

講演要旨集



電気化学協会

第42回大会

1975, 山梨

電気化学協会第42回大会

講演要旨集

昭和50年4月5日(土), 6日(日), 7日(月)

山梨大学工学部(甲府市武田4-3-11)



I 工業物理化学

- 固体化学 < C >
- 界面物理化学 < C >
- 化学平衡・反応論 < C >

II 電気化学—基礎

- 電解質 < A >
- 電気化学反応 < A >
- 有機電気化学 < A >
- 生物電気化学 < B >
- 電気化学測定法 < A >
- 電気分析化学 < A >

III 電気化学—応用

- 電池・エネルギー変換 < B >
- 腐食・防食 < B >
- 表面処理 < C >
- 工業電解 < B >
- 電析・電解精製 < B >
- 高温化学・熔融塩 < C >
- 環境化学 < C >

IV 材料—製造とその物性

- 電子材料 < C >
- 磁性材料 < C >
- 金属, 有機, 無機材料 < C >



第 42 回 大 会 学 術 講 演 プ ロ グ ラ ム

とき 1975年4月5日(土)~7日(月) ところ 山梨大学工学部(甲府市武田4-3-11)

	A 会 場	B 会 場	C 会 場
第 1 日 4月5日(土) 9:00~14:05	有機電気化学 電気化学反応	電析・電解精製 生物電気化学	固体化学, 界面物理化学 界面物理化学, 化学平衡・反応論
第 2 日 4月6日(日) 9:00~17:20	電気化学反応	腐食・防食 電池・エネルギー変換	高温化学・溶融塩 環境化学 表面処理
第 3 日 4月7日(月) 9:00~15:40	電気化学反応 電解 電気化学測定法, 電気分析化学	電池・エネルギー変換 工業電解	磁性材料, 電子材料 金属, 有機, 無機材料
	ミ キ サ ー		

A 会 場	B 会 場	C 会 場
第 1 日		
4月5日(土)		

<p>[有機電気化学] (9:15~10:00)</p> <p>A101. 白金黒電極上にエタノールから生ずる吸着種 徳島大工 °松井 弘 寺沢敏夫, 久野武夫</p> <p>A102. エタノールの電気化学的酸化に対する金属カチオン効果 奈良高専 °泉生一郎, 大植正敏, 吉田容工</p> <p>A103. 銀陽極におけるエチレンジクロールの酸化反応と光照射の影響 阪市大工 °們 章, °実吉秀治 清水俊之, 長浦茂男 (10:00~10:30)</p> <p>A104. N,N-Dimethyl-0-Toluidine の陽極酸化反応 熊本大工 °安河内一夫 山口博子, 谷川 久</p> <p>A105. 中 止</p> <p>A106. 水溶液中でのシクロヘキサンの電解酸化 山形大工 °菅原陸郎, 佐藤 誠 (10:40~11:25)</p> <p>A107. 炭酸プロピレン溶媒中でのアクリル酸の電極反応 東北工大 高木 修, °目黒真作 坂本光一</p> <p>A108. アセトニトリルの電解フッ素化反応(II) 京大工 °春田正毅, 渡辺信淳</p> <p>A109. 有機電極反応の立体化学(4) 光学活性ビリジルカルピノールの陰極反応</p>	<p>[電析・電解精製] (9:00~9:45)</p> <p>B101. 鉄およびニッケルアノード酸化皮膜のオージェ電子分光 北大工 °瀬尾真浩, 佐藤教男 オハイオ州立大 J.B.Lumsden, R.W.Staeple</p> <p>B102. SnCl₂-HCl水溶液から電析した錫樹枝晶の構造 埼玉大理工 野口文雄, °森本昭俊 尾崎一郎, 菊池 実</p> <p>B103. ニッケル電析に及ぼす水素原子の影響 京大工 吉沢四郎, °吉武 優 山川宏二 (9:45~10:30)</p> <p>B104. 潤滑めっきの研究(第3報)フッ化黒鉛への潤滑剤の吸着量と析出量の関係 上村工業中研 °山口文雄, 黒崎重彦 京大工 渡辺信淳</p> <p>B105. 水素化ナトリウム(又はNaAlH₄)を用いる水素化合物浴からのアルミニウムの電析 佐賀大理工 °芳尾真幸, 池田 進 永松政俊</p> <p>B106. 臭化アルミニウム-NNジメチルアニリン-0クロルベンゼン系からのアルミニウムの電着 徳島大工 °寺沢敏夫, 松井 弘 久野武夫, 九大工 石橋信彦 (10:40~11:40)</p> <p>B107. アンモニア添加ピロリン酸銅溶液からの銅の電析</p>	<p>[固体化学, 界面物理化学] (9:30~10:15)</p> <p>C103. ニッケル単結晶蒸着膜の成長に及ぼす下地表面処理の効果 山梨大工 °島岡五朗, 宇田川隆</p> <p>C104. 鉄単結晶蒸着膜の成長に及ぼす下地表面への電場付加の効果</p> <p>C105. CdS 単結晶蒸着膜の構造に及ぼす下地表面の方位の効果 山梨大工 °島岡五朗, 佐野章信 (10:15~11:00)</p> <p>C106. 銅蒸着膜の表面状態とその電極電位 横浜国大工 °中西和美, 山田大十</p> <p>C107. NaCl型超伝導体, 炭化モリブデンの生成および性質 青山学院大理工 °大島雅志 吉野 孝, 松本 修</p> <p>C108. NaCl型超伝導体, 炭化タングステンの生成および性質 青山学院大理工 °河原祐路 広瀬英俊, 松本 修 (11:10~11:40)</p> <p>C109. カルボキシエチルゲルマニウム三산화物の熱分解と構造変化 浅井ゲルマニウム研 浅井一彦, 柿本紀博 新潟大工 °中田和夫, 相沢俊一</p> <p>C110. TaS₂の合成に関する研究 九大工 °斎藤義明, 牧野正明 山添 昇, 清山哲郎</p>
---	---	---

A 会 場	B 会 場	C 会 場
<p>東工大[○]太田哲朗, 野中 勉 湖上寿雄, 大戸敬二郎 (11:25 ~ 12:25)</p> <p>A110. DMF中におけるフェナジン類の ポーラログラフ的還元 日本女子大 中村節子, 黒田啓子 沖津千恵</p> <p>A111. ミセル中のメチレンブルーのポー ラログラフイー 横浜国大工 神谷信行, 菊込時夫</p> <p>A112. O-フタル酸のポーラログラフ的 挙動 東工大[○]水谷文雄, 関根太郎</p> <p>A113. メチレンブルー水溶液その他のサ イクリックボルタンメトリー 新潟大工[○]鈴木 誠, 荒井八郎 中田和夫</p>	<p>北大工[○]金野英隆, 永山政一</p> <p>B108. 銅単結晶ひずみ電極における析出 ・溶解 東工大[○]正木彰樹 春山志郎</p> <p>B109. Ni-ZrO₂分散メッキの電着機構 阪府大工[○]古川直治, 二宮一喜 前田順久, 林 忠夫</p> <p>B110. 3価のクロム塩を用いるFe-Cr 合金の電着 阪府大工[○]古川直治, 渡辺誠一 林 忠夫</p> <p>(11:40 ~ 12:25)</p> <p>B111. CuSO₄水溶液中におけるCu²⁺ イオンの拡散係数の測定 京大工[○]江畑 明, 森田正久 栗倉泰弘, 近藤良夫</p> <p>B112. ホログラフィック干渉法による陰 極濃度境界層内のCu²⁺イオン濃度分布 の測定 京大工[○]栗倉泰弘, 近藤良夫</p> <p>B113. 鉄電析反応速度に対する亜鉛イ オン共存の効果 北大工[○]石川達雄, 菊込洋一</p>	<p>(11:40 ~ 12:25)</p> <p>C111. マグネタイトFe_{3-x}O₄系のノン ストイキオメトリー及び化学拡散 東工大[○]中村彰夫, 山内 繁 笛木和雄, 向坊 隆</p> <p>C112. ブラセオディミア・ガドリニア固 溶体の電気伝導 東工大[○]遠藤和弘, 山内 繁 笛木和雄, 向坊 隆</p> <p>C113. 色素を含む2分子膜による光電荷 分離 東大生研[○]豊島喜則, 本木裕典 鋤柄光則, 野崎 弘</p>
<p>〔電気化学反応〕 (13:20 ~ 14:05)</p> <p>A114. アルカリ溶液中のガリウム-水素 電極反応の電子移動過程の動力学的研究 北大触媒研[○]久志本俊弘, 松田秋八</p> <p>A115. アルカリ溶液中の高過電圧領域に おけるニッケル-水素電極反応の動力学的 的研究 北大触媒研[○]大森唯義, 松田 秋 八</p> <p>A116. カセイソーダ水溶液中の銀水素電 極反応の過電圧構成 北大触媒研[○]国松敬二, 松田秋八</p>	<p>〔生物電気化学〕 (13:20 ~ 13:50)</p> <p>B114. 酵素-コラーゲン膜を用いた乳酸 センサー 東工大資源研[○]佐藤生男, 鈴木周一 高橋不二雄</p> <p>B115. リン脂質-セルロースアセテート 膜の電気化学的特性 東工大資源研[○]加藤誠志, 鈴木周一 軽部征夫</p>	<p>〔界面物理化学, 化学平衡・反応論〕 (13:20 ~ 14:05)</p> <p>C114. 各種イオン形成アバタイトの溶 解特性 山梨大工, ライオン歯磨基礎研 鈴木 喬, 城内博司, 橋田保之 早川保昌, 武者良憲</p> <p>C115. イオン交換樹脂および樹脂基体へ の極性溶媒の吸着特性 山梨大工[○]鈴木 喬, 林 信也 早川保昌</p> <p>C116. 水酸化鉄コロイド表面における第 一鉄の空気酸化速度 北大工[○]田村敏基, 永山政一</p>

第 2 日

4 月 6 日 (日)

<p>(9:00 ~ 9:45)</p> <p>A201. 低原子価ピリジン錯体の半波電 位の検討 東工大[○]佐治哲夫, 青柳 茂</p> <p>A202. 鉄フェナントロリン錯体の電極反 応速度パラメーター 東工大[○]深井 直, 佐治哲夫 青柳 茂</p> <p>A203. 定電流二重パルス法によるTl- Hg/Tl [I] 系の電極反応速度の測定 東工大[○]高木 修, 菅 耕作 青柳 茂</p> <p>(9:45 ~ 10:30)</p> <p>A204. 芳香族炭化水素のアニオンラジカ ル/ジアニオン系の電極反応速度とジア</p>	<p>〔腐食・防食〕 (9:00 ~ 9:45)</p> <p>B201. アルミニウムラミネート板の糸状 腐食 (IV) 山梨大工 早川保昌, 初鹿敏明 関山繁利</p> <p>B202. カドミウム蒸着膜の腐食 山梨大工 早川保昌, 初鹿敏明 速藤好司</p> <p>B203. 硝酸マンガンを熱分解時に生ずるタ ンタル陽極酸化皮膜の欠陥発生の観察 マルコン電子 江口文雄, 高木恒平 東芝総研 高村 勉, 木原森下泰周</p> <p>(9:45 ~ 10:30)</p> <p>B204. 鉄の不動態化速度と錯生成反応</p>	<p>〔高温化学・溶融塩〕 (9:00 ~ 9:30)</p> <p>C201. 熔融アルカリ塩化物-遷移金属酸 化物系における反応生成物 山梨大工[○]金子吉一, 児島弘直</p> <p>C202. KCl-LiCl 浴中における CrO₄²⁻-Li₂CrO₄の平衡 横浜国大工[○]仁木克己 フロリダ大 内田 勇, H.A. Laitinen (9:30 ~ 10:00)</p> <p>C203. 熔融ThCl₄-KCl 系のラマンス ベクトル 東工大[○]吉田 晋, 長崎大 小山田了三 東工大 河村和孝</p> <p>C204. KF-2HF系での陽極効果の研</p>
---	--	---

A 会 場	B 会 場	C 会 場
ニオンのプロトン付加反応 東工大 [○] 溝田春夫, 青柳 茂 A205. 液体アンモニア中の溶媒和電子の電極反応 東工大 [○] 高島豊茂, 青柳 茂 A206. 酸素電極反応に及ぼすルテニウムイオン添加の影響 阪大工 田村英雄, 岩倉千秋, [○] 浅田 朗 (10:40~11:25)	山口大工 [○] 小倉興太郎, 大江田孝 B205. 水酸化クロム沈でん膜の膜特性 北大工 [○] 坂下雅雄, 佐藤教男 B206. Polarization Behaviour of Chromium in Sodium Sulphate Solution カイロ大 M. S. El. Basiouny 東工大工 金子正己, [○] 春山志郎 (10:40~11:25)	究(Ⅱ) 京大工 [○] 井本裕樹, 渡辺信淳 (10:00~10:45) C205. 塩化アルミニウム系溶融塩からの固体アルミニウムの電析形態 - 回転電極法の適用 - 北大工 [○] 石川達雄, 松田隆明 北海道工大 緑川林造 C206. LaB ₆ の電析 無機材研 内田健治 C207. CeO ₂ プラズマからのCeO ₂ 結晶の成長 京大原研 [○] 川淵勝弘, 鈞 三郎
A207. 金属ルテニウム上での酸素電極反応 阪大工 田村英雄 岩倉千秋, [○] 平尾和宏 A208. 熱分解で作成した白金電極上での酸素発生反応 阪大工 田村英雄 岩倉千秋, [○] 福田健市	B207. 酸化物皮膜を持つ電極の周波数応答 東工大 [○] 水流 徹 東工大工 春山志郎 B208. Fe ₃ O ₄ の電極挙動 東工大 [○] 正村克身 東工大工 春山志郎	C208. 水処理剤PACを電解液とした電池の特性 職業訓練大 [○] 尾上秀夫 大明化学 中谷英夫, 伴 繁雄 C209. イオン交換における物質移動 弱酸性陽イオン交換樹脂充填層によるシアン化亜鉛溶液からの亜鉛の交換吸着 神奈川工試 今井雄一, 山崎龍一 [○] 川口明廣
A209. 熱分解で作成したシリジウム電極上での酸素発生反応 阪大工 田村英雄, 岩倉千秋, [○] 多田裕志 (11:25~12:10) A210. 炭化タンタルの電極特性について 阪大工 田村英雄, 米山 宏 岩倉千秋, [○] 森田昌行	B209. Cu-Ni 合金不動態皮膜のpHによる変化 小山高専 奥山 優 (11:25~12:10) B210. 金属のねじり変形とアノード溶解 東工大 [○] 浅和 悟 大原孝文, 向 正夫	C208. 水処理剤PACを電解液とした電池の特性 職業訓練大 [○] 尾上秀夫 大明化学 中谷英夫, 伴 繁雄 C209. イオン交換における物質移動 弱酸性陽イオン交換樹脂充填層によるシアン化亜鉛溶液からの亜鉛の交換吸着 神奈川工試 今井雄一, 山崎龍一 [○] 川口明廣
A211. 数種の二成分系酸化物の電極特性 阪大工 田村英雄, [○] 松本泰道 A212. H ₂ O ₂ -Ag-HClO ₄ 系における電気化学的振動現象 北海道教育大 [○] 本多正孝 北大理 喜多英明 北大触媒研 小寺琢朗 (13:10~13:55)	B211. 電解加工特性とアノード分極挙動 東工大工 神田 基, [○] 佐治 孝 B212. 酸性溶液中でのステンレス鋼の腐食に及ぼす腐食生成物皮膜および溶存酸素の影響 東理大理工 [○] 大串徹太郎, 小浦延幸 米田 登 (13:10~13:55)	C210. 水銀化合物の光分解反応 横浜国大環境科研 [○] 猪子正憲 田代智夫, 松野武雄 C211. 汚水の電気化学 基質負荷による活性汚泥の示すボルタグラム 横浜国大工 朝倉祝治, 明電舎 古屋 昇 富士元英二, [○] 佐藤尚之
A213. 電極表面における ad-atom の電気化学的挙動 山梨大工 古屋長一, [○] 本尾 哲 A214. ad-atom による電極触媒作用 山梨大工 [○] 本尾 哲, 古屋長一, 渡辺政広 A215. ad-atom の挙動と電極触媒活性測定のための電算機システム 山梨大工 [○] 古屋長一, 本尾 哲 (13:55~14:55)	B213. 塩基性溶液中における鋼のアノード溶解に及ぼす合金添加元素並びにハロゲンイオンの影響(Ⅲ) 九工大 細川邦典, [○] 尾崎康隆 三菱鉱業セメント 松本忠司 B214. Ni-Pメッキ皮膜の分極特性に対するPの影響 姫路工大 [○] 林 修平 青木公二, 鷹野 修, 石橋 知	C212. 活性汚泥系におけるDOショックに対するORPの応答 横浜国大工 朝倉祝治, [○] 石塚啓一 後藤啓介 [表面処理] (13:10~14:10)
A216. 白金電極表面におけるビスマスの電気化学的挙動 山梨大工 古屋長一, [○] 本尾 哲 A217. 白金表面におけるゲルマニウムの電気化学的挙動 山梨大工 古屋長一, [○] 本尾 哲 A218. Pt 電極上に析出したCu原子層の鏡面反射スペクトルと吸着状態 東芝総研 [○] 高村 勉 東薬大 渡辺文代, 高村喜代子	B215. 高温脱気塩水中の軟鋼に対する分極抵抗法の適用 東工試 [○] 中内博二 神田幸雄, 大里一夫, 梶野秀夫 静岡工試 藤山寿孝 (13:55~14:40) B216. 矩形波電流分極法による腐食速度の推定 横浜国大工 朝倉祝治 B217. Al-3%Cu合金の腐食速度の時効による影響 横浜国大工 朝倉祝治 [○] 木島 均, 関根和喜, 鈴木信和 B218. 鋼材の腐食速度の熱処理による影響 横浜国大工 朝倉祝治, [○] 関根和喜	C213. アルミニウムアノード酸化のリサーチ図による研究 黒田表面技術 黒田孝一 C214. Alの多孔質アノード酸化皮膜生成時におけるバリアー層内のイオン移動 北大工 [○] 高橋英明, 甲田 満, 永山政一 C215. アルミニウムアノード皮膜に含まれるSO ₄ ²⁻ の状態 都立大工 [○] 佐近啓一, 森口精彦 志村美知子, 田島 栄 C216. アルミニウムアノード皮膜に含まれるシュウ酸イオンの状態

A 会 場	B 会 場	C 会 場
<p>A219. Ti 陽極酸化被膜の赤外反射スペクトルと化学構造 東芝総研 °木原森下泰周, 高村 勉 (15:05 ~ 15:50)</p>	<p>富岡 隆 〔電池・エネルギー変換〕 (14:50 ~ 15:35)</p>	<p>都立大工 °志村美知子, 田島 栄 (14:10 ~ 14:55)</p>
<p>A220. アルカリ水溶液中におけるアノード酸化銀形成のインピーダンス特性 東北大工 外島 忍, °佐々木英夫 正田和康</p>	<p>B219. 半導体電極を用いた光電池の特性 三洋電機中研 °池田宏之助, 原 満紀 村上修三, 高浜園彦 阪大工 田村英雄</p>	<p>C217. アルミの化学処理皮膜の赤外スペクトル(I) 東芝総研 °瀬田曜一, 熊谷明敏 木原森下泰周, 森山丑松</p>
<p>A221. ニッケルフェライト電極の性質 慶大工 °川嶋幸雄, 岸 富也, 永井 隆 A222. 酸性溶液中における回転円板電極上での酸素還元反応 東工大工 幸 英昭, °佐治 孝 (15:50 ~ 16:35)</p>	<p>B220. 半導体電極上での光電極反応による水素の発生 阪大工 田村英雄, 米山 宏 岩倉千秋, °真弓周一</p>	<p>C218. アルミの化学処理皮膜の赤外スペクトル(II) 東芝総研 °熊谷明敏, 瀬田曜一 木原森下泰周, 森山丑松</p>
<p>A223. 光電気化学における一つの試み 岡山大工 °田里伊佐雄, 近藤正嗣 平井竹次</p>	<p>B221. TiO₂-GaP 光電池に関する研究 阪大工 田村英雄, 米山 宏 岩倉千秋, °阪本晴美 (15:35 ~ 16:20)</p>	<p>C219. タンタルアノード酸化皮膜のエリブソメトリーによる解析 東芝総研 °森山丑松, 瀬田曜一 (15:05 ~ 15:50)</p>
<p>A224. SrTiO₃ 単結晶の光電極反応 東大生研 °渡辺 正, 本多健一 神奈川大工 藤嶋 昭, 龍興 修</p>	<p>B222. 亜鉛の電析におよぼす有機添加剤の影響 横浜国大工 °山田久雄, 山下嗣人 藤田梅子, 鶴岡 武</p>	<p>C220. 無電解Ni-P合金メッキ皮膜の初期析出における微細構造 姫路工大 °青木公二, 寺窪 仁 鷹野 修, 石橋 知 阪府大工 林 忠夫</p>
<p>A225. n型およびp型GaP単結晶の半導体電極挙動 神奈川大工 藤嶋 昭, °小早川絃一 松井繁信, 東大生研 本多健一 (16:35 ~ 17:20)</p>	<p>B223. 加圧式亜鉛負極へのAg またはAg₂O添加の影響 立命館大理工 山下大二郎, °山本善史 大森 勲, 北村幸雄</p>	<p>C221. NaBH₄を用いる無電解Ni-Co合金メッキ 阪府大工 °松岡政夫, 藤岡裕司 林 忠夫</p>
<p>A226. AgCl電極を用いる分光増感の電気化学的研究(2) 東大生研 °阿部隆夫, 大河内茂 鋤柄光則, 本多健一 神奈川大工 藤嶋 昭</p>	<p>B224. 脂肪族アミン類と亜鉛との錯体の性質について 立命館大理工 °山下大二郎, 山本善史 田中晃一, 田中克明 (16:20 ~ 17:20)</p>	<p>C222. NaBH₄を用いる無電解Niメッキ浴におけるTi⁺イオンの影響 阪府大工 °横井昌幸, 松岡政夫 林 忠夫 (15:50 ~ 16:35)</p>
<p>A227. 半導体電極の分光増感反応に対する短波長光照射の影響 神奈川大工 藤嶋 昭, °岩瀬孝志 東大生研 本多健一</p>	<p>B225. 鉛蓄電池の方形波パルス電流による放電 大工試 °高橋祥夫 高島正之, 三宅義造</p>	<p>C223. 酸点交換金属イオンの鋼板素地に對する密着強度について(第2報) 千葉大工 鈴木 邁, 青木弘行 °江沢 洋</p>
<p>A228. キサンテン系色素の電気化学的挙動 東大生研 °松沢繁光, 本多健一 神奈川大工 藤嶋 昭</p>	<p>B226. 鉛蓄電池の電力パターンによる放電 大工試 °高島正之, 高橋祥夫 三宅義造</p>	<p>C224. エチレンジアミン無電解ニッケル浴における添加剤効果 沖電気 二瓶公志 早大理工 逢坂哲弥, 浅富士夫 吉田 忠</p>
	<p>B227. 電解二酸化マンガンの特性に及ぼす浴組成の影響(第3報) 阪府大工 竹森政美, °福本幸男 林 忠夫</p>	<p>C225. 還元剤DMAB による無電解ニッケル浴 沖電気 二瓶公志, °沢井秀夫 早大理工 逢坂哲弥, 芳武 章 (16:35 ~ 17:20)</p>
	<p>B228. Pt, Pd, Rh 電極におけるヒドラジンのアノード酸化の反応機構 阪府大工 °松永 強, 福本幸男 林 忠夫</p>	<p>C226. イミノ酢酸浴を用いた銅無電解メッキ 東工大工 °大野 瀑, 向 正夫 C227. エチレンジアミン電解浴からのCu-Zn合金の電析 長崎大工 °坂本芳一, 山下文雄 高尾慶蔵</p>
		<p>C228. 銅電析における転位密度並びに配位子の影響(III) 九工大 細川邦典 °津留 豊, 岡崎謙二</p>

A 会 場	B 会 場	C 会 場
第 3 日		
4 月 7 日 (月)		
(9:00~9:45)	(9:00~9:45)	〔材料-磁性材料, 電子材料〕
A301. 二酸化炭素の電気化学的還元反応 名工大 [○] 伊藤 要, 池田章一郎	B301. メタノール酸化における白金電極 の不活性化の原因の検討 山梨大工 渡辺政広, [○] 小沢正基 本尾 哲	C301. (NaPO ₃) _n で処理した酸化鉄の 保磁力 東京電気化学 伊藤福蔵 東工大工 [○] 兼子 正, 佐藤 実
A302. 五酸化バナジウムの電極挙動(3) 摩大工 [○] 美浦 隆, 別所研二 玉木昭平, 岸 富也, 永井 隆	B302. ギ酸酸化における被毒吸着種と ad-atom による電極の活性化 山梨大工 渡辺政広, [○] 中沢士郎 本尾 哲	C302. ポリリン酸塩で処理した酸化鉄の 保磁力の異常増大 東京電気化学 [○] 伊藤福蔵 東工大工 佐藤 実
A303. NO錯体の電気化学的研究 横浜国大工 朝倉祝治, [○] 梅原 直 (9:45~10:30)	B303. 次亜リン酸イオンのアノード酸化 反応における電極の変化 同志社大工 [○] 田坂明政, 藤田登美雄, 竹村英昭, 広瀬 聰, 川田 満, 窪川真男 (9:45~10:45)	C303. エピタキシャル成長法によるCrO ₂ 薄膜の作製 東工大工 [○] 石橋正三, 並河 建 佐藤 実
A304. Cd(II)-HEDTA錯体の電極反 応機構の解析 東工大工 [○] 小山 昇, 松田博明	B304. リチウム合金-塩素二次電池の研 究(I)各種電極の可能性の検討 京大工 吉沢四郎, [○] 松永守央 京大教養 伊藤靖彦	C304. 湿式法によるバリウムフェライト の合成と磁気特性 東工大工 [○] 呉 在熙, 並河 建 佐藤 実
A305. アセトニトリル中におけるニトロ ベンゼンイオン対の研究(I) 東北大工 外島 忍, 板谷謹悟 [○] 森尻 誠	B305. リチウム合金-塩素二次電池の研 究(II) Li-Sn合金負極の充放電特性 京大工 吉沢四郎, [○] 松永守央 京大教養 伊藤靖彦	C305. 臭化第一銅-臭化有機アムモニウ ム混合物の性質 (I) イオン伝導性につ いて 松下電器中研 [○] 関戸 聰 中井宗明, 二宮義人
A306. 溶媒和電子の関与する電解化学発 光 東北大工 外島 忍, 板谷謹悟 [○] 川合幹夫 (10:40~11:25)	B306. 黒鉛電極を用いた有機電解質中 におけるヨウ素および臭素正極 大工試 [○] 高田怡行, 三宅義造	C306. 臭化第一銅-臭化有機アムモニウ ム混合物の性質(II) 熱起電力について 松下電器中研 関戸 聰, [○] 中井宗明 二宮義人
A307. プロピレンカーボネート中にお ける酸塩基平衡 信州大理 [○] 伊豆津公佑, 服部道明 京大理 藤永太一郎	B307. 各種のケイ化物, 炭化物, 窒化物 および酸化物についての酸素還元触媒活 性の検討 大工試 [○] 高橋祥夫, 樋口俊一 三宅義造	C307. 硫化亜鉛系けい光体の摩砕方法に よる物性変化の比較 東工試 [○] 関根忠雄, 小寺嘉秀 米村道子, 氏家誠一
A308. 溶融塩中における酸素電極反応, 過酸化イオン, 超酸化イオンの役割 青山学院大理工 [○] 粉川和夫 神崎 愷, 松本 修	B308. 低温形H ₂ -O ₂ 燃料電池発電装置 について 防衛庁技研本部 [○] 杉本達志, 細野睦正 石橋高弘, 飯田安男	C308. ヒ素, リンおよびアンチモンの三 ヨウ化物の高温分解 山梨大工 [○] 国谷保雄, 湯泉正喜 日本電装 藤井哲夫
A309. 溶融ギ酸アンモニウム中での金属 酸化物の溶解特性(II) 山梨大工 [○] 鈴木 喬, 内野英夫 早川保昌 〔電 解 質〕	B309. 塩化鉛(II)を用いた固体電解質 電池 東北工大 高木 修, [○] 新関良夫 只野平四郎	C309. ガリウム-臭素系気相反応に関す る研究 山梨大工 [○] 国谷保雄 原田秀一郎, 湯泉正喜 (11:25~12:10)
..... (11:25~11:55)	B310. 中 止	C310. チオ尿素で沈殿させた硫化亜鉛粒 子の性質 静岡大電子研 中野栄一 C311. ギ酸化成皮膜のPLに与える熱処 理の効果とその特異性について 都立大工 [○] 清水健一, 馬場宣良 田島 栄
A310. 固体電解質と溶液界面の特性 東北大工 外島 忍, [○] 木村紀美	〔工 業 電 解〕 (11:25~11:55)	C312. 種々のアルミニウム陽極酸化皮膜 の光電流効果について 都立大工 [○] 小川彰一, 馬場宣良 田島 栄, 清水健一
A311. 高イオン導電性ガラスの研究 東理大工 [○] 桑野 潤, 磯田富美穂 加賀国治, 織原好一, 加藤正義	B311. 食塩電解用酸化パラジウム系電 極の検討 TDK開発研 [○] 大江一英, 河合好春 斎藤俊次郎	C312. 種々のアルミニウム陽極酸化皮膜 の光電流効果について 都立大工 [○] 小川彰一, 馬場宣良 田島 栄, 清水健一
..... (13:10~13:55)	B312. 隔膜法食塩電解の塩素ガス中の酸	
A313. LiYSiO ₄ を母体とした焼結体の イオン導電性 名大工 高橋武彦, [○] 岩原弘育		
A314. ホランダイト型酸化物焼結体のカ リウムイオン導電性		

A 会 場	B 会 場	C 会 場
名大工 高橋武彦, °桑原勝美, 風間公一	素濃度に対する電極材料の役割り
A315. 銅イオン導電性固体電解質に関する研究—CuBr—PbBr ₂ 系	横浜国大工 高橋正雄 (13:10~13:55)	〔材料—金属, 有機, 無機材料〕 (13:10~14:10)
名大工 高橋武彦, °山本 治 高橋英雄 (13:55~14:40)	B313. 電解加工に関する電気化学的研究 (第1報)種々な電解液を用いての加工 性能の比較	C313. 三塩化チタン合成の基礎的研究 埼玉大理工 三田村孝, °谷口人文 清水 隆, 菊池 実
A316. カルコゲン化銅とそれらの固溶体のイオン導電率	姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二	C314. 窒化チタン合成反応の検討 埼玉大理工 °三田村孝, 荒川 亘 菊池 実
名大工 高橋武彦, 山本 治 °松山文雄	B314. 電解加工に関する電気化学的研究 (第2報)分極特性におよぼす鉄イオンの 影響	C315. α-Al ₂ O ₃ ウィスカー生成に及ぼ す不純物(Au)の添加効果 千葉大工 鈴木 邁, °青木弘行
A317. レーザラマンスペクトルによる 乾電池亜鉛極放電生成物に関する研究	姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二	C316. 有機系染料の褪色抑制に関する研 究 東北工大 °吉田旺弘, 大山 高 千葉大工 鈴木 邁 (14:10~14:55)
京大工 °小槻 勉, 竹原善一郎 吉沢四郎	B315. 熔融塩電解による苛性ソーダ, 水 素および塩素の製造	C317. カーボンを共存させたシリカ成型 体の窒化 小野田セメント中研 °元井操一郎 日高昇三
同志社大工 田坂明政, 山下正通	京大工 吉沢四郎, °中松秀司 京大教養 伊藤靖彦 (13:55~14:40)	C318. プロブスカイト型構造をもつ新し いユウロピウム(II)酸化物の合成 阪大工 °佐藤一直, 足立吟也 塩川二郎
A318. 水和二価遷移金属イオンの構造と 結合エネルギー 東工大工 大滝仁志 〔電気化学測定法, 電気分析化学〕 (14:40~15:10)	B316. 液体金属複極式電解槽に関する研 究 京大工 吉沢四郎, °後藤 守 京大教養 伊藤靖彦	C319. 希土類元素二炭化物固溶体の熱的 性質 阪大工 °柴田 豊, 足立吟也 塩川二郎 (14:55~15:40)
A319. 交流四端子法による導電率測定— 有限巾電極を用いる場合の理論	B317. アルカリ塩水によるシリカ・アル ミナ系浮遊助剤の溶出 名工大 °日根文男 三進製作所 能津十三郎	C320. タンタル固体電解コンデンサーに おける二酸化マンガンの化成能 東理大工 桑野 潤, 加藤正義 日本ケミカルコンデンサー °藤井健一郎 工藤忠人
電総研 °金成克彦, 野崎 健 根岸 明, 小沢丈夫	B318. MnCl ₂ 系電解二酸化マンガンの 電解条件の検討 松下電器中研 °西野 敦, 曾根高和則 熊野泰之 (14:40~15:25)	C321. 水蒸気を酸素源とする酸化タンタ ル膜の気相合成 名大工 高橋武彦, °伊藤秀章
A320. 交流四端子法による導電率測定— 水溶液系での実験	B319. アルカリ溶液中でのクロム酸塩の 陰極還元反応 東工大工 °谷口 功, 関根太郎	C322. ジボランを用いたチタンのホウ素 化 名大工 高橋武彦, °神谷英夫
電総研 °野崎 健, 金成克彦 根岸 明, 小沢丈夫 (15:10~15:40)	B320. クロム酸塩添加による各種の陰極 還元反応抑制の機構 東工大工 °谷口 功, 関根太郎	
A321. 異種溶媒電解質溶液間の液間電位 の研究	B321. Cr(VI)の陰極還元挙動 東工大工 °李 柱性, 関根太郎	
信州大理 °伊豆津公佑, 中村俊夫		
A322. CdS粉末表面上でのCd ²⁺ の吸着 量とゼータ電位との関係 東大工 °仁木栄次, 桜井定人		

学 術 講 演 会 座 長

(敬称略)

講 演 番 号	A 会 場	B 会 場	C 会 場
第 1 日 4月5日(土)	101	安河内 一 夫	永 松 政 俊
	102	(9:15~10:00)	(9:00~9:45)
	103	高 橋 不 二 雄	永 山 政 一
	104	(10:00~10:30)	(9:45~10:30)
	105	関 根 太 郎	寺 沢 敏 夫
	106	(10:40~11:25)	(10:40~11:40)
	107	梶 章	渡 辺 信 淳
	108	(11:25~12:25)	(11:40~12:25)
	109	本 尾 哲	石 川 達 雄
	110	(13:20~14:05)	(13:20~13:50)
	111		
112			
113			
114			
115			
116			
第 2 日 4月6日(日)	201	松 田 秋 八	朝 倉 祝 治
	202	(9:00~9:45)	(9:00~9:45)
	203	喜 多 英 明	早 川 保 昌
	204	(9:45~10:30)	(9:45~10:30)
	205	青 柳 茂	向 正 夫
	206	(10:40~11:25)	(10:40~11:25)
	207	岸 富 也	春 山 志 郎
	208	(11:25~12:10)	(11:25~12:10)
	209	高 村 勉	佐 治 孝
	210	(13:10~13:55)	(13:10~13:55)
	211	田 里 伊 佐 雄	中 内 博 二
	212	(13:55~14:55)	(13:55~14:40)
	213	本 多 健 一	鶴 岡 武
	214	(15:05~15:50)	(14:50~15:35)
	215	外 島 忍	林 忠 夫
	216	(15:50~16:35)	(15:35~16:20)
	217	田 村 英 雄	山 下 大 二 郎
	218	(16:35~17:20)	(16:20~17:20)
219			
220			
221			
222			
223			
224			
225			
226			
227			
228			
第 3 日 4月7日(月)	301	松 田 博 明	高 木 修
	302	(9:00~9:45)	(9:00~9:45)
	303	伊 藤 要	窪 川 真 男
	304	(9:45~10:30)	(9:45~10:45)
	305	永 井 隆	高 橋 祥 夫
	306	(10:40~11:25)	(10:55~11:25)
	307	山 本 治	吉 沢 四 郎
	308	(11:25~11:55)	(11:25~11:55)
	309	竹 原 善 一 郎	笛 木 和 雄
	310	(13:10~13:55)	(13:10~13:55)
	311	岩 原 弘 育	高 橋 正 雄
	312	(13:55~14:40)	(13:55~14:40)
	313	仁 木 栄 次	日 根 文 男
	314	(14:40~15:10)	(14:40~15:25)
315	大 滝 仁 志		
316	(15:10~15:40)		
317			
318			
319			
320			
321			
322			

A 101~116

A 201~228

A 301~322

+++++ A 会 場 +++++

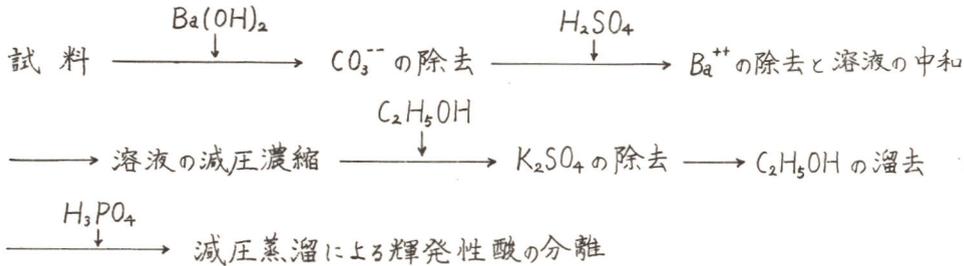
(A105中止)

A 101 白金黒電極上にエタノールから生ずる吸着種

徳島大学工学部 松井 弘, 寺沢敏夫, 久野武夫

エタノールを含む低温の強アルカリ性溶液に裸の白金黒電極を閉路で浸すと、その電極上に「吸着したアセトアルデヒド」が生ずる。この吸着種の陽極酸化と陰極還元に対する挙動とよく似た挙動をとる吸着種がエタノールを陽極酸化中の白金黒電極上にも生ずるが、その吸着種の正体はまだ十分明確でない。本実験では、エタノールを陽極酸化中に生ずる吸着物を酸化すると酢酸イオンが生ずることがわかったので、酢酸イオンの微量分析方法を確立し、その吸着種の物質種について検討する。

-3°Cの1 mol/l 水酸化カリウム溶液中でエタノールを定電位酸化し、洗浄によって電極に附着するエタノール溶液を除去した後、ブランクの1 mol/l 水酸化カリウム溶液中でこの電極を電位走査し、酸化波の電気量を求めると共にその液を分析した。その分析には、次に示す方法で電解液から揮発性酸を分離し、その水溶液を炭酸イオンを除いた0.01 mol/l 水酸化ナトリウムを用いて電位差滴定する方法を用いた。



用いた水酸化カリウム試薬の中には約 8.5×10^{-3} 重量パーセントの酢酸イオンが含まれている。この酢酸イオンの量は試料中に含まれる水酸化カリウムの量とそこに含まれる酢酸イオンの含有率とから正確に求めることができるので、測定された揮発性酸の量からこの酢酸イオンの量を差し引くことによって吸着物の酸化生成物である酸の量が求められる。揮発性酸を分離するために加えるリン酸の濃度は約1~4 mol/lが適当であり、蒸溜中には適当に水を加え、フラスコ内の液の濃度がこの濃度範囲内になるようにする。この蒸溜によって得られる溜出液約100 mlを分析すると、約10 μmol の酢酸イオンと0.1 molの水酸化カリウムを含む試料に対して分析誤差は約2%以下である。吸着物の生じている電極を+0.2 V vs SCEの電位迄電位走査し、その電解液を上記の方法を用いて分析すると、解離定数が約4.7~4.8の揮発性酸、すなわち酢酸イオンが検出される。この分析結果に基づくと、0.2 V vs SCE以下の電位で酸化される吸着物の中に炭素数が2の吸着種が含まれていると推定される。0.2 V以下の電位では有機吸着物の酸化波が1つであるので、この酸化波の電気量と生成された酢酸イオンの量に基づいて炭素数が2である吸着物の物質種について検討する。

A102 エタノールの電気化学的酸化に対する金属カチオン効果

奈良工業高等専門学校 泉 生一郎, 大植正敏, 吉田容工

1. 種々の有機化合物の電気化学的挙動が電極材料や支持電解質の種類によって異なることは、これまで数多くの報告がなされている。我々は後者の支持電解質による影響に着目し、従来燃料電池等に関連した分野で精力的に研究がなされてきたエタノールの電気化学的挙動に対する金属カチオンの添加効果を検討した。

2. 1M エタノールを含む 1N H₂SO₄ 溶液 (以下、基礎液と記す) に各種金属塩を添加した溶液について、走査速度 60.6 mV/sec の電位走査でサイクリックボルタメトリーを行ない、金属塩添加によるエタノールのアノード酸化に対する影響を調べた。なお、電解液の温度は 30°C に保った。金属塩としては Cd²⁺, Zn²⁺, Ti⁴⁺, K⁺ の各酢酸塩と Cd²⁺, Zn²⁺, K⁺ の各硝酸塩ならびに各硫酸塩を用いた。また、電極として作用極には白金、対極に平滑白金板を使用した。

3. 基礎液とこれに 10 mM CdSO₄ を添加した溶液についてサイクリックボルタメトリーを行ない、得られた結果を Fig. 1 に示した。基礎液のアノード走査で見られるオービークの電流値が CdSO₄ の添加において増大し、またオービークの前置波が見えた。この前置波に相当する 0.4 V vs. SCE 付近の電位では、吸着 Cd の酸化が起こっているけれども、10 mM CdSO₄ を含む 1N H₂SO₄ 溶液についての電流-電位曲線から吸着 Cd の酸化電流は前置波電流の 1/50 以下に過ぎず、オービークと同様にその前置波もエタノールの酸化に基づくものと考えられる。アノード走査でのオービークがあまり影響を受けないこと、カソード走査での陽電流ピークがむしろ低下すること等を考慮すれば、オービーク電流の増大と前置波の現れは吸着 Cd による酸化促進効果ともいえる。エタノールの酸化促進効果ともいえる以上のような CdSO₄ の添加効果は、0 ~ 0.8 V の電位領域で図 2 積分した酸化電流量で表わした。CdSO₄ の濃度に対してプロットしたものが Fig. 2 である。吸着 Cd の量に比例して、エタノール酸化電流量が増大する。この図が Langmuir isotherm の形状を有していることが理解できる。CdSO₄ と同じく、Cd(NO₃)₂, (CH₃COO)₂Cd の添加によっても上記の酸化促進効果を示したが、それらの濃度に対して極大をもち、NO₃⁻ あるいは CH₃COO⁻ の電極上への吸着による酸化抑制も加わってくることを示唆された。なお、エタノール酸化の促進効果に関しては CH₃COO⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻ の順に大きな効果を示した。かつて、エタノール酸化や Kolbe 反応に対して、カチオン効果を報告した例はあるが、いずれもほとんど影響がないか、むしろ反応が抑制されている。本研究においても Cd²⁺ を除けば K⁺, Ti⁴⁺ 等を含む塩はこのような結果を与え、Zn²⁺ に関しては硫酸塩、硝酸塩で幾分酸化が促進された。

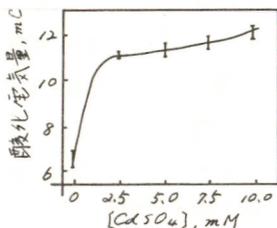


Fig. 2 エタノールのアノード酸化に対する CdSO₄ の添加効果

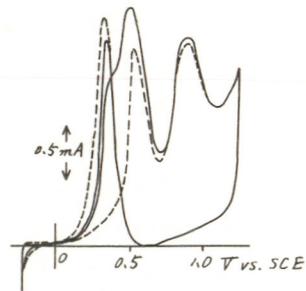


Fig. 1 サイクリックボルタグラム
——; 10 mM CdSO₄ / 1N H₂SO₄, ---; 1N H₂SO₄

A103 銀陽極におけるエチレングリコールの酸化反応と光照射の影響

大阪市立大学工学部 梶 章, 実吉秀治, 清水俊之, 長浦茂男

1. アルカリ溶液中での銀電極の分極においては, エチレングリコールの添加はアノード電流の増加と, また, 光照射は光電流の出現をもたらす。この光電流も被酸化物添加によって著しく影響される。このような銀陽極でのエチレングリコールの酸化反応と光電流を銀酸化物の物性に注目して電位掃引の条件下で調べた。

2. 試験電極には5mmφの銀棒を断面が電極となるようにテフロンに埋め込んだものを, 参照極には酸化水銀電極を用いた。光源には500Wキセノンランプを用い, 適当なレンズの組合せで平行光線にした光を電解セルの石英窓を通して溶液側から電極面に照射した。この場合, 連続照射と回転セクターによる断続照射(35 Hz)の2方法を用いた。光電流の電位依存性を調べる場合には断続光を照射し, 光電流の実効値を直交変換器と増中器で光電流のみをとり出し, X-Yレコーダーに相当する光電流を記録した。また, 同時に通常の電流-電位曲線も測定した。

3. 1N KOH 中での銀電極のサイクリックボルタモグラムへのエチレングリコール(0.2M)添加の影響と断続照射による光電流の電位依存性が図に示してある。被酸化物の存在下では, カソード方向の掃引に特異的なアノード電流のピークがAg₂O還元電位の前に出現する。このアノード電流はAg₂Oと被酸化物との表面化学反応に基づく接触電流であると考えられる。このアノード電流は光照射により増加するが, この電位領域に光電流が観測されないことより, この効果は光の二次的効果によるものであろう。

光の一次効果はAg₂O生成とAg₂O還元領域にアノード光電流として出現し, カソード光電流は小さいがAg₂O還元の前に出現する。エチレングリコールの添加はアノード光電流を増加させ, カソード光電流を減少させた。Ag₂O生成領域における光電流への被酸化物濃度の影響を調べると, いわゆる“Current doubling”が認められた。また, 無添加の場合, 1サイクル中の酸化と還元の総電気量は光照射下でも等しかった。以上のことは, 光電流はAg₂Oの光分解によるのではなく, 光励起によってAg₂O内に生成したホールによるAg₂OのAg₂Oへの酸化によることを示している。したがって, Current doublingはホールによるエチレングリコールの酸化とその結果生じた中間体の放電に基づくのであろう。

エチレングリコール存在下で光照射すると, Ag₂O生成より貴な電位に比較的大きなアノード電流が観測されたが, これも光の二次的効果によるのであろう。

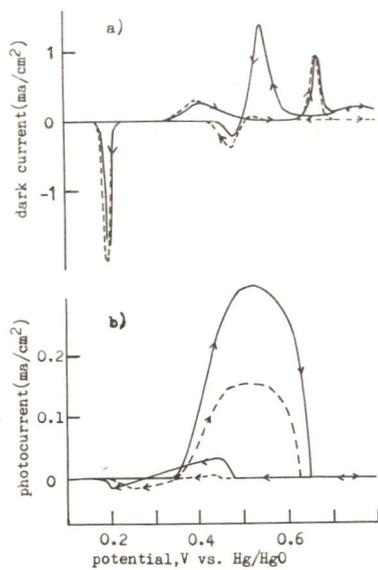


Fig.(a)dark current vs. Potential for Ag in 1N KOH with and without additive. (b) photocurrent vs. potential with chopped light. s=3.1 mV/s, ----:no additive, —:added 0.2M C₂H₄(OH)₂, 25°C

A104 N,N-Dimethyl-O-Toluidineの陽極酸化反応

熊本大学工学部 安河内一夫, 山口博子, 谷川 久

1. 目的 芳香族アミン類は、水非水溶媒中で1電子酸化後1次あるいは2次の化学反応を伴って、それぞれジフェニルアミン及びベンジジンを生じることが知られている。特に、NN-置換アミンはアセトニトリル中での陽極酸化により特定条件下では二量体のみを生成することが報告されている。そこでNN-Dimethyl-O-Toluidine (DMOTと略す) についてサイクリックボルタムメトリー、クロマトリ定電位電解等1多段階を用いた電気化学的考察より電解酸化反応機構を推定し、さらに回転ディスク電極(RDEと略す)を用いた二量化反応速度定数の算出を行った。

2. 方法 作業電極: 白金、対極: 水銀池、参照電極: SCE、試料濃度: $0.5 \sim 1.5 \times 10^{-3} M$ 、支持電解質 $0.1 M-NaClO_4$ を用い、除酸素の目的で N_2 ガスを40~60分間通気した後各々の実験を行った。

3. 結果 DMOTのサイクリックボルタムグラムは、0Vから陽極掃引を行うと I_{a1} のみを生じ +1.2Vで折り返すと I_{a1} に対する陰極波 I_{c1} と新しいピーク I_{c2} が生じる。くり返し2回目の掃引を行うと I_{c2} に対する陽極波 I_{a2} が生じる(図1参照)。 $I_{a1}-I_{c1}$ の波について $i_{a1} \propto V^{-1/2}$ (i : 波高, V : 掃引速度) より反応電流の存在、 $i_{a1} \propto \log V$ より $R \xrightarrow{-2e} O, O \rightarrow Z$ の系、 $i_{c2}/i_{a2} \propto \log V$ より $R \xrightarrow{-2e} O, O \rightarrow Z$ の系が推測され I_{a1} の後に化学反応を伴っており、 $I_{a2}-I_{c2}$ は後続化学反応生成物の波であり、全反応はECE機構で進行しているものと推定した。また、酸塩基の添加より塩基による各波への影響を認め、後続反応に脱プロトン反応が関与しているものと推測した。+0.9Vでの定電位電解後の電解液の可視吸収スペクトルよりN,N,N',N'-トリス(4-メチルベンジジン)の生成を推定した。またクロマトリより $n=1.0$ Ishida¹⁾らの理論式より $n_{I_{a1}}=0.9$ $n_{I_{a2}}=1.4$ を得、次の反応機構を推定した。

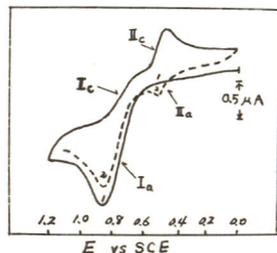
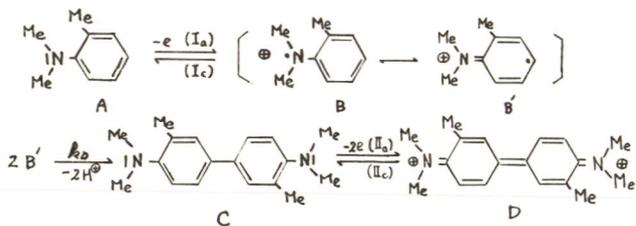


図1. 0.1M NaClO₄-アセトニトリル中でのDMOT ($1 \times 10^{-3} M$) のサイクリックボルタムグラム。SR = 200 mV/sec

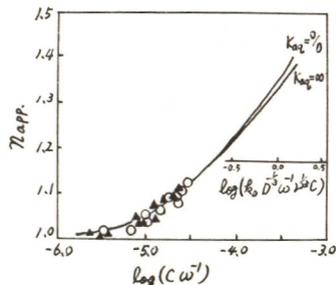


図2. 理論動作曲線と実験値(RDE)との比較
○: $1 \times 10^{-3} M$
▲: $0.7 \times 10^{-3} M$

これより二量化反応速度定数 k_D の算出を Adams²⁾ の方法で RDE を用いて行った。図2より

$$\log(k_D \omega^{1/2} v^{1/2} C) = 0.0 \text{ のとき } \log(\omega v) = -3.54 \therefore 10^{-3.54} k_D \omega^{1/2} v^{1/2} C = 1$$

よって DMOT の拡散定数 $D = 2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、アセトニトリルの動力学学的粘度 $\nu = 0.00441 \text{ s} \times 2^{-1}$ 、

$R_D = 5.83 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{mole} \cdot \text{sec}$ を得た。

文献 1) R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964)

2) R.N. Adams and S.W. Feldberg, J. Phys. Chem., 73, 2611 (1969)

A106 水溶液中でのシクロヘキセンの電解酸化

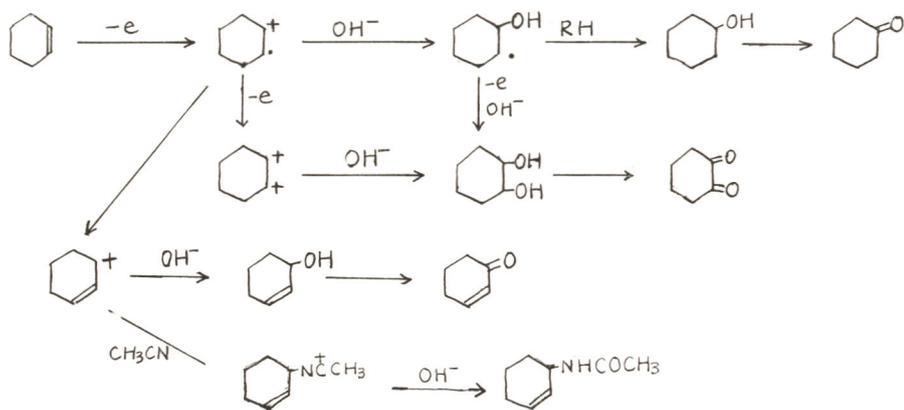
山形大学工学部 菅原陸郎, 佐藤 誠

目的 活性メチレンをもつ化合物は、電解酸化により、求核試薬の存在でカチオン種を経て置換反応がおこることが知られている。二重結合に対してアリル位置換反応はよく知られているが、比較的反応性に富む二重結合に対する反応は明らかではない。そこで、モノオレフィンのひとつであるシクロヘキセンについて、水溶液中での電解酸化を検討した。

方法 実験は主にマクロ電解の生成物を単離分析することを目的として行なった。電解槽はH型で、陽極および陰極液は、それぞれ80, 60mlである。電極には白金板を用い、主に定電流でかきませながら電解した。生成物は蒸留およびカラムクロマトグラフィで分離し、標品を合成し、ガスクロマトグラムおよびIRスペクトルを測定して同定した。さらに、二、三の分極挙動を測定し、反応経路について考察した。

結果 マクロ電解の生成物は、主に次の種類であった。I: シクロヘキサノール, II: シクロヘキサノン, III: 1,2-シクロヘキサジオール, IV: 1,2-シクロヘキサジオン, V: 3-シクロヘキサノール, VI: 3-シクロヘキサノン, VII: 3-アセトアミノシクロヘキセン (アセトニトリル-水の混合溶媒中)。これらの他に、シクロヘキサノンが電解酸化されたと思われる α -および δ -カプロラクトンがみとめられた。

これらの中で、カルボニル化合物は相当するアルコール類の酸化により生成したものである。アルコール類はシクロヘキセンの電解酸化によってえられたものと考えられる。また、白金電極上での分極曲線を測定すると、シクロヘキセンが電極に強く吸着されることが予想され、シクロヘキセンが電極で放电していると考えられる。これらの結果から、各生成物にいたる反応経路を次のように考えた。



A107 炭酸プロピレン溶媒中でのアクリル酸の電極反応

東北工業大学 高木 修, 目黒真作, 坂本光一

(目的) アクリル酸とその誘導体は種々の合成樹脂原料として古くから用いられ, またそのポリマーは高分子電解質として興味ある挙動を示すことはいうまでもないが, それの非水溶媒中での電極挙動については未知な部分も多い. 本実験では炭酸プロピレン(PC)中でのアクリル酸モノマーについて, 白金電極を用いてサイクリックボルタンメトリー, クロノポテンシオメトリーおよびアノード, カソード分極時の電極界面インピーダンス測定を行い電極挙動についての知見を得んとした.

(方法) アクリル酸は市販特級品をそのまま又は精製トルエンを加えて常温で15mmHgに6時間保ち水および酢酸を除去した. 溶媒PCはモレキュラーシーブを用い40mmHg 80°Cで2回蒸留精製した. 支持塩は0.5M過塩素酸ナトリウムおよび塩化テトラエチルアンモニウムで前者は市販特級品を3時間110°C乾燥したもの, 後者はそのまま用いた. 側面をガラスシールドした直径1mmの白金線断面を試料極とし, 硝酸とアセトンで処理した. また15cm²白金板を対極とし, 照合電極には水溶液飽和甘汞電極を用いた. 測定は25°C, 窒素雰囲気中で行なった. サイクリックボルタンメトリーのE-i曲線はポテンシオスタットと加電圧装置を組合わせたものを用いて記録した. インピーダンス測定は試料極をアノード方向からカソード方向に分極させ, 各電位が定常に達した後, 可変の R_s と C_s によりその値を読みとった.

(結果) 過塩素酸ナトリウム支持塩の場合, サイクリックボルタモグラムは約-0.7Vと-2.2Vに極大電流を示し, それらの電流値は掃引速度 $v(\text{V}/\text{sec})$ とともに増加するが, 0.01M~0.05Mの濃度範囲では濃度依存性がはっきりしない. またカソード電流のクロノポテンシオグラムには-0.4V~-0.5Vと-1.2V~-1.4Vに電位平坦部が現われ, それぞれの遷移時間(τ)の平方根と電流(i)の逆数の間には直線関係が成り立ち, てはまた濃度依存性を示した. C_s の値はアクリル酸の添加によって支持塩の吸脱着によるとみられる+0.4~0.5Vにおけるゆるやかな極大は消滅し-0.4Vの電位においてi-E曲線の第一の還元波に呼応する鋭い極大が現われる. 一方テトラエチルアンモニウムクロライド支持塩の場合, 支持塩単独ではE-i曲線の-1.2V付近に極大電流がみられアクリル酸の添加によって電位はそのまま電流値が数倍大きくなる. またそのクロノポテンシオグラムは $\tau^{-1/2}$ の直線関係はほぼ満足される. C_s は+0.8Vと-0.9Vにおける極大がアクリル酸の添加によって増加するのみであるが, その電位近傍での R_s と $1/(\omega C_s)$ の周波数応答は拡散支配の徴候をも示すようになる.

以上の結果を酢酸および水の場合(日化'74秋季年会 1413)の結果と総合して考察すると, 還元波は過塩素酸ナトリウム支持塩の場合二重結合に水素付加というよりは, カルボキシル基の還元が第一波, 続いてH⁺の還元が第二波とみられるのが妥当である. 塩化テトラエチルアンモニウム支持塩の場合には水の還元の場合と変りないと思われ.

A108 アセトニトリルの電解フッ素化反応 (II)

京都大学工学部 春田正毅, 渡辺信淳

目的 有機化合物の電解フッ素化反応では生成物の収率が一定となるのに長時間かかることとされているが、詳細は明らかにされていない。この誘導期間を明らかにするため、アセトニトリルの電解フッ素化反応の通電時間依存性を検討した。また、定電流インテグレーション法によって電流の効時におけるフッ素化反応の有無を検討した。

方法 ニッケル陽極の下方にヘリウムのガスバグラーを取り付けたフッ素樹脂製の電解セルを用いた。ヘリウムの流速を 50 ml/min にして定電流電解し、電解生成物を液体窒素の温度で捕集し、定量した。各生成物の生成比はガスクロマトグラムのピーク面積にそれぞれの補正係数をかけたものによって決定した。

結果 各生成物の電流効率と電解時間との関係を図1に示す。目的生成物である CF_3CN の電流効率の変化が最も顕著で、電解時間とともに徐々に増大し、 120 min あたりではほぼ一定となる。副産生成物である C_2F_6 , NF_3 , $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ もわずかながら増大傾向を示しているが、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$ は電解時間によりほぼ一定である。全電流効率は電解初期では非常に小さいが、 CF_3CN と同様な傾向で上昇し、 120 min 以後はほぼ一定となる。このような2時間にもわたる長い誘導期間はニッケルの陽極皮膜の成長と関連があるものと考えられたので、皮膜に吸着あるいは吸蔵されるフッ素の量を電位走査法による還元曲線より求めた。フッ素の還元電気量は電解時間とともに顕著に増大し、2時間ではほぼ一定となり、図1の全電流効率の時間変化と良く対応する結果が得られた。皮膜に吸蔵されるフッ素の量が皮膜厚さに対応するとすれば、誘導期間は皮膜厚さがほぼ一定となるのに要する時間として説明できる。比較のため、 0.7 M KF フッ化水素溶液中で同様の還元曲線を求めた結果、還元電気量が一定となるのに要する時間は短いことがわかった。したがって、アセトニトリルを含むフッ化水素中では陽極皮膜の成長が抑制され、そのための長い誘導期間が現われないものと考えられる。

吸蔵フッ素によって電流効時においてもフッ素化が起こることが期待されたので、定電流インテグレーション法によって電解を試みた。電流効時時間を 110 ms にして、電流 on 時間を 120 ms , 215 ms , 550 ms , 650 ms と変化させたが、いずれにおいても電流を効しない通常の電解の場合と比較して顕著な電流効率の変化は観察されず、電流効時におけるフッ素化反応はほとんどないと考えられる。

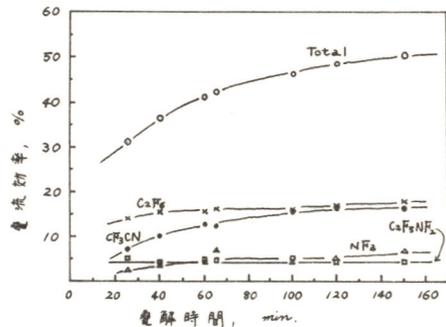


図1. 各生成物の電流効率と電解時間との関係
電流密度: 8 mA/cm^2 , 電解温度: 0°C
アセトニトリル濃度: 0.5 M

A109 有機電極反応の立体化学(4)

光学活性ピリジルカルビノールの陰極反応

東京工業大学工学部 太田哲朗, 野中 勉, 湖上寿雄, 大戸敬二郎

1 電極反応は固-液界面という立体化学的に興味ある場でおこる反応であり、反応の立体化学を通じて反応機構を検討することは極めて有意義であると考えられる。有機電極反応において立体化学的な検討例は幾何異性を利用するものを除けば、極めて少ないようである。著者らは先に原系、生成系ともに絶対立体配置既知のアルキルピライドの電解還元において光学異性を利用することにより中間体ラジカルの立体構造(平面, 非平面)に言及して反応機構を論じた。¹⁾ 本研究はこの手法を数年前著者らによって見いだされた酸性水溶液中におけるピリジルカルビノールの電解還元によるアルキルピリジン生成反応の²⁾機構検討に利用しようとするものである。

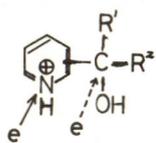


2 原料の光学活性なピリジルカルビノールはピリジルケトンエグリニャール試薬でアルキル化して得たもの (R¹キR²) をD-(10)-カンファースルホン酸または、(+)-酒石酸とのジアステレオマーを形成させ光学分割して得た。電解は稀硫酸中で定電位電解を行ない、生成アルキルピリジンを単離して旋光度を測定した。また、本研究で取扱ったピリジルカルビノールおよびアルキルピリジンはいずれもその絶対立体配置および分子旋光度が未知であるので厳密に反応形式(立体配置の保持、反転、ラセミ化)を決定することができない。そこでここでは生成アルキルピリジンがかなり大きな旋光度を有しているものについて、原系、生成系のN-アルキル体をいっつか誘導して偏位則によって相対配置を暫定的に決めて反応形式を推定した。

3 電解結果の一列を下表に示す。

PyR ¹ R ² COH				電解条件		PyR ¹ R ² CH		反応形式
Py	R ¹	R ²	α _D (CH ₃ OH)	陰極電位 V vs SCE	通電量 Fr/mol	α _D (CH ₃ OH)	収率 %	
4-Py	CH ₃	Ph	+2.40°	-1.25	2	+0.05°	94	ラセミ化
2-Py	C ₂ H ₅	Ph	+8.75°	-1.36	3	-5.00°	64	保持

既に前報²⁾においてこの反応が、(1)3-ピリジルカルビノールでは起らないこと、(2)4-ピリジルカルビノールの還元電位が2-ピリジル体より若干貴であること、(3)ピリジル基(酸性中でピリジニウム基)以外の電子求引基をα位に有するアルコールが還元されないことなどから、電子授受が水酸基に直接起るのではなく、陰極に吸着したピリジン環を通じて起る機構を提案した。この機構に対して、本研究で新たに得られた立体化学的データに基づいて再検討した。



1) 太田, 野中, 大戸, 日化第32春季大会講演(1975) 2) 野中, 天川, 大戸 電化, 40, 100(1972)

A110 DMF中におけるフェナジン類のポーラログラム的還元

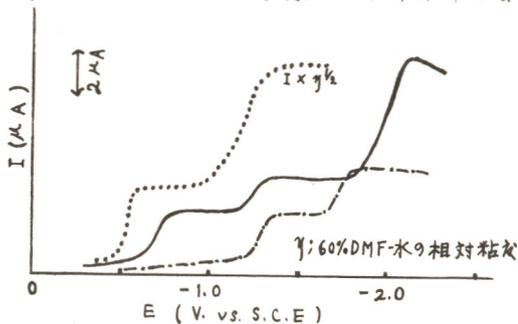
日本女子大学 中村節子, 黒田啓子, 沖津千恵

1. 2-ニトロフェナジンの無水DMF中でのポーラログラムは3段の還元波を示す。一方、フェナジン核は核の還元による1電子2段の波を示す。ニトロフェナジンの3段の波は核の還元、およびニトロ基の還元によるものと考えられるが、その第1波(-0.69V)が、フェナジン核のそれ(-1.2V)よりかなり正に移行する。典型的なフェナジン類のポーラログラムの第1波は核の1電子還元によるアニオンラジカルの生成であるが、この場合も同じ反応が与えられるか、また他の2波に如何なる反応が割り当てられるかを検討した。あわせて2位置換体の2-メトキシフェナジンについて同様にその電気化学的挙動を考察した。

2. 試料は既知の方法で合成し、支持電解質は0.1 mol/l (Et)₄NClO₄を用い、参照電極には水飽和カロメル電極を使用し、70% DMF寒天橋によって電解液と接続した。

3. 2-ニトロフェナジン(I)と、2-メトキシフェナジン(II)のポーラログラムを図に示す。(I)はよく分離した3段波を示し、拡散層流定数から第1、第2波は1電子、第3波は4電子が関与すると考えられる。水を添加すると第2波、第3波が正に移行し、約水30%で第1、2波が合併して1波となり、その結果全体が2段波になった(図)。また、波高の合計はDMF-水溶媒の粘度を考慮すると一定であった。それ以上水を加えても波高の比は一定のまゝ半波電位のみが正に移行した。フェノールを加えても同様な結果が得られた。一方、pH 10の20%エタノール緩衝液中におけるポーラログラムは、2段波を示し、第1波に2電子、第2波に4電子が関与して水30%以上のDMF-水混合溶媒中でのポーラログラムと類似した結果になった。Rozum¹⁾等は50%エタノール中で(I)のポーラログラフィーをおこなひ、水溶液系では核の還元が先行すると報告している。無水DMF溶媒中の第1波、第2波は、水溶媒中における第1波になったこと、およびその電子数から核の還元によるものと推定される。第1波の正電位への大きな移行は、ニトロ基の影響によるもので反応が異なるとは考えにくい。また第3波は、水溶液中の第2波に相当し、4電子波であることからニトロ基の還元によるものと考えられる。無水DMF中のサイクリックボルタモグラムの核の還元では可逆性を示すが(I)の第3波は非可逆であった。

(II)のポーラログラムの挙動は、他の典型的なフェナジン類と同様に、1電子2段の波を示し、第1波に核窒素の1電子還元によるアニオンラジカル、第2波にダイアニオンの還元反応が与えられる。



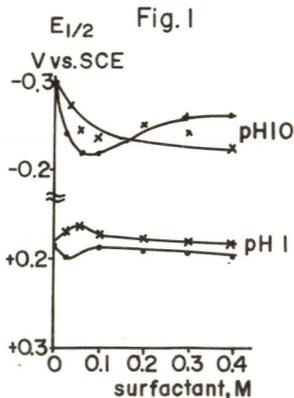
—; 2-ニトロフェナジンの100%DMF中のポーラログラム
; " " 60% DMF-水 " "
 - · - ·; 2-メトキシフェナジンの100%DMF " "
 試料濃度; 5×10^{-4} mol/l

1) Y.U.S. Rozum, S.B. Serabryanyi Zh. Obshch. Khim. 39 2599 (1964)

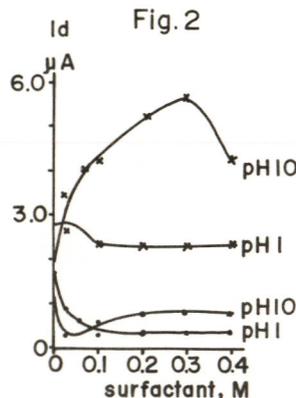
A111 ミセル中のメチレン・ブルーのポーラログラフィー

横浜国立大学工学部 神谷信行, 荻込時夫

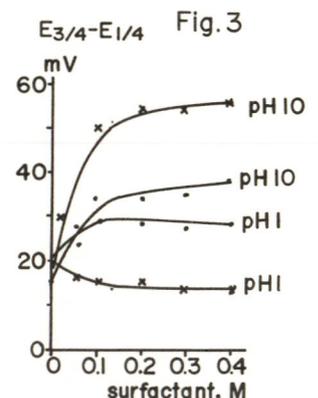
- [1] リボフラビン(Rf)のミセル中での挙動を昨年報告した。このミセル中での挙動をさらに考察する為、Rfの代りにメチレン・ブルー(MB)を用いて界面活性剤の濃度、のみならずPHをも変へて、ポーラログラムの挙動を調べた。
- [2] 本実験において、陽イオン界面活性剤としては *Dodecyltrimethyl ammonium chloride* (DTAC) を、又陰イオン界面活性剤としては *Dodecyl sulfuric acid sodium salt* (NaLS) を用いた。PH調整は H_3PO_4 と $NaOH$ を用いた。低いPHでは $2Hg + 2Cl^- = H_2Cl_2 + 2e^-$ がMBの還元波を妨害するので、PH 4以下ではMB, DTACを硝酸塩のMB, DTANとして用いた。
- [3] 図1に半波電位の界面活性剤濃度依存性を示した。PH1では界面活性剤を加えても半波電位はほとんど変りないのにPH10では陽イオン、陰イオン界面活性剤どちらの場合も半波電位は正方向にシフトした。図2は拡散電流値(I_d)と界面活性剤濃度の関係で、PH1の場合 I_d 値はどちらの界面活性剤に対しても濃度とともに減少の傾向があるが、PH10の場合はDTACの場合、全く異なった傾向が見られ、 I_d の値が増加するという結果を示した。Index potential ($E_{3/4} - E_{1/4}$) を比較するとPH10でのDTACを除き18~34mVと2電子反応を示している。DTAC, PH10ではDTACの濃度が増加するにつれて大きくなり、1電子反応の56mVに近い値を示した。DTACの特異性は図2の拡散電流値の異常性と対応している。MBは高濃度では2分子が会合した MB_2^{2+} 、という構造をとっており、 $MB_2^{2+} = 2MB^+$ なる平衡反応を示す。DTAC, PH10では水中におけるよりもDTACミセル中における方がより多く MB^+ に解離していることが示されているわけで、しかも図3の結果から、DTACの濃度が増加するにつれて、1電子反応に近づくというのは、中間体として生成する MB^+ がDTACミセル中でかなり安定に存在し、連続した2つの1電子反応を行なっている為と思われる。なお一般に陽イオン界面活性剤(DTAC)は酸化体よりもむしろ還元体を安定化させる(結合を作りやすい)ため、 $E_{1/2}$ は負にシフトするはずであるがPH10の結果は逆になり、この点でも異常性が見られる。



• NaLS × DTAC(DTAN)



MB = 10^{-3} M Temp. 25°C



A112 O-フタル酸のポーラログラフ的挙動

東京工業大学工学部 水谷文雄, 関根太郎

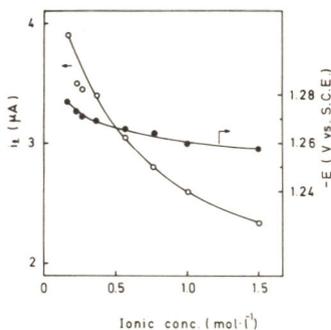
目的) O-フタル酸のポーラログラムにおいて、弱酸性中で観測される反応電流の検討を行ない、先行反応速度定数の算出、および先行反応速度定数とイオン濃度との関係などから、先行反応の内容を明らかにすることを目的とした。

方法) 強酸性～弱酸性において、O-フタル酸の直流ポーラログラムを測定し、限界電流のpH依存性およびイオン濃度依存性を検討した。通常、測定温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、イオン濃度 1.0 mol/l とした。

結果)

(1) 限界電流は、 $\text{pH} > 1.5$ で急激に低下し、 $\text{pH} > 4$ でオービは消失した。この限界電流はいずれのpH領域においても、O-フタル酸濃度に比例した。また、波高の水銀圧依存性などから、 $\text{pH} \leq 1.3$ の強酸性領域では拡散律速で、それ以上のpHの弱酸性領域では、先行反応律速の結果を得た。

(2) 実測される限界電流値は、弱酸性において各pHにおける遊離酸の存在量から予期される拡散限界電流値より小さくなること、および下図に示す様に弱酸性においてイオン濃度に大きく依存する事から、先行反応として、酸イオンの再結合反応ではなく、遊離酸へのプロトン付加反応を考えた。



(3) この場合の先行反応速度定数として、Koutecky¹⁾の解析から、イオン濃度 1.0 mol/l で、 $2 \times 10^6 \text{ liters/mol} \cdot \text{sec}$ の値を得た。しかし、 $\text{pH} = 2.90 \pm 0.06$ でイオン濃度を $0.17 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ と変化させた場合、先行反応速度定数はイオン濃度の増加と共に、 $2.3 \times 10^7 \sim 1.5 \times 10^6 \text{ liters/mol} \cdot \text{sec}$ と著しく低下した。

(4) 上記先行反応速度定数の変化につき、二重層構造の変化、いわゆる ψ 効果を考慮し、解析した。この場合、交流ブリッジ法による界面微分容量の測定から特異吸着はないものと考えられるので、Matsuda²⁾の解析法を適用し、上記プロトン付加を先行反応と

考え、電極反応活性種の電荷を+1とした場合、満足すべき結果を得た。以上の結果から、先行反応として次式



の遊離酸へのプロトン付加反応を考えた。

1) Koutecky, J; Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 597, (1953).

2) Matsuda, H; J. Phys. Chem., 64, 336, (1960).

A113 メチレンブルー水溶液その他のサイクリックボルタンメトリー

新潟大学工学部 鈴木 誠, 荒井八郎, 中田和夫

目的: Methylene Blue (MB), Lauths Violet (LV), Riboflavine (Rf), Lucigenine (Lu) などの電極反応機構を解明する一助として, まず電極反応の可逆性を支配する因子に注目することとし, 当該物質の濃度, 溶液の pH, 溶媒の変更がもたらす効果を調べ, 更に第三物質特に有機ゲルマニウム三ニ酸化物の存在による影響を含め, 主として現象論的な立場から実験的な研究を試みた。(ただし, LV, Rf, Lu, 有機ゲルマニウム関係は割愛)

方法: 指示電極, 対極は白金, 比較電極を飽和甘汞電極とする Potentiostat (島津製作所 PS-2) による単走査三角波 Voltammetry を主軸に, 補足的に Polarography (柳本製作所 PA-102) を併用した。

結果: MB の水溶液 ($4.5 \times 10^{-5} \text{M}$, pH 4.72) の voltammogram (走査域 $-0.5 \sim +1.5 \text{V}$, 走査速度 (以下 v と略記) $v = 50 \text{mV/sec}$) において陽極波と陰極波ともに一つの peak を示すが (ただし, 陽極波は flat), 電流に関しては, $|i_{pa}|/|i_{pc}| \approx 1$ が成り立つ。pH 3.8 および pH 4.7 のいずれの場合にも, peak current i_{pa} と i_{pc} の \sqrt{v} への依存性は linear であるが, $|i_{pa}|/|i_{pc}|$ の 1 より の 偏倚は いくぶん 大きい。 E_{pc} vs. \sqrt{v} の plot を $v=0$ に補外して $E_{pc} = 0.2 \text{V}$ を得る。 溶存酸素除去のため水素を吹き込んだときは, voltammogram (走査域 $-0.5 \sim +1.5 \text{V}$) を貴の方向に移行するが, 還元電流の peak 値は若干減少する。このとき \sqrt{v} に independent に $|i_{pa}|/|i_{pc}| \approx 1$ であり, 可逆性は向上している。走査域を $-1.0 \sim +1.0$ のように卑の方向に移行させると, 多重走査を行っても, voltammogram は不変に保たれる。このときの陽極波 $i_{pa} = 25 \text{mA}$, $E_{pa} = -0.3 \text{V}$ は水素原子が電極表面に生成吸着されていたものが酸化するものによると考えられる。硫酸を加えると ($5 \times 10^{-3} \text{M H}_2\text{SO}_4$, pH 2.30), anodic scan は二つの peak を示すに至る。陰陽両 peak potential の開き $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$ を \sqrt{v} に関し plot し, $v=0$ に補外して $\Delta E_p = 35 \text{mV}$ を得る。これは 2 電子過程の理論値 28.5mV に近く, 電極反応過程としては EE 機構の可能性を示唆する。ただし, EE 機構と速い protonation を伴う ECE 機構とは区別しがたいので, 非プロトン溶媒 DMSO 中で MB の硝酸塩の Polarography を調べると二段の波が観測され両波の半波電位の開きは 738mV で, 同じく DMSO 中の MB の voltammogram は陰陽両走査とも二つの peak を示し, peak potential の開きは双方とも 750mV で polarogram のそれに近い。また双方の二つの peak の波高は対応するものに等しく, 関係の 1 電子移動過程の可逆性の良好なことを示す¹⁾ DMF 中の MB ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) の三角波 voltammogram ($v = 200 \text{mV/sec}$) では $|i_{pa}|/|i_{pc}| \approx 1$, $\Delta E_p = 59 \text{mV}$ が得られ, 1 電子還元機構を有利とみる。水素吹き込みにより二つの peak が現われるようになり, peak potential の開きは anode 側および cathode 側に対し, それぞれ 153mV および 325mV となる。DMF-水系混合溶液 (7:3) 中の MB は単味の DMF 中におけると同様の voltammogram を与えるが, peak はやや歪み broad なものになる。

1) Robert H. Wopschall and Irving Shain, Anal. Chem., 39, 1527 (1967)

A114 アルカリ性溶液中のガリウム水素電極反応の電子移動過程の動力学的研究

北海道大学触媒研究所 久志本俊弘, 松田秋八

「目的」 アルカリ性溶液中の Ga 水素電極反応について, Bagotskaya らはその Tafel 定数や過電圧の pH 依存性から水分子の放電が律速段階であると結論したが, 電子移動過程の直接的観測によるものではない。本研究の目的は, Galvanostatic Transient Method を用いて, Ga 水素電極の過電圧構成, および電子移動過程の動力学的法則を明らかにし, 彼らの結論を検討することにある。

「実験方法」 純度 99.99999% の Ga を 1N HCl で洗浄し, 実験温度 32°C の液体状態の電極として用いた。アルカリ性溶液中の Ga の水素過電圧は時間と共に変わるが, Ga を溶液に浸した後 30 分位は安定である。この表面が新鮮な状態で以下の実験を行った。

「実験結果」 [過電圧構成] すべての溶液で前報*と同様に, G.T.M. で得られた電子移動過程の分極曲線 (η_s 対 $\log i_s$) が全反応の分極曲線 (η_s 対 $\log i_s$) と一致した。又, 或る定常状態で電流を切った後の過電圧の減衰過程に於て, 電子の物質収支から求めた電子移動過程の電流対過電圧曲線は η_s 対 $\log i_s$ と完全に一致した(図1)。これらの結果から, この系の水素過電圧 η_s はすべて二重層充電による静電位変化によるもので, 吸着に基づく仕率関数変化の過電圧はないことが明らかとなった。

[放電の化学種] 放電化学種が Na^+ イオンであるか, H_2O 分子であるかを明らかにするために, 一定電位で電子移動過程の時定数 τ_1 の pNa と pH 依存性を調べた。この場合, τ_1 は Na^+ イオンや pH の他にアルムホルツ面の電位 ψ_1 に依存し, ψ_1 は又塩濃度に依存する。実験的に得られた τ_1 の pNa および pH 依存性に対して, ψ_1 項に於て $\psi_1 = RT/F \ln C_{\text{Na}^+} + k$ を用いて Frumkin 補正を施したのちの τ_1 の pNa, pH 依存性を図2に示す。この図から, 電子移動過程の速度は pNa にも pH にも依存しないことが明らかとなった。従って, 放電の化学種は水分子であると結論され, 定常状態の分極曲線の解析から得られた Bagotskaya らの結論の妥当性を裏づけるものとなった。従来, アルカリ性溶液中の水素電極反応の場合, Pt, Ni, Au, Ag 等に於て, アルカリ金属イオンの放電であることが結論されているが, Ga に於ては水分子の放電であることが特異的である。この原因については今後 分子論的説明が必率であろう。

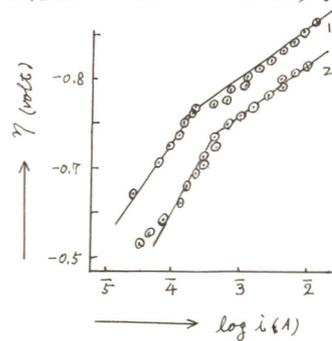
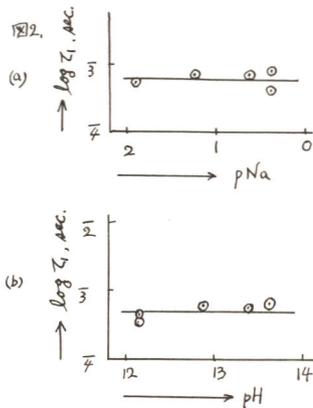


図1 1; 0.01N NaOH
2; 0.01N NaOH + 0.5N Na_2SO_4
○; η vs. $\log i$ curve
—; η_s vs. $\log i_s$ curve



* 久志本・松田 日本化学会第28回春季年会講演予稿集Ⅱ p623 (1973)

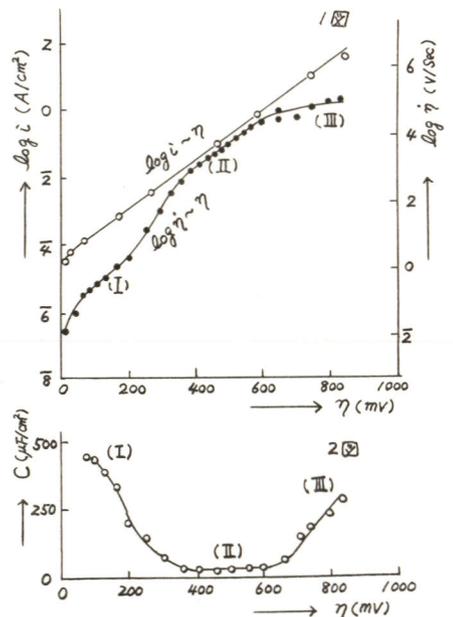
A115 アルカリ溶液中の高過重圧領域におけるニッケル-水素電極反応の動力学的研究

北海道大学触媒研究所 大森唯義, 松田秋八

1. 目的 アルカリ溶液中のNi-水素電極反応の過電圧(η)は二重層充電による成分(η_1)と仕事函数変化による成分(η_2)からなり、前者は電子移動段階の過電圧、後者は吸着水素原子の再結合の過電圧であること、さらに低電流密度領域では $|\eta_2| \gg |\eta_1|$ となり、しかも電流密度の増加と共に η_2 は一定の飽和値に近づく。 η_1 は Frumkin の放電速度式に従い単調に増加することを前報で明らかにした。一方接触操作によれば、過電圧の増加と共に飽和電流値が存在するはずである。今回の目的は電流密度 100 A/cm^2 まで分極曲線を調べ過電圧降下曲線から高電流密度領域における電位構成を明らかにすることである。

2. 方法 定常状態における分極曲線を直径 0.1 mm の 99.99% のNi-線の切断面(真の面積 0.00089 cm^2)を用い、 $0.5 \sim 3 \text{ N}$ のNaOH 溶液で測定した。高電流密度領域では、電流のSwitch on 後 2 msec で充分定常状態に達し、電極の温度上昇による系の乱れは認められなかった。更に高電流密度領域の過電圧の測定ではオーミック成分(η_3)が測定精度に重要な影響をもつので、定常電流を切った瞬間の過電圧降下をメモスコープで観測し、 η_3 を決定した。

3. 結果 一例として、 3 N NaOH における $\log i \sim \eta$, $\log \eta \sim \eta$ 曲線を図1に示す。この図から明らかになるように $\log i \sim \eta$ 曲線は 100 A/cm^2 に至るまで、勾配 120 mV をもつ直線性を示し、接触操作から推定される 100 A/cm^2 附近の飽和電流値は存在しない。次に過電圧構成を調べるために過電圧降下曲線から η_3 を決定し、その過電圧依存性を調べた。その結果を図2に示す。 $\log i \sim \eta$ および $\log \eta \sim \eta$ 曲線の比較から、電極の微分容量を $C = \partial i / \partial \eta$ を用いて算出することができ、その結果が図2にある。図からわかるように C は過電圧の増大と共に、二重層容量 C_0 よりも圧制的に大きい低分極領域(I)から C_0 に等しい中間領域(II)を経て、再び C_0 より大きくなる高過電圧領域(III)へと移る。領域(I)はNa中間体の蓄積が著しい、 $|\eta_2| \gg |\eta_1|$ の領域であり、領域(II)は η_2 が一定値に近づくと共に η_1 が Frumkin の速度式に従って単調に増加する領域である。領域(III)では η_2 がすでに一定となっており、中間体の蓄積が小さいことからこの領域の C の増加は水和電子の発生によるものと思はれる。



A116 カセイソーダ水溶液中の銀水素電極反応の過電圧構成

北海道大学触媒研究所 国松敬二, 松田秋八

[目的] 主として中性塩中での銀電極の二重層容量の測定により、銀電極はP.B.C(-0.7V vs NHE) 近傍では水銀と良く似た二重層構造を有すると結論されてゐる。このことは、中性塩中での銀電極の電位構成は水銀と同様に二重層の充放電によることを意味する。このような電位構成がNaOH中の銀水素電極に対しても適用できるかどうかを明らかにするため、全水素過電圧のうち二重層の充放電による部分即ち、放電段階の過電圧を分離決定し、同時に微分容量～電位曲線の測定を行なつた。

[方法] Galvanostatic transient 法により、過電圧 η の時間変化を、オペアンプにより構成した差動入力微分回路で微分し、その波形をトランジェントレコーダに記録させた後に記録計に巻かせ、これを次式により解析して過電圧 η における二重層容量 C 及び放電段階の時定数 τ を決定した。

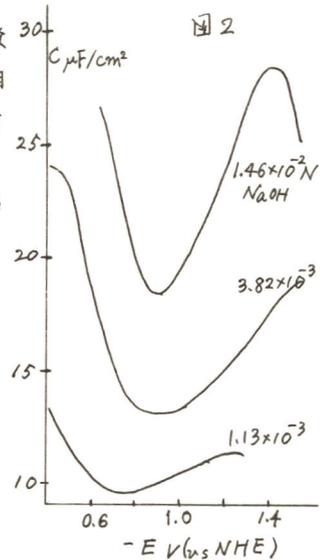
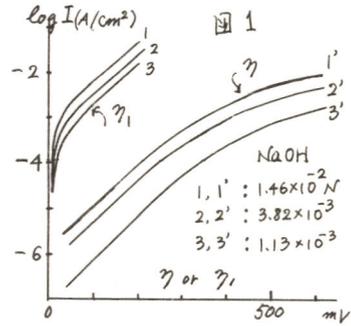
$$\ln(i_0/\eta) = \ln C + \tau/\eta$$

使用した銀電極は見かけの表面積が $0.5 \sim 1 \text{ cm}^2$ の銀プレートで、化学処理後真空中で加熱、脱ガスした。

[結果] 全反応のTafel線 $\eta \sim \log I$ 及び分離した放電段階の $\eta_1 \sim \log I$ を図1に示す。図より、全反応は I の増大と共に傾き 120 mV の直線から再び過電圧は急激に増大するが、放電段階は傾き 120 mV の直線になり、その過電圧は全反応に比しはるかに小さい。他の過電圧成分はNa中同体の蓄積による表面状態の変化によるものと考えられる。一方、二重層容量の電位依存性は図2のようになり、図より、 $C \sim E$ 曲線には極小があり、その容量値は

NaOH濃度の減少と共に小さくなる。この極小は二重層の拡散性によるものと考えられるが、濃度の減少と共に極小は不明瞭になり、また濃度が増大すると -0.7 V よりも負側に移動する。これは OH^- が銀電極に特異吸着するためか、あるいは、Na中同体が電極表面に蓄積し表面状態が変化することによるものと考えられる。

以上より、NaOH中の銀水素電極では、全過電圧に占める放電段階の過電圧は極めて少なく、中性塩中で結論されたような電位構成に対する考え方を適用することはできなう。また、放電段階は律速素反応ではなう。このような電位構成の立場から銀電極の二重層容量の電位依存性をどのように説明するかは今後の問題である。



A201 低原子価ビピリジン錯体の半波電位の検討

東京工業大学工学部 佐治哲夫, 青柳 茂

1. 目的. 既に報告したように, 著者等は, 新しく考案された電気化学的方法に基づいて, 18種類のFe, Ru, Os, Co, Crのトリスビピリジン錯体の酸化還元系について不対電子が主として配位子に局在する π^* 軌道に入るか, あるいは中心金属に局在する t_{2g} 軌道に入るかの検討を行なった。^{1,2)}本研究においては, 本方法に基づいて, 低原子価のクロムおよびバナジムのトリスビピリジン錯体について検討を行なった。

2. 実験. CrL_3ClO_4 {L = 2,2'-bipyridine (bipy), 4,4'-dimethyl-bipyridine (4-dmbipy), 5,5'-dimethyl-bipyridine (5-dmbipy)}は, Herzog等の方法を用いて合成した。 VL_3 は $VOCl_3$ と Li_2L のTHF溶液との反応を用いて合成した。これらの錯体は酸素に対して不安定であるので, すべて窒素下又は, 真空下で取扱った。溶媒としてDMF, 支持塩として0.2 M TBAPを用いた。半波電位はポーラログラフィー又はサイクリックボルタメトリーを用いて決定した。

3. 結果. 表1に測定された半波電位の値を示す。 $Cr(bipy)_3ClO_4$ のポーラログラムは表1に示したように四つの還元波と二つの酸化波を示した。サイクリックボルタモグラムの結果から, -0.72 Vの波を除いて, これらの波は可逆な一電子過程であった。 $V(bipy)_3$ のポーラログラムは三つの還元波と二つの酸化波を示した。また, これらの波は, すべて可逆な一電子過程であった。 $CrL_3^{3+/2+}$, $CrL_3^{2+/+}$, $VL_3^{2+/+}$, $VL_3^{+/0}$ の半波電位は, 4-dmbipy < 5-dmbipy < bipyの順に正側にシフトしていた。 $CrL_3^{+/0}$, $CrL_3^{0/-}$, $CrL_3^{-/2-}$, $CrL_3^{2-/3-}$, $VL_3^{0/-}$, $VL_3^{-/2-}$ の半波電位は 5-dmbipy < 4-dmbipy < bipyの順に正側にシフトしていた。

4. 考察. $CrL_3^{3+/2+}$, $VL_3^{+/0}$ の半波電位と対応するフリーな配位子の還元電位との差は, 錯体の酸化体の $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ の電荷移動バンドの遷移エネルギーの順番と一致していた。したがって, CrL_3^{3+} , VL_3^{+} の還元過程は, 中心金属に局在する t_{2g} 軌道に電子が入る過程であると結論された。一方, $CrL_3^{0/-}$, $CrL_3^{-/2-}$, $CrL_3^{2-/3-}$, $VL_3^{-/2-}$ の半波電位の順番とフリーな配位子の半波電位の順番とが一致していたことから, CrL_3 , CrL_3^- , CrL_3^{2-} , VL_3^- の還元過程は, 配位子に局在する π^* 軌道に電子が入る過程であると結論された。また, CrL_3^+ , VL_3 の還元過程は, CrL_3 , VL_3^- が反磁性であることから, 配位子の方に非局在化した t_{2g} 軌道に電子が入る過程であると考えられる。

表1

L	$E_{1/2}$ / V vs. SCE											
	$L^{0/-}$	$CrL_3^{3+/2+}$	$CrL_3^{2+/+}$	$CrL_3^{+/0}$	$CrL_3^{0/-}$	$CrL_3^{-/2-}$	$CrL_3^{2-/3-}$	$VL_3^{2+/+}$	$VL_3^{+/0}$	$VL_3^{0/-}$	$VL_3^{-/2-}$	$VL_3^{2-/3-}$
bipy	-2.10	-0.23	-0.72	-1.22	-1.85	-2.22	-2.45	-1.01	-1.11	-1.55	-2.23	-2.73
4-dmbipy	-2.15	-0.37	-0.82	-1.34	-1.93	-2.27	-2.49	-1.14	-1.23	-1.64	-2.31	—
5-dmbipy	-2.23	-0.31	-0.78	-1.37	-2.02	-2.37	-2.73	-1.11	-1.21	-1.71	-2.39	—

参照文献.

