

講演要旨集

電 気 化 学 協 会

第 45 回 大 会

1978, 横 浜

電気化学協会第 45 回大会

講 演 要 旨 集

昭和 53 年 4 月 5 日(水), 6 日(木)

東京工業大学長津田キャンパス
(横浜市緑区長津田町 4259)

I 工業物理化学	腐食・防食
固体化学 	表面処理 <D>
界面物理化学 	工業電解 <D>
	電析 <E>
	高温化学・溶融塩 <C>
	環境化学
II 電気化学—基礎	
電解質 	
電気化学反応 <A>	N 材料—製造とその物性
有機電気化学 <C>	電子材料 <C>
生物電気化学 <C>	金属材料, 非金属材料
	シンポジウム
III 電気化学—応用	電解質溶液の化学 <F>
電池 <D>	

電気化学協会第45回大会プログラム

とき：1978年4月5日(水), 6日(木) ところ：東京工業大学長津田キャンパス(横浜市緑区長津田町4259)

	第1日・4月5日(水)	第2日・4月6日(木)
A会場	<9:30~18:45> 電気化学反応 A101~A135	<9:30~15:00> 電気化学反応 A201~A220
B会場	<9:30~18:30> 界面物理化学 B101~B105 金属・非金属材料 B106~B110 固体化学 B111~B124 環境化学, 電解質 B125~B134	<9:30~14:45> 腐食・防食 B201~B219
C会場	<9:30~18:45> 電子材料 C101~C117 有機電気化学 C118~C135	<9:30~15:00> 生物電気化学 C201~C206 高温化学, 溶融塩 C207~C213 特別講演
D会場	<9:30~18:15> 電池 D101~D122 表面処理 D123~D133	<9:30~14:30> 工業電解 D201~D218
E会場	<9:30~17:00> 電析 E101~E105, E111~E119 電析懇談会報告, 電析総合討論会	
F会場	<10:00~20:00> 電解質溶液の化学シンポジウム F1~F11, パネル討論会, 懇親会	<10:00~16:45> 電解質溶液の化学シンポジウム F12~F21
E会場		<15:15~17:15> 昭和53年度武井賞, 棚橋賞, 佐野賞 表彰式・記念講演会
G会場		<17:30~19:00> 懇親会

第1日・4月5日(水)

A会場

【電気化学反応】

[座長 藤嶋 昭] (9:30~10:45)

A 101. 高速後続反応を伴う高速電極反応の速度パラメーターの測定法

東工大工, 東工大総合理工 溝田春夫
松田博明, °青柳 茂

A 102. ファラデー整流法により測定した微分容量の周波数依存性について 東工大工 °小泉則彰, 青柳 茂

A 103. 液体アンモニア中での溶媒和電子の電極反応

東工大工 °播磨 裕, 柴田直紀, 青柳 茂

A 104. トリスジチオカルバマト鉄(III)錯体のスピントリニティと電極反応速度定数の間の関係

東工大工 °安田 博, 菅 耕作, 青柳 茂

A 105. 酸化物電極の高アノード電位における分極挙動に対するフッ化アンモニウムの添加効果

阪大工 °福田健市, 岩倉千秋, 田村英雄

[座長 松田 秋八] (10:45~12:00)

- A 106. 高電位放電化学種の酸化の際に生じる酸化チタン光アノード特性の変化について
阪大工 村井孝明, ^o米山 宏, 田村英雄
- A 107. 分子内励起錯体の関与する電解化学発光
東北大工 ^o川合幹夫, 板谷謹悟
香門功一, 外島 忍
- A 108. 化学修飾電極による電解化学発光
東北大工 ^o香門浩一, 川合幹夫
板谷謹悟, 外島 忍
- A 109. ポリビニルカルバゾール薄膜の光電気化学的挙動
東北大工 ^o服部光雄, 平塚和也, 高橋勝弘
大場芳裕, 佐々木英夫, 外島 忍
- A 110. 回転円盤電極での交流ポルタシメトリーの理論
(II) 種々の化学反応を含む場合
東工大総合理工 ^o徳田耕一, 松田博明
〔座長 本尾 哲〕 (12:30~13:45)
- A 111. 部分的に被覆されたモデル電極におけるファラデーインピーダンス測定
東工大総合理工 ^o下司辰郎, 徳田耕一, 松田博明
- A 112. 塊状マンガン酸化物陽極の電気化学的挙動に及ぼす熱処理の効果
阪大工 ^o森田昌行, 岩倉千秋, 田村英雄
- A 113. 炭素表面種の電気化学的挙動
東北大工 外島 忍, ^o田辺博義
- A 114. 硫酸酸性溶液中におけるグラファイト電極のアノード・インピーダンス挙動
鈴鹿高専, 名大工 ^o国枝義彦, 沖 猛雄
- A 115. タングステンブロンズの電極挙動(8)
慶大工 ^o斎藤 誠, 家氏信康, 岸 富也, 永井 隆
〔座長 山内 繁〕 (13:45~15:00)
- A 116. 白金上における砒素 ad-atom のインピーダンス法による研究
山梨大工 ^o平沢今吉, 古屋長一, 本尾 哲
- A 117. 白金上におけるビスマス ad-atom のインピーダンス法による研究
山梨大工 ^o平沢今吉, 古屋長一, 本尾 哲
- A 118. 金電極上におけるセレン ad-atom の電気化学的挙動
山梨大工 古屋長一, ^o本尾 哲
- A 119. ロジウム表面における各種 ad-atom の占有サイト数
山梨大工 ^o古屋長一, 本尾 哲
- A 120. 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 ^o古屋長一, 本尾 哲
〔座長 内田 勇〕 (15:00~16:30)
- A 121. 電子移動反応のD-K-L理論における吸着双極子の扱い方について
北大触研 松田秋八
- A 122. 電子移動反応の活性化エネルギーに対する吸着中間体双極子の Compensation effect
北大触研 ^o能登谷玲子, 松田秋八
- A 123. アルカリ溶液中のニッケル一水素電極反応の中間体について
北大触研 ^o大森唯義, 松田秋八
- A 124. 貴金属上の水素電極反応の素反応における同位体効果
北大触研, 電気化学工業 ^o横山隆允
松島龍夫, 延与三知夫, 斎藤興司
- A 125. Pd水素電極の過電圧成分と添加物の効果
北大触研 ^o真岡忠則, 延与三知夫
- A 126. H₂O₂-H₂SO₄-Ag 系における電気化学的挙動
北海道教育大, 北大触研, 北大理 ^o本多正孝
小寺琢朗, 喜多英明
〔座長 神崎 憲〕 (16:30~18:00)
- A 127. 白金ドープ酸化スズ電極上の吸着種の挙動
北大触研, 北大理 ^o片山明子, 喜多英明
- A 128. 溶融塩中における酸化物半導体電極(I)-インピーダンス測定
東北大工 ^o内田 勇, 浅野 寛, 外島 忍
- A 129. 溶融塩中における酸化物半導体電極(II)-Redox 電極反応
東北大工, フロリダ大 ^o内田 勇
H.A. Laitinen
- A 130. 半導体電極上に吸着した化学種のエネルギー準位-静電ボテンシャル近似法による見積り
阪大工 ^o松本泰道, 米山 宏, 田村英雄
- A 131. 銀酸化物電極における有機化合物の光電気化学反応
阪市大工 ^o実吉秀治, 桜 章, 長浦茂男
- A 132. グラシーカーボン電極の化学修飾(4)湿式酸化反応による前処理
東北大工 ^o藤平正道, 佃 義久, 長 哲郎
〔座長 米山 宏〕 (18:00~18:45)
- A 133. 熱化学法水素製造におけるヨウ化水素の分解と分離
東工試 ^o水田 進, 熊谷俊弥
- A 134. アルカリ土金属-ヨウ素系サイクルにおけるハイブリッド法の検討
東工試 ^o竹盛欣男, 近藤和吉
- A 135. 新しい硫黄-炭素-沃素系熱化学法サイクル
東工試 ^o土器屋正之, 亀山哲也
福田健三, 横川晴美

B 会場

【界面物理化学】

〔座長 外島 忍〕 (9:30~10:45)

- B 101. 吸着種励起による光触媒反応(III)ローダミンB-CdS-Fe³⁺系
東大工 ^o滝沢卓朗, 金子直哉
渡辺 正, 本多健一

- B 102. 酢酸水溶液および水溶液中の酢酸ユーロピウム
 (III)の光分解 愛媛大教養, 阪大工 °松本 昭
 倉持信太郎, 塩川二朗
- B 103. 含水酸化鉄に対する Zn^{2+} イオンの吸着
 北大工 °田村紘基, 郷 和久, 永山政一
- B 104. カーボンブラック粒子の ζ -電位に及ぼすアルカリ金属イオンの影響
 宇部高専, 山口大工 °村田哲雄
 今川 博, 松田好晴
- B 105. 逆浸透膜の輸送係数および形態に関する研究
 東理大理 °今橋 透, 山下幸子
 鈴木 彰, 橋 孝二
- 【金属材料・非金属材料】**
 [座長 鶴岡 武] (10:45~12:00)
- B 106. 超音波CVD法で得られた TiC_xN_{1-x} 厚膜の機械的特性 名大工 高橋武彦, °伊藤秀章
- B 107. フェライト被覆チタン電極のアノード特性
 金材技研 °藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄
- B 108. Ni-TaおよびNi-Nb合金のアノード特性
 金材技研 藤井哲雄, °馬場晴雄
- B 109. NaCl型 $MoC-ZrC$ の生成と性質
 青山学院大理工 °矢口洋一, 梶原俊雄
 小沼光晴, 神崎 恒, 松本 修
- B 110. 高周波放電を用いた鉄の窒化と生成物の性質
 青山学院大理工 °小沼光晴, 神崎 恒, 松本 修
- 【 固 体 化 学 】**
 [座長 関戸 聰] (12:30~13:30)
- B 111. ジルコニウム酸リチウムを母体とした焼結体のイオン導電性
 名大工 高橋武彦, °深谷友次
 岩原弘育
- B 112. Pt/Na- β -アルミナ/Pt の複素インピーダンスと複素アドミタンス
 豊田中研 °松井 昇, 二宮 清, 知久健夫
- B 113. $NaAlO_2-Al_2O_3$ 系固相反応による m - および β - Al_2O_3 の生成
 名大工 高橋武彦, °桑原勝美
- B 114. リチウムホウ酸ガラスのリチウマイオン導電性
 名大工 高橋武彦, °山本 治
- [座長 山本 治] (13:30~14:45)
- B 115. 光劣化PVAと熱劣化PVFの熱刺激電流の測定
 千葉大工, 東工大資源研 嶋 徹
 °青木弘行, 鈴木 邁, 上原 勝
- B 116. p-トルエンスルホン酸-尿素系のイオン電導性
 東工大工 小門 宏, °加賀英一
- B 117. Salicylidene Anilineのフォトクロミック特性
 東工大総合理工 °近藤行人, 並河 建, 佐藤 実
- B 118. リチウム塩電解質の伝導性
 松下電器 °外邨 正, 関戸 聰, 中井宗明
- B 119. イットリアの電気伝導度と格子欠陥
 東大工 °山内 繁, 斎田和康, 笛木和雄
 [座長 高橋 武彦] (14:45~16:00)
- B 120. 酸素雰囲気中の可燃性ガス用としての安定化ジルコニアセンサ
 九大工 °清水文子, 山添 昇
 清山哲郎
- B 121. ナトリウムガスセンサー用電極の検討
 東芝総研 °滝川 修, 真竹 茂
- B 122. Tb_2O_3 のノンストイキオメトリー
 東大工 °越崎直人, 山内 繁, 笛木和雄
- B 123. 二三の硫酸塩のカチオン導電性
 東北大工 外島 忍, °木村紀美
- B 124. 塩化鉄(II)と酸素ガスとの反応過程
 東工大資源研 藤原省樹, °松崎綾子, 佐伯雄造
- 【 環 境 化 学 ・ 電 解 質 】**
 [座長 村林 真行] (16:00~17:15)
- B 125. シアン化カリウム水溶液の電解酸化分解処理
 九州工大 岩崎順一, °津留 豊, 細川邦典
- B 126. クロメート廃液の電解回収
 佐賀大理工 °永松政俊, 芳尾真幸
 野口英行, 中村博吉
- B 127. チオ硫酸イオンのアノード酸化反応
 同志社大工 高橋 修, 羽岡はつみ
 宮本正司, °田坂 明政
- B 128. 硫酸中での窒素酸化物の電気化学的挙動
 京大工, 京大教養 吉沢四郎, °山口孝裕, 片桐 規
- B 129. 活性汚泥系の複合基質代謝による pH 及び緩衝力の変化
 横浜国大工 朝倉祝治, °鈴木美仁
- [座長 永松 政俊] (17:15~18:30)
- B 130. 電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション(2) —流れの中におかれた網電極による反応物質の検出効率
 横浜国大工 朝倉祝治, °宮田芳典
- B 131. 土壌等に対する水銀化合物の吸・脱着特性
 横浜国大環境研 °猪子正憲, 酒勾川眞由美, 松野武雄
- B 132. 大気中における水銀の移行および降下
 横浜国大環境研, 岡山化成 °村林真行
 松野武雄, 尾形慎一郎
- B 133. イオン交換樹脂充填層の導電率
 神奈川工試 川口明廣
- B 134. 銀(I)とグリシンの錯形成反応
 東工大総合理工 小山秀美, °大滝仁志

C 会場

【電子材料】

〔座長 山添 鼎〕 (9:30~10:45)

- C 101. (NaPO_3)_n 处理を行なった酸化鉄の保磁力の異常増大に関する一考察

東京電気化学、東工大総合理工
°伊藤福藏、佐藤 実

- C 102. シュウ酸塩共沈物の熱処理による $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の粒子成長とトボタキシー

東工大総合理工 °並河 建、吳 在熙、佐藤 実

- C 103. 高酸素圧下における CrO_2 エピタキシャル薄膜の生成過程

東工大総合理工 °石橋正三、並河 建、佐藤 実

- C 104. $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$ の分極反転速度

東工大総合理工 °鈴木敏正、佐藤 実

- C 105. ゲルマニウム酸鉛—光半導体による光学メモリ

東工大総合理工 内藤次郎、°鈴木敏正、佐藤 実
〔座長 中西和美〕 (10:45~12:00)

- C 106. ネマティック液晶 (MBBA—EBBA) の導電特性

名城大理工 °河村 一、矢島勝人、石橋新太郎

- C 107. ピオラントロン蒸着膜の電導特性への酸素の影響

愛媛大工、九大工 °定岡芳彦、岡田元次
酒井義郎、清山哲郎

- C 108. アルミニウムアノード酸化皮膜の交流電導について

愛媛大工 °岡田元次、定岡芳彦、酒井義郎

- C 109. アルミニウムアノード酸化皮膜のスイッチング現象

愛媛大工 °岡田元次、福地俊生
定岡芳彦、酒井義郎

- C 110. Y_2O_3 単結晶の成長とレーザー発振効率

東大工、日電中研 立木秀康、北沢宏一
笛木和雄、白木健一

〔座長 前田 正雄〕 (12:30~13:30)

- C 111. アルカリ金属を吸収した TiO_2 の電気的性質

東大工 北沢宏一、°丸山 哲、笛木和雄

- C 112. $\text{CdS}_{x}\text{Se}_{1-x}$ 蒸着膜におけるトラップ準位と電極特性

横浜国大工 中西和美、長谷川信、山田大十

- C 113. 化成性イオンプレーティングにおけるイオン化効率と生成膜特性

横浜国大工 中西和美

田中 孝、松信カツノ、山田大十
C 114. フタロシアニン蒸着膜を用いたガス検出素子について

愛媛大工、九大工 °定岡芳彦
山添 鼎、清山哲郎

〔座長 岡田 元次〕 (13:30~14:15)

- C 115. 層状半導体 Bi_2Te_3 と GaSe における陽極皮膜

の二次元的核成長(I)

阪大工 °森谷明弘、久保 等、中井順吉

- C 116. 層状半導体 Bi_2Te_3 と GaSe における陽極皮膜の二次元的核成長(II)

阪大工 °森谷明弘、久保 等、中井順吉

- C 117. 陽極酸化によるシリコンの多孔質層の生成機構

北大工 松岡隆志、°前田正雄

【有機電気化学】

〔座長 平井 竹次〕 (14:15~15:15)

