

2

# 講演要旨集

電気化学協会

第44回大会

1977, 福岡

# マルチパーパスの高性能!

# ESCA

光電子分光装置

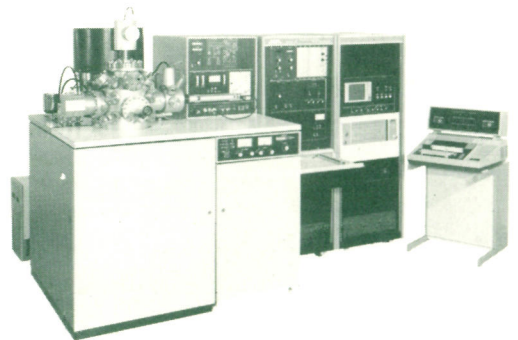
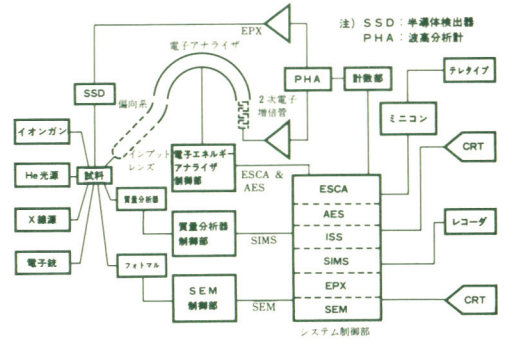
物質の極く表面または微小領域における元素の組成や化学的状態が材料自体の性質を大きく左右することがあります。また、微量成分が多くの特徴に重要な役割を演ずることもしばしばあります。

このような現象を解明する上でESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)、IMA(Ion Microprobe Analysis)、AES(Auger Electron Spectroscopy)などによる分析法で総合的な知見を得ることが望ましいと考えられています。

JESCA-4は、同一試料から同一条件下で、それぞれユニット化されたESCA、IMA、AESなどの機能により多目的に表面物理分析を行なうことのできるマルチパーパスESCA装置です。

## 特長

- 高分解能静電半球面形エネルギーアナライザを採用
- 全エネルギー領域にわたって、一定分解能、一定トランスミッション方式
- 高感度、高分解能
- 試料は水平に設置され、真空的に外部と完全に隔離された状態で測定
- オイルフリーのドライな超高真空 $10^{-10}$  Torr 保証
- 多くの機能をもつ試料処理室を通じ、短時間で試料交換
- 同一高真空中内でESCA/Ion Scattering Spectroscopy/Secondary Ion Mass SpectroscopyおよびESCA/Auger Electron Spectroscopy/Electron Probe X-ray Analysis/SEMを測定可能
- 試料観測室および試料処理室は容積が大きく、多くのポートがあり、拡張性に富んでいる。



JESCA-4



# 日本電子

本社・昭島製作所 〒196 東京都昭島市中神町1-4-18 ☎(0425)43-1111  
 営業本部 〒100 東京都千代田区丸の内3-3-1・新東京ビル ☎(03)211-8611  
 営業所 札幌(011)721-9680/仙台(0222)22-3324/名古屋(052)581-1406/大阪(06)304-3941  
 広島(0822)48-2831/高松(0878)21-8487/福岡(092)411-2381

電気化学協会第44回大会

# 講演要旨集

昭和52年 4月29日(金), 30日(土), 5月1日(日)

九州大学工学部(福岡市東区箱崎6-10-1)



## I 工業物理化学

- 固体化学……………〈C〉
- 界面物理化学……………〈D〉
- エネルギー化学……………〈D〉

## II 電気化学—基礎

- 電解質……………〈A〉
- 電気化学反応……………〈A〉
- 電気化学測定・分析……………〈D〉
- 有機電気化学……………〈A〉
- 生物電気化学……………〈A〉

## III 電気化学—応用

- 電池……………〈D〉
- 腐食・防食……………〈B〉
- 表面処理……………〈B〉
- 工業電解……………〈C〉
- 電析……………〈B〉
- 高温化学・溶融塩……………〈C〉
- 環境化学……………〈B〉

## IV 材料—製造とその特性

- 電子材料……………〈C〉
- 金属・非金属材料……………〈C〉

# 電 気 化 学 協 会 第 44 回 大 会

と き : 1977年4月29日(金)~5月1日(日)

	A 会 場 (防音103講義室)	B 会 場 (防音203講義室)
第 1 日 4月29日(金) 9:30~16:50	電 解 質 A101~A106 電 気 化 学 反 応 A107~A122	電 析 B101~B117 電析の機構, 形態総合討論
第 2 日 4月30日(土) 13:20~16:50	電 気 化 学 反 応 A211~A222	腐 食 , 防 食 B211~B223
第 3 日 5月1日(日) 9:30~16:00	有 機 電 気 化 学 A301~A316 生 物 電 気 化 学 A317, A318	腐 食 , 防 食 B301~B304 表 面 処 理 B305~B308 環 境 化 学 B309~B320

A 会 場	B 会 場
第 1 日	第 1 日

〔 電 解 質 〕

座長 占部 則明 (9:30~10:15)

A101. 電解質水溶液におけるイオンの輸送係数  
九大理 君塚英夫

A102. 各種溶媒中における  $R^+/R^+$  酸化還元系の標準電位と溶媒間移動活量係数の決定  
京大農 °角谷忠昭, 森広義和, 千田 貢  
立命館大理工 高橋玲爾, 松本浩一

A103. ポーラログラフ挙動におよぼす溶媒組成の影響  
近畿大理工 °沢田恵夫 久多良木雄一

座長 千田 貢 (10:20~11:05)

A104. メチルセルソルブ中の  $Li^+$  および Al 錯イオンのポーラログラフ的検討  
熊本大工 °占部則明, 森 和敏, 本坊寿吉

A105. 水・アセトニトリル混合溶媒中での銀塩および銅(Ⅰ)塩の導電率測定  
埼玉大理 守永健一, 宮地 精, 滝沢 登

A106. EDTA および HEDTA と Pb(Ⅱ) および Cd(Ⅱ) イオンとの錯形成反応  
東工大総理工工 小山 昇, 松田博明, °大滝仁志

〔 電 気 化 学 反 応 〕

座長 米山 宏 (11:10~12:10)

A107. 五酸化バナジウムの電極挙動(9)  
慶大工 飯田真理子, 磯野光伸, °岸 富也, 永井 隆

A108. 五酸化バナジウムの電極挙動(10)  
慶大工 °美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆

A109. 鉄-ニッケルフェライト電極のアノード挙動(Ⅱ)  
慶大工 °清水 哲, 岸 富也, 永井 隆

〔 電 析 〕

座長 林 忠夫 (9:30~10:15)

B101. 分散メッキにおける粒子の荷電と共析との関係  
岡山大工 °田里伊佐雄, 平井竹次

B102. 電解共析法によるニッケル・アルミナ分散複合材料  
東大生研 増子 昇, °虫明克彦, 牛田博克

B103. 陰極還元による水和モリブデン酸化物生成過程  
九大工 東 敬, °福島久哲

座長 東 敬 (10:20~11:05)

B104. 水素化物浴からの Al-Mg 合金の電析  
佐賀大理工 芳尾真幸, °中村博吉  
野口英行, 永松政俊

B105. ホルムアミド~ギ酸, 酢酸アンモニウム系のメッキ浴としての可能性  
山梨大工 鈴木 喬  
°初鹿敏明, 橋田保之, 早川保昌

B106. 臭化アルミニウム-N, Nジメチルアニリン-エチルベンゼン系からのアルミニウムの電析  
徳島大工 °寺沢敏夫, 佐野 募, 松井 弘  
久野武夫 九大工 石橋信彦

座長 田里伊佐雄 (11:10~12:10)

B107. パルブメタルへの電着を応用する電量計素子  
松下電器材料研, 中研 関戸 聰, 有田友彦

B108. ニッケル酒石酸アンミン錯体からのニッケルの電析  
阪府大工 °松岡政夫  
三木知己, 大和 茂, 林 忠夫

B109. 3価のクロム塩を用いる Co-Cr 合金の電着  
阪府大工 °古川直治, 林 忠夫

B110. ニッケルの電析, 溶解  
東工大工 °ティウ・チュン・ハン, 春山志郎

# 学術講演会プログラム

ところ：九州大学工学部（福岡市東区箱崎 6-10-1）

C 会場 (防音202講義室)	D 会場 (防音101講義室)	談話室 (防音102講義室)
固体化学 C101~C116 電子材料 C117~C123	界面物理化学 D101~D103 電気化学測定法, 電気分析化学 D104~D113 電池 D114~D123	9:30~16:30
金属・非金属材料 C211~C217 工業電解 C218~C222	電池 D211~D222	13:00~16:30
工業電解 C301~C312 高温化学, 熔融塩 C313~C319	電池 D301~D310 エネルギー化学 D311~D317	9:30~15:30

C 会場	D 会場
4月29日 (金)	

## 〔固体化学〕

座長 塩川二郎 (9:30~10:30)

- C101.  $Ag_2O$ とNOの反応  
長崎大工 °古川博志, 岩本正和, 鹿川修一
- C102.  $Fe^{2+}$ の空気酸化に対する $Fe(OH)_3$ の触媒能の熟成による変化  
北大工 °田村紘基, 永山政一
- C103. 金属酸化物表面の配位化学的研究(第1報)金属酸化物表面上の水酸基と $ZnCl_4^{2-}$ との脱塩化水素反応  
九大工 °加地隆男, 山添 昇, 清山哲郎
- C104. 銅(I)イオン導電性固体電解質の研究: 臭化第一銅-トリスジアミンニッケル錯塩系  
東理大工 桑野 潤, °中瀬博孝  
住 宏夫, 加藤正義

座長 笛木和雄 (10:35~11:20)

- C105.  $Na\cdot\beta$ -アルミナ焼結体の $Ag\cdot\beta$ -アルミナ化  
豊田中研 °松井 昇, 二宮 清, 知久健夫
- C106. 高イオン導電性ガラス:  $AgI-Ag_2O-B_2O_3$ 系  
東理大工 °桑野 潤, 加藤礼子, 加藤正義
- C107. 安定化ジルコニアを用いる可燃性ガスセンサの試作  
九大工 °清水文子, 滝田祐作  
山添 昇, 清山哲郎

座長 柳橋哲夫 (11:25~12:10)

- C108. 逆フルオライト型Li化合物のイオン導電性  
日立中研 °大林秀仁, 吉田基子, 工藤徹一
- C109. 酸化ニオブをベースとした2, 3の酸化物固溶体の電気伝導性  
大工試 °高島正之, 三宅義造
- C110. 固溶体 $Ln_{1-x}Sr_xVO_3-0.1x$  ( $Ln=La, Nd, Eu, Gd$ )の磁性と導電性  
阪大工 °酒井貴明, 足立吟也  
塩川二郎 阪齒大 新池 孜

## 〔界面物理化学〕

座長 朝倉祝治 (9:30~10:15)

- D101. 高分子電解質複合体の生成  
東北大工 中西幸雄, °黒川洋一, 油井敬夫
- D102. 高分子電解質複合体の特性(吸着, 膜透過)  
東北大工 中西幸雄, °黒川洋一, 油井敬夫
- D103. カーボンブラックの $\zeta$ -電位に及ぼすハロゲンイオンの影響  
宇部工専 °村田哲雄, 今川 博  
山口大工 松田好晴

## 〔電気化学測定法, 電気分析化学〕

座長 黒川洋一 (10:20~11:05)

- D104. チタノセンの電解還元  
広島大工 °木谷 皓  
橋本 昇, 浜村秀樹, 佐々木和夫
- D105. 第二高調波交流ポラログラフによる有機物の滴下水銀電極への吸着の研究  
高知大教育 沢本博道
- D106. ホログラフィー干渉法とポテンシャルステップ電解法の併用による電極界面応力変化の測定  
同志社大工 °前田修一, 山下正通

座長 佐々木和夫 (11:10~12:10)

- D107. 白金極上の微量電析銅の電気化学的挙動  
早大理工 逢坂哲弥, 安西賢二, °横田昌明, 吉田 忠
- D108. 新しいダブルクロースタティックパルス法による後続化学反応速度の測定  
東工大工 °溝田春夫, 青柳 茂
- D109. N I Cを用いた定電流分極装置  
横浜国大工 朝倉祝治
- D110.  $\beta$ -アルミナを用いたナトリウム蒸気圧検出法  
東芝総研 °滝川 修, 今井淳夫, 原田光雄, 根井弘道

A 会 場	B 会 場
A110. 塩化カリウム溶液中の白金族電極の電位構成 北大触研 °能登谷玲子	座長 細川邦典 (13:20~14:05)
モスクワ大 O. A. Petrii, A. N. Frumkin 座長 永井 隆 (13:20~14:20)	B111. 銅の電析機構に関する研究 京大工 吉沢四郎, °吉武 優, 山川宏二
A111. 定電圧過渡現象によるタンタル陽極酸化皮膜の 評価法 東理大工 °加藤正義	B112. 銅の電析形態に関する研究 京大工 吉沢四郎, °吉武 優, 山川宏二
日本ケミコン 工藤忠人	B113. パルス電解法による硫酸銅浴からの銅電析 阪府大工 °横井昌幸, 林 忠夫
A112. 酸化ルテニウム電極における $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}$ ( $\text{CN})_6^{4-}$ の酸化還元電位 京大工 °小久見善八	座長 永松政俊 (14:10~15:10)
フリッツ・ハーバー研 H・ゲリッシャー K・ドボルホファー	B114. 塩化亜鉛水溶液からの亜鉛の電解採取 東大生研 °増子 昇
A113. 逐次反応の過電圧過渡曲線に及ぼす速度論的パ ラメータの影響—Simulationによる考察—	ベルメレック電極 牧野 修, 佐藤 仁
北大触研 °横山隆允, 延与三知夫	B115. ジンケート浴からの Zn 電析に及ぼす添加剤の 効果の検討 九工大 °細川邦典, 津留 豊
A114. Tl-Hg/Tl(I)系の電極反応速度パラメータの 問題点 東工大工 °菅 耕作, 安宅龍明	B116. 銅上への異種金属電析におけるエビタキシャル 成長に関する考察 九大工 山添 昇, 清山哲郎
高木 修, 青柳 茂	新日鉄 °伊藤 勲
座長 本尾 哲 (14:25~15:25)	B117. 鉛およびタリウム酸化物のアノード析出挙動の 電気化学的検討 阪府大工 °福本幸男, 中村寛司, 林 忠夫
A115. 高過電圧領域におけるニッケル電極上の水素生 成の kinetics 北大触研 °大森唯義, 松田秋八	〔第2回電析の機構と形態に関する総合討論〕 (15:15~16:50)
A116. 硫酸溶液中におけるチタン—水素電極反応の電 子移動過程の速度 北大触研 松田秋八	1. 第1回電析シンポジウム総合討論のまとめ
大森唯義, 国松敬二, 製科研 °岡田達弘	2. 電析・溶解のモデル
A117. 水素電極の電子移動素反応速度に及ぼす表面電 位の効果の理論 北大触研 松田秋八	3. 電析における電流—電位曲線, 定電流あるいは 定電位過渡応答ならびにファラデー・インピー ダンスの意味
A118. n型酸化チタン電極の metal ad-atom によ る表面修飾 三洋電機中研 °村上修三	4. 電析形態をきめる因子
阪大工 米山 宏, 田村英雄	
座長 松田秋八 (15:30~16:30)	
A119. 電着金属による p型 GaP 電極のスペクトル応 答の改質 阪大工 真弓周一, °米山 宏, 田村英雄	
A120. 金属酸化物の電極触媒作用—酸素還元における $\sigma^*$ バンドの役割—	
阪大工 °松本泰道, 米山 宏, 田村英雄	
A121. イリジウム表面における各種 ad-atom の占有 サイト数 山梨大工 古屋長一, °本尾 哲	
A122. 白金電極上におけるエチレン還元に対する ad- atom の効果 山梨大工 古屋長一, °本尾 哲	

第 2 日

〔電気化学反応〕	〔腐食, 防食〕
座長 外島 忍 (13:20~14:20)	座長 永山政一 (13:20~14:20)
A211. ローダミン化学修飾電極の光電極反応 東北大薬 藤平正道, 大石範子, °長 哲郎	B211. 回転電極による軟鋼腐食に及ぼす DO の影響の 検討 東芝総研 °鈴木雅行, 松平光男, 佐藤祐一
A212. 化学修飾電極による立体選択的電極反応 東北大薬 長 哲郎, °末永智一, 藤平正道	B212. Fe-Nb合金の陽極挙動 小山高専 °奥山 優 モントリオール大 D. L. Piron
A213. グラシーカーボン電極の化学修飾 東北大薬 °藤平正道, 田村明子, 長 哲郎	B213. 分極抵抗法によるアルミニウムの腐食の検討 横浜国大工 朝倉祝治, °石橋喜孝
A214. $\text{TiO}_2$ (Rutile)電極上での光電流と色素増感	B214. 有機溶媒中でのアルミニウムの孔食(II)

C 会 場

座長 松本 修 (13:20~14:05)

C111. アルミニウムフェライトのノンストイキオメトリー  
東大工 山内 繁, °中村彰夫  
笛木和雄, 向坊 隆

C112. 固体電解質セルを利用した液体硫黄-硫化銀界面反応の速度論的研究  
東大工 水崎純一郎  
°佐々木淳, 笛木和雄, 向坊 隆

C113. TaS<sub>2</sub>層間への金属水酸化物の挿入反応  
九大工 °斉藤義明, 牧野正明, 山添 昇, 清山哲郎

座長 加藤正義 (14:10~14:55)

C114. フッ化炭素の熱分解(I)フッ素化過程におけるフッ化炭素の性質および熱分解  
山形大教養 °伊藤太郎  
山形大理 柳橋哲夫, 鈴木善美

C115. フッ化炭素の熱分解(II)大気中における分解  
山形大教養 °伊藤太郎, 山形大理 柳橋哲夫  
日本電子 長沢允子

C116. 高周波グロー放電を用いた遷移金属の炭化  
青山学院大理工 °小沼光晴, 松本 修  
〔電子材料〕

座長 酒井義郎 (15:00~15:45)

C117. イオンプレATING ZnO膜の生成  
横浜国大工 °中西和美, 中村智恵, 山田大十

C118. Ge薄膜における酸化層と表面特性  
横浜国大工 °中西和美, 山田大十

C119. ガスセンサー材料金属酸化物への酸素及び水蒸気の吸着  
九大工 °湖上 循, 滝田祐作  
山添 昇, 清山哲郎

座長 中西和美 (15:50~16:50)

C120. Alのアノード酸化皮膜の高電界伝導について  
愛媛大工 °岡田元次, 定岡芳彦, 酒井義郎

C121. ビオラントロン蒸着膜におけるスイッチング現象  
愛媛大工 °定岡芳彦, 岡田元次, 酒井義郎

C122. 銅フタロシアニン蒸着膜におけるスイッチング現象  
愛媛大工 °定岡芳彦, 岡田元次, 酒井義郎

C123. 液体素子の開発  
福岡工大 °大崎知恵  
福本則夫, 兵頭隆定, 平野圭二

D 会 場

〔電 池〕

座長 山下大二郎 (13:20~14:05)

D111. 固体膜鉛イオン選択性電極の応答性と感応物質の物性  
名工大 伊藤 要, °松田憲夫, 前田哲治  
飯田貴也, 池田章一郎, 中川元吉

D112. 液膜型Cr(VI)イオン電極の開発  
福岡工大 大崎知恵

D113. 銅イオン電極における配位子妨害除去緩衝液  
九大工 °城 昭典, 橋爪隆生, 石橋信彦

座長 伊藤 要 (14:10~14:55)

D114. プロトン型均一固相酸化還元系の確認とその標準電位  
ユニオンカーバイド・パーマ研 小沢昭弥

D115. 多孔性電解MnO<sub>2</sub>の電極電位の測定  
ユニオンカーバイド・パーマ研 小沢昭弥

D116. 二酸化マンガンの表面層の加熱平衡について  
ユニオンカーバイド・パーマ研 小沢昭弥

座長 小浦延幸 (15:00~15:45)

D117. アルカリ水溶液中での水酸化ニッケルの分極特性  
山形大工 °松木健三, 佐藤 誠

D118. アルカリ蓄電池のガス発生及び吸収特性  
東芝総研 °上野三司, 城上 保

D119. ニッケル・カドミウム蓄電池の焼結式正極板の性能に及ぼす電解液濃度の影響  
日本電池 °安田秀雄, 岩井克爾, 安東康二

座長 伊藤靖彦 (15:50~16:50)

D120. 銀電極に及ぼす各種金属添加物の影響  
立命館大理工 °山本善史, 山下大二郎

D121. 鉄電極に及ぼす水素イオンの影響  
立命館大理工 °山下大二郎, 山本善史

増瀬健二, 吉田 博

D122. 高温アルカリ溶液における亜鉛の溶出反応機構  
横浜国大工 山下嗣人, °平田純一, 鶴岡 武

D123. 高温アルカリ溶液中亜鉛の不動態皮膜の性質  
横浜国大工 山下嗣人, °柚賀正光, 鶴岡 武

4 月 30 日 (土)

〔金属・非金属材料〕

座長 渡辺信淳 (13:20~14:20)

C211. 鉄材上への炭化チタンの超音波気相析出  
名工大 高橋武彦, °伊藤秀章

C212. 三塩化チタンからのケイ化チタンの合成  
埼玉大工 °三田村 孝, 室岡裕之, 森 忠芸

C213. 気相反応による炭化バナジウムの析出  
千葉工大 峯岸知弘, °寺島慶一, 大岩忠雄

C214. 気相反応法による窒化ジルコニウムの結晶成長

〔電 池〕

座長 小沢昭彌 (13:20~14:20)

D211. 有機活物質を用いたリチウム電池の反応機構と合剤作成条件の検討  
京大工 吉沢四郎

竹原善一郎, 小槻 勉, °若松久嗣

D212. 有機活物質を用いたリチウム電池の構造と放電性能との関連性  
京大工 吉沢四郎

竹原善一郎, 小槻 勉, °若松久嗣

D213. 非水溶媒を用いる高エネルギー密度電池の正極

A 会 場	B 会 場
<p>都立大工 °志村美知子, 土屋達男, 馬場英夫 座長 長 哲 郎 (14:25~15:25)</p> <p>A215. 銀-銀酸化物電極における脂肪族アミン化合物の光電気化学反応 阪市大工 °実吉秀治, 梶 章, 長浦茂男</p> <p>A216. 光電極反応のクロロフィルによる分光増感 東大工 °宮坂 力, 渡辺 正, 藤嶋 昭, 本多健一</p> <p>A217. 光照射 n 型半導体電極における競争アノード反応 東大工 井上 徹, °渡辺 正 藤嶋 昭, 本多健一</p> <p>A218. 硫酸溶液中の酸化チタン単結晶電極の光電極挙動 神奈川大工 °小早川絏一 東大工 藤嶋 昭, 本多健一 座長 梶 章 (15:30~16:30)</p> <p>A219. 電解化学発光における分子内 Exciplex の役割 東北大工 °板谷謹悟, 外島 忍</p> <p>A220. 溶媒和電子による電解化学発光 東北大工 °板谷謹悟, 川合幹夫, 外島 忍</p> <p>A221. 半導体電極上での光電気化学的水素発生反応の理論的解析 Flinders Univ. J. O'M. Bockris 三菱油化応研 °魚崎浩平</p> <p>A222. Hydrodynamically Modulated Rotating Disk Electrode を用いた弱酸の解離反応についての研究 青山学院大理工 °神崎 愷 ニューヨーク州立大 S. Bruckenstein</p>	<p>山梨大工 °初鹿敏明, 早川保昌 座長 坂本芳一 (14:25~15:25)</p> <p>B215. 交流法によるひずみ電極の研究 九大工 °名越敏郎, 林 安德, 大谷南海男</p> <p>B216. 硝酸中において定電流で陽分極したアルミニウム電極の電位振動 熊本大工 °本坊寿吉, 粟津正道, 占部則明</p> <p>B217. 金属の機械的性質に果たす表面の役割について (II) 京大工 吉沢四郎, °尾形幸生, 山川宏二</p> <p>B218. 酸素原子を含む無機陰イオンの鉄の不動態化における役割 山口大工 °小倉興太郎 佐藤和司 座長 大谷南海男 (15:30~16:45)</p> <p>B219. 回転リング・ディスク電極による鉄不動態の研究 東工大工 °水流 徹, 藤井栄一郎, 春山志郎</p> <p>B220. 中性ホウ酸塩水溶液中で生じた鉄のアノード不動態皮膜の組成 北大工 °金野英隆, 永山政一</p> <p>B221. 鉄不動態皮膜の生成に対する予備還元処理の影響 Attila Joseph Univ. of Szeged A. Rauscher 北大工 金野英隆, °永山政一</p> <p>B222. オージェ電子分光法による鉄不動態皮膜の解析 北大工 °西村六郎, 瀬尾真浩, 佐藤教男</p> <p>B223. エリブソメトリーによる銅の不動態被膜の解析 その3 同志社大工 °尾村邦嘉, 山下正道</p>

[有機電気化学]

座長 山下正通 (9:30~10:15)

A301. 白金電極における各種低級アルコールの酸化に対する Cd<sup>2+</sup> の添加効果  
奈良高専 °泉生一郎, 大阪工大 大西康幸

A302. 各種非水溶媒中でのカチオンラジカルの反応性  
広島大工 °木谷 皓, 森脇信二, 佐々木和夫

A303. 酢酸によるエタノール酸化の妨害  
徳島大工 °松井 弘, 横田雅和  
寺沢敏夫, 久野武夫  
座長 関根太郎 (10:20~11:05)

A304. 芳香族ニトロ化合物のエチルアルコール浴中での電解還元 - 電位・電流曲線  
山口大工 松田好晴, °二羽 一  
スガイ化学 矢野公孝, 中川勝太, 迫田直一

A305. アルコール類の白金電極反応の解析  
同志社大工 °越賀章年, 山下正通

A306. フェナジニウム化合物の電気化学的還元  
早大理工 吉田 忠

[腐食, 防食]

座長 明石和夫 (9:30~10:30)

B301. 酸性および塩基性水溶液中におけるバナジウム金属の溶解  
東工大附属工高 °中村豊久  
東工大工 春山志郎

B302. ベンゾトリアゾール前処理による銅および銅合金の腐食抑制に及ぼす処理温度の影響  
北大工 能登谷武紀

B303. 軟鋼の水素吸蔵に対する有機添加剤の効果  
九工試 °斉藤明夫, 徳広祐之輔  
京大工 吉沢四郎, 山川宏二  
九産大 中尾和敏

B304. 軟鋼板の酸腐食時に発生する水素の透過  
長崎大工 °坂本芳一, 小林宏延

[表面処理]

座長 石川達雄 (10:35~11:35)

B305. ニッケルメッキ時の水素透過に及ぼす添加剤の影響  
長崎大工 °坂本芳一, 丸田 明, 高尾慶蔵

B306. バリヤー型アルミニウム酸化皮膜の成長過程に



C 会 場	D 会 場
<p>九大工 三好正信, °玉利信幸, 加藤昭夫 座長 加藤昭夫 (14:25~15:10)</p> <p>C215. 金属アルミニウム, マグネシウムのフッ素化被膜 京大工 °中島 剛, 渡辺信淳</p> <p>C216. NaCl型MoC-HfC固溶体の生成と性質 青山学院大理工 °矢口洋一, 松本 修</p> <p>C217. 遷移金属炭化物の陰極挙動 青山学院大理工 °花岡孝行, 神崎 愷, 松本 修 〔工業電解〕 座長 高橋正雄 (15:15~16:30)</p> <p>C218. CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中の垂直平板銅陰極近傍における屈折率分布の測定 京大工 °粟倉泰弘, 近藤良夫 三菱商事 岡田幹生</p> <p>C219. CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液の限界電流密度下の電解における垂直平板銅陰極表面のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度の測定 京大工 °粟倉泰弘, 近藤良夫 三菱商事 岡田幹生</p> <p>C220. 垂直平板銅陰極における電流密度分布の測定 京大工 °粟倉泰弘, 近藤良夫 日本鋼管 江畑 明</p> <p>C221. CuSO<sub>4</sub>水溶液中の垂直平板銅陰極近傍における自然対流速度分布のCuSO<sub>4</sub>濃度による変化 京大工 粟倉泰弘, 近藤良夫, °丸岡邦明</p> <p>C222. レーザラマンスペクトル法による塩素酸-亜塩素酸一次亜塩素酸系水溶液に共存するイオンの定量分析 同社工大 °田坂明政, 神野厚子</p>	<p>活物質, 正極合剤の作製法と電池性能 京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, °小槻 勉</p> <p>D214. 非水溶媒を用いる高エネルギー密度電池の最適化と評価 京大工 吉沢四郎, 竹原善一郎, °小槻 勉 座長 竹原善一郎 (14:25~14:25)</p> <p>D215. 隔膜を用いない有機電解質リチウム-ヨウ素電池について 大工試 °高田怡行, 三宅義造</p> <p>D216. 有機電解質中の分極性カーボン電極の挙動 松下電器材料研, 中研 関戸 聰, 吉野庸三</p> <p>D217. 高温二次電池用液体金属負極の特性 京大工 吉沢四郎, °松永守央 京大教養 伊藤靖彦</p> <p>D218. エネルギー貯蔵用溶融塩二次電池の工学的研究 京大工 吉沢四郎, °松永守央 京大教養 伊藤靖彦 座長 樋口俊一 (15:30~16:30)</p> <p>D219. 溶融水酸化物を用いた酸素-亜鉛二次電池 京大工 吉沢四郎, °林 秀考 京大教養 伊藤靖彦</p> <p>D220. Li-Al/LiCl-KCl/FeS<sub>2</sub>型溶融塩電池のFeS<sub>2</sub>極用Current Collector 東理大理工 小浦延幸</p> <p>D221. Na-S電池イオウ極の挙動(その1)多孔グラフナイト極の電位分布 豊田中研 °吉田 仰, 二宮 清, 知久健夫</p> <p>D222. Na-S電池イオウ極の挙動(その2)多孔グラフナイト極の電流分布 豊田中研 °吉田 仰, 二宮 清, 知久健夫</p>

5月1日(日)

〔工業電解〕	〔電池〕
<p>座長 近藤良夫 (9:30~10:45)</p> <p>C301. 電解加工に関する電気化学的研究(第6報)食塩-硫酸ソーダ混合電解液の電解加工特性 姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二</p> <p>C302. 電解加工に関する電気化学的研究(第7報)電解加工における電流分布 姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二</p> <p>C303. 電解加工に関する電気化学的研究(第8報)光感光性樹脂を用いた電解加工について 姫路工大 °杉江他曾宏, 藤井 知 京大工 吉沢四郎, 山川宏二</p> <p>C304. 苛性ソーダ製造用イオン交換膜の特性 旭硝子研 °小田吉男, 浅輪達郎, 浮橋 寛</p> <p>C305. 陽極塩素電流効率に影響する諸因子の実験的検討(I)塩水のpHと活性塩素濃度の影響 TDK開発研 °大江一英, 齊藤俊次郎</p>	<p>座長 高木 修 (9:30~10:30)</p> <p>D301. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>燃料電池用Pd-Cアノード触媒の改良 千葉大工 °長屋俊一, 青木弘行, 鈴木 邁 東工大資源研 上原 勝</p> <p>D302. 原子の分散状態にある白金の燃料極触媒能について 山梨大工 渡辺政広, °本尾 哲</p> <p>D303. Pt-C(subs)アノードの蟻酸酸化触媒能とad-atomによる活性化 山梨大工 °本尾 哲, 渡辺政広</p> <p>D304. ホウ水素化イオンのアノード酸化反応 同社工大 °東城哲朗, 田坂明政, 窪川真男 座長 上野康定 (10:35~11:20)</p> <p>D305. 各種複合酸化物の燃料電池用電極触媒活性 大工試 °高橋祥夫, 樋口俊一, 三宅義造</p> <p>D306. 希土-タングステン酸化物の電気化学的触媒活性の検討 大工試 °樋口俊一, 高橋祥夫, 三宅義造</p> <p>D307. 塩化物固体電解質電池の作動特性 東北工大 高木 修, °新関良夫 伊勢武一, 小野寺義雄</p>

A 会 場	B 会 場
<p>日本女子大 中村節子, °桜井泰子 座長 久野 武夫 (11:10~12:10)</p>	<p>おける各種中間処理(Depolarization)の作用とその機構に関する研究</p>
<p>A307. 酸性水溶液中での脂肪族エーテル類の電解酸化 山形大工 °菅原陸郎, 加藤礼子, 佐藤 誠</p>	<p>日本ケミコン °工藤忠人, 佐伯俊一 東理大工 加藤正義</p>
<p>A308. 酢酸溶液中での p-tert-Butyltoluene の電解酸化 芝浦工大工 °平野克比古, 山形勝夫 川野一忠, 浅見雄作, 高木亮一郎</p>	<p>B307. 中性ホウ酸塩溶液中におけるAlアノード酸化 北大工 °高橋英明, 永山政一</p>
<p>A309. O-フタル酸の電解還元機構 東工大総合理工 °水谷文雄, 佐藤則雄, 関根太郎</p>	<p>B308. 高周波グロー放電による表面処理に関する基礎的研究 東大工 °谷口平光, 明石和夫</p>
<p>A310. 回転リングディスク電極によるベンゾフェノンの還元二量化反応の解析 東工大総合理工 °谷口 功, 関根太郎</p>	<p>[環境化学] 座長 片桐 晃 (11:40~12:10)</p>
<p>座長 松田好晴 (13:20~14:05)</p>	<p>B309. NO<sub>x</sub>の硫酸溶液中における挙動(2) 横浜国大工 °朝倉祝治, 永田吉則</p>
<p>A311. ベンズアルデヒドのポーログラフ的還元挙動 東工大総合理工 °青木尚三, 関根太郎</p>	<p>B310. 電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション(1) 横浜国大工 朝倉祝治</p>
<p>A312. AN中での2-Aminofluoreneの陽極酸化反応 熊本大工 °宮口克二, 山口博子, 安河内一夫</p>	<p>座長 鈴木 喬 (13:20~14:05)</p>
<p>A313. 水溶液中でのp-Oxybenzaldehydeの還元反応 熊本大工 °谷川 久, 山口博子, 安河内一夫</p>	<p>B311. 大気中における水銀濃度分布(II) 横浜国大環境研 °村林真行, 松野武雄 岡山化成 尾形慎一郎</p>
<p>座長 鈴木 周一 (14:10~14:55)</p>	<p>B312. 有機水銀の諸物性 横浜国大環境研 °猪子正憲, 田代智夫, 松野武雄</p>
<p>A314. AN中でのVanillinの酸化還元反応 熊本大工 °天目石孝, 山口博子, 安河内一夫</p>	<p>B313. 銅-活性炭触媒による硫酸の水素還元 京大工 吉沢四郎, 渡辺 清 京大教養 °片桐 晃</p>
<p>A315. DMF中での9-Fluorenoneの陰極還元反応 熊本大工 高橋洋次郎, °田上辰也, 山口英文 山口博子, 安河内一夫</p>	<p>座長 村林直行 (14:10~14:55)</p>
<p>A316. <sup>60</sup>Co-γ線照射によるP-Nitroso-N,N-Dimethylanilineの電気化学的研究 熊本大工 白浜信行, °大谷正一 山口博子, 安河内一夫</p>	<p>B314. シアンイオンの電解酸化に対する銅イオンの触媒作用 京大工 吉沢四郎, °吉村精司 京大教養 片桐 晃</p>
<p>[生物電気化学] 座長 安河内一夫 (15:00~15:30)</p>	<p>B315. 電解加工で溶出する6価クロムの還元にかほす亜硫酸塩添加の影響 機械技研 °山本秀夫, 伊東祐光</p>
<p>A317. 免疫センサー:血清診断用センサーの特性 東工大資源 °相沢益男, 鈴木周一 名衛大医 長村洋一, 篠原力雄, 石黒伊三雄</p>	<p>B316. 六価クロム還元処理に対する二重電極電解槽の基本特性 北大工 °佐々木健, 金沢篤志, 石川達雄</p>
<p>A318. 免疫応答性膜の膜電位生成 東工大資源 °加藤誠志, 相沢益男, 鈴木周一</p>	<p>座長 山本秀夫 (15:00~16:00)</p>
<p></p>	<p>B317. メッキ排水処理に関する研究(第2報)ロジウムメッキ排水に対するイオン交換法の基礎的検討 山梨機金工指 °鮎沢信家, 上条幹人, 藤原和徳 矢崎光臣, 山梨大工 鈴木 喬, 早川保昌</p>
<p></p>	<p>B318. 合成水酸アパタイトと有害重金属イオンの反応 山梨大工 °鈴木 喬, 田中 淳, 早川保昌</p>
<p></p>	<p>B319. 活性汚泥系の刺激に対する過渡応答 横浜国大工 朝倉祝治, °鈴木美仁</p>
<p></p>	<p>B320. 充填複極槽内の電位分布 京大工 吉沢四郎, °宮崎義憲 京大教養 片桐 晃</p>

C 会 場

- 座長 増子 昇 (10:50~12:10)
- C306.  $\beta$ -アルミナ隔膜を用いた熔融水酸化ナトリウムからの金属ナトリウムの電解採取  
京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦  
日立造船 長屋喜一, 日本曹達 °蓮尾任志
- C307.  $\beta$ -アルミナ隔膜を用いた熔融塩電解による金属ナトリウムの製造方法の特長と問題点  
京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦  
日立造船 °長屋喜一, 日本曹達 蓮尾任志
- C308.  $\beta$ -アルミナ隔膜を使用した塩化ナトリウム-塩化亜鉛混合熔融塩からの水酸化ナトリウム電解製造法について 京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦  
鐘淵化学 °齋木幸治, 日本特陶 飯島 繁
- C309. 熔融塩化物電解用黒鉛陽極に関する研究  
京大工 吉沢四郎, 松永守央, °小藤田洋成  
京大教養 伊藤靖彦
- C310. 熔融塩電解用隔膜としての $\beta$ - $Al_2O_3$ の特性について 京大工 吉沢四郎, 京大教養 伊藤靖彦  
鐘淵化学 齋木幸治, 日本特陶 °飯島 繁  
〔高温化学, 熔融塩〕
- 座長 山川 宏二 (13:20~13:50)
- C311. 工業電解における電流-槽電圧の直線近似と省電力化の指標  
東大生研 増子 昇, 横浜国大工 °高橋正雄
- C312. 新しい省電力型アルミニウム電解プロセスの考え方 横浜国大工 °高橋正雄, 東大生研 増子 昇
- 座長 児島 弘直 (13:55~14:55)
- C313. 漏斗積層型二重電極電槽による熔融アルミニウムの電解採取(第3報)共存不純物の電気化学的特性  
北大工 杉田 薫, 近田昭一, °石川達雄
- C314. KF-HF系に分散した固体フッ化物粒子の陽極効果抑制作用  
京大工 井本裕樹, °渡辺信淳
- C315. 炭素または黒鉛の陽極挙動に及ぼすKF-HF系の表面張力と温度の影響  
京大工 井本裕樹, °渡辺信淳
- C316. 酸化物プラズマからの結晶析出一気体導入効果  
京大原研 °川淵勝弘, 鈎 三郎
- 座長 鈎 三郎 (15:00~15:45)
- C317. 熔融アルカリ塩化物への三酸化二クロムの溶解  
山梨大工 °児島弘直, 長田昇三, 金子吉一
- C318. 熔融塩化物におけるリン酸塩の酸塩基平衡  
九大工 °田近正彦, 加藤昭夫  
周南石油化学 溝江慎也, 佐賀大理工 永野正光
- C319. 熔融ゲルマネートの物性と構造  
九大工 柳ヶ瀬勉, °森永健次

D 会 場

- 座長 高橋 祥夫 (11:25~12:10)
- D308. スプレー法によるCdS薄膜の作成とその物性  
岐阜大工 °中村 剛, 上野康定  
箕浦秀樹, 立木正泰
- D309. CdS電極を用いた電気化学光電池(第4報)電極特性に及ぼす $S_{Hx}^{2-}$ イオンの作用  
岐阜大工 °箕浦秀樹, 立木正泰  
名大工 沖 猛雄
- D310. 光電極反応を利用した湿式光電池の開発  
京大工 竹原善一郎, 森 秀行  
°大寺章夫, 吉沢四郎  
〔エネルギー化学〕
- 座長 土器屋 正之 (13:20~14:05)
- D311. 電解を併用したハイブリッド法による水からの水素製造に関する評価  
京大工 °竹原善一郎, 吉沢四郎
- D312. 熱化学法による水素製造(3):“Sb-Iプロセス”についての検討  
九大工 °三浦則雄, 徳永喜久男, 原田泰造  
山添 昇, 清山哲郎
- D313. 水素吸蔵用マグネシウム水素化物におけるニッケル添加効果  
東工試 小野修一郎  
石堂善彦, 西宮伸幸, 工学院大 木南純一
- 座長 小野 修一郎 (14:10~15:10)
- D314. 電気化学的手法を利用した水の熱化学分解  
東工試 °土器屋正之, 亀山哲也, 福田健三  
昭和電工 小寺嘉秀, 横浜国大工 朝倉祝治
- D315. 硫酸鉄(II)水溶液のグロー放電電解  
青山学院大理工 °鳥羽淳太郎, 神崎 愷, 松本 修
- D316. 光レドックス系の電極電位  
横浜国大工 °神谷信行, 小田川隆朗, 太田時男
- D317. 鉄-ヨウ素系による光エネルギーの変換  
横浜国大工 °神谷信行, 小田川隆朗, 太田時男

学 術 講 演 会 座 長

(敬称略)

講 演 番 号		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場
第 1 日 4月29日(金)	101	占部 則明 (9:30~10:15)	林 忠夫 (9:30~10:15)	塩川 二郎 (9:30~10:30)	朝倉 祝治 (9:30~10:15)
	102				黒川 洋一 (10:20~11:05)
	103	千田 貢 (10:20~11:05)	東 敬 (10:20~11:05)	笛木 和雄 (10:35~11:20)	
	104				米山 宏 (11:10~12:10)
	105	永井 隆 (13:20~14:20)	細川 邦典 (13:20~14:05)	松本 修 (13:20~14:05)	
	106				本尾 哲 (14:25~15:25)
	107	松田 秋八 (15:30~16:30)		酒井 義郎 (15:00~15:45)	
	108				中西 和美 (15:50~16:50)
	109				
	110				
	111				
	112				
	113				
	114				
115					
116					
117					
118					
119					
120					
121					
122					
123					
第 2 日 4月30日(土)	211	外島 忍 (13:20~14:20)	永山 政一 (13:20~14:20)	渡辺 信淳 (13:20~14:20)	小沢 昭彌 (13:20~14:20)
	212				長 哲郎 (14:25~15:25)
	213	梶 章 (15:30~16:30)	大谷 南海男 (15:30~16:45)	高橋 正雄 (15:15~16:30)	
	214				
	215				
	216				
	217				
	218				
219					
220					
221					
222					
223					
第 3 日 5月1日(日)	301	山下 正通 (9:30~10:15)	明石 和夫 (9:30~10:30)	近藤 良夫 (9:30~10:45)	高木 修 (9:30~10:30)
	302				関根 太郎 (10:20~11:05)
	303	久野 武夫 (11:10~12:10)	片桐 晃 (11:40~12:10)	山川 宏二 (13:20~13:50)	
	304				松田 好晴 (13:20~14:05)
	305	鈴木 周一 (14:10~14:55)	村林 直行 (14:10~14:55)	山本 秀夫 (15:00~16:00)	
	306				安河内 一夫 (15:00~15:30)
	307				
	308				
	309				
	310				
	311				
	312				
	313				
	314				
315					
316					
317					
318					
319					
320					

A 101~122

A 211~222

A 301~318

+++++ A 会 場 +++++

+++++

九州大学理学部 君塚 英夫

電解質溶液の非平衡熱力学の取扱いにあって、イオンの拡散係数についての取扱いは、未だ不確しているものがあるので、これについて考察した。

非平衡熱力学によれば、等温等圧下の電解質  $M_{M}^{z_M} X_{X}^{z_X}$  ( $M$ はカチオン、 $X$ はアニオン、 $z$ と $\nu$ は荷電と化学量論的係数)の水溶液における、水に相対的なイオン流束  $J_{\alpha}$  ( $\alpha$ はイオン種) と  $-D\mu_{\alpha}$  ( $\mu$ は電気化学ポテンシャル) の関係は

$$-D\mu_{\alpha} = \gamma_{\alpha\alpha} J_{\alpha} + \gamma_{\alpha\beta} J_{\beta} \quad (\alpha, \beta = M, X) \quad (1)$$

またはこれと等価な

$$J_{\alpha} = -l_{\alpha\alpha} D\mu_{\alpha} - l_{\alpha\beta} D\mu_{\beta} \quad (2)$$

で表えらる。  $\gamma_{\alpha\beta}$  と  $l_{\alpha\beta}$  は現象係数で、(1)と(2)が等価であるから

$$\gamma_{MM} \gamma_{XX} - \gamma_{MX}^2 = \gamma_{MM} / l_{XX} = \gamma_{XX} / l_{MM} = -\gamma_{MX} / l_{MX} \quad (3)$$

および Onsager の相互関係

$$\gamma_{MX} = \gamma_{XM}, \quad l_{MX} = l_{XM} \quad (4)$$

を満足する。電流  $I$  が零の条件

$$I/F = z_M J_M^0 + z_X J_X^0 = 0 \quad (5)$$

( $F$  は Faraday 定数) と (1) より

$$-D\mu_{\alpha}^0 = J_{\alpha}^0 (\nu_{\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} + \nu_{\beta} \gamma_{\beta\alpha}) / \nu_{\alpha} \quad (6)$$

を得る。肩つき  $^0$  は電流零における値を示す。  $C_{\alpha}$  をイオン  $\alpha$  の濃度とすると

$$J_{\alpha}^0 / C_{\alpha} = \nu_{\alpha} \quad (7)$$

はイオン  $\alpha$  の速度であるから、(6)と(7)より

$$C_{\alpha} (\nu_{\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} + \nu_{\beta} \gamma_{\beta\alpha}) / \nu_{\alpha} = f_{\alpha} \quad (8)$$

は  $\alpha$  の単位濃度あたりの摩擦力を表す。(6)と(8)よりイオン  $\alpha$  の拡散係数  $D_{\alpha}$  は

$$D_{\alpha} = (C_{\alpha} / f_{\alpha}) (\partial \mu_{\alpha} / \partial C_{\alpha}) = (RT / f_{\alpha}) (1 + d \ln \nu_{\alpha} / d \ln C_{\alpha}) = D_{\alpha}^* (1 + d \ln \nu_{\alpha} / d \ln C_{\alpha}) \quad (9)$$

で表えらる。  $\mu_{\alpha}$  と  $\nu_{\alpha}$  は  $\alpha$  の化学ポテンシャルおよび活量係数である。(9)(8)(6)より

$$J_{\alpha}^0 = -D_{\alpha}^* C_{\alpha} D\mu_{\alpha}^0 / RT \quad (10)$$

すなわち Nernst-Planck 式を得る。塩の化学ポテンシャルと Fick の式

$$\nu_S \mu_S = \nu_M \mu_M + \nu_X \mu_X \quad (\nu_S = \nu_M + \nu_X) \quad (11)$$

$$J_S^0 = J_M^0 / \nu_M = J_X^0 / \nu_X = -D_S D C_S \quad (12)$$

( $C_S$  は塩濃度、 $D_S$  は塩の拡散係数、 $J_S^0$  は電流零における塩流束) と (10) より Nernst 式

$$\nu_S / D_S = \nu_M / D_M + \nu_X / D_X \quad (13)$$

を得る。  $z$  と  $\nu$  は  $l_{\alpha\beta}$  と当量電導度行列の要素  $\lambda_{\alpha\beta}$  の関係

$$|z_{\alpha}| \nu_{\alpha} C_S \lambda_{\alpha\beta} = z_{\alpha} z_{\beta} F^2 l_{\alpha\beta} \quad (\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}) \quad (14)$$

を用いると、これと(3)(8)(9)(14)より Nernst-Einstein 式の拡張式を得る。

$$|z_{\alpha}| F^2 D_{\alpha}^* / \lambda_{\alpha} RT = 1 - \lambda_{MX} (\lambda_M^{-1} + \lambda_X^{-1}) \quad (\lambda_{\alpha} = \lambda_{\alpha\alpha} + \lambda_{\alpha\beta}) \quad (15)$$

京都大学農学部 角谷 忠昭, 森広 義和, 千田 貢  
立命館大学理工学部 高橋 玲南, 松本 浩一

前報<sup>1)</sup>において、我々は R/R<sup>+</sup> 酸化還元系の標準酸化還元電位 E°(R/R<sup>+</sup>) は、一定の条件下で溶媒無関係電位基準として機能しうることを明らかにし、そのような R/R<sup>+</sup> 酸化還元系として可能性のある化合物系をいくつか採集した。本研究では、[Fe(bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>/[Fe(bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>/[Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [cobaltocene]<sup>+</sup>/[cobaltocene], [DPA]<sup>+</sup>/[DPA]<sup>+</sup> (DPA: 9,10-diphenylanthracene) および [perylene]<sup>+</sup>/[perylene]<sup>+</sup> などの R/R<sup>+</sup> 酸化還元系の標準酸化還元電位 E°(R/R<sup>+</sup>) を、種々のポルタメトリックな手法を用いて、各種の非プロトン性極性有機溶媒 (アセトニトリル (AN), ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキサイド (DMSO), フロロピレンカーボネート (PC)) 中で測定し、これらの E°(R/R<sup>+</sup>) の溶媒無関係電位基準としての機能の実験的検討を行った。また、これらの E°(R/R<sup>+</sup>) を用いて Ag<sup>+</sup> および Rb<sup>+</sup> の溶媒間移動活量係数<sup>0</sup> Y<sup>s</sup> を評価し、これらの値と、これまでに提案されてきた各種の仮定に基づいて評価された<sup>0</sup> Y<sup>s</sup> 値との比較検討を行った。

電気化学的測定は、ポテンショスタットを用いて 3 電極系を行った。指示電極として滴下水銀電極、吊下水銀電極又は白金微小円板電極を、対極として白金巻線電極を、参照電極として被測定系と同じ溶媒、支持電解質 (通常 0.2 M TEAP) を含む Ag/Ag<sup>+</sup> 電極 (DMF には 10 mM Ag<sup>+</sup>, その他の溶媒では 1 mM Ag<sup>+</sup>) を用いた。これらの参照電極はすべて測定直前に調製し、測定時間内 (2 時間以内) には充分安定で再現性のある結果を与えた。測定溶液は 0.5 ~ 1 mM の復極剤と 0.2 M の TEAP を含む。測定は乾燥窒素気流下で室温 (25 ± 1°C) で行った。

結果は表 1, 2 にまとめられている。理論<sup>1)</sup>によれば、(1) ある一つの溶媒中の二つの R/R<sup>+</sup> 酸化還元系の E°(R/R<sup>+</sup>) 間の差 Δ<sup>I</sup>E<sup>II</sup>(s) は用いた溶媒に依存せず一定である。又、(2) ある一つの理想 R/R<sup>+</sup> 酸化還元系の E°(R/R<sup>+</sup>) の二つの溶媒 s' と s'' 間の差 Δ<sup>I</sup>E<sup>II</sup>(s', s'') は用いた参照電極の電極反応に含まれるイオン (Ag<sup>+</sup> 又は Rb<sup>+</sup>) の溶媒間移動活量係数を示し、これは用いた R/R<sup>+</sup> 酸化還元系の種類によらず一定である。これらの理論的予測は、cobaltocene 系を除いた芳香族炭化水素系、金属ピリジン錯体系をよく確認された (± 10 mV 以内)。このことは、cobaltocene 系を除く各酸化還元系は溶媒無関係電位基準としてよく機能していることを示している。cobaltocene 系についてはなお検討中である。

表 1 Δ<sup>I</sup>E<sup>II</sup>(s) in V

I/II	PC	DMF	DMSO	AN
DPA/Fe(bipy) <sub>3</sub>	1.30	1.31		1.32
DPA/Ru(bipy) <sub>3</sub>	1.29	1.30		1.29
DPA/perylene	0.01			0.01
perylene/Fe(bipy) <sub>3</sub>	1.29			1.21
perylene/Ru(bipy) <sub>3</sub>	1.28			1.28
Fe(bipy) <sub>3</sub> /Ru(bipy) <sub>3</sub>	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03

1) M. Senda, K. Takahashi, Rev. Polarogr. 20 56 (1974)

理想)

$$\Delta^I E^{II}(s', s'') = - \frac{RT}{F} \ln \frac{Y_{Rb}^{s'}}{Y_{Rb}^{s''}} + \ln v$$

s'	s''	DPA	perylene	Fe(bipy) <sub>3</sub>	Ru(bipy) <sub>3</sub>
PC	DMF	-0.36		-0.35	-0.35
PC	AN	-0.43	-0.43	-0.41	-0.43
PC	DMSO			-0.53	-0.52
DMF	AN	-0.07		-0.06	-0.08
Δ <sup>I</sup> E <sup>II</sup> (R/R <sup>+</sup> ) = - \frac{RT}{F} \ln \frac{Y_{Rb}^{s'}}{Y_{Rb}^{s''}} + \ln v					
PC	DMF	-0.15		-0.14	-0.14
PC	AN	-0.01	-0.01	0.01	-0.01
PC	DMSO			-0.16	-0.17
DMF	AN	0.14		0.15	0.13

混合溶媒系で溶媒組成の変化によるポーラログラフ波高の変化には溶媒の粘度の変化が大きな要因であることはよく知られていることであるが、この場合、支持塩濃度の影響も無視することはできない。本研究はDMF-DMSO混合溶媒中において、支持塩濃度の関数として、粘度およびアルカリ金属イオンのポーラログラフ波高を相対的な変化に表わして、係数A、B、Dおよび $\alpha$ を求め、これらを使って、ストークス、アインシュタイン式におよぼす支持塩濃度の影響を検討することを目的とする。

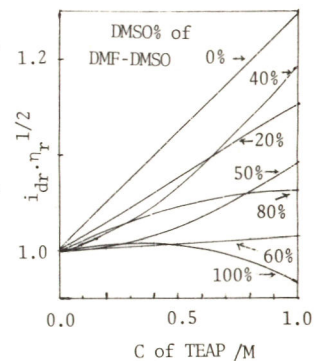
溶媒に容量パーセントで50%おきに混合したDMF-DMSOを、支持電解質に水で充分再結晶をくり返したTEAPを用いた。復極剤に0.5mMのNaClO<sub>4</sub>を用いた。

TEAP濃度の増加により溶液の粘度は拡張Jones-Dole式 $\eta_r = 1 + AC^2 + BC + DC^2$ に従って増加した。一方ポーラログラフ波高は $i_{dr} = i_a/i_{d0} = 1 - \alpha C$ に従って直線的に減少した。これらの係数の値A、B、Dおよび $\alpha$ は混合溶媒の組成によって表のように変化した。A係数はイオン間相互作用を表わすもので、DMF、DMSO純溶媒中で低く、DMSO 50%附近で極大を示した。0、80、100%でマイナスになっているが、これは、電解質中の微量の表面活性な不純物から生じる表面張力効果による誤差であるといわれている。一方、イオン-溶媒相互作用を表わすB係数は逆に純溶媒中で高く、50%附近で極小を示した。D係数はイオン-イオン、イオン-溶媒相互作用およびデバイヒュッケルの高次の項を表わすと考えられているが、A係数と同様50%附近で極大を示し、特にDMSOを多く含む溶媒中でより低くなった。 $\alpha$ はあまり変化がなかったがDMFからDMSOに向って少し増加した。イルコビッチ式とストークス、アインシュタイン式にもとづいて、 $i_{dr}$ と $\eta_r^{1/2}$ から次式のような両式の積の近似式を導いた。

DMSO %	A	B	D	$\alpha$
0	-0.088	0.73	0.24	0.14
20	0.009	0.62	0.26	0.17
40	0.039	0.46	0.46	0.17
50	0.072	0.39	0.38	0.20
60	0.054	0.52	0.30	0.26
80	-0.008	0.61	0.20	0.20
100	-0.046	0.65	0.09	0.27

$$i_{dr} \cdot \eta_r^{1/2} \approx 1 + (B/2 - \alpha)C + (D/2 - B^2/8 - \alpha B/2)C^2 + (\alpha B^2/8 - \alpha D/2)C^3$$

各々の組成の混合溶媒中でのB、Dおよび $\alpha$ 係数の値を上式の式に代入して支持塩濃度に対してプロットすると、図のような曲線が得られた。DMSOを多く含む混合溶媒中では支持塩濃度に関係なく、1に近い値であったが、DMFを多く含む溶媒中では著しくずれた。1より大きく増加するのは、 $\alpha$ 二項の係数が大きい場合で、Bが大きいか、 $\alpha$ が小さい場合である。従って、TEAPと溶媒の相互作用、即ち、TEAPによる溶媒の構造の変化が大きく作用しているのであろうと思われる





熊本大学工学部 占部 則明, 森本 敏, 本坊 寿吉

1. 有機溶媒中のLi, Al水素化物および塩化物のイオンまたは分子種について電気伝導度法およびポラログラフによる検討を行なった。

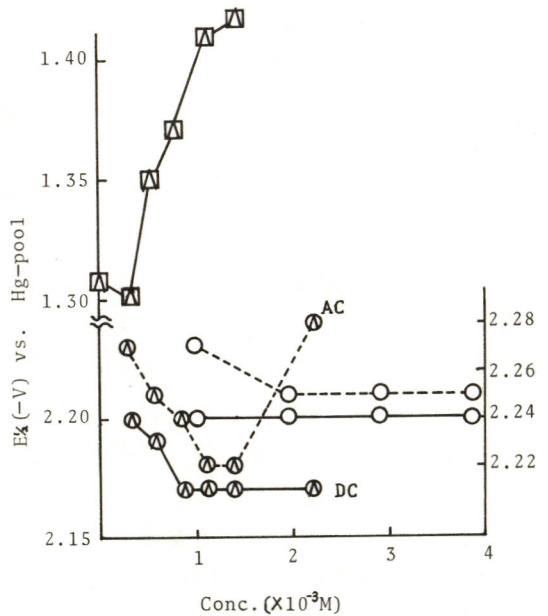
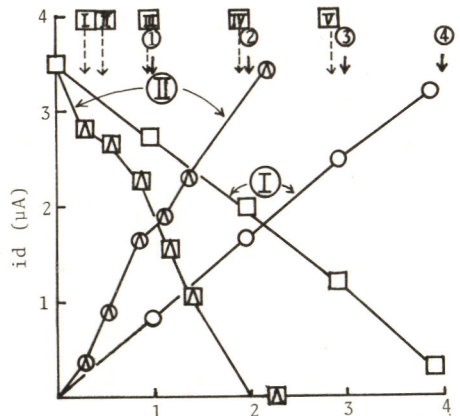
2. 試料: LiH, LiCl, LiAlH<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, 支持塩: N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 1×10<sup>-3</sup>M/l, 溶媒: CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH Hg 滴下極 (m<sup>2</sup> = 1.710), 対極 Hg-pool, 測定温度: 25.0 ± 0.2°C

3. AlCl<sub>3</sub>の還元波は-1.35V, -1.90Vに不可逆性の波を生じ, LiH, LiCl, LiAlH<sub>4</sub>は-2.20Vのみ可逆性の波を生じる。図にAlCl<sub>3</sub>-LiHおよびLiAlH<sub>4</sub>添加時のE<sub>1/2</sub>, idを示した。Alの波の減少, およびLiの波の増加から添加時の反応は次の如く推察される。

- ① AlCl<sub>3</sub> + LiH ⇌ AlHCl<sub>2</sub> + LiCl
- ② AlCl<sub>3</sub> + 2LiH ⇌ AlH<sub>2</sub>Cl + 2LiCl
- ③ AlCl<sub>3</sub> + 3LiH ⇌ AlH<sub>3</sub> + 3LiCl
- ④ AlCl<sub>3</sub> + 4LiH ⇌ LiAlH<sub>4</sub> + 3LiCl
- I AlCl<sub>3</sub> + 1/2 LiAlH<sub>4</sub> ⇌ 1/2 AlHCl<sub>2</sub> + 1/2 LiCl
- II AlCl<sub>3</sub> + 1/2 LiAlH<sub>4</sub> ⇌ AlHCl<sub>2</sub> + 1/2 AlH<sub>2</sub>Cl + 1/2 LiCl
- III AlCl<sub>3</sub> + LiAlH<sub>4</sub> ⇌ 2AlH<sub>2</sub>Cl + LiCl
- IV AlCl<sub>3</sub> + 2LiAlH<sub>4</sub> ⇌ 2AlH<sub>3</sub> + AlH<sub>2</sub>Cl + 2LiCl
- V AlCl<sub>3</sub> + 3LiAlH<sub>4</sub> ⇌ 4AlH<sub>3</sub> + 3LiCl

4n AlH<sub>3</sub> → 4(AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, nLiH + (AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> → nLi(AlH<sub>4</sub>), および(AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>であらわされる重合体の生成が電気伝導度および紫外吸収スペクトルの特性を示すものと考えられる。AlCl<sub>3</sub>の交流波は試料液の調製初期には生じないが時間の経過とともに明瞭になる。これはAlCl<sub>3</sub>多量体の単量体への分離によるものと考えられる。AlCl<sub>3</sub>, AlHCl<sub>2</sub>, AlH<sub>2</sub>Clの分離によるイオン種については電気伝導度の結果を考慮しても確認し難い。

LiH, LiCl, LiAlH<sub>4</sub>の単独およびAlCl<sub>3</sub>への添加時のLiの波は可逆性であり, Li<sup>+</sup>の波と考えられるが, idの値に差違があり, 波形解析から求めた可逆度と関連があるように考えられる。



① AlCl<sub>3</sub> + LiH, ○: Li, □: Al ② AlCl<sub>3</sub> + LiAlH<sub>4</sub>

埼玉大学理学部 守永健一, 宮地精, 滝沢登

1. 目的 W-AN混合溶媒中で銀イオンがW分子よりもAN分子により選択的に溶媒和されることは, 導電率, 輸率, 起電力, 核磁気共鳴吸収スペクトルの測定や2成分系の相互溶解度曲線の研究により確認されている<sup>1)</sup>. 銅(I)イオンについても銀イオンと同様な挙動が期待されるので, 両イオンの選択的溶媒和の程度を比較考察する目的で導電率測定を試みた.

2. 方法 導電率測定には, 位相選択式リニア・ブリッジにより溶液抵抗成分と, またサーミスタにより温度変化を同時記録する方式を採用した<sup>2)</sup>. 測定セルは, 投げこみ式の電極と4つ口丸底フラスコ(250, 100ml)に入れたもので, 溶液を攪拌しながら測定した. 平滑白金極では測定値の周波数依存性が著しいので, 1, 2, 4, 6, 10 kcでの測定値を周波数の平方根の逆数に対してプロットし補外する方法をとった. 0.5~10 mM KCl標準溶液について得られたセル定数は, 溶液250mlのとき0.17645 ( $\pm 0.02\%$ ), 100mlのとき0.1781 ( $\pm 0.2\%$ )であった. ANはNaH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaH<sub>2</sub>を加えて3回蒸留精製したもので, その水分含量は0.003%であった.

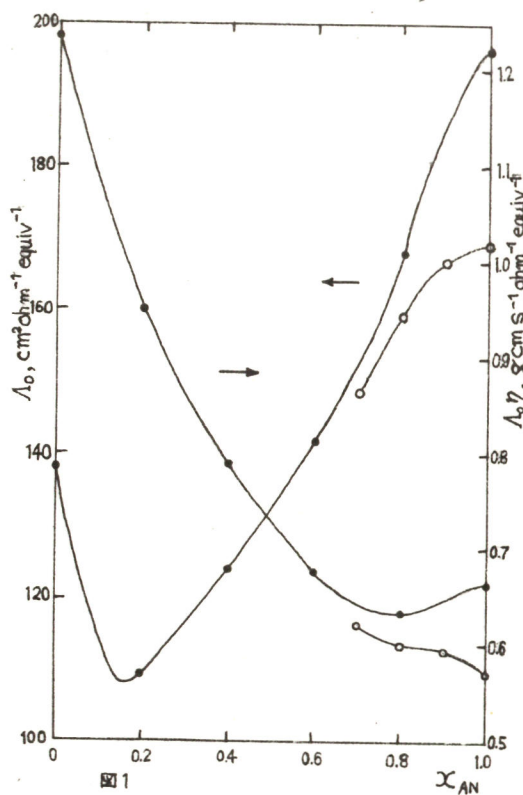


図1

3. 結果  $\Lambda_0$ の値は, 各溶媒組成において0.5~5 mM濃度範囲で溶液抵抗を測定し,  $\Lambda \sim \sqrt{c}$  曲線を零に補外して求めた.

ANのモル分率に対して $\text{AgNO}_3$ について得られた $\Lambda_0$ および $\Lambda_0\eta$ をプロットすると図1のようになる. 銅(I)塩については $\text{CuClO}_4$ の結果を示した.  $\text{AgNO}_3$ と比較するのに便利な $\text{CuNO}_3$ は $\text{CuClO}_4$ よりもやや不安定なようなので測定しなかった.

図から明らかのように,  $\Lambda_0(\text{AgNO}_3)$ は $x_{\text{AN}}$  0.2付近に極小を示す.  $\Lambda_0\eta(\text{AgNO}_3)$ では $x_{\text{AN}}$  0.8付近に極小がみられるが,  $\Lambda_0\eta(\text{CuClO}_4)$ では明瞭な極小は認められない.

$\text{AgClO}_4$  および  $\text{KClO}_4$  について実験中である.

1) J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, Ed., "Solute-solvent Interactions," Marcel Dekker, Vol. 2, N.Y. & Basel (1976), pp. 155~228.

2) 高橋勝緒, 片山駿三, 玉虫伶太, 理研報告, 49, 13 (1973).

東京工業大学 小山昇, 松田博明, 文滝仁志

1. 目的. エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) および N-(2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン) 三酢酸 (HEDTA) と金属イオンとの錯体の生成定数は, これまで多く報告されてきた。しかし, これらの研究の多くは分析化学的目的から, 比較的 pH の高い領域でしか行われなため, 酸性溶液中で形成が期待されるプロトン付加錯体に関しては, ほとんど正しい知見が得られていなかった。そこで, これらの配位子と金属イオンの錯形成に関する全貌を把握するために, 広い pH 領域 (pH = 1~10) にわたって錯形成平衡を研究した。

2. 方法. カラス電極とカドミウムあるいは鉛アマルカム電極を用い, 参照電極として銀-塩化銀電極を用いた。支持電解質として NaClO<sub>4</sub> ([ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 1.0 M) を用いた。(25.0 °C) 酸性溶液中では, 参照電極と試料溶液との界面に生じる液間電位差を補正した。

3. 結果. 本実験条件下では, 多核錯体は生成しないことが滴定曲線の解析から確かめられた。金属イオンと配位子との錯形成平衡は, 一般に次の反応式で表わすことができる。  
 1,2)  $M^{2+} + qH^+ + L \rightleftharpoons MH_qL$   $\beta_{q1} = [MH_qL] / [M^{2+}][H^+]^q[L]$

(M<sup>2+</sup> = Cd<sup>2+</sup> または Pb<sup>2+</sup>)

HEDTA および EDTA 錯体に関して得られた錯体の組成と生成定数を Table 1 と 2 にまとめた。いずれの場合も, これまで報告のなかった新しいいくつかのプロトン付加錯体種が見出された。錯体種 MH<sub>q</sub>L と配位子 H<sub>n</sub>L の逐次プロトン付加定数 log K<sub>H</sub><sup>MH<sub>q</sub>L</sup> と log K<sub>H</sub><sup>H<sub>n</sub>L</sup> の値とを化学種のプロトン数 (q または n) に対してプロットすると (Fig. 1) log K<sub>H</sub><sup>MH<sub>q</sub>L</sup> はいずれの錯体に対しても, 配位子の酢酸基がプロトンと結合する際の log K<sub>H</sub><sup>H<sub>n</sub>L</sup> (n > 3) に極めて近いことが見られる。これらの結果から, すべてのプロトン付加錯体のプロトンは配位子の酢酸基に局在していると推定した。

1. N. Oyama, T. Shirato, H. Matuda, and H. Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3047 (1976).
2. N. Oyama, H. Matuda, and H. Ohtaki, ibid., 50, 406 (1977).

TABLE 1. STABILITY CONSTANTS OF Cd(II)- AND Pb(II)-HEDTA COMPLEXES (log β<sub>q1</sub>)

	log β <sub>011</sub> = 9.20 ± 0.01, log β <sub>021</sub> = 14.72 ± 0.01, log β <sub>031</sub> = 17.06 ± 0.01, log β <sub>041</sub> = 18.52 ± 0.01, log β <sub>051</sub> = 18.65 ± 0.05			
Complexes	ML <sup>+</sup>	MHL <sup>0</sup>	MH <sub>2</sub> L <sup>-</sup>	MH <sub>3</sub> L <sup>2-</sup>
Cd(II)	13.21 ± 0.04	15.61 ± 0.02	16.68 ± 0.04	—
Pb(II)	14.83 ± 0.02	16.97 ± 0.02	17.89 ± 0.02	18.67 ± 0.02

TABLE 2. STABILITY CONSTANTS OF THE Cd(II)- and Pb(II)-EDTA COMPLEXES

	log β <sub>011</sub> = 8.63 ± 0.02, log β <sub>021</sub> = 14.99 ± 0.02, log β <sub>031</sub> = 17.63 ± 0.02, log β <sub>041</sub> = 19.87 ± 0.02, log β <sub>051</sub> = 21.54 ± 0.02, log β <sub>061</sub> = 22.70 ± 0.02			
Complexes	ML <sup>+</sup>	MHL <sup>0</sup>	MH <sub>2</sub> L <sup>-</sup>	MH <sub>3</sub> L <sup>2-</sup>
Cd(II)	14.25 ± 0.02	17.41 ± 0.02	19.71 ± 0.02	21.35 ± 0.02
Pb(II)	16.50 ± 0.05	19.78 ± 0.02	21.35 ± 0.02	22.50 ± 0.02

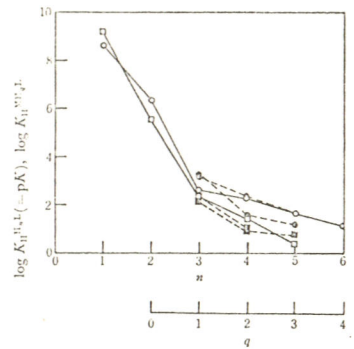


Fig. 1. Plot of log K<sub>H</sub><sup>M<sup>2+</sup>H<sub>q</sub>L</sup> (= log {[MH<sub>q</sub>L]/[M<sup>2+</sup>][L]<sup>q</sup>}) and log K<sub>H</sub><sup>H<sub>n</sub>L</sup> (= log {[H<sub>n</sub>L]/[H<sub>n-1</sub>L][H<sup>+</sup>]}) against the number of protons within the complexes q and the ligand n. ○: EDTA, (●): Cd(II)-EDTA complexes, (◻): Pb(II)-EDTA complexes, (◻): HEDTA, (◻): Cd(II)-HEDTA complexes, (◻): Pb(II)-HEDTA complexes.

慶応義塾大学工学部 飯田真理子, 磯野光伸, 岸 富也, 永井 隆

1. 五酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) のカソード挙動については、前報告において、 $\text{V}_2\text{O}_5$  および  $\alpha$ -相  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 0.06$ ) の組成をもつ電極を用いた場合の結果を述べた。<sup>1)</sup> そしてカソード還元生成物の電極への固溶に対する、電極中の  $\text{Li}(\text{I})$  濃度の影響を明らかにした。本報告においては、さらに、 $\text{Li}(\text{I})$  の固溶量が多く、また固溶域の広い  $\beta$  相の  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0.22 < x < 0.66$ ) のカソード挙動を、とくに電極中に固溶させた  $\text{Li}(\text{I})$  の影響に注目して、検討した。

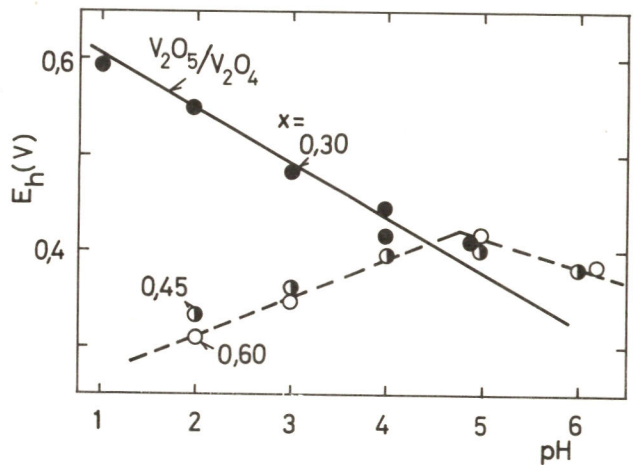
2.  $\beta$  相  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  は  $\text{LiVO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  の粉末を所定の比率で混合し、円盤状に加圧成型した後、アルゴン雰囲気下で反応、焼結を行なわせて合成した。組成は  $x$  が 0.24 から 0.60 までの数種類とし、反応温度は組成により  $620 \sim 650^\circ\text{C}$  とした。 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の組成および結晶構造の確認は、それぞれ  $\text{V}(\text{IV})$  および  $\text{V}(\text{V})$  の化学分析、および X 線分析によった。得られた円盤状の  $\beta$  相  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の焼結体を電極として使用した。

溶液には主に pH 2-6 の各種 pH 緩衝溶液を用いた。カソード挙動は、定電位分極、および電流あるいは電位規制下の電位あるいは電流の経時変化の測定などによった。またカソード還元生成物については、X 線回折および赤外線分光法により分析した。なお、比較のために  $\alpha$  相の焼結体電極についても同様の測定を行なった。

3.  $\beta$  相の  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  の電極挙動は、組成  $x$  が 0.33 を境として、その溶解性に大きな相違が見られた。例として自然電極電位の pH 依存性を下図に示したが、 $x$  が 0.30 の場合には、その傾きが  $-60 \text{ mV/pH}$  で、電位は  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_4$  の平衡電位の近くに位置するのに対し、 $x$  が 0.45 などの場合には、溶液中に溶出したバナジウムイオン間の反応が電位を支配していると推定された。

さらに還元生成物として固相の生成が主であると考えられる pH 4 附近の溶液において

$x$  が 0.33 以下の組成の電極について定電位カソード分極下の電流の経時変化を求めた。この条件においては、還元生成物の電極内部への拡散が律速であると推定され、その拡散の難易の組成による相違を調べた。これらの結果をさらに定電流分極挙動からも確かめ、カソード還元生成物の分析結果をも併せて、 $\beta$  相- $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  のカソード挙動を明らかにした。



<sup>1)</sup> 井出, 岸, 永井, 電気化学 41, 650 (1973)

1. n型半導性を有する五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )と電解質溶液との界面の電位分布などについては、すでに報告した<sup>1)</sup>。本研究においては、これらの知見をもとに、光しゃ断下の $V_2O_5$ 電極と $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ および $Fe^{2+/3+}$ の2つのレドックス系との間の電荷移動過程を検討した。

2. 特級 $V_2O_5$ とバナジン酸リチウム( $LiVO_3$ )とを混合し、溶融・徐冷することによって得られる $V_2O_5$ のLi固溶体単結晶の(010)面を用いて試料電極を作製した。電解液には、pH4の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液に $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ をカリウム塩で、1N- $H_2SO_4$ 溶液に $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ を硫酸塩でそれぞれ添加した溶液を用いた。測定はH型電解セル中で白金を対極とし、通常のポテンシostatを用いて行なった。実験はすべて25°Cの恒温ソウ中で行なった。

3.  $Fe^{2+}$ 酸化の定常電流-電位曲線が急激な立ち上がりの後、飽和電流に到達する比較的単純な形状を示したのと異なり、下図に示したように、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 酸化のそれには2つの立ち上がりが見出された。このうち2つの立ち上がりは、トンネル効果による $Fe(CN)_6^{4-}$ の電極伝導帯への電子注入によるものと推測された。一方、この図に見られるように、

$V_2O_5$ 電極上における $Fe(CN)_6^{3-}$ の還元反応はほとんど起こらないが、 $Fe^{3+}$ の場合には伝導帯からの電子捕獲によると思われる還元電流が現われた。

電流-電位曲線の測定から得られたこれらの結果を、各レドックス系イオンの電子状態密度のエネルギー分布<sup>2)</sup>ならびに $V_2O_5$ 電極表面における伝導帯下端の位置などに関する知見<sup>1)</sup>とを用いて、さらに詳細に検討した。

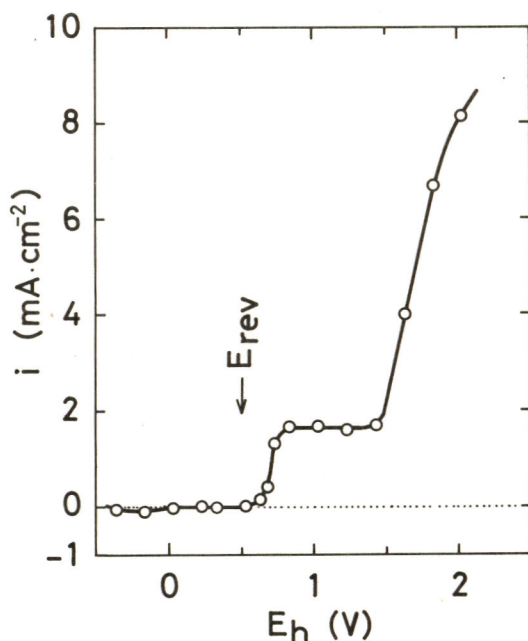


Fig. 0.2M  $Fe(CN)_6^{4-/3-}$  の定常電流-電位曲線 (pH4)  
電極:  $Li_{0.04}V_2O_5$

<参考文献>

1) 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆, 電化, 43, 589 (1975).

2) R. Memming and F. Möllers, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 76, 475 (1972).

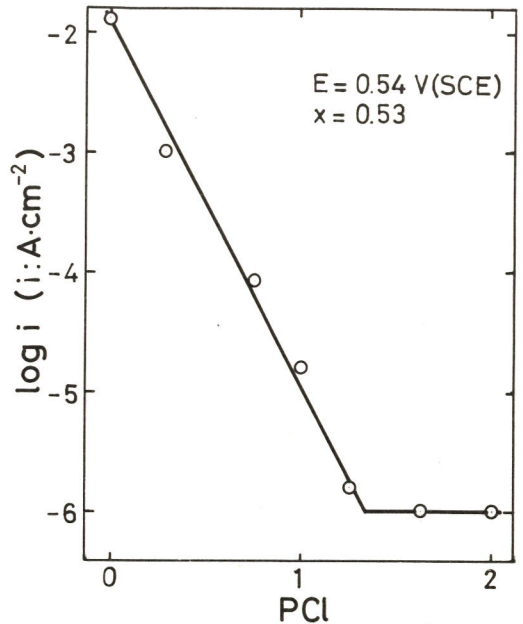
慶応義塾大学工学部 清水 哲, 岸 富也, 永井 隆

1. 焼結体ニッケルフェライト ( $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ) 電極の酸性溶液中での溶解挙動については、電極組成  $x$  の影響を中心にすでに報告した。本報告では、そのアノード挙動に対する酸性溶液中のアニオンの影響に注目し、特に影響の著しい塩素イオンについて、その溶解反応に検討を加えた。

2. 試料電極は焼結体ニッケルフェライト ( $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ,  $0.16 \leq x \leq 0.75$ ), 対極には白金板を用い、溶液には塩酸、過塩素酸を用い、それぞれの溶液に塩化カリウムあるいは塩化ナトリウムを添加し、溶液中の塩素イオン濃度を調節した。ポテンシオスタットを用い電位走査によるアノード分極曲線から、塩素イオン濃度による電流の変化を測定した。また、定電位分極下での鉄、ニッケルの溶解量を原子吸光分析により測定し、塩素イオンの溶解性におよぼす影響について検討した。実験は大気開放下、 $25 \pm 0.5^\circ C$ , 照合電極には飽和甘コウ電極 (SCE) を用いた。さらに X 線マイクロアナライザーによって、分極後の表面層の鉄、ニッケル、酸素の組成比変化を調べた。

3. 0.01M の塩酸に塩化カリウムを加え、塩素イオン濃度 ( $pCl$ ) を 2 から 0 まで変化させた各溶液で電位走査による分極曲線をとリ、その活性化域の一定電位での電流値を下図に示す。 $pCl$  1 より高濃度の範囲では、塩素イオンの影響が著しい事がわかる。さらにこの電位において定電位分極を行ない、鉄、ニッケルの溶解量を測定した結果、図の傾向と同様に、 $pCl$  1 以上の濃度において溶解量の増加が見られた。また、同じハロゲンイオンである臭素イオンの場合は、より高濃度で影響を示すこともわかった。これらの挙動は、鉄とハロゲンイオンの電位- $pCl$  あるいは  $pBr$  図によって説明することが出来る。 $pCl$  0 で定電位分極を行なった電極表面の鉄、ニッケルを X 線マイクロアナライザーにより分析した結果、電極表面層 100~200  $\mu$  にわたって組成の変化が観察された。

これらの結果から、ニッケルフェライト電極におよぼす塩素イオンの影響を推定した。



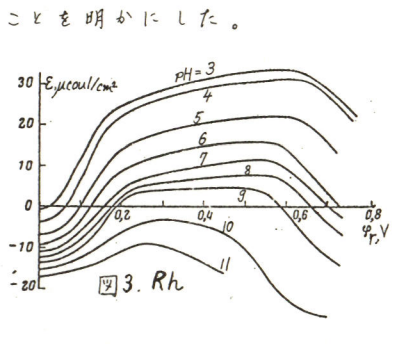
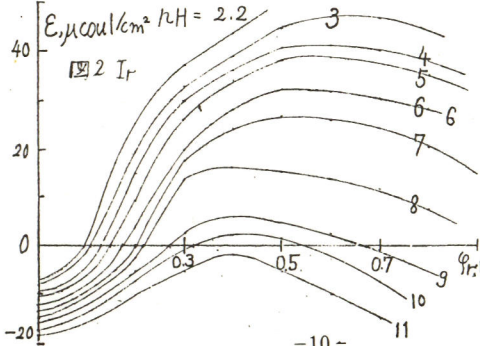
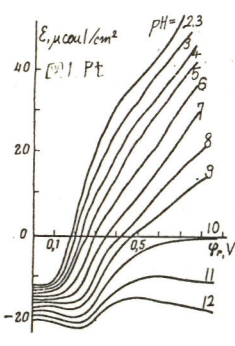
1. 目的. 水銀に代表される理想分極電極とは異り, 白金族金属の水素電極のような可逆電極に対して, FrumkinはGillsの熱力学に基づき「二種類のLippmann式」を提出した:  
 $(\partial \sigma / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}} = Q \quad (1), \quad (\partial \sigma / \partial \varphi)_{\mu_H} = -\varepsilon \quad (2).$

ここに $\sigma$ は表面自由エネルギー,  $\mu_{H^+}$ および $\mu_H$ はプロトンおよび吸着水素の化学ポテンシャル,  $\varphi_r$ および $\varphi$ は可逆および標準水素電極に照合した電極電位,  $\varepsilon$ は自由電荷密度,  $Q$ は $\sigma$ および吸着水素の形成に使われた全電流量である。 $Q$ と $\varphi_r$ の関係は、通常の意味における充電曲線であるが、 $\varepsilon$ と $\varphi$ の関係は「二種の充電曲線」と呼ばれる。反応中同時存在するPt, IrおよびRh電極において、 $\varepsilon$ の $\varphi_r$ および $\varphi$ 依存性から、境界層における電位形成にはたす $\varepsilon$ および中間体の役割を解明するのが、本研究の目的である。

2. 方法. 0.1N KClを含む $\mu H = 2 \sim 12$ の溶液中で、等電位条件下における電位滴定法と充電曲線の方法を組み合せ、 $\varepsilon$ ,  $Q$ および吸着水素量 $A_H$ または吸着酸素量 $A_O$ の電位および $\mu H$ 依存性を決定した。

3. 結果. 各金属に対する $\varepsilon - \varphi$ 曲線を図1, 2および3に示す。酸性、中性溶液中では、いずれも、水素領域に $\varepsilon = 0$ なる電位( $P_{zfc}$ )が存在し、それは同一 $\mu H$ においてPt, Ir, Rhの順に負の側へずれる。又IrおよびRhについては、酸素領域においても $P_{zfc}$ が現れる、即ち、表面状態に対応して二つの $P_{zfc}$ が観測された。 $P_{zfc}$ は電極の仕事関数と対応づけられることを、Frumkinは明らかにしている。従って、上記の結果は、酸素吸着した電極の仕事関数は、水素吸着した電極のそれより大きいことを示す。アルカリ溶液中では $\varepsilon$ は常に負の値を取る。これは、水素領域ですべて $OH^-$ 又は酸素の吸着が起るためと思われる。

各金属において、 $\varepsilon - \varphi$ 曲線から「平衡における二重層の微分容量」を決めた。また、 $P_{zfc}$ に対する吸着水素の影響から、吸着水素はダイポールの一端を溶液側に向けていることを明らかにした。



東京理科大学工学部 加藤 正義

日本ケミカルコンデンサー(株) 工藤 忠人

1. 目的; Ta固体電解コンデンサーでは二酸化マンガン付与のための硝酸マンガン熱分解が不可避であり、この際の加熱による皮膜劣化現象について、表題の研究を行なった。

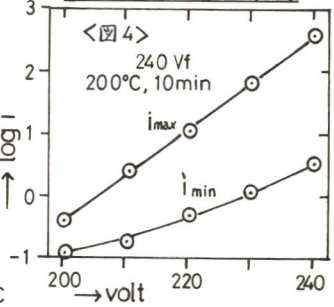
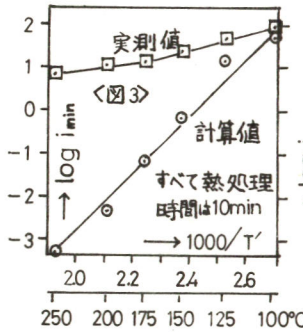
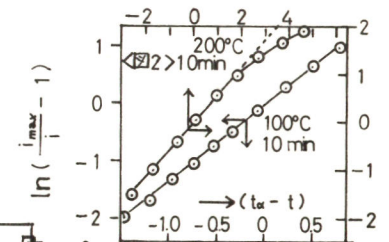
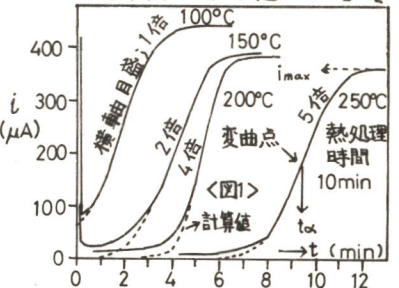
2. 方法; 焼結Taペレット ( $\phi = 3.05 \text{ mm}$ ,  $l = 6.0 \text{ mm}$ ,  $CV$ 値 =  $986 \mu\text{F}\cdot\text{V}$ ) を希リン酸水溶液 ( $1.7 \text{ kd}\cdot\text{cm}$ ) 中で、180V まで0.01CV (9.86 mA), 240V まで0.005 CV (4.93 mA) で定電流化成し、次いで240V 定電圧で1時間保持した。この化成試料を色々な条件で加熱処理した後、同一化成液中で240Vの定電圧を印加した時の電流の経時変化を測定した。

バルブ金属陽極皮膜内のイオン導電に関しては、介在イオンのみが泳動に与るとするフレンケル欠陥説がある。前報(電化, 44, 738)において演者等は、加熱または電場を印加した時の介在イオン濃度(m)の変化を示したDewald式を修正した(1)式を導いた。

$$dm/dt = iN_0 \gamma_1 \exp\left\{-\frac{(W_1 - \gamma_2 a_1 E)}{RT}\right\} - i\sigma m \dots\dots (1) \quad \text{そしてこの式に基づいて}$$

$$\ln[(i_{\max}/i) - 1] = A(t_d - t) \dots\dots (2), \quad A = 2a_2 \gamma_1 \gamma_2 N_0 \exp\left\{-\frac{(W_1 + W_2) + \gamma_2 E(a_1 + a_2)}{RT}\right\}$$

(Tは電解液温度), を誘導し、実測の過渡現象曲線と良く一致することを報告した。しかし熱処理条件が厳しくなると実測値との偏差が大となり、この差が皮膜の熱劣化による電子電流の増加に起因すると考え、この差によって皮膜劣化の程度を判定した。3. 結果; 図1に過渡現象曲線の例を示した。このしととの関係を(2)式に代入してプロットしたものが図2である。低温、短時間では(2)式の関係をよく満足するが、熱処理条件が厳しくなる程偏差が大となる。図1の  $i_{\max}$  と  $t_d$  及び図2の直線部分の勾配Aを(2)式に代入して求めた計算過渡現象曲線は図1の点線に示したようになり、定電圧印加時の初期において実測電流は計算電流よりも大となる。図3に両者の  $\log i_{\min}$  と  $1/T'$  (T'は熱処理温度)との関係を示した。低温100°Cでは計算値と実測値とはほぼ一致するが、高温程差が大となる。熱処理による  $i_{\min}$  の減少は、コンデンサーのL.C.低下に寄与するので有利であるが、一方熱劣化の程度が高温程大となる点を考えると、実用的には両者の長短を考慮した最適熱処理条件を決定すべきであることが知られた。図4は240V試料の、240V以下での定電圧過渡現象曲線における  $i_{\max}$  と  $i_{\min}$  値であり、印加電圧が低い程、両者の差が大で、L.C.分の比率が大となることが知られた。





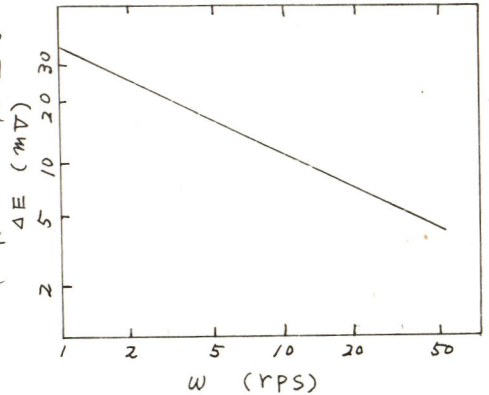
京都大学工学部 小久見善八

Fritz-Haber Inst. M.P.G. H. Gerischer, K. Doblhofer

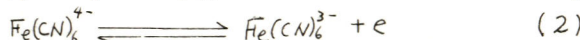
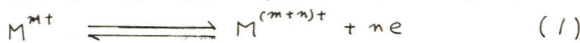
目的 食塩電解用DSAとして広く用いられている酸化ルテニウム電極は、一般に、チタン上に塩化ルテニウム溶液を熱分解して作られる。この電極における酸化ルテニウムの被膜の孔の有無、基体チタンの挙動などを調べるために、稀薄  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  レドックス系における電位を測定した。

方法 酸化ルテニウム電極は、硫酸で処理したチタン上に塩化ルテニウムの10%イソプロピルアルコール溶液を塗布し、約130°Cで10分間乾燥し、350°Cで10分間熱処理するという操作を5回繰り返す。その後、450°Cで5~15時間熱処理して作製した。このようにして作製した酸化ルテニウム電極を回転電極とし、基準極として白金板を用い、両極間の電位差を測定した。支持電解質には1MKClまたは0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いた。上と同様にしてタンタル上に酸化ルテニウムを被覆したものを電極として用いた。

結果 チタンを基体とする酸化ルテニウム電極を用い、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M) を支持塩とした  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  および  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  それぞれ0.001Mの溶液中で白金平板との電位差を測定した。その結果、酸化ルテニウム電極は白金板に比べてnegativeな電位を示した。そこでこの両者の間の電位差  $\Delta E$  の電極回転速度依存性を調べた。その結果、図に示すように、 $\Delta E \propto \omega^{-1/2}$  の関係が得られた。KClを支持塩とした場合にも同様の関係が得られた。この電位差  $\Delta E$  と酸化還元系の濃度の関係を調べた所、 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{M}$  の範囲で  $\Delta E \propto C^{-1}$  の関係が得られた。 $\Delta E$  は、酸化ルテニウムを被覆しないチタン電極においても認められ、その値は酸化ルテニウム被覆の場合よりも大きくなった。チタンのかわりにタンタルの上に酸化ルテニウムを被覆した電極では  $\Delta E = 0$  となった。



このような  $\Delta E$  の表われる原因として、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  のレドックス反応と、他の反応が酸化ルテニウム電極上で並行して進行し、局部電池が構成され、その混成電位が現われるものと考えられる。



酸化ルテニウム電極の方が白金に比べて卑な電位を示すことから、(1)は右向きに、(2)は左向きに進行しなければならない。(1)の反応が一定速度で進行すると仮定すると、 $\Delta E \approx k\omega^{-1/2}C_0^{-1}$  の関係が導かれる。(1)の反応として、被膜中のルテニウムの原子価の変化、または、基体チタンの酸化、が考えられるが、その電位から、後者が起こっているものと考えられる。

【目的】 逐次的に進行するいくつかの素反応から成るような全反応の過渡的挙動を

Simulation により調べた。特に、特定の素反応が必ずしも律速的でない場合(混合律速という)、定電流パルスによって生ずる過電圧過渡曲線が各構成素反応の速度論的パラメータとどの様に関連しているかについて、水素電極反応を例として (1)全反応が Volmer 反応と Tafel 反応で進む場合、 $H^+ + e \rightarrow Had$ ,  $2Had \rightarrow H_2$ , 及び (2) Volmer 反応と Heyrovsky 反応で進む場合、 $H^+ + e \rightarrow Had$ ,  $Had + H^+ + e \rightarrow H_2$ , の二つの反応経路について考察した。

【基本式】 Volmer-Tafel の場合電極電位  $\varphi$  及び水素原子の吸着率  $\theta$  の時間変化はそれぞれ

$$\begin{cases} C_{dl} \frac{d\varphi}{dt} = i - i_v \\ Q \frac{d\theta}{dt} = i_v - i_T \end{cases} \text{と表わされる。但し}$$

$C_{dl}$  は二重層容量,  $i, i_v, i_T$  は全反応, Volmer 反応, Tafel 反応の速度を電流密度で表わし,  $Q$  は  $\theta=1$  と実現するのに必要な電気量である。吸着質間の相互作用を考慮に入れて  $i_v, i_T$  に速度論的表式を与えるとき次の様になる。

$$\begin{cases} C \frac{dx}{dt} = i - i_{v0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{\alpha x} \cdot 10^{-r(\theta-\theta_0)} + i_{v0} \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 10^{-(1-\alpha)x} \cdot 10^{r(\theta-\theta_0)} \\ Q \frac{d\theta}{dt} = i_{v0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{\alpha x} \cdot 10^{-r(\theta-\theta_0)} - i_{v0} \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 10^{-(1-\alpha)x} \cdot 10^{r(\theta-\theta_0)} \\ \quad - i_{T0} \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \cdot 10^{2r(\theta-\theta_0)} + i_{T0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{-2r(\theta-\theta_0)} \end{cases}$$

ただし  $x = F\varphi / 2.303RT$ ,  $\eta$  (過電圧)  $= \varphi - \varphi_0$ ,  $i_{v0}, i_{T0}$  は各素反応の交換電流密度,  $C = 2.303RTC_{dl} / F = 1.065 \times 10^{-6} \text{ coul/cm}^2$ ,  $Q = 210 \times 10^{-6} \text{ coul/cm}^2$  である。

Volmer-Heyrovsky の場合は  $\varphi$  と  $\theta$  の時間変化は

$$\begin{cases} C_{dl} \frac{d\varphi}{dt} = i - i_v - i_H \\ Q \frac{d\theta}{dt} = i_v - i_H \end{cases} \text{と表わされるので,}$$

V-T の場合と同様にして

$$\begin{cases} C \frac{dx}{dt} = i - i_{v0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{\alpha x} \cdot 10^{-r(\theta-\theta_0)} + i_{v0} \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 10^{-(1-\alpha)x} \cdot 10^{r(\theta-\theta_0)} \\ \quad - i_{H0} \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 10^{\alpha x} \cdot 10^{r(\theta-\theta_0)} + i_{H0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{-(1-\alpha)x} \cdot 10^{-r(\theta-\theta_0)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} Q \frac{d\theta}{dt} = i_{v0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{\alpha x} \cdot 10^{-r(\theta-\theta_0)} - i_{v0} \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 10^{-(1-\alpha)x} \cdot 10^{r(\theta-\theta_0)} \\ \quad - i_{H0} \frac{\theta}{\theta_0} \cdot 10^{\alpha x} \cdot 10^{r(\theta-\theta_0)} + i_{H0} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} \right) \cdot 10^{-(1-\alpha)x} \cdot 10^{-r(\theta-\theta_0)} \end{cases}$$

【方法】  $x$  及び  $\theta$  の時間変化に関する数値解と Runge-Kutta 法により求めた。計算は  $r=3$  (Temkin 型吸着,  $\theta$  変化 (0~1) に対し吸着熱が 8 kcal/mol 減少することに相当する) 及び  $r=0$  (Langmuir 型吸着) について  $i_{v0}/i_{H0} \equiv m=0.1, 1, 10$  の各場合につき、種々の  $\theta_0$  及び  $i$  で行った。又  $x, \theta$  が定常値に達した後  $i=0$  とし、それらの減衰の様子も調べた。

【結果の考察】 V-H と V-T とでは  $x$  の時間変化にかなりの差異があり、又各素反応の  $i_{v0}$  等の比や  $\theta_0$  の大きさにより顕著な影響をうける。一般に  $\theta_0$  が小さい程  $x$  の変化は急激である。V-H の場合の例を図 1 に示す。又両反応経路と類似の条件下で比較すると

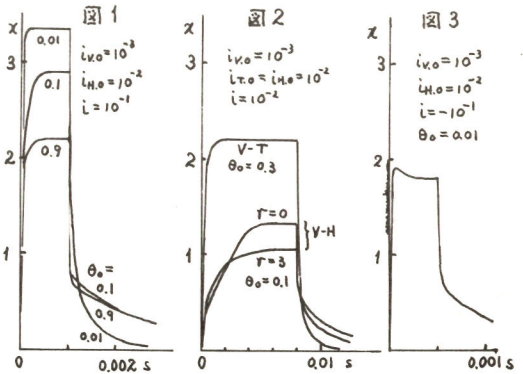


図 2 に示す様に、V-T の場合は  $x$  の変化が急激で単調であるのに対し、V-H の場合は変化が緩やかになり且つ ( $r=0$  の時) 傾斜の急激な変化が現われる。しかしこの変化は  $r=3$  の時は不明瞭になる。V-H の場合、 $m, \theta_0$  及び  $|i|$  がある条件を満足していると  $x-t$  曲線に peak (Super Polarisation) が見られる (図 3)。これは且つて Vetter により指摘されたものである。

東京工業大学工学部 菅, 耕作, 安宅 龍明  
高木 修, 青柳 茂

1. 前報において、定電流二重パルス法を用いて測定した種々の測定条件でのTl-Hg/Tl(I)系の標準電極反応速度定数の値を報告し、それらと反応物質の吸着量との関係について議論した。本報告では、前回測定していなかった遷移係数の値を決定し、より正確な標準電極反応速度定数を求めるとともに、反応物質の吸着の動的挙動がこれらの電極反応速度パラメーターにどのような影響を及ぼすかを検討する。

2. 水銀滴下電極(DME)および、アマルガム滴下電極(DAE)を用いて、定電流二重パルス法により電極反応速度パラメーターの測定を行なった。また反応物質の吸着量の時間変化を、P.A.R.社製の吊り下げ型電極を用い、ダブルポテンシャルステップクロマトリ- (DPS CC)法によって測定した。この方法は、支持塩のみを含む溶液中に挿入したアマルガム電極に  $-1.0V \rightarrow 0V \rightarrow -1.0V$  のようなダブルポテンシャルステップを  $ms$  の間だけアマルガムの酸化がおこるように印加し、流れた電気量の時間変化を観測して時間  $t$  の間に生じたTl<sup>+</sup>の吸着量を求めるものである。測定は室温を  $25^\circ C$  に保って行なった。

3. 種々の測定条件で測定したTl-Hg/Tl(I)系の電極反応速度パラメーターの値を表に示す。 $C_{Te}$  および  $C_{Tl}$  はそれぞれ溶液中のTl<sup>+</sup>濃度とアマルガム中のTl濃度を表わす。これらの結果の特徴として以下のような点を挙げる事ができる。第一に電極反応速度パラメーターは陰分極と陽分極の値の間にほとんど差が見られない。第二にKF中およびKNO<sub>3</sub>中では、DMEとDAEを用いた速度定数の間に差異が認められる。第三に低濃度のアマルガム電極を用いた場合に速度定数が大きくなる傾向が見られる。なお、遷移係数  $\alpha$  を求めるプロットは多くの場合直線的であったが、一部のアマルガム電極で曲がる傾向が見られた。

次にDPS CC法を用いて調べたTl<sup>+</sup>の吸着量の時間変化を、3種類の支持塩の場合について図に示す。吸着量が異なる支持塩に対して異なった速度で増大し一定値に近づく傾向を示している。これらの曲線を解析することによって、Tl-Hgの酸化によって直接吸着したTl<sup>+</sup>が生じるのではなく、電極界面付近に生じた水和イオンが比較的ゆっくりと吸着して吸着平衡に向うことを示す事ができる。これらの吸着挙動が速度測定に及ぼす影響について議論する。

$C_{Tl} = 1.25 \text{ mM}$

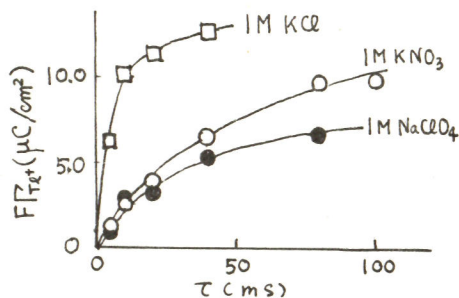


図 Tl<sup>+</sup>吸着量の時間依存性

表. Tl-Hg/Tl(I)系の電極反応速度パラメーター

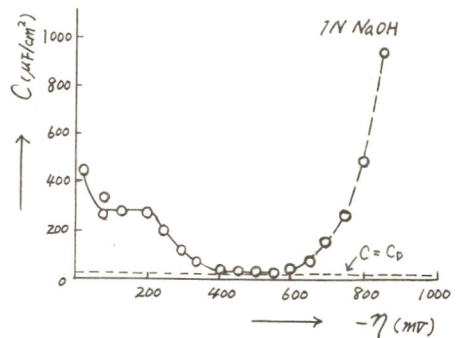
支持塩	$C_{Te}$ (mM)	$C_{Tl}$ (mM)	$E_{1/2}$ (V vs SCE)	$k_s (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$		$\alpha$	
				陰分極	陽分極	陰分極	陽分極
1.0M NaClO <sub>4</sub>	2.5	0	-0.460	1.2	1.3		
	1.25	0	-0.460	1.5	1.3	0.56	
	0	1.0	-0.461	1.2	1.5	0.58	0.61
0.5M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.6	0	-0.464	1.0	0.96		0.58
	0	1.0	-0.464	1.3	1.3	0.60	0.58
1.0M KF	1.6	0	-0.454	1.1	0.71		0.64
	0	0.61	-0.463	2.0	2.0	0.71	0.75
	0	0.28	-0.466	1.8	2.2		0.55
1.0M KNO <sub>3</sub>	1.6	0	-0.464	1.7	1.5	0.76	0.71
	0.8	0	-0.463	1.1	1.2		0.53
	0	1.6	-0.475	1.1	0.9	0.79	0.67
	0	0.1	-0.475	2.6	3.3		0.55

北海道大学触媒研究所 大森 唯義, 松田 秋八

1. 目的 NaOH溶液中のNi-水素電極反応の過電圧は二成分からなり、低過電圧領域では、過電圧の増加はNa-中間体の形成による Surface potential の変化である。しかし、過電圧がさらに増加すると、Surface potential は一定となり、 $\text{Na}^+$ イオンの放電段階にかかるもう一方の成分、二重層の充電による静電々位変化が過電圧の増加を決定している。従って、従来主張されている飽和電流の存在は予期しえない。本研究の目的は、高過電圧領域に注目し飽和電流の有無を調べると同時に、過電圧構成を明らかにすることにある。

2. 方法 試験電極として、パイレックスガラスに封入した0.1mmφのNi線(99.99%)の切断面(真の表面積 $4.4 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ )を用いた。電流密度 $10 \text{A/cm}^2$ 以上では、分極時間の増加と共に、測定過電圧に乱れが生ずるので、この乱れの現れない短時間のパルス電流(5~30 $\mu\text{Sec}$ )を用いて分極した。高電流密度域に特有なオーミック過電圧はこのパルス電流に対応する過渡現象をメモスコープで観測し分離した。電極の温度はごく近傍に接点を挿入しPt-Niの熱電対を用いて追跡し、電流パルスによる電極の温度上昇は殆んど影響のないことを確かめた。

3. 結果 定常状態の分極曲線は $85 \text{A/cm}^2$ の電流密度に至るまで、b-値 $130 \pm 10 \text{mV}$ を持つ直線性を示し、飽和電流は存在しない。一方高電流密度領域では、一旦定常値に達した過電圧は時間と共に再び増加しはじめ、電流は減少しはじめる。更に分極を続ければ、両者共に乱れを示すようになる。この非定常過程で得られた分極曲線(分極後 $700 \mu\text{Sec}$ における値)は飽和電流の存在を示した。これらの結果はアルカリ溶液中のNiの場合、堀内の理論的予言による飽和電流は存在しないことを示している。即ち、吸着水素原子が過電圧決定の役割をになつていないことを支持するものである。高過電圧領域における過電圧構成を調べるために、電流切断後の過電圧降下曲線から微分容量-過電圧曲線を求めた。その結果を下図に示す。図から明らかのように、この曲線は三つの領域からなっている。領域(I)の微分容量は、すでに報告したように、Na中間体の形成によるものであり、この領域の過電圧はSurface potentialの変化による。領域(II)では、微分容量は二重層容量を示し、過電圧の増加は静電々位の増加である。領域(III)の微分容量の増大は水和電子の生成を示唆している。この電位領域でも過電圧の形成は二重層の充電にもとづくものと考えられる。ただこの領域では金属電子が直接溶液中に放出され、電極近傍に水和電子がたまり、電流切断後、その水和電子は電極へ逆拡散し、 $\text{Na}^+$ イオンの放電による表面の電荷密度の減少を補い、擬似容量を増加させると考えられる。



北海道大学触媒研究所 松田 秋八, 大森 唯義, 国松 敬二  
工業技術院製品科学研究所 岡田 達弘

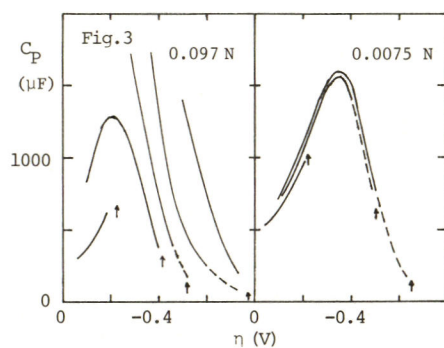
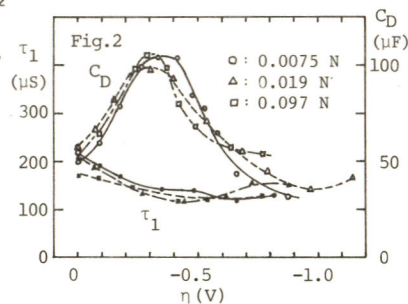
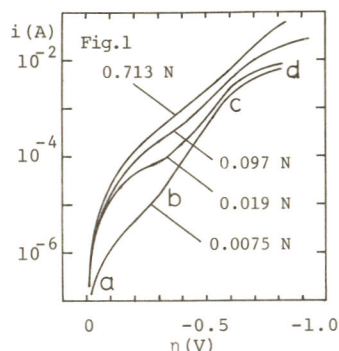
1. 目的 チタンにおける水素電極反応の研究例は少なくないが, これを素反応に分離して解析した例はほとんどみられない。本研究では特に電子移動過程の速度を *Galvanostatic Transient* 法により調べ, 本解析法の有効性につき吟味することを目的とした。

2. 方法 化学研磨後真空中  $750^{\circ}\text{C}$  で熱処理したチタン板 (見かけの面積約  $2\text{cm}^2$ ) を試験電極とし, 種々の濃度の硫酸中において温度  $23^{\circ}\text{C}$  で  $\text{H}_2$  ガスを吹込みながらカソード分極特性を調べた。また分極中に定電流パルス  $\Delta i$  を与えその時得られる電位 transient を  $\ln(\Delta i/i) = \ln C_D + t/\tau_1$  の式により解析して過電圧  $\eta$  における二重層容量  $C_D$  および放電段階の時定数  $\tau_1$  を決定した。

