

- 21 北海道支部
 - 支部長 吉井周雄(北大)
 - 副支部長 花岡実業(北海道曹達)
 - 22 東北支部
 - 支部長 外島 忍(東北大)
 - 23 関東支部
 - 支部長 今井雄一(神奈川工試)
 - 24 北陸支部
 - 支部長 野村利生(福井工大)
 - 25 東海支部
 - 支部長 高木克己(静岡大)
 - 26 関西支部
 - 支部長 林 忠夫(阪府大)
 - 27 九州支部
 - 支部長 笠井迪弥(電気化学)
- 4. 第44回通常総会、第59回評議員会**
 2月6日、電気倶楽部(東京)において開催、次の議案を承認した。
 1) 昭和50年度事業報告、2) 昭和50年度会計報告、3) 昭和51年度改選役員案、4) 昭和51年度事業計画案、5) 昭和51年度予算案、6) 昭和51年度各賞受賞者
 出席: 総会36名・委任状986通、評議員会: 24名・委任状51通。
- 5. 表彰**
 4月6日、第43回人会時、東京大学(東京)において次の各賞の表彰を行った。
 棚橋論文賞 本尾 哲「電極溶解活性に関する基礎的研究」
 棚橋技術賞 鈴木 脩、福永富雄「耐食性の優れた食塩電解用金属電極の開発」
 佐野進歩賞 伊藤 敏「銅単結晶電極上への異種金属の結晶電析」
 " 小倉興太郎「鉄の不働態化に関する研究」
 " 山脇道夫「ニオブ等耐熱材料の高温反応の基礎的研究」
- 6. 第43回大会**
 4月5日~7日、東京大学工学部(東京)、8日、プリヂストンホール(東京)で開催。
 1) 学術講演会(4会場、3日間)研究発表209件、参加者441名。
 2) 特別講演会 4件、受賞記念講演 2件。
 3) 懇親会(弥生会館)72名、ミキサー 98名。
 4) 第14回腐食防食セミナー 講演6件、83名。
- 7. 会誌「電気化学および工業物理化学」の発行**
 発行回数14回(Vol. 43No. 11~Vol.44 No.12)。総ページ数1,140ページ(Vol. 43: 170ページ, Vol. 44: 970ページ)、本文998ページ、(Vol. 43: 156ページ, Vol. 44: 842ページ)、会告66ページ(Vol. 43: 6ページ, Vol. 44: 60ページ)、目次その他76ページ(Vol. 43: 8ページ, Vol. 44: 68ページ)。発行部数52,500部。
 掲載内容: 展望12件(Vol. 43: 2件, Vol. 44: 10件)、総説4件(Vol. 43: 1件 Vol. 44: 3件)、講義・入門講座5件(Vol. 43: 1件, Vol. 44: 4件)、解説5件(Vol. 43: 2件, Vol. 44: 3件)、報告等53件(Vol. 43: 6件, Vol. 44: 47件)。
 投稿論文124報(Vol. 43: 和文13報, 欧文4報, Vol. 44: 和文81報, 欧文23報)。

- 8. 秋季大会(化学系学協会連合協議会合同大会)**
 8月28日~31日、北海道大学(札幌)で開催。電気化学部門発表61件。
- 9. 水素利用サブシステム委託研究**
 通商産業省工業技術院より、サンシャイン計画に基づく水素利用サブシステムの総合的検討と周辺技術に関する研究委託を受け、水素利用総合ならびに水素周辺技術の両委員会において調査研究を行い、それぞれ昭和50年度成果報告書を5月提出した。なお、工業技術院より昭和50年度分委託研究費2,836,675円を交付された。
- 10. 第2回日ソ電気化学セミナー**
 5月15日~20日、モスクワにおいてソ連科学アカデミー主催により第2回セミナーを開催。国際学術交流委員会において日本側出席者10名を組織、参加した。
- 11. 講演会、討論会、セミナー** ()内は主催団体一
 (1) エレクトロニクスによる計測の基礎と応用講習会(2月6, 7日・大阪)(材料学会)
 (2) 第8回高温材料技術講習会(3月9, 10日・東京)(窯業協会)
 (3) 第11回腐食防食懇談会(3月16, 17日・大阪)(材料学会)
 (4) 第2回腐食防食工学入門講習会(7月6, 7日・東京)(腐食防食協会)
 (5) 第7回薄膜・表面物理セミナー(7月28~31日・東京)(応用物理学会)
 (6) 第12回表面情報と分光学夏季セミナー(8月20~23日・茅野)(日本分光学会)
 (7) 第8回国際フッ素化学シンポジウム(8月22~27日・京都)(組織委員会)
 (8) 第17回高圧討論会(10月1, 2日・札幌)(日本化学会)
 (9) 第22回ポーラログラフ討論会(10月7, 8日・長野)(ポーラロ学会)
 (10) 第23回腐食防食討論会(10月14~16日・東京)(腐食防食協会)
 (11) 第17回電池討論会(11月8~10日・京都)(日本化学会)
 (12) 第10回溶融塩化学討論会(11月19, 20日・吹田)(溶融塩委員会)
 (13) 第14回粉体に関する討論会(11月24~26日・岡山)(粉体粉末冶金協会)
12. アルミニウム新製錬技術委員会
 (1) 「アルミニウムの新製錬技術」調査報告書作成。
13. 高温化学研究懇談会
 (1) 第2回高温化学研究会(2月26日・東京)
 (2) 第3回高温化学研究会(6月1日・筑波学園)
 (3) 第4回高温化学研究会(10月19日・甲府)
14. 電解質溶液の化学懇談会
 (1) 第2回電解質溶液の化学懇談会(2月9日・東京)
 (2) 第3回電解質溶液の化学懇談会(6月1日・東京)
 (3) 第4回電解質溶液の化学懇談会(9月11日・東京)
 (4) 第5回電解質溶液の化学懇談会(11月8日・東京)
15. ソダ工業技術懇談会
 (1) ソダ工業の現状と将来に関するシンポジウム(10月12, 13日・東京)
16. 電析機構と電析形態に関する懇談会
 (1) 電析機構と電析形態に関するシンポジウム(12月11日・東京)

- 17. 電池技術委員会**
 (1) 第17回電池討論会(11月8~10日・京都)
- 18. 腐食専門委員会**
 (1) 第14回腐食防食セミナー(4月8日・東京)
 (2) 腐食防食講演会(10月13日・東京)
 (3) 第23回腐食防食討論会(10月14~16日・東京)
- 19. 溶融塩委員会**
 (1) 第8回溶融塩化学講習会(8月25日・横浜)
 (2) 第10回溶融塩化学討論会(11月19, 20日・吹田)
- 20. 電子材料委員会**
 (1) 第10回半導体・集積回路技術シンポジウム(5月20, 21日・東京)
 (2) 超LSIのための微細加工の手法と材料セミナー(11月16日・東京)
 (3) 第11回半導体・集積回路技術シンポジウム(11月17, 18日・東京)
- 21. 北海道支部**
 (1) 講演会(1月23日・札幌)
 (2) 第11回北海道腐食防食研究発表会(2月14日・北大)
 (3) 講演会(4月19, 20日・札幌)
- 22. 東北支部**
 (1) 第8回セミコンファレンス(1月13, 14日・瀬見)
- 23. 関東支部**
 (1) 第8回産業公害防止セミナー(8月24, 25日・東京)
 (2) 秋季見学会(10月29日・熊谷)
 (3) 第8回境界領域における電気化学セミナー(11月16日・東京)
- 24. 北陸支部**
 (1) 春季講演と見学会(5月17日・福井)
 (2) 夏季見学会(7月23, 24日・金沢)
 (3) 支部秋季大会(10月12, 13日・高岡)
- 25. 東海支部**
 (1) 化学英語講習会(3月26日・名古屋)
 (2) エレクトロニクス電子材料講習会(9月2, 3日・名古屋)
 (3) 中部学協会連合秋季大会(10月16~18日・名古屋)
- 26. 関西支部**
 (1) 第9回電解工学勉強会(1月24日・京都)
 (2) 講演と見学会(1月27日・大阪)
 (3) 第10回電解工学勉強会(3月27日・京都)
 (4) 第11回電解工学勉強会(5月29日・京都)
 (5) 第7回新しい話題を探る勉強会(6月11日・大阪)
 (6) 第18回電気化学セミナー(7月13, 14日・大阪)
 (7) 第8回新しい話題を探る勉強会(9月10日・京都)
 (8) 第12回電解工学勉強会(9月25日・京都)
 (9) 第17回電池討論会(11月8~10日・京都)
 (10) 第6回電気化学講習会(11月15, 16日・京都)
 (11) 第10回溶融塩化学討論会(11月19, 20日・吹田)
 (12) 第13回電解工学勉強会(11月27日・京都)
 (13) 第9回新しい話題を探る勉強会(11月27日・吹田)
- 27. 九州支部**
 (1) 講演会(1月16日・福岡)
 (2) 見学会(2月23日・福岡)
 (3) 春季講演と見学会(5月28日・福岡)
 (4) 第13回化学関連支部九州大会(7月16日・福岡)
 (5) 第16回工業物理化学講習会(10月30, 31日・福岡)

(6) 秋季見学会と講演会(11月11, 12日・鹿児島)

◇ 昭和51年度会計報告 ◇

財産目録
(昭和51年12月31日現在) (単位: 円)

資 産		
科 目	内 容	金 額
現金・預金	預金現在高	3,674,969
未収入金	昭和51年度会費, 広告料など	3,980,545
前払金	昭和52年度会費, 第44回大会費など	2,574,364
立替金	水素エネルギー委託研究費	544,270
仮払金	職員雇用保険料など	1,303,479
什器・備品	事務所用什器, 備品類	422,920
敷金・保証金	事務所敷金, 保証金	1,864,716
有価証券	日本化学工業(株)株式	1,441,500
繰延資産	棚橋賞々前払金	22,000
合 計		15,828,763
負 債		
科 目	内 容	金 額
前受会費	昭和52年度以降の未経過会費	10,222,850
前受金	第44回大会参加費	66,100
仮受金	棚橋賞, 武井賞牌製作費引当金	2,306,448
預り金	アルミニウム新製錬技術委員会費など	1,357,457
借入金	銀行よりの短期借入れ分	1,500,000
合 計		15,432,855
差 引 純 財 産		375,908

貸借対照表
(昭和51年12月31日現在) (単位: 円)

借 方		貸 方	
科 目	金 額	科 目	金 額
流動資産	12,077,627	流動負債	15,452,855
現金預金	3,674,969	前受会費	10,222,850
未収入金	3,980,545	前受金	66,100
前払金	2,574,364	仮受金	2,306,448
立替金	544,270	預り金	1,357,457
仮払金	1,303,479	借入金	1,500,000
固定資産	3,729,136	基本財産	2,013,135
什器備品	422,920	棚橋基金	1,900,000
敷金・保証金	1,864,716	海外紹介基金	500,000
有価証券	1,441,500	終身会費積立金	13,135
繰延資産	22,000	剰余金	-1,037,227
棚橋賞前払金	22,000	繰越剰余期末残高	96,081
合 計	15,828,763	当期欠損金	-1,735,308
合 計		合 計	15,828,763

430
N

日本化学会第35秋季年会(含連合討論会)
化学関係学協会連合協議会研究発表会

合同大会

講演予稿集 I

(一般研究発表)

目次

C 電気化学	1
腐食・防食	38
H 計算機化学	46
J 分析化学	63
N 錯体化学・有機金属錯体化学	115
Q 無機化学	131
地球化学	157
写真・印刷・けい光体	161
S 無機工業化学	166
T 物理化学(構造)	210
物理化学(物性)	240
物理化学(反応)	271
U 環境化学	287
防 災	338
化学工学	343
火薬類・燃焼	344

社団法人 日本化学会
化学関係学協会連合協議会

中性水溶液中における含水酸化鉄(III)沈着物膜の選択的イオン透過性

(北大工) 余村吉則 坂下雅雄 工藤清勝 佐藤教男

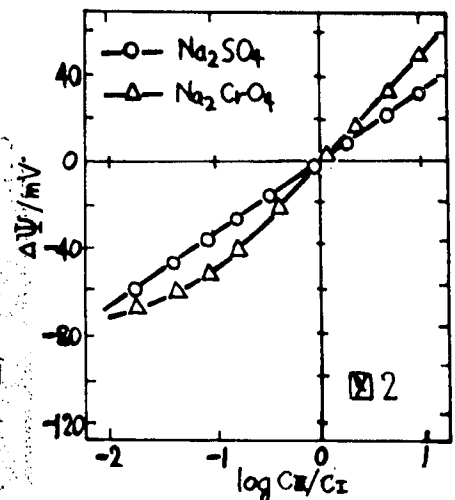
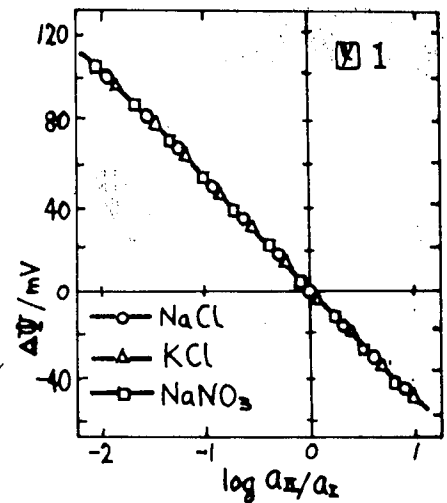
1. 腐食性水溶液中において、鉄鋼材料表面に生成する含水酸化鉄(III)沈着物膜の選択的イオン透過性を明らかにすることを目的として、人工的に作製した沈着物膜の中性水溶液中における膜電位を測定し、膜の選択的イオン透過性を調べた。

2. 沈着物膜は0.1M Fe(NO₃)₃と0.1M NaOHをセルローズ膜上に拡散させることにより作製した。生成した含水酸化鉄(III)は非晶質であり、膜の厚さはセルローズ膜(0.02mm)を含めて約0.1mm、面積は0.6cm²であった。膜電位は、飽和カロメル電極|飽和KCl-寒天|溶液(I)|膜|溶液(II)|飽和KCl-寒天|飽和カロメル電極、よりなる系の $\Delta\Psi (= \Psi_I - \Psi_{II})$ として電位差計(タケダ理研TR-8651)を用いて測定した。また測定時には、溶液を約25cm³/minで流通させ温度は25℃とした。

3. 図1は溶液(I)の濃度 C_I を $1 \times 10^{-2} M$ としたときのNaCl, KCl および NaNO₃水溶液(pH=6.5)中における $\Delta\Psi$ と $\log a_{II}/a_I$ の関係を示したものである。この結果1-1電解質水溶液中においては膜は陰イオン選択性を示し、陰イオンの見かけの輸率は0.96となり電解質による有意の差は見られない。

また $C_{II}/C_I = 101$ における $\Delta\Psi$ の実測値と荷電膜の固定電荷理論に基づく計算値の比較から、膜の固定電荷は正であり、その濃度 \bar{c} として $3 \times 10^{-2} M$ 、陽イオンと陰イオンの膜内移動度の比 \bar{u}_+/\bar{u}_- として0.5が得られた。一方溶液(I), (II)で陽イオンを共通とし、陰イオンの異なる系の膜電位より、陰イオン種の選択性の順序を決めることができる。すなわち(I) NaCl | 膜 | (II) NaX 系の $\Delta\Psi$ より求めた陰イオンの輸率の比 T_x/T_{Cl} は、Br⁻にて0.95, I⁻にて0.88, NO₃⁻にて0.90, ClO₄⁻にて0.61となり、選択性の順序は、ClO₄⁻ < I⁻ < NO₃⁻ < Br⁻ < Cl⁻であった。

図2は溶液(I)のNa⁺濃度も $1 \times 10^{-2} M$ としたときのNa₂SO₄およびNa₂CrO₄水溶液中の $\Delta\Psi$ を示したもので、1-2電解質の場合、図1に示した1-1電解質と異なり膜は陽イオン選択性を示し、見かけのNa⁺の輸率はそれぞれ0.80, 0.95となった。この陽イオン選択性は、表面の正電荷に2価陰イオンが強く吸着し、その結果負電荷が固定されたことによると考えられる。



よむらよしのり・さかしたまさお・くどうきよかつ・さとうのりお

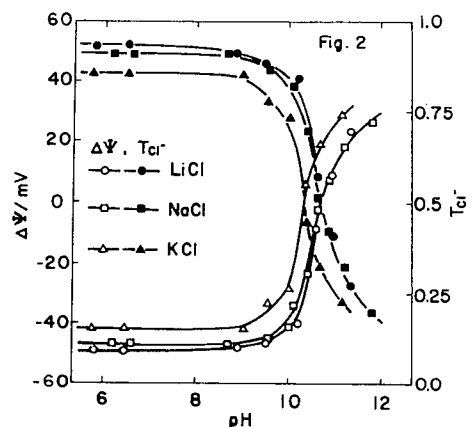
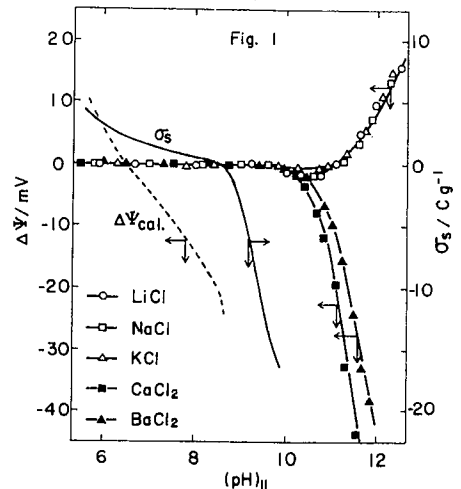
1 前報で中性水溶液中における含水酸化鉄(Ⅱ)沈殿物膜の選択的イオン透過性を報告した。本研究では選択的イオン透過性に及ぼす pH の影響を膜電位から調べ、沈殿物膜を構成する含水酸化鉄(Ⅱ)の表面電荷密度との関係を検討した。

2 膜作製法および膜電位測定法は前報に同一であるが、本研究では膜電位測定セルに pH 測定セルが接続され、両セルと溶液のためには N_2 ガスを流通させて大気中の CO_2 の混入が防止されている。表面電荷密度の測定には膜を浸漬した塩酸酸性 NaCl 水溶液を NaOH 水溶液で滴定する酸-塩基滴定法を採用し、 Fe_2O_3 単位重量当りの電荷量で表示した。

