

今川 博 (宇部高専), 長崎広衛 (日本電気), 金山信喜 (機化学), 金沢孝文 (都立大), 菅野昌義 (東大), 小門 宏 (東工大), 小寺嘉秀 (東工試), 佐藤 実 (東工大), 高橋正雄 (横浜国大), 塚本哲男 (ソニー), 外島 忍 (東北大), 早川保昌 (山梨大), 久松敏弘 (東大), 緑川林造 (北海道工大), 本尾 哲 (山梨大), 渡辺信淳 (京大)

(3) 役員選考小委員

○委員長 菅野 弘 (友友化学)
○委員 明石和夫 (東大), 小門 宏 (東工大), 塩川二郎 (阪大), 鈴木周一 (東工大), 玉虫恰太 (理研)

(4) 海外学術交流委員

○委員長 友成忠雄 (横浜国大)
○委員 明石和夫 (東大), 鈴木周一 (東工大), 玉虫恰太 (理研)

(5) 懇談会企画運営委員

○委員長 吉沢四郎 (京大)
○委員 明石和夫 (東大), 上田忠雄 (旭電化), 加藤正義 (東理大), 鈴木周一 (東工大)

(6) 第41回大会運営委員

○委員長 友成忠雄 (横浜国大)
○委員 長 哲郎 (東大), 菅野昌義 (東大), 鈴木 邁 (千葉大), 新居和嘉 (材材研), 松本 修 (青山学院大)
○セミナー企画運営委員

(7) セミナー企画運営委員

○委員長 哲郎 (東大), 岸 富也 (慶大), 後藤春光 (旭硝子), 鈴木 邁 (千葉大), 松本 修 (青山学院大)

5. 役員改選

昭和49年度新任役員候補を11月20日役員選考委員会において次の各氏を選出した。

副会長 井上啓次郎 (新技術開発), 緑川林造 (北海道工大)

監事 塚本哲男 (ソニー), 永井 隆 (慶大), 玉虫恰太 (理研)

庶務理事 笹木和雄 (東大)

会計理事 杉田忠男 (富士電機)

編集理事 大滝仁志 (東工大)

理事 国府三郎 (三菱化成), 鋤柄光則 (東大), 高村勉 (東芝), 中沼 尚 (日本電気), 増子 昇 (東大), 渡辺 昌 (京都織工大)

6. 第41回通常総会

1月24日, 日本化学会講堂(東京)において開催, 次の諸件を承認決議した。出席者71名。委任状1,216通。1) 昭和47年度事業報告承認の件, 2) 同会計報告承認の件, 3) 昭和48年度事業計画承認の件, 4) 同予算承認の件, 5) 同改選役員承認の件, 6) 各賞受賞者選定の件

7. 表彰

1月24日, 総会後同所で次の各氏による昭和48年度各賞受賞者を表彰し, 論文賞受賞者記念講演を行なった。なお技術賞受賞該当者なし。

棚橋論文賞 早川保昌「有機腐食抑制剤に関する研究」
佐野進歩賞 梅沢喜夫「ポーラログラフにおける磁場効果の研究」
" 神崎 愷「溶媒と電子の電極反応に関する研究」
" 小村照寿「溶融塩化マグネシウムの電解に関する研究」

8. 第40回大会

8月1日から4日までの4日間, 北海道大学工学部(札幌)において北海道支部の協力により開催。

(1) 学術講演会 4会場 3日間 研究発表209件, 参加者317名

(2) 懇親会 参加者86名
(3) 見学会 日本軽金属(株)苫小牧工場ほか 参加者34名

9. 会誌「電気化学および工業物理化学」発行

発行回数12回(41巻1~12号), 総ページ数1,092ページ(本文942ページ, データシート22ページ, 会告72ページ, その他56ページ), 発行部数50,300部, 掲載内容: 展望12, 解説3, 講義2, 資料2, 総説9, 報文146(内欧文44), データシート, トピックス, タイトルサービス, 報告, 記事, 会告等。

10. 電気化学測定法セミナー(第3回)

7月16, 17日, 日本化学会講堂(東京)で開催, テーマ5件, 参加者101名

11. エレクトロケミカルサイエンスセミナー(第1回)

10月18, 19日, 日本化学会講堂(東京)で開催, テーマ5件, 参加者74名

12. 秋季研究発表会(化学系学協会連合大会)

10月10~13日, 広島大学(広島)で開催, 電気化学部門発表件数20件

13. 討論会, その他

- ① 1月29, 30日 複合建設材料講習会(東京)
- ② 3月8, 9日 第8回腐食防食懇談会(大阪)
- ③ 5月14~16日 第20回腐食防食討論会(東京)
- ④ 6月18, 19日 第9回油化学講座(東京)
- ⑤ 6月20日 第26回窯業ゼミナール(東京)
- ⑥ 8月20~24日 第12回腐食防食講習会(京都)
- ⑦ 10月2~4日 第19回ポーラログラフ討論会(札幌)
- ⑧ 10月3~5日 第11回粉体討論会(東京)
- ⑨ 11月7~9日 第14回電池討論会(大阪)
- ⑩ 11月15, 16日 第7回溶融塩化学討論会(京都)
- ⑪ 12月5~7日 応用電子論セミナー(東京)
- ⑫ 12月7日 生体と物質シンポジウム(東京)
- ⑬ 12月7, 8日 第5回電荷移動錯体討論会(大阪)
- ⑭ 12月10~12日 第5回高温材料技術講習会(東京)

14. 電池技術委員会

- ① 2月14日 第163回委員会(大阪)
- ② 4月24日 第164回 " (東京)
- ③ 6月27日 第165回 " (名古屋)
- ④ 9月20日 第166回 " (京都)
- ⑤ 11月7~9日 第14回電池討論会(大阪)(共催), 第167回委員会(大阪)
- ⑥ 12月14日 第168回委員会(京都)

15. 腐食専門委員会

- ① 5月14~16日 第20回腐食防食討論会(東京)
- ② 6月15日 第11回腐食防食セミナー(東京)

16. 溶融塩委員会

- ① 2月22日 第61回委員会(神戸)
- ② 5月18, 19日 第62回 " (富山)
- ③ 8月24日 第5回溶融塩化学講習会, 第63回委員会(吹田)
- ④ 11月15, 16日 第7回溶融塩化学討論会, 第64回委員会(京都)
- ⑤ 「溶融塩」(季刊)刊行

17. 電子材料委員会

- ① 4月19, 20日 第4回半導体・集積回路技術シンポジウム(東京)
- ② 9月3日 Krieger氏講演会(東京)
- ③ 10月29, 30日 イオン注入技術セミナー(東京)
- ④ 11月6, 7日 表面解析技術セミナー(東京)(共催)
- ⑤ 11月15, 16日 第5回半導体・集積回路技術シンポジウム(東京)

18. 電熱化学委員会

- ① 2月20日 講演と見学会(無機材研)

19. 北海道支部

- ① 2月17日 腐食防食研究発表会(札幌)
- ② 6月21日 講演会(札幌)
- ③ 8月1~4日 電気化学協会第40回大会(札幌)
- ④ 10月2~4日 第9回ポーラログラフ討論会(札幌)

20. 東北支部

- ① 1月13, 14日 第5回セミナー(作並)
- ② 11月6日 講演会(仙台)

21. 関東支部

- ① 1月27日 支部総会(東京)
- ② 6月15日 第5回金属の電解製錬談話会(東京)
- ③ 8月9, 10日 第5回産業公害防止セミナー(横浜)
- ④ 9月19, 20日 第6回産業公害防止セミナー(横浜)
- ⑤ 10月5日 秋季見学会(平塚)
- ⑥ 11月6, 7日 第5回境界領域の電気化学セミナー(東京)

22. 北陸支部

- ① 5月18日 春季講演・見学会(長岡)
- ② 8月25, 26日 夏季見学会(富山)
- ③ 10月11, 12日 秋季大会(金沢)

23. 東海支部

- ① 2月6日 支部総会と懇談会・見学会(名古屋)
- ② 7月16日 固体物性懇話会(名古屋)
- ③ 8月28, 29日 電気化学基礎講習会(名古屋)
- ④ 10月16~19日 中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋)
- ⑤ 10月25日 講演会(岐阜)

24. 関西支部

- ① 1月26日 支部総会・見学会と講演会(京都)
- ② 2月10日 第3回電気化学懇話会(京都)
- ③ 7月10, 11日 第15回電気化学セミナー(京都)
- ④ 9月8日 第4回電気化学懇話会(大阪)
- ⑤ 11月7~9日 第14回電池討論会(大阪)
- ⑥ 11月9, 10日 講演と見学会(鳥取)
- ⑦ 11月15, 16日 第7回溶融塩化学討論会(京都)
- ⑧ 11月26, 27日 第3回電気化学講習会(京都)

25. 九州支部

- ① 2月16日 支部総会と見学会(福岡)
- ② 5月12日 春季講演と見学会(下関)
- ③ 7月21日 第10回化学関係支部合同九州大会(福岡)
- ④ 7月25~27日 第15回分析化学講習会(福岡)
- ⑤ 10月19, 20日 第13回工業物理化学講習会(福岡)
- ⑥ 12月6, 7日 秋季講演と見学会(宮崎)

☆昭和48年度会計報告☆

(昭和48年1月1日~昭和48年12月31日)

財産目録

(昭和48年12月31日現在)

資		産
科目	内	容
現金・預金	預金現在高	3,263,522円
未収入金	昭和48年度分会費, 広告料など	3,457,900円
前払金	昭和49年度協会費, 総会, 会誌発行費	1,180,057円
立替金	別刷印刷代金	115,624円
什器備品	事務什器, 備品類	264,920円
敷金保証金	事務所敷金, 保証金(電気倶楽部)	1,997,316円
有価証券	日本化学工業株式会社株25,887株	1,078,077円
繰延資産	標榜費15ヶ月前払費	165,000円
合	計	11,522,416円

負		債
科目	内	容
前受会費	昭和49年度以降の未経過会費	6,561,900円
預り金	社会保険料支部委員会費ほか	2,228,945円
借入金	三菱信託銀行短期借入れ	1,200,000円
合	計	9,890,845円
差引純財産		1,631,571円

貸借対照表

(昭和48年12月31日現在)

借		方	
科目	金額	科目	金額
流動資産	8,017,103円	流動負債	9,890,845円
現金・預金	3,263,522円	前受会費	6,561,900円
未収入金	3,457,900円	預り金	2,228,945円
前払金	1,180,057円	借入金	1,100,000円
立替金	115,624円	基本財産	1,610,370円
固定資産	3,340,313円	棚橋基金	1,097,235円
什器備品	264,920円	海外紹介基金	500,000円
敷金保証金	1,997,316円	終身会費積立金	13,135円
有価証券	1,078,077円	剰余金	21,201円
繰延資産	165,000円	繰越期末残高	△284,430円
標榜費繰前払金	165,000円	当期剰余金	305,631円
合	計	合	計
	11,522,416円		11,522,416円

剰余金処分案

当期剰余金	305,631円
前期繰越欠損金	△284,430円
合	計
	21,201円
これを次のとおり処分する	
次期繰越金	21,201円

430
N日本化学会第29秋季年会(含連合討論会) 合同大会
化学関係学協会連合協議会研究発表会

講演予稿集 I

(一般研究発表)

