# 講演要旨集

電気化学協会

第41回大会

1974, 千葉

第41回大会学術講演会

# 講演要旨集

と　き：昭和49年4月5日(金)～7日(日)

ところ：千葉大学工学部（千葉市弥生町）


有機電気化学 …… A会場
生物電気化学 …… A会場
電気化学反応 …… A会場
環境化学 …… B会場
溶融塩 …… B会場
電　池 …… B会場
電解質溶液 …… B会場
電気化学測定 …… B会場
電気分析化学 …… B会場
電　析 …… C会場
工業電解 …… C会場
腐食・防食 …… C会場
表面処理 …… C会場
固体電解質 …… D会場
固体表面 …… D会場
界面物理化学 …… D会場
光化学 …… D会場
反応論 …… D会場
固体化学 …… D会場
高温化学 …… D会場
材　料 …… D会場

# 第 41 回 大 会 学 術

と き ：1974年4月5日（金）～7日（日）

| | A 会 場 | B 会 場 |
|---|---|---|
| 第 1 日<br>4月5日（金）<br>9.30～11.55 | 有機電気化学，生物電気化学<br>A101～A109 | 環 境 化 学 B103～B109 |
| 第 2 日<br>4月6日（土）<br>9.30～16.50 | 電 気 化 学 反 応 A202～A224 | 溶 融 塩 B202～B209<br>電 池 B211～B224 |
| 第 3 日<br>4月7日（日）<br>9.30～14.55 | 電 気 化 学 反 応 A301～A317 | 電 池 B301～B309<br>電 解 質 溶 液 B311，B312<br>電気化学測定，電気分析化学<br>B313～B316 |

## A 会 場

### 第 1 日

**［有機電気化学，生物電気化学］**

(9.30～10.35)

A101. ミセル中のリボフラビンの挙動　横浜国大工 °神谷信行，エモリー大 A.L. Underwood

A102. ポリアクリル酸の水銀／水溶液界面の吸着挙動　早大理工 °沢田喜充，逢坂哲弥，吉田 忠

A103. 水溶性高分子の吸着による反応抑制効果　早大理工 °逢坂哲弥，加藤人士，吉田 忠

A104. N, N-ジメチルホルムアミドのメタノール中での陽極酸化反応　京大工 °竹原善一郎，吉沢四郎，田辺製薬 高橋武雄

(10.35～11.55)

A105. 金属ポルフィリン類の電極反応　東大工 長 哲郎，大勝靖一，°手塚 遠

A106. 低電位でのエタノールの陽極酸化反応　徳島大工 °松井 弘，寺沢敏夫，久野武夫

A107. 水溶液中でのテトラヒドロフルフリルアルコールの電解酸化　山形大工 °菅原陸郎，佐藤 誠

A108. 電流ステップ法によるコルベ電解反応の解析　阪市大工 °椚 章，大橋邦夫，長浦茂男

A109. 液晶膜電極に関する研究（V）液晶膜電極におけるフラビン系補酵素の反応　東工大資源研 相沢益男，°久保雅彦，鈴木周一

### 第 2 日

**［電気化学反応］**

(10.00～10.50)

A203. 重水素トレーサー法による Re および電着 Ru 上での水素電極反応機構の研究　北大触媒研 °斎藤興司，延与三知夫，松島竜夫

## B 会 場

### 第 1 日

**［環 境 化 学］**

(10.00～10.50)

B103. 大気汚染物による金属腐食に関する基礎的研究　千葉大工 鈴木 伸，堀内宣利，桑沢隆文，°佐藤晴邦

B104. 廃塩酸と鉄鋼スクラップを利用したイオン交換膜電池の物質移動　横浜国大環境研 °尾上秀夫，伊藤雅敏，松野武雄

B105. 食塩電解用ブライン中の有機物　横浜国大環境研 °猪子正憲，松野武雄

(10.50～11.55)

B106. 有色排水の電解処理　東理大理工 °関根 功，一瀬正信，大内良子，竹内 潔，渡辺道夫

B107. $P_bO_2$ 電極によるアルコール類（主としてエチレングリコール）の電解酸化　東工大工 °吉山明子，関根太郎

B108. 硫酸中に懸濁させた炭素上での二酸化硫黄の接触酸化　京大工 °稲住 近，片桐 晃，竹原善一郎，吉沢四郎

B109. 排煙脱硫用活性炭の二酸化硫黄吸着特性　京大工 °片桐 晃，竹原善一郎，吉沢四郎

### 第 2 日

**［溶 融 塩］**

(9.45～10.50)

B202. 液体金属と塩化アンモニウムの反応　京大工 吉沢四郎，京大教養 °伊藤靖彦

B203. 溶融塩化亜鉛のマクロ電解

## 講 演 プ ロ グ ラ ム

ところ：千葉大学工学部K棟（千葉市弥生町 1—33）

| C 会 場 | | D 会 場 | | 談話室 |
|---|---|---|---|---|
| 電析 | C102～C109 | 固体電解質 | D101～D109 | 9.00～15.00 |
| 電析 | C202～C209 | 固体表面，界面物理化学 | D201～D205 | 9.00～17.00 |
| 工業電解 | C211～C213 | 光化学，反応論 | D206～D209 | |
| 腐食・防食 | C214～C224 | 固体化学 | D211～D213 | |
| | | 高温化学 | D214～D218 | |
| | | 材料 | D219～D224 | |
| 腐食・防食 | C301～C304 | 材料 | D301～D314 | 9.00～15.30 |
| 表面処理 | C305～C316 | | | |

### C 会 場

#### 4 月 5 日（金）

**［電 析］**

（9.45～10.50）

C102. 低温亜鉛酸アルカリ浴からの亜鉛の析出機構について　都立大工 °森 健実，田島 栄，真田 誠

C103. 銅単結晶電極上の析出・溶解　東工大工 春山志郎，°石坂信啓

C104. 銅単結晶面上の異種金属の結晶電析　九大工 °伊藤 叡，中村芳人，岡田元次，清山哲郎

C105. 定電流ダブルパルス法による銅電析過程の測定　九大工 °岡田元次，佐伯静江，清山哲郎

（10.50～11.55）

C106. ピロリン酸銅溶液からの銅の電析機構と電析の活性化エネルギー　北大工 °金野英隆，永山政一

C107. 錫樹枝晶の電析と構造　埼玉大理工 °野口文雄，森本昭俊，菊池 実

C108. ポリリン酸ソーダを含む硫酸溶液からのCu-Zn合金の電析　長崎大工 °坂本芳一，太田正史

C109. ピロリン酸塩溶液からの Cu-Sn 合金の電析　長崎大工 坂本芳一，°西村孝昭

### D 会 場

**［固体電解質］**

（9.30～10.35）

D101. $AgI$-$Ag_2Cr_2O_7$ 系固体電解質　東理大工 °桑野 潤，浅井 真，加藤正義

D102. 改良された Wagner 分極法による固体電解質の電子輸率の測定　東大工 °水崎純一郎，笛木和雄，向坊 隆

D103. 交流4端子法による $AgI$-$Ag_2MoO_4$ 系固体電解質の導電率測定　電総研 根岸明，°野崎健，小沢丈夫

D104. 塩化鉛（II）の導電率（3）添加物とその組み合わせによる違い　東北工大 °新関良夫，小野寺義雄，橋浦利是，槻館俊郎

（10.35～11.55）

D105. $\alpha MnO_2$ 型化合物の生成とその導電性　名大工 高橋武彦，°桑原勝美，青山治義

D106. $Bi_2O_3$-$BaO$ 系焼結体の酸素イオン導電性　名大工 高橋武彦，°江坂享男，岩原弘育

D107. アルカリ金属硫酸塩系固体電解質の導電率　名大工 高橋武彦，°鈴木 豊，小泉豊張

D108. 硫化銅およびセレン化銅のクーロン滴定　名大工 高橋武彦，°山本 治，野田義夫

D109. セレン化銅のイオン導電特性　名大工 高橋武彦，山本 治，°松山文雄

#### 4 月 6 日（土）

（9.45～10.50）

C202. $TI_2O_3$ の電解析出反応　東工大工 °小原聖事，関根太郎

C203. $AlBr_3$-N, N Dimethyl Aniline-Benzene 系

**［固体表面，界面物理化学］**

（9.30～10.50）

D201. α 鉄の表面拡散に及ぼす酸素ポテンシャルの影響　金材研 °新居和嘉，吉原一紘

D202. 金属の電子構造と水素の関与する反応における

## A　会　場

A204. Ni 上での水素電極反応の化学量数
北大触媒研 °松島竜夫，延与三知夫

A205. 定常状態にある水素電極反応の反応構造の解析
北大触媒研　延与三知夫

(10.50～11.55)

A206. 水素電極反応に対する触媒活性の周期性
北大触媒研　喜多英明

A207. 硫酸，リン酸イオン溶液中の白金水素電極における電位構成
北大触媒研　平塚治男，°能登谷玲子，松田秋八

A208. 酸およびアルカリ溶液中における金一水素電極反応の電子移動過程の速度
北大工 °佐々木健，北大触媒研　松田秋八

A209. NaOH水溶液中のガリウム水素電極の微分容量
北大触媒研 °久志本俊弘，松田秋八

……

(13.00～13.50)

A211. 高乾燥アセトニトリル中でのキノンの還元挙動
東北大工　外島　忍，遠藤栄治，°板谷謹悟

A212. ESR によるニトロベンゼン-リチウム ion pair の研究（3）　東北大工　外島　忍，°板谷謹悟

A213. アノード酸化物による有機物の酸化反応
東北大工　外島　忍，°佐々木英夫

(13.50～14.40)

A214. 鉄錯体の構造と電極反応速度との関係（II）
東工大工 °山田珠樹，佐治哲夫，青柳　茂

A215. ニトロベンゼン誘導体の電極反応速度パラメータ
東工大工 °佐治哲夫，青柳　茂

A216. 芳香族炭化水素とそのモノポジティブラジカルイオンとの間の電極反応速度パラメーターの測定
東工大工 °小泉則彰，青柳　茂

(14.40～15.45)

A217. Diphenylamine-Diphenylbenzidine 系の電極反応　山口大工 °小倉興太郎，木村幸雄，吉野　隆

A218. DMSO 中における溶存酸素のポーラログラフ的還元に対するコバルト (11)-β-ジケトン錯体の影響
山形大理 °岩瀬秋雄，山崎久志

A219. N, N'-ジメチルホルムアミド中におけるフェナジン類の水銀電極への吸着挙動について
日本女子大，早大理工　中村節子，桜井泰子，°土屋美枝子，吉田　忠

A220. ワッカー法プロセスにおけるふたつの redox 系 $Pd/PdCl_4^{2-}$ と $Cu^{2+}/CuCl_3^-$ 系の電気化学
横浜国大工 °高橋正雄，苅込時夫

(15.45～16.50)

A221. 固体電極における金属原子吸着状態の鏡面反射率による検討　東京薬大 °渡辺文代，高村喜代子，東芝総研　高村　勉

A222. ホルムアルデヒドを白金電極上で定電流酸化し

## B　会　場

京大工　吉沢四郎，大森　健，京大教養 °伊藤靖彦

B204. 高温下における固体合金電極の研究
京大工　吉沢四郎，°松永守央，京大教養　伊藤靖彦

B205. 溶融アルカリ硝酸塩における白金族電極でのアノード反応　横浜国大工　高橋正雄

(10.50～11.55)

B206. 塩化物溶融塩中の酸素イオン電極
青山学院大理工 °神崎　愷，大熊邦夫，矢野誠二，松本　修

B207. 溶融ギ酸アンモニウム中の各種金属イオンの吸収スペクトル　山梨大工　鈴木　喬，°内野英夫，石井俊裕，早川保昌

B208. 溶融塩系におけるエマルジョン（フッ化物系について）　京大工 °中島　剛，渡辺信淳

B209. LiCl-KCl 溶融塩中に溶存する微量の多原子価金属イオンの電解還元過程について
東大生産研 °黄　仁基，明石和夫

……

### [電　池]

(13.00～14.05)

B211. $H_2$, CO 混合ガスの酸化に対する白金電極の活性化（ルテニウム吸着の効果とその活性化機構）
山梨大工 °渡辺政広，本尾　哲

B212. CO 酸化に対する白金電極の活性化（ヒ素吸着の効果と活性化機構）山梨大工 °渡辺政広，本尾　哲

B213. 水素発生反応に対する白金電極の活性に及ぼす吸着アンチモンの影響
山梨大工 °古屋長一，本尾　哲

B214. 水素発生に対する銀電極の活性に及ぼす吸着パラジウムの影響　山梨大工 °古屋長一，本尾　哲

(14.05～15.10)

B215. CdS 単結晶電極を用いた電気化学光電池
神奈川大工　藤嶋　昭，°小早川紘一，東大生産研　本多健一

B216. 固体電解質を用いた電気化学的素子（第3報）
三洋電機中研　池田宏之助，°多田欣也，松浦宏太郎，大江良雄

B217. 炭素繊維の電極挙動
群馬大工 °大谷杉郎，ホー・ライ・フーン，坂庭　博，久保田隆，西村尉辞

B218. アンモニアガス活性化ポリ塩化ビニル炭の酸素極特性　福井大工　加納源太郎，°堀田紀好，水上邦夫，押谷政彦

(15.10～16.00)

B219. 加圧下における亜鉛極の挙動
電総研 °野崎　健，佐藤清香

B220. アルカリ溶液中での亜鉛極の充放電に伴う結晶形態の変化　大工試 °樋口俊一，三宅義造，近畿大理工　勇　義広

## C　会　場

からの Al の電着　徳島大工 °寺沢敏夫，久野武夫
九大工　石橋信彦

C204. 鉄-ニッケル合金の磁場内電着
東工大工 °大野　涼，向　正夫

C205. 電析銅の結晶生長に及ぼす諸因子
東工大工 °浅和　悟，向　正夫

(10.50～11.55)

C206. 回転円板電極を用いてのニッケル電析機構の解明　京大工　吉沢四郎，°吉武　優，山川宏二

C207. 定電位パルス法を用いてのニッケル電析機構の解明　京大工　吉沢四郎，°吉武　優，山川宏二

C208. 定電位パルス法を用いての銅電析機構の解明
京大工　吉沢四郎，高野　悟，°山川宏二

C209. X線回折法による銅電析物の構造解析
京大工　吉沢四郎，高野　悟，°山川宏二

……

**[工　業　電　解]**

(13.00～13.50)

C211. 廃ガスからの塩素の回収
名工大 °日根文男，保田昌樹，樋口正敏

C212. クロメートの陰極還元生成被膜の性質
東工大工 °谷口　功，関根太郎

C213. 電解二酸化マンガン製造に及ぼす超音波の影響
同志社大工 °宮坂　明，三沢誠一
田坂明政，山下正通，窪川真男

**[腐食・防食]**

(13.50～14.55)

C214. 塩化物の高温濃厚溶液中におけるチタンの腐食
横浜国大工 °広瀬和雄，山下嗣人，鶴岡　武

C215. カソード反応によるチタン表面の水素化物形成の速度則　北大工 °水野忠彦，西田光夫，諸住　高

C216. 蒸着膜電極による銅の酸化・還元
東工大工　春山志郎，°水流　徹，井上佳男

C217. 金属バナジウムの電気化学的酸化還元について
東工大付属工高 °中村豊久
東工大工　春山志郎，水流　徹

(14.55～16.00)

C218. シアン化カリウム水溶液中での銅の腐食
東京高専 °阿久沢昇，雨宮武男

C219. コバルトアノード酸化皮膜のエリプソメトリー
北大工 °大塚俊明，佐藤教男

C220. アルミニウムの孔食に関する研究（Ⅲ）
山梨大工　初鹿敏明，°谷沢善明，早川保昌

C221. リン酸塩・硫酸塩水溶液中での純鉄のアノード分極　東工大工　秋山明胤，田中洋一，°佐治　孝

(16.00～16.50)

C222. 鋼のアノード溶解に及ぼす合金元素の影響
九工大 °細川邦典，桑原　誠，岡崎謙二

C223. 中性溶液における Cu-Ni 合金の不働態皮膜

## D　会　場

触媒作用との関連性について
山口大工 °高須芳雄，松田好晴

D203. 臭化銀単結晶と白金，黒鉛電極界面の特性について　東北大工　外島　忍，木村紀美，°大崎隆久

D204. SEM および XMA による Pb 電極上の界面物性　東北大工　外島　忍，°川上義信

D205. 水酸化ニッケル沈澱膜中の水の透過性
北大工 °坂下雅雄，佐藤教男

**[光化学，反応論]**

(10.50～11.55)

D206. 酸素共存下のオキサラトチタン（Ⅳ）錯体の光分解　阪大工　松本　昭，°酒井貴明，塩川二朗

D207. ポーラログラフ法および吸光光度法による p-ベンゾキノンスルホン酸カリウムと亜硫酸ナトリウムとの反応　神奈川大工 °石川一郎，新井五郎
浜野裕司

D208. Fe（Ⅱ）の空気酸化速度に対する生成した水酸化鉄の影響　北大工 °田村紘基，高橋謙一，永山政一

D209. 振動化学反応の測熱的研究
山梨大工 °鈴木　喬，城内博司，早川保昌

……

**[固　体　化　学]**

(13.00～13.50)

D211. 亜鉛のリン化反応速度に及ぼす金属不純物(Ag, Mn) の影響　千葉大工　植田四郎，°佐々木義典

D212. γ-オキシ水酸化鉄と 定電位制御された $I^-$-$I_3^-$ 系との反応　北大工 °大橋弘士，後藤寛夫
広原邦彦，諸住　高

D213. プラセオディミア・ガドリア固溶体のノンストイキオメトリーと電気伝導
東大工 °遠藤和弘，笛木和雄，向坊　隆

**[高　温　化　学]**

(13.50～15.10)

D214. フローテングゾーン法による TiC 単結晶の作成　電総研 °熊代幸伸，伊藤昭夫，三沢俊司

D215. $ZrO_2$ プラズマからの $ZrO_2$ 結晶の成長
京大原研 °川淵勝弘，鈎　三郎

D216. Ar-$H_2$ 混合ガスプラズマによるイルメナイト鉱の高温還元　東大生産研 °石塚隆一，明石和夫

D217. 炭化タンタルおよび炭窒化タンタルの生成とその性質　青山学院大理工 °斎藤道夫，松本　修

D218. $MoO_3$ の炭化による立方晶炭化モリブデンの生成と生成物の性質
青山学院大理工 °松本　修，斎藤道夫，吉野　孝

**[材料-金属・無機・有機材料]**

(15.10～16.00)

D219. 光酸化反応下における PVA の化学構造変化と電流易動現象について
千葉大工 °青木弘行，鈴木　邁

| A　会　場 | B　会　場 |
|---|---|
| たときにみられる電位振動の要因—鏡面反射率法による検討　東芝総研　高村　勉，°佐藤祐一<br>A223. 白金電極への鉛のファラデー吸着とその鏡面反射スペクトル　東芝総研 °高村　勉，佐藤祐一<br>A224. Au 電極における Bi の吸着状態と鏡面反射スペクトル　東京薬大 °高村喜代子，渡辺文代<br>東芝総研　高村　勉 | B221. アルカリ溶液中亜鉛電析結晶の顕微鏡的観察<br>横浜国大工 °山田久雄，山下嗣人，簾田梅子<br>(16.00～16.50)<br>B222. KOH 溶液中の亜鉛電極の充放電挙動（第2報）電解液中の KOH，ジンケートイオン濃度の影響<br>松下電器中研 °関戸　聡，大平　司，池田　裕<br>B223. 亜鉛の電析に及ぼす微量イオンの影響<br>横浜国大工 °山下嗣人，稲葉吉尚，鶴岡　武<br>B224. アルカリ溶液中における亜鉛の放電反応<br>同志社大工 °山下正通，加藤博章，田坂明政<br>窪川真男，鐘紡中研　吉村卓二 |

## 第　3　日

| | |
|---|---|
| (9.30～10.35) | (9.30～10.35) |
| A301. 酸素発生反応の電気化学触媒　阪大工 °岩倉千秋，ケース・ウエスターン・リザーブ大 W. O' Grady, E. Yeager | B301. Pd-Rh, Pd-Co 二元系担持触媒の $H_2$-$O_2$ 燃料電池におけるアノード特性<br>千葉大工 °水越広明，横田　哲，鈴木　邁 |
| A302. ルテニウム酸化物上での酸素電極反応　阪大工 °岩倉千秋，ケース・ウエスターン・リザーブ大 W. O' Grady, E. Yeager | B302. 各種酸化物による白金電極上でのメタノールの酸化促進作用　大工試 °高橋祥夫，三宅義造<br>近畿大理工　米沢成佳 |
| A303. インピーダンス測定による酸化物薄膜電極の電気化学的研究<br>岐阜大工　箕浦秀樹，°田口　徹，立木正泰 | B303. 鉄-チタン系 redox 型燃料電池の放電特性<br>大工試 °芦村進一，佃　一利，三宅義造 |
| A304. 白金族とその合金の塩素および酸素発生反応における選択的な電極触媒能に関する電気化学的研究<br>横浜国大工　高橋正雄 | B304. 鉄-チタン系 redox 型燃料電池の工業的反応装置へのスケールアップ<br>大工試 °芦村進一，三宅義造<br>京大工　竹原善一郎，吉沢四郎 |
| (10.35～11.55) | (10.35～11.55) |
| A305. 絶縁性薄膜を通しての電子電流による電極反応—タンタル陽極酸化膜上に蒸着したインジウムのアノード溶解　阪大工 °米山　宏，越智賢二，田村英雄 | B305. 各種金属触媒電極におけるヒドラジンのアノード酸化反応　阪府大工 °福本幸男，広岡謙三<br>松永　強，林　忠夫 |
| A306. アルカリ性水溶液中におけるグラファイト電極の分極挙動　阪大工 °有門経敏，米山　宏，田村英雄 | B306. 固体電解質のタイマー素子<br>諏訪精工舎　山村勝美，°富田忠治，小泉修三 |
| A307. 水溶液中における $W_2C$ 電極の分極挙動<br>阪大工　田村英雄，°米山　宏，前田　一 | B307. $Li/MnO_2$ 電池について<br>三洋電機中研　池田宏之助，加藤　均，°斎藤俊彦 |
| A308. 回転リング・ディスク電極法によるフェリオギザレートの光還元反応機構の研究<br>神奈川大工 °藤嶋　昭，吉村　力<br>東大生産研　鋤柄光則，本多健一 | B308. 二酸化マンガン電極のプロピレンカーボネート浴中におけるカソード分極特性<br>山形大工　佐藤　誠，°松木健三，滝沢利枝 |
| A309. 回転リング・ディスク亜鉛電極の塩化アンモン水溶液中での挙動<br>京大工　竹原善一郎，°小槻　勉，吉沢四郎 | B309. 有機非水溶液中における酸化銅（Ⅱ）電極のカソード分極特性について<br>山口大工 °寺司和生，高須芳雄，松田好晴 |
| ..... | ..... |
| (13.00～14.05) | [電解質溶液]<br>(13.00～13.35) |
| A311. NaOH 水溶液中における Hg 電極によるアセトンの電解還元　北大触媒研 °石倉精三，喜多英明 | B311. 3M $LiClO_4$ を含む 0.2 モル分率アセトン-水混合溶媒および 0.1 M $LiClO_4$ を含む水溶液中での $Be^{2+}$ イオンの加水分解反応<br>東工大工 °大滝仁志，佃　一志 |
| A312. $H_2O_2$-$HClO_4$-Ag 系における陰分極電位の振動現象　北海道教育大 °本多正孝<br>北大触媒研　喜多英明，小寺琢朗 | B312. エーテル系溶媒中における塩化アルミニウムの |

| C　会　場 | D　会　場 |
|---|---|
| 小山高専　奥山　優 | D220. MBBA の動的散乱効率に対するベンゼンの添加効果　東工大印写研 °小門　宏，佐久間清一 |
| C224. 塗装鋼板を対象とした微少電流による分極特性の測定装置の開発　日本ペイント中研　大藪権昭，山本　隆，尼子　宏 | D221. $TiB_2$-$ZrB_2$ 固溶相の気相合成　名大工　高橋武彦，°神谷英夫 |
| | (16.00～16.50) |
| | D222. 希土類元素の複合フッ化物（I） $LnF_3$-$FeF_3$ 系の複合フッ化物の合成　阪大工 °西畑　徹，足立吟也，塩川二朗 |
| | D223. ユウロピウムとゲルマニウムの複合酸化物の合成　阪大工 °佐藤一直，足立吟也，塩川二朗 |
| | D224. 一酸化ユウロピウムの調製条件の検討　阪大工 °奥埜計造，足立吟也，塩川二朗 |

## 4 月 7 日（日）

| | |
|---|---|
| (9.30～10.35) | (9.30～10.35) |
| C301. ステンレス鋼の腐食—不働態皮膜と添加元素　東理大理工 °大串徹太郎，小浦延幸，米田　登 | D301. 三塩化チタンからの窒化チタンの製造　埼玉大理工 °三田村孝，山口正博，神谷純生，菊池　実 |
| C302. 亜鉛の腐食に及ぼすオキシカルボン酸類の影響　山梨大工　初鹿敏明，°小林　広，早川保昌 | D302. Cd-Zn 系蒸着膜の酸化と電極特性　横浜国大工 °中西和美，山田大十 |
| C303. アルミニウム腐食に及ぼす多価アルコール類の添加効果について　山梨大工　初鹿敏明，°渡辺正秀，早川保昌 | D303. 回転法による粉末の CVD-Ni 析出について　岐阜大工 °元島栖二，伊藤佳忠，高橋康隆，杉山幸三 |
| C304. 銅の陽分極挙動に及ぼすキレート化剤の影響　横浜国大工　仁木克己 | D304. 硫酸水溶液中におけるチタンの陽極特性に及ぼす合金元素の影響　神戸製鋼中研　下郡一利，森口康夫，°佐藤広士 |
| **[表　面　処　理]** | **[材料—磁性・電子材料]** |
| (10.35～11.55) | (10.35～11.55) |
| C305. 塩化物水溶液中の Cu-Sn 系合金の陽極挙動　慶大工　松下　孝，岸　富也，°永井　隆 | D305. 針状酸化鉄の粒子構造と磁性　東京電気化学 °伊藤福蔵，東工大工　佐藤　実 |
| C306. 回転円盤銅電極挙動のアニオン効果　東工大工　秋山明胤，小川雅男，°佐治　孝 | D306. パーマロイ磁性薄膜の異方性分散に与える蒸着条件の影響　東工大工 °岡田誠二，佐藤　実 |
| C307. アルミニウムアノード酸化皮膜上の活性点について　都立大工　松原　清，°志村美知子，田島　栄 | D307. 厚膜技術による $VO_2$ Switching 素子　日大習志野　加藤文夫，武田義章，原留美吉 |
| C308. Al の多孔質アノード酸化皮膜の電解初期における成長機構　北大工 °高橋英明，永山政一 | D308. TiC 単結晶を用いたポイントエミッター　電総研 °熊代幸伸，千崎清司，伊藤昭夫 |
| C309. Ti の陽極酸化に及ぼす前処理の影響　阪工大 °西川治良，菱垣広人，日岡真一郎，南　晋一 | D309. $Al_2O_3$ 皮膜のフォトルミネッセンス機構について　都立大工 °清水健一，坂井　寿，田島　栄 |
| …… | …… |
| (13.00～13.50) | (13.00～14.05) |
| C311. Al 陽極酸化皮膜上への交流電解着色について（III）　千葉大工 °江沢　洋，川口修一，鈴木　邁 | D311. カルコゲナイドガラスの音波損失　東工大工 °合田健介，電総研　荒井和雄，並河　洋，東工大工　佐藤　実 |
| C312. 3 価のクロム塩を用いるニッケル—クロム合金電着　阪府大工 °古川直治，勝山憲男，林　忠夫 | D312. Zn Te 単結晶の育成とその光学的性質　東工大工 °荒井芳博，佐藤　実 |
| C313. グルコン酸塩浴からのスズ—亜鉛合金電着　阪府大工 °古川直治，上田光夫，林　忠夫 | D313. 板状結晶の引き上げ　東工大工 °鈴木敏正，山崎陽太郎，佐藤　実 |
| (13.50～14.40) | D314. 抵抗線加熱方式による単結晶の育成 |
| C314. Sn-Ni 合金電析に関する研究　九工大 °植村豊秀，桑原　誠，細川邦典 | |

| A　会　場 | B　会　場 |
|---|---|
| A313. 濃厚アルカリ溶液中でのカソード反応<br>東北大工　外島　忍，佐々木英夫，°御子柴均 | 陰イオン交換　佐賀大理工 °芳尾真幸，加部純司<br>永松政俊 |
| A314. 次亜リン酸ナトリウムのアノード酸化<br>同志社大工 °藤田登美雄，柴田日出男<br>田坂明政，山下正通，窪川真男<br>(14.05～14.55) | **［電気化学測定法，電気分析化学］**<br>(13.35～14.40) |
| A315. インジウムを高濃度にドープした酸化亜鉛単結晶電極のアルカリ水溶液中の陽分極挙動について<br>北大触媒研　横山隆允 | B313. 定電流ダブルパルス法装置の改良<br>上智大理工 °小駒益弘，青山学院大理工　神崎　愷<br>東工大工　青柳　茂 |
| A316. 水溶液中におけるチタン(Ⅳ)・錯イオンの挙動について　電総研 °金子浩子，野崎　健 | B314. 電磁流体効果を利用した電極反応解析法（3）<br>静磁場下における二重電極による対流ボルタンメトリー　東大工 °青柿良一，笛木和雄，向坊　隆 |
| A317. CdS 単結晶電極における分光増感（2）<br>神奈川大工　藤嶋　昭，小早川紘一，°竜興　修<br>東大生産研　渡辺　正，本多健一 | B315. 2, 2'-ビピリジン錯体の水銀電極への吸着を利用する分析法　高知大教育　沢本博道 |
| | B316. アセトニトリル中におけるリチウムイオンの他の溶媒との反応について—イオン選択性電極の応用<br>信州大理 °中村俊夫，中島重雄，伊豆津公佑 |

| C　会　場 | D　会　場 |
| --- | --- |
| C315. $NaBH_4$ を還元剤とする無電解ニッケルメッキの研究（グリシンの影響）<br>阪府大工 °松岡政夫，林　忠夫<br>C316. アセトンを分散媒とするニッケルフェライト粒子の電気泳動電着（2）<br>慶大工　小沢邦宏，石川秀高，°岸　富也，永井　隆 | 東工大工 °山崎陽太郎，佐藤　実 |

# 学術講演会座長

（敬称略）

| 講演番号 | | A 会場 | B 会場 | C 会場 | D 会場 |
|---|---|---|---|---|---|
| 第1日 4月5日 | 101 | 久野武夫 (9.30～10.50) | | | 山本 治 (9.30～10.35) |
| | 102 | | | 永山政一 (9.45～10.50) | |
| | 103 | | 鈴木周一 (10.00～10.50) | | |
| | 104 | | | | |
| | 105 | | | | 笛木和雄 (10.35～11.55) |
| | 106 | 長 哲郎 (10.50～11.55) | 松野武雄 (10.50～11.55) | 森 健実 (10.50～11.55) | |
| | 107 | | | | |
| | 108 | | | | |
| | 109 | | | | |
| 第2日 4月6日 | 201 | | | | 松本 昭 (9.30～10.50) |
| | 202 | | 渡辺信淳 (9.45～10.50) | 春山志郎 (9.45～10.50) | |
| | 203 | 青柳 茂 (10.00～10.50) | | | |
| | 204 | | | | |
| | 205 | | | | |
| | 206 | 岩瀬秋雄 (10.50～11.55) | 高橋正雄 (10.50～11.55) | 向 正夫 (10.50～11.55) | 佐藤教男 (10.50～11.55) |
| | 207 | | | | |
| | 208 | | | | |
| | 209 | | | | |
| | 211 | 延与三知夫 (13.00～13.50) | 大谷杉郎 (13.00～14.05) | 鶴岡 武 (13.00～13.50) | 高橋武彦 (13.00～13.50) |
| | 212 | | | | |
| | 213 | | | 日根文男 (13.50～14.55) | 塩川二朗 (13.50～15.10) |
| | 214 | 喜多英明 (13.50～14.40) | 竹原善一郎 (14.05～15.10) | | |
| | 215 | | | | |
| | 216 | | | | |
| | 217 | 松田秋八 (14.40～15.45) | 窪川真男 (15.10～16.00) | 林 忠夫 (14.55～16.50) | 松田好晴 (15.10～16.00) |
| | 218 | | | | |
| | 219 | | | | |
| | 220 | | | | |
| | 221 | 外島 忍 (15.45～16.50) | 堀田紀好 (16.00～16.50) | 諸住 高 (16.00～16.50) | 佐藤 実 (16.00～16.50) |
| | 222 | | | | |
| | 223 | | | | |
| | 224 | | | | |
| 第3日 4月7日 | 301 | 本多健一 (9.30～10.35) | 池田宏之助 (9.30～10.35) | 佐治 孝 (9.30～10.35) | 原留美吉 (9.30～10.35) |
| | 302 | | | | |
| | 303 | | | | |
| | 304 | | | | |
| | 305 | 立木正秦 (10.35～11.55) | 芦村進一 (10.35～11.55) | 細川邦典 (10.35～11.55) | 明石和夫 (10.35～11.55) |
| | 306 | | | | |
| | 307 | | | | |
| | 308 | | | | |
| | 309 | | | | |
| | 311 | 田村英雄 (13.00～14.05) | 伊豆津公佑 (13.00～13.35) | 永井 隆 (13.00～13.50) | 山田大十 (13.00～14.05) |
| | 312 | | | | |
| | 313 | | 永松政俊 (13.35～14.40) | 早川保昌 (13.50～14.40) | |
| | 314 | | | | |
| | 315 | 山下正通 (14.05～14.55) | | | |
| | 316 | | | | |
| | 317 | | | | |

A 101～109

A 203～224

A 301～317

A　会　場

# A101　ミセル中のリボフラビンの挙動

* 横浜国立大学工学部, ** エモリー大学　°神谷信行*, A.L. Underwood **

1) 生体内あるいは細胞中では水溶液の場合とかなり異なった状態が考えられ、いわゆるミセル中では化学反応の促進や選択性が多く見られる。このようにミセル中における化学反応を調べることはより複雑な生体系における挙動を考察する上で重要なことである。そこで著者らはビタミン$B_2$（リボフラビン）をとりあげ、水溶液ミセル中での挙動を調べた。

2) ミセルとしては主として Dodecyltrimethylammoniumbromide (DTAB) や Dodecylsulfuric acid Sodiumsalt (NaLS) のようなイオン性界面活性剤を使い、リボフラビン(Rf)およびルミフラビン(Lf)のミセル中におけるポーラログラムを調べた。

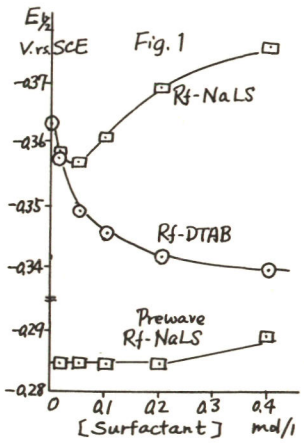
3) Fig.1 に pH 5 で Surfactant 存在下における Rf-DTAB, NaLS 系のポーラロ半波電位を示した。DTABでは Surfactant の濃度増加にともなって半波電位は正方向にシフトし、NaLS では一度正方向にシフトした後、負にシフトした。他の pH でも (pH5-11) DTABでは正に、NaLS では負にシフトし、シフトの大きさはpHによって異なり、pHが高いほど大きい。次に拡散電流におよぼす Surfactant の濃度の影響の影響を調べた。DTAB, NaLS ともに濃度の増加によって拡散電流値は著しく小さくなり、又、NaLS の方が、DTAB よりも影響が大きい。Index Potential としての $E_{3/4}-E_{1/4}$ を調べた。Surfactant のない時の値、約 −45mV に対して DTAB の濃度が増すと可逆的な2電子還元の値 −28.2 mV に近づく。一方 NaLS の場合には濃度の増加につれて $E_{3/4}-E_{1/4}$ は次第に大きくなり、[NaLS]= 0.4 mol/l では −89 mV にも達した。還元体 Rf の酸化のポーラログラムを調べるため、Rf の還元を種々の方法で試みた。Rf に対して約100倍のEDTA 当加えて光照射すると、Rfはすみやかに還元されてロイコ体となった。ただし100% Rf を還元する事は非常にむつかしいため時々刻々の酸化波の extrapolation から還元体Rf の拡散電流値を求めた。ミセルと Rf との interaction を(1)に示すような機構で進むと考えると、見かけの拡散電流値 $I_{obs}$ は(2)式で示すように Surfactant と Rf との会合定数 $K_1$ および Surfactant の濃度 $S_n$ (ミセルとしての濃度) の関数として表わされる。

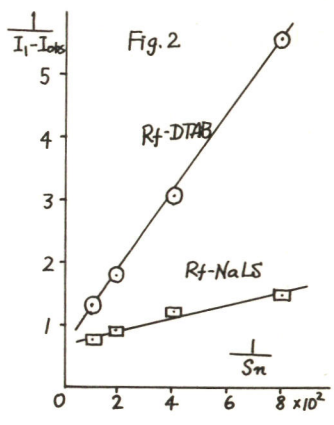
$$\begin{array}{ccc} Sn + Rf & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} & Sn\cdot Rf \\ \downarrow I_1 & & \downarrow I_2 \\ Sn + LRf & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} & Sn\cdot LRf \end{array} \qquad (1)$$

K: 会合定数
I: 拡散電流

$$\frac{1}{(I_1-I_{obs})} = \frac{1}{(I_1-I_2)} + \frac{1}{(I_1-I_2)K_1 S_n} \qquad (2)$$

Fig.2 は $\frac{1}{I_1-I_{obs}}$ と $\frac{1}{S_n}$ のグラフである。これらSurfactant と Rf との会合定数は $10^2$〜$10^3$ となった。



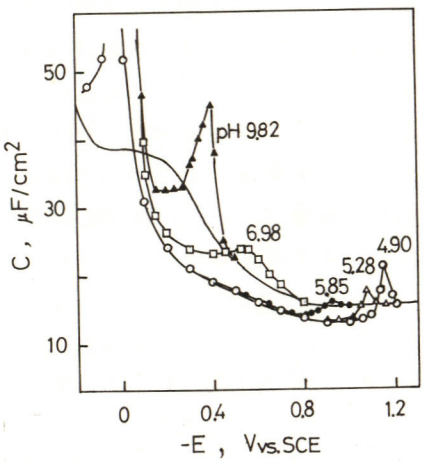
# A 102　ポリアクリル酸の水銀／水溶液界面の吸着挙動

早稲田大学理工学部　°沢田喜充，逢坂哲弥，吉田　忠

目的　高分子電解質の代表例であるポリアクリル酸（PAA）の水銀／水溶液界面における吸着挙動を非イオン性高分子の挙動と比較し，特に解離した状態の特徴を検討した。

方法　試料極として滴下水銀電極（DME）を用いた。界面微分容量は変成器ブリッジにより測定した。交流周波数は1KHzを用い，セルへの印加電圧は10 mV$_{RP}$以下とした。溶存酸素の除去は精製窒素ガスにより測定温度は20°Cである。PAAは四塩化炭素溶媒中でアクリル酸から合成し精製したもの（$\bar{M}=1.87\times10^5$）および和光純薬製のもの（$\bar{M}=1.0\times10^4$）の二種類を使用した。

結果　高分子電解質の解離度（$\alpha$）を変化させる因子として溶液pHを選び，各pHにおける微分容量ー電位（C-E）曲線の測定を試みた。　1N $H_2SO_4$ 溶液中でPAAは未解離状態であり，C-E曲線の挙動は非イオン性高分子の場合と類似し，0 V$_{SCE}$付近に脱吸着ピークを示し，このピークより卑側で吸着による微分容量の低下がみられた。一方，ほとんど解離していると考えられる1N NaOH溶液中では，PAAは無電荷点（pzc）付近の$-0.4$ V$_{SCE}$に卑側の脱吸着ピークを生じ，電極面が正に荷電している領域のみで吸着することを示した。図には中間pH値のC-E曲線の代表例を示した。pHが高くなるに従って卑側の脱吸着ピークが貴側に移行しついにはpzc付近の$-0.4$ V$_{SCE}$でピークが停止する。pH≦7では卑側のピーク電位とpHの間に直線関係が得られた。pHと$\alpha$との関係（$pH=pK_a-n\log\frac{1-\alpha}{\alpha}$，ただし$K_a$は解離定数，nは定数）[1]を考慮すると，解離が進むにつれて電極面の負電荷領域の吸着量が減少し，その結果卑側のピークが貴に移行すると考えられる。解離が生じるとPAAはアニオンとなるため電極面との静電的反撥力は無視できなくなり負電荷領域の吸着量が減少すると考えられる。未解離状態を示す1N $H_2SO_4$溶液中での吸着領域の微分容量は，低濃度域では吸着時間の1/2乗に従って減少し，高濃度域では一定値を示し，非イオン性高分子の挙動と一致した。従ってKoryta式[2]を適用して最大吸着量$\Gamma_m$を得たが，$\Gamma_m\cdot\bar{M}\fallingdotseq$一定の関係が示され，単位セグメント当りの占有面積は約27Å$^2$/seg.となった。




微分容量の電位依存性
20°C, 1KHz, 吸着時間8sec., $N_2$雰囲気
1N$Na_2SO_4$+30mg/l PAA（$\bar{M}=1.87\times10^5$）
1NNaOHにてpH調製.

1) H.P.Gregor and M.Frederick, J.Polymer Sci., 23, 451(1957).

2) J.Koryta, Coll.Czech.Chem.Commun., 18, 206(1953).

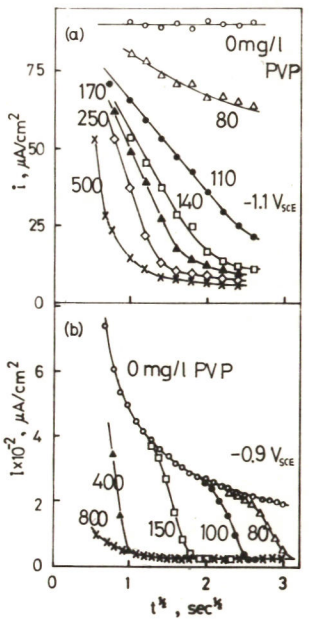
# A103　水溶性高分子吸着被膜による反応抑制効果

早稲田大学理工学部　°逢坂哲弥，加藤人士，吉田　忠

目的　非イオン性高分子（PEG，PVP，Triton X）の吸着による還元反応抑制挙動を検討し，抑制挙動からの高分子の最大吸着量（$\Gamma_m$）決定法，さらに高分子飽和吸着被膜形成時の抑制効果を考察した。

方法　抑制挙動は主としてポーラログラフ（柳本P8型3極式）と瞬時電流測定により，また飽和吸着被膜の抑制効果は定電流単一パルス法により観測した。試料電極として滴下水銀電極（DME）と懸垂電極（HMDE）を用いた。高分子PEG（三洋化成），PVP（BASF）およびTriton X（Rohm & Haas）は各々数種の分子量のものを使用し，復極剤としては可逆系の$Cd^{2+}$，$Cu^{2+}$および不可逆系の$VO^{2+}$，$Zn^{2+}$，$BrO_3^-$を用いた。

結果　非イオン性高分子の水銀／水溶液界面での吸着現象はすでに界面微分容量から検討し，吸着初期では拡散過程が律速となりその後吸着飽和状態となることを示した。[1] これら高分子の吸着は$Cd^{2+}$，$Cu^{2+}$等の還元反応では限界電流を抑制し，また$Zn^{2+}$，$VO^{2+}$，$BrO_3^-$等の還元反応では半波電位を卑側に移行させる。前者の限界電流抑制の場合は，その瞬時電流の時間依存性（I－t）から直ちに吸着物が$\theta$（被覆率）＝1となる時間$t'_m$を決定でき，Koryta式の利用（$\Gamma_m = 0.736 D^{1/2} a t'^{1/2}_m$）から吸着物の$\Gamma_m$が容易に得られる。一方，後者の半波電位移行が起る場合は，I－tからの$t'_m$決定は難しいので，抑制が高分子吸着量に比例する傾向を考えて瞬時電流密度と$t^{1/2}$との関係（$i$-$t^{1/2}$）から考察したところ図aにみられる挙動となり$t'_m$決定が容易で$\Gamma_m$が求まる。この扱い方を前者に適用した例が図bで，高分子無添加時の$i$が$t^{-1/2}$の関数となって減少し，その結果抑制電流密度が吸着量の関数$t^{1/2}$に比例して減少する傾向が消失している事がよく示されている。さらに飽和吸着状態の反応抑制を$Zn^{2+}$，$VO^{2+}$還元反応を例にとりクロノポテンショメトリー的手段で検討した結果，遷移時間では吸着層の存在により短かくなった。$i\tau^{1/2}$は$VO^{2+}$抑制の際は吸着層の存在により小さくなるが，一定となりSand式を満足した。一方，$Zn^{2+}$抑制の場合は，$i\tau^{1/2}$は一定とならず$i$が大きい程$i\tau^{1/2}$が減少し，先行化学反応が律速となっている可能性が示された。




瞬時電流密度の時間依存性，25°C，$N_2$雰囲気
(a)（0.5 M AcOH + 0.5 M AcONa）+ 1 mM $VO^{2+}$ + PVP, $\bar{M}$=750000
(b) 1 N $H_2SO_4$ + 1 mM $Cd^{2+}$ + PVP, $\bar{M}$=750000

1) T.Yoshida, T.Ohsaka and S.Tanaka, Bull.Chem.Soc.Jap., 45, 326(1972); ibid., 45, 3245(1972); ibid., 46, 1320(1973).

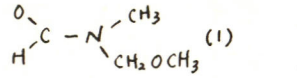
# A 104　N，N′－ジメチルホルムアミドのメタノール中での陽極酸化反応

*京都大学工学部，**田辺製薬㈱　°竹原善一郎*，吉沢四郎*，高橋武雄**

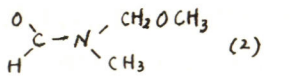
（目的）N,N′-ジメチルホルムアミド（以下DMFと略記）のメタノール中での電解メトキシ反応はS.D. Rossら[1]により検討され，$CH_3OH-NH_4NO_3-DMF$系の電解でN－メトキシメチル－N－メチルホルムアミド（以下MMFと略記）が生成することを報告している。Rossらは$NO_3^-$イオンの放電により生成する$NO_3^{\cdot}$あるいは$NO_3^+$が反応に重要な役割りをしていると考察しているが，DMFの直接酸化反応やメタノールの酸化反応も十分考えられる。そこで，上記反応を電気化学的立場から眺め，さらに詳細な解釈を行なう目的で研究を行なった。

（方法）$NO_3^-$イオンの影響を見る目的で，$CH_3OH-NH_4NO_3-DMF$系の他に，$CH_3OH-NaClO_4-DMF$系についても検討した。これら系に含まれる水分はカールフィッシャー法で定量し，いずれも0.01％以下であった。試験極には白金線を用い，銀・塩化銀電極を照合極として，電位走査法により分極曲線を測定した。また，種々の電位での生成物の生成割り合いを知る目的で，定電流マクロ電解を行なった。この場合は試験極に，白金黒付き白金板あるいは平滑白金板を用いた。陽極での生成物はホルムアルデヒド，ギ酸メチルの他に178～185°Cでの蒸留留出物であるMMFであり，ホルムアルデヒドはジメドン法で，後二者はガスクロマトグラフ法で定量した。

（結果および考察）図1のように，DMFの添加により，メタノールの酸化反応の極大電流が減少し，DMFの放電反応に起因する電流の増加が～1.7V付近ではじまる。同じような傾向は支持電解質として$NH_4NO_3$を用いたときにも見られた。また，表1に示す結果からメタノールの陽極酸化（ホルムアルデヒド，ギ酸メチルの生成）のおこる領域とDMFの陽極酸化（MMFの生成）のおこる領域の2つに分けられ，DMFが直接，電極反応を受けることが示唆される。生成したMMFのNMRスペクトルを解析すると，

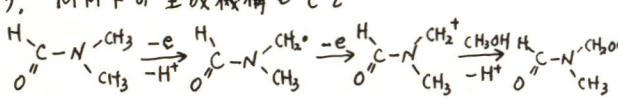


(1)



(2)

の2つの回転異性体が存在し，生成物(1)と(2)との生成割り合いは3.5：1であった。これらの結果より，MMFの生成機構として



の素過程を考えた。

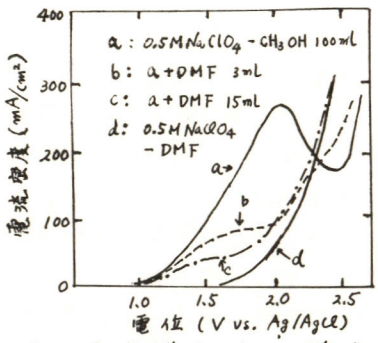



図1　陽分極曲線（0～2°C，50mV/sec）

表1　マクロ電解における生成物

a) 0.5M $NaClO_4$－20％DMF－$CH_3OH$

| 電位域 (V vs. Ag/AgCl) | 生成物（モル/F） HCHO | $HCO_2CH_3$ | MMF | 電流効率（%） |
|---|---|---|---|---|
| 0.78～0.81 | 0.238 | 0.059 | 0 | 71.2 |
| 1.10～1.90 | 0.055 | 0.001 | 0.252 | 61.8 |
| 1.96～2.01 | 0.007 | 0 | 0.313 | 64.0 |
| 2.03～2.05 | 0.008 | 0 | 0.315 | 64.6 |

b) 0.5M $NH_4NO_3$－20％DMF－$CH_3OH$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0.60～1.40 | 0.132 | 0.057 | 0 | 49.2 |
| 1.93～2.00 | 0.015 | 0.008 | 0.276 | 61.4 |

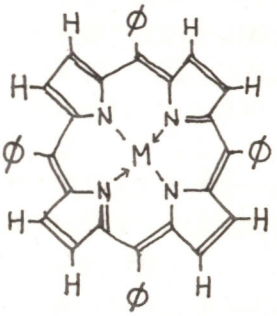
文献 1) S.D. Ross, R.C. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 88, 4657 (1966).

# A105　金属ポルフィリン類の電極反応

東京大学工学部　長　哲郎，大勝靖一，°手塚　遠

1）目的　金属フタロシアニンは自動酸化反応において，接触作用を有することが従来，知られているが，金属ポルフィリンについては，その作用は調べられていない。そこで本研究ではテトラフェニルポルフィリン（TPP）を用い，金属種や置換基の変化がその酸化および還元電位に及ぼす影響を，その触媒活性と関連して考察し，その作用機構を明らかにすることを目的とした。

2）方法　TPPは常法により合成し，精製した。中心金属種としては，Co(II)，Mn(II)，Ni(II)，Cu(II)，の4種，フェニル基のパラ置換基としてはクロル，メチル，メトキシの3種のTPPを合成した。酸化，還元の電位測定はサイクリックボルタンメトリーによった。電解液は0.1Mテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩（TEAP）－ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を使用し，作用電極は0.14 cm²の白金板，参照電極は飽和カロメル電極（SCE）を用いた。また酸化反応は，10°C，酢酸エチル中で各種TPPを触媒として，アセトアルデヒドの酸化を行ない，その速度を測定した。図－1にTPPの構造を示す。



図－1 TPPの構造

3）結果　各種TPPの酸化および還元電位を表－1に示す。この種の錯体の電子移動については，大きくわけて，中心金属種に関するものと，ポルフィリン環に関するものとの2種があるが，Mn(II)－TPP，Co(II)－TPPの場合には第一段，第二段の酸化はそれぞれ，中心金属種，ポルフィリン環の酸化に対応するものと考えられる。また，Ni(II)－TPP，Cu(II)－TPPの場合はポルフィリン環の酸化のみが起こっている。またフェニル基のパラ位に置換基を導入したとき，クロル，メチル，メトキシの順で，酸化，還元電位が正にシフトすることがみられる。これは置換基の電子供与性の差によるものと考えられ，たとえばメトキシの場合，その大きな電子供与性のためポルフィリン環の電子密度が増加し，酸化電位が低くなり，逆にクロルの場合にはその電子吸引性のため，高い酸化電位を示すものと解釈される。表－2に酸化電位と酸化速度，誘導期との関係を示す。酸化電位が低いもの程，活性が大きいことから，金属フタロシアニンの場合と同様，この自動酸化反応では，錯体による酸素の活性化が開始反応であることを示す。

| 表－1 | 酸化電位 | 還元電位 | |
|---|---|---|---|
| $H_2$-TPP | | +1.14V | -1.04V, -1.42V |
| Ni(II)-〃 | | 1.14 | 1.14　1.78 |
| Cu(II)-〃 | | 1.13 | 1.04　1.52 |
| Mn(II)-〃 | + 0.98V | 1.16 | 1.02　1.52 |
| Co(II)-〃 | 0.58 | 1.20 | 0.80　1.30 |
| $H_2$-T(p-OCH$_3$)P | | 1.02 | 1.08　1.50 |
| 〃-T(p-CH$_3$)P | | 1.08 | 1.06　1.48 |
| 〃-T(p-Cl)P | | 1.18 | 0.98　1.38 |
| Cu(II)-T(p-OCH$_3$)P | 0.62 | 1.10 | 0.80　1.30 |
| 〃-T(p-CH$_3$)P | | 1.08 | 0.91　1.31 |
| 〃-T(p-Cl)P | 0.75 | 1.26 | 0.75　1.29 |

| 表－2 | 酸化電位 | 酸素吸収速度 | 誘導期 |
|---|---|---|---|
| Ni(II)-TPP | 1.14 V | $1.08\times10^{-6}$ mol/l.sec | 100 min |
| Cu(II)-〃 | 1.13 | $1.15\times10^{-6}$ 〃 | 70 〃 |
| Mn(II)-〃 | 0.98 | $1.33\times10^{-6}$ 〃 | 60 〃 |
| Co(II)-〃 | 0.58 | $1.40\times10^{-6}$ 〃 | 50 〃 |

# A106　低電位でのエタノールの陽極酸化反応

徳島大学工学部　°松井　弘，寺沢敏夫，久野武夫

1M水酸化カリウム溶液中でエタノールを陽極酸化中に白金黒電極上に生ずる吸着物の量とその酸化反応を調べることにより、低電位でのエタノールの陽極酸化機構を検討した。

エタノールを定電位酸化した電極をブランクの1M水酸化カリウム溶液中で電位走査（0.86 mV/sec）し、酸化波の電気量から吸着量を求めた。アセトアルデヒドと酢酸イオンとの定量には、それぞれマーキュリメトリックな方法と中和滴定法とを用いた。

エタノールの定常的陽極酸化中に生ずる吸着物をブランク溶液中で酸化すると二重層および酸素領域に有機吸着物の酸化波が現われ、吸着物を一度陰極還元した後に酸化すると、酸素領域に酸化波が現われず、二重層領域の酸化波がもとの酸化波より小さくなる。陽極酸化と陰極還元に対する吸着物のこのような挙動は肉路でエタノールから生ずる吸着物の場合と同じであるので、エタノールの定常的陽極酸化中に生ずる吸着物も肉路吸着の場合と同じく $CH_3CHO_{ad}$，O型とCH－α型であると考えられる。エタノール濃度が大きい場合にはO型の吸着種よりむしろ $CH_3CHO_{ad}$ が生じ易く、肉路吸着の場合よりもこの傾向が著しい。

エタノールから生ずる吸着物を十分に陰極還元することによってO型の吸着種だけを残し、定電流法を用いてこの吸着物を酸化すると、二重層領域に明確な電位停滞が現われ、水素領域の電位ではこのO型の吸着種は酸化されない。従って、エタノールを水素領域の電位で定常的に酸化する場合には、O型の吸着種が電極に生成することによってエタノール酸化に有効な電極面積が減少し、エタノールの酸化を妨げる。O型の吸着種はエタノールからだけでなく $CH_3CHO_{ad}$ からも生じ、電極の電位を高くする程または吸着時間が長い程 $CH_3CHO_{ad}$ からO型の吸着種が生じ易い。$CH_3CHO_{ad}$ を低電流で酸化すると、明確な形ではないが、水素領域に電位の停滞が現われる。すなわち、$CH_3CHO_{ad}$ は水素領域の電位で酸化される。この電位の停滞は酸化電流が大きくなると認められないので、この水素領域での $CH_3CHO_{ad}$ の酸化は速度の小さいある種の接触反応によっておこると思われる。

一方、エタノールを定常的に定電位酸化した場合の生成物の分析結果によれば、アセトアルデヒド生成の効率は約－0.57 V vs. S.C.E. で極大となり、その電位より低い電位においても、アセトアルデヒドよりも高次の酸化物酢酸イオンが生成する。アセトアルデヒド生成の効率が100％近い電位では、電極に吸着されている $CH_3CHO_{ad}$ の量がエタノールを酸化する電流にほぼ比例しているので、エタノールからアセトアルデヒドへの定常的陽極酸化反応は、$CH_3CHO_{ad}$ の脱離が律速であると推定される。

## A 107　水溶液中におけるテトラヒドロフルフリルアルコールの電解酸化

山形大学工学部　°菅原陸郎，佐藤　誠

目　的　さきに，テトラヒドロフラン（THF）水溶液を電解酸化すると，中間にヒドロ過酸化物が生成し，γ-ブチロラクトンを経てコハク酸に酸化されることを報告した[1]。今回は，テトラヒドロフルフリルアルコール（TFHA）について，同様に実験を行ない，生成物を分析し，反応経路を考察した。

実　験　実験は，H型セルを用い，THFAの酸性水溶液の電解を行ない，生成物を分析した。電解は定電流で行なった。電極には，白金および鉛を用い，電極材料の影響を考察した。分析は主に，ガスクロマトグラフィーにより行なった。

結　果　表に結果の一例を示した。最終生成物としてTHFと同様に，コハク酸がえられ，中間にγ-ブチロラクトンを経ることがわかるが，THFのヒドロ過酸化物（Ⅵ）は検出されなかった。また，ガスクロマトグラムには，γ-ブチロラクトン以外のものは認められず，THFAからのヒドロ過酸化物も検出されなかった。

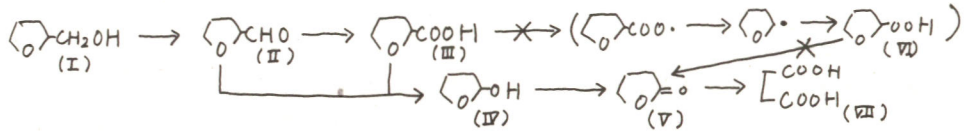
表　THFAの電解酸化によるコハク酸の生成

| 電極 | 溶　媒 | THFA濃度（M） | 電流密度（A/dm²） | 電解時間（hr） | 生成物 コハク酸（%） | 未反応THFA | γ-ブチロラクトン |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pb | N-$H_2SO_4$ | 0.7 | 1.03 | 15 | 20.0 | 20 | * 80 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 24 | 63.2 | 0 | trace |
| Pt | 〃 | 〃 | 〃 | 24 | 0 | 99 | / |

＊ガスクロマトグラムの面積比

したがって，γ-ブチロラクトンはテトラヒドロフランのようにヒドロ過酸化物（Ⅴ）を経て生成するのではなく，別の経路を考えねばならない。これは，THFAがアルデヒド（Ⅱ）またはカルボン酸（Ⅲ）に酸化された後，ヒドロキシル化され，γ-ブチロラクトンに酸化されるものと考えられる。2-ヒドロキシテトラヒドロフラン（Ⅳ）は電極上で，容易に酸化されるため，検出されなかったものと思われる。

また，白金では鉛と同じ条件で電解しても，コハク酸はほとんど生成しないが，長時間または電流密度をあげて電解すると，同様にγ-ブチロラクトンおよびコハク酸が生成した。




1) 菅原，佐藤，大須田，山本，電化40回大会講演要旨集 P.150 (1973).

# A108　電流ステップ法によるコルベ電解反応の解析

大阪市立大学工学部　°椚　　章，大橋邦夫，長浦茂男

1) 目的．白金電極における酢酸塩およびプロピオン酸塩水溶液の陽極酸化反応を電流ステップ法で調べ，インピーダンス法で得られた既報の結果[1,2]と比較検討した。

2) 方法．任意の直流電流 $i$ で分極し，準定常状態に達した作用極の電位を測定し，つぎに，その電極に $\Delta i$ の大きさの単一パルス電流（50 ms）を印加し，電流ステップしたときの電位の時間変化 $\Delta E(t)$ をオッシロスコープで測定した。順次段階的に $i$ を増加あるいは減少させて，同様に定常電位と $\Delta E(t)$ を測定した。$\Delta i$ の大きさは $\Delta i/i < 1$ になるように，かつ，$\Delta E_\infty$（$t \to \infty$ の $\Delta E(t)$）$< 10$ mV になるようにパルス発生器で調節した。オッシロスコープ上の波形は写真撮影し，電極反応の時定数 $\tau$ と $\Delta E_\infty$ を求めた。これらの値より，反応抵抗 $R_x$（$= \Delta E_\infty/\Delta i$）および電極容量 $C_x$（$= \tau/R_x$）を算出した。

これらのパラメーターと $i$ の関係は，電荷移動反応と表面化学反応からなる逐次反応では次のように表わされ，律速段階を決定することができる。すなわち，電荷移動過程律速の場合；$R_x = RT/\alpha nF \cdot 1/i$ …(1)，$\tau = C_{dl} RT/\alpha nF \cdot 1/i$ …(2)，$C_x = C_{dl}$ …(3)，表面化学反応律速で1次反応の場合；$R_x = RT/nF \cdot 1/i$ …(4)，$\tau = 1/k + C_{dl} RT/nF \cdot 1/i$ …(5)，$C_x = C_{dl} + nF/RTk \cdot i$ …(6)，2次反応の場合；$R_x = RT/2nF \cdot 1/i$ …(7)，$\tau = C_{dl} RT/2nF + 1/2(nF/k)^{1/2} \cdot i^{1/2}$ …(8)，$C_x = C_{dl} + (nF)^{3/2}/RTk^{1/2} \cdot i^{1/2}$ …(9)．ここで，$C_{dl}$ は電気二重層容量，$k$ は化学反応の速度定数である。なお，この方法からも $RT/\alpha nF$ の値を求めることができる。

電解液には1M $CH_3CO_2Na$ あるいは1M $C_2H_5CO_2Na$ を含む酢酸あるいはプロピオン酸水溶液（pH 5.5），1N $H_2SO_4$，1N NaOH を用いた。測定は17と25°Cで実施した。

3) 結果．$R_x \sim 1/i$ の関係．酢酸塩とプロピオン酸塩水溶液の陽極酸化反応の $R_x \sim 1/i$ のプロットは，両者とも，コルベ領域では原点を通る直線関係を示したが，酸素発生領域では原点を通らない関係を示した。他方，$H_2SO_4$ と NaOH 溶液中での酸素発生に対するこのプロットは原点を通る直線関係を示した。したがって，電極に吸着したカルボン酸イオンは単に酸素発生反応に対する有効電極面積を減少させるだけではなく，酸素発生反応の抵抗に影響を及ぼすものと考えられる。$\tau \sim 1/i$ の関係．いずれの電解液の場合にも，このプロットはコルベ領域と酸素発生領域共，原点を通る直線関係を示した。$C_x \sim i$ の関係．$C_x$ は $i$ の増大と共に減少し，その大きい領域（コルベ領域）でほぼ一定値に達した。また，$i$ の増加と減少の場合とでは，酸素発生領域で履歴が現れ，プロピオン酸の方が酢酸の場合より履歴の程度は小さかった。以上のことより，白金電極におけるコルベ反応は電荷移動過程が律速であることがわかった。$\log R_x \sim \log i$ と $\log\tau \sim \log i$ プロットより，$RT/\alpha nF$ と $C_{dl}$ を求め，インピーダンス法で得られたそれらの値と比較するとかなりよい一致が得られた。この方法によって得られた $RT/\alpha nF$ の値はコルベ領域では定常法で得られた値と一致したが，酸素領域では一致せず，小さな値が得られた。

1) 電化，37，237（1969），2) 日化，92，768（1971）

# A109　液晶膜電極に関する研究 (V)
## 液晶膜電極におけるフラビン系補酵素の反応

東京工業大学資源化学研究所　相沢益男, °久保雅彦, 鈴木周一

目的. 演者らは、反応特異性など諸種の機能を電極に付与することを目的として、機能性膜電極について一連の研究を行なっている. その一例として、液晶薄膜で表面を被覆した、いわゆる液晶膜電極 (*Liquid Crystal Membrane Electrode*) を調製し、液晶膜中で反応物質を配向させたまま電極反応を行なうことを試みた. その結果、コレステリルオレエート液晶膜はラジカル生成および水素付加の二段階に電解還元されるニコチンアミド系補酵素に対してラジカル生成電位を卑電位にシフトさせ、適当な液晶膜の厚さと2価カチオン共存下ではラジカル生成電位と水素付加電位が一致することが見出された. このことからラジカル生成後二量体を形成するため、従来困難とされていた還元型NAD (NADH) の電解生成が液晶膜電極を用いることによって容易に行なえることを明らかにすることができた. 本報ではニコチンアミド系補酵素の場合と同様に、生体内の重要な電子伝達系物質であるフラビン系補酵素の還元反応における液晶膜の効果を明らかにすることとした.

方法. フラビン系補酵素としてフラビンモノヌクレオチド (FMN) およびフラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) を用いた. 液晶膜電極はコレステリルオレエートのヘキサン溶液を水面に滴下展開し薄膜を形成し、その薄膜で懸垂水銀電極表面を被覆して調製した.

結果. 液晶膜電極における反応は、液晶膜の厚さ、温度、あるいは共存電解質などによって著しい影響を受けた. コレステリルオレエートが液晶を形成する温度範囲において、支持電解質をアルカリ塩化物とした場合、同じ厚さの液晶膜電極におけるNADの反応とFADの反応を比較すると、FADはNADに比して著しく反応電流の抑制を受けるが、還元電位に対する効果は小さいことがわかった. サイクリックポテンシオスイープにおいてFADの還元波および酸化波を測定すると、液晶膜電極においても明確な可逆的酸化還元波が得られた (図-1). したがって、通常の水銀電極と同様に液晶膜中におけるFADの拡散はNADに比して抑制されているものと考えられる. 一方、$Mg^{2+}$ など二価カチオン存在下では、液晶膜はFADの還元電位に対して顕著な効果を示し通常の水銀電極においては二電子還元反応が一段波となっているが、液晶膜電極では二段波になることが認められた. このことはフラビン系補酵素の還元における素反応解析に液晶膜電極が有効であることを示唆している.

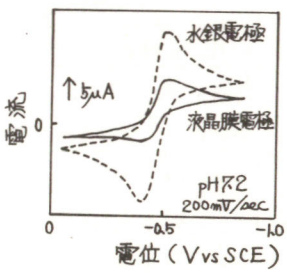



図-1、FADのサイクリックボルタモグラム

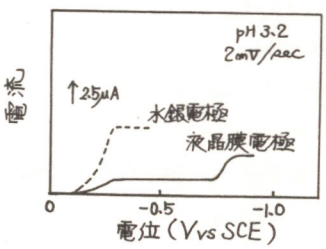



図-2、FADの還元波

# A 203　重水素トレーサー法によるRe及び電着Ru上での水素電極反応機構の研究

北海道大学触媒研究所　°斎藤興司，延与三知夫，松島龍夫

1)目的　Re, Ru上の水素電極反応(H.E.R)　$H_2=2H^++2e$　の研究[1]は全反応速度についての動力学のみで，反応機構は充分に明らかにされていない。本研究では重水素トレーサー法[2]により，化学量数に基づき反応径路を決定し，更に構成素反応の動力学を明らかにする。

2)方法，同位体効果を無視すれば，化学量数は重水素($D_2$)－軽水($B_2O$)系でのD-P交換反応速度と反応抵抗から次式により径路によらず決定できる。　但し，$X_0 \simeq X \simeq 1$

$$\bar{\nu}(app)=(2N_gF/N_At)(X_0-X)/(RT/2F)(\partial\eta/\partial i)^{-1}_{\eta\to 0}$$

$N_g$: 気相水素の分子数，　$X$:重水素原率　$X_0$:$X$の初期値　$\eta$:過電圧　$i$:分極電流値

H.E.Rの中間体として$H(a)$及び$H_2^+(a)$が報告されているから，定常反応速度理論から4つの径路が考えられる。最も簡単な素反応構成をもつものを選ぶとTable 1のようになる。Table 1に示すようにパラメーター$m, l, g$を選ぶ。それらは夫々の径路でH.E.Rが起るとしたときの化学量数$\bar{\nu}_m$等とTable 1に示す関係がある。このパラメーターは水素の同位体組成により決定できる。尚，径路4では交換反応中PDが生成しない。以上により$\bar{\nu}(app)$と$\bar{\nu}_m$等の比較から反応径路を決定し，更に素反応速度を決定する。

3)実験　電極：Reリボン，Ru電極は$RuCl_3$酸性溶液中でAg線に電着($10^3$層以下)した。水素の同位体組成の決定は酸化鉄担持アルミナカラムを用いたガスクロで行った。

4)結果及び考察　実験結果の一例をTable 2に示す。Re, RuともにPDが生成しているので，径路4は否定される。Re, Ruともに$\bar{\nu}(app)$と$\bar{\nu}_m$の一致がよいので，Re Ru金属上でのH.E.Rは径路1で起っていると結論される。又，Reでは$m\sim0.5$となり素反応c, dの速度は同程度である。$v_c$は水素圧にほぼ1次となり，水素分子1個が関与する素反応として妥当である。しかし，$v_d$が1次であるのは説明が難しい。Ruでは平衡化組成となり，又，$m<10^{-2}$より　d　が事実上律速段階である。従って，全反応速度は$v_d$を表わし，その水素圧に関する次数約0.5は妥当な値である。Ruでは律速段階があるので，同位体的混成電位の解析[3]からSeparation factor (S.F)を求める方法が適用できる。水素のイオン化方向のS.F($S_+$)～2.7，水素発生方向のS.F($S_-$) 8～11と得られた。$S_+$, $S_-$の値はPt, Au, Ag, Niに比べると大きい。

Table 1　各パラメーターと化学量数との関係

| No | 素反応構成 | $\bar{\nu}$ | パラメーター | PD生成 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $H_2 \overset{c}{\rightleftharpoons} 2H(a)$, $H(a) \overset{d}{\rightleftharpoons} H^++e$ | $(m+2)/(m+1)\equiv\bar{\nu}_m$ | $m\equiv v_d/2v_c$ | 有 |
| 2 | $H_2 \overset{I}{\rightleftharpoons} H(a)+H^++e$, $H(a) \overset{II}{\rightleftharpoons} H^++e$ | $(l+2)/2\equiv\bar{\nu}_l$ | $l\equiv v_I/v_{II}$ | 有 |
| 3 | $H_2 \overset{I}{\rightleftharpoons} H_2^+(a)+e$　$H_2^+(a) \overset{II}{\rightleftharpoons} H(a)+H^++e$　$H(a) \overset{III}{\rightleftharpoons} H^++e$ | $\bar{\nu}_g=g/(g+1)\times\{1+1/g_2(1+g_1)\}$ | $g\equiv(g_1+1)(2g_2+1)$　$g_1\equiv v_{II}/v_I$　$g_2\equiv v_{III}/v_{II}$ | 有 |
| 4 | $H_2 \rightleftharpoons H_2^+(a)+e$, $H_2^+(a) \rightleftharpoons 2H^++e$ | 1 | | 無 |

Table 2　実験結果の一例　　IN $H_2SO_4$　　反応温度21°C

| No. | P(cmHg) | $X^B\times10^2$ | $X^{PD}\times10^2$ | $X^{D_2}\times10^2$ | $\bar{\nu}(app)$ | $m$ | $\bar{\nu}_m$ | $l$ | $\bar{\nu}_l$ | $g$ | $\bar{\nu}_g$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Re 3 | 54.1 | 1.6 | 6.6 | 91.9 | 1.85 | 0.47 | 1.68 | 4.90 | 3.45 | 1.41 | >3.24 |
| 5 | 21.5 | 1.7 | 6.8 | 91.6 | 2.09 | 0.49 | 1.67 | 3.87 | 2.93 | 1.52 | >2.92 |
| Ru 1 | 36.4 | 1.3 | 19.7 | 79.0 | 2.18 | $\sim3\times10^{-2}$ | ~2 | -29.1 | -13.5 | 0.93 | — |
| 6 | 7.2 | 1.0 | 19.1 | 80.1 | 2.02 | $<10^{-2}$ | ~2 | -18.3 | -8.2 | 0.89 | — |

Ref. 1) M.J. Joncich et. al
J. Electrochem. Soc 112 717 (1965)
N.M. Shmeleva et. al
Elektrokhimiya 7 1539 (1971)
2) 松島龍夫，触媒 14 111 (1972)
3) M. Enyo and T. Yokoyama
Electrochimica Acta 12 1641 (1967)

# A 204　Ni 上での水素電極反応の化学量数

北海道大学触媒研究所 °松島龍夫，延与三知夫

(1) 目的；Ni 上の水素電極反応の反応構造と、従来律速素反応の化学量数として決定されてきた量との関係を導出し、重水素トレーサー法でその関係を平衡電位及び分極下において実験的に検証することにより，既報告[1]の反応経路を更に確かめる。

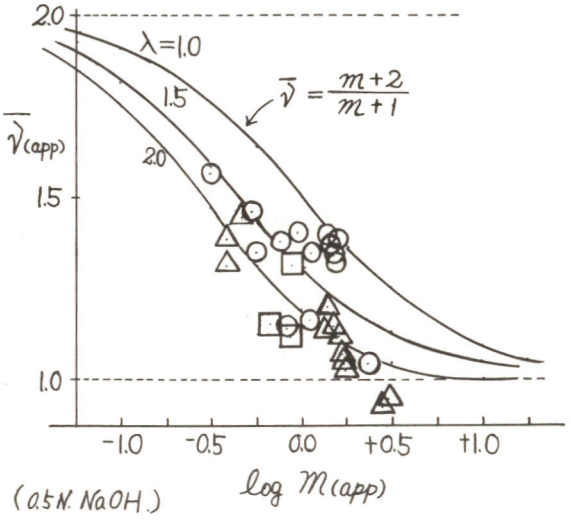
(2) 方法；重水素分布からの反応構造解析によれば[1]、この反応は次の2つの素反応から構成される。(step c): $H_2 \underset{v_{-c}}{\overset{v_{+c}}{\rightleftharpoons}} 2H(a)$ ; (step d) $H(a) \underset{v_{-d}}{\overset{v_{+d}}{\rightleftharpoons}} H^+ + e$ , ……①　$v_{+c}$ 等は素反応速度。律速素反応の化学量数は全反応の正逆一方向き速度 $\vec{\nabla}$ 及び $\overleftarrow{\nabla}$ を用い，$-\Delta G/RT\ln(\vec{\nabla}/\overleftarrow{\nabla})$ として与えられる。$-\Delta G$ は全反応の親和力。しかし明確なる律速素反応がない場合，この量 $\bar{\nu}$ は整数値を与えず、次の $m$ の函数である[2]。

$$\bar{\nu} \equiv -\Delta G/RT\ln(\vec{\nabla}/\overleftarrow{\nabla}) = (m+2)/(m+1) \quad \cdots ②, \qquad m \equiv -\Delta G_c/-\Delta G_d \quad \cdots ③$$

$-\Delta G_c$、$-\Delta G_d$ は各素反応の親和力。$\bar{\nu}$ は重水素及び軽水からなる反応系では次式により $\overleftarrow{\nabla}$ を決めれば計算できる。$\overleftarrow{\nabla} = -v\ln(x_0/x)/\ln\{(n_0^{H_2}-vt)/n_0^{H_2}\}$ ……④　$v$ は正味の速度，$x$ は水素中の重水素原率，$x_0$ はその初期値，$n_0^{H_2}$ は反応時間 $t=0$ のときの水素分子数。$-\Delta G_c$、$-\Delta G_d$ には次の関係を用いた。$-\Delta G_c = RT\ln(v_{+c}/v_{-c})$ …⑤.c　$-\Delta G_d = RT\ln(v_{+d}/v_{-d})$ …⑤.d　この反応系では $x$ 及び HD 分率 $x^{HD}$ は次式に従い変化する[1]。$\{x^{HD}/x - 2 + 2b^2x/(b^2-1)\}x^{-b} = \{x_0^{HD}/x_0 - 2 + 2b^2x/(b^2-1)\}x_0^{-b}$ ……⑥

$b \equiv 2v_{+c}/v_{-d}$ であり，$v_{-c} = \overleftarrow{\nabla}(b+1)$，$v_{+c} = v_{-c}+v$，$v_{-d} = 2v_{+c}/b$，$v_{+d} = 2v+v_{-d}$ の関係から $v_{+c}$ 等を求め，(5) 及び (3) 式より $m$ を定める。

(3) 結果；上記方法により決定した化学量数及び $m$ を図中にプロットで示す。上記取り扱いでは同位体効果（I.E）を無視しているので $\bar{\nu}_{(app)}$ 及び $m_{(app)}$ で表わす。明らかに陽分極，平衡電位及び陰分極いずれにおいても実験値は (2) 式に定性的に従う。しかし全体として $\bar{\nu}_{(app)}$ は $\bar{\nu}$ より小さい。これは $\bar{\nu}_{(app)}$ 及び $m_{(app)}$ が I.E により真の値からずれているためと考えられる。I.E によるこれらのずれの大きさは，$x_0 \simeq x \simeq 1$ では素反応 (c) の逆方向及び (d) の正方向の重水素分離係数 $S_{-c}$ 及び $S_{+d}$ の比 $\lambda \equiv S_{+d}/S_{-c}$ に依存する。$\lambda=1.0$（I.E なし），$\lambda=1.5$，$2.0$ のときの $\bar{\nu}_{(app)}$ と $m_{(app)}$ との関係を線で示す。$\lambda=1.5\sim2.0$ の線が実測値に一致する。$S_{+d}$，$S_{-c}$ の解析によれば[2] $\lambda=1.4\pm0.2$ であり，上記の値は妥当な大きさであり，② 式は定量的に検証され，従って，上記反応経路が，更に確かめられた。




○；陰分極領域，□；陽分極領域，△；平衡電位，

文献 1). 松島，延与，日本化学会第30春季年会講演 4F28 (1974)，2) 同，触媒 14, 111 (1972)

# A 205　定常状態にある水素電極反応の反応構造の解析

北海道大学触媒研究所　延　与　三知夫

目的　重水素トレーサー法による最近の研究[1,2]によれば中~高触媒活性の金属(Pt, Rh, Ni, Au, Ag, Ru, Re)上の水素電極反応(HER)は放電一結合経路で起り、平衡電位近傍では多くの場合、明瞭な律速素反応をもたない(混合律速)。他方、陰分極条件下ではTafel線の直線性、整数値の反応次数など、特定の素反応が律速的であることを示唆する報告が多い。これらの統一的解釈について考察する。

方法・結果　HERが下記の2段の素反応,

$$H_2 \xrightarrow[\text{step c}]{} 2H(a),\quad H(a) \xrightarrow[\text{step d}]{} H^+ + e$$

からなるとする(放電一結合経路)。定常状態における全反応速度$V$と過電圧$\eta$との関係は次式で与えられる[3a]。

$$V = \frac{1 + \exp\left\{-\left(1+\frac{m}{m+2}\right)f\eta\right\}}{\frac{1}{v_{c,eq}}\exp\left\{-\alpha_{+c} f\eta\right\} + \frac{2}{v_{d,eq}}\exp\left\{-\left(\alpha_{+d}+\frac{m}{m+2}\right)f\eta\right\}} \quad (1)$$

ここで

$$m \equiv \Delta g_c / \Delta g_d \quad (2)$$

$\Delta g_c$はstep cのfree energy変化, $f \equiv F/RT$, $\alpha_{+c}$はstep cの正方向の移動係数, 又$v_{c,eq}$等はstep c等の交換速度で平衡における$m$の値と$m_{eq} = v_{d,eq}/2v_{c,eq}$の関係にある。$\alpha_{+c}=0$, $\alpha_{+d}=0.5$とした時の$V$ vs. $\eta$の関係を図1に示す。例えば$m_{eq}=10^2$の場合(curve 1), 平衡近傍では接触機構(step cが律速)が良い近似になるが, 陰分極を増すと放電律速での関係(Tafel勾配が120 mV)に移行する。

(1)式での計算に必要な$m$ vs $\eta$の関係は

$$m_{eq}\exp\left\{(\alpha_{+d}-\alpha_{+c})f\eta\right\}\left[1-\exp\left\{-\frac{2f\eta}{m+2}\right\}\right] = \exp\left\{\frac{mf\eta}{m+2}\right\} - \exp\left\{-\frac{mf\eta}{m+2}\right\} \quad (3)$$

から与えられる。結果を図2に示す。$m$は大きな$|\eta|$では1桁程度の大きさになる。これはその様な条件下では$V$ vs $\eta$の関係がstep c(又はd)が律速である様に振舞うにも拘らず全反応のfree energy変化はその"律速素反応"に集中していないことを示す。これから,"水素過電圧に等価な水素圧"がNernst式に従わない[4]ことが説明される[3b]。

(3)式の$m$ vs $\eta$の関係を実験的に検討することができる。Ni[5], Pd[6], Fe[4]上のHERに関する実験値から$m$を求めると図2の様になりいずれも(3)式に合う傾向を示す。

放電一電気化学経路その他の電極反応についても類似の考察が可能である。


1) 松島, 触媒, 14, 111 (1972); 松島, 延与, Electrochim. Acta, 印刷中
2) 本大会講演, A203, A204
3a) 延与, Electrochim. Acta, 18, 155 (1973); 3b) 同, 18, 163 (1973)
4) Deluccia 他: 吉沢, 山川, 電化 39, 845 (1971) に引用.
5) Devanathan 他, Trans. Faraday Soc, 56, 1820 (1960)
6) Frumkin 他, Acta Physicochim. 19, 1 (1944).