3 $(C_{cr})_I = (C_{cr})_{II} = 1 \times 10^{-2} M$ とした (I) ACl_m , $(pH)_I = 6.5$ / 膜 / (II) $ACl_m + A(OH)_n$ or HCl , $(pH)_{II} = 5.5 \sim 13$ 系の $\Delta\psi (= \psi_I - \psi_{II})$ と $(pH)_{II}$ との関係を図 1 に示した。また $1 \times 10^{-2} M$ NaCl 水溶液中で測定した表面電荷密度 (σ_s)、および $\sigma_s > 0$ の pH 領域で膜の固定電荷濃度 (\bar{X}) は σ_s に等しいと仮定して計算される $\Delta\psi_{cal}$ を併せて図中に示した。 $\sigma_s = 0$ である pH_{pzc} は 8.6 であり、 $\Delta\psi_{cal}$ は pH に依存する。しかし、実測値は $(pH)_{II} < 10$ にて陽イオン無関係に $\Delta\psi = 0$ であり、1価陽イオン溶液中では $pH = 10 \sim 11$ を境界として酸性側で陰イオン選択性、塩基性側で陽イオン選択性であることが判明した。

一方、2価陽イオン溶液では全 pH 領域にて陰イオン選択性を示す。この塩基性水溶液中における陰イオン選択性は $pH = 10 \sim 13$ の $Ca(OH)_2$ および $Ba(OH)_2$ 水溶液中の $\Delta\psi$ によっても確認され、表面負電荷に強く結合したる2価陽イオンが正の固定電荷として作用すると考えられ、 \bar{X} と σ_s とは異種のものとすることが出来る。

図 2 は $(C_{cr})_I = 1 \times 10^{-2} M$, $(C_{cr})_{II} = 1 \times 10^{-1} M$, $(pH)_I = (pH)_{II}$ の条件下における (I) $ACl + AOH$ / 膜 / (II) $ACl + AOH$ 系の $\Delta\psi$ を pH に対してプロットしたものである。また、 $pH < 11$ では $d\psi/dpH$ は小であり、 OH^- の輸率は 0.0 以下で無視できる。したがって、 Cl^- の輸率 (T_{cr}) は $\Delta\psi$ より計算され、その pH 変化を図 2 に併せて示した。 pH の増加とともに T_{cr} は $pH = 9.5$ より減少し、 $pH = 10.3$ にて水溶液中の値に一致する。このことより1価陽イオンの塩化物水溶液中における含水酸化鉄(Ⅱ)沈殿物膜の陰・陽イオン選択性の境界 pH は 10.3 であることが見い出された。



さかしたまを・えとうのりお

(横国大工) O神谷信行 小田川隆朗 太田時男

1 光エネルギーを利用した水から水素を製造する反応に組み入れたものとしてのイオン交換膜型電解反応について検討した。光化学反応は $2Fe^{2+} + I_3^- = 2Fe^{3+} + 3I^-$ で、この反応で生じた Fe^{3+} と I^- を分離すると同時に Fe^{3+} の還元を行うことを目的とする。ここでは膜の透過性について調べた結果を示す。

2 図1に電解機構を示す。透過性物質の複雑さのために本実験では主として Fe を含まない系について、アニオン交換膜の I^- 選択透過性と、カチオン交換膜についての H^+ 選択透過性について調べた。 I^- の定量には分光光度計を用い、 I^- の H_2O_2/CH_3COOH による酸化で生ずる I_2 を定量することでお求めた。アニオン交換膜としては旭ガラス社の AMV, ASV をカチオン交換膜には同 CMTV を用いた。ASV は 1 価イオン選択透過膜である。

3 図1で示すように本質的にはカソード部分で $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ が、アノードでは $H_2O = 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$ だけがおこり中間部分でできる HI を H_2 と I_2 に分解(電解又は熱分解)することにより H_2O だけが H_2 と O_2 になることを望ましいが、実際には光化学反応における最適液組成、電解反応における無関係塩等、いく種ものイオンが存在し、この中から目的のものを選択的に通すことはむづかしい。

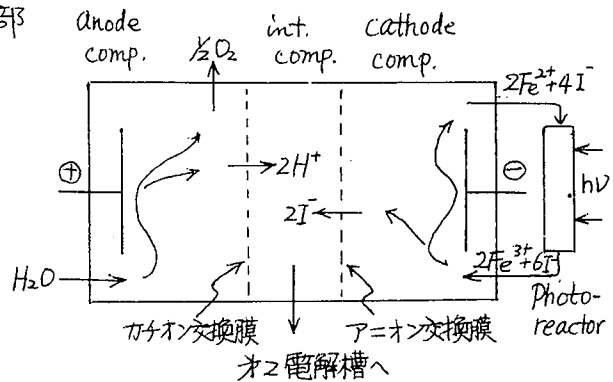


図1 電解槽概念図

1Fの電気が流れた時に各膜を通過するイオンの輸率(同種イオンの選択透過率も含めて)を t で表すと、

$t_{H^+} + t_{K^+} + t_{I^-} + t_{SO_4^{2-}} = 1$ 、カチオン膜(K膜)について、

$kt_{H^+} + kt_{K^+} + kt_{SO_4^{2-}} = 1$ (ただし塩として K を用いた場合)。ここで at_{K^+} , $kt_{SO_4^{2-}}$ は他のものにくらべて比較的小さいと考えられ中間部分の $[H^+]$ および $[I^-]$ を分析することにより、 at_{I^-} , $kt_{H^+} - at_{H^+}$ を求めることができる。

表1に各種濃度および膜についての測定値を示した。1~4はAMV, 5~10はASVを使用。これらのことからカソード部の I^- の濃度が at_{I^-} に大きく影響していること、 H^+ は両膜ともかなり容易に通ること、1価性陰イオン選択透過膜は、低濃度ではかなり選択性がよいこと等がわかった。他種イオン(Fe^{3+} , Fe^{2+}) 存在下でのイオン透過性を検討中である。

表1 液組成と輸率の関係
PHは可成り H_2SO_4 で合せ

	PH	アノード中間	カソード	$t_{H^+} - at_{H^+}$	at_{I^-}
1	2	K_2SO_4 0.1N	$K_2SO_4 + KI$ 0.1N 0.1N	0.154	0.205
2	"	"	0.1N	0.122	0.039
3	"	"	"	0.106	0.027
4	"	Na_2SO_4 0.1N	$Na_2SO_4 + NaI$ 0.1N 0.01N	0.097	0.033
5	"	K_2SO_4 0.1N	$K_2SO_4 + KI$ 0.1N 0.01N	0.086	0.078
6	"	"	0.1N	0.083	0.248
7	"	Na_2SO_4 0.1N	$Na_2SO_4 + NaI$ 0.1N 0.01N	0.038	0.082
8	"	"	0.1N	0.155	0.317
9	3	K_2SO_4 0.1N	$K_2SO_4 + KI$ 0.1N 0.1N	0.507	0.126
10	1	"	"	0.082	0.082

かみやのぶゆき・おたがわたかあき・おおたときお

(昭和電工中研) ○阿部勲夫 藤巻隆 岡田昇

サンシャイン計画の水素エネルギー部門の一環として空間効率およびエネルギー効率のよい高性能水電解槽の開発に着手した。空間効率を改良するために電流密度を上げ、エネルギー効率を改良するために極間距離を小さくし、かつ温度、圧力を従来のものより高い120°C、20atmとする事を目標にした。このため実験装置の形式を国内で商業実績のあるタンク型自然対流式水電解槽とは異なるフィルタープレス型電解液強制循環式水電解槽を想定した。上記の目標の水電解槽の開発のため、今回常圧小型水電解槽を製作し、電解液の循環量、極間距離、電解温度の検討、高温に耐える隔膜の試験を行った。

1. 電解液循環量の影響

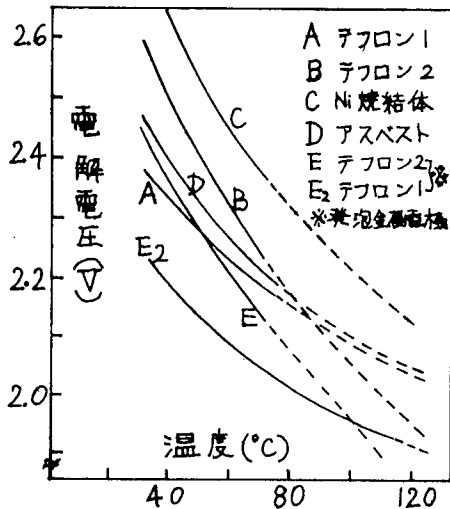
電解液の循環量を増加すると電解液中の気泡率が低下し電気抵抗が下るので電解電圧は低くなる。常圧においては電解液の循環量は発生気泡量とほぼ同じ程度でも極端な電圧の上昇は見られなかった。

2. 極間距離の影響

極間距離は短くすればスペースの節約となると同時に電流通路を短縮して電気抵抗の低下によるエネルギー効率の改善が期待できるが、従来の電解槽では気泡率が高くなり、かえって電気抵抗の増加を示すことがあった。今回は電解液強制循環方式のため、極間距離を十分に小さくする事ができた。さらに発泡金属を電極に使用する事により電極間の距離を隔膜の厚みと同一程度まで接近させ大中小電圧低下を得る事ができた。

3. 隔膜の温度特性の検討

従来の電解槽では石綿の隔膜が使用されていたが、今回目的とする水電解槽には耐熱性および耐蝕性が不足するので、一層熱に強い隔膜として無充填多孔性テフロン膜2種、焼



結ニッケル板隔膜1種類を試験した。図に示すとおり、比較の対象としたアスベストと大差ない成績を示した。焼結ニッケル板はやや電圧が高いがこれは厚みが大きであった事と多孔率および孔径が小さすぎた事によると考えられる。無充填テフロン隔膜は撥水性が強いので使用前にイソプロパノールで親水化処理を行ったが今回の実験における10時間以内の使用では何等問題は起きなかった。図には温度変化による電解電圧の変化も示してあるが、これは隔膜の種類により大きく左右される。ケースE2は今回の実験中最も良かったテフロン隔膜と発泡金属電極の組合せであり100°Cをこえる温度において25 A/cm²の高電流で1.95V以下の電解電圧が得られた。

あべいさお・ふじまきたかし・おかだのぼる

○(北大触媒研)能登谷玲子 (モスクワ大) O.A. Petrii

緒論: *Frumkin*等によって最近開発された, 可逆電極系における, 自由電荷 ($t.C.$) 及び全電荷 ($t.C.$) を決定する方法を用いて, $0.1N$ KCl $aq.$ 中のロジウム及びイリジウムの水素, 二重層及び酸素領域における二重層構造を解明した。この結果に基づき, 先にモスクワ大学において得られた白金の結果を加へ, 電位と仕事関数の関連について述べる。方法: 可逆水素電極において, 溶液中の過剰塩存在下では, *Gills* の吸着式より次式が導かれる,

$$\left(\frac{\partial [H^+]}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} = \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{[H^+]} \cdot \left(\frac{\partial [H^+]}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} \quad (1)$$

$[H^+]$ は $t.C.$ に等しく, 逆って右辺第一項は, 通常の充電曲線の傾斜に相当する。右辺第二項は, 「 $t.C.$ 一定における, Potentiometric titration method」($t.C.$ 一定における $P.T.M.$) により実験的に決定し得る。逆って, 実験的に, 左辺を φ_r の関数として決定することが出来る。 $[H^+]$ は, この条件下では, $t.C.$ に等しい。 $\varphi_r = 0$, 即ち, 水素の平衡電位における $[H^+]$ を, 「平衡電位における $P.T.M.$ 」によって決めることが出来る。この値を積分定数として, 上述の結果より積分により, $[H^+]$ を決めた。このようにして, $[H^+]$ の φ_r 及び pH 依存性, さらに, 自由電荷が零の電位 (P_{zfc}) を決めた。

「 $t.C.$ 一定における $P.T.M.$ 」の実験結果及び, 一定の pH 溶液中の $[H^+]$ 及び φ_r の関係から $t.C.$ が零に在る電位 (P_{zfc}) を決めた。

結果: 1. Ir 及び Rh は水素領域の P_{zfc} (還元表面の P_{zfc}) の他に, 酸素領域にも, P_{zfc} が観測された。(酸化表面の P_{zfc}) 還元表面の P_{zfc} を三金属の周りで比較すると, Pt , Ir , Rh の順に負の電位へずれる。酸化表面の P_{zfc} も Ir_{ox} , Rh_{ox} の順に負の電位へずれる。電極の表面状態が変化する場合, 真空中の仕事関数が変化することから別の電位に P_{zfc} が現れることが, 当然, 期待されていたが, 今回得られた二つの P_{zfc} は, このことを実証している。2. 水素原子の表面密度 $A_H = 0$ における P_{zfc} を P_0 及び Ir の場合に得ることが出来た。これらの値は, それぞれ, -0.06 V vs NHE 及び, -0.3 V vs NHE となった。この場合の P_{zfc} は真空中の仕事関数に対応する。白金の仕事関数は, *Trassati* によると 5.4 eV , Ir のそれは, *Katishk* 等によると 5.14 eV であり, これらの数値は, P_{zfc} の結果と密く一致する。しかし, 超高真空下の光電効果の測定による仕事関数の測定については, 表面の清浄化の技術が進むにつれ, 値が増加する傾向がある。より正確な仕事関数の測定が望まれる。3. A_H の増加と共に Pt 及び Ir の場合と似た, P_{zfc} は正の側へずれる。このことは, 水素がダイホールの負の側を溶液側に向けて吸着していることを意味する。

(北大融研) ○国松敬二, 松田敏八

1. 目的. カセイソーダ及び硫酸ソーダ水溶液中での銀水素電極反応の電子移動過程の過電圧を全反応の過電圧から分離・決定し, 同時に二重層容量の電位依存性と濃度依存性を測定して二重層構造と過電圧構成との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 方法. 実験は galvanostatic transient 法により行なった。即ち, 最初銀電極をある定常状態(全過電圧 η , 電流密度 i) に分極しておき, 次いで定電流パルス Δi を与えてこのときの過電圧の時間変化 ($\ll RT/F$) を解析して各過電圧 $\eta(i)$ における二重層の微分容量 C_0 及び, 電子移動過程の時定数 τ_1 を決めた。 C_0, τ_1 より電子移動過程の反応抵抗 $r_1 (= \tau_1 / C_0)$ を決め, 次式により η 中に含まれる電子移動過程の過電圧 η_{1s} が決められた。

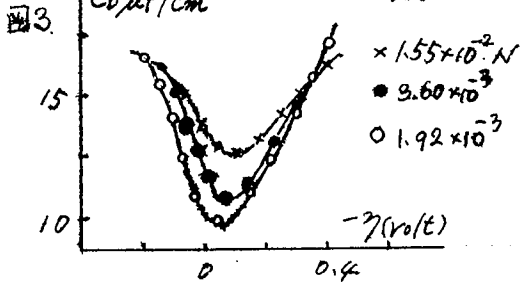
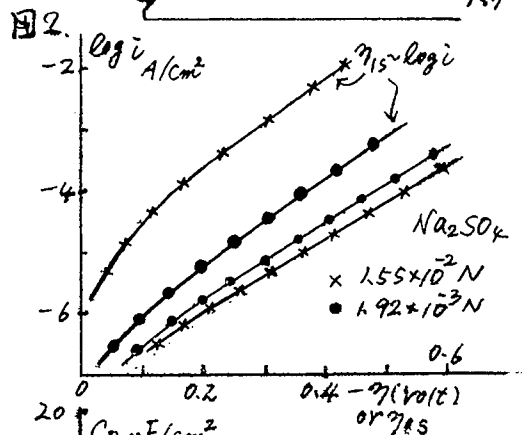
$$-\eta_{1s} = \int_0^i r_1 di$$
 過電圧～時間曲線の解析は既に完成されたトランジェントレコーダ, パンチャー及びミニコンから成るシステムにより行なわれた。銀電極は図1のように石英管中に真空中で白金ハクを封じ込んで作成した石英皿中に銀をヘリウム気流中で溶解, 固形化したものを用いた。対極, 照合極は白金黒つけた白金網を用いた。

3. 結果. Na_2SO_4 中の全反応及び分離された電子移動過程の Tafel line を図2に示す。図2より, 電子移動過程の過電圧は平衡近傍では小さく, かつ以外では全過電圧の重要な部分を占め, 溶液がうすくなるに大部分を占めるようになる。

一方, 二重層容量の電位依存性とその濃度依存性は図3のようになる。これは水銀とかなり類似の傾向を示す。即ち, 二重層の拡散性による極小を有し, 極小の容量値は濃度の減少と共に小さくなる。但し, 極小の位置が濃度の減少と共に正電位方向に移動しているが, これは SO_4^{2-} イオンが特異吸着することによるものとも考えられるが, 電極近傍の pH が若干変化している可能性もあるので断定することはできない。いづれにしても, 水銀と類似の二重層容量～電位, 濃度の依存性が観測されることは, 図2に見られるような kinetics の結果と非常に良く対応している。

SO_4^{2-} イオンの濃度依存性をどう説明するか, また電子移動過程以外の過電圧は何に由来するかについては更に検討する必要がある。

図1. 銀電極.



