

- (東京)で開催。
- 1) 学術講演会(3会場, 3日間) 研究発表195件, 参加者471名
 - 2) 各賞表彰ならびに受賞記念講演3件, 出席者200名
 - 3) 特別講演ならびに招待講演各1件, 出席者150名
 - 4) 懇親会ならびにミキサー 参加者各100名
 - 5) 第13回腐食防食セミナー(東京) 講演7件, 参加者109名
7. 会誌「電気化学および工業物理化学」の発行
発行回数12回 (Vol. 43 No. 1~12), 総ページ数880ページ, 本文760ページ, 会告64ページ, 目次その他56ページ, 発行部数50,400部
掲載内容: 展覧12件, 総説17件, 講義1件, 解説14件, 報告5件, 記事ほか6件, 報文93件(和文58件, 欧文35件), その他会告等
8. 新エネルギー源としての水素の製造とその周辺技術に関するセミナー
9月9日, プリヂストンホール(東京)において開催, 講義7件, 参加者80名。
9. 秋季大会(化学系学協会連合協議会合同大会)
10月17日~20日, 九州大学(福岡)において開催, 電気化学関係57件。
10. 水素利用サブシステム委託研究
工業技術院サンシャイン計画に基づく, 水素利用サブシステムの総合的検討と周辺技術に関する研究をテーマとする委託研究を受け, 調査研究を行った。
工業技術院より昭和49年度分委託研究費2,769,954円交付された。
11. 講演会, 討論会, セミナー
- (1) 第2回電子材料講習会 1月27,28日(東京)(窯業協会ほか)
 - (2) 第10回腐食防食懇話会 3月10,11日(大阪)(材料学会ほか)
 - (3) Bockris 教授講演会 3月17日(東京)
 - (4) 金属表面アカデミック研究討論会 5月20日(東京)(金属表面技術協会ほか)
 - (5) G. Petzow 博士講義 7月7日~10日(東京)
 - (6) 第14回腐食防食講習会 8月18~21日(京都)(材料学会ほか)
 - (7) 新エネルギー源としての水素製造, 周辺技術セミナー 9月9日(東京)
 - (8) 特殊加工技術講習会 10月16~18日(東京)(精機学会ほか)
 - (9) 第3回フッ素化学討論会 10月18日(福岡)(日本化学会ほか)
 - (10) 燃料電池講演会 10月22日(東京)(電気学会ほか)
 - (11) 第21回ポーラログラフイー, 電気分析化学討論会 11月13~15日(京都)(ポーラログラフ学会ほか)
 - (12) 第13回粉体に関する討論会 11月19~21日(京都)(粉体粉未冶金協会ほか)
 - (13) 第16回高圧討論会 12月1,2日(名古屋)(高圧ガス協会ほか)
 - (14) 界面電気に関する講演会 12月5日(東京)(油化学協会ほか)
12. エネルギー問題懇話会
- 99 電解質溶液の化学懇話会
主査 大滝仁志(東工大)
- 100 ソーダ工業技術懇話会
主査 吉沢四郎(京大)
- 101 電池技術委員会
委員長 三宅義造(大工試), 副委員長 田村英雄(阪大), 高橋樟彦(東芝レイ・オ・パック)
- 102 腐食専門委員会
委員長 岡本 剛(東理大)
- 103 溶融塩委員会
委員長 吉沢四郎(京大), 副委員長 塩川二郎(阪大), 渡辺信彦(京大), 平 敏雄(呉羽製鉄), 横田範之(大阪曹達)
- 104 電子材料委員会
委員長 塚本哲男(ソニー)
- 105 北海道支部
支部長 吉井周雄(北大), 副支部長 花岡実業(北海道曹達)
- 106 東北支部
支部長 外島 忍(東北大), 副支部長 梅津良之(秋田大)
- 107 関東支部
支部長 今井雄一(神奈川工試)
- 108 北陸支部
支部長 野村利生(福井工大)
- 109 東海支部
支部長 高木克己(静岡大)
- 110 関西支部
支部長 塩川二郎(阪大)
- 111 九州支部
支部長 影山 博(電気化学), 副支部長 占部明則(熊本大)
4. 第43回通常総会, 第58回評議員会
2月6日, 電気クラブ(東京)において開催, 次の議案をそれぞれ承認した。
1) 昭和49年度事業報告, 2) 会計報告, 3) 50年度役員, 4) 同事業計画, 5) 同予算, 6) 各賞受賞者, 7) 名誉会員推挙
出席: 総会36名(委任状977通), 評議員会25名(委任状46通)
5. 表彰
4月5日, 第42回大会時, 山梨大学(甲府)において次の各賞の表彰を行った。
棚橋論文賞 喜多英明「金属上の水素電極反応とエレクトロキニティクスに関する研究」
棚橋技術賞 横田範之ほか「ガス中の水銀除去技術」
村田和雄「微孔性合成樹脂薄膜“ユミクロン”の開発」
佐野進歩賞 相沢益男「生物電気化学の基礎および応用に関する研究」
片桐 晃「燃料電池, 排煙脱硫装置などの触媒として用いる炭素材料の物性に関する研究」
瀬尾真浩「エキソエレクトロン法による固体触媒に関する研究」
6. 第42回大会
4月5日~7日, 山梨大学工学部(甲府), 8日栗田工業講堂

- (東京)で開催。
- (1) 新エネルギー源としての水素製造, 周辺技術セミナー 9月9日(東京)
13. 高温化学研究懇話会
(1) 第1回高温化学研究会 12月5日(東京)
14. 電解質溶液の化学懇話会
(1) 第1回電解質溶液の化学懇話会 12月10日(東京)
15. 電池技術委員会
(1) 第16回電池討論会 11月5~7日(東京)
16. 腐食専門委員会
(1) Bockris 教授講演会 3月17日(東京)
(2) 第13回腐食防食セミナー 4月8日(東京)
(3) 第22回腐食防食討論会 10月16~18日(京都)
17. 溶融塩委員会
(1) 第9回溶融塩化学討論会 11月14,15日(東京)
(2) 溶融塩電解講習会 11月27日(京都)
18. 電子材料委員会
(1) 第8回半導体集積回路技術シンポジウム 5月22日(東京)
(2) 第7回境界領域の電気化学セミナー 11月6,7日(東京)
(3) 第9回半導体・集積回路技術シンポジウム 11月13,14日(東京)
19. 北海道支部
(1) 第2回北海道支部研究発表会 12月20日(札幌)
20. 東北支部
(1) 第7回セミコンファレンス 1月13,14日(瀨見)
21. 関東支部
(1) Bockris 教授講演会 3月17日(東京)
(2) 第7回電解製錬に関する懇話会 6月20日(東京)
(3) 第7回産業公害防止セミナー 7月2,3日(川崎, 鹿島)
(4) 新エネルギー源としての水素製造と周辺技術セミナー 9月9日(東京)
(5) 第7回境界領域の電気化学セミナー 11月6,7日(東京)
(6) 第9回溶融塩化学討論会 11月14,15日(東京)
(7) 秋季見学会 11月18日(秩父)
(8) Bard 教授講演会 12月23日(東京)
22. 北陸支部
(1) 春季講演, 見学会 5月19日(金沢)
(2) 夏季見学会 7月22,23日(福井)
(3) 北陸支部秋季大会 10月17,18日(長岡)
23. 東海支部
(1) 電気化学懇話会 7月18,19日(浜松)
(2) 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 10月20~23日(名古屋)
24. 関西支部
(1) 第4回新しい話題を深める勉強会 6月20日(京都)
(2) 第17回電気化学セミナー 7月15,16日(大阪)
(3) 第5回新しい話題を深める勉強会 9月5日(大阪)
(4) 泡のコントロールセミナー 10月13,14日(大阪)
(5) 第22回腐食防食討論会 10月16~18日(京都)
(6) 新しい材料セミナー 10月27,28日(大阪)
(7) 第5回電気化学講習会 11月10,11日(京都)
(8) 第6回新しい話題を深める勉強会 11月21日(京都)
(9) 溶融塩電解講習会 11月27日(京都)
25. 九州支部
(1) 見学会 2月17日(福岡)

- (2) 春季見学, 講演会 5月23日(北九州)
- (3) 第12回化学関連支部合同九州大会 7月12日(福岡)
- (4) 第17回分析化学講習会 7月23~25日(福岡)
- (5) 第15回工業物理化学講習会 9月1,2日(福岡)
- (6) 化学関係学協会連合協議会研究発表会 10月20~23日(福岡)
- (7) 秋季見学, 講演会 11月27,28日(鹿児島)

◇昭和50年度会計報告◇

財産目録
(昭和50年12月31日現在) (単位:円)

資 産		
科 目	内 容	金 額
現金・預金	預金現在高	3,754,915
未収入金	昭和50年度分会費, 広告料など	4,532,935
前払金	昭和51年度協会賞, 第43回大会費など	1,191,551
立替金	別刷印刷費, 水素エネルギー委託研究費	1,342,040
仮払金	職員雇用保険	13,762
什器備品	事務用什器, 備品類	422,920
敷金・保証金	事務所敷金, 保証金	1,997,316
有価証券	日本化学工業(株)株式 28,830株	1,441,500
繰延資産	棚橋賞々4号C分前払費	44,000
合 計		14,740,939
負 債		
科 目	内 容	金 額
前受会費	昭和51年度以降の未経過会費	6,064,960
仮受金	棚橋賞牌製作費引当	306,448
預り金	社会保険料, 支部, 委員会費など	4,760,315
借入金	三菱信託銀行より短期借入れ分	1,500,000
合 計		12,631,723
差引総財産		2,109,216

貸借対照表
(昭和50年12月31日現在) (単位:円)

借 方		貸 方	
科 目	金 額	科 目	金 額
流動資産	10,835,209	流動負債	12,631,723
現金・預金	3,754,915	前受会費	6,064,960
未収入金	4,532,935	仮受金	306,448
前払金	1,191,551	預り金	4,760,315
立替金	1,342,040	借入金	1,500,000
仮払金	13,762		
固定資産	3,861,736	基本財産	2,013,135
什器備品	422,920	棚橋基金	1,500,000
敷金・保証金	1,997,316	海外紹介誌基金	500,000
有価証券	1,441,500	終身会費積立金	13,135
繰延資産	44,000	剰余金	96,081
棚橋賞牌前払金	44,000	繰越期末残高	86,043
		当期剰余金	10,038
合 計	14,740,939	合 計	14,740,939

430

N

日本化学会第33秋季年会(含連合討論会)
化学関係学協会連合協議会研究発表会

合同大会

講演予稿集 I

(一般研究発表)

目次

C	防災・火薬類・燃焼	1
	環境化学 一 大気汚染	12
D	環境化学 一 水質汚染	28
	一 廃棄物	48
	一 水質汚染	56
E	物理化学(反応)	84
H	物理化学(物性)	101
I	錯体化学・有機金属錯体化学	141
	計算機化学	169
J	無機工業化学	176
	写真・印刷・けい光体	211
	化学工学	215
	電気化学	217
	腐食・防食	270
L	分析化学	274
M	地球化学・鉱物化学・宇宙化学	350
	無機化学	358
P	物理化学(構造)	390

日本化学会・日本分析化学会・電気化学協会・
日本薬学会各九州支部・有機合成化学協会
九州山口支部・日本農芸化学会西日本支部

(慶大工) 〇齊藤 誠 岸 富也 永井 隆

1) 金属電導性 Na_xWO₃ (MB) の電極を酸化し、Na を脱離させた電極表面が、n 型半導体層を形成していること、また、Na_xWO₃ は Na 濃度 x を 0.25 以下にすると半導体となることが知られている。しかし、電極自身が半導体である Na_xWO₃ の電気化学的研究は、ほとんどなされていない。本研究では半導体 Na_xWO₃ (SB) を合成し、その物性を光電気化学的方法により明らかにした。さらに、その電極挙動を光照射・遮断下でのアノード挙動を中心に究明し、MB と比較検討した。

2) 試料は Na₂WO₄ と WO₃ の熔融混合物を電解還元することにより合成した。組成および構造は X 線粉末回折法、X 線マイクロアナライザーを用いて決定した。SB 電極とリード線をオーミックコンタクトになるように銀ペーストで接続した。半導体の電導型は熱起電力の測定より決定し、比抵抗は 2 点法により求めた抵抗値より算出した。電気化学的測定には、1 N H₂SO₄、1 N NaOH および還元剤添加の硫酸水溶液を用いた。

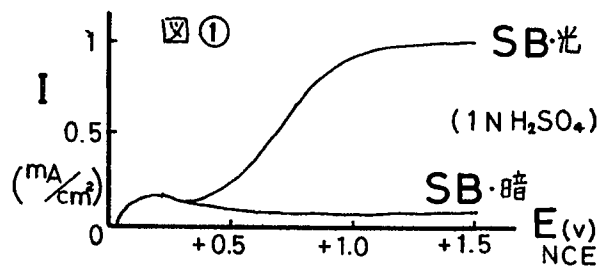
光電気化学的測定により SB のエネルギーバンドギャップ、E_g、フラットバンド電位、E_{fb}、電極表面の伝導帯下端のエネルギー準位、E_c、を求めた。さらに、種々の溶液中での SB と MB の電極挙動を、自然電極電位から酸素発生までの電位域で、電位走査法により検討した。

3) SB の諸物性の測定結果を表①に示す。実験ならびにその検討結果を以下に述べる。

表①

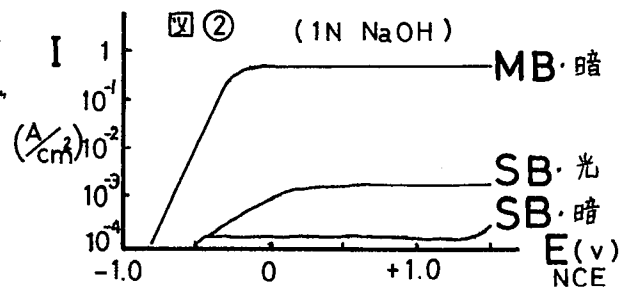
電導型	n 型	SB	SOLN.
比抵抗	≈ 10 Ω·cm	E _c	E _{Fe²⁺/Fe³⁺}
E _g	2.8 eV (300°K)	↑ 2.8 eV	E _{Br⁻/Br₂}
E _{fb}	+0.55 V (SHE) 1 N H ₂ SO ₄	E _v	

㉑ SB では図①のように、光照射によりその光電流は増大するが溶液の pH、電位走査速度にはあまり影響されない。また、光電流の出現電位は溶液の pH 値が高くなるとともに卑方向に移動する。暗電流は溶液の pH に無関係で、その値は小さく電位にもあまり影響されない。



㉒ 1 N H₂SO₄ 中で、MB の暗電流は SB より約 1 桁大きい。光照射による電流の増大はほとんど認められない。

㉓ MB の表面をアノード酸化して形成した半導体層に光を照射すると光電流を生じるが SB ほど大きくはない。



㉔ アルカリ水溶液中のアノード挙動を SB と MB とについて比較すると、図②のように SB は MB に比べて溶解し難い。

さいとうまこと・きしとみや・なかいたかし

(慶大工) ○美浦隆 岡田健 岸富也 永井隆

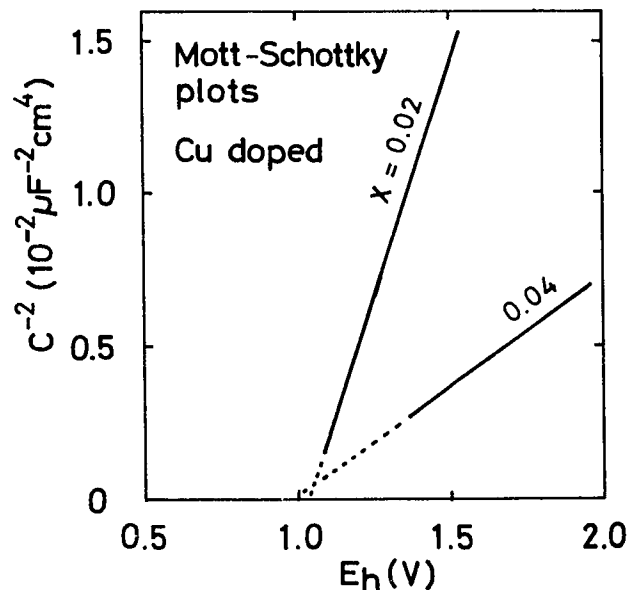
1. V_2O_5 の電気化学的挙動に関する基礎的知見を得るため、LiおよびCuの固溶によって結晶中のV(IV)濃度を制御し、フラットバンド電位、表面状態密度およびドナー密度と電極組成との関係を界面微分容量の測定結果などから検討した。

2. $M_x V_2O_5$ ($M = Li, Cu; x = 0, 0.02, 0.04$)を融液より析出させ、結晶の(010)へき開面を用いて試料電極を作製した。電解質溶液にはHCl-KCl系緩衝溶液を用い、KCl濃度を1Mとして高電導度を与えた。電極-電解質界面のインピーダンスをロックインアンプの応用によって電位走査下で測定し、CR直列の等価回路で微分容量 C を算出した。さらに、4探針法によって試料結晶の比抵抗を測定した。

3. 結晶中の電子の移動度が小さいために、空間電荷尺の緩和効果が1KHz程度の低い周波数から起こり、微分容量が減少することをすでに指摘したが、今回の一連の測定結果からもこの現象がほぼ確認された。表面状態容量の寄与がなく、かつ空間電荷尺の緩和現象も起こらない周波数域(数百Hz)での測定結果についてMott-Schottkyプロットを試みた。その一例を下図に示したが、広いアノード電位域にわたって直線関係が成立し、 V_2O_5 電極の場合にも半導体-電解質界面に関する従来からの典型的モデルが適用できるものと考えられた。これらの直線の傾きから結晶中の電子密度を求め、比抵抗の測定結果とも合わせて試料の電子物性を検討したところ、ドナーとして働くのはV(IV)の一部だけであることなどが明らかとなった。一方、直線のE軸切片からフラットバンド電位を求めたが、 x 依存性および固溶金属による差異はほとんど認められなかった。

これに対して、表面状態容量は固溶金属によって著しく異なり、Cu固溶体では x にほぼ比例することが分った。これらの結果から、表面準位は主として固溶金属原子によって提供されるものと推測された。

以上の結果、電極-電解質界面での電位分布をはじめとして、 V_2O_5 の電気化学的性質を解明するためのいくつかの知見が得られ、さらに、電荷移動反応に表面状態が関与する場合には、固溶金属によってその電極挙動が異なることが予測された。



みうら たかし・おかだ たけし・さしとみや・ながい たかし

【目的】これまで、塩化鉛(II)(融点 501°C)に各種一価金属塩化物を少量添加したときの導電率の測定から、導電率に及ぼすカチオンの影響を主として調べてきた。その結果特にKCl, AgCl, NaClを添加したとき、温度領域により違いはあるが、導電率の著しく増大することが分った。そこで今回は、各種ハロゲン化カリウムとハロゲン化銀を少量添加し、導電率に及ぼすアニオンの影響を調べた結果から導電機構を定性的に考察してみる。

【方法】各種添加物(KX, AgX | X=Cl, Br, I)と塩化鉛の必要量を1/50規定塩酸に加えて充分ぬり合わせ、約 110°C で蒸発乾固後約 150°C (真空中)で約3時間乾燥(水分を除いた)。冷却後、粉碎してタブレット(直径 30mm , 厚さ 2.3mm)に加圧(2t/cm^2)成型した。これに黒鉛電極をぬり、教杖を交互に黒鉛板ではさみ測定セルとし、カリウム塩添加の場合は $420^{\circ}\sim 430^{\circ}\text{C}$ に、又銀塩添加の場合は $320^{\circ}\sim 330^{\circ}\text{C}$ に予備加熱した。導電率の測定は、交流ブリッジ法(10KHz)により、昇温速度約 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った(N_2 気流中)。

【結果】1. 塩化鉛にカリウム及び銀のハロゲン化物をそれぞれ1及び3 mole%添加すると、いずれの場合もその導電率は増大した。高温領域では添加量の多い方が導電率の大きくなる傾向を示したが、低温領域ではこの傾向は殆んど見られなかった。2. 塩化鉛にハロゲン化カリウムを3 mole%添加した場合、 400°C 前後で導電率が急増した。示差熱分析の結果、KCl, KBr, KIの添加の場合それぞれ 420° , 415° , 395°C 付近に吸熱ピークが見られ、導電率の立ち上る温度とほぼ一致することが分った。3. 塩化鉛にAgCl, AgBr,を1及び3 mole%添加した場合、 315°C 付近で導電率が急増した。示差熱分析の結果、ほぼこの温度付近に吸熱ピークが見られた。一方、AgIを添加した場合、導電率の立ち上りは見られず、又示差熱曲線にピークは現われなかった(Fig 1)。4. カリウム塩と銀塩とを1.5 mole%ずつ同時に添加(KCl+AgCl, KBr+AgBr, KI+AgI)した場合、いずれの組合せに於ても、低温領域ではカリウム塩の効果、又高温領域では銀塩の効果導電率を支配している。5. 降温方向で導電率を測定した場合、温度領域により差はあるが、いずれの場合も昇温方向での導電率値よりも大きな値が得られた。6. 以上のことより、1) 導電率に及ぼすアニオンの効果は、AgIの場合を除いて、その種類によらずほぼ類似していること、2) 高温領域ではKoch-Wagner型メカニズムが、又低温領域では界面伝導、溶解度等が、導電率を支配していると考えられることが分った。

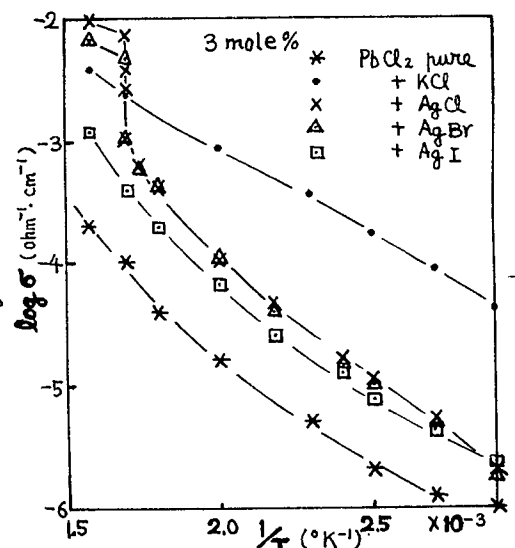


Fig.1. Electrical conductivity of Lead chloride as a function of temperature

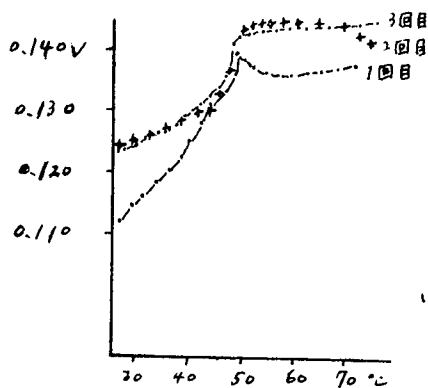
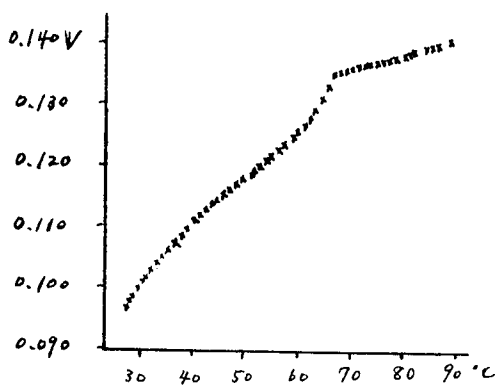
たかぎおさむ・にいせきよしお・みだのへいしろう・おのでらよしお

(東大生研) ○ 児玉俊子・武藤義一

1. イオン伝導性を有する M_2HgI_4 ($M=Ag, Cu$ など) は、構造が簡単であり、室温付近で order-disorder 型の二次の相転移を行なう。 $M|M_2HgI_4|graphite$ 電池を構成させ、相転移前後における平衡電位の温度変化を測定することにより、二次相転移における熱力学的諸量 (G, H, S) の変化を実験的に明らかにすることを試みた。二次の相転移に関する議論は、従来、入型の異常比熱を観測し、これを統計力学的に検討したものであったが、電気化学的に平衡電位を求める方法によれば、温度に関する一次微分を行うことによりエントロピーの変化を直接的に観測することが可能である。