1. T. Saji and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., **53**, 401 (1975).
2. T. Saji and S. Aoyagui, *ibid.*, in press.

A 202 鉄・フェナントロリン錯体の電極反応速度パラメータ

東京工業大学工学部 深井 直, 佐治哲夫, 青柳 茂

1. 既に報告したように、遷移金属ビビリジン錯体の半波電位の検討から、鉄のビビリジン錯体の場合、II価からIII価への酸化過程は中心金属の d_{xy} 電子が1つ取れる過程であり、II価からI価への還元過程は配位子の π^* 軌道に電子が1つ入る過程である。この電子配置と電極反応速度の関係を明らかにするため、ビビリジン錯体および類似の構造を持つと考えられる、フェナントロリン錯体について半波電位および電極反応速度を測定した。

2. 溶媒としてDMF、支持塩としては0.2M.TBAPを用いた。 $Fe(phen)_3^{2+}$ (phen = 1,10-フェナントロリン), $Fe(4.7d\phi phen)_3^{2+}$ (4.7d ϕ phen = 4,7-ジフェニル 1,10-フェナントロリン) はS. Musumeci¹⁾の方法により合成した。電極反応過程はポーラログラフィーおよびサイクリックボルタメトリーを用いて検討した。電極反応速度は定電流ダブルパルス法を用いて決定した。

3. 表Iに電極反応速度定数の測定結果を示す。サイクリックボルタモグラムの結果から、 $Fe(phen)_3^{2+}$ とphenの還元過程は後続反応を伴うことが判明した。 $Fe(4.7d\phi phen)_3^{2+}$ のボルタモグラムは6つの一電子の可逆波と思われる波を示した。従ってこの錯体は-IV価まで還元されるものと考えられる。

4. フリーな配位子の還元波が可逆でないものは、錯体を形成した場合にも還元波は可逆ではなかった。この事実は、これらの錯体の還元過程において加えられた電子が、ビビリジン錯体の場合と同様に、配位子の π^* 軌道に入ることを示唆するものと思われる。Fe(bipy)₃のIII/II系の電極反応速度定数が大きいのに、II/I系の電極反応速度定数は比較的小さくて、ほぼフリーな配位子のO/I系の速度と等しいことは、電子の入る軌道

反応系	電極	半波電位 ^{a)}	速度定数 ^{b)}	の種類が電極反応速度を決定する重要な因子であることを示している。また4.7-d ϕ phenのO/I系の速度定数は大きく、従ってFe(4.7d ϕ phen) ₃ のII/I系の速度定数は大きいものと期待されるが、これは実験データと一致する。Fe(4.7d ϕ phen) ₃ ²⁺ の半波電位は-1.20, -1.35, -1.53, -1.98, -2.13, -2.30Vで近接3段の波が2組あるわけでもしこのことが配位子のジアニオン生成を意味するとなれば、また知られていない現象なので、目下検討中である。
Fe(phen) ₃	III/II	Pt +0.84	0.69 (imag)	
	II/I	Pt (-1.25)	(0.52)	
Fe(4.7d ϕ phen) ₃	II/I	Pt -1.21	1.0	
	phen	O/I Pt (-2.00)	(0.22)	
4.7d ϕ phen	O/I	Pt -1.87	1.3	
Fe(bipy) ₃	III/II	Pt +1.03	1.1	
	II/I	Pt -1.26	0.16	
	II/I	Hg -1.26	0.14	
bipy	O/I	Pt -2.09	0.21	
	O/I	Hg -2.10	0.13	
Fe(bipy) ₂ (CN) ₂ ²⁺	I/0	Pt +0.47	0.41	
	O/I	Pt -1.60	0.11	

a) V vs. S.C.E. b) cm S⁻¹

1) Inorg. (him. Acta. 7, 660, (1973) S. Musumeci

2) 山田, 佐治, 青柳, 第41回 電気化学協会大会

講演要旨集 20 P

A 203 定電流二重パルス法による Tl-Hg/Tl(I) 系の電極 反応速度の測定

東京工業大学工学部 高木 修, 菅 耕作, 青柳 茂

目的: Tl⁺/Tl(Hg)系について、これまでファラデー整流法を中心とする交流法によって電極反応速度の測定がなされてきた。その結果、この系の電極反応はきわめて速い反応であることが明らかにされたが、その測定値は、研究者によっても、また解析法によっても異なっている。そこで電極反応を異なった側面から追究することを目的とし、さらに一般的にパルス緩和法と交流法との測定法の比較につながることを期待して、定電流二重パルス法によって電極反応速度を測定した。

方法: 測定は、2種の電極—アマルガム吊下電極(HADE)と水銀滴下電極(DME)—を用い、種々の支持塩溶液で行なった。HADEを用いた場合には、TlアマルガムとTlイオンとを共存させて二重パルスを加え速度定数を決定した。DMEを用いた場合には、溶液内のTlイオンを半波電位で定電位電解し水銀表面にアマルガム層をつくり、二重パルスを加えるという方法で測定を行なった。

結果: 速度定数の測定結果を表Iに示す。一部の系をのぞいて従来の測定結果とかなり違った値が得られた。これらの測定結果のうち、特徴的なことは、次のような点である。(1) DMEを用いた場合と、HADEを用いた場合とでかなり大きな差がある場合がある。(2) KNO₃を支持塩としてHADEを用いた場合には、二重パルス法の陽分極と陰分極の測定結果に差が認められる。(3) HADEの場合には、支持塩の違いによる速度定数の変化が認められる。一方Tlアマルガム電極の酸化に対応する電位掃引法の電流電位曲線は、電極が溶液に接すると、時間が経過するにつれ減少し一定の値に落ちつくとともに、ピーク電位のシフトを示した。この事は、アマルガム電極が支持塩あるいはその他の不純物と反応して表面状態が変化することを示しており、DMEとHADEにおける速度定数の差に関係があると思われる。また速度定数の変化の原因を調べるために、ダブルポテンシャルステップクロノクーロメトリーによってTlイオンの吸着量を測定した。この結果、Tlイオンの吸着が認められる場合があったが、溶液中にTlイオンが存在しない系でアマルガム電極を用いて酸化-還元を行なう場合には、酸化生成物であるTlイオンがかなり吸着しているのが認められた。この現象は、支持塩による速度定数の変化や、二重パルス法の陽分極と陰分極に対応した速度定数の相違と関係していると思われる。

また Cd²⁺/Cd(Hg)系について電極反応速度の測定結果もあわせて報告する。

表I. Tl⁺/Tl(Hg)の標準速度定数

支持塩	電極	Tlアマルガム/Tlイオンの濃度(mM)	k_{ps} (cm/s) 陰分極	k_{ps} (cm/s) 陽分極
1.0M NaClO ₄	H	1.6	0.63	0.53
	D	2.5	0.62	0.57
	D	1.6		1.2
0.5M K ₂ SO ₄	D	2.5		1.3
	H	1.6	1.1	1.1
	H	2.5	0.93	0.93
1.0M K ₂ SO ₄	D	1.6		1.2
	D	2.5		1.3
	H	1.6	0.93	0.97
1.0M KCl	D	1.6		1.2
	H	1.6	0.36	0.35
1.0M KNO ₃	D	0.8		4.1
	H	1.6	0.80	1.4
	D	1.6		1.3

温度 25°C, H: HADE, D: DME
DMEの場合の速度定数の値は半波電位における速度定数である。

A204 芳香族炭化水素のアニオンラジカル/ジアニオン系の 電極反応速度とジアニオンのプロトン付加反応

東京工業大学工学部 溝田春夫, 青柳 茂

1. 目的

DMF-水(アルコール)系における芳香族炭化水素(R)の還元機構はECE機構あるいは再生機構をとることが知られており、速度パラメータを得られている。

しかし、アニオンラジカル(R⁻)をさらに還元して得られるジアニオン(R²⁻)のプロトン付加反応についてはまだ定量的には取り扱われていない。本実験の目的はペリレン、テトラセン、アントラセン等の芳香族炭化水素のジアニオンのDMF中におけるプロトン付加反応速度を求めることと同時に、第19回ポーラログラフィ-討論会で発表した後続反応を考慮せずに求めたR/R²⁻系の電極反応速度定数¹⁾の妥当性を検討することである。

2. 方法

反応系はペリレン、テトラセン、アントラセン、溶媒はDMF、支持塩は過塩素酸テトラフルオロアンモニウムである。ジアニオンのプロトン付加反応の測定にはダフルポテンシャルスリップクロノアンパロメトリー²⁾を用いた。この場合、溶液はアニオンラジカルが充分安定に存在できるようにしてあり、R、R⁻が共存している状態で測定を行なった。設定した電位で電解し、R²⁻+R → 2R⁻なる反応が起らないよう、R⁻の限界電流となる電位領域で電解し、R⁻に隣する拡散層を充分厚くした後R²⁻の限界電流となる電位領域まで電位ハルスを加え、その後最初に設定した電位に戻した。

3. 結果

ペリレン、テトラセンのジアニオンのプロトン付加反応について、それぞれ 3×10^2 , $5 \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ なる一次反応速度定数が得られ、その結果充分脱気脱水をしたDMF中では比較的安定にジアニオンが存在することがわかった。また、この結果は、後続反応の影響を考慮せずに定電流ダフルポテンシャル法で測定したR/R²⁻系の電極反応速度定数の値がほぼ妥当なものであることを示している。プロトン付加反応速度を求めるにあたって簡単なECE機構を仮定したが、本実験の場合、前述した再生機構は考えられないのでこの仮定は妥当なものと思われる。尚、上述した測定系に約0.1ml程度の水を添加した場合のジアニオンのプロトン付加反応について同様な方法で求めた結果、約 10^{-2} sec^{-1} のオーダーの擬一次反応速度定数が得られた。

アントラセンについては現在実験中である。

1) 溝田, 青柳, 第19回ポーラログラフィ-討論会講演要旨集, 46頁 (1973)

2) W.H. Schwarz and I. Shain, J. Phys. Chem., 69, 30 (1965)

A205 液体アンモニア中の溶媒和電子の電極反応

東京工業大学工学部 高島豊茂, 青柳 茂

液体アンモニア中における溶媒和電子の電極過程についての研究は、Laitinen¹⁾によるポラログラフ的研究、Gordon²⁾によるクロノポテンシオメトリの研究を除いてはほとんど行なわれていないのが現状である。最近、神崎³⁾はリン酸ヘキサメチルトリアミド(HMPA)中における溶媒和電子の電極過程の速度論的研究を報告した。その後、液体アンモニア中における溶媒和電子の寿命がHMPA中のそれに比べて長く、その溶液物性をまたよく知られていることに鑑み、同様の測定をこの溶液について行ないつつある。今回は電位走査法を用いて行なった測定結果について報告する。

すべく白金からなる三極式セルに支持塩としてのヨウ化カリウム(0.5 mol/l)とキャピラリー中に封じ込んだ金属ナトリウムを入れ、真空下約100°Cで5時間以上保った。液体アンモニアは2回目の蒸留でセルにトラップし、ナトリウムが完全に落ちて溶液が均一になつてから-40±1°Cで測定した。

溶媒和電子は測定時間(約2時間)内では安定であるが、最初にいくらか分解するためナトリウムを2回に分けて加え、ピーク電流の差とナトリウム添加量との関係から溶媒和電子の拡散係数を求め、ピーク電流と溶媒和電子の濃度との関係を求めた。この際使った理論式は金属イオンの可逆電着に対するものが、得られた拡散係数は $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。この値はLaitinen¹⁾が電子の無限希釈当量伝導度の値から求めた値 $1.93 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ およびGordon²⁾がクロノポテンシオメトリーにより求めた値 $1.45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と比べて実験誤差内にて一致した。図1によると、0.5 V/min以下の走査速度では示は可逆系として取り扱うことができ、0.5 V/min以上では準可逆として取り扱うことが必要である。図2から明らかなように走査速度が増加するにつれてピーク電位のアノード側へのずれは著しくなる。平衡電位の値から見積ったピーク電位は193 mVであり、0.5 V/min以下の走査速度において観測された値は22 mVであり、測定精度内にて一致している。

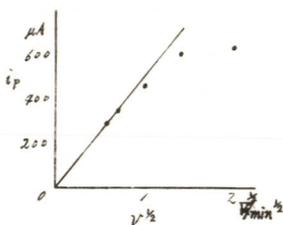


図1.

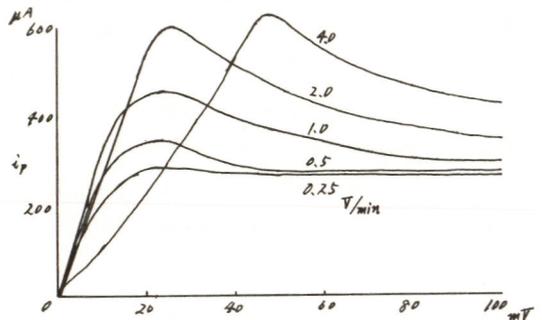


図2.

- 1) H. A. Laitinen and C. J. Nyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70** (1948) 3002.
- 2) R. P. Gordon and B. R. Sundheim, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 3347.
- 3) Y. Kanzaki and S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, **36** (1972) 297, **47** (1973) 109, 51
- 4) T. Berzins and P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 555 [(1974) 19

A206 酸素電極反応に及ぼすルテニウムイオン添加の影響

大阪大学工学部 田村英雄, 岩倉千秋, 浅田 朗

酸素のアノード発生反応は古くからよく研究されており、酸素過電圧を変化させることに対しては種々検討されてきた。その一つは電解液中へ各種のカチオン、アニオンを添加することである。最近、RuはDSA電極の主成分として、また酸素過電圧が低い電極触媒として注目されているが、本研究においては、硫酸水溶液にRuCl₃を添加することによるPt上での酸素電極反応に及ぼす影響を調べた。なお、類似の研究がBurke¹⁾によって報告されたが、彼らの結果とも比較検討した。

電解セルにはテフロン栓を取り付けたパイレックスガラス製H型セルを使用した。試験極として1x1cmのPt箔を、対極としてPt板を用いた。実験に際して、これらの電極は6N NaOH, 1:1 H₂SO₄-HNO₃, 1:1 HNO₃ 2回蒸留水に各24時間浸漬することにより前処理をした。用いた参照電極は硫酸オキソ水銀電極である。電解液の硫酸水溶液は40時間以上1mA/cm²で予備電解したものであり、N₂, O₂は種々のトラップを通すことにより精製した後使用した。なお、電気化学的測定は0.5規定硫酸と所定の濃度のRuCl₃の混合溶液中、N₂あまるのはO₂雰囲気下において、30°Cで行なった。

図1から、RuCl₃を添加すると酸素過電圧が低下することがわかる。しかし、Pt上に酸化物層が十分に生成した後で添加しても効果はほとんど現われていない。またRuCl₃を添加した溶液中でアノード分極させた直後のPt電極をRuCl₃の存在しない溶液に移してカソード分極させた実験で、電極表面の酸化物層の還元波は先のアノード分極電位が0.8Vの場合に大であり、1.3Vではむしろ小さいことがわかった。さらにRuCl₃を添加した溶液中でのサイクリックボルタングラムにおいて、RuCl₃のない溶液中で0.4V付近に現われていたPt酸化物の還元波が変化した。これらのことより、RuCl₃の添加効果はPt酸化物層にRu種が取り込まれることにより生じると推察された。事実IMAにより表面層にRuO_xの存在することが確認された。発生酸素の定電流結果より、RuCl₃を添加した溶液中では酸素の発生速度が非常に増大するとともに低電位からガス発生が起きることがわかった。

しかし、その電流効率は50%にも満たず、この実験電位領域では、図2のように、限界電流となる傾向が見られ、添加効果が小さくなる。これは約0.8Vから電極に取り込まれたRu種の腐食が起これり、同時にRuイオンのアノード酸化反応も併行するためと考えられる。以上からRuイオンを電解液中へ添加すると約1.0Vより卑な電位領域においてPt上での酸素過電圧の低下に効果をもたすこと、この効果はPt酸化物層に取り込まれたRu種によること、およびさらに貴な電位では逆に酸素発生を抑制することが明らかとなった。

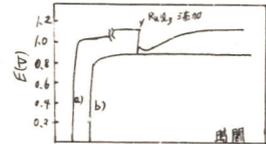


図1. $I_a = 800 \mu A$ を流した時の charging curve
a) 途中から RuCl₃ を添加した
その
b) 初めから RuCl₃ を入れておいた
その

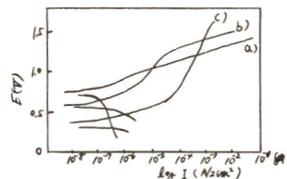


図2. ルテニウムイオン添加層の分極曲線
a) 0.5N H₂SO₄ の時
b) 低濃度の RuCl₃ 添加
c) 高濃度の RuCl₃ 添加

1) D.N. Buckley and L.D. Burke electroanal chem and interfacial electro chem 52 933 (1974)

A 207 金属ルテニウム上での酸素電極反応

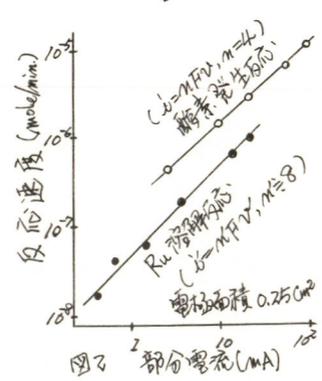
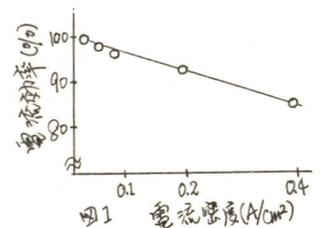
大阪大学工学部 田村英雄, 岩倉千秋, 平尾和宏

目的 超分解法で作成したRu酸化物電極の酸素過電圧が低く耐食性もよいことが報告されている。しかし、純金属についての電気化学的研究は少なく、特に酸素発生メカニズムについての報告はない。本報告は、金属Ru上での酸性水溶液中における酸素発生反応および溶解反応について検討したものである。

方法 試料電極は粉末Ruを電子ビーム溶解炉で溶融した後、ダイヤモンドカッターで切断し、さらに通常の表面洗淨を行なったものである。溶解時には長時間予備電解した1N H₂SO₄水溶液を用い、またH₂, O₂およびH₂ガスと水とを各種のトラップを通すことにより精製した。照合電極としては硫酸オキシド水銀電極、水素電極を用い、分極測定は30℃で行なった。圧を、発生ガスはガスビュレットを用いて、また溶解したRu量はRuO₂として蒸留液、アルカリ溶液に吸収させ比色法により、水と水と同時に定量した。

結果 金属Ru電極を酸素発生電位に陽分極させると気泡が発生するとともに電極表面が黒く変色した。さらにこのような貴位での溶解は黄色に着色し、電極の溶解が認められる。交流ブリッジ法により電極のインピーダンスを測定した結果、黒く変色した後ではその容量成分が増加しており、電極表面の溶解あるいは多孔質酸化物皮膜形成のため、その表面積を増大したものと考えられる。図1には、酸素発生電流密度を電流密度に対して、図2には酸素発生およびRu溶解の各反応速度を部分電流に対してプロットした。約0.05 A/cm²以下の電流密度における電流効率95%以上である。定常法による分極測定は、溶解反応による電極表面変化の影響を避けるため、貴位電位から卑位電位へと行なった。ここで得られた電極反応パラメータは、 $ba = 0.03 \text{ V/decade}$, $bc = -0.18 \text{ V/decade}$, $\frac{\partial \eta_{O_2}}{\partial \eta} = -0.060 \text{ V/pH}$, $\nu = 2$, ほかの $k_0 = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ である。

この結果から酸性水溶液中における酸素発生反応に対して次の様な反応式が導かれる。すなわち、 $i = nFRaH^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right)$ この式に基づいて酸素発生反応のメカニズムを考察すると、(1) $S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$ (2) $2SOH \rightarrow SO + H_2O$ (律速段階) であり、いくつかの後続反応によって、O₂発生に至る経路が考えられる。Ru金属は他の白金族元素と比較して酸素との親和力が大きく、三角波ポルタモグラムの、酸化物の還元ピークがわずかであり、いわゆる二重層領域は見られない。このようなRu基質の特性のため、(1)式で生じたOHラジカルが酸化し、(2)式が律速となる反応経路が妥当と思われる。さらにRuと酸素との結合力の強さは、酸素発生に有利な酸媒となり、酸素還元は反対に悪くなるようである。また、電極の表面状態についても若干の検討を加えた。



A208 熱分解で作成した白金電極上での酸素発生反応

大阪大学工学部 田村英雄, 岩倉千秋, 福田健市

目的) 白金上での酸素のアノード発生反応については古くから多くの研究が行われており、一般にアノード酸化で生成した酸化物皮膜上で酸素発生が起こると言われている。本研究では、熱分解法で作成した白金酸化物電極上でのアルカリ、および酸水溶液中における酸素発生反応の機構を調べ、従来の白金電極上での結果と比較検討したものである。

実験) 白金酸化物電極はルテニウム酸化物電極¹⁾と同様の作成条件下でチタン基板上に、塩化白金酸水溶液を熱分解することにより作った (10^{-5} mole/g Pt/cm²)。この方法で得られた白金酸化物はIMAおよびX線回折によりPtO₂であることを確認した。電解セルには、テフロン栓以外は、すべてパイレックスガラス製のH型セルを用いた。電解液のKOHおよびH₂SO₄水溶液は長時間の予備電解により精製し、N₂, O₂およびH₂ガスは常法により、精製し、乾燥して使用した。

結果) 白金酸化物電極ではアノード、カソードいずれの場合の分極曲線も非常によい再現性が得られた。アルカリおよび酸水溶液中で得られた電極反応パラメーターを表1に掲げた。これからアルカリ水溶液中での酸素発生反応に対して次のような実験式が導かれた。低過電圧(η)領域: $i = \eta F R a_{OH}^{-} \exp(EF/RT)$ (1), 高 η 領域: $i = \eta F R a_{OH}^{-} \exp(EF/2RT)$ (2) これらの式より酸素発生反応機構を考察した結果、第1, 第2段階がそれぞれ $S+OH^{-} \rightarrow SOH+e^{-}$ (3) $SOH+OH^{-} \rightarrow SO^{-}+H_2O$ (4) であり、いくつかの後続反応によってO₂発生に至る経路を提出した。また律速段階は低 η 領域では(4)式, 高 η 領域では(3)式であると考えられ、このことは活性化エネルギーが両領域で大きく異なることから支持される(例えば $\eta=0.50V$ 時 $\Delta H=18.5kcal/mole$ であるのに対して $\eta=0.50V$ 時 $\Delta H=14.8kcal/mole$ であった)。なおアルカリ水溶液中におけるニッケル電極上での酸素発生反応に対してKrasil'schichikov²⁾が提出した反応機構と全く同じような $SO^{-} \rightarrow SO + e^{-}$ (5) $2SO \rightarrow 2S + O_2$ (6) を後続反応と仮定すると、表1に参考として示したVの実験値は理論値(いずれの場合も2である)と一致している。他方、酸水溶液中においては、一本のアノード Tafel直線が得られ、表1の結果から $i = \eta F R a_{H^{+}} \exp(EF/2RT)$ (7) という実験式が得られた。従って第一段階の水の放電反応 $S+H_2O \rightarrow SOH+H^{+}+e^{-}$ (8) が律速であると考えられる。

以上の結果を従来から研究されている白金電極の場合と比較すると、白金酸化物電極を用いる方が、再現性のよい過電圧曲線が容易に得られ、活性化エネルギーは少し大きい方が、酸素発生反応機構は類似であると考えられる。

表1 電極反応パラメーター

電解液	b _a (V)	b _c (V)	γ^*	$\left(\frac{\partial E}{\partial \log a_{OH^{-}}}\right)_i$ (V)	$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log a_{OH^{-}}}\right)_E$
1N KOH	0.06 ₀	-0.06 ₁	2.0	-0.11 ₀	2.0
				-0.10 ₇	1.0
1N H ₂ SO ₄	0.11 ₃	-0.12 ₄	3.9	$\left(\frac{\partial E}{\partial \log a_{H^{+}}}\right)_i$ (V)	$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log a_{H^{+}}}\right)_E$
				0.10 ₀	-1.1

1) W. O'Grady, C. Iwakura, J. Huang and E. Yeager, "Proceedings of the Symposium on Electro Catalysis", ed. by M. W. Baxator, p. 236, The Electrochemical Society, Inc., New Jersey (1974).

2) A.I. Krasil'schichikov, Zh. Fiz. Khim., **37**, 531 (1963).

A 209 熱分解で作成したイリジウム電極上での酸素発生反応

大阪大学工学部 田村英雄, 岩倉千秋, 多田裕志

酸素発生反応のメカニズムについては、種々の電極に対して解析されているが、Pt電極を用いた研究は比較的少ない。酸素発生の際の電位では、電極表面が、 IrO_2 のような酸化物皮膜でおおわれる¹⁾ことも報告されている。本研究では、熱分解で作成したPt酸化物電極上での酸およびアルカリ水溶液中における酸素発生反応のメカニズムを調べ、Pt電極で得られている結果と比較検討した。

Ir酸化物電極は、Ru酸化物電極²⁾と同様の作成条件下で、Pt板上に $IrCl_3$ 水溶液を熱分解させることにより作成した。このようにして得られた電極の表面状態は、IMAおよびX線回折により IrO_2 であることが確認された。電解液には、長時間予備電解し、酸素を飽和した7M KOHおよび1M H_2SO_4 を主として使用した。照合電極としては、水素電極、硫酸第一水銀電極、あるいは、酸化第二水銀電極を用いた。電流-電位曲線は、電流規制または電位規制下における準定常法により、主に30°Cで測定した。なお、電解セル、電解液、ガス等の電解系はすべて注意深く洗浄精製した後使用した。

準定常法による電流-電位曲線を種々の条件下で測定した。その結果の一例を図1に示す。酸素発生反応に対して酸水溶液中において求められた電極反応のパラメータは、 $ka = 0.056 \text{ V/dec}$, $bc = 0.17 \text{ V/dec}$, $\frac{\partial \log i_{an}}{\partial \log a_{H^+}} = 0.060 \text{ V/dec}$, $\frac{\partial \log i}{\partial \log a_{H^+}} \approx 1$ であり、これらから酸素発生反応の電流は、 $i = nFk_{an} a_{H^+} \left[\frac{F(E-E_0)}{RT} \right]$ の実験式で表わされることがわかった。これらに基づいてメカニズムを考察した結果、例えは第1、第2段階が、それぞれ $H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$, $SOH \rightarrow SO + H^+ + e^-$ であり、いくつかの後続反応によって O_2 発生に至る経路を提出した。この間のような化学反応で示される第1段階が律速であると考えられた。他方、アルカリ水溶液中においては、これとは異なり、(ア)ードTafel勾配が 0.020 V/dec であり、電荷移動反応からなる第2段階が律速過程であると考えられた。両者の場合については、活性化エネルギーの点からも、検討を加えた。なお、Pt酸化物電極の表面状態について、サイクリックボルタモメトリーにより若干の検討を加えた。その一例を図2に示した。

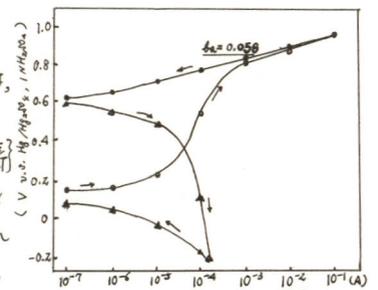


図1. 30°C, O_2 飽和1M H_2SO_4 溶液での電流規制下における電流-電位曲線。

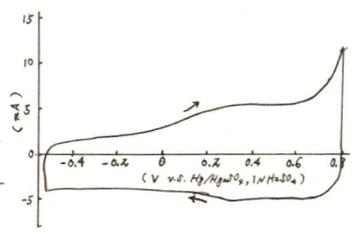


図2. 30°C, O_2 飽和1M H_2SO_4 溶液での電位走査曲線。走査速度; 40 mV/sec.

- 1) W. Böeld and M. Breiter, *Electrochim. Acta*, 5, 169 (1961).
- 2) W. O'Grady, C. Iwakura, J. Huang, and Ernest Yeager, "Proceedings of the Symposium on Electrocatalysis", ed. M. W. Breiter, P286, The Electrochemical Society, Inc., New Jersey (1974).

A210 炭化タンタルの電極特性について

大阪大学工学部 田村英雄, 米山 宏, 岩倉千秋, 森田昌行

目的 一般に周期律表IV_B, V_B, VI_B族に属する金属炭化物は化学的に安定であり, 金属導電性を有しているので, 電極材料として用い得る可能性がある。最近, 燃料電池の電極触媒として, また, 食塩電解用の不溶性陽極として炭化物電極が検討されている。本研究では炭化タンタルを取り上げ, その水溶液中での分極挙動を電極の表面状態と関連させて種々検討した。

方法 炭化タンタルは, 金属タンタル板を粉末黒鉛中に入れ, 真空下1450°Cで4時間加熱することにより作成したものである。その電極をフッ化水素酸中に浸漬した後, 水洗して測定に供した。電流-電位曲線の測定には電位走査法または電位規制下での定常法を用いた。電極の容量および抵抗は交流インピーダンスブリッジを用いて測定した。発生ガスの同定にはガスクロマトグラフィーを用いた。

結果 定常法により得た各種水溶液中における分極曲線を図1に示す。酸性および中性水溶液中では, アノード分極した場合, 不動態化を起こして後酸素発生と考えられる電流が観測された。アルカリ性水溶液中では活性溶解を起こして後不動態化する。電位走査法により得た電流-電位曲線からも同様な知見が得られた。

次に塩化ナトリウムを含む酸性水溶液中でのアノード分極曲線を図2に示す。塩素イオンを含む場合も, アノード分極によって不動態化するが, 塩素イオンを含まない溶液中での酸素発生より昇る電位で塩素を発生することが観測された。また, 酸性水溶液と中性水溶液中で主に酸素発生による電流の立ち上がり電位が同じであるのに対して, 塩素発生による電流の立ち上がり電位は電解液中の塩素イオンの濃度に依存している。

炭化タンタルの酸性, 中性水溶液中での不動態化は Ta_2O_5 の形成によりもたらされるものと考えられる。しかしながらタンタル金属電極をアノード分極する場合には, 電位が貴になるにつれて不動態皮膜が生長し, 炭化タンタル電極で観測された酸素発生による電流は見られない。この差異より, 炭化タンタル電極上に生ずる酸化物は特定の電位で皮膜破壊を起こすか, 多孔性皮膜に変化し, それによって生じた活性点で酸素あるいは塩素を発生すると推察される。このことは容量測定の結果からも支持される。すなわち, 電流の急激な立ち上がりを示す電位で容量の変曲点が観測された。

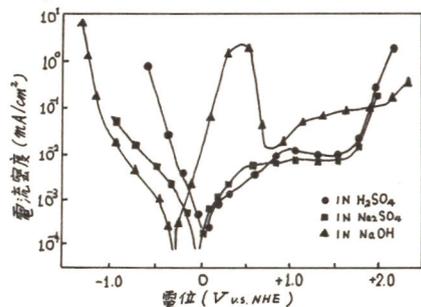


図1

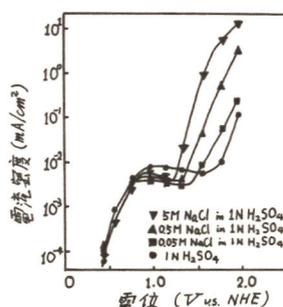


図2

A 211 数種の二成分系酸化物の電極特性

大阪大学工学部 田村英雄, 松本泰道

目的 最近導電性のよい金属酸化物が電極材料として注目されている。本研究においては特に金属導電性を有する二成分系酸化物、すなわち $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 , SrRuO_3 , LaNiO_3 を取り上げ、電極としての基礎的特性及び酸素、水素、塩素電極触媒としての有効性について検討した。

方法 これらの電極材料は既に報告されている方法^{1), 2), 3)}で合成した。そのうち LaNiO_3 を除いてはすべて焼結体として得られた。また LaNiO_3 は微粉末状で得られたので、バインダとしてフッ素系樹脂を用いて固めた。いすれの電極もポリスチレンで防水処理して試験電極とした。電解液は 1N-NaOH, 1N-H₂SO₄, NaCl を用い、照合電極はそれぞれ酸化水銀電極、硫酸水銀電極、飽和甘汞電極を用いた。このようにして交流ブリッジ法、電位走査法、電位規制下での定常法によりこれらの電極特性を求めた。なお測定はすべて 25°C で行った。

結果 i) $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は 1N-NaOH の場合、+1.0V 以上の電位で不動態化した。1N-H₂SO₄ の場合、電極は比較的の不活性であった。水素発生、酸素還元、塩素発生としての電極触媒能は低い。

ii) LaTiO_3 は 1N-NaOH の場合、酸素の吸収、放出と考えられる反応が観察された。1N-H₂SO₄ の場合、電極は +0.6V 以上の電位で溶解した。同電解液では水素発生前に水素吸収と考えられる反応があり、長時間発生を続けると溶解した。また塩素発生に伴って電極は溶解した。

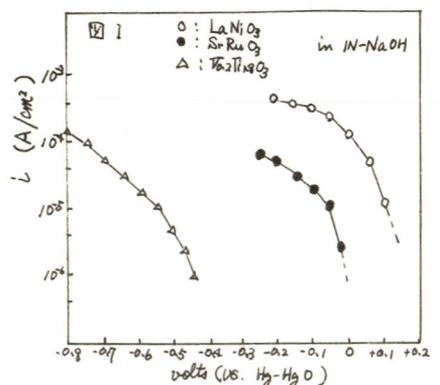
iii) SrRuO_3 では、1N-NaOH の場合、 LaTiO_3 と同様に酸素の吸収、放出と考えられる反応が観察された。1N-H₂SO₄ の場合、電極は +0.5V 以下の電位で不活性で、さらに負の電位では溶解した。水素発生、塩素発生の際の電極触媒能は高いが、塩素発生に伴って電極の溶解が観察された。

iv) LaNiO_3 では、 LaTiO_3 , SrRuO_3 と同様に 1N-NaOH の場合、酸素吸収、放出と考えられる反応が観察された。1N-H₂SO₄ では、電極は直ちに溶解した。酸素の還元触媒能は特に高く、すぐれた電極触媒であり、また塩素発生においても比較的よい触媒能を有していることがわかった。

以上総括して、特に LaNiO_3 は酸素還元電極触媒として有望である。

代表的な例として、酸素還元により得られた分極曲線を図 1 に示した。

- 1) M. Keating and R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6199 (1955)
- 2) T. Kawakubo et al., J. Phys. Soc. Japan 15, 2102 (1960)
- 3) A. Callaghan et al., Inorg. Chem. 5, 1572 (1966)
- 4) A. Wold et al., J. Amer. Chem. Soc. 79, 4911 (1957)



A212 H₂O₂-HClO₄-Ag 系における電気化学的振動現象

北海道教育大学教育学部 本多正孝
 北海道大学理学部 喜多英明
 北海道大学触媒研究所 小寺琢朗

目的：前大会(41回)で報告した標記電位振動(図1)の機構を明らかにすることを目的とする。

方法：溶液の調製、電極の処理は既に報告した通りであるが(40回)、実験方法については定電流法のほかに電位走査法でも行なった。

結果：今回は特に電位振動における活性側電位領域(図1のV₃~V₄)について電位走査法によつてえられた結果について報告する。図2に電位走査法による分極曲線を示す。図中曲線②は静止電位の定常値V_rより電位をcathodic方向に走査させたときにえられたもので、定電流法による分極曲線と一致することから、前回報告した全反応 H₂O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → 2H₂O に対応するものである。曲線③は曲線②をえたのち電位を折返して、anodic方向に走査させたときのもので、電流値にhumpが観測され、hump中に流れた電気量Qの[H₂O₂], [HClO₄]依存性は ΔQ/Δ[H₂O₂] ≈ 1, ΔQ/Δ[HClO₄] < -1 である。また[H₂O₂] ≫ [HClO₄]のときには、0.4V付近で電流振動が観測され、そのときのQの値は、0.01N HClO₄ + 0.01M H₂O₂ 溶液では約 100 mC/cm² に達した。なおQはSO₄²⁻などの存在で小さくなるが、それら陰イオンの効果の序列は ClO₄⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻ であつた。曲線③のIR部分では、Vのi依存性は、図1のV₃のi依存性と一致することから、前回報告の通り、これはAg⁺の放電析出反応と結論できる。一方、定電流法の条件下で電位振動が認められる最小電流密度 i_{osc} の[H₂O₂], [HClO₄]依存性は Δi_{osc}/Δ[H₂O₂] = -1, Δi_{osc}/Δ[HClO₄] = 1 であつた。

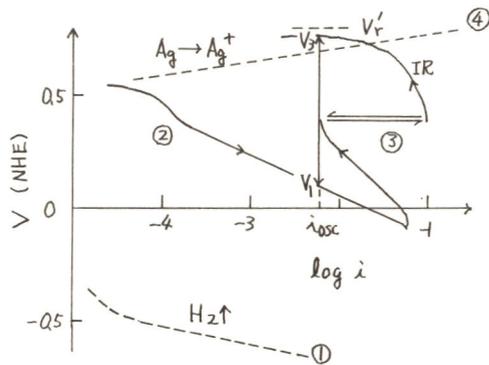
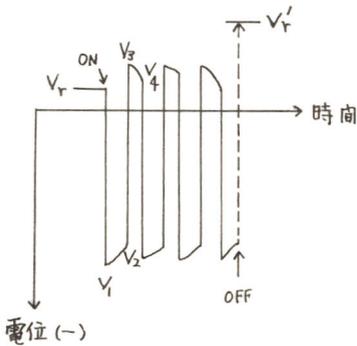


図1 電位振動(陰極電流一定) 図2 電流電位曲線(0.1N HClO₄, 0.14MH₂O₂)

図2の曲線①, ④は溶液中にH₂O₂が存在しないときの分極曲線で、①はH₂の発生反応、④はAgの溶解反応に対応するものである。

以上の結果から、標記振動現象の機構を、H₂O₂の酸化ならびに還元反応、Agの析出ならびに溶解反応とからめて論ずる。

A213 電極表面における ad-atom の電気化学的挙動

山梨大学工学部 古屋長一, 本尾 哲

金属 (M_{subs}) 電極上に異種原子 (M_{ads}) が析出する場合に, その熱力学的電位より貴な電位で析出が起こる場合が数多く認められる。(その本質は異種原子間の結合力が同種原子間の結合力より強いことになる) そのような場合に表面第一層の M_{ads} 原子を ad-atom とよぶと, ad-atom の基底金属表面での移動, それによる ad-atom の形成する表面構造の変化, ad-atom による他の種の吸着などについて M_{subs} を白金とした場合について検討した結果について報告する。

ad-electrode の調製: A1. 微小濃度の M_{subs} イオンを含む $1N$ H_2SO_4 溶液中で各種電位 (E_{dep}) で析出させる。A2. 上記電極を各電位 (E_{dis}) に保ち, ある被覆率まで溶解させる。

A1, A2 の方法で得た電極について B1, B2 の測定を行った。B1, シングルパルス法による M の脱着曲線, 酸素水素の脱着曲線を測定した。その結果から, 表面に M_{ads} のつかない vacant site の目安として $(1-\theta_H)/\theta_M$, (表面空孔分率), 強吸着, 弱吸着 M_{ads} による被覆率の比 ($\theta_{M_{\text{ads}}}^{\text{strong}} / \theta_{M_{\text{ads}}}^{\text{weak}}$) を求めた。B2, 水素発生に分極曲線, 一定電位での水素発生電流 (以後活性) の測定を行い, 分極特性と $(1-\theta_H)/\theta_{M_{\text{ads}}}$ および $\theta_{M_{\text{ads}}}^{\text{strong}} / \theta_{M_{\text{ads}}}^{\text{weak}}$ の関係を調べた。

上述の実験結果から次のことが分かった。

1. 析出電位によって表面空孔分率, または $\theta_M^{\text{strong}} / \theta_M^{\text{weak}}$ は異なる。析出電位の電位領域によって表面空孔分率は最小値, $\theta_{M_{\text{subs}}}^{\text{strong}} / \theta_{M_{\text{subs}}}^{\text{weak}}$ は最大値をとる。この領域を再配列電位領域とよぶ。

2. ある析出電位で析出したものを, 他の電位に保つことにより, その電位で析出させた場合と同じ表面空孔分率または $\theta_{M_{\text{subs}}}^{\text{strong}} / \theta_{M_{\text{subs}}}^{\text{weak}}$ になる。

3. Cu, Ag などを M_{ads} とした場合には活性は $\theta_{M_{\text{subs}}}$ が $0.5V$ 近傍で減衰する。その減衰は $\theta_{M_{\text{subs}}}^{\text{strong}} / \theta_{M_{\text{subs}}}^{\text{weak}}$ が大きい程急激である。

4. As, Sb などを M_{ads} とした場合には $\theta_H \rightarrow 0$ の近傍で活性の急激な減衰が起こる。

以上の実験結果から, ad-atom の表面における移動について次の知見を得られた。表面に析出した原子は, M_{subs} と M_{ads} の組合せに固有な再配列電位領域をもち, その領域内でのみ移動が起こる。移動は表面空孔分率が減少する方向, $\theta_{M_{\text{ads}}}^{\text{strong}} / \theta_{M_{\text{ads}}}^{\text{weak}}$ が増加する方向に起こる。ad-atom のつくる表面構造は不規則配列から規則配列へと変る。水素発生反応に対する活性は Cu, Ag などを M_{ads} とした場合には $(\eta_{\text{Pt}} - \eta)$ (白金原子の隣接対) と依存し, As, Sb などの場合には表面空孔分率, すなわち ad-atom の吸着していない残余の水素のつきうる席の数に依存する。

A214 ad-atomの挙動と ad-atomによる電極触媒作用

山梨大学工学部 本尾 哲, 古屋長一, 渡辺政廣

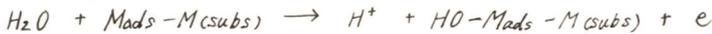
前講演で述べた電極上では素地金属上に個々の異種原子が素地金属原子と相隣接して原子的尺度で混在している。このような表面においてのみ化学組成の異なる電極においてメタノール, 一酸化炭素, ギ酸などの酸化に対する電極触媒活性が著しく向上することを明らかにして来た。その機構として素地金属上吸着する反応種に対して ad-atom が酸素あるいは OH 基の吸着する site の役を果し反応の促進に寄与するとする = 元触媒機構を, 基礎液中のそれら電極の電位掃引曲線にみられる酸素あるいは OH 基の吸着着波に基づき提唱した。

異種原子を吸着した白金電極に三角波単掃引を行い, その $i-v$ 曲線より, 酸素, OH ラジカルの吸着波の存否と吸着電位領域を調べた。上の電極でメタノール, ギ酸, 一酸化炭素の酸化の電極触媒活性を調べた。

酸素の賦与を要する酸化反応に対する = 元触媒機構による活性化の生ずるための M_{ads} としての必要条件は, 酸素の吸着を考える場合には



OH 基の吸着を考える場合には



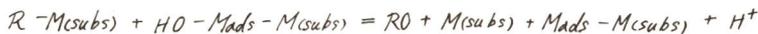
が素地金属による酸素吸着よりも専ら電位で起こる必要がある。

白金を M_{subs} とした場合に, これに対する酸素吸着は 0.8V RHE より立上る。これよりも専ら電位でポテンシャルスイープ曲線に酸素吸着または OH 基吸着の立上りのあらわれる M_{ads} としては Ru, Os, As, Sb, Bi, Au (アルカリ性), その他がある。メタノール, ギ酸, 一酸化炭素の酸化に対して, これらの ad-atom による活性増加があらわれた。その過電圧の低下中は ad-atom の酸素, OH 基吸着の電位領域によって説明できる。Au は ad-atom の存在により酸性溶液中では活性の増加があらわれないが, アルカリ性溶液中では活性の増加があらわれる事も Au ad-atom が酸性では OH 基を吸着せず, アルカリ性で吸着することを考へ合せるとよく理解できる。

上記の吸着された酸素種は吸着反応種と



または



により, 酸化に与る。

その速度は隣接異種原子対の数 ($N_{M_{subs}} - M_{ads}$) に依存するとして説明できる場合が多い。また一酸化炭素の $Ru-Pt(subs)$ におけるごとく, 低 θ_{Ru} 側では N_{Pt-Ru} , 高 θ_{Ru} 側では N_{Ru-Ru} に依存する場合もある。

A216 白金電極表面におけるビスマスの電気化学的挙動

山梨大学工学部 古屋長一, 本尾 哲

白金電極上におけるBiの挙動を Pulse 技術と, 析出Biの水素発生反応におよぼす影響から調べるため本研究を行った。超微小濃度のBiの塩を含む1N H₂SO₄を電解液とし, その中でBiを析出させ, また水素発生反応の分極曲線, 活性の測定を行った。

測定系はA215で紹介したRE008を用いた。Sweep rateは13.6V/secである。

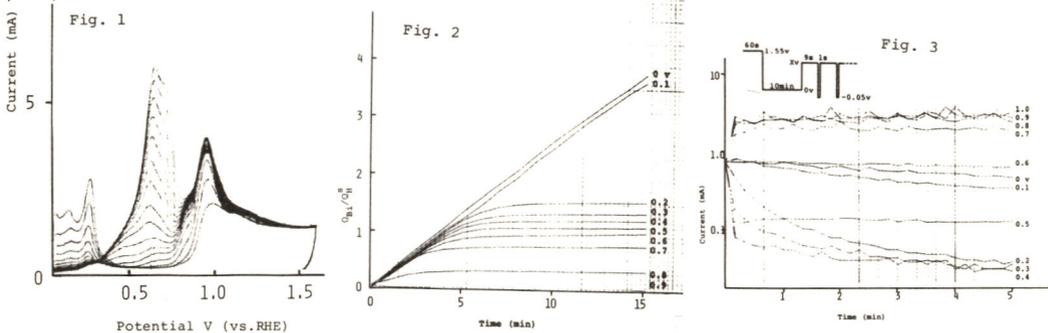
Biの脱着曲線をFig.1に示す。この脱着曲線から電極表面に析出したBiの吸着, 析出状態を調べた。0.75Vより貴な側に吸着したBi(Bi-Pt(subs))のピークがあり, 0.75Vより卑な側にその上に析出したBi(Bi-Bi-Pt(subs))がある。これらの全量の時間的变化をFig.2に示す。パラメーターは析出電位E_{dep}である。0.2Vと0.1Vを境にして析出量は時間に対して直線的に増加し(0.1Vより卑)または飽和に達する(0.2Vより貴)。また飽和量は電位に依存するが, 飽和に達する場合には0.75Vより卑な側にピークはみられない。θ_Hとθ_{Bi}の関係を調べた結果, Bi吸着層の表面空孔分率(A213要旨参照)はE_{dep}が卑なる程大きいことが分かった。表面空孔分率の大きいものを溶出電位(E_{dis})に保つと, そのEdison適当な電位領域(再配列電位領域)にあれば表面空孔分率は減少する。

Bi-Pt(subs)上において水素発生を行わせると, 貴なE_{dep}で得た電極の方が, 同じθ_{Bi}でも活性(-0.05Vでの水素発生電流)が小さい。

活性をθ_Hに対して盛ると活性は, 細部において差はみとめられるが, 異なるE_{dep}で得られた電極もθ_H=1の近傍において急激に低下する。すなわち, 活性は表面空孔分率に支配されている。または, 表面の吸着水素量に支配されている。

再配列電位において表面空孔分率が減少し, 水素発生反応の活性が減少することを確認するために行った実験結果をFig.3に示す。予めE_{dep}で一定のBiを析出せしめた電極を各々のE_{dis}に保ち, 途中で1秒間-50mVに陰分極し活性測定を行った。Edisonが0.0, 0.1Vのものを除きE_{dis}に保った直後に, Biの溶解により一定のθ_{Bi}になるにもかかわらず表面空孔分率の減少により活性は低下することが明らかである。

Bi原子は再配列電位領域において移動する。移動は表面の空いた席をうめる方向で生ずる。



A217 白金表面におけるゲルマニウムの電気化学的挙動

山梨大学工学部 古屋長一, 本尾 哲

白金表面におけるGeの吸着量, 吸着状態と析出電位の関係, および水素発生反応の分極曲線, 活性と θ_{Ge} 析出電位の関係を調べることによって表面上のGeの電気化学的挙動に関する知見を得ることを目的とする。

実験方法は講演番号A216と同じである。

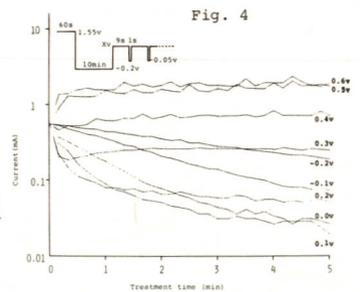
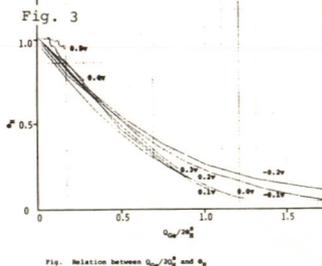
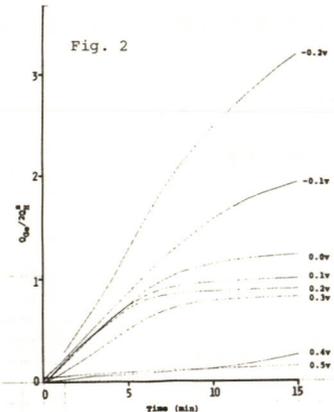
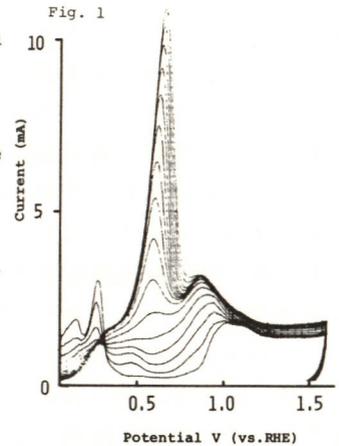
Fig. 1に析出電位(以後 E_{dep}) = -0.2で白金上に種々な時間 t を析出させて得られた電極からのゲルマニウム脱着の $i-V$ ($or t$)曲線を示す。 E_{dep} が-0.1aときは図にみられるピーク電位約0.7Vの電量は小さく, 0.02よりanodicな電位ではこのピークはみとめられない。

E_{dep} と θ_{Ge} の関係をFig. 2に示す。 θ_{Ge} が0.0Vよりanodicな場合には吸着平衡に到達するが0.0V, -0.1V, -0.2Vでは, 実験時間内では平衡に到達しないが, θ_{Ge} の増加速度は鈍化する。この点はBiの場合とは異なる。 θ_{Ge}^{max} は, 0.1V ~ 0.3Vでは1に近い値をとる。

Fig. 3に θ_H と θ_{Ge} の関係を示す。同じ θ_{Ge} に対して, $E_{dep} = -0.2$ で得られた電極が最も白金のvacant sitesが多く, 0.0Vのものも最も少ない。0.1V, 0.2Vもこれに近い。水素発生反応へのGe ad-atomの抑制作用も0.1V, 0.2Vの E_{dep} で得られたものが大きい。0.0Vもこれに近い。

Fig. 4に示すようにGeを予め一定量析出させた白金電極を一定電位で溶出させると, 直ちに一定の θ_{Ge} になるが, その後水素発生電流はゆっくり変化する。これからEdisに保つことによりGeの溶出のみならず, vacant siteが減少するようGe原子の再配列が起こることが分かった。

0.1V, 0.2Vで析出したものは表面第一層にゲルマニウムの吸着しないvacant siteが最も少ない。



A218 Pt電極上に析出したCu原子層の鏡面反射スペクトルと吸着状態

東京芝浦電気(株)総合研究所 高村 勉
東京薬科大学 渡辺文代, 高村喜代子

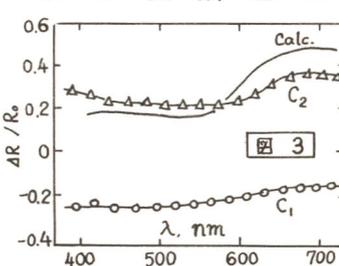
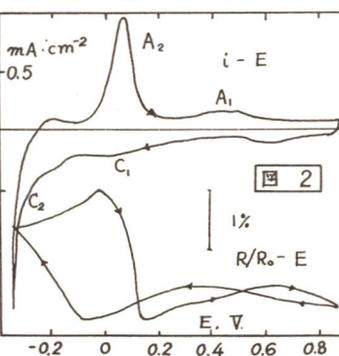
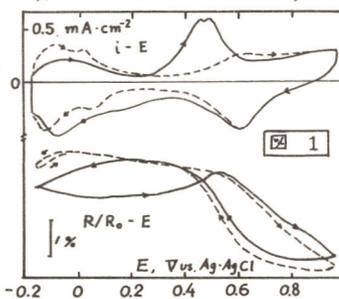
1. 目的. アンダーポテンシャル領域における固体金属電極面上への異種金属吸着原子層形成過程を解析する上に鏡面反射法は有用である。われわれはAu電極上に生成したPb吸着層につき鏡面反射法を用いて詳しく調べ、Au-Pb系では、 $1 > \theta$ の場合でも、吸着層の光学的性質はバルクPbの光学的性質に近いことを確かめた。各吸着系につき吸着層の光学的性質を広く調べた所、大別してAu-Pb系と類似の性質を示す系と、 $1 < \theta$ でもバルクと異なる光学的性質を示す系の2種の系があることが分つた。今回は後者の代表例としてPt-Cu系を選び、その挙動を調べることを目的とした。

2. 方法. 電解基礎液は1M HClO₄とし、これに少量のCu²⁺を含有させて試料溶液とした。電解槽、測定装置等は、すでに報告したと同様のものである。Pt極は純度99.99%、0.2mm厚、25×25mmのもので、これを0.3μm研磨用アルミナを用い研磨して用いた。Ag-AgCl極を照合極とし、東芝ホテンシオスタットを用いサイクリックボルタメトリーを主体として電解を行なった。

3. 結果と考察. Cu²⁺の濃度が 1×10^{-3} M以下で電位走査速度が80mV・s⁻¹のはあいには図1実線で示すような*i*-*E*および反射率-電位(R/R₀-*E*)曲線がえられた。これは破線で示した基礎液中での曲線と相当異なっている。*i*-*E*曲線では、カソード走査曲線上にE<0.3Vの範囲でCu原子層の析出がみられ、反射率は減少する。アノード走査線上では0.5V附近にピークを有するCu_{ad} → Cu²⁺ + 2e⁻に基づくアノード電流がみられ、これと同時に、減少していた反射率が回復する。またPtの酸化層形成もCu²⁺の存在により幾分抑制される。

これに対し[Cu²⁺] ≈ 2.7 × 10⁻³M、走査速度24.1mV・s⁻¹の場合、図2に示す曲線がえられる。C₂(図示)附近での析出層は大きなアノードピークA₂と対で、後述の結果も考えあわせ、バルクCuに関するものである。単原子層形成の電流C₁で反射率は減少するがC₂では逆に増加する。この傾向は、400~700nmの範囲で変わらなかった。

反射率変化量を $\theta=1$ の場合に換算し、その波長依存性をプロットしたのが図3である。C₁の吸着層に関する曲線は、C₂のそれに関するものと全く異なる。バルクのCuの*n*と*k*を用いて計算したΔR/R₀を実線で示したが、C₂に関する曲線はこれと一致し、これに対し単原子層の性質が可成特異なものであると考えられる。



A 219 Ti 陽極酸化被膜の赤外反射スペクトルと化学構造

東京芝浦電気(株)総合研究所 木原森下泰周, 高村 勉

1. 目的 タン陽極酸化被膜は溶媒により異なる構造をとるといふ報告があるが詳しい検討はされていない。そこでこの点を明らかにするためにホウ砂溶液中でタンを化成してえられる陽極酸化被膜につき、赤外反射スペクトルと化成電圧および電流密度との関係を調べ、化成溶媒との関連性を検討した。

2. 実験 高純度のタン板表面を常法にしたがって前処理したのち、ホウ砂の水、エチレングリコールおよびジエチレングリコール溶液(所定濃度)に浸漬して、20°C、所定電流密度下で所定の化成電圧で陽極酸化した。えられた陽極酸化被膜の赤外反射スペクトルおよび反射X線回折スペクトルを基板に密着させた状態で測定した。

3. 結果 ホウ砂溶液化成タン陽極酸化被膜は化成電圧が低い場合、溶媒および電流密度によらず無定形相からなる。これは約50cm⁻¹近傍および780cm⁻¹近傍にそれぞれピークを有するブロードな吸収バンドを有し、被膜中に結晶相が生じたのも結晶相とともに成長するものが観察された。水溶液中で陽極酸化した場合、710cm⁻¹に吸収バンドを有するアナターゼ相が成長する。(図1) たとえば電流密度が5mA/cm²のとき、化成電圧が50Vを越えるとアナターゼ相が発生し、化成電圧に比例して成長するものが観察された。アナターゼ相生成の電圧は化成電流密度に依存する。グリコール溶液中で陽極酸化した場合は150cm⁻¹近傍に特性吸収バンドを有するブルーナイト相が成長する。(図2) たとえば電流密度が5mA/cm²のとき、化成電圧が40Vを越えるとブルーナイト相が発生し、化成電圧の上昇とともに成長するものが観察された。ジエチレングリコール溶液の場合、高化成電圧化成被膜にルチル相の存在が認められた。これは結晶相は無定形相の上部に存在することが認められた。また高電圧化成被膜には(よくに水溶液を用いた場合)溶媒相の存在が観察された。

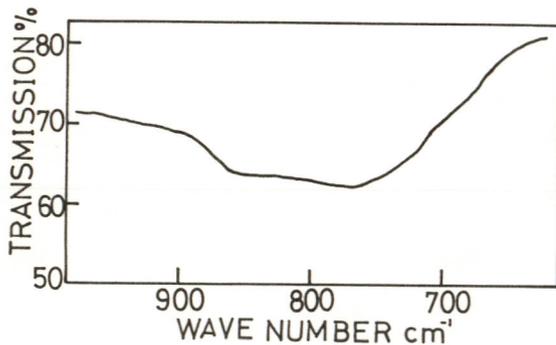


図 1

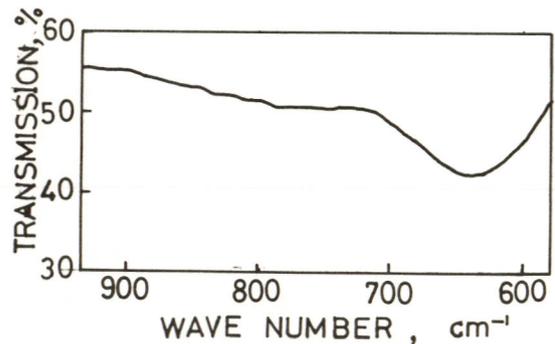


図 2

A 220 アルカリ水溶液中におけるアノード酸化銀形成のインピーダンス特性

東北大学工学部 外島 忍, 佐々木英夫, 疋田和康

目的] アルカリ水溶液中での酸化銀 (Ag_2O) の形成に関してはすでに数多くの研究があり, 皮膜成長が酸化物内のイオンの拡散律速であることや, AgO への遷移が核形成律速となることなどが知られている。このようにキネティクスの面では知見が豊富であるのに反し, 皮膜中のイオンや電子の輸率, 可動イオンの種類, 皮膜内の電位分布などの物性的な面についてはまだまだ情報が不足している。これらの知見は反応機構をより詳細に明らかにする上でも重要である。このため, 本研究ではインピーダンスの測定から酸化皮膜の電気的特性を明らかにし, 反応機構との関連性を明らかにすることを目的とした。

実験] 試験電極には直径 2mm の銀線 (99.99%) を用い, アラルダイトでガラス管に封じ込み, 断面のみが液に接するようにした。参照電極には Hg/HgO , 対極には白金線を用い, 電解セルにはパイレックス製の三電極式セルを用いた。電解液には 1N KOH を用い, 電位掃引下で $\Delta E = 4.2mV$ の交流信号を重畳してインピーダンスを測定した。

結果] 本図に Ag_2O の皮膜形成領域で得られた容量の電位変化を示す。電流-電位曲線でみると, 0.5V ~ 0.6V では皮膜がほぼ完成し, Ag_2O の溶解などによる定常的な電流が流れている。この領域では図から明らかのように, $1/C^2$ vs E が直線関係にある。このことは 20Hz ~ 20kHz の範囲でほぼ成り立つが, その勾配は低周波になるに従って減少することになった。また鉛イオンなどの不純物の効果を調べてみたが系統的な知見は得られなかった。

考察] $1/C^2$ vs E の比例関係は半導体電極の空間電荷層の理論から解釈されると思われる。酸化皮膜中の電荷として, ドナーと自由電子の他に銀イオンと酸素イオンを含め, これらの分布がポアソンの式に従って皮膜内での電位勾配を決定するとすれば, 空間電荷層容量 (C_{sc}) は次のようになる。

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_1 e}{\sqrt{2\pi}} \frac{-N_D + \frac{\partial N_{Ag^+}}{\partial \psi} \frac{kT}{e}}{\sqrt{-N_D \psi_1 + \frac{kT}{e} N_{Ag^+} - \frac{kT}{e} N_{O^{2-}}}}$$

ϵ_1 : 酸化皮膜の誘電率 (≈ 8), N_D : ドナー密度

N_{Ag^+} : 可動銀イオンの表面濃度, $N_{O^{2-}}$: 可動酸素イオンの表面濃度

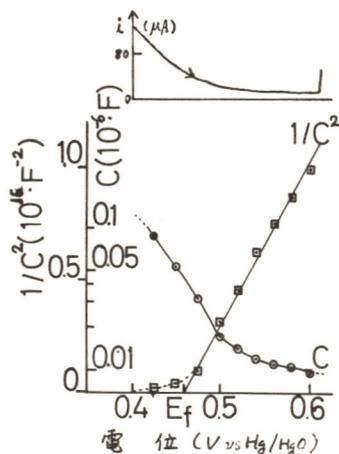
ψ_1 : 皮膜にかかる電位降下

皮膜生成ないし溶解が銀イオンの拡散によって律速となるときは $\partial N_{Ag^+} / \partial \psi = 0$ となるので, 上式は次のようになる。

$$\frac{d(1/C^2)}{d\psi} = \frac{8\pi}{\epsilon_1 e N_D}$$

この式により $1/C^2$ vs E の直線関係が説明される。

本図より N_D は $2 \times 10^{17} (1/cm^3)$ となった。



A221 ニッケルフェライト電極の性質

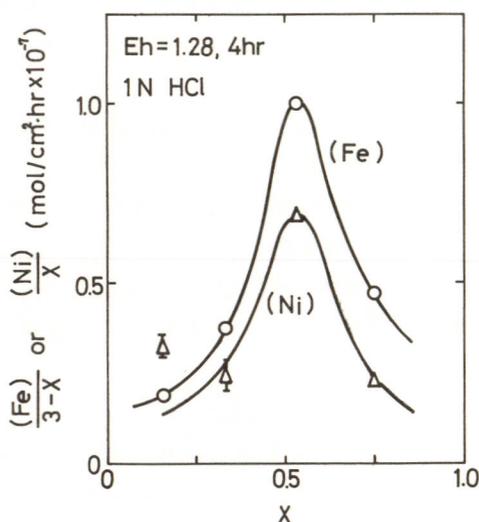
慶應義塾大学工学部 川嶋幸雄, 岸 富也, 永井 隆

(1) 不溶性の電極材料として、ニッケルフェライトを採り上げ、焼結体の鉄-ニッケルフェライトの酸性溶液中での分極挙動および溶解量を調べ、その分極下の溶解挙動を中心に検討を行なった。

(2) 電極試料としては、 $\text{Ni(II)}_x\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Fe(III)}_2\text{O}_4$ で示される式において $x = 0.16, 0.33, 0.53, 0.75$ の組成を持った焼結体を用い、電解質水溶液としては塩酸ならびに Clark-Lubs 緩衝溶液を使用した。電極中のニッケル含有率および溶液の pH に着目して自然電極電位、分極曲線などの測定を行なった。電位走査速度は 240 V/sec とした。溶解量は、アノードならびにカソードについて一定電位で一定時間分極したのち、溶液中に溶解した鉄およびニッケルを原子吸光分析により、定量した。こゝらの結果より電極反応を推定し、さらに溶解挙動について検討をした。

(3) 1) 自然電極電位、アノード、カソード分極電位を、組成 $x = 0.16$ の電極を用いて、鉄-水系の電位-pH 図に対比させることによって電極反応を推定し、電極反応が酸性域と中性ないし塩基性域で異なることを認めた。2) 自然電極電位は組成 $x = 0.5$ 付近で最も卑となる。この傾向は特に酸性域において顕著である。3) アノード分極では酸性、中性溶液いずれの場合にも、 $x = 0.5$ の組成のものが最も分極しにくく、一定電位における電流値はこの付近で極大値が生じる。カソード分極は中性溶液の場合にはアノードと同様の傾向を持つが、酸性溶液の場合には組成 x の増加とともに分極し易くなる。4) 定電位分極下での溶解量の測定結果から、アノード分極下では組成 $x = 0.5$ 付近に溶解量の極大値を生じ、さらに鉄がニッケルよりも選択的に溶解する(図を参照)。カソード分極下では組成 x の増加とともに溶解量が減少し、鉄とニッケルは電極組成とほぼ同じ比率で溶解する。この溶解量の組成 x に対する依存性は前述の分極電流の組成依存性とその傾向が一致している。

以上の結果に基づいて分極下でのフェライト電極の溶解過程について組成 x の影響を中心に検討を加えた。



A 222 酸性溶液中における回転円板鋼電極上での酸素還元反応

東京工業大学工学部 幸 英昭, 佐治 孝

1. 目的: 従来鉄上での酸素還元反応の研究は電極表面状態を考慮せずにならぬ系におけるものであり, 鉄上での表面被膜の生成あるいは吸着等を考慮に入れなければならぬ系における酸素還元反応の研究はほとんどみあたらない。実用上しばしば鉄上へのリン根の吸着やリン酸塩被膜の生成が問題とされることから, 本研究においてはリン酸塩弱酸性溶液中における鉄上での酸素還元反応を中心とした陰極反応挙動の解析を試みた。

2. 方法: 試料は炭素鋼(S 15 C)を用い, リン酸塩(total濃度0.03~0.3 M)溶液中(pH 2.5~4.9)において回転円板電極装置を使用し, 回転数100~1000rpmの範囲で定電位法による定常状態陰分極測定を行い, その結果を硫酸塩(0.1M)溶液中における場合と比較検討した。

3. 結果および考察: (1)リン酸塩溶液中における鉄の陰分極挙動は低pH域(pH=2.5~3.5)と高pH域(pH=4.0~4.9)とで著しい差違を示した(Fig.1, Fig.2)。即ち(a)脱酸素した溶液中における陰極反応は低pH域では H^+ の還元による水素発生反応であるのに対し, 高pH域では主反応として $H_2PO_4^-$ の関与した水素発生反応が進行していると考えられた。(b)一方酸素還元反応は, 低pH域で鉄の腐食電位近傍においては酸素の表面への拡散であり, かつ拡散限界に達しているが, 酸素を飽和した高pH溶液中においては陰極反応は著しく抑制され, 酸素還元反応は拡散律速ではなくなる事実が認められた。

2)硫酸塩溶液中における陰極反応は(a)脱酸素したpH=2.5~4.5の酸性域においては H^+ の還元による水素発生反応であるのに対し, 中性域においては H_2O の分解による水素発生反応が主反応であると考えられた。(b)一方この系での酸素還元反応はpH<3.5の領域においてはリン酸塩低pH溶液中における場合とほぼ一致した挙動を示した。しかしながら酸素溶存下pH>3.5の場合には表面が黒色タール状不著物で部分的に被われる現象が観察された。3)以上から(a)リン酸塩, 硫酸塩いずれの溶液中とも低pH域における鉄上での酸素還元反応は酸素の表面への拡散のみに依存するが, 高pH域においては表面生成物の影響を考慮しなければならぬ。(b)酸素を飽和したりリン酸塩高pH溶液中において認められた陰極反応抑制現象は, その明確な発現まで電極浸漬後数時間を要し, その抑制効果維持のためには酸素飽和程度の高濃度の溶存酸素の存在が不可欠であることなどから, 陰極反応抑制被膜として $Fe_2O_3-FePO_4$ (あるいはそれらの水和物)の混合系被膜を推定した。

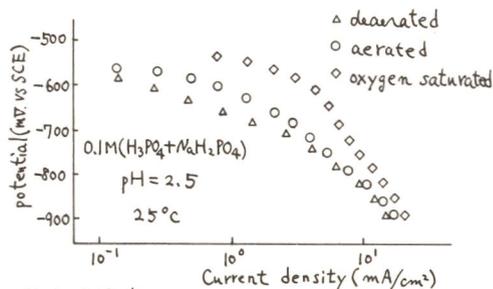


Fig. 1 Cathodic polarization curves of Fe at 500rpm

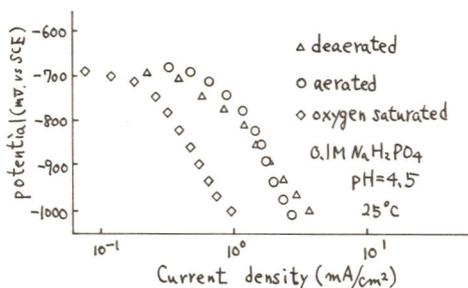


Fig. 2 Cathodic polarization curves of Fe at 500rpm

A 223 光電気化学における一つの試み

岡山大学工学部 田里伊佐雄, 近藤正嗣, 平井竹次

1. 目的 光エネルギーを電極系へ導入することによって電極反応を制御する試みは多くなされている。この試みをさらに発展させるためには、電極反応を電極-溶液界面での電子授受の反応であると考えらるならば、光エネルギーの導入場所を界面に指定できるような実験系を出現させることが必要であると考えられる。この目的にかなう実験系を、電極として疎水性電極を用いることで出現させようとした。それは以下のような考之に基づいている。すなわち電極-水溶液系では疎水性電極を使うことにより反応種のみを電極-溶液界面に存在させたり、さらにはその吸着状態をも制御できる可能性がある。また疎水性色素を電極-溶液界面に局在させることも可能である。色素を界面に局在させることができると、色素によって吸収された光エネルギーは電極反応の場に存在することになる。

2. 方法 本実験で使用した疎水性電極はグラファイトにフッ化黒鉛を塗布したものである(以下 C-F 電極とよぶ)。C-F 電極の水に対する接触角およびニトロベンゼンに対する接触角を接触角測定装置で測定した。C-F 電極を $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ に浸漬し、電極の近傍にニトロベンゼンを注ぐと、図1のようになる。ニトロベンゼンに油溶性色素、オイルスカークレットを溶かし、界面への光照射(紫外線および可視光線)がある場合とない場合とでニトロベンゼンの定電位電解還元をおこない、生成物の変化量をガスクロマトグラフィにより分析した。定電位電解の電位は -0.75V vs. 銀/塩化銀電極であった。C-F 電極の代わりにグラファイト電極を使用して、同様の実験をおこなった。

3. 結果 表1に定電位電解(2時間)で得た結果を示す。赤外線吸収スペクトルによれば、反応主生成物はアニリンであり、C-F 電極を用いた場合でも、グラファイト電極を用いた場合でも、光照射下での電解の場合にアニリンの生成量は少なかった。この結果は、従来報告されてきたような電子励起分子の電解還元での結果とは異なる。なお C-F 電極を用いた電解では、電解をおこなっているときの接触角が電解をおこなわないときの接触角とほぼ同じであった。

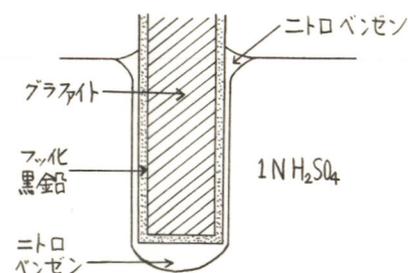


図1. 模式的に表わした C-F 電極- $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ -ニトロベンゼン電極系

表1. ニトロベンゼンの陰極還元における光照射の影響

試料番号	電極	光照射の有無	$\frac{\text{ニトロベンゼンの容積}}{\text{アニリンの容積}}$
1	グラファイト電極	無	14.6
2	"	"	16.1
3	"	有	19.1
4	"	"	20.4
5	C-F 電極	無	21.2
6	"	"	23.3
7	"	有	33.3
8	"	"	35.0

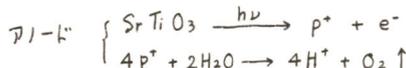
A224 SrTiO₃ 単結晶の光電極反応

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

1 チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 単結晶を電極とし, その固有吸収域の光照射下における特性を調べた。その結果, SrTiO₃ 電極上では TiO₂ 電極の場合と同様な水の光増感電解酸化が起り, しかも電極の溶解はほとんど見られないことが判明した。

2 SrTiO₃ は TiO₂ と同様な還元処理を施すことによって n 型半導体 (E_g = 3.2 eV) となり, これを結晶軸に垂直に切り出して表面積約 2.5 cm² の円板電極とした。電解液は 0.2 M Na₂SO₄ 水溶液であり, 対極には白金板を用いた。光源として 500 W Xe ランプを用い, モノクロメーター又はフィルターによって照射光の波長を選択した。電極特性の測定には主としてポテンシオスタットを用いた。

3 図1に典型的な電流-電位曲線を示す。アノード分極下, 暗所では極めて小さい電流しか流れないが, 光照射によって大きなアノード電流が観測される。このとき, SrTiO₃ 極および対極から気体が発生し (体積比約 1:2), GC による分析の結果これらはそれぞれ O₂ および H₂ であることを確認した。アノード室とカソード室を塩橋で分離したとき, 流れた電気量 1 decade の増加に伴ってアノード室の pH が 1 だけ減少すること, および気体発生電流効率ほぼ 100% であることから, この系では次のような反応が起っていることが結論される。



SrTiO₃ 電極における O₂ 発生の上向き電位は単位 pH 上昇と共に約 60 mV カソード方向へシフトするが, これはフラットバンドポテンシャルの pH 依存性とよく一致する。なお SrTiO₃ のフラットバンドポテンシャルは TiO₂ に比べてよりカソード側にあり, このこ

とは本系を電気化学光電池として作動させる場合に利点となりうる。

図2に示すように, 照射光子数に対する, 外部回路を流れる電子数を測定したところ, 最大で 0.2 程度の値が得られた。これは TiO₂ 電極の場合と同程度であり, 還元処理の程度や結晶の厚みなどの制御によって再結合プロセスを抑制し 1 に近い値を得ることが期待できる。

以上の測定結果より, SrTiO₃ 単結晶は, 光エネルギーを用いた水の分解のための半導体電極材料として TiO₂ と同程度に有効なものであることが確かめられた。

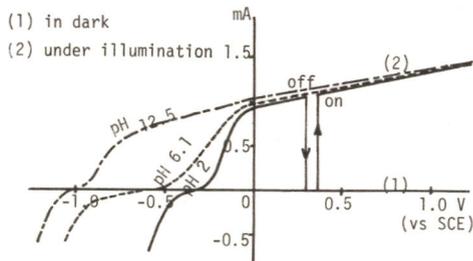


Fig.1 Current-Potential Characteristics of SrTiO₃ Electrode

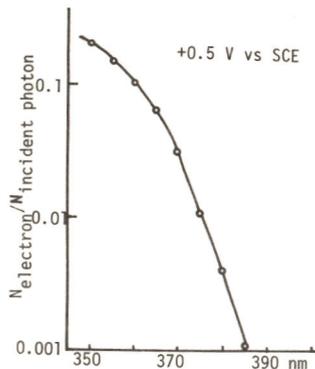


Fig.2 Formal Quantum Efficiency

A 225 n型およびp型 GaP単結晶の半導体電極挙動

神奈川大学工学部 藤嶋 昭, 小早川 紘一, 松井 繁信
 東京大学生産技術研究所 本多 健一

1. 電気化学光電池のカソードとしてp-GaPが有効であることは田村らによって研究されている。本報では、113113の溶液においてn型およびp型のGaPの電気化学挙動を詳しく調べ、一浴系で有効に働く電気化学光電池を組立てることができるかを検討した。

2. ウェイハ状のGaP単結晶を電極とした。電流・電圧曲線はポテンショスタット法を用いて測定した。光源は500W Xe燈、単色光選択はモノクロメーターまたは干渉フィルターを用い、半導体表面の組成などはX線回折によって調べた。Ga³⁺イオンの定量は原子吸光法を用いた。

3. p型GaP: 1N-H₂SO₄ および 1N-NaOH中における暗所ならびに光照射下の*i*-E曲線を図1に示す。水素発生反応は光量に比例し、360nm付近での量子収率は約0.3を示した。還元電流の開始電圧はpHに依存し、アルカリ性ほど卑にシフトした。酸化反応は光照射の影響を受けずに進行し、NaOH中ではOH⁻の補給律速のGaP溶解反応がおこり表面は光沢となった。H₂SO₄中では鉄の不働態化現象と類似の挙動を示した。電気量と原子吸光法で定量したGa³⁺から考え、1N-NaOH, 1N-H₂SO₄ 中ともに6つの正孔の関与した溶解反応であることがわかった。

n型GaP: 他のn型半導体と同様、アノード分極下では光照射の影響を受けて酸化電流の増加が光量に比例してみられた(図2)。立ち上り電位は非常に卑であり、この酸化反応はGaPの溶解であることも判明した。

p型のカソード分極下、n型のアノード分極下の照射光スペクトルと増加電流の関係を図3に示す。n型ではGaPの常温におけるバンドギャップ² 2.35eVに近しい530nmより短波長光が有効に働いているが、p型ではやや短波長側にずれる傾向があった。

p型の水素発生反応、n型のアノード反応が光照射下でそれぞれかなり貴および卑な電位からおこることから、両者を用いて電気化学光電池を組立ててみた(図4)。

1N-NaOH中でも有効に働き、かなりのH₂ガスが発生した。しかしn型での反応が溶解反応であることが欠点のため、溶解反応を他のredox反応に変えることができるかどうかをハイドロキノンやヨウ素イオンでこころみている。

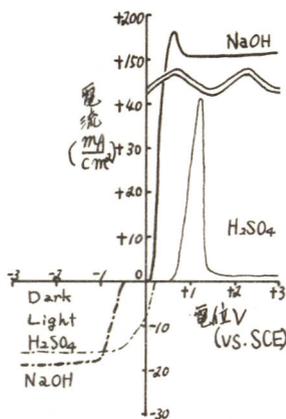


図1. p-GaPの電極挙動

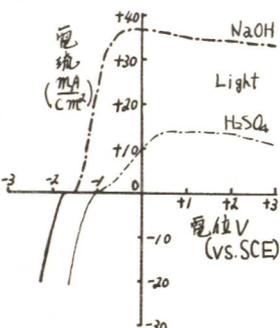


図2. n-GaPの電極挙動

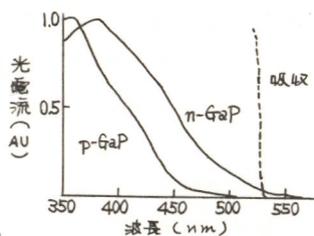


図3. GaP電極のスペクトル特性



図4. n-p-GaP電極を用いる電気化学光電池

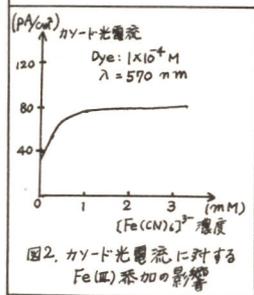
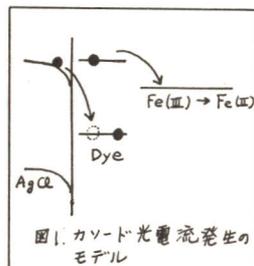
A 226 AgCl 電極を用いる分光増感の電気化学的研究(2)

東京大学生産技術研究所 阿部隆夫, 鋤柄光則, 本多健一
 アジアカラー株式会社 大河内茂
 神奈川大学工学部 藤嶋 昭

1. 酸化チタンや硫化カドミウム等の単結晶半導体を電極として電気化学反府系に組み入れた場合、特に光照射下における挙動は、金属電極と大きく異なっている。この特異性は電極反応の分光増感において顕著である。¹⁾ 著者らは、ハロゲン化銀結晶を用いる写真感光材料における分光増感現象との関連性を追求する見地に立って、塩化銀単結晶を圧延した板を膜形式に用いて、[Pt|electrolyte(1), sensitizer|AgCl|electrolyte(2)|Pt]なるセルを構成し、電解液中に添加された色素に基づく増感光電流を直接測定することを試みた。

2. 塩化銀単結晶の圧延板(厚さ: 0.3 mm) は、応用光研工業 K.K. 製のものをを用いた。増感剤としては、1,1'-diethyl-2,2'-guinocyanine chloride を使用し、電解液としては、KCl あるいは $AgNO_3$ の水溶液を用いた。両白金電極間に、直流電源を用いて電圧をかけておき、色素を含まない電解液側から光を照射した。この条件下では、塩化銀結晶の電極反応に基づく電流が $1 \mu A$ 程度流れ、一方、光電流は数 μA から数 mA であるので、両者を分離して測定するために、光を 125 Hz で断続照射し、ロックインアンプを使用した。

3. 増感剤として、1,1'-diethyl-2,2'-guinocyanine chloride を用いて光照射を行ったとき、両白金電極の極性に応じてアノード光電流、およびカソード光電流が観測され、その作用スペクトルが色素の吸収スペクトルと良好な関連性を持つていることは既に報告した。²⁾ アノード光電流は、光照射によって励起された色素から $AgCl$ の伝導帯へ電子が注入されることに起因すると考えられている。³⁾ 一方、カソード光電流の発生に関して、著者らは図1のように、電子励起により空席になった色素の最高被占準位へ、 $AgCl$ 結晶から電子が移行するというモデルを仮定した。このモデルによれば、色素は電極より電子を受容して還元体となる。このとき、色素の近傍に電子受容体が存在すれば、この色素還元体からアクセプターへの電子移行の可能性が生じ、もとの色素が再生されることになる。このような条件下ではカソード光電流の値が増大すると考えられる。これはアノード光電流に対する supersensitization の過程に対応するものである。そこで、色素側電解液中にフェリリアン化カリウムを添加したところカソード光電流の増大が認められた。これは、以上の機構に対して、有力な支持を与えるものである。(図2参照)



- 1) 渡辺, 藤嶋, 本 99, 日化 31 年会 (仙台) 電気化学計測特別討論会講演 (1949).
- 2) 阿部, 大河内, 鋤柄, 本 99, 藤嶋, 日化第 32 春季年会 (東京) 講演
- 3) 藤嶋, 本 99, 日本写真学会誌, 37, 303 (1974).

