

- 棚橋技術賞 福田雅太郎ほか「高エネルギーリチウム電池の研究開発とその製造技術の確立」
- 佐野進歩賞 高橋勝緒「交流インピーダンス法による電極/溶液界面現象の研究」
- 谷 忠昭「写真現象の電気化学的研究」
- 山下和男「紫外線照射下における電極反応の研究」

8. 第41回大会

4月5日から8日までの4日間、千葉大学工学部（千葉市弥生町）において同学関係の尽力において開催（最終日のセミナーは東京・学生会館で挙る）。

- 1) 学術講演会（4会場、3日間）研究発表180件、参加者416名
- 2) 各賞表彰、同記念講演会 参加者320名
- 3) 総合講演会「今後のエネルギー源について」講演4件、参加者320名
- 4) 懇親会 参加者81名
- 5) ミキサー 参加者110名
- 6) セミナー（腐食専門委員会主催）「腐食の電気化学計測への道」参加者103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（Vol. 42 No. 1~12）、総ページ数784ページ、本文662ページ、会告64ページ、目次その他58ページ。発行部数50,400部、掲載内容：展望12件、総説9件、資料2件、解説15件、タイトルサービス、記事、報告など、報文82件（和文53件、欧文29件）、その他会告。

10. 電気化学測定法セミナー（第4回）

9月9日、10日の2日間、日本化学会講堂（東京都千代田区）で開催。講義5件、パネル討論1件。参加者56名。

11. 秋季研究発表会（化学系学協会連合大会）

10月2日から5日まで、東北工業大学（仙台市長町）で開催。電気化学部門37件。

12. 日ソ電気化学セミナー

10月7日から10日までの4日間、日本学術会議講堂（東京都港区）において、ソ連科学アカデミーとの協力により、ソ連代表10名を交えて開催。

発表論文38件（日本側30件、ソ連側8件）、参加者150名（内ソ連10名）。

本セミナー挙るに際し、日本学術振興会より国際研究会補助金1,257,000円を受け、日本学術会議の後援を得た。

13. 水素利用サブシステム委託研究

工業技術院サンシャイン計画に基づく「水素利用サブシステムの総合的検討と周辺技術に関する研究」もテーマとする委託研究を受け、7月1日より水素利用総合委員会、水素周辺技術委員会を設置して調査研究を行なった。

本研究に際し49年度（49年7月1日～50年3月31日）委託研究費として2,856,000円、工技院から交付される予定。

14. 討論会、その他（共催、協賛）

- (1) 1月28日 固体電解質利用の進歩シンポジウム（東京）
- (2) 3月7日 第9回腐食防食懇談会（大阪）
- (3) 3月7、8日 電子材料講習会（東京）
- (4) 3月22、23日 化学装置材料の腐食日米合同シンポジウム（東京）
- (5) 7月18、19日 膜に関するセミナー（大阪）
- (6) 8月19～23日 第13回腐食防食に関する講演会（京都）
- (7) 9月2、3日 金属間化合物の物性セミナー（東京）
- (8) 9月28～30日 第21回腐食防食討論会（仙台）
- (9) 10月2～4日 第12回粉体に関する討論会（仙台）
- (10) 10月4、5日 第8回溶融塩化学討論会（仙台）
- (11) 10月11、12日 第20回ポーラログラフ討論会（広島）
- (12) 11月1日 第2回フッ素化学討論会（東京）
- (13) 11月6～8日 第15回電池討論会（名古屋）

- (14) 11月18、19日 環境強度に関する講習会（大阪）

15. エネルギー問題懇談会

- (1) 4月5日 今後のエネルギー源総合講演会（千葉）
- (2) 6月1日 エネルギー問題講演会（大阪）

16. 電池技術委員会

- (1) 11月6～8日 第15回電池討論会（名古屋）

17. 腐食専門委員会

- (1) 4月8日 第12回腐食防食セミナー（東京）
- (2) 9月28～30日 第21回腐食防食討論会（仙台）

18. 溶融塩委員会

- (1) 10月4、5日 第8回溶融塩化学討論会（仙台）
- (2) 刊行「溶融塩」（季刊）

19. 電子材料委員会

- (1) 4月18、19日 第6回半導体・集積回路シンポジウム（東京）
- (2) 10月31日、11月1日 フォトレジストに関するセミナー（東京）
- (3) 11月21、22日 第7回半導体・集積回路シンポジウム（東京）

20. 北海道支部

- (1) 2月16日 腐食防食研究会（札幌）
- (2) 3月19日 Slakle氏講演会（札幌）
- (3) 10月4、5日 日ソ合同電気化学シンポジウム（札幌）
- (4) 12月7日 北海道支部研究発表会（札幌）

21. 東北支部

- (1) 1月13、14日 第6回セミコンファレンス（遠刈田）
- (2) 9月28～30日 第21回腐食防食討論会（仙台）
- (3) 10月4、5日 第8回溶融塩化学討論会（仙台）

22. 関東支部

- (1) 2月7日 第2回産業公害防止話し話会（横須賀）
- (2) 6月25日 第6回電解製錬に関する話し話会（東京）
- (3) 6月28日 生物科学見学会（大磯）
- (4) 8月8、9日 第6回産業公害防止セミナー（横浜）
- (5) 10月31日、11月1日 第6回境界領域の電気化学セミナー（東京）
- (6) 11月29日 微生物科学見学会（町田）

23. 北陸支部

- (1) 5月24日 春季講演・見学会（高岡）
- (2) 8月2、3日 夏季見学会（新潟）
- (3) 10月11、12日 北陸支部秋季大会（福井）

24. 東海支部

- (1) 2月21日 講演会（名古屋）
- (2) 10月15～18日 中部化学関係学協会支部連合秋季大会（名古屋）
- (3) 11月6～8日 第15回電池討論会（名古屋）
- (4) 11月25日 岐阜地区講演会（岐阜）

25. 関西支部

- (1) 1月25日 講演・見学会（池田）
- (2) 6月1日 エネルギー問題懇談会（大阪）
- (3) 7月6日 新しい話題を探る勉強会（吹田）
- (4) 7月11、12日 第16回電気化学セミナー（大阪）
- (5) 9月21日 第2回新しい話題を探る勉強会（神戸）
- (6) 10月24、25日 すぐ役にたつ電気化学講習会（京都）
- (7) 12月3日 電気化学講演会（松山）

26. 九州支部

- (1) 2月18日 見学会（福岡）
- (2) 5月10日 春季見学会、講演会（熊本）
- (3) 7月19日 第11回化学関連支部九州大会（福岡）
- (4) 7月24～26日 第16回分析化学講習会（福岡）
- (5) 10月18、19日 第14回工業物理化学講習会（福岡）

- (6) 11月30日 工業物理化学講習会（福岡）

◇昭和49年度会計報告◇

（昭和49年1月1日～昭和49年12月31日）

財産目録

（昭和49年12月31日現在）

| 資 | | 産 | 金額 |
|--------|--------------------|---|-------------|
| 科目 | 内 | 容 | 金額 |
| 現金・預金 | 預金現在高 | | 3,856,369円 |
| 未収入金 | 昭和49年度分会費、広告料など | | 4,705,507円 |
| 前払金 | 昭和50年度協会費、大会、総会経費 | | 1,025,496円 |
| 立替金 | 別刷印刷代金 | | 573,500円 |
| 什器備品 | 事務什器、備品類 | | 422,920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）株式25,887株 | | 1,078,077円 |
| 繰延資産 | 棚橋賞牌7コ分前払費 | | 77,000円 |
| 合 | 計 | | 13,736,185円 |

| 負 | | 債 | 金額 |
|-------|-----------------|---|-------------|
| 科目 | 内 | 容 | 金額 |
| 前受会費 | 昭和50年度以降の未経過会費 | | 7,771,759円 |
| 預り金 | 社会保険料、支部、委員会費など | | 3,018,013円 |
| 借入金 | 三菱信託銀行より短期借入れ | | 1,250,000円 |
| 合 | 計 | | 12,039,772円 |
| 差引純財産 | | | 1,696,413円 |

貸借対照表

（昭和49年12月31日現在）

| 借 | | 方 | | 貸 | | 方 | |
|---------|-------------|-------------|-------------|---------|------------|-------------|---------|
| 科目 | 金額 | 科目 | 金額 | 科目 | 金額 | 科目 | 金額 |
| 流動資産 | 10,160,872円 | 流動負債 | 12,039,772円 | 基本財産 | 1,610,370円 | 剰余金 | 86,043円 |
| 現金預金 | 3,856,369円 | 前受会費 | 7,771,759円 | 棚橋賞基金 | 1,097,235円 | 繰越期末残高 | 21,201円 |
| 未収入金 | 4,705,507円 | 預り金 | 3,018,013円 | 海外紹介基金 | 500,000円 | 当期剰余金 | 64,842円 |
| 前払金 | 1,025,496円 | 借入金 | 1,250,000円 | 終身会費積立金 | 13,135円 | | |
| 立替金 | 573,500円 | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 固定資産 | 3,498,313円 | | | | | | |
| 什器備品 | 422,920円 | | | | | | |
| 敷金・保証金 | 1,997,316円 | | | | | | |
| 有価証券 | 1,078,077円 | | | | | | |
| 繰延資産 | 77,000円 | | | | | | |
| 棚橋賞牌前払金 | 77,000円 | | | | | | |
| 合 | 計 | 13,736,185円 | | 合 | 計 | 13,736,185円 | |

剰余金処分案

| | |
|-------------|---------|
| 当期剰余金 | 64,842円 |
| 前期繰越剰余金 | 21,201円 |
| 合 | 計 |
| 86,043円 | |
| これを次の通り処分する | |
| 次期繰越剰余金 | 86,043円 |

収支計算表

（昭和49年1月1日～昭和49年12月31日）

| 科目 | 実績 | 予算 |
|----------------|-------------|-------------|
| 収入の部 | 33,258,362円 | 32,000,000円 |
| 正会費 | 11,963,847 | 12,480,000 |
| 特別維持会費 | 6,400,000 | 6,320,000 |
| 維持会費 | 1,890,000 | 1,900,000 |
| 会誌代 | 1,453,785 | 1,450,000 |
| 広告代 | 1,254,800 | 1,200,000 |
| 別刷収入 | 1,316,100 | 1,620,000 |
| 名簿収入 | 0 | 800,000 |
| 大会収入 | 2,548,940 | 1,500,000 |
| 日ソセミナー収入 | 3,746,000 | 1,300,000 |
| 測定法セミナー収入 | 546,300 | 1,800,000 |
| 佐野資金 | 300,000 | 300,000 |
| *日ソセミナー補助金 | 1,257,000 | 1,000,000 |
| **水素エネルギー研究委託費 | 208,660 | 0 |
| 雑収入 | 372,930 | 330,000 |
| 支出の部 | 33,193,520円 | 32,000,000円 |
| 事務費 | 10,062,274 | 9,980,000 |
| 会誌発行費 | 11,614,853 | 12,600,000 |
| 総会大会費 | 2,514,437 | 1,610,000 |
| 協会賞経費 | 544,120 | 540,000 |
| 名簿刊行費 | 0 | 800,000 |
| 日ソセミナー費 | 4,645,707 | 2,300,000 |
| 測定法セミナー費 | 541,063 | 1,800,000 |
| 水素エネルギー委託研究費 | 281,010 | 0 |
| 支部交付金 | 1,350,000 | 1,350,000 |
| 委員会交付金 | 240,000 | 290,000 |
| 懇談会交付金 | 20,000 | 250,000 |
| 連絡事務所費 | 0 | 10,000 |
| 会費還元金 | 160,400 | 170,000 |
| 学協会費 | 105,000 | 80,000 |
| 会議費 | 114,656 | 120,000 |
| 予備費 | 0 | 100,000 |
| 差別残高 | 64,842円 | 0円 |

* 日本学術振興会昭和49年度国際研究会補助金

** 工業技術院サンシャイン計画委託研究開発費昭和49年度分の一部

◇昭和50年度事業計画◇

- 刊行 会誌「電気化学および工業物理化学」Vol. 43 No. 1～12, 12回刊行（月刊）
- 大会 第42回大会 4月5日～8日、山梨大学工学部（甲府市） 秋季大会（化学系学協会連合大会）10月17日～20日、九州大学（福岡市）
- 第43回通常総会 2月6日、電気倶楽部（東京）
- 表彰 昭和50年度棚橋論文賞、棚橋技術賞、佐野進歩賞表彰 4月5日、山梨大学（甲府）
- 討論会 第22回腐食防食討論会、第9回溶融塩化学討論会、第21回ポーラログラフ討論会、第16回電池討論会、第8、9回半導体集積回路シンポジウム、第13回粉体討論会
- セミナー 第5回電気化学測定法セミナー
- 水素利用サブシステム委託研究（通産省工技院サンシャイ

430
N日本化学会第31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

| | | |
|---|---|-----|
| A | 物理化学(構造)..... | 1 |
| | 有機化学(合成と反応) - 脂肪族..... | 34 |
| B | 物理化学(物性)..... | 77 |
| | 有機化学(合成と反応) - 芳香族化合物..... | 119 |
| C | 写真, 印刷, けい光体..... | 155 |
| | 物理化学(反応)..... | 161 |
| | 有機化学(合成と反応) - 脂肪族, 非ベンゼン系, 有機光化学..... | 181 |
| D | 有機化学(構造・物性) - 芳香族性..... | 219 |
| E | 無機化学..... | 234 |
| | 有機化学(合成と反応) - 有機金属化合物..... | 265 |
| F | 錯体化学・有機金属錯体化学..... | 305 |
| | 天然物有機化学および生物化学..... | 335 |
| G | 無機工業化学..... | 365 |
| | 有機化学(反応機構)..... | 404 |
| H | 分析化学 - クロマトグラフィー, イオン交換, ポーラログラフィー, 電気分析..... | 440 |
| | 有機化学(合成と反応) - 複素環, S, P化合物など..... | 478 |
| I | 分析化学 - 吸光分析, 溶媒抽出, 質量分析, 一般分析..... | 520 |
| | 有機化学(合成と反応) - 複素環, S, P化合物など..... | 540 |
| J | 高分子化学(構造, 物性)..... | 559 |
| N | 計算機化学..... | 599 |
| P | 環境化学 - 水質など..... | 607 |
| Q | 環境化学 - 大気..... | 645 |
| R | 有機工業化学..... | 663 |
| U | 腐食・防食..... | 704 |
| | 電気化学..... | 709 |
| V | 高分子化学工業..... | 745 |
| W | 高分子化学(合成, 反応)..... | 769 |

日本化学会・高分子学会・日本分析化学会・各
東北支部・東北地区化学工業懇話会・日本材料
学会東北北海道支部・連合討論会共催学協会

交流四電極法によるテトラフェニルオニウム塩の電気伝導度の測定

(東北大教養) 若林俊樹

村勉

いたクロ
アルミニ
原因追来
独では孔
想し、金
徴候も認
態を観察

2)の浸着
(表参照)

、黄銅の
直に吊る
食速度が
については、
1/20は使
が進行し
存の場合
度は10³共
1)におい
飛着する
面との間
ると予想
生成物の
鉄腐食生
酸素濃度
こるこ
効防食
防食を可
の腐食を
防。No44

テトラフェニルオニウム塩 (Ph₄MX) の水溶液における物理化学的性質に関しては、その構造や電気伝導度等について未解決の問題がある。伝導度についてはいくつかの研究があるが、無限希釈度における当量伝導度の値も、伝導度曲線の形も、また極限式が必ず水の方向についても一致した結果は得られていない。この原因の一つとして、塩の白金電極への吸着が考えられる。白金黒を電極とする普通の二電極法では、この影響を免れることは困難である。

玉虫・高橋⁽¹⁾による交流四電極法においては、原理上、電極選択の自由度が大きいと考えられるので、この方法によって Ph₄MX (M=P, As, X=Cl⁻, NO₃⁻) の水溶液中の伝導度 (25°) を測定した。

(1) セルの構造。低濃度用セル (セル定数約 0.2) の構造を図 1 に示す。検出用電極 (P.E) は、白金黒づけした一対の平行な白金線であり、電流供給用電極 (S.E) には白金網を用いる。全体としてできるだけ対称性をよくした。これらの条件が充たされなるときは、セル定数は周波数の変化 (20~100 Hz) や、溶液濃度の変化 (KCl の 10⁻³M 以下) の影響をほとんど受けない。一定値をとらない。殊に、P.E の白金線の平行性が重要であるが、白金黒づけをしない場合には、セル定数の分散を除くことはできなかった。

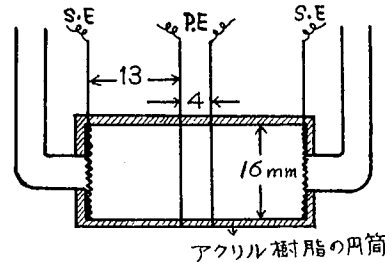


図1.低濃度用のセル

(2) Ph₄MX の伝導度。Ph₄AsCl と Ph₄AsNO₃ について得られた結果を右図に示す。Λ⁰ は Ph₄AsCl で 96.6, Ph₄AsNO₃ では 91.6 であり、λ_±⁰ は、それぞれ 20.2 および 20.14 となる。Ph₄AsCl の Λ⁰ は文献 (2) の値と一致するが、曲線は一致しない。文献 (3) では Λ⁰ は 95.8 であり、0.02M までは一致している。Onsager の極限式からのずれは文献 (2) と同様に本実験では低濃度領域で負である。文献 (3) では正のずれを示している。Ph₄AsNO₃ の伝導度曲線は、殆ど直線的であり Ph₄AsCl の場合と対照的である。極限式からのずれは負の方向である。Ph₄PCl および Ph₄PNO₃ についても、Ph₄As⁺ より λ_±⁰ が 4% 程度大きいのみで、その他の点は全く一致している。

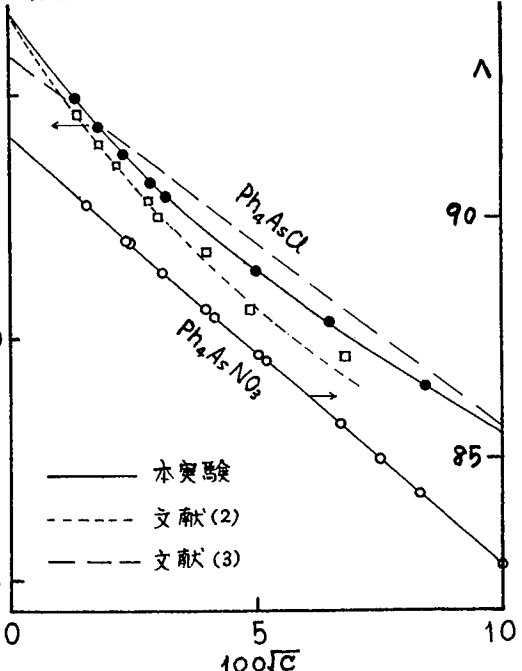


図2. Ph₄AsCl, Ph₄AsNO₃ の伝導度曲線 (25°)