目次

C	分析化学 —吸光分析・ケイ光分析, 溶媒抽出, クロマトグラフィー	1
E	無機化学	31
F	計算機化学	65
	電気化学	76
	環境化学	96
G	環境化学	115
H	有機工業化学	149
	高分子化学(合成, 反応)	182
I	高分子化学(合成, 反応)	230
J	高分子化学(構造, 物性)	270
	高分子化学工業	308
K	有機化学(構造, 物性)	330
L	有機化学(反応機構)	345
N	有機化学(合成と反応) —有機金属化合物	368
	放射化学および核化学	403
	写真, 印刷, ケイ光体	406
	腐食・防食	412
	火薬類, 燃焼, 防災	416
	分析化学 —ポーラログラフィー, 原子吸光分析	419
	地球化学	432
O	有機化学(合成と反応) —複素環化合物など	434
	無機工業化学	472
P	有機化学(合成と反応) —複素環化合物など	502
	有機化学(合成と反応) —有機光化学	524
	無機工業化学	534
R	有機化学(合成と反応) —芳香族など	553
	物理化学(構造)	581
S	有機化学(合成と反応) —脂肪族化合物など	622
	物理化学(物性)	649
T	有機化学(合成と反応) —脂肪族化合物など	689
U	天然物有機化学および生物化学	707
	物理化学(反応)	731

日本化学会・日本分析化学会・高分子
学会各中国四国支部・中国地区化学
工学懇話会・連合討論会共催学協会

(横浜国大工) 山下嗣人

1 濃厚亜鉛酸アルカリ溶液からの電析亜鉛は樹枝状およびコケ状の傾向が著しく、これらが近年注目されているアルカリ蓄電池の負極活物質の利用に際して問題となる。著者は電解液中テルルおよび鉛の各微量イオンの存在によってこれらが防止され、電析亜鉛には光沢ならびに微細結晶の得られること¹⁾、またテルルの電析亜鉛中への共析について明らかにした。²⁾

本報では鉛の電析亜鉛中への共析と電析結晶におよぼす影響について報告する。

2 電解液は鉛5~200 mg/l 含有8 M KOH + 0.65 mol/l ZnO 溶液 450 ml を 25°C に保持して用いた。まず亜鉛電析におよぼす鉛の影響を電位規制法による電位-電流曲線にて検討した。鉛の共析量は上記電解液中、1~7 A/dm² の電流密度で 10~180 min 白金板上に電析させたのち、硝酸に溶解してポーログラフ法によって求め、液中鉛濃度、電解時間、電流密度および陰極電位との関係を調べた。次に電解初期の結晶成長を顕微鏡にて観察し、鉛の影響を調べた。

3 陰分極および電析の過電圧は鉛の存在によって増加したが、鉛 10⁻⁴ M (20.7 mg/l) 以上の濃度ではほぼ一定となった。

亜鉛中鉛の共析量は電解液中の鉛濃度の増加とともに直線的に増加した。鉛の析出は電解開始後2時間までは時間の経過に対して直線的であったが、その後析出し難くなり、鉛含有率は急激に減少した。(Fig.1) また鉛の析出は 1 A/dm² の低電流密度で多く、電流密度の増加によって減少したが、陰極電位には支配されず、一定であった。

鉛の析出量は 10~100 μg/cm² で亜鉛析出量の 10⁻³~⁻² 程度であった。テルルの析出量に比較するとかなり多い。なお亜鉛の析出効率も鉛析出量の多少にかかわらず、100±1% であった。

電析結晶の顕微鏡的観察によれば、無添加の場合は電気量の増加と特に低電流密度で大きな粗結晶が得られた。鉛添加の場合は電解初期に鉛と思われる粒状の結晶核が発生した。この結晶核は液中の鉛濃度および電流密度の増加とともに増し、さらに電解時間の経過にしたがって電極表面全体が覆われた。鉛は多量に共析して結晶を微細化するものと考えられる。

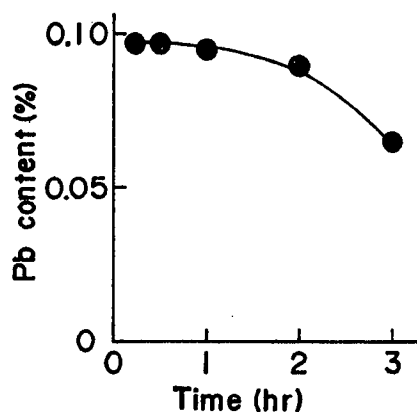


Fig.1

1) 山下, 鶴岡, 日本化学会誌, 1973, No.9

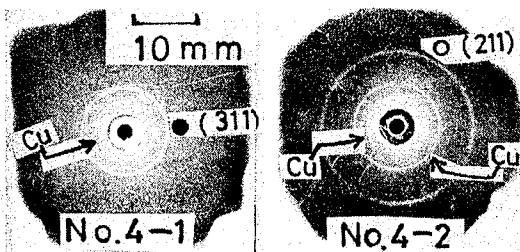
2) 山下, 鶴岡, 日本化学会第27秋季年会講演予稿集, p.600 (1972)

やましたつぎと

ノスルファミン酸塩浴により鉄-ニッケル合金を電析させる際、その浴組成および電着条件によって鉄-ニッケル共析物の結晶構造が変化することを演者等は既に認めている。今回は素地からメッキ表面までの微細な変化を追究する目的で実験を行なった。

2 スルファミン酸塩浴より鉄-ニッケル合金を電析させ、それらの電析物中より鉄 rich, ニッケル rich, 中間組成の3種を選び、それらの断面を研磨し微小焦点 X 線回折装置を用いて各層の反射 X 線回折像の撮影を行なった。焦点サイズは 30μ である。対陰極は Fe を用い $40 \text{KV}, 500 \mu\text{A}$ で回折実験を行なった。フィルム法で行ない、この際のカメラ長は 50mm である。なお光学顕微鏡像、走査型電子顕微鏡像についても、X 線回折像と対比して検討を行なった。

3 微小焦点 X 線回折写真の一例を図ノに示した。No4-1 と No4-2 の2種類で回折パターンが極端に異なる例である。この No は図2と同じ No が打つてある。No が小さい方が素地に近い方で、No が大きい方がメッキ表面に近い方である。No4 は鉄 rich の電析物である。図ノの写真はいつでも素地 (Cu) の部分の回折線も認められ、No4-1 では面心立方格子の (3//) 面の回折像が認められるのに対して、No4-2 では体心立方格子の (2//) 面の回折像が認められる。No4-3 より No4-10 までの間では余り顕著な変化は認められないようである。No5 はニッケル rich な電析物でいつでも面心立方格子の回折像のみで、組成的には変化が多く内部より外部まで一様な組成ではない。No3 は中間組成のものである。図2にそれぞれの電析物の面間隔の変化を示した。

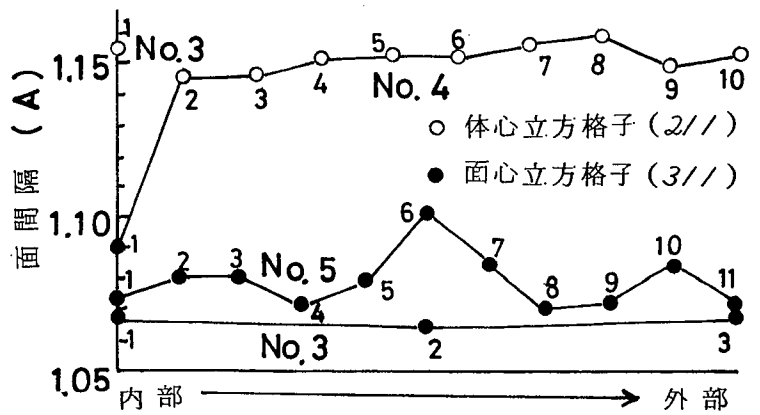


対陰極: Fe, 40KV, 500 μ A

焦点サイズ: 30 μ

カメラ長: 50mm (反射)

図ノ 微小焦点 X 線回折写真



(素地に近い部分) 図2 面間隔の変化 (メッキ表面)

はやしひろし・うえのひろし・しみづとおる・たかぎしゅうし

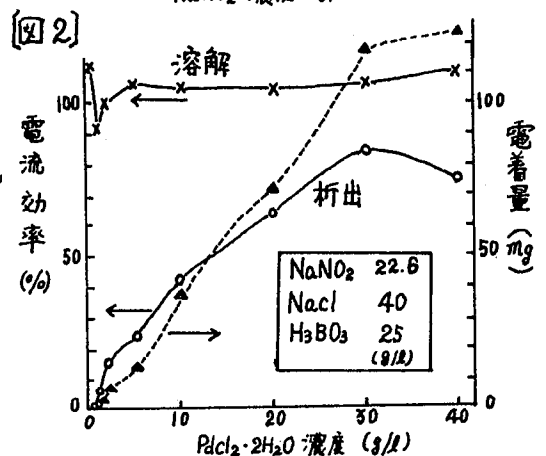
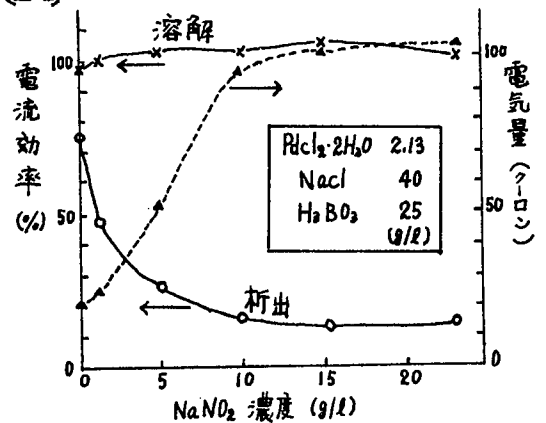
(慶大工) O海老名延郎, 岸 富也, 山本博信, 永井 隆

目的: パラジウムの精練および回収を電気化学的に行なう方法として、塩素イオンおよび亜硝酸イオンを含む水溶液からのPdの電解採取の研究をし、電析電流効率に対する NO_2^- 、Pd濃度および析出電位の影響を明らかにした。さらに、この系における電析機構を検討し、電解採取に関する最適条件を見出すことを試みた。

方法: 電解液は、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_2 、 NaCl 、 H_3BO_3 を含む系を基本とし、常温で実験を行なった。アノードにはPd板、カソードにはステンレス鋼板、照合電極には1Nカロメル電極を用いた。電気量の測定は、デジタルクーロメーターによった。

結果: 各電位での定電位電解を行ない、また、カソード分極曲線を求め、両者の結果からPd定電位電解採取における最適な設定電位を -0.7V (vs. NCE) とした。図1は、Pd濃度一定で NO_2^- 濃度を変化させたときのPd電着の電流効率と電気量の関係を示した。 NO_2^- 濃度0と20g/lを比べると NO_2^- を含まない方が約5倍も効率が高い。Pdの水素吸蔵量をも考慮し、水素発生反応について調べてみると、水素発生反応に消費された電気量の割合は、全カソード反応の10%前後であった。これにより析出効率が