くにまつけいじ まつだあきや

3 C 09

中止

3C10

トリフルオロ酢酸ニッケル-ハロゲン化物-メタノール浴から
ニッケルが電析するさいの電気二重層微分容量
(信州大工) 武井たつ子

1 トリフルオロ酢酸ニッケル-メタノール溶液にハロゲン化物を添加した浴中でニッケルが電析するさいに、添加剤のハロゲン化物が電気二重層微分容量に与える影響を調べることを目的とした。

2 トリフルオロ酢酸ニッケル-メタノール溶液にハロゲン化物(塩化アンモニウム, 臭化アンモニウム, ヨウ化アンモニウム, 臭化カリウム, あるいはヨウ化カリウム)を、トリフルオロ酢酸ニッケルの濃度(N)とハロゲン化物の濃度(N)の和が $0.4N$ になるように種々な割合に変化して添加し、これらの浴中で浴温を30, 40, 50°Cに変化し、電流密度を $1.0 \sim 9.0 A/dm^2$ の範囲内で $0.5 A/dm^2$ ごとに変化して、チャージングアップ法によりニッケルが電析するさいの電気二重層微分容量を求めた。

パルス発生装置は北斗電工(株)製CPG-05型を、検出器は岩崎通信機(株)製S-5004型(プロブCF-101)を、また、電圧の測定と記録のために東亜電波工業(株)製の電圧電流測定用プリボックスPB-30A型と高感度記録計EPR-2TDを使用した。カソードには、白金(直径 $0.9mm$, 長さ $10mm$)に 5μ の厚さにニッケルを電析($0.3N$ トリフルオロ酢酸ニッケル-メタノール浴, 室温, 電流密度 $1.0 A/dm^2$)したものを、アノードには $40 \times 130 mm$ の大きさのニッケル板を用いた。参照電極は白金黒付白金電極(直径 $0.2mm$, 長さ $6mm$)を用いた。

3 トリフルオロ酢酸ニッケル($0.3N$)-メタノール溶液中でニッケルが電析するさいの電気二重層微分容量は電流密度や浴温の変化の影響をあまり受けて $25 \sim 30 \mu F/cm^2$ 付近の値を示した。

トリフルオロ酢酸ニッケル-メタノール溶液にハロゲン化物を添加すると、ニッケルが電析するさいの電気二重層微分容量は変化し、その値はどのハロゲン化物を添加した場合も添加量の増加にともなうて大きくなる傾向を示した。そして、電流密度や浴温の影響を受けた。

トリフルオロ酢酸ニッケル-ハロゲン化物-メタノール浴からニッケルが電析するさいの電気二重層微分容量の値はおよそ $20 \sim 200 \mu F/cm^2$ の範囲で変化し、ハロゲン化物がアンモニウム塩とカリウム塩とにかかわらずハロゲンイオンの違いによって電気二重層微分容量に与える影響が異なり、その影響力の大きい順は $I^- > Br^- > Cl^-$ で、ヨウ化物の添加が電気二重層微分容量を一番大きくすることになった。

トリフルオロ酢酸ニッケル-ハロゲン化物-メタノール浴からニッケル電析を行なうと、ニッケルが析出しやすい順序(カソード電流効率が高い順序)が $Cl^- > Br^- > I^-$ であったりことと本実験の結果とがよい対応を示していることがわかった。

文献) 武井たつ子, 金属表面技術, 25, 343, 488, 533 (1974).

たけいたつ子

(新学大工) O加藤 皓一・小関 満

1. 芳香族アルコール類のベンジルアルコール(以下BZA), 2-フェニルエタノール(PEA)および3-フェニル-1-プロパノール(PPA)の三者について, 金電極における0.1M過塩素酸溶液からの吸着挙動を調べ, 吸着に対するフェニル基の寄与および側鎖の長さによる影響について考察した。

2. 吸着は電位の変化に対する電気二重層容量の変化から調べたが, 電気二重層容量の測定はシングルパルス法によった。電気二重層を通過した後のパルス波形をウエーブメモリに記憶し, それを再生して計算によって微分容量値を求めた。吸着等温式による解析には, 主としてDahms-Green式によったが, その他にFlory-Huggins式およびBockris-Swinkels式についても考察した。吸着分子の状態については分子模型で考察した。

3. 表面被覆率-電位曲線を見ると, BZAでは0.6V(対 SCE)附近に吸着極大がみられる。PEAでは0.65V附近に吸着極大がみられると共に, 0.30V附近にも小さな極大が認められる。また, PPAについては, 0.70Vと0.30V附近の2か所に極大が認められる。これらの三種の芳香族アルコールについて共通な事は, 0.60~0.70V附近に吸着極大がみられることである。これは安息香酸¹⁾の場合と一致するところからみて, この電位における吸着にはフェニル基が関与しているものと思われる。三者の物質が金電極に吸着する際の吸着平衡定数等を比較する目的で, 水分子と有機分子との競争吸着を考えたDahms-Greenの吸着等温式 $Bc = \theta / (1 - \theta)^n$, Bockris-Swinkelsの式 $Bc = [\theta / n(1 - \theta)^n] [(1 - \theta + \theta/n)^{n-1}]$ およびFlory-Hugginsの式 $Bc = \theta / n(1 - \theta)^n$ の三者について考察した。表面被覆率 θ と有機物濃度 C の対数をプロットし, n を適当に選ぶことによつて, プロットされた点を通る曲線を描く事ができる。BZAについては, $n = 3.7$, PEAでは $n = 3.4$, PPAでは $n = 3.1$ のとき, 比較的良い曲線を得る事ができるが, 吸着分子間相互作用を考慮しないと高被覆率点はこの曲線からは外れる。 n 値を求める方法として, 吸着平衡定数 B の対数と n との関係を有機物濃度について図示すると, 濃度の変化にかかわらず一致点が得られる。BZA, PEA, PPA三者について, フェニル基が吸着に関与すると思われる電位0.60~0.70Vについて結果をまとめると, $n = 3.4 \pm 0.3$ で, Dahms-Green式によると, $\Delta G^\circ = -5.8 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$ が得られる。三者の物質について, 吸着に關してフェニル基の寄与が大きいと考へるとき, 金表面に吸着している分子の状態をStuartタイプの分子模型で考へてみると, BZAとPEAはたゞらばにみてほとんど同じと考へても良いが, PPAについては, 側鎖が長くなるために側鎖自身も電極表面に着く形も考へられるので, n の値が前者に較べて大きくなる事が予想される。因みに, PPAにおいて0.70Vにおける n 値は3.1と計算されるが, 0.35Vにおいては, $n = 4.5$ と計算される。

1) K. Katoh, G.M. Schmid, Bull. of Chem. Soc. of Japan, 44, 2007 (1971)

かとうこういち・こせきみつる

(東北大学) 藤平正道 ○末永智一 長 哲郎

近年、クロマトグラフ、の固定相の化学修飾に関する研究の発展に伴って、電極の化学修飾も行われるようになった。演者らは、酸化スズ透明電極に化学修飾を施し、そのときの電極-溶液界面の状況の変化と、界面二重層容量、サイクリックボルタメトリー (CV) および ESCA の測定から検討した結果、新しい知見を得たので報告する。

酸化スズ電極の修飾は次に示した手順に従って、まず γ -アミノプロピルトリエトキシシラン (APTSI) でシラン化した後、逐次反応させた。 $\text{Sn-OH} \xrightarrow{\text{APTSI}} \text{Sn-O-Si(CH}_3\text{)}_3\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{ClCO} \text{ } \text{NO}_2} \text{Sn-O-Si(CH}_3\text{)}_3\text{NHCO} \text{ } \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} \text{Sn-O-Si(CH}_3\text{)}_3\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{N(CH}_3\text{)}_2} \text{Sn-O-Si(CH}_3\text{)}_3\text{N=N(CH}_3\text{)}_2$
 電極はコーニング社製で、キャリア密度は、約 10^{20} cm^{-3} である。

図1に [I], [II] および [III] の ESCA スペクトルを示した。これによると、[II] では新しく N1s, Si2s, Si2p のピークが現われ、[III] では N1s がダブルレットとなっている。これらの結果から、電極が APTSI でシラン化され、更にニトロ化されていることがわかる。また [I] ~ [IV] の N1s のピークについて詳細な検討を行った。CV の結果によると、修飾種にニトロ基のような電気化学的に活性な基が存在すると、その還元あるいは酸化のピークが現われ、修飾の確認に有効な手段となり得ることも明らかとなった。[III] の CV 図において、 Fe^{3+} 走引と Fe^{2+} 走引の電流の差から計算した [II] \rightarrow [III] の収率は 20% 以下であり、ESCA の N1s のピークの強度比から検討した結果と一致した。

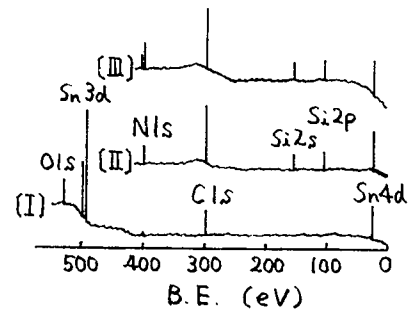


図1

従来、高いキャリア密度 (n_0) をもつ n 型半導体電極を用いた場合、電極-溶液界面の容量 (C) にヘルムホルツ容量 (C_H) が及ぼす影響は無視できないことが、De Gryse らにより予想されていた。この場合、 $C^{-2} = (2\epsilon\epsilon_0 n_0)(E - E_{fb} - kT/q) + C_H^{-2}$ となる。本研究では、これを実験的に確認した。このような状況のもとでは、 E_{fb} は単純に C^{-2} vs. E プロットの直線部と E 軸の切片から計算でき、グラフの変曲点から E_{fb} を与える。

図2の変曲点から求めた E_{fb} は約 -0.4V であり、この値は、佐々木らによる酸化スズ電極を用いた E_{fb} を求めた Memming らの報告と一致している。また [III] の C^{-2} vs. E プロットも図2に示したが、シラン化が進むにつれて C_H が減少するため、全体としてプロットが上方へ移動する。[IV], [V] の ESCA, CV, 界面容量の測定を行ったが、いずれも [I] と近い結果を得た。これは、[IV], [V] への反応過程で、 Sn-O-Si 結合の切断あるいは地盤である SnO_2 が還元されたためと思われる。現在、逐次過程を介せず、アゾ化合物の電極表面への直接導入について検討中である。

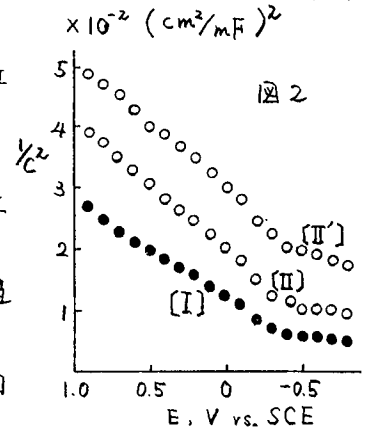


図2

ふじはらまさみち・まつえともかず・おごてつお

(東工大総合理工) ○水谷文雄 佐藤則雄 関根太郎

1. 目的

反応電流の観測される有機化合物等の電極反応は、先行反応の他、後続反応を含むいわゆる CEC mechanism であると考えられる。そこで、ここでは、Matsuda らによる CE mechanism および EC mechanism に関するポーラログラムの理論式^(1,2)を拡張し、上述の CEC mechanism の一例について、ポーラログラムにおける限界電流および電流-電位曲線の理論式を提出する。

2. 理論および結果

先行・後続反応を伴う系の最も単純な式は次式で与えられる。



(1)式に平面電極拡張モデルの拡散方程式を適用する。初期、境界条件を定め、上式に關し次式を得る。ただし、X, O, R, Y の拡散定数は各々等しいとする。

$$C_{O(x=0)} = \frac{1}{1+K_1} \left\{ C^0 - \left(\frac{7}{3\pi}\right)^{1/2} D^{-1/2} \int_0^t [1 + K_1 \exp\{-k_1(1+K_1)(t-u)\}] \frac{(i/nFq) u^{2/3}}{\sqrt{t^{2/3} - u^{2/3}}} du \right\} \quad (2)$$

$$C_{R(x=0)} = \frac{1}{1+K_2} \left(\frac{7}{3\pi}\right)^{1/2} D^{-1/2} \int_0^t [1 + K_2 \exp\{-k_2(1+K_2)(t-u)\}] \frac{(i/nFq) u^{2/3}}{\sqrt{t^{2/3} - u^{2/3}}} du \quad (3)$$

2-1. 限界電流

(2)より DME の滴下時間を τ , $Z = [k_1(1+K_1)\tau]^{1/2} K_1^{-1}$ とすれば、平均電流につき、

$$\bar{i}_e / \bar{i}_a = 0.886 Z / [\tanh(0.886 Z K_1) + 0.886 Z] \quad (4)$$

が成立する。すなわち、限界電流の挙動は CE mechanism の場合¹⁾と一致し、後続反応の影響を受けない。

2-2. 電流-電位曲線

(2), (3)式に Nernst 式を適用する。この時、

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}}{\bar{i}_e - \bar{i}} \quad (5), \quad E_{1/2} = E_{1/2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(1+K_2)(1+K_1 Z_1 + K_2 Z_2)}{1+K_1} \quad (6)$$

ただし、

$$Z_1 = \tanh(0.886 Z K_1) / 0.886 Z K_1, \quad Z_2 = \tanh(0.886 Z \lambda) / 0.886 Z \lambda$$

$$Z' = [k_2(1+K_2)\tau]^{1/2} \lambda^{-1}, \quad \lambda = K_2(1+K_2) / [e^{\tau}(1+K_1)], \quad \tau = (nF/RT)(E - E_{1/2}^0)$$

すなわち、(5)より化学反応の有無によらず波形解析の関係は可逆電子受授の場合に等しく、半波電位は(6)に従い、先行・後続反応速度により、 τ で変化する。

1) Nishihara, C., Matsuda, H., *Electroanal. Chem.*, **51**, 287, (1974).

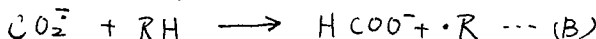
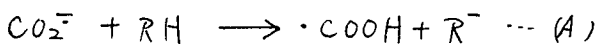
2) Matsuda, H., *ibid*, **56**, 165, (1974).

(東大工) 〇後藤正人 大勝靖一 功刀泰碩 (東北大薬)
長 哲郎

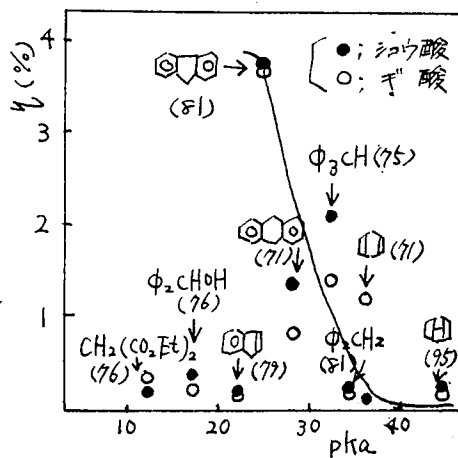
〔序〕 CO₂は、電気化学的にCO₃²⁻に還元され(E_{1/2} = -2.1 V vs SCE)、水性系ではギ酸をはじめシュウ酸、グリコール酸等、有機酸を生成するニヒが報告されている。演者等は、水素源として水のかわりに活性水素を持つ化合物を添加した系でCO₂の電解を行ない、CO₂の反応性について検討した結果、新たな知見が得られたので、これを報告する。

〔実験〕 定電位電解においては、両極液をガラスフィルターで隔つた容量150cc程の円筒型電解槽に、陰極として水銀プール、陽極として白金網を用いた。溶媒にはアセトニトリル、支持電解質には(C₄H₉)₄NClO₄を用い、飽和カロメル電極(SCE)を参照電極として陰極電位を規制した。電解液の分析は、ブタノール-硫酸系によるブチルエステル化処理後のGLC、GLC-MS及びIR等により検討した。

〔結果及び考察〕 CO₂は、アキオン性及びラジカル性の両反応性を持つニヒが期待され、従って活性水素化合物(RH)との反応では、次の2つの型の反応が考えられる。



そこでCO₂の反応性を調べる目的で、水素源として水のかわりに活性水素化合物を添加した系でのCO₂の電解を行なった。図はその結果であり、添加化合物のpKa値に対して、ギ酸、シュウ酸の生成電流効率を(%HCOOH, % (COOH)₂)プロットしたものである。()中の値は添加化合物のC-H結合エネルギー(D(C-H) = kcal/mol)である。%HCOOH, % (COOH)₂は、添加化合物のpKa値に対してほぼ同じ挙動をヒリ、pKa値が小さいほど%HCOOH, % (COOH)₂は大きくなる。(含酸素化合物は除外する。)



これは、CO₂の反応として(A)の型の反応が優先し、pKa値が大の領域では非プロトン性雰囲気下のため、%HCOOH, % (COOH)₂が低下するニヒによるものと考えられる。又、%HCOOH, % (COOH)₂をD(C-H)について整理してみたが、正しい相関は得られなかった。ギ酸、シュウ酸等の有機酸の他にも、添加化合物に起因する多くの生成物が得られた。同定した生成物を表に記す。以上の結果からCO₂の反応として次のものが考えられる。

1. 水素引き抜き反応
 - a) 脱水素反応 (例: c1ccccc1, c1ccc(O)cc1, c1ccc(O)cc1)
 - b) 置換反応 (例: c1ccc(O)cc1)
2. 付加反応 (例: c1ccc(O)cc1, c1ccc(O)cc1)

原料	生成物 (転化率)
<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (trace)
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (trace)
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (3%)
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (considerable)
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (trace)
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (trace)
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	<chem>c1ccc(O)cc1</chem> (~10%)

ゴトウまさひと・おおかつやすかつ・くぬぎエリセき・みさまつお

(東北大学) 〇氏家 国夫 藤平 正道 長 哲郎

1. 活性水素を有するマロン酸ジエテル(a)の電極反応において、その反応条件や脱水素二量体の生成機構に関しては堤らの報告¹⁾があり、また演者らも報告した²⁾。本研究ではaなど5種の活性水素化合物(I)について脱水素二量体(II)およびその脱水素体(不飽和化合物, III)の生成収率や生成機構について検討した。また、Iのアニオンラジカル(IV)の酸化電位を測定し、それらとII, IIIの生成の関係を提示した。

2. Iは試薬特級のa, アセト酢酸エテル(b), アセケルアセトン(c), シアノ酢酸エテル(d), マロニトリル(e)を、溶媒は一級アセトニトリルを常法により精製したものを、支持電解質はNa⁺, Et₄N⁺のカチオン, I⁻, ClO₄⁻のアニオンの各種組み合わせの塩を購入または合成し数回再結晶したものを使用した。マクロ電解は電解液量30mlの隔膜のないH型セルを用い、定電位または定電流電解を行ない(通電量2~20mF), 生成物をGC(0V-1, 50~250°C昇温)により定量した。電極は両極ともPt網を用いた。電流-電位曲線はCVによった(作用電極Pt線, 参照電極Ag/AgCl, H型セル)。

3. CV結果: cを除き他のIでは明瞭な還元波は得られなかった。IVのE_pを表1に、マクロ電解結果を表2に示す。II, IIIに対し良好な生成収率を与えたa, b, cではE_pは約0.7V(Ag/AgCl)で、E_pが卑側のd, eではII, IIIの生成はみられなかった。またClO₄⁻を用いた場合は生成せず、I⁻を用いた場合は高選択率で生成した。Na⁺, Et₄N⁺では共にほぼ同収率でII, IIIが得られた。これらの結果より、反応機構はaの場合と同じく、陰極で直接的または間接的に生成したアニオンが、陽極で生成したI⁻からのハロゲン分子による酸化体と溶液中でカップリングをおこす機構が提案される。

Table 1. Oxid. Potentials of IV

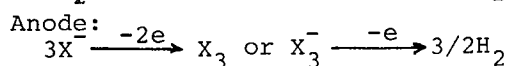
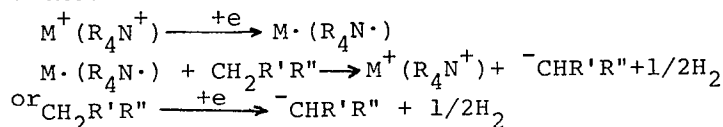
Carbanion of	E _p
Acetylacetone	0.73
Ethyl acetoacetate	0.70
Diethyl malonate	0.68
Ethyl cyanoacetate	0.45
Malononitrile	0.44
E _p : V vs Ag/AgCl, Pt, 0.1 M NaClO ₄ -CH ₃ CN, 0.75 V/sec	

Table 2. Reaction Products of I

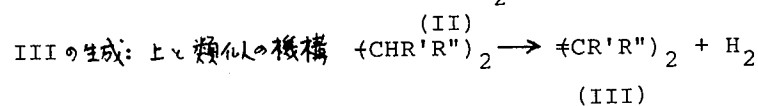
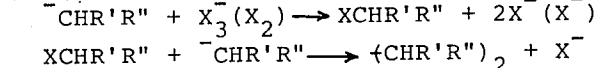
I	Coupling Products
a	{CH(COOC ₂ H ₅) ₂ } ₂ ≠C(COOC ₂ H ₅) ₂ ₂ H≠C(COOC ₂ H ₅) ₂ ≠ ₃ H
b	{CH(COCH ₃)(COOC ₂ H ₅) ₂ } ₂ ≠C(COCH ₃)(COOC ₂ H ₅) ₂ H≠C(COCH ₃)(COOC ₂ H ₅) ₂ ≠ ₃ H
c	{CH(COCH ₃) ₂ } ₂
d	no couplers
e	no couplers

0.1 M NaI-CH₃CN, Pt, -2.0 V vs Ag/AgCl

Cathode:



In solution



1) T. Okubo and S. Tsusumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1794(1964).