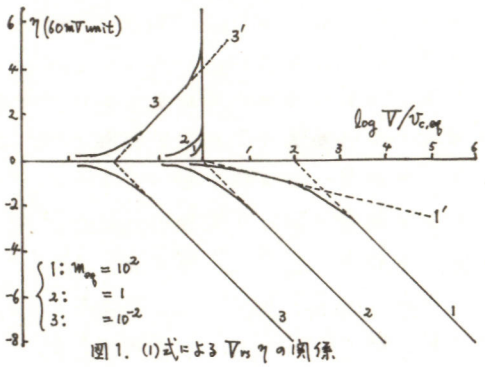




図1. (1)式による$V$ vs $\eta$の関係

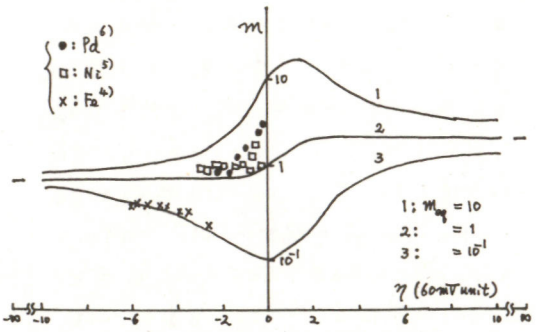



図2. (3)式による$m$ vs $\eta$の関係

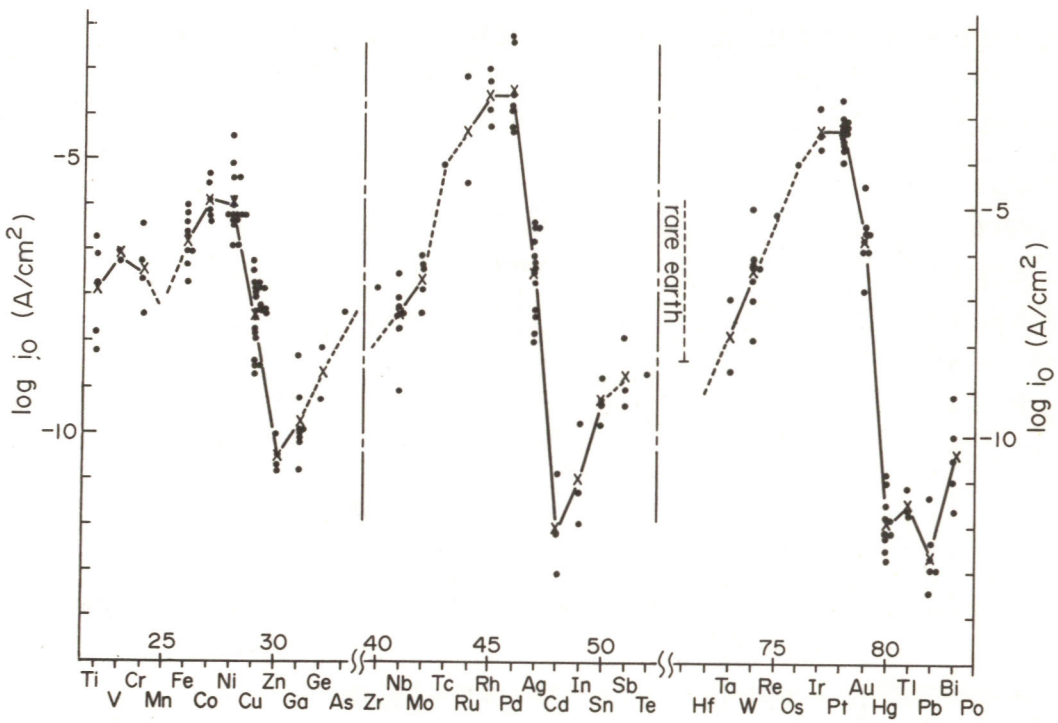
# A 206　水素電極反応に対する触媒活性の周期性

北海道大学触媒研究所　喜　多　英　明

[目的] 演者は先に標記周期性について報告したが（1966），その後さらに各種電極において詳細な研究が数多く報告されている。　本報はこの周期性を再確認する目的で行なった。

[方法] 今回は酸溶液の結果のみに注目した。すなわち 1955～1973 年の報告から，できるだけ室温で 1 N の酸溶液（たゞし $Br^-$, $I^-$, 有機物を含むものは除く）の結果を対象とした。　交換電流密度，$i_0$ ($A/cm^2$)，は Tafel 線の補外によって求めた（折線の場合は低電流領域，電位ジャンプを伴う場合は高電流領域の Tafel 線を利用）。　また，1 論文より 1 data，単結晶にあっては各格子面の値を採用し，遷移金属において Passive state のものは除外した。

[結果] 各金属における $\log i_0$ を図に示めす。実線は平均値（×）を結んだものであり，点線は data が少なく単に傾向を示めす。同図において，より明確な周期性が見出されるが，Mn を中心とした異状が明らかとなった。　以下，(i) Tafel 線の分類とそれらの特徴，(ii) 腐食電位の金属による変化，(iii) 電位ジャンプと零電荷電位，(iv) 各種金属の水素に対する挙動の違いと分極曲線，(v) $\log i_0$ と金属の仕事関数，(vi) $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ の $\log i_0$ との対比などについて考察する。



# A 207　硫酸，リン酸イオン溶液中の白金水素電極における電位構成

北海道大学触媒研究所　平塚治男，°能登谷玲子，松田秋八

1）目的。　白金水素電極の電位は，電極表面の自由電荷密度 $\varepsilon$ と吸着水素原子から形成されることが Frumkin らにより明らかにされている。　$\varepsilon$ はアニオンの特異吸着の影響を強く受けるが，これはプロトンの表面過剰量 $\Gamma_{H^+}$ として実験的に決めることができる。　本研究の目的は，アニオンの特異吸着の電位形成に対する役割を知るために，リン酸溶液中の白金水素電極の水素領域における $\Gamma_{H^+}$ を決定することにある。

2）方法。　まず，塩濃度 & び pH を一定に保ったリン酸溶液中で充電曲線 $\varphi_r - \Gamma_H$ 曲線を実測し，次に吸着水素原子の表面過剰量 $\Gamma_H$ が一定の点において，溶液を pH のわずか異る溶液に変え，そのときの $\varphi_r$ の変化を実測し，$(\partial\varphi_r/\partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H}$ の値をもめる。この値から Frumkin の理論式 $\left(\frac{\partial\varphi_r}{\partial\mu_{H^+}}\right)_{\Gamma_H} = -\left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} : \left(\frac{\partial\Gamma_H}{\partial\varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}}$ を用いて，$-(\partial\Gamma_{H^+}/\partial\varphi_r)_{\mu_{H^+}}$ と $\varphi_r$ との関係を決め，$\Gamma_{H^+}$ を $\varphi_r$ の関数として算出した。

3）結果。　リン酸の充電曲線はアニオンの特異吸着領域で，硫酸中のものと多少，形が異るが，全般的に両者はきわめてよく似ている。　なお，リン酸中の $\Gamma_H$ は 220 $\mu$·coulomb/cm² となり，硫酸の 232 $\mu$ coulomb/cm² と近い値を示す。

上述の方法で決定したリン酸中の $(\partial\Gamma_{H^+}/\partial\varphi_r)_{\mu_{H^+}}$ は，水素領域では硫酸と同様きわめて小さい。　すなわち水素領域では，$\Gamma_{H^+}$ 又は表面電荷密度の電位変化がきわめて小さい。　このことは，リン酸イオンの特異吸着の電位変化はほとんどないことを意味する。この結果は $^{32}P$ の放射性同位体を用いた吸着実験の結果とも一致している。

又 $\Gamma_{H^+}$ の電位変化がほとんどないことは，電極表面の自由電荷と吸着水素原子による電位成分が分離され，前者は $\mu_{H^+}$ を用いて Nernst 式により表されることを示している。

図 1

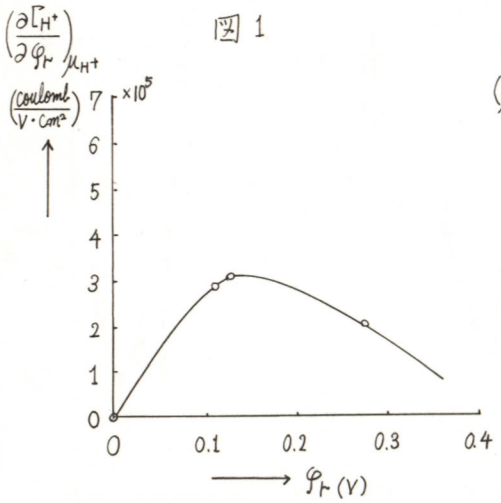



図 2

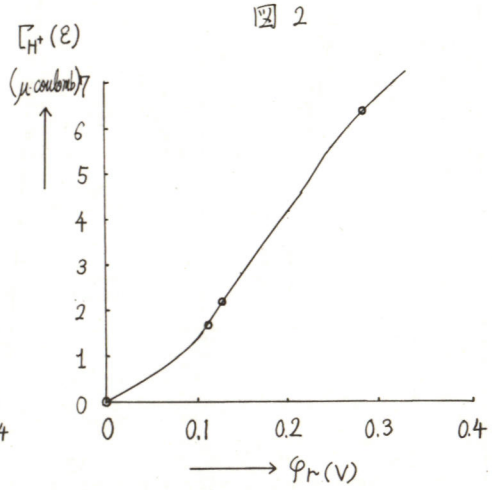



図 1, 2 共　0.5 M $Na_2HPO_4$，pH = 3.5 の白金水素電極

# A 208　酸およびアルカリ溶液中における金水素電極反応の電子移動過程の速度

* 北海道大学工学部，** 北海道大学触媒研究所　°佐々木　健*，松田秋八**

〔目的〕

本研究の目的は，酸およびアルカリ溶液中の金水素電極反応の電子移動過程の過電圧成分および速度論的法則性を明らかにすることにある．

〔方法〕

硫酸および苛性ソーダ溶液中で galvanostatic transient 法を用いた．

〔結果〕

i) 硫酸溶液　定常状態の Tafel 線は平衡電位近傍で測定全溶液（1.3 N − 3.2 × $10^{-3}$ N $H_2SO_4$）中で一致し，その交換電流密度（$j_0$）は（4.3 ± 0.8）× $10^{-4}$ A/cm² であり，吸着水素原子の再結合過程が律速段階であることを示している．低濃度溶液中では，電流の増大と共に $H_3O^+$ の拡散過程の過電圧が現われる．電子移動過程の速度は，二重層の充電にもとづく過電圧 $\eta_{is}$ の関数として，Tafel 定数 1/2 の Frumkin 式で表わされる．電子移動過程の交換電流密度（$j_{i0}$）の対数は，溶液の pH に対し，図1のような直線関係を示し，硫酸中の電子移動過程は，$H_3O^+$ の放電であることを示している．全過電圧 $\eta_s$ と $\eta_{is}$ との差は仕事関数の減少にもとづくもので，これは吸着水素原子の再結合段階にかかる．その値は，電流の増大と共に限界値に近づく．

ii) 苛性ソーダ溶液　Tafel 線は約 −250 mV で折れ曲り，その勾配は 120 mV より大きな値から 120 mV へ移行する．この Tafel 線の異常値は，$OH^-$ に起因する電極面の状態変化によるものと考えられる．勾配 120 mV の直線部分を延長して得られる $j_0$ は $10^{-6}$ − $10^{-8}$ A/cm² に分散するが，電子移動過程は電極面の状態変化の影響を受けない．$\log j_{i0}$ と $Na^+$ 濃度の対数 $\log C_{Na^+}$ との関係は図2に示すように直線関係を示し，苛性ソーダ溶液中の電子移動過程は $Na^+$ の放電であり，その速度は，二重層充電の過電圧と Tafel 定数 1/2 の Frumkin 式で表わされる．また図1，2の比較から，$H_3O^+$ の放電は $Na^+$ の放電より約1桁速いことがわかる．

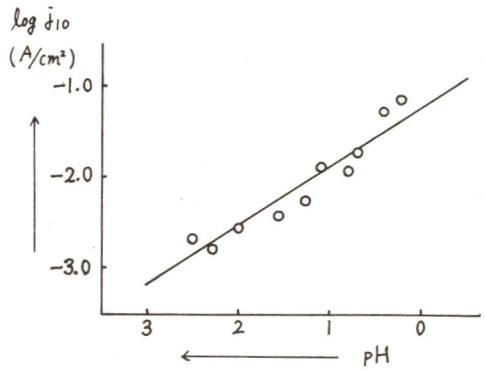



図1．$H_2SO_4$ 中の $\log j_{i0}$ 対 pH の関係

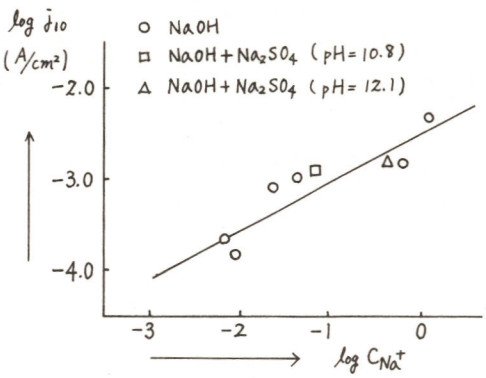



図2．NaOH，NaOH + $Na_2SO_4$ 中の $\log j_{i0}$ 対 $\log C_{Na^+}$ の関係

# A 209　NaOH水溶液中のガリウム水素電極の微分容量

北海道大学触媒研究所　°久志本俊弘，松田秋八

1) 目的

アルカリ水溶液中のGa水素電極は水分子放電であるといわれているが，過電圧が約−500 mV付近に水素発生反応とGa溶解反応の競合による静止電位を生ずる。この両反応領域において電気二重層の構造を明らかにするのが本研究の目的である。

2) 方法

Galvanostatic Transient 法（G.T.M.）を用いて，定電流パルス信号（$\Delta i$）に対応する過電圧（$\eta$）の微少変化を観測し，その$\eta$対時間（t）の曲線を $\ln(\Delta i/-\dot{\eta}) = (t/\tau_1) + \ln C_D$ に従ってプロットし，その切点から二重層容量 $C_D$ を決めた。ここにて，$\tau_1$ は放電反応の時定数である。

3) 結果

(1) 図1に $\log(\Delta i/-\dot{\eta})$ 対 t 曲線の一例を示す。この図からわかるようによい直線性を示し，$C_D$ と $\tau_1$ を決めることができる。

(2) このようにして得られた $C_D$〜$\eta$ 曲線を図2に示す。この図から明らかなように，静止電位より負の領域では，交流法による Bagotskaya らの結果[1]とよい一致を示す。しかし，交流法では過電圧が約−800 mVより負の領域では，水素発生のため測定困難であるが，G.T.M.では放電反応の影響をうけない $C_D$ の値が得られ，その値は電位によらず一定で，約17 μF/cm² となる。

次に，静止電位近傍では $C_D$ の値は異常に大きな極大値を与える。これはGaの表面変化によるものと思われるが，目下検討中である。次に，静止電位より陽電位では，従来Gaの溶解反応のため $C_D$ を決めることが難かしいといわれていたがG.T.M.により17 μF/cm² に近い値が得られ，電気二重層は正常の状態に復帰する。

現在，電気二重層の構造と電子移動反応の関係を研究中である。

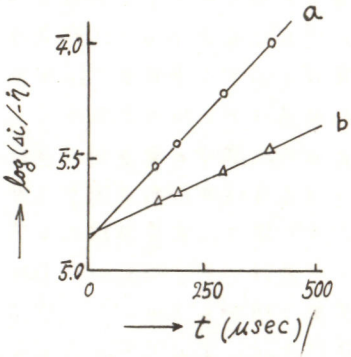



図1　$\log(\Delta i/-\dot{\eta})$ 対 t 曲線
(a) $\eta = -50$ mV, (b) $\eta = -820$ mV

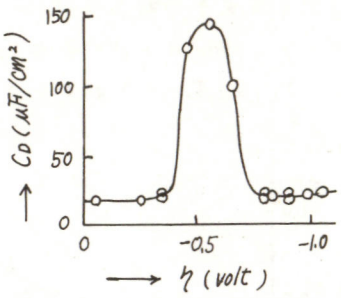



図2　$C_D$ の過電圧依存性
（電位は同一溶液中の平衡水素電極に比較した値）

[1] K. Sabo, I. A. Bagotskaya, N. G. Grigoriev　Zh. Fiz. Khim. 38 2059 (1964)

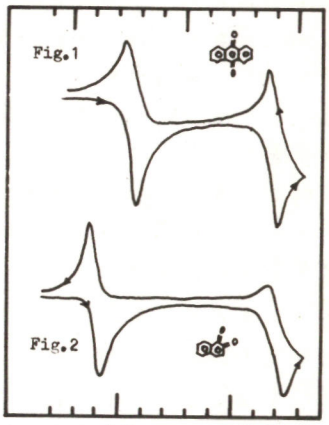
# A211　高乾燥アセトントリル中でのキノン類の還元挙動

東北大学工学部　外島　忍，遠藤栄治，°板谷謹悟

目的）非プロトン性有機溶媒中での有機分子，主に有機元素分子の標準電位の検討を続けて来たが，実験的には，極微量の水が含まれる溶媒中でのデーターであった。しかし，ここで述べるキノン類の還元電位，特に還元オニ波の半波電位は，微量の水により大きく正側に移行する。この為，我々は真空ライン（$5\times10^{-5}$ mm Hg 以下）直結のセルを使用し，高度に乾燥した溶媒を使用する事により，本質的な意味を持つ標準電位を求めた。

実験）溶媒アセトニトリルは，オープンで予備精製し，真空ライン中で，$CaH_2$，モレキュラーシーブ 4A，あるいは，5A で脱水する。キノン，TEAP（テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩）の入ったセルは，真空度が $10^{-5}$ mm Hg に入ってから，一昼夜真空ラインで引く。作用電極は，Pt，参照電極は，Ag/0.01 $AgNO_3$, 0.1 TEAP in AN であり，測定は，サイクリックボルタンメトリー法によった。

結果）Fig 1 には，アントラキノンのサイクリックボルタノグラムを示した。オー波，オニ波共，良好な可逆波を示している。又，この二つの還元波の差は，以前著者らが，アルゴン雰囲気下で求めた差よりも，数百ミリボルト大きい値であり，極微量の水の影響が，重大である事がわかった。




同様の検討を，p-キノン，p-ナフトキノン，o-ナフトキノン，1,2-ベンズアントラキノン，フェナンスロキノン，アセナフトキノン，アンタントロンについて行った。いづれの場合も，従来より報告されている，オー波，オニ波の差より，かなり大きく出た。Table 1 には通常の溶媒精製によるそれと，ここで得られた値を示した。ここで注目すべき点は，オルソキノンに対する溶媒精製効果は，非常に大きい事が知れた。

| Name | $\Delta E_{\frac{1}{4}}$ | $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ (volt) |
|---|---|---|
| p-benzo quinone | 0.65 | 0.89 |
| p-naphto 〃 | 0.66 | 0.74 |
| o-naphto 〃 | 0.58 | 0.85 |
| anthraquinone | 0.58 | 0.63 |
| 1,2-benzanthra 〃 | 0.50 | 0.62 |
| phenanthre 〃 | 0.49 | 0.835 |
| acenaphtene quinone | 0.74 | 0.92 |

Fig 2 には，o-ナフトキノンのサイクリックボルタノグラムを示したが，一般的に，オルソキノン類のオニ波は，若干可逆性が小さい様である。

考察）還元オー波とオニ波の差は，Eq(1) なる，溶液内電子移動反応の自由エネルギー変化（$\Delta G_{dis}$）に対応し

$$2\cdot A^{\cdot-} \rightleftharpoons A + A^{2-} \quad \cdots (1)$$

一義的には，真空相での上記電子移動反応の自由エネルギー（$\Delta G_{dis}^{gas}$）と相関があり，これは，次なる積分値であり，$\varphi_n$ はジアニオンの最高占有準位の MO である。

$$\Delta G_{dis}^{gas} = \iint \varphi_n(1)\,\varphi_n(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\varphi_n(2)\,\varphi_n(2)\,d\tau(1,2) \quad \cdots (2)$$

# A 212　ESRによるニトロベンゼン－リチウム ion pair の研究(3)

東北大学工学部　外島　忍，°板谷謹悟

目的）著者等は，以前より有機元素化合物のポーラログラフ還元に及ぼす支持電解質カチオンの影響を，イオン対の立場より，ESR法を併用して検討を行って来たが，新しく，興味ある結果を，DMF中－リチウムニトロベンゼンラジカルアニオン系に見出したので報告する。

実験）ラジカルアニオンの生成は，全て金属リチウム還元によった。すなわち，真空ライン内（$5\times10^{-5}$ mmHg 以下）でテトラセドロフラン（THF）を溶媒として使用し，ニトロベンゼンラジカルアニオンを生成し，THFを蒸留により取り除き，DMF溶液を調整した。リチウムイオン添加は，テフロンニィードルバルブを使用して行った。

結果及び考察）前報では[1]，各支持塩 0.10 Mol 中でのポーラログラフ還元半波電位の正側へのshift，あるいは，窒素核($N^{14}$)による超微細相互作用定数($a_N$)の変化は，支持塩カチオンのイオン半径によるものである事を示した。Fig 1に，実験値 $a_N$ と，その理論値を示してある。一方，イオン対平衡の立場よりナトリウムイオン濃度変化による，還元半波電位の正側へのshift，あるいは，相互作用定数($a_N$)の変化を[2]定量的に検討し，イオン対平衡は，二つの状態，すなわち，"free"な状態と，イオン対の状態間に成立し，しかも，この二状態間の平衡反応は，ESR的には，"速い交換"反応である事が理解された。(Fig 2) 一方，ここで述べるリチウムイオン対カチオンの場合は，相互作用定数($a_N$)のリチウムイオン濃度変化による過程は，Fig 2に示す様に極小値を取って増加する事が知れた。この $a_N$ の変化が減少するリチウムイオン濃度領域のESRスペクトラムは，明らかに，二つの状態，すなわち，"free"なスペクトルと，イオン対のスペクトルの重ね合せである事が知れ，この濃度領域では，Eq(1)の

$$A_f^- + Li^+ \rightleftharpoons \{A^-, Li^+\} \quad \cdots (1)$$

平衡反応は，ESR的に"遅い交換"にある事がわかった。

これらから，二つの状態間の平衡は，さらに正しいものである事も知れ，以前から進めていた議論の正しさを証明した事になる。又，リチウムイオンが，どうして，二つの状態を，ESR的に"遅い交換"としたかも，二状態間に平衡がある場合のBloch方程式の解[3]より定量的に説明する事が出来た。

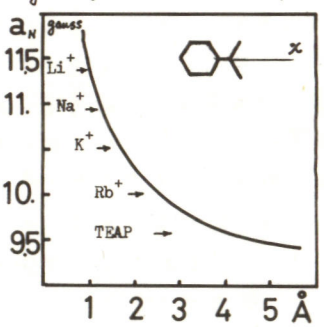



Fig.1 各支持塩 0.1 M 中での $a_N$ と，理論値．

$a_N = 99\cdot\rho_N^x - 2*35.8\cdot\rho_0^x + 17.0\cdot\rho_c^x$

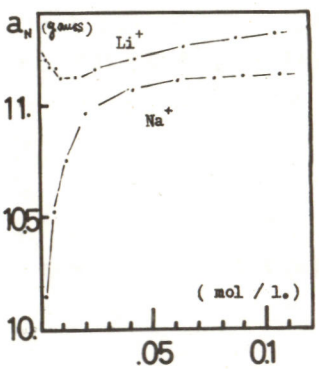



Fig. 2 $a_N$ の対カチオン濃度依存性．

(1) 外島，板谷，電化20回大会学告集 P45
(2) 外島，板谷，第19回ポーラログラフ討論告集 P25　(3) J.R. Bolton, "advances in Magnetic Resonance", P39, vol 4 (1970)

# A 213　アノード酸化物による有機物の酸化

東北大学工学部　外島　忍，°佐々木英夫，兼田信男

〔目　的〕　アノード酸化銀上で種々のアルキルアミンの酸化をアルカリ水溶液中で行い，置換基の効果や反応機構，酸化物の果す役割などについて検討した。

〔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み，断面のみを液に接するようにした。　測定前にエメリー紙（#1200）で研磨し，1N KOH溶液で充分洗浄した。　参照電極には $Hg/HgO$, 1N KOH，対極には白金スパイラルを用いた。　電位掃引下で分極曲線とインピーダンスを測定し，反応生成物はガスクロマトグラフィーによった。

〔結　果〕　第1図にエチルアミン添加時の銀電極の分極曲線を示す。　比較として，同濃度のアミン存在下における白金電極，およびアミン無添加時の銀の分極曲線を示す。$Ag_2O$ 形成領域ではピーク電流値は幾分減少するが，不働態化領域の電流の減少はなくなり，電気量としてはブランクの場合に対し約30%増加する。　この領域から反転して得られる $Ag_2O$ の還元ピーク $C_1$ の電気量はアミン添加時に約10%増加した。

$AgO$ 形成領域では，ピーク電流値ならびに電気量の増加は著しく，ピーク電流値はエチルアミン濃度の約0.8乗，掃引速度の0.5乗に比例した。　第1表に各ピークの電気量を示す。　無添加時にはアノード側とカソード側の総電気量は等しいが，アミン添加時には著しくアンバランスになっていることが分る。

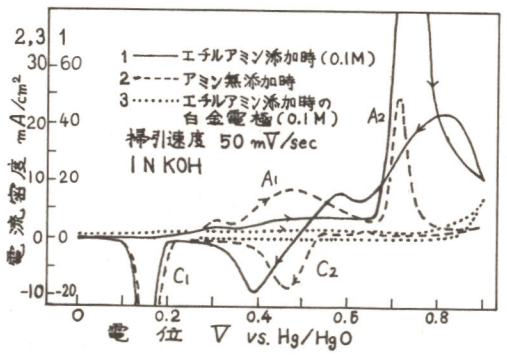
ガスクロによる分析結果では，$Ag_2O$ 領域での酸化では生成物を検出できず，$AgO$ 領域での酸化ではエチルアミンの場合，アンモニアとアセトニトリルを確認した。

〔考　察〕　＜$Ag_2O$ 領域＞　ここではアミンの吸着（ピーク電流を減少させる。）と $Ag_2O$ のアミン錯体形成が同時に起っていると考えられる。　錯体形成は不働態化を妨げ $Ag_2O$ の形成をブランクの場合よりも促進させるが，溶解反応も促進するため酸化電流の30%増加に対し還元電流は10%しか増加しない。　＜$AgO$ 領域＞　ここでは過酸化銀とアミンとの反応が考えられる。　直接の酸化も考えられるが，白金電極の不活性な挙動からすると，$AgO$ の関与した反応を考えるべきであろう。つまり，この領域での電流増加は次のような反応により表面の化学反応を考慮して説明される。　ピーク $A_2$ で比較すると，第1級＞2級＞3級の順に活性であることが判った。

$$Ag_2O \xrightarrow{-e} AgO$$
$$AgO \xrightarrow{+RNH_2} Ag_2O$$

第1表　各ピークの電気量 [mC]　$S=3.14\times10^{-2}\,cm^2$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1N KOH | $A_1$ | 1.24 | $A_2$ | 1.01 | 計 | 2.25 |
| | $C_1$ | 1.65 | $C_2$ | 0.55 | | 2.20 |
| 1N KOH + 0.1M エチルアミン | $A_1$ | 1.63 | $A_2$ | 9.28 | | 10.91 |
| | $C_1$ | 2.24 | $C_2$ | 0.69 | | 2.93 |




第1図　1N KOH中での Ag の分極曲線

# A 214　鉄錯体の構造と電極反応速度との関係

東京工業大学工学部　°山田珠樹，佐治哲夫，青柳　茂

目的　溶液内および電極上における電子移動反応は，反応素過程のうちで最も単純なもの一つである。電極反応と均一系電子移動反応には本質的な類似点があるとして，この両者を統一的に扱った理論もいくつか報告されている。しかし二つの型の電子移動過程の機構的類似性を支持する実験は，現在のところ数少ない。溶液内電子移動反応においては，次の二つの条件を満足する錯体間の電子移動速度が大きいことが知られている。すなわち，(1)配位子との結合に使われていない低エネルギーの$t_{2g}$軌道の電子が1個だけ異なり，(2)不飽和な配位子をもつような錯体間の場合である。例えば$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$，$Fe(bipy)(CN)_4^{-}/Fe(bipy)(CN)_4^{2-}$，$Fe(bipy)_3^{3+}/Fe(bipy)_3^{2+}$がその例である。この研究では溶液内電子移動反応が速いことが知られている鉄のビピリジン，シアンおよびそれらの混合錯体の電極反応速度を測定し，電極反応においても上記の通則が成立しているか否かを検討した。

方法　酸化体，還元体の一方のみを含む溶液を半波電位で5.6秒間定電位電解した後定電流ダブルパルスを加え，標準速度定数を測定した。

結果　25°Cにおける標準速度定数を表1，2に示した。表1によると$t_{2g}$軌道の電子が1個だけ異なるFe(II)/Fe(III)系の速度定数は，$t_{2g}$軌道以外の軌道に電子が入る反応のそれにくらべはるかに大きい（5～10倍）。これは溶液内反応における結果と一致している。表2によると、配位子の2，2'-ビピリジンの数が多いほど速度定数が大きい。一方溶液内電子移動反応においては、アコ錯体＜シアノ錯体＜ビピリジン錯体の順に電子移動速度が大きい。従って、溶液内反応も電極反応も、配位子の$\pi$軌道の大きいものがより高速であると説明することができそうである。溶液内電子移動反応と電極反応の速度定数を表2により比較すると、定性的な平行関係のあることがわかる。以上の実験事実は、電極反応と溶液内電子移動反応が類似した機構により進行するという仮定を支持するように思われる。

表1

| 系（DMF中） | $k^{\circ}$ (cm sec$^{-1}$) Pt | DME |
|---|---|---|
| $Fe(bipy)_3^{3+}/Fe(bipy)_3^{2+}$ | 1.1 | —— |
| $Fe(bipy)_2(CN)_2^{+}/Fe(bipy)_2(CN)_2$ | 0.41 | —— |
| $Fe(bipy)_3^{2+}/Fe(bipy)_3^{+}$ | 0.08 | 0.14 |
| $Fe(bipy)_2(CN)_2/Fe(bipy)_2(CN)_2^{-}$ | 0.09 | 0.13 |

表2

| 系 | $k_{ex}$ ($M^{-1}$ sec$^{-1}$) | $k^{\circ}$ (cm sec$^{-1}$) DMF | 水 |
|---|---|---|---|
| $Fe(bipy)_3^{3+}/Fe(bipy)_3^{2+}$ | $>10^{9}$ * | 1.1 | 0.80 |
| $Fe(bipy)_2(CN)_2^{+}/Fe(bipy)_2(CN)_2$ | | 0.41 | 0.63 |
| $Fe(bipy)(CN)_4^{-}/Fe(bipy)(CN)_4^{2-}$ | $4\times10^{7}$ * | —— | 0.43 |
| $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ | $9\times10^{4}$ * | —— | 0.18 |

* 文献値

# A 215　ニトロベンゼン誘導体の電極反応速度パラメータ

東京工業大学工学部　°佐治哲夫，青柳　茂

目的：標準速度定数が数 $cm\ s^{-1}$ 程度の高速電極反応の速度を測定する手段は，高周波ポーラログラフィー，定電流ダブルパルス法（GDP法）等2,3の方法に限られている。しかもこれらの測定手段にはまだ多くの問題点が残っている。著者等は $1\ cm\ s^{-1}$ 程度の標準速度定数を持つことが知られている鉄のオキザレート錯体の電極反応速度をGDP法により測定した結果，他の測定手段により測定された値とよく一致することを確かめた。[1] 一方，非水溶媒中における芳香族炭化水素とそのアニオンラジカル系の電子移動反応も極めて速く，$1\ cm\ s^{-1}$ 程度の標準速度定数をもつことが知られている。また，Peover等[2]および角谷等[3]により測定されているニトロベンゼン誘導体の標準速度定数は非常に大きく，約 $5\ cm\ s^{-1}$ から $10\ cm\ s^{-1}$ 以上のものがある。本研究においては，GDP法の測定限界の検討およびGDP法と他の測定法との比較検討を行なう目的で，ニトロベンゼン誘導体の標準速度定数をGDP法により測定した。

実験：溶媒として用いたジメチルホルムアミド（DMF）は炭酸カリウムで脱水後，蒸留し，さらにアントラセンアニオンラジカルで脱水・脱酸素したものを用いた。支持塩として，過塩素酸テトラエチルアンモニウム（TEAP）およびヨウ化テトラブチルアンモニウム（TBAI）を用いた。溶液の調整および電極反応速度の測定は，真空下又は $N_2$ 下で行なった。GDP法による測定には，小澤等により新しく改良された装置を用いた。[4]

結果：標準速度定数の測定結果を他の方法による既報のデーターと共に表1に示す。本研究における測定値はPeover等のインピーダンスブリッジ法による測定値および角谷等の高周波ポーラログラフィーによる測定値と比較してかなり小さい。また置換基および支持塩の違いによる速度定数の変化は他の研究者のものに比べて小さい。このような相違を生じた原因については現在検討中である。

表1．ニトロベンゼン誘導体の標準速度定数の測定結果（20°C）

| 系 | 支持塩 | $E_{1/2}$ (V vs. SCE) | $k_s$ / $cm\ s^{-1}$ 本研究 | 他の研究 |
|---|---|---|---|---|
| p-ニトロアニリン | 0.1M TBAI | −1.39 | 0.5 | 1.21 [2] |
| | 0.1M TEAP | −1.36 | 0.5 | 1.8 [3] |
| p-ニトロトルエン | 0.1M TBAI | −1.14 | 0.4 | 2.7 [2] |
| | 0.1M TEAP | −1.14 | 0.3 | 7 [3] |
| m-ジニトロベンゼン | 0.1M TBAI | −0.81 | 0.4 | 5 [2] |
| m-クロルニトロベンゼン | 0.1M TEAP | −0.96 | 0.5 | >10 [3] |

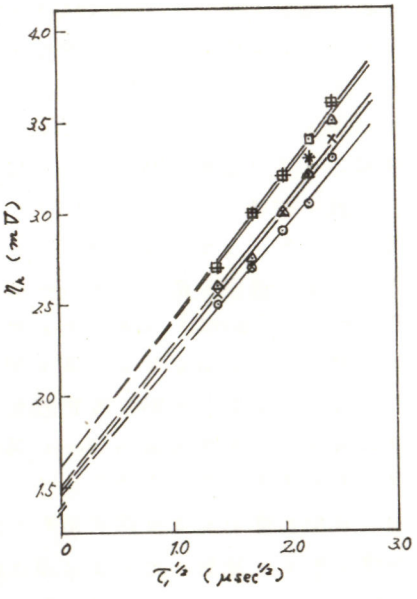
文献
1) T. Rohko, M. Kogoma, and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 38 45 (1972).
2) M.E. Peover and J.S. Powell, ibid, 20 427 (1969).
3) T. Kakutani, M. Senda, and H. Kinoshita "International Congress on Analytical Chemistry, Kyoto, 1972", Abstracts p 301.
4) 小澤，神田，青柳，電気化学協会第41回大会予稿集 (1974).

# A 216　芳香族炭化水素とそのモノポジティブラジカルイオンとの間の電極反応速度パラメーターの測定

東京工業大学工学部　°小泉則彰，青柳　茂

9.10-diphenylanthracene とそのカチオンラジカルの系の標準速度定数が Peover and White[1] により 1 cm/sec のオーダーであると見積られている以外には、芳香族炭化水素とそのカチオンラジカルの系の速度パラメーターに関する報告は見当らない。上記の値は高速サイクリックボルタンメトリーにより、いわば間接的に求められたものである。このような系の電極反応は速い事が予想され、その速度測定にはしかるべき直接的な方法を用いる必要がある。本研究においては、中性分子のみを含む試料溶液を、数秒定電位電解後、直ちに定電流ダブルパルス電解する方法により、perylene/perylene$^+$ 系の電極反応速度パラメーターを測定した。

perylene 1mM、過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.4M を含むニトロベンゼン溶液を試料溶液として用いた。セルは密閉型の物を用い、白金球状電極を作用電極、水銀プールを対極、飽和甘こう電極を基準電極とした。作用電極の表面積は、同じセルを用いて得られたフェロシアンイオンのサイクリックボルタモグラムのピーク電流値と同イオンの拡散定数の文献値[2]とから求め、0.18 cm$^2$ であった。試料溶液の調整及び、測定は窒素下で行った。測定は22℃に保たれた室温下で行なわれた。長時間の定電位電解により溶液バルク中に生成したカチオンラジカルの濃度が10時間かかって1/10程度に減少した事から、ダブルパルス印加に先行する定電位電解により生成するカチオンラジカルの濃度は数秒の定電位電解中には変化しないと見なした。したがって解析には、従来の松田の式を用いた。[3]




+: 1.070V, X; 1.055V, ⊙: 1.040V, △: 1.025V, □; 1.010V vs. S.C.E.

図1　$\eta_h$ vs. $\tau'^{1/2}$ プロット

図1のプロットの傾きから得た拡散係数 $(4\sim6)\times10^{-6}$ cm$^2$/sec は、サイクリックボルタモグラムから求めた値 $5.6\times10^{-6}$ cm$^2$/sec とほぼ一致し、このことは、解析式が妥当に適用されたことを意味している。図2から標準速度定数として 0.7 cm/sec、移動係数として 0.5 を得た。満田が求めた perylene/perylene$^-$ 系の標準速度定数が 1 cm/sec であるので[4]、perylene の酸化及び還元の両電極反応が、同程度の速度定数を持つ高速反応であることが明らかとなった。

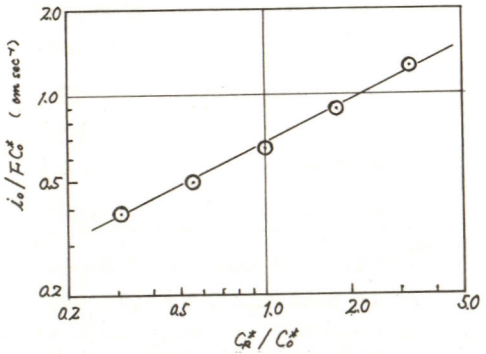



図2　$i_0/FC_0^*$ vs. $C_R^*/C_0^*$ プロット

1. M.E. Peover and B.S. White, J. Electroanal. Chem., 13, 93 (1967).
2. D.H. Angell and T. Dickinson, J. Electroanal. Chem., 35, 55 (1972).
3. H. Matsuda, S. Oka and P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5077 (1959).
4. H. Mizota, H. Matsuda, Y. Kanzaki and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 35, 55 (1972).

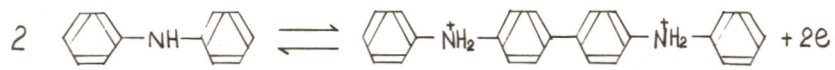
# A 217　Diphenylamine — Diphenylbenz.dine系の電極反応

山口大学工学部　°小倉興太郎，木村幸雄，吉野　隆

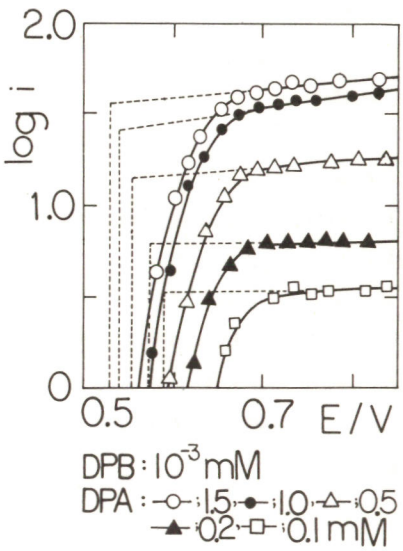
1)目的　Diphenylamine(DPA)およびDiphenylbenzidine(DPB)は酸化還元滴定において指示薬として広く使用されている。DPAまたはDPBの酸化または還元の速度論的研究は少なくその反応機構も明らかでない。これらの反応速度は指示薬の色の変化速度に対応するので滴定の終点決定において重要である。

2)方法　1M $H_2SO_4$ に特級DPAを溶解するかまたはこれに特級DPBを加えたものを試料溶液とした。溶液は精製高純度窒素で脱気したのち使用された。試料電極には白金板を用い照合電極は飽和カロメル電極である。実験はChronopotentiometric法およびPotentiostatic法で窒素雰囲気中22°Cで行なわれた。

3)結果　DPAとDPBの混合溶液において開回路電位は $\left(\partial E/\partial \log[DPA]\right)\approx -60\,mV$ の関係にある平衡電位を示した。この電位は溶液のpHに依存しなかったので次の反応が電位を決定しているものと考えられる。




この平衡電位からある過電圧を与えると応答電流, $i(\mu A/cm^2)$ は $1/\sqrt{t}$ (時間$^{\frac{1}{2}}$) とよい直線関係にあった。またこの勾配はある過電圧以上ではその大きさに依存しなくなったのでこの領域においてRedox反応は拡散によって律速されていることが知られる。この結果からDPAの1M $H_2SO_4$ 中における拡散定数は $5.04\times10^{-6}\,cm^2/sec$ と計算された。一方DPAのみを含む1M $H_2SO_4$ 溶液におけるChronopotentiogramから遷移時間, $\tau(sec)$ を求めてEを $\log(\tau^{\frac{1}{2}}-t^{\frac{1}{2}})/t^{\frac{1}{2}}$ に対してプロットすれば両者には直線関係が存在した。その勾配は約30mV/decadeで電位は2電子反応で決定されていることを示唆した。またLandの式を適用して得られた拡散定数の値は上に計算されたものとほぼ一致した。




定電位分極における定常電流密度の対数値は電極電位と図に示す様な関係にあった。直線部分をそれぞれの濃度の平衡電位に外挿して見かけの交換電流密度, $i_0(\mu A/cm^2)$ を求めた。$i_0$ は表面電極での反応速度定数 $(cm/sec)$ $C_R$ をDPAの濃度, $C_0$ をDPBの濃度, $\alpha$ を対称因子, $n$ を電子数とすれば $i_0=nF k_f C_0^{1-\alpha} C_R^{\alpha}$ で表わされる。$\log i_0$ と $\log[DPA]$ のプロットの勾配から $\alpha$ を計算して0.86であった。結局DPA—DPB系の酸化還元反応速度定数は $3.48\times10^{-1}\,cm/sec$ と計算された。

# A 218　DMSO中における溶存酸素のポーラログラフ的還元に対するコバルト(II)－βジケトン錯体の影響

山形大学理学部　°岩瀬秋雄，山崎久志

1）目的　演者らの一人はすでに非プロトン性溶媒中における溶存酸素のポーラログラフ的挙動を検討し，電極に生成する酸素ラジカル（$O_2^-$）と共存金属イオンとの相互作用によって生ずる接触電流の性質を明らかにしてきた。今回はさらに酸素錯体を形成しやすいコバルト（II）－βジケトン錯体の共存によっても接触電流を与えることが見いだされたので，その錯体の構造と接触作用との関係を明らかにする目的で本研究を実施した。

2）方法　金属錯体としては $Co(DPM)_2$，$Co(AA)_2$，$Co(TTA)_2$ および $Co(BFA)_2$ などを合成して用いた。dc ポーラログラムならびにサイクリックボルタムモグラムなどの測定は 0.1 M TBAP を含む DMSO 溶液を用い，これに所要量の上記錯体を添加して行った。

3）結果　0.1 M TBAP 中溶存酸素は－0.75 V vs SCE に還元波（$O_2 \rightarrow O_2^-$）を与えるが上記コバルト錯体の共存によって約－0.65 V に新しい波を生ずる，この波は錯体濃度の増加に従って $i_l$ が増大し $Co(AA)_2$，$Co(BFA)_2$ ならびに $Co(TTA)_2$ などでは 20 mM 程度で $i_l/i_d$ が 2.5 を示した。$Co(DPM)_2$ ではこのもののDMSOに対する溶解度が小さいために他の錯体との比較は困難であるが 1 mM における $i_l/i_d$ は 1.02 で同一条件下での他の錯体のそれよりははるかに小さかった。

$Co(AA)_2$，$Co(TTA)_2$ および $Co(BFA)_2$ についてはDMSOに対する溶解度も大きく，約0.5～50 mM の範囲で $i_l$ を測定した。さらに $i_l/i_d \sim \sqrt{C}$ のプロットから $O_2$ の再生反応の速度定数（k）の決定を試みた。その結果，これらの錯体はいずれも同じように約10 mM付近で不連続な変化を示し，約 0.5～3 mM および 20～50 mM の範囲で二つの異なる直線部分からなることが判明した。この原因はおもにDMSO中における錯体の構造の変化によるものと考えられる。$Co(AA)_2$ のDMSO中における配位子場吸収帯は 20 kK にみられ溶媒との相互作用によって6配位構造をとっているとみなされる。このものはきわめて低い濃度では単量体として存在するであろう。しかし 10 mM 以上になると配位性であるDMSO中でも $CCl_4$ 中でみられるような多量体の生成へと平衡移動するものと推定される。従って低濃度領域における直線の勾配から求められた見かけの k は単量体の接触反応によるものとし，配位子 AA，TTA および BFA に関してそれぞれ 22，6486 l/mol·sec（25°C）を得た。また高濃度領域の直線部分はおそらく多量体の接触反応によるものと推定され，AA，TTA と BFA に関してそれぞれ 6 および 13 l/mol·sec を得た。一方コバルト(II)－βジケトン錯体の還元電位は配位子に関して TTA＞BFA＞AA＞DPM の順に減少しており，$O_2^-$ からの電子移動もこの順に起りにくくなるものと解釈される。

# A 219　N, N′ージメチルホルムアミド中におけるフェナジンの水銀電極への吸着挙動について

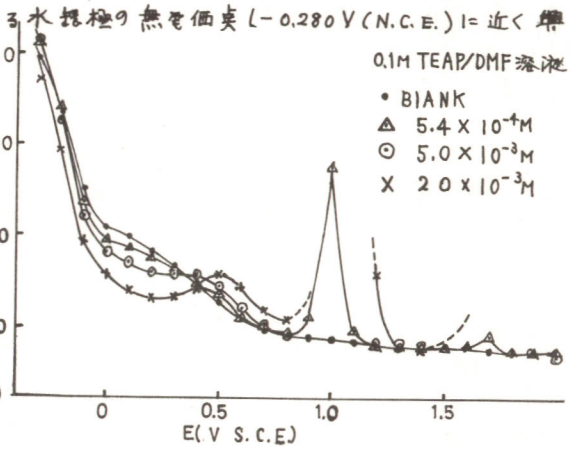
*日本女子大学，**早稲田大学理工学部　中村節子*，桜井泰子*，°土屋美枝子*，吉田　忠**

1. 演者らはフェナジン类の水溶液中，DMF中，及びこれらの混合溶液中におけるポーラログラフ的還元について調べ，[1)2)] これと関連して水溶液中におけるフェナジン类の水銀電極への吸着挙動を検討した。[3)] 水溶液の場合，フェナジン类は水銀電極界面へ強く吸着し，比較的広い電位範囲にわたり微分容量を低下する。今回は，非プロトン性溶媒のN,N′ージメチルホルムアミド(DMF)を溶媒としてフェナジン类の吸着挙動を検討する。

2. 吸着挙動の検討は界面微分容量の測定(1 kHz)によって行なった。水銀滴下極の界面微分容量測定は、交流ブリッジ(万能ブリッジ)に分極回路及び印加電圧減衰回路を付加して用い，平衡点の検出はオシロスコープによった。試料極は滴下水銀電極，参照極は水溶液中の飽和カロメル極，対極は水銀プールとした。DMFは窒素気流中で減圧蒸留して用い，フェナジン类は既知の方法で合成し，2回再抵晶精製を行なって使用した。セル内は窒素雰囲気とし，実験は室温で行なった。

3. 図に0.1M $(Et)_4NClO_4$ (TEAP)を支持塩としたDMFの微分容量ー電位曲線を示す。この曲線の波形は0.1M $KPF_6$のDMF溶液の場合[4)]に类似し，0V(S.C.E)より貴で容量値は急昇する。フェナジン类(図には1ークロヽフェナジンの例を示した)を添加すると−0.2V(S.C.E)付近で容量の低下があり，卑な電位域では2つの容量ピークを示す。これらはファラデイックインピーダンスに基ずくものであり，その貴な側のピークは1電子還元を行なってアニオンラジカルが生成される反応によるものと考えられる。また，卑な側の小さなピークは2電子めの還元に基ずくものと思われる。[2)]

−0.2V(S.C.E.)付近に見られる容量値の低下はフェナジン类の吸着に基ずくものと考えられ，フェナジン，1ークロヽフェナジン，1ーフェナジンカルボン酸はほゞ同様な容量低下を示した。溶解度の為，充分高濃度迄測定出来ないものもあるが，前記3種のフェナジン类では置換基の有無，及びその種类によらず約13 μF/cm²の最低容量値を示した。フェナジン类の濃度の高い場合，いずれも約−0.2V(S.C.E.)で容量の極小(吸着曲大)を示しこれは0.1M $KPF_6$のDMF溶液中に於ける水銀極の無電価点(−0.280V(N.C.E.)に近く興味深いが，TEAPの場合の無電価点は不明である。フェナジン类の高添加濃度では上記のファラデイックなピークより貴な電位に容量の極大が見られ，これはフェナジン类の水銀界面からの脱着によるものと思われるが，1ーフェナジンカルボン酸ではこの電位付近で還元反応が起るので同種のピークは観測できなかった。




1) 中村，吉田，電化 39，502(1971) 2) 中村，吉田，電化 40，714(1972)
3) 中村，他日化28年会，4) R. PAYNE, J.P.C. 71, 1548(1967)

# A 220　ワッカー法プロセスにおけるふたつのredox系，$Pd/PdCl_4^{2-}$ と $Cu^{2+}/Cu^{+}$ 系の電気化学

横浜国立大学工学部　°高橋正雄，苅込時夫

1　オレフィンを酸素で液相酸化を行うワッカー法の $Pd^0|PdCl_4^{2-}(aq)$ と $Cu^{2+}(aq)/Cu^{+}(aq)$ のふたつのredox系は $Pd^0$ が析出しない電位に $O_2$ によって保たれている。これらの関係を検討した。

2　方法は液相酸化速度を気-液吸収のプロセスをふくまないで電気化学的に測定した前報（電化，38 724 (1971)）のとおりで $Pd|PdCl_4^{2-}$ の実験的検討をあらたに加えた。

3　$Cu^{2+}/Cu^{+}$ 系については，図1から $+0.06\log[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]$ の依存性とともに，$[Cl^-]$ の増大で電位が上昇し，図2，3に示すように $(\Delta E/\Delta\log[Cl^-])_{[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]}=(+2)(2.303RT/F_V)$ である。これから，$[H^+]\approx 0.1M$，$[Cl^-]=0.3\sim0.8M$ の溶液組成での $Cu^{2+}/Cu^{+}$ 系は $Cu^{2+}(aq)/CuCl_2^-(aq)$ であり，図4に示す(+)の温度係数をもっている。つぎに $Pd|PdCl_4^{2-}$ 系については，測熱値からの計算値およびボルタングラムや開路電位の実測値から図5に示す負の小さい温度係数をもつものとされる。これらを組合せて，図6は $[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]$ のredox比と $Pd^0$ の析出限界の関係を示している。高温ほどredox比が低下しても $Pd^0$ は析出しないが，それでも $[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]$ は300以上が要求される。しかし，現実には実際の操業および実験室的な検討でも $[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]$ が10でも $Pd^0$ の析出はおこらない。したがって，$PdCl_4^{2-}(aq)$ の化学ポテンシャルとして認められている値が，ここで扱っている溶液組成での $Pd^{2+}$ をあらわしていないこと，および $Pd|PdCl_4^{2-}$ 系のボルタングラムや開路電位から平衡電位の推定はできないものと推定される。

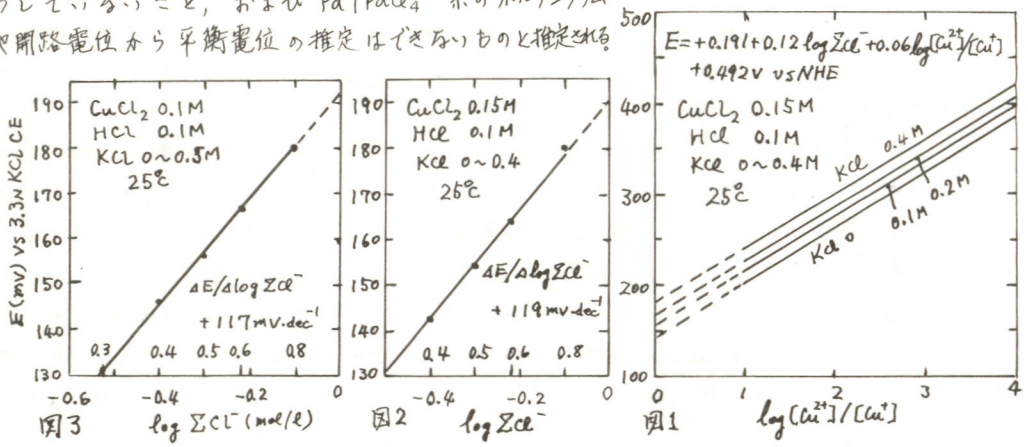



図1　図2　図3

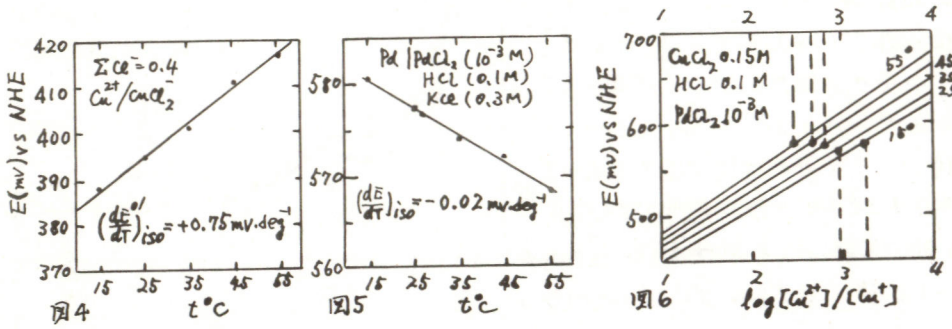



図4　図5　図6

# A 221　固体電極における金属原子吸着状態の鏡面反射率による検討

*東京薬科大学, **東京芝浦電気㈱　°渡辺文代*, 高村喜代子*, 高村　勉**

〈目的〉　金属イオンを含む酸性溶液中で固体電極を陰分極し，電極面上に，その金属の吸着原子層を形成させる。この異種金属吸着原子層が，どの程度bulkの金属の性質と類似しているか，またどのような吸着状態が考えられるかを知ることを目的とし，鏡面反射率変化の波長依存性を，種々の吸着系につき測定して比較検討する。

〈実験方法〉　1M $HClO_4$ 溶液中で cyclic voltammetry と，鏡面反射率測定法を併用し，金属イオン－電極の系につき，電流－電位 ($i$-$E$) 曲線及び反射率－電位 ($R/R_0$-$E$) 曲線を測定した。

検討した吸着系
- Au電極に対する吸着種；Cu, Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi.
- Pt電極；Cu.　　Ag電極；Cu, Pb, Bi.
- Pd電極；Bi.　　Cu電極；Pb.

〈結果と考察〉　単原子層形成に基づく反射率変化 ($\Delta R/R_0$) は，式(1)により求められる。$d$ を単原子層の厚さとすると

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{8\pi d n_s \cos\varphi}{\lambda} \mathrm{Im}\left(\frac{\hat{\varepsilon}_{ad}-\hat{\varepsilon}_M}{n_s^2-\hat{\varepsilon}_M}\right) \qquad (1)$$

ここに，$\hat{\varepsilon}_M$, $\hat{\varepsilon}_{ad}$ は，下地金属電極および吸着原子層の複素誘電率である。計算に際し，例えばCuがAu電極上に吸着した場合，$\hat{\varepsilon}_{ad}$, $\hat{\varepsilon}_M$ としては，それぞれCuおよびAuのbulkの $\hat{\varepsilon}$ を文献から引用した。この計算を，種々の波長につき行ない，測定した反射スペクトルと比較した。(d; 原子直径を仮定した)

1）吸着量が単原子層以下の場合，測定結果は二大別される。

（i）理論曲線と同様の傾向を与える系

Au(電極)－Cu(吸着種), Au－Pb, Au－Bi.

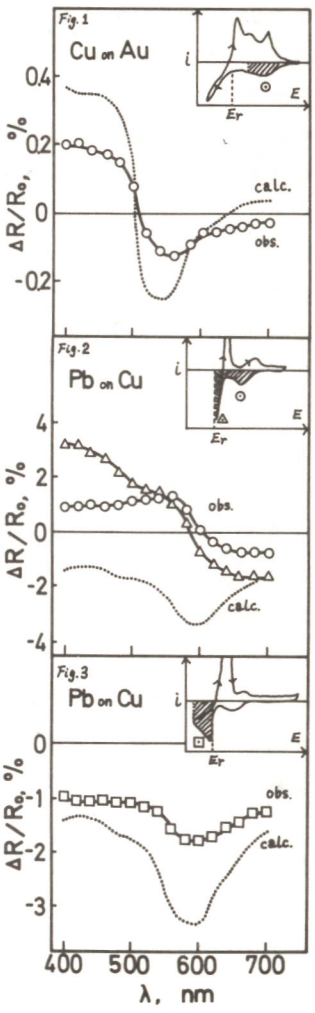
1例を Fig. 1 に示す。Au電極上のCu吸着層の光学的性質は，bulk Cuの性質に極めて類似すると思われる。

（ii）理論曲線と異なる傾向を与える系

Au－Cd, Au－In, Au－Sn, Au－Tl, Pt－Cu,
Ag－Cu, Ag－Pb, Ag－Bi, Pd－Bi, Cu－Pb.

1例を Fig. 2 に示す。Cu電極上に吸着したPbとbulk Pbとの光学的性質には，かなりの差異があることが示唆される。

2）吸着量が2～4原子層程度に増加した場合，測定結果と理論曲線は，一致の傾向を示す（Fig. 3）。2～4原子層の吸着の場合は，すべて(1)式に従う反射スペクトルをあたえ，吸着層はbulk金属の性質を示す。即ち，1-iiの吸着系でも，単原子層以上の層が形成されると，測定曲線は理論曲線と同様な傾向を示し，吸着層の性質がbulk金属に近づくことを知った。(cf. Fig. 2 & 3)



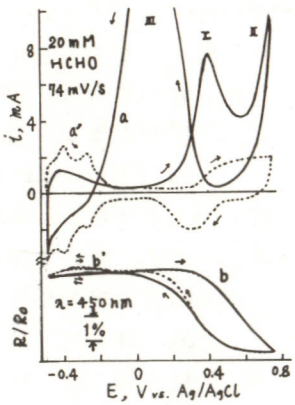
# A 222　ホルムアルデヒドを白金電極上で定電流酸化したとき みられる電位振動の要因－鏡面反射率法による検討

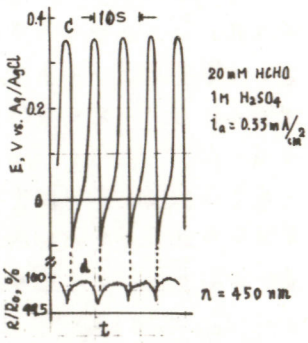
東京芝浦電気㈱　高村　勉，°佐藤祐一

目的：ホルムアルデヒド，低級アルコール類が酸性溶液中における白金電極上で，電流規制法により電解酸化を受ける際，電位振動を起こすことが知られている。その原因についてはり電極表面酸化還元説，2)中間生成物の吸着，離脱説に大別されるが，未だ結論が出ていないようであるので，これを明らかにする目的で以下の検討を行なった。

方法：1M $H_2SO_4$溶液中におけるHCHOの酸化過程を，作用電極として平滑白金板電極を用いて，電位走査法，定電流法，および鏡面反射率法を用いて検討した。反射率測定は反射回数3回，入射角 57.5° の直角偏光を使用して行なった。

結果：図1に20 mM HCHO共存溶液のi-E曲線(a)と対応するR/$R_0$-E曲線(b)をブランクの曲線(a', b')と共に示す。R/$R_0$-E曲線のアノード走査における0.3V付近からのR/$R_0$の低下はPt極表面の酸化皮膜形成に因るものであり，HCHOの酸化電流は酸化膜形成につれ，急減し，ピークIを生じる。引き続き，酸化皮膜が存在する電位領域でHCHOの酸化による中間生成物の酸化に因ると考えられるピークIIを与える。カソード走査においては酸化皮膜がほぼなくなったと考えられる電位(R/$R_0$-E曲線より)でピークIIIを示す。図2には定電流酸化を行なうと現われる電位振動—時間曲線(d)と同時に測定した反射率—時間曲線(d)を示した。(c)における電位の振巾や周期，波形等は電流密度に依存し，電流値が大きくなるにつれ，振動周期は短かくなる。(d)にみられるごとく，電位の時間変化に対応して，反射率も変化し，電極の表面状態が光学的にも周期的に変化していることがわかった。ただし，$\Delta R/R$は0.3%程度で，電極表面に酸化皮膜が生成した場合に予想される値よりはるかに小さな値であり，この変化は有機物の吸着によるものと考えられる。すなわち，電位振動の原因を電極表面における酸化皮膜の形成とそれの有機物による還元とする考えは不適当で，中間生成物の吸着とその離脱とする考えの方がより妥当と思われる。R/$R_0$-t曲線とE-t曲線の対応性をみると，酸化反応が進行して電位が正になるにつれ，R/$R_0$は低下し，電位が負に復活する直前(最も正電位)でR/$R_0$は最も低く，電位が負に急変する過程で復活する。これは酸化反応の進行により，中間生成物が電極表面に吸着し，蓄積する過程を経て限界濃度にまで到達すると，その電位で急速に酸化，消費されR/$R_0$は出発状態の値に復活し，電位も出発物の吸着によって支配される負電位に移行するというくりかえし過程を示唆しているように思われる。



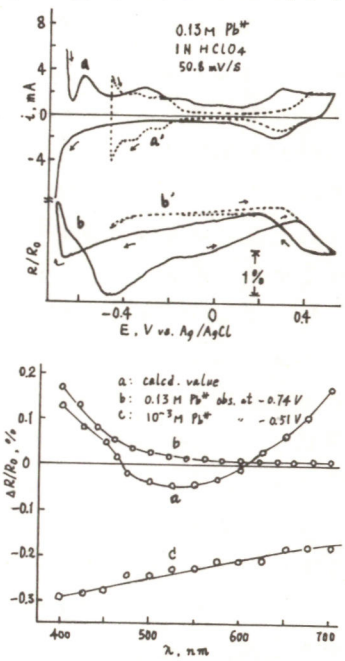
# A 223　白金電極への鉛のファラデー吸着とその鏡面反射スペクトル

東京芝浦電気㈱　°高村　勉，佐藤祐一

目的：白金電極に対する鉛のアンダーポテンシャルでのファラデー吸着につき，鏡面反射率法によって検討し，反射率の理論計算からの予想値と比較し，鉛の吸着形態を推定する。

方法：電位走査法および鏡面反射率法を用いる。作用電極として平滑白金電極を使用し，光の反射回数を3回とし，入射角57.5°の直角偏光にて反射率変化を測定した。

結果：図1に0.13 M $Pb^{++}$ 共存溶液の $i$-E 曲線(a)，および反射率(R/R₀)-E 曲線(b)を示す(a′，b′は各々支持電解質のみの溶液中での測定)。a, a′の比較からわかるように，カソード走査において Pb の吸着は +0.3 V 付近で起る。その後，引き続いて Pb の吸着が起っているのか，或いは荷電々流のみであるのかは −0.2 V 付近では明瞭でない。しかし，R/R₀-E 曲線(b)においてはカソード走査で 0.2 V 付近で Pb 表面の酸化皮膜が還元され，反射率が復活したあと，Pb の吸着による反射率低下が起り，これが −0.7 V まで連続的に続いていることから，Pb の吸着は負電位まで，連続的に起っていることが判明した。これは Au 電極への Pb の吸着が電位によって異なる数種類の状態りを示すのに比し，著しい差異である。a′において −0.3 V 付近より見られる水素吸着に基づく二つのピーク電流も，Pb の吸着により消滅した。−0.7 V (a) 付近からの急激な還元電流の増加は bulk Pb の析出にもとづくもので，$H_2$ の発生によるものでないことを肉眼でも観察した。この bulk Pb の析出により，−0.7 V 付近より反射率の増加が認められた(b)。反射率の増加分 $\Delta R/R_0$ を入に対してプロットすると図2，曲線 b が得られ，長波長側ほど $\Delta R/R_0$ が小さいことがわかった。そこで，Pt に Pb が析出した場合に予想される反射率変化を理論式を用いて計算したところ，図2，a が得られ，短波長側では bulk Pb の析出により反射率が増加することがわかり，実験値と傾向が一致した。他方，$10^{-3}$ M $Pb^{++}$ 程度の薄い溶液について，R/R₀-E 曲線を測定し，$\Delta R/R_0$ を入に対しプロットしたところ，曲線 c が得られた。$i$-E 曲線から $\Delta R/R_0$ 観察電位までの Pb の吸着量を求めたところ，約 500 μcoul/cm² で Pb 約一原子層が吸着していると思われる。すなわち，一原子層程度の Pb が Pt 面に吸着した場合には，反射率は低下し，bulk Pb とは光学的性質が異なることがわかった。bulk Pb 析出後アノード走査において，いくつかの酸化ピークがより正電位に認められ，かつこれらピークに経時変化が認められるところから，Pb と Pt との強い相互作用で Pb が溶出しにくくなっていくと思われる。



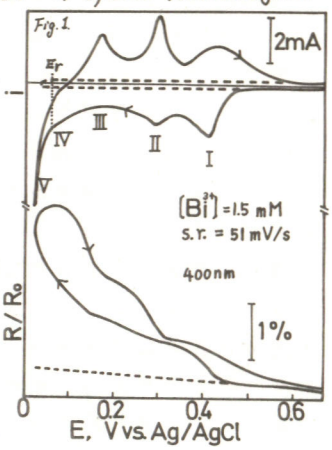

1) T. Takamura, Y. Sato, J. Electroanal. Chem., 41, 31 (1973).

# A 224　Au電極におけるBiの吸着状態と鏡面反射スペクトル

*東京薬科大学，**東京芝浦電気㈱　°高村喜代子*，渡辺文代*，高村　勉**

目的　$Bi^{3+}$を含む酸性水溶液中でAu電極を陰分極すると，電流－電位（$i-E$）曲線にBi原子のFaraday吸着による数個の電流ピークが生じる。鏡面反射スペクトルと$i-E$曲線の測定を併用し，bulk Biの性質との差異に着目しながら両測定結果を対比して解析し，Biの原子状吸着状態を検討する。

方法　Au板を作用電極として，1M $HClO_4$水溶液中で1.5 mM $Bi^{3+}$ の cyclic voltammogram と反射率－電位（$R/R_o-E$）曲線を同時に測定した。




結果及び考察　$i-E$曲線上には$Bi^{3+}/Bi$の可逆電位Erよりも正電位に4個のピーク（I～IV）が生じた（Fig. 1上）。これは$Bi^{3+}+3e \rightleftarrows Bi_{ad}$なるFaraday吸着によるもので，Erに至るまでの電気量はほぼBiのmonolayer形成に相当する。同時測定した$R/R_o-E$曲線（Fig. 1下）は$i-E$曲線とよい対応を示している。しかし$R/R_o-E$曲線の形状は波長に依存し，Bi吸着層生成にしたがい短波長側では$R/R_o$は増加するが，長波長側では減少する。Fig. 1の両曲線から吸着に基づく電気量Qと反射率変化$\Delta R/R_o$の関係を求めたのがFig. 2であり，各ピークに対応する部分はそれぞれ異る形状を示している。既報の$(\Delta R/R_o)_\theta=(\Delta R/R_o)_{\theta=1}\cdot k_\theta Q$なる関係式（$\theta$：被覆率，$k_\theta$：比例定数）からは，各ピークの$\Delta R/R_o$ vs. Qに直線関係が期待される。このことはPb$_{ad}$～Au電極系（既報）などで実証されたが，Biの場合は必ずしも満足されず，Fig. 2ではとくに低吸着（1/4 monolayer）領域に直線関係からのズレが目立つ。このことはこの領域ではAuもしくはBi$_{ad}$の光学的性質が吸着量増加とともに次第に変化することを示唆する。各ピークにつき$\Delta R/R_o$ vs. Qの傾斜が異るのは，それぞれの吸着層の誘電率が異ることを示し，各領域でBiの吸着状態に差異のあることを意味する。

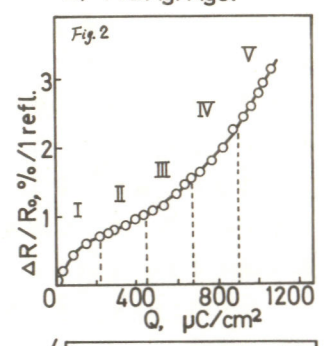
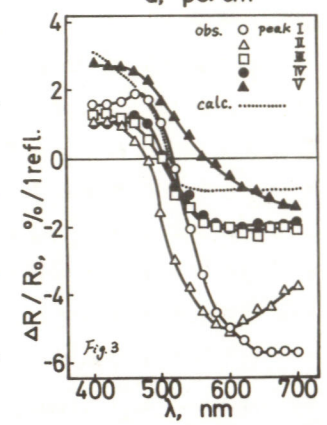



Fig. 3に$\Delta R/R_o$の波長依存性を各ピークについて示した。またBi$_{ad}$がbulk Biの光学的性質をもつと仮定して計算した理論曲線を点線で示した。より負電位側のピークほど理論曲線の形状に近づく傾向が見られ，monolayer程度でもBi$_{ad}$の光学的性質はbulk Biに近いことがわかった。一方正電位側のピークは計算値からへだたり，Bi$_{ad}$と下地Auとの相互作用が強いことを示唆している。




以上の結果から，BiとAuの原子半径の比を考慮の上で，妥当と思われる吸着モデルを考察した。

# A 301　酸素発生反応の電気化学触媒

大阪大学工学部　°岩　倉　千　秋
ケース・ウェスターン・リザーブ大学　W. O' Grady, E. Yeager

酸素電極反応は従来からよく研究され，Ptは酸素過電圧が最も低いと考えられてきたが，ごく最近二,三の報文中にRuが酸性溶液でさらに低い酸素過電圧をもつと記されていることは注目に値すると思われる．本研究では酸素発生反応の優れたアノード触媒を開発する目的で，種々の金属酸化物電極を作成し，アルカリ溶液中におけるアノード分極特性を比較検討した．電極の作成は最近食塩電解工業で脚光を浴びているDSAの製法と類似の熱分解法により行なった．すなわち基体のTi板をエメリーペーパーで研磨した後イソプロパノールで脱脂する．各種金属塩のHCl溶液を調製し，これに$H_2O_2$を添加する．得られた溶液をTi板上に5回位塗布する．各層毎にサンプルを予備乾燥して電気炉に入れ，350°C で10分間熱処理する．最終の塗布を行なった後450°C で1時間加熱処理を施す．これを絶縁被覆して1cm² だけ露出させ，作用面とした．電解セルはテフロン栓などを付けたビーカー型であり，対極には白金箔を，照合電極にはLuggin毛管を付けたα-Pd-水素電極を用いた．電解液は精製した$O_2$または$N_2$を吹き込みながら予備電解した4M KOH である．$i$-$V$ 曲線は低速の電位走査法および電流矩形の擬似定常法により測定した．　Ti基板の分極特性は多数報告されているようにアノード電流は小さく，酸素過電圧も非常に高い．この上にTi酸化物を付けた電極では酸素発生がさらに起り難くなる．しかし，この中に遷移金属等の他の酸化物を加えると酸素発生はより低い過電圧で起り始めることがわかった．貴金属については顕著な効果が認められ，特にRuおよびIrの酸化物ではPtの場合と比べても数オーダー活性の高いことが明らかとなった．いずれの場合にもTi酸化物を混合させない方が良い特性を示した．このような単一酸化物から成る種々の電極のアノード分極特性を図1に示す．これらは$10^{-1}$A/cm² まで次第にアノード電流を増大させた後分極電流を減少させながら測定した結果である．従ってCo, Cu, Ag, Auなどのようにアノード溶解の著しい電極については図示していない．これからも明らかなようにRuやIrでは酸素過電圧は非常に低く，かつbの値も小さい．なおRuやIr酸化物は溶解性に対しても比較的安定であった．いくつかのサイクリックボルタングラムを図2に示す．さらに組み合わせを変えた複合酸化物電極についても分極特性を調べた．また，最も酸素過電圧が低かったRu酸化物については触媒の表面状態などに関して若干の検討を行なった．〔NASA〕

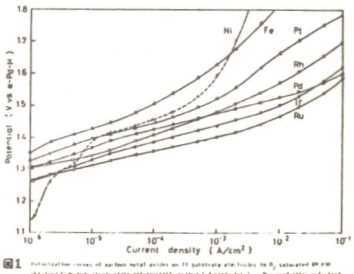


図1

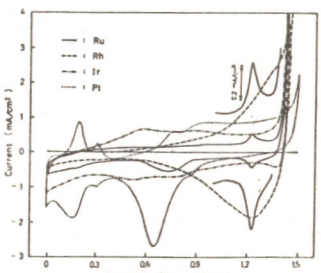


図2

# A 302　ルテニウム酸化物上での酸素電極反応

大阪大学工学部 °岩　倉　千　秋
ケース・ウェスターン・リザーブ大学　W. O'Grady, E. Yeager

前報で酸素過電圧が非常に低く，酸素発生の優れた触媒であることが明らかとなったRu酸化物をとりあげ，酸素電極反応のメカニズムを検討した．電極は前処理したTi板（5×1 cm, 1mm厚）に数滴の30% $H_2O_2$ を添加した0.1M $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ − 20% HCl 溶液 1 mℓ を6回塗布し，前報と同じ熱処理を施したものである．他の部分を絶縁被覆して見かけの作用面積を1 $cm^2$ とした．また，回転円盤電極はTi棒の断面（0.196 $cm^2$）上にのみ同様の操作でRu酸化物を付け，テフロン筒に埋め込んで作成した．測定はガラス製ビーカー型または全テフロン製三極室型のセル中で行なった．電解液は $O_2$ で撹拌しながら1 mA/$cm^2$ で予備電解し，測定中も精製した $O_2$ を吹き込んだ．

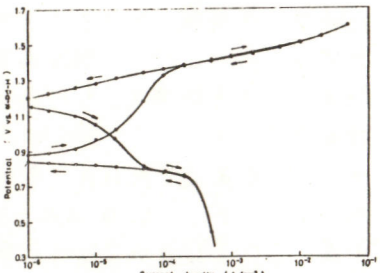


図1

$O_2$ 飽和 1M KOH 中での擬似定常状態下における $i$-$V$ 曲線を図1に示す．0.9 V 付近の静止電位は $O_2$ 還元と Ru酸化物生成の混成電位と考えられる．アノード電流の増大につれて酸化物生成と $O_2$ 発生の平行反応が起り，分極電流を減少させて開路にすると可逆酸素電極の電位に近い擬似安定電位が得られる．次にカソード電流を増大させると表面酸化物の還元が起り，$O_2$ の還元がこれに続く．$O_2$ の発生，還元領域における Tafel 勾配はそれぞれ 0.04-0.05, 約 0.03 V/decade であった．1M KOH と 0.5M $K_2SO_4$ を用いて種々の pH に調節した溶液中での $i$-$V$ 曲線を測定した．アノード分極電流を増大させると，pHが大きい溶液では図1のようになるが，pHを下げると $O_2$ 発生領域で限界電流が現われて2つの Tafel 直線が得られる．さらにpHが低いと初めの Tafel 部分は消失して第2の Tafel 部分（勾配：約 0.12 V/decade）だけとなる．アノード分極電流を減少させたときの $i$-$V$ 曲線で見られるこの様子を図2に示す．この図には NHE 基準に換算した電極電位で示してある．限界電流値の対数をpHに対してプロットすると勾配 1.0 の直線となり，限界電流は $OH^-$ イオンの拡散によると考えられる．また NHE 基準で 1.40 V（上方の Tafel 部分）と 0.65 V（下方の Tafel 部分）における電流密度の対数をpHに対してプロットするとそれぞれ 0, 1 の勾配をもつ直線が得られた．さらに種々の濃度の KOH 溶液中における $i$-$V$ 曲線から得られる一定電流密度での電位を $OH^-$ イオンの活量に対してプロットすると勾配が約 −0.06 V/decade の直線となった．以上の結果から $O_2$ の発生源は上方，下方の Tafel 部分でそれぞれ $H_2O$, $OH^-$ イオンであると考えられ，それらに対する反応機構を提出した．また回転円盤電極で $O_2$ の発生および還元電位領域における電流の回転速度依存性を調べると，前者では依存性が見られなかったが，後者では $1/i$ と $1/\sqrt{\omega}$ の間に直線関係があった．これらの結果から $HO_2^-$ イオンを中間体とする $O_2$ 還元機構を考えた．〔NASA〕

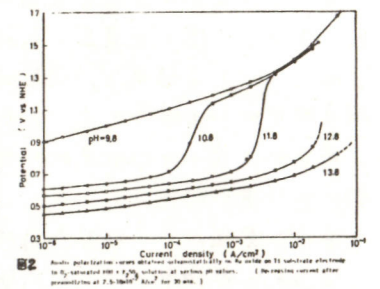


図2

# A 303　インピーダンス測定による酸化物薄膜電極の電気化学的研究

岐阜大学工学部　箕浦秀樹，°田口　徹，立木正泰

1）酸化被膜上における電極反応を追求するために，今迄スパッタ薄膜などを用いて実験を進めてきた。[1] 今回は溶液スプレー法により酸化亜鉛薄膜を作製することを試み、またその酸化亜鉛薄膜／電解液の界面現象をインピーダンス測定により明らかにしようとした。

2）酸化亜鉛は電気炉中で約500°Cに加熱したネサガラス上に酢酸亜鉛飽和水溶液を吹きつけることにより作製した。界面インピーダンスの測定はインピーダンスブリッヂを用い，ロックインアンプによって平衡点検出を行なった。測定周波数は 100 Hz ～ 20 kHz である。電解液は主として 0.1 N のハロゲン化カリウム溶液を用いた。なお，光照射の実験は 366 nm にピークをもつ高圧水銀灯により行なった。

3）本法により得られた薄膜は無色透明であり，紫外吸収スペクトルにより酸化亜鉛であることを確認した。測定には 3,000 Å 位の膜厚のものを用いた。

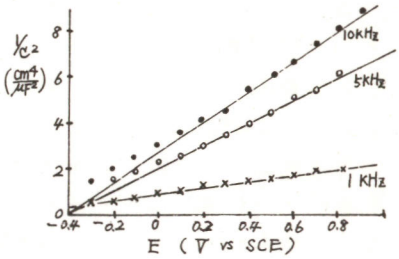



図1. Mott-Schottky プロット
(1MKCl + 0.1M $Na_2B_4O_7$ pH 9.2)

インピーダンス測定により求めた容量値を用いて行なった Mott-Schottky プロットの一例を図に示す。これにより周波数無限大の場合のドナー密度を求めると，表面のラフネス因子を 1 とした場合，$2.9\times10^{18}$ 個/$cm^3$ となった。この値は空気中で熱処理することにより減少した。

また図1よりフラットバンド電位は約 −0.47 V になるが，これは単結晶で報告されている値と大差がない。

次にこの酸化亜鉛薄膜へのアニオンの吸着挙動を調べるために，ハロゲンイオンを含んだ溶液中で種々の電位におけるインピーダンスを求め，それを複素平面プロットした。図2は KBr 中での結果を示す。ここで $C_p$, $R_p$ は測定回路を容量と抵抗の並列接続とした場合の値である。これからわかるように Cole-Cole の円弧則に従い，また半円からの傾きが非常に小さいことから単一緩和系の緩和現象とみなしてもよいと考えられる。この現象に対する等価回路の一つとして Debye 型(図3)が考えられる。この場合緩和現象がアニオンの吸着・脱着過程に関係したものと考えると，$C_\infty$ は空間電荷容量，$C_1$, $R_1$ は吸着アニオンの関与した量と考えられる。図2から $C_\infty = 0.008\ \mu F/cm^2$，緩和時間は $3.2\times10^{-4}$ sec (+0.31 V), $4.4\times10^{-4}$ sec (0 V), $8.8\times10^{-4}$ sec (−0.33 V) となった。

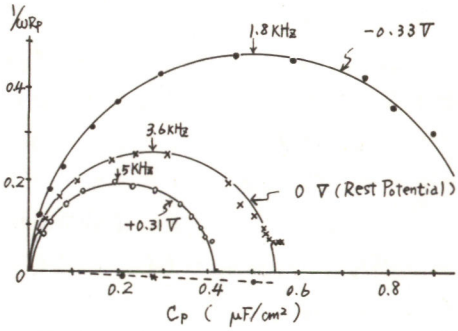



図2. Cole-Cole プロット (0.1N KBr)

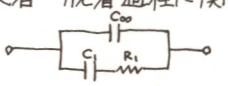



図3 Debye型等価回路

1) 箕浦・立木：第39回電気化学協会講演要旨集 p. D-45 (1972 東京)

# A 304　白金族とその合金の塩素および酸素発生反応における選択的な電極触媒能に関する電気化学的研究

横浜国立大学工学部　高　橋　正　雄

1　「寸法安定アノード(DSA)」を用いての食塩電解，とくに隔膜法におけるアノード塩素ガス中への酸素の2～4容量%にもおよぶ混入が注目されている。$Cl_2$発生における$O_2$発生は平衡論的に不可避であり速度論的な制御だけが残されているので，Pt, Ir, Pd, Rh, Ruの各白金族ならびにRh-Pd(75%)，Pt-Ir(30%)合金について塩素および酸素電極反応に対する触媒能の大小と選択性について検討し，食塩電解用電極材質としての評価を行った。

2　$a_{Cl^-}$，$a_{H^+}$なる溶液中で電極電位がEなる場合の過電圧は，$\eta_{Cl_2} = E - \{E^\circ_{Cl_2} - (RT/F)\ln a_{Cl^-}\}$　$\eta_{O_2} = E - \{E^\circ_{O_2} + (RT/F)\ln a_{H^+}\}$であり，塩素および酸素発生のレートは，$(i)_{Cl_2} = (i_0)_{Cl_2} \exp(-\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2} F\eta_{Cl_2}/RT) = (i_0)_{Cl_2} \exp(-\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2} F E^\circ_{Cl_2}/RT)(a_{Cl^-})^{\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2}} \exp(\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2} F E/RT)$；$(i)_{O_2} = (i_0)_{O_2} \exp(-\alpha_{O_2} n_{O_2} F\eta_{O_2}/RT) = (i_0)_{O_2} \exp(-\alpha_{O_2} n_{O_2} F E^\circ_{O_2}/RT)(a_{H^+})^{-\alpha_{O_2} n_{O_2}} \exp(\alpha_{O_2} n_{O_2} F E/RT)$

となるのでこのような組合せでは両者のレートの比はつぎのように表現される

$[(i)_{O_2}/(i)_{Cl_2}] = [(i_0)_{O_2}/(i_0)_{Cl_2}][\exp(-\alpha_{O_2} n_{O_2} F E^\circ_{O_2}/RT)/\exp(-\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2} F E^\circ_{Cl_2}/RT)][(a_{H^+})^{-\alpha_{O_2} n_{O_2}} (a_{Cl^-})^{-\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2}}]$

$[\exp(\alpha_{O_2} n_{O_2} F E/RT)/\exp(\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2} F E/RT)]$　実験的に$\alpha_{O_2} n_{O_2} \approx 0.5$であり，$\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2}$も$0.5_{-0.5}$である Tafel 領域の組合せでは $[(i)_{O_2}/(i)_{Cl_2}] = [(i_0)_{O_2}/(i_0)_{Cl_2}][\exp\{+0.5F(E^\circ_{Cl_2} - E^\circ_{O_2})/RT\](a_{H^+}a_{Cl^-})$

となるので触媒能の選択性と溶液組成だけできまり電位や電流密度には無関係となる。

3　表1はPt, Ir, Pd, Rhと Pd(75%)-Rh(均一固溶体)，Pt-Ir(30%)(均一固溶体)の0.3mmφ，0.07$cm^2$電極について，$(i)_{O_2}$の$10^{-2}$A/$cm^2$，$(i)_{Cl_2}$の$10^{-1}$A/$cm^2$付近の特性を$\alpha n = 0.5$として表現した各$(i_0)$の値を示している。塩素電極反応に対する電極触媒能がすぐれ，酸素電極反応に対するそれが劣っている合目的な材質として，表から$\log(i_0)_{Cl_2}$と$\Delta = \log(i_0)_{Cl_2} - \log(i_0)_{O_2}$の値の大きいものとなるが，DSAの代表である Ti-$RuO_2$系を示すRuは$(i_0)_{Cl_2}$は大きくすぐれているが$\Delta$は小さく$O_2$発生の可能性を示している。両者の点から Rh-Pd，Pt-Ir 合金が適当であることを知る。Ru系電極が水銀法では$O_2$発生が許容限界にあり隔膜法で問題となった理由としてpHの上昇とともに，$(i_0)_{Cl_2}$が大きくすぐれた材質で$(i)_{Cl_2} = 10^{-1} \sim 2$A/$cm^2$でも Tafel 領域にはないので上式は近似的に$\alpha_{Cl_2} n_{Cl_2} \approx 2$となっており，Eの減少，$(i)_{Cl_2}$の減少で$[(i)_{O_2}/(i)_{Cl_2}]$は大となる。$(i)_{Cl_2}$の1/10の低下は$O_2$濃度の数倍の増大となる。

表1　白金族および合金の酸素および塩素電極反応に対する電極触媒能

$O_2$は$\log(i_0)_{O_2}$ (A/$cm^2$)　；$Cl_2$は$\log(i_0)_{Cl_2}$ (A/$cm^2$)　；$\Delta = \log(i_0)_{Cl_2} - \log(i_0)_{O_2}$

| $\log i_0$ / 金属 | 25°C | | | 50°C | | | 70°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $O_2$ | $Cl_2$ | $\Delta$ | $O_2$ | $Cl_2$ | $\Delta$ | $O_2$ | $Cl_2$ | $\Delta$ |
| Pt | -9.2 | -6.2 | 2.3 | -8.1 | -5.7 | 2.4 | -7.2 | -4.1 | 3.1 |
| Ir | -5.7 | -2.2 | 3.5 | -5.2 | -1.7 | 3.5 | -4.4 | -1.6 | 2.8 |
| Pd | -8.0 | -1.4 | 6.6 | — | — | — | — | — | — |
| Rh | -7.7 | -6.1 | 1.6 | -6.6 | -4.2 | 2.4 | -5.7 | -3.4 | 2.3 |
| Ru | -4.8 | -1.8 | 3.0 | -4.2 | -1.5 | 2.7 | -3.9 | -1.4 | 2.5 |
| Rh-Pd(75%) | -6.6 | -1.8 | 4.8 | -5.9 | -1.6 | 4.3 | -5.0 | -1.5 | 3.5 |
| Pt-Ir(30%) | -8.5 | -4.8 | 3.5 | -7.4 | -3.7 | 3.7 | -6.5 | -2.9 | 3.6 |

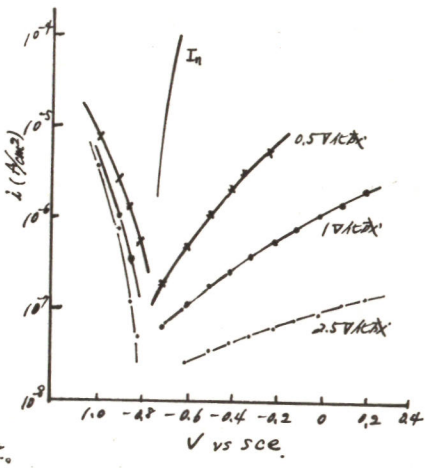
# A305 絶縁性薄膜を通しての電子電流による電極反応 — タンタル陽極酸化薄膜上に蒸着したインジウムのアノード溶解 —

大阪大学工学部 °米山 宏，越智賢二，田村英雄

目的. 導体上に絶縁薄膜が存在しても，その薄膜が数10Å程度の場合には，トンネル効果やショットキー効果により薄膜は見かけ上導電性を示すことが，これまで主としてアルミニウムの酸化薄膜を中心に検討されてきている。本研究は，きわめてうすいタンタル陽極酸化薄膜を対象として，数10Åオーダの絶縁性薄膜が導体上に存在する場合の薄膜の電極反応への影響を調べる基礎実験として行ったものであり，今回は，主として，タンタル酸化薄膜の導電特性を中心に検討した。

方法. 試料は，常法に従い，化学研磨したTa板を，0.5wt% $H_2SO_4$ 水溶液中で 100μA/cm² の電流密度で所定の電位まで化成し，その電位に3時間保持して作成したもの(皮膜A)，および，定電位に保持後30分および1時間目に各々各1分ずつ印加電圧の1/2に相当する逆電圧を印加する操作を施こして作成したもの(皮膜B)である。皮膜厚は溶液中で容量測定を行い，$\varepsilon=25$ として見積った。この場合，化成電位 V(硫酸水銀電極基準)と皮膜厚 d との間には，$d(Å)=18.5V+34.4$ の関係が認められた。

結果. 皮膜Bについて，Ta/$Ta_2O_5$/Inの構成でTaをプラス(Ta⊕)およびマイナス(Ta⊖)にした場合のI-V曲線によれば，皮膜がうすくなるほど整流性が減じた。そして，Ta⊕の導電性は，皮膜がうすい(0.5V化成)場合には測定温度に鈍感であった。しかし，Ta⊖の導電性はこの場合にも明瞭な温度依存性を示した。皮膜Aについては，データの再現性は良くないが，一般に皮膜Bよりも高効な導電性を示した。そして，1V以下の化成電位で調製した皮膜では，Ta/$Ta_2O_5$/Au構成で導電性を調べたところ，Ta⊕，Ta⊖ともにオーミックな特性を示し，導電性は皮膜厚に依存していた。この場合には，Ta⊖でも導電性に温度依存性は認められなかった。皮膜Bでは，局部的にきわめて薄い個所があり，導電は主としてこの部分を介して起っているものと推察される。このようなことから，皮膜がきわめてうすくなれば皮膜はトンネル効果に基ずく導電性を示し，やや厚くなるとTa⊕はトンネル効果で，Ta⊖はショットキー効果で導電が司さどられると考えられる。0.5V-2.5Vの化成電位で調製した酸化膜上にInを蒸着し，これを電極として pH=2.3 の水溶液中で分極曲線を求めたところ，アノード溶解は，完全に酸化膜中の電子移動が律速となっていることが認められた(右図)。しかし，カソード反応では，用いた程度の皮膜厚では，大きく分極した場合には必ずしも顕著な影響を及ぼすとは断定できない結果が得られた。Ta/$Ta_2O_5$/Au構成のものを電極とし，$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ 系のレドックス反応を行わせるとTa⊕ではやはり膜中の電子移動が律速であった。



# A306　アルカリ性水溶液中におけるグラファイト電極の分極挙動

大阪大学工学部　°有門経敏，米山　宏，田村英雄

グラファイトを陽極として用いた場合，グラファイト電極表面に被膜が生成するということは，既に1965年に，G. MANANTOV[1]らによって報告されている。生成する被膜の構造は，未だはっきりとは，わかっていないが，最近BLURTON[2]によって，酸性水溶液中ではキノンのようなものが生成しているのではないかといわれている。アルカリ性水溶液中では，まだほとんどわかっていない。本研究は，アルカリ性水溶液中での陽極酸化にグラファイト電極を用いたときの表面状態の変化を知るために行なった。

グラファイト電極の前処理は，エメリーペーパーで表面を研磨した後ろ紙で表面をふいた。そして−0.4 V (vs. Hg/HgO/0.5N KOH)で，一定電流になるまで還元する方法と，−1.5 Vで，水素を発生させながら，一定電流になるまで還元するという2つの方法を用いた。図1に電流電位曲線を示した。−0.3 V位から酸化電流が流れはじめ，それと対になって生成した被膜が還元される電流が−0.25 V位から認められる。図中2に示すように，表面が酸化されるとともにせこの領域では電流は，残余電流のみとなる。これは，白金電極の被膜形成に類似した現象である。表面が，酸化されていない時に反応電流が流れ，酸化されると残余電流しか流れないという事から，被膜生成が起こり，かつ酸素の発生しない電位で定電位電解することによって，被膜生成に要した電気量を求めた。設定電位は，0.2, 0.3, 0.4 Vの3つとした。電極表面に炭素原子が均一に分布しているとして，グラファイトの密度と原子量から1 cm²当りの炭素原子数を求め，これと二重層容量とから電極表面に存在する炭素原子数を求めた。ただし，完全に平滑なグラファイトは，1 μF/cm²の二重層容量をもつと仮定した。実験で求めた電気量を，上記のようにして求めた炭素原子数でわると，炭素原子1個当たり動いた電気量が求まり，さらに電子の荷電数でわると炭素原子1個当り移動した電子数が求まる。このようにして求めた酸化に関与する電子数は，どちらの前処理を行なった場合でも，それぞれ1(0.2V) 2(0.3V) 2(0.4V)と求まった。このことから，グラファイト電極表面の完全酸化には，2電子が関与し，電極表面で水素を発生させても，C−H結合をつくることはないと考えられる。その構造については，現在検討中である。




図1　0.5N KOH中でのグラファイト電極の電位電流曲線。走査速度 2 mV/sec. 1は，-1.0Vから走査。2は，表面を酸化した後-0.3Vから走査。

文献　1) G. MAMANTOV & D. B. FREEMAN, J. Electroanal. Chem., 9, 305, (1965)
2) K. F. BLURTON, Electrochim. Acta, 18, 869, (1973)

# A 307　水溶液中における$W_2C$電極の分極挙動

大阪大学工学部　田村英雄，°米山　宏，前田　一

目的　タングステンは，いわゆるバルブメタルに属し，酸性水溶液中では若干の溶解を伴うとはいえ，アノード分極に際して化成電位に応じて皮膜が成長することが知られている。一方，WCは，酸性水溶液中においても比較的活性に溶解する。[1] 本研究は，$W_2C$の電気化学特性の検討から，炭化物における炭素の電気化学特性に及ぼす役割りを現象的に明らかにすることを目的とした。

方法．$W_2C$は住友電工㈱から提供を受けたものを使用した。電極の製法は既法[1]の手順に依った。電極は，使用前にエメリー研磨し，温アルカリ水溶液中に1分間浸漬した後，水洗して測定に供した。

結果．$W_2C$はアルカリ性水溶液中でアノード溶解した。W，WCがアルカリ性水溶液中でアノード溶解することから予測される結果である。しかしながら，$OH^-$に関する律速段階の反応次数はW：1，$W_2C$：$\frac{2}{3}$，WC：$\frac{3}{5}$であり，溶解に際しての反応素過程に差異のあることが示唆される。定電位アノード分極下における通電電気量と溶出タングステン量との対比，および溶出に際して発生するガスの定性分析から，この溶解の全反応を決定した。既報のものもあわせて次に示す。活性溶解が進行する電位は，少くなくとも，全反応式で求まる理論平衡電位よりは貴であった。

$W_2C$：$W_2C + 18OH^- \rightarrow 2WO_4^{2-} + CO + 7H_2O + 14e$　$E(SHE) = 0.155 - 0.076pH + 0.004\log P_{CO} + 0.008\log C_{WO_4^{2-}}$

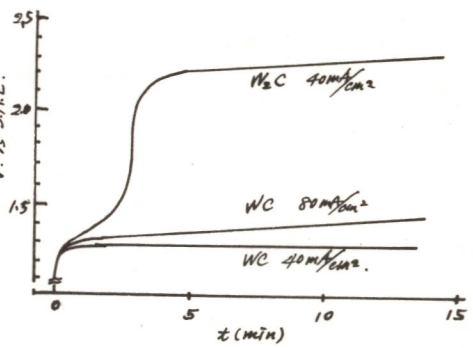
WC：$WC + 10OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + CO + 5H_2O + 8e$.　$E(SHE) = 0.213 - 0.074pH + 0.0074\log P_{CO} + 0.0074\log C_{WO_4^{2-}}$

$WO_4^{2-}$ 1モル溶出するのにW：6，$W_2C$：7，WC：8ファラデー要することが分る。酸性水溶液中では，$CO_2$の発生が検知されたこと，および表面に形成される皮膜を$WO_3$とすると，次式が求まる。

$W_2C$：$W_2C + 8H_2O \rightarrow 2WO_3 + CO_2 + 16H^+ + 16e$.　$E(SHE) = 0.024 + 0.0036\log P_{CO_2} - 0.059pH$.