3. 結果 各濃度の硫酸溶液中における定常分極曲線を図1に示す。特に  $\widehat{ab}$  領域で顕著な pH 依存性が現われた。また二重層容量  $C_D$  は図2のように  $\widehat{ab}$  領域に対応して極大値をとる特徴的な変化を示した。これらにより分極時に電極表面構造変化が引き起こされていることが推定される。時定数  $\tau_1$  より求めた電子移動過程の速度は交換電流密度にして  $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$  のオーダーで, 分極抵抗測定より求めた全反応の交換電流密度に比較して約4桁速かった。故にチタン上においては電子移動過程は律速的でなく, 後続の反応が全反応速度を決めていることがわかる。一方, 図1を見ると  $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$  の電流に対し電極は数百 mV も分極されていることになるから, この範囲の分極状態では電極電位の変化は圧倒的に表面電位変化によっているものと考えることができる。

また  $\tau_1$  の挙動から推定して, 電子移動過程は  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$  のみの簡単なものでなく, 恐らくはチタン表面の酸化皮膜上での複雑なプロセスとして考える必要のあることが予想された。分極後開回路にした時の電位 decay の

解析により擬似容量  $C_p$  を求めたところ, 図3におけるように希薄な硫酸の場合を除いて  $C_p$  の曲線は開回路にする時点での分極電位の違いにより著しく異なってくるのがわかった。これは電位降下の各時点において, 電極表面に吸着している反応中間体の濃度変化が定常分極状態から予想されるものと異なった変化をすることを意味し, 吸着水素原子のチタン中への吸収  $\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{abs}}$  の可能性が示された。



北海道大学触媒研究所 松田 秋八

## 1. 目的

水素電極反応は電子移動の素反応により吸着中間体を生じ、後続の素反応によりその中間体から水素分子が形成される。吸着中間体はその双極子により表面電位を生じ、したがって電子移動段階の初期状態のポテンシャル曲線に影響を与える。一方、中間体の吸着ボンドの強さは、この段階の終状態のポテンシャル曲線に反映する。

本研究の目的は、吸着中間体を生ずる低過電圧金属において、上記中間体の作用が電子移動段階の反応速度に及ぼす効果をおよぼすかを理論的に明らかにするにある。

## 2. 方法

堀内-Polanyi 則を用いて、電子移動段階  $O + e \rightarrow Rad$  の活性化自由エネルギー  $\Delta E^\ddagger$  を、反応座標の初期および終状態の自由エネルギー差にて表し、一方、Frumkin の電位形成理論を用いて導いた、 $Rad$  の結合の自由エネルギーと  $Rad$  の双極子にもとづく表面電位との関係を  $\Delta E^\ddagger$  の表式に適用し、遷移状態法を用いて反応速度を表す。

## 3. 結果

堀内-Polanyi 則により、移動係数  $\alpha$ 、反応座標の初期および終状態における反応粒子の電気化学ポテンシャル  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_{Rad}$  および  $\bar{\mu}_e$  を用いて、

$$\Delta E^\ddagger = \Delta \epsilon^\circ + \alpha (\epsilon_{Rad} - \epsilon_0 - \bar{\mu}_e), \quad (1)$$

ここで、 $\Delta \epsilon^\circ$  は定数を表す。一方、 $\bar{\mu}_e$  は電極の静電位置  $\varphi$ 、電極金属の真空中における仕事関数  $w^\circ$ 、 $Rad$  の吸着に伴う表面電位の変化  $\Delta w$  により次のように表される、

$$\bar{\mu}_e = -F(\varphi + w^\circ + \Delta w), \quad (2)$$

又水素電極反応系における  $Rad$  の吸着に伴う  $\Delta w$  と  $\Delta \epsilon_{Rad}$  との間には、Frumkin の電位形成理論にもとづけば、次の Compensation effect があることがわかる、

$$F\Delta w + \Delta \epsilon_{Rad} = 0. \quad (3)$$

(1), (2), (3) 式から活性化自由エネルギーは、

$$\Delta E^\ddagger = \Delta \epsilon^\circ + \alpha (\epsilon_{Rad}^\circ - \epsilon_0 + Fw^\circ + F\varphi), \quad (4)$$

ここに  $\epsilon_{Rad}^\circ$  は吸着率 0 における  $\epsilon_{Rad}$  である。(4) 式から、 $Rad$  の表面電位と結合エネルギーが相殺した結果、 $\Delta E^\ddagger$  は吸着粒子の影響を全く受けず、たゞ  $\varphi$  の関数となることがわかる。このことは、水素電極反応の電子移動の反応速度が表面電位の影響を全く受けず、たゞ電気二重層充電にもとづく電位の関数として表されるという実験事実をよく説明することができる。

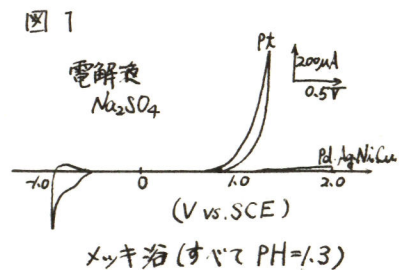
尚、電子移動反応の活性化エネルギーに対する吸着結合の双極子とボンド エネルギーの Compensation effect は、水素電極反応のみならず、エレクトロ キヤタリシスに特有な本質的な一種の相互作用である。

三洋電機(株)中央研究所 村上修三  
大阪大学工学部 米山宏, 田村英雄

目的 化合物半導体は禁止エネルギー帯中に結晶自身に固有な surface states を形成し、又その表面に化学種が吸着すると、それが固有の surface states を作ることも Madelung approach により示されている。しかし、MorrisonのZnOに関する一連の研究が示しているように、実験事実は必ずしも単純なものではない。半導体電極反応において、反応種が電極とどのような相互作用を経て反応するかということは重要な点と思われるが、これまで検討されたことが比較的少ない。本研究はこの点を調べる一歩として、 $n\text{-TiO}_2$ について、金属イオンが放電するエネルギー準位に金属固有の surface states ができるのかどうかの点について検討した。

方法 同一pH溶液中で析出電位の異なる数種の金属イオンを含む未溶液を調整し、その金属の monolayer 形成量程度を電極表面に電析し、得られた metal/ $\text{TiO}_2$  電極の電流-電位曲線、フラットバンド電位等を調べ、これらの結果と、電析時の  $\text{TiO}_2$  のバンド位置と各金属の析出電位の関係を比較検討した。さらに、酸素発生反応に特異的な挙動を示した Pt/ $\text{TiO}_2$  について pH の異なる数種のメッキ浴を調整し、これについても上記同様の検討を行った。 $n\text{-TiO}_2$  は (001) 面を使用し、単位面積当りのサイトの数は  $9.50 \times 10^{14}$   $\text{g}/\text{cm}^2$  とした。

結果と考察 図1に各種金属を電析させた  $\text{TiO}_2$  電極の硫酸ナトリウム水溶液中での  $i$ - $V$  曲線を示す(暗時)。白金を電析させた場合のみ、酸素発生によるアノード電流がみられた。用いた金属イオンの  $M/M^{n+}$  の標準電極電位は貴の順に並べると  $\text{Pd} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Cu} > \text{Ni}$  であり、電析時の  $\text{TiO}_2$  のフラットバンド電位との関係から、金属イオンの放電電位で金属が電析するとすると、Pd, Ag, Pt, Cu は  $\text{TiO}_2$  のエネルギーギャップ内に表面準位を形成しうる。さらに、monolayer 電析時に under potential deposition が起こるとして仕事関数差の補正を行くと、すべての金属がエネルギーギャップ内に表面準位を形成しうる可能性はある。しかしながら、図1にみられるように Pt/ $\text{TiO}_2$  電極のみが電析による顕著な効果を示した。このことは、多価カチオンの電析に際し、そのエネルギー準位としての平均的なエネルギー尺度を示す電極電位を採用することに問題があることを示唆しているとも考えられる。いずれにしろ、金属の電析時に放電電位で規定されるエネルギー準位に画一的に電着することはないようである。Pt/ $\text{TiO}_2$  電極の暗時における酸素発生は、電析により形成された surface states を経るトンネル機構によるものと説明され、メッキ浴が低 pH 程起り易く、定性的には電析時における金属イオンの放電電位と  $\text{TiO}_2$  のフラットバンド電位の関係を反映した姿が出た。Pt/ $\text{TiO}_2$  電極に光照射すると、水の分解による酸素発生が価電子帯と伝導帯の両方で、異なる電位で進行し、付着した白金は比較的安定であった。



大阪大学工学部 真弓 周一, 米山 宏, 田村 英雄

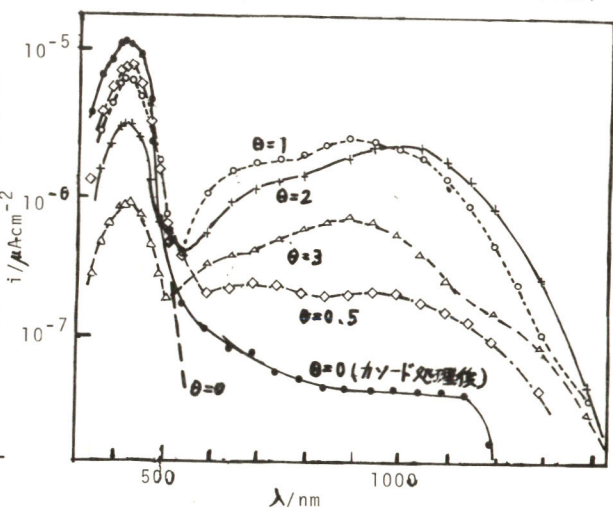
目的 p 型 GaP 電極は水を分解する光電池のカソード極に用いる可能性がある。しかし、利用波長は 550 nm より短波長に限られ、太陽光利用の上では問題となる。また、電極と水素電極のエネルギー位置の相関関係から、伝導帯に光励起した電子がプロトンに移行する際、平均的には 1.0 eV 程度のエネルギー損失があると考えられ、この点も望ましくない。したがって、電極の禁止帯中で水素イオンの放電するエネルギー準位付近に有効に働く surface state を形成させることができれば、これらの点を解決でき、太陽光の有効利用につながる。そこで、この点に関する可能性を探るため、微量の金属を GaP 電極表面に電析法で付着し、その光カソード電極特性におよぼす効果を調べた。

方法  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア濃度を有する単結晶 p 型 GaP (111) 面を電極面に用いた。金属が電析するサイトの数を見かけの単位面積当り  $2.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  とし、種々のメッキ浴から定電位法光照射下で必要電気量のメッキを行った。光源には 500 W キセノンを用い、単色光は回折格子により分光して得た。量子収率は二酸化鉄の光分解反応、光電子増倍管、PBS フォトリファクター等により入射光子数を決定し、光電流(電子数/sec)/(光子数/sec)として求めた。

結果 monolayer 形成量の金を電析した p 型 GaP 電極を 5 M 硫酸ナトリウム水素ガスが発生する -2.0 V で光照射下に分解しているとき、分解時間の経過につれて 600-1400 nm の光応答を示すようになり、約 1 時間の分解でほぼ定常に達した。このようなカソード処理を施した電極のスペクトル応答を金電析したもののついて図に示す。長波長域に現われるスペクトル応答はかたやエネルギー幅が広い深い surface state によるものである。バンドギャップ遷移を起さない 600 nm より長波長の光を照射した際のカソード光電流により生じる反応の生成物を調べた結果、水素ガスが発生し電極は変化していないことが分かった。

Au 以外に、Cu, Ni, Pd, Ag を付着した場合もカソード処理すると Au の場合と類似の結果が得られたが、電析金属を有しない場合、

さらに Pb を電析した場合には、きわめて弱い応答しか示さなかった。長波長で光応答を示すようになった電極を長時間水中に放置したり真空中に放置したりすると光応答が消え、消失した光応答はカソード処理で再生されることから、スペクトル応答に関係する surface state には水素の吸蔵が何らかの関係を有していると思われる。Surface state を介した光電極反応の量子収率は、バンドギャップ遷移の割合程度は達成することができた。





目的 高い導電性を有する遷移金属酸化物の中で、いくつかのすぐれた酸素還元触媒活性を有する酸化物が報告されているが、その触媒機作については明確でない。本研究ではこれらの酸化物の酸素還元触媒機作を統一的に把握する目的で、多くの導電性のよい遷移金属酸化物の触媒活性を求め、既に報告されている結果とともに酸化物のバンド構造から総合的に比較検討した。

方法 導電性のよい遷移金属酸化物、 $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$  および  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  を既に報告されている方法で合成し、焼結体で得られたものはそのままポリスチレンで防水処理して電極に供した。粉末で得られたものはアフロンをバインダーとして成形し、前記と同様に防水処理して電極とした。電解液に酸素ガスをぶき込みながら電位規制定常法で酸素還元分極曲線を求め、触媒としての活性の程度を比較検討した。

結果と考察 本研究で得られた結果と既に報告されている結果をその酸化物のバンド構造および導電性ととも表1にまとめて示した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  および Li をドーパした  $\text{NiO}$  の結果はこれらの酸化物が  $\sigma^*$  バンドを形成する場合には触媒活性が高いことを示している。一方の他の酸化物においては  $\sigma^*$  バンドに電子を有しているものが触媒活性が高いことがわかった。これらの結果を合わせて一般に遷移金属酸化物が高い触媒活性を有するためには i)  $\sigma^*$  バンドを形成している, ii)  $\sigma^*$  バンドに電子を有している, という二つの条件を満足する必要があるといえる。このことは酸素還元の際に、 $\sigma^*$  バンドに存在する電子がより容易に流れ出すことを示している。酸素還元反応の初期の段階として酸素分子の吸着とそれに続く電荷移動の際、遷移金属イオンの  $e_g$  軌道は  $t_{2g}$  軌道よりも酸素分子の分子軌道と強い相互作用を有していると考えられる。この場合、 $e_g$  軌道と酸素分子軌道の相互作用の強さは酸化物内の遷移金属イオンの  $e_g$  軌道と酸素イオンの  $s, p$  軌道の相互作用の強さに依存する、すなわち  $\sigma^*$  バンド形成の有無に依存していると考えれば、 $\sigma^*$  バンド中の電子がより容易に流れ出すことを理解することができるといえる。

表1 酸化物のバンド構造と酸素還元触媒活性

酸化物	バンド構造	導電性	触媒活性
$\text{LaTiO}_3$	$\pi^* \sigma^*$	金属	—
$\text{SrVO}_3$	$\pi^* \sigma^*$	金属	低
$\text{SrFeO}_3$	$t_{\alpha}^* \pi_{\beta}^* \sigma^*$	金属	—
$\text{SrRuO}_3$	$\pi^* \sigma^*$	金属	低
$\text{LaCrO}_3$	$t^* \sigma^*$	半導性	低
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$t^* \sigma^*; t^{*4} \sigma^{*2} (x=0)$ $\pi^* \sigma^* (x>0)$	半導性— 金属	高
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$t^* e_g^* (x=0)$ $t^* \sigma^{*1-x} (x>0)$	半導性 金属	低 ( $x=0$ ) 高 ( $x>0$ )
$\text{LaNiO}_3$	$t^* e_g^*$	金属	高
$\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$	$t^* e_g^* (x=0)$ $t^* e_g^* (x>0)$	半導性 金属	高 ( $x=0$ ) 低 ( $x>0$ )
(M: Fe, Co)	$t^* e_g^* (x>0)$	金属	低 ( $x>0$ )
$\text{Na}_x\text{WO}_3$	$\pi^* \sigma^*$	金属	低
$\text{V}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_3$	$\pi^*$	金属	低
$\text{Li}_x\text{NiO}$	$e_g^* ( < T_N )$ $\sigma^* ( > T_N )$	半導性	比較的高い ( $< T_N$ ) 非常に高い ( $> T_N$ )

山梨大学工学部 古屋長一, 本尾哲

〔目的〕 白金表面上における ad-atom の吸着サイト数  $S$  は ad-atom の被覆面積に比例せず、結合原子価にしたがうことはすでに報告した。すなわち、第1族の Cu, Ag, Au は  $S = 1$ 、第2族の Cd, Hg は  $S = 2$ 、第4族の Ge, Sn, Pb は  $S = 2$ 、第5族の As, Sb, Bi は  $S = 3$ 、第6族の Se, Te は  $S = 4$  であった。ここでは白金と同族であるイリジウムについてこれらの関係を検討した。

〔実験方法〕 微量 ( $10^6 \sim 10^5 \text{ mol/l}$ ) の ad-atom イオンを含む  $N$  硫酸中でパルス法により水素吸着電気量  $Q_H$ 、ad-atom の溶出電気量  $Q_M$  を測定した。飽和水素吸着電気量  $sQ_H$ 、ad-atom の溶出原子価を  $n$  とすれば、吸着サイト数は1個の ad-atom が  $n$  個の水素原子数であるから  $S$  は次式で求められる。 $S = (sQ_H - Q_H) / (Q_M/n)$ 、測定温度は  $25^\circ\text{C}$ 、測定は電算機システムで行った。

〔結果〕 Cu がイリジウム表面原子に 1:1 で吸着するものとして、イリジウム表面原子に 1:1 で水素が吸着する電位を求めた。その結果  $50\text{mV}$  であることがわかった。以後  $50\text{mV}$  からアノードスイープを行い  $sQ_H$ 、 $Q_H$  を求めた。表1に ad-atom の溶出原子価  $n$ 、原子半径  $X$ 、吸着原子と Ir 原子との断面積の比  $X_{Ir}^2/X^2$ 、求めた吸着サイト数  $S$  の値を示した。これらの値より吸着サイト数  $S$  と断面積の関係を図示したものが Fig. 1 である。吸着サイト数が断面積に比例すると  $45^\circ$  の線上にのり、横線のひいてある左上の領域は吸着原子と Ir 原子の大きさからくる非存在領域である。Ag, Tl 等は  $45^\circ$  の線上にのるが多くのものは分散しており、断面積については何の関係ももたないことがわかった。次に白金と同様に周期律によって族ごとに並べると Fig. 2 のようになる。Ag, Tl については原子の大きさからくる因子によって  $S$  が小さくなっているが、IB は  $S = 1$ 、IIB は  $S = 2$ 、IIIA は  $S = 3$ 、IIIA は  $S = 2$ 、VIA は  $S = 3$ 、VIA は  $S = 4$  と周期律にしたがうことがわかった。これらの関係は ad-atom の吸着が単に Ir 表面に吸着するのではなく、表面原子と方向性を持ち、結合することを示しているものと考えられる。

表 1

	n	X	$X_{Ir}^2/X^2$	S
Cu	2	1.28	1.11	1
Ag	1	1.44	0.88	0.88
Cd	2	1.52	0.79	2
Hg	2	1.55	0.76	2
Tl	1	1.71	0.623	0.65
Pb	2	1.75	0.595	2.1
As	5	1.48	0.832	2.5
Bi	3	1.82	0.55	2.63
Te	6	1.70	0.63	3.9

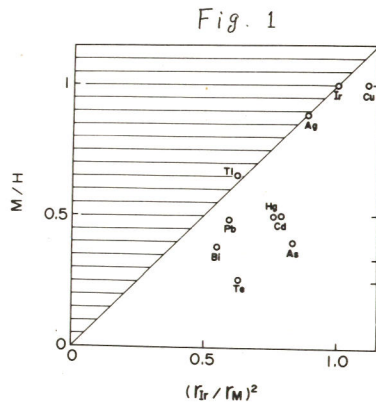
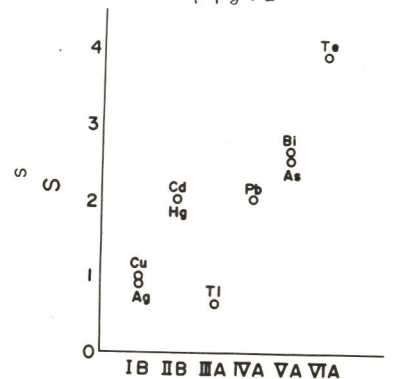


Fig. 2



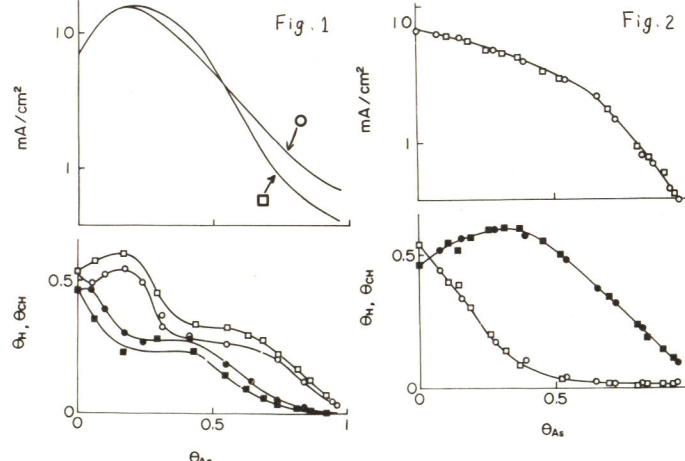
山梨大学工学部 古屋長一, 本尾哲

〔目的〕 白金表面上の水素発生反応に対する ad-atom の影響は ad-atom の原子半径によらず, 吸着サイト数  $S$  の大小にしたがい,  $S$  の大きなものほど影響が少ないことはすでに報告した。これは  $S$  が大きなものほど幾何学的に Pt-Pt bond の数が高被覆率まで低下しないためである。ここでは吸着サイト数  $S$  の違いによるエチレン還元反応への影響を  $S=1$  の Ag と  $S=3$  の As の場合について報告する。

〔実験方法〕 微量の  $Ag^+$ , 又は  $As^{3+}$  を含む  $N$  硫酸中で ad-atom を吸着させた白金電極をエチレン飽和  $N$  硫酸中に移し,  $50mV$  でのエチレン還元電流を測定した。この電極を同一エチレン飽和液中で  $50mV$  からアノードスイープを行い, 水素脱着波から  $50mV$  における水素被覆率  $\theta_H$  を求めた。また, 同様に ad-atom を吸着させ, エチレン還元電流を測定後アルゴン飽和  $N$  硫酸中に移し, アノードスイープを行い, ad-atom の溶出液より ad-atom の被覆率  $\theta_M$  を求めた。エチレンに基づく被覆率  $\theta_{CH}$  は次式より求めた。  

$$\theta_{CH} = 1 - \theta_M - \theta_H$$
 これらの測定中に電極を移すことによる ad-atom の脱離はないことを確認した。

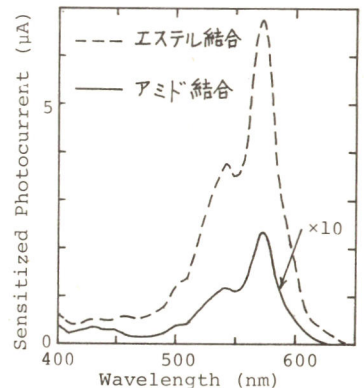
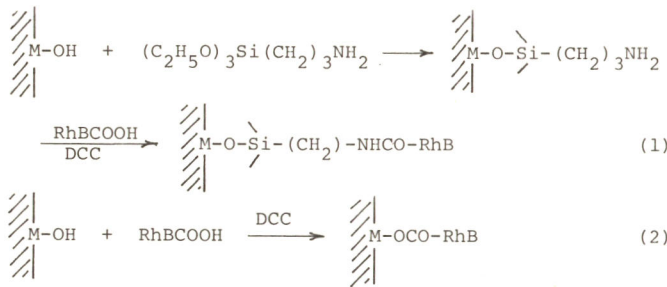
〔結果〕 ad-atom が Ag の場合についての結果を Fig. 1 に示した。上部は Ag の被覆率とエチレンの還元電流の関係で (○) が析出させた後のもの, (□) は  $D_{Ag}=1.5$  の析出後の電極をアノード電位に保持し, 溶解させた後のものである。 $\theta_{Ag}=0.25$  で活性は極大となり, 以後  $\theta_{Ag}$  の増大とともに減少している。 $\theta_{Ag}=0.5$  以上で活性は, 析出過程より溶出過程の方が小さくなっており, Ag の再配列によって活性が低下することがわかった。下部の図は Ag 被覆率に対する水素とエチレンに基づく被覆率の関係である。 $\theta_{Ag}=0.2$  まで,  $\theta_{CH}$  は減少し,  $\theta_H$  は増加する。 $\theta_{Ag}=0.5$  まで  $\theta_{CH}$  は変化せず, 水素の被覆率は減少している。これらの関係より, 活性は  $\theta_{Ag}=0.5$  まで水素の被覆率の増減によって支配され,  $\theta_{Ag}=0.5$  以上ではエチレンに基づく被覆率により支配されていることがわかった。Fig. 2 に ad-atom が As の場合についての結果を示す。活性は  $\theta_{As}$  の増加によって比例的に減少し,  $\theta_H$  は  $\theta_{As}=0.5$  まで急激に減少するが  $\theta_{CH}$  はほぼ一定である。析出, 溶出過程とも同一曲線となり, 再配列によって活性は変化しないことがわかった。以上の結果から  $S=1$  の As は水素原子の吸着に対して疎外する。これらの  $S$  に対する効果は白金表面上での吸着状態に基づく幾何学的な因子によるものと考えられる。



東北大学薬学部 藤平正道, 大石範子, 長 哲郎

<目的> 湿式光電池用n型半導体のTiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>などはアノードとしても電極自身の溶解がなく比較的安定な電極として知られている。しかしながらこれらの半導体はそのband gapが紫外領域の光量子のエネルギーに相当するため、可視、近赤外領域に広く分布している太陽光を十分に利用できない。増感色素による分光増感を利用して感応波長領域を拡大することはこの問題を解決する一つの方法であるが、従来の色素溶液-電極系では光エネルギーの大部分は溶液中の色素により吸収されてしまい変換効率が低い。これに関連して演者らは半導体表面に色素を共有結合させる方法を報告したが、今回はその後の改良について報告する。

<方法> 先の報告では(1)式によりまずSnO<sub>2</sub>あるいはTiO<sub>2</sub>の表面の-OH基にケイ素化剤を反応させ-NH<sub>2</sub>基を導入し、ついでローダミンBの-COOH基と脱水縮合剤ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)存在下でアミド結合させた。今回は(2)式に示すように表面の-OH基にローダミンBの-COOH基を直接DCCによりエステル結合させた。

図-1. ローダミン化学修飾SnO<sub>2</sub>の分光増感

<結果> アミド結合ローダミンB電極の分光増感電流を増大させる目的で(1)式の反応収率向上を検討中、前半のケイ素化剤によるアルキルアミノ基の被覆率が高い程むしろ分光増感電流が低下することが見いだされた。そこで電流の増加は表面-OH基とローダミンBとの直接的なエステル結合によって達成できると考え、(2)式によるエステル化を試みたところ図-1に示すようにアミド結合ローダミンB電極とまったく同じ作用スペクトルが得られ、しかも電流の著しい増大がみられた。従ってアミド結合したローダミンは光電流にほとんど寄与しないことが明らかとなり、またその理由も解明した。図-2には570 nmにおける分光増感電流の経時変化を示した。現在より強固な結合形成を検討中である。

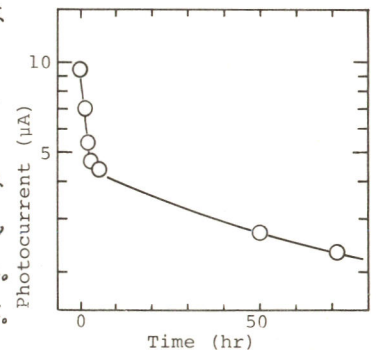


図-2. エステル修飾電極の光電流の経時変化

1) T.Osa and M.Fujihira, Nature, 264, 349 (1976).

東北大学薬学部 長 哲郎、末永智一、藤平正道

(目的) 近年、Miller らにより化学修飾電極を用いた不斉還元が報告されて以来、化学修飾電極を用いた電解合成反応は、電気化学のみならず有機合成化学において重要な分野となりつつある。本研究の目的は、シクロデキストリン(CD)などの包接化合物、クラウンエーテルなどの大環状化合物で修飾した電極を用いた立体選択的電解合成にあるが、今回はその基礎的事項について検討するため、溶液内に CD を存在させた場合のニトロフェニール(NP)異性体の還元挙動を、ポラログラフィー、サイクリックボルタンメトリー(CV)により解析すると共に、 $\alpha$ -CD 修飾グラファイト電極を用いて、4-acetyl pyridine の不斉還元を試みた。

(方法及び結果) o-NP ( $10^{-4}$  M, pH 10) 水溶液、及びその水溶液に  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M の  $\alpha$ ,  $\beta$ -CD を存在させた系に系を直流ポラログラムから、o-NP の半波電位、拡散定数に CD が及ぼす影響を調べた。m, p-NP についても同様の実験を行った。

CD の内孔は塩基性場であるので、NP が CD に包接されるとその半波電位は負にシフトすることが予想される。表 1 によると、m, p-NP が o-NP に比べて半波電位がより負にシフトしており、より包接されることかわかる。また表 2 によると、CD の濃度が増加するにつれ、m-NP の拡散定数が著しく減少しており、m-NP が最もよく CD に包接されることかわかる。これに対し、o-NP はオルト位の立体効果のため、CD に包接されにくいことを示している。また o, p-NP (各  $10^{-4}$  M, pH 6.4) 混合液、及びその混合液に  $10^{-2}$  M の  $\alpha$ -CD を添加した場合の CV を測定した。m-NP についても同様に CV を測定した。図 1 において、b の o, p-NP の  $E_{1/2}$  の差が、a に比べて小さくなっている。これからは p-NP が o-NP に比べて、 $\alpha$ -CD に包接されることかわかる。また図 2 に示したように、m-NP も、 $\alpha$ -CD の添加により  $E_{1/2}$  の電位は負にシフトしている。

グラファイト電極の化学修飾は次のように行った。  
 グラファイト電極  $\xrightarrow{\text{加熱}}$   $\begin{matrix} > \text{COOH} \\ > \text{COOH} \end{matrix} \xrightarrow{\text{SOCl}_2}$   $\begin{matrix} > \text{COCl} \\ > \text{COCl} \end{matrix} \xrightarrow{\text{CD}(\alpha)}$   $\begin{matrix} > \text{CO} \\ > \text{CO} \end{matrix} > \text{CD}(\alpha)$   
 このようにして得た  $\alpha$ -CD 修飾グラファイト電極を用いて、4-acetyl pyridine を -1.4 V vs SCE で電解還元し、電解産物の旋光度、CD スワフトルを測定したが、良好な結果は得られなかった。不斉還元については、現在検討中である。

表 1  $E_{1/2}$  の値 -E vs SCE

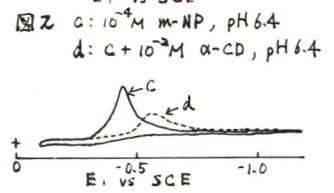
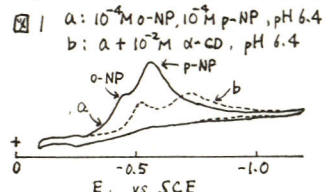
	$\alpha$ -CD の濃度 (M)			
	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
o-NP	0.60	0.67	0.69	0.68
m-NP	0.61	0.69	0.72	0.73
p-NP	0.82	0.84	0.88	0.96

表 2 拡散定数の変化 ( $D_{ob}/D_{un}$ )  
(CD が存在しないときの基準として)

	$\alpha$ -CD の濃度 (M)			
	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
o-NP	1	0.95	0.93	0.77
m-NP	1	0.89	0.55	0.27
p-NP	1	0.90	0.71	0.38

表 3 拡散定数の変化 ( $D_{ob}/D_{un}$ )  
(CD が存在しないときの基準として)

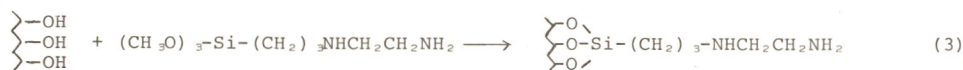
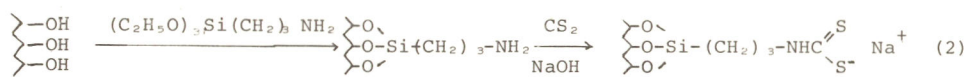
	$\beta$ -CD の濃度 (M)			
	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
o-NP	1	0.95	0.89	0.75
m-NP	1	0.89	0.59	0.30
p-NP	1	0.93	0.86	0.57



東北大学薬学部 藤平正道, 田村明子, 長哲郎

〈目的〉選択性や触媒作用のある電極を作る方法として、近年電極表面の化学修飾が広く利用されている。これらの化学修飾電極は通常の化学反応により炭素や金属酸化物の表面に、不斉炭素、配位子、増感剤、包接化合物などのある特定の機能を有する官能基を含む化学種を共有結合させることにより得られる。しかしながらケイ素化剤による化学修飾表面に関しては、ESCA、オージェなどの電子分光法や電気化学的手段により詳細に検討されているが、炭素電極表面のアミド結合による修飾法についての表面科学的な検討はなされていない。先に空気酸化により導入された $-COOH$ をアルキルアミンとアミド結合させる方法ならびに修飾表面のESCAや二重層容量による研究結果を報告したが<sup>1)</sup>今回はニトロ化した表面を $Na_2S_2O_4$ で還元し炭素表面に直接 $-NH_2$ 基を導入し、ついで $-COOH$ 基をもつ化合物とアミド結合させる方法を検討した。またケイ素化剤を用いてグラシーカーボン表面にチオカルバメートやエチレンジアミンなどの配位子を共有結合させ、希薄溶液からの金属イオンの表面濃縮についても検討した。

〈方法と結果〉化学修飾反応を次に要約した。



化学修飾反応(1)については各反応段階でESCAを測定し反応の進行を確認した。カルボン酸としてフェロセンカルボン酸をアミド結合させ、表面に結合したフェロセンをESCAのFe 2pスペクトルで確認するとともにフェロセンが可逆的に酸化還元されることを利用してサイクリックボルタンメトリーにより表面に結合したフェロセンの量を推定した。フェロセンの面密度は $2.3 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ であり、 $71 \text{ \AA}^2$  当り1分子結合した。(2)、(3)の化学修飾反応についても同様にESCAにより各反応の進行が確かめられた。反応(2)により合成されたチオカルバメート電極とこの電極を20分間 $10^{-6} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸した後十分に水洗した電極のESCAを測定したところ、鉛溶液に浸した電極のスペクトル上にはPb 4fのピークが強く現われており電極表面にPbイオンが濃縮されたことを示す。エチレンジアミン修飾電極上での濃縮についてもESCAにより確認した。現在濃縮されたイオンのボルタンメトリーによる微量分析法について検討中である。

1) M.Fujihira, A.Tamura, and T.Osa, Chem. Lett., April (1977) in press.

東京都立大学工学部 志村美知子, 土屋達男, 馬場 英夫

1.  $E_g = 3.0 \text{ eV}$  (415 nm) の TiO<sub>2</sub> (Rutile) は化学的に安定であるために電気化学光電池用の電極としてしばしば用いられている。しかしこの安定性は色素を吸着させて感光領域を広げる目的に対してはかえって障害となっていると思われる。本報告は感光領域の拡大に対し 2, 3 の検討を行なった結果について述べる。

2. TiO<sub>2</sub> は市販のルチル単結晶で、約 1 mm 厚にスライスし、還元処理 ( $6 \times 10^5 \text{ Torr}$ , 600 or 800°C, 2~8 hr) した後電解槽の窓枠に貼りつけ電極として使用した (電極の比表面積の測定は 4 探針法などによった。また電極の可視紫外部の吸収スペクトルは遠退法により求めた)。電解液には 0.2 mol/l 硫酸ナトリウム液 (主として pH 4.7 に調整) を用い、対極を白金として potentiostat により +0.5 V (vs SCE) を与え、電流を electronic picoammeter で測定できるようにした。添加色素には Rhodamine B (特級, 関東化学製), 還元剤には Hydroquinone (特級, 和光純薬製) を選り、両者を共に不純物を含むことを確認してから、使用した。照射光源には 500 W キセノン灯を用い、干渉フィルター (10 nm および) により単色光とした。

3. 還元処理により、TiO<sub>2</sub> は  $E_g$  間に不純物準位を生じ、 $< 470 \text{ nm}$  の光に対して顕著に光電流を発生した。硫酸を滴下して電解液の pH を下げると、光電流に減衰がみられた (Fig. 1, flat band potential が変化するといわれている)。ところが RhB による増感電流は pH の低い液において効果的であった (Fig. 2)。これは RhB の吸着が、TiO<sub>2</sub> 面の  $\text{Ti}^{IV} - \text{H}^+$  への変化により、容易となったためと考えられる。Hg の添加による RhB の増感作用は Hg 濃度  $> 10^2 \text{ mol/l}$  の高濃度で観察された (ただし液の pH 4.7 に設定, Fig. 3)。この時の RhB は吸収スペクトルが Fig. 4 のように等吸収点をもつて変化しており、また RhB のケイ光強度は Fig. 5 のように減衰していた。したがって  $[\text{RhB} \cdots \text{Hg}]$  のような complex の生成が考えられる。pH 4.7 の環境で、RhB が TiO<sub>2</sub> 表面に吸着するには、 $[\text{RhB} \cdots \text{Hg}]$  の状態の方が有利であろうと推定される。なぜならば TiO<sub>2</sub> 表面へ  $\text{Ti}-\text{O}^+ \cdots [\text{H}^+ - \text{O}^- \cdots \text{OH} \cdots \text{RhB}]$  のようにして吸着することが考えられる。

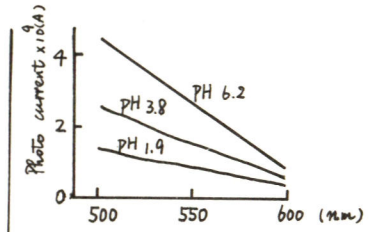


Fig. 1. 電解液 pH と光電流との関係

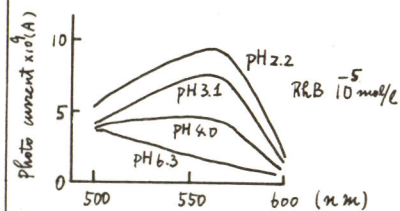


Fig. 2. pH の変化による色素増感の効果

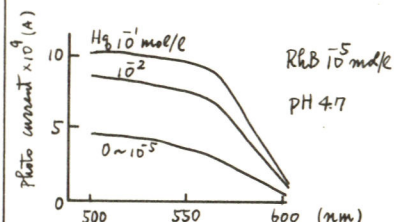


Fig. 3. Hg 添加による RhB の増感電流の変化

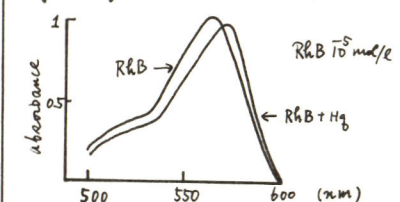


Fig. 4. RhB の吸収スペクトル

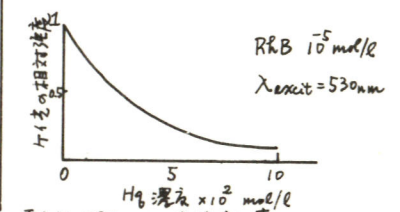


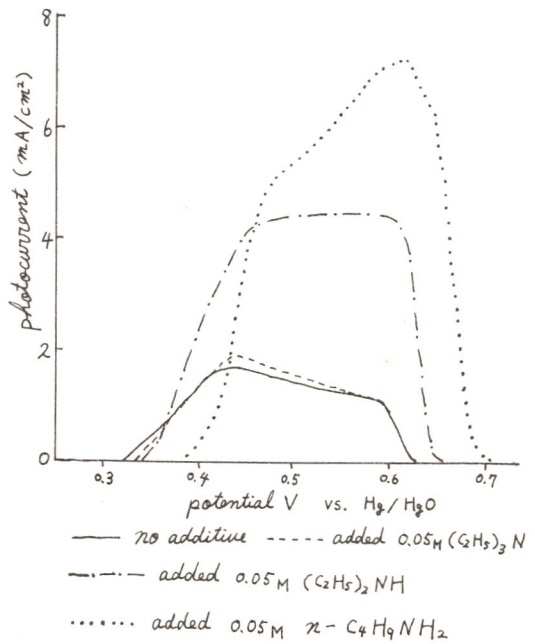
Fig. 5. RhB のケイ光強度の変化

大阪市立大学工学部 実吉秀治、柳 章、長浦 茂男

1. 銀電極をアルカリ溶液中で陽分極し、光照射すると光電流が観測され、エチレンジグリコールを添加すると電流2倍効果が現われることを前回<sup>1)</sup>発表した。今回は脂肪族アミンを添加したときの光電流への影響を調べた。

2. 脂肪族アミンは市販特級の試薬をそのまま用いた。サイクリックボルタモグラムや光電流の電位依存性の測定は前回と同様な方法で行なった。

3. 脂肪族アミンのアルカリ溶液中で銀電極をアノード方向に電位走査したときの光電流と電位の関係は図に示すように、いずれの場合も光電流は $\text{Ag}_2\text{O}$ 存在領域でのみ観測され、第1級 $\pi$ -アミンの光電流は最も大きかった。第1級アミンについてその濃度およびアルキル基の枝分れによる光電流への影響を調べた。 $\pi$ -アミン濃度の影響は濃度増加と共に光電流は増加し、ある濃度以上では逆に光電流は減少した。これは $\text{Ag}^+$ とアミンの錯体形成によるためであろう。 $\pi$ -アミンの場合の最大光電流は無添加の場合より約4倍増加した。この異常な増加はアミンの4電子酸化によるニトリル生成を考えれば、従来の電流2倍効果の場合と同様に説明できる。第1級 $\text{sec}$ -アミンの場合は光電流の濃度依存性は $\pi$ -アミンと同様であるが、最大光電流は約2倍しか増加しなかった。これは $\text{sec}$ -アミンが2電子酸化されてケトンになるためであろう。第1級 $\text{tert}$ -アミンの場合は光電流の大きさは無添加の場合とほとんど変わらなかった。次に第1級、第2級、第3級アミンを添加した場合の光電流を比較すると、図に示すように第1級>第2級>第3級 $\approx$ 無添加の順で光電流は減少した。第3級アミンの存在下では無添加の場合と同様光照射下での全酸化電気量と全還元電気量がほとんど等しく、第3級アミンが光照射により酸化されなことを示した。一般にアミンが直接放電する場合は第1級アミン<第2級アミン<第3級アミンの順に酸化され易く、他方電極酸化物との接触反応による酸化の場合は<sup>2)</sup>順序は逆になる。したがって、光照射下でのアミンの酸化( $\text{Ag}_2\text{O}$ 存在領域)は単純に光照射で生成したホールによる酸化と結論することができない。



1) 柳, 実吉, 清水, 長浦 電化42回大会講演予稿集 P.3 ('75)

2) M. Masui, H. Sato and Y. Tsuda J. Chem. Soc. (B) ('68) 973

3) M. Fleischmann, K. Korinek and O. Pletcher J. Chem. Soc. Perkin II ('72) 1396



東京大学工学部 宮坂 力, 渡辺 正  
藤嶋 昭, 本多 健一

1. 光合成初期過程における幼起クロロフィル(Chl.)の光酸化還元反応を電気化学的にシミュレーションする目的で、葉緑体より単離したChl. aを電極上に分子膜として吸着させ、ハイドロキノン(H<sub>2</sub>Q)など還元剤を含む電解液中で光照射したときの光電流を測定した。
2. 電極としてn型半導体のSnO<sub>2</sub>透明電極(3×3 cm, 膜厚2000Å,  $\rho \sim 4 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ,  $N_D \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )を用い、これにLangmuir-Blodgett法により暗中でpH 7.5リン酸緩衝液 $10^{-3}$  M上にベンゼン溶液から展開したChl. a単分子膜を $3 \sim 20 \text{ dyne/cm}$ の一定表面圧下でコーティングした。電極は電解セルに窓方式で装着し白金を対極としてH<sub>2</sub>Q 0.1 M, KCl 0.1 Mの電解液中500 W Xeより単色光を照射し、光電流をピコアンプで検出した。電位はポテンシオスタットで規制し、又光量測定は化学光量計と熱電対放射計を併用した。
3. SnO<sub>2</sub>上のChl. a単分子膜の吸収ピークは溶液中の662 nmより674 nmへシフトし、吸光度約0.0025 (20 dyne/cm)を与える。光照射するとChl. aの固有吸収領域に対応してanodicな増感光電流のスペクトルが得られた(Fig.1)。670 nmにおいて増感光電流密度は光量に比例し、12 hr.以上安定である。H<sub>2</sub>Q共存下の増感光電流の電位依存性を測定した結果0.04 V vs SCE付近で飽和を示すことから光電流測定電位を+0.05 V vs SCEに設定した(Fig.2)。+0.1 V vs SCEよりアノード側で光電流の低下するのは暗所でH<sub>2</sub>Qの酸化が始まるためと考えられる。この系の増感光電流はH<sub>2</sub>Q濃度と共に増大する。反応はChl.の幼起電子が電極に移行し、H<sub>2</sub>Qがsupersensitizerとして作用していると考えられる。光電流のpH依存性は中性pH 6.5付近に最大値を示し、アルカリ側ではキノンの生成に伴ない光電流が低下するものと思われる。電極上のChl分子膜の表面濃度を単分子膜表面圧のコントロール及び膜への脂肪酸の添加により種々変えて検討したところ、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)を添加した膜で光電流の増加がみられた。Chl.増感光電流の量子収率は透明電極上のChl. aの吸光率と光電流値より $4 \sim 8 \times 10^2$ と見積られた。これは白金板上に電着法により付着させたいわゆるChl. 電極における報告値( $\sim 10^3$ )と比較するとかなり大きい。他の酸化還元物質としてアスコルビン酸、K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を中性電解液中で用いた系でもanodicな光電流が得られたがその値はH<sub>2</sub>Q系に比較して小さい。目下累積膜の光電流についても検討中である。

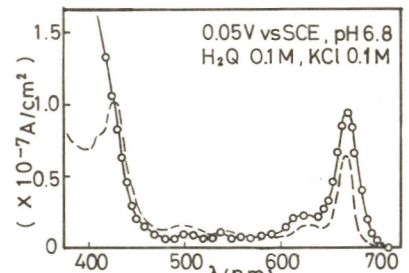


Fig.1 Photocurrent(—○—) and absorption(---) spectra

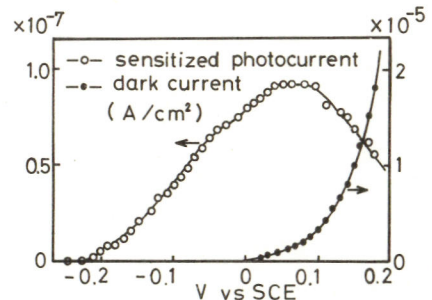
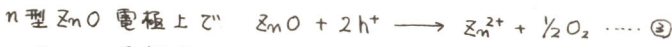
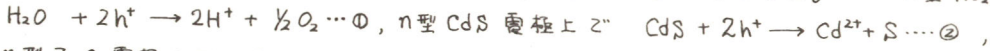


Fig.2 Current-potential curve

東京大学工学部 井上 徹, 渡辺 正  
藤嶋 昭, 本多 健一

1. 目的. 太陽光の有効利用を目的とする電気化学光電池の光アノードに要求される特性は、1) 太陽光の良好な吸収、2) 高い安定性、3) フラットバンド電位 ( $E_{fb}$ ) が十分に負であること等が重要である。半導体光アノード反応は、Redox 剤の光増感電解酸化反応 (①式) と電極の自己溶解反応 (②, ③式) の 2 つに代表されるが、本研究では以上の 3 点を考慮し n 型半導体の光アノード反応についてさらに検討することを目的とした。 n 型  $TiO_2$  電極上で



2. 方法. 電解液中に添加した酸化還元剤の半導体光アノード反応を調べるために、迅速に定性定量分析ができる回転リングディスク電極法を用いた。(図1) ディスク部に n 型半導体単結晶、リング部に Pt または Cu アマルガムを埋め込み、ディスク電極反応生成物をリング電極で検出した。光は高圧 Hg 燈により、適当なフィルターを通して半導体表面に均一に照射した。

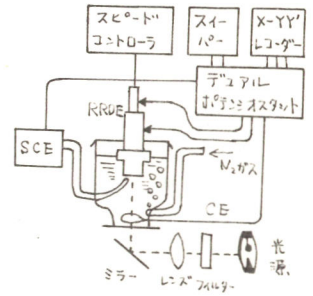


図1, 回転リングディスク電極実験系

3. 結果. I) 電解液中にハロゲンイオンを添加した系での回転リングディスク (Pt/n- $TiO_2$ ) 電極法の測定によって、光アノード反応生成物の  $O_2$ , ハロゲンが定量的に分離分析できたことより、①式の  $H_2O$  と同様にハロゲンイオンも①式と競争的に光増感電解酸化されること (④式) が確認できた。  $X^- + h^+ \rightarrow X \dots \text{④}$  さらに競争反応の濃度・pH 依存性より、1) n- $TiO_2$  の  $E_{fb}$  より正の Redox 電位を持つハロゲンイオンも  $Cl^- < Br^- < I^-$  の優先順位で光増感電解酸化される (図2)。2) ハロゲンイオンは濃度が増ると水より酸化されやすい。3) pH が高くなるとハロゲンイオンより水が酸化されやすい等の結果を得た。これは電位-pH 相関図により合理的に解釈できる。 II) CdS 光アノード反応については、1) 添加した還元剤の酸化反応 (④式) は、電極溶解反応 (②式) と競争的に起り、競争割合は負の Redox 電位を持つ還元剤の方が大きい。2) 還元剤の濃度が増すと、還元剤の酸化割合が増す。3)  $S^{2-}$  は CdS 表面に解離吸着し、 $E_{fb}$  を変化させ、吸着  $S^{2-}$  の方が電極溶解より優先的に酸化される。(図3) 4) 高濃度 (1M) の  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_2^{2-}$  添加時には、ほぼ 100% 還元剤の酸化反応で電極溶解は起らない。この時の光電流の時間特性は極めて安定で、競争酸化反応による CdS 電極の安定化が確認された。また、ZnO 電極でも還元剤添加による安定化を確認した。

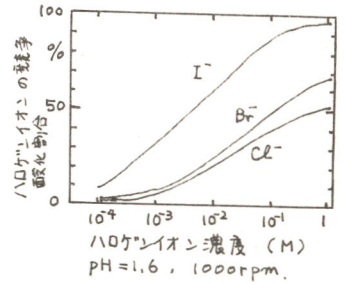


図2, 水とハロゲンイオンの競争酸化

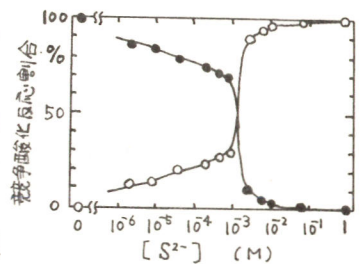


図3, CdS 電極溶解とイオウイオンの競争酸化割合  
○—○ イオウイオンの酸化  
●—● CdS 電極の溶解  
支持塩 0.2M  $Na_2SO_4$ , 1000ppm,

神奈川大学工学部 小早川 紘一  
 東京大学工学部 藤嶋 昭, 本多 健一

1. 演者らは先にチタン金属板を都市ガス炎上で加熱酸化して調製したチタン酸化皮膜電極の安定性について検討し、硫酸溶液中において電極が経時変化することを報告した<sup>1)</sup>。今回は酸化チタン単結晶電極の硫酸溶液中における光電極挙動について報告する。

2. 酸化チタン単結晶(富士チタン工業製)は(001)面(c軸に対して直角)、(100)面、(110)面を2mmの厚さに切り出し、水素気流中で1313の温度で15分間還元処理をおこなって調製した。実験にはおもに(001)面を使用した。結晶面は順次粗かい研磨紙で研磨し、最後に酸化チタン微粉末で研磨して使用した。電極の電位はポテンシオ・スタットを用いて一定の電位(+1.0V対飽和カロメル電極)に設定した。光源には500 Wキセノンランプを用い、石英レンズで集光した。波長選択はモノクロメーターでおこなった。通過光の半値幅は10mmである。反応生成物であるペルオキシ二硫酸イオンと過酸化水素は、試料溶液に硫酸鉄(II)溶液、硫酸チタン(IV)溶液をそれぞれ加えて比色定量した。

3. 強い光(太陽光の約35倍)の照射下の6N硫酸溶液中における光電流の時間変化を図1に示す。いずれの結晶の光電流も光照射後短時間のうちに急激に2~2.5倍に増加し以後徐々に増加し続け、数時間後にほぼ飽和した。光強度を弱めると光電流の増加は低下した。実験は20時間の光照射で打ち切ったが、この時間内では光電流は飽和したのちほとんど変化せず、Harrisら<sup>2)</sup>のような光電流の低下はみられなかった。光照射面は、最初暗橙黄色の干渉色(ただし、周辺部は青黒色。図1の結晶1での観察)を示したが、照射時間とともに次第に白色化し、応答スペクトルは短波長側が低下し、長波長が著しく増加した(図2)。この現象を明らかにするために、酸素欠陥量、結晶面および結晶面の損傷と応答スペクトルの関係を調べた。(100)面を研磨紙で粗くした場合にスペクトルがもっとも大きく変化し、図2のようにピークは長波長側にシフトし( $\lambda_{max}=370\text{nm}$ )各波長の光電流は著しく増加した。(110)面のスペクトルは長波長にシフトした。他の要因による効果は少なかつた。アノード室にはペルオキシ二硫酸イオンが生成していった。その電流効率(%)は照射時間とともに増加し、約70%に達した。硫酸濃度が低くなると、生成電流効率は減少した。過酸化水素は微かしか検出されなかつた。

1) 小早川, 藤嶋, 本多, 日化34年全, 3L23(1976)  
 2) L.A.Harris, R.H.Wilson, J. Electrochem. Soc., 23, 1010 (1976)

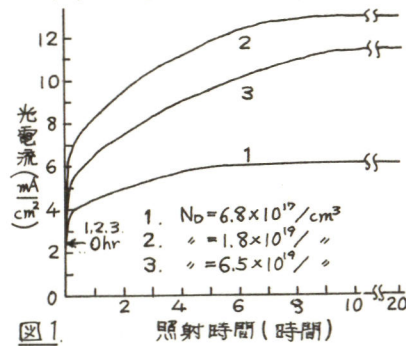


図1.

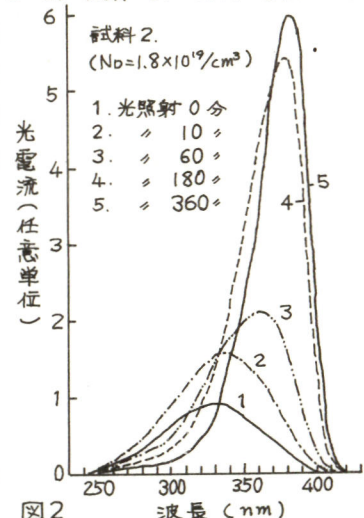


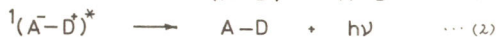
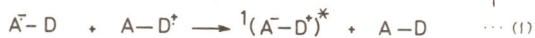
図2

東北大学工学部 板谷 謹悟, 外島 忍

1. 目的: 通常の電解化学発光系 ( $A^-/D^+$ 系) において, 分子間で生成する分子間 Exciplex は極めて重要である事が知られている。しかし, 極性溶媒中では一般に分子間 Exciplex ケイ光を観測する事は不可能であり, 反応機構は主に発光量子収量の非常に低い T-route に支配される。そこで, 極性溶媒中でも比較的安定な分子内 Exciplex をケイ光性準安定状態としてとらえ, アントラセン-( $CH_2$ ) $_n$ -N,N-ジメチルアニリン ( $n=0, 1, 2$ ) ( $A^-/D^+$ 系) の検討を行い量子収量が非常に高い事を報告した<sup>\*1</sup>。ここではより詳細な実験を行, たので報告する。

2. 結果及び考察:  $n=0$  の電解化学発光スペクトルは光励起によるケイ光と同様に分子内 Exciplex ケイ光と帰属出来た (Fig. 1)。その量子収量 ( $\phi_{ECL}$ ) は  $1.1 \times 10^{-2}$  となり従来まで報告されている  $A^-/D^+$ 系のそれと比較して非常に大きく最大級値である。

発光-時間曲線の解析, 溶媒効果, 反応のエネルギー考察から反応機構は次式に示した直接的分子内 Exciplex 生



成が起るものと考えた。

$n=1, 2$  については発光スペクトルは光励起によるケイ光スペクトルの内, 分子内 Exciplex ケイ光に完全に対応していた。しかし, ケイ光スペクトル上に観測される L.E. ケイ光は観測されなかった。それらの量子収量の決定, エネルギー考察から, 反応機構は式 (1), (2) と同様直接的分子内 Exciplex が起るものと考えた。式 (3) に示す様な L.E.-重項への電荷移動反応, あるいは電子移動反応による L.E. 状態の生成



式 (4) は起, ていない事がわかった。

アセトニトリル中の電解化学発光量子収量の相対値は  $n=0$  と基準に取ると次の様にな,

$$0 : 1 : 2 = 1 : 0.13 : 0.082$$

た。  $n=1, 2$  についてもかなり高い収量で発光が起る事がわかった。この実験事実より又賀, 三角等によって報告された上述の化合物の光励起過程<sup>\*2</sup>についても解釈を加える事が可能である。

3. まとめ: 以上より, 分子内 Exciplex 系化合物の電解化学発光は極めて興味あるものと考えられた。

さらにピレン-( $CH_2$ ) $_n$ -N,N-ジメチルアニリン ( $n=2$ ) についても検討を行, ている。

\*1 a) 板谷, 外島, 第22回ポ-ラロ討論会要旨集, P39 (長野); b) Chem. Phys. Letters 投稿中

\*1 a) Mataga, et al., Chem. Phys. Letters, 14, 563 (1972); b) Mataga, "The Exciplex", p113, Academic Press (1975)

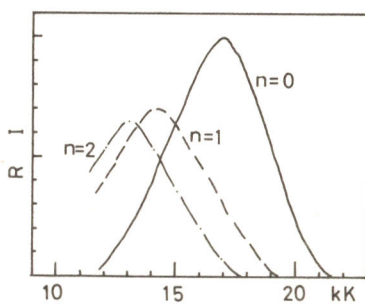


Fig. 1 ECL spectra in AN.


東北大学工学部 板谷 謹悟, 川合 幹夫, 外島 忍

1. 目的: 溶媒和電子が電子供与体そのものになる電解化学発光を初めて見い出して以来<sup>\*</sup>, その現象が電解化学発光にとりて極めて興味あるものであるに限らず, 分子あるいは分子イオンの光励起過程にとりても重要と考えられ, 多数の化合物について検討を続けて来た。ここでは新たに見出した系を加え, 総括的に述べる。

2. 結果及び考察: a) 解離電子移動反応を伴う電解化学発光; 検討を行, た化合物の一覧を Table に示した。ここで示した化合物はいずれも次式に示す様な反応機構に従, て, それぞれのアニオンの励起一重項状態が生成するものと考えられた。



解離反応(式(1))によ, て生成する中性ラジカル(Ar·)と溶媒和電子(e<sub>s</sub><sup>-</sup>)間の電子移動反応(式(2))によ, て直接アニオンの励起一重項が生成する過程が主な機構であり, T-route はあまり重要な過程ではないものと思われる。

上述した系で脱離基はいずれの場合もトシル基かフロル基であった。さらに新たに見出した系はジアリールジスルフィド<sup>1)</sup>のラジカルである,  と溶媒和電子間の電子移動反応によ, て起る電解化学発光である。発光スペクトルはチオレートアニオンのケイ光とほぼ一致しており, 次の反応機構に従, てチオレートアニオンの励起一重項状態が生成するものと思われる, この場合,



解離反応(式(3))はホモリナ

ックに起り, 発光体の減少は原理的に起らないものと考えられる。

b) 芳香族アミンラジカルカチオンと溶媒和電子による電解化学発光; テトラメチル-p-フェニレンジアミン(TMPD)のラジカルカチオンと溶媒和電子間の電子移動反応は, 上述の系よりもさらに単純であり, 固体マトリックス中の再結合発光との関連で興味あるものである。

さらに数種のアミンに

$$\text{TMPD}^{\cdot+} + e_s^- \longrightarrow {}^1\text{TMPD}^* \text{ or } ({}^3\text{TMPD}^*) \quad \dots (5)$$

ついての検討を行, ている。

3. まとめ: 溶媒和電子と電子受容体間の電子移動反応によ, て起る励起状態の生成は多数の組み合わせで見い出され, 電解化学発光の典型的な一つの系として見事な出来た。発光の量子収量の決定も現在行, ている。

\* Itaya, Kawai and Tashima, Chem. Phys. Letters, 42, 179 (1976)

The Flinders Univ. South Australia J.O'M. Bockris  
三菱油化(株) 応用研究所 魚崎 浩平

半導体/溶液界面での電気化学反応速度に及ぼす光の効果については最近精力的に研究されている。しかし、それに関する理論的取扱いは余り報告されておらず、しかもその殆んどは半導体内プロセスに及ぼす効果のみを取扱っており、半導体/溶液界面での電子の授受プロセスについては考察していない。

我々は既に金属/溶液界面での水素発生反応に及ぼす光の効果について Gurney の量子力学的取扱い<sup>(1)</sup>に従って解析し満足すべき結果を得ている。<sup>(2)</sup>

今回はその方法を p 型半導体/溶液界面での水素発生反応に応用し実験結果との比較を試みた。

式(1)で示される電気二重層での電子移動が反応律速であると仮定しに。



この場合カソード電流  $i_c$  は式(2)で与えられる。

$$i_c = e_0 \frac{CA}{\tau} \int_0^{\infty} N(E) W(E) G(E) dE \quad (2)$$

ここで  $e_0$  は単位電荷、 $N(E)$  は単位時間、単位面積あたり半導体内部から半導体表面に到達するエネルギー  $E \sim E + dE$  の電子の数、 $W(E)$  はエネルギー  $E$  でのトンネル確率(式(3))、 $G(E)$  はエネルギー  $E$  での受容体  $H_3O^+$  の分配関数(式(4))である。

$$W(E) = \exp \left\{ -\frac{\pi^2 l}{h} \sqrt{2m(U_{max} - E)} \right\} \quad (3)$$

$$G(E) = \exp \left\{ -\beta (\Delta H(e) - E) / RT \right\} \quad (4)$$

p 型 GaP について  $i_c$  を以下の 2 つのモデルに基づいて電位の関数として計算した。

[モデル1]

励起された電子は、そこでのエネルギー  $E$  を保ってエヌ表面に到達し、 $H_3O^+$  イオンに移動する。フラットバンドポテンシャルでの二重層の電位降下は無視。

[モデル2]

励起された電子は、表面に到達するまでに格子振動等によりエネルギーを失ひ、表面での伝導体底のエネルギーで  $H_3O^+$  イオンに移動する。フラットバンドポテンシャルでの二重層の電位降下を電子親和力、エネルギーギャップ等の値から類推した。

モデル1によると、実験的にはみられたい電流-電位関係における明瞭な critical potential の波長伝存性がみられる。一方モデル2によれば、光電流の絶対値は実験値の 1/2 位であるが実験結果によく似て電流-電位関係が得られた。この事からモデル2の方がより実際に近いものと思われる。

(1) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. (London), 134A, 137 (1932)

(2) J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan and K. Uosaki, J. Res. Inst. for Cat., Hokkaido Univ., 24, 1 (1976)

目的: Hydrodynamically Modulated Rotating Disk Electrode (HMRDE) は原理的には対流  
 拡散に関する電流のみを検出する装置であるがその後の理論的展開\*によりこの電極を用  
 いれば通常の回転ディスク電極 (RDE) では得られない速度論的情報が得られることが明ら  
 かにされた。たとえば反応電流や接触電流などがより容易にしかも高感度で測定すること  
 ができる。本研究はこの HMRDE を、典型的な反応電流を与える弱酸からの水素発生反  
 応に適用したもので、従来 RDE で行われてきた研究における限界電流の測定法の誤り  
 を指摘し、HMRDE により得られた情報をもとに、水素発生反応の先行反応である弱  
 酸の解離についての正しい解析法を得ることを目的としたものである。

実験: 本研究に用いた HMRDE の装置はタコメータを組み込んだ直流サーボモータ  
 を用いて構成されており回転数はタコメータの出力を帰還して制御してある。回転数は  
 Levich の式との対応上回転数の平方根に関して交流変調をかけて用いた。電極としては直  
 径 0.46 cm の白金ディスクをステンレス製シャフトにフタのチエポキシ樹脂でシールド  
 して用いた。測定はギ酸、酢酸、プロピオン酸について行ない、溶液は用いた酸の約 10 倍  
 のナトリウム塩で緩衝した 1 M 塩化カリウムを用いた。

結果: 図1は酢酸についての通常の RDE を用いて得られた電流電位曲線を示してい  
 る。図2はこれに対応する変調電流 ( $\Delta i_M$ ) および回転数変調に対する変調電流の位相のず  
 れ ( $\varphi$ ) を示している。図2で明らかのように変調電流はディスク電流とは全く異なり、その形  
 を与え、約 -0.8 V で極大を示したのち再び減少している。図1には酢酸を含まない場合の  
 back ground の電流を示している。この水素発生電流の立ち上りは酢酸溶液中での対応  
 する電流の立ち上りより 0.15 V も貴な電位へありその電位は変調電流の減少しはじめる電  
 位に一致している。この事実は図1でみられる限界電流は対流拡散によるのみ支配され  
 たものではなく、専ら電位領域では一部緩衝作用による接触電流が含まれていることを示  
 唆している。位相のずれの変化もこの事実を示している。以上のことから従来 RDE を用  
 いて行われてきた弱酸の解離に関する研究では僅かの限界電流を対象としていたことが明  
 らかにされる。 \* K. Tokuda and S. Bruckenstein, to be published.

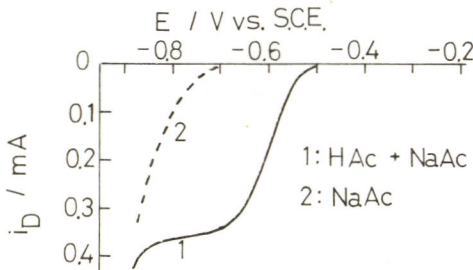


図1  $i_D - E$  curve for  $CH_3COOH$

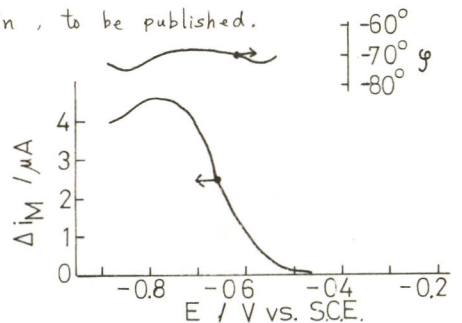


図2  $\Delta i_M, \varphi - E$  curve for  $CH_3COOH$

奈良工業高等専門学校 泉 生一郎  
大阪工業大学 大西 康幸

1. 有機化合物の電極反応に対する金属カチオンの添加効果に関する研究は、触媒効果あるいは反応過程の選択的效果を意図して行なわれてきた。筆者らも既報<sup>1)</sup>で、エタノールのアノード酸化に対する金属カチオン効果を検討し、 $Cd^{2+}$ について特に顕著な酸化促進効果を見出している。ここでは、さらに低級アルコール類について $Cd^{2+}$ の添加効果を調べ、同様な結果を得たので以下に報告する。

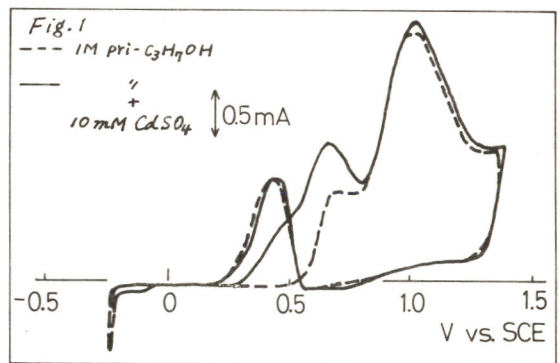
2. 電位走査法によるボルタメトリーおよび定電流法による電位-時間曲線の測定と、共に常法により行なった。電解セルにはガラススルターズ仕切、H型セルと、電極には作用極として $1.1\text{ mm}^2$ で長さ $10\text{ mm}$ の白金線を、対極として平滑白金板を使用し、電極電位はすべて飽和甘汞電極基準で記録した。また、基礎液として $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ を用いた。

3. 各種低級アルコール類のアノード酸化に対する $Cd^{2+}$ ( $CdSO_4$ )の添加効果を検討し、主として以下の結果を得た。(1)第一級のアノード酸化電流は、エタノール、プロパノールおよびブタノールの各 $1\text{ M}$ 溶液に $10\text{ mM CdSO}_4$ を添加することにより、サイクリックボルタメトリーのアノード走査において、 $0.6 \sim 0.8\text{ V vs. SCE}$ で見られる第一段ピーク電流が増大し、またこの電流ピークに明瞭な前置波電流が観測された。Fig-1にプロパノールについての結果を示したが、 $CdSO_4$ の添加による電流-電位曲線への影響が典型的に現われている。

(2)  $10\text{ mM CdSO}_4 / 1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  についてのサイクリックボルタメトリーで観測された $Cd$ の酸化電流はたかだか $40\text{ }\mu\text{A}$ と微小であり、その酸化電位は $0.3\text{ V}$ 付近であった。上記アルコール類の第一段アノード酸化電流および前置波電流の増大は必ずしもこの $Cd$ の酸化電位より貴な電位でのみ生じた。このことは第二級プロパノールにおいて顕著に見出された。すなわち、 $CdSO_4$ 未添加では約 $0.1\text{ V}$ から酸化電流を生じるが $CdSO_4$ の添加により、ピーク電流の立ち上がりは $0.3\text{ V}$ となり、そのピーク電流も未添加の場合の $3.5$ 倍となった。またカソード走査の約 $0.1\text{ V}$ まで見られる活性化電流も約 $0.3\text{ V}$ まで下りさく(すく)。このようなことから白金電極面に $Cd^{2+}$ の還元による $Cd$ が吸着すればアルコール酸化に不活性となるものといえる。(3)前置波電流は $CdSO_4$ の添加により、新たに生じたものではなく、むしろ未添加においても見出し得るものが増大し明瞭になったと考えられる。

(4) 以上の結果にアノード酸化電流量および定電流法による電位-時間曲線の測定からも検討を加え、解離吸着したアルコールの残基が $Cd^{2+}$ の存在下で脱離しやすく酸化が促進されるものと推定した。

1) 泉, 大植, 吉田, 電化第42回大会講演要旨集, P. 2 (昭50年4月)





広島大学工学部 木谷 皓, 森脇 信二, 佐々木 和夫

1. 有機化合物の電解酸化における一次生成物はその一電子酸化体(多くの場合カチオンラジカル)であると考えられている。この中間体を安定に存在させる事は電極反応のキネティクスやメカニズムの研究において重要である。本研究では、芳香族化合物のカチオンラジカルを例にとり、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、プロピレンカーボネイト(PC)、アセトニトリル(AN)、ニトロメタン(NM)及びジクロルメタン(DCM)の5種の溶媒中でその反応性を調べ、得られた結果と溶媒のドナー数との関係を検討した。

2. 測定方法はサイクリックボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリーを用いた。セルは通常のH型を用い、動作極には白金線、対極には白金板を用いた。参照電極には各々の溶媒で作製したカロナル電極又は銀線を用い、支持電解質には0.1Mの $(Et)_4NClO_4$ 又は $(But)_4NClO_4$ を用いた。測定温度は25℃とした。各溶媒中での電位及び反応電子数の変化を調べるための基準物質としてはフェロセン-フェリシニウムイオン系を用いた。

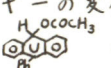
3. 次に述べる4つの項目について溶媒効果を測定し、ドナー数との関係を検討した。

(1) ハイドロキノンジメチルエーテルの酸化電位

(2) p-フェニルアントラセンカチオンラジカルとアセテートイオンとの反応

(3) p-フェニレンジアミン(PDA)カチオンラジカルの不均化反応

(4) トリフェニルアミンカチオンラジカルの二量化反応

(1) については、金属イオンの還元反応の場合とは異なり、各溶媒中での $E_{p2}$ は約0.9V (vs.  $E_{p2}$  Ferrocene)と一定の値となった。これは芳香族化合物の様な比較的大きな分子においては溶媒和エネルギーの変化が小さい事を示す。(2)については、アセテートイオン共存下で観測される  の酸化に基づく前置波のピーク電流値を比較した結果、DMFを除いて溶媒のドナー数の序列と一致した。DMF中では溶媒との反応が大きな割合を占めるために、前置波のピーク電流値はドナー数から予想されるより小さな値となる。

(3) については、 $PDA \rightleftharpoons PDA^+$  及び  $PDA^+ \rightleftharpoons PDA^{2+}$  の各々の反応の $E_{p2}$ の差より求めた不均化反応の平衡定数( $K_{disp} = [PDA][PDA^{2+}] / [PDA^+]^2$ )は $10^{-9}$ 前後の値となり、溶媒のドナー数が小さい程小さくなる傾向を示した。但し、DMF及びDCM中では $PDA^{2+}$ の還元波が観測されなかったため、この2種の溶媒中での $K_{disp}$ の測定値はやや信頼性に欠ける。(4)については、クロノアンペロメトリーより求めた速度定数はDCM中での値を除き、溶媒のドナー数の序列と一致する。DCMがそのドナー数から予想される程カチオン種を安定化しない事は $PDA^{2+}$ の還元波が観測されなかった事実からもうかがえる。この事を更に確かめるためにナフタセンカチオンラジカルの寿命を測定したが、二量化反応の場合と同様の傾向を示した。以上の結果より、カチオンラジカルの反応性に及ぼす溶媒の効果はDCMを除き溶媒のドナー数で説明できる。なお、用いた溶媒の中でカチオンラジカルの安定化に最も適した溶媒はNMであった。

徳島大学工学部 松井 弘, 横田 雅和, 寺沢 敏夫, 久野 武夫

1. 定電流パルス法によって平滑白金電極への酢酸の吸着量が測定できることを確め、エタノールと酢酸を含む過塩素酸溶液中でのエタノールの酸化におよぼす酢酸の影響を検討する。

2. 前電解によって精製した1M過塩素酸溶液を基礎液とし、作動極としては、ラフネスファクターが約1.5の白金ビード電極を用いた。エタノールの酸化電流および吸着物の表面被覆率の測定は、1.4Vと-0.01Vの周期的な洗浄パルス電極にかけた後、定電流で測定した。電位は測定溶液中での可逆水素電極に対する値で示す。

3. 酢酸の単独吸着: 酢酸を吸着させた平滑白金電極にカソードイックな定電流パルスをかけ、水素を析出・吸着させた。この吸着水素量は、酢酸が吸着していない場合の飽和水素吸着量  $sQ_H$  と同じであったから、吸着した酢酸の量は水素共析出法によって測定できない。しかし、エタノールと酢酸が同時吸着している時のエタノールの表面被覆率はこの方法で測定することができる。一方、酢酸を吸着させた電極にアノードイックな定電流パルスをかけると、酸素ガスが発生する以前に、酸素の吸着に相当する電位の停滞だけが現われる。この時、全酸素吸着量  $\tau Q_0$  は、パルスの電流密度が  $0.025 - 1.5 \text{ A/cm}^2$  の範囲で一定であり、酢酸が吸着していない場合の飽和酸素吸着量  $sQ_0$  より小さい。吸着した酢酸の表面被覆率  $\theta_A$  は次式で表わされる。

$$\theta_A = (sQ_0 - \tau Q_0) / sQ_0$$

吸着した酢酸の表面被覆率  $\theta_A$  は、水素吸着領域の電位から電位の増加と共にほぼ直線的に増加し、約0.8~0.9Vで極大となり、それ以上の電位では減少する。吸着電位が0.8V以下でかつ酢酸の濃度が0.3M以下の場合には、酢酸の等温吸着挙動はTemkinの式に従い、この式の不均一因子は18.1である。この値は、中性分子の吸着に対する値としては大きく、アニオンの吸着に対する値に匹敵する。

酢酸とエタノールの同時吸着: この場合の全酸素吸着量は次式で表わされる。

$$\tau Q_0 = \tau Q_0^{\text{ox}} - N_E \cdot \theta_E \cdot sQ_H$$

ただし、 $\tau Q_0^{\text{ox}}$  は吸着物の全酸化電気量、 $\theta_E$  は吸着したエタノールの表面被覆率、 $N_E$  は吸着したエタノールを酸化する時に放出される、単位吸着サイトあたりの電子数であり、 $N_E \cdot \theta_E \cdot sQ_H$  は吸着したエタノールの酸化電気量に相当する。酢酸と0.3Mのエタノールを含む溶液中での酢酸の等温吸着挙動も又、見かけ上Temkinの式に従う。しかし、式中の電位頂の値は酢酸単独の溶液の場合より0.2~0.4だけ小さい。一方、吸着したエタノールの表面被覆率は、溶液中の酢酸の濃度よりむしろ、吸着した酢酸の表面被覆率の増加と共に減少する。この混合溶液中でのエタノールの酸化電流は、吸着した酢酸が電極表面に存在することによって著しく減少する。

山口大学工学部 松田好晴、二羽一  
スカイ化学 矢野 公孝、中川 勝太、迫田直一

1. 2,3-ジメチルニトロベンゼンをエタール-水-硫酸系浴中で、黒鉛、Taなどと電極に用いて電解還元する際の電位-電流の関係を測定し、これらの結果を定電位電解の還元の際に得られる生成物の分析結果と対照して、この還元電極反応の機構を考察した。

2. 実験に用いた電解槽は、イオン交換膜で隔てた3室式のもの(カソード室液:100ml)あるいはガラスフィルターで分離したH型セル(カソード室液:30ml)を用いた。電解条件はTable.1に示す。電位-電流の関係は、定常法及び電位走査法により測定した。同時に定電位電解も行ない、その際には、生成物の分析を主としてガスクロマトグラフィーで行なった。

3. Table.1に示す電解条件で定常法により測定した電位-電流曲線とFig.1に示す。Fig.1-(a)では、約-1.0V、約-1.4V、-2.0~2.6V付近で曲線上に平坦部あるいは、シールド部が認められた。Fig.1-(b)及びFig.1-(c)では、実験条件の相違から曲線の形は異なっている。すでに報告した定電位電解の結果によれば、2,3-ジメチルニトロベンゼンの電解還元により、2,3-ジメチル-4-エトキシアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,3-ジメチルアミノフェノールの生成が認められているが、生成物の定量分析結果と対照して考察したところでは、アミノ化、アミノフェノール化反応は、陰極電位が-1.8Vよりも貴な電位で進むことがわかり、エトキシ化は実験した電位領域(-4.0~+1.0V)においては電位が早である方が効率よく反応することが明らかとなった。

Fig.2は、Table.1の条件No.1において、この電位領域で電気化学的に安定なテトラヒドロフランをEtOHに混合して、電位走査法による電位-電流曲線のEtOH濃度依存性を調べたものである。この結果定常法で、約-1.4V、-2.0~2.6Vで起こる還元反応に対応すると考えられる2つの可逆反応の電流ピークが-1.8V、-2.9V付近に認められた。この2つのピークは、EtOH濃度の影響を強く受け、エトキシ化と関連する電気化学的還元が、これらの電位で進行することが明らかとなった。

Table.1 電解条件  
(2,3-ジメチルニトロベンゼン 0.05 mol)

条件 実験	浴組成		電極	
	EtOH-水	硫酸	陰極	陽極
No.1	9 : 1	2%	黒鉛	黒鉛
No.2	10 : 0	2%	黒鉛	白金
No.3	10 : 0	2%	Ta	

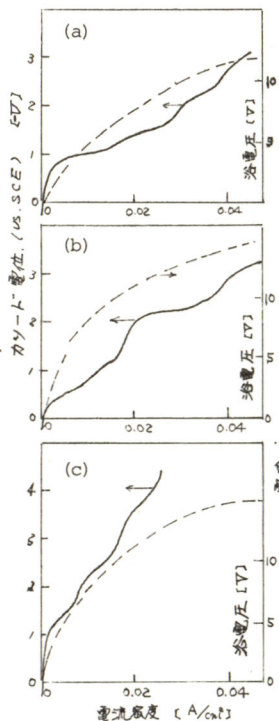


Fig.1 定常法による電位電流曲線

- (a) 実験 No.1
- (b) 実験 No.2
- (c) 実験 No.3

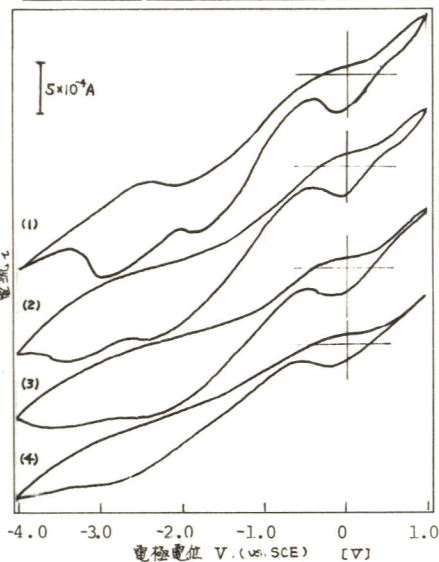


Fig.2 循環電位走査法による電位電流曲線

	EtOH	THF	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
(1)	9	0	1	2%	
(2)	5	4	1 (Wt%)	2%	
(3)	3	6	1 (Wt%)	2%	
(4)	2	7	1	2%	

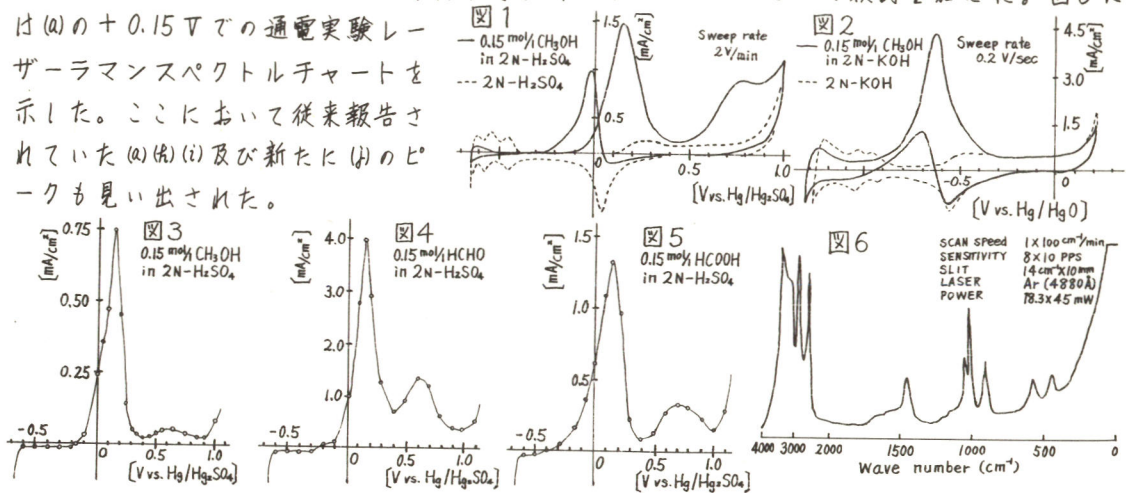
同志社大学工学部 越賀章年, 田坂明政, 山下正通

《目的》アルコール類のアノード酸化反応に関する研究は過去において数多くなされているが、その反応様式は複雑であり種々の条件により異なった結果をもたらしている。本研究においては平滑白金板を用いて、定電位実験法並びにサイクリックボルタムメトリーによる電位-電流曲線の作製と、分析にはレーザーラマン分光分析器等を併用させることによって、この酸化反応についてより詳細な検討を行なうことを目的とした。

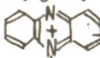
《方法》ガラス製の分離型電解槽を用い、陽極には静止及び回転型の平滑白金電極、陰極には平滑白金板を使用した。定電位実験の際には毎回硝酸洗浄脱脂水洗し、スweep処理をした。またサイクリックボルタムメトリーは硝酸脱脂洗浄後行なった。試薬は市販特級をそのまま使用し、 $N_2$ ガスによって脱酸素させて調製した。支持塩としては $2N-H_2SO_4$  (参照電極: 硫酸第一水銀電極)、 $2N-KOH$  (参照電極: 酸化第二水銀電極)を使用した。実験はすべて $30 \pm 1^\circ C$ に保った恒温槽中で行なった。分析に関しては各電位において通電実験させた電解液をレーザーラマン分光分析器等にかけて行なった。

《結果》試薬としては(a)メタノール、(b)エタノール、(c) $n$ -、(d)iso-プロパノール、(e) $n$ -、(f)iso-、(g)tert-ブタノール等のアルコール類及び予想生成物としての(h)ホルムアルデヒド、(i)ギ酸、(j)ギ酸メチルを用いた。まず図1に $2N-H_2SO_4$ 中での、図2に $2N-KOH$ 中での(a)のスweep法による結果を示した。(b)(c)(e)(f)についても(a)とほぼ同様の波形を描いた。

しかし(d)は他のアルコール類とは異なりアセトンを生じ、(g)はピーク電流が観察されず反応しなかった。またこれらのピーク電流値は、回転電極実験よりこの条件下では拡散支配になっていなかった。図3, 4, 5にはそれぞれ(a)(h)(i)の定電位実験による電位-電流曲線を示したが、これとこれらのスweep法による実験結果等より、この条件下での酸化反応に関しては、白金上への酸素(a)(h)(i)  $CO_2$ 等の吸着を考慮する必要があることが判明し、これについてレーザーラマン分光分析器等も併用させることによって検討を加えた。図6には(a)の $+0.15V$ での通電実験レーザーラマンスペクトルチャートを示した。ここにおいて従来報告されていた(a)(h)(i)及び新たに(j)のピークも見い出された。



日本女子大学 中村 節子、桜井 泰子  
早稲田大学 吉田 正

1. 目的 これまで水溶液およびDMF溶液中における、フェナジンおよびその置換体の水銀電極上での電気化学的挙動を考察して来た。今回はフェナジン核窒素の置換体のフェナジニウムカチオン  R についてそのポラログラフ的還元挙動を水溶液およびDMF溶液中において R 検討した。試料はフェリサフラニン(I), ニュートラルレッド(II)および5-メチルフェナジニウムメチルスルファート(III)を用いた。

2. 実験 DMF溶液中のポラログラフィーには支持塩として 0.1 M (Et)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> を用い、対極には飽和カロメル電極を使用した。水溶液はbritton robinson 広域緩衝液を用い、常法どうりポラログラムを記録した。またサイクリックボルタンメトリーはNF回路製発振器(FG-1218), nichiya kenki 製ポテンシヨスタットを使用し、記録は横河製X-Yレコーダーを用いた。試料極はHMDEを使用し、試料および試薬は市販のものを用いた。すべての測定は室温でこない、溶存酸素除去には窒素ガスを使用した。

3. 結果 DMF溶液中で(I)および(II)は分離した3段波を示した。その最も貴側の波は(II)のアニオンである塩基イオンの反応と考えられる。中間の波(第1波)はカチオンへの1電子付加、最も卑側の波(第2波)は2電子目の付加反応に相当すると思われる。(III)は1電子波高の2段波を示したが、種々の試薬を加えたときの挙動からその貴側の波が上述の第1波に、卑側の波が第2波に対応すると考えられる。これらの第1波は(I), (II)および(III)の中性ラジカルの生成反応と思われすが、フェナジン母核のアニオンラジカル生成反応の電位より可成り貴側に移行している。この第1波と第2波は電位が0.2V以上分離し、DMF溶液中にプロトン供与体として水、フェノール、安息香酸を添加したときの挙動およびサイクリックボルタンメトリーの結果から、これらの中性ラジカルは比較的安定と推定される。過塩素酸を添加すると、第2波が減少し、その減少分だけ第1波が増加して、1当量の酸の添加によって完全に第2波が消失し、第1波に置換した。これらのことからDMF中での還元反応には2電子および1コのH<sup>+</sup>が関与することが認められた。

水溶液中では(I)および(II)はすべてのpHにおいて、2電子波高の1段波を示した。フェナジンおよびその置換体は強酸性水溶液中で、DMF中と同様にセミキンを生成することが認められているが、(I)および(II)はそのような挙動を示さなかった。(III)のポラログラムは、pH 2以下で明確な2段波に分離した。水溶液中における半波電位のpH依存性の測定から、(I)および(II)は酸性側で3コのH<sup>+</sup>が、(III)では1コのH<sup>+</sup>が電極反応に関与することが認められた。(I)および(III)では置換基として2コの、アミノ基またはジメチルアミノ基を持ったため、還元体ではこの置換基にH<sup>+</sup>付加が起るものと推定される。また、アルカリ性では(I)および(II)は1コのH<sup>+</sup>が、(III)では2コのH<sup>+</sup>が関与すると考えられる。

山形大学工学部 菅原 陸郎, 加藤 礼子, 佐藤 誠

目的 演者らはさきにテトラヒドロフラン水溶液の電解酸化について報告した。今回は鎖状エーテル類について同様の実験を行ない、エーテル類水溶液の陽極反応を明らかにすることを目的とした。

方法 実験は主にマクロ電解の生成物を分離、定量することを目的とした。電解は2M HClO<sub>4</sub>にエーテル類を溶解し、白金電極(5×4cm)を陽極として定電流で行なった。エーテル類には、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルおよびメチルプロピルエーテルを用いた。分析はガスクロマトグラフィー およびアルデヒドについてはヒドロキシリブミン硫酸塩法によるアルカリ滴定により行なった。また、ニ、ミの分極挙動を測定し、反応経路を考察した。

結果 エーテル類の電解生成物は主にアルコールおよびアルデヒド(またはケトン)で、この他にエステルおよびカルボン酸がみとめられた。カルボン酸の生成はアルコール、アルデヒドがさらに酸化されたものと考えられる。表に、結果の一部を示した。

Marieらはジエチルエーテルを含む過塩素酸水溶液の電解酸化を行ない、エーテルの加水分解により生成したアルコールが酸化されてアルデヒドが生成すると考察している(C.A. 24, 25(1930))。しかるに、本実験条件では、エーテルの加水分解および陽極での酸素の発生はみとめられず、エーテル自身が陽極で放電しているものと予想される。

また、これらのエーテル類を過塩素酸塩を支持塩として含水アセトニトリル中で電解すると、アルコール、アルデヒド(またはケトン)の他にN-アルキルアセトアミドおよびジエチルアセタール(ジエチルエーテルの場合)の生成がみとめられた。このことは、中間にアルキルカチオンの生成を示すものと考えられる。さらに、白金電極上での分極曲線は過塩素酸単独の場合より卑になり、陽極ではエーテルが直接放電していることを確認した。これらの結果より、アルコールの生成はカチオンを経由するものと考えた。

表 マクロ電解における生成物

エーテル	電流密度	電気量	生成物 (mol/Fr)		
			アルコール	アルデヒド	カルボン酸
ジエチルエーテル	2.5 A/dm <sup>2</sup>	0.56 Fr	0.362 <sup>*1</sup>	0.170 <sup>*4</sup>	0.075 <sup>*7</sup>
ジイソプロピルエーテル	"	"	0.357 <sup>*2</sup>	0.410 <sup>*5</sup>	0.0103 <sup>*8</sup>
エチレングリコールジメチルエーテル	"	"	0.206 <sup>*3</sup>	0.450 <sup>*6</sup>	0.0297 <sup>*9</sup>

\*1 エチルアルコール, \*2 イソプロピルアルコール, \*3 エチレングリコールジメチルエーテル

\*4 アセトアルデヒド, \*5 アセトン, \*6 ホルムアルデヒド, \*7 酢酸, \*8 酢酸およびギ酸, \*9 ギ酸

芝浦工業大学工学部 平野克比古, 伊徒孝一, 監物正視, 山形静夫  
川野一忠, 浅見雄作, 高木亮一郎

Co(II)やMn(II)等の金属イオンによるトルエン誘導体の酸化反応については 神谷らによる一連の研究により、酢酸溶液中では可逆的一電子移行過程を経て側鎖のメチル基が酸化されることが報告されている<sup>(1)</sup>。また電解によるこれらの化合物の酸化も同じような機構を経て進行することが報告されている<sup>(2)</sup>。酸化生成物として、酸化条件に応じてアセトキシ化合物、アルコール、アルデヒド、酸、等が生成する。本実験では、トルエン誘導体の一つである *p*-tert-Butyltoluene (以下 BT と略) より *p*-tert-Butyl benzaldehyde (以下 BAL と略) を電気化学的に効率良く生成することを目的とした。

実験: 酢酸, 酢酸ナトリウム, 酢酸コバルト(II), 過塩素酸ナトリウム (以上和光純薬) および BT (扶桑化学) 等の試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。実験①では、H型電解槽に酢酸コバルト(II)と酢酸ナトリウムを含む酢酸溶液を陰陽両極室に 60 ml づつ入れ、両極とも平滑白金板 (1×1 cm<sup>2</sup>) を用いて窒素気流下で定電流電解した。電解終了後陽極液に BT を加え、恒温槽中、窒素気流下で反応させた。実験②では、BT (0.1 M) の酢酸溶液に、支持電解質の過塩素酸ナトリウム (0.5 M) を加え、H型電解槽で両極とも平滑白金板 (1×1 cm<sup>2</sup>) を用いて窒素気流下で電解した。電解は定電流および定電位で行ない、参照電極には、[酢酸ナトリウム/水銀/水銀電極]を使用した。実験①②とも有機生成物はガスクロマトグラフで分析した。

結果および考察: 実験①で、電解で生成した Co(II) は BT との反応により減少し、BAL および *p*-tert-Butylbenzylalcohol 等が生成した。Fig. 1 に示すように、トルエンの酸化速度に対し神谷らの与えた式<sup>(1)</sup>  $\theta^{-1} \ln \theta = k_{obs} [RH] t + Const$

$$\left( \text{ここで } \theta = \frac{[Co(II)]}{[Co(II)] + [Co(III)]} \right)$$

がこの場合も適用できることから、BT も同様の反応機構で酸化されると考えられる。実験②の BT の直接電解において、定電流電解では BAL は通電量に比例して生成するが、通電量が多くなると直線からずれてくる。同時に *p*-tert-Butyl benzoic acid が増加することが認められた。直線部分より求めた BAL の電解効率は 5 mA/cm<sup>2</sup> および 2.5 mA/cm<sup>2</sup> で約 5% であった。Fig. 2 に定常法により求めた電位～電流曲線を示す。1.35 V における定電位電解の結果、BAL の電解効率は約 10% であった。

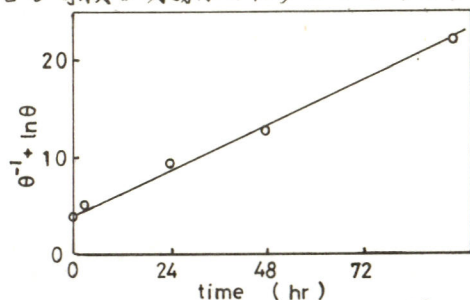


Fig. 1  $\theta^{-1} \ln \theta$  vs. reaction time at 20 °C.  $(RH)_0 = 0.3 M$

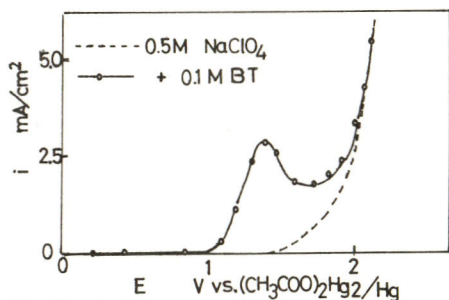


Fig. 2  $i \sim E$  curve for BT.

(1) 例えは、K. Sakota, Y. Kamiya, N. Ohta., *Can. J. Chem.*, **47**, 387 (1969), (2) J. Ebersson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4669 (1967).

# A 309 0-7タル酸の電解還元機構

東京工業大学総合理工 水谷 文雄, 佐藤 則雄, 関根 太郎

目的) 化学反応を伴う種々の電極反応系について、ポーラログラムの理論式を検討し、それらの結果を適用して、0-7タル酸の電極還元機構を明らかとすることを目的とした。

実験) 0-7タル酸のポーラログラムを測定し、主に半波電位と pH との関係について詳細に検討した。通常、測定温度  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、イオン強度 1.0 とした。

結果) (1) 還元波は  $\text{pH} < 4$  の領域で観測され、このいずれの領域においても、波形解析値は、 $-29 \text{ mV/div}$  となった。このことから、電極反応過程には、可逆な電子授受が含まれるものと考えた。一方、限界電流の解析結果から、遊離酸へのプロトン付加反応が先行反応として存在することをすでに明らかとしており<sup>1)</sup>、かつ全反応が非可逆であることから、この反応過程を、先行反応の他、非可逆な後続反応を含む CEC 機構であるものと考えた。

(2) 半波電位と pH との関係は、 $\text{pH} < 3$  で  $-59 \text{ mV/pH}$ 、 $\text{pH} > 3$  で約  $-30 \text{ mV/pH}$  となった。

(3) 上記条件を満足する反応機構として、次式



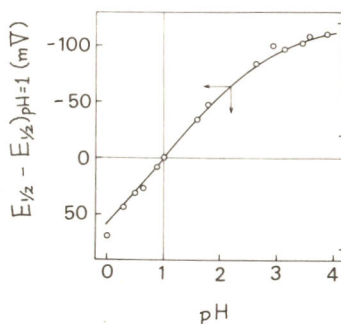
を考えた。但し、ここで、R,  $\text{RH}^+$ ,  $\text{RH}_2$  は、それぞれ遊離0-7タル酸、0-7タル酸のプロトン付加体、および遊離ジヒドロ7タル酸を表わす。

後続反応 [1-3] は非可逆であることから、この平衡定数  $K'$  を小さいものと考え、かつサイクリックボルタングラムの結果などから、後続反応速度定数  $k'$  は極めて大きいものと考えられた。また、0-7タル酸およびジヒドロ7タル酸につき、それぞれの遊離酸と一価アニオンとの平衡を考慮し、先に発表した CEC 機構に関する一般式<sup>2)</sup> を変形し、次式を得た。

$$E_{1/2} = E_{1/2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{[\text{H}^+]^2 + 2.17 \times 10^{-4} K([\text{H}^+] + K_{a1})\}([\text{H}^+] + K_{a1})}{K' \{[\text{H}^+]^2 + K([\text{H}^+] + K_{a1})\}} \quad [2]$$

ただし、ここで、 $K_{a1}$ ,  $K_{a1}'$  はそれぞれ0-7タル酸、ジヒドロ7タル酸の解離定数を表わす。

(4) [2]式よりの計算値と実測値を比較したところ、この両者は、上図に示すように極めて良く一致し、0-7タル酸の電解還元機構は、[1-1] ~ [1-3] 式で示される通りであることが明らかとなった。



1) 水谷, 佐藤, 関根; 電気化学協会第42回大会講演(1975), 電化, 44, 192 (1976)

2) 水谷, 佐藤, 関根; 日本化学会第35回大会講演(1976)

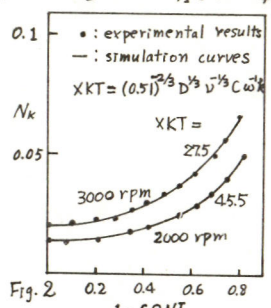
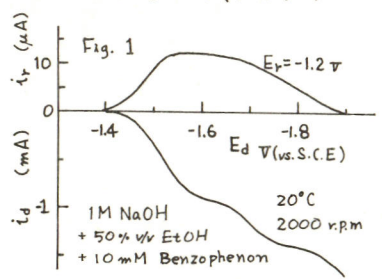


東京工業大学総合理工 谷口 功, 関根 太郎

1. 目的 回転Ring-Disk電極(RRDE)による有機電極反応の研究は有機溶媒中で主に白金電極を用いて行なわれてきた。一方水溶液系は実験上の取扱いが容易であり、RRDE法の水溶液系への拡張によって多くの情報が得られるにもかかわらず電極材料の問題などから比較的研究例は少ない。演者らは水溶液系での有機電極還元反応を検討するため、簡便な白金RRDEに水銀を被覆する方法を提唱し、この電極を用いて一例としてアルコール性アルカリ水溶液中でのベンゾフェノンの還元反応における後続二量化及び不均化反応について速度論的検討を行ない、従来の研究の不備な点を明らかにするなど新知見を得たので報告する。

2. 方法 定電位電解及びRRDEシステム(厚膜計測製)を用いたボルタモグラムの測定を行った。後続二次反応速度はBardらの方法<sup>3,4)</sup>に基づいて電子計算機によるDigital simulation法によって解析した。

3. 結果 Fig.1は水銀を被覆したRRDEによるボルタモグラムの一例である。Disk電極でのオージェ波に対して、Ring電極電位が-1.4Vより貴な電位領域ではRing電極で酸化波が検出された。これはDisk電極でのオージェ波に対して  $\phi_2(\text{C}=\text{O} \frac{\text{at disk (+e)}}{\text{at ring (-e)}} \phi_2\dot{\text{C}}-\text{O}^-)$  の反応が進行していることを示している。捕提率  $N_k$  は電極の回転数の増大に伴い急激に増加した。そこで後続化学反応速度を検討するため、 $N_k$  と  $\text{CONI} (= i_d/i_{d,e}, i_d; \text{disk電流}, i_{d,e}; \text{disk層電流})$  の関係<sup>4)</sup> を求めた。 $N_k$  は  $1-\text{CONI}$  の増加について増大し後続二次反応によるアキソンラジカルの消滅を示したのと同様に二量化及び不均化反応について種々の反応速度定数に対するsimulationを行なった。At the disk;  $A + e \rightarrow B$ , At the gap;  $2B \xrightarrow{k_1} B_2$  (Dimerization  $d[B_2]/dt = k_1[B]^2$ ) and/or  $2B \xrightarrow{k_2} A + C$  (Disproportionation  $d[C]/dt = k_2[B]^2$ ), At the ring;  $B \rightarrow A + e$   $N_k$  と  $1-\text{CONI}$  の関係は二量化、不均化のいずれの反応の場合も同一で、実測値とsimulation結果とのcurve fitting法により求められる反応速度定数は  $k = k_1 + k_2$  の値を示す。一方、同一溶液組成での定電位電解による生成物の比は  $k_1$  と  $k_2$  の比を示すことから-1.5Vで定電位電解を行なった電解中、電解液はアキソンラジカル生成を示す青色の着色がみられ、生成物はベンズヒドロロール及びベンズヒナロールである。得られた生成物の比(ベンズヒドロロール/ベンズヒナロール = 1.8)とsimulation法で求めた  $k$  の値から、1M NaOH + 50% v/v EtOH 中の二量化反応及び不均化反応のみわけの速度定数としてそれぞれ、 $2.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $3.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  を得た。また、 $\text{Na}^+$  濃度の反応速度に及ぼす影響から、本実験条件下での二量化は  $\phi_2\dot{\text{C}}-\text{O}^- + \phi_2\dot{\text{C}}-\text{O}^- \cdot \text{Na}^+ \rightarrow \text{dimer}$  である事が示された。



References  
 1) L.N. Nekrasov, A.D. Korusen, *Elektrokhimiya* 5 539 (1968)  
 2) A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* 59 2038 (1963)  
 3) K.B. Prater, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 117 207 (1970)  
 4) V.J. Pughisi, A.J. Bard, *ibid.*, 119 829, 833 (1972)  
 120 749 (1973)

# A311 バンズアルデヒドのポーラログラフ的還元挙動

東京工業大学総合理工 青木尚三, 関根太郎

目的) バンズアルデヒドの電解還元において、その主生成物であるヒドロベンツインとベンジルアルコールの生成比は、電解中に著しく変化することと報告されている。<sup>1)</sup> このような生成比の変化は、従来提唱されている反応機構では十分に説明し得ないため、ここでは、ポーラログラフ法により、反応過程に再検討を加えることとした。

方法) 強酸性～中性においてバンズアルデヒドのポーラログラムを測定し、波形解析および半波電位の濃度依存性を検討した。また、電解条件下で電流-電位曲線を測定し、半波電位の濃度依存性をポーラログラフの場合と比較した。

結果)

(1) 中性付近の2電流1段階の波形解析の結果は、温度の低下と共にこれら直線性を失い、かつその傾きは大きくなった。このことなら、Berzinsら<sup>2)</sup>のモデルを用い、ベンジルアルコールの生成反応はいわゆるconsecutive reactionによるものであることを確認した。

(2) 弱酸性中の2波の半波電位は、濃度の増加により卑にシフトした。この現象は、電解条件下の電流-電位曲線の測定においても見られ、そのシフトは、およそ1 mMあたり20 mV程度であった。

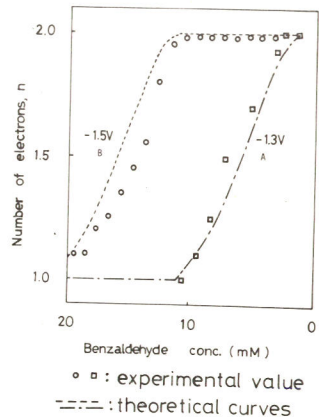
(3) この現象は、生成した中間体ラジカルが陰極の電位により電極表面に強く吸着し、一種の抵抗層被膜を形成するためであると推定した。また、この被膜は、原料バンズアルデヒド濃度の増加により増大するものと考えられることにより、定電位電解において両生成物の生成比が時間の経過と共に変化する理由を説明し得た。

(4) 上記のモデルに従えば、次式が成立する。即ち外部から設定する電位  $E_{applied}$ 、実際の電解電位  $E_{film}$ 、バンズアルデヒド濃度  $C$  (mM) とすれば、

$$E_{film} = E_{applied} + 0.02 C \quad (V \text{ vs. SCE}) \dots (1)$$

この式を用い、各濃度における  $E_{film}$  を求め、他がポーラログラムを濃度零に補外し、各  $E_{film}$  に対する波高から反応電子数を求め、電解結果と比較した。その結果右図に示すように、満足な一致を見た。

(5) 以上の結果を総合し、バンズアルデヒドの電解還元について、ある程度妥当性のある反応過程を推定することとなった。



1) 青木, 関根; 日本化学会第35回大会講演 (1976)

2) T. Berzins, P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5716 (1953)

熊本大学工学部 宮口 克二, 山口 博子, 安河内 一夫

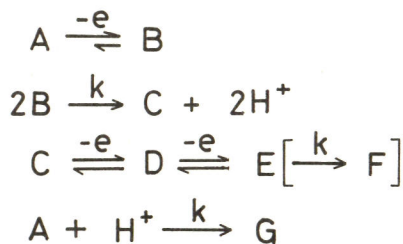
1. 芳香族アミン類は、電解酸化すると、一般に、二量化などの後続化学反応を伴う。そこで、二量化反応の研究の一環として、まだ報告のない 2-Aminofluorene について、アセトニトリル中での電気化学的挙動を CV 法、定電位電解法、回転ディスク電極 (RDE) 法、紫外・可視スペクトルなどを用いて検討を行なった。

2. 試料: 2-Aminofluorene (A), 支持電解質: NaClO<sub>4</sub>, 溶媒: CH<sub>3</sub>CN (AN)  
測定極: Pt-RDE (d=0.5, 2.96 mm), 対極: 水銀池, 参照極: 水銀吊下電極,  
電極回転数: 500~5000 rpm, 測定温度: 25.0 ± 0.2 °C

3. AN中での (A) の基本波形は Fig. 1 に示すように、1 回目の陽極掃引では酸化波 I<sub>a</sub>, II<sub>a</sub>, III<sub>a</sub> を生じ、折り返し再還元波として II<sub>c</sub>, I<sub>c</sub>, IV<sub>c</sub>, V<sub>c</sub> が生じ、さらに 2 回目の陽極掃引から IV<sub>a</sub> が現われた。この 2 回目の陽極掃引から I<sub>a</sub> より陰電位に IV<sub>a</sub> が生じることより、I 波は ECE 機構であると推定した。

過塩素酸添加を行なうと、プロトン付加物 (G) を生成した。

第 1 段階での定電位電解を行なうと、(A) の吸収が減少し、(G) と二量体の吸収と思われる 2 つの吸収が増加した。この電解による I<sub>a</sub> 波の電子数は、0.49~0.58 と小さく、このことからプロトン付加物 (G) の生成による (A) の消失を推定した。I<sub>a</sub> 波までの反応機構について以下のように推定した。



[ ] 内は電解中

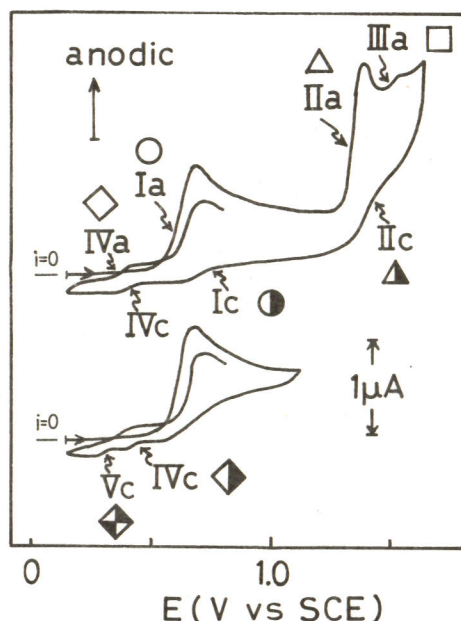
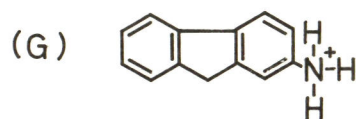
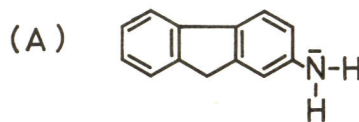


Fig 1 Cyclic voltammogram of A (A=1mM, SR=0.2V/sec.)