- C 118. 二酸化炭素の電解還元による有機物の製造

京大工 吉沢四郎、°嘉数隆敬

小久見善八、竹原善一郎

- C 119. NADH モデル化合物の電極反応におよぼす溶媒および塩基の効果

広島大工 °木谷 啓、三宅 仁、佐々木和夫

- C 120. 低原子価錯体の半波電位の溶媒依存性

東工大工 °東海林裕一、佐治哲夫、青柳 茂

- C 121. 芳香族ビニルモノマーのサイクリックポルタントメトリー

阪大工 °城田靖彦、久下修平、三川 礼

〔座長 竹原善一郎〕 (15:15~16:30)

- C 122. ジビリジル誘導体の電極反応

帝人中研 岡庭 宏、°谷田部俊明

御子柴 均、側島重信

- C 123. 銅電極およびその修飾電極によるアセトニトリル中のマレイン酸の電解還元

岡山大工 田里伊佐雄、°小田光之、平井竹次

- C 124. ポーラログラフ法によるマレイン酸の電解還元機構の解析

東工大総合理工 °水谷文雄、関根太郎

- C 125. ポーラログラフ法によるフマル酸の電解還元機構の解析

東工大総合理工 °水谷文雄、関根太郎

- C 126. 不飽和二塩基カルボン酸類の電解還元反応

東工大総合理工 °水谷文雄、野中 勉、関根太郎

〔座長 岡庭 宏〕 (16:30~17:45)

- C 127. アルカリ性水混合溶媒中でのベンゾフェノン電解還元におけるアニオンラジカルの挙動

東工大総合理工 °池庄司民夫、青木尚三、関根太郎

- C 128. 有機電極反応の立体化学的研究(第8報)脂肪族カルボニル化合物とクロトン酸誘導体との交差還元二量化

東工大総合理工 °金綱秀典、野中 勉

- C 129. 有機電極反応の立体化学的研究(第9報)キラルなケトンの sec - アルコールへの還元

東工大総合理工 °草柳賀一、野中 勉、淵上寿雄

- C 130. 有機電極反応の立体化学的研究(第10報)脂環モノアルコールの電解酸化

東工大総合理工 °阿部憲治、野中 勉、淵上寿雄

佐藤則雄, 関根太郎

- C 131. セバシン酸ジメチルエスティルの電解製造
東工大総合理工 °加瀬和夫, 佐藤則雄, 関根太郎
〔座長 高橋不二雄〕 (17:45~18:45)

- C 132. チオフェンの電解酸化によるマレイン酸生成
奈良高専 °泉生一郎, 山本 績
大西康英, 木村英昭

- C 133. 硫酸水溶液中でのエチレングリコールモノアルキルエーテルの陽極酸化
山形大工 °菅原陸郎, 佐藤 誠

- C 134. ω -クロル脂肪酸の電解酸化反応
東理大理工 関根 功, °大川秀樹, 橋本孝二
C 135. シクロデキストリン化学修飾電極を用いた選択的ハロゲン化反応
東北大薬 °末永智一, 藤平正道, 長 哲郎

D 会 場

【電 池】

〔座長 高橋 祥夫〕 (9:30~10:45)

- D 101. 原子的分散状態にある白金触媒の Sn ad-atom による活性化-C O酸化に対して
山梨大工 本尾 哲, °柴田正実, 渡辺政広

- D 102. 原子的分散状態にあるパラジウム触媒の As ad-atom による活性化-C O酸化に対して
山梨大工 本尾 哲, °渡辺政広

- D 103. グラッシャーカーボン表面の白金およびその合金のフォルマリン酸化に対する特性
山梨大工 °古内裕幸, 渡辺政広, 本尾 哲

- D 104. ad-atom により賦活された活性炭担持白金電極の有機燃料酸化特性
山梨大工 本尾 哲, °望月雄治, 渡辺政広

- D 105. メタノール酸化に対する白金触媒の Ag ad-atom による活性化 山梨大工 本尾 哲, °渡辺政広
〔座長 芦村 進一〕 (10:45~12:00)

- D 106. リチウム一二酸化チタン非水溶液系電池の放電機構と電池性能との関係
京大工 °小槻 勉, 竹原善一郎, 吉沢四郎

- D 107. リチウム一酸化鉄非水溶液系電池の活性物質の構造と電池性能との関係
京大工 °小槻 勉, 竹原善一郎, 吉沢四郎

- D 108. リチウム一無水ピロメリト酸非水溶液系電池の反応機構に関する研究
京大工 若松久嗣, 小槻 勉, °竹原善一郎
吉沢四郎

- D 109. 液体アンモニア中における PbO₂ のカソード特

性 山口大工 °松田好晴, 花田祐策, 伊丹 淳

- D 110. アルカリジンケート浴中の Zn 電極に対するアルミン酸イオン添加の影響
都立大工 °中村盛雄, 森 健実, 馬場宣良, 田島 栄

〔座長 高木 修〕 (12:30~13:30)

- D 111. ロードレベリング用レドックス電池のエネルギーコストの評価
大工試, 京大工 °芦村進一
中村 治, 伊藤靖彦, 吉沢四郎

- D 112. 銀電極に及ぼす各種金属添加物の影響(II)
立命館大理工 °山本善史, 山下大二郎

- D 113. アルカリ溶液における亜鉛の不働態皮膜
横浜国大工 山下嗣人, °柚賀正光, 鶴岡 武

- D 114. Pd 塩水溶液で処理した MnO₂ の水素吸収能
ユニオンカーバイド・バーマ中研 小沢昭弥
〔座長 松田 好晴〕 (13:30~14:30)

- D 115. D S A 型電極の鉛蓄電池正極グリッドへの応用
阪大工 °稻井 巡, 岩倉千秋, 田村英雄

- D 116. Na-S 電池イオウ極の分極
豊田中研 °吉田 仰, 二宮 清, 知久健夫

- D 117. 電気自動車用電池のバーン容量試験
大工試 °高橋祥夫, 三宅義造

- D 118. 燃料電池の積層構造(I) U字型電極枠を用いる積層構造
日立日立研, 新神戸電機 °田村弘毅
岩本一男, 荒巻 黙, 井沢 清

〔座長 森 健実〕 (14:30~15:30)

- D 119. 希土ータンクステンプロンズの電気化学的触媒活性の検討
大工試 °樋口俊一, 高橋祥夫

- D 120. H₂-O₂ 燃料電池用 Pd-Sn 二元系触媒のアノード活性
千葉大工, 東工大資源研 青木弘行
鈴木 邁, °上原 勝, 伊香輪恒男

- D 121. 酸素還元に及ぼす金属錯体触媒の効果
九工大 °松本秀隆, 高上僚一
津留 豊, 細川邦典

- D 122. 塩化鉛(II)-塩化スズ(II)系固体電解質の導電率とその電池の作動特性
東北工大 高木 修
°新関良夫, 桜井国栄

【表面処理】

〔座長 馬場 宣良〕 (15:30~17:00)

- D 123. 酸溶液中の軟鋼板上の水素の発生・透過
長崎大工 °坂本芳一, 福田洋幸, 東 克則
三浦 晃

- D 124. 硫酸溶液中のニッケル上での水素の発生・透過
長崎大工 °坂本芳一, 三浦 晃

- D 125. イオン注入した軟鋼板の電気化学的性質
理研 °岡部芳雄, 岩木正哉, 高橋勝緒

- D 126. タンタルアノード酸化皮膜に発生する欠陥の検討(1) 東芝総研 °瀬田曜一, 森山丑松, 高村 勉
- D 127. タンタルアノード酸化皮膜に発生する欠陥の検討(2) 東芝総研 °森山丑松, 瀬田曜一
熊谷明敏, 高村 勉
- D 128. 中止

- E 105. 錫単結晶低指数面上への錫電析(II)
(110), (001)および(101)面上の電析
埼玉大工 野口文雄, °高橋 茂
荒川陽一, 三田村孝
(10:45~11:45)

【電析懇談会報告】

埼玉工大 菊池 実

「電析研究の歴史的変遷について」

東工大工 春山志郎

- [座長 坂本 芳一] (17:00~18:15)
- D 129. Alアノード酸化皮膜の成長におよぼす結晶面の影響 都立大工 °松沢繁光, 馬場宣良, 田島 栄
- D 130. カチオン交換チタニア・アルミニナ珪藻に関する研究 千葉大工, 東工大資源研 °関口 彰
青木弘行, 鈴木 邦, 上原 勝
- D 131. 分極抵抗法による化学めっきのモニタリング 東工大総合理工 大野 潤
- D 132. エチレンジアミンを含むニッケル-酒石酸浴からのニッケルの電析 阪府大工 °松岡政夫, 三木和巳, 林 忠夫
- D 133. ジンケート浴からの亜鉛電着におよぼす脂肪族ポリアミンの影響 立命館大理工 山下大二郎
°大秦 黙, 久松文男, 園田修造

- [座長 細川 邦典] (12:30~13:45)

- E 111. 酢酸ブチル/硫酸亜鉛水溶液界面における亜鉛電析物の形態
秋田大鉱山, 理研 °金児紘征, 玉虫伶太

- E 112. LiClO₄-プロピレンカルボナート中でのマグネシウム電極の分極におよぼす水の影響
山形大工 佐藤 誠, °松木健三, 斎藤広満

- E 113. ニッケル-金属ケイ化物分散メキシ
阪府大工 °古川直治, 林 忠夫

- E 114. パルス電解法による硫酸銅浴からの銅電析(II)
析出形態に及ぼすパルス特性の影響
阪府大工, 阪府工技研 °林 忠夫, 橋井昌幸

- E 115. 銅電析における長時間域での電流の経時変化と電析形態について
京大工 吉沢四郎, °尾形幸生, 山川宏二

- [座長 林 忠夫] (13:45~14:45)
- E 116. アルカリジンケート浴から銅単結晶上への亜鉛電析および無機添加剤の影響
九大工 °光来要三, 山添 昇, 清山哲郎

- E 117. 高電流密度パルス条件下における金属電析
九州工大 °佐藤義治, 津留 豊, 細川邦典

- E 118. アンミン浴からのNi-Zn二元素合金の電析
京大工 今井庸二, °倉知三夫, 久保文男

- E 119. Ni単結晶電着膜の磁性に及ぼす浴pHの影響
室蘭工大 上田勇治

(14:45~17:00)

【第3回電析機構と形態に関する総合討論】

第2日・4月6日(木)

A会場

【電気化学反応】

- [座長 本多 正孝] (9:30~10:45)
- A 201. 高分子性縮合リン酸塩の水銀電極上への吸着

東工大総合理工, 信越化学 秋山明胤
°佐治 孝, 天野 正

- A 202. ダブルボテンシャルステップクロノクエトリー法によるTl-Hg/Tl(I)系の吸着過程の研究

東工大工 °菅 耕作, 青柳 茂

A 203. 酸性溶液中での硫酸イオンの存在下における過酸化水素の接触波

滋賀県立短大, 静岡大工 °菊地憲次, 村山貞資

A 204. 酸素ラジカルの電気化学的挙動 (IX) Ni (II)- β -ジケトン錯体を含む DMSO 中の溶存酸素のボルタムメトリー 山形大理, YBS 環技 岩瀬秋雄

°工藤節子

A 205. アミノ酸の水銀／水溶液界における吸着挙動
日本女子大 中村節子, °都志見信子
〔座長 竹盛 欣男〕 (10:45~12:00)

A 206. Co(II)/Co(III)-N-メチルエチソジアミン系の電極反応 東工大総合理工 °大坂武男
三浦康雄, 小山 昇, 松田博明

A 207. 白金電極におけるオレフィン還元の反応機構(I)
—低級モノオレフィン・重過塩素酸・重水系—
室蘭工大, 北大触研, 北大理 °富士川計吉
佐藤真理, 島津克明, 喜多英明

A 208. 白金電極におけるオレフィン還元の反応機構(2)
ブタジエンの還元
北大理, 北大触研 °久保田憲章, 島津克明
佐藤真理, 喜多英明

A 209. 金属フタロシアニンを触媒とした炭酸ガスの電解還元 東北大工 °平塚和也, 高橋勝弘, 大場芳裕
服部光雄, 佐々木英夫, 外島 忍

A 210. 金属ポルフィリン錯体を触媒とした炭酸ガスの電解還元 東北大工 °高橋勝弘, 平塚和也, 大場芳裕
服部光雄, 佐々木英夫, 外島 忍

〔座長 喜多 英明〕 (12:30~13:45)

A 211. Photo-thermal spectroscopyによる電極反応の観測 東工大 °益田秀樹, 藤嶋 昭, 本多健一

A 212. MOS·FET トランジスタを用いたガスセンサーの研究 東北大工 °佐々木英夫, 平塚和也
高橋勝弘, 服部光雄, 大場芳裕, 外島 忍

A 213. 銅(II)イオン選択性電極の応答機構 (その 4)
界面インピーダンス
名工大 °松田憲夫, 中川元吉, 伊藤 要

A 214. 高速液体クロマトグラフ用透電率測定検出器の研究 東工大 °仁木栄次, 東 正人, 渡辺訓行

A 215. クロノ・エリプソメトリーによる電極界面の溶解・析出機構の解析 同志社大工 山下正通
〔座長 田村 英雄〕 (13:45~15:00)

A 216. メチレンブルー・鉄系光電池の効率
横浜国大工 神谷信行

A 217. 回転リングディスク電極法による n型・p型

GaP 光電極上における競争反応

東工大 °井上 徹, 藤嶋 昭, 本多健一
A 218. カドミウムカルコゲナイト系混合焼結半導体

(2)電気化学光電池特性
東工大 °藤嶋 昭, 井上 徹, 石川隆一, 本多健一
A 219. 温度測定による半導体光電極反応の検討
東工大 °前田康久, 藤嶋 昭, 本多健一

A 220. 非水溶媒を用いた電気化学的分光増感の研究
東工大 °中尾正史, 渡辺 正
藤嶋 昭, 本多健一

B 会場

【腐食・防食】

〔座長 朝倉 祐治〕 (9:30~11:00)

B 201. 銀のアノード酸化皮膜のレジストメトリー
東工大工 °水流 徹, 伊藤 滋, 春山志郎

B 202. 酸性溶液中における FeO, Fe₃O₄ 電極の界面
インピーダンス
東工大工 °財津知久, 水流 徹, 春山志郎

B 203. 水溶液中における V₂O₅ 電極の分極挙動
東工大附属工高, 東工大工 °中村豊久, 春山志郎

B 204. ガス軟窒化した鉄の陽極挙動
小山高専, 東工大工 °奥山 優, 小室 登

B 205. チオシアン酸イオンの存在における鉄不働態皮膜の自然溶解
山口大工 小倉興太郎, °佐藤和司

B 206. オキシアニオンの鉄不働態皮膜成長への寄与
山口大工 °小倉興太郎, 真島俊和
〔座長 倉知 三夫〕 (11:00~12:00)

B 207. X線光電子分光法による鉄の不働態皮膜の組成の検討
北大工 °金野英隆, 永山政一

B 208. 中性及び塩基性溶液中での鉄アノード皮膜の研究
九州工大 井手孝康, 畠中修二
津留 豊, °細川邦典

B 209. 2·5-ダイマーカブトチアダイアゾールによる銅の腐食抑制
北大工 °能登谷武紀, 石川達雄

B 210. エリプソメトリーによる銅不働態被膜の解析
(その 4) 同志社大工 °山下正通, 尾村邦嘉
〔座長 永山 政一〕 (12:30~13:45)

B 211. 硫酸酸性硫酸銅溶液中での銅の陽極不働態化
京大工 東 和臣, °倉知三夫, 横井幸喜

B 212. 水素検出器の開発と硫化物割れへの適用
京大工 吉沢四郎, 渡辺祐治, °山川宏二

B 213. 酸素消費速度による中性溶液中での軟鉄の腐食速度の実時間計測
横浜国大工 °石橋喜孝, 朝倉祐治

- B 214. 強酸溶液中のアルミニウムに対する塩素イオンの腐食速度及び分極抵抗に及ぼす効果
横浜国大工 朝倉祝治, °石橋喜孝, 平戸誠一郎

- B 215. 硫酸溶液中におけるNi-Mo合金のアノード溶解速度 東理大工, McMaster大学 °橘 孝二
M. B. Ives

〔座長 山下 正通〕 (13:45~14:45)

- B 216. Alのバリヤー型アノード酸化皮膜の電気化学的性質 北大工 °高橋英明, 田村隆文, 永山政一

- B 217. クーロスタット法による金属溶解過程のターフェル勾配の決定 東芝総研 °菅野憲一, 鈴木雅行, 佐藤祐一

- B 218. アルミニウム隙間腐食の分極抵抗法による評価 東芝総研 °鈴木雅行, 松平光男, 佐藤祐一

- B 219. 塗装鋼板の塗膜劣化 東理大工 °関根 功, 田中 裕, 中村俊喜

C 会場

【生物電気化学】

〔座長 伊藤 要〕 (9:30~11:00)