文献 (1) R. Tamamushi and K. Takahashi, J. Electroanal. Chem., 50 277 (1974)
(2) A.I. Popov and R.E. Humphrey, J. Am. Chem. Soc., 81 2043 (1959)
(3) G. Kalfoglou and H. Bowen, J. Phys. Chem., 73 2728 (1969)

23, 197 (74)

かはやしとしき

次亜リン酸 ($H_2PO_2^-$) - 亜リン酸 (HPO_3^{2-}) - リン酸 (PO_4^{3-}) イオン共存溶液における各種イオンの定量分析

(同志社大 エ) ○田坂明政 紫田日出男 窪川真男

1 近年、レーザーの開発に伴い、ラマン分光分析計の光源としてレーザーを用いることによりラマン散乱光の強度増大に成功し、レーザーラマン分光分析法による水溶液の研究が可能になってきた。発表者らは、溶液論に関する研究の第一歩として本手法を用い、水溶液中に酸化状態の異なるイオンが共存する場合の各種イオンの分析方法を確立することを目的とし、本研究を行なった。ここでは、燃料電池の負極燃料として有望な次亜リン酸イオンがアノード酸化されて亜リン酸もしくはリン酸イオンになる反応に着目し、酸化状態の異なるイオンを含む水溶液として $H_2PO_2^- - HPO_3^{2-} - PO_4^{3-}$ の共存溶液を選び、系統的な検討を加えた結果、本方法が十分に定量分析に利用できることを確認した。

2. 試料として、 NaH_2PO_2 、 Na_2HPO_3 および Na_3PO_4 (いずれも試薬特級) を 5N-NaOH 水溶液に溶かして種々の濃度比の共存溶液を調整し、室温 (約 25°C) にてラマンスペクトルを求め、得られたスペクトルのバンドの強度比より検量線を作成し、検量線におよぼす種々の影響を検討した。なお、分光分析計として日本電子社製レーザーラマン分光光度計を、光源としてアルゴンイオンレーザー (4880 Å) を用いた。

3 得られた結果を要約すると次のとおりである。

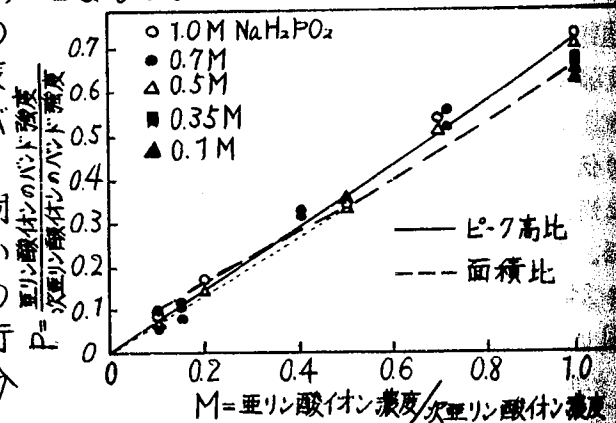
(1) リン酸イオンの 5N-NaOH 水溶液における溶解度は小さく、その飽和溶液においてもラマンスペクトルのバンドの強度は極めて弱かった。

(2) 次亜リン酸イオンと亜リン酸イオンの強度比は、各々の対称性伸縮振動に帰属されるバンドの強度で比較すると再現性がよく、前者のものとして 1048 cm^{-1} 、後者については 985 cm^{-1} のバンドを使用すればよいことがわかった。また、強度比は 30 分以上たっても一定であり、測定中のレーザーによる液温の上昇あるいは反応の進行に基因する影響は無視できることがわかった。

(3) 検量線は、次亜リン酸イオンあるいは亜リン酸イオンのいずれか一方の濃度が 0.5 mol/l 以上の水溶液を用いて作成することが望ましい。

(4) 亜リン酸イオン対次亜リン酸イオンの濃度比が 0.5 以下の場合には、検量線は濃度比に対するバンドの面積比よりもむしろ、バンドの高さの比をとる方がよい。

(5) 本手法は、原理的には内部標準法と同じであるが、異物質を混入させる必要がないために、内部標準法の場合に生じるおそれのある電離度の変化あるいは余計な反応の進行がないという利点を有し、広く電気化学の分野にも応用できることがわかった。



たさかあきまさ・しばたひでお・くぼかわまさお

1 濃度減少法に依り分 2 ポテ - Y のも極基マン濃度学的 3 7検 (1 各 0.6 近) 此た解電 (2) 作用 (3) .濃 支配

(同志社大 エ) ○田坂明政 藤田登美雄 窪川真男

用いるこ
溶液の研
を用い、
立するこ
次亜リン
し、酸化
び、系統

N-NaOH
ンスペク
におよぼ
分光光度

液におい

帰属され
者につい
分以上た
因する影

変が0.5



与比
比

1.0
休濃度

1 アルカリ性溶液中での次亜リン酸イオンのアノード酸化反応は、次亜リン酸イオン濃度に依存し、とり出さる電流は濃度の増大につれて増加するが、電流効率はかえって減少した。ここでは、次亜リン酸イオンのアノード酸化反応におよぼす電位の影響ならびにアノード分極特性におよぼす次亜リン酸イオン濃度の影響を定電位法および電位走査法により測定した。また、定電位電解により生成した物質をレーザーラマンスペクトルより分析した。 1) 田坂明政、藤田登美雄、山下正通、窪川真男、電化誌投稿中。

2 用いた実験装置および方法は、既報¹⁾と同様である。電位走査法による実験では、ポテンショスタットと定速電位変換器を組合わせて所定の走査速度で電位を走査させ、X-Yレコーダーにより電流(i) - 電位(E) 曲線を記録させた。この際、電極は1cm²のものをを用い、測定系はチッ素をバブリングさせた。なお、すべての電位は酸化第二水銀極基準で表示した。また、定電位電解によるアノード酸化生成物に関しては、レーザーラマン分光光度計にて分析同定し、あらかじめ作成した検量線より生成した亜リン酸イオン濃度を求めた。さらに、電解液と同じ組成でパラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極の化学的接触触媒作用による次亜リン酸イオンの分解についても同様の実験を行なった。

3 定電位法によるアルカリ性溶液中での次亜リン酸イオンのアノード酸化反応について検討した結果、次のような結論を得た。

(1) 次亜リン酸イオンのアノード酸化反応に関するi-E曲線には2つのピークがあり、各々のピークでは、電極反応は異なることが予想される。すなわち、第1のピーク(-0.60V付近)では電極に吸着した水素の放電反応であり、第2のピーク(-0.15V付近)では、電極表面に吸着した酸素ラジカルと次亜リン酸イオンが反応し、ついで消費された吸着酸素ラジカルを補うためにOH⁻あるいはH₂Oの放電反応がおこる、一種の皮膜溶解電流に対応するものとおもわれる。

(2) パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極による次亜リン酸イオンの化学的接触触媒作用は電位にほとんど依存せず、むしろ、その濃度に依存した。

(3) 第1のピークでは、電流効率は電位に依存し、電位が貴になるにつれて高くなった。濃度依存性もある²⁾こととあわせて考慮すれば、この領域でのアノード酸化反応は混合支配であることがわかった。

Table 1 Effect of anodic potential on current efficiency in 0.7M NaH₂PO₂ soln.

| Electrode | Pd-Ni | | | | | | Ni | |
|-----------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------------|---------|--|
| | rest. poten. | -0.90 | -0.80 | -0.65 | -0.15 | rest. poten. | -0.90 | |
| Vrs. Hg/HgO | | | | | | | | |
| current effici. | 0 % | 48.5% | 47.3% | 49.2% | 60.2% | over 90% | trace | |
| Duration | 5 hrs. | 5 hrs. | 5 hrs. | 5 hrs. | 5 hrs. | 5 hrs. | 25 hrs. | |

たさかあきまさ・ふじたとみお・くぼかわまさお

1U09

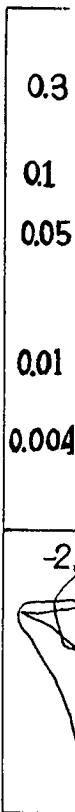
中止

1

1U

金電
する
NaCl
の系
又は
2
たも
面積
測定
スタ
200-
3 1
の周
0.3
0.1
0.05
0.01
0.004
-2
たかぎ

1
金電
する
NaCl
の系
又は
2
たも
面積
測定
スタ
200-
3 1
の周



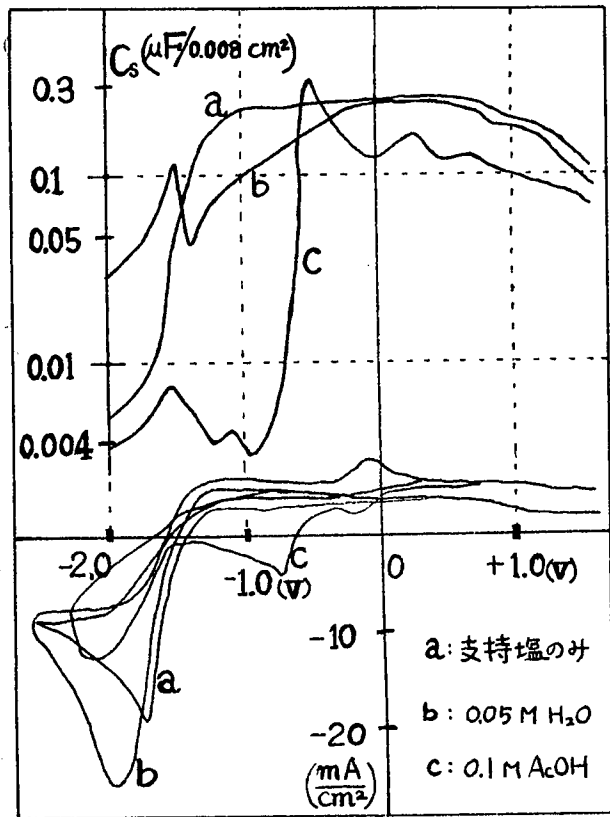
たかぎ

(東北工大) 高木修, 〇目黒真作

1 先に我々は微量の水を含む炭酸プロピレン(PC) 溶媒中で NaClO_4 を支持塩とし、白金電極を用いてカソード分極を行うさい、白金表面に NaOH および H_2 の被膜生成を示唆する結果を得た。そこで今回はこれらの反応について更に詳しい情報を得るために、 $\text{PC}-\text{NaClO}_4-\text{CH}_3\text{COOH}$ さらに $\text{PC}-\text{テトラエチルアンモニウム}(\text{TEAC})-\text{CH}_3\text{COOH}$ などの系について同様の実験を行い、電位-電流 ($E-i$) 曲線、電位-インピーダンス ($E-R_s$ 、又は $E-C_s$) 曲線の両面から検討を行なった。

2 PC は市販品を 90°C 、 40mmHg で蒸留し、 NaClO_4 は特級品を 110°C 、3 時間以上乾燥したもの、TEAC は特級品を速やかに秤量溶解した。濃度はいずれも 0.5M である。電極は面積 $0.85 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ の平滑白金を 6N HNO_3 、水、アセトンの順で洗い乾燥したものを用了。測定は 25°C 、窒素通気 20 分後同じく窒素雰囲気中で行なった。 $E-i$ 曲線はポテンシオスタットにより $5 \sim 240\text{sec/V}$ の掃引速度で、またインピーダンスはブリッジを用いて $200 \sim 5000\text{Hz}$ の周波数範囲で測定を行なった。

3 NaClO_4 支持塩、カソード分極の場合の NaOH 、 H_2 分子層生成については $E-C_s$ 、 $E-R_s$ の周波数応答からも裏付けられた。さらに $\text{PC}-\text{NaClO}_4-\text{AcOH}$ 系の場合 $E-i$ 曲線の



-0.6V 付近において濃度には依存するが掃引速度に無関係な電流ピークが表われ、この電位近傍の $E-C_s$ 、 R_s の周波数応答は複雑な挙動を示す。さらに昇電位範囲では R_s が極端に増大、逆に C_s は極端な減少を示しながらも、-1.6V 付近では $\text{PC}-\text{NaClO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系と類似した周波数応答を示す(左図)。一方 TEAC 支持塩における $0.1\text{M H}_2\text{O}$ と 0.1M AcOH の $E-i$ 曲線は NaClO_4 の場合のように大きな差異は認められず、-1.2V 付近における電流ピークが AcOH の方がやや大きくなるのである。またこの電位近傍での C_s 、 R_s の周波数応答はほぼ放電と拡散律速を示す。

結局 PC 溶液中での微量の水は、支持塩のアルカリ金属イオンとの相互作用に關しては AcOH の添加によって本質的な変化を受けることはない。しかし電極-溶液界面の被膜構成は著しく異なっていることがわかる。

たかぎおさむ, めぐろしんさく

(山形大工) 佐藤 誠 ○松木健三

1 演者らは、炭酸プロピレン(PC)浴中における電解二酸化マンガン電極のカソード反応について検討し、 MnO_2 は有機非水電解質中でも電気化学的に活性であり、カソード反応の進行と共に低次の酸化物に変化していくことを示した。¹⁾ 今回は更にその反応機構を明らかにするため、有機溶媒を変えた場合の影響について検討する。

2 溶媒として用いたPC、ジメチルスルホキシド(DMSO)および γ -ブチロラクトン(γ -BL)は、真空蒸留とモレキュラーシーブにより精製し、テトラヒドロフラン(THF)はKOHを加えて蒸留した後、 CaH_2 を加えて更に蒸留し精製した。各溶媒に $LiClO_4$ 1Mを加えた電解液中、試料極に、ガラスタイト上に電析させた MnO_2 を、空气中 $200^\circ C$ で熱処理した MnO_2 電極を、対極および照合極にはLi棒を用い、電位走査法および定電流放電法により分極曲線を測定した。測定はアルゴン雰囲気のドライボックス中室温で行なった。

3 自然電極電位(3.6V vs. Li/Li⁺(1M))よりカソード方向に分極すると、いずれの溶媒中においても溶媒の電気化学的安定領域において、 MnO_2 の還元によるピーク電流(i_p)がみられる。また電位を反転した場合アノード電流はみられない。電位走査速度を変えた場合、この i_p およびピーク電位(V_p)の変化は溶媒により異なる。すなわち、速度を早めると V_p は昇方向にシフトするが、その大きさはTHFがいちばんしく、他はPC>DMSO> γ -BLの順であった。また i_p は走査速度に比例して大きくなるが、THF、PCは限界値(3V/minのとき $i_{pmax.}$)を示す。しかしDMSO、 γ -BLの場合には、次第に比例関係から外れてくるが増加の傾向を示した。溶媒による影響を、得られた結果と溶媒の物理化学的性質からみると、分極には溶媒の粘度の影響が非常に大きいことが認められた。したがって、THF- γ -BLなどの混合溶媒についても検討する必要がある。

定電流放電曲線はいずれの溶媒中でも、いわゆる電池反応における均一固相反応の特徴であるS字型を示す。放電容量は溶媒によりあまり変らず、放電電流密度が小さくなるほどその値は大きくなる傾向を示した。この傾向は電位走査法においても、走査速度を遅くするとカソード電気量が大きくなることと一致する。

放電前後の MnO_x のX値および溶出 Mn^{2+} イオン濃度を測定したところ、放電によりX値は小さくなる。すなわち酸素不足型酸化物へと変化していくが、結晶の転位を伴うかどうかについてはまだ明らかではない。また放電による Mn^{2+} イオンの溶出量は僅かである。以上のことから放電反応は MnO_2 固相中での反応をも考慮する必要があるものと考えられる。

1) 佐藤, 松木, 滝沢 電気化学協会第41回大会予稿集 p.83 (1974)

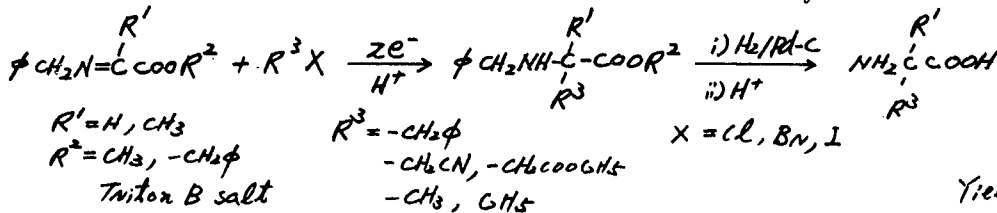
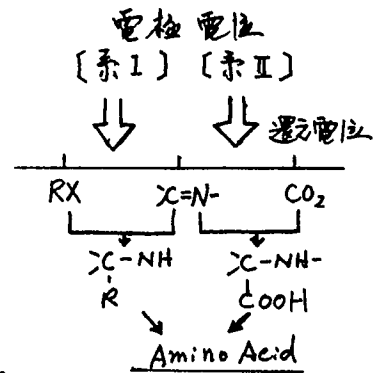
電解によるアミノ酸合成 (5) シッフ塩基とアルキルハライド, または炭酸ガスとの反応

(マリアス大・田辺製薬生化学研) 原田馨 ○岩崎泰雄 松本和男
シッフ塩基

一般に還元電位の異なる二種の化合物を含む系の電解で、電極電位を適当な値に保つておけば、即ち、一方の化合物のみに電子を移動せしめる様に、電極電位をコントロールする事は、生成する一方の化合物の活性中間体(カルバニオン, アニオンジカルボン)を他方の化合物と適当な条件でカップリングする事が可能である。演者等は、シッフ塩基 (>C=N-) とアルキルハライド (RX) (系I), 及びシッフ塩基と炭酸ガス (系II) の系において、非水溶媒中、定電位電解を行い、系Iにおいては、C-alkylation, (系II) に於ては、C-Carboxylation を好収率で行うの事を見い出した。更に、これらの反応はアミノ酸合成に対して充分に有用性を有している。

系I [C-alkylation]