# A313 水溶液中での p-Oxybenzaldehyde の還元反応

熊本大学工学部 谷川 久, 山口 博子, 安河内 一天

1. p-Oxybenzaldehyde については、A. J. Allen<sup>1)</sup>が 2N-NaOH 溶液中での定電位電解により二量体の生成を報告しているが、その電気化学的挙動および pH 変化に伴う挙動の変化に関する報告は見られない。そこで、Britton & Robinson 緩衝液中における p-Oxybenzaldehyde の還元反応機構について、溶液中の pH を変化させ、ポラログラフィー、強制滴下水銀電極を用いた CV、および定電位電解等により検討した。

2. 試料: p-Oxybenzaldehyde, 緩衝液: B & R Buffer (pH 4~10), DME:  $\eta = 1.75$  ( $\tau = 5 \text{ sec.}$ ), 参照極: SCE, 測定温度:  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  で測定を行い、電解時には WE: 水銀電極 ( $4 \text{ cm}^2$ ), CE: 白金ラ線, RE: つり下げ水銀を使用した。

3. 試料のポラログラムは溶液の pH を変化させると Fig. 1 のように変化する。塩基性域での波高は酸性域でのそれの約 1.6 倍となった。またその時の半波電位  $E_{1/2}$  は、pH が増加するにつれて陰電位にシフトし、pH 6.5 からの第 2 波は陽電位にシフトし、塩基性域ではほとんど変化しなかった。従って酸性域では早いプロト付加が存在し、中性域でのラジカル種の安定性が考えられる。CV 法でもほぼ同じ傾向を示し、I. Shain<sup>2)</sup>らの理論より中性域での反応以外の 2 波に後続する化学反応の存在が認められた。一方、定電位電解により酸性域では 1 電子、中性域での波は 1.5 電子、第 2 波電解では 2 電子、および塩基性域では 2 電子の波が完全に消失する事を認めた。従って、酸性域では 1 電子還元で水プロトン付加後ラジカル同志のカップリングにより、二量体を生成することが推定される。中性域での波でも同様の反応系と見られるが、 $\alpha = 1.5$  より不均化反応によるベンゾルの再生が、第 2 波では中性ラジカルがさらに 1 電子還元で水プロトン付加してベンジルアルコールの生成が推定された。塩基性域でも 2 電子還元により、二量体ではなくベンジルアルコールの生成が推定される。以上の結果より次の反応系を推定した。

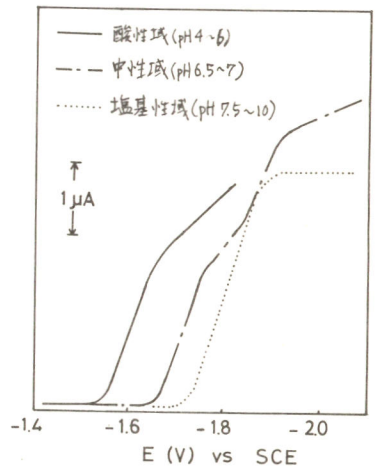
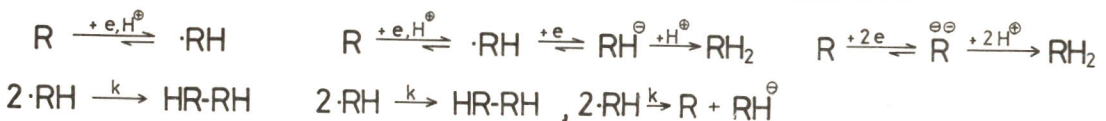


Fig. 1 各 pH 領域でのポラログラム

酸性域

中性域

塩基性域



1) A. J. Allen, J. Am. Chem. Soc., **22**, 3797 (1950)  
 2) I. Shain, Anal. Chem., **36**, 706 (1964)

A314 AN 中での Vanillin の酸化還元反応

熊本大学工学部 天目石 孝, 山口博子, 安河内一夫

1. Vanillin (3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde) は水溶液中での還元で2量体: ハイドロバニロインを生成することが報告されている<sup>1)</sup>。本報では非水溶媒アセトニトリル中での酸化および還元について、その電極反応機構を検討した。CV法、定電位電解等の手段により反応機構を、またクーロメトリーによって酸化反応における後続化学反応の速度定数を算出した。

2. 試料; バニリン, ハイドロバニロイン, 支持電解質; NaClO<sub>4</sub>, TBAP, 溶媒; アセトニトリル, 作極; 白金, 水銀, 対極; 白金, 水銀, 参照極; SCE, 測定温度; 25±0.3°C

3. バニリンのアセトニトリル中での酸化、還元のカイクリックボルタムグラムをFig.1に示した。

還元反応; 還元ボルタムグラム(0Vより陰電位側掃引)より1電子還元され後続化学反応の存在が、また水分添加時にE<sub>1/2</sub>が陽電位にシフトする事からプロトン付加の存在がわかり(A)→(B)→(C)の機構が推定された。定電位電解より還元電子数1が確認され、電解終了液のCV挙動とUVスペクトルの吸収ピーク(278nm)が同定用として合成したハイドロバニロイン<sup>1)</sup>の結果と一致した。この事から

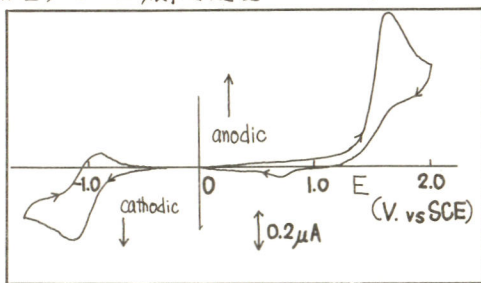
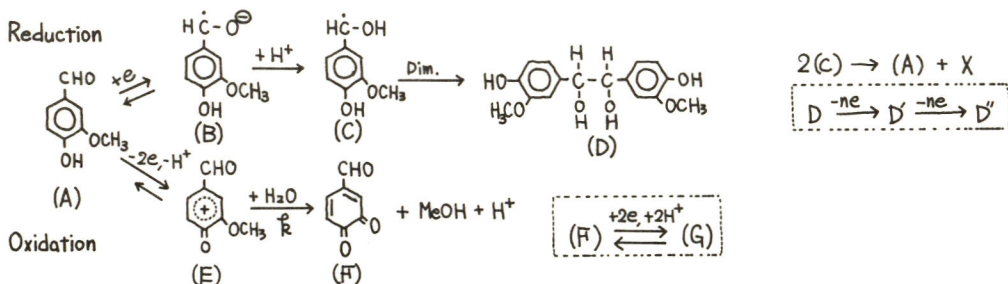


Fig.1 Cyclic voltammogram of vanillin  
 samp. 1.0mM, NaClO<sub>4</sub>, 0.1M SR. 100mV/sec.

(C)より(D)への2量体反応が確認された。また(D)が2段階からなる酸化液を示すことより(D)の機構を推定した。一方、電流反転クーロメトリー(CRCP)、サイクリッククーロメトリー(CCP)の結果から(C)より(A)への再生反応が推定された。

酸化反応; 酸化ボルタムグラム(0Vより陽電位側掃引)から2電子酸化、後続化学反応の存在が推定された。定電位電解より2電子酸化が確認され、0-キノン(F)の生成が抽出物のUV, IRスペクトルより確認された事から(A)→(E)→(F)の機構を推定した。また電解液のCV挙動より(F)の反応機構を推定した。後続化学反応速度定数はCRCP法より0.089 sec<sup>-1</sup>, CCP法より0.115 sec<sup>-1</sup>を得た。



1) I.A. Pearl, J. Am. Chem. Soc., 74, 4260 (1952)

熊本大学工学部 高橋 洋次郎, 田上 辰也, 山口 英文  
山口 博子, 安河内 一夫

(1). 9-Fluorenoneの電極反応に関しては,すでに水溶液中においてKalinowski<sup>1)</sup>が,二量化平衡として詳細に報告している。演者ら<sup>2)</sup>も非水溶媒DMF中において,プロトン付加体9-Fluorenolの生成と不均化の存在を推定したが,さらに検討を加えるために定電位電解法,紫外,ESRスペクトルを用い中間体,最終生成物の確認を行った。

(2). 試料: 9-Fluorenone (A), 9-Fluorenol (D), Fluorenopinacol (Dimer), 溶媒: DMF, 支持塩: TBAI, 電解容量: 100ml, 電極: Pt極 (φ=0.5mm), 滴下水銀電極 (τ=5 sec, m<sup>2</sup>τ<sup>1/2</sup>=1.75), 回転リングディスク電極 (No=0.51), 温度: 25 ± 0.3 °C

(3). ポーラログラフ法, C.V.法より還元は, 1電子2段であり, 第1波には不均化, 第2波には不均化とプロトン付加反応が存在することが推定された。電解においては, 第1段目, 第2段目ともに同じ挙動を示し, 新たに -0.3V に酸化液を生じた。これは, 不均化とは別に (B) の消失反応の存在を示した。

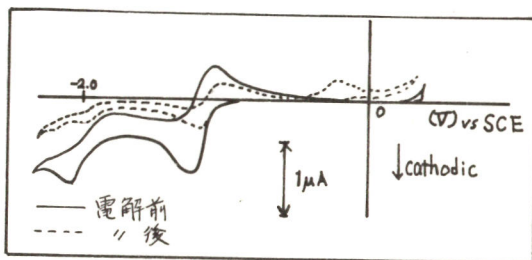
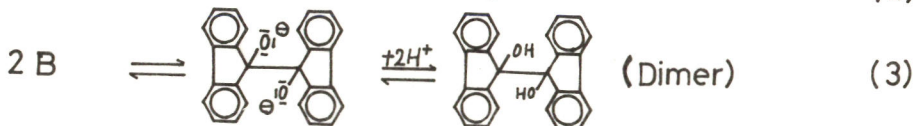
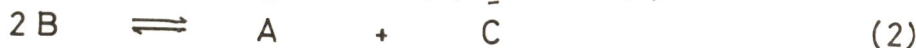
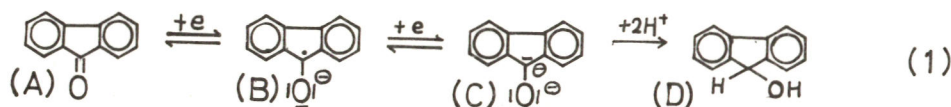


Fig.1 電解時の波形変化

(Fig. 1), 電解の後, エーテルで抽出した生成物は, 第1段目, 第2段目電解とも同じ紫外スペクトルを示し, とともに 9-Fluorenol と二量体とを生成していることが確認された。

さらに中間体を確認するために測定したESRスペクトルから, 第1段目および第2段目電解時に anion radical が存在することが明確となり, 不均化反応の存在が示唆された。また, radical の消失速度から, 一次反応速度定数 k = 0.16 (sec<sup>-1</sup>) を得た。第1波の後続反応の次数決定と速度定数算出のために, RRDEを用いたが, 水が無添加時には求められなかった。これは, radical 濃度の点でESRの場合と異なるためと考えた。

以上の事から, 反応機構を次のように決定した。



1) M. K. Kalinowski, Z. R. Grobowski, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 918 (1966)  
2) 日本化学会第33回秋季大会講演予稿集 I, 1975, P.265

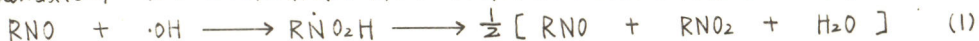
熊本大学工学部 白浜 信行, 大谷 正一  
山口 博子, 安河内一夫

1. p-ニトロソジメチルアニリン(以下RNOと略す)は、水の放射線分解によって生じる・OHの標準捕獲剤として知られているが、γ線定常照射下での反応は種々の後続反応を伴うことが予想され、その反応機構を総括的に報告し及例はない。そこで、本実験では測定手段としてサイクリック・ボルタムメトリーを用い、得られた放射線化学収率(G値)から反応機構とその物質収反を検討した。

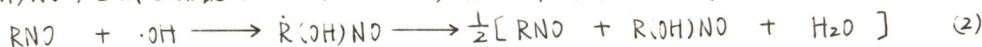
2. 電極としてHMDEを用い、0.05M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>水溶液(pH 9.3)中でのRNOおよびRNOの・OH酸化物として知られているp-ニトロソジメチルアニリン(以下RNO<sub>2</sub>と略す)の照射下での挙動を追跡した。γ線源としてはCo-60(線量率、1.24 × 10<sup>5</sup> R/hr)を使用し、ボルタムグラムの測定は照射と並行して連続的に行った。

3. RNOは約-0.42V(vs Hg-pool)に還元波を生じるがこの波は照射に伴って減少し、新たに-0.82V付近にRNO<sub>2</sub>の生成が認められ、G(-RNO)は初期濃度の増加とともに大きくなり、2.4mMをほぼ定常状態に達してN<sub>2</sub>O飽和条件下では4.2と成った。しかし、G(+RNO<sub>2</sub>)はRNOの濃度に関係なく一定値(0.51)を示し、初期濃度によって反応機構が異なることが予想された。一方、RNO<sub>2</sub>自身も・OHと反応するが照射初期ではG(-RNO)に対する影響を無視できることがわかった。

J. H. Baxendale 等<sup>1)</sup>はパルス放射線分解法の結果、次の反応を提案している。

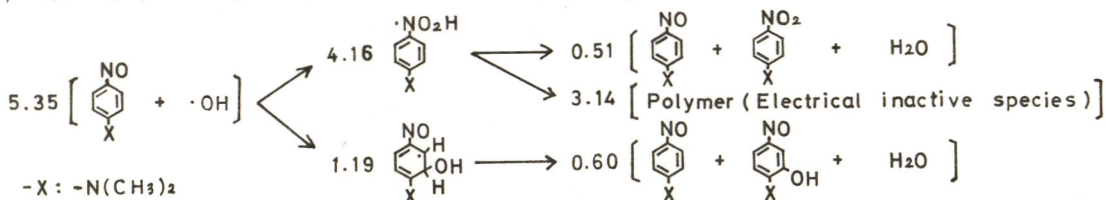


しかし、本実験で得られたG値はこれらの反応だけでは説明できず、γ線定常照射下で観測される反応は他の副反応を含んでいると思われる。反応(1)が主反応と考えられるにもかかわらず、 $\frac{1}{2}G(-RNO) = 2.1 > G(+RNO_2) = 0.51$ となり、このことはRNO<sub>2</sub>Hからの電極不活性種の生成を示唆している。また、 $G(-RNO) = 4.2 < G(\text{ラジカル}) = 5.35$ となり、I. Kraljić 等<sup>2)</sup>がR(OH)NOの生成を確認していることから次の反応を推定した。



R(OH)NOとRNOとはほぼ同じ電位で還元されると思われる。

G値を反応モル数としてとらえ、推定反応機構に対して物質収反を検討した結果、最終的に次のように決定した。係数は各反応の起こる割合を示す。



1). J. H. Baxendale and A. A. Khan, Int. J. radiat. Phys. Chem., 1, 11 (1969)

2). I. Kraljić and C. N. Trumbore, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2547 (1965)

1. 演者らは生物電気化学センサー (Bioelectrochemical sensor) に関する一連の研究を行なっている。既に酵素固定化膜を利用した酵素膜電極 (Enzyme membrane electrode) をつくり、計測システムに酵素の基質選択性を導入し得ることを明らかにした。次いで抗原を有する抗体の優れた反応特異性に着目して抗原抗体反応を用いた電気化学センサーを創案し、これを免疫センサー (Immuno sensor) と称することとした。

本報においては、梅毒 (Syphilis) 抗体を固定化した膜を用いた免疫センサーの特性を明らかにし、このセンサーを梅毒血清診断に応用し得ることを示す。

2. 梅毒抗原として猪毛抗原 (0.01% カルジオライピン, 0.04% ホスファチジルコリン, 0.20% コレステロールを含むエタノール溶液) を用いた。抗原膜の調製は、250 mg アセチルセルロースを 6 ml アセトンに溶解し、この溶液に猪毛抗原 1 ml を加えて攪拌後ガラス板 (18×10 cm<sup>2</sup>) に滴下展開して行なった。減圧乾燥後膜をガラス板からはがしてデシケーター中に保存した。Wassermann 抗体含有標準血清として DADE 社製梅毒陽性コントロール血清を用いた。使用した免疫センサーの構造を Fig. 1 に示す。

3. 免疫センサーの I 室に抗原を含みアセチルセルロース膜を、II 室に抗原膜を装着し、各室に生理食塩水を注入して、電極間電位差によって膜電位を測定した。その結果電位差は認められなかった。次いで II 室液を生理食塩水で希釈した正常血清 (Wassermann 抗体を含まない) と置換したが、顕著な電位変化は認められず、わずかにマイナス方向にシフトした。一方生理食塩水で希釈した梅毒陽性血清を II 室に注入すると、著しい膜電位変化が生じた。すなわち Wassermann 抗体が II 室に存在する場合のみプラスの膜電位変化が認められた。

血清中には数多くのタンパク質が存在するため、これらのタンパク質も非特異的に膜面に吸着すると考えられる。しかし正常血清の場合にはほとんど膜電位が生成しなかったことから、このシステムにおいては非特異的吸着は膜電位に顕著な影響を及ぼさないことが示された。したがって梅毒陽性血清について認められた電位変化は血清中の Wassermann 抗体の抗原膜における特異的な吸着 (抗原抗体反応) に起因すると結論された。

またこの免疫誘起膜電位は、抗原量、抗体濃度、および温度などに依存して変化した。さらに梅毒患者血清を対象として従来法との比較を行なった結果、この免疫センサーが血清診断用センサーとして優れた特性を示すことが明らかとなった。

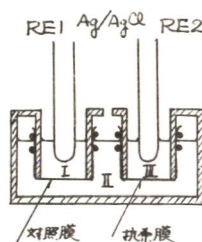


Fig. 1

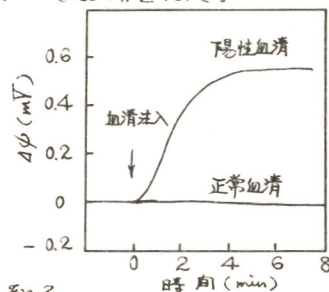


Fig. 2



# A318 免疫応答性膜の膜電位生成

東京工業大学資源研究所 加藤 誠志, 相沢 益男, 鈴木 周一

1. 目的 演者らは前報において抗原固定化膜を用いて免疫センサーを調製し、抗体を選択的に検知出来ることを示した。すなわち抗原固定化膜は特定抗体と反応し、その結果膜電位が変化することを見い出された。そこでこのよう膜を免疫応答性膜 (Immunosensitive Membrane) と呼ぶことにした。本報ではこの抗原固定化膜における免疫応答性電位の生成機構を検討し、その結果抗体蛋白質が固定化抗原に結合して界面電位変化を生成することを明らかにした。

2. 方法 トリアセチルセルロースは脱脂綿を無水酢酸-塩化メチレン-硫酸法でアセチル化して合成した。カルジオリピン抗原 (カルジオリピン, ホスファチジルコリン, コレステロール) は、住友化学製精糖抗原を用いた。抗原固定化膜は、カルジオリピン抗原とトリアセチルセルロースの塩化メチレン-エタノール (9:1) 溶液をガラス板上に展開して製膜後乾燥して得た。膜電位は、飽和甘汞電極を用いて測定した。

3. 結果 抗原固定化膜を生理食塩水で25倍希釈した正常血清および梅毒陽性血清と37°Cで一時間反応させた。反応終了後、生理食塩水および水で十分洗浄し膜に非特異的に結合した蛋白質を除去した後、膜電位を測定した。その結果、正常血清と反応させた膜は電位変化を示さないが、陽性血清と反応させた膜は著しい電位変化を示した。またこの電位変化は、陽性血清の希釈率の増大すなわち抗体濃度の減少とともに減少し、膜に固定化した抗原量の増大とともに増大した。これらの事実から、陽性血清と反応させた膜の著しい膜電位変化は、膜に固定化した抗原と陽性血清中の抗体との反応にもとづくものと考えられる。つぎに陽性血清と反応させた膜について、両面の塩濃度比 ( $C_1/C_2$ ) を2.0に固定して膜電位の濃度依存性を検討した。その結果、図1に示すように免疫応答性電位は界面電位の寄与の大きい低濃度領域においてのみ認められた。そこで荷電膜の膜電位の式を用いて膜の荷電密度を求めたところ、陽性血清と反応することにより、膜の荷電密度は、 $3.6 \times 10^{-2} \text{ eq./g}$  正方向にシフトすることを確認された。

以上の結果から、カルジオリピン抗原固定化膜と梅毒陽性血清との反応により誘起される膜電位は、図2に示すように膜表面に抗体蛋白質が結合することにより、膜表面の荷電密度が変化するため生成する界面電位変化にあると結論した。

(参考文献) 1.) S. Kato, M. Sugawara, and N. Suzuki, *J. Membrane Sci.*, **1**, 289 (1976).  
 2.) S. Kato, M. Sugawara, and N. Suzuki, *ibid.* (in press).  
 3.) M. Sugawara, S. Kato, and N. Suzuki, *ibid.* (1979, in press).

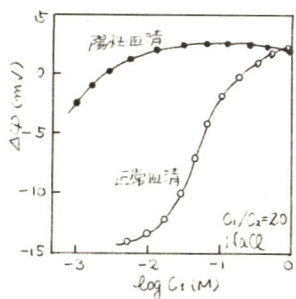


図 1

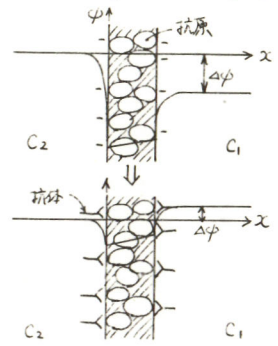


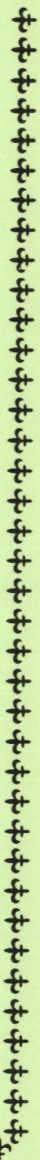
図 2

B 101~117

B 211~223

B 301~320

+++++ B 会 場 +++++



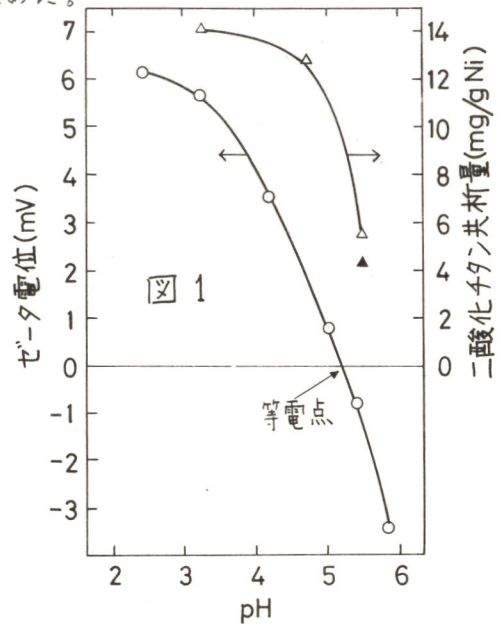
# B 101 分散メッキにおける粒子の荷電と共析との関係

岡山大学工学部 田里 伊佐雄, 平井 竹次

**目的** メッキ浴に分散した酸化物の等電点がpH表示で4~5である場合には, メッキ浴のpHを等電点付近(例えば, 3~6の間)で変えてそれぞれの浴でメッキをおこない, 酸化物の荷電と共析量との関係を調べることができる。ワット浴中でpH5位に等電点を有する二酸化チタンが見つかったので, ワット浴のpHを3~6の間で変えてpHと二酸化チタンの共析量との関係を調べた。

**方法** ワット浴は,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を250g,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を46g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  を30g 水に溶かし, 1ℓとして調製した。二酸化チタンの帯電状態は, 流動電位法で測定(40℃)し, Helmholtz-Smoluchowski式を用いてゼータ電位として求めた。pHの調整には濃硫酸あるいは濃水酸化カリウム溶液を用いた。分散メッキは, ワット浴 100 ml に二酸化チタン 5g を加え, マグネティック・スターラーでかく拌しながら, 電流密度  $50 \text{ mA/cm}^2$  (あるいは  $25 \text{ mA/cm}^2$ ) , 浴温 43℃でおこなった。電極面積は見掛け面積で  $14 \text{ cm}^2$  であり, 電解時間は10時間であった。二酸化チタンの共析量は, 電析ニッケルを塩酸に溶かし, 塩酸に不溶の二酸化チタンを水洗, 乾燥した後, その量を秤量して求めた。

**結果** pHとゼータ電位の関係, pHと共析量の関係を図1に示した。等電点は5.2である。等電点より塩基性側のpHにワット浴のpHを調整した場合には二酸化チタンの共析量が少なくなっている。なお, ▲は電流密度  $25 \text{ mA/cm}^2$  の場合の共析量である。等電点より酸性側のpH域では二酸化チタンは正に, また塩基性側のpH域では負に帯電していると考えられるので, 共析量は荷電と関係があるといえる。しかし, 負に帯電していると考えられる粒子が共析しているので, その関係は十分とはいえない。一方, メッキ物の外観は, 等電点を境にして大きく異なり, 等電点より酸性側のpH域でメッキしたものは二酸化チタンが強く付着しており, ニッケルの金属光沢は認められないが, 塩基性側のpH域でメッキしたものは二酸化チタンが付着せず, 金属光沢がある。このことは, 二酸化チタンとニッケルとの相互作用に電荷が重要な役割を演じていることを示唆している。



# B 102 電解共析出法によるニッケル・アルミナ分散複合材料

東京大学生産研 増子昇, 虫明克彦, 牛田博克

<目的> ニッケル中にアルミナ微粒子を分散させた複合材料を電解共析出法で作成した。アルミナ粒子の共析出に及ぼす電極と浴液の間の相対運動の影響を調べることで共析の機構を解明する。

<方法> 電解液: ニッケルワット浴に,  $\alpha$ -型アルミナ(粒度約 $0.8\mu$ )を分散させ, 一部のスラリーは24時間ロッドミルで処理して用いた。電着面を滑らかにするため, ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を加えた。電解時にはスラリーをスクリュウでかく拌し, 温度は $50^{\circ}\text{C}$ にした。電着の基体として, 表面に銅メッキを施したプラスチック円筒( $10\text{mm}\phi\times 30\text{mm}$ )および $\alpha$ -平板( $50\text{mm}\times 20\text{mm}$ )を用いた。円筒電極は $1000\text{RPM}$ で回転させ, 共析出に及ぼす電極の運動の影響を調べた。平板電極は静止したまま用いた。共析出量: 電析ニッケル中へアルミナの共析出量は, 電析物のみかき密度から求める方法と, ニッケル部分を熱硝酸で溶解除去しその残渣の重量を秤量して求める方法とを併用した。

<結果> 1. 電解エッチングした電析物の走査電子顕微鏡写真の一例を図1に示す。

2. 添加剤(SDS)の濃度とスラリー濃度とも変化させたときに得られる電析物に含まれるアルミナの共析出量を, 上記の二つの方法で求めて比較した結果を図2に示した。3. 回転電極と静止平板電極への電析物に含まれるアルミナ粒子量の容積と電解浴中のアルミナ濃度との関係を図3に示した。この図から, 共析出量はスラリー濃度ばかりでなく, かく拌方法にも大きく影響されることわかれる。この二つの曲線の間の関係は, SDS濃度には影響されない。



図1. ニッケル-アルミナ電析物の走査電子顕微鏡写真

浴中のアルミナ濃度  $250\text{g/l}$ , 回転円筒電極 ( $1000\text{RPM}$ )

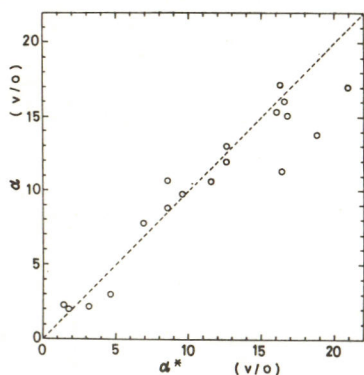


図2. 電析物のみかき密度と溶解残渣とから求めたアルミナ共析出量(容積パーセント)

の比較  $\alpha^*$ : みかき密度から求めた値,  $\alpha$ : 溶解残渣から求めた値

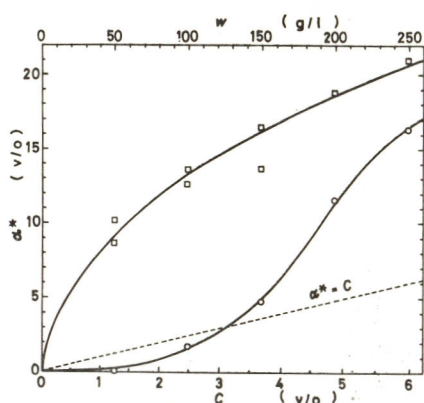


図3. 電析物中に共析出したアルミナの容積パーセント( $\alpha^*$ )と

スラリー濃度(容積パーセントC, 重量濃度  $w$ )の関係。

○: 回転円筒電極, □: 静止平板電極

九州大学工学部 東 敬, 福島 久哲

1. 目的 アルカリ性水溶液においてモリブデン酸イオンは安定で、電解によって金属状態まで還元されない。ところが電解液に鉄族金属イオンが共存すると合金として効率よく電析することが知られており誘導型共析と称されている。モリブデン共析機構には諸説があり、モリブデンの低級酸化物の生成に基礎を置く仮説も多いがいずれもモリブデン自体の低級原子価状態への還元機構の解明が充分ではない。そこで我々は誘導型合金電析機構解明の一助としてモリブデン酸イオンの電極反応について調べることを考え、既にモリブデン酸イオンを含むアルカリ性水溶液を陰極還元して得られる電着物は示性式  $MoO_{2-n}(OH)_n$  ( $n: 0 \sim 2$ ) の組成の無定形 4 価モリブデン酸化物であることを報告した。そこで今回はこの 4 価モリブデン酸化物生成過程について検討した結果を報告する。

2. 方法 電解浴は金属イオン濃度 0.2 M のモリブデン酸ナトリウムおよびモリブデン酸アンモニウム溶液で水酸化ナトリウムおよびアンモニア水で pH 10.5 とした。実験としては電着実験、ポーラログラム測定、微小アンチモン電極法による陰極層 pH 測定、電解による浴の酸化還元電位変化測定等を行なった。

3. 結果 Fig. 1 にモリブデン酸アンモニウム溶液を電解した際の溶液 pH と 1 coulomb 当りの電着量の関係を示す。溶液 pH の上昇に伴い電着量は次第に減少し、またアンモニウム濃度が高い場合が電着量が多いことが判る。Fig. 2 は陰極層 pH と電流密度の関係であるが、アンモニウム含有溶液の場合陰極層 pH 上昇が少なく、アンモニウムイオンは緩衝剤として作用することが判る。以上のことより Mo 低級酸化物生成は水素イオンの消費を伴うことが推定される。またモリブデン酸イオンは水素のポーラログラフ的還元を促進することから電極へ吸着することが考えられ、電解の進行に伴い溶液の酸化還元電位が卑に変位することから可溶性モリブデン低級種の生成が推定される。以上のことを考慮してモリブデン酸イオンの陰極還元過程を検討する。

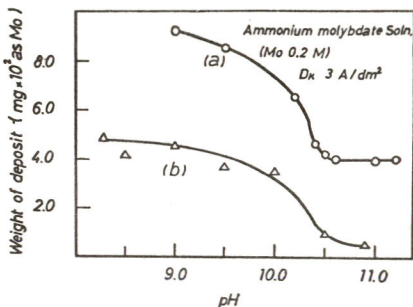


Fig. 1 Relationship between weight of deposit and pH of the solution in the electroreduction of  $MoO_4^{2-}$  ion. Curve a; pH of the solution was adjusted with  $NH_4OH$ , Curve b; pH of the solution was adjusted with  $NaOH$ .

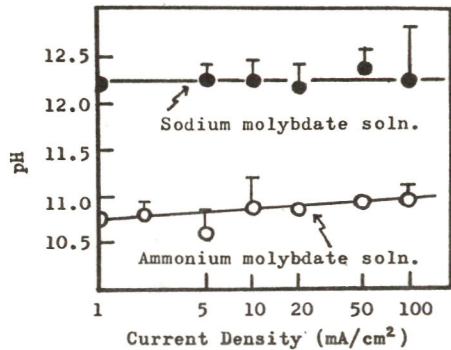


Fig. 2 Relationship between current density and pH of a cathode layer at a distance of 0.1 mm from the cathode. Bulk pH 10.5

# B 104 水素化物浴からの Al-Mg 合金の電析

佐賀大学工学部 芳尾真幸, 中村博吉  
野口英行, 永松政俊

1. Grignard 試薬を電解し、Mg を電解採取する試みは古くから行われているが、海綿状析出物を得るのが普通で、平滑に電析された例はほとんどない。演者らはこれまで水素化物浴からの Al 電析について報告してきたが、この浴に Grignard 試薬を加えることによって Al-Mg 合金メッキを得ることを見出した。これについて報告する。

2. 電解はテトラヒドロフラン (THF) と芳香族溶媒 (主にベンゼン) の混合溶媒に  $AlCl_3$  と  $LiAlH_4$  を溶かし、Grignard 試薬として  $C_2H_5MgCl$ -THF 溶液を加えたものである。電極としては陽極に Al、陰極には銅または白金板を用いた。一定電流量 (10C) で電着した合金メッキ中の Al および Mg はキシレノールオレンジおよびネオトリンを用いて吸光光度法によって定量した。

3.  $[AlCl_3]/[LiAlH_4] = 7.5$ ,  $[LiAlH_4]/[C_2H_5MgCl] = 1.2$  を基本浴として Mg 析出に及ぼす浴組成の影響について検討した。基本浴において導電率は Grignard 試薬を加えないときとほぼ同程度であるが、適用可能な最大電流密度は半分程度の  $350 \text{ mA/cm}^2$  まで減少した。光沢化された陰極面が得られ、Mg が共析しない時もこの光沢化効果はみられた。図 1 には浴組成の Mg % に及ぼす影響を示した。Mg は  $c.d. 5 \text{ mA/cm}^2$  ぐらいから共析しはじめ、電流密度が高くなる程共析量の増大がみられ、6% 程度までなった。これは浴中の Mg % に比較するとかなり高い値である。X 線回折によると Mg は  $Mg_2Al_3$ ,  $Mg_3Al_2$  として析出していると思われる。Mg がよく析出する組成での電流効率は 80% 以上であるが、析出 Mg のより低い領域での電流効率は増大し、100% に近い。浴の導電率は THF % が大に、全金属濃度が大になる程大きくなることがわかった。

全 Al 濃度を一定としてモル比を変える、いわゆるモル比法によって導電率を測定した結果を図 2 に示した。導電率はモル比 1 までは増加し、それ以後急激に減少し、ついで増大する。モル比 1 においてはアルミニウム水素化物と Grignard 試薬と (比較的導電率の良い新しい錯体を形成していると思われる。合金電析はモル比 1 より低い領域でおこなっているため、この錯体が析出反応に関与していると考えられる。

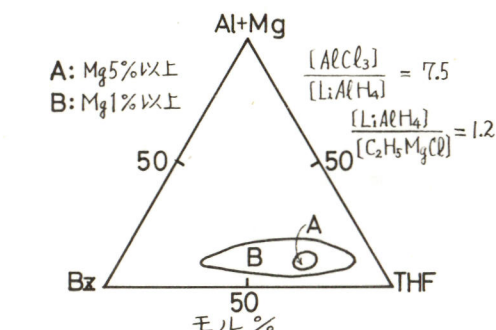


図 1. Mg % と浴組成の関係

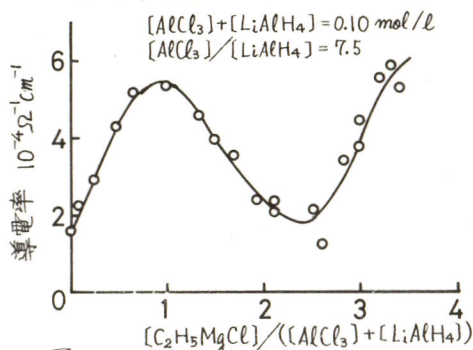


図 2.

山梨大学工学部 鈴木 喬, 初鹿 敏明  
橋田 保之, 早川 保昌

7. 我々は以前から、ホルムアミドへギ酸アンモニウム系が金属酸化物を良く溶解する現象に着目し、その溶解特性を種々検討している。前回の第43年会で、三酸化クロム( $CrO_3$ )の溶存状態を可視吸収スペクトルを使用して検討した結果、6価のクロムイオンは液中のギ酸イオンにより還元され、3価、又6価クロムイオン( $Cr^{3+}, Cr^{6+}$ )として存在していることを指摘した。今回は、これら従来の結果も考え合わせ、この系およびこの系と類似のホルムアミドへ酢酸アンモニウム系のクロムメッキ浴としての可能性を検討するとともに、さらに酸化亜鉛( $ZnO$ )をこれらの系に溶解させて浴の亜鉛メッキ浴としての可能性も合わせて検討した。

2. ホルムアミド中におけるギ酸アンモニウム, 酢酸アンモニウム, 三酸化クロム, 酸化亜鉛の量および液温, 電流密度等を種々変えて良好なメッキの出来る条件を検討した。また、できたメッキ面の表面特性を電顕観察, 塩水噴霧による耐食試験等を通して種々検討した。なお、クロム系メッキ浴中でのクロムイオンの溶存状態をさらに検討するためにEPRスペクトル測定も行なった。

3. ホルムアミドへギ酸アンモニウム系, ホルムアミドへ酢酸アンモニウム系のいずれからでも表Iに示すような条件で銅板上に良好な光沢のある黒色クロムメッキが可能であった。またこのメッキ面は通常の水系からの銀灰色のメッキ面とはほぼ同程度の耐食性を有し、かつ電顕観察の結果、その表面にはマイクロクラックがない事も判明した。また、ホルムアミドが分解してシアン化水素ができる可能性があるため、シアン分析を行なったが、シアン量は1 ppm以下であった。なお、両系ともクロムイオンは大部分3価の状態に還元されているが、EPR測定の結果、図1に示すように酢酸アンモニウム系には5価のクロムイオンも存在している事が判明した。次に両系の亜鉛メッキ浴としての可能性を種々検討した結果、表IIに示すような条件で光沢のある亜鉛メッキが可能であった。

この亜鉛メッキはホルムアミドを主体とした非水系に酸化亜鉛を直接溶解させ、電析させた点に特長があるが、電流密度の高い所では樹脂状の電析物が生じた。いふれにせよ、これら両系の浴はメッキ浴として従来の系に比し特長を持ち、新しいメッキ浴に引得ると考えられる。

表 I

a) $HCOONH_4$	1 l	b) $HCOONH_4$	1 l
$CrO_3$	120 g	$CrO_3$	120 g
$HCOONH_4$	160 g	$CH_3COONH_4$	160 g
電流密度	14~15 A/dm <sup>2</sup>		18 A/dm <sup>2</sup>
温度	45~55°C		45~55°C
pH	6.5~7.0		6.5~7.0

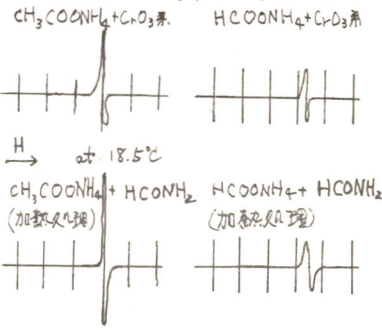


表 II

$HCOONH_4$	100cc
$HCOONH_4$	30g
$ZnO$	12.5g
電流効率	92%
	2.9V, 0.8 A/dm <sup>2</sup>
	25°C, 150 rpm
陽極, 白金板, 陰極	銅板

# B 106 臭化アルミニウム-N,N,ジメチルアニリン-エチル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, 佐野 慕, 松井 弘, 又野 武夫  
九州大学工学部 石橋 信彦

**目的**  $AlBr_3-N,N$ -Dimethyl Aniline (以下 D.M.A) 系と Ethyl Benzene (以下 Et.Ben) に溶かした浴からの Al の電析について実験検討を行なった。

**方法** 上記系浴について, 電導度, 陰陽極電流効率, 電着状態などを観測した。また, Al 単結晶電極を用い, 定電流パルス下での電位応答をシミュレートし, 交換電流密度, 通過係数, 二重層容量, 擬似容量などのパラメーターを推算した。

**結果** この系での電導度の組成依存性から, 溶存粒子種として  $Al_2Br_6 \cdot 2Et.Ben$ ,  $Al_2Br_6 \cdot D.M.A \cdot Et.Ben$ ,  $Al_2Br_6 \cdot 2D.M.A$ . 及びこれらの解離イオンが推定された。特に  $Al_2Br_6 \cdot D.M.A \cdot Et.Ben$  の解離イオンが電導, 電着にあずかっていると思われる。陽極電流効率は  $AlBr_3$  20 mol% (対 Et.Ben) 対 D.M.A 濃度が 55, 67, 80 mol% のいずれの溶液についても  $100 mA/cm^2$  以下の電流密度でほぼ 100% であった。陰極電流効率は  $10 mA/cm^2$  以下では 100% 近い値であるが,  $10 mA/cm^2$  を越えると効率は急激に低下し, 析出物が樹枝状となる。

定電流パルス下での電位応答は Fig. 1 に示すように二つの直線部 A, B をへて定常電位 C に至る。A の部分は二重層の充電過程であり その勾配から二重層容量を決定した。結果を Table 1 の第 1 列に示す。 $e_1$  の電位以後が Faradic な過程に対応する。 $e_1 \sim \log i$  の関係を図 2 に示す。この直線から求めた交換電流密度  $i_0$ , 通過係数  $\alpha$  を Table 1 の第 2 列, 第 3 列に示す。

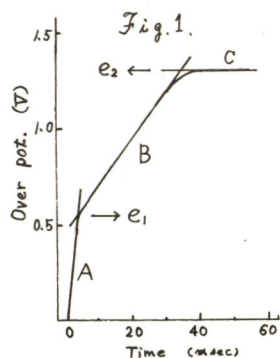
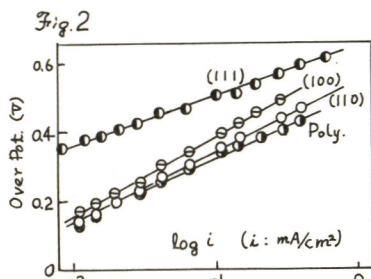
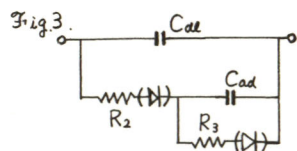


Table 1

電極	$C_{dl}$ [ $\mu F/cm^2$ ]	$i_0$ [ $mA/cm^2$ ]	$\alpha$
Al poly	2.91	$2.3 \times 10^{-3}$	0.29
(111)	3.01	$2.3 \times 10^{-5}$	0.43
(100)	2.28	$2.7 \times 10^{-3}$	0.24
(110)	2.30	$2.6 \times 10^{-3}$	0.27

定電流下における電位応答は二重層容量の他に, もう一つの緩和項と持っていることから Fig. 3 のような等価回路で電極過程を模擬した。定電流  $j$  下での電位変化は



$$\frac{d^2V}{dt^2} + \frac{C_{dl}R_2 + C_{dl}(R_2 + R_3)}{C_{dl}C_{dl} \cdot R_2R_3} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{C_{dl}C_{dl}R_2R_3} V = \frac{j(R_2 + R_3)}{C_{dl}C_{dl}R_2R_3}$$

で表わされる。観測データをもとに得た各素子の値を

Table 2

Substr.	$j$ [ $mA/cm^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu F/cm^2$ ]	$R_2$ [ $k\Omega$ ]	$R_3$ [ $k\Omega$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu F/cm^2$ ]
Poly	0.144	2.91	4.26	3.90	53.9
(110)	0.144	2.30	1.72	5.42	27.8
(100)	0.147	2.28	1.80	5.93	29.8
(111)	0.150	3.01	2.24	6.49	93.1
"	0.226	3.01	2.11	3.93	63.8
"	0.301	3.01	1.50	3.16	34.0
"	0.452	3.01	0.88	2.42	21.7
"	0.753	3.01	0.55	1.50	12.0

Table 2 に示す。  $e_2 \sim \log i$  の間にも Tafel 式が成立つこと,  $R_2 < R_3$  という結果が放電中間イオンとして  $Al^{2+}$  の存在と関連していると考えられる。



# B 107 バルブメタルへの電着と応用する電量計素子

松下電器産業(株) 関戸 聡, 有田 友彦

## 1. 目的

W, Nb, Ta, Ti のような、いわゆるバルブメタルと電極とする電気化学系の電流-電圧関係は、一般に整流性を示すことが認められてゐる。溶液中に  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが存在すると、通常、電流が流れると被膜の安定な電位領域でも金属の析出および溶解が、高い効率で行われ、析出金属の溶解が終了すると電流遮断が行われることを見出した。

本報は、バルブメタルの種類、電着金属の選択と電解液の組成の検討により、使用温度、電流、および電流量範囲の広いタイミンプ、積分機能と有する電量計素子を得ることを目的とする。

## 2. 方法および結果

(i) バルブメタルの種類の選択... 1 mm 中の Zr, Ti, Nb, Ta, Mo, W の線と電極として、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  350 g/l,  $\text{HBF}_4$  40 g/l の電解液中で  $100 \text{ mA/cm}^2$  10 分間の銅の析出溶解を繰返し、端子電圧の変化、電着状態、電極の腐食を観察して、腐食の少ない電着性のよい、高い電流効率をもつ電極の選択を行つた。

Zr, Ti は均一電着性がよいため耐食性に難臭があり、Nb, Ta は反対に電着性が悪く電流遮断がうまく行かない。Mo, W は何れも特性がよく、中でも W は遮断後のリーク電流が小さいので、以後これを採用して検討を進めた。

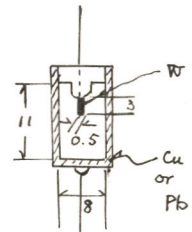
(ii) 電着金属の選択... 45% の Cu および Pb のホウフッ化物溶液を電解液とし、図 1 のように 0.5 mm 中の W と電着金属の対極でセルを構成し、溶解-析出の効率と均一電着性の上から電着金属の種類を決定した。

Pb の方が特に低温、大電流密度での電流効率が高く、均一に電着した。これは W の置換電位に Pb の方が近い所で析出が行われること、限界電流が大きいためと思われる。以後、電着金属は Pb に限定して検討を進めた。

(iii) 電解液の組成の検討... 電極は 0.5 mm 中の W, Pb に限定し、電解液として  $\text{ClO}_4^-$  塩、 $\text{BF}_4^-$  塩、 $\text{SiF}_6^{2-}$  塩を用いたアノン種の検討、酸の添加の検討、濃度の検討を行つた。

$\text{SiF}_6^{2-}$  浴を用いると W の表面に形成される酸化膜は大きき孔と有する。電着性は極めて良く電流効率も高い。しかし、高温時のリーク電流が大きい。

$\text{ClO}_4^-$  浴は全く反対に電着性が悪くリーク電流が小さい。  
 $\text{PbSiF}_6 : \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 = 7 : 1$  が最適組成で濃度は高い方が良く、また、酸の添加は行わない方がよいことが明らかとなつた。



# B 108 ニッケル-酒石酸-アンミン錯体からのニッケルの電析

大阪府立大学工学部 松岡政夫, 三木 和己  
大和 茂, 林 忠夫

1. 目的 錯化剤として酒石酸ナトリウムおよびアンモニアを含むニッケル水溶液中で生成するニッケル錯体の構造は溶液のpHおよび配位子濃度によって大きく変化すると考えられる。本研究においては各種条件において生成するニッケル錯体の構造と電極反応パラメータとの相関性について考察する。

2. 方法 ニッケル錯体の構造については分光光度法およびpH滴定法から検討し、ニッケル析出反応の解析にはポーラログラフ法およびインテグラフ法を併用した回転円板電極法を使用した。照合電極には酸化水銀電極を使用し、各種調製した電解液に窒素ガスを通じて溶存酸素を除去したのち60°Cでの極曲線の測定を行った。ポーラログラフ法では開回路特性が $t = 3.8$  s,  $m = 2.16$  mg/sの滴下の銀電極を用い、回転円板電極法においては白金円板電極にワット浴からニッケルメッキした電極を使用した。

3. 結果 ニッケルの溶液に酒石酸ナトリウムを添加していくと400 nm付近における吸光度はしだいに増加するが $[Na_2T]/[Ni^{2+}] = 1$ 以上では一定値となることから溶液中では1:1のニッケル-酒石酸錯体が生成し、その安定度定数が小さいことから酒石酸イオン中の2個のカルボキシル基が配位した7員環キレート構造をとると考えられている。しかし、この溶液を強アルカリ性にするとFig. 1の曲線(7)に示したように吸収ピークは低波長側にシフトし440 nm付近に吸収段を生ずることからBobtel'skyらによって指摘されているように酒石酸イオン中のアルコール基のHの解離によって酸素が配位した5員環および6員環キレート構造を持つ非常に安定なニッケル-酒石酸錯体になると考えられ、ポーラログラムにはニッケルの還元波が認められなくなる。しかし、この溶液にアンモニアを添加するとアンモニアあるいは酒石酸ナトリウムのみを含む溶液におけるよりも貴な電位でニッケルの還元が起り、これらの溶液中における電極反応パラメータを定めるため定電流インテグラフ法および回転円板電極法により抵抗過電圧および濃度過電圧を除去した電荷移動過程に対する極曲線を測定した結果、混合配位子を含む系においては交換電流密度が高く、ターフェル勾配も非常に大きくなることわかった。ニッケル-酒石酸溶液にアンモニアを添加した系では吸収スペクトルはFig. 1に示したようにアルカリ濃度によって大きく変化する。以上の結果からニッケル-酒石酸-アンミン錯体の反応活性の違いは酒石酸イオンによる5員環および6員環キレート構造、特にアルコール基の酸素による配位がアンモニアおよびアルカリ濃度によって影響されることに基因すると考えられる。

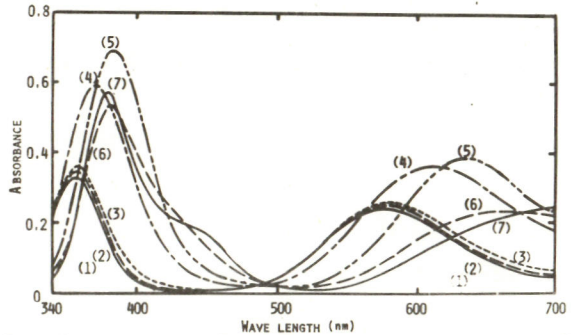


Fig. 1 CHANGES IN SPECTRA OF Ni(II)-COMPLEXES WITH CONCENTRATION OF  $NH_3$  OR  $NaOH$   
Composition: 0.05M  $NiCl_2$ , (1) 5.0M  $NH_3$ , 0.335M  $KCl$ , (2) 3.0M  $NH_3$ , 0.344M  $KCl$ ,  
(3) 5.0M  $NH_3$ , 0.2M  $Na_2T$ ; 0.05M  $NiCl_2$ , 0.7M  $NH_3$ , 0.2M  $Na_2T$ , (4) 0M  $NaOH$ ,  
(5) 0.1M  $NaOH$ , (6) 1.0M  $NaOH$ ; (7) 0.05M  $NiCl_2$ , 0.2M  $Na_2T$ , 1.0M  $NaOH$

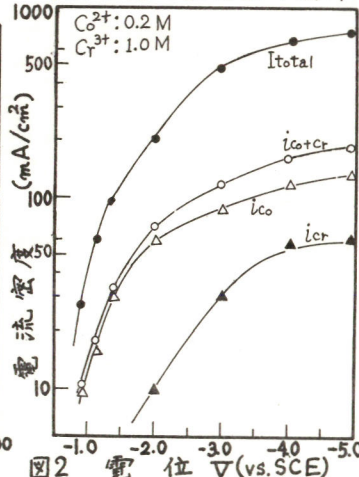
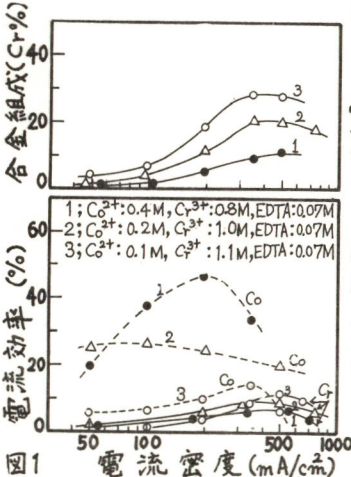
# B 109 3種のクロム塩を用いる Co-Cr合金の電着

大阪府立大学工学部 古川直治, 林 忠夫

目的) ジメチルホルムアミド(DMF)の水溶液(40%)を溶媒とし、塩化コバルト(II)及び塩化クロム(III)を含む浴を用いてコバルト-クロム(Co-Cr)合金の電着機構を調べ、安定な合金メッキ浴及び平滑なCo-Cr合金メッキ皮膜を得るための電着条件を検討した。

方法) メッキ浴として  $[CoCl_2 \cdot 6H_2O + CrCl_3 \cdot 6H_2O (1.2M), NH_4Cl (0.7M), H_3BO_3 (0.16M), DMF (400g/L), pH 1.4 \sim 1.8]$  を用い、添加剤として EDTA を用いた。円筒型の電解セルに 250ml のメッキ浴を入れ、30°C でメッキを行った。陰極として白金線及び銅板を用い、また陽極に炭素棒を用いガラスフィルターで両極を隔てた。合金メッキの組成は、白金線上に一定の電気量で電着したメッキ皮膜を溶解したのち分光光度法によって求め、次いで電流効率を求めた。合金メッキの表面状態及び電析形態は、電解研磨した銅板にメッキを行い顕微鏡で観察した。また、X線回折により結晶構造を調べた。

結果)  $Co^{2+} + Cr^{3+} (1.2M)$  の浴において電流密度を約  $50 mA/cm^2$  から高めるとともに、Co及びCrの電析の電流効率が增大するが最大値を経て減少する(図1)。このCoの電流効率の減少はCrより低電流密度側で起り、これは水素発生ならびにCrの析出速度の増大によって起るものと考えられる。一方、Crの電流効率の減少は主に水素発生によるものと考えられる。また、浴中の  $Cr^{3+}$  イオン濃度の上昇とともに合金中のCrの含有率は増大するが常にCoの含有率より低くなることわかった。以上の結果は、図2に示したカソード分極曲線で、CoがCrより貴な電位から析出しCrより大きい析出電流を示すことと対応している。EDTA を含まない浴からの電析においては、Crの電流効率が低い(数パーセント以下)が、EDTA の添加によりCoの析出が抑制され、Crの析出速度が増すものと考えられる。EDTA を含む浴から電着したCo-Cr合金メッキの表面は、Crの含有率が増すとともにうす茶色→灰白色あるいは半光沢→金属光沢へと変化した。Co-Cr合金メッキ表面のX線回折像には、Coのfcc構造の(100)面及び(10-1)面ならびにfcc構造の(111)面の回折角の近くに幅の広い弱い回折線が



認められ、他は確認できなかった。また、 $Co^{2+} (0.2M) + Cr^{3+} (1.0M)$  の浴で電流効率が最大(約30%)となる  $300 mA/cm^2$  での合金(Cr 18%)の電析速度は、約  $4 \mu m/min$  であり、メッキ皮膜は約  $120 \mu m$  の厚さまでメッキ時間に対し直線的に増大するが、厚さならびに電流密度が増すとともに半球状のこぶ状析出が認められた。

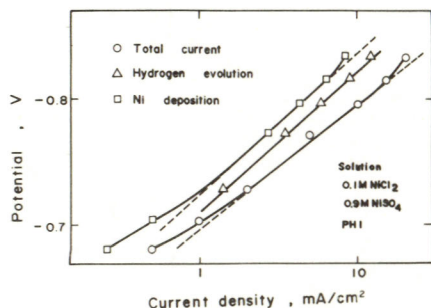
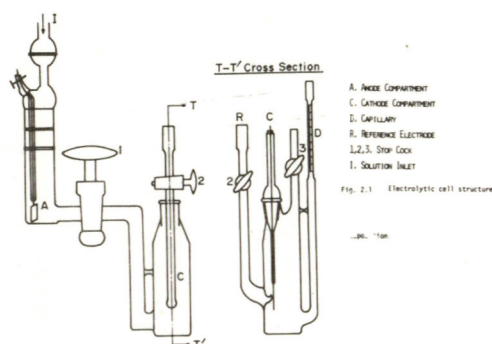
## B 110 ニッケルの電析・溶解

東京工業大学工学部 ティウ・チュン・ハン, 春山 志郎

1) 目的 ニッケルメッキの基本浴としてワット浴がよく知られているが、これは硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸がなる複塩浴である。この浴において、塩素イオンは、ニッケルアノードの不働態化を防ぐために重要な役割りを果していると言われているが、その機作については、まだ未知な点が多い。本研究は微量の発生ガス体積が測定可能なセルを設計して、種々のPHおよび塩素イオン濃度の硫酸ニッケル、塩化ニッケルの混合溶液中で、ニッケル電極をカソード分極し、同時に発生する水素量を連続測定することによりニッケルの析出および水素発生の各々の分極曲線を求めた。また、同じPH、同じ塩素イオン濃度のNaCl水溶液中で、ニッケルの分極曲線を測定し、ニッケルが共析する場合の分極曲線と比較した。これらの分極曲線を水素イオン、塩素イオンの反応パラメータで整理し、ニッケルの電析、溶解のPH依存性、塩素イオンの効果、また水素発生とニッケル析出の相互依存性を検討し、さらにワット浴におけるPH、塩素イオンの役割りについて考察する。

2) 方法 NaCl水溶液中の単独水素発生およびニッケルのアノード溶解には定電位分極法を用い、水素発生とニッケルの同時析出の場合には下図に示したセル中で、定電流分極法を用いた。図に示したように、カソード室はガラスフックによって密封されている。電流はガラスフック(1)内の液膜を通して流れるが、液膜抵抗が大きいので、電解装置は電源電圧250(V)の真空管式のものを用いた。カソード室全体を恒温槽中に保持し、発生する水素量を毛細管D中の溶液の上昇から測定した。あらかじめ、1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で、白金電極をカソード分極し、水素発生させて毛細管Dをキャリブレーションした。

3) 結果 水素発生とニッケル析出のそれぞれの部分分極曲線を分離測定した一例を図2.2に示した。これらの分極曲線から、ニッケルの電析、溶解、水素発生に対する水素イオン、塩素イオンの効果を反応パラメータの形で整理した。その結果、塩素イオンはニッケル析出を促進し、水素発生を抑制するが、その効果は、PHが高くなるほど大きい事が分かった。



# B 111 銅の電析機構に関する研究

京都大学工学部 吉沢四郎, 吉武 優, 山川 宏二

## 1) 目的

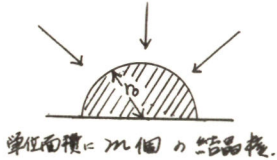
前回の大会までに、銅の腐食が「結晶核への直接放電」というモデルにより説明できることを種々の解析から明らかにして来た。今回は、更に腐食条件を変え、上記のモデルの解析から得らるパラメータ等と腐食形態の相関を調べた。

## 2) 方法

腐食槽には、前回と同様、 $1\text{N CuSO}_4 + 4\text{N H}_2\text{SO}_4$  の酸性硫酸銅浴を用いた。実験は種々の電流密度で定常腐食を行ない、所定の腐食量に達した後、定電流パルスを加え、電位を短時間変化を記録した。腐食電流は  $40^\circ\text{C}$  とし、基体金属としては、圧延銅板、及びその焼鈍したものを用いた。

## 3) 結果

定電位パルス法、定電流パルス法、等による解析から妥当と考えられる「結晶核への直接放電」というモデルを下記する。(定電流の場合)



$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \end{aligned} \right.$$

$$t=0, r > r_0 : C = C_0$$

$$t > 0, r = r_0 : \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{i}{2FD_0} = \lambda$$

$$\text{又, } i = i_0 n \left[ \frac{C_s}{C_0} \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (D_0^2 = 2m\pi r_0^2)$$

解は、

$$C_s/C_0 = 1 - \frac{r}{C_0} \frac{1}{2FD_0} \left[ 1 - \text{erfc}\left(\frac{Dt}{r_0^2}\right) \text{erfc}\sqrt{\frac{Dt}{r_0^2}} \right] = F(\eta)$$

となるが、 $Dt/r_0^2 \gg 4$ , かつ逆反応の項が無視できる範囲に於いて、

$$\frac{i_0 n}{i} F(\eta) = \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) = \left( \frac{i_0 n}{i} - \frac{i_0 r_0}{2FD_0} \right) + \frac{i_0 r_0^2}{2FD_0^2 C_0} \frac{1}{\sqrt{t}} = a + b \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

の形になる。これより得られるパラメータの傾向は、定常腐食と定電流パルスによる場合とは異なることがわかった。なお、いずれの場合も  $F(\eta)$  は  $1/\sqrt{t}$  に対し、よい直線関係を示している。下に  $C.D. = 6.54\text{mA}$ ,  $45.75\text{mA}$  の場合の種々の腐食量に対するパラメータの変化を示す。

C.D. = 6.54 mA

腐食量	10	20	50	100	200
a	.768	.782	.756	.778	.809
b	.0671	.0466	.0531	.0637	.0592

C.D. = 45.75 mA

腐食量	10	20	50	100
a	.222	.262	.411	.341
b	.0749	.0762	.121	.113

# B 112 銅の電析形態に関する研究

京都大学工学部 吉沢四郎, 吉武優, 山川宏二

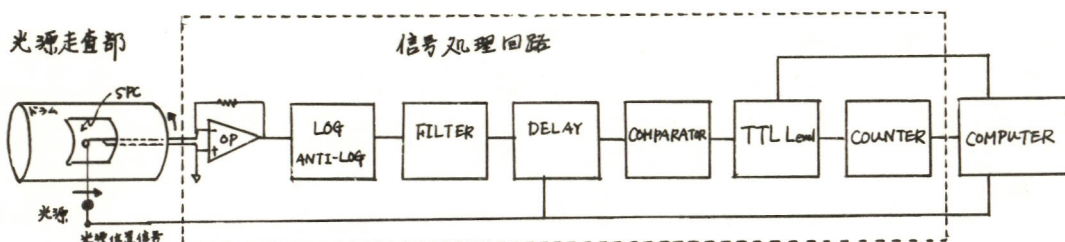
## 1) 目的

本1には, 電気化学的パラメータと電析形態との相関を調べること. またには, 表面形態を着観的に表象するより多くのパラメータを見出すこと, (すなわち電析形態の数値化) 及び表面形態の自動測定装置の開発である.

## 2) 方法

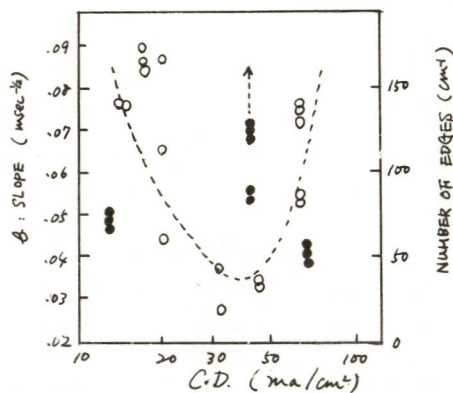
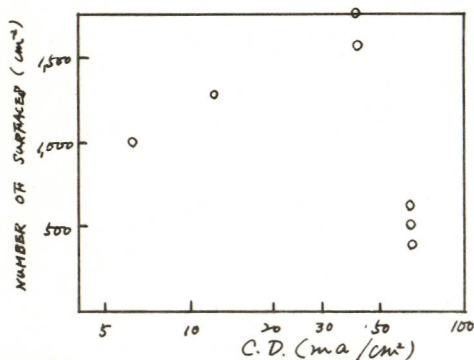
試料としては, 定電流パルスの解析も行なったものを用いたが, 実験本件については, 形態の観測には走査型電子顕微鏡を用いた. 撮影した写真の解析は下に示す装置を用いて行なった. すなわち回転ドラム上に配置した不ガスルムを透過するレーザー光をシリコン・フォトセルを用い電気信号に変換し, 適当な信号処理を行なった後, 信号の変化をカウント, 記録する. 単純な解析はとも自身で, やや複雑な場合はコンピュータと連絡する. 曲率等, 粒子の内, 外の自動測定が困難なものを除き, できる限り自動測定による工夫した.

形態解析装置概略図



## 3) 結果

定常電析とパルス電析とは電気化学的パラメータの傾向が異なってくるが, パルス電析の場合の結果を示す.



# B 113 パルス電解法による硫酸銅浴からの銅電析

大阪府立大学 横井昌幸, 林忠夫

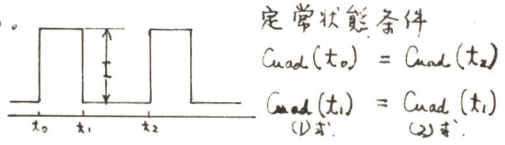
目的, 電析物の物性が電流波形により影響を受けることから, 析出物の物性と電流波形との関係を調べることをより析出メカニズムの検討が可能になる。物性としては, カタサ, 内部応力, 結晶配向性等があるが, ここでは結晶配向性に及ぼすパルス波形の影響に注目し, 結晶配向性を支配する  $C_{\text{Cuad}}$  原子の濃度変化をある仮定のもとに計算するとともに, 各結晶面の配向指数とパルス条件との関係を測定し結晶化機構の検討を行う。

実験, (100) 面を持つ圧延無酸素銅板上に酸性硫酸銅浴から種々のパルス条件で電析を行い, 析出結晶の配向性を K.S. Wilson の方法を用いて求めた。

結果及び考察, 結晶の配向性は中間体としての  $C_{\text{Cuad}}$  原子濃度に依存すると考えられ, パルス電解中の  $C_{\text{Cuad}}$  原子の濃度は次式で表わされる。

Pulse-on  $\frac{d C_{\text{Cuad}}}{dt} = \frac{I}{nF} - k C_{\text{Cuad}}$  (1)

Pulse-off  $\frac{d C_{\text{Cuad}}}{dt} = -k C_{\text{Cuad}}$  (2)



$k$ : 結晶への組み込み速度定数

(1)(2)式を定常状態条件下で解くと次式が得られる。

Pulse-on  $C_{\text{Cuad}} = \frac{I}{nF} \cdot \exp\{k(t-t_1)\} / \left\{ \frac{\exp(-k t_0) - \exp(-k t_1)}{\exp(-k t_2) - \exp(-k t_1)} - 1 \right\} + \frac{I}{nF}$  (3)

Pulse-off  $C_{\text{Cuad}} = \frac{I}{nF} \cdot \exp\{k(t-t_1)\} / \left\{ 1 - \frac{\exp(-k t_2) - \exp(-k t_1)}{\exp(-k t_0) - \exp(-k t_1)} \right\}$  (4)

上式においてパルス条件と  $k$  の値を適当にとると, 電解中の  $C_{\text{Cuad}}$  濃度が決まり, パルス条件と実験的に得られる結晶配向性との関係から  $k$  を推定できる。図1に示したように  $k$  が小さい時,  $C_{\text{Cuad}}$  濃度はパルス条件に影響を受けず直流電解での濃度と Duty 比をかけた値に等しくなる。(  $C_{\text{Cuad}}$  の蓄積過程が緩衝効果を示す)  $k$  が大きいと  $C_{\text{Cuad}}$  の蓄積はおこらず, 直流電解での濃度に等しくなる(直接析出反応に対応) 図2にパルス条件と配向指数の関係を示したが, パルス電流密度は結晶配向にはほとんど影響を与えない。またパルス電解では, ほぼ  $100 \text{ mA/cm}^2$  (平均電流密度) までエピタキシャル成長が観察され, 直流電解とは明らかに異なる。このようなことから Cu 電析が直接析出ではなく電析過程で相当量の  $C_{\text{Cuad}}$  が蓄積することが推定される。

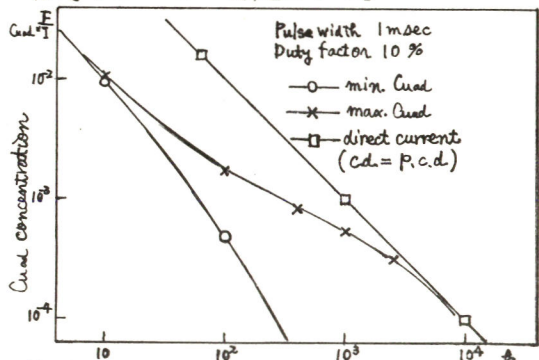


Fig. 1. Effect of the Value  $k$  on  $C_{\text{Cuad}}$  Concentration

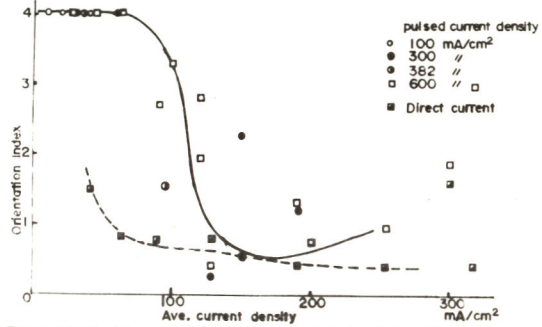


Fig. 2. Effect of Ave. current density on the orientation index of (100) facet





# B 115 ジンケート浴からのZn電析に及ぼす添加剤の効果の検討

九州工業大学 細川邦典, 津留豊

1) 目的 ジンケート浴から光沢のある平滑な電析物を得る添加剤を見出し、これら添加剤が電析に及ぼす影響を電気化学的測定および顕微鏡観察によって検討する。

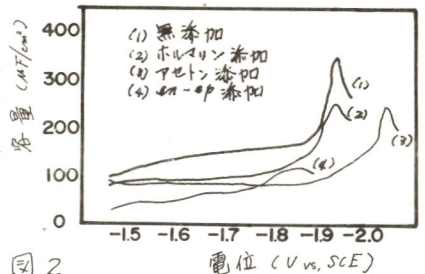
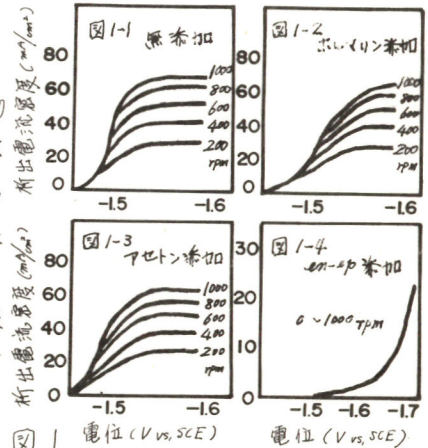
2) 方法 基本ジンケート浴として、100g/l NaOH, 10g/l ZnOの浴液を調整し、種々の官能基をもつ簡単な分子構造の物質を添加剤として、ハルセルテストで電析面の状態を観察した。添加量は、固体の場合は2%, 液体の場合は5mg/lに統一した。ハルセルテストで添加効果のあった物質について、次の実験を行った。

シアン浴から、30 mA/cm<sup>2</sup>で5分間、白金上に亜鉛電析を行った面積/cm<sup>2</sup>の回転円板電極を用い、それぞれの浴について、一定電位に保ったときに定常となる電流を測定することにより、電流密度-電位の関係を求めた。実際の亜鉛電析量(電流効率)はアードストリップング法で求めた。また、添加剤の電極表面への吸着性を、交流ブリッジ法で電極-溶液界面のインピーダンスを測定することによって検討した。更に、走査型電子顕微鏡を用いて電析面の観察を行った。

3) 結果 ハルセルテストの結果、種々の官能基をもつ添加剤のうちで、効果的であったのはアルデヒド類、ケトン類及びアミン-エポキシ系化合物であった。従って、ホルマリン、アセトン及びエチレンジアミン(en)とエピクロロヒドリン(ep)とより合成した化合物について回転円板電極を用いて検討した結果を図1に示す。また、アミン-エポキシ系添加剤、4en-ep, 2en-ep, 4/3en-ep, en-epについておのおのの極限粘度係数を表1に示す。図からわかる通り、無添加、ホルマリン添加、アセトン添加の浴では、限界電流が現われ、限界電流密度領域では完全に拡散律速となる。これらに対してアミン-エポキシ系添加剤の浴では高過電圧領域においても限界電流が現われず、特にen-epの浴では殆んど回転速度の影響を受けなくなる。

これら添加剤の二重層容量に与える影響を図2に示す。図2からわかるように、アミン-エポキシ系添加剤添加の浴では、著しく容量低下をきたし、強固な吸着皮膜の形成がうかがわれる。アミン-エポキシ系添加剤添加の浴から最も平滑で光沢のある電析物が広い電流密度範囲にわたって得られる。

en-ep	極限粘度係数 [dl/g]
4 : 1	0.0391
4 : 2	0.0413
4 : 3	0.0460
4 : 4	0.0701



九州大学工学部 山添 昂, 清山 哲郎  
 新日本製鉄(株) 伊藤 勲

1. 緒言

電析実験の場合, 析出金属-素地金属界面で最密原子列(MDAR)の一致したエピタキシーがほぼ規則的にあらわれる<sup>1)2)3)</sup>。このエピタキシーがエネルギー的に安定であるかどうかについて, 簡単な1次元原子列モデルを用いて理論的検討を行なってきた<sup>3)</sup>。今回このモデルをより厳密にするとともに, さらに2次元的なクラスター(核)を形成した場合についても同様の検討を行なった。

2. 計算のモデル

(1) 1次元原子列の場合, Cu(100), (110), (111)各面上でそれぞれミスフィットの小さなNi(3%), ミスフィットの大きなPb(36%)の1次元MDARが種々の位置をとった時, 素地Cu原子からのエネルギー寄与を求め, どの位置で最も安定化されるかをみた。用いた仮定は次の通りである。①すべて剛体球とする。②エネルギーは,  $\psi = -A/r^6 + B/r^{12}$  ( $r$ : 原子間距離,  $A, B$ : 係数)で表わされるとする。③析出金属原子の中心から一定の距離内にある素地Cu原子からのエネルギー寄与のみを考慮する。④析出金属原子の列と素地Cu面とは平行である。(2) 2次元クラスターの場合, 素地Cu面上で素地と同指数面をもつNi, Pbの2次元クラスターが種々の

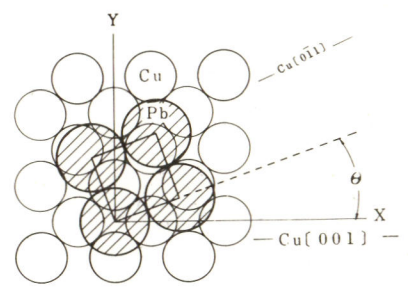


図 Cu(100)面上のPb(100)クラスター

位置をとった時, 上述と同様の方法によりどの位置で安定であるかをみた(上図参照)。

3. 結果および考察

(1) 1次元原子列の場合, 既報の実験結果と合致していずれの素地Cu面上においても, Pb-MDARあるいはNi-MDARが素地のMDAR方向( $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ )に一致した時, 最もエネルギー的に安定となる。(2) 2次元クラスターの場合, Niのようにミスフィットが小さいと実験結果と同じく, いずれの素地Cu面上でもMDAR一致のエピタキシーが最も安定である。ところがPbのようにミスフィットが大きいとMDAR一致のエピタキシーは必ずしもエネルギー的に安定ではない。実験によれば<sup>1)</sup>, Cu上にPbの電析を行なうと析出Pbは2次元核を形成し, かつMDAR一致のエピタキシーをもつ。この実験結果との相違について次に考察した。すなわちMDAR一致のエピタキシーをもつ1次元クラスターと2次元クラスターとについて, 凝集原子数が増大していった時, クラスター全体のエネルギーがどのように変化するかをみた。その結果, 凝集原子数が少ない間はMDAR一致の1次元クラスターの方が安定であるが, 凝集原子数が増えるとMDAR一致の2次元クラスターの方が安定となる。このことからクラスター形成の初期にはMDAR一致の1次元原子列骨格が形成し, その後これを骨格として2次元的な成長が行なわれるため, 最終的にもMDAR一致のエピタキシーがえられたものであろうと考えられる。

1) 清山哲郎, 伊藤勲はく 電化誌 40, 748(1972), 2) 伊藤勲, 清山哲郎はく 電化誌 42, 242(1974)  
 3) S. Itoh, N. Yamazoe, T. Seiyama, Surface Technology 5, 27(1977)

# B 117 鉛およびタリウム酸化物のアノード析出挙動の電気化学的検討

大阪府立大学工学部 福本幸男, 中村寛司, 林忠夫

**目的** 鉛あるいはタリウムの水溶液からアノード析出させた  $PbO_2$ ,  $Tl_2O_3$  は比較的緻密で伝導性の良い酸化物である。このような物性と析出過程との関連性を調べるために、これらの酸化物のアノード析出反応について定電流法、定電位法および電位ステップ法により検討するとともに電析物の形態を観察し、金属酸化物の析出過程の電気化学的挙動と析出物の形態との関係を調べた。

**方法** 素地には市販の多結晶白金板を用い、 $0.05 M Pb(CH_3COO)_2$ ,  $0.05 M TlNO_3$  にそれぞれ  $1 M CH_3COONH_4$  を支持電解質として加え、酢酸またはアンモニアにより鉛の場合は4~6、タリウムの場合は7~10の範囲にpHを調整した溶液を電解液として使用した。各浴について定電流法による電位の経時変化、定電位法および電位ステップ法による電流の経時変化を測定した。またそれぞれの浴から定電位法あるいは電位ステップ法により析出させた析出物の形態をレプリカ法によって電子顕微鏡観察した。

**結果** これらの電解液中で白金をアノードとして定電流電解すると電位は一度高い値まで上昇したのち低下し定常値に到達した (Fig. 1)。このような電位の経時変化は核の生成と成長の過程に対応するものと考えられている。アノード電位は溶液のpHに依存し、 $PbO_2$  の析出反応への  $OH^-$  イオンの寄与は明らかである。Fig. 2には定電位電解による  $PbO_2$  析出の電流の経時変化を示した。この電流は時間の平方根に比例して変化した。電極上で結晶核が生成しその核の三次元的成長が起こることに対応するものと考えられる。電位ステップ法により核生成を分離した核成長の電流も理論的に予想されている経時変化を示した。電子顕微鏡観察の結果も素地の白金電極上に  $PbO_2$  の核が広く分布して生成し、その核が三次元的に成長することを示した。

$Tl_2O_3$  の析出反応においてもアノード電位はpH依存性を示したが電位ステップ法による核の生成と成長速度の分離が困難であった。低いpH (6~7) の電解液では電流が三次元核の生成および成長に対応するような変化をするが、浴のpHが高くなると電流変化の理論的解釈は困難になった。

顕微鏡観察からは核相互のかさなりが観察され、電気化学的測定結果と形態がよく対応することがわかった。

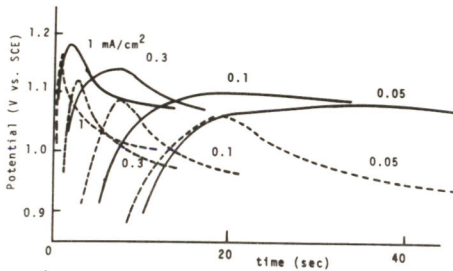


Fig. 1 Galvanostatic charging curves for the oxidation of  $Pb(CH_3COO)_2$  to  $PbO_2$  in  $CH_3COONH_4$   
— : at pH 4, - - - : at pH 5

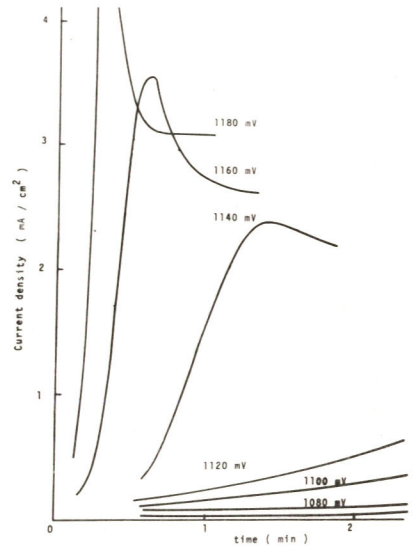


Fig. 2 Current-time transients for the oxidation of  $Pb(CH_3COO)_2$  to  $PbO_2$  in  $CH_3COONH_4$ , at pH 4

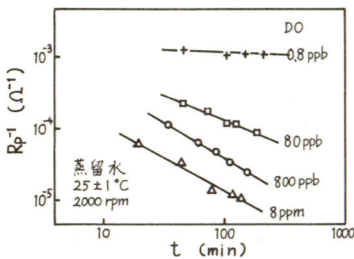
## B 211 回転電極による軟鋼腐食に及ぼす溶存酸素の影響の検討

東京芝浦電気(株) 鈴木雅行, 松平光男, 佐藤祐一

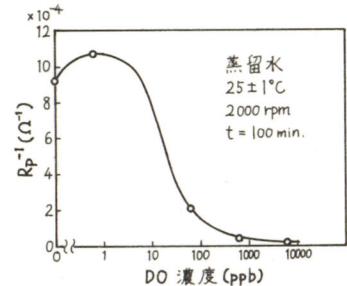
**目的** 純度の高い流水中で鉄や軟鋼が溶存酸素(DO)によって防食される現象が知られている<sup>1)</sup>。しかし、純水中では液抵抗が高いこと、電極面でのpHが不安定なことから電気化学的な測定は殆んど行われていない。そこで、演者等は液抵抗の補償が可能な分極抵抗法により、液の流動を規則化できる回転円柱電極(RCE)を用いて、軟鋼のDOによる不動態化現象、特にその初期過程を明らかにすることを試みた。

**方法** 試料電極はSS41製、外径14mmの円柱状で、先端から30mmの位置より10mm巾の暴露面を有する。試料水として2回蒸留水を用い、DO濃度、電極回転数を変えて腐食電位( $E_{corr}$ )と分極抵抗( $R_p$ )を測定した。 $R_p$ 測定時の液抵抗補償にはJonesの回路<sup>2)</sup>を用いた。

**結果および考察** 予め除酸素した状態で試料電極の $R_p$ と $E_{corr}$ が定常値を示すようになってから、所定濃度の $O_2/N_2$ 混合ガスを注入してDOを制御した場合、 $R_p$ はオ1図に示すように、DO添加後の時間に対し両対数グラフ上で直線的に低下した。これは不動態保持電流の時間依存性と類似している。そして電極面は薄い半透明な黒褐色皮膜で被われていった。更に、除酸素時の測定と酸素注入時の測定を同一電極で繰返し行なった場合でも、酸素注入時には同様の時間依存性が示された。上記2例に対し、エッチングによって残存皮膜を除去した試料金属とDOを含む純水にいきなり浸漬した時の $R_p$ の経時変化はより緩慢で、再現性も劣っていた。このことから、DOによる不動態化はマクネタイト等の腐食生成物層が予め存在した方が、円滑に進行すると考えられる。次に、不動態化へのDO濃度の影響をみるため、オ1図を用いて酸素注入後100分に於ける $R_p$ の値とDO濃度に対しプロットしてオ2図を得た。DO濃度数十ppbで防食効果が現われており、Brush等<sup>1)</sup>による結果と一致する。酸素注入時の $R_p$ 、 $E_{corr}$ の測定終了後、試験水を直ちに除酸素した中性ホウ酸緩衝液で置換し、定電流還元を行なったところ、 $\gamma-Fe_2O_3$ の還元に対応する電位の停滞<sup>3)</sup>が認められ、その還元に必要な電気量と $R_p$ 値との間に相関関係が認められた。また、DOによってもたらされた軟鋼の不動態化は、液中のDOを除去すると、比較的速やかに消失することが認められた。



第1図 酸素注入後の $R_p^{-1}$ の経時変化



第2図  $R_p^{-1}$ のDO濃度依存性

- 1) E.G. Brush, W.L. Pearl, Proc. American Power Conference, **32**, 751(1970)  
G. Resch, VGB-Speisewassertagung, **1969**, 17 (1969)
- 2) D.A. Jones, Corr. Sci., **8**, 19 (1968)
- 3) M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., **109**, 781 (1962)

# B 212 Fe-Nb合金の陽極挙動

小山工業高等専門学校 奥山 優  
モントリオール大学 D. L. Piron

(目的) ステンレス鋼にNb成分を微量添加すると、酸性溶液中で粒界腐食が制御されて耐食性が向上することから、最近工業材料として実用に供するようになったが、その原因はCr成分の粒界への析出を抑制する効果として説明されている。しかしその溶解機構等については明らかとなっていないものも多い。本研究はその基礎的研究の一環としてFe-Nb二元合金を用い、Nb組成に対する酸性溶液中の溶解速度及び不働態化電流密度等の依存性を系統的に調べた。またこれ等の熱処理の効果についても検討を加えた。

(実験方法) Fe-Nb合金はNb重量%で0.03~45%までの9種類のを焼結法で作製した。合金は更に810°Cと1100°Cの二種の温度で真空中24時間焼鈍した。試料は直径6mmの円盤形とし、テフロン・ホルダーにエポキシ樹脂で埋め込んで電極とした。後、エタリー研磨(04)、肥皂(トリクレン)を行なった。電解液は1Nの硫酸水溶液を主として用い、pH変化には硫酸ソーダで $SO_4^{2-}$ 濃度が一定となるようpH 0.38~2.9の溶液を作製した。測定は電位スイープ法を用い、試料を電解液中に導入して30分後に先ず卑方向に分極し、更にそのまゝ貴方向にスイープした。この際の電位-電流曲線から腐食速度、臨界不働態化電流及び電位を決定した。実験は全て $N_2$ ガス気流中、室温で行なった。

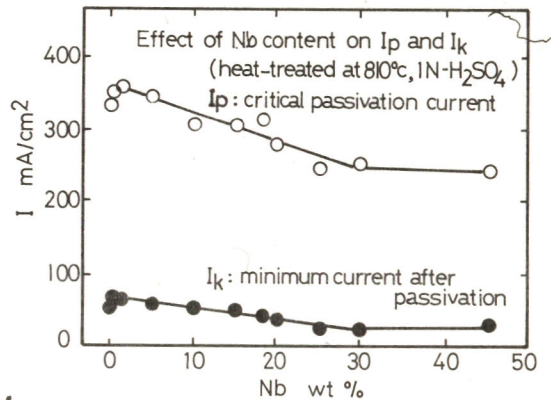
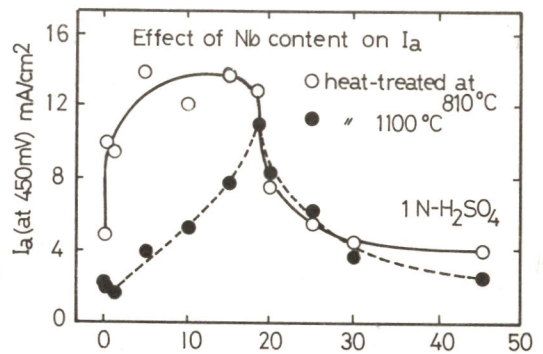
(結果) (1) Fe-Nb合金の酸性溶液中で

の活性溶解はFe成分のみ起り、Tafel勾配は60~85 mV/decadeであった。溶解反応機構は合金組成により変化しないと考えられる。

(2) 活性溶解速度(交換電流密度の代りに $E_a = -450$  mVでの値)のNb組成依存性は図(上)に示した如く、合金の状態図に従って三つの領域に別けられる。Nb wt.% 0~1%までは固溶体、1~30 wt.% は2相共存、45 wt.% では $\delta$ 相である。

熱処理の効果は明らかに固溶体領域に現われている。この為に二相共存領域の高Fe組成側は電流値が減少している(熱処理温度1100°C)。また共晶合金18.5 wt.%では極大値となるが、これは溶解に対する粒界の効果に依るものと考えられる。

(3) 臨界不働態化電流密度( $i_p$ )と不働態化保持電流密度( $i_k$ )のNb組成依存性(図下)は30 wt.%までほぼ直線的に減少する。これは不働態化は全面でほぼ均一の速度で起るものと考えられる。



横浜国立大学工学部 朝倉祝治, 石橋喜孝

1. 目的 Al は両性金属であり  $Al^{3+}$  あるいは  $AlO_2^-$  として溶解する。Al の表面は、通常酸化皮膜で覆われており、腐食反応はこの酸化物が関与する複雑な機構で進行すると考えられ、単純な複合電極反応として扱うことはできない。このため分極抵抗法の適用の可否について従来議論がなされた。本研究では比較的濃い酸及びアルカリ溶液中で Al の腐食速度と分極抵抗との関係を調べた。

2. 方法 試片は純度 99.5% の市販 Al と、純度 99.995% の高純度 Al とを用いた。腐食溶液は、酸は  $H_2SO_4$  溶液 (30~60wt%), アルカリは NaOH 溶液 ( $\log[OH^-] = -2.5 \sim 0$ ) を  $N_2$  脱気して用いた。腐食速度  $I_{corr}$  は水素の発生速度より求め、分極抵抗  $R_{corr}$  は正負対称の矩形波電流を試片に印加し、その電位応答より求めた。矩形波の周波数は 0.1 Hz、電流は電位応答が  $\pm 10$  mV 以内であるように設定した。

3. 結果と考察 (I) アルカリ溶液; 図-1 は高純度 Al の  $I_{corr}$  及び  $R_{corr}$  の NaOH 濃度に対する依存性を示す。市販 Al に関しても定性的には同様であった。 $\log I_{corr}$  vs.  $\log[OH^-]$  は  $\log[OH^-] = -1$  付近を境にして 2 つの直線に乗り各々その傾きは 1 であった。 $\log[OH^-] < -1$  で  $I_{corr} = k_1[OH^-]$ ,

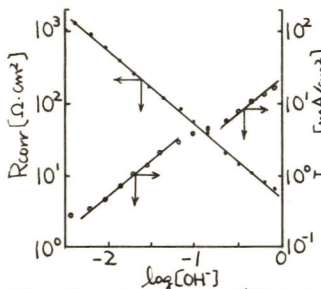


図-1  $I_{corr}$ ,  $R_{corr}$  の  $[OH^-]$  濃度依存

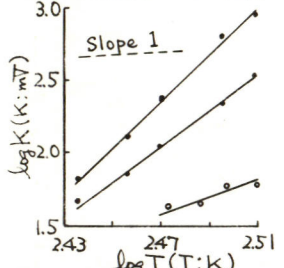


図-2 分極係数の温度依存

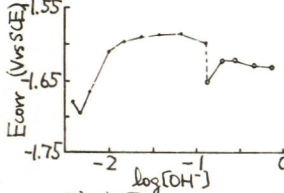


図-3 腐食電位  $E_{corr}$

$\log[OH^-] > -1$  で  $I_{corr} = k_2[OH^-]$  とする。 $k_1, k_2$  に関する Arrhenius プロットから求めた活性化エネルギーを表-1 に示す。一方  $\log R_{corr}$  vs.  $\log[OH^-]$  は全濃度範囲で 1 つの直線に乗り  $R_{corr} = \rho/[OH^-]$  の関係であった。腐食の機構が単純な複合電極反応として扱えるならば分極係数  $K (= I_{corr} \cdot R_{corr})$  は一定であり、絶対温度に比例し、その値は数 + mV である。実際 2 つの分極係数  $k_1, k_2$  が得られ、図-2 の  $\log K$  vs.  $\log T$  のプロットをみると  $k_1, k_2$  とおぼれるのに大きな温度依存性を示し、その値自体も予想値よりはるかに大きい。

腐食電位  $E_{corr}$  を図-3 に示す。 $E_{corr}$  は腐食速度定数が  $k_1$  から  $k_2$  に遷移する  $[OH^-]$  濃度付近で極大となる。これらのことより NaOH 溶液中における Al の腐食は単純な複合電極反応ではないと言える。しかし  $I_{corr}$  と  $R_{corr}$  には明らかな相関関係があり、ある領域では分極抵抗法により  $I_{corr}$  を推定することができると考えられる。(II) 酸溶液;  $H_2SO_4$  35~60wt% においては  $I_{corr} = k_3[H_2SO_4 \text{ wt}\%]^4$  で  $k_3$  は一定であった。

又  $I_{corr} \cdot R_{corr} = K (\text{const.})$  の関係が満たされた。K の値は数 + mV と理論値に近いが、その温度依存性は図-2 に示すように大きく、腐食機構はやはり単純な電気化学反応のみではない。

表-1 活性化エネルギー

濃度範囲	活性化エネルギー (Kcal/mol)	
	高純度 Al	市販 Al
$\log[OH^-] = -2.5 \sim -1.2$	14.1	12.7
$\log[OH^-] = -0.8 \sim 0$	13.8	15.3
$H_2SO_4$ 35~60wt%	—	18.8

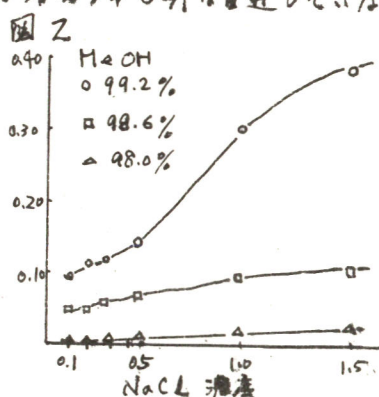
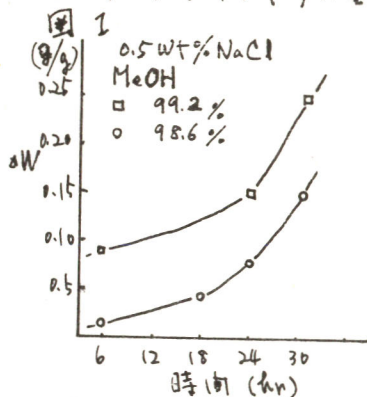
# B 214 有機溶媒中でのアルミニウムの孔食(II)

山梨大学工学部 初鹿 敏明, 早川 保昌

1). アルミニウムなどの不動態金属の塩化ナトリウム水溶液による孔食についてはこれまで多数の報告がなされているが、水の存在による影響についてはほとんど明らかになっていない。著者は以前から非水溶媒中に微量に存在する水分によって金属が短時間で局部的に腐食されることに着目し、メタール溶媒を用いてアルミニウムの塩化ナトリウムによる孔食について検討を行ってきた。本報告ではメタールに含有される水分のアルミニウムの孔食の発生と抑制に及ぼす影響について検討する。また腐食抑制剤としてモリブデン酸ナトリウムを用いたその添加効果についても検討する。

2). 試料は裁断後、500℃で2時間焼鈍したアルミニウム板(99.9%)をエタリ一級で研磨、脱脂後実験する直前に80℃1N NaOH溶液で10秒間処理して浸漬実験と分極測定の実験に用いた。特製の市販メタールを炭化カルシウム存在下で還元蒸留して脱水した。カーボンペースト漿と比較法で含水量を決定し、塩化ナトリウムの乾燥した特級品を加えて試液濃度を調整した。浸漬実験は試液瓶を口で密栓し、恒温に保ち、各時間毎に開栓して、試料表面の腐食生成物を除去し一昼夜乾燥後秤量した。分極測定は試験セル内に電極がスズ置換、密封後、20 rpm で白金を対極として、S.C.E.を基準で行なった。

3). 浸漬実験の結果、メタール中の含水量が少なく存在するほど腐食は少く、0.5wt%のNaCl添加の99.2%の光においては6時間を経過した時点で、すでに試料に多数のピットが生成し、貫通している光も見受けられた。24時間ではピットの大きさの大きく成長する。これに比べて98.0%の光ではNaClの添加量が増すにつれ、多少腐食量は増し、ピットの径は大きくなり貫通しているピットの数も増すが、これより少ない含水量の光ほどではない。分極曲線の測定において孔食電位を示すアノード電位の立ち上がる試料の電極電位は含水量の少ない光ほどまたNaClの添加量が増すほど負の電位を示した。また、モリブデン酸ナトリウムを添加した光においては試料表面に生成する白色の物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むアルミニウムオキサイド)の量が増えるがピットは貫通していない。さらに含水量が99.1%ほど



孔食の発生は抑えられ、含水量の少ない光ほどピットの貫通は抑制される。

以上のことより孔食の発生と抑制の研究の上では孔分子の挙動に注意せねばならないといえる。

Ref. 土産・初鹿・早川 日化才引回年会 (仙台)

九州大学工学部 名越 敏郎, 林 安徳, 大谷 南海男

目的: ひずみ電極は応力腐食割れ機構に関連する金属溶解や皮膜補修を解明する基礎的手段である。一般的には定電位法による過渡電流の経時変化の解析が多い。しかし、過渡電流は制御系で支配される電流なので、急速変形の場合、過渡電流の減衰過程にインピーダンス変化を考慮する必要がある。そうすれば、溶解や皮膜生成を示すファラデー電流と電気二重層の充・放電を示す非ファラデー電流の寄与も分離できると思われる。従って、本研究では、定電位法に交流を重畳して、変形前のステンレス鋼/溶液の界面インピーダンスを調べ、変形中、変形停止後に生ずるインピーダンス変化から、歪電極における皮膜破壊・生成や電気二重層の寄与をインピーダンス・モデルと関連させて考察する。

方法: 試料には焼鈍した316ステンレス鋼線を、試験液には0.1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用いた。変形は引張試験機を使って、低歪速度と高歪速度で行ない、急速変形の場合、変形量を1~2mmとしている。重畳する交流の振幅は5mV<sub>pp</sub>、測定周波数範囲は5Hz~5KHzとした。インピーダンスの測定にはロック・イン・アンプを用い、その出力と過渡電流および応力の経時変化を同時記録した。実験はすべて室温で行なった。

結果: 測定周波数の範囲内での測定結果から、(i)変形前の界面インピーダンス・モデルは、全体的には容量C<sub>p</sub>と抵抗R<sub>p</sub>の並列結合に抵抗R<sub>s</sub>が直列結合されたものと考えられる。

図1に変形前の試料と甘汞電極間の電圧に対する電流の位相差:  $\varphi$ , アドミッタンス:  $|Y|$ の周波数依存性を示す。各電位0.5V, -0.3V, -0.6VはS.C.E基準で示しており、それぞれ不動態域, 活性域, 水素発生域の電位である。0.5V, -0.3VではR<sub>p</sub>が非常に大きいのでC<sub>p</sub>とR<sub>s</sub>の直列結合の寄与が大きく、-0.6VではR<sub>p</sub>が小さいのでC<sub>p</sub>とR<sub>p</sub>の並列結合の寄与が大きい。(ii)試料を低歪速度で一定量だけ変形すると、ボード線図で示される位相差:  $\varphi$ の曲線は低周波側へ移動し、インピーダンスは低周波側で減少する。(iii)急速変形における変形停止後の過渡電流:  $i$ ,  $\varphi$ ,  $|Y|$ の経時変化を図1の活性域を例にとって図2に示す。このときの $|Y|$ の回復速度は各周波数で異なり、過渡電流の回復速度とも異なる。

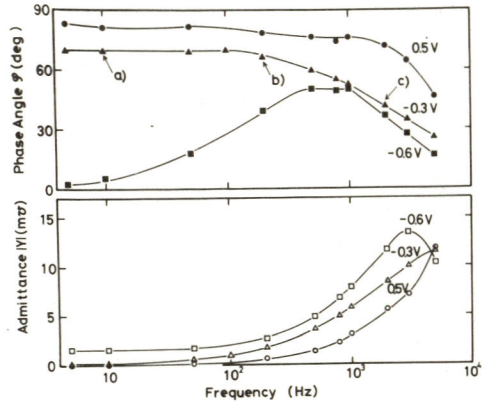


図1 変形前の位相差, アドミッタンスの周波数依存性

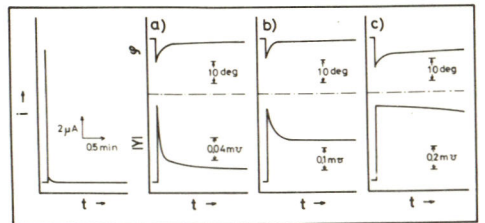


図2 変形後の過渡電流, 位相差, アドミッタンスの経時変化



## B 216 硝酸中において定電流で陽分極したアルミニウム電極の電位振動

熊本大学工学部 本坊寿吉, 粟津正道, 占部則明

1. 目的 Al/HNO<sub>3</sub>/Pt 系のアルミニウムを定電流で陽分極すると、陽電位に正弦波に似た遅い規則的な振動が現われる。電解系の周期現象については種々報告がなされている。Ni/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Pt 系について、K.S. Indira<sup>1)</sup>らは酸化皮膜の化学量論的なずれおよび皮膜内の P-N 接合により電位振動の機構を説明し、同じ系について J. Osterwald<sup>2)</sup>らは二階線形微分方程式により、この現象の説明を試みている。Ni/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Pt 系の電位振動の形は一般に複雑であり、電解条件が特別の場合にのみ正弦波に似た波形を示す。Al/HNO<sub>3</sub>/Pt 系のアルミニウムについて観測される波形はすべて単純であり、この現象はその単純さの故にむしろ特異であると思われる。本研究では電位振動におよぼす電解条件の影響および種々の状態にあるアルミニウム電極の性質を調べ、これらをもとに電位振動状態のアルミニウム電極について説明を試みた。

2. 方法 陽極アルミニウム板は純度 99.99%、厚さ 0.3mm のものを裁断し前処理して用いた。電解液の調製には試薬特級発煙硝酸を用いた。電位は Luggin 細管を電極近傍約 1mm に挿入し飽和甘汞電極基準で測定した。

(1) 定電流分極および定電位分極：定電流電源にはメトロクス社製真空管式定電流装置 MODEL 691 を使用した。電流-電位曲線の測定には北斗電工(株)製 POTENTIAL GALVANOSTAT PGS-5000 と POTENTIAL TIME CONTROLLER PTC-56 を使用し、結果は横河電機(株)製 X-Y レコーダー PRO-12 で記録した。

(2) 皮膜内イオン電流の測定：アルミニウム陽極酸化皮膜内の電気伝導はアルミニウムイオンの移動によるとして D.A. Vermilyea<sup>3)</sup> の提唱した測定法にもとづきイオン電流の測定を行った。その値からイオン電導の活性化エネルギーを求めた。

(3) 局部電池の分極曲線の測定<sup>4)</sup>：定電位で陽分極したアルミニウム電極について、外部電流と溶解アルミニウム量を測定する直接法によって局部アノード電流と局部カソード電流を求めた。溶出アルミニウムの定量には原子吸光分光光度計 PERKIN-ELMER 303 型を用いた。

(4) ファラデーインピーダンスの測定：ウィーンブリッジを用い、直流に交流を重ねさせ分極状態にあるアルミニウムの抵抗成分と容量成分を測定した。

(5) 皮膜溶解の活性化エネルギー測定：定電位で陽分極し定常状態にあるときの電流を種々の温度で測定し、皮膜溶解に対する見かけの活性化エネルギーを求めた。

3. 結果 (1) の結果 電位は約 0.9V と 1.1V の間で振動し、この電位はアルミニウムの二次不動態と二次活性態にまたがる領域であった。(2) の結果 硝酸の低濃度側でイオン電流は増大し、また高電位側で抵抗が増大した。(3) の結果 高電位側程カソード電流が大きく、硝酸がアルミニウムの酸化溶解を促進することを示した。(4) の結果 皮膜厚みは低濃度側から高電位側で増大することを示した。(5) の結果 皮膜溶解の見かけの活性化エネルギーは 0.9V および 1.0V においてそれぞれ 13 Kcal/mole および 19 Kcal/mole (at 25°C) であった。以上により電位振動は皮膜生成支配および皮膜溶解支配の交替により起るこ  
わかった。

# B 217 金属の機械的性質に果たす表面の役割について(II)

京都大学工学部 吉沢 四郎, 尾形 幸生  
小泉 宏之, 山川 宏二

**目的** 金属を溶液中に浸漬した場合における金属の材料的性質を把握する為には、表面の果たす役割を知る事が重要である。そのひとつの情報となる固体の表面エネルギーについては、常温での測定法はほとんど無い状態である。本研究においては表面エネルギーの測定の可能性を探る為、銅について溶液中での硬度試験、X線応力測定を行なった。

**方法** 試料は純度 99.99%の銅多結晶を使用した。

○ X線応力測定 銅(420)面について、定時間計数三点放射線近似法を用い、 $\sin^2\psi$ 法により、水及び界面活性剤水溶液(0.1%)の液膜を試料表面上につくり、巨視的残留応力を測定した。

○ 硬度測定 0.1N  $KNO_3$ , 0.1% ポリオキシエチレン(n10)オクテルエニルエーテル[POEOPE] + 0.1N  $KNO_3$ , 0.1% ポリオキシエチレン(n9)アルキル(C12~C14)エーテル[POEAE] + 0.1N  $KNO_3$  の各種溶液中において、ポテンショスタットにより、ほとんど反応の起こらない電位範囲(-0.8V ~ 0.0V vs. SCE)で電位を変え、各電位でのマイクロヴィッカース硬度 Hv を液中で測定した。試験極は銅板、対極には白金線、照合極には飽和甘汞電極を用いた。

## 結果

X線応力測定の結果を右表に示す。巨視的残留応力の経時変化が観測され、水中においては圧縮応力の減少、界面活性剤水溶液中では増加がみられたが、外部応力の負荷なしに数  $kg/mm^2$  も変動する事が酸化皮膜の形成としても非常に考えにくく、またX線応力測定法の精度から考えても、この測定法から表面エネルギーに関する知見を得る事は非常に困難であると思われる。

硬度測定の結果の一部を右図に示す。これまでの研究では、テルル、タリウム、鉛等、更に亜鉛単結晶の各面による電位感受性の違いなどが行なわれていたが、銅多結晶においても電位毛管曲線類似の曲線が得られ、P.z.c. は -0.5V (vs. SCE) 程度にある。電位感受性の機構については表面エネルギー変化、またそれによる転位の運動様式等から解釈がなされているが完全なものではない。現段階では定性的ではあるが微小硬度測定による表面エネルギーに関する情報が得られる事が分った。

※尚上記テルル等は振子式硬度計を使用している。

表 各条件下での巨視的残留応力

条件		$\sigma_x$ $kg/mm^2$
未浸漬		-0.78
		-8.28
		-9.80
水	浸漬時間 12時間	+3.18
	36時間	-0.73
0.1% POEAE 水溶液	17時間	-7.28
	42時間	-20.15
	160時間	-17.82
0.1% POEOPE 水溶液	3時間	-14.27
	168時間	-6.01

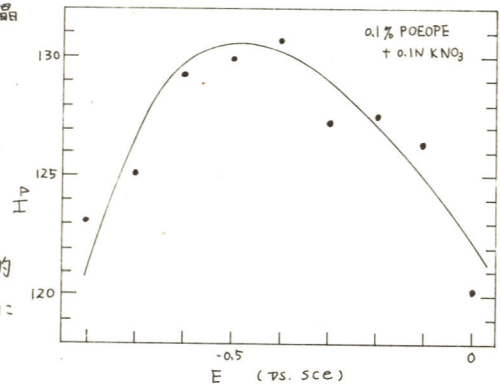


図 微小硬度の電位による変化

# B 218 酸素原子を含む無機陰イオンの鉄の不働態化における役割

山口大学工学部 小倉興太郎, 佐藤和司

(目的) 鉄の不働態化において, 溶液中に存在する酸素原子を含む無機陰イオンの効果を調べ, それらのイオンが不働態化反応にどのように関与するかを検討した。

(方法) 鉄試料(純度99.9%)は機械研磨後, 通常の方法で電解研磨したものである。試料の不働態化は種々の濃度の炭酸塩, 硝酸塩, 硫酸塩, ホウ酸塩等の存在するリン酸緩衝液(0.1M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-0.1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH 6.5~9.0)中で種々の速度でポテンシャルスイープ法で行なわれた。一定時間酸化後, 不働態皮膜は陰極還元され, 溶出鉄イオン量は吸光度法により定量された。前処理および陰極還元に使われた溶液はホウ酸-ホウ砂(pH 8.4)である。溶液は精製高純度窒素で十分脱気され, 溶液の交換, および酸化, 還元の前測定はすべて窒素雰囲気中で行なわれた。電位はSCE基準である。

(結果) リン酸緩衝液のみの溶液において,  $i-E_a$ 曲線は3.3mV/secのスweep速度( $v$ )で-0.7V, -0.35V, -0.15Vに極大値を持つ電流 $i_{p1}$ ,  $i_{p2}$ ,  $i_{p3}$ が観察された。これらの電流は存在する陰イオン種, pHおよび $v$ に依存した。比較のためにホウ酸-ホウ砂溶液においてもなされた。この溶液では $v$ が小さい(0.1mV/sec)ときにはオリーブピーク(-0.65V)のみ現われ,  $v$ が増大するにつれてオリーブピーク(-0.12V)が生じた。しかし, リン酸緩衝液で見られたオリーブピークは現われなかった。 $i_{p1}$ は図1に示すように,  $v$ に比例した。 $i_{p1}-v$ 直線の電流0への外挿点は $v=0$ とならずイオン種によつて異なるある値を持った。(2log  $i_{p1}$  / 2pH)より求められた反応次数は0.6であった。オリーブピークの電位はpHに依存し, オリーブピーク電流は陰イオン種類, 濃度,  $v$ に敏感であった。陰極還元の結果によれば, オリーブピークよりも貴な電位にまで分極されはじめると還元電気量( $Q_c$ )が観察された。これら

の結果から, オリーブピークよりも卑な電位において不働態皮膜は存在せず, 反応は $Fe^2+$ の拡散によつて律速されると結論される。 $Q_c$ と酸化電位( $E_a$ )の関係は存在する陰イオン種によつて異なる。すなわち, 緩衝液に $B_4O_7^{2-}$ が存在する場合には,  $Q_c$ はその濃度と伴に大きくなり,  $E_a$ と伴に増大した。このような傾向は $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ においても観察されたが, この場合には $Q_c$ は $E_a$ に対し極大値を持った。 $SO_4^{2-}$ の存在する場合には $Q_c$ はその濃度の増大と伴に減少した。鉄の不働態化において, 鉄はまずアコイオンとして溶解し, 水分子あるいは酸素原子を含む陰イオンと結合し, 水酸化物あるいは鉄錯体を生成する。不働態皮膜の生成はこれらの化合物の脱水あるいは縮合反応の過程であると結論された。

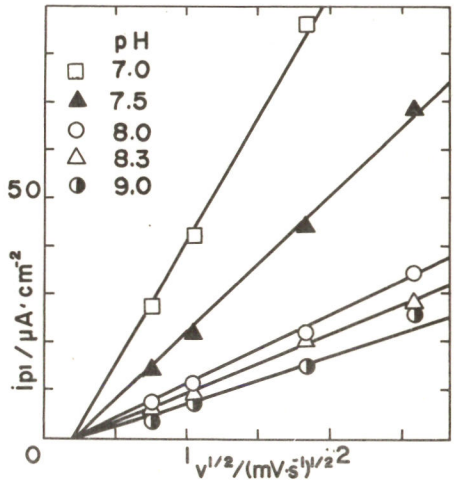


Fig1 Relation between  $i_{p1}$  and (scan rate)<sup>1/2</sup> in phosphate buffer solution

## B 219 回転リング・ディスク電極による鉄不働態の研究

東京工業大学工学部 水流 徹, 藤井 栄一郎, 春山 志郎

〔目的〕 中性の Borate 溶液中で生成する鉄不働態皮膜については、その組成・構造などについて多くの研究が各種の実験方法でおこなわれてきたが、それぞれ異った結果や解釈がなされている。本研究は Pt および Fe よりなるリング・ディスク電極により、中性溶液における鉄の不働態化・定電流還元をおこなひ、溶出する  $Fe^{2+}$  イオンの同時分析の結果を中心に解析し、不働態化・定電流還元機構および皮膜構造について考察した。

〔実験方法〕 ディスク電極には純鉄棒を  $950^{\circ}C$ 、300 r.p.m. 水素気流中で焼鈍したものを使用し、リング電極は Pt である。ディスク、リングの半径は  $r_1=4.46$ ,  $r_2=5.95$ ,  $r_3=8.00$  mm で捕捉率  $N$  は 0.387 である。電極面はエメリー紙で 1500 番まで仕上げ、各実験の前に再び 1500 番エメリー紙で研磨後アセトン、メタノールで脱脂・洗浄した。電解液は 0.15N- $H_3BO_3$ 、0.15N- $Na_2B_4O_7$  の混合液で pH 8.39 に調整したものを標準とし、貯液槽で 480 r.p.m. 以上精製窒素ガスにより脱酸素した。また電解槽にも多量の窒素ガスを流し、セル内が 10 cm  $H_2O$  以上加圧になるようにして酸素の混入を防いだ。分極にはデュアル・ポテンシオガルバノスタット (日厚計測) を用いた。

〔結果〕 Pt-リング電極では  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  の反応により  $Fe^{3+}$  を検出した。酸性溶液での Pt-Pt 電極の実験から各回転速度、ディスク電流での  $N$  は計算値の  $\pm 7\%$  以内で、0.6~0.95V の範囲でほぼ一定であった。しかし、Pt-Fe 電極を中性溶液で活性溶解して求めた  $N$  は計算値より小さく、また  $t_r$  が時間とともにやや減少した。Fe を電位走査したときの分極曲線とリング電流を Fig. 1 に示す。活性態から不働態へのピークの高さは回転速度の平方根に比例するが、不働態では回転速度に無関係である。なお、ピーク付近ではリング電流もピークを示し  $Fe^{2+}$  の溶解がおこなわれているが、不働態の低電位域でもリング電流が流れ、 $Fe^{2+}$  の溶解があることを示している。定電位で不働態化した Fe を定電流還元したときのディスク電位、リング電流と通過電気量の関係を Fig. 2 に示す。 $Fe-Fe_2O_3$  の還元溶解する電位で、リング電流がピークを示し、 $Fe_3O_4$  が還元される電位ではリング電流は約半分になる。このリング電流の挙動は電極の回転速度によらずほぼ一定である。前にレジストメトリーと溶液の化学分析より、pH 8.39 の溶液では  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{2+} + 2Fe$  の割合で還元されることを報告したが、本報の結果では  $Fe_3O_4 \rightarrow 1.5Fe^{2+} + 1.5Fe$  となり溶解する  $Fe^{2+}$  の比率がやや増加している。また、pH の異なる溶液での不働態化・還元挙動についても検討する。

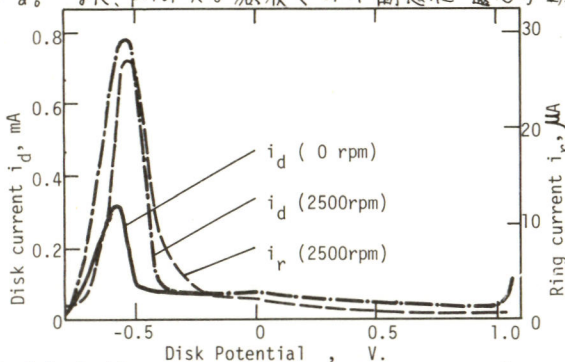


Fig. 1 Polarization curves of Fe (sweep rate 3.9mV/sec).