- C 201. クロロフィル-液晶電極の光電気化学反応 東工大資源研 °相沢益男, 平野盛雄, 鈴木周一

- C 202. 生理活性物質検知用酵素免疫センサー 東工大資源研 °相沢益男, 守岡 文, 鈴木周一

- C 203. 水和型マグネシウムボルフィリン凝集体の光電極反応 東大理 °梅沢喜夫, 山村剛士

- C 204. 界面活性金属ボルフィリンの光電極反応 東大理 °山村剛士, 梅沢喜夫

- C 205. クロロフィルa 累積膜における光電流の特性および量子効率 東大工 °宮坂 力, 稲田知己

- 渡辺 正, 本多健一
C 206. アイリスキノンの電気化学的性質 宇都宮大工 °高橋不二雄, 伊藤隆志

関 桂, 金子良平

【高温化学・溶融塩】

〔座長 児島 弘直〕 (11:00~12:00)

- C 207. 溶融水酸化物中の酸化物の電極反応 京大工, 京大教養 吉沢四郎, 伊藤靖彦

林 秀考, °鞭 亨

- C 208. $AlCl_3$ 系溶融塩中における数種の銀電極の互換性 室蘭工大 °佐藤忠夫, 太刀川哲平

- C 209. 溶融KC1-LiCl 中におけるチタニウム塩化物の電解還元機構 横浜国大工 仁木克巳

- C 210. 酸素イオンを含む塩化物溶融塩中の黒鉛電極 青山学院大工 °神崎 憲, 小沼光晴, 松本 修

〔座長 仁木 克己〕 (12:30~13:15)

- C 211. プラズマによるホウ化ニオブおよびホウ化モリブデンの合成 青山学院大工 °松本 修, 浅倉 正小沼光晴, 神崎 憲

- C 212. 溶融アルカリ塩化物-酸化ニッケル系におけるニッケルイオンのサーモクロミズムについて 山梨大工 °金子吉一, 児島弘直

- C 213. 溶融ギ酸アンモニウム-酢酸アンモニウムの溶解特性 (VI) 山梨大工 初鹿敏明, °橘田保之
児島弘直, 早川保昌

【特別講演】

〔座長 山辺 武郎〕 (13:20~14:05)

- I. "Behavior of ion exchange membranes in very concentrated solution" Ben-gurion大 Chaim Foracs

〔座長 仁木 栄次〕 (14:10~14:55)

- II. "Scales of single ion activity for use with ion-selective electrodes" Florida大 Roger G. Bates

D 会場

【工業電解】

〔座長 伊藤 靖彦〕 (9:30~10:45)

- D 201. TiC-TiO固溶体の分極特性 青山学院大工 °神崎 憲, 渡辺 義小沼光晴, 松本 修

- D 202. 流動層電解における粒子の作用 慶大工 °久村 謙, 湯本公庸

岸 富也, 永井 隆

- D 203. 塩素酸-亜塩素酸系水溶液のラマン強度比に及ぼすイオン強度の影響 同志社大工 °田坂明政, 神野厚子
中山ひでみ, 東城哲朗

- D 204. 非定常電解における垂直平板銅陰極近傍の $CuSO_4$ 濃度分布の測定 京大工 °浦野英孝, 粟倉泰弘, 近藤良夫

- D 205. 非定常電解における垂直平板銅陰極近傍の自然対流速度分布の測定 京大工 °塙田 博, 粟倉泰弘, 近藤良夫

- D 206. 改良型充填床電極の応用 京大工 吉沢四郎, °小久見善八, 林 俊明

- D 207. 電解加工に関する電気化学的研究(第9報) 種々の鉄鋼材料のアノード分極特性 姫路大工, 京大工 °杉江他曾宏, 藤井 知

吉沢四郎, 山川宏二

- D 208. 電解加工に関する電気化学的研究（第10報）
酸化物皮膜と電解加工形状との関係
姫路工大，京大工 ^o杉江他曾宏，藤井 知
吉沢四郎，山川宏二
- D 209. 電解加工に関する電気化学的研究（第11報）
穴加工における加工形状の検討
姫路工大，京大工 ^o杉江他曾宏，藤井 知
吉沢四郎，山川宏二
- D 210. 焼成天草陶土のシリケート構造
長崎大教育 小山田了三，^o平野浩二
〔座長 松本 修〕 (12:30~13:15)
- D 211. 隔膜法・イオン交換膜法ソーダ電解用カソード
材料の改良 横浜国大工 高橋正雄
- D 212. 塩化物溶融塩電解用非消耗性アノード材料開発
の意義と浴組成と電極材質との両立性
横浜国大工 高橋正雄
- D 213. 漏斗積層型二重電極電解槽による溶融アルミニウムの電解採取（第5報）非定常分極特性による作動状況の推定 北大工，日輕金 杉田 薫，近田昭一
^o石川達雄，川田正美
〔座長 石川 達雄〕 (13:15~14:30)
- D 214. 酸素陰極を用いた β アルミナ法食塩電解
京大工，京大教養 吉沢四郎，伊藤靖彦，^o林 秀考
- D 215. 硫化ソーダの工業電解
京大工，京大教養 吉沢四郎，伊藤靖彦，^o杉島 昇
- D 216. 溶融塩化物電解の陽極材料
京大工，京大教養 吉沢四郎，伊藤靖彦，^o内田淳一
- D 217. 溶融塩化物電解における黒鉛陽極の消耗について
京大工，京大教養 吉沢四郎，伊藤靖彦
松永守央，^o小藤田洋成
- D 218. 高温水蒸気の工業電解
京大工，京大教養 吉沢四郎，伊藤靖彦，^o海谷英男

—シンポジウム「電解質溶液の化学」—

とき：1978年4月5日(水)、6日(木)

ところ：東京工業大学長津田キャンパス(横浜市緑区長津田町4259)

F 会場

—第1日・4月5日(水) 10:00～20:00—

—〔溶液中の溶質間相互作用〕—

〔座長 田中 元治〕 (10:00～11:00)

F 1. アスパラギン酸とカドミウム(II)イオン錯形成
反応 名工試 松井春夫

F 2. 金属オキシン錯体のイオン対生成
神戸大理 °関戸栄一, 増田嘉孝

〔座長 関戸 栄一〕 (11:00～12:00)

F 3. 混合アミノ酸銅(II)錯体の安定度定数
阪大教養 °山内 傑, 桜井 武, 中原昭次

F 4. イオン平衡定数決定における卓上計算機の利用
学習院大理 高本 進

〔座長 山内 傑〕 (13:00～14:00)

F 5. 酢酸中における錯形成反応
新潟大理 沢田 清

F 6. 光学活性金属キレート電解質のラセミ化に対する
媒質効果 広島大理 °藤原照文, 黒田真弓

山本 学, 山本勇麓

〔座長 脇 博彦〕 (14:00～15:00)

F 7. 金属イオンの軟らかさと金属錯体の反応性
名大理 山田真吉

F 8. ランタンおよびランタニドイオンの錯生成速度
定数と標準エントロピーとの相関
北大理 °山田陸雄, 藤本昌利

〔座長 高本 進〕 (15:15～16:45)

F 9. 1価および2価の電荷を持つ多座配位子の混合
溶媒中における陽子移行反応
北大理 °藤本昌利, 吉田 登

F 10. イオン交換法による電荷決定
九大理 脇 博彦

F 11. 混合の体積変化測定
東京農工大農 橋谷卓成

〔司会 大滝 仁志〕 (17:00～18:15)

パネル討論会 「溶液化学の諸問題と将来の課題」

講師 織高研・上平 恒, 理研・玉虫伶太, 名大工
・野村浩康, 都立大理・藤山常毅, 広島大理・山本勇麓
懇親会 18:30～20:00

—第2日・4月6日(木) 10:00～16:45—

—〔溶質と溶媒の相互作用〕—

〔座長 守永 健一〕 (10:00～11:00)

F 12. 共通陰イオンを有する二元系溶融塩の陽イオン
の内部易動度

東工大総合理工, 東工大原子炉研 °岡田 勲
高木隆三, 河村和孝

F 13. つり下げ水銀滴電極および微小白金円板電極に
よる拡散係数の測定
上智大理 川内温子, °垣花真人, 佐藤 弦

〔座長 佐藤 弦〕 (11:00～12:00)

F 14. 自己拡散係数から眺めたイオンの溶存状態
理研 田中和子

F 15. 水・アセトニトリル混合溶媒中での銀塩とアルカ
リ塩の物性について
埼玉大理 °守永健一, 宮地 精, 山田淑子

〔座長 下地 光雄〕 (13:00～14:30)

F 16. 非電解質の水への溶解度に対する金属キレート
電解質の塩溶効果
広島大理 °岩本悦郎, 山本勇麓

F 17. トリスアセチルアセトナCr(III)の水への溶解度に
対するScaled Particle Theoryによる考察
広島大理 °山本 学, 藤原照文, 玉井 博, 山本勇麓

F 18. イオン会合の理論一分布関数理論による
取扱いー 北大応電研 °平田文男, 荒川 泓

〔座長 岡田 勲〕 (14:45～15:45)

F 19. 電解質水溶液の中性子線廻折
北大応電研 °大友詔雄, 荒川 泓

F 20. リチウム-メチルアミン溶液の熱力学的性質と物
性 北大リ 中村義男, 下地光雄

〔座長 荒川 泓〕 (15:45～16:45)

F 21. 三塩化酢酸ナトリウム水溶液中の水分子の動的
状態 織高研 °上平 恒, 上平初穂

F 22. 混合ハロゲン化アルカリ塩水溶液の過冷却と融
解の挙動 明星大理工, 東大物性研 °菅野 等
城谷一民, 篠村 茂

A 101~135

A 201~220

A 会 場

高速後続反応を伴う高速電極反応の速度パラメーターの測定³

東京工業大学 潤田春夫, 松田博明, 青柳茂

1973年に松田と青柳とは電極反応速度測定のための新しい緩和法を提案した。¹ 任意の前電解を行なった後、開回路となつたセルについて電位-時間($E-t$)の減衰曲線を観測しつつ、任意の時間に前電解とは逆極性の定電気量パルスを加え、パルス終了後の $E-t$ 曲線に水平部ができるようパルスの電気量を調節し、その水平部の電位から過電圧を読み取る方法である。その際この方法が酸化体(Ox)又は還元体(Red)のいずれかが不安定であるような系の測定に用い得る可能性のあることを示唆した。即ち、例えばRedが不安定の場合、支持塩の他にOxのみ含む溶液を用い、短い電流パルスによる前電解を行なうことによって短時間内に電極界面にRedを生成させ、ついで可及的速やかに逆極性定電気量パルスをセルに加えることによりRedの寿命の間に過電圧の測定を完了してしまうのである。この方法の実施に当って、2つの困難な点が予測された。その1つは速い後続反応を伴う電極反応の可逆半波電位($E_{1/2}^{\prime}$)を知ることであり、他の1つは、前電解用パルスで電位を数100mVステップさせた後の $E-t$ 曲線をステップ後数μs以内に0.1mVの精度で記録することとの技術的困難さである。第44回大会で報告した定電気量ゲアルパルス法²によりRedの分解の1次速度定数を求めてこの反応による半波電位のシフトを計算して半波電位の測定値に補正し、後続反応のない場合の $E_{1/2}^{\prime}$ 値を見積ることにより第1の問題は解決した。高速コンパレーターの使用により第2の困難も克服できたのでここに報告する。

水銀滴下電極を用い、Redが不安定な電極反応を測定する場合、水銀滴の滴下と同時に電位Eをセルに電流を流さないような電位 E_a にセットし、2.3秒後第1の定電気量パルスをセルに加えることによりEを E_{ref} より負の電位にステップさせる。 E_{ref} は過電圧測定を行なふうとする電位より僅か負で、コンパレーターの非反転入力端子に加えられている電圧に等しい。 E_a に向って減衰するEは反転入力端子に加えられるので、 E_{ref} に達するとコンパレーターが動作し、出力端子にトリガーパルスを発生させ、これが適当な遅延時間の後に第2定電気量パルスを発生させる。第1パルスの電気量を調節して両パルス間の間隔をRedの寿命(~1ms)より短かいようにする。第2パルスの終末端の部分で $E-t$ 曲線が水平になるように同パルスの電気量を調節し、既報の解析法により速度パラメーターを得る。

Co(en)_3^{2+} (en=エチレンジアミン)は塩基性溶液中では安定であるが、酸性溶液中では $\tau = 1.0 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ の速度定数をもつて分解する。² 上述の方法により $\text{Co(en)}_3^{2+}/\text{Co(en)}_3^{3+}$ 系の速度パラメーターの測定を行なつたところ、塩基性、酸性溶液のいずれの組合せにおいても、標準速度定数 $k_0 = 0.50 \text{ ms}^{-1}$ 及び遷移係数 $\alpha = 0.5$ の値を得た。このことは寿命100μs程度の不安定種を含む電極反応速度パラメーターが、提案された方法により正確に測定できることを意味する。

- 文献 1. 松田博明, 青柳茂, 第19回ポーラログラフィー討論会, 札幌, 1973; J. Electroanal. Chem., 82, 155 (1978). 2. 潤田春夫, 青柳茂, 電気化学協会第44回大会, 福岡, 1977; J. Electroanal. Chem., 82, 165 (1978). 3. H. MIZOTA, H. MATSUDA and S. AOYAGI, J. Electroanal. Chem., 82, 173 (1978).

フーラデー整流法により測定した微分容量の周波数依存性について

東京工業大学工学部 小泉則彰、青柳茂

1. 目的 これまで我々は、2種類の緩和法、すなわち交流法であるフーラデー整流法及び直流法である定電流二重パルス法を用いて、主として非水溶媒中にかける有機化合物の電極反応速度パラメーターを測定し、結果の比較検討を行ってきた。^{(1),(2)}ところがフーラデー整流法の測定結果は、しばしば解析式に合致せず、速度パラメーターを求めることはできなかった。結果の一例を図1に示す。理論によると直流電解電位を変えて測定した各プロットは、周波数を∞に外挿すると一点に収束するはずである。ところが測定結果は逆に発散の傾向にある。フーラデー整流法では数百kHzから数MHzの周波数を用いたにもかかわらず、その解析には1kHzにおいて測定した微分容量を用いるのが常である。このことの妥当性に疑問を持ち、微分容量の周波数依存性について調べた結果について報告する。

2. 実験 フーラデー整流法を用いて微分容量曲線の傾きを求めた。測定周波数は100kHz～1MHzである。フーラデー整流法は高感度な測定法なので、溶媒、支持塩の精製には特に注意した。溶媒は、ジメチルホルムアミド(DMF)、メチルホルムアミド(MF)及び水、支持塩は、過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)などを用いた。電極は滴下水銀電極である。

3. 結果 測定結果を下図に示す。図2は、0.1M-TEAP-MF系の結果で100kHzと300kHzで微分容量の傾きに歎差がある。一方、図3に示すように、0.5M-TBAP-DMF系では100kHz～1MHzまで変えても差はほとんど無かった。この条件でフタロニトリルの電極反応速度パラメーターを測定したところ、図4のように良好な結果を得、移動係数0.5、標準速度定数 3.0 cm s^{-1} が得られた。

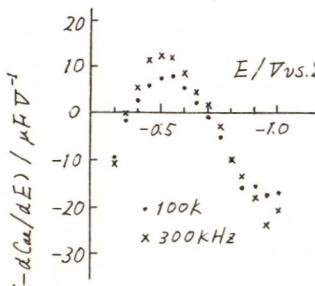


図2. 0.2M TEAP-MF系

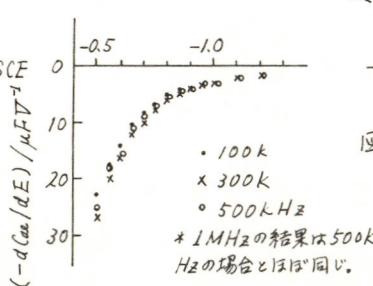


図3. 0.5M TBAP-DMF系

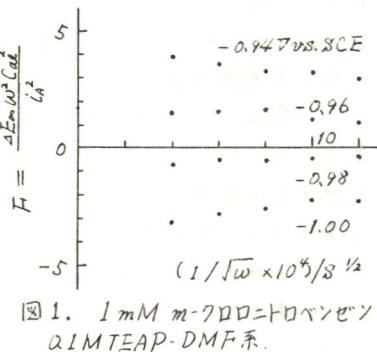


図1. 1mM m-クロロニトロベンゼン 0.1M TEAP-DMF系.