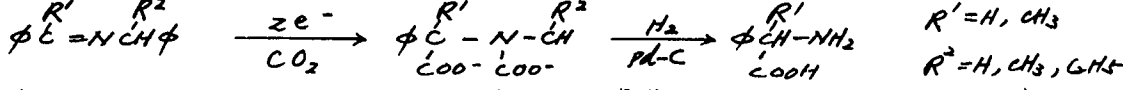
アルキルハライドとシッフ塩基の系では、前者の還元電位が、後者のそれより光、より正の値を有する光のを選び、非水溶媒-四級アミン塩-水銀陰極にて、図に示した様に両者の還元電位の中間に、陰極電位を保ちながら、電解を行い、電解後、電解液をPd-Cにて接触水素分解、続いて酸加水分解することにより、アミノ酸を得た。下式のR¹, R², R³, Xの種類の組み合わせについて反応を行い、70~90%の収率でアミノ酸を得ることが出来る。これらの反応は、R-XへのZn⁺-transfer



により開始され、生成するR³の>C=N-への攻撃によるものと考えられる。更にこれらの反応に於ける収率の電極電位依存性も、その反応メカニズムと共に合わせて報告する。

系II [C-Carboxylation]

この系では、炭酸ガスの還元電位(-スラフ vs. S.C.E in DMSO) より光正の還元電位を有するシッフ塩基を選び、系Iと同様に、非水溶媒-四級アミン塩-水銀陰極にて、上図に示した様に、陰極電位を保ちながら、電解を行い、電解後、電解液をPd-Cにて接触還元することにより、40~90%の好収率でアミノ酸を得た。



更に、アンセニア(又は、ヒドクソン)、炭酸ガスと、ベンズアルヒドからのフェニルグリシンの電解による合成法も報告する。

ほりだかおる・いわさきためお・まつせとかがお・みよしむねじ

1 すでにトリフルオロ酢酸ニッケル-非水溶液からのニッケル電析について検討し、二、三の知見を得た^{1,2)}。

本実験では、トリフルオロ酢酸ニッケル-水溶液中でニッケル電析を行なった。

2 アノード(ニッケル板 10x15mm)の不働態化を防ぐために窒素で置換した水に塩化アンモニウムを5.0~20%溶解した溶液を作製し、その1ℓにトリフルオロ酢酸ニッケルを100または200g/lの割合で溶解し、この溶液の50mlをとって電解液とした。カソードに銅板(10x15mm)を用い浴温を30, 40, 50℃に、電流密度を0.5~16 A/dm²にそれぞれ変化し、浴を一定速度で攪拌しながら、約5μの厚さにはニッケル電析を行なった。

以上の電解条件が電流効率、電着面および電着層に与える影響を調べた。電着面と電着層は金属顕微鏡で観察した。

なお、ニッケル析出の過電圧をカレント インターラプター法により測定した。

3 トリフルオロ酢酸ニッケル-塩化アンモニウム-水溶液から平滑な電着面の得られた電流密度の範囲を図1に示した。塩化アンモニウムの濃度が15g/lの浴で、浴温50℃のとき良好な電着面が電流密度0.5~16 A/dm²の範囲で得られた。この範囲は非水溶液からの場合^{1,2)}にくらべて広い。

電流効率はカソードおよびアノードともにトリフルオロ酢酸ニッケルの濃度、電流密度および浴温の影響をほとんど受けず100%に近い値を示した。

ニッケル電着面には、トリフルオロ酢酸ニッケル濃度、浴温および電流密度の変化に相対的に小さな塊りが見られたが、干渉はなかった。浴温の上昇と電流密度の増加で電着面は平滑さを増した。しかし低電流密度ではコットを生じやすかった。

ニッケル電着層は電流密度、浴温、トリフルオロ酢酸ニッケル濃度に相対的に粒状細孔であり、非水溶液からの場合と一致していた。

トリフルオロ酢酸ニッケル-塩化アンモニウム(15g/l)-水溶液からのニッケル電析反応は電流密度0.2~12 A/dm²の範囲内で電荷移動過程が律速になっていた。この電流密度の範囲は非水浴からの場合¹⁾にくらべて広く、しかも高電流密度側につれていった。

トリフルオロ酢酸ニッケル-塩化アンモニウム(15g/l)-水溶液からのニッケル電析は、非水溶液からの場合¹⁾と同じように、1個のニッケルイオンをへておこなわれることがわかった。

1) 武井たつ子, 小島林平, 日化誌, 9, 1635 (1972). ; 10, 1855 (1973).

2) T. TAKEI, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 257 (1974).

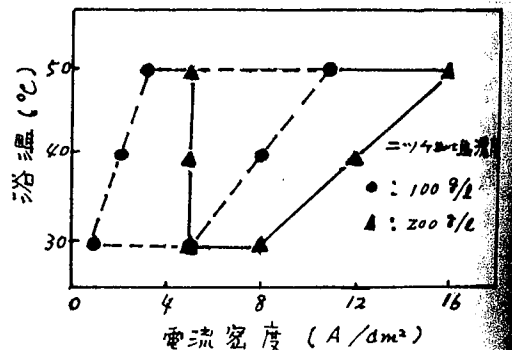


図1 平滑な電着面の得られた電流密度の範囲

溶媒和電子の研究

(東北大工) 外島 忍 佐々木 英夫 の御子柴 均

て検討し
 .
 水に塩化
 酸ニツケ
 た。カソ
 ードにやれ
 だ。
 着面と電
 .
 面の得ら

ニツケ
 : 100 9/2
 : 200 9/2
 16
 m²
 電流密度

た。
 粒状組織
 ル電析反
 の電流
 いた。
 ケル電析
 れること

【緒言】 溶媒和電子の研究は、液体アンモニア中などでは、古くから行なわれていたがその電気化学的な生成に関する研究は、まだ少い。本研究では、溶媒和電子の生成時における動力学的パラメータを求め、その生成機構を明らかにすることを、目的とする。

【実験】 溶媒(HMPA)は、CaH₂で脱水後、蒸留し、中留分(100°C/7mmHg)のみを真空ラインに納し、さらに、Na金属で脱水後、再蒸留した。支持塩には、200°Cで十数時間乾燥したNaClO₄を用いた。試験電極に、Ptの溶融球、対極に、Ptのスパイラル、参照電極に、e⁻solv/Ptを用い、電位掃引下で、分極曲線も測定した。

【結果および考察】 カソード掃引時に、-200mV付近から、電流が急激に増加し、それと同時に、試験電極の回りに青黒色の雲ができ、上方に浮き上がって行くのが、観測された。これは、溶媒和電子も含んだcavityの生成によるものである。カソード掃引後、-500mVで反転させると、アノード掃引時の還元電流の方が、カソード掃引時のそれより大きく、ループを描いた。また掃引速度が増加すると、両方向掃引時共、電流値が減少した。この効果は、以下の様に、二通りに解釈される。i) 溶媒和電子の濃度の変化によるiRドロップの変化 ii) 溶液中にある微量の捕捉剤の効果 例えは、e⁻solvr + S → S⁻...① S⁻ + H₂O → SH⁻ + OH⁻...② OH + e⁻(Metal) → OH⁻...③ S: 捕捉剤 即ち、溶媒和電子の増加により、OHラジカル濃度が増加し、③による電流の寄与が、大になると考えられる。Aracawaらは、i)によって説明しているが、導電率の高い液体アンモニア中でも同様な現象が見られること、及び、図1に示すように、log i - Eが、ターフェルプロットにのることから、むしろii)の理由によるものと考えられる。掃引速度が、1/20 V/sec、温度が 24.5°Cの時のターフェルプロットを示す。[図1]傾きは、296mVとなり、α=0.2、i₀=1.6×10⁻⁵ A/cm²であった。他の温度でも良好な直線にのり、活性化律速と考えられる。図2より、活性化エネルギーを求めると、3~7 kcal/molであった。

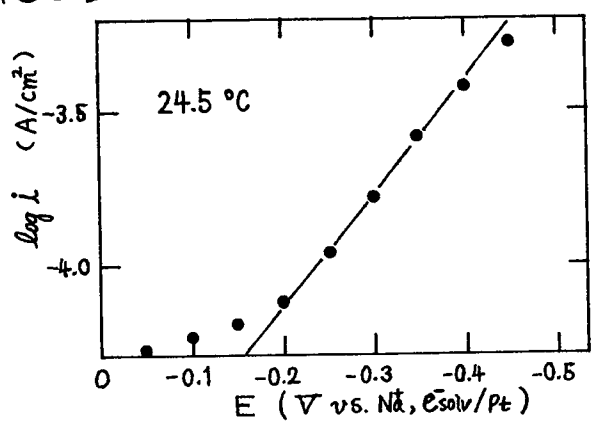


図1. e⁻solvr 生成時のターフェルプロット

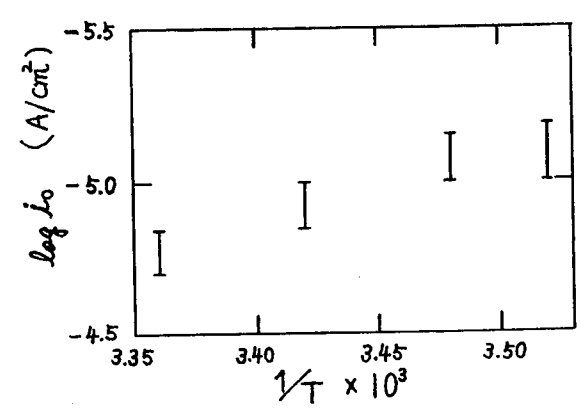


図2. i₀ のアルヘニウスプロット

としましのび・ささきひでお・みこしばひとし

ESR およびポラログラフによるイオン対の検討

(東北大・工) 外島 忍, 〇根谷 謹啓

目的) 著者等が近年進めたい子, 分子ラジカルとアルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンとのイオン対形成は, 電気化学的に極めて興味ある問題を含んでいる。ここでは, ニトロベンゼンの還元波に与える支持電解液カチオンの影響を, ESR から求められた超微細相互作用定数の変化に因縁して検討し, イオン対の構造, イオン対平衡, イオン対交換反応速度に因縁して興味ある結果を見出したので報告する。

実験) 溶媒はDMFを使用し, ポラログラフは柳本V-8ポテンシヨスタットで測定した。ESRは日立 Model 771を用い, 試料は真空下 ($5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ 以下) で調整した。

結果及び考察) (a) ニトロベンゼンの還元波に与えるアルカリ金属イオンの影響は Fig 1 に示した。この還元電位の正側へのシフトは, ニトロベンゼンラジカルアニオンと対カチオンによるイオン対形成によるものである。この還元波の正側へのシフトから, 次式を用いてイオン対平衡定数を求めた。

$$E_{1/2} = E_{0, A_2} + \frac{RT}{F} \ln K_f + \delta \cdot \frac{RT}{F} \ln C_{M^+} \quad \dots (1)$$

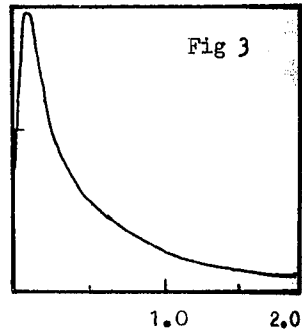
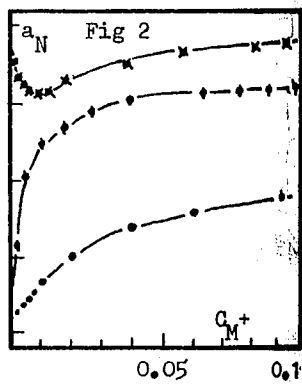
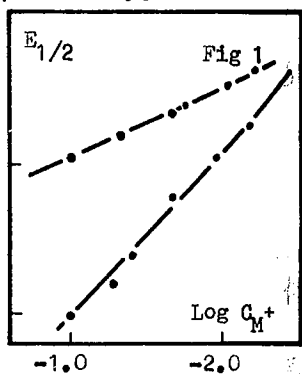
(b) 一方, とりわけ窒素核 (N^{14}) による超微細相互作用定数は対カチオン種, あるいはその濃度に大きく依存する。(Fig 2) この変化を, free なニトロベンゼンラジカルアニオンとイオン対向きの平衡と仮定し, Two-Jump Model を適用して定量的に検討した。この結果, イオン対平衡定数, イオン対の状態での相互作用定数を決定する事が出来た。この結果は, ポラログラフ的研究結果と完全に一致した。

(c) 線巾とりわけ窒素核スピン $I_z = \pm 1$ に帰属されるスペクトルの線巾は $I_z = 0$ のそれよりもブロードであり, これらは対カチオン種, あるいはその濃度に大きく依存した。この現象は対カチオンによる Exchange broadening によるものである。Two-Jump Model による Bloch の解より, イオン対解離反応速度を k_1 とし $I_z = \pm 1$ に帰属される微分スペクトル強度を $I_{\pm 1}$, 又 $I_z = 0$ のそれを I_0 とすると, 次式が誘導された。

$$\frac{I_{\pm 1}}{I_0} = 1 + \frac{2.03 \times 10^7 \cdot K_f \cdot C_{M^+}}{k_1 \{1 + K_f C_{M^+}\}^2 \Delta H_0} \cdot (H_A - H_B)^2 \quad \dots (2)$$

Eq(2) は, Fig 3 に示した様な形をしてい子。実際の線巾はこの曲線と同様な形をしてい子。

としましのバ・いたやきんじ

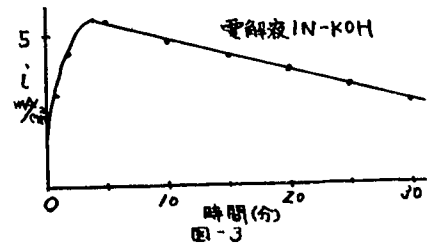
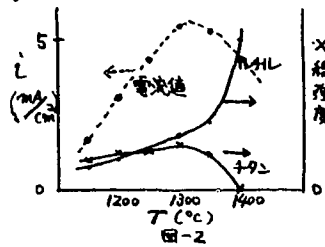
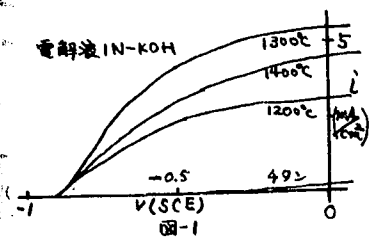


(神奈川大・工) 藤嶋 昭 小早川 茲一 福村和則
 (東大・生研) 本多 健一

1. TiO_2 単結晶をアノードとする電気化学光電池は、光エネルギーにより電力と水素とを得ることができる。本報では、酸化皮膜においても光に感応できれば電気化学光電池が望みに、しかも多量にできることから、チタンの酸化皮膜電極について検討した。

2. チタンの酸化皮膜生成法には電解酸化法と高温酸化法がある。予備実験により後者の方が光感応性のよい膜が簡単に作り得たので、これについてまず調べた。チタン板(10×15×0.5mm)を都市ガス炎や電気炉中で高温処理し表面に酸化皮膜をつくり、表面積1cm²となるようにエポキシ樹脂で被覆した。この電極について、光照射下でポテンショスタットを用いての電流電圧曲線の測定を中心に、電気化学光電池のアノードとしての特性を検討した。膜の組成はX線回折法で調べ、電子顕微鏡で表面を観測した。半導体電極としての働きは、電流電圧曲線やインピーダンス測定によって単結晶電極のそれと比較した。

3. 図1は一定時間(5分間)1130、1350、1400の温度で焼成した酸化電極の500 mW/cm²のセリオン照射下における電流電圧曲線である。熱処理しないチタン電極では光電流は流れないが皮膜生成とともに酸化電流が増大し、1350℃以上で減少を始めた。図2は焼成温度に対する電流および TiO_2 (ルチル)と Ti のX線回折強度を示す、膜組成や膜厚と酸化電流との相関が明らかである。各温度1300℃のときの焼成時間に対する酸化電流の関係を示す図3になる。時間とともに半導体的性質のある膜が成長し、電流も上昇する。長時間焼成では酸化が進んで膜の一部が化学量論比となり、抵抗を増大させるため電流も減少して行く。ガス炎中での酸化では、1000℃以下や雰囲気を変えることが難しいため、電気炉中での酸化皮膜生成もおこなってみた。長時間加熱すれば約400℃から光感応性皮膜がえられ、約750℃で最高の光電極挙動を示した。なお雰囲気を変えて皮膜生成をおこなったときの光電極挙動も検討中である。単結晶 TiO_2 のときでも明らかのように、光電極挙動を良好に示すには、結晶中に酸素欠陥によるドナーが存在することと光を十分に吸収できるだけの膜厚が必要である。反応性の低い低温(電気炉中)および酸素不足雰囲気である都市ガス炎中では酸素の供給が十分でないために酸素欠陥のある膜となり、良好な光感応性を示すものと考えられ、事実単結晶と同じ光電極特性の酸化皮膜もえられた。インピーダンス測定により酸化皮膜表面の特性を調べたが、単結晶の場合とは異なり、複雑な物性を有しているものと考えられる。



ふじしまあきら・二はやかわこういち・ふくむらがずのり・ほんだけんいち

(神奈川大・工) 藤嶋 昭 小早川 絏一
(東大・生研) 本多 健一

1. チタン酸化皮膜とくにチタン板を都市ガス炎中で高温酸化させて得た皮膜はすぐれた光電極挙動を示すことがわかった。このチタン酸化皮膜を電気化学光電池のアノードとして用い、太陽光のもとで作動させてじっさいにかなりの量の水素を得ることができた。電極素子は安価にかつ簡単に作製できる。

2. チタン板(85×100mm厚さ0.1mm)をブンゼンバーナーを多数個等間隔に配置した加熱源(炎温度1300℃)にて適当時間加熱して酸化皮膜を形成させた。この酸化皮膜を単一または複数個を並列接続し、図1に示すように水平に置いた。対極には白金カソードを用いた。



図1. 実験装置

3. 加熱時間を変えて得た酸化皮膜電極の5〜7月の快晴時における太陽光下の電流-電位曲線を図2に示す。加熱時間30秒においてもある程度特性を示し加熱時間を増すと特性は向上するが6〜8分程度で飽和した。最適加熱条件は、チタン板の大きさ、厚さ、加熱装置などが関係する。表1に、上の条件でえた酸化皮膜(A)と他の条件でえた酸化皮膜(0.1mm厚、25×28mm、1400℃、2分)(B)および真空中処理してえたTiO₂単結晶電極(C)を同一条件で比較した特性の一例を示す。酸化皮膜電極で単結晶電極と同等の光電極特性がえられ、加熱処理が適切であれば面積を大きくしても特性は低下しない。図2の8分加熱した電極を電解液組成1N-NaOH(アノード室)-1N-H₂SO₄(カソード室)の電気化学光電池としたばありの短絡電流は太陽光下で25mAを示し、1時間当り10mlの水素ガスを得た。