WC：$WC + 5H_2O \rightarrow WO_3 + CO_2 + 10H^+ + 10e$.　$E(SHE) = 0.068 + 0.0059\log P_{CO_2} - 0.059pH$.

酸性水溶液中における$W_2C$のアノード分極挙動は，W，WCとは異った。定電流通電時における E-t 曲線の1例を図に示す。WCでは，図示した電位の平坦部で酸素発生を伴いながら電極は溶解した。溶解に際して carbon が遊離してきた。$W_2C$では，同一電流密度の通電に際して現われる平坦部の電位が高く，電極表面に形成される oxide film が非導電性であるかより均一に密着して形成されることが示唆される。Wでは予想されたように通電後すみやかに電位は1.3V.にまで達した。電流を遮断した時に到達する電位は，3者の間に顕著な差異はなく，溶解は同じ表面状態で進行しているものと思われる。




1). 米山，前田，田村．電化 41 719 (1973).

2). Heusemann and Stolica Electrochim. Acta 16 1635 (1971).

# A 308　回転リング・ディスク電極法によるフェリオギザレートの光還元反応機構の研究

神奈川大学工学部　°藤嶋　昭，吉村　力
東京大学生産技術研究所　鋤柄光則，本多健一

1　回転リング・ディスク電極（RRDE）のディスク部分を石英とし、電極の軸から光を入れて石英ディスク上で光化学反応をおこさせ、生じた中間体や生成物をリング電極で検知する光化学研究法を用いて、トリオギザラト鉄(II)カリウム(A)の光還元機構を調べ、あわせて電気化学的還元機構と対比しながら検討した。とくにシュウ酸イオン添加により反応中間体の寿命が大きく変化することが判明した。

2　測定の概略図を図1に示す。電極部分はテフロン中に石英円板と白金リング電極をうめこんだものである。光源は500Wキセノン燈を用いた。白金－白金のリング・ディスク電極も用いた。

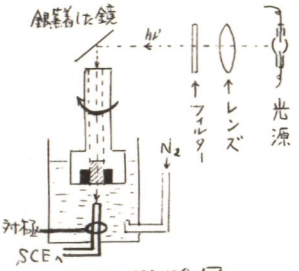


図1　測定概略図

3　(A)に光照射すると淡黄色から無色に変化して$Fe^{2+}$を生成する光還元反応がおこる。白金リング電極を$Fe^{2+}$の検出可能な電位にしておき、図1の方法で石英円板中から光照射すると、リング電極で酸化電流の増加が観測された。一定回転数においては、(A)の濃度を増加させると（$0 \sim 10^{-2}$M/l範囲で実験）、光強度が強いときには濃度に比例したリング酸化電流を検出でき、また高濃度下で光強度に対するリング酸化電流の依存性を調べたところ直線的比例関係を得た。酸化電流と照射光波長の関係を測定すると、(A)のスペクトルと一致した電流増加となった。しかし、いずれの場合も回転数が増加するにつれて、図2に示すように酸化電流の減少がおこった。ある寿命をもった電気化学的不活性種が光還元反応中間体として存在することは明らかである。溶液中にシュウ酸ナトリウムを添加すると、比色法で調べる秒単位の時間内での影響はなかったが、図1の方法のmsec単位の測定では、(A)は同じ濃度であるにもかかわらず大きな効果がみられ、図3に示すように、電気化学的不活性種の寿命が短かくなることがわかった。シュウ酸や硫酸ナトリウムを添加してもなんら影響がなかったことから考え、中間体はシュウ酸イオンとの間に、ある相互作用を有するのであろう。(A)の電気化学還元反応機構もRRDEで調べたが、やはり電気化学不活性な中間体の存在が認められた。シュウ酸イオンに対する影響も同様であった。

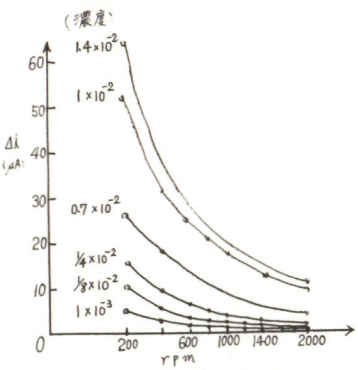


図2.　回転数と酸化電流の関係

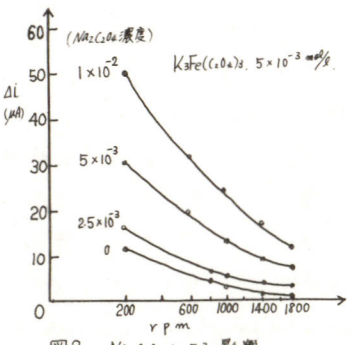


図3.　$Na_2C_2O_4$による影響

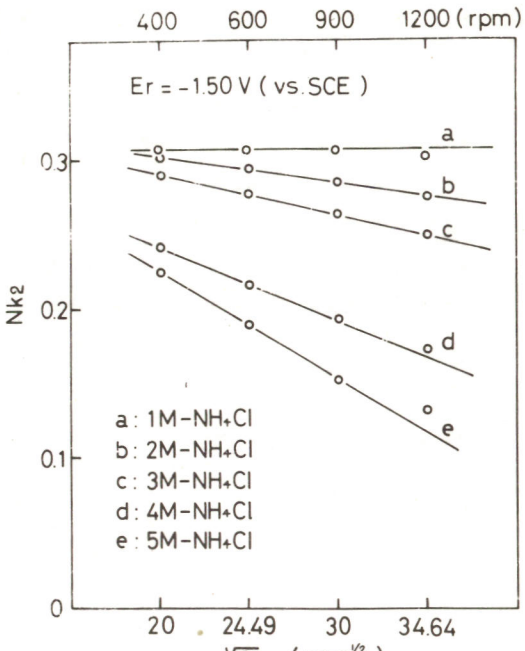
# A 309　回転リング・デスク亜鉛電極の塩化アンモン水溶液中での挙動

京都大学工学部　竹原善一郎，°小槻　勉，吉沢四郎

1．緒言　レクランシェ乾電池亜鉛極の放電機構の溶解亜鉛錯イオンの形態に着目した解析は，見当らない。しかし，放電反応を金属錯体との関連性から明らかにすることは，乾電池の性能向上の対策をたてるためには重要である。そこで，このような解析に対して，リング・ディスク電極による研究手法を適用し，この方法が有効であるかどうかを検討し，これに基づき，亜鉛極の放電機構を検討した。

2．実験方法　リング・ディスク電極は，理論捕捉率($N_0$)が，0.3075の形状のものを用いた。電解液は，1M,2M,3M,4M,5M-塩化アンモニウム水溶液を用い，液量は　500mlで電極面積に比較して，電解中の組成変化が問題にならないほど大過剰に用いた。試薬は，全て特級を用い，測定は，30°C恒温ソウ中で行った。照合電極には，飽和カロメル電極を用い，測定は，定電流法によって行った。電極の回転速度($f$)を400, 600, 900, 1200 (rpm)と変化させ，ディスク電流($I_d$)を100, 200, 300, 400, 500 ($\mu$A)に設定した時流れるリング電流($I_r$)とディスク電位($E_d$)との関係を測定した。リングの電位は，亜鉛析出の拡散限界領域に達している所定の電位に設定した。また，この時水素発生にともなうリング電流が，問題となるためリング電極は，水銀でアマルガム化した。

3．実験結果　$E_r$～$I_r$曲線に2つの拡散限界電流を見つだした。図-1に，$E_r$=−1.50 V (SCE)の時の，種々の塩化アンモニウム濃度における，kinetic collection efficiency ($N_{Kz}$)と$\sqrt{f}$との関係を示す。1モル塩化アンモニウム水溶液中に，ディスク電極から溶け出した亜鉛イオンは，リング電極上に理論捕捉率でおりに捕捉され，濃度が高くなるに従って，捕捉率は著しく低下する。これは，ディスク電極から溶解してきた亜鉛が，リング電極に達するまでに種々の亜鉛錯イオンの形態をとり，その結果$E_r$=−1.50 Vと，$E_r$=−1.40 V付近の2ケ所に拡散限界電流を示すものと考えられる。そして，$E_r$=−1.40 Vで捕捉される化学種は，亜鉛アコ錯イオン，$E_r$=−1.50 Vで捕捉される化学種は，高次のクロロ錯イオンであると推定した。そしてこれら亜鉛錯イオンを考慮してデーターの解析を試み，これに基づき，レクランシェ乾電池の亜鉛極の放電機構を検討した。



# A 311　NaOH水溶液中におけるHg電極によるアセトンの電解還元

北海道大学触媒研究所　°石倉精三，喜多英明

1,目的：　先に我々は硫酸水溶液中における結果を報告し，$(CH_3)_2\dot{C}OH$ を反応中間体とする反応機構を提出した[1]。アルカリ水溶液中（NaOH）では酸中とは異なった反応生成物を与えることから反応機構の差異が予想される。これを明らかにするためNaOH水溶液中の速度論的研究を行ない，反応中間体は析出したアルカリ金属であることを結論した。

2,方法：　試験電極は滴下水銀極，吊り下げ水銀極（表面積約0.03$cm^2$），あるいは水銀プール電極（マクロ電解用）である。参照極は可逆水素電極である。定常状態の分極曲線はポーラログラムから，また非定常状態のI－V曲線は電位走査法により求めた。測定は水素雰囲気中で行ない，以下の電位は可逆水素電極（1NNaOH）に照合して表わす。その他の実験条件は前報[2]の通りである。

3,結果：　(i) 生成物…－0.95Vで電解後電解液をガスクロで分析した結果表1を得た。pinacolが主　成物であり，高濃度では支配的である。

表1. 電解還元生成物　電解電位 −0.95V，1NNaOH

| | | pinacol | isopropanol | | | pinacol | isopropanol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.7M アセトン | 電流効率 | 54.1 % | | 2.1M アセトン | 電流効率 | 90.4% | |
| | 収率 | 71.8 % | 28.2% | | 収率 | 91.6 % | 8.4% |

(ii) 図1に種々のアセトン濃度における分極曲線を示す。blankおよびアセトン存在下における曲線(1)～(5)のTafel slopeは63～64 mVであり，(6)は75mVである。速度のアセトン濃度依存性は約1M付近を境にして異なった挙動を示す。低濃度側では1次，高濃度側で2次となった。　(iii)電位走査法によるI－V曲線…… I－V曲線にヒステリシスが観測され，この面積から得られた反応中間体量（ΔQ）はアセトン存否にかかわらず一定であった。このことから反応中間体はblankにおけると同様[3]，約−0.85Vより析出し始める金属ナトリウムであることが結論される。反応中間体量ΔQの$Na^+$濃度及び電位依存性を図2に示す。ΔQは$Na^+$濃度に1次であった。上記速度論的諸結果は硫酸とは明らかに異なっており，これらをNa原子を中間体とする反応機構のもとに論ずる。

文献：1) H.kita, S.Ishikura and A.katayama, Electrochim. Acta, in press，2)石倉，喜多，電化第40回大会講演要旨集 A117

3) H.kita and T.kurisu, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 18, 1 (1970)

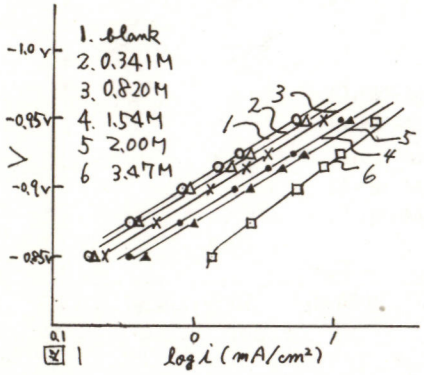



図1

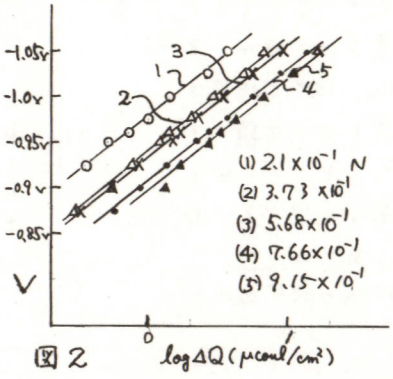



図2

# A 312　$H_2O_2-HClO_4-A_g$ における陰分極電位の振動現象

北海道教育大学　　°本多正孝
北海道大学触媒研究所　喜多英明，小寺琢朗

〔目的〕標記電極系における陽分極，陰分極反応の機構を解明するとともに，陰分極に際し観測される電位（あるいは電流）振動の機構を明らかにすることを目的とする。
〔実験〕溶液の調製，電極の処理，および実験方法は前回（第40回大会）報告した通りである。
〔結果〕(A)陽分極　分極曲線を図1，曲線①に示す。反応次数等を調べた結果，速度は $i_a = k_a[H^+]^0[ClO_4^-]^1[H_2O_2]^0 \exp(FV/RT)$ で表わされかつ撹拌の影響をうける。この事から陽分極反応は銀の溶解であると結論される。(B)陰分極　(i)振動：定電流法における電位振動の模式図を図2に示す。電位は $V_1$，$V_2$，$V_3$ および $V_4$ で特徴づけられる変化を繰り返す。(ii) $V_1$ と $\log i_c$ の関係を図1③に示す。③は blank 液における $H_2O_2$ の Tafel 線④より正側にあり，反応次数等を調らべた結果，$i_c = k_c[HClO_4]^0[H_2O_2]^1 \exp(-\alpha_c FV/RT)$，$\alpha_c = 0.33 \sim 0.38$，で表わされる。この結果は撹拌に依存しない。この事から陰分極反応は，$H_2O_2$ の還元であると結論される。(iii)電位は $V_1$ より除々に変化し $V_2$ において急激に $V_3$ へと変化する。$V_2$ で電流を切ると，直後の静止電位，$V_r'$，は図1②で示される挙動を示し，その一定値は，$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-$ の標準電極電位に近い。溶液中には $Ag^+$ の存在が認められる。この事から，$V_1 \rightarrow V_2$ の過程において銀の溶解があるものと結論される。$V_3$ は除々に変化し $V_4$ に到って急激に $V_1$ へ戻る。ここに注目されることは，$V_3$ の電位は与えられた実験条件下における $H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + 2H^+ + 2e^-$ の平衡電位より一般に正側にあり，この電位では $H_2O_2$ は還元作用を示すものと予想されることである。(iv) $V_r' - V_3$ は $i_c$ の全領域において $i_c$ に比例する。以下，$V_1 \sim V_2$ および $V_3 \sim V_4$ の時間中におよぼす $i_c$，$[H_2O_2]$，$[HClO_4]$ の影響について述べ，上記(iii)，(iv)を考慮して振動現象の機構を考察する。

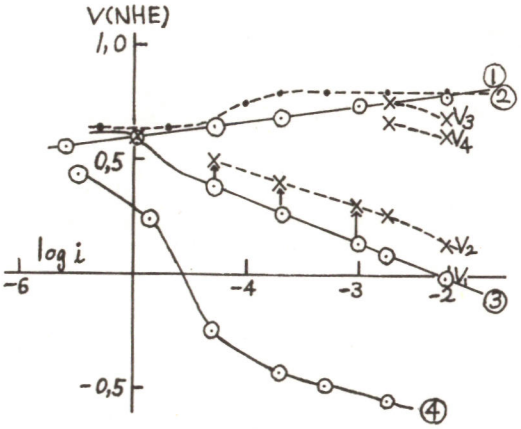



図1　0.0087N $HClO_4$ 溶液中の分極曲線(①,③,④)及び分極直後の静止電位 $V_r'$(②)，$[H_2O_2]=0$（①,④）0.013M（②,③），$N_2$ 撹拌　①,②,③ 及び $H_2$ 撹拌 ④

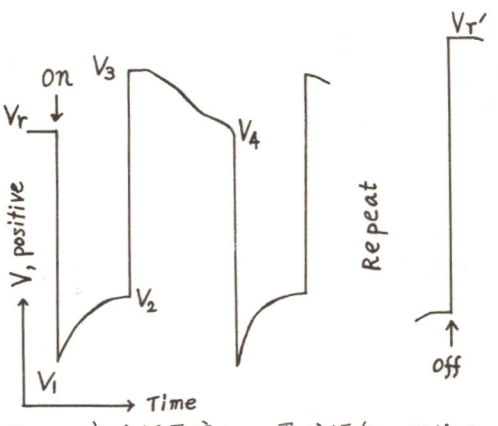



図2　一定陰極電流下での電位振動の模式図
$V_r$, $V_r'$ はそれぞれ分極開始直前直後の静止電位

# A313 濃厚アルカリ溶液中でのカソード反応

東北大学工学部　外島　忍，佐々木英夫，°御子柴　均

【目的】 濃厚アルカリ溶液中での水素電極反応は、水銀や鉛のような水素過電圧の高い金属では、アルカリ金属イオンの放電によるとされているが、白金のような水素過電圧の低い金属でも、同様であるかは、いささか疑問である。最近、1N程度の水酸化ナトリウム溶液中でも、アルカリ金属イオンの放電によるという説もあるので、本研究では、極端に濃厚溶液にした場合に、それが、明確になるかどうかについて検討した。

【実験】 試験電極には、市販の白金(0.5φ)、銅(5φ)、鉄(5φ)、ニッケル(5φ)および、鉛を用いた。白金以外は、測定前にエメリー紙(#1200)で研磨し、測定液で、十分、洗浄した。白金は、硝酸および、測定液で洗浄した。対極には、白金スパイラル、参照電極には、水素電極を用いた。測定溶液は、特級試薬及び、二回蒸留水によって、調製した。窒素および、水素で、各一時間バブリング後、定常状態の分極曲線および、インピーダンスを測定し、交換電流密度 $i_0$ および、移動係数 $\alpha$ を求めた。

【結果および考察】 分極曲線から求めた $i_0$ とカリウムイオン濃度との関係を、右図に示す。カリウムイオン濃度の増加に伴って、$i_0$ が減少する。この結果より、カソード反応は、カリウムイオンの放電よりもむしろ、水の放電によるものと考えられる。何故なら、前者だとすれば、カリウムイオンの増加により、電流が増加すると、考えられるからである。たとえ、活量係数を、考慮したとしても、水酸化カリウムの場合、この濃度範囲では、濃度と共に、増大する傾向にあるので、実験結果を、説明することができない。一方、水の活量は、水酸化カリウムの濃度の増加と共に、減少する。本実験では、$i_0$ を、電荷移動過程律速という仮定のもとに、定常法によって求めているので、その他の素過程の影響が、心配されるが、インピーダンス法によって求めた値と、ほぼ一致することが、確められている。表に、水酸化カリウムの濃度が、15Nの時の、種々の金属の $i_0$ および、$\alpha$ の値を示す。活性度の傾向は、より低いpHでの従来のデータと一致している。まだまだ、データ不足で、上記の結論も、はっきりとは、断定できないが、今後、カチオンの種類および、濃度を変えて、検討していく予定である。

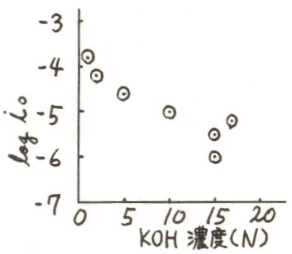



Fig. 濃度依存性

Table $i_0$ および $\alpha$ (15N KOH)

| | $i_0$ (A) | $\alpha$ |
|---|---|---|
| 白金 | $3.0\times10^{-6}$ | 0.40 |
| ニッケル | $1.3\times10^{-7}$ | 0.55 |
| 銅 | $4.4\times10^{-10}$ | 0.74 |
| 鉄 | $4.7\times10^{-7}$ | 0.47 |

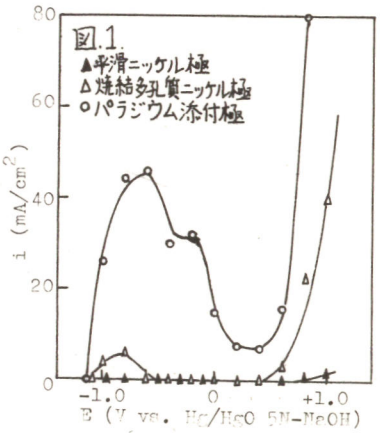
# A 314　次亜リン酸ナトリウムのアノード酸化

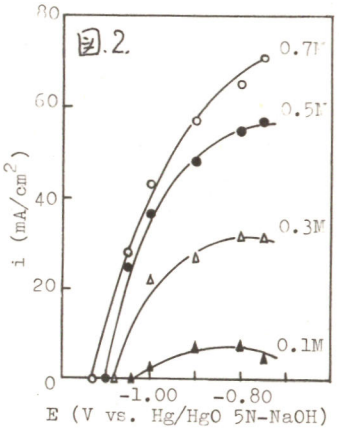
同志社大学工学部　°藤田登美雄，柴田日出男，田坂明政
山下正通，窪川真男

**緒言**　次亜リン酸ナトリウムはヒドラジンと同様強い還元性を示し、亜リン酸との酸化還元電位も低い値が熱力学的に求められている。また、水溶液中で比較的安定であることが知られており、燃料電池の負極燃料としてかなり有望であるものと考えられる。そこで、本研究ではアルカリ溶液中でのアノード分極を様々な条件で測定すると同時に反応により生成された物質をレーザーラマンスペクトルにより分析し、その両者の結果から、この反応の検討を行なった。

**実験方法**　電解液は次亜リン酸ナトリウムを水酸化ナトリウム溶液に溶解したものを使用し、電極としてアルカリ蓄電池用の焼結多孔質ニッケル板(気孔率85%,厚さ1㎜)とそれにパラジウムを添付させたものを使用した。照合電極は酸化水銀極を用い、定電位法、定電流法にて測定を行なった。なお分析は日本電子K-K製レーザーラマン分光光度計(JRS-S1)を用いて行なった。

**実験結果**　定電位法により、電極の影響を求めた結果を図1に示した。図1より、パラジウムがすぐれた触媒であることがわかる。そこで、パラジウム添付極で次亜リン酸ナトリウムの濃度の影響を求めた結果を図2に示した。これによれば濃度の分極への影響が大きいことがわかる。このことから液透過させることにより分極特性が良くなることが期待されたので液透過流量による分極への影響を定電流法により求めた結果流量の増大によりかなり分極特性が良くなることがわかった。以上のことから、かなり拡散過程が律速となっていることがわかる。なお、次亜リン酸ナトリウムの利用率をアノード電位を規制して求めた結果、表1に示されるようにアノード電位に依存していることがわかる。




表・1

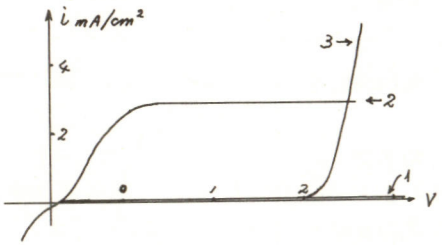
| E (V vs. Hg/HgO) | -0.90 | -0.80 | -0.65 |
|---|---|---|---|
| F (coulomb) | 3758 | 4880 | 5232 |
| $C_{HPO_3^{2-}}$ (mol/l) | 0.242 | 0.226 | 0.183 |
| C.E. (%) | 32.2 | 44.6 | 60.3 |

(注) 0.7M-$NaH_2PO_2$, 5N-NaOHを5時間電解したもの。

# A315 インジウムを高濃度にドープした酸化亜鉛単結晶電極のアルカリ水溶液中の陽分極挙動について

北海道大学触媒研究所 横山隆允

既に知られている様に，n型半導体であるZnOはその禁制帯の巾がかなりひろい(3.2eV)ため，常温では正孔が事実上存在せず，従ってこれを電極として電解質溶液中で陽分極した場合陽極電流は殆ど流れず(図曲線1)，適当な波長の光で照射するなどして結晶の表面近くに正孔を生じさせた時はじめて陽極電流がみられる(曲線2)[1]。しかし酸化亜鉛に適当な物質をdopingさせることによって結晶中のcarrier densityを増加させたものを電極とした場合は数voltの陽分極で大きな暗電流が流れる(曲線3)。本研究はこの場合に観測される電流がどの様な過程にもとづくかを確かめるために行なったものである。




今問題としている電流がもし電極表面の強い電場のために生じた正孔によるものであれば，溶液中に(酸化されやすい)適当な物質を添加した際正孔が関与する電流に特徴的な所謂current doublingの現象[2]がみられる筈である。以下インジウムをdopingしてcarrier densityを$10^{19}/cm^3$程度にしたZnO電極を用いてcurrent doublingの有無から上述の電流の機構を検討する。

電極は次の様にして作成した。先ずZnO単結晶のC軸方向一端にInを電着させて金属への電気的接続をとり，次に水に不溶性の接着剤を用いて全体をテフロンのチューブに納めC軸に垂直な面が溶液と接する様にした。電極表面は測定に先だち3μのダイヤモンドペーストで研磨した後2n-HClで10～20分間エッチング処理した。電解質溶液としては試みられたうちで最も再現性の良い結果を与えた5m KOHを用いた。又current doublingをもたらす物質としては0.2mol/lのHCHO水溶液を用いた。電極のcarrier density及びflat band potential(f.b.p)はSchottky-Mottの式をもとにCapacity測定[3]から決定した。HCHO水溶液の添加がf.b.p.をゆらさない事を確認した上で，いろいろな電位でcurrent doublingの有無を調べた。その結果電流はHCHOの添加により増加し，その増加率は添加したHCHOの量によらずに，最大で1.7～1.8で更に分極を増すと減少した。又f.b.p.から測った分極が約3volt位になったとき電流が流れはじめることから，分極がこの値をこえると価電子帯の電子が表面のbarrierをtunnelingによってこえて伝導帯に入ることによって正孔を生じたものと結論出来る。一方HCHOを含まない溶液で亜鉛溶出の電流効率をポーラログラフ分析で求めるとこの値も陽分極の増加につれて減少することが確かめられた。これは高分極域では溶液からの酸素発生が起っていることを示すものと考えられる。

References

1). H. Gerischer, Chimia 22 (1968) Heft 2, 66.

2). S.R. Morrison and T. Freund, J. chem. phys. 47, (1967) 1543.

3). J.F. Dewald, Bell System Tech. J., 39, 615 (1960).

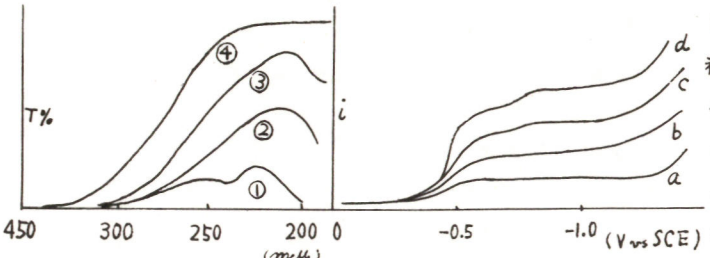
# A316　水溶液中におけるチタン(Ⅳ)錯イオンの挙動について

電子技術総合研究所　°金子浩子　野崎　健

1　さきに我々は，ハロゲン酸系の酸化剤共存下，鉄(Ⅲ)錯体の酸化反応の速度定数をポーラログラフ接触還元波と利用して測定し，各錯体の高酸化状態と低酸化状態の各生成定数の比($K_{OC}/K_{RC}$)とその錯体の酸化反応速度定数との間に直線関係の見られることを知った。このLFER類似の関係がチタン錯体の場合にも成立するか否かを確かめるための基礎的Dataとして，関係するチタン(Ⅲ)，(Ⅳ)各錯体の生成定数の比を知る必要がある。この比($K_{OC}/K_{RC}$)はポーラログラフ法によりかなり容易に求まるが，チタン(Ⅳ)錯体は酸性溶液中でもDimerizationしたり加水分解したりするといわれており，この比がそのまゝ利用できるか否か，接触反応電流を得る条件下でのチタン(Ⅳ)錯体の水溶液内での存在状態を知る必要があった。そこでチタン(Ⅳ)のシュウ酸およびEDTA類似錯体の酸性溶液中での存在状態について吸光光度法およびポーラログラフ法により検討した。

2　ポーラログラフは柳本製P-8型，SCE参照極，測定温度は25.0°C(±0.1)である。吸収スペクトルの測定には日立2波長自記分光光度計356型を用い，スペーサーを使用して光路長0.1mmで紫外部の吸収スペクトルを得た。チタン(Ⅳ)試料溶液としては，スポンジチタン(99.9%)を硫酸に溶解後，微温時に少量の硝酸で酸化し，キレート滴定により濃度を確定した溶液(0.1M/l $TiOSO_4$ + 1N $H_2SO_4$)を使用した。EDTAなどの錯化剤は市販品を使用し，イオン強度調節のために市販特級硫酸ナトリウムを使った。

3　鉄(Ⅲ)・EDTA類似錯体はアルカリ性溶液中で二量体化していることがわかっているが，[1] 鉄よりも加水分解傾向の強いチタン(Ⅳ)の同様な錯体の場合にはさらに低いpH範囲でDimerizationする可能性があるため，弱酸性溶液中でのチタン(Ⅳ)錯体の存在状態を調べた。Fig.1に比較的高濃度のチタン(Ⅳ)EDTA・OHの紫外部吸収スペクトルとその微分波形を示し，そのポーラログラムをFig.2に示す。EDTA類似チタン(Ⅳ)錯体のポーラログラムのlog-plotから第1波はいずれも1電子還元波であるが，錯体濃度が増加すると第2波(あるいは第3波)の出現する錯体もある。しかしいずれの錯体も濃度が約$10^{-2}$M/l以下になるとこの波は現われない。これら第2波のlog-plot傾斜は錯体により異なる。以上の事実は吸収スペクトルの$TiO^{2+}$濃度変化によっても支持されており，多核化した錯体の還元波と思われる。したがってこの種の波の出現しない低濃度のチタン(Ⅳ)錯体の溶液中では殆んど多核化していないと考えてもよいと思われる。これから低濃度で実験すればチタン(Ⅲ)，(Ⅳ)各錯体の生成定数の比はそのまゝ利用できると思われる。




① 微分波形，② $TiO^{2+}$ $1\times10^{-2}$M/l　a $TiO^{2+}$ $1\times10^{-3}$M/l
③ $TiO^{2+}$ $1.5\times10^{-2}$M/l　④ $TiO^{2+}$ $2.5\times10^{-2}$M/l　b 〃 $1\times10^{-2}$ 〃
c 〃 $1.5\times10^{-2}$ 〃
d 〃 $2.5\times10^{-2}$ 〃

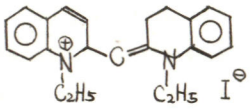
1) H.J. Schugar et al., J. Am. Chem. Soc. 90:1 71 (1969)

# A 317　CdS 単結晶における分光増感(2)

神奈川大学工学部　藤嶋　昭，小早川紘一，°龍興　修
東京大学生産技術研究所　渡辺　正，本多健一

1　電気化学的分光増感の研究の一環として　半導体単結晶電極上に吸着した色素を光励起し、そのとき生ずる増加電流から励起色素と半導体間の電子移動について議論してきた。本報ではCdS単結晶にシアニン色素の一種であるプソイドキノシアニンを用いたところ、興味ある結果を得たので報告する。

2　CdS単結晶は(001)面を面出ししたキャリア密度 $7.4\times10^{16}/cm^3$、厚さ1mm、表面積 $1cm^2$ のものである。色素はN,N'-ジエチルキノシアニン-Iを用いた。測定方法は図1に示す。光源には500Wキセノン燈を用い、回折格子型分光器で単色光を照射した。




3　このシアニン色素の吸収ピークは520nm(モノマーバンド)と490nm(ダイマーバンド)にあるが、色素濃度を高めたり、KClなどを添加すると570nmにポリマーバンドが生じる。図2に示すように色素濃度を増すとポリマーバンドの波長域で増感電流が流れることが測定できた。

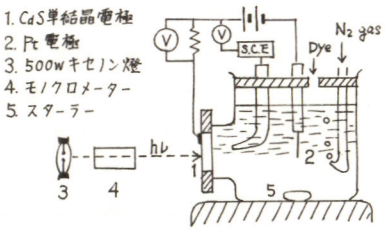



図1. 測定装置の概略図

色素濃度が低いところから徐々に色素濃度を高めたときと、電極を再生したのち高濃度の色素溶液に電極を入れて光電流を測ったときとでは、後者の方が大きな値を得た。電解液中の色素濃度が小さいときには、色素は単独であるいは整列せずに吸着しており、色素濃度を高めていっても、すでにモノマーとして吸着している分子があるため半導体表面に集合体の形成が抑制されるのであろう。

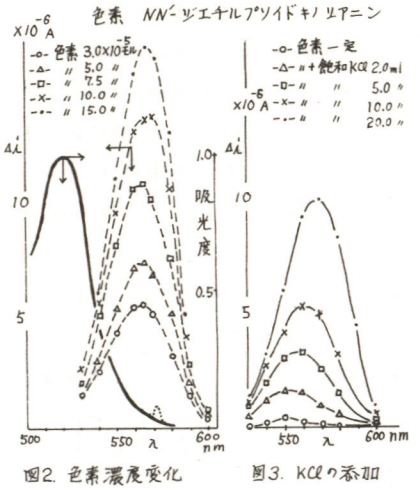



図2. 色素濃度変化　　図3. KClの添加

シアン色素濃度で　580nm の増感電流がほんのわずかである時にも、電解質を添加して色素の可溶性を減少させてゆくと、ポリマーバンドによる増感電流が大幅に増加してゆくことが観測できた(図3)。この色素のポリマーは均一溶液中で糸状の構造をしていると考えられ、また励起エネルギーは数千個の色素分子を伝わり得るとされているが、このポリマーバンドの出現に対する理論的意味づけはまだ不足している。ローダミンBなどと同じように、ポリマーバンドの分光増感もハイドロキノンなどの還元剤の添加によって、電流値の大幅な増加がおこり、ある濃度からの飽和現象がおこった。

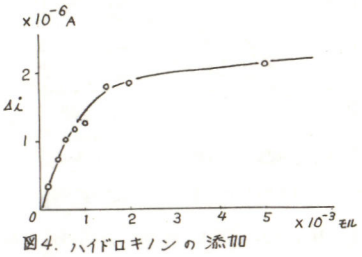



図4. ハイドロキノンの添加

B 103～109

B 202～224

B 301～316

B　会　場

# B 103　大気汚染物による金属腐食に関する基礎的研究

千葉大学工学部　鈴木　伸，堀内宜利，桑沢隆文，°佐藤晴邦

1）目的　本研究では銅板を対象金属として、$NO_2$，$SO_2$，の腐食反応における$H_2O$の影響とこれらのガスを混合した場合の影響などについて検討を行なった。その解析方法として腐食速度を知るためにはミクロバランスによる重量変化法を用い，銅板上の腐食生成物の解析には化学分析法ならびにオージェ電子分光法などを用いた。

2）実験　ABS樹脂板に化学銅メッキし、電導性を与えた後電気銅メッキしたものを試料板として用いた。これを実験装置（ガラス製真空系）内のミクロバランスにつるし、装置内を約$10^{-3}$mmHgに排気した。次に試料ガス（$NO_2$，$SO_2$，$H_2O$）を装置内にいれ、試料板の重量の経時変化をミクロバランスの伸びから求めた。また、銅板上の腐食生成物を視験反応法、ロダン塩法，赤外分光法，オージェ電子分光法を用いて解析した。

| | $NO_2$ mmHg | $SO_2$ mmHg | $H_2O$ mmHg | 温度 °C | 測定時間 hour |
|---|---|---|---|---|---|
| $NO_2$ 系 | 40~460 | | 10-16 | 120-160 | 7-10 |
| $SO_2$ 系 | | 100~500 | 10-12 | 180-210 | 7-10 |
| $NO_2 \rightarrow SO_2$ 系 | 140~330 | 140~330 | | 130-150 | 7~10 |
| $SO_2 \rightarrow NO_2$ 系 | 130~320 | 130~360 | | 120-140 | 7~10 |

表 I

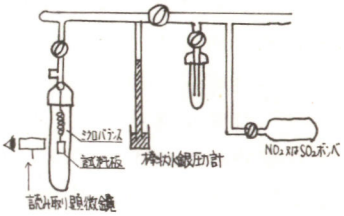



図 I　実験装置

3）結果　銅板の$NO_2$暴露実験では銅板は時間とともに増大の傾向がみられた。その増加は$NO_2$ガス濃度に依存することが認められた。一方、$SO_2$暴露による銅板の重量増加は$NO_2$暴露の場合より小さかった。この実験において湿分は重量増加に大きな影響を及ぼし、湿分の共存はその速度を促進した。$NO_2-SO_2$混合ガスによる暴露実験では真空系に最初に$NO_2$をいれ、後に$SO_2$をいれた場合とその逆の場合とでは結果に差が認められ、前者の方が後者より重量増加が大きくなる傾向がみられた。銅板上の腐食生成物を確認するため化学分析では視験反応により$NO_3^-$を確認、腐食生成物をエタノールに溶かし、赤外スペクトルをとったところこの場合も$NO_3^-$（1390 $cm^{-1}$にピーク）のピークを確認した。しかし$NO_2^-$は確認しなかった。又ロダン法により，Cu(II)は確認したがCu(I)は確認しなかった。オージェ電子分光法からは試料表面上にCu，O，S，N，Ag，Cl，Cの元素を確認した。試料表面をアルゴンイオンによりエッチングするとS，N，Cl，Cは1分間以内に消えてしまったがAgはかなりの時間残存していた。Oは腐食ガスに対する暴露時間が短かい試料ではエッチング1分間でほとんど消えてしまったが、暴露時間の長い試料では20~30分間エッチングを続けてもOの量はほとんど変化しなかった。Cuは0とほぼ対照的な変化を見せ、Oが減少すればCuは増加し、Oが変化しないとCuの量も変化しなかった。

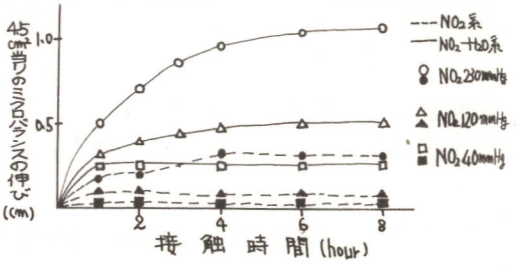



図 II
$NO_2$系ならびに$NO_2-H_2O$系の暴露実験

# B 104　廃塩酸と鉄鋼スクラップを利用したイオン交換膜電池の物質移動

横浜国立大学環境科学研究センター　°尾上秀夫，佐藤雅敏，松野武雄

## 1．まえがき

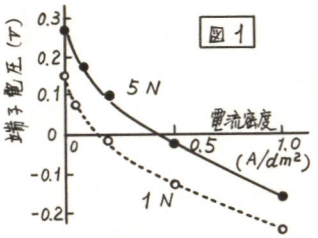
近年産業の急速な発達と人口の集中化にともない環境問題が特に重要視されてきたが，公害防止費用が製品原価の大巾な上昇原因になるなど，その対策のむずかしさを痛感させられる。筆者らは数年来，生活環境を破壊するおそれのある廃棄物を逆に有効利用する多目的電池の研究を続けており，すでに幾つかの報告をしている。[1] 本報においては鉄鋼スクラップと廃塩酸とを利用して，水素ガスと塩化鉄を得ながら電気エネルギーを取り出しうる電池の物質移動について述べる。

## 2．実験方法

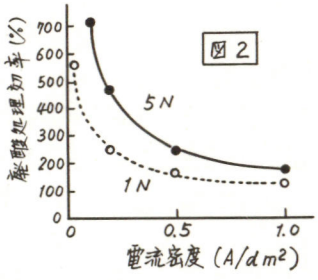
実験は正極に白金黒付のチタン/白金電極，正極液に1Nまたは5N塩酸，負極に平滑軟鋼板，負極液に塩化第一鉄の飽和水溶液，および隔膜として陰イオン交換膜（セレミオン AMT-10）をそれぞれ用いたモデル電池[1]によって定電流放電をおこない，負極の重量減や電解液の化学分析をおこなった。なお自からの起電力のみでは所定の電流密度に達しないときには外部電源の力もかりて放電をおこなった。

## 3．結果と考察

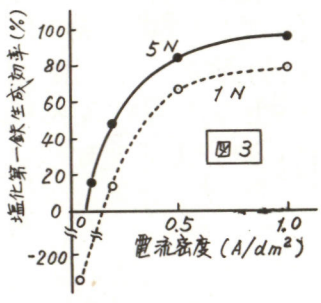
放電特性を図1に示す。図1において端子電圧が負になっているところは，外部電源の力をかりて放電をおこなった領域である。正負両極の有効表面積の拡大とか，液温を上げるなどの工夫をすれば放電特性は改善されると思われる。正極室から負極室へ水の移動がおこり，その速度はいずれの電流密度においても1N塩酸の方が大きかった。




正極室での $H^+$ の全減量は，電流効率を100％として電流密度より算出した水素ガスの発生速度よりも常に大きかった。前者と後者の比を廃酸処理効率として図2に示す。図2をみると低電流密度側で特に廃酸処理効率が良い。これは膜を通っての $H^+$ の拡散がかなり大きく，しかもその速度が電流密度によってほとんど変らないためである。




負極の軟鋼板は電気化学的にほぼ100％溶解した。一方負極室から正極室へ $Fe^{2+}$ の移動がおこったが，その速度は電流密度にはそれほど影響されず，正極液の塩酸濃度が高い方が小さかった。従って負極室での $Fe^{2+}$ の増加速度と負極軟鋼板の溶解速度との比を塩化第一鉄生成効率とすると図3の如くになった。これらの結果から正極液の塩酸濃度は高い方が良いということになる。




1）尾上秀夫，森慶三，松野武雄；安全工学 9，354（1970）など。

# B 105　食塩電解用ブライン中の有機物

横浜国立大学環境科学研究センター　°猪子正憲，松野武雄

(1) 目　　的

水銀法食塩電解工程において原材料（工業塩，工業用水，黒鉛電極など），構成材料（塩ビパイプなど）および沈降促進剤など有機化合物源となる物質が使用されている。そこで循環しているブライン中には微量の有機化合物が混入または溶解している可能性がある。本研究においては，ブライン中に含まれている有機化合物はどのような種類のものか，含有量はどの程度か，またそのソースはどこに基因しているかを明らかにすることが目的である。

(2) 実 験 方 法

実験は以下の3つからなる。

2－1　定 性 実 験

各種ブライン中に高純度 $N_2$ ガスを通じて曝気し，各種ブライン中に溶解している有機物を液体酸素で冷却したG. C. 管にトラップし，これをガスクロマトグラフ質量分析装置にかけて有機物を同定した。

2－2　定 量 実 験

2－1の定性実験で検出・同定された $CH_2Cl_2$，$CHCl_3$ および $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ をすべて既知濃度ふくむ食塩溶液を作成した。この食塩溶液から，2－1と同じ方法でトラップし，この試料について水素炎ガスクロマトグラフで測定することにより捕集効率を算出した。この捕集効率から，各種ブライン中に含まれる $CH_2Cl_2$，$CHCl_3$ および $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ の定量を行なった。

(3) 実 験 結 果　〔表1　各種ブライン中に含まれる有機化合物〕

| 有機化合物名 | ブラインの種類 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 戻り塩水 | 再飽和塩水 | 実験室的塩水※ | 水道水 | 蒸留水 |
| $CH_3Cl$ | ○ | | ○ | | |
| $CH_2Cl_2$ | ○ | ○ | ○ | | |
| $CHCl_3$ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| $CH_3Br$ | | ○ | | ○ | |
| $CHCl_2Br$ | ○ | | ○ | | |
| $CHBr_3$ | | ○ | | | |
| $C_2H_4Cl_2$ | ○ | ○ | | | |

○印は含有を示す

※実験室的に中共塩より作成したブライン

〔表2　各種ブライン中の含有量（ppb）〕

| 有機化合物＼試料溶液の種類 | 戻り塩水 | 再飽和塩水 | 精製塩水 | 水道水 | 蒸留水 |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_2Cl_2$ | 187～270 | 195～280 | — | — | — |
| $CHCl_3$ | 440～670 | 280～370 | 9～12 | 19～25 | 13～17 |
| $C_2H_4Cl_2$ | 139～211 | 124～188 | — | — | — |

(—) は不検出

(4) ま　と　め

1) 各種ブライン中には，$CH_3Cl$，$CH_2Cl_2$，$CHCl_3$，$CH_3Br$，$CHCl_2Br$，$CHBr_3$ および $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ が溶解していることが判った。

2) 各種ブライン中には，0. x ppm程度の $CH_2Cl_2$，$CHCl_3$ および $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ が溶解していることが判った。

3) 以上の結果から，有機物ソースについて，検討を行なった。

# B 106　有色排水の電解処理

東京理科大学理工学部　°関根　功，一瀬正信，大内良子
竹内　潔，渡辺道夫

目的　有色排水は放流先の河川水や海水を着色させ，人々に心理的不安や不快感を与えるだけでなく，魚介類などに被害を及ぼすことも少なくない。環境衛生や水産物に悪影響を及ぼす公害は，自然環境を保護するという観点からも当然防止せねばならない。したがって有色排水の脱色は重要な問題であるが，排水の色について国の規制基準は目下検討されているのが現状である。従来その脱色処理は，凝集沈殿法，オゾンあるいは塩素による酸化処理法，活性炭などによる吸着処理法が用いられてきた。しかしいずれも技術上，経済上の問題があって広く行なわれるには至っていないようである。そこで本研究では電解による脱色処理を試み検討を行なった。

方法　陽極には白金，金，パラジウム，二酸化鉛および黒鉛，陰極には白金と鉄，照合電極にはSCE，電解セルはガラスフイルター隔膜付H型のものを用い，定電位法により電解を行なった。試料液は分子構造が既知の染料モーダントオレンジと，組成が未知のある染色工場の黒紫色廃液を用いた。支持塩には硫酸カリウム，食塩，海水を用いた。実験は20±1°Cで行ない，色の判定はJIS標準色票によった。なお電位走査法や赤外線吸収スペクトルによって脱色の機構を検討した。

結果　モーダントオレンジ+硫酸カリウム水溶液の電解では，電極の種類や染料の濃度に関係なく，立ち上がり電位付近の1.5～1.7Vで陽極液は黄土色の沈殿を生じ，上澄液は黄色を帯び透明になった。しかし陰極液は赤色になり短時間では脱色できなかった。廃液+硫酸カリウムでは脱色できず，これは廃液中の有機物の多くが非解離分子で，直接電解酸化を受け難いためであると考えられる。廃液+食塩水では，白金で2.2V付近，二酸化鉛で1.8V付近，黒鉛で1.7V付近で陽極液は黄色に変化した。この色変を示す電位は食塩水の濃度が高くなるほど卑な電位に移行した。このときの脱色は塩素による酸化あるいはハロゲン化に基づくと考えられる。また陰極液は脱色できなかった。廃液+海水の陽極液では食塩水の場合とほとんど同様な結果が得られた。異なる点は陰極液が赤紫色の沈殿を生じ，上澄液は赤味を帯び透明になった。これは水酸化マグネシウムの凝集作用のためであることが実験によって確認できた。沈殿を除く手間はかかるが，陰極液の脱色は顕著であった。

以上モーダントオレンジや廃液の電解による脱色は，赤外線吸収スペクトルの実験により染料の発色団である-C=C-基や-N=N-基などの共役二重結合系が切断されたことに基づくものと考えられた。また電解の結果により本研究の目的には，白金は高価であり，黒鉛は電極の脱落が見られたことから陽極としては二酸化鉛，陰極としては鉄の使用が適当であると考えられた。卑な電位（低い槽電圧）でも時間をかければ脱色は可能であり，実用化にあたっては電解の消費電力を少なくするように最適条件を選ぶ必要があると考えられる。

# B 107　$PbO_2$電極によるアルコール類（主としてエチレングリコール）の電解酸化

東京工業大学工学部　°吉山明子，関根太郎

目的　二酸化鉛陽極をもちい，アルコール水溶液を電解すれば，条件によってはほぼ定量的に電解酸化され，二酸化炭素になることがいままでに見出されている。そこで本報では，主として硫酸ナトリウム水溶液中でのアルコール類（主としてエチレングリコール）の電解酸化反応について，工場廃水処理の立場から，その挙動を明らかにしようとした。

方法　上記の目的から陽極にはメッシュ状二酸化鉛，陰極に18－8ステンレス鋼をもちい，主として無隔膜密閉型電解槽をもちいて電解を行なった。電解液としては，0.2 mol/l 硫酸ナトリウム水溶液中に種々の濃度（0.1～1.0 mol/l）にエチレングリコールを加えたものを使用した。電解液中の残存エチレングリコール，中間生成物および生成二酸化炭素，一酸化炭素などの定量をガスクロマトグラフ法により行ないながら，定電流電解を行ない，これら生成物の経時変化を測定した。

結果　メタノールの電解酸化の場合と同様に，エチレングリコールの電解酸化でも全電解期間を通じて，主反応は二酸化炭素生成反応であった。これらの電解結果にもとづき，酸化効率に対するエチレングリコールの濃度，電流密度の影響について検討を加えた。その結果，エチレングリコールの高濃度域では酸化効率は非常に高く，濃度の減少にともない低下する。たとえば，エチレングリコールの濃度が1.0 mol/l，電流密度 5 A/dm² での電解では，初期酸化効率は98%に達し，反応の進行によりエチレングリコール濃度が半減した時点でも約98%の酸化効率で反応は進行している。また，エチレングリコールの低濃度域での電解でも，電流密度5A/dm²の場合，濃度0.1 mol/l では，初期酸化効率は66%を示すが，通電量 8 amp·hr でエチレングリコールの濃度がほとんど零近くなっても59%の酸化効率で反応は進行している。（ここでは微量に残存している中間生成物の酸化が起っていると考えられる。）一定電流密度に対するエチレングリコールの濃度の影響は相当顕著で，本実験の高濃度領域では初期酸化効率は非常に高い。また一定濃度に対する電流密度の影響の検討から本実験の範囲内では，電流密度の影響は比較的小さいものであった。

また，中間生成物からエチレングリコールは電解により，まずC-C結合が開裂し，2分子のホルムアルデヒドを生成し，これに続いてホルムアルデヒドが効率よく酸化され，すみやかに二酸化炭素となるものと考えられる。またいくつかの微量中間生成物が確認され，このことから極く一部ではエチレングリコールのC-C結合の開裂に先立ち，-OHなどの酸化も起り得ることが明らかとなった。

以上の結果を統合して，工場廃水中のエチレングリコールの電解除去の可能性について併せて考察を加えた。すなわち電力消費の問題についても若干の検討を加えた結果について述べる。

# B 108　硫酸中に懸濁させた炭素上での二酸化硫黄の接触酸化

京都大学工学部　°稲住　近，片桐　晃，竹原善一郎，吉沢四郎

1.現在行なわれている活性炭吸着法排煙脱硫では，活性炭による $SO_2$ 吸着速度が遅いため大量の活性炭が必要であり，またプラントの長時間運転中に活性炭が劣化するという欠点がある。著者らは以前に硫酸中での白金電極上での $SO_2$ 酸化反応が電気化学的機構で進行することを明らかにした[1]。本研究では炭素上でも同様の機構で反応が進行すると推測し，懸濁炭素電極で再現性のある定常分極曲線を求めそれより活性炭の触媒能を測定し，性能のよい排煙脱硫用活性炭を得るための活性化方法を見い出そうとした。

2.セパラブルフラスコに 400ml の 1N-硫酸を入れ，その中に $SO_2$：0.5%，$O_2$：99.5%の混合ガスを流し，100～150 mesh の炭素をマグネティクスターラーを用いて懸濁させた。白金網集電子と白金対極の間に定電流を流し，硫酸第一水銀照合電極に対する集電子の電位を測定することによって懸濁炭素粒子に対する分極曲線を求めた。また $SO_2$ の酸化反応速度を求めるために混合ガスの供給を切った後の溶液中の $SO_2$ の量を一定時間毎にヨードメトリーで定量した。

3.この懸濁電極を用いた方法によると再現性のある定常的な分極曲線が得られた。図1は種々のガス賦活処理をした炭素に対する分極曲線であり，その静止電位近傍の微小分極曲線が図2である。また分析により求めた $SO_2$ の減少速度と図2の微小分極曲線の勾配 $\left(\frac{\Delta i}{\Delta E}\right)_{Er}$ との関係が図3である。図3より $\left(\frac{\Delta i}{\Delta E}\right)_{Er}$ が炭素の電気化学的活性度の尺度となることがわかった。また図1より $SO_2$ の電気化学的酸化に対応するアノード分極曲線は炭素の種類により大差ないが，酸素の電気化学的還元に対応するカソード分極曲線は $SO_2$ 接触酸化触媒能の高い炭素（アンモニア処理または炭酸ガス処理）ほど電流値の大きい方へ現われている。このことより酸素の電気化学的還元を促進するようなガス賦活処理を炭素に行なえば $SO_2$ の酸化触媒能が増加することが予想される。

△ 無処理の炭素
× 空気処理(400°C, 4hr)した炭素
□ 空気処理した後，炭酸ガス処理(800°C, 4hr)した炭素
○ 空気処理した後，アンモニアガス処理(800°C, 4hr)した炭素

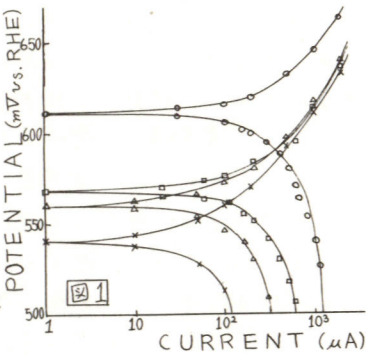


図1

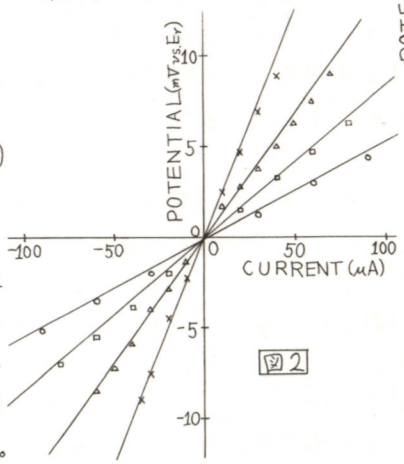


図2

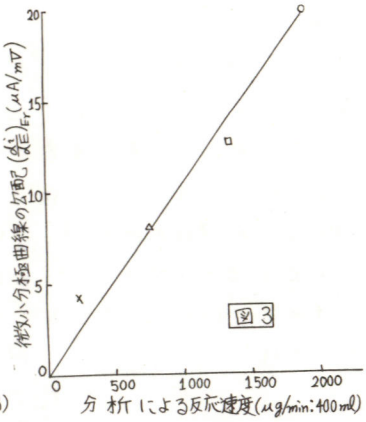


図3

1) 片桐晃，竹原善一郎，吉沢四郎，電気化学 41，430 (1973)

# B 109　排煙脱硫用活性炭の二酸化硫黄吸着特性

京都大学工学部　°片桐　晃，竹原善一郎，吉沢四郎

**1.** 活性炭吸着法排煙脱硫プロセスにおいて，二酸化硫黄（$SO_2$）は活性炭上で触媒的に酸化され，硫酸として蓄積される。この反応は硫酸中に溶解した$SO_2$と酸素が炭素の表面で触媒的に反応する場合と本質的に同じと考えられる。前報で懸濁炭素電極を用いた実験結果より，硫酸中での$SO_2$の接触酸化に関する知見が得られたので，本報では活性炭充填層における実際の$SO_2$吸着特性を求めた。この結果と前報で得られた電気化学的特性を比較することにより，活性炭の特性に影響を及ぼす因子を検討し，すぐれた排煙脱硫用活性炭を製造する方法を見出そうとした。

**2.** 活性炭の$SO_2$吸着特性を求めるために，活性炭充填層に一定組成の$SO_2$含有ガスを流し，充填層出口の$SO_2$濃度の時間的変化を調べた。充填層の内径は2cm，充填高さは15cm，ガス組成は$SO_2$ 2.2%，$O_2$ 20.5%，$H_2O$ 6.7%，$N_2$ 70.6%，ガス流量は14.2 $m\ell/min$ (20°C)であった。充填層の温度は100°Cまたは150°Cに保った。活性炭試料として市販のヤシガラ活性炭およびこれを種々の条件で処理したものを用いた。ガス中の$SO_2$は$H_2O_2$溶液に吸収させ，アルカリ滴定により定量した。

**3.** 活性炭充填層出口におけるガス中の$SO_2$濃度の時間的変化（破過曲線）の例を図1に示す。図1より，400°Cで空気処理した活性炭の$SO_2$吸着能は処理前に比べて著しく低下し，これをさらに800°Cで炭酸ガスやアンモニアガスで処理すると，吸着能が向上することがわかる。ところで，活性炭による$SO_2$の吸着は，単なる吸着ではなく，

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

という化学反応を伴う過程であり，その速度は活性炭のミクロ孔が生成した硫酸によって満たされるにつれて低下する。この効果を含んだ反応速度式を立て，充填層の微小部分での物質収支を考えることによって出口$SO_2$濃度を表わす式を導くことができる。この式を用いると図1の破過曲線より反応速度定数$k$の値が求められる。図2はこのようにして求めた$k$の値と前報で測定した電気化学的特性値$(di/dE)_{Er}$の相関性を示す。この結果は活性炭による$SO_2$の吸着反応が電気化学的な過程を経て進行するという推論[1]を裏づけている。さらに，$SO_2$の接触酸化に対する炭素の触媒能は，酸素の電気化学的還元反応の場合と同様に，炭素の表面化合物と関連づけて解釈することができる。実際に排煙脱硫用としてすぐれた活性炭を得るには，酸素の電気化学的還元反応に対する触媒を添加することが有効と思われる。

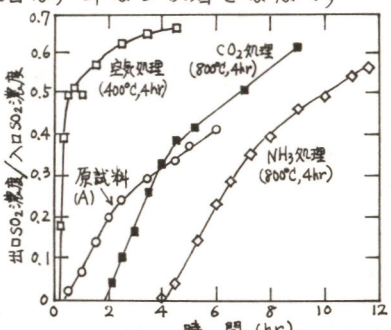


図1. 種々の活性炭に対する破過曲線

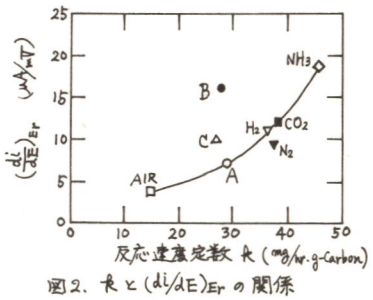


図2. $k$と$(di/dE)_{Er}$の関係

1) 片桐，竹原，吉沢，日本化学会第28春季年会講演予稿集Ⅱ，P.692（1973）.

# B 202　液体金属と塩化アンモニウムの反応

*京都大学工学部，**京都大学教養部　吉沢四郎*，°伊藤靖彦**

著者らは，塩化アンモニウムからのアンモニア，水素および塩素の回収法として，液体金属との反応を経由させた電解反応を提案し，その開発研究をすすめている。[1]

液体金属として亜鉛を用いる場合には，この電解反応は次のように書くことができる。

$$2NH_4Cl + Zn = 2NH_3 + H_2 + ZnCl_2 \quad (\text{化学反応})$$

$$ZnCl_2 = Zn + Cl_2 \quad (\text{電解})$$

$$2NH_4Cl = 2NH_3 + H_2 + Cl_2 \quad (\text{総反応})$$

このような様式の電解ソウを作製する場合，塩化アンモニウムをどのような形で連続的に供給していけばよいかが技術的に重要な問題になる。

本報告では，表1. にあげるような種々の供給方式を考え，これらの間の難易，優劣と実験結果から総合的に評価する。

特に，塩化アンモニウムを気体で供給する場合については詳細に検討する。

たとえば，100A電解ソウに必要な反応器の諸元は表2. のように算出することができたが，[2] この場合，アンモニアの分解率は 0.5% 以下に抑えることができることなども実験的に証明し，工業的規模での運転の可能性をさらに明確にしていく。

表1.　塩化アンモニウム供給法

| | | |
|---|---|---|
| 固体 | | 低融点合金と低融点塩化物溶融塩の利用 |
| 液体 | | 溶融塩ポンプの利用 |
| 気体 | | 昇華 |
| | | 蒸発 |
| | | 不活性ガスキャリヤー，水素ガスキャリヤーなどの利用 |

表2.　ベンチスケール電解ソウ諸元

| | |
|---|---|
| 容量 | 100A |
| 変換率 | 99.9% |
| 流速 | 7.38 l/min at 450°C |
| 吹出し孔 | 17 個 |
| 液体亜鉛高さ | 7.5 cm. |

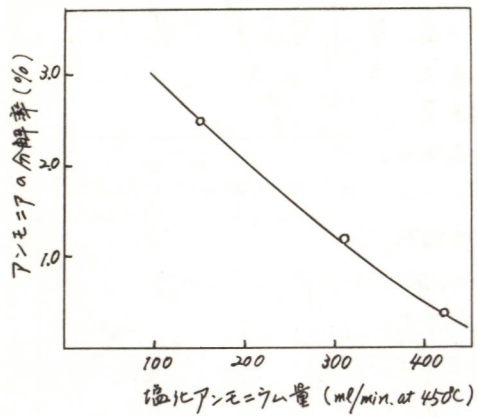



図1.　アンモニアの分解率

(1). 吉沢・伊藤，溶融塩 15, No.4 (1971)

(2). 吉沢・伊藤・大森，第7回溶融塩化学討論会要旨集 P5~8. (1973)

# B 203　溶融塩化亜鉛のマクロ電解

*京都大学工学部, **京都大学教養部　吉沢四郎*, 大森　健*, °伊藤靖彦**

溶融塩化亜鉛の電解により陰極に溶融亜鉛，陽極に塩素ガスを得る反応は，着着らの提案している，液体金属法による塩化水素電解や塩化アンモニウム電解におけるプロセスの一部として重要であり，また，据置用蓄電池としての亜鉛－塩素二次電池の充電反応や亜鉛の電解精製プロセスにもつながる，工業的利用の可能性を多く有する電解反応である。

ここでは，この反応をベンチスケール実験により検討し，将来のスケールアップへの基礎資料を得た結果について報告する。

〔実験方法と装置〕

用いた電解ソウを図1.　に示す。

陰極には溶融亜鉛 1 kg. を用い，その見掛け表面積を 0.86 $dm^2$ とした。

陽極としては，直径 6 cm，高さ 3 cm のグラファイト円柱を用いたが，直径 7 mm の円孔を 6 個設けてガス抜きとした。

陰極，陽極とも，リード線を2本ずつとり，一本は通電用，他方は電位測定用として，電極電位測定時にリード抵抗による誤差が入らないように留意した。

照合電極には塩素極（$Cl_2/Cl^-$）を用いた。

電解浴としては，塩化亜鉛の蒸発・逸散をできるだけ抑え，塩化亜鉛の侵食性を最小限にくいとめるために，LiCl－KCl 共融塩中に塩化亜鉛を比較的低濃度で溶解させたものを用いた。

電解温度は 450°C　とし，陽極下面と陰極面の距離は 1.5 cm　とした。

また，電解ソウはパイレックスガラスで作製し，内部の観察，写真撮影ができるようにした。

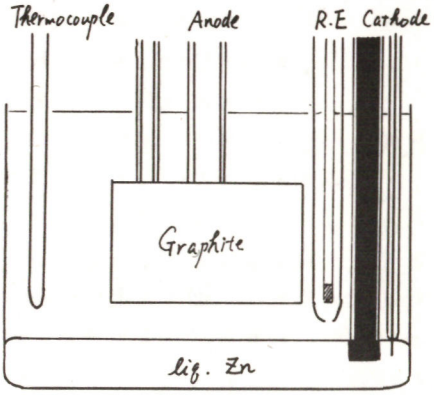



図1.　電解ソウ模式図

表1.　ベンチスケール電解ソウの諸元

| | |
|---|---|
| 電流容量 | 100 A. |
| 陰極面積 | 0.86 $dm^2$ |
| 陽極の大きさ | 60 mmφ × 30 mm |
| 極間距離 | 1.5 cm |
| 塩化亜鉛濃度 | 2 mol % |
| 端子電圧 | 5.7 V. |
| 所要電力量 | 1.12 kWhr./kg-$ZnCl_2$ |

〔結果〕

図1.　のような 100A－ベンチスケール電解ソウの安全運転の可能性をたしかめるとともに，最適操業条件として表1.　に示すような結果を得た。

# B 204　高温下における固体合金電極の研究

*京都大学工学部,**京都大学教養部　吉沢四郎*, 伊藤靖彦**,°松永守央*

1.緒言　高性能二次電池の開発を目的として、リチウム合金負極を用いた次の形式の電池を提案し、その作動特性等について種々検討を加えてきた。[1)2)]

⊖ Li-Zn(solid) | LiCl-KCl melt | $Cl_2$-C ⊕

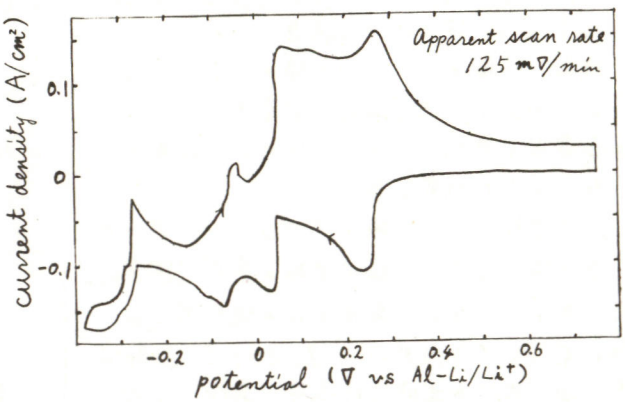
本研究においては、電極電位の変化によるリチウムと亜鉛との種々の合金相の生成及びカリウムによる影響を検討する。また各相に相当する電位での電極構造の変化に関して検討する。

2.方法　この形式の電池の充放電反応を右に示した。塩素極は詳細に検討されているので、ここでは負極のみ検討した。実験は充分に乾燥したLiCl-KCl共融塩中で行ない、モリブデン線リードをとったZn極（厚さ1.0mm）の挙動を検討した。対極には、塩素極のかわりにZn-Sn-Li液体合金を用い、照合極にはAl-Li固体合金を用いた。実験は、電位走査法及び定電位法により行ない、作動温度は通常390℃とした。

正極：　$Cl^- \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftarrows}} \frac{1}{2}Cl_2(C) + e$

負極：　$Zn + Li^+, K^+ + e \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftarrows}} Zn-Li, K$

3.結果及び考察　電位走査法により得られた負極の代表的挙動を右図に示した。充電の際、明らかに0.23V, 0.04V, -0.07V及び-0.35V近傍にピークが現われ、放電の際にもそれぞれに対応するピークが見られる。これらの電位は、定電流法による充放電サイクルでみられた電位の平坦部[2)]に一致し、Zn-Li合金の種々の相に対応すると考えられる。ところが前報告[1)2)]で、充放電の際、90%程度の電流効率しか得られず、この原因は、カリウムの析出・脱落によるものではないかと考えた。そこで本研究では、カリウムイオンを含まないリチウムハライド浴での結果とLiCl-KCl共融塩中での結果を比較することにより、カリウムの析出電位等に関して検討し、その影響をも合わせて報告する。




さらに、充放電サイクルの際の電流効率の向上等から明らかとなった電極構造の変化を、定電位法により検討した結果も合わせて報告し、これら一連の研究結果からZn-Li固体合金電極の性能及び可能性、さらには三元系リチウム合金電極の可能性に関して報告する。

〈参考文献〉 1) 吉沢・伊藤・松永　第6回溶融塩討論会予稿集　P.73 (1972)
2) 吉沢・伊藤・松永　第7回溶融塩討論会予稿集　P.1 (1973)

# B 205　溶融アルカリ硝酸塩における白金族電極でのアノード反応

横浜国立大学工学部　高　橋　正　雄

1　溶融硝酸イオンのアノード酸化，$NO_3^-(l) - e \rightarrow NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ では1電子酸化で$\frac{1}{2}O_2$が発生する。これは$N^{+5}$の$N^{+4}$への還元をともなう$O_2$発生で，$SO_4^{2-}$や$CO_3^{2-}$からの$O_2$発生とはその内容を異にしている。この反応に対する機構や経路を論ずるための唯一の拠りどころはボルタングラムの実測から描かれるTafel線であり，2電子反応を思わせる傾きのゆるやかな部分と1電子反応を想像させる急な部分にわかれている。しかし，すでに指摘したように，このボルタングラムには，1)電位規正では，ある電位に達するまでは電流の増加が小さく，それに達すると電流が急に増大する，2)電流規正では，電流を増大させると電位は急上昇するが，一定電位に達すると電流を増しても電位は低下するS字型負性抵抗特性が認められ，これがTafel線を描いた場合の傾きの変化となる。したがって，この結果の機械的な処理と結果の誘導については充分に検討すべきものとして指摘した。本報は従来の研究でよく用いられる$NaNO_3 - KNO_3$ (1:1)に対し，$NaNO_3$と$KNO_3$の単塩について検討した結果，上述のS字型特性は$KNO_3$において著しく，混合塩での現象もその中の$KNO_3$によるものであるというカチオン種依存性および S字型特性に$O^{2-}$のアニオンも影響するという予想外の内容を明らかにしている。

2　$NaNO_3$，$KNO_3$の単塩を用い BaOの添加で$O^{2-}$を調節し，Ptのほかに Ir，Rhも測定したほかは前報（電気化学協会第40回大会講演要旨集 P.197；昭和48年8月（札幌））のとおりである。

3　図1は$NaNO_3 - KNO_3$での電位規正の結果でbcに電流の急上昇がみられる。図2の$NaNO_3$の結果はこの部分が明瞭でなく，図3の$KNO_3$では著しいので図1の結果は$NaNO_3 - KNO_3$中の$KNO_3$の特性によることを知る。図4，図5は$NaNO_3$と$KNO_3$に対する電流規正の結果で，$NaNO_3$も多少はS字型を示すが$KNO_3$でのb点の電位は$NaNO_3$のそれより200 mV以上も貴にずれる。また，$O^{2-}$の影響は$NaNO_3$では認められないのに$KNO_3$では$[O^{2-}] = 5 \times 10^{-4}$イオン分率の添加で200mVのずれを示している。以上，S字型特性で示される$MNO_3(l)$中の白金族電極の表面状態の移り変りのプロセスが$Na^+$，$K^+$カチオン，$O^{2-}$アニオンで影響される内容をもつものであることを現象論的に示している。$MNO_3(l)$中では塩基性になると$O^{2-}$より$O_2^{2-}$や$O_2^-$が安定種となることが考えられ，その塩基度はカチオン種依存性があり$Li^+ \sim Na^+ \sim K^+$の順に塩基性の大きい溶融硝酸塩となり得る。

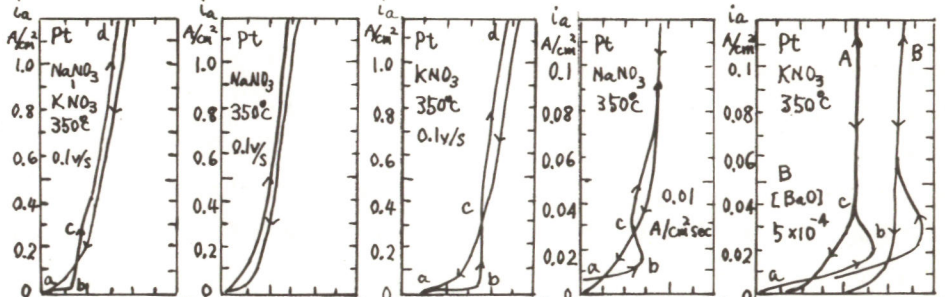



図1 E(V) vs Ag/AgNO₃　図2 E(V) vs Ag/AgNO₃　図3 E(V) vs Ag/AgNO₃　図4 E(V) vs Ag/AgNO₃　図5 E(V) vs Ag/AgNO₃

# B 206　塩化物溶融塩中の酸素イオン電極

青山学院大学理工学部　°神崎　愷，大熊邦夫，矢野誠二，松本　修

**Ⅰ 目的：**　酸素イオンは強いLewis塩基であり溶融塩系における塩基度の尺度として極めて重要な意味をもつものである。本研究は水溶液中では作成の難かしい可逆酸素電極を溶融塩中で製作することおよびこの情報をもとにして酸素イオン透過性の固体電解質を用いて酸素イオン濃度測定用の電極を製作しようとするものである。溶融塩としては酸素イオンをできるだけ単純な形でとらえるために溶媒自身に酸素原子をもたない塩化リチウム-塩化カリウム(共晶)系を用いた。

**Ⅱ 方法：**　酸素イオンは酸化リチウムを秤量後溶解させることにより生成させた。酸素イオン濃度は電位走査法による酸素発生反応の分極曲線から求めた。固体電解質として用いた$ZrO_2(CaO)$はプラズマトーチにより溶融後冷却したものを用いた。

**Ⅲ 結果：**　白金電極を用いた場合の酸素イオンから酸素ガスの発生する分極曲線は2電子移動で拡散支配の反応に対応する特性を示した。酸素ガスを溶融塩中に飽和させて測定した酸素電極電位は酸素イオン濃度の変化に対してネルンストの関係式を満足しておりこの溶融塩中における可逆酸素電極の可能性を示唆した。

固体電解質として用いた$ZrO_2(CaO)$は使用に先だち溶融塩のしみ込みをX線エミッションアナライザーにより調べた。その結果市販の焼結体の管の場合は塩のしみ込みが認められたが本研究で製作した溶融体と成したものについてはしみ込みは認められなかった。また酸素イオンの格子欠陥の影響を見るためにESR吸収スペクトルの測定を行なった。酸素イオンの明らかに欠けている灰黒色の$ZrO_2(CaO)$には伝導電子に帰属されるESR吸収が現われたが、1000°Cで酸素処理を行ない乳白色となした試料については上記の吸収は消失した。このことは測定に用いた試料では伝導電子の影響は非常に小さいことを示唆していると思われる。

上記の溶融体と成したのち十分酸素処理を行なった試料をガラス管に封じて酸素イオン濃度測定用の電極として用いた。本研究では使用上の便宜を考え基準電極としては銀/塩化銀電極を用い次のような電池を構成した。

$Ag/AgCl(a_{0.05})$ in LiCl-KCl/asbestos/ LiCl-KCl, $O^{2-}$(I) /$ZrO_2(CaO)$/ LiCl-KCl, $O^{2-}$(II) /asbestos/ $AgCl(a_{0.05})$ in LiCl-KCl /Ag

$ZrO_2(CaO)$中の$O^{2-}$の輸率を1とするとこの電池の起電力は次式で与えられる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{O^{2-}(II)}}{a_{O^{2-}(I)}} \qquad \text{-------- (1)}$$

本研究では$a_{O^{2-}(I)}$を固定し$a_{O^{2-}(II)}$を変化させることにより起電力の測定を行なった。その結果測定された傾きは$a_{O^{2-}}$について10mV/dec.で(1)式で予想される傾き72mV/dec.(450°C)にくらべかなり小さい値を示した。また市販のジルコニア管の場合には起電力の変化は認められなかった。本研究では目的に沿うような酸素イオン電極は作ることができなかったが実験上の不備を克服することにより400°C～500°Cの低温度でも$ZrO_2(CaO)$を用いて酸素イオン電極を作成することが可能であると思われる。

# B 207　溶融ギ酸アンモニウム中の各種金属イオンの吸収スペクトル

山梨大学工学部　鈴木　喬，°内野英夫，石井俊裕，早川保昌

1. 我々は溶融ギ酸アンモニウムの示す種々の溶解特性には，その分解生成物であるホルムアミド，水，ギ酸，アンモニアが関与している可能性を指摘してきたが[1]，今回，この物質の溶解特性を明らかにする研究の一環として，酸化銅，酸化コバルト，酸化ニッケルを溶解させたときの吸収スペクトルをとり，種々の検討を加えたので，ここに報告する。

2. 使用した試料は，すべて試薬特級品を五酸化リンの入ったデシケーター中で十分乾燥したものである。また吸収スペクトルの測定には島津MPS-50L形自記分光光度計に電気炉を装着したものを使用した。

3. CoO；CoOのギ酸アンモニウム中でのスペクトルの温度変化を図1に示した。図より高温（120°）では535mμおよび577mμ付近にスペクトルの極大値を有し，液色は青紫色であるが，低温（60°）になると530mμ付近にのみ極大値を有し，液色はピンク色に変化した。すなわちサーモクロミズムがみられた。

Cu₂O；Cu₂Oの溶融ギ酸アンモニウム中でのスペクトルの経時変化を図2に示した。図より明らかな如く，700mμ付近のスペクトルの極大値は時間の経過とともに減少した。またこの時液色は濃青色から無色に変化した。さらにホルムアミド系，ホルムアミドーギ酸アンモニウム系，ホルムアミドーギ酸系でのスペクトルの温度変化を調べた結果，液色は青色から無色に変化し，それとともに700mμ付近のスペクトルの極大値は減少するという同一の傾向を示した。これらのことより，温度が上昇し，時間が経過するにつれて銅イオンの還元（$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$）が起こることが判明した。

NiO；NiOは前2者と異なり溶解度はきわめて低く，溶融ギ酸アンモニウム中では，スペクトルは410mμおよび670mμ付近に極大を有し，液色は淡緑色であった。

4. 以上の事実およびギ酸アンモニウムはホルムアミド中で強解離する事実[2]を考え合わせると，コバルトはアンミンアコ錯体，銅はアンミン錯体，ニッケルはギ酸アコ錯体として溶融ギ酸アンモニウム中に溶解していることが判明した。

文献 1) 鈴木，早川；溶融塩 vol 16, No2, 201~208 (1973)
2) 鈴木・石井・早川；未発表

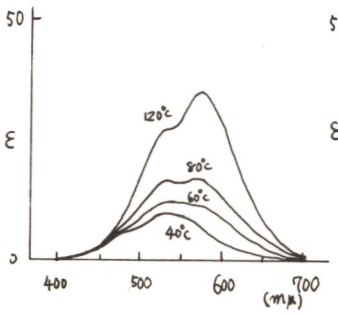



Fig1. CoOの吸収スペクトル

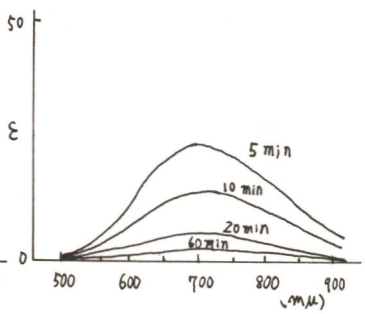



Fig2. Cu₂Oの吸収スペクトル (120°c)

# B 208　溶融塩系におけるエマルジョン
## －フッ化物系について－

京都大学工学部　°中島　岡，渡辺信淳

(1)目的；雰囲気中に少量の $O_2$，$N_2$ が存在すると LiCl，あるいは LiCl-KCl 共融塩への Li の溶解量は真の溶解度よりはるかに大きくなる。これは雰囲気中の $O_2$，$N_2$ が Li と反応して生成する $Li_2O$，$Li_3N$ が乳化剤として作用し，金属－溶融塩エマルジョンが形成されたためと考えられる[2]。今回はフッ化物溶融塩に対する Li の溶解について検討する。

(2)方法；一定の $O_2$，$N_2$ 分圧下における LiCl-LiF(28mole%) 系，LiF-KF(50mole%) 系への Li の溶解量を $H_2$ ガス定量により ($Li+H_2O \rightarrow LiOH+\frac{1}{2}H_2$) 求めた。容器にはステンレススチール製のものを用いた。

(3)結果；Fig.1 に 650°C における LiCl-LiF 系への Li 溶解量の経時変化を示した。真の溶解度は 0.6mole% 程度と推定されるので，微粒子として溶解したと考えられる Li は時間とともに増加していくが，LiCl や LiCl-KCl 共融塩の場合にくらべるとはるかに少ない。3つの場合の溶解量を比較したのが Fig.2 である。図の分散量は実験開始後5時間後の溶解量から真の溶解度に相当する分を差引き，溶媒 1g あたりの量に換算して表示したものである。650°C における Li への $Li_3N$ の溶解度が約 11mole%[2] であることから Li と溶融塩に対する $Li_3N$ の溶解度があまり異ならない場合にエマルジョンは安定化するものと考えられる。すなわちフッ化物を添加すると乳化剤として働く $Li_3N$ がフッ化物中に大量に溶解するため Li 微粒子は形成されにくいかあるいは一旦形成されても不安定で合一しやすいので図のような結果が得られたものと思われる。また $O_2$ の場合も $N_2$ の場合と同様な関係が得られた。LiF-KF 系への Li の溶解量は極めて小さく，微粒子溶解の起こりにくいことを示した。

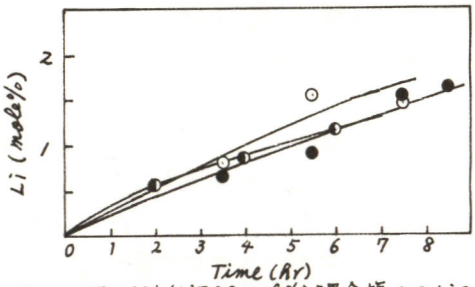



Fig.1　LiF-LiCl (LiF 28 mole%) 混合塩への Li の溶解量，温度 650°C
● $N_2$ 分圧 $5\times10^{-5}$，○ $N_2$ 分圧 0.02，◐ $O_2$ 分圧 0.02

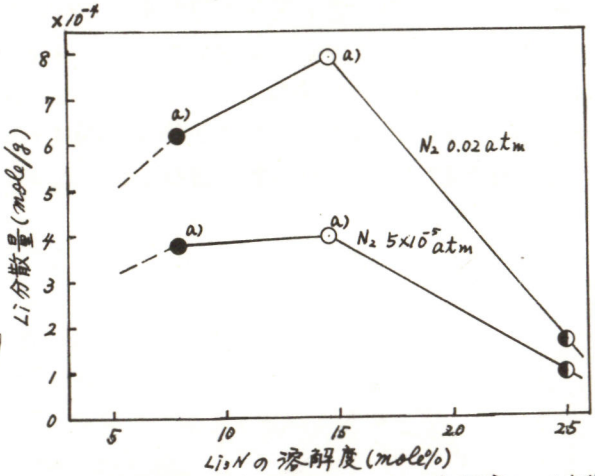



Fig.2　種々の溶融塩に対する $Li_3N$ の溶解度と Li 分散量の関係，温度 650°C
● LiCl-KCl eutectic，○ LiCl，◐ LiCl-LiF(28mole%)

a) 中島剛，中西浩一郎，渡辺信淳，"第6回溶融塩化学討論会講演要旨集" (1972)，P35

参考文献；1) 渡辺信淳，中西浩一郎，中島剛 日本化学会誌，投稿中
2) K.A. Belokakov, P.I. Fedorov and L.A. Stepina, Izvest. Vysshikh Uchebn. Zaved. Tsvetnaya Met. 2(4), 52～3 (1959)

# B 209　LiCl－KCl 溶融塩に溶存する微量の多価カチオンの電解還元過程について

東京大学生産技術研究所　°黄　仁基，明石和夫

## 1. 目的

溶融塩化アルカリ中にホウ素の電解採取浴の代表的成分である $KBF_4$ を添加し，ホウ素イオンの段階的還元機構を定電流ステップ法により調べ，ポーラログラフィによる結果と合わせ，検討することを目的としている。

## 2. 方法

Delahay によれば定電流ステップ電解において拡散イオン種の還元は，可逆過程では(1)式，非可逆過程では(2)式によって表わされる

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left[(\tau/t)^{1/2} - 1\right] \qquad (1)$$

$$E = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFC_0 k_{c0}}{i_1} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left[1 - (t/\tau)^{1/2}\right] \qquad (2)$$

また，1つの物質が段階的に還元される場合(3)式の関係が成り立つ。

$$\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1} = \left[\frac{n_1 + n_2}{n_1}\right]^2 \qquad (3)$$

ここで，$\tau$ は遷移時間，$t$ は遷移時間までの電解時間，$\tau_1$、$n_1$，$\tau_2$、$n_2$ はそれぞれ第1、2段階の遷移時間と電子数である。

精製した LiCl-KCl (50g) を溶媒 (450°C) とし，これに3価のホウ素を $KBF_4$ の形で微量に添加し，定電流ステップ法によって陰極におけるホウ素イオンの還元、酸化の電位時間変化を TTC (Transient Time Converter) に記憶させ，ペン記録計にクロノポテンショグラムをディスプレーさせた。使用した電解セルはパイレックス製で，WE には微小白金極 (1mmφ)，対極には分光分析用炭素棒 (6.5mmφ) を用い，参照極には $Pt(II)$, 0.01M/Pt を使用した。$KBF_4$ は市販一級試薬を 3mmφ のペレットに作り，白金匙を用いて浴中に添加した。

## 3. 結果

クロノポテンショグラムには2段階の還元波が認められ，ポーラログラフィで得た結果と一致した。$Pt(II)/Pt$ RE に対し，$E_{\tau/4} = -1.04$ V に第1波，$E_{\tau/4} = -1.87$ V に第2波が表われた。式(1)と式(2)にしたがったEと遷移時間項のプロットから第1波は可逆過程であることが示され，その勾配より $n = 0.6$ と得た。第1と第2波の遷移時間より $\tau_2/\tau_1 = 7.5 \sim 8.8$ であり，式(3)によれば $n_1 = 1$，$n_2 = 2$ として，$\tau_2/\tau_1 = 8$ となることから，$B^{+3}$ の還元素過程は $B^{+3} + e \rightarrow B^{+2}$，$B^{+2} + 2e \rightarrow B$ にしたがうと結論できる。電流を反転した場合，第2波には電位の停滞がなく非可逆性を示した。第1波については $E_{\tau/4} = -1.04$ に対し $E_{0.215\tau'_{reverse}} = -0.92$ V で，可逆性を示している。還元電解時間と酸化の遷移時間比 $t_{red}/\tau_{ox} = 3.07$ であることから，還元により析出したホウ素が電極内部で可溶性であることがわかった。なお第1波について計算した $B^{+3}$ の拡散係数は $KBF_4$ $2.34 \times 10^{-3}$ mol/l について，$1.476 \times 10^{-4}$ $cm^2/sec$ であった。

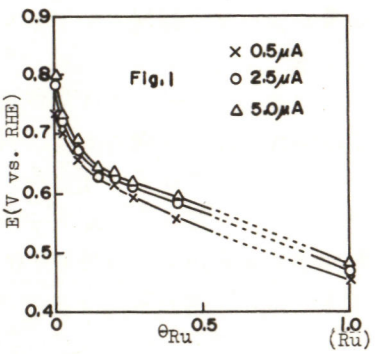
# B 211　$H_2$, CO混合ガスの酸化に対する白金電極の活性化
## (ルテニウム吸着の効果とその活性化機構)