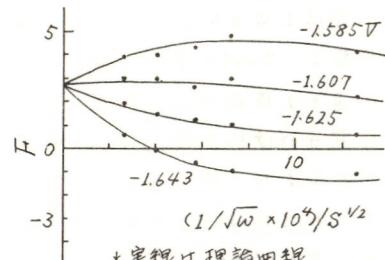


図4. 0.5M 790=トリル、0.5M-TBAP DMF系.

(1) 小泉、青柳、第43回電気化学会大会
予稿集、P15、1976年。

(2) N. Koizumi, T. Saji and S. Aoyagi,
J. Electroanal. Chem., 81 (1977) 403.

液体アンモニア中の溶媒和電子の電極反応

東京工業大学 摺磨 裕, 采田直紀, 青柳 広

目的 先に我々は $\text{Na}-\text{NaI}-\text{Li}_{\text{g}}\text{NH}_3$ 系が可逆の一電子移動過程の特徴を示し、また $1 \sim 200\text{ms}$ の時間帯では化学反応の影響が見出されないことを報告した¹⁾。本研究では更に $\text{K}-\text{KI}-\text{Li}_{\text{g}}\text{NH}_3$ 系について同様の測定を試みた。また、これらの 2 つの系について電位掃査法から求められるビーグ電流値と平衡電位との関係について検討し、更にその結果得られた標準電位の値から両系における反応種の同一性を検討した。別な測定法に依って決定した標準電位との比較も行なった。

方法 動作電極にはタンクステン電極、対極には白金網状円板電極を用い、参照電極には $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.05M) およびタンクステン電極を用いた。

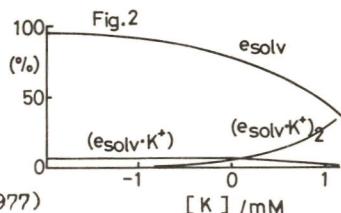
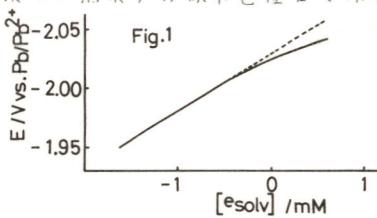
結果 Fig.1 は $\text{K}-\text{KI}-\text{Li}_{\text{g}}\text{NH}_3$ 系で得られたボテンショメトリーの結果である。横軸の溶媒和電子 e_{solv} の濃度は平衡電位から酸化方向への電位掃引によって得られたビーグ電流値と e_{solv} の拡散係数の文献値を用いて算出した。 $[e_{\text{solv}}] < 0.5\text{mM}$ の領域では勾配は 46.6mT であり、 -40°C におけるネルンストプロットの傾き (46.3mT) と良く一致した。しかし、 $[e_{\text{solv}}] > 0.5\text{mM}$ の領域ではネルンスト式からのずれが観測された。この現象は $\text{K}-\text{Li}_{\text{g}}\text{NH}_3$ 系の磁化率測定から得られた次の反応の平衡定数と KI の解離定数を用い、更に活量係数を拡張



張デバイ-ヒッケル式 ($a = 4.5\text{\AA}$) に依り計算した e_{solv} , $(e_{\text{solv}} \cdot \text{K}^+)$, $(e_{\text{solv}} \cdot \text{K}^+)_2$ の濃度の加えた K 金属濃度に対する相対的变化の様子 (Fig.2) に対応づけて考えることができる。すなわち、定性的には $[e_{\text{solv}}] > 0.5\text{mM}$ の領域では e_{solv} 以外の化学種の割合が増加するため、電位掃査法から得たビーグ電流値に反応電流が寄与している可能性があり、そのため e_{solv} の濃度が、平衡電位に対応した値よりも大きく評価されたためと解釈できる。 $\text{Na}-\text{NaI}-\text{Li}_{\text{g}}\text{NH}_3$ 系においても同様の現象を見出した。また、これらの 2 つハ系は共に金属濃度が薄い領域でネルンスト式に良く従うことから、この濃度領域の結果から標準電位 E° (標準状態: $[e_{\text{solv}}] = 1\text{M}$) を決定した (方法 A)。これら E° の値と支持塩のみの溶液中の電位掃査法による溶媒和電子の陰極生成の際の $\log i \sim E$ プロットから得られた (方法 B) 標準電位とを表に示す。両測定法によつて求めた E° は 2 つの系でそれぞれ一致し、また両系の E° に差が認められないことから、両系において反応種が同一 (e_{solv}) と結論された。

system	method A		method B	
	slope/mV	E°/V	slope/mV	E°/V
(Na)-NaI	46.4	-2.163	47.8	-2.164
(K)-KI	46.6	-2.161	47.3	-2.161

1) Y. Harima and S. Aoyagui, Rev. Polarogr. (Kyoto), 26, 47(1977)



トリスジチオカルバマト鉄(III)錯体のスピノン状態と電極反応
速度定数の間の関係¹

東京工業大学工学部 安田 博, 菅 耕作, 青柳 茂

目的 電極反応における電子移動過程が断熱的又は非断熱的電子遷移のいずれの機構により進行するかという極めて基本的な問題を、実験事実に立脚して論じた報告は皆無に近い。電子励起における選択律に類するものが分子内電子移動についても成立するのか否かを明らかにすることは、上記の問題の解明のための有効なアプローチであると考えるので、一連の $\text{Fe}(\text{III})L_3$ ($L = N, N, N$ -置換ジチオカルバメート) 錯体の酸化及び還元の電極反応速度定数を測定し、スピノン選択律の存否について考察する。 $\text{Fe}(\text{III})L_3$ は $t_{2g}^5 e_g^2 T_2$ の低スピノン状態と、 $t_{2g}^3 e_g^2 ^6A_1$ の高スピノン状態の熱平衡にあり、平衡位置が配位子の置換基により敏感に変化することが知られている。 $\text{Fe}(\text{II})L_3^+$ および $\text{Fe}(\text{II})L_3^-$ は置換基によらずそれ低および高スピノン錯体である。

結果・考察 0.15 M 過塩素酸テトラエチルアンモニウムを含むアセトニトリル中で、定電流ダブルパルス法により可逆半波電位 ($E_{1/2}$) における電極反応速度定数 (標準速度定数 k^o と近似的に等しいとする) の測定を 25°C で行なった。結果を有効磁気モーメント μ および $^6A_1 - ^2T_2$ 間エネルギー差 ΔE の文献値と共に表に示す。 $E_{1/2}$ 値は $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0.1 \text{M})$ に対するものである。マンガン錯体に対する μ 値を括弧内に示した。 $\text{Fe}(\text{III})L_3$ が殆ど低スピノンのものを A、高スピノンのものを C、中間のものを B の各組に分類してある。

若し低スピノン錯体 - 高スピノン錯体間の電子移動が禁止されているとすれば、例えば C 組の $\text{Fe}(\text{IV}/\text{III})$ の反応は $\text{Fe}(\text{III})(t_{2g}^3 e_g^2) \xrightleftharpoons{K} \text{Fe}(\text{III})(t_{2g}^5) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{IV})(t_{2g}^4) + e^-$, $\text{Fe}(\text{III}/\text{II})$ は $\text{Fe}(\text{III})(t_{2g}^3 e_g^2) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{II})(t_{2g}^4 e_g^2)$ の過程を経るものと考えられる。他の條件が同一なら、 6A_1 から 2T_2 への昇位エネルギーを必要とする (IV/III) 間反応は (III/II) に比べて遅い筈である。A 組では事情が逆であり、B 組では両反応速度に差が無いと考えられる。また原子価と置換基によらずすべての錯体が高スピノン状態 6E にある Mn 錯体の場合も $\mu(\text{IV}/\text{III})$ と $\mu(\text{III}/\text{II})$ が同程度の筈である。実験結果はこれらの予測と定性的に一致している。しかし 6A_1 と 2T_2 の間の変化速度が電子移動速度に比べて十分速いとして導かれる関係 $\mu(\text{III}/\text{II}) / \mu(\text{III}/\text{IV}) \sim K^{-\alpha}$ (K は $^6A_1 - ^2T_2$ の平衡定数、 α は遷移係数) を使い、 ΔE の文献値より μ 比を見積ると、A 及び C 組において実験値と一致しない。従って結論を得るまでは検討すべき問題がまだあるようである。

文献 1. H. Yasuda, K. Suga and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 86, 259 (1978).

Group	Substituent	$\text{Fe}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})$		$\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$		$\frac{k^o(\text{III}/\text{II})}{k^o(\text{IV}/\text{III})}$	μ/BM	$\Delta E(^6A_1 - ^2T_2)/\text{cm}^{-1}$
		$k^o/\text{cm s}^{-1}$	$E_{1/2}/\text{mV}$	$k^o/\text{cm s}^{-1}$	$E_{1/2}/\text{mV}$			
A	dicyclohexyl*	0.5	-160	0.1	-1070	0.2	2.62	0
	di-i-propyl	0.8 (0.4)	-140	0.4 (0.3)	-1000	0.5	2.34	1400
B	di-i-butyl	1.0	-60	1.4	-905	1.4	2.88	900
	di-n-propyl	1.2	-45	1.2	-865	1.0	4.24	190, 63, 0
C	di-n-butyl	1.0	-40	1.5	-875	1.5	4.34	-36, 64
	diethyl	0.7 (0.4)	-30	1.1 (0.6)	-845	1.5	4.20	55, 0
	dimethyl	0.7	-10	0.8	-810	1.1	4.41	390, 28, 0
	morpholyl	0.8	55	0.8	-735	1.0	4.0	-190, 39, 0
C	pyrrolidyl	0.6 (0.3)	35	2.0 (0.4)	-790	3.3	5.82	<-2000
	pyrrolinyl	0.5	80	1.4	-750	2.8		<-2000

* Propionitrile was used as solvent for the test soln. and the reference electrode soln.

フッ化アンモニウムを添加した硫酸水溶液中での酸化物電極の高アノード電位における分極挙動

大阪大学工学部 福田 健市, 岩倉 千秋, 田村 英雄

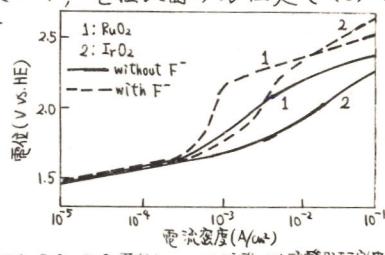
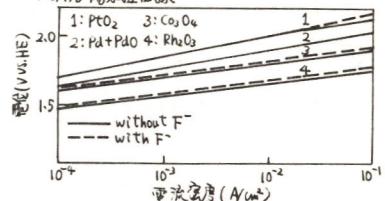
目的 硫酸水溶液中における金属電極の高アノード電位での分極挙動に対するフッ素イオンの添加効果については従来からペルオキソニ硫酸イオン($S_2O_8^{2-}$ イオン)の製造と関連していくつかの研究結果が報告されている。そのような高アノード電位において金属電極は表面酸化物でおおわれているので、本研究では結晶構造の異なる数種の酸化物電極を作成し、それらの電極の高アノード電位における分極挙動をフッ化アンモニウムを添加した硫酸水溶液中において種々検討した。

方法 本研究で使用したRu, Ir, Pt, Rh, Pd, Coの酸化物の電極は各金属塩の水溶液をTi基板上に塗布し、前報²⁾と同じ条件下で熱分解することによって作成した。電解セルには日の細かい隔膜を有するH型セルを用いた。また、電解液には主として硫酸-硫酸アンモニウム-フッ化アンモニウム混合水溶液を用いた。電解生成した $S_2O_8^{2-}$ イオンは硫酸第一鉄法によって定量した。

結果 热分解法で得られた酸化物電極の表面はX線回折、IMAなどで調べた結果、次のとおりであった：RuO₂(ルチル型), IrO₂(ルチル型), PtO₂(正方晶系), Rh₂O₃(コランダム型), Pd+PdO(正方晶系), Co₃O₄(スピネル型)。陽分極曲線の一例を図1, 2に示す。RuO₂電極とIrO₂電極での分極曲線は互いに類似しており、またフッ素イオンの添加効果も現われている。これら二つの酸化物はルチル型構造を有している。 $S_2O_8^{2-}$ イオンの生成効率はフッ素イオンの添加により飛躍的に増大した。RuO₂電極上での反応機構については前報²⁾で報告したが、本報ではIrO₂電極でも同様にして解析を行なった。 $S_2O_8^{2-}$ イオンを定量することによって部分分極曲線を求めるとき、そのターフェル勾配は $2RT/3F$ となり、 SO_4^{2-} イオン濃度に対する依存性は見られなかつた。従つて、電極表面の活性臭を(S)で表わすと、第一、第二段階はそれぞれ $(S)+SO_4^{2-} \rightarrow (S)SO_4 + e^-$, $(S)SO_4 \rightarrow (S)SO_4 + e^-$ であり、第二段階が律速であると推察された。これら二つの電極とは対照的に、PtO₂, Rh₂O₃, Pd+PdO, およびCo₃O₄などの電極ではターフェル勾配は約 $2RT/F$ であり、またフッ素イオンを添加しても分極曲線の形状はほとんど変化せず、 $S_2O_8^{2-}$ イオンの生成電流効率の増大も認められなかつた。以上のようなフッ素イオン添加効果の差異は分極下におけるフッ素イオンの電極表面への吸着量の違いより生じたものと推測されるが、この吸着作用についての詳細は現在検討中である。

1) C. Iwakura, K. Fukuda, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 21, 501 (1976).

2) 田村, 岩倉, 福田, 日本化学会第36春季年会講演予稿集I, 1K45 (1977).

図1. RuO₂, IrO₂電極上での2M硫酸-2M硫酸アンモニウムにおける陽分極曲線図2. PtO₂, Pd+PdO, Co₃O₄, Rh₂O₃電極上での2M硫酸-2M硫酸アンモニウムにおける陽分極曲線

高電位放電化学種の酸化の際に生じる酸化チタン光アノード特性の変化について

大阪大学工学部 村井秀明、米山宏、田村英雄

目的。 TiO_2 は安定な光アノード材料として用いられてはいるが、硫酸水溶液中ではアノード腐食されるとともに表面は酸化されて電極特性が変化し、その際 $S_2O_8^{2-}$ の生成すこしが報告されている。著者らは、アセトニトリル(AN)中 ClO_4^- 存在下で類似の電極特性変化の起きたことを見出したので、これらのことを見えて、広く高アノード電位で放電する化学種の存在下での TiO_2 アノード特性を検討すると共に、その特性変化についても調べた。

方法。1.1M TEAP, TEACl, $TEPF_6$, $TEBF_6$, $AgNO_3$ の AN 溶液, 0.1M $LiClO_4$ 水溶液、五より、2M KF を含む飽和 $NaClO_3$ 水溶液などを電解液として、 TiO_2 のアノード分極下での安定性を調べた。アノード分極により特性変化した電極は、種々の電気化学計測²⁾との原因を調べた。結果。TEAP/AN 溶液中アノード分極してはいるが、分極時間につれてアノード電流は増加し、ほど30分で定常値に達した。同様なことは、 $TEPF_6/AN$, $TEBF_6/AN$, 饱和 $NaClO_3$ 水溶液中の陽分極でも認められた。これら溶液中でのアノード分極により光電流が定常値に達するまで増加すこと(このようないくつかのアノード分極処理を施すことを、以下ではアノード分極処理といふ)その効果は水の光増感酸化にもそのままで反映された。図1にアノード分極処理前後の水の酸化に対する量子收率と照射波長の函数として示す。アノード分極処理効果は電極の上に依存して認められることや、分極処理後電極表面が乳白色化してはることなどから、分極処理によるとアノード電流増加は、電極の酸化により正孔の拡散距離が延びることに関連づけられることが想われる。アノード分極処理は、電極の酸化をもたらすだけではなく、電極内に電子トラップ準位を形成すことが、Mott-Schottky プロット、暗時のアノード分極下でのトンネル電流による酸素発生、 Fe^{2+}/Fe^{3+} や Ce^{3+}/Ce^{4+} などのレドックス対の還元反応の検討などから示唆された。アノード分極処理効果をもつ塩とナトリウム塩は、分極時の電流-電位曲線で明確に区別でき、前者は後者に比べ約1V正の電位で放電する(図2)。これら効果のある放電種、正確にはエネルギー準位すこりが、必ずしも価電子帯上端よりもかかはり低いと考えられ、バンドが1eV以上曲って放電種から価電子帯へのトンネル効果による電子の注入が可能となる時、電極は酸化され特徴変化を生じると推察される。