図1
低くなる原因は、 NaNO_2 の添加による NO_2^- の還元反応がPd析出反応を抑制しているためであると考えられる。ここに示した結果から、 NO_2^- の添加によってアノード溶解速度は促進され、カソード電析速度はほとんど影響を受けないことがわかった。図2は、高濃度の NO_2^- を含んだ系で $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 濃度を変化させたものである。Pd濃度をある程度高くすると、カソード効率が上昇し、電着量も大きいことがわかった。これより、一定条件のもとで NaNO_2 を添加すると NO_2^- の還元反応が競争し、析出効率を下げるが、Pd濃度が高い場合には NaNO_2 のPd析出への影響は小さくなり、高い効率の電着を行うことができる。なお NaNO_2 の添加はアノード側では、溶解の促進、溶解電位域の拡張、またカソード側では析出状態を良好にするというように、長時間の電解採取において重要な役割りを果たす。なおカソードにおける NO_2^- の還元生成物が NH_4^+ であることは、定性分析によって確認され、電位-pH図からの平衡論的な推定と一致した。さらに電解液の分析ならびにカソード分極挙動からPdの析出過程の解析を行なった。



えびなのぶお・きしとみや・やまもとひろのぶ・ながいたかし

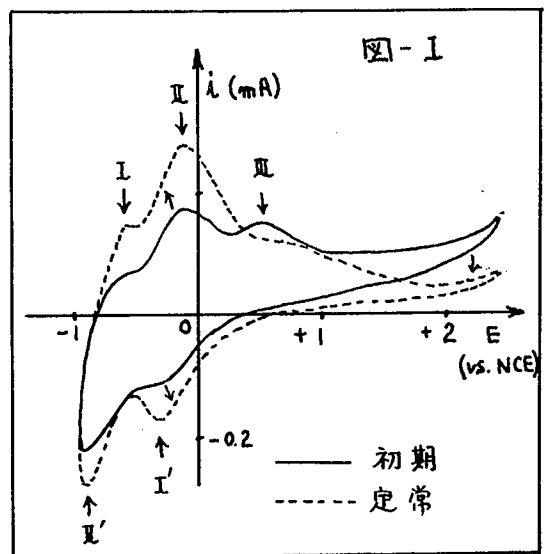
(慶大工) ○四阿彦雄 岸 富也 永井 隆

1. ナトリウムタングステンブロンズ Na_xWO_3 ($0 < x < 1$) は金属電導性, 化学的安定性等の性質を有し, 酸素還元触媒としての研究がなされている。本研究では酸性溶液中における Na_xWO_3 単結晶電極の表面挙動を cyclic voltammetry を用いて測定し, 解析を行った。

2. $x = 0.4 \sim 0.8$ の Na_xWO_3 単結晶を $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ 熔融体の電解還元により得た。試料電極は (100), (110), (111) 面を選び使用した。電解液には Clark-Lubs 緩衝溶液 (pH 1~3) を用いた。ポテンシオスタットを使用して走査範囲 $-1.0 \sim +2.5$ V (vs. NCE), 走査速度 $0.1 \sim 1.0$ V/sec の三角波多重掃引を行い電流電位曲線を求めた。

3. cyclic voltammetry による電流電位曲線は数十回の走査後に定常な形状となる。(図-1) 図に示すようにアノード走査側に I, II, III の3つの主ピーク, カソード走査側に I', II' の2つの主ピークが観測された。また走査をくり返す毎に I, II, I', II' のピークは高くなるが, III のピークは低くなる。ここで II, I' のピークは i_p の増加率がほぼ等しく, またその大きさも等しい。さらに II, I' のピークを境として I' よりもカソード側では電極表面が黄→暗緑→暗赤色と変るのに対し, II よりアノード側では暗赤→黄色の変化が起る。したがって II と I' のピークは対応しており $\text{W}^{5+} \rightleftharpoons \text{W}^{6+}$ なる電極表面層の酸化状態の変化が起っていると推定される。III のピークは (100) 面において最も顕著に現れ, (110), (111) 面になるに従い小さくなる。またピーク III は走査前にアノード保持することにより小さくなる。この傾向は $(100) > (110) > (111)$ の順に著しく, 面の最密充填度と逆で, III の不可逆アノードピークは Na_xWO_3 からの Na^+ の脱離によると説明される。カソードピーク II' は水素ガスの発生に対応するが, 電極の色変化を考え, さらにアノードピーク I の電流量値をも考慮すると, H^+ の電極内部への侵入すなわち H_xWO_3 の形成の可能性がある。

自然電極電位の経時変化初期では電位は (100) > (110) > (111) の順に低いが, 24 hr. 以上では総て (100) 面の電位に近づく。一方, 定常な波形が得られたものは速やかにこの電位に達する。また N_2 の通入により電位は数 mV 低下することが観測され, このことから Na が脱けた後の自然電極電位の定常値は表面タングステン酸化物のレドックス反応 ($\text{W}^{5+} \rightleftharpoons \text{W}^{6+}$) と溶存酸素の還元との混成電位であると推定された。また結晶面による酸化還元挙動の違いについても検討した。



あずまひでお・きしとみや・ながいたかし

1 V_2O_5 電極のアノードおよびカソード挙動についてはすでに報告したが、今回は界面インピーダンスの測定から電極系の電位分布を明らかにすることを試み、それをこの電極上におけるレドックス系の反応性から推測される電位分布と比較検討した結果を報告する。

2 試料電極には融液から析出させた V_2O_5 および Li_2O との固溶体 $Li_{0.04}V_2O_5$ のへき用面を用いた。電解液には Clark-Lubs 緩衝溶液とそれにレドックス系を加えたものを用い、KCl をつねに 1 M 濃度で添加した。これは位相敏感型交流ポラログラフ装置¹⁾ で測定し、CR 直列の等価回路で微分容量 C を求めた。

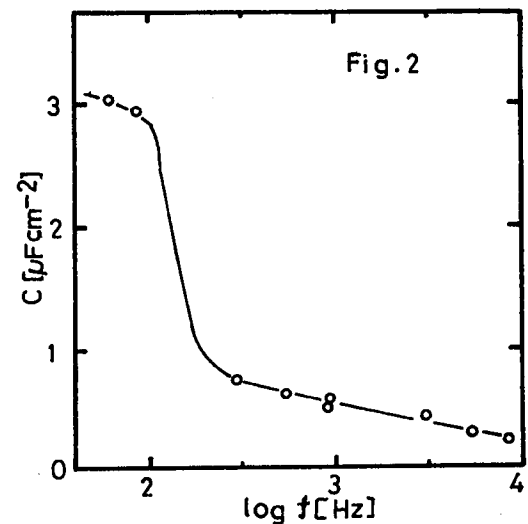
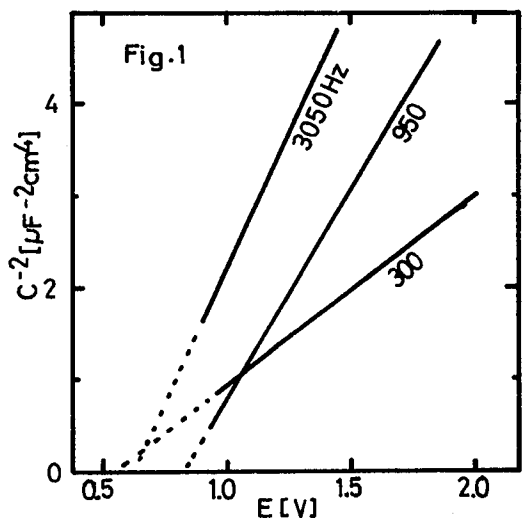
3 C は +0.6 ~ 0.8 V (vs. NCE, 以下同称) の電位域で急激な減少を示し、多くの場合 300 Hz 以上の周波数では +0.9 V より貴な電位域において Schottky-Mott の直線関係が成り立った。しかし Fig. 1 に示すようにその傾きは周波数とともに増大し、 E 切片は 0.5 V 程度の範囲に分布した。微分容量の周波数分散曲線を Schottky-Mott の関係が成立する電位ごとと Fig. 2 のようになり、このことからここでは空間電荷容量 C_{sc} に緩和効果が現われているものと推論した。また周波数による E 切片のずれは $NiO(Li)$ 電極についての最近の報告²⁾ にも見られ、 E 切片からフラットバンド電位 E_{fb} を求める方法はこれら酸化物半導体電極に対しては必ずしも適当とは限らず、今後の研究が必要である。

またこの電極上で $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 系のアノード酸化反応を行なわせたところ、反応は還元体が電極の伝導帯に電子を注入することによって進行することが明らかとなり、 E_{fb} は少なくとも +0.2 V より貴であると考えられた。これらの結果を E_{fb} に関して E 切片から得られた知見と比較検討した。

[文献]

- 1) 竹盛, 松田, 電化, 40, 9 (1972).
- 2) D.M. Tench and E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 120, 164 (1973).

みうらたかし・きしとみや・ながいたかし



(岡山理大理) 重富康正 ◯ 愛甲博美 小谷恵子 久保和子

1. Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3 等の磁性体の合成法についてはすでに多数の方法が検討され工業化もなされている。本報告においては、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール等の有機溶媒と種々の鉄塩水溶液とを接触させ電解する抽出電解合成法について検討した。
2. 種々の鉄塩水溶液とイソブチルアルコールをあらかじめ分液ロートを用いてよく振り混ぜ分液した。各溶液の滴当量を図1に示す内容量1ℓのセルに入れ、電解をおこなった。陰極はφ14cmの18/8ステンレス製、陽極はφ0.8cmのカーボン電極を使用した。
3. 表1に種々の鉄塩の電解結果を示した。結果からあきらかなように塩化物を用いた場合が比較的粗析出物の量が多いことがわかる。図2に塩化鉄の種々な電流密度による電解生成物のX線回折パターンを示した。パターンから生成物は Fe_3O_4 (Magnetite) であることがわかる。また、電流密度が高い方が結晶性も良く、純粋であるように思える。これら生成物を350°Cで空気酸化した生成物のX線回折パターンを図3に示した。図は生成物は γ - Fe_2O_3 であることを示している。

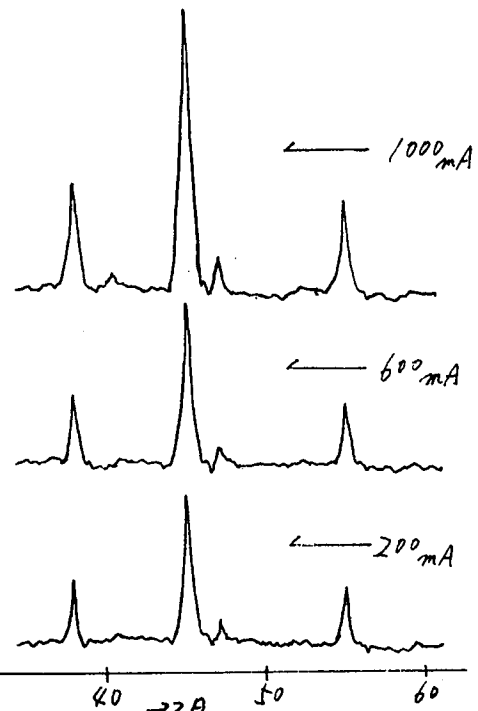


図2. 熱処理物のX線回折パターン

表1. 種々の鉄塩の抽出電解

塩	析出量	γ-ロン	温度	磁性
$FeCl_3$	30.1 (mg)	2304	10°	○
$FeCl_3$	69.1	2304	20°	○
$FeCl_3$	13.1	2304	60°	×
$Fe(NO_3)_3$	15.2	648	10°	○
$Fe(NO_3)_3$	33.9	648	20°	○
$Fe(NO_3)_3$	29.6	648	60°	○
Fe_2SO_4	2.0	648	10°	×
$Fe_2(SO_4)_3$	2.0	332	20°	×
$FeCl_2$	71.5	648	20°	○
$FeSO_4$	5.3	432	20°	×