A227 半導体電極の分光増感反応に対する短波長光照射の影響

神奈川大学工学部 藤嶋 昭, 岩瀬孝志
 東京大学生産技術研究所 本多健一

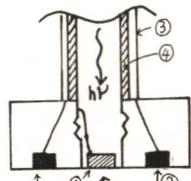
1. 半導体の色素による電気化学的分光増感反応の研究は殆どに行われてきている。分光増感反応機構の解明のために演着する半導体をディスク電極とするRRDE法を用い強色増感機構などを検討してきた。本報では半導体表面に吸着している感光色素を光励起して増感反応をおこなっている時に、半導体自身を別の短波長光で光励起するならばどのような効果があるかを調べることで増感反応機構の検討をおこなった。

2. 半導体としてZnO単結晶を、色素はローダミンBを用いた。RRDEの電極部分を図1に示す。Au(Hg)リング電極ではZn²⁺などの検出ができる。測定概略図を図2に示す。増感電流はZnを通し7上部の500Wキセノン光をチョップして光照射し、ロックインアンプで検出した。ZnO自身の励起は下方から270W HgX線の定常光を光強度を変えておこなった。それぞれの波長選択は色ガラスフィルターによった。

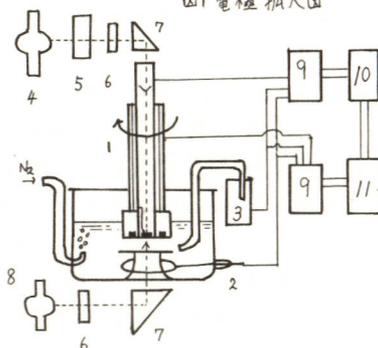
3. ロックインアンプによってローダミンBの吸収領域での増感電流を容易に観測することができた。この時ZnOを定常的な短波長光で励起した所、その効果として増感電流の増加がみられた(図3右側)。ZnOをアノード極下で光励起すると価電子帯に正孔が生じる。この正孔はZnO表面に吸着している化学種と反応してこれを酸化するが、あるいは結晶中のトラップされ最終的には結晶を溶解させる。光励起で価電子帯に生じた正孔が色素を酸化する前者の反応を予するならば同時に観測している分光増感電流は減少するはずである。一方、正孔がO²⁻にトラップされ生じたO⁻準位がエレクトロントナーとして働くならば、分光増感反応は

図4 反応機構図

ハイドロキノンなどの強色増感剤を添加したときと同様の働きが加わったために増加するはずである。実験事実は後者の機構を支持し図4に示す⑤の反応がおこっているものと考えられる。この時、リングアマルガム電極ではZn²⁺を検出する事ができた。また溶液中に強色増感剤のハイドロキノンと添加すると③の反応がおこるため分光増感電流は増加するが短波長照射の効果が見られなくなる(図3左側)。この事実もO⁻ surface stateの働きを支持している。



① ZnO単結晶 ② 真鍮管
 ③ ガラスフィルター ④ 絶縁体
 図1 電極拡大図



1 回転電極 7 アリウム
 2 対電極 8 270W水銀X線
 3 SCE 9 ホテニオスタット
 4 500Wキセノン燈 10 ロックインアンプ
 5 チョッパー 11 レコーダー
 6 色ガラスフィルター

図2 測定概略図

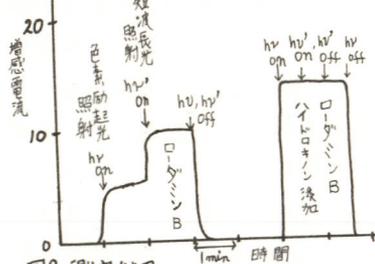


図3 測定結果

A228 キサンテン系色素の電気化学的挙動

東京大学生産技術研究所 松沢繁光, 本多健一
 神奈川大学工学部 藤島 昭

1. 写真化学における分光増感研究の手法として最近、 TiO_2 等の n 型半導体を用いる電気化学的研究が行なわれ、分光増感挙動は酸化電流の増加として観測されている。分光増感機構が電子伝達説に従うとすれば色素は酸化体となる。しかし、いまだこのような過程で色素の酸化体を検出した例はなく、また電気化学的にも色素の酸化反応に注目した研究は少ない。本報ではキサンテン系色素のローダミン-Bについて特に、酸化反応の挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 回転ディスク電極法(白金 $r=3$ mm)、回転リング・ディスク電極法(白金白金 $r_1=3$ mm, $r_2=3.5$ mm, $r_3=4.5$ mm)、定電位マクロ電解法などを行なった。溶媒には水の他にDMF、アセトニトリルを使用した。

3. 水溶液中での酸化液は図1のように1.0V付近に極大値をもつが、この極大値はスイープ回数と共に減少しかつ電極表面が赤味をおびてきた。不溶性の色素の酸化体が析出したものと考えられる。一方、還元反応は一般液で、対流拡散律速の回転数依存性を示した。

DMF溶媒中では、一般の酸化液がみられ、Levichの式をほぼ満足した。この時の反応生成物をリング電極で $E_{R2}=-0.50$ Vの還元電流の増加として観測することができた。図2にはディスク電位1.70Vにおける酸化液およびその時のリング電位 -0.50 Vでの還元電流 i_R の増加分を各回転数に対してプロットし捕捉率を書き合わせた。捕捉率は回転数とともに減少する傾向がみられ、酸化体の後続化学反応等が含まれていることを示唆している。

アセトニトリル溶媒を用いた場合には明瞭な限界電流として酸化液が現われた(図3上)。その時のリングでの還元電流の増加は1.0Vからやはり一般液で現われ(図3下)この系での酸化反応生成物が可逆的な性質の非常に還元されやすいものであることが示唆される。目下、定電位マクロ電解を行ない、高速液体クロマトグラフィー、可視紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、NMR等の手法により、酸化生成物の決定をおこなっている。

以上の結果から、分光増感の研究を半導体電極を用いて非水溶媒中でおこなうことができれば、その反応生成物の検出が可能であることがわかった。

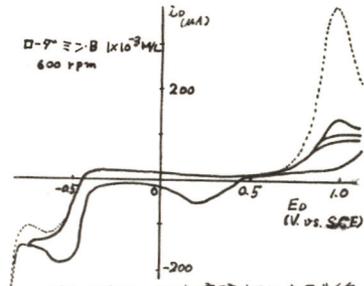


図1 ローダミン-Bの水溶液中での i - E 曲線

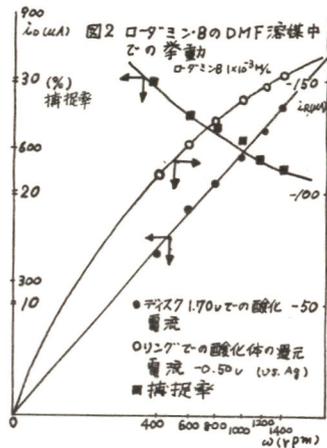


図2 ローダミン-BのDMF溶液中での挙動

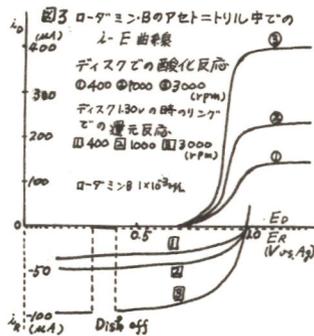


図3 ローダミン-Bのアセトニトリル中での i - E 曲線

A 301 二酸化炭素の電気化学的還元反応

名古屋工業大学 伊藤 要, 池田章一郎

1. 目的 化石燃料の消費激増に伴うCO₂の増大という大気汚染対策の立場から、また、循環サイクルしうる無尽蔵な資源であるという立場から、CO₂を有効に利用しようとする研究が始められようとしている。その一つの方法としてCO₂を電気化学的に還元して有用な有機化合物を得ようとする試みがある。著者らは先に燃料電池の逆反応としてCO₂と水の系に電気化学的に ΔG に相当するエネルギーを与えれば、熱力学的には元の燃料に相当する有機化合物を得るはずであるとの観点から、CO₂の電解還元について検討して来た。中性溶液中でH₂をカソードとした場合には100%の電流効率でギ酸を生成することが報告されているが、著者らは、In, Sn, Znなどの固体金属電極上でもかなり高い電流効率でCO₂を電解還元してギ酸を生成しうることを報告した。本報においては、これら固体金属電極を使用した場合の分極曲線を測定し、CO₂の電解還元機構について検討した結果を報告する。

2. 方法 電解槽はガラスフィルターまたは陽イオン交換膜を隔膜とするパイレックスガラス製のH型のセルで、測定温度を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に出来るように恒温水槽に装着したものである。カソード電極の材質としてはすべて99.999%以上の高純度の金属材料から切り出し、研磨、脱脂し、0.1N Li₂CO₃溶液中、N₂雰囲気電極をカソードとして予備電解してから使用した。電解液は特級試薬を用い、2回蒸留水で調製し、使用前に予備電解をした。またCO₂は市販のボンベから供給し、CO₂ガス中のO₂はZn粒を入れた硫酸バナジルの硫酸酸性溶液に通すことによって除去した。分極曲線は電位走査法および定電位電解法によって測定し、照合電極としては飽和カロメル電極を使用したか、ここでは標準水素電極に対する電位で表示した。

3. 結果 Zn, Inなどの固体金属をカソード電極として使用した場合には、H₂電極と比較して400 mV位、貴な電位でCO₂の電解還元を行うことが出来る。すなわち、0.1N Li₂CO₃の支持電解液中でCO₂ 1気圧で0.1 mA/cm²の電流密度のときH₂電極では-1.42 Vとなるのに対して、Zn, またはIn電極では-1.0 Vとなっている。またアマルガム化したZn電極では-1.15 V となっている。CO₂からギ酸への電解還元反応の平衡電位は-0.610 V (pH=7, CO₂ 1気圧, $a_{\text{HCOOH}}=1$) であることから考えて、H₂のこの反応に対する過電圧はかなり高く、Zn, Inはその過電圧がかなり低いことを示している。次にギ酸を添加して分極曲線を測定した場合には高電流密度領域で卑側に分極曲線が変動し、CO₂の代りにN₂ガスを通じた場合にもほぼ同じ傾斜の曲線を得る。このことはLi₂CO₃を支持電解質とした場合にはギ酸のみが生成すると言われているが、高電流密度領域では更にギ酸の還元が起っていることを暗示しているので目下検討中である。また、回転電極を使用して回転速度を変えて測定した分極曲線は低電流密度領域では殆ど変動していない。このことはCO₂の電解還元反応は活性化過程によって律速されていることを暗示している。これらの結果に基づきCO₂の電解還元反応機構について検討した結果を示す。

A302 五酸化バナジウムの電極挙動 (3)

慶應義塾大学工学部 美浦 隆, 別所研二, 玉木昭平
岸 富也, 永井 隆

1. 光照射時の五酸化バナジウム (V_2O_5) 電極上における酸素発生反応が, 正孔捕獲過程とそれに引き続き電子注入過程とからなるいわゆる "正孔電流増幅機構" によるものであることはすでに報告した。本研究においては, 光電流に対する電子注入型還元剤イオンの影響からこの反応機構をより詳細に検討するとともに, 電極界面での電位分布に関する知見をもとに光電流-電位曲線の解析を試みた。

2. $HCl-KCl$ 系緩衝溶液 ($pH 1 \sim 4$) に還元剤イオンを添加した電解液中において, 融液より析出させた $Li_xV_2O_5$ ($x = 0$ および 0.04) の入き側面を用いた単結晶状試料電極について, これにパルス ($1 Hz$ 以下) 化した水銀ランプ光を照射しながら, 光電流-電位曲線の測定と電位走査法で行なった。また光照射下と光遮断下における還元剤イオンのアノード酸化速度と定電位電解後のイオンの定量から比較した。

3. 各種の pH の電解液中における光電流 i^* -電位曲線は, いずれもそれぞれの溶液中でのフラットバンド電位付近を境界として電子注入過程の律速域 (A) と電極表面への正孔供給過程の律速域 (B) とに分けて考えることができた。(B) 域においては, 光照射によって電極内部で生成した正孔が空間電荷層での電位勾配により表面へ向かってドリフトするため, i^* は電位の上昇とともにゆるやかに増大することが分った。さらにすでに明らかにしたフラットバンド電位の pH 依存性から, (B) 域における i^* の pH 依存性が, 空間電荷層での電位降下の pH 変化にともなう前述のドリフトの寄与の増減によることを定量的に明らかにした。

i^* に対する Br^- イオンの影響は全アノード電位域にわたって認められず, Br^- イオンの電子注入は酸素発生反応過程と無関係に起こるものと考えられたが, I^- イオンは (A) 域において濃度の増加とともに i^* を著しく増加させることが分った。一方この電位域における I^- イオンのアノード酸化速度は光照射によって上昇することが明らかとなった。これらのことから I^- イオンは光照射下において光遮断下と同様の電子注入を行なうとともに, 酸素発生反応の中間体として生成する $(OH)_{ad}$ を通して電子を注入するものと推測され, $(OH)_{ad}$ のエネルギー位置が右図に示したように I^- および Br^- イオンの中間にあるものと推定した。

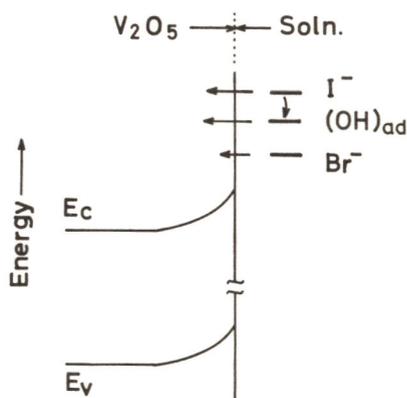


Fig. Schematic Energy Diagram

A303 NO 錯体の電気化学的研究

横浜国立大学工学部 朝倉祝治, 梅原 直

1. 目的 窒素酸化物 (NO_x) は近年環境汚染の問題と関連して注目をあつめているが、その性質についてはまだ不明な点が多い。 NO_x のうちで NO は特に重要であり、様々な錯体を形成することが知られている。硝酸イオンの検出法である褐色環テストは Fe^{2+} と NO の錯体反応で有名である。また Fe^{2+} は NO と錯体を作らない。 NO がどのような形で配位するかという点についても議論が多い。 Normitz は濃硫酸中での Fe^{2+} 錯体の生成を窒素酸化物の比色分析法に用いている (Analyst, 91, 553-558 (1966))。しかし、詳しい反応機構については明らかでない。演者等は、この錯体反応に関する電気化学的知見を得る一連の研究を行っているが、今回はポテンシオメトリーについて報告する。

2. 方法 25℃ 恒温槽中の反応容器に Fe^{2+} 濃度を種々変えた H_2SO_4 (体積にして H_2SO_4 と H_2O 10:3 の割合) 溶液 50 ml を入れ、窒素で脱気する。反応容器に NO あるいは NO_2 を順次加え、スターラーで攪拌し十分に気体を吸収させる。電位測定の際には白金を用い、参照電極には $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の塩橋で結ばれた飽和甘コウ電極を用いた。

3. 結果と考察 図1, 図2 は加えた窒素酸化物の体積と電位 (SHE) の関係をプロットしたものである。実験 (i) まず H_2SO_4 に NO_2 を加えた場合は傾き 180-200 mV/decade の直線関係が得られる (図1-①)。 (ii) H_2SO_4 に NO を加えた場合には電位変化しない (図1-②)。 (iii) H_2SO_4 中に FeSO_4 を溶かした溶液に NO_2 を加えていくと傾き約 60 mV/decade の直線関係が得られる (図1-③, ④) ③は FeSO_4 0.0385g ④は 0.3846g / H_2SO_4 50 ml)。(iv) NO を加えていくと傾

きが約 20-30 mV/decade の直線となる (図2-①, FeSO_4 0.0091g / H_2SO_4 50 ml) これは $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ による反応が関与するためと考えられる。(v) Fe^{2+} の濃度を低くして NO_2 を加えていくと、はじめ (iii) と同様 60 mV 前後の傾きで電位が上昇するが、その後急激に上昇した後 180 mV 前後の傾きになる。この時の電位はほぼ (i) の結果に対応している (図2-②, ③) ②は FeSO_4 0.0077g ③は 0.0154g / H_2SO_4 50 ml)。

また電位が急激に上昇する以前に錯体の吸光度 (520 nm) は一度ピークになった後減少した。これは、まず NO_2 が H_2SO_4 溶液中に溶解し Fe 錯体を作るが、さらにこの錯体が NO_2 により $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3$ に酸化される。すなわち NO_2 が多量に存在する系では Fe^{2+} との錯体形成反応と酸化還元反応とが同時に起こる。 Fe^{2+} がすべて Fe^{3+} に酸化された後さらに NO_2 を加えると NO_2 と H_2SO_4 との電位に移行するものと考えられる。また (iii) の実験の 60 mV/decade は、酸化反応により生成した Fe^{3+} と残存する Fe^{2+} のレドックス・カップルによると考えられる。

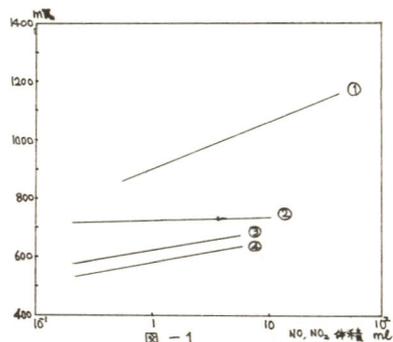


図-1

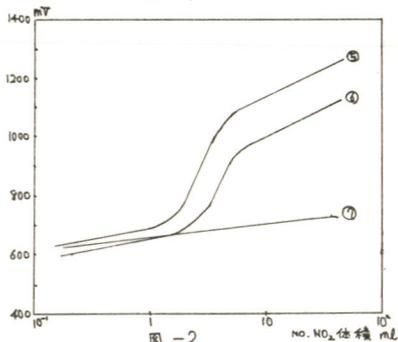


図-2

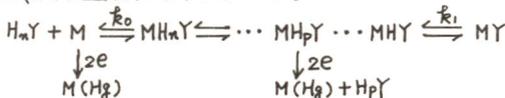
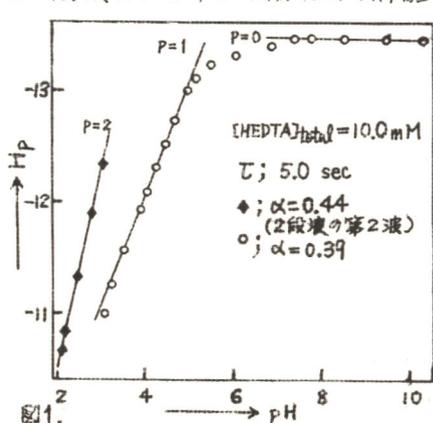
A 304 Cd(II) - HEDTA 錯体の電極反応機構の解析

東京工業大学 小山 昇, 松田博明

(目的) 現在まで、置換活性な金属錯体について、その詳細な反応機構を明らかにし、かつ速度論的パラメータを求めている例はひじょうに少ない。また電極反応の速度論的パラメータを決定する主な因子は何であるかも明らかにされていまい。従って、本研究は、これらの問題を明らかにするために行なっている系の一つである。

(方法) 測定には、通常の直流ポーラログラフ法と同様の装置を使用しているが、電圧を正確に規定(±0.05 mV)ができる様に改良したものを使用している。ポーラログラムの解析には、二段波の時は、電子計算機によって解析し、平均限界電流値 \bar{I}_l 、半波電位値 $E_{1/2}$ 、移動係数 α を求めた。試料溶液は、1 M 塩素酸ナトリウムを含む。実験は、カドミウム全濃度、N-(2-ヒドロキシル)エチレンジアミン-N,N,N'-三酢酸 (HEDTA) の全濃度、pH (1.5 < pH < 10.5) を変え行なった。実験温度は、すべて 25.0 °C である。

(結果) カドミウムの HEDTA 錯体は、それぞれ一つの可逆波と一つの非可逆波を与える。2.2 < pH < 3.1 の pH 領域では、ポーラログラムは、二段波であり、第一波は可逆波で、かつ反応電流の性質を示しているが、第二波は非可逆波であり、かつ全波高は拡散律速の性質を示す。3 < pH < 10 の領域では、第二波のみとなる。第一波の反応電流の解析には、次式を使用し、溶液内における金属錯体の解離・生成反応速度定数を求める。



$$\begin{aligned}
 \log \frac{\bar{I}_l}{I_d - \bar{I}_l} &= \frac{\lambda_l}{1.13} \sqrt{\tau} \\
 \lambda_l &= \frac{\left(1 + \frac{k_n^H}{C_H} + \dots + \frac{k_n^H \dots k_1^H}{C_H^n} + \frac{1}{k_0^H C_{H_nY}}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{k_n^H}{C_H} + \dots + \frac{k_n^H \dots k_1^H}{C_H^n}\right)^{\frac{3}{2}} (k_0^H C_{H_nY})^{\frac{1}{2}}} \cdot k_0^{\frac{1}{2}} \\
 k_n^H &= \frac{[\text{MH}_n\text{Y}][\text{C}_H]}{[\text{MH}_n\text{Y}]}, (n \geq 1), \quad k_0^H = \frac{[\text{MH}_n\text{Y}]}{[\text{M}][\text{C}_{H_n\text{Y}}]}
 \end{aligned}$$

また、二段波の第二波の放電化学種の決定には次式を使用する。 $p = \Delta H_p / \Delta \log C_H$ ($[Y]_{\text{total}} = \text{一定}$)

$$H_p = \frac{\alpha_p n F}{2.303 RT} (E_{1/2}^{\text{irr}})_p + \log \sum_{i=0}^n \beta_i C_H^i + \log \frac{I_d}{I_d - \bar{I}_l}$$

$$\beta_n = [\text{MH}_n\text{Y}] / ([\text{M}][\text{C}_H]^n) \quad (n \geq 0)$$

ここで、 p は電極反応する金属錯体に付加している水素イオンの数を示す。実験結果を示したのが図 1 である。

1.5 < pH < 10.5 の領域では、左図の様な電極

反応機構であることがわかった。また、各種パラメータも求まった。ただし、パラメータに対する信頼性を高めるため、本実験と同一条件で、現在、ポテンソメトリーを行ない検討中である。記号 k_{CdH_p} は、標準電極電位 E_p^0 における電極反応速度定数である。

A 305 アセトニトリル中におけるニトロベンゼンイオン対の研究(1)

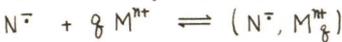
東北大学工学部 外島 忍, 板谷謹悟, 森尻 誠

〈目的〉 現在、非水溶媒中でのイオン間相互作用について、多くの研究が為されているが、我々はすでにイオン対の生成という問題について、DMF中でのニトロベンゼンラジカルアニオンと対カチオンの相互作用についてポラログラフ及びESRを用いて検討した¹⁾。ここでは同様にアセトニトリル中でのイオン対の形成に関して検討した。

〈実験〉 アセトニトリルは市販の試薬を3度蒸留精製後使用した。ポラログラフは電極法に依った。ESRは上記アセトニトリルを真空ライン中でさらに高度に乾燥し、高真空下で調製、還元は電解及びアマルカム又は金属還元に依った。

〈結果〉 — ポラログラフ測定 —

ニトロベンゼンラジカルアニオン N^{\ominus} と溶液中の金属カチオンとは次の様にイオン対を形成する。



その平衡定数 K_f と半波電位 $E_{1/2}$ の関係は

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(1 + K_f \cdot C_{M^{n+}}^q)$$

と表わされる。この式に基づきアルカリ金属カチオンの添加効果から、その濃度と半波電位のシフトを求め平衡定数を算出した。測定においては、液間電位差等を一定にするため、無関係塩として TBAP あるいは TBAI を加えイオン強度を 0.1 とし測定した。尚、溶液中で TBA^+ イオンはニトロベンゼンラジカルアニオンとほとんどイオン対を形成しない事が ESR の測定からわかった。一例として $NaClO_4$ 添加効果を図1に示す。この結果からアルカリ金属カチオンとニトロベンゼンラジカルアニオンは、ほぼ1対1のイオン対を形成しておりその平衡定数は、 $Li^+ \gg Na^+ \gg K^+ \approx Rb^+ \approx Cs^+$ となった。また図2より半波電位のシフトが対カチオンの結晶学的イオン半径に依存する事から、接触イオン対を形成していると考えられる。この様にイオン対形成については、DMF中と同じ傾向がアセトニトリル中でも見られ、その平衡定数は、と大きい事が示された。またドナー数との関連については、HMPA中の測定から、ほぼ直線性を見出す事ができる様である。

— ESR 測定 — アルカリ金属ニトロベンゼン系イオン対の QN は、無限希釈すると互いに一致し、TBAP溶液中の QN とも一致した。この事は、 TBA^+ イオンとニトロベンゼンラジカルアニオンとの相互作用がアセトニトリル中で極めて小さい事を示している。 Na^+ イオン対系では Na^+ イオンによる分離定数が顕著であったが、これは接触イオン対を形成している事を示している。またこのスペクトルはラジカル濃度により変化する為、現在平衡論的な検討を加えている。 〈文献〉 1) 外島、板谷 Bull. Chem. Soc. Japan 投稿中

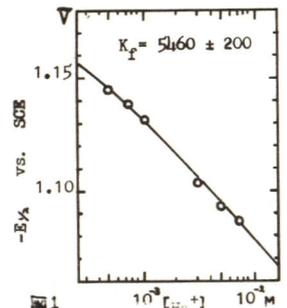


図1 アセトニトリル中でのニトロベンゼン還元半波電位に対する $NaClO_4$ 添加効果

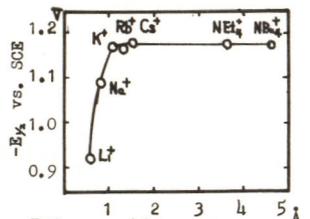


図2 カチオンの結晶学的イオン半径と半波電位
アルカリ金属カチオン濃度 5mM
イオン強度 0.1

A 306 溶媒和電子の関与する電解化学発光

東北大学工学部 外島 忍, 板谷謹悟, 川合幹夫

目的) 近年, 電子移行過程は種々の興味により広範囲に研究されていゝが, 溶媒和電子の関与する化学反応, あるいは電気化学的反応は, も, とも「素な過程」として考へられていゝ反応の一つである。電子移動による励起状態の生成は, 我々の電子移行過程の本質を理解させようとする一面を持ち, ていゝし考へられが, この方面の研究対象は, その多くが分子イオン内あるいは分子イオンラジカル内の電子移行である。ここでは溶媒和電子が関与する電解化学発光を述べる。

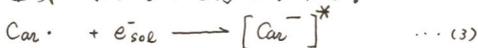
実験) 溶媒は HMPA (Hexamethylphosphoramide) を適当なラジカルアニオンに高度に乾燥したものを使用した。活性物質は, 9-chloro-Fluorene; 9,9'-chloro, phenyl-Fluorene; N-tosyl-Carbazol; TMPD (Tetramethyl-p-phenylenediamine) 等であり, 全て合成した。電解は定電位電解法による。発光スペクトルは, 日立 EPU-2 型分光器で分光し, 浜松テレビ R-456 UR で検出した。

結果及考察) HMPA 中での溶媒和電子の生成は, Fig. 1 に示す通り, 約 -3.2 Volt vs. Ag wire で起る。同一系内に上記化合物を入れ, 電極電位を溶媒和電子の生成する領域にステップさせると電極近傍から強い発光が観測された。

Fig. 2 に N-tosyl Carbazol の発光スペクトル (未補正) を示した。発光は, 溶媒和電子の生成時と共に観測される事から, 溶媒和電子が励起状態の生成に重要な役割を担っている事は決定的である。N-tosyl Carbazol の場合, 電気化学的還元に対して活性があり, 約 -1.5 Volt vs. Ag wire 附近に 2 電子不可逆波を与えり。これは, 次々機構による還元波であると考えられる。



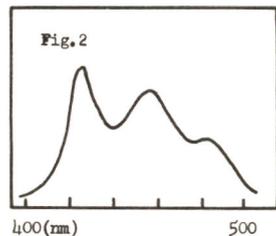
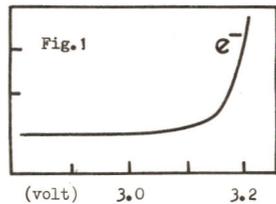
溶媒和電子による N-tosyl Carbazol の発光は, 上記 (2) 式に類似した次なる過程の電子移行による励起状態の生成によるものと考えられる。



この機構に従うならば, 発光体(励起-重項)は, Carbazol カルボアニオンとイッ事ル分子。同様な機構により, Fluorene 誘導体も発光するものと思われり。

以上の化合物は還元段階において置換基の脱離反応を伴うものがあり, TMPD は電子移行過程のみより発光するものと思われり。正確な事は, 現在も検討中である。

以上同様, あらゆる有機化合物において溶媒和電子が関与する電解化学発光を見いだし, 今後, 機構上の解明, 量子収量の検討を通じ, 電子移行過程を広い見地より研究していくつもりである。



A 307 プロピレンカーボネート中における酸塩基平衡

信州大学理学部 伊豆津公佑, 服部道明
京都大学理学部 藤永太一郎

1. 目的: 誘電率の大きい非プロトン溶媒であるプロピレンカーボネート中での酸塩基平衡を検討し, この溶媒の各種溶媒中における位置づけを明らかにすることが本研究の目的である。
2. 方法: 酸塩基平衡の平衡定数の決定は Koltthoffらの方法に従って行なった。
(1)電導度法により関係する各種カチオン, アニオンの当量イオン電導度を求めた。(2)電導度法により 2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸およびメタンスルホン酸の酸解離定数 (pK_{HA}) およびホモ共役定数 ($K_{HA_2^-}$) を求めた。(3)メタンスルホン酸とトリテトラエチルアンモニウム塩からなる緩衝溶液中におけるピクリン酸の解離を分光光度法により測定し, ピクリン酸の pK_{HA} を求めた。(4)2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸, メタンスルホン酸, ピクリン酸とこれらのテトラメチルアンモニウム塩からなる緩衝溶液中における pH用ガラス電極の応答について検討し, ネルンスト応答することを確認した。(5)pH用ガラス電極を用いる電位差法により, サリチル酸, 安息香酸, 酢酸, フェノールなどの pK_{HA} と $K_{HA_2^-}$ につき検討した。
3. 結果: 以上の方法で求めた各酸の pK_{HA} , $K_{HA_2^-}$ の値を表 I に示す。表 I には比較のために Koltthoffらが求めたアセトニトリルおよび DMSO 中での pK_{HA} , $K_{HA_2^-}$ も併記した。この表からプロピレンカーボネート中での酸の解離は, pK_{HA} , $K_{HA_2^-}$ とともにアセトニトリルの場合とよく似ており, とともにアセトニトリルより僅かながら小さい値を示すことがわかる。酢酸, フェノールの場合は水平化効果(?) のために正確な pK_{HA} , $K_{HA_2^-}$ を求めることはできなかった。

表 I

酸	アセトニトリル*		プロピレンカーボネート		DMSO*	
	pK_{HA}	$K_{HA_2^-}$	pK_{HA}	$K_{HA_2^-}$	pK_{HA}	$K_{HA_2^-}$
2,5-ジクロロベンゼン スルホン酸	6.2	4.5×10^2	5.0	3×10^2		
メタンスルホン酸	10.1	6.5×10^3	8.3	3×10^3		
ピクリン酸	11.0	~0	9.3	~0	~-1.0	0
サリチル酸	16.7	2×10^3	15.3	1.6×10^3	6.8	3×10
安息香酸	20.7	4×10^3	19.7	9×10^3	11.1	6×10
酢酸	22.3	4.7×10^3	(22.2)	?	12.6	3×10

* Koltthoffらの
値

A 308 熔融塩中における酸素電極反応 過酸化イオン, 超酸化イオンの役割

青山学院大学理工学部 粉川和夫, 神崎 愷, 松本 修

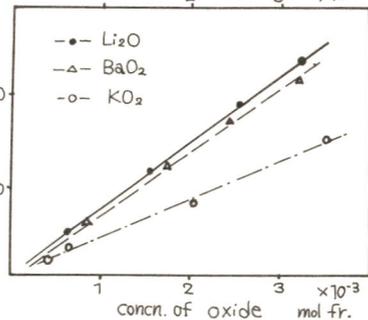
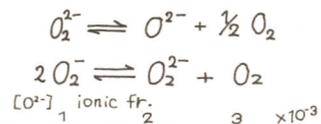
1) 目的 これまで熔融塩中における酸素電極反応に関して種々の反応機構が考えられてきた。そのうちのいくつかは反応の中間体として過酸化イオン (O_2^-), 超酸化イオン ($O_2^{\cdot-}$) の寄与を示唆している。しかし電極反応に対するこれら過酸化イオン, 超酸化イオンの関与のしかたには様々な解釈があり, 良い一致がみられていない。

本研究は熔融塩中に過酸化物, 超酸化物を添加しこれらの Voltammetry および電位測定を行なうことにより, 過酸化イオン, 超酸化イオンと酸素電極反応の関連を明らかにすることを目的としている。

2) 方法 塩化物熔融塩としては (Li, K)Cl 共晶系, および (Rb, Li)Cl 共晶系を用い, 硝酸塩系としては, (Na, K)NO₃ 共晶系を用いた。酸素イオン, 過酸化イオン, 超酸化イオン源としてはそれぞれ, Li₂O, BaO, BaO₂, Na₂O₂, K₂O₂ を用いた。

3) 結果 400 ~ 500°C において (Li, K)Cl 熔融塩中に酸化物を添加すると +0.2 V 附近に酸化電流が観測される。この電流が O^{2-} からの酸素発生 ($O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e$) によるものであることはすでに報告した。過酸化物, 超酸化物を添加した場合には, $O_2^{\cdot-}$, O_2^- の酸化または還元による電流が観測されることが期待される。しかしこの場合得られた電流電位曲線には酸化物添加の場合と同じく O^{2-} からの酸素発生による電流のみが観測され上記のイオン種の存在を示す電流は観測されなかった。図には酸化物, 過酸化物, 超酸化物の添加量と O^{2-} からの酸素発生の電流値の関係を示した。この図は, 過酸化物 1 モルは 1 グラムイオンの O^{2-} を, 超酸化物 1 モルは O^{2-} 1 グラムイオンを生成することを示している。 $O_2^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$, O_2^- は酸素と次式のような平衡にあると考えられる。塩化物熔融塩中では, この平衡が大きく右に傾いているため, O^{2-} のみが安定種として存在し, $O_2^{\cdot-}$, O_2^- はほとんど存在していないことが明らかとなった。また各酸化物の添加によって生じた O^{2-} イオンについて酸素電極のネルンストプロットをとったとき, これらはほぼ一致し 2 電子反応による傾きを持った直線が得られた。

以上の結果によれば, 塩化物熔融塩中における酸素電極反応には $O_2^{\cdot-}$, O_2^- は関与せず可逆的酸素電極が作成可能であることが明らかとなった。硝酸塩系で同様な実験を行なった結果, 酸化物は溶解度が非常に低く O^{2-} の安定性を明らかにすることは出来なかった。しかし $O_2^{\cdot-}$, O_2^- は安定種として存在すること, また O_2^-/O_2 (1 atm.) 系の電極電位のネルンストプロットは 1 電子反応の傾きに一致した。これは, この系の可逆電極の作成が可能であることを示している。以上のように $O_2^{\cdot-}$, O_2^- の酸素電極への寄与は熔融塩の種類に大きく依存していることが明らかとなったが, これらの統一解釈は今後の課題として残されている。



A 309 熔融ギ酸アンモニウム中での金属酸化物の溶解特性(II)

山梨大学工学部 鈴木 喬, 内野英夫, 早川保昌

1. 低融点溶解塩と考えられるギ酸アンモニウム中への各種金属酸化物の溶解にはその分解生成物であるホルムアミド、アンモニアなどが関与している事実を我々はすでに指摘してきたが、それらの溶存状態をより明確にするため、可視吸収、ESR、ポーラログラフィー測定により種々検討し、あわせて類似の物質である酢酸アンモニウムの溶解特性も検討したのでここで報告する。

2. 可視吸収およびESRの測定には酸化銅(II)を、ポーラログラフィー測定には酸化カドミウム(II)、酸化鉛(II)を取りあげた。

3. 酸化銅(II)を120°Cの熔融ギ酸アンモニウムに溶解させた時の可視吸収スペクトルは時間の経過とともに極大波長は長波長側に移行し、そのモル吸光係数は減少し、液色も青色から淡青色に変化した。またいったん常温にもどした上述の系とホルムアミド中での酸化銅(II)のESR測定の結果はきわめて類似していることが判明した。これらの事実と熔融ギ酸アンモニウム中には時間の経過とともにホルムアミドの量が増加していくことを考えあわせると、熔融ギ酸アンモニウム中では、銅(II)・アンミン・ホルムアミド錯体が生成していると考えられ、さらに一部時間の経過とともに $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ なる還元反応が分解生成物であるギ酸イオンによって起こっていると思われる。また熔融酢酸アンモニウム中では、可視吸収スペクトルに上述の系のような経時変化はないが液色は青色であった。さらに上述の系との77°KにおけるESR測定の結果を比較した結果、超微細構造に変化があること、酢酸アンモニウムはギ酸アンモニウムより分解しやすく、アセトアミドを生成することを考え合わせると、銅(II)アンミン・アセトアミド錯体が生成していると考えられる。さらに熔融ギ酸アンモニウム-熔融酢酸アンモニウム(モル比1:1)の混合系では、スペクトルはそれぞれ単独系の中間的挙動を示すことが判明したが、この混合系は融点が下がること、各種金属酸化物の溶解度が単独系より増加すること、単独系より分解しやすいことなど種々の特徴がある。特に溶解度が増加する事は興味深いが、その原因は分解反応が起こりやすいという動的な場にあることによるものと考えられる。

次に、熔融ギ酸アンモニウム中には時間の経過とともにホルムアミドの量が増加することよりこの系はホルムアミドなる非水溶媒にギ酸アンモニウムが溶解している系とも考えられる。そこで25°Cで各種濃度のギ酸アンモニウム~ホルムアミド溶液を作り、それに酸化カドミウム(II)、酸化鉛(II)を溶解させた時のオックスロポラログラフィー測定を行なった結果、いずれの系もほぼ可逆、2電子還元である事、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} の拡散定数は 10^6 (cm^2/sec)のオーダーである事、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} に対するギ酸アンモニウムの配位数はほぼ2である事などが判明した。これらの結果は熔融ギ酸アンモニウムは酸化物をよく溶解するという一般の溶解塩としての性質を有するが、浴中のイオンに対しては水のように振る舞うという従来の結果とよく対応しており興味深い。

A310 固体電解質と溶液界面の特性

東北大学工学部 外島 忍, 木村紀美

目的) 固体電解質界面の電気化学的性質は興味ある問題であり、濱着等は先に臭化銀と銀、白金、黒鉛との界面について検討してきた。更にすすんで、今回は臭化銀単結晶薄膜を固体電解質として用いイオン溶液と接触せしめ、これを蒸着銀-臭化銀系の場合と比較し、固体電解質-イオン溶液界面について多少の考察を試みた。

方法) 臭化銀単結晶薄膜は十分に精製処理または蒸留してえた単結晶の小片を二枚のバイレックスガラス板にはさんで加熱、溶解し、大きな温度勾配のある場所を一方にゆっくり移動させ固化してえられた。試料結晶の表面はチオ硫酸ソーダ液をつけてガラス板上で研摩後、シアニ化カリウム、アンモニア溶液に浸漬し、十分に水洗を行った。この薄片の厚さは約0.1mmであり、これをそのまま10mm径に切り出したもの(セルII)その片面だけ銀の真空蒸着をほどこしたもの(セルII'), 両面共銀蒸着したもの(セルI)を用いた種類のセルを作製した。図1にセルIIの構造を示すが、銀蒸着面には銀板を圧着してリードをとり、他方の面は各種水溶液(硝酸銀、硝酸カリウム、臭化カリウム等)に浸漬し、対極として白金板、および比較極(SCE または銀-臭化銀極)を組み入れた。セルIIの構造は外側はセルIIと同じであるが内部は蒸着銀の替りに硝酸銀水溶液を注入銀-臭化銀極を内部極に用いた。

結果) これらのセルの交流インピーダンス、電位規制の分極曲線を求めた。セルIについて交流ブリッジ(C, R直列)で測定したインピーダンスを複素平面にプロットした一例を図2F示す。これを容量、抵抗並列回路と近似すると、その値は各々 0.0002 μ F, 75 K Ω になり、これは臭化銀自体の誘電率、イオン導電率から計算されるものと同じ程度とみさせる。また数 μ A の範囲では直流抵抗 80 K Ω の電流-電圧の直線関係がみられ、これらのことから、セルIではイオン結晶自体の抵抗により分極が支配されるものと思わせる。他方セルIIのインピーダンスは図3Fみされ、セルIIについても同様の挙動がえられた。無限大周波数への外挿値は50 K Ω でイオン結晶自体の抵抗と同程度である。ここにみられる大きな分極性はイオン結晶と溶液界面に起因するものと思われ、また直流印加時の電流はセルIに比べ非常に小さい。

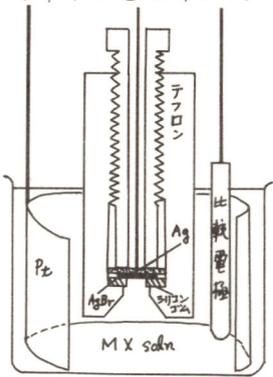


図1 セルII型の構造

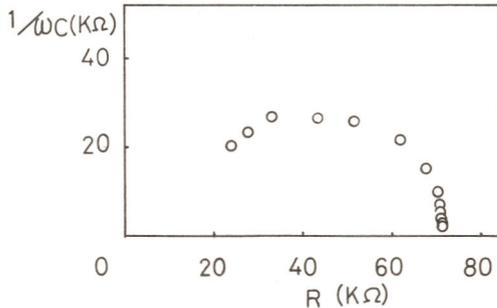


図2 セルI Ag | AgBr | Ag のインピーダンス

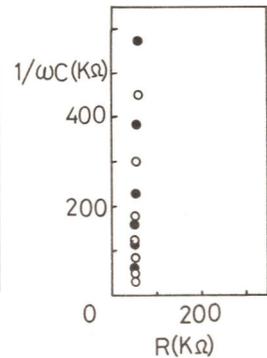


図3 セルIIのインピーダンス
○; MX: 0.01M AgNO₃
●; MX: 0.01M KNO₃

A311 高イオン導電性ガラスの研究

東京理科大学工学部 桑野 潤, 磯田富美穂, 加賀国治
織原好一, 加藤正義

〔目的〕 イオン導電性の大きな固体電解質を得る方法として、1)異原子価不純物の固溶 2)平均構造の室温安定化 3)トンネル構造や疎な構造をもつ化合物の探求などが行われ、各種の高い導電性をもつ固体電解質が開発されている。これらの電解質が結晶性であるのに対し、演者らは数種のAgI-酸素酸銀系で高イオン導電性のガラスが得られることを報告した。¹⁾²⁾本報では、AgI-混合酸素酸銀系、AgBr-Ag₄P₂O₇系などのガラス化およびオ三成分の添加により得られるガラスについて報告する。

〔方法〕 AgNO₃水溶液とそれぞれのハロゲン化カリおよび酸素酸アルカリの水溶液からAgI, AgBr, 各種の酸素酸銀を沈殿合成し、十分乾燥後X線回折により同定し用いた。添加成分のMoO₃は市販特級を用いた。これらの成分化合物を所定のモル比に混合粉砕し、約400℃で10時間反応後溶解液を急冷させ試料を得た。急冷は液体窒素中に溶解液をそそぎ込むか、または空气中で自然放冷するかのいずれかの方法で行なった。導電率は塊状試料の一部を切り出し、Agアマルガム電極を用いて1000Hz交流ブリッジで測定した。X線回折、DTAは常法に従って行なった。

〔結果〕 AgI-酸素酸銀系のうちAgI-Ag₃PO₄、-Ag₂WO₄、-Ag₂Cr₂O₇系では液体窒素中で急冷した場合完全にガラス化するが、³⁾空气中で自然放冷すると部分的または全体的に結晶化した。一方、表の①②のようにAgI-Ag₄P₂O₇、-Ag₂MoO₄系では完全にガラス化する組成域が存在した。③ 表. ハロゲン化銀-酸素酸銀系のガラス(自然放冷)

系	性状	導電率σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
① 75%AgI-25%Ag ₄ P ₂ O ₇	淡黄色透明	1.3 × 10 ⁻³
② 75%AgI-25%Ag ₂ MoO ₄	黄色透明	1.9 × 10 ⁻²
③ 75%AgI-25%混合酸素酸銀	黄色透明	1.3 × 10 ⁻²
④ 75%AgBr-25%Ag ₄ P ₂ O ₇	黄から色透明	3.1 × 10 ⁻⁴
⑤ ②に3%MoO ₃ 添加	淡黄色透明	2.2 × 10 ⁻²

は四つの酸素酸銀系のガラスを混合させた75%AgI-25%(0.25Ag₂PO₄+0.25Ag₄P₂O₇+0.25Ag₂WO₄+0.25Ag₂MoO₄)の組成をもつガラスであるが、組成が複雑なため①②より容易に分相を起さず均一なガラスが得られた。しかしその性質は①②と大差がない。AgBr-酸素酸銀系ではAgBr-Ag₄P₂O₇系のみがガラス化した。特に④の組成では自然放冷でもガラス化し、その導電率はAgBrや同組成の結晶相に比べ著しく大きい。またこれらのガラスに融点の低い各種の酸化物を添加しその変化を検討した結果、②にMoO₃を数モル%添加すると、より透明度が高く、光に安定な秀れた高イオン導電性ガラスが得られた。図にこの系の導電率を示す。なおこれらのガラスから薄い板状ガラスが簡単に作れる。

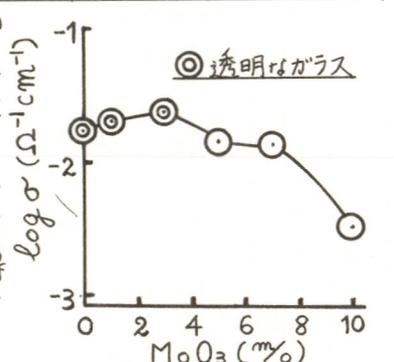


図. (75%AgI-25%Ag₂MoO₄)-MoO₃系の導電率

1) 桑野, 浅井, 加藤 電気化学協会第41回大会要旨集P.137(1974)
2) 磯田, 桑野, 加藤 日本化学会第31秋季年会予稿集I.P.729(1974)

A313 LiYSiO₄を母体とした焼結体のイオン導電性

名古屋大学工学部 高橋武彦, 岩原弘育

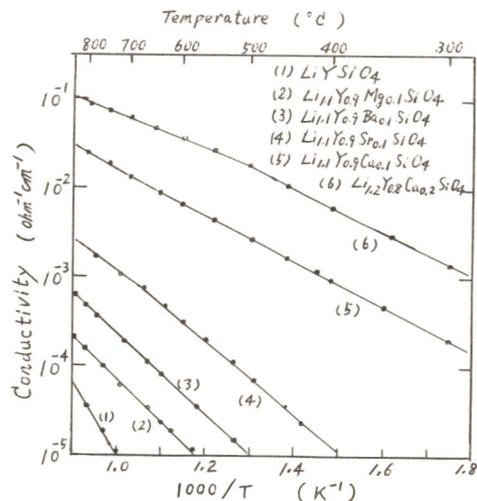
1. 高リチウムイオン導電性固体酸化物は高出力電池の電解質として有望であるが、これまでに知られているリチウム-β-アルミナ, Li₄SiO₄⁽¹⁾などのリチウムイオン導電体では焼結性、安定性などに問題があり、また、その導電率もこの目的のためには充分とは云えない。そこで著者らは安定で焼結性のよい高リチウムイオン導電性固体の探索を試みて来たが、その一環としてLiYSiO₄を母体とした焼結体について検討したところ、添加物の混入によってかなりのイオン導電性を示すことがわかったので、これについて報告する。

2. 母体としてLi₂CO₃, Y₂O₃ およびSiO₂を、添加物としてMg, Ca, Srなどの炭酸塩を出発原料とし、これらの混合粉末を1000~1200°C, 2~5時間焼成したのち、粉碎、加圧成型して最終的に1050~1200°C 10時間焼成した焼結体を試料とした。これらの試料について導電率を測定し、起電力法および電解法によるイオン導電性の検討を行なった。

3. LiYSiO₄およびそのYの10%を二価金属で置きかえた組成比Li_{1.1}Y_{0.9}M_{0.1}SiO₄の焼結体の導電率を図中(1)~(5)に示した。二価金属を添加することにより導電率はいずれの場合も増大したが、添加の効果はCaの場合に特に大きかった。Mg, Srを添加した試料のX線回折図はほぼLiYSiO₄(斜方晶)相の回折線図を示したのに対し、Caを添加したものでは他相によるかなり強い回折線が混入した。Ca含有率を20%まで上げるとLiYSiO₄の(111)などの強い回折線が消滅し、その導電率は(6)に示したように更に増大した。この高導電相は少なくともCa 70%までは存在し、この間の組成による導電率の変化は僅かであったが、この相の回折線図はかなり複雑でありその結晶形および単一相か否かの確認を有するまでには至らなかった。これらの焼結体を電解質として構成した炭素濃度電池は高温では理論値に近い起電力を示したが僅かの電流で着しく分解した。焼結体を電解しておると陽極では重量の減少が、陰極では増加が認められ、陰極界面に生成した黄緑色析出物は先に報告したリチウムイオン導電体Li₂TiO₃の場合の析出物と同じX線回折図を示した。これらの結果は導電種がリチウムイオンであることを示すものと云える。これらの試料のリチウムイオン導電率は450°Cで約10⁻² ohm⁻¹cm⁻¹で、これはLi₄SiO₄のそれと同程度であるが、Li₄SiO₄にくらべLi含有量が少ないために空气中で安定であり、腐食性がなく、また、焼結性も良好であった。

(参考文献)

- 1) A.R. West; J. Appl. Electrochem. 3: 27 (1973)
- 2) 高橋岩原; 電化 38: 852 (1970)



A314 ホランダイト型酸化物焼結体のカリウムイオン導電性

名古屋大学工学部 高橋武彦, 桑原勝美, 風間公一

1. 目的 演者らはアルカリ金属を一つの活物質とする高出力・高エネルギー密度電池用固体電解質を開発するために、幾つかの酸化物焼結体のイオン導電性について検討を加えてきた。これら一連の化合物の一つにホランダイト型酸化物があり、 $K_2MxTi_{2x}O_{16}$ ($M = Al, Fe, Co, Cr$), $K_2M'_{x/2}Ti_{2x}O_{16}$ ($M' = Mg$) の K^+ イオン導電性についてはすでに報告した。本研究は上式の M' を Zn および Ni とするホランダイト型酸化物焼結体の生成と K^+ イオン導電性に関する知見を得ることを目的としたものである。

2. 方法 K_2CO_3 , TiO_2 を母体試薬とし、 ZnO または NiO を加えて各種組成に混合、成形し、 $950^\circ C$, 10 hr 仮焼後微粉砕し、再度成形して $1200^\circ C$, 5 hr 本焼成することにより試料タブレットを得、X線回折により同定し、格子定数を測定した。導電率測定用電極として金板を用いたが、ガラスナイトなどについても検討し、周波数 $2 \sim 20$ kHz, 温度 $200^\circ \sim 400^\circ C$ の範囲で測定した。直流分極法と電解重量法とから K^+ イオン導電の割合を調べた。

3. 結果 $K_2Zn_{x/2}Ti_{2x}O_{16}$ を HZx と略記する。X線回折図から $HZ1.6$ から 2.0 付近の組成ではホランダイト型正方晶単一相であり、 $HZ1.4$ では未反応の TiO_2 との混合相、 $HZ2.2$ では正方晶からわずかにゆがんだ単斜晶と見られる変形相または正方晶と単斜晶との混合相であることがわかった。格子定数 a は $HZ1.6$ の 10.162 \AA から $HZ2.0$ の 10.152 \AA へとわずかに減少し、 c は 2.916 \AA から 2.983 \AA へと増加する。格子定数から求められるX線密度は $HZ1.6, 1.8, 2.0$ の順にそれぞれ $3.87, 3.92, 3.97 \text{ g/cm}^3$ 、また実測見かけ密度は同順に $3.53, 3.52, 3.50 \text{ g/cm}^3$ であった。焼結性の尺度の一つとして見かけ密度とX線密度との比を焼結度とすると順に $91.3, 89.9, 88.2\%$ となり良好な焼結体が得られた。同様に $K_2Ni_{x/2}Ti_{2x}O_{16}$ を HNx と略記して上述の方法により焼結度を求めると $HN1.6, 1.8, 2.0$ の順に $80.9, 84.0, 82.7\%$ と幾分か低くなった。

実測抵抗 R_{ohm} , 周波数 f kHzとして $R^{-1/2}$, $1/2-f$, 複素インピーダンスプロットなど導電率測定のために各種電極を用いて数種のプロットをとり検討したが、いずれも良好な直線または円弧を得ることができなかった。この理由の一つとして電極-試料界面抵抗の大きいことが考えられるが、厚さ効果を検討することにより界面抵抗は全抵抗の 10% 程度と小さいことを確認した。したがって以下 $f=10$ kHz, 金板電極のときの R から全導電率 σ $\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ を算出した。 HZx, HNx 両系における $300^\circ C$ での σ は $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、 σ および $\sigma^{-1/T}$ 曲線の傾斜は組成 $2.0 > 1.8 > 1.6$ の順に減少した。金板電極間に微小電流を印加した瞬間の電極間電圧 V_i , 定常電圧 V_s , 電流を切った瞬間の残留電圧 V_r を測定し、 $(1-V_i/V_s)$ または V_r/V_s から導電性に関する定性的な解析を行ない、イオン導電支配であることを認めた。さらに常法により電解を行ない、三枚のタブレットの電解前後における重量変化と電気量から計算される重量変化の比較から、 HZx, HNx 両系焼結体は K^+ イオン導電支配であることを明らかにした。ホランダイト型酸化物焼結体における K^+ イオン導電性について考察を加えた。

A315 銅イオン導電性固体電解質に関する研究—CuBr—PbBr₂系

名古屋大学工学部 高橋武彦, 山本 治, 高橋英雄

1. 目的 ハロゲン化第1銅を母体とした固体電解質では、有機化合物との複塩以外には常温で高い銅イオン導電率を示す固体はいままでに見出されていない。演者等は、高い銅イオン導電性固体電解質を探索する目的で、ハロゲン化第1銅と各種無機化合物との複塩についてさらに検討してきた結果、PbBr₂-CuBr系で中温領域で比較的高い銅イオン導電率を示す化合物がみいだされたので、この系の状態図および導電性について検討した結果を報告する。

2. 方法 CuBr は市販品を再結晶法によって精製したものを、PbBr₂ は Pb(NO₃)₂ と KBr とから合成したものを再結晶して用いた。両化合物を混合物砕し、パイレックスガラス管中に真空封入し 300°C 17hr 加熱反応させたのち徐冷したものを導電率測定、DTA 測定に用いた。導電率は試料と銅粉との混合物を電極とし、1000 Hz 交流法により、輸率は電解法によって求めた。状態図はおもに DTA 法によって作成した。

3. 結果 DTA 法によって求めた状態図を図1に示した。この状態図によると、3PbBr₂ · CuBr の組成の新しい化合物が 160 ~ 300°C の温度範囲で存在することがうかがえる。

この組成の試料の導電率の温度変化を図2に示したが、化合物の存在温度領域では高い導電率(200°C で $6 \times 10^{-10} (\text{ohm-cm})^{-1}$)を示し、また導電の活性化エネルギーも 5.3 Kcal/mole と他の高いオン導電性化合物のそれに近い値を示した。さらに、200°C での X線回折図を測定した結果、新しい化合物の存在が示唆された。次の型のセルを用いて電解法により、輸率を測定した結果、銅イオン輸率が1であることが認められた。また、電子導電率を Wagner 法によって測定した結果、200°C で $6 \times 10^{-10} (\text{ohm-cm})^{-1}$ と全導電率に比して無視できるほど小さいことがわかった。PbI₂-CuI 系についても検討したが、中間化合物の存在は認められなかった。なお、PbCl₂-CuCl 系状態図は、すでに報告されているがこの系では中間化合物は存在しない。

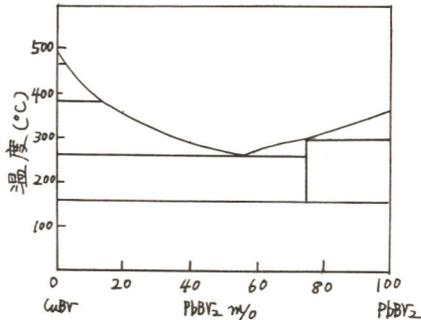


図1 PbBr₂-CuBr系状態図

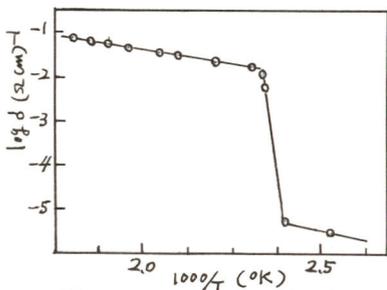


図2 3PbBr₂ · CuBrの導電率

A316 カルコゲン化銅と、それらの固溶体のイオン導電率

名古屋大学工学部 高橋武彦, 山本 治, 松山文雄

1) 目的 銅イオン(1価)と電子との混合導電性を示すカルコゲン化銅のうち、前報では、セレン化銅の銅イオン導電性について報告したが、本報では、硫化銅 および テルル化銅の銅イオン導電率と組成および相との関係を検討した。さらに 室温付近で高い銅イオン導電性を示す立方晶 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ を母体とした他のカルコゲン化銅との固溶体、 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{1-x}(\text{S or Te})_x$ について、室温付近での立方相の存在範囲を定め、 x に対する銅イオン導電率などの電気化学的性質についても検討した。

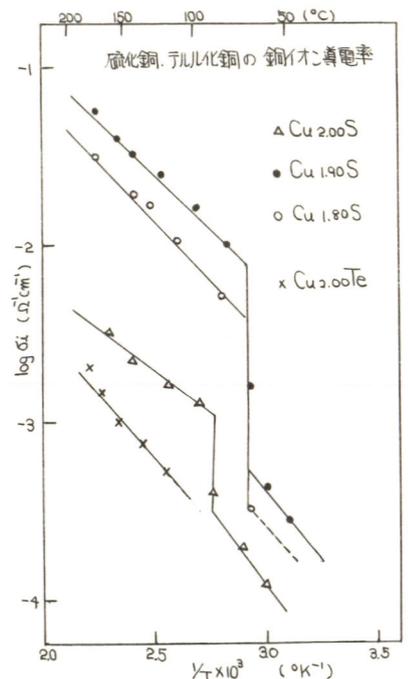
2) 方法 試料はすべて、それぞれ元素を混合し、硫化銅の場合には、約 200°C で2日間、他のものは、 200°C で2日間、さらに 400°C で2日間焼成して調整した。また銅イオン導電率の測定は、前回報告した方法と同様に、銅イオン導電性固体電解質を用いた直流四端子法で行った。硫化銅については、 $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1.90}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ 、テルル化銅については、 $\text{Cu}_{2.00}\text{Te}$ 、 $\text{Cu}_{1.90}\text{Te}$ 、 $\text{Cu}_{1.85}\text{Te}$ のそれぞれ3つの試料について室温から 180°C までの温度で測定した。また $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_{1-x}(\text{S or Te})_x$ については、X線回折によって立方相の範囲を定め、 150°C における銅イオン導電率、および銅/固体電解質/試料/Pt で表わされるセルの起電力を x の関数として測定した。

3) 結果 右図は $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1.90}\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ 、および $\text{Cu}_{2.00}\text{Te}$ の銅イオン導電率の温度変化を示したものである。硫化銅の場合、明らかに相転移によるとみられる変化があらわられた。これらの変化は、H. RICKERT による相図の Digenite 相あるいは Chalcocite 相の転移に対応すると考えられる。また、テルル化銅の場合、銅イオン導電率の不連続な温度変化、あるいは組成によるちがいはみられなかった。またこれらはいずれも立方相をもつセレン化銅 (Cu_{2-6}Se) に比較して低いイオン導電率しかもたなかった。

次に、 $\text{Cu}_{1.80}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ については、その立方相の固溶限界が、室温で $x=0.20$ 付近、 150°C では $x=0.25$ 付近であった。さらに

銅/固体電解質/試料/Pt のセルの起電力が、固溶範囲内では、 x に対して直線的な変化を示し、また銅イオン導電率も、 x の変化に対して特徴的な変化を示した。

また $\text{Cu}_{1.80}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ についても同様な傾向が示された。



A317 レーザーラマンスペクトルによる乾電池 亜鉛極放電生成物に関する研究

京都大学工学部 吉沢四郎, 竹原善一郎, 小槻 勉
同志社大学工学部 田坂明政, 山下正通

1. 目的 固体試料を用いた亜鉛錯体の構造は、赤外及びラマンスペクトルによって明らかにされているが、水溶液中での錯体の構造は十分検討されておらず。そこでレーザーラマンスペクトルを用いて乾電池用電解液中に存在する種々の錯体の構造を明らかにすることを試みた。
2. 方法 励起光として波長4880 Åのアルゴンレーザー(日本レーザー社製ArレーザーCR-2 model JLG A-04型)を用い、ラマンスペクトル測定には、日本電子社製JRS-S1型Raman Spectrophotometerを使用した。試料には、市販の特級試薬を用い、実験は全て室温で行った。波数決定には、四塩化炭素のラマン線、217 cm⁻¹, 315 cm⁻¹, 459 cm⁻¹を用いた。
3. 結果 乾電池の電解液に用いる塩化亜鉛・塩化アンモニウム系水溶液中に、ZnCl₄²⁻・Zn(CH₂O)₄²⁺が存在することを確認し、構造が明らかにされている固体でのスペクトルと比較することにより、ZnCl₄²⁻は、水溶液中においても正四面体構造をとっていることを明らかにした。

非常に濃度の高い塩化亜鉛水溶液中より、242 cm⁻¹にピークをもつ新しいラマン線を検出した。このデータと、粘度測定による異常性から、このラマン線は、塩素イオンを橋かけ配位子とする一種の亜鉛の多核錯体によるものであろうと考えた。

ルクロンシェ乾電池の内部抵抗の増加の原因として、中性錯基からなる四面体構造をもつ、Zn(NH₃)₂Cl₂の生成が考えられている。そこでFruessの方法によって合成したZnCl₂・2NH₃の固体試料のスペクトルと、ZnCl₂・NH₄Cl水溶液中のデータを比較した。(表-1参照)、固体試料のスペクトル中にZnCl₄²⁻及びZn(NH₃)₄²⁺に対応するスペクトルが存在し、固体中にZn(NH₃)₄²⁺・ZnCl₄(固体)が存在しているものと考えられる。

ZnCl ₂ ・2NH ₃ (固体)	ZnCl ₄ ²⁻ (液体)	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ (液体)	Zn(CH ₂ O) ₄ ²⁺ (液体)
67		80	
105	~100	126	
161			
223			
281	280	276	
352			385
421		423	(単位 cm ⁻¹)

以上のことを確認するために、ZnCl₄²⁻のみを含む水溶液中にアンモニアを添加することによるZnCl₄²⁻およびZn(NH₃)₄²⁺のラマンピークの変化を追跡した。固体試料中には、化学組成は、同一であるが構造の全く異なるZn(NH₃)₂Cl₂(固体)とZn(NH₃)₄・ZnCl₄(固体)が、混合物として存在すると考えられる。

また各々の錯体についての換量線及び全条件安定度定数についても検討を加えた。さらに、これらの結果を用いて、ZnCl₂・NH₄Cl水溶液中での亜鉛のアンモニア反応について考察した。

表-1 各々のスペクトルの比較

*文献

J.S. Avery Spectrochim Acta 24A, 1721(1968)

A318 水和二価遷移金属イオンの構造と結合エネルギー

東京工業大学工学部 大滝仁志

1. (目的) 溶液中における水和二価遷移金属イオン (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} および Cd^{2+}) の構造と溶液X線回折法により決定する。また得られた結合距離と水和数から、イオンと配位水分子との結合エネルギーと静電理論を用いて計算する。
2. (方法) 日本電子製溶液用X線回折装置を用いて、2~2.5 M 程度の二価遷移金属過塩素酸塩水溶液の散乱X線強度と 25°C で測定し、得られた動径分布関数 (図 1) より原子間距離ならびに原子間の結合数を算定し、強度比較法により最小二乗法を用いて結果と精密化した。
3. (結果) Mn^{2+} から Zn^{2+} までの二価遷移金属イオンおよび Cd^{2+} イオンの水和数はいずれも6で、 $M^{2+}-OH_2$ 結合距離は表1の通りであった。

表 1

Ion	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$r_{M-OH_2}/\text{\AA}$	2.20	2.12	2.08	2.04	1.94 2.43	2.08	2.31

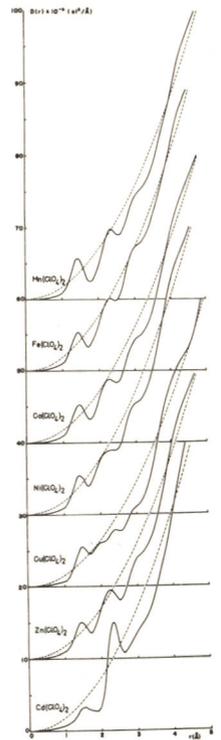


図 1

Cu^{2+} イオンでは Jahn-Teller 効果により、平面内の4個の水分子は軸方向の2個の水分子よりかなり結合距離が短くなっており、歪んだ八面体構造をとっていることが示されている。

Basolo と Pearson¹⁾ は Garrick²⁾ の静電理論と単純化して球対称の八面体6配位構造の錯体に応用し、金属イオンと配位子との結合エネルギーを算出した。ここでは Cu^{2+} イオンにおける八面体の歪みと考慮し、Garrick の理論にもとづき、Basolo らの配位子間の van der Waals 反発力と考慮に入れて水和二価イオンの結合エネルギーと計算した結果を図2に示す。(○印: 水和エネルギー, $-\Delta H_h$; ●印: 計算された結合エネルギー, $-\Delta H_{bond}$) 二つの曲線は極めて類似しており、結晶場の安定化エネルギーが結合距離に大きく寄与していることが示されている。

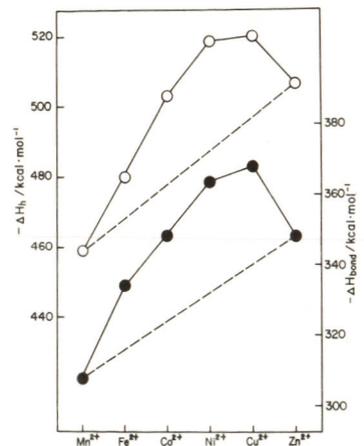


図 2

- 1) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions" 2nd Ed, John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
- 2) F. J. Garrick, Phil. Mag., 9, 131 (1930).

A319 交流四端子法による導電率測定— 有限幅電極を用いる場合の理論

電子技術総合研究所 金成克彦, 野崎 健
根岸 明, 小沢丈夫

目的 電解質の導電率を交流四端子法で測定する場合, 電圧検出電極の界面インピーダンスを低下させるため, 直流法に比べて大面積の電圧検出電極を必要とし, このため, 電解質内の電場が乱されて, 正しい測定ができな。そこで, 有限幅の電圧検出電極を用いる場合の導電率測定理論を検討し, 測定上の問題点を明らかにした。

手法 図1の電極構成で測定を行なう場合を考える。電流注入電極より電解質内にIはる電流を流し, 電圧検出電極間の電位差 ΔE を測定することにより導電率 σ を求め。

$$\sigma = \phi \cdot \frac{a+c}{a \cdot e} \cdot \frac{I}{\Delta E} \quad (1)$$

ここに, a, c, d, e は電圧検出電極間距離, 電極幅, 試料厚さ, 試料幅である。 ϕ は1より小さな正数で, a, c, d 電圧検出電極と電流注入電極との間の距離(b)および電極の界面抵抗などにより変化する。一般には, $\phi = 1$ になるよう, a/c を十分大きくとり, (1)式より導電率を求め方法が用いられている。

電極の界面抵抗が低く, 無視できる場合には, 図1のIの等角写像変換により得たI'では, 試料の内部での電場の乱れはないので, ϕ は次式で表わせる。

$$\phi = (a'/c)/(a/c+1) \quad (2)$$

ここに, a' は変換後の電圧検出電極間距離で, 写像函数で表わせる。 a, c, d を定めて, a' を, さらに ϕ を計算した。

結果 図2, 図3に, それぞれ, ϕ と a との関係, ϕ と b との関係を示した。その結果, a を c の20倍にとっても, ϕ は1とほぼ等しいこと(図2), b を c の2倍以上にとれば, ϕ は b に依存しないこと(図3)が判った。

電極の界面抵抗(界面分極)が無視できない場合には, 電圧検出電極の界面の分極の程度を表わすパラメータ h と c との比, h/c を用いて, 有限要素法により ϕ を計算し, その結果を図4に示したが, 界面抵抗が大きければ, ϕ は1に近づくので, 測定条件の選択に注意する必要がある。

図1 電極構成および等角写像変換

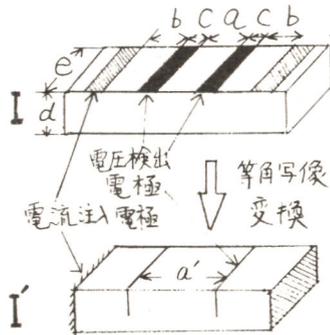


図2 ϕ と電極間距離との関係

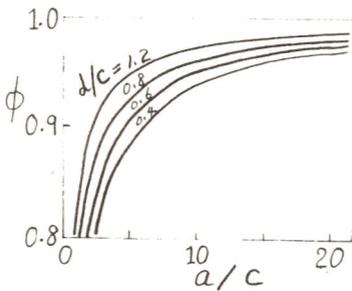


図3 電圧検出電極と電流注入電極との間の距離 b と ϕ との関係

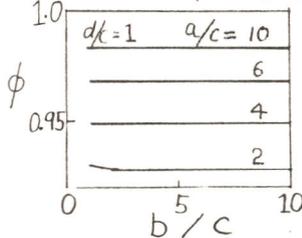
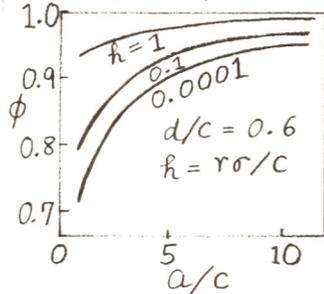


図4 界面抵抗が無視できない場合の ϕ



A320 交流四端子法による導電率測定—水溶液系での実験

電子技術総合研究所 野崎 健, 金成克彦
根岸 明, 小沢 丈夫

1. 目的: 交流四端子法による固体電解質などの複素導電率の測定にありしは、才1図の等価回路からも予想されるように、電圧検出電極のインピーダンスが高くと、測定装置のインピーダンスとの不整合により正しい測定がとれない。このため電圧検出電極の面積を大とし電極インピーダンスを下げ測定する方法について先に報告した¹⁾。しかし、固体電解質では試料側面に大面積の電極を取付けるため、これにより電解質内部の電場が乱れ、誤差を生ずる場合がある。そこで、有限中の電圧検出電極を用いる場合の導電率測定²⁾の補正係数と理論的に求めた²⁾。この理論を根拠とすると同時に、交流四端子法に因する基礎的な問題とを検討するため、塩化カリウム水溶液の比導電率を測定した。

2. 方法: 電圧検出電極間距離が変化できる電導率測定用セルと試作した。セルの長さ(l)、巾(c)、および電極巾(C)はそれぞれ1, 5, 1 cm, 電圧検出電極間距離(a)は、1~15 cm可変とした。なお、交流四端子法の測定装置は先に報告したものを¹⁾を用いた。

3. 結果: 0.01D KCl水溶液の比導電率の測定例を図-2に示す。 $r_0/c=0.1$ の場合の補正係数を用いると、 a による σ の変化はほとんどなくなる。0.01DのKClの比導電率は23°Cで $0.001356 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であるが、補正後の実験値は 0.001342 であり、本測定装置の分解能1.2% (0.1db)の範囲内と一致した。このほか、電極界面インピーダンスの影響、周波数特性なども予想通りの傾向を示した。

1) 根岸, 野崎, 小沢: 中部化学連秋期大会, 1H06 (1974)

2) 金成, 根岸, 野崎, 小沢: 電化才42回大会(本大会)発表予定, A319 (1975)

図-1 測定系の等価回路図

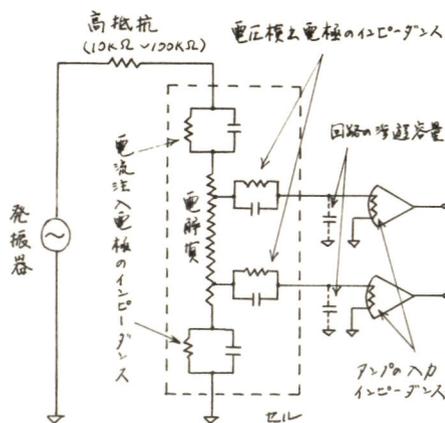
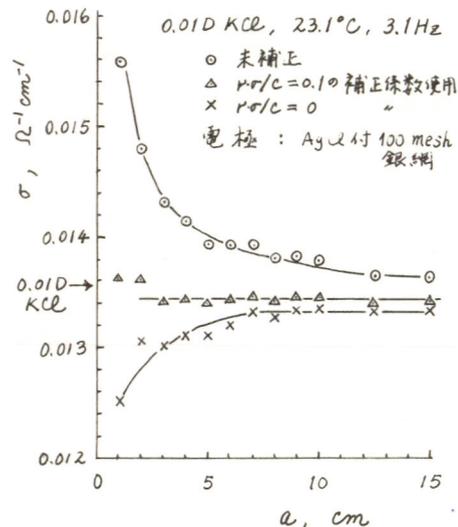


図-2 電圧検出電極間距離による導電率の変化と補正值

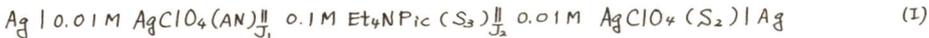


A321 異種溶媒電解質溶液間の液間電位の研究

信州大学理学部 伊豆津公佑, 中村俊夫

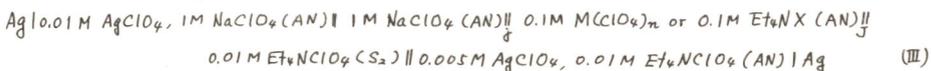
1. 目的: 異種溶媒電解質溶液間の液間電位は、非水溶媒中における電位測定の際にしばしば問題となり、また異なる溶媒間の電位やイオン活量の相互比較の問題とも関連して重要であるために、いろいろと研究されている。その多くは、電池

参照電極(溶媒 S_1) || MX(溶媒 S_2) | M または 参照電極(溶媒 S_1) || Ox, Red(溶媒 S_2) | Pt
の起電力を測定し、その値に対し extrathermodynamic な方法で求められた S_2 における M^+/M または Ox, Red/Pt系の電位(S_1 を基準とした)を補正して、 J における液間電位を見積ることである。これに対して、Parkerらは塩橋を含む電池

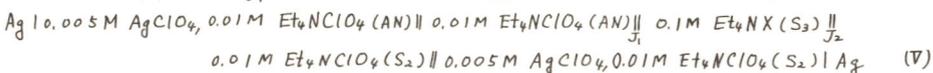
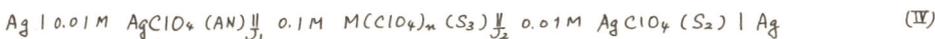


において、 S_3 として AN または S_2 を用いると、塩橋での液間電位(J_1 と J_2 における値の和)は±20 mV以内で無視できると考えて、各種溶媒(S_2)中での銀イオンの溶媒活量係数を求めた。Parkerらはさらに電池(I)で S_2 として水、メタノール、ホルムアミドを用いて、塩橋溶媒 S_3 を種々変化させると、起電力はときには100 mV近くも変化するが、この起電力の値と J_1 、 J_2 における溶媒間の相互溶解熱との間に直線性があることを見出し、このような直線関係が期待できることを理論と実験により示した。本研究は、以上の諸研究を出發点とし、液間電位が液絡する溶媒や電解質のカチオンやアニオンの種類や性質によってどのように影響されるかを実験的に解明することが目的である。

2. 方法: 高速液体クロマトグラフ用の二連四方切換コックを用いて簡単な測定セルを作り、次のような種々の電池の起電力を測定した。



(M^{n+} : Bu_4N^+ , Et_4N^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} ; X^- : Pic^- , ClO_4^- , BF_4^- , I^- , Br^- , NO_3^- , F^- ;
 S_2 : DMSO, DMF, AN, PC, アセトン, MeOH, H_2O)



(M^{n+} : Bu_4N^+ , Et_4N^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} ; X^- : Pic^- , ClO_4^- , BF_4^- , I^- , Br^- , NO_3^- ;
 S_2 : H_2O , MeOH, CH_3COOH , DMSO, PC; S_3 : DMSO, DMF, アセトン, AN, PC, NM)

3. 結果: 非プロトン溶媒同士が液絡する — 相互溶解熱が小さい — 場合には、液間電位は比較的小さく、また電解質のアニオンやカチオンの種類が変わってもその変化は僅かである。しかしKが液絡に関与する場合には非常に大きく変化する。また、電池(IV)の溶媒 S_3 による起電力の変化の様子から、比較的簡単な性質 — たゞはイオンの溶媒和数など — が液間電位を支配する重要な因子であるように思われる。

A 322 CdS粉末表面上でのCd²⁺の吸着量とゼータ電位との関係

東京大学工学部 仁木栄次, 桜井定人

1. 目的

CdS粉末を焼結して作ったカドミウムイオン電極の電位発生機構を調べるための基礎的研究としてCdS粉末にAg₂SあるいはIn₂S₃を1~5%加えて種々の温度で焼成し、Cd²⁺を吸着させた時のCdS粒子表面のゼータ電位および吸着量を測定する。

2. 方法

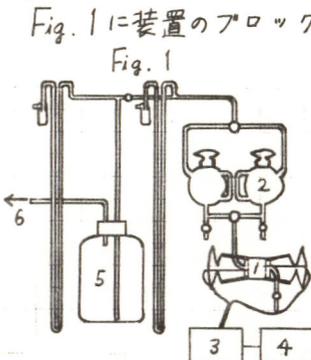


Fig. 1に装置のブロックダイヤグラムを示す。セルにはめこんである銀-塩化銀電極間にCdS粒子を充填し、ガス圧で液ゲマからCd²⁺を含んだ溶液を流して電極間に発生する流動電位から、ゼータ電位を計算した。Cd²⁺の吸着量は液ゲマの一方にKCl溶液を他方にCd²⁺を含んだ溶液を入れ、CdS粒子表面に吸着したCd²⁺を除くために、KCl溶液を充填層に充分流してから、Cd²⁺を含んだ溶液を流し、セルの出入口のCd²⁺の濃度差から求めた。Cd²⁺の濃度はデジタルポーラログラフ法で測定した。

3. 結果

吸着量と脱着量との間の平均値およびバラツキの差を検討すると、吸着量と脱着量との間には有意水準1%で有意な差が認められな11。又吸着量と脱着量との変動係数は0.94%である。

Table IにCd²⁺の濃度を変えた場合のCd²⁺の吸着量を示す。CdS+5% In₂S₃の9当りの吸着量がCdS+1% Ag₂S, CdSの場合の約4倍になっているのは、750°Cで1時間焼成したCdS+5% In₂S₃の粒子の大きさが、600°Cで1時間焼成したCdS+1% Ag₂S, CdSの粒子よりも小さく、従って表面積が大きいためと思われる。CdS+5% In₂S₃の表面積は現在測定中である。CdS+1% Ag₂S, CdSの表面積は顕微鏡写真をとり、500個の粒子の定方向径の分布を調べ、粒子が定方向径を直径とした球であると仮定して求めた。Table IIにCd²⁺の濃度を変えた場合のゼータ電位を示す。CdS+5% In₂S₃のゼータ電位はCdS+1% Ag₂Sのゼータ電位とほぼ等しい。ゼータ電位が負から正に変わらないのは、Cd²⁺の吸着量が少なく表面電荷の反転が起らないためであると思われる。

Table I CdS粉末上へのCd²⁺の吸着量/cm²

溶液	10 ⁵ M CaSO ₄	10 ⁴ M CaSO ₄	10 ³ M CaSO ₄
CdS+1% Ag ₂ S	1.30 × 10 ¹³ (8.02 × 10 ¹⁵)	3.05 × 10 ¹³ (1.89 × 10 ¹⁶)	1.19 × 10 ¹⁴ (0.74 × 10 ¹⁷)
CdS	0.92 × 10 ¹³ (8.50 × 10 ¹⁵)	4.29 × 10 ¹³ (4.29 × 10 ¹⁶)	1.82 × 10 ¹⁴ (1.82 × 10 ¹⁷)
CdS+5% In ₂ S ₃	(4.17 × 10 ¹⁵)	(14.6 × 10 ¹⁶)	(5.26 × 10 ¹⁷)

括弧内は9当りの吸着量
CdS+1% Ag₂S, CdSは600°Cで1時間焼成, CdS+5% In₂S₃は750°Cで1時間焼成

Table II CdS粉末のゼータ電位 (mV)

溶液	10 ⁴ M KCl + 10 ⁵ M HCl	10 ⁵ M CaSO ₄	10 ⁴ M CaSO ₄	10 ³ M CaSO ₄
CdS+1% Ag ₂ S	-21.9	-17.8	-12.8	-9.0
CdS	-52.2	-42.8	-25.8	-13.6
CdS+5% In ₂ S ₃	-25.8	-15.5	-13.7	-9.2

個の粒子の定方向径の分布を調べ、粒子が定方向径を直径とした球であると仮定して求めた。Table IIにCd²⁺の濃度を変えた場合のゼータ電位を示す。CdS+5% In₂S₃のゼータ電位はCdS+1% Ag₂Sのゼータ電位とほぼ等しい。ゼータ電位が負から正に変わらないのは、Cd²⁺の吸着量が少なく表面電荷の反転が起らないためであると思われる。

B 101 ~ 115

B 201 ~ 228

B 301 ~ 321

+++++ B 会 場 +++++

(B 310 中止)

B 101 鉄およびニッケルアノード酸化皮膜のオージェ電子分光

北海道大学工学部 瀬尾真浩, 佐藤教男
 オハイオ州立大学 J.B. Lumsden, R.W. Staepfle

1 目的 ホウ酸ホウ砂中性水溶液 (PH=8.4) 中における鉄およびニッケルのアノード酸化皮膜の厚さ方向の組成分布を, オージェ電子分光装置と皮膜を外側から順次剥離するためのアルゴンイオン衝撃銃を併用することにより調べた。特にアノード酸化電位と皮膜の組成分布との関係を調べることを目的とした。

2 方法 純度 99.9% 以上の鉄およびニッケル試料をエメリー紙で研磨し, アルゴン気流中で焼鈍した後, 氷酢酸と過塩素酸の混合溶液中で電解研磨した。各試料とも脱気したホウ酸ホウ砂中性水溶液 (PH=8.4) 中で定電流カソード還元後, 溶液をとり換え各電位で一時間アノード酸化をおこなった。酸化後の試料はアルゴン雰囲気中で蒸留水と無水メタノールで洗滌乾燥し, アルゴン気流で満たされた円筒鏡型オージェ電子分光装置 (バリアン社製) 内に設置した。この装置には皮膜剥離用のイオン銃が付属している。装置の真空度を 10^{-9} torr 以上に保持した後, 8×10^{-4} torr のアルゴンを導入し, イオン銃で試料表面皮膜を順次剥離しながら表面組成の分析をおこなった。

3 結果 図1~図3に鉄およびニッケルのアノード酸化皮膜の組成分析結果を示した。各図の縦軸には皮膜を構成する元素のオージェ電子ピーク高さを鉄およびニッケルのオージェ電子ピーク高さで割った値が, 横軸には皮膜剥離時間がプロットされている。各図がアノード酸化皮膜の主成分は金属成分と酸素であり, 不純物として炭素, イオウ, ホウ素が含まれていることが判る。鉄のアノード酸化皮膜中の酸素と鉄のオージェピークの比は皮膜剥離時間と共に狭い一定比領域を通して減少するが一定比の値および領域の広さは電位の関数である。又, 皮膜中のホウ素の分布も電位に依存する。炭素は皮膜の表面付近では剥離時間と共に急激に減少するが下地の金属側で再び増加する傾向にある。

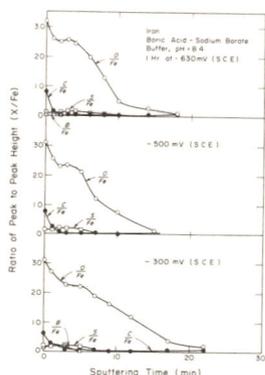


図1 鉄アノード酸化皮膜の組成分布 (低電位側)

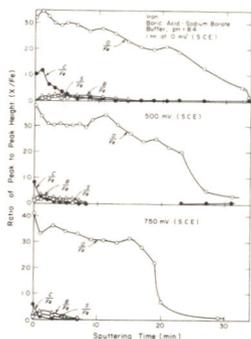


図2 鉄アノード酸化皮膜の組成分布 (高電位側)

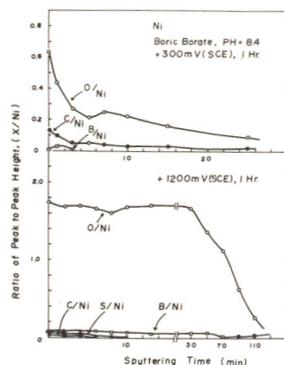


図3 ニッケルアノード酸化皮膜の組成分布

B 102 SnCl₂-HCl 水溶液から電析した錫樹枝晶の構造

埼玉大学工学部 野口文雄, 森本昭俊, 尾崎一郎, 菊池 実

〈目的〉 前報において電析錫樹枝晶は八面体晶, 針状晶, 剣状晶の3種類の典型的形態に大別され, 八面体晶は(001)面内に<110>方向に発達した単結晶であることを報告した。しかし針状, 剣状の結晶の構造には不明な点が見られたので, 本研究ではこれらの点を明らかにし, 電析条件と結晶配向との関係を調べることにした。

〈方法〉 初期電流密度, 浴組成, 浴温度の各電解条件を設定し, H字型円筒セルを用いて樹枝晶を電析させた。結晶の形態と表面構造の観察には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いた。透過ラウエ法と回転結晶法によるX線回折を行ない, 結晶の配向と内部構造を調べた。さらに傾角顕微鏡を用いて結晶面の傾角を行ない, X線回折の結果と合わせて樹枝晶の晶相を定め, その外部構造を明らかにした。

〈結果〉 結晶形態の変移点と電解条件との関係をFig.1に示す。電流密度が大きく濃度が小さいほど八面体(単結晶)が析出しやすく, これと逆の条件で針, 剣(双晶)が析出しやすい。この異なる濃度において電流密度の増加に伴って形態は剣, 針, 八面体の順で変化した。なお浴温度が高くなると針, 剣の析出する電流密度の範囲は小さくなった。

針状晶は<010>共通軸を回転軸として密充填面(010)面が57.2°回転した回転双晶であった。結晶は<101>方向にはほぼ57°の角度で分枝して(010)面内に2次元的に発達しており, 幹と枝は向い合う平滑な(101)面と糸線のある(010)面で構成されている四角柱であった。(Fig.2)

剣状晶は<010>共通軸を回転軸として(010)面が20.6°回転した回転双晶であった。結晶は<301>方向に(123)面内に平面的に発達しており, 結晶の表面には成長方向に対して左右対称に<111>方向に伸びる糸線が見られた。(Fig.3) 針状晶と剣状晶にみられる糸線はすべて帯状の(101)面で構成されていることが判明した。また双晶の回転角には十分な再現性が見られており, このことは回転における(010)双晶面における原子配列の乱れと関係があるものと推察された。体心正方格子とするβ-Snの(010)面における帯状配列を示す図形を2枚重ねて回転すると, 回転角に応じて大小さまざまな乱れの2次元の周期性が現れた。この乱れの周期を小さくする場合の回転角に実験で得られた回転角は完全に一致した。この場合, 針状晶の乱れの周期性は剣状晶のものより小さいことが判明した。

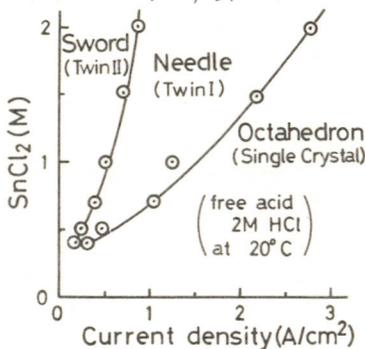


Fig. 1

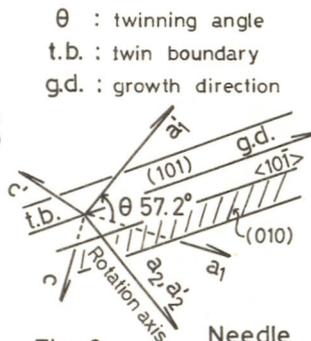


Fig. 2

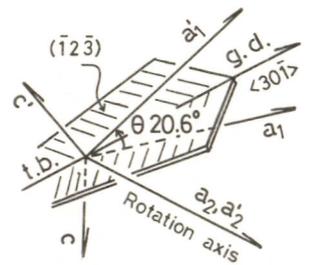


Fig. 3

A 103 ニッケル電析に及ぼす水素原子の影響

京都大学工学部 吉沢四郎, 吉武 優, 山川宏二

1) 目的

前報において、ニッケル電析はニッケルイオンの加水分解という先行化学反応を伴うこと、析出水素がニッケル電析過程の完了に大きな役割を果たしていること、及び電析初期においては水素原子が基質金属内部に拡散することも示した。本実験の目的は主として電流効率の測定からこの水素の影響を調べることである。