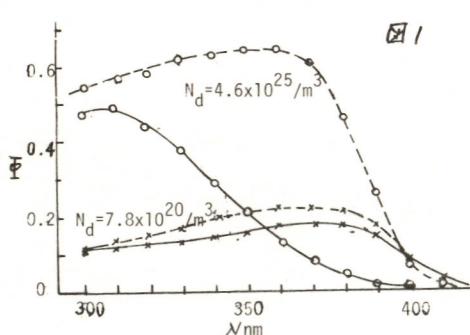
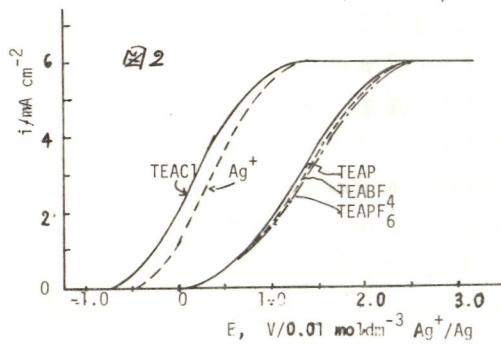


図1



分子内励起錯体の関与する電解化学発光

(東北大学工学部) 川合幹夫、板谷謹悟、香門功一、外島忍

1. 目的] 光化学的観察より極めて興味を持たれる分子内エキサイプレックスの関与する、種々の化合物の電解化学発光(EGCL)についてこれまで報告してきた。これらは主に、アントラセン(A_n)等の芳香族化合物とN,N-ジメチルアニリン(DMA)の直接結合1:1化合物であるが、さらに、A_nとDMAとのエステル結合1:1化合物ばかりも同様な分子内エキサイプレックス生成の可能性が考えられる。従って、A_n-CH₂-O- β -DMA($n=0$)等の化合物を合成し、そのEGCLについて検討した。こりよりうなエステル類の電気化学的検討もなく、この点からも興味がある。また、他の形につくらも報告する。

2. 方法] 電極は白金球及び白金線を用いた。溶媒はアセトニトリルを、支持電解質はTBPAPを用いた。電解液はアセトニトリルを用いて溶媒を調製した。発光スペクトルは日立EPD II型分光器で分光し、波長テレビR-456JRにて検出した。

A_n-CH₂-O- β -DMAは、P-DMA-CO₂Hより合成したその酸クロライドと各々アニスロニ($n=0$)、 β -A_n-CH₂OH($n=1$)をピリジン中で反応させ合成した。A_n-CH₂-O- β -CH₃は文献により合成した。

3. 結果] Fig. 1. に (A) A_n-O- β -DMA 及び TMPD, (B) A_n-O- β -CH₃ 及び DMA-CO-O-CH₃ の cyclic voltammogram を示す。A_n-O- β -DMA 及び A_n-O- β -CH₃ の還元第一波は、ほぼ可逆であるのみで、それより酸化反応は不可逆であつた。一方、A_n-O- β -DMAの酸化第一波と第二波はかなり接近しており、各自、DMA-CO-O-CH₃, A_n-O- β -CH₃ の酸化波とはほぼ同じ電位であった。A_n-O- β -DMA のアニオン及びカチオンラジカル間のEGCLはカチオンラジカルの不安定性のため測定されなかつた。Fig. 2. (A), (B) に A_n-O- β -DMA(-)/TMPD(+)間のEGCL 及び A_n-O- β -DMAのケイ光スペクトルを行った。A_n-DMAでは、EGCLとケイ光は一致し、分子内エキサイプレックスが唯一の発光種である(Fig. 2. (C))が、こりのエステル結合1:1であつて、ケイ光では、分子内エキサイプレックスケイ光の他に、励起エネルギーの局在化1:1 Antracene-likeのケイ光が観測された。又、EGCLでは、低波数側のブロードの発光がより大きく測定された。この発光強度は決定できないが、³A_n-O- β -DMAあるいは³(A_n-O- β -DMA)⁺のT-T annihilationの可能性が推定され、その際、分子内エキサイプレックスが種々生成するものと考えられる。

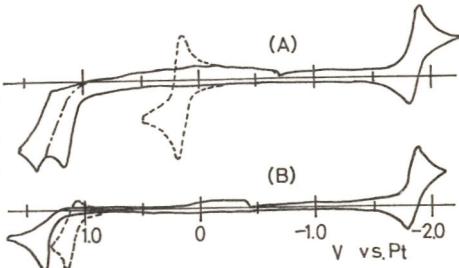


Fig. 1. Cyclic voltammogram

(A) An-O-CO-DMA (—), TMPD (---)
(B) An-O-CO-CH₃ (—), DMA-CO-O-CH₃ (---)

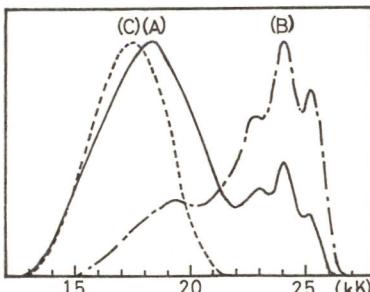


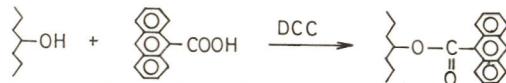
Fig. 2. (A) EGCL spectrum of An-O-CO-DMA/TMPD
(B) Fluorescence spectrum of An-O-CO-DMA
(C) EGCL spectrum of An-DMA/TMPD

化学修飾電極による電解化学発光

東北大学工学部 香門若一・川合幹夫・板谷謹悟・外島忍

1.目的、電極の表面官能基に、化学種を共有結合させた化学修飾電極は、特定の機能性を有する電極を目的として、近年注目され、 SnO_2 , TiO_2 , プラッシーカーボン等を用いて、精力的に検討されている。¹⁾我々は、電解化学発光の分野にこれを応用し、電極表面に修飾した化学種が、溶液内の電子供与体との電子移動反応によって励起されるという従来と異なる電解化学発光について検討を行なった。

2.方法 電極は、グラッシーカーボンを前処理した後、パイレックス管に包入し、ミラー状に研磨したものを使用した。²⁾修飾反応は、炭素表面の-OH基にアントラセニ-9-カルボン酸の-COOH基を、脱水縮合剤ジシクロハキシルカルボジイミド(DCC)存在下で、直接エステル結合を行なった。



溶媒(アセトニトリル), 支持電解質(TBAP), 活物質は高度に乾燥させ、高真空中($< 10^5 \text{ mmHg}$)で調整した。発光は日立EPU II型分光器で分光し、波長テレビR-456URで検出した。

3.結果 Fig 1-a)に修飾電極ヒトリ- $\text{P}-\text{TPTA}$ 間の発光スペクトルを示す。20 KKにプロードなバンドが出現したが

他に、26 KK付近にもう一つの小さなバンドが出現した。修飾していない炭素電極ヒTP-TA間に至っても、26 KK付近に同様なバンドを持つ、極めて弱い発光が観測された(Fig 1-b)。

これは、炭素表面の官能基に寄因する可能性があるが、現在、検討中である。

また、修飾電極のモデル化合物として、アントラセニ-9-カルボニ酸メチルエステルを用いたが、TP-TA間の発光スペクトルは、

20 KK付近にプロードなバンドが観測され、修飾電極の場合にはほぼ一致した。したがって、修飾電極で、20 KKに出現したプロードなスペクトルは、炭素表面に結合したアントラセニカルボニ酸に寄因しているものと考えられる。

反応機構としては、電極表面のアントラセニラジカルアニオニと、溶液内のTP-TAラジカルカチオニ間の電子移動反応による、分子間エキサイプレックスの生成と推定される。

1) M. Fujihira, A. Tamura, and T. Osa, Chem. Lett., 363 (1977)

2) S. C. Levy, and F. W. Reinhardt, J. Electrochem. Soc., 122, 200 (1975)

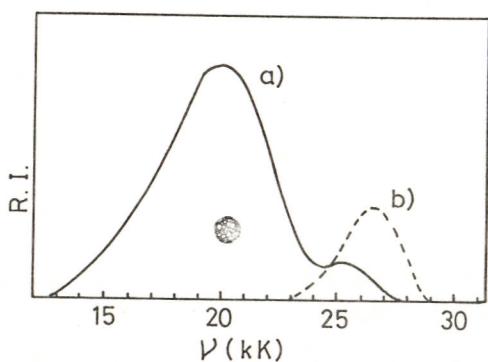


Fig.1. Emission Spectra in AN.

a) modified electrode / TPTA.

b) unmodified electrode / TPTA.

ポリビニルカルバゾール光感応性薄膜の電気化学的研究
 東北大学工学部 服部光雄 大場芳裕 高橋勝弘
 半塙和也 佐々木英夫 外島忍

1. 目的 近年膜関係の研究発展には目ざましいものがあり、光エネルギー変換プロセスへの利用も色々研究されている。中でも葉緑体抽出物を含む脂質二分子膜の光感応性は、光合成モデルと対比して特に注目に値するものである。しかしこの膜は、非常にもうく、半寿命であり、製作も困難であるため、実用的には利用しにくい。我々は光エネルギー変換系に用いる実用的な光感応性膜を作るため、より安定で作り易い高分子膜を利用することにした。高分子としては、光導電性が比較的大きく、現在その構造や性質のよく知られているポリビニルカルバゾールを用い、種々の増感剤を添加して、光感応性の改良を試みた。

2. 方法 ポリビニルカルバゾール(PVCz)はベンゼン溶液から蒸留メタノール中に再沈殿させ精製した。増感剤としては、ヨードホルム(CHI_3)、トリニトロフルオレン(TNF)、テトラシアエチレン(TCNE)などの試薬特級をそのまま用いた。PVCzと増感剤とをベンゼン中に溶かして混ぜ、この溶液をガラス容器に滴下して、室温乾燥して薄膜を得た。図1に示すようにこの薄膜をガラス製の測定セルI、IIではさみ、両室に 10^2 M KCl を入れ一方から石英ガラスを通して、高圧水銀により膜に光照射し、その両の起電力を振動容量型電圧計(KEITHLEY 610C)で測定した。電極にはSCEを用いた。

3. 結果と考察 図2に光照射による膜電位の時間変化を示す。図から明らかなように、増感剤添加の効果が見られ、特に PVCz/CHI₃系の光感応性が最も良かった。膜電位の符号は、いずれの場合も光照射側が負の電位。光照射をやめると、光起電力は0に減衰し逆起電力は見られない。この光起電力は光照射側の膜表面での電荷分離によるものと思われる。また増感剤による光起電力の増加は、可視部に光吸収を持つ電荷移動錯体の生成によるためと思われる。目下、電解質溶液に之にレドックス剤を添加した系や、これらの場合の起電力の生成機構について検討中である。

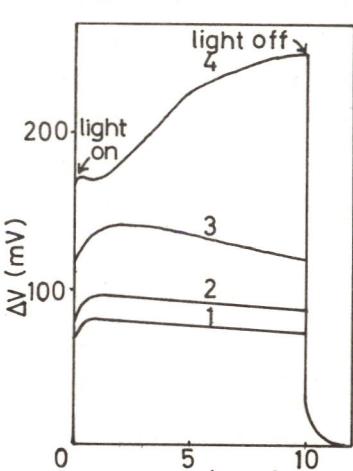
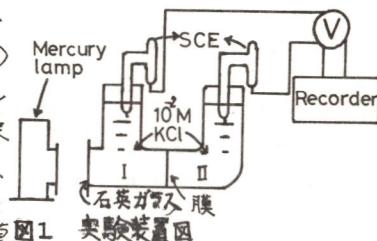


図2 種々の感光性薄膜の光照射による膜電位の時間変化

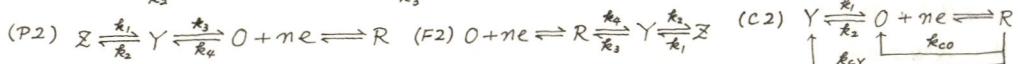
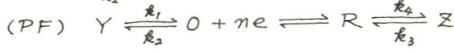
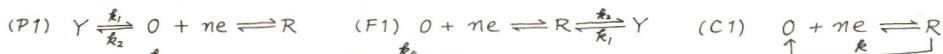
- 1) PVCz
- 2) PVCz / TCNE
- 3) PVCz / TNF
- 4) PVCz / CHI₃

回転円盤電極での交流ボルタメトリーの理論(II)

種々の化学反応を含む場合

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 德田耕一、松田博明

[1. 序] 交流ボルタメトリーにおいて回転円盤電極(RDE)を用いる利点のひとつは、静止電極の場合は異なり、直流成分の寄与が定常にならないことである。一方、RDEの回転による流体力学的拡散境界層と交流分極による拡散層とのカップリングを考慮しなければならない。单纯なレドックス電極反応についての理論式はすでに既表したが⁽¹⁾⁽²⁾、ここでは下記のような機構で表される、種々の1次の化学反応を伴うレドックス電極反応について取扱い、電流に対する理論式を求めた。



[2. 方法および結果] 各機構について、関与する化学種に対する対流拡散方程式を、適切な初期および境界条件を用いて解き、電極活性種(OとR)の電極表面での濃度を表わす式を求めた。次いでそれらを Butler の式に代入し、電位が $E(t) = E_{dc} - \Delta E \sin \omega t$ で表わされる場合について、($nF\Delta E/RT$) << 1 の条件下で電流を直流成分と交流成分とに分けた後、それぞれについての積分方程式を解いた。直流電流 I_{dc} と交流電流 $I(\omega t)$ によって、次の一般式が上記の機構に対して得られた。

$$I_{dc} = nFA k_{eo} e^{-\alpha S} (c_0^o - e^S c_R^o) / [1 + k_{eo} e^{-\alpha S} (W + Ye^S) \delta/D + \sum_{d=1}^{N_d} X_d / \sqrt{R_d D} + e^S \sum_{m=1}^{N_m} Z_m / \sqrt{R_m D}]$$

$$I(\omega t) = I_{rev} F_{dc} G_{ac} \sin(\omega t + \phi)$$

$$\text{ただし, } I_{rev} = n^2 F^2 A (c_0^o + c_R^o) \sqrt{WD} \Delta E / 4RT \coth^2(S/2), \quad F_{dc} = \alpha(1+e^{-S}) (c_0^o + c_R^o)^{-1} [c_0^o - (I_{dc}/nFA) \{ W\delta/D + \sum_{d=1}^{N_d} X_d \tanh(\delta \sqrt{R_d D}) / \sqrt{R_d D} \}] + (1-\alpha)(1+e^{-S}) (c_0^o + c_R^o)^{-1} [c_R^o + (I_{dc}/nFA) \{ Ye^S/D + \sum_{m=1}^{N_m} Z_m \tanh(\delta \sqrt{R_m D}) / \sqrt{R_m D} \}],$$

$$G_{ac} = \sqrt{2/(V^2 + S^2)}, \quad \phi = \cot^{-1}(V/S), \quad V = \sqrt{2WD} / [k_{eo} e^{-\alpha S} (1+e^{-S})] + (1+e^{-S})^{-1} [(W+Ye^S) \frac{\sinh(\sqrt{2}\pi/p) + \sin(\sqrt{2}\pi/p)}{\cosh(\sqrt{2}\pi/p) + \cos(\sqrt{2}\pi/p)} + \sum_{d=1}^{N_d} X_d \frac{\sqrt{1+g_d^2} + g_d}{1+g_d^2} \frac{\sinh \xi_{d+} + (\sqrt{1+g_d^2} - g_d) \sin \xi_{d-}}{\cosh \xi_{d+} + \cos \xi_{d-}} + e^S \sum_{m=1}^{N_m} Z_m \frac{\sqrt{1+g_m^2} + g_m}{1+g_m^2} \frac{\sinh \xi_{m+} + (\sqrt{1+g_m^2} - g_m) \sin \xi_{m-}}{\cosh \xi_{m+} + \cos \xi_{m-}}]$$

$$S = (1+e^{-S})^{-1} [(W+Ye^S) \frac{\sinh(\sqrt{2}\pi/p) - \sin(\sqrt{2}\pi/p)}{\cosh(\sqrt{2}\pi/p) + \cos(\sqrt{2}\pi/p)} + \sum_{d=1}^{N_d} X_d \frac{\sqrt{1+g_d^2} - g_d}{1+g_d^2} \frac{\sinh \xi_{d+} - (\sqrt{1+g_d^2} - g_d) \sin \xi_{d-}}{\cosh \xi_{d+} + \cos \xi_{d-}} + e^S \sum_{m=1}^{N_m} Z_m \frac{\sqrt{1+g_m^2} - g_m}{1+g_m^2} \frac{\sinh \xi_{m+} - (\sqrt{1+g_m^2} - g_m) \sin \xi_{m-}}{\cosh \xi_{m+} + \cos \xi_{m-}}], \quad g_d = k_d/w, \quad h_m = k_m/w, \quad \xi_{d\pm} = (\sqrt{2}\pi/p)(\sqrt{1+g_d^2} \pm g_d)^{1/2},$$

$$\xi_{m\pm} = (\sqrt{2}\pi/p)(\sqrt{1+g_m^2} \pm g_m)^{1/2}, \quad S = (nF/RT)(E_{dc} - E^o), \quad \delta = 1.6117D^{1/2} \nu^{1/2} \omega^{1/2} f_1 + 0.2980(D/\nu)^{1/2} + 0.12514(D/\nu)^{2/3},$$

$$\nu = \sqrt{\pi D/w} / \delta \text{ であり, 他の記号は電気化学で普通に用いられる意味をもつ。}$$

RDEの回転の $I(\omega t)$ に対する影響は、項 $F_{dc} \times G_{ac}$ を通して現われ、パラメータ ν の値が 0.35 より小さくなるには、 G_{ac} や ϕ に対する流動の効果を無視できることがわかる。
また反応機構は $\cot \phi$ の $\sqrt{\omega}$ 依存性を調べることにより、明らかにされる。

文献 1) K. Tokuda and H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 22, 157 (1979). 2) K. Tokuda and H. Matsuda, ibid, in press 3) D. E. Smith in A. J. Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry, vol. 1, Dekker, New York, 1966, p. 1.