2) 長哲郎, 大勝靖一, 手塚 遷, 野沢勝太郎, 日化才29回秋季年会講演予稿集II, P945(1973).

うじいえくにお・ふじひらまさみち・おさてつお

定電位クーロメトリーによる鉄(II)ニトロシルEDTA錯体の電極還元機構解析

○内山 俊* 野崎 健** 武藤 義一* (*東大生研 **電子総研)

[目的] 鉄(II)EDTA錯体にNOが配位した鉄(II)ニトロシルEDTA錯体は水銀陰極で-0.7V(SCE)付近から還元され始め、その還元電子数nはポーラログラフィーと定電位クーロメトリーで異なり^①、また定電位クーロメトリーの結果では鉄(II)ニトロシルNTA錯体はpHによってnが変化することを前に報告した^②。本研究ではキレート配位子の種類を変えて定電位クーロメトリーによりnを求める実験を行ない、EDTA、NTA、EDTAOH、DTPAの各キレート錯体について比較検討を行なった。そしてキレート配位子による還元機構への効果を検討し、同時に還元中のi-Qプロットの形状についても議論した。

[実験装置、方法] 三電極法の電解セル、ポテンシヨスタット、X-Yレコーダー、2ペンレコーダーを常法により用いた。まず既報^②と同様に-0.5V(SCE)で亜硝酸と鉄(II)キレート錯体の反応から各種鉄(II)ニトロシルキレート錯体を生成させ、次に-0.9V(SCE)に電位をステップさせてn_{st}を求めた。次に-0.9V(SCE)に直接亜硝酸を添加しn_{dt}も求めた。またX-Yレコーダーで錯体生成時および還元時のi-Qプロットを求めた。

[結果と考察] 各錯体の電位ステップ法、直接法によるn_{st}およびn_{dt}をpHでプロットした図を1, 2に示す。この結果から各錯体とも両方法間において還元機構の大きな差はないものと思われる。またEDTA、DTPA両錯体はpHによってn_{st}, n_{dt}とも変化しないが、NTA、EDTAOH両錯体はpH

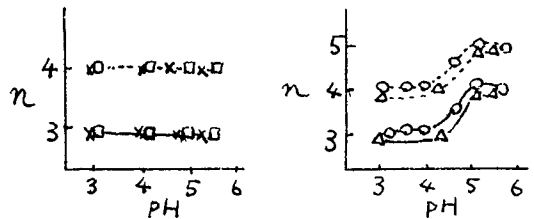


図1, 2. 還元電子数のpHによる変化 (-n_{st}, ----n_{dt}, ○-EDTA, ×-DTPA, □-NTA, △-EDTAOH)

図1, 2. 還元電子数のpHによる変化 4から5にかけてn_{st}=3から4, n_{dt}=4から5に変化している。これはEDTAは六座、DTPAは八座配位子であるが、NTA、EDTAOHは3座配位子でありキレート構造の違いに起因するものと考えられる。またpH3での鉄(II)ニトロシルEDTAおよびNTA錯体のnはポーラロでは2であるところから^①、単一の3電子あるいは4電子還元機構ではなく、最初に2電子還元が起こり、後で後続電極反応が起こるより複雑な還元機構をとるものと推定される。またi-Qプロットは下に曲がる傾向を示し(図3)

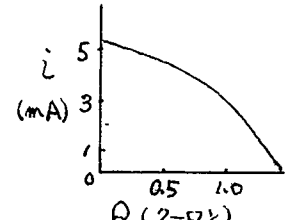


図3 鉄(II)ニトロシルEDTA錯体のi-Qプロット(pH5) これはMeitesが数値解析したモデル^{③,④}の中でe₁e₂e₃およびe₁e₂e₃e₄の中のあり特定の形状と一致し、かりにe₁e₂e₃e₄とすればポーラロとクーロメトリーのnの差は中間の化学反応速度が速くポーラロでは後続電極反応が観測できないと考えれば説明がつく。しかしポーラロでは亜硝酸大過剰で実験しているのど2電子還元生成物が亜硝酸と反応してしまうことも考えられ今後の検討を要する。[文献]①金子, 野崎, 小沢, 第25回錯体化学討論会1809(1975), ②内山, 野崎, 武藤 電気化学43回大会A318(1976)

③ S. Karp, L. Meites, J. electroanal chem 17(1968) 253 ④ R.J. Gell, L. Meites J. physical chem 68(1964) 630

うちやましゆんいち のぎきけん むとうぎいち

(東工大総合理工)の青木尚三、関根太郎。

1) 目的

ベンズアルデヒドの電解還元生成物は、1電子還元によるヒドロベンズインと、2電子還元によるベンジルアルコールな報告されている。しかし、これらの生成比の電極材料、電位、pH等に対する依存性に関する研究は見当たらない。そこで、ここでは、これらの要因について、定電位電解法により、系統的な検討を加えた。

2) 方法

ガラスフィルター付H型セルを用い、常温で定電位電解を行った。陰極には、水銀、鉛、チタンを用い、陽極には、白金を用いた。

3) 結果

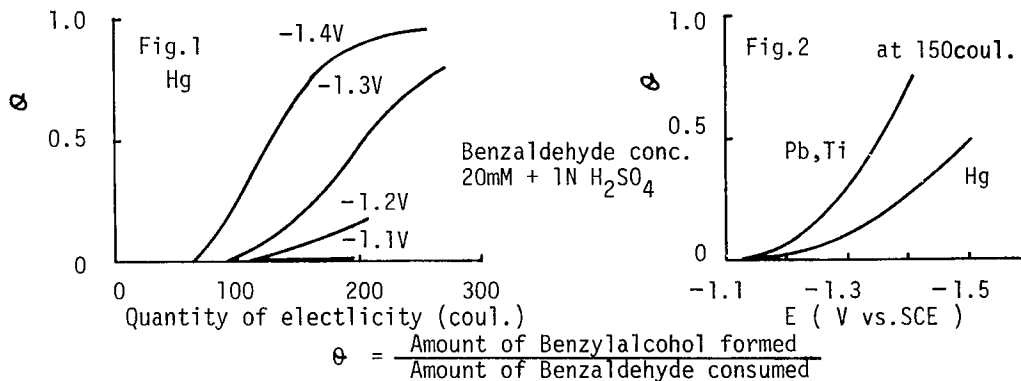
(1) 水銀陰極の場合、強酸性中 ($\text{pH} = 0$) では、図1に示すように、 -1.1 V (vs. SCE) より貴な電位域では、ベンジルアルコールの生成は見られなかった。また、 -1.2 V より卑な電位域では、ベンジルアルコールの生成比は、電位に対して増加した。ここで $-1.2 \sim -1.4\text{ V}$ では、ベンジルアルコール生成開始までの誘導期間が存在し、ベンジルアルコールの生成比は、電解時間の経過に対して増加する傾向を示した。

(2) 鉛陰極の場合、(1)と同じ条件で、ベンジルアルコールの生成比の電解時間に対する変化は、水銀の場合と同じ傾向を示した。また、誘導期間も同様に存在した。しかし、図2に示すように、水銀に比べ、 -1.3 V より卑な電位域では、著しい電位依存性を認められた。即ち、水銀では、 -1.4 V でヒドロベンズインの生成が十分に認められるにも拘らず、鉛の場合には、ほとんど認められない。

チタン陰極の場合、鉛と同様の挙動を示した。

(3) 以上の結果、水銀と鉛、チタンとでは電位依存性が異なるが、いずれの場合でも、通電量に対応した生成比の変化に関し、興味ある結果を示した。

(4) さらに、pHの影響についても言及する。



あおきしょうぞう、せきねたろう。

¹⁵Nトレーサーを用いるシアナミド系N-ニトロ化合物の
電解還元機構の検討

(東工大総合理工) 〇 須上 寿雄・野中 勉・尾村 章・大戸 敬二郎

1. シアナミド系N-ニトロ化合物は分子構造上、一級N-ニトロ化合物と考えられるにもかかわらずアルカリ性下で容易に還元されるが、N-N結合の解裂が併起し反応が複雑で生成物を与える経路に不明な点が多い⁽¹⁾。本研究では従来不明であったニトログアニル尿素の電解還元機構を¹⁵Nトレーサーを用いて明らかにするとともにこれらと前報の結果に基づき、この種のシアナミド系N-ニトロ化合物の示すN-N結合の解裂様式と電子授受機構について説明する。

2. 前報⁽²⁾において合成した1-シア)⁽¹⁵N)グアニジン(¹⁵N濃度、4.7 atom%)から¹⁵N標識ニトログアニル尿素[I]を合成し、これを1N苛性カリ水溶液中で水銀陰極によって定電位電解(-1.5V vs. SCE)を行なった。発生ガスについては、ガスクロマトグラフィー(ポラパックQ)で定量を行い、またGC-マススペクトルによってN₂とN₂O中の¹⁵N濃度を測定した。実験結果を表に示す。

3. 表に示したように発生ガスのうちN₂とCO₂はほぼ当量であり、これがグアニジンの生成量にほぼ1:1の対応をしていること、またN₂中の¹⁵Nが[I]の¹⁵N濃度の1/2の値に一致したことからグアニジンの生成経路として(Q)が妥当であると考えられる。次にグアニル尿素

Table 1. Electrolytic Results of Nitroguanylurea

Starting Material	Product (mmol)				
[I] (20.4)	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$ (7.7)	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$ (8.2)	N ₂ (6.7)	N ₂ O (2.3)	CO ₂ (7.1)

の生成経路であるがN₂Oに標識した¹⁵Nが組み込まれていなかったこととこの生成量および消費電気量から考えてかなり高次の還元段階の中間体を経て反応が進行していることが示唆され、左記のような2分子間系中間体を経る経路(b)が妥当であると考えた。

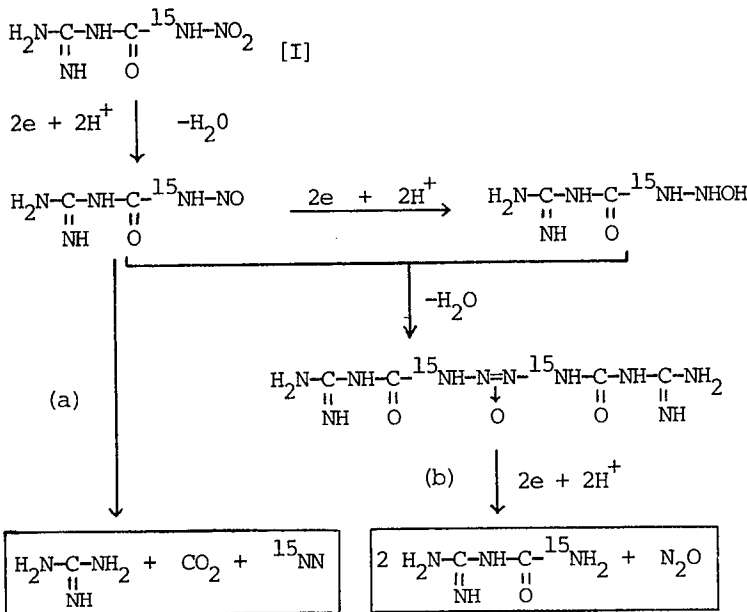


Table 2. ¹⁵N濃度 (atom%)

[I] (計算値)	4.7
N ₂ (測定値)	2.9
N ₂ O (測定値)	0.7

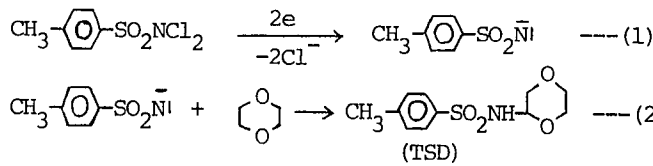
文献

- (1) 須上・岡本・野中・大戸, 日化33秋季大会
- (2) 尾村・野中・須上・市川・大戸, " "

ふちがみとしお のながつとむ おむうあきら おおどけいじろう

1. 1価の窒素化合物はナイトレンと呼ばれ不安定中間体の一つとして興味ある反応性を示し、近年その研究は高まりつつあるがこれまでに知られているナイトレンの発生法はアジドの光あるいは熱分解によるものが一般的である。演者らはN,N-ジハロ化合物の電解還元がナイトレンの新しい発生法となることを見出すとともに生成ナイトレンの電子状態を明らかにすることが出来たのでここに報告する。

2. ジクロラミン-Tについて電解を行ない、ジオキサンをトラップ剤とする既往の反応(下式-2)を利用し、ナイトレンの生成を確認した。溶媒、電極および支持電解質は表1に



示したものを用いて20°Cで定電流電解を行なった。通電量は理論電気量の2Fr/molとした。電解結果を表1,2に示す。

3. 表1より溶媒としては非プロトン性のアセトニトリルが、また電極材料としては白金が最適であった。TSDの収率はジオキサンの割合の増加に伴い増大したが、その割合が85%以上では頭打ちになることがわかった。次に、プロトン性溶媒がTSDの生成を防げることから、支持塩中の結晶水を減らしたところ予期に反し、TSDの生成は減少

し、白金の溶出が観察された。TSDの生成と表2にみられる重原子効果から電解で生成したナイトレンは一重項状態のものであると考えられる。ナイトレン、TSDおよびTSAの生成機構を下に示す。

Solvent	Cathode material	Supporting Electrolyte	Current Efficiency of TSD(%)	Yield of TSA(%)
MeCN	Pt	LiClO ₄ ·3H ₂ O	32	52
MeOH	Pt	〃	1	98
H ₂ O	Pt	〃	4	86
MeCN	Cu	〃	Trace	99
MeCN	Zn	〃	5	34
MeCN	C	〃	6	90
MeCN	Pt	LiClO ₄ ·2H ₂ O	11	75
MeCN	Pt	LiClO ₄	-	-

Dioxane/Solvent : 7/3

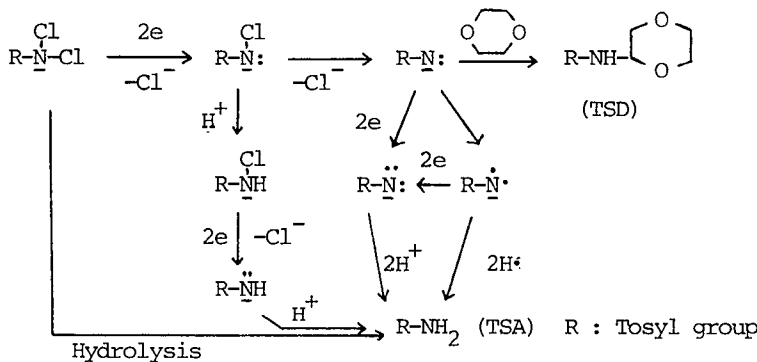


Table 2. Heavy Atom Effect

Solvent (%)			Current efficiency of TSD	Yield of TSA
Dioxane	MeCN	CHCl ₃		
70	30	0	32%	52%
70	15	15	14%	61%

Pt, LiClO₄

ふちがみとしお のなかつとむ いわたこういち おおどけいじろう

(慶大工) ○岡田 健・美浦 隆・岸 富世・永井 隆

1. V_2O_5 電極の電気化学的挙動に関する基礎的知見を得るため、 $Ag(I)$ の固溶によって結晶中の $V(IV)$ 濃度を制御し、フラットバンド電位 E_{fb} およびドナー密度と電極組成との関係などを界面微分容量の測定から求め、すでに得られた Cu, Li 固溶体の結果と比較検討した。

2. 試料電極は特級 V_2O_5 および Ag_2O を混合し、融液よりの相 $Ag_xV_2O_5$ ($x=0.01, 0.02, 0.04$)を析出させ、結晶の(010)へき開面を用いて作製した。電解質溶液にはpH1.0 HCl-KCl系緩衝溶液を用い、KCl濃度を1Mにして高電導度を与えた。電極-電解質界面のインピーダンスをロックインアンプを用いて電位走査下で測定し、CR直列の等価回路で微分容量 C を算出した。また電極結晶の比抵抗を二点法によって測定し、 $V(IV)$ 濃度を化学分析で求めた。