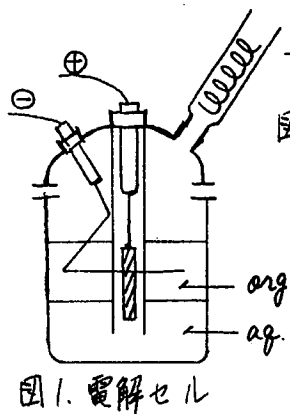


図1. 電解セル

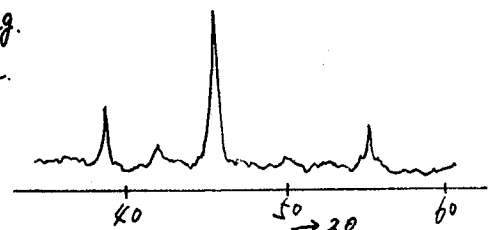


図3. 空気酸化物のX線回折パターン

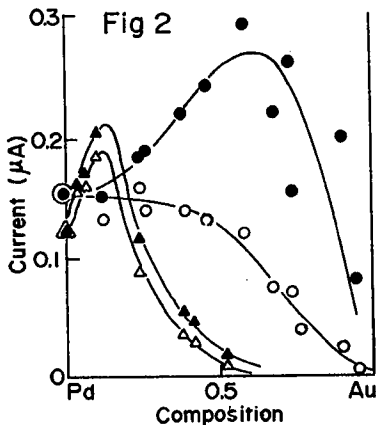
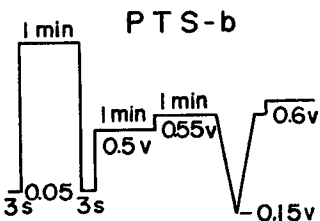
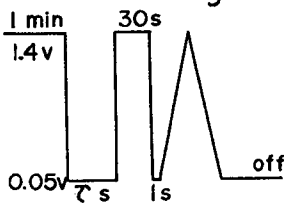
(山梨大工) ○渡辺政広・本尾 哲

(目的) 前合金電極の活性と、同じ組成をもつ被覆電極の活性の比較を、白金電極上に金、ルテニウム、また金電極上に白金を被覆して行い、表面組成に対して同様な活性変化が認められたことを報告した。今回は同様な目的をもって、パラジウム-金系電極触媒について行った結果を報告する。

(実験方法) $10^{-3}M/l$ の Au^{3+} 又は Pd^{2+} を含む $1N H_2SO_4$ 溶液中でパラジウムまたは金電極に単原子層以下の金またはパラジウムをそれぞれ析出させた。それぞれの被覆率はFig. 1のPTS-aの三角波パルスによって求めた。すなわち $1.4V$ までの電位掃引において金サイトには酸素の吸着が起らない性質を利用して、パラジウムサイトに吸着した酸素の還元電気量の減少または増大から、電極上の金またはパラジウムの被覆率を求めた。次にその電極を $1M/l CH_3OH$ を含む $1N NaOH$ 水溶液に持ちきり、PTS-bによって分極曲線を求めた。 $-0.15V$ までの三角波パルスはパラジウムサイトへの水素吸着量の変化から有機種によるパラジウムサイトへの被覆率を求めるのが目的である。

(結果) $40^{\circ}C$, $0.6V$ (vs. R.H.E.)における電流値をもって活性の尺度とした。(この近傍のTafel係数はほぼ同じである。) Fig. 2にパラジウム電極上の金の被覆率と活性の関係(Δ)を示す。また被覆率と単位パラジウム量当りの活性の関係(\bullet)を併記した。表面組成が約金15%のところで合金電極の場合と同様に、活性が極大となることを見出した。そしてその値は単味パラジウムと比較して 1.5 倍であった。したがって合金電極の場合にも、表面組成が活性増大に対して支配的であるものと考えられる。また表面の金属原子は、それぞれ元素固有の性質を有していると考えられた。

PTS-a Fig.1



θ_{Pd} は $1N NaOH$ 中で測定した。

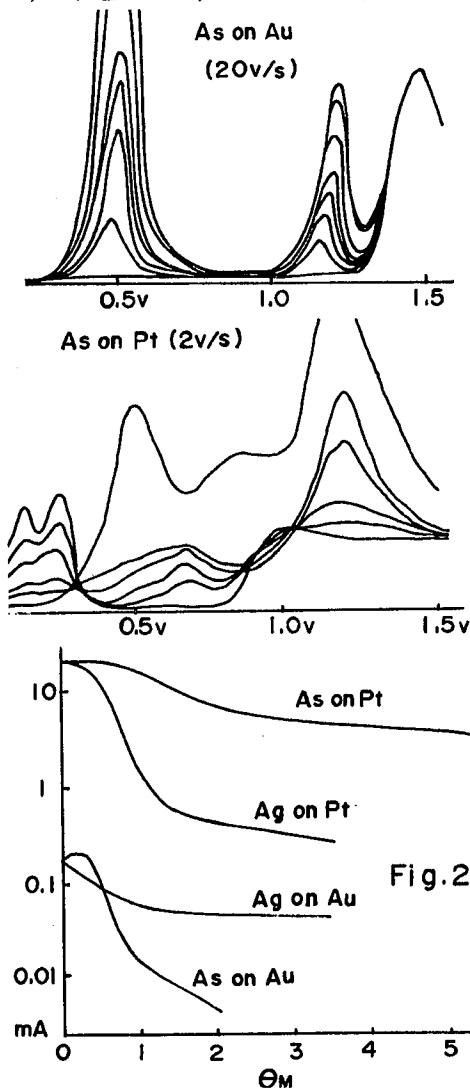
わたなべまさひろ・もとおさとし

次に下地金属を換えて、同一表面組成における活性の変化を調べた。金電極にパラジウムを単原子層まで被覆した電極(○)についての結果をFig. 2に示す。活性は θ_{Pd} の増加と共に始め急激に増大し、後徐々に $\theta_{Pd}=1$ の活性値まで増大したが、極大は現われなかった。低被覆率においては、パラジウムは金表面に原子的尺度で分散している。活性の急激な増大は、パラジウムが金網面上に孤立している組成において起っている。すなわち原子状に分散しているパラジウムがメタノールの酸化反応を起し得ることが分かった。被覆率と単位Pd量当りの活性の関係(●)を併記した。前回報告した白金-金系の場合と同じく、有機種を吸着し得る側の金属を下地とした場合(前回は白金、今回はパラジウム)には活性極大が現われることが分かった。

(山梨大工) O古屋長一・木尾 哲

今回はヒ素を白金および金上に吸着せしめた場合の吸着状態および水素発生反応に対する吸着ヒ素の影響について報告する。実験方法は前回述べた方法と同じである。ポテンシヤルスイープ法によるヒ素の吸着状態についての結果を述べる。金、白金上における銀、銅の吸着と同じ点は次の点である。ヒ素が吸着することにより、水素吸着量が $\theta_H \approx 0.2$ まではヒ素1によって、水素1の吸着が妨げられる。異なる点を次にあげる。1, 白金、金上においてヒ素は二つの溶出波ピークを持つが、同時に一定の比率で増加(Asの析出時)、減少(Asの溶出時)する。2, 金上では $\theta_{As} \approx 2$ 以上析出しない。白金の場合は多量に析出するが飽和値を持つヒ素の金上におけると、白金上における吸着状態に関する差は次の点である。1, ヒ素の安定電位領域は、白金は広く(-0.2 ~ +0.2V), 金は狭く(-0.2 ~ +0.5V), 2, 白金上に吸着したヒ素は溶出速度は金上におけるそれと比べ非常におそい。3, より

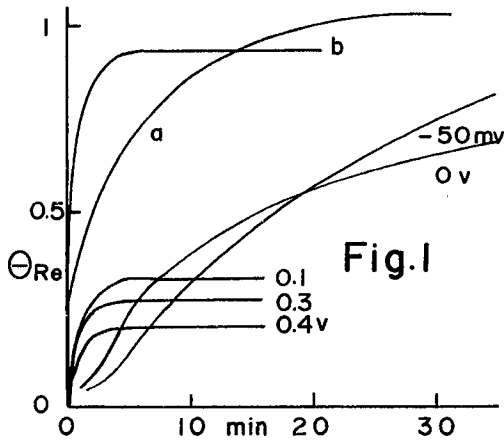
Cathodicにすると AsH_3 として脱離するが、金上では $\theta_{As} \approx 0.5$ 程度、白金上では $\theta_{As} \approx 2.0$ 程度は表面に残留する。よりAnodicにすると酸化溶解する。金上では0.5Vで完全に溶出するが白金上では0.4 ~ 0.7Vでは約一原子層残り、このヒ素の上に酸素は可逆的に吸脱着する。白金上に酸素が吸着する電位、1.0Vではじめて完全に溶出する。-50mVにおける水素発生電流と θ_H の関係をFig.2に示す。白金上における銀、金上における銀の例を比較のために示した。白金については銀が $\theta \approx 1$ までには急激に $1/20$ 低下するがヒ素の場合は減衰は非常におそいが、 $\theta = 2.0$ までの減衰は類似した特徴を持つ。金については初期の減衰は銀の場合に類似し、銀の場合よりも減衰は大きい。よりCathodicな電位において白金、金ともに活性が回復する原因については AsH_3 として水素が取り除かれるためであるが吸着層は完全に取り除かれなため白金、金の値までは回復しない。Anodicな電位に保持した場合は前述の電位においては活性は完全に回復する。白金上にヒ素を析出した後にAnodicな電位に保ち θ_{As} を一定値にすると、析出途中における同じ θ_{As} の場合の活性と比べ小さい活性を示す。これは既報の白金上の銅の場合と同じ機構によるものと思われる。



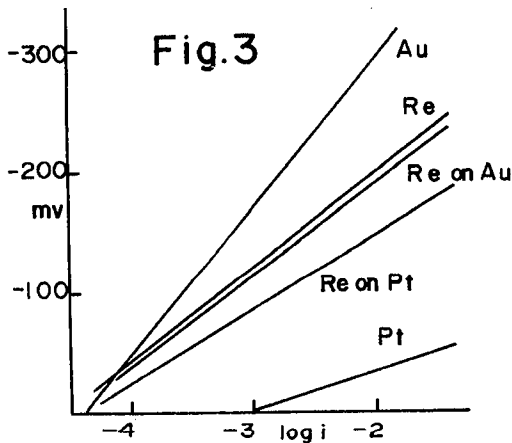
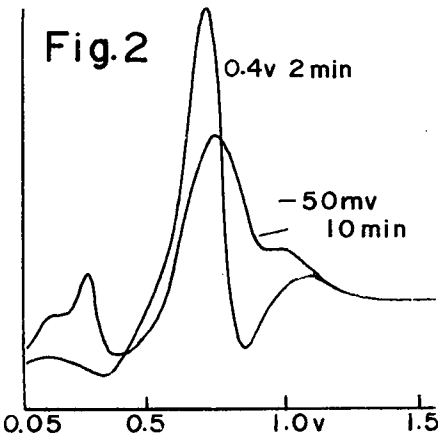
ふるやながかず・もとおさとし