部分的に被覆されたモデル電極における
ファラデーインピーダンス測定

東京工業大学大学院総合理工学研究科 下司辰郎, 徳田耕一, 松田博明

〔序〕 固体電極を用いて得た結果を解釈する際に、電極表面の不均一性を考慮しなければならない場合がある。それゆえ、この不均一性の効果を定量的に見積ることでできる理論的取扱いと、活性部分の大きさと分布がわかっている電極を用いての実験的検証とが、種々の電気化学測定法に関して望まれる。著者らは、活性部分が最密充填型に分布しているモデル電極を用い、クロノポテンシオメトリー、クロノアンペロメトリー¹⁾および單掃引ボルタシメトリー²⁾により、理論値と実験値との良い一致を得、電極表面上に分布している活性部分の大きさと割合とを評価する方法を示した。本報告では、同じモデル電極にファラデーインピーダンス法を適用した。

〔方法〕 試料溶液は各 5.0 mM の $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ および 1.0 M の KF を含む。作用電極に振幅 2.5 mV の正弦波電位信号を加え、それと応答電流信号とを 2 現象デジタルメモリスコープに記録し、電流振幅と位相差とを測定した。他の測定回路、電極作製法などは、前報^{1,2)}と同じである。測定は 25°C で行なった。

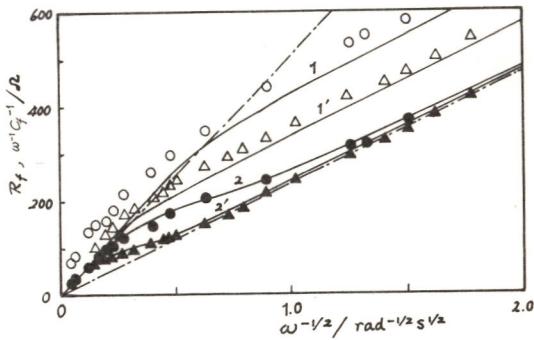
〔結果〕 理論的取扱いに用いたモデルは、前に用いたものと同じである。簡単なレドックス電極反応 ($O + ne \rightleftharpoons R$) に対するファラデーインピーダンスの抵抗成分と容量成分とは、直流電流成分が 0 となる電位において、次式で与えられることが示された:

$$R_f = \frac{RT}{n^2 F^2 g \sqrt{2\omega D_0} c_0} \left[\frac{\sqrt{2\omega D}}{(1-\theta) \ln_0 e^{-\alpha S_0} + (1+e^{S_0}) + \frac{\theta}{1-\theta} \left\{ \frac{\sqrt{1+(l_0/\omega)^2 + l_0/\omega}}{1+(l_0/\omega)^2} + e^{S_0} \sqrt{\frac{1+(l_R/\omega)^2 + l_R/\omega}{1+(l_R/\omega)^2}} \right\}} \right]$$

$$\frac{1}{\omega C_f} = \frac{RT}{n^2 F^2 g \sqrt{2\omega D_0} c_0} \left[(1+e^{S_0}) + \frac{\theta}{1-\theta} \left\{ \frac{\sqrt{1+(l_0/\omega)^2 - l_0/\omega}}{1+(l_0/\omega)^2} + e^{S_0} \sqrt{\frac{1+(l_R/\omega)^2 - l_R/\omega}{1+(l_R/\omega)^2}} \right\} \right]$$

ここで $e^{S_0} = (c_0/c_R)(D_0/D_R)^{1/2}$, $D = D_0^{1-\alpha} D_R^\alpha$, $l_i = 2D_i/[b^2 \theta(1-\theta) \ln(1+0.27/\sqrt{1-\theta})]$, g は全電極面積, θ は不活性な部分の割合(被覆率), b は単位セルの半径であり、他の記号は通常の意味をもつ。これらの方程式は、先行および後続化学反応を伴った電荷移動反応に対するものと同じ形をもつ。

右図に $R_f(1, 1')$ と $\omega C_f(2, 2')$ の $1/\sqrt{\omega}$ に対する依存性の例を示す。実線は $\ln_0 = \infty$ とした場合の理論値であり、記号は実測値を示す。 $\theta = 0.526$ で、 $b = 63.0 \mu\text{m}$ (1, 2) および $31.5 \mu\text{m}$ (1', 2') である。高周波数での真の電極面積に対応した傾きをもつ直線から、低周波数での見掛けの面積に対応した傾きをもつ直線へ、徐々に遷移していくのがわかる。



1) 下司, 徳田, 松田, 第22回ポーラログラフーおよび電気化学討論会要旨集, p. 86 (1976). T. Gushii, K. Takuda, H. Matsuda
J. Electroanal. Chem., 印刷中, 2) 第23回ポーラログラフーおよび電気分析化学討論会要旨集, p. 8 (1977)

塊状マンガン酸化物陽極の電気化学的挙動に及ぼす熱処理の効果

大阪大学工学部 森田昌行, 岩倉千秋, 田村英雄

目的 演者らはこれまでに、チタンあるいは白金基質上に硝酸マンガン水溶液の熱分解によって作成したマンガン酸化物薄膜が、水溶液系の電解に対して優れた陽極特性を示すことを報告した^{1,2)}。本研究では、これらマンガン酸化物陽極の電気化学的特性をより明らかにするために、塊状のマンガン酸化物を作成し、種々の条件下で熱処理した電極の陽分極時の挙動について比較検討した。

方法 塊状マンガン酸化物の合成は Wiley らの方法³⁾に依った。内径 10mm の試験管内で硝酸マンガン 5ml を数回に分けて 170±10°C で熱分解し、約 3g の塊状酸化物を得た。得られた酸化物を 170~500°C の温度で熱処理したのち、エメリーペーパーで研磨することにより、平滑面を出し試験極とした。試験極の酸化物組成は X 線回折および化学分析により決定した。分極測定は 40 時間以上の予備電解で精製した硫酸、水酸化カリウムおよび塩化ナトリウムなどの水溶液中で、電流規制下あるいは電位規制下で行った。

結果 マンガン酸化物の陽分極特性は、480°C 以上の温度で熱処理することにより著しく変化することが認められた。この分極特性の変化は、マンガン酸化物が熱処理によって $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が主成分の酸化物から $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を含む混合酸化物に変化することに対応している。図 1 に熱処理していない電極(A)と 480°C で 20 時間熱処理した電極(B)の 0.5M 硫酸水溶液中のサイクリックボルタモグラムを示す。1.5V 付近のピークは酸化物に含まれる MnOOH 種の H^+ 抽散によるものである。電流規制下での電位 - 時間曲線の解析から、それと水の電極での H^+ 種濃度が比較され、また固相内での拡散定数が見積もられた。図 2 には酸素発生電位領域における電位規制下での分極特性を示す。(C) は 500°C で 20 時間熱処理した電極である。図から明らかなように、480°C の熱処理により、酸素発生反応に対する活性は増大するが、熱処理温度が 500°C を越えると電流値は著しく減少する。これは、酸化物のほとんどが $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ に変化し、電極の抵抗値が増大したためである。(B) 電極の組成は $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の混合物であり、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 種が陽極酸素発生に対する活性増大に寄与しているものと思われる。

また塩化ナトリウム水溶液中の分極特性などについても検討を加えた結果、塊状マンガン酸化物電極は、先に報告した DSA 型マンガン酸化物薄膜電極とは異なる挙動をとることが明らかとなった。

<文献>

- 1) 森田, 岩倉, 田村, 第 43 回電気大会 要旨集 A 2/3 (1976).
- 2) 森田, 岩倉, 田村, 第 36 回日本化学会春季年会 要旨集 1K42 (1977).
- 3) Wiley et al., J. Electrochem. Soc., 111, 658 (1964).

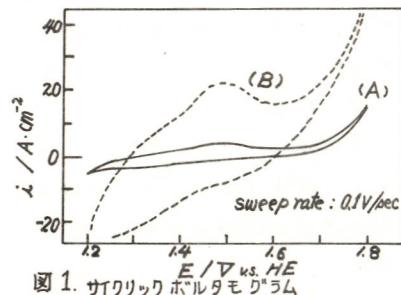


図 1. サイクリックボルタモグラム

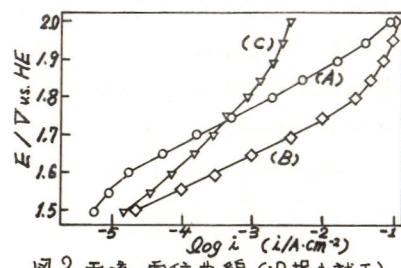


図 2. 電流-電位曲線 (IR 損未補正)

炭素表面種の電気化学的挙動

東北大学 工学部

外島 忍, 田辺 博義

〔緒言〕炭素表面には種々の官能基が存在し、巨大な有機高分子錯合体と見なし得る。そこに存在する表面種の種類並びに特性を把握することはその炭素材料の示す電気化学的挙動に対する知見を得る上で意義がある。本研究では孔の少ないカーボンブラックに種々の処理を施してそこに形成される表面種の挙動について各種水溶液中で検討を行なった。

〔実験〕カーボンブラック(シスター・ホン:東海カーボン(株))は十分に酸洗い、水洗いを行なった。この一部を用い水素化ホウ素ナトリウムの還元による白金粒子の担持を行なった。未担持及び担持試料にリン酸酸化処理(50°C電解酸化/△vs.SCE及び化学酸化)を施し試料に供した。試験極は前記の各粉体をフッソ系ポリマーを塗布した金板上に吹きつけ真空中300°Cで5分間加熱して作成した。測定は三電極式セルを用い、0.1N硫酸、Britton-Robinson buffer(24°C, pH 7.1)及び6N KOH 溶液中で電位掃引法により電流-電位曲線を測定した。又各試料表面の状態分析にXPS測定を行ない、他に白金粒子径の顕微鏡観察、酸素ガスの吸着特性を測定した。

〔結果及考察〕白金未担持電極：処理及び実験条件にその分極挙動は依存する。観測される電極特性を発現する電気化学的活性サイトは電気化学的検討に加えて、XPSスペクトルの検討によりCOサイト及び可動吸着形態を持つ酸素分子の存在が確認されたことを考慮すれば、キノン-ハイドロキノン系及び酸素分子O₂-スル-オキサイドイオンO₂⁻系であることがわかった。これらの種はその近傍の塩基性度に依存するが、安定で容易に離脱しない。0.1N硫酸及び6N KOH中ではいずれもキノン系及びO₂-O₂⁻系のピーク電流が現われるのみであるが、B.R. buffer溶液中ではO₂⁻の酸化ピークを除き他は全て観測された。(Fig. 1)

白金担持電極：白金自身が示す分極挙動は現われなかた。電気化学的活性サイトを形成するキノン種及び吸着酸素種は白金微粒子(平均粒径は0.3wt% Pt: 30Å, 3wt% Pt: 60Å)の担持によりその挙動を変化させる。未担持電極上で観測されたスル-オキサイドイオンの酸化電流が観測されず(Fig. 1)、白金粒子近傍の電子状態が表面活性種に影響を与えていることがうかがわれる。実際、XPSスペクトルは未担持試料と同じ表面種の存在を示すと同時に、白金粒子から担体である炭素上への電子の流入を示唆するものである。(Fig. 2, II)こゝに加え、担持白金の表面積及び所定量担持電極の示す還元電気量を考慮すると、白金粒子の全表面は電極特性に寄与しておらず、炭素表面活性サイトの極く近傍がその役割りを果しているにすぎないことがわかる。

以上のように、炭素表面活性サイト近傍に形成される電子状態(あるいは塩基性度)がその電極特性に重要な働きをしていくことと言えよう。

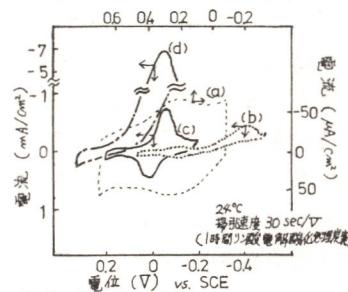


Fig. 1. 電流-電位曲線
 (I) 0.1N 硫酸中, 白金未担持電極
 (II) Britton-Robinson buffer(pH 7.1), 白金未担持
 (III) 6N KOH 中 白金未担持
 (IV) 6N KOH 中 白金担持

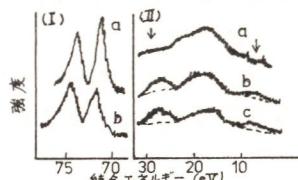


Fig. 2. XPSスペクトル
 (I) 白金未担持
 (II) 白金粒子担持
 a: 小酸素吸着, b: 小酸素脱離/hr, C: 白金担持炭素
 a: 小酸素吸着, b: 小酸素脱離/hr, C: 白金担持炭素

硫酸酸性溶液中におけるグラファイト電極のアノード，インピーダンス挙動

鈴鹿工業高等専門学校

。国枝義彦

名古屋大学工学部

沖 猛雄

目的 アノード電極材としてグラファイト電極の使用は非常に多く、この電極についての研究も古くから行なわれている。グラファイト電極は製造工程の種々の条件によりその性質は異なり特に多孔性であるためその挙動は複雑である。この電極はアノード電解により電解質溶液と関連したいろいろな表面酸化物種を形成し、その溶解および電極からの離脱は電極生成物に不純物として混入したり、電解質を汚染する消耗型の電極である。従ってグラファイト電極をアノード材として使用するに当つては、その表面の酸化反応機構について知ることが必要となる。本研究においては、 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液および 5MNaCl 溶液中における微小な交流電圧を用いた界面インピーダンス測定を行ない、その結果を複素インピーダンス、複素アドミッタンスおよびこれらの回転拡大による複素容量インピーダンス、複素容量アドミッタンスなどの複素平面上へのプロット軌跡図を用いて、グラファイト電極のアノード反応機構について検討した。

方法 界面インピーダンス測定は浮遊容量消去のためのワーグナー接地回路を有したウェン型ブリッジ回路を組み立て、交流周波数 $40\sim0.1\text{KHz}$ の範囲で測定を行なった。この時の印加交流電圧は平衡時に試料辺が 5mV_{p-p} となるように設定した。低電流領域においては定電位法、又、高電流領域では定電流法により、電流および電位が安定した後測定した。グラファイト電極は 1000 番のエメリー紙により研摩し、表面積は 1cm^2 とした。対極は 120cm^2 のPt板電極を用いた。測定結果からの溶液および電極抵抗は $R_s\sim 1/\omega C_s$ 複素平面プロットからの $\omega\rightarrow\infty$ への外挿値を用い、この値を R_s から減算した値により、各種複素平面プロットを行なった。