表1 (mA/cm²)

| 電極 | A | B | C |
|-----------|------|------|------|
| 0V vs SCE | 0.35 | 0.36 | 0.30 |
| -0.2 | 0.31 | 0.33 | 0.30 |
| -0.4 | 0.22 | 0.28 | 0.28 |
| -0.5 | 0.19 | 0.22 | 0.16 |
| 電池電流 | 0.28 | 0.33 | 0.30 |

* 1N NaOH / 1N H₂SO₄

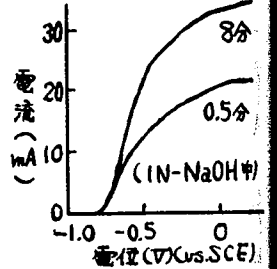


図2 光電極挙動

アノード面積を大きくし、大きな出力となる電池とするために酸化皮膜電極を対電極に対して複数個並列接続したところ、単一アノード電池のばあいの算術和を下回る回路電流がえられた。減少の程度は光強度が大きい、したがって電流が大きいほど、また接続数を増すほど大きくなる。単一アノードの電池の算術和電流に対する並列接続したときのじっさいの回路電流の関係を図3に示す。この電流の減少は塩橋や溶液などにおける抵抗による電圧降下によると考えられる。アノード4個並列の電気化学光電池を5つ組立て、おのおの短絡下で作動させたところ、1日あたり(6時〜7時)白金カソードで合計約1000mlの水素を捕集した。この場合受光面積は1700cm²であるから1m²あたり6ℓとなり、水素の燃焼熱(68 kcal/mol)より18.2 kcalのエネルギーに相当し、太陽光のエネルギーを1日1m²あたり3000 kcal(日本全国平均)とすれば、効率は0.6%ということになる。入射光量子数に対する量子収率も検討している。

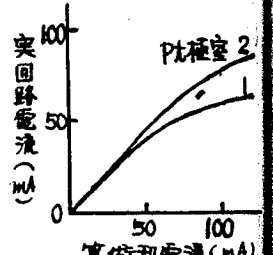


図3 並列接続特性

ふじしまあきら・こはやかわこういち・ほんだけんいち

すぐれ
ードと



装置

表示し
タン板
と他の
8分

0.5分

NaOH中

0
s.SCE)
変動

5mAと

電極に
路電流
流数を
のり
抗12と

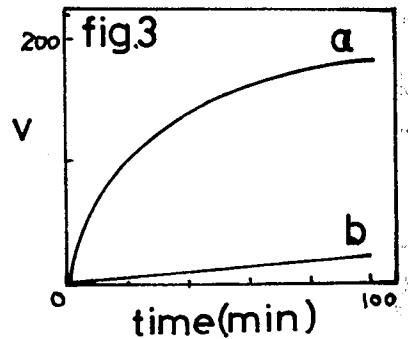
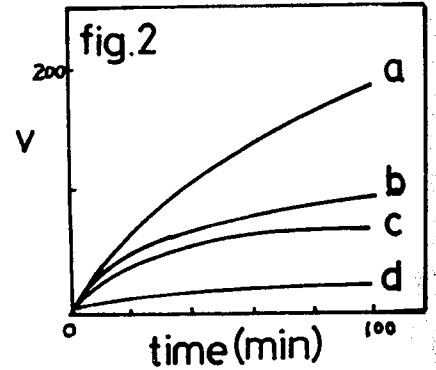
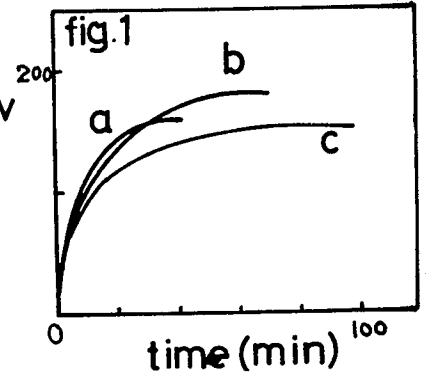
極室2
1

100
mA)
電特性

(緒言) チタンはすぐれた耐食性を持ち、又、チタン酸化物は高誘電率を持つことなから、チタンの陽極酸化は興味ある問題である。いわゆるバルブ金属であるチタンを陽極酸化すれば、高絶縁性の酸化物皮膜が得られるが、ここでは、皮膜の生長に及ぼす電解質の種類、濃度、温度などの影響を考え、又生成皮膜に対し交流ブリッジによるインピーダンス測定を行なった。

(実験) チタン板を熱トリクレン、アセトンで脱脂、洗浄後、過塩素酸-酢酸浴による電解研磨、硝酸・硫酸・フッ酸浴による化学研磨などの前処理を行なった。電解液は市販試薬を蒸留水に溶解したものをを用いた。電解は定電流で、対極には白金板を用いた。電極面積は 0.785 cm^2 である。

(結果) 前処理の違いにより、電位-時間 ($V-t$) 曲線は異なる挙動を示す。fig.1は $10^2 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中、 2 mA で電解したものの $V-t$ 曲線で a は電解研磨 b は化学研磨 c は脱脂処理したものである。又、 $10^1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 mA で電解を行なった時には、脱脂のみ或いはエメリー研磨した場合にはほとんど電圧は上がらず ($< 5 \text{ V}$) 電解研磨化学研磨の場合には 180 V 位まで上昇する。fig.2は、化学研磨後 $10^1 \text{ M K}_2\text{HPO}_4$ 1 mA で電解したときの $V-t$ 曲線で、a: 10°C b: 20°C c: 25°C d: 35°C のときのものである。これより低温ほど皮膜の生長速度は速い。fig.3は、 25°C 10^1 M 10^2 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 mA で電解した時の $V-t$ 曲線で 10^2 M ではほとんど皮膜は生長しない。しかし、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{O}_5\text{B}_2\text{O}_2$ では、濃度による影響は $\sim 10^3 \text{ M}$ までそれほどなかった。電流密度による影響は、 $1 \sim 10 \text{ mA}$ では、電流密度が大きい方が、電圧の最大値は高くなる。チタンの陽極酸化に対しては、水素酸塩よりもリン酸塩の方が概して生長速度を速くし電圧の最大値も大きい。交流ブリッジによる容量の測定の一例として $10^1 \text{ M K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 1 mA 、 25°C で 200 V まで化成したものは $0.322 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、 40 V までのものは $1.00 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であった。しかし容量測定に関してはバラツキが大きかった。チタンの陽極酸化の特色は化成途中一旦電流を切ると再び電流を流しても元の電圧には戻らず耐電圧性が低いことと、漏れ電流が大きいことである。以上の事からチタンの陽極酸化では低温、高電流で化成すれば効率よく皮膜が得られる。



としましのぶ・かわかみよしのぶ

(横浜国大工) 山下嗣人

なとか
陽極酸
溶解の
ータン
よる電
市販試

1 濃厚亜鉛酸アルカリ溶液からの電析亜鉛は樹枝状化の傾向がいちじるしい。したがって亜鉛の平滑電析を工業的に利用する際問題となる。著者はこれまでに亜鉛電析におよぼす微量イオンの影響について報告してきたが、本報においては樹枝状晶の生成機構を解明する目的で KOH-ZnO-H₂O 三成分系溶液における亜鉛樹枝状晶の形態ならびに成長過程を調べた。また微量イオンの亜鉛樹枝状晶におよぼす影響についても検討したので、これの結果を報告する。

2 電解液は 8~11 mol/l KOH + 0.30~0.65 mol/l ZnO 溶液 150 ml をかきまぜなしで 25°C に保ちて用いた。両極ともに 99.996% 亜鉛板を用いたが、カソードはその断面 (厚さ 0.3 mm, 面積 10.54 cm²) を作用面とし、デンドライトがアノードに向って成長しやすいようにカバーガラスとエポキシ系樹脂でその他を被覆した。樹枝状晶は定電流法 (50 または 100 mA/cm²) および定電位法 (-100 または -200 mV) によって成長させ、顕微鏡下で調べた。また微量イオンとして $3.9 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/l テルルおよび $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/l 鉛の影響についても検討した。

3 亜鉛の樹枝状晶はシダの葉状を示し、幹と枝、枝と枝のなす角は 60° である。枝分れは電解条件によって異なり、次に述べるごとく 1~3 次であることを認められた。

3.1 定電流法 シダの葉状デンドライトは電流密度 50 mA/cm² の場合には生成せず結晶は層状であったが、100 mA/cm² で写真 1 に見られるごとく 2 次に分れたシダの葉状デンドライトが生成する。このデンドライトの幹および枝を骨格として、これらを覆うように六角形の結晶が層状に成長していく。亜鉛酸イオン濃度が小さい溶液においては六方晶が層状に成長するデンドライトは見られず、枝分れは 50 mA/cm² の場合 1 次、100 mA/cm² の場合 2~3 次であり、デンドライトは大型であった。

3.2 定電位法 -200 mV の過電圧によって写真 2 に示すごとく枝分れ 1 次のデンドライトが生成した。これはそのまま成長する。定電流法で見られた六方晶は観察されず、枝分れは 2 次以上にならない。

なお微量イオンの影響についても述べる。

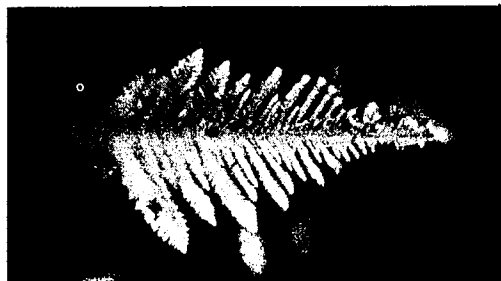


Fig. 1 100mA/cm²



Fig. 2 -200mV

やましたつぎと

1 亜鉛はアルカリ溶液中において不働態化し難い金属であるが、亜鉛酸イオンを濃厚に含む溶液中高電流密度でアノード溶解すると不働態化する。亜鉛をアノード溶出物質とするアルカリ蓄電池においては高電流密度放電の際におこり、問題となる。したがって不働態化の抑制は工業上重要であると考えられる。

本研究は濃厚亜鉛酸アルカリ溶液中における亜鉛のアノード挙動におよぼす温度の影響を検討した。この結果、特に高温での挙動に興味ある知見が得られたので報告する。

2 電解液は $8 \text{ mol/l KOH} + 0.65 \text{ mol/l ZnO}$ 溶液 300 ml 用い、かままだなして液温を $15 \sim 70^\circ\text{C}$ に保持した。電極は両極ともに 99.996% 亜鉛板でアノード面積は 5 cm^2 (分極測定の場合は 1 cm^2) とした。まず各温度について、 $0.12 \sim 0.40 \text{ A/cm}^2$ の電流密度で電解し、亜鉛アノードの電位が急激に負の方向へ移行して 0 V を通過する迄の時間を不働態化時間として求め、次にアノード分極曲線を測定して亜鉛アノードにおよぼす温度の影響を調べた。なお塩素イオン ($0.05 \sim 0.20 \text{ mol/l KCl}$) の不働態化におよぼす影響についても検討した。

3 温度 25°C と 50°C について、不働態化時間におよぼす塩素イオンの影響を調べたが、塩素イオンは亜鉛の不働態化に対してほとんど影響しないことが認められた。

図1は $0.20, 0.22, 0.24$ および 0.26 A/cm^2 の電流密度で電解した際の不働態化時間と温度の関係を示した。不働態化時間は溶液の温度を高めるといずれの電流密度においても増加し、特に $50 \sim 56^\circ\text{C}$ の間で不働態化時間に大きなピークが認められた。 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ における不働態化時間はそれぞれこのピークの約 $1/2$ に減少した。不働態化時間に極大値の生ずる温度は電流密度の増加とともに高温側へ少しずつ移り、そのピーク中は順次狭くなる。

不働態化後のアノード電位は温度の上昇とともに低下の傾向が見られ、被膜の溶解速度が大きくなるものと考えられる。不働態被膜は 50°C 以下の温度で黒色であったが、 50°C 以上の温度で青色に変化し、被膜の性質が温度によって異なるものと推定される。

本報においては亜鉛の溶出過程、溶液ならびにアノード被膜の性質等が 50°C 前後の温度で異なると思われる興味ある現象について述べる。

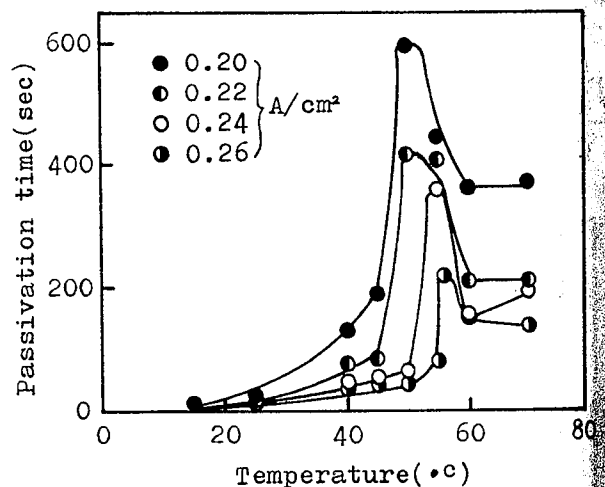


Fig. 1

やましたつぎし・のなかせいしち

(東北大工) 外島 忍 ○木村 紀美

濃厚
とす
不動
影響
~70
cm²)
電位
にア
オン
が、

温度
増加
する
不
度は

近年新しい固体電解質の開発が盛になり、その結果として導電率の大きいものも見い出されている。これらの電解質を電池、電解等に応用する試みもあり bulk の性質に加えて電極界面の特性の検討も重要課題である。しかし固体電解質系において安定な比較電極は未だ見当らず、またそれを電極に近接して装入することも困難である。また固体電解質の特性として程度の差こそあれ電子又は正孔による導電が関与し複雑である。かかる系に対し電極条件あるいは測定条件を適切に選ぶことにより bulk と界面の性質を分離しなくてはならない。これらの諸条件を考慮に入れて固体電解質-電極系をモデル的等価回路に近似して取扱い、測定法に対する検討を試みてみた。

一般的に、bulk の性質としてのイオン抵抗 R_i 、電子(正孔)抵抗 R_e 、電解質の幾何的容量 C_g を、また界面の性質として二重層容量 C_d 、フラーデーインピーダンス Z_f を接続して図1A のようなモデルを考えてみた。ここで電極が blocking 条件ならば B、また reversible 条件ならば C のように示めされる。ある有限の電極反応速度をもつ場合には Z_f の内容が問題となり、それは各々の系により別個に検討しなくてはならない。ここでは、導電率測定、界面インピーダンス測定にしばしば用いられる交流分極法を代表として、直列接続として測定される抵抗 R_m 、容量 C_m について検討するため blocking 電極、reversible 電極について各々等価回路をもとにこれらの値を計算した結果を図2, 3に示める。この例では、一般的に固体電解質 ($AgBr$ 単結晶など) の適用として $C_g = 1 \times 10^{-5} \mu F$ 、 $C_d = 1 \times 10^4 \mu F$ とした。

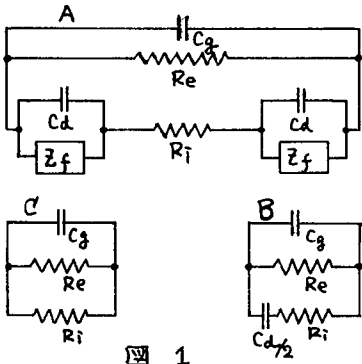
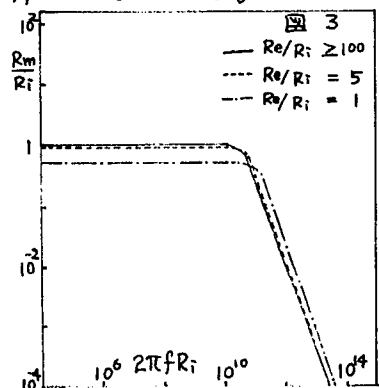
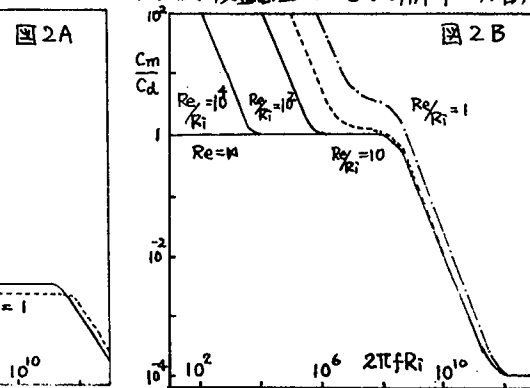
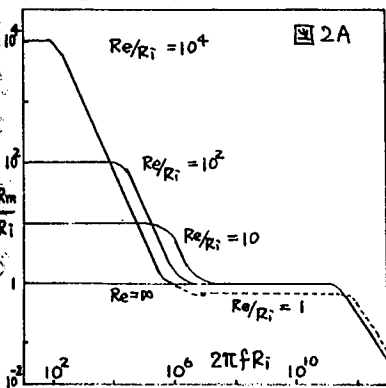


図 1

結果として、blocking 電極を用いた場合、周波数 f が大きくなると C_g の影響が現われ $R_m \rightarrow 0$ 、 $C_m \rightarrow C_g$ となる。しかもこの効果は f と R_i の積として大きいため、電解質抵抗が大きいと、比較的低周波領域でもすでにその影響が及ぶ。一方電子又は正孔導電の寄りは低周波側で現われ $f \rightarrow 0$ で $R_m \rightarrow R_e$ 、 $C_m \rightarrow \infty$ となる。適当な周波数域をえらべば C_d 、 R_i を求めることができるが、その周波数範囲は電子輸率の増大に伴って狭くなる。

結果として、blocking 電極を用いた場合、周波数 f が大きくなると C_g の影響が現われ $R_m \rightarrow 0$ 、 $C_m \rightarrow C_g$ となる。しかもこの効果は f と R_i の積として大きいため、電解質抵抗が大きいと、比較的低周波領域でもすでにその影響が及ぶ。一方電子又は正孔導電の寄りは低周波側で現われ $f \rightarrow 0$ で $R_m \rightarrow R_e$ 、 $C_m \rightarrow \infty$ となる。適当な周波数域をえらべば C_d 、 R_i を求めることができるが、その周波数範囲は電子輸率の増大に伴って狭くなる。



としましのぶ・まむらのりよ

(東北大・工) 外島 忍 木村紀美 O大崎隆久

【緒言】 固体電解質を用いる場合、それ自身の抵抗と共に、電極界面に於ける分極が大きな問題となる。本研究では導電機構がよく知られている臭化銀単結晶を用い、銀電極との間の電極反応を解析した。

【実験】 試料作製：特級 $AgNO_3$ 0.1N水溶液と、蒸留 HBr 0.1N 溶液とを $70^\circ C$ で等量反応させ、得られた $AgBr$ の沈殿を高真空乾燥後、ピンホールリング、真空蒸留を経て、ブリッジマン法により単結晶化した。また、 $CdBr_2$ を混入させた試料を、真空蒸留を除いた同様の方法で作製した。