2. 試料は K_2HgI_4 eq. より合成した。 Ag_2HgI_4 は暗所で作製、純黄色粉末のみ使用し、 Cu_2HgI_4 は熱濃塩酸より再結晶した粉体を使用した。銀、銅は高純度の粉末の市販品を使用した。電池は、KBr 錠剤整形器に陰極、電解質、陽極試料を3層に配置、加圧整形し、セル雰囲気として N_2 ガスを通じ構成させた。温度は傍熱型ヒーターに直流安定化電源を通じて変化させ、手動で制御した。平衡電位測定は高抵抗を有する直流電圧計により短時間に行ない、定温に達してから定常値に達するまで測定を繰り返した。

3. $Ag|Ag_2HgI_4|graphite$ 系では、 E_0-T 曲線は1図の様になり、 N_2 の処理の方法によつて O_2, H_2O 等が混在する場合は、高温相で酸化物生成に伴う E_0 の低下(2図)が見られるが、同一試料について再測定を繰り返して、表面の被覆が完了すると1図に類似した挙動を示す。 Ag_2HgI_4 の二次の相転移においては、 $G(T)$ は $S(T)$ 曲線の2段階に渡る変化と類似した。既述、order parameter の急激な変化を伴う中間状態を経由すること、また、エントロピーの大小関係は、 $S_{中間} > S_{低温相} > S_{高温相}$ であり、転移に伴う自由エネルギーの変化は約 0.2 Kcal/eq. であることが明らかになった。しかし、 $Cu|Cu_2HgI_4|graphite$ 系では、酸化物形成が容易であり、加圧整形時に粉体に含まれる酸素により、 Cu, Cu_2HgI_4 境界面に酸化物が生成するため、高温にて前電解を行ない、電気化学的に陰極に Cu 、陽極に HgI_2, I_2 等を生成し、測定を行なったが、annealing が不十分(約 130° で試料が成分に分解)なため平衡系の形成が困難であった。



11分と等温曲線

こたまとし = , むじ) まいり

1. 超イオン伝導における協同機構を解明する目的で、二次元イオン伝導性を有し、かつ、イオン伝導面の構造が比較的簡単であるRb-, TL-β-アルミナの結晶構造を解析し、伝導イオンの分布状態を、Ag-, Na-β-アルミナと比較検討した。今回報告するTL-β-アルミナの結晶構造は、前回に報告した同化合物の解析結果が好ましくなかつたため、新たに良好な結晶状態、結晶形を有するものを選択し、解析したものである。

2. 試料は、Na-β-アルミナ単結晶とTLNO₃, RbNO₃融液とのイオン交換により作製した。結晶はともに、無色透明板状で六方晶系に属し、空間群はP6₃/mmc, 結晶学的データは以下の様である。強度データは四軸型自動回折計を用いて測定、解析は三次元 Patterson

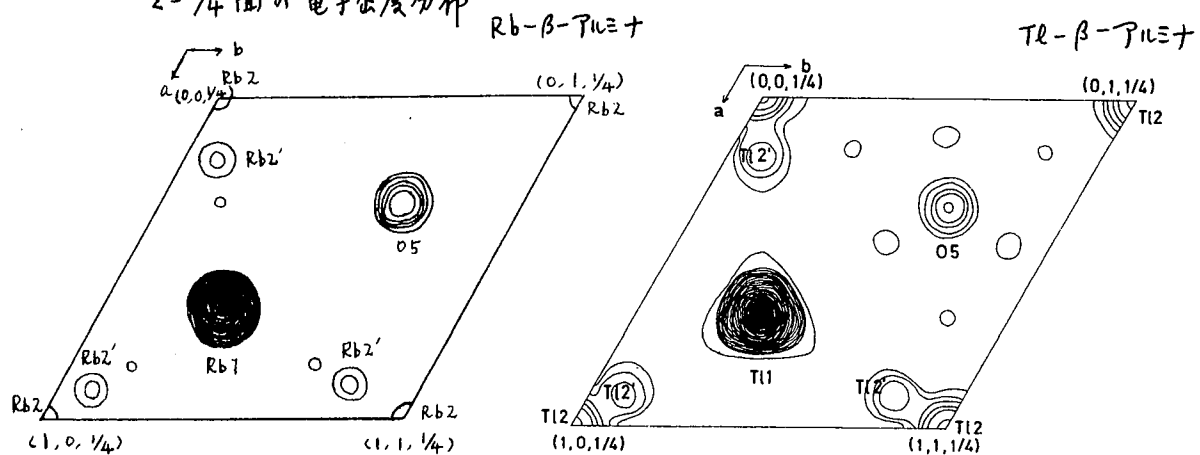
Rb-β-アルミナ $a = 5.600(1), c = 22.87(1) \text{ \AA}, V = 621.0 \text{ \AA}^3, Z = \text{Rb}_2.6 \text{ Al}_{22} \text{ O}_{34}, R = 0.079$, 独立な反射数 331個, 測定範囲 $0 \leq 2\theta \leq 100^\circ$

TL-β-アルミナ $a = 5.598(1), c = 22.93(1) \text{ \AA}, V = 622.3 \text{ \AA}^3, Z = \text{TL}_2.7 \text{ Al}_{22} \text{ O}_{34}, R = 0.063$ (最終値), 独立な反射数 351個, 測定範囲 $0 \leq 2\theta \leq 100^\circ$

合成より行い、ブロック近似最小二乗法により精密化を行なった。解析の最終段階で伝導イオン種の重値を変動させ、X線的に組成比を決定した。

3. 結晶構造は、spinel blockと伝導イオン層とがc軸方向に交互に積層なることにより構成され、両者は共有結合性Al-O-Alカラムにより結合されている。いずれの化合物においてもspinel blockの大きさは不変であり、c軸方向の格子の伸縮は伝導イオン層の厚みの変化に依るものである。伝導イオンは、基本的にはaBR位置を経由して、最も存在確率の高いBR位置(packing的に良好、かつ、イオン性O₃-M-O₃結合による安定)間を移動するが、伝導イオンの相違に応じて安定化する補助位置に変化が現われる。既ち、分極性のあるAg, TLの場合、直線型O-M-O結合による安定化するaBR位置の存在確率が高いが、イオン性の強いNa, Rbの場合、aBR位置に近接し、結晶学的には同価である3つのaBR'位置(歪曲したO₃-M-O₃結合)の存在確率が高くなるニヒカ”明らかになった。

Z=1/4面の電子密度分布



こた”ま としこ , むじう ぎ”いり

(東工試) 深沢 旭・植田 稔・小池幸池

[目的] 電極を食塩電解陽極として使用するには、塩素発生過電圧も低いことが必要である。すでにアルカリ浴により銀陽極上に歪のないα型PbO₂層を電着でき、且つ得られる被覆型電極の電気抵抗も小さくできた。これに基づき、銀メッキしたTiラスを基体とし、上述のPbO₂を電着被覆することを特徴とする電極を新型二酸化鉛電極と名付けた。α型PbO₂電極の塩素発生電位はまだ明らかでないので、他の電極と共に比較測定する。

[方法] 試料電極は、銀メッキTi線に上述のPbO₂を電着被覆したもの(αと略)、αを基体として硝酸鉛浴より通常の方法でPbO₂を更に電着したもの(β)、RuCl₂のpropanol溶液をTi線に塗布して400℃で焼付けたもの(Ru)などを用いた。RuはDSAと略称される電極に相当する。電解液は局方NaCl300g/lの液を精製し、陽極液にはCl₂を飽和(pH約2.5となる)させた。素焼アルミナを隔膜とした。塩素発生電位の測定には規制電流値を1 decade/40 min の速度で増減した。

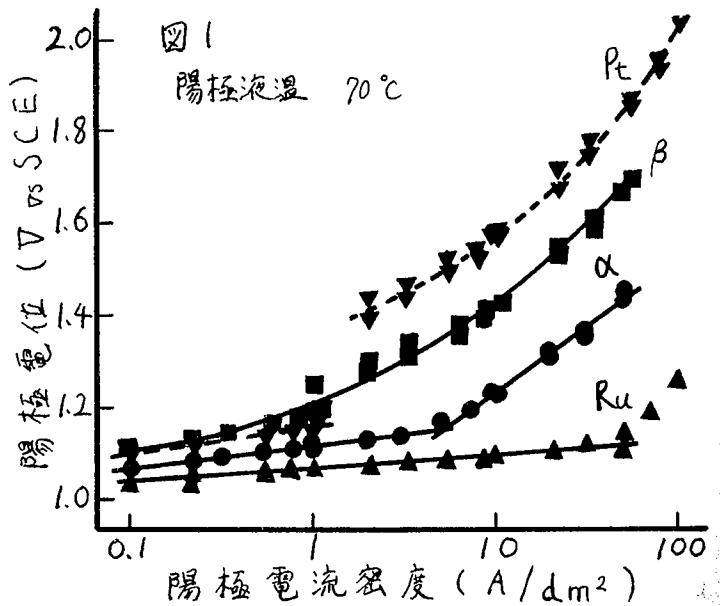
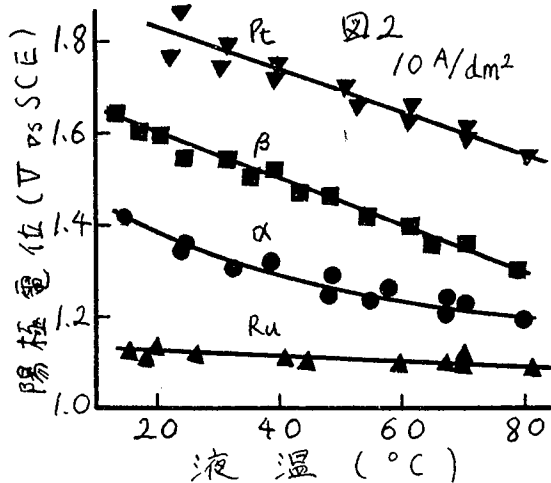
[結果] 図1では電流密度1 A/dm²以上で各電極の差異が顕著になる。PbO₂電極表面をNa₂SO₄の布ヤスリでこすったり、裏半円筒面をシールしても、同一電流密度に対する電位は同じであった。隔膜法DSAで通常用いられる25 A/dm²では³⁾ αはRuより約0.25 V高く、βは更に0.2 V高い。なお20℃ではβは直線となり、αのTafel直線の交点は0.3 A/dm²となった。図2ではRuのみが、昇温による電位低下の少ない点が注目される。浴電圧についても図2と同様な結果が得られた。新型二酸化鉛電極は、塩素発生過電圧、耐久性、価格などから、黒鉛電極とDSAとの中間的な性格を有すると思われる。

1) 深沢, 植田, 日化第27秋季年会講演予稿集I, p.584 (1972)

2) 深沢, 植田, 末貞, 日化第30春季

年会講演予稿集II, p.1063 (1974)

3) 山本, 化学工業, 29, 1602 (1973)



ふかさわあきら・うえだみのる・こいけこうじ

(東工試・三和ケミカル研) ○ 深沢 旭 植田 稔 小池幸治
愛谷美彦 大島武彦 大久保勇造

1 わが国の電解ソーダ法の隔膜法転換に伴ない要望されている電解用陽極として、また電解酸化および電解透析、同浴上法など排水の電解処理用として広範な新用途があり、かつその期待に沿い得る独得の性能を有し廉価に製造可能な電極として二酸化鉛電極が挙げられる。筆者は旧来の板状電極にあった諸欠点を除き工業的応用のため新構想の下に、チタンラスを基体とする新被覆型電極の開発研究を行なってきた。すなわち既報の銀メッキチタンへの電着による高電導性の付與、歪みし電着による耐久性の向上その他軽量化、低価格の実現が可能となった。特に電導性、歪み、耐久性を考慮し α および β 型 PbO_2 層の特性を生かし長短相補な $(\alpha + \beta)$ 層よりなる改良型電極の能率的製造法が実現し併期の条件に適合する電極が完成の域に達したと考えられる。今回は種々な試製電極を用いて短期あるいは長期的な電解を行ない特にその電解消耗について検討した。

2 主要電極の製造法は軽量かつ強靱なチタンラス(1mm線)を前処理后銀メッキ等を施して基体とし、次に PbO を飽和した4N NaOH浴中で定電位法で全く電着歪みを有しない α 型を電着し必要あらば更に25%硝酸鉛浴中で β 型を重ね電着するがこの際特に流液式電解として中和槽を設け電解液を中和しPHを4以上に保つ必要がある。

電着層の厚さは短期消耗試験なら0.2mmでも差支えないが長期では0.5~1mmが望ましい。短時間で他の性能試験と同時に行なうたものは石棉隔膜を有する二室電解槽で、長期試験では隔膜なしで電解液は毎週更新した。

基体へのメッキはAgのほかNi, Feも試みられ、これら電極の希硫酸あるいは食塩水中の消耗はAgの場合他二者の1.5~3倍の耐久性を示し、 PbO_2 層厚はコンポール等の存在に左右されるものゝ一般には0.3~0.5mm以上あれば相当長期に耐えることが知られた。

アルカリ浴あるいは硝酸鉛浴より各電着される α ,あるいは β 型の比較試験では消費量が α の約0.4g/KAHに対し β では0.16と少なく電極表面は β で蔽うのが好ましい。(ただし α の存在は歪みを減少する。)

食塩電解における(Ti-Ag- α - β)型電極の消費量に及ぼすDAの影響はDA 20~50 μm^2 (60°C)の範囲において0.2~0.5 g/KAHであるがDA=50以上では増加する。電解温度の影響は比較的明らかで、13~70°Cの所定温度(DAは30, 50 μm^2)での結果は13°Cでは消耗殆ど零、30°Cで0.1 g/KAH以下、しかも液中に褐色の浮遊微粉は認められず電極劣化は極めて少ない。60°C以上では0.5~0.9 g/KAHに増大し液はやや褐色に濁る。

また、電流濃度の実験からは極の活面積の大小が消費量に影響する傾向があることも認められた。なほ、上記の型の電極の長期耐久試験を継続しているが200余日後においてもいまだ異状が認められず耐久性は充分にあるものと思う。

ふかさわあきら・うえだみのる・こいけこうじ・あいやよし
ひこ・おおしまにけいこ・おおくほゆうぞう

(青山学院大理工・東工大工) の 中山 善三郎 神崎 愷
松本 修 青柳 茂*

目的：電極反応への溶媒和電子の寄与に関してはこれまで多くの報告がなされているがそれらの間には必ずしもよい一致はみられない。本研究は溶媒和電子の電極反応(交換電流密度など)がくわしく調べられているHMPA(リン酸ヘキサメチルトリアミド)を用いてこの溶媒和電子の寄与を明らかにすることを目的としている。溶媒和電子の反応についてはこれまで化学ポテンシャルの差の大きい系が用いられ、その速度はほとんど拡散支配に近い値が報告されている。本研究では溶媒和電子の酸化還元電位に近くかつ反応が単純なナフタレン、ビフェニルおよびベンゼンを取りあげ、その電極反応への溶媒和電子の寄与の有無を調べた。

実験：溶媒としてはHMPAを環流し、減圧蒸留後、金属ナトリウムを溶解して完全に脱水したものをを用いた。支持塩はナフタレン、ビフェニルに対しては過塩素酸ナトリウム、ベンゼンに対しては過塩素酸セシウムを用いた。水銀電極の場合は過塩素酸テトラブチルアンモニウムを用いた。電解槽は中を真空で引いた後、アルゴンで置換して用いた。電極は金、白金および水銀を用い、参照電極は飽和カロメル電極を用いた。ナフタレン、ビフェニルおよびベンゼンのアニオンラジカルの生成はE.S.R.スペクトルの測定により確認した。分極曲線の測定は電位走査法により行なった。

結果：電解を行なうに先だって、E.S.R.スペクトル測定を行なった。ナフタレンおよびビフェニルでは安定なアニオンラジカルの生成を示す吸収が得られた。Tuttleらは、DMF中で常温ではベンゼンアニオンラジカルと可逆である橙色の反磁性物質の生成を報告している。本研究においてベンゼンをナトリウムにより還元した場合は、これまで報告されているようにプロトネーションが起こり溶媒和電子の吸収のみが観測されたが、ルビジウム、セシウムにより還元した場合は、上述の橙色の生成物が認められた。その物質のE.S.R.スペクトルには吸収は観測されずTuttleらの結果とよい一致を示した。

分極曲線の測定を行なった結果ナフタレン、ビフェニルについて、それぞれ約-2.6V、-2.7Vに半波電位を持つ電流が観測された。ベンゼンでは溶媒和電子の溶出に近い電位に還元電流が認められた。

ナフタレンおよびビフェニルの還元過程への溶媒和電子の寄与は、それらの均一系での電子交換反応速度および不均一電子移動反応速度($1\text{cm}^2/\text{s}$ 以上)から考えて、その可能性はきわめて少ないと思われる。なぜならば溶媒和電子の交換電流密度は比較的小さい($\sim 10^{-2}\text{A}/\text{cm}^2$)からである。ベンゼンについても均一系電子交換速度 $5 \times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$ その他から推定して電極反応の速度定数は少なくとも $1\text{cm}^2/\text{s}$ より大きくなる予想できる。したがってこの場合も溶媒和電子の寄与は否定的であり、今回の実験においてベンゼンの還元電流が観測されたことはこのことを支持している。しかしながらこの電流の帰属については今後さらに検討を必要とする。

なかやまぜんごぶろう・かんざきやすし・まつもとおさむ・あおやぎしげる

(早大理工) 逢坂哲弥、○長澤啓一、吉田忠

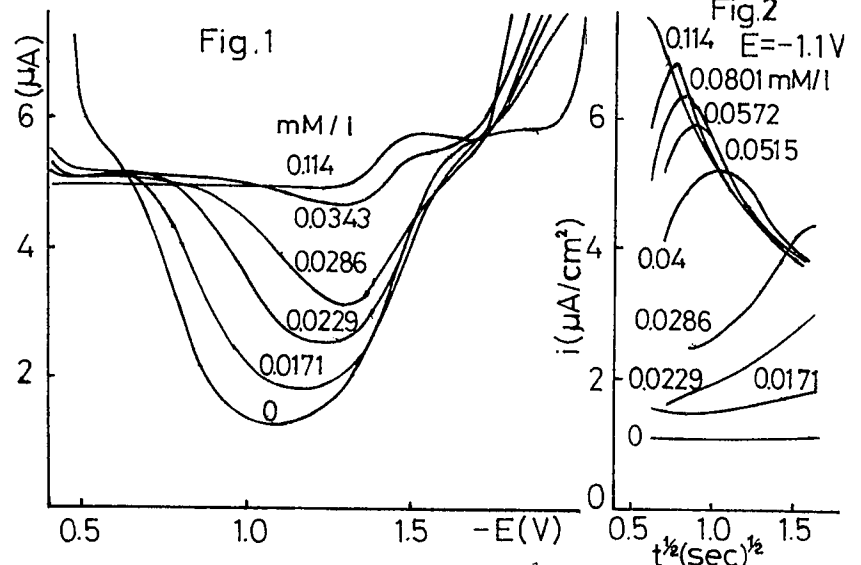
〈目的〉 演者らは非イオン性的高分子を用いて種々の復極剤について滴下水銀電極上での反応抑制効果の検討を行なって来た。イオン性界面活性剤も反応抑制効果を有するが、特に復極剤と活性剤の電荷が異なる場合には、反応を促進する例も考えられる。従って、アニオン性活性剤としてラウリル硫酸ソーダ (SLS) およびカチオン性活性剤としてエソミンを用いて反応に及ぼす影響、特に反応促進効果について検討を行った。

〈方法〉 測定は直流ポーラログラムの観測を主体とし、瞬時電流-時間曲線はセルとの間に5kΩの抵抗を挿入し、そのi-R降下より求めた。支持電解質は主に硫酸ソーダを用いたが、場合により他のものも使用した。なおエソミン¹⁾の平均分子量は422であった。

〈結果〉 Fig. 1 に0.01 N硫酸ソーダ溶液中の過硫酸カリウムの直流ポーラログラムを示した。このように支持電解質が低濃度の場合には二重層効果により限界電流値はたるみを生じるが、これにエソミンを添加していくと、図に示す様に徐々に電流値が増加し、反応が促進される。-1/17における瞬時電流密度-時間曲線(i-t^{1/2})をFig. 2に示した。高分子が電荷授受律速反応を抑制する場合、i-t^{1/2}の関係は電流密度が直線的に減少する部分と、その後吸着飽和に達したため電流密度が一定になる部分とに分かれる¹⁾しかし、この系においては、エソミンの被覆率(被覆率はiに比例)の増加に従って次第に電流密度が増し、ある極大を経た後再び電流密度は減少していく。しかし、その平衡値はエソミンが共存しない場合よりも大きく、平衡に達した後も反応が促進されることが認められる。過硫酸イオンに対してアニオン活性剤のSLSを添加した場合には、SLSの吸着電位領域で抑制が観測され、その抑制挙動はすでに検討した非イオン性高分子の場合と類似していた。カチオン反応として銅テトラエチレンペンタミン錯体反応を取った場合には、SLSは反応を促進し、エソミンは反応を抑制した。従って、復極剤と活性剤の電荷の組み合わせが反応を促進させる重要な因子であろう。

1) T.Ohsaka, Y.Iida, T. Yoshida, Bull.Chem.Soc. Jap., 48, 1993(1975).

2) R-N<(CH₂CH₂O)_xH R=C₁₂ X+Y=5
ライオン・アクリ社製



Polarograms (Fig.1) and i-t^{1/2} curves (Fig.2) in (0.01 N Na₂SO₄ + 1 mM K₂S₂O₈ + x mM Ethomeen).

おおてかてつや、ながえわけいり、よしだただし

(東芝総合研) ○佐藤祐一, 土門知一, 高村 勉

1. Sn^{2+} を含む酸性溶液中で Au 電極を陰分極すると, Sn^{2+}/Sn の標準電位より正電位で Sn の吸着が起る。鏡面反射率変化の波長依存性を測定解析することにより, この Sn 金属吸着層が, どの程度 bulk 金属の性質と類似しているか, 否かを知ることを目的とする。

2. 1 M HClO_4 溶液中で cyclic voltammetry と鏡面反射率法を併用し, 作用電極として平滑金電極を用いて, Sn^{2+} の挙動を検討する。光の反射回数を 1 回とし, 入射角 10° の直角偏光にて, 反射率—電位 (R/R_0 -E) 曲線の測定を行なった。

3. Sn^{2+} を含む溶液の i -E 曲線 (図 1-a) には数本のピークが現われる。この中, ピーク I は $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}_{ad}$ に基づく吸着波¹⁾で, $E^0 = -0.14\text{V}$ より正電位に現われている。ピーク II は吸着した Sn の酸化波である。 i -E 曲線と同時に記録した R/R_0 -E 曲線は b のようである。ブランク b' との比較から明らかのように, Sn の吸着にもとづき, 反射率が増加している。他方, 酸化方向への電位走査で反射率は低下し, Sn 層が消滅する。より多量の Sn^{2+} が存在する溶液について, R/R_0 -E 曲線を種々波長 (λ) で測定し, 反射率の変化分, $\Delta R/R_0$ を求め入に対しプロットすると図 2-a のようになった。

金属単原子層の形成に基づく反射率変化 ($\Delta R/R_0$) は式

(1) で与えられる。d を単原子層の厚さとするとき,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{8\pi n_s d \cos\varphi}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_M''(n_s^2 - \epsilon'_{Au}) + \epsilon'_{Au}(\epsilon_M'' - n_s^2)}{(n_s^2 - \epsilon'_{Au}) + \epsilon_{Au}''^2} \quad (1)$$

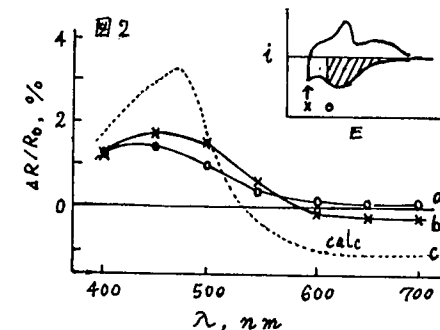
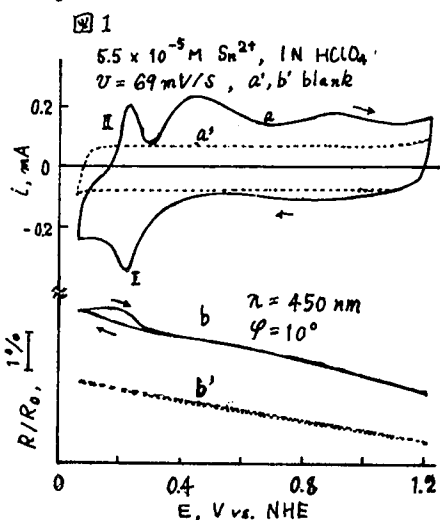
ここで, n_s は溶液の屈折率, ϵ'_{Au} , ϵ''_{Au} は Au の, ϵ'_M , ϵ''_M は析出金属の誘電率である。 ϵ' , ϵ'' は各々,

$\epsilon' = 2nk$, $\epsilon'' = n^2 - k^2$ で与えられる。Sn 吸着状態の光学定数が知られていないので, bulk Sn の値を用い, d として Sn の原子直径を用いて, $\Delta R/R_0$ を種々入について計算すると図 2-c のようになり 480nm 付近に極大を示した。曲線 a での Sn 吸着量は単原子層以下であるが bulk 金属の光学定数を用いた理論曲線にかなり似かよっていることから, Pb-Au の場合と同じく²⁾ 吸着層は bulk 金属の性質に近いことが予想される。より負電位での反射率変化 (図 2 上端図矢印) を入に対しプロットすると, b のようになり, より理論曲線に近づいた。

1) V. A. Vicente, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, **44**, 297 (1972).