(山梨大工) 古屋長一 ○本尾 哲

白金および金電極上にレニウムを析出せしめ，その析出速度，析出条件，水素電極反応に対する活性の変化を調べた結果について報告する。実験方法については従来と同様である。実験結果，レニウムの析出：まず白金上における析出は，従来行，パラジウム，白金，銀，銅，水銀などが拡散支配であり，析出量が時間に対して直線的に増加したのと



著しく異なる結果が得られた。その結果を Fig. 1 に示す。一定電位保持の場合には 0.4V から 0.1V では，初期の析出速度は大であるが一定の飽和値以上にはならず，そのときの水素吸着量の減少は大きい。0.0V, -0.05V においては初期の析出速度は小さく，多少の誘起期間を要するが，時間とともに析出量は漸増し飽和値を持つ。これに対して，一旦 0.1V, 0.3V, 0.4V において飽和値までに析出したものを -50mV にすると著しく析出速度が大きくなると同時に誘起期間も認められない(a)。このときの水素発生電流値は，同一析出量で，前者は大きく，後者は小さく析出状態の差によるものと考えられる。-50 ~ 400mV の連続三角波パルスにすると最も初期析出速度は大であった(b)。一方金電極上においては 0 ~ 0.1V までは白金上の 0.1 ~ 0.4V の場合とほぼ同じ傾向をもつが，-0.15 ~ -0.3V においては誘起期間は白金上におけるよりもより明瞭であり，その後の析出速度は非常に大きくなる。レニウムの析出と水素波：白金電極上におけるレニウムの析出条件と水素波の関係は Fig. 2 にその一例を示すとく，0.4V の場合には水素波の減少は著しく，-0.05V の場合にはレニウムの析出量がほぼ同じであるとみなされるにも拘らず，水素波の減少は非常に小さい。また Re の溶出液も前者の場合に鋭い極大をあらわし，後者の場合にはなだらかとなり，アノード側に移動している。水素発生反応に対する活性に対して金電極はレニウムの析出により活性が増大し，白金電極は減少する。これを Fig. 3 に示す。白金，金電極ともレニウムの析出で，ターフェル定数 b は約 60 となり，レニウム単体のものとほぼ一致する。また $\log i_0$ についても同様である。



ふるやながかす・もとおさとし

3F 13

トリフルオロ酢酸=ニッケル-ホルムアミド浴の電気=重層微分容量に及ぼす添加剤の影響

(信州大工) 武井たつ子

1 トリフルオロ酢酸=ニッケル-ホルムアミド溶液に種々の添加剤を添加した浴からニッケルを電析するさいに、添加剤が電気=重層微分容量に与える影響を調べた。

2 トリフルオロ酢酸=ニッケル(100 g/l) -ホルムアミド溶液(A) およびこの溶液にホウ酸(18.0 g/l) を添加した溶液(B) に、さらにサツカリン、塩化アンモニウム、塩化アルミニウム、スルファミン酸、テオ尿素などを添加した浴で、浴温(40~60℃)、添加剤およびその添加量(0.020~18 g/l) を変化してニッケル電析を行ない、そのさいのカソード(15×20 mm² の銅板)の電気=重層微分容量を「チャージング」アツプ法で測定した。

カレント パルス ジェネレーターは北斗電工(株)製CPG-05型を、シンクロスコープは岩崎通信機(株)製SS-5004型(プローブCF-101)を用い、掃引時間は5 μs/cmで測定した。

なお、アノード(ニッケル板)の面積はカソードの約4倍にし、参照電極は白金黒付白金電極(直径0.3 mm, 長さ2 mm)を用いた。

3 A-添加剤浴からニッケルが電析するさいの電気=重層微分容量の値は、塩化物(塩化アルミニウム、塩化アンモニウム)の添加浴の場合をのぞいて、添加剤の添加量の増加にもない増大する傾向を示した。そして浴温50℃において、A浴の電気=重層微分容量の値よりも大きな値が得られた浴はホウ酸(18 g/l)、サツカリン(2.0 g/l)、スルファミン酸(10 g/l)、あるいはテオ尿素(2.0 g/l以上)をそれぞれ添加した浴からであった。

塩化アンモニウム添加浴での電気=重層微分容量の値はA浴での値よりも明らかに大きい程度であり、また、塩化アルミニウム添加浴での値もA浴での値に近く、しかもそれらの添加量の変化による電気=重層微分容量値への影響は少ない。

テオ尿素添加浴ではその添加量が2.0 g/l以上になると、電気=重層微分容量に極大値が存在した。

B-添加剤浴からのニッケル電析のさいに、電気=重層微分容量の値が浴温の変化で比較的明りょうな影響を受けた浴はテオ尿素添加浴と添加剤を添加しないB浴で、浴温の上昇で前浴は電気=重層微分容量が低下し、後浴ではそれが上昇する傾向を示した。

電気=重層微分容量は電流密度(電位)により影響を受けながら、比較的その影響の少ない浴の電気=重層微分容量の大小関係は大略つぎのようであった。

スルファミン酸添加浴 < サツカリン添加浴 < (A浴) < 塩化アンモニウム添加浴 < B浴
テオ尿素添加浴では電気=重層微分容量の値が電流密度の影響を激しく受け、しかも、2.0 g/l添加浴ではどの浴温でも極大値が存在していた。

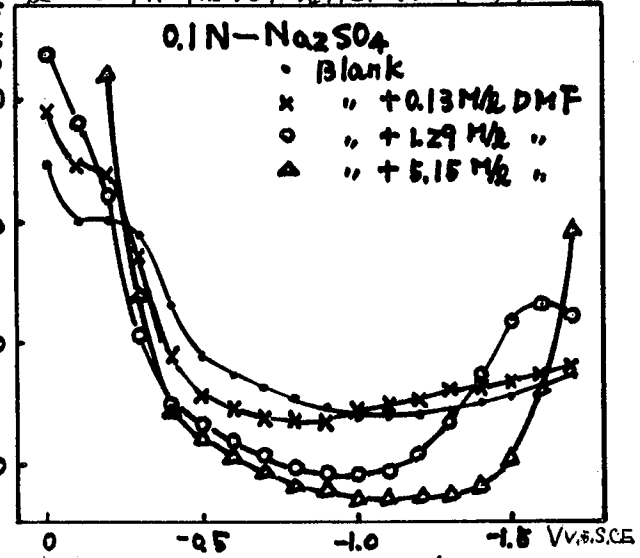
たけいたつ子

1 フェナジン類の水溶液中、N,N-ジメチルホルムアミド溶液中のポーラログラフ的還元機構に関連し、前報³⁾では水溶液中でのフェナジン類の水銀界面への吸着挙動について考察した。今回はDMF中のフェナジン類の水銀界面への吸着に関する基礎的実験としてDMFの水銀/電解質水溶液界面における吸着挙動について報告する。

2 吸着挙動の検討は界面微分容量の測定(1kHz)によって行なった。交流ブリッジは万能ブリッジに分極回路及びブリッジ印加電圧減衰回路を付加して用い、平衡電位の検出はオシロスコープによった。試料極は滴加水銀電極、参照極は飽和カロメル電極、対極は水銀プールとした。電解質溶液としては主に0.1N Na₂SO₄, 0.1N H₂SO₄, 0.1N KOHを用いた。セル内は窒素雰囲気とし、実験は室温で行なった。

3、微分容量-電位曲線の図から明らかのように無電荷点を中心とする電位域においてDMFは水銀の界面微分容量を低下し、この電位域において吸着することを示す。ブリッジの平衡は滴生長開始後主として3.0秒にわたって本実験条件下で単位面積当りの微分容量値はこの時間内に依存しなかった。これは、DMFの吸着能は比較的強く、かつ分子量が低いため実験濃度範囲において吸着過程が拡散律速にならないためであろう。中性及びアルカリ性溶液中においてDMFは昇電位域で脱着し、容量値はピークを示す。ピークの容量値はDMF濃度の増加とともに大となり、ピーク電位は濃度の増加によって吸着電位範囲が広がるため次第に昇となる傾向を示す。酸性溶液(0.1N 硫酸)では水素電極反応のため昇電位域の測定範囲が狭く、この脱吸着ピークは観測できなかった。最貴な電位域の容量値の急昇はDMFの脱着によるものと思われ、この微分容量-電位曲線は図及び0.1N H₂SO₄溶液においては一ump

を示す如くピーク状とならず、0.1N Na₂SO₄を示した。容量値の急昇はDMF濃度の増加と共に顕に行われるが吸着飽和に達する高濃度(3.87M~5.15M)になると再び昇となる挙動がみられた。脱吸着ピークを示す昇電位域及び容量の急昇する貴な電位域を除き容量値にFranklin式を適用して液被率θを求めた。各電位における吸着飽和容量値を用いたのはDMFの場合に水が電位に依存したからである。0.1N Na₂SO₄溶液中-0.7Vで吸着等温曲線はLangmuir型に近く吸着係数βは4.76l/molである。他の溶液中でも水に近い挙動を示した。



1) 中村, 吉田, 電化, 39, 502 (1971)
 2) 中村, 吉田, 電化, 40, 714 (1972)
 3) 中村, 渡辺, 桜井, 遠坂, 日化28年會, 632, 1975年4月(東京)

ながむらせつこ、さくらいやすこ、よしたたし。

(鳥取大・工)の櫻 達夫・日裏久美・田中昌也

光合成器官や呼吸系における電子伝達系は一連の酸化還元反応の組みあわせから成り立っており、そこでは電子伝達がきわめてスムーズに行なわれている。この電子伝達の機構を私達は電気化学的に調べてきたが、極から対象が膜系であることから、従来の電気化学理論をそのまま使用出来ないことが多かった。そこで一つのモデルとしてミセルをとらえ、電子伝達系内で重要なはたらきをしているユビキノン-10をミセル中に可溶化して、そのポーラログラフ的挙動を調べた。

ユビキノン-10 (UQ_{10}) は光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* の変異株 G-9 より常法により抽出、精製した。界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) はエーテル洗浄の後、エタノールから二回再結晶して使用した。 UQ_{10} , SDS を含む 0.12 M GTA 緩衝液は 29 MHz の超音波を 10 分間照射した後、室温で一晩放置後、G4 ガラスフィルターで溶液をろ過し、過剰の UQ_{10} を除去した。この溶液についてポーラログラフ測定を行った。滴下水銀電極の特性は次のとおりである。 $m = 0.93 \text{ mg/sec}$ (純水中無負荷電圧), $t = 3.0 \text{ sec}$, $h = 7.5 \text{ cm}$ 。