結果 グラファイト電極表面上におけるアノード生成酸化物は、 $0.4\sim0.5\text{V}$ においてハイドロキノングループの生成、 0.8V 附近でのキノングループの生成、そして、 1.2V より高電位領域での CO_2 生成が電位掃引による電流-電位曲線から知られているが、 $R_s\sim 1/\omega C_s$ プロットからの $\omega\rightarrow\infty$ への外挿値は、これらの電位近傍ごとに変化が認められ、 5MNaCl と $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液ともに同傾向を示した。いずれの溶液においてもグラファイト電極表面上に上述の酸化生成物を形成していることが認められる。 5MNaCl 溶液においては高周波領域において顕著な 45° の直線関係を有した拡散のインピーダンスが現われた。又、グラファイト電極は電極電位が貴にならほど上述の酸化物溶解などにより消耗が大きくなり、それにともなう表面積の増大によりインピーダンスは小さくなり、 1.2V 以上においてこの傾向は、これらの溶液とともに明らかとなつた。又、 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液においては $\omega R_s\sim 1/C_s$ に低周波領域において、 $1/\omega R_p\sim C_p$ に高周波領域において 45° の直線関係が認められた。

タンクステンブロنزの電極挙動 (8)

慶應義塾大学工学部

齋藤 誠・家氏 信康・岸 富也・永井 隆

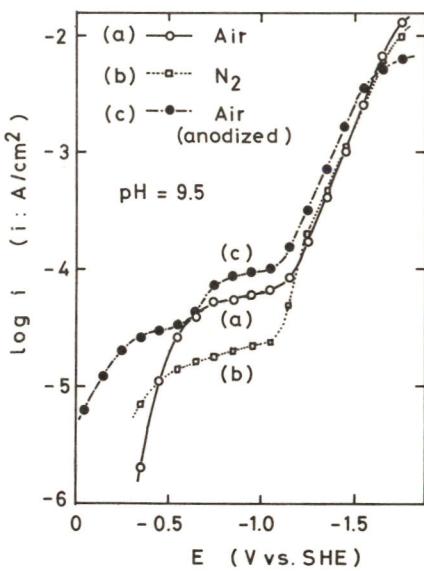
目的 金属電導性ナトリウムタンクステンブロنز(Na_xWO_3)のカソード挙動についてこれまで酸性溶液中での反応についていくつかの知見を得てきたが¹⁾、本研究ではさらにアルカリ性水溶液中でのカソード反応機構を究明し、酸性水溶液中の結果と比較・検討した。

方法 Na_2WO_4 と WO_3 の混合溶融塩を電解還元する方法で、Na含有率 $x = 0.80$ 、立方晶系の単結晶を合成した。電極にはその(100)面を使用し、被測定溶液はpH 8~12のBritton-Robinson緩衝溶液を用いた。測定はボテンショスタットを用いた通常の定電位分極法により、大気開放下および窒素雰囲気下、25°Cでおこなった。

結果 アルカリ性水溶液中における Na_xWO_3 電極の定電位定常法によるカソード分極曲線の典型例を図に示した。(a)は大気開放下でのカソード分極曲線で、電流は急激に立ち上がり、その後平坦になるが、さらに卑な電位では水素発生反応が起り、電流は再び急激に増大した。(b)は窒素雰囲気下でのカソード分極曲線で、電流は(a)とはほぼ同じ電位から立ち上がり、電流平坦部分での電流は減少している。その後の水素発生は(a)と同様であった。この平坦部分での電流値の差は溶存酸素の還元に相当すると考えられる。また(b)においても見られた電流平坦部分の反応は、その電流値に対するpHの影響などから、電極表面における水素タンクステンブロンズの生成反応と推論された。したがって(a)では、溶存酸素の還元反応と水素タンクステンブロンズの生成反応が、ほぼ同じ電位で始まるものと推定された。

一方(c)は、電極をあらかじめアーディ分極し、表面に Na_x 溶出し表面層を形成させた電極についての大気開放下におけるカソード分極曲線である。初期の立ち上がり部分が2段の反応となった。第1段目の反応は水素タンクステンブロンズの生成反応であり、立ち上がり電位が(a)より貴なことから Na_x 溶出表面層はこの反応に対する活性が高くなっていると考えられた。第2段目は溶存酸素還元反応によるものであり、3段目の水素発生反応と同様これら2つの反応に対する表面層の影響は著しくなかった。以上のように酸性水溶液中に比べアルカリ性水溶液中ではこれら3つの反応の開始電位が異なることを明らかにした。

1) 四阿秀雄・齋藤 誠・岸 富也・永井 隆,
電化, 43, 51 (1975).



白金上における比表面、ad-atomのインピードアンス法による研究

山梨太工 平沢今吉、古屋長一、本尾哲

白金上の比表面 ad-atom における酸素吸着が白金電極の二重層領域で起こることをすこしに明らかにした。本研究では、白金上の比表面 ad-atom により吸着酸素の可逆性と電位、および比表面析出率 D_{A_s} の関係を明らかにした。

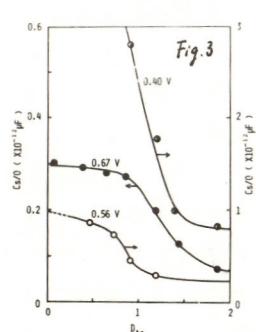
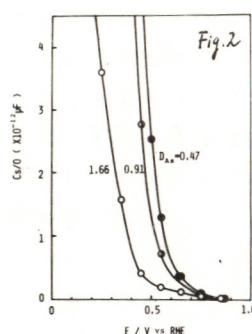
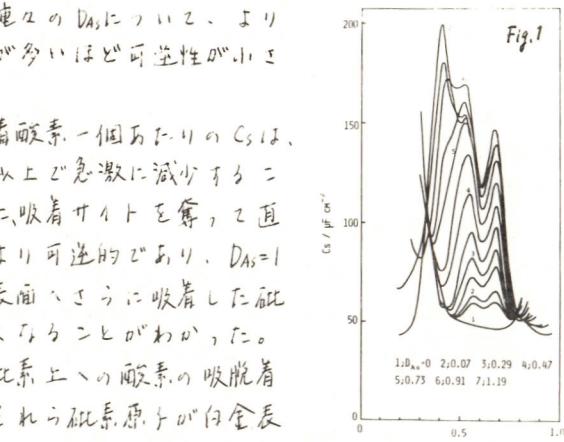
実験方法：微量の三酸化比表面 ($1 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$) を含む 1N 硫酸中、 0.05 V (vs. RHE) で白金上に比表面を電析させた。種々の比表面析出率 D_{A_s} をもつ白金電極について、インピードアンス法により電気二重層領域における微分容量 C_s を測定した。また、パルス法により D_{A_s} 、比表面により吸着酸素数 N_{O_s} を求めた。 C_s の測定に用いた交流は、 5 mVpp 、 200 Hz である。

結果：種々の D_{A_s} における C_s の $0.1 \sim 0.8 \text{ F}$ までの電位変化を測定した結果を Fig. 1 に示す。これら測定中に比表面の吸着量の変化は認められなかった。この C_s の二重層領域における増加は、すこしパルス法で明らかにした白金上に吸着した比表面への酸素の吸脱着によりもたらされる。これは、比表面吸着量の増加とともに増加し、 $D_{A_s}=1$ 以上では逆に減少した。これらの曲線に対応する比表面への酸素の吸着量を測定し、吸着酸素一個あたりの C_s を算出することによると、吸着状態に対する酸素の吸脱着の可逆性を調べた。

電位に対する依存性を Fig. 2 に示す。種々の D_{A_s} について、より電位が貴なほど、すなわち吸着酸素量が多いほど可逆性が小さくなることがわかった。

D_{A_s} に対する可逆性を Fig. 3 に示す。吸着酸素一個あたりの C_s は、 D_{A_s} が 0.8 まではあまり変化なく、 D_{A_s} が 1 以上で急激に減少するところであった。このことから、白金上に吸着サイトを奪って直接吸着した比表面への酸素の吸着は、より可逆的であり、 $D_{A_s}=1$ 以上、すなわち、比表面の吸着していいる表面へさうに吸着した比表面への酸素は可逆的に吸脱着しなくなることがわかった。

以上のことより、白金上に吸着した比表面への酸素の吸脱着は、比表面に析出した比表面と異なり、それら比表面原子が白金表面に強く吸着していいるので、酸素原子との吸着力が弱くなり、可逆的に吸脱着がきらようにならと考えられる。



白金上におけるビスマス ad-atom のインピーダンス法による研究

山梨大工 平沢今吉, 古屋長一, 本尾哲

白金上のビスマス ad-atom により微量の酸素吸着は、すでにパルス法により示唆したが¹⁾、更に、インピーダンス法により白金上のビスマス ad-atom による酸素吸着を確認するためには本研究を行った。また、酸素吸着の始まる電位と、一酸化炭素の酸化反応、蟻酸の酸化反応の始まる電位との関係を調べた。

実験方法：微量の三酸化ビスマス ($1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) を含む 1N 硫酸中、0.05V (vs. RHE) で白金上にビスマスを析出させた。種々のビスマス析出率をもつ白金電極について、0.05V から、ビスマス ad-atom の溶解の起きたあたり 0.75V までの電圧領域で、微分容量の測定を行った。

結果：Fig. 1 に示すように、0.65V 附近にピークが現われた。このピークは、析出率の増加とともに増大した。そこで、0.65V 附近にみられる微分容量の増大は河によるものと調べた。Fig. 2 に、析出電位とビスマス析出率の関係、および電位と微分容量の関係を示す。ビスマス析出率の電位に対する変化量は、貴な電位ほど多くなるが、微分容量は、河にみられるように、その変化量の小さい 0.65V 附近で最大となる。このことから、0.65V 附近の微分容量の増大は、ビスマスの吸脱着によるものではなく、ビスマス ad-atom 上の吸着酸素によるものと推測された。白金上の銀 ad-atom、金 ad-atom につきは、パルス法により酸素の吸着が起らなかったことをすでに明らかにした。そこで、これら 3 種の白金電極の微分容量の測定を行った結果、白金上のビスマス ad-atom のような微分容量の増大はみられないことがわかった。前述の二つの実験事実から 0.65V 附近にピークをもつ微分容量曲線は、ビスマス ad-atom 上の酸素吸着に起因するものであることがわかった。さらに、微分容量曲線の立ち上りは 0.4V であるので、ビスマス ad-atom による酸素吸着は、0.4V 附近から始まるものと思われる。

一方において、Bi-Pt(subs) 電極による一酸化炭素の酸化電流の立ち上り電位は 0.6V である。これは、前記のビスマス ad-atom の酸素吸着の開始電位より 0.2V 貴、微分容量曲線のピーク電位より 0.05V 貴である。このことは、ビスマス ad-atom により吸着される酸素が、一酸化炭素酸化の過電圧減少の原因であることを示唆するものである。また、ビスマス ad-atom による酸素吸着の開始電位は、Bi-Pt(subs) 電極による蟻酸酸化電流の立ち上り電位よりも 0.4V 貴な電位である。したがって、ビスマス ad-atom による酸素吸着は、同電極の蟻酸酸化の促進に対しては、直接関係はないことを示唆するものと思われる。

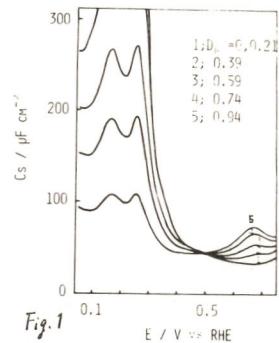


Fig. 1

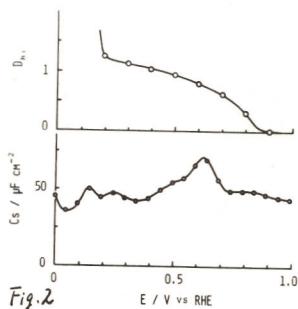


Fig. 2

金電極上におけるセレン ad-atom の電気化学的挙動

山梨大学工学部 古屋長一, 本尾 哲

[目的] 金電極上における水素発生は atom-ion 機構によって起こる。したがって、もし水素を吸着しない ad-atom をその表面に分散析出させると ad-atom による水素発生の速度は金のサイトの減少とともに、金のサイト数に直線的に減少する筈である。この予測を実証するために本実験を行った。

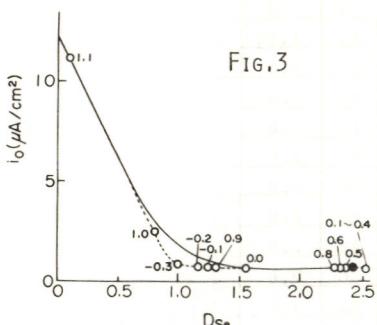
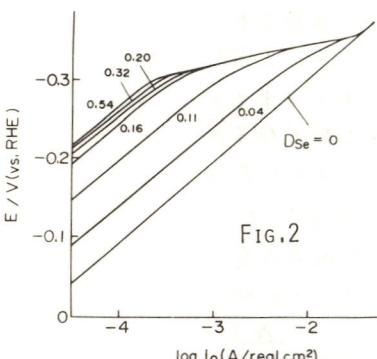
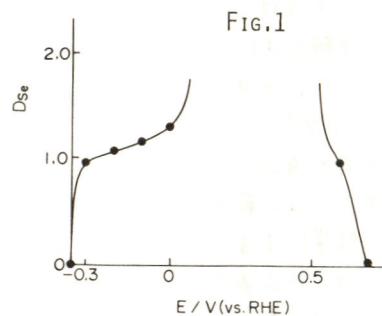
(方法) ad-atom 種としてはセレンを用いた。Se ad-atom は $1 \times 10^6 \text{ mol/l}$ Se_2O_3 , H_2SO_4 1 mol l^{-1} の溶液から電析させ、同溶液中で水素発生の分極曲線を測定した。測定装置は既報の RE008 を用いた。セレンの被覆率はパルス法によって、その溶出電量から求めた。

(結果) 金上におけるセレンの飽和吸着量と電位の関係を Fig. 1 に示す。卑な電位においては、水素化物の生成により -0.3 で完全に脱離する。

Se ad-atom をもつ金電極の 0.5 mol l^{-1} の H_2SO_4 中における分極曲線を Fig. 2 に示す。分極曲線は前述の水素化物生成による Se ad-atom の脱離により、 -0.3 より卑な電位において屈曲し、何れの曲線も金電極上の分極曲線に合流する。

Fig. 3 に前記分極曲線より求めた i_{io} をセレンの析出量に対してプロットした。 i_{io} は析出量に対してはじめ直線的に減少し、やがてゆるやかに減少する。白丸で示したもののは Se を多量析出せしめた電極をパラメーターで示した電位に保った後測定した結果である。それらの各点は点線上にあり、 i_{io} はより大きな析出量まで直線的に減少する。第二層原子が第一層に再配列し、析出量に対する金のサイト数の減少が大きくなるためである。点線の延長が横軸と交る点を金の空サイトが 0 になった点と考え、それから求めた析出率で示した。

水素発生速度は予測のとおり金サイト数に比例するこことを確認した。



ロジウム表面における各種 ad-atom の占有サイト数

山梨大学工学部 古屋長一，本尾哲

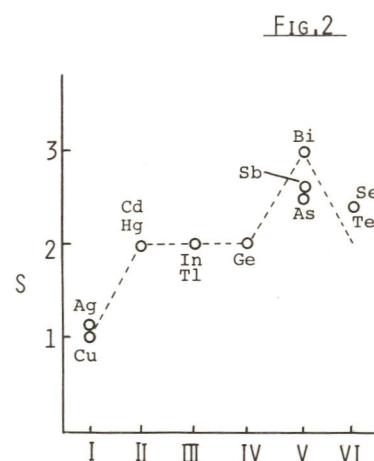
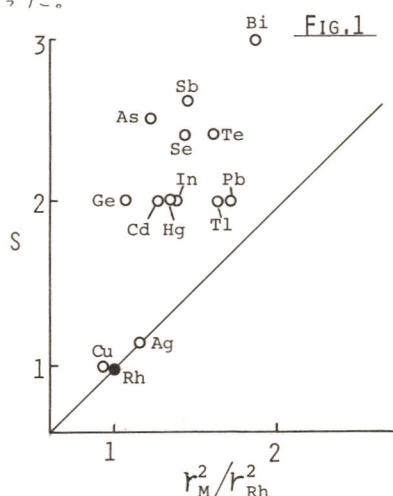
電極上に ad-atom が吸着する場合の占有サイト数 (S) は、白金およびイリジウム上では I 族 (Cu, Ag) は $S = 1$, II 族 (Cd, Hg) は $S = 2$, IV 族 (Ge, Sn, Pb) は $S = 2$, V 族 (As, Sb, Bi) は $S = 3$, VI 族 (Se, Te) は $S = 2.5$ と 周期律に従うことを見た。ここではロジウム電極上への ad-atom の占有サイト数について検討した。