2) 方法

実験に用いた電析液は、 $1.008M NiSO_4$, $0.566M H_2BO_3$ の組成の液である。デューティ比の任意に与えられるパルス発生器を自作し、それを演算増中器、電流増中器に接続し、定電流パルス装置を構成し、電析初期における電流効率を測定した。次に厚 200μ 程度の圧延銅板に薄くニッケルメッキした試料を両側からはさみ、図1のようなバイポーラセルを構成し、片面から水素の供給、引き抜きを行い、そのときの電流効率を測定した。

3) 結果

定電流パルス法による電流効率の測定の結果を図2に示す。基質中水素原子濃度は他のパラメータが一定ならば休止時間の短い程高いはずであるから、水素原子濃度が高い程電流効率は大きいといえる。次にバイポーラセルによる電流効率の測定の結果の一例を図3に示す。これによると通電量の増大とともに、水素供給、引き抜きいずれの場合も電流効率が低下する。また水素供給の方が引き抜きの場合より電流効率が低い。金属中の水素原子濃度は電析層の成長とともに変化する。この水素濃度に影響を与えるパラメータと関連させ、ニッケル電析に及ぼす水素原子の影響を検討した。

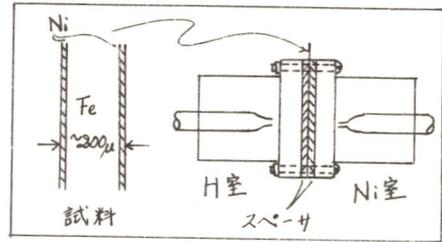


図1 バイポーラセル概略図

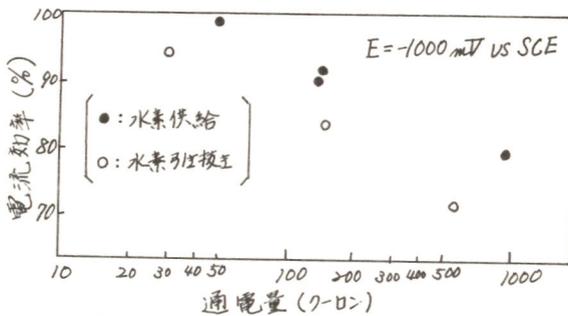


図3

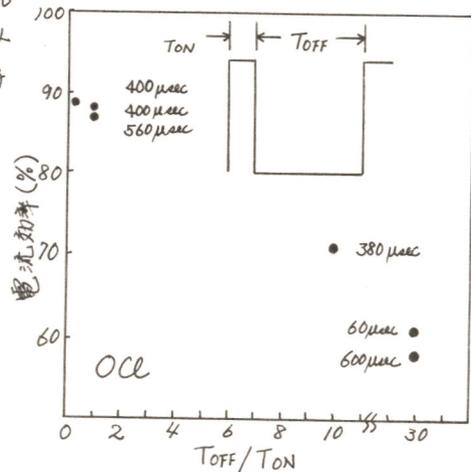


図2

B 104 フッ化黒鉛への湿潤剤の吸着量と析出量の関係

上村工業(株)中央研究所 山口文雄, 黒崎重彦
 京都大学工学部 渡辺信淳

1. 目的 異常な撥水性および撥油性を有するフッ化黒鉛(以下(CF)_nと略称する)をフルオロカーボン系カチオン界面活性剤を溶解したメッキ液に添加して活性剤を吸着させて電気メッキを行うと、メッキ金属中に(CF)_nを包含する複合メッキ膜が得られる。そこで(CF)_nへの活性剤の吸着量と(CF)_nの析出量との関係を検討して(CF)_nの析出機構説明の一助とする。

2. 方法 (CF)_nへのフルオロカーボン系カチオン界面活性剤[C₈F₁₇SO₂NH(C₂H₅)₂R]⁺I⁻の吸着量は、(CF)_nの添加前と吸着後の液中活性剤濃度をコロイド滴定¹⁾により求めその差から得た。また、メッキ膜への(CF)_nの析出量の分析は既報^{2,3)}と同様の方法で行った。

3. 結果 (CF)_nへの活性剤吸着等温線をFig.1に示した。これは(CF)_nの粒度が均一で表面積は(CF)_nに比例すると仮定した場合の関係である。この関係を平衡状態²⁾のLangmuirの吸着等温式 $k_1P(1-\theta) = k_2\theta$ (R.F.L., θ : 被覆率 P : 平衡圧 ここで濃度 C に置きかえる k_1, k_2 : 吸着および脱着速度の比例定数) に代入すると C/θ と C の直線性からLangmuir型の単分子層吸着であると考えられる。Fig.2に吸着量と析出量の関係を示した。吸着量が16mg/gまでは析出量はほとんど一定で16mg/gから急激に増加して19mg/gで飽和値に達した。また、カチオン性界面活性剤を吸着する(CF)_nをけん濁したメッキ液に有機アニオン源であるナフタリ-1,3,6-トリスルホン酸を添加すると(CF)_nの析出量は激減する。この事実を前報³⁾とあわせて考えると(CF)_nの析出量は粒子の荷電の正負と大きさの影響を受けるが必ずしも直線的でないこと、および前報³⁾とはやや異なった結果とまった。

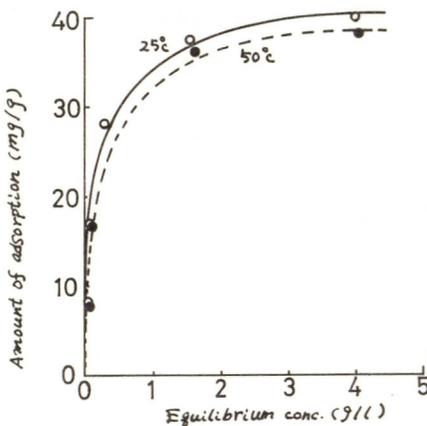


Fig. 1

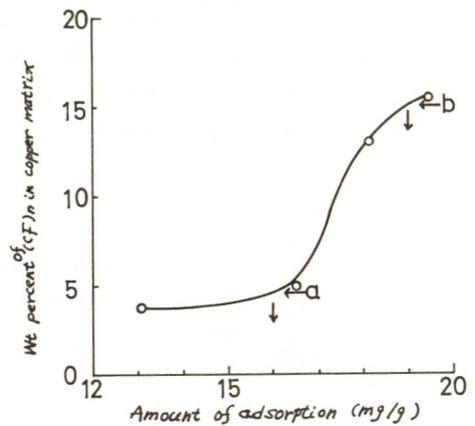


Fig. 2

文献

- 1) 千手諒一 高分子誌 407 (1973) 2) 山口文雄, 黒崎重彦, 渡辺信淳 電気化学誌 57 (1975) 3) 山口文雄, 岡本陽一郎, 黒崎重彦, 渡辺信淳 ibid. 43 2月号 (1975)

B 105 水素化ナトリウム (又は NaAlH_4) を用いる水素化物浴からのアルミニウムの電析

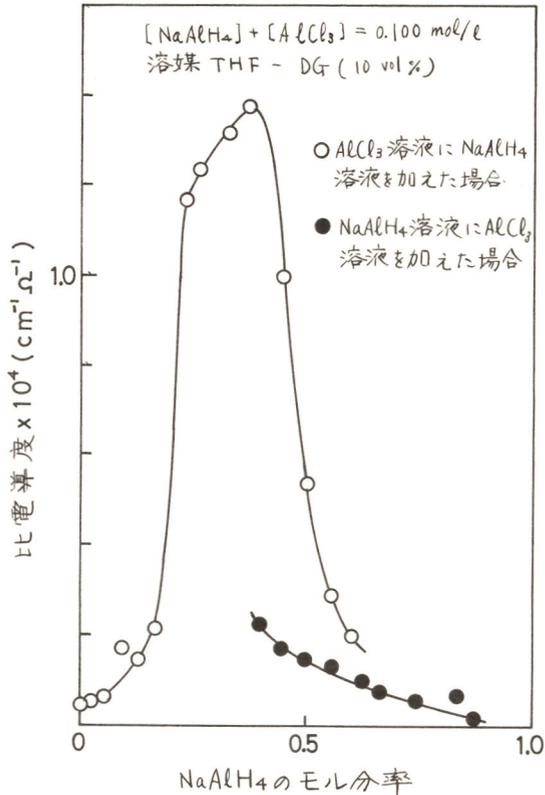
佐賀大学理工学部 芳尾真幸, 池田 進, 永松政俊

1. LiAlH_4 および AlCl_3 をテトラヒドロフラン (THF) などに溶解した水素化物浴からのアルミ電着についてはすでに報告した。LiHより製法がかなり容易であるNaHを用いてもアルミ電着が可能であることを見出した。本報はこの系について電導度、電流密度など電気化学的挙動を検討したものである。ただし、NaHはLiHと同じく有機溶媒に難溶であるため、THFなどに溶解可能で浴組成の調整が可能な NaAlH_4 を用い、これに AlCl_3 を加えて電解浴とした。

2. 電導度 : NaAlH_4 はTHFおよびジエチレングリコールジメチルエーテル(DG)によく溶解する。DG中では電導度は濃度とともに急激に上昇する。このことからDG中ではかなり会合しやすいことを示していると推定した。THF中では NaAlH_4 は LiAlH_4 と同程度の会合体を形成していると考えられるが、電導度は LiAlH_4 の方が大きい。図は $\text{NaAlH}_4 - \text{AlCl}_3$ 系の比電導度を NaAlH_4 のモル分率に対してプロットしたものである。溶媒はTHF-DG(10%)を用いた。この系ではNaClの沈殿は生じない。モル比($\text{AlCl}_3/\text{NaAlH}_4$)3で電導性のよい錯体が生成していることがわかる。 $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$ 系ではモル比3および1で電導性のよい錯体が生成するが、 NaAlH_4 を用いるとモル比1の錯体の生成は検出できなかった。

3. 電着 : DG単独溶媒では電着物の形状がよくないので、溶媒にはTHFを主として用い、これに芳香族系溶媒を混合した。THFのみでは良好な電着が得られる電流密度は 15 mA/cm^2 位までであるのに対し、THF-クロルベンゼン、THF-0-ジクロルベンゼン、THF-DG系の溶媒を用いると 30 mA/cm^2 まで可能となった。ここで浴組成はモル比2を用いた。THF-DG系以外ではかなり大量のNaClの沈殿が生成したが電導性はよかった。また AlCl_3 の代わりに AlBr_3 を用いても電解可能であった。

$\text{AlCl}_3 - \text{NaAlH}_4$ 系の電導度 (25.0°C)



B 106 臭化アルミニウム-N, N, ジメチルアニリン-O ジクロロベンゼン系からのアルミニウムの電析

徳島大学工学部 寺沢敏夫, 松井 弘, 久野武夫
九州大学工学部 石橋信彦

アニリン, およびアニリン類縁化合物と臭化アルミニウムよりなる溶融塩系浴からアルミニウムが良好な状態で電着する。これに関連して, 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.) 系をベンゼンなど他の溶媒に溶かした浴の電導度, 電流効率など電気化学的挙動を調べようとするもので, 本研究では, ベンゼン ($\epsilon=2.24$) より誘電率の大きい o-ジクロロベンゼン (以下 o.D.C.B.) ($\epsilon=6.23$) を溶媒とした浴の挙動を検討したものである。

$AlBr_3$ -D.M.A.-o.D.C.B 系の電導度は Fig 1 に示すように, D.M.A. に対する濃度が 50 mole% のときに $k=(3\sim4)\times 10^{-5}$ mho/cm² の極小値をもち, その両側で上に凸の変化を示す。電導度の極大値は 30 および 55~70 mole% に存在し, 付加物 $AlBr_3\cdot 2D.M.A.$, $Al_2Br_6\cdot DM.A.$ の解離によって生ずるイオン種と関連するものと思われる。

$AlBr_3$ 濃度 50 mole% 以下の浴では, 陰陽両極の電流効率は低く, しかも, Benzene 系に比して電着物の性状は悪く, 実際上使用できない。

$AlBr_3$ 濃度 50 mole% 以上の浴での陰極効率は低電流密度では, ほぼ 100% の効率を示すが, 50 mA/cm² では 20% 程度まで低下する。陽極電流効率は Fig 2 に示すように, 20~50 mA/cm² に極小をもち, おり低電流密度領域, 高電流密度領域で異なる溶解機構によることを示唆していると思われる。

この浴からの電着では $AlBr_3$ の対ベンゼン濃度 40 mole%, 対 D.M.A. 濃度 75 mole% 付近, 陰極電流密度 5 mA/cm² で良好な電着物がえられた。ただし浴のスローインクアワーはベンゼン系より劣っている。

また, この浴で, Cu 板上への Al の電着の初期過程の過電圧の測定結果では, $\log i_0 \sim 1/n$ の間に直線関係が成立し, 2 次元核の発生過程が律速であることを示した。

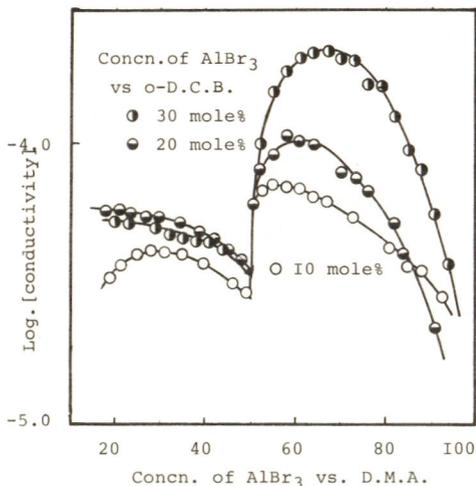


Fig. 1 : Concn. Log. κ

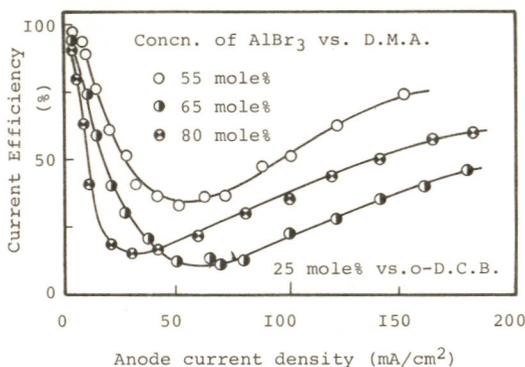


Fig. 2 : Anode current efficiency (%)

B 107 アンモニア添加ピロリン酸銅溶液からの銅の電析

北海道大学工学部 金野英隆, 永山政一

1. 第一鉄イオンの空気酸化反応は、水酸化オキシドコロイドの添加により促進される。これは Fe^{2+} イオンがコロイド表面に吸着することにより空気酸化されやすくなるためと考えられる。酸化反応が溶液中およびコロイド表面で並列に進行するとすれば、全反応速度は

$$-d(Fe^{II})/dt = k_1(Fe^{2+}) + k_2(Fe^{2+}) \quad (1)$$

で表わされる。 Fe^{III} コロイドに対する Fe^{2+} イオンの平衡吸着量の測定および酸化速度の解析によりコロイド表面における酸化反応の速度定数 k_2 を決定した。

2. 0.1M $NaClO_4$, 0.01M $NaHCO_3$, 25°C の溶液に $Fe^{III}(ClO_4)_3$ 溶液を加え、pH スタックにより pH 7.0 に調整して 30 分間 Fe^{III} の加水分解を行なう。得られたコロイド溶液に O_2-CO_2 混合ガス (1 気圧) を吹き込み CO_2 分圧を調節することにより pH を種々の一定値に保ち 30 分間沈殿を熟成させる。この溶液に $Fe^{II}(ClO_4)_2$ 溶液を添加し、 Fe^{II} 濃度の経時変化を測定した。 Fe^{II} は Fe^{III} を NH_4F でマスクしてのち 0-フェントロリン法で定量した。

3. 図 1 は $(Fe^{2+})_0 \sim 5 \text{ mg/l}$ の場合の (Fe^{2+}) の経時変化を示す。 Fe^{III} コロイドの添加により反応は著しく促進され、 Fe^{III} の量を増すと速度も増すなどの場合にも酸化反応は Fe^{2+} に関して一次反応とみなしうる。また Fe^{2+} イオンの Fe^{III} コロイドへの吸着はプロトンとカチオン交換反応

$$Fe^{2+} + Fe^{III} \cdot H^+ \rightleftharpoons Fe^{ad} \cdot Fe^{III} + H^+ \quad (2)$$

であり、その平衡定数は $K = (Fe^{ad})(H^+) / (Fe^{2+})(Fe^{III}) = 10^{-6.56} \text{ (mole/mg)}$ で表示できることがわかった。したがって (1) 式は

$$-d(Fe^{II})/dt = \{k_1 + k_2 K(Fe^{III}) / (H^+)\} (Fe^{2+}) = k_{obs}(Fe^{2+}) \quad (3)$$

のように書きかえられる。 k_1 はすでに Fe^{III} を添加しない条件下で測定してあるので、みかけの速度定数 k_{obs} の測定値から k_2 を計算できる。コロイド量および溶液の pH を種々かえて k_{obs} を測定し k_2 を求めた。実験の際、pH の調節は CO_2 分圧を調節して O_2 分圧を一定で行った。したがって k_1 および k_2 は酸素分圧の一次関数 $f(P_{O_2})$ に対する値と見た。

図 2 は k_2/P_{O_2} と k_1/P_{O_2} を pH に対してプロットしたものである。 k_2 はコロイド量によらずほぼ同じ値を示した。 $\log k_2/P_{O_2} \sim \text{pH}$ の傾きは $\text{pH} < 6.3$ で 0, $\text{pH} > 6.3$ で 1 であり、 $\log k_1/P_{O_2} \sim \text{pH}$ の傾きは 2 にくらべて小さい。図 2 にはさらに $(Fe^{III}) = 5 \text{ mg/l}$ と 10 mg/l の場合について $\log k_2 K(Fe^{III}) / (H^+) P_{O_2} \sim \text{pH}$ を破線でプロットしてある。(3) 式から明らかのように

液相で進行する酸化反応とコロイド表面で進行する反応の割合は k_1 と $k_2 K(Fe^{III}) / (H^+)$ の割合に等しいから、図 2 より pH の低い程度媒効果の大きいことが分る。

図 1

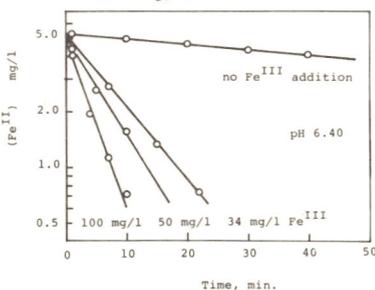
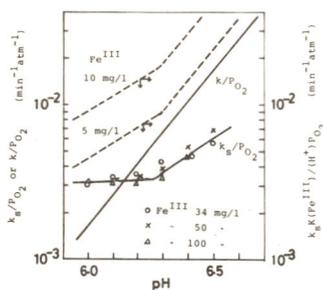


図 2



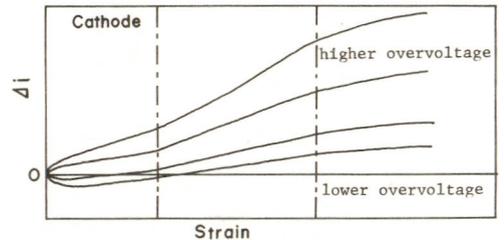
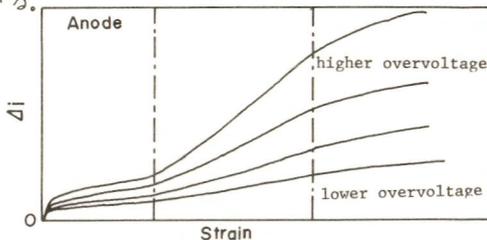
B 108 銅単結晶ひずみ電極における析出・溶解

東京工業大学大学院 正木彰樹
東京工業大学工学部 春山志郎

目的；金属の電析・溶解機構については古くは、Volmer らにより核発生・成長と考えられていたが、Kossel, Stranskiによる KSTモデル, Franck, Mott, Cabrera によるらせん成長理論などの気相成長理論がLorenzにより導入され、表面に突出したらせん転位によるステップの増殖および表面拡散律速によるステップ移動成長による機構が広く受け入れられている。しかしながら、その機構に基づく速度式の実験的検証には成功していない。もし、電析・溶解が上の機構に従うとすると、電析・溶解速度は、らせん転位密度に依存（近似的にはその平方根に比例）するはずである。著者は先に、無転位の銅ひげ結晶にねじり加工を加えて転位を導入し、電析・溶解速度は、ねじり角に比例して増大するが、その比例定数はアノード側が4倍であることを示した(Corr. Sci. in press)。本研究では、明確な相異を示す変形領域を有する銅単結晶を電極とし、酸性硫酸銅溶液中において走速度引張り変形により連続的に欠陥を導入し、その活性増加から析出・溶解機構についての現象論的証拠を得ることを目的としている。

方法；ブリッジマン法により単結晶銅板を作り、Stage I が十分長くなるような方位を選び電解切断により角柱状に切り出し、焼鈍、電解研磨して試料とした。これを脱酸素した酸性硫酸銅溶液中でポテンシオスタットにより電位を設定し、インストロン型試験機により走ひずみ速度引張り変形を行ない、表面積増加を考慮した単位面積当りの電流増加を求めた。

結果；用いた単結晶電極は、明瞭なStage I, II, IIIの3つの領域を持つ応力-ひずみ曲線を与える。電流-ひずみ曲線は応力-ひずみ曲線と全体の形状が非常に類似している。すなわちアノード分極時あるいは可逆電位においては、塑性ひずみの開始よりStage Iの初期部分でアノード電流は急激に増加し、それに続くStage Iでは、ほぼ飽和する。そしてStage IからStage IIへの遷移点付近で電流は再び増加を始め、Stage IIではひずみに比例して大きく増加する。一方カソード分極時には、Stage Iの初期部分での電流増加はゆるやかであり、とくに-10 mV以下の低過電圧では電流減少を示す。またStage IIにおいてはアノード分極時とほぼ同様のひずみに比例した大きなカソード電流増加を示す。Stage IIにおける電流増加はカソード、アノード両分極についてほぼ対称であるが、Stage Iにおける電流挙動は変形により導入される欠陥の質の変化を示している。

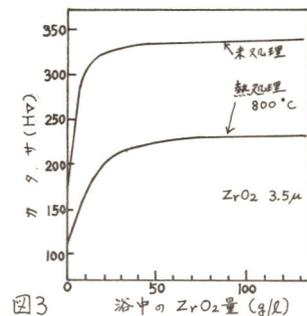
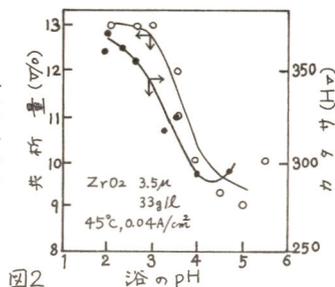
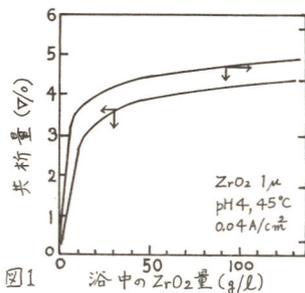


B 109 Ni-ZrO₂ 分散メッキの電着機構

大阪府立大学工学部 古川直治, 二宮一喜, 前田順久, 林 忠夫

目的) 分散メッキは、強化合金あるいは機能メッキとして注目され、その電着機構ならびに分散微粒子の共析条件と分散メッキ皮膜の性質との関連性が検討されている。本研究では、ニッケル(Ni)-酸化ジルコニウム(ZrO₂)分散メッキの電着機構について検討した。方法) 試料を複製するために、主としてワット浴(Ni²⁺; 1M)にZrO₂粒子(平均粒径1μおよび3.5μ)を添加した。一部の実験には硫酸ニッケル浴および塩化ニッケル浴(Ni²⁺; 1M)も用いた。陰極として裏面を絶縁したステンレススチール板を用い、電着したNi-ZrO₂メッキを陰極よりはがして実験試料とした。なお、メッキ浴は循環ポンプあるいはポリエチレン製のフロウを用いてかくはんし、ZrO₂粒子を均一に分散させた。電着試料は、ZrO₂の共析量を重量法で定量し、カタサをビッカース硬度計で測定した。また、ZrO₂の共析状態を顕微鏡で観察した。

結果) 図1に、ワット浴中のZrO₂(1μ)量と共析量およびメッキ皮膜のカタサとの関係を示した。なお、メッキ浴は循環ポンプでかくはんし、陰極は溶液の流れに平行に設置した。ZrO₂の共析量およびカタサは、ともに浴中のZrO₂量の少ない領域でZrO₂濃度に対して直線関係があり、約15~20g/l以上で飽和する傾向が認められた。これは、析出しつつあるNi陰極へZrO₂粒子が衝突することが共析の必要条件であり、また粒子は非電導性であるので浴中の粒子数が増えれば陰極に共析する割合には限度があることを示している。なおZrO₂の共析量の増加とともにNi-ZrO₂メッキのカタサは直線的に増加することを確かめた。また、メッキ浴として塩化ニッケル浴ならびに硫酸ニッケル浴を用いた場合にもZrO₂粒子の共析が認められた。図2に、ZrO₂の共析量およびNi-ZrO₂メッキのカタサとメッキ浴のpHとの関係を示した。メッキ浴のpHを約4.5から2まで低下させるとZrO₂の共析量およびメッキのカタサが増大し、浴の水素イオン濃度がZrO₂粒子の共析過程に影響を及ぼすことが認められた。また、NiおよびNi-ZrO₂メッキについて200~1000℃の範囲で真空中で熱処理を行なうと、約200~500℃の間でカタサの急激な低下が認められた。図3に、NiおよびNi-ZrO₂メッキのカタサに対する熱処理の影響を示した。熱処理によりカタサが低下するのは、Niの再結晶によるものと考えられるが、純粋なNiメッキに比してNi-ZrO₂メッキの方がカタサの変化が大きく、Ni-ZrO₂メッキのカタサならびにNiの析出反応に対する分散粒子の影響が大きいものと思われる。



B 110 3価のクロム塩を用いるFe-Cr合金の電着

大阪府立大学工学部 古川直治, 渡辺誠一, 林 忠夫

目的) 3価のクロム (Cr(III))塩を用いるCrあるいはCr系合金メッキの電着は、塩基性皮膜の形成されないpH2前後でのメッキが適し、またこのpHでの浴の緩衝作用は、DMF浴(約50%水溶液)がすぐれている。前報ではNi-Cr合金メッキについて報告したが、本研究では、Fe(II)-Cr(III)塩浴からのFe-Cr合金の電着についてもDMF浴が適用できるものと考へ、その電着機構を調べ安定な合金メッキ浴およびFe-Cr合金を得るための条件を検討した。

方法) メッキ浴として、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; xM , $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; yM ($x+y=0.8$), $NaCl$; $0.4M$, NH_4Cl $0.4M$, H_3BO_3 ; $0.15M$, DMF ; $400g/l$ を基本浴とした。試料電極として白金線(1mmφ), 対極として炭素板、また照合電極として飽和甘コウ電極を用いてFe-Cr電着のカソード分極曲線を30°Cで測定した(図1)。分極曲線にもとづいて一定の電気量(40C)で電着した合金メッキは、2N H₂SO₄中でアノード溶解し、FeおよびCrをそれぞれEDTA滴定および分光光度法により定量し、合金組成および電流効率を求めた。

結果) Fe(II)/Cr(III)=0.4(M)/0.4(M)の浴における合金メッキの組成および電流効率と電流密度との関係を図2に示した。約7mA/cm²の電流密度でFeの電着が始まり、Crは約10mA/cm²以上の電流密度で含有量が増すことが認められる。Fe析出の電流効率は、約45mA/cm²以上の電流密度でCr析出の電流効率が増すとともに減少し、またクロム析出の電流効率は約350~400mA/cm²以上の電流密度で減少した。また、電流密度の全範囲にわたって合金中のFeの割合がCrに比べて高いことがわかった。図3に、Fe-Cr合金メッキの組成(Cr%)および電流効率とメッキ浴中のCr(III)濃度(M)との関係を示した。Fe-Cr合金中のFeおよびCrの含有率は、それぞれの浴中濃度に対しほぼ直線的な比例関係があることが認められた。また、Fe析出の電流効率は常にCr析出の電流効率より大きいことがわかった。Fe-Cr合金メッキの電流効率は、Fe(II)/Cr(III)比に大きく依存し、Fe(II)/Cr(III)比が0.6/0.2から0.2/0.6に変わると電流密度60mA/cm²において80%から60%に低下した。これは、FeおよびCrの析出と同時に水素の発生ならびにCr(III)のCr(II)への還元反応が起こることによるものと考えられる。Cr(II)の生成については、金電極をメッキ浴に挿入しその電位変化ならびにCr(II)への酸化電流の測定により確かめることができた。

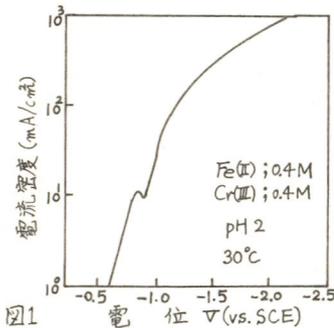


図1

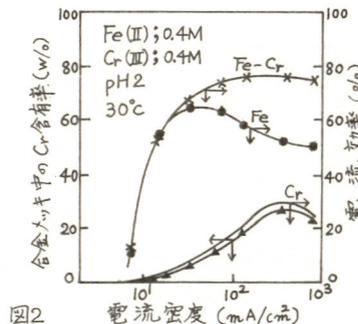


図2

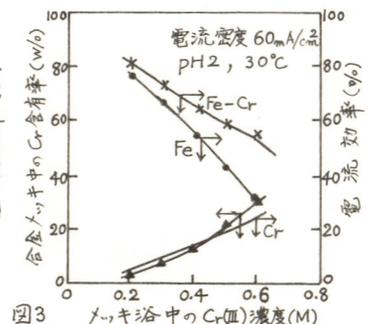


図3

B 111 CuSO₄ 水溶液中における Cu²⁺ イオンの拡散係数の測定

京都大学工学部 江畑 明, 森田正久, 粟倉泰弘, 近藤良夫

1. 目的 金属の製錬工程における各種の不均一系反応の速度論的解析には、拡散係数の評価が重要である。銅の電解精製は CuSO₄-H₂SO₄ 水溶液を用いて行なわれ、陰極表面の濃度境界層における Cu²⁺ イオンの拡散速度が陰極電流密度とその分布に大きい影響を与える。そこで本研究では CuSO₄ 水溶液および CuSO₄-H₂SO₄ 水溶液における Cu²⁺ イオンの拡散係数を測定し、またその活性化エネルギーを求めた。

2. 方法 本研究では、一回の測定で溶質の広い濃度領域における拡散係数を求め得る moiré pattern を用いた改良 Lamm 法を採用した。また二液静止界面の作成状況をホログラフィック干渉法により観察し、満足すべき二液界面が作成されることを確認した。

3. 結果および考察 測定結果の一例を図 1 に示す。CuSO₄ 水溶液中における Cu²⁺ イオンの拡散係数の CuSO₄ 濃度依存性は濃度の上昇とともに減少する。CuSO₄ 水溶液に 0.6 M および 1.2 M H₂SO₄ を添加すると、拡散係数は増加し、CuSO₄ 濃度依存性は減少する。また 1.85 M H₂SO₄ を含む CuSO₄ 水溶液中では拡散係数は再び減少する。これらの結果は Cole⁽¹⁾ の実験結果とよく一致した。

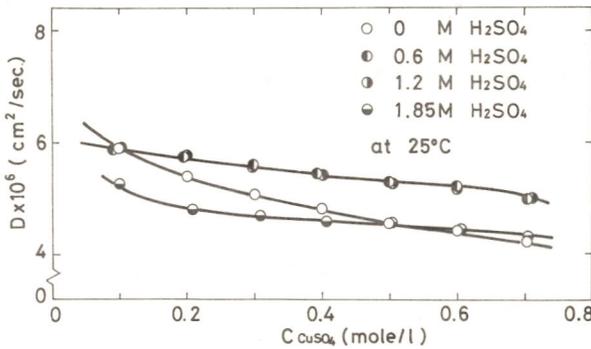


図 1 CuSO₄-H₂SO₄ 水溶液中の Cu²⁺ イオンの拡散係数

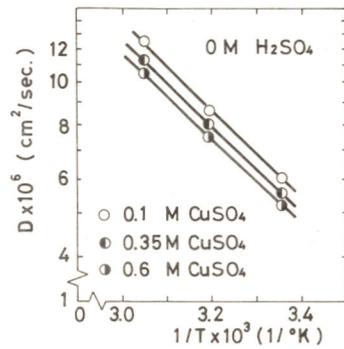


図 2 アレニウスプロット

CuSO₄ 水溶液に H₂SO₄ を添加すると、このように Cu²⁺ イオンの拡散係数が一旦上昇するのは、Cu²⁺ イオンの移動に伴う電解液内の局所的な電気的中性の条件が H⁺ イオンの存在によって満たされやすくなり、Cu²⁺ イオンと SO₄²⁻ イオンとの相互作用が緩和されて Cu²⁺ イオンの拡散が容易になるためと推測される。一方、H₂SO₄ 濃度がさらに増加すると Cu²⁺ イオンの拡散係数がかえって低下するのは、粘性係数の増加によって Cu²⁺ イオンの移動抵抗が増大するためと考えられる。

CuSO₄ 水溶液および CuSO₄-0.6 M H₂SO₄ 水溶液中における拡散の活性化エネルギーを求めるため、25°, 40° および 55°C において拡散係数を測定し、図 2 に例示するアレニウスプロットからそれぞれ 3.6 kcal/mole および 4.6 kcal/mole を得た。

(1) A. F. W. Cole and A. R. Gordon, J. Phys. Chem., vol 40, 1936, 736

B 112 ホログラフィック干渉法による陰極濃度境界層内の Cu^{2+} イオン濃度分布の測定

京都大学工学部 粟倉泰弘, 近藤良夫

1. 目的 矩形電解槽内の静止電解液中におかれた垂直平板陰極の表面では、電解によって生ずるその近傍の電解液の密度差によって上向き其自然対流が発生する。このような平板陰極表面の電流密度分布に関する理論解析は多く行なわれているが、その実験的検証としては限界電流密度における陰極平均電流密度の電極高さ依存性の測定などが行なわれているにすぎない。本研究では限界電流密度以下における陰極電流密度分布の理論解析と関連して、銅の電解における陰極濃度境界層について、その厚さ、濃度プロファイルおよび電極表面濃度を測定し、若干の検討を加えた。

2. 方法 陰極濃度境界層内の Cu^{2+} イオンの濃度プロファイルの測定には従来主としてマッハツェンゲン干渉法やジエミン干渉法が用いられた⁽¹⁾。しかしこの方法では電解槽の所要精度がきびしく、そのため高さ3cm, 巾1cm程度の小型電解槽について測定が行なわれたにすぎなかった。本研究ではさらに大型の電解槽について測定を行なうため、ホログラフィック干渉法を採用することとした。電解槽は巾13cm, 奥行0.7cm, 高さ10cmの矩形ガラス容器で、電極寸法は高さ9cm, 巾0.5cm, 極間距離は10cmであった。0.05Mおよび0.1M CuSO_4 水溶液を電解液とし、陰極電流密度を0.473ないし4.60 mA/cm²の間に変化させ、電極下端からの高さ1, 2, 4, および8cmの位置で測定を行なった。

3. 結果 陰極電流密度分布に関する理論解析では、濃度境界層における Cu^{2+} イオン濃度プロファイルを次のような関数によって表現することが多い。

$$\theta = \Theta \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^\omega$$

ただし y : 陰極表面からの水平距離, θ : 電解液本体と位置 y の間の濃度差, Θ : 電解液本体と陰極表面との間の濃度差, δ : 濃度境界層厚さである。測定結果をこの関数を用いて整理し, $\omega = 2.3$ を得た。この値は Ibl の求めた値⁽²⁾とよく一致する。0.05M CuSO_4 および 0.1M CuSO_4 水溶液で陰極電流密度がそれぞれ 0.473 ないし 2.76 mA/cm² および 0.473 ないし 4.60 mA/cm² の実験条件のもとで測定された Θ の実測値は濃度境界層内における Cu^{2+} イオンの泳動効果を考慮して求められる理論値とほぼ一致した。さらにこれらの Θ の実測値は平均電流密度 i に対しては $4/5$ 乗の依存性を, また電極下端からの高さ x に対しては $1/5$ 乗の依存性を示した。これらは陰極電流密度分布を一定とみなした場合の理論解とよく一致する。しかし 0.05M CuSO_4 水溶液で陰極電流密度がこれ以上になると Θ の実測値の x に対する依存性は $1/5$ 乗より小さくなった。これは濃度境界層内における Cu^{2+} イオンの物質移動過程が総括定数に影響を及ぼしはじめているためと考えられる。さらに濃度境界層厚さ δ に関しては, $\log(\delta/x)$ を $\log(S_c/Gr^*)$ に対してプロットして勾配約 $1/5$ の直線を得た。この勾配の値も $1/5$ と同様, 陰極電流密度分布を一定とみなした場合の理論値とよく一致した。ただし S_c はシュミット数, Gr^* は修正グラスホフ数である。

参考文献. 1) N. Ibl, Y. Barrada und G. Trümpler, Helv. chim. Acta., 32 (1957) 538

2) N. Ibl and R. H. Müller, J. Electro. Chem. Soc., 105 (1958) 346.

B 113 鉄電析反応速度に対する亜鉛イオン共存の効果

北海道大学工学部 石川達雄, 荻込洋一

1. 目的 積極的に合金を電析させようとする場合、あるいは特定金属のみを電析分離する場合には、数種の金属イオンの共存する溶液と電解することになる。また、水素発生反応の併起を避け得ない場合も多い。これらの系において、目的に応じた電解条件を選ぶには、まず、個々のイオン種についてのカソード分極特性を単純に重畳させて考える。これは丁度、個々のカソード析出反応が独立で相互に干渉しないことを前提としている。本研究は、前述の独立性あるいは相互干渉の程度を実験的に明らかにする目的を以って、特に水素発生反応を伴う鉄の析出反応に関して、通常、前者に対し大きな影響を持つといわれる亜鉛イオンが少量共存する場合の反応挙動を、分析化学的手法により検討したものである。

2. 方法 用いた基本の電解溶液は、 $\text{pH}=2$ の 0.5M -硫酸オー鉄と 0.5M -硫酸ナトリウムとの混合溶液であって、これに種々な濃度の硫酸亜鉛($5\sim 100\text{mM}$)を共存させたものである。電解槽は、特にカソード面における均一な電流分布の確保を配慮したものである。窒素飽和、 30°C において上記各種の電解溶液を、銅カソードおよび白金アノード間で定電位電解し、通過電流量を規制した電析物を化学的に分析する。通過電流量と金属析出量とから、鉄、亜鉛および水素発生の各部分反応電流を算出し、これらの電位依存性ならびに亜鉛濃度依存性から、鉄析出および水素発生に及ぼす亜鉛イオン共存の効果を検討する。また、亜鉛析出に対するオー鉄イオンの効果も検討する。なお、鉄の化学分析には、オルソフェナントロリン吸光光度法、亜鉛のそれには、ジチゾン抽出吸光光度法を用いた。

3. 結果 当初予想したように、鉄析出反応の副反応である水素発生反応は、亜鉛イオンの共存によって抑制されることが判明した。ただ、水素発生を抑制と共に、主反応である鉄析出速度も大巾に低下させてしまうので、鉄電析の電流効率は一上昇しない。なお、亜鉛を含む金属の電析効率も同じ傾向にある。鉄析出反応に対する亜鉛イオンの抑制割合は、特に、鉄析出の可能な比較的貴電位域において最も顕著である。例えば2%程度の共存によって、鉄析出反応速度は20~10%に低下してしまう。一方、亜鉛析出反応速度は、10倍のオー鉄イオンが共存していても、殆んど影響されない。

前述の亜鉛共存の効果は、亜鉛の析出不可能な貴電位域で最も顕著であることから、亜鉛共存に伴う電極表面変化、すなわち、水素過電圧の差異で説明することは、困難である。

B114 酵素-コラーゲン膜を用いた乳酸センサー

東京工業大学資源化学研究所 佐藤生男, 鈴木周一, 高橋不二雄

1. 目的 ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)を補酵素とする酵素を用いた電池系は, 特定の基質を定量するセンサーに適用できると考えられる。既にアルコール脱水素酵素-コラーゲン膜を被覆したアノードを用いて, エタノールセンサーの製作が可能であることがわかったので,¹⁾今回この原理の普適性を明らかにするため, 乳酸デヒドロゲナーゼ(LDH)をコラーゲン膜中に固定化したLDH-コラーゲン膜を用いた乳酸センサーについて検討することとした。

2. 方法 牛皮より調製したコラーゲンフィブリル液とLDH とから演者らの創案に係る電気化学的成型法²⁾によって, 酵素-コラーゲン膜を調製した。この酵素膜をつけた白金極をアノードとして用い, カソードとして炭素極を用いた。電解液として, 0.1Mリン酸塩緩衝液(pH7.7)に, 乳酸, NAD, フラビンモノヌクレオチド(FMN)を加え, 窒素気流下(25°C)で反応を行なった。図1に示す電池系を組立てた。電池系の回路を開いた状態では酵素反応にともないFMNH₂が生成するのでアノード電位が卑になった。電位が平衡に達したとき短絡放電して, 乳酸塩濃度と電流値との関係を求めた。

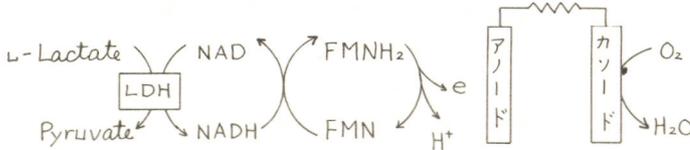


図1 酵素反応電池

3. 結果

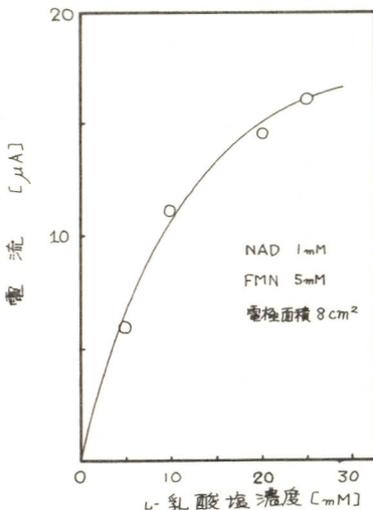


図2 乳酸塩濃度と電流の関係

酵素反応によって生成するNADHのみでは電極反応が進行しなかったが, 酸化還元系としてFMNを添加した場合, 電流の得られることが認められた。かくして, 図2に示したように乳酸塩濃度と電流値との間に相関関係のあることがわかった。さらに反復使用, pH, 温度などの適用範囲を検討したところ, このLDH固定化膜は乳酸塩用センサーとして用いられる可能性のあることを認めた。

文献

- 1) 鈴木 高橋 園部 昭和50年日化春季大会講演発表
- 2) Karube, Suzuki; *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **22** 51 (1972)
Aizawa, Karube, Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, **69**(1974)431
Suzuki, Sonobe, Karube, Aizawa, *Chem. Lett.* **9** (1974)

B 115 リン脂質-セルロースアセテート膜の電気化学的特性

東京工業大学資源化学研究所 加藤誠志, 軽部征夫, 鈴木周一

1. 生体は外界からの情報を各種刺激受容器の細胞膜によって膜電位の変化に変換してとらえている。演者らはこのような膜電位変化は、刺激によって膜の構造が変化し、膜中のイオン性残基が生成したり消滅したりするためと考えた。この仮定に基づくモデル膜として、光によって図-1のような構造変化を有するスピロピラン (SP) を含有するリン脂質-セルロースアセテート膜を調製し、その性質を調べた。

2. リン脂質として卵黄より抽出精製したレシチンを用いた。セルロースアセテート (CA) として酢酸セルロース (アセチル価 38%)、スピロピランとして 1,3,3-Trimethyl-6'-nitro [indoline-2,2'-2H benzopyran] を用いた。CA をアセトンに溶解し、これにレシチンのエタール溶液を添加し (スピロピラン膜の場合はさらにスピロピランを添加した)、溶解した後、キャスト法によってガラス板上に成形膜を得た。二室型ガラス製セルに膜をはさみ両室に各種濃度の塩溶液を入れ飽和甘汞電極を用いて膜電位を測定した。

3. レシチンセルロースアセテート膜 (LM) の一価カチオン溶液による膜電位の濃度に対するプロットは、レシチン含まない CA 膜と同様の傾向を有し、図-2 (Δ 印) に示すように約 50 mM を境にして 2 つの逆の傾きを持つ曲線からなる。膜抵抗は 100 k Ω 以下であることから、この膜電位はカチオンとアニオンの膜中の輸率の差に基づく電位と考えられる。従って約 50 mM を境にしてアニオンとカチオンの輸率の大小が逆転している。CaCl₂ 溶液による膜電位 (\square 印) のプロットは直線となり全濃度領域で Ca²⁺ が透過しにくいことを示している。

この膜にスピロピランを固定したスピロピラン膜 (SPM) は、暗所および紫外線照射下で赤紫色 (開環) を呈し、可視光照射下では無色 (閉環) となり、膜中の色素の構造は可逆的に変化する。暗所における膜と可視光照射下した膜の一価カチオン溶液中での膜電位は図-2 (\circ , \bullet 印) に示すように異なった傾きを有しており暗所における膜に可視光を照射すると図-3 のように 2 分以内に膜電位が上昇する。このような膜電位変化は光刺激によって膜中のスピロピランの構造が親水性 \rightarrow 疎水性となることに伴いイオンの輸率が変化したためと考えられる。

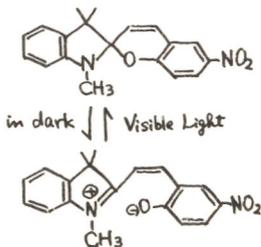


Fig-1 スピロピランの構造

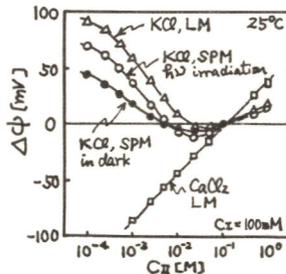


Fig-2 膜電位

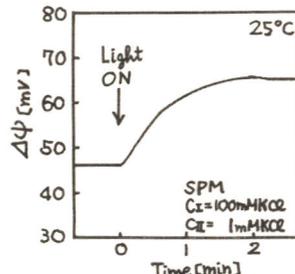


Fig-3 膜電位の光応答

B 201 アルミニウムラミネート板の糸状腐食(IV)

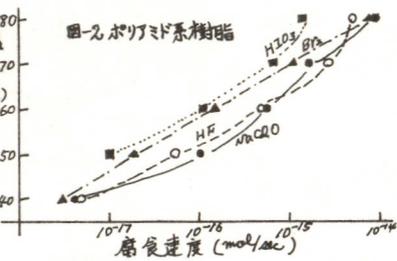
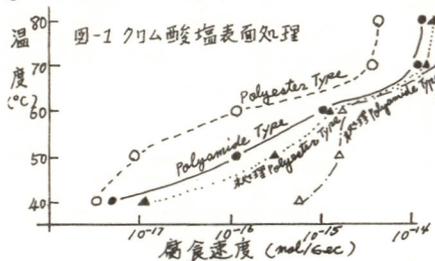
山梨大学工学部 早川保昌, 初鹿敏明, 関山繁利

これまで市販のアルミニウムラミネート板のエッチング加工後に発生する糸状腐食について、その要因となるレジストインク、腐食液、表面処理、温度、湿度などの影響を発露試験器(タバイ製 *Platinous Humidar PH-1*)内で電気抵抗の変化や腐食発生時間を測定した。そして糸状腐食の発生形態をXMA, SEM, 光学顕微鏡を用いて観察し、その発生要因、機構などについて報告した。^{1,2,3)}

今回は糸状腐食の発生時間に及ぼす要因として1)従来のリン酸に比較としてクロム酸塩($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 常温処理)の表面処理、2)従来のレジストインクの比較として耐食性インクの種類、3)腐食液中のハロゲンイオン($NaClO$, HF , Br_2 , HIO_3 各4%水溶液)の電気抵抗の経時変化について、また4)水洗時の流出CEイオン濃度の糸状腐食発生時間に及ぼす影響などについて検討を行なった。

実験は前回と同様な方法で行なった。その結果耐食性インクをレジストインクに用いた場合、糸状腐食は発生したがその発生頻度は少なく、腐食速度は他のいずれのレジストインクよりも遅延していた。クロム酸塩表面処理を施した紙料は各樹脂ともリン酸処理の場合の発生状態、腐食速度と差が認められなかった(図-1)。ハロゲンイオンを変えた腐食液の腐食速度は $NaClO \geq HF > Br_2 > HIO_3$ の順に遅延していった(図-2)。ここでエッチング作用を持たない Br_2 や HIO_3 は約2時間浸漬させて用いた。腐食生成物の析出状態は $NaClO$ では他のCEイオンを含む腐食液を用いた場合と差はないが、 HF の場合には $NaClO$ よりも幅の広い糸状腐食が発生した。 Br_2 や HIO_3 は70℃付近より *blister* が併発し80℃ではほとんど *blister* で占め糸状腐食は見られなかった。 Br_2 や HIO_3 はエッチング加工によって樹脂の劣化が激しく HF では樹脂の剥離が一部に見られた。水洗による流出CEイオンは3回洗浄以後はイオン交換水中に含まれるCEイオン濃度($2.25 \sim 3.75 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)と等しく、糸状腐食発生時間も3回洗浄以後は変らなかつた。

以上の結果表面処理することによってアルミと塗膜間の密着性が改善され耐食性が生じる。耐食性インクは密着性、透湿性の点で他のレジストインクよりも優れている。糸状腐食は洗浄水中のわずかなCEイオンによっても発生し、ハロゲンイオン間の腐食速度の差は電子親和力の順とよく対応し腐食反応の他に樹脂と化学、物理反応も同時に起こることがわかった。



Ref
 1. 電気化学会40会
 大会予稿集 (1973)
 2. 日本化学会第30春季
 年会 " (1974)
 3. 日本化学会第31秋季
 年会 " (1974)

B 202 カドミウム蒸着膜の腐食

山梨大学工学部 早川保昌, 初鹿敏明, 遠藤好司

1. 目的

活性な金属蒸着膜は、マッシブな金属に比して、比較的短時間に大気腐食の研究が行なえる。そこで本研究では、カドミウム蒸着膜の水及び塩酸雰囲気中での腐食挙動を、電気抵抗測定により検討した。

2. 実験

スライドガラス基盤 ($2.6 \times 7.6 \text{ cm}^2$) 上にカドミウム (純度 99.9961%) を真空蒸着させたものを試験片として用いた。この薄膜試験片を水 (20°C ; 17.54 mmHg) 及び 1% 塩酸 (20°C ; 700 ppm) 雰囲気中に曝気し、直流定電流電源を使用して、電気抵抗値の経時変化及び電流-電圧特性の測定を行なった。試験片の腐食性をあらわす目安として次の値を決定した。

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \Delta R_0 / R_0 \\ R_0 &: \text{蒸着後取り出した薄膜の抵抗値} (\Omega/\text{cm}) \\ \Delta R_0 &: \text{腐食性雰囲気中に一定時間曝気後の抵抗値} (\Omega/\text{cm}) \\ \Delta R_0 &= R_d - R_0 \end{aligned}$$

また抵抗変化率は、次式によって求めた。 $\gamma = \Delta R / R_d$, $\Delta R = R - R_d$
同様な方法で、 η -ブチルアミン曝気の影響も検討した。

3. 結果

図1に、塩酸雰囲気中でのカドミウム蒸着膜の抵抗変化率 γ の経時変化の一例を示した。 $\gamma_0 = 0.1286$ の場合は、明らかに、 $\gamma_0 = 0.0379$ の場合に比較して、早い速度で腐食が進行することがわかる。また、同程度の腐食性をもつ試験片 $\gamma_0 = 0.1286$ と $\gamma_0 = 0.1259$ について、 η -ブチルアミン雰囲気中に1時間曝気した時の効果をみると、短時間のうちは、 η -ブチルアミン曝気により、腐食が若干抑制されるが、長時間にわたるとかえって促進される傾向がみられる。 γ_0 が小さい方の試験片についても同様な傾向が見られる。図2には、水曝気による γ の経日変化を示した。 γ_0 値と腐食速度の対応は、塩酸曝気の場合と同様であった。水曝気後、1~3日の間に急激に抵抗値が増加することが示された。 η -ブチルアミンの効果は、塩酸曝気の時よりも持続性があるように思われる。また水曝気の際の電流-電圧特性の測定結果は、顕著なオーミック特性を示し、曝気日数に応じて勾配があがっていくことが示された。電流の極性を逆にしても変化はほとんど見られなかった。

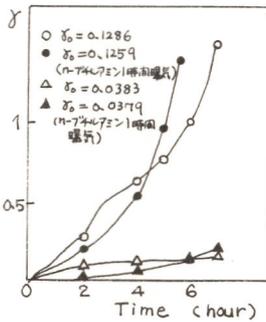


図1. 塩酸雰囲気

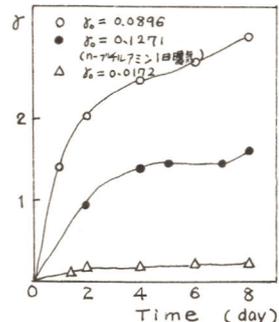


図2. 水雰囲気

B 203 硝酸マンガン熱分解時に生ずるタンタル陽極酸化皮膜の欠陥発生の観察

マルコン電子(株) 江口文雄, 高木恒平
東京芝浦電気(株) 高村 勉, 木原森下泰周

1. 目的 タンタル固体コンデンサ製造上重要な工程として陽極酸化処理したTa焼結体を $Mn(NO_3)_2$ 水溶液に浸し、ついでこれを加熱焼成し、 MnO_2 層を形成させる工程がある。この操作は何回が繰返されるので熱分解過程で酸化皮膜が著しく劣化することが予想されるが、この点はまだ明確にされていない。そこで劣化の状況を把握することを目的とし、焼成を繰返すことにより生ずる欠陥を Anodic print 法^{*)}で観察することにした。

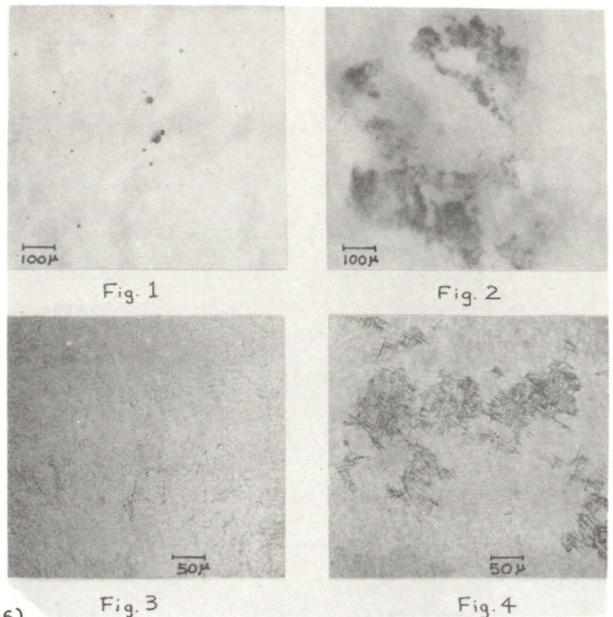
2. 方法 真空焼鈍(1800°C 10分)したTa箔(純度99.95%)を試料とし、これに充分な前処理をほどこしたのち、0.01Nリン酸中、 $1mA/cm^2$ で10voltまで定電流化し、ひき続き同電圧下で残余電流がほぼ一定になるまでエージングした。この試料につき $Mn(NO_3)_2$ を満たした容器中で400°C、20分間加熱焼成した。焼成を所定回数繰返し、表面に生成した MnO_2 層を $HNO_3-H_2O_2$ から成る溶解液にて溶解除去した。ついで陽極酸化時と同じ電圧を10分間印加し、Anodic print法の操作を行ない欠陥を観察した。

3. 結果 焼成回数1, 3, 5, 10, 15, 20回の試料につき観察した。5回以下では肉眼で観察できる程大きくプリントされた欠陥はほとんどなく、顕微鏡下で見られるものも小さな点状でその数も少ない(Fig. 1. 焼成回数5回のプリント)。しかしさらに焼成を繰返すと欠陥数も増加し、15~20回焼成した場合、プリントされる欠陥は島状になった。(Fig. 2. 15回焼成後のプリント) この島状のプリント部分に対応する酸化皮膜を観察すると明らかに結晶化が起っていることがわかった。(Fig. 3と4に焼成5回と15回後の酸化皮膜表面を示す) これら結晶化の領域は回数増加と共に増加し、プリントも大きく顕著になった。

ブランクとして熱サイクルのみの影響や MnO_2 を溶解させる溶液による影響も観察したが、プリントされる欠陥もほとんどなく、酸化皮膜の結晶化も起っていなかった。これらのことから、硝酸マンガンの熱分解が、欠陥生成や酸化皮膜の部分的結晶化を促進する主因であると推論した。

*) Ta酸化皮膜と対向電極間にKI-starch gelを含む紙をセットし、電圧印加して欠陥部をプリントする方法。

Gr. P. Klein; J. Electrochem. Soc., 113, 345, (1966)



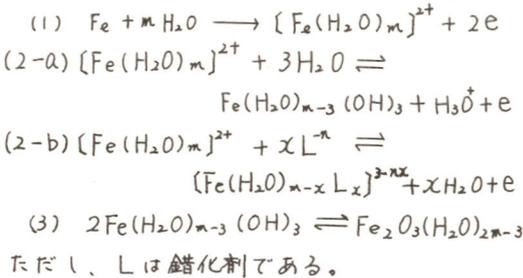
B 204 鉄の不働態化速度と錯生成反応

山口大学工学部 小倉興太郎, 大江田孝

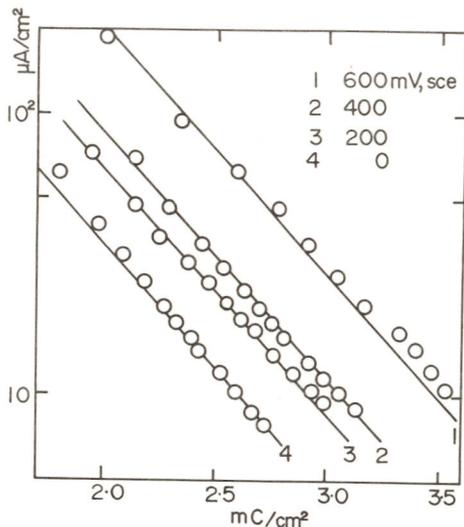
(目的) 定常状態における鉄の不働態化電極は最近の電気化学的およびエリフソメトリ一法による研究によってかなり明らかにされた。しかしながら不働態化の機構あるいは *layer* の成長機構に関する同意はない。本報では、鉄の不働態化におよぼす溶液側の因子的知見を得る目的で、錯化剤の存在する電解液中での鉄の初期不働態化速度を研究した。

(方法) 試料電極は純度 99.9% の多結晶鉄板で電解研磨, 陰極還元後使用した。電解液としては精製窒素ガスで充分脱気されたホウ酸ホウ砂混合液に一定濃度の錯化剤, シュウ酸塩 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), タイロン ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$), フェロン ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{NSI}$), edta ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$) 等を加えた溶液を用いた。鉄の不働態化は定電位法で行ない、電流はレコーダーまたはオシロスコープに記録させた。酸化電気量, Q_a , はアラニメーターを用いて図積分によって求められた。

(結果) 図に示されているように錯化剤を含む電解液中での酸化電流, i , の対数値と Q_a は直線関係にあった。この関係は錯化剤が存在しなくても、あるいはその種類にかかわらず成立した。しかしながら、この勾配は錯化剤によって影響された。また種々の酸化電位, ϕ , における Q_a は電位と比列関係にあり、その傾きは錯化剤の存在によって影響されなかった。さらに、酸化初期の電解液を採取して、フェナントリンを指示薬として吸光度測定を行なうと、510 nm に吸収極大を持つ吸収曲線が得られた。これらの結果から、錯化剤を含む溶液中で、まず鉄は 2 価イオンとして溶解する。次に、2 価鉄イオンが酸化され、水酸化物として陽極析出する反応と鉄錯イオンの生成反応の競争が鋭く、析出した水酸化物は、さらに皮膜の成長反応に関与する。結局、この実験条件において、次の鉄不働態化機構が提案された。



図, $10^{-3} M/l$ のフェロンを含む電解液において、種々の酸化電位における電流対数値と電気量の関係



B 205 水酸化クロム沈でん膜の膜特性

北海道大学工学部 坂下雅雄, 佐藤教男

1. 腐食性水溶液中にて金属上に生成する腐食生成物沈でん膜は金属に接する電解質と見なすことができる。したがって、金属の腐食現象は沈でん膜の膜特性に依存する。著者等は人工的に作成した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沈でん膜の膜特性として固定イオン濃度、イオンの選択的透過性、およびイオンと水の輸送現象を既に報告した。本研究では $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沈でん膜の固定イオン濃度とイオンの選択的透過性を調べ、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結果と比較した。

2. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沈でん膜は $0.15\text{M Cr}(\text{NO}_3)_3$ と 0.2M NaOH により膜電位測定用セルの中央に固定したセルローソ膜の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 側に作成した。セルローソ膜の厚さは 0.02mm 、沈でん膜生成後の全厚さは 0.03mm であり、膜の面積は 0.5cm^2 である。膜電位は $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{飽和KCl}|$ 溶液 I | 膜 | 溶液 II | 飽和 KCl | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ 系の電位差 ($\psi_2 - \psi_1$) とし、電位差計 (ベックマン SS-2) で測定した。

3. 図1に $\text{NaCl}(1 \times 10^{-2}\text{M})|\text{Cr}(\text{OH})_3|\text{NaCl}(x\text{M})$ 系の膜電位と平均活量比の対数 ($\log a_2/a_{0.01}$) の関係を示した。 Na^+ と Cl^- の輸率を T_+ 、 T_- とすると、膜電位は(1)式で与えられる。図1と(1)式より $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沈でん膜は $T_- \gg T_+$ である陰イオン交換膜であり、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}\text{M}$ の濃度域における Cl^- の見かけの輸率は 0.96 である。他の陰イオンに対してと同様の結果が得られ、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沈でん膜は陰イオン種に対して大きな選択的透過性を示した。

図2は $\text{NaCl}(C_1)|\text{Cr}(\text{OH})_3|\text{NaCl}(C_2)$ 系にて一定濃度比 ($C_1/C_2 = 10$) とした場合の膜電位と濃度 ($-\log C_2$) との関係を示したものである。イオン交換膜の固定電荷理論より、陰イオン交換膜の膜電位と $1-1$ 価電解質濃度との関係は(2)式で与えられる。ここで X は固定イオン濃度、 $U = (\bar{u} - \bar{v})/(\bar{u} + \bar{v})$ であり、 \bar{u} 、 \bar{v} は陽、陰イオンの膜内易動度である。図2の曲線は X および \bar{u}/\bar{v} を変数とした膜電位の計算値である。膜電位の測定値と計算値の比較より、 $X \approx 0.1(\text{N})$ 、 $\bar{u}/\bar{v} \approx 0.5$ であり、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の値に比べていづれも小である。

図3は $\text{NaCl}(1 \times 10^{-2}\text{M})|\text{Cr}(\text{OH})_3|\text{NaX}(x\text{M})$ 、 $X = \text{Br}^-$, I^- , NO_3^- , or ClO_4^- 系における bionic 電位である。 $a_{\text{NaCl}} = a_{\text{NaX}} = 9 \times 10^{-3}$ における電位と(3)式より求めた X^- と Cl^- の輸率の比 (T_X/T_{Cl}) は Br^- 、 NO_3^- 、 I^- 、および ClO_4^- に対して各々 0.61 、 0.52 、 0.29 、および 0.12 である。したがって、選択性の序列は $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$ であり、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ における $\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ と異なる。また $\text{Cr}(\text{OH})_3$ では選択性の差が大きい。

(1)

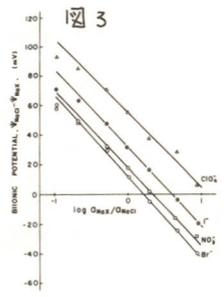
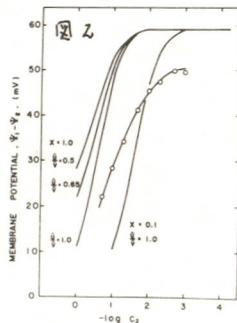
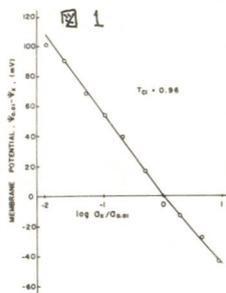
$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{RT}{F} (T_+ - T_-) \ln \frac{a_2}{a_{0.01}}$$

(2)

$$\psi_1 - \psi_2 = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{C_1 \sqrt{4C_2^2 + X^2} + X}{C_2 \sqrt{4C_1^2 + X^2} + X} - U \ln \frac{\sqrt{4C_1^2 + X^2} - XU}{\sqrt{4C_2^2 + X^2} - XU} \right\}$$

(3)

$$\frac{T_X}{T_{\text{Cl}}} = \exp \left\{ -\frac{F}{RT} (\psi_{\text{NaCl}} - \psi_{\text{NaX}}) \right\}$$



B 206 Polarization Behaviour of Chromium in Sodium Sulphate Solution.

カイロ大学 M.S. El-Basiouny
東京工業大学工学部 金子正己, 春山志郎

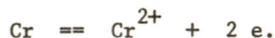
Introduction The excellent corrosion resistant of the austenitic iron-chromium-nickel stainless steels in dilute acids stems to a large extent from the presence of chromium oxide enriched in the passive film.

Extensive polarization studies have been conducted on the alloys and the individual components in order to understand the mechanism of passivation. However only a few systematic studies seems to have been made on the anodic dissolution of chromium in active and transpassive state. In this work the polarization measurement of the active and the transpassive dissolution of chromium was made in the acidic sulphate solutions of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 3.0pH.

Experimental Specimen was abraded using emery paper until it become a mirror bright. It was washed with distilled water, degreased in acetone, then dried by a jet of air. The electrolytic cell was made of pyrex glass. It has two compartment separated by sintered glass and has an inlet and outlet for hydrogen bubbling. A platinum electrode ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) was used as a counter electrode. Potentials were referred to N.H.E.. Electrolyte solution was a mixture of 0.5M sodium sulphate and sulphuric acid and the pH was adjusted by the mixing ratio. Before each experiment the solutions were saturated with hydrogen and pre-electrolysed at -900 mV (S.C.E.) using the test electrode as a cathode and Pt electrode as anode for 10min. Polarization measurements were made using an electronic potentiostat, and current was measured 1 min after the polarization setting.

Results A typical anodic polarization curves of chromium in the active and the active-passive transition state are shown in Fig.1. The partial anodic current density, corresponding to the active chromium dissolution reaction show Tafel (straight) regions, independent of pH of the solution.

The anodic dissolution reaction is characterised by an anodic Tafel slope of 60mV/decade, $(2.303RT/F)$. The dissolution of chromium in this pH range can be treated simply to take place with the formation of chromious ion Cr^{2+} ,



This is confirmed from the bluish green colouration of the test solution during the experiment.

The transpassive dissolution of chromium takes place through a potential range depending on pH of the solution. The transpassive dissolution curve (Fig.2) shows straight line having slope which increased with pH (45 ~ 65 mV/decade). The order of reaction in the transpassive state with respect to hydroxyl ion was found to be around 1, $(\text{OH}^-) \approx 1$.

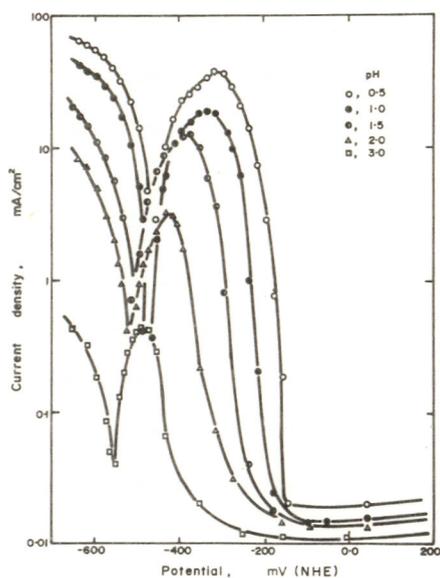


Fig. 1. Polarisation curves of active, active-passive chromium at different pH values

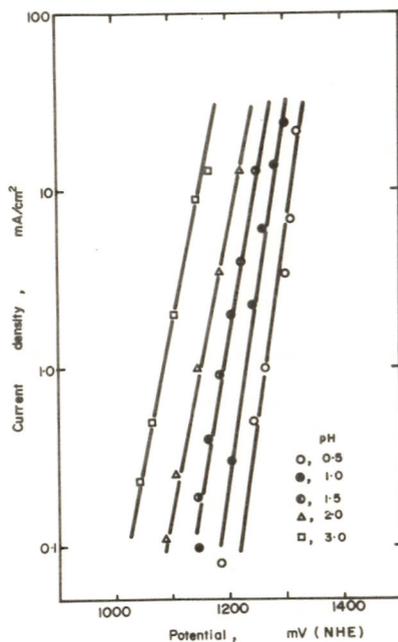


Fig. 2. Polarisation curves of transpassive chromium at different pH values

B 207 酸化皮膜を持つ電極の周波数応答

東京工業大学工学部 水流 徹, 春山志郎

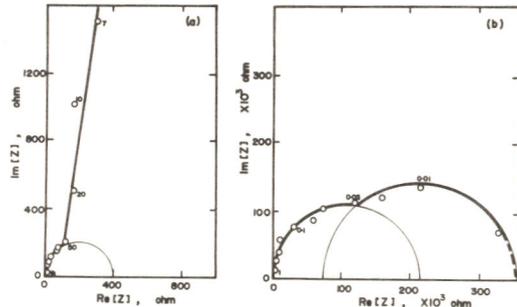
目的 酸化皮膜を持つ電極のインピーダンスはいくつかの金属について測定されているが、極めて薄い皮膜であるFe不働態では測定法、結果の解析については十分納得できるものは少ない。界面インピーダンスの測定には交流ブリッジ法と方形波充電法などがあり、解析の簡便さから交流ブリッジ法が広く用いられている。しかし低周波数域における測定はできないことや定電位分極中の測定では規制電位に問題が残る。本研究では電流と電位波形の直接測定により酸化皮膜に覆われたFeおよびCu電極の交流応答を解析した。

方法 電解研摩したFeまたはCu電極を十分に定電流陰極還元 ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) した後(ホウ酸-ホウ酸ナトリウム混合液 pH 8.39) を交換しておポテンシオスタットにより30分間定電位酸化した。その後参照電極(飽和カロメル電極)とポテンシオスタットの間に正弦波発振器を挿入して、ポテンシオスタットの設定電位に $\pm 5 \text{mV}$ の交流電圧を重ねた。この時の電流および電位を微小電流増幅器とインピーダンス変換器を前置した2現象オシロスコープおよび2ペンレコーダーにより記録した。各設定電位において $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^4 \text{ Hz}$ の広い周波数範囲にわたり周波数応答を測定した。

結果 電極系の周波数応答の表示にはいくつかの方法がある。本研究では、自動制御関係で多く使用されるインピーダンス軌跡による表示とボード線図を用いて解析した。図は0.5V(vs. SCE)におけるCu電極のインピーダンス軌跡である。高周波数部分に1個の半円と超低周波数部分に1ないし2個の半円からなっていることがわかる。インピーダンス軌跡およびボード線図より、Cu電極に対して、RC並列結合回路を2組(あるいはそれ以上)直列に接続した等価回路を描くことができ、それぞれのRC並列回路が、酸化皮膜内部および酸化皮膜溶液界面のインピーダンスに対応することがわかった。

Fe不働態電極の周波数応答は、インピーダンス軌跡およびボード線図の形状により、不働態領域が3つの部分に分けられることを示している。Flade電位に近い低い電位領域および酸素発生電位に近い高い電位領域では、Cu電極と同様にインピーダンス軌跡において、高い周波数部分に半円があらわれる。一方両者の中間の不働態領域においては、ボード線図はほとんど容量性成分のみである。この電位域では不働態電極の電流-電位曲線がほぼ理想分極特性を示すことと一致する。

さらにインピーダンス軌跡およびボード線図に得られた不働態電極系の等価回路について検討を加える。



Impedance locus of Cu electrode oxidized at 0.50V (a) high frequency range, (b) very low frequency. (Number in the figure represent the frequency.)

B 208 Fe_3O_4 の電極挙動

東京工業大学大学院 正村克身
東京工業大学工学部 春山志郎

(目的) Fe_3O_4 のカソード分極挙動については Engell の実験 (1950) および Vermilyea の理論的研究 (1966) などがある。本研究ではこれらの検証および定量化を行なうとともに交流分極法により、 Fe_3O_4 の溶解反応機構を解析することを目的とした。

(実験方法) 本研究では準定常分極曲線を得るために電位走査法 (走査速度 100 sec/分 ~ 1000 sec/分) を用いた。また交流分極測定には、ポテンシオスタットによる電位規制下での微小交流分極による波形の直接観察法を用いた。溶液は過塩素酸-過塩素酸ナトリウム混合液で、活性銅を通した N_2 ガスにより 48 時間以上脱気し酸素を除去して用いた。

(試料) 試料は工業用電極に用いられる、 Fe_3O_4 を切出し、1000 番のエミリー紙で研磨したものを使用した。

(結果) Fe_3O_4 のカソード分極曲線は Fig. 1 に示すように、特有の電流ピークを生ずる。この電流は Vermilyea の溶解速度式

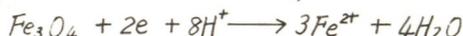
$$i = \frac{2If}{\exp - \frac{\alpha - z - F}{RT} \eta + \exp - \frac{\alpha + z + F}{RT} \eta}$$

i_f : 自由溶解電位におけるカソード電流

η : 自由溶解電位からの過電圧

に従うものと考えられる。この速度式によるとピークのアノード側の電流はアニオンの離脱律速であり、カソード側の電流はカチオンの離脱が律速している。

また溶液の吸光分析の結果から、このピークにおける全反応は



であり、電流の pH による変化から、ピークにおける Fe_3O_4 の溶解の律速段階は $[O^{2-}]$ および $[Fe^{2+}]$ のヘルムホルツ層の通過であると推定した。ボード線図で表示した交流応答の一例を Fig. 2 に示す。この結果から Fe_3O_4 の等価回路は下図となり、これについて考察する。

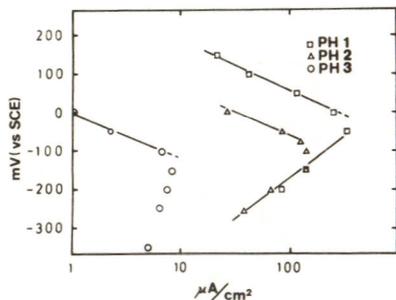


Fig. 1 Current-potential relationship of Fe_3O_4 in various pH solution.

the equivalent circuit

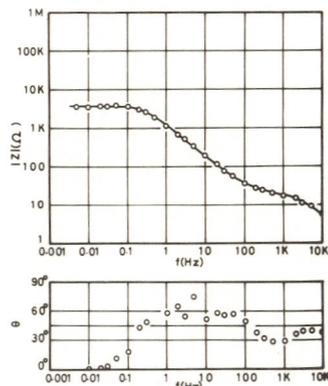
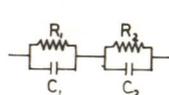


Fig. 2 Bode diagram of faradaic impedance for Fe_3O_4 at +100mV (SCE) pH2.

B 209 Cu-Ni 合金不働態皮膜の pH による変化

小山工業高等専門学校 奥山 優

1. 緒言

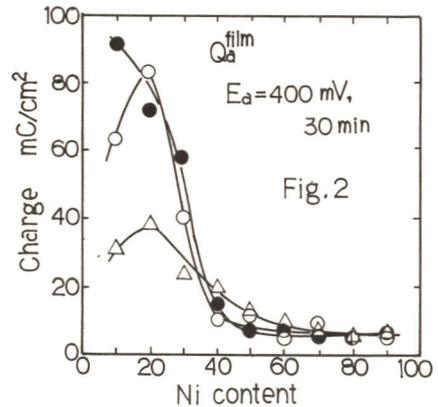
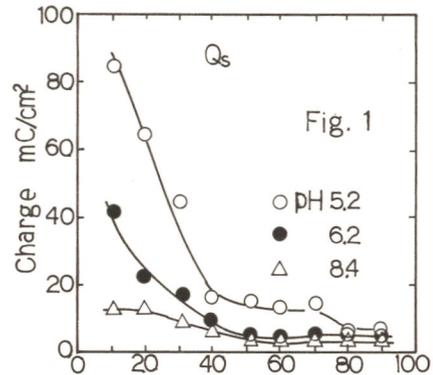
前報で中性ホウ酸-ホウ砂緩衝溶液中で生成する Cu-Ni 二元合金 (モネル合金) の不働態皮膜についてその化学組成を中心に検討を加え、結果を報告したが、その結果、耐食性合金ほど皮膜は薄く、皮膜量は耐食性の臨界組成と平行な関係にあることを認め、そしてこれを支配する因子は皮膜中の Ni_3O_4 成分であることを示唆した。本報では更に溶液の pH を種々変化させた時に現れる合金の臨界組成の変化と合金の不働態皮膜の化学組成及び性質との関連性を純 Cu, 純 Ni などの実験結果を基礎に定量的に明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

材料は亜硫酸銅、電解ニッケルを真空溶解して Ni wt.% で 10% 毎に 9 種の合金を製作し、圧延、焼鈍を行なった。溶液は 0.15 N ホウ酸と 0.15 N ホウ砂水溶液を適量混合して pH 5~9 まで変化させ、陽極酸化実験に用いた。酸化はポテンシオスタットにより 30 分間行なったが、溶液 pH 変化の比較の為に $E_a = 400 \text{ mV}$ を用いた。陰極還元クーロメトリーは全て pH 8.39 の緩衝溶液中で行なった。溶液は 20 時間以上貯液槽中で精製 N_2 ガスにより脱酸素された。陽極酸化過程で溶解する Cu^{2+} , Ni^{2+} イオンは、各々 DDTC 法、ジメチルグリオキシム法によって吸光分析を行なった。実験は全て室温で行なった。

3. 結果

(1) pH 5~9 の範囲で生成する不働態皮膜の化学組成、構造には本質的変化はなく、純 Ni, 純 Cu 上に生成する各不働態酸化物の混合から成ると考えられる。(2) 合金の陽極酸化における溶解量の Ni 組成に対する変化を Fig. 1 に示したが、これは不働態皮膜量の Ni 含有率依存性 (Fig. 2) と平行関係にあり、しかもいずれもその変化率は pH の低いほど低 Ni 組成側へシフトしている。(3) 臨界組成以下の合金では皮膜量は純 Cu のそれより大きい。純 Cu の実験からこれは Cu_2O と異なった $Cu(OH)_2$ の存在によるものと結論された。(4) 皮膜中の Ni_3O_4 含有率の Ni 組成依存性は pH による耐食性の臨界組成のシフトと同じ傾向にあり、 Ni_3O_4 が重要な因子であることを認め、(5) 20% Ni 合金は、最も厚い皮膜を形成し、特異な組成と考えられる。



B 210 金属のねじり変形とアノード溶解

東京工業大学 浅和 悟, 大原孝文, 向 正夫

目的; 金属の塑性変形とその電気化学的挙動との関係については、従来応力腐食割れ現象と関連して多くの研究がおこなわれてきた。しかし、それらの多くは皮膜の存在する系、あるいはすでに腐食が進行している系についての研究であり、この現象を基礎的に理解するにはかならずしも適していない。

本研究では、脱酸素した酸性硫酸銅溶液中で、純銅丸棒試験片をポテンシオスタットを用いて当初の可逆電位に拘束した状態で、ねじり変形を与えたときの電流の経時変化の測定をおこない、塑性変形とアノード溶解について検討し、以下の結果を得た。

結果と考察; 脱酸素した酸性硫酸銅溶液中で、純銅試験片をポテンシオスタットで、その可逆電位に拘束し、一定の変形速度($\dot{\theta}$)でねじり変形を与えてゆくと (i) 単調に増加するアノード電流が流れ、しだいに定常値に達する傾向を示す。(ii) 変形を中断すると、アノード電流は指数函数的に減少し、零になる。これら (i), (ii) の現象は、塑性変形によるアノード溶解が、塑性変形によるアノード活性面の出現と、アノード溶解による活性面の不活性化の2つの現象に関係していることを示している。

いま、一定変形速度($\dot{\theta}$)でねじり変形を与えたときのアノード電流は(途中の計算式を省略して)

$$i = \begin{cases} \alpha \dot{\theta} (1 - e^{-t/\tau}) & 0 \leq t \leq t_0 \\ i_0 e^{-(t-t_0)/\tau} & t \geq t_0 \end{cases} \quad (1)$$

ただし $i_0 = \alpha \dot{\theta} (1 - e^{-t_0/\tau})$

であらわすことができる。ここで α : 定数, τ : 時定数

塑性変形によって流れた全電気量 Q は (1) 式を積分して得られるから

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{\infty} i dt \\ &= \int_0^{t_0} \alpha \dot{\theta} (1 - e^{-t/\tau}) dt + \int_{t_0}^{\infty} \alpha \dot{\theta} (1 - e^{-t_0/\tau}) e^{-(t-t_0)/\tau} dt \quad (2) \\ &= \alpha \dot{\theta} t_0 \end{aligned}$$

(2) 式の結果から、全電気量は変形速度、測定温度などの条件によらず一定となることがわかる。また ($\dot{\theta} t_0$) はねじり変形量であるから、 $Q = \alpha \theta$ となり、塑性変形によって流れたアノード電流の総和は変形量に比例する。実験結果はこれらのことを明瞭に示している。さらに、引張り変形とねじり変形についての溶解挙動の相違について検討した。

B 211 電解加工特性とアノード分極挙動

東京工業大学工学部 神田 基, 佐治 孝

目的: 電解加工における金属溶解現象を電気化学的に解明するために、Feを対象としてその不動態化に顕著な差異のある電解液を使用してアノード分極挙動を調べ、アノード被膜と加工特性との関係を明らかにすることを目的とした。

方法: 小規模電解加工装置を使用してパネル状のFeアノードを高電流密度で溶解し¹⁾アノード面上の溶解深さを精度 $1/1000$ mmの亜細計を用いて測定してFe溶解の電流密度分布を求めた。電解液として2MのNaCl, NaNO_3 , NaClO_3 および NaH_2PO_4 の各溶液を使用した。次にフローチャンネルセルを使用して流速400 cm/secの層流条件下で、電位走査法等によって各電解液中のアノード分極挙動を調べた。

結果: Fig.1は2A-60secの電解における NaNO_3 (a)および NaClO_3 (c)のFe溶解の電流密度分布と、それらと大体同一溶解量を示したNaClの場合(2A-40sec(d)および2A-27sec(b))とを比較したものである。すでに報告したように、NaClではほぼ100%、 NaNO_3 および NaClO_3 では100%以下のFe溶解効率を示すから、(b),(d)は全電解電流密度分布を示し、(a)と(c)はFe溶解のみの電流密度分布に対応する。したがってこれから NaNO_3 および NaClO_3 については全電解電流密度に対するFe溶解の電流効率が求められる。このようにして得た電流効率をFig.2に示す。これから5%以上では NaNO_3 の方が NaClO_3 よりも加工速度が速く、5%以下では NaNO_3 の方がその増加率が大きく、加工精度が高いことが示される。またFig.1には NaH_2PO_4 の場合も示したが、カソードから遠い位置にわずかに溶解が認められただけであった。電解加工における加工特性はアノード表面に形成されるアノード被膜によって支配されることはすでに指摘されているが²⁾以上のように電解液によってその加工特性に大きな差異が認められ、これは低電流密度域で形成される不動態被膜の性質に依存するものと考えられる。この事実是不動態被膜を、通常考えられているような酸化物(如 Fe_2O_3)とすることは適当でなく、電解液の種類によって異なるものと考えられることを示唆する。低電流密度域においてアノード被膜の生成を、活性溶解によって生ずるFeと電解液中のアニオンから成る塩の次級生成による被膜(salt layer)生成であると、それが全電極面を覆ったときに不動態化するものと仮定すると、不動態化の電位(E_p)および電流密度(i_p)は、電位走査速度(λ)および流速(U_m)を変数として、静止系では $(\frac{\partial E_p}{\partial \log \lambda}) = \frac{b}{2}$, $i_p \propto \sqrt{\lambda}$, 流動系では $(\frac{\partial E_p}{\partial \log U_m}) = \frac{b}{3}$ (bはTafel勾配)となる。これらと実験結果を比較検討し、アノード被膜の性質と電解加工特性との関係を論じた。

文 献

1) 神田, 佐治, 金属表面技術 24 687 (1973)

2) 神田, 佐治, *ibid.*, 24 693 (1973)

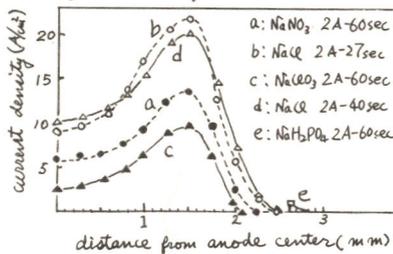


Fig. 1

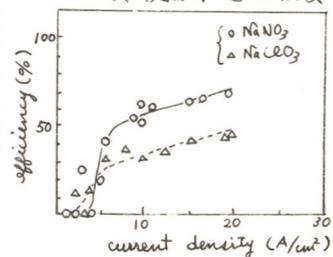


Fig. 2

B 212 酸性溶液中でのステンレス鋼の腐食に及ぼす腐食生成物皮膜および溶存酸素の影響

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 多くの腐食系では, 金属表面に腐食生成物が生じ, これが腐食挙動に大きな影響を与える。しかし, この腐食生成物は極く薄いばかりが多く, したがってこの方面の研究ではマイクロな立場からの解明には, かなりの困難を伴っている。そこで本研究では, ステンレス鋼を対象に浸漬試験を行なって, 腐食生成物の有無によって腐食挙動が特に大きく変化する系を見出し, この系に対して各種電気化学的測定を行なうとともに, X線マイクロアナリシスによるマイクロな立場からの測定を行ない, 腐食生成物の有無によっておこる著しい腐食挙動の変化を, 速度論的に解明することを目的とした。

2, 方法 試料はマルテンサイト系ステンレス鋼SUS403とし, 直径16mmの内柱棒を厚さ5mmに切断したものをを用いた。なお試料の前処理は, 焼入れ後800°Cに2時間保つてから水冷するという中間焼なまし処理を行ない, エメリー紙1200番まで研摩後, アセトンで脱脂し水洗するという手順で行なった。また浸漬液は $[ClO_4^-] = 0.18 \text{ mol/l}$, $pH = 1.0$ とし, 各種電気化学的測定は大気開放下で, あるいは精製 N_2 ガスを50時間通気し, 脱酸素状態として行なった。

3, 結果 この系の示す浸漬試験結果をFig.1に示す。すなわち試料を浸漬液中に入れると, 表面に湿潤した黒色沈殿物皮膜(Film-2)が生成し, この皮膜が試料表面に付着していると, 腐食反応は急速に進行した。Film-2を除去すると, 素地金属面へ強固に付着した灰色の皮膜(Film-1)があらわれ, 腐食反応はほぼ停止した。すなわち素地金属面のはあいおよびFilm-2がFilm-1面上に付着しているはあいは活性態腐食を示すが, Film-2を除去しFilm-1を露出させると不働態化することが分かった。一方, X線マイクロアナリシスなどからFilm-1面にはCrなどの合金元素が蓄積していることが明らかとなったが, このためにFilm-1面における不働態化のための臨界電流密度 $I_{crit,1}$ が小さくなり, $I_{crit} > |I_c| \div |I_c,1| > I_{crit,1}$ となる結果 (Fig.2)。Film-1面では不働態化がおこり, 素地金属面では活性態腐食がおこると推論された。

またFilm-2は鋼中の遊離炭化物に由来するものであったが, 溶存酸素の拡散障壁となる結果 $|I_c,1| > I_{crit,1} > |I_c,2|$ となり, Film-1面上にFilm-2が付着していると, 活性態腐食を示すと推論された。

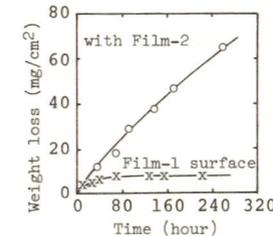
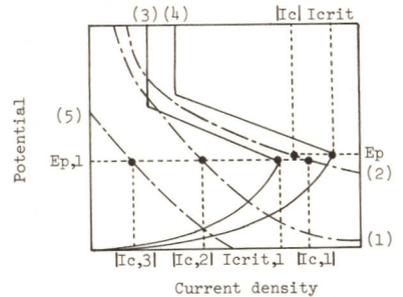


Fig.1 Immersion test for SUS 403 (air open)



- (1) Cathodic polarization curve with Film-2
- (2) Cathodic polarization curve on Film-1 surface
- (3) Anodic polarization curve on Film-1 surface
- (4) Anodic polarization curve on base metal surface
- (5) Cathodic polarization curve in O_2 free solution

Fig.2 Schematic polarization curves

B213 塩基性溶液中における鋼のアノード溶解に及ぼす合金添加元素並びにハロゲンイオンの影響

九州工業大学 細川邦典, 尾崎康隆
三菱鉱業セメント(株) 松本忠司

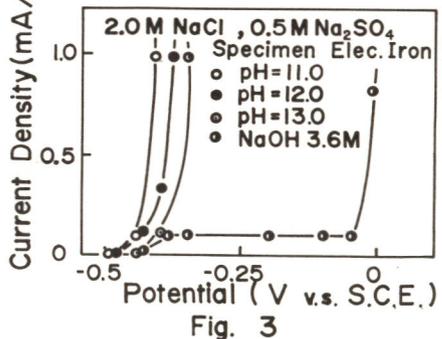
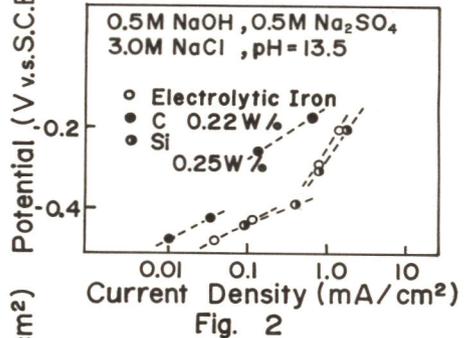
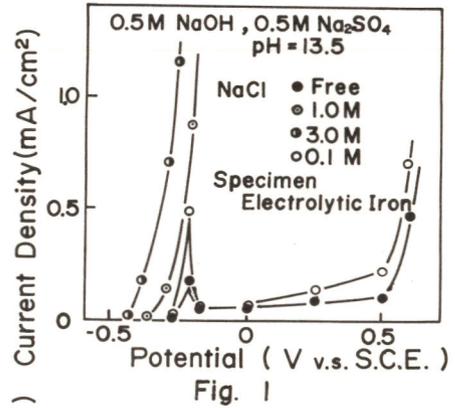
目的 塩基性溶液中での鋼のアノード溶解が溶液中に添加した塩素イオンの濃度変化によってどのような影響を受けるかを検討するとともに、鋼中の少量の添加元素 Al, Si 等の影響も同時に検討し、塩素イオンを含む塩基性溶液中での鋼の溶解機構を解析した。

方法 電解液は支持電解質として硫酸ナトリウム 0.5M を含む溶液の pH を、水酸化ナトリウムによって 11 ~ 14 に調整した。電解液中の食塩濃度は 0.01M ~ 3.0M とした。試料は厚さ 1mm の鋼片を 10 × 10 mm に切り出した後、適当な温度で真空焼鈍し、結晶粒径を 20μm にそろえた。試料はまずエメリー紙で研摩後、7% 酸溶液 (HF 5%, H₂O 85%, H₂O 15%) で化学研摩し、メタロールで洗浄して実験に供した。実験はすべて 25℃ で行い、参照電極として飽和甘汞電極を用いた。電位走査法、定電流パルス法によって分極曲線を得た。

結果 1) 塩素イオンの影響: Fig. 1 からわかる通り塩素イオンを含まない電解液では、-200mV 付近から表面酸化膜生成のため、急激に溶解は抑制され、不働態化の現象が起こる。食塩を添加した溶液では塩素イオン濃度が高くなる程、鋼の溶解反応は促進されることがわかった。特に塩素イオン濃度が 1.0M 以上では、不働態化の現象は起こらず、塩素イオンが鋼の溶解反応に直接関与し溶解を促進させるものと推定される。

2) 合金添加元素の影響: Fig. 2 からわかるように鋼中に少量の Si, C の元素を添加させた試料については、電解鉄よりわずかではあるが溶解が抑制される傾向にあり、Al の影響はほとんどみられなかった。電位走査法によっても同様の結果が得られた。

3) pH の影響: Fig. 3 からわかるように鋼の溶解は水酸イオン濃度が増加するに従って、貴電位へ分極する。水酸化ナトリウム 3.6M の場合には塩素イオン濃度が高いにもかかわらず、分極が著るしい。これより水酸イオン濃度が増加すると、塩素イオンとの競争反応で電極反応に水酸イオンが直接関与する傾向が増大することがわかった。



B 214 Ni-P メッキ皮膜の分極特性に対する P の影響

姫路工業大学 林 修平, 青木公二, 鷹野 修, 石橋 知

1. [目的] Ni-P メッキ膜の分極特性については、これまで^{1), 2)}の報告があるが、P含有量のズット低いNi-P膜の分極特性はまだ示されていない。この報告は電気メッキによりPを少量Niと共に析させたNi-P膜の、1N-H₂SO₄中における分極特性に対するPの影響を調べたものである。

2. [方法] Pの低い被検試料は表に示す浴組成及び条件で作った、電気メッキ膜である。P含有量の多いものは無電解Niメッキから得た皮膜を使用した。外部分極曲線は、1N-H₂SO₄ (30℃)中で、125 mV/minの電位送り速度でおこない、対極にはPt板を用いた。測定試料を30分浸漬するとともにN₂ガスで脱気した。

表. 電解Ni-Pメッキ浴組成及び条件.