ユビキノン-10 を可溶化したミセルのポーラログラフ液は pH 依存性をしめし、その波高は水銀柱の高さの平方根に比例した。また、その半波電位を pH に対してプロットすると、その傾きは -8 mV/pH となり、pH 7 における半波電位 $E_{1/2}$ は -57 mV vs. NHE であった。これらの値は SDS 濃度には無関係に一定であった。さらに、ポーラログラフ液の波高は UQ_{10} の濃度に比例することから、この液は UQ_{10} 自身の還元によることは明らかである。得られたポーラログラフ波について Tafel のプロットを行ない、その傾きから αn 値を計算すると 0.4 となった。 UQ_{10} の還元電子数は 2 とされているから、 α 値は 0.2 となり、この電極過程は見かけ上不可逆といえる。 UQ_{10} の還元波の波高が水銀柱の高さの平方根に比例することから、この系は拡散律速であり、Ilkovic の式が適用でき、これから拡散係数を計算した。拡散係数は SDS 濃度に大きく依存し、測定した SDS 濃度範囲 ($(1 \sim 8) \times 10^{-2} \text{ M}$) で $(2 \sim 0.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。これはアルコール・水 (4:1) 溶液中で計算された拡散係数 ($1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$) と比較してはるかに小さい値である。さらにこのミセルを完全に球形であると仮定して、得られた拡散係数を Stokes-Einstein の式に代入して、ミセルのみかけ上の半径を計算した。この結果、ミセル半径は $700 \sim 600 \text{ \AA}$ となり、SDS に対する理論ミセル半径 16.68 \AA よりもはるかに大きくなった。しかしながら、多量の電解質の存在下では、ミセル半径は理論値よりも大きくなり、ミセルの形もゆがむことが考えられ、さらに UQ_{10} のような長い側鎖をもつ分子を可溶化していることも考えあわせるとこの値もあながち不当とはいえない。

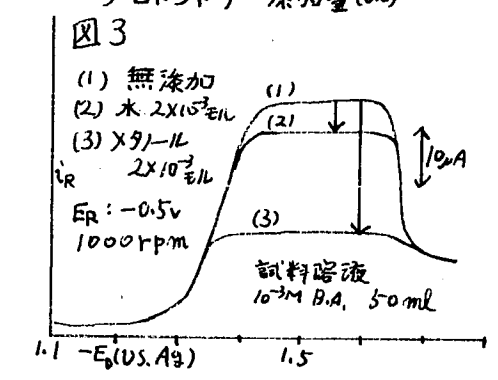
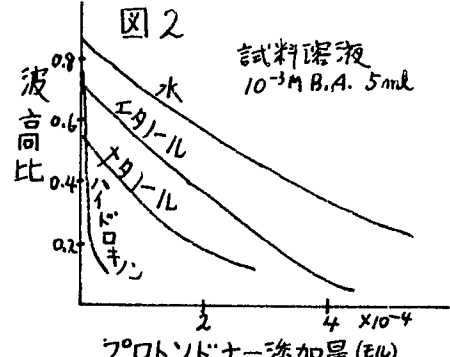
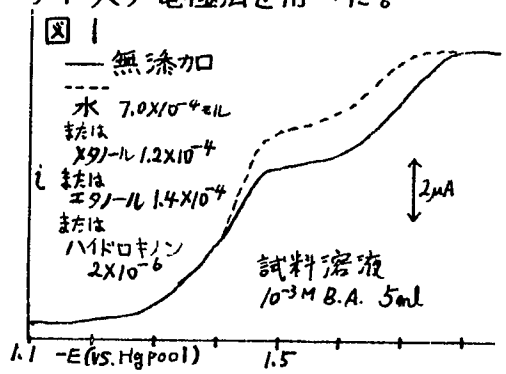
えらびたつお・ひうらひさひで・たなかまさや

ベンザルアニリンの還元反応に対するエチルアルコールなどの添加の影響
 (神奈川県大工) ○藤嶋 昭・岩瀬孝志
 (東大生研) 本多健一

1 / ベンザルアニリン (BA) の非水溶媒中における還元反応はかなり研究されており異なる機構も提出されている。演者らはDMF中における還元反応を交直ポーラログラフ回転リング・ディスク電極法 (RRDE) を中心にして研究し、その反応機構も提出してきた。本報ではプロトドナーとしてエチルアルコールなどのアルコール類を用いたときのBAの還元反応を調べ、このときのプロトネーション速度を求めた。

2 精製したDMF中に、特級BAをとかし、TEABを支持塩とした。プロトドナーとして、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ハイドロキノンを用いた。交直ポーラログラフと回転リング・ディスク電極法を用いた。

3 図1にはBAの直流ポーラログラムを示す。1電子ずつの明瞭な2段階を示す ($R + e \rightarrow R^{\cdot-}$, $R^{\cdot-} + e \rightarrow R^{2-}$) が、プロトドナーが存在するとアニオンラジカル $R^{\cdot-}$ がプロトネーションされて ($R^{\cdot-} + H^+ \rightarrow RH^{\cdot}$)、 RH^{\cdot} が易還元性種のためオ1波高は増大する。水にくらべてエチルアルコールなどがプロトドナーとしての働きが大きいことがわかる。図2にはオ1波高に対するオ2波高の割合を各プロトドナーの添加量に対してプロットした。水<イソプロピルアルコール<エチルアルコール<メチルアルコール<ハイドロキノンの順でプロトドナーとしての働きが大きいことがわかった。図3にはRRDE法を用い、ディスク電極の電位を還元オ1波の方向に掃引し $R^{\cdot-}$ を生成させたときに、リング電極でこの $R^{\cdot-}$ を検出している場合を示す。 $R^{\cdot-}$ が溶液中においてプロトネーションされる速度は、エチルアルコールなどが存在すると非常に大きいことがわかる。Alberyらの理論式を用いて、各プロトドナーの場合につき、その速度定数を算出した。今まで報告されているBAのポーラログラムはDMF中においても1電子/電子の2波とする報告と2電子/1波とする報告があるが、後者の測定は支持塩などの再結晶に用いられるメチルアルコールなどが一部支持塩とともに溶液中に入ったためにプロトネーション速度が増加したための結果であると考えられることができる。



ふじしまあきら, いぬせたかし, ほんだけんいち

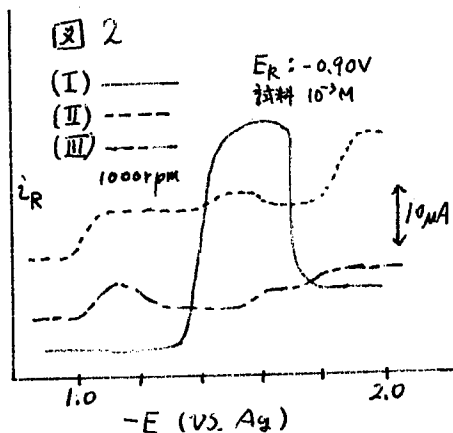
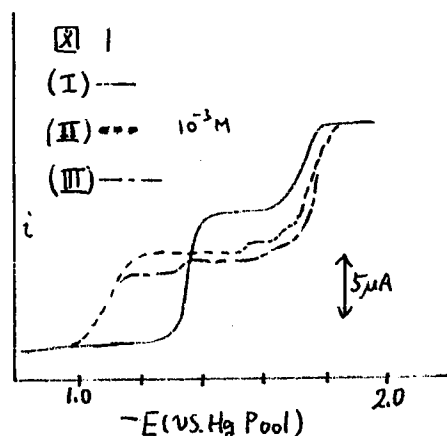
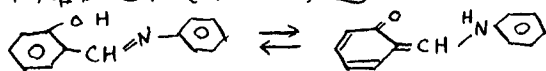
RRDE法によるOH置換基を有するベンザル
アニリンの還元反応機構

(神奈川大工) 藤嶋 昭・○岩瀬孝志・岩淵幹夫
(東大生研) 鋤柄光則・本多健一

1 ベンザルアニリンの非水溶媒中における還元反応はかなり研究されており、アニオンラツカルのプロトンネーション速度についての検討もおこなわれている。本報ではベンザルアニリン(I)のオルトの位置にOH基を有する誘導体 Oc1ccc(cc1)/C=N/c2ccccc2 (II) と Oc1ccc(cc1)/C=N/c2ccccc2 (III) の還元反応機構を(I)のそれと対比しながらRRDE法(回転リング・ディスク電極法)を主に用い、交直ポラログラフも併用して調べた。これら(II)と(III)はオルト位のOHによって分子内内環構造をとリやすく、易還元基(-CH=N-)の還元反応に多くの影響をおよぼすものと考えられる。

2 溶媒は精製したDMFを用い、支持塩は0.1M・TEABとした。(I)は特級試薬を、(II)と(III)は常法にしたがい合成しメタノールで3回再結晶したものをを用いた。RRDEは日厚計測製で、電極は白金リング・白金ディスクあるいはアマルガム化したリング・ディスクを使用した。交直ポラログラフは柳本ポラロP8を用いて測定した。

3 直流ポラログラフ波を図1に示す。(I)は(-CH=N-)基でのアニオンラツカルとツアニオンの生成の2段波である。(II)と(III)の第1波は(I)にくらべ、約0.3V貴にシフトしているが最後の波は両者とも(I)の第2波にほぼ等しい電位でおこる。(II)と(III)は-1.3~-1.7V付近に1~2個の小さな波が認められる。RRDEでの挙動を図2に示す。この図はディスク電位を昇方向に掃引して図1でと同様の還元反応をおこさせたとき、どのような生成物が生ずるかをリング電極で調べたものである。(I)は第1波でアニオンラツカルを生じていることは明らかである。(II)と(III)の第1波と最後の波はリング電流の増加をおこさせるが水添加によっても影響がなく、ベンゾキノンO=C1C=CC(=O)C=C1の還元反応と類似していた。一方ディスク電位-1.5V付近の小さな波においてもリング電流の増加が観測されたが、これは水添加によって減少した。これは(I)と同様の還元反応を示すものと思われる。以上のことから、例えば(II)については次に示すような平衡関係があり、両者がそれぞれ2電子還元をしているのである。



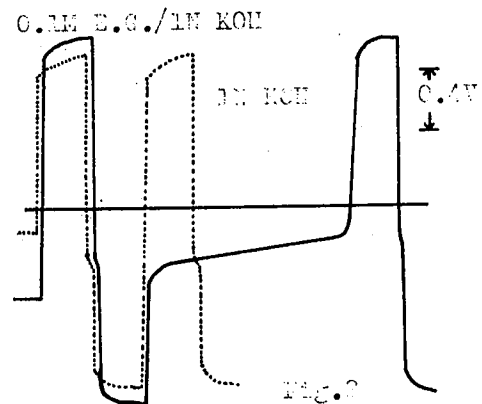
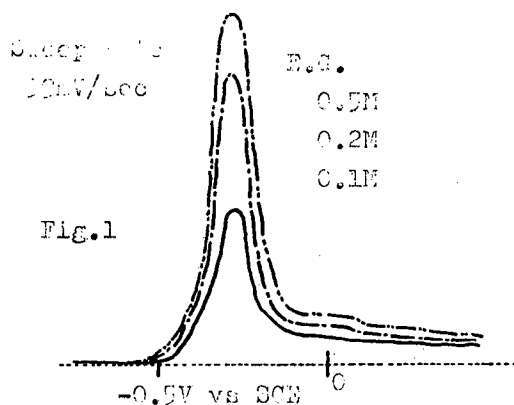
ふいしまあきら, いわせたかし, いわぶちみきお, すきからみつり, ほんだけんいち