3. V_2O_5 結晶中の電子の移動度が小さいため($\sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、空間電荷層の緩和効果が1.5kHz程度の周波数から起こり、微分容量が減少する現象を Li, Cu 固溶体ですでに指摘したが、今回の測定結果からも確認された(Fig 1 参照)。表面状態容量 C_{ss} の影響が無視でき、前述の緩和効果の起こる直前までのアノード状態を空間電荷層容量 C_{sc} とし、その周波数領域での測定結果についてMott-Schottkyプロットを行なった。その結果、 Li や Cu 固溶体の場合と同様に広いアノード電位域にわたって直線関係が成立し、従来のモデルが適用できることがわかった。この関係を利用し、結晶中のドナー密度を算出し、 $V(IV)$ 濃度と比較したところ、 $V(IV)$ の約40%がドナー準位を形成しているものとわかった。さらに比抵抗の測定より求めた電子密度は Li, Cu 固溶体とほぼ同程度であるが、ドナーのイオン化率は約0.02でこれらの固溶体におけるより低い値を示すことが明らかになった。一方、Mott-Schottky直線の電位軸交点より E_{fb} を求めると、固溶金属量に依らず、ほぼ0.95V(vs. SHE)であり、他の固溶体についての結果と一致することがわかった(Fig 2 参照)。また、 C_{sc} が Li, Cu 固溶体と比較して大きい値が求められたが、ドナー密度が他のものより大きいことに依存していると考えられる。ドナーのイオン化エネルギーは130~160 meVと算出でき、他の値より大きく、イオン化率の低い原因の一つと推論された。

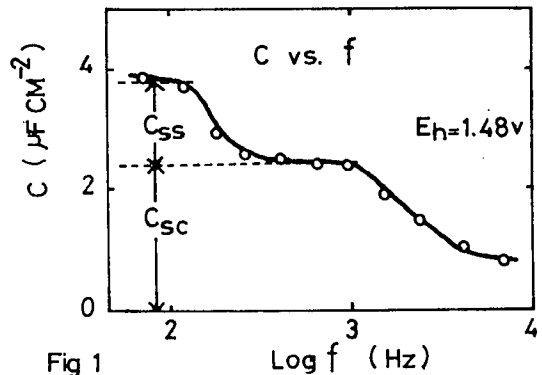


Fig 1

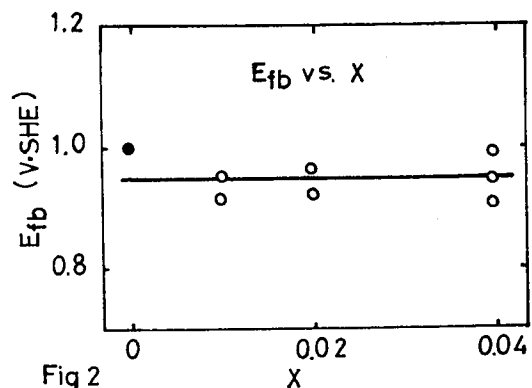


Fig 2

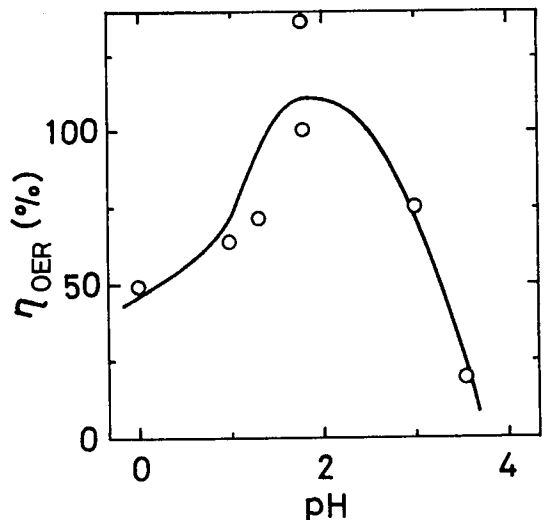
おがだたけし・みうらたかし・きしとみや・ながいたかし

(慶大工) ○美浦 隆 山下一朗 篠田尚雄 岸 富也
永井 隆

1. n型半導体である五酸化バナジウム (V_2O_5) は二酸化チタンと同様に、光照射下でアノード分極しても安定で、水電解による酸素発生反応(OER)を起こすことをすでに報告した¹⁾。本研究においては、酸性水溶液中における V_2O_5 電極上での OER に関してさらに基礎的な知見を得るため、OER 速度やその電流効率と pH との関係などについて検討した。

2. リチウム (I) を固溶させた α 相 V_2O_5 単結晶電極 ($Li_{0.04}V_2O_5$, 表面積約 0.5 cm^2) を試料電極とし、電解液には $H_2SO_4 - K_2SO_4$ 系溶液 (pH 1~4) および 1N- H_2SO_4 (pH 0) を用いた。ポテンシオスタットを用いて H 型電解セル中でアノード分極測定を行ない、このとき 500W 高圧水銀ランプの光を試料電極面に照射した。酸素の発生量が微少のため、気泡の発生が認められない範囲でアノード分極を行ない、ポーラログラフによる溶存酸素の分析からこれを定量した。

3. まず色ガラスフィルターを用いて、アノード分極曲線に対する照射光スペクトル中の各輝線の影響を調べた結果、光電極反応が起こるためには V_2O_5 の禁止帯幅 (2.35 eV) に相当する波長より短い波長成分が不可欠であることが確認され、この反応が光照射によって生成する価電子帯の正孔を捕獲する反応であることが分った。光電流が相対光強度に比例し、電極表面への正孔の供給速度が律速と考えられる電位において、定常光電流は pH 2 付近で極大となることが明らかとなった。また OER の速度および下図に示したその電流効率 (η) はいずれも pH 2 付近で極大となることが分った。本研究の条件下で OER 以外に起こりうるアノード反応としては、電極結晶中に少量固溶した V (IV) の酸化反応があり、この反応といわゆる正孔電流倍増機構による OER とが正孔捕獲の過程で競争し、前者の反応が最も起こりにくい pH 2 付近において、OER の速度および電流効率が極大値をとるものと考えられた。



<文献>

- 1) 瀧 清隆, 岸 富也, 永井 隆, 電化, 40, 216 (1972).

みうらたかし・やましたいちろう・しのだひさお・さしとみ也・ながいたかし

(相模中研) ○ 飯塚幹介、(東大理) 田丸謙二、

1. 金属フタロシアニンは、Fig. 1に示す構造をもち、有機半導体の一つとして、また、青色色素としてよく知られた金属錯体である。生物体内で重要な働きをしている金属ポルフィリンと類似の構造を有するためあって、種々の方面から研究されてきた。光に対する挙動も古くから研究されてきた。金属フタロシアニン蒸着膜の光電極挙動について、これまで、何回か報告してきた。ここでは、金属フタロシアニン蒸着膜が、半導体として、光電極反応に干渉すること、光の断続に対する光電流の応答が単純なモデル計算で説明することが出来ること、また、吸収スペクトルと対応した位置に、光電流の波長分布の極大があることを示した。今回、金属フタロシアニン電極反応に対する光の効果の電位依存性を測定したので報告する。

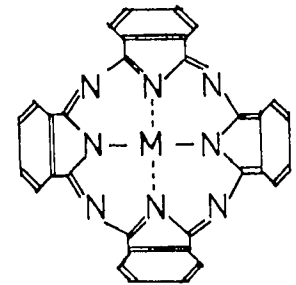
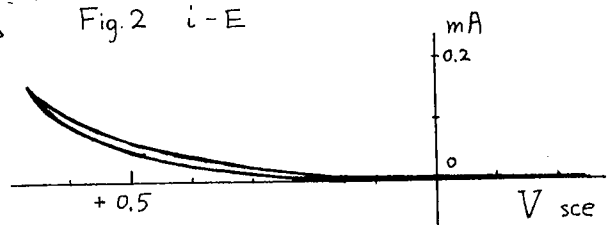


Fig. 1. Metal Phthalocyanine

2. 金属フタロシアニンは、金属塩化物とフタロニトリルからキノリン中で還流して合成した。精製は、繰返し真空昇華を行った。電極試料は、 10^{-4} ~ 10^{-5} Torr. で、蒸着して得た。下地は、白金もしくは、酸化スズである。金属フタロシアニンの中心金属として、コバルト、銅、ニッケルを用いた。測定は、関数発生装置により 30 sec/cv ~ 240 sec/cv の速度でポテンショスタットを通して、電位掃引した。光源は 1kW キセノンアークランプで、干渉フィルターで単色光を得た。チョッパーによって光の断続を行い、ロックインアンプを用いて光電流をとり出した。

Fig. 2 i-E



3. コバルトフタロシアニン-白金電極の、0.05 M 硝酸ナトリウム溶液における電流電位曲線を Fig 2 に示す。これに対する光電流の電位依存性を、Fig. 3 に示す。フタロシアニンの中心金属によってピーク的位置が、少しづつ異なるが、下地による変化はほとんどなく、 SnO_2 上における場合も同様である。また、極大電流は、入射光の波長に対して、ほぼ吸収スペクトルに対応して変化する。これらのことは、金属フタロシアニン蒸着膜の光励起に起因し、かつ光電極反応に干渉する励起準位に対応するものであることを示している。

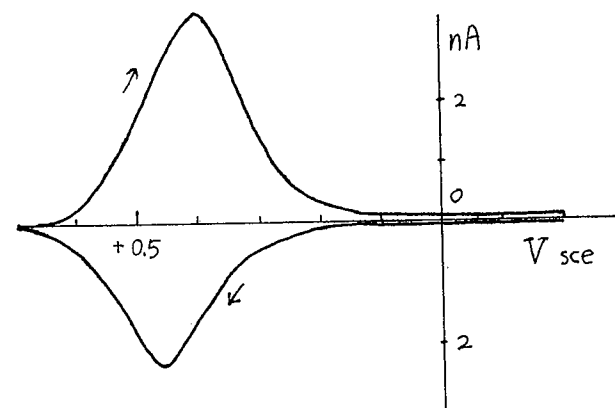


Fig. 3 Photo-effect

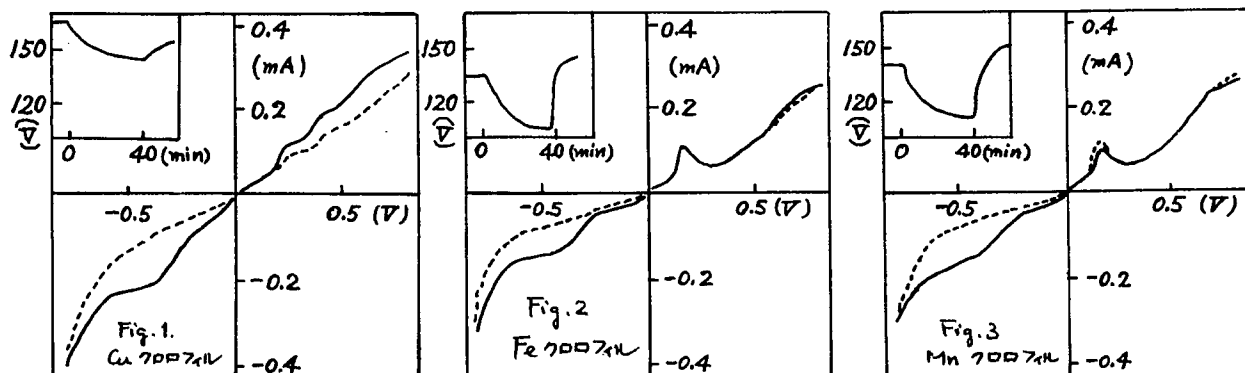
めしつかしゆんすけ、たまるけんじ

(東京工大資源研) 高橋不雄, 平野盛雄, 鈴木周一

1. クロロフィル-各種キノン系およびクロロフィル-アントラヒドロキノン系をそれぞれ白金板に被覆した2本の電極を調製し, これらを組合せた系に光照射すれば前者はカソードとなってNADを還元し, 後者はアノードとなってフェロシアンを酸化することを見出したことは既に報告した。¹⁾ 今回は原子価変化のできる金属イオンで置換したクロロフィルを用いて, 光応答性のみでなく, 各種キノンを含まなくても電子移動の方向を決めるものと期待してカソード反応を検討した。

2. Mgクロロフィルはホウレン草から抽出したもので, 各種金属クロロフィルは市販品を用いた。前報と同様に白金板(2cm x 4cm)の両面に0.13 μmol クロロフィルと導電性接着剤0.1gとを均一に塗布したものを電極として用いた。電解液は0.1Mリン酸緩衝液(pH 6.9), 25°C, 10000 lux。対極は白金板。その他測定法はすべて前回と同様に行なった。

3. Mn, Fe, Cu置換したクロロフィルを被覆した電極の*i*-E特性を暗所で測定したところ, リズれの場合も-0.3~-0.4 V vs SCEに還元波がみられた。各電極に光照射すると単にシフトするのでカソードとして用いられることがわかった。しかし電位変化は3~20 mVと小さい。そこでより大きな電位変化を期待してMgクロロフィルと各種金属クロロフィルとを混合して用いることにした。モル比1:1で混合した系を被覆した電極について光応答性を測定した。Fig. 1~3に示すように実線は暗所, 点線は光照射40分後から*i*-E特性を測定した。挿入図は光照射開始後の光応答性を示す。単一成分系より混合系の方が大きな光応答性を示すことがわかった。ちなみにMgとMnクロロフィル混合系電極の場合-0.28 V vs SCE設定電位で暗所, 光照射下で電解還元したところ, 暗所では初期25 μAであるが, 急速に電流値は小さくなり60分後には2 μAとなった。その間の通電量0.15 μF。一方光照射下では電流値は2時間後も17 μAで, その間0.75 μF流れた。このことからMnクロロフィルは光励起し, 還元されなくなることを推定した。



1) F. TAMAHASHI, R. KIKUCHI : Biochim. Biophys. Acta 430 490 (1976)

たかはしふじお, ひらのもりお, すずきしゅういち

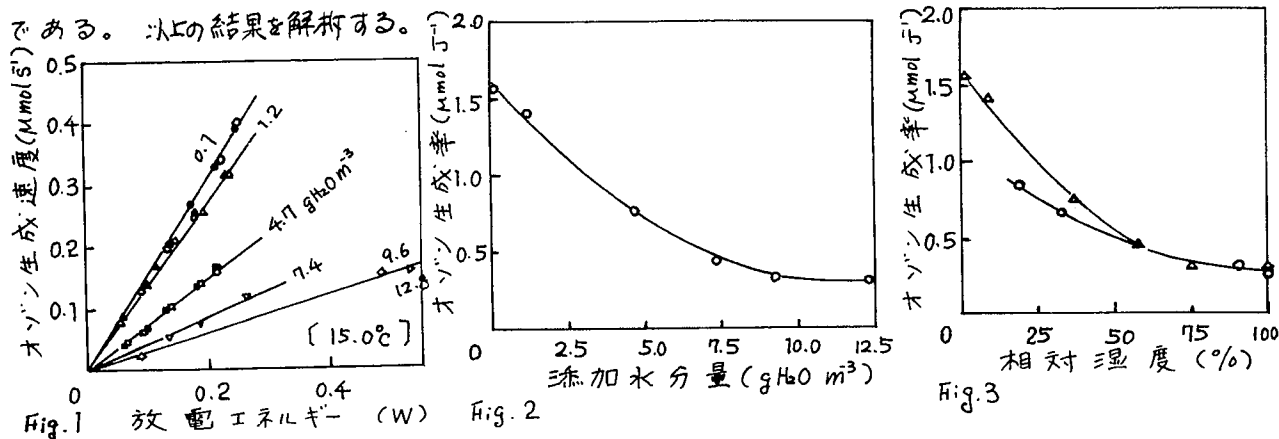
(上智大理工) ○杉光英俊 岡崎幸子 森脇隆夫 鈴木樺太郎

1 無声放電は導体電極間に誘電体を介在させた場合におこる放電形式で、一般にオゾンナイザの放電として知られている。オゾンナイザにおける原料気体の空気または酸素中に含有される水分はオゾン生成を阻害することが認められているが、この問題に関する研究報告はほとんど発表されていない。そこで筆者等は酸素原料中に種々の量の水分子を添加し、また反応温度を変えてオゾン生成量と電気的放電状況の変化を検討した。

2 実験は酸素を原料として大気圧流通系により行なった。市販ボンベ酸素を一定温度の各種無機塩飽和水溶液を通して加湿し、恒温容器内におかれたジューメンス型放電管で放電を行ない、生成オゾンはKI水溶液に捕集した後常法により分析した。放電圧、放電電流等の電気諸量はE-Qリサージュ図法により測定し、水分はカールフィッシャー法および電気抵抗式湿度計を用いて測定した。

3 図1に温度一定(15℃)で種々の水分量を添加した場合の放電エネルギーとオゾン生成量の関係を示した。黒印は酸素流速 $10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の場合で、白印は $20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の場合であるが流速の影響はみられない。添加水分量が増加するとオゾンの生成は急激に減少するが、一定水分量については印加電圧によらず、放電エネルギーに対して1次に比例する。そこでそれぞれの直線の傾き、すなわち単位放電エネルギーに対するオゾンの生成率を添加水分量に対してとると図2のようになる。オゾンの生成率は初め添加水分量の増加にほぼ比例して減少するが終には平衡に達する。この平衡になる点は飽和湿度に近く、また同一印加電圧に対し放電電流が異常に増加する点に一致することから、放電管表面の変化によることも考えられる。

次に酸素中の水分量を一定($7.4 \text{ g H}_2\text{O m}^{-3}$)に保ったまま放電管温度を変化させその影響をみた。その結果を相対湿度として図3の○印で示す。各点の温度はそれぞれ2℃から35℃まで分布しているが、加湿しない酸素における温度効果は極めて少なくまたその変化は逆向きである。図3中の△印は先の15℃の結果を相対湿度について表わしたものである。以上の結果を解釈する。



おぎみつひでとし・おかざきさちこ・もりわきたかお・すずきももたろう

(上智大理工)の杉光英俊 岡崎幸子 森脇隆夫 鈴木桃太郎

1 アセトアルデヒドと酸素原子との反応については古く Cvetanović と Avramenko 等による報告があるが、反応生成物や反応機構について全く異なる結果が得られており、現在でも問題になっている反応である。筆者等は大気圧室温下でアセトアルデヒドと酸素混合気体の無声放電を行ない、Avramenko の主張する酢酸の生成を確認しその定量を行なった。

