京都目黒区碑文谷4の22・電話　03（712）4157
工　　場　厚木市上依知字上の原3028・電話　0462(85) 1014

北斗の電気化学・金属化学用計測器

規　格

入力電圧	±(100μV～10V)
入力抵抗	約25KΩ
対数圧縮範囲	100dB
出力電圧	0～±1V
応答速度＊	1mS以下
極性切換時間＊＊	100mS以下
許容誤差	1dB以下
電源	AC 100V ±10V, 50/60Hz
重量	4kg
寸法	220mm(高さ)×180mm(巾)×300mm(奥行)
付属コード	3本

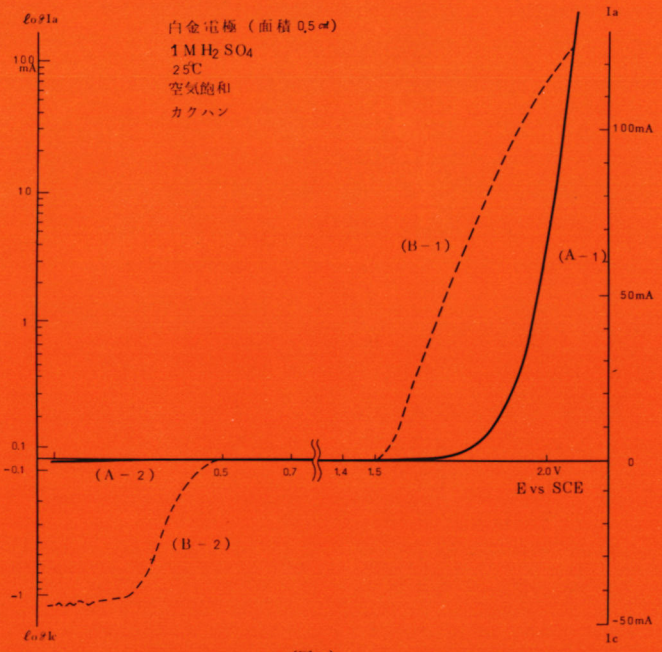
注　＊　入力電圧を＋100μVから10V(又は－100μVから－10V)に変化させた場合の出力電圧の追従時間。

＊＊　入力電圧を－10Vから＋10V(又は＋10Vから－10V)に変化させた場合の出力電圧の追従時間。

実　例

図2は本器をPSシリーズと組合せて行なった電位走査による電解実験の記録実例です。アノード走査での指数関数的な電流の立上り(A-1)は対数変換されて(B-1)に示される直線(ターフェル線)となり，カソード走査での酸素還元による微少電流(A-2)は対数変換で拡大され(B-2)として明確に測定されております。

図2　白金の分極特性



(図2)

—— 対数変換器を使用しない場合

------ 対数変換器を使用した場合

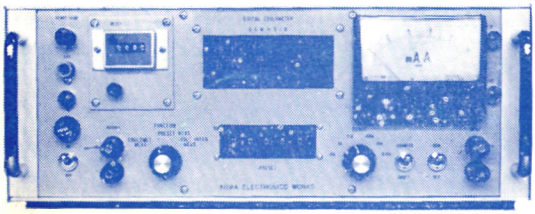
北斗電工株式会社

本　社　東京都目黒区碑文谷4の22・電話　03(712)4157

工　場　厚木市上依知字上の原3028・電話　0462(85)1014

デジタルクーロメータ　DCM—510型

（数字表示型電量計）



特　長　○　数字表示管４桁×メータ１桁×電磁カウンタ４桁計９桁の値まで電気量の測定ができます。

○　デジタルスイッチ５桁で設定した電気量に達すると自動的に電解が停止する自動定量測定ができます。

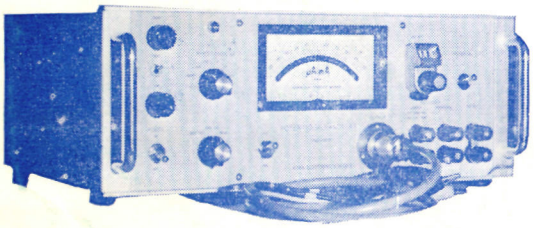
性　能　測定範囲　0.0001～９９９９９９９９９
（0.1μC～９９９９９９９．９９C）

入力電流範囲　10A，1A，100mA，10mA，1mA，100μA（６レンジ）
（10A以上は分流器を外付すれば測定可能）

精　　度　±0.5%　±1digit

ポテンシオガルバノスタット　PGS—0515型

（定電位、定電流電解装置）



特　長　○　ポテンシオスタット（定電位電解）とガルバノスタット（定電流電解）がスイッチ操作のみで簡単に切換え使用できます。

○　応答速度が早い　5μsec，（5×10^{-6}sec）

○　インピーダンス変換器を内蔵しておりますのでＸＹ記録計，シンクロスコープ等が簡単に接続できます。またエレクトロメータ方式の採用によって自然電位が容易に測定できます。

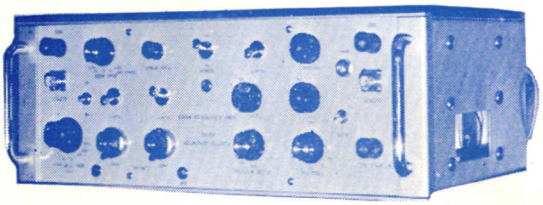
○　自動復帰形短絡保護回路を内蔵しておりますので，入出力端子等が短絡しても損傷を受けません。

性　能

電解電流	0～±500mA	出力電圧	0～±15V
設定電位	0～±3V	電位精度	3mV以内
入力抵抗	1000MΩ以上	応答速度	5×10^{-6}sec以下

ファンクションゼネレータ　FG—201型

（設定電位自動加減装置）



特　長　○　純電子的な方法で三角波を発生させておりますので走査速度の可変範囲が広い。

○　単掃引波（上昇波，下降波）が発生できます。

○　パスル巾可変方形波を発生するパルスゼネレータを内蔵しておりますので，当社製ポテンシオスタット又はインターラプタ用電源に接続しますとカーレント，インターラプタになります。

性　能

三角波発生部
- 掃引時間　1000sec/V～100μsec/V
- 出力電圧　±10V

方形波発生部
- 繰返し周波数　1HZ～10KHZ
- 立上り時間　0.2μsec
- パルス巾可変範囲　1μsec～100msec

発売元
日厚計測
〒243　厚木市緑ヶ丘２－10－４
TEL（0462）21－8636

製造元　（電気化学協会維持会員）
有限会社 幸和電子製作所
〒244　横浜市戸塚区中田町2672－11
TEL（045）802－5733