(奈良高専) の大植正敏 泉生一郎

1 有機化合物の電極反応に関する研究は燃料電池・有機合成さらに最近では、廃液処理の方面においても重要なものとなつてきている。しかし、有機電極反応を實際面に応用するには電解条件を厳密に設定して、その電極反応の機作を詳細に知る必要がある。そこで、我々は一連の有機電極反応に関する基礎情報を得る為に、まず種々のアルコール類のうち比較的報告がなされていばい為偏アルコールのエチレングリコールについての電解挙動を検討した。

2 電位走査法によるボルタメトリーおよびクロノポテンシオメトリーは、ガラスフィルターで仕切ったH型セル中で、作用極として0.5mmφの白金線、対極として平滑白金電極を用いて行はつた。なお、測定前に窒素通気によって充分脱気した。

3 1M-KOH中におけるエチレングリコールの種々の濃度での電流-電位曲線には、 $-0.30 \sim -0.35V$ vs. SCEでエチレングリコールの酸化に伴はうピーク電流が観測された。(Fig. 1参照) このピーク電流(i_p)は濃度と共に増大し、電位走査速度が大きくなるほど i_p の濃度依存性が増した。一方、クロノポテンシオメトリーで得られた代表的な電位-時間曲線はFig. 2に示したが、やはり $-0.30V$ 近辺で明瞭な停滞を示している。また、図から算出した酸化の電気量はエチレングリコールのバルク濃度に比例して増大した。以上の結果から酸化ピークの前段階で吸着したエチレングリコールあるいはその解離した吸着種が $-0.30 \sim -0.35V$ vs. SCEで酸化されるものと考えられる。他方、メタノール酸化の不安定中間体として、 $\cdot CH_2OH$ 等が予想され、従つて、その結合生成物であるエチレングリコールの酸化はメタノール酸化と少はからず共通の挙動を示すはずである。そこでメタノール単身、0.1Mメタノール-0.1Mエチレングリコール系でそれぞれボルタメトリーを行はつた結果、全く同一電位で電流のピークが観測され、メタノールと同一濃度のエチレングリコールの添加で i_p は数倍の値になつた。尚、エチレングリコールの酸化反応および、メタノール酸化とエチレングリコール酸化の挙動の比較は講演においてさらに詳細に行はう。



おおうえまさとし・いずみはくいちろう

(芝浦工大) ○高木亮一郎・浅見雄作・向井敬・平野克比古

1. 目的 電解による臭素化反応の一環として、不飽和カルボン酸と臭化カリウムの共存する水溶液を電解して臭素化合物を得る反応についてその反応機構を明らかにすることを目的として実験を行った。着者等¹⁾はマレイン酸の電解臭素化に関し酸性および中性溶液においては容易に臭素を附加してジブロム・コハク酸が高収率で得られることを既に報告したが、塩基性においては別種の反応が起ることが認められたので、上記電極反応に及ぼすpHの影響を検討し陽極における反応の機構を明らかにすることを期した。

2. 実験方法

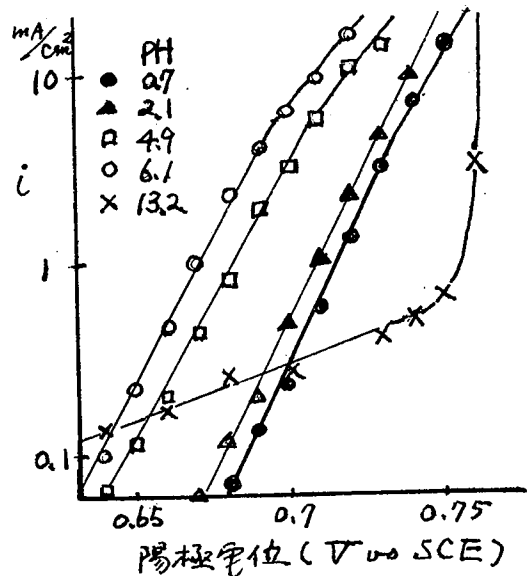
電位掃引法による電流電位曲線の測定は濃度およびpHの異なる電解液について、電位掃引範囲および速度を変えて、平滑白金電極を用いて試験を行った。定常法による電流電位曲線の測定は前報¹⁾に準じて行い、反応生成物の分離確認についてはマクロ電解を行って薄層クロマトグラフ等の方法により検討中である。

3. 結果および考察

電解液組成およびpHの影響を電位掃引法による電流電位曲線について検討した結果の一例を表1に示した。(電極平滑白金線5×0.6mmφ, 電位掃引速度0.2V/秒) A, B, Cの各群でその電流電位曲線の形状およびpHの影響が異なっている。塩基性の場合3群とも最も低い立上り電位を示している。C群はB群に較べて、同じpHで同一電流に対し低い電位を示しており、マレイン酸が復極作用を示すことが認められた。定常法による電流電位曲線に及ぼすpHの影響は、温度を変えて実施したが、30°Cの結果を左図に示した。(電解液組成は3M-KBr, 0.5M-マレイン酸, 平滑白金電極) 酸性, 中性ではlog*i*-Eは直線にあり、塩基性では全く異なる挙動を示すことが判った。

表1 電位掃引法による電流電位の関係

群	電解液組成			各電流値に対する電位(V)			
	M.A.	KBr	pH	0 mA	0.5	1	3
1A	0.1	-	3	-	1.45	1.57	-
2"	0.1	-	9	1.10	1.23	1.32	1.54
3"	0.1	-	13	0.70	0.76	0.80	0.92
4B	-	0.1	3	0.83	0.87	0.89	0.96
5"	-	0.1	9	0.83	0.84	0.85	0.89
6"	-	0.1	13	0.68	0.74	0.78	0.85
7C	0.1	0.1	3	0.81	0.82	0.83	0.87
8"	0.1	0.1	9	0.76	0.80	0.81	0.85
9"	0.1	0.1	13	0.68	0.72	0.78	0.87



文献; 1) 高木・浅見・守田・平野 日本化学会第25秋季年会予集 p179 (1971)

たかざりよういちろう・あさみゆうさく・むかいけい・ひらのかつひこ

(神奈川大工) 藤嶋 昭・岩橋七男
(東大生研) 鋤柄光則・本多健一

1 蛍光の消光を観測量として、励起状態の電極反応がおこなっていることを確認したい。適当な半導体電極を用いると、光照射により励起状態となった色素から半導体への電子伝達あるいはエネルギー伝達がおこなれば、電解電流の増加が観測されると同時に色素の蛍光が消光されるはずである。

2 図1に測定の大略図を示す。3.2 eVのバンド幅を有しn型半導体であるZnO単結晶を電極として用い、対極には金リング電極を使用し、両極とも表面が同一平面上にくるようにしてテフロン中にうめこんだ。色素はローダミンBを主に用いたが、その溶液相の厚さは1mm以下とした。ZnO電極の電位は表面が空気層となるように主に2.0V (vs. SCE)とし、電流は三栄測器製ガルバノグラフで測定した。この電極部分を日立製蛍光測定装置中に入れて、光励起下における電解電流の増加と蛍光の消光の程度とを同時に測定した。

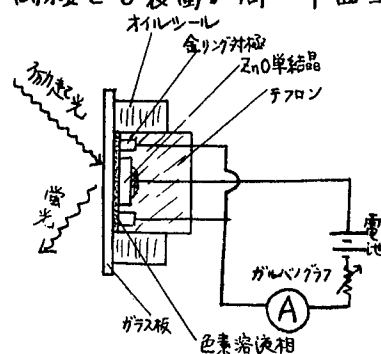


図1 測定の大略図

3 図2にはローダミンB溶液の吸収、蛍光スペクトルならびに色素を含むときと含まないときの電流の照射光波長依存性を示す。電流の増加が色素の吸収スペクトルと一致することから、ローダミンBが励起状態となり、それが原因で電流の増加がおこなっていることが明瞭である。図3はローダミンBを540nmで励起しているときに、観測されている580nmの蛍光が、電解電流として電子を外部に流せるように電気化学回路を閉じると、減少することを観測したものである。電流値と蛍光の消光の程度にはほぼ比例関係がみられた。ZnO電極の設定電位に対する蛍光の消光の有無も検討したが、負の設定では蛍光の消光はみられなかった。また励起光の波長や強度を変えたときならびに色素の濃度を変化させたときの電流値と蛍光の消光の程度との関係も求めて検討した。(b)にはハイドロキノンを追加したときの挙動を示すが、強色増感剤としての作用に対し消光の程度からある示唆を受け取ることができるとは思えない。

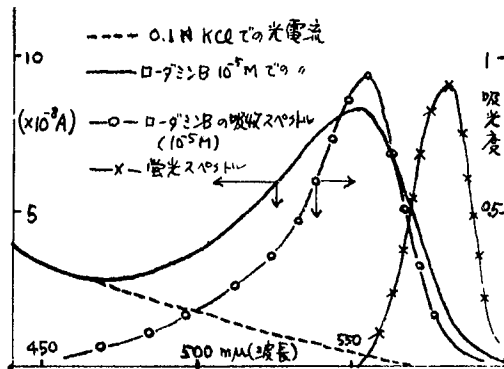


図2 増感光電流と吸収、蛍光スペクトル

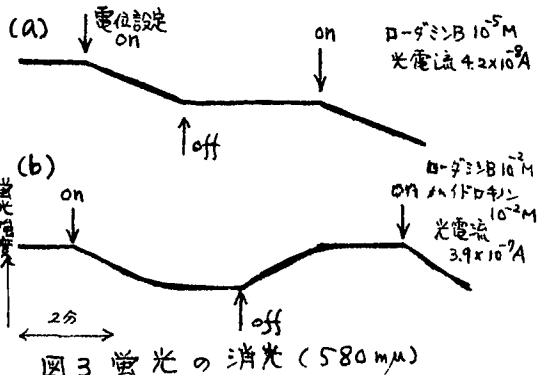


図3 蛍光の消光 (580nm)

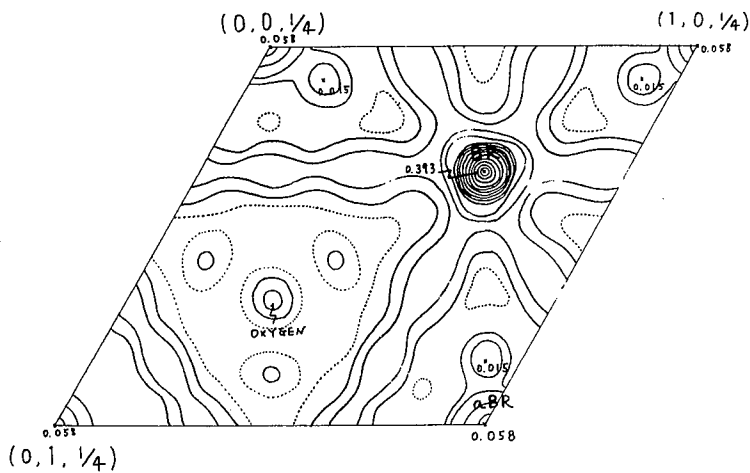
ふじしまあきら, いわはしななお, すきからみりのり, ほんだけんいち

(東大生研) ○児玉俊子・武藤義一

1. 超イオン伝導における協同機構を解明する目的で、2次元イオン伝導性を有し、かつ、イオン可動面の構造が比較的簡単であるTR-β-アルミナの結晶構造を解析し、可動イオン分布状態をAg-β-アルミナ¹⁾と比較検討した。