2 実験は流通法により行ない、市販ボンベ酸素中に微量のアセトアルデヒドをマイクロフイーターにより定量的に注入酸化させ、充分混合した後ジームンス型放電管に導入した。放電管および流通系はピイレックスガラス製で、放電管の直径は約40mm、空隙長は1.5mmである。放電生成物は-100°Cの冷却トラップで捕集した後クロモソルブ101を充填剤とするガスクロトにより定性分析を行ない、また水、KI水溶液の順に吸収させた酢酸およびオゾンについて定量分析を行なった。電圧印加は0~10kV 50Hzで放電電流その他の電気諸量はリサージュ図法により測定した。

3 図1に単位時間あたりの酢酸生成量と放電電流の関係を示した。アセトアルデヒドの導入によって放電電圧はほとんど変化しないから横軸と放電エネルギーによっても同様である。酢酸の生成量もオゾンの生成量と同様に印加電圧によらず放電電流に直線的に比例し、酢酸の生成反応が酸素原子によって1次であることを示している。混合気の流速は5~20 cm³ s⁻¹の範囲で結果に影響を与えなかった。図2に図1における傾き、すなわち単位電気量当りのオゾンの生成率をアセトアルデヒド濃度に対して示した。酢酸の生成がアセトアルデヒド濃度についても1次であることがわかる。

4 Cvetanovićによる反応はO原子のH引き抜きを特徴とし、AvramenkoのそれはO原子の付加を必要とする。最近の報告は前者による説明が多いが、得られた生成物は必ずしも一致してはいない。実験条件その他に検討の余地があると考えられる。以上の結果を解析する。

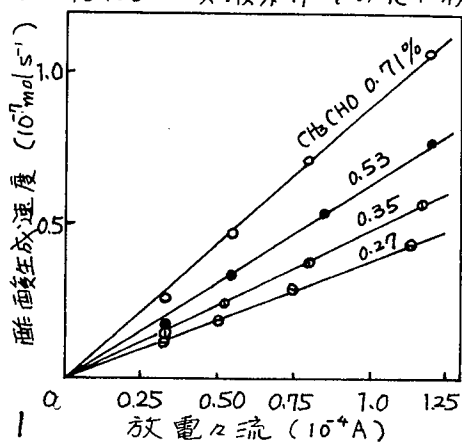


Fig. 1

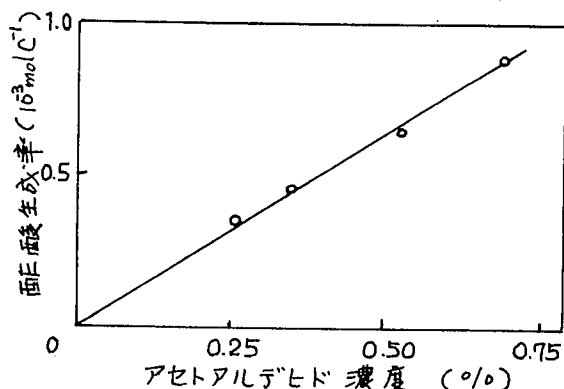


Fig. 2

すぎみつひでとし・おかざきさちこ・もりゆきたかお・あずきももたろう

回転アークプラズマによる石炭のガス化反応(1)
装置の試作と種々の特性の検討

(公害資源研) ○菊川伸行, 牧野光男, 真田雄三, 木村英雄,

1 近年, プラズマジェットの高温度高密度エネルギーを利用した化学合成が注目されている。ArおよびH₂プラズマジェットによる石炭からのC₂H₂の生成については既に報告したが¹⁾石炭のような固体試料の場合には, 試料とプラズマフレームとの接触効率が良くなかった。我々はこの点の改善をはかるため, 直流磁場によってフレームを回転させる回転アークプラズマ装置(図1)を試作し, その基礎的特性を調べたので報告する。

2 アーク発生部は, 通常のプラズマジェットガンにドーナツ状のホド2陽極を設けた構造である。プラズマ用ガスとしては, Ar および Ar-H₂混合ガスを使用し, ホド1陽極はスタート用として用いた。

3 アーク電流, 電極間隔(陰極-ホド2陽極), 磁束密度, ホド2陽極径, ガス流量を種々変えて, アーク電圧の変化を測定し, またフレーム形状を35mmカメラ(ニコンF)および高速カメラ(日立16M形)で撮影解析した。

<結果>

1 次の条件の範囲内で安定なプラズマが得られた。

ホド2陽極径 20φ, ガス流量 30~80 l/min,
電極間隔 40~50mm, アーク電流 100~150A

2 アーク電圧は, 種々の実験条件に対して特徴ある依存性を示したが, 熱ピンチ効果を考慮することによって定性的に説明することができた。

3 高速撮影画像から半定量的に求めたフレーム回転数は, 種々の条件を変えてもほとんど変化せず, 600~900回転/秒であった。さらに, 磁場のない場合にも同程度の回転をしていることがわかった。

4 フレームは, 図2のように磁場によって見かけ上広がり, これは磁束密度と良い相関を示した。しかし高速撮影画像の解析から, 実際にはフレームが広がるのではなく, 柱状のままホド2陽極の内壁面上を回転していることが明らかになった。

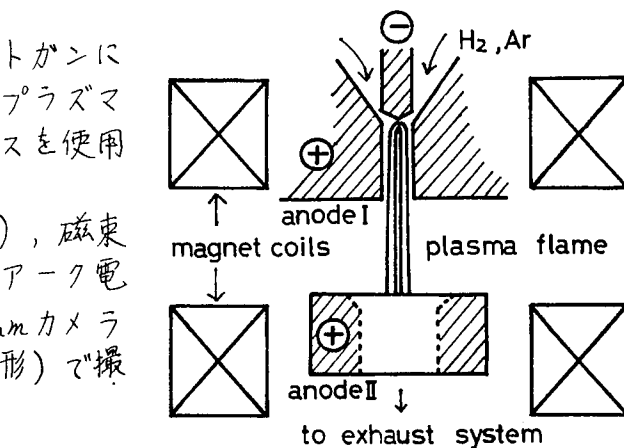


図1 装置図

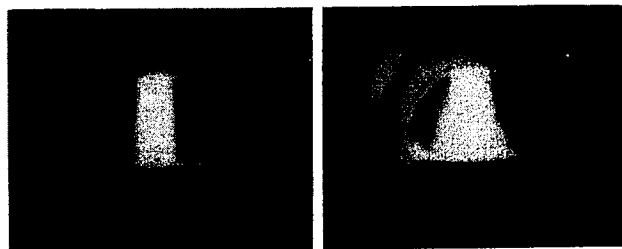


図2 a)

図2 b)

<文献> 1) 川名, 牧野, 木村; 工化誌, Ar; 50A; 30 l/min; 45mm; a) 磁場の
69, 1144 (1966); 70, 1657 (1967) ない場合, b) 1700 ガウスの磁場存在下

きくかわのぶゆき・まきのみつお・さなたゆうぞう・きむらひでお

近大理工 森川敏明、今兼賢、○津田一朗、竹本峰昭、
外村徳三

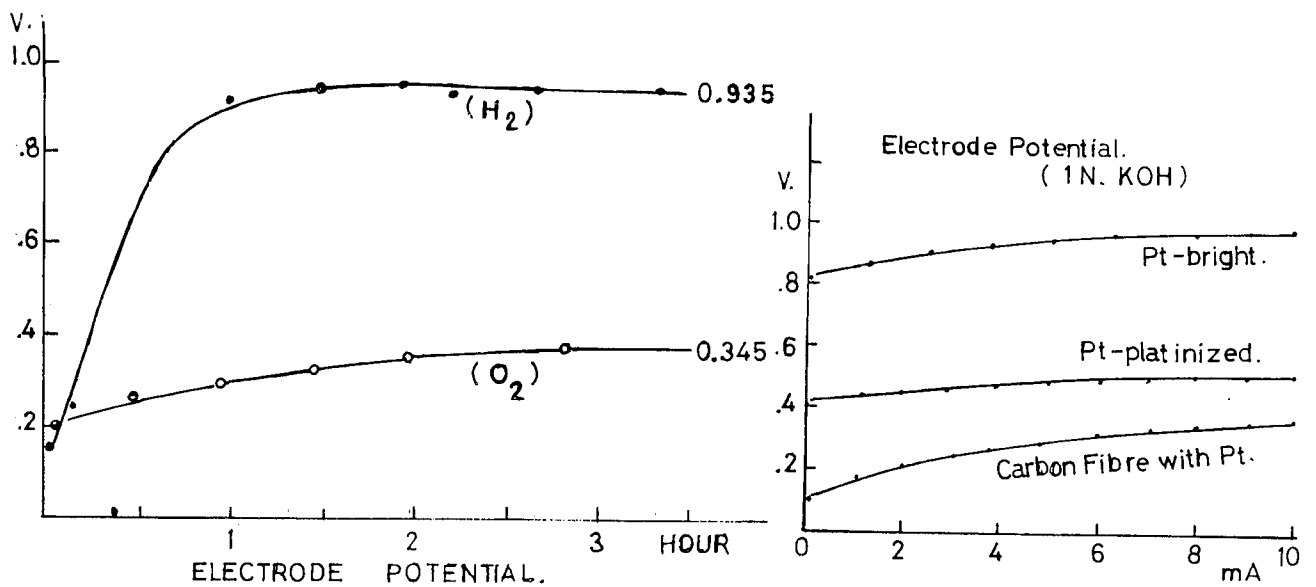
低温型酸水素燃料電池用の炭素電極の製造にウツて研究した。備長炭を適當の大きさに粉砕し、鋸屑及粘結劑を加えて成型し、焼成後、水蒸気賦活した。これを粉砕して、醋酸、マラカイトグリーンの吸着能を測り、市販活性炭と比較したところ、優れていることが認められた。

水素電極用には硝酸コバルト溶液を、酸素電極用には硝酸銀溶液を浸漬し、炭素粒中で60°Cで加熱した。室温で、30% KOH を用い、飽和甘汞電極によつて各單極電位を測定した。外部抵抗を通して20 mA (0.64 mA/cm²) の定電流で放電した。両端電圧は0.9V に長時間保たれた。單極電位は下図に示す通りであつた。更に電流を大きくせんしたが、酸素電極の劣化が著しくなつて中止した。

これらに鑑み活性炭素質に代る黒鉛セーイに白金觸媒を附着せしめた。黒鉛セーイはカーボロンG (日本カーボン石川敏功氏の好意による) 至5μを白金線を中心筆状に束収たもので、塩化白金溶液中に浸漬し、乾燥後水素で還元した。水素電極には白金黒鍍白金を、酸素電極は同様のもの(A) または黒鉛セーイ(D) を用い、30% KOH を電解液とした。組立直後は0.99Vで、0.12 mAで放電したが A-A では著しく電圧が降下した。白金黒鍍白金では酸素の溶解が促進せられなう。

KOH (1N) 中で白金を陰極とし、陽極には白金、白金黒鍍白金、黒鉛セーイの組合せで電解したところ、各々の單極電位は図に示すように、黒鉛セーイが最も低かつた。

以上の電極をX-線で検したところ、活性炭と黒鉛セーイは同じ図形で結晶の大きさの相違と認められ、コバルト、銀及白金は何れも單体金属であることが認められた。



もりかわとしあき、いまかぬさとし、つだじろう、たけもとみゆあき、とのむらとくぞう。

(慶大工)の阿久戸敬岩 香藤 敏 岸 富也 永井 隆

1) Na_xWO_3 に関しては、すでにいくつかの研究がなされているが、 Li_xWO_3 の電気化学的研究に関する報告はほとんどない。本研究では、その中で特に半導体特性を持つ Li_xWO_3 に注目し、その電極挙動を光照射・遮断下でのアノード挙動を中心に検討し、その電気化学的性質を光電気化学的手法により究明した。また、これらの結果を、従来明らかにして来た Na_xWO_3 の電極挙動と比較検討することによって、基礎的な知見を得ようとするものである。

2) 試料電極には Li_2WO_4 と WO_3 の熔融混合物を電解還元することにより作製した単結晶を用いた。比抵抗は2点法により求め、半導体の電導型は熱起電力の測定により決定した。

3) (i) この Li_xWO_3 電極は、比抵抗が $11 \Omega \cdot \text{cm}$ の n 型半導体であることが確認された。また、比抵抗の温度依存性の測定により、ドナーレベルと伝導帯下端のエネルギー準位とのエネルギー差は 0.089 eV であることが判明した。

(ii) 1モル硫酸水溶液中における電流-電位曲線を図1に示す。非照射下において、アノード側ではほとんど電流が流れないのに対し、カソード側では大電流が流れており、典型的な電解整流現象が見られる。また、カソード側で光照射の影響が全く見られないのに対して、アノード側では約 $+0.55 \text{ V}$ 以上で光電流の出現が見られる。この酸化電流の増大は、伝導帯中の正孔の増大に原因する。この現象を利用して禁制帯幅を求めると、 2.7 eV であった。

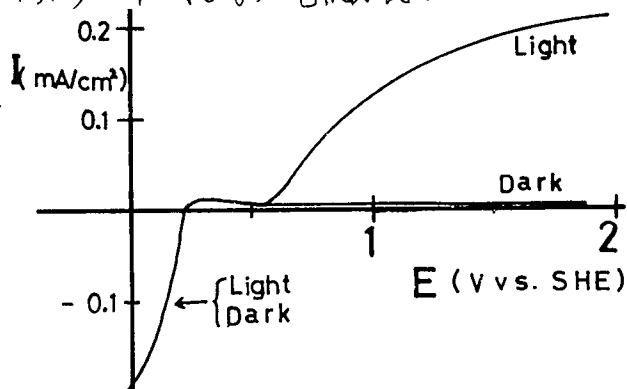


Fig. 1 I - E Curve

(iii) 光電流は電位走査速度や溶液の pH によってあまり影響されない。しかし、フラットバンド電位 (E_{fb}) は光電流出現電位と考えると、図2に示したように、 E_{fb} は pH と共に直線的に変化し、溶液の pH と次の関係にあることが判った。

$$E_{fb} = 0.57 - 0.06 \text{ pH} \quad (\text{V, vs. SHE})$$

(iv) レドックス系を添加した場合の電流変化を調べることにより、電極表面の伝導帯下端のエネルギー準位は $I_1(\text{CN})^{\cdot-} / I_2(\text{CN})^{\cdot-}$ と I^- / I_2 との標準電位の間に位置すると推定された。

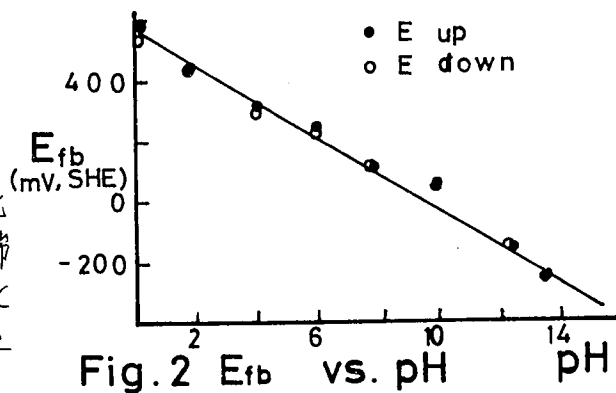


Fig. 2 E_{fb} vs. pH

あくといけいじ・さいとうまこと・きしとみゆ・ながいたかし

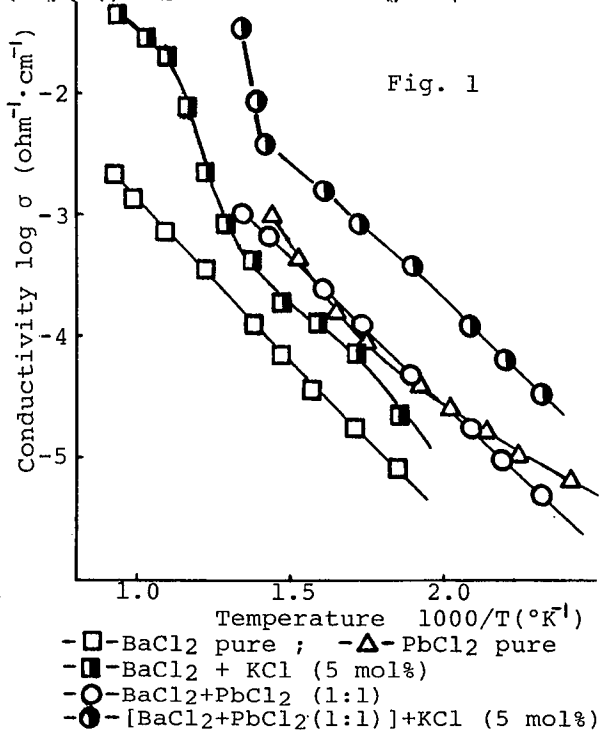
(東北工大)高木 修 新関良夫 ○小野寺義雄 新関康昭

1. 塩化鉛(II) (融点 501°C) と塩化バリウム (融点 962°C) とは, 同じ塩化鉛(II)型構造をもつ二価金属塩化物である。そこで, この二つの塩を種々の割合で混合した系およびこの混合系にさらに塩化カリウムまたは塩化銀等の一価金属塩化物を添加した系について, 導電率の測定を行い, その結果を塩化鉛(II) および塩化バリウムそれぞれ単味の場合に得られた結果と, 原子価制御理論の立場から, 比較検討した。

2. 塩化物 (KCl または AgCl 等) を, ごくうすい塩酸に加えて攪拌し, それに必要な量の塩化バリウムと塩化鉛とを混合して十分ほり合わせたものを 150°C で予備乾燥した後, 250°C で 2~5 時間加熱脱水する。真空乾燥器中で冷却後, 吸湿しないように注意しながら粉碎し, その 10g を, 3t/cm^2 で加圧成型し, 直径 30mm , 厚さ約 4mm のタブレットにする。その表面に黒鉛をぬり電極とし, 黒鉛集電板と白金線を用いて測定端子とした。測定に先立ち, あらかじめ示差熱曲線から融点を調べ, N_2 気流中で 200°C から融点近くの温度範囲で, 10KHz 交流ブリッジ法により抵抗を測定した。

3. 結果の一部を図 1 に示した。塩化バリウムと塩化鉛の等量混合物 (モル比) (M) の導電率は, 測定温度範囲内で純粋な塩化鉛の導電率とほぼ同じ値を, また純粋な塩化バリウムの導電率よりは約 10 倍程大きな値を示した。また, M に 5 mol% の KCl を添加すると, M そのものの導電率よりもさらに 10 倍近く大きな値を示し, しかも 430°C 付近で, 導電率の急増が起り, その温度以上の領域では結局純粋な塩化バリウムの導電率よりも, 千倍近くも大きな値に達することが分った。