測定：試験極は直径 $1mm$ の銀線を用い、電極上に充分銀を電析させた後測定を行った。測定は主に、定電流矩形波入力による応答波解析によって行い、他に交流ブリッジによるインピーダンス測定も行った。

【結果・考察】 (定電流矩形波入力時の応答波解析)
銀電極から電解質中への銀の溶解過程は次の順序で起こると考えられる。

- 1) 電荷移動過程を経た銀イオンが電解質表面に付着する。
- 2) a) 電解質表面の銀イオンが表面拡散によって銀イオン空格子に入る。
b) 電解質表面の銀イオンが最も近接した格子間位置へ入る。
- 3) 格子点、格子間の銀イオンが格子間、空格子を通過して *bulk* 内部へと移動する。

(電極への銀の析出は溶解と全く逆な過程をたどる)

今、銀イオンの表面拡散及び電解質内への出入が律速であるとし、その *flux* が電解質表面の銀イオン濃度に比例 (i.e. $J = \kappa (C_t - C_0)$) するとして、過電圧 η と電流 i 、時間 t との関係性を求めると次式を得る。

$$\eta_t = \eta_\infty - \frac{RT}{F^2} \frac{i}{\kappa C_0} e^{-\kappa t} \quad \left(\eta_\infty = \frac{RT}{F} \frac{i_0}{i_0} + \frac{RT}{F^2} \frac{i}{\kappa C_0} \right)$$

(κ : 定数 C_t : 時間 t に於ける表面濃度 C_0 : 平衡時の表面濃度
 η : 時間 t に於ける過電圧 η_∞ : 定常状態時の過電圧 i_0 : 交換電流)

これらの関係式から κ , C_0 , i_0 が算出でき、以下にその一例を示す。

| T ($^\circ K$) | κ (sec^{-1}) | C_0 (mole) | $F\kappa C_0$ (mA) | i_0 (mA) |
|--------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|------------|
| 598 | 49 | 1.9×10^{-9} | 9.0 | 30 |
| 622 | 63 | 2.4×10^{-9} | 15 | 58 |
| 648 | 33 | 6.1×10^{-9} | 19 | 103 |

電流 $0.35 mA$
見掛け面積 $\frac{1}{60} cm^2$
溶解時

データからは次の様な傾向がうかがえる。表面濃度 C_0 及び、交換電流 i_0 は温度の上昇と共に増加するが、 κ はかなりばらばらなっている。律速段階が表面拡散と銀イオンの格子内くりに込みとのいずれであるかは判断できないが、温度上昇に伴い電荷移動に比べて電解質表面での反応が極度に遅くなると考えられる。

としましのお・きむらのりよし・おおさきたかひさ

分極が
浪電極
等量反
つブリ
いた同
った。
による

【目的】銀イオン導電性の高い Ag₂RbI₅ 固体電解質を用い、固体電解質-blocking 電極間の界面構造の推定をうむに銀を用いた可逆電極での銀の電極反応を検討する。

【実験】試料作製：市販特級 RbI と AgI を 1:2 のモル比でパイレックス管に真空封入し、300 °C で 1 時間反応させ、ひきつづき 160 °C で約一昼夜 anneal する。これを粉体とし、成型して使用した。

測定：試験極にはエメリー研磨した径 1mm の白金、黒鉛及び銀棒を用い、対極は銀を電解質表面に真空蒸着し、その面積を試験極に比べ十分大きくした。測定は交流ブリッジ、リサーチ法によるインピーダンス測定、矩形波定電流に対する電圧の応答の測定を主に行なった。

【結果及び考察】

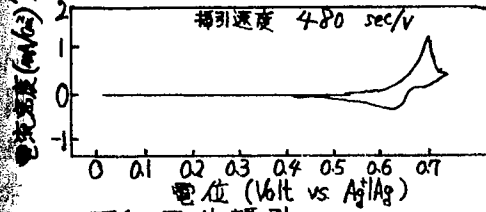


図1. 電位掃引

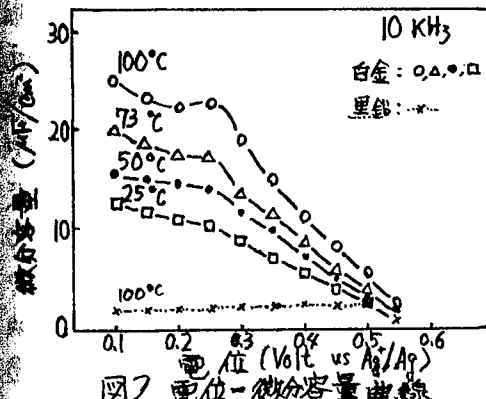


図2. 電位-微分容量曲線

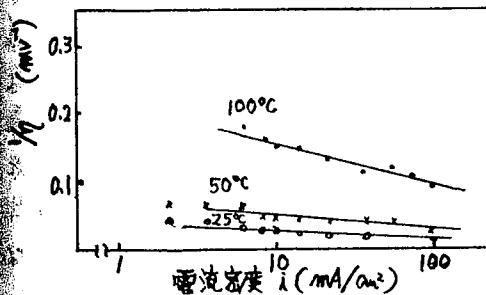


図3. i⁻¹/q (η: 過電圧) 関係

白金 / Ag₂RbI₅ 系及び黒鉛 / Ag₂RbI₅ 系で測定されたインピーダンスは電解質抵抗と界面容量を直列としたモデルに近い。また試験極をアノードに電位掃引を行なうと、0.4~0.5V 内では反応電流は両者とも流れない。(図1) 電位-微分容量曲線について、黒鉛極界面ではほぼ一定の容量値 (2µF/cm²) が得られ表面のラフネスなどを考慮すれば Helmholtz 型二重層が支配的である。これに対し、白金極界面では容量値は黒鉛のそれより大きく、電位を低下させるに伴い増大していることから、何らかの形で銀が電極に吸着し、それに伴う容量が加わっていることも考えられ簡単なコンデンサーモデルで表現できない。(図2) 次に試験極上で銀の電極反応をさせるのであるが、銀を十分に析出させて矩形波定電流を用いたとき得られた応答電圧と電流との間にターフェルの関係はみられなかった。そこである電流値に対する応答電圧の挙動及び過電圧期の応答から、i⁻¹/q の関係が図3のように得られ、界面におけるエネルギーをできるだけ小さくするような結晶化過程を促進していると思われる。

としましのぶ ・ きむらのりよし ・ たなべひろよし

する。
揮発表
時間と
充)
cA
50 cm²
二昇と
ト内く
揮発表

(東北工大) 高木修・新井良夫・小野寺義雄

1. 塩化鉛(II) に一価金属塩化物を添加すると、一般に導電率は大きくなるが、その添加物の種類により導電率の増加の程度および導電率-温度 ($\log \sigma - 1/T$) 曲線の形にかなりの差が見られる。特に塩化銀を添加した場合比較的低温領域で導電率の急増する転移点のあることが分った。そこで、その導電率の急増した領域での導電率、輸率、および添加物の影響等を調べ比較的低温で作動する固体電解質の可能性を検討してみた。

2. 添加物を、水に可溶、不溶にかかわらず、ごくうすい塩酸に入れて攪拌し、それに必要量の塩化鉛を入れ十分に組み合わせ後、110°C で乾燥後さらに 250°C で3時間加熱し脱水する。冷却後粉碎し、 $2 \frac{1}{2} \text{cm}^2$ で加圧成型し直径 30 mm 厚さ 2.5 mm のタブレットにする。その表面に黒鉛をぬり込んで電極とする。10 KHz 交流ブリッジ法で抵抗を測定する。濃淡電池法で塩素イオン輸率を測定する。示差熱分析により、転移点、融点を測定する。測定はすべて光を避け、窒素雰囲気中で行った。

3. 塩化鉛(II) に、塩化銀を各種モル% 添加した場合、約 300°C 以下の温度領域では、添加量によらずほぼ同じ導電率を示すが、それより高温領域では添加量の増加に従って明瞭な導電率の増大が見られる。また示差熱分析により、高温-低温変態点と思われる吸熱ピークが、かなり低い 300°C 付近で観察された。一方濃淡電池法から見積った塩素イオン輸率は、無添加の場合と AgCl 添加の場合とでは大きな差はなかつた。従って AgCl 添加による導電率の増加は Ag^+ イオン輸率の増加によるよりも、原子価制衡理論から予想される

Koch-Wagner 型欠陥の増加、つまり Cl^- イオン空孔の増加によるものと考えられる。すなわち低温変態では、AgCl の溶解度に支配されそれ以上の添加量に對してはほぼ同じ導電率値を示すが、格子定数の大きいと考えられる高温変態では、その溶解度も増し、添加物の量に見合うだけの塩素イオン空孔が生じ、導電率もそれだけ大きくなるものと思われる。

次に、AgCl と KCl とを同時に添加した場合 (Fig 1 参照)、300°C 以下の温度領域では、KCl 単味添加の場合と同じような導電率を示すが、それ以上の温度領域では AgCl, KCl のいずれを添加した場合の導電率よりも大きな値を示すことが分った。その他のアルカリ金属塩化物を AgCl と同時に添加した場合も、ほぼ同じような傾向が見られる。

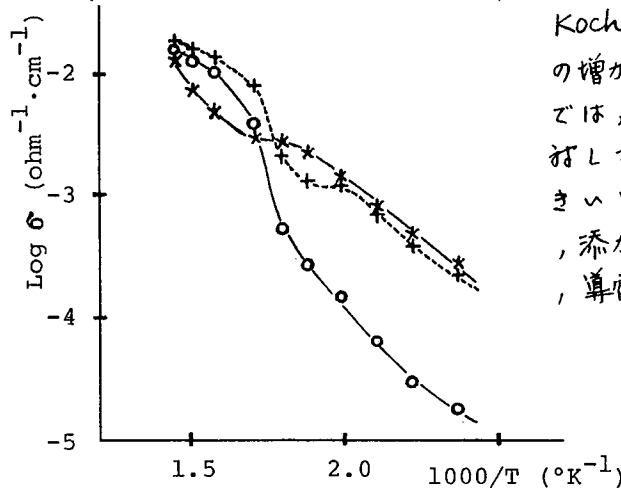


Fig 1. Electrical conductivity of lead chloride as a function of temperature.

- * $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ (2 mol%)
- o $\text{PbCl}_2 + \text{AgCl}$ (2 mol%)
- + $\text{PbCl}_2 + \begin{cases} \text{KCl} & (1 \text{ mol}\%) \\ \text{AgCl} & (1 \text{ mol}\%) \end{cases}$

たかぎおさむ・にいせきよしお・おのぞらよしお

(東京理大工)○磯田富美穂 桑野 潤 加藤正義

1 近年、強電解質水溶液に匹敵するイオン導電性をとつ結晶性の固体電解質 Ag_3SI , $RbAg_4I_5$ 等が見い出されているが、演者らは、 $AgI-Ag_2Cr_2O_7$ 系が、急冷により、非晶質であるにもかかわらず高い Ag^+ イオン導電性を示すことを報告した。本報では、他のヨウ化銀-酸素酸銀系においても高イオン導電性ガラスが存在することを報告する。

2 試料は、 $AgNO_3$ 水溶液と、 KI およびそれぞれの酸素酸アルカリの水溶液とから、 AgI , Ag_3PO_4 , $Ag_4P_2O_7$, Ag_2MoO_4 , Ag_2WO_4 および $Ag_2Cr_2O_7$ を沈殿合成した。これらの試料を所定のモル比に混合粉砕し、その組成に応じて $340^\circ C \sim 550^\circ C$ で約10時間、開管中で反応させ、それを液体窒素中に注ぎ込むことによって急冷させた。導電率は、切り出した試料について Ag アマルガム電極を用いて1000Hz交流ブリッジで測定した。X線回折、DTAは常法に従い行った。

3 Ag_3PO_4 , $Ag_4P_2O_7$, Ag_2MoO_4 , Ag_2WO_4 および $Ag_2Cr_2O_7$ は、何れも AgI との二成分系において、従来にない Ag^+ イオン導電性ガラスとなった。表に、X線的に非晶質となる組成でのそれぞれの系の形状および導電率を示す。これらの系は、およそ $Ag_4P_2O_7$ 系 $>Ag_2MoO_4$ 系 $>Ag_2Cr_2O_7$ 系 $>Ag_3PO_4$ 系 $>Ag_2WO_4$ 系の順でガラス化し易いが、何れの系においても酸素酸銀25%付近の組成ではX線的に非晶質となった。また、DTAにより、これらのガラスは室温 $\sim 130^\circ C$ 付近に T_g を持ち、それ以上の温度で結晶化し易い傾向があることがわかった。急冷によって作成した試料の、モル比と導電率との関係を $AgI-Ag_4P_2O_7$ 系について図に示す。この系においては、結晶質の場合²⁾と、導電率の最大値を示す組成が異なっている。これをX線回折の結果と考え合わせると、導電は、ガラス化した相に起因することが推測される。ガラスの特性を生かした高イオン導電性固体電解質の応用は、今後興味を持たれる点である。

表 ヨウ化銀-酸素酸銀系ガラスの性状と導電率(室温)

| 系 | 酸素酸銀% | 形状 | X線パターン | 導電率 σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) |
|-------------------|-------|-------|--------|---------------------------------------|
| $AgI-Ag_3PO_4$ | 20% | 黄色透明 | ハロー | 3.1×10^{-2} |
| $AgI-Ag_4P_2O_7$ | 25% | 淡黄色透明 | ハロー | 4.0×10^{-3} |
| $AgI-Ag_2MoO_4$ | 25% | 黄色透明 | ハロー | 2.0×10^{-2} |
| $AgI-Ag_2WO_4$ | 25% | 黄色透明 | ハロー | 1.4×10^{-2} ^{注)} |
| $AgI-Ag_2Cr_2O_7$ | 20% | 黒色 | ハロー | 2.5×10^{-2} ^{注)} |

注) 加圧成型したセルによって求めた。

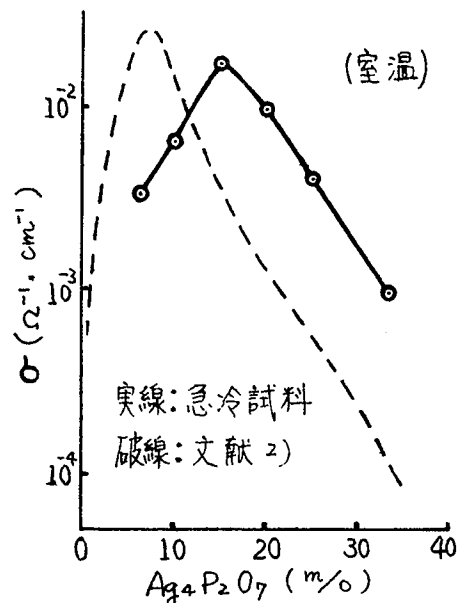


図 $AgI-Ag_4P_2O_7$ 系の導電率

1) 桑野他, 電気化学協会第41回大会要旨集 p.137 (1974)
2) T. Takahashi, J. Electrochem. Soc., 119, 477 (1972)

いそだとみほ・くわのじゅん・かとうまさよし

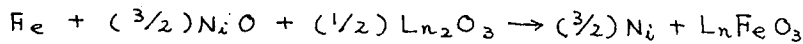
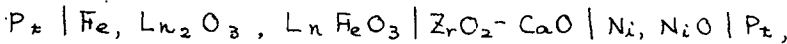
(東大工) 〇中山千秋 山内 繁 笛木和雄 向坊 隆

1 近年磁性材料として注目を集めている希土類オルソフェライト $L_n FeO_3$ に関して、酸化物よりの生成の自由エネルギー変化を安定化ジルコニアを固体電解質として用いた起電力測定法によって、 $L_n = Y, Gd, Sm$ について 1200-1400 K の範囲で定めた。

2 装置は図1に示したガルバニセルを用いた。固体電解質として用いた安定化ジルコニアの閉端の内側には対照極として Ni, NiO を、外側には試験極として $Fe, Ln_2O_3, LnFeO_3$ をセットしてある。両極の雰囲気はオリングシールにより隔離されており、共に $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr に排気後封じ切っておりである。

この電池の作動の確認は、試験極に Fe, FeO の混合粉末を用い $Pt | Fe, FeO | ZrO_2 - CaO | Ni, NiO | Pt$ の起電力が文献値と 0.5 mV の範囲内で一致することによった。

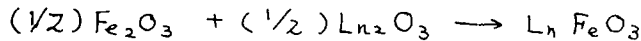
3 測定に用いた電池および電池反応は、



である。測定された起電力を図2に、この反応の G_{libbs} 自由エネルギー変化を表1に ΔG_1° として示す。 ΔG_1° の誤差範囲は、図2のデータを直線近似したときの最小自乗法による標準偏差である。

試験極の酸素圧はかなり低くなっており、電子電導による系統誤差を検討した。最も酸素圧の低い $SmFeO_3$ の場合、試験極の酸素圧は 1200K で $10^{-17.5}$ atm, 1400K で $10^{-13.6}$ atm であり、電子輸率はいずれの場合も $1/1000$ 以下であると推定され、電子電導による誤差は無視できる。

酸化物よりのオルソフェライトの生成反応



の自由エネルギー変化を ΔG_1° より計算した。結果を表1に ΔG_2° として示す。

表1. 自由エネルギー変化

| L_n | ΔG_1° cal | ΔG_2° cal |
|-------|---------------------------------------|---------------------------|
| Y | $(-19170 \pm 40) - (1.23 \pm 0.04)T$ | $-6250 - 0.31T$ |
| Gd | $(-22000 \pm 70) - (1.19 \pm 0.07)T$ | $-9105 - 0.27T$ |
| Sm | $(-23800 \pm 140) - (0.61 \pm 0.13)T$ | $-10900 - 0.32T$ |