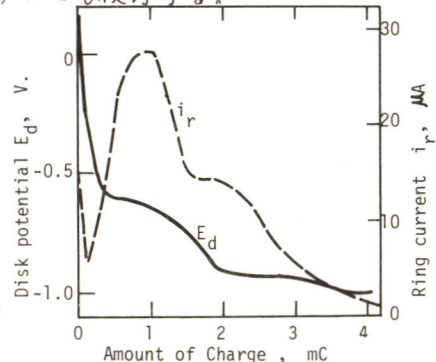


Fig. 2 Cathodic reduction curve of Fe. ( $i_d = -100 \mu A$ )

## B 220 水性ホウ酸塩水溶液中で生じた鉄のアノード不働態皮膜の組成

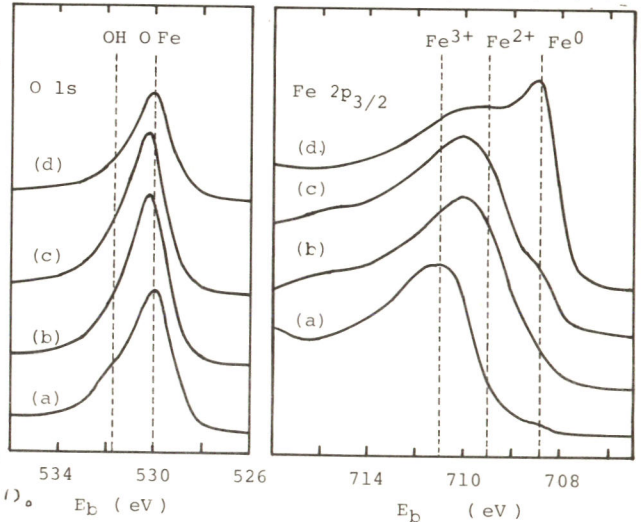
北海道大学工学部 金野 英隆, 永山 政一

1. 鉄の不働態皮膜の生成機構および皮膜構造を知ることは、鉄および鉄基合金の腐食挙動を理解する上で極めて重要である。中性ホウ酸塩溶液における鉄の不働態皮膜組成に関しては、従来、フーロメトリー、エリアソメトリー、コンダクトメトリー およびオージェ分光法などによる多くの研究があるが、それぞれの方法によって得た結果は必ずしも一致しておらず、問題は未解決のまま残されている。本研究においては、X線光電子分光法(XPS)を用いて不働態皮膜中の鉄および酸素の存在状態を調べ、皮膜のカソード還元挙動をも考慮して、皮膜組成の検討を行なう。

2. 試料は zone-melt した 99.99% Fe 板で、これを 745°C 1 時間水素焼鈍し、 $\text{CH}_3\text{COOH} + 70\% \text{HClO}_4$  (20:1) 溶液の中で電解研磨した。溶液は pure  $\text{N}_2$  により脱酸素を行なった 0.15 M ホウ酸塩水溶液 (pH=8.43) である。実験は室温において次の手順で行なった。鉄試料を  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の定電流で  $-980 \sim -1000 \text{ mV (SCE)}$  まで還元したのち溶液を交換し、ただちにポテンシオスタットにより所定のアノード電位  $E_a$  に 1 時間分極する。試料を再蒸留水で洗い、dry argon を吹きつけて乾燥し、光電子分光分析装置 (Vacuum Generator ESCA 3) に装てんして真空排気を行なう。(アノード分極終了後  $10^{-5} \text{ torr}$  に達するのに要する時間は 5 分以内) X 線は  $\text{Al-K}\alpha$  ( $E_k = 1486.6 \text{ eV}$ ) を用いた。Au 4f $_{7/2}$ , Cu 3p および Cu 2p $_{3/2}$  の結合エネルギー  $E_b$  をそれぞれ 83.8, 122.9 および 932.8 eV としてスペクトロメーターを補正した。測定はつねに  $2 \times 10^{-9} \text{ torr}$  以下の真空度で行なった。

3.  $E_a = +600 \text{ mV (SCE)}$  において生成した皮膜につき、Fe 2p $_{3/2}$  および O 1s の光電子スペクトルを図に示す。(a) は外表面に対応し、(b), (c), (d) はそれぞれこの順に皮膜全厚さの約  $1/4, 2/4, 3/4$  Ar sputter etching を施したものである。(a) の Fe スペクトルは  $E_b = 711 \text{ eV}$  にピークを持ち、高温酸化によって得た  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のものと一致するが、O については  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と異なり、O-Fe

bond にもとづくピーク ( $E_b = 530 \text{ eV}$ ) のほかに OH ( $E_b = 531.7 \text{ eV}$ ) によるショルダーを持つ。従って最外層は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe-OOH}$  の両方を含むと考えられる。しかし、皮膜の内部では Fe ピークが  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E_b = 709 \text{ eV}$ ) と  $\text{Fe}^{3+}$  の間にシフトし、O のスペクトルから OH のショルダーが消失する [(b), (c)]。以上の結果は皮膜内部に  $\text{Fe}^{2+}$  が含まれていることを暗示するもので、カソード還元曲線の 2 つのステップがそれぞれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の還元



# B 221 鉄不働態皮膜の生成に対する予備還元処理の影響

Univ. of Szeged, Hungary Adam Rauscher  
 北海道大学工学部 金野 英隆, 永山 政一

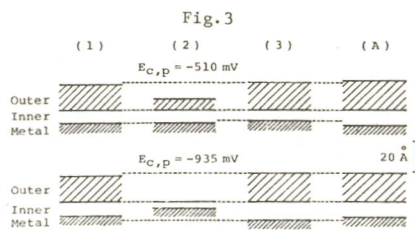
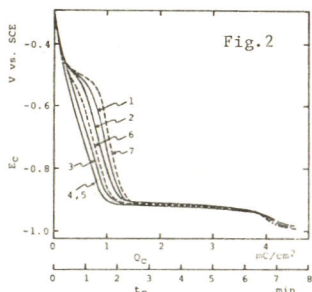
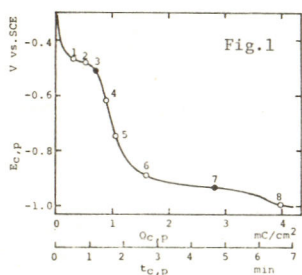
永山, Cohen (1962) は, 中性のホウ酸塩水溶液中の Fe につきアノード酸化による不働態酸化皮膜の生成とそのカソード還元挙動を調べた結果, 皮膜が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内層と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  外層よりなり, 両層の厚さがともに与えられたアノード電位とともに増大することを示した。本研究では, あらかじめアノード酸化した試料を部分的に還元したのを再びアノード酸化し, 部分還元が再酸化の挙動にどのように影響するかを検討した。

試験片は 99.98% Fe 板, 溶液は  $\text{N}_2$  飽和 0.3M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 0.075M  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (pH = 8.43, 25°C)。アノード酸化の電位は  $E_a = +600$  mV (SCE), カソード還元電流は  $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  とした。次の(1)~(4)の一連の実験を行った。

(1) カソード還元により酸化皮膜を完全に除き, 1分間アノード酸化する。アノード電気量  $Q_a$  (1min) を測定する。(2) 種々の時間,  $t_{c,p}$ , カソード電流  $i_c$  を与えて酸化皮膜を部分還元する。電気量  $Q_{c,p}$  とカソード電位  $E_{c,p}$  の関係 (図1) を求め, また  $E_{c,p}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  溶出量  $W_{d,p}$  の関係を測定する。(3) アノード酸化を1時間行い, 電気量  $Q_a$  (1hr) を求める。(4) 生成皮膜をカソード還元により完全に除去して  $\text{Fe}^{2+}$  溶出量  $W_d$  を求めることにより, カソード還元曲線 (図2,  $E_c \sim Q_c$  曲線) を実験(2)の  $Q_{c,p}$  の実数として測定する。

カソード還元曲線のオ1波およびオ2波は, それぞれ皮膜外層および内層の還元反応 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ ) に対応する。前者の電流効率は 100%, 後者のそれは数 10% で副反応は  $\text{H}_2$  の発生である。これに対応してアノード酸化反応は  $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e$  および  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e$ , 酸化物が予め存在する場合には, 内層  $\rightarrow$  外層の転化反応  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$  も併せて生起する。電流効率は3つの反応を併せて 100% と考える。したがって皮膜の外層を構成する  $\text{Fe}^{3+}$  量は, 上式に示すように  $\text{Fe}^{2+}$  全還元溶解量  $W_d$  に相当し, また  $W_{d,p}$  の値より外層が部分還元溶解によつてどの位薄くなったかが判る。

これらの概念に基き実験結果を解析した結果, 実験(1), (2), (3)の終了後にあける皮膜の構造として図3に示すものが得られた。(A) は実験(2)の  $Q_{c,p}$  を  $\infty$  とし, 皮膜のない状態にしてから実験(3)を行った場合に対応する。これらより不働態皮膜の構造がその前歴により左右されることが明らかになった。



## B 222 オージェ電子分光法による鉄不働態皮膜の解析

北海道大学工学部 西村 六郎、瀬尾 真浩  
佐藤 教男

**目的** 本研究は電子分光法の一つであるオージェ電子分光法を用いて、中性溶液中で生成した鉄不働態皮膜の元素分析を行ない、オージェ電子ピーク強度比( $O/Fe$ )の実測値と脱出深さ(Escape Depth)を考慮してえられる理論値との比較から、不働態皮膜の組成および層構造を検討した。

**理論** 金属上に生成する厚さ $L$ の皮膜からのオージェ電子ピーク強度は次式で与えられる。

$$I_i(z_i) = K \int_0^L Q_i(x) P_i(z_i) \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_i(z_i)}\right) dx \quad \dots (1)$$

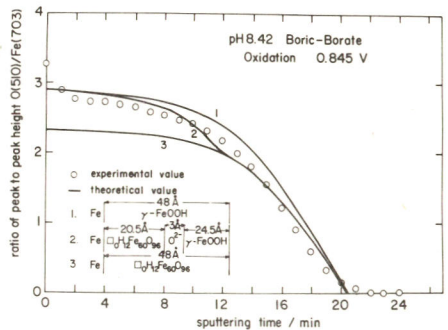
ここで、 $i$ : 元素種、 $z_i$ : オージェ電子エネルギーの index、 $x$ : 皮膜の深さ方向の距離、 $L$ : 皮膜厚さ、 $K$ : オージェ電子ピーク強度におよぼす他の因子、 $P_i(z_i)$ : 内殻イオン化断面積、 $\theta$ : オージェ電子の放射角、等々である。さらに、(1)式の $Q_i(x)$ は皮膜組成が一定であると、単位体積中にある $i$ 元素の原子数 $N_i$ におきかえることができる。従って、皮膜が酸化物あるいは含水酸化物の均一皮膜であると考えると、下地金属のオージェ電子ピーク強度を考慮した $O/Me$ のオージェ電子ピーク強度比の理論式が(1)式からえられる。

$$\frac{I_o(z_o)}{I_{Me}(z_{Me})} = \frac{N_o P_o(z_o) \int_0^L \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_o(z_o)}\right) dx}{N_{Me} P_{Me}(z_{Me}) \int_0^L \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_{Me}(z_{Me})}\right) dx + N_{Me}^B P_{Me}(z_{Me}) \int_L^\infty \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_{Me}(z_{Me})}\right) dx} \quad \dots (2)$$

(2)式の分母の2項目は下地金属からの $Me$ のオージェ電子ピーク強度である。さらに、 $n$ 層皮膜の場合も同様にして与えることができる。次式は二層皮膜の $O/Me$ のオージェ電子ピーク強度比の理論式である。

$$\frac{I_o(z_o)}{I_{Fe}(z_{Fe})} = \frac{N_o P_o(z_o) \int_0^{L_1} \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_o(z_o)}\right) dx + N_o^B P_o(z_o) \int_{L_1}^{L_1+L_2} \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_o(z_o)}\right) dx}{N_{Fe}^I P_{Fe}(z_{Fe}) \int_0^{L_1} \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_{Fe}(z_{Fe})}\right) dx + N_{Fe}^{II} P_{Fe}(z_{Fe}) \int_{L_1}^{L_1+L_2} \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_{Fe}(z_{Fe})}\right) dx + N_{Fe}^B P_{Fe}(z_{Fe}) \int_{L_1+L_2}^\infty \exp\left(-\frac{x}{\sin\theta \cdot \lambda_{Fe}(z_{Fe})}\right) dx} \quad (3)$$

**結果** 図は pH 8.42 のホウ酸塩溶液中で +0.845V (S.H.E) で生成した不働態皮膜の  $O(510\text{eV})/Fe(703\text{eV})$  のオージェ電子ピーク強度比の実測値と理論値をスパッター時間に対して示したものである。実線は理論値、白丸は実測値である。ここで、皮膜組成および皮膜厚さはエリソメトリーと電気化学的方法よりえられた値を用いた。また、理論計算に必要な値は  $P_o(510\text{eV}) \cdot \lambda_o(510\text{eV}) / P_{Fe}(703\text{eV}) \cdot \lambda_{Fe}(703\text{eV}) = 1.435$ 、 $\sin\theta = 0.75$ 、 $\lambda_o(510\text{eV}) = 8.5 \text{ \AA}$ 、 $\lambda_{Fe}(703\text{eV}) = 1.0 \text{ \AA}$ 、をそれぞれ用いた。図から明らかなように、 $O(510\text{eV})/Fe(703\text{eV})$  の実測値と理論値は皮膜を二層構造と考えたものがよく一致している。さらに、不働態皮膜がすべて3価の鉄イオンからなっていることが、この結果からも推定できる。



1) M.P. Seah: Surface Sci., 32, 703 (1972) 2) 西村、工藤、佐藤: 日本金属学会誌, 40, 118 (1976)

エリフソメトリーによる銅不働態皮膜の解析(その3)

定電流・定電位法による皮膜溶解析出機構と亜酸化銅における光電流の解析

同志社大学工学部 尾村 邦嘉, 山下 正通

銅の不働態被膜の生成機構について、定電流及び定電位法、エリフソメトリー等を併用して解析した。また、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜の半導体的特性について、光照射による光電流の面から研究を行なった。

銅電極を定電流酸化させ、エリフソメトリーにより皮膜厚を測定した。その結果、ある時間までは亜酸化銅皮膜が直線的に成長するが、それ以後は、皮膜成長は止まり、定常状態を示した。

図1は、亜酸化銅皮膜が、直線的に成長している時点で、酸化電流を切り、定電流還元した場合の電位変化と、亜酸化銅皮膜厚の変化を示す。酸化電気量は、この場合は還元電気量と等しかった。

図2は、図1よりさらに酸化を続けた後、定電流還元した時の電位変化と皮膜厚変化を示す。

エリフソメトリーによる皮膜厚変化の測定結果及びクーロンメトリー等から検討した結果、生成した亜酸化銅をさらに酸化した場合、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ として溶解すると考えた。すなわち、亜酸化銅をさらに酸化すると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ として溶出し、これが電極界面で飽和濃度に達すると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ として電極面に析出し、この $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が $\text{CuO}$ となり銅表面は黒色の $\text{CuO}$ でおおわれるという機構である。

顕微鏡により、皮膜の成長過程を観察した結果、 $\text{Cu}_2\text{O}$ は、銅表面全体に均一に生成するが、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は、斑点として生成するのが見られた。

われわれは、さらに $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜の特性を研究する目的で、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 皮膜の半導体的性質について検討した。溶存酸素中において、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 被膜に光照射すると、図3に示す様な光電流が得られた。光強度を変化させると、光電流は、光強度に比例して大きくなる。

さらに、強カモクロメーターを用いて、光電流の波長依存性について調べた。また、酸素分圧と光電流との関係、及びエリフソメトリーを用いて、被膜形成におよぼす光照射の影響についても検討した。

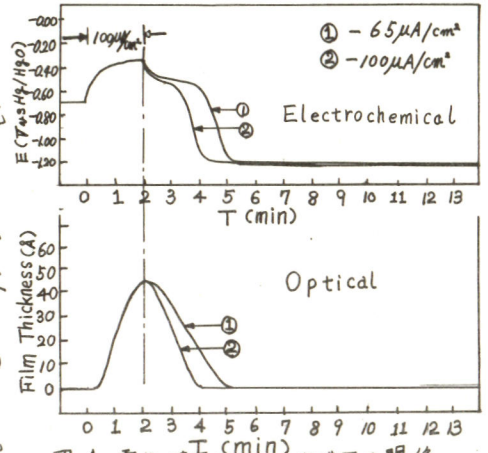


図1 電位-時間曲線及び皮膜厚の関係

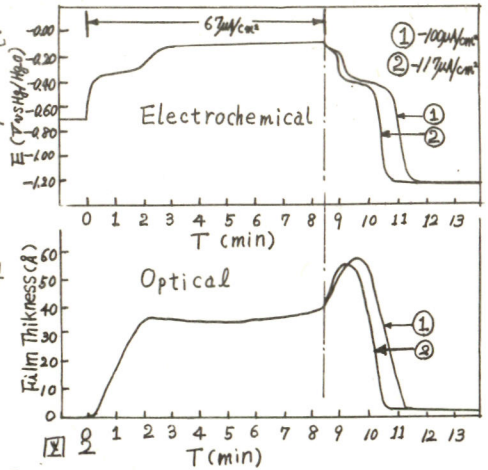


図2

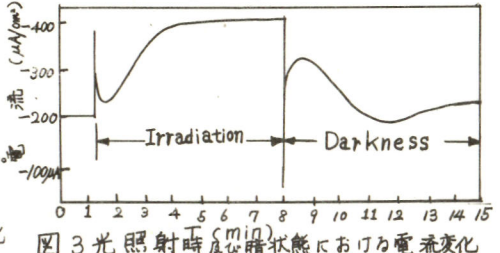


図3 光照射時及び暗状態における電流変化

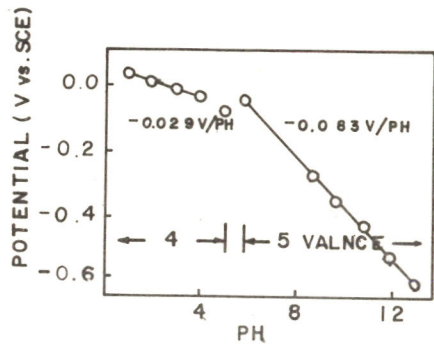


東京工業大学附属工業高等学校 中村 豊久  
東京工業大学工学部 春山 志郎

1. 目的 バナジウム酸化物は不定比化合物として知られている。金属バナジウムを中性溶液中でアノード分極すると薄い酸化皮膜が生成した後、5価として溶解することを前報で報告した。本報告は金属バナジウムを酸性からアルカリ性までの広いPH領域でアノード分極して、バナジウムの溶解挙動について考察を行う。

2. 実験方法 電解液—PH 1~3では硫酸—硫酸ナトリウム溶液、PH 4~6では酢酸—酢酸ナトリウム溶液、PH 8~9ではホウ酸—ホウ酸ナトリウム溶液、PH 10~11では重炭酸ナトリウム—炭酸ナトリウム溶液、PH 12~13では水酸化ナトリウム—炭酸ナトリウム溶液を用いた。電極—純度99.98%の金属バナジウムを酸化クロムを研磨材として、バフ研磨し、脱脂して用いた。方法—各PHでターゼル曲線をとって電流一定における電位—PHの関係を調べた。各PHで溶解したイオンの原子価を、通過電気量と、溶液分析より求めた。溶液分析は、ピリジルアゾレゾルシノールによる吸光分析法で調べ、また各PHにおける溶解液を分光光度計により吸収波長を調べた。以上の結果より、溶解イオン種について考察をする。

3. 結果  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  でアノード分極した時の電位—PHの関係を下図に示す。図に示すようにPH 1~4と、PH 6~13の領域ではそれぞれ異った2本の直線になり、電位勾配は、前者は $-0.029\text{V}/\text{PH}$ であり、後者は $-0.083\text{V}/\text{PH}$ であった。PH 5の点はどちらの直線にも乗らなかった。また溶液を分析したところ、PH 1~5では4価として溶解しており、PH 6以上では5価として溶解していることがわかった。またアノード分極した時の吸収波長を調べたところ、PH 1~4では、 $310\text{m}\mu$  と  $740\text{m}\mu$  で吸収を示し、PH 5では赤褐色になり  $310\text{m}\mu$  で吸収を示し、PH 6以上では  $315\text{m}\mu$  でわずかに吸収を示した。また  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  で定電流アノード分極した時の電位—時間曲線は PH 5~13では時間とともに直線的に電位は上昇するが、PH 1~4では時間とともに上に凸の曲線になり、電位は上昇する。また前報で報告したように、PH 8.39では薄い  $\text{V}_2\text{O}_4$  皮膜が生成し、5価で溶解したが このイオンは  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  か  $\text{HVO}_4^{2-}$  と考えられ、PH 5では  $\text{V}_2\text{O}_4$  を生成し、さらに表面で  $\text{HV}_2\text{O}_5^-$  として化学溶解をしていると考えられ、PH 1~4では 低級酸化物を生成し、表面でイオン状になりさらに酸化されて 4価イオンとして溶解しているものと考えられる。



PH Dependency of the anodic potential.

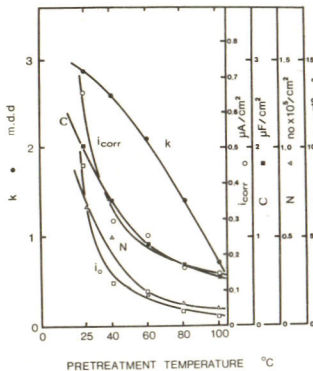
ベンゾトライアゾール前処理による銅および銅合金の腐食制御に及ぼす処理温度の影響

北海道大学工学部 能登谷 武紀

**目的** ベンゾトライアゾール (BTA) は銅および銅合金に対する最も効果的な腐食抑制剤の一つとして広く使用されているけれども、その黄銅への適用および適用条件に注目した詳細な報告は極めて少ない。本報告は銅および70/30黄銅の腐食抑制に及ぼすBTA前処理温度の影響を明らかにする。

**方法** 銅試片 (60 X 20 X 3 mm, 99.92% OFHC) および70/30黄銅 (45 X 20 X 2 mm, Cu 68.5, Zn 31.4, Fe 0.05%) は先ずシリコンカーバイド研磨紙によって研磨した後、 $1\mu$  diamond pasteにて平滑にした。次いで硝酸水溶液中で電解研磨を行った。次に、0.01M又は0.02M BTA水溶液中に各温度 (25, 40, 60, 80, 100°C), 1~30分間浸漬することにより前処理を施した。表面に生成したCuBTA皮膜厚は多重反射赤外分光法によってその最大吸収スペクトルから算出した。BTA処理を施した試片は3% NaCl中における浸漬試験, 定電流分極特性, Ag析出による活性塩密度測定, 微分容量測定等により各温度におけるCuBTA皮膜の保護性を比較した。又, 腐食表面は走査電子顕微鏡 (SEM; ETEC Autoscan U-1)を用いて観察した。欠陥密度 (活性)測定では既処理試片を $10^3$ M AgNO<sub>3</sub>水溶液中に45秒間浸漬後, 析出した平均Ag粒を算出した。

**結果** 銅および70/30黄銅上に生成したCuBTA皮膜厚は処理温度および処理時間と共に増大し, 同一条件では銅表面上のCuBTA皮膜は, 70/30黄銅上のそれに比べ厚い。空気飽和, 中性食塩水中における腐食速度 ( $k$ ) は銅および70/30黄銅共, 処理温度の上昇と共に減少した。黄銅の場合, 溶出した各イオンの比 ( $Zn/Cu$ ) は処理温度およびその時間と共に増大し, いずれも脱亜鉛現象を示した。BTAはCuの溶出を抑制するほどZnの溶出を抑制しない。定電流分極特性結果によれば, BTA処理によりアノード反応よりカソード反応 (酸素還元反応) の方がより抑制され, その度合は処理温度と共に大きかった。また, 見かけの腐食電流密度 ( $i_{corr}$ ) および酸素還元反応の交換電流密度 ( $i_0$ ) も処理温度と共に減少した。一方, Ag析出によるCuBTA皮膜中の欠陥密度 ( $N$ ), および定電流 buildup Curve から求めた微分容量 ( $C$ ) も同様の傾向を示した。(Fig. 1) SEMによる表面観察から浸漬試験後の試片の腐食形態は主として孔食であることが分かった。孔食は特に粒界に多く, 前処理した銅および銅合金の腐食はCuBTA皮膜の欠陥部から始まる。従ってCuBTA皮膜の保護性は皮膜中の欠陥密度に依存する。以上の結果から, BTA処理温度の上昇により銅および70/30黄銅表面には欠陥の少ない, よりcompactなCuBTA皮膜が生成するものと考えられる。即ち, 処理温度の上昇はCuBTA分子 network 形成に影響を与えるものと推定される。更に, 通常行なわれている60°CにおけるBTA処理よりも, 処理温度を上げる (例えば80°C) ことによりこれら金属の腐食抑制率を高めることが期待される。



(Fig. 1)

# B 303 軟鋼の水素吸蔵に対する有機添加剤の効果

九州工業技術試験所 齊藤 明夫, 徳山 祐之輔  
 京都大学工学部 吉沢 四郎, 山川 宏二  
 九州産業大学 中尾 和敏

## 1. 目的

鉄鋼材料中に水素が侵入することによりさまざまな障害が生じる。それらの障害防止対策として、新材料の開発も進められているが、同時に環境からの水素侵入を抑制することも障害防止対策の1つの方法として重要である。我々は、鉄鋼材料の水素吸蔵に対する抑制剤の開発の一環として行なった標記題目について報告する。

## 2. 実験方法

軟鋼の水素溶解量の測定は電気化学的測定法によって行なった。その装置と電気回路図の概略を図1に示した。水素吸蔵側電解液には0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用いた。試片はペーパー研磨の後、無水クロム酸-リン酸浴を用いて電解研磨を行なって実験に供した。試片の水素引き抜き側表面には約1000 Åのニッケルを行なった。この面は電位を飽和カロメル電極に対しゼロVに保った。

## 3. 実験結果

軟鋼の水素溶解量は、その電極電位に依存して変化した。結果を図2に示した。即ち、電極電位が卑になるに従って、軟鋼の水素溶解量は増加するが、やがて、電位が下降しても水素溶解量は増加しなくなる。有機添加剤の添加により、軟鋼の水素溶解量は増加あるいは減少する。オレイルピコリニウムクロライドは0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中の軟鋼の水素溶解量を抑制すると同時にその腐食速度をも抑制した。それに対し、尿素は腐食速度を抑制するにもかかわらず、軟鋼の水素溶解量は増加した。有機物質の腐食抑制効果と水素吸蔵抑制効果との相関関係は認められなかった。水素平衡電位に軟鋼を分極して、その水素吸蔵量はゼロにはならない。この電位での水素吸蔵量は、有機添加剤の有無にかかわらず一定値を示す。

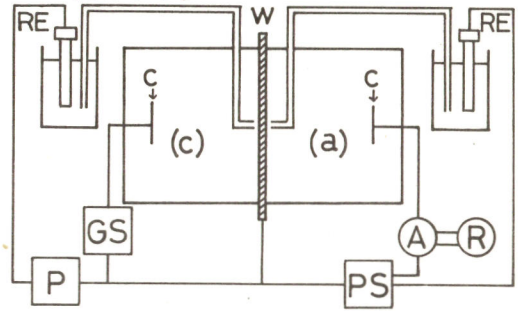


図1. 測定装置及び電気回路図。

(C): カソード室, (a): アノード室  
 W: 試料, G: 対極, RE: 照合電極  
 R: 記録計, P: 電位差計, GS: 直流電源  
 PS: ポテンショスタット, A: 電流計

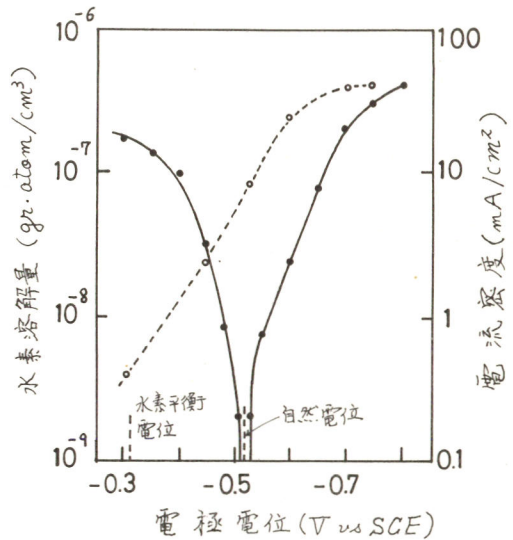


図2. 軟鋼の水素溶解量と電極電位の関係。

点線: 水素溶解量, 実線: 分極曲線

# B 304 軟鋼板の酸腐食時に発生する水素の透過

長崎大学工学部 坂本 芳一, 小林 宏延

1. 目的 軟鋼板の各種酸溶液中での腐食時に発生する水素の透過現象及びその酸濃度および浴温度の影響を電気化学的透過法を用いて調べ、さらに鉄の腐食溶解量との関係について検討した。

2. 方法 試片は厚さ0.24 mmの市販のブリキ原板から30 mm角に切出してトリクレン脱脂後、温度800℃×1hr焼鈍した。X線化学分析機によって光沢表面とし、その陽極面には0.2 μPdメッキを施した。水素透過の測定条件は陽極液: 0.1N NaOH溶液, 陽極設定電位: -450 mV vs. SCE, 酸腐食溶液: 0.5, 1.0, 2.1, 3.2, 4.4 および 5.6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> および H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液, 液温: 24°, 40° および 60°C, 鉄の腐食溶解量の測定は吸光度分析法で行なった。

3. 結果 1) いずれの溶液も浸漬初期の水素透過速度は大きく、その後次第に減少する。さらに低温のHCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液および高温のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液ではある時間経過後、透過曲線にピークが現れる。このピークは腐食生成物に起因していると考えられる。透過量に及ぼす酸濃度の影響はHCl溶液を除けばいずれの溶液も酸濃度の増大とともに透過量は増加する傾向がある。さらに温度の上昇とともに透過量は増加する。一定の酸濃度および一定温度においては透過量は次の溶液の順に増大する傾向がある。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < HClO<sub>4</sub> < HCl < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、2) 鉄の腐食溶解量は酸濃度の増大とともに増加し、一定の酸濃度の溶液では次の順に腐食溶解量は増加する。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < HClO<sub>4</sub> < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < HCl。腐食溶解量から求めた腐食電流はHCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液では時間とともに次第に減少する傾向があるがH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>の高濃度の溶液では時間とともに増加する。また腐食電流は水素透過電流よりも数10~数100倍大きいことがわかった。

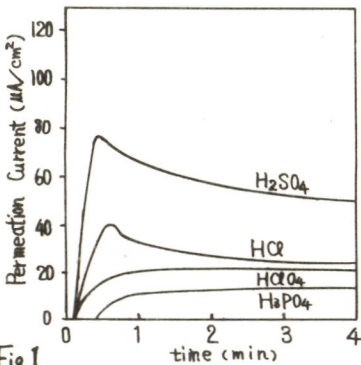


Fig. 1

Fig. 1 Hydrogen permeation curves for 2.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions at 24°C.

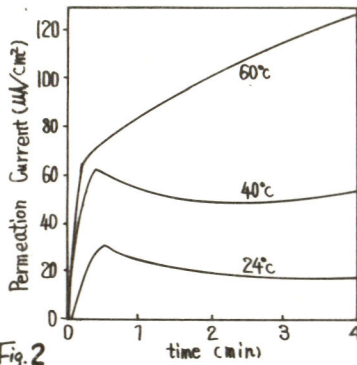


Fig. 2

Fig. 2 Hydrogen permeation curves for 1.0N HCl soln. at various bath temperatures.

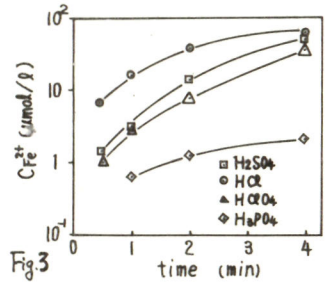


Fig. 3

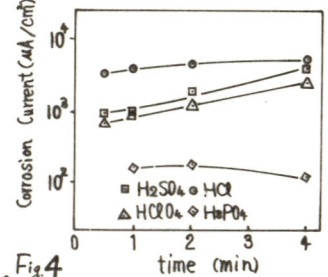


Fig. 4

Fig. 3 CFe<sup>2+</sup> vs. time for 4.4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solns. at 24°C.

Fig. 4 Corrosion current vs. time for 4.4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solns at 24°C.

長崎大学工学部 坂本芳一, 丸田明, 高尾慶蔵

## 1. 目的

ニッケルメッキ時の共析水素の透過量に及ぼす光沢添加剤の影響を調べることにし、同時に電流効率、電析物の格子定数、微視的歪の変化などについて検討した。

## 2. 方法

メッキ基板は前報(B-304)と同一の市販のブリキ基板を用いた。温度 $800^{\circ}\text{C}$  x 1 hr 焼鈍後、化学研摩により光沢表面とし、その陽極面には $0.2\ \mu\text{Pd}$ メッキを施した。水素透過の測定条件は陽極液： $0.1\ \text{N NaOH}$ 、陽極設定電位： $-450\ \text{mV vs. SCE}$ 、ニッケルメッキ浴組成および作業条件は $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ： $240\ \text{g/l}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ： $45\ \text{g/l}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ： $30\ \text{g/l}$ 、 $\text{pH}=3.7$ 、 $D_K=40\ \text{mA/cm}^2$ 、浴温： $50^{\circ}\text{C}$ 、光沢添加剤の種類および量は次の通りである。オ1種光沢剤： $1.5$ ナフタリンジスルホン酸2ソーダ： $0.5\sim 7.5\ \text{g/l}$ 、p-トルエンスルホンアミド： $0.1\sim 1.5\ \text{g/l}$ 、サッカリン： $0.1\sim 1\ \text{g/l}$ 、オ2種光沢剤(有機物)：ホルマリン： $0.5\sim 2.0\ \text{m/l}$ 、ギ酸ナトリウム： $1.0\sim 10.0\ \text{g/l}$ 、プロバギルアルコール： $0.001\sim 0.004\ \text{g/l}$ 、チオ尿素： $0.01\sim 0.1\ \text{g/l}$ 、ゼラチン： $0.001\sim 0.02\ \text{g/l}$ 、オ2種光沢剤(金属イオン)： $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{S}$ ： $10^{-6}\sim 10^{-2}\ \text{mole/l}$ 、格子定数、微視的歪はX線回折法で測定した。

## 3. 結果

1) 水素透過量に及ぼす光沢剤の影響 a) 添加量とともに透過量が增大するもの。1.5ナフタリンジスルホン酸2ソーダ、サッカリン、ギ酸ナトリウム、チオ尿素、 $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe(III)}$ 、b) 添加量とともに透過量が減少するもの。p-トルエンスルホンアミド、ホルマリン、 $\text{Co}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{S}$ 。c) 添加量にかかわらず透過量がほぼ一定のもの。プロバギルアルコール、ゼラチン、 $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ 。2) 電流効率に及ぼす光沢剤の影響 a) 添加量とともに電流効率が增大するもの。p-トルエンスルホンアミド、ホルマリン、チオ尿素、ゼラチン、 $\text{Co}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{S}$ 。b) 添加量とともに電流効率が減少するもの。サッカリン、ギ酸ナトリウム、 $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Se}$ 。c) 添加量にかかわらず電流効率がほぼ一定のもの。1.5ナフタリンジスルホン酸2ソーダ、プロバギルアルコール、 $\text{Zn}$ 。3) 格子定数および微視的歪に及ぼす光沢剤の影響は添加量とともにいずれも増大するが、またはほぼ一定である。

以上ニッケルメッキ時の水素透過に及ぼす光沢添加剤の影響を検討した結果、光沢剤の構造および添加量と水素の透過量ならびに電流効率との間には明確な関係はない。しかし工業的ニッケルメッキの作業における水素透過に対してバリアーとなるようなメッキを得るための光沢剤の選択の際に役立つものと考へられる。

バリアー型アルミニウム酸化皮膜の成長過程における各種中間処理 (Depolarization) の作用とその機構に関する研究

日本ケミカルコンデンサ 工藤 忠人, 佐伯 俊一  
東京理科大学工学部 加藤 正義

1. 目的 アルミニウム電解コンデンサの使用温度範囲の拡大と長寿命化のためには、酸化皮膜の安定化が必需とされる。一般にバリアー型アルミニウム酸化皮膜の生成にあつては、途中各種の中間処理 (Depolarization) が施され、この処理はバリアー皮膜の DC・AC 特性と安定化とに大きな効果を示すが、本研究では沸騰水処理後陽極酸化して与えられる composite 酸化皮膜の成長過程における中間処理の作用とその機構について検討を加えた。

2. 方法 試料として 99.99% 高純度アルミニウムのアレーン箔およびエッチド箔を用い (いづれも 10 mm x 100 mm x 0.09 mm), 沸騰水処理したのち、ホウ酸アンモニウム溶液 (100°C) 中で種々電圧下にて陽極酸化 (初段) して準備した。生成直後, Depolarization 過程ならびにその後の再陽極酸化後の各皮膜について、同一電解液中で微小定電流を印加した時の電圧の上昇速度および印加電圧を定速に上昇させた時の漏れ電流の過渡現象とから DC 特性を測定した。また Depolarization 進行過程を 120 Hz での容量および  $\tan \delta$  の経時変化で測定した。

3. 結果 図 1 には 400 V で陽極酸化した皮膜の熱処理前・後および熱処理後同一電圧で陽極酸化したのちの皮膜についての定速電圧上昇時における電流～電圧特性について示した。図 2 には 200 V で陽極酸化した皮膜を、電解液中にて電圧を印加せずに放置した時の容量と  $\tan \delta$  の時間経過に伴う変化を示した。また図 3 にはこの時の容量および  $\tan \delta$  の変化開始時間  $t_0$  と陽極酸化電圧との関係を示した。

初段陽極酸化後の熱処理あるいは電解液中放置による皮膜の電気特性の動的変化は、測定液組成および条件、陽極酸化前の pseudoboehmite 量、陽極酸化条件、皮膜厚 (電圧)、エッチ孔形状によって大きく影響されることを見出ししたが、その機構について推察を試みる。

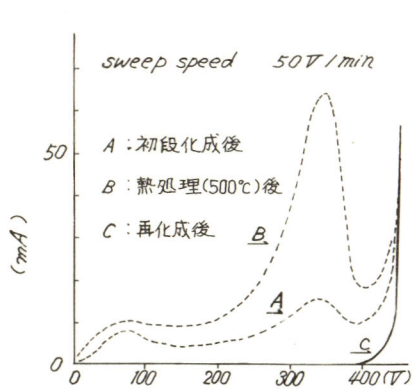


図 1

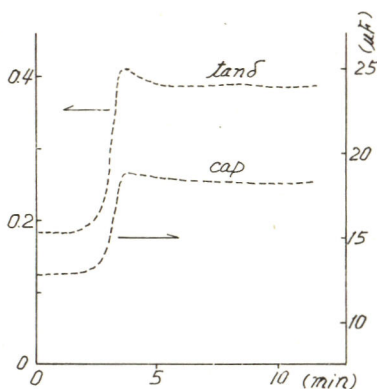


図 2

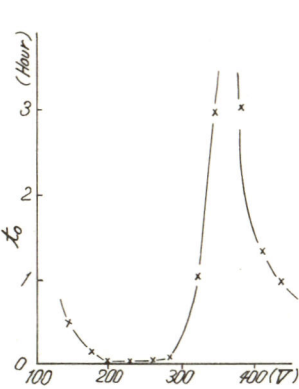


図 3

# B 307 中性ホウ酸塩溶液中におけるAlのアノード酸化

北海道大学工学部 高橋 英明, 永山 政一

目的 中性のホウ酸塩溶液中でAlをアノード酸化すると、一般に緻密なバリアー型の酸化皮膜が生成するが、温度が高いと緻密な内層の上にポーラスな外層が生成するという報告もある。本研究では、中性のホウ酸塩溶液中種々の温度でAlのアノード酸化を行ない、そのさいの皮膜の生成・溶解の挙動を調べるとともに生成した皮膜の構造および電気化学的性質について検討を加えた。

実験 試料：99.99% Al板，電解研磨ののりリン酸-7フロム酸溶液処理。アノード酸化：0.5M  $H_3BO_3$ -0.05M  $Na_2B_4O_7$  溶液 (pH=7.4, 20, 40および60°C) 中， $1mA/cm^2$  の定電流を与えてアノード酸化を行ない，電位が50V(vs.SCE)に到達したのちその電位に保持する。溶出Alイオン量の測定：オキシ塩抽出法により測定。皮膜の電顕観察：超薄切片法および剥離法により観察。熱重量分析：剥離した皮膜を650°Cまで加熱し，重量減少を測定。皮膜の保護能力の評価：皮膜化成試料を20°Cの上記溶液に移して9.3V/minの速度で電位をアノード側に走査し，電流の立ち上る電位を調べる。

結果 初期に $i_a=1mA/cm^2$ を与えると温度が低いほど50Vに到達する時間は短かく，その後定電位に保つと $i_a$ は時間 $t_a$ とともに減少するが，40°Cおよび60°Cの場合には定常値に達する(図1)。20°Cの場合には， $i_a$ は定常値とならず $t_a$ とともに減少する。皮膜の溶解電流 $i_d$ は，いずれの温度においても対応する $i_a$ の変化に類似して変化することがわかる。また $i_a$ および $i_d$ の値は，温度が高いほど大きい。皮膜生成の電流効率( $\eta=(i_a-i_d)/i_a$ )は，温度が低いほど高く， $t_a$ とともに減少する。

20°Cの場合には，緻密なバリアー型の酸化皮膜が生成するのみであるが，40および60°Cの場合には，緻密な内層の上にポーラスな外層が成長し， $t_a$ とともに厚くなる(図2)。外層の厚さの増大速度は温度が高いほど大きい。また内層の厚さは温度が低いほど厚く， $t_a$ によりほとんど変化しないことが明らかである。熱重量分析の結果，60°Cで生成した皮膜中には約4.5%の水が含まれていた。また酸化時の温度が高いほど，内層の欠陥濃度が少なく，欠陥は $t_a$ とともに補修されることがわかった。

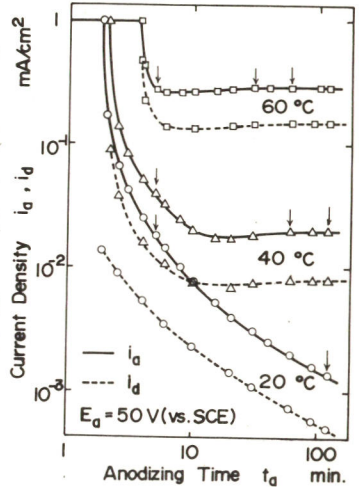


図1

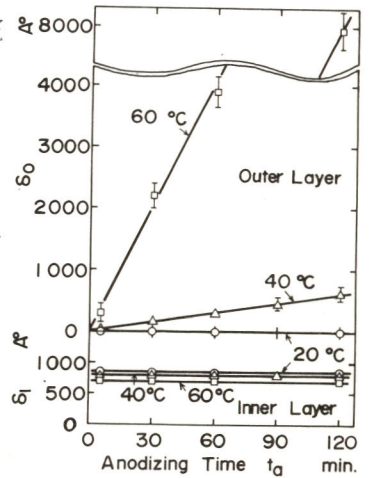


図2

# B 308 高周波グロー放電による表面処理に関する基礎的研究

東京大学工学部 谷口平光, 明石和夫

## 目的

低圧放電現象により生成させた弱電離プラズマは、低密度のガス内に高密度の遊離基を含んでおり、これを応用した材料の表面処理法は、湿式処理法や他の乾式処理法によるよりも省資源・省エネルギー・無公害の理想に近い優れた処理法である。(しかし、現実にはまだ克服されていないいくつかの基本的な問題を含んでいる。

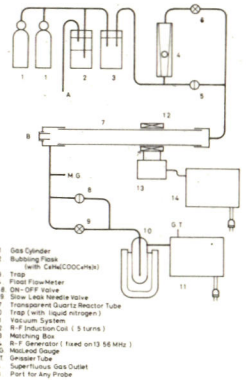
本研究では、今後のガスイオンプロセスの飛進のために基礎的な観点に立って、その材料処理への可能性を検討することを目的としている。奥処理の一例として、従来困難であると言われていた、高周波プラズマ内で、電気的に絶縁状態に置いた純鉄の純窒素によるイオン窒化を0.16 mmHgの低圧のもとで試みた。

## 方法

実験装置の概略を右挿図に示す。

高周波電源は13.56 MHzの周波数と500 Wの最大出力を持つ。反応管内に気体を一定量流しながら、所定の圧力を維持し、誘導コイルによって無電極放電を発生させた。

まずはじめに、反応管内に発生させたグロー放電内のガス温度分布をクロメル・アルメル熱電対で測定した。次に、イオン窒化は、被処理面をバフ研磨した電解鉄に対して0.16 mmHgの純窒素高周波放電雰囲気内で、1時間と4時間行なった。また、イオン窒化の前処理として、試料を0.17 mmHgの純水素放電に、1時間さらし表面を清浄化した。



## 結果

1時間のイオン窒化処理を試みた電解鉄試料から、窒化鉄相として、 $\delta$ 相 ( $a=0.37983$  nm; 5.83 wt%N) が、X線回折によって検出され、4時間同処理を試みた試料からは、 $\delta$ 相 ( $a=0.38040$  nm; 5.92 wt%N) と  $\epsilon$ 相 ( $a=0.2710$  nm,  $c=0.4382$  nm; 7.6 wt%N) が、検出された。また、1時間処理した試料の表面は褐色となり、4時間処理した試料の表面は灰褐色となっていた。そして、SEM像観察によると、両者共に同様な2 $\mu$ m程度の凹凸を表面に認めることができた。

以上の結果、高周波プラズマ内で、電気的に絶縁状態に置かれた純鉄に対しても、一般のイオン窒化に採用されている1~10 mmHgをさらに下まわす圧力下で、純窒素によるイオン窒化が、可能であることがわかった。



B 309 NO<sub>x</sub> の硫酸溶液中における挙動 (2)

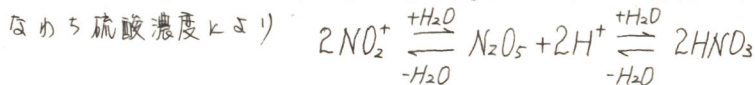
横浜国立大学工学部 朝倉祝治、永田吉則

〔目的〕窒素酸化物およびそれらを含むイオンは酸溶液中で特異な性質を示す。これらの性質はNO<sub>x</sub>の分析および防除技術の上から重要である。本研究ではNO<sub>2</sub>を含む化合物を各種の濃度の硫酸中に加えた場合、どのような挙動を示すかを電気化学的手法で検討した。

〔手法〕KNO<sub>3</sub>およびHNO<sub>3</sub>を5×10<sup>-4</sup>M~5×10<sup>-6</sup>M含む硫酸溶液(0~90wt%)について白金を指示極としたポテンシオメトリ-および銅と銀を指示極とした分極抵抗の測定を行った。溶液はあらかじめ窒素で脱気した。測定は25℃±0.5℃で行った。

〔結果〕(1)ポテンシオメトリ-; 図1にKNO<sub>3</sub>を含まない硫酸溶液の開放電極電位を示す。ほぼ200~300mV vs. SCEである。これに対してKNO<sub>3</sub>を含む溶液は図2に示すような大きな変化を示す。変化はA, B, Cで特徴づけられる2つのピークを有する。A, B, C点における開放電位の値とそれが表れる硫酸濃度を図3に示す。KNO<sub>3</sub>の代わりにHNO<sub>3</sub>を加えた実験についてもほぼ同様の結果が得られた。(2)電流規制型矩形波分極法により分極過電圧を10mV以内、1Hzの条件下で分極抵抗R<sub>p</sub>を求めた。図4には1/R<sub>p</sub>と硫酸濃度の関係を示す。銅と銀は強酸中では溶出にともない皮膜を作らないので1/R<sub>p</sub>は溶出速度に比例すると考えられる。溶出反応は  $M + O_x \rightarrow M^{n+} + Red$  と考えれば溶出速度はO<sub>x</sub>の強度と濃度に依存するはずである。銅と銀いずれの場合にもH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70wt%前後で溶出速度は最小になり、酸化力が低下していることがわかる。また25wt%以下ではほとんど酸化力を示さない。

〔考察〕Ingoldらの一連の研究によれば85wt%程度以上の硫酸中ではNO<sub>2</sub><sup>+</sup>が安定であることが知られている。70wt%前後ではHNO<sub>3</sub>が安定種であるという。本研究の結果から図1のAおよび図4のA'で示される高い酸化力はNO<sub>2</sub><sup>+</sup>により、CおよびC'で示される酸化力はHNO<sub>3</sub>であると考えられる。BおよびB'で示される酸化力の低下は従来知られておらず興味深い。筆者らはこの領域の酸化力の低下はN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が存在種であり、硫酸の配位したN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の酸化力が比較的小さいためと推論した。すなわち硫酸濃度により



の平衡が移動すると結論した。

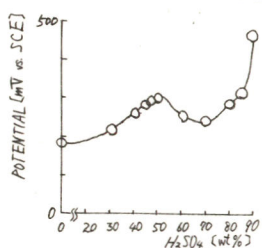


図1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の示す電位

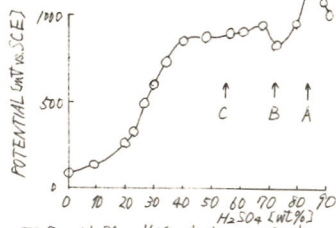


図2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>溶液の示す電位

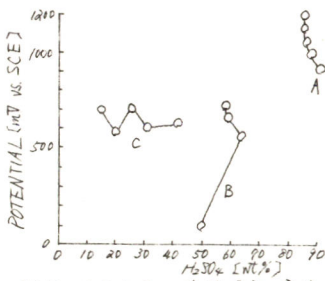


図3 A, B, C点の硫酸濃度と電位

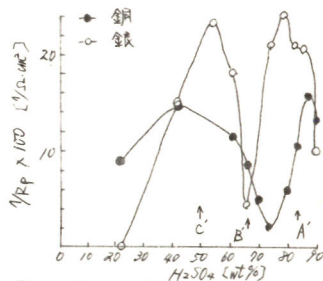


図4 銅および銀の示す分極抵抗

# B 310 電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション(1)

横浜国立大学工学部 朝倉 祝治

〔目的〕大気の移流拡散はわずかな条件の差によって大きな影響を受けることが知られている。更に移流する汚染物質が化学反応あるいは光化学反応を行うのごとの様子はますます複雑になる。このような反応をともなう移流拡散を解析的に求めたりあるいは数値的にシミュレートすることはきわめてむずかしい。そこで演者は流れている液体中に電気化学的に反応性の物質を注入しその物質の移流拡散の状態を電気化学的に追跡するシミュレーターを考案した。この方法によると移流拡散の条件を容易にインプットし得ることおよび、化学反応あるいは光化学反応をともなう移流拡散をシミュレートできることなどの長所を有する。本研究では  $I_3^-/I^-$  のレドックス系を用いて最も単純な場合についてこのシミュレーターの適応性を調べた。

〔実験方法〕直径 13 mm, 長さ 225 mm のガラス管に 0.5M の KI 溶液を流した。流入端には白金の網あるいは  $0.3 \text{ cm}^2$  の点電極をかけた。流出端には白金網であった。流入端電極では定電流条件で  $3I^- - 2e \rightarrow I_3^-$  の反応で  $I_3^-$  を注入し、流出端電極では定電位条件で  $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$  の反応で  $I_3^-$  を検出した。

〔理論〕粘性流を考えると管内の速度分布は管の半径を  $R$ , 管の中心からの距離を  $r$ ,  $\mu$  を粘度,  $\Delta P$  を圧力差,  $L$  を管長として  $v = (R^2 \Delta P / 4\mu L) \{1 - (r/R)^2\}$  …(1) と与えられる。最大流速を  $v_{\text{max}}$ ,  $I_3^-$  の最短到達時間を  $T_0$  とすると  $T_0 = L/v_{\text{max}}$  …(2) であり  $v = (L/T_0)(1 - \theta^2)$  …(3) が成立つ。ここで  $\theta = r/R$  である。まず点電極で  $I_3^-$  を注入した場合を考えよう。点電極が  $\theta = \theta_0$ ,  $\theta = \theta_0$  の点に置かれたとしよう。  $\theta$  はある面を基準にして測った角度である。  $I_3^-$  の流束  $j$  を  $\Delta$  時間のパルスで与えれば  $j = \int_{\theta_0}^{\theta_0 + \Delta} \{u(t) - u(t - \Delta)\} \delta(\theta - \theta_0) \delta(\theta - \theta_0) \dots$  (4) と書ける。ここで  $u(t)$  は単位ステップ関数,  $\delta(x)$  はデルタ関数である。途中乱れや拡散がないとすれば検出電極に現れる流束は  $j_d = \int_{\theta - \Delta}^{\theta} \{u(t - T) - u(t - T - \Delta)\} \dots$  (5) となる。ここで  $T = L/v(\theta)$  である。次に網電極によって  $\Delta$  時間のパルス状の  $I_3^-$  を注入した場合を考えよう。  $j = \int_{\theta - \Delta}^{\theta} \{u(t) - u(t - \Delta)\} \dots$  (6) である。検出電極に注入する  $I_3^-$  の流束は  $j_d = \int_{\theta - \Delta}^{\theta} \{(1 - \theta^2) u\{T_0(\theta - 1)\} - \{1 - (\theta - \lambda)^2\} u\{T_0(\theta - 1 - \lambda)\}\} \dots$  (7) となる。ここで  $\theta = t/T_0$ ,  $\lambda = \Delta/T_0$  である。

〔結果〕図1に点電極によって  $I_3^-$  を注入した場合に検出電流に流れる電流である。(5)式に対応していることがわかる。図2は  $T_0 \theta < 1$  に入らに対応する  $j_d$  を  $1/\theta$  に対してプロットしたもので(7)式に対応していることがわかる。更にくわしい対応は発表時に述べるが、このように最も単純な場合にはこのシミュレーターはよく動作することがはじめてわかった。

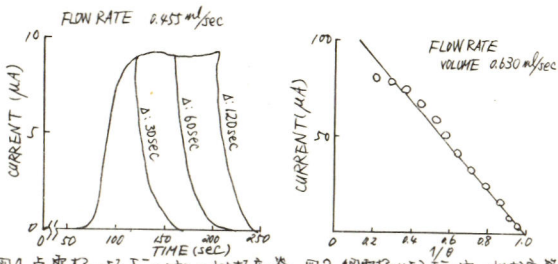


図1 点電極による  $I_3^-$  の注入に対する応答

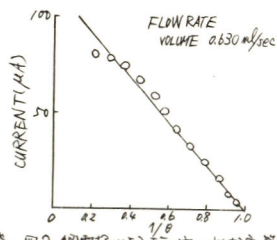


図2 網電極による  $I_3^-$  の注入に対する応答

# B 311 大気中における水銀濃度分布 (II)

横浜国立大学環境科研 村林真行、松野武雄  
 岡山化成(株) 尾形慎一郎

電解ソーダ工場では水銀損失を減らすために、水銀の取り扱いに関して種々の技術的改良が加えられてきた。しかし電解工場内の空気とともに大気中に放出される水銀蒸気の挙動については定量的なデータは少ない。スウェーデンの電解工場から大気中に放出された水銀の排出強度、沈着量の関係を工場周辺の苔および雪の分析から求めた Wallin<sup>1)</sup> の報告があるのみである。前報<sup>2)</sup>では我々は電解工場周辺における大気中の水銀濃度実測値にもとづいて、工場における水銀蒸気の排出強度、濃度分布の計算を行った。この場合排出源をサンプリング地点と同じ高さの水平な有限線源とし、拡散する気体の地上での反射はないものと仮定した。しかし実際には排出源は工場建屋であり、又地上での反射も考えられる。

本報告では排出源を風向に直角で一定の高さの水平な有限線源、又は有限面源と仮定した (Fig.1) これらのモデルに対する乱流拡散の式は、Sutton の式から次式を用いた。

$$\text{線源: } C(x, y, H-Z_0) = \frac{Q_1}{2LU\pi^{1/2}C_y x^{1-n/2}} \exp\left\{-\frac{(H-Z_0)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right\} \left\{\text{erf}\left(\frac{y+L}{C_y x^{1-n/2}}\right) - \text{erf}\left(\frac{y-L}{C_y x^{1-n/2}}\right)\right\} \quad (1)$$

$$\text{面源: } C(x, y, H-Z_0) = \frac{Q_2}{8HLU} \left\{\text{erf}\left(\frac{2H-Z_0}{C_z x^{1-n/2}}\right) - \text{erf}\left(\frac{Z_0}{C_z x^{1-n/2}}\right)\right\} \left\{\text{erf}\left(\frac{y+L}{C_y x^{1-n/2}}\right) - \text{erf}\left(\frac{y-L}{C_y x^{1-n/2}}\right)\right\} \quad (2)$$

ここに  $C(x, y, H-Z_0)$  は濃度、 $Q_1, Q_2$  はそれぞれ線源、面源排出強度、 $C_y, C_z$  は Sutton の乱流拡散係数、 $n$  は大気安定度定数 ( $C_y=0.21, C_z=0.12, n=0.25$  とした)、 $U$  は風速、 $L, H, Z_0$  は Fig.1 のように定め、 $H=5\text{m}, Z_0=1.2\text{m}$  とした。なお (1), (2) 式は地上反射のない場合の式であるが、反射のある場合も検討した。水銀濃度測定結果の一部を用いて推算した排出強度を Wallin の値と比較して Table 1 に示す。Wallin の値との大きな差は、工場における排出源及び排出対策の違いによるものと推定した。得られた排出強度をもとに、(1), (2) 式を用いて計算した水銀濃度分布について実測値と比較検討した。

1) T. Wallin, Environ. Pollut. 10, 101 (1976)

2) 長田、松野、村林、尾形、電化協会第43回大会講演要旨集 B102 (1976)

Fig.1 線源、面源モデル

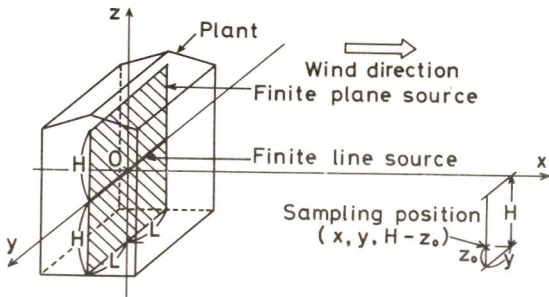


Table 1 電解工場における水銀排出強度

	mean source strength	
	Hg $\mu\text{g/s}$	Hg g/tonCl <sub>2</sub>
present study	700** ~ 1200***	0.23** ~ 0.39***
plant* No 1	30100	11.9
7	14900	10.4
4	9200	7.6
6	8900	7.6
8	5700	1.8
2	3200	2.9

\* Swedish chlor-alkali plants

\*\* Reflection from the ground was assumed.

\*\*\* No reflection from the ground was assumed.

# B 312 有機水銀の諸物性

横浜国立大学環境科 猪子正憲, 田代智夫, 松野武雄

**緒言** 有機水銀の水溶液中における挙動と吸着を論じる時、重要な性質である塩化メチル水銀の形態及び溶解能に関する知見を得る目的で、その解離度、解離定数及び溶解度を求めた。

**実験** 1) 溶解度: 蒸留水 100 ml に塩化メチル水銀 5g を添加し恒温槽中で7日間攪拌し、上澄液中の塩化メチル水銀濃度を原子吸光分析により求めた。

2) 解離度及び解離定数: 塩化メチル水銀は(1)式に従って解離することから、 $5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  の濃度における導電率を電導度計により実測した。測定された当量導電率  $\Lambda = \Lambda_0 - bC$  ( $\Lambda_0$ : 極限当量導電率,  $b$ : 定数,  $C$ : 濃度) に従うと仮定し、外挿して  $\Lambda_0$  を求めた。なお、 $\Lambda/\Lambda_0$  から解離度を  $\Lambda^2 C / \Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)$  より解離定数を算出した。

**結果及び考察** 1) 各種濃度及びpHにおける溶解度の値を Table.1. に示す。この結果、温度及びpHの増加に伴って溶解度は増すことが判る。

2) 当量導電率と濃度の関係を Fig. 1. に示す。この結果、当量導電率は温度の増加に伴って増加し、濃度の増加に伴って減少することが判る。

3) 塩化メチル水銀の解離定数の値を Table.2. に示す。これによると25℃における  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  (1.25 ppm) では(1)式に従って約94%解離していることが判る。

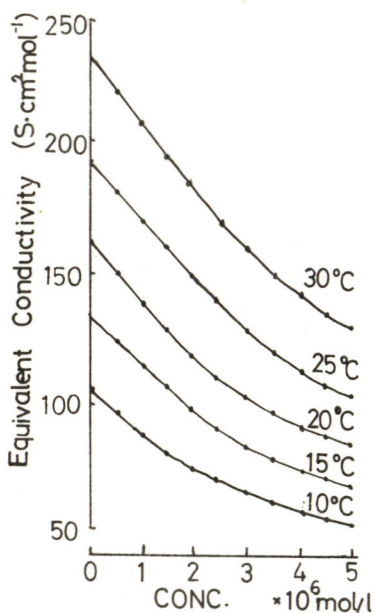


Fig.1 Equivalent Conductivity of MMC

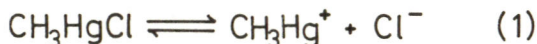


Table.1 Solubility of MMC (g/100ml)

Temp. °C \ pH	2	6	12
20	0.45	0.50	0.60
30	0.55	0.58	0.70
40	0.59	—	—

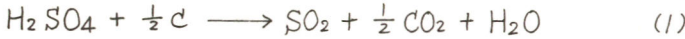
Table.2. Dissociation Constant of MMC Solution Calculated from Equivalent Conductivity  $\cdot 10^5$

Temp. (°C) \ Conc. (mol/l) $\cdot 10^{-6}$	10	15	20	25	30
$5.00 \cdot 10^{-6}$	430	564	575	699	861
$9.99 \cdot 10^{-6}$	382	550	499	624	749
$15.0 \cdot 10^{-6}$	359	451	423	562	659

## B 313 銅-活性炭触媒による硫酸の水素還元

京都大学工学部 吉沢 四郎, 渡辺 清  
京都大学教養部 片桐 晃

1. 石炭や重油の燃焼排ガス中の  $\text{SO}_2$  を除去するプロセスの1つに活性炭吸着法がある。このプロセスにおいて、 $\text{SO}_2$  は活性炭上で触媒的に酸化されて硫酸となり、活性炭細孔内に蓄積される。この硫酸を脱離し、活性炭を再生する方法の1つに加熱脱離法があるが、この方法では、活性炭自身が還元剤となって(1)式の反応が起るため、活性炭が消耗して



いくという欠点がある。本研究者は、活性炭の消耗を防ぐために水素を還元剤として(2)式の反応により硫酸を脱離する方法を提案し、銅が触媒として有効であることを報告



した。<sup>1)</sup> 本研究では、この反応の機構について、電気化学的な観点より検討を加えた。

2. 粒状活性炭に種々の金属触媒を添加し、これに一定量の硫酸を含浸したのち、水素気流中で一定昇温速度 ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) で加熱した。発生する  $\text{SO}_2$  を  $\text{H}_2\text{O}_2$  水に吸収させ、適当な時間毎に  $\text{NaOH}$  溶液で滴定した。 $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}$  は、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液および  $\text{AgNO}_3$  溶液に吸収させて、それぞれ  $\text{BaCO}_3$  および  $\text{Ag}_2\text{S}$  として定量した。

3. 硫酸を含浸した種々の触媒を水素気流中で加熱した時の  $\text{SO}_2$  発生量と温度の関係を図1に示す。Pt, Ag, Pd あるいは Cu を添加した活性炭では、比較的低い温度で  $\text{SO}_2$  が発生したのに対して、Fe, Co, Ni, Mn あるいは Zn を添加した活性炭は、金属触媒を添加しない活性炭と同様の挙動を示した。Cu を添加した活性炭および無添加の活性炭について、 $\text{CO}_2$  発生量を測定した結果、前者では反応(2)が、後者では反応(1)が起ることが確認された。反応条件下での触媒の存在形態を推定するために、(3)式の反応の標準



自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  を計算した結果を図2に示す。

Cu および Ag は金属状態で、Mn, Zn, Co および Ni は硫酸塩(又はイオン)の形で活性炭上に存在すると思われる。硫酸が  $337^\circ\text{C}$  以下で液体(電解液)であることから、反応(2)に対して次の電気化学機構が考えられる。

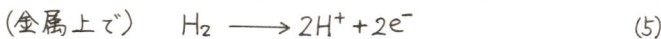
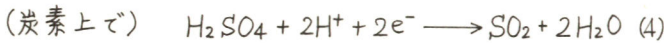


図1での Pt, Ag, Pd および Cu に対する反応温度の順序がこれらの金属の水素過電圧の順序とほぼ一致することから、上の機構が裏づけられる。

1) 吉沢, 渡辺, 片桐, 日化会第36春季年会講演, 2H02 (1977).

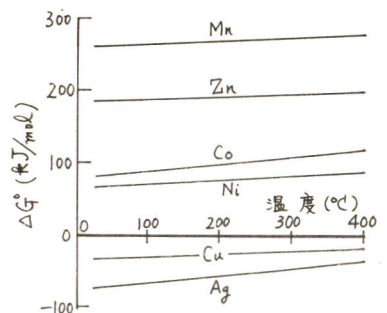
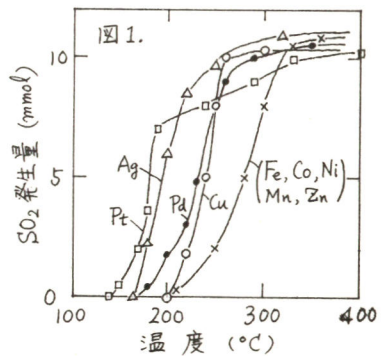


図2.

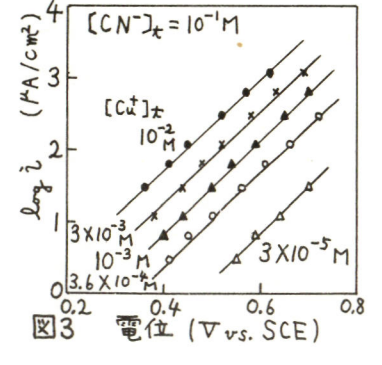
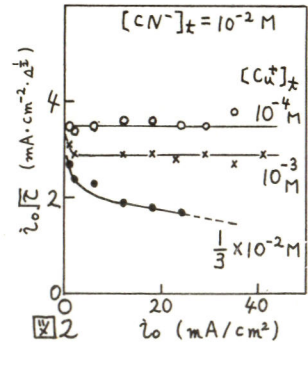
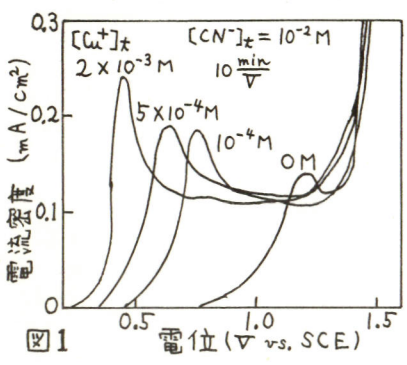
B 314 シアンイオンの電解酸化に対する銅イオンの触媒作用

京都大学工学部 吉沢四郎、吉村精司  
 京都大学教養部 片桐 晃

1. シアンイオン ( $CN^-$ ) を含む廃水を充填複極槽を用いて電解酸化するとき、銅イオンが存在すると  $CN^-$  を短時間で、また低濃度まで分解できることを報告した。そこで  $CN^-$  を電解酸化する際の銅イオンの触媒作用について研究を行った。

2. 溶液は  $CuCN$  と  $KCN$  から調製した。照合電極は SCE、電極には白金、支持電解質は  $0.5 M K_2SO_4$  を用いた。静止電極でのアノード方向の電位走査電流電位曲線の測定、回転円板電極でのアノード拡散限界電流の測定、アノード定電流を用いたクロノポテンシオメトリーにおける遷移時間の測定、定常アノード分極曲線の測定を行った。さらに中間体を検出するために ESR スペクトルを測定した。

3. 静止電極でのアノード方向の電位走査電流電位曲線を図1に示す。 $CN^-$  の電解酸化の際  $Cu(I)$  を加えると卑な電位で  $CN^-$  を酸化でき、しかも  $Cu(I)$  濃度を増していくにつれより卑な電位で  $CN^-$  を酸化できることがわかった。 $Cu(I)$  を含む  $CN^-$  溶液を回転円板電極で電解すると全  $CN^-$  濃度  $[CN^-]_t$  に比例するアノード限界電流が現れた。この限界電流は回転数の平方根に比例したが全銅イオン濃度  $[Cu^+]_t$  によるなかつた。遊離  $CN^-$  の拡散限界電流として  $CN^-$  に関する反応電子数  $n$  を計算するとほぼ1となった。アノード定電流を用いたクロノポテンシオメトリーの結果を図2に示す。 $i_0$  は定電流密度、 $\tau$  は遷移時間を表わす。 $[Cu^+]_t$  が  $[CN^-]_t$  の  $\frac{1}{10}$  のとき  $i_0 \tau$  は一定値となった。この値は遊離  $CN^-$  の拡散を考慮して  $n=1$  としたときの理論値と一致した。しかし逆に  $[Cu^+]_t$  の大きいときは  $i_0 \tau$  を大きくしていくと  $i_0 \tau$  は減少して一定値に達した。 $[Cu^+]_t \ll [CN^-]_t$  の条件で  $[CN^-]_t$  を一定として種々の  $[Cu^+]_t$  の溶液での定常アノード分極曲線を図3に示す。測定範囲で電流密度の対数と電位は各々の濃度で直線にのり同一電位では電流密度は  $[Cu^+]_t$  に比例した。また  $[Cu^+]_t = 10^{-3} M$  を一定とし  $[CN^-]_t$  を  $0.02 \sim 0.3 M$  の間で変化させたとき定常分極曲線は一本の直線にのり、同一電位で電流密度は  $[CN^-]_t$  によるが一定となった。 $Cu(I)$  と  $CN^-$  を含む溶液の ESR スペクトルを測定すると電解をしている間のみ2価の銅イオンに特有のスペクトルが観測された。以上の結果から  $Cu(I)$  および  $Cu(II)$  のシアノ錯体を経由する反応機構について考察した。



# B 315 電解加工で溶出する6価クロムの還元には及ぼす亜硫酸塩添加の影響

機械技術研究所 山本秀夫, 伊東祐光

1. 現在, 電解加工によっておこり得る公害としては, 特に6価クロムイオン(以下 $C_r^{6+}$ )の溶出問題がある。この溶出は良好な加工精度が得られる硝酸塩や塩素酸塩を主成分とする電解液において知られている。本報では加工物中のクロムが $C_r^{6+}$ で溶出するのを抑制する目的で, 電解液に亜硫酸塩を添加してステンレス鋼を電解加工し, 溶出 $C_r^{6+}$ の還元

に及ぼす添加剤の効果についての2, 3の知見を報告する。  
2. アクリル樹脂性の流動用電解セルを用いて, 液流速は10.4m/sとした。電流密度は1.5~45 A/cm<sup>2</sup>として通電量を1.5kc/cm<sup>2</sup>で電解を行なった。試料電極(加工物)はSUS403ステンレス鋼棒材で5φ×7mmの円柱形に機械加工して用いた。前処理には0.3 μのアルミナ水溶液でバフ研磨した後, アルコールとエーテルの混液中で超音波洗浄して実験に供した。対極は同形状の白金を試料電極と1mmの間隔をおいて対向させた。電解液は300g/l硝酸ナトリウム水溶液を基準とし, これに亜硫酸ナトリウムを25~100g/l添加したものをを用い, 電解液は循環使用した。

$C_r^{6+}$ 溶出量はクロムの全溶出量と電解液中の $C_r^{6+}$ 量との比( $C_r^{6+}/全C_r$ )で表わし, クロムの定量には吸光光度法を用いた。電流効率は溶出金属イオンの価数を $Fe^{3+}$ ,  $C_r^{6+}$ として通電量および試料の重量減より求めた。

3. 図1に電解液の温度をパラメータとした時に得られる亜硫酸ナトリウムの添加量と $C_r^{6+}$ 溶出量を示す。無添加では温度が高くなると溶出量は増加する傾向を示す。

添加した場合には, 溶出量はほぼ直線的に減少し, 50g/l以上では15~25%となる。また図2に見られるように電解後の残留 $C_r^{6+}$ 量は経時変化によってさらに減少する傾向を示し, 最終的にはほとんど検出されない。図3にこれらの電解液における電流密度と電流効率を示す。添加した場合には無添加より電流効率は高くなるが, 電流密度に依存するので, 電解加工における形状精度への影響は少ないものと考えられる。他方, 200g/l食塩水溶液(鎖線)での電流効率は, 電流密度に依存せず100%を示す。

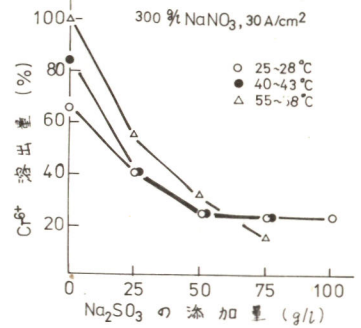


図1.

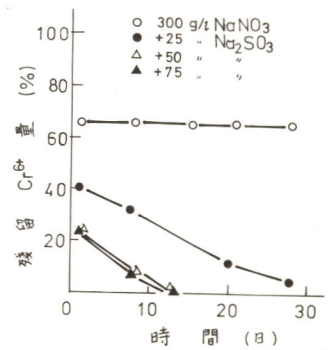


図2.

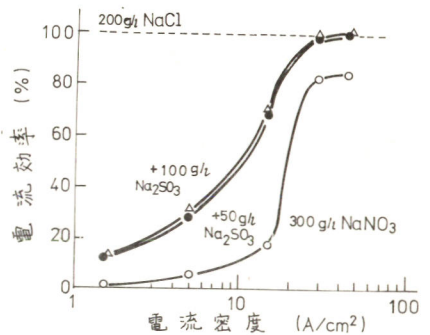


図3.

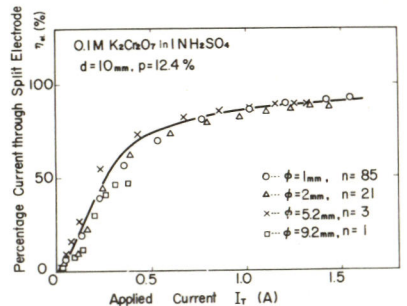
# B 316 六価クロム還元処理に対する二重電極電解槽の基本特性

北海道大学工学部 佐々木 健、金沢 篤志、石川 達雄

〔目的〕 著者らは、電気化学的手法により、各種廃液を手軽に効率よく無害化するとともに、有用金属を回収するために、二重電極機能の電解槽を考案し、その基礎研究をおこなってきた。電解槽の機能を高めるためには、溶液の循環、反応生成物の除去が容易であることおよび電極面積の増大等をけからなければならぬ。しかし二重電極電解槽では、電流の漏洩が避けられないため、電解槽の構成は上記の条件を満足させながらできるだけ漏洩の少ない電極形態を考える必要がある。このため本研究では、種々のモデル電極を作成し、その二重電極機能を比較検討し、望ましい電極形態の指針を明らかにする。

〔方法〕 通常のアノード、カソード電極間に各種の孔を有する円盤状グラファイト電極（直径 26 mm、厚さ 6 mm ~ 20 mm）5個をテフロン製スペーサと交互に挿入し、二重電極電解槽を構成した。この円盤電極を上下に分割し、短絡線で結んだ分割電極を作成し、電極を通過する電流を測定することによって、孔の種類、孔の電極面積に占める割合、電極厚さ等を変えた場合の二重電極機能を評価した。溶液は、硫酸酸性重クロム酸カリウム水溶液であって、ポンプにより恒温槽を介して電解槽へと循環させた。

〔結果〕 孔の総面積の電極総面積に占める割合がほぼ 12.4% の各種電極の場合、電極通過電流の印加電流に対する割合を示したのが図である。図の様に通過電流の割合は、印加電流の増加と共に増大し、1.5 A で 90% に達している。また孔の大きさを変えても通過電流の割合は変化せず、孔のあけ方に依存しないことがわかる。孔の割合が 4% の場合にも同様に、孔のあけ方によらず一定の割合を示した。しかしこの場合、通過電流の割合は、低い印加電流で急増し、0.6 A 以上の印加電流では、95% を越える値を示した。このことから二重電極の機能は、孔のあけ方にはよらず、孔の総面積に対する割合が小さい程高まると結論しうる。一方槽電圧は、印加電流の増大と共に約 5 V まで急増し、それ以後緩慢になる。分割電極による通過電流の測定結果と比較すると、5 V 以下の領域では、槽電圧が低いために、二重電極として機能しえないが、それ以上になると中間の電極が二重電極として機能しだし、槽電圧は緩慢に増大するといえる。孔の総面積に占める割合が等しい各種電極について槽電圧を比較すると、小さな径の孔が多数あいている電極の場合が、同一印加電流に対して最も低い槽電圧を示した。電極通過電流の割合がほぼ等しいことを考えると、孔の総面積に対する割合が等しい場合には、小さな孔が多数存在する電極が有利である。これは、溶液の循環が容易になり発生した酸素を容易に除去できるためと思われる。また、電極厚さを増大させた場合、電極通過電流の割合は印加電流値の増大に対し速やかに増大し、電極厚さが増える程、二重電極として機能しやすくなることわかった。





山梨県機械金属工業指導所 鮎沢信家, 上條幹人, 藤原和徳, 矢崎光臣  
山梨大学工学部 鈴木 喬, 早川 保昌

I. 我々は前報においてニッケルめっき排水に対するイオン交換法の検討を行なったが、山梨県内にあっては地場産業である装身具の表面処理としてニッケルめっき上にさらに化学的により安定で硬さがありかつ高価なロジウムをめっきしている企業が数十社程存在している。ところがこれ等企业においては回収槽などで一部の金属ロジウムの回収は行なっているが水洗工程で金属ロジウムはかぶり排出されている。そこでこの水洗工程において排出される金属ロジウムを回収し、さらに回収したものをめっき液として再利用するためにイオン交換法を導入する際の条件を種々検討した。

II. 市販のロジウムめっき液(R<sub>1</sub>)として2g、硫酸として5gを100ml中に含むものをロジウムとして1,000ppmになるように調整した試料を奉献して各樹脂の交換容量の1/10になるようにした溶液に対してH型強酸性陽イオン交換樹脂、S型強塩基性陰イオン交換樹脂、H型弱酸性陽イオン交換樹脂、およびH型強酸性陽イオン交換樹脂とOH型強塩基性陰イオン交換樹脂の混床系によってロジウムの吸着をカラム法、バッチ法により検討した。ロジウムは日立製207型原子吸光分析装置により分析し、また応用電気製204D-I型微小熱量計により交換反応熱の測定も行なった。

III. 図1はカラム法での各硫酸濃度におけるH型強酸性陽イオン交換樹脂I<sub>9</sub>によるロジウムの除去率である。この図より硫酸濃度が10<sup>-2</sup>N以下ではロジウムの除去率は90%以上であるが硫酸濃度が高くなると徐々にロジウムの除去率は低下し6Nになるとほとんど除去されないことがわかる。次にS型強塩基性陰イオン交換樹脂によって1~3N硫酸溶液系ごとと同様の実験を行なった結果ロジウムの吸着はほとんど起らない率が判明したのでロジウムは硫酸酸性溶液系では硫酸系と異なり錯陰イオンを形成しないものと推察される。また、硫酸濃度10<sup>-2</sup>Nのもとでの弱酸性陽イオン交換樹脂系および混床系でのロジウムの除去率はそれぞれ62.3%、89%であった。一方H型強酸性陽イオン交換樹脂I<sub>9</sub>の吸着させたロジウムを溶離するために濃度2N~6Nの硫酸水溶液50mlを流したときのロジウムの溶離率を調べた結果は表1のとおりである。表より1Nの硫酸水溶液という実際にめっき浴で使用されている硫酸濃度で十分溶離できる事が判明した。さらに交換熱測定の結果からもロジウムはR<sub>1</sub>のような多価陽イオンの存在することが判明した。

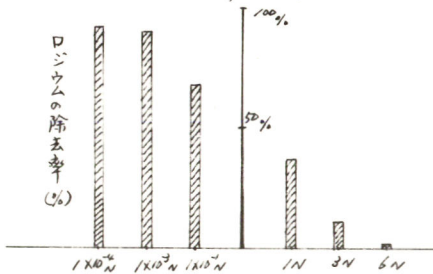


図1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>各濃度におけるロジウムの除去率

表1. 各硫酸濃度によるロジウムの溶離率.

6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
96.43 %	66.67 %	28.99 %	21.51 %

# B 318 合成水酸アパタイトと有害重金属イオンの反応

山梨大学工学部 鈴木 喬, 田中 淳, 早川 保昌

1. 我々は、以前から各種合成アパタイトの吸着および溶解特性を種々検討している。前回の第43年会で、ある種の合成アパタイトはカドミウムイオンの除去剤となり得る可能性を指摘したが、今回はカドミウムイオンと各種水酸アパタイトの反応をより詳細に検討すると共に、カドミウムイオンとともに有害イオンの代表である水銀イオンとこれら各種アパタイトの反応も若干検討したので、ここに報告する。

2. 100 ppm ~ 0.1 ppm の各種濃度の  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  水溶液に各種水酸アパタイト 1g を加え、 $20^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$  の各温度で、アパタイトに除去される  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  量および液中に出てくる  $Ca^{2+}$  量を EDTA キレート滴定法ならびに原子吸光分析法を使用して詳細に検討した。

また液中の  $Cd^{2+}$  の量の経時変化を連続的に追求し、速度論的解析を行うためにイオンメーター (TOM-1B) に  $Cd^{2+}$  イオン電極を接続させ測定した。

3. 表 I に液温  $20^{\circ}C$  で 100 ppm の  $Cd^{2+}$  水溶液 400 ml に各種水酸アパタイト 1g を加えてから 30 分後の種々の測定値を示した。表よりアパタイトに取り込まれた  $Cd^{2+}$  と液中に出てきた  $Ca^{2+}$  とのモル比はほぼ 1:1 であり、一種の陽イオン交換反応が起こっている事、pH 値は 5.4 ~ 6.2 で酸性はほぼ中性である事が判明した。なお乾式アパタイト系は合成後の水洗が不十分で  $CaO$  が表面に附着しており、そのため pH 値が 12 近くあり、 $Cd^{2+}$  は  $Cd(OH)_2$  としてアパタイト上に単に沈着したものであり、アパタイトの表面特性がいかに吸着現象に影響を及ぼすかを示すために表に加えた。また初速度法を用いた速度論的な検討から活性化エネルギーは 3~4 (kcal/mol) である事、さらに交換される  $Cd^{2+}$  の量はアパタイト中の  $Ca^{2+}$  の量のモル比で 7% 前後である事から、アパタイトと  $Cd^{2+}$  の反応は表面拡散律速であると考えられる。次に図 I に水銀イオンの S-3 水酸アパタイトによる除去率を示した。 $Hg^{2+}$  単独系では 1 ppm 位になると約 90% 除去される事、I が共存すると水銀は  $HgI_4^{2-}$  のように陰イオンとして存在すると考えられるが、そのような系ではほとんど除去されない事から水銀イオンも  $Cd^{2+}$  と同様に陽イオンとしてアパタイトに除去されると推定される。

試料 測定値	S-3系	S-1系	市販の $Ca_3(PO_4)_2$ 系	犬のフコ 骨系	R-Ca系	乾式 アパタイト	
液中に増加した $Ca^{2+}$ mg/ ( $\times 10^{-4} eq$ )	11.9 (2.96)	4.30 (1.07)	9.76 (2.43)	3.16 (0.77)	8.86 (2.21)	3.82 (0.95)	
系に前処理した $Cd^{2+}$ mg/ ( $\times 10^{-4} eq$ )	33.2 (2.95)	12.0 (1.07)	28.5 (2.54)	11.2 (1.0)	33.1 (2.94)	11.3 (1.0)	
$Ca^{2+}:Cd^{2+}$ モル比	1:1	1:1	0.96:1	0.77 /	0.75 /	0.95:1	
pH 変化	添加前	5.7	5.7	5.6	5.8	5.6	5.8
	30分後	5.7	5.7	5.9	6.2	5.5	12.1
溶液中への $Cd^{2+}$ の溶解度 mg/400ml	0.35	—	0.26	0.19	—	51.7	

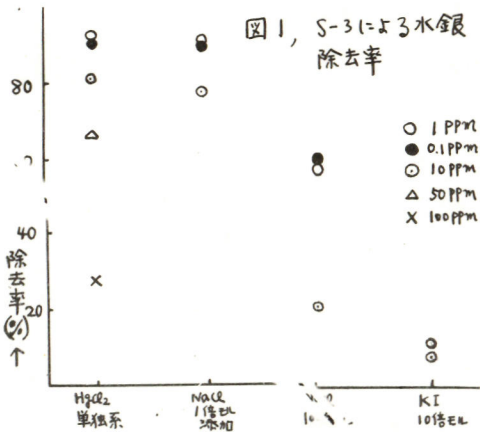


図1, S-3による水銀除去率

# B 319 活性汚泥系の刺激に対する過渡応答

横浜国立大学工学部 朝倉 祝治, 鈴木 美仁

(緒言) 活性汚泥は、好気性微生物の集合体である。それは複雑な食物連鎖により一つの生態系を形成している。このような複雑な生態系を工学的に評価し制御する方法は未だ確立されていない。本研究演者らは、物理化学的手法による生態系の評価の基準となるパラメーターの検索を行なう一連の研究を行なっている。本研究は、活性汚泥系のpHに関する諸現象について報告する。

(実験) 1. ある条件で順養しておいた活性汚泥をとり、曝気して汚泥のpHが一定に落ち着いた後、pH 1~2の硫酸を加えpHを1以内の変化幅でスラップ状に下げる。同時にpHの時間変化を観測する。必要に応じて密封した系の溶存酸素量の時間変化から呼吸速度を求めそれに対するpH変化の影響を調べる。以上の実験を水道水をブランクとして空曝気、連続定常順養、過負荷の汚泥について行なう。2. 空曝気汚泥に対し、ある時点( $t=0$ )より基質を一定時間連続的に流入し、再び空曝気に戻す。この時 $t=0$ より状態の変化していく汚泥溶液について、硫酸による滴定曲線を求める。なお以下に用いる言葉の説明は図-1に示す。

(結果) 1. 図-2に示すように呼吸速度には硫酸添加の影響は現れない。呼吸反応は、究極的には、酵素反応であり、酵素反応はpHに対し非常に敏感のはずである。しかし、本実験のような無機酸の添加による比較的小さな、しかも短時間のpH変動は生物の代謝に大きな影響を与えないと考えられる。2. 図-3に示した $pH_t$ と $pH_\infty$ の関係をとってみると水道水及び各種の汚泥は、外部から与えられたpHを終局的には中和し、ほぼ始めのpHに戻ることがわかる。この様子を図-3に示す。これはpHの経時変化を引き起こす原因が本質的には、無機的なものであることを示唆する。しかし、pHの緩和挙動を調べると、 $\Delta[H^+] = (C \exp(-k_2 t))$ の実験式に従い汚泥状態によって時定数 $k_2$ が変化することがわかった。(図-4) 3. 汚泥の滴定曲線を求めてみると、空曝気から基質が流入するに従い、滴定曲線が刻々と変化していくことがわかった。そしてある一定の曲線に近づくことがわかった。(図-5) これは、基質流入により変動した系が、新たな定常状態に移行していくことを示していると考えられる。4. 以上の結果から汚泥のpH値自体は、状態を示すパラメーターとなり得ないが、外部から与えたpHの変動に対する応答は、良いパラメーターとなり得ることがわかる。

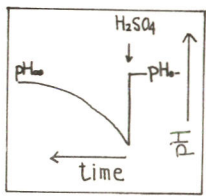


図-1 汚泥のpH応答の代表例

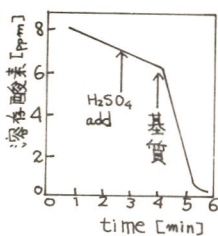


図-2 呼吸速度

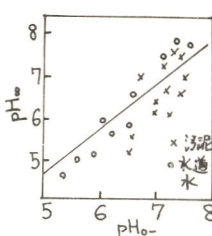


図-3  $pH_t$ と $pH_\infty$ の関係

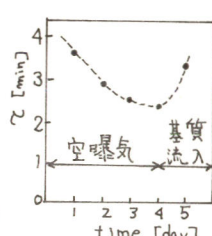


図-4 汚泥状態と $pH$ の関係

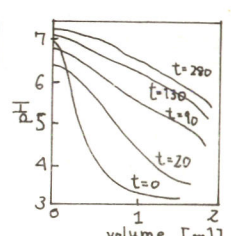


図-5 滴定曲線の変化

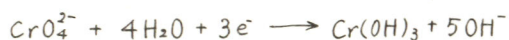
## B 320 充填複極槽内の電位分布

京都大学工学部 吉沢四郎, 宮崎義憲, 片桐 晃

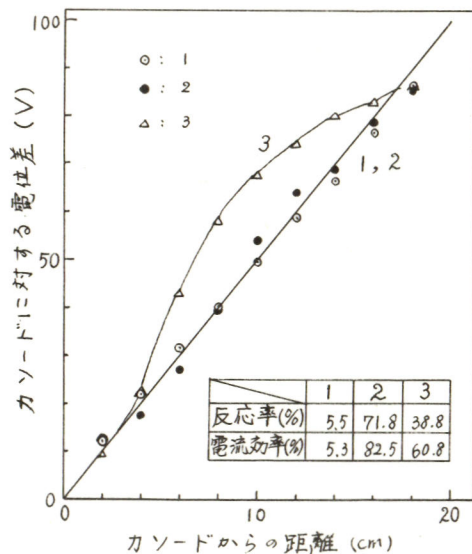
1. 充填複極槽は主電極間に導電性粒子を充填し, 比較的高い電圧を印加することによって充填粒子上で電極反応を行なわせる電解槽である。充填粒子間の接触抵抗が大きいときには, 各充填粒子が電解液中に孤立していると同様な状態となり, それぞれが複極性となって電解が起るのである。従って, 接触抵抗が大きなものを充填粒子として選ぶといわけだが, その充填方法, あるいはベッドを厚くすることによって接触抵抗が小さくなり, 充填粒子間に電子伝導性電流が多く流れて充填複極槽として機能しなくなる。そこで, この電解槽を効率よく作動させる条件を知るために,  $K_2CrO_4$  の電解還元を例として, 電解槽内の電位分布と印加電圧, 及び反応率, 電流効率などの電解槽特性について検討した。

2. 主電極間距離が 20 cm, 奥行 6 cm, 高さ 10 cm の矩形セルに粒状活性炭を 5.5 cm まで充填した電解槽を用いた。主極方向の電解槽内電解液中の電位分布, 及び充填粒子の電位分布を測定するために, セルの下端から 2 cm の位置に, 主極方向に 2 cm 間隔でプローブを入れた。プローブは, 電解液及び粒子の両方の電位を測定できるように, 外径 3 mm のアルミナ磁性管の外側のみに銀メッキした上に金メッキし, 先端 6 mm を除いて外面を絶縁したものをを用いた。ベッドの厚さを厚くしたものと同効果を出すために, 活性炭層の上にガラス球を充填した電解槽も用いた。 $K_2CrO_4$  溶液をセル下部から流通させ, 室温, 定電圧で電解し, 各位置におけるそれぞれの電位を主カソードに対する電位差として測り, 他にセル電流値,  $Cr(VI)$  の出口濃度を測定した。 $Cr(VI)$  の定量は吸光光度法で行なった。

3. 注目した  $CrO_4^{2-}$  のカソード反応は,



に従って起るものと思われる。入口濃度が約 100 mg-Cr/l の液を約 3.8 l/hr で流通させ, 印加電圧が 100 V のときの電位分布を右図に示す。図中 1 は活性炭を充填しない場合, 2 は均一に充填した場合, 3 は活性炭の一部が粉末化した場合のものを表わす。3 で主アノード側での電位勾配が小さくなっており, この部分では主に電子伝導性電流のみが流れているものと思われる。2 では, 一樣な電位勾配となっており, ベッド全体が均一に電極反応に関与しているものと思われる。また, ベッドが厚くなるにつれて, 接触抵抗の低下による電子伝導性電流の増加によって電流効率は低下した。



1) 吉沢, 宮崎, 片桐, 日本化学会第 36 春季年会発表

C 101~123

C 211~222

C 301~319

+++++ C 会 場 +++++

+++++

1 Ag<sub>2</sub>O と Hg<sub>2</sub>O は、他の金属酸化物と異なつて、NO と反応して亜硝酸塩あるいは硝酸塩を生成する<sup>1)</sup>。これらの反応は O<sub>2</sub> によつて初めて見出されたが<sup>2)</sup>、その後詳細な研究はなされていぬ。そこで本研究では Ag<sub>2</sub>O と NO の反応の反応機構について検討を行った。

2 反応は流通法および定容法の 2 法で行つた。気相の分析はガスクロ、固相の分析は X 線回折および化学分析によつた。

3 流通法反応によれば Ag<sub>2</sub>O と NO の反応は約 60°C がさ起つた。60~150°C の範囲で固相生成物は AgNO<sub>2</sub>、AgNO<sub>3</sub> および Ag であり、気相生成物は認められなかつた。200°C では固相生成物は Ag のみで、気相には NO<sub>2</sub> が生成した。そこで 80~150°C の反応を定容法で詳細に調べた。

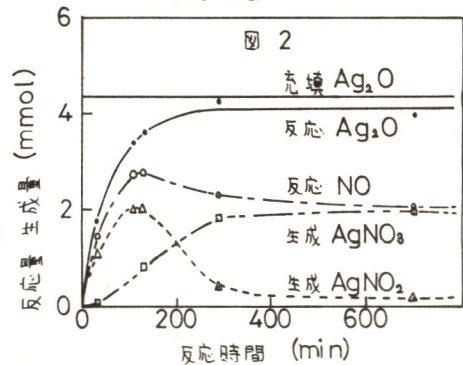
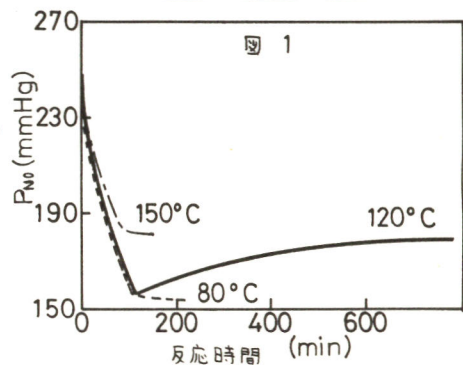
反応管に Ag<sub>2</sub>O 約 1g を充填し、NO 約 260 Torr を導入して NO の圧力変化より反応を追跡した。結果の数列を図 1 に示す。80 および 150°C では P<sub>NO</sub> は初め急激に、そしてだんだん緩やかに減少してやがて一定値となる。しかし 120°C の反応は特異的で、一旦大きく減少した後、一部を回復して一定値となる。この際 NO 以外のガスの生成は認められなかつた。温度によつて反応の完結に要する時間は異なるが、各温度で P<sub>NO</sub> の変化が終了したとみなされる時点で固相を取り出し分析を行ったところ、約 110°C を境とし、低温では AgNO<sub>2</sub> が、高温では AgNO<sub>3</sub> が主生成物であった。Ag<sub>2</sub>O、NO の反応量および AgNO<sub>2</sub>、AgNO<sub>3</sub> の生成量は、① Ag<sub>2</sub>O + NO =

AgNO<sub>2</sub> + Ag ② 2 Ag<sub>2</sub>O + NO = AgNO<sub>3</sub> + 3 Ag、の反応式に一致した。図 1 で特異的な挙動を示す 120°C はこの境界温度に近い。そこで 120°C で固相生成物が反応時間とともにどのように変化するかを調べた(図 2) ところ、まず AgNO<sub>2</sub> が生成し、ついでこの AgNO<sub>2</sub> が NO を発生しつつ AgNO<sub>3</sub> に変化することが示唆された。この

点は、Ag<sub>2</sub>O と NO から調製した AgNO<sub>2</sub> が、150°C で ③ 2 AgNO<sub>2</sub> = AgNO<sub>3</sub> + Ag + NO に従つて、定量的に反応することからも確かめられた。以上の結果より Ag<sub>2</sub>O と NO は、60°C 以上で①式によつて AgNO<sub>2</sub> を生成し、110°C 以上ではその逐次反応③式によつて AgNO<sub>3</sub> を生成すると考えられる。200°C ではさらに AgNO<sub>3</sub> の熱分解が進行して Ag と NO<sub>2</sub> を生成すると考えられるが、その詳細は今後の検討課題である。

1) 古川ほか、昭和 51 年日本化学会中国四国・九州支部合同大会予稿集、98 (1976)

2) T.M. Oza, Ind. J. Chem. 3 (No 3), 100 (1965)



C 102  $Fe^{2+}$  の空気酸化に対する  $Fe(OH)_3$  の触媒能の熟成による変化

北海道大学工学部 田村 紘基, 永山 政一

1.  $Fe(OH)_3$  ( $Fe^{III}$  と略記) は  $Fe^{2+}$  イオンの空気酸化反応の触媒として働き, その際酸化反応の速度は pH 一定の条件下では

$$-d(Fe^{2+})/dt = \{k + k'(Fe^{III})\}(Fe^{2+})$$

と表わされる。ここで  $k, k'$  は定数であり, このうち  $k'$  は  $Fe^{III}$  の単位濃度あたりの反応促進の程度を示す定数である。(ただし  $Fe^{III}$  の性質および溶液の条件の関数として変化する) 本研究においては,  $Fe^{III}$  の調製条件および熟成の程度によつて  $k'$  の値がどのように変化するかを調べ,  $k'$  の値を左右する因子を明らかにする。

2.  $Fe^{III}$  の調製 ①無定形  $Fe(OH)_3$  (I):  $Fe(ClO_4)_3$  溶液を NaOH 溶液により中和し水中に懸濁  
 ②無定形  $Fe(OH)_3$  (II):  $Fe(ClO_4)_3$  溶液を  $H_2CO_3/HCO_3^-$  緩衝液 (pH7) 中で加水分解し水中に懸濁  
 ③ $\alpha$ - $FeOOH$ :  $Fe_2(SO_4)_3$  溶液を NaOH 溶液で中和し, 50°C でかくはん。沈殿をろ過洗浄後 100°C で乾燥 ④ $\beta$ - $FeOOH$ :  $FeCl_3$  溶液を熱水 (70°C) により加水分解し, 沈殿をろ過洗浄後 100°C で乾燥 ⑤ $\gamma$ - $FeOOH$ :  $FeCl_2$  溶液を 60°C でウロトロピン溶液により中和後,  $NaNO_2$  溶液により酸化。沈殿をろ過洗浄後 60°C で乾燥

$Fe^{2+}$  の酸化反応 上記の  $Fe^{III}$  を 9~30 ppm 含む 0.01M  $NaHCO_3$  - 0.1M  $NaClO_4$  溶液に  $O_2$ - $CO_2$  混合ガス (1atm) 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つ。この溶液に  $Fe^{2+}$  3 ppm を加え, ( $Fe^{2+}$ ) の経時変化を 0-phem 法で測定する。(25°C)

3. ( $Fe^{2+}$ ) の経時変化を解析することにより ( $k$  および)  $k'$  を求め,  $k'/P_{O_2}$  を pH に対してプロットする。(図1)  $k'$  は pH の関数であるが同一 pH で比較すると, 触媒としての能力は  $Fe(OH)_3$  (I) >  $Fe(OH)_3$  (II) >  $\alpha$ - $FeOOH$  >  $\gamma$ - $FeOOH$  >  $\beta$ - $FeOOH$  の順になる。触媒作用は  $Fe^{III}$  表面に吸着した  $Fe^{2+}$  イオンが酸化されやすいことに基いているので, もし与えられた条件下で吸着  $Fe^{2+}$  の酸化反応性が一定であれば  $Fe^{III}$  表面積の大小により  $k'$  の値が左右されることになる。沈殿生成の理論によると, 高い温度で溶液全体にわたって均一に沈殿を発生させるほど粒子がよく成長し, 粒子数すなわち表面積が減少する。図1の結果は弱いアルカリを用いて均一に沈殿させるほど, まれ中和時の温度を高くすると沈殿を脱水乾燥したものほど触媒能が低下することを示しており(表1), 表面積を小さくする効果と触媒能の弱くには相関がある。

図1.

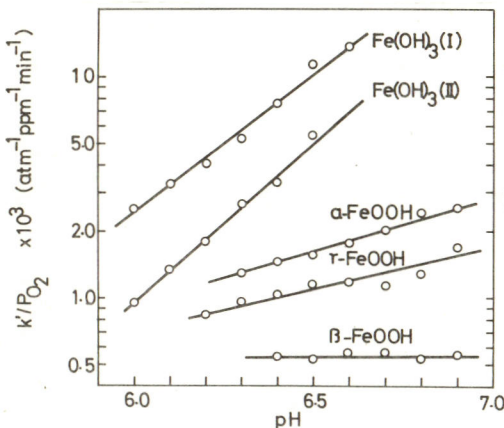


図1の結果は弱いアルカリを用いて均一に沈殿させるほど, まれ中和時の温度を高くすると沈殿を脱水乾燥したものほど触媒能が低下することを示しており(表1), 表面積を小さくする効果と触媒能の弱くには相関がある。

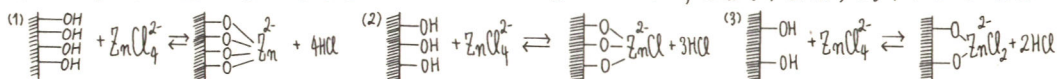
表1.