NiSO ₄	1.0 mol/l	pH 3
NiCl ₂	0.1 mol/l	浴温 49±1℃
H ₃ BO ₃	0.5 mol/l	陰極電流密度
H ₃ PO ₃	variable	3 A/dm ²

3. [結果] カソード分極曲線の位置は、P含有量が増すにつれわずが貴にずれる。アノード分極曲線は、3つのグループに分けられる。すなわちグループ①は、明瞭な不働態領域を示すもの、グループ②は、臨界電流密度が上昇し、不働態化が不明瞭なもの、グループ③は、電位が貴にずれ不働態化現象を示さないものである。Pの変化による各試料のアノード外部分極曲線を図に示す。グループ① P含有量約0.4%以下では、Pが共析することにより、組織が不均一となり、不働態電流密度は上昇する。グループ②

約0.4%~約5%のPを含むものは、活性域でNiが溶解した後に、多孔質のP化合物相(Ni₃P相)が表面に残り、不働態^Yを形成しにくくなると思われる。グループ③ Pが約5%以上含まれるものは、Ni₃P相が増え、その影響で不働態化をおこさず、曲線の勾配もゆるくなり、又貴にずれるものと思われる。さらに、P含有量によるNi-P膜の「1N-H₂SO₄中の溶解減量」および「無抵抗電流計によるカップル電流値」も前記の外部分極曲線による区分と対応していることを示す。

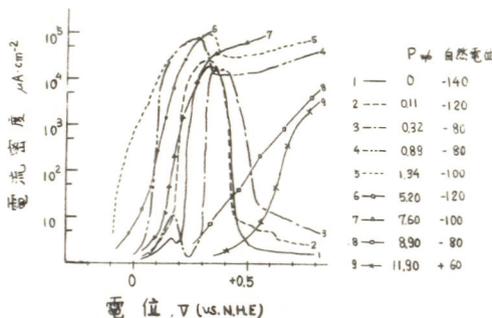


図 各試料のアノード外部分極曲線

1) 石橋, 鷹野, 清水, 金属表面技術 vol.16, 236. (1965)

2) 神P, 根本, 矢島, 山口, ibid. vol.24, 282. (1968) など

B 215 高温脱気塩水中の軟鋼に対する分極抵抗法の適用

東京工業試験所 中内博二, 神田幸雄, 大里一夫, 梶野秀夫
 静岡県工業試験場 横山寿孝

目的: さきに60~95°Cで100ppb以下の低濃度酸素濃度の中性6%NaCl溶液中の軟鋼の腐食速度は, 分極抵抗法を適用して殆んどの場合電流を1分間通じて ΔE を測定することにより, $\pm 30\%$ 以内の誤差で測定できることを示した⁽¹⁾。しかし1分では ΔE が一定にならない場合もあり, この時通電時間をどのように定めるかが問題である。本研究では, この通電時間の長短が分極抵抗から求める腐食速度に及ぼす影響を検討した。

方法: 80°Cの実験はガラスセルを用い, 120°Cの実験には小形回流腐食試験装置を用いた。軟鋼試片2個を80°Cの脱気6%NaCl溶液(pH 4.5~7.5)に浸漬し100時間にわたり腐食させた。2個の試片間に微小電流を通じ10秒~10分の種々の時長で ΔE を測定した。暫時通電を止めた後電流の極性を反転して再び通電し ΔE の変化を追跡した。それぞれの試片についてアノード側およびカソード側の ΔE を測定し, これから各通電時間における分極抵抗(R_{pa} , R_{pc})を求めた。この測定を試験期間中周期的に行ない R_p の経時変化を求めた。またインヒビタを添加した試験液や表面をエレクトロコーティングあるいは塗装した試片を用い, 同様に R_p の経時変化を測定した。120°Cでは低クロム鋼も用いたので脱気6%NaCl+0.1MMgCl₂(pH 7.0, 2^m/sec)を試験液とした。

結果: まず R_{pc} の結果を述べる。80°C, pH 4.5~7.5において, ΔE は通電後速かに定常値に到達した。この値を用いて R_{pc} を定め $1/R_p$ 対試験時間曲線の図積分から基準腐食速度曲線を用いて腐食減量を計算した結果は実測の減量とよい一致を示した。pHが高くなるにつれ ΔE は定常になるのに多少時間を要するようになった。しかし80°Cでも貴極電位を示す場合や120°Cの実験では試験時間の経過につれ通電時間に対する ΔE の増加はゆるやかとなり, 長い通電時間の ΔE から R_{pc} を求めた方が減量の計算値と実測値との一致がよくあった。エレクトロコーティングした場合も同様 ΔE の応答はゆるやかとなり, 通電時間を長くするほど W の比は1に近づく。またインヒビタの添加により鋼の電位は貴になったが, ΔE の応答は速かであった。温度が高い場合や表面のpHが高い時には鉄は酸化皮膜を生成し易く, 測定電流の一部は皮膜の組成変化(Fe(III) \rightleftharpoons Fe(II))に消費されるため ΔE の応答がゆるやかになるのであろう。皮膜の変化がほぼ終了した段階で ΔE は定常値を示すものと考えられる。 R_{pa} の場合も R_{pc} とほぼ同様の結果となった。結局 ΔE がほぼ定常になるまで電流を通じた後 R_p を求めるのが最も正確な腐食速度を与えるものと考えられる。

(1) 中内, 高崎, 梶野: 第71回金属学会予稿集, p. 268 (1972), 防蝕技術投稿中。

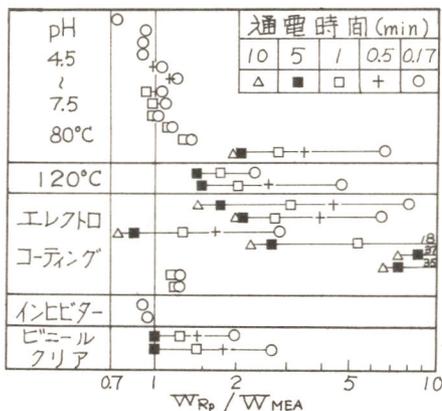


図1 実測腐食減量と分極抵抗から求めた腐食減量との比較

B216 矩形波電流分極法による腐食速度の推定

横浜国立大学工学部 朝倉祝治

[目的] 金属の腐食速度は腐食環境の変化および金属材料の組織の変化などにより著しく変化するので、金属の腐食速度を非破壊的にかつ簡便にリアルタイムで計測することは保安安全上好む重要である。この趣旨にそった計測法を開発し、その有用性を検証するのが本研究の目的である。

[理論的解析] 湿食を受けている系は、微小な電氣的刺激に対して等価的に図1で表わせる。Cdは電氣二重層、RsおよびCsは表面変化にもとづくインピーダンス成分、Rcorrは腐食抵抗である。腐食電流をIcorrとし、βa、βcをカソード反応とアノード反応の Tafel 勾配とすれば、

$$I_{corr} = \{2.3 / (1/\beta_a + 1/\beta_c)\}^{-1} \cdot R_{corr}^{-1}$$

である、RcorrをCd、Rs、Csの影響を最少限にとどめ、かつ腐食反応をみだすことなく検出する方法を考えればよい。その一方法として図2のような微小な矩形波電流を系に加え、それに対する電位応答からRcorrを求める方法を提議した。この方法によると、矩形波電流の周波数をfとすれば

$$R_{corr} \gg R_s \text{ のとき } f \ll 1 / (2 R_{corr} \cdot C_d)$$

$$R_{corr} \leq R_s \text{ のとき } 1 / (4 R_{corr} \cdot C_d) < f < 1 / (2 R_{corr} \cdot C_d)$$

において

$$R_{corr} = \Delta \phi_{pp} / \Delta I_{pp}$$

として求められる。

[計測システムの設計] 前項の要求を満たす計測システムは

1) 正負が対称なデュ-ティ-レシオが1である矩形波電流を与えること、2) 電位応答の変化分のみをノイズにみだすことなくとり出せること、3) 電流の出カインピーダンスは無限大であること、を勘案して構成すればよい。図3にそのブロックダイアグラムを示す。

[実験方法と結果] 軟鉄(55q1)の硫酸中における腐食速度を水素発生量から求め、同時に前項の方法で系の電氣的性質を計測した。f < 10 Hz ならば Rcorr = Δφpp / ΔIpp であることが求められたので、f = 0.1 Hz に固定して Rcorr を求め、水素発生速度から求めた Icorr との関係を図4に示した。これより Icorr = K Rcorr⁻¹ の関係が示された。更にKの温度依存性を調べると、前項のとりあつかい方が妥当であることが結論される。

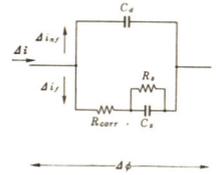
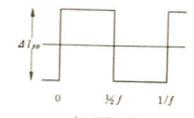
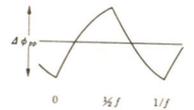


図1 腐食系の電氣的等価回路



(a) 矩形波電流



(b) 応答電位変化

図2 腐食系に矩形波電流を加えたときの電位応答

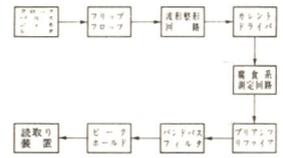


図3 矩形波分極法による腐食系計測器のブロックダイアグラム

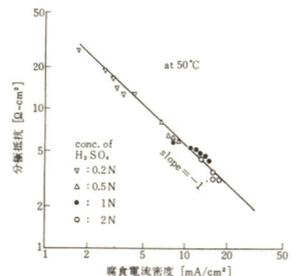


図4 50°Cにおける Rcorr vs. log Icorr のプロット

B217 Al-3% Cu合金の腐食速度の時効による影響

横浜国立大学工学部 朝倉祝治, 木島 均, 関根和喜, 鈴木信和

〔目的〕 ジュラルミンなどの時効性合金は、熱処理の条件においては σ 環境中で高い応力腐食割れ感受性を示し、析出硬化と関係のあることが知られている。そこで本研究では、Al-3%Cu合金の腐食挙動が析出硬化に伴ってどのように変化するかということとを矩形波分極抵抗法により調べ、応力腐食割れ感受性の材料をさぐることを目的とした。

〔方法〕 純度99.99%のAlと純度99.9%の電気銅と大気溶解し、それと黒鉛鋳型中に溶け込んでAl-3%Cu合金板を作製した。この素板を面削後、540°Cで48hr溶体化処理し、さらに90%の冷間圧延を行なって時効用試料とした。時効処理はシリコンオイル中で80°Cと180°Cの二種の温度で行ない、各温度における時効過程と試料のマイクロビカース硬度を測定することによって追跡した。一方、時効処理後エメリー軟研磨、50°Cの10%NaOH溶液によるエッチング、水洗い、アルコール洗浄と順に表面処理を行ない、脱気した0.2Nの塩酸溶液(25%)中に浸した試料の腐食挙動を、前報(B-216)でのべた矩形波分極抵抗法により測定した。

〔結果〕 80°C、180°Cの時効処理における硬度と腐食速度の関係を図1、図2に示した。これより両者の相関性が認められる。

時効によって析出が生ずると析出物の周辺部に応力場が發生する。析出硬化はこのような微細な析出物が合金中に一樣に分散することによって起る。ここで、応力場の存在が活性素をつくるものと考えれば、合金の腐食速度は硬度の変化に比例して増減するものと思われよう。ところが図1、図2で得た結果は必ずしもこれと一致せず、腐食速度の変化は硬度のそれに対して必ずしもおこらざる傾向にあった。この挙動は、腐食速度が合金のアニード領域とカソード領域の面積比に依存するということから現れたものといえよう。すなわち、時効によって析出が生ずると、析出物の周辺部にPrecipitate Free Zone(P.F.Z.)と呼ばれるCu原子の低濃度帯が發生し、これが析出の進行とともに次第に成長する。ところでこのP.F.Z.はアニードとして働かし、これとカソードとの面積比がある関係となったとき合金全体の腐食速度が最大となる。その関係が、合金が最大硬度に達してさらに析出物の凝集が生じる軟化段階において成立するため、このように両者がずれるものと考えられる。一方、同合金の3%NaCl溶液中における応力腐食割れ感受性は最高硬度を得る以前に現れることがわかり、Robertsonらの結果と一致した。したがって合金を時効硬化させたとき、割れ感受性の最大と腐食速度の最大は、最高硬度を得る以前と以後にそれぞれ現れるということがいえる。

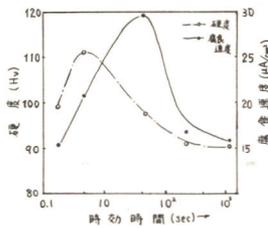


図1 80°Cの時効におけるAl-3%Cu合金の硬度と腐食速度

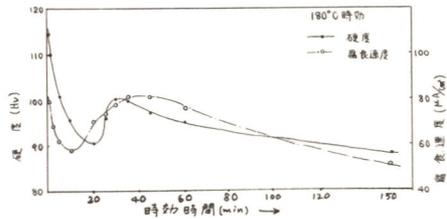


図2 180°Cの時効におけるAl-3%Cu合金の硬度と腐食速度

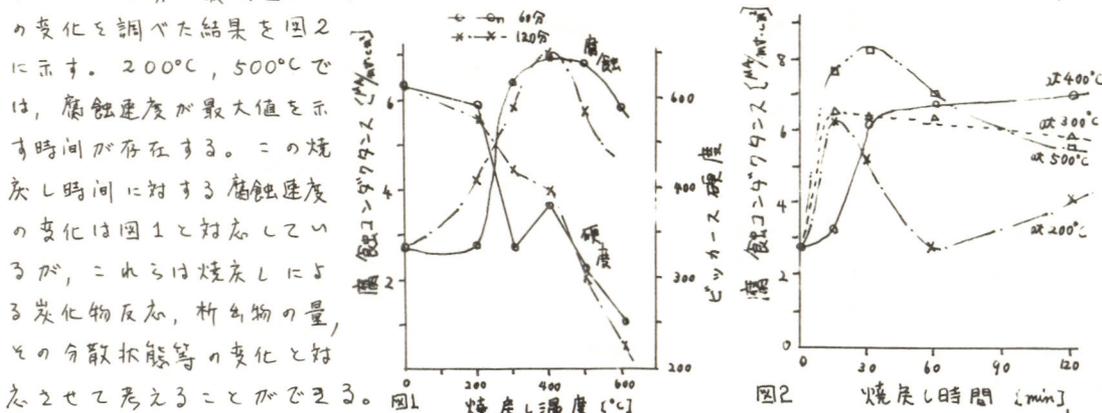
B 218 鋼材の腐食速度の熱処理による影響

横浜国立大学工学部 朝倉祝治, 関根和喜, 富岡 隆

1. 目的, 金属材料の腐蝕速度は, 組成, 組織, 加工履歴, 残留応力等の諸因子の影響を強く受けることは推察されることであるが, それらがいかなる相関性を有するかは, 十分定量的に明らかにされていとは言えない。その原因の1つとして, 腐蝕速度の推定法に関して問題点があることがあげられる。前報告ですでに述べたごとく, 矩形波分極抵抗法を用いれば, 腐蝕速度のリアルタイムでの測定が比較的容易に行えることが可能となった。さて, 水中焼入れを行った炭素鋼を種々の温度で焼戻すと, マルテンサイト相より炭化物の析出および凝集が生じ, それぞれの熱処理条件に対応したミクロ組織が得られる。そこで, このような炭素鋼の焼戻しによるミクロ組織の変化と腐蝕速度がいかなる相関性を有するかを, 矩形波分極抵抗法を用いた腐蝕速度の測定によって検討した。

2. 方法 本実験に用いた素材は構造用炭素鋼S55C(炭素量0.5~0.6%)である。これを800°Cで4時間溶体化処理を行ったのち, 水中に急冷し, 焼入れ処理を行った。そのうち, 100°Cから700°Cまで100°Cおきに焼戻し温度を設定し, それぞれの温度において120分までの時間の焼戻し処理を施し, 腐蝕速度測定用試料とした。これらの各試料はエメリー紙で研磨され, 試料面がアルコールで脱脂されたのち, 化学腐蝕によって表面加工層が除去された。腐蝕試験のための腐蝕溶液は窒素で脱気した1規定硫酸溶液を用い, 測定温度は25°Cとした。腐蝕速度の推定は矩形波分極抵抗法によった。

3. 結果 各試料の腐蝕速度の経時変化を調べたところ, 時間とともに腐蝕速度は減少するが, ほぼ20分以後では一定の速度を示した。そこで, 20分以後の値をもつてその試料の腐蝕速度とした。図1は焼戻し時間60分と120分における焼戻し温度と, 腐蝕速度に比例する腐蝕コンダクタンスの関係を示したものである。硬度は温度の上昇とともにほぼ一様に減少するが, 腐蝕速度は, いずれの焼戻し時間を取っても, 400°C近傍で最大値を示すことが明らかとなった。また, 焼戻し時間による腐蝕速度



B219 半導体電極を用いた光電池の特性

三洋電機(株)中央研究所 池田宏之助, 原 満紀, 村上修三, 高浜園彦
大阪大学工学部 田村 英雄

(目的) 電解液に浸した半導体への光照射によって光起電力が生じ、 n 型および p 型半導体をそれぞれアノードおよびカソードとして用いた光電池においては、光エネルギーを直接電気エネルギーに変換するだけでなく、水の分解によって水素、酸素が得られることがすでに報告されている。⁽¹⁾⁽²⁾しかし、現在においては、その出力および効率をきわめて低く、その向上が望まれている。本研究では、Ga系化合物半導体電極の光増感分極特性および各種電極の組み合わせによる光電池の特性について測定を行ない、クセノン光および太陽光の各種波長領域における特性について検討を行なった。

(方法) GaP単結晶、GaAs単結晶など半導体電極の光増感分極特性は、ポテンショスタットを用いて測定した。半導体電極のリード付けは、 p 型GaP、 p 型GaAsについてはIn-Zn合金、 n 型GaPについてはIn、 n 型GaAsについてはIn-Sn合金を用いてオームミックコンタクトを得た。分極測定には石英窓を有したパイレックス製のガラスセルを用い、光電池については同様のH型ガラスセルを用いて測定を行なった。光源には500Wクセノンランプを用い、照射光の波長の影響に関する測定については、各種フィルタにより波長の選択を行なった。また、光強度の測定にはパワーメータを使用した。電解液には特級試薬を用い、脱イオン水で調製した。

(結果) 主にGa系化合物半導体電極の測定によりGaP、GaAsなどについて良好な光増感分極特性が得られることがわかった。その分極特性から比較的良好的な光電池特性の期待される p 型GaP/ n 型GaP光電池および p 型GaAs/ n 型GaAs光電池について電流-電位曲線の測定を行ない、電池出力については図1および図2に示すような結果を得た。また、照射光の波長の影響については、各種フィルタを用いて各波長領域における光電池特性の測定を行ない、半導体電極材料の禁帯巾との対応について検討を行ない、GaPの組み合わせによる光電池において比較的効率のよい水素の発生を得た。

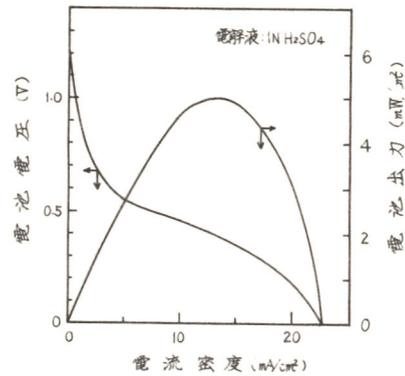


図1 p 型GaP/ n 型GaP光電池の電池特性

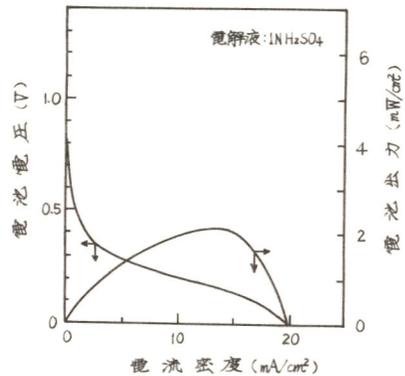


図2 p 型GaAs/ n 型GaAs光電池の電池特性

- (1) 藤島、本多、Nature. 238, 37 (1972)
(2) 米山、田村、第14回電池討論会 (1973)

B 220 半導体電極上での光電極反応による水素の発生

大阪大学工学部 田村英雄, 米山 宏, 岩倉千秋, 真弓周一

目的: n型およびp型半導体を電解液に浸漬して光を照射することにより構成した光電池では, 既に報告されているように, 光のエネルギーを直接電気エネルギーに変換できると同時に, 水の分解が起こってカソードで水素を, アノードで酸素を得ることができる。このような新しい型の光電池における性能の優れたカソードを見い出す目的で, 本研究ではp型InPを取り上げ, 各種電解液中におけるカソードとしての基礎特性を詳細に検討した。

実験: 試験電極にはp型InPの単結晶を使用し, その裏面に, リード線との間でオーミックな接触を保つために, インジウムと亜鉛の合金を融着した。対極には白金板を, 照合電極としては飽和甘汞電極を用いた。測定は窒素を通気しながら主に1規定硫酸中, 30°Cで行なった。分極特性は, 電位規制下における定常法で貴な電位からカソード方向に向って測定した。光波長特性の測定では-1.0V対SCEに分極して単色光を照射した。その際特定の波長を有する単色光を得るためにモノクロメーターを使用した。フラットバンドポテンシャルは交流ブリッジ法による容量測定から決定した。ガス発生率の測定は, 対極にn型GaPを用いて両極に光照射することにより光電池を構成し, クーロンメーター, ガスピュレットなどを用いて測定した。光応答の測定ではガルバノスタットで一定カソード電流を流し, 光照射時および光遮断時の電位変化をメモリスコープで追跡した。

結果: 1規定硫酸中で測定した電流-電位曲線をFig.1に示す。これから明らかかなように-0.13V対SCE付近からカソード光電流の急激な上昇が観察された。この電流が主に水素発生に帰属できることはガスクロマトグラフィーによる発生ガスの同定から支持された。カソード光電流は約980nmの波長の光に最も強く感応した。この電解液中におけるフラットバンドポテンシャルは, 光照射時および暗時にそれぞれ0.65V, 0.68V対SCEであった。光電池作動時における水素ガス発生率の電流効率率は111%と求められた。また, 本研究で組み立てた光電池の劣化はp型InP電極の劣化によることがわかった。光応答を測定した結果, 暗時の電位から光照射時の定常電位に達するのに要する時間は, 光照射時の電位から暗時の定常電位に達するのに要する時間と比べて短いこと, および光照射時の電位から暗時の定常電位に達するまでの時間はカソード光電流の大きさに強く依存して, カソード電流が大きくなるにつれて短くなること明らかとなった。p型InP電極はカソード分極下で表面に分解生成物であると考えられる白膜が生じた。この白膜をIMA

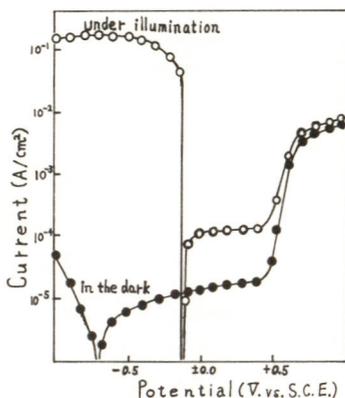


Fig.1 The current-potential curves of p-InP

で測定するとリンはほとんどなく, 同時に測定後の電解液を調べると, リン成分が確認された。

B221 TiO₂ - GaP 光電池に関する研究

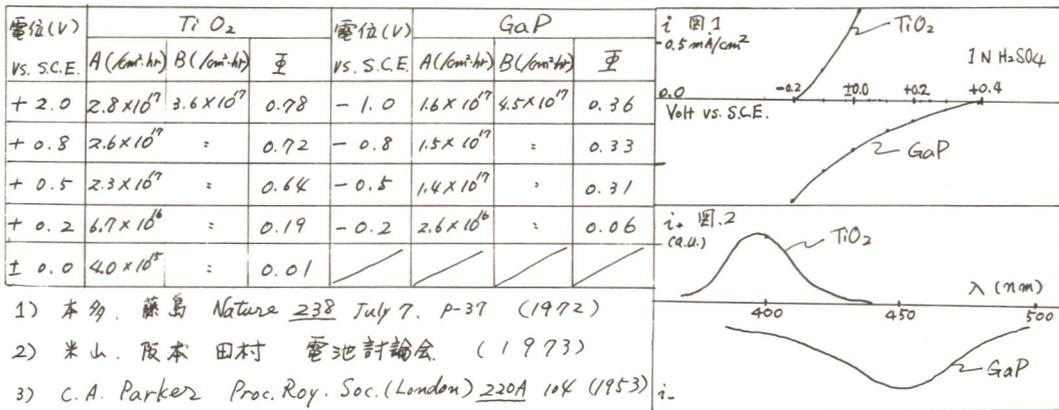
大阪大学工学部 田村英雄, 米山 宏, 岩倉千秋, 阪本晴美

目的 半導体電極を電解液に浸し、これに光照射することによって光電池が構成される
ことが最近見出された^{1), 2)} 詳細な研究が行われつつある。この電池は、光エネルギーを
直接電気エネルギーに変換すると同時に、水素及び、酸素を取出せることも、将来の
エネルギー変換法として有望視される。

本研究は、そのような光電池に関する基礎研究として、*n*型半導体のTiO₂, *p*型半導体
のGaPをそれぞれアノード、カソードとして構成した光電池の特性を、主に量子収率の
点から検討したところである。

方法 用いた試験電極面は、TiO₂ (111) 単結晶の(110)面及び、GaP 単結晶
の(111)面である。電解液は、特級試薬を、2回蒸留水から調製した。電解セルは、
光を通過させるための石英製の窓を取付けたパイプガラス製H型セルであり、光
源には、500Wのクセノンランプを用いた。分極特性の測定は、電位規制下における
定常法により行った。量子収率は、トリオキゲラト鉄(Ⅲ)カリウム分光分解反応を利用
した方法³⁾ によって測定した。なお、波長特性及び、量子収率の測定の際には、電極
面に単色光を照射した。

結果 光照射時におけるTiO₂ 電極及び、GaP電極の分極特性の一例を図.1に示す。
GaP電極のカソード光電流の流れる始まる電位は、光強度の減少と共にカソード方向に移
動する。また、TiO₂電極のアノード光電流の流れる始まる電位も光強度の減少と共にアノ
ード方向に少し移動することが認められた。図.2は、これらの電極の波長特性を、単色
光照射時における光電流を基準として測定した結果である。本研究では、量子収率(%)
を、 $\eta = A/B$ と定義した。ここでAは光電流として単位時間、単位面積当り有効
に消費された電子の数、Bは、電極表面に単位時間、単位面積当りに到達する光子の数
である。種々の電位で、TiO₂電極には、400nm, GaP電極には、450nmの波長
の単色光を照射した場合の量子収率を測定して得られた結果を表.1に示す。光電池の作
動する電位領域に近づくにつれて量子収率が低下が認められる。



- 1) 本多, 藤島 Nature 238 July 7, p-37 (1972)
- 2) 米山, 阪本, 田村 電池討論会 (1973)
- 3) C.A. Parker Proc. Roy. Soc. (London) 220A 104 (1953)

B 222 亜鉛の電析におよぼす有機添加剤の影響

横浜国立大学工学部 山田久雄, 山下嗣人, 簾田梅子, 鶴岡 武

1. 目的

亜鉛を負極活性物質とするアルカリ蓄電池は充放電サイクル寿命の短い欠点をもつ。したがって、これらを改善すべき試みが種々なされている。本研究は従来ほとんど明らかにされていない非イオン界面活性剤の亜鉛極充放電におよぼす影響を亜鉛極面における吸着挙動、陰分極挙動ならびに電析結晶の顕微鏡的観察によって総合的に検討した。この結果、吸着挙動と電析結晶の微細化との間に密接な関連性を認めるとともに添加剤としても有効であることを認めたので報告する。

2. 方法

電解液は $8 \text{ mol/l KOH} + 0.65 \text{ mol/l ZnO}$ 溶液 80 または 150 ml をかきまぜなしで、液温 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ に保持して用いた。非イオン界面活性剤としては (1) ポリオキシエチレン10-ニルエーテル (2) ポリオキシエチレン15-ラウリルエーテル (3) ポリオキシエチレン12-ヘキサデシルアミン (4) ポリオキシエチレン20-ソルビタンエテラート その他比較のため (5) ポリエチレングリコール を用い、それぞれ $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$ 添加した。吸着挙動は定電流パルス法による界面電気二重層の微分容量測定によって評価し、電析結晶は光学および電子顕微鏡で観察した。

3. 結果

図1は二重層容量におよぼす界面活性剤の影響を示した。この結果によると、エチレンオキシドの付加エチレン数の多い界面活性剤およびアミノ基を含む界面活性剤は亜鉛に対する吸着がとくに強く、分子構造中にベンゼン環を有するものは吸着が弱い。吸着は一般的に添加剤濃度の増加とともに増加し、液温の上昇にしたがって減少する傾向を示した。

吸着の強い界面活性剤は亜鉛析出の過電圧を大きく増加させ、いずれも電析亜鉛の樹枝状およびコケ状化を抑制し、電析結晶の微細化に効果のあることを認めた。

つぎに充放電のくり返しに対する影響を検討したが、これら界面活性剤の劣化および分解は認められず、したがって、電池サイクル寿命の改善に有効であると考えられる。

以上の結果から、界面活性剤の吸着挙動と電析結晶の微細化との間には密接な関連性を認めた。また従来報告されている有機添加剤と同じ程度の効果を示し、かつ安価である点を考慮すると、非イオン界面活性剤はこれらの系における添加剤として有効である。

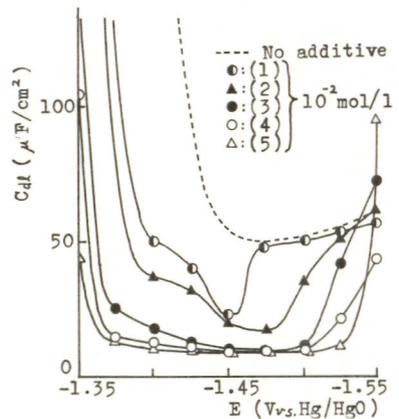


Fig.1 C_{dl} -potential curves

B 223 加圧式亜鉛負極への Ag または Ag₂O 添加の影響

立命館大学理工学部 山下大二郎, 山本善史, 大森 勲, 北村幸雄

1. 目的 亜鉛電極は、アルカリ蓄電池の負極として安価で、高エネルギー密度であるが、他方、この電極の持つ問題点もまた非常に大きく、その解決は極めて困難である。すなわち、金属亜鉛は強アルカリに溶解し、充放電をくり返すと極面上にデンドライトが発生して遂に短絡をおこすにいたる。そこで、亜鉛の溶出を防ぐ方法として最近亜鉛酸カルシウムが考えられている。本報告では、この亜鉛酸カルシウムに注目し、ポリエチレンと Ag, Ag₂O およびグラファイトなどを混合し、ニッケル金網に圧着して電極を調製し、これら電極の電極特性について検討する。

2. 方法 電極は表 1 に示したような組成のもので、これらの各電極についておもに電

表 1 各電極の組成 (wt%)

電極番号	亜鉛酸カルシウム	ポリエチレン	Ag	Ag ₂ O	グラファイト
1	85%	15%	—	—	—
2	75%	15%	10%	—	—
3	75%	15%	—	10%	—
4	75%	15%	—	—	10%

位走査法により検討した。なお、電位走査電解は 4.7 N-KOH 中で行い、走査速度は 1000 mV/min にした。3. 結果 4 種類の電極について、0 volt より cathodic に -2.0 volt まで走査し、直ちに -1.7 volt まで anodic に走査し、それぞれ 5 分間保持した後 anodic に 0 volt まで走査した。この走査を 15 サイクルまで行い、1, 4, 15 サイクル

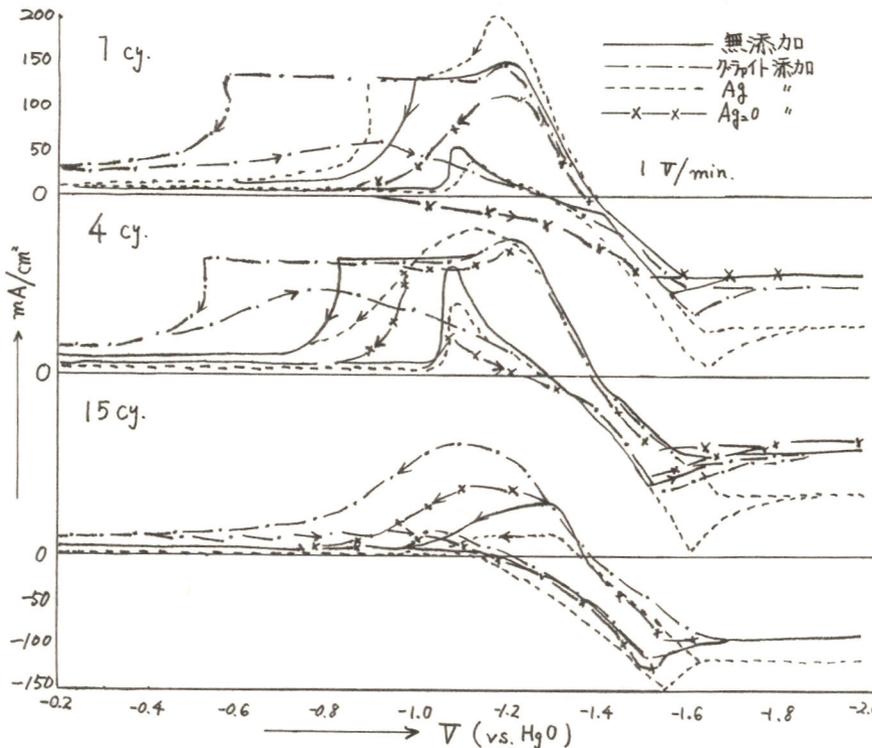


図 1 加圧式亜鉛負極の分極特性におよぼす添加剤の影響

15 サイクルについて図 1 に示した。これによると、4~5 サイクルまでは各電極ともピークは増加の傾向にあるが、それ以上のサイクルでは各電極ともピークは減少し、そのうちでも Ag 添加電極では最も著しい。また、Ag₂O 添加電極ではその程度が最も小さい。

B 224 脂肪族アミン類と亜鉛との錯体の性質について

立命館大学理工学部 山下大二郎, 山本善史, 田中晃一, 田中克明

目的 二次電池に用いられる亜鉛電極においては、放電の際表面に生成する水酸化亜鉛が電極表面をおおひ、つぎの充電において部分的に金属表面が露出し、ここに電流が集中してアノダイライトが発生するものと考え、脂肪族アミンの種類によってこの皮膚の溶解作用かどのように異なるか、また亜鉛メッキ浴において亜鉛のアミン錯体がアミンの種類によって分極曲線およびポーラログラフにおける半波電位などかどのように異なるかを検討するための実験を行った。

方法および結果 0.08Nの $Zn(NO_3)_2$ および $ZnCl_2$ の25mlに0.1N KOH 20mlを加え、 10^{-3} molの $Zn(OH)_2$ をそれぞれ生成させ、これを5分間熟成したのち十分かくはんしてから10%アミン水溶液をビュレットより滴下し、沈殿が完全に消失するまでに要したml数とアミンのmol数を表1に示した。また同時に、生成した亜鉛とアミン類との錯体について種々の濃度における電流-電位曲線を求め、その一例を図1に示す。つぎに、0.08N $ZnCl_2$ 25mlに0.1N KOH 20mlを加え $Zn(OH)_2$ の沈殿をつくり、これに各アミンを丁度沈殿が消失するまで加えたのち、水を加えて100mlとする。その10mlをとり1N KCl 5mlとゼラチンを添加後、水を加えて100mlとして亜鉛の濃度をいずれも 10^{-3} mol/lとした。この溶液についてのポーラログラム(室温 $16.0 \pm 0.5^\circ C$)より半波電位を求め、これを表2に示した。

表1 $Zn(OH)_2$ にたいするアミン類の反応性

物質名	$Zn(NO_3)_2$ よりの $Zn(OH)_2$ にたいし		$ZnCl_2$ よりの $Zn(OH)_2$ にたいし	
	ml	mmol	ml	mmol
CH_3NH_2	6.0 ml 以下	-	-	-
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	1.90	2.82	1.83	2.72
$CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	1.93	2.29	2.18	2.58
$NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$	1.45	1.34	1.39	1.29
$(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH)_2 \cdot C_2H_4$	2.28	1.53	2.38	1.60
$NH_2 \cdot (C_2H_4 \cdot NH)_3 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$	2.85	1.50	3.15	1.66

表2 アミン錯体の半波電位

物質名	半波電位 (V)
$ZnCl_2$	-1.16
CH_3NH_2	-
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	-1.19
$CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	-1.19
$NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$	-1.27
$(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH)_2 \cdot C_2H_4$	(-1.41)
$NH_2 \cdot (C_2H_4 \cdot NH)_3 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$	(-1.42)

これによると、 $Zn(OH)_2$ 10^{-3} molを溶解するに要するmol数の最も少ないのは、ジエチレントリアミンで、テトラエチレンペンタミンが最も多い。図1の電流-電位曲線によるとエチレンジアミンが最も分極の程度が大き

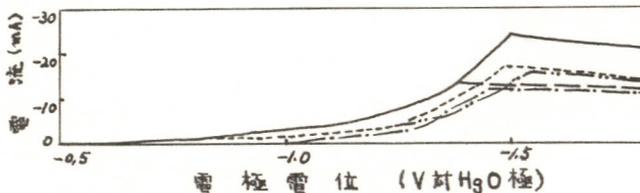


図1. アミン錯体の示す電極電位

--- エチレンジアミン - - - プロピレンジアミン
 - - - ジエチレントリアミン - - - トリエチレンテトラミン
 ——— テトラエチレンペンタミン

か、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンはこれにつぎテトラエチレンペンタミンが最も小さい。表2によると、半波電位は $ZnCl_2$ が最も貴で、その他はいずれもそれよりも卑となる。

B 225 鉛蓄電池の方形波パルス電流による放電

大阪工業技術試験所 高橋祥夫, 高島正之, 三宅義造

〔目的〕 電気自動車の電源用電池の性能を評価するためには, 実走行時の電カパターンによる放電試験を行なうことが望ましい。しかし試験の便宜上, パターンの単純化が必要であり, そのためには各種の形式による放電結果についての基礎的データの蓄積が要求される。本報ではその一環として鉛蓄電池について方形波パルス電流による高率放電を行なってパルス幅と電池容量との関係を求めた。

〔方法〕 試験用電池には N-50 型鉛蓄電池 (12V, 50Ah/20HR, ペースト式, 自動車用) および CS-60-6 型鉛蓄電池 (6V, 60Ah/10HR, クラッド式, 据置用) を使用した。試験温度は電池の周囲温度を 25°C に保持した。充電条件は前回の放電残量の約 110% を定電流で 16 時間充電した。放電には次の 2 種類のパルス電流を使用した。

(1) 電流の断続時間を同一にして周波数を変化させたもの (対称型パルス) (2) 1 サイクル 30 秒のパルスで電流の断続時間の比を変えたもの (非対称型パルス)。両パルスとも振幅は公称容量基準で 1C および 2C の電流値とした。

〔結果〕 鉛蓄電池の容量は前回の放電の際の放電率により影響をうけるし, また充放電サイクル数によっても変化する。そのため容量を Ah の値で表現すると実験結果が整理しにくい。本報ではパルス電流による高率放電と 0.2C の電流による低率放電とを交互に繰り返して, パルス放電時の容量の 0.2C 放電時に対する比を求め, その値によって結果を整理した。このような手段を採用することにより実験結果の再現性が良好となった。図 1 に対称型パルスでの放電結果を示した。両電池とも断続時間が短かいほど容量が大きいが, ペースト型では 1 サイクルが 30 秒程度以上になると容量がほぼ一定となった。図 2 には電流の断続時間比と容量および放電時の電池内部の温度上昇率との関係を示した。クラッド型はペースト型に比べて高率放電時の容量減少率ははるかに大きい。またペースト型で下に凸の曲線となる結果が得られたが, これは平均電流値が高くなると電池内部の温度が急激に上昇し, そのため見掛け上容量が増加したためと思われる。

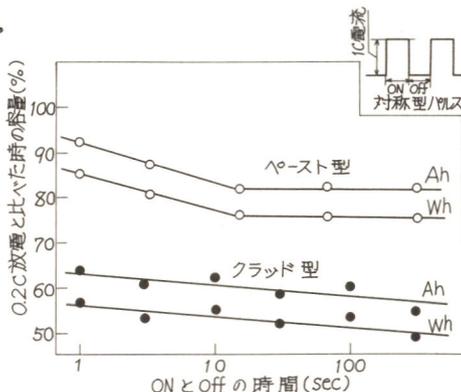


図 1. 方形波パルス電流による放電時のパルス幅と Ah 容量と Wh 容量との関係

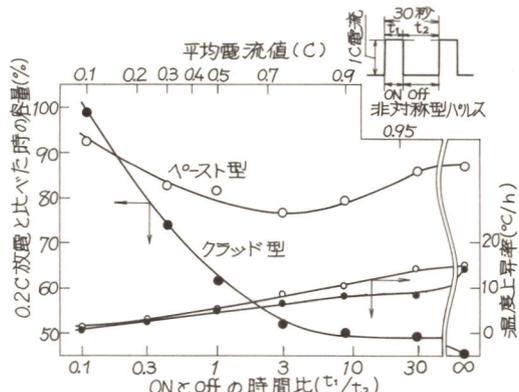


図 2. 方形波パルス電流によるパルス幅と容量および温度上昇率の関係

B 227 電解二酸化マンガンの特性に及ぼす浴組成の影響 (第3報)

大阪府立大学工学部 竹森政美, 福本幸男, 林 忠夫

目的 $MnSO_4$, $MnCl_2$, および $Mn(NO_3)_2$ を基本とする浴から電析した電解 MnO_2 の物性と放電特性との関連性を検討し, MnO_2 の表面積, $\gamma(110)$ の X線回折ピークから求めた結晶子の大きさ, MnO_2 中の SO_4^{2-} 含有量が放電性能と関連することを認めた。本研究では種々の浴から電析した MnO_2 のこれらの物性と酸性およびアルカリ性電解液中の放電性能との関連性をさらに詳しく検討した。

方法 放電試験は Morehouse 型セルを用い, 電解液に $0.1N H_2SO_4 - 0.1M MnSO_4$ 溶液 (pH 1.2) を用いる定電流法と, $3N KOH$ 溶液中の定電位法により行った。 MnO_2 の表面積は Zn^{2+} 吸着量から, $\gamma[110]$ の結晶子の大きさは $Fe K\alpha$ による X線回折図から求めた。 SO_4^{2-} 含有量の分析はポーラログラフ法によった。

結果 $MnSO_4$ 浴から電析した MnO_2 を酸性電解液中に 1 時間および 3 日間浸せき後定電流放電を行った結果, Fig. 1 の曲線が得られた。一方, Zn^{2+} 吸着量から求めた MnO_2 の表面積は, Zn^{2+} 溶液中の浸せき時間により付表のように変わった。この結果から, 酸性溶液中の放電特性は MnO_2 の表面積に依存するが, MnO_2 に存在する微細孔の表面積は有効ではなく, 液の流通があり Mn^{2+} の溶液中への溶出が起りやすい部分のみが有効に働くものと思われる。 $MnCl_2$ や $Mn(NO_3)_2$ を基本とする浴から電析した MnO_2 の Zn^{2+} 吸着量は Zn^{2+} 溶液中への浸漬時間依存性が小さく, 放電反応にあずからない微細孔が比較的小さいものと思われる。

MnO_2 のアルカリ性電解液中における定電位放電の $i-t$ プロット (Fig. 2) から, $\gamma[110]$ 方位への結晶子の大きい MnO_2 ほどプロトンの拡散が半無限拡散式に適合する範囲が長く, 良好な放電特性を示すことがわかった。 MnO_2 の $\gamma[110]$ 方位への結晶子が大きいほど拡散抵抗が小さく, MnO_2 表面からの $MnOOH$ の除去が速いという考え方は組成の異なる浴から電析した MnO_2 についてもあてはまるものと思われる。粒径の異なる MnO_2 の定電位放電による $i-t$ プロットの歪曲点はほぼ同じで現われ, MnO_2 の粒径はプロトンの拡散に影響しないことがわかった。

MnO_2 中に残存する SO_4^{2-} の影響は SO_4^{2-} 溶液中に長時間浸せきした MnO_2 により調べ, 触媒的作用はないことを認めた。



Fig. 1 酸性溶液中における放電曲線と表面積 (Table)

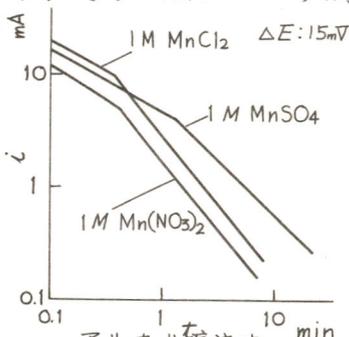


Fig. 2 アルカリ性溶液中の定電位放電の $i-t$ 曲線

B 228 Pt, Pd, Rh 電極におけるヒドラジンのアノード酸化の反応機構

大阪府立大学工学部 松永 強, 福本幸男, 林 忠夫

目的 水素透過膜法を用いた測定により、アルカリ溶液中でのヒドラジンのアノード酸化反応の挙動が、電極の種類により異なることを明らかにした。従来検討した電極の中で、測定値の再現性が得られやすい Pt, Rh を電極とし、ヒドラジンのアノード反応速度のアルカリおよびヒドラジン濃度依存性を検討し、その反応機構を考察した。

方法 分極側および拡散側2つのセルで、PdはくあるいはPdはくを基体として片面に Pt, Rh を1μ電析した薄膜電極をはさみ、分極側でヒドラジンの酸化反応を行い、薄膜中を拡散する水素を拡散側で酸化した。分極側のアルカリを0.4N~4N、ヒドラジン濃度を5×10⁻³M~5.6×10⁻³Mに変化させ、定電位法により分極側の電極電位E_pに対する反応電流I_pおよび拡散側の水素酸化電流I_dを測定した。温度は、30℃に保った。

結果 分極側の溶液を4NKOHとしてカソード分極した結果、各電極とも水素生成量に対応した拡散水素の酸化電流が観測された。分極側にヒドラジンを添加した場合、Pdにおいて、I_pの増加に伴いI_dが変化し、その対応性が強いことから、電気化学的な反応により水素の脱離しやすい中間体が生成する(1)の反応機構が考えられる。Ptでは、I_pの増加に伴ってI_dが減少することから、(2)の機構が考えられる。Rh電極では、Fig. 1,

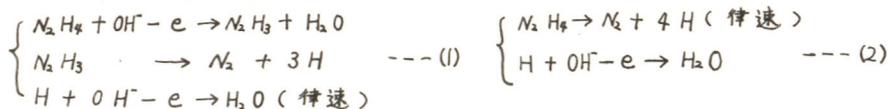
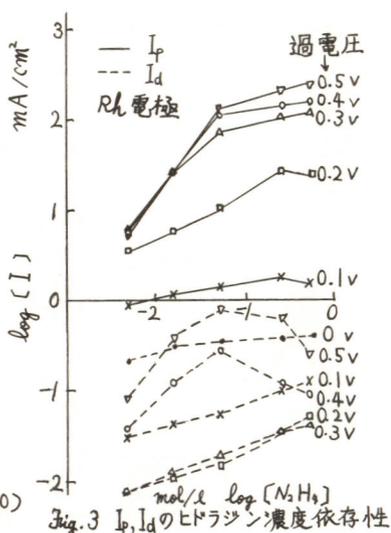
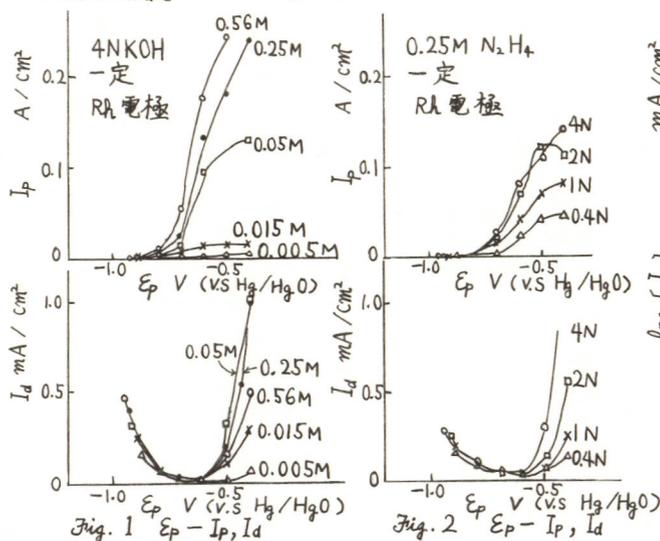


Fig. 2 に示したように、平衡電位から-0.7Vの電位範囲においては、Ptと同様の挙動が見られ、より高い過電圧においては、I_dの増加が明瞭に認められ、反応過程が変化するものと思われる。Fig. 3 は、Rh電極によるI_p, I_dのヒドラジン濃度依存性を示したもので、反応次数は 1 に近い。



B 301 メタノール酸化における白金電極の不活性化の原因について

山梨大学工学部 渡辺政広, 小沢正基, 本尾 哲

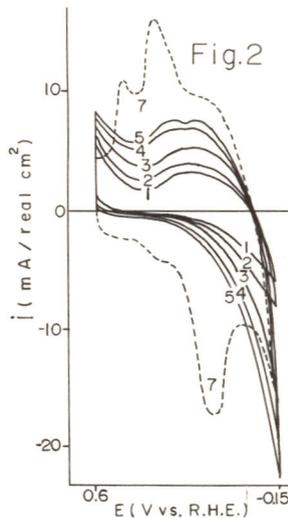
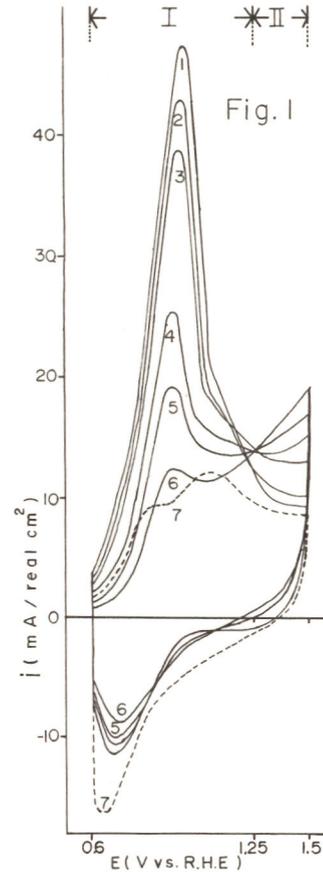
(目的) 有機物燃料による電極触媒の劣化はエネルギー効率の低下をもたらす。メタノールによる白金電極の不活性化の原因を明らかにすることを目的として本研究を行った。

(方法) 1規定硫酸, 1規定カ性ソーダ溶液を前電解して精製した後, これらにメタノールを加え1 mol/l CH_3OH を調製した。実験中は電解液を窒素ガスで攪拌した。 $R_c = 0.6 \text{ V}$ (V vs. R.H.E.), 40°C で電解し, 活性の減衰を記録した。電極の表面状態を明らかにするため電解が進行中の白金電極に種々の電位パルスを与えた。すなわち個々の活性値においてア) -ディック三角波パルス ($20 \text{ V}/\text{sec}$, $0.6 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$), カソ-ディック三角波パルス ($20 \text{ V}/\text{sec}$, アルカリ溶液中; $0.6 \text{ V} \sim -0.15 \text{ V}$, 酸性溶液中; $0.6 \text{ V} \sim -0.05 \text{ V}$), 及び矩形波パルスを加えその応答電流から有機種の酸化電気量, 酸素吸脱着電気量, 水素吸脱着電気量を求めそれらと活性値との関係を検討した。

(結果) 触媒活性は時間に対して指数関数的に減衰した。アルカリ溶液中での活性低下にともなう白金電極の電位掃引曲線の変化を Fig 1 に示す。これはア) -ディック三角波パルスによるものである。四中1~6はその順に低下する活性値に対応する。7は基礎液中での曲線である。anodic sweep側の $0.6 \text{ V} \sim 1.25 \text{ V}$ を領域 I, $1.25 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ を領域 II とする。cathodic sweep側は酸素の脱離電流である。不活性化にともない領域 I の電気量が減少し, 領域 II の電気量はアルカリ性溶液中では増大したが, 酸性溶液中ではほぼ一定であった。不活性化にともない酸素脱離電気量は減少し, その減少量は酸性溶液中でより大であった。Fig 2

にカソ-ディック三角波パルス曲線を示す。これは有機種に占められていない席に吸脱着する水素に対応するものであり電極表面の空席率を与えるものである。これより不活性化が進むにつれ電極表面に空吸着席が増大している事が明らかとなった。この現象は酸性溶液中においても同様であった。

以上の現象にもとづき不活性化の原因について検討した。



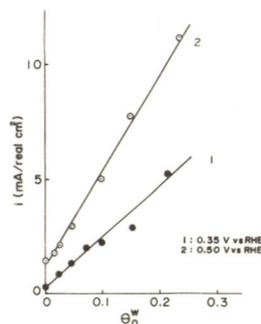
B 302 ギ酸酸化における被毒吸着種と ad-atom による電極の活性化

山梨大学工学部 渡辺政廣, 中沢士郎, 本尾 哲

(目的) 蟻酸酸化に対する白金上の ad-atom の活性増加に対する役割を検討する為に、本研究を行なった。低分子有機燃料酸化に対する電極の不活性化過程は、副生する有機中間種の強固な吸着によるとされている。不活性化過程はこのような触媒毒の除去により抑制されると考え、As, Sb, Bi, Au を Pt 表面に吸着させた。白金上に As, Sb, Bi, Au を吸着せしめ (以下これら電極を As-Pt(subs), Sb-Pt(subs), Bi-Pt(subs), Au-Pt(subs) 電極と呼ぶ) その分極特性と有機種被覆率 θ_{org} を測定し、それらの関連を検討した。なお ad-atom 効果については Conway 等の報告がある。そこで、それらに対する考察も行なった。

(方法) 水素、五属金属、金の吸着量および有機種の被覆率の測定は、パルス技術を用いて行なった。フュージョンジェネレーターとポテンショスタットを組み合わせ、三角波を重畳し、その間の電流変化をシンクロスコープを用いて記録した。窒素ガスを充分通し、溶存酸素を除去した後、通気を止め測定を行なった。電解液は精製した後、実験に供した。

(結果) 白金電極触媒は電解時間と共に不活性化し、それと同時に電極表面では触媒毒が蓄積される。電解の進行中の電極に anodic pulse を加え、三種類の酸化液を認め、三種類の中間生成有機種は、Parsons または Conway の言う COOH , CHO , C_2O_2 に対応するものと思われる。後二者のような酸化されにくい中間生成有機種が電極表面に強固に吸着するため、触媒は不活性化する。低電位領域で酸素と吸着するような金属を白金に吸着させ、電極表面に低電位において酸素を導入する事によりこれら触媒毒は酸化除去されるという考えに基づき、一般的には触媒毒であるとされている As, Sb, Bi を吸着させた電極を用いて活性を測定した。活性は単味白金に比較して著しく増大し、 $E = 0.35 \text{ V vs RHE}$ において、Bi-Pt(subs) 電極では約 1,000 倍も増大した。さらに、長時間電解後においても、単味白金電極よりもはるかに高活性であった。活性増大における ad-atom の効果について、Conway 等は吸着原子が被毒吸着種の生成を妨げるためであるとしている。比較のため As-Pt(subs), Au-Pt(subs) 電極の活性と有機種被覆率の関係を調べた。ad-atom の存在により、As-Pt(subs) の活性は増加するが、Au-Pt(subs) の活性は減少した。 θ_{org} は θ_{As} , θ_{Au} の増加により直線的に減少した。後者の電極では、Au ad-atom は低電位領域において酸素を吸着しないが、前者の電極では、As ad-atom は低電位領域で二種類の酸素と吸着する。弱吸着酸素は θ_{O_2} と共に増加し、活性は弱吸着酸素と共に増加する。これら二種の電極について比較すると、単に ad-atom が表面に分散し反応種の dimerization を防ぐだけでなく、ad-atom が酸素の吸着サイトとなる事により不活性化を防ぐと考えた方が妥当である。



B 303 次亜リン酸イオンのアノード酸化反応における電極の変化

同志社大学工学部 田坂明政, 藤田登美雄, 竹村英昭
 広瀬 聡, 川田 満, 窪川真男

1. 目的 次亜リン酸イオンのアノード酸化反応において、パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極はすぐれたアノード特性を示すが、定電位で電解すると、時間とともに電流および電流効率が減少した¹⁾。したがって、この原因の一つとして予想される電極の変化を求め、その対策を検討した。

2. 方法 電解液は、次亜リン酸ナトリウムを5N-NaOH水溶液に溶解したものをを用いた。電解中における濃度の変化を考慮し、液透過型パラジウム添付電極にて実験を行った。なお、すべての電位は酸化第一水銀基準で表示した。また、酸化生成物の分析は、日本電子社製のレーザーラマン分光光度計(JRS-S1型)で行い、光源としてはアルゴンイオンレーザー(4880Å)を用いた。

3. 結果 得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 液透過型パラジウム添付電極による電流密度-電位曲線は、電解液の濃度および流量に依存した。

(2) 電流の経時変化は、液透過型の場合には、電解初期に変化する場合もあるが、一時間以後はほとんど一定となった。

(3) 電流効率についても、液透過型の場合には、電解初期を除いてほとんど一定となった。これらの結果より、液透過型では、電極劣化の原因とおもわれる酸化生成物が電極近傍に停滞せず、電極は常に新しい電解液と接するためである。

(4) 液透過型においても、電流効率は電解液の濃度が高くなるにつれて減少する傾向があることがわかった。

(5) 液透過型電極を用いれば、同濃度においてもより大きな電流を得ることができ、しかも、電極の劣化を防ぐことが可能となる。しかしながら、電流効率が低下するため、副反応としてのH₂発生割合が大きくなるがわかった。

1) 田坂明政, 藤田登美雄, 山下王通, 窪川正男, 電気化学, 42, 626 (1974).

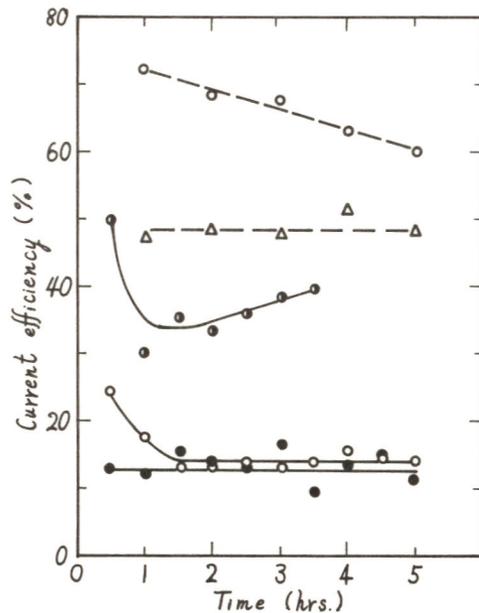


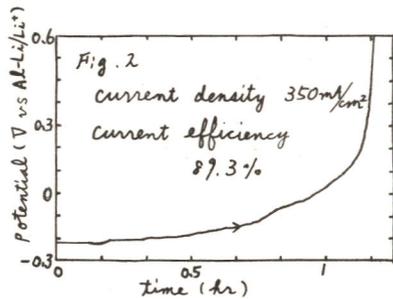
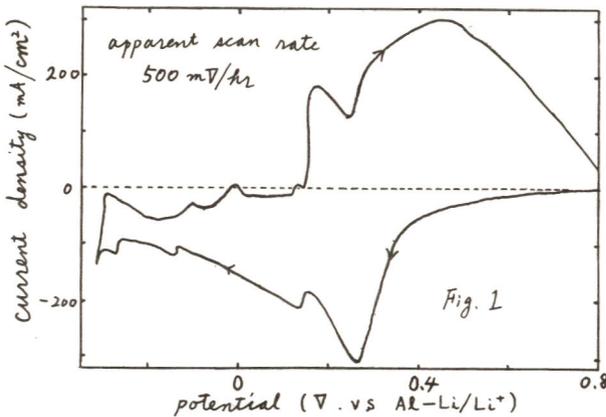
図 電流効率の経時変化
 液透過型 (実線, -0.65V, 流量 5ml/min.)
 ● 0.1M, ○ 0.5M, ● 0.7M,
 静置型 (破線, 0.7M NaH₂PO₂)
 ○ -0.65V, △ -0.90V,

B305 リチウム合金-塩素二次電池の研究

(II) Li-Sn 合金負極の充放電特性

京都大学工学部 吉沢四郎, 松永守央
 京都大学教養部 伊藤靖彦

1. リチウム合金-塩素二次電池の負極として、すぐれた作動特性を有すると考えられる Li-Sn 合金負極について検討した結果を報告する。
2. 実験は、十分に乾燥した LiCl-KCl (58%:42%, m.p. 352°C) 及び LiCl-LiF (70%:30%, m.p. 485°C) 溶融塩中に行ない、粒状 Sn (純度 99.99%) を融解した電極の挙動を電位走査法・定電流法等により検討した。対極・照合極は、通常、電気化学的に作製した Sn-Zn-Li, Al-Li 合金極を用いた。作動温度は、400 ~ 550°C とし、電解槽には、コランゲムをうづぼを用いた。
3. LiCl-KCl 浴中で、400°C において電位走査法により得られた負極の代表的挙動を Fig. 1 に示した。この図から、+260, +150, -130, -260 mV 付近に電流の急激な増加が見られる。+260 mV における増加は、固体の形成に相当するものと考えられ、他の電流の増加も、それまでの貴な電位で存在した相とは異なる固相が、新たに形成することに起因すると考えられる。(カソード反応にて) 一方、アノード反応では、明らかに逆の傾向が観察される。しかし、これらがいずれの相の形成に相当するかは明確でないため、定電流法による検討を行った。その結果、不明瞭ではあるが、更に3つの二相平衡に相当すると考えられる電位が観察され、Kの析出によると予想される電位領域も存在するため、更に検討を進めている。また Fig. 1 では、固相領域での充電量が、状態図から予想される理論量に比べて著しく少なく、固相中のLiの拡散速度が小さいことが判明した。一方、Kによる影響を避けるため、LiCl-LiF 浴 (550°C) で行った実験では、Li濃度が80%と考えられる -220 mV まで定電位充電すると、理論量の70数%が充電可能であった。その後、定電流放電を行った結果が Fig. 2 である。この放電では、電流効率が約90%、固相領域と考えられる電位域での放電が、全放電量の70%というすぐれた作動特性が得られた。この結果、先に述べた LiCl-KCl の結果がKの析出による影響を受けていると考えられ、温度による影響と合わせて報告する。



B 306 黒鉛電極を用いた有機電解質中における ヨウ素および臭素正極

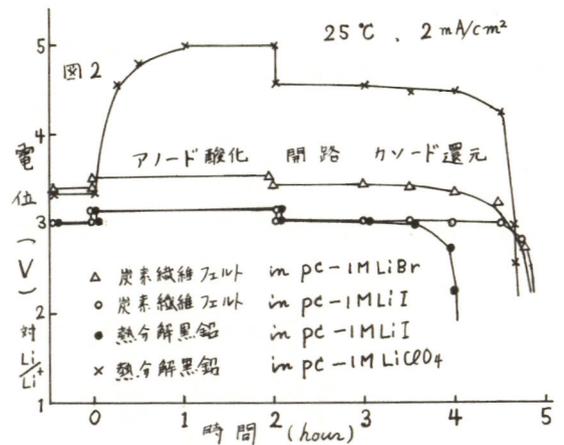
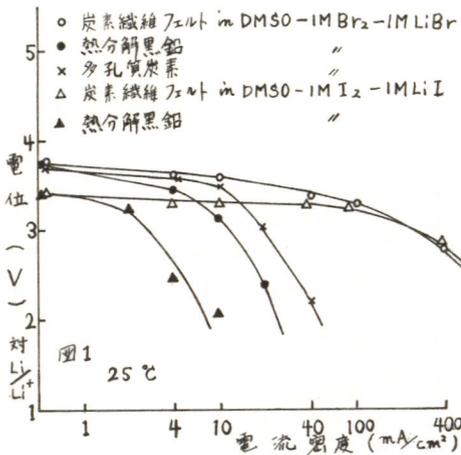
大阪工業技術試験所 高田怡行, 三宅義造

目的 有機電解質中における二、三の炭素電極を用いたヨウ素および臭素正極のカソード分極特性あるいはアノード酸化—カソード還元挙動について調べ、有機電解質—リチウム二次電池用正極としての可能性を求めた。

方法 有機電解質は蒸留精製したプロピレンカーボネイト (PC), ジメチルスルホキシド (DMSO) あるいはエチレンカーボネイト (EC) に、溶質として無水LiI, LiBrあるいは LiClO_4 を溶解したものである。一定量 (150mg) の各種炭素試料をプロピレン布容器に入れ、白金リードを取り出し試料電極とし、照合極および対極には同じ電解質中におけるリチウム線電極を使用して、定電流電解を行なった。

結果 熱分解黒鉛, 多孔質炭素, 炭素繊維フェルトなどの炭素材質電極を用いたヨウ素および臭素正極のカソード電流—電位曲線の一例を図1に示す。炭素材としては、炭素繊維フェルトが最もみかけの限界電流密度が大きく、つづいて多孔質炭素, 熱分解黒鉛の順である。臭素はヨウ素に比べて0.3~0.4V 貴の電位を示し、限界電流密度も大きい。炭素繊維フェルト電極を用いた場合には、大電流密度領域において、両者の分極の差は小さくなる傾向が見られた。溶媒の影響としては、DMSO中における方がPCおよびEC中よりもヨウ素および臭素正極の電位が貴であり、限界電流密度は大きい。

図2は各種溶質を含むPC溶液中における各炭素電極のアノード—カソード挙動を示す。黒鉛は LiClO_4 の存在の下でアノード酸化されると黒鉛層間化合物を生成する。一方、LiBrあるいはLiIを含む溶液中では、黒鉛電極の重量増加およびC軸方向への膨張などは観察されず、閉路電位から見て、臭素—臭素イオン間、ヨウ素—ヨウ素イオン間のアノード酸化、カソード還元反応が生じると考えられる。ヨウ素, 臭素正極ともに、得られる還元電気量効率良好であり、電位, 電流密度, エネルギー密度などの諸特性も二次電池正極として期待され得る。



B 307 各種のケイ化物、炭化物、窒化物および酸化物 についての酸素還元触媒活性の検討

大阪工業技術試験所 高橋祥夫, 樋口俊一, 三宅義造

〔目的〕 出力密度の高い酸素電極を製作するには一般に貴金属が触媒として使用されているようである。しかし酸素電極を燃料電池や蓄電池の正極として実用化するには貴金属以外の触媒を開発することが望まれる。そのような観点から本報では各種化合物半導体や酸化物についての酸素還元触媒活性を検討した。

〔方法〕 触媒活性の測定は次の手順で行なった。(1) 電解液(水酸化カリウム水溶液)に白金電極を挿入して窒素ガスを吹き込みスターラーで攪拌しながら 0.5 V/s の走査速度で $-0.982\text{V} \sim +0.731\text{V}$ vs. Hg/Hg_0 の電位領域でサイクリックボルタメトリーを行ない、酸素還元波のピーク電流値 i_{BN} を求める。(2) 吹き込むガスを酸素に変えて同様の測定を行なうと酸素還元波は窒素雰囲気中にくらべて増大するが、そのピーク電流値 i_{O} を求める。(3) 電解液に -325×10^{-6} 程度の試料粉末を 33.3g/l の割合で添加し攪拌して懸濁液とし、再び窒素を吹き込みながら上と同様にしてピーク電流値 i_{N} を求める。(4) 吹き込むガスを酸素に変えてピーク電流値 i_{O} を求める。(5) 次の触媒活性を次式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{触媒活性度} &= \frac{\text{試料を懸濁させたときの酸素還元波の増大率}}{\text{ブランクのときの酸素還元波の増大率}} \times 100 (\%) \\ &= \frac{i_{\text{O}}/i_{\text{N}}}{i_{\text{O0}}/i_{\text{BN}}} \times 100 (\%) \quad (1) \end{aligned}$$

〔結果〕 検討した試料はケイ化物 (B_4Si , CoSi_2 , CrSi_2 , Cr_3Si , FeSi_2 , MnSi_2 , MoSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , Ta_5Si_3 , TiSi_2 , VSi_2 , WSi_2 , ZrSi_2), 窒化物 (TaN , TiN , VN , ZrN), 炭化物 (Mo_2C , TaC , TiC , VC , WC , W_2C , ZrC) および酸化物 (CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , H_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Tm_2O_3 , UO_2 , WO_3 , Y_2O_3 , YbO_3 , ZrO_2) の 42 種類であった。

(1) 式の触媒活性度を判定基準として各試料についてスクリーニングを行なった。なお試料自身が酸化還元を受けるようなものについては触媒として不適当と見なした。

スクリーニングの結果、検討した試料の中には普しい触媒活性を示すものは見当らず、また大部分の試料は触媒活性度が 100% 以下であった。しかし B_4Si , ZrN , WC , CeO_2 , H_2O_3 , WO_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 などに若干の活性(触媒活性度: 102~107%程度)が認められた。なお、窒化物および炭化物の大部分は貴電位で電気化学的に酸化され、触媒としては勿論、電極材料としても不適当と思われた。また一般的には耐酸化性が高いとされており、本報でも重点的に検討したケイ化物の中にも電気化学的に酸化されやすいものがかなりあった。

B 308 低温形 H₂-O₂ 燃料電池発電装置について

防衛庁技術研究本部 杉本達志, 細野睦正, 石橋高弘, 飯田安男

1. 目的 艦船の推進動力源として使用可能な大型 H₂-O₂ 燃料電池の研究開発を目的としたものである。大型化のためには電池本体の研究と、電池を作動させるための付属装置の開発があるが、ここではこれらの技術の集約による低温形 10KW H₂-O₂ 燃料電池発電装置について述べる。

2. 方法 昭和 44~45 年にかけて燃料電池用電極の性能向上のために、電極有効面積 25 cm² の半電池を用いた基礎研究を実施した。その結果 Raney Ag, Raney Ni 触媒を陽極および陰極の主構成材とした「金属電極」が高性能であることを確認し、46 年にはこれを使用した出力 1 KW (電極有効面積 420 cm²) の H₂-O₂ 燃料電池を試作、試験した。47 年には 10KW の大型発電装置を開発し高性能燃料電池の基礎を固めた。この発電装置は電池本体(表 1)とこれを効率よく作動させるためのガス、液の循環制御系とを一体化しユニットとしてまとめた構造になっている。

表 1. 電池の構成、運転条件

電極有効面積	900 cm ²
単電池電極並列数	10 組
電池本体	単電池 14ヶ直列
定格電流	900 A
電解液	30% KOH
運転温度	65 °C

3. 結果 累計放電 1000 時間以上にわたって基礎的特性試験の他、艦船用としての環境性について転揺、傾斜、振動、衝撃、周囲温度変化、気圧変化などの各種試験を実施したが異常は認められず、循環制御系についても信頼性の高い結果が得られた。主な結果は次の通りである。

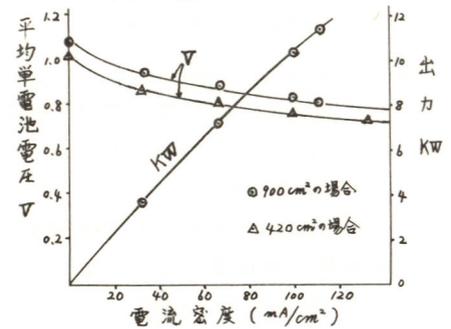
(ア) 負荷特性 図 1 に示す通りで、電極面積が大きくなって特性は変らない。出力密度 40% K₂, 64%, 燃料利用効率 99%, 熱効率 58% であった。

(イ) 生成水除去 定格運転条件におけるガス側への水分の蒸発、凝縮率は理論生成水量の 175% で全期間を通じ自動運転による除去水量と理論生成水量とは一致した。また負荷電流を 30、60、120% と変えた場合も 99~101% で実験誤差の範囲内で一致した。

(ウ) 過負荷および短絡試験 393% 負荷 (3540 A) と 1.6 S、全短絡 (5760 A) と 0.1 S 実施したのち出力変化は認められなかった。

(エ) 連続寿命試験 単電池の放電寿命特性は 3462 時間後において出力低下率 11%、平均電圧劣化速度 0.028 mV/h であり、なお余剰寿命のあることが確認された。

図 1 負荷特性



B 309 塩化鉛(II)を用いた固体電解質電池

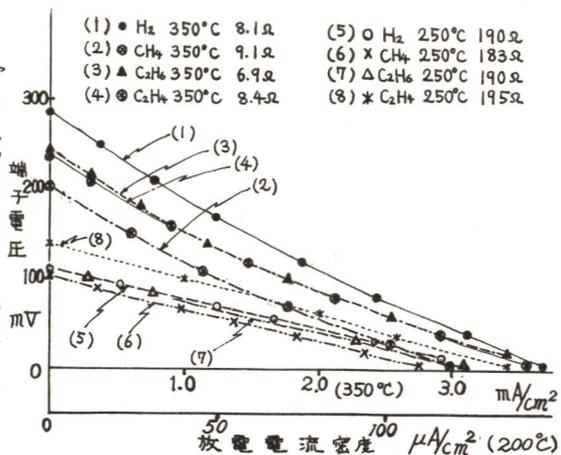
東北工業大学 高木 修, 新関良夫, 只野平四郎

〔目的〕 塩化鉛(II) (融点 501°C) に, AgCl を少量添加すると, 300°C 付近である種の変化が起こり, 導電率の急増することが著者等の研究により明らかになった。今回は, これらの固体電解質を用いて電池を作り, その作動特性を調べてみた。

〔方法〕 PbCl_2 粉末と少量の AgCl 粉末を薄い塩酸 ($1/50\text{N}$) 溶液で十分練り合わせ, 150°C で4時間乾燥後粉砕し, $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で, 厚さ 3.7mm , 直径 30mm の円板を作り, 電解質とした。その両面に黒鉛をぬり込んで電極としたが, 特に参照電極の意図から, 両面の中心部にそれぞれ直径 5mm の浅いくぼみを作り黒鉛をぬり込んで補助電極を作った (集電板: 黒鉛, リード線: 白金)。使用したガスは, カソード側, 塩素, アノード側, 水素, メタン, エタン, エチレン, プロピレン, 市販LPガス等である。

〔結果〕 例として, $2\text{mol}\%$ AgCl を添加した場合について述べる。電池の内部抵抗は, 常温では $10\text{K}\Omega$ 以上 ($5 \times 10^{-6}\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$) であったが, 250°C では約 190Ω ($3 \times 10^{-4}\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$), 350°C では約 9Ω ($6 \times 10^{-3}\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$) であった。およそ25時間作動させた後の抵抗は, 始めより20%程度大きくなった。これは電解質にぬり込んだ電極が全体的に消耗されているためで, 電解質そのものの劣化ではないものと思われる。幾つかの作動曲線を図1に示した (電極反応面積約 3cm^2)。 250°C の場合, 各ガスとも短絡電流密度がせいぜい $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で小さく, ほぼ直線的に分極しているのに対し, 350°C の場合各ガスとも短絡電流密度はほぼ $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ と約20倍大きく分極曲線も直線的ではなかった。つまり, 250°C の場合は抵抗分極が支配的であるのに対し, 350°C の場合は, 抵抗分極以外の分極もかなり大きく影響しているものと思われる。分極時, 補助電極とアノード, カソード間の電圧をそれぞれ測定し, アノード電位とカソード電位を見積ったところ, 350°C の場合各ガスともアノード分極の方が, カソード分極より数倍程度大きいことが分かった。また電池の閉路電圧よりも補助電極間の電圧の方が2倍近く大きかった。電池の構造 (アノードもカソードも, ガスの流れに直接さらされない部分をもつ) から考え,

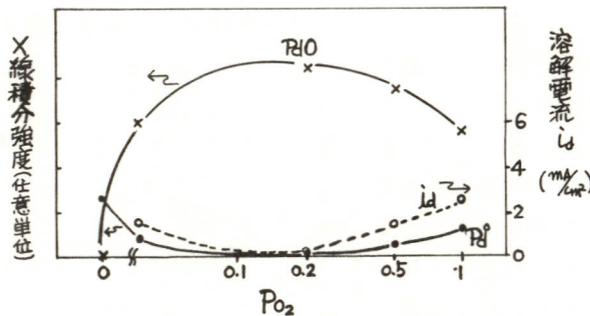
補助電極間の閉路電圧の方が, 熱力学的に算出される電圧に近いものと思われる。閉路電圧は, 温度にかなり影響されるのに対し, 補助電極間閉路電圧はその他にアノード側のガスの流量にもかなり影響された。測定にあたっては, 温度と流量は出来るだけ正確に一定に保つようにした。尚, 短絡電流から閉路電圧への復帰時間は, 各温度で各ガスとも約30秒以内でかなり短いものであった。



B311 食塩電解用酸化パラジウム系電極の検討

TDK開発研究所 大江一英, 河合好春, 斎藤俊次郎

- 食塩電解用電極材料としては、すでに酸化ルテニウム系が実用化されているが、パラジウム系はルテニウム系より優れた電極触媒能をもつと言われており、かつ白金族の中でルテニウムについて安価であり注目すべき材料である。しかしながらパラジウム系は耐食性が悪く、これが致命的な欠点とされている。この欠点を改良するため、従来の研究はパラジウムの表面を電解酸化又は熱酸化することや耐食性のよい他の白金族金属と合金化することが試みられてきた。本研究では安定な酸化パラジウム系電極を熱分解法によって直接作製することを試み、熱分解条件の与える過電圧および表面状態への影響について検討した。
- 試料はパラジウム塩を有機溶媒に溶解させて作ったコーティング液を清浄なタングステン板に塗布したのち雰囲気制御可能な管状炉の中で熱分解して作製した。分極特性は30%食塩水溶液(pH=1)および1M硫酸水溶液を用い、電位走査法によって測定した。電極表面の状態はFe K α 線源を用いたグラファイト・モノクロメータ法によるX線回折および走査電子顕微鏡によって観察した。
- 熱分解法によって作製した酸化パラジウム系電極は酸化ルテニウム電極よりも優れた電極触媒能をもつことがわかった。熱分解法によって酸化パラジウムを得る場合、分解反応($\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd} + \frac{1}{2}\text{O}_2$)によってパラジウム金属が一部生成し、このパラジウム金属が耐食性に関係していることがわかった。このパラジウム金属の生成は図に示すように熱分解条件(温度、雰囲気など)によって大きな影響を受け、酸化パラジウム系電極の作製のための最適条件は狭い範囲で存在することがわかった。また、この最適条件で作製した酸化パラジウム系電極は食塩電解用電極として十分な耐食性を有していることもわかった。



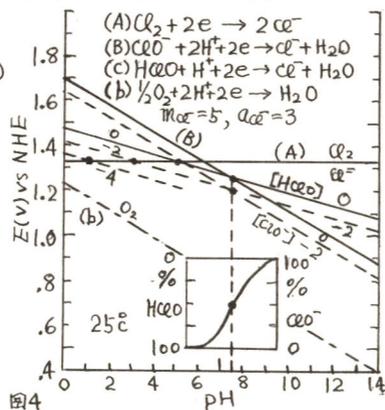
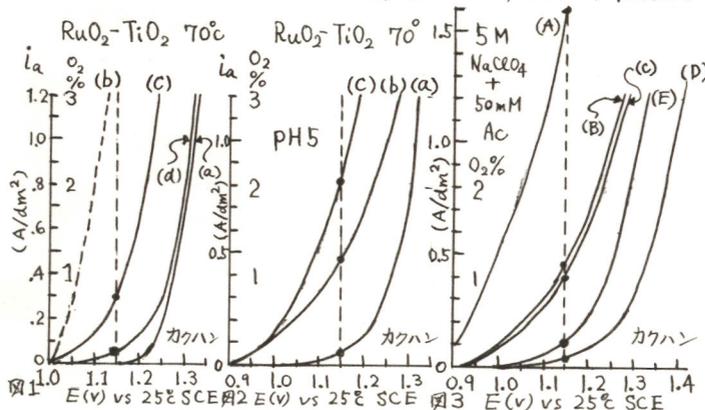
B 312 隔膜法食塩電解の塩素ガス中の酸素濃度に対する電極材料の役割

横浜国立大学工学部 高橋正雄

1. 水銀法食塩電解の飛躍的な合理化を可能にした「金属電極」, 「DSA」とよばれる貴金属酸化物被覆Ti電極を隔膜法に応用した場合に, Cl_2 ガス中に2~3 vol%の O_2 が認められ, これは水銀法の条件下では認められないという。操業条件と電極の差異について検討した。

2. $5 \times 150 \times 1$ mmのTi基体に熱分解法でcoatした(A) RuO_2 , (B) RuO_2-TiO_2 , (C) $Pt-IrO_2$ (30 wt%, 二相) と(D) $Pt-Ir$ (30wt%, 固溶体), (E) $Pd-Rh$ (25wt%, 固溶体)を他の各電極を検討した。 $70^\circ C$, sat. NaCl中, $20 A/dm^2$ におけるアノード電位は各電極とも約+1.15 v (vs $25^\circ C$ SCE)であるので, この場合の O_2 発生速度を i_a のよう simulateした。pHと緩衝能とを食塩電解の条件に合わせて, Cl^- を除いた $NaClO_4$ 溶液中での+1.15 vでの電流値(O_2 発生)から O_2 %を推定した。

3. 図1はDSAの基本となる(B) RuO_2-TiO_2 の結果で, (a)はpH0の1M H_2SO_4 で, これから無限の緩衝能をもったpH3の溶液では(b)となる筈で, $20 A/dm^2$ の Cl_2 発生で $2.4 A/dm^2$ の O_2 発生速度が推定され O_2 6 vol%となる筈である。しかし, (c)の1M $NaClO_4$ (pH5)では O_2 の発生反応で電極表面に生成する H^+ の境界中の拡散除去に原因する表面のpH低下(濃度分極)により0.8%に抑えられる。実際に近い5M $NaClO_4$ では H^+ の流量係数 $\beta_{H^+} \approx 10$ にもなり純水より緩衝能は小さくなるのでさらに分極し0.2%に低下する。図2は, この5M $NaClO_4$ を基準の(a)で示し, これに50mMの(HAc+Ac $^-$)を加えて緩衝能を与えれば(b)で O_2 1.2%に上昇し, (c)の1M $NaClO_4$ では2%に達する。図3は電極材質の役割を示し, (A) RuO_2 では4%にもなるが(B)は TiO_2 の固溶で1.2%となる。(C)の $Pt-IrO_2$ 系は(B)と同程度であるが(D)の $Pt-Ir$ は0.1%, (E)の $Pd-Rh$ は0.3%となり, 材質により(A)と(D)で40倍のちがいを示す。水銀法と隔膜法との操業条件のちがいは電流密度の10倍以上のちがいの他に, 図4が示すように侵入する OH^- は(A)と(B)の組合せである Cl_2 の不均化反応で ceO^- を生成する。しかし, $HClO_2$ $H^+ + ceO^-$ の $pK = 7.49$ であるところから $pH = 4 \sim 3$ 域の緩衝剤とはなり得ない。緩衝作用は, O_2 発生でpHが低下した電極表面に $HClO$ が存在すれば, (c)のカソード反応が起り H^+ を消費して O_2 発生の濃度分極を低減させることによる。電極材質と電流密度, 塩水のpHとともに $[HClO + ceO^-]$ が O_2 %に著しい影響を与え, 水銀, 隔膜両法のちがいがここにある。