2) T. Takamura, F. Watanabe, K. Takamura, *Electrochim. Acta*, **19**, 933 (1974).

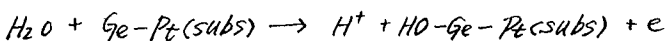
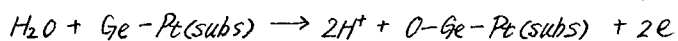
さとうゆういち, どもんともかず, たかむらつとむ



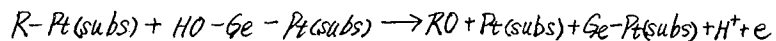
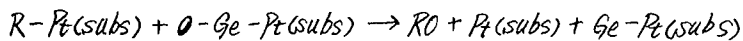
合金または *ad-electrode* 表面でそれらを構成する異種原子が原子的尺度で混在する場合、メタノール、ホルマリン、蟻酸、一酸化炭素などの酸化に対して電極の触媒活性が著しく向上することを見出ししてきた。このような効果は一成分は有機種を、他成分は酸素種を吸着するサイトとして機能し、その協力作用により現われることを、それぞれの吸着種の被覆率と組成の関係などより明らかにしてきた。上述の二元機能触媒説を基に新触媒の設計を試み、予測通り極めて有効な燃料酸化触媒を見出したので報告する。

Ge 電着白金電極 $Ge-Pt(subs)$ の CH_3OH , $HCHO$, $HCOOH$ (1M_l - 1N H_2SO_4) 酸化触媒能と組成の関係を図1~3に示した。単体白金 $Pt(subs)$ の酸化速度は $CH_3OH < HCHO < HCOOH$ の順に大きい。いずれの場合にも $0 < \theta_{Ge} < 0.5$ の領域で顕著な活性の増大が起ることがわかる。メタノール及びホルマリンの酸化において、0.5V (vs. RHE) では $Ge-Pt(subs)$ ($\theta_{Ge} = 0.5$) の活性は $Pt(subs)$ の活性の約10倍、蟻酸の酸化において0.6V で同程度の活性の増大が起る。前二者は高電位になるに従って増大効果は少なくなるが、後者は0.5V 以上の電位領域でその効果が大きいことが認められた。

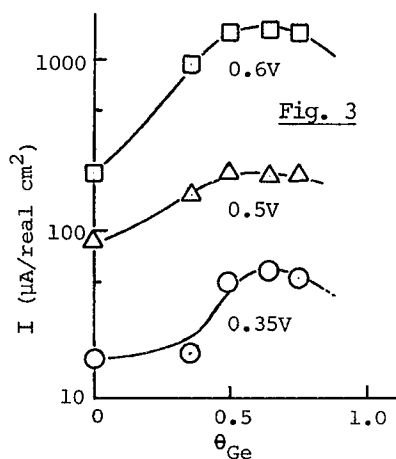
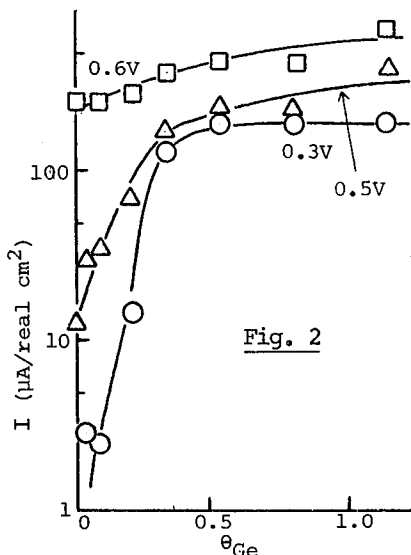
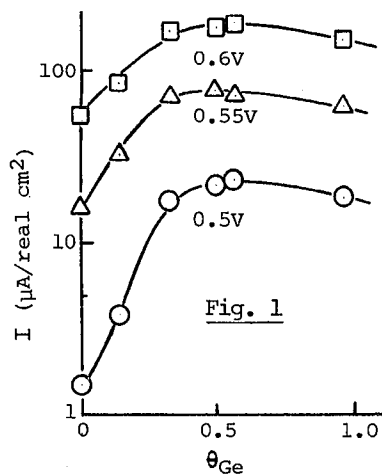
上述の化合物の酸化においては、提唱されている主酸化反応経路または複反応経路に酸素賦与を必要とする過程が含まれる。この過程は律速反応または主反応の被毒反応となる。二元機能触媒機構による活性化が生ずるためにはGe吸着原子が素地白金よりも卑な電位で酸素種を吸着することが求められる。下記の反応は既に報告した如く白金よりも約0.4V 低電位 (0.4V vs. RHE) より起り得る。



この酸素種は有機種 $R-Pt(subs)$ と次の如く酸化に与る。



ホルマリン、蟻酸の酸化における分極曲線では約0.4V を境とする二領域に区別された。0.4V 以下におけるこれらの免吸着原子の効果は上述の機構とは異なるものと考えられる。



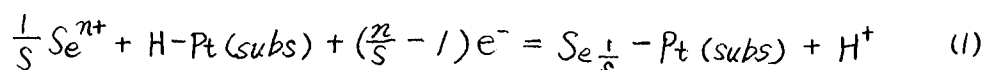
ふるやながかず・わたなべまさひろ・もとおさとし

(山梨大・工) ○古屋長一・本尾 哲

目的 本報告においては白金上におけるSeの電気化学的挙動とその活性への影響について述べる(講演番号3J13参照)。

方法 微少濃度SeO₂を溶解させた1N H₂SO₄を電解液とし、その中でSeを析出させ、また水素発生反応の活性を測定した。測定系は電算機システム(RE008)を用いた。Sweep rateは6.8 V/secである。

結果 Fig.1は析出電位0.1V, 析出時間0~20分までのSweep波形である。セレンの溶出液の増加によって水素波は減少する。水素、セレンの酸化電量Q_H、およびQ_{Se}の関係を次に求める。セレンの吸着反応式はセレンの吸着サイト数S、原子価変化をnとすると

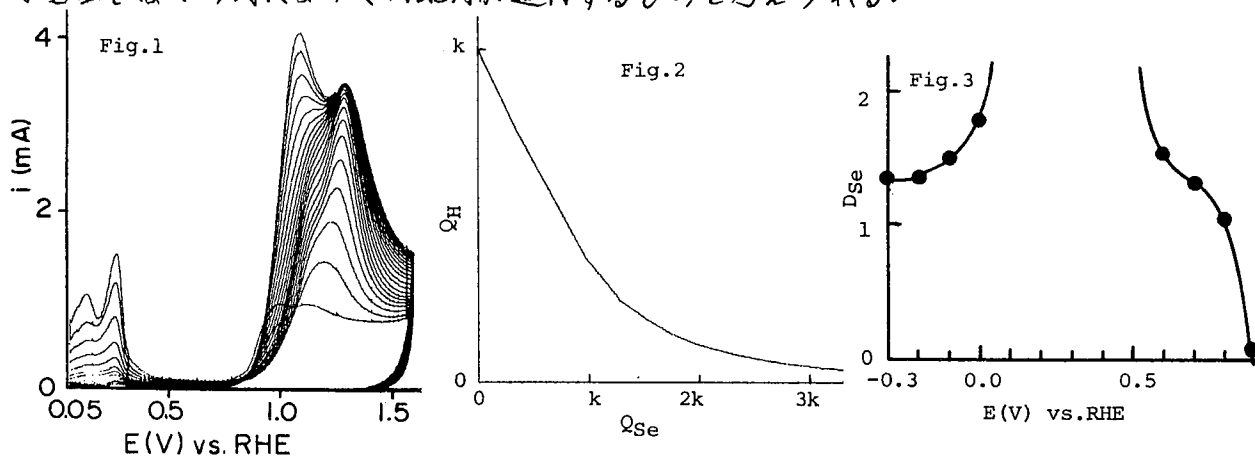


$$Q_H / Q_{Se} = -\frac{S}{n} \quad \left(Q_H / Q_H^0 = \theta_H, \quad Q_{Se} / Q_H^0 = \frac{n}{S} D_{Se} \right)$$

Q_HとQ_{Se}に対してplotするとその傾斜は $-\frac{S}{n}$ である。Fig.2から $\frac{S}{n} = 0.63$ が求まった。n=4であるとするときS=2.5になり、2.5点吸着であることが分かった。

表面空孔分率は析出電位0.1~0.5Vのとき大きく-0.1Vよりcathodic、0.6Vよりanodicのときに小さいことが分かった。平衡吸着量と電位の関係をFig.3に示す。0Vよりcathodic、0.6Vよりanodicな電位領域では平衡吸着量はD_{Se}で1.5以下である。0Vよりcathodicな電位では次の平衡が成立する。 $\text{Se-Pt}(\text{subs}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{H}_2\text{Se} + \text{H-Pt}(\text{subs}) \quad (2)$

水素発生反応に対する活性(-50mVでの電流値)はD_{Se}に依存せずその減衰は析出電位によって大きく異なるが析出電位にかかわらずθ_Hが0.8近くで急激な活性の減少がある。すなわち活性はD_{Se}に依存せずθ_Hに依存することが分かった。同じD_{Se}を示しても析出電位により表面空孔分率が異なるためである。表面空孔分率の変化のおこる再配列電位領域は0.5Vよりanodicな電位と0Vよりcathodicな電位であることが分かった。0Vよりcathodicな電位では(2)式によって再配列が進行するものと考えられる。



ふるやながかず・もとおさとし

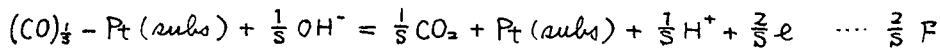
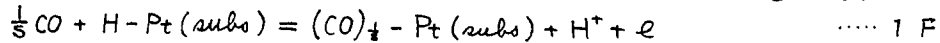
(山梨大・工) 古屋長一 ○藤森研一 本尾哲

1. 研究目的, 白金上の吸着原子の水素発生反応への影響については、銅、銀などでは表面での配列状態が活性に影響を及ぼし、ヒ素、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウムなどでは、活性は残存する水素吸着席にのみ依存することを明らかにした。一酸化炭素は、吸着形態に、一点吸着と二点吸着とがある。この吸着形態の電位依存性と、吸着形態の水素発生反応への影響の有無を調べることを本研究の目的とした。

2. 実験法, 電解液は、一酸化炭素 ($N_2 : CO = 500 : 1$) を飽和させた 1 N 硫酸を用い、三角波掃引 ($0.05 \leftrightarrow 1.55$ V, 20 V/sec) により、 Q_{CO} , Q_H , Q_{CO} を求め、水素発生に分極曲線はポテンシャルステップ法より求めた。電位はすべて R.H.E. で示す。

3. 結果

3.1. 吸着形態の電位依存性, 一酸化炭素の吸脱着反応と、関連電気量を次に示す。

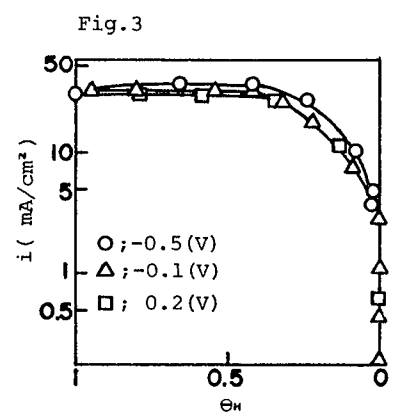
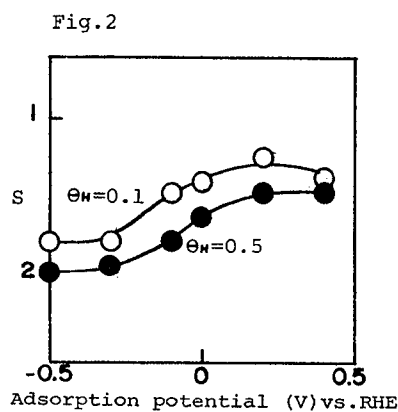
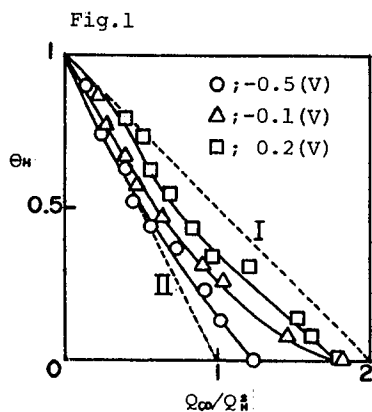


但し、 S は一酸化炭素 1 分子の占める白金サイト数

$$Q_{CO} / Q_H = \frac{2}{S}, \quad \frac{2}{S} Q_{CO} / Q_H^0 = Q_H / Q_H^0 = \theta_H$$

各吸着電位で測定された θ_H と Q_{CO} / Q_H^0 の関係を図 1 に示す。その傾斜は $\frac{2}{S}$ に等しい。点線 I と II は、それぞれ 1 点吸着及び 2 点吸着によって一酸化炭素が白金に吸着する場合の理想曲線である。実測結果は図にみられるように、吸着電位がアノードックであると 1 点吸着 (I 型) が多く、カソードックであると 2 点吸着 (II 型) が多くなる。図 2 は、 θ_H を補助変数として、 S を吸着電位に対してプロットした。

3.2. 活性と吸着状態の関係, 各吸着電位で一酸化炭素を吸着させた白金電極上での -0.05 V における水素発生電流 (活性) と θ_H の関係を図 3 に示す。吸着電位にかかわらず、活性は、 θ_H に対して同様な減少を示す。即ち、水素発生反応に対する活性は、一酸化炭素の吸着状態にかかわらず、水素吸着席数のみに依存することがわかった。



ふるやながかす・ふじもりけんいち・もとおさとし

(横浜国大工) 山下嗣人

1 亜鉛はアルカリ溶液中で不働態化し難い金属であるが、ジンケートイオンを含む溶液中高電流密度でアノード溶解すると不働態化する。不働態化は液温を高めることにより抑制されるが、静止電極を用いた場合50~56℃で不働態化時間に大きなピークを認められた¹⁾

本報は亜鉛の不働態化現象に対する温度の影響をさらに回転電極法によって検討したので報告する。

2 電解液は8 mol/l KOH + 0.65 mol/l ZnO 溶液 300 ml 用い、液温は25~70℃とした。アノードは99.999%亜鉛棒で、その断面を作用面(0.39 cm²)とし、100~400 r.p.m. の範囲で回転させた。各温度において、0.564~1.231 A/cm² の電流密度で電解し、アノード電位が急激に上昇して0Vを通過するまでの時間を不働態化時間として求め、温度ならびに回転の影響を調べた。

3 図1は不働態化時間におよぼす温度と回転数の影響を示した。無回転の場合、不働態化時間は45~50℃で急激に長くなるが、回転数の増加とともにこの温度は低温側へ移る。回転数200 および250 r.p.m. の場合は45~55℃で不働態化時間にピークを認めた。回転による不働態化時間の増加は温度の上昇とともにさらに顕著であった。

電流密度と不働態化時間^{-1/2} の関係をプロットするといずれの場合も直線となり、この傾きおよび切片より定数Kならびに限界電流密度(I_l)を求めた。無回転の場合、KおよびI_lともに40~45℃で大きな変化が認められた。回転するとI_lはいずれの温度でも回転数に対して増加するが、Kは25℃の場合減少、65℃の場合増加した。

不働態化後のアノード表面は低温ならびに低回転の場合ほど実験前と同じ状態であった。皮膜は高温側で青、茶、灰および白色を呈したことから、アノード生成物の種類が多く、溶解機構が複雑であることを示唆する。

以上の結果より、25~40℃においては温度の効果が大きく、40℃以上では回転の効果が大きくなる。すなわち、アノード反応は低温側で活動域、高温側で拡散域にあると考えられる。

1) 山下嗣人, 日本化学会誌, 2287 (1974)

やましたつとむ

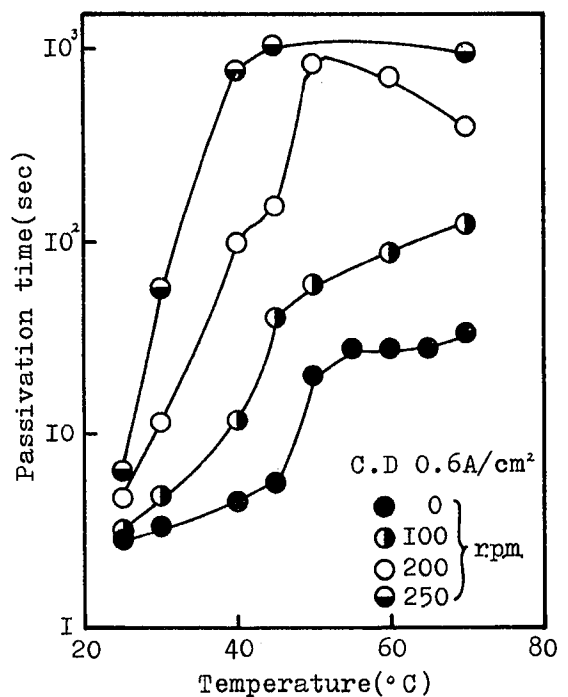


Fig. I

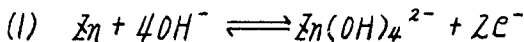
(横浜国大工) 山下嗣人

1 亜鉛の不働態化現象におよぼす温度の影響を検討しているが、静止電極ならびに回転電極のいずれにおいても50℃付近で不働態化時間にピークを認め、亜鉛溶出機構および不働態皮膜の性質などが、この付近の温度で変化するものと推定された。しかしながら、高温における亜鉛の溶出機構については報告されていない。そこで回転電極を用いて溶出機構におよぼす温度の影響を検討した。これらの結果について報告する。

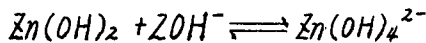
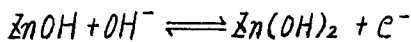
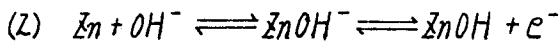
2 電解液はZnOをそれぞれ含む2, 4, 6および8 mol/l KOH溶液300 mlを用い、液温は25ならびに65℃とした。アノードは99.999%亜鉛棒で、その断面を作用面(0.39 cm²)とし回転数は100~400 r.p.m.とした。

3 回転電極を用い、回転速度無限大の状態を推測することにより、物質移動過程の影響を含まない状態での電極反応の速度論的パラメーターを求めることができた。本研究は竹原¹⁾の方法にしたがい、先の結果²⁾を考慮した上で、25ならびに65℃の温度において反応機構の解析を行なった。まずアノード分極曲線を求め、その活性域、すなわち、-1.25, -1.20, -1.15および-1.10Vのアノード電位で定電位電解し、一定電流密度を求めた。つぎに電流密度⁻¹と回転数^{-1/2}の関係をプロットすると図1に示す直線を得た。この直線の方程式を求めて回転速度無限大における電流密度*i*_∞を算出した。濃度一定のもとで*i*_∞と電位の関係をプロットすると直線関係が得られた。また*i*_∞とアルカリ流量の間にも直線関係を得た。これらよりアノード溶出機構を検討した。

この結果、アノード溶出機構は



ならびに



の並発反応であると推定されたが、特に温度の高い場合や貴な電位の場合

ほど(2)式の反応が多く生じているものと考えられる。

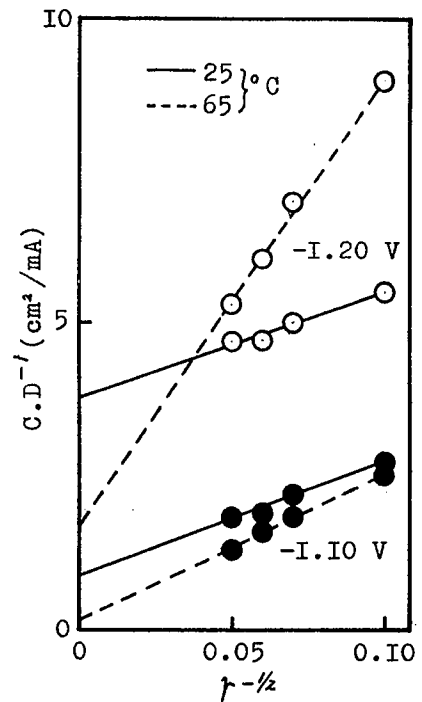


Fig. I

1) 竹原善一郎他, 電気化学, 40, 431 (1972)

2) 山下嗣人, 日本化学会第33秋季年会要旨, 3J17 (1975)

やましたつぎと

(横浜国大工) 山下嗣人

1 すでに報告してきた高温度における亜鉛の不働態化現象に対し、皮膜の性質が大きく影響しているものと考えられた。そこで皮膜の生成効率を求め、さらに分極過渡現象の測定より皮膜生成時の速度論的パラメータを求めて電極反応を解析し、不働態皮膜の性質におよぼす温度の影響を検討した。これらの結果について報告する。

2 電解液は $8 \text{ mol/l KOH} + 0.65 \text{ mol/l ZnO}$ 溶液 100 ml 用い、液温は $15 \sim 65^\circ\text{C}$ とした。電極は両極とも 99.998% 亜鉛板で、アノード面積は 1 および 2 cm^2 とした。各温度について、 $0.1 \sim 0.6 \text{ A/cm}^2$ の電流密度で不働態化させ、活性化過電圧を分離したのちパラメータを算出し、皮膜の性質におよぼす温度の影響を検討した。

3 まず 25 および 50°C の温度について、 $-1.25 \sim -1.00 \text{ V}$ のアノード電位で 200 coul/cm^2 定電位電解し、皮膜生成効率ならびに亜鉛溶解効率を求めた。皮膜の生成はアノード分極曲線の境界域 (-1.15 V) 付近で多い。また温度の高い場合に多く、亜鉛溶解効率との間には密接な関係が認められた。

つぎに $15 \sim 65^\circ\text{C}$ の温度について、活性化過電圧を取り出し、ターフェルプロットによる皮膜生成時の速度論的パラメータを求め、表 I に結果を示した。ターフェル勾配は温度の上昇により $400 \sim 600 \text{ mV}$ に増加した。交換電流密度の温度依存性より、液温の上昇とともに皮膜生成速度が大きく、また生成量が多くなるものと推定された。見かけの交換電流密度の温度依存性から、皮膜生成時の見かけの活性化エネルギーを求めたところ、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ において 1.75 kcal/mol 、 $50 \sim 65^\circ\text{C}$ において 13.0 kcal/mol の値が得られた。

活性化過電圧と時間の対数よりパラメータを求めたが、表 I の値にほぼ一致した。また電気二重層容量は温度の上昇にともない $16 \sim 20 \mu\text{F/cm}^2$ に増大した。この値より、皮膜の厚さはおよそ 100 \AA であると推定された。

以上、活性化エネルギーならびに二重層容量の温度依存性より、 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 付近で皮膜のラフネスが増大するなどの構造変化が生じるものと考えられる。

やましたつと

Table I

Temp. ($^\circ\text{C}$)	$-a$ (mV)	b (mV)	i_0 (mA/cm^2)	$\phi\eta$
15	270	370	5.4	0.16
25	290	370	6.1	0.16
35	290	360	6.4	0.17
45	310	360	7.2	0.18
50	585	460	18.5	0.14
55	780	540	28.0	0.12
60	725	505	27.5	0.13
65	980	590	46.0	0.11