またこの電解質の導電率は, 昇温時の値よりも降温時の値の方が大きく, この傾向は純粋な塩化鉛や塩化バリウムの場合およびそれらに KCl を添加した場合に見られる傾向と類似していた。このことは, 導電率を支配している格子欠陥が生成消滅するとき拡散過程の関与していることを暗示しているものと思われる。さらに M およびこれに KCl を添加した試料の体積は, 焼成によって 2 割強も増大することが分った。これらことから Schottky 型 または Koch-Wagner 型欠陥の生成が考えられる。塩化バリウムと塩化鉛の混合比を変えても導電率の立ち上る温度はほぼ同じであった。また, 塩化バリウムの含量が多いほど, 再結晶化による劣化は少なく, 導電率は小さくなる傾向を示した。



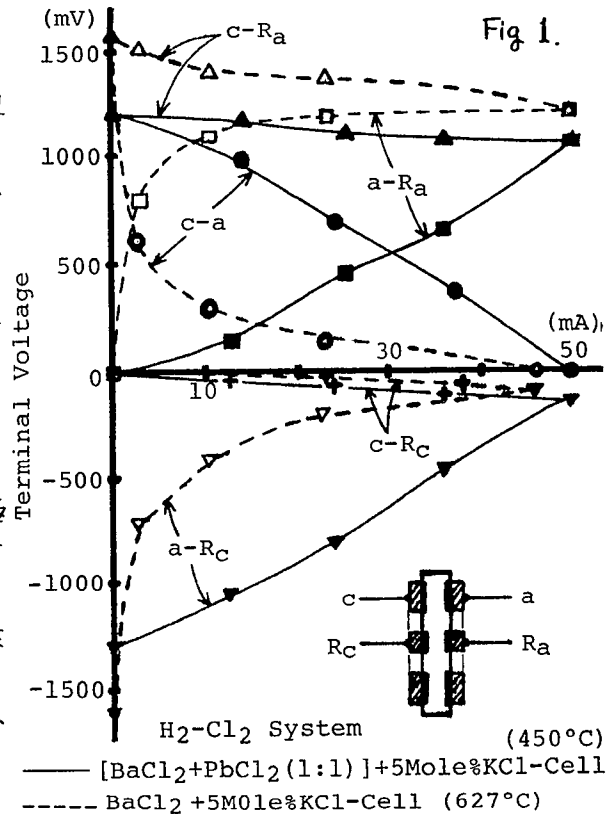
たかぎおさむ・にいぜきよしお・おのでらよしお・にいぜきやすあき

(東北工大)高木 修 新関良夫 ○伊勢武一

1. 塩化バリウム(融点 962°C)は, Tubandt 等の研究により塩化鉛(II)と同様, 塩素イオン輸率1の固体電解質として知られている。しかし, 塩化バリウム単味の導電率は, 500°C 付近でも $10^{-3}\text{ mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ と小さい。そこでこれに KCl 又は AgCl 等を添加したり, あるいは, 塩化バリウムを塩化鉛との混合系としさらに KCl 又は AgCl 等を少量添加することによって導電率を10倍以上に大きくした試料を電解質に用いて固体電池を作り, その作動特性を調べ, その結果を塩化鉛系電解質を用いた同様の固体電池の場合と比較検討した。

2. 電解質には, $\text{BaCl}_2+5\text{Mol}\%\text{KCl}$ または $+5\text{Mol}\%\text{AgCl}$ および $\{\text{BaCl}_2+\text{PbCl}_2(1:1)\}+5\text{Mol}\%\text{KCl}$ または $+5\text{Mol}\%\text{AgCl}$ なる粉末を $3\sim 4\text{ g/cm}^2$ の圧で成型したタブレット(直径 30 mm , 厚さ $4\sim 8\text{ mm}$)を使用した。その両面を深さ 0.3 mm に掘り黒鉛をぬり込み, 作動電極および補助電極(電極面積, 各々 2.5 および 0.15 cm^2)を作り, それに黒鉛板を押しつけ, 白金リード線をとリつけた。定電圧放電を行い, 放電電流と各端子間電圧を測定した。使用ガスは, カソード側, 塩素, アノード側, メタン, エタン, エチレン, プロピレン, 市販LPG等であり, 作動温度は, $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ である。

3. 電解質として, $[\text{BaCl}_2+\text{PbCl}_2(1:1)(\text{モル比})]+5\text{Mol}\%\text{KCl}(A)$ を用いたとき, 450°C で 50 mA (電流密度 20 mA/cm^2 , 内部抵抗(c-a) 6.5Ω)の短絡電流(c-a間)が得られた(アノードガス水素)。また, $\text{BaCl}_2+5\text{Mol}\%\text{KCl}(B)$ を用いたとき 627°C で 46 mA (電流密度 18 mA/cm^2 , 内部抵抗(c-a間) 6.0Ω)の短絡電流が得られた。短絡電流値(i)は内部抵抗(R)に著しく依存した。つまり, 電解質Aを用いた電池は, Bの場合より 200°C も低温でほぼ同じ特性を示すことが分った。またいずれの場合も, カソード側補助電極(R_c)から見たCの電位変化は小さく, aのそれはきわめて大きかった。この傾向はアノード側補助電極(R_a)から見たときも全く同様に見られた。他のアノードガスのときも同じ傾向であった。このことは, アノード分極の方がカソード分極よりかなり大きいことを示すものと思われる。放電電流密度は, 水素ガスにくらべ, 他のガスの方が小さかった。長時間作動したとき, 表面にぬった黒鉛電極の損失が目立ち, 電池内部抵抗もそれにとりまわりの大きくなる傾向があった。



たがぞおさむ・にいせきよしお・いせがいち

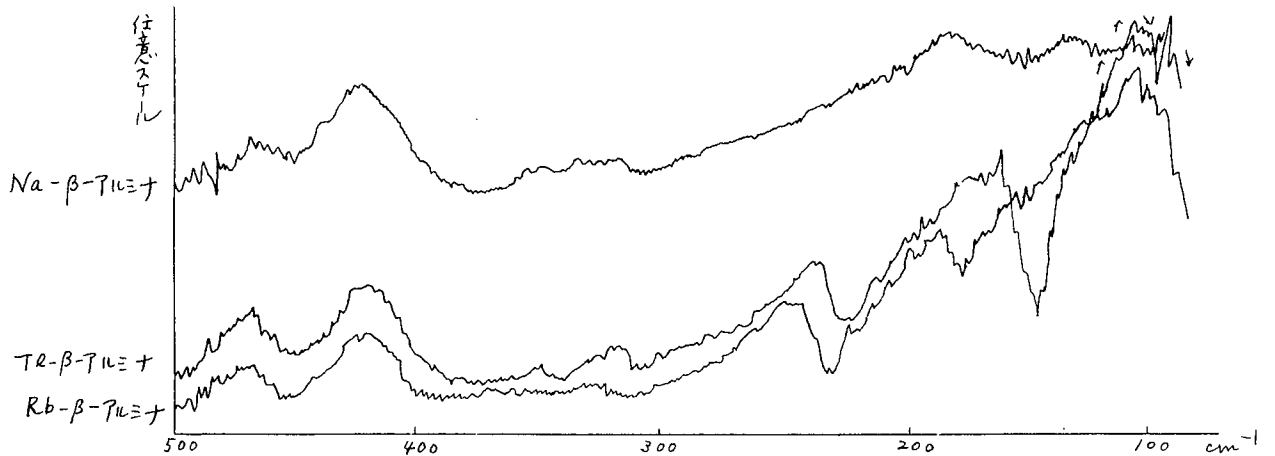
(東大生研) 〇児玉とし子・武藤義一

(東教大光研) 工藤恵栄

1. 超イオン伝導における協同機構を解明する目的で、2次元のイオン伝導性を有し、かつ、イオン伝導面の構造が比較的簡単であるβ-アルミナ類を選択し、既に、Tl-, Rb-β-アルミナの結晶構造を解明し、伝導イオンの占有位置、占有率を求め、β-アルミナ類のイオン伝導性について考察した。今回は、以上の結果より予測される伝導イオンとイオン伝導面内の酸素原子との相互作用について、より詳しい知見を得るために、Na-, Rb-, Tl-β-アルミナの赤外・遠赤外領域の吸収スペクトルを測定し、その挙動を検討した。

2. 各β-アルミナは、結晶構造解析に使用した結晶片の残りの部分を用い、微粉末とし、赤外領域ではKBr錠剤として加圧整形し、遠赤外領域ではポリエチレン微粉末と混合し、加熱整形し、薄膜として使用した。赤外領域の吸収スペクトルは、日本分光IRA-2型回折格子赤外分光光度計を使用し、遠赤外領域の吸収スペクトルは、日本分光FTS-16型フーリエ変換赤外干渉分光計(ディジラボ)を使用した。

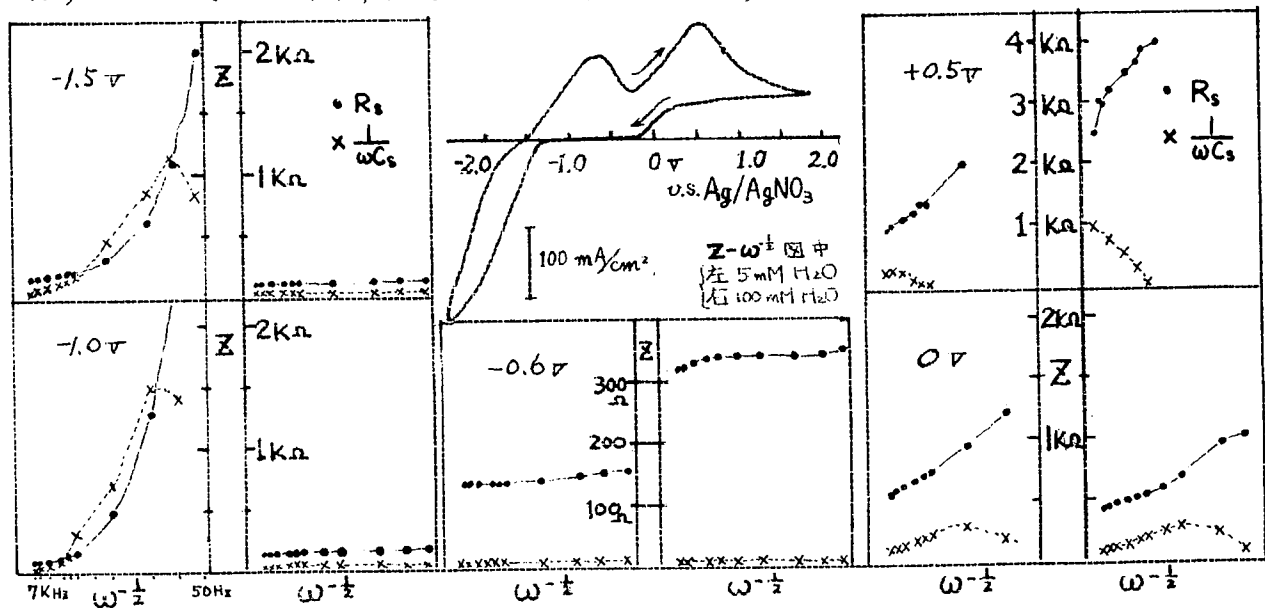
3. 結晶構造は、spinel blockとイオン伝導層がc軸方向に交互に積層なることにより構成されている。いずれのβ-アルミナにおいても、spinel blockの大きさは不変であり、イオン伝導層の厚さ、伝導イオンの分布状態のみが顕著に相異しているため、各β-アルミナにおいて振動数のシフトした吸収帯は、イオン伝導層内、または、イオン伝導層に関連した吸収帯であると判断できる。図1に示した様には、遠赤外領域の吸収スペクトルには、伝導イオン種による振動数シフトした、いくつかの吸収帯が観測された。これは、いずれも、振動数のシフト中より、イオン伝導そのものではなく、伝導イオン種とイオン伝導面内の酸素原子などとの相互作用によって現われたものと考えられる。イオン伝導は、顕著な温度依存性を示すため、現在、遠赤外スペクトルの温度依存性を検討中である。赤外領域の吸収スペクトルには、spinel block内のAl-O結合による振動数シフトを示す一組の吸収帯の他に、吸着水による2種類の吸収帯が観測された。



ニダ・まとしニ・あとうぎ・いち・くどうけい・えい

(東北工業大学) 高木 修, 只野 平四郎, 目黒 真作

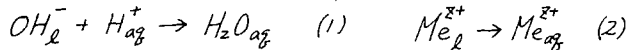
- 炭酸プロピレン(PC)溶液中で金属を分極させるとき, 残留する水分が金属の電極挙動に与える影響は実用上重要であると考え実験を行なった. 試料電極としてZnを用いてその溶解および酸化物生成さらに同電極上での水および支持塩の電解挙動について, 電位規制サイクリックボルタモグラム(CV)およびインピーダンス変化より検討を行なった.
- 試料電極は0.5cm^φのZn断面(0.2cm²), 対極は15cm²の面積のPt, 照合電極はAg/AgNO₃であり, 溶液は2回蒸留PCにNaClO₄ 1.5Mを溶解したもので2~100mMのH₂Oを含む. CVはポテンシオスタットによりまたインピーダンスは並列接続のC_pとR_pとをブリッジの一边で読みとり直列接続のC_sとR_sとに変換して周波数($\omega^{-1/2} = (2\pi f)^{-1/2}$)に対してプロットした. 測定は25°C, N₂雰囲気中で行ない, 測定の度毎に溶液中の水分をC.Fischer法で分析した.
- アノード方向掃引において-0.3V付近からZnの溶解および酸化物生成が始まり, +0.6V付近に電流の極大を示す. 掃引方向逆転直後における酸化物被膜をつけたZnの溶解反応は-0.3V以下では抑えられ, -1.2VにおいてH₂Oの還元によるカソード電流立上りを示す. この電流は掃引速度25~200mV/secでは極大を示さず, 掃引方向逆転^後において還元生成物の再酸化波を示す. CVは水の6~100mMの濃度範囲では殆んど差は認められない. しかしインピーダンスの周波数変化には差が生じる. H₂発生に対応する電位(-1.5V, -1.0V)におけるインピーダンスはH₂Oの少ない方が表面化学反応および拡散支配的な変化を示し, カソード方向掃引における二重層領域内の電位(-0.6V)においては周波数依存性が非常に小さく, H₂O濃度の高い方がより大きな反応抵抗を示す. Znの溶解に対応する電位(0V)においてはZn²⁺の拡散および酸化物被膜生成反応支配の挙動を示し, さらに貴な電位(+0.5V以上)ではもはやCとRの単純な直列接続の近似が成り立たないことを示している.



たかぎ おさむ, ただの へいしろう, めぐろ しんさく

(北大工学部) ○ 瀬尾真浩, 佐藤教男

金属酸化物の溶解反応は金属の腐食反応と密接な関係にあり, 種々の環境下で金属酸化物の溶解反応を調べることは, 金属の腐食, 防食の立場からきわめて重要である。本研究は水溶液中で金属表面に形成されるサビ層の主成分である金属水酸化物の酸溶解反応について電気化学的立場より検討し, 酸化物/溶液界面の電位分布について考察をおこなった。金属水酸化物の酸溶解反応は水酸化物表面層のOHが溶液中のH⁺と反応して水となる中和反応と水酸化物表面層の金属イオンが溶液中に溶出する反応からなると考えられる。



(1)式および(2)式の反応はイオンの移行をとるもので, 酸化物/溶液界面に生ずる電位差に影響される。一般に酸化物/溶液界面の電位差, 中は酸化物側の空間電荷層による電位差, ϕ_{sc} , 界面の Helmholtz 層の電位差, ϕ_{HL} , および溶液側の拡散層の電位差, ϕ_{DL} からなっている。(1)式および(2)式の反応は主に ϕ_{HL} に影響され, 反応速度は次式によってあらわされる。

$$i_{OH^-} = k_- a_{H^+} \exp(\alpha - z_+ F \phi_{HL} / RT) \quad (3)$$

$$i_{Me^{z+}} = k_+ \exp(\alpha + z_+ F \phi_{HL} / RT) \quad (4)$$

ここで α および α_+ は OH⁻ および Me^{z+} の透過係数, z_+ および z_- は OH⁻ および Me^{z+} の電荷数である。(3)式および(4)式の反応速度の対数と ϕ_{HL} との関係を図1に示した。図1は金属水酸化物溶解の分極曲線に相当し, i_{OH^-} と $i_{Me^{z+}}$ との交差が自然溶解速度, i_0 である。ところで, 溶解反応を制御するのは主に ϕ_{HL} であるが, 酸化物/溶液界面の電位差のうち, どれだけが Helmholtz 層にかかるかを知ることは重要である。溶液中の電解質濃度が濃い場合には, ϕ_{DL} を無視することができる。酸化物表面に表面準位がなく, 空間電荷層のドナーおよびアクセプターが完全にイオン化している場合には, ϕ_{sc} と ϕ_{HL} との間に次式の関係が成立する。

$$\phi_{HL} = \pm \frac{d_0 \epsilon_1}{\epsilon_0} \left(\frac{8\pi k T n_i}{\epsilon_1} \right)^{1/2} F(\lambda, Y) \quad (5)$$

$$F(\lambda, Y) = \left[\lambda(e^Y - 1) + \lambda^{-1}(e^{-Y} - 1) + (\lambda - \lambda^{-1})Y \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\lambda = P/n_i = n_i/n^0, \quad Y = e \phi_{sc} / k T$$

ここで d_0 は Helmholtz 層の厚さ, ϵ_0 は Helmholtz 層の誘電率, ϵ_1 は酸化物の誘電率, n^0 および P^0 は酸化物の電子および正孔濃度である。図2は $\epsilon_1 = \epsilon_0 = 10$, $d_0 = 6 \text{ \AA}$ と仮定し, 酸化物が n 型 ($n^0 = 10^{14} / \text{cm}^3$, $\lambda = 1/10$) および p 型 ($P^0 = 10^{14} / \text{cm}^3$, $\lambda = 10$) の場合について, ϕ_{HL} と ϕ_{sc} との関係を実算した結果である。また, 酸化物表面に表面準位が存在する場合についても検討をおこなった。