	$k'/P_{O_2}$ (pH6.5)	alkali	temp.
$Fe(OH)_3$ (I)	$11.2 \times 10^{-3}$	NaOH	room temp.
$Fe(OH)_3$ (II)	$5.5 \times 10^{-3}$	$NaHCO_3$	25°C
$\alpha$ - $FeOOH$	$1.6 \times 10^{-3}$	NaOH	50°C
$\gamma$ - $FeOOH$	$1.0 \times 10^{-3}$	Urotropin	60°C
$\beta$ - $FeOOH$	$0.5 \times 10^{-3}$	hot water	70°C

1. 金属酸化物表面の水酸基は  $ZnCl_4^{2-}$  と脱塩化水素反応をおこし,  $Zn^{2+}$  イオンを表面に固定することが知られているが, この反応は金属酸化物の表面状態の理解や無機系固定化触媒の合成という観点から興味深い。本研究では種々の金属酸化物にこの反応を適用し,  $Zn^{2+}$  イオンの吸着能や吸着・配位機構などの検討を試みた。

2. 各種金属酸化物は調製後加圧成形により  $20 \sim 40$  マッシュにそろえ, その表面積は窒素を用いて B.E.T. 法により測定した。脱塩化水素反応は金属酸化物  $1g$  を  $2M-NH_4Cl \sim 0.1M-ZnCl_2(NH_3)$ ,  $pH=6.87, 0 < \alpha < 0.11$  溶液に懸濁し, 振盪式恒温槽 ( $30^\circ C$ ) 中で行った。反応した  $Zn^{2+}$  イオン量 ( $[Zn^{2+}]_{ads}$  [ $mmol/g$ ]) はメイト滴定法により, またその際酸化物表面から放出された  $H^+$  イオン量 ( $H^+_{rel}$  [ $mmol/g$ ]) は pHメーターを用いての滴定により求めた。

3. 金属酸化物表面と  $ZnCl_4^{2-}$  との反応条件を設定する目的で, まず  $SiO_2$  について反応時間および初期  $ZnCl_4^{2-}$  濃度  $[Zn^{2+}]_0$  の影響を調べた。その結果, 反応は反応時間 17 時間以上で平衡に達し, また  $[Zn^{2+}]_0$  が約  $0.1M$  で飽和することがわかった。その際  $[H^+]_{rel} / [Zn^{2+}]_{ads} (=R)$  は, 小沢が報告した  $30^\circ K$  に合致した。他の 14 種の金属酸化物 ( $NiO, Cr_2O_3, WO_3, MnO_2(\alpha, \gamma), SmO_2, CeO_2, TiO_2(\text{ル}, \gamma), Al_2O_3(\alpha, \gamma), Bi_2O_3, ZrO_2$  および  $Co_3O_4$ ) について反応時間を 17 時間以上と設定して  $[Zn^{2+}]_0$  を変えて  $[Zn^{2+}]_{ads}$  および  $R$  を求めた。これらの場合,  $[Zn^{2+}]_{ads}$  は  $[Zn^{2+}]_0$  が約  $0.08M$  以上で飽和し, その飽和値は大多数の酸化物に対しては妥当な表面被覆率に相当したが,  $Bi_2O_3$  についてはかなり高い値になり反応は単純でないことが示唆される。一方,  $R$  の値は各酸化物について特徴的で  $NiO, Cr_2O_3, WO_3$  では  $R=4$ ,  $SiO_2$  で  $R=3$ ,  $MnO_2(\alpha, \gamma), SmO_2, TiO_2(\gamma), Al_2O_3(\alpha, \gamma)$  で  $R=2$  のように整数に近い値となる。これに対し  $CeO_2$  では  $R=3.5$ ,  $Bi_2O_3, ZrO_2, Co_3O_4$  および  $TiO_2(\text{ル})$



では  $R=2.50$  のように非整数で, この場合には上記反応の複合した形式となる。ところで  $R$  の値は, 表面水酸基と  $ZnCl_4^{2-}$  とがどのように反応するかに関係し, とくに表面水酸基の配置に依存すると考えられる。このことから, 表面モデルを考えて上記の値を説明することを試みた。 $SmO_2$  (ルクル型) では (110) 面を表面露出面と仮定した結果  $Sm-Sm$  間距離 ( $3.66 \text{ \AA}$ )  $[ZnCl_4^{2-} : Cl-Cl (3.69 \text{ \AA})]$  であり bidentate 機構 ( $R=2.0$ ) で進行していることが支持され, また被覆率 ( $H^+$  放出量 / 表面水酸基量) もほぼ  $100\%$  でほとんどすべての表面水酸基が反応に参加していることになる。同様に若干の酸化物 ( $ZrO_2$  (010) 面,  $TiO_2$  (ルクル,  $\gamma$  型) および  $SiO_2$ ) についてもこのような説明が可能であった。しかし,  $R=4$  のものについては  $Zn^{2+}$  が, 四角錐形に配位するのかがどうも不明である。

1) A. Kozawa, J. Electrochem. Soc., 106, 552 (1959) 2) A. Kozawa, J. Inorg. and Nuclear Chem., 21, 315 (1961)

3) A. Kozawa, J. Electrochem. Soc. Japan, 43, 618 (1975) 4) K. Sasaki, et al., J. Electrochem. Soc. Japan, 24, 221 (1956)

5) A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press (1967)



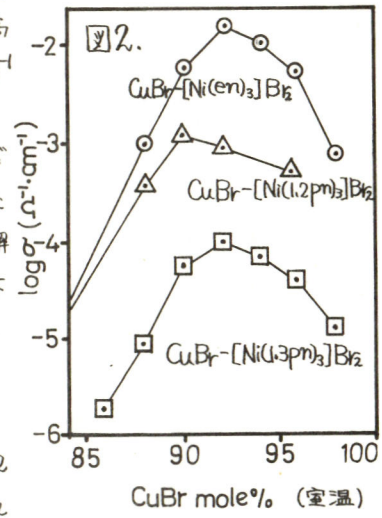
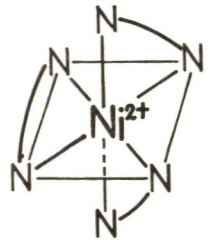
C 104 銅(I)イオン導電性固体電解質の研究：臭化銅-トリスジアミンニッケル錯塩系

東京理科大学工学部 桑野 潤, 中瀬 博孝  
任 宏夫, 加藤 正義

〔目的〕近年, ハロゲン化銀および銅に, 種々の陽イオン, 陰イオンおよび両者の安定化剤を導入して高いイオン導電性を示す高温相を安定化することにより, 室温で高い銀および銅イオン導電性を示す固体電解質が開発されている。本研究では室温で高い銅イオン導電性を示す電解質の探索を目的とし, 安定化剤として全く未検討である金属錯体(キレート)イオンについて検討した結果,  $\text{CuBr} \cdot [\text{Ni}(\text{diamine})_3]\text{Br}_2$ 系において室温で  $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上の導電率を示す秀れた電解質が得られたのでその結果を報告する。

〔方法〕 $\text{CuBr}$ は試薬特級を $\text{HBr}$ で再結晶して用い, ニッケル錯塩は $\text{NiBr}_2$ 水溶液に下表のジアミンを過剰に加えた後, エタノールにより沈殿させ,  $120^\circ\text{C}$ で真空乾燥を行ったものを用いた。試料は両化合物を所定のモル比で混合粉砕し,  $1 \text{ ton/cm}^2$ で加圧成型したものをバイレックス管中に真空封入した後加熱反応によって得た。導電率は試料粉末と銅粉末との混合物からなる電極の間に試料をはさみ,  $3 \text{ ton/cm}^2$ で同時成型した3層のセルを用い,  $1 \text{ kHz}$ 交流ブリッジにより測定した。イオン輸率はTubandtの電解法により求めた。また示差熱分析, X線回折測定により導電相の検討を行った。

〔結果〕図1に安定化剤として用いた錯イオンの構造を, 図2に3系の導電率の組成依存性を示した。 $\text{CuBr} \cdot [\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ 系の $170^\circ\text{C}$ で反応させた試料は $\text{CuBr}$  92 mole %付近で最大の導電率  $1.7 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ を示した。この値は3ヶ月間安定であった。この組成の試料の導電率の温度依存性から求めた導電の活性化エネルギーは約5 kcal/moleとなり, 他の室温で高い銅イオン導電性を示す化合物のそれに近い値であった。この試料の銅イオン輸率を測定した結果, ほぼ図1. 錯イオンの構造は1であった。またこの系でのX線回折の結果, 92 mole %付近で導電相と思われる中間相の生成が確認された。さらに高い $183^\circ\text{C}$ で溶融反応した試料は非晶化したか,  $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ の導電率を示した。また $\text{CuBr} \cdot [\text{Ni}(1,2\text{pn})_3]\text{Br}_2$ 系および $\text{CuBr} \cdot [\text{Ni}(1,3\text{pn})_3]\text{Br}_2$ 系では図2のような導電率が得られたが, まだ単一の導電相から成る試料は得られていない。以上のように金属錯イオンを安定化剤とした高い銅イオン導電性固体電解質が開発されたことは, 中心金属及び配位子を変えることにより多種の電解質の開発が可能であることを示唆する。現在, 他の錯イオンによる安定化についても検討中である。



- en : ethylenediamine  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 1,2pn : 1,2-propylenediamine  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 1,3pn : 1,3-propylenediamine  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

豊田中央研究所 松井昇, 二宮清, 知久健夫

1. 目的

Na·β-アルミナ単結晶を溶融硝酸銀塩中に浸漬することによりNa<sup>+</sup>がAg<sup>+</sup>に置換したAg·β-アルミナが得られることが知られている<sup>(1)</sup>。Ag<sup>+</sup>電導固体電解質としてAg·β-アルミナを利用する場合、希望の形状の単結晶を得ることはほとんど不可能である。そこで希望の形状に焼成したNa·β-アルミナ多結晶体を硝酸銀塩中に浸漬してAg·β-アルミナ多結晶体が得られるかどうかを調べた。

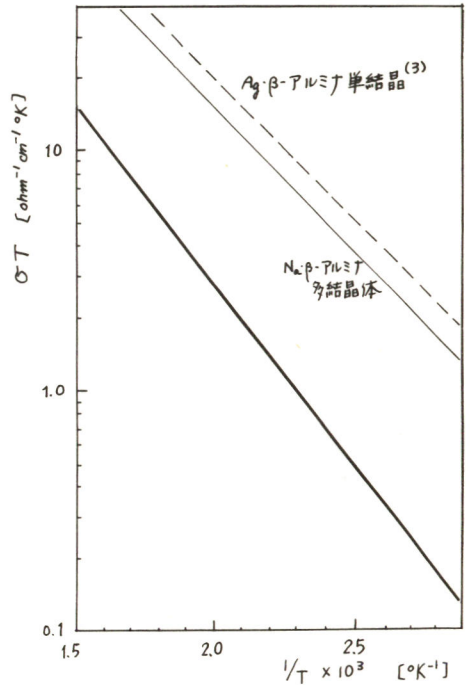
2. 方法

Na-S電池用に焼結したチューブ状Na·β-アルミナをダイヤモンドカッターで切断した直径10mm、肉厚1mm、高さ20mmのリング状試料および直径30mm、厚さ2mmのディスク状試料を250℃溶融硝酸銀塩中に浸漬して銀置換を行なった。試料は一定時間ごとにとり出して洗浄、乾燥後秤量を行ない重量増加がほとんどなくなるまでこれをくり返した。このようにして得られた白色の試料のX線回折、EPMA分析、全電導度測定、電子電導度測定を行なった。

3. 結果

銀置換した試料のX線回折の結果はRothによるAg·β-アルミナの結晶解析の結果<sup>(2)</sup>とよい一致を示した。格子定数は $a_0 = 5.594 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 22.47 \text{ \AA}$ で置換前のNa·β-アルミナとほぼ同じ値であった。さらに多結晶体内部のNa残存量を調べるため破面のEPMAによるEDS分析、線分析を行なった。この結果、中心部まで完全に銀置換しておりNaはEPMAの分解能程度しか存在していないことを確かめた。

ディスク状試料の両側に銀ペーストを焼きつけ100kHzまでの周波数で全電導度の測定を行なった。完全に分極のない電極は得られず周波数無限大への外挿により求めた全電導度のアレニウスプロットを才1図に示した。Na·β-アルミナと比べ約1/10の電導度であることがわかった。ワグナー法で求めた電子電導度は565°Kで全電導度の約1万分の1であった。



才1図. Ag·β-アルミナの全電導度

文献 (1) Y.F. Yao and J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453 (1967) (2) W.L. Roth, J. Solid State Chem., 4, 60 (1972) (3) M.S. Whittingham and R.A. Huggins, J. Chem. Phys., 54, 414 (1971)

東京理科大学工学部 桑野 潤, 加藤 礼子, 加藤 正義

〔目的〕 近年開発された多くの高いイオン導電性固体電解質が結晶性であるのに対し、研究者らは各種のハロゲン化銀-酸素酸銀塩系で非晶質(ガラス)でかつ室温で $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ の高い銀イオン導電性を示す特異な電解質を見出し、その諸特性を検討してきた。<sup>(1)~(3)</sup>

本研究では、 $AgI$ -酸素酸銀塩系が $AgI-Ag_2O$ -酸化物系の一つの凝二成分系と考えられる点に着目し、高いイオン導電性ガラスを得る目的で、ガラス形成酸化物として知られている $B_2O_3$ を含む $AgI-Ag_2O-B_2O_3$ 系のガラス化とイオン導電性について検討した。

〔方法〕 試料は沈殿合成した $AgI$ と特級 $Ag_2O$ 、 $B_2O_3$ を所望のモル比に混合し、パイレックス管中で溶融反応させた後、空气中で自然放冷して得た。溶融反応は急激な加熱による未反応 $Ag_2O$ の分解を防ぐ為に、あらかじめ $200^\circ C$ で10時間固相反応させた後、 $400^\circ C \sim 500^\circ C$ で10時間行った。導電率は試料粉を混合電極(銀粉:試料粉=重量比3:2)としての粉末間にはさみ、 $3t/cm^2$ で加圧成型した3層のセルまたはガラス塊の一部を切り出し、両端に銀アマルガム電極を付与したセルを用いて1kHz交流ブリッジで測定した。ガラス化の知見はX線回折およびDTAにより得た。

〔結果〕 図1に各組成におけるガラス化の程度および導電率を示した。図中の破線で囲んだ組成域では黒赤色のガラスが得られ、X線回折の結果でも結晶性の回折線はなくガラスに特有なハローが見られた。ガラス試料の中では $0.60AgI-0.30Ag_2O-0.10B_2O_3$ ガラスが最高の $5.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$  ( $21.5^\circ C$ )の導電率を示した。この導電率は一ヶ月後でも安定であった。また室温から $-40^\circ C$ までの範囲でのこのガラスの導電の活性化エネルギーは $5.9 kcal/mole$ であった。ガラス試料のイオン輸率を $Ag/ガラス/I_2 + C$ 電池の起電力から求めた結果、 $0.993 \sim 1.00$ の値が得られた。ガラス化範囲外の組成での主な析出結晶相は、 $AgI$ 側では $AgI$ 、 $B_2O_3$ 側では中間化合物、 $Ag_2O$ 側では金属銀であった。また本系のガラス化範囲でも $AgI$ -酸素酸銀塩系と同様に試料は $300^\circ C$ 以下の比較的低温で溶融した。以上のように $AgI-Ag_2O-B_2O_3$ 系で高いイオン導電性ガラスが得られたことは $B_2O_3$ を種々の酸化物で置き換える系で多種の高いイオン導電性ガラスの開発が可能であろうと考えられる。現在検討中の $AgI-Ag_2O-GeO_2$ 系においても $10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ 以上の導電性を示すガラスが得られている。

1) 桑野, 加藤, 電化 43, 734 (1975)

2) 桑野, 磯田, 加藤, 電化 45, 104 (1977)

3) 磯田, 桑野, 加藤, 中化連会予稿集

P.244 (1975)

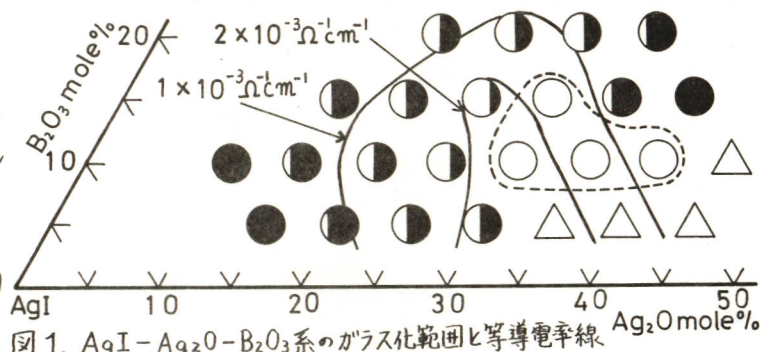


図1.  $AgI-Ag_2O-B_2O_3$ 系のガラス化範囲と等導電率線  
○: ガラス ●: ガラス+結晶 ●: 結晶 △: ガラス+Ag

# C 107 安定化ジルコニアを用いる可燃性ガスセンサの試作

九州大学工学部 清水文子, 滝田 祐作  
山添 昇, 清山 哲郎

1. 最近、酸素イオン伝導性固体電解質である安定化ジルコニアを用いて、熔融金属中や雰囲気中などの酸素分圧を測定する酸素センサの開発研究が行われ、すでに実用化の段階であるが、可燃性ガスに対してもこのように濃度あるいはそれに比例する量と直接的に観測するような方式を用いることができれば、濃度測定用として安定したセンサができると考えられる。演者らは安定化ジルコニアを単に酸素センサとしてでなく、酸素共存下での可燃性ガス検知用センサとして応用できる可能性を認めたので報告する。

2. 片方封じの安定化ジルコニア管の先端部の外側および内側に電極を付してセンサ本体とした。外側には白金箔あるいはパラジウム箔と白金ペーストで接着して被検ガス側電極とし、内側には白金線とスプリングで圧着して参照ガス(空気)側電極とした。このセンサを流通系に接続した石英管に固定し、常時は被検ガス側に空気を流通しておき、つぎに被検ガス流(50 cm<sup>3</sup>/min)に切りかえたときの両電極間の起電力変化を測定記録した。

3. 一例として、白金箔を被検ガス側電極として用いたときの水素、フロピレンおよびブテン(いずれも空気で希釈)へのセンサの応答状況(約700℃)を図1に示す。フロピレンおよびブテンの場合、起電力は被検ガスとの接触によりすみやかに応答し、約10分以内で定常値に達するが、水素の場合には、応答速度は緩慢で、定常値に達するのに約60分以上を要した。応答性は測定温度に依存し、600~750℃では良好であった。550℃以下では応答波形が乱れてくるが、これは安定化ジルコニア内での酸素イオン輸送に困難が生ずるためであろう。図2に水素およびブテンの検出における濃度と起電力変化の測定例を示す。濃度依存性は良好といえよう。図には導入した被検ガスが完全燃焼して酸素分圧を低下させるとしたとき期待される起電力(計算値)もあわせて示した。実際の起電力は計算値よりも大きく、それはとくに水素の場合に着しい(この場合計算値の約20倍にも達する)。このことはジルコニア/被検ガス側電極界面の酸素分圧が、上の計算値以上に低下することを意味している。とくに水素の場合にこれが著しくなることから、水素の一部が電極を

通してジルコニア界面に到達して燃焼し酸素分圧を低下させること、炭化水素の場合にも少量ながら解離された水素が存在し、同様の挙動をとることが考えられる。従って電極の材料や形態を工夫することによってさらに良好なセンサの製作が可能と思われる。

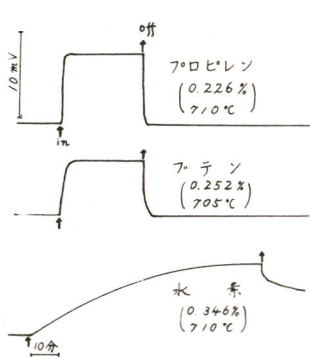


図1 センサの応答性

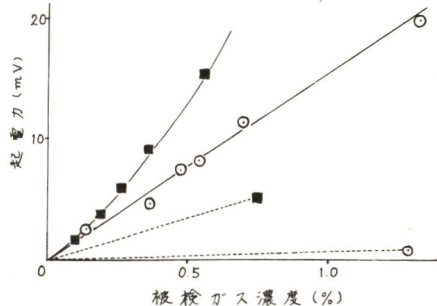


図2 起電力の被検ガス濃度依存性

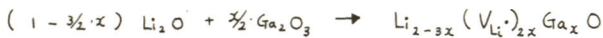
■—ブテン(705℃)    .....■ } 計算値  
○—水素(655℃)    .....○ }

# C 108 逆フルオライト型 Li化合物のイオン導電性

日立製作所 大林秀仁, 吉田基子, 工藤徹一

**1. 目的** 近年, 各種のイオン導電性固体材料の研究が盛んとなってきたが,  $\text{Li}^+$ 導電材料の研究は比較的少ない。筆者らは  $\text{Li}^+$ 導電材料の探索研究の一環として導電性と結晶構造との関係を明らかにするため, 逆フルオライト型 Li化合物の導電性を調べた。フルオライト型化合物である  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  などに異種金属化合物を固溶した系は空格子機構による  $\text{O}^{2-}$ や  $\text{F}^-$ の導電体として知られている。  $\text{Li}_2\text{O}$  などにおいては丁度これらのフルオライト型化合物とは陰陽イオンが逆の格子点を占めるが, これらの化合物の Li格子点を異原子価を有するイオンで置換すると, 置換量に対応して Li格子点の一部が空格子点となり, この空格子点を介して  $\text{Li}^+$ の拡散が大きくなることが期待できる。同様の効果が陰イオン格子点を一価イオンで置換することによって生ずると考えられる。

**2. 実験方法** 固溶系としては  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiF}$  を主に検討した。合成反応は



を用いた。  $\text{V}_{\text{Li}}$  は  $\text{Li}^+$ 空格子点を表わす。いずれの方法においても所定量を秤取後, 混合粉砕し Au または Feボートに入れ, 減圧下で  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  まで  $30 \sim 100^\circ\text{C}$  プラ, 各温度で数時間保持しながら段階的に昇温する。炉冷後, 再び混合粉砕し成形して  $800 \sim 850^\circ\text{C}$  に 5 hr 保持し測定用試料とする。電極としては蒸着 Au または Ag を用い 1 atm におけるインピーダンスを測定した。試料の取り扱いには脱炭酸, 脱水処理をした流通  $\text{N}_2$  雰囲気中で行った。その他, 通常の方法によって熱分析, X線回折などを行った。

**3. 実験結果** 図1に  $\text{Li}_{2-3x} (\text{V}_{\text{Li}})_{2x} \text{Ga}_x \text{O}$  の比抵抗を示す。Ga固溶量が  $x \leq 0.03$  では  $\text{Li}_2\text{O}$  に近い値を示し, 室温から  $500^\circ\text{C}$  の温度範囲で連続的な変化を示すのに対し,  $x \geq 0.10$  では,  $400^\circ\text{C}$  前後に不連続的な変化があり, 比抵抗で3倍以上のジャンプが観測される。転移点より高温側では勾配も小さくなる。この転移温度は  $x$  の増大に従って低温側に移行している。ジャンプ幅はせまくなるようである。

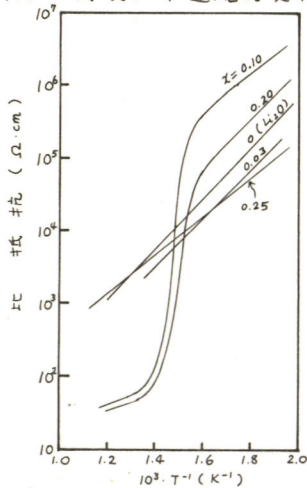


図1  $\text{Li}_{2-3x} (\text{V}_{\text{Li}})_{2x} \text{Ga}_x \text{O}$  の比抵抗温度変化

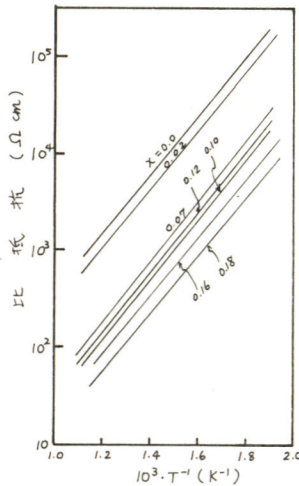


図2  $\text{Li}_{2-x} (\text{V}_{\text{Li}})_x \text{O}_{1-x} \text{F}_x$  の比抵抗温度変化

より高温側では勾配も小さくなる。この転移温度は  $x$  の増大に従って低温側に移行している。ジャンプ幅はせまくなるようである。

図2に  $\text{Li}_{2-x} (\text{V}_{\text{Li}})_x \text{O}_{1-x} \text{F}_x$  の比抵抗を示す。LiFの固溶量を増すに従い, 若干の逆転はあるが比抵抗が減少する。  $x \leq 0.20$  以下では導電の活性化エネルギーはほぼ一定であり,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を固溶した場合のような不連続的な転移はない。

# C 109 酸化ニオブをベースとしたニ、三の酸化物固溶体の電気導伝性

大阪工業技術試験所 高島 正之, 三宅 義造

(目的) 酸素イオン導電性固体電解質を用いる型の燃料電池を実用化するためには多くの研究課題が残されている。そのうちで最も重要なものは電解質の低抵抗化をはかり、この電池が持つ高温作動の利点を活かすための適正作動温度、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$  を実現することにあると考えられる。本研究では可及的低温で高酸素イオン導電性を有する固体電解質を探索することを目的とし、そのため電導度およびイオン輸率を能率よく測定するための装置の試作を行ない、それを用いて2, 3の酸化ニオブをベースとした酸化物固溶体について、電解質としての適応性を検討した。

(方法) 試作した装置はベクトルインピーダンスメータを用いた5Hz~500KHzでの交流抵抗、3端子および4端子法による直流抵抗が $10^{-1} \sim 10^7 \Omega$ の領域で測定でき、さらに3端子法による酸素濃度起電力の測定が同一試料で可能であり、かつ試料の装脱着が容易に行なえるよう設計した。試料は純度99.9%以上の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末にアルカリ土類酸化物、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ および2, 3のランタニド系酸化物粉末を所定の割合に混合し、空气中 $1250^\circ\text{C}$ で数時間処理したものを325 mesh以上に粉砕し、 $1\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧成型して得たタブレットを高純度アルミナ粉末でくるみ、空气中、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で5時間ホットプレスして得た。固溶体の生成は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法により確認した。ホットプレスして得た試料を $16 \sim 20\text{mm}\phi$ 、厚み $2 \sim 3\text{mm}$ の円板状に研磨し白金ペーストを焼付け、電極として測定に供した。本実験では10KHzの交流抵抗および $P_{O_2}/P_{O_2} = 1/0.2$ のガス濃度起電力から酸素イオン輸率を求めた。

(結果) 結果の一部を表に示した。

[表]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  をベースとした数種の酸化物固溶体の電導度および酸素イオン輸率

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  は n-type の電子導電性が支配的であるが、アルカリ土類酸化物を固溶するとかなりのイオン導電性が現われる。特に  $\text{MgO}$  を固溶したものは  $700^\circ\text{C}$  で、イオン輸率が 0.9 以上で減圧下での導電率が  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$  系をしのぐものが得られた。 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{UO}_2$  を固溶したものは電子導電性であった。また、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$  系に第三成分としてランタニド系酸化物を固溶したものは  $E_r$  をのぞいてはイオン導電性は認められなかった。

試料	温度( $^\circ\text{C}$ )	電導度 ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )		輸率
		空气中	$5 \times 10^{-4}\text{ torr}$	
$(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{CaO})_{0.15}$	700	$8.99 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-4}$	0.98
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	600	$1.90 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-2}$	0.01
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{MgO})_{0.15}$	700	$2.52 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^{-3}$	0.92
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{CaO})_{0.15}$	650	$6.90 \times 10^{-6}$	$8.28 \times 10^{-6}$	0.70
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{BaO})_{0.15}$	650	$3.43 \times 10^{-6}$	$4.38 \times 10^{-6}$	0.59
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{SrO})_{0.15}$	650	$3.01 \times 10^{-6}$	$3.30 \times 10^{-6}$	0.87
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{TiO}_2)_{0.15}$	800	$1.23 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-2}$	0
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{UO}_2)_{0.15}$	800	$4.60 \times 10^{-2}$	$4.48 \times 10^{-2}$	0
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.15}$	800	$1.23 \times 10^{-4}$	$5.13 \times 10^{-5}$	0.50
$\text{NbErBa}_2\text{O}_6$	800	$4.11 \times 10^{-6}$	—	0.43
$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.85}(\text{BaO})_{0.15}(\text{CeO})_{0.05}$	700	$1.18 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	0

大阪大学工学部 酒井貴明, 足立吟也, 塩川二郎  
大阪歯科大学 新池 孜

1. 本研究はペロブスカイト型複合酸化物の固溶体  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$  ( $\text{Ln}$ : 希土類元素) の磁氣的、電氣的性質を測定し、結晶構造と関連づけて考察を行なったものである。これらの固溶体は電氣的には金属-絶縁体転移を起こし、磁氣的には weak ferromagnetism や Pauli 常磁性が現われた。以下得られた知見を報告する。

2. 各固溶体は原料酸化物  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO}$  を化学量論に従い混合した後、 $10^{-4}\text{mmHg}$  の真空中で  $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、数時間加熱して合成した。得られた生成物の同定には粉末 X 線回折および熱重量分析を用いた。磁氣的測定は Curie-Chénévea 式磁気天秤を用い、真空中で行なった。電気伝導度は直流探針法により真空中で測定した。

3.  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{SrO}$  を真空中あるいは還元雰囲気中で反応させることで不定比相  $\text{SrVO}_{3-\alpha}$  が生成する。 $\alpha$  は合成条件により異なり、 $0 \sim 0.25$  の値をとる。本実験の条件下では  $\alpha = 0.1$  となり、 $\text{SrVO}_{2.9}$  が得られた。

全ての固溶体で  $x$  が増大するほど、すなわち  $\text{Sr}^{2+}$  成分が増加するにつれて高い導電性を示すようになり、導電率の温度依存性から求めた活性化エネルギーはいさい値を示した。例えば  $\text{EuVO}_3 - \text{SrVO}_{2.9}$  系では、 $x < 0.6$  までは  $x$  の増大につれて導電率は高くなり、 $0.6 < x \leq 1$  の間ではほぼ一定の値を示した。 $x$  が小さい領域では  $p$  型半導体であり、 $x$  がある程度大きくなると金属導電性を呈した。このような固溶体では3価と4価のバナジウムイオンが共存しており、 $\text{V}^{4+}$  は  $\text{V}^{3+}$  に比べてスピン数が小さくその電子雲はより膨張しているため酸素の  $2p$  軌道との重なりが大きく、 $\pi$  および  $\sigma$  バンドが形成されやすいと考えられる。 $\text{V}^{4+}$  の  $3d$  電子は collective,  $\text{V}^{3+}$  では localized electron である。更に導電の機構としては  $\text{V}^{4+}$  イオンの small polaron 形成に基づく hopping model をとりあげて考察を行なった。

一般に  $\text{LnVO}_3$  は低温で反強磁性体であり、 $\text{LaVO}_3, \text{GdVO}_3$  以外は canted-spin に基づく weak ferromagnetism を示す。ペロブスカイト型酸化物の磁性は主に Anderson らの超交換相互作用  $J_{ij}^V$  で決定される。本研究の場合には  $e_g^V(\text{empty}) - p_o - e_g^V(\text{empty})$  が支配的であり、この相互作用は陰イオンの両側のスピンを反平行に couple させるため、実験結果のように反強磁性的磁気配列が生ずるものと思われる。 $\text{LnVO}_3$  に  $\text{SrVO}_{2.9}$  を固溶させ、 $x$  がある程度大きくなると weak ferromagnetism は消失した。これは Deialoshinsky の提案した反対称交換相互作用  $D_{ij}$  が 0 になったためと考え、 $\text{Ln}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換したことによる結晶構造の対称性向上と関係づけて考察を行なった。さらに  $x$  が大きくなると温度に依存しない帯磁率が観測された。この実験事実は金属導電性と密接な関係が認められた。このような Pauli 常磁性は自由電子が存在する組成領域でのみ現われた。

# C 111 アルミニウム・フェライトのノnstイキオメトリー

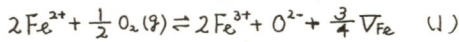
東京電気化学工業 中村 彰夫

東京大学工学部 山内 繁, 笛木和雄, 向坊 隆

1. 目的. マグネタイト, 及びアルミニウム・フェライト:  $(Al_{\alpha}Fe_{\frac{2-\alpha}{3}})_{3-x}O_4$  ( $\alpha = 0, 0.75, 1.0$ ) のノnstイキオメトリー  $x$  を酸素圧の関数として測定する事により, これら立方晶系スピネル型構造を持つフェライト系酸化物に於ける鉄イオンの二価/三価の酸化還元に伴なう陽イオン空孔型の格子欠陥構造について考察を加える事を目的とする。

2. 方法. ノnstイキオメトリー  $x$  の測定は微量法により行なつた。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, 及びこれと 99.99% アルミナ微粉末を所定の割合で混合し高温で固相反応により生成せしめたアルミニウム・フェライトである。又酸素圧は, 純  $O_2$ , 及び  $O_2/Ar$  混合ガスをを用いて制御した。

3. 結果及び考察; 図1に, ノnstイキオメトリー  $x$  の酸素圧依存性の測定結果の一部を示す。これから, マグネタイト中の  $Fe^{2+}$  イオンを  $Al^{3+}$  イオンで置換する事によりスピネル相内での非化学量論組成域が安定化され広がっている事がわかる。この挙動は定性的には  $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$  の置換によって崩れた  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  の量のバランスを元に戻そうとする作用, 即ち次式の欠陥平衡の結果である



と考えられる。しかしながら定量的には,  $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$  等のイオン種, 及び陽イオン

空孔  $V_{Fe}$  のスピネル型格子中での正四面体位置 (tet site), 及び正八面体位置への分配に関する詳細平衡が考慮されねばならない。これら各種のモデルについて検討を加える。又その際正八面体位置の  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  に対して電子糸を裸わに取扱うモデルを提案する。図2は,  $Al^{3+}$  が正八面体位置を占め,  $V_{Fe}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$  は統計分布をし, かつ, 正八面体位置の  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  に関して,  $Fe^{2+}$  をドナーとしてフェルミ統計を適用したモデルに於ける(1)式に準ずる欠陥平衡式の平衡定数  $K$  を図1のデータについて示したものである。平衡定数  $K$  は, ノnstイキオメトリー  $x$ , 即ち陽イオン空孔濃度によらばほぼ一定値を取っている事がわかる。

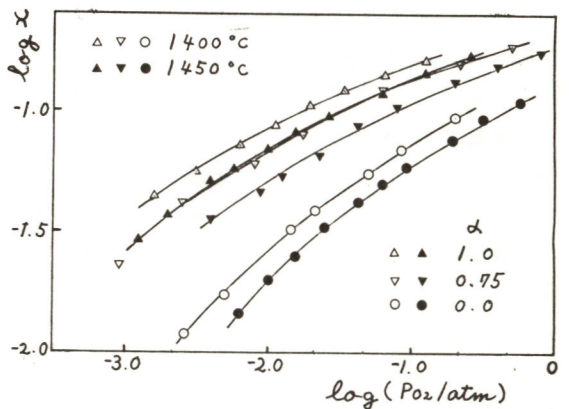


図1.  $\log x$  vs  $\log P_{O_2}$  プロット

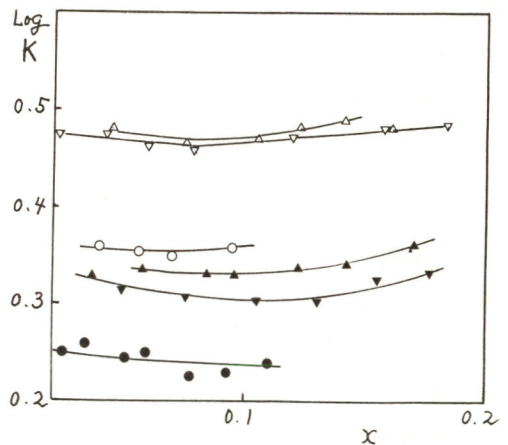


図2.  $\log K$  vs.  $x$



東京大学工学部 水崎 純一郎, 佐々木 淳  
 笛木 和雄, 向坊 隆

〔目的〕 金属の高温腐食反応は一般に (i) 金属・生成皮膜界面反応, (ii) 生成皮膜中の物質移動, (iii) 生成皮膜・腐食性気体(液体)界面反応の3つの反応過程よりなる。前回筆者らは、銀の液体硫黄による硫化反応をとりあげ、 $Ag_2S$  皮膜生成中、各反応過程が混合的に律速になる事を定量的に明らかにした。今回はそのうち、 $Ag_2S|S(l)$  界面反応について反応速度式を求め、従来多く研究されている気固相界面反応の結果と合わせて、反応機構を考察する。

〔方法〕 反応速度を  $Ag_2S$  中の銀の活量  $a_{Ag}(Ag_2S)$  の関数として表わすため、Fig. 1. に示すように、 $Ag_2S$  に  $Ag|AgI$  電極をとりつけ、 $Ag|AgI|Ag_2S|Pt$  セルを構成し、P点における  $a_{Ag}(Ag_2S)$  と、その起電力から次式により求めた。

$$\log a_{Ag}(Ag_2S) = -EF/2.303 RT \quad \dots \dots (1) \quad (\text{ただし } a_{Ag}(\text{pure Ag}) = 1 \text{ とし } t = 2)$$

電流を流さず  $Ag_2S$  と  $S(l)$  が平衡の状態における起電力を  $E^*$  とする。定電流で  $Ag$  を流し、皮膜を成長させると、Fig. 2. に示すように、皮膜中の  $Ag$  拡散の駆動力の起電力が時間とともに低下していく。ここで、皮膜の厚さが  $\Delta X$  の時のセルの起電力は、電流密度を  $i$ 、 $Ag$  の導電率 ( $Ag_2S$  中) を  $\sigma_{Ag^+}$  とすると

$$E = E^* - (\sqrt{\sigma_{Ag^+}}) \Delta X \quad \dots \dots (2)$$

となる。この式の  $\Delta X \rightarrow 0$  にした時の起電力  $E^*$  から  $Ag_2S|S(l)$  界面における  $Ag_2S$  中の銀の活量を (1) 式によって求める事ができる。 $Ag_2S|S(l)$  界面反応が律速の時は、 $E^*$  と  $E'$  とは一致せず、その差  $\Delta E$  が界面反応の駆動力となる。又、Fig. 2. の直線の傾きから  $\sigma_{Ag^+}(Ag_2S)$  が計算できる。

〔結果〕 反応速度を、 $Ag_2S|S(l)$  界面での  $a_{Ag}(Ag_2S)$  の  $S(l)$  と平衡時との界面反応進行中の差の関数として表わすと Fig. 3. のようになる。直線関係にない事から逆反応の寄与がある事がわかる。解析の結果反応速度式は次のようになった。

$$v = k [a_{Ag}(Ag_2S)] - k' \quad \dots \dots (3)$$

又正逆反応の交換電流密度のアレニウス・プロットから活性化エネルギーは  $20.3 \text{ kcal/mol}$  であった。(Fig. 4) Fig. 2. から求めた  $\sigma_{Ag^+}(Ag_2S)$  は直流四端子法による従来の値とは一致した。現在、 $Ag_2S$  の関与する各種界面反応を全て説明できる反応機構を検討中である。

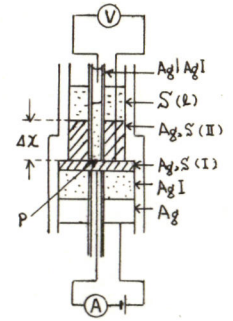


Fig. 1. 装置図

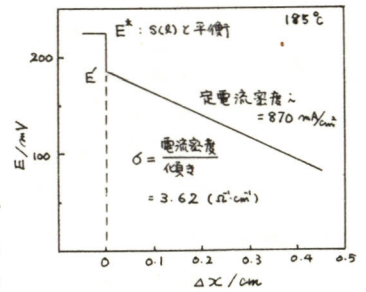


Fig. 2. 起電力の経時変化

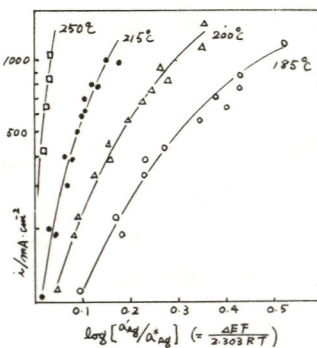


Fig. 3. 反応速度 vs.  $\log [a_{Ag}/a_{Ag}^*]$

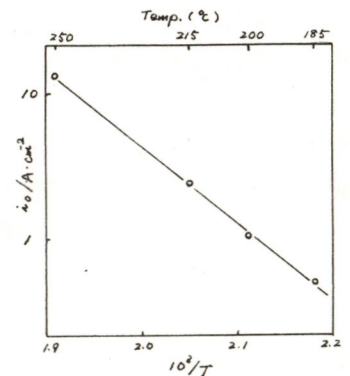


Fig. 4. 反応速度のアレニウス・プロット

# C 113 TaS<sub>2</sub>層間への金属水酸化物の挿入反応

九州大学工学部 齊藤 義明, 牧野 正明  
山添 昇, 清山 哲郎

1. 先に報告したように(旧化35秋季年会)β-TaS<sub>2</sub>の層間には、アルカリあるいはアルカリ土類金属の水酸化物が容易に挿入され、その結果層間隔が増加するが、その増加は水酸化物の種類や試料の処理によってかわる。今回は、それらの層間の変化や対応する構造変化について検討した結果を報告する。

2. 金属水酸化物の挿入は各水酸化物水溶液に所定量のTaS<sub>2</sub>を混入しておこなわれ、挿入量は反応溶液の中和滴定により求めた。挿入化合物の構造はX線回折計(高温カメラを含む)で、また化合物の熱安定性などは熱天秤(T.G.), 示差熱分析(DTA)により調べた。

3. 挿入によるTaS<sub>2</sub>の層間隔の増加(Δ%)は金属水酸化物の種類によりかわるが、約2.9Å(S型)と約5.8Å(L型)のもの2種が存在し、それには水分が関係していることは前に報告した。NaOH挿入化合物について、試料加熱による水分の吸蔵量の変化とそれに伴う構造変化をT.G., X線回折およびDTAで追跡した(図1)。T.G.では大きな重量減少が40℃付近と110℃付近にみられ、それらの前後の温度域では重量減少はゆるやかである。高温カメラを用いたX線回折によって、水分の脱離に伴ってL型からS型へ変り、さらに層間隔の収縮した3つの相の相対割合Δ%が約1.5Å(DS1), 約0.8Å(DS2), 約0.3Å(DS3)が順次生成することを認められた。上述の急激な水分の脱離は、それぞれL→S(40℃)およびDS1→DS2(110℃)の変化に対応することがわかった。これらとよく対応する変化がDTA曲線においても認められた。これらの結果から、水分が脱離するとともに層間隔が順次減少することが明らかである。図2に吸蔵水分量をTaS<sub>2</sub>に対するモル比(x)で表わし層間隔の伸びΔ%との関係を示した。ただし、

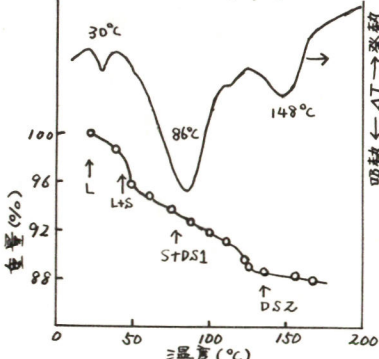


図1. NaOH挿入化合物のT.G.曲線(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=20 mmHg)およびDTA曲線(空気中, 10°C/min)

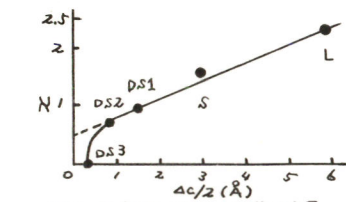


図2. 層間隔の伸びと吸蔵水分量

500℃焼成相(DS3)の吸蔵水分量を0(基準)とした。明らかにL, S, DS1 および DS2 は一つの相関線上にあるが、DS3は大きくはずれており性質が異なることが明らかである。はじめの4相の相関線はΔ% = 0で約0.5であるのでこの値をxから差し引いたものが実際に層間隔の増大に寄与する吸蔵水分であると考えられる。これはL型で1.9となり、この値はTaS<sub>2</sub>の各層間に約2分子層の水が入っていることに相当する。同様にS, DS1, DS2ではそれぞれ約1, 1/2および1/4分子層の水があることになる。ただし、DS1およびDS2では実際にはTaS<sub>2</sub>の1層および3層おきに約1分子層の水が存在し、いわゆるステージ化合物となっていることが示唆される。以上みたように、TaS<sub>2</sub>へのNaOH(およびKOH)の挿入化合物における層間隔の段階的变化は吸蔵水分量の段階的(あるいは規則的)な変化によっておこると結論される。

# C 114 フッ化炭素の熱分解(I) フッ化過程におけるフッ化炭素の性質および熱分解

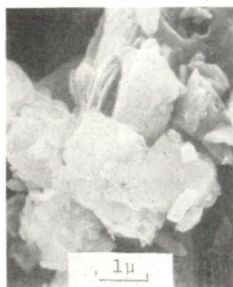
山形大学教養部 伊藤 太郎  
山形大学理学部 柳橋 哲夫, 鈴木 善美

1 目的 フッ化炭素は炭素にフッ素を反応させて生成され最後には約原子比 1 : 1 の組成となり,  $(CF)_n$  なる組成式であらわされる白色粉末の物質である。表面活性が著しく小さくグラファイトに代わる潤滑剤としての用途が開かれている。その構造に関しては比較的古くからの研究はあるが、その原料となる炭素との関連もあって不明な所が残されている。炭素がフッ素化されるにあたって、その難易は原料の炭素によって大きく左右される。結晶性の良好な黒鉛又は黒鉛に近いもののフッ素化は時間を要するが、結晶性のよくない活性炭又はそれに類するもののフッ素化は容易に進行し、比較的短時間のうちにフッ素化される。フッ化炭素の熱的安定性を含む諸性質を知るためにこの研究(その I, その II)を行った。

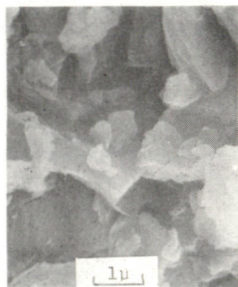
2 方法及び結果 フッ化炭素はフッ素化の段階で任意の組成を有し、色は原料の黒から次第に灰色となる。各段階の中間物質の三種を 405 ~ 500° の 4 点の温度をとり、大気雰囲気中で加熱分解した。熱分解速度を熱天秤により重量の減少を記録計で測定した。分解曲線はその大部分を占める分解率 50 ~ 80% までとそれにつづく後半とに分かれ、別に求めた原料炭素の分解曲線と比較して後半は残留の炭素の分解であった。従って分解の大部分を占める前半の部分は炭素とフッ素の分解である。その分解率  $R$  を  $1 - (1 - R)^{1/2}$  に換算してこれを時間に対して図示すると直線にのることが示され、分解機構は界面律速で進行することが推定された。即ち、

$$1 - (1 - R)^{1/2} = Kt, \quad K = \frac{kc}{Y_0 d_0}$$

- 但し、ここに於て、 $R$  : 分解率  
 $C$  : 分解物の界面近傍における組成に関する定数  
 $Y_0$  : 粒子の半径  
 $d_0$  : 粒子の密度



CF10



CF30

となり、 $K$  は比例定数である。この  $K$  の対数の値を  $1/T$  に対して図示すると直線にのりこの傾斜から 36. kcal/mol の活性化エネルギーを算出した。

また各の試料について帯磁率を測定した。その値は  $10^{-6}$  emu/gr の単位で 15 ~ 0 であり、フッ素化が進むにつれて減少し 100% フッ素化のもので僅かに反磁性を示し、フッ素化により炭素の二重結合の部分が単結合になることに関係するものと思われる。

# C 115 フッ化炭素の熱分解(II) 大気中における分解

山形大学教養部 伊藤 太郎  
 山形大学理学部 柳橋 哲夫  
 日本電子 長沢 允子

1. 目的 前報に続いて更にフッ化炭素の分解機構を知るために研究を行った。
2. 方法及び結果 この報告に於ては 100% フッ素化された白色粉末状のフッ化炭素の加熱分解を行った。試料はアルコールで振とうして吸着されたフッ素を除いたものを用いた。分解雰囲気は空気中で行った温度は 405 ~ 515° にあたる数点をとった。熱天秤により重量の減少は記録計で追跡した。

分解率対時間の曲線は全体として上に凸の曲線であり、加熱と同時に分解をはじめ、所謂分解の潜伏期はみとめられなかった。この曲線について分解率  $R$  を  $1 - (1 - R)^{1/2}$  に変換し、この値と時間の関係を図示すると全体として分解率が 95% に進行するまで直線に乗ることが示された。

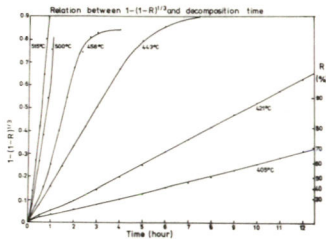
$$1 - (1 - R)^{1/2} = Kt \quad \text{但し、記号は前報と同じ}$$

これにより分解は界面律速で行われることが推定される。

$C$ ,  $V_0$ ,  $d_0$  が不変であるとすれば  $K$  は長に比例するとし、この  $K$  の対数と  $1/T$  との関係を図示した。これは直線上にのり、この直線の傾斜から反応の活性化エネルギーを計算し 34. kcal/mol を出した。

一方、出発物質及び分解過程にある物質の赤外吸収を測定したところ、いずれも  $1200 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収がみられ、これは分解率が 95% に及ぶまで残った。この吸収は  $C-F$  の振動によるものであると考えられる。もしそうならば、分解過程における走査電顕写真と比較し、また別に研究を行ったフッ化炭素の構造解析(続報)、化学分析の結果と照合して、炭素原子とフッ素との結合は予想外に強固であり、分解は単にフッ素のみが離脱するのではなく、気体のフッ化炭素として離れてゆくことが考えられる。

原料の炭素は勿論のこと、そのフッ素化による生成物も無定形であることによって分解に関係する幾多の要因が輻輳しているように思える。なおアルゴン気流中及び真空中に於ける分解の実験も進めつつあるが、その結果と相まって検討を加えなければならぬ。



Raw Carbon



CF100W untrtd.



CF100W 506°C 6h.

目的：高周波グロー放電を用いて得られるプラズマは電子温度に比してガス温度の著しく低い非平衡プラズマである。我々はこれまでに高周波グロー放電を用いてチタンおよびジルコニウムの表面を窒化し、バルクとほぼ等しい性質を有する窒化物膜を得た。本研究は高周波グロー放電を用いて発生したメタンプラズマによって遷移金属の表面を炭化し、反応条件および生成物について検討することを目的とした。

実験：高周波グロー放電は周波数13.56 MHzの高周波を最大出力500 Wの発振器から誘導結合方式によって移送して得た。放電管は外径20 mm、長さ80 cmの石英管であり、試料は誘導コイル中央の石英ポート上に置いた。プラズマガスはメタン98%以上の天然ガスであり、放電管内を $10^{-4}$  Torrまで排気した後、ポンプより直接導入して所定の流量、圧力とした。炭化の際の試料表面温度は光高温計を用いて測定し、生成物をX線回折によって同定した。結果：誘導コイルに高周波を印加するとメタンはプラズマ化され、同時に試料は加熱された。メタン圧力10-30 Torrの下で300 Wの出力において発生したプラズマ中に置いた試料の表面温度は約850℃であり、出力400 Wの場合約900℃であった。

メタン圧力10-30 Torr、出力300-400 Wの条件で高周波放電を発生すると、放電時間約30分から放電管内壁にフィルム状および油状の生成物が認められた。フィルム状生成物は赤外吸収スペクトルの測定より、ポリエチレンと同定された。油状生成物は質量分析の結果、最大分子量約450の鎖状炭化水素の混合物と同定された。これらのことからメタンプラズマ中においてはメタンが分解して $\text{CH}_x$ が生成されており、フィルム状および油状生成物は $\text{CH}_x$ が重合したものと考えられる。

メタン圧力10-30 Torr、出力300-400 Wの条件で発生したプラズマ中において、チタンを約1時間以上炭化して得られた生成物は、X線回折の結果上面が $\alpha\text{-Ti}$ および $\text{TiC}$ 、下面が $\text{TiC}$ と同定された。これは試料を石英ポート上に置いたため試料下面においてプラズマ中の換算電流密度が増加したためと考えられる。そこで試料を内径10 mm、長さ30 mmの石英管内に挿入し、その石英管を誘導コイル中央の放電管内に置いた。圧力30 Torr、出力400 Wの条件で発生したメタンプラズマによってチタンを30分間炭化して得られた生成物はX線回折の結果上下面とも $\text{TiC}$ と同定され、生成物断面の顕微鏡観察の結果厚さ約50  $\mu\text{m}$ の化合物層が認められた。化合物層の厚さはメタン圧力、出力および炭化時間の増加にともなって増大した。また放電管の内径を小さくすることにより、より短時間でチタン表面を炭化することができた。得られた $\text{TiC}$ の格子定数は、いずれの条件で炭化した場合も $4.32 \text{ \AA}$ であった。ジルコニウムを炭化した場合も、チタンの炭化とほぼ同じ放電条件において表面に $\text{ZrC}$ が生成され、その格子定数は $4.70 \text{ \AA}$ であった。

以上の結果より、高周波放電によって生成した $\text{CH}_x$ により、低温においてチタンおよびジルコニウムが炭化され、得られた炭化物は化学量論的組成であることがわかった。

# C 117 イオンレーティング ZnO 膜の生成

横浜国立大学工学部 中西 和美, 中村 智恵, 山田 大十

1 目的 ZnO は伝導帯と価電子帯とのギャップの大きい半導体であるが、多くの場合、格子間に入りと考えらるる過剰亜鉛によるドナー準位形成や比較的小さな抵抗率を示している。単結晶の場合室温で  $10^6 \Omega\text{-cm}$  程度である。しかしこの値は ZnO の生成条件ならびにその試料の履歴によって変化する酸素の影響の差で種々に変化する。このように酸素との化学量論比、生成後の吸着によって要った性質を示す、ZnO の薄膜を低圧酸素雰囲気下のイオンレーティング法でガラス板上に直接作成することを試みた。この場合の作成因子が及ぼす生成膜の特性と導電率ならびに分光透過率などによりしらべた。

2 方法 ZnO イオンレーティング膜は写真乾板用ガラス板と下地基板として、低圧酸素雰囲気下の放電電界中で Zn を蒸発して作成した。イオンレーティング装置は抵抗加熱蒸発源の単純なものを用いた。すなわち、タングステン線の抵抗加熱蒸発源バスケットを、外径 8 cm 内径 5.6 cm のリング状円板と直径 5.6 cm の円板との二層構造の陽極の中間に設置し、直径 8 cm の陰極と対応させて組合せたものである。陽極の二層構造は放電状態の均一化のためで、間隔は 2 cm である。陰極は下地基板のホルダーも兼ねている。これら放電電極の材料はアルミニウムを用いた。このような放電電極を用いて、電極間距離、印加電圧、蒸発速度、雰囲気気体ならびにその圧力を変えてイオンレーティング膜の作成を行なった。

得られた生成膜の導電率の温度依存性、分光透過率ならびに分極電位電流曲線に及ぼす照射効果をしらべた。

3 結果 放電電界の真空度  $P$ 、電極間距離  $S$ 、印加電圧  $E$  とすると放電電流  $I$  は  $I = A \frac{E^2}{S} (P - P_0)$  で表わされる。ここに  $A, B$  は定数、 $P_0$  は放電開始の真空度である。金属蒸発分のイオン電流  $I_i$  がわかれば、イオン化効率  $W_i$  は蒸発時間  $t$  から  $W_i = K \int_0^t I_i dt$  で求まることができる。  $K$  は金属による定数。雰囲気放電電流の一例を図 1 に示す。

膜生成の立場からは、Zn 蒸着は、ガラス板上への蒸着の臨界温度が室温以下で直接膜生成は不可能である。イオンレーティングでは、蒸発量に対する単位面積当りの蒸着量を付着確率  $P_d$  とすると図 2 のようになり、平均蒸発速度を増加すると付着確率は増大する。しかし同時に金属的性質が大きくなる。蒸着時の放電状態を安定に保ち、イオン化効率を高くするためには最適の印加電圧及び電極間距離が存在する。

ZnO 膜生成において最も大きな影響を及ぼす因子は蒸発金属の平均蒸発速度と放電電流である。

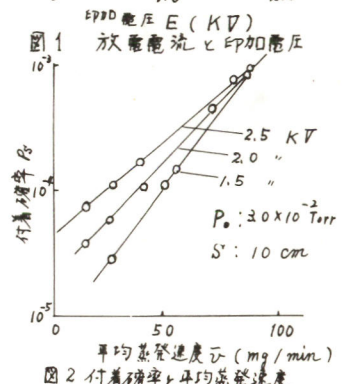
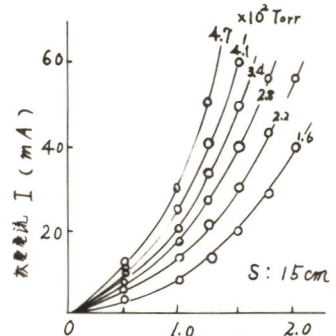


図 2 付着確率と平均蒸発速度

横浜国立大学工学部 中西 和美, 山田 大十

1 目的 半導体素子における酸化層は、多くの場合その障壁の作用が半導体特性に対して負の面でのみ働くことが強調されている。同時に酸化層界面の作る構造についても、荒っぽいモデルで片付けられていることが多い。酸化層が負の面でのみ作用するとしても、たとえば酸化層の深さ方向に対する濃度変化、半導体と酸化層との境界層での中間的な酸化物  $SO_x$  構造の解明などは超  $LSI$  をさらに進める場合の不安定値に対処するための重要なよりどころになるはずである。同時に、これら界面層ならびにその近傍に作る表面準位の表面位準、チャネルなどの性質は基体半導体素子が薄いほど、薄膜半導体の示す特性の大きな因子となる。このような界面の変化層構造ないし挙動がさらに明らかになれば、表面準位の積極的有効利用の広い発展が考えられる。

本研究では Ge 薄膜における酸化層の生成が、膜状素子の特性にどのような影響を及ぼすか検討したものである。

2 方法 Ge 単結晶を蒸発源試料に用いて、ガラス板上に Ge 薄膜を作成した。薄膜の作成は  $2 \times 10^{-5}$  Torr の酸素雰囲気での真空蒸着、 $1 \times 10^{-2}$  Torr のアルゴン、空気ならびに酸素雰囲気でのイオンプレーティングのそれぞれの方法を用いた。イオンプレーティングの場合、印加電圧 2 KV、放電電流 50 mA とした。真空蒸着膜では膜作成後、酸素圧 25 Torr の酸素雰囲気中で熱処理し表面酸化相の生成を試みた。

種々な酸化層を含む膜について、低温から  $570^\circ K$  までの導電率の温度特性、分光吸収特性、ホール電圧の温度特性、分極電位電流曲線に及ぼす光照射効果ならびに  $SOS$  構造における導電率などをしらべた。

3 結果 蒸着膜を酸化処理して得られた  $SOS$  素子における  $I-E$  曲線の 1 例を図 1 に示す。障壁のトンネル電流における非対称性は、入射粒子の障壁での反射確率の差である。GeO<sub>2</sub> 成長界面に緩衝層の存在が認められる。このトンネル電流と障壁の熱電子放射から障壁の高さ及び厚さを求めた。

真空蒸着膜を一定条件で酸化処理した膜では、空温もしくは水冷以上で急激な温度勾配の逆転する現象がみられる。イオンプレーティングの薄膜で酸化層の影響を受ける膜も同様である。これを図 2 に示す。これらの表面準位による影響と分光吸収及び分極曲線から考えられる、膜面状態との対応性がみられた。

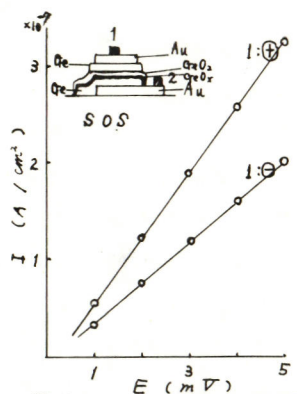


図 1.  $SOS$  素子低電位  $I-E$  曲線

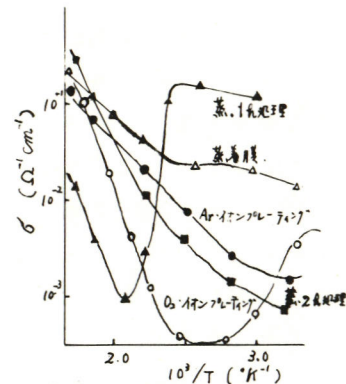


図 2 導電率温度特性

九州大学工学部 浅上 循, 滝田 祐作  
山添 昇, 清山 哲郎

1. 金属酸化物半導体センサはすでに実用化されているが実用上の開発のみが先行して、基礎的には不明の点が少なくない。本研究では半導体表面と接触ガスとの相互作用について知見を得るため主として代表的なセンサ材料である  $\text{SnO}_2$  について酸素、水素及び水蒸気の吸脱着とその導電率に及ぼす影響について調べた。

2. ガスの吸脱着挙動は昇温脱離装置などにより、またセンサの検知感度及び導電率変化は流通系装置及び真空系装置を用いて測定した。試料は主として粉末ないしそれを圧縮成型したものである。ガス吸脱着などによる導電率変化は走電圧電源を用いて二探針法でセンサ両端電圧変化として測定した。

3. 近年酸素は金属酸化物表面に種々の形態で吸着していることがわかってきた。 $\text{SnO}_2$  からの酸素の昇温脱離スペクトル(図1)には100 あるいは570°Cに脱離ピークをもつ2種の酸素吸着種が認められこれらの生成は酸素吸着条件によりかわることがわかる。このうち約100°Cで脱離する吸着種は $\sigma^-$ であることがEPRにより帰属されている。一方対応する条件下での導電率変化から高温側で脱離する酸素種も負電荷吸着種であると考えられ、さらにその吸着に対する導電率変化が酸素圧の二次に比例することから $\sigma^-$ であろうと推定される。これら $\sigma^-$ の2種の吸着種のうちセンサ性能ととくに関係が深いのは後者である。プロピレンに対する $\text{SnO}_2$ センサの検知感度は約550°Cで極大となり、これ以上の温度では低下したが、これは $\sigma^-$ の脱離によりベース導電率が急上昇することによる。

次に最も単純な被検物質の場合として $\text{SnO}_2$ への水素の吸脱着について同様に調べた。高真空排気処理をほどこした試料では吸着条件によって相対量は変わるが100(A), 200(B), 及び300°C(C)で脱離極大となる可逆吸着が存在する。その他に不可逆的に吸着した昇温により水として脱離するもの(D)があり、とくに200°C以上の高温で多くなる。これらのうち室温吸着であらわれる(A)は導電率を減少させた。

高温側での吸着では導電率は増加するが、この場合(B),(C),(D)が併発するため吸着種の電子的性質は明らかでない。しかし $\text{SnO}_2$ センサが使用される温度域では不可逆吸着がもたらわることから $\text{SnO}_2$ センサによる水素の検知は表面の部分還元による導電率増加を利用したものと云える。上記水の生成に関連して水の吸脱着について調べた結果、水は約100 あるいは400°Cで脱離する2つの吸着形態をとりともに導電率を増加させることを認め、 $\text{SnO}_2$ センサは水蒸気に鋭敏に反応するが、これはこのような水の吸着によるものとみられる。

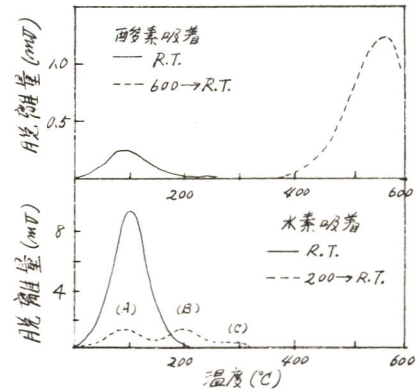


図1. 酸化スズからの酸素及び水素の昇温脱離スペクトル ( $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ )



# C 120 Alのアニード酸化皮膜の高電界伝導について

愛媛大学工学部 岡田元次, 定岡芳考, 酒井義郎

目的) アルミニウムの酸化皮膜は、良好な電気絶縁性を持ったため、電解コンデンサーに用いられている。この皮膜は誘電率が大きくないため、大容量のコンデンサーでは、皮膜を薄くして高電界条件下で使用されることが多く、皮膜の絶縁破壊が問題となる。本研究では、高電界印加時の電気伝導特性とさらに高電界での絶縁破壊機構について検討を加えた。

実験) 高純度アルミニウム(99.99%)を用い、脱脂、電解研摩処理をしたのち、3% シュウ酸浴中で化成を行なった。化成電圧は20~30Vとし、電流密度は5mA/cm<sup>2</sup>以下とした。化成後は、水洗したのち自然乾燥し、さらに真空中で200°C 3hrで加熱した。ついで、金属(Al, Ag, Au)を直径2mmの円形に真空蒸着して対極とした。皮膜の電気伝導特性は、手動または Sweep により電圧(0~±300V)を印加し、電流をエレクトロメータにより測定した。

結果) シュウ酸浴からの化成皮膜は複合皮膜であり、多孔性の層を形成して厚くなるので、化成時間によって厚みを調節し、膜厚を前回報告のものに比べてさらに薄くし、0.5~4.5μmとした。また化成における電流密度を小さくして緻密な皮膜とした。この皮膜の電気伝導について、各膜厚での電流-電圧特性を図1に示す。空气中での測定では、図の値より3~4桁大きい電流値を示し、再現性が悪いので、ここでは高真空中でベーキングを行なったのち、そのまゝ高真空中で測定したものである。低電界でのオーム則領域から、電流が大きくなると電流は非直線となり、さらに高電界では電流が急増し、ついには絶縁破壊をおこす。この電流-電圧特性は、対極金属の種類によらないことから、酸化皮膜のバルクの性質を反映していると考えられる。この特性曲線から、Poole-Frenkel 効果および空間電荷効果について解析を行なった。また、測定の際に高い保護抵抗を入れて電流制限を行なうと、電流増加後でも完全破壊まで到らず、図2のように皮膜は低抵抗状態を示し、安定した高電流域がみられた。これは、電界を取り去ると再びもとの高抵抗状態にもどることと、電流増加時の電圧の膜圧依存性などから、この領域の伝導は空間電荷制限電流によって支配されていることがわかった。さらに電流が増加すると、ジュール熱によって完全な絶縁破壊をおこすものと考えられる。

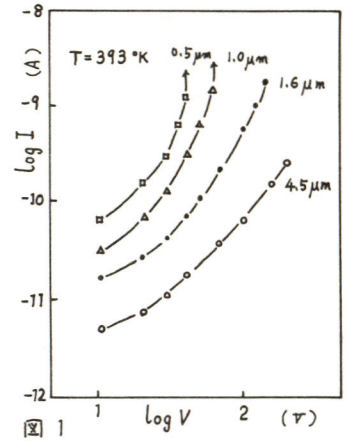


図1

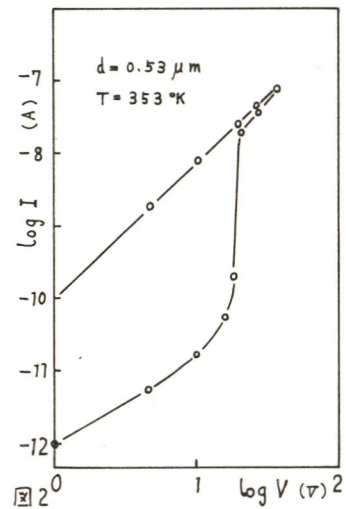


図2

# C 121 ビオラニトロン蒸着膜におけるスイッチング現象

愛媛大学工学部 定岡 芳彦, 岡田元次, 酒井義郎

1-目的- ビオラニトロン蒸着膜において、しきいスイッチング特性がみられる事  
を以前<sup>1)</sup>に報告したが、今回、スイッチング特性への電極依存性を調べた結果、若干の新  
しい知見が得られたので報告する。

2-方法- 素子の構造はサニドイッチ型であり通常の方法により作製したが、ビオ  
ラニトロンの蒸着においては、膜の均一性と高めのためガラス基板を約-100℃に冷却  
した。この様にしてつくった膜は室温蒸着膜と同じく無定形構造と、この事を、X  
線回折図より確認した。電気的測定においては、電圧測定にエレクトロメータを、電流  
測定にはピコアンメータをそれぞれ使用しており、回路には保護抵抗(負荷抵抗)  $10^3 \sim$   
 $10^8 \Omega$  を入れた。

3-結果- Au-Au, Ag-Ag 構造においては  
メモリー作用をもたないスイッチング特性が得られる  
が、Al-Al構造においては、図1に示す様な電圧の  
高次に比例して増加する電流がみられるだけである。  
この構造において得られた電流の電圧および膜厚依存  
性は  $I \propto V^{2l+1}/d^{2l+1}$  の関係で表現され、電導は、  
指数関数的に分布したトラップを含む空間電荷制限電  
流にもとづいており、バルク制限型である。

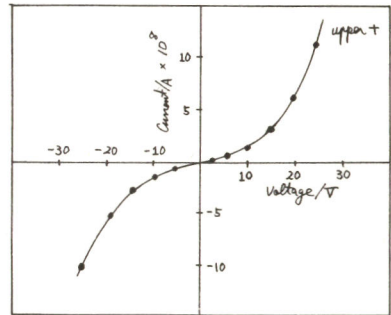


図1 Al-Al構造下のI-V特性

他方、Au-Au, Ag-Ag 構造においてみられるスイ  
ッチング特性における低抵抗状態は図2に示す様に負  
荷抵抗によって変化している事より、フィラメント状  
に形成されていると考えられた。更にこの状態はメ  
モリー作用をもっておらず印加電圧の減少により元の  
高抵抗状態に戻る。この高抵抗状態における電導は  
バルク型ではなく、電極-試料界面支配であるSchottky  
放出による事が判り、この状態下の印加電圧の大部分  
は界面にかかる、この事が明らかとなった。この系  
でのスイッチングのしきい電圧が上述の結果を用い  
て得られる界面下の電界は  $10^6 \text{ V/cm}$  以上となるので  
、このスイッチングは、この様な高い電界により少数  
キャリアである正孔カトンネリ効果により注入される  
ためにおこるものと思われる。再現性のあるスイ  
ッチングにおいては、図3に示す様な熱劣化の後のみら  
れず、熱効果は無視される。 1) J. Sadaoka, Y. Kawai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 225 (1979)

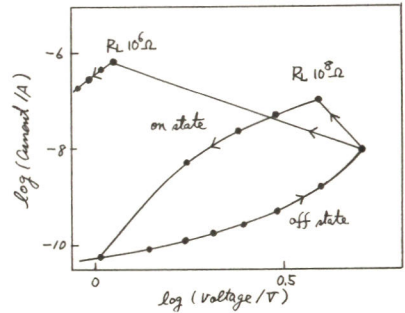


図2 Ag-Ag構造下のスイッチング特性

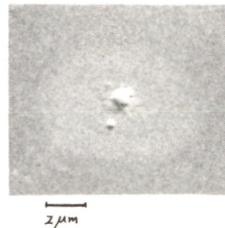


図3 熱劣化によ  
るフィラメント状導電  
路

愛媛大学工学部 定岡 芳彦, 岡田元次, 酒井義郎

1-目的-有機半導体におけるスイッチング現象に関する報告は最近多くみられる様になり、この現象は、いくつかの物質にみられる事が判ってきたが、未だ、その機構については不明な点が多いのが現状である。スイッチングの機構としては、電子的なものや熱的なものと考えられるが、一般に用いられている有機半導体は耐熱性にありて無機半導体と比較して劣、ているため、両者の区別がらつていないスイッチング特性もある。ここでは熱的安定性において優れている銅フタロシアニンにおけるスイッチング現象について検討する。

2-方法-濃硫酸からの再結晶により精製した銅フタロシアニンを、更に昇華法により精製後、タングステンボートより、前も、真空蒸着法により電極をつけたガラス基板の上に蒸着した後、上部電極をつけ測定用素子とした。この方法により得られる薄膜は、 $\mu$ -型構造をと、ている事を赤外吸収スペクトルにより確認した。電気的測定はビオラントロンの場合と同じである。

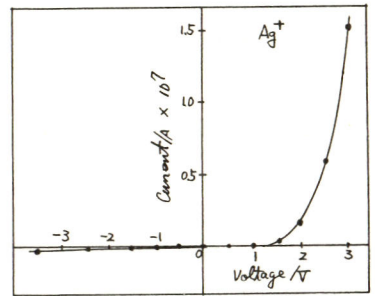


図1 Ag-CuPc-Al 構造下の I-V 特性

3-結果-高抵抗状態においては図に示す様に整流性がみられ、注入キャリアは正孔であり銀又は金電極を正にバイアスした場合の電流-電圧特性は、オーミック領域、空間電荷制限電流領域、および電極からの放出制限電流領域の三つの領域から成、てあり、これらについて電流の急激な増加がみこり安定な低抵抗状態が形成される。

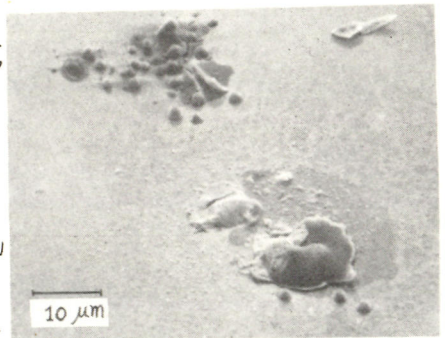


図2 低抵抗状態

この低抵抗状態においてはオーミックな電流-電圧特性だけが観測され、永久的なメモリー作用をも、ている。この状態における素子の表面状態をSEMを用いて観察したところ、図2にみられる様なフィラメント状の導電路が形成されている事が判、た。更に turn-off をパルス印加によりおこなうと、図3に示す様な範囲にわたる試料の消失がみこり、元の高抵抗状態となる。この低抵抗状態を維持している導電路は、ポリ-銅フタロシアニンである事を電導の活性化エネルギーより結論した。更にこのスイッチングは熱的機構による事が判、た。

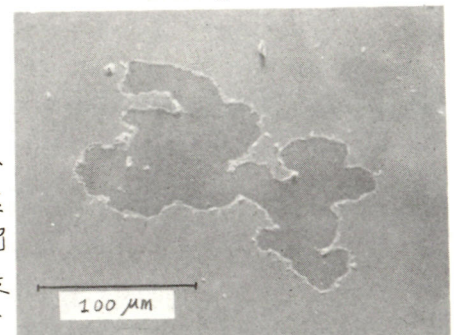


図3 パルス印加による低抵抗状態の消失

# C 123 液体素子の開発

福岡工業大学 大崎 知恵, 福本 則夫  
兵頭 隆定, 平野 圭二

目的) 液体素子の内で、代表的な、液体ダイオード、積分器、増幅器、等について、基本的動作及び特性を調べ、今日においての、その応用面について、検討する。

これらの液体素子は、溶液と電極との間の界面現象を利用するもので、液体ダイオード、増幅器は、この内で、濃度分極を利用したものである。これらは、面積の異なる2つの電極に電界を加えたとき、大きい面積の電極は、濃度分極が少ないが、小さい面積の方は、濃度分極が大きいという作用を利用したもので、溶液としては、レドックス系の溶液を利用する。

積分器は、溶液の電気分解を利用したもので、たとえば、KI 溶液を電気分解すれば、陽極には、 $I_2$  が析出する。この様な現象を利用したものである。

方法) 液体素子の基本になっているものは、酸化還元作用が同時に起るレドックス系である。ここでは、KI -  $I_2$  系の溶液を使用した。電極には、白金などの不活性電極を使用し、その電極の面積比を変化させたり、電極間の距離を変えたり、又、電極と電極の間に、電気化学的隔膜を入れたりして、溶液中の酸化還元反応に変化を与え、その時の溶液中の反応によってできる物質の濃度変化を利用し、積分作用を持たせたり、増幅作用を持たせたりする。又、同様に、その時の溶液の電気伝導の変化を利用して、整流作用を持たせたりする。

結果) 試作した液体ダイオードの特性の一例を図-1に示す。

同様に、試作した液体積分器の特性の一例を図-2に示す。明らかに積分作用がみられる。

増幅器は、一応、電流利得が約2倍のものできた。

これらの結果から見て、まだ、特定の分野では、応用できそうに思われる。

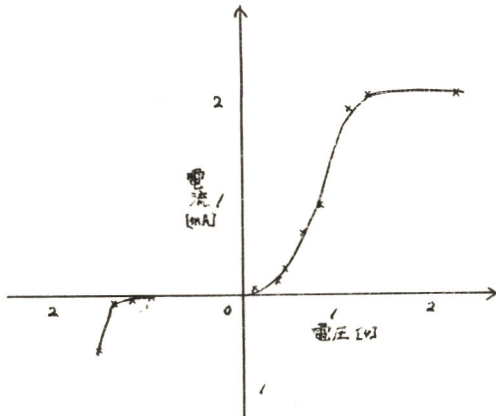


図-1

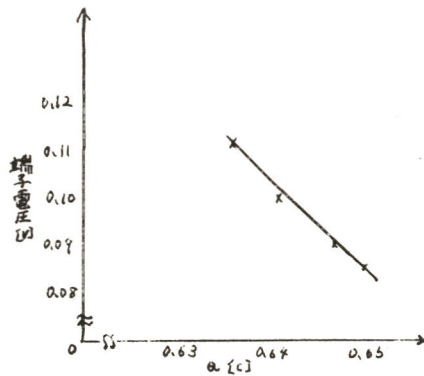


図-2

## C 211 鉄材上への炭化チタンの超音波気相析出

名古屋大学工学部 高橋 武彦, 伊藤 秀章

**目的** 先回, 窒化チタンのCVDにおよぼす超音波照射の影響について検討し, 基板との密着性にすぐれ, かつ靱性にとむ析出膜が得られることを報告した<sup>1)</sup>。本研究では, 鉄材上に硬質材料として炭化チタンを超音波CVD法によって合成して, 析出物の形態, 組織, および若干の機械的・化学的性質を検討することを目的とした。

**方法** 19 KHzの振動数をもつ超音波加工用ホーンの先端に直径7mmの頂部をもつ釘型の炭素鋼チップ(C:0.6~0.7%)を銀口ウ付けした。この振動系を縦型の石英反応管の上方から挿入連結した。反応管とホーンの継手には塩ビ製のOリングを用い, ホーンの過熱を避けるために, 石英管上部の外側は銅パイプで水冷し, 内部には上方から水素ガスを流した。釘型チップの頂部は高周波誘導コイルで900~1100°Cの温度範囲で加熱した。TiCl<sub>4</sub>-C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-H<sub>2</sub>系の反応ガスは反応管の下方から基板に向けて送入し, 廃ガスは反応管上半部から排出した。ここで, TiCl<sub>4</sub>蒸気は飽和器温度20~90°CでH<sub>2</sub>キャリアガス中に飽和させた。また, 炭素供給源としてのC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>にはメタンCH<sub>4</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>を用いた。基板温度は反応管下端の観測用窓を通して, 光高温計にて測定した。

**結果** 通常のCVDによる黒前処理の炭素鋼への炭化チタン被覆では, 高温における鋼材の腐食, 部分熔融, または処理後の熱膨脹差による剝離などのために, 良質のコーティング膜が得がたい。ところが, 基板に10~20 W/cm<sup>2</sup>の超音波振動を付加すると, 窒化チタンの場合と同様に, 析出層と基板との密着性は向上し, 被膜の剝離現象は認められないことが明らかになった。これは, 析出反応の初期条件を適当に制御することによって, 炭素鋼基板上に密着性のよい緻密なTiC層が迅速に形成され, 反応ガスから基板を保護するためであると考えられた。結晶性のTiC<sub>x</sub>の成長速度は, 超音波CVDにおいても, 基板温度900°C以上で増大し, 1000°Cでは50~180 μm/hrに達した。低温側では微結晶膜(写真1)が成長し, 温度の上昇と共に結晶子の大きさは増大して(写真2), 灰色の金属光沢をもつTiC膜が得られた。表面のX線回折によれば, これらは(111)または(220)面の強い配向性を示した。ガス組成および濃度の析出物の性状におよぼす影響は, TiNの場合に比べていちぢるしく, CH<sub>4</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>のいずれを用いても, 全ガス流量の多い1000°C以上の高温領域では, 瘤状析出物の粗大成長(写真3)が認められ, 均一な緻密層は得られなかった。

1) 電化43回大会にて発表, J. Electrochem. Soc. 掲載許可。

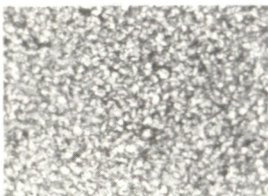


写真 1

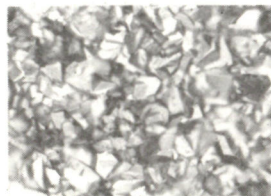


写真 2

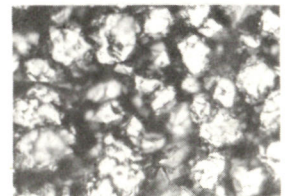


写真 3

100 μm

# C 212 三塩化チタンからのケイ化チタンの合成

埼玉大学工学部 三田村 考, 室岡 裕之, 森 忠芸

## 1. 目的

三塩化チタンから各種高融点化合物を合成する研究の一環として、ここでは耐酸化性に優れたケイ化チタン ( $TiSi_2$ ) を合成することを目的とし、 $TiCl_3-Si$  および  $TiCl_3-Si-Al$  の反応について、反応時間、温度および混合モル比の影響等を検討した。

## 2. 方法

不活性雰囲気中のグローブボックス中で調製した所定割合の  $TiCl_3$  と  $Si$  (および  $Al$ ) の粉末混合物を約 1.5g 精秤し、黒鉛ボートに移して石英反応管 (内径 32mmφ, 長さ 510mm) 中にセットする。これを精製アルゴンガス流通下 (流量 200ml/min) 700~1100℃, 5~120min の各温度、時間で反応させたのち重量変化を測定し、反応生成物と主として X 線回折試験によって調べた。

## 3. 結果

各混合比とも反応時間 10min 以上で重量減少率はほぼ一定となり  $TiSi_2$  の生成がみられた。そこで  $TiCl_3:Si:Al$  のモル比を 1:2:1 とし 700~1100℃ の各温度で 30min 反応させたところ、700~900℃ の重量減少率はほぼ 58% であったが 950℃ で約 63% と増大し、ほぼ一定となった。X 線回折試験の結果、800℃ までには  $TiSi_2$  の相対強度も小さく  $Ti_7Al_5Si_{12}$ ,  $TiSi$ ,  $Si$  がみられたが、900℃ 以上ではほぼ  $TiSi_2$  のみとなった。  $TiCl_3:Si:Al = 1:1:0.5$  のモル比では図に示したように 30min の反応では同様の傾向を示し重量減少率は 900℃ 以上で約 75% と一定になり X 線回折試験の結果も比較的低温でも  $Al$  化合物はみられず、

$Ti_5Si_3$  が存在した。  $TiSi_2$  は温度と共に増大し、 $Si$  は 950℃ 以上でほとんどみられなかった。一方、  $TiCl_3:Si = 1:2$  のモル比では  $Si$  の残留が大きかったので 1:1 とし同様の実験を行ったところ、700~900℃ で重量減少率は約 77%, 950℃ 以上で約 78.5% と一定となった。X 線回折試験の結果は各温度で  $TiSi_2$  と  $Si$  がみられ、 $Si$  の相対強度は 950℃ 以上で著るしく小さくなった。(図示)

以上のことから本反応は反応温度に依存し、 $TiSi_2$  を得るには 900℃ 以上の温度を要することが明らかとなった。

$TiSi_2$  の結晶は斜方晶系に属す。得られた灰黒色の生成物について高純度  $Si$  を内部標準とし、粉末回折法で精密測定したところ、その格子定数は  $a = 8.239$ ,  $b = 4.79$  ( $c = 8.576$ ) となり文献値と比較的よい一致をみた。

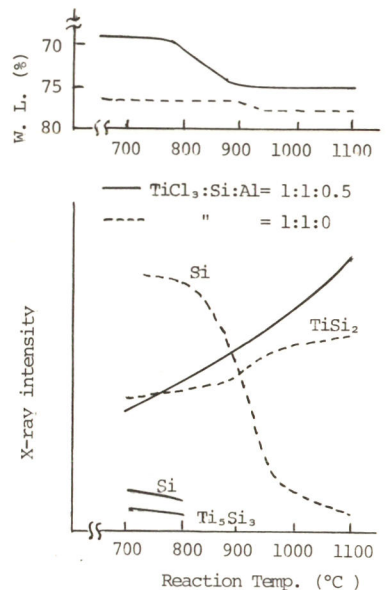
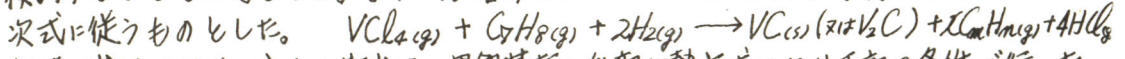


Fig. Effect of reaction temperature

# C 213 気相反応による炭化バナジウム析出

千葉工業大学 峯岸 知弘, 寺島慶一, 大岩 忠雄

**目的.** 高融点, 超硬質物質として知られているV族侵入型化合物の一つである炭化バナジウム( $VC_x$ )を四塩化バナジウム, トルエン, 水素の混合気により黒鉛基板へ気相成長を試み, その際の析出速度, 析出形態におよぼす反応温度, 反応ガス組成の影響について検討することを目的とした。また析出層の性状についても調べた。予想される析出反応は次式に従うものとした。



**方法.** 炭化バナジウムの析出は, 黒鉛基板へ外部加熱方式により下記の条件で行った。反応温度;  $800 \sim 1200^\circ C$ , 反応ガスモル比;  $C_7H_8/VCla = 0.03 \sim 2.8$  ( $V/C = 0.12 \sim 6.9$ ),  $H_2$ 流量;  $1 \sim 3 l/min$ , 基板とノズルの距離(L);  $50, 70, 150 mm$ . なお同伴用の  $H_2$  流量により,  $VCla, C_7H_8$  の蒸発量を調節した。析出反応後, 析出量の測定, 析出形態は断面の顕微鏡観察, およびSEMによる表面観察を行った。

**結果.** 反応ガス組成の影響; 反応温度  $1000^\circ C$ ,  $L=50mm$  において,  $V/C$  ガス組成モル比が2のとき最大の析出量を示した。VCの化学量論に相当するガス組成モル比  $V/C = 1$  では,  $V+1/2C+VC$  の析出物が得られた。析出形態は,  $V/C < 0.77$  のとき柱状結晶が黒鉛基板に対して垂直方向に成長した。(Photo. a. b.)

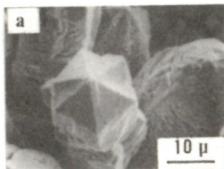
反応温度の影響; 反応ガス組成モル比  $V/C = 2$ ,  $L=50mm$  のとき,  $800^\circ C$  では  $V+1/2C$  の他に低級塩化物の析出が見られた。  $900^\circ C$  で最大析出量  $120 mg/hr$ , ( $V+1/2C$ ) を示した。また  $1100^\circ C, 1200^\circ C$  と高温に作るにしたがって, それぞれ析出量は  $18 mg/hr$ , ( $V+1/2C$ ),  $10 mg/hr$ , ( $VC$ ) と減少した。なお  $1200^\circ C$  で析出物の表面状態は, 角ばった微結晶の集合体の様相を示した。(Photo. c.)

反応時間の影響; 反応ガス組成モル比  $V/C = 2$ ,  $L=50mm$ , 反応温度  $900^\circ C$  において, 30分では  $V+1/2C+VC$  の析出物, 60~120分では  $V+1/2C$ , 180分ではVの析出物が得られた。また析出量は指数函数的に増加した。

水素流量の影響; 反応温度  $1000^\circ C$ ,  $L=70mm$  のとき各ガス組成モル比において線流速を増した方が  $VCla, C_7H_8$  濃度が低下するにもかかわらず, 逆に析出量は約3倍の増加を示した。

基板とノズルの距離の影響; ガス供給口が基板に近接した方が析出量の増加が見られた。析出層の硬さ; VC組成のマイクロビッカース硬さは  $1650 \sim 2530$  の値を示し,  $1/2C+VC, 1/2C+V, V$  の組成に作るにしたがって硬さが低くなる。

Photo.



# C 214 気相反応法による窒化ジルコニウムの結晶成長

九州大学工学部 三好正信, 玉利信幸, 加藤昭夫

緒言) 遷移金属窒化物は母金属に比べ、融点、硬度が高く、化学的にも安定なものが多く、耐熱、超硬度、耐腐食性物質として近年その応用に関心が持たれている。気相からの窒化ジルコニウム ( $ZrN$ ) の析出にはいくつかの報告があるが、それらのほとんどの研究で得られた析出物はコーティングである<sup>1)~4)</sup>。単結晶に関しては、高橋等が  $ZrCl_4-H_2-N_2$  系から 500  $\mu m$  までのウィスカーを得ているに過ぎない<sup>5)</sup>。本研究では、 $ZrCl_4-H_2-N_2$  系からの  $ZrN$  の結晶成長を行ない、反応条件が析出形態や成長速度に及ぼす影響を調べた。

実験法) 反応は流通法で行ない、反応管には再結晶アルミナ管 (内径; 22 mm) を用い、SiC 発熱体で加熱した。 $ZrCl_4$  は所定の温度で昇華させ、窒素で運び、水素と混合した。 $ZrCl_4$  の濃度は  $ZrCl_4$  の重量減少量より求めた。析出基板にはグラファイトを用いた。反応温度は光高温計で測定した。析出物はX線回折、走査型電子顕微鏡で調べた。

結果及考察) 1) 析出物の形状-析出温度 600~1400°C,  $[ZrCl_4] = 0.25 \sim 4.8\%$ ,  $[N_2] = 10 \sim 90\%$ ,  $[H_2] = 10 \sim 90\%$  の範囲では、ガス組成により多少の差違はあるが、 $ZrN$  の析出は約 600°C からみられ、600~1400°C では  $ZrN$  コーティングが生じ、このうち 1100~1300°C でウィスカーが成長した。2) 経時変化-ウィスカーの経時変化を図1に示す。 $[ZrCl_4] = 2\%$  では、反応開始とともに反応時間に比例して成長したが、 $[ZrCl_4] = 0.5\%$  では、反応開始後約1時間を経過した後、同様に直線的に成長した。この誘導期間の有無は  $ZrN$  核生成時の過飽和度の差によるものと考えられる。3) 成長速度のガス組成依存性-図2に成長速度に対する  $ZrCl_4$  濃度の影響を示す。成長速度は濃度とともに増加していき、 $ZrCl_4$  濃度約1.7%で極大を示し、これ以上の濃度では逆に減少した。 $[N_2] / [H_2]$  比についても同様な傾向が認められ、 $[N_2] / [H_2]$  比が約1の時、成長速度は最大となった。4) 成長方向と側面-約40本の  $ZrN$  ウィスカーの成長方向を調べた結果、約65%が  $[111]$  方向 (断面; 六角形, 十二角形) で、約35%が  $[100]$  方向 (断面; 正方形) であった。高橋等は成長方向として  $[111]$  と  $[110]$  方向を報告している<sup>5)</sup>。ウィスカーの側面は、断面が六角形及び正方形のものは

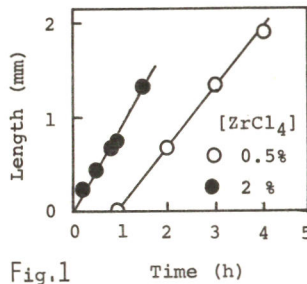


Fig.1

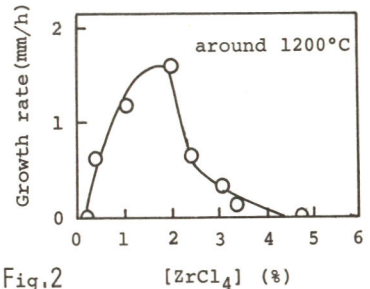


Fig.2

{110}面, 十二角形のもは  $[110]$ 面と  $[112]$ 面からなっていた。 $ZrN$  ウィスカーの格子定数の析出温度やガス組成による変化についても検討した。

- 1) C. Agte 等, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **198**, 243 (1931). 2) I. E. Campbell 等, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 318 (1949). 3) A. V. Emyashev 等, *Chem. Abstr.*, **74**, 77867g (1971). 4) V. M. Vosilev 等, *Chem. Abstr.*, **82**, 175973g (1975). 5) 高橋武彦等, 日化誌, 1975, 627.



# C 215 金属マグネシウム, アルミニウムのフッ素化被膜

京都大学工学部 中島 剛, 渡辺 信淳

## 1. 目的

HF 溶液中における各種金属の陽極挙動から、金属は 1. 腐食しやすい金属 (Sb, Bi, Cd, Mo, Ag, Tl, W, Ta), 2. 耐食性被膜を形成する金属 (Al, Cr, Co, Fe, Mg, Ti, Zn, Zr), 3. 電導性の不動態被膜を形成する金属 (モリブデン, Pt, Ni) に分類される<sup>(1-3)</sup>。クラス 2, 3 に属する金属のフッ化物は融点が高く、原子価当りの生成熱、原子化熱も大きい値を示す<sup>(4)</sup>。本研究はクラス 2 に属する金属マグネシウム, アルミニウムをフッ素ガスで直接フッ素化し、そのフッ素化被膜の性質、構造を明らかにすることを目的とする。

## 2. 方法

一定の前処理を行なった金属マグネシウム (純度 99.9%), アルミニウム (純度 99.99%) をニッケル製のフッ素化用回転反応器を用いてフッ素化した。フッ素ガス (純度 99.7%) をアルゴンガス (純度 99.99%) で希釈し、毎分数 cc の割合で流し込みながら高温で一定時間フッ素化を行ない、廃フッ素ガスはソーダライムと反応させて処理した。フッ素化した試料について、その ESCA スペクトルをとり、特にアルゴンイオンエッチング装置を用いて被膜の深さ方向におけるフッ素と酸素の割合を調べた。ESCA は Dupont 650 B 型である。

## 3. 結果

温度 400~600°C で 1~2 日間フッ素化を行なったマグネシウムの FIS, O1s, Mg2s 電子について ESCA スペクトルをとり、汚染のカーボンの C1s 電子のピークを基準として (284 eV) ピーク位置を求めた。F1s, O1s, Mg2s のピーク位置はそれぞれ 685.5, 531.5, 89.2 eV であった。金属表面の酸化物がフッ素化されることによるので、

被膜はフッ化物と酸化物の混合物になる。それぞれのピーク面積比から F/O の比を求めると 600°C でフッ素化した試料の表面フッ化物は不安定で時間が経過するにつれて再び酸化物にかわる。

17 日程経過した試料について F/O を求めると Fig. 1 のような結果を得た。2 日間反応させた試料も同様の傾向を示し、フッ素化は更に進行していった。

## 文献

- 1) M. Hackerman, E. S. Snavely, Jr. and L. D. Fiel, *Corrosion Sci.*, **11**, 39 (1967)
- 2~5) 渡辺信淳, 張泰雄, 中西浩一郎, *電化*, **36**, 600 (1968); **37**, 198 (1969); **37**, 648 (1971); **37**, 786 (1971)
- 6) A. S. Vija, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1096 (1968)

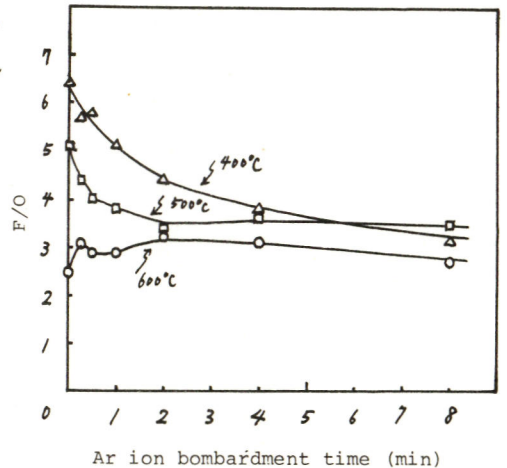


Fig. 1 Depth profile of fluorinated magnesium surfaces  
Time: 24hr, Flow rate { Ar: 10cc/min  
F<sub>2</sub>: 5cc/min

# C 216 NaCl型 $MoC-HfC$ 固溶体の生成と性質

青山学院大学理工学部 矢口 洋一, 松本 修

目的 筆者らはこれまでにIV族およびV族遷移金属炭化物の固溶体をそれら金属の酸化物と炭素の混合物をアルゴンプラズマークによって加熱して生成し、その二、三の性質を測定した。今回は $MoC-HfC$ 固溶体<sup>1)</sup>を生成してそのいくつかの性質を測定し、さきに報告した $MoC-TiC$ 固溶体の性質と対比することを目的とした。

方法  $MoC-HfC$ 固溶体は $MoO_3, HfO_2$  および黒鉛粉末を所定の割合に混合し、アルゴンプラズマークを用いて3000℃以上に加熱、溶融、急冷することによって生成した。この生成物をさらにアルゴンプラズマークによって1500~2000℃において再加熱する焼きなましおよびアルゴンプラズマジエツトにより加熱急冷する焼き入れを行ない、焼きなましおよび焼き入れの効果について検討した。化学分析およびX線分析により生成物の組成および結晶構造を決定し、生成物の組成および構造に著しく依存する密度および超伝導臨界温度( $T_c$ )を測定した。

結果 プラズマークによる加熱溶融生成物においてHf含有率1~4at.%の試料がNaCl型単一相であったが、Hf含有率5at.%において2種類のNaCl型固溶体の存在が認められた。NaCl型単一相においては一つの $T_c$ を示したが、2相領域においては二つの $T_c$ を示した。

上記の試料を焼きなました結果、2相が存在したHf含有率5~15at.%の試料においてNaCl型単一相が得られた。これらの格子定数は相応するプラズマークによる溶融生成物の格子定数の中間の値を示した。単一相の試料は一つの $T_c$ を示した。単一相の $T_c$ も相応するプラズマークによる溶融生成物の $T_c$ の中間の値があり、超伝導転移幅は減少した。これらの結果は焼きなましによって結晶格子内原子の再配列により相が均一化されたことを示し、光学顕微鏡による生成物断面の観察結果も同様の傾向を示した。

Hf含有率1~2at.%の試料を焼き入れしたところ生成物はX線回折によって単一相と特定されたが二つの $T_c$ を示した。

上記三つの方法によって生成した固溶体のうちNaCl型単一相と特定されたものの密度は結晶中のMo原子とHf原子が置換し、炭素格子裏が空格子裏となつておるとして求めたX線密度とほぼ一致した。 $T_c$ はHf含有率2at.%において極大値を示した。これらの結果はさきの $MoC-TiC$ 固溶体<sup>1)</sup>における結果と類似の傾向を示していた。(図1)

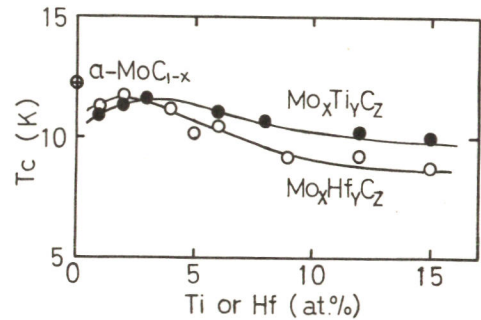


図1.  $MoC-HfC$ ,  $MoC-TiC$  固溶体の Hf, Ti 含有率と  $T_c$  の関係

1) O. Matsumoto, M. Saito, T. Yoshino, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 2226 (1974).