(1) 電池性能

(京大工) 吉沢四郎 竹原善一郎 小槻 勉

1. 非水溶媒を用いる電池は、一般に負極活物質としてアルカリ金属を用いることができ、そのため端子電圧が高く、高エネルギー密度とすることができる。従来、正極活物質として金属ハロゲン化物、硫化物などが検討されてきたが、二次電池活物質として満足すべき結果は、得られていない。そこで本研究では、正極に黒鉛化合物を用い、負極にリチウムを用いる二次電池について検討した。

2. (試薬) フロピレンカーボネート：市販特級試薬をモルキュラーシーブ5Åを加え、1週間放置後、3~6 mmHg, 90~110°Cの条件で2回減圧蒸留したものを使用。

LiClO₄：市販特級試薬を120°Cの条件下で5日間減圧乾燥。

(実験条件) 全て室温、ドライボックスを使用、アルゴン雰囲気中で実験。

(試験セル) 円筒型Dサイズセル(図参照)・角型セル

(セパレータ材質) ポリビニリデンフルオライド, 四フッ化ポリフルオロエチレン, ポリプロピレン。

(リチウム保持金属) 銀, 銅, アルミニウム, ステンレススチール, ニッケル, 黒鉛。

(リチウム成形法) ホットプレス, コールドプレス, 電解析出法。

3. 図の電池を製作し、以下の特性を得た。

開路電圧 4.65 ± 0.02 Volts. 充放電サイクル寿命 20~50 サイクル

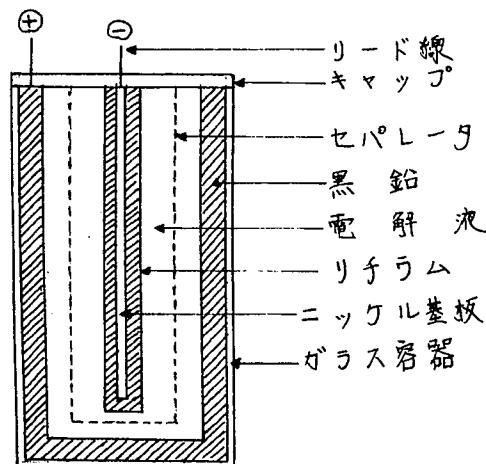
充放電効率 70~100% (2~6 mA/cm², 終止電圧3.0V)

負荷時の平均電圧 4.0V以上 (2~6 mA/cm², 終止電圧3.0V)

本電池の特徴は、端子電圧が高く、充電電圧は平坦である。充放電の繰り返しによる黒鉛の脱離は、認められなかった。充放電サイクル寿命が短いのは、主にリチウム負極の劣化によるものである。リチウム極の劣化の程度は、水、酸素、窒素により著しく影響されとくに、リチウム極に関して多くの問題点があり、(デンドライトの生成、脱離等) リチウム固定法には、なお検討の必要がある。

非水溶媒を用いる二次電池では、とくに、電池の密閉化及び安全性が、問題となるため、ガス発生の有無、溶媒の安定性、液温の上昇等を特に検討した。

更に、活物質量のバランス、電解液量、電解液濃度の最適設計などについても検討を行ない、放電特性、充放電サイクル性能、重量分布、容積分布、出力密度、エネルギー密度、安全性等の観点から二次電池としての性能評価を試みた。



試験セル

よしざわしろう たけはらぜんいちろう おおづくつとむ

1. 正極材料として黒鉛を用いることにより、端子電圧の高さを特徴とする二次電池が、構成できることを先に明らかにした。黒鉛は、多くの無機化合物と層間化合物を形成することが知られている。そこで本研究では、黒鉛正極のこの特異な現象を、種々の黒鉛材料を用い、サイクリックポルタンメトリー、分極挙動、電位回復の過渡現象などの電気化学的測定と、X線回折による黒鉛の構造因子とを結びつけることによって黒鉛の電池正極としての挙動を検討した。

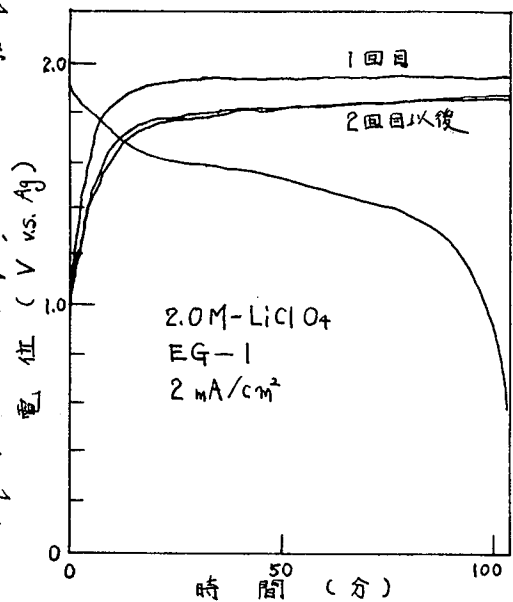
2. 炭素材料: EG-1・EG-50・G-40・熱分解黒鉛(日本カーボン社製) GC-20(東海電極) Kフィルターフェルト(東洋紡) 分光分析用黒鉛,

試薬および実験条件は、前報と同じ。

X線回折条件 Cu-K α (Niフィルター使用) 管電流 15mA, 30kV.

種々の充電電気量における、ピーク位置、積分強度、積分幅、バックグラウンド強度の変化を測定した。また深さ方向におけるX線回折パラメーターの変化を測定した。ピーク位置の測定は、計数管の最近似法を用いて、3回測定し、その平均値をとった。この測定法の信頼限界は、 $\pm 0.015 \text{ deg}$ である。又装置による回折線のズレが、2 θ のずれは、Ag, Cr, Fe標準試料を用いて補正した。

3. 黒鉛極の反応は、 $C + ClO_4^- \rightleftharpoons C \cdot ClO_4 + e^-$ であると考えられる。Kフィルターフェルト、グラッシーカーボンでは、このような挙動が観察されなところから、黒鉛構造に起因していると考えられる。しかし、濃硫酸中でのアノード酸化反応にみられるような2段の電位変化は認められず、充電時の電位変化は、平坦である。又1回目の充電の際には、高い分極を示すが、2回目以後は、ほぼ同じ分極特性を示す。更に、X線的にみた場合、黒鉛の層間隔は、若干延びる程度であって、著しい延びは観察されなかった。しかしながら、積分強度及びバックグラウンド強度には、著しい変化が認められた。これは、充電電気量が増える程、積分強度が減少するところから、結晶質から非晶質への変化と考えることができる。更に、放電終了後開回路にした時に観察される電位回復現象から、 $ClO_4 \cdot$ の固相内拡散を考慮して解折を試みた。また、このことを黒鉛極の深さ方向に肉するX線的データと比較検討することにより、黒鉛正極の挙動を明らかにすることを試み、黒鉛極に対する最大充電電気量からこの黒鉛化合物を推定した。



よしざわしろう たけはうぜんいちろう おおづくとむ

(早大理工) 逢坂哲弥, ○安西賢二, 吉田忠

〈目的〉 金属フタロシアニン (Me-Pc) は燃料電池の酸素極触媒として近年その有効性が注目され、その触媒活性は中心金属により異なり、 $Fe > Co > Cu$ の順であることが知られている。本研究ではこの異なる三種の Me-Pc を濃硫酸中に溶解し、酸素と Me-Pc の同時還元を行うことにより中心金属の相違による酸素波への影響を電気化学的に検討した。

〈方法〉 電流-電位曲線はポーラログラフ-および回転白金極を用いた電位規制法によった。支持電解質としては、85~96%濃硫酸を用いた。参照極には、水銀/硫酸水銀極を使用した。溶液は精製窒素ガスにより溶存酸素を除去した後、測定に供したが、酸素波の測定の場合は主に空気飽和下で行った。

〈結果〉 Fig. a は Fe-Pc のポーラログラムである。0V 付近、-0.22V 付近、および -0.44V 付近にそれぞれ 1, 1, 4 電子反応が観察され、貴側における二つの波は交流ポーラログラム等の検討により吸着波の性質を示した。溶存酸素下での電流値は、この二つの波の電位域において特に著しい増加がみられた。また -0.44V 付近の波は、その Fe-Pc 濃度依存性や水銀圧との関係より拡散波的特徴が観察された。この波の還元電位は中心金属をもたないフタロシアニンのそれに対応した。Fig. b は Co-Pc のポーラログラムである。Fe-Pc と異なり 0V 付近の波は観察されなかつたが卑側の二つの波に関しては Fe-Pc の結果と同様であった。Fig. c は Cu-Pc のポーラログラムであるが、Cu-Pc の場合 -0.3V より卑側の電位において Cu-Pc の水銀表面への吸着が微分容量-電位曲線により観察された。Figs. a~c の○印は、(Me-Pc+酸素)の波から Me-Pc の波を差し引いた電流値 Δi であるが、三種の Me-Pc について比較すると酸素還元電位 (-0.35V) においては、 $Fe-Pc > Co-Pc > Cu-Pc$ の順となることが認められ、報告されている酸素極触媒能の順序との一致がみられた。

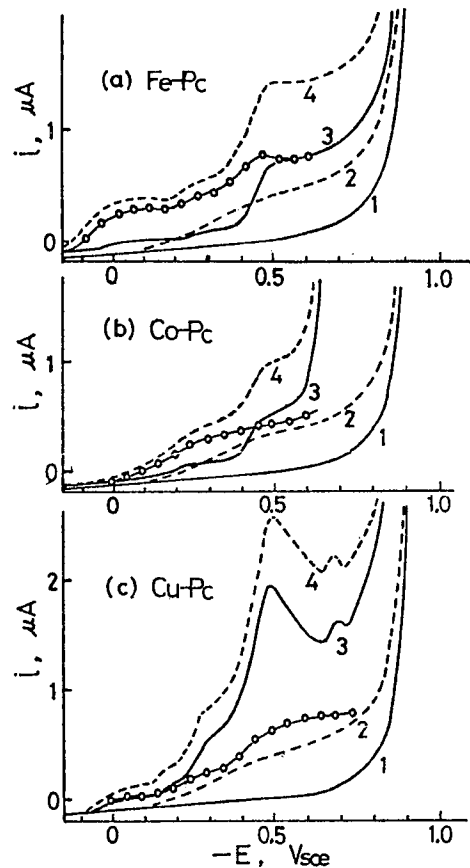


Fig. D.C. polarograms of Me-Pc in 85 wt.% H_2SO_4 .
 (1) sulfuric acid under N_2 atm.,
 (2) O_2 wave under air saturation,
 (3) 0.3 mM Me-Pc wave under N_2 atm.,
 (4) 0.3 mM Me-Pc wave under air saturation.

1) H.G.Jahnke, M.F.Schonborn, G.Zimmermann, Proc.of Symp.on Electroanalysis, (1974), p.303; A.Kozawa, V.E.Zilionis, R.J.Brodd, J.Electrochem.Soc., 117, 1470, 1474(1970); 118, 1706(1971).

おたかてつや, あんざいけんじ, よしただし

(日立日立研) ○中村稔・浅井岩・田村弘毅

1. 簡単な形状とした単一貴金属上の水素および酸素の反応は、これまでも多く検討されている。しかしながら、多種の貴金属粉末を含み、電極面積が大きく、厚さ方向に電界分布が生じるような電極における反応は十分に検討されているとはいえない。そこで、白金およびパラジウム粉末を活性炭に分散させた電極をつくり、この電極上における水素および酸素の反応を調べることにした。

2. 電極は活性炭と黒鉛の微粉末に少量のパラジウムと白金を添加し、結着剤とともにニッケル金網上にモールド成形して作った。厚さは約1mmである。この電極の片面が電解液、もう一方の面がガス側となるように接着してセルを作った。電解液は濃度一定のかせいカリ液を用いた。

3. 3.1 定電位測定 ポテンシostatを用いて電流値を測定した結果を図1に示す。水素極および酸素極のカソード反応では定常電流値が得られたが、アノード反応では定常値が得られなかったので、それぞれ電位設定後30分経過後の電流値を示した。

3.2 静電容量 電位変動法により $i = C_D \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)$ (i : 電流, C_D : 静電容量, V : 電位) を用いて両極の静電容量を求めた。triangular voltage sweep法により電流値を測定したが、Faraday電流および容量の分布効果のため単純な矩形電流波が得られなかった。このため、 $\left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)$ にたいして i の値をプロットし、この傾きから C_D を求めると、平衡電位付近において酸素極で $1.2 \sim 1.7 F/cm^2$ 、水素極で $6.3 \sim 7.5 F/cm^2$ なる値が得られた。

3.3 定電流測定 一定電流を印加、切断し、それに対する分極の応答を測定した。まずレコーダ(応答: 0.5秒/フルスケール)で、秒~時間にあたる分極の増大および減衰を測定したのち、つぎにメモリシンクロスコープを用いて、定電流印加、切断後ミリ秒~秒の範囲で分極の増大および減衰を測定した。水素極では電流印加後の分極の増大速度は電流切断後の分極の減衰速度に比べて小さいのに対して、酸素極では分極の増大速度は減衰速度に比べて非常に大きい。このことは電気二重層の充放電以外に反応の中間体の生成・消滅速度、物質移動が関与していることを示唆している。つぎに、自動電流印加・切断装置を用いて電流にたいする電位の応答を測定し、抵抗とその他の分極を分離した。これにたいしてTafel関係を求めると、酸素極の低電流密度領域 ($\leq 1 mA/cm^2$) でわずかに直線性が認められるが、それ以上の電流密度および水素極では直線性は認められない。

4. 上記の実験事実を総合して、電気二重層の充放電、律速過程、反応中間体の生成・消滅の問題について考察を加える。

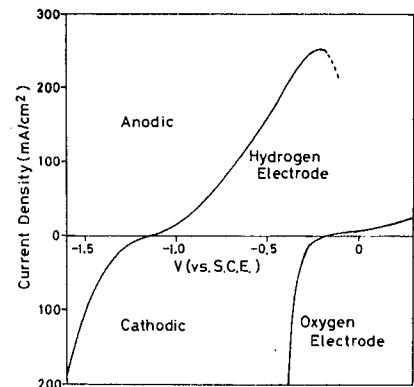


図1 両極の分極曲線

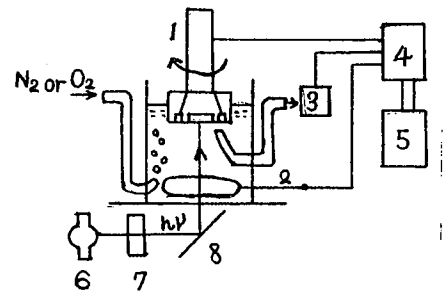
なかむらみのる・あさいおさむ・たむらこうき

(神奈川大工・東大生研*) 藤嶋 昭・為谷洋行・岩瀬孝志
本多健一*

1. 半導体に光照射した時に触媒作用の現われる光触媒反応の研究はZnO粉末を懸濁した溶液中での酸化反応など以前よりかなり行なわれている。演者は回転リング・ディスク電極法(RRDE法)がいろいろな反応機構を調べる有用な手段の一つであると考えているがここではこの方法を光触媒反応の研究に応用した。

2. 光触媒反応を示すと考えられるZnO焼結体をディスク($r_1=3\text{ mm}$)とし、その反応生成物を検出するリング電極には $r_2=3.5\text{ mm}$, $r_3=4.5\text{ mm}$ の白金電極を用いた。測定概略図を図1に示す。光源には500 W超高压水銀燈を用い、照射光はモノクロメーターの色ガラスフィルターで波長選択した。0.2% Na_2SO_4 水溶液を用い、酸素ガスまたは窒素ガスをバブルさせた。

3. 図2はZnOに光照射した時観測されるリング電流とリング電位に対してプロットしたものである。ディスクに光照射すると①のようにリング電流が増加した。 H_2O_2 を添加した時の白金電極における酸化反応を破線で示すが、①とこの破線の挙動が同じであることから、ZnO光触媒反応生成物は H_2O_2 と考えられ、溶存酸素と水とが光照射下のZnO上で反応して生成したのであろう。事実、 M_2 を通し溶存酸素を除去しリングの酸化電流は減少した。メタノールを添加すると②のようにリング電流はさらに増加した。その挙動は①と類似しており H_2O_2 あるいは同じ酸化電位を示す化合物の生成が考えられた。①と②の酸化電流は電極の回転数を変えても変化しなかった。光触媒反応はかなり速いものと考えられた。照射光波長に対するリング電流を図3に示す。ZnOの感光域(3.2 eV)と一致しており、この反応がZnOの光励起によっておこるものである事を示している。このように光触媒反応をディスクでおこさせ、その生成物をリング電極で容易にとらえることができたためRRDE法が光触媒反応に対しても有効な測定法である事がわかった。



- 1. RRDE
- 2. 白金対極
- 3. SCE
- 4. ポテンシオスタット
- 5. ローダー
- 6. 超高压水銀燈
- 7. 色ガラスフィルター
モノクロメーター
- 8. ミラー

図1 測定概略図

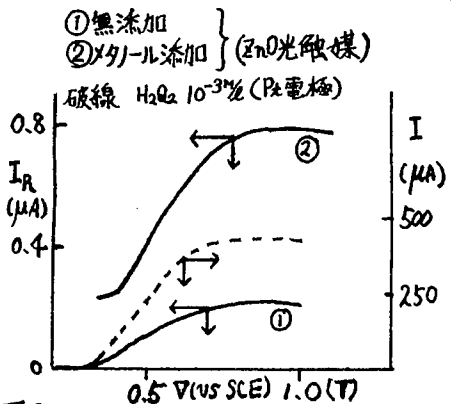


図2 リング電流電圧曲線

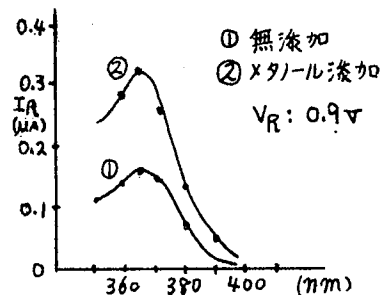


図3 照射光波長とリング電流

1) 例え

J. C. Kuriacose, M. C. Markham, J. Catalysis 1, 498, (1962).

ふじしまあき子・ためやひろゆき・いわせたかし・ほんだけんいち

(神奈川県大工・東大生研) 藤嶋 昭・中俣修作・岩瀬孝志
本多健一*

1 色素による半導体の分光増感における半導体表面の不純物準位は、重要な役割を演じているであろう。ZnO半導体電極を用いる電気化学的分光増感において、最近ゲリシヤーらによりドナー数を多くしたときの挙動が、また濱者らにより紫外線を同時に照射してZnOを溶解させ新たな表面準位を作ったときの効果が研究された。本報ではCdS単結晶電極を用い、次の3つの観点から空間電荷層の構造の分光増感反応におよぼす影響を調べた。(a)ドナー数の異なる結晶を用いたときの空間電荷層の厚さの影響。(b)半導体表面にCdS溶解で生ずる硫黄を付着させたときの空間電荷層の厚さの影響。(c)同時に紫外線照射をしてCdSをも励起することにより表面準位を作ったときの影響。

2 (a)ドナー数の異なる($4 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) 4種のCdS単結晶でのポテンシオスタット法による分光増感電流の電位依存性。(b)分光増感とブランク光電流の電位依存性をi-v曲線の挙動から。(c)ロックインアンパ法による分光増感電流へのCdS励起の定常光照射効果(図1)。色素はローダミンB、キノシアニン、チアカルボシアニンを用いた。

3 (a):ドナー数が異なってもほとんど同じ増感電流を示し、アノード電位依存性もみられなかった。トンネル効果の寄与の小さいことが考えられる。(b):CdS励起光をあてて溶解反応をさせたあとの570 nmの光によるブランク光電流は、図2-1に示すように電位依存性があった。硫黄などが励起電子を捕かぐできる表面準位を作っているものと考えられる。しかし、このときの色素増感電流には電位依存性がみられないことから、前もってできているこのような準位の増感への寄与は少ないのであろう。(c):しかし、図1の方法でCdSをも同時に励起したときには、図3に示すようにZnOでの増加効果とは逆に増感電流の減少がみられた。色素からの励起電子をアクセプトはするが、これを伝導帯へは移行しにくい表面準位の生成でも考えねばならない。ハイドロキノン添加では、増感電流自体は増加するが、短波長光効果は少なくなった。

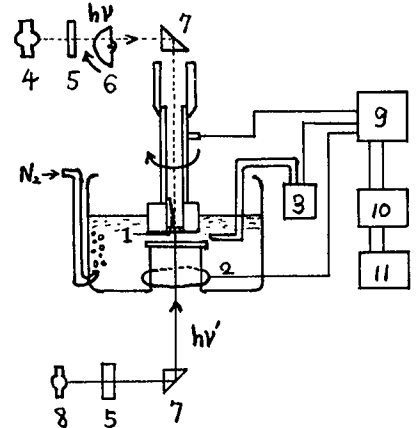


図1測定装置図 1;CdS電極 2;Pt電極 3;S.C.E 4;500W-Xe燈 5;干渉フィルター 6;レンズ 7;プリズム 8;270W Hg燈 9;ポテンシオスタット 10;ロックインアンパ 11;レコーダー

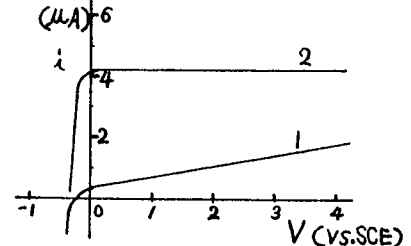


図2増感電流とCdSの電流-電位曲線 (light 570 nm) 1;CdS 2;Rh-B (5×10^{-4} M/L) KCl: 0.5 M/L

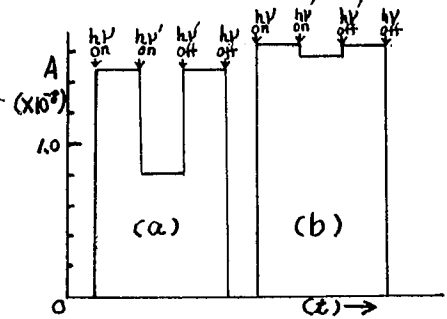


図3増感電流の電極励起効果 hv;色素励起光 (570 nm) hv';CdS励起光 (500 nm) (a)Rh-Bのみ (b)Rh-BとH2O2

ふじしまあきら・ながまたしゅうさく・いわせたかし・ほんだけんいち

3 J 26

中止

(松下電器無線研) ○松本 仁・中山信男・山口知文・池上清治

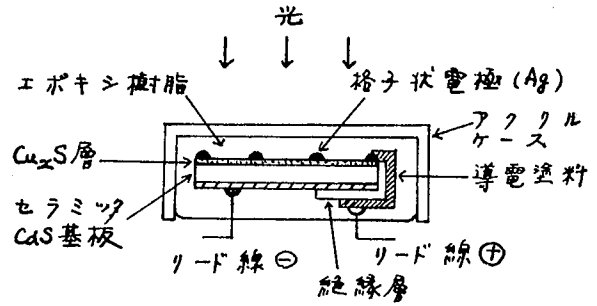
1. 緒言

CaS-Cu_xS太陽電池は安価に製造できるが、動作時の寿命向上という問題が残されている。本研究はCaS焼結体の表面に電気化学的にCu_xSを形成させたセラミックCaS太陽電池の劣化機構とその対策を検討したものである。

2. 実験および結果

2.1 セラミックCaS太陽電池の構造と製法

基本構造を図に示す。基板となる焼結体は高純度CaS粉末をプレスした後750~800℃でN₂ガス中、数時間焼成して作られる。このCaS焼結体を硫酸銅浴中に浸して陰極とし、これと対面させた高純度Cu板を陽極として、これらの電極間に金属銅が析出しない程度の微弱電界を加えて数時間処理する。この処理でCaS基板の表面および表面に近い粒界にCu_xS層が形成されp-n接合が構成される。Cu_xSのxは2に近いとき最も性能が良い。