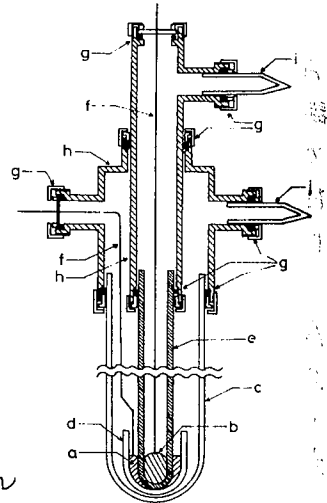


図1. 装置

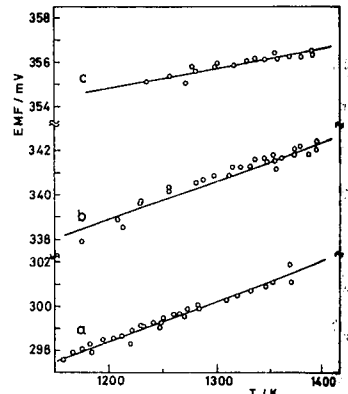


図2. 起電力データ

なかやまちあき・やまうちしげる・ふえきかずお・むかいぼうたかし

銅の電解析出に対する添加剤の影響 (1) 分極特性に対するチオ尿素の影響

(近畿大九州工) 坂本梁治 ○三根剛四郎

1 金属の電析に、共存する陰イオンや光沢剤などの添加剤が影響することはよく知られてゐるが、その機構を究明する手段の一つとして、定電流パルス法による分極の過渡曲線から、銅の析出における電極反応パラメータに与える変化を調べた。

2 測定用電極(カソード)、参照電極、対極ともに1級銅板(99.9%)を材料としてエポキシ樹脂にうめ込んで用いた。測定極は0.2~1cm²程度の円板で、その周囲を参照電極で囲み、樹脂で固定した。極の前処理はシアン銅浴でメッキ、エトリーペーパーで研磨、化学研磨したものをおもに用いた。定電流パルスは、高電圧安定化電源に、測定セルと直列に高抵抗と水銀接点リレーを接続し、リレーを単安定マルチで作動させて得た。パルス幅はおもに30~45 msec とした。分極波形の前半から、Bockrisらの方法*)により、試料極表面のadionの平衡濃度 c_0 、adionの表面拡散係数を、交換電流 i_0 を算出し比較した。

3 1M硫酸銅(A)、1M硝酸銅(B)、0.5M硫酸銅-0.5M硫酸(C)の各水溶液およびそれらに 1×10^{-4} Mの濃度のチオ尿素(TU)を用いて電解を行なうたはあり、次のような結果が得られた。(1) 各電解液およびそれらにTUを加えたものにおいてほとんど一定であった。(2) c_0 、 i_0 を各電解液について比較すると、両者とも、B、CではAの $\frac{1}{2}$ ないし $\frac{2}{3}$ 程度で、たいてい吸着による実効表面積の減少と考えられている。(3) AにTUを加えると、 c_0 、 i_0 とも約 $\frac{1}{2}$ に低下する。試料極を液に浸しておいてTUを加えると、この低下は数分間にわたって徐々に進行するが、TUを加えた液に新しい極を入れると、比較的速やかに低い定常値に達する。前者のはあるいは極表面の吸着種の交換に時間を要するものと推測される。(4) 液BではTUを加えても、それによる変化ははっきり認められなかった。(5) 液CではTUの影響はあまり大きく、 c_0 、 i_0 ともいくらか上昇するようであるが、これはまだ確実には言えない。 c_0 、 i_0 については、極を浸したのちTUを加えても、液Aに比べて速やかに定常値に達するようであるが、その低下の割合は両者で異なり、 c_0 が約 $\frac{1}{3}$ まで低下するのに対して i_0 は約 $\frac{2}{3}$ に低下する。この点とともに液Cにおいて著しい現象は、測定用パルスの後半における分極の増加で、無添加のはあるいは他の液と同程度であるが、TUを加えると、他の液では若干の増加を示す程度であるのに対して、液Cでは数倍に増加する。これは、酸性銅メッキ液の組成に近い液Cにおいて、TUが析出金属の結晶過程に影響をおよぼす点と関連あるものと思われる。(6) 試料極の自然電位の変化を見ると、TUの添加により数mV負に移動し、中でも液Cにおいて移動値が比較的大きい。これは定性的には c_0 の低下に対応していると言えよう。

*) J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy; Modern Electrochemistry (1970), Chap. 10.2

さみもとえいじ・みねたけしろう

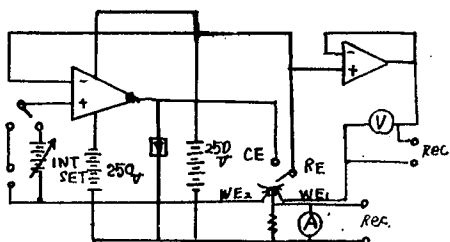
1. 亜鉛鉄板の電着塗装反応過程、特に極く初期の反応について、定電流法の結果を、前報で報告した。今回は、試作した、出力±250[V]、設定電位±100[V]、最大出力電流1[A]のポテンシヨスタットを用いて、定電流法によつて推定された反応過程の検討を行った。

2. 実験には、高速コイルコーティングを想定して作った、アクリル系樹脂塗料浴(pH=7~8、濃度10%)、浴温30°C)中で、極間距離5cmでステンレス陰極と向い合せ、銀・酸化銀電極を用いて、定電位電解し、その電流変化を測定した(塗料は、前回使用したアクリル酸エステル、アクリル酸系共重合系を用いた。)

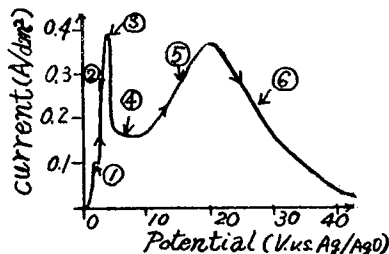
3. 実験装置は図・1の通りである。

4. 亜鉛鉄板を電着塗料浴中で電位走査法にて電解すると、図・2に示すごとき電位・電流曲線が得られる。まず電位0[V_{vs}Ag/Ag⁰]から陽極方向に、電位走査した場合、亜鉛表面に既存する酸化皮膜に関して発生する①、②のクニックが現われる。更に電位を上昇させると、亜鉛溶解が起こり、③へと電流が増加するが、アクリル樹脂との反応による亜鉛表面皮膜を形成して、④へと電流が減少する。これは不動態化現象と良く似ている。更に電位を上昇させると、⑤に示すごとき電流がふたたび増加し、クーロン効率に従つた塗料析出が発生する。その結果、電流は塗膜抵抗のために⑥のごとき、ふたたび減少する。この現象は、アクリル酸エステル、アクリル酸の比を変えて作った5種類の塗料のいずれについても認められた。又、定電位電解の電流時間曲線は、⑤もしくは⑥の範囲の電位で電解したとき、始めて、定電圧法の電流時間曲線に似た形になることも分つた。

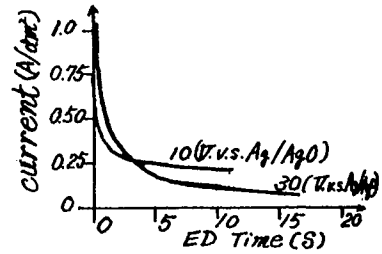
今回の定電位法による実験結果は、前回、第4報で報告した、電着塗装反応に関する3つの反応過程と1つのトランジエント過程の存在を示した定電流法の結果と一致することが分かつた。



図・1 高電位ポテンシヨスタット。



図・2 電位・電流曲線。



図・3 定電位電解電流曲線。

たなかただし。しんどうよしを。

(京大工)・宮崎義憲・片桐 晃・吉沢四郎

1. 電気化学反応は電極と電解液の界面だけで起こる2次元反応であって、通常の化学反応のような3次元反応に比べると、反応装置容積(あるいは、反応装置床面積)当りの反応点が少ないという欠点をもっている。また、稀薄溶液の電解の場合、オーム抵抗による電力損失が大きいという欠点がある。これらの欠点を克服するための工夫として複極性充填床電解槽が考案されている。この電解槽は主電極の間に電気伝導性の粒子を充填し、主電極間に比較的高い電圧を加えることによって、各粒子の両端でアノード反応およびカソード反応を行なわせる新しい型の電解槽である。(図1)電極間距離がきわめて短く、電気伝導性の低い電解液の電解が可能であるという特長を利用して、この電解槽を用いてメッキ廃液など重金属イオンを除去することが試みられている。本研究では、稀薄クロム酸塩(6価クロム)の電解処理を例として、この電解槽の特性を検討した。

2. 主電極間距離が8cmのセルに一定量の炭素粒子を充填し、 K_2CrO_4 溶液(Cr(VI)として600ppm)を200ml入れて、攪拌棒で攪拌しながら、室温で一定電圧を印加して電解を行なった。Cr(VI)の定量は吸光光度法で行なった。充填粒子の種類および大きさ、セル印加電圧を実験パラメータとして選んだ。

3. 実験中および実験終了後の溶液中の全CrおよびCr(VI)の分析値が一致したこと、および充填粒子付着物の定性的な試験の結果から、 CrO_4^{2-} は次式に従って $Cr(OH)_3$ として析出すると思われる。

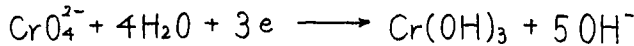
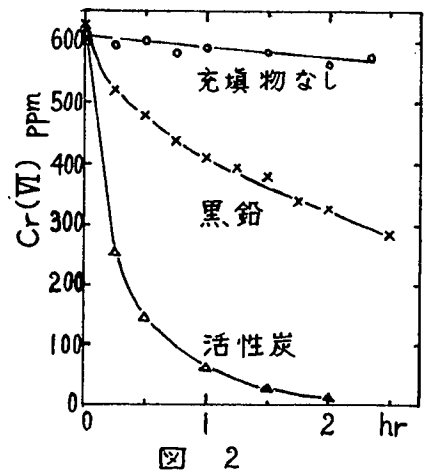
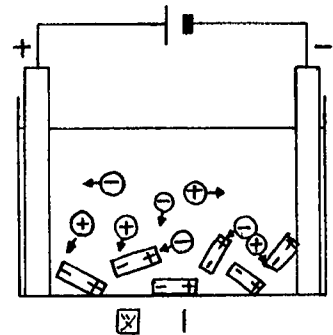


図2に電解時の溶液中のCr(VI)濃度の変化を示す。充填物の違いによる差は顕著であり、黒鉛の場合は、黒鉛粒子間を電子伝導で電流が流れ、Cr(VI)の減少速度は小さく、上式に関する電流効率も4.9%だった。活性炭の場合は、いずれもすぐれており、電流効率は112.9%で、粒子上で電解の起こったことが示された。さらに、粒子の大きさや印加電圧について検討した。以上から、この電解槽で電解を行なうには、(1)充填粒子の電気伝導度が電解液のそれより大きく、(2)その接触抵抗が大きく、(3)電解液との間に注目電極反応に要する電位差を生ずる程度の粒子の大きさをもち、(4)セル印加電圧が電極反応に要する最小電圧以上である、という条件が必要である。

文献1) Ger. Offen. 1949129

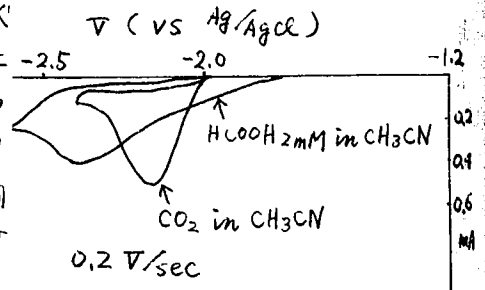


みやぎきよしのり・かたぎりあきら・よしざわしろう

1. 前報でオキアルキルアンモニウム塩の存在下において、水またはアセトニトリル水溶液に溶解した炭酸ガスは、電気化学的に還元され CO_2^- の中間種を経て逐次的に炭素数の大きいカルボン酸やオキシカルボン酸などを生成することを報告したが、今回は同一条件下で反応中間生成物単独または炭酸ガス共存下の電極反応およびこれらマクロ電解を行ない、さらに反応機構についての知見を得ることを目的とした。

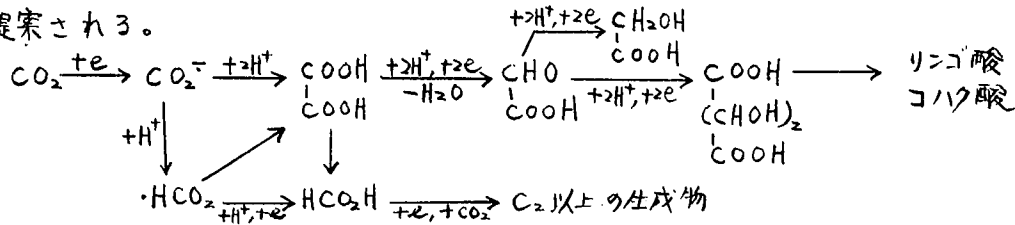
2 支持電解質には主として過塩素酸テトラエチルアンモニウム、陰極に水銀を用い、ギ酸、シュウ酸、グリオキシル酸、グリコール酸のアセトニトリル溶液中でクサイクリックポルタノメトリー(CV)、および前報と同じ装置によるこれら有機酸の有無におけるマクロ電解を行なった。生成物はジアズメタンによるメチルエステル化後のガスクロマトグラフィー(カラム: Neopack 1A (15%) on Diasolid M (60~80#) 4mmφ × 2m) およびカルボン酸のままでの液クロマトグラフィー(装置 JASCO FLC-150, カラム: JASCO PACK AP-02-500 陰イオン交換型 2.3mmφ × 0.5m, 移動相: 0.005M KH_2PO_4 水溶液, 流速: 1 ml/min, 検出器: 195~850nm 可変波長)によって分析した。

3. 図にギ酸および CO_2 のCV図を示す。ギ酸の $E_{1/2} = -2.18V$ (vs $Hg/AgCl$ CVの場合), CO_2 の $E_{1/2} = -2.13V$ である。シュウ酸、グリコール酸ともに1段の不可逆還元波を、グリオキシル酸は2~3段の還元波を示し、オ1波の $E_{1/2}$ はそれぞれ $-1.66, -2.27, -2.05V$ である。 CO_2 存在下の 50:50 Vol% アセトニトリル水



溶液におけるマクロ電解の結果はグリオキシル酸(立上り電位 $-0.85V$, マクロ電解の場合 vs SCE), シュウ酸 ($-1.32V$), グリコール酸 ($-1.56V$), ギ酸 ($-1.57V$), CO_2 のみ ($-1.74V$) の順に負になり、反応中間生成物は CO_2 の共存下において CO_2 より電極反応を受けやすく逐次的反応の進行が理解される。

シュウ酸 ($-1.5V$) およびグリオキシル酸 ($-1.3V$) の電解還元では CO_2 の有無にかかわらず、ガスクロおよび液クロの測定結果は同様なクロマトグラムを与え、シュウ酸の場合グリコール酸と酒石酸の生成が確認された。ギ酸 ($-1.6V$) で CO_2 の無い場合はガスクロで2つのピークを与えたのみであるが、 CO_2 の存在下では12つのピークを与え、ギ酸の還元中間体と CO_2 との反応の可能性を示唆している。以上の結果より次の逐次反応機構が提案される。



おさまつお・おおかつやすかず・じんないまなぶ・ごとうまさひと

1. 二あるい
SO₂の
2. と
ガスを
白金回
行な:
3. S
較的速
その言
わか:
の時,
学的分
定常分
な電位
1) 電位
高さは
のここ
表面に
ことか
った
と, 0
してい
O₂を創
を加え
存して
モル比
還元電
近傍で
観さし
のモル
SO₂の
応を如

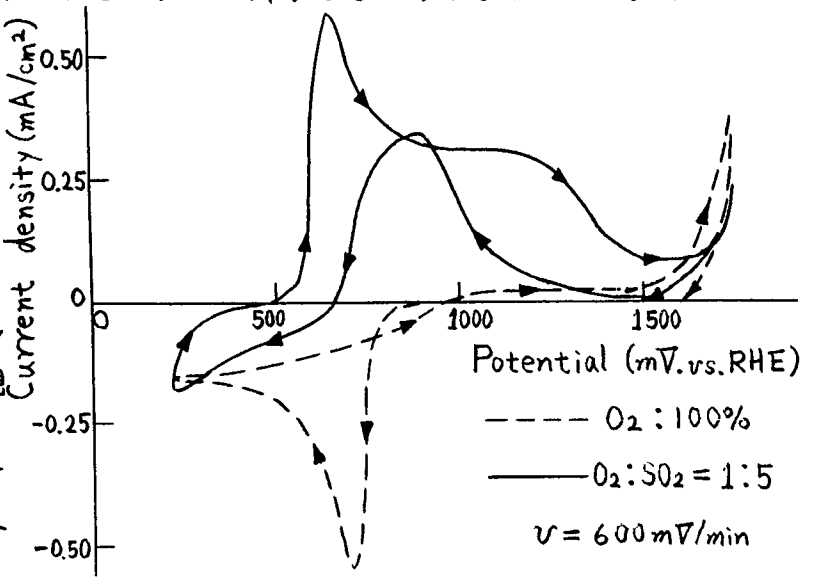
(京大工) 〇稲住 近・片桐 晃・吉沢四郎

二酸化硫黄 (SO₂) の電気化学的挙動を解明することは、SO₂ の分析測定、排煙脱硫あるいは SO₂ を含む大気中での金属の腐食に関連した重要な研究課題である。本研究では SO₂ のアノード酸化反応を主として調べた。

500ml の 1N-H₂SO₄ 溶液の入ったセパラトルフラスコに一定の混合比の SO₂, O₂, N₂ 混合気を吹き込むかあるいは Na₂SO₃ 溶液をピペットで加えることにより調製した電解液中で、白金回転ディスク電極を用いて、電位走査法および定常法により、電流電位曲線の測定を行った。

SO₂ のアノード酸化挙動を調べるために、SO₂ を溶解した H₂SO₄ 中で、静止電極で比較的速い電位走査を行なったとき、図のような曲線が得られた。700mV 近傍のピークは、その高さが走査速度の平方根に比例することより、拡散の遅れによるピークであることがわかった。そこで定常状態に近い、遅い電位走査を行なうと、SO₂ が低濃度 (10⁻³~10⁻² mol/l) の時、濃度に比例する拡散限界電流が観察された。これは定電位電解による SO₂ の電気化学的分析の可能性を示している。次に拡散の影響を除くために回転電極を用い、定電流で定常分極曲線を求めると、800mV 近傍で電位が急激に上昇し、酸素発生が起こる非常に貴な電位になるという、鉄の不動態化に似た現象が観察された。そこで回転電極で比較的遅い電位走査を行なうと、1000mV のところにピークをもつ曲線も観察されたが、そのピーク高さは SO₂ が低濃度 (~10⁻² mol/l) のところでは回転数の影響を受けたが、高濃度 (~1 mol/l) のところでは回転数の影響を受けなかった。この現象の説明としては、高電位域では白金表面に生じた吸着酸素あるいは表面酸化物によって SO₂ のアノード酸化反応が妨害されることが考えられる。最後に O₂ のカソード還元反応に対する SO₂ の影響を調べる実験を行なった。