## C 217 遷移金属炭化物の陰極挙動

青山学院大学理工学部 花岡 考行, 神崎 愷, 松本 修

目的: 高い電導度をもつIV族V族遷移金属炭化物は電極材料として興味ある物質である。本研究は炭化チタン、炭化ジルコニウムを水素電極として用いた場合の電極材料としての有用性を調べるためこれらの水素電極反応の速度パラメータを検討するとともに電解を行なうことにより電極表面がどのように変化を受するかを調べることを目的とした。

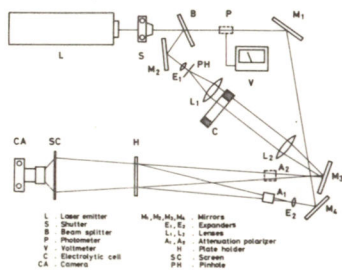
実験: 電極としてはチタン、ジルコニウムおよびこれらの炭化物を用いた。金属炭化物はこれらの金属の酸化物および炭素を所定の割合で混合しプラズマアークにより加熱溶解して作成した。生成した炭化物の組成は化学分析により決定し、結晶構造はX線回折により確認した。試料電極はカッターで切断後エポキシ樹脂でガラス管に固定した。この電極はエメリーペーパーでみがいたのち磷酸とフッ酸の混液で処理して用いた。電流電位曲線はポテンショスタットを用いた電位走査法により行なった。溶液としては種種の濃度の硫酸溶液を用いた。電解前後における電極表面の変化は電子線回折およびESCAにより観察を行なった。また水素発生と同時に起ると考えられる炭化水素の生成の有無はガスクロマトグラフィーにより確かめた。

結果: 酸性溶液中での水素電極反応の過電圧はチタンおよびジルコニウムとも炭化物の方が低くなる傾向がみられ、同一炭化物においては化学量論性が良くなるにつれて低くなる傾向が見られた。水素発生の分極曲線のターフェルプロットを平衡電位まで外挿して求めた交換電流密度についても同様な結果が得られた。ただし炭化チタンについては低電流密度領域において電極自身の酸化還元によるものと思われるかなり大きな残余電流が認められた。

チタンおよびジルコニウムは電気化学的には非常に卑な金属であり本実験を行なった酸性溶液中では熱力学的には水素発生領域で金属イオンとして溶解するはずのものである。しかし実際には金属が溶解せずに水素電極反応を行なっていることは従来電子伝導性をもつ炭化物または水酸化物なじを不働態皮膜とし、その上で電極反応が起っているという見解が通説となっている。一方炭化物が酸性溶液中で化学的に安定であることは不働態皮膜の形成には直接依存していないと推定される。したがって金属とこれらの炭化物の電極反応にあづかむ表面状態を研究することは本研究にとって必要不可欠なことである。このことを考慮し水素発生反応に伴い電極がどのように変化を受するかを電子線回折およびESCAにより調べた。電子線回折の結果によれば金属、炭化物いずれの場合も長時間水素を発生させた場合電解前後で明瞭に異なる回折パターンが得られた。一方発生ガスもガスクロマトグラフィーで分析した結果炭化物においては明らかにメタンと思われるシグナルが観察され、炭化物電極表面の炭素が水素発生反応の中間体である水素原子と反応していることが確かめられた。しかしこの場合水素過電圧には大きな差異はみられないから、そ

京都大学工学部 粟倉 泰弘, 近藤 良夫  
 三菱商事 岡田 幹生

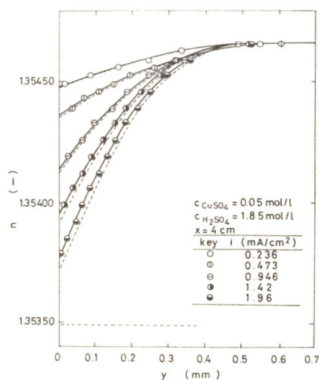
1. 目的 静止電解液中におかれた垂直平板陰極の表面近傍では、電解によって生ずる電解液の密度差により上向きに自然対流が発生する。このような平板陰極上の電流分布に関する研究は従来多数行われてきた。本研究では限界電流密度以下の領域における陰極電流密度分布の理論解析と関連して、 $CuSO_4-H_2SO_4$  水溶液の電解における陰極拡散層内の電解液の屈折率プロファイルを測定し若干の検討を加えた。



2. 方法 陰極拡散層内の電解液の屈折率分布の測定は左図に示したホログラフィック干渉法を用いて行なわれた。電解槽は中13cm, 奥行0.7cm, 高さ10cmの矩形ガラス容器で、電極は高さ9cm, 巾0.5cmの脱酸銅の角棒を用い、極間距離は10cmとした。0.05M  $CuSO_4-1.85M H_2SO_4$  水溶液を電解液とし、陰極電流密度を0.24 mA/cm<sup>2</sup>ないし1.96 mA/cm<sup>2</sup> (限界電流密度)の間で変化させ、陰極下端からの高さ1, 2, 4 および8 cmの位置で屈折率分布を測定した。なお測定はすべて23±1°Cで行なわれた。

ホログラフィック干渉計

3. 結果 干渉縞より得られた拡散層内の電解液の屈折率は光学的な補正を施さず左図に示す結果を得た。同図の点線は補正を行なう前の屈折率分布を示す。また1.85M  $H_2SO_4$  水溶液の屈折率を比較のため水平な点線で示した。陰極表面と電解液本体との屈折率の差 $\Delta n$ の電流密度*i*および陰極下端からの測定高さ*x*に対する依存性を考察するため、 $CuSO_4-H_2SO_4$  水溶液の屈折率が本実験条件の範囲では $CuSO_4$ および $H_2SO_4$ 濃度の一次式によって表現出来る



陰極拡散層内の屈折率分布

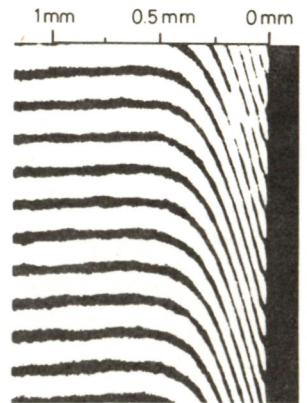
ことを確認した。この拡散層内のイオンの物質移動についての解析を行ない、さらに陰極電流密度分布が均一という条件を用いて屈折率分布に関する理論式を得た。陰極限界電流密度の1/2以下の低電流密度領域においては $\Delta n$ の*i*および*x*に対する依存性はこの理論式とよく一致した。しかしながらこれよりも高電流密度の領域においては、電流密度の上昇に伴い $\Delta n$ の*x*に対する依存性は徐々に減少し、陰極限界電流の近傍では $\Delta n$ は各測定高さにおいてほぼ同じ値を示した。また限界電流密度における陰極表面の電解液の屈折率は1.85M  $H_2SO_4$  水溶液の屈折率よりも大きく、このことは泳動による $H_2SO_4$ の拡散層内への蓄積を示している。

参考文献 1) Y. Awakura and Y. Kondo, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1184 (1976)

京都大学工学部 栗倉 泰弘, 近藤 良夫  
三菱商事 岡田 幹生

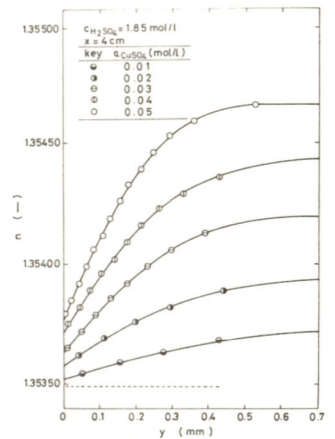
1. 目的 銅の電解精製は電解液の抵抗損失を減少させるため、 $\text{CuSO}_4$  水溶液に過剰の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加して、電解液の電気伝導度を高めて行なわれている。一方、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  は電解液中で解離し泳動により陰極近傍に蓄積する。このため陰極近傍の電解液の密度変化に影響を与え、その結果、陰極面に沿った上向き自然対流にも影響を与える。陰極拡散層内における  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の濃度分布に関する研究は乏しく、Brennerらが凍結法<sup>1)</sup>により、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の測定を行なっているが、その精度は十分ではない。そこで本研究では、陰極限界電流密度における陰極表面の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度を測定し若干の検討を行なった。

2. 方法 陰極限界電流密度においては陰極表面における  $\text{CuSO}_4$  濃度はほぼ零と見なすことが出来るので、本研究においてはホログラフィック光干渉法を用いて陰極限界電流密度における拡散層内の屈折率分布を測定することにより、陰極表面の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度を求めた。電解槽は中13cm, 奥行0.7cm, 高さ10cmの矩形ガラス容器で、電極は高さ9cm, 中0.5cmの脱酸銅の角棒であり、電極間距離は10cmであった。0.01, 0.02, 0.03, 0.04 および 0.05 M  $\text{CuSO}_4$  にそれぞれ 1.85 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加して5種の電解液を用い、測定はすべて  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  で陰極下端から4cmの高さにおいて行なった。右図に干渉縞の一例を示す。



拡散層内の干渉縞のシフト

3. 結果 上記の電解液について陰極平均電流密度を測定し、その結果を  $\text{Nu}-(\text{Gr} \cdot \text{Sc})$  のプロットの形に整理し Wilke らの<sup>3)</sup> 実験結果との一致を確認した。次に干渉縞のシフトから見かけの屈折率分布を求め、光学的な補正を行なって右図に示す陰極近傍の屈折率分布を得た。同図には比較のため 1.85 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液の屈折率を点線で示した。この図から陰極限界電流密度における陰極表面の屈折率と 1.85 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液の屈折率の差は電解液本体の  $\text{CuSO}_4$  濃度の低下と共に減少することからわかる。この陰極表面の屈折率から  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の蓄積による濃度差  $\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  を求め、これを  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の完全解離を仮定した理論解析結果と比較して、両者の間にほぼ一致を見た。しかし本研究の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1.85 M においては  $\text{HSO}_4^-$  は約 30% しか解離せず、このことを考慮すると今後さらに検討が必要と思われる。



陰極拡散層内の屈折率分布

参考文献 1) A. Brenner, Proc. Am. Electroplater's Soc., 95 (1940); *ibid*, 28 (1941)  
2) Y. Awakura and Y. Kondo, J. Electrochem. Soc., 123, 1184 (1976)  
3) C.R. Wilke, M. Eisenberg, and C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc., 100, 513 (1953)

## C 220 垂直平板銅陰極における電流密度分布の測定

京都大学工学部 粟倉泰弘, 近藤良夫  
日本鋼管(株) 江畑 明

1. 目的 工業的な銅の電解精製は陰極限界電流密度以下で行われ、この電流密度の領域においても陰極近傍の物質移動過程の総括速度への寄与が考えられる。このような電流密度分布の研究には局所的な電流密度の直接測定が重要であるにもかかわらず、従来は電析物を水平方向に切断し量り、陰極平均電流密度の電極高さ依存性を測定するなどの方法が採用されてきた。本研究においてはLloyd<sup>1)</sup>の方法を用いて従来測定されなかった陰極限界電流密度以下の領域における垂直平板陰極の垂直方向の電流密度分布を測定した。さらに陰極濃度分極の電流密度分布への影響を検討するために種々の $H_2SO_4$ 濃度の $CuSO_4-H_2SO_4$ 水溶液を用いて測定を行ない、電流密度分布に関する理論的研究と対比して検討を行なった。

2. 方法 電流密度分布の測定は、主陰極板に垂直方向に埋めこんだ数個の微小電極に直列に接続した3.4~10Ωの固定抵抗両端の電位差をそれぞれ測定することによって行われた。主陰極は高さ16cm、巾5cm、厚さ0.8cmの銅板で、微小電極は全0.31mmの円筒形の電極を主陰極と同じ材料から加工して作製した。電極間距離は15cmで電極の支持には主陰極と同じ断面積をもつ矩形アクリル樹脂製の枠が用いられた。 $H_2SO_4$ 濃度1.85, 1.0, 0.1, 0.01および0Mの5種類の電解液について測定はすべて $25 \pm 0.1^\circ C$ で行われた。

3. 結果 測定に先立ち、種々の予備実験を行ない、微小電極回路に接続する固定抵抗によって生ずる微小電極と主陰極間の電位差は限界電流密度以下の電流密度においても無視できることを確認した。また水平方向の陰極電流密度分布を測定し、電解槽側壁から少なくとも1.45mm以上離れた位置では水平方向の電流密度は一定であることを確認した。さらに陰極上端から電解液表面までの距離を0.5cmにすれば陰極上端部への電気力線の集中をほぼ除去し得ることを示した。 $H_2SO_4$ 濃度1.85および1.0Mの電解液においては陰極平均電流密度の上昇に伴って陰極電流密度分布の陰極高さ依存性が増加し、限界電流密度付近においては陰極電流密度は陰極高さのほぼ $^{-1/4}$ 乗に比例する。このことは従来の理論および実験的研究結果とよく一致する。一方、 $H_2SO_4$ 濃度0.1, 0.01および0Mの電解液では、陰極平均電流密度は陰極限界電流密度の約 $1/2$ 以下の範囲では、陰極面垂直方向の電流分布は均一であり、陰極平均電流密度がそれ以上に増大すると、陰極高さに対する依存性が現われる。またこれらの低 $H_2SO_4$ 濃度の電解液では陰極限界電流と思われる電流密度においても陰極電流密度の陰極高さ依存性は $^{-1/4}$ 乗より小さいことが観察された。これは、これらの電解液の場合には、陰極限界電流密度付近で陰極面上部が限界電流に達しているため、陰極下部はなお限界電流以下であるためであると思われる。

参考文献 1) J.R. Lloyd, E.M. Sparrow, and E.R.G. Eckert, J. Electrochem. Soc., 119, 702 (1972)

1. 目的 静止電解液中におかれた垂直平板陰極の表面近傍では、拡散層と電解液本体との間の密度差によって陰極面に沿った上向き自然対流が生ずる。このような自然対流を伴う物質移動の解析に際しては、自然対流の速度分布と拡散層内の濃度分布を、それぞれ入次および $w$ 次の関数として仮定し、von Kármán-Pohlhausenの積分法が適用される。一方この自然対流の速度分布の測定に関してはIbl<sup>1)</sup>らおよび栗倉<sup>2)</sup>らの報告がある。本研究においては、0.1M CuSO<sub>4</sub>水溶液を用いて陰極近傍における自然対流の速度分布を測定し、またこれを栗倉らの0.6M CuSO<sub>4</sub>水溶液における測定結果と比較して速度分布に及ぼす電解液のCuSO<sub>4</sub>濃度の影響を検討した。

2. 方法 自然対流の速度分布の測定は、23±1°Cにおいて電解液中に懸濁させた直径約10 $\mu$ のコロホニウム粒子の動きをシネカメラで撮影することによって行なった。電解槽は内側寸法幅60mm、奥行6mm、高さ190mmで、光学的平行平面のガラス板を貼り合せた矩形容器を用いた。電極には長さ260mm、一辺5mmの脱酸銅角棒を用い、極間距離は50mmとした。電解液には0.1M CuSO<sub>4</sub>水溶液を用い、陰極平均電流密度としては陰極表面で電流密度分布が均一と考えられる0.5, 1, 3および4 mA/cm<sup>2</sup>の4水準を選び、陰極下端からの距離2.5, 7, および11 cmの位置において測定を行なった。

3. 結果 von Kármán-Pohlhausenの積分法によって得られる解は次のような無次元式に整理される。<sup>1), 2)</sup>

$$u_m x / D = A (Sc \cdot Gr^*)^{2/5}$$

$$z / x = E (Sc \cdot Gr^*)^{-1/5}$$

ただし $u_m$ : 最大速度,  $z$ : 最大速度の位置,  $x$ : 陰極下端からの距離,  $D$ : CuSO<sub>4</sub>の拡散係数,  $Sc$ : シュミット数,  $Gr^*$ : 修正グラスホフ数,  $A, E$ : 速度分布および濃度分布式に含まれるパラメータによって決まる定数である。測定された $u_m$ および $z$ を上式に従って整理し、Iblおよび栗倉の結果と比較した。電解液のCuSO<sub>4</sub>濃度の変化によって生ずる $u_m$ および $z$ の系統的な偏りはそれぞれ $A$ および $E$ の値の変化として現われる。 $z$ について本研究で得られた $E=1.46$ の値は、Iblおよび栗倉らの値と比較して測定誤差の範囲内でよく一致した。一方 $u_m$ については、Iblの1.04, 栗倉の1.09と比べて若干小さい $A=0.81$ が得られた。これはCuSO<sub>4</sub>濃度による液の物性定数の変化から予想されるのとはむしろ逆の傾向である。そこで $A=0.81$ の値に合致するように、分布関数を特徴づけるパラメータを決定したところ、Iblらより20ないし30%大きい $\eta$  ( $z$ に対する拡散層厚さの比)の値が得られた。このことから、電解液のCuSO<sub>4</sub>濃度の変化は、その物性定数のみならず、速度および濃度の分布関数に含まれるパラメータにも影響を与えることが推測される。

#### 参考文献

- 1) N. Ibl and R. H. Müller, J. Electrochem., 105, 346 (1958)
- 2) Y. Awakura, Y. Takenaka and Y. Kondo, Electrochimica Acta, 21, 789 (1976)

## 1) 目的

電極反応機構を論じるためには、溶液中に存在するイオン、コンプレックスあるいは化学種の確認、構造の決定および反応生成物の定量分析が重要であり、水溶液系ではレーザーラマンスペクトル法が有用である。講演者は水溶液中に酸化状態の異なるイオンが共存する場合の各種イオンの分析方法を確立し、本手法を電気化学の分野へ適用することを目的としている。ここでは、クロレートセルの電極反応およびクロレートのカソード還元反応を解明するための第一歩として、各種イオンの同時分析を可能にするため、主として、 $\text{ClO}_3^- - \text{ClO}_2^-$ 系水溶液中に共存する両イオンの検量線を作成し、系統的な検討を加えた。

また、 $\text{ClO}_3^- - \text{ClO}^-$ 系水溶液についても検討した。

## 2) 方法

試料として、塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウム(半井化学特級)をそのまま使用し、蒸留水に所定量の試薬を溶かして種々の濃度比の共存溶液を調製し、室温(約 $25^\circ\text{C}$ )にてラマンスペクトルを求めた。得られたスペクトルのバンドの強度比より検量線を作成し、検量線におよぼす種々の因子の影響を検討した。なお、分光分析計として、日本電子社製レーザーラマン分光光度計(JRS-S1型)を、光源として、アルゴンイオンレーザー2W( $4880\text{\AA}$ )を用いた。

## 3) 結果

(1)  $\text{ClO}_3^- - \text{ClO}_2^-$ 系水溶液においては、おのおのの対称性伸縮振動に帰属されるバンドの強度で比較すると再現性がよく、 $\text{ClO}_3^-$ のものとしては $923\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{ClO}_2^-$ については $786\text{ cm}^{-1}$ のバンドを使用すればよいことがわかった。また、強度比は約40分以内では一定であり、したがって測定中における反応は起こっておらず、液温に関しては、レーザー照射による液温上昇に基因する影響は無視できることがわかった。

(2) 検量線は、 $\text{ClO}_3^-$ については0.5 M以上、 $\text{ClO}_2^-$ については0.25 M以上の水溶液を標準溶液として作成することが望ましい。

(3) 検量線は、濃度比に対するバンドの面積比よりもむしろ、バンドの高さの比をとる方がよい。

(4)  $\text{ClO}_3^- - \text{ClO}^-$ 系水溶液においても、おのおのの対称性伸縮振動に帰属されるバンドの強度で比較するとよく、 $\text{ClO}_3^-$ のものとしては $923\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{ClO}^-$ については $713\text{ cm}^{-1}$ のバンドを使用すればよいことがわかった。

(5) 本手法で作成した検量線は、クロレートセルの電極反応およびクロレートの還元反応に応用できるものとおもわれる。



# C 301 食塩-硫酸ソーダ混合電解液の電解加工特性

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. 電解加工用電解液として比較的安価で取り扱いやすい NaCl は Stray Cutting が生じやすい欠点がある。これは電解中材料表面にアノード皮膜がほとんど生成しないためであるといわれている。陰イオンとして  $SO_4^{2-}$  は  $Cl^-$  よりアノード皮膜を生じやすく、ニッケル含量の大きい鉄鋼材料には電流効率も高く比較的加工精度もよいとされている。そこで  $SO_4^{2-}$  イオンを持つ電解液として非常に安価で取り扱いやすい  $Na_2SO_4$  を使い、Stray Cutting があるが電流効率が高いという長所を持つ NaCl を加えた電解液を使用し各種ニッケル系合金を用いて、加工を行いその加工性能を比較した。

2. 実験は小型電解槽を用いて行った。加工材料は SNC2, SUS304, SUS316, SUS310, Inconel 718 鋼を前処理した後使用した。電解液は 10wt%, 20wt% の NaCl- $Na_2SO_4$  混合溶液 9 種類およびそれぞれ単独電解液を用いて行った。電解液の電導度は電導度測定装置により実測した。電解液は小型循環ポンプにより 2L の電解液槽より循環使用した。電解は約 1507-ローン一定で行った。電流効率は加工後の試料の重量減少から求めた。加工後の材料の表面形状は万能表面形状測定機により平均粗さおよび加工形状を測定した。

3. 混合電解液 10wt%, 20wt% の溶液の電流効率の差はほとんどなく、NaCl,  $NaNO_3$ , NaCl と変らぬ値を示した。  $Na_2SO_4$  単独溶液では Fig 1 に示すごとく、鉄の含有量の多い SNC2, SUS304, SUS316, SUS310 の電流効率は 40% 以下であった。特に SNC2 では約 10% と非常に低かった。それに混合比

8( $Na_2SO_4$ ):2(NaCl) まで  $Na_2SO_4$  を混入しても電流効率は高い値を示した。それぞれの混合電解液について、ニッケル含有量が 8~20% の試料表面粗さは  $0.5\mu$  以下で光沢あるものであすが、それ以外の Inconel 718, SNC2 の表面粗さは  $1\mu \sim 6\mu$  とあらかった。ほとんどの材料に対して、加工の周辺部分の方が加工表面の中央部分より粗い事が認められた。これは選把溶出領域での迷走電流によるものであろう。ニッケル含有量が 8~20% の材料に対しては、 $Na_2SO_4$  と  $Na_2SO_4+NaCl$  との比が 40~60% の範囲の溶液は、粗さ、電流効率、エッジの角度の点で  $NaNO_3$ , NaClO<sub>3</sub> とほとんど変らぬ性能を示した。

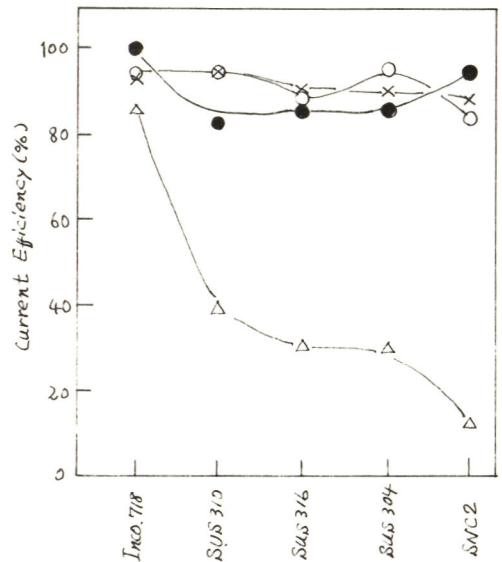


Fig 1. Relationship between Current Eff. vs. steels  
 ○: NaCl ●: NaClO<sub>3</sub> ×: NaNO<sub>3</sub> △: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

# C 302 電解加工における電流分布

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. 電解加工で電流分布はアノード面上に分布するため、*stray cutting* が生じ、それは電解液によって異なる。例えば  $\text{NaCl}$  では事実上電解中アノード皮膜を生じないため電流分布は極間距離のみによって決定される。電流効率 $\eta$ は100%となり *stray cutting* が大となる。 $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$  では電解初期に電極から比較的に低い電流密度域でアノード皮膜が生成し、保護膜として作用するため *stray cutting* が少ないと考えられている。このため電極近傍の電位、電流分布を測定することは工具電極の製作、加工形状の決定を行う場合、非常に重要である。皮膜が生成する場合の二次電流分布を求めることは非常に困難であるため皮膜の抵抗成分のみが加工に影響を及ぼしていると考えアナコンペーバーで電流分布を求め加工形状と比較検討を行った。

2. 実験は次の4段階に分けて行った。

i). セルを用いた実際の電解加工：セルはアナコンペーバーに相似しおおよそに考案した。加工材料はSS41を用い、陰極としては  $0.5 \times 10 \text{ mm}$  の平板電極を用いた。電解液は  $2 \text{ mol/l}$  の  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$  を用い循環ポンプにより循環使用した。極間距離は  $1.0, 0.5, 0.3 \text{ mm}$  とした。電流は  $7 \text{ a}$ ,  $4 \text{ a}$ ,  $1 \text{ a}$  として行った。

ii)  $\text{SQ} \times \text{-}$  ターによる皮膜抵抗の測定：電解加工後試料表面に生成した酸化物皮膜の抵抗は、山崎式  $\text{SQ} \times \text{-}$  ター型を使用し、表面の接触抵抗を求めた。

iii) 加工表面形状の測定：電解後の試料の表面形状は小坂製作所 SE-3A型 万能表面形状測定機により測定した。

iv) アナコンペーバーによる電流分布の測定：電流分布はアナコンペーバーを ii) で求めた皮膜抵抗を考慮し電解槽と相似形に切り取り測定した。

3. 加工実験から均一加工性を算出すると、 $\text{NaCl}$  が最も高く、 $\text{NaNO}_3$  と  $\text{NaClO}_3$  は非常に低い値となる。また両者の差はそれほど認められなかった。このことは加工精度に關し、 $\text{NaCl}$  が最も悪く、 $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$  は良いことを意味する。この違いは、 $\text{NaCl}$  では加工形状は極間距離のみに依存し、 $\text{NaNO}_3$  および  $\text{NaClO}_3$  は極間距離にそれほど依存してはいなかったことより、 $\text{NaNO}_3$  と  $\text{NaClO}_3$  は低電流密度域で加工外周部で生成する酸化物皮膜の抵抗値が大きき影響をおよぼしていることがことが解った。この酸化物の抵抗値が大ききほど電流分布が集中、制限されて、*stray cutting* が生じず、加工精度が高くなる。これは酸化物皮膜の抵抗値を考慮して作ったアナコンペーバーの実験より得られた電流分布と加工形状が良く一致したことからいえる。

## C 303 光感光性樹脂を用いた電解加工について

姫路工業大学 杉江 他曹宏, 藤井 知  
京都大学工学部 吉沢 四郎, 山川 宏二

1. 電解加工用電解液として使用されている  $\text{NaNO}_3$  は低電流密度域で生成する酸化皮膜のため非加工面が保護され寸法精度が良い。そこで現在 微細加工用ホトレジストに用いられているフォトレジストを使用し 非加工面に塗布することにより  $\text{NaCl}$  溶液で見られる *Stray Cutting* をなくし  $\text{NaCl}$  溶液の寸法精度を高めることを目的とし、各種ホトレジストの塗布条件を静止電極で加工することにより最適条件を求めた。その条件下、可動電極により穴加工を行い  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$  溶液で穴加工を行った時の加工形状とを比較検討した。  
2. 加工材料としては 静止電極の場合は SS41 の軟鋼板で  $2 \times 20 \times 50$  を用い、可動電極では  $10 \times 20 \times 50$  のものを 2 枚貼り合わせた材料を用い、加工形状の測定が容易になるように中心部を加工した。工具電極は外径  $9.9\text{mm}$  内径  $7.0\text{mm}$  のステンレスパイプを用い、静止および可動電極とした。使用したホトレジストはポジ型として OFPR (東京応化製), ネガ型としては KTFR, KMER (コダック社製), EPPR, TPR (東京応化製) および PVA またはカゼインと重クロム酸アンモニウムを種々の割合で混合したものを用いた。塗布は回転塗布機により種々の回転数で塗布し、膜厚を種々変化させた。露光はコンタクト露光法により紫外線照射装置で露光した。その後 所定の処理をして、材料表面に焼付けた。電解液は  $2\text{mol/l}$  の  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  および  $\text{NaClO}_3$  を用い、5 $\text{l}$  の電解液槽よりポンプで循環使用した。可動電極はシンロナスモーターにより定速進入させた。加工後の試料の表面粗さは表面形状測定機により平均粗さを測定した。加工形状は 静止電極の場合加工中央部よりクリスタルカッターで切断し、拡大投影機により寸法精度とエッジの精度を得た。可動電極の場合では貼り合わせた 2 枚の試料の片側半分を前と同様にして測定した。  
3. 予備実験として、各種ホトレジストの最適塗布条件を求めた。この条件下で、以後の実験は全て行った。ホトレジストを試料全面に塗布し、耐電圧特性を調べた。これによると EPPR および PVA またはカゼインと重クロム酸アンモニウムを混合したものは、ピンホールおよび膜のはくりが起り、耐圧性は悪く、TPR, OFPR は良い結果を示した。静止電極による実験では、耐圧性の悪い皮膜ほど加工外周部のはくり、およびピンホールが現れやすかった。しかし  $\text{NaCl}$  単独で行った場合より、良い結果が得られた。以後耐電圧性のよい皮膜についてのみ、可動電極で穴あり加工を行った。これについての加工精度を検討すると、寸法精度およびエッジ精度は  $\text{NaCl}$  単独のものより非常に秀れ、 $\text{NaNO}_3$  と変らないが、それよりも秀れていた。粗さは  $\text{NaClO}_3$  および  $\text{NaNO}_3$  単独のものが秀れていた。ホトレジストを塗布したものは  $\text{NaCl}$  単独の場合と変わらなかった。

# C 304 カセイソーダ製造用イオン交換膜の特性

旭硝子(株) 小田吉男, 浅輪達郎, 浮橋 寛

旭硝子社では、経済的に苛性ソーダを電解製造できるイオン交換膜を開発した。本イオン交換膜は、耐塩素性、耐アルカリ性に優れ、寸法安定性もよく、優れた電解性能を示す。本イオン交換膜の電気化学的特性について報告する。

イオン交換容量 (AR), 含水量 (WR) および 膜内固定イオン濃度 (Aw) 本イオン交換膜は、高いイオン交換容量をもち、しかも低膨潤性で含水量が低く、従って膜内固定イオン濃度が高い特長を有する。図1に、膜内固定イオン濃度を示す。図中で傾斜する直線は一定の Aw と示す。

膜電位 膜の両側に濃度の異なる苛性ソーダ溶液を置いたときに発生する膜電位は、イオン選択透過性を表わす一つの尺度として簡便に測定できる。測定には以下の系を用いた。



4m NaOH / 16m NaOH, 25°C で測定した A 膜の膜電位は、-59 mV で、理論膜電位の計算値は -101 mV であった。

電流効率 ⊕, 4N NaCl / 膜 / NaOH(C), ⊖ の系において電解することにより求めた Na<sup>+</sup>イオンに対する電流効率は、図2に示すように、40% NaOH 溶液を得る場合でも 90% 以上の値を示す。一方、膜の透水量は、2.2 ~ 2.6 mole / F であった。

比電導度 膜の比電導度の外液濃度依存性を図3に示す。海水濃縮用膜などが低濃度域で示す濃度依存性と反対の関係にあり、また膜中のイオンの電導に要する見掛けの活性化エネルギーは NaOH 溶液中におけるよりも高い値 (約 20 Kcal/mole, A 膜, 40% NaOH) を示す。

実効抵抗 ⊕, 4N NaCl / 膜 / NaOH(C), ⊖ の系における膜の実効抵抗の測定値を図4に示す。NaOH 濃度上昇とともに上昇する傾向は、図3の関係と関連している。電流密度を増すと、実効抵抗は低下する傾向を示す。

拡散 NaCl, NaOH は濃度差に従って膜を透過、拡散する。本膜の Aw は高いので、これらの拡散速度は小さい。40% NaOH 溶液を得る際に含有されてくる NaCl は 10ppm 程度である。

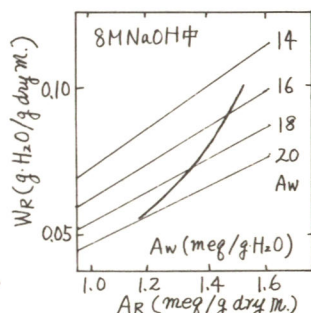


図1 膜内固定イオン濃度

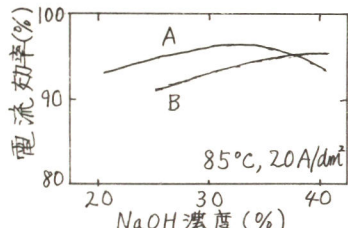


図2 電流効率

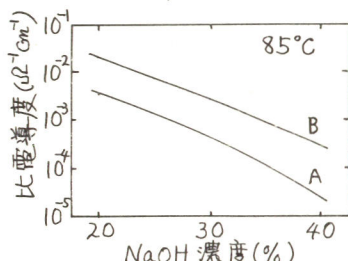


図3 比電導度

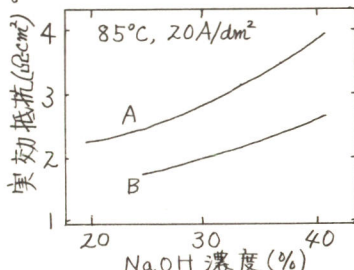


図4 実効抵抗

陽極塩素電流効率に影響する諸因子の実験的検討(I)  
 塩水のpHと活性塩素濃度の影響

東京電気化学工業(株) 大江一英, 齊藤俊次郎  
 横浜国立大学工学部 高橋正雄

1. 隔膜法・イオン交換膜法ソーダ電解と金属電極で行う場合の問題点であるアノード塩素中への酸素ガスの混入について、電極材料側の因子とともに重要な溶液側の因子であるpH緩衝能に関係する塩水中の活性塩素濃度との関係を実験的に明らかにした。

2. テフロン塗隔膜を備えた小型な型隔膜槽を用いて電解を行い、アノードガスはガスマトリクスによりCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>を分離定量した。5M NaCl, 60°C, 電流密度20A/dm<sup>2</sup>の電解条件で、図1に示すように陰・陽両極液は別々に分解率1~2%になるように定量ポンプで送り込み、陽極液は活性塩素濃度とpHを所定の値になるように調整して供給し、供給塩水と戻り塩水の活性塩素濃度とpHをガス分析の前後に測定した。試験アノードは5×5cmのTiラ基板に熱分解法で1) RuO<sub>2</sub>, 2) RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 3) PdOをコーティングしたる種類である。

3. 塩素飽和した塩水(5M NaCl, 60°C)中の[Cl<sub>2</sub>(aq)+Cl<sub>3</sub>(aq)]は約8mM/lであり、NaOHを添加してCl<sub>2</sub>(g)飽和を行い、[Cl<sub>2</sub>+Cl<sub>3</sub>]+[HClO](活性塩素濃度)を50mM/lまで変化させた。この場合に $-\log[HClO] = p[HClO]$ として  $p[HClO] = -pH + a$  の関係がみられ  $\{aH^+ \cdot aCl^- \cdot aHClO / aCl_2\} = K$  の平衡が  $aCl^-$  と  $aCl_2$  を一定として成立していることを示し、aは約5.6となった。

図2は陽極液入り塩水の活性塩素濃度とアノード塩素ガス中の酸素濃度(vol%)の関係を示している。RuO<sub>2</sub>系電極では塩水の活性塩素濃度の増大に比例してほぼ1次に酸素濃度は増加するがPdO系電極では増加が小さい。活性塩素濃度20~50mMの隔膜法・イオン交換膜法の操業条件に近いところアノード塩素ガス中の酸素濃度は塩水中の活性塩素濃度に応じて増加するとともに電極材料の選択で制御できることを示している。PdO系電極はRuO<sub>2</sub>系の約1/10、現在実用されている電極の特性に近いRuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系の約1/5の酸素濃度となっている。RuO<sub>2</sub>電極はO<sub>2</sub>発生反応の交換電流密度(i<sub>0</sub>)が大きく(過電圧η<sub>O<sub>2</sub></sub>は小さく)、O<sub>2</sub>発生による電極表面のpH低下でO<sub>2</sub>発生反応は抑制されている。塩水中の活性塩素濃度の増大は塩水にpH緩衝能を賦与してこの抑制を解くことになる。i<sub>0</sub>が小さい(η<sub>O<sub>2</sub></sub>が大きい)PdO電極はpH4前後の塩水では緩衝能に関係なくO<sub>2</sub>発生は抑制されるので、低酸素濃度の塩素ガスが得られる。

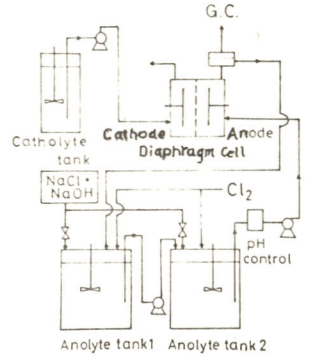


図1

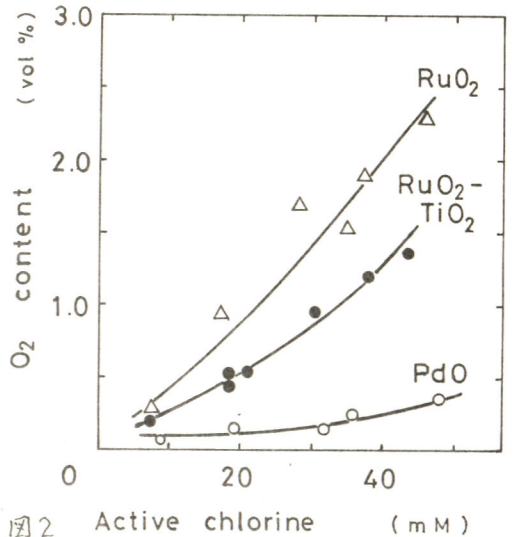


図2 Active chlorine (mM)

京都大学工学部 吉沢 四郎  
 日立造船(株) 長屋 喜一

京都大学教養部 伊藤 靖彦  
 日本曹達(株) 蓮尾 任志

1. 目的 高純度金属ナトリウムは原子炉、ヒートパイプ等の熱媒体や、その他多くの新しい需要が期待されるが、従来の製造法では純度、エネルギーの観点から満足できるものとは言い難い。そこで、ナトリウムイオン導電性であるβ-アルミナを隔膜として用い、溶融水酸化ナトリウムから低エネルギーで、高純度金属ナトリウムの製造を試みた。

2. 方法 図-1に電解槽の概略を示す。1φNi線を陽極とし、日本特殊陶業(株)製β-アルミナを隔膜として用い、その内部に金属ナトリウムを貯めて陰極とし、Mo線を陰極リードに用いた。陰極室には常時高純度Arガスを流し、ナトリウムの酸化を防止した。水酸化ナトリウムは試薬特級を用い、電解中適宜投入した。温度を350℃に保持し、0~20 A/dm<sup>2</sup> (隔膜基準)で電解した。また、カレントインターラプター法で、分極特性を測定した。生成した金属ナトリウムは、パイレックスガラス管で吸引採取した。

3. 結果 図-2に電流密度0~20 A/dm<sup>2</sup>の時の分極特性を、図-3に電流密度12.5 A/dm<sup>2</sup>で電解した時の電解電圧の経時変化を示す。分極特性は殆んどIR成分のみを示し、また電解電圧は低く且安定しているという満足すべき結果を得た。

生成した金属ナトリウムは非常にきれいであり、生成重量から電流効率を算出すると、殆んど100%であった。

また、従来β-アルミナの水に対する耐性が懸念されていたが、電解後β-アルミナを洗浄してSEMで観察したところ、陽極液側の表面組織には何ら異状が見られず、溶融水酸化ナトリウムや水蒸気に対して充分耐え得ることが判明した。

以上のことから、β-アルミナ隔膜を用いて溶融水酸化ナトリウムを電解すれば、低電圧で、且つ従来法では考えられなかった殆んど100%という高電流効率で、高純度金属ナトリウムを製造することが充分可能であると言える。

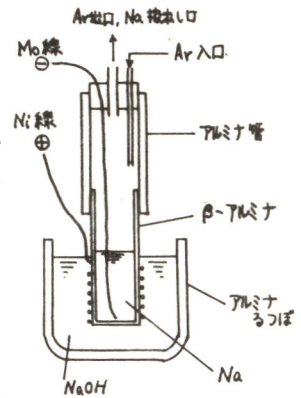


図-1 電解槽概略

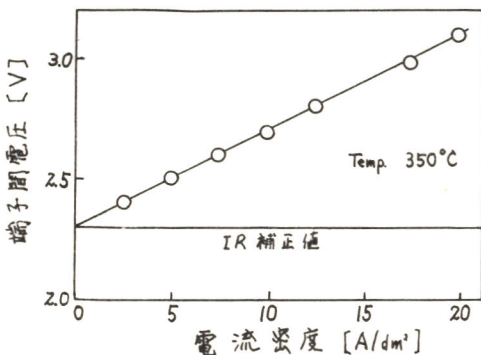


図-2 分極特性

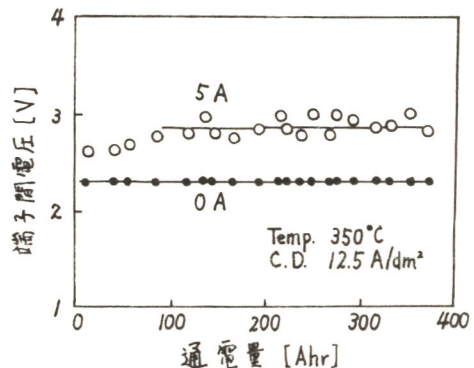


図-3 電解槽電圧

C 307  $\beta$ -アルミナ隔膜を用いた溶融塩電解による金属ナトリウムの製造方法の特長と問題点

京都大学工学部 吉沢 四郎 京都大学教養部 伊藤 靖彦  
 日立造船(株) 長屋 喜一 日本曹達(株) 蓮尾 任志

1. 目的 前報と同じ考え方で、食塩含有混合溶融塩をナトリウムイオン導電性の $\beta$ -アルミナを隔膜として電気分解し金属ナトリウムの製造を行なった。前報の水酸化ナトリウムからの製造も含め、省エネルギーの立場から従来の製造法との比較を行なった。

2. 方法 日本特殊陶業(株)製の $37\phi \times 150\text{mm}$ の円筒状 $\beta$ -アルミナを隔膜とし、 $\text{NaCl-ZnCl}_2$ (40:60,モル比)の混合溶融塩を陽極液とし、 $10\phi\text{mm}$ の黒鉛棒を隔膜をとり囲むように6本を配置して陽極とした。隔膜内部にはArガスを流し、Mo線でリードをとって金属ナトリウムを陰極とした。電解槽は $350^\circ\text{C}$ に保ち、時々陽極液に $\text{NaCl}$ を追加する一方パイレックスガラス管で金属ナトリウムを吸引採取し、 $0\sim 20\text{A}/\text{dm}^2$ (隔膜基準)の電流密度で電解した。また、カレントインターラプター法で分極特性を観察した。

3. 結果 図1に通電量と電解槽電圧の関係の1例を示す。この図からも、電解槽電圧の経時変化は認められず、分極特性も純粋なIR成分のみが観察された。隔膜基準の電流密度 $I$ と電解槽電圧 $V$ の関係は次式になる。

$$V = 3.8 + 0.15I \quad (I: \text{A}/\text{dm}^2)$$

採取した金属ナトリウムの量は通電量に相当する量であり、また、別に行なった $\text{C}/\text{NaCl-ZnCl}_2/\beta\text{-アルミナ}/\text{LiCl-LiOH}/\text{Ni}$ なる電解により陰極液中の $\text{Na}$ イオン量から求めた隔膜の $\text{Na}$ イオンの輸率が1であることから、この電解の電流効率は100%であることがわかった。

表1に隔膜基準で $20\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解する場合を例に、従来の製造法との比較を示す。

表1. 金属ナトリウム製造法の比較

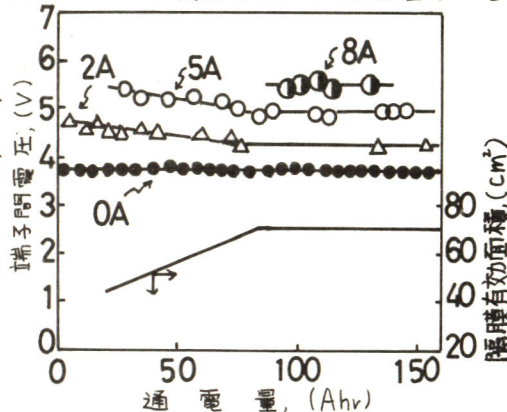


図1. 電解槽電圧

	Castner法 <sup>1)</sup>	Downs法 <sup>1)</sup>	アマルガム電解法 <sup>1)</sup>	$\beta$ -アルミナ $\text{NaOH}$ 電解	$\beta$ -アルミナ $\text{NaCl}$ 電解
電解温度 ( $^\circ\text{C}$ )	320~330	570~600	220~240	330~350	330~350
電解電圧 (Volt)	4.5~5.0	5.7~6.0	2.5~3.0	3.0~3.1	4.7~5.0(目標)
電流効率 (%)	37~40	75~85	96~98	100	100
電力原単位 ( $\text{kwh}/\text{t}$ )	22,000*	13,000~ 14,000	11,000*	7,800~* 8,000	5,500~ 5,800
原料塩原単位 ( $\text{t}/\text{t}$ )	3.0	3.1	2.7	2.6	2.6
電極の消費	少い	非常に大きい	ほとんどない	ほとんどない	少い
電解槽の腐食	少い	大きい	ほとんどない	少い	少い
操業環境	中	悪い	良い	良い	良い

1) 三浦正道, 電気化学協会関西支部“第5回電気化学セミナー”テキストP.47(48.7)

\*: 才1電解槽の分を含む値.

\*: D法の電力原単位 $2,500\text{kwh}/\text{t-NaOH}$ を使用.

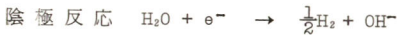
β-アルミナ隔膜を使用した塩化ナトリウム-塩化亜鉛混合溶融塩からの水酸化ナトリウム電解製造法について

京都大学工学部 吉沢 四郎  
 鐘淵化学(株) 齋木 幸治

京都大学教養部 伊藤 靖彦  
 日本特殊陶業(株) 飯島 繁

1. 目的

我々は、Na<sup>+</sup> 選択透過性をもつ βアルミナを隔膜とし、食塩・塩化亜鉛混合溶融塩の電解によるか性ソーダの製造法を提案してきた。



本法の工業化を目的として、連続電解試験を行なつた。

2. 方法

塩化亜鉛は和光試薬特級を使用した。電解試験は、図1の装置を使用した。水蒸気発生器と電解槽は、それぞれマントルヒーターと電気炉により温度制御した。

βアルミナは日本特殊陶業製で、外径 37 mm のルツボ状のものを使用した。端子間オーム損は、カレントインターラプト法で測定した。か性ソーダ中の不純物の分析は J I S - K - 1200 - 1968、又は原子吸光法によつた。

3. 結果

(1) 電流電圧特性

図2に電極配置の1例と、その場合における電流電圧特性曲線を示す。更に、電極配置の改善と 50℃ 程度の系の昇温によつて端子間抵抗を大巾に低下することができる。

(2) 端子間電圧の経時変化

本要旨集草稿時まで、約 20 日間の連続試験を行なつてはいるが、端子間電圧の増大は全く認められなかつた。この間、食塩としては試薬特級を使用し、温度は 350℃ であつた。全通電量は 230 AH (8.6F) であつた。また、停電により、系の温度が室温まで下るといふトラブルがあつたが、再加熱後、端子間電圧に異常は認められなかつた。

(3) か性ソーダの電流効率と品質

本実験条件下では 95 ~ 97% (w/w) 濃度のか性ソーダが予期どおり、ほぼ定量的に得られた。不純物については、NaCl、NaClO<sub>3</sub>、Zn、Ni、K、Al 等について分析したが、水銀法か性ソーダに比較して、いずれも満足のゆくものであつた。

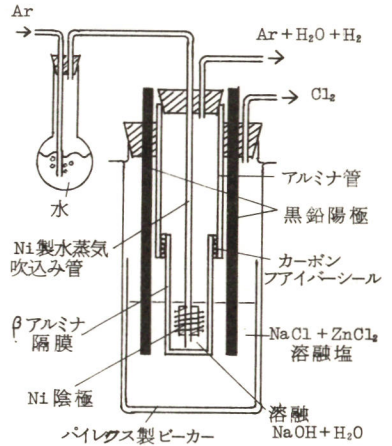


図 1. 実験装置

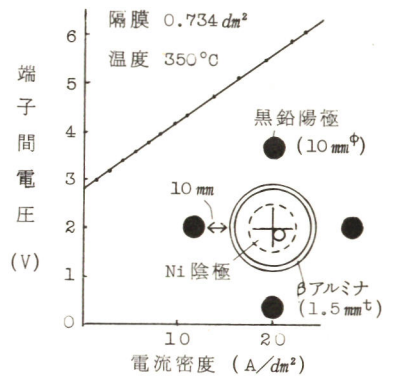


図 2. 電流電圧特性曲線



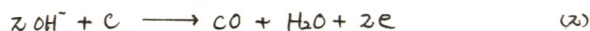
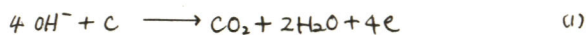
# C 309 熔融塩化物電解用黒鉛陽極に関する研究

京都大学工学部 吉沢四郎 京都大学教養部 伊藤靖考  
 京都大学工学部 松永守央 小藤田 洋成

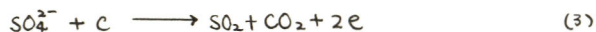
**1. 目的** 熔融塩化物の電解において、炭素陽極の消耗は、発生塩素ガス中への不純物の混入、電流効率の低下、極間距離の変化等、様々な悪影響をもたらす。本研究では、炭素陽極の消耗反応と、電解浴中の不純物濃度及び電流密度との関係について報告する。

**2. 方法** 電解浴には HCl ガスにより脱水処理した NaCl-ZnCl<sub>2</sub> 共融混合物を用い、これに不純物として、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH を必要に応じて加えた。試験極にはグラファイト(G.P.) と、グラッシ-カーボン(G.C.) を用い、対極は液体すず-鉛合金とした。発生ガス中の CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> の分析には、ガスクロマトグラフィーと、ヨードメトリーを用いた。

**3. 結果及び考察** 上述のように処理した電解浴を用いて、種々の電流密度(10~20A/dm<sup>2</sup>) における陽極発生ガスの組成を調べた結果、CO<sub>2</sub> 約3%, CO 約0.2%, O<sub>2</sub> 約0.1% の値を得た。これは脱水処理後も電解浴中に水が残存する事を示す。炭素陽極上の水酸基の放電反応は



と考えられ、主に(1)の反応が進行している事が予想される。なお、CO<sub>2</sub>の発生量が比較的大きな値となったのは、電流密度が小さい為と思われる、100A/dm<sup>2</sup>程度ではかなり小さくなる事が期待される。更にこの放電反応に相当する電位を決定する為、電位走査法により検討した結果、塩素発生に相当する電位より卑な電位で反応が起こっている事が判明したが、明確にその電位を決定する事は出来なかった。一方、定電流電解で電極の消耗を観察した結果、G.P.では脱落による消耗が激しく、G.C.は表面が粗くなる程度であった。これはG.P.がG.C.に比較して多孔質である事に起因し、脱落防止の為には均一な材料が好ましいと考えられる。更にこの水の影響を定量的に検討する為、ほぼ完全に脱水可能と思われるLiCl-KCl共融混合物にOH<sup>-</sup>を添加した系についても研究中であり、その結果も合わせて報告する予定である。また、原塩中には不純物として硫酸根が含まれる事が知られている為、上述の電解浴にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を4%添加し、電流密度10~20A/dm<sup>2</sup>における陽極発生ガスを調べた結果、CO<sub>2</sub>約7%, CO約0.1%, O<sub>2</sub>約0.05%という値を得た。この結果はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在しない系と比較して、CO<sub>2</sub>の発生量が増加する事を示し、これは次の反応に従うSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の放電によるものと考えられる。



その為、現在発生するSO<sub>2</sub>の定量を検討しており、この結果も合わせて報告する予定である。また、電位走査法によって、この放電反応は塩素発生の始まる電位に比べて、より卑な電位で起こる事が判明した。

以上の事を更に詳細に検討して、炭素陽極の消耗反応と、電解浴中の不純物濃度及び電流密度を定量的に関係づけて、報告する予定である。

# C 310 溶融塩電解用隔膜としての $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の特性について

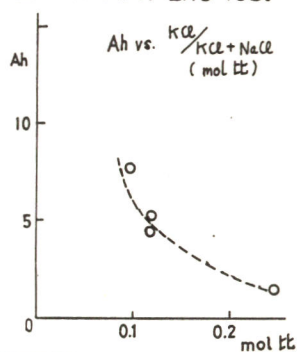
京都大学工学部 吉沢 四郎 京都大学教養部 伊藤 靖彦  
 鐘淵化学(株) 斎木 幸治 日本特殊陶業(株) 飯島 繁

1. 目的  $\beta$ -アルミナを用いる苛性ソーダ、金属ナトリウムの製造方法は、前報の如く、電圧収支、電流効率に於いて、大きなメリットが期待できる。従ってここに用いられる $\beta$ -アルミナの特性、特にその抵抗値及び寿命に影響を与えると考えられる因子について、検討を加えた。

2. 方法  $\beta$ -アルミナの抵抗値、寿命に影響を与える因子として、(i)溶融水酸化物( $\text{NaOH}$ ) (ii)高温水蒸気 (iii)溶融塩化物( $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) (iv)キイオンを中心にしてテストを行なった。(i), (ii), (iii)は、前報の様な電解テストからサンプリングして、電解中の抵抗値のaging, ナイオン輸率(電流効率)、電解テスト後の $\beta$ -アルミナのSEM観察、XMA測定のチェックを行なった。また(iv)については、 $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}/\beta\text{-アルミナ}/\text{NaCl-ZnCl}_2$ の系で $\text{KCl}$ の濃度をかえて、 $\beta$ -アルミナの抵抗値の変化、寿命(クラック発生までの時間)を測定し、更にXMAにて $\beta$ -アルミナ中の $\text{K}$ の分布を調べた。

3 結果  $\beta$ -アルミナでは、 $\text{Na}$ イオンと、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O}^+)$  あるいはI, II価の金属イオンとの間で置換反応が容易に起こると言われているが、前報の如く、 $\text{NaOH}/\beta\text{-アルミナ}/\text{Na}$ の系、 $\text{NaCl-ZnCl}_2/\beta\text{-アルミナ}/\text{Na}$ の系、 $\text{NaCl-ZnCl}_2/\beta\text{-アルミナ}/\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}$ の系のいずれも、抵抗値の変化がなく、電流効率も100%であった。従って、溶融水酸化物、高温水蒸気、溶融塩化物は、 $\beta$ -アルミナの抵抗値及び輸率(ナイオン輸率=1)に影響を与えないことがわかった。又、 $\beta$ -アルミナのSEM観察、XMA測定の結果でも、一部 $\beta$ -アルミナの表面に $\text{Zn}$ の付着を認めただけで、 $\beta$ -アルミナ内への $\text{Zn}$ の侵入はなく、 $\beta$ -アルミナ結晶の破壊も観察されなかった。

図1.  $\beta$ -アルミナLife Test

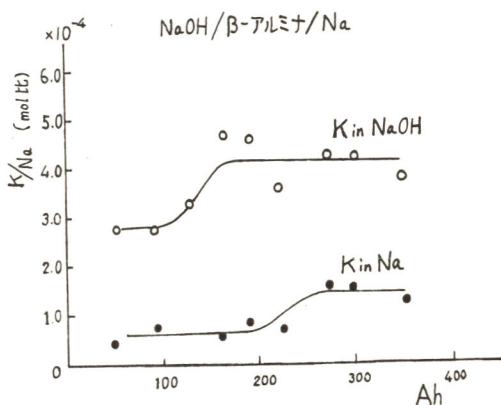


一方キイオンの影響については、図1の様に、キイオン濃度と $\beta$ -アルミナの寿命に相関があり、 $\beta$ -アルミナの抵抗も2~10倍になることがわかった。XMAで調べた処、 $\beta$ -アルミナ内に $\text{K}$ の濃度勾配を生じており、これが原因と思われる。

しかし、 $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ 中の不純物程度の $\text{K}$ 濃度では、 $\beta$ -アルミナ内に $\text{K}$ の濃度勾配をつくらず、 $\text{K}$ が $\beta$ -アルミナ内を通過してゐる。(図2参照)

従って、実際の電解においては、 $\text{K}$ の分離ほどきはないが、 $\beta$ -アルミナの抵抗値、寿命には、ほとんど影響がないと考えられる。

図2.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}$ 中の $\text{K}$ 濃度



# C 311 工業電解における電流-槽電圧の直線近似と省電力化の指標

東京大学生産研 増子 昇  
 横浜国立大学工学部 高橋 正雄

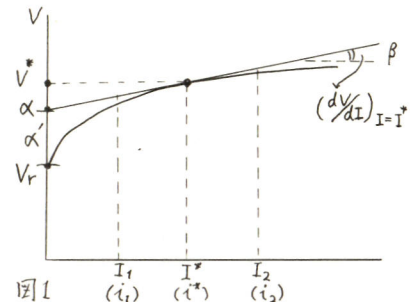
電気化学リアクター(電解槽・電池)のレト(電流)~駆動力(電圧)のV~I関係は図1のように(dV/dI)がIの増大で減少する非線型特性となる。しかし、操業電流(密度)の変化範囲はI<sub>1</sub>~I<sub>2</sub>と大きくはないので直線近似が行われる。電極の単位面積当りの分極抵抗をR<sub>p</sub>(Ωcm<sup>2</sup>)、表面積をS(cm<sup>2</sup>)とし、アノード・カソードについてA, Cの添字をつけ、溶液抵抗をR<sub>sol</sub>(Ω)、理論電圧をV<sub>r</sub>、電流をI(A)、電流密度をi<sub>A</sub>=(I/S<sub>A</sub>)、i<sub>C</sub>=(I/S<sub>C</sub>)とすればセル電圧Vは V = V<sub>r</sub> + (I/S<sub>A</sub>)R<sub>pA</sub> + (I/S<sub>C</sub>)R<sub>pC</sub> + IR<sub>sol</sub> = V<sub>r</sub> + η<sub>A</sub> + η<sub>C</sub> + IR<sub>sol</sub> となり、過電圧のηが非線型となる。交換電流密度をi<sub>0</sub>、限外電流密度をi<sub>l</sub>とすれば、η = (RT/αnF)ln(i/i<sub>0</sub>) + (RT/αnF)ln{i<sub>l</sub>/(i<sub>l</sub> - i)} となる。i < 0.5i<sub>l</sub> では η = (RT/αnF)ln(i/i<sub>0</sub>) = a + b log i (α'n と b は i の狭い範囲で定値) となる。溶液の抵抗率 ρ(Ωcm)、電極間隔 l(cm) とすれば R<sub>sol</sub> = ρ(l/S) となり S は等価断面積(cm<sup>2</sup>)である。このようにして、V = V<sub>r</sub> + (a<sub>A</sub> + b<sub>A</sub> log I/S<sub>A</sub>) + (a<sub>C</sub> + b<sub>C</sub> log I/S<sub>C</sub>) + IR<sub>sol</sub> = V<sub>r</sub> + (a<sub>A</sub> + a<sub>C</sub>) - (b<sub>A</sub> log S<sub>A</sub> + b<sub>C</sub> log S<sub>C</sub>) + (b<sub>A</sub> + b<sub>C</sub>) log I + IR<sub>sol</sub> = V<sub>r</sub> + a - b' log S + b log I + IR<sub>sol</sub> となる。標準操業電流をI\* (i<sub>A</sub>\* = I\*/S<sub>A</sub>, i<sub>C</sub>\* = I\*/S<sub>C</sub>) とし、これを中心に直線近似すれば V = V<sub>I=I\*</sub> + (∂V/∂I)<sub>I=I\*</sub> (I - I\*) = {V\* - (∂V/∂I)<sub>I=I\*</sub> I\*} + (∂V/∂I) · I = α + βI となる。V\* = V<sub>r</sub> + a - b' log S + b log I\* + I\* R<sub>sol</sub> であり (∂V/∂I)<sub>I=I\*</sub> = {(b<sub>A</sub> + b<sub>C</sub>)/2.303 · I\*} + R<sub>sol</sub> となる。したがって V = V<sub>r</sub> + a - b' log S + b log I\* + I\* R<sub>sol</sub> + {(b<sub>A</sub> + b<sub>C</sub>)/2.303 · I\*} (I - I\*) + (I - I\*) R<sub>sol</sub>

$$= V_r + \{ [a - (b_A + b_C)/2.303 - b_A \log S_A - b_C \log S_C] + (b_A \log I^* + b_C \log I^*) \} + (b_A + b_C)/2.303 I^* R_{sol} I$$

$$= V_r + \alpha' + (\beta_A + \beta_C + \beta_{sol}) I = (V_r + \alpha') + \beta I = \alpha + \beta I = \alpha + \beta I$$

となる。現実のリアクターでは、非線型のβ<sub>A</sub>+β<sub>C</sub>の部分は線型のβ<sub>sol</sub>+β<sub>ohm</sub>(溶液・電極・導体抵抗と接触抵抗)の約1割であるから、したがってI\*を中心に±50%の電流(密度)変化があってもβの変化は1割以下となるので線型近似で満足できる。電解の電力原単位W'(kWh/t)は理論電解電気量とQ(KAh/t)、電流効率をε<sub>F</sub>、セル電圧をVとすれば W' = V(Q/ε<sub>F</sub>) となるので W' = (α + βI)(Q/ε<sub>F</sub>) = [ {(V<sub>r</sub> + α')} / ε<sub>F</sub> ] Q となる。したがって省電力の指標は 1) α', 2) β と 3) ε<sub>F</sub> で与えられる。Cuの電解精製のようにV<sub>r</sub>=0, α'≈0 したがってα≈0の場合には(β/ε<sub>F</sub>)で与えられるので「電力原単位係数」とよばれる(W'/i) = (β/ε<sub>F</sub>)Qが(β/ε<sub>F</sub>)を示すことになる。

特性値	プロセス	Al電解	ソーダ電解(過)	Cu電解精製	Zn電解析取
理論電解電気量Q(KAh/t)		2,980	755(Cl <sub>2</sub> )	844	820
電圧V <sub>r</sub> (V)		1.17	2.3	0.1mV	2.0
電力W(KWh/t)		3,490	1,740	0.084	1,640
電流量原単位Q'(KAh/t)		3,330	794	898	910
電流効率ε <sub>F</sub> =Q/Q'		0.89	0.95	0.94	0.91
セル電圧V(V)		4.2	3.5	0.3	3.5
電圧効率ε <sub>V</sub> =V <sub>r</sub> /V		0.27	0.65	3.3×10 <sup>-4</sup>	0.57
電力原単位W'(kWh/t)		14,000	2,780	2.69	3,190
電流効率ε <sub>p</sub> =W/W'		0.24	0.62	3.1×10 <sup>-4</sup>	0.51
セル電圧特性V=α+βi(V)		1.6+3.7i	2.6+5.0i	0+12i	2.7+17i
アノード電流密度i <sub>A</sub> (A/cm <sup>2</sup> )		0.7	0.2	0.025	0.045
α (V)		1.6	2.6	0	2.7
α' = α - V <sub>r</sub>		0.43	0.3	0	0.7
β (Ω cm <sup>2</sup> )		3.7	5.0	12	17
β <sub>A</sub> + β <sub>C</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )		0.2	0.5	2	2
β <sub>sol</sub> + β <sub>ohm</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )		3.5	4.5	10	15
電解液抵抗率ρ(Ωcm)		0.5	2	1.4	2.5
電極間距離l(cm)		4	1	3	3



# C 312 新しい省電力型アルミニウム電解プロセスの考え方

横浜国立大学工学部 高橋 正雄  
 東京大学生産研 増子 昇

現行のAl電解の全反応を  $\frac{1}{2}Al_2O_3(s) + \frac{3}{4}C \rightarrow Al(l) + \frac{3}{4}CO_2(g)$  とすれば、1,250°K では、(1)のようになり、現行の内熱式電解炉が必要とする理論エネルギーは  $\Delta H_d^0$  の5,630 kWh と

$$\Delta H_d^0 \begin{matrix} 131 \text{ kcal/Alモル} \\ 5630 \text{ kWh/Alトン} \\ 1.89V \times 2.978 \text{ kAh/Alトン} \end{matrix} = \Delta G_d^0 \begin{matrix} 81 \text{ kcal/Alトン} \\ 3490 \text{ kWh/Alトン} \\ 1.17V \times 2.978 \text{ kAh/Alトン} \end{matrix} + T\Delta S_d^0 \begin{matrix} 50 \text{ kcal/Alモル} \\ 2140 \text{ kWh/Alトン} \\ 0.72V \times 2.978 \text{ kAh/Alトン} \end{matrix} \quad (1)$$

なる。これに原料の  $Al_2O_3$  と  $\frac{3}{4}C$  の加熱分、 $W_{33}$  の690 kWh を加えた ( $\Delta H_d^0 + W_{33}$ ) の6,320 kWh が内熱式電解炉の「理論稼働エネルギー」で電量で割った2.12 Vが理論稼働電圧である。現実に電解炉が必要とする電気エネルギー  $W_{out} = (\Delta H_d^0 + W_{33}) + (W_{31} + W_{32})$  で  $W_{31}, W_{32}$  は炉からの放熱である。電解炉へのエネルギー入力  $W_{in} = V(Q/\epsilon_F) = (\alpha + \beta I)(Q/\epsilon_F)$  であり、炉電圧  $V$  は  $\alpha + \beta I$  の関係にあり、 $I$  は電流密度、 $Q$  は理論電気量の2,978 kAh、 $\epsilon_F$  は電流効率である。 $W_{out} = W_{in}$  で電解炉の熱平衡は成立する。電解炉の省エネルギーは  $W_{31}, W_{32}, \alpha, \beta$  の切下げと  $\epsilon_F$  の向上にある。電解炉の大容量化にともない、 $W_{out}$  は12,000~11,000 kWhが可能であるのに、 $W_{in}$  は  $\beta$  の切下げがでないため表1に示すように12,300 kWhに限界がある。したがって、10,000 kWh あるいはそれ以下の内熱式電解炉の限界値6,000 kWhへのアプローチは新しい機能材料(エネルギー材料)の開発を必要とする。 $W_{in}$  については表2の考え方が発表となる。 $W_{out}$  については  $W_3$  の切下げで断熱の改良と浴温低下であり、現状の技術水準では  $W_{in} > W_{out}$  で、 $W_{in}$  に問題がある。

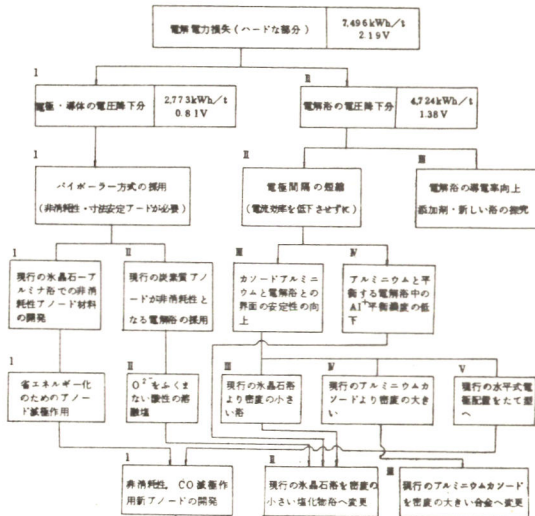
表1 アルミニウム電解炉の炉電圧分析

項目	炉型式	たて屋セ式 (V.S.)	ブリベーク式 (P.B.)	現行法の限界値	目標値	
電解炉電圧分析	ソフトな部分	理論分解電圧	1.17V	1.17V	1.17V	1.17V
	ハードな部分	アノード、カソードの過電圧	0.48	0.48	0.48	-
		電解浴による電圧降下 (電極間距離)	1.45 (41cm)	1.38 (39cm)	1.38 (39cm)	-
	ハードな部分	アノードの電圧降下	0.55	0.27	0.22	-
		カソードの電圧降下	0.36	0.36	0.32	-
		媒体の電圧降下	0.18	0.18	0.13	-
		断熱効果分	0.10	0.10	0.05	-
	合計	電解炉電圧	4.29	3.94	3.75	3.1
	電流効率	0.87	0.87	0.91	0.91	
	電力原単位 (kWh/Alトン)	14700	13500	12300	10000	
エネルギー効率 ( $\Delta G_d^0$ 基準)	0.23	0.25	0.28	0.35		
内熱式エネルギー効率 ( $\Delta H_d^0$ 基準)	0.39	0.41	0.45	0.56		
$(\Delta H_d^0 + W_{33})$ 基準	0.43	0.49	0.57	0.63		

P.B. 炉のエネルギー消費の分析

分析	炉電圧 V	電力 kWh/t	%
ソフトな部分	1.75	6000	45
ハードな部分	( $\eta_8$ )	219 (1.38)	55 (4.24)
	( $\eta_7$ )	1.38 (2.773)	(20)
合計	3.94	13500	100

表2 アルミニウム電解プロセスの省電力化の考え方



項目	プロセス	(A) 非汚染性CO還元アノード電解	(B) 塩化電解法	(C) 合金カソード電解
アノード	材質	非汚染性耐電極材料	黒鉛	炭素質汚染性アノード
	型式	CO燃料係、バイポーラにて	バイポーラ方式マルチセル	現行のまま
電解浴	浴	水晶石-アルミ(現行法のまま)	密度の小さいアルカリ塩化浴	水晶石-アルミ(現行法のまま)
	電解原料	塩化アルミニウム	塩化アルミニウム	塩化アルミニウム
カソード	現行法のまま、アルミニウム	現行法のまま、アルミニウム	密度の大きいアルミニウム合金 (Al-Sn)	密度の大きいアルミニウム合金 (Al-Sn)
現行法に対する変更	アノードの改良	電解浴の改良	カソードの改良	
問題点	材質・工法面でコスト増、燃料電圧技術の応用	原料がアルミから塩化アルミニウムへ変更になるためのコスト増	合金カソードから純アルミニウムを分離する操作が必要	
内熱方式理論電力		4,320 kWh/t Al	6,100 kWh/t Al	5,630 kWh/t Al

1. 目的 塩化アルミニウム含有の塩化物溶融塩からアルミニウムを溶融状態で電解採取する場合のアノード反応は、塩素ガス発生反応であって、現行のホール・エルー法のそれとは異なり、黒鉛アノードは所謂寸法安定アノードとなる。従って、立体的な二重電極電解槽を形成せう。このような観点から着るは漏斗積層型電解槽を考案・作製し、二重電極の作動状況を直接観察しながら電解実験を行なってきた<sup>1), 2)</sup>。その過程で特に注目すべきことは、石英製電解槽容器ならびに角結晶アルミナ製スペーサー等の耐溶性に関連して、アノード機能面、カソード機能面近傍の溶融塩電解浴の呈色現象とその経時変化であった。

1), 2) …… 第10回溶融塩化学討論会講演要録, P. 1, P. 5

これら呈色の原因は、種々検討の結果、電解浴中の塩化アルミニウム濃度と関連して、浴中不純物にあることが推定できる。本報告は、前記不純物の浴中における電気化学特性を実験的に明らかにするとともに、この特性を活用した電解浴性状の判断と管理の可能性を検討しようとするものである。

2. 方法 漏斗形状の黒鉛二重電極3個を同様形状の上端アノードと下端カソードとの間に積層した電解槽において、塩化ナトリウム～塩化カリウム等モル混合溶媒塩に溶解させた塩化アルミニウムを電解すると、漏斗状電極内面はカソードとして、外面はアノードとして機能する。各電極で生成した溶融アルミニウム滴は中心孔を降下し、塩素ガスは周辺部に拡がり、特定間隙を上昇する。この際、縦型電解槽内には周辺間隙部の上昇流と中心孔の降下流による循環流動を生じ、槽上部での塩化アルミニウム気体の電解浴中への吸収溶解を促進する。なお、電解槽加熱炉は、このような二重電極作動状況を炉外より直接観察撮影しうるよう工夫してある。

また、槽内電解浴の酸化還元電位を測定する際には、上記二重電極のみ除去した系に、らせん状白金小電極および銀照合電極を挿入する。一方、電位掃引法による電解浴の分極曲線を測定する際には、同様の系に、電流分布および電位測定位置を配慮した白金微小電極、白金対極ならびに溶融アルミニウム照合電極を挿入し、可能な酸化還元電位域内、 $100 \text{ mV/sec}$ の掃引速度で行なった。

3. 結果 電解実験において、無色透明な電解浴は、通電中、特に塩素発生中のアノード部位から黄褐色を呈する。これは通電時間経過とともに若干退色の傾向があるけれども、通電中断時の迅速な退色現象から、電解浴性状として酸化性雰囲気であることの目安といえる。即ち、退色はアルミニウム電析中のカソード部位から進行するので、所謂金属霧による酸化性雰囲気から還元性雰囲気への転換とみなしうる。なお、前者の条件が保持されている限り、石英あるいはアルミナ質材料の耐溶性は充分といえ、その境界電位は $0.10 \text{ AgCl} \sim 0.45 \text{ NaCl} \sim 0.45 \text{ KCl}$ 中の銀照合電極に対し、約 $-0.15 \text{ V}$ である。電解浴の酸化還元電位と呈色の有無とはよく対応し、また、分極特性の変化から妥当な理解が可能である。

C 314 KF-HF系に分散した固体フッ化物粒子の陽極効果抑制作用

京都大学工学部 井本 裕樹, 渡辺 信淳

目的

フッ素電解浴(KF·2HF)にフッ化物粒子を分散させると陽極効果が抑制される事が既に知られている。陽極で発生したフッ素ガス気泡は負に帯電しているため静電的な引力により陽極に引きつけられる。ところが、浴中に固体フッ化物粒子を添加すると、フッ化物粒子のジータ電位が正であるので粒子の電荷がフッ素ガス気泡の負の電荷を中和し気泡の電極からの逸散を容易にするので陽極効果が発生しにくくなると説明されてきた。これを確かめるために、KF-HF系中でのフッ化アルミニウムとフッ化マグネシウム、それにフッ素気泡のジータ電位を測定した。

方法

顕微鏡電気泳動法によりフッ化物のジータ電位を測定した。電気泳動セルはフッ化水素の腐食性を考慮してフッ素樹脂で製作した。(Fig.7) 測定は0°Cで行った。

結果

種々のKF濃度をもつ無水フッ化水素溶液中でのフッ化アルミニウムおよびフッ化マグネシウム粒子のジータ電位は2.7V/cmの電場において観測できなかった。また、発生するフッ素気泡のジータ電位も同様に観測されなかった。これより浴中に分散したフッ化物粒子の陽極効果抑制作用を、そのジータ電位から説明する上述の説は否定される。

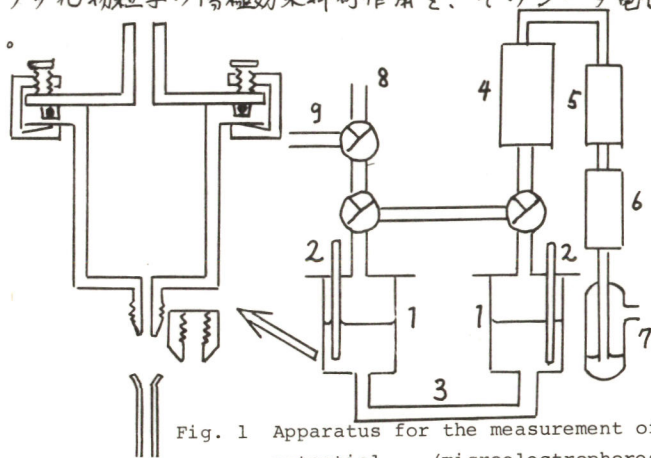


Fig. 1 Apparatus for the measurement of zeta-potential. (microelectrophoresis cell)

1. Electrolytic cell
2. Electrode (nickel)
3. Transparent pipe (Kel-F)
4. Reflux condenser (methanol at -20 °C)
5. HF absorber (NaF pellets)
6. Silica gel
7. Atmospheric seal
8. HF inlet
9. N<sub>2</sub> inlet

# C 315 炭素および黒鉛の陽極挙動に及ぼすKF-HF系の表面張力と温度の影響

京都大学工学部 井本 裕樹, 渡辺 信淳

## 緒 言

炭素または黒鉛陽極を用いてKF・2HF浴の電解を行う際以下の三種の反応が同時に進行していると考えられる。(1)  $2F^- \rightarrow F_2 + 2e^-$  (2)  $nC + nF^- \rightarrow (CF)_n + n e^-$  (3)  $(CF)_n \rightarrow C + CF_4, C_2F_6, \text{etc.}$  反応(2)の速度が反応(3)の速度より速い時陽極表面は極めて表面エネルギーの小さい $(CF)_n$ に覆われるため陽極効果が発生する。陽極効果発生は陽極の浴との濡れ、そして、反応(2)と(3)の速度のバランスにより、影響されると考えられている。そこで前者の影響を調べるために浴の表面張力、後者の影響を調べるために電解温度による陽極挙動への影響を調べた。

## 実験および結果

### 1) 無水フッ化水素中でのグラシーカーボンの陽極挙動

無水フッ化水素中におけるグラシーカーボンの陽極挙動を調べた。電位を1V(無水電極)付近から5.8Vまで走査した時電流は電位の上昇と共に増加した。一方、KF・2HF浴中では電位を正の方向に上昇させると途中で陽極効果が発生し、電流が減少した。無水フッ化水素とKF・2HF浴中で陽分極した電極の表面上には $(CF)_n$ が生成している事が、ESCA測定により確かめられた。従って、KF・2HF浴(95 dyn/cm, 100°C)より表面張力が極めて低い無水フッ化水素(10 dyn/cm, 0°C)中では $(CF)_n$ 被膜が陽極上に生成しても、浴が電極を濡らすので、陽極効果は発生しにくいと考えられる。これより電極と浴との濡れが陽極効果発生に大きな影響を与える事がわかる。

### 2) KF・HF浴中での炭素、黒鉛、それに熱分解黒鉛の底面と端面電極の陽極挙動

電位走査法を用いて市販の炭素、黒鉛、それに熱分解黒鉛の底面と端面電極の電位を0V(無Pt)から7V(炭素電極は7.8V)まで電位を走査し、更に負の方向に3.5Vまで走査した。炭素、黒鉛、熱分解黒鉛の端面電極では電位を正の方向に走査した時のピーク電流値に対する負の方向に電位を走査した時のピーク電流値の比はKF・HF浴の場合の方がKF・2HF浴の場合より大きい、これはKF・HF浴(250°C)の方がKF・2HF浴(100°C)より浴温が高いため上述の反応(3)の速度が、かなり速くなり、陽極効果発生後の電極表面の回復速度が速いからであろう。また、黒鉛電極の臨界電流密度がKF・HF浴中の場合にはKF・2HF浴中の場合の4倍になっている事も上の結果と一致する。さらに、熱分解黒鉛の底面と端面陽極上に生成した $(CF)_n$ の量の電位依存性を調べた。低電位で分極した端面電極上には $(CF)_n$ は殆んどなく、これは端面上での $(CF)_n$ 被膜の熱安定性が底面に比べてよくない事、電位が高くなる程 $(CF)_n$ 被膜の熱安定性がよくなることとこれまでの結果と一致している。

# C 316 酸化物プラズマからの結晶析出—気体導入効果

京都大学原研 川淵 勝弘, 鈎 三郎

1) 目的 これまでに、 $UO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ および $ThO_2$ のプラズマからイオンによって陰極に起る結晶析出(プラズマの電解)に対してプラズマ電流と陰極温度が及ぼす影響について報告した。これらの酸化物プラズマはArなどのプラズマ気体を利用せずに真空中で発生させたものであった。今回は、そのうちの $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ と $ThO_2$ プラズマにArと $O_2$ 気体を導入し、プラズマからの結晶析出に及ぼされる効果について調べた。

2) 方法 既報<sup>1), 2)</sup>のように、各酸化物を原料として中空の焼結円筒陽極を作製しその中に配置した熱陰極との間で酸化物プラズマを起した。このプラズマにArあるいは $O_2$ 気体を導入し、気体の導入が析出速度、成長速度、電流効率、収率、析出物の結晶構造、析出形態などに及ぼす影響をX線結晶回折法、走査型電子顕微鏡などを用いて明らかにした。Ar圧と $O_2$ 圧はそれぞれ $8 \times 10^{-3}$ Torr,  $7 \times 10^{-4}$ Torrまで増加させた。プラズマ電流は $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ThO_2$ でそれぞれ0.4, 0.6, 0.8A, 0.4, 0.8, 4A, 0.8, 4Aに固定した。析出時間4分間を基本とした。

## 3) 結果

### Ar気体の導入

(1) Arの導入はプラズマからの結晶析出を抑制する。すなわちAr導入で析出速度、成長速度、電流効率および収率が低下する。 $ThO_2$ プラズマからの析出速度を例にとると、プラズマ電流が4Aの時、真空中で約8mg/minであった析出速度がAr圧が $1.6 \times 10^{-3}$ Torrになると1mg/min以下に低下しほとんど析出が起らなくなった。

(2) 真空中でえられた析出物は $ZrO_2$ プラズマの場合単斜晶 $ZrO_2$ に $\alpha$ 型Zrが少量偏析したものであったが、Ar圧が $1 \times 10^{-3}$ Torrを越すとさらに格子定数 $4.56 \text{ \AA}$ のf.c.c.結晶( $ZrO$ が $ZrN$ と推定される)が生じる。

### $O_2$ 気体の導入

(1)  $O_2$ の導入はArの場合とは逆に結晶析出を促進し、析出速度、成長速度および電流効率を増加させる。成長速度の例を図に示す。 $ThO_2$ プラズマの場合、真空中で $1.5 \mu\text{/sec}$ の成長速度が $4 \times 10^{-4}$ Torrの $O_2$ 圧になると、 $8.4 \mu\text{/sec}$ にまで増加する。同時に陽極の蒸発速度が増加する。

(2)  $O_2$ 圧の上昇とともに析出物は灰色から白色ないし無色透明に変化する。真空中やAr中の黒色析出物と異なり化学量論的な組成をもつ酸化物となる。析出形態として「液滴状」がえられる。

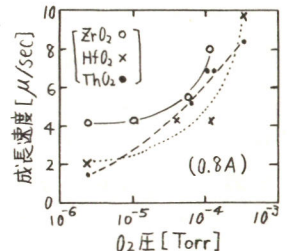


図  $O_2$  圧と成長速度の関係

1) K. Kawabuchi and Magari: Appl. Phys. Lett. 22, 336 (1973)

2) 川淵, 鈎: 本大会講演要旨集, 第40回 D215(1973), 第41回 D215(1974), 第42回 C207(1975), 第43回 C321(1976)

\* 現在, 東京芝浦電気株式会社総合研究所



C 317 熔融アルカリ塩化物への三酸化クロムの溶解

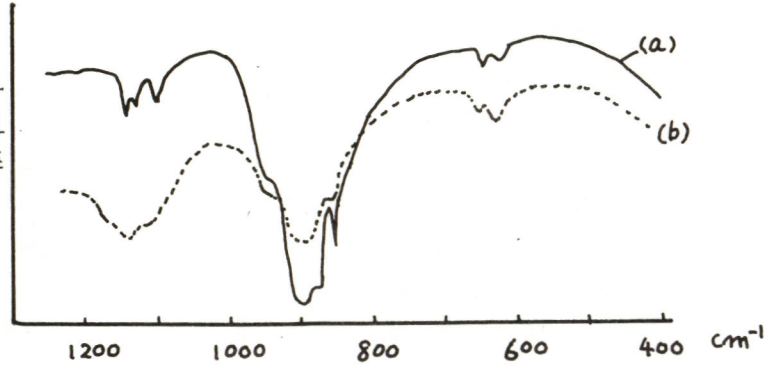
山梨大学工学部 児島 弘直, 長田 昇三, 金子 吉一

1. 目的 我々の研究室では熔融塩化物における金属酸化物の溶存状態, 特に遷移金属酸化物について一連の研究を行っており,  $Co_3O_4$  や  $Fe_3O_4$  などの溶解挙動について報告してきた。今回は遷移金属酸化物の一つである三酸化クロム ( $Cr_2O_3$ ) の熔融アルカリ塩化物への溶解について検討したので報告する。

2. 方法 アルカリ塩化物としては市販特級の塩化ナトリウムを用いた。三酸化クロムおよび塩化クロム(Ⅲ)の水合物も市販特級試薬を用いた。あらかじめ乾燥して取り塩化ナトリウムと三酸化クロムおよび塩化クロム(Ⅲ)の水合物をよく混合し, 50ml の白金子のぼろに入れ, 窒素気流中では窒素気流中で溶解した。試料採取は所定温度で所定時間溶解したものを氷冷した銅板上で急冷する方法と石英管を溶解物中に入れ, それを引き上げ管壁についている薄片を採取する方法によった。採取した固体試料は化学分析で溶解量を測定し, また赤外および紫外・可視領域でのスペクトルを測定した。

3. 結果  $NaCl(25g) - Cr_2O_3(3g)$  を空气中で  $900^{\circ}C$ , 18時間溶解急冷した固体試料は黄色を呈し,  $Cr$  として  $0.12 wt. \%$  溶解していた。この固体試料を蒸留水に溶解させると, 完全に溶解し残渣は認められなかった。この水溶液は黄色を呈し, 紫外・可視吸収スペクトルを測定すると  $286nm$  および  $380nm$  に吸収ピークが存在した。また, 固体試料の赤外吸収スペクトルを図-1(a)に示す。このスペクトルの  $1150cm^{-1}$ ,  $1135cm^{-1}$ ,  $1105cm^{-1}$  および  $635cm^{-1}$ ,  $620cm^{-1}$  の吸収は水溶液中の塩素酸イオン ( $ClO_4^{-}$ ) の  $\nu_2$  および  $\nu_4$  の吸収ピークと一致し,  $950cm^{-1}$ ,  $900cm^{-1}$ ,  $880cm^{-1}$  および  $855cm^{-1}$  の吸収は水溶液中のクロム酸イオン ( $CrO_4^{2-}$ ) の  $\nu_3$  および  $\nu_4$  の吸収ピークと一致する。また紫外・可視吸収スペクトルの結果は  $274.5nm$  および  $375nm$  に吸収を示し, これは水溶液中のみならず  $CrO_4^{2-}$  イオンの電荷移動吸収とほぼ同じである。また, 窒素気流中で溶解した試料については図-1(b)に示してあるように, 吸収ピークが  $274.5nm$  に比べて  $270nm$  ほど短波長にシフトしている。塩化クロム(Ⅲ)を溶解させた場合, 急冷固体は黄色を呈し, 赤外および紫外・可視スペクトル

測定によると  $CrO_4^{2-}$  イオンの生成を示している。これらの結果より三酸化クロムは窒素気流中, 窒素気流中にかかわらず  $Cr^{3+}$  から  $Cr^{6+}$  に変化していることが明らかになった。



C 318 熔融塩化物におけるリン酸塩の酸塩基平衡

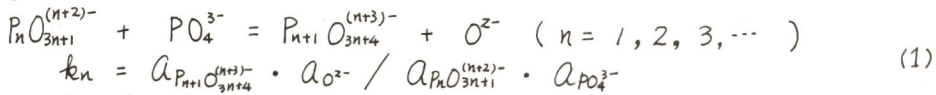
九州大学工学部 田近正彦, 加藤 昭夫  
 周南石油化学(株) 溝江慎也 佐賀大学理工学部 永野 正光

[目的] 熔融酸素酸における酸塩基平衡は、熔融酸素酸塩の構造および性質を考える上で重要である。本研究では、熔融塩化物を溶媒に用い、リン酸イオンの酸塩基平衡を起電力測定法により検討した。

[実験] 等モル混合の NaCl - KCl 中にリン酸塩を溶融させ、次の濃淡電池を形成し起電力を測定した。

$Pt \text{ air} | ZrO_2(CaO) | NaCl - KCl \text{ (phosphate)} \text{ (I)} || NaCl - KCl \text{ (phosphate)} \text{ (II)} | ZrO_2(CaO) | \text{ air Pt}$ ,  
 基準浴にモル分率  $1.5 \times 10^{-2}$  の  $Na_4P_2O_7$  をとり、電池の起電力  $E = (RT/2F) \ln a_{O^{2-}(I)} / a_{O^{2-}(II)}$  からリン酸塩組成 ( $Na_2O/P_2O_5$ ) と酸素イオン活量 (相対値) との関係を検討した。測定したリン酸塩の組成および濃度範囲は、 $Na_2O/P_2O_5$  (モル比) = 1.7 ~ 3.0,  $[P_2O_5] = 2.7 \times 10^{-3} \sim 22.5 \times 10^{-3}$  mole/mole (Na, K)Cl, 測定温度は 700 °C である。

[結果及び考察] 起電力より計算した相対的酸素イオン活量と、リン酸塩の組成との関係を図に示す。ペーパークロマト分析および IR から、 $Na_2O/P_2O_5 = 2.0 (Na_4P_2O_7)$  のときには、 $PO_4^{3-}$  イオンの、 $Na_2O/P_2O_5 = 3.0 (Na_3PO_4)$  のときには  $P_2O_7^{4-}$  イオンの生成が認められた。そこで、熔融状態では  $Na_2O/P_2O_5$  比に対応した (1) 式のリン酸イオン間の酸塩基平衡が成立していると考えられる。



ここで、活量 = 濃度と仮定すると、電気的中性の条件および物質収支から (2), (3) 式の関係が得られる。

$$\frac{Na_2O}{P_2O_5} = \frac{2 + 3x + 4k_1x^2 + 5k_1k_2x^3 + 6k_1k_2k_3x^4 + \dots}{x + 2k_1x^2 + 3k_1k_2x^3 + 4k_1k_2k_3x^4 + \dots} \quad (2)$$

$$\frac{2[P_2O_5]}{a_{O^{2-}}} = x + 2k_1x^2 + 3k_1k_2x^3 + 4k_1k_2k_3x^4 + \dots \quad (3)$$

ここで  $x = [PO_4^{3-}] / a_{O^{2-}}$  である。 $k_1, k_2, \dots$  の値を仮定して (2) 式から  $x$  を求め、これを (3) に代入すると  $a_{O^{2-}}$  が求まる。このようにして、酸素イオン活量と組成との関係を計算し、実測値と比較した。 $k_1 = k_2 = \dots = k_{\infty} = 10^{-5} *$  のとき、図中の破線となり、実測値との一致がよくない。実線は、 $k_1 = 3 \times 10^5, k_2 = k_3 = \dots = k_{\infty} = 10^5$  のときで、実測値との一致がよい。 $PO_4^{3-}$  イオンの定量分析の結果も  $k_1 > k_2$  を示した。

\*1) 比較できるのは  $a_{O^{2-}}$  の組成依存性で、これは  $k < 10^3$  では  $k$  値による差はない。

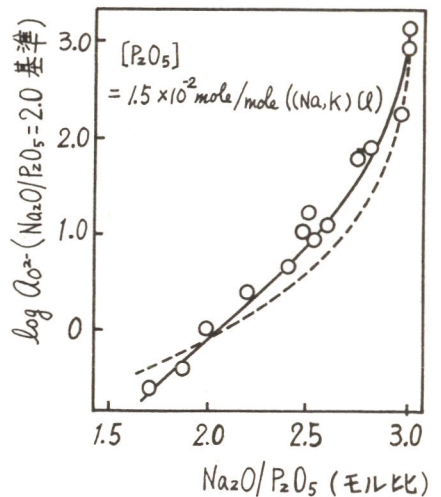


図.  $a_{O^{2-}}$  の組成依存性

九州大学工学部 柳ヶ瀬 勉, 森永 健次

〔目的〕;  $GeO_2$  は  $SiO_2$  と同様に代表的なガラス形成酸化物である。しかし, イオン半径から推定して  $Ge^{4+}$  は酸素 6 配位 8 面体を形成することも可能で, 事実  $SiO_2$  系ガラスとは異なった複雑な挙動を示すことが報告されている。本実験では  $Na_2O-GeO_2$  系,  $CaO-GeO_2$  系,  $PbO-GeO_2$  系各融体の粘度を測定し, 各系のガラス化試料の赤外線吸収スペクトルの結果と合せて,  $GeO_2$  系融体の構造を考察した。

〔実験〕; 試料作製の試薬は  $GeO_2$  (99.999%),  $Na_2O$ ,  $CaO$  は特級炭酸塩,  $PbO$  は試薬特級を用いて, これらの試薬を目的組成に精秤し, 乳鉢で混合した後, 白金ルツボを用い大気中にて溶融攪拌し水冷した白金皿へ流し出したものを測定用試料とした。粘度測定は外筒回転法を用い, 測定温度範囲は各系に応じて決めた。各温度において 20 分間保持した後測定した。赤外線吸収スペクトルの測定は島津製 IR-27G を用い KBr 錠剤法により波数  $400 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  の間で行なった。

〔結果〕; 図 1 に  $Na_2O-GeO_2$  系融体の粘度の温度変化から求めた活性化エネルギー ( $E_\eta$ ) の組成変化を示す。図から明らかなように  $Na_2O$  25 mol% 付近で  $E_\eta$  は最小値を示し, その組成以上  $Na_2O$  を添加すると増加する傾向を示した。同系ガラスの赤外線吸収スペクトルの吸収波数の変化も図 1 の変化と対応し, 30 mol% ~ 35 mol%  $Na_2O$  の組成で高波数側へシフトした。また図 2 に  $PbO-GeO_2$  系融体の  $E_\eta$  を示す。図のように  $Na_2O-GeO_2$  系とは異なり  $PbO$  の添加に伴って  $E_\eta$  は, 単調な減少を示した。 $PbO-GeO_2$  系ガラスの赤外線吸収スペクトルも,  $E_\eta$  の変化と同様に連続的に低波数側へシフトした。また  $CaO-GeO_2$  系融体の  $E_\eta$  も  $Na_2O-GeO_2$  系融体と同様に,  $CaO$  約 35 mol% 付近で最小値を示した。以上の結果からゲルマン酸陰イオンの形態について考察を試みた。

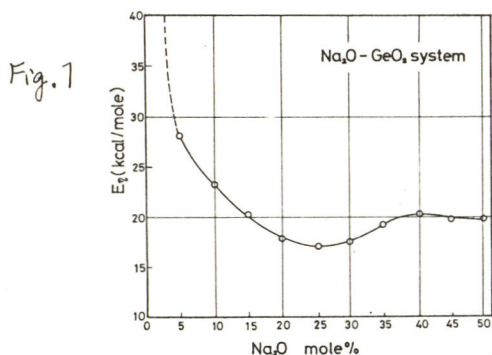


Fig. 1.  $Na_2O-GeO_2$  系融体の粘度の活性化エネルギー

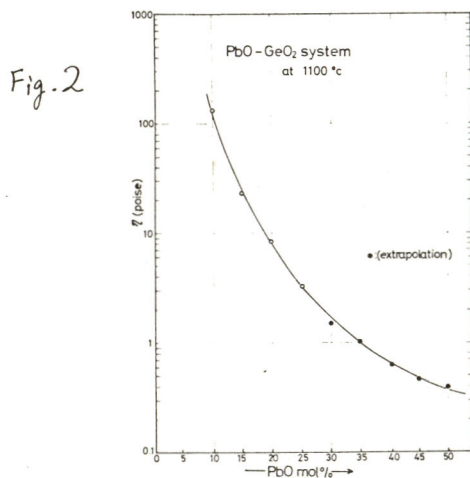


Fig. 2.  $PbO-GeO_2$  系融体の粘度の活性化エネルギー

D 101 ~ 123

D 211 ~ 222

D 301 ~ 317

##### D 会 場 #####

#####

# D 101 高分子電解質複合体の生成

東北大学工学部 中西幸雄, 黒川洋一, 油井敬夫

1. 目的 異なる高分子はクーロン結合, 水素結合などにより会合して, いわゆる高分子向コンプレックスを形成する。これらのコンプレックスに関する研究は今の所その別は少ないが, 成分高分子のそれぞれにより新しい物性や機能とつ材料がえられるのではなかりかと考えられる。本研究では成分高分子がそれぞれ強電解質であるような系とそれぞれ弱電解質であるような系を用いてクーロン結合によって生成するコンプレックス(ポリイオンコンプレックス), および水素結合によって生成するコンプレックスの生成機構を検討する。

2. 実験 用いた高分子は市販品と文献により合成した。分子量は粘度法により測定し, それぞれ  $10^4$  以上のものがある。伝導度, pH, 濁度の測定はどちらか一方の高分子希はく水溶液中に他方の高分子水溶液を滴下し, 反応を完了させたのち(一昼夜放置), それぞれ伝導度計, pHメーター, 分光光度計(650nmの波長を利用)を用いて行なった。赤外線スペクトルはKBr錠剤法により測定し, えられたコンプレックスについて元素分析を行なった。

3. 結果 図1はポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PDADMA-Cl)とポリビニル硫酸カリウム(PVS-K)とつ系の伝導度と濁度とを混合比に対してプロットしたものである。コンプレックス生成につれてマイクロイオンの放出が起るので, 伝導度が極大を示す点がコンプレックスの組成を示す。濁度曲線も同様の結果を示している。他の強電解質高分子系, すなわち PDADMA-Cl とポリステレンスルホン酸ナトリウム(PSS-Na) の系についても同様の結果がえられた。以上の結果から, これらの強電解質向で生成するコンプレックスは各々の高分子が分岐の少ない屈曲性のある構造をもち, そうに隣接電荷間距離がほとんど等しいために化学量論的に会合しているものと考えられる。

弱電解質系の場合, その解離度  $\alpha$  は pH に依存する。溶液中における塩基性および酸性高分子電解質の濃度をそれぞれ  $C_p, C_A$  とすれば  $C_p \alpha C_p = C_A \alpha C_A$  が成立するはずである。ポリメタクリル酸(PMA)とポリエチレンジアミン(PEI)とつ系<sup>ポ</sup>, メチルビニルエーテルマレイン酸とPEI系では前式と滴定曲線からえられた理論式は濁度からえられた実験値とがかなりよく一致を示した。その理由は高分子向の隣接電荷間距離が大々く異なること, そうに PEI の立体構造がコンパクトであり, 1かも分岐の多い構造であることが考えられる。ポリビニルピロリドン(PVP)とPMA系の濁度を混合比に対してプロットすると, pH=3.7のとき濁度は混合比0.5と極大を示し, pH増大につれて極大は減少して不明確になつていく。コンプレックスの生成にあたってはカルボキシル基が未解離の状態にある事が必要である。IRスペクトルからPMAのカルボキシル基とPVPのアミド基が水素結合によって会合している事が認められた。

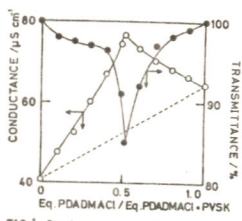


FIG. 1. Conductance and transmittance plotted against mixing ratio for PDADMA-Cl-PVS-K system.

D 102 高分子電解質複合体の特性(吸着, 膜透過)

東北大学工学部 中西幸雄, 黒川洋一, 油井敬夫

1. 目的 前述の講演(D101)でえられた高分子向複合体の特性を調べ, その利用を目的とする。本実験では吸着や膜透過性について調べる。

2. 方法 シクロヘキササン中からの水分の吸着についてはカールフィッシャー法により水分量を定量した。表面積は BET 法により求めた。重金属イオンの捕集に用いた複合体は PMA-PEI, PVBTMA-PSS 系について行なり, 前者は PMA と PEI の組成の異なる複合体について行なった。種々の濃度の異なる  $Cu^{2+}$  又は  $Cd^{2+}$  水溶液に複合体粉末を加えて 25°C で一層積以上放置したうち, 濃度を原子吸光光度法により定量した。膜透過は酢酸フタル酸セルロース (CAP) と PVP 系について, 種々の有機物水溶液 (アルコール, エステル, エーテル, 芳香族炭化水素類) を用い 25°C, 50 atm で逆浸透実験を行なった。組成はガスクロマトグラフィ法により定量した。

3. 結果 シクロヘキササン中からの脱水については PSS-Ionene, PSS-PDADMA 複合体はイオン交換樹脂 (IR-120, IRA-904) なみの吸着性を示した。PMA-PEI の組成の異なる複合体は A ( $\alpha_{PMA}=1, \alpha_{PEI}=1$ ), B ( $\alpha_{PMA}=1, \alpha_{PEI}=3/4$ ), C ( $\alpha_{PMA}=1, \alpha_{PEI}=1/2$ ) 及び PVBTMA-PSS 系についての  $Cu^{2+}$  吸着の結果を表 1 に示す。吸着量が複合体の種類によって異なる事がわかる。 $Cd^{2+}$  についても同様の結果がえられた。吸着は複合体生成に對して行なり PEI のアミノ基の作用によると思われる。CAP-PVP 系膜による有機物質水溶液の逆浸透実験では除去率は大体アルコール類くエステル類く芳香族類の順であり, アルコールについては炭素数の増大につれて除去率は増加した。膜を熱処理 (90°C 温水処理) による除去率の上昇は認められず, 膜透過は溶解 (分配) による効果が大い事を示唆する。除去率がほぼ溶解過程によって決まるとして, 膜-原液間における溶質の分配に對して正則溶液論を適用すると, 実験の傾向とよ一致を示す。除去率を  $R'$ , 溶質の分子容を  $V_2$ , 水, ゲル膜, 溶質の溶解度パラメーターと各々  $\delta_w, \delta_m, \delta_2$  とすると次式の関係がえられる。但し, ゲル体の分子量は無限大であり溶質分子は溶媒分子より大で

$$RT \ln(1-R') = V_2 \{ (\delta_w^2 - \delta_m^2) - 2\delta_2(\delta_w - \delta_m) + (\delta_w - \delta_m)^2 \}$$

あるとして Flory 式を利用する。なお, PSS-Ionene, PSS-PVBTMA 複合体粉末の BET 法による表面積は  $35 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  である。PSS-PDADMA 複合体粉末の水, メルカプトン, マノール等に対する蒸気吸着では水に対して強い吸着を示した。単位構造あたり水分子 6.67 となるのでイオン水知の形で吸着して行なりと考えられる。

TABLE 1  
Adsorption of Cu(II) on A, B, C and D.

Complex/g	Initial Cu(II)/ppm	Residual Cu(II)/ppm	Adsorbed Cu(II)/mg	Adsorption Cu(II)/Complex $\times 10^4$
A	0.1	10.2 (pH=3.0)	2.66	7.54
	0.1	20.7 (pH=2.7)	8.6	1.21
	0.1	51 (pH=2.3)	39.7	1.13
	0.1	100 (pH=2.1)	100	0
B	0.1	10.2	1.61	0.859
	0.1	20.7	3.5	1.72
	0.1	51	37.1	1.39
	0.1	100	100	0
C	0.2	10.2	9.1	0.11
	0.2	20.7	16.8	0.39
	0.1	51	43.1	0.79
	0.1	100	100	0
D	0.2	10.1	9.93	0.017
	0.2	20.5	19.9	0.06
	0.2	50	50	0
	0.2	100	100	0

# D 103 カーボンブラックのζ-電位に及ぼすハロゲンイオンの影響

宇部工業高等専門学校 村田 哲雄 山口大学工学部 松田好晴  
 宇部工業高等専門学校 今川 博

(目的) カーボンブラック(Cブラックと略)の分散性を考察する場合、ζ-電位は重要な因子である。本報はカラー用Cブラックについてハロゲン化ナトリウム水溶液でζ-電位を測定し、得られた結果からハロゲンイオン(X<sup>-</sup>)のζ-電位に及ぼす影響を考察した。

(方法) カラー用Cブラック(試料番号7)と、この試料7をH<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で酸化(7-1)、500°Cで1時間加熱空気酸化(7-2)、45% HNO<sub>3</sub>で3時間酸化(7-5)処理したものを同様に用いた。表面官能基中カルボキシル基およびフェニール基量は、それぞれ7 < 7-1 < 7-2 < 7-5の順に大きくなった。

電気泳動速度の測定は三田村理研製の限外顕微鏡式装置を使用し、Hückelの式からζ-電位を計算した。なお、ζ-電位の大小はその絶対値について示す。

(結果) NaF, NaCl水溶液でのζ-電位は図1のA曲線のように各試料とも負で分散媒濃度(C)の増すにつれその減少が見られた。試料別では7-5 > 7-2 > 7-1 > 7の順である。今、表面電荷密度(σ)を計算すると、Cの増すにつれてσは増大し、σとζの相関関係はなほようである。更に、Na<sup>+</sup>とX<sup>-</sup>の吸着比が問題である。Cが増すほどX<sup>-</sup>の吸着が増すと考えれば、二重層内における対イオン(Na<sup>+</sup>)も多くなり、Na<sup>+</sup>による二重層内の水分子が強く固定されて動き難くなり、すべり面がCブラック表面から遠ざかりζが減少するのである。

NaBr, NaI水溶液でのζ-電位は、やはり負で図1のB曲線のようになり、その大きさは試料7-5 > 7-2 > 7-1 > 7の順である。B曲線が湾曲した理由は不明である。

次にζ-電位に及ぼすXの影響を見るため、各分散媒の同一濃度でζ-電位を比較した。C = 5 × 10<sup>-4</sup> mol/lの場合、Xの結晶イオン半径とζ-電位の関係を求め図2の結果を得た。図2から各Xともζ-電位の大きさは試料7-5 > 7-2 > 7-1 > 7の順で、また同一試料に対してBr<sup>-</sup>が極大を示している。この現象はNa<sup>+</sup>の吸着量は一定と考えられ、X<sup>-</sup>は水知し見かけのイオン半径が大きくなるほど吸着量は減少し、その結果ζ-電位が小さくなるのであろう。図2は、またI<sup>-</sup>の水知し見かけのイオン半径が大いことを裏付けている。このようにζ-電位に及ぼすXの影響は、Xの水知し見かけのイオン半径に支配されるので見かけのStokes半径(r<sub>s</sub>)を求めてみた。

結果は、各試料ともCが増すほどr<sub>s</sub>は小さく、同一濃度においてr<sub>s</sub>はF<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>の順で、r<sub>s</sub>の小さいほどζ-電位は大きいことはいえる。

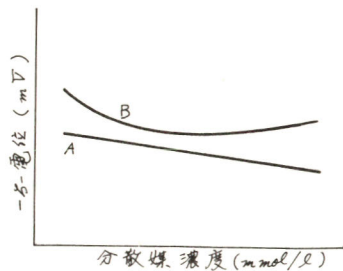


図1

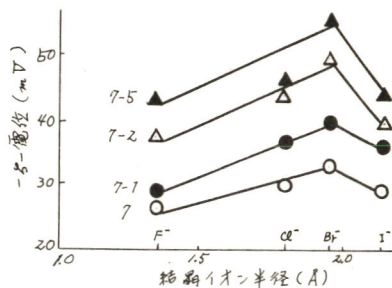


図2

## D 104 チタノセンの電解還元

広島大学工学部 木谷 皓, 橋本 昇  
浜村 秀樹, 佐々木 和夫

1. 温和な条件下で窒素を化学的に還元する研究は生体内反応のモデル系として興味もたれており、ここ10年来各種遷移金属化合物と還元剤との組み合わせによるアンモニアへの還元が報告されている。演者らは先にNADHモデル反応において見られる金属イオンの触媒作用の機構を電気化学的に検討したが<sup>1)</sup>、生体内での酸化還元反応のモデル反応の電気化学的研究の1例としてこの反応をとりあげた。反応の大きな機構としては遷移金属が低原子価に還元され、次いで窒素を配位した錯体を生成し、更に配位子の還元が起こるとされている。そこで、遷移金属化合物としてチタノセン〔Ti(IV)〕を用い、定電位電解法により活性なチタンの価数を決定する事をオ1の目的とし、更に窒素錯体の還元の半波電位などの知見を得る事を目的として実験を行った。

2. 実験方法は窒素及びヘリウム雰囲気下での定電位電解法を主とし、電解中のTi濃度の経時変化をポーラログラフ法で追跡した。電解セルは隔膜のついたH型のもを用い、動作極には水銀あるいは白金を、対極には白金を用いた。溶媒は水-エタノール系、THF-DMSO系及びTHFの3種を用いた。参照電極及び支持塩は含水系ではSCE及びKClを、その他の系では銀線及び過塩素酸の4級アンモニウム塩を用いた。

3. 溶媒としてH<sub>2</sub>O-EtOHを用いた場合、滴水水銀電極によるポーラログラムには2波観測され、その波高比は溶媒の組成により変化する。しかしながら、いずれの波の領域で電解した場合にも反応電子数は1となる事から、この系においてはTi(IV)は2種類の状態で溶液中に存在し、いずれも電解によりTi(III)に還元されると考えられる。

溶媒としてTHF-DMSO(1:1)混合系を用いた場合、ポーラログラムには $Ti(IV) \xrightarrow{+e} Ti(III)$ 及び $Ti(IV) \xrightarrow{+e} Ti(II)$ への2つの還元波が観測される。更にその中間に小さな還元波が観測されるが、この波は定電位電解法による実験の結果から見ると窒素の還元には無関係であると考えられる。Ti(III)の生成領域で定電位電解を行うと、N<sub>2</sub>あるいはHeのいずれを通気した場合にもオ1波の波高は通電量に対してほぼ直線的に減少し、約1.1F/moleの通電量で消失する。Ti(II)の生成領域での電解は、Heを通気した場合オ2波の波高は通電量に比例して減少し、2.5F/moleの通電量で消失する。これに対してN<sub>2</sub>を通気した場合には、オ2波の波高は通電量2F/moleまでは一度減少した後増加し、その後4F/moleまで通電量に比例して減少する。以上の結果より窒素の固定還元はTi(III)を経由して進行すると共に、窒素錯体の還元電位はTi(II)への還元電位と近接していると考えられる。THFを溶媒として用いる場合は滴水水銀電極を用いる分析が困難であったため、動作極には白金を用いた。ボルタモグラムには2つの還元ピークが観測され、オ1ピークは $Ti(IV) \xrightarrow{+e} Ti(III)$ の反応に対応するが、オ2ピークはN<sub>2</sub>通気下とHe通気下でピーク電流が異なる事から単純なTi(II)への還元ピークではないと考えられる。

1)木谷・佐々木他、日化才35秋季年会予稿集、787(1976)、日化投稿中

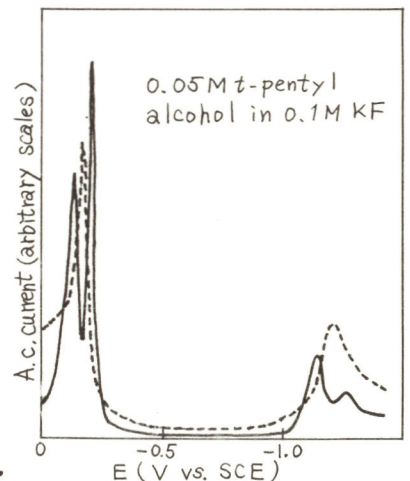


1. 目的 電極への有機物の吸着の有力な研究手段として、電極-溶液界面の微分容量の測定がある。これは通常交流ブリッジにより測定されるが、自動記録が可能である交流ポーラログラフ法が、微分容量にほぼ比例した電流値を与えるので、しばしば利用される。この交流ポーラログラフ法では、通常重畳交流周波数と同じ周波数の交流電流を測定する。しかしこの電流には重畳交流周波数の高調波も含まれており、この高調波、特に第二高調波の測定が行われ、第二高調波交流ポーラログラフとして、電荷授受反応の解析等が行われている<sup>1)</sup>。この第二高調波交流ポーラログラフ法は、有機物の電極への吸着の研究にも利用できると考えられるので、その有用性について検討した。

2. 方法 整流式交流ポーラログラフはすでに自作しているので、これに同調増幅器を接続して第二高調波交流ポーラログラムを測定した。用いた周波数は正弦波の50 Hzから550 Hzであったが、主として100 Hzを用いた。加えた交流電圧は5~50 mV r.m.s.であった。

3. 結果 まずカドミウムイオンを用いて基礎的な検討を行った。電荷授受反応の場合の第二高調波交流ポーラログラフの理論式<sup>1)</sup>によれば、第二高調波交流電流は、母液濃度と電極表面積に比例し、交流加電圧の二乗に比例する。それぞれ検討した結果ほぼこれらの関係が成立するので、自作した装置は正常に作動していると考えられる。

まず有機物の電極への吸着に基づきピークについて検討した。吸着-脱着ピークの代表例として、*t*-ペンチルアルコールのピークを選んだ。図に*t*-ペンチルアルコールの通常の交流ポーラログラム(点線)と第二高調波交流ポーラログラム(実線)の例を示した。第二高調波交流ポーラログラムは四つのピークを持ち、近接した二つのピーク間の極小の電位が、通常の交流ポーラログラムの吸着-脱着ピークの電位に相当している。これは電荷授受反応と同様である。*t*-ペンチルアルコールの濃度を増加させると、第二高調波のピーク電位は零電荷電位から遠ざかりピーク波高は高くなる。これは通常の交流ポーラログラムと同じ傾向で、近接ピーク間の極小の電位がやはり通常の交流ポーラログラムのピーク電位に相当している。電流-時間曲線の解析により、ピーク波高は通常の交流ポーラログラムはほぼ電極表面積に比例しているが、第二高調波交流ポーラログラムでは必ずしも比例しない結果が得られた。また第二高調波交流ポーラログラムの波高は、電荷授受反応の場合と同じく、重畳交流電圧の二乗に比例していることが明らかになった。



1) D. E. Smith, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, 1966, Vol. 1, Chap. 1.