セラミックCaS太陽電池の構造

2.2 劣化現象

セラミックCaS太陽電池の劣化は出力端を短絡して光を照射した場合に最も大きい。したがってここでは光照射短絡時の劣化現象について述べる。

- 1) Cu_xS層に設けた格子状銀電極の近傍と銀電極から離れた部分で、劣化前後の表面抵抗および変換効率の変化を測定した。その結果、光電流が流入してくる電極近傍では表面抵抗が大きくなり、変換効率の低下が著しいことが分った。
- 2) Cu_xS層表面に正・負の電極を設けて電圧を印加すると、負極近傍にCuが析出する。
- 3) Cu_xS層表面に設けた格子状銀電極のメッシュ巾と寿命との関係調べた。その結果、メッシュ巾を狭くすれば短絡劣化の割合を減少させることが分った。
- 4) Cu_xS層に全面電極を設けCaS側から光を照射するバックウオール形太陽電池は、基板を焼結体とした場合、劣化するのに対し、単結晶とした場合は劣化しない。これは焼結体の粒界にそって形成されたCu_xS層内を光電流が流れると劣化しやすいことを示す。

3. 結論

セラミックCaS太陽電池の光照射短絡劣化はCu_xS層内を光電流が流れることによりCuイオンが移動し、Cu_xS部の組成が変化することによる。Cu_xS層内横方向の劣化は格子状電極巾を狭くすることにより防ぐことができる。Cu_xS層内たて方向、即ち粒界にそって形成されたCu_xS層を流れる光電流による劣化の防止を検討することが今後必要である。

この研究は通産省カンシャイン計画の一環として行われた。

まつもとひとし・なかやまのぶお・やまぐちかずふみ・いけがみせいじ

(近畿大九州工) 〇三根剛四郎 坂本栄治

1 カソード上への同種金属の電解析出反応に対し、Bockrisらは低過電圧領域において *adion* の表面拡散を律速とする機構を考え、定電流パルスに対する挙動として(1)式を、さらに電流パルス印加後、ある程度の時間が経過して二重層充電電流が無視できるときは(2)式を提出し、(2)式と η_t の定常値 η_{∞} とを用いる作図法により電極反応パラメータを算出した。

$i = C_{DL} \frac{d\eta_t}{dt} + i_0 \left(\frac{\bar{c}_t - c_0}{c_0} + \frac{nF\eta_t}{RT} \right)$ (1), $\eta_t = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{(nF)^2} \frac{i}{kC_0} [1 - \exp(-kt)]$ (2)

[C_{DL} : 試料電極界面の電気二重層容量; t : 電流パルス前縁からの時間; η_t : 時間 t における分極値; i_0 : 交換電流密度; c_0, \bar{c}_t : 平衡状態および時間 t における電極表面の平均 *adion* 濃度; k : *adion* の表面拡散係数] とし、たとえば硫酸銅溶液中の銅の析出などの場合、この方法をそのまま適用するには問題があるので、それに対して若干の考察と実験を試みた。

2 電解液には 1M 硫酸銅または 0.5M 硫酸銅-0.5M 硫酸を、試料電極にはエポキシ樹脂にうめ込んだ銅板にシアン銅浴でメッキし、電解研磨して用いた。

3 実験結果から推定される数値を(1)式に入れて計算すると、定電流パルスを加えた際の分極は数十 *m sec* 程度で事実上定常値に達するはずであるが、実際には、分極の変化はゆるやかになるものの、そのあと数百 *m sec* にわたって徐々に増加を続ける。このような場合上記の作図法を用いるようにすると、次の2点の問題となる。(i) 分極の定常値 η_{∞} の値をどうして決めよ。(ii) (2)式が適用できるような時点の分極値を採用することは、 t が増すほど分極による表面状態の変化の可能性が増し、また実験値の精度が低下する。これらの難点を、本実験では次の方法により解決した。 C_{DL} を含めた(1)式のモデルに定電流パルスを加えたときの分極の時間的生长 (*buildup*, *B* と略記) およびパルス切断後の減衰 (*decay*, *D* と略記) の数式表示が得られるから、分極の影響が小さいパルス初期の数 *m sec* における η_t の時間変化を電算機に入れ、最小二乗法により電極反応パラメータすなわち C_{DL}, c_0, k, i_0 を求めた。*D* についても同様に、表面状態の変化が無視できる初期のデータを用いると、それから得られたパラメータの値は、電流パルス切断直前の電極の状態を表わすものと考えることが出来る。この方法により、電流パルスの幅を約 20 ~ 2,000 *m sec* の範囲で変化させて *B* と *D* とを比較した。その結果、パルス幅が数十 *m sec* では *B* も *D* もほとんど等しく、電極表面に差がないことを示すが、電流密度 0.2 ~ 0.3 *mA/cm²*, パルス幅すなわち分極時間数百 *m sec* 程度に存在すると *B* と *D* の形に差が生じ、その差はおもに *D* における k の低下に起因することになった。すなわち長時間の分極による η_t の増加の原因は、実効表面積の減少や電荷交換過程にはなく、たとえば結晶生長点が埋められて、ステップ間の距離が増加し、見かけの k の値が低下し結果的に \bar{c}_t が増加するというような現象によるものと考えられる。

みねたけしろう・さかもとえいじ

(九州産大工)津留寿昭 ○竹中 巖 小林繁夫 乾 忠孝

1: 低原子価Cr塩類の水溶液からCrメッキとして工業的に成功した例は少ない。最近非水溶液を用いたの金属電析に関する研究が取りあげられている。著者らはすでに、塩化クロム(III)-メタノール浴からある浴組成と、電解条件でCrが電析することを報告した¹⁾。本報はその一環として、電析浴の改良を目的とし、添加剤のCr電析におよぼす影響について検討した。

2: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (300~500g/l)-メタノール浴を基本浴とし、この浴に添加剤として各種無機塩類と数種の有機化合物を加えた。分極測定は電位走査法で行なった。参照電極は白金黒付白金電極 (Pt-Fe, 1mmφ×5mm), 作用電極は白金板 (10×10mm), 対極にはスパイラル白金電極を用いた。電析は陰極に前処理した銅板 (10×10×0.5mm), 陽極には白金板 (20×20mm) を用いた。浴温は30°Cで行なった。電流効率をメッキ後、Crを濃リッ酸にて溶解し、原子吸光分析法で定量した。

3: 添加剤がメッキの外観と電流効率におよぼす影響を見ると、基本浴 300g/l に LiCl を 0.1~1.0g/l 添加のとき、光沢メッキ中に一部黒色皮膜の生成が見られた。500g/l に LiCl 1.0g/l 添加のときは電流密度 150~200 mA/cm² で、電解時間 30~180秒のとき光沢メッキが得られた。電流効率は 300g/l のとき 10~27% で、500g/l のときは 10% 前後であった。

500g/l に $LiNO_3$ を 0.1g/l 添加したとき光沢メッキの得られた条件は、電流密度 150~200 mA/cm² 電解時間 30~180秒であった。また、電流効率は 6~12% であった。1.0g/l 添加のときと 300g/l のときには光沢メッキは得られなかった。

図-1 は 500g/l に LiH を添加したときのメッキの外観におよぼす電流密度と電解時間の関係を示した。無添加のときよりも光沢メッキの得られる範囲は広くなった。電流効率は 4~9% と低下した。また、300g/l のとき外観は一部黒色皮膜の生成が見られ、電流効率は 10~26% であった。

$AlBr_3$ (無水) を 1.0g/l 添加のときには、濃度 300g/l にて光沢メッキは広範囲に得られた。電流効率は 10~26% を示した。添加量 0.1g/l のときと 1.0g/l とを比較すると、メッキの外観は 0.1g/l 添加のときに一部黒色皮膜を生成し悪くなった。電流効率は 10~15% であった。

全体的に添加剤を加えると、メッキの外観は無添加時と比べ、光沢性を増し、密着性、つきまわりが改善された。また、添加剤の使用は電流効率を低下させる傾向がみられた。

1). 津留, 竹中, 小林, 乾, 第12回化学関連支部合同九州大会 (7.12, 1975) 予稿集 P. 10.

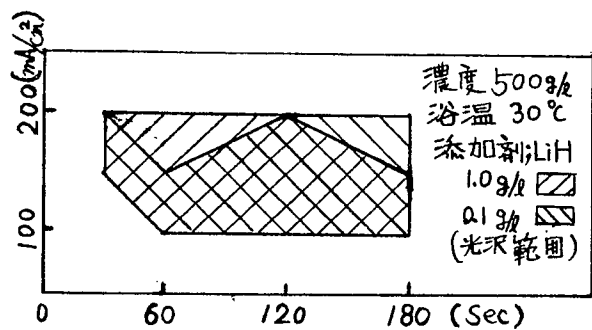


Fig-1 Crメッキの外観におよぼすC.D.とTimeの関係

つるとしあき・たけなかりわお・こばやしレげお・いぬいただよし

(佐賀大理工) ○茅尾真幸 中村博吉 野口英行 永松政俊

1. 演者らはテトラヒドロフラン (THF) を溶媒に $AlCl_3$ と $LiAlH_4$ とを溶質とする浴からのアルミニウム電着について報告してきた。今回は電導度の上昇などを目的として溶質濃度を高くすることを試みた結果、ベンゼンなどの芳香族溶媒、THF、 $AlCl_3$ 、 $LiAlH_4$ 系からなる浴を用いて、室温付近では固体状であるアルミ電解浴を開発した。本浴においては、従来の浴より少量の $LiAlH_4$ や THF の使用で数百 mA/cm^2 の電流密度でアルミメッキを得ることが可能であり、導電率も 2~3 倍以上と大きくなっている。本報告ではこの浴の電気化学的研究について述べる。

2. $AlCl_3$ は市販品を昇華精製して、 $LiAlH_4$ は THF に溶解して用いた。芳香族溶媒としてはベンゼンを用い、THF、ベンゼンは蒸留した後、 CaH_2 で乾燥脱水した。ベンゼン中に所定量の $AlCl_3$ を投入し、冷却下、THF、 $LiAlH_4$ の順に加えて浴を調製した。

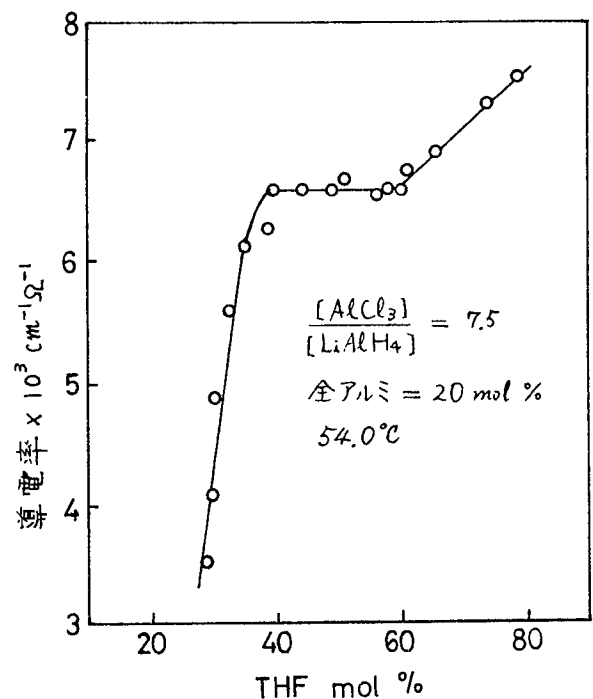
3. 図に全アルミニウム 20 mol % ($AlCl_3/LiAlH_4 = 7.5$) 一定として、THF を変化させた時の導電率を示した。モル比 (以下すべて THF/全アルミを示す) 2 までは (THF 40 mol %) 導電率は比較的低い。これは $LiCl$ が浴中に沈殿しているためと考えられる。 $LiCl$ は THF が多くなるとともに溶解し、モル比 2 になると溶解する。モル比 2~3 の範囲では導電率はほぼ一定であり、モル比 3 以上から導電率は再び上昇する。

これらの浴は常温でいずれも固体で、融解温度は多くの場合 20~45°C の範囲にある。

モル比 2~3 の浴は他の組成の浴より融解温度が高く、また全アルミ量 (mol %) が多くなると融解温度が高くなる傾向にある。

55°C で行った電解の結果、適用可能な電流密度はモル比 2.5 付近で 800 mA/cm^2 以上であり、その他の浴組成でも数百 mA/cm^2 の電流密度が使用できた。これらの値は水溶液電解でもみられない高い電流密度であって、溶媒の電気分解のおこりにくい非水溶液電解の特徴を示していると考えられる。

電流効率は低電流密度では 100% 程であるが、電流密度が上昇すると低くなる傾向がみられた。



よしおまさき・なかむらひろきち・のぐちひでゆき・ながまつまさとし

(阪工大) ○令天繁和 西川治良 南 晋一

目的. 一般に金属の陽極酸化過程において. 絶縁性の酸化皮膜が生長する場合その電流は酸化皮膜内の電界の関数として変化することが知られている。N. Cabrera, N. F. Mott らは陽極酸化過程において次式を提案した。

$$i = N_0 q \exp(-\frac{\phi}{eT}) \exp(\frac{bq}{eT} F) \quad \text{--- ①}$$

希土類金属セリウムは反応性が強く希酸水溶液中ではげしく反応するため①式を用い生長機構を速度論的に解析し電気化学パラメータを求めねばならぬ。セリウム金属に対し安定な電解液を使用することが必要である。本研究では陽極酸化可能液を見いだすことと、生成皮膜の静電容量, 光学的厚さ, として電気化学パラメータを求めねばならぬことを目的とする。

方法 セリウム金属(99.9%)を表面積約 0.6~1.2 cm²の柱状とし試料面以外をエポコート樹脂で被覆して試料とした。前処理は C.C. 1200-C.W. 耐水ペーパーで研磨しエタノールで洗浄後できるだけすみやかに化成した。化成は定電流法で行ない電流密度は 0.05~20 mA/cm² の範囲を用いた。電解液はエテレングリコール中にリン酸を溶解したものを主に用い電圧の測定にはタケダ理研 ER-8651型とレコーダを接続して記録した。容量の測定には横河万能ブリッジ(1000 c/s)を用い, 光学的膜厚は分光光度計で反射率を測定して求めた。

結果. 電解液として種々の水溶液, 非水溶液を使用しテストしたが, エテレングリコールを溶媒とし, アンモニア, ホウ酸アンモニウムおよびリン酸を電解液とした場合化成が可能であった。特にリン酸を用いた場合昇圧曲線はほぼ直線となり生成皮膜の干渉色もあざやかであった。図に光学的膜厚と電圧の関係を示す。0°C~50°Cの温度範囲で各電流密度における昇圧曲線から, ①式にもとづき $\log i$ と dV/dt をプロットすると直線関係が得られた。さらにその直線の温度における直線の切片 $\log N_0 q S / \gamma$ を $1/T$ に対してプロットしその傾き ϕ / e より活性化エネルギー $\phi = 0.49 \text{ eV}$ の値を得た。光学的膜厚から屈折率 n と電界強度の積 nF を求めこれを $\log i$ をプロットし同様に活性化エネルギーを求めると $\phi = 0.57 \text{ eV}$ であった。

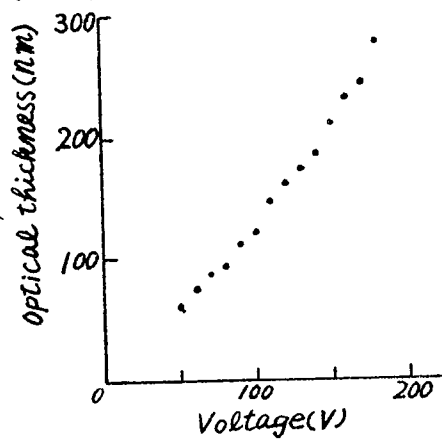


図
 温度 30°C
 電解液 10% リン酸-エテレングリコール
 電流密度 5 mA/cm²
 定電流化成

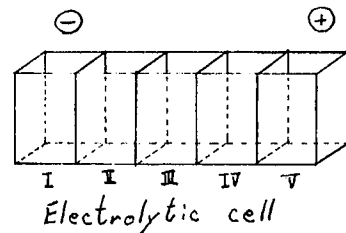
ペンテンシゲカズ ニシカワハルヨシ ミナミシンイチ

(国理大) 丸永克好 ○愛甲博美 横山辰雄

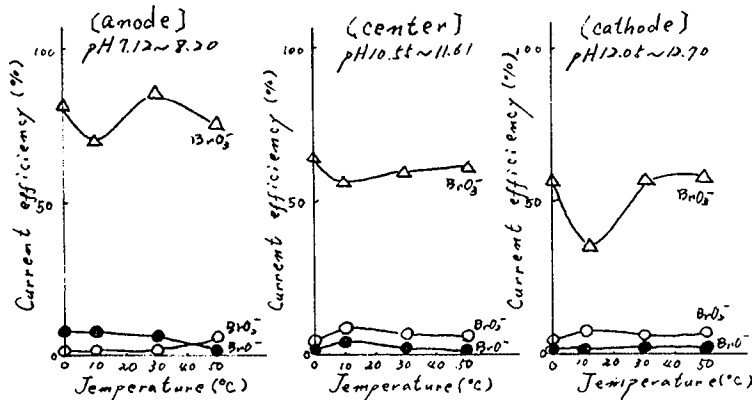
1. 臭素酸ソーダ電解製造において、 $NaBr$ 溶液を電解すると陽極近傍では次第にアルカリ性に移動し、陰極近傍では逆に酸性になる傾向がある。そこで本実験では陰陽両極間距離の長い特殊な電解槽を用いて、各セクションごとの pH 変化、並びに BrO^- 、 BrO_2^- 、 BrO_3^- の生成状態について検討した。

2. 分析は T. Andersen^{*} の電位差測定による。a. ($BrO^- + BrO_2^- + BrO_3^-$) : 試料にヨウ化カリウムを加え、遊離したヨウ素を硫酸酸性でチオ硫酸ナトリウムで滴定する。b. ($BrO_2^- + BrO^-$) : 重炭酸ナトリウムを試料に加え、さらに 1.5N- $NaOH$ と 0.1% 四酸化オスミウムを加え、重クロムを滴定する。c. (BrO^-) : 重炭酸ナトリウムを試料に加え、酢酸で pH を調整し、フェロシアン化カリウムで滴定する。

3. 右図の電解セルを用いた。電解セルは5つのセクション



からなり、Iが陰極側で、IIIがセンター、Vが陽極側であり、各セクションごとのレタリ板の間隔自在できるように工夫してある。このセルを用いて電解した場合、陰極近傍の pH は電解開始と共に上昇し、一定値に近づく。一方、陽極近傍は電解と共に低くなるが、その後徐々に上昇する。前者は陰極で起る水素放電、臭素逸散等が起りアルカリ性に移動し、後者は HBr 、 $HBrO$ 等が最初起るが、陰極で生じた OH^- イオン等と反応し、徐々に pH が上昇するものと思われる。下図は各セクションごとの温度変化による影響を示したものである。いずれも 0.14N- $NaBr$ 溶液 + 0.5% - K_2CrO_4 溶液を1時間電解したものである。図より陽極近傍では BrO_2^- の電流効率が高く、特に $0^\circ C$ と $30^\circ C$ の場合高い値を示している。 pH はいずれも弱アルカリ性である。センター、陰極近傍のようにアルカリ性で強アルカリ性になるにつれて BrO_2^- の電流効率は低くなる傾向にある。さらに BrO^- は弱アルカリ性では低い温度の場合が多く、 BrO_2^- はアルカリ側で約 $10^\circ C$ のときにピークを示している。



文献
* T. Andersen's
Anal. Chem. 37 49 (1965)

まろがつかつし・あここうみろみ・おこりきんお

(京大工) 吉沢四郎 片桐 晃 ○宮崎義憲

1 主電極の間に電気伝導性の粒子を充填し、主電極間に比較的高い電圧を加えることにより、各充填粒子の両端でアノード反応およびカソード反応を行なわせる型式の電解槽(充填複極槽)は、稀薄溶液の電解に適用できる。本研究では、この電解槽の最適操作条件を求めるために、モデル実験によって電解槽特性を検討した。

2 図1のように、セル(幅85mm, 奥行20mm, 電極有効高さ100mm)に5本の黒鉛棒(10mm中)を5mm間隔で一列に配置し、その間に充填粒子間の接触抵抗に相当する一定抵抗を挿入して接続したものをモデル電解槽として使用した。硫酸銅水溶液を流通させながら、両端の2本の黒鉛棒に一定電圧を印加して室温で電解し、中にはさまれた3本の黒鉛棒の銅析出面積および銅析出量、主電極間を流れる全電流および挿入抵抗を流れる電流(充填粒子間の電子伝導性電流に相当)を測定した。

3 充填複極槽が有効に働くかどうかを判断する目安の一つとなる有効電極面積(銅析出面積)は、図2に示すように、主に印加電圧に影響され、それが大きくなるにつれて有効電極面積が増加することがわかった。銅析出量の場合もこれと同様な傾向を示す。全電流は、印加電圧とともに増加し、また挿入抵抗が小さくなるにつれて増加してくる。図3に示すように、抵抗比(溶液抵抗/挿入抵抗)が1より小さいときには、全電流に対して溶液内電流が占める割合は50%より大きくなり、大きいときには、50%より小さくなることから、一定電圧を印加した場合には、挿入抵抗が大きくなるにつれて全電流に対する銅析出反応の電流効率が增加するので、そのエネルギー効率も増加する。さらに、一定抵抗を挿入した場合には、印加電圧の増加とともに有効電極面積および銅析出量は増加するが、前者には上限があり、また、副反応量が増し、電流・電圧の増加による消費電力量の増加のために、単位電力量当りの銅析出量に関して最適な印加電圧が存在すると思われる。従って、充填複極槽を操作するにあたっては、充填粒子として粒子間の接触抵抗が大きいものを選び、最適な大きさの電圧を印加する必要がある。

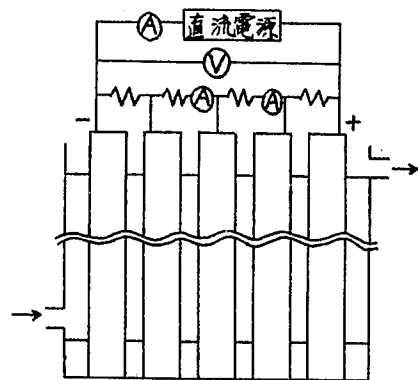
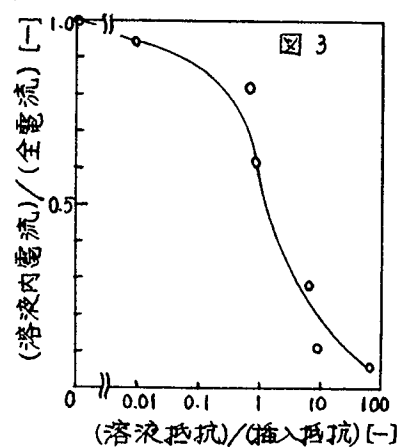
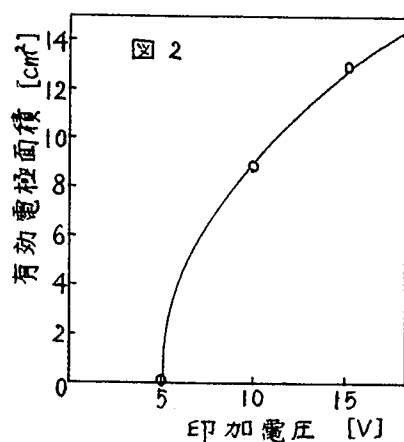


図1



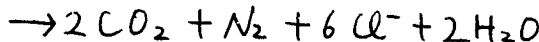
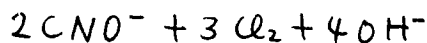
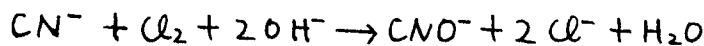
よしざわしろう・かたぎりあきら・みやざきよしのり