図より SO₂ と O₂ が共存すると、O₂ の還元電流がほとんど消滅しているのが観察される。そこで O₂ を飽和させた電解液中に Na₂SO₃ を加えて電位走査を行なうと、溶解している O₂ のモル数に対して等モルまで加えたときに急激に O₂ の還元電流は減少し、同時に 700mV 近傍での SO₂ 酸化電流が始めて観察された。このことより O₂ と SO₂ のモル数が 1:1 になったところで SO₂ が電極に到達し、O₂ の還元反応を妨害すると考えられる。



〇いなづみちかし・かたぎりあきら・よしざわしろう

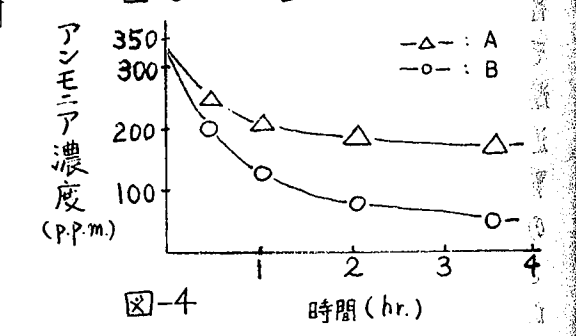
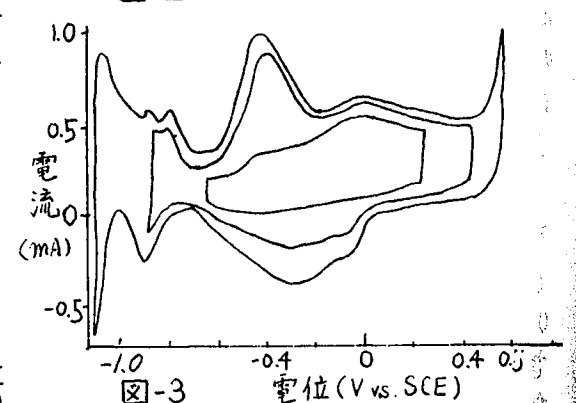
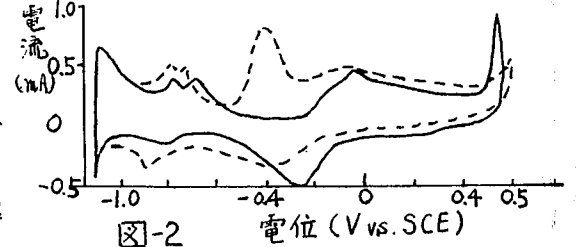
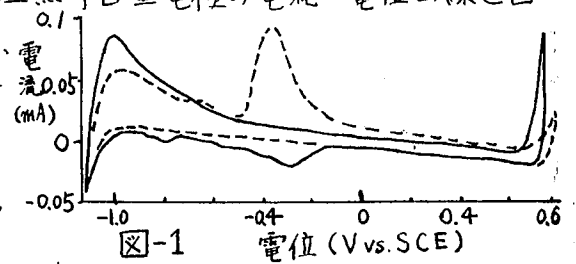
(芝浦工大・工)の西野修治 平野克比古 浅見雄作 高木亮一郎

電気化学的方法による廃水中の微量アンモニアの除去、特に窒素ガスへの酸化を目的とし、各種電極のアンモニア陽極反応を調べた。

サイクリックボルタンメトリーによる電流-電位曲線の測定条件(電位掃引範囲及び速度、PH、濃度、時間)を変え、白金黒付白金電極をはじめ、各種電極を用い、アンモニアの酸化反応特性を検討した。平滑白金電極及び白金黒付白金電極の電流-電位曲線を図-1、図-2に示した。条件は陽極表面積約 0.05cm^2 、 20sec/V の走査速度で測定した。実線は 1N-KOH 水溶液、点線は 1N-KOH にアンモニア濃度 100p.p.m. にした場合である。白金黒付白金電極は約 -0.4V (vs. SCE) 付近でアンモニア酸化反応による電流ピークが認められた。走査電位領域を変えて測定した電流-電位曲線を図-3に示した。本反応は陽極表面状態の影響を受けるものと考えられる。

白金黒付白金電極を用いるマクロ電解を試みた結果を図-4に示した。条件は陽極として網目状の大型電極(表面積約 40cm^2)を用いて、電解液は 3N-KOH 水溶液を使用した。A線はアンモニア電解ピークである電位 -0.4V に設定、電解した結果を、B線は電位を $0\text{V} \rightarrow -0.95\text{V} \rightarrow -0.4\text{V}$ 即ち図-2のアンモニア酸化ピーク値より、 -0.4V に設定して電解した結果を示す。なおマクロ電解において発生したガスはガスクロマトグラフィーより窒素ガスであることが判った。

この実験結果をもとに各種電極を用い、サイクリックボルタンメトリーによる電流-電位曲線を記録し、アンモニア陽極酸化反応の可能性を検討した。



にしゅうじ ひらのかつひこ あさみゆうさく たかざりよういちろう

アルカリ水溶液中における銀電極上でのアルコール類の酸化反応機構

(東北大工) 外島 忍, O佐々木 英夫

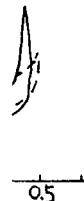
一郎

目的と

α位と

β位ア

を区-



α位

A

B

△-

○-

4

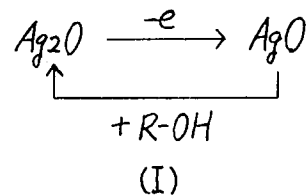
目的] アノード酸化皮膜は多くの電気化学反応の進行下で形成され、反応速度や機構大きな影響を与える。本研究では、このような酸化皮膜の果たす役割を明らかにするため、液中で比較的安定に酸化皮膜を形成する銀電極を選び、その上で起るアルコール類の酸化反応を調べた。

実験] 試験電極には市販の銀線(2mmφ)を用い、アラルダイトでガラス管に封じ込め、断面のみを液に接するようにした。測定前にエメリー紙(最終研摩紙#3000)で研摩し、1N KOH溶液で十分洗浄した。参照電極には Hg(HgO, 1N KOH), 対極には白金線を用い、電位掃引下で分極曲線を測定した。

結果] 下図にエタノール添加時の典型的なカソード掃引分極曲線を示す。Ag₂Oの還元が始まる電位(〜0.53V)の手前に特異な酸化ピーク I_p が観測される。I_pはアルコール無添加時にも僅かながら観測される。種々のアルコール類添加による電流増加 I_p および 20°C〜30°C の範囲で I_p の温度依存性から求めた見かけの活性化エネルギーを下表に示す。n-プロピルおよびn-ブチルアルコールでは温度依存性が一様でなく、正しく求められなかった。sec-およびtert-ブチルアルコールではブランクの I_p よりもむしろ減少する傾向が見られた。

考察] ピーク電流が Ag₂O の還元へと移行する電位 E_p が Ag₂O/Ag₂O の平衡電位と非常に近いことから、電流 I_p は Ag₂O の酸化電流によるものと考えられる。したがってアルコール類の存在下で (I) のように進行するものと考えられる。

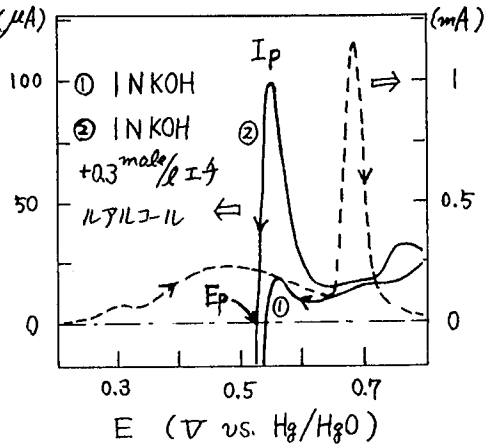
すなわち、過酸化銀とアルコールとの反応によって生じた Ag₂O が電気化学的に再酸化される。I_p がこの化学反応の活性度を示す尺度であると仮定すると、表中の I_p の序列はアルキル基の -I 効果 (electron repelling) と対応する。



つまり、この反応では Ag₂O の α 位の Ag₂O 面への吸着と、α-C 位の水素の引き抜きが重要である。

I_p には反応に関与しない吸着による電流減少も含まれているようである。これは iso-, sec-, tert- アルコールで見著になる。

| アルコール (0.3 mole/l) | 4I _p (μA) | ΔU (kcal/mole) |
|--------------------|----------------------|----------------|
| メチルアルコール | 186 | 3 |
| エタノール | 90 | 4.5 |
| n-プロピルアルコール | 56 | 3 |
| i-プロピルアルコール | 5 | X |
| n-ブチルアルコール | 51 | 8 |
| i-ブチルアルコール | 18 | X |
| sec-ブチルアルコール | -0 | - |
| tert-ブチルアルコール | -0 | - |



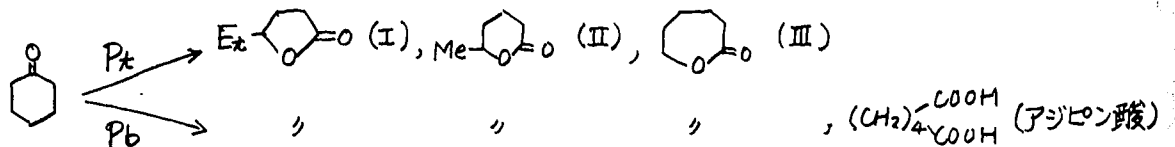
としましのぶ, ささきひでお

(山形大・工) ○菅原 陸郎, 佐藤 誠

1 シクロヘキサノンなどケトン類の酸化剤による酸化反応については詳細に研究されているが、電解酸化については知られていない。そこで本研究では、水溶液中におけるシクロヘキサノンの電解酸化について検討をした。また、酸化電位が高い有機化合物の水溶液を電解すると、過酸化物を經由する反応が期待されるが、これについても二、三の実験をした。

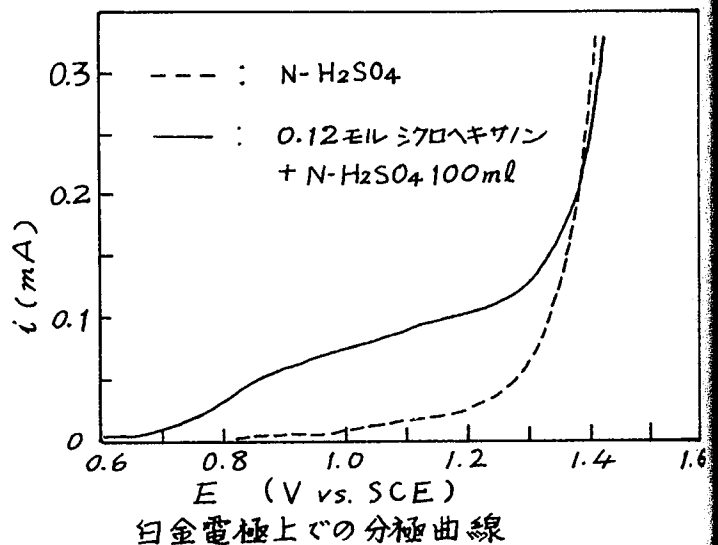
2. マクロ電解はH型セル(陽極液 80ml, 陰極液 50ml)を用い、定電流で行なった。また、二、三の分極挙動を測定し、反応機構を考察した。

3. マクロ電解の結果の一例を下図に示した。硫酸水溶液にシクロヘキサノンを加え、



白金を陽極として電解すると、 ϵ - (I) および δ -カプロラクトン (II) が生成した。また、スクロマトグラムから、微量の ϵ -カプロラクトン (III) が認められた。鉛を陽極とすると、I, II, III の他にアジピン酸がえられた。さらに、白金、鉛いづれの電極でも、定性試験から過酸化物の存在が認められたが、単離できなかった。そこで別に合成した過酸化物 (IV) を電解し、過酸化物を經由する機構について検討をした。IV の硫酸水溶液を電解すると、I, II, III およびアジピン酸が生成した。IV はシクロヘキサノンの電解より多くえられたが、過酸化物を經由して生成することは確かめられなかった。

右図に白金電極上での分極曲線の一例を示した。図から、シクロヘキサノンが電極で放電していることが考えられるが、高電位では水の放電反応と重なっている。したがって、シクロヘキサノンの直接放電と陽極で生成する酸素種による反応が考えられるが、生成物の分布などから、前者の反応が優先的であると推定した。



すがわらみちお, さとうまこと

1. 以前(和洋国電気化学協会講演)報告したフェノール水溶液中のクロノポテンシオメトリーの結果を詳細に検討し、さらにクロノメトリーによる反応電子数、電極電位、およびフェノール濃度の依存性を測定し、電析物のマスマスペクトラムの測定よりフェノールの白金電極上での陽極酸化反応を検討した。

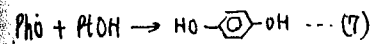
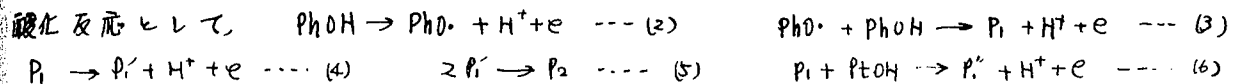
2. クロノポテンシオメトリーは通常の方法により行なった。クロノメトリーは定電流電解を行ない、電解前後におけるフェノールの減少量をUVスペクトラムより、また電流量はクーロンメーターにより測定して行なった。

3. 分極電流*i*と遷移時間*t*の積は表1に示したように0.1Mと0.05Mフェノール濃度では、分極電流や濃度に関係なく一定の値が得られた。このことは酸化生成物が全て電極上に付着し、生成物がフェノールの酸化反応を阻害するためだと考えられる。つぎに遷移時間内での時間*t*と電極電位*E*は、生成物の蓄積により電極の有効面積が減少すると考えられる

$$E = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{A_0 n F k c^0} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(1 - \frac{t}{t_0}\right) \quad \text{--- (1)}$$

と表わされる。測定した*E*と $\ln(1 - t/t_0)$ のプロットは直線を示し、(1)式を満足した。また直線の勾配より求めたターフェルの*b*係数は表2に示したように定電流値(0.2~0.4 mA) *i*はほぼ一定で、さらに電流値が増加すると*b*係数は増加した。この増加は(1)における*i*に生成物による*i*R降下を補正すると説明された。

アルカリ水溶液中でのクロノメトリーの結果0.55V(vs. HgO)においてフェノール濃度が0.1Mの場合反応電子数として2.5、0.05Mの場合3.3が得られた。また0.1Mの場合、電極電位を0.5Vにすると電子数は3.9に増加した。また電析物のマスマスペクトラムより質量数367と447の物質の存在が明らかとなった。以上のことよりフェノールの陽極酸化反応として、



と考えた。(3)式を反応の律速段階とすれば測定された*b*係数が一致する。さらに(1)式における*i*R降下の補正を反応式で説明し、クロノメトリーの結果は特に(6)(7)式における生成物の影響を考慮して検討した

表1 0.1Mと0.05Mにおける*i*tと*i*の関係

| | | | | | | |
|----------|---------------|------|------|------|------|------|
| | 0.20(ma) | 0.40 | 0.60 | 0.98 | 1.30 | 1.60 |
| 0.1 (M) | 3.72 (ma-sec) | 3.94 | 3.93 | 3.74 | 3.70 | 3.94 |
| 0.05 (M) | 3.80 | 4.14 | 3.88 | 4.00 | 4.05 | 3.94 |

表2 0.1Mと0.05Mにおける $2.303 \times \frac{RT}{\alpha n F}$ の分極電流の依存性

| | | | | | | |
|----------|-----------|------|------|------|------|------|
| | 0.20(ma) | 0.40 | 0.60 | 0.98 | 1.30 | 1.60 |
| 0.1 (M) | 38.0 (mV) | 39.1 | 45.0 | 44.3 | 53.0 | 55.0 |
| 0.05 (M) | 39.2 | 39.0 | 42.0 | 49.5 | 53.5 | 56.4 |

ミされ
るシ
の水溶
り実験

だった。

口之、

ン酸)

と、か

ると、

生試験

と物(V)

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1.6

1 白金電極における酢酸塩-ビニルモノマー系の陽極反応においては、モノマーによるアセトキシラジカルの捕捉率はモノマーの種類や濃度に依存することはすでに報告した。今回は、従来、提唱されてきたコルベ反応機構について、それぞれ捕捉率とモノマー濃度の関係を数式化し、実験結果との比較からコルベ反応機構を検討した。

2 上記の系の重合開始反応は、 $RCO_2^- \rightarrow RCO_2 \cdot + e$ (1), $RCO_2 \cdot + M \rightarrow RCO_2M \cdot$ (2), $RCO_2 \cdot \rightarrow R \cdot + CO_2$ (3), $R \cdot + M \rightarrow RM \cdot$ (4) で示される。

2.1 コルベ反応機構が、 $RCO_2^- \rightarrow RCO_2 \cdot + e$, $RCO_2 \cdot \rightarrow R \cdot + CO_2$, $R \cdot \rightarrow \frac{1}{2} R_2$ の場合にはアセトキシラジカルによる停止反応、 $RCO_2 \cdot + P \cdot \rightarrow RCO_2P$ (5) を考慮すると、捕捉率 α は $\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{k_3}{k_2 + k_5[P \cdot]/[M]} \cdot \frac{1}{[M]}$

となる。 $[M]$ と $[P \cdot]$ はモノマーとポリマーラジカルの定常濃度、 k は速度定数である。 $[M]$ が減少すれば $[P \cdot]/[M]$ が増大するのであるから $\frac{1}{\alpha}$ と $\frac{1}{[M]}$ の関係は上に凸な曲線となるであろう。一次ラジカル停止反応が無視できれば、 $\frac{1}{\alpha}$ と $\frac{1}{[M]}$ のプロットは直線関係を示し、そのこう配よりアセトキシラジカルに対するモノマーの相対速度定数を求めることができる。

2.2 コルベ反応機構が、 $RCO_2^- \rightarrow RCO_2 \cdot + e$, $RCO_2 \cdot \rightarrow R \cdot + CO_2$, $R \cdot + RCO_2^- \rightarrow R_2 + CO_2 + e$ (6) の場合には