B313 電解加工に関する電気化学的研究 (第1報) 種々な電解液を用いての加工性能の比較

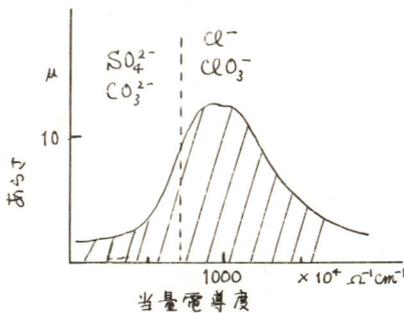
姫路工業大学 杉江他曾宏, 藤井 知
京都大学工学部 吉沢四郎, 山川宏二

1. 電気化学的金属化工法としての電解加工について近年実用化が進められているが、電解液の改善、老化防止、電流分布等の電気化学的な分野における数々の問題がある。従って新しい電解液を捜す目的で、種々な電解液を用いて軟鋼板を電解加工し、その加工性能と電導度、電流効率、加工表面形状(あらま, うねり)について比較検討したので報告する。

2. 電解加工用セルはアクリル樹脂製で、極間距離は0.8mmとした。アノード試料電極には軟鋼板(C-0.03, Si-tr, Mn-0.30, P-0.008, S-0.022, Ni-0.0017%)で120×25×0.8mmのものを用了。前処理としてエメリー研磨紙で1200番まで研磨した後、アセトンで脱脂洗浄した後実験に供した。カソードには直径4mmの白金板を試料面と平行に、またセル壁と同一面となるように配置した。

電解質はすべて市販特級無機電解質を用い、それぞれ濃度は2mol/lとし、電解液は循環使用した。電流効率は鉄が Fe^{2+} として溶出するものとして通電量より求めた。電導度は柳本製MY-17型電導度測定装置により測定した。また加工後の表面形状は小坂製作所製SE-3A型万能表面形状測定機(触針式)により中心線平均あらまおよびうねりを測定した。

3. 各電解液について、電導度と電流効率との間には、ほぼ正の相関性がみられた。また電導度と表面あらまについては、次の図に示す斜線部分に分布した。



電解液の加工前のpHと電流効率との関係はpH7を境にして7以上の部分では電流効率はほとんど20%以下であったが、7以下のものについては電流効率が100%に近いものが多くなった。また加工形状はアニオンの種類によって次のように分類される傾向を示した。

加工精度については次のように分類した、すなわち加工断面形状曲線よりstray cuttingがより少ないものを高とした。(下図に示す



方法で斜線部分の面積が小さいものの方が加工精度は良い。

アニオン	電流効率%	加工精度	あらま(μ)
Cl ⁻	80~100	低	1~4
ClO ₃ ⁻	80	高	1
NO ₃ ⁻	20~40	中	5~10

B314 電解加工に関する電気化学的研究 (第2報) 分極特性におよぼす鉄イオンの影響

姫路工業大学 杉江他曾宏, 藤井 知
京都大学工学部 吉沢四郎, 山川宏二

1. 電解加工の電気化学的研究を進めていくうえで、電解加工の性質上アノード溶解反応であるため電解加工中電解液中に生成する鉄イオンの存在が分極特性に対する影響を無視して考えることはできないうちに思われる。そこで我々は 2 mol/l の NaCl 電解液中に種々の濃度の $FeCl_2$ および $FeCl_3$ を溶解させ、電解加工を行い、その分極特性におよぼす影響に対する知見を得たので報告する。

2. 加工用電解セルとしては前報告と同様なセルを用いた。極間距離は 0.8mm とした。アノード および カソード には SS41 の軟鋼棒 (直径 8mm, 長さ 30mm) を用いた。電極電位測定は両試料電極中央部にルギンも管用細孔 (直径 2mm × 長さ 30mm) をあけその中に飽和 KCl-カンテン液をつめたテフロンチューブを挿入し標準甘汞電極に対して測定した。試料は前報と同様な処理をして、実験に供した。

電解は 35V-50A の電源を用い、定速度で電流を上昇させ、電位-電流曲線を得た。また IR drop の補正は Current Interruptor を用い補正した。使用した $FeCl_2$ および $FeCl_3$ は市販特級試薬を用い濃度はそれぞれ 0.1 mol/l, 1 mol/l として 2 mol/l NaCl 溶液中に溶解させた後使用した。

電流効率、電導度および表面形状は前報と同様の処理および装置を用いて測定を行った。

3. 先づ各塩化鉄濃度とその液抵抗と下表に示す、これより三価イオンの方が二価イオンより電導度は高いことがわかる。

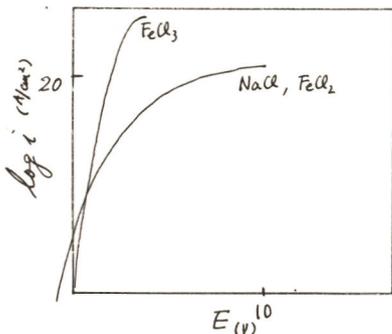
電解液濃度	液抵抗 Ω
NaCl 2M/l	4.3
$FeCl_2$ 0.1	3.9
1.0	3.5
$FeCl_3$ 0.1	3.5
1.0	3.3

次に電流-電位曲線を図に示す。

$FeCl_2$ の場合は NaCl の場合とほとんど同様の曲線を示すが $FeCl_3$ の場合は異なり、 $FeCl_3$ の場合の電流効率は $FeCl_2$ より高く、NaCl 単独が一番低かった。

表面あらたりに $FeCl_3$ を入れれば方があらたは大きく、 $FeCl_2$ の場合は NaCl 単独の時とほとんど変化がなかった。

加工性度はあらたと同様 $FeCl_3$ の時が一番良かった。



B 315 熔融塩電解による苛性ソーダ，水素および塩素の製造

京都大学工学部
京都大学教養部

吉沢四郎，中松秀司
伊藤靖彦

1) 目的

ナトリウムイオン導電性の固体電解質βアルミナは、ナトリウムイオン電池用に研究改良が積極的に行われてきたが、最近では寿命も長く、抵抗も小さいものが開発されつつある。著者は、このβアルミナを隔膜に用いて熔融食塩電解により、高純度でしかも熔融状態の苛性ソーダを得る新しい方法について提案するとともに、その可能性について検討した。

2) 方法

原理を図-1に示す。陰極室には若干の水分を含む熔融苛性ソーダ、陽極室にはNaCl-ZnCl₂ (40.5:59.5) 共融混合物を入れる。実験には試験管様のβアルミナを用い内側を陰極室とした。陰極にはニッケル、陽極にはグラファイトを使用した。苛性ソーダの融点は322℃、NaCl-ZnCl₂の共融点は262℃であり、実験は330℃以上で行った。

定電流電解によりE- η 曲線を求めた。また両極生成物について調べ、電流効率を求めた。さらにβアルミナの比抵抗を交流法および直流法で測定した。

これらのデータを総合的に検討し、本方法の可能性を評価した。

3) 結果

生成物を分析し、陰極で水素および苛性ソーダが、陽極で塩素がほぼ定量的に得られることが確かめられた。定電流電解時の電圧変化より、陰極において最初は水の分解による水素発生反応が起り、次いでNaの析出が起ることがわかった。E- η 曲線より前者の理論電解電圧は、2.7Vであった。Na析出の場合、理論電解電圧3.6Vとなる。(但し100℃の水も330℃) この値は、生成自由エネルギーの値から求めた計算値と良く一致している。従って陰極に水蒸気を吹きこみながらH₂Oを供給していけば、2.35V以下の理論電解電圧で電解を行うことができる。

βアルミナの比抵抗を測定したところ、苛性ソーダ中では60 Ω -cm、NaCl-ZnCl₂中では97 Ω -cmと差がみられた。これはおそくぬれの違によるものと思われる、電圧収支の計算では平均値を用いた。電圧収支からβアルミナのオーム損が支配的であり、NaCl-ZnCl₂のオーム損もかなり大きいことがわかったが、操作温度を上げることにより、かなり改善できる。

以上、βアルミナ隔膜熔融食塩電解の可能性を示すことができた。本方法の問題点はいくつか考えられるが、特にβアルミナの寿命が今後の問題となろう。

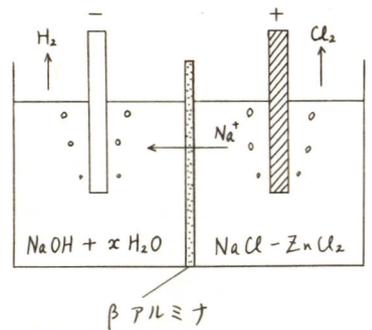


図-1. 原理説明図

B316 液体金属複極式電解槽に関する研究

京都大学工学部 吉沢四郎, 後藤 守
 京都大学教養部 伊藤靖彦

〈目的〉 従来より検討されているリチウム-塩素二次電池においては、正極活物質と負極活物質とを分離するため、両極間に隔壁あるいは隔膜が設けられている。従ってこれら隔壁あるいは隔膜の存在のために通電時のオーム損による電圧損失が大きくなり多くのエネルギーが無駄に消費されている。

そこで、著者らは隔離の効果と充分に維持しつつもエネルギー損失のほとんどを無視しうるほど小さくすることが可能な新しい型式のリチウム-塩素二次電池とを考案し、種々の検討を加えた。

図1にその原理図を示す。図のようにセル底部に液体金属を設置し、陽極として黒鉛、陰極にステンレススチール棒を用い、塩化リチウム-塩化カリウム混合塩を電解すると、陽極からは塩素、陰極にはリチウムが析出する。この場合、直接電解される他に、陽極に

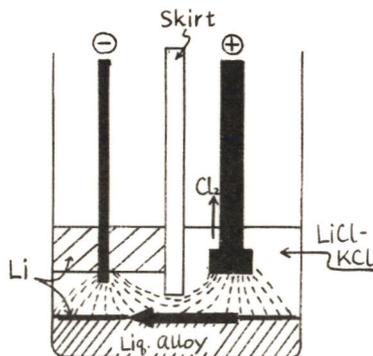


Fig.1 Schematic illustration



なる反応でリチウムが合金の形で析出し、これが反対側の液体金属部へ移動し、ここで



なる反応で再び溶融塩中に溶出し、陰極に析出する。すなわち液体金属の右半分は陰極、左半分は陽極となる複極性を示すので、これを介して大電流が流れることになる。この逆反応が放電反応である。

〈方法〉 電解液としては、塩化リチウム-塩化カリウム共融組成混合塩を用い、基体の液体金属には種々検討の結果スズを用いることにした。

定電流装置を用い種々の電流密度で充放電をくりかえし、この型式の電池の充放電特性を検討した。また、その際の充放電電流効率についても検討を加えた。

〈結果〉 図2に、両者の電解槽の分極特性の比較を示す。液体金属と反応中固体として利用するこの型式の方が直接電解の場合よりエネルギー的に有利であることがわかり、今後の工学的応用が期待される。

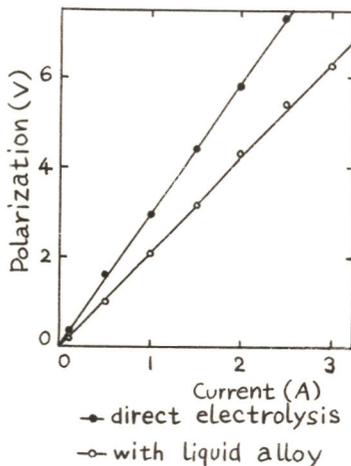


Fig. 2 Polarization characteristics for two types of cell

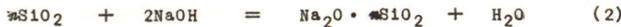
B317 アルカリ塩水によるシリカ・アルミナ系濾過助剤の溶出

名古屋工業大学 日根 文 男
(株)三進製作所 能津 十三郎

1. 目的 食塩電解工業において、塩水精製用助剤濾過機が次第に普及してきた。この方式に使用されるシリカ・アルミナ系助剤はpH 10.5以上で溶解するおそれがあり、それが電解工程に悪影響を及ぼす。ここではperlite助剤の塩水による溶出試験を行い、主として隔膜法食塩電解用塩水精製工程に使用する可否について検討した。

2. 方法 小型定速濾過機を用い、ポリプロピレン織布濾布(100cm²)上に所定のperliteをプレコートし、貯槽で温度およびpHを整えた飽和食塩水を定速で循環させて濾過操作を行い、AlおよびSi溶出量を経時的に分析すると共に、濾過終了後の濾床の状況を観察した。

3. 結果 AlおよびSiの溶出量vs.時間曲線はいずれも原点を通る直線となり、かつ溶出速度(溶出量vs.時間曲線の勾配)はpHおよび温度の上昇と共に著しく増大する。Al₂O₃ およびSiO₂は



に従って溶出すると考えられる。反応機構は明かでないが、反応速度 ϕ は次式で与えられる：

$$\phi = k (\alpha_{\text{OH}^-})^\alpha \exp(-E/RT) \quad (3)$$

実験結果によれば、AlおよびSiの溶解速度vs. pH曲線はいずれもほぼ1decade/pHの勾配を有する。

従って $\alpha \cong 1$ 。

またAlおよびSiのいずれもpHに無関係に

$$\partial \log_{10} \phi / \partial (1/T) \cong 3.8 \times 10^3$$

$$\therefore E \cong 3.2 \text{ kcal/mole}$$

これはおそらくperliteの溶出が拡散律速的であることを示唆する。

これらの実験結果から実際の工場操作を推定したところ、溶出したAlやSiによる製品苛性ソーダの品位低下と同時に隔膜の閉塞、スケールの沈積などの困難の生ずることが解った。従って、食塩電解工業用濾過装置に使用しうる濾過助剤としてperliteは不適當であり、現在では活性炭の回収再生による循環利用以外に方法はないものと考えられる。

B318 MnCl₂系電解二酸化マンガンの電解条件の検討 (繊維構造状二酸化マンガンの電析条件)

松下電器産業(株)中央研究所 西野 敦, 曾根高和則, 熊野泰之

1. 目的 現在市販の電解二酸化マンガンは硫酸マンガン溶液の電解酸化によって得られる $r-MnO_2$ である。この従来の電解二酸化マンガン($r-MnO_2$)はこれまで最も活性な二酸化マンガンであると見なされてきた。しかし、当研究所ではこれよりさらに物理的にも、電気化学的にも高活性な二酸化マンガンの合成を志向し、追求の過程において、繊維構造に類似した二酸化マンガン(r_F-MnO_2)を塩化マンガン溶液を電解酸化して開発した。この新開発の r_F-MnO_2 の主な物理的、電気化学的性質に関しその一部を報告したが⁽¹⁾、本発表では、この r_F-MnO_2 を塩化マンガン溶液から電解析出させるための電解条件について検討する。

2. 方法 本研究の電解実験の規模は実験室的には16ℓ/槽、(3~12)Amp./槽、中間実験的には750ℓ/槽、500A/槽、本実験では4,000ℓ/槽、3,000A/槽の実験を実施したが、いずれの実験も16ℓ/槽の実験室的条件で得られた結果を確認できた。

本発表では次の様な実験室的電解条件の範囲で検討した。電解液： $MnCl_2$ (0.5~1.0) mol/ℓ、 HCl ：(0.07~1.0N)、浴温度：(75~95)℃、電流密度：(0.5~4.0) A/dm²、電解時間：(140~500)時間、槽電圧：(1.8~4.5)V、陰極、陽極共に黒鉛電極、電極寸法：10×90×210mm、電解槽：FRP製等である。

3. 結果 電解析出量は設定電流密度に関係なく2,000AHを一定とし、槽電圧は電解開始より終了までの平均電圧で示した。電流効率の計算は電析重量に有効酸素分を掛けた値を理論電析量で割って求めた。写真1.2.に $MnCl_2$ 系電解浴より電析する繊維構造状の電解 MnO_2 の破砕粒と劈開面のS.E.M.写真を示した。また図1に電流効率におよぼす $MnCl_2$ 濃度、 HCl 濃度、電流密度、浴温度の関係を示した。高活性で繊維構造を示す r_F-MnO_2 は $MnSO_4$ 系よりも(2~3)倍の高電流密度で電析が可能で、電流効率が高く、槽当りの生産量も大である。

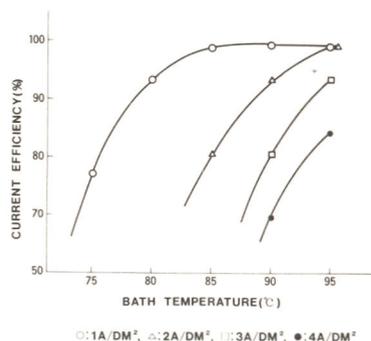


図1. 電流効率、浴温度、電流密度の関係 (1mol/ℓ $MnCl_2$ 、0.09N HCl)

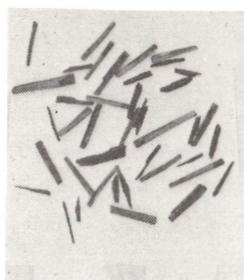


写真1. 繊維構造状電解 MnO_2 1 cm

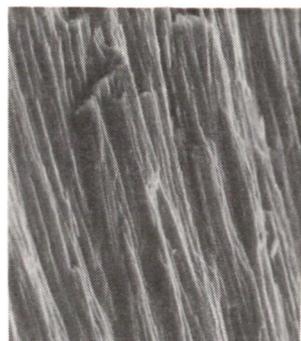


写真2. 劈開面のS.E.M. 10 μ

(1) 西野他 第14回電池討論会、第144回米国電気化学会要旨集 No 28

B319 アルカリ溶液中でのクロム酸塩の陰極還元反応

東京工業大学工学部 谷口 功, 関根太郎

1 塩素酸塩の電解製造におけるクロム酸塩添加による次亜塩素酸イオンの還元抑制作用の解明のために、アルカリ溶液中でのクロム酸塩の陰極還元挙動について検討し、陰極表面に一種の被膜が生成することを明らかにした。

2 実験は、主にアルカリ溶液中で、白金陰極を用いて電位走査法によって電流電位曲線を測定した。

3 アルカリ溶液中で白金を陰極としてクロム酸塩溶液をマクロ電解してもほとんど還元が進行しないが、クロム酸塩を含むアルカリ溶液中におけるポーラログラムでは、 $-0.55V$ (vs. S.C.E.) 付近から1つの極大波を示す。この極大波は、アルカリ溶液単味では認められず、イオン強度の影響がないことや電極界面挙動の測定などの結果からクロム酸塩の還元生成物による一種の被膜形成によるものと考えられた。

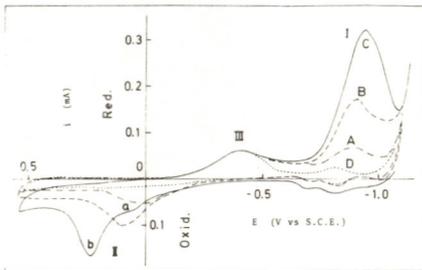
そこでこの反応について少し遅い電位走査条件での分極曲線の測定によって検討を加えた。Fig. 1 に $1N NaOH$ 中でのサイクリックボルタモグラムを示した。I, II の2つの還元ピークと III の酸化ピークが得られる。III は白金表面の吸着酸塩の還元脱着ピークでありクロム酸塩濃度に依存しない。I, II のピーク電流 i_{pI}, i_{pII} はクロム酸塩濃度の増大について増加し、クロム酸塩濃度 $4mM$ 以上の領域で一定となる。I, II はそれぞれ被膜の形成、溶解によるものと考えられる。

i_{pII} は、クロム酸塩濃度が $2mM$ 以上では電位走査速度 (V) に比例し、またピーク電位 E_{pI} について、 $(\partial E_{pI} / \partial \log V) = 60mV$ となる。電極反応不活性な電極反応生成物が電極面に吸着する場合の Gileadi の取扱い¹⁾と同様の解析によれば、ピーク I の被膜形成過程の活性化段階について $\alpha n_a = 1$ となる。アルカリ溶液中では水素発生のためにクロム酸イオンは約 10^{-3} 以下には還元されないことから $n_a = 2$, $\alpha = 0.5$ と考えられる。

また溶解過程のピーク II は2つに分かれ、このうち IIb のピークについて同様の解析を行うと $\beta n_a = 0.55$ となり $n_a = 1$, $\beta = 0.55$ と考えられた。

ピーク I および IIa は、アルカリ濃度の影響を受けないのに対し IIb は、アルカリ濃度の減少とともに高電位にずれる。これらの結果から次の乗過程を推定した。

Fig. 1 Cyclic voltamograms 200mV/sec.



A: 0.5 mM, B: 2 mM, C: 6 mM of chromate
D: Back ground
Peak was named I, II (IIa, IIb) and III as indicated on the curves



また、 i_{pI} と V との関係の傾きから、さらに分極曲線における被膜の溶解に要する電気量から被膜は白金電極にほぼ単分子層程度の厚さで形成されていることを示した。

1) S. Srinivasan, E. Gileadi, *Electrochim Acta* **11** 321 (1966)

B 320 クロム酸塩添加による各種の陰極還元反応抑制の機構

東京工業大学工学部 谷口 功, 関根太郎

1 塩素酸塩の電解製造におけるクロム酸塩添加による次亜塩素酸イオンの還元抑制作用の解明のために、次亜塩素酸イオンの他、アルカリ溶液中で比較的反応機構が知られており、またクロム酸塩が還元挙動を示す電位領域で還元反応が進行するいくつかの無機、有機化合物について、これらの陰極還元反応に及ぼすクロム酸塩添加の影響について検討した。

2. 実験は、隔膜を有するH型電解槽を用いたマクロ電解を行なって、この際、陰極で発生する水素量の測定により還元反応抑制機構の解析を行なった。

3. 先の報告で、クロム酸塩のアルカリ溶液中での陰分極による陰極表面に単分子層程度の一種の被膜形成が考えられた。この被膜形成に伴う種々の化合物の還元抑制作用がいかなる機構によってもたらされるかを明らかにするため、まず還元抑制作用と反応種の電荷との関係について検討した。カチオンについては本実験条件下では適当な化合物が見当らず、ここではアニオンおよび中性分子について検討した。Table 1に示すように、反応種の電荷によらずいかなる微量のクロム酸塩添加によっても顕著に還元反応が抑制される。このことは還元抑制作用が反応種の電荷にのみ基づくものではないことを示している。また、この被膜による還元抑制作用はかなりの高電流密度域においても認められ、被膜の半導体的性質によるものとは考えにくいことから、還元抑制作用は、基本的には、被膜形成による陰極の有効面積減少に基づく還元抑制作用と考えられる。しかしながら、アルカリ溶液中での水素発生反応は、クロム酸塩の添加によって、分極曲線が低電流密度域でわずかに卑な電位にシフトするが、有効面積減少だけでは説明できない要因もあり、特にアニオンにおいては陰極有効面積減少の効果とともに、電極表面被膜層内に生じる電位勾配による反応のため反応種の物質移動が抑制される効果 ($N_j = -D_j \left\{ \frac{\partial C_j}{\partial x} + z_j C_j FE/RT \right\}$ において N_j : j種のフラックス, z_j : j種の電荷, E : 電場強度) を考慮する必要があることを示した。

また、被膜による還元抑制作用から期待されるように、ニトロベンゼン、ベンズアルデヒドにおいては、一度クロム酸塩溶液中で陰分極した電極を用いれば、クロム酸塩添加によらず還元反応が抑制され、次亜塩素酸イオンの還元抑制は、0.2mM以下の極めて希薄なクロム酸塩濃度においても所定の誘導所向を経て認められる。

Table 1 Influence of chromate addition on cathodic reductions

Electrolyte*	Quantity of electricity	Current density	Chromate conc.	Temp.	Reduction efficiency
Chromate 5 mM	4.24 mF	10 A/dm ²	— mM	24.0 (°C)	0 (%)
Iodate 50 mM	4.76 4.62	10 9.8	0 0.2	28.0 27.0	25.3 1.8
Bromate 50 mM	4.84 4.29	10 10	0 0.2	27.0 27.1	37.4 0
Nitrobenzen **	4.78 4.62 8.19	10.4 10 10.4	0 1.0 0***	23.0 23.0 25.0	37.3 1.1 1.0
Benzaldehyde **	8.86 9.06 10.5	18.7 18.9 18.9	0 1 0***	23.5 23.3 23.8	57.3 0 0.3

* in 1N NaOH

** 20 vol% in 50 vol% ethylalcohol + 1N NaOH

*** using pretreated Pt by cathodic polarization in 10 mM chromate soln.

B 321 Cr(VI) の陰極還元挙動

東京工業大学工学部 李 桂性, 関根太郎

(目的) Cr(III)の電解酸化には通常隔膜槽が用いられているが, 装置の簡略化等を目的として無隔膜式電解を試みた。この際最大の問題となるのは一旦陽極で生成したCr(VI)が陰極側で還元されるのを如何に防止するかである。そこでまずCr(VI)の陰極還元挙動を追求し還元抑制条件を見いだそうとした。

(方法) 各種陰極材料を用い電解液のpHを種々変化させて重クロム酸イオンの電解を行った。又pHの変化によるCr(VI)の還元挙動の差異点をボルタニメトリにより検討した。

(結果) 強酸性溶液中と弱酸性溶液中ではCr(VI)の還元反応は全く異った挙動を示す。溶液のpHが大体2.2付近を境としてpHがこれより高くなるとCr(VI)の還元が抑制されることわかった。白金陰極を用いた1N H₂SO₄-0.1M K₂Cr₂O₇溶液での*i*-E曲線は一般波となりその電位での電解ではほぼ足量的にCr(VI)からCr(III)に還元される。また活性化エネルギーを求めた結果3.5 kcal/moleであり限界電流はCr(VI)の濃度及びSweep速度の平方根にも比例した。それに反し0.5M Na₂SO₄-0.1M K₂Cr₂O₇溶液中での*i*-E曲線では二較波が得られ、一般波は活性化エネルギーが約3~4 kcal/moleであり水素イオンの拡散が律速になり*i*_c = k₁Q_{H⁺}の関係がある。しかし二較波の波高は濃度一定ならばpHに無関係であり又E_{1/2}もpHに無関係に一定である。活性化エネルギーは約7~9 kcal/moleとなった。またこの二較波はCr(VI)の濃度比例性に反し、以上の結果から

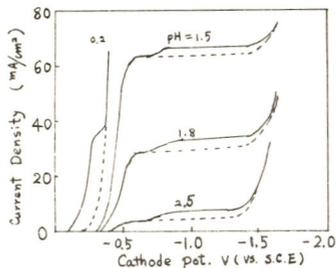


Fig. 1 *i*-E Curves at Various pH

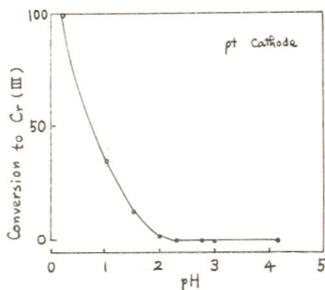


Fig. 2 pH vs. Conversion to Cr(III)

- 1) 規定硫酸及び硝酸溶液中でのCr(VI)の還元は直接Cr(VI)の自己拡散によりCr(III)に還元されるものと考えられる。
- 2) Cr(VI)の陰極還元抑制機構として溶液のpHが1.5 < pH < 4.0ではまずH⁺の拡散により水素ガスが発生し、その結果陰極表面が溶液のpHよりアルカリ性になることにより二較波の電位で還元されたCr(III)は溶液のpHが2.2付近以上では陰極上に水和酸化物被膜を形成しCr(VI)の還元を抑制すると考えた。(低いpHではこの被膜が一部溶解還元が進行すると思われる。)

硝酸酸性溶液でも硫酸と同様な結果が得られた。白金以外の陰極材料(Ti, Ni, Stainless Steel, Pb)によっても白金とほぼ同様な結果であったが、弱酸性硫酸溶液中での鉛陰極は表面にクロム酸鉛の被膜生成が観察され同時に陽極面に二酸化鉛の電着がみとめられた。

C103~116

C201~228

C301~322

+++++ C 会 場 +++++

C103 ニッケル単結晶蒸着膜の成長に及ぼす下地表面処理の効果

山梨大学工学部 島岡五朗, 宇田川隆

金属や半導体の単結晶薄膜を真空蒸着によって作る場合、膜の成長はその際の生成条件(蒸着時の真空度, 蒸着速度, 下地結晶の温度や表面状態など)によって種々影響を受けることが知られている。しかし下地結晶の表面処理によって膜の成長がどのように変わるかという点については余り系統的な研究が行われていない。本研究の目的は種々の表面処理を受けた岩塩単結晶表面上にニッケル薄膜を真空蒸着させ、その成長に及ぼす表面処理の影響を調べることである。

約200Åの厚さのニッケル膜を3種類の異なる表面処理を受けた下地:(a)種々の有機溶媒および溶液中で研磨された岩塩の(001)面;(b)雲母の(001)面上に真空蒸着されたNaCl結晶表面;(c)電場(d.c. 100~300V/cm)を付加された岩塩の(001)面, 上に真空度 $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr, 蒸着速度 $\sim 8\text{Å}/\text{sec}$ で蒸着させ、これらの膜の構造を透過電子顕微鏡-電子回折法によって調べた。

下地温度350°Cで、空气中研磨面上に蒸着されたニッケル膜は(001)[100]Ni//(001)[100]NaClのようなエピタキシャル成長を示すが、この膜には{111}を双晶面とする一次、二次双晶も含まれていた(図1)。下地表面(a)上に成長した膜も同様な方位を示すが、特にエタノールのジメチルグリオキシム飽和溶液中で研磨された下地表面上に成長した膜は他の表面処理を受けた場合よりも優れた方位を示した(図2)。岩塩を雲母の(001)研磨面上に真空蒸着させるとNaClの(111)面が形成され^{1),2)}そのような表面(b)に引っかけ蒸着されたニッケル膜は(111)[110]Ni//(111)[110]NaClのような方位を示すが、また{111}を双晶面とする多重双晶の存在が認められた。電場を付加された下地表面(c)上ではニッケル膜のエピタキシャル成長が促進され、特にd.c. 300V/cmの電場付加の場合はその傾向が顕著に現われた(図3)。膜の構造は一般に連続であるが、非常に薄い層で覆われた多くの溝を含むほど連続な膜かどのいずれかであった。また膜中には時としてNiO, Ni₃N, γ -NiOOHが含まれており、これらは膜と空気、湿気あるいは真空中の残留ガスなどとの反応生成物と考えられる。

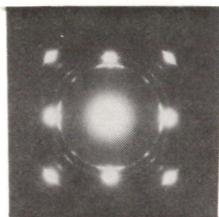


図 1

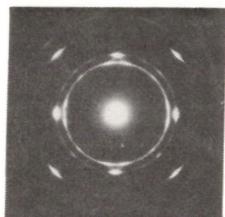


図 2



図 3

*現住所: 東京芝浦電気株式会社(川崎, 神奈川県)

- 1) G. Shimaoka and J. F. Herold, S. J., Proc. 25th EMSA Meeting, Chicago, 1967, p. 348.
- 2) F. A. Koch and R. W. Vook, Thin Solid Films, 14 (1972), 231.

C104 鉄単結晶蒸着膜の成長に及ぼす下地表面への電場付加の効果

山梨大学工学部 島岡五朗, 菅沼利之

本研究は岩塩下地表面における鉄単結晶蒸着膜のエピタキシーを人工的に制御する目的で行なったものである。一般に岩塩の(001)劈開面上に蒸着された鉄蒸着膜は α -Feの(001)面を下地に平行にするか[100]軸が下地の[100]軸および[110]軸と平行になるような2方位が混合した膜に成長し、1方位の単結晶膜をうることが困難である¹⁾。従ってこれを1方位のみの単結晶膜とすることは望まれている。これに関して篠崎らは真空蒸着時に水分子を下地表面上に導入することにより²⁾、あるいは蒸着速度を極めておそく(2.5Å/min)することにより³⁾1方位のみの鉄単結晶蒸着膜を得ている。本研究ではこの問題を別な観点から下地表面に電場を付加することにより1方位のみの鉄単結晶膜の作製を試みた。

電解鉄(99.9%)を蒸発源として真空中($\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr), 下地温度400°C, d.c. 0~300V/cmの電場を付加された岩塩(001)劈開面上に蒸着させた。蒸着速度は ~ 10 Å/sec, 平均膜厚は約600Åであった。また電場を付加するかゆりに水-エタノールまたはアセトン中で劈開された下地表面についても同様な蒸着を行った。このようにして得られた膜を透過電子顕微鏡-電子回折法及び反射電子回折法によって調べた。

空气中劈開後電場を付加することなく、下地温度400°Cに保たれた岩塩の(001)面に成長した膜は図1に示されるように2方位の混合した構造を示した。また水-エタノールまたはアセトン中で劈開された下地表面についても特に方位の改良は認められなかった。しかしd.c. 300V/cmの電場を付加され、下地温度400°Cに保たれた岩塩下地表面においては(001)[100] α -Fe // (001)[100]NaClのような1方位の単結晶蒸着膜の作製に成功した(図2)。



図 1



図 2

- 1) L. Brück, Ann. Phys. 26 (1936) 233.
- 2) S. Shinozaki and H. Sato, J. Appl. Phys. 36 (1965) 2320.
- 3) S. Shinozaki and H. Sato, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 534.

C 105 CdS 単結晶蒸着膜の構造に及ぼす下地表面の方位の効果

山梨大学工学部 島岡五朗, 佐野章信

CdS は 2 種類の構造をもつ。一つは hexagonal, wurtzite 構造 (α 相, 室温 \sim 900°C で安定) で他は cubic, sphalerite 構造 (β 相) である。真空蒸着では普通両構造が混った膜として得られる場合が多い。またその存在比は蒸着条件等種々の因子によって異なるが, Chopra¹⁾, Holt²⁾ らは下地結晶の方位によって膜の構造が定まると考えており, これに対して Shimaoka³⁾, Simov⁴⁾ らは hexagonal 構造の積層欠陥による cubic への転移を考えているがその生成機構は現在まだ明らかではない。本研究はこのような背景にもとづき, 特に cubic 構造が如何なる条件で生成するかを明らかにする目的で実験を行った。

CdS (5N) を室温 \sim 200°C に保たれた種々の下地: (001), (110), (111) NaCl, (111) BaF₂, (111) CaF₂ 表面上に $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr の真空下で蒸着させ蒸着膜結晶を得た。また (001) NaCl に蒸着する際に下地表面に d.c. 300V/cm の電場を付加しその影響を調べた。得られた膜の構造は透過電子顕微鏡-電子回折法及び反射電子回折法により調べた。

得られた膜はほとんど hexagonal と cubic 両構造の混合したものであったが, (110) NaCl に蒸着したものでは cubic 構造の方が優勢で, 特に蒸着時下地表面に電場を付加したものからはほとんど cubic 構造からなるものが得られた (図 1)。また (111) BaF₂ に蒸着した膜の反射回折像から hexagonal 構造をもった bulk とは反対に膜表面に cubic 構造の結晶が多く存在することが確かめられた。またこれらの回折像からは双晶による異常斑点及び強い streak などが観察されることから (図 2), cubic 構造の成長には積層欠陥の存在が必要と考えられ従って Chopra や Holt らの単一下地方位の影響によって cubic 構造が生成するという考えは誤りであることが分かった。



図 1

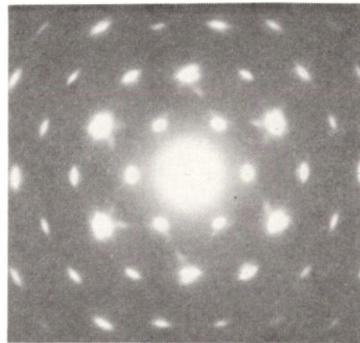


図 2

1) K.L. Chopra and I.H. Khan, Surface Sci., 6 (1967) 33.

2) D.B. Holt and D.M. Wilcox, J. Cryst. Growth, 9 (1971) 193.

3) G. Shimaoka, Thin Solid Films, 7 (1971) 405.

4) S. Simov, Thin Solid Films, 15 (1973) 79.

C106 銅蒸着膜の表面状態とその電極電位

横浜国立大学工学部 中西和美, 山田大十

1. 真空蒸着膜はその作成法の特徴から形状に関するかぎり、高精度の作成が可能であり精密微小素子として多く工業的に利用されている。しかしながら一面蒸着膜は単位体積当り単なる巨視的表面积でも非常に大きな値であり、かつ急速な膜形成に伴う格子欠陥濃度の高いことなど化学的に反応性に富んだ表面状態を有している。このような蒸着薄膜が工業的に利用されているのは、主として精密微小素子としてであり清浄な乾燥雰囲気中で用いられていることが多い。この場合薄膜表面は大気中の酸素との反応が主となって変化層を生成し、薄膜素子特性の経時変化などとなって現われている。本研究では金属蒸着膜のうち、比較的電導性に富む銅蒸着薄膜をとりあげその表面状態とくに酸素との反応による変化を簡易な手段で表示できるかを試みてみた。

2. 使用した銅蒸着膜は、非晶質ガラス板を基板として $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr の雰囲気中で抵抗加熱方式の蒸着源を用いて作成したものである。この蒸着膜を作成後、雰囲気、処理温度および時間を変えて熱処理を行ない種々な表面状態を有する膜を形成した。

これらの膜について、酸素との反応による導電率変化ならびに導電率の温度依存性、可視光域から近赤外域までの分光吸光度を調べた。同時にこの表面変化層を有する銅蒸着膜を電極として、光励起のない *dark* 状態での電極電位などの測定を行なった。この測定にあたっては電解液ばかりでなく、あらかじめ電極周囲も Ar で置換し電極を電解液に入れる操作時の空気などの影響を避けるようにした。

3. 酸化処理に用いた銅蒸着膜は Fig. 1 に示すように、乾燥空气中で酸素に対しては十分な活性に富んだ膜である。これは蒸着膜作成後大気圧での重量増加量である。同時に示した bulk 銅は、蒸着源に用いた無酸素銅薄板を約 10^{-3} Ar 中で高圧放電浄化した後、蒸着膜と同一雰囲気にして大気中に取り出したものである。この bulk の測定値は変化が少ないので 10 倍にしてある。このような反応性に富んでいる膜の熱処理による面積抵抗変化と電位変化を Fig. 2 に示す。下地ガラス温度室温とし、約 7 \AA/s で作成した 1300 \AA の膜を 270°C の大気中で熱処理した時の値である。電位は中性 pH 6.8 の緩衝液における飽和カロメル電極電位である。

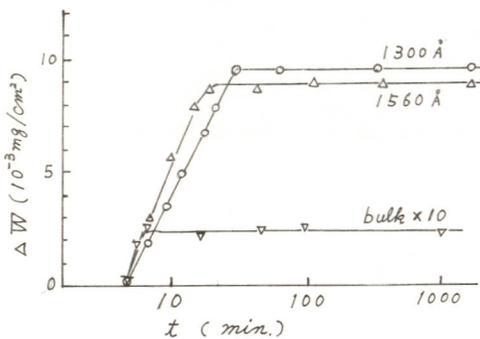


Fig. 1 乾燥空气中における重量変化

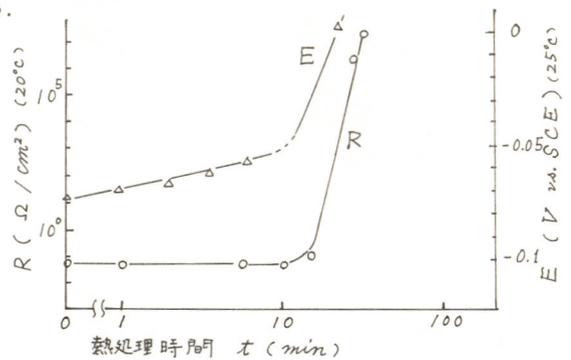


Fig. 2 熱処理(270°C, air)による面積抵抗および電位変化

C107 NaCl型超伝導体, 炭化モリブデンの生成および性質

青山学院大学理工学部 大島雅志, 吉野 孝, 松本 修

目的: NaCl型炭化モリブデン($\alpha\text{-MoCl}_{1-x}$)の超伝導臨界温度(T_c)は13.0~14.5Kと、単一炭化物中では最も高いものの一つである。 $\alpha\text{-MoCl}_{1-x}$ は炭素含有率約40at.%付近に存在し、1960℃以下で六方晶構造($\eta\text{-MoCl}_{1-x}$)に転移するため、その生成には高温からの急冷が必要である。また、少量のZr, Ti, Bfなどの添加によりNaCl型構造が安定化する。本研究の目的は、種々の組成をもつMoC-ZrC固溶体を生成し、以前報告したMoC-TiC固溶体と比較して、生成物の結晶構造および組成と T_c の関係を検討することである。

方法: MoO₃, ZrO₂および黒鉛粉末を所定の割合に混合し、その約1gを加圧成型の後、焼成し、ペレットが試料にした。ペレットにアルゴンプラズマジェットを衝撃し、約3000℃で反応させ、液相急冷した。生成物の組成は化学分析により決定し、X線回折により結晶構造を決定した。密度は20℃においてピクノメーターを用いて測定した。超伝導臨界温度は100kHzの自己インダクタンスブリッジを用いて測定した。

結果: MoO₃のみの炭化の場合、六方晶と立方晶の混合相が得られた。Zr含有率の増加にしたがい、立方晶の安定化がはじかれ、Zr含有率1.3at.%で立方晶のみとなった。また、Zr含有率7.3at.%以上においてX線回折線にスプリットが認められた。これは、 $\alpha\text{-MoCl}_{1-x}$ とともにこれと異なるMoC-ZrC固溶体(δ 相)ができたためである。Zr含有率の増加にともない、立方晶の格子定数は増加し、Zr含有率7.3at.%以上で δ 相の存在のため、立方晶の格子定数の急激な増加が見られた。Zr含有率の増加にともない、X線密度および測定密度は徐々に減少する傾向にあった。立方晶の単位格子中において添加したZr原子がMo原子と置換し、炭素が欠けているとして算出したX線密度と測定密度がほぼ一致した。

図1にZrまたはTi含有率と超伝導臨界温度との関係を示す。 $\alpha\text{-MoCl}_{1-x}$ と $\eta\text{-MoCl}_{1-x}$ の混合物の T_c は10.5Kであった。この値は文献値よりやや低い。Mo-Zr-C系の場合、Zr含有率の増加にともない T_c は増加し、Zr含有率1.3at.%で T_c の極大値11.5Kをとり、その後 T_c は下降した。Mo-Ti-C系の場合、Ti含有率の増加にともない T_c は増加し、Ti含有率3.5at.%で極大値11.7Kをとり、その後 T_c は下降した。Mo-Zr-C系およびMo-Ti-C系の極大値は両系ともそれぞれの文献値よりも約2K低い。Mo-Zr-C系およびMo-Ti-C系の立方晶の単一相は $\alpha\text{-MoCl}_{1-x}$ と $\eta\text{-MoCl}_{1-x}$ の混合相よりも高い T_c を示した。Mo-Zr-C系およびMo-Ti-C系における T_c の $\alpha\text{-MoCl}_{1-x}$ の外挿値は12~13Kとなり、文献値よりやや低い。

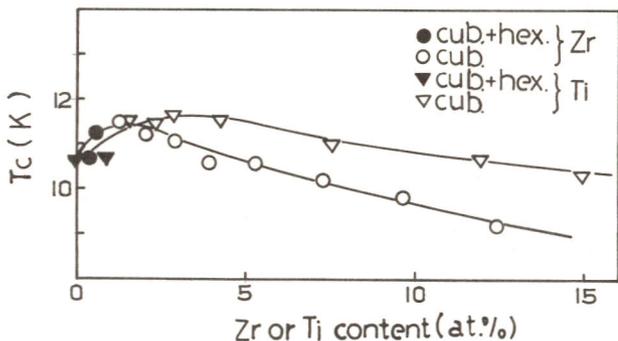


図1. T_c vs. Zr or Ti content.

C108 NaCl 型超伝導体, 炭化タングステンの生成および性質

青山学院大学理工学部 河原祐路, 広瀬英俊, 松本 修

目的—NaCl型炭化タングステン(β - WC_{1-x})は炭素含有率約40 at%, 2530°C~2750°Cにおいて存在する高温安定相でありその生成には高温からの急冷が必要である。また正規組成のNaCl型炭化タングステンは10Kという高い超伝導臨界温度を示す超伝導体である。本研究はアルゴンプラズマジェットにより ZrO_2 あるいは TiO_2 , WO_3 および黒鉛粉末混合物を3000°C以上に加熱溶解後急冷してWC-Zr固溶体およびWC-Ti固溶体を生成し, 生成物の組成および結晶構造と超伝導臨界温度の関係を検討することを目的とした。

実験—試料は MO_3 , TiO_2 , ZrO_2 および黒鉛粉末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。反応はペ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3000°C以上に加熱溶解後急冷して行なった。生成物の組成は化学分析により決定し, 結晶構造はX線回折により決定した。さらに生成物の密度測定および超伝導臨界温度測定を行なった。

結果— WO_3 および黒鉛粉末混合物の溶解急冷生成物は六方晶 d - WC と六方晶 WC の混合物で立方晶 β - WC_{1-x} は生成されなかった。少量のチタンまたはジルコニウムを添加することによりチタン添加量9 at%以上およびジルコニウム添加量3 at%以上において立方晶のみを得ることができた。立方晶の格子定数はチタン添加の場合チタン添加量の増加とともに4.22 Åより4.30 Åへゆるやかに増加した。ジルコニウム添加の場合ジルコニウム添加量10 at%まではチタン添加と同様に4.26 Åより4.30 Åへゆるやかに上昇したがジルコニウム添加量8 at%よりX線回折線にスプリットがみられた。

チタンおよびジルコニウム添加ともに生成物の密度は添加量の増加とともに減少する傾向にあった。測定密度は結晶中のタングステン原子とチタンまたはジルコニウム原子が置換し炭素格子点が空格子となっているとして計算したX線密度とほぼ一致した。

生成物の超伝導臨界温度(T_c)はチタン添加の場合にはチタン添加量14 at%まではチタン添加量の増加とともに上昇し, 14 at%で8.2kの極大値をとり以後下降する傾向にあった。ジルコニウム添加の場合にはジルコニウム添加量10 at%まではジルコニウム添加量の増加とともに上昇し, 11 at%で6.7kの極大値を示し以後下降する傾向があった。(Fig.-1)

以上の結果よりWC中へのZrの固溶限界がジルコニウム添加量約8 at%で存在することが認められた。また超伝導臨界温度(T_c)は結晶構造および組成に影響をうけることが認められた。

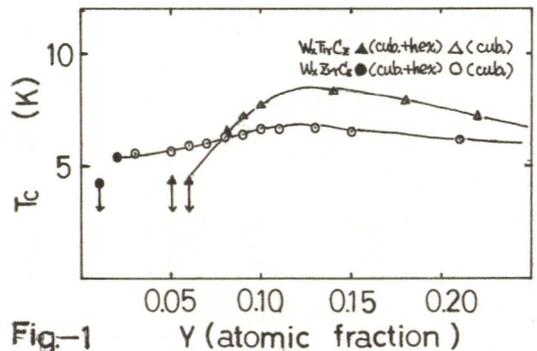


Fig.-1 Y (atomic fraction)

C109 カルボキシエチルゲルマニウム三二酸化物の熱分解と構造変化

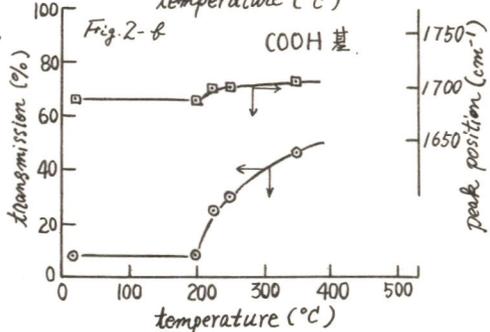
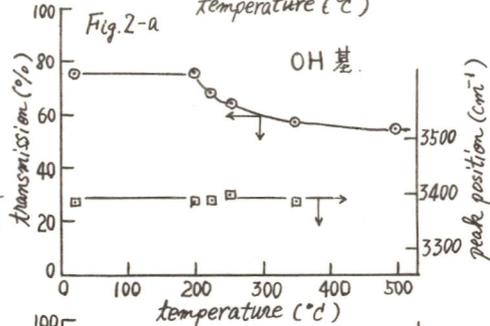
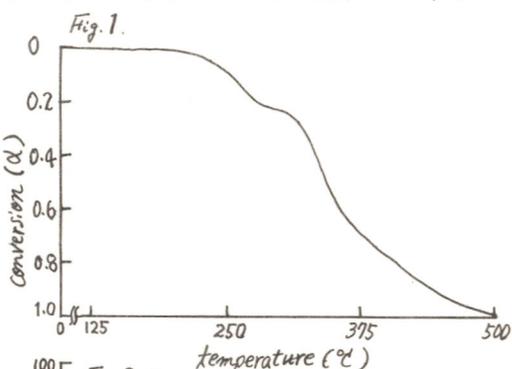
浅井ゲルマニウム研究所 浅井一彦, 柿本紀博
新潟大学工学部 中田和夫, 相沢俊一

目的. カルボキシエチルゲルマニウム三二酸化物, $\{(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3\}$, の物理化学的性質を解明する目的で熱分解を実施した。すなわち, 熱重量法によるデータに速度論的な検討を加えるほか, 定温度の熱分解でえられる分解生成物の構造に注目した。

方法. 熱天秤としては高周波インダクタンス微動計の原理を応用して自記化した石英スプリング天秤を用いた。プログラム線形昇温操作で熱重量曲線をとるほかに, ステップ昇温操作に連続する定温度分解も実施した。出発物質に対するDTA, DSC測定のほか, 部分的な分解を受けた生成物(定温度分解)に対して, X線回折法(粉末法), 赤外吸収(KBr錠剤)およびDTAを適用して調べた。

結果. Fig. 1 に直線昇温操作でえられるT_g曲線(空気開放下での分解)を示す。熱分解は大きくみて250℃付近での分解と350℃付近での分解とからなる。ほかに定温度での分解でえられる重量対時間曲線を $k_t = 1 - (1 - \alpha)^{1/\alpha}$, ただし α は分解率で処理して

速度定数を求めた。第1段および第2段の分解のそれぞれにつきアレウスプロットより活性化エネルギーとして 8.8 kcal/mol および 15.7 kcal/mol をえた。定温度での分解生成物のX線回折の結果によれば, 分解温度 200℃ までには回折線がみられるが, 250℃ をこえると生成物は回折線を全く示さなくなる。赤外線吸収ならびにDTAのパターンは分解温度の上昇に伴い, 漸進的な推移を示した。Fig. 2 に分解生成物の赤外吸収のピークのうち -COOH 基および -OH 基に帰属すると思われるもの吸収強度とピーク位置の分解温度に関する依存性を示す。-COOH 基に関しては強度は分解温度の上昇に伴い減少するが, 位置は通常の値に近づく, -OH 基の強度は逆に増加していくが, 位置は動かない。200℃ 分解生成物のDTAは出発物質のDTAと吸熱ピークおよび発熱ピークの位置はとも変わらないが, 240℃ 生成物で吸熱のピーク(280℃)は消失し, 発熱ピーク(350℃)は高温側にずれた。



C110 TaS₂の合成に関する研究

九州大学工学部 斎藤義明, 牧野正明, 山添 昇, 清山哲郎

1 緒言. 遷移金属ジカルコゲナイド化合物は, 金属原子面およびS原子面を積み重ねた層状構造をとるものが多い。これらについては層間にルイス塩基等をインターカレーションすることによって超電導性を改良できることなどの物性面からの興味から研究が多く行なわれているが, 合成面についての基礎的な知見は意外に少ない。ここではTaS₂の合成について若干検討した結果を報告する。

2 実験方法. TaS₂の合成法として, ここでは主としてTaとSから出発する方法について検討した。その際TaとSの粉末混合物を加熱する方法(方法A)とTaとS蒸気を接触反応させる方法(方法B)の二つの方法をとった。方法Aでは量論組成のTaとSの混合物を石英管中に真空封入し, 900°Cまで徐々に加熱昇温した。方法Bでは, 石英管に真空封入したのち, TaとSを石英管の両端に分離し, それぞれ異なる温度に保持した。この場合Sの蒸気圧はS部分の温度によって制御した。〔反応率(x)はSの重量変化から算出した。〕また, 生成したTaS₂を用いI₂を輸送剤として化学輸送法による単結晶の育成も試みた。

3 結果と考察. TaS₂としては層の積み重ね方の違いによる4種の相 α , β , γ , δ があり, さらに α 相以外は過剰のTaを固溶してTa_{1+x}S₂となりうることが報告されている。方法AでTaS₂を合成した場合, 生成物相としてはこれら4つの相の混合物が得られることが多く, 単独の生成物は得がた。これに関連して400°C, 1週間反応後, 生成物を取り出し分析したところ, TaS₃とTaの混合物が得られたことから, このように多相を与えるのは試料を昇温する際一たんTaS₃を生成し, これとTaの反応によりTaS₂が生成するためと考えられる。このように方法AではTaS₂の生成過程は単純ではない。これに対し方法Bでは, 反応温度800°C~900°Cでは, 生成物としては α 相しか得られぬ。この場合反応率xと反応時間tは収縮立方体式 $1-(1-x)^{1/3} = kt$ に従う(図1)ことから反応は界面反応律速により進行していると考えられる。図1においてtは700°Cと600°Cの間で大きく変化するが, これは生成物が異なることとも関連している。すなわち, 600°Cでの生成物として綿状のものが得られ, これはX線分析からTa₂S₃であった。

なお, 方法Bでも仕込み量が量論比でないときは α 相以外のものも生成する。化学輸送法により育成した単結晶は α 相であったが, やはりC軸方向の積層の乱れをもつことが認められた。生成物にはラセン成長が多く見られ(図2), ラセン転位からの成長がこの場合の一つの成長様式であると考えられる。

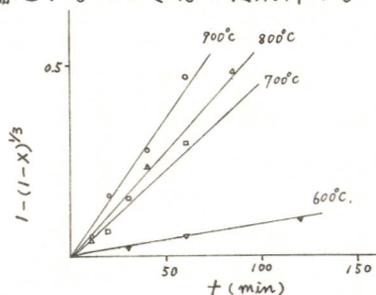


図1. 反応率(x)と反応時間(t)の関係

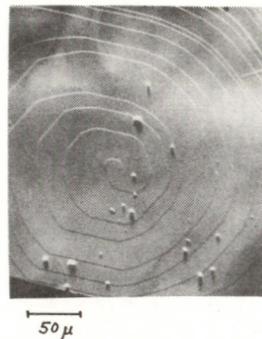


図2. TaS₂のラセン成長

C111 マグネタイト $Fe_{3-x}O_4$ 系のノンストイキオメトリー及び化学拡散

東京大学工学部 中村彰夫, 山内 繁, 笛木和雄, 向坊 隆

1. 目的. 立方晶系スピネル型構造を持つマグネタイト $Fe_{3-x}O_4$ 系のノンストイキオメトリーの酸素圧依存性を測定する事により, その格子欠陥構造について考察を加えるとともに, 重量緩和法により化学拡散過程の挙動を明らかにする事を目的とする。

2. 方法. ノンストイキオメトリー x の測定は微量法により行なった。測定試料は 99.99% 純度の Fe_2O_3 を還元して得た粉末状マグネタイトである。酸素圧は, 純 O_2 及び O_2/Ar 混合ガスをを用いて制御した。又, 重量緩和法は, 同じ装置で酸素圧をステップワイズに変化させた時の単結晶 Fe_3O_4 立方体試料の重量変化を追跡する方法により行なった。この緩和曲線から系の化学拡散定数を求めた。

3. 結果. 図1に, ノンストイキオメトリー x の酸素圧依存性を示す。図中には, Darken 及び Salmon によって報告された値をもあわせて示してある。 x の絶対値に関しては, 測定値は Salmon の値と近く, Darken のデータに比べて各温度ともかなり大きな値をとっている。

図2に, 重量緩和法の測定結果の一例を示す。酸化還元の両方で緩和曲線は良く一致しており,

$$\text{Log} \frac{W_a - W_c}{W_a - W_0} = \text{Log} \frac{2x\delta t}{\pi^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) D^2 t, \quad a, b, c \text{ 試料寸法}$$

の直線の傾きから化学拡散定数 D が求まる。図3はこうして求められた化学拡散定数 D の $1/T$ プロットを $x = 0.066, 0.054, 0.037$ の各値について示したもので, 化学拡散の見掛けの活性化エネルギーとして $\Delta H_a = 32 \text{ Kcal/Mol}$ の値が得られた。

又, 本図から, 化学拡散定数 D は, ノンストイキオメトリー x に対して依存性を示しており, ノンストイキオメトリー x が大きくなるとともに, 大きくなる傾向が見られる。

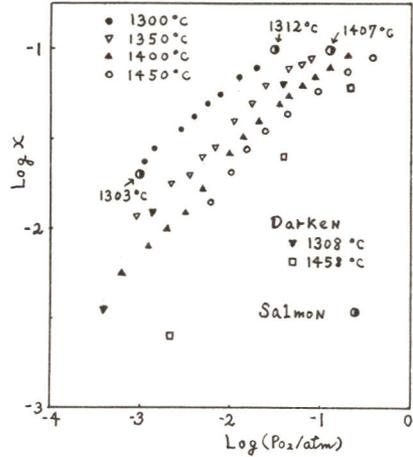


図 1

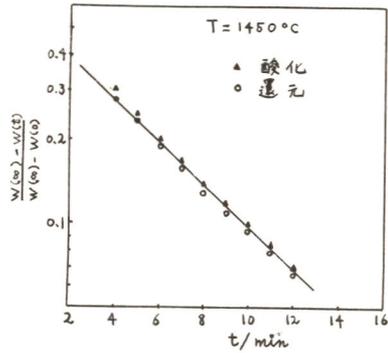


図 2

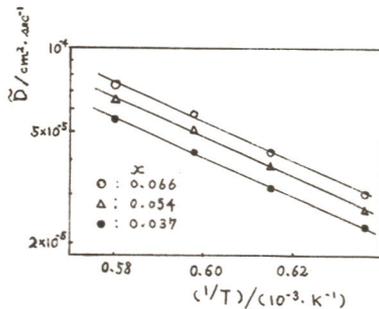


図 3

C112 プラセオディミア・ガドリニア固溶体の電気伝導

東京大学工学部 遠藤和弘, 山内 繁, 笛木和雄, 向坊 隆

1.目的 bixbyite構造をもち、中広の non-stoichiometry を示す $\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{1.5+\delta}$ ($y=0.0, 0.1, 0.2, 0.4$)では、Prイオンが3価と4価の混合原子価をもち、4f-電子による hopping 電導が期待される。本研究は δ が連続的に変化する際の carrier 濃度と電導度及 drift mobility の関係を明らかにし、4f電子による hopping 電導機構を検討することを目的とする。

2.方法 99.99%プラセオディミア及ガドリニアを出発物質として、共沈法により $\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{1.5+\delta}$ を合成し、cold-pressにより直方体に成型、焼結したものを試料として用いた。電導度の測定は 直流4端子法に拠った。

3.結果及議論 不定比化合物 $\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{1.5+\delta}$ ($y=0.0, 0.1, 0.2, 0.4$)の電導度を温度・分圧の函数として測定した。Pr³⁺の rich な領域ではp型、Pr⁴⁺の rich な領域ではn型の分圧依存性を示し、 δ の増加に伴い電導度の極大を観測した。Pr_{1-y}Gd_yO_{1.5+δ}の正孔濃度は $n=32.2\delta/a_0^3$ 。ここで格子定数 a_0 は Vegard 則により $a_0=(1-y-2\delta)a_{\text{PrO}_1.5}+2\delta a_{\text{PrO}_2}+y a_{\text{GdO}_1.5}$ で近似できる。微重量測定の結果を用いて n を求め、 $\sigma=ne\mu$ より、温度・ δ の函数として drift mobility μ を決定した。 μ の値は高温でいずれも $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 程度で非常に小さい。また δ を parameter とした $\log \sigma T$ vs. $1/T$ plots はよい直線性を示した。以上から Pr_{1-y}Gd_yO_{1.5+δ} の電導機構は hopping 電導であると考えられる。本系のように carrier 濃度が高い場合、carrier が占めている Pr サイトの最隣接の Pr サイトも carrier によって占められている可能性が高い。このような場合には μ は Pr 陽イオンサイトに対する Pr³⁺イオンの割合 $(1-\delta)$ に比例することが期待される。実測値では $\mu/(1-\delta)$ はほぼ一定でありこのモデルが基本的には正しいと考えられる。か、詳細に検討すると $\mu/(1-\delta)$ は δ とともに増加しており(図1)、 σ の極大も $S=0.5$ よりずれている。hopping 電導は carrier の熱的拡散過程としてモデル化され

$$\mu = S' \cdot (e a_0^3 / kT) \cdot \tau_0^{-1} \exp(-E_A / kT)$$

と表現される。carrier の hopp 可能なサイトの割合 S' は $\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{1.5+\delta}$ では $S'=(1-\delta)(1-y)$ 。実測値より δ の函数として hopping の活性化エネルギーを求めると図2のように δ の増加に伴い E_A は減少している。この為、 $\mu/(1-\delta)$ が δ とともに増加したものと考えられる。hopping の活性化エネルギーは $E_A = 1/2 W_p - J$ で近似される。ここで W_p はポーラロン結合エネルギー、 J は hopping サイト間の重なり積分を示す。本系では δ の増加に伴い格子定数 a_0 が減少し、従って J が増加する。そこで図2に示すように δ の増加に伴って E_A が減少したものと考えられる。

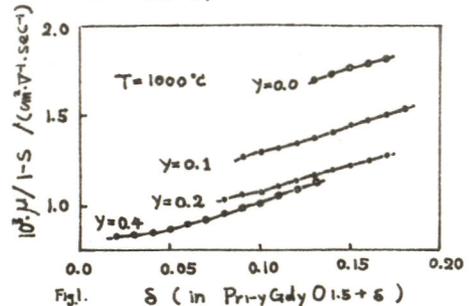


Fig.1. δ (in $\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{1.5+\delta}$)

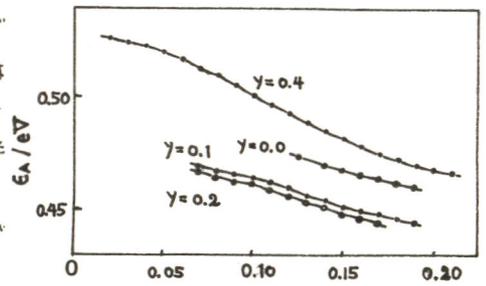


Fig.2. δ (in $\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{1.5+\delta}$)

C113 色素を含む2分子膜による光電荷分離

東京大学生産技術研究所 豊島喜則, 本木裕典, 鋤柄光則, 野崎 弘

目的 脂質2分子膜を水溶液中に作り, それに両親性の色素分子をゲストとして組入ることにより配向性を持つ色素分子の2次元膜を作ることが出来る。これと比べクロロフィルa, bおよびカロチノイド系色素を用いた場合, クロロフィル分子のホルフィン環は膜の両面に並び, カロチノイド系色素の持つ長い共役2重結合鎖は膜面に垂直に並び膜を通しての電子伝達系を作ると考えらるるので, この膜系は光による膜を介しての電荷分離を起す可能性があり光合成初期過程のモデル系となりうる。ここではこの系で得た光電荷分離についての2, 3の知見を報告する。

方法 基本となる2分子膜の作製には卵黄より精製したレシチンを用いた。また色素としては一段階としてホーレン草から石油エーテル, メタノール(2:1)の混合溶媒により抽出した成分を分離せずそのまま用いた。この試料はその吸収スペクトルからクロロフィルa, b, およびカロチノイド系色素を含むことを確認した。レシチン0.7g, 色素試料0.05gを1gの精製したカーデカンに溶かし膜作製液を定法に従い水溶液中でテフロン板上の直径1mmの穴の上の小筆でぬりつけ2分子膜を作った。

結果 本色素類を含む膜の電気容量は $0.35 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であり, レシチン-カーデカンで作った2分子膜の電気容量 $0.38 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ とほぼ同じであるところから膜が2分子膜であると確認した。膜の両側の水溶液中に挿入した一方のAg-AgCl電極により照射時に生じる光起電力, 光電流を測定した結果は次の通りである。膜の両側の水溶液組成が同一の場合は膜の片側からのみ光を照射しても光起電力, 光電流ともに観測出来なかった。これは膜が非常に薄い(約40Å)ため光は膜を透過して反対側の膜面の色素も同等に励起するためである。しかし図1中の△印を示すように100mM KClの水溶液の片側に1mMの Fe^{II} を加え膜系に非対称性を与えた場合は照度に比例した光電流が観測された。また○印は両水溶液のpHを一方は6.8に片方は6.4にするように調節した場合の光電流である。膜を通過する電流は Fe^{II} の存在する側から存在しない側へ, pHの低い方から高い方へ流れた。 Fe^{II} は光電流を生じる効果はなかった。図2は片側の溶液のpHをそれぞれ6.8, 6.2, 5.9

4.2に固定し反対側の溶液のpHを変化させた場合の3万ルクス照射下での光電流である。光電流の発生機構については講演で述べる。

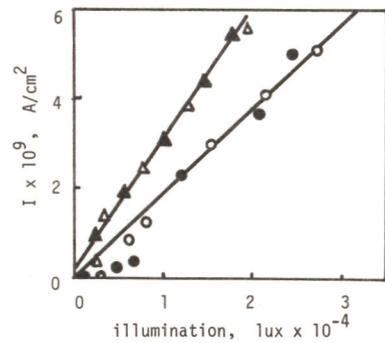


図1 光電流の照度依存性

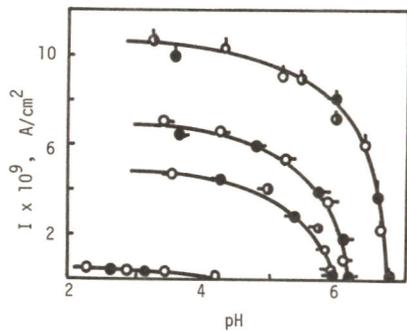


図2 光電流のpH依存性

C114 各種イオン形合成アパタイトの溶解特性

山梨大学工学部 鈴木 喬, 城内博司, 橋田保之, 早川保昌
ライオン歯磨基礎研 武者良憲

1. アパタイト、特に水酸およびフッ素アパタイトは歯・骨の主成分として、また天然にはリン鉱石の主成分として重要なものである。我々はすでにこれらアパタイトの極性溶媒に対する吸着特性および溶解特性を種々検討してきた。今回は水酸アパタイトにおけるCaをBa、Srに置換したアパタイトとOHをF、Cl、CO₃に置換したアパタイトの溶解特性を熱量測定、電顕観察を通して種々検討したのでここに報告する。

2. 各種アパタイトはMORENOの方法に従って湿式法で合成した。熱量測定には、応用電気製CM-204-D1型微少熱量計に熱量速度同時測定装置を併用したものを使用して、種々の濃度の塩酸およびEDTA水溶液に対する各種アパタイトの溶解熱を25℃で測定した。同時に溶解量も調べた。また電顕観察に関しては、塩酸、EDTA水溶液で処理した各種アパタイトの形状変化を比較検討した。

3. 各種アパタイトの塩酸およびEDTA水溶液に対する溶解熱、溶解量は表Iに示す通りである。表から明らかのように一般に塩酸系、EDTA系とも発熱量の大きさの順序はCaアパタイト>Srアパタイト>Baアパタイトであるが、水酸イオンの代わりにフッ素イオン、塩素イオン、炭酸イオンのような陰イオンに置き換えたアパタイトでは溶解熱に関してあまり差異はない。すなわち、溶解熱には陽イオンの寄与が大きいことがわかる。以上のような結果と各種合成アパタイトの構造を加味して考慮すれば、塩酸系ではCa²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺とH⁺との交換反応が支配的であるのに対して、EDTA系ではCa²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺とEDTAとの錯形成反応によって溶解が進行するものと考えられる。次に電顕観察の結果、特にフッ素アパタイトを0.01M塩酸で処理したものには図Iに示すごとく、溶解残留物のみならず、六角形のきれいな結晶が生成していることが判明した。この現象は歯にみられる再石灰化現象とよく類似しており興味深い。

アパタイト	溶液濃度	溶解熱(cal/gm)	溶解量(340mk-ssl)
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	HCl (0.01M)	11.09	0.200
	(0.10M)	36.18	
	EDTA(0.10M)	15.31	
Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	HCl (0.01M)	9.78	0.183
	(0.10M)	32.70	
	EDTA(0.10M)	7.58	
Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	HCl (0.01M)	3.57	0.111
	(0.10M)	10.59	
	EDTA(0.10M)	3.06	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	HCl (0.10M)	32.41	/
	EDTA(0.10M)	2.50	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	HCl (0.01M)	8.51	/
	(0.10M)	36.16	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ CO ₃	HCl (0.01M)	9.10	/
	(0.10M)	32.59	

表I.



図I. フッ素アパタイトを0.01M塩酸で処理したもの (×3,000)

C115 イオン交換樹脂および樹脂基体への極性溶媒の吸着特性

山梨大学工学部 鈴木 喬, 林 信也, 早川保昌

1. イオン交換樹脂および交換基の入っていない樹脂基体に対する水、メタノールなどの各種溶媒の吸着特性は、これら樹脂を触媒、吸着剤、液体クロマトグラフィーの担体として利用する時の基礎的データを提供するのひきわめて重要である。本研究はこれら樹脂に対する各種溶媒の湿潤熱を直接測定して、その吸着特性を明らかにする事を目的とした。

2. 各種イオン形イオン交換樹脂および樹脂基体をアンフルに封入し、 10^{-1} mmHg, 110°C で4時間処理した後これらの水、メタノール、DMF、DMSO、ベンゼンなどに対する湿潤熱を応用電気製CM-204-D1型微少熱量計に熱量速度同時測定装置を併用したものを使用して、直接測定した。

3. 図1に第一遷移系列金属イオン形イオン交換樹脂に対する水の湿潤熱を示した。図より明らかなように、いわゆるタウテンパターン型のあるいは、正常安定度順序型の吸着特性を示すことが判明した。この結果は、樹脂基体に対する水の湿潤熱はきわめて小さいという事実も考え合わせ、水は樹脂上のイオンとのみ作用し、樹脂基体とは相互作用をしない、すなわち、そういう意味では水溶液中での遷移金属イオンと類似の挙動を示すことが判明した。しかるに図2に示す如く樹脂基体に対する各種溶媒の吸着特性はイオン交換樹脂系とはまったく異なり、吸着熱の大ききの順序は、ベンゼン>DMF>DMSO>メタノール>ホルムアミド>水となり疎水性の大なる程よく吸着することが判明した。この事実は樹脂基体がステレンージビニルベンゼン共重合体であることに起因すると考えられ興味深い。また図3にDMF、DMSO、メタノールと水の混合系に対する樹脂基体の湿潤熱の挙動を示したが体積パーセントで水が65%をすぎると水の特性が主因となり、ほとんど発熱しないという結果を得た。これらの結果はイオン交換樹脂の交換基の数を制御すれば、各種溶媒が交換基および樹脂基体の両方と相互作用をする可能性を示すと考えられ、新しい触媒あるいは液体クロマトグラフィーの担体の合成の可能性を示唆するものと思われる。

図1

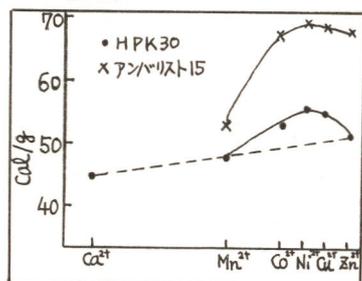


図2

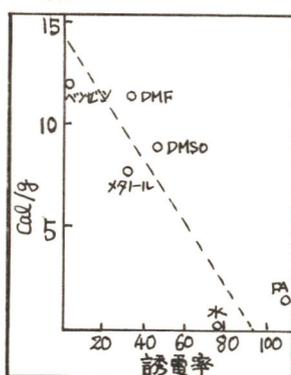
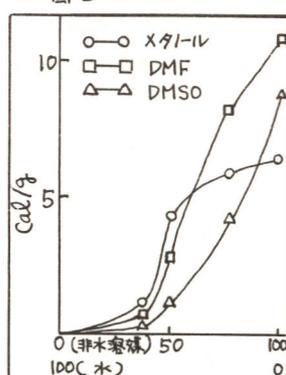


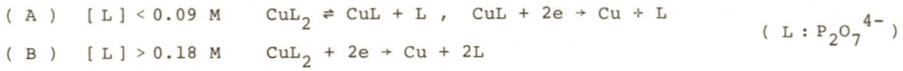
図3



C116 水酸化鉄コロイド表面における第一鉄の空気酸化速度

北海道大学工学部 田村紘基, 永山政一

前報¹⁾において, 我々は種々の組成のピロリン酸銅溶液において銅回転円板電極(RDE)のカソード分極挙動を調べ, それに基づいて次の電析機構を提案した。



さて, 実際のピロリン酸銅メッキ浴には助剤としてアンモニアが少量添加されているが, その作用機構について明確な説明はなされていない。そこで本研究においては, 前報と同様の手法によりアンモニアを添加した溶液について銅の電析機構を検討した。

アンモニアの存在により, 溶液中には主成分の CuL_2 イオンのほかにアンモニアを含む混合錯イオン CuLL' および CuLL'_2 が新たに生成する(L は NH_3)。実験溶液(表1)は $[\text{CuL}_2]$ および $[\text{L}]$ が一定になるようにあらかじめ計算によって添加すべき各化学種の全濃度を求めてから調製した。アンモニアを添加していない溶液1においては前述の機構(A)によって銅が電析する。

RDEを1180 rpmで回転しながらポテンシostatを用いて自然電位からカソード側へ50 mV/minで電位を掃引して得た電流電位曲線を図1に示す。混合錯イオンを含む溶液2, 3および4においては溶液1にくらべてかなり大きい電流が流れる。CuLからの銅の電析(機構(A))と混合錯イオン, CuLL' および CuLL'_2 , からの銅の電析が並列的に起っていると考えると, $[\text{CuL}_2]$ および $[\text{L}]$ がすべて同一であるから, 曲線1よりも余剰の電流 i_{mix} は混合錯イオンの電極反応によると見なしうる ($i_{\text{total}} - i_{\text{CuL}_2} = i_{\text{mix}}$)。RDEの回転数を変化して i_{mix} を測定し, それらを回転数無限大に補外して濃度分極を含まない分極曲線を求めた(図2)。いずれの溶液においても分極曲線は傾き約350 mVのTafel直線となった。電位一定の条件下で電流密度は $[\text{CuLL}']$ の一次に比例するので, アンモニアを含む溶液中では機構(A)と並行して次の機構による銅の電析も起こることがわかった。



$$i = nFk_{\text{mix}} [\text{CuLL}'] \exp\left[-\frac{\alpha z F}{RT} E\right] \quad \alpha z \approx 0.17, \quad n = 2$$

1) 金野, 後藤, 永山, 日化誌, 1974, 226.

Table 1 Test Solutions

No.	1	2	3	4
$[\text{Cu}^{2+}]_T$	0.5	0.5036	0.5136	0.5336
$[\text{L}]_T$	1.116	1.119	1.129	1.149
$[\text{L}']_T$	-	0.05	0.15	0.30
$[\text{CuL}_2]$	0.4951	0.4951	0.4951	0.4951
$[\text{CuLL}']$	-	0.0030	0.0088	0.0166
$[\text{CuLL}'_2]$	-	0.0006	0.0048	0.0170
$[\text{L}]$	0.0451	0.0451	0.0451	0.0451
$[\text{L}']$	-	0.00375	0.0108	0.0204

pH = 8.5, 30°C L: $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, L': NH_3 (mol/l)

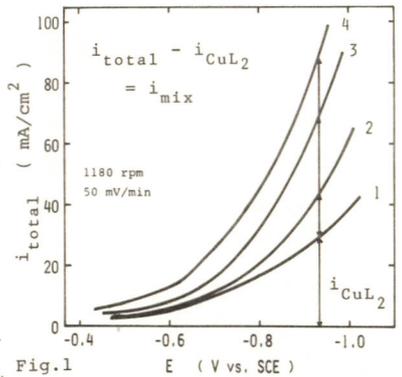


Fig. 1

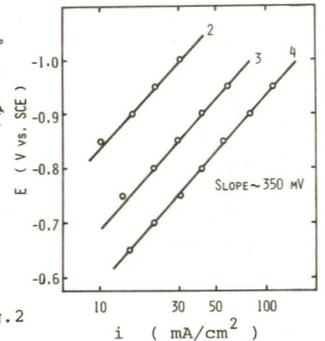


Fig. 2

C201 溶融アルカリ塩化物—遷移金属酸化物系における反応生成物

山梨大学工学部 金子吉一, 児島弘直

1. 目的 溶融塩を用いる工業のいろいろの分野において問題となる金属酸化物を含む溶融塩系の基礎的資料を得ることを目的として溶融アルカリ塩化物中における遷移金属酸化物の溶解挙動について研究を進め、既に酸化物イオン濃度の測定および溶融状態での吸収スペクトルの測定を試みた。本報告においては溶融アルカリ塩化物—酸化コバルト系と溶融アルカリ塩化物—酸化銅系の反応生成物としてアルカリ金属の過塩素酸塩が生成することを認めたので報告する。

2. 実験 遷移金属酸化物として酸化コバルト, 酸化銅, 酸化ニッケルを用い、アルカリ塩化物としては NaCl , KCl , および RbCl 等を用いた。溶解反応の実験においては金属酸化物 2g とアルカリ塩化物 40g を白金うつぼ中で一定時間加熱保持した。反応生成物を含む試料の採取は溶融状態の反応系に石英管を挿入して管の表面に溶融塩を付着させ急冷固化して採取する方法によった。採取した試料は化学分析, 赤外, 紫外; 可視吸収スペクトルの測定を行って生成物の確認を行った。

3. 結果と考察 $\text{KCl}-\text{Co}_2\text{O}_3$ 系と $\text{NaCl}-\text{Co}_2\text{O}_3$ 系を 900°C に一定時間保持した後急冷した試料の固体状態の赤外吸収スペクトルを測定すると, 1180cm^{-1} , 1150cm^{-1} , 1110cm^{-1} , 1085cm^{-1} および 620cm^{-1} にはつきりした吸収ピークが認められた。これらは酸素と塩素の結合の振動による吸収とみなされ, 過塩素酸塩の生成が考えられたので, KClO_4 の赤外吸収スペクトルと比較したところ, よく一致した。また $\text{KCl}-\text{Co}_2\text{O}_3$ 系の生成物についての化学分析によっても過塩素酸塩の生成が認められた。しかるに $\text{KCl}-\text{CoO}$ 系, $\text{NaCl}-\text{CoO}$ 系また $\text{NaCl}-\text{Ni}_2\text{O}_3$ 系 $\text{KCl}-\text{Ni}_2\text{O}_3$ 系を 900°C で約 30 時間程加熱しても過塩素酸塩は生成しなかった。

赤外吸収スペクトルより, 反応生成した過塩素酸塩の量は約 0.6% で, 化学分析で求めたコバルトの溶解量は約 0.01% であることから, アルカリ金属の過塩素酸塩が生成しているとみなされる。また, $\text{KCl}-\text{Co}_2\text{O}_3$ 系の反応生成物の可視吸収スペクトルは塩化コバルトによる吸収ピークが 620nm , 634nm , 666nm および 694nm に認められ, この吸収ピークはコバルトの溶解量に比例して増加した。

過塩素酸塩の生成反応として次のような式が考えられる。



溶融アルカリ塩化物—酸化銅系においても酸化ニコバルトを含む系と同様に過塩素酸塩の生成が認められたが, 700°C $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{Cu}_2\text{O}$ 系においては過塩素酸塩に近い吸収ピークが測定され, 酸化ニコバルトを含む系とは相違している。酸化銅の溶融アルカリ塩化物への溶解度は酸化コバルトの溶解度に比べ 100 倍以上も高いので金属の過塩素酸塩の生成も考えられる。

C202 KCl-LiCl 浴中における CrO_4^{2-} - Li_3CrO_4 の平衡

横浜国立大学工学部 仁木 克己
 フロリダ大学化学科 内田 勇, H.A. Laitinen

目的 KCl-LiCl 熔融浴中でのクロム酸イオン CrO_4^{2-} の電解還元挙動については、従来、Laitinen らによつて、主として、フロノポテンシオメトリーならぬに反応生成物の解析という手段によつて研究が進められてきた。 CrO_4^{2-} だけが存在するときは、非可逆3電子反応によつて Li_3CrO_4 が生成し、 Mg(II) , Zn(II) , Ni(II) が共存するときは、還元電位は著しく貴な方向に移動し、生成物として $\text{Li}_x\text{M}_y\text{CrO}_4$ が得られ、また Co(II) が共存するときは、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{CrO}_4$ あるいは Co_2CrO_4 が得られると報告されている。本研究では、クロム酸イオンの電解還元機構を明らかにするために、還元反応の中で固体と考えられる Li_3CrO_4 を合成し、KCl-LiCl 浴中における Li_3CrO_4 の挙動を明らかにした。

方法 化学量論的に Li_2CrO_4 と Li_2CO_3 と混合し、白金ルツボ中で、真空に保ちながら、 450°C で5時間加熱する。次に、温度を徐々に上昇させると約 550°C で混合物は液相になる。これに白金板あるいは白金線を浸漬し、液相がこれに充分付着したことを確かめたのち引上げる。続いて、温度を 750°C まで上昇させると



なる反応によつて、ほぼ100%の純度を持つ、黒色の Li_3CrO_4 結晶が得られる。これを指示電極とし、KCl-LiCl 浴中の CrO_4^{2-} の濃度を変化させ $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Li}_3\text{CrO}_4(s)$ の平衡電位を測定した。また、 Li_3CrO_4 の結晶を KCl-LiCl 浴中に懸濁させ、30分放置したのち、生成物の分析を行なり、KCl-LiCl 浴中における Li_3CrO_4 の分解反応をしらべた。

結果 $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Li}_3\text{CrO}_4(s)$ の平衡電位は

$$E = -0.761 + 0.141 \log C_{\text{CrO}_4^{2-}} \quad (\text{vs. } 1\text{M Pt(II)/Pt}) \quad \text{at } 450^\circ\text{C}$$

で与えられ、この電位は $\text{CrO}_4^{2-} + e \rightarrow \text{Li}_3\text{CrO}_4(s)$ の反応に対応し、また、この電位は CrO_4^{2-} のフロノポテンシオメトリーの $E_{1/4}$ に一致した。

また、 Li_3CrO_4 は KCl-LiCl 浴中で不均化反応を起し、 CrO_4^{2-} , LiCrO_2 あるいは Li_2O に分解することがわかった。この反応の平衡定数は

$$K = [\text{CrO}_4^{2-}][\text{O}^{2-}] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \ell^{-2}$$

図1. $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Li}_3\text{CrO}_4(s)$ の平衡電位
 450°C in KCl-LiCl

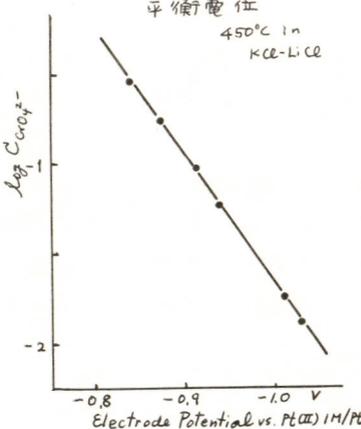
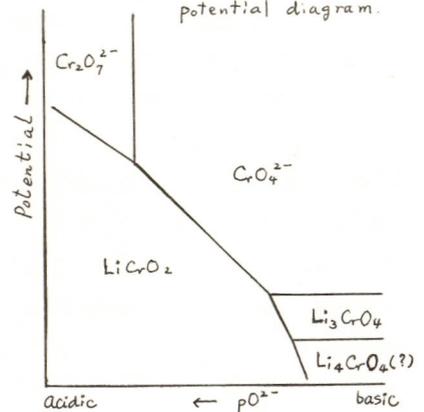


図2. クロム酸イオンの $p\text{O}^{2-}$ potential diagram.