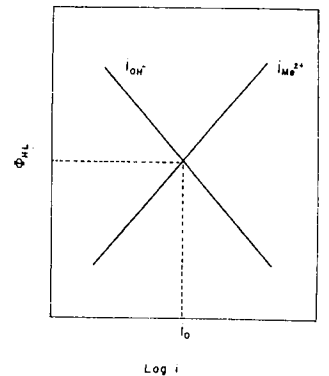


図1. 金属水酸化物溶解の分極曲線

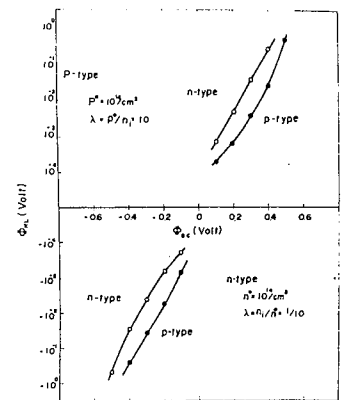


図2. ϕ_{HL} と ϕ_{sc} との関係

せおまさひろ・さとうのりお

北大工 ○西村六郎、工藤清勝、佐藤敬男

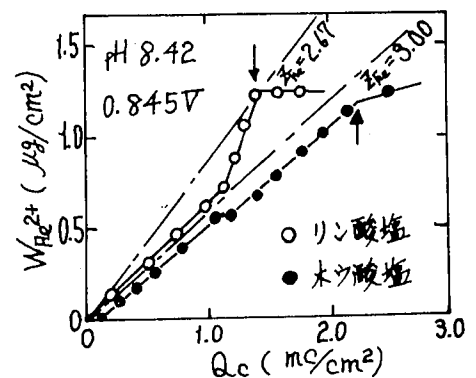
1 ホウ酸塩溶液で生成する鉄の不働態皮膜はバリアー層(金属側)と沈殿層(溶液側)とからなる二層構造をとり、両層の界面には鉄イオンの濃縮層ある(1)は欠乏層が形成されることがわかった¹⁾。本研究はアニオンの効果を調べるために、リン酸塩溶液で生成する鉄の不働態皮膜の構造および組成を電気化学的方法とエリアソメトリー²⁾を用いて調べ、ホウ酸塩溶液で生成した鉄不働態皮膜と比較検討した。

2 紙度99.9%以上のカルボニル鉄を真空焼鉄後、過塩素酸-氷酢酸(1:20)混合溶液中で電解研磨して試料電極とした。電解液は精製窒素ガスで脱酸素したホウ酸塩溶液(pH 6.48)とリン酸塩溶液(pH 8.42, pH 10.00, pH 11.50, pH 12.6)を用いた。実験はpH 6.48のホウ酸塩溶液で裸の鉄表面を作り、所定のリン酸塩溶液に交換後1時間定電位アノード酸化を行なった。アノード酸化終了後pH 6.48の溶液に交換し定電流カソード還元($i_c = 6 \mu A/cm^2$)を行ない、その時の電位変化、還元溶出量および表面の光学パラメーターを測定した。溶出鉄量はオルトナントロリン法で定量し、エリアソメトリーは光波長546.1nm、入射角 $\gamma = 4.485^\circ$ を用いた。実験はすべて $20 \pm 0.1^\circ C$ で行ない、電位は飽和甘コウ電極照合で測定した値を標準水素電極に換算して表示した。

3 図はpH 8.42のホウ酸塩溶液およびリン酸塩溶液で+0.845Vで1時間定電位アノード酸化をしてえた不働態皮膜をpH 6.48のホウ酸溶液で定電流カソード還元したときの鉄イオン溶出量と還元電気量との関係を示したものである。図中の矢印は皮膜の還元が終了し、下地の鉄が溶出しはじめる点を、鎖線は皮膜を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Z_{Fe} = 3.00$)ある(1)は Fe_3O_4 ($Z_{Fe} = 2.67$)と仮定したときに、これらが100%の電流効率で還元溶出する際の理論曲線である。

図より、リン酸塩溶液で生成した不働態皮膜はホウ酸塩溶液で生成した不働態皮膜と同様に二層構造をとるが、溶液側の皮膜は若干の2価の鉄イオンを含み、金属側の皮膜はほとんど2価の鉄イオンからなっていることがわかった。また、二層の界面において、ホウ酸塩溶液の皮膜では鉄イオンの欠乏層が認められるが、リン酸塩溶液の皮膜では本研究のpH範囲内で鉄イオンの欠乏層ある(1)は濃縮層は認められなかった。さらに、リン酸塩溶液の皮膜の還元挙動に関して、皮膜が完全に消失して後下地の鉄の溶出が認められ(1)。このことは、皮膜内にリン酸イオンが存在し、これが下地の鉄の溶出を抑制しているものと考えられる。一方、皮膜の還元過程におけるエリアソメトリーからえられた4P-4A曲線は二つの異なる勾配を有する曲線からなり、図の結果とよい対応関係があった。文献 1)西村・工藤・佐藤;金属学会誌, 40, 118 (1976)

2)西村・工藤・佐藤;電気化学, 44, 198 (1976) 3)西村・工藤・佐藤;防蝕技術, 25, 83 (1976)



〇にしむらうくろう・くどうきよかつ・さとうのりお

(阪工大) 〇西川治良・森上隆南晋一

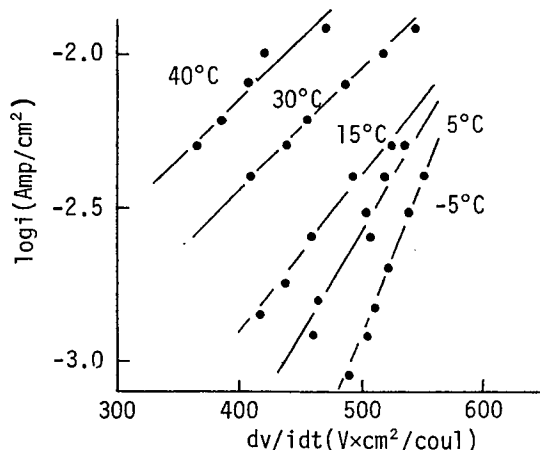
1 サマリウム金属は反応性が強く空气中で自然酸化され、また酸性水溶液中では、はげしく溶解するため、水溶液中では皮膜成長を制御しがたい。一方、エチレングリコール-リン酸溶液を用いて定電流法により陽極酸化すると一定速度で皮膜が成長し、定量的な解析が可能である。本研究では、皮膜成長過程が $i = A \exp BF$ の関係を示したので、この式の電解パラメータ A , B を求め、さらに Mott-Cabrera 式によって、活性化エネルギー ϕ , 半値幅 b_0 などを検討したのでその結果を報告する。

2 サマリウム金属 (99.9%) を化成表面積約 1 cm^2 の柱状とし、化成面以外を樹脂で被覆して用いた。試料の前処理は、CC1200C-W 耐水ペーパー、アルミナ粒子 (1μ) と順次研磨することにより行ない、研磨後はエタノールで洗浄しできるだけすみやかに化成した。電圧の測定はタケダ理研 IR-8651 型を用い、光学的膜厚は分光光度計で反射率を測定して求めた。

3 電解液としてホウ酸アンモニウム水溶液、エチレングリコール-ホウ酸アンモニウムおよびエチレングリコール-リン酸を使用して陽極酸化を行なった結果、どの溶液中でも 10 mA/cm^2 の電流密度で 300 V 以上電圧が上昇し、電圧に応じて生成皮膜は干渉色の変化を示した。エチレングリコール-リン酸溶液を用いた場合は昇圧曲線の直線性は良好で、成長速度 V/coul も大きな値を示した。 $-5^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で昇圧曲線を求めその直線の勾配から $\log i$ v.s. dv/dt をプロットすると、図のようにそれぞれの温度で直線になり、 $i = A \exp BF$ の関係を示している。各温度における A と B の値をこれらの直線の切片と勾配から決定し、その温度依存性を調べると $\log A$ v.s. $1/T$, B v.s. $1/T$ がそれぞれ直線となり、Mott-Cabrera の①式を満足している。

$$i = Nvq \exp(-\phi/kT) \exp(bq/kT \cdot F) \quad \text{--- ①}$$

これらの2つの実験式から活性化エネルギー、 $\phi = 0.968 \text{ eV}$, 0 K における半値幅 $b_0 = 1.14 \text{ \AA}$ の値を得た。皮膜の光学的厚さを干渉による反射スペクトルの極値から見積ると、電圧に対して比例する結果が認められた。この光学的厚さから見かけの電流効率を計算すると、各電圧において一定の値を示した。同じ電解液を用いて測定した生成皮膜の静電容量の逆数と電圧も直線的に変化し、光学的厚さの結果と同様の傾向を示した。

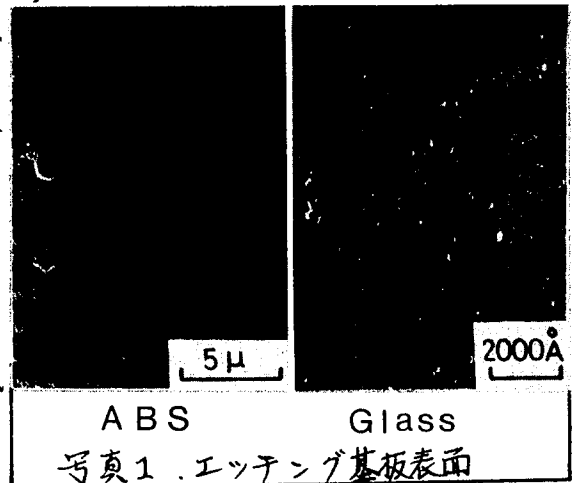


にしがわはるよし・もりがみたがし・みなみしんいち

1 前報⁽¹²⁾において紫外線露光により, ABS樹脂基板上へ金属被膜をパターンニングする方法およびパターンニング状態について報告したが, 本報においては, それらの実用的諸性能を考慮し, さらに微細パターンニングの分解能およびパターンの機械的強度等を向上させるべく, 種々の実験検討を行なった結果を報告する。

2 パターン形成の基板としては, 前報の通りこれまでは, ABS樹脂基板を用いて実験を行なって来たが, ABS基板自体のエッチング処理による基板表面の腐蝕, いはゆるエッチングホール等の大きさ(写真1参照)により必然的に分解能の限界をよぎなくされる。故に本実験においては, 平面性のきわめて良好な, ガラス基板を用いて, ガラス基板上にパターンニングを施すべく, エッチング法等を検討しながら実験を行なった。またガラス上への被膜形成を行う際に最も問題となる基板と被膜との密着性についてもエッチング処理, キレート剤, Baking処理, など種々の条件に対する配慮が必要でありそれらについても同時に実験を試みた。さらに密着性の測定法としては, ガラス基板上に被膜形成された試料表面にテストロッドを接着剤により完全接着後, 引張試験機を用いて接着強度の測定を行なった。

3 ガラス基板上へのパターンニングには, エッチング段階の諸条件がメッキ膜の均一性およびガラスとの密着性を大きく左右し, それ故パターンの形成に直接影響すると考えられる。エッチング法としては, 3段エッチング法が有効でありその腐蝕機構としては, まず酸の作用によりガラスマトリックス中の修飾イオンが抜け出し親水性が増すと考えられる。次にアルカリの作用によって, Si-O-Siのガラス構造がOHイオンにより切断され, 同時にNa⁺とH⁺イオンとのイオン交換反応によりSi分がとれて, 吸着性が大となる表面状態になる事が考えられる。またキレート剤の選択により被膜の結晶密度が変化し, それがパターンの分解能に影響するとも考えられた。さらに被膜形成後のBaking処理においては, 温度300℃で60分以上の処理により接着強度は最大値に達した。Bakingによって接着強度が向上する要因として加熱に共い被膜の結晶過度現象が表われ, さらに結晶間中の水分の脱離, 被膜自体のハードネスの上昇などが考えられる。このように本報で行なった実験より得られた結果から, 実用的諸性能に十分対応できると考えられた。



1) 本間, 保坂, 米谷, 日本化学会第33回秋季年会講演予稿集 P.253

2) 本間, 保坂, 米谷, 日本化学会第33回秋季年会講演予稿集 P.254

トリフルオロ酢酸ニッケル-ハロゲン化物-メタノール浴から電析したニッケルの硬度

(信州大工) 武井たつ子

1 トリフルオロ酢酸ニッケル-ハロゲン化物-メタノール浴からニッケル電析を行ない、添加剤のハロゲン化物がニッケル電析反応におよぼす影響を調べて、すでに二、三の知見を得た。このニッケル電析反応と、電析の結果得られたニッケルの性質との関連性を知る一助として、本実験では電析ニッケルの硬度を測定した。

2 トリフルオロ酢酸ニッケル-メタノール溶液に適量のハロゲン化物を添加した浴中で、浴温、電流密度および浴中のトリフルオロ酢酸ニッケルの濃度を变化して、銅板(15×10^{mm})に約60~100μの厚さにニッケル電析し、これを硬度測定用の試料とした。硬度測定には明石製作所製マイクロビッカースカタサ計を用い、同一試料について10回以上測定してその平均硬度を求めた。ただし、測定荷重は50gとした。

3 最初に、電解浴中のトリフルオロ酢酸ニッケルの濃度が電析ニッケルの硬度に与える影響を調べた。塩化アンモニウムを添加した浴と臭化アンモニウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度は電解浴中のトリフルオロ酢酸ニッケルの濃度が増加すると高い値になる傾向がみられ、トリフルオロ酢酸ニッケルの濃度が500g/lの浴で電流密度を6.0A/dm²または1.0A/dm²にして電析したニッケルは約650HVの硬度を示した。一方、臭化カリウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度は、トリフルオロ酢酸ニッケルの濃度が300g/l以下の浴から電析したニッケルの場合にその硬度が高く、約700HVであった。この臭化カリウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度は塩化アンモニウムあるいは臭化アンモニウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度に比べて、電解浴中のトリフルオロ酢酸ニッケルの濃度や電析時の電流密度の影響を受けにくく、しかも高硬度であることがわかった。

つぎに、ニッケルを電析するさいの浴温が電析ニッケルの硬度に与える影響を調べた。塩化アンモニウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度は、浴温が30℃と40℃の場合に電析時の電流密度の変化の影響を受けにくかった。そして、浴温40℃で電析したニッケルは30℃で電析したものよりも高硬度で、電流密度が2.0~14A/dm²の範囲内で電析したニッケルの硬度はおおよそ580HVであった。臭化アンモニウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度は電析時の浴温の上昇にもない高い値となり、しかも浴温が30℃と50℃の場合には電流密度の増加で高い値を示す傾向がみられた。浴温が50℃のとき電流密度6.0~14A/dm²の範囲内で電析したニッケルの硬度は約650HVであった。臭化カリウムを添加した浴から電析したニッケルの硬度は電析時の浴温が30℃と40℃のときはほとんど等しい値を示し、50℃の浴から電析したニッケルよりも高い値を示した。そして、この浴から電析したニッケルの硬度は600HV以上の値を示し、塩化アンモニウムあるいは臭化アンモニウムを添加した浴から電析したニッケルよりも高硬度であった。

たけいたつ子

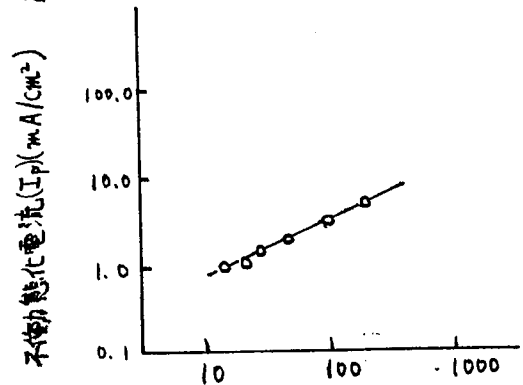
(芝浦工大 工) ○川野一忠, 藤村知由, 平野克比古
浅見雄作, 高木亮一郎

1. 緒言

電解加工溶液は、従来NaCl溶液が多く用いられてきたが、近年電解加工精度、電解加工位上面の点から酸素酸塩が用いられる様になっている。これらの溶液中で形成される酸化皮膜の性質と電解加工特性は密接な関係があることが知られている。そこで本報告では、サイクリックボルタメトリーを用いて、各種酸素酸塩溶液のアノード挙動を研究した。

2. 実験方法

アノードは軟鋼を用い、その前処理は酢酸+過塩素酸混合液を用いて電解けし磨した。各電解溶液は1Mとし、試薬は市販の特級品を用いた。N₂ガスで2時間脱酸素後、pH8に調整した。電解装置は一般のポテトヨスタットに、対数変換器および液抵抗補正装置を挿入して使用した。



v: 走査速度 (mV/sec)

図1, 1M NaNO₂ 溶液中の軟鋼の不働態化電流におよぼす走査速度の影響

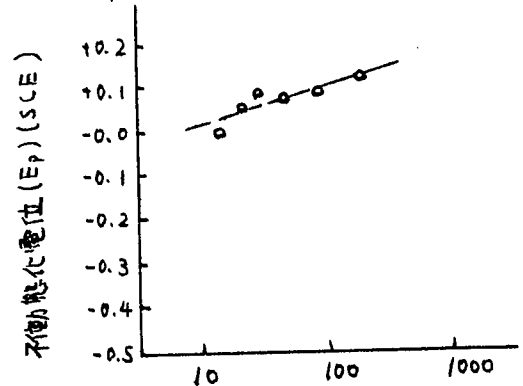
3. 実験結果と考察

図1に、1M NaNO₂ 溶液の軟鋼の走査速度に対する不働態化電流、不働態化電位の関係を示す。I_pはvに比例し、拡散支配されていることを示している。

一方E_p対log vの勾配は、65mV/decadeであり、この溶液中の軟鋼の溶解ターフェル勾配は102mV/decadeの約半の値を示す。これは、Delahay¹⁾、朝倉²⁾の理論式に一致した。また上記の関係は、1M Na₂SO₄, 1M NaNO₃, 1M NaClO₄, 各溶液にも成立ったことかわ

かった。電位、電流曲線の形から、1M Na₂SO₄では再活性化ピークが認められ、一方NaClO₃では、形成された皮膜は不安定であることがわかった。

1M NaClO₄ 溶液では明確な不働態化ピークは認められなかった。



v: 走査速度 (mV/sec)

図2, 1M NaNO₂ 溶液中の軟鋼の不働態化電位におよぼす走査速度の影響

4. 文献

1. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Interscience Publishers, Inc. New York (1954)
2. S. Asakura, and Ken Nobe., J. Electrochem Soc., 118 19 (1971)

かわのかずただ, ふじむさかずよし, むさのかつひこ, あさみゆさく, たかぎりょういちろう。