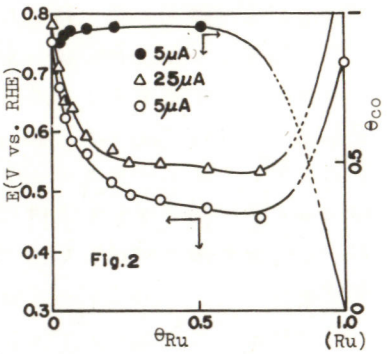
山梨大学工学部　°渡辺政広，本尾　哲

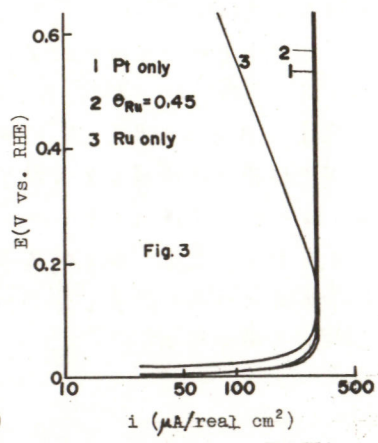
(目的) 前回においては Ru-Pt 電極の CO 酸化触媒活性について報告したが，今回は CO, $H_2$ 混合ガスについて同様な検討を行うことを目的とした。

(方法) リフォーミングガスのモデルガスとして $H_2$(9/10), CO(1/10) 混合ガスを用いた。H, O を吸着した電極とモデルガスとの反応性を静止電位(RP)測定から検討した。分極特性の測定にはポテンシャルステップ法を用いた。反応中およびその前後の表面吸着種およびその量はパルス電解法により調べた。

(結果) H, O 吸着電極にモデルガスを作用させると RP はいずれも速やかに約 0 mV となる ($P_{H_2}=0$ では RP = 0.35 ~ 0.5V) にもかかわらず，$\theta_{CO}=1$ であることが分かった。$P_{CO}$ を 1/100 にしても時間が長くなるだけでやはり $\theta_{CO}=1$ となることが分かった。RP は CO の吸着していない極めて少量の Pt サイトと $H_2$ で決定される。CO 吸着サイト上では $H_2$ 酸化は起り得ないためモデルガス酸化の問題点は CO 酸化の問題点と置きかえられる。既に Pt 電極上での CO 酸化は電極表面に吸着した酸素との反応によってしか起り得ないことを RP 法により，また Pt に比べより低電位で酸素を吸着し得る Ru を Pt 表面に吸着させることによって酸化の分極(E)を著しく低下させ得ることを分極測定によって明らかにした。※ モデルガスの水素分圧に等しい不活性ガス($N_2$)で希釈した CO の酸化に対する $E-\theta_{Ru}$ の関係を Fig. 1 に示す。$\theta_{Ru}$ の増大と共に分極は大きく減少し，単味 Ru に対するそれが最低となる。モデルガス酸化に対する $E-\theta_{Ru}$, $\theta_{CO}-\theta_{Ru}$ の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 1 との対比からモデルガスに対する分極はその中の CO 酸化に対する分極に支配されることが分かる。ただし分極が極少となる組成 ($\theta_{Ru}\fallingdotseq 0.6$) が存在することが分かる。Fig. 1, 2 の 5μA に対する $E-\theta_{Ru}$ を比較すると $\theta_{Ru}<0.6$ で同一 $\theta_{Ru}$ に対して後者の E が低い。これは $H_2$ 酸化分に相当すると考えられる $\theta_{CO}$ に変化がないので吸着 CO が酸化後，次の CO が吸着するまでの期間，$H_2$ 酸化に電極面が利用されていると思われる。$\theta_{Ru}>0.6$ ではモデルガス反応に対する E が増大した。この電位領域での $H_2$ 酸化に対して Pt, $\theta_{Ru}\fallingdotseq 0.5$ 電極では不活性化は起らないが $\theta_{Ru}>0.6$ では不活性化が起るためである。(Fig. 3)




※第14回電池討論会 1973.11.8

# B 212　CO酸化に対する白金電極の活性化（ヒ素吸着の効果と活性化機構）

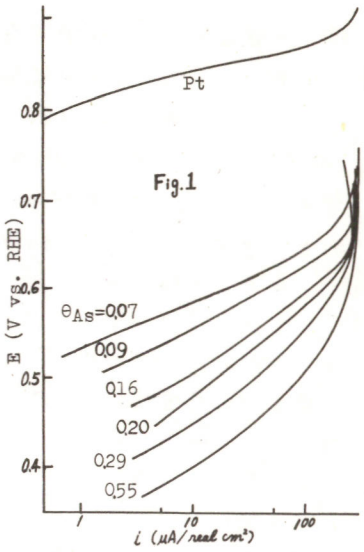
山梨大学工学部　°渡辺政広，本尾　哲

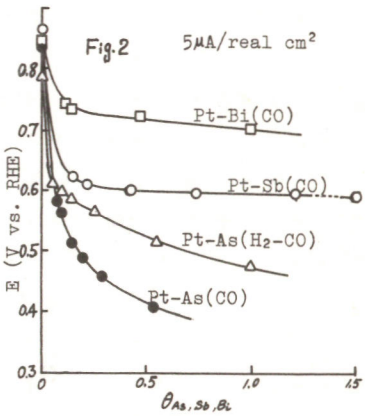
（目的）Ruを Pt表面に一原子層まで吸着させただけで，その活性を著しく上げることができた。そしてその活性増大の原因が Ptサイトに吸着したCOに対するRuサイトの酸素供与作用によるものであることを結論した。もし白金表面に安定に吸着し，低電位でも可逆的に酸素を吸脱着する元素があれば，それが卑または非金属であっても Ru吸着の場合と同様の効果が期待できる。酸素吸脱着挙動が Ruに非常に似ている V族元素の As,を白金表面に吸着させた場合の分極特性への効果を検討する。また Sb，Biの吸着の効果についても調べる。As吸着に伴う $\theta_{CO}$ の変化を測定し As吸着の役割を検討する。

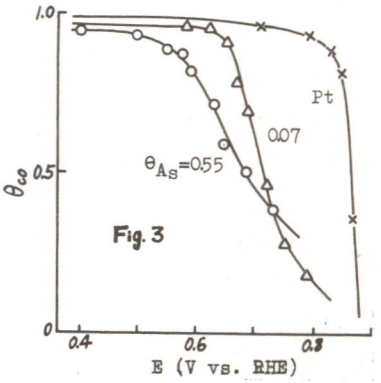
（方法）吸着 As，Sb，Bi量はそれらの酸化電気量から求めた。分極測定，$\theta_{CO}$ 測定は講演 B211 と同様である。

（結果）Fig.1 に As吸着電極の E-i 曲線を示す。単味 Pt にわずかの As が吸着しても，分極が著しく低下することが分かった。一定電流（5μA/real $cm^2$）における分極値と $\theta_{As}$ の関係を Fig.2 に示す。数%までの $\theta_{As}$ において大巾な分極低下が起り，それ以後ゆるやかに減少することが分かった。Sb，Bi についても同様の傾向を見い出した。分極の減少率は As > Sb > Bi の順となった。$H_2$(9/10)，CO(1/10) 混合ガスの酸化に対しても単味白金に比較して大巾な分極の低下がみられた(Fig.2)。　Fig.3 に $P_{CO}$ = 1 $atm$ における $\theta_{CO}$ - E の関係を示した。$\theta_{As}$ の増大に伴って非常に低電位においても $\theta_{CO}$ は減少し初め，電位の増大と共に緩やかに減少する。白金サイト上の CO を CO-Pt，As 上の酸酸素(実際は OH の形と考えられる) を O-As で表わすとき，電極表面の隣接格子点での次の反応によって，低電位でも $\theta_{CO}$ の減少が起るものと考えられる。CO-Pt + O-As ⟶ Pt + As + $CO_2$　As，Sb，Bi のいずれも Ru と同様に Pt表面ではとけにくくなり，安定した酸素供与サイトとなって Pt の CO酸化能の増大に寄与することを明らかにした。

電極に酸素吸着の起る電位がすなわち CO酸化電位となるので，温度を上げ，より低電位で電極上に酸素を導入することにより更に分極を減少させることができる。



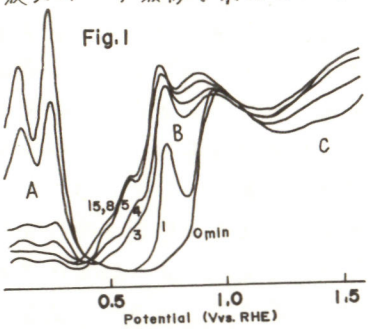



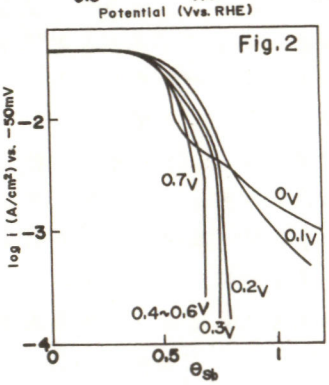
# B 213　水素発生に対する白金電極の活性に及ぼす吸着アンチモンの影響

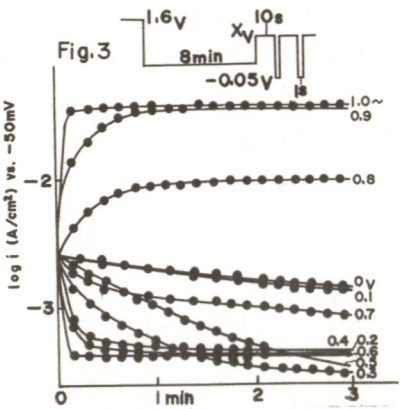
山梨大学工学部　°古屋長一，本尾　哲

種々の電極上に0～数原子層までの異種原子を吸着させ，その吸着状態ならびに吸着量と吸着状態のあたえる水素発生への影響を検討してきた。今回は白金電極へのUA族のアンチモンの吸着について報告する。実験方法，測定は1N硫酸中アンチモンイオン$10^{-6}$ g ion/lで行い，他は前回と同様である。

〔結果〕0～1.5Vまでの電位でアンチモン吸着後の三角波スイープ波形を求めた。その一例をFig.1に示す。Aは白金の水素脱離波，Bは吸着アンチモンの酸化波，Cは白金への酸素吸着波である。アンチモンの吸着と共に水素脱離波は減少し，アンチモン酸化波は増加する。水素波電量／アンチモン酸化波電量は吸着電位により多少量が1:2.2であった。これより，吸着アンチモンは3価で溶出し，1個のアンチモン原子の吸着によって白金表面の水素の吸着サイトは1個以上減少するものと考えられる。アンチモンの吸着量は0～0.1Vの電位において一層以上吸着するが0.2～0.7Vまでは0.7層しか吸着できないことが分かった。これらの性質はヒ素の吸着の場合と同様である。水素発生のタフェル線はアンチモンの吸着量の増加と共にbの値を増加させつつ低電流密度側に移動した。吸着状態と活性との関係を求めるため，各吸着電位での吸着量と−50mVの電流値との関係を求めた。その結果をFig.2に示す。活性はアンチモン被覆率0.5まで変化なく，それ以後は吸着電位によって大きく異っている。0～0.1Vで吸着させた場合には被覆率が1以上となっても活性の減少率は小さいが，0.2～0.7Vでは被覆率0.7で急激に減衰している。これらの差は白金上でのアンチモンの吸着状態の差によるものと考えられる。すなわち吸着平衡(0.2～0.7V)ではアンチモンの吸着は配列の規則度が大であるが0～0.1Vでは規則度は小でその吸着量は時間的増加するものと考えられる。この点を明瞭とする為に，0Vで吸着させた電極を0～1.5Vの電位で処理し，その時の活性変化を測定した。そのP.T.S.と結果をFig.3に示す。0～0.1Vでは吸着量の増加による活性低下のみであるが0.2Vより0.6Vまではアノード電位ほど活性減少は速く，0.8V以上ではアンチモンの溶解のため，活性は増加している。この様に0Vで吸着した電極上のアンチモンは0.2～0.7Vに保持することによって再配列を起し，活性が減衰することが分かった。



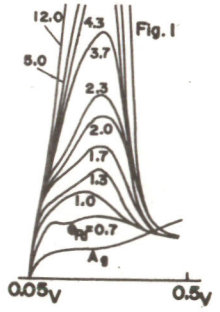



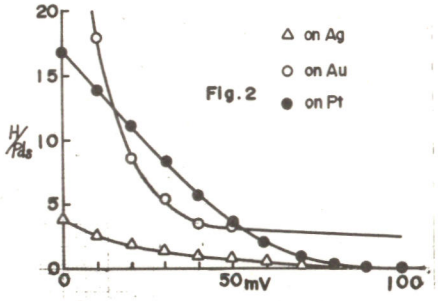
# B 214　水素発生に対する銀電極の活性に及ぼす吸着パラジウムの影響

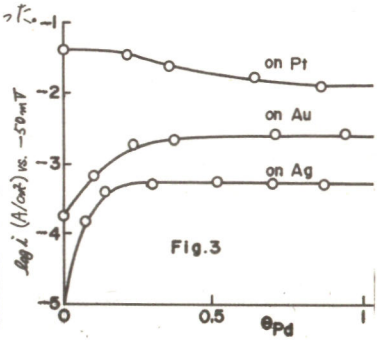
山梨大学工学部　°古屋長一，本尾　哲

前回までに金，および白金上にパラジウムを微量析出させ，素地金属に対する影響について調べ，次のことが明らかになった。素地金属が金，白金の場合ともにパラジウム被覆率1で三角波スイープ波形は単体パラジウムのそれと一致し，スイープ波形の上ではパラジウムの性質を持つ。析出パラジウムの表面原子には強弱2個の水素が吸着し，内部原子には表面層近くでは2個吸蔵できる。しかしながら水素発生反応に対しては金の場合では被覆率0.5でほぼ単体パラジウムのターフェル線と一致したが，白金の場合には白金とパラジウム単体の中間のターフェル線となり素地によって大きく異ることがわかった。今回は素地金属に銀を選び素地金属による違いについて検討した。

〔結果〕銀上にパラジウムを析出させた場合の0.05V～0.5Vまでの三角波スイープ波形をFig.1に示す。銀単体では全くない水素酸化波がパラジウムの被覆率と共に増加している。ここでパラジウムの被覆率は同一溶液中で金に析出させ，同一量析出したものとして求めた。これらの波形より銀上に析出した表面第一層のパラジウム原子には水素が2個吸着し，内部原子には2個の水素が吸蔵されることがわかった。この点については素地金属が白金または金の場合と同様であった。しかしながら白金，金の場合には20V/sのスイープ速度で0.4Vまでに水素酸化は終了し，明瞭な水素酸化波を与えたが銀の場合にはFig.1に示した様に0.05V/Sという小さなスイープ速度でなければ明瞭な波形とはならなかった。このことは同じくパラジウムが析出した場合でも素地金属によって水素酸化に対する活性が著しく異ることを示しているものと考えられる。次に吸蔵速度の素地による影響をFig.2に示した。白金，金の場合には大きな値となっているが，銀の場合には著しく小さな値となっていることがわかった。水素発生反応のターフェル定数bはパラジウム被覆率によらずb≒120mVと一定であった。ターフェル線はパラジウムの被覆率の増加と共に高電流密度側に移動し$\theta_{Pd}=0.3$で一定となり以後被覆率を増加しても不変であった。パラジウム被覆率$\theta_{Pd}$と−50mVでの電流値をプロットしたものがFig.3である。比較のため白金，金を素地とした場合の結果を示す。銀上の場合には金上の場合と同様，$\theta_{Pd}=0.2$という小さな被覆率までで一定値となっている。$\theta_{Pd}=1$の電流値をとると白金＞金＞銀となり大きく異っていることが分かった。



# B 215　CdS単結晶電極を用いた電気化学光電池

神奈川大学工学部　藤嶋　昭，°小早川紘一
東京大学生産技術研究所　本多健一

1　$TiO_2$－Pt系電気化学光電池についてはすでに報告した（日化30年会）。$TiO_2$の感応波長は410nm以下の短波長側にあり、可視光を利用するためには、バンド幅2.4eVのCdS電極の使用が考えられる。CdSのアノード光電極反応は　$CdS \rightarrow Cd^{2+} + S + 2e$ の溶解反応であるが、溶液中にヨウ素イオンのような適当な被酸化性化学種を存在させておくと、この酸化反応が競合しておこる光増感酸化反応を使って、電極の溶解反応を抑えることができる。白金を一方の電極として電池を組立てると、光電池として作動し、白金電極上で水素を得ることが可能である。

2　CdS単結晶はアンドープ、キャリア密度 $7.4 \times 10^{16}/cm^3$ で（001）面を面出しし、1500番エメリー紙水研ぎを最終研磨とした。2x2cm 白金黒を対極とし、光源には500Wキセノン燈を用いた。CdS電極の基礎特性はサイクリックボルタンメトリーによって求めた。

3　図1にCdS電極の光照射時の挙動を示す。光照射によって酸化電流は大きく増加する。電流立上り電位は電解液組成によらず、ほぼ同じ-0.65V（vs. S.C.E.）付近にある。

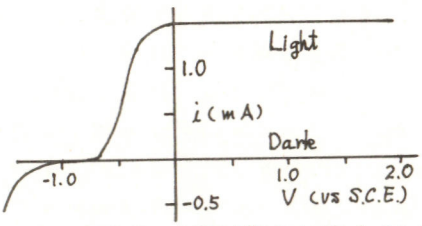


図1　CdS電極の光照射挙動（0.2M $Na_2SO_4$）

図2にスペクトル応答を示す。$TiO_2$では利用できなかった波長で励起され、$TiO_2$－Pt電池と組合せば、太陽光のより有効な利用ができる。

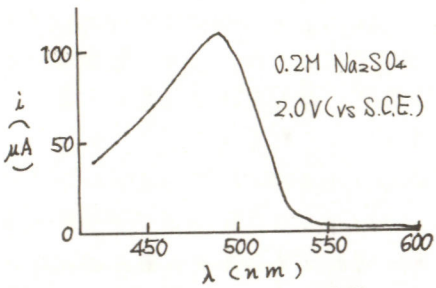


図2　CdS電極のスペクトル特性

電極面積0.34$cm^2$の単結晶を用いた電池の短絡電流の時間変化の一例を図3に示す。KI溶液中では酸化によって生じた$I_2$で液は着色し、白金電極では水素が発生する。CdS－Pt系では同一溶液の電池構成としても性能が落ちない。1M KI－0.1N $H_2SO_4$ 系では、半導系を加算した以上の電流がえられたが、これはカソード反応が酸性にした為に貴な方向にシフトすることによると考えられる。曲線B D E の比較より、$I^-$, $Fe^{2+}$ を加えた系での電流の増加は、イオウの析出量が少ないところから、これらのイオンの酸化反応によるものと考える。この競争反応の量的な関係は、溶液中のイオン濃度に関係する。

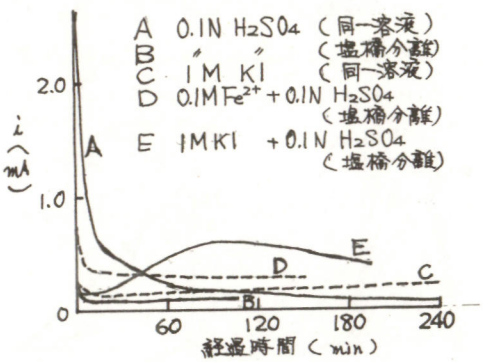


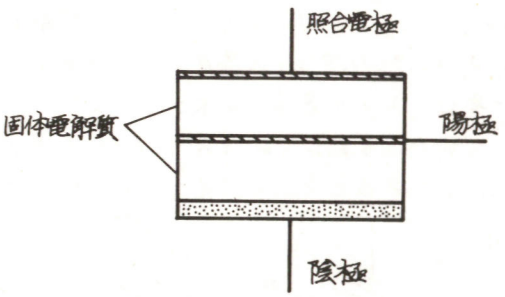
図3　短絡電流の時間変化

# B216　固体電解質を用いた電気化学的素子（第3報）

三洋電機㈱　池田宏之助，°多田欣也，松浦宏太郎，大江良雄

1．目的　高いAgイオン導電性固体電解質を用いた電気化学的電位記憶素子[1,2]については　電位を急峻に変えたり、長時間かけて変える必要がある場合などがあるため、素子の電気容量を種々の適度の大きさに設定する必要がある．この容量は素子の陽極材料の種類と関連するが、陽極の重量とも比例関係にあるため、陽極の厚みの素子特性に与える影響について検討することは重要であり、本報告では2，3の陽極材料について、これらの検討を行ったので報告する．

2．検討内容　検討に用いた陽極材料は(1) $Ag_4P_2O_7$ - $Ag_{1.7}Te$ - $Ag_2S$ 系　(2) $Ag_3PO_4$ - $Ag_{1.7}Te$ - $Ag_2S$ 系　(3) $Ag_2Se$ - $Ag_3PO_4$ 固溶体　の3種類とし、それぞれの陽極材料と組合せた固体電解質(E)は　$RbAg_4I_5$ を用いた．また照合電極としては全て銀粉を用いた。それぞれの電極材料と固体電解質は全て100メッシュパスの粉体を所定量秤量したのち、別々に加圧成形したのち、陰極／E／陽極／E／照合電極とする構造とし、重ね合せて圧着した。通電は陽極と陰極間で定電流パルスを用い、このときの陽極と照合電極間で検出される電位変化の過渡現象はメモリスコープを用いて測定した。それぞれの陽極材料について、厚みを変えた場合　および パルス電流の大きさを変えて得られた過渡現象の結果から厚み、あるいは電流が大きい程、陽極中での銀イオン濃度勾配が大きくなり、過電圧特性に比例的に影響を与えることが判った。また　これらの結果から陽極中のイオン拡散についても検討考察を加えた．




素子構造図

参考文献

1）池田等；電気化学協会37回大会講演要旨集（1972）

2）池田等；37回電池討論会講演要旨集（1972）

# B217　炭素繊維の電極挙動

群馬大学工学部　大谷杉郎，ホー・ライ・フーン，坂庭　博
久保田　隆，西村尉辞

1）目的．偶然の機会に酸型の陽イオン性炭素繊維（CF-H）を用いて、つぎの型式の二次電池をつくりうることを知った。

CF-H | NaCl 水溶液 | CF-H

本研究は、この種の炭素繊維－電解質水溶液系二次電池の起電力反応と、実用電池としての可能性をさぐるために行なわれた。

2）方法．まず電極炭素材および電解質溶液の種類の影響をみるため、下記の各種電極炭素材および電解液を用いた電池をつくり、それらの充放電時における電極電位の変化を観察した。

電極炭素材；1000℃焼成のピッチ系炭素繊維織布（CF-O），2000℃焼成の前記織布（CF-G），CF-Oを酸化して得られるイオン交換性炭素繊維（交換容量 1.6～3.5meq/g）（CF-H），窒素気流中で500℃に加熱したCF-H（CF-H-500），フェノール樹脂系活性炭素繊維フェルト（ACF）．

電解液；NaCl（飽和）のほかKCl（2N），HCl（2N），NaOH（2N），$CaCl_2$（4N），$MgCl_2$（4N），$FeCl_3$（6N），$AlCl_3$（2N），$CuCl_2$（2N）および$AgNO_3$（0.2N）の各水溶液

ついで、電位走査法により各種炭素電極の挙動を比較した。試料電極は約10mgの炭素繊維束糸を用い、走査条件は、温度25℃，走査速度5～480 sec/Vで，−2V ～ +2V，Rest Potential（RP）～+2Vおよび RP～−2Vの各電位範囲で実験を行った。

3）結果．NaCl飽和溶液を電解液とし、1.5mA/cm²の定電流放電を行った時の電極電位の変化からみると、正極としては、CF-G ≪ CF-O ≪ CF-H < ACFの順に電気容量が大きくなり、負極としては CF-G ≪ ACF < CF-O ≦ CF-H の順になった。電解液の種類もまた電池の容量に大きく影響した。KCl，NaCl，HClなどの溶液を用いた電池にくらべると、その他の水溶液を用いた電池では著しく小さな容量しか示さなかった。この傾向はCF-O，CF-H いずれの電極を使用した場合にも認められたが、CF-Hを用いた電池の方が一般に2～4倍の電気容量を示した。また電位走査法の結果でもCF-HとCF-Oとの間には大きな差が認められた。すなわちCF-Hはいずれの電解液中においても、図1に一例を示したように活性な電極として作用し、RPから正負いずれの方向にも電位に比例した電流が流れた。これに対しCF-Oの場合は、一般に不活性であるが、NaCl，KCl，(HCl)溶液の場合のみRP～−2Vの範囲で大きな履歴現象を示した。(図2)

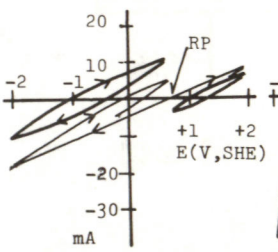



図1．NaCl溶液中でのCF-Hのi-E曲線

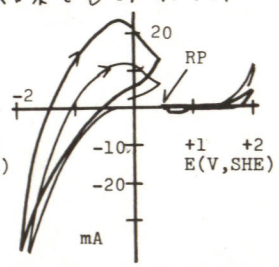



図2．NaCl溶液中でのCF-Oのi-E曲線

# B218　アンモニアガス活性化ポリ塩化ビニル炭の酸素極特性

福井大学工学部　加納源太郎，°堀田紀好，水上邦夫，押谷政彦

目的：炭素材の電池電極性能はその細孔構と密接に関係しており，相互の関連性を明らかにしていくことは極めて重要である。演者らはアンモニアガスで活性化したポリ塩化ビニル炭（PVC炭）の窒素吸着等温線に基づいて，単分子膜容量，細孔容積などの構造因子について検討してきた。[1] 今回は同じ活性化PVC炭について，その細孔構造と酸素極特性との関連性を調べた結果を報告する。

方法：炭素試料の調製はPVC粉末を熱濃硫酸中で炭化処理し，ついで炭化物を窒素気流中，900°Cで2時間加熱して得られたものである。アンモニアガスによる活性化は800°～950°Cの温度範囲で行なった。電極は活性化PVC炭とフッ化黒鉛（防水剤として添加）とを重量比，7：3の割合で混合したもの100mgをPVC製ホルダーに充填し，粉体電極として使用した。i－E曲線は一定の酸素圧下，27%-KOH，Ni対極，温度25°Cの条件下で定電流法あるいは定電位法により求め，これより，みかけの交換電流密度，$i_0$，あるいは限界電流密度，$i_L$ を評価した。各試料のオーム損はカレントインタラプター法により補正した。

結果：PVC炭をアンモニアガスにより950°Cで活性化した場合，活性化にともなう減量が24～72%と増加するにつれ，酸素電極反応にともなう過電圧は小さくなり，交換電流密度，$i_0$ は増加した。$i_0$ 値はまた，試料炭の単分子膜容量，$V_m$ および細孔容積とも相関々係を示し，主としてミクロ孔に依存する傾向を示した。活性化減量が約50%と一定とした場合，活性化温度による細孔容積あるいは単分子膜容量の変化は比較的少なく，したがって，ほぼ一定の $i_0$ 値を各電極とも示した。このことは $i_0$ 値が活性PVC炭製造時の温度よりも減量に強く依存することを意味している。限界電流密度，$i_L$ と細孔容積との間にも相関性が認められたが，この場合，どちらかといえばミクロ孔よりもむしろ遷移孔の変化に対応する度合が大きいことを認めた。

1）加納源太郎ら，第14回電池討論会講演要旨集

# B219 加圧下における亜鉛極の挙動

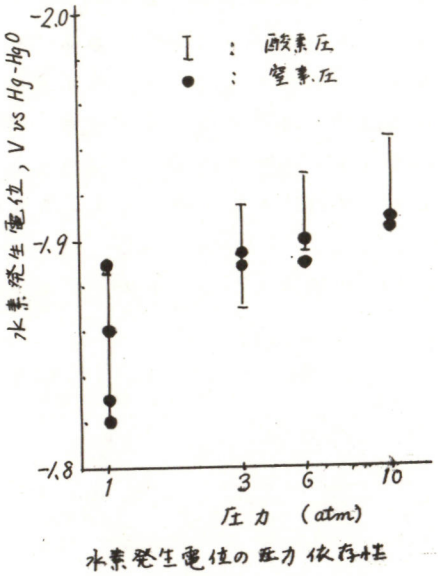
電子技術総合研究所　°野崎　健，佐藤清香

1．目　的　：海洋開発技術の進展に伴い大陸棚深度で使用される海洋機器用電源の必要性が高まりつつある。亜鉛酸素電池はエネルギー密度が高く，比重を海水に等しく設計できるので，海洋機器用電源に適している。さきに著者らは亜鉛極を機械的に整形することにより充放電サイクル寿命の長い亜鉛酸素二次電池について発表したが（第14回電池討論会，1973），この電池系を海洋機器用電源とするために亜鉛極の圧力下における挙動について知る必要が生じた。とくに充電時の亜鉛の結晶生長過程は充放電サイクル寿命に関連する重要な問題である。このため加圧下で亜鉛極を分極してその挙動を検討したので報告する。

2．実験方法：亜鉛極試料は三井金属鉱業（株）より提供を受けた亜鉛板を用い，塩化ビニル樹脂板をエポキシ樹脂により接着して，5×2 cm² が露出するようにマスクした。ポテンショスタットおよび定電流電源を用い，Hg-HgO 参照極により電位測定をして分極した。電解液には特級水酸化カリウム 40% 水溶液に特級酸化亜鉛を所定量溶解したものを用いた。圧力は1，3，6，10気圧を窒素ガスあるいは酸素ガス圧として加えた。耐圧ガラス製の圧力容器により，加圧下での亜鉛極の状態を接写装置により記録した。対極には焼結ニッケル板を用い，亜鉛極面の観察を妨げず，かつ電場分布ができるだけ均一になるように配置した。

3．結果および考察：亜鉛酸素電池の比重が1となるように設計すると，酸素ガス圧は20～50気圧を必要とする。なお，内圧を海水圧と平衡させることにより，圧力容器を軽量化できる。この程度の圧力では主に充電時の水素発生に伴う亜鉛の結晶生長の変化と溶存酸素による亜鉛の自己放電速度の変化に影響が現れるものと予想される。

0.5M ZnO 溶液における亜鉛極の電位掃引分極特性を -1.0～-2.0 V (vs. Hg-HgO)，掃引速度 1V/min で求めたが，酸素および窒素飽和による影響は少なかった。しかし図に示すように，水素発生に伴う電流の立上りの電位には圧力依存性が認められた。



水素発生電位の圧力依存性

また，0.5 M ZnO 溶液における，0.1 A/cm² および 0.05 A/cm² 定電流充電時に生ずる亜鉛析出物は軟い微細結晶であり，上記電池系において，機械的に電極析出物を整形することが加圧下でも可能であると推測された。

# B 220　アルカリ溶液中での亜鉛極の充放電に伴う結晶形態の変化

*大阪工業技術試験所，**近畿大学理工学部　°樋口俊一*，三宅義造*，勇　義広**

[目的] 亜鉛アルカリ蓄電池において，充放電に伴う析出亜鉛の結晶形態の変化がサイクル寿命に大きく影響している．著者らはこれまで充電時の析出亜鉛の形態について検討してきたが，今回は亜鉛極の放電による変化も考慮した充放電に伴う亜鉛極の結晶形態の変化について調べた．

[方法] 電解槽にはガラスフィルター付H型セルを用い，1M（または0.5M）ZnO＋8N KOH溶液100 ml中で，かくはんを行なわずに充放電を行なった．充電および放電時の電流密度はいずれも50 mA/cm²で，電気量比（Qc/Qa）を1.2（または1.1）とし，放電時間は10，100，1000 sec，サイクル数は1～50∿について検討した．これらの条件で，素地金属の種類，ZnO濃度，電解液温度および添加剤などの影響について調べた．結晶形態の観察には走査型電子顕微鏡を用いた．

[結果] Photo.1-1に25°Cでそれぞれの充放電サイクル後の充電を行なった場合の析出形態を示した．充放電時間が短い場合（e）は結晶粒子の数が少なく，大きな析出物が見られるが，充放電時間が長くなる（a）と，少し歪んだ結晶形態となり，サイクル数が増大する（b）と，層状の析出形態が見られる．さらに充放電を行なう（c）と塊状の析出物となる．また充放電時間が長くなる（f）と海綿状の亜鉛が生成し易くなる．電解液温度が50°Cの場合，析出物は海綿状になり易く，0°Cの場合はZnO濃度が低い場合（0.5M）と同様に樹枝状となり脱落亜鉛が多くなった．素地金属としては銅，黄銅および鉄板について比較検討したが，サイクル数が増大すると金属の種類にはあまり依存せず，表面処理の方法によって差が見られた．Photo.4-1は$10^{-4}$ M TlClを添加した場合で，どの場合も結晶粒が小さくなり，海綿状亜鉛の生成は見られなかった．$Pb(CH_3COO)_2$ および $Bi_2O_3$ などの添加の場合も同様な傾向が認められた．$K_2TeO_4$，$In_2O_3$ および $[(C_4H_9)_4]NCl$ などの添加の場合は結晶粒の大きい析出物が得られた．$SnCl_2$，KCNおよびKSCNなどの添加は結晶形態にはほとんど影響を与えなかった．

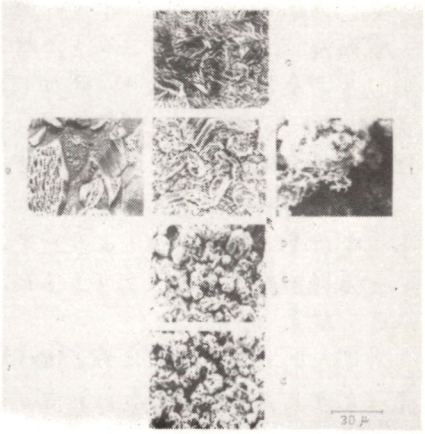



Photo.1-1 Effect of temperature on the morphology of zinc electrodeposited from 1MZnO＋8NKOH solution.
Substrate: Brass, 25°C, Ic = Ia = 30 mA/cm²
Qc/Qa = 1.2
Ta, ∿: a) 100 sec, 14∿; d) 100 sec, 50∿
b) 100 sec, 10∿; e) 10 sec, 10∿
c) 100 sec, 30∿; f) 10×10² sec, 10∿

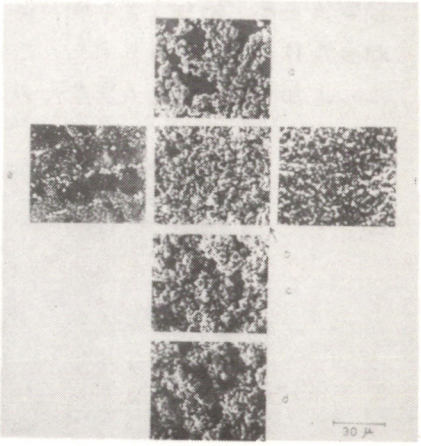



Photo. 4-1 Effect of additive agent on the morphology of zinc electrodeposited from 1MZnO＋8NKOH＋10⁻⁴M TlCl solution.

# B221　アルカリ溶液中亜鉛電析結晶の顕微鏡的観察

横浜国立大学工学部　°山田久雄，山下嗣人，簾田梅子

## 1　目的

亜鉛を負極活物質とし濃厚亜鉛酸アルカリ溶液を電解液とする二次電池は，エネルギー密度が高く安価であることから注目されているが，充電時に電析亜鉛が樹枝状化あるいはコケ状化するという問題点がある．これらを抑制するためには溶液中に微量の鉛，テルルを添加することが有効であることはすでに報告した．本研究においてはこれら微量イオンが亜鉛電析結晶の初期状態におよぼす影響を顕微鏡的観察により検討した．

## 2．方法

電解液は 0.65 mol/l の ZnO を溶解した 8N-KOH 水溶液を基本とし，これに PbO または $TeO_2$ を各金属で 5～100 mg/l 添加した溶液 80 ml を 25°C に保持して用いた．電極は両極共 99.995% 以上の亜鉛板を用いた．試料極作用面積は 1 cm × 0.5 cm とし，5 秒間硝酸処理した後水洗して使用した．実験は 1～7 A/dm² の電流密度で撹拌しながら定電流電解を行った．電解時間は 3 A/dm² において 30 sec～30 min とし，その他の電流密度の場合にはこれらと電気量が等しくなるように定めた．試料極は電解後水洗，メタノール洗して乾燥し，金属顕微鏡およびレプリカ法による電子顕微鏡を用いて観察した．

## 3．結果

各添加剤の電析結晶におよぼす影響は主に次のようであった．無添加の場合は図1に示すように六方晶系と思われるが不完全な微細結晶の電析が得られた．鉛添加では図2に示すように通電開始後数十秒で斑点状凸起が多数出現し，電解の進行に伴って極板全面を覆うように拡がり，無添加に比べて滑らかな表面となる．テルル添加の場合にはその効果は電解初期には現われず，電解の進行に伴って六方晶系の微細結晶が大きく成長してゆくのが認められた．この現象はテルル添加の場合著しいものだった（図3）．

高電流密度で微細な電析物が得られたのに対し，低電流密度では無添加，鉛添加の場合粗大な粒状電析が得られた．その微視的状態はそれぞれの特徴を示していた．また，テルル添加の場合低電流密度においてコケ状電析が見られた．




図1　無添加　3 A/dm², 90 sec

図2　Pb 5 mg/l　3 A/dm², 30 sec

図3　Te 50 mg/l　3 A/dm², 3 min

# B 222　KOH溶液中の亜鉛電極の充放電挙動（第2報）
## 電解液中のKOH及びジンケートイオン濃度の影響

松下電器産業㈱　°関戸　聰，大平　司，池田　裕

(1) 分極曲線および開路時の電位回復より求めた電極反応機構

電解液組成を (1) $Zn(OH)_4^{2-}$ イオン濃度を526 mM一定にし、KOH濃度を0.5～7Mの間で変えた場合と (2) ZnO含量1 g/l ～50 g/lの間で変え、KOH濃度を7M一定の場合について前報と同様に分極曲線を求めた。試料極および対極は純Zn板（99.99％）で反応面積はそれぞれ30 $cm^2$ と48 $cm^2$ Xとし、温度は−10°Cと20°Cと定めた。

その結果、温度に無関係に充電時の分極曲線は2段となり、第1段は勾配約30 mV/decade、$Zn(OH)_4^{2-}$ イオン濃度に対して電気化学反応次数約1、KOHに対して約−4となり、$Zn(OH)_4^{2-}$ イオン濃度のみに依存する限界電流を示した。限界電流附近では電圧変動が烈しく、デンドライトの成長が著しく起ることが認められた。限界電流密度と $Zn(OH)_4^{2-}$ イオン濃度との対数プロットの勾配は約1で、$Zn(OH)_4^{2-}$ イオンの拡散律速となっていることが分り、その際にデンドライト成長が著しく起ることが分った。第2段は勾配約120 V/decadeでKOH濃度のみに依存し、電気化学反応次数は約−1となった。

放電時の分極曲線も温度に無関係に勾配約30 mV/decade、KOH濃度のみに依存して電気化学反応次数は約4。限界電流密度とKOH濃度との対数プロットは2Mを境としてそれ以下では勾配約2、それ以上では約1となった。このことから2M以下では $OH^-$ イオンが関係する不均一化学反応律速、それ以上では拡散律速であることが分った。

上記の事実は、前回求めた多孔質極での放電末期および充電末期の開路による電位変化の結果の示すところにも一致する。すなわち、充電末期ガス発生以前の電位回復は供給律速を、ガス発生後のそれは逆散律速を前提とした式に従ったが、今回のそれぞれ $Zn(OH)_4^{2-}$ イオンの供給と $OH^-$ イオンの逆散を律速とする充電の第1段と第2段の反応がそれに相当する。放電末期での電位回復が供給律速で2M以下の勾配が緩やかなことも今回の2M以下で $OH^-$ イオンが関係する不均一化学反応律速となり、それ以上では $OH^-$ イオンの拡散律速となることに相当する。

(2) デンドライト成長と電極の変形防止のための施策

上記充放電の際のデンドライトの成長と電極の変形は、1M以下のKOH濃度では起らず、それ以上では上部が溶解し、下部にデンドライト状に析出することが直線的に増大することでも認められた。その防止には Zn の放電生成物が電極附近にとどまることが必要のように思われる。その施策として (1) KOHの濃度を薄くすること、(2) 電解液量を少なくし、酸素サイクルによって充電末期でも $Zn(OH)_4^{2-}$ イオンが存在するようにし、放電時 $Zn(OH)_4^{2-}$ イオンが遠くに逆散しない効果を実際の電池（3.0 AhのNi−Zn）で1Ωの定抵抗放電2 hr、600 mA 6 hrの深い充放電で確認した。

前者の場合はデンドライト成長と電極の変形防止には効果があるが、$OH^-$ イオンの欠乏のため放電特性が悪くなるが、後者の場合、KOH濃度が高くとも効果があり、寿命が著しく増大することが認められた。

# B223　亜鉛の電析に及ぼす微量イオンの影響

横浜国立大学工学部　°山下嗣人，稲葉吉尚，鶴岡　武

## 1．目的

濃厚亜鉛酸アルカリ溶液からの電析亜鉛は樹枝状，コケ状化がいちじるしい。これらが高エネルギー密度電池として注目されているアルカリ蓄電池の亜鉛アノード活物質への利用に際して問題である。著者ら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 $KOH-ZnO-H_2O$ 三成分系における亜鉛電析結晶の状態図を作製し，微量イオンの影響も調べたので，これらの結果を報告する。

## 2．方法

電解液はテルル $3.9\times10^{-4}$ mol/ℓ，鉛 $1\times10^{-4}$ mol/ℓ 含む 2～11 mol/ℓ KOH + 0.05～1.45 mol/ℓ ZnO 溶液 250 mℓ を 25°C に保持して用いた。各組成の溶液中，1，2.5 および 5 A/dm² の電流密度で 0.025 Ah 電析させたのち，顕微鏡で観察して電析結晶の状態図を作製した。またカソード分極曲線を測定して過電圧の比較も行なった。

## 3．結果

水酸化カリウム溶液中への酸化亜鉛の溶解度は極めて小さいので，溶解度曲線の部分を拡大して Fig 1 に示す $KOH-ZnO-H_2O$ 三成分系状態図を作製した。実験は水酸化カリウム濃度が 2，5，8 および 11 mol/ℓ，亜鉛濃度が ZnO/KOH 濃度比で 0.025，0.050，0.075，0.100 および 0.130 となる条件のもとで，それぞれ行なった。

平滑な電析は 8 mol/ℓ KOH + 0.65 mol/ℓ ZnO 付近で得られ，これより亜鉛酸アルカリの高い範囲でコケ状となる。水酸化カリウム濃度が高く，亜鉛濃度が低いほど樹枝状化しやすい。また水酸化カリウム濃度が低いほど黒色粒状となる。

電解液中に鉛イオンを含む場合はコケ状電析防止に効果が見られ，テルルイオンを含む場合はやや高電流密度側において樹枝状化抑制に効果が認められた。

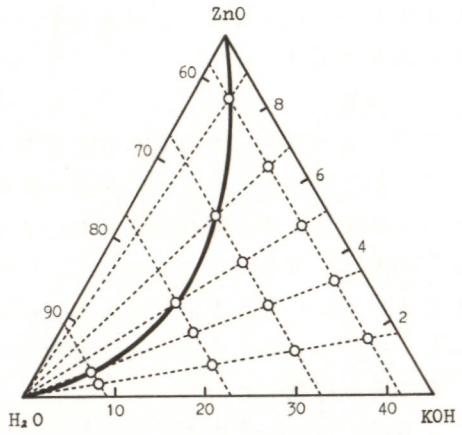



Fig. 1 Diagram of a three component system of the KOH－ZnO－$H_2O$

次に各組成の溶液中において亜鉛電析の過電圧を調べた。水酸化カリウム濃度および酸化亜鉛と水酸化カリウムの濃度比（ZnO/KOH）は過電圧にほとんど影響を与えないが，テルルイオンは若干，鉛イオンは大きく増加させることなどわかった。

なお上記三成分系における電析結晶の顕微鏡観察の結果についても報告する。

# B 224　アルカリ溶液中における亜鉛の放電反応

同志社大学工学部　°山下正通，加藤博章，田坂明政，窪川真男
鐘紡㈱　吉村卓二

## 1.緒言

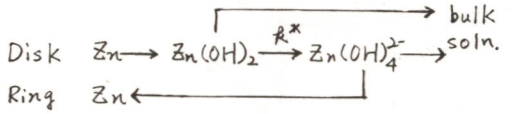
流動系における亜鉛の電池電極反応を解明するために，本研究では回転リングーディスク電極を用いて[1]，アルカリ中での亜鉛のアノード溶解反応機構を解析した。また併せて静止型亜鉛極の反応過程の相異について検討を行なった。

## 2.実験方法

リング極，ディスク極はいずれも 99.995 % の亜鉛板を用いた。電解液は，特級 KOH を再蒸留水に溶解して調製した 5 N-KOH 溶液を用いた。電解液中に窒素ガスを吹き込み，予め脱酸素し，測定中も電解槽内を窒素ガス雰囲気に保った。ディスク極を定電流酸化し，アノード反応生成物をリング極で定電位還元した。なお，リング極はアマルガム化処理をして水素過電圧を高め水素発生による影響を少なくし，かつカソード反応が限界電流密度に達する −1.65 V (vs. Hg/HgO) に設定した。

## 3.結果と考察

まず解析に当って，亜鉛イオンの拡散係数を知るために，アマルガム化ディスク極を用いて溶解 ZnO 量 ($C_\infty$) とカソード反応の限界電流密度 ($i_{lim}$) との関係を求めた (Fig.1)。$i_{lim}$ と $C_\infty$ は直線関係を示し Levich による関係式を満足する。直線の勾配より亜鉛錯イオンの拡散係数 $D = 4.18 \times 10^{-6}\ cm^2/sec$ を得た。Fig.2 は各回転数 $\omega$ におけるリング電流 $i_r$ とディスク電流 $i_d$ の関係を示す。$\omega$ が増すにつれて捕捉率 $N$ ($= i_r/i_d$) は減少し，$N$ を $\omega = 0$ に外挿すると理論捕捉率 ($N_0 = 0.44$) に一致する[2]。こうした現象を説明するために次のようなモデルを考えた。




ここで $Zn(OH)_2$ は電気化学的に不活性，$Zn(OH)_4^{2-}$ は活性であるとし，また $k^*$ は $Zn(OH)_2$ の化学溶解反応の速度定数を示す。以上のモデルの妥当性を検討した。

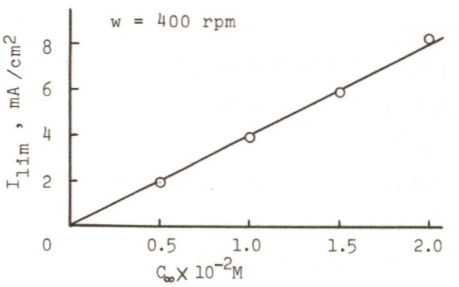



Fig.1　Plot of $I_{lim}$ against $C_\infty$ of ZnO

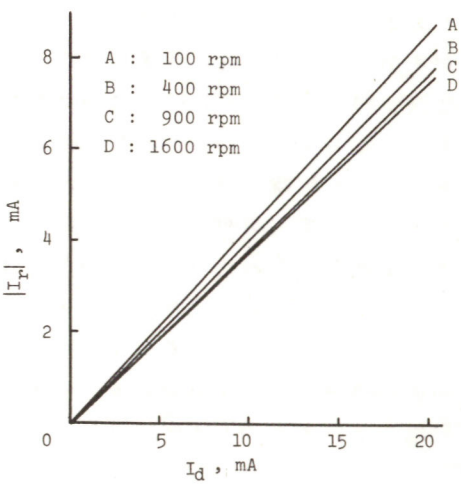



Fig.2　Dependence of $I_r$ on $I_d$

1) 黒田，山下，第13回電池討論会要旨集 p.5 (1972)
2) 吉村，井上，山下，第40回電気化学協会講演集 p.177 (1973)

# B 301　Pd−Rh, Pd−Co 二元系担持触媒の $H_2-O_2$ 燃料電池におけるアノード特性

千葉大学工学部　横田　哲，°水越広明，鈴木　邁

1　Pdを中心とした2元系活性炭触媒のアノード特性を検討した。アノード電極における活性化分極は、$H_2$の活性化およびHのイオン化と密接に関係しており，担持された貴金属の組成を変化させることによってアノード性能の向上が期待できる。そのうち今回は，Pd-Rh，Pd-Coの2元系触媒について検討，考察を行なった。

2　Willstätter 法によりホルマリン還元法行ない、2元系担持触媒を調製した。また貴金属担持量は，活性炭重量に対して5％一定とした。貴金属担持量に対するRhおよびCoの比率は，0％，25％，50％，75％，100％とした。Pd-Rh系では，還元温度80°Cおよび−10°Cにおいて調製し，Pd-Co系については−10°Cにおいて還元を行なった。さらに全試料について四フッ化エチレンによる防水処理を行ない、触媒量に対する重量比率を74％[1]とした。電極電位の測定は，定電流法により測定し，水素流量：100cc/min，電解液濃度：1N KOH aqu.，対極：Ni板，触媒量：50mgの条件下で行なった。

3　本報告では，主にPd-Rh系について述べる。定電流法による電極電位の測定では，還元温度80°Cにおける Pd-Rh担持触媒の電極電位はRh比率が大になるほど電極活性が大になる傾向を示した。−10°Cにおいては，Rh25％において活性極小，75％において活性極大現象が認められた。また2元系間（25％，50％，75％）では，ほぼ比例的関係が成立した。また走査電子顕微鏡による触媒表面の観察では，還元温度80°Cにおける担体上の貴金属に凝集状態が認められ，特にPdのみの場合はその傾向が著しかった。さらに電極電位差が最大であるRh75％の試料で比較したところ，80°Cでは担体が平面的で担持された金属が凝集していると思われる状態が認められ，−10°Cでは担体表面の凹凸が全体に分布しており，80°Cのものに比較して比表面積が大であり，かつ触媒活性も大であると考える。X線マイクロアナライザー分析の結果では明確ではないが，Pd-Rh系合金組織と思われるパターンが存在するのが認められた。またPdとRhは全率固溶体を形成する可能性が大であることから，2元系の場合Rh比率の変化が分子状水素の活性化および活性水素のイオン化能力に大きく影響しているものと推察した。

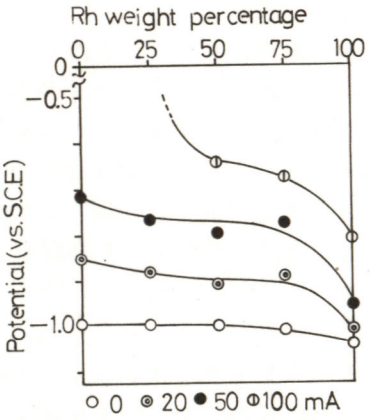



Fig.1 Relation bet. Rh% & pot.(80°C)

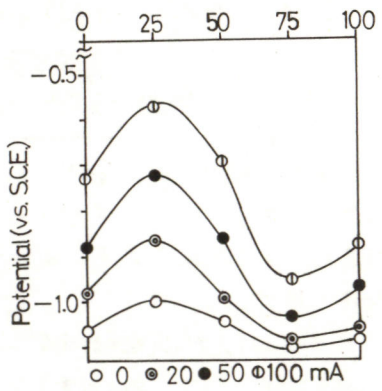



Fig.2 Relation bet. $Rh^{W}_{O}$ & pot.(−10°C)

り第40回電気化学協会大会講演要旨集

# B 302　各種酸化物による白金電極上でのメタノールの酸化促進作用

大阪工業技術試験所　°高橋祥夫，三宅義造
近畿大学理工学部　米沢成佳

〔目的〕メタノール燃料電池の実用化をはかるためには、貴金属以外の触媒を開発することが望まれるが、貴金属触媒についても少量で高性能を発揮できるような使用條件を見出すことができれば実用化につながると思われる。そのような観点から白金触媒に対する各種化合物半導体や酸化物などの助触媒作用を検討した。

〔方法〕水酸化カリウム水溶液（比重1.30/15°C）にメタノールを26ml/l の割合で溶解し、さらに試料を定重量（17.7g/l）加えてマグネチックスターラにより撹拌して懸濁させ、その中で白金電極を用いてメタノールのアノード酸化を行なった。助触媒としての性能の判定にはポテンシャルスイープ法および定常法による電流電位曲線を、試料を添加した場合としない場合とで比較することにより行なった。なお前者では平滑白金板、後者では白金黒付き白金板を試験電極として用いた。

〔結果〕試料には化合物半導体（TaN, TiN, VN, ZrN, TaC, TiC, VC, ZrC, MoC, WC），酸化物（$Al_2O_3$, $As_2O_3$, $Bi_2O_3$, $CeO_2$, CoO, $Cr_2O_3$, $Cr_2O_3$, CuO, $Cu_2O$, $Fe_2O_3$, GeO, $In_2O_3$, $MoO_3$, MnO, $MnO_2$, NiO, PbO, $PbO_2$, $Sb_2O_3$, $SeO_2$, SnO, $SnO_2$, $TeO_2$, $TeO_3$, $ThO_2$, $TiO_2$, $V_2O_5$, $WO_3$, $ZrO_2$），酸（$H_2SeO_3$, $H_2SeO_4$, $HbTeO_6$）および金属（Mo, Se, Te）を用いた。まずポテンシャルスイープ法によりメタノールのアノード酸化ピーク電流に対する試料添加の影響を調べ、助触媒作用のありそうなものをスクリーニングした。その結果，$CeO_2$, $H_2SeO_3$, $H_2SeO_4$, $H_6TeO_6$, Se, $SeO_2$, Te, $TeO_3$, $V_2O_5$, $WO_3$ および $ZrO_2$ が残った。次に定常法によりメタノールのアノード分極曲線を測定し，分極の減少に効果のあるものをさらにスクリーニングしたところ、有望なものとして $CeO_2$, $H_2SeO_3$, $V_2O_5$, $WO_3$ および $ZrO_2$ が残った。図1にポテンシャルスイープ法，図2に定常法による電流電位曲線の例を $CeO_2$ 添加の場合について示した。

なおこれら化合物は白金電極で効果を発揮するが他の金属電極たとえばパラジウム、ニッケル，タンタル等の電極では効果が認められなかった。

図1

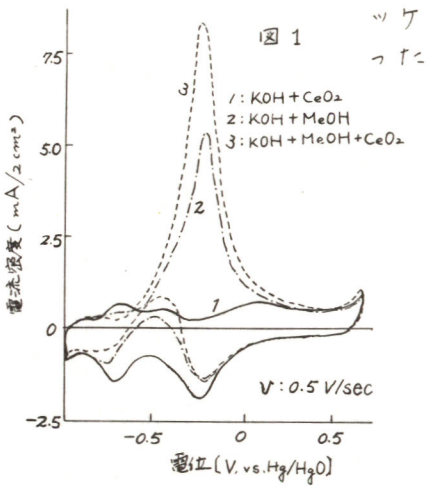
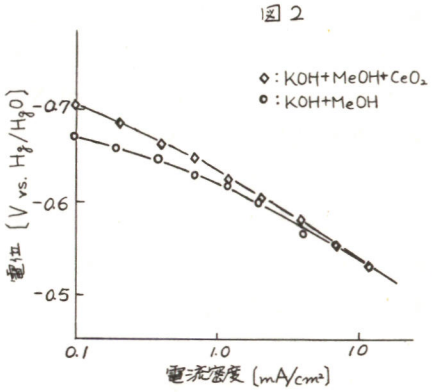



図2



# B303　鉄－チタン系Redox型燃料電池の放電特性

大阪工業技術試験所　°芦村進一，佃　一利，三宅義造

（目的）　redox型燃料電池は，放電にredox反応を利用し，放電後の正負両極液をそれぞれ酸化剤および燃料で再生する間接変換型の燃料電池である．正極液に酸性溶液中の$Fe^{3+}/Fe^{2+}$系を，負極液に同じく酸性溶液中の$Ti^{3+}/Ti^{4+}$系を使用した，実験室規模の鉄－チタン系redox型燃料電池について，その放電特性をしらべた結果を報告する．

（方法）　正極液には$Fe^{3+}$および$Fe^{2+}$を，また負極液には$Ti^{3+}$および$Ti^{4+}$を，それぞれ塩酸または硫酸水溶液中に溶かしたものを用いた．

試作電池の電えうには集電体をかねて黒鉛製のものを，また電池内隔膜にはカチオン交換膜をそれぞれ使用した．電極は厚さ0.5 cm，片面のみかけの作動表面積20 $cm^2$の多孔性炭素円板であり，電極間距離は1.3 cmに保持した．また実験に使用した正負両極液はそれぞれ250 ccづつであった．

正極液，負極液ともに，電極の背面側（相手極と反対側）から前面側（相手極側）に規定の流量で通過させながら，定常法によって，種々の條件下における電流－電圧特性をしらべた．

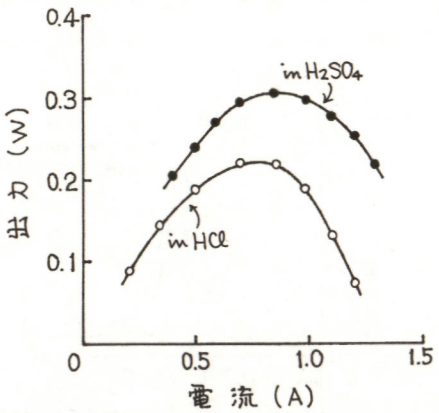
（結果）　放電特性は正負両極の分極と，電池の内部抵抗によって大きく左右される．分極の影響は正極側よりも負極側が大きく，また内部抵抗は電極間距離の小さい場合は隔膜部分の，距離の大きい場合は液抵抗の影響が大きい．

本電池は正負両極ともに，その放電反応は拡散支配であり，したがって電極中の液透過流量の大きいほど放電特性は向上する．ただし液流量50 cc/min. 以上ではその影響は僅少であった．

電池活物質（$Fe^{3+}$または$Ti^{3+}$）濃度の高低による放電特性のちがいはほとんど観測されなかったが，これは濃度の高いほど限界電流密度が大きくなり，そのために分極は減少するものの，逆に液抵抗が増大するので，これらの効果が互いに相殺しあって，このような結果がえられたものと思われる．

酸濃度の低いほど開路電圧は高くなるが，放電時の電圧降下は，酸濃度が6～8 Nの場合がもっともふさかった．これはこの程度の酸濃度の場合の液抵抗がもっとも低いので，主としてこの影響と考えられる．

本電池の放電電流と出力との関係を図にしめしたが，0.7～1.0 A（35～50 mA/$cm^2$）のあたりで最大出力がえられた．




正極液：0.50 N-$Fe^{3+}$, 0.25 N-$Fe^{2+}$, 4 N-HCl ($H_2SO_4$)
負極液：0.50 N-$Ti^{3+}$; 0.25 N-$Ti^{4+}$; 4 N-HCl ($H_2SO_4$)

# B 304　鉄－チタン系 Redox 型燃料電池の工業的反応装置へのスケールアップ

大阪工業技術試験所　°芦村進一，三宅義造
京都大学工学部　竹原善一郎，吉沢四郎

（目的）　redox型燃料電池から，連続的に一定の出力をとり出すためには，電池の出力にみあった再生反応容量が必要である．鉄－チタン系電池の再生装置を工業的規模の反応装置として使用する場合のスケールアップの可能性，ならびにその場合の電池性能などについて，反応工学的観点から検討した結果を報告する．

（方法および結果）　再生反応装置として，気液の向流操作を行なう気泡塔を考え，塔内での液流量，触媒濃度および温度は操作中すべて一定と仮定する．

既報の $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 系正極液および $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ 系負極液（いずれも硫酸水溶液の場合）の再生反応の実測値から，変換率，反応塔高さ，反応気体流量，とり出しうる電流値など，スケールアップに必要な種々の因子について，二つの反応塔型式を仮定して，それぞれについて計算した．なお反応気体は酸素および水素であり，反応用触媒は白金－活性炭である．

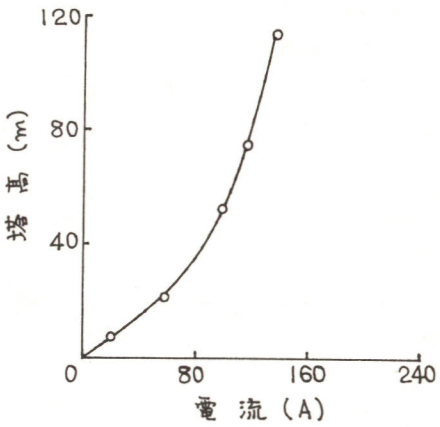
反応気体流量が大きい場合は，塔内が十分に撹拌，混合されているので，定常状態では塔内の気体および電池活物質濃度が均一と仮定できる．それゆえに実測値を用いて，塔高は反応気体（または電池活物質）の変換率に比例し，流量に反比例するものとして簡単に計算できる．この場合をA型式反応塔とする．

反応気体流量が小さい場合は，塔上部ほど撹拌・混合効果が小さくなるので，塔上下で反応気体および電池活物質に濃度勾配が存在する．気体濃度が塔上部へ行くにしたがって指数関数的に減少すると仮定すれば，塔高，変換率および気体流量などの関係について，次式から計算できる．この場合をB型式反応塔とする．

$$h = \frac{2.3v}{k} \log\left[\frac{1}{1-(Q/kC^{\circ}v)}\right]$$

$h$：塔高
$v$：塔内での気体上昇の線速度
$C^{\circ}$：塔入口での気体濃度
$t$：反応時間
$Q$：反応時間 $t$ での変換率
$k$：比例定数

一例として，$Ti^{3+}/Ti^{4+}$ 系負極液の場合のB型式反応塔について，変換率に相当する電流値と塔高との関係の計算結果を図示した．実用規模電池の電流値をとり出すためには，図から明らかなように，塔高が非常に高くなるが，塔断面積を大きくすることにより，塔高を低くして変換率を増大させることが可能となる．




反応塔断面積：7.07 $cm^2$
$H_2$ ガス流量：200 cc/min
液流量：15 cc/min
温度：30°C

# B 305　各種金属触媒電極におけるヒドラジンのアノード酸化反応

大阪府立大学工学部　°福本幸男，広岡謙三，松永　強，林　忠夫

目的　ヒドラジンのアノード酸化には水素脱離反応が関与するものと思われる。水素透過能のある箔電極を用い，透過水素のアノード酸化の電流値から触媒電極上の吸着水素量を求める方法は有効な手段となるが，検討された電極触媒の種類は少ない。本報告ではPd 箔を基体とし，これに各種金属を電析して触媒とし，アルカリ性ヒドラジン溶液中における分極挙動と水素透過量を測定し，ヒドラジンのアノード酸化の触媒能および反応機構の差異を検討した。

方法　厚さ 25μ の Pd 箔を基体とし，その片面に Pt, Rh, Au, Ni, Ni-P, Ni-B, Co, Co-P, および Co-B を厚さ 0.2～6μ 電析し触媒とした。ヒドラジンのアノード酸化の電解液には 4M KOH－0.1M $N_2H_4$ あるいは－1M $N_2H_4$ の溶液を使用した。測定は，定常法により，触媒側の電位 $\varepsilon_p$ に対する反応電流 $i_p$ と透過側の水素の酸化電流 $i_d$ を求めた。

結果　触媒側溶液を 4M KOH としカソード分極した結果，メッキの種類および厚さによって水素透過能は Pd 箔の 4/5～1/100 の範囲で変わるが，透過水素の酸化電流 $i_d$ は触媒側の水素生成量に応じて変化することが認められた。触媒側にヒドラジンを添加した場合，すべての電極において透過側に $i_d$ が現われヒドラジンの水素脱離反応が起こることが明らかになった。触媒側の電位 $\varepsilon_p$ とヒドラジンのアノード酸化電流 $i_p$ および透過水素の酸化電流 $i_d$ の関係を Fig. 1, 2, 3 に示す。Pd, Au, Ni, Ni-P では $i_d$ が $i_p$ に対応して変わることから，アノード分極により水素の脱離を起こし易い中間体が生成する反応機構が推定できる。Co 系および Rh, Ni-B 電極では自然電位における $i_d$ が高く，アノード分極による $i_p$ の増大に応じ $i_d$ は減少した。ヒドラジンが直接水素脱離反応を起こし，アノード反応により水素が消費されることによるものと考えられる。

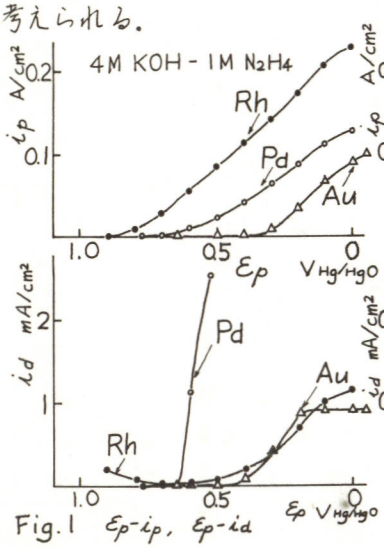


Fig. 1　$\varepsilon_p$-$i_p$, $\varepsilon_p$-$i_d$

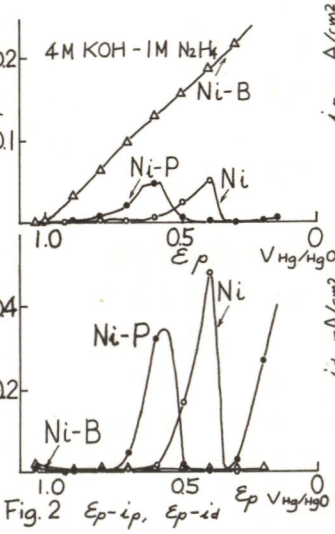


Fig. 2　$\varepsilon_p$-$i_p$, $\varepsilon_p$-$i_d$

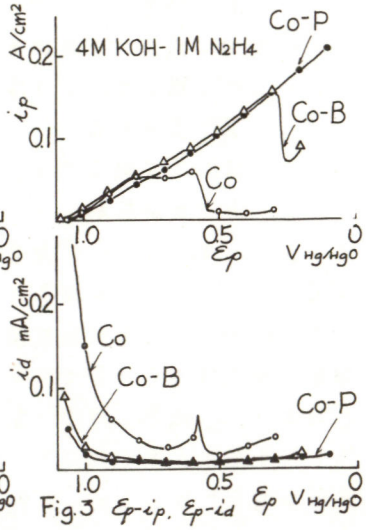


Fig. 3　$\varepsilon_p$-$i_p$, $\varepsilon_p$-$i_d$

# B306　固体電解質タイマー素子

諏訪精工舎　山村勝美，富田忠治，°小泉修三

目的　銀イオン固体電解質をタイマー素子に応用し，その動作モードと信頼性及び繰り返し充放電特性を検討した．

方法　固体電解質は試薬特級のAgIとAg$_2$Sを合成したAg$_3$SIを用い，電極には銀及び金を使用した．素子の作成方法が動作特性に大きな影響を及ぼす為，種々の予備実験の結果，性能が最も安定する次の方法を用いることにした．銀極には粉末銀とAg$_3$SIを1：3重量比で混合し円板状に成形し，これを更に径の大きい成形型に入れその上部からAg$_3$SI粉末を充填加圧し，銀極を固体電解質に埋没させる構造とした．次にこのタブレットの片面を銀極と同一形状のマスクで覆い真空蒸着法により金極を形成したものを基本構成とした．特性試験には直流用の定電圧装置，電位差計及び電流計を用いた．

結果　上記の電極構成による固体タイマー素子を充放電した場合のI－V特性は通常の電極反応を伴なう電気化学的特性にほぼ従う．又，同一電流に対する素子両端電位差は放電時の方が充電より15％程度低く，これらは温度の関数となる．（Fig.I参照）

充電量に対する放電量の割合である復帰率は，一定電流で充放電した方が高電流密度で充電し，低電流密度で放電させるより高い．又，素子は初回の復帰率は低いが2回目に増加し，それ以後の増加はわずかである．復帰率は面積によって左右されるが，同一断面積の素子では電解質の厚みの影響を殆んど受けない．又同一形状の素子間の復帰率のバラツキは極めて少ない．充電して放置した際の容量保持性は常温において比較的良く，充電後即放電させた時の復帰率に比し，10日間放置後の減少率は3％前後であった．

素子を実用的見地から検討した復帰率及びそれらのバラツキは充電，放電のサイクルを頻繁に繰り返した時は1～2％の差であり，発振の如く反復を連続的に行なった場合は極めて少なく0.3％以内であるがサイクル毎の間隔が長い場合は数％～20％の誤差を生ずる．

精度，サイクルライフを支配する素子の積分容量，最大及び最少電流あるいは電位，放電終止電位立ち上がり特性は，電極面積，電極間距離及び温度によって左右される。尚，この素子は1,000～5,000回の繰り返し充放電に耐え，特に最適充電容量の下限に近い量で連続サイクルを行なった時は1万回以上でも特性は変化せず，ソリッドステートタイマー等に充分使用できることが判明した．

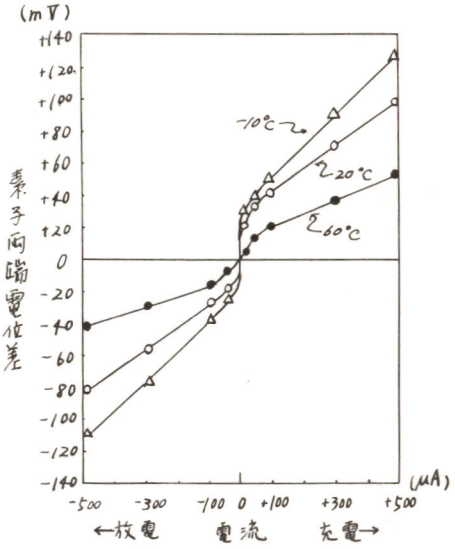



Fig.I　I－V特性

# B307 Li／$MnO_2$ 電池について

三洋電機㈱ 池田宏之助，加藤 均，°斎藤俊彦

1．目的　近年．高エネルギー密度を有する電池の開発が盛んに行われている．その中でも有機電解質を用いた電池は、負極に軽金属、特にリチウムを活物質とするので．適当な正極を組合せれば．高電圧、高エネルギー密度を有する電池となる．しかしながら、この電池の正極活物質には．化学的に不安定なものが多く．取扱いの点で不利な面もある．本研究では安価で取扱いやすい．乾電池の正極活物質である二酸化マンガンを取り上げ、有機電解質電池への応用を試みたので報告する．

2．実験方法　二酸化マンガンは、電解二酸化マンガンを用いた．電解液は．プロピレンカーボネート（PC） 1，2－ジメトキシエタン（1，2－DME）に過塩素酸リチウムを溶解したものを用いた。これらの精製方法は既に報告した。[1] 正極作製方法は樹脂結着方法または．硝酸マンガンの熱分解による結着方法を採用した。電極形状は20$mm^{\phi}$である。リチウム極は．#30のNi網を基体とした圧延リチウム板を使用した。電極寸法は．19$mm^{\phi}$．0.7mm厚である．照合電極は3$mm^{\phi}$のリチウムワイヤを使用した。用いた測定方法は．単極試験には定電流法．電池特性の測定には主に定抵抗放電を行った。

3．結果　図1に正極の5mA定電流放電特性を示す．曲線1，2は．電解液に1M $LiClO_4$－PCを用いたものであり、曲線1は．その正極組成が$MnO_2$ 13部、黒鉛1部をポリエチレンで結着したもの、曲線2は曲線1の黒鉛の代りに同量のアセチレンブラックを使ったものである．曲線3は曲線2と同組成の正極を1M $LiClO_4$－PC＋1，2－DME（1:1）の混合溶媒中での放電曲線である。これより導電剤としては．アセチレンブラックが良好であり、また電解液にはPCと1．2－DMEの混合溶媒が有利なことは．粘度の低下という面で既報[1]より、容易に推測できる．また、曲線3の正極をLi極と組んで容積3．5mlの電池ケースに入れ、470Ω定抵抗放電試験を行った結果、終止電圧2Vでの容量は380mAHであった。さらに電極の結着方法および$MnO_2$の熱処理についての検討を行った。

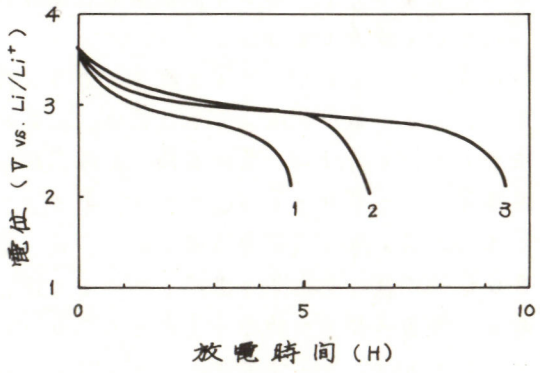



図1　放電特性

参考文献

1）斉藤、池田、松田、田村　第14回電池討論会講演要旨集 P．22

# B 308　二酸化マンガン電極のプロピレンカーボネート浴中におけるカソード分極特性

山形大学工学部　佐藤　誠，　°松木健三，滝沢利枝

1　$Li/MnO_2$ 有機非水溶媒系電池に関して二三の報告がなされているが、二酸化マンガンのカソード反応についてはまだ詳細な検討はなされていない。そこで、電解二酸化マンガン電極について分極曲線を測定し、カソード反応について検討を行なった。

2　溶媒プロピレンカーボネート（PC）は、２回真空蒸留した後モレキュラーシーブ（4A）で脱水して用いた。支持電解質 $LiClO_4$ は１２０°Cで３０時間以上真空乾燥したものを溶媒に溶かし、1M/ℓの濃度に調整した。試料極はグラファイト上に電析させた二酸化マンガン電極を、空気中で熱処理を行なったもの、対極および照合電極にはリチウム棒を使用した。電解セルはH型セルを用い、測定は、電位走査および定電流放電法によった。電解液の調整および測定はすべてアルゴン雰囲気のドライボックス中室温で行なった。

3　図１に空気中熱処理温度を変えて得た二酸化マンガン電極の分極曲線を示す。室温で乾燥させた試料を除き、他は明瞭なカソードピーク電流がみられる。電極表面を顕微鏡で観察すると多数の亀裂がみられ、熱処理温度が高くなると亀裂も大きくなるが、カソードピークが現われる電位領域での素地電極の影響は無視でき、またピーク電流値は二酸化マンガンの電析量に比例することから、その還元反応によるものとみることができる。図２に定電流放電における、二酸化マンガン電極電位の経時変化を示す。電位は初め急激に減少した後、徐々に減少して行くが、二酸化マンガンの電析電気量に対して、約２０％位放電したところで、二酸化マンガン皮膜が粉末状に剥離し始め、急速に電位が低下する。皮膜の剥離は、放電電流密度の大小に拘らずおこり、電位走査法でも走査速度などの条件によってピーク電位を過ぎたところで生じ、皮膜電極を使用した場合の問題点である。放電過程における二酸化マンガンの有効酸素を分析すると、放電反応が進むにしたがって低くなってくることから、酸素不足型マンガン酸化物へ変化していくことが示された。二酸化マンガン電極のカソード電気量は、二酸化マンガンの電析量に比例して大きくなるが、電析量がある値以上では逆に小さくなる。またその電気量は電位走査速度および、放電電流密度が小さいほど大きくなることから、還元反応速度は遅いものと考えられる。これは電位走査速度をある程度以上速くすると、二酸化マンガン皮膜の抵抗分極のみとなることからも認められる。

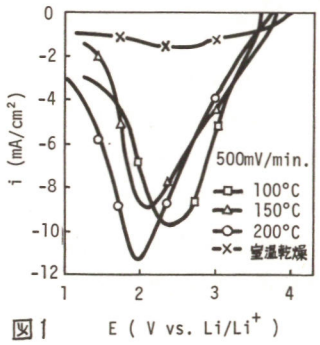


図1

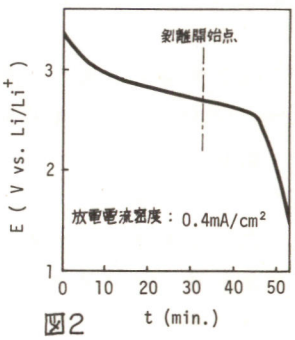


図2

# B 309　有機非水溶液中における酸化銅(Ⅱ)電極のカソード分極特性について

山口大学工学部　°寺司和生，高須芳雄，松田好晴

1).有機非水溶液を電解質とする高エネルギー密度電池として、カソード活物質に金属酸化物を使用し、アノード活物質にLiを用いるものが提案されている。この場合、酸化銀、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅などが使用可能と言われているが、酸化銅についての報告は極めて少ない。演者らの実験結果では1M-$LiClO_4$を含むプロピレンカーボネート(PC)中で$CuO$電極の開路電圧が約+0.3 V(vs. SCE)を示したのでこのカソードとLiアノードを組合わせると、約2,000 whr/kgと言う高い理論エネルギー密度を得る計算になるので、種々の条件で$CuO$電極を作製しそのカソード分極特性について検討した。

2).$CuO$粉末は市販特級品を使用し、これにグラファイト粉末及びバインダーとしてポリエチレン(PE)粉末を加えた後、加圧成型して試験極を作製した。試験極は直径13 mmの円盤状であり、これをガラス管の先端にエポキシ樹脂で接着した。電解槽はビーカー型で対極には面積の大きい白金板を用い、照合電極にはSCEを用いた。電解液である1M-$LiClO_4$を含むPCには、実験に先立ち電解液に十分に乾燥$N_2$ガスを吹き込んだ。分極測定はガルバノスタットを用いて定電流法を主として用いた。

3).まず上記の方法によりPE粉末を5%、グラファイト粉末5、15、30、50%混入させて3 t/cm²で加圧成型した電極の比抵抗を測定したが、これらの値は$4.0\times10^{-1}$, $2.4\times10^{-2}$, $3.0\times10^{-3}$, $1.8\times10^{-3}$ Ω·cmと低い値であった。

電流一電位曲線の1例をFig. 1に示す。この場合の電極はPE粉末5%、グラファイト粉末15%を含むもので成型圧は3 t/cm²である。成型加圧の際の圧力は1, 2, 3 t/cm²と変化させたが、電流一電位曲線は殆んどその影響を受けなかった。そのほか、電極作製条件として、グラファイト及びPEの添加量を変化させた電極の放電特性について調べた。

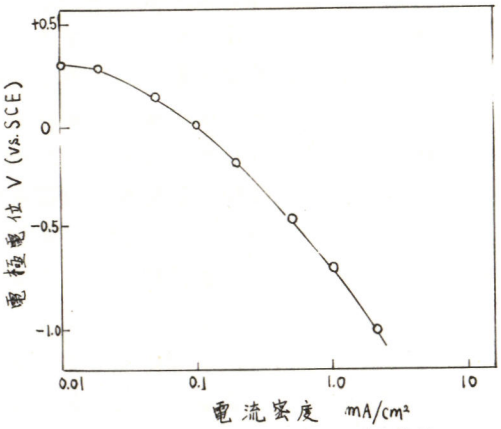


Fig. 1 CuO電極のカソード分極特性

CuO電極の定電流連続放電(1 mA/1.33 cm²)を行なったところ、作動電圧は除々に低下を続け、−2.3 V(vs. SCE)まで電極電位が低下した時点で活物質の利用率は約20%であった。

電極の放電に伴う電極活物質の変化の様子をX線回折で調べたところ、放電に伴い$Cu_2O$のピークが漸次増大した。尚Cuのピークは認められなかったが肉眼でCuと思われる褐色の物質が観察され、放電後の電極を大気中に放置しておいたところ緑青が現われた事から放電に伴い活物質は$CuO \longrightarrow Cu_2O \longrightarrow Cu$なる変化をすると考えられる。尚、$Cu_2O$電極も別に作製し電流一電位曲線を求めたがその形状はCuO電極のそれと殆んど変わらないものであった。

# B311　3M $LiClO_4$ を含む0.2モル分率アセトン－水混合溶媒および0.1 M $LiClO_4$ を含む水溶液中での $Be^{2+}$ イオンの加水分解反応

東京工業大学工学部　°大滝仁志，佃　一志

1)　われわれはいままで水－ジオキサン混合溶媒中におけるいくつかの金属イオンの加水分解反応について研究してきたが、その結果金属イオンの加水分解生成種 $M_q(OH)_p^{(zq-p)+}$ の生成定数 $^*\beta_{pq}=[M_q(OH)_p][H^+]^p/[M]^q$ は溶媒中のジオキサン濃度が増加してもほとんど変化しないことが見出された。ヒドロキソ錯体の生成反応は、水和金属イオンの酸解離反応とみなすことができるが、その反応におよぼす溶媒効果は、通常のカルボン酸類やアンモニウムイオンおよびその類似化合物の解離反応におよぼす溶媒効果とかなり異なった様相を示している。このような金属イオンの加水分解反応におよぼす溶媒効果が、水－ジオキサン溶媒系に限ってあらわれるものか、あるいは他の混合溶媒系においても同様にみられるものかを検討するために、先に水－メタノール，水－エタノール溶媒系において $Be^{2+}$ イオンの加水分解反応を研究し、従来得られている結果と比較したが、今回はさらに水－アセトン溶媒中で同様な研究をおこなったので、その結果といままでの結果とを併せ、金属イオンの加水分解反応におよぼす溶媒効果について検討した。

2)　溶媒としては0.2モル分率アセトン(44.62 % w/w)－水混合溶媒を用い、3M $LiClO_4$ を加えて $[ClO_4^-]_{tot}$=3M(一定)とした。$Be(ClO_4)_2$ の濃度は1.22 mMから40.70 mMの範囲で測定した。滴定またはシーロメトリーにより水素イオン濃度を変化させ、ガラス電極を用いた起電力測定法により溶液中の水素イオン濃度を決定した(25°C)。また0.1M $LiClO_4$ 水溶液中における $Be^{2+}$ の加水分解反応もあわせて測定し、加水分解反応におよぼすイオン強度の影響も検討することを試みた。

3)　得られた結果を従来の結果と併せて表1に示した。

表1　3M(Li)$ClO_4$ 溶液中における錯体の生成定数

| 溶媒 / log $^*\beta_{p,q}$ | 水 | 0.1モル分率ジオキサン-水 | 0.2モル分率ジオキサン-水 | 0.2モル分率メタノール-水 | 0.2モル分率エタノール-水 | 0.2モル分率アセトン-水 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| log $^*\beta_{1,1}$ | ≦-5.4 | ---- | ≦-6.0 | ---- | ---- | ---- |
| log $^*\beta_{1,2}$ | -3.27 | -3.29 | -3.66 | -3.50 | -3.39 | -3.23 |
| log $^*\beta_{2,1}$ | -11.5 | -11.5 | -10.84 | -11.39 | -11.12 | -11.23 |
| log $^*\beta_{2,2}$ | ---- | ---- | -7.15 | -7.35 | -7.13 | -7.28 |
| log $^*\beta_{3,3}$ | -8.74 | -8.65 | -8.75 | -8.54 | -8.31 | -8.56 |

$^*\beta_{pq}$ の値に対する溶媒効果は小さく、また溶媒の種類にはよらないことが示された。また0.2モル分率ジオキサン－水混合溶媒中で見出された $Be_2(OH)_2^{2+}$ 錯体は、他の0.2モル分率有機溶媒－水系においても生成することがたしかめられた。$Be_2(OH)_2^{2+}$ 錯体が水の濃度が小さい溶媒中でより生成しやすくなることから、この錯体の組成は $Be_2(OH)_2^{2+}$ ではなく、むしろ $Be_2O^{2+}$ であることが推定された。

# B312　エーテル系溶媒中における塩化アルミニウムの陰イオン交換

佐賀大学理工学部　°芳尾真幸，加部純司，永松政俊

1．演者らは塩化アルミニウムのテトラヒドロフラン（THF）溶液などを用いるアルミニウム電着に関連して金属ハロゲン化物の非水溶媒中における溶液状態などを研究している。$AlCl_3$ などが THF 溶液中やエチルエーテル（$Et_2O$）溶液中において陰イオン交換樹脂によく吸着されることを利用して，すでに $AlCl_3$ などの会合度を測定した結果を報告した。これらの結果をもとに本報ではエーテル系溶媒中の $AlCl_3$－LiCl 系の溶存状態について陰イオン交換法および電導度法によって検討した結果を報告する。

2．THF，$Et_2O$ は Na を加え，蒸留し，さらに使用直前に $LiAlH_4$ 溶液から蒸留した。$AlCl_3$ は昇華精製し，LiCl は真空中で 150°C で乾燥した。陰イオン交換樹脂は非水用樹脂 Amberlyst A 27 を用い，Cl 形にしたのち減圧乾燥した。この樹脂の一定量をカラムにつめ，$AlCl_3$（0.004 M 一定）－LiCl（約 0.1 ～ 1M）溶液を平衡到達まで通過させたのち，樹脂と溶液とを分離し樹脂中の Al を溶出，定量し，分配比 D を算出した。

3．エーテル系溶媒中で LiCl または $AlCl_3$ の電導性はかなり小さいが，両者を混合すると電導性は高くなる。したがって次の反応を考慮した場合，

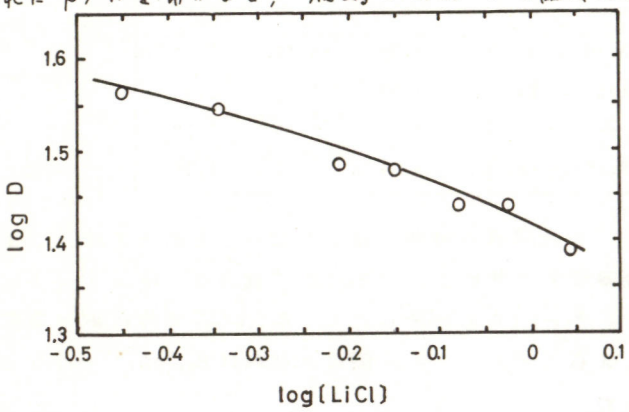
$$AlCl_3 + LiCl \overset{\beta}{\rightleftharpoons} Li^+AlCl_4^- \overset{K}{\rightleftharpoons} Li^+ + AlCl_4^- \qquad (1)$$

$Li^+$ 陽イオン濃度は $AlCl_4^-$ 陰イオン濃度と等量とみなすことができる。このため陰イオン交換法による解析法が従来の方法と異なってくる。分配比 D と溶液中の $AlCl_3$，LiCl 濃度との関係は次式で表される。

$$\log D = \log K - \log\left\{1 + \beta[LiCl] + \sqrt{\beta K[LiCl]/[AlCl_3]}\right\} \qquad (2)$$

ここで $\log K$ は定数，$\beta$ および $K$ は (1) 式の反応の平衡定数である。

THF を溶媒に用いたときの分配比と溶液中の LiCl 濃度との関係を下図に示す。○印は実測値で，実線は (2) 式で $\beta = 0.2$，$K = 10^{-2}$ としたときの理論曲線である。ここで理論曲線は傾きのみが問題であるので，上下に平行移動してある。ここで得られた $\beta$，$K$ を用いると，$AlCl_3$ と LiCl との組成比が 1:1 のとき解離イオン種 $AlCl_4^-$ の存在率は数％程度と計算される。またこの値は LiCl 濃度の高い範囲で求められた定数であるにかかわらず，電導度法によって求められた値とよく一致する。したがって，非水溶液中の溶存状態の研究にイオン交換法が有効であることが確められた。なおイオン対濃度 $Li^+AlCl_4^-$ はかなり低いが，$Et_2O$ を加えていくと次第に増加してくる。



# B 313　定電流ダブルパルス法装置の改良

上智大理工　°小駒益弘
青山学院大理工　神崎慣
東京工業大学工学部　青柳茂

定電流ダブルパルス(GDP)法の測定限界、すなわち測定可能な速度定数の上限、を決定する最も重要な因子は、二重層容量充電パルスの終了後、過電圧ー時間曲線上にあらわれるリンギングの接続時間$\tau_r$である。標準速度定数1 cm s$^{-1}$程度の系の測定のためには、$\tau_r$が0.1μs以下であることが必要である。数年前、我々はこの条件を満足する装置の試作に成功し[1]、以来いくつかの電極反応の速度パラメーターを測定してきた。しかしこの試作機においては、セル抵抗補償回路のバランスを完全にとることが容易でなく、上記の特性を得るためには極めて入念な調整を必要とするという欠点があった。また酸化体と還元体の電極表面濃度比を規定するための定電位電解に使用されるポテンシオスタットをGDP印加直前にセルから切離すための附属回路[2]にも欠点があった。即ち定電位電解からGDP電解への切換時間を短かくする目的で、立上り率の高い演算増幅器を用いたために、試料の種類によってはポテンシオスタットの動作が不安定になる場合があった。

以上の2点を改良した回路を図1に示す。$Tr_{5\sim8}$に定常電流を流すことにより、従来のゼロバイヤスの回路に比べ、ブリッジバランスの調整が極めて容易になった。セルに流れるこの電流は、回路Aによって消去し、$IC_8$により消去誤差を自動的に0.1μA以下に保つことができた。B部のゲート回路はDMEの水銀滴下に同期して動作するマルチバイブレーターの出力により駆動され、$Tr_{14,15}$が同時に開閉するようになっている。切換時間は数nsで、動作は極めて安定である。図2は同図中のRC回路のGDP応答を示している。$\tau_r$は約60nsであった。このRC回路は次の条件下における電極反応と等価である。移動する電子数$n=1$、標準速度定数$k^0=4$ cm s$^{-1}$、濃度$C_O=C_R=1$ mM、拡散定数$D_O=D_R=\infty$、二重層容量$C_d=44\,\mu F\,cm^{-2}$、作用電極面積$A=2.5\times10^{-2}$ cm$^{-2}$、セル抵抗$R_\Omega=100\Omega$。測定結果は$R_\Omega=100\Omega$、$R_f=2.5\Omega$、$C_d=1.1\,\mu F$であった。

1. M. Kogoma, T. Nakayama and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 34, 123 (1972).
2. H. Mizota, H. Matsuda, Y. Kanzaki and S. Aoyagui, ibid. 45, 385 (1973).