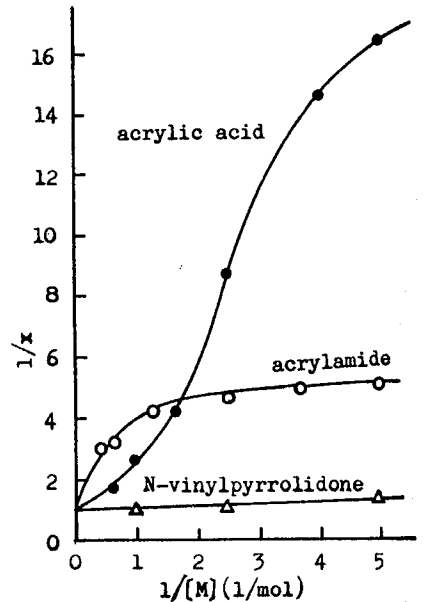
$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{(1-g)} + \frac{k_3}{(1-g)(k_2 + k_5[P \cdot]/[M])} \cdot \frac{1}{[M]}$$

となる。 g はモノマー存在下での(6)式に対応する電流の全電流に対する割合である。 g は $[M]$ の増大とともに減少し $[P \cdot]/[M]$ も減少するため、 $\frac{1}{\alpha}$ と $\frac{1}{[M]}$ の関係はS型曲線となるであろう。

3 ビニルモノマーを含む酢酸塩水溶液(pH 4.8)を種々の電流密度、15°Cで定電流電解し、生成した炭酸ガスを炭酸バリウムとして定量し、脱炭酸効率を求めた。この条件下ではモノマーの直接放電が無視できるとして、 $\alpha = 1 - I_m/I_0$ より、 M と P によるアセトキシラジカルの捕捉率 α を求めた。 I_0 と I_m はモノマー無と有の場合の脱炭酸効率である。

4 各モノマーについての $\frac{1}{\alpha}$ と $\frac{1}{[M]}$ のプロットは図に示す関係となった。図の α は電流密度零に外挿した α の値である。モノマーの種類によって $\frac{1}{\alpha}$ と $\frac{1}{[M]}$ のプロットは異なる挙動を示したが、モノマーの種類によってコルベ反応機構が変わるとは考えられない。したがって、アクリル酸の場合S型曲線を示したということは、 α に示したコルベ反応機構が妥当であることを示している。

くぬぎあきら・ながうらしげお



有機化合物の電解挙動 (3) アルカリ中でのグリオキザールの電解酸化

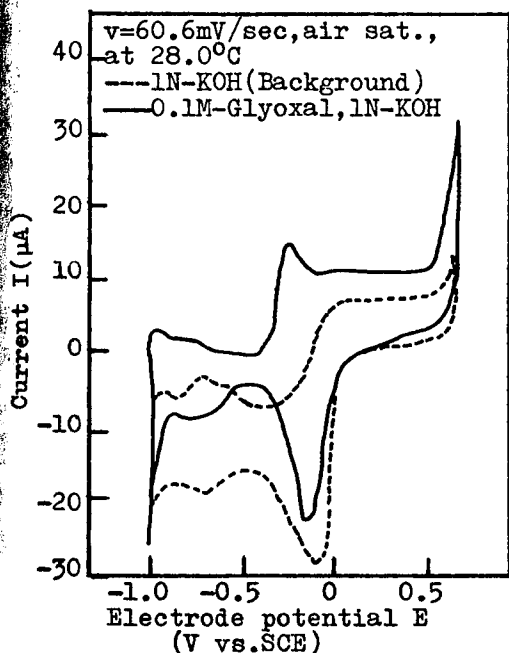
(奈良高専) 大植正敏 泉生一郎 西口馨 森本文和

1. メタノールの電解酸化に関する研究はこれまで数多くなされてはいるが、我々はその電極過程の不安定中間種から予想される副生成物質についての電気化学的挙動をこれまで報告してきた^(1,2)。ここでは、同様にしてアルカリ中でのグリオキザールの酸化挙動を調べ、その結果を検討した。

2. 電位走査法によるポルグメトリーおよびクロノポテンシオメトリーは前報と同様に、作極に0.5 cm²の白金板、対極に充分大きな面積を持つ平滑白金板を用いてH型セルで行なった。

3. 1N-KOH溶液中、白金電極上でのグリオキザールの電気化学的酸化について検討し、その結果が得られた。(i) 従来、窒素飽和下と比しポルグメトリーおよびクロノポテンシオメトリーにおいて約 -0.35V vs. SCEでグリオキザールの酸化に基づくピークあるいは停滞が見られた (Fig.)。

あ、ピーク電流値は約17 mAと低く、この濃度と共に次第に増大し、その後の測定ではこの濃度と比例することから表面電気化学反応が支配的であると考えられる。(ii) 比較的速い電位走査で得られた電流-電位曲線から (2E/a log i) とは 120 mV で $\beta = 0.37$ だと考えると、律速過程に参与する電子数は1となり、これはクロノポテンシオメトリーでの E vs. $\log i - (E/a)^2$ の配分から求められる電子数と良好な一致を示した。他方、ピーク電流下降部では400 mV 程度の大きな値を示し、Pt-Ox上でのグリオキザールの酸化には非常に大きな過電圧を要することがわかる。(iii) Pt-Ox上でのグリオキザールの酸化が抑制されるが、この電位領域で接触酸化が起こっているものと考えられ、-0.2V から 0.4V での酸化電流量とグリオキザールの濃度との間に直線関係が見い出され、電位走査速度 (v) を遅くした場合に電流量がそれに依存しないこと等からこのことが支持される。(iv) クロノポテンシオメトリーの初回の測定では 20.20V 付近に約20の停滞が見られ、くり返しの測定では次第になくなっていくことから Pt-Ox上でのグリオキザールの酸化による酸化生成物の吸着による抑制される。また長時間電解において、電極面に重合物と見られる物質が付着していたが、この物質については未確定である。(v) グリオキザールはアルカリ溶液中で一部カニツアロ反応によりグリコール酸に変化しており、中和滴定曲線から算出した変化率は50%前後である。従って、上記の結果はこれらの混合系の挙動を示している。



Potentiostatic I-E curves

向に直線関係が見い出され、電位走査速度 (v) を遅くした場合に電流量がそれに依存しないこと等からこのことが支持される。(iv) クロノポテンシオメトリーの初回の測定では 20.20V 付近に約20の停滞が見られ、くり返しの測定では次第になくなっていくことから Pt-Ox上でのグリオキザールの酸化による酸化生成物の吸着による抑制される。また長時間電解において、電極面に重合物と見られる物質が付着していたが、この物質については未確定である。(v) グリオキザールはアルカリ溶液中で一部カニツアロ反応によりグリコール酸に変化しており、中和滴定曲線から算出した変化率は50%前後である。従って、上記の結果はこれらの混合系の挙動を示している。

- 1) 第29秋季年会 講演要旨集(I) p.90
- 2) 第30春季年会 講演要旨集(II) p.1053.

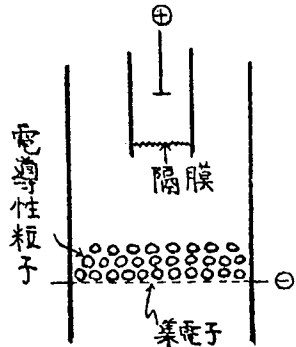
あまう之まてとし、いずみい、いちろう、にしくちがある、もりもとふみかず

(京大工) 〇辻 利夫・小久見善八・竹原善一郎・吉沢四郎

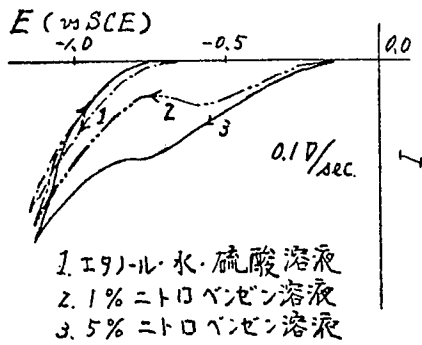
1. 有機化合物の電解還元では、種々の生成物が生成し、しかも電子移動反応の前後に複雑な化学反応過程を伴うものが多い。このような系への流動床電極の適用の可能性を検討した。一例としてニトロベンゼンの電解還元を選ば、ポリスチレンに銅を析出させた粒状電極を用い、流動床の形状・流速・電位分布などが生成物の生成割合や電流効率に与える影響を調べた。

2. 電極は陰極を流動床(図1)とし、陽極に白金を用い、隔膜にはアニオン交換膜を用いた。銅粒子はエタノール・硝酸銀で前処理したポリスチレン粒子に銅を化学的に析出させ使用した。陰極液にはエタノール・水の混合溶媒にニトロベンゼンを溶解し、硫酸を支持電解質とした。電解後のニトロベンゼンの減少量はガスクロマトグラフにより定量し、生成物はアルカリ性にした後エーテルで抽出し、エーテル層を液体クロマトグラフにかけ、230 nmでの吸光度から定量した。溶離液は1% n-ブタノールの m-ヘキサンを用いた。

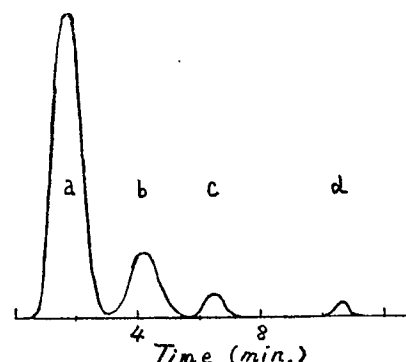
3. 70%エタノール水溶液にニトロベンゼンを添加した場合のポテンシャルスイープの結果を図2に示す。 $-0.85V$ (vs. SCE) より卑な電位では水素発生が観察された。図3には銅平板を用いて $-0.80V$ で定電位電解して得られた生成物の液体クロマトグラムの一例を示す。図中 a のピークはニトロベンゼン、b はアニリンであった。ピーク面積よりアニリンを定量した。酸性溶液ではニトロベンゼンは $\phi NO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow \phi NH_2 + 2H_2O$ となる事が知られているが、減少量の測定からはニトロベンゼン1分子に対し、4~5電子の反応であった。これは反応中間体(c, d のピーク)によるものと思われる。 $-0.75V$ での定電位電解ではアニリンの電流効率は約90%であるが、 $-0.90V$ より卑な電位では著しく電流効率は低下した。このような事実から、流動床電極内の電位分布と生成物の関係を調べるのに、ニトロベンゼンの電解還元が適している事がわかり、微小電極を用いて電極内の電位を測定した。流れの方向・速さ、集電子での設定電位等が電位分布や生成物へ及ぼす影響を調べた。その結果、電解槽容量の増大を可能とする事ができた。



(図1) 流動床電極



(図2) ポテンシャルスイープ

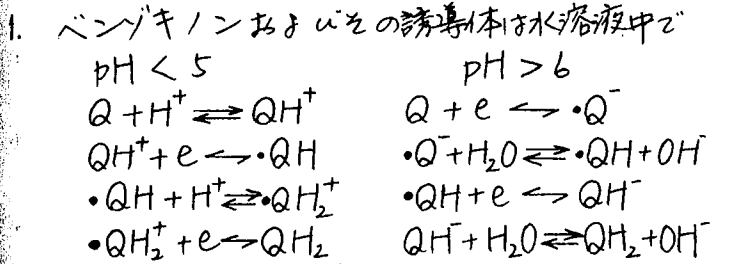


(図3) 液体クロマトグラム

つじとしお・おぐみぜんぱち・たけはらぜんいちろう・よしざわしろう

(京大工) 中川修太 O竹原善一郎 吉沢四郎

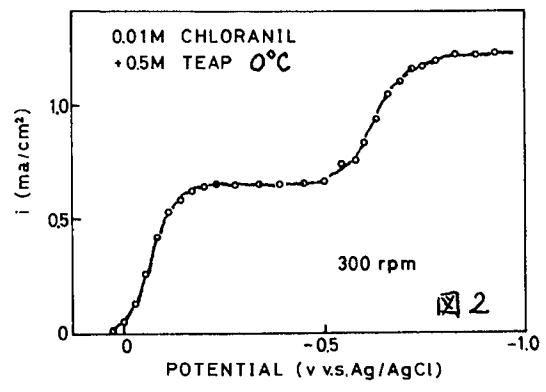
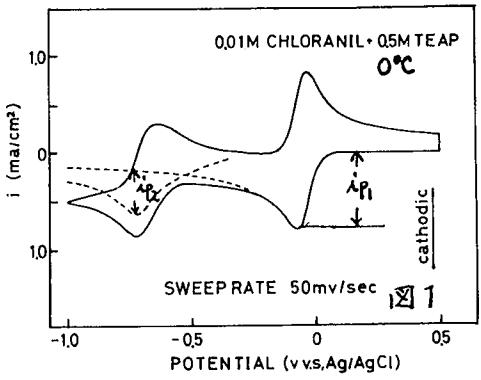
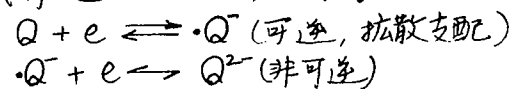
後に性をせたり
膜を析出させ
濃度を下げた。
プロピレンカーボネート
の反応定数
電流密度の電
位



なる反応過程を通り、 H^+ イオンや H_2O が重要な役割をもつ。これらの影響を調べる目的で非プロトン性有機溶媒中での7クロルアニルの電解還元機構を調べた。

2. プロピレンカーボネート(PC)に0.5M過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)を電解質として加え、これに0.01M7クロルアニルを添加した系について検討した。直径10mmの白金板を用い、Ag/AgCl電極を照合電極とし、回転円板を用いる定常法、電位走査法、7クロノポテンシメトリーの3法を適用し、得られた結果を考察した。

3. 電位走査法によるE/i曲線は二段の酸化波と還元波を示す(図1)。第一段の還元ピーク電流は走査速度の1/2乗と原点を通る直線関係を示し、酸化ピークと還元ピークの現われる電位の差は走査速度に比例せず、 $2 \times 1.11 RT/F (= 50 \text{ mV})$ となった。一方、第二段に関して1000 rpmの条件では約200 mVとなった。図1の点線は第二段に対するE/i曲線を推定したもので、 $i_{p2}/i_{p1} \approx 0.8$ となった。これより、第一段の還元反応は可逆で、第二段は不可逆でそれぞれ一電子反応であることがわかる。第二段の電荷移動係数は0.5となった。回転円板電極を用いた定常分極曲線は逐次二段反応がおこっていることを示す(図2)。図2より第一段の反応は可逆的な一電子反応と考えられ、その限界電流密度の回転速度依存性より、7クロルアニルの拡散定数は0°Cにおいて $3.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。第二段の反応は非可逆的な一電子反応に対する関係を満足し、電荷移動係数は0.48、電極反応の速度定数は $2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。7クロノポテンシメトリーの結果も上記機構を満足し、第一段の反応は先方、後続化学反応を含まない、拡散支配の一電子反応であることを示した。これら結果より、 H^+ イオンや H_2O を含まない系での7クロルアニルの還元反応は次の機構で進むことがわかった。



ながわしゅうた・たけはらぜんいちろう・よしざわしろう

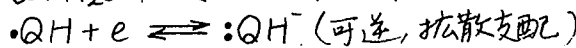
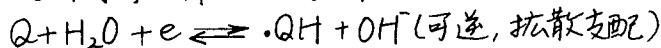
プロピレンカーボネート中でのクロルアニルの電解還元に関与する水およびプロトンの影響

(京大工) 中川修太 ○竹原善一郎 吉沢四郎

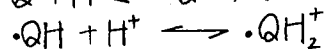
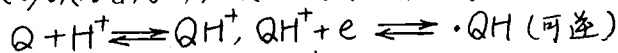
1. 水を含まない非プロトン性有機溶媒中でクロルアニルを電解還元すると、2段の反応を示し、第1段は拡散支配の可逆的一電子反応、第2段は非可逆的一電子反応となることを示した。さらに、これらの過程に対して微量のH⁺イオンやH₂Oがどのような作用を及ぼすかを調べる目的で研究を行った。

2. プロピレンカーボネート(PC)に0.5M 過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)および0.01M クロルアニルを加えた系に、さらに0.05M 安息香酸あるいは1.1M H₂Oを加え、白金板上での電極反応を回転円板を用いる定常法、電位走査法、クロノポテンシオメトリー法の3法により検討した。

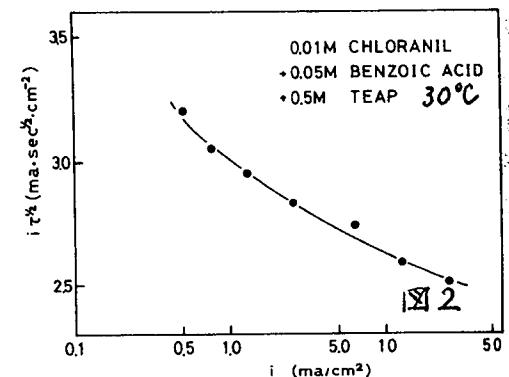
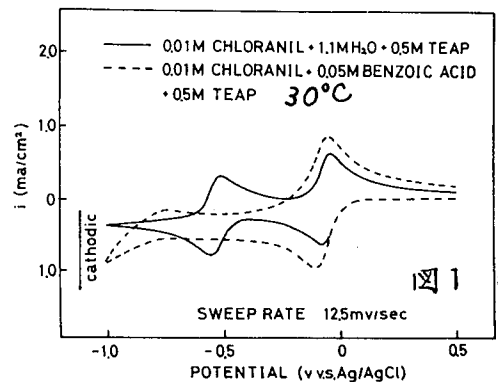
3. 水の添加により、電位走査法によるE_{1/2}の割合は、第1段、第2段ともにピーク電流値が増大し、いずれも拡散を伴う可逆的一電子電極反応に相当する形を示した(図1)。ピーク電流の増大は水の添加による溶液粘度の増大に伴うクロルアニルの拡散定数の増大から説明できた。いずれのピーク電流も電位走査速度の1/2に比例した。この系にクロノポテンシオメトリーを適用した結果は第1段、第2段の反応ともに拡散支配の可逆的一電子反応が起きていることを示し、しかもこれらの反応は先行、後続化学反応を伴わないことを示した。本研究の条件では、第2段の反応はQH₂の生成までは進まず、:QH⁻の状態に反応がとまり、これが安定に存在する。これらの結果より、次の機構が明らかとなった。



H⁺イオンの供給源として安息香酸を添加すると図1の赤線のようになった。アノード、カソード反応ともにピークは一つとなり、その電位はH⁺イオンが存在しないときの第1段のピーク電位よりも卑となり、その大きさは約1.6倍となった。一電子反応と二電子反応の中間の反応が起きていることもわかった。クロノポテンシオメトリーによる $i_p \tau^{1/2}$ の大きさは(τ : 遷移時間)は i_p の増大とともに小さくなり(図2)、先方、後続反応の存在が示唆された。これらの結果より、次の機構が示唆される。



•QH₂⁺は一部QH₂に還元される。



なかがわしゅうた・たけはらせんいちろう・よしざわしろう