《目的》 本研究は電極界面応力の測定法を検討するために行なわれた。界面応力は電極界面構造を考察するためには重要な情報である。ここで研究対象となる電極は水銀のような液体ではなく、固体金属である。本講演は新しい測定法の提案のために行なわれる。

《方法》 電極として薄いプラスチックフィルムに金を蒸着したものを使用し、電解は硫酸水溶液中で行なった。この電極を応答速度の速いポテンシオスタットで分極させ、電位を  $E_1$  から  $E_2$  にステップ変化させた。 ( $E_2 - E_1 = 20 \sim 100 \text{ mV}$ ) この時の電極のくたわみの変化量  $\Delta L$  をホログラフィー干渉計を用いて測定した。ホログラフィー干渉計は他の光学干渉計に比べて優れた特性をもつものである。くたわみの変化量  $\Delta L$  は、電極の二重露光ホログラムを再生して得られる電極像の近傍に局在化する干渉縞を解析することによって求めることができる。電極の断面模型を Fig.1 に示したが、その寸法と測定された干渉縞とから電位変化によって生じた金属面の長さの変化量を次の式で計算できる。

$$|\Delta L| = (\lambda \cdot t / L_0) \cdot n \quad \text{----- (1)}$$

ここで、 $\Delta L$  は長さの変化量、 $L_0$  は電極の長さ、 $t$  は金属層を含めたプラスチックフィルムの厚さ (ただし金属層はプラスチックフィルムに比べて無視できるほど薄い)、 $\lambda$  は使用した光の波長、 $n$  は干渉縞数である。

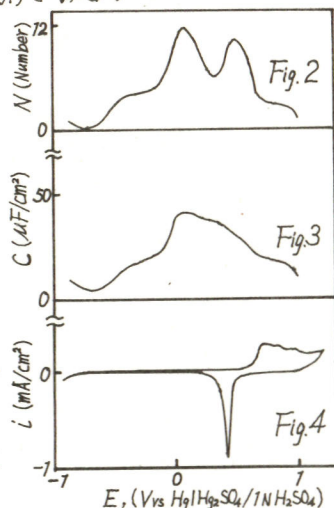
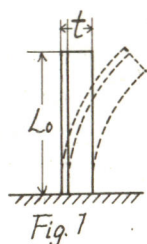
本実験において使用した電極では  $L_0 = 10 \text{ (mm)}$ 、 $t = 35 \text{ (}\mu\text{m)}$  (金属層は  $0.13 \text{ (}\mu\text{m)}$ ) きた光源として He-Ne 気体レーザーを使用しているので  $\lambda = 6328 \text{ (}\text{Å})$  である。

したがって (1) 式より  $|\Delta L| = 2.2 \cdot n \times 10^{-3} \text{ (}\mu\text{m)}$  となる。

この手法による長さの変化量の測定感度は使用する電極の寸法および光源の波長に依存するが、上記の条件では  $2.2 \times 10^{-3} \text{ (}\mu\text{m)}$  となる。一方、本研究においては、電極の長さの変化の測定と同時に、ステップ電位を加えた時に流れる過渡電流を解析して微分容量を求める方法についても検討した。

《結果》  $E_2 - E_1 = 100 \text{ (mV)}$  の電位変化で得られる干渉縞数を  $E_1$  に対してプロットしたものを Fig.2 に、また過渡電流の解析より求めた微分容量を Fig.3 に、そして参考のためにポテンシャルスイープ曲線を Fig.4 に、それぞれを対照して示した。

微分容量曲線の極小を与える電位と干渉縞数 0 の電位が一致することが認められる。これは、この手法におけるくたわみの変化量  $\Delta L$  と界面応力変化の相関性があることを示唆しているように思われる。したがって、この手法で少なくとも零電荷点を決定できることがわかった。微分容量を同時に測定する立場からすると  $100 \text{ (mV)}$  の電位ステップは大きすぎるので、今後  $5 \text{ (mV)}$  以下に下げることができるとかの検討を行なう。



# D 107 白金極上の微量電析銅の電気化学的挙動

早稲田大学理工学部 逢坂 哲彌, 安西 賢二  
横田 昌明, 吉田 忠

1 目的 銅の電析現象に関しては多くの研究報告があるが、界面インピーダンスについての研究は知られていない。このため演者らは交流法による解析を行ない、系に対応すべき等価回路を検討した。

2 実験 試料極に所要面以外を絶縁した白金ディスクを用い、硫酸銅浴及び塩化銅浴中を行なった。電極インピーダンスはロックインアンプ (PAR-M129A) により位相差弁別して、コンダクタンス ( $R_p^{-1}$ ) 及びサセプタンス ( $\omega C_p$ ) として測定した。測定周波数範囲は  $5\text{Hz} \sim 10\text{kHz}$  である。

3 結果 硫酸銅浴からの銅電析では  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  の平衡電位よりも貴な電位 ( $0.2 \sim 0.6\text{Vsce}$ ) で銅原子の吸着挙動が観察される。吸着電位において測定した cole-cole プロットを Fig 1 に示した。図より高周波側で吸着挙動に典型的な cole-cole 円が、低周波側で Warburg インピーダンスの影響による傾き約  $45^\circ$  の直線が観察できた。この挙動は  $L_{\text{loplis}}$  による等価回路 (Fig 1-(a)) が示す周波数分散とよく一致している。このため硫酸浴中の銅吸着には  $L_{\text{loplis}}$  型の等価回路が適用できるものと考えた。この回路の妥当性はコンピュータによる試算から確認したが、疑似容量の値は同じ回路で説明される水素吸着のそれと比べて非常に小さく、Warburg インピーダンスは逆に大きな値になることを認めた。

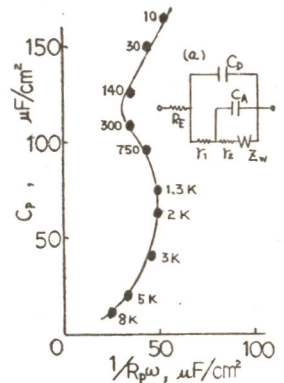


Fig.1 Cole-cole plot

塩化銅浴からの銅電析初期段階においては吸着挙動の他に酸化還元反応 ( $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ ) が見られる。吸着電位においては典型的な cole-cole 円は観察されなかったが、Levie の解析法やコンピュータによる検討から硫酸銅の場合と同様  $L_{\text{loplis}}$  型の等価回路で説明できることがわかった。酸化還元電位で測定したセルインピーダンスを Fig-2 に示す。酸化還元反応に対しては一般に Randles 型の等価回路 (Fig 2-(a)) で説明できることが Levie により報告されている。この周波数分散は Randles 型の等価回路で Warburg インピーダンスが比較的大きい場合に相当するため、この回路に基づいてインピーダンスの理論計算を行ない、実験結果とよく一致することを認めた。その結果、酸化還元反応に対しては Randles 型の等価回路が適用できることがわかった。反応抵抗から求めた交換電流密度は硫酸浴中の  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  の酸化還元反応におけるものとほぼ一致する値であった。

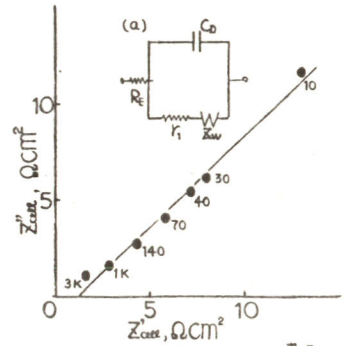


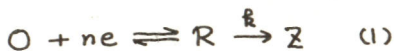
Fig2 Complex Impedance 表示

D 108 新しいダブルクロスタティックパルス法による後続化学反応速度の測定

東京工業大学 溝田春夫, 青柳 茂

**目的** 電子移動過程に後続する化学反応速度の測定には、ポーラログラフ法、ダブルポテンシャルステップ法などいくつかの方法が用いられている。しかし、速い後続化学反応速度の測定に有利なポーラログラフ法は、先行する電子移動過程の可逆半波電位が得られていることを必要とする。電解生成物が本質的に不安定で可逆半波電位が得られない系の場合には、ダブルポテンシャルステップ法が比較的精度のよい方法として用いられる。しかし、この方法は電気二重層の充電に一定の時間を要するため $10^3 \text{ s}^{-1}$ 程度以下の速度定数しか得られない。そこで我々は、これ以上の速度定数をもつ系の測定のため、新しい方法を考案した。この方法では $10^6 \text{ s}^{-1}$ までの速度定数が測定可能である。その方法、試作した測定装置および測定結果について報告する。

**方法** (1)式で表わされる反応について図1のような電流-電圧曲線の2つのプラト-領域の電位 $E_1 (C_R^s = 0)$ ,  $E_2 (C_O^s = 0)$ を考える。まず、ポテンショスタットで $E_1$ の電位に保った後にクーロスタティックパルスを印加し、次のプラト-領域まで電位をステップさせる。このうち、反応系に応じた一定時間( $\tau$ )、セルを開放にする。この時、電位の減衰がみられる。次に逆のクーロスタティックパルスを印加して電位を $E_1$ 近傍に戻し、電位の時間変化を観測する。観測する電位はいずれも拡散律速となる電位である。クーロスタティックパルスの幅は時間 $\tau$ にくらべ無視できる程度とする。解析式は(2)式となる。左辺の $Q_b/Q_f$ の値は初期条件および境界条件から計算される $\tau$ に対する作業曲線が得られる。



$$\frac{Q_b}{Q_f} = \frac{\sqrt{\pi} C_{dl} \Delta_0^{\frac{1}{2}} E}{2mFC_0^* \sqrt{D_0 \tau} \sqrt{\xi}} \quad (2)$$

$Q_f, Q_b$ : 正反応, 逆反応に要した電気量

$C_{dl}$ : 電気二重層の微分容量

$$\xi = (\tau - t) / \tau$$

$\Delta_0^{\frac{1}{2}} E$ :  $\xi = 0$  から  $\xi$  までの電位変化

観測する電位はいずれも拡散律速となる電位である。クーロスタティックパルスの幅は時間 $\tau$ にくらべ無視できる程度とする。解析式は(2)式となる。左辺の $Q_b/Q_f$ の値は初期条件および境界条件から計算される $\tau$ に対する作業曲線が得られる。

**結果** 適当な条件下で、一次反応速度定数 $k$ と観測される電位変化 $\Delta_0^{\frac{1}{2}} E$ との関係を表1に示した。この表は測定可能な $k$ の範囲を示している。ビスジエチレントリアミンコバルト(III)錯体, トリスエチレンジアミンコバルト(III)錯体を用いた測定により、 $C_0$ (II)錯体の解離速度<sup>定数</sup>は、酸性溶液中で、それぞれ $(1.4 \pm 0.2) \times 10^4$ ,  $6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ なる値を得た。これらの値はポーラログラフ法から得た結果と一致している。

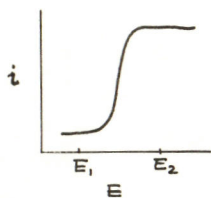


図 1

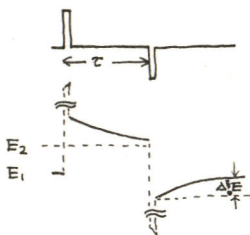


図 2

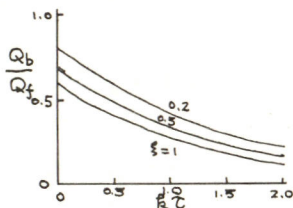


図 3

表 1

$C_{dl} = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$   
 $C_0 = 1 \text{ mM}, D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$k (\text{s}^{-1})$	$\tau (\text{s})$	$\Delta_0^{\frac{1}{2}} E (\text{mV})$
$10^6$	$10^{-6}$	4.7
$10^5$	$10^{-5}$	15
$10^4$	$10^{-4}$	4.7
$10^3$	$10^{-3}$	15.0

# D 109 NICを用いた定電流分極装置

横浜国立大学工学部 朝倉祝治

〔目的〕 負性抵抗は一種の能動素子とみなすことができ、興味深い測定回路を作ることができる。演算増中器を用いて実現した負性抵抗により定電流分極システムを作る方法を提案し、その特徴について論ずる。

〔負性抵抗の実現〕 混乱をさけるために Carlin (IEEE Trans. CT-11, 67-72, 1964) および Mitra (Proc. Asilomar Conf. Circuit Syst. 1967) による nullator-norator 等価回路(図1)を用いて考える。nullator は  $V \equiv 0, I \equiv 0 \dots (1)$  norator は  $V = V_n, I = I_n \dots (2)$  を表す。ここで  $V_n, I_n$  は任意の量である。理想的な演算増中器を nullator と norator を用いて表すと図2のようになる。図3のような回路を考えよう。定義から  $-z_i \cdot i_i = E_0 \dots (3)$  および  $r_1 \cdot i_i = r_2 \cdot i_o \dots (4)$  となければならない。従って  $z_o = E_0 / i_o \dots (5)$  を調べると  $z_o = -z_i (r_2 / r_1) \dots (6)$  が得られる。このように正のインピーダンスが負のインピーダンス  $z_o$  に変換されるので Negative Impedance Converter という。①-① および ②-② に現れる電圧は同符号で電流反転型NICという。同様にして電圧反転型NICは図4のようになる。

〔負性抵抗を用いたエレクトロメータ〕 図5において測定系から①-②見た抵抗を  $R$  とすると  $1/R = 1/R_1 + 1/R_2 - 1/R_0 \dots (7)$  である。ここで  $R_1$  は指示器の内部抵抗、 $R_2$  を真の測定系に至るまでの損失抵抗を表す。 $1/R_0 = 1/R_1 + 1/R_2 \dots (8)$  にえらべば  $R = \infty$  となり真の測定系を乱すことなくその電位差を測ることが出来る。 $R_2$  には電気化学セル内の損失も含ませることが出来る事に注目すべきである。 $R_2$  に対する補償は従来のエレクトロメータではなし得ない。

〔エレクトロメータを含む定電流分極システム〕 図6にその構成を示す。 $E_0$  は電圧源を表す。 $i_o = E_0 / R_1 + E_0 / R_2 + (E_0 - E_0) / (R_3 - R_0) \dots (9)$  であるから  $1/R_1 + 1/R_2 - 1/R_0 = 0 \dots (10)$  となるように  $R_0$  を定めれば  $E_0$  の値いかにあらず常に  $i_o = E_0 / R_0 \dots (11)$  の定電流が得られる。この測定システムは(1)一台の演算増中器と定電流源とエレクトロメータの二つの機能を有する。(2)測定系を含めた損失抵抗を補償し得る、という特徴を有する。

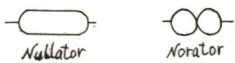


図1. 記号

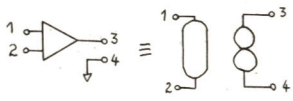


図2. 理想的演算増中器の表示法

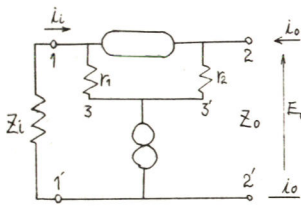


図3 電流反転型NIC

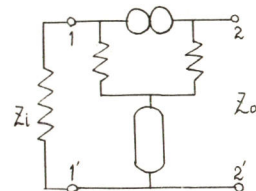


図4 電圧反転型NIC

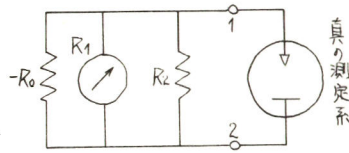


図5 エレクトロメータ

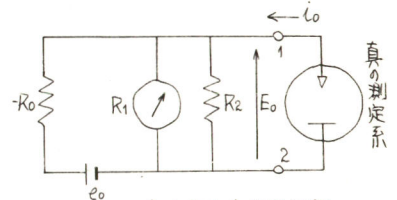


図6. IL741X-7を含む定電流分極システム

# D 110 $\beta$ -アルミナを用いたナトリウム蒸気圧検出法

東京芝浦電気(株) 滝川 修, 今井 淳夫  
原田光雄, 根井 弘道

1.はじめに 高速増殖炉のナトリウムループ内でナトリウム蒸気量を測定することは重要である。いままでの測定は蒸気をサンプリングして中和適定や原子吸光法等により行われてきた。しかし試料の採取が必要、連続して測定ができない等の問題があった。 $\beta$ -アルミナを用いて測定する方法には次の2通りが考えられる。すなわち①基準蒸気と測定蒸気との間のガス濃度電池の起電力を測定する(起電力法), ② $\beta$ -アルミナ壁をたたくガスの量は温度が一定である時ガス圧に比例するので, 通電して $\beta$ -アルミナ壁へのナトリウム蒸気の拡散が律速となる電流を測定して蒸気圧をもとめる(電流法)。これらはいずれも試料採取の必要がなく連続測定が可能であると考えられる。今回これらのうち起電力法について基礎的な検討を加えた。

2.実験 図1が実験用セルである。内管のナトリウムを基準蒸気, 外管内を被測定蒸気とした。蒸気圧は $T_1, T_2$ から換算される。実験にあたり $\beta$ -アルミナ外壁へナトリウムが附着する事を防ぐため $T_1$ を常に高い温度に保った。電圧測定は入カインピーダンスが1M $\Omega$ の記録計を用いて行なった。なおセル内は真空にして封じた。(常温で $\approx 10^{-4}$ mmHg)

3.結果 図2は蒸気圧と起電力のグラフである。横軸は $T_2$ から換算した蒸気圧である。図から明らかなように理論値と実測値はほぼ良い一致を示している。しかし被測定蒸気圧が低い場合には理論値よりも多少低い電圧が得られた。これは記録計を通して流れる電流による効果が無視できないためと思われる。

4.結論 起電力法は理論値と良い一致を示し実用可能である。しかし実際にはナトリウムループ内ではカバーガスとしてアルゴンが存在しているのその点を考慮しなければならない。なお電流法についてはいろいろな問題があり現在検討中である。

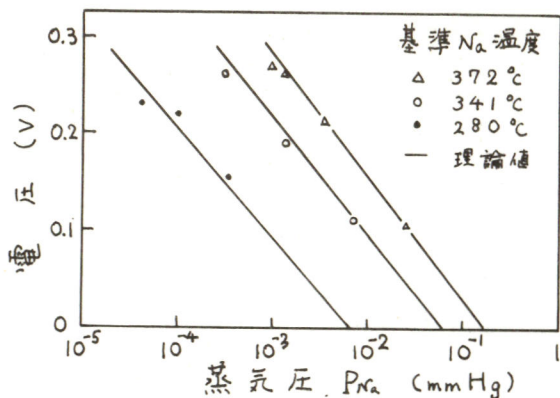
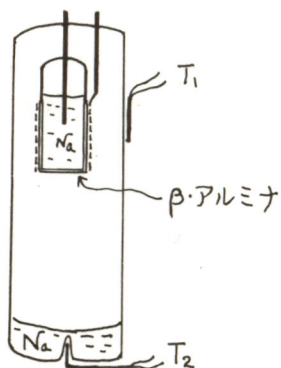


図1 蒸気圧測定用セル

図2 ナトリウム蒸気圧と起電力の関係

(1) "Sodium: its manufacture, properties and uses" M. Sittig, Reinhold Pub. Co. (1956)

# D 111 固体膜鉛イオン選択性電極の応答性と感応物質の物性

名古屋工業大学 伊藤 要, 松田 憲夫, 前田 哲治  
飯田 貴也, 池田 章一郎, 中川 元吉

1. 銅、鉛、カドミウム、亜鉛などの陽イオンに応答する固体膜イオン選択性電極は、それぞれのイオンに対応する金属のカルコゲン化合物と硫化銀の混合塩を感応膜として作製されたものが多いが、これらの感応物質の合成法や電極の作製条件によりその応答特性が大きく変化することが知られている。また硫化銀添加の機能とその電位発生の機構についても十分明らかになっていない。本研究では、硫化鉛-硫化銀系の混合塩を感応物質とした鉛イオン選択性電極を試作し、その応答特性と感応物質の組成比との関連性、ならびに応答特性と感応物質の物性との関連性について検討した。その結果、応答機構の解明および電極改良のための二三の知見を得た。

2. 硫化鉛と硫化銀はそれぞれの成分元素を所定のモル比に混合し、パイレックス管に減圧封入後、電気炉中で直接反応させることにより合成した。感応膜はそれを種々の組成比に混合後、圧力5 ton/cm<sup>2</sup>で円板状(厚さ2mm、直径11mm)に加圧成形し、窒素気流中で2時間焼結したものをを用いた。電極の構造としては内部溶液を使用しないでリード線を感応膜に直接取り付ける方法を使用した。電極電位の測定は常法にしたがい、照合電極として飽和甘こう電極を使用した。

3. 硫化鉛と硫化銀の組成比を変えた電極についてその応答特性の変化を表に示した。硫化鉛のみからなる電極は鉛イオンに対して十分に応答せず、また硫化銀のみからなる電極も事実上応答しないことを確かめた。硫化銀の添加量が0.25~95モル%の範囲の電極はすべて理論電位勾配を示したが、その応答濃度範囲、応答時間および電位の再現性などの点から見て、硫化銀を0.25~0.5モル%と、極めて少量添加した場合の電極が優れた応答特性を示すことを見出した。これら感応物質のX線解析、全導電率の測定、各電極の標準電極電位などの結果から、硫化鉛に硫化銀を添加して焼結したものは単なる混合物ではなく、硫化銀が硫化鉛に固溶した相を生成し、その固溶限界は0.5モル%付近と推定される。またこのような固溶相の生成が鉛イオン選択性電極に重要な役割を与えるものと考えられる。

表 硫化鉛-硫化銀系鉛イオン選択性電極の応答特性

硫化銀の 添加モル%	焼結温度 (°C)	応答濃度範囲 -log a <sub>Pb<sup>2+</sup></sub>	応答勾配 (mV/decade)	応答時間 (10 <sup>-4</sup> M)	応答時間 (10 <sup>-4</sup> M)	標準電位 vs.SCE(mV)
0	580	1~5	20~28	3~4時間	3~4時間	+150
0.05	580	1~4	16~23	3~4時間	5~6時間	+120
0.25	580	1~5	29.5	数十秒	1分	+107
0.5	580	1~5	29.5	1分以内	2分	-56
1	580	1~4	29.5	1分以内	5分	-55
10	550	1~4	29.5	1~2分	2~3分	-52
40	450	1~4	29.5	1~2分	2~3分	-56
75	400	1~5	29.5	1分	1分	-55
85	425	1~5	29.5	30分	30分	-48
95	450	1~5	29.5	1~2時間	1~2時間	-20
99	450	—	—	5~6時間	5~6時間	—
100	450	—	—	7~8時間	4~5時間	—

# D 112 液膜型 Cr(VI) イオン電極の開発

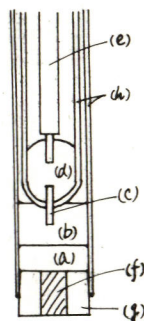
福岡工業大学 大崎 知恵

1. 演者らは、天然におけるクロムの挙動に注目し、現在、天然水中におけるクロムの溶存状態に関する分析化学的研究を行ないつつあり、先に溶媒抽出法を用いる同位体希釈質量分析法によるクロム(IV)とその他のクロムとの分別定量法を確立し報告した<sup>1)</sup>。本研究は、水溶液中のクロムの溶存状態の研究の一助として、クロム(IV)選択性電極、クロム(IV)選択性電極等の開発を目的とするものである。

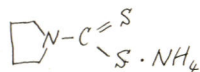
2. 固体膜型電極に比較して、液膜型電極では液膜と溶液の界面の変化によって電位が不安定になりやすいといわれているが、液膜型電極については一般にイオン会合系の液液溶媒抽出の知見を応用することができるという利点があり、さらに、最終的には感応物質を固定化して固定化液膜電極とすることにより、前述の不利な点を改善することも可能であろうと考えられることから、液膜型電極の実験を行なった。

クロムに関しては、すでに  $\text{HCrO}_4^-$  電極の研究が石橋らによって行なわれた<sup>2)</sup>。これは、テトラフェニルホスホニウムイオン、第4級アンモニウムイオン、等を交換基とするイオン交換液膜型の電極であった。今回は、選択性のさらなる向上を期待して、キレート抽出系を利用する液膜型電極を試作した。感応物質として目的イオンのキレート化合物を用いるものは、固体膜型電極においては試作の例があるが、液膜型においてはまだ例を見ないようである。

3. クロム(IV)は pH1~4 において APDC (ピロリジン N-ジケオカルバミン酸アンモニウム) によりクロロホルム、ニトロベンゼン、MIBK 等中に抽出されるが、一方、クロム(VI)は全く抽出されない。このことに着目し、右図のような電極を試作した。(a)は液膜で、クロム(IV)の APDC-クロロホルムまたは APDC-ニトロベンゼン抽出液相、(b)は内部液で  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の水溶液、(c)の内部電極は Ag-AgCl または白金電極とし、水銀(d)をへて、同軸ケーブル(e)で測定器に接続した。液絡部(f)はシリコンゴムの栓(g)に穴をあけ、ガラスウールをつめてある。外とう(h)はガラス管である。外部参照電極としては SCE を用い、堀場製作所製 pHメータ F-755 により起電圧を測定した。



液膜溶媒としてニトロベンゼンを用い、内部液濃度 0.1 M、内部電極が白金電極の場合、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  のみを含む試料水溶液について、 $\log(\text{試料液濃度})$  に対する直線的応答が見られた。試料液の pH 変化にもなう応答の変化、クロム(IV)共存の場合の応答の変化、その他のイオンの影響等を調べた。右に APDC の式を示す。



(APDC)

1) 大崎, 柴田他. 分析化学 25, 258 (1976).

2) 石橋, 小原他. 日本分析化学会第19年会講演要旨集 p. B190 (1970)



## D 113 銅イオン電極における配位子妨害除去緩衝液

九州大学工学部 城 昭典 北九州工業高等専門学校 橋爪 隆生  
九州大学工学部 石橋 信彦

1. 重金属イオン電極では、試料液中に配位子が共存すると錯形成によって一般に応答電位が変化し、分析を困難にするほか、電位も著しく不安定になる場合がある。また銅イオン電極では、ハロゲン化物イオンも、電極感応膜との相互作用により銅イオンの分析を妨害する。本研究は、これら共存配位子の妨害除去を目的として、配位子妨害除去緩衝液 (Ligand-Interference-Preventive-Buffer, LIPB) を考案した。

2. Orion 94-29A 銅イオン電極を用い、次の電池を構成し、その起電力を測定した。

SCE // 寒天  $\text{KNO}_3$  塩橋 // 試料液 / 銅イオン電極

試料液としては、銅イオンと妨害成分を含む溶液、ならびにこれに LIPB を添加した溶液を用いた。LIPB の組成は、トリエチレントラミン (Trien)  $4.0 \times 10^{-1} \text{M}$ ,  $\text{HNO}_3$   $2.0 \times 10^{-1} \text{M}$ ,  $\text{KNO}_3$   $2 \text{M}$  とした。

3. a) LIPB 添加による配位子妨害の除去

Trien などのポリアミン類を用いる銅イオン緩衝系で、銅イオン電極は迅速に Nernst 式の応答を示す。従って、試料中の遊離銅イオン濃度が、錯形成能の極めて大きい Trien ( $\beta_{\text{Cu}} = 10^{20.4}$ ) 添加によって決定され、他の共存配位子の影響を受けないようにすれば、電位は、添加後の Trien の濃度、pH、イオン強度に支配されることになる。これら因子を一定にすることにより全銅イオン濃度の分析が可能となる。すなわち Trien の濃度およびイオン強度が十分高く、pH 緩衝作用を有する溶液 (LIPB) を被検液に添加すれば、Trien 以外の配位子の影響をシャットして、銅イオンの分析濃度の測定が可能となる。

銅イオン電極は、NTA, EDTA, アンモニアなどの共存下では、安定な応答電位を示さないが、2. に示した組成の LIPB を添加して、これらの共存下でも、銅イオン分析濃度の測定が可能となることを認めた。

b) LIPB 添加によるハロゲン化物イオンの妨害の除去

銅イオン電極は、試料液中の銅イオンと感応膜 ( $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CuS}$ ) 間の溶解平衡によって膜から溶出する銀イオンに応答している。よってハロゲン化物イオンなどの難溶性銀塩を形成する成分が試料液に共存すれば、界面近傍の銀イオン濃度が減少し、負誤差を生ずる。Trien の共存下では、難溶性銀塩の溶解度が大きくなるので、LIPB の添加によりこの種の妨害の除去も可能である。実際にこの組成の LIPB の添加により、ハロゲン化物イオンの妨害も完全に除去できることが判った。

c) 難溶性硫化物塩を形成する金属イオンに対する LIPB 添加の効果

この種金属イオンのなかで銅イオンは Trien と極めて安定な錯体を形成する。ゆえに LIPB の添加により、遊離の銅イオン濃度は、他のこの種金属の遊離イオン濃度より著しく小さくなり、この種金属イオンの妨害は大きくなる。実際にカドミウムイオンなどの妨害が大きくなることが判った。

# D 114 プロトン型均一固相酸化還元系の確認とその標準電位

ユニオンカード 小沢 昭弥

**1. 目的** 本報の目的は、ある酸化物がプロトン型の均一固相酸化還元系に属するかどうかを確認する方法の一助として、その酸化物と水素ガスとの反応速度を測定することと提案し、均一固相系の代表である  $MnO_2$  の11種類につき、その  $E^0$  の値を測定した。

**2. 方法** プロトン型の均一固相酸化還元系に属する酸化物として、 $MnO_2$  と  $RuO_2 \cdot 2H_2O$  が知られている(1, 2)。これらの酸化物の電気化学的還元では、その電位-還元量の関係が、図1のようなS字型に存在することが特色である。これらの酸化物の還元は、図2に示すように、 $H^+$  (プロトン) と  $e^-$  (電子) がこの酸化物の格子中に入り、 $Mn^{3+}$  や  $Ru^{3+}$  がより低原子価の  $Mn^{2+}$  や  $Ru^{2+}$  になると同時に、 $O^2-$  が  $H^+$  と結合して  $OH^-$  と存在が、その結晶構造は変化せず、格子が若干膨張するにすぎない。これに対して、 $PbO_2$ ,  $CuO$ ,  $HgO$  などの電解還元では、 $PbO$ ,  $PbSO_4$ ,  $Cu$ ,  $Hg$  などの原子とは全く別の固相が生成する。従ってこれらは不均一固相酸化還元系と呼ばれる。殆どこの酸化物は、この不均一系に属し、その電位-還元量の関係は、水平線(図2)に与る。均一固相系がどうかを確かめる方法として、これは、(1) 電位-還元量がS字型に与るか、(2) 還元生成物中にX線物による固相が認められるかどうかの2点であった。前者は、最近この均一固相系に属する  $MnO_2$  や  $RuO_2$  が、触媒(Pd, Ag-Mn)の存在で、 $H_2$  とよく反応することを知ったので、水素ガス吸収速度の測定を、均一系の確認の一助とすることにこの提案する。方法は図3に示した。

**3. 結果** (1)  $MnO_2$  の還元機構としてプロトン-電子説が仮説として提表されたのは、1950年頃で、実験的にS字型が確認されたのが1965年頃である。しかしこれらの電気化学的定数(電位-還元量の曲線)やX線物による実験では、むしろプロトンが入るといって証明は与らない。大量の  $H_2$  が  $MnO_2$  や  $RuO_2$  と吸収されることは、 $H_2$  がプロトンと与ってこれらの酸化物の中へ入るといふことがより直接的な証拠と与えてよい。(2) 均一固相系酸化物の  $E^0$  値は、S字型の中点と与るべきであることと指摘した。表1に  $MnO_2$  の  $E^0$  値を示した。

**文献** 1. 小沢, 電化 44 572 (1976). 2. 小沢, 石化学会誌 19, 716-722 (1976).

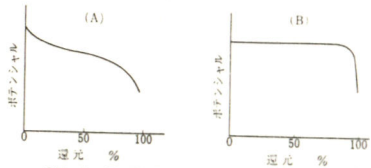


図1 2種類の酸化物  
(A) 均一固相酸化還元系 ( $MnO_2$ ,  $RuO_4$ ,  $V_2O_5$  など)  
(B) 不均一固相酸化還元系 ( $Ag_2O-Ag$ ,  $HgO-Hg$ ,  $PbO_2-PbO$  など)

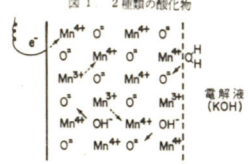


図2 均一固相酸化還元系 ( $MnO_2$ ) の中で電子とプロトンの動き

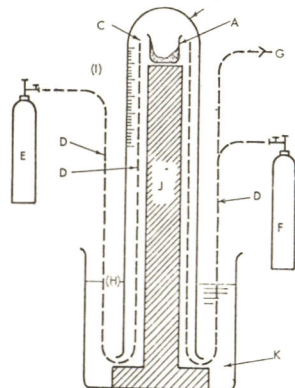


図3 水素吸収の測定装置

表1.  $MnO_2$  の国際共通試料 (ICS)

SAMPLE	$E_m (=E^0)$ in 1 M KOH (vs. Hg/HgO)	$E^0$ vs SHE **2
ICS, No. 1	-0.035	+0.079
ICS, No. 2	-0.038	+0.076
ICS, No. 3	-0.030	+0.084
ICS, No. 4	-0.040	+0.074
ICS, No. 5	-0.073	+0.041
ICS, No. 7	-0.142	-0.028
ICS, No. 8	-0.064	+0.050
ICS, No. 9	-0.048	+0.066
ICS, No. 10	-0.057	+0.057
ICS, No. 11	+0.005	+0.109

# D 115 多孔性電解 MnO<sub>2</sub> の電極電位の測定

ユニオンカーバイド 小沢 昭弥

**1 目的** 多孔性物体である乾電池用 MnO<sub>2</sub> の電極電位の簡易な測定法を確立しようとして、2, 3 の予備的な実験を行った。乾電池用 MnO<sub>2</sub> は、その表面積が 20-80 m<sup>2</sup>/g もあり、平均の粒径が 10-20 ミクロンで、この粒子に平均 40 Å の多くの細孔がある。従ってその BET 表面積の 95% 以上が、細孔壁である。又 MnO<sub>2</sub> はイオン交換性があり、塩の水溶液に入れると、その細孔中の pH が著しく低下し、bulk solution と容易に平衡をたらし、一般に酸化物の電位は、 $E = E' - 0.059 \text{ pH}$  で表わすことができ、溶液の pH に大きく関係している。この点を考慮に入れて、pH Buffer Action が著しく大きい、しかもその pH が性に近い (2 M NH<sub>4</sub>Cl + 0.1 M ZnO, pH 6.9) 溶液につき検討し、0-14 の pH をこえての溶液につき実験した。

**2 方法** 図 1 に示した装置により、以下の手順にて実験した。

**A** は直径 2.5 mm のガラス管に Pt 線 E を封入し、その上に Cu 線を熔着してある。

**B** は A の下部に穴が数個あり、テフロン製の Disc をつけ、その下に 3 紙 2 枚を入れ、Pt 線をまげて組立てた。

**C** は直径 10 mm、高さ 75 mm のガラスの Test tube に、ひっかけるつやえもの、この中に試料 (350 mg) をとり、2-2.5 cc の溶液を入れよく振盪し、静置して MnO<sub>2</sub> が沈降したら、

**B** を挿入し、更に **D** (長さ 7 mm 高さ 35 mm のガラス管) を挿入し全体を **E** のように組立てる。溶液を **T** のところから入れる。

**F** はカドメル電極 (長さ 5 mm のガラス管使用) **G** は大型の Test tube, **E** を入れて、ゴム栓をして溶液の蒸発を防いで、数ヶ月間経過観察などのように変化するかをみる。

**3 結果** Fig. 2 にその結果を示す。再現性は試料によることを知った。国際的標準法とすることを更に検討を要する。

図 1 測定装置

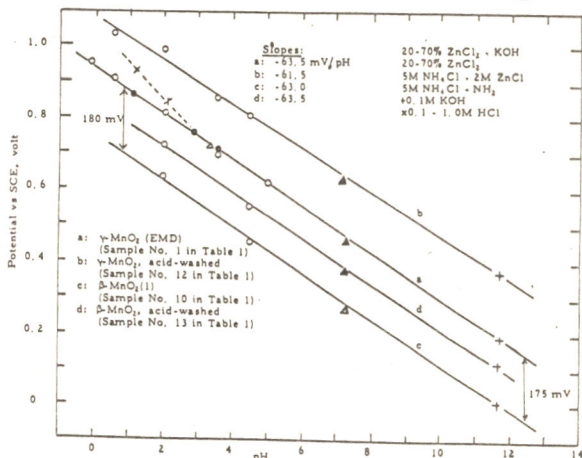
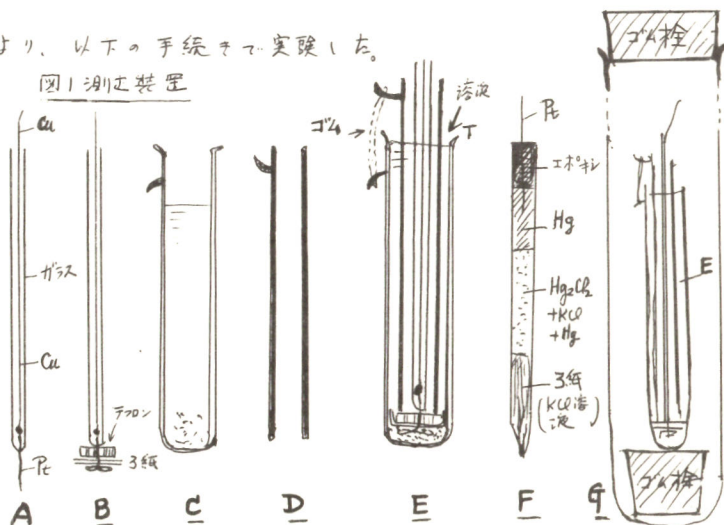


Figure 2 E<sub>i</sub> (Initial potential) of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>

ユニオンカーバイド 小沢 昭弥

**1.目的** 本報告は、ニ酸化マンガンの加熱平衡 ( $MnO_2 \rightleftharpoons Mn_2O_3 + O_2$ ) を特に表面層の挙動に注目して検討することを目的としたものである。 $MnO_2$  は加熱すれば、約  $500^\circ C$  で分解して  $O_2$  を放出して  $Mn_2O_3$  となり、更に高温では、順次に  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$  になる。

$MnO_2 \rightleftharpoons Mn_2O_3 + O_2$  なる平衡は Otho (1) により研究され、次の平衡条件が確立されている。

$$-4.5765 \log P_{O_2} \text{ (atm.)} = 37870/T - 51.28$$

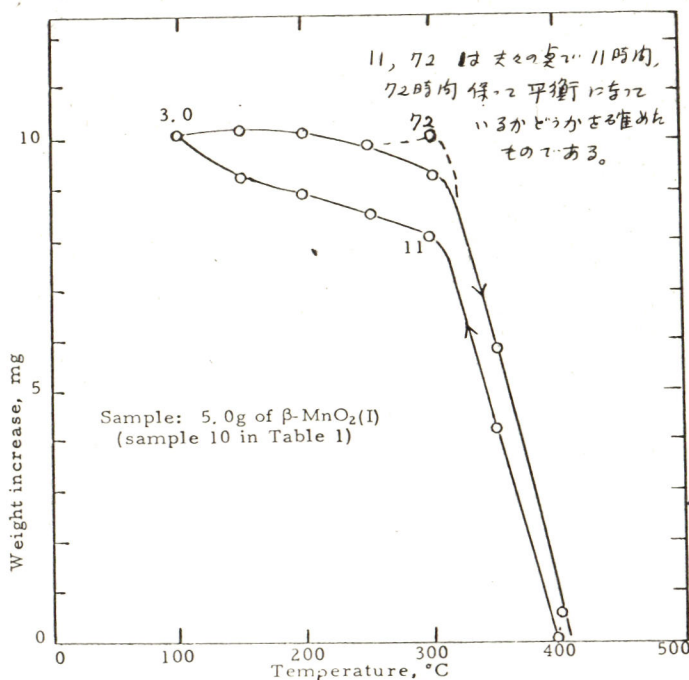
この式から、 $P_{O_2} = 0.21$  (空気), および  $1.0$  に与る平衡温度を計算すると、それぞれ  $423^\circ C$  および  $465^\circ C$  となる。このことは、 $MnO_2$  は  $465^\circ C$  以下の温度では、熱力学的に分解しないことを示し、もし分解すれば、熱力学的に反する結果と考えられる。しかし筆者は、先に、 $300-400^\circ C$  で加熱した  $MnO_2$  は、化学分析その他から分解が起こっていることを示す data を得た (2)。これらの分解は、結晶の内部からの分解ではなく、表面層の分解であることを認めた。表面は、エネルギー的に内部と同一ではなく、必ずしも熱力学的に平衡に従う必要はないと考えられるからである。そこで今回は、熱天秤を使用して、 $MnO_2$  を  $100-400^\circ C$  の間でゆっくり加熱してその重量変化を検討した。

**2.方法** 熱天秤はメラーのものを使用した。 $MnO_2$  は、普通  $MnO_2$  ( $\gamma$ - $MnO_2$ ) を  $400^\circ C$  で 10日間加熱した試料 ( $\beta$ - $MnO_2$ ) を使用した。 $\beta$ - $MnO_2$  は、最も安定な  $MnO_2$  の結晶系で、加熱により内部に転移等とが起こると考えられるというものである。  $400^\circ C$  を超えると  $50^\circ C$  毎に温度を下げ、 $400$  と  $100^\circ C$  の間で何回も平衡重量を測定した。

**3.結果**  $5g$  の試料につき  $400^\circ C$  と  $300^\circ C$  の間では、約  $8mg$  の重量の差があり、 $MnO_2$  の表面は  $300^\circ C$  以上で、次第に  $O_2$  を放出して重量が減ることがわかる。BET 表面積から、この重量変化は、表面層の  $O$  の脱離と考えることにより計算された。

文献

1. E. Otho J. Electrochem. Soc. 112, 367 (1965)
2. 小沢, J. Electrochem. Soc. 106, 79 (1959).



山形大学工学部 松本 健三, 佐藤 誠

1. アルカリ水溶液中での水酸化ニッケル ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) の充放電反応について多数の研究がなされ諸説が提出されている。本研究ではその反応過程で生成するとされている水酸化酸化ニッケル ( $\text{NiO}(\text{OH})$ ) の電気化学的性質について、電解  $\text{NiO}(\text{OH})$  電極のアルカリ水溶液中での分極挙動から検討を行なった。

2. 酢酸緩衝溶液中、酢酸ニッケルの陽極酸化により白金電極上におよぐ  $\text{NiO}(\text{OH})$  を電析させたものを試料極として用いた。この試料極を作成するための電析条件を、溶液の pH、濃度、温度を変え定電位法により定めた。また  $\text{KOH}$  水溶液中での分極曲線の測定は、アルカリ濃度、浴温を変え、三極式セルを用い、定電位および定電流法で行なった。電極の組成を、有効酸素と全ニッケルを定量することにより求めた。

3.  $\text{NiO}(\text{OH})$  の電析反応は酸素発生電位で起こるため、電流効率は低く、結晶成長反応は遅い。その反応は電解液の pH と浴温によって影響をうける。電析時間を長くするのにしたが、有効酸素の量が増加する。これは電析層中で酸化がさらに進むためと考えられる。0.24 mol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、pH 7、浴温  $40^\circ\text{C}$  および 1 V (vs. SCE) の定電位で析出量を析出させて得た試料極の、 $\text{KOH}$  水溶液中での分極曲線を図 1 に示した。曲線には一つの酸化、還元ピークがみられるが、電位走査をくり返すにしたがい両者共にピーク電流は小さくなり、電位は貴方向に移行する。この場合アノード、カソードピーク電位間の差がほとんど変化しない。これは、反応の過電圧は一定であるが、電極電位が変化していくためと考えられる。ピーク電流におよぼすアルカリ濃度の影響は、アノード、カソード反応について異なる。すなわち、1 mol  $\text{KOH}$  の場合 (図 1)、アノードに対するカソード電流は低く、反応は不可逆となるものとみられる。一方、濃度を 10 倍にすると (図 2)、可逆的に反応は進むようになるため、ピーク電流の形は対称的になってくる。しかし電位走査をくり返すにつれてアノード電流は明瞭な二つのピークに分かれ、ついに新しく成長して行く貴な方のピーク電位

に合体する。この変化の速さは貴方向での反転電位および浴温度が高いほど速くなってくる。分極曲線の走査速度依存性、放電特性などから、図 2 の分極曲線の挙動は、反応過程で電極に構造的な変化が起ることによるものと考えられる。

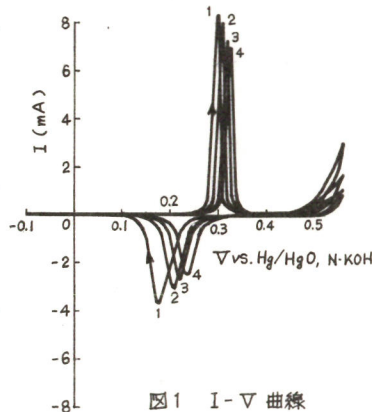


図 1 I-V 曲線  
1M KOH,  $25^\circ\text{C}$ , 1V/min

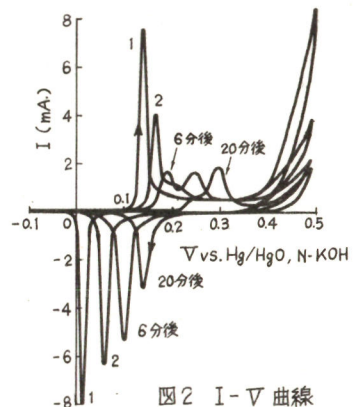


図 2 I-V 曲線  
10M KOH,  $40^\circ\text{C}$ , 1V/min

# D 118 アルカリ蓄電池のガス発生および吸収特性

東京芝浦電気(株) 上野 三司, 城上 保

**目的:** Ni-Cd, Ni-Zn 蓄電池などのアルカリ蓄電池の密閉化に際し, 最も重要な事は, 充電時の副反応や電極活性物質の自己放電などにより発生する酸素ガスや水素ガスの蓄積を如何に防止するかにある。酸素ガスは, 陰極の酸素ガス吸収の範囲内になるように充電電流を制御することにより蓄積防止可能であるが, 水素ガスは, 陽極活性物質が多量に吸収されないうえに, 長い充放電サイクルの間に電池内に蓄積される。

レドから, 水素ガスの蓄積による電池内圧力上昇を防止する為には, 電池内において, 水素ガスを吸収する必要がある。本報告では, 水素ガスを吸収するのに電池内に新たに, ガス吸収補助極を設け, 水素ガスをあらかじめ充填した模倣装置により検討した際の, 補助極の水素ガス吸収性能に影響を及ぼす要因について述べる。

**実験方法:** あらかじめスキム水酸化ニッケル (NiOOH) を充填した焼結型ニッケル極を電解液保持体と共に渦巻状に巻き回し, 水素吸収触媒として白金と, 撥水剤としてテフロンとを付与した補助極を電解液保持体を介して Ni 線に外側に巻きつけ, この電極体をアクリル製容器に収納し, 密閉する。この時, ニッケル極, 補助極からは, それぞれ, リードをアクリル容器の外側に出しておく。補助極に付与する白金量の制御は厚さ 0.4mm, 多孔率約 80% のニッケル粉焼結体(見掛けの表面積 12.5 cm<sup>2</sup>)を 3% 塩化白金酸水溶液に一定時間浸漬して, 白金を隅角状還元することにより行った。又, テフロンの付与は, 6wt% テフロンディスパーション水溶液中に 1 分間浸漬 - 乾燥を所定回数繰り返した後, 330°C, 窒素ガス中 10 分間熱処理することにより行った。4.5 気圧の水素ガスをアクリル容器に充填したうち, ニッケル極と補助極との間に既知の抵抗体, 電流計, スイッチを介し, スイッチを閉じて水素ガス吸収の挙動を測定した。

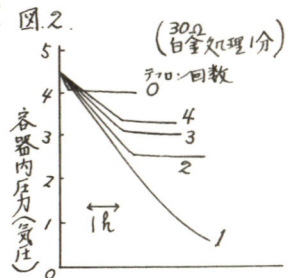
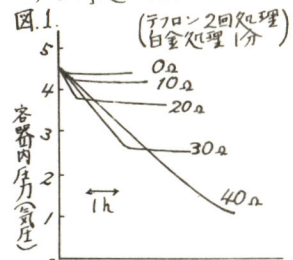
なお, 水素ガス圧変化は, 容器の別の一端に取り付けた圧力検出器により測定した。

**結果:** ニッケル極と補助極(テフロン 2 回処理, 白金処理 1 分)との間に 0~40Ω の抵抗体を接続した時の容器内圧力は図 1 に示すように変化した。

水素ガス吸収速度は抵抗値が小さいほど大であるが, 短時間で吸収能力を喪失する。一方, 抵抗体を大きくすれば, 吸収速度は小さくなるが, 長時間吸収能力が維持されるので, 全体としての吸収量は多くなる。又, テフロン処理回数の効果を図 2 に示す。

テフロン処理回数が多いほど, 吸収量は多いが, 全くテフロン処理しないものは, 吸収効果は殆んどない。

さらに, 白金量が多い方が, 吸収速度は大きく, 吸収量も多い。これらの結果は, 抵抗値, テフロン量, 白金量が補助極上の水生成反応 ( $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ ) 及び, 除去の効果に影響を及ぼす要因であることを示している。



# D 119 ニッケル・カドミウム蓄電池の焼結式正極板の性能に及ぼす電解液濃度の影響

日本電池(株) 安田 秀雄, 岩井 克爾, 安東 康二

## 1. 目的

焼結式ニッケル・カドミウム蓄電池に使用されている正極基板は、長期間使用していると徐々に酸化を受け、活物質となることが知られている。本研究では電気化学的および化学的に製作した正極板の充電性能が電解液濃度のちがいによってうける影響を比較的高温下(20℃~50℃)で検討した結果について述べる。

## 2. 方法

電気化学的な方法による正極板は、多孔度約80%の焼結式ニッケル基板(大きさ $30 \times 40 \times 0.9$ mm)を比重1.25(20℃)の苛性カリ水溶液の電解液中で、電解酸化還元する操作を繰り返すことによって製作し、化学的な方法による正極板は、多孔度約80%の焼結ニッケル基板に通常の減圧含浸操作を1回おこなって製作した。こうして製作した正極板1枚と対極が焼結式カドミウム負極板2枚とからなる電池を用いて試験した。

## 3. 結果

50℃、0.2CAで8時間充電したのち、表面を精製水にて洗浄し、室温にて真空乾燥を4時間おこなったのち、活物質をグリッドからはがし機械的に粉碎したのちについてX線回折分析およびその中に含まれる高級ニッケル酸化物を化学分析した。この分析値から予想される放電容量および実際の放電容量と電解液濃度との関係を図1に示す。電気化学的に製

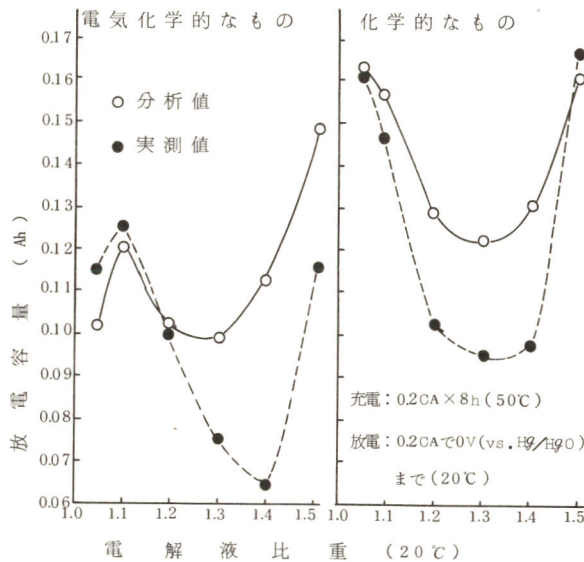


図1. 焼結式水酸化ニッケル正極板の化学分析から予想される放電容量および実際の放電容量と電解液濃度との関係

作したものでは分析値から予想される放電容量と実際の値との差は電解液の比重が1.20よりも高くなると大きくなり始め比重が1.40で最大となっている。一方化学的に製作したものでは、電解液の比重が1.10より大きくなると、その差は大きくなり比重が1.30付近で最大となっている。この差が大きくなり始める電解液の濃度は、X線回折分析の結果によると、 $\gamma$ -NiOOHの生成が認められる濃度と一致する。したがって $\gamma$ -NiOOHが生成すると放電が著しく困難になるものと推定される。電気化学的に製作した正極板と化学的に製作したものとの充電性能に与える充電温度および充電電流の影響の程度は細部では異なるが、全般的にはほぼ同じような傾向であった。

1. 目的 著者らは前報<sup>1), 2)</sup>において, 加圧式ニッケル正極板に銀または酸化銀を添加したときの実験結果についてすでに報告した。また, その際, アルカリ溶液中における銀電極の酸化・還元挙動についても考察した。

本報告においては, このアルカリ溶液中における銀電極の挙動をさらに追究するため, 銀箔物質の容量増加を目的として, 各種金属化合物を添加したときの影響について検討した結果を報告する。

2. 方法  $1 \times 1 \text{ cm}$ の平滑銀電極を目的極として, 対極には  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ の平滑白金板を, 参照電極には  $\text{Hg}/\text{HgO}/4.7 \text{ N-KOH}$ 電極を用い,  $4.7 \text{ N-KOH}$ 溶液を標準無添加溶液として, H型セル中で電位走査電解および定電流電解を行った。また, 各種金属化合物の添加方法については, 実際の酸化・還元に関する銀の量を予め実験的に求め, この銀量にたいして, 金属として10倍または100倍の各種金属塩を  $4.7 \text{ N-KOH}$ 溶液中に溶解し, 添加溶液とした。なお, 電位走査速度は  $2500 \text{ mV/min}$ とし, 添加金属は鉛, 錫, タリウム, インジウムなどを用いた。また, 種々の条件下での電解酸化・還元時における銀電極の電極表面状態を観察する目的で, 電子顕微鏡による検討も試みた。

3. 結果 Fig. 1におけるタリウムの影響については, まず, 純  $4.7 \text{ N-KOH}$ 中における銀電極の定常曲線(数サイクル後)を実線で示した。つぎに, この同一の銀電極を用いて, 溶液のみ前述の10倍液または100倍液と交換して走査した時の曲線を, それぞれ短破線および長破線で示した。これによると, タリウムを添加した場合は, いずれも酸化・還元ピークが顕著に増大し, 銀箔物質の容量増加を認められた。とくに, 酸化ホドピークの増大が極めて顕著に現われた。

つぎに, Fig. 2に示したインジウムの影響についても, 上述のタリウムの場合と同様の操作を行ったところ, 純  $\text{KOH}$ 溶液中での実線にたいし, インジウム添加溶液中では,

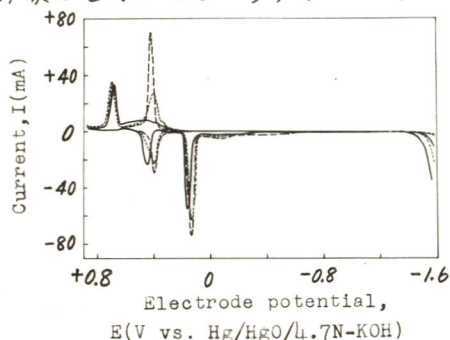


Fig. 1 I-E curves (Thallium)

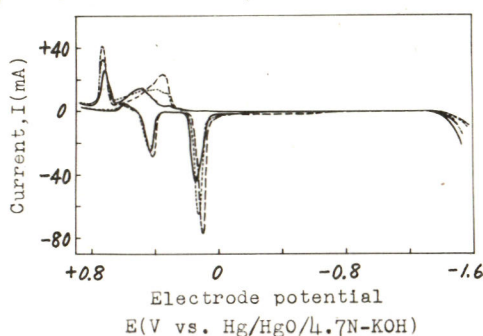


Fig. 2 I-E curves (Indium)

上記と同様の挙動を示し, やはり銀電極にたいして有効であることが認められた。

文献 1) 山下大二郎, 山本善史, 日化, No. 3, 459 (1974)

2) 山下大二郎, 山本善史, 日化, No. 11, 2070 (1974)



# D 121 鉄電極に及ぼす水素イオンの影響

立命館大学理工学部 山下大二郎, 山本善史  
増瀬健二, 吉田 博

**目的:** ニッケル・カドミウム・アルカリ蓄電池の負極として用いられているカドミウムは有害物質であるため、これに代るものとして鉄電極を考へた。先に著者らが焼結ニッケル電極を水酸化カリウム水溶液中で電解酸化還元することによって、ニッケル基扱を活性物質化し、ニッケル正極扱とする方法を提案した<sup>1)</sup>。また、基扱の活性物質化は水素イオンの放電によって進行することを認め<sup>2)</sup>たので、この方法を焼結鉄電極に適用することを考へ、先ず鉄電極の電解酸化還元挙動に及ぼす水素イオンの影響を検討した。

**方法:** 水酸化カリウム水溶液中における鉄(軟鋼)電極の電解酸化還元挙動とこれに及ぼす水素イオンの影響を電流-電位曲線, 定電流電位-時間曲線, X線回折および電子顕微鏡観察などによって検討した。

**試験電極**としては、軟鋼板  $1 \times 1 \text{ cm}$  の大きさのもので、その裏面を絶縁塗料で塗布したものをを用いた。参照電極は  $\text{Hg}/\text{Hg}_0/4.7\text{N-KOH}$  電極、走査速度は  $2500 \text{ mV}/\text{min}$  で電流-電位曲線を求めた。

**結果:** Fig. 1 の曲線 1 は、 $-0.90 \text{ V}$  (酸化還元電流ゼロの点) よりアノードティックに  $0 \text{ V}$  まで、カソードティックに  $-1.30 \text{ V}$  まで走査したもので、曲線 2 は  $-1.30 \text{ V}$  (水素発生電位) よりアノードティックに  $0 \text{ V}$  まで、カソードティックに  $-1.30 \text{ V}$  まで、また曲線 3 は  $-1.30 \text{ V}$  に  $10 \text{ min}$  保持したのちアノードティックに  $0 \text{ V}$  まで、カソードティックに  $-1.30 \text{ V}$  まで走査したものの電流-電位曲線である。これによつて、水素発生電位より走査したものは、いずれも  $-0.75 \text{ V}$  付近のピークが増大し、 $-0.84 \text{ V}$  付近に新しいピークが現れてくる。Fig. 2 は  $-1.30 \text{ V}$  に  $10 \text{ min}$  保持したのちアノードティックに走査し、 $-1.00 \text{ V}$ ,  $-0.95 \text{ V}$  および  $-0.90 \text{ V}$  にそれぞれ  $10 \text{ min}$  保持したのち、アノードティックに  $0 \text{ V}$  まで、カソードティックに  $-1.30 \text{ V}$  まで走査したときの曲線である。これによつて、 $-0.90 \text{ V}$  で  $10 \text{ min}$  保持してはる間に電流がゼロの状態に達し、その後の  $-0.75 \text{ V}$  付近のピークは

Fig. 1 の曲線 1 のそれより大きくなっている。これに反して、 $-1.00 \text{ V}$  および  $-0.95 \text{ V}$  では  $10 \text{ min}$  保持してはる間に還元電流が流れる様になり、 $-0.75 \text{ V}$  付近のピークは曲線 1 および 2 より更に大きくなっている。

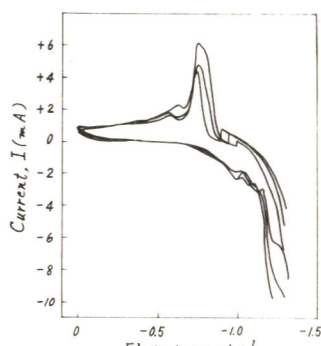


Fig. 2

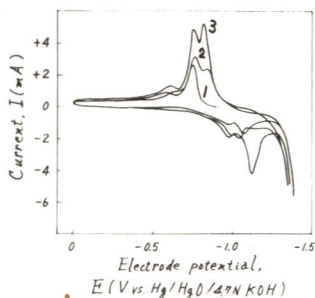


Fig. 1

- 文献 1) 山下・大森, 工化, 71, 1618 (1968)  
2) 山下・大森, 工化, 72, 1986 (1969)

横浜国立大学工学部 山下嗣人, 平田純一, 鷗岡 武

## 1 目的

アルカリ溶液における亜鉛のアノード反応は50~55℃付近の温度で急激に促進され、不動態化時間に極大を生ずる現象が認められる。<sup>1)</sup> 著者らはこの現象がアノード溶出過程に伴って不動態皮膜の性質の変化に起因するものと考え、これらの一部については報告してきた。<sup>2)</sup> 本報においては亜鉛の溶出機構におよぼす温度の影響をさらに詳細に調べた。これらの結果について報告する。

## 2 方法

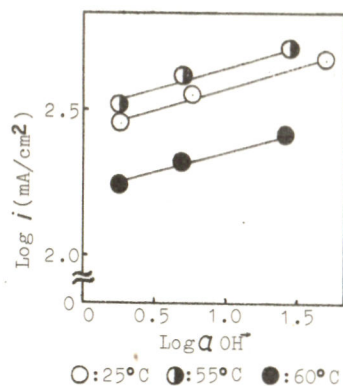
電解液はZnOをそれぞれ飽和を含む2~8N KOH溶液300mlを用い、液温は25, 55ならびに60℃とした。アノードには99.999%亜鉛棒(作用面積0.39cm<sup>2</sup>)を使用し、回転数は100~500 r.p.mの範囲とした。

## 3 結果

回転電極法により、亜鉛の溶出機構を解析した。まず各温度について、回転数を変化させながら-1.25~-1.10V (vs. 8N KOH-H<sub>2</sub>O)の活性域のアノード電位で定電位電解を行ない、一定電流密度を求めた。得られた電流密度<sup>-1</sup>と回転数<sup>-1/2</sup>の直線関係より、回転速度無限大における電流密度*i*<sub>∞</sub>を算出した。電流密度*i*<sub>∞</sub>とアノード電位の間にはターフェルの関係が満足された。またアルカリ活量と*i*<sub>∞</sub>の間には図1に示す直線関係が得られた。この勾配より反応次数はおよそ-1であり、この値から、溶出機構をつぎのように推定した。すなわち、25~60℃において、 $Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$ であり、したがって、この温度範囲において、溶出機構は液温に影響されはいと考えられ、先に報告<sup>2)</sup>した65℃における反応( $Zn + OH^- \rightarrow ZnOH \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ )は、60℃以下の温度では推定されはいと。

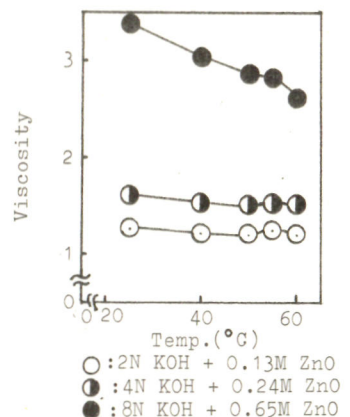
つぎに溶液の粘度におよぼす液温の影響を図2に示した。粘度は液温の上昇により低下したが55℃付近で不規則な変化を示した。

亜鉛の不動態化時間が50~55℃で極大を示す現象は溶出反応よりも溶液および皮膜の性質などが関係しているものと推定された。



○: 25°C ●: 55°C ●: 60°C

Fig. 1



○: 2N KOH + 0.13M ZnO  
●: 4N KOH + 0.24M ZnO  
●: 8N KOH + 0.65M ZnO

Fig. 2

1) 山下, 日本化学会誌, 1974, 2287, 金属表面技術, 26, 602 (1975)

2) 山下, 日本化学会第33秋季年会要旨I p. 231~2 (1975), 第16回電池討論会要旨 p. 20 (1975)

横浜国立大学工学部 相賀正光, 山下嗣人, 鷗岡 武

## 1 目的

高温アルカリ溶液における亜鉛の不動態化現象は、皮膜の性質に影響されると考えられるが、その報告は少ない。そこで本研究では、皮膜の生成量および分極過渡現象の測定から電極反応を解析し、不動態皮膜の性質におよぼす温度の影響を検討した。また、皮膜生成速度におよぼす充放電サイクルの影響もあわせて検討したので、これらの結果を報告する。

## 2 方法

電解液は  $8 \text{ mol/l KOH} + 0.65 \text{ mol/l ZnO}$  溶液で  $100 \text{ ml}$  用い、液温は  $25 \sim 60^\circ\text{C}$  とした。電極には  $99.9\%$  亜鉛板を用い、 $0.2 \sim 0.6 \text{ A/cm}^2$  の電流密度で不動態化させ、活性化過電圧を分離したのち、交換電流密度および電気二重層容量を求めた。また、 $50 \text{ mA/cm}^2$  の充放電電流密度で  $0 \sim 10$  サイクルさせ、活性化エネルギーの変化を求めた。

## 3 結果

まず  $25 \sim 60^\circ\text{C}$  の温度について、電気量  $180 \text{ C/cm}^2$  一定として定電流電解し、皮膜生成量および亜鉛溶解量を求めた。皮膜生成量は一般に液温に影響されず、ほぼ一定であったが、電流密度  $0.3 \text{ A/cm}^2$  の場合のみ  $40^\circ\text{C}$  付近で、比較的生成量の多い金色の皮膜が観察された。また亜鉛溶解量は、液温の上昇により増加した。

つぎに分極過渡現象の測定より、 $50 \sim 55^\circ\text{C}$  において活性化過電圧、抵抗過電圧および交換電流密度の極小値が認められた。さらに、電気二重層容量において同温度にピークを認め (Fig.1) このことから、 $50 \sim 55^\circ\text{C}$  において、皮膜のラフネスの増大および膜厚の減少が考えられた。推定される膜厚は、室温のおよそ  $1/2$  の  $50 \text{ \AA}$  である。

上記の傾向は、充放電サイクルによっても維持されるが、ターフェルおよびアレニウスプロットより求めた高温側の活性化エネルギーは、サイクル数の増加により減少し (Fig.2) またそのさい亜鉛溶解量が増加したことから、皮膜生成速度はサイクルによって減少したものと考えられた。

以上の結果より、亜鉛の不動態皮膜は、 $50 \sim 55^\circ\text{C}$  において、その構造に変化が生じたことが推定される。

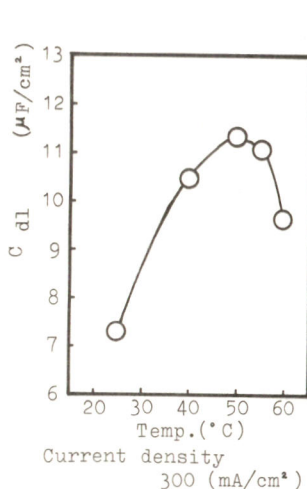


Fig.1

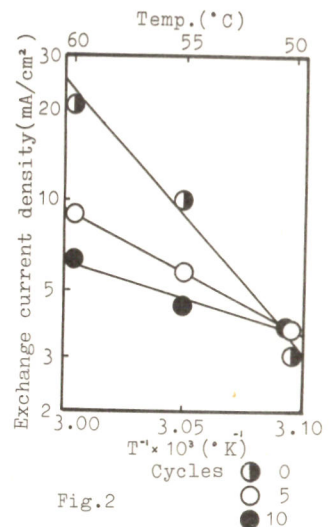


Fig.2

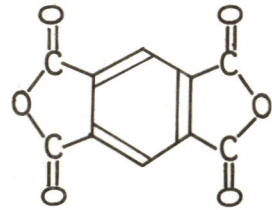
京都大学工学部 吉沢 四郎, 竹原 善一郎  
小槻 勉, 若松 久嗣

## 1. 目的

リチウムを負極に用い、非プロトン性有機溶媒を電解質とする電池は、一般に端子電圧が高く、単位重量当たりの容量が大きいことから、常温型高エネルギー密度電池として非常に注目されてくる。しかしながら、リチウム負極の性能に比べて、正極活物質の性能は満足すべきものではなく、リチウム非水溶媒電池の性能は、正極に支配されていると言っても過言ではなから。リチウム電池用有機正極活物質に関する今までの研究で、無水ピロメリット酸、*m*-DNB, TCNE, 2,3-ジクロロル 5,6-ジシアノ-*p*-ベンジキノン、無水マレイン酸等の有機化合物が、放電性能の面において有望であることを明らかにし、更に、溶解度試験より、無水ピロメリット酸は、1.0 M LiClO<sub>4</sub>・プロピレンカーボネートに、ほとんど溶解しないことが明らかになった。本報では、無水ピロメリット酸を中心として、有機活物質を用いた非水溶媒電池用正極合剤作成条件と反応機構について報告する。

## 2. 方法

電池系

Li / 1M LiClO<sub>4</sub>・PC / PMAH・CE<sub>0</sub> = 3.02V \* Q<sub>0</sub> = 1317 WH/KG

Pyromellitic Dianhydride

\* 反応に参与する電子数を4と仮定

## 処理条件

溶媒

市販プロピレンカーボネート(PC)を、モレキュラーシーブ4A処理後、5~7mmHg, 94~96°Cで減圧蒸留したものをを用いた。

LiClO<sub>4</sub>

市販特級試薬を、120°Cで一週間真空乾燥したものをを用いた。

正極合剤

電導剤と活物質をよく混合した後、250kg 5分間プレスすることによって、ペレットを(0.96cm<sup>2</sup>)作成し、24時間、真空乾燥したものをを使用した。

## 検討因子

1. 電導剤の種類と放電性能 特にアセチレンブラックと黒鉛について。
2. 合剤組成比と、合剤当たりの容量変化
3. 前処理条件と放電性能との関係

## 3. 結果

有機活物質の電導剤としては、アセチレンブラックを用いた方が、黒鉛を用いるよりも、はるかに良好な放電性能を示し、電導剤組成として15~25%が最適と思われる。また、有機活物質を用いる電池では、無機活物質に比べて出力性能が優れていることが明らかとなり、他の因子との関連において更に詳細に検討する。

京都大学工学部 吉沢四郎、竹原善一郎  
小槻 勉、若松 久嗣

### 1. 目的

前報では、主にハーフセルを用いて、無水ピロメリット酸を活物質とする正極合剤の作成法に関し種々検討した。しかし、ハーフセルテストから得られる結果は、正極を独立に評価するには、優れた研究法であるが、負極及び電解液などが関係する複雑な相互作用を無視しているため、電池系中の活物質特性の評価はむづかしい。そこで、ボタン型リチウム/無水ピロメリット酸非水溶媒電池を組み立て、種々観点から詳細に検討した。

### 2. 方法

ボタン型モデルセルの構造を Fig-1 に示す。正極合剤は、空気中にて金属ケース中に直接成型し、所定の処理を加えたのち、ポリプロピレン隔膜を挿入し、3フッ化エチレン製キャップを、熱収縮チューブで固定した。その後、ドライボックス中に入れることによって組み立て、所定の放電実験に供した。

使用したリチウムは、ブロック状リチウムから切り出し、正極支配となるよう、正極容量に比べて大量に用いた。

ドライボックス中の雰囲気調整は、無水塩化アルミニウムの自燃が発生しなくなるまで行なった。電解液には、 $1.0M LiClO_4$ ・プロピレンカーボネートを用い、注射器にて所定量を注入した。リチウム負極、隔膜、正極合剤間を、少し加圧状態となるようにニッケルスプリングにて押し、これを負極クレークとした。

### 3. 結果

本実験では、 $1.0M LiClO_4$ ・プロピレンカーボネートのみを用いて、種々の放電実験を行った。本モデルセルの場合、電解液の容量は数mlほど十分に作動し、更に、正極合剤の厚さを変えた場合にフックも検討を加えたところ、利用率の低下が著しく、これは、複雑な合剤内電流分布を示していると考えられ、正極単位面積当たりに込め得る容量は、電流密度の関数として示すことが出来ることを示している。このことは、連続放電実験と共に、間欠放電実験を適用した場合の容量の増大、及び、放電終了時の電位及び、容量の回復によっても容易に推定することが出来る。このような観点から、放電性能を中心として本電池のモデルセルによる挙動を報告する。

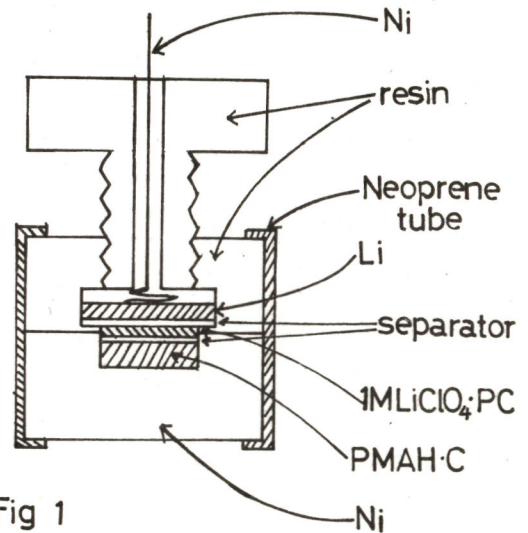


Fig 1

# D 213

## 非水溶媒を用いる高エネルギー密度電池の正極活物質、正極合剤の作製法と電池性能

京都大学工学部 吉沢四郎、竹原善一郎、小槻 勉

### 1. 目的

近年、小型電子機器の飛進に伴ってリチウムを用いる高エネルギー密度電池が強く要望されるようになった。このような観点より、新しいリチウム電池を提案し、正極活物質の合成法及び、合剤作成条件の電池性能に及ぼす影響を検討したので報告する。

### 2. 方法

電池系



$$E_0 = 3.05 \text{ Volts} \quad *Q_0 = 942 \text{ Wh/kg}$$



Fig. 1 に合剤作成時に検討した因子を列挙しておく。配合比の決定には、合剤の比抵抗及び、みかけ比重の値より決定した。

成型法としては、直接加圧成型する方法、粘結剤を用いて200~250℃で加圧成型する方法、ペーストを作成後成型する方法等が考えられ、各々比較検討した。

電解液には、1.0 M LiClO<sub>4</sub>・プロピレンカーボネート(PC)を用いて前処理は常法によって行った。

### 3. 結果

導電剤としては、600 mesh 黒鉛及びα

セチレンブラックを検討した結果、若干αセチレンブラックの方が良く、その配合比は、15~20wt%の時が、容量及び、放電性能より考えて有利であると結論できた。

放電進行に伴う活物質の構造変化を、X線によって追跡し、又連続放電及び間欠放電実験より、全反応は、



となる可能性があることが判明し、これらとの関連において、より有効な合剤組成及び、活物質組成を検討したので報告する。

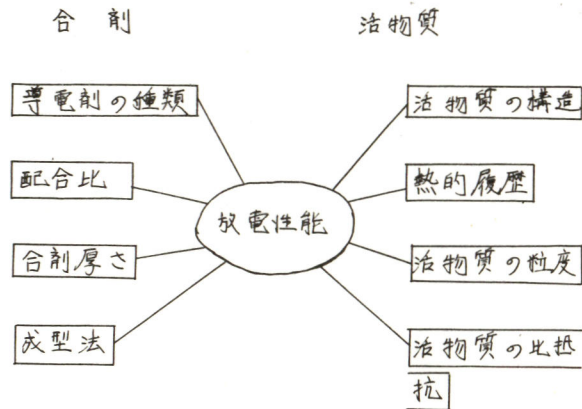


Fig.1 合剤作成時に検討した因子

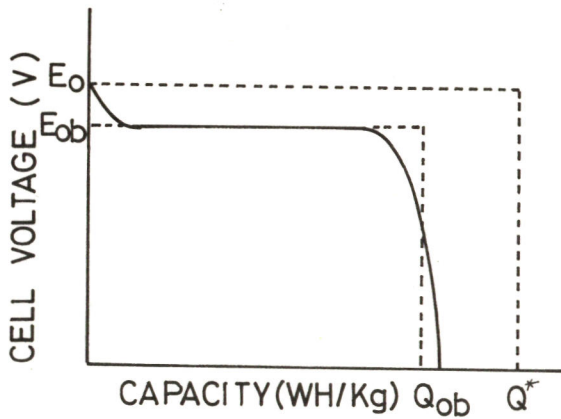
# D 214 非水溶媒を用いる高エネルギー密度電池の最適化と評価

京都大学工学部 吉沢四郎、竹原善一郎、小槻勉

## 1. 目的

一般にリチウムを用いる非水溶媒電池は、高エネルギー密度電池として有望視されてつる。しかし、系全体を考慮して、リチウム電池を客観的に評価することは、必要不可欠なことである。そこで、本研究では、電池のエネルギー密度を目的関数として、モデルを用いて検討し、有益な情報が得られたので報告する。

## 2. 方法



$$Q^* = K_1 \times Q_0 \quad (\text{AH/Kg})$$

$$W^* = E_0 \times Q^* \quad (\text{WH/Kg})$$

$$W = K_2 \times K_3 \times W^* \quad (\text{WH/Kg})$$

$$K_2 = Q_{ob} / Q^*$$

$$K_3 = E_{ob} / E_0$$

$$(W_0 = E_0 \times Q_0 \quad \text{WH/Kg})$$

放電曲線を図のようにモデル化して考える。  $K_1$  因子は、電池系全体の重量に対する正極活性物質（正極支配）の重量比である。  $K_2$  は、利用率に相当する。このように、  $K_1$ 、  $K_2$ 、  $K_3$  因子を大胆に分離し、考えてみる。

本研究では、ケーススタディとして、ボタン型電池の幾何形状によって、  $K_1$  を種々算出し、  $K_2$  及び  $K_3$  の種々のパラメータによる定式化を試み、  $\text{Li}/\text{LiClO}_4 \cdot \text{PC}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$  電池のモデルセルテストの結果と総合して、その妥当性を検討し、かつ電解液の改良、正極合剤の改良、セルデザイン改良のような、不連続因子が、電池の性能に与える影響を、本モデルによって半定量的に考察してみようと思う。

又  $K_1$  因子より、若干の経済試算を行なう、  $\text{Li}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  電池を、性能及び経済性の両面より、客観的な評価を試みる。

## 3. 結果

$\text{Li}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  電池は、ボタン型形状よりも、扁平型電池の方が有利であり、経済試算の結果、  $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$  電池よりも安価で、性能は、数倍であるとの結論を得た。

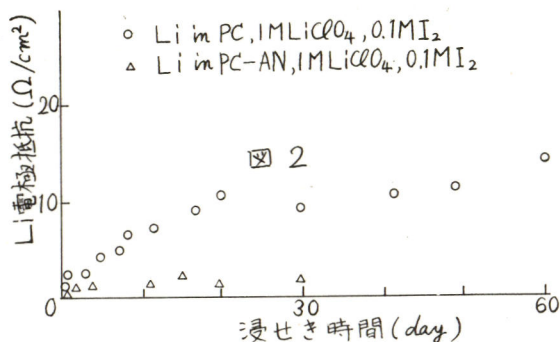
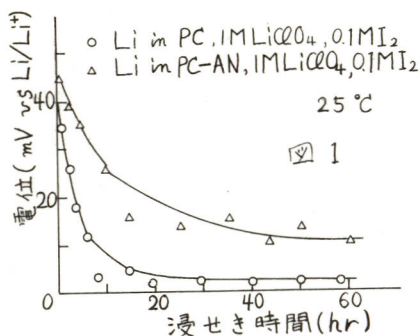
# D 215 隔膜を用いない有機電解質リチウム-ヨウ素電池について

大阪工業技術試験所 高田 怡行, 三宅 義造

(目的) 電解質に溶解する活物質を陽極として用いる場合, その散逸を防ぐために隔膜が必要であるが, 液抵抗の大きい有機電解質において隔膜の使用はより不利であり, しかも活物質透過阻止率および有機溶媒中での耐久度などに信頼性が乏しい。有機電解質Li-ヨウ素電池では, Liとヨウ素の反応が緩慢であり, またその反応生成物が隔膜となる可能性がある。ヨウ素を含む有機電解中において, Li電極の挙動について検討した。

(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), PCとアセトニトリル(AN)の1:1混合液あるいはジメチルスルホキシド(DMSO)に溶質として無水LiClO<sub>4</sub>(1M/l)を溶解したものである。Li電極には直径2.9mmの線状Liを液中で一定面積の新しい面を露出させたものをおもに用いた。ヨウ素(0.1M)を含む電解質中におけるLi電極の自然電極電位測定, 定電流法によるアノード分極測定およびインピーダンス測定を行なった。液に浸せき後のLi線の表面, 断面を走査電子顕微鏡により観察した。

(結果) Li電極の自然電極電位は液に浸せき直後はLi/Li<sup>+</sup>電位に対して30~50mVを示すが急速に卑な電位方向に移行しLi/Li<sup>+</sup>電位に近づく(図1)。Li電極のアノード分極特性は, PCおよびPC-AN混合液中ではヨウ素の存在しない場合(電流密度5mA/cm<sup>2</sup>でPCで約500mV, PC-AN中で約200mVそれぞれ分極する)とほとんど変わらず, 浸せき時間の影響も比較的小さいという結果を得た。一方DMSO中では浸せき時間が長くなるにしたがって分極は顕著に大きくなった。Li電極のアノード利用率は90~105%であった。Li電極(0.066cm<sup>2</sup>)と白金電極(4cm<sup>2</sup>)間の抵抗を交流ブリッジを用いて, 周波数100Hz~20KHzで求め, 周波数無限大に外挿した。この抵抗値の初期からの変動値をLi電極抵抗とした(浸せき初期においてはLi電極抵抗は0, その後変化するのはLi電極抵抗のみと考える。) Li電極抵抗は浸せき時間の経過とともにやや増大するようであるが不働態化する傾向は見られない(図2)。走査電子顕微鏡による観察ではLi表面に多孔質皮膜の存在が認められた。同時に行なったX線回折像はヨウ素が皮膜中に広範に分布することを示し, 膜中にLiIが存在すると考えられる。これらの結果から, 隔膜を用いない有機電解質Li-ヨウ素電池の可能性について考察する。





# D 216 有機電解質中の分極性カーボン電極の挙動

松下電器産業(株) 関戸 聡, 吉野 庸三

## 1. 目的

電池などの電気化学系の電気二重層容量は、半導体の空間電荷層、表面電荷を応用する容量と誘電体を利用する容量よりかなり大きい。電解質及び溶媒に分解電圧の高いものを用い、活性炭のような比表面積の大きい電極を用いて分解電圧以下の領域で動作すれば、高寿命でエネルギー密度の高いキャパシタを作る可能性がある。本報では、ヤニ殻炭電極をベースとし、集電体材質、電極間隔とセパレータ、電解液を予備検討に従って決定して渦巻円筒形のキャパシタを構成し、直流および交流を通じて挙動を測定し、性能を従来のキャパシタとの関係において論ずる。

## 2. 方法

電極 ... ヤニ殻炭 + アセチレンブラック (9:1) とポリアクリロニリルパービオキシを練合せ、Alのエキスパンデットメタル集電板 (t=0.2) 上に塗布乾燥した 22×160×0.7 mm のものを用いた。セパレータ ... 多孔質ポリプロピレンシート (t=0.2) を用いた。電解液 ... TEAP の 1 mole プロピレンカーボネート溶液。構成 ... 2枚の電極とセパレータを介して対向させて渦巻状に巻き、外径寸法 16 mm φ 33 mm (R) 肉厚 0.5 mm の Al のケースに挿入し、電解液を減圧注入した後、封ロした。

直流容量の測定 ... 直流定電流を流し、端子電圧の変化を測定し、 $C_D = I\tau/V$  の関係から直流容量  $C_D$  を求めた。I: 電流 (A)  $\tau$ : 経過時間 (sec) V: 電圧変化 (V)

リーク電流の測定 ... 直流電圧 3 V を印加し、定常電流 (8 hr 後) を測定した。一般にリーク電流  $LC = kC_D V$  の関係が成立するので従来のキャパシタとの比較は  $k$  の値で行った。電荷保持能は電圧印加を止め、電圧の減衰をとることによって求めた。

交流による直列抵抗 ESR と容量の測定 ... 20%~10% の交流を通じ、電流-電圧関係をオシログラフによってリサージュ図形にとり、計算により求めた。

## 3. 結果

表に示すように、従来の典型である Al の電解に較べて  $\tan \delta$  は悪く、エネルギー密度が高く、LC が小さい特徴をもつ。また、周波数の対数と容量の対数が直線関係を持ち、勾配は約 1 である。これを総合すると、タイマー、Stand-by power、FM 検波、広帯域濾波器等の用途が期待できる。

キャパシタ種類	電圧 <sup>max</sup> DC	直流容量	外径寸法	エネルギー密度	リーク電流		ESR <sup>(avg)</sup>	CR
					max	$\tau$		
タイマー用 Al 電解	10 V	1 mF	16 mmφ 33	0.0075 J/cc	24 $\mu$ A	0.0024 $\frac{1}{\text{sec}}$	6.6 $\Omega$	0.0066 $\frac{\Omega}{F}$
本キャパシタ	3 V	25 F		16.955 J/cc	100 $\mu$ A	0.0000013 $\frac{1}{\text{sec}}$	1.0 $\Omega$	25 $\Omega F$

# D 217 高温二次電池用液体金属負極の特性

京都大学工学部 吉沢 四郎 京都大学教養部 伊藤 靖彦  
 京都大学工学部 松永 守央

**1. 目的**  $\text{Li}/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Li}/\text{FeS}_2$ 等の熔融塩二次電池は、負荷調整に用いることが期待できる。この型式の電池の負極に、液体リチウムのかわりにリチウム合金を用いると、起電力の低下が見られるが、自己放電・材料の腐食等の種々の問題点を克服できることをすでに報告した。この合金は、液体および固体に分類され、それぞれ異った特性を有するが、本報告では、寿命の点で著しくすぐれている液体合金の特性について詳細に検討した結果を報告する。また、液体金属負極の出力密度を増大させる方法についても報告する予定である。

**2. 方法** 実験装置は、既報と同型式のものを用いた。作用極には、市販特級の粒状スズもしくは鉛を電極ホルダー(15mmφ×15mm)に融解したものをを用いた。対極および比較電極には、通常は塩素ガス電極を用いた。電解質には、所定の方法で十分に乾燥したアルカリ金属塩化物の各種混合熔融塩を用いた。実験は、アルゴン雰囲気中で行った。

**3. 結果**  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中で基体金属にスズを用いて、各種アルカリ金属濃度になるまで充電した電極を15時間以上放置し、2時間に0.2 mV以下の変化しか示さないものを試料極とした。この試料極の電位を測定したのち、定電流法により放電し、その放電量からアルカリ金属濃度を求めた。また、この試料極を希塩酸溶液に溶解させ、蛍光光度分析法により、合金中のリチウム、カリウム濃度を求めた。その結果をFig. 1に示した。この図は、双方の結果に差異がないことを示しており、十分に信頼できる結果であると考えられる。また、この液体合金中のカリウム濃度は、1%以下であり、リチウムとの存在比は1/100程度であることが判明し、この合金電極の充放電反応は、大部分リチウムの析出・溶解によるものであることがわかった。さらに、この結果は、 $\text{Sn}-\text{Li}$ ,  $\text{Sn}-\text{K}$ 二元系合金の挙動と比較的よく一致することから、リチウムとカリウムの間の相互作用がほとんど存在せず、固相反応も $\text{SnLi}$ の形成によるものであると考えた。

一方、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ に $\text{NaCl}$ を添加した熔融塩系で、基体金属に鉛を用いた場合には、 $\text{NaCl}$ の添加により充放電容量が増大するという結果が得られた。これは、 $\text{Na}$ の析出によるものと考えられるため、上述の方法により検討中であり、この結果についても報告する予定である。

### [参考文献]

- 1) 松永, 伊藤, 吉沢, J. Power Sources, **1**, 159 (1976)
- 2) M.S. Foster et al., J. Phys. Chem., **70**, 3042 (1966)
- 3) M.A. Bykova et al., Elektokhimiya, **1**, 120 (1971)

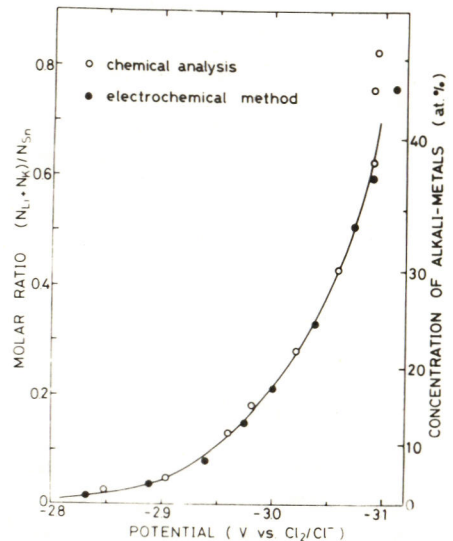


Fig. 1 Relationship between concentration and potential of the alloy.

# D 218 エネルギー貯蔵用 溶融塩二次電池の工学的研究

京都大学工学部 吉沢 四郎 京都大学教養部 伊藤 靖彦  
 京都大学工学部 松永 守史

**1. 目的** 負荷調整に用いられる二次電池は、移動用電源として用いられるものとは、少し異った特性を必要とすることが予想される。すなわち、その使用形態から考えて、種々の電池の特性の比較には、単位体積当りのエネルギー密度を用いるべきである。また、エネルギーを貯蔵するという観点から、エネルギー効率が最も重要な因子の一つになると考えられる。これには、起電力・セル構造・電流効率等の因子が、複雑に関係していると考えられるため、本研究は、これら因子の熱収支を含むエネルギー収支への寄与を明確にし、この目的に使用する電池の必要特性を明らかにする目的で行った。

**2. 方法および考察** まずエネルギー密度について、前報でも述べた、負極にリチウム合金、正極に  $Cl_2$ ,  $FeS$ ,  $FeS_2$  を用いる電池を例にあげ検討した。320 Ah<sub>r</sub> の容量のモデルセル (断面積 0.16 m<sup>2</sup>) を考え、そのエネルギー密度を推算した結果を Table 1 に示した。硫化鉄系の正極量は、320 Ah<sub>r</sub> に必要量を算出し、塩素極は、塩素貯蔵室の大きさを無視し、塩素極および各セル間の導通管の大きさのみを考慮した。負極量は、正極支配と考え、各合金濃度の維持に必要な基体金属量に 10% の安全率をみこんで計算した。電解質は、 $LiCl-KCl$  を用いるとし、 $Li/Cl_2$  系では、450 °C での液相範囲に安全率 20~30% をかけて計算し、一方、硫化鉄系では、最少必要量として 2.3 kg の値を用いた。また、ケース、絶縁体等には、全体積から予想される適当な値を用いた。Table 1 の結果は、ここで例にあげた電池系が 0.3~0.6 kWhr/dm<sup>3</sup> という比較的すぐれた値を有し、十分な可能性をもちていることを示している。また、単位体積当りのエネルギー密度は、重量換算のものとは、少し異った傾向を示すことから、負荷調整用二次電池の特性は、通常用いられている重量換算のエネルギー密度では、単純には比較できないことを示している。

また、電池系の選択に際しては、熱力学的な因子を考慮することも重要である。例えば、交直および直交変換を含まない、電池単独の電気的なエネルギー効率 ( $Eff_w$ ) は、

$$Eff_w = (E - R_i^{discharge}) / (E + R_i^{charge}) \times Eff_{coul}$$

$Eff_{coul}$  : 電流効率  
E : 起電力

で表わされ、内熱式高温二次電池を一定温度で作動させるためには、充電の際に反応熱 ( $\Delta H$ ) が必要である。このことは、 $R_i^{charge}$  項には、TDS に相当するエネルギーが含まれねばならないことを意味している。本報告では、高温二次電池における TDS 項の寄与を含めた総合的なエネルギー効率の考え方について、詳細に報告する予定である。

Table 1 Specific energy of various cells.

		Negative electrode				
		Sn-Li,K				Al-Li
		0-41% Li	0-50% Li	60-80% Li	50-80% Li	0-45% Li
Positive electrode	Cl <sub>2</sub>	0.330 (0.189)	0.334 (0.218)	0.393 (0.293)	0.392 (0.299)	0.383 (0.309)
	FeS	0.311 (0.100)	0.351 (0.127)	0.513 (0.238)	0.514 (0.249)	0.474 (0.268)
	FeS <sub>2</sub>	0.396 (0.128)	0.446 (0.164)	0.634 (0.306)	0.636 (0.322)	0.581 (0.347)

kwhr/dm<sup>3</sup> (kwhr/kg)

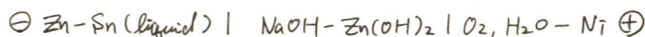
# D 219 熔融水酸化物を用いた酸素-亜鉛二次電池

京都大学工学部 吉沢 四郎  
京都大学工学部 林 秀考

京都大学教養部 伊藤 靖彦

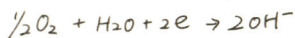
1. 目的 熔融水酸化物中での酸素-水蒸気電極は、高温二次電池用正極並び、種々の工学的応用が可能であるにもかかわらず、それらについての研究は十分であるとはいえない。

そこで本研究では、熔融水酸化物中で、次式で表わされるような二次電池を構成し、



酸素-水蒸気陰極還元反応を中心に検討を加えた。

2. 方法 熔融水酸化物中の不活性金属上に、酸素-水蒸気混合ガスを供給し、陰極還元反応を行わせると、次式に従って



という反応が起こり、水酸イオンが生成する。また陽極では、水酸イオンが放電し、酸素と水蒸気が生成する。試験極としては、海绵状ニッケルを磁管あるいは、ニッケル製電極保持体に固定したものを用い、酸素、水蒸気の分圧が一定である混合ガスを供給し、定電流で陰極し、電位を測定した。また、陰極

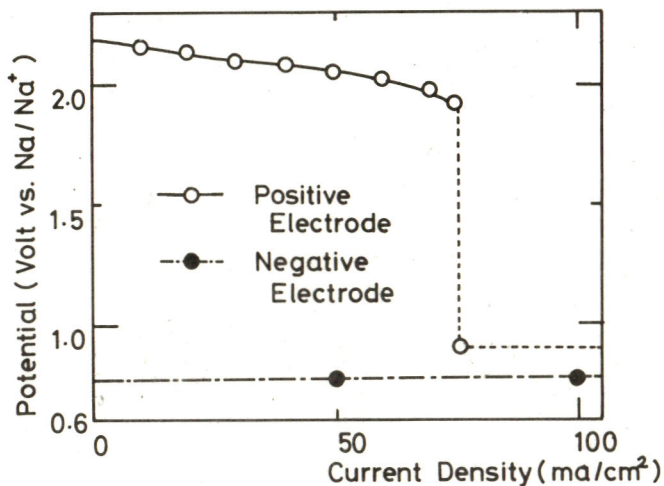
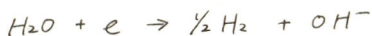


図1 酸素-亜鉛二次電池の放電特性

に供給する混合ガスは、一定の水温の容器に酸素を吹き込み、その結果生じる、水蒸気で飽和させた酸素ガスを用いた。対極にはニッケル平板を用い、隔壁を使用することによって、試験極へ及ぼす影響が小さくなるよう配慮した。作動温度は、通常 350°C とした。

3. 結果及び考察 定電流法によって求めた分極曲線の一例、及び既報<sup>1)</sup>の亜鉛極の放電時分極曲線の例を図に示した。混合ガスの流速は、0.3ℓ-O<sub>2</sub>/分、海绵状ニッケルの平均孔径は 0.3mm である。酸素-水蒸気極の分極曲線を電流密度が 0 のところまで外り出すと、約 2.2V (Na/Na<sup>+</sup>基準) となり、可逆酸素-水蒸気極として作動させることが可能であることがわかる。この例の場合、75mA/cm<sup>2</sup>以上の電流密度で陰極還元を行なうと、水酸イオンが生成する反応は起こらなくなり、約 0.9V の電位で、次式で表わされるような、水素発生を伴う反応が起こる。



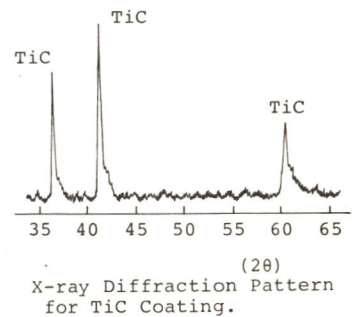
従って、酸素-水蒸気混合ガス還元の前電流密度を向上させることが必要であるが、電極構造、配置等について検討を加えた結果についてもあわせて報告する予定である。

[参考文献] り吉沢, 伊藤, 林 第10回熔融塩化学討論会講演要旨集 P.101 (1976)

1. 目的 電気自動車用あるいはロードレベリング用蓄電池として熔融塩電池が注目され、その有望なものの中に、1968年以來 Argonne National Laboratory で開発されてきた Li-Al/LiCl-KCl/FeS<sub>2</sub> 系電池があげられる。本研究では、この電池の正極用集電体に高価で資源に乏しい Mo を用いるという欠陥を解決すべく、低廉な集電体を開発することを目的とし、安価な実用金属に炭化物、窒化物、ホウ化物などを Coating して使用することを試みた。

2. 方法 有望と思われる各種化合物について、まず化学的安定性を熱力学的に検討し、ついで電気化学的安定性を検討するため酸化電位の測定を行なったが、測定は全て Ar または He 雰囲気中の電気炉付グローブボックス中で行なった。TiC Coating は BaCl<sub>2</sub>·2KCl をベース塩とし、これに K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, TiO<sub>2</sub> 等を添加したものを浴として、Ar 雰囲気中で SK4 材を試料に用いて検討したが、電解法の場合には陽極に Ti 棒を用いた。なお、Coating 物については X 線回折、硬度測定、酸化電位測定などを行なって評価した。

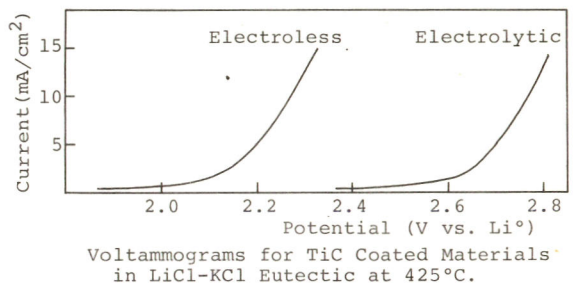
3. 結果 (i) FeS<sub>2</sub> 極 (正極) 中の活物質 FeS<sub>2</sub>, FeS, Li<sub>2</sub>S に対する化学的安定性を熱力学的に検討した結果、TiN, TiC, TaC, Nb<sub>2</sub>C, FeB が有望であること、(ii) また、酸化電位を測定した結果、これはいずれも充電時の Cut-Off 電位 (約 2.40 V vs. Li<sup>0</sup>) まで電気化学的にも安定であることなどが明らかとなった。(iii) そこで、鉄鋼上に TiC Coating したものを集電体にとりあげることとし、その最適 Coating 条件の検討を行なった。(a) 無電解熔融塩法—浴組成: 31% BaCl<sub>2</sub>-64% KCl-5% K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (Ti スポンジ添加), 浴温: 950°C, 処理時間: 60 分の最適条件下で、試料の全面が金属光沢を有し、ビッカース硬度も 3,000~4,000 Kg/mm<sup>2</sup> で、X 線的にも (右図) TiC のピークのみシャープに現われる TiC Coating が得られたが、その Voltammogram は下図左のようになり、素地 Fe の溶出を示して、明らかにピンホールの存在を示したため、集電体には使用不能と判断した。



(b) 熔融塩電解法—そこで、このピンホールをなくすべく、添加剤を種々変化させつつ、電解法の検討を行なった。

例えば、浴組成: 29% BaCl<sub>2</sub>-61% KCl-10% K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, 浴温: 950°C, C.D.: 100 mA/cm<sup>2</sup>, 電解時間: 20 分の場合、外觀、

硬度、X 線的にも上記無電解法の最適の場合と同様で、しかもその Voltammogram は下図右のようになり、完全な TiC Coating と考えられるものが得られるようになった。現在これらについて、実際の Current Collector の形状のものに TiC Coating を施し、In-Cell Cycling Test を行なうべく、実験をすすめている。



# D 221 Na-S電池イオウ極の挙動(その1) 多孔グラファイト極の電位分布

豊田中央研究所 吉田 仰, 二宮 清, 知久 健夫

1. 目的 Na-S電池のイオウ極はβ-アルミナとともに電池の性能を大きく左右する。これまでも熔融Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>系の熱力学的取扱いあるいは反応機構の観点からの究明が行われてきた。実際に電池で用いられる多孔電極内での反応挙動については数理解析を試みたものがいくつか報告されているが、実験面からの取扱いは少ないように思う。本報告ではモデル電極により、放電時の反応状況を多孔電極内部の電位変化から検討した。

2. 方法 試験極には気孔率50%、平均孔径60μの滷過用多孔グラファイトを断面積25mm×20mm、厚さ13mmのアロク状として用いた。これを厚さ1mmのβ-アルミナ平板および試験極と同材質の多孔対極と組合せて図1のセルを構成し、無水Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>を熔融含浸させた後、試験極をカソードとして300°C±1°Cにて定電流電解した。試験極には外径2mm中のNa/Na<sup>+</sup>照合電極を2mm間隔で挿入し、電解時の電位変化および所定時間毎の開路電位変化を高入力抵抗のバツファアンプを用いて測定した。

3. 結果 β-アルミナに最近接の部位①から最も隔った部位⑥までのそれぞれの開路電位変化の一例を図2に示す。①部位の開路電位が1.8V付近から、①部位での通電時電位は振動し始め、過電圧も増大した。これは反応物の粘度急増もしくは部分的な固相形成のためと考えられ、放電反応がβ-アルミナ近傍での反応生成物の状態で規制されることを示した。Guptaらにより報告されているNa<sub>2</sub>S<sub>x</sub>系の組成とNa/Na<sup>+</sup>に対する開路電位の値とから、図2の開路電位変化が照合電極近傍における多孔電極内のNa<sub>2</sub>S<sub>x</sub>組成に対応するものとして、組成の時間変化を求めた。さらにS量一定での放電反応  $Na_2S_x + a(t)Na^+ + a(t)e^- = [1 + a(t)/2] Na_2S_{2x/2+a(t)}$  においてΔt時間のxの変化  $x \rightarrow 2x/2 + \Delta a(t)$  から  $\Delta a(t)/\Delta t$  を求めた。 $\Delta a(t)/\Delta t$  は注目する照合電極近傍での反応生成物の蓄積速度である。図2の場合についての  $\Delta a(t)/\Delta t$  とxとの関係は図3のようであり、Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>系における多孔電極の一特性を示すものとする。

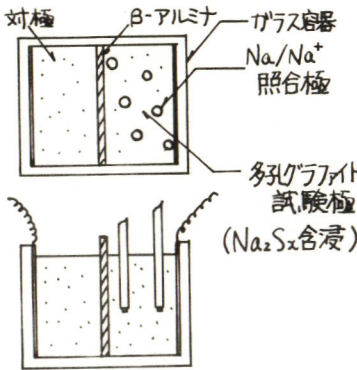


図1. 電解セル

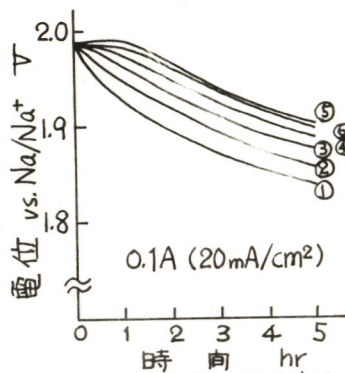


図2. 各部位の電位変化

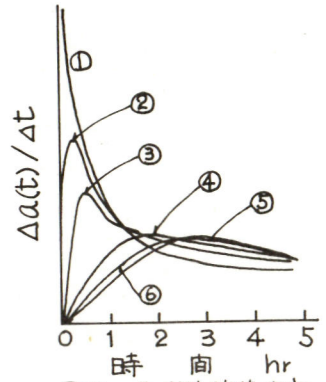


図3. 生成物蓄積速度

D 222 Na-S電池イオン極の挙動(その2) 多孔グラファイト極の電流分布

豊田中央研究所 吉田 仰, 二宮 清, 知久 健夫

1. 目的 前報で多孔グラファイト極における $\text{Na}_2\text{S}_x$ 系の放電進行状況を電位および電位から導かれる $\Delta a(t)/\Delta t$ の点から検討した。 $\Delta a(t)/\Delta t$ は生成物蓄積速度である。反応電流の状態を知るべく以下の実験を行った。

2. 方法 気孔率50%, 平均孔径60 $\mu$ の汎用多孔グラファイトから, 25mm  $\times$  20mm  $\times$  2mmの薄板6枚を切り出し分離電極とした。各分離電極向は厚さ0.3mmの鉛蓄電池用ガラスマットで隔離した。ガラスマットと電極との間には0.3mm中のSUS304線を挿入して電流, 電圧リードとした。各分離極には巾2mm, 深さ5mmの切欠を設け, 先端に $\beta$ -アルミナをつけた外径2mm中の $\text{Na}/\text{Na}^+$ 照合電極を配置した。これらを相互に圧接した状態で厚さ1mmの $\beta$ -アルミナ平板および多孔グラファイトブロック対極と組合せてセルを構成し, 熔融 $\text{Na}_2\text{S}_x$ を含浸させ, 300 $^\circ\text{C}$ で分離試験極を陰極として定電流電解した。この際の各分離極へのカソード電流および各照合電極に対する対応した分離極の開路電位を測定した。

3. 結果  $\beta$ -アルミナに近い側から順次①, ②……⑥とした各分離極のカソード電流および電位変化からの $\Delta a(t)/\Delta t$ 変化の一例を図1(a), (b)に示す。①電極のカソード電流は通電開始直後から急激に増大し, 数分後に極大値をとった後減少した。②, ③電極のカソード電流は①電流ほど顕著ではないが, 順次極大値をとった後減少する傾向を示した。一オ, 電極内への反応生成物蓄積速度 $\Delta a(t)/\Delta t$ は反応電流が極大となる点で最大となった。しかし, 例えば②電極について, 極大電流46mA, 通電開始120min後の電流40mAに対し,  $\Delta a(t)/\Delta t$ は倍以上の変化を示しており, 生成物の拡散, 泳動等による移動が大きな寄与をしていることがわかる。通電開始直後の各分離極電流分担率は各多孔極内の $\text{Na}_2\text{S}_x$ 融液抵抗を $R_2$ , 各極での反応抵抗, リードとの接点抵抗等の和を $R_1$ とする図2の等価回路から求めることができ, 実験結果ともよく一致した。

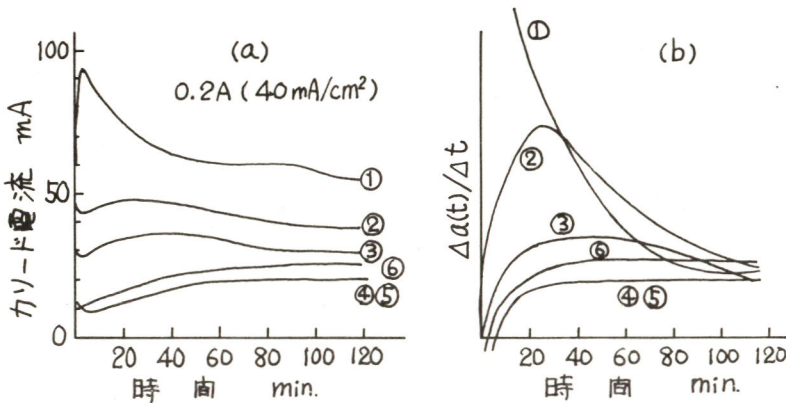


図1. 各分離極の反応電流および生成物蓄積速度

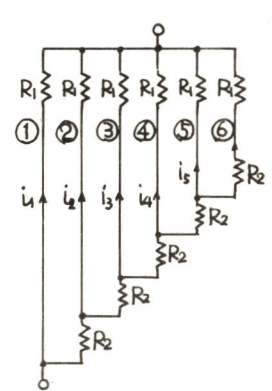


図2. 分離極等価回路

# D 301 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 燃料電池用 Pd-C アノード触媒の改良

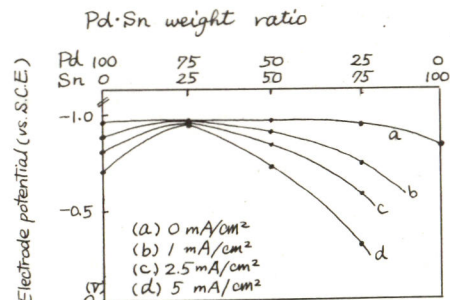
千葉大学工学部 長屋俊一, 青木弘行, 鈴木 邁  
東京工業大学資源研 上原 勝

1. Pd, Pd/C および Pd/C<sub>0</sub> 二元系活性炭担持触媒を調整し, 燃料電池用アノード触媒としての応用についてすでに報告した。<sup>1)</sup> 今回は Pd·Sn 二元系活性炭担持触媒の調整法を検討し, その触媒活性をアノード分極法および X 線解析により検討した。
2. 触媒調整法は, 全金属重量と触媒重量に対し 5% 一定とし, 自然吸着法, ホルマリン還元法 (0°C, -15°C) で行ない, テフロン防水処理効果もあわせて検討した。実験は, (I) Pd·Sn の組成比を変化させ (Pd/Sn = 100%, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100), 各組成比における触媒活性の検討, (II) 実験 (I) で最大活性を示した組成比試料の触媒調整法の検討を行なった。なお, テストセルは実験温度 30°C, H<sub>2</sub> ガス流量 100 ml/min で作動させた。

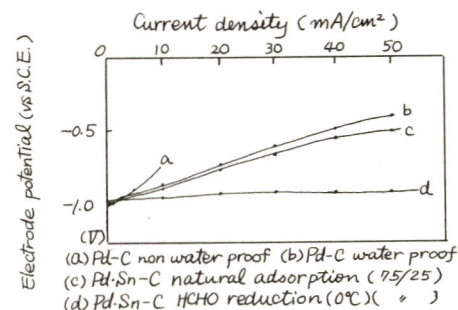
3. 図 1 に 0°C ホルマリン還元法で調整した触媒の Pd/Sn 組成比と電流電位特性を示す。0 mA/cm<sup>2</sup> においては Pd/Sn = 100% を除き, 電極電位に差は認められず, b, c, d と電流密度が増加するにしたがって, Pd/Sn = 75/25 の組成比試料が極大活性を示すことが判明した。また X 線解析により活性炭上へ吸着した Pd 粒子径を計算した結果, Pd/Sn = 100% の場合 100~120 Å, Pd/Sn = 75/25 の場合 60~90 Å となり Sn の組成比が増加するにしたがって, 活性炭上へ吸着する Pd 粒子径が小さくなることが判明した。また, Pd/Sn = 75/25 試料の触媒調整法を変化させた場合の Pd 粒子径を検討した結果, -15°C ホルマリン還元法においては 40~60 Å, 自然吸着法では 40 Å 以下あるいはアモルファスであることが判明した。

図 2 に Pd (5%)·Sn (5%) の組成比試料を自然吸着法 (c), 0°C ホルマリン還元法 (d) で調整した場合の電極電位と電流密度の関係を示す。自然吸着法の場合, Pd 単独試料 (b) と同程度の活性を示すが, キレート滴定により検討した結果, 添加 Sn の 85% が活性炭上に吸着しており, 粒子径の微小化にもかかわらず活性に差異が認められないものと考えられる。また 0°C ホルマリン還元処理を施すと粒子径は (c) に比較して大きくなるが, 不活性な Sn の吸着量が減少し (29%), 残留 Sn が PdO·SnO<sub>2</sub> などの接触作用の強い酸化物を生成し, 活性を低下させるものと考えられる。

1) 電気化学, 40, 239 (1972)  
\*40回大会 講演要旨集 P.162  
\*41回大会 講演要旨集 P.76



● Fig. 1 Relation between Pd/Sn weight ratio & electrode potential



● Fig. 2 Relation between current density & electrode potential.