(京大工) 吉沢四郎・片桐 晃 ○吉村精司

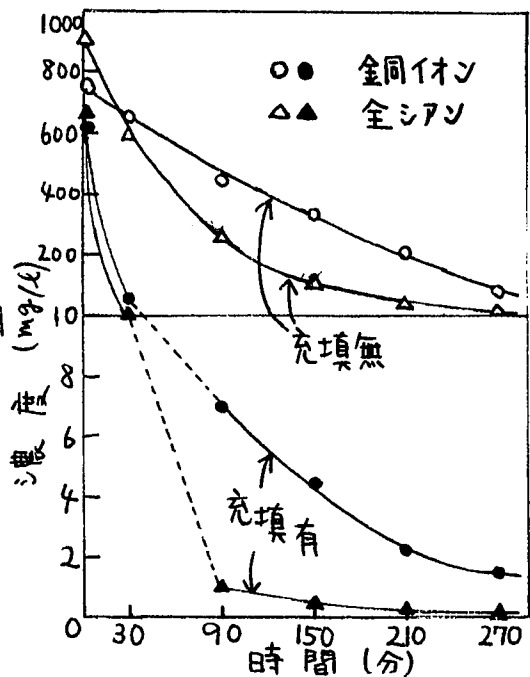
1、電極間に、電解液より電導度が大きく、粒子間の電子電導が少ない活性炭粒子を充填した充填複極槽を使用することによ、電導度の小さな溶液の電解を行うことができる。この電解槽では電気化学反応が充填床の中で三次元的に行われるので、反応物質濃度の小さい溶液でも効率よく電解することができ、また活性炭の吸着性も利用しうる。本研究では充填複極槽を重金属やシアン化物の希薄な溶液の処理に応用した。

2、主電極間に2枚の黒鉛板を用い、その電極間隔を9 cmとし、24時間蒸留水に浸漬した粒状活性炭(武田薬品白サヤC、4 mmφ×8 mm)60gを充填した。溶液量は200 mlとし、主電極間の電圧を30Vと一定にし、室温で電解し、各時間における濃度と電流を測定した。

3、Cu²⁺として500 ppmの硫酸銅水溶液を充填複極槽で電解すると、充填しない時に較べCu²⁺の減少は急速に起る。各活性炭粒子が複極性となり銅が析出するのが観察される。しかしCu²⁺濃度は2 ppm以下にはなりにくく、時間の経過と共に充填しない時の濃度の方が低くなる。これは気体の発生や溶液のかく拌のため起る一部の活性炭粒子の動揺などの原因で、析出した銅の再溶出が起るためと思われる。また電圧を切斷すると局部電池作用による銅の溶出もある。CN⁻として1000 ppmのKCNの処理においては、銅処理時のように、CN⁻の陽極電解生成物が陰極で再還元されたり、充填粒子を生成物が被覆するという事もないので、CN⁻は有効に処理される。この際、KCN溶液1LにNaCl 1gを加えると、電解でCl₂とNaOHが生成し、



の反応が起り、CN⁻濃度の減少が速くなる。生じたNaClは再電解される。銅シアン錯塩を含む溶液を電解すると、図のように銅の除去速度は硫酸銅の時より遅いが、CN⁻の除去速度は遊離のシアンイオンの時より速く、また低い濃度迄到達する。Fe(CN)₆³⁺も分解速度は遅いが処理できる。他に流通式電解槽を用いた連続実験についても述べる。



よしざわしろう・かたざりあきら・よしむらせい

(京大・工) 吉沢四郎・〇竹原善一郎・小久見善八・辻 利夫

1. 充填床電極をニトロベンゼンの電解還元に応用することにより、電解槽容量を増大させることができることを既に報告した¹⁾。同じ系において、ポリスチレン上に銅と無電解メッキによって析出させた粒子を充填床電極材料とし、この電極を用いた場合のアニリン生成の電流効率・電極内電位分布・電極の有効利用深さと電解槽容量などについて検討を加えた。

2. 銅と表面に析出させたポリスチレン粒子を用いて充填床電極を作製し、エタノール：水：硫酸 = 10 : 35 : 2 の溶液を電解液とし、これにニトロベンゼンを加えたものと陰極液とした。電解槽の陰極室と陽極室はイオン交換膜によって隔られている。生成物はエーテルで抽出し、液体クロマトグラフィーによりアニリンを分離・定量した。充填床電極内の各点の溶液の電位を測定するため、先端にカメル電極用の磁製の隔膜をつけた微小ルギン管を作製した。電極粒子側の電位は銅線をポリエチレン管中に封入し、先端を露出させた微小Probeを用いて測定した。この電位は対極から最も遠い位置になるように設置された集電子の電位に対して測定された。

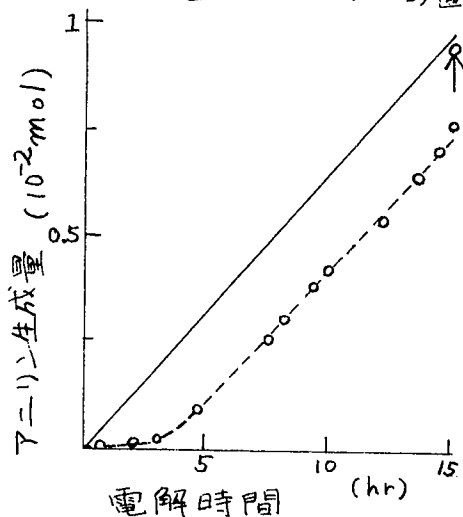
3. 銅平板電極を用い、電位走査法により分極曲線を測定した。その結果、約 -0.2V (vs. SCE) でニトロベンゼンの還元がおこり、 -0.5V から水素発生が始まる。

上述の粒子を用い、銅線を集電子として充填床電極を作製し、液を流通させずにバッチ式に定電流電解するとアニリンが生成するが、その電流効率は低い。この場合、通電電流量が一定値を越すと電流効率はさらに低下する。この時、電極粒子表面には固体の析出がおこる。これはアニリンの硫酸塩があることがIRにより確かめられた。

上の充填床電極を使用し、液を流通させた状態で定電流電解し、流出液中のアニリンを定量した。図に示すよ

うに、電解槽中の充填床下部の電解液が流出した後は、電流効率100%の計算値を示す実線とほぼ平行にアニリン生成量が増大する。電解終了後全電解液を流出させ、生成アニリン量を定量すると、その電流効率は90%以上となった。液を流通させない場合に比較して電流効率が著しく高くなったが、これは液の流通によって電極表面に電解生成物が蓄積することが防止されるためであると考えられる。この充填床電極における有効利用深さを知り、電解槽容量を一層増大させる目的で充填床内における電位分布を測定した。その結果、充填床内で溶液側の電位変化が著しく、そのため有効利用深さは5mm以下であった。

1) 吉沢四郎・竹原善一郎・小久見善八・辻利夫 日化31秋季大会要旨2021(1974)。



よしざわしろう・たけはらぜんいちろう・おぐみぜんぱち・つじとしお

(京大・工) 吉沢四郎・竹原善一郎・小久見善八

1. 充填床電極は廃液処理への利用などを目的として多く研究されてきた。しかし、これらの研究においてはいずれも、充填床の有効利用深さは浅く、対極に面する部分を利用されるだけであり、あまり大きな電解槽容量は得られていない。そこで、充填床内における粒子および溶液の電位分布を測定して有効利用深さを知り、電解槽容量の増大を計った。

2. 粒状電極として、ガラス球およびカーボン粒に銅を化学メッキしたもの、および一部グラファイト化したカーボンを粉砕したものを用いた。集電子には銅およびグラファイトを用い、対極から最も遠い位置に設置した。対極には白金板またはグラファイトを使用した。電解液は充填床電極の対極側から集電子側へ、あるいは、充填床電極部分で、電流の流れる方向に直角に流通させた。各点における電位の測定には微小ルギン管、および、グラファイト棒あるいは銅線を被覆して作製したProbeを用いた。電解は定電流または定電位で行った。電解液には1Nの塩酸または硫酸に、ニトロベンゼン、あるいは、塩化第二鉄を溶解させて使用した。

3. 銅をメッキしたガラス球あるいはカーボン粒子を用いた場合には、充填床内で表面の銅が溶解し、流出液中に銅イオンが含まれることがあった。これは、粒子の接触抵抗と溶液抵抗との関係で、粒子が溶液に対して十分に陰分極されないためである。一方、一部グラファイト化したカーボンから作った粒子を用いた場合にはこのような問題は生じない。これを用いて充填床内における溶液側、粒子側の電位分布を測定した。その結果、粒子側にも電位分布が存在することが明らかとなった。この電位分布と溶液側に存在する電位分布とをうまく調節すると、充填床電極の深さ全体にわたって溶液と粒子との間に有効な電位差が生じ、充填床全体が電極として有効に働く。このような粒子側における電位分布は、充填粒子の接触抵抗が比較的大きく、そのため電極全体の電子導電性が悪くなることに起因する。Fleischmannらは導電性の良い粒子を用い、流動床とすることによって空隙率を調整し、床の導電性を適当な値に保って流動床の粒子側に電位分布を生じさせ、全体を電極として有効に働かせている。しかし、ここで用いた接触抵抗の大きい導電性粒子を用いた充填床電極では、流動床の場合と同様の電位分布を得ることができない。しかもこの場合には、床の膨張率の制御の必要がないため流速を厳密に制御する必要がなくなる。本研究では充填床の厚さを2~4.5cmの範囲で変えたが、第二鉄イオンの還元のため、物質移動律速の条件の下で、電解槽全体にわたって有効な電極として働いていることを見出した。ニトロベンゼンの飽和溶液を用いた場合、その濃度が非常に低いにもかかわらず、大きな槽電流で電解することができた。このような充填床電極を作製する場合、充填粒子の電子導電性と、溶液抵抗との関係をよく考慮する必要がある。充填床の空隙率とも関係するが、溶液の導電性は大きい方がよい。

よしざわしろう・たけはうぜんいちろう・おぐみぜんぼち

新日本製鐵(株)基礎研究所 田中 忠、○新藤芳雄

〔経過〕 前報では、主として、亜鉛に対する短時間電着塗装について、塗膜析出過程の検討結果を例に説明して来た。今回は、もう一度研究の出発点に戻つて、各種金属に対する塗膜析出過程の整理を目的として、亜鉛の場合と同様な手法で塗膜析出過程の検討を行なつた。

〔実験装置〕 実験方法は前報と同じなので省略する。実験装置は図1及び図2に示す。

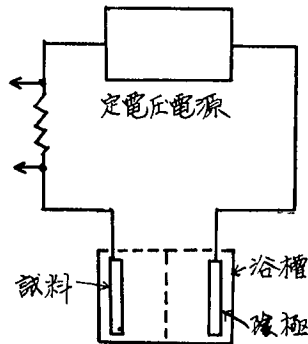


図1. 浴電圧一定法

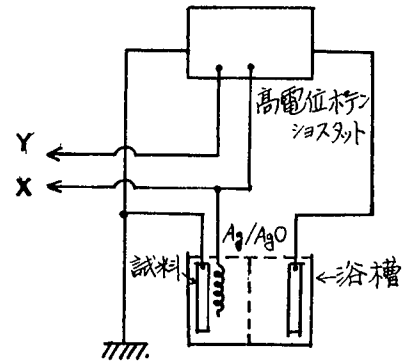


図2. 高電位ポテンショスタット

〔実験結果〕 (1)

前報で使用した、アクリル系塗料にて、各種

金属の、定浴電圧下での電流変化を調べると、図3に示す電流時間曲線が得られる。即ち電着塗装開始5秒間ぐらいで、電流が複雑な変化を示し、この間に、種々の反応が金属表面で発生していることが予想される。そこで、

(2) 高電位ポテンショスタットを使用して、電位走査法で、各反応の検討を行なつた。図4はスズの電着塗装の陽極挙動を示す。図から明らかごとく、4つのピークと1つの谷間が現われた。これらのピークや谷での反応を、表面の分析によつて推定したところ、

- Ⓐ 第1ピーク：SnO が成長
- Ⓑ 第2ピーク：SnO₂(Sn⁴⁺ の溶出を含む)が成長
- Ⓒ 第1谷：塗料の附着が推定された。
- Ⓓ 第3ピーク：不明
- Ⓔ 第4ピーク：塗料が急速に析出を開始する。

であることが判つた。

たなかただし、しんどうよしお

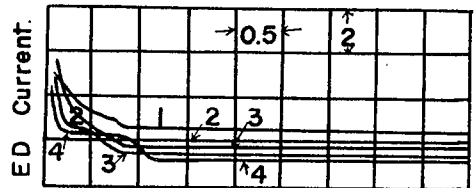


図3. 電流時間曲線

- 1. フロム・メッキ鋼板
 - 2. アルミニウム板(15)
 - 3. 冷延鋼板
 - 4. 純スズ板
- ED. 50V. 浴温30℃

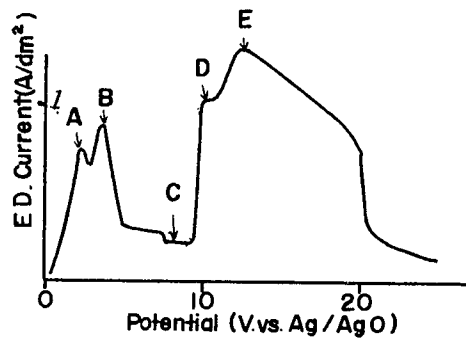


図4. 電位電流曲線(純スズ)

(三菱電機生研) 藤井良純 佐藤文彦 柴山恭一

1. マイカ複合体電着の一環としてマイカの電着挙動について基礎的研究を行った。本研究においては軟負マイカ、硬負マイカを用い、その各々について粒径を変えたものと、熱処理、酸処理等、マイカの表面処理を施したものについて水媒体中で電気泳動の一般的挙動を検討した。

2. 試料のマイカは水中で機械的に粉碎し、メッシュでふるい分けしたものを利用した。熱処理は600°Cの電気炉中で、酸処理は6Nの塩酸で行ない、いずれもイオン交換水で洗浄した。これらのマイカをイオン交換水中で、白金あるいは銅を電極として直流電源を用いて電着を試み、電圧-電流特性、さらにはマイカの電着量の測定等を行った。

3. 粒径変化による電圧-電流特性の変化は軟負マイカ、硬負マイカで異なるが、大体図1で示すような傾向を示す。これから電流値の変化はほぼ電着量に比例している。しかし定電圧下における電流値の経時変化は粒径によって異なる場合がある。このため電着時におけるマイカの挙動を顕微鏡泳動法を用い観察を行ったが、上記の結果は電極析出時におけるマイカの配列状態に起因していると思われる。図2は処理法の異なるマイカの電圧-電流特性を示したものである。処理法によって差違が見られる。酸処理については40~60Vで電流値の増加が観察できるが、これは吸着H⁺の脱離によるものと思われる。熱処理の時間が増加するにつれ各々の電圧における電流値が増加しているが、結晶水の脱離による構造変化と、マイカ表面の清浄化等による表面状態の変化と考えられる。これから処理法による差違についてIR、浸せき熱の測定を行った結果、若干の差違を認めた。さらにこれらのマイカの電気泳動移動度を測定したが、表1で示す値を得た。

表 1

処理法	移動度 (cm ² /V・sec)
無処理	2.86×10^{-4}
熱処理 30分	2.78×10^{-4}
" 60分	3.73×10^{-4}
" 180分	3.62×10^{-4}
酸処理	3.95×10^{-4}

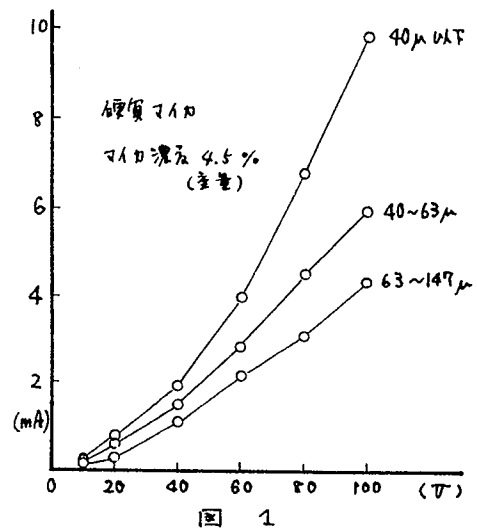


図 1

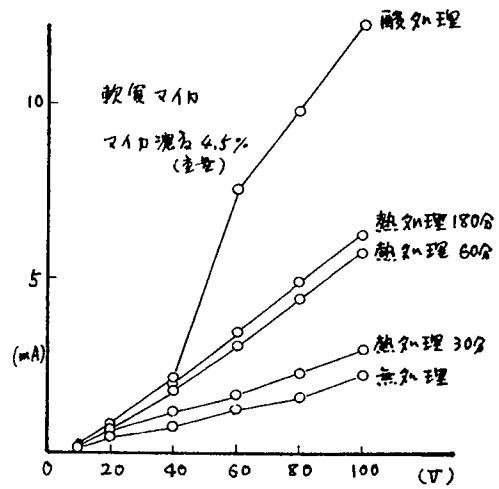


図 2

ふじいよしずみ・さとうふみひこ・しばやまきょういち

(沖電気工業*, 早大理工**), 二瓶公志*, 逢坂哲弥**, 沢井秀夫*, 浅富士夫**

〔目的〕DMAB(ジメチルアミンボラン)を還元剤とする無電解ニッケルメッキ浴組成と皮膜の物理的性質との関連性を検討し、特に、ニッケル皮膜中のホウ素含有量の影響を明らかにすることを目的とした。

〔方法〕浴はマロン酸を用いた酸性浴(A浴)と、アンモニア系アルカリ浴(B浴)を使用した。メッキ素地には銅板またはエポキシ系樹脂板を用い、Pd処理により活性化した後、無電解ニッケルメッキに供した。ホウ素の定量は皮膜を硝酸に溶解し、金属イオンを電解除去した後、マンニット法で行った。X線回折用試料は銅素地にそれぞれpH値を変化させて、ほぼ一定の厚さにニッケルを析出させたものを使用した。また熱処理の影響を調べるため、素地とともにアルゴン雰囲気中で200、300、および500°Cに1時間保持し、徐冷後、X線回折を行った。電気抵抗の測定はエポキシ系樹脂板上にニッケルメッキしたものについて一定の線巾を残し、他はエッチング除去して使用した。断面の硬度はマイクロヴィッカース硬度計により測定した。

〔結果〕浴pHと皮膜中のホウ素含有量の関係はFig. 1に示すように浴pH値の上昇に従い、ホウ素含有量は減少することを認めた。pH 10.5で非常に低濃度のホウ素を含む皮膜を得ることができた。メッキしたままの状態でのX線回折曲線はNi(III)の $d=2.034$ 付近に幅の広い回折ピークが認められるが、皮膜中のホウ素含有量が減少するに従い、いく分鋭いピークになり、結晶性が良好となった(Fig. 2)。熱処理の影響では低いホウ素量の皮膜の方が低温度の熱処理で鋭いピークが得られた(Ni, Ni₂B, Ni₃Bのピーク)。ニッケル-ホウ素皮膜の断面硬度はHv(50)=700~730となり、次亜リン酸塩を還元剤とする酸性浴から得られたニッケル-リン皮膜(Hv(50)=480)よりもかなり硬いものが得られた。比抵抗値はホウ素含有量の減少に従い低くなり、電着純ニッケル皮膜の比抵抗値に近づくことを認めた。これらの結果から、DMABを還元剤とする無電解ニッケルメッキにおけるニッケル-ホウ素皮膜は、そのホウ素量を減少させることにより、結晶性、硬度、電気伝導性が改善されることを認めた。

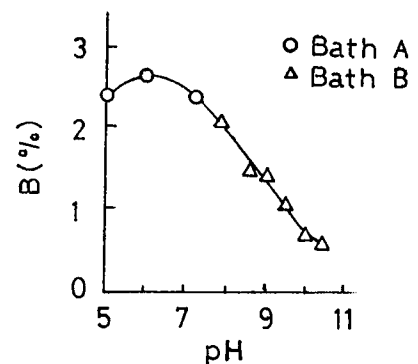


Fig. 1 Effect of pH on boron content of deposits.

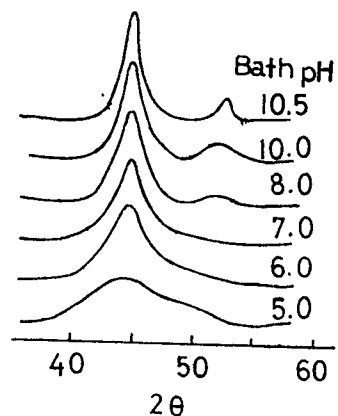


Fig. 2 X-ray diffraction curves of deposits.

にへいこうじ, おおさかてつや, さわいひでお, あさふじお

(関東学院大工) 本間英夫 保坂哲也 ○米谷 登

1. 選択的無電解メッキは、半導体やプリント回路の作製技術として最近注目されてきている。この方法を導入することにより銅張り積層板でのエッチング工程および、それにもなうレジスト処理工程が省けるので、エッチング工程ではしばしば問題になるアンダーカットが無くなるとともにレジスト剥離溶剤が不要となる等の利点がある。選択的無電解メッキ法には数種の方法があるが、本報においては、オースズイオンの光化学的酸化反応を利用し、露光方法、前処理条件について基本的に検討した結果均一で、パターン幅約1μm程度の微細な形状加工が可能となる処理条件を見出すにいたったので報告する。

2. 各処理工程を表-1に示した。解像カテストパターンとしては、石英製のネガおよびポジパターンを用いた。工程組成および条件なお基板としては、ABS樹脂およびガラスを用いた。

エッチング	CrO ₃ -H ₂ SO ₄
感受性化処理	SnCl ₂ ·2H ₂ O 0.08~10g/l
U.V光照射	2537Å 800μW/cm ² 5~20min
オ一活性化処理	AgNO ₃ 1g/l
オニ活性化処理	PdCl ₂ 0.3g/l
無電解メッキ	

3. 通常感受性化溶液中には塩酸を添加し、加水分解を抑制しているが、この種の目的では、塩酸を添加した感受性化液を用いると、スズのクロロ錯イオンの形成のため、基板への吸着力が低下し均一なパターンニングが困難になる。そこで本報では塩酸無添加液にて、感受性化処理し、スピナー乾燥を行うこととした。また慣用の触媒化工程を基礎にして、前処理工程を検討したが、微細なパターンを得ることが極めて困難であった。これは慣用法では、触媒核生成密度が低いためと考えられた。そこでこれらの従来用いられている工程に、硝酸銀による活性化工程を導入することによって、再現性が良好で微細パターンを得ることが確認された。

ネガパターンについて感受性化溶液濃度が0.08g~0.63g/lの範囲で約1μmまで解像するが濃度が高くなるにつれて紫外線露光部分にも銅の析出が認められた。これはスズイオン濃度の増加とともに吸着したスズ膜層が厚くなり、露光面でのオースズイオンの酸化が完全に進行しないことに起因すると考えられる。またポジパターンの場合については、ネガパターンに比してスズイオン濃度を高くしなければ高解像力が得られないが、これはポジパターンは選択的にメッキが進行する触媒活性面が少いためと考えられる。以上は基板としてABS樹脂を用いて検討した結果であるが、さらにガラスを用いた結果についても言及する。

ほんまひでお・ほさかてっや・よねやのぼる

(関東学院大工) 本間英夫 ○保坂哲也 米谷 登

1. 紫外線露光 (U.V光照射) による選択的無電解メッキによるパターン作製で、高解像力領域まで得られることを第1報で報告したが、本報においては選択的無電解メッキ反応機構において、紫外線作用が各種処理浴反応におよぼす効果についてNi, およびCuメッキの場合を検討したので報告する。

2. 紫外線露光装置は前報と同様、東芝製低圧水銀灯GL15型を使用し、また各種反応機構について、コロジオン膜を張ったシートメッシュを用いて日立製HU-12形透過電子顕微鏡で試料の形態観察、および電子線回折を行った。紫外線露光は、感受性化処理としてオースズイオンに浸漬後、硝酸銀工程のオニ活性化処理、塩化パラジウムのオニ活性化処理を行い、最後に無電解Ni浴、および無電解Cu浴でメッキを施した。

3. 感受性化処理としてオースズイオン溶液に浸漬後、U.V光を照射すると2価のスズイオンが紫外線で酸化され、4価のスズイオンになる。すなわち紫外線作用により、粒径が40~70 Åの凝集した SnO_2 膜と、岩板状の SnCl_4 膜を形成しこれはいずれも、オニ、オニ活性化処理工程での触媒作用に関与しない状態になる。(図1, a, b) 一方、紫外線未露光部分をオニ活性化処理工程の硝酸銀溶液に浸漬すると、銀が析出することを認めた。

次にオニ活性化処理工程の塩化パラジウム溶液に浸漬すると、触媒活性核としての、パラジウムが析出した。このパラジウムは、硝酸銀工程を導入することによって、触媒核密度が高くなっている。この状態でCu浴、Ni浴に浸漬すると、Cu浴の場合、初期析出状態はCuと Cu_2O パターンとして観察された。Ni浴の場合はNiパターンであった。またNiの初期析出は、約15 sec浸漬で粒径が1 μm の凝集析出となっていた。これはメッキパターンの解像力の線中の低下に影響すると考えられる。