2. TR-β-アルミナはNa-β-アルミナ単結晶とTRNO₃融液とのイオン交換により作製した。結晶は無色透明板状で六方晶系に属し、格子定数は $a = 5.608$, $c = 22.959 \text{ \AA}$ 、空間群は $P6_3/mmc$ 。単位格子中にはTRAl₁₁O₁₇と2非対称単位を含む。散漫散乱をラウエ写真上に見い出すことはできなかった。強度データは四軸型自動回折計により、 $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 38$ まで集め387個の独立な反射を得た。解析は三次元Patterson合成より行い、ブロック近似最小二乗法により精密化し、現在のR値は等温性温度因子の段階で16.4%である。

3. 結晶構造はspinel blockと可動イオン層がc軸方向に交互に積重なることにより構成され、両者は共有結合性Al-O-Alカラムにより結合されている。格子はAg-β-アルミナと比較してc軸方向にのみ0.47Å長い。これはほとんど共有結合性Al-O-Alカラム内のAl-O結合距離の伸びに伴うdistorted tetrahedralの正常化に費やされておき、spinel block内の構造変化はほとんど認められない。可動イオンのBR位置占有率は66%で、その中の27%はBR位置にごく近い酸素平面型4配位の位置に分配されている。これはAgのBR位置占有率53%より大きく、TR-β-アルミナのイオン伝導性はAg-β-アルミナより小さい事を示唆している。可動イオン層の電子密度連続領域は下図の様には6方向のBR-BR位置間に見られ、TRの73%はこの領域に分布している。αBR位置には7%のTRが存在しているにすぎない。これに反し、Ag-β-アルミナの電子密度連続領域はBR-αBR位置間に見られ、αBR位置にはAgの34%が位置している。TR-β-アルミナにおいては、イオン可動空間のc軸方向への拡大、並びに、カラム内Al...TR距離の増大に伴う静電反発力の減少に伴い、αBR位置を經由しない新しいイオン移動pathが出現していることが判明した。



z = 1/4 のフーリエ合成図
(数値はTRの占有率を表わす)

ニだま と し こ ・ む じ ゅ う き り

置間に見られ、αBR位置にはAgの34%が位置している。TR-β-アルミナにおいては、イオン可動空間のc軸方向への拡大、並びに、カラム内Al...TR距離の増大に伴う静電反発力の減少に伴い、αBR位置を經由しない新しいイオン移動pathが出現していることが判明した。

1) W. L. Roth, J. Solid State Chem. 4, 60 (1972)

1. 酸素イオン導電性固体電解質を用いたセルのカソードおよびアノード過電圧は多孔性ガス電極の特徴として電極の材質、構造または状態などによって変動する。本実験では白金ペースト電極をほゞ一定の条件で焼付けた場合に電解質の種類や比抵抗などの相違によってカソード過電圧にどの程度の差が生じるかを調べた。

2. 電解質としてZrO₂-CaO系、ZrO₂-Y₂O₃系およびCeO₂-Y₂O₃系を用い、空気ふん囲気中800°Cで電解する際のカソード過電圧をコミュテータ法で測定した。試料電解質はそれぞれの酸化物を混合・加圧成形し1600~2000°Cで焼成して調製した(気孔率≒8~10%)。白金ペースト電極は1000°Cで10分間焼付けた(Pt量≒15 mg/cm²)。電解質の抵抗は0.02~20 k Hzにおけるインピーダンスを高周波用RCブリッジで測定し、直流抵抗に相当する値を外挿によって求めた。ブリッジの示零器には同調検出器とオシロスコープを組合わせて用いた。

3. 試料電解質の比抵抗は800°Cで約35~1000 Ω·cmであり、導電の活性化エネルギーは約0.80~1.38 eVである。比抵抗の大きな試料では同期オシロスコープからの過電圧の読取りを容易にするために白金線照合電極をカソードに接近させて焼付けた。得られた結果の一部を図1に示した。

ZrO₂系では比抵抗、導電の活性化エネルギーおよび気孔率の異なるにもかかわらずカソード過電圧に大きな差がみられない。CeO₂系の過電圧はZrO₂系にくらべて小さく約1/9程度である。白金ペースト焼付け電極では電極の焼付き状態(例えば三相界面積)などの差が過電圧の大小

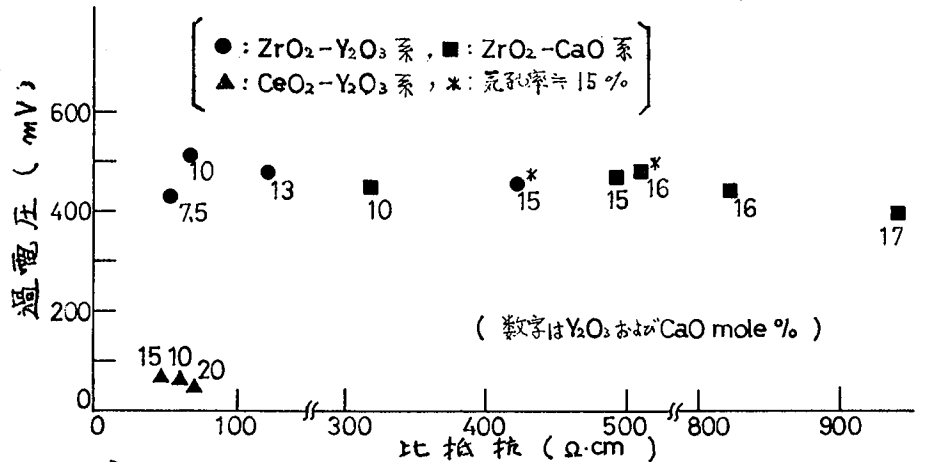


図1 空気ふん囲気中800°Cにおける15 mA/cm²でのカソード過電圧

に影響を及ぼすと考えられるので、念のため銀線電極を一定の長さだけ試料に圧着して測定してみたがやはりCeO₂系の方が小さな過電圧を示した。(CeO₂)_{0.85}(Y₂O₃)_{0.15}を電解質とする酸素空気濃淡電池の放電電流電圧曲線からstopping voltageにおける電流を求め電解質の抵抗を比に電子輸率を計算してみると0.012~0.017程度の値が得られ、電子電流によるイオン電流の減少だけでは過電圧の低い理由を説明しにくい。母成分であるCeO₂の小性質と考えるのが相応であろう。CeO₂は高温でわずかに酸素を放出し酸素空格子または過剰電子を含むと考えられている。一木柳田らは白金に吸着した原子状酸素が電解質から電子を引抜いて酸素イオン空格子素に引き、生じた電子ホールを電極からの電子が埋める過程を電極反応段階の一つにあげている。CeO₂系電解質の場合には過剰電子を含むために原子状酸素のイオン化が容易であるとすると説明しやすいように思われる。

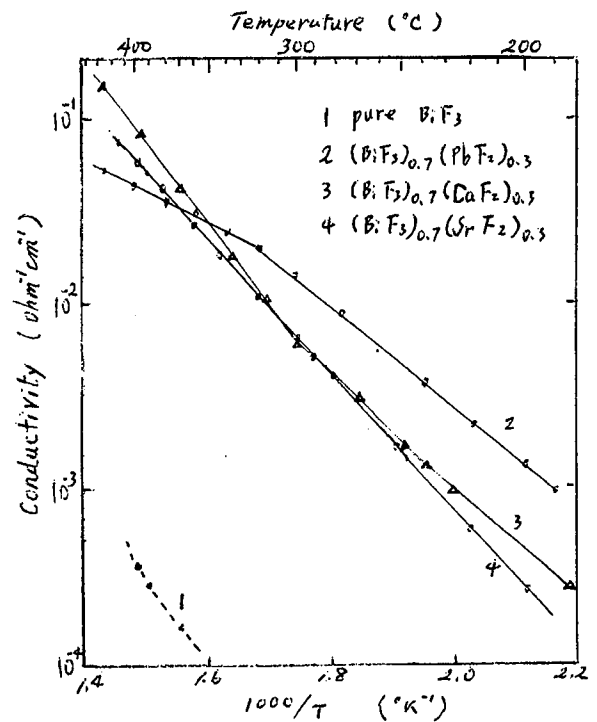
すずきゆたか・たかはしただけこ

(名大、工) 高橋武彦 O 岩原弘育

1. フッ素イオン導電性固体は、最近、高出力電池の電解質などとして注目されているが、その代表的なものとして知られているフッ化ナトリウムを添加したフッ化カルシウムでは 500°C でも $2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の低い導電率であり、更に高い導電性をもつものが望まれている。今回、演者らは、三フッ化ビスマスを母体とし、これにカルシウム、ストロンチウム、鉛などのフッ化物を添加した焼結体はかなり高いフッ素イオン導電性を有するものがあることをみいだしたので、これについて報告する。

2. BiF_3 粉末に、 CaF_2 , SrF_2 または PbF_2 粉末と所定の割合で混合粉砕し、 2.7 g/cm^3 で加圧成形後、 $550 \sim 650^{\circ}\text{C}$, 3-6時間焼成し、約4時かけて徐冷した焼結体を試料とした。これらの試料の導電性を、交流による導電率の測定、直流による電流電圧挙動および電解による変化の観察などによって検討した。電極には主として黒鉛を用いた。試料の焼成および測定は、すべて水蒸気を除去した窒素またはアルゴン気流中でおこなった。

3. 得られた焼結体は、 BiF_3 単独の試料では斜方晶形を示し、その導電率は図に示したような低い値で、また、試料が碎けやすく再現性ある結果を得ることが困難であった。これに対し、 SrF_2 , PbF_2 などを30%程度添加した系では面心立方晶形を示し、図に示したような、 350°C で既に $10^{-2} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電率をもつことがわかった。これらの試料に直流を印加した際流れる電流は、交流による導電率から考えられる値にくらべてきわめて小さい。この結果から推定すると、全導電率に占める電子導電率の割合は一般に $1/1000$ 以下であった。同一試料板を3枚重ねて電解してみると、陰極側では重量の減少が、陽極側では若干の重量増加が認められ、陰極側の重量減少は、試料中にフッ素イオンが導電にあずかるものとして計算した重量変化とよく一致した。X線回折の結果、電解後の陰極試料面では、フッ素不足によるものと考えられる結晶構造の変化が認められた。以上の如く、これらの試料は高いフッ素イオン導電性を有することが明らかになったが、添加フッ化物量と導電率の関係は複雑で、添加量が少ない場合には導電率の経時的低下が激しく、添加量の増大と共に安定化した。導電率自体は減少する傾向が認められた。一般に、30%程度の添加で、最も安定で高いフッ素イオン導電体が見られる。



たかはしたけみこ、 はねはらひろやす