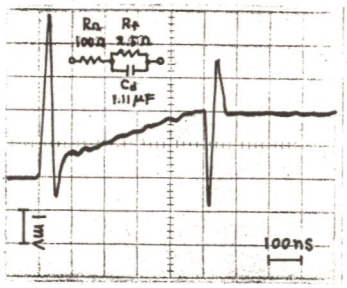



図 2

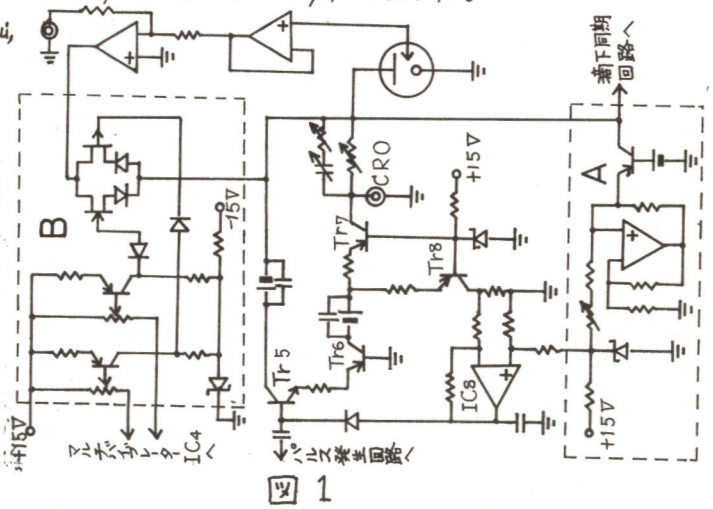



図 1

# B314　電磁流体効果利用の電極反応解析法 －3－
## 二重電極による対流ボルタンメトリー

東京大学工学部　°青柿良一，笛木和雄，向坊　隆

目的：　前回の報告において　磁場中での電極反応において生じる電磁気力により溶液の流動がおこり拡散が促進される効果についての理論式を用いて電極反応解析への応用を提示したが　今回はいわゆる二重電極を用いた流動ボルタンメトリーへの応用を試み、限界電流に対する関係式を導びくとともに、その証明実験を行なった。

理論：　電極セルの概略は図1，2に示す。セルは二対の隣り合った電極から成り　一対は反応種発生用の電極であり、他の一対は反応種捕捉用の電極である。このセルを電解質溶液の入った容器中に水平に置き、外部磁場を加える。例えば図2の様にセル上部の電極G.E.で$A_1 + n_1 e \rightarrow A_2$なる反応を行わせる時、流れる電流$I_G(^{C.E.}_{off})$と磁場の作用により流動が生じ生成物$A_2$は隣りの電極C.E.に運ばれる。この時、C.E.を作動させて$A_2 \rightarrow n_2 e + A_3$なる反応が行われると電流$I_c$が流れる。この$I_c$と磁場の作用によっても電磁気力が生じるので流動に影響が現われる。そこで$I_G$と$I_c$は干渉作用を起こし$I_G$は$I_G(^{C.E.}_{on})$なる値をとることがわかった。この$I_G(^{C.E.}_{on})$と$I_c$が限界電流をなす場合について次の理論式が得られた。

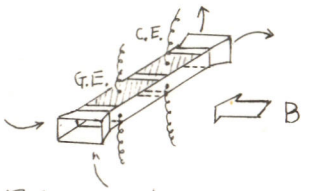


図1. セルの概要

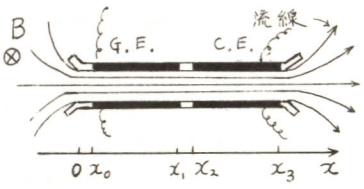


図2. セルの断面

G.E.のみが作動する場合は

$$I_G(^{C.E.}_{off}) = H C_1^{4/3} B^{1/3} - 0.6333\, B^{-1} \Delta P_0' \quad (1)$$

G.E.及びC.E.の両方が作動する場合は、捕捉率Nを介して干渉作用が現われる。

$$I_G(^{C.E.}_{on}) = H(1-N)^{1/3} C_1^{4/3} B^{1/3} - 0.6333\, B^{-1}(1-N)^{-1} \Delta P_0 \quad (2)$$

$$I_c = -HN(1-N)^{1/3} C_1^{4/3} B^{1/3} - 0.6333\, B^{-1}(1/N-1)^{-1} \Delta P_0 \quad (3)$$

ここでHは$n_1^{4/3}$に比例する定数である。さらにNは　$N = -I_c / I_G(^{C.E.}_{on})$で与えられ

$$N = \frac{n_2}{n_1}\left\{\left(\frac{x_3^{3/4}-x_2^{3/4}}{x_1^{3/4}-x_0^{3/4}}\right) G\left(\frac{x_1^{3/4}-x_0^{3/4}}{x_2^{3/4}-x_1^{3/4}}\right) + G\left(\frac{x_3^{3/4}-x_2^{3/4}}{x_2^{3/4}-x_1^{3/4}}\right) - \left(\frac{x_3^{3/4}-x_0^{3/4}}{x_1^{3/4}-x_0^{3/4}}\right) G\left(\frac{x_1^{3/4}-x_0^{3/4}}{x_3^{3/4}-x_0^{3/4}} \cdot \frac{x_3^{3/4}-x_2^{3/4}}{x_2^{3/4}-x_1^{3/4}}\right)\right\}^{2/3} \quad (4)$$

ここで$G(X)$：Xの関数，$\Delta P_0$：セル出口と静止水部分の圧力差，B：磁束密度，$C_1$：成分$A_1$のバルク濃度（単位はMKSA系）

実験及び結果：　実験はKCl水溶液中での$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$反応に対して行われた。図3は$CuCl_2$ $8.21 \times 10^{-2}$Mの濃度で求めた電流電圧曲線である。電極の大きさを変えて捕捉率と各電流値との関係を調べた結果は図4の様になり実線の理論値と良く一致した。

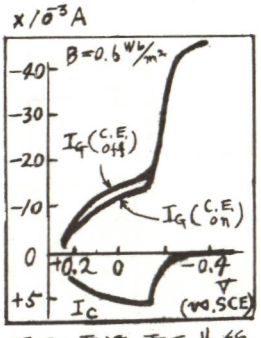


図3. 電流電圧曲線

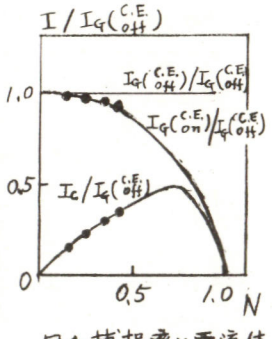


図4. 捕捉率と電流値

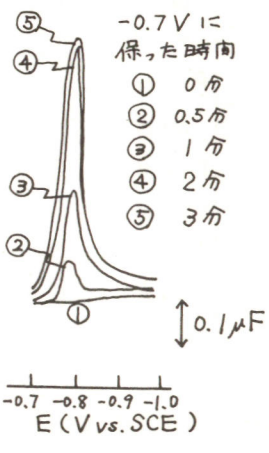
# B315　2.2′－ビピリジン錯体の水銀電極への吸着を利用する分析法

高知大学教育学部　沢　本　博　道

2,2′－ビピリジン（bip）の錯体のなかには，界面活性物質のように水銀電極へ吸着し，微分容量－電位曲線において，吸着－脱着ピークと吸着による微分容量の低下を示すものがある。前回[1]では，$[Ni(bip)_3]^{2+}$について，その水銀電極への吸着を利用する高感度分析法について報告した。即ち吊下水銀滴電極を吸着電位領域内にある−0.95 V vs. SCEに保ち，十分時間をかけて（2〜6分）吸着平衡に達せしめる（吸着濃縮）。ついで単掃引直流ポーラログラフを用いて負に電位を掃引して，還元波により定量すると，$10^{-6}$ mol/l以下の分析が可能であった。今回は$[Co(bip)_3]^{2+}$を選び，まず滴下水銀電極を用いて，微分容量－電位曲線にほぼ比例したものが得られる交流ポーラログラフにより，その吸着挙動を研究し，ついで上記のように吊下水銀滴電極を用いて，高感度の分析の可能性について検討した。

吊下水銀滴電極は，通常の滴下水銀電極を平衡型吊下電極[2]として用い，ポーラログラフは，柳本製ポーラログラフP8−ACを用いた。交流ポーラログラムは，あらかじめ電解セルのかわりに抵抗とコンデンサーを接続して得られた検量線により，μFに換算した。支持電解質としては，0.5N KCl水溶液を主として用いた。$CoCl_2$の水溶液は安定であるが，錯体をつくると酸素により酸化されて3価になりやすい。それで各溶液の溶存酸素を除去した後，加え合せて錯体を生成させた。

$10^{-3}$ mol/l程度の$[Co(bip)_3]^{2+}$の滴下水銀電極での交流ポーラログラムをみると，−0.4〜−0.5 Vに鋭いピークがあり，−0.75 V附近に小さなピークがあり，その間が吸着領域になっている。−0.4〜−0.5 Vのピークは錯体の濃度を増すと，ピーク波高は高くまたピーク電位は変化して，典型的な吸着－脱着ピークの性質を示す。しかし−0.75 V附近のピークはそのような性質を示さない。$10^{-5}$ mol/l 程度の$[Co(bip)_3]^{2+}$の滴下水銀電極での交流ポーラログラムをみると，上記の−0.4〜−0.5 Vのピークはまったくみられないが，−0.75 V附近のピークはかすかにみられる。吊下水銀滴電極を用い，−0.1 Vより負に掃引（1.8 V/min）して，交流ポーラログラムをとると，−0.4〜−0.5 Vのピークはやはりみられないが，−0.75 V附近のピークははっきり現われる。したがって分析としてはこのピークが有利である。それで吊下水銀滴電極を吸着電位領域の−0.7 Vに保って吸着平衡に達せしめ，ついで負に掃引して交流ポーラログラムをとれば，高感度の分析が期待できる。$10^{-5}$ mol/l では1分保てば，5分位ぐらいにピークは大きくなる。$5\times10^{-6}$ mol/l では右の図に示すように，−0.7 Vに保つ時間が，0分ではピークはまったくないが，0.5分，1分と時間のたつほど大きくなり，静止電極を用いた吸着濃縮の効果は明らかである。




1) 沢本，日本分析化学会第22年会 3B05(1973)　2) Y. Yamazaki, Rev. Polarog., 12, 26 (1964)

# B316 アセトニトリル中におけるリチウムイオンの他の溶媒との反応について－イオン選択性ガラス電極の応用－

信州大学理学部 °中村俊夫，中島重雄，伊豆津公佑

1 アセトニトリル（AN）中におけるリチウムイオンと他の溶媒（メタ）ール，水，DMA，DMF，DMSO，HMPAなど）との反応を，一価陽イオン選択性ガラス電極を用いて，電位変化を測定することにより追跡し，溶媒和定数を求めた。著者らは先に，アセトニトリル中のナトリウムイオンについて同様な研究[1]をおこなったが，リチウムイオンの場合には，総じてナトリウムイオンの場合より大きな溶媒和定数が得られた。

2 電位差測定に用いたカチオン選択性ガラス電極，参照電極，セル，pHメーター等は前報[1]と同様である。無関係塩として0.01 M $Et_4NClO_4$ を用い，$10^{-3}$ M $Li^+$ の示す電位の他の溶媒添加による変化を追跡した。平衡電位の決定法，溶媒和定数の求め方等も前報[1]と同様である。過塩素酸リチウムは測定の都度，真空下250 °Cで乾燥後のものを用いた。

3 各溶媒について求めた溶媒和定数を表1に示した。これからわかるように，各溶媒の配位能力は，ナトリウムの場合に比べて，リチウムの方がかなり大きくなっている。一般にガラス電極電位は，溶媒を添加してから1分以内に平衡電位に達し，以後一定の値を示したが，リチウムイオンに水を添加した場合のみ特異な挙動を示した。すなわち，水添加1分後に電位は最も負の方に移行し，以後10分間に正の方向へ4～6 mV逆戻りした。また水の場合のこの現象は，リチウム化合物の陰イオンが，過塩素酸イオン，テトラフェニルホウ酸イオンのいずれを用いても，評価し得る相違は認められず，無関係塩の濃度（0 M～0.1 M）変化にも影響されなかった。

Table 1 Solvation Constants of $Li^+$ in AN

| | Solvent Added (Upper, M) | $K_1$ | $K_2$ | $K_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 1.0 (1.0) | ( 1.8) | ( 1.8) | |
| MeOH | 1.0 (0.6) | 4.4 ( 1.1) | 6.8 ( 0.4) | |
| Pyridine | 0.2 (0.7) | 5.2 ( 0.7) | 2.7 ( 0.5) | |
| DMF | 0.4 (1.0) | 16 ( 2.5) | $1.15\times10^2$ ( 2.1) | 66 ( 1.2) |
| Formamide | 0.25 | 19 | 92 | |
| Methylformamide | 0.25 | 25 | $2.5\times10^2$ | |
| DMSO | 0.3 (0.7) | 49 ( 6.0) | $9.7\times10^2$ ( 11 ) | $3.1_5\times10^3$ ( 14 ) |
| DMA | 0.4 (0.5) | 62 ( 5.3) | $8.6_5\times10^2$ ( 11 ) | $1.8_3\times10^3$ ( 6.4) |
| HMPA | 0.04 (0.2) | $1.1_5\times10^3$ ( 29 ) | $3.0\times10^5$ ( $3.1\times10^3$) | ( $1.2\times10^3$) |

（ ）内はナトリウムイオンの場合

[1]伊豆津公佑・野村俊明・中村俊夫・風間英俊・中島重雄，“第19回ポーラログラフィー討論会予稿 P.19.”

C 102～109

C 202～224

C 301～316

C　会　場

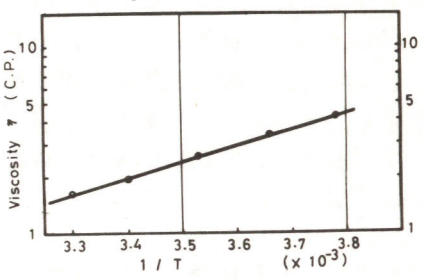
# C102　低温亜鉛酸アルカリ浴からの亜鉛の析出機構について

東京都立大学工学部　°森　健実，真田　誠，田島　栄

著者らは　前報において低温（0°C以下）の0.5M ZnO-5M KOH浴（ジンケート浴）より電流密度2A/dm²以下で添加剤を加えずに平滑緻密な電着が得られることを報告した。本報では　ジンケート浴の性質と析出金属状態との関係について検討した結果について報告する。

電解浴の構造　KOH 3N以上の浴では$Zn^{2+}$イオンはほとんど$Zn(OH)_4^{2-}$の外部軌道サク体として存在することが知られている。紫外スペクトルで測定した結果225mμに吸収波長があり温度によっても変化せず、したがって低温においても$Zn(OH)_4^{2-}$サク体として存在するものと思われる。次にジンケート浴の粘度の測定した結果Fig Iに示す。粘度は温度の低下と共に増加する。この結果を比電導度の測定結果と合せて検討すると、粘度×電導度＝一定とならず、これは浴が濃厚なためと思われる。なおこの際の活性化エネルギーは4Kcal/molである。

Fig I　粘度測定結果

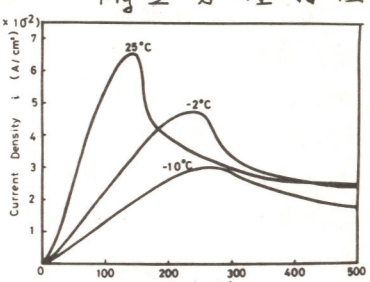



添加剤の効果　エピクロルヒドリン系添加剤（アサヒジンケル2.70D上村工業製）を20ml/l添加した場合常温では白色平滑な電着が得られるが浴温を低下させる（0°C以下）では、こぶ状の電着面となった。更に顕微鏡で電着面を観察すると、CN電着面に比べて低温電着物は表面が粗で添加剤を加えた場合には$H_2$ガス吸着の跡と思われる大きなクレータが観察された。　分極特性　25°C, -2°C, -10°Cの各温度における分極特性をFig 2に示す。（電位移動速度30sec/V、照合電極、Zn）25°Cで130mV附近にピークが現われるがこの電位は浴温の低下と共に卑に移行する。この電位より卑な電位では$H_2$ガスの発生が起こり、電流値の減少は水素ガスによる抵抗過電圧の増加によるものと思われる。電極を900rpm回転して濃度分極を除去し低電流密度域より$i_0$を求めた結果をTable 1に示す。またこれより求めた見かけの活性化エネルギーは8.8Kcal/molであった。　以上の結果及び電極表面温度の計算結果*から、低温における電折面の平滑化は浴温の低下により水素過電圧が増大し、このため電着面への水素の吸蔵が増し、これによって電折亜鉛結晶が微細化されるためと思われる。円*管のカソード電極を用い管の内側は-30°Cの冷却剤を流し、外側の電解浴温度+20°Cした場合の化学工学的に計算した電解浴側の表面温度。

Table 1
交換電流密度

| 温度 | | $i_0$ A/cm² |
|---|---|---|
| -11°C | | $1.25\times10^{-4}$ |
| -5°C | | $1.74\times10^{-4}$ |
| +7.5°C | | $3.31\times10^{-4}$ |
| 添加剤 | 25°C | $9.24\times10^{-4}$ |
| | 1°C | $5.27\times10^{-4}$ |
| | 25°C | $3.07\times10^{-4}$ |

Fig 2　分極特性



# C103　銅単結晶電極における析出溶解

東京工業大学工学部　春山志郎，　°石坂信啓

〔目的〕　酸性硫酸銅溶液中における銅単結晶電極上の，低過電圧（≦50mV）での析出・溶解について研究した。

（100），（111），（110）面および，それから数度ずれた銅単結晶表面上における，平衡近傍での分極曲線の挙動，および定電流パルス法による放電過程の交換電流密度の測定を行なった。　またこの低過電圧領域における表面形態変化についても報告する。

〔方法〕　ブリッヂマン法により，円柱状（直径10mm）銅単結晶を作製した。　必要とする面を放電加工機により切り出し，60% $H_3PO_4$ 浴中で電解研磨し，背面反射X線ラウエ法により，試料面の方位を確認した後，転位密度を減少させるため，サイクル焼鈍を行なった。　6時間サイクルを72時間連続焼鈍後，リード線をつけ，試料表面積0.5～1 $cm^2$ になるように，エポキシ樹脂で残部を覆った。　電解液は，0.6N$CuSO_4$，0.2N$H_2SO_4$ の酸性硫酸銅溶液を精製窒素ガスで24時間以上脱酸素して用い，また測定中も，セル上部に窒素ガスを流し，酸素の混入を防いだ。　測定は，主にポテンショスタットによる定電位分極法，および，放電過程の交換電流密度を求めるために定電流パルス法を用いた。　また，析出・溶解形態の観察は，微分干渉顕微鏡により写真撮影した。

〔結果〕　平衡近傍（≦10 mV）における分極曲線から，電流電位曲線は，この範囲で直線となることが確認された。　しかし，カソード側の分極抵抗値は，アノードのそれより，大きく分極曲線は，平衡電位を境に折れ曲っている。　同様の現象が，Bockris, Enyo らにより，固体Gaについて報告されている。　このような現象は，固体電極特有の現象であり，表面欠陥に依存していると考えられる。　しかも，この分極抵抗の値は，カソード側で（111）面が，最も大きく，アノード側では，（100）面が大きい。このように銅単結晶指数面により，特徴的な挙動を示すことを報告する。　また分極抵抗値から，みかけの交換電流密度を求めた。

定電流パルス法により，放電過程の交換電流密度を求めた。　得られた過電圧－時間曲線は，$\eta \sim \ln t$ プロットで直線となることを確認した。　この結果から放電過程の交換電流密度は，結晶指数面に関係なく，どの単結晶面上でもほぼ一定の値であり，また平衡近傍でのE～i曲線から求めた値と比較して，数百倍も大きい。　またこの過電圧領域において，エピタキシャルな析出・溶解形態が観察された。（100）面上で，側面が{210}で，辺の方向が〈100〉のピラミッド型析出物が見られた。　過電圧を大きくすると，ピラミッドの頭部が平らになり，truncateされ，さらに過電圧を大きくすると，この台形ピラミッド析出物の縁が丸くなった。　同様に，アノード側でも，ピラミッド型ピットが，truncate された。　他の低指数面上でも，金属素地面に，エピタキシャルな溶解・析出形態が観察された。

# C104　銅単結晶面上の異種金属の結晶電析

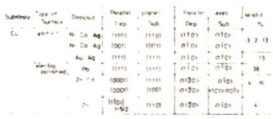
九州大学工学部　°伊藤　叡，中村芳人，岡田元次，清山哲郎

1)銅素地上にいろんな金属の電析を行うとき、もっとも問題となるのはその結晶成長機構の金属種による違いが何によるのかということと、そのときのエピタキシーを決定する要因が何であるかということである。電析の場合にこれらの観点からの研究は、これまで少なく、その点について若干考察を加えたので報告する。

2) Tamman-Bridgman 法により作製した銅単結晶から(111),(100),(110)各面を切りだし、電極素地面とした。その上にNi, Zn, Cdを硫酸塩浴から、Pbを酢酸塩浴から0.01～30 mA/cm²の電流密度で0.02～84 coul./cm²の通電量になるように電析を行なった。析出形態は金属顕微鏡、電子顕微鏡、及び走査顕微鏡によって、その構造はX線，電子線回折によって観察した。

3) 1)金属種による成長機構の違いをみるために、ごく電析初期の素地銅上に直接金属が析出している状態を観察した。Niは初期の核形成から成長してきた多くの細かな円盤状形態(半径数100 Å～1μ)を与える。またPbは多くの粗大な孤立核からなる形態を示す。$\log N \sim 1/\eta$, $\log i$ (N:核発生数)の関係から、これも初期の核形成から、その上へ直接析出する機構をへて成長したものと考えられる。これに対してZnは初期から一様に膜となって広がることから、素地銅上のステップに順次くみこまれていったものと考えられる。いまこれらを結晶成長のテラスーステップモデルに基づいて考えるとき、近似としてテラス上での吸着種を金属原子と考え，Piontelli の金属の分類によって、その金属の結合の性質を適用する。Niは一般にその結合が可逆的でなく、したがってNi原子がテラス上に吸着すると、液側にも戻りにくく、表面拡散もしにくい。つまり核を形成する。Pbは逆に可逆的で、したがって表面拡散しやすいがまた一方で液側にも戻りやすく、結果的にステップ上へ直接析出する。Znは前二者の中間的性質をもち、したがって適当にテラス上に残り、適当に表面拡散できるので、ステップに順次くみこまれて伸くものと考えられる。

ロ)つぎにエピタキシーを決定する要因を考えるために、実験によるエピタキシーの関係をまとめて表に示す。Niは素地銅上でミスフィットが小さく，平行方位の成長を行うが、Pbのようにミスフィットの大きな場合にも平行方位の成長がみられているので，必ずしもこのことが要因ではないと考えられる。このとき、どちらも析出物－素地界面における格子の対称性の一致は良い。しかしZnやCdのエピタキシーにおいて、四回対称性の銅(100)素地面上に六回対称性の(0001)面が平行に析出しているので、これも重要な要因になるとは考えられない。しかしどの場合にも共通なことは、析出金属の少くとも一つの最密原子列(H.C.P.で⟨11$\bar{2}$0⟩, F.C.C.で⟨1$\bar{1}$0⟩)が素地金属の1つの最密原子列に平行になっていることである。そしてこのようなことは他にも銅上のAu, Ag, Co, Fe, Cr など数多くの例にみられている。この点について析出金属原子が素地表面の凹凸に応じて析出する場合と析出金属原子がそれ自身の安定な面を素地表面に平行にして析出する場合とについてエネルギー計算の上からも検討している。



# C 105　定電流ダブルパルス法による銅電析過程の測定

九州大学工学部　°岡田元次，佐伯静江，清山哲郎

目的）銅電析において、これまでシングルパルス法により、各種速度論的パラメータが外挿法から求められており、電極表面での ad-ion 濃度、表面拡散速度等が決定されている。しかし、大きな電気二重層容量のため、初期電析過程とくに活性化過電圧とそれに続く結晶化過程の分離測定が困難であり、今回はダブルパルス法を用いてこの点を改善し、電析機構を解明することを目的とした。

方法）銅単結晶 (100)、(110)、(111) の各面を、ブリッジマン法により作製した棒状の単結晶から切り出し、試料電極とした。定電流ダブルパルス発生装置により、図1(a)のような電流波形を発生し、(b)の $\eta_a$ とそれに続く緩やかな過電圧－時間曲線と $\eta_\infty$ を測定した。解析は主として Bockris らの方法によった。また、電析の途中でも測定し、経時変化についても若干検討を加えた。

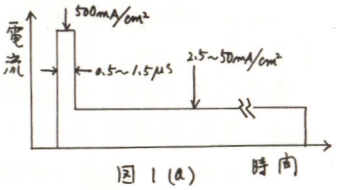
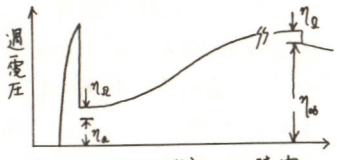


図 1 (a)



(b)

結果）高電流の第1パルスによって短時間の二重層充電を行い、それに続く適当な第2パルスを与えると、第1パルス直後からの過電圧－時間曲線の傾きを零にすることができる。このときの過電圧を活性化過電圧 $\eta_a$ とみなした。その測定結果を図2に示す。活性化過電圧の値は各面指数によってほとんど変らず、広範囲にわたって直線関係が成立する。また $\eta_a$ に続く緩やかな過電圧の変化は、電極表面の ad-ion 濃度の増加に対応し、この変化分は結晶化過程に対応し、結晶化過電圧 $\eta_x$ ($=\eta_\infty-\eta_a$) とみなせる。これらの値から各種パラメータを求めた結果を表1に示す。(100)、(111) 面の各値は近似しているが、(110) 面は相当異なっている。

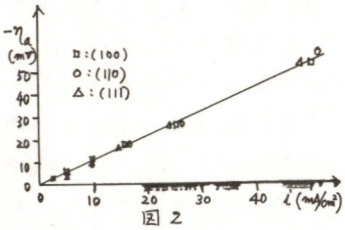


図 2

これは、試料電極表面の原子面状態によると考えられる。(110) 面は結晶化過電圧が小さく、表面拡散速度 $D_s$ が大きいので、この面の成長速度が大きく、成長しやすい面であることを示している。これまでの報告で (110) 面上で核発生を必要とせず、全面にわたって成長することと一致する。また、低電流密度域では $\eta_a$ に比べて、$\eta_x$ が大きく結晶化過程が律速であり、高電流密度域では逆の傾向を示し、活性化過程が律速になることが確かめられた。また、クーロスタティック法で電荷移動の反応抵抗 $R_e$ を測定したが、とくに (100) 面上においては、時間経過とともに $R_e$ の増大が認められた。この傾向は、他の面方位では見られず、析出による低指数面の増加の他に、不純物等が関与していると思われる。

| 素地面 / 各種パラメータ | (100) | (110) | (111) |
|---|---|---|---|
| 平衡 ad-ion 濃度 $C_0$ (mol/cm²) | $6.3\times10^{-12}$ | $4.4\times10^{-12}$ | $7.4\times10^{-12}$ |
| 表面拡散速度 $V_0$ (mol/cm²·sec) | $1.4\times10^{-8}$ | $3.7\times10^{-8}$ | $1.1\times10^{-8}$ |
| 交換電流密度 $i_0$ (mA/cm²) | 10.2 | 10.5 | 11.5 |
| 二重層微分容量 $C_{dl}$ (μF/cm²) | 19.4 | 26.2 | 28.2 |
| 擬似容量 $C^*$ (μF/cm²) | 95.5 | 66.5 | 102 |
| 結晶化過電圧 $\eta_x$ (mV At/mA/cm²) | 12.4 | 4.30 | 10.8 |

表 1

# C 106　ピロリン酸銅溶液からの銅の電析機構と電析の活性化エネルギー

北海道大学工学部　°金野英隆，永山政一

ピロリン酸銅メッキは基本的に $[Cu^{2+}]_T \approx 0.5M$, $[P_2O_7^{4-}]_T \approx 1.28M$, $pH \approx 8.5$ の溶液で行なわれる。我々は先に50℃のピロリン酸銅溶液中で銅電極のカソード分極挙動を調べ，銅の電析の機構について報告した*が，その後30°および40℃においても同様の機構が成り立つことを確認した。すなわち，溶液中の遊離の $P_2O_7^{4-}$ イオン（Lと略記）濃度に応じ，銅は次の機構のいずれか一方に従って電析する。

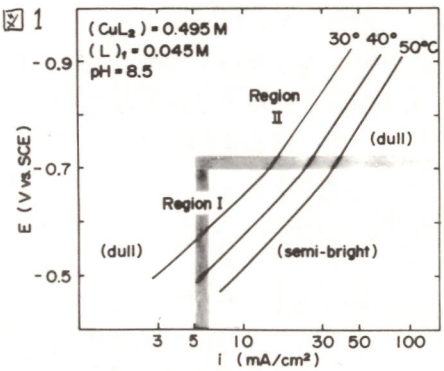
(A) $[L] \lesssim 0.09M$　$CuL_2 \rightleftharpoons CuL + L$　(1)

$CuL + 2e \rightarrow Cu^{\circ} + L$　(2)

(B) $[L] \gtrsim 0.18M$　$CuL_2 + 2e \rightarrow Cu^{\circ} + 2L$　(3)

ここで $0.09M < [L] < 0.18M$ は両機構の遷移領域である。本研究においてはそれぞれの反応の活性化エネルギーを算出するとともに $P_2O_7^{4-}$ イオンによる電極面の被毒現象について検討を加えた。

図1




カソード分極曲線の一例を図1に示す。分極曲線の形は温度によって変化せず，2つの領域IおよびIIにわけられる。前報に述べたように，領域Iでは電極面が $P_2O_7^{4-}$ イオンによって被毒しており，領域IIは被毒がない。半光択の良好な銅メッキは，被毒の程度の小さい領域IのIIに近い部分（図1）でのみ得られる。電極面の被毒によって有効面積がθ（分率）だけ減少したとすると，たとえば機構(A)の場合には，電流密度 $i$ と電位Eの関係は，

$$i = (1-\theta) n\mathcal{F} k_A [CuL] \exp(-\alpha z\mathcal{F}E/RT) = (1-\theta) n\mathcal{F} k_A K [CuL_2][L]^{-1} \exp(-\alpha z\mathcal{F}E/RT)$$

$$= (1-\theta) n\mathcal{F} \{k_A' \exp(-\Delta E_A/RT)\}\{K' \exp(-\Delta H/RT)\}[CuL_2][L]^{-1} \exp(-\alpha z\mathcal{F}E/RT) \quad (4)$$

となる。ここで，$\Delta E_A$ は反応(2)の活性化エネルギー，Kおよび $\Delta H$ はそれぞれ反応(1)の平衡定数および反応熱である。(4)の対数をとり，濃度およびEを一定として $1/T$ で微分し，整理すると次のようになる。

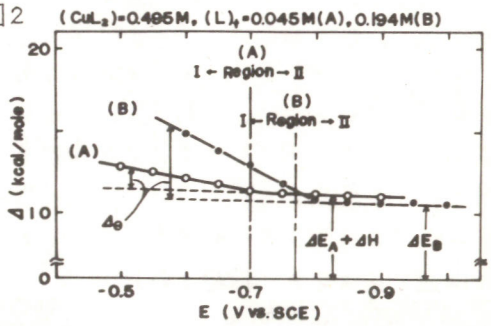
$$\Delta_A \equiv -R\left\{\frac{\partial \ln i}{\partial (1/T)}\right\}_{E,C} - \alpha z\mathcal{F}E = \Delta E_A + \Delta H - R\left\{\frac{\partial \ln(1-\theta)}{\partial (1/T)}\right\}_{E,C} \quad (5)$$

機構(B)の場合についても同様に

$$\Delta_B \equiv -R\left\{\frac{\partial \ln i}{\partial (1/T)}\right\}_{E,C} - \alpha z\mathcal{F}E = \Delta E_B - R\left\{\frac{\partial \ln(1-\theta)}{\partial (1/T)}\right\}_{E,C} \quad (6)$$

$\Delta$ は実測できるので，これをEに対してプロットすると図2をうる。領域II（$\theta = 0$）にくらべ，領域Iでは見かけ上 $\Delta_\theta$ だけ余分の活性化エネルギーが必要であり，$\Delta_\theta$ はEが高く，$[L]$ が大きくなるほど増加することがわかった。また，交換電流密度 $i_0$ の温度変化から求めた活性化エネルギーは $\Delta E_A^{\circ} + \Delta H = 11.1$ kcal/mole および $\Delta E_B^{\circ} = 11.3$ kcal/mole であった。

図2




* 金野英隆，後藤克己，永山政一，日化誌，1974(2)，226.

# C107　錫樹枝晶の電析と構造

埼玉大学理工学部　°野口文雄，森本昭俊，菊池　実

（目的）　塩化第一錫水溶液より錫樹枝晶を電析させ，電解条件と結晶形態の関係を明らかにし各樹枝晶の構造とその結晶配向を調べ樹枝晶の成長機構解明の手掛りを得る。
（方法）　陰極室と陽極室を分けたH型円筒セル（10mmφ）を用いて円錐形の錫カソード（0.44 cm²）に初期電解電流を設定して結晶を電析させた。電解液には0.5 Mと2 Mの $SnCl_2$, 2 M HCl 水溶液を用い過電圧の経時変化を測定した。結晶の形態は実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察し結晶の配向と構造は透過ラウエ法X線回折と反射電子回折により調べた。電子回折では試料表面に生ずる錫酸化皮膜の薄層を硝酸で取除いて回折を行なった。結晶の内部構造は試料を樹脂に包埋しその横断面を3% HCl + 3% $SnCl_2$ のアルコール溶液でエッチし現われた蝕像を透過電子顕微鏡で観察して調べた。
（結果）　樹枝晶の形態は電解電流により著しく異なる。八面体を連ねた形の幹と枝が90°の角度で平面的に発達した八面体晶（photo. 1a），ほぼ66°の角度で分枝した針状晶（photo 2a）および左右対称に傾斜した角度で縞状のステップの見られる剣状晶が典型的な形態であった。電解電流の増加に伴ない結晶形態は針状，剣状，八面体の順に変化する。針状，剣状の結晶が電析する場合，過電圧の経時変化はほとんど観測されないが，八面体晶の析出では過電圧は階段状の曲線を描いて低下した。また電解初期の過電圧低下速度 $(-d\eta/dt)$ と結晶形態にはFig 1）の関係を得た。八面体晶の電析する領域では電解電流（$i$）を高めても $-d\eta/dt$ の上昇はゆるやかでほぼ一定値に近ずく。このことから析出イオンの枯渇状態即ち電極反応が拡散律速となる場合のみ八面体晶が析出するものと思われる。

八面体晶のX線回折図形は $D_{4h}$ のラウエ対称を示し，この回折図形は，錫の結晶格子の基底面にX線が垂直に入射する場合の理論回折図形と一致し，電子回折図形もN斑点図形を示した。（photo 1b）さらに横断面には一様な縞状組織が観察され八面体の樹枝晶は幹と枝が110方向に発達した単結晶であることが判明した。針状晶のX線回折図形は $D_{2h}$ のラウエ対称を示すが，110と101方向からX線が結晶に入射した場合の理論回折図形のいずれとも合致しない。また，針状晶の電子回折図形（photo 2b）から成長方向は110よりわずかにずれた方向と思われる。針状晶の横断面の蝕像には結晶中心部に一様なLedge構造が見られるが周辺部では乱れた構造を取っており，この結果だけでは成長方向を断定できない。剣状晶のラウエ図形は上下対称の回折図形を示すが，横断面の蝕像に粒界の存在が見られることから剣状晶はやや多結晶的な構造を取るものと推察された。




Photo. 1a　1b




Photo. 2a　2b

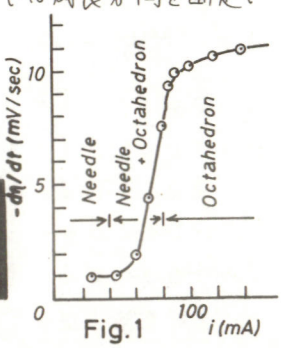



Fig.1

# C 108　ポリリン酸ソーダを含む硫酸塩溶液からの Cu－Zn 合金の電析

長崎大学工学部　°坂本芳一，太田正史

1) 目的　黄銅メッキ浴の開発として，ポリリン酸ソーダを含む硫酸塩溶液からの Cu-Zn 合金の電析を試みた。先ず陰極分極挙動を調べ，次いで電流効率，電析物の組成，結晶構造および格子定数など以及ぼす電析条件の影響を検討した。

2) 方法　電解浴は ГАЛИНКЕР 等[1]が用いた浴組成を基本とした次のような浴を用いた。$Na_5P_3O_{10}\cdot 24H_2O$ : 250 g/l, $H_3BO_3$ : 10 g/l, ペプトン : 0.75 g/l に硫酸銅と硫酸亜鉛とを用いて Cu と Zn とを各種の割合に混合して加え，Cu + Zn = 0.2 M (一定) とした溶液であり，pH = 6.5~7 とした。電解は上記の浴を用い，浴温 40，60 °C，陰極電流密度 10，30 および 50 mA/cm² で所定時間行なった。 1) Б.С.Галинкер et al ; Технология и организация производства No.1 68 (1972)

3) 結果　各種組成の浴について浴温 60 °C で測定した陰極分極曲線を Fig.1 に示す。Cu および Zn の単独塩浴の混合電位の差は約 1100 mV であるが，ポリリン酸ソーダを添加することによって Cu の混合電位が著しく卑に移行し，Zn のそれは逆に貴に移行して両金属の混合電位の差は小さくなり，Cu-Zn の同時析出が可能となることがわかる。電流効率は同一組成の浴では電流密度の増大とともに減少し，一定電流密度では Zn 含量が高い浴ほど電流効率は減少する。また Zn の電流効率は一般に Cu のそれに比して小さい。このように電流効率に及ぼす浴温の影響は電流密度 10 mA/cm² の場合を除けば浴温 60 °C の場合の方が高い。電解浴の組成と電析物の組成との関係を電流密度 30 mA/cm² の場合について Fig.2 に示す。この関係は電流密度 10 および 50 mA/cm² の場合も同様な傾向があり，いずれの浴組成の場合も Cu の析出割合が大きい。Zn 含量が低い電解浴からの析出物は α 相であり，α 相の析出は低電流密度ほど，高い Zn 含量の浴からでも析出するが，その固溶量は必ずしも大きくはない。また電析した α 相の固溶限は平衡状態図のそれよりも狭いが，その固溶範囲内では Vegard の法則が成立つ。さらに Zn 含量が高い電解浴からは (β'+β₁) 相 + η 相が析出する。

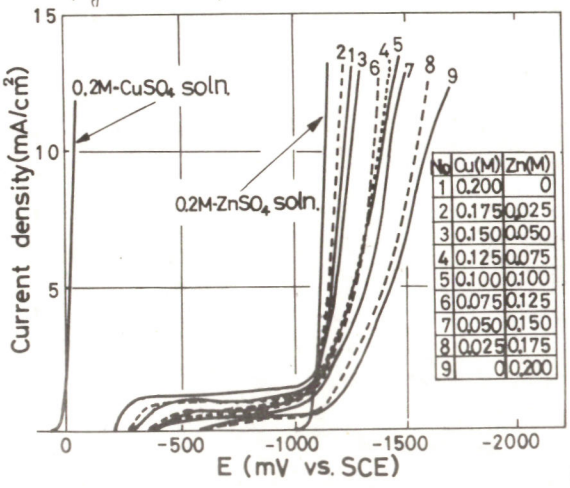



Fig.1 Cathode potential vs. current density curve in various electrolytes at 60 °C

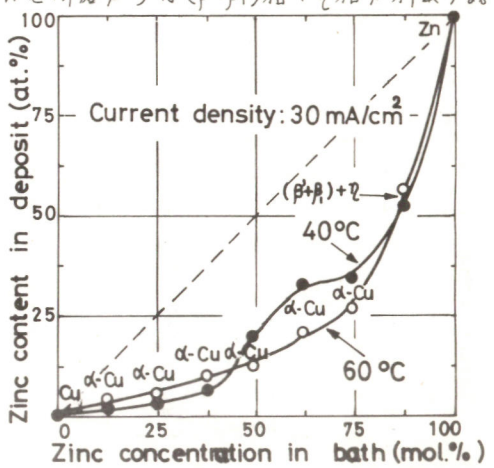



Fig.2 Relation between Zn concentration of bath and Zn content of electrodeposited Cu Zn alloy

# C 109　ピロリン酸塩溶液からのCu－Sn合金の電析

長崎大学工学部　坂本芳一，°西村孝昭

1）目的　ピロリン酸塩溶液からのCu-Sn合金電析物の組織と電析条件との関係を明らかにするために、両金属の混合浴の全濃度比範囲にわたって電析物の組成、電流効率、および結晶構造について検討した。

2）方法　電解浴は$Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, $Sn_2P_2O_7$, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ および NaOH を用いて、温度60℃において $P_2O_7^{4-}/(Cu+Sn)=2.0$ (mol比), $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O = 20g/l$, pH=9.0 を基本条件とし、Cu + Sn = 0.4 mol/l となるように調製した各種の溶液を用いた。電解は浴温60℃，撹拌下(1200 r.p.m.)で陰極電流密度 30，50 および 70 mA/cm² で行った。なお、陽極は白金板を用いた。電析物の組成の分析は、白金板上の析出物をSnについては重量法($H_2SnO_3$ を灼熱して $SnO_2$)で、Cuについてはポーラロ分析法で決定した。結晶構造の同定はX線回折法によった。

3）結果　電解浴の組成と電流効率との関係を Fig.1 に示す。電流効率はCu, Sn両イオンが共に2価から析出すると仮定して算出した。浴中のSn含量が約40 mol %までは低電流密度ほど電流効率は100 %を大幅に越えることがわかった。これは浴中で$Cu^{2+}$の一部が化学的に$Cu^{+}$に還元($2Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Cu^{+} + Sn^{4+}$)されているためであると考えられる。電解浴の組成と電析物の組成との関係は結晶構造とともに Fig. 2 に示す。いずれの電流密度の場合も電解浴中のSn含量が約80 mol %まではCuの析出割合が大きいが、電流密度の増加につれてSnの析出割合は増す。結晶構造の解析からは、Cu含量の高い側の浴から著しく過飽和なα-Cuが析出し、低電流密度ほどSn含量の高い浴からもα-Cuが析出することがわかった。過飽和α-Cuの格子定数はSnの固溶量に応じて増大し、その際巨視的応力は引張りから圧縮に変化することもわかった。さらにSn含量の高い電解浴からは、一定電流密度では、β', β'', η相の順に析出し、浴中のSn含量が約90 mol %以上でβ-Snを析出する。なお、η-相の析出する浴組成範囲は電流密度を増せば拡大する。

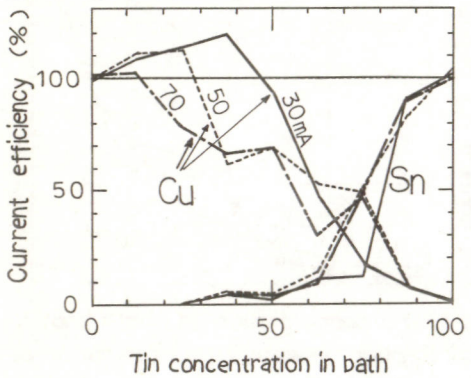



Fig. 1

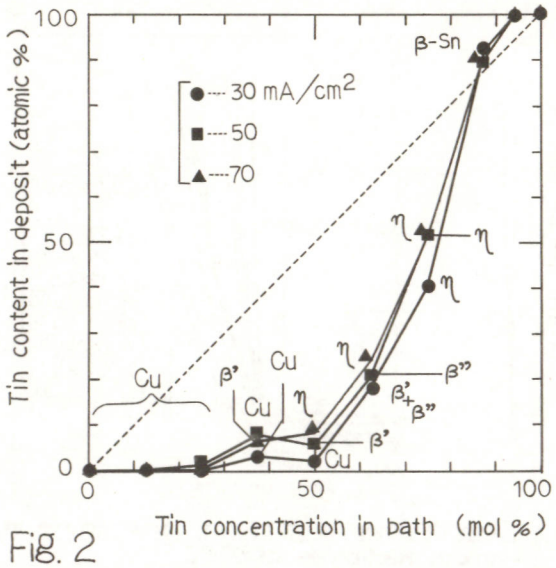



Fig. 2

# C202 $Tl_2O_3$ の電解析出反応

東京工業大学工学部　小原聖事，関根太郎

1) 目的. $Tl^+$ のアルカリ溶液を電解すると陽極上に $Tl_2O_3$ が生成する。この反応の研究には Delahay ら[1] と Kolthoff ら[2] により，白金微小電極を用いたポーラログラフ的測定結果が報告されている。しかし弱酸より弱アルカリにわたる pH 領域でのポーラログラムにはなお不明な点が多い。本報では $3<pH<14$ の範囲での $Tl^+$ の陽極酸化の反応について再検討した。

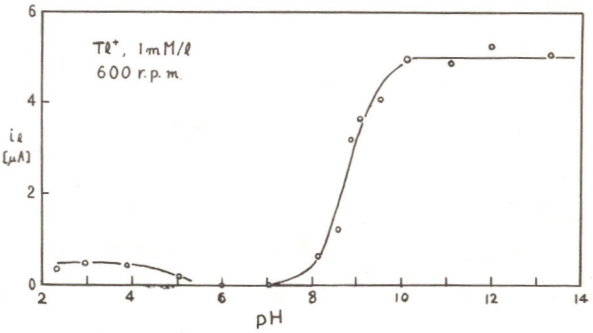
2) 方法. まず回転微小白金電極を用いて $Tl^+$ の陽極ポーラログラムの一般的挙動を明らかにした。また一部はポテンショスタットならびに自動加電圧掃印装置により三角波サイクリックボルタメトリーもあわせて行なった。

3) 結果. 測定はすべて $Tl^+$ 濃度 10 mM/ℓ 以下の範囲で行なった。pH 以外の条件を一定にし，pH のみを変化させると，$Tl^+$ の陽極ポーラログラムの限界電流は，例えば 1mM/ℓ について示せば，下図の様に変化した。そこで以下では $pH>10$，$pH<10$ に分けて検討した。

(i) $pH>10$ の場合. この領域での $Tl^+$ の陽極ポーラログラムは良好な限界電流を与える。限界電流は同一の $Tl^+$ 濃度において pH によらず一定である。限界電流は $Tl^+$ 濃度に直線的に比例し（600 r.p.m. の時 $i_\ell/C_{Tl^+} \fallingdotseq 5.0 \pm 0.3\ \mu A \cdot \ell/mM$），電極回転数の ½ 乗に比例した。従ってこの条件下で得られた $Tl^+$ の限界電流は $Tl^+$ の拡散電流であると考えられた。反応電子数は同一条件下で測定した $Tl^+$ の還元波との波高の比較から $n=2$ と決定した。さらにポーラログラム測定後の電極表面には黒色電析物で覆われており，ほぼ同条件下で別に行なった電解で得られた電析物の X 線回折から $Tl_2O_3$ であることが確認された。

(ii) $pH<10$ の場合. この領域では pH の低下と共に $Tl^+$ の限界電流は減少し，pH 6 ～ 7 では完全に消滅した。この場合の大きな特徴は $Tl^+$ 溶液中での酸素発生電位が緩衝溶液のみの酸素発生電位より貴に移行する点である。この傾向は $Tl^+$ 濃度が大きい程顕著である。また限界電流は $Tl^+$ 濃度に直線的に比例せず，さらに電極回転数にほとんど影響を受けない。このことは単純な $Tl^+$ の拡散律速電流ではないことを示している。この時の電極表面の電析物は褐色であり，$Tl_2O_3$ のみではないように考えられた。

(iii) サイクリック・ボルタメトリー. $pH>10$ での $Tl^+$ のサイクリックボルタモグラムには酸素吸着層と $Tl_2O_3$ の形成のピーク，ならびに $Tl_2O_3$ と酸素吸着層の還元ピークのみが現われる。これに対して $pH<10$ では $Tl_2O_3$ の還元ピークを示す電位附近に $Tl_2O_3$ とは異なるもう一つの還元ピークが観測される。以上のことより中性附近での $Tl^+$ の陽極酸化においては $Tl_2O_3$ の他に抵抗過電圧を与えるような化合物の存在が考えられた。




1) J. Am. Chem. Soc., 73, 1755 (1951)

2) J. Am. Chem. Soc., 74, 382 (1952)

# C 203　臭化アルミニウム－N.N. ジメチルアニリン－ベンゼン系からのアルミニウムの電着

徳島大学工学部　°寺沢敏夫，久野武夫
九州大学工学部　石橋信彦

Aniline あるいは Aniline 類縁化合物と $AlBr_3$ よりなる溶融塩浴を用いるAlの電着については　すでに報告した。(Bull. Chem. Soc. Japan, 44 599～, Chem. Lett. No.3, 1973)

本報は　室温で使用できる浴を開発する目的で $AlBr_3$－N,N, Dimethyl Aniline (以下D.M.A.) 系をBenzeneに溶かした浴について，その電導度，電流効率など電気化学的挙動を検討したものである。電着物の性状におよぼす交流重畳の影響についても調べた。

$AlBr_3$－D.M.A.－Benzene系の電導度は，Fig.1に示すようにD.M.A.に対する $AlBr_3$ 濃度が50 mol% のとき，$\kappa = (4\sim10)\times10^{-4}$ mho/cm の極小値をもち，その両側で上に凸の電導度の変化を示す。電導度の極大値は25～30および60～70 mol% に存在し付加物 $AlBr_3\cdot2$D.M.A.，$Al_2Br_6\cdot$D.M.A. の解離によって生成する粒子種と関連するものと思われる。

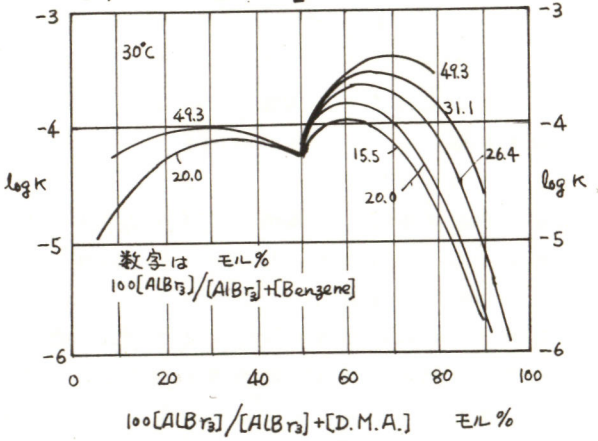



Fig.1　浴組成～log(比電導度)

$\log K \sim 1/T$ から求めた電導の活性化エネルギーは2～4 Kcal/molであった。

この浴の性質は $AlBr_3$ 濃度 50 mol% を境にして異なる。50 mol% 以下の浴からの電着物の性状は，白色，鏡面光沢をもち密着性も優れている。しかしこの浴は陰極電流効率が30～35 % と低く，陽極Alが溶出しないという欠点をもっている。

50 mol% 以上の浴での電流効率はFig.2に示すように低電流密度でほぼ100% である。しかも陽極溶出したAlは陰極に析出可能である。この浴からの電着では $AlBr_3$ の対ベンゼン濃度(B) 30 mol%，対D.M.A. 濃度(D) 70 mol% 近傍，電流密度 20～30 mA/cm² で良好な電着物がえられる。

また直流に交流を重畳すると樹枝状物の析出が抑制され，光沢，密着性，スローイングパワーが改善される。

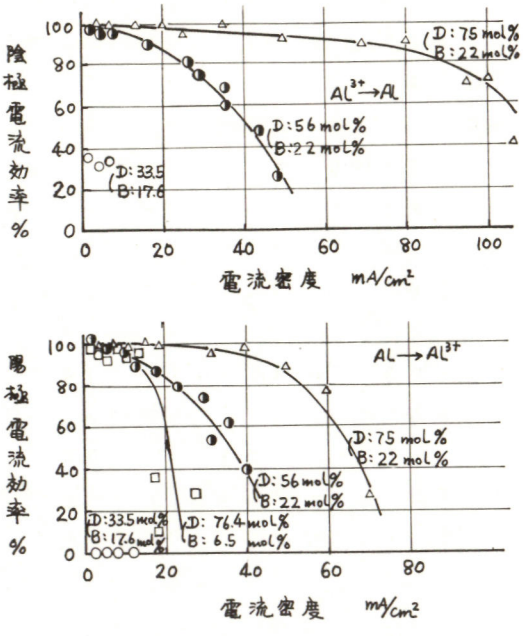



Fig.2　電流密度～電流効率

# C204 鉄・ニッケル合金の磁場内電着

東京工業大学工学部 °大野 潔，向 正夫

目的）ワイヤメモリを構成する磁性線の製造には，陰極となる細い（直径 0.2 mm 以下）の導電線に直流電流を通過させてその円周方向に約 20 Oe の磁場をかけつつ対極との間に電着電流を流して，磁気特性のよい鉄・ニッケル合金薄膜を電着させている。しかしこのような磁場内電着については，得られた電着膜の磁気特性に興味が集中し，この電着にさいする陰極電位や電着形態への磁場の支配については知られていない。筆者らは陰極電位が合金組成と支配し，併せて電着形態も磁気特性を大きく支配する事実から，本研究では，強磁性合金であるパーマロイ組成（Fe／Ni＝20／80）の合金電着にさいし陰極電位の挙動と電着形態に及ぼす磁場の影響を観察した。

方法）直径 38 cm のヘルムホルツコイル 1 対を用意し，両コイルの間に磁場をつくりこの空間に恒温水槽に保持された電解槽を設置した。磁場の中心の位置に陰極となる 1 cm × 1 cm の銅板をおき電着をおこなった。鉄・ニッケル合金電着の電解液としては筆者らが既に提案しているスルファミン酸塩浴を用い，温度 45°C，電流密度 10 A/dm² で合金電着をおこない，磁場の強さや磁束と電解電流束との相互方向を変えつつ，陰極電位－電流密度曲線の測定，電析形態の電子顕微鏡および金属顕微鏡による観察，さらに電着膜の磁気履歴曲線の測定などをおこなった。

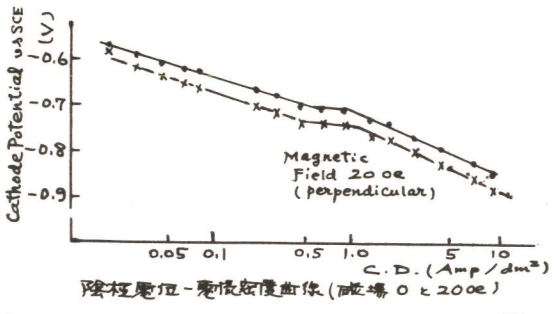
結果）得られた主な結果は下欄の図および下記のようである。

1．陰極電位－電流密度曲線において磁場は明らかに数 10 mV の分極電位の増大をしめし，磁束と電解電流束を交叉させた場合に大きいが，磁場の強さ 20 Oe と 700 e との差は認められない。

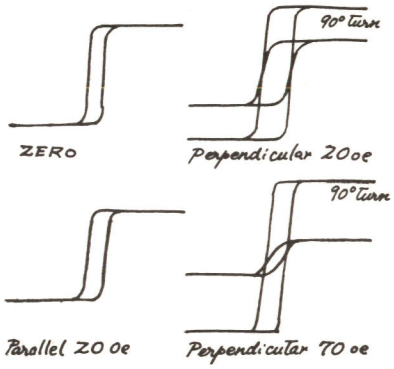
2．この分極の増大の原因には，非磁性金属（Cu），磁性金属（Ni），強磁性金属（Fe-Ni 合金）のそれぞれの場合を比較して磁性金属電析に特有の現象であること，電解浴添加剤による析出粒子の大きさが関与すること，電解浴撹拌により濃度分極支配を差引いても残ることなどを検討して，この分極は金属イオンが放電してのち結晶組み込み反応過程における律速に磁場の支配があるものと推論した。

3．電解電流束に対する磁束の方向によって電析形態は相異し，初期電析では両束が平行の場合核発生が均一分布で，厚い（1 μ 以上）電着では両束を垂直に交叉させた場合に平坦電着を得る傾向を見出した。

4．磁場をかけて電着させたパーマロイ薄膜は角形比のよい（$H_c / H_k \fallingdotseq 1$）磁気履歴曲線を現わすが，異軸異方性は磁場の方向によって異なり，電解電流束を磁束と垂直に交叉させ，しかも磁場を強くした場合（20 Oe → 70 Oe）とくに顕著であった。




陰極電位－電流密度曲線（磁場 0 と 20 Oe）



# C 205　電析銅の結晶生長におよぼす諸因子

東京工業大学工学部　°浅和　悟，向　正夫

目的　硫酸酸性硫酸銅電解液からの銅電析における定電位分極曲線または定電位における電流経時変化曲線の測定を行ない、電流密度，温度，素地面の結晶粒度または方位などの諸因子が電析初期における結晶生長にどのように影響するかを検討した。

方法　多結晶試料については99.999％以上の高純度銅板を用い、これを真空中600℃×2hr加熱後炉冷したものを適当な圧延率になるまで冷間圧延して用いた。また単結晶試料については真空中1150°Cに設定した傾斜25°の電気炉を2.5 cm/hrで移動させ、一端から凝固させて作成した単結晶板を1050°C×24hr加熱後炉冷したものである。電位設定にはポテンシオスタットを、照合極には飽和カロメル電極を用いた。電流の経時変化は分極回路に100Ωの標準抵抗を接続し、その両端の電位差を高感度記録計により測定することによって求めた。

結果　得られた結果の例を以下に示す。

Fig. 1は0.1モル硫酸銅溶液中における過電圧−180 mVに対する電流の経時変化曲線である。図に示すように、流れる電流の大きさは単結晶→多結晶焼鈍材→低冷間加工材→高冷間加工材の順に大きくなっているのがわかる。また、Fig. 2はFig. 1の曲線Eの経時変化の測定開始からそれぞれ7分後，15分後，30分後に電極を取り出し、表面を光学顕微鏡とX線ラウエ法を用いて測定を行なったものである。写真Aは析出厚さが約0.3ミクロンに対応するが、この場合、顕微鏡観察では樹枝状晶が見られ、樹枝状晶以外の部分ではきわめてうすい析出層が存在する。ラウエ斑点は明瞭な(111)面スポットが得られる。写真Bは析出厚さ約0.7ミクロンで表面は比較的平滑な析出層で覆われている、またラウエスポットも写真Aの場合と同じく明瞭である。しかし、析出厚さが1.5ミクロンの写真Cにおいてはラウエ斑点は不明瞭となっている。

得られた結果について考察した。

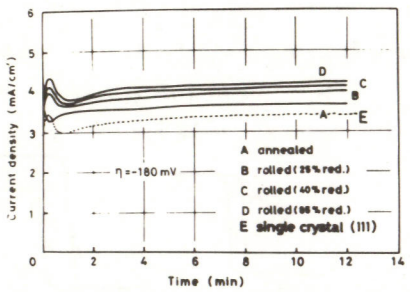



Fig. 1　The transient current density for various degree of reduction　(0.1M $CuSO_4$, 20°C)

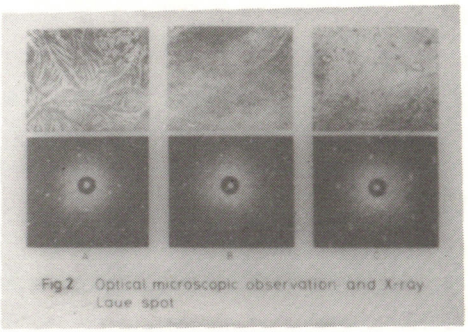


Fig. 2　Optical microscopic observation and X-ray Laue spot

# C 206　回転円板電極を用いてのニッケル電析機構の解明

京都大学工学部　吉沢四郎，°吉武　優，山川宏二

## 1）目的

ニッケル・メッキにおいて少量の塩素イオンを含むワット浴がよく使用されているが，塩素イオンの役割についてはほとんど分っていない。ニッケルの電解析出機構を論じるには塩素イオンの役目を把握しておくことが必要なので，回転円板電極を用いて研究をおこなった。

## 2）方法

回転速度が変動しないようシンクロナス・モーターを備えた回転円板電極を使用した。円板に金メッキを施した銅板を用い，ニッケル・メッキを施した後測定に供した。用いた電解液を右表に示したが，全Ni量および$H_3BO_4$を一定にし，($NiCl_2$ / $NiSO_4$)の比を変化させた。

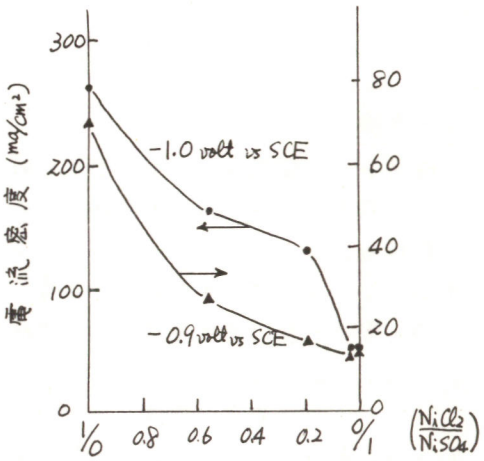
| | $NiSO_4$ (M/ℓ) | $NiCl_2$ (M/ℓ) | $H_3BO_4$ (M/ℓ) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 1.197 | 0.566 |
| 2 | 0.776 | 0.421 | 〃 |
| 3 | 1.008 | 0.189 | 〃 |
| 4 | 1.155 | 0.042 | 〃 |
| 5 | 1.193 | 0.0042 | 〃 |
| 6 | 1.197 | 0 | 〃 |

分極曲線には自作のポテンショスタットを使用し，また浴のIR dropが大きいので自作のcurrent interrupterを使用して測定毎にIR dropを測定し，測定値の補正をおこなった。

## 3）結果

回転数を260，460，960，1200，1830，2230 rpmと変化させて分極曲線を測定したが，各回転数で限界電流密度はほぼ一定となり，塩素イオン濃度には依存しないことがわかった。

つづいて，Tafel領域では，右図に示すように($NiCl_2$ / $NiSO_4$)比の増加と共に電流密度が増加しているのがわかる。これより，溶液本体中に存在する塩素錯体$NiCl_m^{-(m-2)}$が電極表面に拡散し，n個の$Cl^-$イオンと反応して$NiCl_{(m+n)}^{-(m+n-2)}$錯体に変化した後，charge transferによりニッケル電析が進行する。




濃厚Ni (II)溶液中における$NiCl_m^{-(m-2)}$錯体の配位数およびその構造，活量係数が分っていないので詳しく論じることはできないが，結晶核の性質と重要な関係をもっているので，その観点より報告する。

# C 207　定電流パルス法を用いてのニッケル電析機構の解明

京都大学工学部　吉沢四郎，°吉武　優，山川宏二

## 1）目的

銅電析機構の解明より明らかになった直接放電モデルをニッケル電析に適用して，その機構を解明すること，すなわち特に $Cl^-$ イオンの効果を解明すること。

## 2）理論

右図のように半径 $r_0$ の結晶核が電極の単位面積当り $m$ 個存在するとする。この結晶核への $Ni(II)$ イオンの半無限拡散を考えると，




$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right)$$

$t = 0,\ r \geq r_0$ : $C = C_0$

$t > 0,\ r = r_0$ : $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) = \frac{i}{2DFS} = \lambda$　（S は電極単位面積当りの核の表面積 $(= 2\pi m r_0^2)$）

電流と電位の関係は次式で表わされるので，

$$i = k C_s S \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT}\varepsilon\right)$$

$k$ $S$ を別の実験でもとめておけば，次式より $r_0$ および $m$ がもとまることになる。

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - \frac{i}{4\pi F D C_0}\frac{1}{m r_0} + \frac{i}{4\pi^{3/2} F D^{3/2} C_0 \sqrt{t}}\frac{1}{m} \quad \left(\frac{Dt}{r_0^2} \gg 4 \text{ のとき}\right)$$

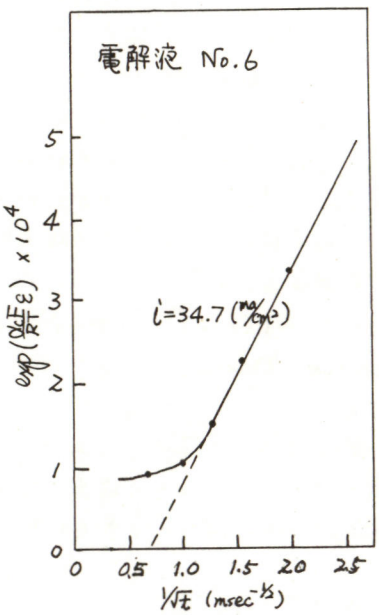
$$= \frac{i}{kSC_0}\exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\varepsilon\right)$$

## 3）実験

純度のよい銅板をリン酸浴で電解研磨後，ニッケルの予備電析を施したのを試料とした。

自作のガルバノスタット（ファンクション・ジェネレーターを接続）を用いて，定電流パルスを流した時の電位の経時変化を測定し，上記理論の解析をおこなった。

測定の1例を右図に示す。$C_s/C_0$ vs. $1/\sqrt{t}$ は時間の短い範囲でよい直線関係がえられ，その勾配より結晶核の数 $m$ が，また $1/\sqrt{t} \to 0$ に外挿したときの縦軸の値より $m r_0$ すなわち $r_0$ がもとまることになる。大会は上記の測定結果を報告すると共に塩素イオンの結晶核への作用機構について論議をおこなう。



# C 208　定電位パルス法を用いての銅電析機構の解明

京都大学工学部　吉沢四郎，高野　悟，°山川宏二

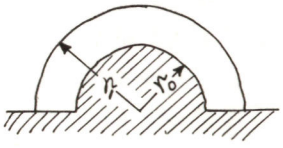
## 1）目的

前年の大会において，銅電析は従来多くの研究者によって主張されてきた表面拡散モデルによるのではなく，結晶核への直接放電によって進行することを報告した。

本研究では，モデルの理論的取扱いをさらに正確化，精密化するとともに，いくつかの理論の証明実験をおこない，電析についての新しい考え方を確立することである。

## 2）理論

右図のように半径 $r_0$ の結晶核が電極の単位面積当り $m$ 個あるとする。　この結晶核への spherical diffusion を考えると，




$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right)$$

$t = 0$ , $r_0 \le r \le r_1$ : $C = C_0$

$t > 0$, $r = r_0$ : $\dfrac{\partial C}{\partial r} = \dfrac{i}{2FDC_0}\exp\left(-\dfrac{0.5F}{RT}\eta\right)\left\{C_S - C_0\exp\left(\dfrac{2F}{RT}\eta\right)\right\} = h(C_S - C_1)$

$r = r_1$ : $C = C_0$

Fourier級数を用いて解き，近似を行うと，

$$\frac{C_S}{C_0} = 1 - \frac{h'A(r_1-r_0)}{r_0} + \frac{2\cdot 0.39531\,A(r_1-r_0)}{h'r_0} + \frac{2\cdot 0.27693\,A(r_1-r_0)^2}{h'r_0\sqrt{Dt}}$$

ここで　$h' = \dfrac{(1+hr_0)(r_1-r_0)}{r_0}$,　$A = \dfrac{hr_0^2(C_0-C_1)}{(1+hr_0)(r_1-r_0)C_0}$

さらに，$hr_0 \ll 1$ という charge transfer 律速の条件下では，

$$\frac{i}{i_{co}} = 1 + \frac{0.27693\{i_{co} + i_{08}\exp(1.5F\eta/RT)\}}{2\pi FD^{3/2}C_0\sqrt{t}}\frac{1}{m}$$

この式より，$(1/i_{co})$ vs $1/\sqrt{t}$ は（1）直線性を示し，（2）$1/\sqrt{t} \to 0$ のときの $i$ は $i_{co}$ に等しくなり，（3）その直線の勾配より '$m$' 値がもとまることになる。

## 3）実験と結果

（1）はすでに実証済みである。　（2）は本実験で確認した。　さらにモデルの実証を行うために，以下の実験をおこなった。

（i）$\eta = -100, -50, -100, -30$ そして $-100$ mV の電位パルスを順次印加して $m$ 値をもとめた所，10.2，2.6，9.9，2.1，$12.3 \times 10^4$ の $m$ 値がえられ，ほぼ $10^4$ のオーダーとなった。　$-30$ mV での定常電解では $10^2$ のオーダーである。

（ii）時間比（1：5 = $-100$ mV：$-30$ mV）のパルスを加えた所，$m = 3.8 \times 10^4$ となり，$-100$ mV での値とほぼ等しくなった。　すなわち，$-100$ mV での核発生が大きく効いているのがわかる。

# C 209　X線回析法による銅電析物の構造解析

京都大学工学部　吉沢四郎，高野　悟，°山川宏二

## 1）目的

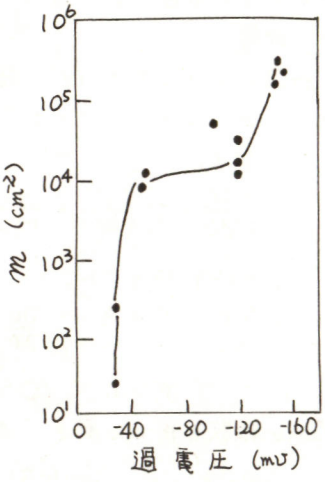
前報の電気化学測定法を用いてm値を求めると共にX線回折プロファイルの解析を行い，その相関関係をもとめること。

## 2）方法

電解液：1N $CuSO_4$ + 4N $H_2SO_4$，30℃，$N_2$ガス吹込み。

リン酸浴で電解研磨した銅板に所定の電位をかけてほぼ30μになるまで電析する。それから，同じ大きさの電位パルスを印加して前報の方法にしたがってm値をもとめる。

えられた電析物は集中ビーム法によるX線回折に供した。管球にはCu，フィルターにはNi，微視的内部応力測定時の時定数は30 sec，標準試料には日本材料学会のAgおよびW試料を使用した。




## 3）結果

まず，えられたm値と過電圧の関係を右図に示す。これより，−30 mVでは$10^2$，−50〜−120 mVでは$10^{+4}$，−150 mVではさらにm値が増加して$10^5$のオーダーになることがわかった。すなわち，過電圧が増加すると共に結晶核の数もまた増える。

X線回折では，まず巨視的内部応力を次式よりもとめた。

$$\sigma_x = -\frac{E\cot\theta}{2(1+\nu)}\frac{\partial(2\theta)}{\partial\sin^2\psi}$$

（E：ヤング率，ν：ポアソン比，θ：回折角，ψ：回折結晶面と入射X線となす角）

（420）面について，この手法を用いたが，−30 mVでは2 kg/mm²の内部応力が−150 mVでは18 kg/mm²にまで増加することがわかった。すなわち，過電圧の増加と共により歪んだ結晶となっている。

電析物の性質としては微視的内部歪の方が重要である。−120 mVまでの電析物の積分巾は標準試料のそれと有意差はなく結晶性がよいことがわかった。m値が$10^5$のオーダーとなる−150 mVでは右表のようにかなり大きな歪を生じているが，添加剤の添加と共にmが$10^4$に低下すると共に内部歪もまた減少している。すなわち，両者の間に相関関係が見出された。

$\eta = -150$ mV

| 添加剤 | m (cm⁻²) | 微視的内部歪 (cm/cm) |
|---|---|---|
| — | $4.0\times10^5$ | $1.13\times10^{-3}$ |
| | $2.5\times10^5$ | $2.75\times10^{-3}$ |
| グリシン | $1.0\times10^4$ | ～0 |
| チオ尿素 | $6.0\times10^4$ | $0.389\times10^{-3}$ |

# C211　廃ガスからの塩素の回収

名古屋工業大学　°日根文男，保田昌樹，樋口正敏

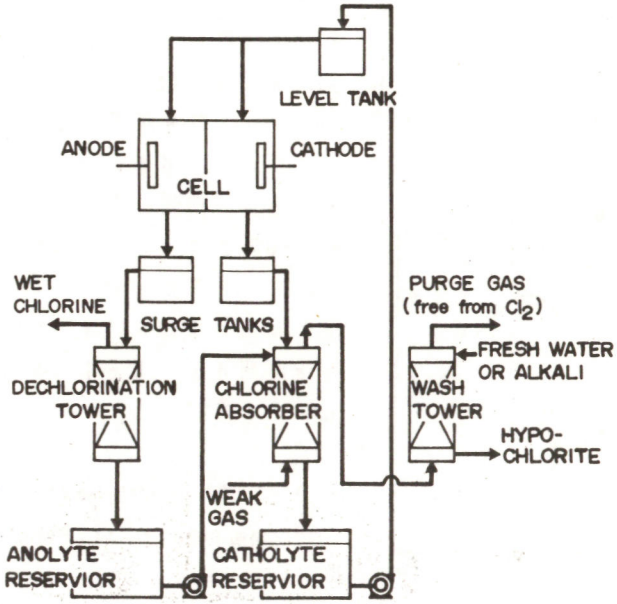
食塩電解工場，主として塩素液化工場からの廃ガスから塩素を回収する電気化学反応操作についてすでに報告した(1)。この方法は我々の開発した京大法塩酸電解と類似している(2,3)。ただし，陰極室に廃ガスを吹込んで消極する方法は理論的に秀れていても実際操作としては問題があるため，Cu(I)を含む陰極液をガス吸収塔に導き，酸化操作の後，陽陰両極室へ返送する方法を採用した（Flowsheet 参照）。

電解液は電導度，反応速度など諸要因を総合的に検討して決めた。$CuCl_2$を含む塩酸溶液はHCl単味溶液よりも電導度が低下するので，陽陰両極間のIR損を最少限にするため構造設計に特に留意を要する。一例として

| | |
|---|---|
| 電解液 | 6M HCl ＋ 1.5M $CuCl_2$ |
| | 10.8 mhos/cm at 70°C |
| 温度 | 70°C |
| 極間隔 | 4 mm |
| 電流密度 | 50A／$dm^2$ |

とすれば，IR損は0.02Vと推算される。　陰極反応は拡散律速的であるから液流速が要因となる。実用上 15cm／sec は充分可能と考えられる。操作温度は装置材料の許容範囲内で高いことが望ましく，70－80°Cは十分可能である。この温度範囲においては50A／$dm^2$で鋼電析などの障害を伴うことなく順調に運転できる。

上記の操作条件下において槽電圧は2.2V程度となる。これは電力原単位 1,680KWH／t-$Cl_2$となり，十分評価しうる値である。




1. F. Hine and M. Yasuda, J. Electrochem. Soc., 119, 1057 (1972).
2. F. Hine, et. al., Electrochem. Techn. 4, 555 (1966).
3. F. Hine and K. Yamakawa, Paper 258, ECS meeting, Los Angeles, May 1970.

# C 212　クロメートの陰極還元生成被膜の性質

東京工業大学工学部　°谷口　功，関根太郎

1　著者らは、塩素酸塩製造の際に電流効率向上のために用いられている重クロム酸塩の添加効果、並にその作用機構を種々の角度から検討している。先に、マクロ電解において、またミクロ的立場から、クロム酸イオンの陰極還元生成皮膜と次亜塩素酸イオンの還元抑制効果との関係をある程度明らかにして来た。[1),2)] 即ち、クロム酸イオンの還元反応によって、三価クロム化合物の単分子膜と考えられる皮膜が形成され、その皮膜生成とともに次亜塩素酸イオンの還元が抑制されることを示した。ここでは、その皮膜の性質について検討を加えたのでその結果について報告する。

2　電極としては、微小白金電極および白金をクロム酸イオンを含む溶液中で陰分極して被膜を形成させた被膜電極を用いた。実験は、アルカリ溶液中で交流ブリッジ法により、電解セルのインピーダンスをC、Rの直列結合回路として測定した。また、被膜電極によるアニオンの還元反応についてポーラログラフ法によって測定した。

3　被膜の抵抗は、各電位において各種周波数(0.7~10kc)におけるインピーダンスを測定し、周波数無限大に外そうして溶液抵抗を求め、白金電極及び被膜電極の差をもって被膜の抵抗とした。被膜の厚さが不明であり、ここでは単位面積当りの抵抗値としてある。(図1)各電位領域で0.05Ω/cm² (20°C)である。また微分容量の測定結果は、いづれの電位領域においても容量の増大が認められ、ほぼ0.2V (vs.S.C.E)付近にピークを有する曲線となる(図2)。また被膜電極は、白金より貴な電位で、水素によると考えられる容量の増大がみられ、被膜電極の方が、水素発生が容易に起こる傾向にある。先の被膜抵抗と合わせ考えると、被膜電極と白金電極との陰分極曲線にほとんど差がみられないことと対応している。即ち、被膜によるiRドロップは10A/dm²について5mVで、容量の増大はそれを打ち消すと考えられる。また、被膜の容量成分と抵抗成分の割合は、水素発生領域ではほとんど抵抗成分と考えてよいことも示された。さらに、ポーラログラフ法によるアニオンの還元反応の検討の結果、被膜電極はアニオンの還元反応を抑制することを示した。これらの結果より、被膜について検討した。

図1　被膜の抵抗

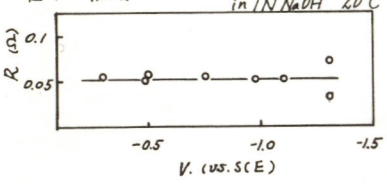
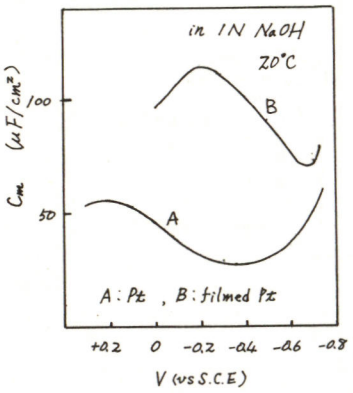



図2　微分容量




1) 日本化学会第28春季会予稿集II 650

2) 第19回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会予稿集 87

# C 213　電解二酸化マンガン製造に及ぼす超音波の影響

同志社大学工学部　°宮坂　明，三沢聖一，田坂明政，山下正通，窪川真男

目的　電解により$MnO_2$を製造する場合には，生成した$MnO_2$を剥離し粉砕する煩雑な工程を経なければならない。超音波照射によりこの工程を省くことの可能性を追求し，さらに良好なる剥離・粉砕作用を得る超音波照射の最適条件を求めることを目的とし，本研究を行なった。

方法　電解液として1.0M $MnSO_4$-0.3M $H_2SO_4$の浴を用い，浴温は90±1°Cに保持した。アノード極には白金板および$TiO_2$板を用い，照合電極には硫酸ナトリウム水銀電極を用いた。超音波の照射は電解セルの底より行ない，超音波が極板に水平に伝播するようにした。本装置で最大効果を得ることができる出力(150W)に設定し，周波数の剥離・粉砕作用および分極曲線に及ぼす影響を調べた。電解時間は一定(120分)とし，種々の電流密度で電解を行ない，生成$MnO_2$はフルイ法により粒度測定を行ない，さらにX線回折法により分析同定した。

結果　Fig.1およびFig.2に超音波出力150W，アノード極として白金板を用い，電流密度1.0 A/dm²で電解した場合の周波数(f)による分極曲線・剥離率(S%)への影響を例示した。図より，周波数28，50 KHzで分極減少が著しく，しかも剥離率が高く，超音波照射による効果が大きいことがわかった。超音波照射により$MnO_2$が剥離するのは，電析過程が変化するというよりはむしろ照射によって生じるキャビテーション気泡の圧壊に起因する圧力によるものと思われる。これは照射時間を変化させた結果および電位走査法の結果によっても推定できる。この圧壊に起因する圧力は文献[1,2]によれば約1000 atmとされている。また，粒度測定の結果から周波数28，50 KHzの場合に，特に粉砕作用が大きいことがわかった。以上の結果により，超音波を照射することにより$MnO_2$の生成と同時にその剥離・粉砕の工程も合わせ行なえることを見い出した。X線回折によれば，生成した$MnO_2$は超音波無照射の場合と同様に$\gamma$-$MnO_2$であることが確認された。さらに，本方法の工業的試みとして，アノード極に$TiO_2$板を用いても白金板の場合と同様の結果が得られた。

1). E.A. Noppiras and B.E. Noltingk, Proc. Phys. Soc. 64B, 1032 (1951)
2). H.G. Möller und A. Schoch, Akus. Zeits. 6, 165 (1941)

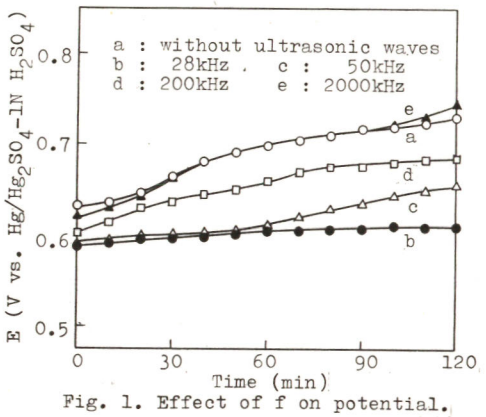


Fig. 1. Effect of f on potential.

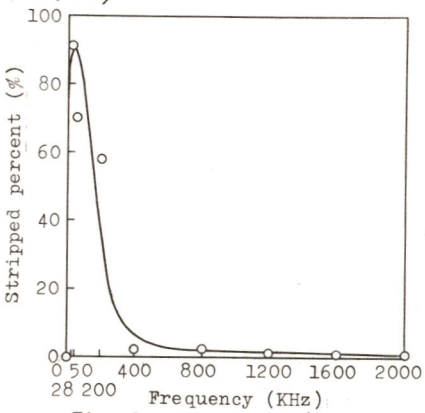


Fig. 2. Effect of S% on f.

# C 214　塩化物の高温濃厚溶液中におけるチタンの腐食

横浜国立大学工学部　°広瀬和雄，山下嗣人，鶴岡　武

目的　先に、塩酸に塩化カルシウムを添加した溶液および純塩酸中において　沖合のpHが同じでも　チタンの腐食速度は溶液の緩衝作用の違いによって異なることを報告した。本報告では、緩衝作用の違いによって腐食速度が異なることを確認する目的で、水素電極を使用して、直接チタン界面のpHを求めた結果、腐食速度と界面のpHとの関連性および緩衝作用の違いが得られたので報告する。

実験方法　試験液は　1N塩酸に塩化カルシウムを添加した溶液を用い、温度は70°Cに設定した。試料を試験液中に浸セキしてから、約10時間経つと腐食速度は一定になるので、10時間浸セキした後秤量し、再び6時間浸セキして　その間の重量減少量から腐食速度を求めた。界面のpHを求める方法では、腐食した試料表面に銀を導く蒸着し、比表面積測定用試料とした。この試料を100 mM $AgNO_3$ + 0.5M $NaClO_4$ 溶液中に浸し、分極抵抗法で表面積を比較して、試料表面における真の腐食電流密度を求めた。平滑白金電極と白金黒電極の表面積比を三角波ボルタンメトリーで測定し、平滑な試料および腐食した試料と白金黒電極の表面積比を算出した。つぎに、試験液中で水素電極をカソード方向に分極して　白金黒上で試料表面と同じ電流密度に相当する電位を求め、その電位から界面のpHを求めた。

結果　表1に腐食試験終了後の試料表面積比、試料表面上の真の腐食電流密度、沖合のpH，界面のpHを示した。

1)　1N塩酸に塩化カルシウムを添加すると　腐食試験終了後の試料表面積は、しだいに増加した。

2)　塩化カルシウムの濃度が高い程、界面のpHは低く、試料表面上の真の腐食電流密度は大きいことがわかった。

3)　3N塩酸と1N塩酸に塩化カルシウムを添加した溶液を比較すると　同じ真の腐食電流密度に対して、3N塩酸の方が、界面のpHの上昇は小さく、緩衝作用の大きいことがわかった。

表　1

| 溶液の種類 | 面積比 | 試料表面上の真の腐食電流密度 ($mA/cm^2$) | 沖合のpH | 界面のpH |
|---|---|---|---|---|
| 1500番エメリー紙で研磨 | 1.00 | | | |
| 1NHCl | 1.42 | 0.0263 | -0.559 | -0.086 |
| 1NHCl+1M $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 8.08 | 0.0455 | -0.941 | -0.103 |
| 1NHCl+2M $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 10.0 | 0.0650 | -1.24 | -0.232 |
| 1NHCl+3M $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 15.2 | 0.0659 | -1.53 | -0.402 |
| 1NHCl+4M $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 28.3 | 0.0934 | -2.07 | -0.572 |
| 3NHCl | 18.3 | 0.0623 | -1.11 | -0.198 |

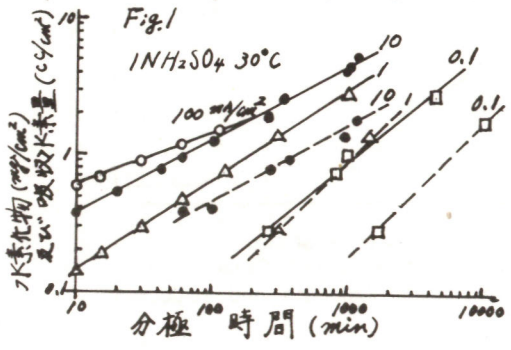
# C 215　カソード反応によるチタン表面の水素化物形成の速度則

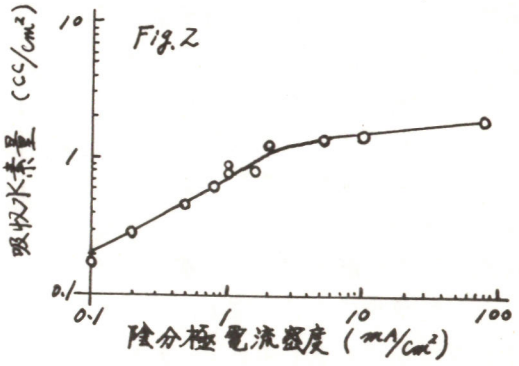
北海道大学工学部　°水野忠彦，西田光夫，諸住　高

（目的）　演者らはカソード分極されたチタンに対し1μ以下のごく表面層における水素化物層の成長についてめれ反応を利用した核化学的な方法によって検討してきた。その結果との比較対比をするために，更に厚い水素化物層の成長について上記の核化学的方法以外の方法を用いて以下のような実験的検討を行った。

（方法）　表面に形成した水素化物層の厚さを $HF, HNO_3$ の混合溶液でエッチングして溶出し，その前後の重量差から決定し，直接観察による厚さの測定結果と対比した。吸収水素量は真空中加熱抽出法によって放出したガス量と McQuillan による水素-チタン系の平衡データーから計算した残留量を加えて求めた。分極特性の測定は定電流法によった。

（結果）　酸性水溶液中でチタンを0.1～100 $mA/cm^2$ のカソード電流で分極し生成した水素化物量及び吸収水素量の時間的変化を図1に示す。電流密度が大きくなるにしたがってその生成速度は大になるが，さらに直線則から放物線則へと移行してゆく傾向がみられる。溶出法と電顕により観察した水素化物層の厚さはよく一致するが，この層に吸収水素(高温放出法による決定)が全部集中していると仮定すると，この水素化物層の平均組成は $TiH$ から $TiH_2$ へと電流密度の増大にしたがって変化する。一方既報のめれ反応法によって決定したごく表面層の組成はほぼ $TiH_2$ に相当しているので，これより深部に向って水素濃度分布のフェーディングが存在すると考えざるをえない。約1μ以下の層の成長則は直線的である事は既報の通りである。しかし更に厚くなると放物線則にしたがう成長を示すので水素化物の厚さが大になるにつれ表面反応律速的な成長から拡散支配的な成長に推移していることが推測される。図2に $1N H_2SO_4$ 30°C にて陰分極した際の1000 min 後における吸収水素量を示す。ほぼ $2 mA/cm^2$ の電流密度まではほぼその平方根に比例して増加するが，それ以上の電流密度になるとその対数値に比例して増加する。同じ溶液中で分極特性を求めてみると，この電流密度のところではターフェル則にのるが，それ以上では徐々にはずれてくるという傾向がみられる。これは水素発生機構の変化によるものか，あるいは水素化物層の形成が電極反応機構に影響しているのかという点についてはなお検討を要するところである。温度の上昇は水素化物層の生成及び水素吸収量を増大させ，速度則については放物線則から直線的なものに変化させる効果をもった。



# C216　蒸着膜電極による銅の酸化・還元

東京工業大学工学部　春山志郎，°水流　徹，井上佳男

〔目的〕　前報まで鉄蒸着膜電極を不働態化して，その還元の際の抵抗変化から，不働態皮膜の構造等を検討してきた。　今回は銅を電極として，その酸化・還元時の電気化学的測定と抵抗変化測定（レジストメトリー）との対応から，生成する酸化物および反応について検討した。

〔方法〕　試料は $6 \times 0.4 cm^2$ の電極面積をもつ銅蒸着膜および電解研磨した無酸素銅板を用いた。　溶液はホウ酸－ホウ砂溶液を各 pH に混合し，活性銅塔で脱酸素した精製 $N_2$ ガスにより 48 時間以上脱気した。　抵抗変化は 1000 Hz の交流ブリッジを非平衡にし，その出力を記録することにより連続的に測定した。　実験は前処理として定電流還元を充分おこなったのち，定電流で +800 mV まで酸化し，またはポテンショスタットで定電位酸化して，直ちに定電流で還元した。

〔結果〕　pH 8.39 の溶液で $20 \mu A/cm^2$ での定電流酸化・還元の際の電位およびコンダクタンス変化と電気量の関係を図に示す。　酸化・還元における各電位での停滞とコンダクタンス変化とはよく対応していることがわかる。

定電流酸化は図に示すように 1～4 の段階に分けられ，還元も Ⅰ～Ⅲ に分けることができる。　また定電位酸化の場合もその酸化電位に対応して同様の還元曲線が得られた。

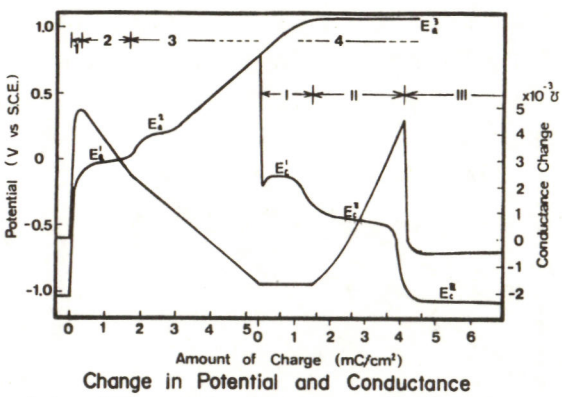
得られた結果をまとめると，

(1)還元オⅠ段階では，CuO または $Cu(OH)_2$ から $Cu_2O$ への還元がおこる。　還元生成物である $Cu_2O$ の電導度が非常に小さいためコンダクタンスは変化しない。

(2)還元オⅡ段階では，$Cu_2O$ が Cu へ還元され，このときのコンダクタンス増加は基層の Cu 層の厚さの増加によるもので，電気量から得られた Cu の厚さの増加をコンダクタンスに換算すると，実験値のコンダクタンス増加と非常によい一致を示す。

(3)還元オⅢ段階は金属銅上での水素発生で，ここでのコンダクタンスの急減は酸化オ1段階での急上昇に対応しており，水素発生後溶液を交換して酸化するとこの急上昇はほとんどみられなくなる。

(4)極く短時間の定電位酸化を除いては，一般に酸化電気量が還元電気量より多い。　−100mV 以下での長時間の定電位酸化や，低い電流密度での定電流酸化では，還元オⅡとオⅢ段階の間にも還元波があらわれる。




Change in Potential and Conductance during Galvanostatic Oxidation and Reduction.