紫外線露光部分を同様に、オニ活性化、オニ活性化処理工程を施し、各々のメッキ浴に浸漬した場合、紫外線によりメッキ析出反応が、完全に抑制された。しかしオースズイオン濃度が高い場合にはいずれも、銅およびニッケルの析出が進行した。これは紫外線露光作用が表面層でのみ起り、 SnCl_4 , SnO_2 膜になるが、内部まで酸化が進行せず、 SnCl_2 コロイドが残留するためと考えられる。

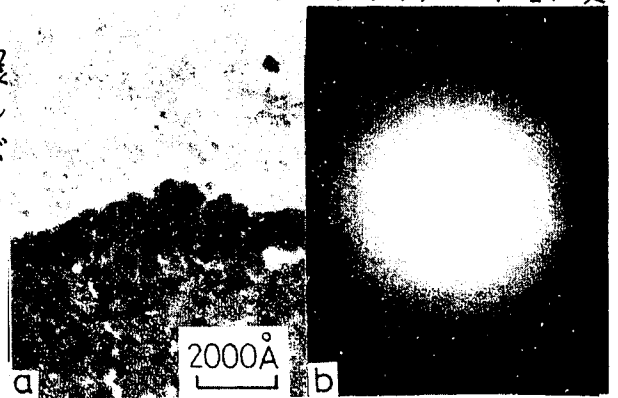


図1. 紫外線露光後の電顕像と回折像

ほんまひでお・ほさかてつや・よねやのぼる

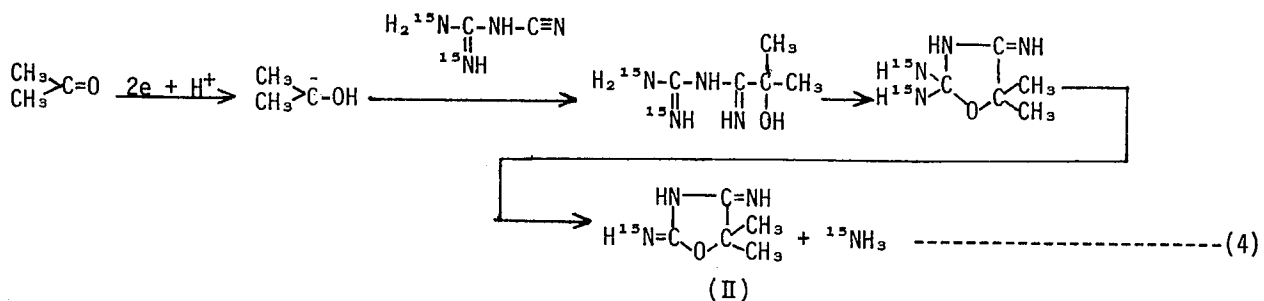
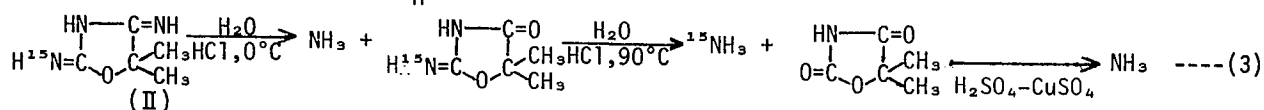
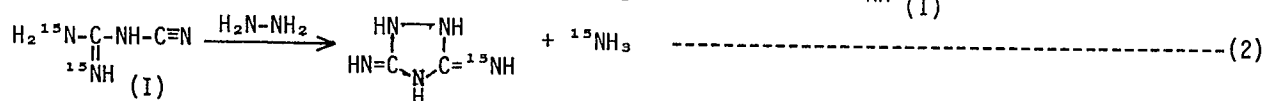
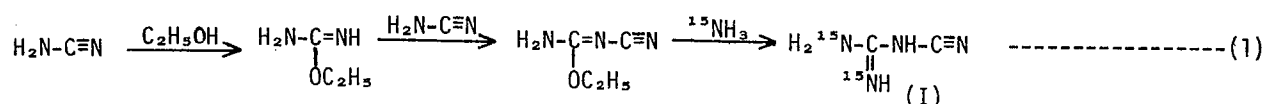
¹⁵N 標識ジシアンジアミドの調製とこれを用いたアセトンとの陰極交差カップリング反応の機構検討

(東工大総合理工) 尾村章・野中勉・瀬上寿雄

(東工大工) 市川英一・大戸敬二郎

1. C-N交互鎖化合物合成の主要な原料の一つであるジシアンジアミド (I) の不等価な各窒素原子を ¹⁵N で標識する方法を確立し、これを用いて従来不明であった I の示す種々の反応の機構をトレーサー法により検討するとともに、C-N交互鎖化合物の ¹⁵N FT-NMR 試料を提供して構造決定に資することを目的とした。

2.3. たとえば、I とアセトンとの陰極交差カップリングによる 2,4-ジイミノ-5,5-ジメチルオキサゾリジン (II) 生成反応の機構解明に際しては、¹⁵N 源として市販の 10% ¹⁵NH₄Cl を用い、(1) 式の反応によって合成し、(2) 式の反応によって標識位置を確認した I (3-シアノグアニジン-1-¹⁵N) を用いた。標識された I とアセトンとの混合物を稀硫酸中で水銀陰極によって電解還元して得られた II (ピクリン酸塩) の段階的加水分解によって遊離したアンモニアの質量分析 (N₂ に変換して測定) の結果は (3) 式の (II) のように 2-位のイミノ基に ¹⁵N が導入されていることを示した。この事実は従来種々の機構を提案してきたにもかかわらず明確な結論が得られていなかったこの反応の機構として (4) 式が妥当であることを示唆するものである。



また本研究では上記以外の位置および全窒素を標識した I を調製し、それらの NMR データを得るとともに、これらの I を用いて、さらに 1.2 の反応機構についても同様な予備的な検討を加えた。

1) 野中, 大戸, 電化, 40, 605 (1972)

2) Nonaka, Yui, Odo, DENKI KAGAKU, 42, 160 (1974)

おむらあきら, のなかつとむ, ふちがみとしお, いちかわえいいち, おおどけいじろう

光照射した半導性TiO₂触媒上での接触反応の電気化学的解析
 —メタノールとp-キノン類の反応—
 (阪大工)○三宅幹夫・米山 宏・田村英雄

1. これまでに、我々は、光TiO₂触媒上での二、三の接触反応を、局部電池機構に基づく電気化学的解析により、それらの反応速度、反応機構について研究してきた。本報では、反応種の酸化還元電位(E_{or})が接触反応速度に及ぼす影響を調べる目的で、メタノールとp-ベンゾキノン類の反応を、主に、電気化学的手法により検討した。

2. 電極には、n型半導体ルチル単結晶(110)面を用いた。使用したp-ベンゾキノンは、E_{or}の貴なものから、ジシアノジクロロキノン、クロラニル、キノン、テトラメチルキノンの4種である。10⁻³Mキノン種及び10⁻¹M LiClO₄を含むメタノール溶液を電解液とした。電位はすべてSCE基準である。光源には、500W超高压水銀灯を用い、並ガラスレンズで集光してルチルに照射した。

3. 1/c² vs Vプロットから、各キノン溶液ともV_{fb}は、-1.12Vであり、また、εを89とするとN_bは、ほぼ10¹⁸/cm³であった。N_c=10¹⁹と仮定した計算から、E_c=-1.18V、E_v=+1.97Vと求まった。図に分極曲線を示す。補正した光アノード電流は、キノン種の存否にほとんど影響を受けなかった。光照射しない場合のアノード電流は、微小であったので、上記の光電流は、ルチルの価電子帯中に生じた正孔の関与するメタノールの酸化電流であると推察される。また、この系でも、メタノールは、“current doubling”過程で酸化されることが明らかとなった。各カソード暗電流の傾きは、ほぼ、170 mV/decadeであり、溶液側にもかなりの電位降下があることがわかる。この電流は、伝導帯電子に基づくキノン種の還元電流であると推察される。しかし、これらの立ち上がり電位は、金属電極の場合と同様に E_{or}に対応した順にな

っている。このことから、還元電流は、表面状態を経て“縮退”した状態で流れているものと考えた。局部電池の考え方に基づけば、図のアノード電流とカソード電流との各々の交点の電流値が反応速度に対応し、貴なE_{or}を有するキノン系の方が、反応速度の大きいことが示唆される。一方、ルチル粉末を触媒として用い、接触反応を進行させた結果、生成物の同定から、主反応は、CH3OH + O=O=C=O -> HCHO + HO-C(=O)OH (O^R:各キノン核)であることがわかった。また、各キノン種の反応量は、貴なE_{or}を有するキノン溶液の方が大であり、電気化学的解析手法の妥当性を支持した。なお、酸性溶液中での反応についても検討したが、中性溶液中と同様な結果を得た。また、反応速度は、酸性溶液中の方が中性溶液中よりも大であった。

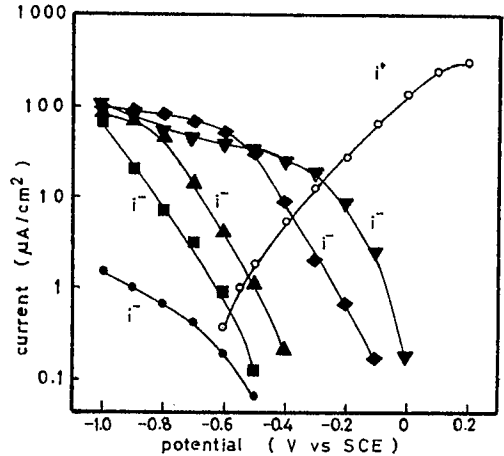


図 10⁻¹M LiClO₄ · MeOH溶液の分極曲線

- 光・キノン種なし
- 暗・キノン種なし
- ▼ 暗・10⁻³M ジシアノジクロロキノン
- ◆ 暗・10⁻³M クロラニル
- ▲ 暗・10⁻³M キノン
- 暗・10⁻³M テトラメチルキノン

みやけみきお よねやまひろし たむらひでお

(東京工大・総合理工) 〇谷口 功, 吉山 明子, 関根 太郎

1. 安息香酸の電解還元反応については、種々の陰極材料を用いてその反応機構の解明を試みた多くの研究報告がある¹⁾²⁾。これらによれば、水素過電圧の高い陰極材料によって反応が違くとされているだけで、この反応について種々の電極を用いた系統的な検討は行なわれていない。そこでまず酸性水溶液中での反応について種々の電極材料を用いて系統的な検討を加えた。

2. 実験は主にH型隔膜槽セルを用いて、種々の条件下で定電位電解し、発生する水素ガス及び電解液中の安息香酸、ベンジルアルコール等を、U.V., ガスクロマトグラフによって分析定量し、これらの結果を比較した。電解液は通常10mM安息香酸を含む硫酸水溶液を用い室温で電解した。その他分極曲線、微分容量の測定等は、ポテンショスタット、交流ブリッジを用いる常法によった。

3. 酸性溶液中での安息香酸の還元主生成物は、いずれの陰極においてもベンジルアルコールで、極めて微量のベンズアルデヒドが検出された。このことからこれらの反応は水銀陰極の場合と同様に $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ で進行すると考えた。電流効率も表1のように、 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg} \gg \text{Zn}$ の順になり、Ti, Al, 黒鉛などではほとんど還元反応がおこらなかった。

分極曲線の測定結果によれば、Pb, Cd, 黒鉛, Tiではほぼ同様の電位で水素発生が起り、Alではさらに卑な電位まで水素発生がみられないにもかかわらず、表1のように安息香酸還元の電流効率に差がみられた。これは水素の電極面への吸着挙動と安息香酸のそれとの両者に影響されることを示していると考えた。すなわち、Ti, Alなど強い水素吸着を示す陰極材料では安息香酸が吸着できず還元反応が起らないのに対し、Pb, Cd, Hgなど弱い水素吸着を示す金属では安息香酸の還元反応が水素発生反応と競合して生じる。従って陰極電位が卑になるにつれ、安息香酸の還元速度は増大するが、やがて水素発生の方が支配的になり、電流効率は低下する。例えば鉛陰極では図1のように電流効率は-1.35V(vs. S.C.E.)で最大となる。

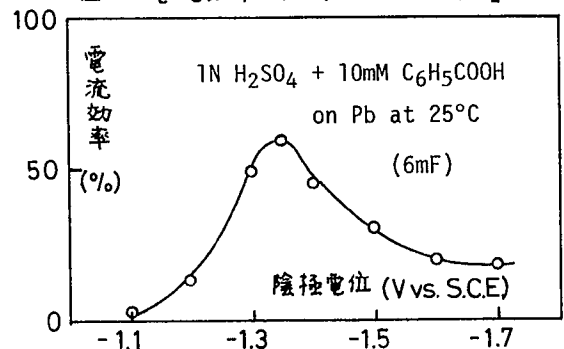
1) J.A.Harrison, D.W.Shoesmith, J.Electroanal.Chem., 32,125(1971)

2) R.G.Barradas, O.Kutowy, D.W.Shoesmith, Electrochimica Acta, 19,49(1974)

表1 電流効率に及ぼす陰極材料の影響 (-1.4V)

電極材料	通電量 (mF)	電流効率 (%)	
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	H_2
Pb	5.17	51.5	44.5
Cd	5.66	25.2	76.3
Hg	5.40	18.5	80.0
Zn	5.19	2.7	100
Al	5.40	0.6	100
Ti	5.30	--	100
Graphite	5.30	--	100

図1. 電流効率に及ぼす陰極電位の影響



たにくろいさお, しやきあまこ, せまねたろう

α, β -不飽和カルボニルの電気化学還元

(1) ケイ皮アルデヒドの電解還元と共存マグネシウムイオンの効果

(広島大工) ○柳沢清隆 三浦則雄

木谷 皓 佐々木和夫

1. 非水溶媒中での α, β -不飽和カルボニルの電気化学還元を検討することに目的をおいた。代表化合物として、今回はケイ皮アルデヒド(CA)を用いた。具体的には、マグネシウムイオンを共存させることによ、て生成するイオン対がその後の反応経路に如何なる寄与をするか、反応の選択性がイオン対形成などの手段によ、て変更できるか否かを検討する。

2. アセトニトリル(AN)中、支持塩に $0.1\text{M}(\text{Et})_4\text{NClO}_4$ 、動作極に水銀プール電極、参照極にアセトニトリルカロメル電極を用いて定電位電解を行ない電解液組成の経時変化をUVスペクトル及びポーラログラフィーを用いて追跡した。電解終了後、電解液をエーテル抽出し、昇温ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析した。

3. 無水AN中におけるCAのポーラログラフ的挙動は、1電子2段階($E_{1/2}$; -1.575 , -2.075V)を示した。これに、 Mg^{2+} を共存させると前置波($E_{1/2}$; -1.20V)が現われる。この種の挙動はPeover¹⁾や藤永²⁾らによ、て報告されており、イオン対形成に起因するものと考えられる。 Mg^{2+} の濃度変化による波高変化を解析した結果、 CA^- と Mg^{2+} がモル比1でイオン対を形成していることがわかった。

無水AN中の 1mM CA溶液の定電位電解液のUVスペクトルの変化をみると、CAの 283nm の強い吸収は、 $-1.60 \sim -2.40\text{V}$ の範囲で電位に無関係に、 0.25 Faraday/mole の割合で減衰する。 283nm の吸収の減衰に伴、て、新たな吸収が 253nm (物質A)に生じる。Aは通電量が 0.16 Faraday/mole 付近で極大を示した後、消滅する。通電量を増すと、Aに代わ、て 304nm に極大吸収をもつ物質Bの生成と消滅がみられる。AおよびBを長時間放置してもスペクトルに変化は認められないので、これらはラジカル種のような不安定物質でない。以上から、AおよびBは、4量体を単位とする低重合物と思われる。尚、Bはポーラログラフ活性であ、た。マクロ電解を行な、た場合、無水溶媒での電解生成物は殆どタール状重合物であ、た。 40% の水を含むAN中でも、大量のタール状物質が得られたが、昇温ガスクロマトグラムには、 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ に高沸点ピーク群が得られた。

Mg^{2+} を等モル共存させた場合、低電位(-1.60V)で電解するとCAは 1 Faraday/mole の割合で減少するが、高電位(-2.20V)では、 2 Faraday/mole 以上の割合で減少する。共にAは観察されるが、 Mg^{2+} が共存しない時と異な、て、通電量を増してもAは減少しないし、Bは観察されなかつた。 -1.60V でマクロ電解した溶液の昇温ガスクロマトグラムには、ヒドロケイ皮アルデヒドと保持時間が一致するピークと、高沸点ピーク群とを観察できた。高沸点ピーク群は、 40% の水を含むAN中で電解した場合にみられたピークと保持時間が一致する。以上より、イオン対形成によ、て反応経路や反応生成物に著しい変化があらわれる事がわかった。

1) M.E. Peover, J.D. Davis, J. Electroanal. Chem., 6, 46 (1963) 2) T. Fujinaga, K. Izutsu, T. Nomura, J. Electroanal. Chem., 22, 203 (1971)

やなぎさわきよたか・みうらのりお・きたにあきら・ささきかずお

(広島大工) ○七尾修悦 文野森幸成

木谷 皓 佐々木和夫

1) 有機電極反応の合成手段としての利用を確立するためには、まず反応選択性におよぼす種々の要因の解明が必要不可欠である。その支配的要因は電極電位であることはよく知られているが、電極材料や液性の変更もまた重要な要因であることは最近になり、ようやく注目されはじめたにすぎない。前報¹⁾では芳香族アミン類の陽極酸化におよぼす銅イオンの効果について述べた。今回はキシレノール類の陽極酸化におよぼす少量の共存塩基および銅イオンの効果について検討する。

2) フェノールとして2,6-, および2,4-キシレノールを取り上げ、アセトニトリル(AN)中、過塩素酸ナトリウムを支持塩として室温で電解をおこなった。塩基として2,6-ルネジン、銅塩として酢酸銅を用いた。電位はSCEを基準とした。まず回転白金電極を用いる陽極ポーラログラフィー、静止白金極によるサイクリックボルタンメトリーによる基礎数値の決定をおこない、次に定電位電解による生成物分析を試みた。

3) 電気化学挙動 二種のキシレノールについて上記手段により反応電子数(n)を求めると、いずれも $n=2$ と算定された。2,6-キシレノールの回転極でのポーラログラフィーでは $E_{1/2}=1.3V$ に主波がみられた。これはAN中ではほとんど解離しない中性キシレノールの酸化波である。この系に若干のルネジンを加えた時には主波より負電位領域に前置波を生じ、前置波高はルネジンの添加量とともに増大した。この前置波は添加ルネジンによりキシレノールのイオン解離が進み、生成したフェノラートイオンの放電を示すと考えられる。また2,6-キシレノールの系に酢酸銅を添加するとやはり前置波が現われるが、これは前報のナフテルアミン-銅塩系でみられたような錯形成反応によるものではなく、単なる銅のI価-II価の酸化に対応している。すなわちキシレノールはCu(II)によって酸化を受け、還元されたCu(I)が前置波をつくるものとみられる。なお、2,4-キシレノールに関しても塩基および銅塩の添加により類似の結果が得られた。

定電位電解 2,6-キシレノールのみを陽極酸化した場合、通電量が2F/M程度の電解液のUVスペクトルでは、岩倉等により報告された²⁾ 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルスチルベン(スチルベン)に帰属される250, 260, 280 nm付近の吸収がみられた。しかし、410 nmにも吸収がみられた。またGLC分析でも主生成物のスチルベンの他に二量体とみられる生成物を検出した。なお2F/M以上の通電が可能であり、3~4F/M通電するとスチルベンは消失した。5倍量のルネジン共存下、前置波領域で電解すると主生成物は、3,3',3',3'-テトラメチルジフェノキノン(DPQ)となり、収率、電流効率とも90%程度に達し、 $n=2$ となった。2,6-キシレノールは、AN中、単に銅塩と混合しただけでDPQを与えるが、銅塩存在下、前置波領域で電解するとDPQの収率はさらに増大した。なお、2,4-キシレノールについても、ルネジンおよび銅塩を共存させると、やはり反応経路が異なることを見出した。 1) 佐々木他, 日化, 1972, 1039 2) Inakura, et al., *Electrochim. Acta*, 17, 1391 (1972)

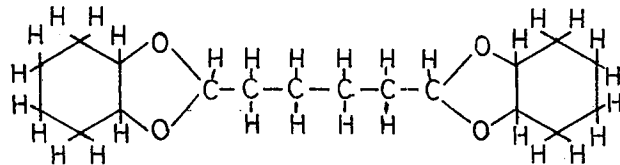
ななおしゅうえつ・ぶんのもりゆきなり・きたにあきら・ささきかずお

(東工大・総合理工学) 〇後藤 利樹, 野中 勉, 関根 太郎

1. 1,2-シクロヘキサンジオールの電解酸化では シス体のジオールを用いて電解を行なった際には トランス体のジオールの電解酸化では得られない化合物が 高電流効率で生成することが認められた。そこで まずこの化合物の構造を決定し さらにこれの生成の機構ならびに、この反応における立体特異性について検討を行なった。

2. 実験は、1 N過塩素酸ナトリウムを支持塩とした水溶液中で 主として二酸化鉛陽極を用いてマクロ電解を行なった。

3. シス体ジオールの電解を行ない得られた生成物は、I.R. N.M.R. ガスマススペクトルを用い、1,4-di[(hexahydrobenzo)-1,3-dioxolane-2-yl]butane であることを明らかにした。



このシス体ジオールの電解から得られた1,3-ジオキソラン化合物を濃塩酸で加水分解すると、シス体ジオールとアジポアルデヒドが 2対1の割合で得られた。

また シス体とトランス体混合のジオールからも、1,3-ジオキソラン化合物が得られた。これらのことから、電極界面で電荷移動により酸化を受けたジオールは、選択的にシス体ジオールとアセタール化反応を起こし、1,3-ジオキソラン化合物が得られるものと推定される。

この1,3-ジオキソラン化合物は、電解液のpHを中性に保った場合、電解開始後理論通電量の約4分の1くらい迄は、ほぼ電流効率80%以上で生成するが、さらに通電量が増すと時間と共にこの量は減少する傾向がある。

1,3-ジオキソラン化合物はトランス体ジオールを用いこの化合物に必要な電気量の約4分の1迄通電後(このときには1,3-ジオキソラン化合物は全く生成していない)これにシス体ジオールを加えると、反応が起こりやはり1,3-ジオキソラン化合物が得られた。このことから、この化合物の生成は、ジオールが電解酸化を受けて生成した中間体と溶液中のシス体ジオールとの均一後続反応であると推定された。このような1,3-ジオキソラン化合物の生成反応においては、電極は白金を用いた場合と、二酸化鉛を用いた場合とで異なる傾向を示すことなどの事実から、電極表面での挙動に差のあることも合わせて検討を加えた。

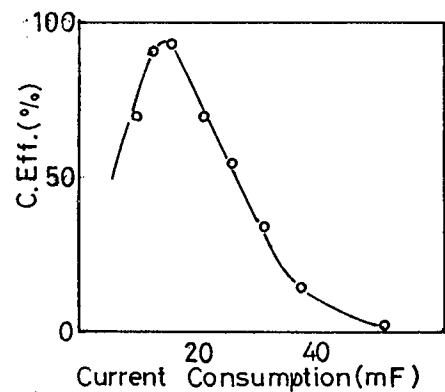


表 1.3-ジオキソラン化合物生成の経時変化

ごとうとしき, のなかつとむ, せきねたろう.