C203 溶融 ThCl_4 -KCl 系のラマンスペクトル

東京工業大学原子炉工学研究所 吉田 晋, 河村和孝
長崎大学教育学部 小山田了三

筆者らは先に急冷 ThCl_4 -KCl 系のラマンスペクトルについて発表し、Fig.1 に示すような波数と状態図との関係を示した¹⁾。そして純 ThCl_4 に現われたラマン線の帰属として 182 および 259 cm^{-1} を変角振動のもの、また 296 cm^{-1} を伸縮振動のものと考えた。

今回は溶融状態の ThCl_4 -KCl 系のラマンスペクトルを測定したので、これらの結果を報告する。

測定波数範囲は 50-1500 cm^{-1} で、使用した計器は Ramalog 4 (Spex, Co.) で光源にはアルゴンイオンレーザー (20491 cm^{-1}) を用いた。

得られたラマンスペクトルの代表例を偏光の結果と合わせて Fig.2 に示した。また対比のために固体純 ThCl_4 のラマンスペクトルも示した。

溶融純 ThCl_4 のラマン線は 132, 260, 278 および 334 cm^{-1} に現われ、偏光により 334 cm^{-1} のみが残った。これらの帰属はむずかしいが、前回の結果¹⁾ と対比して 278 cm^{-1} 以下のものは変角振動、334 cm^{-1} のものは伸縮振動に対応するものと考えた。

状態図に示された極大臭化合物 (C.M.C) に対応する組成においては各々 2 本のラマン線が認められた (Fig.2)。すなわち、ラマン線は KThCl_5 の組成においては 113 および 293 cm^{-1} に、また K_3ThCl_7 の組成においては 108 および 283 cm^{-1} にそれぞれ現われた。またこれら C.M.C 前後 (約 ± 0.1 mol. frac.) 組成におけるスペクトルもほぼ同様であった。

この結果から明らかになるように純 ThCl_4 334 cm^{-1} のラマン線は ThCl_4 -KCl 系において添加物の増加と共に小波数側にシフトし、C.M.C 組成の前後で波数一定の範囲があることが分かる。

これらの結果、 Th^{4+} 、 K^+ 、 Cl^- イオンの分極能とイオン性、および ThCl_4 の D_{4h} 構造の考察から、溶融 ThCl_4 -KCl 系の C.M.C 組成付近でそれぞれ対応して錯イオン $[\text{ThCl}_5]^-$ および $[\text{ThCl}_7]^{3-}$ が生成していると、筆者らは考えた。文献 1) が 7 回溶融塩化学討論会講演要旨集 p.13, 1973

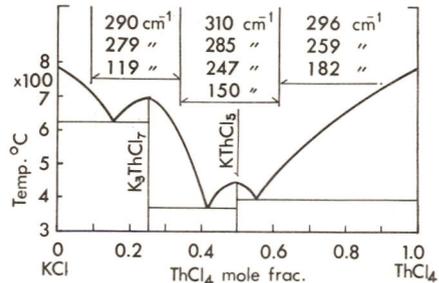


Fig.1 Relation between Raman bands and phase diagram of ThCl_4 -KCl system

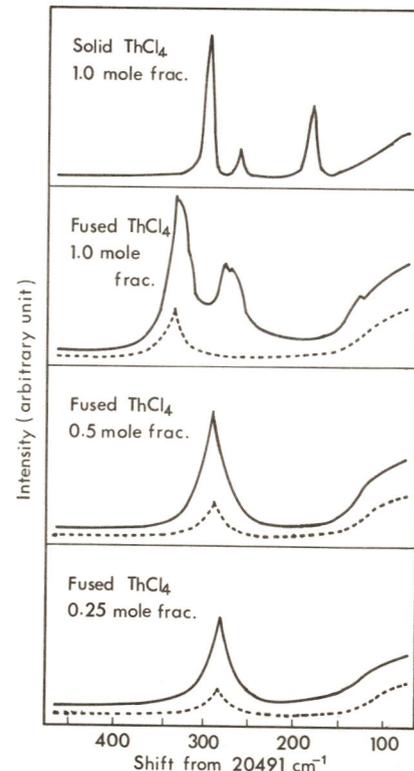


Fig.2 Raman spectra of Solid ThCl_4 and Fused ThCl_4 -KCl system (---- polarized light)

C204 KF-2HF系での陽極効果の研究(II)

京都大学工学部 井本裕樹, 渡辺信淳

1. 目的

前報告¹⁾では陽極効果の発生した後の炭素又は黒鉛陽極の表面には(CF)_nが生成していることをESCAスペクトルで明らかにした。本研究ではパイロケラライト(P.G.)の異方性に着目し、P.G.の底面と端面を陽極として用い、電位走査法とESCAスペクトルにより、結晶の方向性の差異による電極挙動を考察した。

2. 方法

電解浴(KF-2HF)の温度は100°Cに保持し、白金を参照電極とした。試料電極をテフロンテープでシールすることにより底面、または端面だけを露出し電位走査の試料とした。また電極を種々の定電位に30分間保持した電極および、陽極効果の発生直後すぐ回路を用いた(400mA/cm²の定電流で分極)電極をESCA用の試料とした。

3. 結果

P.G.の端面、底面を陽極として、1Vから10Vへ電位を走査した後、それを逆方向に3.5Vまで走査する。さらに、3.5Vから10Vまで2回目の走査を行った。(走査速度はすべて80sec/Vである。)P.G.底面を陽極とした場合1回目の走査では3個のピーク電流が観察され第1のピークは1.8Vで小さく、これは微量の水分による酸素の発生電流である。第2と第3のピークは4.3, 5Vに見られ、これらは共に炭素発生電流で電極面の性質に依存する。第3のピークは最大で60mA/cm²である。第3ピークが得られたあとは、陽極効果のため6~7Vで急激に電流が減少する。しかし1回目の逆方向および2回目の走査では2mA/cm²程度のわずかな電流しか流れなかった。一方、P.G.端面を陽極とした場合には、1回目の走査の時は底面とほぼ同様の結果を与えるが、ピーク電流は底面より大きい。しかし、底面のときと異なり、第1回目の逆方向および2回目の走査においても1回目の走査と同程度の電流が第3ピークで観察されるが、第2ピークは観察されない。このピークの消失は電極面の性質が変化しをさうである。

電極表面のESCAスペクトル(C1s, F1s)を測定した。(C-F結合の生成によりchemical shiftしたピーク(289eV)が観察されるので試料のC1s(289eV)----C-F結合による), F1s(688eV)のESCAスペクトルのピーク高さを種々の電位で分極した電極について検討した。底面では炭素発生電位以上では急激にピーク高さが増加し、陽極効果発生で最大となる。これに比較して端面のピークは底面にくらべて一般にピーク高さは低いが、これは生成したC-Fの分解速度が早く電極面の回復がみられるからであり、これらの結果はI-V曲線の結果ともよく一致している。最後にDu Pont 650 Electron Spectrometerの使用に際してくに御便宜を計っていたたい島津製作所科学計測事業部と科学計測第三工場第二技術課の関係各位に御礼申し上げます。

1)井本, 竹中, 中島, 渡辺「第8回溶融塩化学討論会 講演予稿集」S.49, 10, 4~5

C205 塩化アルミニウム系熔融塩からの固体アルミニウムの電析形態 — 回転電極法の適用 —

北海道大学工学部 石川達雄, 松田隆明
北海道工業大学 緑川林造

1. 目的 塩化アルミニウム～塩化アルカリ混合熔融塩の電解により、アルミニウムを固体で電析させる場合には、特に電析物の形態が問題になる。著者らは先に、 $150^{\circ}\sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度域における静止条件下の電析形態を種々の熔融塩組成ならびに広範な電位について実験を行ない、電析アルミニウムが樹枝状形態を呈する直接電析域と、微粉状形態を呈する間接電析域のあることを明らかにして来た。しかしながら、塩化アルミニウム含有熔融塩を用いて、固体状アルミニウムの電析採取、電析精製を継続的に行うためには、上記いずれの領域についても、電析形態の改善をわち電析物の平滑化を計らねばならない。本研究は流動条件下において電析反応を行うことにより、電析アルミニウムの平滑化の可能性を実験的に検討したものであって、特にアルミニウムおよびニッケルカソードを種々の速度で回転させ、熔融塩内における電析形態の変化を観察するとともに、電析形態の電気化学的評価法を提案している。

2. 方法 パイレックスガラス製電解槽(φ=90mm, h=300mm)には、予じめ精製した塩化アルミニウム52～55モル%組成の塩化ナトリウム混合熔融塩約600gを入れる。中心軸にはテフロンブロックで上下を固定した直径20mm、高さ5mmの内筒状カソードと、周辺には、側面直角方向に4個の観察用および採光穴を有する内径60mm、高さ100mmの純アルミニウムアノードを配置する。上記電解槽を 200°C に加熱保持する円筒型電気炉にも、アノードと同位置に観察用および採光穴があり、中心部カソードにおける電析形態を熔融塩から取り出すことなく肉眼観察あるいは写真撮影しうるようになっている。なお照合電極は $\text{Ag}/0.08\text{AgCl}\sim 0.52\text{AlCl}_3\sim 0.40\text{NaCl}$ 電極である。電解実験に際しては、無段変速機と誘導電動機によりカソードを種々の速度($0\sim 1250\text{rpm}$)で回転し、種々の電位における同一通電量条件下の電析形態と比較検討した。

3. 結果 カソードを回転させると、熔融塩中の塩化アルミニウム濃度の如何に関せず -1.3V までの所謂直接電析域の電流値は大巾に増加する。しかし、平衡電位の値ならびに -1.3V より卑な間接電析域の分極特性は殆んど変化しない。これに対応するアルミニウム電析形態は、いずれの電析域においても、カソードを回転させることにより顕著に変わる。すなわち、 100クワン/cm^2 の一定通電量のもとで電析形態を比較すると、 $400\sim 500\text{rpm}$ 以上の流動条件のもとでは、樹枝状形態および微粉状形態は、より密な微粒状に変化する。なお、カソード直径を変え、電析形態を改善しうる臨界線速度として、約 0.5m/sec の値を確定し得た。さらに、この電析形態の美質的評価を定性的な肉眼観察によりも行ないうるよう、各種電析物をアノード溶解させ、この際の通電量を析出通電量と比較するという、電析形態の簡便評価の電気化学的手法の有効性を確認した。

C206 LaB₆ の電析

科学技術庁無機材質研究所 内田健治

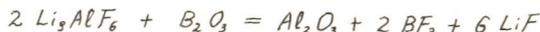
目的 溶融塩電解法による希土類元素の硼化物の生成において、その陰極析出について解析した報告は極めて少なく、わづかに KCl-LiCl の共融混合物中に KBF₄ と CeCl₃ を加えた浴について CeCl₃ の析出を論じた¹⁾ものがみられる。希土類元素の硼化物を析出させる電解質としては、前述のもの他に、アルカリ土類のテトラ硼酸塩、ハロゲン化物、希土類元素の酸化物または硼化物から成る溶融塩²⁾、フルオロアルミニウムアルカリ、テトラ硼酸アルカリ、希土類元素の酸化物等を溶解した³⁾もの⁴⁾があるが、これらのうちのフルオロアルミニウム塩系の浴を選び、その塩のうちで融点⁵⁾が最も低く、 $M_xLa_{1-x}B_6$ をつくらないリチウム塩⁴⁾について、そのテトラ硼酸塩、その他を加えた溶融物から LaB₆を電析する際の陰極反応を考察した。

方法 内径 60 mm、深さ 100 mm のカーボンルツボ中で、LiF と AlF₃ とのモル比が 3:1 になるように秤量、混合したものを、内容物が 850°C になるように加熱溶融し、このルツボを対極とし、6 mm 中の分光分析用カーボン棒を作動極とした。参照電極には、9 mm 中の LaB₆ 焼結棒 (相対密度 約 65%) を使用した。電位電流曲線は、電位差法により X-Y 記録計上に記録した。

結果 電位電流曲線を図に示した。

曲線 2 および曲線 3 を X 軸に外挿したとき、曲線 5 の BC を外挿したときが一致するところから、これは $La^{3+} \rightarrow La$ に対応するものと推定される。一方、曲線 4 と 5 の A 点を外挿したときは、B の生成によるものと解釈できる。

$La_3AlF_6 + La_2O_3$ 溶融物中に $Li_2B_4O_7$ を加えた場合には BF_3 の発生が認められないが、 Li_3AlF_6 に $Li_2B_4O_7$ を加えた場合には BF_3 が発生する。これは $Li_2B_4O_7$ が分解して生じた B_2O_3 が、氷晶石の場合⁵⁾と同様に、次の反応によって Al_2O_3 ができ、



曲線 4 の A よりも高電位部は、この Al_2O_3 の寄与に基く可能性を示唆している。

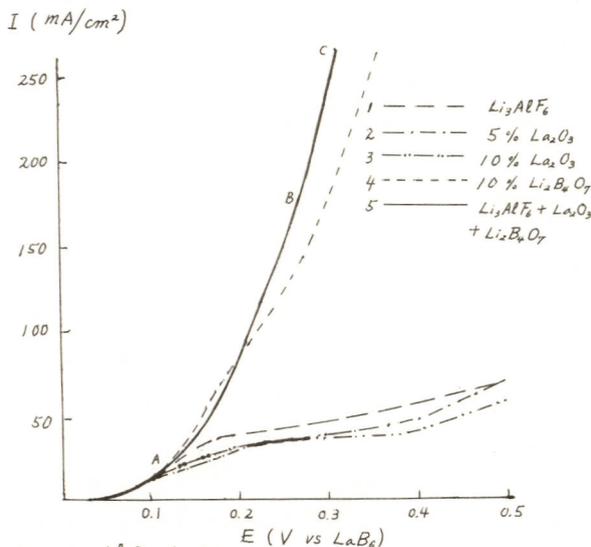
文献 1) M. NASSIVERA, et al, REV. INT. HAUTES TEMP. REFRACT. 5 229, 1968

2) J. L. ANDRIEUX, ANN. CHIM. 10 423, 1929

3) J. M. GOMES & K. UCHIDA, U. S. PAT. FILED, SER. No. 403,600, 1973

4) F. BERTAUX, et al, COMP. REND 234 2621, 1952

5) R. MONNIER, et al, HELVE CHIM ACTA 49 (10-11) 67, 1966



C207 CeO₂ プラズマからの CeO₂ 結晶の成長

京都大学原子エネルギー研究所 川淵勝弘, 鈞 三郎

1)目的 プラズマからイオンによって起る結晶成長として、UO₂とZrO₂について実験結果をこれまでに報告した¹⁾。今回はさらにCeO₂を用い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 既報¹⁾と同じ方法でCeO₂プラズマを発生させた。すなわち加圧成型後焼結した中空円筒状のCeO₂陽極の内側にMo熱陰極を配置し、真空中で電子線加熱を行ない、CeO₂を蒸発させると同時にプラズマ化した。このプラズマから静電的に陰極面上に析出する物質について、電流効率、分布、結晶性、結晶構造などをX線回折法などにより調べた。プラズマ電流を0.4~0.9A, 析出時間を1~20秒の間で変化させた。

3)結果 UO₂とZrO₂のばわいと同様にCeO₂プラズマが発生し、陰極上に析出が起る。又前回と同様に析出物をA, B, C部に区分できる。析出物は黒色を呈し、このことから析出は酸素不足型のCeO₂であると推察される。そこで析出物のA部を陰極から外し、空气中で750℃まで加熱し、その酸素吸収量からCe/O比を算出すると、プラズマ電流が0.6, 0.8Aにおいて、それぞれ1.54, 1.53であった。

析出物の結晶構造に関するX線回折結果を表に示す。プラズマ電流それに析出した場所(A, B, C₁, C₂部)にかかわらず、析出結晶は面心立方晶の回折像を与える。しかもその格子定数が析出する場所に応じて変化する。A, B, C₁さら

にはC₂部とプラズマ発生部から遠ざかるにつれて格子定数が小さくなり、A部において $a = 5.50 \text{ \AA}$ 近辺にある値がC₂部までくると $a = 5.41 \text{ \AA}$ に近くなり、螢石型のCeO₂が与え

電流(A)	格子定数(Å)			
	A	B	C ₁	C ₂
0.9	5.506	5.483	5.429	5.411
0.8	5.495	5.484	5.432	5.413
0.6	5.499	5.475	5.441	5.418
0.4	5.499	5.478	—	—

る格子定数 $a = 5.411 \text{ \AA}$ にほぼ一致するようになる。

X線回折によると、プラズマの発生箇所前面に位置するA部には粒度の大きい結晶が成長し、しかも配向性が大きく $\langle 111 \rangle$ 軸を陰極面に垂直にもつ結晶が多い。B部になると結晶粒が細くなり配向性も小さくなる。プラズマ発生部から最遠のC部ではさらに結晶粒が細くなり配向性も目立たなくなる。

結晶成長形態はUO₂やZrO₂のばわいと異なり、林立結晶は成長せずA部には平たい六角状や四角状の模様が生じる。みかけの電流効率は電流とともに減少し0.6Aで約60%、0.8Aで約20%である。成長速度は10~20 μsec であり、UO₂の値とほぼ一致する。

(1)川淵, 鈞: 電気化学協会第41回大会講演要旨集, D215, p.159 (1974).

(2) K.Kawabuchi and S.Magari: Electron Microscopy 1974 (Abstracts of papers presented to the Eighth International Congress on Electron Microscopy, Canberra), vol. 1, p536 (1974).

C208 水処理剤 P A C を電解液とした電池の特性

職業訓練大学校・職業訓練短期大 尾上秀夫
 大明化学工業株式会社 中谷英夫, 伴 繁雄

1. 目的

水処理剤 P A C $[Al_2(OH)_n Cl_{2-n}]_m$ は水道用河川水や産業排水の凝集沈降剤として高く評価されている。本研究においては電解液として P A C を用い、アルミニウムスクラップを負極とし、不溶性金属を正極とする電池を組み、外部に電気エネルギーと無公害燃料の水素とを取り出しながら P A C の塩基度を上げる基礎研究をおこなった。

2. 方法

電槽は $90 \times 115 \times 100$ mm のガラス製で、負極は純度 96.0~99.9% の A1 板、正極は純度 99.97% の平滑白金板で、有効面積は共に 100×90 mm で裏面を絶縁用ビニールテープではって使用した。負極板の表面はサンドペーパー研磨、正極は塩酸による前処理をおこなった。電池の放電は電流計とトランジスタ電圧計および摺動抵抗器を用いて常法によりおこない、外部電源を必要とする場合には 6 V の鉛蓄電池を用いた。

3. 結果

99.0% の A1 板と塩基度 44.8% の P A C を用いた場合の電池の放電特性をまとめて図 1 に示す。高温においてかなり特性が良いことが判る。液温 $100^\circ C$ においては最大電流 $10 A/dm^2$ を越すことも判った。

$100^\circ C$ の P A C 中における A1 の自然溶解速度を図 2 の A で示す。A1 の純度 99.0% 付近にピークがあることが判る。電池を放電すると溶解速度はさらに速くなり、図 2 の B のようになった。A と B を比較すると、B は A に電気化学的溶解量を加算した量よりも大きい。したがって単純な電気化学的溶解だけでなく、電気化学的溶解が誘因となっておこる機械的な溶解が同時におこるものと思われる。そしてこの特異現象は最大自然溶解速度を示す A1 純度の前後において最も顕著になることも興味深い。

99.5% A1 板を負極とした電解液量 800 ml の電池における塩基度の経時変化を図 3 に示す。図 3 を見ると、電池の放電によって塩基度の上昇が加速されることが良く判る。

ポテンショスタットによる A1 溶解挙動とも合わせて検討する。

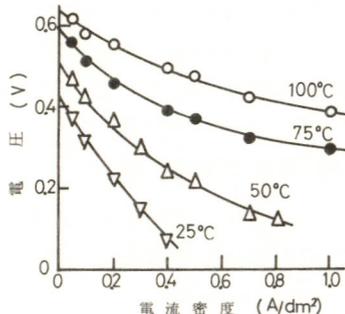


図 1 99.0% A1 板使用電池の放電特性
 におよぼす液温の影響

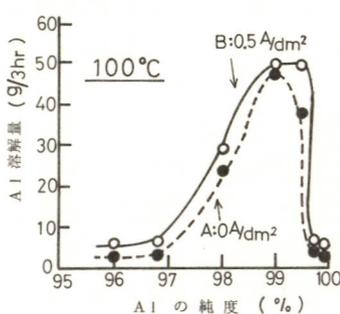


図 2 PAC 中への A1 の溶解速度
 におよぼす A1 純度の影響

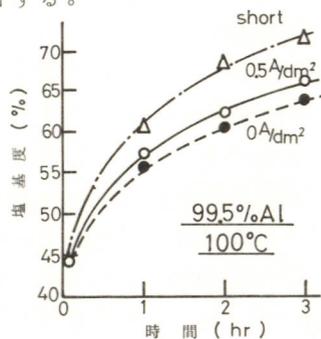


図 3 PAC の塩基度におよぼす放
 電条件の影響

C209 イオン交換における物質移動 弱酸性陽イオン交換樹脂充填層によるシアン化亜鉛液からの亜鉛の交換吸着

神奈川県工業試験所 今井雄一, 山崎龍一, 川口明廣

1 目的

弱酸性陽イオン交換樹脂は強酸性樹脂等と比べ、酸性領域における交換基の解離度低下により、工學上、溶離再生における特異性を有し、排水処理における多方面の応用が考えられる。ところが、H型弱酸性樹脂の場合、他のイオンと交換の際に交換基から解離しているHイオンのイオン交換樹脂内における濃度勾配が少なく粒内拡散定数が小さなものとなる。さらに液相のPHにより粒内拡散定数は変動し、粒内拡散速度は一定とはならないため、液濃度や流速で貫流交換容量や全交換容量に変動を生じ装置設計を難解なものとしている。ここで取上げたシアン化亜鉛溶液の場合交換平衡や拡散機構は複雑なものとなり、Thomasの表わした固定層における交換吸着の破過曲線式の適用も十分確かめられていないため、Hiester等によって示された交換速度式の展開を検討し、破過曲線式を適用することにより固定層の設計を試みる。

2 方法

カラムとして内径12mmの硬質ガラス管を使用し、弱酸性陽イオン交換樹脂(permutit C Hπ vinyl adition polymers MR型 粒径0.15~0.42 mm)を用い、使用前にNaOH, HClでconditioningを行なったものを充填した。

シアン化亜鉛溶液は高濃度亜鉛メッキ浴(NaCN 90g/l, ZnO 40g/l, NaOH 40g/l)の水洗水を設定し、純水にて各種濃度に希釈した。

実験は樹脂量(充填層高さ)、溶液の通流速度、溶液濃度の影響を検討し、一定時間毎に漏出液を分取し、亜鉛についてEDTA滴定法を用いて分析を行なった。

実験範囲は樹脂量3~30ml, 流量300~900ml/hr, 溶液濃度(ZnとCN)150~500ppmをとり速度定数等について検討した。

3 結果

Thomasの式は可逆2次反応の交換速度式に基づいて解かれているが、ここで検討した実験の交換速度は半減期法により、2次前後の反応であることが確認された。又溶液濃度を変えた場合、初濃度 C_0 と全交換容量 q_∞ とがほぼ直線関係を示した。従って、Hiester等の示す交換吸着速度式を適用する事が可能であると思われる。速度係数 k は微小層高や高速度の流速では貫流点が早く現われ、破過曲線の傾きが小さくなり、 k 値も小さくなった。又吸着速度定数 K_{ad} は層高の増大、流速の低下、溶液濃度の増大により大きくなる。固定層の設計に際して、カラム空間比 f_E 、樹脂の総交換容量 Q 、を求めた上で、樹脂量 V 、溶液濃度 C_0 、流速 R 、流出濃度比 C/C_0 を設定することにより、 k および K_{ad} 値が推定され、Thomas式を適用して C/C_0 と S 値から t/s を求め貫流時間が算出される。貫流時間 $= (t/s) q_\infty V / CoR + Vf_E / R$ t/s は次の関数から求める。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J(rs, t)}{J(rs, t) + e^{(r-1)(t-s)}} \quad \therefore J(x, y) = 1 - e^{-xy} \int_0^x e^{-t^2} I_0(2\sqrt{ty}) dt \quad (I_0 \text{ は Bessel 関数})$$

$$r = 1/(1 + K_{ad}C_0), \quad s = kvf_E/R, \quad q_\infty = K_{ad}C_0Q/(1 + K_{ad}C_0)$$

C210 水銀化合物の光分解反応

横浜国立大学環境科学研究センター 猪子正憲, 田代智夫, 松野武雄

(目的)

環境汚染有害物質である塩化メチル水銀の分解に関する研究の一環として、紫外線照射による光分解の可能性を明らかにすることを目的とした。

(方法)

実験は、低圧水銀灯による紫外線照射装置（ウシヲ電機製）に1000、100および10ppbの塩化メチル水銀水溶液400mlを入れ、0.5～6時間、10°Cで反応した。

なお、分解率の測定は有機水銀の分解によって生成した無機水銀を冷原子吸光分析によって求めた。

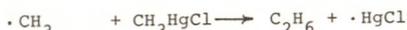
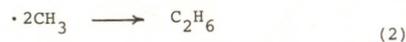
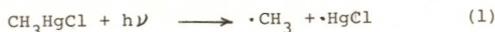
また、塩化メチル水銀の光分解によって生成した物質を明らかにするため、溶解度以上の塩化メチル水銀を含む溶液を光分解し、生成された（無機化合物はX線回折分析器で）有機化合物は赤外分光光度計、ガスクロマトグラフ分析およびガスクロマトグラフ質量分析器によって同定した。

(結果)

塩化メチル水銀水溶液に紫外線照射した結果を図-1に示す。図-1における縦軸は塩化メチル水銀の分解によって生成した無機水銀の濃度である。この結果から塩化メチル水銀は紫外線照射により6時間で、ほぼ100%分解することが判った。図-1の結果を各種反応の式にあてはめた結果、一次反応に適合し、速度定数は 1.0hr^{-1} であった。

塩化メチル水銀の光分解生成物を求める実験においては、紫外線照射面において、白色および銀白色の結晶が肉眼で十分に観察された。この生成物をX線回折分析をした結果、塩化第一水銀であることが判った。なお、銀白色の結晶生成物は塩化第一水銀と金属水銀の混合物ではないかと推定される。また反応の溶液のPHを反応前後に調べた結果変化はなかった。反応容器の気相中に存在するガスを分析した結果、赤外分光分析、ガスクロマトグラフ質量分析からクロルメタンが検出同定され、ガスクロマトグラフ分析からは、エタンと同じ保持時間の位置にピークを生じた。なお気相中の塩素ガスの有無を検知管法によって分析した結果、認められなかった。

以上のことから光分解反応の機構は



と考えられる。なお、クロルメタンの生成機構については目下検討中である。

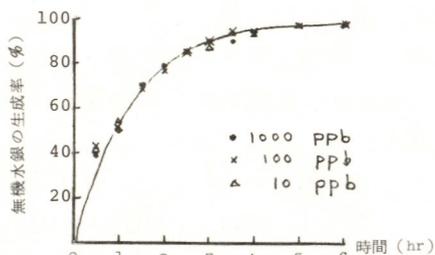


図-1 塩化メチル水銀の光分解による無機水銀の生成

C211 汚水の電気化学 基質負荷による活性汚泥の示すボルタグラム

横浜国立大学工学部 朝倉祝治
(株)明電舎 古屋 昇, 富士元英二, 佐藤尚之

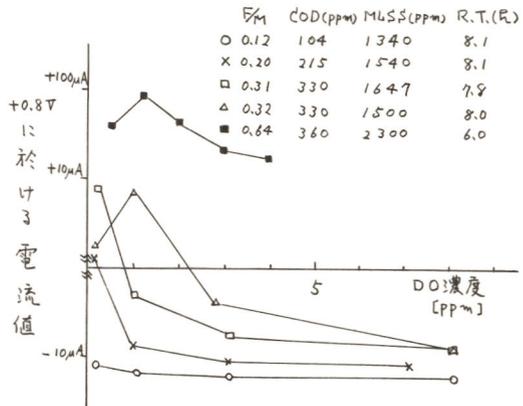
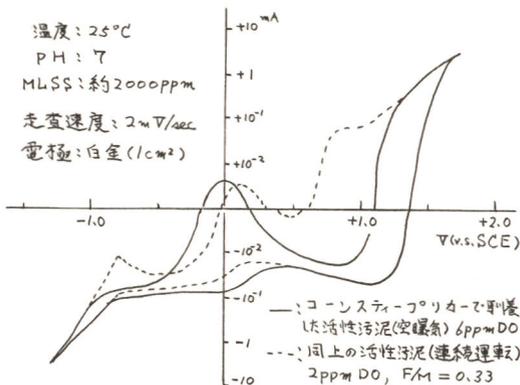
[目的] 前々回報告した様に、汚水中の電気化学的性質は本質的には明らかでない。特に活性汚泥系について解明することは水質汚濁防止の分野に大きく貢献する。本研究はこのことを踏まえて、前々回に引き続き活性汚泥(複合微生物系)の示すボルタグラムが基質負荷によりどのように応答するか、また基質負荷との相関について報告すると同時に、計測器としての可能性を検討する。

[実験方法] 人工下水(コーンステア-ポリカー)で馴養した活性汚泥を恒温曝気槽に取り、その中に不活性電極(白金)をひたして、サイクリックボルタンメトリーを行った。電解電流はファンクション・ジェネレータとポテンシostatにより与えた。活性汚泥は液抵抗が大きいので液抵抗補正器により補正した。応答電流は対数に変換して電位と共にX-Yレコーダで記録した。電位はSCE基準で表示し、また電極面積は 1cm^2 にした。馴養中の条件は温度 20°C 、滞留時間(R.T.)8時間、溶存酸素(DO)濃度 2.8ppm である。測定はこの活性汚泥を採取してDO濃度を変化させて行った。

[実験結果] 上記の様な方法による電流-電位曲線は図-1に示すように電位 -0.8V 、 0V 付近 $+0.8\text{V}$ に特徴的な変化を生じる。 -0.8V に於ける変化は前々回で報告したように溶存酸素濃度に著しく関係する。 $+0.8\text{V}$ は図-1に示すように基質(人工下水)負荷により変化する。即ち、無負荷(空曝気)の場合と負荷比(F/M)0.33の場合とでは電解電流の方向が逆転する。従って $+0.8\text{V}$ に着目して活性汚泥系の反応条件を変化させたのが図-2である。負荷比(F/M)をパラメータにした溶存酸素(DO)濃度と $+0.8\text{V}$ に於ける電流値との相関は負荷比を大きくすると電解電流の方向が逆転する。またある負荷比の場合は溶存酸素濃度を小さくすると電流方向が逆転する。これは基質濃度を表わすCOD濃度にはあまり依存せず、単位当りの汚泥濃度(MLSS)に対する基質濃度、即ち負荷比(F/M)に依存しているようである。これらのことから、ある条件を境にして電解電流の方向が逆転することを用いて、逆に活性汚泥系の状態を推定することの可能性がある。

図-1. 活性汚泥の電流-電位曲線

図-2. DO濃度と電極反応との関係



C212 活性汚泥系におけるDOショックに対するORPの応答

横浜国立大学工学部 朝倉祝治, 石塚啓一, 後藤啓介

1. 目的

廃水の生物学的な処理法である活性汚泥法において、最適制御を行うために、DO、pHなどの電気化学的な測定が行われてきた。本研究においては、活性汚泥法が微生物による酸化還元反応であることに着目し、曝気槽内の混合溶液全体を酸化反応を含みリアクターと見なす。このリアクターの伝達関数を見出すために溶存酸素濃度を時間の関数として変化させ、その時の電極電位の応答をとらえる。これらのデータを解析することによって、リアクター内の反応の様子を巨視的に追跡することを目的とする。

2. 方法

①人工下水を連続的に加え副養した状態、②人工下水を加えずに曝気だけを行った状態、③煮沸して、無生物の状態、の3種類である。本実験に用いた活性汚泥混合溶液は、溶存酸素濃度の制御を行うために、空気および窒素の曝気量を変化させた。溶存酸素濃度の時間変化のモードは、実験開始時に溶存酸素濃度を飽和値付近まで上昇させ、次いで、恣にある割合で空気に窒素を混合した気体をはげしくふきこみ、溶存酸素濃度を、ステップ状に下降させた。これにともなう活性汚泥混合溶液に浸した白金電極の開放電位の応答を追跡した。

3. 結果

溶存酸素濃度を降下させた時、開放電極電位は、図1のように変化した。ただし②の溶液ではこの変化はみられなかった。図1の一定時間経過後の開放電極電位の降下を ΔE とすると、 ΔE と溶存酸素濃度の間には図2のような関係があった。

$$\Delta E = a + b \ln [O_2]$$

興味深いことは、係数 b は、汚泥状態によって、ネルンスト勾配の整数倍の変化をすることである。すなわち規格化した勾配 $c/RT/F$ をとると、①の状態では2、②の状態では1、③の状態では0であった。汚泥の副養時の開放電極電位に対して、勾配をプロットすると、図3のようになる。すなわち勾配を知ることにより、汚泥の状態を推定できることがわかった。このように複雑な活性汚泥系も巨視的にとらえて、この系をブラックボックスとみなして、システム関数を見出すことにより比較的単純なモデル化ができると思われる。

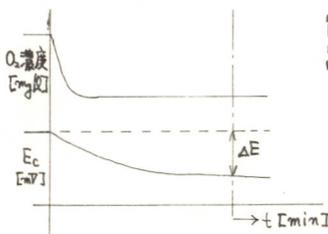


図1

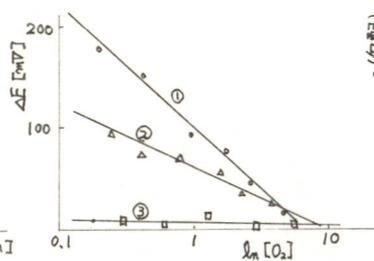


図2

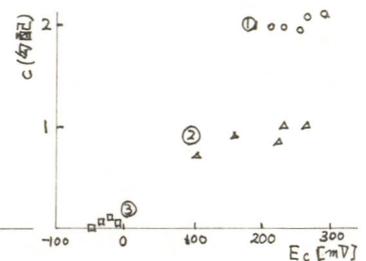


図3

C213 アルミニウムアノード酸化のリサーチ図による研究

黒田表面技術事務所 黒田孝一

1 目的

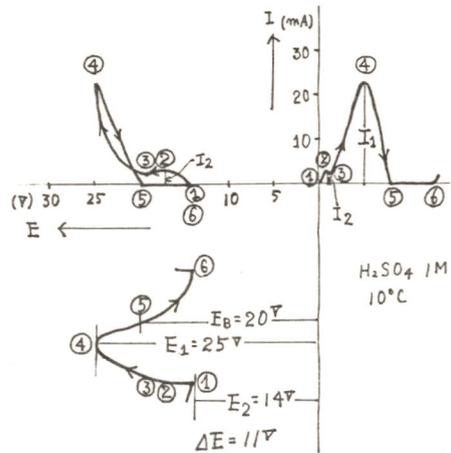
アルミニウムをアノード酸化するさいの交流及び直流のリサーチ図に就いて、既に発表¹⁾²⁾した。この内、直流のリップルを利用したリサーチ図により電解中のバリアー層の挙動をとらえる事が出来る。電解液の種類により、その図形は異なり、新しい知見を得たので報告し、併せて、一昨年講演(北大)したその内、一部を訂正する。

2. 方法

Al (99.85%, 10x10x0.3mm) 板を陽極とし、対極にPt (極比1:2) を用い、極間距離10mmにて、単相全波整流電源により電解を行い、電圧、電流波形と、これらより得られたリサーチ図を(菊水電子製553型)オシロスコープ上に作成した。電解液として、硫酸、ホウ酸アンモンなどを使用した。

3. 結果

Alを硫酸中でアノード酸化した時の電圧の波形を左下図に、電流を右上図に、これらの合成されたリサーチ図を左上図に示した。ピーク電圧を E_1 、降下した電圧の最低値を E_2 とすると、これは $E_1 \rightarrow E_2$ の繰返し電解となる。図中の数字①~⑥は、各波形に対応した位置を示す。①から電圧が上昇して行くと、初めに電流の小さなピーク② I_2 がある。リサーチ図では、拡大され丸みをおびた図となる。 I_2 は電圧を上げておぼろげに变化しない。これは、バリアー層への充電電流である。尚電圧を上げて E_1 ④迄行くと、電流のピーク値 I_1 となる。これは、イオン電流である。次に電圧が降下して行くと、⑤の位置で電流は流れなくなる。電圧降下による電流の遮断現象である。この電圧を E_B とする。電圧を切断後、0Vより電圧を上げて行くと、 E_B にて電流が流れ始めた事から、バリアー層の厚さに関係した電圧である事が判る。次に、⑤→⑥へと電圧は降下して行くが電流は流れない。 E_2 の状態でお暫く放置すると電流は一定時間後回復するがこの波形では電流の回復時間以前に強制的に電圧が上昇するので電流は流れ始める。ホウ酸アンモン中での電解では、電圧を上げた時イオン電流は流れずに直ぐに流れなくなり、一定電圧で電解している時は充電電流のみとなる。硝酸中では、充電電流はなく、イオン電流のみとなり、アルマイトは出来ない。同様に、銅を硝酸、硫酸中でアノード電解すると、充電電流はなく、リサーチ図は、殆んど、直線となってしまふ。この様に、皮膜が出来るためには、充電電流が必要であり、成長するためには、充電電流とイオン電流が必要となる。



1)黒田:電気化学 39, 93 (1971), 2)黒田:本協会第40回大会講演要旨集 p114. (1973)

C214 Alの多孔質アノード酸化皮膜の生成時における バリアー層内のイオン移動

北海道大学工学部 高橋英明, 甲田 満, 永山政一

目的 Alをしゃう酸溶液中でアノード酸化すると, 素地金属に垂直な無数の細孔を有する多孔質アノード酸化皮膜が生成するが, そのさい細孔の底部のbarrier層の部位で酸化物の生成と溶解が同時に進行し, 多孔質層が厚くなってゆく。酸化物の生成機構を詳しく考えてみると, アノード電場により Al^{3+} イオンおよび O^{2-} イオンがbarrier層内を互に逆向きに移動し, それぞれ皮膜/溶液界面(細孔の底部)および皮膜/金属界面において酸化物を形成しようとする。皮膜/溶液界面に到達した Al^{3+} イオンは酸化物の溶解のためそのまま溶液中に移行し(I), また O^{2-} イオンの移動によって生成した皮膜は部分的に溶解して細孔を形成するであろう(II)。したがって, Al^{3+} イオンの全溶出量 W_a は(I)および(II)を考慮し次式で表わされる¹⁾。

$$W_a = \{(i \cdot t_a \cdot M_{Al}) / nF\} \cdot T_{Al} + k \cdot k_p \cdot f \cdot d \quad (\text{電流密度 } i \text{ は一定}) \quad (1)$$

ここで t_a は電解時間, M_{Al} はAlの原子量, n はAlの原子価, F はファラデー定数, T_{Al} は Al^{3+} イオンの輸率, k は細孔の深さ, k_p は皮膜中のAlイオンの重量分率, f は皮膜の密度, α (Porosity)は細孔の占める面積割合である。 W_a および k は t_a とともに増大するが, k_p , f , α は変化しない。

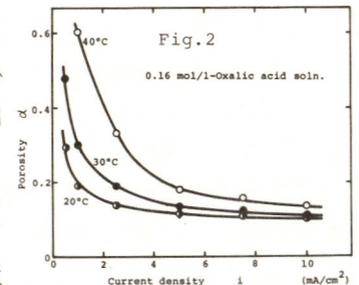
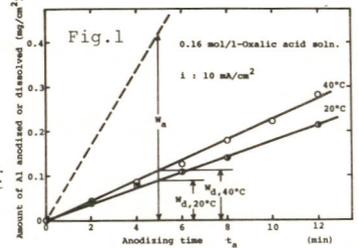
本研究では, Alをしゃう酸溶液中でアノード酸化して W_a , k および α を測定し, その結果から T_{Al} を決定するとともにその値が電流密度および温度によってどのように変化するかを調べた。

方法 試料: 電解研磨を施した99.99%のAl板($S=2\text{cm}^2$)。アノード酸化: 0.16Mしゃう酸溶液(20, 30および40°C)中, 0.5~10 mA/cm²の種々の一定電流密度を与えて行なった。 W_a の測定: オキシゲン塩抽出法により測定した。 k , d の測定: pore-filling法^{1) 2)}により測定した。

結果 図1は10 mA/cm²でアノード酸化したさいの W_a - t_a 曲線であり, W_a は t_a とともに直線的に増加するが, 温度が高いほどその速度は大きい。破線は通過電気量より求めた全酸化Alイオン量- t_a の関係を示し, 生成した皮膜の3~4割が溶出している。図2は, 種々の温度で生成した皮膜のPorosity α と電流密度との関係を示すもので, α の値は温度が高く電流密度が小さいほど大きい。 f および k_p の値をそれぞれ2.70, 0.51と仮定し, W_a , k , α の測定値を(1)式に代入して T_{Al} を求めたところ, T_{Al} の値は0.3~0.5で, 温度が高いほど, 電流密度が小さいほど大きくなることわかった。

文献 1) A. Dekker and A. Middlehoek: J. Electrochem. Soc., 117, 440 (1970)

2) 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術協会才50回学術講演会要旨集



C215 アルミニウムアノード皮膜中に含まれる SO_4^{2-} の状態

東京都立大学 佐近啓一, 森口精彦, 志村美知子, 田島 栄

1. 目的

Alアノード酸化反応は本質的には Al^{3+} と OH^- または H_2O の反応であり Al_2O_3 および酸素が生成すると考えられている。しかしアノードガスの主組成は水素であり、硫酸浴で低温（または高電流密度）化成を行った場合には酸化皮膜中にイオウが検出されると言われている。このように電極がAlの場合にはアノード酸化時還元反応が起こる。本研究ではこの低温（ $-30^\circ C$ ~ 常温）硫酸化成における還元反応に着目して、電解質アニオンである SO_4^{2-} が最終的にどのように変化して皮膜中に存在しているかを検討してみた。

2. 方法

使用した試料は99.99% Al, 電解液は1.50 mol/l 硫酸(水:メタノール = 1:1)で種々の電流密度, 温度で化成した試料を必要に応じて熱処理を行ない, ケイ光X線, EPMA, ESR等により測定した。

3. 結果

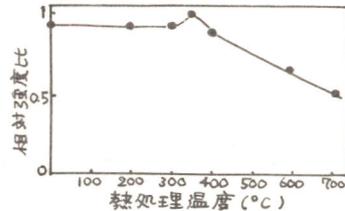
①種々の化成温度, 電流密度で生成した皮膜断面をEPMAで測定した結果皮膜中にはほぼ同濃度のS元素が含まれており, また分布も特に変化がなく一様であった。即ち化成中皮膜に吸着され取り込まれる SO_4^{2-} の量は化成条件に大きく左右される事はなく, 取り込まれた SO_4^{2-} のうちどれだけイオウにまで還元されるかが化成条件に大きく影響される。図1のケイ光X線のS線ケルシフトはTGAで測定したイオウ含有量に対応していた。

図1. ケイ光X線S線ケルシフト

試料	角度 2θ		
	75.10	75.15	75.20
イオウ粉末	-----	-----	-----
$Al_2(SO_4)_3$	-----	-----	-----
$-30^\circ C$ 化成皮膜	-----	-----	-----
$-10^\circ C$ "	-----	-----	-----
$15^\circ C$ "	-----	-----	-----

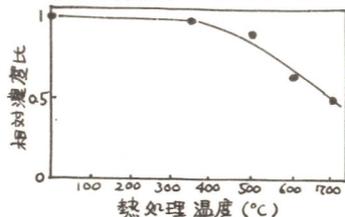
②皮膜をESRで測定したところ g 値 2.0024 の非対称シグナルが得られた。このラジカルは非常に安定で室温, 空气中で20日間放置しても吸収強度は全く変化しなかった。このラジカル種を推定するため以下の実験を行った。

図2. ESR吸収強度への熱処理効果



③ラジカル生成の最適条件は低温, 高電流密度化成程良かった。これはイオウ析出の最適条件と一致している。図2は $-30^\circ C$ 化成した皮膜を熱処理した時のESR吸収強度変化を示しているが, 350~400°Cに極大がありその後ほぼ直線的に減少している。一方図3は同一条件で化成した皮膜を熱処理しケイ光X線でS元素含有量変化を調べたものが400°C付近から直線的に減少しており図2の結果とよく対応している。以上の結果とこのESRシグナルが硫酸皮膜固有のものであるという事からこのラジカル種はS元素を含んだものと考えられる。

図3. S元素濃度への熱処理効果



C216 アルミニウムアノード皮膜中に含まれる シュウ酸イオンの状態

東京都立大学工学部 志村美知子, 田島 栄

1. 目的,

Alをシュウ酸などの有機酸水溶液中でアノード酸化すると、得られる皮膜は黄～茶色に発色しホトルミネッセンスを発するなどの特異な現象を示す。従来、皮膜の生成反応については電解質 anion が直接関与しないと受けとられて来たが、この点を検討してみらねばならないと考えられる。上記の2つの特異現象を手がかりとしてアノード酸化中のシュウ酸の挙動を調べた。

2. 方法,

アノード酸化 電解液は 0.16 mol/l のシュウ酸水溶液、電解セルは素焼板でアノード部とカソード部とを分けたものを用い、液温約 25°C で、電流密度 0.17 A/dm² で 99.99% の飽和度の Al 板をアノード酸化した。

アノード液中に存在する発光物質 長時間アノード酸化を行なうとアノード液のみが暗褐色に着色し紫外光励起によって発光するようになる。このアノード液より発光物質をペーパークロマト法で分離し、その後単結晶として析出させた。結晶は XRD、比色分析 (Al³⁺ に關して)、元素分析 (C, H に關して) 等によって組成を明らかにした。また結晶の ESR およびリン光スペクトルを測定し、ESR によって結晶中の radical の状態を検討した。

アノード皮膜よりの発光物質の分離 着色アノード皮膜をシュウ酸液 (80~90°C) 中に溶解した後、上記の方法で発光物質を分離し分析した。

アノード液よりのアノード還元物質の分離 アノード液中の Al³⁺ を resin (Amberlite IRA-120-B) で除去し更にシュウ酸を Ba 塩として沈殿させた後、液中に残る物質を処理してアノード還元物質を単離することに成功した。

3. 結果,

アノード液およびアノード皮膜より分離された発光物質の結晶はともに針状晶で黄色を帯びていた。XRD 結果 (Fig. 1) から双方とも Oxalato complex であることが明らかとなり、元素分析から Al³⁺ の比色分析結果から双方とも Al[Al(Ox)₃]_n H₂O (ただし n = 5~6) という組成があることが確認された。これらはリン光を有し、強い ESR 吸収を示した。結晶の色は活性炭によってわずかに脱色され、それに伴ってリン光の寿命ならびに強度が増した。黄色化の原因の一端はアノード還元物質の生成によると考えられる。アノード還元物質はシュウ酸イオンが原子価の Al³⁺ に配位しその後分子内で電子移行が起こるために生ずると推定された。

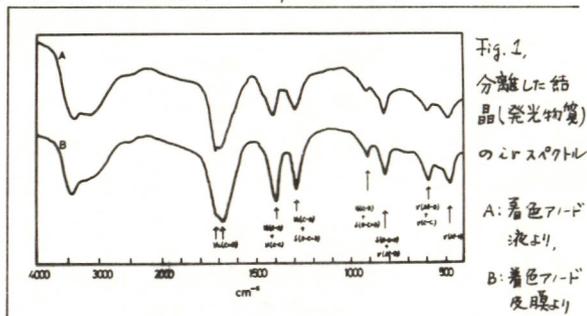


Fig. 1.
分離した結晶(発光物質)の IR スペクトル
A: 着色アノード液より
B: 着色アノード皮膜より

C217 アルミの化学処理皮膜の赤外スペクトル(I)

東芝総合研究所 瀬田曜一, 熊谷明敏, 木原森下泰周, 森山丑松

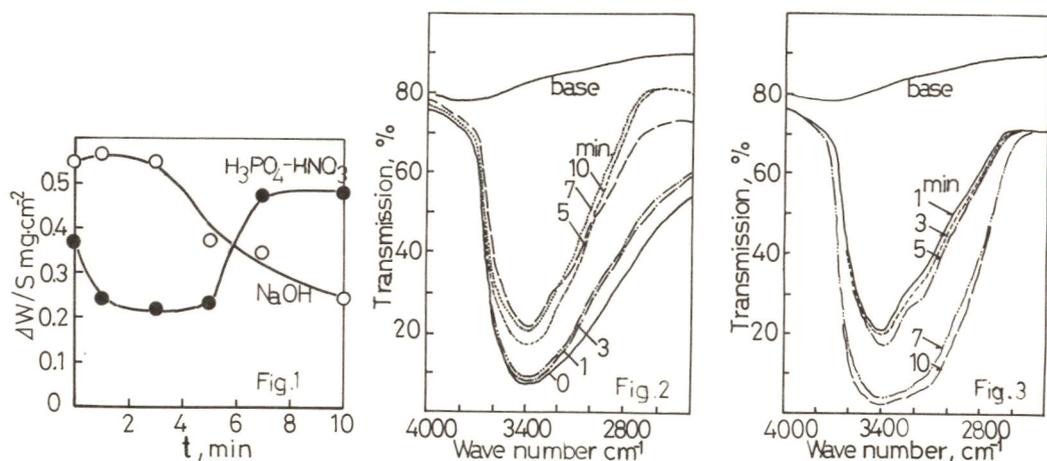
1. 目的: アルミの化学皮膜は処理液の種類, 微量不純物, 処理温度等により, 大きな影響を受ける事が知られている。しかし, 前処理の影響についてはあまり検討されていない。われわれはアノード酸化皮膜でさえも, 前処理の影響を強く受ける事をエリプソメトリーにより明らかにした⁽¹⁾。本報では, かかる観点から, 化学処理皮膜の化学構造, 生成への前処理の影響を明らかにする事を目的とした。

2. 方法: 純度99.99%のアルミをトリクレン蒸気により脱脂後, (1) NaOH水溶液による化学研磨, (2) 5分間のNaOH水溶液による研磨後, $H_3PO_4-HNO_3$ 水溶液による化学研磨を行なった。化成処理液は25%トリエタノールアミンで処理条件は100°C, 1時間である。化成処理皮膜を赤外反射スペクトルにより検討し, また皮膜生成量は重量法により求めた。

3. 結果: NaOH水溶液中での化学研磨時間(t , min.)により, 0.5%トリエタノールアミン浴による皮膜生成量がどのように変化をうるか図1に示した(0印)。この研磨を5分以上行なうと皮膜形成が急激に抑制されるのがわかる。5分間のNaOH研磨後, $H_3PO_4-HNO_3$ 水溶液中で引き続き7分以上研磨すると皮膜生成量が増加する。これらの試料の赤外反射スペクトルを図2, 図3に示す。NaOH浸漬3分以下では, ベーマイトの生成率が悪くアモルファスな酸化物が多くみられる。しかし, 浸漬時間が増加するにつれて, わずかにベーマイトの吸収がみえはじめた, 吸収強度は弱くなるが10分浸漬ではベーマイト吸収が認められる。 $H_3PO_4-HNO_3$ 水溶液による化学研磨試料では研磨時間1分でも既にベーマイトの吸収が認められる。研磨時間の増加と共に吸収強度が増加している。

トリエタノールアミンを添加した場合は, 酸化物生成がいづかしく促進されるが, ベーマイト化に関しては水だけの場合に比べて劣っている。

(1) 瀬田, 森山, 金属表面技術協会第50回学術講演大会要旨集, P116 (1974)



C218 アルミの化学処理皮膜の赤外スペクトル(II)

東芝総合研究所 熊谷明敏, 瀬田曜一, 木原森下泰周, 森山丑松

1. 目的 第1報に引き続きAl表面への化学皮膜生成について検討した。本報では、各種アミン類添加剤についてその生成皮膜の反射赤外スペクトルをトリペーマイト化の様子等を検討した。

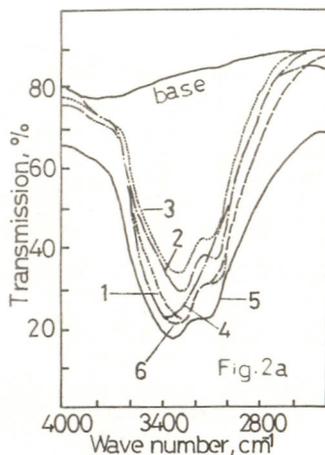
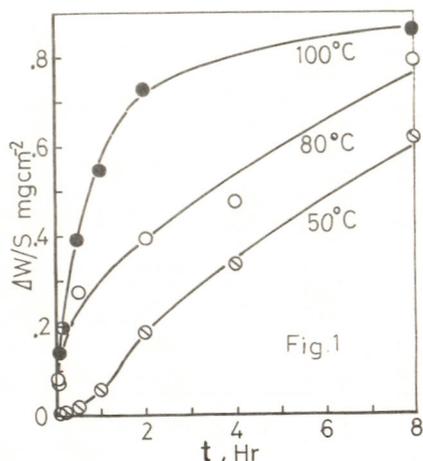
2. 方法 トリクレン蒸気中で1時間脱脂処理したアルミ板(純度99.99%)を使用した。ペーマイト処理浴はアニリン, ジエタノールアミン, N,N-ジメチルアニリン, ジエチルアミン, P-トルイジン, N-アセチルエタノールアミン, トリエタノールアミンを蒸留水中に添加(濃度0.5%)したものである。処理条件は100°C, 1時間, ただし, トリエタノールアミン浴については50°C, 80°C, 100°Cの各温度で処理時間を変え, 皮膜生成量を重量法で求めた。ペーマイト処理膜を反射赤外スペクトルにより検討した。

3. 結果 第1図に0.5%トリエタノールアミン浴中での膜生成量を示す。純水中での膜成長と同様, 放物則にしたがうことがわかる。50°Cでは約30分間の誘導期間があり, これも純水中での値と一致している¹⁾。赤外反射スペクトルでも, 処理時間30分までは, ペーマイト特有の1070 cm⁻¹ (ν Al-OH), 3260 cm⁻¹ (δ AlO-H)の吸収はほとんどみられるが, た。処理温度80°C, 100°Cでは, 処理時間5分ですでに明確な吸収がみとめられた(誘導期間は1分以下)。また, 8時間処理した試料をクロム・リン酸刺激液に浸漬した結果, Altenpohl²⁾の指摘している難溶性皮膜 γ は赤外, 重量法, 偏光解析法により検出できなかった。

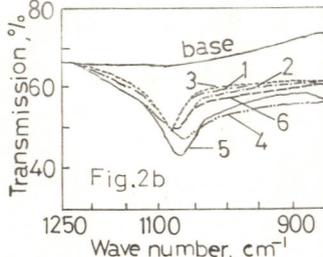
種々のアミン類を添加した浴によるペーマイト皮膜の赤外反射スペクトルを第2図に示した。ジエタノールアミン浴での皮膜はペーマイト化が少なく, 無定形が支配的である以外は添加剤による顕著な影響はみとめられるが, た。

1) R.S. Alwitt, J. Electrochem. Soc., 121, 1322 (1974).

2) G. Altenpohl, Corrosion., 18, [4], 143t (1962).



1. アニリン
2. N,N-ジメチルアニリン
3. N-アセチルエタノールアミン
4. ジエタノールアミン
5. ジエチルアミン
6. P-トルイジン



C219 タンタルアノード酸化皮膜のエリプソメトリーによる解析

東芝総合研究所 森山丑松, 瀬田曜一

1. 目的 われわれはすでに, タンタルの定電圧化成において, 漏れ電流 $0.008 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ まで電子電流は無視出来, イオン電流が支配的であることを明らかにした。この定電圧化成において, アノード酸化皮膜の光学的性質が変化するかどうかをエリプソメトリーにより検討し, この結果から, $\log i - E$ プロットの非線型性について評価した。

2. 方法 純度 99.9% 以上のタンタル箔を濃 H_2SO_4 - 濃 HNO_3 - 濃 HF 溶液中で 10 秒間化学研摩し, 水洗後, 5% クエン酸水溶液中で電流密度 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ で 200V まで化成した。引き続き, 所定の漏れ電流まで定電圧化成を行なった。これを空気中にとり出し, 入射角 $\phi_1 = 60 \sim 75^\circ$ でエリプソメトリーにより, 膜厚 d_2 を測定した。

3. 結果 図 1. は漏れ電流 1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, $0.005 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ まで定電圧化成を行なったときの ψ および Δ の入射角依存性を示す。(● は実測値, $\psi(\dots)$, $\Delta(-)$ は先に求めたタンタルの複素屈折率 $n_3 = 3.30 - 2.25i$, アノード酸化皮膜の屈折率 $n_2 = 2.21$ を用いた計算値, () 内の数値は ψ または Δ から評価した d_2 で, 精度は $\pm 3 \text{ \AA}$ である) 同一試料について, ψ から求めた d_2 と Δ から評価した d_2 に若干のちがいがみられるが, アノード酸化膜の屈折率には, とくに入射角依存性はみとめられなかった。

次に, イオン電流密度 i と図 1 から求めた電界強度 E との関係を図 2 にプロットした。これより, 明らかに, $\log i - E$ は非線型であって, $i = i_0 \exp(\frac{\alpha E}{kT})$ では説明できない。 $i = i_0 \exp[\frac{\alpha E - \beta E^2}{kT}]$ について, α, β を図 2 より求め, $\alpha \approx 3 \text{ \AA}$, $\beta \approx 2.5 \text{ \AA}/(10^7 \text{ V/cm})$ をえた。

4. 文献

- i) G.J. Dell'Oca, and L. Young 117, 1548 (1970) J. Electrochem. Soc.
- ii) L. Young, Zobel 113, 277 (1966) *ibid*
- iii) R.J. Dreiner and T.B. Tripp 111, 858 (1970) *ibid*.

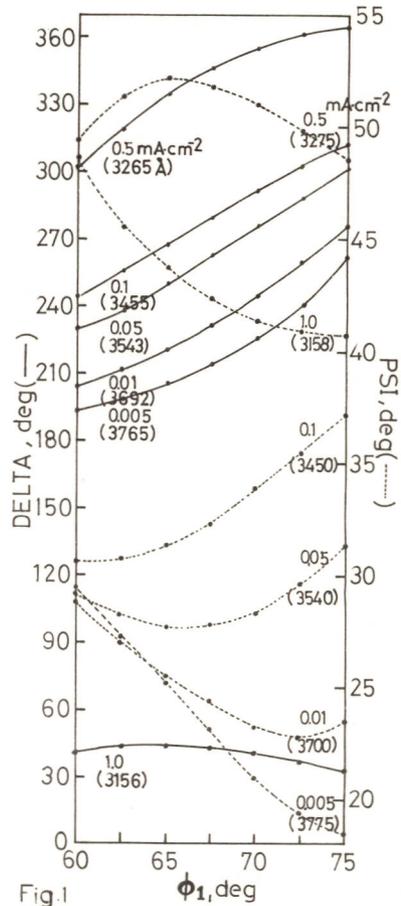


Fig. 1

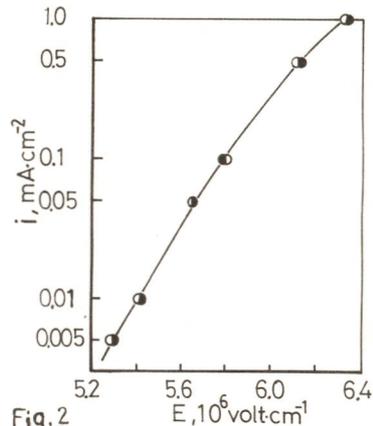


Fig. 2

C220 無電解 Ni-P合金メッキ皮膜の初期析出における微細構造

姫路工業大学 青木公二, 鷹野 修, 石橋 知
三菱レイヨン(株) 寺窪 仁, 大阪府立大学工学部 林 忠夫

1.[目的] 次亜リン酸塩を還元剤とする無電解Ni-P合金メッキ皮膜の初期析出における結晶粒子の生成形態を明らかにする目的でP含量の異なる浴を選び皮膜の微細構造を電子顕微鏡を主として用い直接透過観察, 電子線回折による検討を行った。

2.[方法] メッキ浴はクエン酸ナトリウムを錯化剤とした酸性, アルカリ性の4種を選びpHをそれぞれ6, 9にした。メッキ浴組成及び条件を表1に示す。素地には表面をPdで活

表1 メッキ浴組成及び条件

成分浴	I 浴	II 浴
NiSO ₄	0.1 mol/l	0.1 mol/l
NaH ₂ PO ₂	0.2 mol/l	0.2 mol/l
Na-Citrate	0.25 mol/l	0.15 mol/l
H ₂ BO ₃	0.5 mol/l	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	0.5 mol/l
pH	6, 9 (with NaOH)	6, 9 (with NH ₄ OH)
temp(°C)	80 ± 1	80 ± 1

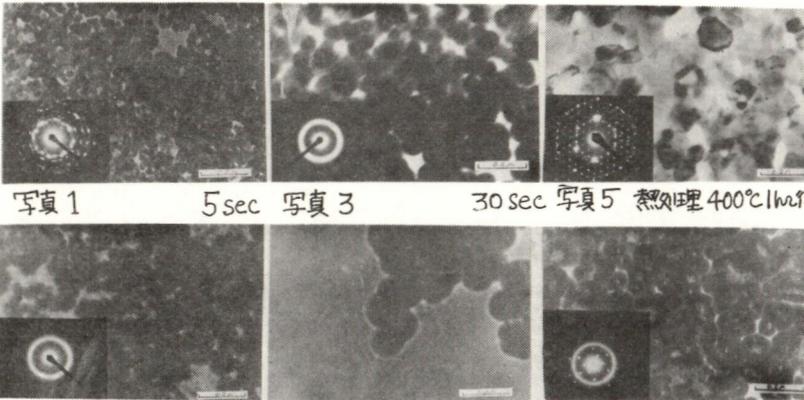
性化したガラス板又はホルムバル膜を用いて析出時間を変化させてメッキを行い、えられた皮膜を電子顕微鏡観察した。又X線回折曲線からニエラー式を用いてNiの結晶粒子径を概算し比較検討した。更に各種皮膜を熱処理をすることにより結晶粒子の変化, HCl溶解後の形態をも併せて観察した。

3.[結果] 各メッキ浴の析出速度, P含量及び結晶粒子径を表2に示す。どちらの浴ともpHが高いほど速度は大きく又P含量は低くなっている。電子顕微鏡観察の結果、いづれの浴からえられたメッキ皮膜も析出時間によって結晶粒子が成長するのでなく、きわめて微細な粒子が集合体

表2 各浴の析出速度, P含量及び結晶粒子径

	I-6	I-9	II-6	II-9
析出速度 mg/10cm ² /10min	2.7	8.0	5.4	17.8
P含量 wt%	8.8	6.9	7.4	5.4
結晶粒子径 ニエラー式(D)	13.2	16.9	13.0	21.5

を形成し、析出時間とともに集合体は他の集合体と合体して大きくなる。C-C-6浴からの結果を写真1 2 3 4に示す。ニエラー式から求めた結晶粒子径と写真1に見られる粒子径とはほぼ一致している。各浴から求めた集合体の大きさは一定膜厚において比較すると初期においては析出速度の大きいP含量の低い浴ほど大きく、Pが集合体の形成に大きく関係していると思われる。P含量の高い



I-6浴, II-6浴の初期状態ではNi₃Pの析出と思われる回折スポットがあらわれる。(写真1)熱処理によりNi₃Pの析出が認められる。(写真5)又HCl溶解後の皮膜からはNi₃Pらしい回折スポットがあらわれて

写真1 5sec 写真2 15sec 写真3 30sec 写真4 60sec 写真5 熱処理400°C1hr後 写真6 6N-HCl 1hr 溶解後 いる。(写真6)
[I-6浴からの析出時間の変化による写真] [各処理後の写真(I-6浴30sec)]

C221 NaBH₄ を用いる無電解 Ni-Co合金メッキ

大阪府立大学工学部 松岡政夫, 藤岡裕司, 林 忠夫

1 目的

NaBH₄を還元剤とするアンモニアアルカリ性のNi-Co-酒石酸浴の浴組成による析出速度ならびに析出物組成の変化を検討するために重量法によって析出速度を決定し析出物中のNi, CoおよびBの分析を行った。また, 各種条件において生成するニッケルおよびコバルト錯体の挙動を明らかにするためにポーラログラム法による研究を行い, さらに析出物組成と磁気特性の関係についても検討した。

2 方法

Ni-Coメッキの析出速度は50cm²のステンレス板を電解脱脂ならびに活性化処理を行ったのち, 各種条件のメッキ浴に30分間浸せきし, メッキ前後の重量変化から測定した。NiおよびCoの分析は析出物を硝酸に溶解したのち, 分光光度法により行い, ホウ素はアマルガム法によってNi, Coを除去したのちpHメーターを用いるマンニットアルカリ法により分析した。電流-電位曲線の測定には柳本P8-D型のポーラログラムを用い, 磁気特性の測定にはB-Hループ自動記録装置を用いた。

3 結果

3.1 金属塩の濃度比による影響; Ni-Coの析出速度は浴中のニッケル塩の割合が増加するにしたがって減少する傾向を示す。析出物中のNiの共析量はFig.1に示したように浴中の[Ni]/[Ni+Co]の値には比例しなく, 電析の場合と同様にコバルトが優先的に析出する。したがって, 本実験では[Ni]/[Ni+Co]の値が0.7と0.5の場合について浴組成による析出速度ならびに析出物組成の変化を検討した。3.2 浴組成による変化; Fig.2に示したように, NH₄Cl濃度の増加とともにNi-Coの析出速度ならびに析出物中のニッケル含有量は著しく増加するが, これとは対照的に, NaOH濃度の増加によって析出速度ならびにニッケル共析量は減少する。10mmまではNaBH₄濃度の増加によって析出速度は急激に増加するがそれ以上の濃度ではほぼ一定となる。このとき析出物中のNi含有量はほとんど変化しないがホウ素含有量は5%から8%まで増加する。3.3 ポーラログラム; Ni-Coの析出速度が極大になる浴のポーラログラムはFig.3に示すような2段波を生ずるがNH₄Cl濃度の減少あるいはNaOH濃度の増加によって第1波は減少し, 第2波が増大する。

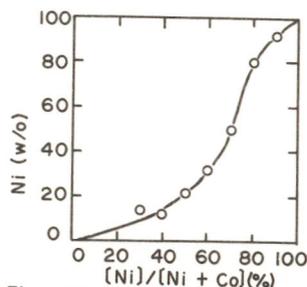


Fig.1 Effect of ratio of [Ni]/[Ni+Co] in the bath on the deposit composition

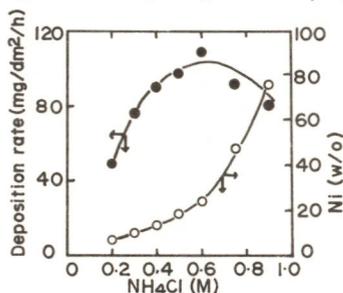


Fig.2 Effect of NH₄Cl conc. on the deposition rate and deposit composition

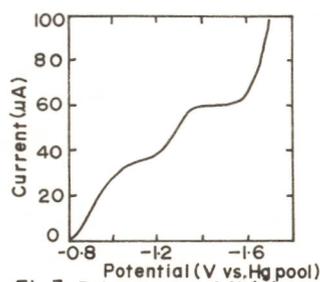


Fig.3 Polarogram of Ni(II) and Co(II) complexes

C 222 NaBH₄ を用いる無電解Niメッキ浴におけるTi⁺イオンの影響

大阪府立大学工学部 横井昌幸, 松岡政夫, 林 忠夫

目的、無電解メッキ浴の自然分解はメッキ反応の触媒毒となる界面活性物質を微量添加することによって防止されるが、同時に析出速度ならびに析出物にも大きな影響を与える。NaBH₄を用いるカセイアルカリ性無電解Niメッキにおいては、GorbunovaらによりTi⁺ Pb²⁺などの重金属イオンによる安定化効果が報告されている。本研究ではNi析出反応に及ぼすTi⁺イオンの効果を調べ、その作用機構について検討した。

方法、Table 1に示した浴を基本浴とし、NaBH₄およびTiCl₄濃度を変化させた。Ni析出および水素発生速度の測定値はメッキ浴20mlを用い、活性化処理したCu板(25cm²)を用いて行なった。析出物の表面状態は顕微鏡により観察した。析出電位は活性化処理を行った銅メッキ白金線電極を用い、分極曲線はH型セルで白金線にTi, Cu, Niをメッキした電極を用いて測定した。参照電極には酸化水銀電極を用い、60°Cで測定した。また放射性同位元素⁶²Tiを用いてNiメッキ中へのTiの共析量を測定した。

結果、水素発生およびメッキ速度はTi添加により著しく影響され、H₂/Ni比は添加量に比例して減少し、還元剤濃度に無関係にほぼ1に収束する。(Fig. 1および2)このメッキ系の析出反応はかなり複雑であるが析出速度に極大値が現れるのは、共析あるいは吸着したTiによりH₂Oの還元が抑制され相対的にNiの析出が大きくなるためと考えられる。析出電位はメッキ析出挙動とよい相関性を示し、析出が完全に抑制される領域では貴な電位から徐々にTi/Ti⁺の平衡電位である-730mVに収束し、Ni析出が起こる場合には-730mVより卑な電位を示した。Ti共析量はメッキ時間に比例して増大した。しかし、Ti⁺の高濃度側において共析量と浴中のTi濃度との比例関係が弱くなるのは水素の発生の抑制効果、および共析あるいは吸着したTiによりメッキ表面の活性が低下することによると考えられる。(Fig. 3)また分極曲線からTi上では、BH₄⁻酸化反応は起こらず、Ni析出反応も著しく抑制されることがわかった。

Table 1. Bath Composition (mol/l)

NiCl ₂	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	H ₂ NCH ₂ COOH	NaOH	NaBH ₄	TiCl ₄
0.04	0.16	0.10	0.30	Variable	Variable

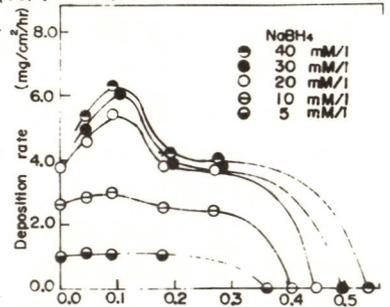


Fig. 1 Effect of TiCl₄ concentration on the deposition rate of Ni

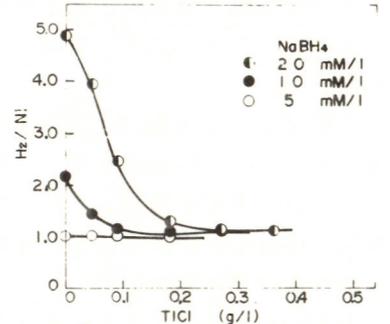


Fig. 2 Effect of TiCl₄ concentration on the ratio of H₂/Ni

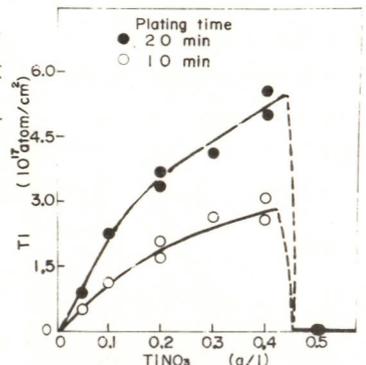


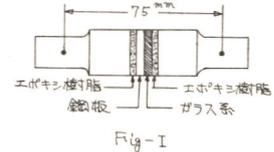
Fig. 3 Effect of TiNO₃ concentration on the codeposited Ti

C223 酸点交換金属イオンの鋼板素地に対する 密着強度について (第2報)

千葉大学工学部 鈴木 邁, 青木弘行, 江沢 洋

1 シリカ・アルミナの酸点に各種金属イオンを交換させ鋼板上に焼結した場合、金属イオン交換量の増大に伴ないガラス系と鋼板間の密着強度が向上することを見出し、すでに報告した。本報告は、その密着性の向上の要因を明らかにするためX線マイクロアナライザー (XMA) 等の機器によって解析し、その密着機構を説明することとを目的とした。

2. 使用した鋼板は極低炭素鋼板 (炭素含有率: 0.003%) で、ガラス系の組成は珪酸ナトリウム40%およびアルミナ25%のシリカ・アルミナ (コバルト交換量 0.45~5.49 mg / ガラス系 100 mg) 60%の組成比のものを使用した。焼成は810°Cの電気炉中で行なった。XMA測定装置は日本電子製JSM-U3型で、測定条件は加速電圧25KV, 吸収電流 $4 \sim 6 \times 10^8$ Aである。また、ガラス系と鋼板の密着強度は、島津IS-5000型引張り試験機によってFig-Iのテストピースを毎分1mmの速度で引張り試験を行ない、その密着性を評価した。



3 本報告では主としてコバルト交換のものについて報告する。ガラス-鋼板の境界面におけるコバルト濃度とコバルト交換量の関係、ガラス系への鉄の拡散量とコバルト交換量の関係をFig-IIに示す。境界面におけるコバルト濃度は、同一コバルト交換量で焼成時間が長くなるに従い増加する。また、同一焼成時間ではコバルト交換量の増大に伴ない境界面のコバルト濃度は高くなる。これに対し、ガラス系に拡散する鉄の量は、各焼成時間において、ある限定されたコバルト交換量で極大値をとる。この極大値以上の交換量では、交換したコバルトと素地鋼板との間で合金層を形成し、焼成時間を長くしても0.45, 0.91 mg / 100 mgの場合のように鉄はガラス系に拡散するのが抑制される結果を得た。表面合金層はXMA測定により解析した結果、合理的な組成比で形成されていることを確認した。

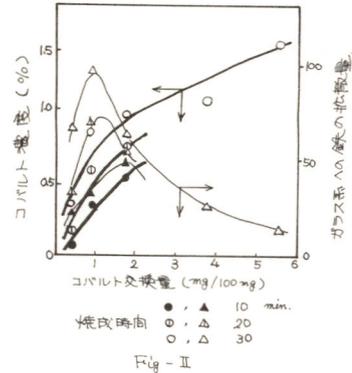
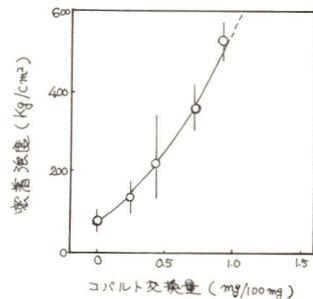


Fig-IIIは、ガラス系と鋼板の密着強度の測定結果である。密着強度は、コバルト交換量の増大に伴ない増大し、0.91 mg / 100 mg以上では密着強度がガラス自体の強度より大なることを示している。



XMA測定結果から境界面にコバルトと鋼板の合金層が広範囲に形成された結果、密着強度の向上がもたらされるものと判断した。また、密着強度の向上は、ガラス系と鋼板の単なる機械的な結合だけでなく、合金層形成による金属結合が生起する結果、従来のものにまさる値が得られるものと考えた。

C224 エチレンジアミン無電解ニッケル浴における添加剤効果

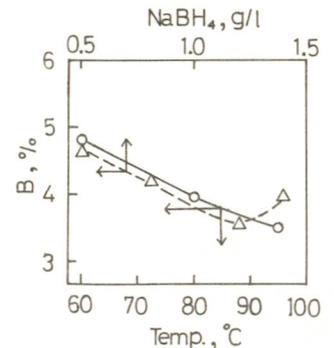
沖電気工業(株) 二瓶公志

早稲田大学理工学部 逢坂哲弥, 浅富士夫, 吉田 忠

〔目的〕 無電解ニッケルメッキ浴の還元剤としてホウ水素化ナトリウムを用いた場合のメッキ膜は微量のホウ素を含むが、次亜リン酸塩による場合よりもすぐれた性質を有し近年工業化されている。しかし、その基礎研究は比較的少ない現状である。演者らは、エチレンジアミンを錯化剤としたメッキ浴を用い、主に添加剤 (Tl^+ , Pb^{2+} , $(NH_2)_2CS$) の最適条件を求め、その作用機構やメッキ膜中のホウ素含量などを検討した。

〔方法〕 メッキ素地金属には銅板 (20cm^2) を用い、通常の前処理後活性化処理を行ない、1時間メッキした後の重量変化から析出速度を求めた。メッキ浴組成の決定は、主にメッキ析出速度、浴の安定性および皮膜外觀の如何によった。メッキ膜中のホウ素含量は、析出物を希硝酸に溶解後、水銀アマルガム法で銅およびニッケルイオンを電解除去し、マンニット法で決定した。電気化学的測定は、水銀/酸化水銀極を参照極としてポテンショスタットによる電位走査法によった。

〔結果〕 メッキ浴組成決定のため $Ni/(CH_2NH_2)_2$ モル比, $NaBH_4$ 添加量, 浴温度および添加剤濃度の各因子を変化させ析出速度との関係を検討したが、 $Ni/(CH_2NH_2)_2 = 7.2$ の時析出速度が速く、 $NaBH_4$ は 1.2g/l が適していた。浴温度は $80\sim 95^\circ\text{C}$ 範囲で最適であったが、図のように析出物中のホウ素含量が最少となる 95°C を採用した。浴の安定剤として Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{2+} および $(NH_2)_2CS$ を検討したが Bi^{2+} は不適当であった。 $TlNO_3$ を浴に添加すると浴は著しく安定となり、 $75\sim 175\text{mg/l}$ 濃度範囲で良好な光沢のある析出物が得られ、析出速度は $16\sim 17\text{mg/cm}^2\cdot\text{hr}$ が得られた。 $Pb(CH_3O_2)\cdot 3H_2O$ の場合、 $15\sim 88\text{mg/l}$ 濃度範囲が最適であり、析出速度は $11.5\text{mg/cm}^2\cdot\text{hr}$ であった。チオ尿素の場合は、半光沢な析出物が $0.05\sim 0.75\text{mg/l}$ 範囲で得られたが、析出速度が遅いため ($ca. 6\text{mg/cm}^2\cdot\text{hr}$)、 Tl^+ および Pb^{2+} に比してそれ程良好な添加剤とは考えられない。図にメッキ膜中のホウ素含量と還元剤量あるいは浴温度の関係を示したが、 $NaBH_4$ 1.2g/l 、浴温度 95°C が最もホウ素含量が少い。この条件をも加味して浴組成を決定した。最適浴組成における添加剤の役割を主に電流-電位曲線から検討したが、電極には Ni および Pt を用いた。 Pt 極上では Tl^+ または Pb^{2+} 添加により水素発生が抑制され、最適浴に $NiCl_2$ だけを含みぬ溶液では Tl^+ または Pb^{2+} の析出が起らず吸着層が完成する濃度が最適濃度であり、この濃度では Ni 極上でも Tl^+ または Pb^{2+} の析出が起らず、析出が生じる高濃度ではメッキ速度の低下がみられた。従って、活性化処理を行ったメッキ素地において Tl^+ あるいは Pb^{2+} が吸着層を形成した状態が浴を安定化させ最適条件を与えるのであろう。



Effects of temperature or $NaBH_4$ on boron content of deposits.
 $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 30g/l, $NaOH$ 40g/l,
 $(CH_2NH_2)_2$ 60ml/l, $TlNO_3$ 0.1g/l,
 $pH=14$, o: B content vs. temp.,
 with $NaBH_4$ 1.2g/l, Δ : B content
 vs. $NaBH_4$, at 95°C .

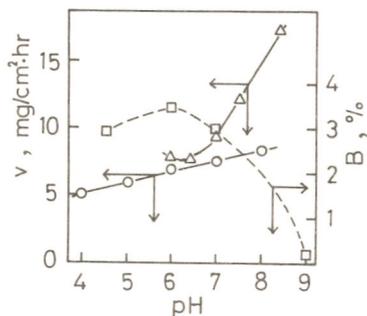
C225 還元剤 DMAB による無電解ニッケル浴

沖電気工業(株) 二瓶公志, 沢井秀夫
早稲田大学理工学部 逢坂哲弥, 芳武 章

〔目的〕 ホウ水素化合物を還元剤とする無電解ニッケルメッキにおいて, NaBH_4 のかわりにボラザン誘導体を用いると浴の pH 範囲が広くなり, NaBH_4 の場合の欠点を幾分減少できる。本研究では, 還元剤にジメチルアミンボラン (DMAB) を用い, マロン酸を錯化剤とする酸性浴の最適浴組成を決定し, メッキ膜の状態, ホウ素含量などを考察する。

〔方法〕 メッキ素地には厚さ 0.2 mm の銅板 (20 cm²) を用い, 通常の前処理後活性化処理を行い, 1 時間メッキした後の重量変化から析出速度を決定した。メッキ膜中のホウ素含量は, 析出物を希硝酸に溶解し水銀アマルガム法で銅およびニッケルイオンを電解除去後マンニット法で決定した。析出物の表面状態の観察は金属顕微鏡とレプリカ法による電子顕微鏡によった。また, 析出物を各温度で熱処理したものを X 線回折により検討した。電気化学的測定は, 飽和カロメル電極を参照極としてポテンショスタットによる電位走査法によった。

〔結果〕 メッキ浴組成は $\text{Ni}/\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ モル比, NiCl_2 濃度, 添加剤濃度, DMA B 濃度, 浴 pH および浴温度などの各因子を変化させ, その時の析出速度および外観から主として決定した。 $\text{Ni}/\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ モル比は添加剤が存在しないと約 10 以上ではじめて良好なメッキ膜が得られるが析出速度は極めて遅い (ca. 1.3 mg/cm²・hr)。安定剤として Tl^+ を添加するとこのモル比は 3 付近が最適となり, 析出物も良好で析出速度の増加がみられた (ca. 8 mg/cm²・hr)。 TlNO_3 は 60~90 mg/l が最適濃度で, これより少ない場合は析出物がはく離し, 多くなると無光沢となる。 $\text{Ni}/\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 比を 3 とし NiCl_2 と $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 濃度を变化させた結果, NiCl_2 量は 0.10~0.16 M/l が適当であった。DMA B 量の増大に伴いメッキ速度および析出物中のホウ素含量が増大したが, DMA B 0.10 M/l 以上で浴の自己分解が起るので 0.06 M/l の値を採用した。pH 変化についての例を図に示したが, pH 増加に従い析出速度も増大する。しかし, pH 8.0 以上では浴が不安定となるので析出物外観も考慮して pH = 6.0 の浴を採用した。浴温度上昇に伴ない析出速度も増えるが, 70°C 以上では DMA B の分解が大きくなるため 70°C が最適と考えた。電子顕微鏡によると最適条件による析出物が, 他の表面に比して最も平滑であった。電気化学的測定法により DMA B の反応の pH, 温度および添加剤の影響を検討し, 反応機構を考察した。



Effects of pH on plating rate and boron content of deposits.

NiCl_2 0.126 M/l, malonic acid 0.378 M/l, DMAB 0.06 M/l, pH was controlled with NH_4OH , 70°C, ○: without TlNO_3 , △: with TlNO_3 70 mg/l.

C226 イミノジ酢酸浴を用いた銅無電解メッキ

東京工業大学 大野 溥, 向 正夫

1. 目的. 近年無電解メッキ技術が普及し、とくに電子工業部品の製作に有用なメッキ法となった。すでに筆者らも無機材質上への銅無電解メッキを試み、イミノジ酢酸浴(以下IDA浴と略記)から銅の無電解メッキを検討したが、今回は素地に新金属材料として注目されている4タンEとりのため、4タンEは軽く、耐食性、弾性に富むが、安定な酸化皮膜で覆われているので、密着性のメッキが困難である。しかし4タンEに接触抵抗の小さい金をメッキできれば、バネ接点への応用が考えられる。そこで4タンE上にIDA浴からの銅無電解メッキを検討した。また錯化剤としてのイミノジ酢酸の溶液の観察を含めて溶液状態と無電解メッキの関連について検討した。

2. 方法. 一般に銅無電解メッキの反応は、銅錯イオンの解離反応と還元剤による銅イオンの還元反応から成り立っているが、この場合無電解メッキとしては(1)銅錯イオンの解離、(2)還元剤の基板への拡散、吸着及び酸化反応、(3)基板への還元された吸着原子の結晶組み込みなどの要過程が考えられる。そこで銅無電解メッキ液の慣用浴であるEDTA浴と筆者らのIDA浴を対比させながら、それぞれの組成と電導度や吸収スペクトルの観察からこれらの浴中の銅イオンの溶液状態を考察し、銅無電解メッキ速度との関係を検討した。

浴組成や析出条件は、これまでの実験結果で求められ組成、すなわちIDA浴では $\text{CuSO}_4 : 0.026 \text{ M/l}$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 : 0.12 \text{ M/l}$ とし、還元剤には $\text{HCHO} : 0.9 \text{ M/l}$ を配合して、温度 40°C で無電解メッキをおこなった。EDTA浴では $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} : 0.12 \text{ M/l}$ とし、その他はまったくIDA浴と同様とした。つきに4タンEの予備処理としてその安定な酸化皮膜を除くためにHF処理を試み、慣用の感応化、活性化処理の有無が析出に及ぼす影響を観察した。また吸着能や触媒活性を異にする銅、ニッケル、白金、金などを基板とする場合の析出についても検討した。またIDA浴からの銅の析出反応を局部分極曲線の測定から考察した。最後に本無電解メッキによって4タンE上に密着性の良い銅を析出させたものを金の電気メッキをおこなった。その断面拡大観察をおこなった。

3. 結果. (1) 4タンE上への無電解銅メッキ浴としてIDA浴はEDTA浴よりも析出速度、密着性に優れていること、(2) これは還元剤ホルマリンの弱い還元力がIDA浴中の銅錯イオンの解離速度と適当に対応していること、(3) 4タンEの予備処理としてHF浸漬は有効で、従来の感応化、活性化処理は必ずしも必要としないこと、(4) 本法により4タンE上に金を密着性よく、厚く電気メッキ出来たことなどの結果が得られた。

C227 エチレンジアミン電解浴からのCu-Zn合金の電析

長崎大学工学部 坂本芳一, 山下文雄, 高尾慶蔵

1. 目的 黄銅メッキ浴の開発としてエチレンジアミン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、次いで電析物の組成、電流効率、結晶構造および電着状態に及ぼす電析条件の影響について検討した。

2. 方法 電解浴はM. S. Shapnik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。エチレンジアミン30%, 硫酸45%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、 $Cu + Zn = 0.2 \text{ mol/l}$ とした溶液であり、 $pH = 7.5$ とした。電解は上記の浴を用い浴温20, 40°C, 陰極電流密度10, 30, 50, 70 mA/cm^2 として、攪拌下で所定時間行なった。電析物の分析はポーログラフ法で行ない、結晶構造はX線回折法で同定した。

3. 結果 陰極分極挙動; CuとZnの単純塩浴の平衡電位の差は約1100 mVであるが、エチレンジアミンを添加することによってCuの平衡電位が著しく卑に移行し、逆にZnのそれほわずかに貴に移行して両金属の平衡電位の差は小さくなり、同時析出が可能になることが確認された。エチレンジアミンの添加によるCuの著しい分極作用は安定なキレート錯体を形成するためと考えられる。硫酸の添加はZnの分極をわずかに減少させる効果があるが大部分は緩衝作用をしていると考える。次に浴温の影響は温度上昇によって分極が減少し、平衡電位はより貴な値となる。

2) 電流効率; Cuの電流効率は一定電流密度ではZn含量の高い浴ほど減少する。同一組成の浴では電流密度の増大とともに減少し、浴温が高くなると増大する。一方Znの電流効率はCuのそれとは逆の傾向にある。全電流効率は電流密度の増大とともに減少する傾向がある。

3) 電析物の組成; 電析物中のZn濃度は浴中のZn濃度の増大とともに増大する。同一組成の浴では電流密度の増大とともに析出物中のZn濃度は浴中のZn濃度に接近するように増大する。一定電流密度では浴温の上昇とともに析出物中のZn濃度は減少する。

4) 電析物組織; 電析物の組織はZn含量の低い浴から析出したものは α 相であり、この α 相は低電流密度であれば高い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。 α 相の固溶限は平衡状態図のそれと大約同一であり、その固溶範囲内ではVegardの法則が成り立つ。さらにZn含量の高い浴からは $(\beta + \beta_1)$ 相が優先的に析出し、この $(\beta + \beta_1)$ 相は高電流密度であるほど析出しやすい。

5) 電析物の微視的歪; α 相の微視的歪は析出物中のZn含量の高いものほど大きく、浴温は20°Cよりも40°Cのほうが微視的歪は大きい。電流密度の影響は明らかではない。

6) 電析物の光沢; Zn含量の低い浴で、低電流密度で電析したものの表面は光沢が良く、Zn含量の高い浴および高電流密度で電析したものの表面は光沢がなくなり、灰色の粉末状となる。なお浴温が高い方が光沢領域は広い。

(1) M. S. Shapnik, L. I. Logunova, and G. S. Vozdvizhenskii ;
Zashchita Metallor, Vol. 8, No. 3, P 347 (1972)

C228 銅電析における転位密度ならびに配位子の影響

九州工業大学 細川邦典, 津留 豊, 岡崎謙二

1) 目的 銅単結晶 {111} 面を用い, 各種電析浴液からの銅の電析において, 銅単結晶の転位密度と, 銅イオンの配位子が核発生, ならびに結晶成長に与えるおの影
響をおよぼすやを検討した。

2) 方法 単結晶の面方位を背面反射ラウエ法を用いて決定した後, Acid-Cutler で {111} 面を切り出し, この試片の面方位を確認したのち 2000 着エタリー紙により面方位を修正し, 電解研摩により表面の歪をとり除き, 電析のための電極試料とした。また転位密度の増加は Defocusing により, エッチピットの数から確認した。電析浴液には次の 4 種を用い, 電析前に 30 分間の予備電解で不純物の除去を行った。

- (1) $0.4M CuSO_4 \cdot 5H_2O + 0.51M H_2SO_4$ (2) $0.06M CuSO_4 \cdot 5H_2O + 0.3M C_2H_3O_4 \cdot 2H_2O$ (pH 4.5)
(3) $0.4M CuSO_4 \cdot 5H_2O + 0.81M$ イソピリジン (4) $0.4M CuCN + 0.81M KCN$

各種浴液中において, 電極試料に定電流 one-pulse を通じて電析させ, その際の過電圧の経時変化をシンクロスコープで観察し, 電流密度-過電圧曲線を作成するとともに, 電析面は顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡で観察した。

3) 結果 電析浴 (1) では, 過電圧 η と電流密度 i との間に電荷移動過程が律速となる関係がみられ, 結晶化過程を特徴づけることは困難であるが, 転位密度の増加は, 過電圧を増加する傾向にある。

電析浴 (2) では, 比較的転位密度の小さい試料では, 300 mV の過電圧まで $1/\eta$ が $\log i$ に比例し, 初期過電圧が主として核発生に使われている。また転位密度の高い試料では 200 mV の過電圧まで電流密度 i と η^2 の間に比例関係があり, 主として結晶成長過程が支配的である。

電析浴 (3) では, 転位密度の小さい試料において, 過電圧 50 mV までは電流密度 i と η^2 との間に比例関係があり, 50 mV から 200 mV の過電圧領域において $1/\eta$ が $\log i$ に比例する関係にある。これは過電圧の増加により結晶化過程が, 核成長から核発生へと移るという過程を表現している。また転位密度の高い試料では 200 mV の過電圧まで電流密度 i と過電圧 η の間に比例関係が観察された。

電析浴 (4) では, 低過電圧領域において電流密度 i と過電圧 η の間に比例関係がみられ, 転位密度の増加は過電圧を減少する方向に働いている。またエッチピットを有した試料を電極とした場合では, 上記領域において電流密度 i と η^2 の間に比例関係がみられ, 初期過電圧は結晶成長に至るまで消費されていることを示す。また 30 mV から 100 mV の過電圧領域では, $1/\eta$ と $\log i$ の間に比例関係がみられ, 結晶核生成過程が支配的となり, ていることを示す。

文献

J. D. LIVINGSTON, J. Appl. Phys., 31, 1071 (1960)

C301 (NaPO₃)_n で処理した酸化鉄の保磁力

東京電気化学工業(株)開発研究所 伊藤福蔵
東京工業大学工学部 兼子 正, 佐藤 実

1. 中間酸化状態の針状酸化鉄に (NaPO₃)_n の被着処理を行なうと保磁力 H_c がいちじるしく増大することについてはすでに報告した¹⁾ 本研究では粒状の酸化鉄について (NaPO₃)_n により処理を行なった場合の H_c, 磁化 σ の変化などについて述べる。

2. 試料酸化鉄は FeSO₄·7H₂O を原料として常法により製造された粒状の Fe₃O₄ 粉末 (平均粒径 0.1 ~ 0.2 μ) を, 空气中 120 °C で 0 ~ 500 丸保持して造った。この酸化鉄に 6 ~ 50 % の (NaPO₃)_n 水溶液を加え, 十分にかき混ぜたのち室温においてデシケーター中に 24 丸放置し, ある程度の水分を除去したのち 0.4 mmHg の減圧気中で 100 ~ 300 °C の熱処理を行なった。H_c, σ などは試料振動型磁気計により最大磁場 5000 Oe で測定した。

3. Fig. 1 に NaPO₃ と酸化鉄との重量比 0.6 において, 100 °C で処理した結果を示す。H_c は Fe²⁺/Fe³⁺ が 0.1 程度において最大となり, 未処理酸化鉄の 2.6 倍に増大していることがわかった。Fe²⁺/Fe³⁺ に対する H_c 増大の傾向は針状酸化鉄の場合¹⁾ と同様であった。このことは H_c の異常増大が形状異方性にもとづくものではないことを示している。Fig. 2 は H_c と σ との関係を示す。H_c の極大を示す NaPO₃ と酸化鉄との重量比 0.5 において σ は極小を示す。これより H_c の増大が磁化機構と関連の深いことがうかがえる。Fig. 3 は処理温度 100 ~ 300 °C における H_c と NaPO₃ との関係を示す。重量比 0.5 付近では処理温度 150 °C の場合に H_c は最大となるが, 重量比 2 付近では処理温度が高くなるとともに H_c は大となる。このことは鎖状の (NaPO₃)_n が熱処理により (NaPO₃)₃ に変態することと関係があると考えられる。

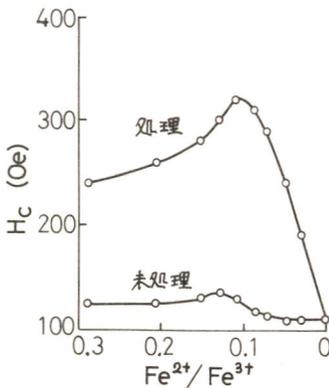


Fig.1 Fe²⁺/Fe³⁺ と H_c の関係

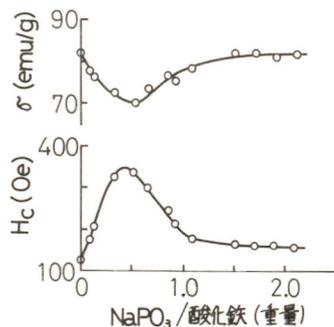


Fig.2 H_c, σ と NaPO₃ との関係

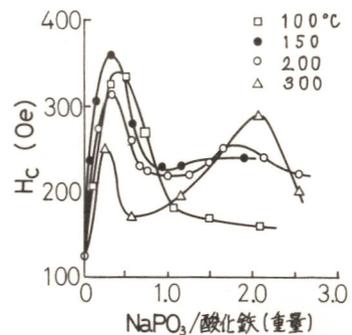


Fig.3 H_c と熱処理温度との関係

1) 伊藤, 佐藤, 粉体粉末冶金 34 大会講演概要集 (1974).