# C 217　バナジウム金属の電気化学的酸化還元について

東京工業大学附属工業高等学校　°中村豊久
東京工業大学工学部　春山志郎，水流　徹

〈目的〉　バナジウムは2，3，4，5あるいはその中間の酸化物を作り，特異な性質を持つ。本研究では，バナジウム板を両極とし，水溶液中にて，電気化学的方法で，表面に酸化物を生成し，その電気化学的酸化，還元挙動からバナジウム酸化物についての考察を行うことを目的とする。

〈実験方法〉　試料 ── バナジウム板をエメリー紙(1500)で研磨し，トリクロルエチレンで脱脂し，メタノールで洗浄。電解液 ── PH 8.39 のホウ砂 ── ホウ酸緩衝液を$N_2$ガスで脱酸素したものを用いた。参照電極は飽和カロメル電極を用いた。

方法　〔A〕酸化物の生成及び酸化物の判別について。(1) 定電流酸化 ── 還元を用い還元電位のPH依存性。(2) 定電圧酸化－定電流還元の電気量。(3) 定電流，定電圧両方法により酸化物を生成したもの，及び完全に還元したバナジウム板を液中に放置しその経時時間に対する電位変化。(4) 電気炉中でバナジウム板上に酸化物を生成させたものを溶液中に放置，その電位変化，X線分析。等の(1)～(4)の方法により酸化物を考察する。〔B〕定電流酸化にともなう溶解については，吸光分析により原子価を考察し，また溶解前の酸化物についてもその電位により考察する。

〈結果及び考察〉　上記方法〔A〕(1)の結果は－250 mV (S.C.E) 以下で酸化物を生成する。この酸化物の還元電位におけるPH依存性は－60 mVである。〔A〕－(2)の結果は，還元電気量／酸化電気量は，(I) 水素発生をしても充分還元しない状態の上に酸化すると98～100%であり，(II) 充分還元してその上に酸化するとと70～85%である。これより，低級酸化物が還元されると同時に，$H_2$発生も行っていると考えられる。また〔A〕－(4)でできたものをX線分析で調べると$V_2O_5$が生成する。これを溶液中放置，または－250 mVまで還元すると，$V_2O_5$が，X線，吸光，両方の分析で溶解することがわかる。

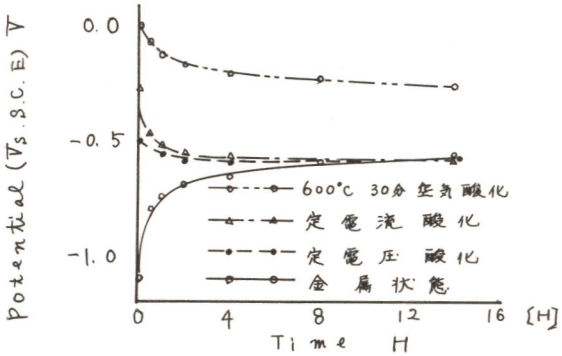
〔B〕の結果より溶解しているものは5価である。

これらのことを総合して考えるとPH 8.39 溶液中においては，

(1) 定電流酸化，定電圧酸化ともに生成する酸化物は$V_2O_3$または$V_2O_4$と考えられる。

(2) －250 mV (S.C.E) 以上では$V^{5+}$として溶解する。

(3) 低級酸化物では還元されると同時に$H_2$発生をしていることがわかる。




PH 8.39 溶液中放置 時間－電位関係

# C218　シアン化カリウム水溶液中での銅の腐食

東京工業高等専門学校　°阿久沢 昇，雨宮武男

**実験の概要：** シアン化カリウム水溶液中での銅の腐食現象を解明するために，腐食量の酸素分圧，KCN Soln. 濃度，液温，撹拌速度などへの依存性に関する実験を行い，さらに分極曲線のデータとあわせて，シアン化カリウム水溶液中での銅の腐食機構について論じた。

**実験：** 1. 市販特級試薬より調製したKCN Soln. 中に銅試片を浸漬し，重量測定より腐食速度を求めた。

2. 北斗電工．ポテンショスタット P.S.500B，LS-2D にて実験1のそれぞれの系について分極曲線を描いた。

**結果および考察：** Fig. 1 に示したように，腐食量の時間経過は3つの領域に分けられる。すなわち，最初の直線部分とそれにつづく現れる2種の放物線則に従う部分である。Fig. 2 は直線則の成立する範囲での腐食量の時間経過を種々の酸素分圧のもとで測定した結果である。Fig. 3 は Fig. 2 の傾きから求めた腐食速度を酸素分圧に対してプロットしたものである。Fig. 4 は，やはり直線則の成立する範囲での腐食速度と温度の関係をアレニウスプロットしたもので，これから求めたみかけの活性化エネルギーは 1.7 kcal/mole であった。Fig. 5 は，やはり直線則の成立する範囲での腐食速度と KCN Soln. の濃度との関係を示したもので，これによると約 0.02 M/ℓ までは腐食速度は KCN Soln. 濃度とともにほぼ直線的に増加しているが，それ以上では一定となっている。

Fig. 6 に銅の溶解と酸素の還元の分極曲線が，それぞれ濃度，撹拌速度をパラメーターとして描かれている。これから求めた交換電流密度と同じ条件下で実測した腐食速度とが良い一致を示しており，従って KCN Soln. 中での銅の溶解に対する局部陰極反応は酸素の還元反応であることが確認された。

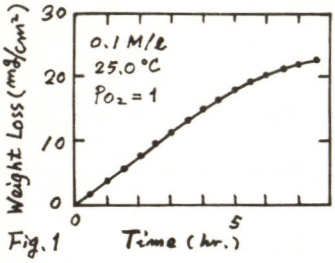



Fig. 1

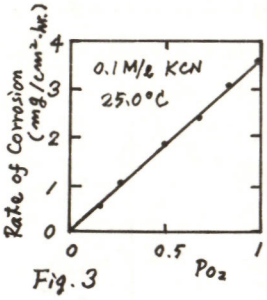



Fig. 3

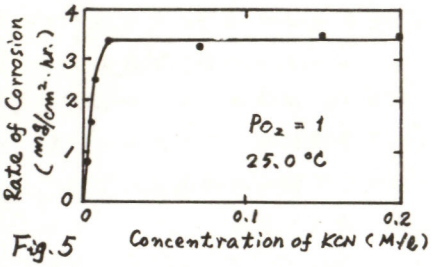



Fig. 5

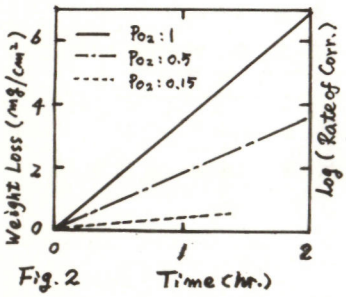



Fig. 2

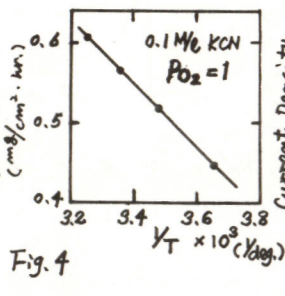



Fig. 4

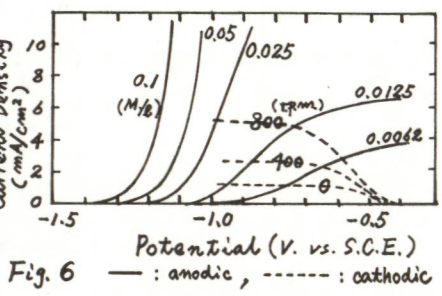



Fig. 6　—— : anodic , ------ : cathodic

# C219　コバルトアノード酸化皮膜のエリプソメトリー

北海道大学工学部　°大塚俊明，佐藤教男

目的．コバルトを中性溶液中でアノード酸化すると、卑の電位領域ではCoOの組成からなる1次不働態皮膜、貴の電位領域では主に$Co_3O_4$からなる2次不働態皮膜が生成することをすでに報告した。[1] 今回は、これらの不働態皮膜をエリプソメーターで測定した結果と、皮膜の還元過程の測定よりの皮膜の構造の推定を報告する。

実験　試料電極は純度99.99％のコバルト板で、真空焼純後、電解研磨を行なってから実験に使用した。電解液には精製$N_2$ガスで充分脱気した中性ホウ酸ホウ砂混合液を用いた。エリプソメーターは当研究室製で、その光学素子は、偏光子－1/4波長板－試料－検光子の順である。測定に用いた光の波長は5461Å、入射角は73.308°である。

結果．電解研磨後に空気中で生成する酸化皮膜は、pH 8.42の溶液中で定電流還元することにより除去することができ、裸に近い清浄面が得られる。この面の光学定数は、平均として、$N = 2.83 - 3.86i$である。この面を規準として、アノード酸化により生成した不働態皮膜の厚さをエリプソメーターで測定した。図-1の0.37V以下の1次不働態域では、$N = 2.30 - 0.10i$の光学定数を持つ皮膜が生成し、その厚さは図に示すように約20Åである。1次不働態域の貴の電位領域と、2次不働態域で生成する皮膜では、上の光学定数の理論線よりずれてくる。図-2は、2次不働態皮膜を種々の条件で還元した時の過程をエリプソメーターで測定した結果である。初期においては、還元条件により異なる$\delta P - \delta A$の軌跡を示すが、還元の後半では、条件によらず1次不働態皮膜の理論線（$N = 2.30 - 0.10i$）に一致する。この結果と還元溶出量の測定より、2次不働態皮膜には、中性溶液中で還元溶出を起こす$Co_3O_4$の外層（$N = 3.10 - 0.45i$）と、1次不働態皮膜と同じCoOである内層が存在すると推定できる。初期の外層の還元時には、$Co_3O_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow 3CoO + H_2O$の固相内反応と、$Co_3O_4 + 8H^+ + 2e \rightarrow 3Co^{2+} + 4H_2O$の還元溶出反応が起き、条件によりその割合が変化するために、異なる$\delta P - \delta A$の軌跡を示すと考えられる。図-1には、2次不働態皮膜を2層とした時の、全皮膜厚さと$Co_3O_4$である外層の厚さをプロットした。この結果、2次不働態域で定常電流及び溶解量が減少するのは、皮膜表面に$Co_3O_4$の外層が生成するためであると推定される。

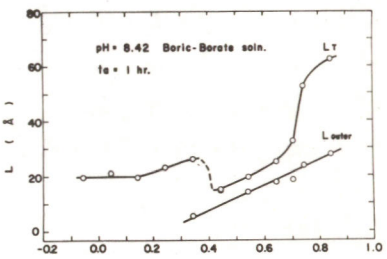



図-1

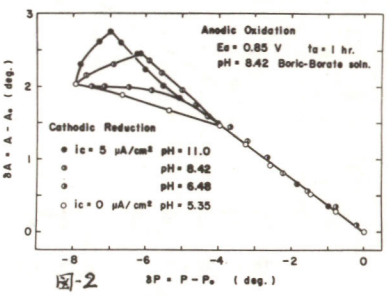



図-2

(1) 大塚．坂下、工藤．佐藤；才40回電気化学会要旨集 P.73（1973）札幌市．

# C220　アルミニウムの孔食に関する研究（Ⅲ）

山梨大学工学部　初鹿敏明，°谷沢善明，早川保昌

緒言：前報では電気化学的方法により主に食塩水中のアルミニウムの孔食挙動を検討した。そこでは孔食電位，食孔深さの成長速度，また微少電極により食孔部の電位を測定した。しかし電気化学的方法で食孔を成長させる場合，アルミニウムにおいては，食孔の数を制御することが難しく，そのため孔食挙動を調べるのに不都合である。ここでは機械的にマクロなピットをつくり，塩化物水溶液中に浸せきし孔食の成長について，電気化学的方法によりピットの活性化，ピット内の溶液組成の変化等で検討した。

実験：純度99.3%，5 mm厚さのアルミニウム板を所定の大きさに切り取り実験に供した。ドリル（$\phi \fallingdotseq 3$mm）で所定の深さの人工ピットをつくり他の部分はテフロン樹脂等で被覆した。電解質は主に食塩を用いた。電位測定用の電極は，銀－塩化銀電極を，KClを充填した先端が数百μ程度のキャピラリーに差し込んで使用した。（電位は，SCEに換算）

人工ピットに対して，ポテンシオスタットによる外部からの分極，またアルミニウム試料の一端にアルミニウムより貴な金属であるステンレス鋼を接触させる方法で活性化させ，腐食電位の変化を測定した。さらに人工ピットの深さを変え，中に銀－塩化銀電極を差し込み，分極測定を行なった。

結果：1Nの食塩水溶液中に深さ1cmの人工ピットをつくったアルミニウム試料をステンレス鋼と接触させ浸せきした。ステンレス鋼の面積が1 cm²では，ピット内では最初約－0.90（V. vs. SCE.）であった電極電位は数十時間後には，すでに－0.95V程度（図1.からわかるようにpH3のときの自然電極電位に相当）まで卑な値を示した。

次に1N，NaCl溶液中で人工ピットの深さを変えて分極曲線を求めた。$10^{-1}$A/cm²のオーダーまで分極し逆に電位を下降させると図2.のようなヒステリシスが現われる。ピット深さの違いによってヒステリシスの形が異なり，深さが増すと下降の曲線は卑の側へ移動する。孔食溶解反応によって濃厚な塩化物が生成し食孔内でなそれらの拡散が妨げられpHの低い溶液となっているためであろう。

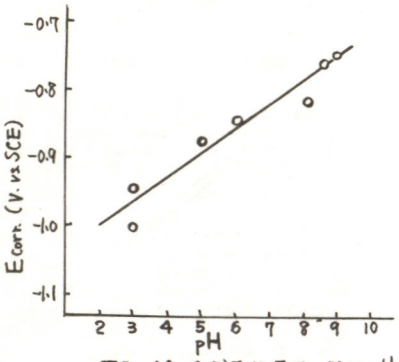



図1. Alの自然電極電位に対するpHの効果

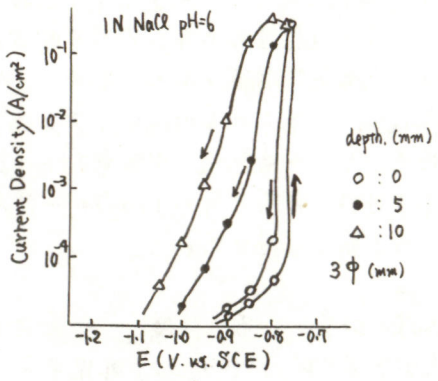



図2. 分極曲線のヒステリシス

# C 221　リン酸塩・硫酸塩水溶液中での純鉄のアノード分極

東京工業大学工学部　秋山明胤，田中洋一，°佐治　孝

1．目的：鉄電極挙動におよぼす各種リン酸アニオンの影響に関する研究の一連として鉄の不働態被膜におよぼす，オルトリン酸アニオンの影響を硫酸アニオン共存の有無と関連して検討した。すなわち，リン酸塩，硫酸塩およびそれらの各種混合塩水溶液中での鉄の陽分極（定電位）や陰極還元などを行い，それらの結果を比較観察した。

2．方法：電極は帯溶融した高純度鉄（99.997％）である。電解液は精製した $Na_2SO_4$(S) と $NaH_2PO_4$(P) を用い，次の7種類の電解液　A［0.5 M-(S)］，B［0.4999M-(S)＋0.0001M (P)］，C［0.495-(S)＋0.005 M-(P)］，D［0.45M-(S)＋0.05 M-(P)］E［0.25 M-(S)＋0.25 M-(P)］，F［0.0001 M-(S)＋0.4999 M-(P)］，G［0.5 M-(P)］をそれぞれ混合し，NaOH を用いて pH を 5.7±0.2 に調製した。電解実験は，電解実験前後における pH 変化が最小になるように留意した。

3．結果

①空気酸化被膜および不働態被膜の自然溶解時の開路電位挙動から，リン酸水溶液中で陽分極によって生成する不働態被膜は，鉄電極調製時に生成する空気酸化被膜と類似するのに対して，硫酸水溶液中の場合は，両被膜が異なることが推定された。

②硫酸塩水溶液中の微量のリン酸アニオン（0.0001M ～ 0.005M-(P)］は空気酸化被膜の自然溶解速度を促進させたが，不働態維持電流は，本実験の再現性の範囲内では，もちいたいずれの電解液によらず一定であった。　③リン酸塩水溶液中に多量の硫酸アニオンが存在しても，不働態被膜はなんら影響を受けないことが推測された。

④リン酸水溶液中の不働態被膜は，アノード不働態分極時間の増加と共に，少なくとも20時間分極までは生長するが，硫酸塩水溶液の場合は，3時間分極と22時間分極との分極時間の長短による大きな変いが認められなかった。また，硫酸塩水溶液中ではリン酸塩水溶液中にくらべ，同一条件下においても，より薄い不働態被膜が予想される。

⑤硫酸塩水溶液中の鉄の腐食電位は，小量のリン酸アニオンの添加によって貴に移動し，また，腐食電流を増大させることより，リン酸アニオンの存在による，陰極反応（水素発生反応）の活性化を示した。　⑥活性域から，不働態域への遷移域に現れる極大電流値はGの電解液の時に最小で，Cの混合液系の場合が最大であった。また，このCの電解液中においてのみ，この遷移域で，鉄試片の電解研摩現象が出現する興味ある事実を認めた。⑦　不働態被膜上での酸素発生反応は，硫酸塩・リン酸塩水溶液いずれの場合も大差なく，また，これらの塩の混合によっても影響を受けないことを示す実験結果を得た。　⑧不働態被膜の活性化電位，不働態被膜の還元電位は，硫酸系（A～D）とリン酸系（E～G）で大きく異り，これは，この電位域における還元反応に，$FeSO_4$ または $FeHPO_4$ 等の2価の鉄化合物の生成反応が影響を及ぼすのではないかと推測した。

# C 222　鋼のアノード溶解に及ぼす合金元素の影響(I)

九州工業大学　°細川邦典，桑原　誠，岡崎謙二

1）目的：塩水中における鋼のアノード溶解が合金元素Tiの添加量及び溶液中の$Cl^-$濃度によってどのように変るか検討する。

2）方法：実験に用いた試料は電解鉄及びそれを母材に真空溶解でTiを添加したFe－Ti合金で，熱間圧延，80％の冷間圧延を経て厚さ0.8mmの板材としたものである。次に各試料の平均結晶粒径はすべて20μになるよう適当な時間真空焼鈍した後，片面を1$cm^2$だけ残して他はエポキシ樹脂塗料で被覆し，試片の表面を$H_2O_2$－HFで化学研摩して試験に供した。試料の分析表は次の通りである。

試料成分表

| 試料＼成分 | C(%) | Si(%) | Mn(%) | Ti(%) |
|---|---|---|---|---|
| No. 1 | | | | 0.00 |
| No. 2 | | | | 0.02 |
| No. 3 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.05 |
| No. 4 | | | | 0.20 |
| No. 5 | | | | 0.50 |

電解液は0.5 mol/l $Na_2SO_4$溶液にNaClを0.05～3.0 mol/l添加し，$H_2SO_4$とNaOHでpHを1及び3に調整した。実験はH型電解槽を使用し，溶液は$N_2$ガスで脱酸素し25°Cで行った。過電圧はカレントインタラプタ法によって抵抗過電圧を除いて求め，分極曲線を作成して外挿法によって腐食電流を求めた。

3）結果：pH 1の溶液においては，鋼中のTi濃度に依存せず，溶液中の$Cl^-$濃度が1.0 mol/l以下では分極曲線のTafel勾配はアノードで60 mV/decade，カソードで120 mV/decadeであった。$Cl^-$濃度が1.0 mol/lをこえるとアノード勾配，カソード勾配両者ともに増加した。

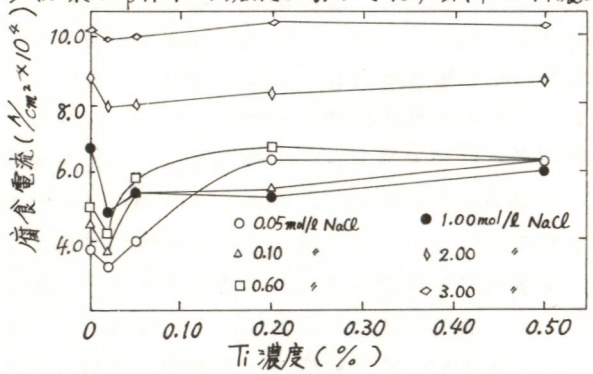



図1. Ti濃度及び$Cl^-$濃度の影響

腐食電流のTi濃度および$Cl^-$濃度依存性は図1.の通りで，Ti濃度0.02～0.05％で最小となった。この傾向は引っ張り試験におけるFlow stress－Ti濃度の関係と完全に一致し，Tiが鋼中のC，N，Oなどを Scavengeすることに起因する。

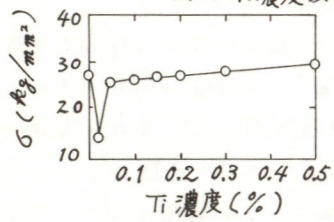



図2. 流動応力－Ti濃度

腐食電流に及ぼす$Cl^-$濃度の影響はTi濃度0.02％までの試料と0.05％以上の試料とで著しく異なっており，No.1，No.2試料では$Cl^-$濃度0.6 mol/l以上で，log $C_{Cl^-}$に対しlog $i_{corr}$が直線的に増加するが，No.3～No.5試料は，その腐食電流が$Cl^-$濃度にほとんど依存しない。

pH 3の溶液についてはアノード勾配は60～90 mV/decdeであった。

# C 223　中性溶液におけるCu－Ni合金の不働態皮膜

小山工業高等専門学校　奥　山　　優

## 1. 緒　言

Cu－Ni合金はNi wt.%で30～40%に耐蝕限が現われることが知られている。その秀れた耐食性から実用合金としても多くの用途をもっている。Cu－Ni合金は全律固溶合金であることから金属組織的影響が無視できると考えられるので、従来から不働態の研究の恰好の対象とされ、Uhlig らの研究、最近ではBockris らの溶解に関する研究が報告されている。しかし表面に生成する不働態皮膜に対する研究は殆んど行なわれていない様である。本研究は種々の組成のCu－Ni合金の中性溶液中で生成する不働態皮膜について化学組成、構造、電気化学的性質を明らかにし、合金組成の影響、耐食性との関連性について検討を加える。

## 2. 実験方法

試料は、純Cu、純Niを真空溶解してNi wt.%として10%間隔で9種の合金を作製し、圧延、焼鈍を行なった。試料は1500番のエメリー紙で磨いた。電解液はpH 8.39のホウ酸－ホウ酸ソーダ緩衝溶液で貯液槽中で20時間以上精製$N_2$ガスにより充分脱酸素を行なった。不働態皮膜の生成は定電流法、定電位法の双方を用いた。不働態皮膜の還元には20 μA/cm²の電流密度で定電流還元し、そのクーロメトリーから生成するCu酸化物及びNi酸化物の定量を行なった。陽極酸化では$Cu^{2+}$、$Ni^{2+}$が溶出し、陰極還元では条件により$Cu^{2+}$が検出された。$Cu^{2+}$についてはDDTC法、$Ni^{2+}$についてはジメチルグリオキシム法による吸光分析を行なった。実験は室温で行なった。

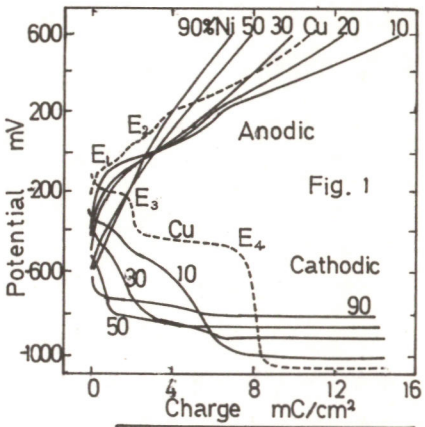
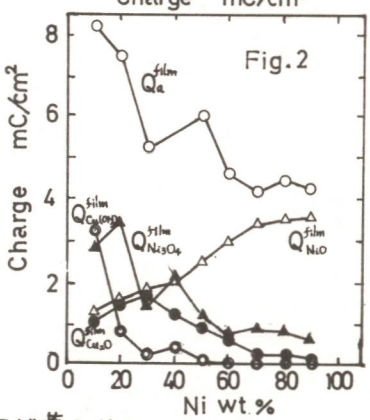


Fig. 1




## 3. 結　果

(1) 純Cuのクーロメトリーと$Cu^{2+}$の分析結果より、Cu表面上に生成する不働態皮膜は$Cu_2O$、$Cu(OH)_2$の二重層である。(2) Cu－Ni合金のクーロメトリーによれば、純Cu、純Niに生成する酸化物と同一の酸化波、還元波が現われ、Cu－Ni合金上に生成する不働態皮膜はCu酸化物として$Cu_2O$、$Cu(OH)_2$、Ni酸化物として$NiO$、$Ni_3O_4$から成る(Fig. 1)。(3) 50 μA/cm²の定電流で600 mVまでに生成する不働態皮膜の各酸化物量をFig. 2に掲げる。30% Niで皮膜量は急激に減少し、Ni酸化物の濃度は増加している。この変化傾は耐蝕限とほぼ一致する。(4) 定電位酸化では電位が0 mVで多量の$Cu^{2+}$が$Cu(OH)_2$より溶出し、低Ni合金ほど著しい。

# C224　塗装鋼板を対象とした微少電流による分極特性の測定装置の開発

日本ペイント㈱　大藪権昭，°山本　陸，尼子　宏

《目的》．塗料を塗装した鋼板の腐食状況は目視により判断される場合が多い。一般の鋼板の腐食防食の検討に用いられる分極特性から塗装鋼板の塗膜欠損部の腐食を研究するため，ポテンショスタットを基本として塗装板に応用できる装置の開発を試みた。

《方法》．ポテンショスタットの仕様は

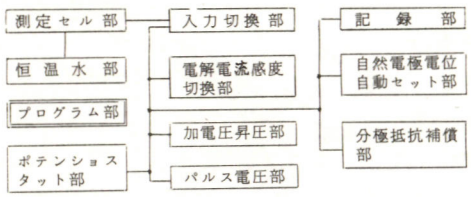
◎入力抵抗＝$10^{14}\Omega$ 以上．　◎電解電圧＝0 ～ ±5 V 連続可変

◎電解電流＝$\pm 10^{-3} \sim 10^{-10}$ A，15段切換．　◎加電圧昇圧速度＝100mV／hr ～ 100mV／sec，連続．

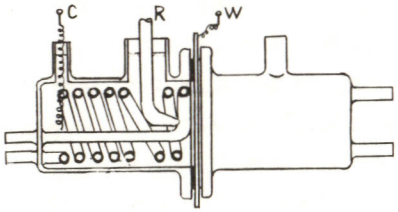
◎パルス加電圧＝± 10mV、50mV，100mV，200mV，4段切換．

◎応答速度＝10 ～ 100 m sec 以上．　◎主たる部分の絶縁性＝$10^{15}\Omega$ 以上．

で，特に絶縁，誘導，ドリフト，雑音に対して注意した。一方，塗装板の自然電極電位，塗膜抵抗及び分極抵抗（略塗膜抵抗）を補償する分極特性，塗装板に欠損部がある時の分極特性，等を測定できる様に組合せ，プログラムに従い自動化とした（図－1）。測定セルは図－2の構造で，塗装板の塗膜形成側と塗装板裏面とを充分絶縁し，このセルを4個用い順次切換により測定数を多くした。またこれらセル全体を空気恒温槽に入れ定温，誘導シールドした。これにより測定面以外のシール等の保護は必要でなくなる。




（図－1）　ブロック図



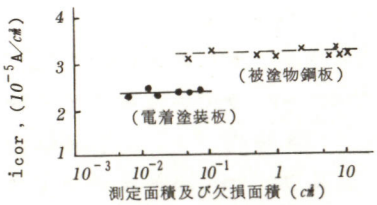

（図－2）　測定セル

《結果》．0.3% NaCl，35℃，空気開放系の5日間浸漬下でのカソード，アノード分極曲線から腐食電流を測定した場合の腐食重量と，この塗装板の浸漬液中及び塗装板付着鉄量の分析との比較結果が表－1.で，極めてよく一致した。この塗装板のテスト前の欠損面積は $6.4\times10^{-3} \sim 1.3\times10^{-2}$ ㎠ である。図－3は塗装板の欠損面積及び被塗物鋼板の面積を変えた場合の腐食電流密度で略面積が異なっても同一である。塗装板が低い値となるのは塗膜からの溶出物質による防食効果と推定できる。

| 測定法＼塗装板 | メラミン／アクリル系クリヤー | | メラミン／アルキド系クリヤー | |
|---|---|---|---|---|
| 分極のicorからの場合 | 0.55 | 0.77 | 0.38 | 0.47 |
| 原子吸光分析の場合 | 0.48 | 0.75 | 0.38 | 0.44 |

（×mg）

（表－1）欠損部の腐食電流からの腐食量と分析からの腐食量の比較




（図－3）測定面積による腐食電流密度
｛3% NaCl、空気開放系
18℃、浸漬6時間後

# C 301　ステンレス鋼の腐食 — 不働態皮膜と添加元素

東京理科大学理工学部　°大串徹太郎，小浦延幸，米田　登

1，目的　　われわれは．SUS系鋼の酸性～中性水溶液中での腐食挙動の解明を試みるため．SUS 27，SUS50などについて．pH 1～6の$SO_4^{2-}$あるいは$ClO_4^-$水溶液中での腐食挙動を中心に検討してきた。その中で．SUS50，$ClO_4^-$，pH=1.1なる系においては．沈殿物皮膜を取り除くと腐食速度がほぼ零になるという特異な腐食挙動を示すことを知った。そこで今回は．酸化物皮膜と添加元素の腐食挙動に及ぼす影響を検討することとした。

2，実験方法　　SUS50は円柱試料（φ15.5，厚さ5mm）とし．エメリー紙（1000）で研磨後．アセトンで脱脂して実験に供した。供試液は．$ClO_4^-$濃度0.18 mol/l，pH=1.1，温度30°C，空気飽和とし．参照電極は飽和カロメル電極とした。酸化物皮膜厚の測定は．一定時間浸漬後の試料をHBr水溶液中に入れた時の電位減衰曲線と．同HBr水溶液中での溶解速度から求めた。また．浸漬時間に対する静止電位の経時変化．ならびに定電流条件下における試料電位の経時変化をも測定した。なお．添加元素の挙動は，素地金属および腐食生成物の分析から検討した。

3，実験結果　　上述の系における腐食形態は．図1のようになった。酸化物皮膜Iは灰色で極めて薄く．素地金属に強固に付着している。酸化物皮膜IIは黒色であり．湿潤していて離脱しやすく．約0.1mmの厚さに達する沈殿物皮膜である。酸化物皮膜IIが付着したままだと．腐食速度は約$6.4\times10^3$ mddと極めて速いが．浸漬約20時間後にこの皮膜を取り除くと．その後の腐食速度はほぼ零となった。つぎに酸化物皮膜Iの厚さの経時変化（図2）については．浸漬18時間までは．皮膜厚をX(Å)，浸漬時間をT(hour)とすると．$X=0.24T^2$となり，その後は$X=T+85$となった。また．酸化物皮膜IIの有無による試料電位の経時変化（図3）については，酸化物皮膜IIの有無による電位の差$\Delta V$(Vs.)は，浸漬約18時間までは$\Delta V=1.5\times10^{-3}T^2$となり．その後は$\Delta V=2.2\times10^{-4}T+0.48$となった。なお．定電流条件下における試料電位の経時変化を測定した結果．酸化物皮膜Iの有無，試料回転数の変化によって．見掛けの不働態化時間が大きく変化することを確認した。また．定電位定常法によって測定した分極曲線と．これらの結果とを比較検討した。

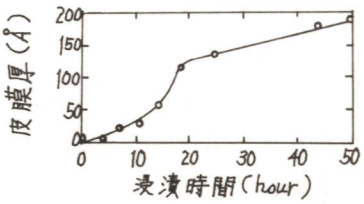



図2，酸化物皮膜Iの厚さの経時変化

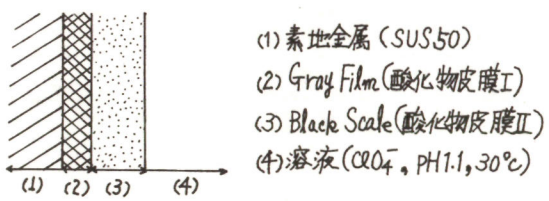



図1　腐食形態

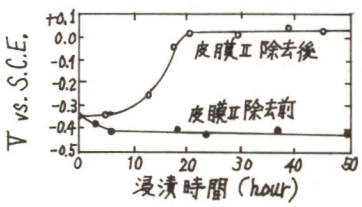



図3，試料電位の経時変化

# C 302　亜鉛の腐食に及ぼすオキシカルボン酸の影響

山梨大学工学部　初鹿敏明，°小林　広，早川保昌

水溶液中における亜鉛の腐食におよぼすオキシカルボン酸類の添加による影響を錯体生成反応について検討した。

〔実験〕

1．使用したオキシカルボン酸類（6種類）

酒石酸．クエン酸．DL－リンゴ酸，コハク酸，シュウ酸．サリチル酸

2．腐食電位及び腐食電流密度の測定

亜鉛板（純度99.99%以上，電極面積1×1 $cm^2$）を，オキシカルボン酸添加の水酸化ナトリウム水溶液中に浸し，電位が安定するまでの約2時間，腐食電位の経時変化を測定した。引き続き1×1 $cm^2$の白金板を対極として外部電源により分極し，作図によりターフェル点を求めて腐食電流密度を決定した。

3．溶解量の定量

亜鉛板（6.4×6.4 $cm^2$大，0.20cm厚）を測定液中に2時間浸漬し，EDTA滴定により亜鉛溶解量を決定した。なお，2,3いずれの場合にも液温は30°C，窒素ガスを通気して，溶存酸素の影響を除いて測定した。

〔結果〕

pH12において，オキシカルボン酸の添加による抑制効果が若干あらわれた。即ち．亜鉛の溶解によると．まず　$Zn - 2e + OH^- = [ZnOH]^+$ ……(1)

次に $[ZnOH]^+ + 2OH^- = [Zn(OH)_3]^-$ ……(2) なる反応で示されるが，反応(1)は亜鉛と溶液の界面で起こり．しかも律速であるから．オキシカルボン酸が$OH^-$と入れ代わり．金属錯体をつくり．そのため亜鉛の溶出が押えられると考えるのが妥当と思われる。pH 10.5，9.0の場合には腐食は促進された。これらの場合には亜鉛板上で気泡が発生し．又溶存酸素の存在は無視できるから　$Zn + NaOH + H_2O = Zn(OH)ONa + H_2\uparrow$ なる反応が考えられる。ここで生じた亜鉛酸イオンの$Zn^{II}$が溶液中でオキシカルボン酸と金属錯体を生成し．腐食が促進されるものと考えられる。

表　オキシカルボン酸類の添加による亜鉛の腐食抑制率

| 添加剤 | | 酒石酸 | | クエン酸 | | リンゴ酸 | | コハク酸 | | シュウ酸 | | サリチル酸 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| モル濃度 | | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ |
| 抑制率 | pH12.0 | +30 | — | +67 | — | +37 | — | +45 | — | +39 | — | +11 | — |
| | pH10.5 | −109 | −83 | −57 | −430 | −129 | +27 | −24 | −47 | −67 | −77 | −1 | −63 |
| | pH 9.0 | −900 | −266 | −320 | −890 | −444 | −67 | −122 | −267 | −810 | −100 | −910 | −267 |

$$\text{抑制率} = \frac{I_a - I_0}{I_0} \times 100$$

$I_0$：無添加時の腐食電流密度

$I_a$：添加　〃

Ref.　I. N. Putilova, S. A. Balezin, "Metallic Corrosion Inhibitors" Perg. Press, (1960)

# C 303　アルカリ性浴中のアルミニウム腐食に及ぼす多価アルコール類の添加効果について

山梨大学工学部　初鹿敏明，°渡辺正秀，早川保昌

前報では主に0.01N，0.1N－NaOH浴における種々の多価アルコール類の添加効果について報告したが、今回は比較的大きな添加効果をもつ6価のソルビット、マンニットについて酸性からアルカリ性に至る範囲で添加効果を調べその作用機構を検討した。

腐食抑制率は水素発生速度の測定（0.01N～）を分極曲線による腐食電流密度の測定から求めた。(～pH11)　自然腐食電位は2時間浸漬後の電位を測定した。Al－ソルビット錯体の生成の確認はpH滴定法で行った。なお試料の純度は99.3％であった。

1). 腐食速度の測定の結果、pH8およびpH 11，12，13において抑制効果が、pH 9，10においては逆に促進効果が認められた。pH8では添加剤濃度が増すにつれ抑制率に極大値が存在し、pH 11～13では添加剤濃度と共に抑制率は大きくなった。

次に自然腐食電位についてはpH8を除いて電位に変化が起こらない。pH8においては電位の貴方向への変化と抑制率の増大とがよく対応する。

添加剤を用いた腐食試験後の試料表面にpH8付近では干渉縞のある被膜が形成されたが、高pH側では観察されなかった。一方0.5N－NaOH液にソルビットを5％添加した腐食浴で攪拌を行わずに腐食させた試料には溝状の腐食が観察された。

次に$Al(NO_3)_3$とソルビットの混合液を0.1N－KOHでpH滴定したところpH 9，10において錯体が形成されることが確認された。

| 添加剤 ＼ pH | 1 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 | 0.01N | 0.1N | 1N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ソルビット 0.3% | | 12 | 54 | -28 | -37 | 34 | 56 | 28 | -8 |
| ソルビット 1% | | 12 | 72 | -45 | 35 | 40 | 62 | 32 | 0 |
| ソルビット 3% | -9.5 | 12 | 25 | -66 | 53 | 44 | 65 | 60 | 8 |
| マンニット 0.3% | | 15 | 84 | -137 | -35 | -29 | 37 | 20 | -8 |
| マンニット 1% | | 15 | 82 | | 21 | 0 | 44 | 34 | -4 |
| マンニット 3% | -9.5 | 35 | 0 | -137 | 10 | 14 | 59 | 50 | 8 |

表1. 抑制率 $\Sigma=(\rho_0-\rho)/\rho_0$。

| 添加剤 ＼ pH | 1 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 | 0.01N | 0.1N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ソルビット 0.3% | 0.72 | 0.5 | 0.90 | 1.31 | 1.45 | 1.44 | 1.42 | 1.36 |
| ソルビット 1% | | 0.36 | 0.59 | 1.30 | 1.42 | 1.44 | 1.44 | 1.41 |
| ソルビット 3% | 0.72 | 0.42 | 0.96 | 1.23 | 1.39 | 1.44 | 1.40 | 1.42 |
| マンニット 0.3% | | 0.43 | 0.61 | 1.33 | 1.35 | 1.42 | 1.39 | 1.33 |
| マンニット 1% | | 0.42 | 1.18 | 1.30 | 1.36 | 1.40 | 1.39 | 1.46 |
| マンニット 3% | 0.72 | 0.40 | 1.29 | 1.29 | 1.37 | 1.40 | 1.44 | 1.46 |
| ブランク | 0.76 | 0.5 | 1.29 | 1.34 | 1.37 | 1.40 | 1.37 | 1.29 |

表2. 自然腐食電位 －EV（S.C.E）

2). NaOH単独浴において試料表面には黒皮が残るが、添加剤を用いた場合黒皮は残らない。分析の結果この黒皮はα鉄であることが確認された。添加剤として鉄粉、ソルビット、鉄粉とソルビットを用いた時、0.5N－NaOH浴で抑制率はそれぞれ17％、38％、51％であった。

以上1)、2)の実験結果より次のことが明らかになった。

イ)、ソルビットの抑制効果はアルミニウム表面の鉄を除去し、局部電池を消滅させることによるものではない。ロ)、ソルビット、マンニットはpH8付近で緻密な干渉縞のある被膜を形成し腐食を抑制する。ハ)、pH 9，10では可溶性の錯体を形成し腐食を促進する。ニ)、pH 11以上では不連続な膜を形成し腐食を抑制するものと思われる。

# C 304　銅の陽分極挙動に及ぼすキレート化剤の影響

横浜国立大学工学部　仁　木　克　己

（目的）有機腐食抑制剤は一般に窒素原子のような陰性基を含んでおり，これが金属表面に吸着して腐食反応を抑制していると考えられている。早川らは，キレート化剤が金属イオンと不溶性キレートを生成する条件下で腐食抑制効果がみられることを報告し，これは金属表面に生成した不溶性キレート皮膜によるものと考えた。本研究では，回転銅電極を用い，銅イオンと不溶性キレートを生成する Salicylaldoxime と 8-Hydroxyquinoline をそれぞれ含む溶液中での銅の陽極溶解挙動を研究した。

（方法）Salicylaldoxime（SAO）は pH 2.6 以上で，また，8-Hydroxyquinoline（HQ）は pH 3.5 以上で，$Cu^{++}$ を定量的に沈殿させるので，pH 1.5（$H_2SO_4$），pH 2.8（モノクロール酢酸緩衝溶液）および，pH 5.0（酢酸緩衝溶液）の溶液をえらび，この溶液中で銅を定電位分極した。

（結果）pH 1.5 の溶液中では，SAO および HQ とも，銅の溶解速度を僅かに減少させただけで，これは，SAO および HQ の電極表面への物理吸着によるものと考えられる。pH 2.8 の溶液中では，SAO，HQ とも銅の溶解反応を著しく抑制した。SAO の場合は第1図に示すように，不働態皮膜を形成するときのような電位－電流曲線が得られる。しかし，過不働態領域では，$O_2$ の発生ではなく，皮膜破壊によって銅が溶出し，$Cu(SAO)_2$ の白色沈殿が認められる。一方，電極を回転しないときは，反応抑制作用はうすく，かつ，電流ピークは認められなかった。HQ の場合は，第2図に示すように電流ピークは認められず，抑制効果も SAO に比し劣っている。pH 5.0 の溶液中では SAO，HQ とも pH 2.8 の場合に比し，抑制効果は著しく大きくなっている。第3図に示すボルタモグラムから，陽分極によって生成した SAO キレート皮膜は －0.6 V より卑な電位に分極しなければ還元されず，－0.8 V 近傍の電位でほぼ還元されることがわかった。皮膜生成に要した電気量から皮膜の厚さを計算すると約 1000 Å 程度になる。HQ の場合は，たとえ皮膜が生成したとしてもその厚さは 50 Å 以下と考えられる。

Fig. 1
Anodic polarization curves with SAO at pH 2.8

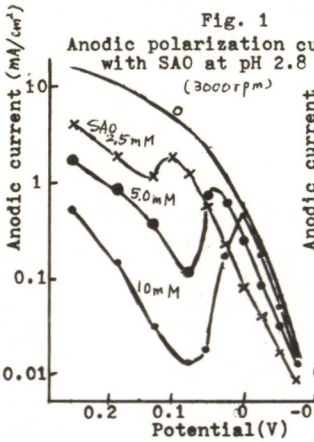



Fig. 2
Anodic polarization curves with HQ at pH 2.8

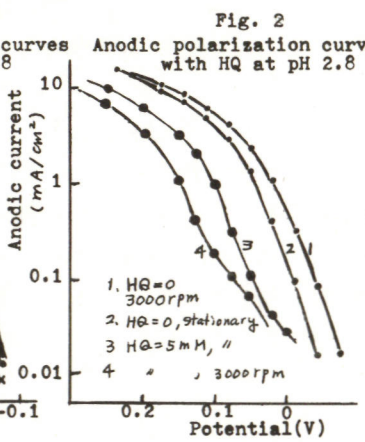
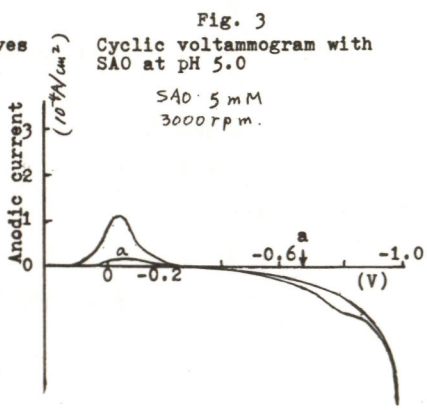



Fig. 3
Cyclic voltammogram with SAO at pH 5.0



# C 305　塩化物水溶液中のCu — Sn系合金の陽極挙動

慶応義塾大学工学部　松下　孝，岸　富也，°永井　隆

（1）目的　合金の腐食現象の基礎的研究として，すでにCu-Zn系合金の酸性水溶液中における電極挙動について報告した（日本化学会第24年会）．そこで得られた合金の組織あるいは結晶系と電気化学的諸性質の関係を，さらに一般化しうるか否かを明らかにするために，本研究ではCu-Sn系合金を採り上げ，その酸性塩化物水溶液中での電極反応を調べて，両合金系を比較・検討した。

（2）方法　電極試料としては，Cu，α相（7.5％Sn），ε相（25.0％Sn），γ′相（45.6％Sn），γ′相＋Sn（75.0％Sn）およびSnを，Ar雰囲気中でそれぞれ溶融，焼鈍して作成した。電解質水溶液としては主にPH 2，pCl 0～2.0のものを使用した。

以上の試料と溶液から成る電極系について，自然電極電位の測定とアノードならびにカソード分極曲線による電極反応の解析，自然電極電位近傍での腐食電流の測定，さらに定電位アノード分極下における両金属成分の溶解量などを検討した。実験は25 °C，大気開放下またはN₂雰囲気中で行なった。

（3）結果　1）自然電極電位はCu-Zn系合金の場合と同様に，α相，ε相の合金はCu類似型に，γ′相の合金はSn類似型に大別され，電位決定に関与する局部アノード反応はそれぞれ，

Cu類似型　pCl 0～1.2　$Cu + 2Cl^- = CuCl_2^- + e^-$

pCl 1.2～2.0　$Cu + Cl^- = CuCl + e^-$

Sn類似型　pCl 0～1.0　$Sn + Cl^- = SnCl^+ + 2e^-$

pCl 1.0～2.0　$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$

であり，局部カソード反応は酸素還元反応であることを推論した。また自然腐食状態においては，Cu類似合金については脱Sn層が認められたが，Sn類型合金ではこのような層が観察されなかった。　2）アノード分極曲線から$Cl^-$に関する反応次数を各試料について求めたが，その結果は自然電極電位から推定した値とほぼ一致していた。またカソード分極曲線から，PH 2の溶液では全組成域にわたって酸素還元反応が局部カソード反応であり，γ′相，Snの場合にはこの反応が限界電流に達しているものと推論した。3）自然電極電位近傍の分極曲線から局部カソード反応が限界電流密度に達しているという仮定のもとに計算した合金の腐食速度と，カソード分極曲線による酸素還元反応の限界電流密度との比較の結果，γ′相のようなSn類似型合金ではカソード支配の腐食が起っていて，その電流密度は約$10^{-4}$ A/cm²程度であることを推定した。これに対してε相のようなCu類似型では混合支配の腐食であると推論した。4）Snの選択溶解は電位の低い程著しく電位の高い場合には両成分の溶解量比は合金の組成比に近くなる。5）ここに採り上げたCu-Sn系合金においてもその電極挙動はCuからε相までのCu類似型とγ′相からSnまでのSn類似型の二つに大別されるが，Cu-Zn系合金の場合と異なり結晶系と電極反応との間には直接的な関連が認められず，むしろ合金の組成，組織，選択溶解並びにそれに基づく表面層の生成等二次的な性質が自然電極電位，腐食反応に影響を及ぼすことが判った。

# C 306　回転円盤銅電極挙動のアニオン効果

東京工業大学工学部　秋山明胤，小川雅男，°佐治　孝

1．目的：さきに，酸性水溶液中の銅の陽極反応に対する拡散因子の影響を，回転円盤電極を用いて定量的に検討したが，本報告では，主として，陰極反応に注目して，拡散因子のアニオン効果について，定量的解析をおこなった。

2．方法：回転円盤銅電極は純銅（99.99％）を用い，その表面積は約0.8 $cm^2$ である。電解液は，いずれも $2.00\times10^{-3}$ mol/l の銅イオンを含む，リン酸，ピロリン酸，トリメタリン酸硫酸，ホウフッ化水素酸の各塩水溶液であり，これ等アニオン濃度は0.5 mol/l の一定量とした。分極実験はすべて $N_2$ 気流中でおこない，電極の回転数は100～1500 rpm の範囲に変化させた。また，粘度はUbellohde粘度計を，比重は，Gay-Lussac型比重ビンをもちいて，それぞれ測定した。

3．実験結果：得られた実験結果を表に示した。

| 電解液 | pH | 平衡電位(N.H.E) | $D\times10^6$ $cm^2/sec$ | η cp | 休半径比 |
|---|---|---|---|---|---|
| $NaH_2PO_4$ | 2.59 | 0.272 (V.vs) | 5.0 | 1.063 | 1.2 |
| $Na_2SO_4$ | 2.78 | 0.255 | 5.0 | 1.208 | 1.0 |
| $NaBF_4$ | 2.40 | 0.266 | 6.8 | 0.918 | 1.0 |
| $Na_2H_2P_2O_7$ | 3.81 | 0.197 | 3.7 | 1.063 | 1.6 |
| $Na_4P_2O_7$ | 7.45 | −0.011 | | | |
| $Na_4P_2O_7$ | 11.09 | 0.039 | | | |
| $Na_3(PO_3)_3$ | 5.22 | 0.271 | 3.2 | 1.022 | 1.9 |

ⓐ Nernst の式より E=0.257 (V)

ⓑ 銅イオンのトレーサー拡散定数
$D=7.2\times10^6$ $cm^2/sec$

ⓒ 純水の粘度
η = 0.895 cp

ⓓ 純水中でのイオン半径比 r=1.0

4．考察

①平衡電位より銅は，$NaH_2PO_4$，$Na_2SO_4$，$NaBF_4$ 電解液中では，水和した2価銅イオンとして，$NaH_2P_2O_7$，$Na_4P_2O_7$，$(NaPO_3)_3$ 電解液中では錯イオンとして存在していることが推定出来た。　②銅電極の可逆性は硫酸，ホウフッ酸，リン酸系の順に良好となった。硫酸等にみられる不可逆性は，銅イオンの拡散定数の異いに起因するのではなく，$SO_4^{--}$ や $BF_4^-$ 等のアニオンが電極面へ吸着して反応点を減少させるためと考察した。　③ $Na_2SO_4$ 中および $NaBF_4$ 中における銅イオンの拡散定数の各実測値と，銅のトレーサー拡散定数の文献値について Stokes-Einstein の関係を検討した結果は，銅イオンの見かけのイオン半径はほぼ一定となった。一方，$NaH_2PO_4$ 中においては銅イオンの見かけの半径が，やや大きくなるという結果が得られたが，これを，アニオンの水和力の比較から考察した。　④ピロ，トリメタの各リン酸中における銅イオンの拡散定数が小さく，また，みかけのイオン半径の大きいという実験結果から，これら水溶液中における銅錯イオンの移動を推定した。　③ pHによる，ピロリン酸銅イオンの構造変化が知られているが，ピロリン酸塩電解液中における銅電極挙動が，pHの変化によって大きな影響を受ける，興味ある結果が得られた。

# C 307　Al アノード酸化皮膜上の活性点について

東京都立大学工学部　松原　清，°志村美知子，田島　栄

<目的>　Alのアノード酸化皮膜は化成後すぐ染色するとよく染色されるが，大気中や水の中に放置しておくと染色性が悪くなるということが起こる。これは皮膜中に染料をよく吸着する活性なところがあってそれがつぶされるためであると思われるが，このアノード酸化皮膜上の活性点と言われるものの挙動はまだあまり検討されていない。そこで演者らはこの活性点が皮膜表面の水や水酸基と密接な関係にあると考え，以下の実験を行なった。

<実験>　試料は99.99%のAl板を用い，電解液は1N硫酸，浴温18°C，電流密度2 A/dm²の直流で3時間化成した。次に同じ電解液で試料をカソードに接続し，1 A/dm²の電流密度で5分間逆電解して皮膜を剥離した。　酸強度の測定としてはpKa既知のハメット指示薬をベンゼンに溶かし，これを皮膜に吸着させてその色の変化を肉眼で観察した。皮膜が指示薬の酸性色に染色されたなら，n-butylamineで滴定して皮膜の酸性度を測定した。滴定は有機反応であり反応が遅いため，あらかじめ重量を測定しておいた試料を数個用意し，それぞれにn-butylamineの計算量を入れ，2日間室温で反応させて色の変化を観察した。

<結果>　皮膜に種々の処理を施した場合の酸強度と酸性度の関係を示したのが図1と図2である。図1では熱処理をしないものは(d)のように$H_0$=4.8～4.0の強度を持つ酸点の数が0.013mmol/gだったのが，熱処理温度を上げていくと，酸強度，酸性度とも増加していくことがわかった。図2では(a)で示した曲線であった皮膜が350°Cで排気すると(b)のように酸性度が4倍に，また強い酸強度の酸点も現われた。これを大気中に放置すると(c)のようになり，蒸留水中に浸漬すると(d)のようにもとの皮膜より酸性度が小さくなるという結果を得た。この時の重量変化は，350°Cで排気すると最初の重量の5%減となったが，水に浸漬するともとに戻った。また350°Cで排気した皮膜にピリジンを吸着させると，ピリジンは配位結合をしていることが赤外吸収スペクトルより明らかになった。これは皮膜上のルイス酸点にピリジンが吸着しているためで，熱処理によって増加した酸点はルイス酸であると言える。ルイス酸点に水が付くとその酸点は潰されるのである。

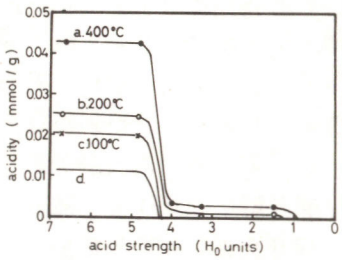



図1　熱処理と酸強度・酸性度の関係

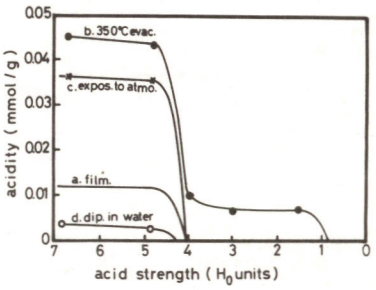



図2 皮膜の酸強度・酸性度における水の影響

# C 308　Alの多孔質アノード酸化皮膜の電解初期における成長機構

北海道大学工学部　°高橋英明，永山政一

目的　従来の研究において，Alの多孔質アノード酸化皮膜の電解初期における成長過程（孔発生過程）を剥離皮膜の直接透過法による電顕観察，皮膜の溶解量の測定などにより追跡した。それによれば，電解開始直後に生成する皮膜は孔のないbarrier型のものであるが，或る時間の経過ののち無数の微視孔が発生し始め，その一部が大きな孔へと成長してゆく。本報では，孔の発生から成長そして六角セル構造の完成という電解初期の皮膜成長の過程を，新たに開発した超薄切片法による皮膜縦断面の電顕観察によって，より詳細に追跡した結果について述べる。

方法　試料；電解研摩した99.99%のAl板（面積2cm²）。アノード酸化；①2%-しゅう酸溶液(40°C)，$E_a$=30V(vs.SCE)。②4%-リン酸溶液(25°C)，$E_a$=100V(vs.SCE)。超薄切片法による皮膜構造の電顕観察；種々の時間アノード酸化した皮膜化成試料をエポキシ樹脂中に包埋し，ウルトラミクロトーム（Porter-Blum MT-1，ダイヤモンドナイフ）によって薄い切片試料（500~1000A°）を作製したのちこれを直接透過法により電顕観察した（日立HU-12）。

結果　図1はしゅう酸およびリン酸溶液中でAl試料に各々30V，100Vを与えたさいの電流の時間的変化を示している。両者の場合とも初期の大きな電流は急激に減少してゆくが，或る時間の経過ののち逆に上昇し始め定常値に到達する。なお電解開始直後に電流の停滞がみられるのは，皮膜の成長速度が分極回路の抵抗によって決定されるためであり，この時期にはアノード電位は時間とともに上昇しており定電位に到達していない。リン酸溶液の場合，しゅう酸溶液の場合に比べて停滞時間が長いのは与えたアノード電位が後者に比べて高いためである。何れの溶液についても皮膜構造は電流－時間曲線と密接な関係があることがわかった（図2）。すなわち，領域aおよびbでは厚さは変化しないが，表面の凹凸は時間とともに激しくなり，しゅう酸溶液の場合には領域bの終末で皮膜表面に‘ひげ状’構造が観察された。領域cにはいると無数の微視孔が発生し，その一部が大きな孔へと成長していくために孔は‘涙滴状’となるが，d領域に到って孔の入口部分がせまい六角セル構造が完成する。以上の結果より，皮膜の溶解挙動を考慮してアノード酸化の初期における多孔質皮膜の成長機構を論ずる。

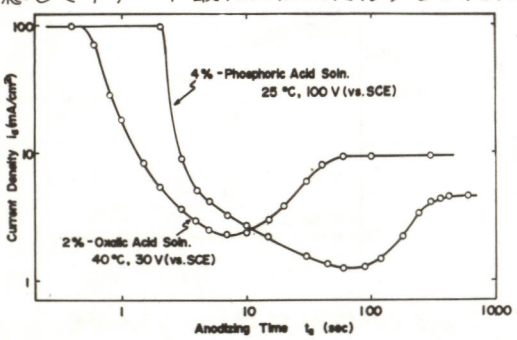



図1

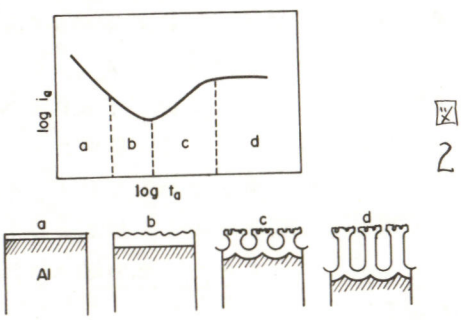



図2

# C 309　Ti の陽極酸化に及ぼす前処理の影響

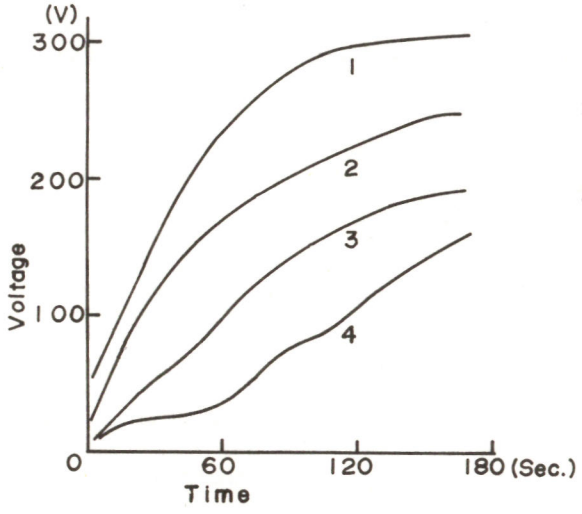
大阪工業大学　°西川治良，菱垣広人，日岡真一郎，南　晋一

目的　チタンの陽極酸化は前処理によって影響されることが知られている。各種の前処理後，ホウ酸アンモニウム水溶液を用いて定電流化成した場合の昇圧曲線，静電容量値漏れ電流等の測定から，クロム酸系の陽極前処理が顕著な結果を示したので他の前処理と比較し検討する。

方法　チタン板(99.4%)を1辺約1cmの正方形に切断して試料とし，所定の条件で前処理したのち化成した。化成液には3%ホウ酸水溶液をアンモニア水にてpH7に調整したものを用い，昇圧曲線は直流定電流を通過させ浴電圧の変化を記録し求めた。化成皮膜の静電容量は飽和ホウ酸アンモニウム水溶液中で，万能ブリッジを使用し測定した。漏れ電流は手動で一定電圧まで上昇させ，その後定電圧を保ち一定時間後の電流値を読むことによって求めた。

結果　図に各種前処理後の昇圧曲線を示した。クロム酸－リン酸(5g：100cc)陽極前処理については試料を陽極にし10mA/cm²で所定の電圧まで電流を流し生じた皮膜をそのまま残しつづいてホウ酸アンモニウムで化成したものである。

化学研摩(クロム酸－リン酸；5g：100cc)，脱脂(アセトン－エタノール)に比べクロム酸－リン酸陽極前処理は昇圧時最高電圧が高く(10mA/cm²の定電流化成のとき250V以上)，初期の立ち上り dV/dt も大きい(3.00 V/sec.)。クロム酸－リン酸－硫酸－水(5g：30cc：60cc：5cc)で同様の陽極前処理したものについても同じ結果を得た。クロム酸系の陽極前処理皮膜は着色しており螢光X線によってクロム原子の混入が認められた。他に数種類の前処理法を試みたが，いずれも最高電圧，初期の立ち上りから判断して図の化学研摩(クロム酸－リン酸；5g：100cc)のものと大差がなかった。容量値，漏れ電流についてもクロム酸系陽極前処理のものが小さい値を示した。以上のことよりクロムの混入した1次皮膜が次の化成に大きく影響を与えることが考えられる。




1　クロム酸-リン酸陽極前処理(40V)
2　クロム酸-リン酸陽極前処理(20V)
3　クロム酸-リン酸化学研摩
4　エタノール-アセトン脱脂

# C 311　Al陽極酸化皮膜上への交流電解着色について(Ⅲ)

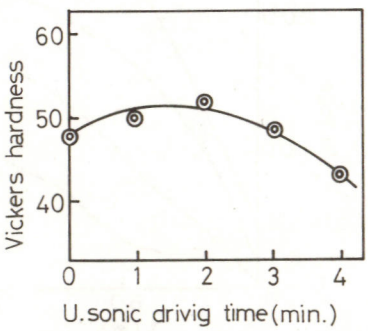
千葉大学工学部　°江沢　洋，川口修一，鈴木　邁

1　陽極酸化処理Al表面への交流電解着色を行なう際，数種類の金属塩を共存させた電解液組成下で電解を試み，各種金属イオン特有の色調を適当に混色させ，自在な発色をさせることを目的としている。従来の方法では発色状態が必ずしも有効でなく，着色面に色ムラ等が生じているので，これを改良するため本実験では電解時に超音波を作動させ発色に寄与する度合を検討すると共に，着色被膜強度をビッカース硬度測定によって判定し，着色実験時における各種の生成条件の違いが，発色相および強度にいかなる影響を与えるかを検討した。

2　Al試料の大きさは25×60×1mmで純度99.99%のものを使用した。Alpol 溶で化学研磨後，陽極酸化被膜生成を行なった。被膜生成条件は40回大会の報告と同様であるので省略する。二種金属イオンの同時電着による混色実験は，$CuSO_4$-$H_2SeO_4$，$CuSO_4$-$KMnO_4$系で行ない，電解電圧：5.0, 6.25, 7.5, 10, 12.5 V，電解時間：4 min，浴温：35±0.5 °Cの条件で実施した。混色の程度は視感測定とマンセル表色系を併用し測定した。

3　混色実験はまず超音波を作動せず行ない，色ムラの生じた試料について超音波処理を実施しその効果を判定した。結果の一例を$CuSO_4$-$H_2SeO_4$系について述べれば次のようである。0.2 mol $CuSO_4$ aq：150 ml.，$H_2SeO_4$：0.5g，添加酸として$(COOH)_2$：150 ml. の浴組成の時，電解電圧を5.0，6.25 Vと変化させると，着色相は夫々マンセル表色系で5YR 8/2，5YR 6/4となり比較的ムラ無く着色するが色相は良好ではない。この試料と同一条件下で，超音波処理下で電解すると，着色相は夫々2.5YR 6/4，7.5R 5/4と変化し，良好な着色面が得られた。次に超音波処理時間の着色相に与える影響を判定するため，$CuSO_4$-$KMnO_4$系で電解を行ない，処理時間を1~4分まで変化させ着色状態と着色の均一性を検討した。

その結果は2分および3分のものが良好であり，1分および4分では色ムラが生じている。これは1分では金属イオンのAl表面に対する局在現象があるためであり，4分では超音波のキャビテーションによってAl表面のバリヤー層が破壊されるためと推定した。超音波の作動時間が大になる程，Al表面のバリヤー層の破壊が進み，表面反射率は時間と共に直線的に減少してくることからも，うらずけされるものと考える。超音波の作動は溶液中の金属カチオンの拡散を大にし，また酸化被膜面への異種カチオンの同時吸着の確率を高めるが，酸化被膜それ自体の破壊も促進するので最適値が存在するものと考えられる。また着色被膜強度に与える超音波作動時間の関係を図示したものが，Fig. 1である。この図からも解るように，2分を境にしてビッカース値に最大値が存在し，着色相の均一性との両者のパラメーターから判断して，$CuSO_4$-$KMnO_4$系では超音波作動時においては，2~3分間に最適値が存在することを示唆しているものと考える。



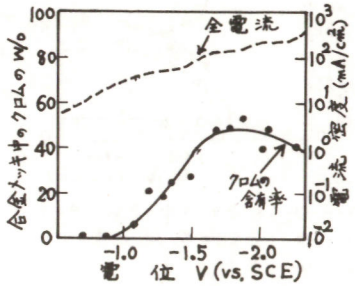
# C312　3価のクロム塩を用いるニッケルークロム合金電着

大阪府立大学工学部　°古川直治，勝山憲男，林　忠夫

1.目的　3価のクロム塩を用いるNi－Cr合金メッキ浴においては、pH2.2以上では陰極表面に黒色皮膜が生成し、またpH1以下では水素発生によって電着が妨げられるので実際上pH2前後の浴が適当である。しかし、この条件を満足する浴は少い。本研究では、DMF水溶液に$Ni^{2+}$および$Cr^{3+}$を含む浴についてNi－Cr合金の電着機構を調べ、浴成分の役割を確めるとともにNi－Cr合金メッキの適正条件を検討した。

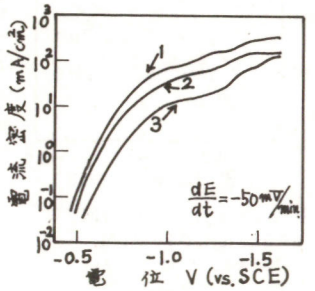
2.実験方法　メッキ浴として$CrCl_3\cdot 6H_2O$；xM，$NiCl_2\cdot 6H_2O$；yM（ここでx+y=1），NaCl；0.5Mおよび DMF；0.5～6Mを含む浴を基本とし、この中に$NH_4Cl$，$H_3BO_3$，クエン酸ナトリウムならびに二三の光沢剤を添加しその影響を調べた。合金電着のカソード分極測定は定電位法で行った。試料極として銅線（0.5mmφ×5mm）および白金線（0.5mmφ×5mm）を用い対極に炭素板を用い、また照合電極として飽和甘コウ電極を用いた。合金の組成は銅板（1$cm^2$）にメッキを行ったのち濃リン酸にメッキ層を溶解し、アルカリ性でクロムを酸化してニッケルと分離したのちクロムを分光々度法で定量し決定した。また、ハルセル試験を行い電流分布および メッキの外観と分極曲線との関連を調べた。合金メッキの表面状態は顕微鏡により観察した。なお、電解は30°Cで行った。

3.結果　DMFを用いる通常のNi－Cr合金メッキ浴ではDMF 50%水溶液が用いられるが、DMF濃度を低下するとともにクエン酸ナトリウムを添加すると平滑なNi－Cr合金メッキが得られることがわかった。図1に合金組成および定常分極曲線を示したが、クロムは約－0.7Vより卑な電位で電着し－1.7～－1.9Vで含有量が最高（約50%）になる。合金メッキは約－1.1Vから－1.6Vにわたってクロムメッキ状の光沢をもつが割れが存在した。また、DMF濃度を低下すると浴の電導性が増し、水素発生が起こりやすくなりカソード分極曲線は貴な電位方向へ移行することがわかった（図2）。DMF 3Mの浴が平滑なメッキが得られるがこの浴に$NH_4Cl$あるいは$H_3BO_3$を添加すると高電流密度側におけるはくり性の合金メッキやしま状の黒色皮膜の生成が抑制され、さらにプロパルギルアルコール（$<10^{-3}$M）あるいはピリジン（$<10^{-3}$M）を添加することにより合金メッキの光沢性が増すことがわかった。



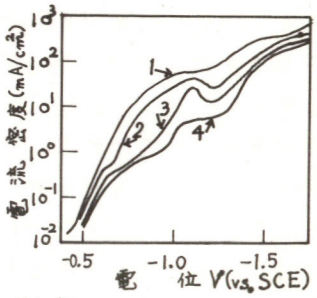

メッキ浴：$CrCl_3\cdot 6H_2O$；0.7M，$NiCl_2\cdot 6H_2O$；0.3M，DMF；3M，NaCl；0.5M，クエン酸ナトリウム；0.5M，pH2

図1. Ni－Cr合金メッキ中のクロムの含有率




メッキ浴のDMF濃度：曲線1；1M，2；3M，3；4.7M．
DMF以外の組成は 図1と同じ．

図2. カソード分極に及ぼすDMFの影響




添加剤：プロパルギルアルコール
曲線1；0M，2；$5\times10^{-4}$M，3；$10^{-3}$M
4；$3\times10^{-3}$M
浴組成：$NH_4Cl$；0.5M，他は図1と同じ．

図3. プロパルギルアルコールの影響

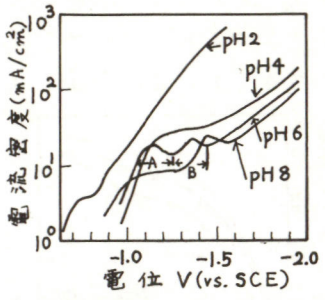
# C 313　グルコン酸塩浴からのスズ－亜鉛合金電着

大阪府立大学工学部　°古川直治，上田光夫，林　忠夫

1. 目的　Sn-Zn 合金メッキは、鉄鋼製品の防食メッキとして従来用いられてきたカドミウムメッキに代りうるものと考えられる。本研究では、カドミウム、シアンあるいはフッ素化合物などの有害物質を含まないメッキ系として、錯形成剤にグルコン酸塩を用い中性領域での Sn-Zn 合金メッキの可能性について検討した。

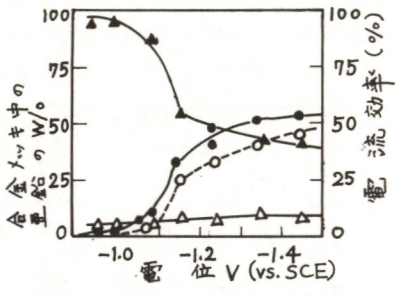
2. 実験方法　メッキ浴として、$SnSO_4$；0.25M，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$；0.25M およびグルコン酸ナトリウム；0.6～0.7 M を含む浴を基本とした。合金メッキの組成は、ステンレス板（6 $cm^2$）にメッキを行ったのちメッキ層をはくりし、$HNO_3$ に溶解したのち亜鉛を EDTA 法で定量し、次いで合金の全重量から亜鉛の含有量を差し引いてスズの含有量を算出することにより決定した。また、合金電着の全電気量を測定し電流効率を求めた。カソード分極曲線は、試料極に銅板、対極に Sn-Zn 合金（50%）、また照合電極に飽和甘コウ電極を用い定電位法ならびに定電流法で測定した。さらにハルセル試験を行い、電流分布および メッキの外観と分極挙動との関連を調べた。

3. 結果　図1に Sn-Zn 合金電着のカソード分極曲線を示した。pH が低いほど電位が卑になるとともに水素発生とスポンジ状電着物の生成が著しくなり、このため電極の表面積が増大し電流が大きくなることが認められた。pH が高くなるとともに平滑なメッキの得られる電位範囲が卑な領域まで広がり pH 6 および 8 では約 −1.5 V より貴な電位で2つの反応電流が現われた（図1 pH 6 A,B）。このような浴における合金組成ならびに電流効率は図2のようになり、A領域がスズの電着、B領域がスズおよび亜鉛の電着によるものであることがわかった。水素の電流効率は 10% 以下であった。一方定電流法によりカソード電位の時間的変化を測定すると約 40 mA/$cm^2$ 以上で電位が −1.2 V から −1.6 V にわたって振動し（<1 c/s）周期的に水素発生が起こり、次第に粗な電着物が生長することが認められた。有機添加剤としてペプトン（1 g/l）を添加するとスポンジ状の粗な電着物の生成は抑制されるが亜鉛の結晶は生長した。この浴にポリアクリルアミド（0.4 g/l）を添加するとち密な光沢メッキが得られ、またポリアクリルアミド（0.4 g/l）＋O-バニリン（1 g/l）を添加しても平滑なメッキが得られることがわかった。




メッキ浴：$SnSO_4$；0.25M，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$；0.25M，グルコン酸ナトリウム；0.7M
30°C
電位走査速度 $\frac{dE}{dt}$ = −0.25 V/min.

図1. Sn-Zn 合金電着のカソード分極曲線.




-O---O-；合金メッキ中の亜鉛の含有率
●—●；亜鉛の電流効率
▲—▲；スズの　〃　〃
△—△；水素発生の　〃　〃

浴組成は図1と同じ　pH 6

図2. 合金メッキ組成ならびに電流効率の電位依存性.