(関東学院大工) ○影山俊文 酒井健一

ピロールの化学酸化に関して1970年V. Bochi等がピロールよりピロール黒に至るまでの中間生成物について報告している。しかし陽極反応における挙動に関しては著者等の調査範囲内において報告がないので白金陽極での酸化挙動について追究した。

ガラス製円筒容器(内径7.6 cm, 高さ16.0 cm)を電解セルとし素焼円筒を入れ内側を陽極室として白金(円筒状50 cm²)を使用し, 陰極には鉛板を使用した。装置は密閉系とし, 陽極ガスを捕集分析して爆鳴ガス電量計に比較しピロールの被酸化率を測定した。

陽極液は0.1 N H₂SO₄, Britton-Robinson緩衝液, あるいは0.1 N KOH溶液160 ml中に試料のピロールが0.02 molとなるように調剤し室温でDA = 0.01 ~ 0.05 A/cm²として試料ピロールに対して2Fの通電を行なった。

電解開始と同時に電解液は次第に黄色に着色し赤褐色を呈して黒色に変化した。2Fまでの通電による陽極ガスをガスビューレットに導き分析した結果DA = 0.01 ~ 0.05 A/cm²の範囲では電解液組成が酸性, 中性, アルカリ性を問わず陽極酸化効率は100%であることが認められた。

0.1 N H₂SO₄中では通電を行なうと次第に電流が流れにくくなり約2Fでほとんど電流が流れなくなった。電極には次第にピロール黒が付着し2F付近で完全に覆われた。生成物はピロール黒でありピロールの残留がガスクロマトグラフィーでわずかに認められたにすぎなかった。Britton-Robinson緩衝液ではpH 1 ~ 10の範囲で0.1 N H₂SO₄と同様な結果が得られたがpH > 10ではピロール黒が付着せずオキシピロール, オキシビピロール, オキソトリピロールが認められた。

0.1 N KOH溶液中での陽極液をベンゼンで抽出しベンゼンを除去すると黄色結晶(m.p. 115 ~ 120°C)が得られた。IRスペクトルには3340 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹に特徴吸収帯があり, 無水エタノール中のUVスペクトルには215 mμに吸収帯があり, 分子重量測定結果もオキシビピロールに一致した。収率は約2.0%である。ベンゼン可溶分を除去した液をクロロホルムで抽出しこれを除去しエタノールで再結晶するとm.p. 163 ~ 168°Cの濃青色の結晶を得た。これを同様な方法により分析した結果オキソトリピロールであることを認めた。ベンゼンおよびクロロホルム可溶分を除去した陽極液を中和し, これにジオキサンを加えて無機物を除去した後真空蒸留すると粘性, 吸湿性大の赤色液体が得られ, IR, UV, ペーパークロマトグラフィー分析よりオキシピロールを認めた。収率は12.5%である。

これらの生成経路を調べるため陽極反応中の溶液をポーロログラフィー分析した結果先ずオキソピロールが生成しこれを至由して重合反応が進行することが認められた。

かげやまとしふみ・さかいけんいち

(奈良高専) 泉 生一郎・中田敏夫・大植正敏

1. 染料含有廃水の処理は、これまで鉄塩、アルミニウム塩を凝集剤とする凝集剤処理法が主流をなしているが、一般に凝集剤の添加量が多く、多量のスラッジが放出される。また、処理操作のコントロールが難しく、十分な効果をおよぼすことが困難である。そこで最近電解による電極板溶解と利用し凝集させる方法等の電解処理法が検討されている。ここでは、染料含有廃水の効果的電解処理法を見出すために、塩基性染料のロータミンBを含む塩化ナトリウム水溶液を用い、主として定電位電解脱色効果に関する基礎研究を行った。

2. 電解はガラスフィルターで仕切ったH型セルと、無隔膜セルを用い、陰陽両極とも炭素棒を使用し、 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保たれた恒温槽内で行なった。本研究では主として陽極を一定電位に設定して電解を行ない、通電量はクーロン計により自動的に読み取った。なお、脱色率の測定には、電解前後の溶液を比色計にかけることにより求めた。

3. ロータミンBを含む塩化ナトリウム水溶液をモデル液として、染料廃水の電解処理に関する基礎的研究を行なった結果、以下のことが明らかとなった。(a) モデル液について電位走査法によるポルタメトリーを行ない、陽極電位 1.1V vs SCE より貴な電位で塩素発生が生起することが分った。(b) H型セルを用いて 1.1V より貴な電位で 200 ppm ロータミンBを含む溶液を定電位電解した結果、陽極室での脱色率は通電量と共に高くなり 120クーロン 以上では脱色率 100% に達した。また通電量の低い範囲では、脱色率が通電量にほぼ比例しており電気化学反応が関与した脱色効果であることが明らかである。図1でみられるように 1.5V より貴な電位では同一通電量でほぼ同程度の脱色率を示した。以上のことから陽極室での脱色は 1.1V より貴な電位における塩素発生に起因するものと考えられる。他方、陰極室での脱色率は相対的に低く、むしろ陽極室から拡散移行してきた Cl_2 等による副次的な脱色効果とみなすべきであろう。(c) 図1で、通電量0への外挿により、ある程度の脱色率を与えていることを考慮して、ロータミンB、塩化ナトリウムの各濃度を変化させて脱色効果を検討した結果、塩析効果も加わっていることが明らかとなった。(d) 陽極に回転電極を用いた場合、無回転の時より同一通電量での脱色率が $15 \sim 20\%$ 高くなり、またH型セルよりも無隔膜セルの方が効果的であった。(e) 処理液を沈殿した後の沈殿物について平均分子量、IRスペクトル等を測定したところ、電解脱色による染料分子の分解が起っているものと推定された。

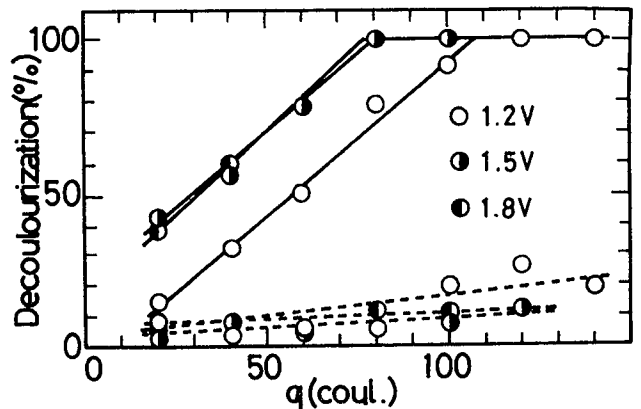


Fig. 1 200 ppm Rhodamine-B / 1N NaCl の電解脱色
 — : anode, --- : cathode

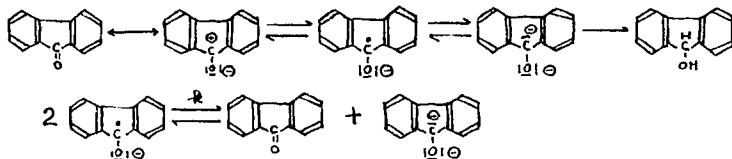
いすみいくりちろう・なかたとしお・おおうえまさとし

(熊大工) ○山口英文 山口博子 安河内一夫

1. 従来より水-エタノール溶液中における 9-fluorenone のポラログラフ的挙動は比較的詳細に報告されているが、非水溶媒DMFにおける挙動については少ない。そこで滴下水銀電極を用いたポラログラフ-ヤ静止電極によるサイクリックボルタンメトリーおよび回転リングディスク電極によるシングルスキャンボルタンメトリーによる 9-fluorenone の還元反応機構を解明すると共に速度論的検討を行った。

2. 試料: 9-fluorenone. 支持電解質: TBE. 溶媒: DMF. 対極: Hgアール. 参照極: 下げHg電極, 又回転リングディスク電極(白金, 白金)その実験はリング電位を-0.2Vに設定し、ディスクを0Vから-1.2Vまで掃引して第一回目だけをとうえた。このときのボルタングラムをFig. 1に示す。

3. 9-fluorenoneのポラログラムは1電子の2段波を示し(Fig. 2), 第一波は可逆で($E_{1/2} = -1.25$), 第二波は非可逆($E_{1/2} = -2.0$)である。又静止電極(白金)によるボルタングラム(Fig. 3)から、第一波に後続化学反応が存在することが示唆され、反応としてはプロトン付加反応、不均一化反応が推測される。しかし水を添加してもFig. 4に示すように第一波の波高、半波電位共にほとんど変化しないことから後続化学反応は不均一化反応であることを推定した。又第二波は水の添加に伴い波高は減少し半波電位が陽電位へシフトしていることからプロトン付加反応を推定した。そこで反応機構としては以下のように推定した。又回転リングディスク電極での測定結果にAlbery, Hitchman¹⁾の理論式を適用して $Nk - (W/a^2)$ のプロットをみるとFig. 5 のようになり、この関係より不均一化反応の速度定数 $6.04 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ を得た。



1) W. J. Albery, M. L. Hitchman, J. Ulstrup, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1101-12 (1969)

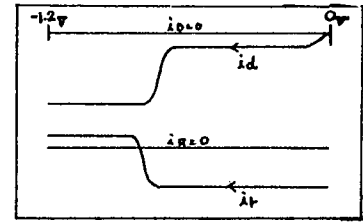


Fig.1 RRDEによるボルタングラム

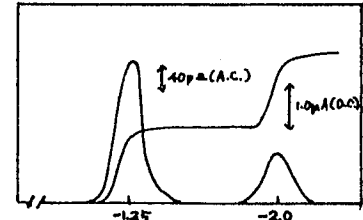


Fig.2 ポラログラム

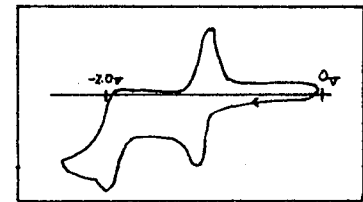


Fig.3 サイクリックボルタングラム

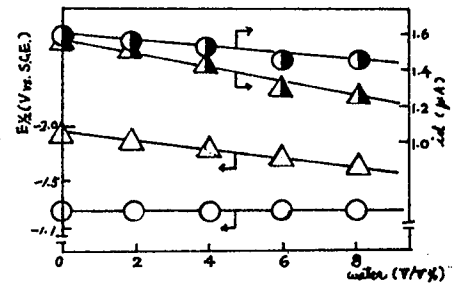


Fig.4 ○: 第一波, △: 第二波

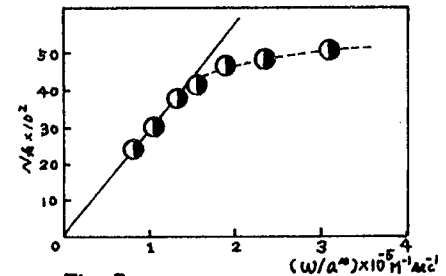


Fig.5

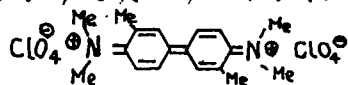
やまぐちひでふみ・やまぐちひろこ・やすこうちかずを

(熊大工) O谷川久 山口博子 安河内一夫

1. N,N-Dimethyl-o-Toluidine はアセトニトリル中、白金電極で、+0.8 V 付近に最初の酸化還元液(Ia-Ic)を与え、2 回目掃引後に Ia-Ic 液より陰電位に IIa-IIc 液を与え、最終生成物として二量体の生成が推測される挙動を示すことは前回報告した。今回は、IR スペクトルによる最終生成物の確認及びその電気化学的挙動を検討し、さらにピリジン添加時(5mM)の電気化学的挙動も検討した。

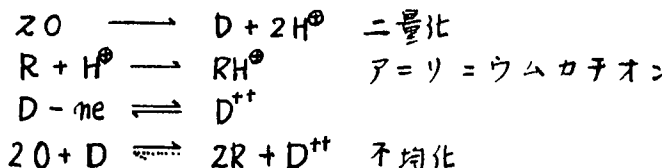
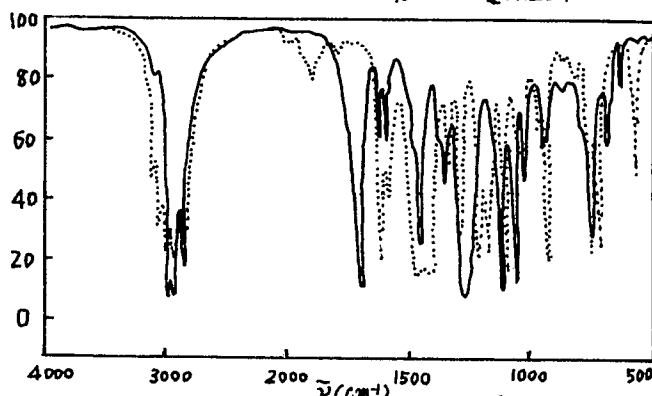
2. 試料: N,N-Dimethyl-o-Toluidine, 添加物: ピリジン, 水, 支持電解質: 過塩素酸ナトリウム, 溶媒: アセトニトリル, 動作電極: 白金, 対極: 白金及び水銀池, 参照極: SCE 及び水銀池, 測定温度: 25 ± 0.5 °C で測定を行った。

3. 定電位電解終了後生成物をメタノールで抽出し得られた生成物が、IIa-IIc 液を与える物質であることを確認したので IR スペクトル測定を行った。Fig.2 のようなスペクトルが得られ、



の構造が推定された。この生成物は完全可逆な酸化還元液を与えることを認め、電解途中での IIa-IIc 液は、二量化及び不均化の先行化学反応の存在を示唆した。また水分添加により可逆性の液高の減少を認め、プロトンによる電極不活性物質(アリウムカチオン)の生成を推測した。従って全反応系を、

Fig.2 生成物の IR スペクトル



と推定した。次にピリジン(5mM)を添加して定電位電解を行うと無添加時と異なり II 液と I 液の間に新しい酸化還元液が生じ、スペクトルも 250 ~ 260 nm に新しい吸収を示す。そして無添加時にも存在する 480 nm に吸収をもつ二量体の 2 電子 1 段階酸化還元液は、1 電子 - 1 電子 2 段階へと変化することを認めた。

たにがわいさし・やまぐちひろこ・やすこうちかずを

1 有機イオンは無機イオンに比べて、一般にイオンの size が大きいのでイオン交換膜による分離が比較的容易であると考え、研究者らは種々のカルボン酸イオンと塩素イオンとの混合溶液の電気透析を行なったが、分子量の大きいカルボン酸イオンではその電流効率率が非常に小さいのけならず、共存している塩素イオンの電流効率率も低下する。例えば、カルチル酸ナトリウムと塩化ナトリウムとの混合溶液では陰イオン交換膜の陰イオン輸率が約 0.28 で、陰イオン交換膜としての特性が消失することと認められた。本報では種々のカルボン酸イオン陰イオン交換膜を透過する際の挙動を明らかにする目的で、Donnan 吸着量、含水率、電流-電圧曲線による分極現象および pH 変化と調べ、さきの異常性との関連について検討した。

2.3 各種カルボン酸塩および NaCl の単独溶液について、陰イオン交換膜への Donnan 吸着量を測定した結果、 $\text{NaCl} \approx \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} < \text{C}_7\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} < \text{p-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na} < \text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ の順に Donnan 吸着量は増大した。一方、これらのカルボン酸塩と NaCl との混合溶液およびこれらの単独溶液と陰イオン交換膜と平衡にしたときの含水率は Donnan 吸着量の順とは逆に分子量が大きい、すなわち、電気透析で電流効率の小さいカルボン酸塩ほど陰イオン交換膜の含水率は小さくなる。だから、同じ溶液について測定した陽イオン交換膜の含水率はカルボン酸塩の種類に関係なくほぼ一定であり、カルボン酸塩によって陰イオン交換膜の含水率は異なる。つぎに、陰イオン交換膜の陰極側に一定濃度のカルボン酸塩を、陽極側に 0.5 N-KCl 溶液とそれぞれ一定量入れ、種々の電流密度で 30 分間通電したのち、KCl 溶液の pH 変化を測定して陰イオン交換膜に対するカルボン酸塩の加水分解を調べた結果、電流効率の非常に小さい芳香族カルボン酸塩では pH 変化、すなわち、加水分解と起す電流密度が高く、加水分解と起しにくい。だから、電流-電圧曲線より求めた陰イオン交換膜の分極現象は電流効率の小さいカルボン酸イオンほど低電流密度で分極し、その順序は $\text{NaCl} > \text{HCO}_2\text{Na} > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} > \text{p-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na} > \text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ の順に小さくなる。この分極の電流密度は電流-電圧曲線でオーム則から求められるときの電流であり、一般に、これ以上の電流密度では加水分解を起し、pH が変化するが、カルボン酸塩ではこの分極の電流密度と加水分解と起す電流密度の順が逆の傾向を示し、加水分解と起しにくい芳香族カルボン酸イオンの方が分極の電流密度は小さい。これらの結果から、陰イオン交換膜に対して電流効率の小さい芳香族カルボン酸イオンでは膜中での移動度が極端に小さいことが推定され、従って、この様なカルボン酸イオンが膜中に吸着されると膜中のイオン交換基が見かけ上中和されて交換基を有しない中性膜のようになり、このために、これらのカルボン酸塩の Donnan 吸着量が増大し、また加水分解と起しにくくなるものと考えられる。

どうのれいぞう・むろんゆけこ・はくしんたあ・たがしましろう

1. 演者らは既存の陽イオン交換膜の片面(脱塩側)と高分子物質で処理し、2価陽イオンの透過性を抑制することと試み、その結果についてはすでに報告したが、本報ではNaCl ~ MgCl₂ 混合溶液について、処理剤としての高分子電解質(ポリアミンスルホン、以下PAS)の添加量と分子量による選択透過性、分離係数、限界電流密度およびPHの変化と調べた。

2. 電気透析槽付らばに陽イオン交換膜は既報と同一のものを用いた。Na⁺に対するMg²⁺の選択透過係数 T_{Na}^{Mg} の測定は原液(0.35N-NaCl + 0.035N-MgCl₂の混合溶液)に所定量のPAS〔分子量2,000(PAS-2)および200,000(PAS-200)〕と添加し、電流密度2A/dm²で電気透析を行ない、目的の陽イオン交換膜の脱塩側表面にPASを吸着させながらNa⁺とMg²⁺の透過量を一定時間毎に測定して一定の T_{Na}^{Mg} が得られるまで通電した。そして、この時の T_{Na}^{Mg} の値と平衡時の T_{Na}^{Mg} とした。また、分離係数 S_{Na}^{Mg} は平衡の T_{Na}^{Mg} が得られたのち、たまたま、目的の膜を槽より取り出して膜中イオンを測定して S_{Na}^{Mg} を求めた。さらに、小型セルを用い電流-電圧曲線より、この処理膜の分極する電流密度およびPHの変化と測定した。

3. 処理膜の T_{Na}^{Mg} の値は通電時間とともに小さくなり、Mg²⁺の透過性が低下していることが認められる。しかし、いずれの場合も電流効率もPASの添加量および分子量に依存なく約85~90%で、加水分解は生じていないと考えられる。この通電時間による選択透過性の低下の傾向はPASの添加量が多いほど、また、PASの分子量が小さい方が添加後急速に T_{Na}^{Mg} が低下する。例えば、PAS-2を20ppm添加すると、1時間後の T_{Na}^{Mg} は約0.35まで低下し、この値はPAS無添加の場合の約1/5である。そして、PAS-2では約30時間、PAS-200では約50時間で T_{Na}^{Mg} はほぼ一定となり、この時点をPASの電泳泳動による吸着と脱離が平衡状態になると考えられる。この平衡時の T_{Na}^{Mg} はPASの添加量が同一の場合、分子量の違いによる著しい差異は認められないが、PASの添加量の小さい範囲では幾分、PAS-2の方が T_{Na}^{Mg} の値は小さくなる傾向が見られる。また、限界電流密度、PH変化においてと同様に、PASの分子量による著しい影響はみられないが、添加量が約10ppm以上になると限界電流密度が低下する。しかし、数ppmの添加で T_{Na}^{Mg} は急速に小さくなり、その後添加量を増しても T_{Na}^{Mg} の低下はほとんど認められない。同様の関係が S_{Na}^{Mg} とPASの添加量との間にも認められた。すなわち、PAS-2、PAS-200ともに数ppmの添加で S_{Na}^{Mg} の値は非常に低下し、無添加のときの膜に比べて膜中のMg²⁺濃度が減少していることが認められた。これらの結果は陽イオン交換膜の脱塩側に正電荷を有するPASの吸着相が形成されることにより、Mg²⁺のDonnan排除が Na^+ よりも著しくなり、そして、Mg²⁺の透過を抑制するために必要はPASの添加量は数ppmが限界で、それ以上添加すると膜抵抗が増大することと示している。

どうのれいそう・くにもとあさあ・よしだひろし・はくしただぬ・たがしましろう

(熊大工) ○山口博子 三浦伸一郎 安河内一夫

1. Cu(II)-SCR (Sarcosine Cresol Red) 錯体は、先に1:1~1:4までの高配位の可能性を指摘したが¹⁾、分光光度法によると1:1の結合比を示す事が報告された²⁾。併し、実験の結果、分光光度法でも1:1だけでなく、錯体の配位数は測定条件、特に緩衝液の濃度に大きく影響される事がわかった。そこでホーラログラフ法を用いて錯体の水溶液中における配位数及び生成定数を求め、合わせて分光光度法、電位差滴定法との比較検討を行った。

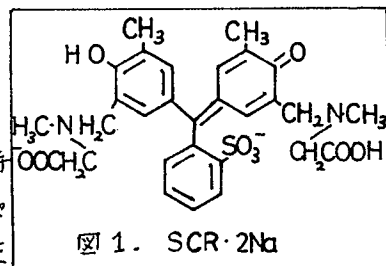


図1. SCR·2Na

2. SCR(図1)はドータイト市販品を電位差滴定により純度を決定して使用した。SCRは高濃度では発泡性があるため、消泡効果も兼ねて、溶媒は25%メタノール-水溶液、支持電解質KNO₃(0.5M)、緩衝液 4M酢酸-4M酢酸ナトリウム pH=4.0(測定時0.05~1.8M)、測定温度 25±0.2℃、毛管特性 m³/2% = 1.94 (τ = 5.0 sec.)、参照電極 Sat. KNO₃電極、測定棒器 P8-A柳本ホーラロ、日立自記分光光度計 EPS-2U、横河pHメーター KPH-51A、陽極電位測定は横河デジタル電圧計 Z802型を使用した。

3. 銅単イオンとSCRを添加した場合の銅錯イオンのホーラログラムを図2に示す。SCRの添加につれて、銅のE_{1/2}は陰電位へ移行するが(図3)、緩衝液濃度によつて直線の勾配が異なる。Lingane式、及び DeFord-Hume 式より、配位数(P)、生成定数を求めると表1のように、二法ともよく一致しているが、明らかに緩衝液濃度の増加につれて、配位数、生成定数共に減少し、一定になっている。これは大量の酢酸イオンによつて、銅イオンが捕捉され、Cu-SCR 錯体の生成が抑制される為であろうと推定した。又、低濃度時ではE_{1/2}のバラツキも大きく測定が困難である事から、緩衝液の影響を覚悟すれば、高濃度のものがホーラログラムの再現性がある事を認めた。次に、分光光度法では、Cu-SCR は575nmに吸収があり、連続変化法によると、緩衝液濃度が増すとE₅₇₅は小さくなるが、配位数は、緩衝液に無関係にP=1/2となる(log k_{M2Y} = 11.94 (0.05M))

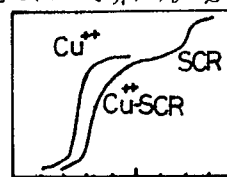


図2. ホーラログラム

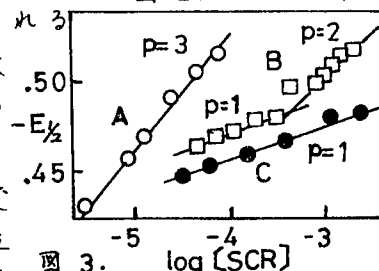


図3. log [SCR]

表1. 配位数及生成定数

[Buff.]	Lingane P	Lingane log k	DeFord-Hume P	DeFord-Hume log k
A 0.05 ^M	3	—	3	14.36
B 0.4	2	—	2	7.46
C 0.8	1	5.2	1	5.00
D 1.6	1	4.8	1	5.04

。モル比法ではSCRの吸収(440nm)の575nmへの比が小さくなるため、これを補正してプロットするとP=1となる。そこで、緩衝液に無関係の電位差滴定法によつて、Bjerrumの方法で生成定数を求めるとP=1となり、log k=5.17を得た。これはホーラロ法の高緩衝濃度の場合とよく一致した。又、単純中和曲線より、簡便法でSCRの酸解離定数 pKa₁=2.93, pKa₂=3.58, pKa₃=6.05, pKa₄=9.40, pKa₅=10.87を得た。

1) 安河内一夫他、ホーラログラフ討論会(1969), 2) 松尾他、分析化学, 20 693(1971)

やまぐち ひろこ みうら しんいちろう やすこうち かずを