C302 ポリリン酸塩で処理した酸化鉄の保磁力の異常増大

東京電気化学工業(株)開発研究所 伊藤福蔵
東京工業大学工学部 佐藤 実

目的 針状酸化鉄に $(NaPO_3)_n$ の複着処理を行なうと保磁力 H_c がいちじるしく増大し、磁化 σ が H_c に反比例して減少することについてはすでに報告した¹⁾。本研究では上記の針状酸化鉄を $Na_5P_3O_{10}$, P_4O_{10} により処理を行なった場合の H_c について述べる。

実験 針状酸化鉄は常法により α - $FeOOH$ を全て合成した Fe_3O_4 (長さ 0.8μ , 形状比 $1/8$)の粉末を空气中で $0\sim 880$ ル, $80^\circ C$ に保持して造った。このなかから Fe^{2+}/Fe^{3+} が 0.12 の酸化鉄を選び、これに $Na_5P_3O_{10}$ または P_4O_{10} を、その濃度が 15% となるよう水を加え十分にかきまぜた後室温で徐々に減圧乾燥した。 0.4 mmHgまで減圧した後加熱し、 $100^\circ C$ で 5 min間保持したのち放冷し試料とした。 H_c, σ などは試料振動型磁力計により最大磁場 5 KOeで測定した。

結果 $Na_5P_3O_{10}$ により処理した場合の保磁力の変化をFig. 1に示す。 H_c が変化する傾向は $(NaPO_3)_n$ の場合¹⁾とは異なり極大値が2ヶ所認められた。 $Na_5P_3O_{10}$ と酸化鉄との重量比が 1.5 および 3 付近で H_c は極大を示し、重量比 5 程度で H_c の変化が認められなくなる。 P_4O_{10} により処理した場合の H_c をFig. 2に示す。 P_4O_{10} と酸化鉄との重量比 1.3 程度までの H_c は未処理の場合よりも低下し、これ以後増大し重量比 5 程度において最大となる傾向を示す。 $Na_5P_3O_{10}$, P_4O_{10} ともに H_c の最大値は $(NaPO_3)_n$ の場合とほぼ同一とみて差支えなさそうである。水溶液中の P_4O_{10} は加水分解し、そのうち 15% がトリポリリン酸となることが知られている²⁾。 P_4O_{10} と酸化鉄との重量比 6 は P_4O_{10} 水溶液中のトリポリリン酸と酸化鉄との重量比がほぼ 1 の場合に相当し、 $(NaPO_3)_n$ または $Na_5P_3O_{10}$ と酸化鉄との重量比が $1\sim 2$ において H_c が最大となることとほぼ一致する。 $(NaPO_3)_3$ では H_c 増大を生じないこと、 $(NaPO_3)_n$ においては平均鎖長の異なる場合においても H_c には大きな差異が認められない¹⁾ことなどから、 H_c の増大は鎖状構造をとるポリリン酸により生ずると考えられる。 P_4O_{10} による処理の場合、重量比 1.3 程度までは H_c が未処理の場合より低下するが、これは加水分解により生じたメタリン酸により酸化鉄粒子の表面が侵されるため、 Fe_3O_4 - β - Fe_2O_3 系の間酸化状態においてすでに知られる H_c の増大³⁾が消失するためと思われる。 $Na_5P_3O_{10}$ または P_4O_{10} により

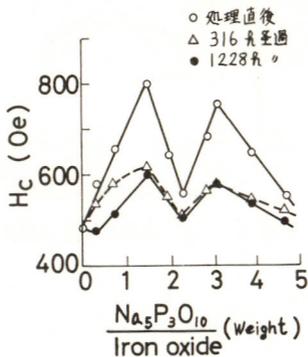


Fig. 1 保磁力と $Na_5P_3O_{10}$ との関係

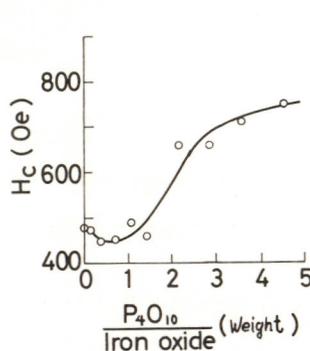


Fig. 2 保磁力と P_4O_{10} との関係

り $100^\circ C$ で処理した試料の H_c は水洗により元の値付近まで低下する。 $Na_5P_3O_{10}$ により $100^\circ C$ で処理した試料の H_c は空气中に放置すると 500 ル程度で緩和した。

- 1). 伊藤福蔵, 粉体粉末冶金 34大会講演概要集
- 2). 柴田, 木村, 無機化学全書 10-6, リン.
- 3). 並河, 佐藤, 今岡, 新原, 電気化学, 31, 37(昭38)

C303 エピタキシャル成長法によるCrO₂薄膜の作製

東京工業大学工学部 石橋正三, 並河 建, 佐藤 実

1. ルチル型結晶構造をもつCrO₂は、フェロ磁性、金属電気伝導性を示すなど興味ある酸化物である。その微粉末はCr₂O₃を高酸素圧下で熱分解することによって合成できるが大きなCrO₂単結晶の育成は、CrO₂の化学的安定性が低圧において必ずしも良好でなく、融点も高いため困難とされている。このため、エピタキシャル法により単結晶薄膜を作成し、磁気光学特性を測定する目的でつぎの実験を行なった。

2. 高圧反応容器は、内容積3mlの Hastelloy C を材質としたものを用い、この中に白金るつぼを装填した。育成基板面は、ベルヌーイ法により育成したルチル単結晶(110)および(001)を用い、白金るつぼ上部にホルダーを用いて固定した。薄膜作成条件¹⁾は、基板温度400℃ 容器内酸素圧力300~350 kg/cm²に設定し、この酸素圧力を発生するために必要な量のCr₂O₃を充填した。熱分解過程における昇温速度は2および4 °C/minとした。

3. ルチル単結晶(110)上にエピタキシャル成長させた薄膜表面の電子顕微鏡写真を図1に示した。薄膜は、c軸方向によく成長し、良好な配向を示している。この膜の反射電子線回折の結果(図2)より、薄膜はCrO₂単結晶であり基板面(110)と平行な方位を有していることが明らかになった。この薄膜の膜面内の[001]より、[110]へ印加磁場方向を変化し測定した磁化曲線を図3に示した。[001]で測定したものは、角形性の良好な磁化曲線が得られた。つぎに単結晶(001)上に成長した薄膜もCrO₂単結晶であり、基板と平行な方位を有していることが明らかになった。

これらの薄膜について、磁性の温度変化、磁気光学特性について言及する。

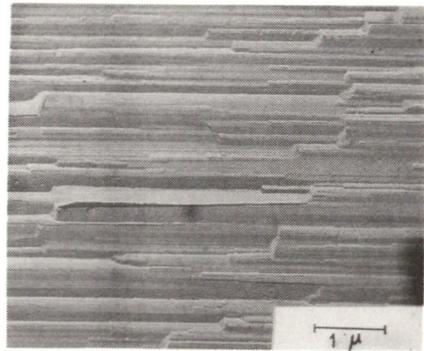


図 1.

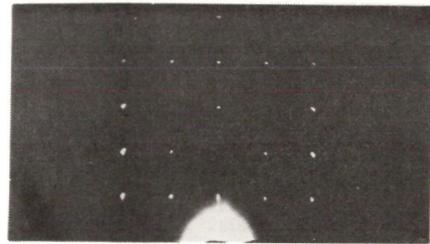


図 2.

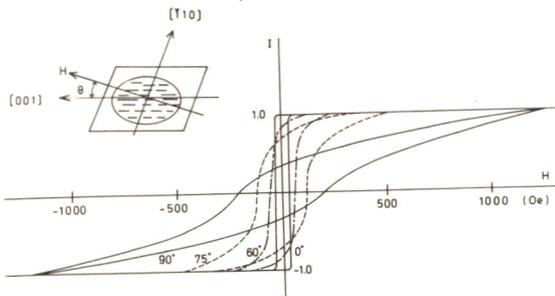


図 3.

文献 1) 並河建, 佐藤実: 日化, N01 (1975) 52

C304 湿式法によるバリウムフェライトの合成と磁気特性

東京工業大学工学部 呉 在熙, 並河 建, 佐藤 実

目的 現在バリウムフェライト ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 磁石材料は乾式法で合成されている。本研究では1 μ 程度の $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を合成するため、湿式合成法を選び、その合成条件と物性との関係を検討した。磁気特性に影響を与える主要な因子として共沈の際のpH値、添加剤の濃度および熱処理温度などを採り上げ、これらの合成条件と磁気特性との関係を説明することを目的とした。

方法 出発原料としては水に対する溶解度が大きい $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた。 BaO と Fe_2O_3 のモル比を1:5.5とするために $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.67 g と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20.32 g を水 150 ml に溶解し、この混合水溶液に NaOH 水溶液と添加剤として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を加えて、室温で共沈させた。合成にさいしては溶液のpHを10.3~13.5になるように NaOH を加え、添加剤の量は塩化バリウムに対するモル比で0~3とした。得られた沈殿を380 r.p.m. でかきまぜながら1時間加熱沸騰させて熟成した後、十分にデカンテーションを行なって、塩化ナトリウムなどの不純物による影響をできるだけ避けるように努めた。これを100℃にて8時間乾燥した後、空气中で熱処理を行ない粉末試料を作成した。

結果 合成した粉末試料の磁気特性は $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相の発生によって強く影響を受けることがわかった。共沈の際のpHは大きいほど磁気特性は改善されるが、添加剤を加えないときにはpH 13.5 になっても $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相の析出が認められた。これは共沈の際にバリウム塩が完全に沈殿しないために、組成がバリウムより鉄過剰となり、これが $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相となって析出するものと考えられる。pHを変えたときの試料の飽和磁化(σ_s)と添加剤 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の濃度との関係を図1に示す。添加剤を加えた場合にはpHによる影響はより大きく現われ、pHが高いときには $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の濃度の増加によって飽和磁化は大となり、低いときには濃度の増加によって $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相が増加し飽和磁化は低下した。pH 13.5 のとき $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に対して等モルの $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を加えることによって $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の単一相がX線的に得られ、この場合に最も良好な磁気特性を示した。共沈法による粉末試料の熱処理特性は950℃から急に飽和磁化が増加し始めるが、この点ではいまだ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の残留が認められた。1000℃になると $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相は認められず、平均粒径0.5 μ の $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 単一相となり、最もよい磁気特性が得られることがわかった。

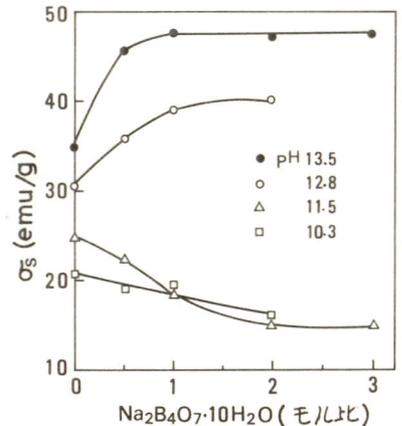


図 1

C305 臭化第一銅 — 臭化有機アモニウム混合物の性質(I) イオン伝導性について

松下電器産業(株)中央研究所 関戸 聰, 中井宗明, 二宮義人

1. 目的

臭化第一銅に臭化メチル—ヘキサメチレンテトラミン (TA と略称)、あるいはトリエチレンジアミン (DA) を加えて加熱処理を行なうと高い銅イオン伝導性をもつ固体電解質ができることが報告されて¹⁾いる。室温附近でP型半導体的挙動を示す臭化第一銅がこのような処理を行なうと何故高いイオン伝導性を示すのか、また、加熱条件の影響も明らかではない。本報ではこの疑問の解明と目指して混合物の示差熱分析、熱天秤、X線回折を行ない、伝導性との関連を検討した。

2. 方法

原料 CuBr は試薬特級 (純度 99.8% 以上) と 160°C で加熱乾燥したものを用い、臭化有機アモニウムは、エタノール中に TA、あるいは DA を溶解し、臭化メチルを加えて合成し、エタノール洗浄後、50°C でアルコール臭がなくなるまで乾燥したものを²⁾用いた。混合は乳鉢で微粉砕して行なった。

実験 原料および混合物の示差熱分析、熱天秤測定と予備的に³⁾行ない、加熱温度と分解の起る温度以下に定め、加熱中の成型物の変化をX線回折で、電導率の変化を1000Hzの交流LCRメーターで追跡した。電導率が最大一定になつた後、Wagner法による電子輸率の測定、電導率の温度変化と室温放置中の変化の測定も併せて行なった。

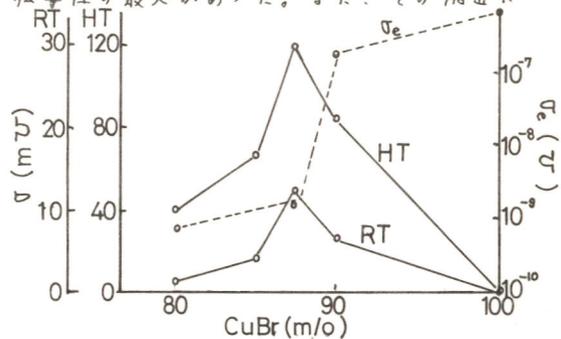
3. 結果

TA系を160°Cで加熱すると原料と異なる結晶が表れ、やがて軟化の起ると共に回折線がブロードとなり非晶質化が行なわれる。145°Cで100hr加熱しても非晶質化は行なわれない、伝導率も160°Cの場合の約2%にとどまつた。

DA系では230°Cまでは軟化の起らず非晶質化が行なわれない。分解温度を越えて245°Cで加熱するとTAと同様に軟化、非晶質化が行なわれる。

温度が高く、また長時間加熱するほど、固溶化するCuBr含量が大となる。固溶化しな⁴⁾いCuBrはD型で存在し、その分多⁵⁾いほど電子輸率が高くなる。TA系160°C、DA系230°Cの加熱では、共にCuBr 87.5%の所にイオン伝導性の最大があつた。また、その附近に伝導の活性化エネルギーの最小があつた。

放置によってTA系ではイオン伝導性の劣化は起るが、DA系では劣化が起らない。次報で示すように、放置すると熱起電力がCuBrの場合におけるように大になるところからCuBrの再析出が起るためと考えられる。



1) 高橋, 山本, 池田, 日化27年会予稿集P178(1972); 高橋, 山本, 池田, 若林, 日化28年会予稿集P657(1973)

C306 臭化第一銅—臭化有機アムモニウム混合物の性質(II) 熱起電力について

松下電器産業(株)中央研究所 関戸 聡, 中井宗明, 二宮義人

1. 目的

固体電解質の熱起電力を測定する試みとしては、従来ハロゲン化銀に因して主に行なわれている。筆者らは高イオン電導性を示す臭化第一銅—有機アムモニウム系固体電解質の熱起電力を測定したところ、半導体の熱起電力と同等又はそれ以上の値を示すことを見出した。そこでこの固体電解質の熱起電力の試料形状依存性、電極材料の影響について検討し、熱起電力生成の原因について若干の考察を加えた。

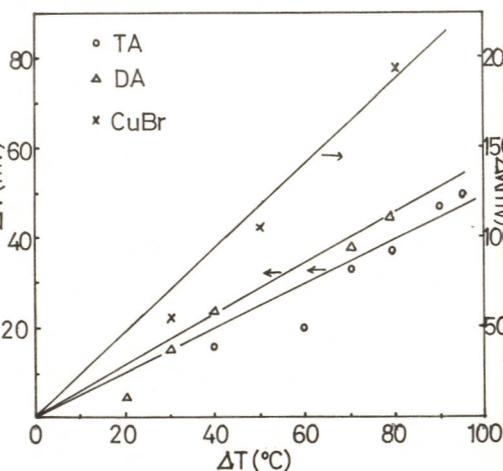
2. 方法

N-メテルヘキサメチレンテトラミン(以下TAと略す)、N,N'-ジメチルトリエチレンジアミン(DA)と臭化第一銅をそれぞれ臭化第一銅が87.5 mol%、90 mol%になるように混合し、それぞれ160°C、230°Cで加熱反応させた。試料は反応物を乳鉢にて粉砕したものを油圧プレスで成型し、電極としては上下面に銅カップをかぶせたものを使用した。

熱起電力の測定は一方の電極をオイル浴に浸漬させ、他方の電極との間の熱起電力をインピーダンス変換器を介し、記録計にて行なった。

3. 結果

TA系、DA系について熱起電力を測定した結果を図に示す。横軸は室温とオイル浴温度の差、縦軸は初期残留起電力とオイル浴浸漬時の熱起電力の差である。起電力の向きは常に高温側が負となり、熱起電力は温度差に対しほぼ比例関係を示す。形状依存性については、電極面積依存性はあまり見出されなかったが、長さが増すにつれ熱起電力が増加する傾向が見られた。これは薄いと熱伝導が速いため、電極の上下面の温度差が実際には小さくなり熱起電力も小さくなるものと考えられる。試料を長期放置したものの熱起電力を測定すると初期より大きい値が得られる。X線回折より臭化第一銅のピークが現われたことより、臭化第一銅のみの熱起電力も測定した。その結果放置後の試料は臭化第一銅のみと似た挙動の熱起電力を示す。一方臭化第一銅はP型半導体とも考えられ、熱起電力の向きは高温側が負になることが知られている。他のハロゲン化第一銅についても同様の測定したところ、その大きさは半導体の熱起電力に関する理論から予想される大きさとほぼ一致した。そこでキャリアが銅イオンである初期の試料についても同様の考え方で、熱起電力の向きおよび大きさについても説明できる。



i) 河口武夫, 「半導体の化学」 丸善, 1974

C 307 硫化亜鉛系けい光体の摩砕方法による物性変化の比較

東京工業試験所 関根忠雄, 小寺嘉秀, 米村道子, 氏家誠一

1 硫化亜鉛系けい光体を摩砕すると粒径の減少, 結晶構造の変化などに伴って, 顕著な輝度劣化などの物性値に変化が起る。この場合摩砕を乾式で行なう湿式かによってけい光体の物性値に差異が生じる事が予想される。この系のけい光体を乾式及び水を摩砕媒体とした湿式で摩砕し, 輝度などの光学的性質と結晶構造の変化を調べ, 両方式の摩砕がこの系のけい光体の物性値に及ぼす効果を比較した。

2 試料の銅, 銀およびマンガンを付活した六方晶系のけい光体を塩化物融剤を用い, 1100~1300°Cで2時間空気中で焼成して調製した。摩砕はメノール製の容器とボールを供えた電磁式実験用超微粒子粉砕機を用いて, 湿式摩砕時には試料粉末約5grに10mlの蒸溜水を加えて摩砕を行った。輝度および発光スペクトルは分光器で測定し, 結晶構造はX線ディフラクトメーターを用いて測定した。

3 乾式摩砕した場合には一般の摩砕時に観察される様に摩砕時間の経過と共に粒子径が減少し, それに伴って発光輝度の劣化が生ずる。また水を摩砕媒体とした湿式摩砕でも摩砕時間の経過と共に発光輝度の劣化を示した。この傾向は銅, 銀およびマンガンを付活した試料で類似しているが, 湿式摩砕の場合には乾式法に比較して発光輝度の劣化は少なかった。また摩砕した試料を仮焼した時の仮焼温度に対する発光輝度の回復の傾向は両方式共に同じ傾向を示した。

発光スペクトルは銅または銀で付活した試料で乾式摩砕の場合には摩砕による $\alpha \rightarrow \beta$ の結晶転位が起り, 発光スペクトルのピーク波長が長波長側へ移動する。他方湿式摩砕の場合には結晶転移を起し難いため発光スペクトルのピーク波長の長波長側への移動も僅かであった。マンガンを付活した試料では発光スペクトルのピーク波長は乾式および湿式摩砕で殆んど移動することなく, ほぼ一定値であった。仮焼した場合のピーク波長の移動は各付活剤の試料で殆んど認められなかった。しかしながら $\beta \rightarrow \alpha$ 転移域以上の温度での仮焼ではピーク波長が摩砕前の試料のピーク波長に戻る傾向を示した。

乾式および湿式摩砕の試料の結晶構造は α 型の回折パターンを示している。湿式摩砕の場合には $\alpha \rightarrow \beta$ への転移の進行が遅く, 回折線は α 型結晶からのものと一致しており, これらの回折線の強度比より求めた α 型結晶の残存率は殆んど100%であり, 摩砕による結晶構造の変化は僅かであった。これに対して乾式摩砕では $\alpha \rightarrow \beta$ への転移の進行は速く, α 型固有の回折線は最強線の(100)面からの回折線を除いて回折強度が弱く, 回折線の中が拡がり, α 型結晶の残存率は摩砕時間の経過と共に減少する傾向を示していた。また低角度側の回折線のバックグラウンドの隆起より積層欠陥の生成が認められる。これら両摩砕方法でえた試料を仮焼した時に生ずる回折線の変化は類似しており, 塩素イオンおよび付活剤の母体への拡散が起ると考えられる仮焼温度の場合には, 両摩砕方法でえられた試料共に回折線の中が拡がったり, α 型結晶の残存率の減少が認められた。

C308 ヒ素, リンおよびアンチモンの三ヨウ化物の高温分解

山梨大学工学部 國谷保雄, 湯泉正喜
日本電装株式会社 藤井哲夫

目的: ヒ素, リンおよびアンチモンの三ヨウ化物は封管法后とによるⅢ-Ⅴ族化合物の化学輸送に関係しているか、一般には次式の平衡に従って分解するものとされている。



しかし、実際に化学輸送がおこなわれる約700℃以上の高温ではV族元素は量体へ、またヨウ素は原子状ヨウ素への解離をほじ系は複雑なものとなる。本実験では、これら三ヨウ化物の高温分解を究明し、系内に考えられる気相化学種を考慮して(1)式の平衡定数を決定した。

方法: 石英製 Bourdon gauge を使用し、約1000℃までの蒸気圧を測定した。

結果: これら三種の三ヨウ化物は、Fig.1 のような蒸気圧曲線を示す。AsI₃ および SbI₃ の分解に関しては Litton の報告があるが、その式に従って與えられたモル数に対する分解蒸気圧曲線とプロットすると実測値とはかけ離れたものとなる。いま、実測値の全圧を P_t、分解しないと仮定した時の圧力を P_{0t} とすると、次の連立方程式が得られる。

$$P_t = P_{A_4} + P_{A_2} + P_{I_2} + P_I + P_{AI_3} \quad \text{----- (2)}$$

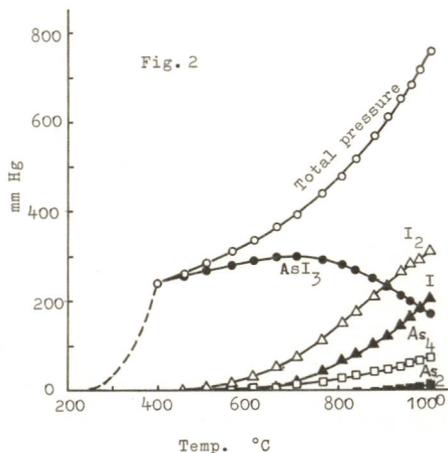
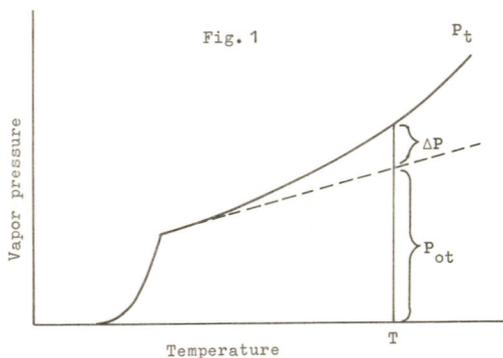
$$\frac{2P_{I_2} + P_I + 3P_{AI_3}}{4P_{A_4} + 2P_{A_2} + P_{AI_3}} = 3 \quad \text{----- (3)}$$

$$P_{0t} = P_{AI_3} + \frac{2}{3}(P_{I_2} + \frac{1}{2}P_I) \quad \text{----- (4)}$$

$$K_{p1} = P_I^2 / P_{I_2} \quad \text{----- (5)}$$

$$K_{p2} = P_{A_2}^2 / P_{A_4} \quad \text{----- (6)}$$

(2)~(6)式の連立方程式を解くことにより各分圧を計算し、(1)式に対する平衡定数を計算した。SbI₃の場合にはアンチモンの蒸気圧が低く、分解により生成したSbは析出すると考えられるので、その蒸気圧を考慮して計算をおこなった。AsI₃について各分圧の温度に対する変化の一例をFig.2に示す。



C 309 ガリウム—臭素系気相反応に関する研究

山梨大学工学部 國谷保雄, 原田秀一郎, 湯泉正喜

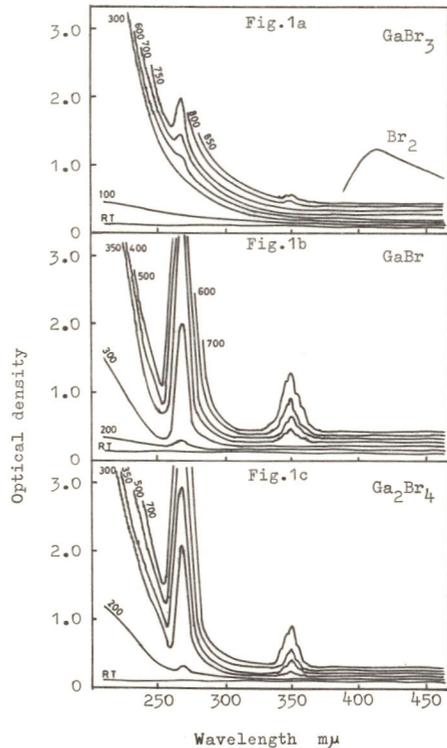
目的: この系の気相反応についてはヨウ化物や塩化物ほどくわしく調べられておらず、W. Fischer らによつて三臭化物の蒸気圧、二量体—一量体間の平衡のみが報告されている。本実験では、三臭化物の高温分解、二臭化物のふるまい、および一臭化物の不均等化反応を解明することを目的とする。

方法: 蒸気圧測定と高温気相の光学吸収測定により気相化学種を同定し、反応の解析をおこなつた。

結果: 三臭化ガリウムの光学吸収測定では、約 800 °C 以上の高温で Fig. 1a に示すように $\text{GaBr}(g)$ の吸収が認められることから、 $\text{GaBr}_3(g) \rightleftharpoons \text{GaBr}(g) + \text{Br}_2(g)$ に従つて分解するものと考えられ、蒸気圧測定値から分解の平衡定数を計算した。

二臭化物の分光吸収測定では、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ に見られた紫外領域からの吸収端と $\text{GaBr}(g)$ に固有な 267.5 μm と 349 μm の吸収が認められる (Fig. 1c)。この化合物特有の吸収は二塩化物に見られた程顕著には現われず、約 255 μm に極めて弱い吸収が認められた。固相、液相における Ga_2Br_4 の存在、その蒸気圧曲線に圧の漸増領域があることなどを考えあわせると、二臭化物は気相でも $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ として存在し、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g) \rightleftharpoons \text{GaBr}_3(g) + \text{GaBr}(g)$ の平衡に従つて分解するものと考えられる。系内の気相化学種を $\text{GaBr}(g)$ 、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ 、 $\text{GaBr}_3(g)$ 、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ および $\text{Br}_2(g)$ として上式の平衡定数を求めた。

一臭化ガリウムについては GaCl の場合と同様に不均等化を示す蒸気圧曲線が得られ、また僅かながら $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ に見られた約 255 μm の吸収が 400 °C で観察された。このことから、 $\text{GaBr}(g)$ の不均等化反応に $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ の分解平衡が関与しているものと考え、系内の気相化学種を $\text{GaBr}(g)$ 、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ 、 $\text{GaBr}_3(g)$ 、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ および $\text{Br}_2(g)$ として、 $\text{GaBr}_3(g) + 2\text{Ga}(l) \rightleftharpoons 3\text{GaBr}(g)$ の不均等化反応の平衡定数を求めた。系内に存在する $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ の分圧は $\text{GaBr}(g)$ および $\text{GaBr}_3(g)$ の分圧に比較して小さいが、 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ の分圧に比較すれば非常に大きいことがわかつた。 $\text{Ga}_2\text{Br}_4(g)$ の分圧を考慮した場合の上式に対する $\log Kp^{-1/2}$ の関係は、系内の化学種を $\text{GaBr}(g)$ と $\text{GaBr}_3(g)$ のみとして計算した場合と比較すると、低温領域(約 400 ~ 500 °C) の直線性が改善されることと認められた。



C310 チオ尿素で沈殿させた硫化亜鉛粒子の性質

静岡大学電子工学研究所 中野栄一

蛍光体材料としての硫化亜鉛を合成する方法として、筆者は均質沈殿法を検討している。チオ尿素の極めて遅い加水分解により生ずる硫化水素は、亜鉛塩のアルカリ性溶液より、比較的粒度の大きい、結晶性硫化亜鉛を沈殿さす。今回は沈殿粒子の組成と結晶性および粒子形態と化学分析、熱分析、X線解析および顕微鏡により調べた。

沈殿条件として硫酸亜鉛、 $0.005 \sim 0.45 \text{ mol/L}$ 、チオ尿素、 $0.2 \sim 0.45 \text{ mol/L}$ 、カセイソーダ、 $0.3 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ からなる混液を選び、これを $60^\circ \sim 90^\circ \text{C}$ で2~4時間かきまぜて反応させた。沈殿は亜鉛イオンの無くなるまで温水で充分洗浄し、真空乾燥器で室温乾燥した後、 105°C で乾燥した。

沈殿反応はだいたいの亜鉛濃度に関し一次反応を示す。これはチオ尿素の加水分解反応が一次反応で進行し、生じた硫化水素が直ちに亜鉛と結合するためと考えられる。しかし反応後期で、反応が加速されることから、亜鉛とチオ尿素の付加反応も考えられる。

沈殿の組成は低温程、亜鉛過剰となり、亜鉛およびアルカリ濃度には、あまり影響はみられず、 90°C で、亜鉛と硫黄の原子比は約1.1であった。この過剰亜鉛は1N酢酸により抽出され、抽出後の組成はほぼ化学量論比を示した。

図1に熱重量曲線を模式的に示した。チオ尿素は何れも約0.5%が含まれている。試料を窒素気流中で 400°C に加熱すると淡黄色となる。これは亜鉛華の存在を示している。

粒径は低温程、また亜鉛およびアルカリ濃度が低い程大きくなりBET法により、 $0.01 \sim 0.04 \mu$ を示した。図2に示すように 90°C 、亜鉛 0.45 mol/L で 0.2μ 、 70°C 、亜鉛 0.01 mol/L で $0.5 \sim 2.0 \mu$ であった。 70°C では雲板状結晶が多く見られ、このものより不規則な粒状結晶が成長しているのが見られる。

X線解析の結果、高温粒子程結晶性がよく、低温度で得られる大粒子は結晶性の高いものが得られなかった。

楕円率の方法(分光研究才21巻才了号, 昭37)により求めた格子不整は低温程小さい傾向を示した。

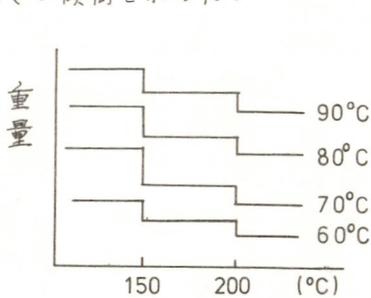


図1. 熱重量曲線-模式図

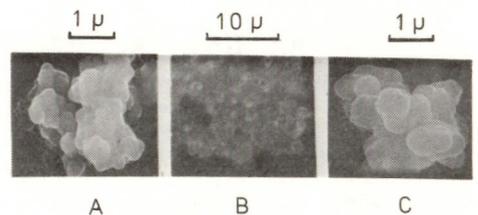


図2. チオ尿素で沈殿させた硫化亜鉛粒子

- A: 90°C , 2 hr; $\times 10,000$
- B: 70°C , 8 hr; $\times 1,600$
- C: 70°C , 11 hr; $\times 10,000$

C311 ギ酸化成皮膜の PL に与える熱処理効果と その特異性について

東京都立大学工学部 清水健一, 馬場宜良, 田島 栄

1. 目的

AQ-アノード酸化皮膜をその特性のひとつである PL という視点から見たとき、それが有機酸水溶液中で化成した皮膜の PL で認められること、共通な熱処理効果の認められること、及び有機酸化皮膜の IR スペクトルには Carboxylate イオンに帰因する 1600cm^{-1} 、 1450cm^{-1} のふたつの強い吸収が認められることから発光中心は皮膜内に存在する Carboxylate イオン構造をもつ有機物に帰因すると考えられるということはずでに報告した。今回はギ酸皮膜に認められる熱処理効果の特異性とそれともなう皮膜の構造変化との関連を検討した。

2. 方法

皮膜の化成、熱処理、及び発光スペクトルの測定方法は前回と同じである。

3. 結果

Fig.1 はニユー酸化成皮膜の PL に及ぼす皮膜の熱処理の効果を示している。発光スペクトルは $460\text{m}\mu$ と $520\text{m}\mu$ の二つのピークをもち、その強度は熱処理温度の増加とともに 600°C 付近までは増加するが、それ以上の増加では減少する。これは酒石酸、コハク酸などの他の有機ジカルボキシル酸水溶液中で化成した皮膜の場合も、増加率という点を除けば同様の傾向をもつ。

Fig.2 はギ酸化成皮膜の場合である。発光スペクトルはやはり $460\text{m}\mu$ と $520\text{m}\mu$ にピークをもちほぼ同一であるが、ニユー酸液、酒石酸液化成皮膜などの場合とは異なった傾向が認められる。

一般にアノード酸化皮膜は、Amorphous であり Hydroxide や Hydrated oxide の形で水を含む、皮膜の加熱にともなって、 450°C 以下では脱水と格子再配列がおき、 800°C 付近で結晶度の低い $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ となり、さらに 1170°C で結晶度の高い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化する。結晶化がこのような高温で行われるのに対し、発光強度は数百 $^\circ\text{C}$ 位の熱処理でも増加している。このことを考慮するならば、加熱に伴う皮膜の脱水と格子再配列の過程が、発光中心(ギ酸化成皮膜では formate イオンと考えられる)の存在状態に影響を及ぼしているものと考えられる。さらに、ギ酸化成皮膜の場合、 400°C 以上の熱処理で PL 強度の減衰がみられることは、発光中心である formate イオンの熱分解による消失過程を示唆している。

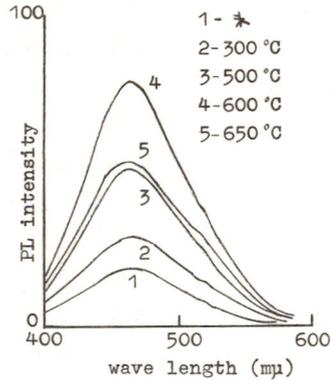


Fig.1

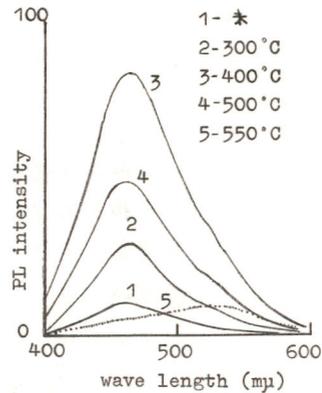


Fig.2

C312 種々のアルミニウム陽極酸化皮膜の光電流効果について

東京都立大学工学部 小川彰一, 馬場宣良, 田島 栄, 清水健一

1. 目的

Alアノード酸化皮膜に紫外線照射したとき、光起電力効果、光導電効果が認められることはすでに報告されている。これらを解明する上には、光照射したときのキャリアの発生源、種類及びそれらの電界での移動過程を明らかにすることが必要である。著者らは種々の電解液中で化成した皮膜について、それらのことを検討した。

2. 方法

試料は99.99% Al板を用い、前処理後、ニユウ酸溶(0.1M 10°C、20mA/cm²、60min)、硫酸溶(1M、20°C、20mA/cm²、60min)、リン酸溶(1M、20°C、6.5mA/cm²、60min)でアノード酸化した。十分に蒸留水で洗浄後、風乾し、対向電極(0.3cm²)としてAu、Alを真空蒸着(1.5×10⁻⁵ mmHg)し、リード線として、ほだかの銅線をドータイトペイントで接着した。電流計はタケダ理研のELECTRONIC PICOAMMETERを使用し、光源として東芝H-400Pの最強スペクトル365mμを使用した。

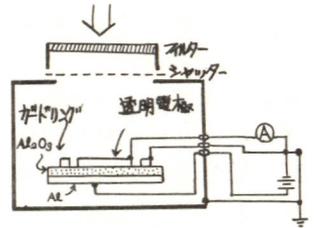


図1. 測定装置

3. 結果

3.1 Al(base) カソード極

各サンプルを図1にセットし、所定の電圧を印加し、5分後に光照射すると、ニユウ酸化皮膜、硫酸酸化皮膜、リン酸化皮膜にAu、Alを蒸着したものが、ほぼ図2に示される電流変化(皮膜の抵抗の減少)が認められた。印加電圧の増加につれ、光電流値も大きくなり、図3に示されるようになった。ニユウ酸皮膜、リン酸皮膜もほぼ同様であった。また光電流の減衰のしかたは印加電圧が大きくなると少なくなり、光電流は高電圧ではほぼ一定になった。

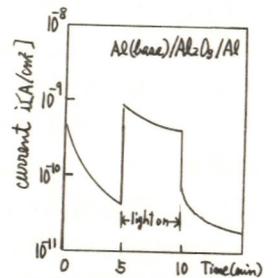


図2. 硫酸酸化皮膜(Au) 1V印加、Al(base)カソード

3.2 Al(base) アノード極

図4に示されるように印加電圧の増加に伴って、光電流の減少がニユウ酸化皮膜、リン酸化皮膜で認められた。硫酸酸化皮膜では認められなかった。

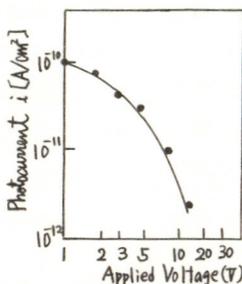


図4. ニユウ酸化皮膜(3μ)Au

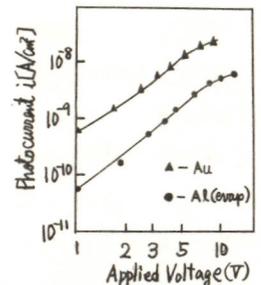


図3. 硫酸皮膜、蒸着Au、Alの酸化皮膜は40μ、44μ

C313 三塩化チタン合成の基礎的研究

埼玉大学理工学部 三田村孝, 谷口人文, 清水 隆, 菊池 実

1. 目的 四塩化チタンからの三塩化チタンの合成には還元剤として金属および水素が用いられるが、本研究はチタンおよびアルミニウムを用いてガス流通下で純粋な三塩化チタンを合成するための温度、時間、流速などの影響を調べ、併せて反応機構を熱力学的に比較検討した。また反応式は $3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3$, $3TiCl_4 + Al = 3TiCl_3 + AlCl_3$ によった。

2. 方法 四塩化チタン、TiおよびAl粉末はいずれも高純度の市販品を用いた。実験は固定床ガス流通下で行った。黒鉛ボートにTi粉末0.2gまたはAl粉末0.1gを精秤して入れ、片封じの石英製反応管に装填する。これを模型電気炉で700~900°Cの各温度に加熱しアルゴンをキャリアガスとしたTiCl₄(蒸気圧190mmHg)を送入して60~300minの各時間接触反応させた。生成物は反応管冷温部(約400°C)に析出して得られるが、これをX線回折、蛍光分析、E.P.M.A.等で調べた。またアルゴンガスの流速の影響も検討した。

3. 結果 (1)キャリアガス流速の影響: 200, 300および400ml/minの一定流速で各温度について調べたところ、Al還元では90min, Ti還元では150minから影響が現われ共に400ml/minで最高収率を示した。

(2)反応時間および温度の影響: 各温度とも60minから生成物が得られ、210min付近で反応はほぼ完結していると思われる。また反応温度は約800°Cで最高収率を示し、Al還元で62% Ti還元では34%であった。Al還元の一例をFig.2に示す。

(3)反応機構: ボート中の反応残留物についてX線回折試験を行ったところ、反応途中ではTiの場合TiおよびTiCl₂が、Alの場合AlTiおよびTiCl₂の存在が確認された。Al還元の場合をFig.1に示す。以上のことから反応機構を検討した。Al還元: $3TiCl_4(g) + 7Al(s) \rightleftharpoons 3AlTi(s) + 4AlCl_3(g)$, $2AlTi(s) + 5TiCl_4(g) \rightleftharpoons 7TiCl_2(s) + 2AlCl_3(g)$ (2), $TiCl_2(s) + TiCl_4(g) \rightleftharpoons 2TiCl_3(g)$ (3)。Ti還元: $TiCl_4(g) + Ti(s) \rightleftharpoons 2TiCl_3(g)$, $TiCl_2(s) + TiCl_4(g) \rightleftharpoons 2TiCl_3(g)$ 。以上のよう反応は進行し、TiCl₃(g)は冷温部で結晶となり析出するものと思われる。またこれらと熱力学的に検討した。生成物のTiCl₃には不純物は存在せず、X線回折試験によりASTMカードと一致し、(001)面の発達した六方晶系で結晶性の良いことが認められた。

(4)生成物の反応性: $TiCl_3 + Al + C = TiC + AlCl_3$ による炭化チタン合成の際、生成物の三塩化チタンの反応性を、従来法による三塩化チタン使用時と比較してみると、その転化率はほとんど同じであり、また炭化チタン中のAlTi不純物の存在は生成物三塩化チタン使用時においてのみ見られなかった。

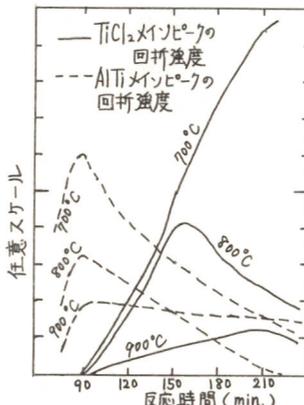


Fig.1 残留物X線回折強度の時間変化 (Al還元)

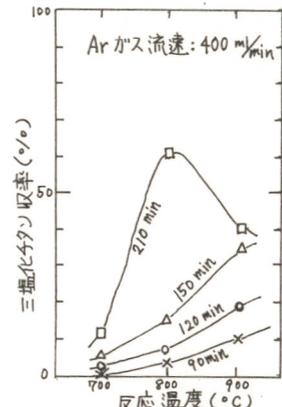


Fig.2 生成物収率と反応温度の関係 (Al還元)

C314 窒化チタン合成反応の検討

埼玉大学理工学部 三田村孝, 荒川 亘, 菊池 実

1. 目的 前報において三塩化チタンと窒素ガスとの反応と還元剤としてAlを用いることにより条件によってはAlNが副生することもあるが、900℃以上の温度では純粋な窒化チタンを生成することを明らかにした。本報では、反応機構を調べる目的から熱力学的にも反応が可能な800℃以下の温度で同様の実験を行い、反応温度、時間およびTiCl₃とAlの混合比などの関係を検討した。

2. 方法 反応装置および試料は前報と同じものを用了。窒素ガスの流速は500 ml/minと一定とし、TiCl₃とAlの混合比をモル比で4:3, 1:1 および 5:6 とした。反応は、600, 700 および 800℃の各温度、2~120 minの各時間行わせ、生成物の解析には5%比を高くするために黒鉛モノクロメータを付けたX線回折装置を使用した。

3. 結果 (1) 反応温度の影響。TiCl₃とAlの混合比を1:1とし、窒素ガスと600, 700 および 800℃の各温度で反応させたところ、重量減少率と生成物のX線回折によるTiN, Al₃Ti および Al のピークに周期性がみられた。その一例として700℃の結果を図表に示す。X線試験から分るようにTiNと副生成物であるAl₃Tiはほぼ反比例の関係があり、重量減少率もTiNが主なときは小で、Al₃Tiが主のときは比較的大きな値を示している。各温度で初期にはTiNの生成がみられたが600℃のものは結晶性が悪く、空气中で発火するものもあった。また、800℃では結晶性のよいTiNと得やすく、100 minで主としてTiNが僅かにAl₃TiとAlNが認められた。TiとAlの化合物はAlTiでなくAl₃Tiとなるようである。AlNは600℃では存在せず、700℃で僅かに、800℃では明らかに認められた。以上のことから反応機構を検討した。

Table Weight Change of Samples

Time(min)	Weight loss(%)
2	68.37
10	66.38
30	65.89
40	71.94
50	64.44
90	75.35
120	72.80

(700℃)

(2) 混合比の影響。700℃でTiCl₃とAlの比を4:3 および

5:6として反応させた場合にも重量減少率と化学種に周期性がみられた。傾向としては1:1のときとほぼ同様であるが、4:3の場合はAlは僅かにTiNが主で結晶性はよくない。一方、5:6ではTiNも生成するがAl₃TiおよびAlが顕著に認められた。このことから、混合比としては1:1がTiNの合成に好結果をもたらすことが確認された。

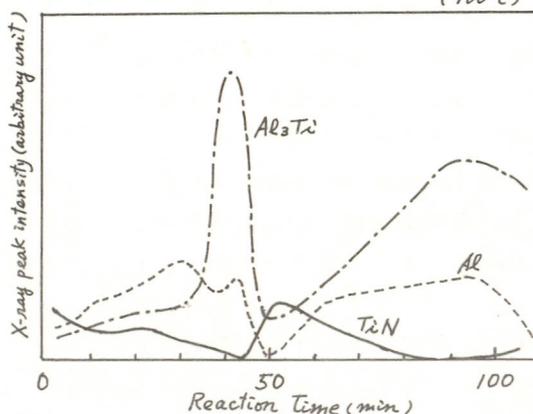


Fig. X-ray diffraction pattern of products (700℃)

C315 α - Al_2O_3 ウィスカー生成におよぼす不純物(Au)の添加効果

千葉大学工学部 鈴木 邁, 青木弘行

1. α - Al_2O_3 ウィスカ生成を wet-hydrogen 法により実施し, 水蒸気分圧の変化と反応温度の違いがウィスカ生成及々に及ぼす影響を与えるかを検討すると共に, 微量共存せしめた不純物(平実験では Au を使用) がどの程度寄与をえるかを考察・検討した。
2. 使用した Al は純度 99.99%, 10~20 μ シュの粒状のもので, これを電気炉の中央部に配置し, 所定温度で一定時間加熱後除冷し, 常温に降下してから Al_2O_3 収量を測定した。ウィスカ収率は得られた Al_2O_3 結晶を摩砕し, 光学顕微鏡によって粒度分布を測定し, ウィスカ状結晶数の総数に対する相対比を求めて収率とした。

3. 水素流量一定とした場合反応温度が 1400°C 以上では, Al_2O_3 生成量が時間と共に直線的に増大するが, それ以下の温度ではある値以上増加せず平衡に達することが認められた。これは低温では酸化皮膜が形成し, Al 蒸気の発生が抑制されるものと判断した。Fig. 1 は水蒸気分圧 7mmHg の時の各反応温度におけるウィスカ生成率の経時変化を示している。

反応時間の増加に伴い下降を示すのは, 時間と共に肥大成長し針状, 板状晶が生成するためと思われる。Fig. 2 は送入水蒸気分圧を変化させた場合の Al_2O_3 生成量と Al_2O_3 ウィスカ生成率の変化を示したもので, 水蒸気分圧 2mmHg に極大値が存在すること示している。

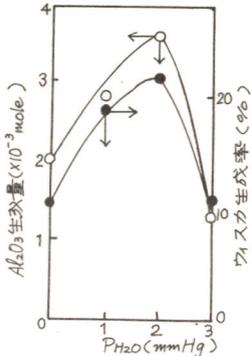


Fig. 2 Al_2O_3 生成量とウィスカ生成率

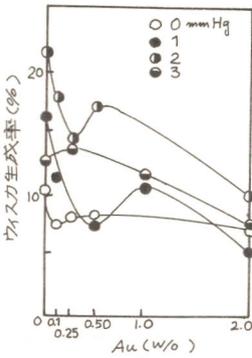


Fig. 3 Au 添加量変化にともなうウィスカ生成率

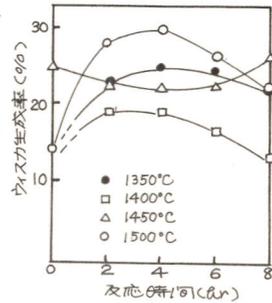


Fig. 1 ウィスカ生成率

次に不純物として微粉末 Au を 0.1~2.0 w/o 添加し, 水蒸気分圧を 0~3 mmHg まで変化させた場合, Au 添加量の増加と共に, Al_2O_3 生成量は減少した。また水蒸気分圧の影響は Fig. 2 と同様な傾向を示し, 2mmHg に極大値を有することが認められた。これは水蒸気分圧 2~3mmHg に Al_2O_3 生成反応の式の変化があるためと推定している。 Al_2O_3 ウィスカの生成及々に及ぼす Au 添加の影響を Fig. 3 に示した。Au 量の増加は Al_2O_3 生成量減少と同様にウィスカ生成にもネガティブな結果をもたらしている。Fig. 3 の水蒸気分圧 0~2mmHg 間で, Au 添加量 0.5% 以下にウィスカ生成量の低下が認められる。これは Au の微細粉末が溶解 Al 表面に広く分散し, Al 蒸気分圧を減少させるためと考えられる。また Au 量がある程度以上に増加すると部分的な凝結現象がみこり, Al 蒸気量は一時的に増大するためウィスカ生成量も極大を示すが, Au 量の増加に伴って合金等が生成し, またた Al 蒸気量の低下現象がみこるのではないかと推定しているが本結果よりは明言できない。生成したウィスカは完全円筒型ではなく, 部分的に扁平部をもつ形であることを走査電顕写真より判明した。

C316 有機系染料の褐色抑制に関する研究

東北工業大学 吉田旺弘, 大山 高, 鈴木 邁

1) 本研究は、有機系染料の褪色現象と内部構造変化との相関性、および褪色抑制剤の添加量を速度論的に検討しようとするものである。これまでに、数種の染料についてその褪色機構を考察し、褪色抑制実験では、防止剤の添加による抑制効果、ならびに添加量について検討した。褪色抑制に関しては、防止剤を一種類のみで使用するよりも、二種類併用した場合の方が抑制効果に対して有効であり、その添加量は染料に対して1~2%が抑制効果の大きいことがたしかめられた。本実験では、これらの結果をふまえて防止剤を二種併用する場合の添加量の割合を、これまでのように等量ずつではなく、割合を変えて添加した場合の添加効果を検討した。

2) 有機系染料のマラカイトグリーン、酸化防止剤としてフェニルメチルナフチルアミン(P- α -NA)、紫外線吸収剤として2ヒドロキシ4nオクトキシベンゾフェノン(2H-4n-OBP)を使用し、次のような試料を作成した。

- ① 防止剤無添加 (染料のみ)
- ② P- α -NA 0.5% + 2H-4n-OBP 1.5%
- ③ P- α -NA 1.0% + 2H-4n-OBP 1.5%
- ④ P- α -NA 1.5% + 2H-4n-OBP 1.0%
- ⑤ P- α -NA 1.5% + 2H-4n-OBP 0.5%

(添加剤の添加量はいずれも染料に対して)

染料をPVA水溶液に溶かし、防止剤を添加し、厚さ0.03mmの均一フィルムを作成した。これらをサンシャイン型ウエザオテスター(島津製作所製SW-SV-2型)で人工促進劣化させ、15min毎に赤外分光光度計(島津製作所製IR-400型)でIRスペクトルを記録した。紫外線照射時間を600minとし、実験温度を60, 75, 90°C(ガラスパネル温度)とした。

3) マラカイトグリーンは、C=C, -CH₃基, C-N結合の減少により褪色するものと考えられるが、IRスペクトルの吸収率変化の大きい1580cm⁻¹(C=C吸収減少)、1510cm⁻¹(-NO₂吸収増加)、1170cm⁻¹(C-N吸収減少)の各吸収ピークに注目してLambert-Beerの法則により光学密度変化率を算出した結果、初期過程において濃度変化が劣化の割合と比例関係にあると仮定できること、反応速度定数、さらにはArrhenius式を適用して活性化エネルギーを算出し、褪色の程度を判定する目安とした。活性化エネルギー、それから考察した褪色抑制の効果を次に示す。

WAVE NO. \ SAMPLE	①	②	③	④	⑤
1580 cm ⁻¹	1.13	4.57	3.52	3.56	2.74
1510 cm ⁻¹	4.15	1.61	2.84	2.80	2.54
1170 cm ⁻¹	2.74	8.68	6.10	7.37	7.23

Activation Energy (Kcal/mole)

WAVE NO.	← more effective				
1580cm ⁻¹	②	④	③	⑤	①
1510cm ⁻¹	②	⑤	④	③	①
1170cm ⁻¹	②	④	⑤	③	①

これらより、褪色防止剤の添加効果は全ての試料について認められ、紫外線吸収剤の添加量の割合が大きい方が抑制効果の大きいことがわかった。

C317 カーボンを共存させたシリカ成型体の窒化

小野田セメント(株)中央研究所 元井操一郎, 日高昇三

〔目的〕 窒化珪素は工業的にはほとんどが金属珪素から製造されているが、筆者らはこれを低廉なシリカ原料から合成することを試み、これまで基礎的諸現象について究明してきたが、今回は工業化への手掛りとして供試料の増量をはかるため加圧成型した供試体の窒化反応について検討を行なった。

〔方法〕 供試シリカとしては、いずれも純度 99% 以上のリン酸関連工業から副産するシリカ、ゴム用ホワイトカーボンおよび試薬の無水珪酸を使用した。

上記シリカ 70 g とカーボンブラック 30 g をジスターコルンド製ポットミルで 24 時間混合したのち、結合剤としてのデキストリンを 3% (外割) 添加し 300 kg/cm² に加圧成型して、次に示す 3 種類の供試体を作製した。

試料重量: 6 g, 8 g, 10 g (成型体寸法 $\phi = 25 \text{ mm}$, $h = 10 \sim 24 \text{ mm}$)

これらの成型体試料を 1550°C の窒素雰囲気 (150 ml/min) 中で所定の保持時間反応させ、窒化物の生成状況を X 線回折により半定量的に追跡した。

〔結果〕 (1) 窒化反応物の生成状況: 主反応物の表面は純白色の Whisker に覆われ、炉心より窒素ガス排出側へ 170 ~ 205 mm のところにはスポンジ状軽質付着物を、また管壁には茶褐色の膜が形成されその付近に黒褐色の飛散物がみられた。

(2) 成型体の大きさと窒化率: 成型体の大きさ (試料重量) と窒化反応状況との関係を図-1 に示す (3 時間保持の場合)。本実験では前報でみられなかった Si₂ON₂ が生成し、その量は成型体試料の重量とともに増大し、ある量を越えると却って減少するという興味ある現象が認められた。

(3) 反応時間と窒化率: 試料 10 g を所定温度で窒化した場合の保持時間と窒化反応状況との関係を図-2 に示す。すなわち、1550°C に達するまでの昇温過程ですでに 30% が反応しほぼ等量の Si₃N₄ と Si₂ON₂ が生成され、3 時間保持後では原料シリカの 90% が反応し、6 時間保持で窒化は完了し Si₂ON₂ 相はまったく認められなくなる。

(4) その他: 本窒化反応におけるカーボンブラックの loss は約 1.5% あり、また管壁付着物あるいは飛散物の主成分は無定形シリカであることがわかった。

図-1 試料の大きさと窒化率 (副産シリカ)

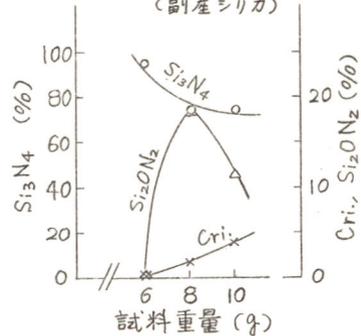
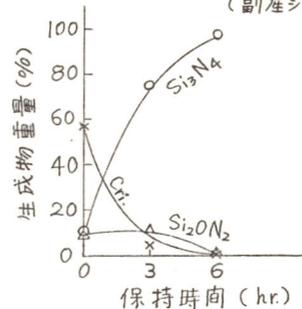


図-2 保持時間と窒化率 (副産シリカ)



1) 元井, 日高: 電化 43, (1) 33 (1975)

C318 ペロブスカイト型構造をもつ新しいユウロピウム(II) 酸化物の合成

大阪大学工学部 佐藤一直, 足立吟也, 塩川二郎

1. 目的 本研究はユウロピウム(II)をふくむ複合酸化物を合成し、その物性を検討しようとするものである。その一環として、一連の $\text{Eu}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (Ln : 3価の希土類金属イオン)の合成を試み、その構造および磁気的性質を中心に考察した。

2. 方法 所定量の高純度 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Nd}\sim\text{Yb}, \text{Y}$), Ta , Ta_2O_5 を乳鉢で充分混合し、加圧成型後、モリブデン皿を内装したグラファイト炉ツボに入れ、真空中($\sim 10^{-4}$ mmHg)またはアルゴン(99.99%)中で加熱した。急冷後、生成物を取り出し、周囲の不純物を除去したのち、X線回折、磁気測定、熱重量分析等の分析を行なった。

3. 結果 酸化物系では、 Eu^{2+} を Eu^{3+} へ還元するのに、 Eu^{2+} 1モル当たり約100 Kcal程度のエネルギーを必要とする。この条件を満たしている金属タンタルを用いて還元を行うと同時に、次式に従って複合酸化物を合成した。 $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 0.6\text{Ta} + 0.2\text{Ta}_2\text{O}_5 + 0.5\text{Ln}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{in vac. or Ar}]{1250^\circ\text{C}} 2\text{Eu}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 。粉末X線回折の結果、 $\text{Ln}=\text{Nd}\sim\text{Yb}$ および Y の範囲で図1に示したような空間群 $\text{O}_h^5\text{-Fm}\bar{3}\text{m}$ (立方晶系)に属すペロブスカイト型構造をもつことがわかった。このとき、それぞれ酸化物の格子定数は Ln^{3+} のイオン半径の減少にもなまって、 Nd から Yb に進むに従って、小さくなった。また、 $\text{Ln}=\text{Eu}^{2+}$ の場合、 $\text{Eu}(\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 以外に、ふくまれるEuイオンのすべてが+2価になった $\text{Eu}(\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ の合成も試みたが、このものの結晶学的な安定度が不足しているため成功しなかった。次に、 $\text{Eu}(\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Gd}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ について、室温から極低温(1.5°K)までの磁化率を測定し、磁化率と温度の関係から、有効磁気モーメントおよびWeiss定数を求めた。これらはともに計算値とよい一致を示した。このとき、 $\text{Eu}(\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Gd}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ は、それぞれ2.8, 2.9°K以下で反強磁性的傾向をみせた。 $\text{Eu}(\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の熱的性質をTG-DTAおよび磁気天びんを用いて調べたが、空気中では昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ のとき、 $220\sim 260^\circ\text{C}$ から酸化物中の Eu^{2+} が、発熱および重量増加をともないながら、 Eu^{3+} へ酸化され始めることがわかった。

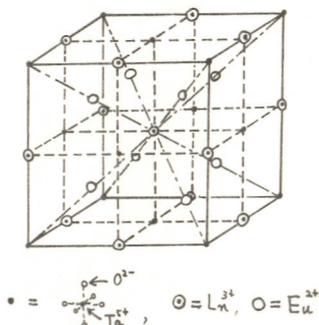


図1. $\text{Eu}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の構造

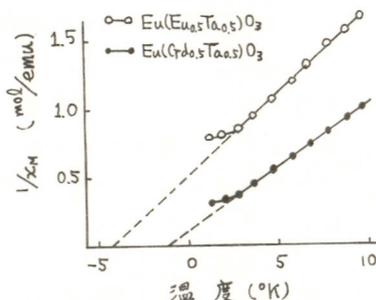


図2. $\text{Eu}(\text{Eu}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Gd}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の極低温下での磁化率

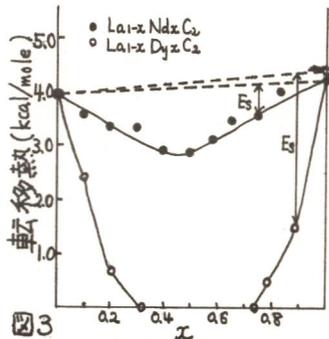
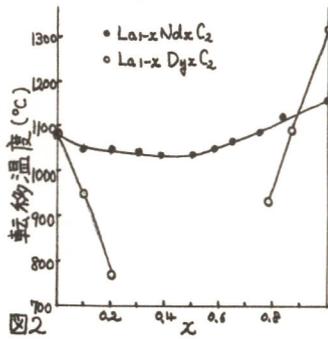
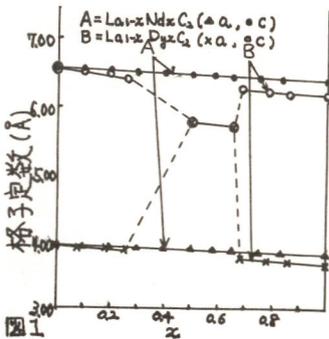
C319 希土類元素二炭化物固溶体の熱的性質

大阪大学工学部 柴田 豊, 足立吟也, 塩川二朗

I. 目的 イオン半径の差の小さい二種の希土類元素の複合二炭化物は室温ではCaC₂型のb.c.t.構造を持つ固溶体を形成し、高温でf.c.c.構造に転移するが、イオン半径の差の大きい系の場合はモル組成50%付近においては室温ですでにf.c.c.構造を取っている。この理由を明らかにするため、各組成固溶体についてb.c.t.→f.c.c.の転移熱を測定し、組成やイオン半径との関係を見た。

II. 実験 Ln₂O₃とLn₂O₃を所定のモル比HClに溶かした後、飽和シュウ酸溶液を加えシュウ酸塩とし、これを電気炉で焼結し複合炭化物を得た。これに計算量の5%過剰のグラファイトを混合し加圧成型機でペレットにした。このペレットを高周波誘導炉で10⁻⁴mmHg下1600°Cで3hr加熱し、複合炭化物にし四塩化炭素中に保存した。これを粉末にしワセリンと混合しX線回析を行ない、またアルゴン雰囲気中でDTAによる転移熱の測定を行なった。試料中の金属の組成比はケイ光X線回析で調べた。

III. 結果と考察 イオン半径の小さい場合の複合炭化物固溶体たとえばLa_{1-x}NdxC₂系の格子定数-モル組成関係は図1-Aに示すように直線関係を示しバガード則を満足し置換型固溶体になっている事がわかる。またイオン半径の差が大きい場合の系たとえばLa_{1-x}DyxC₂系の格子定数-モル組成関係は図1-Bに示すようにモル組成50%付近においてf.c.c.構造を取る。このような二つの系について、それぞれ各組成について転移熱測定(b.c.t.→f.c.c.)を行なった。転移温度は図2に、転移熱は図3に示すようにイオン半径の差の小さい系では両者共にモル組成50%付近で最低となり、イオン半径の差の大きい系ではモル組成50%付近では室温ですでにf.c.c.構造を示し転移熱は観測されなかった。このような固溶体を理想溶液と考えると、その転移熱は点線で示すようになるはずであるが観測値は実線のようになった。この差は固溶体形成の際の成分イオンの半径の違いによって結晶中に発生するひずみに基づくものと考え、これをひずみエネルギーE_sと定義した。従ってモル組成50%付近ではひずみエネルギーE_sは最大となり、転移熱は最低となる。イオン半径の差の大きい系についてはモル組成50%付近でひずみエネルギーがきわめて大きく転移熱をしのぐようになり、室温でb.c.t.構造を取る事が出来ず、すでにf.c.c.構造を持つようになると考えられる。



C320 タンタル固体電解コンデンサーにおける二酸化マンガンの化成能

東京理科大学工学部 桑野 潤, 加藤正義
日本ケミカルコンデンサー(株) 藤井健一郎, 工藤忠人

1. TaやAlの固体電解コンデンサーには、熱分解 MnO_2 が広く用いられている。しかしその特性と化成能(皮膜修復能)との関連についての研究は極めて少ない。その興味は、熱分解 MnO_2 と電池用として秀れた特性を有する電解 MnO_2 (γ 型)との化成能としての差異を知ることであり、本研究ではこの解明を主目的とした。

2. <化成能の評価> 図1に示すようにしてTa線を埋めこんだ、 MnO_2 の加圧成型物を作り、各種の恒温環境の下でTa線と対極(Cu)間に定電流(500 μ A)を印加し、電圧の経時変化を測定した。湿度は密閉容器中に各種濃度の硫酸水溶液を入れることにより、所望の値に保持した。電解 MnO_2 は三井金属鉱業社製CSVを、熱分解 MnO_2 は比重1.310/30°Cの硝酸マンガン水溶液を250°Cで1hr.熱分解したものを、メノー乳鉢で細粉したものを使用した。< MnO_2 の諸特性> 両 MnO_2 について、X線回折、熱分析、 MnO_x の x 値を測定した。 x 値は酸化還元滴定とキレート滴定とを組み合わせた方法で測定した。

3. 化成曲線の一例を図2に示した。高湿度での再現性はよかったが、低湿度では悪かった。しかし電マンと熱分解 MnO_2 との相違ならびに湿度による化成能の差違は明らか認められた。10Vに達するまでに要した時間を相対湿度に対してプロットすると、図3のようになつた。電マンでは相対湿度(R.H.)の減少と共に化成能は急速に低下し、熱分解 MnO_2 では電マンに比べて顕著に秀れた化成能を示し、かつR.H.50%付近で最高の化成能を示すことが知られた。次に両 MnO_2 の特性を下表に示したが、これより両者間には大

	X線回折	MnO_x の x 値	MnO_x %
電解 MnO_2	γ 型	1.970	93.75
熱分解 MnO_2	$\beta \rightarrow \beta$ の中間	1.924	97.64

差が認められる。現状ではこれらの特性と化成能とから化成機構の解明はできなかつたが、 β 型に近い構造をもち、電池特性の極めて悪い熱分解 MnO_2 の方が、化成能としては電マンよりも秀れているという事実より考えると、「酸化物内をプロトンが移動する」という電池の減極機構とは異なる機構を化成の場合には考えねばならぬであろう。熱分解 MnO_2 の x 値が低いことより、酸素イオン空孔の移動機構とも推定されるが、R.H.=0では化成能がないことから考えて、結合水の関与することも明らかであり、未だ合理的な説明ができない。この結合水はR.H.に対して可逆的であり、R.H.=0で長時間放置後R.H.を増加させると再び化成能が生じた。

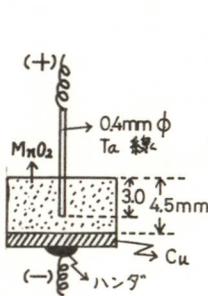


図1

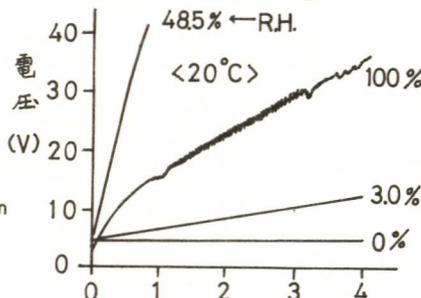


図2 熱分解 MnO_2 の化成曲線例

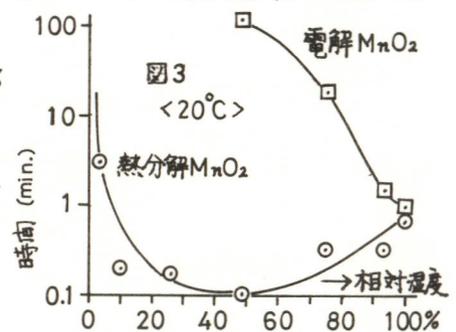


図3

C321 水蒸気を酸素源とする酸化タンタル膜の気相合成

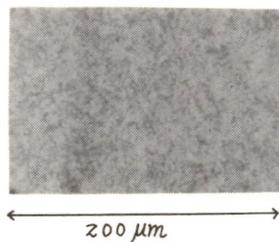
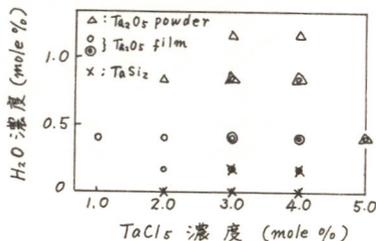
名古屋大学工学部 高橋武彦, 伊藤秀章

目的 酸化タンタル ($\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$) 膜をCVD法により水蒸気を酸素源としてシリコン基板上に合成した。本研究では、膜の成長条件を明らかにし、先に報告した酸素ガスを酸素源として得られた $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 膜¹⁾と性状を比較検討することを目的とした。

方法 縦型の石英反応管の中央に石英製試料ホルダを熱天秤からつるして、これにシリコン(100)ウェーハを水平にのせ、反応中の重量変化を記録した。反応ガス中の5塩化タンタルは反応管下部の小型電気炉で金属タンタル粉末を600°Cで塩素化して得た。また、水蒸気は室温にてアルゴンをキャリアガスとして飽和させ、濃度を調節して、反応管の下方から石英細管で送入した。よって全反応式は、 $2\text{TaCl}_5(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{Ar}} \text{Ta}_2\text{O}_5(\text{s}) + 10\text{HCl}(\text{g})$ 。基板は700~1300°Cの温度範囲で加熱し、Pt-PtRh熱電対によって測温した。得られた膜についてはX線回折、顕微鏡観察をおこなった。

結果 酸化タンタル膜の成長に影響を与える因子には、析出温度、反応ガス流量、反応管内の幾何学的配置などがあるが、このうち後者の二つは安定な酸化タンタル膜を得るための条件設定として極めて重要である。即ち、水蒸気濃度は全反応ガス中の約0.4 mole%が最適であり、この値より大きいとシリコンの表面は反応初期において形成される酸化タンタル粉末によっておおわれて基板との密着性が失われる。水蒸気濃度が0.4 mole%より小さいと TaSi_2 の生成が認められる。また、5塩化タンタル流量は0.04~0.1 ml/sec (1~4 mole%) が比較的よいが、アルゴンキャリアガスの流量が増大すると、基板にはエッチピットが観察された。(図参照) 析出量-時間曲線によれば、反応開始後20~40分は基板と析出層との反応がおこなわれ、その後析出膜上への $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ の成長が進行するものと考えられた。反応管内の幾何学的因子については、シリコン基板と水蒸気送入管出口との距離 l の制御が粉末状 $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ およびタンタルオキシクロライドの基板への付着を防ぐために必要であり、本実験では $l = 0.5 \sim 1.5 \text{ cm}$ とした。以上の各因子の影響に対して、析出温度の影響は比較的小さく、900~1250°Cの広い温度範囲で均一な膜を得ることができた。これは酸素ガスを酸素源とした場合に比べていちぢるしく異なり、低温側の TaSi_2 の生成も、高温側の異方性成長も観察されなかった。(写真参照) X線回折によれば、得られた膜はすべて $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ の化学量論組成をもち、 $l = 0.5 \sim 1.0 \text{ cm}$ のものでは(010)面の強い配向性が認められた。

1) T. Takahashi & H. Itoh, *J. Less-Common Metals* 38, 211 (1974)



C322 ジボランを用いたチタンのホウ素化

名古屋大学工学部 高橋武彦, 神谷英夫

目的) チタンのホウ化物は、高硬度、耐熱材料として重要である。金属のホウ素化処理に関する研究は古くから行われているが、ガスを用いた研究は極めて少ない。気相におけるホウ素化処理は、拡散剤の濃度、処理温度等の制御が比較的容易に出来ると考え、本研究ではジボランとアルゴンの混合気を用いた金属チタンのホウ素化処理を行った。

方法) エメリーで#800まで研磨した金属チタン板を、10% HF 溶液及びアセトンで処理後、石英反応管の上端部に取り付けたタングステンスプリングにモリブデン線で所定の位置に吊り下げた。実験開始に先立、管内をアルゴンガスで置換後、高周波誘導加熱炉で所定の温度に昇温し、ホウ素化反応を行った。反応中の試料の重量増加はカセットメーターでタングステンスプリングの伸びを読み取る事により測定した。

結果) Fig. 1 に全ガス流量 5 cc/sec 、ジボラン濃度約 9% の混合気流中における種々の反応温度下での試料の単位面積当たりの重量増加-時間曲線を示した。図より明らかのように、反応温度が高くなるほど、試料の重量は増加し、かつその経時変化は、放物線則的挙動を示している。更に、反応時間と重量増加の両者の対数曲線では、それらの間に直線関係が認められ、その直線の傾きが約 0.5 である。この事から、このチタンのホウ素化反応は拡散律速と考えられる。又、反応温度が 1000°C 以下では重量増加は単位面積当たり 1 mg/cm^2 程度にとどまった。反応後の生成物の表面状態を観察すると、反応温度 1000°C 以下の試料は褐色の微粉状を呈し、それらは容易に剝離した。反応温度の上昇につれ、表面は多結晶粒状性となり、又密着性も改善された。Fig. 2 は 1200°C 2時間ホウ素化を行った試料の表面写真である。反応時間 2 時間後の試料についての X 線回折法による生成物の同定結果では、温度 1000°C 以下ではチタン金属以外のピークは全く観察されなかった。温度 $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ ではチタン金属と TiB のピークが認められ、温度の上昇と共に、後者のピークが強くなった。更に、 1400°C 以上では TiB と TiB_2 相の存在が確認され、反応時間、反応温度の増加につれ TiB_2 相の存在量が増加した。又、いずれの場合にもチタンの他のホウ化物及び結晶性ホウ素のピークは認められなかった。

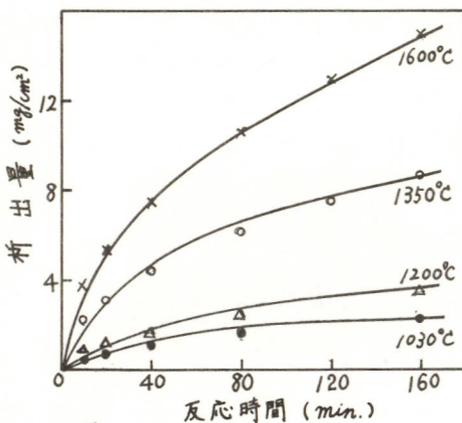


Fig. 1

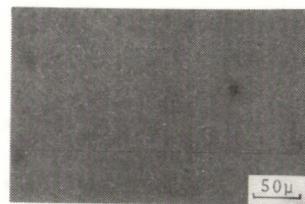


Fig. 2

学 術 講 演 会 発 表 者

足立 吟也 C318	猪子 正憲 C210	遠藤 好司 B202	柿本 紀博 C109
C319	飯田 安男 B308	小川 彰一 C312	風間 公一 A314
阿部 隆夫 A226	池田 章一郎 A301	小倉 興太郎 B204	金成 克彦 A319
相沢 俊一 C109	池田 進 B105	小沢 丈夫 A319	A320
青木 公二 B214	池田 宏之助 B219	A320	金子 正己 B206
C220	石川 達雄 B113	小沢 正基 B301	金子 吉一 C201
青木 弘行 C223	C205	小槻 勉 A317	兼子 正 C301
C315	石塚 啓一 C212	小山 昇 A304	神谷 信行 A111
青柳 茂 A201	石橋 知 B214	小山田 了三 C203	神谷 英夫 C322
A202	C220	尾崎 一郎 B102	神崎 愷 A308
A203	石橋 正三 C303	尾崎 康隆 B213	神田 基 B211
A204	石橋 高弘 B308	尾上 秀夫 C208	神田 幸雄 B215
A205	石橋 信彦 B106	織原 好一 A311	荻 込 時夫 A111
浅 富士夫 C224	泉 生一郎 A102	大植 正敏 A102	荻 込 洋一 B113
浅井 一彦 C109	磯田 富美穂 A311	大江 一英 B311	軽部 征夫 B115
浅田 朗 A206	板谷 謹悟 A305	大江田 孝 B204	川合 幹夫 A306
浅和 悟 B210	A306	大河内 茂 A226	川口 明広 C209
朝倉 祝治 A303	今井 雄一 C209	大串 徹太郎 B212	川嶋 幸雄 A221
B216	岩倉 千秋 A206	大里 一夫 B215	川田 満 B303
B217	A207	大島 雅志 C107	川湖 勝弘 C207
B218	A208	大滝 仁志 A318	河合 好春 B311
C211	A209	大戸 敬二郎 A109	河原 祐路 C108
C212	A210	大野 濂 C226	河村 和孝 C203
荒井 八郎 A113	B220	大 秦 勲 B223	木島 均 B217
荒川 亘 C314	B221	大原 孝文 B210	木原森下泰周 A219
粟倉 泰弘 B111	岩崎 為雄 A105	大森 唯義 A115	B203
B112	岩瀬 孝志 A227	大山 高 C316	C217
井本 裕樹 C204	岩原 弘育 A313	太田 哲朗 A109	C218
伊豆津 公佑 A307	宇田川 隆 C103	呉 在熙 C304	木村 紀美 A310
A321	氏家 誠一 C307	逢坂 哲弥 C224	城内 博司 C114
伊藤 要 A301	内田 勇 C202	C225	喜多 英明 A212
伊藤 秀章 C321	内田 健治 C206	岡崎 謙二 C228	菊池 実 B102
伊藤 福蔵 C301	内野 英夫 A309	冲津 千恵 A110	C313
C302	梅原 直 A303	奥山 優 B209	C314
伊藤 靖彦 B304	江口 文雄 B203	加賀 国治 A311	岸 富也 A221
B305	江沢 洋 C223	加藤 誠志 B115	A302
B314	江畑 明 B111	加藤 正義 A311	北村 幸雄 B223
B315	遠藤 和弘 C112	C320	橋田 保之 C114

工藤忠人	C320	佐藤実	C302	R.W.Staehle	B101	高木恒平	B203
久志本俊弘	A114		C303	瀬尾真浩	B101	高島豊茂	A205
国松敬二	A116		C304	瀬田曜一	C217	高島正之	B225
国谷保雄	C308	佐野章信	C105		C218		B226
	C309	斎藤俊次郎	B311		C219	高田怡行	B306
梶章	A103	斎藤義明	C110	清山哲郎	C110	高橋祥夫	B225
窪川真男	B303	坂下雅雄	B205	関戸聰	C305		B226
熊谷明敏	C217	坂本光一	A107		C306		B307
	C218	阪本晴美	B221	関根和喜	B217	高橋武彦	A313
熊野泰之	B318	坂本芳一	C227		B218		A314
黒崎重彦	B104	桜井定人	A322	関根太郎	A112		A315
黒田啓子	A110	沢井秀夫	C225		B319		A316
黒田孝一	C213	志村美知子	C215		B320		C321
桑野潤	A311		C216		B321		C322
	C320	清水健一	C311	関根忠雄	C307	高橋英明	C214
桑原勝美	A314		C312	関山繁利	B201	高橋英雄	A315
小浦延幸	B214	清水隆	C313	曾根高和	B318	高橋不二雄	B114
小寺琢朗	A212	清水俊之	A103	田坂明政	A317	高橋正雄	B312
小寺嘉秀	C307	塩川二郎	C318		B303	高浜罔彦	B219
小早川紘一	A225		C319	田島栄	C215	高村喜代子	A218
児島弘直	C201	柴田豊	C319		C216	高村勉	A218
粉川和夫	A308	島岡五朗	C103		C311		A219
後藤啓介	C212		C104		C312		B203
後藤守	B315		C105	田代智夫	C210	鷹野修	B214
甲田満	C214	菅耕作	A203	田中克明	B224		C220
近藤正嗣	A223	菅沼利之	C104	田中晃一	B224	竹原善一郎	A317
近藤良夫	B111	菅原陸郎	A106	田村英雄	A206	竹村英昭	B303
	B112	鋤柄光則	A226		A207	竹森政美	B227
金野英隆	B107		C113		A208	只野平四郎	B309
佐治孝	A222	杉江他曾宏	B313		A209	竜興修	A224
	B211		B312		A210	玉木昭平	A302
佐治哲夫	A201	杉本達志	B308		A211	谷川久	A104
	A202	鈴木周一	B114		B219	谷口功	B319
佐近啓一	C215		B115		B220		B320
佐々木英夫	A220	鈴木喬	A309		B221	谷口人文	C313
佐藤生男	B114		C114	田村紘基	C116	津留豊	C228
佐藤一直	C318		C115	田里伊佐雄	A223	鶴岡武	B222
佐藤尙之	C211	鈴木邁	C223	多田裕志	A209	水流徹	B207
佐藤教男	B101		C315	高尾慶蔵	C227	寺窪仁	C220
	B205		C316	高木修	A107	寺沢敏夫	A101
佐藤誠	A106	鈴木信和	B217		B309		B106
佐藤実	C301	鈴木誠	A113	高木修	A203	外島忍	A220

外島 忍 A305	野崎 弘 C113	富士元 英二 C211	正木 彰樹 B108
A306	野中 勉 A109	笛木 和雄 C111	正村 克身 B208
A310	能津 十三郎 B316	C112	松井 繁信 A225
梅野 秀夫 B215	馬場 宣良 C311	深井 直 A202	松井 弘 A101
富岡 隆 B218	C312	福田 健市 A208	B106
豊島 喜則 C113	初鹿 敏明 B201	福本 幸男 B227	松岡 政夫 C221
中井 宗明 C305	B202	B228	C222
C306	服部 道明 A307	藤井 健一郎 C320	松沢 繁光 A228
中内 博二 B215	早川 保昌 A309	藤井 知 B313	松田 秋八 A114
中沢 士郎 B302	B201	B312	A115
中田 和夫 A113	B202	藤井 哲夫 C308	A116
C109	C114	藤岡 裕司 C221	松田 隆明 C205
中西 和美 C106	C115	藤嶋 昭 A224	松田 博明 A304
中野 栄一 C310	林 修平 B214	A225	松永 強 B228
中松 秀司 B314	林 信也 C115	A226	松永 守央 B304
中村 彰夫 C111	林 忠夫 B109	A227	B305
中村 節子 A110	B110	A228	松野 武雄 C210
中村 俊夫 A321	B227	藤田 登美雄 B303	松本 修 A308
中谷 英夫 C208	B228	藤永 太一郎 A307	C107
永井 隆 A221	C220	湖上 寿雄 A109	C108
A302	C221	古川 直治 B109	松本 忠司 B213
永松 政俊 B105	C222	B110	松本 泰道 A211
永山 政一 B107	原 満紀 B219	古屋 長一 A213	松山 文雄 A316
C116	原田 馨 A105	A214	三田村 孝 C313
C214	原田 秀一郎 C309	A215	C314
長浦 茂男 A103	春田 正毅 A108	A216	三宅 義造 B225
並河 建 C303	春山 志郎 B108	A217	B226
C304	B206	古屋 昇 C211	B306
二瓶 公志 C224	B207	別所 研二 A302	B307
C225	B208	細川 邦典 B213	美浦 隆 A302
二宮 一喜 B109	伴 繁雄 C208	C228	簾田 梅子 B222
二宮 義人 C305	Basiony M.S.El. B206	細野 睦正 B308	水谷 文雄 A112
C306	日高 昇三 C317	本多 健一 A224	溝田 春夫 A204
仁木 栄次 A322	日根 文男 B316	A225	緑川 林造 C205
仁木 克己 C202	樋口 俊一 B307	A226	幸 英昭 A222
新関 良夫 B309	疋田 和康 A220	A227	実吉 秀治 A103
西野 敦 B318	久野 武夫 A101	A228	武者 良憲 C114
根岸 明 A319	B106	本多 正孝 A212	向 正夫 B210
A320	平井 竹次 A223	真弓 周一 B220	C226
野口 文雄 B102	平尾 和宏 A207	前田 順久 B109	向坊 隆 C111
野崎 健 A319	広瀬 聰 B303	鈎 三郎 C207	C112
A320	広瀬 英俊 C108	牧野 正明 C110	村上 修三 B219

目黒真作	A107	横山寿孝	B215
元井操一郎	C317	吉沢四郎	A317
本尾哲	A213		B103
	A214		B304
	A215		B305
	A216		B313
	A217		B312
	B301		B314
	B302		B315
本木裕典	C113	吉田旺弘	C316
森口精彦	C215	吉田容工	A102
森尻誠	A305	吉田晋	C203
森田正久	B111	吉田忠	C224
森田昌行	A210	吉武優	B103
森本昭俊	B102	吉野孝	C107
森山丑松	C217	芳尾真幸	B105
	C218	芳武章	C225
	C219	米田登	B212
安河内一夫	A104	米村道子	C307
山内繁	C111	米山宏	A210
	C112		B220
山川宏二	B103		B221
	B313	H.A. Laitinen	C202
	B312	J.B. Lumsden	B101
山口博子	A104	李柱性	B321
山口文雄	B104	渡辺誠一	B110
山崎竜一	C209	渡辺正	A224
山下大二郎	B223	渡辺信淳	A108
	B224		B104
山下嗣人	B222		C204
山下文雄	C227	渡辺文代	A218
山下正通	A317	渡辺政広	A214
山添昇	C110		B301
山田大十	C106		B302
山田久雄	B222		
山本治	A315		
	A316		
山本善史	B223		
	B224		
湯泉正喜	C308		
	C309		
横井昌幸	C222		

電気化学協会第42回大会実行委員会

(敬称略)

委員長	早川保昌 (山梨大学)	
副委員長	本尾哲 (")	
委員	滝貞男 (")	島岡五朗 (山梨大学)
	笛木和雄 (東京大学)	武藤文夫 (")
	国谷保雄 (山梨大学)	児島弘直 (")
	鈴木喬 (")	岡崎重光 (")
	金子吉一 (")	初鹿敏明 (")
	渡辺政広 (")	保坂正博 (")
	古屋長一 (")	佐野章信 (")

電気化学協会第42回大会講演要旨集

3,000 円 送料 200 円

昭和 50 年 3 月 23 日印刷

昭和 50 年 3 月 25 日発行

編 集 電気化学協会第 42 回大会実行委員会

発 行 東京都千代田区有楽町 1-12-1 新有楽町ビル
社団法人 電 気 化 会 協 会

〒100 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

電話 03-831-8833