# C 314　Sn－Ni 合金電析に関する研究

九州工業大学　°植村豊秀，桑原　誠，細川邦典

1）目的：耐食性でクロムめっきに匹敵するとされているSn－Ni合金めっきについて，有害なフッ化物によらない方法を検討した。種々の錯化剤，キレート化剤を検討した結果，ピロリン酸，シュウ酸錯体浴などが有効であった。ところがSn，NiのＥＤＴＡに対する安定度定数はそれぞれ22．1，18．6であることから，各単体溶液にＥＤＴＡを加えて電析を行った時の分極曲線は，Snの方がNiよりもより大きく卑の方向へ移動すると予想できる。従って，ＥＤＴＡを添加することによって，SnとNiの同時電着が可能となると考え，実際に合金電着を行い電析条件を調べるとともに，電析機構を検討した。

2）方法：硫酸第一スズ，硫酸ニッケルの各溶液並びに混合溶液にＥＤＴＡを添加し，ＥＤＴＡ配合比，ｐＨ，温度および電流密度の合金組成比に与える影響を分極曲線並びに，けい光Ｘ線分析法によって，実際に合金組成を分析して調べた。電解浴の作成には一級試薬をそのまま用い，液量を１００ccとし，陰極には銅板，陽極には白金板を用いて電解を行った。

3）結果：ＥＤＴＡ配合比の影響；ｐＨ２におけるＥＤＴＡ配合比の影響は図１の通りである。ｐＨ２の溶液ではNi析出に際しＥＤＴＡの影響はほとんど無視できる。ｐＨ２の溶液でSnにＥＤＴＡを加えると図２の通り，分極曲線は大きく卑の方へ移動し，ｐＨ２の溶液で合金電着が可能であることが予想される。

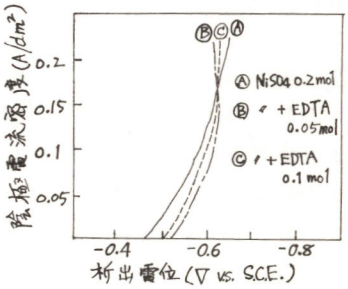


図　1

ｐＨ４・５の溶液でＥＤＴＡの配合比を変えた場合，Ni析出，Sn析出の分極曲線は共に卑の方に移動し，Sn析出の場合の移動の方が大であるが，Niを多量に含む合金電析は期待できない。

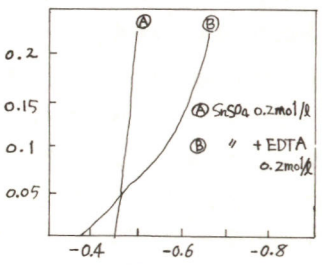


図　2

浴組成を一定にした時のｐＨの影響；硫酸ニッケル０．１mol/l，ＥＤＴＡ０．１mol/lの混合溶液で，ｐＨを２，４，６と変えた時の分極曲線及び，硫酸第一スズ０．１mol/l，ＥＤＴＡ０．１mol/lの混合溶液でｐＨを変えた時の分極曲線は図３の通りである。この図から，ｐＨが上昇すると共に，Sn析出，Ni析出いずれの場合にも分極曲線は卑の方向へ移動することがわかる。さらに，各ｐＨについてSn析出とNi析出の分極曲線は交っており，その点の電流密度で合金電析が可能であることが予想できる。各組成の溶液で電着を試みた結果，電析物中のNiの濃度が最高15wt%までの種々の組成をもった電析物が得られた。

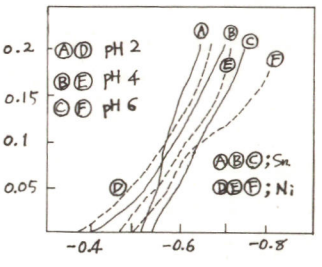


図　3

# C315 $NaBH_4$ を還元剤とする無電解ニッケルメッキの研究（グリシンの影響）

大阪府立大学工学部 °松岡政夫，林　忠夫

## 1. 目　的

さきに，$NaBH_4$を還元剤とし酒石酸ナトリウム($Na_2T$)を錯化剤とするカ性アルカリ性の無電解ニッケルメッキ浴に塩化アンモニウム，エチレンジアミンを添加することによって，ニッケル析出速度が著しく変化することを報告したが，本研究ではグリシンを第2錯化剤として加えた浴について，各種条件における析出速度の変化をメッキ浴の可視スペクトルならびに電流-電位曲線から検討する。

## 2. 方　法

2.1 ニッケル析出速度；50 $cm^2$の銅板を電解脱脂ならびに活性化処理を行なったのち，各種調製したメッキ浴で30分間メッキし，メッキ前後の重量変化から析出速度を求めた。2.2 可視吸収スペクトル；日立，Eps-3T型自記分光光度計を用いて340～700 nmの吸収スペクトルを測定した。　2.3 電流-電位曲線；電解液に20分間，窒素ガスを通じて溶存酸素を除去したのち，酸化水銀電極($Hg/HgO$, 1M NaOH)を参照電極とし白金コイルを対極とする3極法で，ポテンショスタットを用いた電位走査法によって測定した。

## 3. 結　果

3.1 析出速度の変化；Fig.1に示したようにニッケル析出速度はグリシン濃度とともに増加するが0.1 M以上になると浴が不安定となる。また，アルカリ濃度によっても析出速度は著しく変化し，0.3 M付近で極大値をとったのち，NaOH濃度が高くなると析出速度は減少する。　3.2 吸収スペクトル；グリシンとNaOH濃度による吸収スペクトルの変化を調べた結果，グリシン濃度が高く，アルカリ濃度が低いほど吸収ピークの位置は低波長側にシフトすることからこのような条件下ではニッケル-グリシン錯体が生成することが明らかになった。　3.3 電流-電位曲線；Fig.2に示したように，グリシン濃度が高くなるにつれて，ニッケルの還元電流は大きくなるがグリシン濃度が0.1 M以上ではあまり変化が認められなくなる。また，アルカリ濃度が高くなるにつれてニッケルの還元電流は減少するが1.0M以上の濃度になると分極曲線にはあまり変化が認められなくなる。以上の考察から，グリシンを添加したカ性アルカリ性のニッケル酒石酸浴においてニッケル析出速度がグリシンおよびNaOH濃度によって著しく変化するのはこれらの濃度によって反応性の強いニッケル錯体の濃度が変化するためと考えられる。

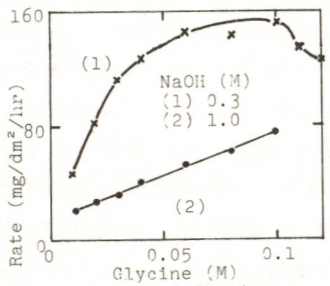



Fig.1 Effect of Glycine concentration on the plating rate of Ni(0.04M $NiCl_2$, 0.16M $Na_2T$)

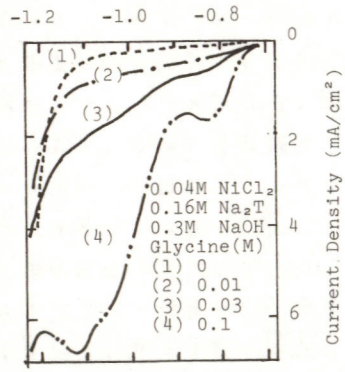



Fig.2 Effect of Glycine concentration on the cathodic polarization curves

# C316　アセトンを分散媒とするニッケルフェライト粒子の電気泳動電着(2)

慶応義塾大学工学部　小沢邦宏，石川秀高，°岸　富也，永井　隆

（1）アセトンを分散媒とするニッケルフェライト粒子の電気泳動電着に関して，前報において[1]，添加したヨウ素のフェライト粒子の帯電および電着挙動への影響を明らかにした。フェライト粒子はアセトンにヨウ素を添加することにより生成される水素イオンを吸着して正に帯電する．さらに泳動電着によって得られる電着層は水を分散媒とする場合に比べて，均一で緻密である．

本報告においては，さらにこの系に高分子物質を添加した場合について，電着挙動と電着層と素地との密着性などへの添加高分子物質の効果を明らかにしようとした。

（2）試料のニッケルフェライト粒子は水熱合成法によって調製した．すなわち，1M $Fe_2(SO_4)_3$，1M $NiSO_4$ 水溶液を Fe/Ni 比が2となるように混合し，これに10N KOH を添加し両金属の共沈水酸化物をつくる．これを洗浄後，溶液のPH 11.5に調節し，オートクレーブ中で300°C，3時間水熱処理を行なった．得られた試料の同定はX線分析により，粒子の比表面積はBET比表面積約50 $m^2/g$ であった。

添加した高分子物質はアセトンに可溶なものとして主に酢酸セルロースを用い，その他比較のために，ポリ酢酸ビニル，ニトロセルロースなどを用いた。

電気泳動電着においては，フェライト粒子10~30 mg/mℓ，ヨウ素0.05~1mg/mℓ，高分子物質0~25 mg/mℓとした．分散系はこれらの混合物を一定条件で超音波によって分散させた。電着極（カソード）には不銹鋼板，対極には白金板を用い印加電圧は通常300Vとした。

（3）酢酸セルロースを添加した場合，一定電着条件における電着量は添加量とともにまず急激に減少し，ある添加濃度で再び増加し極小を生じる．さらに添加濃度の増加とともに電着量は徐々に減少し極大を生じる．この傾向はここで用いた他の高分子物質に共通であった．電着量の極小と極大に相当する添加酢酸セルロース濃度は，分散媒中のフェライト粒子濃度にほぼ比例して増加する．

一方，フェライト粒子のζ-電位は酢酸セルロースの添加とともに急激に低下し，その後ほぼ一定値を示す．ζ-電位の急激な低下は，酢酸セルロースの少量の添加による電着の減少とほぼ対応し，この範囲における電着量の減少は粒子のζ-電位の低下によって説明されると考えられる．

さらに，電着層中にはフェライトの他少量の高分子物質が含まれるが，電着層中のフェライトに対する酢酸セルロースの相対量はフェライト粒子に酢酸セルロースが多分子層吸着をしていると類似の濃度依存性を示し，電着量の極大に対応する濃度がほぼ飽和吸着濃度に相当している．得られる電着層の状態は，電着量の極小点までは均一で緻密であるが，極大点を越えると表面に凸凹が多くなる．

以上のような結果と，さらにフェライト粒子の分散状態の安定性，電着層と素地との密着などとの相関性を検討し，この系の電着過程に対する添加高分子物質の影響を明らかにした。

1) 電化 42, 80 (1974)

D 101～109

D 201～224

D 301～314

## D 会 場

# D101　$AgI-Ag_2Cr_2O_7$系固体電解質

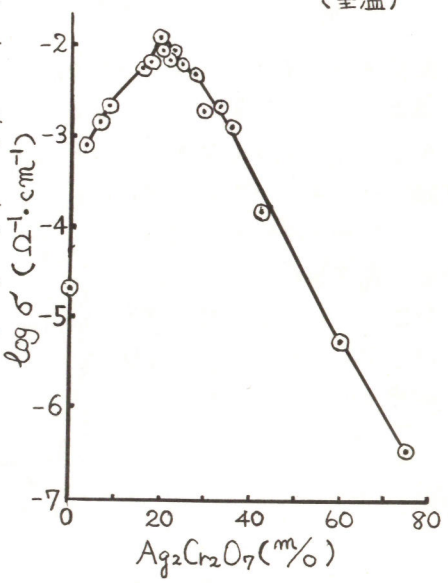
東京理科大学工学部　°桑野　潤，浅井　真，加藤正義

1. 近年，ヨウ化銀に種々の陰イオン，陽イオン及び両者を導入することにより，室温で高いイオン導電性を有する固体電解質が得られることが知られた。酸素酸イオンを導入する試みは高橋等により，$SO_4^{2-}$，$PO_4^{3-}$，$P_2O_7^{4-}$，$WO_4^{2-}$イオンについて行なわれ，それぞれに高いイオン導電性を有する相が知られている。特に$Ag_6I_4WO_4$は化学的及び電気化学的にすぐれた性質を示すことが報告されている。演者等はヨウ化銀ー重クロム酸銀系について検討した結果，本系においても$1.1\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$のイオン導電率を示す組成領域が見いだされたので，その結果について報告する。

2. 試料は，$AgNO_3$水溶液とKI水溶液とから沈澱合成したAgIを，$AgNO_3$酸性水溶液と$K_2Cr_2O_7$水溶液とから沈澱合成した$Ag_2Cr_2O_7$と各組成比に十分混合し，パイレックス管中に減圧封入後，240～300℃で約10時間溶融反応させ，0℃まで急冷して得た。導電率の測定は$Ag,RbAg_4I_5$/試料/$Ag,RbAg_4I_5$のセルを3t/cm²で加圧成型し，このセルについて1000Hz，交流ブリッジで測定した。またイオン輸率はAg/試料/$I_2$電池を用い，起電力法で求めた。X線回折，D.T.A.の測定は常法に従い行なった。

3. 試料の室温における比導電率と組成の関係を図に示した。図から明らかなように，$Ag_2Cr_2O_7$ 20モル%で最高の比導電率$1.1\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$を示した。組成が$Ag_2Cr_2O_7$ 20モル%からずれるにしたがい導電率は低下し，$Ag_2Cr_2O_7$ 50モル%付近で$1.0\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$となる。また各組成の室温における安定性について検討した結果，やや不安定で，各組成で導電率の低下が見られた。しかし，$Ag_2Cr_2O_7$ 20モル%付近では比較的安定で試料作成後20日までで導電率が30%低下した後は100日経過後もほぼ一定であった。また溶融反応後，約－50℃まで急冷した試料の場合は安定で導電率は3ヵ月間ほぼ一定であることがわかった。$Ag_2Cr_2O_7$ 20モル%付近の試料の導電率の温度変化を調べたところ，室温から60℃までほぼ直線的に増加し，その後減少を始め，80℃付近で急激に減少したのち，AgIの転移点147℃まで再びゆるやかに増加し，AgIの転移点147℃で急激に増加し，α-AgIに近い導電率となった。$Ag_2Cr_2O_7$ 20モル%の電荷担体種を決定するため，Ag/試料/$I_2$電池の起電力を25℃で測定したところ，682.6mVの開路電圧を示した。この結果，この試料の銀イオン輸率はほぼ1であることが明らかになった。さらにこの系のX線回折及びD.T.A.も行なったのでその結果もあわせて報告する。

図．$AgI-Ag_2Cr_2O_7$系の導電率（室温）



# D102 改良されたWagner分極法による固体電解質の電子輸率の測定

東京大学工学部 °水崎純一郎，笛木和雄，向坊 隆

Wagner 分極法による固体電解質MXの電子輸率の測定にはこれまで

⊖ M / MX / 不活性電極（Pt または C） ⊕ (1)

または， ⊖不活性電極（Pt またな C）/MX/ $X_2(g)$（Pt または C） ⊕ (2)

の型のセルが用いられてきている。しかしこの型のセルでは不活性電極からガスが発生することを防止できないため，条件によってはイオン電流が無視できなくなり，輸率が測定できなかった。本報告者らはガスの分解を防ぎ得るように改良した不活性電極を用いてWagner 分極法により全領域にわたるI－E curveを求め，これを解析することによって，正確な輸率の測定を行なった。測定の対象としてはAgI及びAgBrを選んだ。

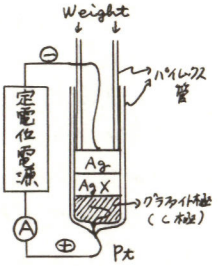


図 1

実験 図1のような装置を用い，330°Cから500°Cの間で測定をおこなった。AgX（XはBrまたはI）は可塑性があるので，C極の部分は気密が保たれている。セルに電位差ΔEを与えると電子電流が流れ，AgXの両端には $F\Delta E = \mu_X' - \mu_X''$（$\mu_X'$, $\mu_X''$ はC極側及び金属銀側のAgX中のXの化学ポテンシャル）で表わされる化学ポテンシャルの差ができる。通電初期にはC極表面からAgXの分解による$X_2$ガスが発生するが，この電極が気密になっているため，C極内のガス分圧は次第に高まり，その化学ポテンシャルが$\mu_X'$と等しくなると，分解反応は停止し，イオン電流は零になる。この状態がWagner 分極法の解析ができる状態であると規定し，解析を行なった。

結果 Wagner によれば，定常状態でセルを流れる電流 $i$ と，与えられた電位ΔEとの間には，

$$\frac{iFL}{RT} = \sigma_e^{\circ}\left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta EF}{RT}\right)\right] + \sigma_n^{\circ}\left[\exp\left(\frac{\Delta EF}{RT}\right) - 1\right] \qquad (3)$$

の関係が成立する。ここに $\sigma_e^{\circ}$, $\sigma_n^{\circ}$ は金属銀と平衡になっているAgX中の電子及びホール導電率，Lは試料の厚さである。

図2にAgBrについての測定の一例を示す。この曲線から(3)式を用いて，$\sigma_e$, $\sigma_n$ を分離して各電位に対してプロットすると図3に示すようになり，AgBr 400°Cの全領域での電子輸率が明らかになった。

AgIについても同様な測定を行ない，500°Cまでの電子輸率を明らかにした。

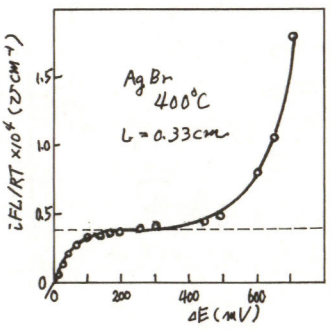


図 2

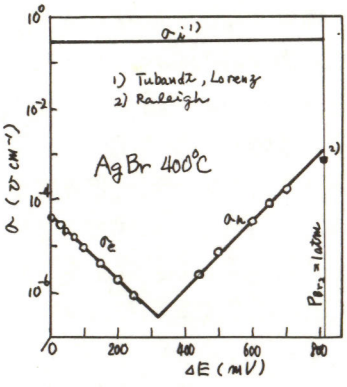


図 3

# D103　交流4端子法による$AgI-Ag_2MoO_4$系固体電解質の導電率測定

電子技術総合研究所　°根岸　明，野崎　健，小沢丈夫

目的　演者らは$AgI$を主成分とした2成分系の$AgI-Ag_nXO_4^{n-}$型の電解質を検討してきたが，$AgI-Ag_2MoO_4$系が広い組成範囲にわたってガラス化し，かつ$AgI$ 70モル%の組成で高い導電率を示すことを報告した[(1)]。このガラス化試料の複素導電率を交流2端子法によって測定した結果，低周波側に周波数依存性が見いだされた。このため2端子法に比して，電極による分極の影響が少ない交流4端子法により複素導電率を測定したので報告する。また，従来の交流電気伝導度測定では交流ブリッジが一般に使用されている。しかし，ブリッジによる測定では平衡に時間を要するため，例えば，結晶転移などのように，連続的に変化をする現象には追従できない。この点，本実験に使用した連続測定可能な交流複素導電率自動測定装置は固体電解質の研究に広く適用できるものと思われる。

実験　使用試料は$K_2MoO_4$と$AgNO_3$水溶液から沈殿合成させた$Ag_2MoO_4$と$AgI$を$AgI$ 70モル%の組成比に混合し，パイレックスガラスアンプル中に減圧封入した後，450℃～550℃で4～5時間加熱し，自然放冷によりガラス化させた。測定用試料片は試料塊より板状に切りだした試料片，あるいは，これを粉末にして加圧成型した試料片を用いた。$CuK_\alpha$線を用いたX線回折法によりその状態を確認した。複素導電率は図1に示すような試作装置により測定した。本装置は利得と位相を表示するベクトル電圧計（HP社製 Gain Phase meter 3575A）に差動アンプを組合せたものである。導電率の絶対値は対数圧縮（dB表示）されるので，広範囲にわたる導電率が測定可能である。また，位相と絶対値から複素成分が計算できる。本装置により，測定可能なインピーダンスは1Ωから10KΩまでであり，セル部分を含めた周波数測定範囲は1Hz～20KHzである。なおセルには主にテフロンを，電極には金線を用いた。

結果　$AgI-Ag_2MoO_4$系ガラス（$AgI$ 70モル%）の導電率は，周波数1KHzにおいて$4.6\times10^{-3}\ (\Omega\cdot cm)^{-1}$であり，2端子法，4端子法の差はみられなかった。また，交流2端子法の1KHz以下の領域で現われた$AgI-Ag_2MoO_4$系ガラスの複素導電率の周波数依存性は，交流4端子法では認められなかった。この結果，2端子法で現われた複素導電率の周波数依存性は電極部での分極の影響によるものと考える。しかし，4端子法においても，特に低い周波数では容量成分が現われる。この値は試料状態によって異なり，粉末プレス試料片，一部結晶化した試料片，ガラス試料片の順に大きくなる。この容量成分はガラスの低周波緩和過程によるものと思われるが，試料の不均一などの影響も考えられるので，今後の検討を要する。

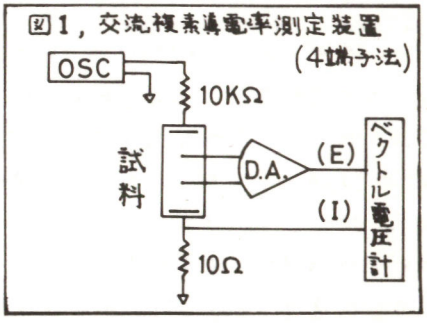


図1，交流複素導電率測定装置（4端子法）

(1) 日本化学会　第28年会　予稿集2　P655

# D104 塩化鉛(Ⅱ)の導電率(3) 添加物とその組み合わせによる違い

東北工業大学 °新関良夫，小野寺義雄，橋浦利是，槻館俊郎

［目的］塩化鉛(Ⅱ)，(融点501℃)に各種不純物を添加したとき，その種類とそれら添加物の組合わせおよび量的な違いが導電率(log σ)-温度(1/T)曲線にどのような影響を及ぼすかを調べ，さらにその曲線の形について，不純物の溶解度，凍結現象，相変態，表面(界面)伝導の考えをもとに定性的な考察を試みる。

［方法］各種添加物（KCl, CsCl, TlCl, AgCl, $Hg_2Cl_2$, $BaCl_2$, $LaCl_3$）と塩化鉛(Ⅱ)の必要量を1/50規定塩酸に加えて充分にねり合わせ，約100℃で蒸発乾固後，約230℃(空気中)で2時間乾燥し充分に水分を除いた。次に粉砕してタブレット（直径30㎜，厚さ2.3㎜）に加圧（2t/cm²）成型した。これに黒鉛電極を塗り，数枚を交互に集電板（黒鉛板）ではさみ測定セルとし，420℃～440℃に予備加熱し冷却後，交流ブリッジ法（10KHz）で（窒素気流中）導電率の測定を行った。塩素イオン輸率は濃淡電池法で求めた。

［結果］1．塩化鉛(Ⅱ)に一価金属塩化物を添加した場合アルカリ金属塩化物添加のときと同様に高温-低温変態の，導電率の明瞭な立ち上りが見られた。AgCl, $Hg_2Cl_2$を添加したときの変態点は320度付近でKCl添加の場合に比べ約100度も低いのに対し，TlCl添加の場合は420度付近でほぼ同じところに現われた。一方アルカリ金属塩化物を添加したとき低温領域に見られた予備な部分はこの場合明瞭には認められず，導電率もこの領域ではかなり小さい値を示した。しかし高温領域(α変態)では，AgCl, TlClを添加したときはKCl添加のときとほぼ同じ大きな値を示した(Fig1)。2．$LaCl_3$とKCl(またはCsCl)を同モル数同時に添加した場合，低温領域での導電率には，($LaCl_3$+KCl)添加ではKClの効果が，他方($LaCl_3$+CsCl)添加では$LaCl_3$の効果が顕著に現われた。また高温領域ではいずれの場合も純粋な$PbCl_2$の場合より著しく大きな導電率が得られたが，特にCsCl添加の場合，より大きな値を示した。3．KClとCsClを種々の割合で合計2mole%添加した場合の導電率は，低温領域ではKClの添加比によりかなり異なり同じ値を示さなかったが，高温領域ではすべての場合ほぼ同じ大きさの値を示した。4．鉛イオンと同じ二価金属塩化物を添加すると，Koch-Wagner型欠陥は生じないので導電率には殆んど影響しないと思われるが予想に反し，KClと$BaCl_2$とを同時に添加したところ，低温領域では$BaCl_2$の添加の影響が現われ，その量が多い場合導電率は小さな値を示した。しかし高温領域では$BaCl_2$の添加量によらずほぼ同じ値を示した。5．以上から高温領域での導電率は，原子価制御理論によってほぼ定性的に説明しうるが，低温領域での導電率は単純でなく，Shapiro, Kolthoff等がAgBrについて述べている界面伝導等も考慮しなければ説明し得ないことが分った。

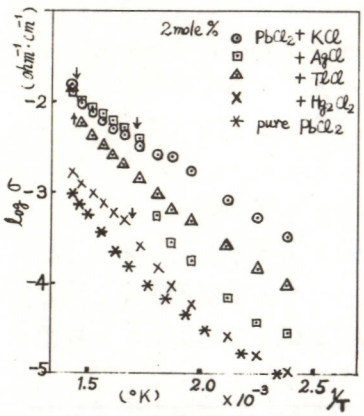



Fig 1. Electrical conductivity of lead chloride as a function of temperature

# D 105　$\alpha MnO_2$型化合物の生成とその導電性

名古屋大学工学部　高橋武彦，°桑原勝美，青山治義

1.目的　正方晶$\alpha MnO_2$型化合物$K_xB_xTi_{8-x}O_{16}$（B=Al等）は広範囲の単一相領域をもち，c軸方向に走るトンネルを通してのK⁺イオン導電性が比較的大きいという特徴をもつことを明らかにした。

2.方法　Bには Al，Fe を選び，$1.4 \leqq x \leqq 2.5$の範囲で検討した。試薬は市販$K_2CO_3$，$\gamma Al_2O_3$ {$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$を450°2h加熱後，得られた$Al_2(SO_4)_3$を870°3h加熱}，$Fe_2O_3$（$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$を600°10h加熱），市販$TiO_2$であり，仮焼成（950°10h）後，本焼成には粉末をラバープレスしてペレット（約11mmφ×2.5mm）とし，各種反応温度，空気中で処理した。得られた試料をX線回折（CuKα）で調べ，導電率測定には10kHz交流ブリッジを用いた。直流分極法，電解法によりイオン輸率を検討した。

3.結果　B=Alと Fe に対して x=1.8のとき，それぞれ HcAl1.8，HcFe1.8のように表わす。HcAl系では1100°10h，1200°5h，1300°2hのいずれの本焼成においても1.4~1.5で混合相，1.6~2.0で単一相，2.1~2.5で一部格子が変形したと考えられる回折線が得られ，試料を同一組成粉末でカバーした場合としない場合との差は認められなかった。これらの試料の見掛密度を図1に示す。HcFe系では1100°5h，1100°10h，1200°5hの条件下でHcAl系と同様の結果が得られ，図2はそれらの見掛密度を示す。見掛密度と格子定数から求めた理論密度との比を焼結性の尺度とすると，HcAl1.6~2.0で約85%，HcFe1.6~2.0で約90%となり，xの大きい程焼結性は低くなった。

HcAl系では導電率のArrheniusプロットに若干直線性からのずれが認められ，xの大なる程直線性は良くなる。HcFe系においては1200°焼成のHcFe1.4~1.6の直線性は良い。HcAl系，HcFe系の300°，318°における導電率をそれぞれ図3，図4に示す。両系とも1100°と1200°との間には大きな差が認められ，見掛密度変化との対応性が見られる。一方，HcFe1.4~1.6の1200°焼結体の導電率は他に比べて異常に大きく，電子導電の寄与を示唆している。

分極法と電解法とにより，HcAl1.6~2.0は$K^+$イオン輸率1.0，HcFe1.8~2.0は0.9以上の$K^+$イオン導電体であることが明らかとなった。$K^+$イオンの良導電性は一次元的トンネル構造によるものと考えられる。

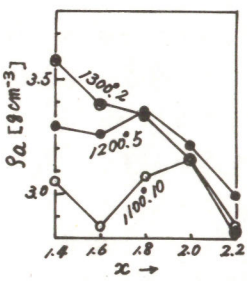


図1. $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$の見掛密度

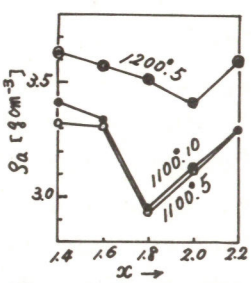


図2. $K_xFe_xTi_{8-x}O_{16}$の見掛密度

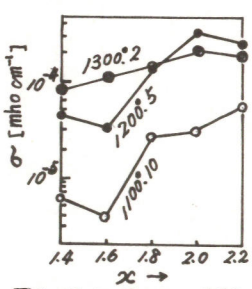


図3. $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$の導電率

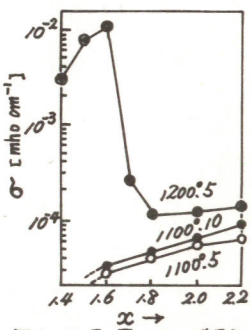


図4. $K_xFe_xTi_{8-x}O_{16}$の導電率

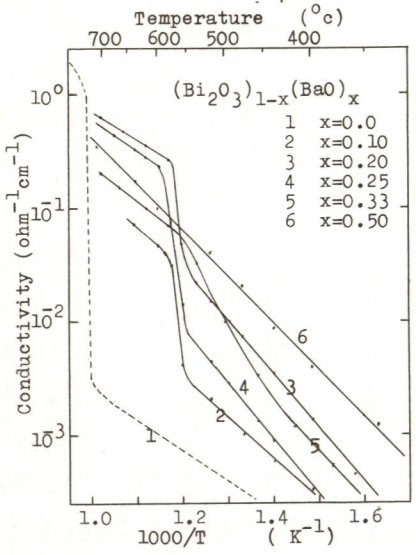
# D 106　$Bi_2O_3$－BaO系焼結体の酸素イオン導電性

名古屋大学工学部　高橋武彦，°江坂享男，岩原弘育

1) 演者らは、以前 $Bi_2O_3$ に $Bi^{3+}$ と比較して大きなカチオン半径をもつ酸化物($SrO$, $CaO$, $La_2O_3$, $Gd_2O_3$)を添加して生成した菱面体の結晶相中に高酸素イオン導電性を見出し報告した。今回は、更に大きなイオン半径をもつ $BaO$ を添加した系について検討したところ、この系においても高酸素イオン導電性の存在が明らかになったので報告する。

2) 試薬特級硝酸ビスマスを熱分解して得た $Bi_2O_3$ と、試薬特級硝酸バリウムを二度再結晶精製した $Ba(NO_3)_2$ を出発原料とした。これらの粉末を所定の割合に秤量し粉砕混合した後、600℃にて $Ba(NO_3)_2$ の溶融分解と同時に反応させ、最終的には700～740℃にて本焼成したものを測定用試料とした。これらのイオン導電性挙動は、10KHz 交流ブリッジを用いた抵抗測定ならびに酸素濃淡電池起電力の測定によって検討した。

3) 図に代表的組成の導電率をアレニウスプロットの型で示した。$Bi_2O_3$ は単斜晶から蛍石型立方晶への相転移にともない、急激な上昇を示すとともに導電種もp型電子から酸素イオンへと変化する。$BaO$ を添加しても導電率の立ち上りは同じようにあらわれるが、$x=0.3$ 以上では、次第に緩やかなものとなり、$x=0.5$ では、ほぼ直線となった。徐冷却した試料のX線回折は、$x=0.10$～$0.15$ では単斜晶と菱面体晶の、また $x=0.30$～$0.50$ ではペロブスカイト型立方晶と菱面体晶のそれぞれ混合相となることを示し、そして $x=0.20$～$0.25$ には菱面体晶の単一相が存在することを示した。これらを電解質とした酸素濃淡電池起電力は、菱面体単一相領域においてはほぼ理論起電力を示し、電池からは、試料の交流抵抗に見合った電流を取り出すことができ、酸素イオンによる導電が支配的であることがわかった。混合相となる組成領域では単斜晶($Bi_2O_3$)あるいはペロブスカイト型立方晶の組成が大なるにつれて理論起電力よりも小さくなり、これは導電率の酸素分圧への依存性からp型電子導電性が混入するためであることが明らかになった。図中における導電率の急上昇は転移によると考えられるが、急冷却試料のX線回折、更には高温X線回折によっても徐冷却試料との構造上明らかになる差異は見出されなかった。しかしDTAでは吸熱ピークがあらわれることから菱面体晶の秩序－無秩序転移によるものと考えられるのが妥当であろうが、詳細については検討中である。導電率の急上昇後の高温領域では、混合相においてもイオン導電が支配的であった。これは一方の相の電子導電率にくらべて、高温型菱面体相中のイオン導電率が桁違いに大きいためと考えられる。いづれにしても、この系においては、500℃で $1.1\times10^{-2}\,ohm^{-1}cm^{-1}$ という高酸素イオン導電率をもつ相の存在が明らかとなった。



# D 107　アルカリ金属硫酸塩系固体電解質の導電率

名古屋大学工学部　高橋武彦，°鈴木　豊，小泉豊張

1）目的　$Li_2SO_4$のα相（575°~860°C）および$LiNaSO_4$のα相（520°~616°C）は各温度領域において融解塩と同程度の大きな導電率をもつカチオン導電体として知られている。演者らは、更に低温において大きな導電率をもつアルカリ金属イオン導電体を探究する目的で、$Li_2SO_4$-$M_2SO_4$系（M=Na, K, Rb, Cs）、$Li_2SO_4$-$CaSO_4$系および$Na_2SO_4$-$M'SO_4$系（M'=Mg, Ca, Sr, Ba）の250°~550°Cにおける導電率を測定した。その結果、$Na_2SO_4$-$CaSO_4$系試料では320°Cで$1\times10^{-2}$ mho·cm$^{-1}$程度の導電率がえられたので報告する。

2）方法　導電率等の測定にはすべて円板状の焼結体試料（径≃9mm、厚さ≃1~3mm）を用いた。即ち、各硫酸塩無水物の所定量を混合粉砕したのち3ton/cm$^2$でラバープレス、空気ふん囲気中450°C（17時間）~750°C（2時間）で焼成したのち両円面に電極として金を真空蒸着して測定用試料とした。導電率は空気ふん囲気中におけるセルインピーダンスをブリッジを用いて測定し実数部から求めた。イオン輸率は空気ふん囲気中での電解による重量法を用いて測定した。このほか、試料電解質について酸素空気濃淡電池の起電力を測定した。

3）結果　交流ブリッジによる導電率測定に際してふん囲気の影響および周波数依存性を$Li_2SO_4$-$Na_2SO_4$系試料を用いて調べた。Ar中、$N_2$中および空気中での1kHzを交流による導電率はいずれのふん囲気中の値もほぼ一致した。空気ふん囲気中における周波数依存性を20Hz~20kHzについて複素インピーダンスプロット法によって調べたところ酸素イオン導電体（例えば$ZrO_2$-$Y_2O_3$系）の場合と類似の図形、即ち二つの連なった円弧がえられた。この図形的特徴から導電率測定に適当と考えられる周波数を調べたところ250°~300°Cで約1kHz、300°~400°Cで約1~5kHz、400°C以上では5kHz以上であった。

$Li_2SO_4$-$M_2SO_4$系および-$CaSO_4$系では400°Cで$1\times10^{-3}$ mho·cm$^{-1}$以下の導電率しかえられず、特に相図における化合物組成では一様に低い導電率が観測された。これに対して、$Na_2SO_4$-$M'SO_4$系ではM'=Mg, Caおよび Srの場合にかなり大きな導電率（400°Cで$10^{-2}$ mho·cm$^{-1}$オーダー）がえられた。$(Na_2SO_4)_{0.9}(CaSO_4)_{0.1}$では400°Cで$2.3\times10^{-2}$ mho·cm$^{-1}$であり、β-$Al_2O_3$に比較的近い値である。なお、$Na_2SO_4$-$MgSO_4$系の400°Cにおける最大導電率は$(Na_2SO_4)_{0.98}(MgSO_4)_{0.02}$からえられた。$(Na_2SO_4)_{0.9}(CaSO_4)_{0.1}$および$(Na_2SO_4)_{0.98}(MgSO_4)_{0.02}$は本実験温度領域では共に六方晶系に属する固溶体であろうと考えられる。両物質について電解による重量変化からイオン輸率を計算した結果では、ほぼ100%$Na^+$イオン導電性であると考えられる。$Mg^{2+}$および$Ca^{2+}$イオンの移動についても若干の検討を行った。なお、$(Na_2SO_4)_{0.9}(CaSO_4)_{0.1}$について酸素空気濃淡電池の開路電圧を測定したところ400°~700°Cで酸素濃淡電池の理論起電力にほぼ等しい電圧が観測された。導電率測定の際のふん囲気の影響も含めて、アルカリ金属硫酸塩試料とふん囲気中の酸素分圧との間に何らかの平衡関係が成立しているのではないかと考えられる。

# D108　硫化銅およびセレン化銅のクーロン滴定

名古屋大学工学部　高橋武彦，°山本　治，野田義夫

1. 固体電解質を用いたカルコゲン化銅のクーロン滴定はすでにC. Wagner等によって報告されているが，電解質にハロゲン化オ1銅を用いたために測定温度が300°C以上に限定されていた。本報では，室温から200°Cの範囲で使用可能な銅イオン導電性固体電解質を用い硫化銅およびセレン化銅のクーロン滴定を行ないこの結果を用いてすでに報告されているCu−S系，Cu−Se系の状態図を再検討した。

2. セレン化銅は，セレン粉末と銅粉末とを所定の組成に精秤し，パイレックス管中に減圧封入し，200°Cで2日間反応したのちさらに400°Cで2日間反応させてえた。硫化銅は同様にし，200°Cで2日間反応したのち70°Cで2日間焼きなましてえた。固体電解質として，臭化銅92.5%−臭化N,N'−ジメチルトリエチレンジアミン7.5%を用いた。クーロン滴定曲線はセル(I)を用い，通過電気量と両極間の電圧との関係を求めた。

$$Cu|Cu,\text{電解質}|\text{電解質}|Cu_{2-\delta}X\ (X=S,Se)|Au \qquad (I)$$

また，あらかじめ種々の組成比の試料を合成し，セル(I)を用いて各温度での電圧をも測定した。

3. 図1に，$Cu_{2-\delta}Se$の100°C，150°Cでのクーロン滴定曲線を示した。横軸は電圧0のときを化学量論組成と仮定したときの化学量論組成からのずれδを，縦軸はセル(I)の電圧である。$Cu_2Se$は低温相(β相)，高温相(α相)の2相が知られているが，図1によると，100°Cではδ＞0.05でα相のみで，それ以下ではα，βの2相混合であることがわかる。150°Cではα相のみである。なお，$Cu_{2.00}Se$を用いたセル(I)の電圧の温度変化を測定した結果，β⇄α転移温度は106°Cであることがわかった。図2に，$Cu_{2-\delta}S$のクーロン滴定曲線の一例を示した。硫化銅はChalkosit ($Cu_2S$) dijurleit ($Cu_{1.96}S$) digenit ($Cu_{1.8}S$)等の化合物の存在が知られており，さらにchalkosit digenitは低温相および高温相が存在する。Cu−S系状態図に関して多くの報告があるがきわめて複雑なため，いまだ確定されていない。図2の測定結果によると，100°Cではdijurleit相は存在しなく，Chalkosit相はδ＜0.02の範囲でdigenit相がδ＞0.11で存在することがわかった。20°Cでは0.04＜δ＜0.065の範囲でdijurleit相がδ＞0.16でdigenit相が存在することが認められた。

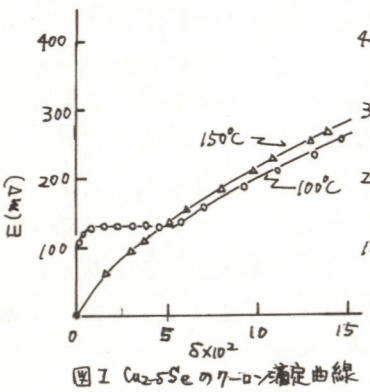



図1 $Cu_{2-\delta}Se$のクーロン滴定曲線

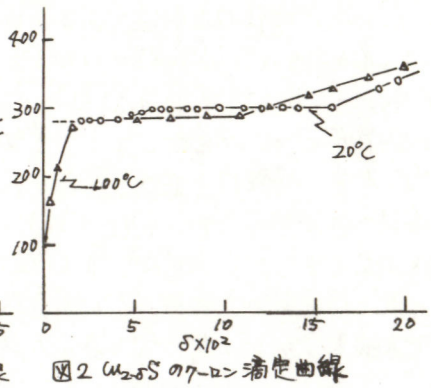


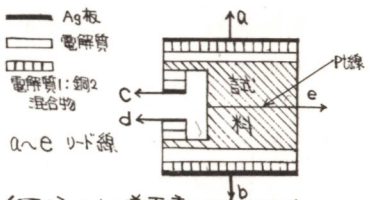

図2 $Cu_{2-\delta}S$のクーロン滴定曲線

# D109　セレン化銅のイオン導電特性

名古屋大学工学部　高橋武彦，山本　治，°松山文雄

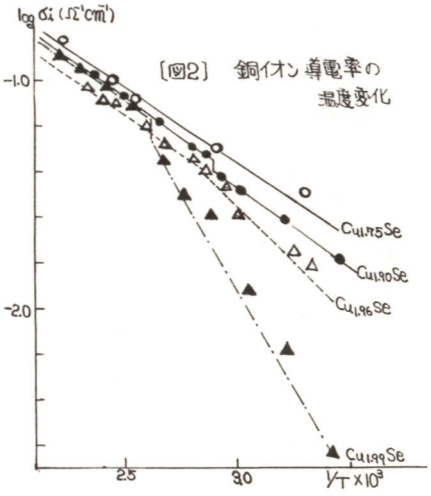
1) 目的　セレン化銅は $Cu_{2-\delta}Se$ で表わすことができる非化学量論化合物として知られており，また電気伝導からみると，混合導電体である。つまりその電気伝導に電子とともに銅イオンが寄与する半導体である。その全導電率の測定はいくつかの例があるが，イオン導電率，特に室温付近のそれは全く報告されていない。本研究の目的は，室温付近で高い銅イオン導電率をもつ固体電解質を用いて，セレン化銅の室温付近のイオン導電率を測定し，化学量論組成からのずれ $\delta$ とイオン導電率，さらに相図との関係を明らかにすることである。

2) 方法　セレン化銅は，銅粉およびセレン粉を所定の組成になるように秤量し，混合した後　250℃で2日間，400℃で2日間焼成して作成した。また銅イオン導電性固体電解質は，$3RbCuBr_2 \cdot 3[C_5H_{11}N_2CH_2Br]$ を用いた。イオン導電率測定には，図1のようなセルを組み，電極 a, b 間に 50~200 μA の電流を通じた。そして c, d 間に生じた電位差を測定した。また電流を通じてから電位差が一定になるのに数時間要した。まずはじめに，オームの法則が成立することを確かめた後，$\delta$ の値の異なる4つの試料について，室温から180℃までイオン導電率を測定した。さらに $\delta = 0$ 付近でクーロン滴定によって $\delta$ を変化させ，$\delta$ に対するイオン導電率の変化をしらべた。



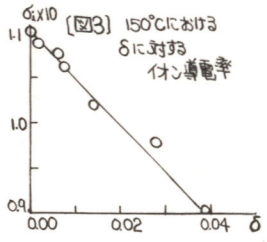

〔図1〕イオン導電率測定用セル

3) 結果　前報で報告したごとく，セレン化銅には高温相（α相）低温相（β相）の2相の存在が知られており，その転位温度は $\delta$ の増大とともに低くなり，$\delta > 0.15$ では室温以下となる。このα相はいわゆる平均構造で，銅イオン導電率が高いと考えられる。図2に，各組成物のイオン導電率の温度変化を示したが，$\delta = 0.01$，0.04，0.10 の試料では，相転位によるとみられる導電率の変化が認められた。この温度は，クーロン滴定によって得られた相転移温度とほぼ一致した。また $\delta = 0.25$ では，室温でも高いイオン導電率を示した。




〔図2〕銅イオン導電率の温度変化

次に150℃（α相）において $\delta$ の変化に対するイオン導電率の変化を求めた結果，$0 < \delta < 0.04$ の範囲で，$\delta$ と導電率の間には，図3のようによい直線関係が成立した。この関係から有効な可動銅イオン濃度が求められ，その結果は，$5.1 \times 10^{21}\ cm^{-3}$ であった。




〔図3〕150℃における δ に対するイオン導電率

# D201　α鉄の表面拡散係数に及ぼす酸素ポテンシャルの影響

金属材料技術研究所　°新居和嘉，吉原一紘

〔目的〕金属の表面拡散は焼結や結晶成長など結晶の形状変化をともなう現象に対して重要な意味をもっている。しかし、一般に金属の表面拡散係数の値は雰囲気または内部からの異種原子の表面への吸着により著しく影響される。したがって本実験ではα-Feの表面拡散係数におよぼす酸素ポテンシャルの影響を検討すると同時に、その変化から雰囲気によるα-Feの表面状態の変化を推定した。

〔実験方法〕表面拡散係数は粒界溝の成長速度より測定した。Mullins の理論によれば、表面拡散により粒界溝が成長する場合の溝の巾（$w$）と時間（$t$）との間には次のような関係がある。

$$w = (Bt)^{1/4} \quad , \text{ここで } B = D_s \gamma_s n \Omega^2 / kT$$

したがって粒界溝の巾 $w$ を各時間毎に測定すれば表面拡散係数 $D_s$ を求めることができる。試料は歪一焼鉄法により粗大結晶化した純鉄を使用した。表面は電解研摩により平滑にした後、イオン・ボンバードにより清浄化した。焼鉄温度は800°～890°C とし、酸素ポテンシャルは水素一水蒸気混合ガスにより制御した。

〔結果〕$\log w - \log t$ プロットの勾配は各温度、雰囲気ともほぼ $1/4$ となり、この実験範囲内では粒界溝の成長は表面拡散支配であることがわかった。露点が約-65°Cの高純度水素中では表面拡散係数 $D_s$ は $D_s = 10^5 \exp(-54{,}500/RT)$ と表わされる。また800°C，露点13°C（$P_{O_2} = 10^{-21.8}$ atm.）で焼鉄した時の粒界溝の成長過程を図1に示す。Aは高純度水素中（d.p.-65°C）での粒界溝の成長である。Bは高純度水素中で焼鉄され、ほとんど酸素の固溶していない試料をd.p. 13°Cで焼鉄した時の粒界溝の成長過程である。この条件下では焼鉄初期に雰囲気から試料中への酸素の吸着一固溶がおこっているはずであり、この場合には表面拡散は非常に大きい。すなわち酸素の吸着一固溶という表面反応がおこっている場合にはα-Feの表面は著しく乱れていると考えられる。Cはd.p. 13°C で200時間焼鉄し、完全に雰囲気と平衡になった試料を改めて焼鉄したものである。この条件下での $D_s$ は小さい。同様の現象は890°C，850°Cでも認められる。図2にd.p. -65°, 13°C の場合の $\log D_s - 1/T$ プロットを示す。

図1

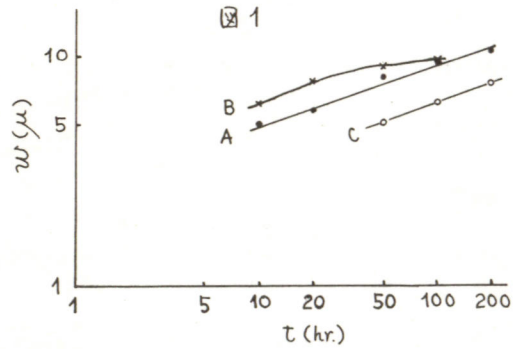
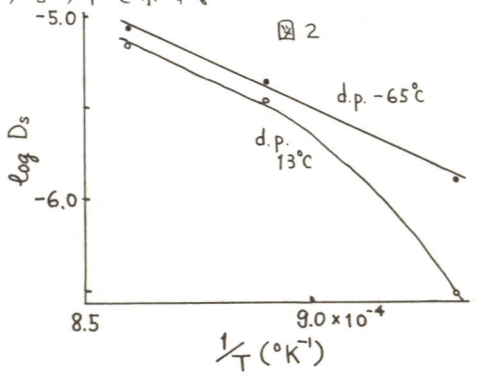



図2



# D 202　金属の電子構造と水素の関与する反応における触媒作用との関連性について

山口大学工学部　°高須芳雄，松田好晴

1)．金属の触媒活性因子検討のためCu-Ni合金および Ti～Znの各金属を触媒体とする水素電極反応ならびに気相の簡単な水素化反応の触媒特性とこれら金属の電子構造との関連性について論じた。

2)．Cu-Ni合金の $H_2$-$D_2$ 交換反応および仕事関数については演者が既に報告したものであり，Auger電子分光法(AES)による表面組成分析を行なった板状清浄表面に関する値である。他の気相触媒反応については原則として全て超高真空装置を用いて求められた値を掲げた。Cu-Ni合金の水素吸着熱、吸着量に関しては竹内およびSinjeltらがそれぞれ気相系で求めた値をAESによる表面組成補正を行ない掲げた。Cu-Ni合金の電子構造については Coherent Potential Approximation (C.P.A) によるものを引用し，電子空孔密度 $n^d$ は Fermi level の電子準位密度 $N(E_F)$ に比例するものとして計算した。一方 Ti～Znの水素電極反応活性は春名が整理したものを参考にした。(H. kita 第2回 日ソ触媒セミナー予稿集 P.86 (1973))

3)．図-1および表-1よりCu-Ni合金については気相反応，水素電極反応の双方において合金組成の違いによる反応速度の差異を決定している主要因子は活性化エネルギー項にではなく，頻度因子項にあるとみられる。しかも強吸着水素量 $V_{st}$ が触媒活性に一義的に影響するものと考えられる。この水素吸着量は電子構造によりきまるが，図-2にみられる如く従来よりよく用いられている $n^d$，$N(E_F)$，或いは %d character とは簡単な対応関係にはない。図-3の如くTi～Znにおいてもこの Cu-Ni 合金の場合と同様な関係がみられるが，これも含め議論する。

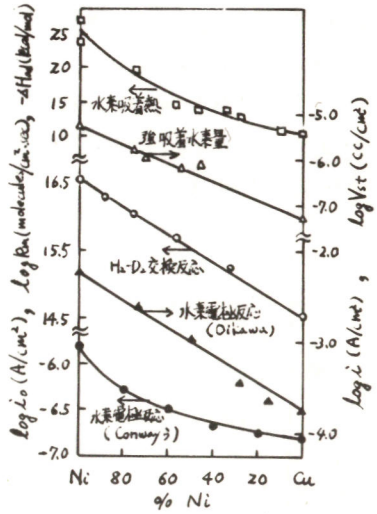



図-1　Cu-Ni合金の触媒特性

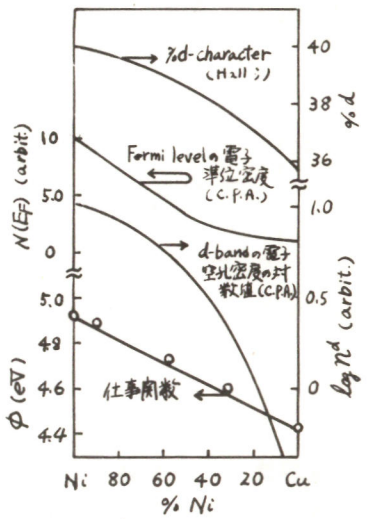



図-2　Cu-Ni合金の電子構造物性

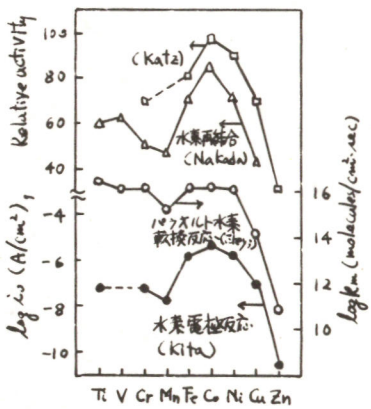



図-3　各種金属の触媒活性

表-1　Cuおよび Niの触媒特性値の比較

| | $H_2$-$D_2$ 交換反応 | | | 水素吸着 | | | 水素電極反応 (Conwayらの実験値) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\log R_m$ | $\log A$ | $E$ | $-\Delta H_{ad}$ | $V_{st}$ | $\theta$ | $\log i_0$ | $\log A'$ | $E$ |
| Ni | 16.51 | 18.63 | 2.7 | 26 | $1.9\times10^{-5}$ | 0.26 | -5.8 | -0.2 | 5.9 |
| Cu | 14.53 | 16.39 | 2.3 | 11 | $2\times10^{-7}$ | 0.002 | -6.8 | -3.7 | 2.7 |

# D 203　臭化銀単結晶と白金，黒鉛電極界面の特性について

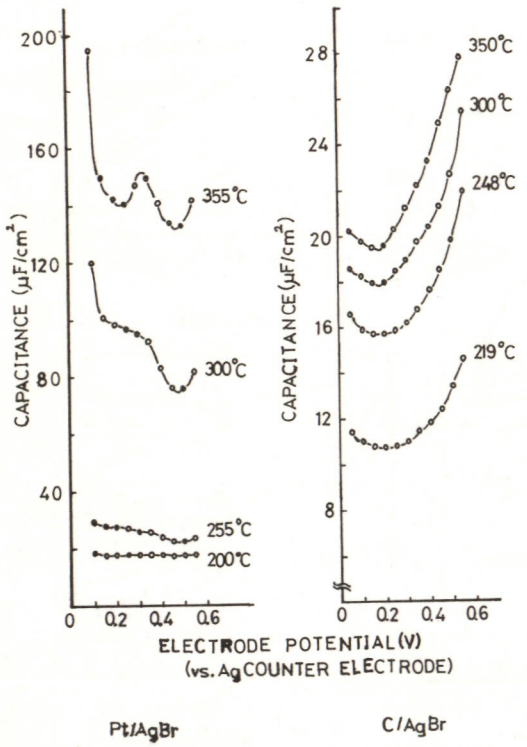
東北大学工学部　外島　忍，木村紀美，°大崎隆久

【緒言】固体電解質電極界面構造については二，三の理論的取扱いがあるが，実験的には未知の問題が多い。本研究では導電機構がよく知られている臭化銀単結晶と，白金，黒鉛電極界面の特性を検討した。

【実験】試料作製：特級$AgNO_3$ 0.1 N水溶液と，蒸留HBr 0.1 溶液とを 70°C で当量反応させ，得られた$AgBr$の沈殿を真空乾燥した後，$CdBr_2$混入，高真空乾燥，ピンホーリングを経て，ブリッジマン法により単結晶化した。また，真空蒸留法によって，高純度な$AgBr$単結晶を作製した。

測定：$C/AgBr/Ag$，$Pt/AgBr/Ag$系について，交流ブリッジ，リサージュ法を併用し，周波数範囲 3Hz～20KHz でインピーダンスを$R-C$直列の形で測定した。また，定電流パルス法，電位掃引による測定も行った。

【結果・考察】




電極電位と容量との関係を図に示す。anodic電位掃引による電流－電位曲線には，0.10V以下，0.50V以上で，それぞれAg及び$Br_2$の生成によるFaradicな電流が見られるが，0.10V～0.50Vの範囲では電流は認められず，この範囲を界面容量測定領域とした。

図からわかるように，黒鉛と白金とでは容量値及びその電位依存性について顕著な相違が見られる。

インピーダンス挙動についての考察より$C/AgBr$界面はほぼ理想分極性と考えることができる。0.15V～0.20Vに於ける容量の極小値は約$18\mu F/cm^2$（300°C）であり，この値は拡散二重層理論から計算した零電荷点での容量値とかなりの一致を示している。また，微分容量曲線も拡散二重層モデルと類似の型を示す。

一方，$Pt/AgBr$界面は$C/AgBr$に比較して約5倍大きな容量を示し，微分容量曲線の形も複雑である。これはRaleigh[1]の述べているような電極に於ける吸着に基づく容量が支配的な状態にあるためと思われる。

1) D.O. Raleigh, phys. stat. sol. (a) 4, 215 (1971)

# D204　SEMおよびXMAによるPb電極の観察

東北大学工学部　外島　忍，°川上義信

目的

鉛蓄電池における放電容量は，最終的には，充放電の繰り返しにより減少し，寿命となるが，一般的には，陰極板よりも陽極板の寿命の方が早く来ると言われている。

本研究では主として，充放電に伴なう陽極板における，$PbO_2$ と $PbSO_4$ との間の変化の様子を，走査型電子顕微鏡（SEM）及び，X線マイクロアナライザー（XMA）による観察により考察する。

方法

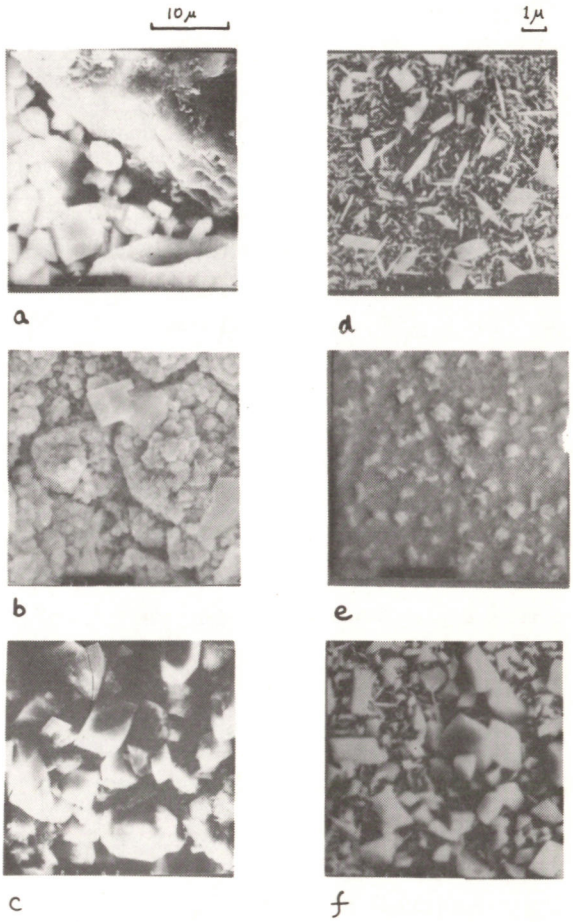
4φのガラス管に鉛を封じ込め，熔融したものを切断し，それを電極とする。又，ガラス板上に鉛を充分な厚さになるまで真空蒸着させ，それを電極とする。この時の電極面積は10mm×30mmで電解液は1N $H_2SO_4$ を用いた。電解は1mAの定電流で行ないその後，放電，充電を繰り返し，電極表面を，SEM，及びXMAを用いて観察を行なった。

結果

a,b,cは，ガラス管中で鉛を熔融して作製した電極でd,e,fは，蒸着により作製した電極である。a,dは1N $H_2SO_4$ 中に1hr浸漬しておいたもので，b,eは初充電後のものである。cfは10回充放電を繰り返した後の電極である。充放電の初期には比較的大きな結晶が見られるが，充放電の繰り返しにより，結晶は，徐々に微細化してくるのが観察された。

しかしながらXMAによる観察においては，どの試料においてもO（酸素）が大量に検出されたのに対しS（硫黄）は少量しか観察されず，結晶の同定をするには至らなかった。

尚，右の走査型電子顕微鏡写真の縮尺は，a,b,cが同じであり，又d,e,f,もそれぞれ同じである。



# D 205　水酸化ニッケル沈澱膜中の水の透過性

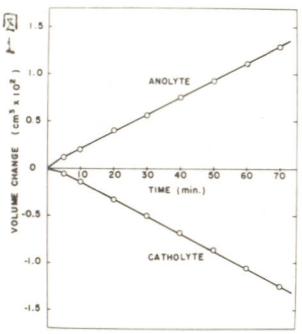
北海道大学工学部　°坂下雅雄，佐藤教男

1.目的　水酸化ニッケル沈澱膜はアニオン交換膜であり，アニオン種の選択的透過性は $OH^- > SO_4^{2-} > Cl^- \gtrsim NO_3^- > ClO_4^-$ であることを既に報告した[1]。本研究ではイオン種の膜輸送にともなう溶液の体積変化より水の輸率をもとめ，選択性の小さいアニオン交換膜中の水の輸率および水溶液中における水和数と比較し，イオンの溶液－膜界面の輸送過程と選択的透過性との関係を検討した。さらに硫酸塩水溶液中における水の透過速度より，硫酸イオンの膜内固定に基づくカチオンの透過性について検討した。

2.実験　銀－塩化銀を電極とした対称な電解セルの中心に既に報告した方法にて $Ni(OH)_2$ 沈澱膜を作成し，通電にともなう陽極液と陰極液の体積変化を毛細管により測定した。陽極液は塩化物水溶液とし，陰極液は $NaCl$，$NaNO_3$，$NaClO_4$，あるいは各種硫酸塩水溶液とした。また膜の比較のために旭硝子社製セレミオンAMVを使用した。セル内の温度は循環水により25°±0.1°Cに制御し，セル全体を25°±0.5°Cに保持した。

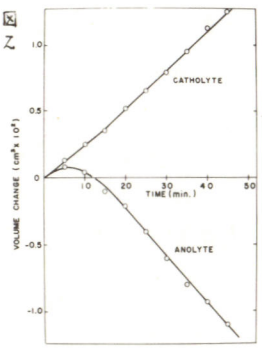
3.結果　図1は0.1N NaCl中にて3mAで通電した際の陽極液と陰極液の体積変化を示したものである。陽極液は増加，陰極液は減少し，その速度は等しい。他のアニオン種においても同様の体積変化が得られ，アニオンの水和水として水が輸送されることによる。表1にアニオンの輸率を1として求めた $Ni(OH)_2$ 沈澱膜とAMV中における水の輸率，および水溶液中における水和数を示した。表1の結果はカチオンの輸率が無視できない $Na_2SO_4$ を除き $Cl^-$，$ClO_4^-$，$NO_3^-$ は $Ni(OH)_2$ 沈澱膜中を水溶液中と同一の水和状態で透過し，逆に選択的透過性の大きい $OH^-$ は脱水されることを示している。従ってアニオン種の選択的透過性は溶液－膜界面のイオン輸送過程ではなく，溶液－膜間のアニオン吸着平衡に依存する。また $Na_2SO_4$ 中において膜内と水溶液中でイオンの水和数が等しいと仮定すると，水の輸率0～2は $Na^+$ の輸率0.3～0.2に対応する。この $Na^+$ の透過は0.01N $Na_2SO_4$ 中にて $^{22}Na$ で測定した $Na^+$ の輸率が0.03であったことより十分予想される。さらに高濃度の $Na_2SO_4$ 中では水は $SO_4^{2-}$ の逆方向に流れる。図2は0.5N $Na_2SO_4$ 中，10mAにおける体積変化であり，定常流は $Na^+$ の輸率が0.45であることに相当する。同様に $K_2SO_4$，$MgSO_4$ 中におけるカチオンの輸率は各々0.65，0.36であり，$SO_4^{2-}$ の膜内固定によるカチオン透過に対して大きな選択性が予想される。

図1




Transference of water through $Ni(OH)_2$ membrane in 0.1 N NaCl at 3 mA

図2




Transference of water through $Ni(OH)_2$ membrane in 0.5 N $Na_2SO_4$ at 10 mA

表1
Number of Moles of Water Transported through $Ni(OH)_2$ Membrane and AMV in 0.1 N Sodium Salt Solutions at 4.7 mA·cm$^{-2}$, and Solvation Numbers.

| | $Cl^-$ | $ClO_4^-$ | $NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $OH^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni(OH)_2$ | 5.4 | 7.4 | 6.4 | 2～0 | 1～0 |
| AMV | 5.3 | 5.7 | 5.3 | 5.8 | — |
| Solvation Number | 5[a] | 8[b] | 6[a] | 12[a] | 6[c] |

a) A.J.Patmers and Y.Hendrikx, Trans.Faraday Soc., 58, 2184(1962).
b) F.P.Nishchenko and V.V.Sokolov, Zh. Strukt.Khim., 4, 184(1963).
c) D.S.Allam and J.S.Lee, J.Chem.Soc., 5(1966).

1) 坂下，佐藤：電気化学協会才40回大会(1973)札幌，要旨集 52

# D 206　酸素共存下のオキサラトチタン(Ⅳ)錯体の光分解

大阪大学工学部　松本　昭，°酒井貴明，塩川二朗

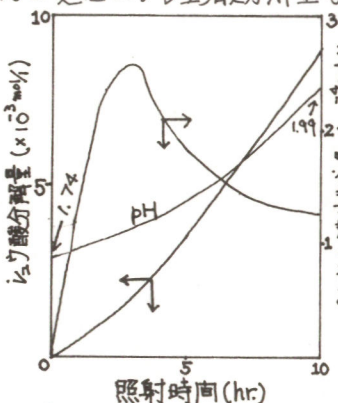
1. 演者らは先にオキサラトチタン(Ⅲ)錯体の光化学反応について検討し，254nmの光照射により不活性ガス中では光還元，光増感，加水分解反応が起こることを明らかにした。一方酸素共存下では同じオキサラト錯体としてトリオキサラトコバルト(Ⅲ)錯体は光照射に関係なく分解し過酸化水素を生成することが報告されている[1]。そこで酸化性状態下のオキサラトチタン(Ⅲ)錯体の挙動を調べるために，酸素共存下で光照射を行ない，シュウ酸分解と過酸化物生成を見い出した。

2. 光照射実験は試料溶液を直径38mmの石英円板付きの反応容器に入れ500Wキセノンアークランプ(ガラスフィルターUV-25D使用)を使用して外部照射で行なった。あらかじめ酸素を試料溶液に飽和しておき，照射後も約4 ml/min.の流速で酸素を供給した。また温度は一定(25℃)に保った。シュウ酸および過酸化物の定量は各々過マンガン酸カリウム，ヨウ化カリウム滴定法で行なった。

3. オキサラトチタン(Ⅲ)錯体の水溶液に光照射を行なうと試料溶液は黄色に着色した。このUVスペクトルには380~390nm付近にショルダーが観察された。この吸収はオキサラトチタン(Ⅲ)錯体に過酸化水素を反応させて得られる黄色溶液においても観察され，Richardson[2]によりペルオキシオキサラトチタン(Ⅳ)錯体($TiO_2(C_2O_4)_2^{2-}$)の生成が報告されていることから同様のペルオキシ錯体の生成を推定した。

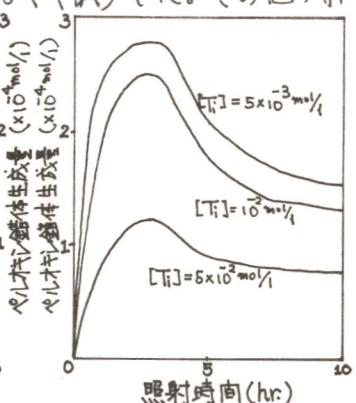
図1に光照射下における各成分の経時変化の一例を示す。シュウ酸分解量は直線的に増加し，pHの連続的な上昇を認めた。ペルオキシ錯体の生成量は2~3時間後に最大となり以後減少して約10時間以後ほぼ一定の値を示した。

更にチタン(Ⅳ)とシュウ酸のモル比を一定(1:2)にしてチタン濃度を変化させた場合のペルオキシ錯体生成量の変化を図2に示す。チタン濃度の低いほどペルオキシ錯体生成量は増加し，シュウ酸分解量は減少した。またチタン濃度を一定にしてシュウ酸濃度を増加した場合，ペルオキシ錯体生成量はほとんど変化せずシュウ酸分解量はやや減少した。その他の系として硫酸オキシチタン(Ⅳ)，四塩化チタン(Ⅲ)水溶液に光照射しても反応せず，シュウ酸や酢酸のようなカルボン酸を添加することにより同様な反応が起こることを認めた。以上の結果をまとめて光照射における反応過程を検討しその結果を報告する。




(図1)

$[Ti]=10^{-2}mol/l$, $[Ti]:[H_2C_2O_4]=1:2$




(図2)

$[Ti]:[H_2C_2O_4]=1:2$

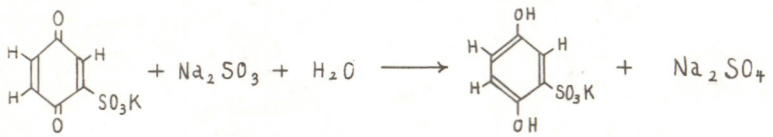
1). Kimura et al., Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 2246 (1973).　2). Richardson, J. Less-Common Metals, 2, 458 (1960).

# D207　ポーラログラフ法および吸光光度法によるP－ベンゾキノンスルホン酸カリウムと亜硫酸ナトリウムとの反応

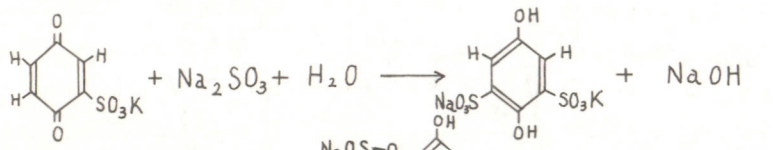
神奈川大学工学部　°石川一郎，新井五郎，浜野裕司

本研究は，緩衝溶液中におけるP－キノンモノスルホナートと亜硫酸ナトリウムとの反応機構についてそのpH依存性を検討した。反応生成物質の確認には，ポーラログラフィー，吸光光度法および薄層クロマトグラフィーを用いた。また緩衝液は，ブリトン・ロビンソン緩衝液を使用した。緩衝溶液のpHによって，反応機構は3種類に区分されることがpH変化によるポーラログラムの測定および紫外吸収スペクトルの測定により確認された。pHが4以下の強酸性溶液では，主反応生成物としてハイドロキノンモノスルホナートを生成することが紫外吸収スペクトルにおける$\lambda_{max}$と$\log\varepsilon$の一致，またポーラログラムにおける$E_{1/2}$の一致，および薄層クロマトグラムのRfの一致から確認された。この結果，このpH域では溶液内酸化還元反応が生じていることが確かめられた。またpHが6以上の中性およびアルカリ性溶液では，ハイドロキノンジスルホナートを生成することが同様の方法で確認された。またpHが4から6までの弱酸性溶液では，$\lambda_{max}$ = 304 nm，$\log\varepsilon$ = 3.23（pH = 4.74）の反応生成物による吸収スペクトルが見られ，また −0.52 V（対S.C.E.）（pH = 4.74）に半波電位を持つ還元波が見られる。反応終了後，溶液のpHを強酸性にするとハイドロキノンスルホナートの生成が認められるが，アルカリ性にしてもこの生成物は安定で，ハイドロキノンジスルホナートの生成は認められない。その結果，この反応生成物質は，溶液内酸化還元反応の中間体的性質を有するものと推測された。また，この反応生成物は，P－キノンモノスルホナートと亜硫酸ナトリウムの等モル反応による生成物であること，非可逆的な電極反応を行なうこと，$\lambda_{max}$ = 304 nmが，ハイドロキノンモノスルホナート（$\lambda_{max}$ = 301 nm）とハイドロキノンジスルホナート（$\lambda_{max}$ = 314 nm）の間に位置することなどから，下記に示すような反応生成物および反応機構が推測された。

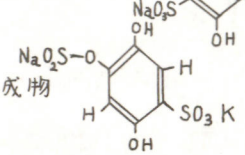
A．強酸性域における反応




B．中性およびアルカリ性における反応




C．弱酸性域における反応生成物



# D208 Fe(II)の空気酸化速度に対する生成した水酸化鉄の影響

北海道大学工学部　°田村紘基，高橋謙一，永山政一

1．第一鉄イオンの空気酸化反応は，鉄イオンの濃度が低い場合には次の速度式に従う。

$$-d(Fe^{II})/dt = k_0(Fe^{II})(O_2)(OH^-)^2 \qquad (1)$$

この速度式が成立する機構については，すでに第一鉄および酸素がそれぞれ$FeOH^+$および$O_2 \cdot OH^-$という水酸錯体を経由して反応すると考えて説明した。しかし$Fe^{2+}$濃度の高い場合には，その反応生成物である水酸化第二鉄$Fe(OH)_3$の量も多くなりその触媒作用があらわれるので反応の進行とともに酸化挙動が(1)式から外れてくることが予想される。そこで酸化速度に対する$Fe^{2+}$初濃度$(Fe^{2+})_0$の影響および$Fe(OH)_3$添加の影響を調べた。

2．$Fe(ClO_4)_2$溶液に$O_2/CO_2$混合ガスを吹き込み酸化反応を行なった。溶液のpHは$HCO_3^-$(0.01M)/$H_2CO_3$の緩衝系を利用し$CO_2$の分圧を変化することにより種々の一定値に保った。イオン強度は$NaClO_4$により$\mu=0.1$にし温度は25°Cとした。$Fe^{2+}$濃度は，共存する$Fe^{III}$を$F^-$によってマスクし o-フェナントロリン吸光光度法で測定した。$Fe(OH)_3$は，$Fe^{2+}$をpH=7.0で30分間空気酸化して調製しただちに実験に供した。

3．$(Fe^{2+})_0$～5 ppm溶液(A)および25 ppm溶液(B)の二通りの場合についての$(Fe^{2+})$の経時変化を示す。(図1)(A)の場合には$\log(Fe^{II})$～tの関係は直線になるので明らかに$Fe^{2+}$に関して一次反応である。ところが(B)の場合には$\log(Fe^{2+})$～tの関係は上に凸な曲線になり，しかも同じpHで比較すると(A)にくらべ傾きが急である。これは反応が自己触媒的に進行する場合に特有の挙動であり，この場合反応生成物である$Fe(OH)_3$が酸化促進効果をもつと考えられる。

そこで別個に$Fe(OH)_3$を調製しその一定量(Feとして30 ppm)を反応系に加えて実験したところ，$Fe(OH)_3$を加えない場合よりも反応速度がかなり大きくなった。図2は溶液Aについて$(Fe^{2+})$に関する速度定数，すなわち$k=(-d(Fe^{II})/dt)/(Fe^{II})$をpHに対してプロットしたものであり，1および2はそれぞれ$Fe(OH)_3$を添加した場合としない場合に対応している。このとき直線2の傾きは2であって，これは(1)式と一致しているが直線1の場合は傾きが2より小さい。したがってこの場合のように$Fe(OH)_3$の触媒作用を受けて反応が進行する際には，反応の経路が異っていることが予想される。

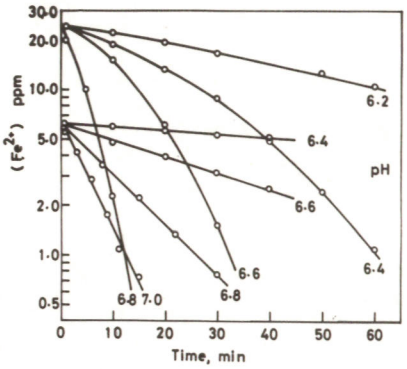



Fig.1　$O_2/CO_2$ bubbling, $\mu$=0.1, 25°

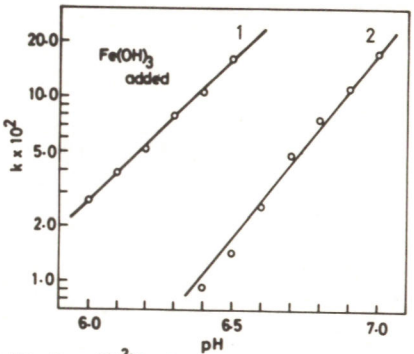



Fig.2　$(Fe^{2+})_0$ = 5 ppm, $\mu$=0.1, 25°

# D209　振動化学反応の測熱的研究

山梨大学工学部　°鈴木　喬，城内博司，早川保昌

1　近年均一系での濃度振動反応が注目されるようになったのは生体内の酵素反応との類似性および平衡からはるかに離れた系で起こる安定、不安定性の問題と関連しているからである。我々はBelousov－Zhabotinsky型振動反応を取り上げ、そのエンタルピー変化を直接測定して、熱化学的な立場から種々検討した。

2　反応熱の測定は25℃で応用電気研究所製CM-204D1型微少熱量計に熱量速度同時測定装置を併用して行なった。また試料セルはテフロン加工したもの（耐酸性撹拌機構）を使用し、さらに反応に用いた試薬、すなわち臭素酸カリウム、クエン酸、硝酸第一セリウム、硫酸はすべて試薬特級品である。なお、測定方法の概略を図1に示した。

3　図2に典型的な系における発熱挙動を示した。この図によりエンタルピー変化は明瞭に時間とともに周期的に振動していることが判明した。一般にBelousov型反応では触媒であるセリウムイオンが$Ce^{3+}$と$Ce^{4+}$の如く周期的に濃度振動することが知られているので、上述の系のエンタルピー振動には少なくともセリウムイオンの挙動が関与していると推定される。次に硝酸第一セリウム、臭素酸カリウム、クエン酸の濃度を種々変化させてエンタルピー変化を測定した結果、一般に濃度が低くなると誘導期間は長くなり、振動周期は反応初期で短く、反応が進むにつれて長くなった。さらに各ステップについて種々検討した結果、表1に示す如く、単位時間あたりの発生熱量はほぼ等しく、この事実は各ステップごとに何か1回の反応が起こり、そしてこの反応が時間とともにくり返し起こっていることを暗示している。

以上の事実および反応後期ではエンタルピー振動が起こらない事などを考えあわせると、これらの系は平衡から非常にはなれた定常状態は不安定になり、その定常値の近傍で濃度振動するという、いわゆるPrigogineらの提唱しているlimit cycleに対応していると考えられる。

図1

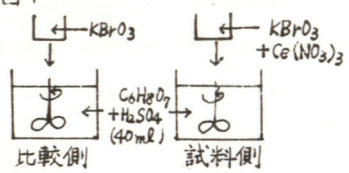
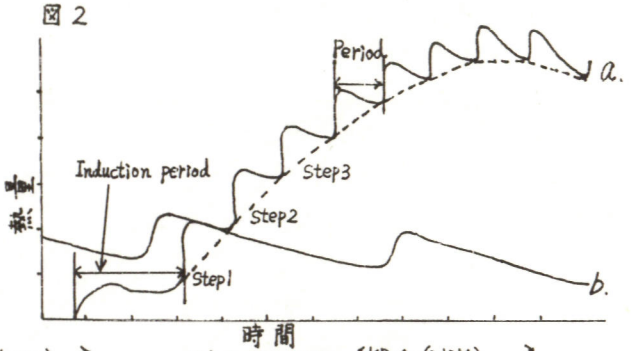



表1

| Step | Calorie | Period(min) | Cal/min |
|---|---|---|---|
| 1 | 1.00 | 4.2 | 0.24 |
| 3 | 0.72 | 3.6 | 0.20 |
| 5 | 0.83 | 3.0 | 0.28 |
| 7 | 0.83 | 3.3 | 0.25 |
| 10 | 1.17 | 4.5 | 0.26 |
| 20 | 1.11 | 6.0 | 0.19 |
| 30 | 2.06 | 9.45 | 0.22 |

図2




a. 反応初期の状態　[KBrO3(0.10M) Ce(NO3)3(0.0046M) C6H8O7(0.40M) H2SO4(0.5M)]

b. 3時間後の状態　[KBrO3(0.10M) Ce(NO3)3(0.0046M) C6H8O7(0.40M) H2SO4(0.5M)]

# D211　亜鉛のリン化反応速度に及ぼす金属不純物（Ag, Mn）の影響

千葉大学工学部　植田四郎，°佐々木義典

1）目的　金属リン化物のうち特にGaP, GaAsなどのようなⅢ-Ⅴ族化合物は，半導体材料として注目され，既に一部実用化されている。本研究では金属リン化物の生成機構を調べることを目的として亜鉛を取り上げ，ガス状リンによる亜鉛のリン化反応速度に及ぼす金属不純物の影響を調べた。

2）方法　Zn(99%)-Ag(1%)及びZn(99%)-Mn(1%)の合金を減圧封管中で作成し，これを厚さ2mm，巾5mm，長さ20mmに切断し，エメリーペーパー（～0/0）で表面研摩後試料として用いた。赤リンの精製には力セイソーダ水溶液及び希塩酸を用いた。試料片及び赤リンをガラス管に減圧下で封じ込み，黄リンに転化した後，横型2段電気炉で反応温度390°C，リン圧1atmの条件に定めた。この反応温度域ではリン蒸気は$P_4$分子として存在する。なお，反応量は重量測定から求めた。

3）結果　単位面積当りの重量増加と時間との関係から，この反応はすべて自乗速度則に従って進行することが明らかとなった。即ち拡散律速とみることができる。マーカーとしてグラスファイバーを用いて，亜鉛に対するKirkendall効果を調べた結果を図1（A）に示す。マーカーは金属とリン化物との境界附近に位置していることから，亜鉛イオンが主として拡散しているものと結論づけられる。また図1（C）はリン化物バルク中のリンの分布をX線マイクロアナライザーによって調べた結果である。リン含量一定のプラトーがみられるが，この組成はX線回折から$Zn_3P_2$に相当することが明らかとなった。また，生成物の表面の回折パターンには，$Zn_3P_2$の他に$ZnP_2$のピークも若干認められた。

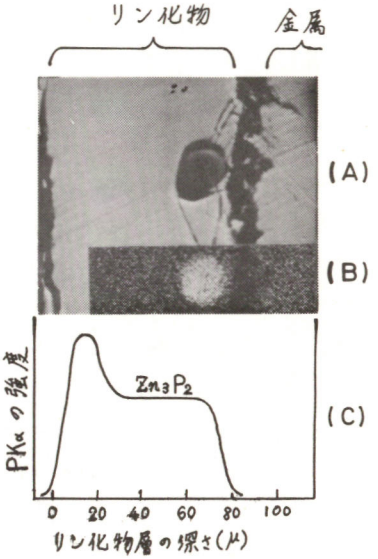



図1　（A）リン化物層の断面
（B）Si Kα 線像
（C）リンの分布
（390°C，1atm，18hr反応）

自乗速度定数はZn-Ag（1%），Zn及びZn-Mn（1%）に対し，それぞれ9，14，18 $mg^2cm^{-4}hr^{-1}$であった。即ち，Agは Znのリン化を妨げる効果を持ち，逆にMnは促進する効果を持っていることが分かる。AgはZnより低い原子価をとるため，$Zn_{\square}''$を減少せしめ，反対に高原子価をとるMnは増加せしめるためと思われる。即ち，次の式が考えられる。

$$\tfrac{1}{2}P_4 \rightleftharpoons Zn_3P_2 + 3Zn_{\square}'' + 6\oplus$$

$$2Ag_3P + 3Zn_{\square}'' \rightleftharpoons 6Ag_{\bullet}'(Zn) + Zn_3P_2$$

$$2MnP \rightleftharpoons Zn_{\square}'' + 2Mn_{\bullet}^{\bullet}(Zn) + Zn_3P_2$$

金属のリン化反応の拡散過程は一般にこのようなプロセスであるとは断定できないが，以上のような格子拡散の可能性は十分に考えられる。

# D212 γ－オキシ水酸化鉄と定電位制御された $I^-$－$I_3^-$ 系との反応

北海道大学工学部　°大橋弘士，後藤寛夫，広原邦彦，諸住　高

1．目　的　鉄さびはα-およびγ-FeOOH，$Fe_3O_4$，$Fe_2O_3$ などの結晶性成分と無定形水酸化物の混合物であるとされている。これらさび成分の構造とその耐食性との関連性は興味ある問題点であるが、まだ不明の点が多い。本研究ではさびの主要成分であるγ-FeOOHについて，$I^-$-$I_3^-$ 系との反応速度にたいする焼成効果を調べ、構造の変化との対応を検討した。

2．方　法　試料のγ-FeOOHは Baudisch らの方法によって調製し、200－300 メッシュの粒度のものを使用した。焼成は空気開放下において毎分10°Cで昇温してから所定温度に10分間保持する条件下で行った。定電位制御された $I^-$-$I_3^-$ レドックス系との反応速度の測定は既報の方法によった[1]。さらに熱天秤、示差熱分析、X線回折およびメスバウアー効果による構造解析、BET表面積測定および走査電顕観察などによって構造変化を調べた。

3．結　果　一定量（50mg）の試料投入にたいする $I^-$-$I_3^-$ 制御系のレスポンスから求めた反応速度とその時間積分である反応量は焼成温度の上昇とともにまず増大し、350°Cにおいて最大となり、以後急減した（Fig.1, a）。単位表面積当りの反応量についてみてもこの傾向は変らない（Fig.1, b）。γ-FeOOHは焼成により明黄色から暗褐色に変化し、重量減少は200－280°Cにおいて急激におこり、300°Cを越えると極めてわずかになった。DTAは280°Cに吸熱、450°C付近に小さな発熱ピークを示し、上記の350°Cはこの両ピークの中間にあることがわかった。X線回折により60－280°Cでは主にγ-FeOOH，300－400°Cではγ-$Fe_2O_3$、450°C以上ではα-$Fe_2O_3$ の回折像が得られた。メスバウアー吸収スペクトルは300°C以下は四極子分裂による2本ピーク、450－600°Cで磁気分裂型の6本ピークが得られたが、中間の350－400°Cではほとんど吸収のないスペクトルが得られた。これらの結果によれば、γ-FeOOHの脱水によるγ-$Fe_2O_3$ の生成ののち、さらに高温でα-$Fe_2O_3$ に変化する中間状態の不安定な構造をとる350°C前後の焼成により、特に反応性のもっとも高い状態を得られることがわかった。γ-$Fe_2O_3$ が隙間の多い逆スピネル型構造であり、元来Fe原子が格子位置において変位しやすい準安定状態にあることなどが高い反応性の原因と解釈できる。

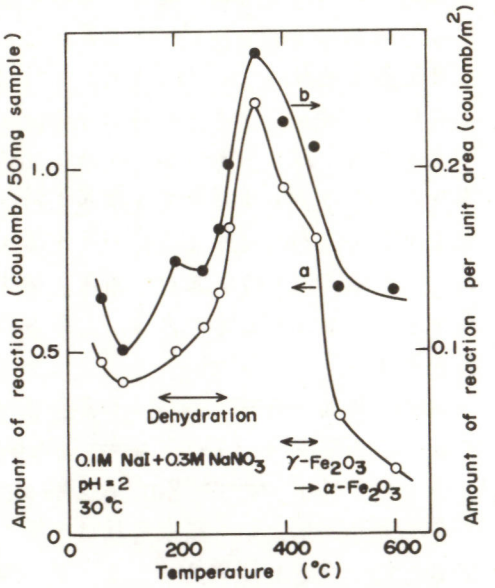



Fig.1　Effect of calcination temperature on amount of reaction within 150min.

文献 1)，大橋，広原，諸住；電化 38，208 (1970)

# D213　プラセオディミア・ガドリニア固溶体のノンストイキオメトリーと電気伝導

東京大学工学部　°遠藤和弘，笛木和雄，向坊　隆

目的及び方法　混合原子価をもつ遷移金属酸化物で，あるーつの相が，3価→4価の全てにわたって変化するような系で，電導機構がどのように移りかわっていくか調べられた例は少ない。その理由は，このような遷移金属酸化物は，また intermediate compound を生成し易く　広い non-stoichiometry をもつ均一相の安定化が困難な為であった。本研究では，praseodymium oxide に gadolinium oxide を40％固溶させる事でこれを解決した。微重量法による stoichiometry のずれ及び直流四端子法により電導の機構を追跡した。

実験結果及び議論　測定は　温度 T = 400 ～ 1000°C　酸素分圧 $P_{O_2} = 10^{-4} \sim 1$ atm で行なった。800°C，900°C 1000°C での master curve を求めると，各々図1・図2の如くなる。ここで実線は実測値，破線は 400 ～ 750°C の実測値から5温度の外挿によって計算された値を示す。図2にみられるような電導度 σ と stoichiometry からのずれ δ の関係は，band モデルからは説明できない。いま，carrier 濃度を δ に等しいと仮定すると　log σ vs. 1/T プロットが直線となり(図3)，mobility μ の活性化エネルギー E = 0.17 eV となる。このことと，E = 0.17 eV という小さな値をとることから，系の電導機構はいわゆる hopping 機構であると考えられる。この場合の μ の絶対値は，1000°C，$Pr_{0.6}Gd_{0.4}O_{1.63}$ で $\mu = 7 \times 10^{-4}$ cm²/V·sec となり，これは hopping として妥当な値である。hopping は $Pr^{3+}$，$Pr^{4+}$ 間を通して起こるものと考えられる。このような hopping 電導は今迄 δ が小さい所で報告されていた。この場合は，$\sigma \propto \delta$（δ：charge carrier によって占められている site の割合）であるが，この実験のように，δ の広いものでは，図2のような極大値が観測される。これは雰囲気により hopping 電導が P型より n型に連続的に変化する様子を，均一相で観測した数少ない例であると考えられる。本系で観測された σ の極大現象は　$\sigma \propto \delta(1-\delta)$ に定性的にあてはまる。以上の事より，$Pr_{0.6}Gd_{0.4}O_{1.5+\delta}$ の系は，$Pr^{3+}$，$Pr^{4+}$ 間に起こる hopping 機構で矛盾なく説明できる事が判り，このようなタイプの典型例である事が判った。

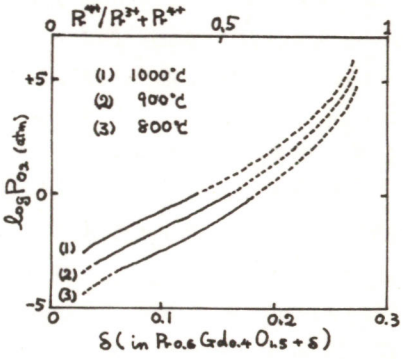



図1. log $P_{O_2}$ vs. δ

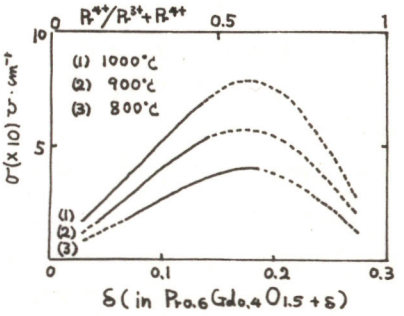



図2. σ vs. δ

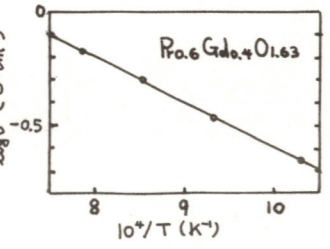



図3. log σ vs. 1/T

# D214　低圧下フローティングゾーン法によるTiC単結晶の作成

電子技術総合研究所　°熊代幸伸，伊藤昭夫，三沢俊司

1)目的，ZrC, VC, TiC, $ZrB_2$のような超高融点材料の単結晶をフローティングゾーン法で作成する場合，これまで10～20気圧の高圧ガスふん囲気が常用されている．表面からの蒸発損失がふん囲気ガスの対流による輸送によるものと考えればむしろ低圧で育成する方が適切であると考えられる．われわれの経験ではTiC単結晶を10～17気圧のアルゴン気中で生長させた場合にも，融帯の表面からの炭素の脱出をおさえることはできない．熱力学データーにより推算すると熱解離をおさえるのに要するふん囲気ガス圧はせいぜい1気圧程度と算定できるので3気圧のアルゴンふん囲気下で育成を行なった．

2)方法，試料の予備成形および加熱コイルの送状は前に述べたものと同じである．

3)結果，アルゴン3気圧および10～17気圧中で育成した場合を比べると，放電のおこる頻度は両者ともほぼ同じであるが，3気圧で育成した場合は放電が弱いためそれによって溶融帯が切れることなく長い結晶(Fig.1)を得ることができた．半径方向の炭素の分析をX線マイクロアナライザーで調べると，3気圧下育成のときは全領域にわたりC/Tiは略一定で，$TiC_{1.00\pm0.02}$であるが，高圧下育成では中心から外側に向ってCが減少する．(Fig.2). 10～17気圧では育成した場合，結晶の外皮(1～1.5mm)については，50～60°位の結晶配向の異なったグレインが存在するが，低圧では20～30°のグレインとなる．安定な融帯が得られるときのパワーは同一条件で焼結した試料で比べると，低圧下の方が高圧下よりも約10%低かった．これらのことから結晶育成に最適の圧力領域をこえて高圧下　にすれば，ガス圧に対応する対流に依存して融帯の表面からの蒸発による物質損および熱損が増大すると考えられる．生長方向は圧力に関係なく〈110〉またはほぼ〈111〉である．へき開面(100)の両面のエッチピットは対称であり，走査型電顕観察によれば，ピットの底面は平坦である．ピットを含む領域をX線マイクロアナライザーで調べたが試料電流像，後方散乱電子像，TiKα像，CKα像からはピットには炭素の析出が認められなかった．さらにピットを横切って線走査分析を行なったが，TiKαとCKαの強度比には変化がなく，Cの析出がないことが確認された．これらのピットの底が平坦になっているのは転位の移動の跡を示すもので結晶育成中に試料内の温度差により生じた熱応力のために，転位が亜粒界に移動したために生じたものと考えられる．

1)　熊代，伊藤，三沢，J. Less-Common Metals 32 21 (1973).

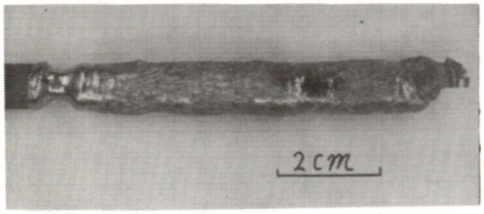



Fig. 1　TiC単結晶(アルゴン3気圧下で育成)

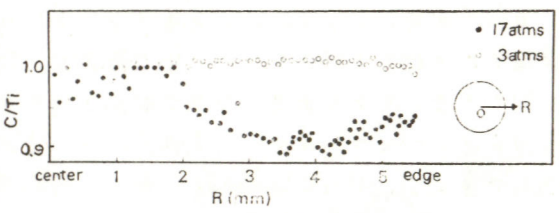



Fig. 2　C/Tiの半径方向の変化

# D215　$ZrO_2$ プラズマからの $ZrO_2$ 結晶の成長

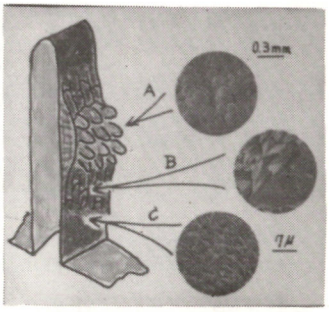
京都大学原子エネルギー研究所　°川渕勝弘，鈎　三郎

1)目的　先に[1][2]，中空円筒状の $UO_2$ 陽極と，その内側に配置した熱陰極との間に電圧をかけると $UO_2$ 陽極が電子線加熱を受けて蒸発を起し，発生した $UO_2$ 蒸気がイオン化され $UO_2$ プラズマが生じ，しかも陰極の加熱を停止してもプラズマが持続し，そのプラズマから $UO_2^+$ イオンが陰極上に $UO_2$ 結晶として析出することを報告した。この現象には陽極物質の蒸気圧，仕事函数，イオン化ポテンシャルなどが関係すると考えられる。今回，同様の現象が他物質においても起るかどうかを調べるため，$UO_2$ と蒸気圧，仕事函数の似ている $ZrO_2$ を対象にして実験を行なったのでその結果をここに報告する。

2)方法　加圧成型後焼結した中空円筒状の $ZrO_2$ 陽極の内側に熱陰極を配置し，真空中で両極間に電圧をかけることによって $ZrO_2$ を蒸発させると同時にプラズマ化した。陰極面上の析出物について，電気化学的な電流効率，化学種，分布，結晶性などをX線回折法，走査型電子顕微鏡観察等により調べた。プラズマ電流を0.4～1.0A，析出時間を30秒～4分の間で変化させて実験を行なった。

3)結果　$UO_2$ のばあいと同様に，$ZrO_2$ プラズマが発生し陰極面上に析出が起る。

a)結晶成長状況ならびに成長速度の違いから析出物をA，B，C部に区分できる。A部はプラズマ発生箇所に対応し，プラズマからのイオンによる電気化学的な析出(電析)がもっぱら起る部分であり，特異な成長が大きな速度で起る。B部はイオンによる析出と中性分子の蒸着とが同時に起る部分であり，帯状の成長模様が観察される。C部は析出速度が最小で細い結晶が発達する。この部分はプラズマ発生箇所から最も離れており中性分子の蒸着がもっぱら起ると考えられる。　b)出発物質の $ZrO_2$ 粉末が白色であるのと対照的に析出物は黒色である。この析出物を空気中で1000°Cに加熱するとこれが酸素と反応し白色に変化する。この酸素吸収による析出物の増量から Zr/O 比を求めると，平均して1.95になる。又，黒色の析出物のX線回折には単斜晶 $ZrO_2$ の強い回折の他に，α型金属Zrの(101)回折に相当する弱い回折が起る。これらのことから析出物は酸素欠乏型ジルコニアであり，過剰のZrの殆分かはα型金属Zrの形で $ZrO_2$ 格子中に存在していることが分る。　c)電流効率は平均10%強であり，$UO_2$ のばあいと同程度である。　d)成長速度は平均4μ/secであり，$UO_2$ の10～20μ/secよりも小さい。



陰極での $ZrO_2$ 結晶の成長

この現象は陽極物質の蒸気圧が大きく，仕事函数が小さく，それにイオン化ポテンシャルの小さいほど起り易いと考えられる。$ZrO_2$ はそれらの点で $UO_2$ に似ており，それゆえ $ZrO_2$ においてもこの現象が起ったものと言える。

(1) K.Kawabuchi and S.Magari: Applied Physics Letters, vol. 22, no.7, p.336 (1973).
(2) 川渕，鈎：電気化学協会第40回大会講演要旨集，D215, p.190 (1973)

# D216　Ar－$H_2$ 混合ガスプラズマによるイルメナイト鉱石の高温還元

東京大学生産技術研究所　°石塚隆一，明石和夫

目的）

イルメナイト鉱石を Ar－$H_2$ の混合ガスプラズマを用いて高温溶融還元し、鉄酸化物を選択還元して分離する方法について若干の検討を行なった。すなわち、鉱石の予備処理の影響ならびに水素分圧，還元時間と温度などの条件を変えて還元に伴なう鉄とチタンスラグの生成挙動について調べた。

方法）　イルメナイト鉱石（オーストラリア産、T. $TiO_2$ 56.0，FeO 22.0，$Fe_2O_3$ 17.9 %）を 200 mesh 以下に整粒してその約 5 g を 15φ×8 mm に加圧成形し、主に 1000°C で 1 時間 Ar または空気雰囲気中で焼成したものを用いた。これらの焼成試料は X 線回折により、前者は $FeO \cdot TiO_2$ のみで後者では $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ と Rutile（$TiO_2$）が検出された。それぞれの焼成試料を移送式による Ar－$H_2$ 混合ガスプラズマにより、水素分圧 $P_{H_2}$ = ～0.20，反応時間～8分，入力（温度）2.0～4.0 KW に変化して還元実験を行なった。還元反応生成物については、塊状金属鉄およびスラグを分離しそれらの重量測定を行ない、主にスラグについてはその破断面の走査電顕観察ならびに X 線回折、化学分析などを行なった。

結果）　Ar雰囲気中で焼成した試料について、水素分圧、反応時間の変化に伴なう還元生成物の減量率ならびに塊状鉄の採取率を図.1 に示した。また写真.1 は $P_{H_2}$ = 0.05，入力 2 KW，反応時間 4 分における還元生成物中の塊状鉄を除いたスラグ破断面の走査電顕写真である。

還元初期の試料中には凝集されずに細かく分散した鉄粒子が多く観察された。$P_{H_2}$ = 0.1，反応時間 4 分以上における還元時の試料ではほぼ 20 %前後の減量が認められたが、これは $H_2O$ 発生にともなう脱酸、冷却器壁などへの試料の蒸発付着（TiO と少量の $Mg_2TiO_4$ を含む）ならびに鉄粒子の一部飛散などによるものであった。

また一例として、還元生成物中のスラグの X 線回折結果より主として $MgTi_2O_5$ が認められた。これらの結果よりさらに試料中の $Fe_2O_3$，FeO が Fe に、また $TiO_2$ の一部が還元されたものとして水素の反応に関与した利用率を概算した結果、ほぼ 36 % 程度であった。

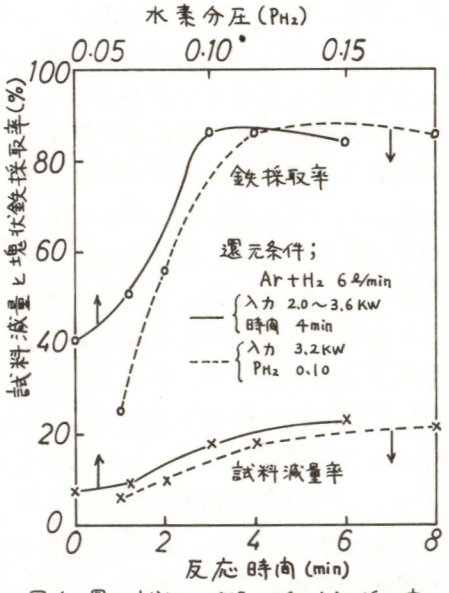
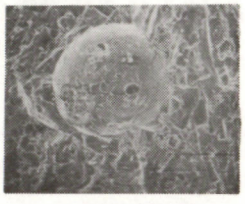



図.1 還元試料の減量と塊状鉄採取率

写真.1
スラグ破断面



# D217　炭化タンタルおよび炭窒化タンタルの生成とその性質

青山学院大学理工学部　°斎藤道夫，松本　修

1)目的　移送式プラズマトーチを用いて発生したプラズマジェットおよび電気炉により、アルゴンまたは窒素雰囲気中で $Ta_2O_5$－黒鉛粉末混合タブレットを加熱して炭化タンタルおよび炭窒化タンタルを生成し、生成条件と生成物の組成、構造および諸性質間の関係について検討することを目的とした。

2)方法　試料は酸化タンタル(V)と黒鉛粉末を種々のモル比($C/Ta_2O_5$)に混合し、加圧成型および焼成したタブレットである。反応装置は移送式プラズマトーチを用いた反応炉および電気炉である。炭化タンタルはタブレットを黒鉛アノード上に置き、アルゴンプラズマジェットを衝撃して生成した。炭窒化タンタルはアルゴン－窒素混合プラズマジェットでタブレットを衝撃後、電気炉を用いて窒素雰囲気中で加熱して生成した。生成物の組成は化学分析により決定し、結晶構造はX線回折により測定した。さらに、ピクノメーターを用いる密度測定および相互誘導ブリッジを用いて超伝導臨界温度(Tc)の測定を行った。

3)結果　反応の結果、炭化タンタルは $C/Ta_2O_5 = 7$ において脱酸素された遊離炭素の少ない、ほぼ化学量論的組成の $TaC_{1.0}$ が得られた。$6.5 \leq C/Ta_2O_5 < 7$ においては結合炭素不足っ完全に脱酸素された遊離炭素を含まない NaCl型面心立方晶型の $TaC_{1-x}$ ($x = 0.01 \sim 0.23$)が得られた。炭窒化タンタルの生成は $6.0 \leq C/Ta_2O_5 \leq 6.9$ において試みた。アルゴン－窒素混合プラズマジェット衝撃後の生成物は原子比 $(C+N)/Ta < 1$ のタンタル過剰のものであった。この生成物を粉砕後、電気炉で窒素雰囲気中1200°C、8時間加熱した。得られた生成物は化学分析の結果 $(C+N)/Ta \simeq 1$ のほぼ化学量論的組成のものであった。NaCl型面心立方晶型の炭窒化タンタルは $C/Ta_2O_5 \geq 6.3$ において得られ、$C/Ta_2O_5 \leq 6.1$ においてはNaCl型面心立方晶型の炭窒化タンタルとともに六方晶型の窒化タンタルが認められた。炭化タンタルおよび炭窒化タンタルのNaCl型化合物の格子定数およびTcと組成の関係をFig.1に示す。Ta－C系においては炭素量の減少にともない格子定数およびTcが急激に減少した。Ta－C－N系においては、炭素量の減少にともない格子定数はTa－C系に比してゆるやかに減少し、Tcは10K前後でほぼ一定であった。しかしながら六方晶型の窒化タンタルの認められる生成物は超伝導性を示さなかった。

以上の結果より、$TaC_{1-x}$ で示される炭化タンタルの空格子点を窒素原子が占めることにより、種々の物性に変化をおよぼしTcは結晶構造にも影響を受けることが認められた。

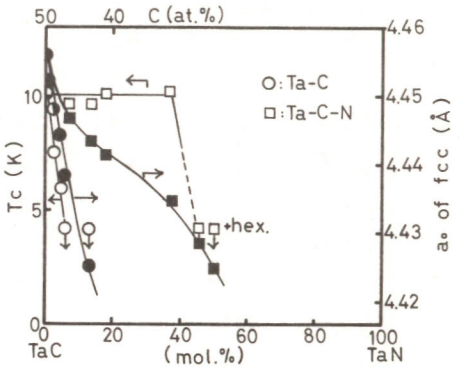



Fig.1　$a_0$ and Tc vs. C.C.