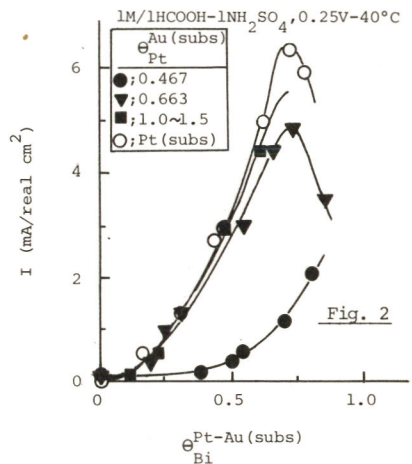
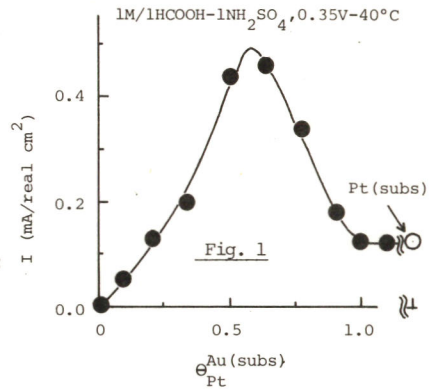
# D 302 原子的分散状態による白金の燃料極触媒能について

山梨大学工学部 渡辺 政広, 本尾 哲

原子的分散状態にある触媒が、バルクを有する触媒と比較して如何なる触媒能を示すかという点は、触媒作用の本質にかかわる問題で極めて興味深い。またそのような分散状態にある触媒原子に対しても、既に著者等がバルク触媒に関して見出した *ad-atom* による賦活法が通用できれば、極めて少量の触媒で著しく高い触媒能を得ることができ、工業的にも興味深い。本報告は蟻酸燃料電池との関連に於て、白金触媒を取り上げた。担体としてそれ自身が蟻酸の酸化に対して全く活性を示さず、かつ白金が原子的尺度で分散しやすいことより金を選んだ。*ad-atom* としては  $\text{Bi}$  を用いた。

平滑金電極を、塩化白金酸 ( $10^{-6}\text{M/l}$ ) を含む  $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$  中に浸し、それに  $0.40$  (vs. RHE) で Pt を電着させた。被覆率 ( $\theta_{\text{Pt}}^{\text{Au(subs)}}$ ) は、Pt 原子の水素吸着反応を利用して決めた。この電極の Pt 原子への  $\text{Bi}$  の電着は、 $\text{Bi}^{3+}$  ( $10^{-6}\text{M/l}$ ) を含む  $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$  中  $0.40$  で行い、その被覆率 ( $\theta_{\text{Bi}}^{\text{Pt-Au(subs)}}$ ) は  $\text{Bi}$  吸着による Pt 原子の水素吸着量の減少率より求めた。蟻酸は G.R. 試薬を用い、あらかじめ痕跡のハロゲンを除くための蒸留を 2 回行った。

Fig. 1 の活性と  $\theta_{\text{Pt}}^{\text{Au(subs)}}$  の関係を示す。Pt 原子の活性は Au 担体に電着させることにより、 $\theta$  に比例して増加し、 $\theta \approx 0.6$  で極大値を示す。これより原子的分散状態にある Pt が高い活性を持つことが明らかである。 $\theta > 0.6$  では Pt 原子が互いに隣接位置にあるようになる。この領域では文献に見られる反応物の自己被毒反応が隣接 Pt 原子上で起り、活性低下が起ると考えられる。 $\theta \geq 1$  で活性は一定となり、その値はバルクを有する白金 (Pt(subs)) のそれと一致する。これより触媒としてバルクは全く必要でないことが分る。Fig. 2 に、異なる  $\theta_{\text{Pt}}$  を持つ電極に対する  $\text{Bi}$  *ad-atom* の賦活効果を示した。 $\theta_{\text{Pt}} > 0.5$  の電極では著しい活性増大が得られ、 $\theta_{\text{Bi}} \approx 0.7$  で極大活性を示した。 $\theta_{\text{Pt}} = 1.0 \sim 1.5$  の電極の活性は、Pt(subs) の活性とほとんど等しいと見なされる。 $\theta_{\text{Pt}} < 0.5$  の電極では  $\text{Bi}$  *ad-atom* による賦活効果は低い。この結果は、 $\text{Bi}$  *ad-atom* が反応物を吸着した Pt 原子に隣接する位置にあて初めて賦活が起ることを示すと考えられる。Pt を原子的に分散させることにより、使用触媒量の節減が可能であると共に、*ad-atom* による著しい賦活が可能であることが分った。



D 303 Pt-C(subs)アノードの蟻酸酸化触媒能と ad-atom による活性化

山梨大学工学部 本尾 哲, 渡辺 政広

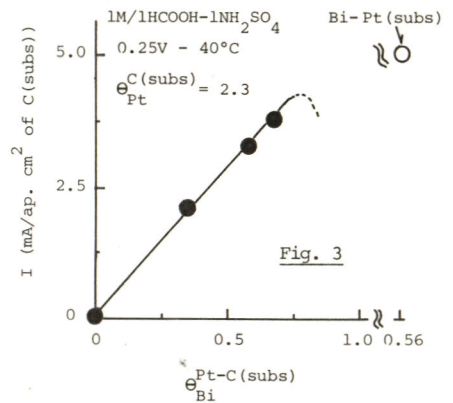
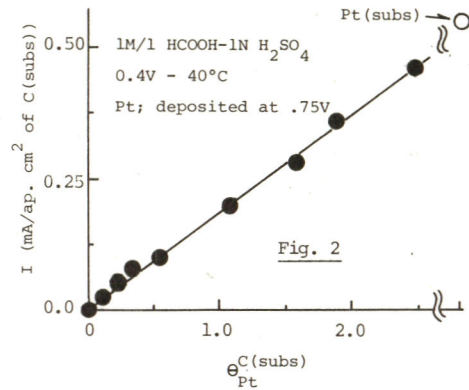
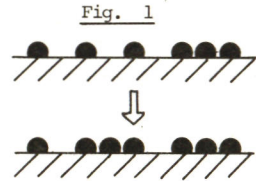
酸性電解液を用いた燃料電池に対する触媒担体としては、耐触性、経済性等を考えると炭素材料が有利であると考えられる。そこで炭素担体上に担持させた白金の有効利用率( $U$ )および白金触媒量と触媒活性の関係を検討した。また担体に保持された白金の  $Bi$  ad-atom による活性化を試みた。

平板状の棒状のグラッシーカーボン(東海電極-GC-20)を研磨し、白金をその表面に電着した。電解液は塩化白金酸(約  $10^{-5}M/l$ )を含む  $1N-H_2SO_4$  である。電着したPtのうち、表面において反応に関与する原子数は水素吸着電気量より求め、電着全Pt量は王水で溶解後 IODIDE 法により比色定量した。また  $U = (\text{表面原子数} / \text{全原子数})$ 、および  $\theta_{Pt}^{C(subs)} = (\text{Pt真表面積} / C(subs)見掛表面積)$  を定義した。Pt表面への  $Bi$  の電着方法、その被覆率の測定方法は D303 と同様である。また蟻酸は精製後使用した。

0.4V (vs. RHE) で Pt を電着させた時の  $U$  は約 0.1 であるが、高電位での電着においてはより大きな値を示した。しかし単原子層 ( $U=1$ ) とすることはできなかった。他方、Pt の電着に伴い  $\theta_{Pt}^{C(subs)}$  が増加しても、 $U$  はほとんど変わらないことが分った。したがって Fig.1 に示す如く、ある平均粒径を持つ微結晶の数が  $\theta_{Pt}^{C(subs)}$  の増加に伴い増加するものと考えられる。これらの微結晶の表面原子は、D303 における  $\theta_{Pt}^{Au(subs)} \approx 1.0$  の電極の表面原子と同等と見なし得る。したがって、Pt-C(subs)電極の活性は  $\theta_{Pt}^{C(subs)}$  すなわち微結晶の個数に比例するものと予測される。

Fig.2 に蟻酸酸化活性と  $\theta_{Pt}^{C(subs)}$  の関係を示した。予期された如く、活性は  $\theta_{Pt}^{C(subs)}$  すなわち微結晶の個数に比例して増加することが分った。

Fig.3 に、Pt-C(subs)電極の  $Bi$  ad-atom による賦活効果を示した。ad-atom によって約 1000 倍の活性増加が得られる。ここで賦活された微結晶と Pt(subs) の真表面積当りの活性を比較すると、ほぼ等しいことが分った。今後微結晶を更に微細化する方法を検討する必要がある。

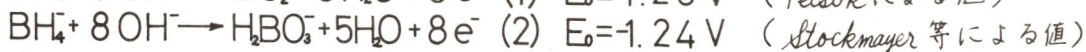
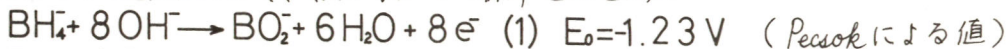


## D 304 ホウ水素化イオンのアノード酸化反応

同志社大学工学部 東城哲朗, 田坂明政, 窪川真男

### 1) 目的

常温燃料電池の負極活物質として、水素、ヒドラジン等が実用化されて来ており、他にも種々の活物質の検討がなされている。ホウ水素化ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) はヒドラジンと同様に強い還元性を示し、熱力学からの標準電極電位が



に示されるようになりに卑であり、反応性に富んでいると考えられる。また、アルカリ溶液中では安定である。これらのことより、酸素正極と組み合わせると有望な燃料電池ができると思われる。

$\text{BH}_4^-$  のアノード反応機構は、すでに多くの人々によって研究されているが、それらはすべて電気化学的なデータからの推論によっている。講演者らは電気化学的手法と分析の手段としてのレーザーラマン分光分析とを併用して反応機構を解析することを目的として本研究を行なった。

### 2) 実験方法

電解液は、ホウ水素化ナトリウム (半井化学 / 級) をそのまま使用し、支持電解質の水酸化ナトリウム (半井化学特級) を再蒸留水に溶解させ、冷却後窒素で 14~15 時間バブリングさせ溶存酸素を除去した後秤取したホウ水素化ナトリウムをこれに溶解して調製した。電解槽はアクリル樹脂性であり、作用極は、面積  $1 \text{ cm}^2$  の焼結多孔質ニッケル板にパラジウムを添付したものを用い、対極には面積の大きなニッケル板を用いた。まず、作用極の開路電位を測定し、その後アノード分極させて設定電位で作用極に流れる電流値をレコーダーにて測定し、定常値を読みとった。次に更に薄い濃度の電解液を調製し、電位走査法で電流-電位曲線を検討した。また、レーザーラマンスペクトルにより  $\text{BH}_4^-$  の化学的酸化及び電解酸化で生ずるイオン種を定性分析した。

### 3) 結果

得られた結果を要約して次に述べる。

① 本系における  $\text{BH}_4^-$  のアノード酸化は不可逆な反応であり、熱力学的平衡電位は得られなかった。よって、その開路電位は  $\text{BH}_4^-$  のアノード酸化反応と局部的カソード反応としての水素発生反応からなる混成電位と思われる。

②  $\text{BH}_4^-$  のアノード酸化反応に関する電流-電位曲線には 3 つのピークがあり、各々のピークでは電極反応が異なると思われる。

③  $\text{BH}_4^-$  を化学的に酸化した溶液のラマンスペクトルには  $754 \text{ cm}^{-1}$  と  $1063 \text{ cm}^{-1}$  に 2 つのバンドが現われてそのうち  $754 \text{ cm}^{-1}$  は  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  また  $1063 \text{ cm}^{-1}$  は  $\text{BO}_2^-$  と思われるが目下検討中である。

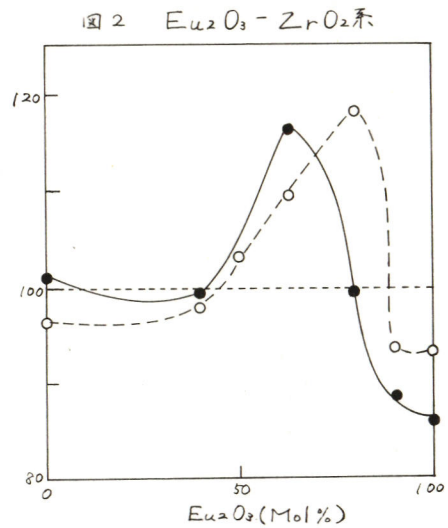
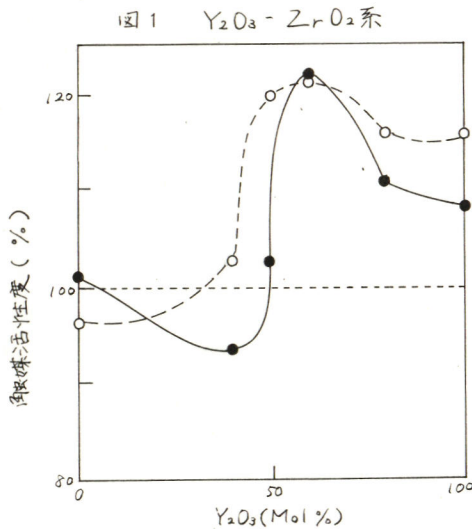
# D 305 各種複合酸化物の燃料電池用電極触媒活性

大阪工業技術試験所 高橋 祥夫, 樋口 俊一, 三宅 義造

〔目的〕 水素-酸素燃料電池の電極触媒には一般に貴金属が使用されている。しかし燃料電池の一般用途への実用化をはかるには貴金属以外の触媒を開発することが必要である。そのような観点から、本報では各種複合酸化物について、水素酸化と酸素還元に対する電気化学的触媒活性を検討した。

〔方法〕 試料にはイットリウムまたは希土類の酸化物と酸化ジルコニウムとの混合物を高温下で反応させた複合酸化物を使用した。これら試料を水酸化カリウム水溶液に懸濁し、アルゴン、水素および酸素の各ガスを順次吹き込みながら、白金電極を用いてサイクリックボルタメトリーを行なった。その結果得られたサイクリックボルタモグラムの水素酸化波および酸素還元波のピーク電流値から触媒活性度を求めた<sup>1)</sup>。

〔結果〕 14種類の複合酸化物系について検討したところ、水素酸化に対しては $Y_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ などと $ZrO_2$ との系に若干の触媒活性が認められた。また酸素還元に対しては $Y_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  および $Yb_2O_3$ と $ZrO_2$ との系に若干の触媒活性が認められた。また図1, 図2に例示したように、これらの触媒活性は原料組成により大幅に変わることがわかった。なお図の横軸は各系の原料組成比であり、数字は $ZrO_2$ に対する各酸化物のモル%を示している。また、縦軸は水素酸化および酸素還元に対する触媒活性度を百分率で示したものであり、試料を懸濁しない場合を100%としている。



---○--- : 水素酸化に対する触媒活性度  
 —●— : 酸素還元に対する触媒活性度

1) 高橋, 樋口, 三宅, 電化第42回大会講演要旨集 p.115 (1975)

# D 306 希土-タングステン酸化物の電気化学的触媒活性の検討

大阪工業技術試験所 樋口俊一, 高橋祥夫, 三宅義造

(目的) 酸性電解液を用いる燃料電池用の電極触媒としてタングステンの炭化物及び種々のブロンズが調べられており、その際電極表面に生成する酸化タングステンが重要な役割をしていることが報告されている。本研究では希土類酸化物と酸化タングステンとの複合酸化物について電気化学的触媒活性を検討した。

(方法) 複合酸化物は La から Lu までの 14 種の希土類酸化物と  $WO_3$  をモル比で  $x:1$  ( $x=0.05, 0.1, 0.3, 0.5$ ) に混合し、 $900 \sim 1200^\circ C$  で空气中で焼成して作成した。試料電極は複合酸化物粉末  $0.3g$  を導電体の WC 粉末  $3g$ 、バインダーのアクリル樹脂と共に  $40 \times 25$  mm の Ni 金網に  $150^\circ C$  で加圧成型したものから試験片を切り出し、 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  の反応面積を残し、フロンテックスを塗布して作成した。比較のために、WC 粉末、WC 焼結体、白金を添加した WC 粉末、加熱処理条件の異なる  $WO_3$  などについても検討した。電解液には  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  溶液を用い、 $25^\circ C$  で、Ar,  $H_2$  及び  $O_2$  ガスを飽和したときの電流-電位変化を定電位法で測定した。

(結果) 触媒活性の比較は定電位における  $H_2$  あるいは  $O_2$  ガスを通じたときの電流値から Ar ガスを通じたときの電流値を差引いた値を比較することによって行った。図 1 は  $0.5 \text{ M}$  希土類酸化物を含む複合酸化物の場合で、水素の酸化については  $+0.3 \text{ V}$  (vs. SCE)、酸素の還元については  $-0.3 \text{ V}$  の電位で比較した。この場合、水素の酸化に対しては、 $Eu_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  などの電流値が大きい。WC あるいは  $WO_3$  の場合に比べてほとんど差がみられない。酸素の還元に対しては  $CeO_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  などの複合酸化物の電流値が大きく、WC あるいは  $WO_3$  単独の場合よりかなり大きくなっている。

本研究で調べた複合酸化物では水素の酸化に対して WC に比べて特に大きい活性を有するものは見出されなかったが、 $Tb_4O_7$  及び  $Yb_2O_3$  の複合酸化物の場合にはわずかに触媒活性が認められた。酸素の還元に対しては、複合条件によって若干の差はあるが、 $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $Tm_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  などの複合酸化物についてかなり大きい触媒活性が見出された。

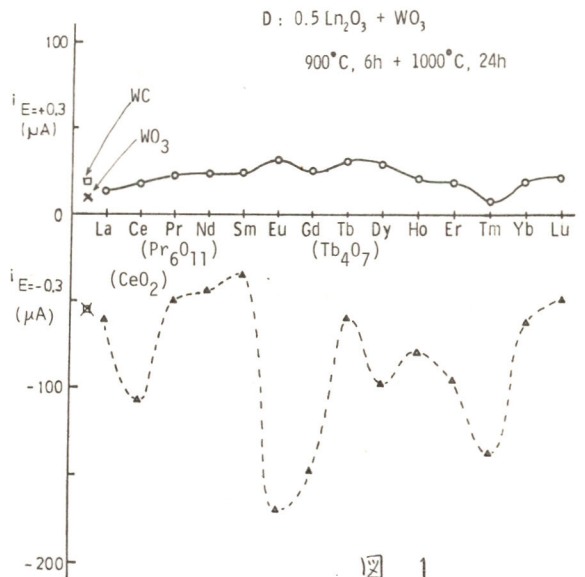


図 1

# D 307 塩化物固体電解質電池の作動特性

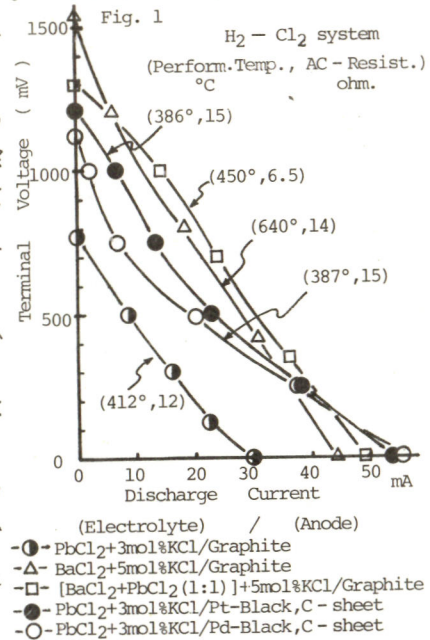
東北工業大学 高木 修, 新関 良夫  
伊勢 武一, 小野寺 義雄

1. 塩化カリウム等でドーピングされた  $PbCl_2$  や  $BaCl_2$  (m.p.  $501^\circ, 962^\circ C$ ) の焼結体を電解質とし、黒鉛を電極とする電池を、 $H_2$ , 炭化水素- $Cl_2$  系で作動させると、アノード分極がカソード分極に比べ非常に大きく、その放電電流はアノード分極に支配されることが分った。そこで今回は、アノード電極として黒鉛の代わりに Pt- や Pd- Black 等を用い、さらに薄い黒鉛布を併用することにより、電池の作動特性がどのように変わるかを調べた。

2. 塩化鉛(II) 等に必要量の添加物を、従来通り湿式法で混合し乾燥後粉碎する。これをその融点より約  $40^\circ C$  低い温度で 3~4 時間焼成する。冷却後粉碎し、約  $3t/cm^2$  の圧でタブレットに成型 (直径 30mm, 厚さ 4~8mm) する。その両面を同心円帯状に深さ 0.3mm に掘り、作動電極および補助電極 (面積、各 2.5 及び 0.15  $cm^2$ ) を作り、電極物質をぬり込み黒鉛布と黒鉛板を押しつけ、白金リード線をとりつける。放電は、ポテンショスタットを用いて、定電圧的に行い、放電電流と各端子間電圧を測定した。アノードガスには主として水素とエチレンを、カソードガスには、塩素を用いた。作動温度は、 $350\sim 650^\circ C$  である。

3. 作動温度を約  $400^\circ C$  以下とし、黒鉛の薄い布を電解質と集電板の間に入れると、電池内部抵抗の経時変化は著しく小さく、ガス流量を一定に保てば、放電電流はほぼ同じ値を示し再現性良く安定に作動した。これは、電極の劣化と電解質の再結晶化による脆化等が少いことに起因するものと思われる。しかし、 $400^\circ C$  以上の作動温度では、徐々に黒鉛布の劣化と電解質の再結晶化が進み、経時変化が著しくなった。以上のことは、この種の電池の電極反応を研究する際非常に重要なことである。Fig. 1. に結果の一部として、 $H_2-Cl_2$  系で種々の電解質と電極を用いた場合の作動曲線が比較されている。Pd-, Pt- Black をアノードとし、黒鉛をカソードとした場合、より低い温度で 50 mA 以上の放電電流が比較的安定に得られた。この場合もアノード分極の方が大きく、又非分極電極 (参照電極) からみた各電極電位の放電電流に対する変化は、カソードではほぼ直線となったが、アノードでは曲線であった。又、エチレンを用いた場合 Pd-Black 電極で 30 mA 程度の比較的大きな放電電流が得られた。以上のことから、Pt, Pd-Black 電極は、水素ガスに対して、又 Pd-Black 電極はエチレンに対して有効に働いているものと思われる。

尚、上と同じ構造のセルを用いて、 $Cl_2 (+N_2)$  気流中で塩素ガスの電解を行ったところ、カソード、アノード両電流-電位曲線とも直線となり抵抗支配的であることが分った (電位範囲  $\pm 1V$ ) 。



# D 308 スプレー法による CdS 薄膜の作成とその物性

岐阜大学工学部 中村 剛, 上野 康定  
英浦 秀樹, 立木 正泰

## 1) 目的

電気化学光電池の電極材料である CdS は、バンドギャップが 2.4 eV で、太陽光を有効に利用できるためによく研究されている。そこで、湿式太陽電池への利用を目指して、従来のスプレー法によって CdS 薄膜電極を作成した。この方法により、多結晶ではあるが比較的容易に、かつ安価に薄膜を作成できる。得られた CdS 膜を作用極、白金電極を対極、飽和カロメル電極を参照極として、CdS 膜の分極特性を調べた。

## 2) 方法

直径 50 cm の磁製管に 100 V 1 kW のヒータを巻きつけた電気炉を水平に設置し、炉の中に並べた導電性ガラス (NE SA) 基板を加熱 (160 ~ 350 °C) した後、ノズルからスプレー液を吹き付ける。スプレー液として、塩化カドミウム水溶液 (0.02 mol/l) とチオ尿素水溶液 (0.02 mol/l) との等量混合液を用いた。得られた CdS 薄膜面の光照射される 1/4 cm<sup>2</sup> の部分以外をエポキシ樹脂で被覆した。分極曲線を得るために、電位走査法 (走査速度 20 sec/分) を用いた。

## 3) 結果

X線回折及び電子線回折により、得られた膜はウルツ型 CdS と同定された。また CdO の存在も認められた。低抵抗値の CdS 電極を得るために、実験条件 (基板温度、分割スプレー量など) を変えて、膜厚 0.5 ~ 1.5 μm、最小比抵抗値約 10 Ω·cm の膜を得た。膜はかなり透明で、光吸収は約 480 nm (バンドギャップ約 2.4 eV に相当) で著しい。この膜を作用極として、0.05 mol/l の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中に浸して、得た分極特性を図 1 に示した。500 W キセノンランプで CdS 面へ

光照射したときの応答は点線で、照射しないときの応答を実線で示した。照射強度を同一にした単結晶 CdS 電極と比べて約 1/30 の光電流があった。

図 2 に光電流の、入射光の波長依存性を示した。光電流が不充分である原因を検討中である。

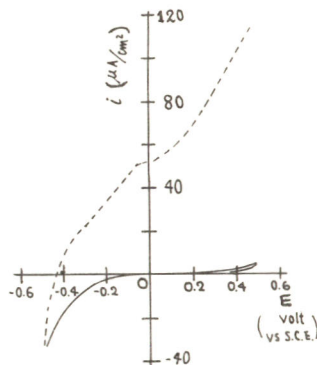


図 1 スプレー CdS 膜の分極特性

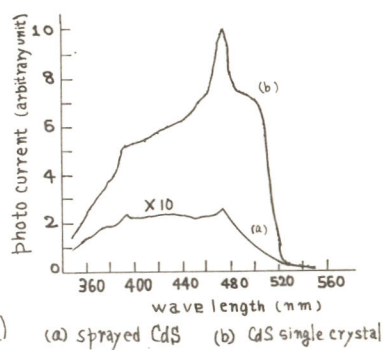


図 2 CdS 電極の光電流の波長依存性

CdS 電極を用いた電気化学光電池(オ4報)

電極特性に及ぼす  $S_{i+x}^{2-}$  イオンの作用

岐阜大学工学部 箕浦 秀樹, 立木 正泰

名古屋大学工学部 沖 猛雄

1. 目的 筆者らは昨年,  $S^{2-}$  イオンあるいは  $S_{i+x}^{2-}$  ( $x \geq 1$ ) イオンを含む水溶液を電池用電解液として用いると, CdS をアノードとする電気化学光電池が構成され得ることを報告した<sup>1)</sup>。本研究では  $S^{2-}$  イオンを用いた場合と  $S_{i+x}^{2-}$  イオンを用いた場合の電池の特性を, 主に分極挙動を通して比較検討した。

2. 方法 CdS 電極としては主に焼結体を用いたが, 必要に応じて単結晶 {0001} 面も用いた。分極曲線の測定はポテンシオスタットを用いた電位規制法で行った。光源には 500W の Xe ランプを用いた。 $S_{i+x}^{2-}$  溶液は 1N NaOH + 1N  $Na_2S$  水溶液に単体  $S$  を溶解させることにより調製した。

3. 結果  $S_{i+x}^{2-}$  溶液は着色しているため, 溶液を通して電極に光照射する通常の構造の光電池の場合には溶液の光吸収による効率のロスが生ずる。図1には種々の量の  $S$  を溶解させた溶液中における白色光照射下での光電流値を示す。一方, Pt 電極上でのカソード分極曲線は図2のようになり,  $S_{i+x}^{2-}$  溶液中ではカソード電流の立ち上がり電位が負方向にシフトすることから,  $H_2$  発生反応に代って  $S_{i+x}^{2-}$  イオンの還元反応が起こることが推測される。実際,  $H_2$  発生電流効率を求めた結果によれば,  $S$  を 0.1 mol/l 溶解させた溶液中では 1.3 V (vs SCE) において数%であった。したがって  $S_{i+x}^{2-}$  電解液を用いた CdS 光電池は  $H_2$  製造装置としての機能はもたず, 電気エネルギーのみをとりだす再生型電池となるわけである。 $S^{2-}$  溶液を電解液として用いたときにおいても, CdS アノード上での光電極反応により  $S_{i+x}^{2-}$  イオンが生成されるため, 溶液がだいに着色してくる。図3には電池反応の進行にともなう溶液の吸光度 (418nm における) の変化を示した。ここで総傾向を示すのは,  $S_{i+x}^{2-}$  イオンの生成量が増えるにつれて, その還元反応がカソードで起こるようになるため, 電解液中における  $S_{i+x}^{2-}$  イオンの濃度がだいに一定になることによるものである。

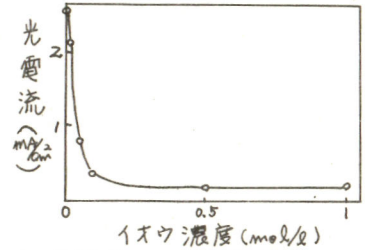


図1 光電流のイオウ濃度依存性

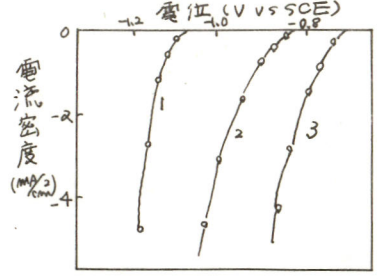


図2 Pt電極のカソード分極曲線  
1; 2 mol/l NaOH 2; 1 mol/l NaOH + 1 mol/l  $Na_2S$  + 0.1 mol/l  $S$  3; 1 mol/l NaOH + 1 mol/l  $Na_2S$  + 1 mol/l  $S$

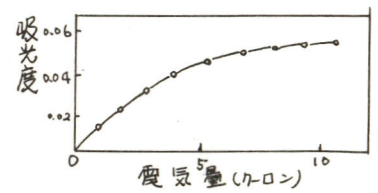


図3 電池反応の進行にともなう溶液の吸光度変化

1) 箕浦ら, 伊田中郡化学懇話会岐阜支部連合会学術講演予稿集2012, 2013, 2014, 2015



# D 310 光電極反応を利用した湿式光電池の開発

京都大学工学部 竹原 善一郎, 森 秀行  
大寺 章夫, 吉沢 四郎

## 1. 目的

酸化チタンの光電極反応を利用した 酸素・TiO<sub>2</sub>・Ti/KOH(水溶液)/C・Pt・空気系湿式光電池を開発する目的で、主としてTiO<sub>2</sub>電極について検討を加えた。

## 2. 方法

TiO<sub>2</sub>電極には、主として、イソプロピルオルトチタネートの加水分解(CVD法)により孔をあけたチタン基板上に、酸化チタン膜を作った電極を用いた。種々の電極の光電流の特性、および、電極の孔のあけ方と電池特性との間の関係等について調べ、さらに完備電池を組立てた場合の特性について検討した。

## 3. 結果

図1で、ルチル型酸化チタン焼結体の水素還元処理の条件を変えた場合とCVD法によって作った電極の光電流特性を比較すると、後者の飽和電流は約1/4と小さい。しかし、電極の波長応答性はCVD法の方が、焼結体よりも、少し長波長側に移る。電池に組む場合、相手極との関係で、孔をあけた電極を使わねばならない。孔のあいた電極を用いた場合の結果を図2に示す。(A)は電極の空隙率を表わしており、(B)は電池の短絡電流を、定常分極曲線から作図的に求めた電流値で割った値を示す。したがって、(C)はサンプル1の電極面積に100個光子が入ったとすると、そのうち何個が有効に利用されるかを示す。焼結体電極を用い、電池の最大出力を示す条件(電池電圧約0.5V)で、各波長に対する量子収率を図3に示す。CVD法による孔をあけた電極を用いた場合の量子収率は340nmの光に対し、0.1とさらに小さくなる。

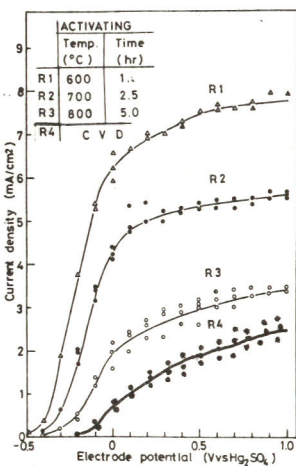


図 1

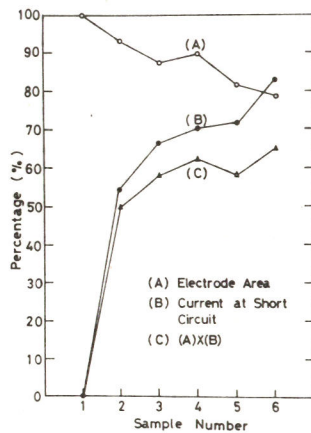


図 2

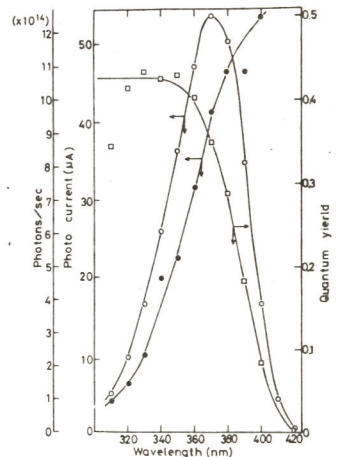


図 3

# D 311 電解を併用したハイブリッド法による水からの水素製造に関する評価

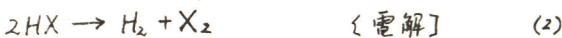
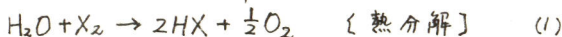
京都大学工学部 竹原善一郎, 吉沢四郎

1. 目的 将来の一次エネルギー資源として考えられる, 高温ガス冷却炉からの核熱, 太陽熱, 地熱さらに太陽光の有効利用, 利用に時間的変動のある電力の有効利用を考えたとき, 熱, 光, 電気の形態のエネルギーにより水を分解し, 水素を効率よく製造し, 水素の形態でこれらエネルギーを貯蔵するプロセスの開発は重要となる。熱, 光, 電気のエネルギーが単独でなく, 同時に供給される場合が多く, これらを複合利用する方式が考えられる。高温ガス冷却炉からは, 熱と電気が, 太陽からは熱と光が, さらに夜間の余剰電力と昼間の太陽熱あるいは太陽光の組合せが考えられる。ここでは, 余剰電力, 熱電発電などの電力と熱や光のエネルギーの組合せによるプロセスを取上げ, その評価を行なってみたい。この場合, 水電解よりも低い電圧で反応が進行する電解系を選び, そのときに生成する生成物を熱分解, 光分解することにより, 間接的に水を分解し水素と酸素を得る方法がとられる。電力消費が少なく, 熱化学法, 光化学法で反応が進みやすく操作を電解で置き換えることができるため, 各プロセスの反応操作が容易となる特徴をもつが, 2つの異なる操作が入るため, 全体の操作が複雑となる。

2. 方法 電解系にハロゲン化水素, 金属イオンのレドックス系の電解をとりあげ, その可能性を検討し, 評価を試みる。

## 3. 結果と考察

### (1) ハロゲン化水素の電解



酸素発生過電圧に比べ, ハロゲン発生の過電圧が低いため, 上記プロセスが考えられる。気相のハロゲン化水素をハロゲン化物溶融塩中で電解するプロセスが有利(表1)である。熱分解反応はハロゲンとして塩素を用いるときは, 700~800°Cで反応(1)を進めることができるが, 臭素やヨウ素の場合は多岐法をとらざるを得ない。

### (2) 金属ハロゲン化物を反応中間物質とする方法

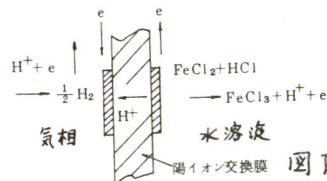
金属イオンのレドックス系の反応を導入し, 図1に示すような電解反応により, 水素を得, 陽極で生成した酸化体を熱や光により分解し, 元に戻す。表2に示すように(1)の場合に比べ, 電解電圧が小さくなり, 有利である。後の分解操作を考えると, 鉄と銅のレドックス系の導入が操作面で好ましい。鉄のレドックス系は200°C前後で, 銅のレドックス系は500°C前後で操作できる。また, 鉄の場合は半導体電極上での光電極反応やNOClを媒体とする光化学反応によっても元に戻すことができる。

表1 理論分解電圧の比較

電解反応	理論分解電圧(V)	
	水溶液(25°C)	溶融塩(500°C)
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1.23	1.05
$2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	1.36	1.03
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	1.09	0.60
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	0.53	—

表2 金属ハロゲン化物レドックス系の比較

レドックス系	理論分解電圧(V, 25°C)
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0.771
$\text{CuI}/\text{Cu}^{2+}$	0.538
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	0.153
$\text{S}_n^{2+}/\text{S}_n^{4+}$	0.15
$\text{Tl}^+/\text{Tl}^{2+}$	0.1



# D 312 熱化学法による水素製造(3) "Sb-I プロセス" についての検討

九州大学工学部 三浦 則雄, 徳永喜久男, 原田泰造  
山添 昇, 清山哲郎

1、我々は熱化学法による新たな水分解プロセスとして、熱力学的な観点より見出した次の "Sb-I プロセス" を前報<sup>1)</sup>で提案した。今回はこのプロセスの各反応についての実験的な検討及びプロセスの総合効率等について述べる。

2、(1)の反応は  $Sb_2O_3$  粉末を  $I_2$  溶液 (有機溶媒+水) 中に過剰量添加し常温付近で攪拌しながら行なった。その時の  $I_2$  消費速度の追跡は UV を用い、また  $Sb_2O_5$  の生成は X 線回折、化学分析及び TGA 等により確認した。 $I_2$  の溶媒としては  $CCl_4$  等の水に不溶性有機溶媒を用いると、未反応  $I_2$  と生成 HI を容易に分離し得る。さらにこの溶媒系に少量の NaCl を添加すれば、表 I に示す様に反応速度及び固体状態での  $Sb_2O_5$  の回収率を向上させることができる。この NaCl 添加効果は  $I_2$  溶液が高濃度になるほど顕著である。しかし (1) の反応は  $I_2$  溶液の濃度が高くなると  $SbI_3$  及び  $SbOI$  等が副成するため 2wt% 以上の HI 水溶液を得ることは難しいことがわかった。したがって、これを濃縮して (2) の分解反応に進むのではプロセス全体の効率の向上は望めない。そこで HI ガスの熱分解の代りに HI 水溶液の電解を検討した結果、2wt% 程度の水溶液は白金電極を用いて Cell Voltage 約 0.6V、電流密度約 40 mA/cm<sup>2</sup> で電解できることがわかった。この場合、通常の水電解に比べ、アノードでの理論分解電圧並びに過電圧ともかなり小さくなっている。

(3) の反応については、実際には次の様に 3 段階で進行する。(i), (ii) の過程は容易に進む。また (iii) についても

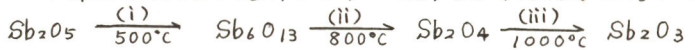


図 I に示す様に、HTGR での最高利用可能温度といわれる 1000°C 前後で十分分解可能であった。生成する  $Sb_2O_3$  は 600°C 以上で昇華性を有するため未反応  $Sb_2O_4$  との分離も容易である。

以上のハイブリッド方式について Cell Voltage を 0.8V、熱回収率を 70% 程度と見込んで  $\eta_{LHV}$  を計算すると約 30~35% という値を得た。なお (1) の反応を多段にした純粋な熱化学プロセスについても検討中である。

表 I. (1) の反応に対する NaCl 添加効果.

$I_2$ 濃度 [mol/l] × 10 <sup>2</sup>	生成 HI 濃度 [wt%]	NaCl 無添加		NaCl (3.4wt%) 添加	
		固相中 $Sb_2O_5$	反応完結時間	固相中 $Sb_2O_5$	反応完結時間
1.09	0.28	20 [%]	5 [hr]	98 [%]	7 [hr]
1.90	0.49	57	8	98	6
2.73	0.70	91	10	99.0	5.5
4.50	1.15	98	20	99.5	6
7.00	1.79	99.0	40	99.7	8

( $CCl_4$  溶媒中, 40°C で反応,  $Sb_2O_3$  は  $I_2$  に対して 4 倍当量添加)

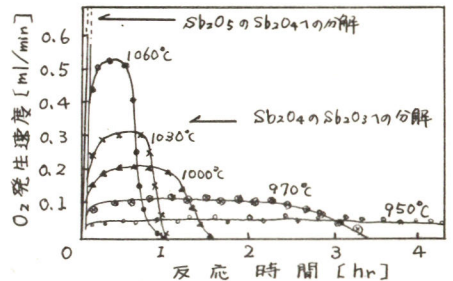


図 I. 酸素発生速度の経時変化 ( $Sb_2O_5 = 0.5g$ ,  $N_2$  流速 = 20 ml/min)

1) N. Miura, N. Yamazoe, and T. Seiyama, Chem. Lett., 1389 (1976).

# D 313 水素吸蔵用マグネシウム水素化物におけるニッケル添加効果

東京工業試験所 小野 修一郎, 石堂 善孝, 西宮 伸幸  
工学院大学 木南 純一

## 1 目的

水素貯蔵用金属水素化物の中で、水素化マグネシウムは水素含有重量%が7.6%と高いため、水素の輸送用として有望な材料であるが、平衡分解圧が1気圧になる温度が285℃と高く、反応速度が遅い欠点があり、マグネシウム単体では実用的に困難がある。これに数重量%程度のニッケルを添加すると、マグネシウムの欠点が相当改良されることかわかっているが、さらにこのニッケル添加効果について実験的検討を行った。

## 2 方法

(1) 金属表面の水素化の速度を調べるために、MgとMg-10%Niのインゴットから、 $10 \times 30 \times 2$  mm位の板状試料をとり、400℃、40 kg/cm<sup>2</sup>および400℃、100 kg/cm<sup>2</sup>で最長550時間まで水素化を行い、その重量増加から反応した厚さを計算した。(図1)

(2) 高压水素化の熱分析装置を用い、Mg、Mg-10%Ni、Mg<sub>2</sub>Ni粉末試料の一定圧力下における分解、水素化の開始温度を求めた。昇温冷却速度5℃/min (表1)

(3) MgおよびMg-10%Niについて、350℃で水素化-分解の繰り返しによる比表面積の変化を最高50回まで求めた。

## 3 結果

図1の試料については、顕微鏡および走査電顕により均質な水素化物の膜の生成を観察された。Mgでは50μ程度の生成膜ができるが反応はほとんど進まないが、Ni添加では、主成分はやはりMgであるにもかかわらず、被膜の効果は少い。(3)の実験から得られた比表面積から平均粒径を計算すると、数ミクロンになる。表1からNi添加がヒステリシス効果を小さくすることがわかる。

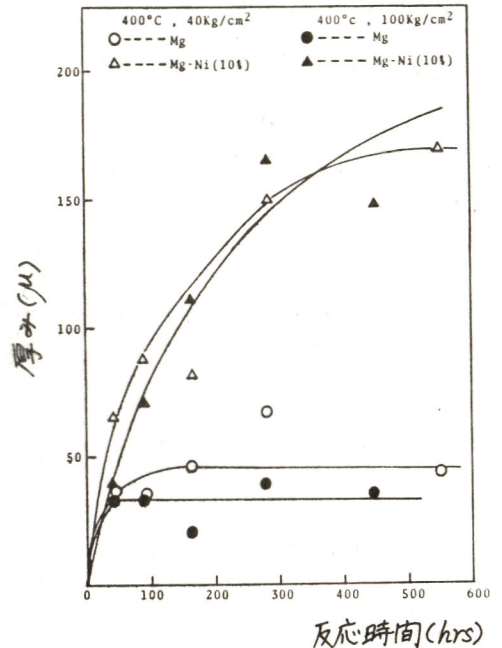


図1. 金属表面の水素化

表1. 定圧下の反応開始温度(℃)

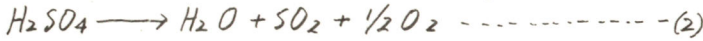
	11.5 kg/cm <sup>2</sup>	4.5 kg/cm <sup>2</sup>
分解(平衡)水素化		
Mg	426 (385) 362	428 (344) 反応せず
Mg-10%Ni	400 (385) 372	388 (344) 322
Mg <sub>2</sub> Ni	396 (362) 358*	324 (302) 302**

\* 12.5 kg/cm<sup>2</sup>      \*\* 3.7 kg/cm<sup>2</sup>

# D 314 電気化学的手法と利用した水の熱化学分解

東京工業試験所 土器屋正之, 亀山哲也, 福田健三  
 昭和電工(株) 小寺嘉秀, 横浜国政大学工学部 朝倉祝治

水の熱化学的分解に当りて、電気化学的手法を用いることによつてプロセス全体を単純かつ容易なものとしようとする研究を行つてきた。具体的には、次式に示されるS-Iサイクルのカー反応を電池的な電解反応として行かせ、カチオン交換膜を隔膜として用いることによつて、通常の方法では分離し難いヨウ化水素酸と硫酸とを反応と同時に分離生成せしめようとする方法である。すなわち、この際SO<sub>2</sub>のアノード反応は平滑な白金電極



では容易に進行しがたいが、活性炭を組み合わせることによつて可逆性のよい挙動を示すことを明らかにした(電化, (3), 22)。本稿ではこの活性炭アノードについてさらに詳細に調べることにした。

実験は、アノード、カソード共に7.4 × 4.4 × 6.0<sup>高</sup> cm<sup>3</sup>のポリエチレン、シリコンゴム製のセルをカチオン交換膜で仕切り、白金板と活性炭(アノードの側)を設置する。両極に同一濃度の硫酸を入れ、アノードにSO<sub>2</sub>を流通する。塩化銀電極を照合電極として、i-e曲線を求め、また電流効率を測定した。(電位は封鎖型塩化銀電極で示す)。

i-e曲線の測定から次のことが明らかとなり、(1) rest potentialは、硫酸濃度20~60%、活性炭種(石油、石炭、ヤシ、ミ、60<sup>高</sup> 5mm)に対し、SO<sub>2</sub>を流さないとき約0.3Vを与え、SO<sub>2</sub>を流通させると活性炭種にかかわらず一定値に近づく。すなわち、硫酸20%-0.15V、40%-0.21V、60%-0.3Vである。(2) SO<sub>2</sub>を流通するとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の割合と比べi-e曲線の勾配がわずかに小さくなり、ヒステリシスの巾が広がる。電位掃引速度を2.5分/4から20分/20に落しても同様の傾向がある。これらのことから活性炭自身が電解質のように挙動する混成電極反応が観測されているものと思われる。しかし、十分にSO<sub>2</sub>を流通すれば終局的にはSO<sub>2</sub>のレドックス反応が支配的になると考えられる。さらにこれらのことを確かめる意味で電流効率を求めた。硫酸20%で電解を始め約40%まで濃度が上がる場合では活性炭種、量にかかわらず、92~105%の効率を与え、40~50%の場合約50%、60%~75%の場合24~56%の効率と大に低下する。このことから、硫酸濃度が濃くなると活性炭自身の酸化がかなり易くなりSO<sub>2</sub>で還元され得ないことが明らかとなり、これをrest potentialは反応直後、約0.5V程度まで上昇しているが、放置すれば一定値に低下してくる。

# D 315 硫酸鉄(II)水溶液のグロー放電電解

青山学院大学理工学部 鳥羽 淳太郎, 神崎 愷, 松本 修

目的：グロー放電電解は電極を溶液に接しないうちで電解を行なうことができること、反応が主にエネルギー移動で起るのでファラデーの法則から予想されるより多くの反応生成物を得ることが出来るなど種々の特徴を有する。本研究はグロー放電電解についての基礎的情報を得るため、硫酸酸性中の硫酸鉄(II)のアノードグロー放電電解を行ない酸化量への酸素の及ぼす効果を調べ、従来の結果と比較検討することを目的とした。

実験：電極は白金またはタングステンのアノードとし、窒素、空気および酸素雰囲気、圧力50 Torrではほぼ定電流の条件下で行なった。電流は放電が正規グローおよび正規グローから異常グローへ移行する領域に在るよう設定した。酸化された鉄(II)イオンは過マンガン酸カリにより滴定、定量した。

結果：放電は20 mAから70 mAの間ではほぼ一定電圧を示し(正規グロー)これ以上の電流値では電圧は徐々に上昇し異常グローの領域に移行した。図1は電流値をパラメータとし通過電気量と窒素雰囲気での鉄(II)イオンの酸化量の関係を示したものである。図から明らかのように酸化量は電流値の大きさに依存していない。これは以前に報告された結果と良い一致を示している。図2には電流値を一定とし、雰囲気中の酸素分圧を変化させた場合の酸化量と通過電気量の関係を示す。酸化量は全々の電気量において酸素分圧が増加するとともに徐々に増加している。一方酸素雰囲気中で電流値を変化させた場合酸化量は電流値の増加に伴い減少し(通過電気量,  $4 \times 10^4$  F 下で電流値 30 mA,  $23.9 \times 10^4$  equiv., 50 mA,  $22.3 \times 10^4$  equiv., 100 mA,  $20.6 \times 10^4$  equiv.)その程度は空気雰囲気よりやや大きな値を示した。酸素雰囲気中で酸化量が増加する現象は放電中生成されたHラジカルが $O_2$ と結合して $H_2O_2$ を生成しこれが直接又は $H_2O_2$ を経て間接的に $Fe^{2+}$ を酸化するためと考えられる。また酸素雰囲気中での酸化量が電流値の増加に伴い増加していくことは電流値が増加するに従ってグロースポットでの電流密度が増加するため、Hラジカルの二量化およびHラジカルとOHラジカルとの結合が促進されるためと考えられる。従来の研究においては電流値の増加に伴いグロースポットの面積も増大するため電流密度には大きな変化がないとされているが本実験により気相中の気体の種類によっては電流密度は電流値に依存することが明らかにされた。

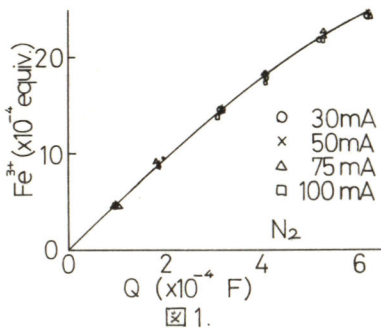


図1.

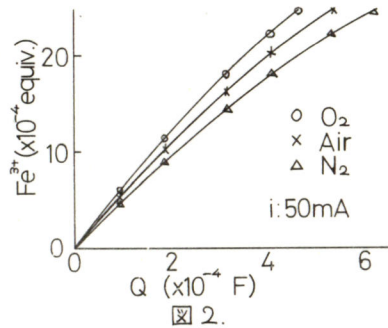


図2.

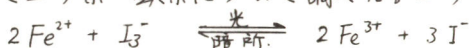
# D 316 光レドックス系の電極電位

横浜国立大学工学部 神谷信行, 小田川 隆朗, 太田 時男

1. レドックス系の平衡時の電極電位は系に含まれるそれぞれの酸化還元電位に等しく、外部から光エネルギー等が加わった場合の光定常状態下での電極電位はそれぞれの電流-電位曲線を加え合せたものに等しいと考えられるが、電極上での反応速度や、溶液に含まれるイオン、特にアニオンによって大きく影響されると考えられるのでその関係を調べ考察した。

2. 電流-電位曲線の測定には通常の電位走査法を用いた。濃度の測定には電極電位から求める方法と、吸光度から求める方法を併用した。

3. レドックス系としてヨウ素-鉄系について調べた。ヨウ素、鉄系の反応は次式に示す



ように光照射によって右に反応が進み、暗所では左へ進む。ヨウ素、鉄どちらも電気化学的に活性であり、光照射下では混成電位として観測されるが、図1に示すように、Ptは鉄よりもヨウ素に敏感で、あたかもヨウ素電位として現れる。表1に光照射下での混成電位の変化と、ヨウ素、鉄のそれぞれの電位の変化を示した。400 nm における溶液のスペクトルを  $\text{I}_3^-$  のものとして、さらに  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  の補正を行って、 $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$  を求め、ヨウ素の酸化還元電位を求め、又、 $\text{I}^-$  の変化量から  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度を求めた。鉄の電位は表1に示したように  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  の試薬濃度に  $\alpha$ ,  $\beta$  係数をかけて求めた。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  系では  $\alpha/\beta$  は  $1.567 \times 10^{-3}$  と計算された。68分照射後の電位  $E_m$ , ヨウ素の電位  $E_2$ , 鉄の電位  $E_1$  に相等した試料をばかりとり、その電位を測定すると光照射下の値とよく一致した。それぞれの物質の酸化還元電位は電極の種類でそれほど違いはないが、混成電位は電極の活性で影響を受ける。

図から明らかのように、ヨウ素系については  $\text{Ir}$  よりも  $\text{Pt}$  の方が活性であり、逆に鉄系については  $\text{Pt}$  よりも  $\text{Ir}$  の方が活性なため、混成電位は  $\text{Ir}$  の方が貴になっている。交換電流密度はヨウ素、鉄の系でそれぞれ  $\text{Pt}$  ( $1.05 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.036 \text{ mA/cm}^2$ ),  $\text{Ir}$  ( $0.75$ ,  $0.135$ ) で又、ターフェル式から求めて混成電位はそれぞれ  $\text{Pt}$  ( $0.317$  vs. SCE),  $\text{Ir}$  ( $0.321$ ) となった。

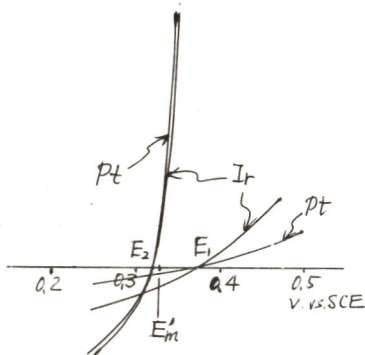


図1. ヨウ素-鉄系の電流-電位曲線

表1. 光照射のレドックス電位の変化

照射時間(分)	0	1	14	56	68	*
吸光度 400nm		2.08	1.75	0.522	0.250	
$E_m$ V vs. SCE	0.355	0.353	0.351	0.331	0.320 ( $_{(0.335)}$ )	
$E_2$	0.355	0.348	0.345	0.325	0.314	0.316
$E_1$	0.355	0.356	0.357	0.359	0.360	0.360

$$E_2 = 0.382 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}, \quad E_1 = 0.525 + 0.059 \log \frac{\alpha [\text{Fe}^{3+}]}{\beta [\text{Fe}^{2+}]}$$

$E_2$  は吸光度から求めた  $\text{I}_3^-$  をもとにして  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$  を計算した。

\* 吸光度に相当した量の  $\text{I}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  を使用した。

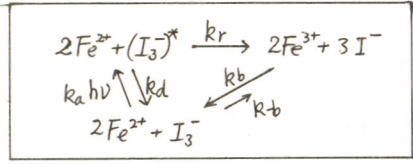
# D 317 鉄-ヨウ素系による光エネルギーの変換

横浜国政学工学部 神谷信行, 小田川隆朗, 太田時男

1. 前報で示したヨウ素-鉄系の光化学反応で光エネルギーからの程度変換されるものと電極電位、スペクトル変化等から考察し、ヨウ素、鉄のそれぞれ濃度、又各種ア=オンの存在下で調べた。

2. 光照射には500Wキセノン灯を用い、光照射下の電位変化および、溶液の吸光度からヨウ素、鉄の各濃度を計算し、エネルギー変換量を求めた。

3. 光照射の前ではヨウ素の電位  $E_2$ , 鉄の電位  $E_1$  は同じ値を示す。すなわち  $E_2 = 0.382 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[I_2]}{[I_3^-]} = E_1 = 0.525 + 0.059 \log \frac{\alpha(Fe^{3+})}{\beta(Fe^{2+})} = E_m$ 。この電位は種ア=オンと鉄イオンとの錯体形成定数によって影響を受けるが、濃度変化があまり大きくない時は試料濃度に係数をかけて  $\alpha(Fe^{3+})/\beta(Fe^{2+})$  で活量項を表すことができる。ただし  $\alpha/\beta$  はあらかじめ一定量の  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  を含む溶液の電位測定から計算で求める。表1にそれぞれ組成の溶液中で  $\alpha/\beta$  の値を示した。  $PO_4^{3-}$  存在下ではこの値が非常に小さいため、電極を洗浄して測定しないと大きな誤差を生ずる。さて光化学反応がある光強度下で定常状態に達した場合を考えると、 $(I_3^-)^*$ ,  $(Fe^{2+})$  の変化量は0になり、定常下での原系と生成系の比は次のよう



$$\frac{[Fe^{2+}][I_3^-]}{[Fe^{3+}][I_3^-]_{hv}} = \frac{kb}{k_b} \cdot \left[ \frac{kr ka I_0}{1 + kr[Fe^{2+}] + kd} \cdot \frac{1}{k_b [I_3^-]} \right]^{-1}$$

にあらわされる。  $kb/k_b$  は暗所での原系、生成系の濃度比に等しく、平衡定数  $K$  で表わされる。光強度が0のとき光照射下での値  $( / )_{hv} = K^*$  は  $K$  に等しくなる。  $K^*$  は光エネルギーの変換程度を表すもので、光強度が強くなる程エネルギー貯蔵量は増加することを示す。又この値は表1の  $\Delta E$  に相当するもので、液組成、(ア=オンの種類) によって影響を受ける。  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  はこの  $\alpha/\beta$  から明らかなように  $Fe^{2+}$  と結合をしやすい、光化学反応はふこりやすいがエネルギー変換量は少ない。  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$  の場合は  $kb$  が大きく、光化学反応はふこりにくい反面、エネルギー貯蔵量は大きい。表2は  $Fe^{2+}$  の濃度と電位変化量を示した。

表1. 種々液組成下での電位変化

$E_m, E_m'$  は照射前、照射後の混成電位。(1), (3), (4) は  $(Fe^{2+})$   $(Fe^{3+})$  はそれぞれ  $10^{-1} m/l$ ,  $KI$   $0.05 m/l$ , (2) は  $(Fe^{3+}) = 10^{-2} m/l$ .

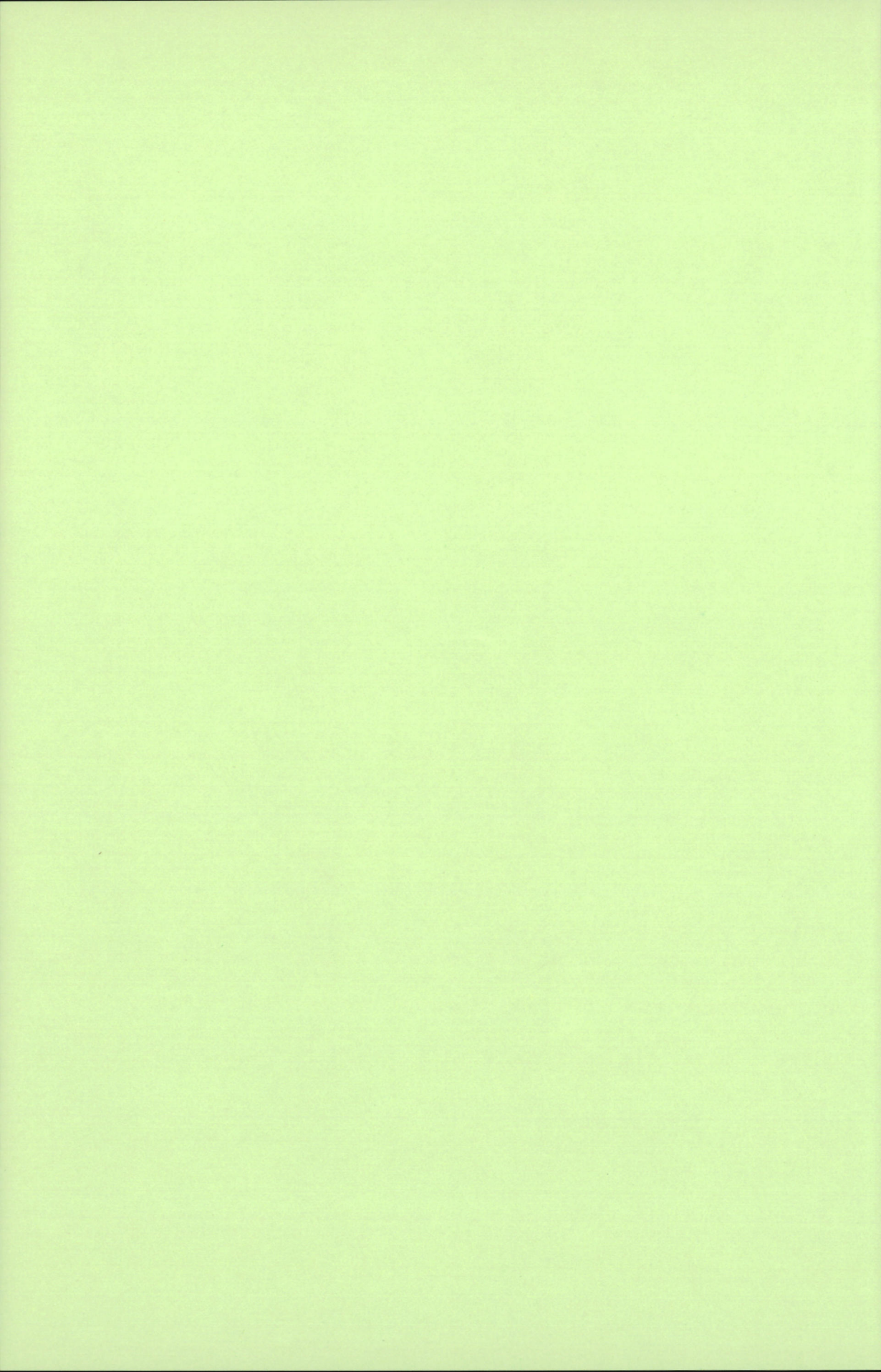
液組成	(1) $SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$	(2) $SO_4^{2-}$	(3) $Cl^-$	(4) $ClO_4^-$
$E_m^{V,vs,SE}$	0.355	0.311		
$\alpha/\beta$	$2.02 \times 10^3$	0.0183	0.101	0.194
$E_m'(Pt)$	0.318	0.287		
$E_1$	0.360	0.363	0.466	0.482
$E_2$	0.316	0.286	0.316	0.316
$\Delta E = E_1 - E_2$	0.044	0.077	0.150	0.166

表2.  $(Fe^{2+})$  と電位変化

$(I_2) = 10^{-3} m/l$ ,  $(KI) = 2.5 \times 10^{-2} m/l$ ,  $(I_3^-) = 9.41 \times 10^{-4} m/l$ ,  $SO_4^{2-}$  溶液使用, Pt 使用,  $E_m, E_m'$  は照射前、照射後の電位

$Fe^{2+}$	$2.5 \times 10^{-2} m/l$	$1.25 \times 10^{-1}$	$2.5 \times 10^{-1}$
$E_m^{V,vs,SE}$	0.354	0.355	0.358
$E_m'$	0.302	0.296	0.295
$E_m - E_m'$	0.052	0.059	0.063
Time (min)	20	20	18





# 著 者 索 引

相 沢 益 男	A317	石 橋 喜 孝	B213	延 与 三知夫	A113	小田川 隆 朗	D316
	A318	泉 生一郎	A301	逢 坂 哲 弥	D107		D317
青 木 尚 三	A311	伊 勢 武 一	D307	大 石 範 子	A211	小 野 修一郎	D313
青 木 弘 行	D301	磯 野 光 伸	A107	大 岩 忠 雄	C213	小野寺 義 雄	D307
青 柳 茂	A114	板 谷 謹 悟	A219	大 江 一 英	C305	尾 村 邦 喜	B223
	D108		A220	大 崎 知 恵	C123	小 山 昇	A106
明 石 和 夫	B308	伊 藤 要	D111		D112	鹿 川 修 一	C101
朝 倉 祝 治	B213	伊 藤 叡	B116	太 田 時 男	D316	角 谷 忠 昭	A102
	B309	伊 藤 祐 光	B315		D317	加 地 隆 男	C103
	B310	伊 藤 太 郎	C114	大 滝 仁 志	A106	片 桐 晃	B313
	B319		C115	大 谷 南 海 男	B215		B314
	D109	伊 藤 秀 章	C211	大 谷 正 一	A316		B320
	D314	伊 藤 靖 彦	C306	小 槻 勉	D211	加 藤 昭 夫	C214
			C307		D212		C318
浅 見 雄 作	A308		C308		D213	加 藤 誠 志	A318
浅 輪 達 郎	C304		C309		D214	加 藤 正 義	A111
安 宅 龍 明	A114		C310	大 寺 章 夫	D310		B306
足 立 吟 也	C110		D217	大 西 康 幸	A301		C104
天目石 孝	A314		D218	大 林 秀 仁	C108		C106
鮎 沢 信 家	B317		D219	大 森 唯 義	A115	加 藤 礼 子	A307
有 田 友 彦	B107	井 上 徹	A217		A116		C106
栗 倉 窓 弘	C218	猪 子 正 憲	B312	岡 田 元 次	C120	金 沢 篤 志	B316
	C219	今 井 淳 夫	D110		C121	金 子 吉 一	C317
	C220	今 川 博	D103	岡 田 達 弘	C122	上 條 幹 人	B317
	C221	井 本 裕 樹	C314	岡 田 幹 生	A116	神 野 厚 子	C222
栗 津 正 道	B216		C315	岡 田 幹 生	C218	神 谷 信 行	D316
安 西 賢 二	D107	伊 従 孝 一	A308		C219		D317
安 東 康 二	D119	岩 井 克 爾	D119	尾 形 慎一郎	B311	亀 山 哲 也	D314
飯 島 繁	C308	岩 本 正 和	C101	尾 形 幸 生	B217	川 合 幹 夫	A220
	C310	上 野 三 司	D118	冲 猛 雄	D309	川 野 一 忠	A308
飯 田 真理子	A107	上 野 康 定	D308	小久見 善 八	A112	川 洵 勝 弘	C316
阪 田 章一郎	D111	上 原 勝	D301	奥 山 優	B212	神 崎 愷	A222
池 田 章一郎	D111	魚 崎 浩 平	A221	小 倉 興 太郎	B218		C217
石 川 達 雄	B316	浮 橋 寛	C304	長 哲 郎	A211		D315
	C313	牛 田 博 克	B102		A212	岸 富 也	A107
石 黒 伊三雄	A317	占 部 則 明	A104		A213		A108
石 堂 善 彦	D313		B216	長 田 昇 三	C317		A109
石 橋 信 彦	B106	江 畑 明	C220	小 田 吉 男	C304	木 谷 皓	A302
	D113						

	D104	佐伯俊一	B306	鈴木周一	A317		C119
橋田保之	B105	酒井貴門	C110		A318	竹原善一郎	D211
木南純一	D313	酒井義郎	C120	鈴木喬	B105		D212
君塚英夫	A101		C121		B317		D213
久多良木雄一	A103		C122		B318		D214
工藤忠人	A111	坂本芳一	B304	鈴木邁	D301		D310
	B306		B305	鈴木雅行	B211		D311
工藤徹一	C108	桜井泰子	A306	鈴木美仁	B319	田坂明政	A305
国松敬二	A116	迫田真一	A304	鈴木善美	C114		C222
梶章	A215	佐々木和夫	A302	住宏夫	C104		D304
窪川真男	D304		D104	清山哲郎	B116	田代智夫	B312
黒川洋一	D101	佐々木淳	C112		C103	田近正彦	C318
	D102	佐々木健	B316		C107	田中淳	B318
桑野潤	C104	定岡芳彦	C120		C113	谷川久	A313
	C106		C121		C119	谷口功	A310
H, ゲリッシャー	A112		C122		D312	谷口平光	B308
監物正視	A308	佐藤和司	B218	瀬尾真浩	B222	田上辰也	A315
小泉宏之	B217	佐藤則雄	A309	関戸聰	B107	玉利信平	C214
小浦延幸	D220	佐藤教男	B222		D216	田村明子	A213
小沢昭弥	D114	佐藤仁誠	B114	関根太郎	A309	田村英雄	A118
	D115	佐藤誠	A307		A310		A119
	D116		D117		A311		A120
児島弘道	C317	佐藤祐一	B211	干田貢	A102	田村紘基	C102
超賀章年	A305	佐野募	B106	高尾慶蔵	B305	田里伊佐雄	B101
小寺嘉秀	D314	沢田恵夫	A103	高木修	A114	知久建夫	C105
小藤田洋成	C309	沢本博道	D105		D307		D221
小沼光晴	C116	塩川二郎	C110	高木亮一郎	A308		D222
小早川紘一	A218	篠原力雄	A317	高島正之	C109	立木正泰	D308
小林宏延	B304	清水哲	A109	高田怡行	D215		D309
近田昭一	C313	清水文子	C107	高橋祥夫	D305	土屋達男	A214
近藤良夫	C218	志村美知子	A214		D306	水流徹	B219
	C219	城昭典	D113	高橋武彦	C211	津留豊	B115
	C220	白浜信行	A316	高橋英明	B307	鶴岡武	D122
	C221	城上保	D118	高橋正雄	C305		D123
金野英隆	B220	新池孜	C110		C311	テイウ.チュン.ハン	B110
	B221	菅耕作	A114		C312	寺沢敏夫	A303
斎木幸治	C308	菅原陸郎	A307	高橋洋次郎	A315		B106
	C310	杉江他曾宏	C302	高橋玲爾	A102	寺島慶一	C213
斉藤明夫	B303		C303	滝川修	D110	東城哲郎	D304
斉藤俊次郎	C305		C308	滝沢登	A105	土器屋正之	D314
斉藤義明	C113	杉田薰	C313	滝田祐作	C107	徳永喜久男	D312

徳外	広島	祐之輔	B303	二宮	清	C105	平野	圭二	C123		C311	
		忍	A219			D221	D.L.Piron	B212			C312	
			A220			D222	笛木	和雄	C111	増瀬	健一	D121
鳥	羽	淳太郎	D315	二羽	一	A304			C112	松井	弘	A303
K,ドボル	フォッフアー		A112	根井	弘道	D110	福島	久哲	B103			B106
永	井	隆	A107	野口	英行	B104	福田	健三	D314	松井	昇	C105
			A108	能登	谷武紀	B302	福本	幸男	B117	末永	智一	A212
			A109	能登	谷玲子	A110	福本	則夫	C123	松岡	政夫	B108
長	浦	茂男	A215	橋爪	隆生	D113	藤井	栄一郎	B219	松木	健三	D117
中	尾	和敏	B303	橋本	昇	D104	藤井	知	C301	松田	秋八	A115
中	川	勝太	A304	蓮尾	任志	C306			C302			A116
中	川	元吉	D111			C307			C303			A117
長	沢	允子	C115	初鹿	敏明	B105	藤嶋	昭	A216	松田	憲夫	D111
中	島	剛	C215			B214			A217	松田	博明	A106
中	瀬	博孝	C104	花岡	孝行	C217			A218	松田	好晴	A304
永	田	吉則	B309	浜村	秀樹	D104	藤平	正道	A211			D103
中	西	和美	C117	早川	保昌	B105			A212	松平	光男	B211
			C118			B214			A213	松永	守央	C309
中	西	幸雄	D101			B317	藤原	和徳	B317			D217
			D102			B318	舘上	循	C119			D218
永	野	正光	C318	林	忠夫	B108	古川	直治	B109	松野	武雄	B311
永	松	政俊	B104			B109	古川	博志	C101			B312
中	村	彰夫	C111			B113	A.N.Frumkin	A110		松本	修	C116
中	村	寛司	B117			B117	古屋	長一	A121			C216
中	村	節子	A306	林	秀考	D219			A122			C217
中	村	智恵	C117	林	安徳	B215	S.Bruckenstein	A222				D315
中	村	剛	D308	原田	泰造	D312	O.A.Petrii	A110	松本	浩一	A102	
中	村	豊久	B301	原田	光雄	D110	細川	邦典	B115	松本	泰道	A120
中	村	博吉	B104	原春	山志郎	B110	本多	健一	A216	真弓	周一	A119
長	村	洋一	A317			B301			A217	丸岡	邦明	C221
長	屋	喜一	C306			B219			A218	丸田	明	B305
			C307	馬場	英夫	A214	本坊	寿吉	A104	美浦	隆	A108
長	屋	俊一	D301	東	敬	B103			B216	三浦	則雄	D312
永	山	政一	B220	樋口	俊一	D305	J.O.M.Bockris	A221		三木	和己	B108
			B221			D306	前田	修一	D106	水崎	純一郎	C112
			B307	久野	武夫	A303	前田	哲治	D111	水谷	文雄	A309
			C102			B106	鈎	三郎	C316	溝江	慎也	C318
名	越	敏郎	B215	兵頭	隆定	C123	牧野	修	B114	溝田	春夫	D108
新	関	良夫	D307	平井	竹次	B101	牧野	正明	C113	三田村	孝	C212
西	宮	伸幸	D313	平田	純一	D122	増	子昇	B102	峯岸	知弘	C213
西	村	六郎	B222	平野	克比古	A308			B114	箕浦	秀樹	D308

	D309	山内 繁	C111	芳尾 真幸	B104	渡辺 清	B313
三宅 義造	C109	山形 静夫	A308	吉沢 四郎	B111	渡辺 正	A216
	D215	山川 宏二	B111		B112		A217
	D305		B112		B217	渡辺 信淳	C215
	D306		B217		B303		C314
宫口 克二	A312		B303		B313		C315
宫坂 力	A216		C301		B314	渡辺 政広	D302
宫崎 義憲	B320		C302		B320		D303
宫地 精	A105		C303		C301		
実吉 秀治	A215	山口 英文	A315		C302		
三好 正信	C214	山口 博子	A312		C303		
向坊 隆	C111		A313		C306		
	C112		A314		C307		
虫明 克彦	B102		A315		C308		
室岡 裕之	C212		A316		C309		
村上 修三	A118	山下 嗣人	D122		C310		
村田 哲雄	D103		D123		D211		
村林 真行	B311	山下 大二郎	D120		D212		
本尾 哲	A121		D121		D213		
	A122	山下 正道	A305		D214		
	D302		B223		D217		
	D303		D106		D218		
森和 敏	A104	山添 昇	B116		D219		
森忠 芸	C212		C103		D310		
森秀 行	D310		C107		D311		
守永 健一	A105		C113	吉武 優	B111		
森永 健二	C319		C119		B112		
森広 義和	A102		D312	吉田 仰	D221		
森脇 信二	A302	山田 大十	C117		D222		
矢口 洋一	C216		C118	吉田 正	A306		
矢崎 光臣	B317	大和 茂	B108	吉田 忠	D107		
安河内 一夫	A312	山本 秀夫	B315	吉田 博	D121		
	A313	山本 善史	D120	吉田 基子	C108		
	A314		D121	吉野 庸三	D216		
	A315	油井 敬夫	D101	吉村 精司	B314		
	A316		D102	米山 宏	A118		
安田 秀雄	D119	袖賀 正光	D123		A119		
柳ヶ瀬 勉	C319	横井 昌幸	B113		A120		
柳橋 哲夫	C114	横田 昌明	D107	A. Rauscher	B221		
	C115	横田 雅和	A303	若松 久嗣	D211		
矢野 公孝	A304	横山 隆允	A113		D212		

## 第44回年会実行委員会

委員長 柳ヶ瀬 勉 (九大工)

副委員長 迫村 寿男 (東洋曹達)

笠井 迪彌 (電気化学工業)

委員	清山 哲郎 (九大工) (大会委員長)	読谷山 昭 (旭化成)
		高光 永明 (宇部興産)
	石橋 信彦 (九大工)	高崎 輝雄 (大阪曹達)
	占部 則明 (熊大工)	日戸 元 (新日鉄)
	大谷 南海男 (九大工)	森川 博康 (電気化学工業)
	加藤 昭夫 (九大工)	佐田 俊勝 (徳山曹達)
	君塚 英夫 (九大理)	伊吹 正美 (日本鋳業)
	東 敬 (九大工)	平井 寛 (三井東圧化学)
	細川 邦典 (九工大)	武末 達夫 (三井金属)
	松田 好晴 (山大工)	眞島 公三郎 (三井金属)
	安河内 一夫 (熊大工)	小島 克巳 (三菱化成)

(敬称略 氏名, 会社名 五十音順)

### 電気化学協会第44回大会講演要旨集

3,500円

昭和52年4月10日印刷

昭和52年4月15日発行

編集 電気化学協会第44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 電気化学協会

〒100 電話 03-214-6001, 6002

振替口座 東京55579番

印刷 (株)大里印刷センター

福岡市中央区薬院2丁目14-21

## ★営業内容★

- 廃液PH/ORP制御装置、塩害予知器製造販売
- 工業計器、電子計測器、コンピューター、医用電子計測販売
- 計装設計、システムエンジニアリング、水道計装エンジニアリング
- 計装工事、運転、保守サービス



# 新川電機株式会社

## 福岡営業所

〒812 福岡市博多区博多駅南2丁目11-12  
電話代表(092)451-1747

本社 広島市三川町10-9 〒730-91  
電話代表(0822)47-4211

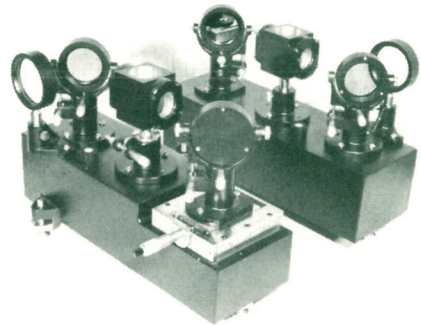
支社営業所 東京、大阪、広島、高松、岡山、  
松江、福山、大竹、徳山、小野田

# マッハツェンダー干渉計

液体・気体・固体の密度分布・温度分布の定量測定に。

鏡径35mmφ～300mmφ迄各種、用途に応じて製作致します。

型番	形式
1A型	水平コの字型
1B型	マグネットスタンド汎用型(ホログラフィ兼用)
2型	垂直コの字型
3型	水平分離光学台型
4型	水平垂直両用コの字型
5型	マッハツェンダー、マイケルソン兼用型 (実用新案登録 第589773号)



各種光源装置、受光装置、他附属品各種

営業品目 ■マッハツェンダー・マイケルソン(トワイマン)・ファブリペロ・ジャマン・緑り返し反射・各種干渉計 ■エリブソメーター  
■カー効果測定装置 ■モノクロメーター ■分光光度計 ■分光写真器 ■シュリーレン装置 ■透過型二光束干渉顕微鏡 ■  
レーザードップラー流速計 ■光干渉式平面度検査器 ■光切断表面あらさ計 ■ショックチューブ ■光弾性実験装置 ■光干渉  
式熱膨張計 ■ホログラフィ ■波長板・補償器・光変調器 ■単結晶・他各種光学研磨 ■特注設計製作



株式会社 溝尻光学工業所

取締役社長 溝尻 寛  
東京都品川区西品川2丁目8番2号  
〒141 電話 東京(492)1900(代表)

## 営 業 種 目

佐竹覚拌機・化学機械  
日立理化学器械  
千野自動温度制御器械  
徳田真空装置器械  
シリコニット電気炉  
日本化学陶業磁器

各代理店  
理化学用器材一般

# 有限会社 桜木理化学機械工業所

福岡市博多区千代4丁目4番23号 電話(651) 9561(代表) 〒812

営業所 北九州市八幡東区尾倉3丁目6番17号 〒805

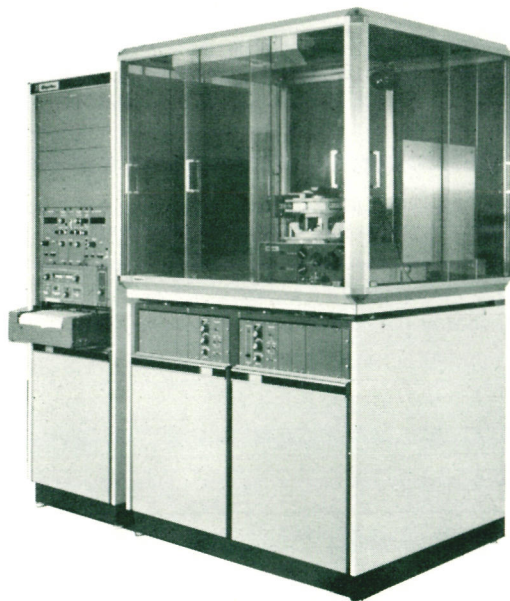
電話(661) 2081(代表)

### 測定目的に合ったシステム をつくることができます

理学/X線回折装置  
ガイガーフレックス2027  
(2KWタイプ)

ベースユニット1台あれば、あとは豊富なオプションユニットで最適なシステムをつくるだけ——。高度化・多様化・専門化する測定に対処できる柔軟な装置です。

- 発展性豊かです。
- 高精度です。
- 操作性がすぐれています。
- 安全です。
- 保守が容易です。



# Rigaku



理学電機株式会社  
東京都千代田区神田駿河台2-8 濶川ビル  
電話 東京(03)295-3311 大代表

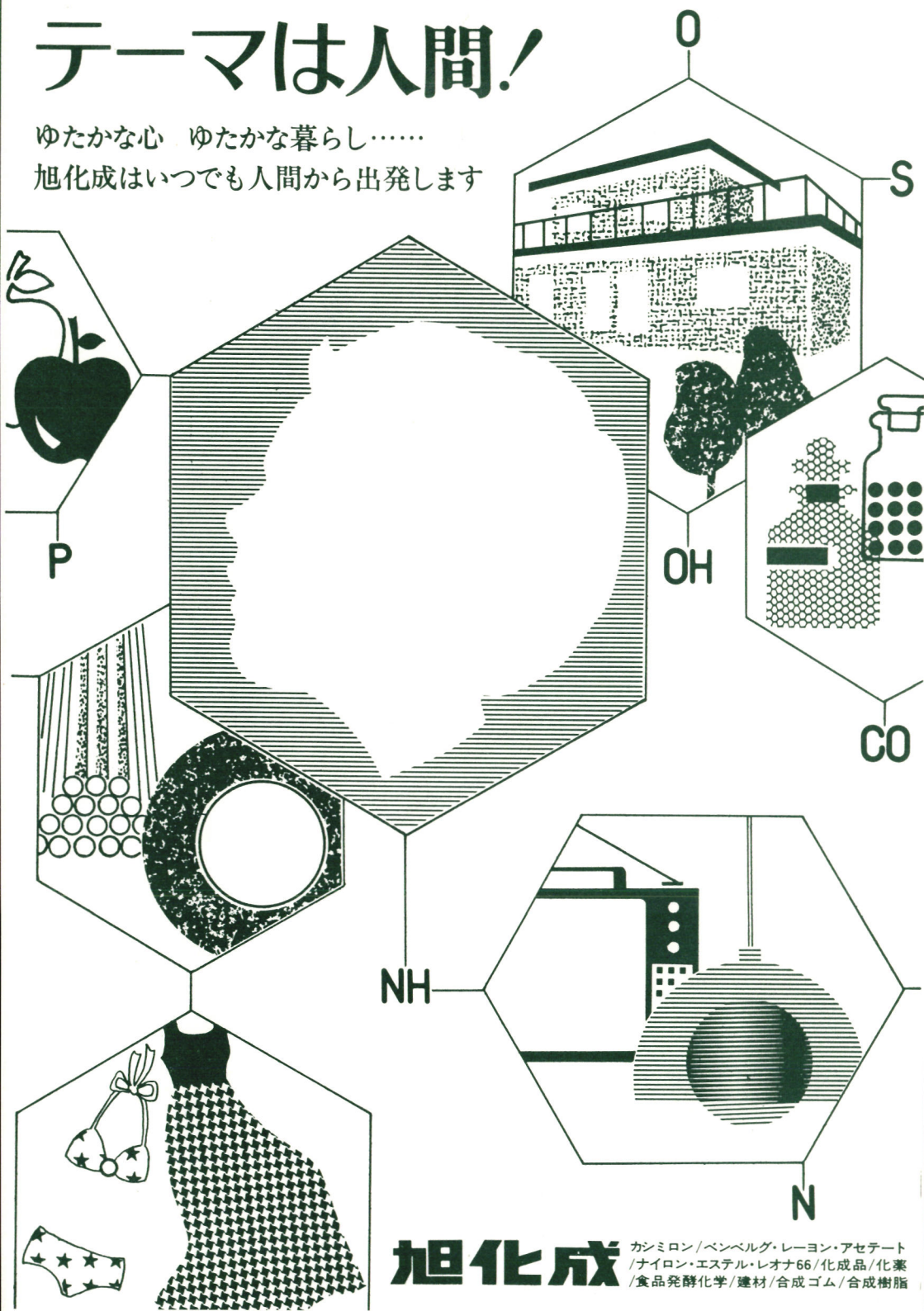
理学電機工業株式会社  
大阪府高槻市赤大路町1-4-8  
電話 高槻(0726)96-3371 代表

東京営業所 〒101 東京都千代田区神田駿河台2-8 濶川ビル 電話 東京(03)295-3062代  
名古屋営業所 〒461 名古屋市長区相生町3-1-1 磯野ビル 電話 名古屋(052)931-844代  
九州営業所 〒802 北九州市小倉北区香春口2-8-11 三萩野ビル 電話 北九州(093)941-2742代



# テーマは人間!

ゆたかな心 ゆたかな暮らし……  
旭化成はいつでも人間から出発します



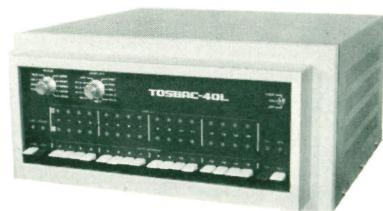
## 旭化成

カシミロン/ベンベルグ・レーヨン・アセテート  
/ナイロン・エステル・レオナ66/化成品/化薬  
/食品発酵化学/建材/合成ゴム/合成樹脂

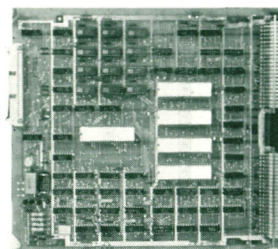
# プロセス制御に最適な TOSBAC-40L

TOSBAC-40Lは“技術の東芝”が最近の集積回路技術を駆使してハードウェアのコンパクト化、充実したソフトウェア体系を確立したシステムで次のような多くの特長を持っております。

- 高い処理能力を持っています。
- 演算速度が高速です。
- 割り込み機能が充実しています。
- 高い信頼性です。
- 低価格です。
- リアルタイム機能が優れています。
- 基本ソフトウェアが完備しています。



TOSBAC-40L本体



マイクロコンピュータ

## 計測器の御用命・御相談は……

東京芝浦電気(株)・タケダ理研工業(株)・理化電機工業(株)  
(株)溝尻光学工業所・(株)菅原研究所・(株)徳田製作所  
山菱電機(株)・目黒電波測器(株)・島田理化工業(株) 他

代理店

# 九州電子機器サービス株式会社

福岡市南区高宮1丁目4番11号 生島ビル

電話 531-5831 代表

531-2828 営業部専用

新製品

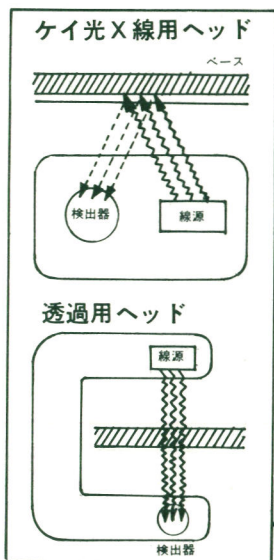
SEIKO

# 放射線厚み測定装置

## SFT-150 SERIES

本装置は放射線を利用した極めて精度の高い  
非破壊・非接触の厚み測定装置です。

コストダウンに役立つ「**確かな精度**」



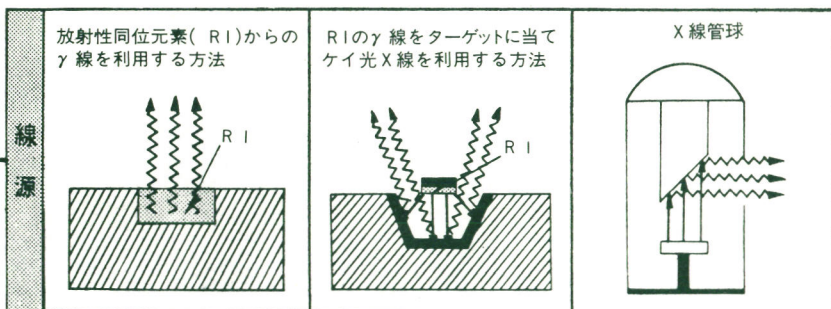
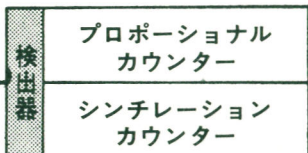
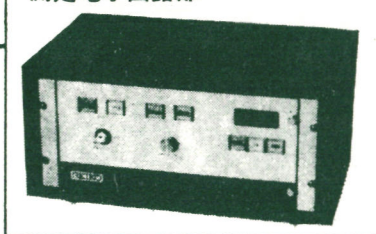
### 特長

- 各部の組合せ変更により多目的使用可能
- 自動補正回路(特許)の採用により長・短期安定性を保証
- デジタル表示により個人誤差を解消

### 応用

- 亜鉛・錫等各種金属のメッキ厚み
- 鉄板上のコーティング厚み
- 蒸着メッキ厚み
- 金属箔厚
- その他

測定電子回路部

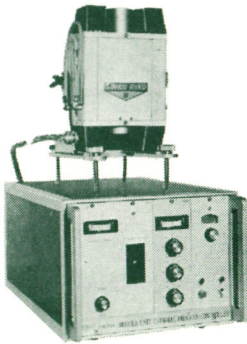


株式会社 **第二精工舎** 科学機器部

136 東京都江東区亀戸6-31-1 電話 東京(03)682-1111 大代表

※お問合せは(株)第二精工舎 科学機器部営業課へ

《新しい研究成果を生み出し、エネルギーと時間をセーブする》  
**理工 / 赤外線ゴールドイメージ炉**



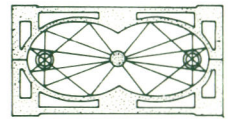
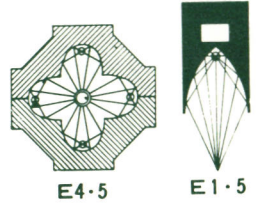
理工 / 赤外線瞬間加熱装置  
 RH-L-E2.5/HPC-5000-2052B型

《理工 / 赤外線瞬間加熱装置》

**RH-L / HPC** で

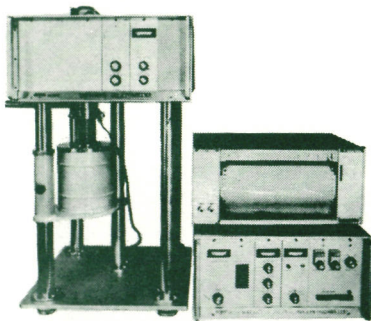
新しい実験をご計画下さい

- HPC-5000でなくては、この赤外線は制御できません。
- 1000~2000°C/minの急速加熱指定温度に、±0.5°C以内で保持します。
- 昇温、冷却の無駄時間ゼロ。
- 恒温反応の測定（熱天秤、熱膨張計、電気抵抗測定、引張試験）に最適。
- 真空、ガス中、任意の急速急冷熱処理。



理工 / 熱応力測定・熱機械試験機

**TM-1500-STM型**



熱収縮材料の定長下における  
 定速昇温の熱応力-温度曲線  
 定温保持の熱応力緩和曲線の測定

- 応用分野 高分子、木材、蛋白質等の繊維の熱収縮機構、応力緩和現象の測定、定長、定圧下の測定
- 試料 線状、フィルム状
- 検出感度 10mg(熱膨張、収縮0.1μ)
- 測定レンジ ±10、20、50、100g  
 (熱膨張検出20~5000μ)
- 測定温度範囲 室温~1000°C、-150°C~300°C
- 測定子 キャンチレバ式半導体ストレングーチ
- 測定方式 定長下におけるサーボ式応力測定
- 測定温度範囲 TM-1500M型(室温~1000°C)  
 H型(室温~1500°C)  
 L型(-150~300°C)

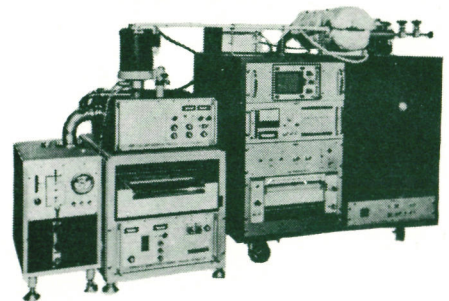
マスフィルタ型質量分析計と熱天秤と結合した最新鋭の分析機器…

(四重極型)を直結し熱分析と同時に試料より発生した、ガス成分を連続的に質量分析計に導入し分析する、本格的同時分析装置です。

一つの試料で、TG(熱重量測定)、DTA(示差熱分析)とEGA(発生ガス分析)が同時に測定できます。無機・有機物試料の昇温過程での固相反応、融解、熱分解反応を、高感度示差熱天秤(TGD-3000、-1500型)と、マスフィルタ型質量分析計(MSQ-150、-500型)の接続により、多角的に解析することができます。

理工 / 示差熱天秤・質量分析  
 同時測定装置

**TGD-3000・MSQ シリーズ**



豊富な機種が用意されております。ご希望の加熱冷却条件等に最適な機種がご選択できます。資料ご請求下さい。



**真空理工株式会社**

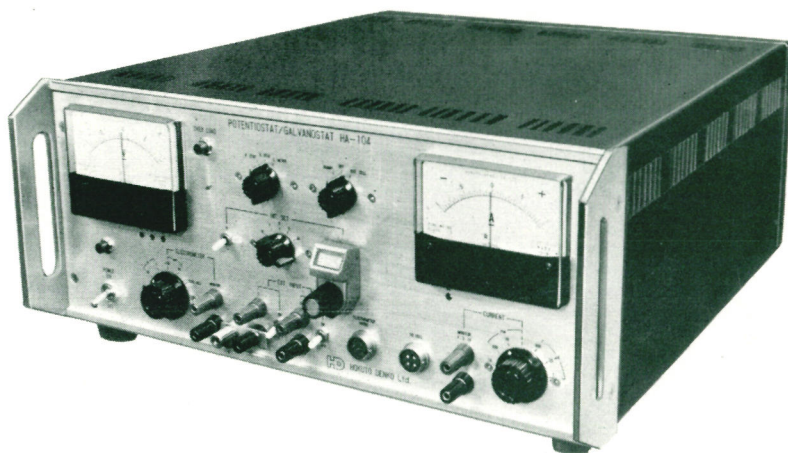
(ULVAC)  
 日本真空グループ

本社・工場・営業部 / 〒226 横浜市緑区白山町300 ☎(045)931-2221(代)  
 東京営業所 / 〒104 東京都中央区銀座1-14-10 ☎(03)564-0535(代)  
 大阪営業所 / 〒530 大阪府淀川区西中島1-11-16淀川ビル・メゾン淀川  
 726号 ☎(06)304-5936

**アジア理化株式会社**

〒812 福岡県東区箱崎原田4丁目1350-1  
 ☎092(611)3755番

# HD 北斗のポテンショスタット・ ガルバノスタット(HA-シリーズ)



HA-104

	最大出力	電位設定範囲	応答速度	最小電流レンジ	入力抵抗	制御誤差	その他
HA-201	$\pm 25\text{V} \pm 1\text{A}$ $\pm 30\text{V} \pm 0.1\text{A}$ $\pm 34\text{V} \pm 0.01\text{A}$	$\pm 10\text{V}$ 内蔵基準電圧 $\pm 3\text{V}$	$10\mu\text{s}$ 以下	$\pm 0.1\text{mA}$ 電流モニター 端子 $\pm 1\text{V}$	$10^{10}\Omega$ 以上	$\pm 2\text{mV}$ 以下	エレクトロメ ーター内蔵 応答速度 $5\mu\text{s}$ 以下 ( $\pm 3\text{V}$ )
HA-104	$\pm 50\text{V} \pm 1\text{A}$	$\pm 10\text{V}$ 内蔵基準電圧 $\pm 5\text{V}$	$5\mu\text{s}$ 以下	$\pm 1\mu\text{a}$ 電流モニター 端子 $\pm 1\text{V}$	$10^{12}\Omega$ 以上	$\pm 1\text{mV}$ 以下	エレクトロメ ーター内蔵 応答速度 $1\mu\text{s}$ 以下
HA-105	$\pm 200\text{V} \pm 1\text{A}$	$\pm 50\text{V}$ 内蔵基準電圧 $\pm 10\text{V}$	$10\mu\text{s}$ 以下	$\pm 100\mu\text{a}$ 電流モニター 端子 $\pm 1\text{V}$	$10^{10}\Omega$ 以上	$\pm 2\text{mV}$ 以下 ( $\pm 10\text{V}$ ) $\pm 10\text{mV}$ 以下 ( $\pm 50\text{V}$ )	エレクトロメ ーター内蔵 応答速度 $5\mu\text{s}$ 以下
HA-202	$\pm 25\text{V} \pm 5\text{A}$	$\pm 10\text{V}$ 内蔵基準電圧 $\pm 5\text{V}$	$20\mu\text{s}$ 以下	$\pm 0.5\text{mA}$ 電流モニター 端子 $\pm 1\text{V}$	$10^{10}\Omega$ 以上	$\pm 2\text{mV}$ 以下	エレクトロメ ーター内蔵
HA-203	$\pm 25\text{V} \pm 10\text{A}$	$\pm 10\text{V}$ 内蔵基準電圧 $\pm 5\text{V}$	$20\mu\text{s}$ 以下	$\pm 1\text{mA}$ 電流モニター 端子 $\pm 1\text{V}$	$10^{10}\Omega$ 以上	$\pm 2\text{mV}$ 以下	エレクトロメ ーター内蔵
HA-111	$\pm 15\text{V} \pm 1\text{A}$	$\pm 10\text{V}$ 内蔵基準電圧 $\pm 3\text{V}$	$1\text{ms}$	$\pm 1\text{mA}$ 電流モニター 端子 $\pm 1\text{V}$	$10^8\Omega$ 以上	$\pm 3\text{mV}$ 以下	

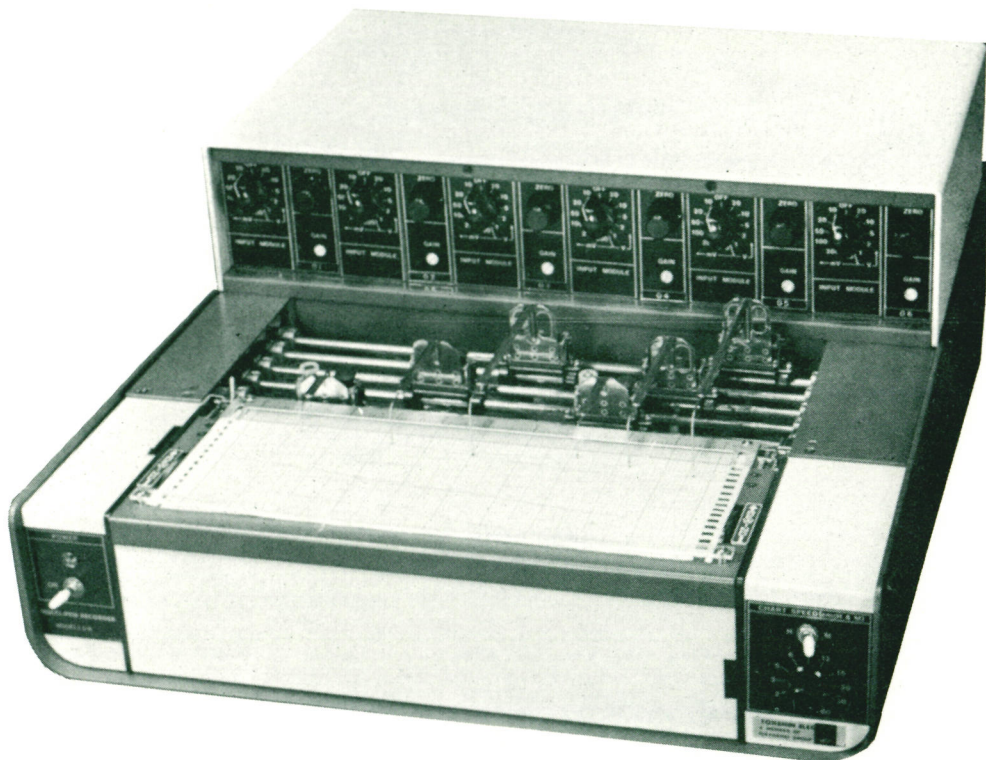
HOKUTO DENKO Co., Ltd.

**HD** 北斗電工株式会社  
(電気化学協会特別維持会員)

本社 東京都目黒区碑文谷4の22 電話03(712)4157  
工場 厚木市上依知字上の原3028 電話0462(85)1014  
大阪営業所 大阪府茨木市蔵垣内1-2-10 電話0726(26)6441~2

# MULTI-PEN RECORDER

“Kasset” series DB



## ★主要製品★

- ゼロスキャンシステム(多箇所自動監視装置)
- 各種監視盤・制御盤
- 温度計(熱電式・抵抗式)
- 多ペンレコーダー
- ガス分析計(CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>)
- コンピューティングレコーダー
- 電子式自動平衡型計器(指示・記録・調節・警報)
- レコーダー用各種変換器



理化電機工業株式会社

本社営業部：東京都目黒区柿ノ木坂1-17-11 理化電機ビル

TEL：03(723) 3431(代) 〒152

東京営業所：東京都品川区西五反田2-21-1 国際航業五反田Kビル内

TEL：03(490) 2951(代) 〒141

大阪営業所：大阪市東区本町1-18 山基ビル内

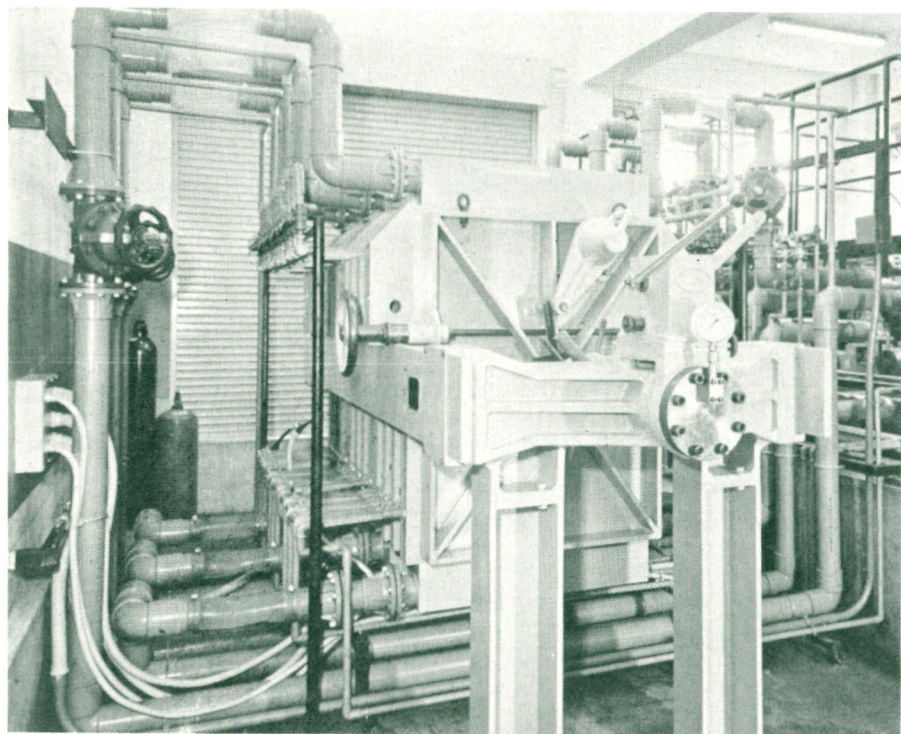
TEL：06(261) 7161(代) 〒541

小倉営業所：北九州市小倉北区米町1-1-5 小倉朝日三井ビル

TEL：093(551) 0288(代) 〒802

水不足を解決する”ネオセプタ”<sup>®</sup>を使用した

## 電気透析装置



・用途・ ”ネオセプタ”<sup>®</sup>を使用した電気透析装置は、次のように幅広い用途に使用されています。

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1) 海水からの食塩の製造      | 4) ボイラー用水の前処理     |
| 2) 離島の造水装置         | 5) 下水産業廃水の再生処理    |
| 3) 臨海工業地帯の工業用水製造装置 | 6) 各種排液からの有価成分の回収 |



# 徳山曹達株式會社

●お問合せ先

IEMプロセス開発部

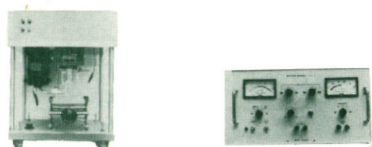
〒105 東京都港区西新橋1丁目4番5号 電話(03) 591-9361

〒745 山口県徳山市御影町1-1 電話(0834) 21-4321

# 製品紹介

## NIKKO KEISOKU

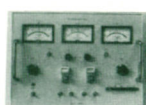
回転リングディスク電極装置  
RRDE-1 SC-3



本装置回転リングディスク電極装置は東京大学工学部本多研究室の御指導の下に開発致しました。

機械の部分(RRDE-1)と回転数を制御するスピードコンローラー(SC-3)とでできています。

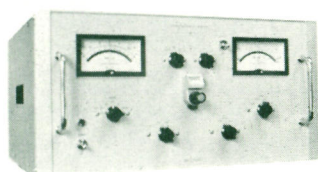
ジュアルポテンシオガルバノスタット  
DPGS-1・2・3



本装置は回転リングディスク電極用に開発した精密級ポテンシオガルバノスタットです。応答速度は $2\mu\text{s}$ と早く静止電極用にも使用できます。

電流レンジはリニアレンジの他にログレンジもあります。(DPGS-2)(DPGS-3)には対数変換器を内蔵しています。

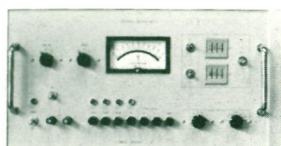
ポテンシオガルバノスタット  
NPGS-301・303・305



本装置はポテンシオガルバノスタットです。

出力電圧 $\pm 30\text{V}$ 、出力電流は $1\text{A}$ 、 $3\text{A}$ 、出力電圧 $50\text{V}$ 、出力電流 $1\text{A}$ の三種があります。応答速度は $5\mu\text{s}$ と早く電流検出端子にはリニア端子の他に対数変換器接続用の端子も取付けてあります。弊社のLog CONVERTER、NL-1、又はNL-2を接続して使用できます。

ポテンシャルスイーパー  
NPS-2



本装置はポテンシオガルバノスタット、ジュアルポテンシオガルバノスタットの設定電位をプログラム制御する装置です。

- ① 走査速度が $0.1\text{S/V}$ から $9 \times 10^5\text{S/V}$ 迄広範囲に可変できます。
- ② 上限及び下限電位が3ヶタデジタルスイッチにより、 $1\text{mV}$ 単位で設定できます。
- ③ 押釦スイッチにより任意の位置でSTART、STOP、ZERO、UP、DOWN、の切換が可能です。
- ④ START時の走査方向も任意に設定できます。

ログコンバーター  
NL1・2



本装置は電圧・電流を対数変換する装置です。

ポテンシオガルバノスタットに接続して使用します。

入力電圧範囲は $\pm(100\mu\text{V} \sim 10\text{V})$ 100db 1レンジ  
出力電圧 $\pm 0.2\text{V/decade}$

入力電流範囲( $\pm 10\text{nA} \sim 10\text{mA}$ )120db 1レンジ  
出力電圧 $\pm 0.2\text{V/decade}$

入力抵抗 (NL-1、 $10\text{K}\Omega$ )(NL-2、 $10\text{M}\Omega$ )



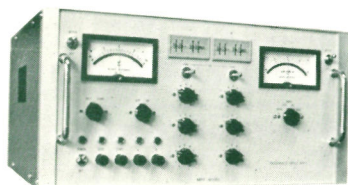
## NIKKO KEISOKU

エレクトロメーター  
NE-1



本装置は自然電極電位の経時変化の測定用として又、インピーダンス変換器として使用できます。

プログラマブルパワーサプライ  
NPP-1



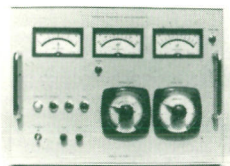
本装置は精密級直流定電流、定電圧電源装置にタイマーを内蔵させ電極に任意の電流、電圧を印加し、制御する装置です。電圧設定・電流設定、いずれもデジタル方式で正負独立設定可能 ( $\pm 10 \text{ nA} \sim \pm 999 \text{ mA}$ ) 制御時間設定もデジタル方式で  $0.01 \text{ S} \sim 99.99 \text{ S}$  の範囲内任意に設定できます。制御時間は早いものから遅いものまで御注文に応じて製造販売致しております。

ゼロシャント電流計  
NZ-1



本装置は微小電流を検出測定する装置です。

水素透過速度測定装置  
NH-1



本装置は新日本製鉄(株)製品技術研究所の御指導の下に開発致しました。ほうろう用鋼板の試験検査装置です。研究用にも使用できるよう設計されています。(特許出願中)

詳細は下記宛御一報下さい。

電気化学協会  
維持会員

有限会社

# 日厚計測

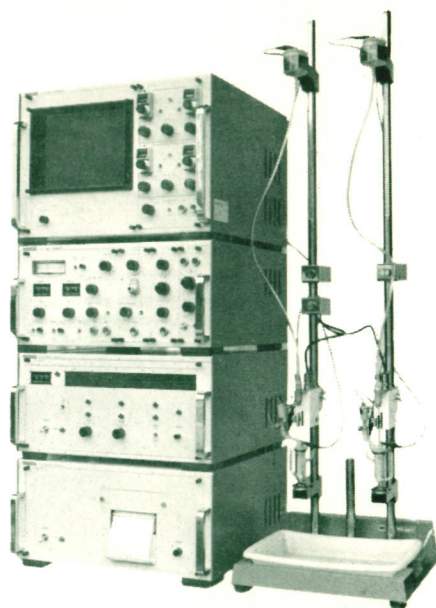
〒243 神奈川県厚木市緑ヶ丘 2-10-4

TEL 0462(21) 8636

## デジタルポーラログラフ

PE-21シリーズ

ポーラログラフ分析の省力化を実現しました  
柳本デジタルポーラログラフPE-21シリーズは、最新の電子回路技術を駆使した分析機器の省力化を推進させる新しい時代のデジタル化ポーラログラフです。PE-21シリーズは陰極線管表示部、分析信号部、デジタルリードアウト部およびプリンター部により構成されており、各部は機能単位および用途別にユニット化され、使用目的に適應した組み合わせが可能です。わずか数秒で測定結果が得られる分析の迅速性は、電子回路による分析信号のデータ処理の迅速性とあいまってポーラログラフ分析操作の効果的な省力化が実現されます。



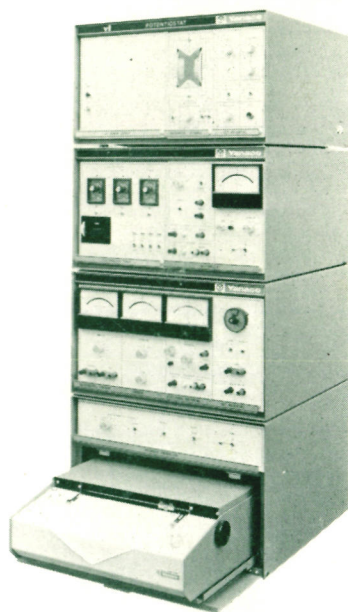
# 柳本電気化学分析装置

## ポテンシオスタット

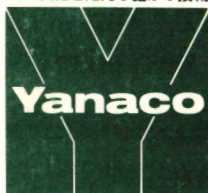
V8シリーズ

ポテンシオスタットは金属材料試験、腐蝕防蝕試験、電気鍍金、無機、有機物の電解反応に関する研究などにおいて界面での電気化学的反應に対し、より確かな、より実的な情報を得ることに必要な電圧規制法を行う唯一の装置です。その有用性はポテンシオスタットの応用範囲を更に広げ、電着塗装、燃料電池の研究などへ拡大しています。

- クーロカウンタ CCシリーズ
- 定電位電解装置 VE-8型
- デジタルクーロメータ CC-2型
- 電解分析装置 AES-2型
- 電気伝導度測定装置 MY-8型



ニーズにこたえる確かな技術



株式会社 柳本製作所

柳本商事株式会社

本社 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28 千612 ☎ 075(611)4311  
東京支店 ☎ 03(667)9011 大阪支店 ☎ 06(344)5751  
名古屋支店 ☎ 052(701)6131 京都支店 ☎ 075(681)8261  
福岡支店 ☎ 092(611)9161 東北支店 ☎ 0222(22)8140  
営業所 札幌・土浦・藤沢・静岡・四日市・高岡・岡山・広島