# D 218　$MoO_3$の炭化による立方晶炭化モリブデンの生成と生成物の性質

青山学院大学理工学部　°松本　修，斎藤道夫，吉野　孝

目的　NaCl型炭化モリブデン($\alpha$-$MoC_{1-x}$)は炭素含有率約40 at.%，2600°C付近において存在し，1900°C付近において六方晶$\eta$-$MoC_{1-x}$に転移するためにその生成には高温からの急冷を必要とする。本研究はアルゴンプラズマジェットにより$MoO_3$，$TiO_2$および黒鉛混合試料を3000°C以上に加熱溶融後急冷して$\alpha$-$MoC_{1-x}$および立方晶MoC－TiC固溶体を生成し，それらの性質を測定して，生成物の組成および結晶構造と性質との相関性を検討することを目的とした。

実験　試料は$MoO_3$，$TiO_2$および黒鉛を所定の割合に混合し，加圧成型したペレットである。反応装置は移送式プラズマトーチを用いた反応炉である。ペレットをアルゴンプラズマジェットにより3000°C以上に加熱，溶融した後に急冷した。X線回折および化学分析により生成物を確認し，生成物の密度および超伝導臨界温度を測定した。

結果　得られた結果の概略を表1に示す。$MoO_3$および黒鉛混合物の溶融急冷生成物は少量の$\eta$-$MoC_{1-x}$を含む$\alpha$-$MoC_{1-x}$であった。少量のチタンを添加することにより，チタン添加量1.1 at.%以上において立方晶のみを得ることができた。生成物はいづれも遊離炭素および酸素含有率の少ない金属過剰の炭化物であった。立方晶の格子定数はチタン添加量の増加とともに4.26 Åより4.31 Åへと増加した。

チタンの添加量が増加するにつれて生成物の密度は減少する傾向にあった。測定密度($d_m$)は結晶中の炭素格子点が空格子点となっているとして計算したX線密度($d_x$)にほぼ一致した。

生成物の超伝導臨界温度($T_c$)はチタンの添加量3.5 at.%までではチタンの添加量の増加とともに上昇し，3.5 at.% Tiにおいて11.7 Kの極大値をとり，以後チタンの増加とともに下降する傾向にあった。

表1.　$Mo_xTi_yC_z$の組成と性質

| $Mo_xTi_yC_z$ | | | 結晶型 | a(Å) | $d_m$(g/cm³) | $T_c$(K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| x | y | z | | | | |
| 0.54 | —— | 0.46 | cub. + hex. | 4.26 | 8.81 | 10.5 |
| 0.56 | 0.005 | 0.44 | cub. + hex. | 4.27 | 8.70 | 10.6 |
| 0.57 | 0.011 | 0.43 | cub. | 4.27 | 8.73 | 11.5 |
| 0.56 | 0.022 | 0.42 | cub. | 4.27 | 8.70 | 11.5 |
| 0.54 | 0.030 | 0.43 | cub. | 4.27 | 8.61 | 11.7 |
| 0.51 | 0.050 | 0.44 | cub. | 4.29 | 8.46 | 11.5 |
| 0.48 | 0.081 | 0.44 | cub. | 4.29 | 8.23 | 11.0 |
| 0.44 | 0.12 | 0.44 | cub. | 4.30 | 7.80 | 10.6 |
| 0.41 | 0.15 | 0.44 | cub. | 4.31 | 7.64 | 10.2 |

# D 219　光酸化反応下におけるPVAの化学構造変化と電流易動現象について

千葉大学工学部　°青木弘行，鈴木　邁

1. Poly(vinyl alcohol)の液相光酸化を行ない，生成カルボニル基に着目して光酸化機構の推定を行ない，光酸化の進行に伴なう内部構造変化と，ポリマーの体積電流易動変化率，平均分子切断数との関係を考察，検討した。

2. PVAは2%水溶液とし，酸素ガスによるフローシステム下で光酸化を行なった。光酸化の進行に伴なう内部構造変化はIR，UV法を併用して追跡し，電流易動の測定は，試料を電極板上に成形し(film厚20μ)，体積電流の経時変化(定電圧270V印加)，また溶液粘度の測定より平均分子切断数の経時変化を追跡した。

3. 体積電流の温度依存性は，測定温度の上昇に伴なって三領域の動態変化を示し，光酸化時間12～16hr.で二領域に変化する。　そこで，光酸化の進行に伴ない蓄積された電荷担体が，比較的移動しやすいと考えられる結晶領域(ポリマー連鎖のおりたたみ領域，ポリマー・ラメラ間，側鎖間)を移動する段階の体積電流易動変化率($E_I$)を算出し，その経時変化を追跡した。

PVAの光酸化反応は，アルデヒド型，ケトン型，酸型カルボニル基の生成による主鎖の切断，エステル型カルボニル基の生成によるポリマーの三次元構造化等により着るしく進行する[1]。　そこで，内部構造変化の指標としてカルボニル生成量($\rho_{>C=O}$)に着目し，IRSにおけるカルボニル領域(1540～1840 $cm^{-1}$)の面積を計算し，その経時変化と$E_I$との相関を検討した(図)。　これより$\rho_{>C=O}$が増大すれば，これに比例してポリマー中に電荷担体が蓄積され，さらに熱エネルギー，印加電圧等の外部エネルギーにより励起される確率が増大し，体積電流が流れやすくなることが推察できる。　また，$\rho_{>C=O}$の増大に伴ない，平均分子切断数の値も増大し，両者の間に相関性が認められた。

一般に，高分子固体内における電流易動現象(電気伝導)は，イオン伝導が支配的であると考えられている。　PVAの場合も，合成時に混入する微量不純物，残存酢酸基，吸湿等が原因となり，イオン伝導の可能性が考えられる。　しかしながら，光酸化反応下における電流易動現象は，紫外線照射により生成する各種カルボニル基，トランスエチレン結合等のπ電子系による電荷担体密度の増大，さらには，励起分子の分解，ラジカル生成，架橋，分子内キレーション等に起因する電子伝導が支配的であると推察できる。

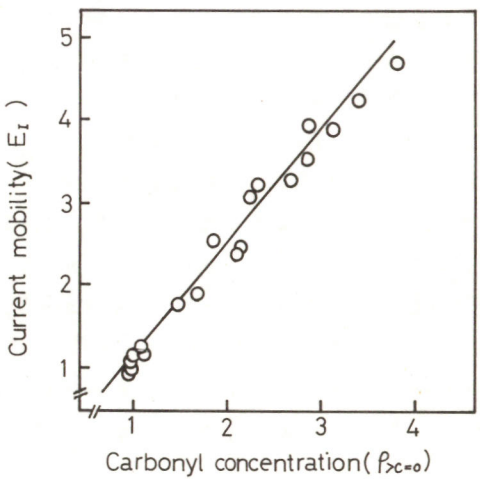



Fig. Relation between current mobility & carbonyl concentration.

1) 青木，吉田，鈴木；本誌，22，776(1973)

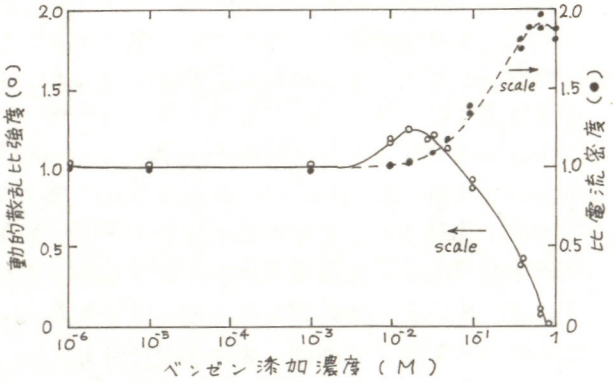
# D 220　MBBAの動的散乱効率に対するベンゼンの添加効果

東京工業大学工学部　°小門　宏，佐久間清一

液晶の動的散乱は、電界により走行するイオンによって配向液晶分子群が回転を起す現象といわれている。動的散乱強度（コントラスト比）を増すために、有機イオン性物質を添加することが有効な事実がわかっているが、この際電流が大幅に増し、液晶の動作寿命の点からは好ましくないと思われる。そこで、単位電流あたりの動的散乱強度（電流効率）を増すような添加物を探索する試みを行い、約60種の化合物のうちからベンゼンが目的に適っていることを見いだしたので、その添加濃度依存性を中心に実験を行った。

100 μm の厚さをもち、2枚のネサ電極にはさんだ液晶セルに 30 V の電圧を印加し、光散乱と電流を同時に測定した。光散乱強度は、なるべく可視コントラストと対応するように、透過側に散乱される光を大部分集めるようにした。測定光波長は 633 nm である。

液晶として 4'-メトキシベンジリデン-4-n-ブチルアニリン（MBBA）を用い、各種濃度にベンゼンを添加して、添加濃度0のときの値を規準に、散乱強度および電流密度を求めた結果を右図に示す。$3\times10^{-3}$ M程度から散乱は増強されるが、濃度を増すと極大（$2\times10^{-2}$ M）を経て急激に散乱が小さくなり、同時に電流を増す。さらに濃度を増すと、電流-電圧特性も変化することが認められている。電流効率は $2\times10^{-2}$ Mで最大となり、1.14となる。また動的散乱の立ち上り時間、電圧遮断後の減衰時間は無添加時に比して0.8倍程度で、応答が速くなっている。




このように、電流密度を増さずに動的散乱強度を増す働きをする添加物は、ベンゼン以外にアセトフェノンがある。その他、散乱強度をあまり低下させない添加物は、ベンゼン環をもち、バルキーでなく、電子親和力の小さい化合物に多い。このことから推論して、ベンゼンは不純物イオンの走行時に液晶分子集団の回転を容易にするための何らかの相互作用を行っていると考えられ、動的散乱の効率を増大する点、したがって動作寿命を長くする点で興味ある添加物である。

# D 221　$TiB_2-ZrB_2$ 固溶相の気相合成

名古屋大学工学部　高橋武彦，°神谷英夫

1)目的；　周期律表のⅣ，Ⅴ，Ⅵ族の遷移金属のホウ化物は，2000℃以上の高い融点と，優れた機械的特性を持ち，炭化物，窒化物に比べて酸化抵抗が，酸化物に比して導電性並びに熱衝撃抵抗が大きい特徴があり，工業材料としての開発が期待されている。しかしながら，これらの化合物は単一素材として重要であるばかりでなく，2～3あるいはそれ以上の複合体の形として広く利用されようとしている。著者らは，Ti－Zr－B系をチタンとジルコニウムの二ホウ化物の擬二成分系としてとらえ，化学気相成長法を用いたこの系の化合物の合成実験を試み，析出層に及ぼす各種合成条件の影響を検討した。

2)実験方法；　合成実験装置は，内径28 mmの石英反応管中に黒鉛製のサセプター，およびサブストレートを置き，高周波誘導加熱により反応温度を得た。サブストレートの温度は光高温計により測定した。反応物である四塩化チタン，および四塩化ジルコニウムは，各々約800℃に加熱したスポンジ状の金属上に塩素を通じて生成し，三塩化ホウ素は同様に炭化ホウ素の高温塩素化により調製した。塩化物の還元剤としては水素を用い，キャリヤーガスとしてアルゴンを使用した。

成長温度 900℃～1400℃，全ガス流量 4～40 cc/sec，反応時間 15～180 分の範囲で実験を行った。

3)結果；　成長実験の結果得られた試料について，X線回折及び蛍光X線分析を行った結果，すべての場合にチタンとジルコニウムの二ホウ化物系固溶体の生成が確認された。

しかしながら，成長層の状況は上記の実験条件内で著しく異なったものとなった。金属塩化物量の少ない条件下で得られた析出層は，多量の遊離ホウ素を含み，突起物の多い樹枝状の様相を呈した。均一で緻密な成長層を得るには，金属塩化物対ホウ素塩化物濃度比が3以上である必要がある。次に，塩化物濃度一定下で水素量を増加させると化学量論量の約10倍までは急激な析出速度の増加をもたらすが，それ以上の領域では飽和傾向を示した。図1は，成長速度と，反応温度との関係を示したものである。図から明らかな様に，成長速度は，低温領域では温度に対して大きな依存性を示したが，約1200℃以上では，ほぼ一定となった。又析出層の表面状態は，反応温度によって大きな変化を示し，1000℃お後では，極めて微細な結晶の集合体であるが，温度の上昇と共に各粒子は発達したものとなってくる。図2に表面写真の一例をあげた。

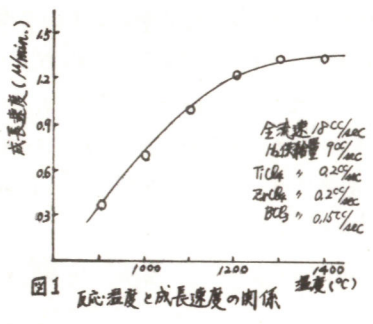



図1　反応温度と成長速度の関係

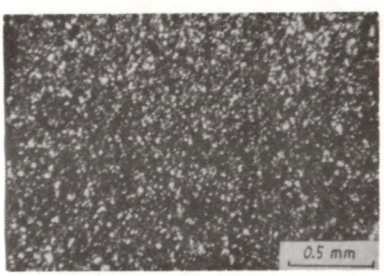



図2．析出層の表面写真
反応温度 1200℃
反応物供給量は図1と同じ

# D222　希土類元素の複合フッ化物(1) $LnF_3 - FeF_3$ 系の複合フッ化物の合成

大阪大学工学部　°西畑　徹，足立吟也，塩川二朗

本研究は、希土類元素の三フッ化物 $LnF_3$ とフッ化鉄(III) $FeF_3$ との固溶体の諸性質をあきらかにすることを目的としている。希土類元素の複合フッ化物のあるものはすでに赤外→可視変換ケイ光体として開発されており、レーザー用材料としても大きな可能性を有している。また、三フッ化鉄は 89°C にキュリー点を持つ強磁性体であるが、希土類フッ化物と固溶した場合の磁気的挙動に興味がある。本研究では、まず $LnF_3 - FeF_3$ 系に出現する固溶体の相の解明を行ない、固溶限界、相の種類の同定、および各固溶体の磁化率の温度変化等を観測した。

実験　所定のモル比の希土類元素酸化物 (99.9%以上) と還元鉄 (99.9%) を塩酸に溶解し濃縮した後、硝酸を加えて溶液中に存在する $Fe^{2+}$ をすべて $Fe^{3+}$ に酸化した。これを蒸発乾固し、焼いて複合酸化物とした。これに理論量の約8～10倍のフッ化アンモニウムを加え乳鉢で混合したのち、白金るつぼに入れ電気炉で 250°C, 2時間加熱してフッ素化を行なうと共に、過剰の大部分のフッ化アンモニウムを昇華により除去した。次に、この粗生成物を真空加熱炉に移し、250°C～350°C で2～6時間加熱し、余分のフッ化アンモニウムを除去すると共に無水のフッ化物固溶体を得た。生成物は粉末X線回折、ケイ光X線分析、および磁化率測定によって解析した。

結果および考察　鉄－希土複合フッ化物のフッ素化は、$La_2O_3 - NH_4F$ 系の TGA, DTA の結果から推定して次の式で進行すると思われる。

$$2NH_4F\,(s) \rightleftarrows NH_4HF_2\,(l) + NH_3\,(g)$$

$$La_2O_3\,(s) + 4NH_4HF_2\,(l) \longrightarrow \tfrac{2}{3}(NH_4F\cdot 3LaF_3)\,(s) + 3H_2O\,(g) + 2NH_3\,(g) + \tfrac{4}{3}NH_4F\,(g)$$

$$\tfrac{2}{3}(NH_4F\cdot 3LaF_3)\,(s) \longrightarrow 2LaF_3\,(s) + \tfrac{2}{3}NH_4F\,(g)$$

そして、$LaF_3 - FeF_3$ 系では、$LaF_3$ と同型の六方晶固溶体が得られ $FeF_3$ の固溶限界は 20 mole% 付近であった。この時、格子定数の濃度依存性はなく、$LaF_3$ の格子定数とほぼ同じ値を示した。これは、イオン半径 $La^{3+}$ 1.02Å, $Fe^{3+}$ 0.64Å とかなり違っているため、置換型固溶体は形成されず、$LaF_3$ の格子のすき間に $Fe^{3+}$ が侵入したものであることを示唆している。$SmF_3 - FeF_3$ 系及び $GdF_3 - FeF_3$ 系では、$FeF_3$ の固溶限界は共に 30mole% 付近であり、両系とも固溶化に基づく格子定数の変化はほとんど認められなかった。$GdF_3$ は室温～900°C で斜方晶系、それ以上で六方晶系となることが知られている。$GdF_3 - FeF_3$ 系では、250°C で合成した固溶体はすべて六方晶系である。次に、この系の組成と磁化率との関係について検討したが、$FeF_3$ 40 mole% 付近で組成－磁化率曲線に折れ曲がりを生じた。又、$GdF_3$ を添加していくと、$GdF_3$ 10 mole% 付近で強磁性は消失した。

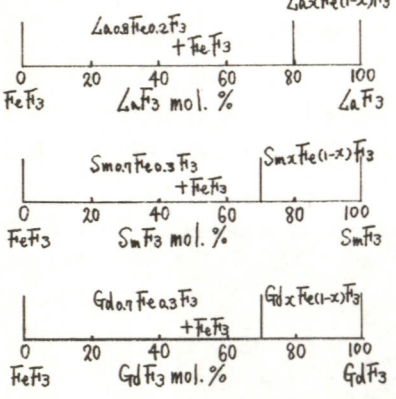



図1. La, Sm, Gd と Fe との複合フッ化物の状態図.

# D 223　ユウロピウムとゲルマニウムの複合酸化物の合成

大阪大学工学部　°佐藤一直，足立吟也，塩川二朗

本研究はユウロピウム(Ⅲ,Ⅱ)の複合酸化物を合成し、その物性を検討するプロジェクトの一環をなすものである。$Eu^{2+}$を含む複合酸化物は透明な磁性体としての物性を示すものがあり、興味がもたれている。本研究では、一連の研究の一つとして$GeO_2$とユウロピウム(Ⅲ,Ⅱ)との反応を試みた。$Eu^{3+}$を含む$GeO_2$化合物として$Eu_2O_3 GeO_2$, $Eu_2O_3 \cdot 2GeO_2$が得られたが、$Eu^{2+}$を含む化合物は得られなかった。

実験　所定量の原料を十分混合し、加圧成型後、白金箔またはMo皿にのせ空気中、アルゴン気流中、または真空中で加熱し反応させた。用いた$Eu_2O_3$, Ge, $GeO_2$はそれぞれ 99.9%, 99.999% 99.99999%である。得られた生成物については X線回折、ケイ光スペクトル、IR等の測定によりその性状を求めた。

結果　$Eu^{3+}$-Ge-O系　各種モル比の$Eu_2O_3$と$GeO_2$を1200～1400°Cで数～30時間加熱した。X線回折の結果より、$Eu_2O_3 GeO_2$, $Eu_2O_3 \cdot 2GeO_2$の2相のみ生成した。これらはともに斜方晶系に属し、融点はいずれも1900～1950°Cであった。以上の結果から$Eu_2O_3$-$GeO_2$系の相図として図1のようなものが予想される。

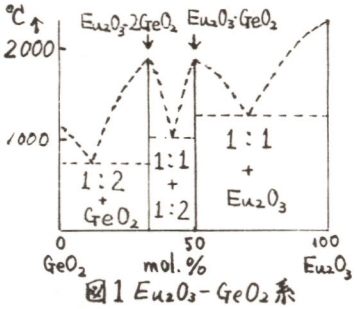



図1 $Eu_2O_3$-$GeO_2$系

$Eu^{2+}$-Ge-O系　この系の合成には以下の3つの方法が考えられるが、いずれもうまくいかなかった。

1. EuOと$GeO_2$との直接反応
2. Ge金属による$Eu_2O_3$の還元
3. $Eu_2O_3$-$GeO_2$系の水素還元

まずEuOと$GeO_2$を石英アンプル中に封じ込めて加熱したがEuOの気化で石英アンプルが破裂した。次に所定量のGe, $GeO_2$, $Eu_2O_3$を混合、真空下あるいはアルゴン気流中で加熱した。800～950°Cの範囲では、炉の周辺に黒色物体(GeOと思われる)が析出した。950°C～1250°Cに加熱したところ、$Eu_2O_3 \cdot GeO_2$および$Eu_2O_3 \cdot 2GeO_2$が生成した。また、水素還元法では、$GeO_2 \rightarrow Ge$の反応のみが進行した。

考察　これまでに、$Eu^{(Ⅱ)}SiO_4$, $Eu^{(Ⅱ)}TiO_4$等が合成され、$Eu^{Ⅱ}Fe^{Ⅲ}O_{25}$は合成できないことが知られている。$SiO_2$, $TiO_2$, $FeO_{1.5}$, $GeO_2$の生成自由エネルギーは1200°Cにおいて、それぞれ −148.7 −162.3, −53.2, −68.3 kcal/moleである。したがって$GeO_2$はこの中間に位置し、$Eu^{2+}$はこれとは安定に存在しにくいのかもしれない。また、熱力学的に満足すべきものであってもGeの融点がひくく蒸気圧が高温で高いため、$Eu^{3+}$を還元する前にゲルマニウムが蒸発してしまうからであろうと思われる。一方、EuO, およびGeOの高温での蒸気圧が高いので系外に逃散しやすいということがあげられる。以上のことより、$Eu^{2+}$を含む複合酸化物の合成を金属還元によって行なう場合、その金属は還元力が大きいこと、融点が高くかつ蒸気圧が低いことが必要と思われる。これらの条件を満たしているものに、B, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wがある。このうち、B, Hf, Nb, Ta系について合成を試みた結果、すべて$Eu^{2+}$をふくむ新しい複合酸化物が得られた。

# D 224　一酸化ユウロピウム (EuO)の調製条件の検討

大阪大学工学部　°奥埜計造，足立吟也，塩川二朗

一酸化ユウロピウム($EuO$)は強磁性体として興味があり、またケイ光体としても利用されている。しかし$EuO$の調製法についての研究はあまり系統的には行なわれていない。本研究では$EuO$を高純度に、経済的に得るための調製条件を見出すことを目的としている。$EuO$の調製法としては、(1) $Eu_2O_3 + Eu \rightarrow 3EuO$、(2) $Eu_2O_3 + C \rightarrow 2EuO + CO$、(3) $Eu_2O_3 + \frac{2}{3}La \rightarrow 2EuO + \frac{1}{3}La_2O_3$が主なものである。我々は(2)(3)式で示される場合について調製条件の検討を行なった。(2)(3)式では、$Eu_2O_3$が還元される反応と、この$EuO$が昇華する反応とにわけられる。したがって本研究でも$EuO$生成の反応条件と、これの昇華条件とを検討した。

(実験) $Eu_2O_3$ (99.9%)と分光分析用グラファイト(300メッシュ)を所定量混合し加圧成形したのち、これを図1に示すような反応容器内に置き高周波誘導炉真空中($\simeq 10^{-5}$ mmHg)で加熱した。生成物は図中のMo筒に付着するので、これを回収しX線回折、磁化率測定、化学分析、分光分析等で解析し、純度等の判定を行なった。本研究では、$Eu_2O_3$とグラファイトとの混合比を1:1～1:4の範囲で、還元温度を1350～1500℃、また昇華温度を1600～1700℃にかえて、生成物の回収率、純度等との関係を考察した。またLa等を還元剤とした場合についても検討した。

(結果及び考察) 上記の条件でグラファイト系の試料を加熱した場合、生成物は図に示すように、A，B及びC層にわかれてMo筒に付着した。B及びCは多少色調のちがう灰色で、Aは黒色であった。このうちB，Cはおそらく$Eu_2O_3$であろう。Aは$EuO$を主成分とするものであった。本研究ではこのAの回収率を中心に検討した。本実験で見出された$EuO$を収率よく得るための条件はほぼ以下の通りであった。すなわち還元剤混合比については、$Eu_2O_3$:C=1:2～1:3，還元温度については、1400～1450℃、昇華温度については1600～1680℃であった。昇華温度を1680℃に設定した場合Mo筒の温度分布は上端では、500～600℃，A部では990～1100℃，B部では700～810℃と思われる。生成物の化学分析の結果より$EuO$として純度は最高92%であった。含まれる不純物としては、$Eu_2O_3$，$Eu_3O_4$が主であり、このほかにユウロピウムのカーバイド及びグラファイトが考えられる。A部で得られた$EuO$の分光分析の結果ではMo，Mg，Si，Al，Fe，等が検出された。このうちMoは反応系から混入するものと思われる。金属ランタンを還元剤に用いた場合、グラファイトにくらべ純度も収率も飛躍的に向上した。たとえば930～960℃でまずランタンを融解し混合をよくし、ついで1400℃で$Eu_2O_3$を還元し生じた$EuO$を1680℃で昇華した場合収率は45%、熱重量分析にもとずく$EuO$の純度は98%であった。一酸化ユウロピウム$EuO$は空気中では200℃位より酸化されはじめる。

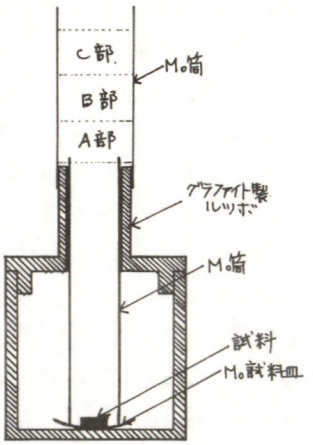


図1. 反応容器

# D 301　三塩化チタンからのチッ化チタンの製造

埼玉大学工学部　°三田村　孝，山口正博，神谷純生，菊池　実

目　的　高融点，耐食性，耐磨耗性等の特性を有するチッ化チタンは主に減磨材として用いられるが，従来，その製造法に関する報告は少ない。本研究は還元剤に金属を用い，三塩化チタンを原料としてチッ素ガスとの反応によりチッ化チタンを製造しようとするものであり，反応温度，時間，金属の添加量，$N_2$流量等の影響を調べてその生成条件を詳細に検討した。熱力学的検討の結果，K，Ca，Mg，Al 等多くの金属を還元剤として用いることが可能であるが，ここでは経済性，生成物の単離の容易さ等を考慮して，Al を使用した。反応式は　$TiCl_3 + Al + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow TiN + AlCl_3$　によった。

方　法　三塩化チタンと Al 粉末は市販のものを，また，チッ素は高純度チッ素ボンベを用いた。装置は固定床で真空系，ガス精製系，石英反応管，横型電気管状炉および排気系からなる。Ar 雰囲気のグローブボックス中で三塩化チタンと Al の粉末混合物1gを調製し，石英ボートに充填して石英反応管に装填する。一定流量のチッ素ガスを流して 700°～1100°C の各温度，2～60分の各時間反応させた。反応生成物は主としてX線回折，DTA 等を併用して調べた。

結　果　$N_2$ガス流量を 100，300，600 ml/min として調べたところ，300 ml/min が最もよい結果を示したので実験は主としてこの$N_2$流量で行った。

温度の影響。700°C では TiN の生成はみられなかったが，800°～1100°C の温度範囲で TiN が生成することが分った。結晶性は温度の上昇に伴ない向上するが，1100°C では焼結がみられることから反応温度は 900°～1000°C が適当と思われる。また，反応時間は高温では5分以上で反応が終了するようであるが，結晶成長を考慮すると 20 分以上を必要とする。

Al添加量の影響。上式の化学量論比の Al添加量を 100% として 60～185% の各割合で添加してその影響を調べたところ，化学量論比以下では $TiCl_3$ の蒸発損失が大きく，以上では生成物中に Ti-Al または AlN が混在するようである。一例として，X線回折パターンを右図に示す。反応温度 900°C，Al 添加量 150% の場合，反応時間が2分と短時間では (a) にみられるように TiN のピークの他に，AlN と Ti-Al のピークが現われる。これを 60 分間の反応についてみると (b) のように Ti-Al のピークは消失して AlN が僅かにみられるようになる。しかし，Al 100% の場合には，60分で (C) のように TiN のピークのみであった。これは ASTM カードと一致した。

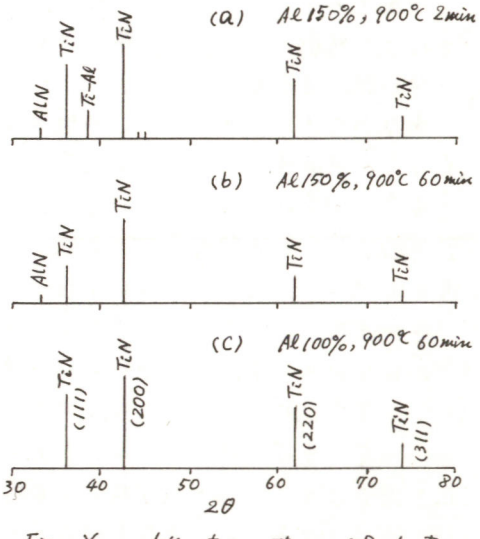



Fig. X-ray diffraction patterns of Products

# D302　Cd－Zn系蒸着膜の酸化と電極特性

横浜国立大学工学部　°中西和美，山田大十

1　Cd，Znは固溶化しないうえ酸化物は結晶型を異にしている．しかしながら一方，移動度には差はあるがいずれもn型の酸化物であり電気化学的な類似点も多い．このようなCd-Zn系合金を薄膜とした場合の表面特性とくに酸素との親和性についてしらべた．

2　Cd-Zn系薄膜は，真空蒸着法により$10^{-5}$ Torr程度の空気雰囲気で光学用ガラス板を下地基板として，あらかじめAu，Agならびに Alを蒸着膜生成核として蒸着して作成した．これら下地基板上の膜生成核に用いた1次蒸着金属がその上に生成した蒸着膜の表面反応性に及ぼす影響，ならびにCd-Zn系蒸着膜組成と表面反応性との関係を酸化処理に伴う重量変化，電気抵抗変化を測定してしらべた．また酸素雰囲気での熱処理に伴う膜面変化を膜の透過分光吸收，導電率の温度変化および酸化処理膜を電極として電位－電流曲線を測定した．

3　ガラス基板上にあらかじめ蒸着したAuおよびAlはその上に蒸着したCd膜に対し，2価金属に微量添加して合金化した1価ならびに3価金属の酸化速度に及ぼすと同様な効果を示した．すなわち，1次蒸着膜である下地Au量は，1次蒸着に続いて真空を破らず連続に蒸着する場合Cdに対しほぼ1 atom%相当量の膜厚までは酸化速度を増加させる．この場合初期酸化速度は，300°Cの熱処理では対数則的であり，350°Cでは放物線則である．Al蒸着膜を下地に用いた場合，Auとは逆に下地膜厚量の増大に伴い酸化速度は減少する．

またこの下地蒸着膜のAuの膜厚は，その上に作成するCd蒸着の付着確率に変化を及ぼす．Au蒸着膜は膜作成後大気圧中にさらした後その上にCd蒸着をおこなうと，蒸着条件で変化はあるがほぼ50 Åまで Cdの付着確率の上昇がみられる．この膜厚はDingleの平均自由行程の補正曲線から外れた高い電気抵抗を示す膜厚で島状構造領域と考えられる．連続蒸着では付着確率の最大になる膜厚は薄くなる．

下地金属にAgを用いた場合も，Auと同様な付着確率ならびに酸化速度に及ぼす作用がみられる．Agを下地に用いた場合のCd-Zn系蒸着膜の酸化処理に伴う膜面変化のうち電気抵抗変化を図1に，ならびに電位－電流曲線の陰分極曲線の勾配変化を図2に示す．Cd-Zn組成により膜面の反応性は異なり，共晶点組成よりややZn richな領域に，反応性の大きな中間組成の膜が存在することが認められる．

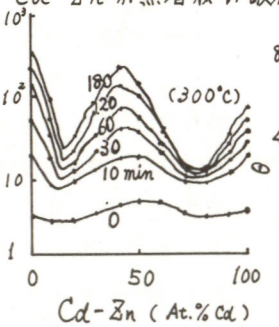



図1　抵抗変化

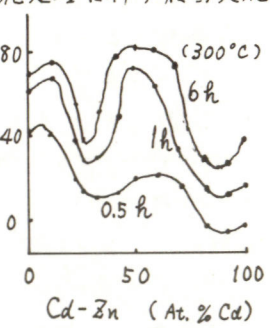



図2　I-E曲線変化

# D303 回転法による粉末のCVD－Ni析出について

岐阜大学工学部　°元島栖二，伊藤佳忠，高橋康隆，杉山幸三

1. 金属コーティングされた粉末は，粉末の種類と粒度，コーティングする金属の種類と膜厚に応じた興味深い物性が期待されるが　この分野の研究は現在あまり進んでいない．そこで回転粉末CVD法を用いて各種粉末にNiコーティングを行ない，コーティングに及ぼす種々の因子について検討するとともに，コーティング粉末の熱伝導度等を測定した．CVD法を用いれば通常のメッキ法では困難な金属をコーティングすることができ，また膜の生長速度が早く均一な膜が得られる．公害対策が容易である等粉末コーティング手段として有用な方法である．

2. 内径20 mm，長さ400 mmの石英製反応管の中央部に粉末約1 gを入れた長さ40 mmの反応セルを入れ，反応管を約100 r.p.mで回転させることによりセル内の粉末を回転させた．回転部分と外部との接続には注射摺りを用いた．加熱には反応部，昇華部をそれぞれ独立のヒーターを用いた．　Ni源として無水塩化ニッケルを用い700～850°Cで昇華させ$N_2$ガスをキャリヤーとして反応セル内へ送入した．粉末として48～100，100～200メッシュに篩分けした黒鉛，アルミナ，シリカ，炭化ケイ素等を用いた．反応温度700～850°C，$NiCl_2$流量0.02～0.05 ml/sec，$N_2$流量1～6 ml/sec，の範囲内で反応を行なった．

3. $NiCl_2$は過剰の$H_2$雰囲気下では気相中で容易に還元されるため粉末上に薄膜として析出させるためには$NiCl_2 : H_2 \simeq 1 : 1$(vol%)で，しかも$NiCl_2$濃度は1～1.5 vol%以下である必要がある．また最適反応温度は800～850°Cであった．

図-1に各種粉末に対するNi析出量の温度変化を示す．いずれも100～200メッシュの粉末を用い$NiCl_2 = H_2 = 0.05$ ml/sec，$H_2 = 4$ ml/sec，反応温度800°Cで行なった．析出速度はいずれの粉末も反応時間に対して一次であり，また粉末の種類によってかなりの差が認められアルミナは黒鉛より単位体積当りの析出速度は10倍であった．表面積より表面活性，濡れ等の因子の方が大きく作用すると考えられる．図-2は黒鉛上へのNiコーティング膜を示す．厚さ10μの均一なNi層が生成し凹部にも深く浸入している．図-3はアルミナのNiコーティング膜を希硝酸でエッチングしたもので，粒間が示されまたコーティング初期の表面は数μのNi粒が均一に分散析出していることから，Ni膜の生成はNi粒の析出過程とNi粒間へのNiの析出の2段階で進行するものと考えられる．

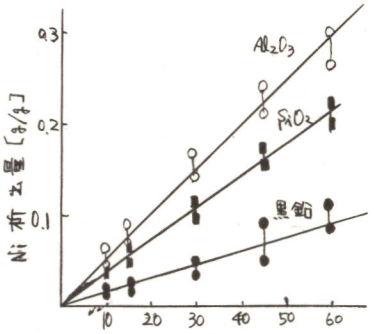


図-1

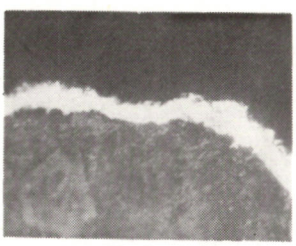


図-2


図-3

# D304　チタンの陽極特性に及ぼす合金元素の影響

㈱神戸製鋼所　下郡一利，森口康夫，°佐藤広士

## 1. 目的

硫酸中におけるチタンの陽極特性を検討するために．純チタンおよびチタン合金の酸素過電圧．表面皮膜抵抗を電位走査法．カレントインターラプター法および交流ブリッジ法により測定した。

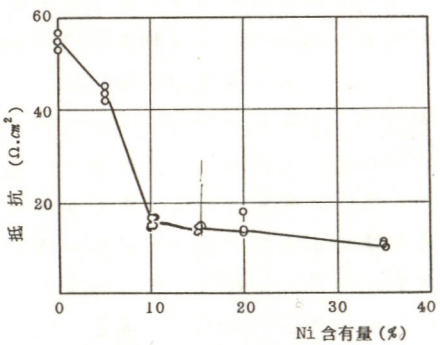
## 2. 方法

標準材の純チタンはJIS 2種の市販材を使用した。チタン合金は純チタンスポンジと合金元素を成型し真空溶解した後鍛造圧延により作成した。試料極は約 0.5 $cm^2$ 以外をエポキシ樹脂で被覆絶縁し．湿式バフ研摩まで仕上げた後アセトンで脱脂して測定に供した。

陽分極特性はポテンショスタットを用い電位走査法(50 mV/分)により測定した。また酸素過電圧はカレントパルスゼネレーターを用い電位の減衰曲線をシンクロスコープに影し観察することにより求めた。表面皮膜抵抗は交流ブリッジを用いて測定した。測定液は8%硫酸、35°C である。また対極には白金板．照合電極は1規定硫酸/硫酸第一水銀電極を用いた。

## 3. 結果

チタンの陽分極特性におよぼす合金元素の影響を検討したが．β相安定化元素(Mo, V, Nb)，貴金属元素(Ru, Pd, Au, Ag)，その他(Sn, Pb, Bi, B, C, P)はほとんど影響が認められず純チタンと同様の陽極挙動を示した。しかしβ相共析型元素(Ni, Fe, Co, Cu)はチタンの陽分極を小さくし．特にニッケルは最も陽極電流を流しやすくする元素であることが判明した。




第1図　Ti-Ni 合金の表面皮膜抵抗とニッケル含有量の関係(分極せず)
(交流ブリッジ法・浸漬直後測定)

第1図にチタン-ニッケル合金の表面皮膜抵抗を測定した結果を示す。第1図よりチタンの表面皮膜抵抗はニッケルが多くなるほど小さくなるが10%以上になるとほとんど影響しなくなることが認められる。次にこのチタン-ニッケル合金を定電流電解すると次第に陽極電位が上昇する。この現象をインターラプター法により酸素過電圧と抵抗分極に分離して測定した結果．陽極電位の上昇とともに酸素過電圧は上昇するが抵抗分極は一定のままであった。これは定電流電解後の溶液分析．電顕観察により $Ti_2Ni$ が溶解するためである。すなわちチタンにニッケルを添加すると表面皮膜抵抗が局部的に低下し電流が流れやすくなるが酸素発生とともに $Ti_2Ni$ の溶解反応が起る。このため真の陽極面積が小さくなり次第に酸素過電圧が上昇するため陽極電位が上昇することが判明した。

# D305 針状酸化鉄の粒子構造と磁性

*東京電気化学工業㈱，**東京工業大学工学部　°伊藤福蔵*，佐藤　実**

目的　磁気記録用の針状マグネタイト粒子を塩酸により部分溶解した場合に，保磁力が溶解とともに変化する。[1] この原因ならびに微粒子内部の構造変化を追究する目的で，溶解により粒径を減少させた針状ゲーサイト（αFeOOH）粒子を出発物質として作製したマグネタイト（$Fe_3O_4$），マグヘマイト（$\gamma Fe_2O_3$）について，磁性と粒子構造との関係などを調べた。

実験　硫酸第一鉄を使用し普通の方法により調製した針状αFeOOHを0.5N塩酸水溶液中でカキマゼを行ないつつ酸溶させた。処理温度は60°C，処理時間は300 minまでとした。これらについてそれぞれ400°C，水素気流中30 minの熱処理を行なった。これを試料A系とする。出発物質のαFeOOHをA系の場合と同じ条件で熱処理を行ない，得られた$Fe_3O_4$を空気中，室温で6ケ月程度保ったのち上述の酸溶処理を施こした。これを試料B系とする。B系と同じ製造法で合成直後の$Fe_3O_4$に同様の酸溶処理を施こしたものを試料C系とする。B系試料の調製に使用した$Fe_3O_4$を空気中，230°Cで1h酸化して$\gamma Fe_2O_3$となし，これに上述の酸溶処理を施こした。これを試料D系とする。磁気特性は振動型磁力計により最大磁場5000 Oeにおける飽和磁化$\sigma_s$，残留磁化$\sigma_r$，保磁力$H_c$を測定した。

結果　いずれの試料も溶解とともに粒径は減少するが，$H_c$は個々の試料によって異なる変化を示す。試料Aでは$H_c$と$\sigma_r$は一定値を示すが，$\sigma_s$は溶解とともに若干低下する傾向が認められる。$H_c$に影響をおよぼす内部構造の変化はないようである。試料Bでは$H_c$が図1のように変化する。[2] 試料Bの$Fe^{2+}/Fe^{3+}$は図2のように$H_c$の場合と同様な変化を示しており，これは空気中で保存したため一部が酸化したことによるためと考えられる。これらのことから粒子には，酸化度の異なる組織が生成されているものと思われる。試料Cの$H_c$は溶解の初期に急激な低下を示す。このことはBの場合と同様に，粒子表面に内部とは異なる組織の生成が推測される。試料Dでは$H_c$は溶解率に比例して増大するが，$\sigma_s$，$\sigma_r$は一定であった。これは粒子内部の構造が均質であるためと考えられる。

以上の結果をまとめると，熱処理の条件を一定とした場合，針状αFeOOHの粒子径はある範囲で針状$Fe_3O_4$の磁性に影響を与えないようである。$Fe_3O_4$は部分酸化を受けた場合，$Fe^{2+}/Fe^{3+}$の値が変化することから，粒子内部に構造上の差異があることがわかった。なおこのことは$H_c$の変化と関連が深いようである。$\gamma Fe_2O_3$の内部構造は均質と思われる。

1), 2) 伊藤，佐藤：電気化学協会37回大会講演要旨集

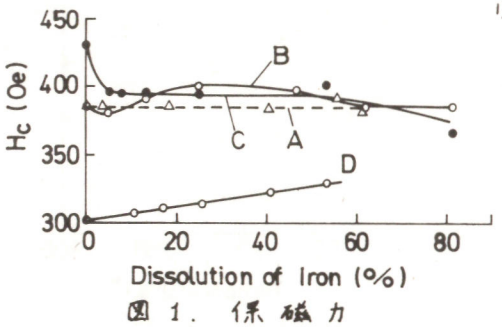



図1．保磁力

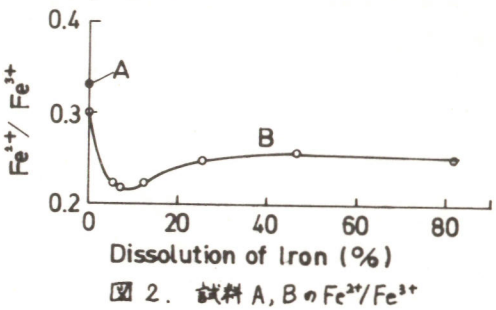



図2．試料A，Bの$Fe^{2+}/Fe^{3+}$

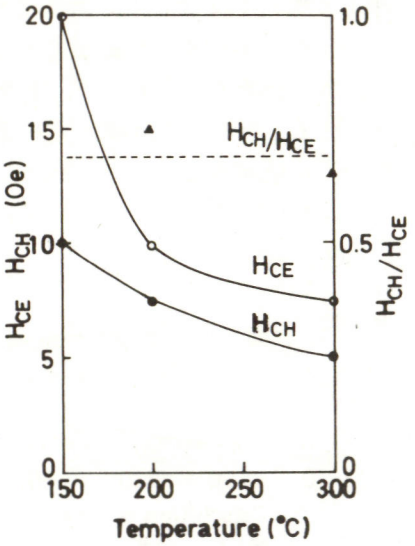
# D306　パーマロイ磁性薄膜の異方性分散に与える蒸着条件の影響

東京工業大学工学部　°岡田誠二，佐藤　実

目的　パーマロイ薄膜は従来よりスイッチング素子としてメモリー材料に活用されてきた。メモリーとしてより良好なスイッチング特性をうるためには，分散が小さい一軸磁気異方性をもたせることが要求される。その方法としては磁場中蒸着法があるが，静磁場の大きさ，基板温度，真空度等の諸条件を適切に選ばなければ異方性分散の小さい素子は得られない。本報告ではこの磁気異方性の分散とこれら蒸着条件との関係について検討を行なった。

方法　試料薄膜の作成はパーマロイをベリリア製のルツボに入れて，蒸着を行なった。基板には光学顕微鏡のカバーグラスを用い，沸とうエタノール中で2時間程度煮沸洗浄したのち，中性洗剤中で超音波洗浄を行なった。基板のベーキングは蒸着開始前に300°Cで5時間程度行なった。蒸着にさいしては斜蒸着効果や形状異方性などの発生をできるかぎり抑えるために，蒸発源より基板までの距離をおよそ50cmとし，試料の形状は半径7mmの円形とした。蒸着時に試料に印加する静磁場はベルジャー外に設置したヘルムホルツコイルにより発生させた。また磁気測定は振動型磁力計ならびに50HzのB-Hトレーサを使用した。

結果　基板温度を150°C，200°C，250°C，300°Cの4水準とり，ほぼ同一の蒸着速度で，印加磁場を約30 Oeとして蒸着した。その場合の保磁力 $H_{CE}$，$H_{CH}$（$H_{CE}$は磁化容易軸方向の保磁力，$H_{CH}$は磁化困難軸方向の保磁力）は図示のように変化する。一般に一定膜厚以下の薄膜の磁気モーメントの挙動はStoner-Walfathのモデルに従うようになる。このモデルでは異方性の分散は考慮されておらず $H_{CH}/H_{CE}$ の値は0に近くなるものと予想される。しかしここに得られた結果では図のように基板温度の上昇にともない$H_{CE}$, $H_{CH}$は減少するが，$H_{CH}/H_{CE}$についてはほとんど変化が認められない。$H_{CH}$, $H_{CE}$の減少は基板温度の上昇により，薄膜の構造がより均一になることに帰因しているものと考えられる。異方性の分散は膜の構造よりむしろ蒸着中に印加する磁場に依存するものと考えられる。また蒸着中の磁場を変化させたり，磁場中で熱処理することにより分散をより小さくすることができるものと推測される。



# D307 厚膜技術による$VO_2$系Switching素子

日本大学習志野校舎物理学教室　°原留美吉，武田義章，加藤文夫

序論　　最近、$VO_2$は68℃で電気抵抗値の急激な変化を示す。この性質を電子回路における無接点温度Switchなどへ利用されはじめようとしている。

従来、この$VO_2$を用いた温度Switchの研究は、普通、焼結によるか、または、膜技術によって、製作されてきた。しかし、薄膜技術は、Bach Systemであり、量産的でなく、素子1個のCostも高いものとなる。また、普通の焼結法で製作した素子は、混成IC用に適当なものでない。そこで、最近さかんに混成IC製作技術として利用されている厚膜技術を用いて、Switching素子を製作しようとする試みがなされている。

本実験もまた、厚膜技術により、$VO_2$を基にした温度Switch、トランスジューサーなどの開発を試みている。そこで、現在までに得た厚膜素子、今回は主として、$VO_2$厚膜Switchについて報告する。

試料の製作　　厚膜素子に用いた$VO_2$は$V_2O_5$をStarting Materialとし、融液分解法により成生した。次に、$VO_2$結晶を粉砕し約325Meshの粉末とした。そして、この$VO_2$粉末とGlass粉末を、種々の比に混合した。この混合粉末を溶剤へ均一分散し印刷可能なペーストを製作した。この厚膜ペーストをアルミナ基盤（96%）へ印刷後、窒素雰囲気中、速度20℃/minで昇温し、700℃、1/min焼成した。このとき使用した電極は、Pd-AgをPre-fireしたものである。

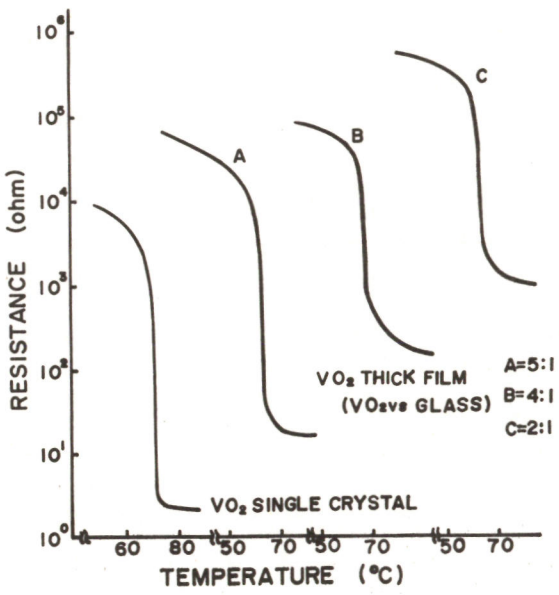



Fig./ The temperature dependence of the resistance of $VO_2$ thick films.

実験結果　　Fig 1に、抵抗温度特性を示す。参考のため、$VO_2$単結晶の特性も示してある。図にみるようにGlassの混入量が増すにつれ、試料の変位点における抵抗値変化は、小さくなり、試料の抵抗値は、増加する。また、図にみる抵抗値速度を測定した。試料が低温より高温に変る場合10μsec以下、高温より低温へ変る場合は、100μsec以下であった。

# D 308　TiC単結晶を用いたポイントエミッター

電子技術総合研究所　°熊代幸伸，千崎清司，伊藤昭夫

1)目的，遷移金属炭化物はすぐれた電子放射特性をもち，特に熱エミッターとして興味ある材料である。著者らは高周波加熱によるフローティングゾーン法でほゞ化学量論組成の $TiC_{1.0}$ で転位密度の低い TiC 単結晶（10～12 mmφ，30～60 mm長）を作製しフィールドエミッタとして特性を調べた結果 $10^{-6}$～$10^{-7}$程度の比較的悪い真空でも安定な作動特性が得られた。

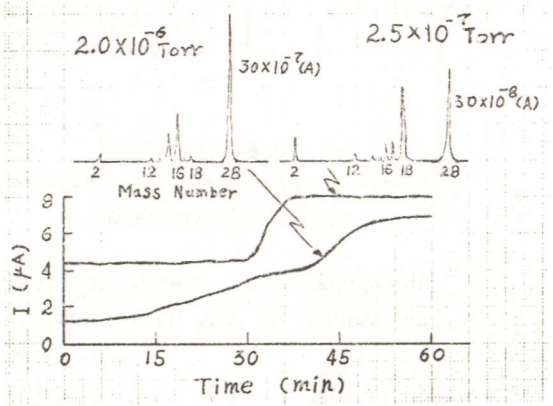
2)方法，TiCチップは[001]に切断した単結晶棒（1mm×1mm×8mm）を電解研磨（9:1，$HNO_3$:HF）して作成し，走査型電顕で観察により チップ径を得た。試料を電界放射型顕微鏡中にセットし，まず超高真空下（$10^{-10}$ Torr）で熱フラッシュ（1800～2100°C）を行ないFEM像および仕事関数を求めた。つぎに放射電流の時間変化を $10^{-6}$～$10^{-7}$ Torr下1時間にわたり測定し，同時に系中の残留ガス分析を質量分析計で調べた。

3)結果，清浄なFEM像（Fig.1）は4回対称を示し，中心の暗い部分が(001)に対応する。試料を1800～2000°Cで5分間加熱するとFEM像として清浄パターンが得られるが，2100°Cに昇温すると像はくずれてくる。熱処理前後でのチップの組成をX線マイクロアナライザーで調べると，ほゞ C/Ti = 1.0 と変化は認められない。Fowler-Nordheim の式に従って放射電流を印加電圧に対してプロットすると直線関係が得られ，仕事関数として 2.6～2.7 eV の値が得られる。エミッターとしての特性を調べるために放射電流の動作時間による変化（Fig.2）をみると，エミッション電流は初期安定化時間を経過して一定になる。このときのエミッション電流密度は $10^5$ A/cm² で従来のタングステンカソードに比べ1000倍程度の大きな値を示す。従来のタングステンチップは実用的に有効な電子電流をうるために 5000～6000 V の高電圧を要し，$10^{-6}$～$10^{-7}$ Torrの真空下では時間の経過と共に表面から汚染され，電子電流が減少する。しかしTiC単結晶エミッターでは $10^{-6}$～$10^{-7}$ Torrの真空下でも表面汚染の影響がなく長時間安定に作動する。タングステンと同じ程度の電流をうるのに 500～600 V の低電圧で十分であり，更にタングステンではさけることのできなかったビルドアップ現象も認められない。



Fig.1　FEM像

Fig.2 → エミッション特性



# D309　$Al_2O_3$皮膜のフォトルミネッセンス機構について

東京都立大工学部　°清水健一，坂井　寿，田島　栄

$Al_2O_3$皮膜のPLは有機酸化成皮膜に限られること，及び有機酸水溶液中でアノード酸化した皮膜内部には有機物が封入されることがBanter[1]らにより報告されていることから，$Al_2O_3$皮膜のPLは，化成中皮膜内部に封入される有機物に起因すると考えられるということを，すでに前回報告した。　今回は有機酸化成皮膜のPLスペクトル，硫酸化成皮膜表面上でのシュウ酸の熱分解による表面種のPLスペクトル，アノード酸化皮膜を沸騰ギ酸溶液に溶解させたときに得られる白色沈殿物のPL及びIRスペクトルの3点から，考えられる発光中心について報告する。

1 有機酸化成皮膜のPLスペクトルは，403，427，452 465，468，480，490 mμ にピークを有し，振動構造が明瞭であり，同一のスペクトルを示す。このことは皮膜中の発光中心が同一であることを示している。

2 硫酸化成皮膜表面にシュウ酸分子を吸着させたものを150℃以上に加熱すると，皮膜はPLを示す。硫酸化成皮膜のみでは加熱後もPLを示さないことから，このPLは硫酸化成皮膜表面上でのシュウ酸の熱分解による表面種に起因するものと考えられる。このスペクトルは有機酸化成皮膜のスペクトルと一致しており，有機酸化成皮膜内部の発光中心と，この表面種が同一であることを示している。　硫酸化成皮膜に固体酸触媒の考え方を適用して考えれば，吸着しているシュウ酸分子は加熱により皮膜表面のOH基と脱水反応を起こし，oxalate ionを生成する。　このoxalate ionはさらに熱分解し，formate ionを形成するものと考えられる。

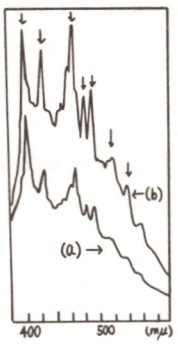


Fig.1



Fig.2

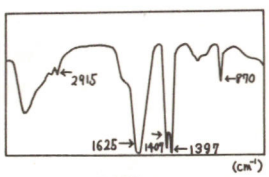


Fig.3

3 硫酸化成皮膜を剥離し，沸騰しているギ酸溶液中で溶解させると白い沈殿を生ずる。この沈殿物はPLを示し，そのスペクトルは有機酸化成皮膜のスペクトルと一致する。　従って，この沈殿と有機酸化成皮膜内部の発光中心は等しいことになる。　Fig.3はこの白い沈殿のIRスペクトルである。1620，1390，1410 $cm^{-1}$に formate ion に典型的な吸収が認められ，この白い沈殿はalminium formateと考えられる。以上のことから，皮膜内部の発光中心はformate ionであろうと考えられる。

《図の説明》 Fig.1.(a)；有機酸化成皮膜のPLスペクトル　Fig.1.(b)；硫酸化成皮膜上でのシュウ酸の熱分解により生ずる表面種のPLスペクトル　Fig.2；白色沈殿物のPLスペクトル　Fig.3；白色沈殿物のIRスペクトル

[文献]
J.C.Banter, J.Electrochem.Soc., 114, 508, 1967

# D311　カルコゲナイドガラスの音波損失

東京工業大学　　°合田健介，佐藤　実
電子技術総合研究所　荒井和雄，並河　洋

1）目的　S，Se，Teを主成分とするカルコゲナイドガラスは，光メモリやスイッチングなどの応用分野で注目を集めているが，それらの現象とガラス構造との結びつきに関してはまだわからない事が多い。我々は鎖状分子$(-S-)_n$に3価のAs，あるいは4価のGeが架橋したAs-S，Ge-Sガラスにおけるガラス構造の差に注目して，ESR，ラマン，PLなどの研究を行なってきた。[1),2)] ここでは分子的レベルでの情報を得るために超音波の吸収を調べた。

2）方法　試料は石英アンプルに真空封入したものを急冷し，Tg近くで[3)]アニールを行なった。超音波測定は100 kHzを複合振動子法，15 MHzをパルス反射法によりいずれも縦波を用い，-180°C～+60°Cの温度範囲で行なった。

3）結果　Fig. 1には，Ge-S，As-Sガラスの構造の"強さ"を比較するために，室温の100kHzにおけるヤング率Eと音波ロスQ⁻¹を，化学量論的に求まる共有結合濃度〔V〕に対して示した。同じ〔V〕に対してGe-Sガラスの方がEは低くQ⁻¹が大きい。これはGe～S，As～S間の結合エネルギーがほぼ等しい事を考え合わせると，Ge-SガラスはAs-Sガラスよりも"弱い"構造をもつと考えられる。KrauseらはGe-Sガラスにおいて低温の音波ロスを報告しているが，[4)] このロスの原因を明らかにするために組成変化（Fig.2）と周波数変化（Fig.3）の測定を行なった。Sの量が多くなるに従ってピークはより低温側へ移動し大きくなる。周波数の増加によりピークはより高温側へ移動し，このロスがどの組成でも活性化エネルギー約3 kcal/molをもつ緩和型であることがわかった。Fig. 3に急冷試料との比較を示すが，ピークの位置はほとんど変化なく全体的に大きなロスを示すだけである。dangling bondに基ずくと考えられるESR信号ほどは熱処理に敏感ではなかった。同様のピークがGe-Seガラスにおいても観察され，このロスがGeを含むガラス構造に特有なものであることがわかる。

1）第34回応物（73秋）1．119～120　2）第21回応物（74春）－予定－
3）Y. Kawamoto et al., J. Am. Ceram. Soc. 54 [10] 526 ('71)　4）J.T. Krause et al., Appl. Phys. L. 17 [9] 367 ('70)

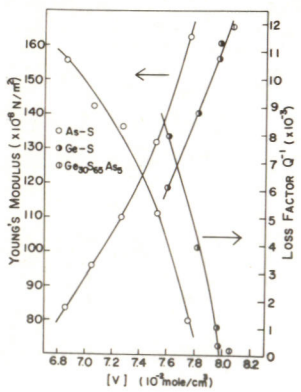


Fig. 1

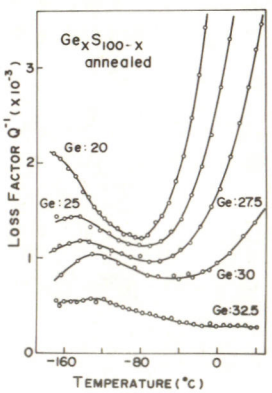


Fig. 2

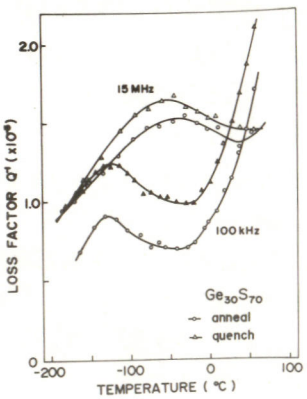


Fig. 3

# D312　ZnTe単結晶の育成とその光学的性質

東京工業大学工学部　°荒井芳博，佐藤　実

**目的**　ZnTe単結晶は発光素子としてすぐれた特性を持つ半導体化合物である。しかし結晶育成は困難で，現在レーザー材料に使用できる程良い結晶が得られていない。

本実験では，ブリッジマン法，気相法および亜鉛溶液法によりZnTe単結晶の育成を行なった。育成された単結晶の成長面および格子欠陥などを比較検討することによって，良好な品質をもった単結晶の育成法をみいだすことを目的とした。さらにこれらの結晶に対して螢光スペクトルを測定することにより，結晶育成法と光学的特性との関連についても検討を行なう。

**実験方法**　ZnTe単結晶の育成法は表1に示す三種の方法によった。つぎに育成された結晶の格子欠陥に関する評価は光学顕微鏡を用いたデコレーションの観察とエッチングした結晶表面の観察とによった。さらに300°Kおよび77°Kにおける螢光スペクトルをArイオンレーザーを用いて測定した。

表1

| 育成法 | Zn:Te(モル比) | 育成条件 |
|---|---|---|
| ブリッジマン | 1:1 | (1310°～1050°C 炉の温度勾配 |
| 気相法 | 1:1 | (1200°Cで昇華 1050°Cで析出 |
| 亜鉛溶液法 | $\frac{0.01}{\sim 0.02}$:1 | 1150°Cより除冷 |

**結果**　ブリッジマン法により育成した結晶のエッチングによって得られた表面写真を図1に示す。エッチピットの密度はブリッジマン法によるものが最も多く，気相法，亜鉛溶液成長法の順に少なくなる。またエッチピットの分布は亜鉛溶液法によるものが最も不均一で成長層に沿って多くのエッチピットが観測された。

結晶育成時に格子欠陥などに生じるTeのデコレーションを観察した結果，上記と同様ブリッジマン法によって得られた結晶に最も多く観察（図2）されたが，亜鉛溶液法によるものではほとんど観察されなかった。

つぎに螢光スペクトルの測定結果から，ブリッジマン法による結晶では300°Kにおいて18100 $cm^{-1}$ (2.24eV)付近に，77°Kでは19100 $cm^{-1}$ (2.37eV) 付近にピークが観察され，それぞれ報告[1]されているエネルギーギャップの値とよい一致を示した。また気相法および亜鉛溶液成長法による結晶では，このピークの他に酸素によるピークが室温で14700 $cm^{-1}$ (1.82eV) 付近に観察された。結晶中に含まれる酸素の光学特性に与える影響についても言及する。



図1



図2

文献：1) R.E. Nuhory; et al, Phys. Rev. 156 825 (1967)

# D313 板状結晶の引上

東京工業大学工学部 °鈴木敏正，山崎陽太郎，佐藤 実

目的 電気光学結晶は図形表示あるいは記憶素子材料として注目されているが，この目的には大きな単結晶板が要求されている。単結晶板は通常Czochralski法によって円柱状に育成された結晶から切り出すことによって得られている。したがって，大型の単結晶板が必要なときは，著しく大きな径を持つ単結晶を育成しなければならない。しかし，径の大きな，クラックのない，光学的に均質な結晶をうることは一般的に困難である。クラックや光学的不均一は，成長中の結晶の表面と中心部間の温度差によることが多いが，この温度差は通常のCzochralski法による単結晶育成においては避けられないものと思われる。温度差を減少し比較的小電力で大きな単結晶板をうるために本実験では結晶成長断面を従来の円形から楕円あるいは長方形に変え，板状単結晶の育成を行なった。

方法 板状単結晶育成用の炉を図1に示す。アルミナに抵抗線を埋め込んで200㎜×80㎜の長方形のヒーターを構成した。磁製のルツボに白金箔のライニング[1]をほどこしたものを使用してNaCl単結晶の引上げを行なった。炉内の温度分布制御には金属アルミ板製の反射板を用いた。

結果 2㎜×2㎜×15㎜種子結晶を用いて育成した単結晶を図2に示す。引上速度は10㎜/hrであり，結晶を広げる方向は〔010〕および〔011〕の2種類を選んだ。引上方向は〔100〕方向とした。育成された結晶には，クラックあるいは気泡は見出されなかった。結晶の厚さはルツボに沿っての温度分布に強く依存し，〔010〕方向に広げた場合には引上結晶の断面は長方形となった。結晶を〔011〕方向へ広げた場合には，結晶の両側にリッジが現われ，結晶の表面は〔010〕方向の場合程なめらかではなかった。熱反射板の位置は安定な結晶育成を行なうために重要であることがわかった。この結晶育成技術は，より大型の電気光学単結晶を育成するために有効な手法であると思われる。

1) H.C. Ramperger and E.H. Melvin, J.O.S.A.&R.S.I., 15 359(1927)

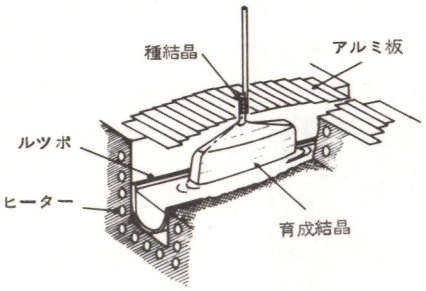



図1. 結 晶 育 成 炉

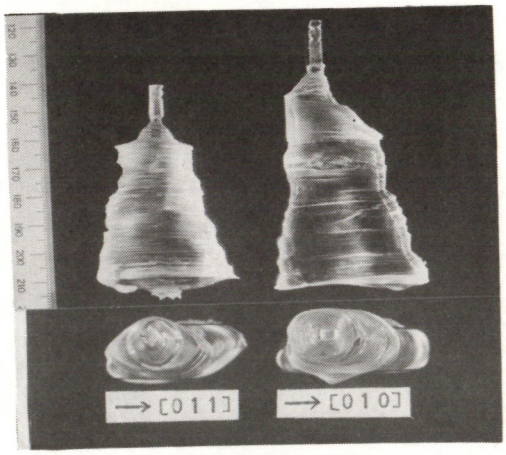



図2. 育 成 結 晶

# D314　抵抗線加熱方式による単結晶の育成

東京工業大学工学部　°山崎陽太郎，佐藤　実

1）目的　従来の情報処理技術に、さらに広い適応性を持たせるために、情報の記録あるいはその伝達方式に光学技術を導入する試みがなされており、これらは今日オプトエレクトロニクスと呼ばれる分野を形成し、活発に基礎研究が行なわれている。この光情報処理方式においては電圧の変化を屈折率の変化に変換するための素子が必要であり、このための材料として電気光学結晶と呼ばれている一連の強誘電体単結晶が注目されている。著者らはこれらの単結晶を、研究用として手軽に育成する方法について検討を行なった。このため従来利用されてきた高周波誘導加熱法によらずに抵抗線加熱法[1]によって、代表的な電気光学結晶であるニオブ酸リチウム単結晶の育成を行なった。

2）方法　加熱用のヒーターには1mmφのモリブデン線を使用し、その周囲を還元雰囲気に保ったためにアルゴンと水素(0.2%)の混合ガスを流した。結晶育成は酸素雰囲気中で行なうことが望ましいので、ルツボとヒーターとの間に気密性の炉心管を入れた。結晶の育成は、種子結晶を回転しながら引上るいわゆるCzochralski法と、種子結晶は融液の液面に接触させておき、系を除冷し結晶を成長させるいわゆるKyropoulos法の2通りの方法で行ないその特徴を比較検討した。

3）結果　抵抗線加熱法は高周波誘導加熱法にくらべて炉の熱的な応答が遅く、結晶引上の際の"neck down"における温度制御には十分注意する必要があった。図1および図2にCzochralski法およびKyropoulos法によって育成したニオブ酸リチウム単結晶を示す。Czochralski法では引上速度を4mm/hrとし、Kyropoulos法では育成結晶の半径方向に対する成長速度を5mm/hrとした。抵抗線加熱法は高周波誘導加熱法にくらべて、均一な温度分布が得られるようであり、ルツボの径の2/3程度まで育成結晶の径を広げてもクラックのない単結晶を得ることができた。特にKyropoulos法は温度コントロールが引上法ほど難かしくなく、比較的良質な単結晶が初心者にも育成できることから、研究室などで物性測定用の結晶を作る際に有効であると思われる。



図1　Czochralski法により育成した$LiNbO_3$単結晶

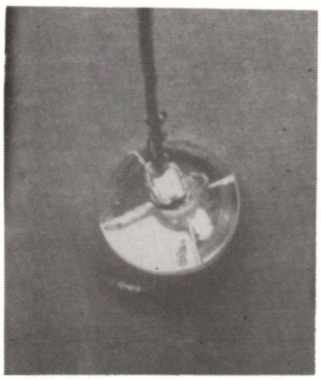


図2　Kyropoulos法により育成した$LiNbO_3$単結晶

(1) 山之内，高柳，秋妻，柴山；日本音響学会　講演論文集 1-2-11 (1970)

# 学術講演会発表者

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 足立吟也 | D222 | 伊豆津公佑 | B316 | 猪子正憲 | B105 |
| 〃 | D223 | 伊藤昭夫 | D214 | 岩倉千秋 | A301 |
| 〃 | D224 | 〃 | D308 | 〃 | A302 |
| 阿久沢昇 | C218 | 伊藤佳忠 | D303 | 岩瀬秋雄 | A218 |
| 相沢益男 | A109 | 伊藤叡 | C104 | 岩原弘育 | D106 |
| 青柿良一 | B314 | 伊藤福蔵 | D305 | 上田光夫 | C313 |
| 青木弘行 | D219 | 伊藤雅敏 | B104 | 植田四郎 | D211 |
| 青柳茂 | A214 | 伊藤靖彦 | B202 | 植村豊秀 | C314 |
| 〃 | A215 | 〃 | B203 | 内野英夫 | B207 |
| 〃 | A216 | 〃 | B204 | William O' Grady | A301 |
| 〃 | B313 | 池田宏之助 | B216 | 〃 | A302 |
| 青山治義 | D105 | 〃 | B307 | 江坂享男 | D106 |
| 明石和夫 | B209 | 池田裕 | B222 | 江沢洋 | C311 |
| 〃 | D216 | 勇義広 | B220 | 延与三知夫 | A203 |
| 秋山明胤 | C221 | 石井俊裕 | B207 | 〃 | A204 |
| 〃 | C306 | 石川一郎 | D207 | 〃 | A205 |
| 浅井真 | D101 | 石川秀高 | C316 | 遠藤栄治 | A211 |
| 浅和悟 | C205 | 石倉精三 | A311 | 遠藤和弘 | D213 |
| 芦村進一 | B303 | 石坂信啓 | C103 | Ernest Yeager | A301 |
| 〃 | B304 | 石塚隆一 | D216 | 〃 | A302 |
| 尼子宏 | C224 | 石橋信彦 | C203 | 小川雅男 | C306 |
| 雨宮武男 | C218 | 板谷謹悟 | A211 | 小倉興太郎 | A217 |
| 荒井和雄 | D311 | 〃 | A212 | 小沢邦宏 | C316 |
| 荒井芳博 | D312 | 一瀬正信 | B106 | 小沢丈夫 | D103 |
| 新井五郎 | D207 | 稲住近 | B108 | 小野寺義雄 | D104 |
| 有門経敏 | A306 | 稲葉吉尚 | B223 | 小原聖事 | C202 |
| A.L. Underwood | A101 | 井上佳男 | C216 | 越智賢二 | A305 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 小 | 槻 | 勉 | A309 | 加 | 藤 | 文 夫 | D307 | 椚 | 章 | A108 |
| 大 | 内 | 良 子 | B106 | 加 | 藤 | 正 義 | D101 | 窪 | 川 真 男 | A314 |
| 大 | 江 | 良 雄 | B216 | 加 | 納 | 源太郎 | B218 | 〃 | | B224 |
| 大 | 勝 | 靖 一 | A105 | 加 | 部 | 純 司 | B312 | 〃 | | C213 |
| 大 | 串 | 徹太郎 | C301 | 片 | 桐 | 晃 | B108 | 熊 | 代 幸 伸 | D214 |
| 大 | 熊 | 邦 夫 | B206 | 〃 | | | B109 | 〃 | | D308 |
| 大 | 崎 | 隆 久 | D203 | 勝 | 山 | 憲 男 | C312 | 桑 | 沢 隆 文 | B103 |
| 大 | 滝 | 仁 志 | B311 | 金 | 子 | 浩 子 | A316 | 桑 | 野 潤 | D101 |
| 大 | 谷 | 杉 郎 | B217 | 兼 | 田 | 信 男 | A213 | 桑 | 原 勝 美 | D105 |
| 大 | 塚 | 俊 明 | C219 | 神 | 谷 | 純 生 | D301 | 桑 | 原 誠 | C222 |
| 大 | 野 | 涼 | C204 | 神 | 谷 | 信 行 | A101 | 〃 | | C314 |
| 大 | 橋 | 邦 夫 | A108 | 神 | 谷 | 英 夫 | D221 | 小 | 泉 修 三 | B306 |
| 大 | 橋 | 弘 士 | D212 | 苅 | 込 | 時 夫 | A220 | 小 | 泉 豊 張 | D107 |
| 大 | 平 | 司 | B222 | 川 | 上 | 義 信 | D204 | 小 | 泉 則 彰 | A216 |
| 大 | 森 | 健 | B203 | 川 | 口 | 修 一 | C311 | 小 | 浦 延 幸 | C301 |
| 大 | 藪 | 権 昭 | C224 | 川 | 渕 | 勝 弘 | D215 | 小 | 門 宏 | D220 |
| 太 | 田 | 正 史 | C108 | 神 | 崎 | 愃 | B206 | 小 | 駒 益 弘 | B313 |
| 逢 | 坂 | 哲 弥 | A102 | 〃 | | | B313 | 小 | 寺 琢 郎 | A312 |
| 〃 | | | A103 | 木 | 村 | 紀 美 | D203 | 小 | 林 広 | C302 |
| 岡 | 崎 | 謙 二 | C222 | 木 | 村 | 幸 雄 | A217 | 小早川 | 紘 一 | A317 |
| 岡 | 田 | 誠 二 | D306 | 城 | 内 | 博 司 | D209 | 〃 | | B215 |
| 岡 | 田 | 元 次 | C104 | 喜 | 多 | 英 明 | A206 | 後 | 藤 寛 夫 | D212 |
| 〃 | | | C105 | 〃 | | | A311 | 黄 | 仁 基 | B209 |
| 奥 | 埜 | 計 造 | D224 | 〃 | | | A312 | 合 | 田 健 介 | D311 |
| 奥 | 山 | 優 | C223 | 菊 | 池 | 実 | C107 | 金 | 野 英 隆 | C106 |
| 長 | | 哲 郎 | A105 | 〃 | | | D301 | 佐 | 伯 静 江 | C105 |
| 押 | 谷 | 政 彦 | B218 | 岸 | | 富 也 | C305 | 佐久間 | 清 一 | D220 |
| 尾 | 上 | 秀 夫 | B104 | 〃 | | | C316 | 佐々木 | 健 | A208 |
| 加 | 藤 | 博 章 | B224 | 久志本 | | 俊 弘 | A209 | 佐々木 | 英 夫 | A213 |
| 加 | 藤 | 均 | B307 | 久 | 保 | 雅 彦 | A109 | 〃 | | A313 |
| 加 | 藤 | 人 士 | A103 | 久保田 | | 隆 | B217 | 佐々木 | 義 典 | D211 |

佐治　孝　C221
〃　C306
佐治哲夫　A214
〃　A215
佐藤一直　D223
佐藤靖香　B219
佐藤教男　C219
〃　D205
佐藤晴邦　B103
佐藤広士　D304
佐藤　誠　A107
〃　B308
佐藤　実　D305
〃　D306
〃　D311
〃　D312
〃　D313
〃　D314
佐藤祐一　A222
〃　A223
斎藤興司　A203
斎藤俊彦　B307
斎藤道夫　D217
〃　D218
坂井　寿　D309
坂下雅雄　D205
坂庭　博　B217
坂本芳一　C108
〃　C109
酒井貴明　D206
桜井泰子　A219
真田　誠　C102
沢田喜充　A102
沢本博道　B315
志村美知子　C307
清水健一　D309
塩川二朗　D206
〃　D222
〃　D223
〃　D224
柴田日出男　A314
下郡一利　D304
菅原陸郎　A107
鋤柄光則　A308
杉山幸三　D303
鈴木周一　A109
鈴木　伸　B103
鈴木　喬　B207
〃　D209
鈴木　邁　B301
〃　C311
〃　D219
鈴木敏正　D313
鈴木　豊　D107
清山哲郎　C104
〃　C105
関戸　聰　B222
関根　功　B106
関根太郎　B107
〃　C202
〃　C212
千崎清司　D308
田口　徹　A303
田坂明政　A314
〃　B224
〃　C213
田島　栄　C102
〃　C307
〃　D309
田中洋一　C221
田村英雄　A305
〃　A306
〃　A307
田村紘基　D208
多田欣也　B216
高須芳雄　B309
〃　D202
高野　悟　C208
〃　C209
高橋謙一　D208
高橋祥夫　B302
高橋武雄　A104
高橋武彦　D105
〃　D106
〃　D107
〃　D108
〃　D109
〃　D221
高橋英明　C308
高橋正雄　A220
〃　A304
〃　B205
高橋康隆　D303

高村喜代子 A221
〃 A224
高村勉 A221
〃 A222
〃 A223
〃 A224
龍興修 A317
滝沢利枝 B308
竹内潔 B106
竹原善一郎 A104
〃 A309
〃 B108
〃 B109
〃 B304
武田義章 D307
谷口功 C212
谷沢善明 C220
立木正泰 A303
槻館俊郎 D104
佃一利 B303
佃一志 B311
土谷美枝子 A219
鶴岡武 B223
〃 C214
水流徹 C216
〃 C217
手塚還 A105
寺沢敏夫 A106
〃 C203
寺司和生 B309
外島忍 A211
外島忍 A212
〃 A213
〃 A313
〃 D203
〃 D204
富田忠治 B306
中島重雄 B316
中島剛 B208
中西和美 D302
中村節子 A219
中村俊夫 B316
中村豊久 C217
中村芳人 C104
永井隆 C305
〃 C316
永松政俊 B312
永山政一 C106
〃 C308
〃 D208
長浦茂男 A108
並河洋 D311
仁木克己 C304
新居和嘉 D201
新関良夫 D104
西川治良 C309
西田光夫 C215
西畑徹 D222
西村尉辞 B217
西村孝昭 C109
根岸明 D103
能登谷玲子 A207
野口文雄 C107
野崎健 A316
〃 B219
〃 D103
野田義夫 D108
橋浦利是 D104
初鹿敏明 C220
〃 C302
〃 C303
浜野裕司 D207
早川保昌 B207
〃 C220
〃 C302
〃 C303
〃 D209
林忠夫 B305
〃 C312
〃 C313
〃 C315
原留美吉 D307
春山志郎 C103
〃 C216
〃 C217
日岡真一郎 C309
日根文男 C211
樋口俊一 B220
樋口正敏 C211
久野武夫 A106
〃 C203
菱垣広人 C309
平塚治男 A207

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 広岡謙三 | B305 | 松島龍夫 | A203 | 箕浦秀樹 | A303 |
| 広瀬和雄 | C214 | 〃 | A204 | 宮坂明 | C213 |
| 広原邦彦 | D212 | 松田秋八 | A207 | 向正夫 | C204 |
| 笛木和雄 | B314 | 〃 | A208 | 〃 | C205 |
| 〃 | D102 | 〃 | A209 | 向坊隆 | B314 |
| 〃 | D213 | 松田好晴 | B309 | 〃 | D102 |
| 福本幸男 | B305 | 〃 | D202 | 〃 | D213 |
| 藤嶋昭 | A308 | 松永強 | B305 | 元島栖二 | D303 |
| 〃 | A317 | 松永守央 | B204 | 本尾哲 | B211 |
| 〃 | B215 | 松野武雄 | B104 | 〃 | B212 |
| 藤田登美雄 | A314 | 〃 | B105 | 〃 | B213 |
| 古川直治 | C312 | 松原清 | C307 | 〃 | B214 |
| 〃 | C313 | 松本昭 | D206 | 森健実 | C102 |
| 古屋長一 | B213 | 松本修 | B206 | 森口康夫 | D304 |
| 〃 | B214 | 〃 | D217 | 森本昭俊 | C107 |
| ホー・ライ・フーン | B217 | 〃 | D218 | 諸住高 | C215 |
| 細川邦典 | C222 | 松山文雄 | D109 | 〃 | D212 |
| 〃 | C314 | 三沢俊司 | D214 | 矢野誠二 | B206 |
| 堀内宣利 | B103 | 三沢誠一 | C213 | 保田昌樹 | C211 |
| 堀田紀好 | B218 | 三田村孝 | D301 | 山川宏二 | C206 |
| 本多健一 | A308 | 三宅義造 | B220 | 〃 | C207 |
| 〃 | A317 | 〃 | B302 | 〃 | C208 |
| 〃 | B215 | 〃 | B303 | 〃 | C209 |
| 本多正孝 | A312 | 〃 | B304 | 山口正博 | D301 |
| 前田一 | A307 | 御子柴均 | A313 | 山崎久志 | A218 |
| 鈎三郎 | D215 | 簾田梅子 | B221 | 山崎陽太郎 | D313 |
| 松井弘 | A106 | 水上邦夫 | B218 | 〃 | D314 |
| 松浦宏太郎 | B216 | 水越広明 | B301 | 山下嗣人 | B221 |
| 松岡政夫 | C315 | 水崎純一郎 | D102 | 〃 | B223 |
| 松木健三 | B308 | 水野忠彦 | C215 | 〃 | C214 |
| 松下孝 | C305 | 南晋一 | C309 | 山下正通 | A314 |

| | | |
|---|---|---|
| 山下正通 | B224 | |
| 〃 | C213 | |
| 山田珠樹 | A214 | |
| 山田大十 | D302 | |
| 山田久雄 | B221 | |
| 山村勝美 | B306 | |
| 山本治 | D108 | |
| 〃 | D109 | |
| 山本隆 | C224 | |
| 横田哲 | B301 | |
| 横山隆允 | A315 | |
| 吉沢四郎 | A104 | |
| 〃 | A309 | |
| 〃 | B108 | |
| 〃 | B109 | |
| 〃 | B202 | |
| 吉沢四郎 | B203 | |
| 〃 | B204 | |
| 〃 | B304 | |
| 〃 | C206 | |
| 〃 | C207 | |
| 〃 | C208 | |
| 〃 | C209 | |
| 吉武優 | C206 | |
| 〃 | C207 | |
| 吉田忠 | A102 | |
| 〃 | A103 | |
| 〃 | A219 | |
| 吉野孝 | D218 | |
| 吉野隆 | A217 | |
| 吉原一紘 | D201 | |
| 吉村卓二 | B224 | |
| 吉村力 | A308 | |
| 吉山明子 | B107 | |
| 芳尾真幸 | B312 | |
| 米沢成佳 | B302 | |
| 米田登 | C301 | |
| 米山宏 | A305 | |
| 〃 | A306 | |
| 〃 | A307 | |
| 渡辺信淳 | B208 | |
| 渡辺正 | A317 | |
| 渡辺文代 | A221 | |
| 〃 | A224 | |
| 渡辺正秀 | C303 | |
| 渡辺政広 | B211 | |
| 〃 | B212 | |
| 渡辺道夫 | B106 | |

**電気化学協会第41回大会講演要旨集**

定価　2,500円

昭和49年3月23日印刷
昭和49年3月25日発行

編　集　　電気化学協会第41回大会実行委員会

発　行　　東京都千代田区有楽町1-11 新有楽町ビル
社団法人　電気化会協会
電話　03(214)6001・6002
振替口座　東京55579番

印　刷　　研友社　東京都文京区湯島2-27-7
03(831)8833