[実験方法] $1N$ 硫酸中に ad-atom となるイオンを 10^{-6} mol/l となるように加え、電解液とした。その電解液中で ad-atom を吸着させた後、 10 mV からアノードスイープを行い (13.6 V/s), 水素波の減少量より ad-atom に占有されたロジウムサイト数 N_{M-H}^{Rh} , ad-atom の溶出波より吸着 ad-atom 数 N_M^{Rh} を求めた。ad-atom の占有サイト数 S は 2 度目の吸着が起らぬ範囲で次式より求めた。 $S = N_{M-H}^{Rh} / N_M^{Rh}$

[結果] まず、ロジウム電極表面原子に水素が 1 : 1 で吸着する電位を検定した。Cu 原子はロジウム表面原子に 1 : 1 で吸着する ($S = 1$) と考えられるので、吸着水素数と Cu ad-atom 数が同一となる電位を求めた。その結果、 10 mV であることが分かった。それぞれの ad-atom について S を求めると表 1 のようになつた。ad-atom の原子半径 r_M^2 とロジウムの原子半径 r_{Rh}^2 との比 r_M^2 / r_{Rh}^2 と S をプロットすると Fig. 1 となる。ad-atom の大きさによって占有サイト数が決まるとして、すべての ad-atom は図中の実線上にプロットされるはずである。しかしながら結果は実線から著しくはずれており、ad-atom の占有サイト数と原子の大きさの間には特別の相関がないことが分かった。周期律に従いつつプロットしたもののが Fig. 2 である。I 族は $S = 1$, II 族は $S = 2$, III 族は 2, IV 族は 2, V 族は 3, VI 族は 2, と周期律に従って変化することが分かった。したがってロジウム上の ad-atom の占有サイト数は白金、イリジウムの場合と同様 ad-atom の価電子状態に依存していることが明らかとなつた。

表 1

	S	r_M^2 / r_{Rh}^2
Cu	1.0	0.91
Ag	1.15	1.15
Cd	2.0	1.29
Hg	2.0	1.34
In	2.0	1.37
Tl	2.0	1.63
Ge	2.0	1.08
Pb	2.0	1.71
As	2.5	1.22
Sb	2.6	1.44
Bi	3.0	1.84
Se	2.4	1.43
Te	2.4	1.61



白金電極上におけるエチレン還元に対する ad-atom の効果

山梨大学工学部 古屋長一, 本尾哲

[目的] 白金電極におけるエチレンの電解還元に対する銅, セレン, ad-atom の効果について検討した。

[実験方法] 電解液は 1 N 硫酸を使い, 参照電極は水素電極 (R.H.E.) とした。ad-atom となるイオンを含む No.1 のセル中で白金電極に ad-atom を電析させ, エチレンをバブルした No.2 のセル中に移動し, エチレン飽和状態での水素波とエチレン還元反応の活性を測定, さらに Ar 飽和の No.3 のセル中で ad-atom の被覆率を測定した。セル間の移動時に ad-atom の溶出がないように水素気流で電極を保護した。エチレンの還元反応の活性の比較はエチレンの拡散律速とならない 100 mV の電流値を基にした。エチレン, 水素, ad-atom の被覆率は 100 mV から 400 mV の三角波スイープ (13.6 V/s) による水素波の変化より求めた。[結果] エチレンの還元活性と Cu, Se, ad-atom の被覆率の関係を Fig. 1 に示す。Cu ad-atom の少量の吸着によって活性は著しく増加する。さらに Cu ad-atom を吸着させると $\theta_{\text{Cu}} = 0.6$ まで急激に活性は低下している。一方, Se ad-atom の効果は単調に活性低下をきたすのみである。エチレン, 水素, ad-atom の被覆率の関係を求めるところ Fig. 2 となる。Cu ad-atom の効果はエチレンの被覆率を ad-atom の被覆率以上に低下させ, 水素被覆率を増加させる。しかし, Se ad-atom の効果は単に Se の被覆率の分だけ, エチレン, 水素の被覆率を低下させるのみであることが分かった。Fig. 2 から水素の被覆率とエチレンの被覆率の積をとると, Cu, Se の場合とともに活性値の変化と同じ傾向を示した。エチレンの還元反応の活性は表面での吸着エチレン数と吸着水素原子数の積に依存していることが分かった。これらの効果は前回報告した Ag と As の場合と同様である。Cu と Ag は $\delta = 1$, As と Se は $\delta = 2.5$, エチレンは $\delta = 2.6^{(1)}$ であることから, これらの ad-atom による効果は次のように考えられる。As, Se ad-atom の吸着した電極には ad-atom の占有サイトと同じ占有サイト数を持つエチレンはあきサイトを作らず吸着する。しかし, δ の小さな Cu, Ag ad-atom の吸着した電極には占有サイト数の違ひからあきサイトが生じ, そこに水素原子が吸着するためと考えられる。

文献(1), 喜多ら, 融媒, 15(1), 36(1973)

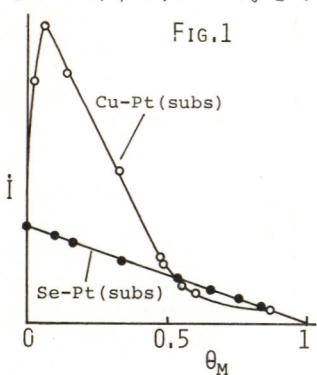


FIG.1

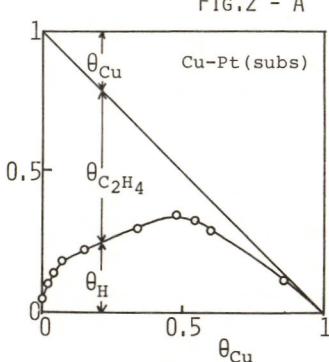


FIG.2 - A

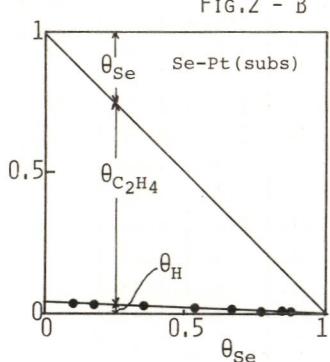


FIG.2 - B

電子移動反応の DKL 速度理論における吸着中間体の双極子の役割

北海道大学触媒研究所

松田秋人

目的 電極反応の速度は一義的に電極電位に依存するよう考へられてゐるが、電極電位は一般には物理的に異なる二つの成分、二重層にかかる電位と表面電位とかかわり、電極反応の促進に対するそれらの成分の役割は反応系によつて異なつてゐる。

Dogonadze, Kuznetsov, Levich は、水素電極反応の放電段階 $H_3O^+ + e^- \rightarrow H(a) + H_2O$ に対する量子力学的速度理論 (DKL 理論) を提出した。本研究の目的は、この理論において $H(a)$ の双極子に与づく電位成分は反応速度に如何なる影響を有するかを明らかにし、本理論評価の一つの目途とするところである。

方法 DKL 理論における速度式は次のように与えられる：

$$\vec{i} = \kappa_{00} A(\epsilon^*) \exp [-(E_s + \Delta J_0)^2 / 4 E_s kT], \quad (1)$$

ここで、 κ_{00} は Transmission coefficient, ϵ^* は反応に主要な寄与をする金属電子のエネルギー準位で、無限遠を標準とした値を用いる。 E_s は溶媒の Reorganization energy, ΔJ_0 は溶媒分子のポテンシャル曲線の、初期状態と終期状態における極小値の差である。反応速度に対する $H(a)$ の吸着の影響は、 ΔJ_0 に対するそれと明らかにすればよい。

結果 $H(a)$ のポテンシャルの極小値を ϵ_f , 水和したプロトンのポテンシャルの極小値を ϵ_{02} とすれば、 ΔJ_0 は次のように表される：

$$\Delta J_0 = \epsilon_f - \epsilon^* - \epsilon_{02}, \quad (2)$$

ここで ϵ_{02} は H^+ の水和の静電項と結合エネルギー項とかかわる。 ϵ_f は $H(a)$ の吸着率の関数であり、水素吸着による変化を $\delta \epsilon_f$ とする。

一方、 $H(a)$ の双極子は、吸着による仕事函数の変化分に相当する電位差 δw を電極表面に生ずる故、金属電子のエネルギー準位 ϵ^* は、水素原子の吸着により $-\delta w$ だけ変化する。すなわち、水素原子の吸着は、初期及終期の両状態のポテンシャル曲線上影響を有つてゐるがわかる。したがつて、水素吸着による ΔJ_0 の変化は次のようになる：

$$\delta(\Delta J_0) = \delta \epsilon_f - \delta \epsilon^* = \delta \epsilon_f + \delta w, \quad (3)$$

一方、Frumkin の電位形成理論によれば $\delta w = -\delta \mu_H$ が成立する。 $H(a)$ の振動数は $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ で、 $kT/\delta w$ に比べて大きいこと、及 $H(a)$ の吸着面への分配のエントロピー項は無視できることがから、よい近似で $\delta \mu_H = \delta \epsilon_f$ とおくことができる。したがつて (3) 式から $\delta(\Delta J_0) = 0$ が得られる。

すなわち、吸着水素原子は、その双極子により表面電位に変化を与えるが、相等しい量だけ吸着エネルギーが変ることにより、プロトン放電の速度に影響を与えることが結論される。このことは、プロトン放電の速度は電気二重層にかかる電位のみの影響をうけたとリラ実験結果と一致し、DKL 理論の一つの積極面を表している。

電子移動反応の活性化エネルギーに対する吸着中間体双極子の
Compensation effect

北海道大学触媒研究所 能登谷玲子 松田秋八

目的、水素電極反応の電子移動段階の活性化エネルギーが反応中間体の吸着によって、どのような影響を受けたか、を明らかにするのが本研究の目的である。

方法、水酸化ナトリウム水溶液中のニッケル・水素電極に対して、Galvano-static transient 法を適用し、電子移動反応の速度を決め、その温度変化から、活性化エネルギーを決めた。さらに全反応の活性化エネルギーを求めて、両者を比較した。

結果、1、電子移動反応の活性化エネルギーは、平衡電位から -100 mV の電位領域まで、ほど零である。2、全反応の活性化エネルギーは、平衡電位において 6 Kcal であった。3、電気二重層容量 C_D の値は温度に依存し、 1°C における C_D の値は、 21°C の時の値より 20% 減少して \dots 。

討論、Horiuti-Polanyi 則により、活性化エネルギー ΔE と反応熱 ΔQ の間に次の関係が示される： $\Delta E = \alpha \Delta Q$ —— (1) . ここに α は定数 ($0 < \alpha < 1$) 。

(2)⁽²⁾ Temkin と Frumkin は、電子移動反応の反応熱が、過電圧 η と中間体の吸着熱 η_s によつて示されたことを、理論的に明らかにし ($\Delta Q = -F\eta + 48$ —— (2)) 、吸着中間体が存在しない系である $S_2O_8^{2-}$ イオンの電解還元について、電位-電流曲線が数種類の金属の電極において一致することにより、(2) 式を実証して \dots ⁽³⁾ 。

我々の従来の研究により、アルカリ溶液中の低過電圧金属の水素電極反応では、広い電位領域で、 $\eta = \Delta W$ が成立つことがわかつて \dots (ここに W は電極表面の仕事関数) ⁽⁴⁾ 。この場合、仕事関数の変化は、吸着中間体の双極子によつて引き起される。この仕事関数変化はよひ近似で中間体の吸着熱の変化に等しいから、(2) 式より、 $\Delta Q = 0$ となり、(1) 式より、電子移動反応の活性化エネルギーは、過電圧によらず変化しないことが推論される。結果 1 は、これを証明して \dots 。

文献 (1) J. Horiuti, M. Polanyi, Acta physicochim. USSR, 2, 505 (1935)

(2) M. I. Temkin, A. N. Frumkin Zh. Fiz. Khim., 29, 1459 (1955)

(3) A. N. Frumkin, N. V. Fedorovich, S. I. Kulakovskaya, M. D. Levi, Elektrokhimiya, 10, 130 (1974)

(4) R. Notoya, A. Matsuda, J. Res. Inst. Catalysis, 14, no 2, 198 (1966)

図 1. 1°C における

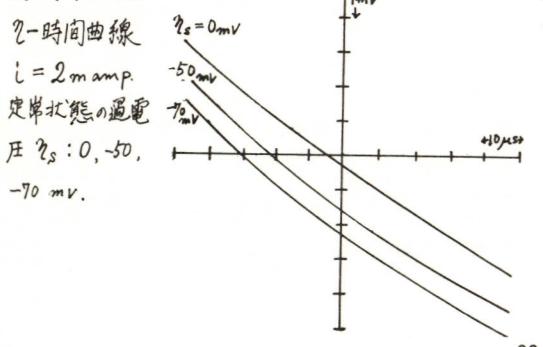
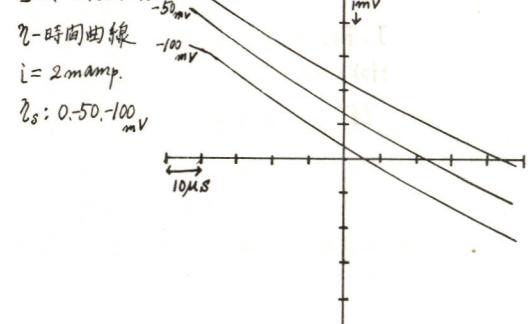


図 2. 21°C における



アルカリ溶液中のニッケル-水素電極反応の中間体について
北海道大学触媒研究所 大森唯義 松田秋八

1 目的 NaOH 水溶液中の Ni -水素電極反応は、 $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na(I)}$, $\text{Na(I)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H(a)}$, $2\text{H(a)} \rightarrow \text{H}_2$ の反応経路でおこる。¹⁾ こゝで Na(I) は吸着 Na 原子、 H(a) は吸着水素原子である。本研究の目的は Na(I) 及び H(a) の中間体のうち、どれが主要な中間体であるか明らかにすることである。

2 方法 水素電極の過電圧の降下曲線から、各過電圧における微分容量を算出し、その PH 及び Na^+ イオン濃度依存性から、主要な中間体を明らかにする。微分容量 IF $C = (C/\eta)^{\eta_0}$ によって算出した。こゝで C は微分容量、 η は過電圧、 η_0 は降下電圧程の過電圧 η における蓄積電気量の減少速度で、定常状態の分極曲線を利用した。

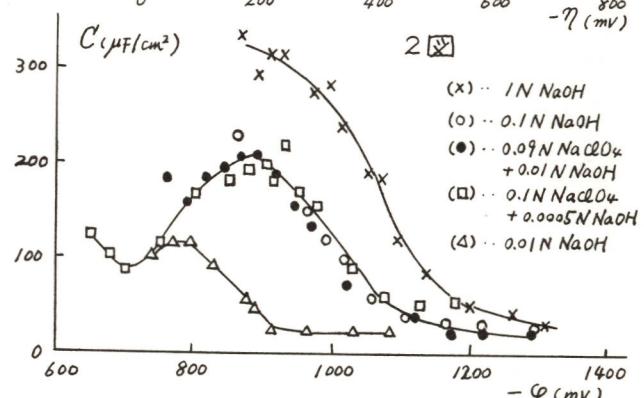
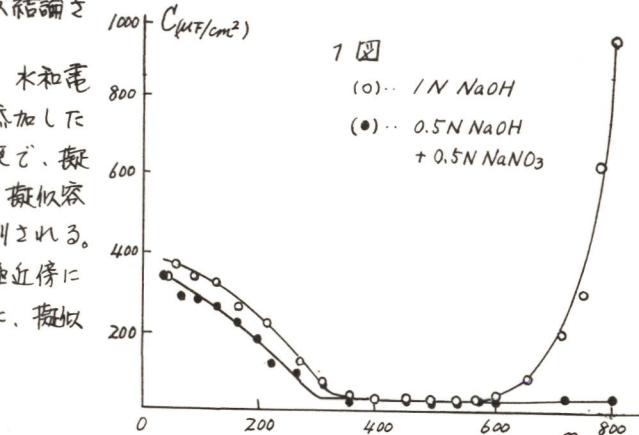
3 結果 一例として、 1N NaOH 溶液中の $C - \eta$ 曲線を 1 図に示す。この図から、過電圧 350 mV 以下及び 600 mV 以上で擬似容量が、その中間領域で二重アダム量が現れる。 350 mV 以下の領域の C は、2 図に示すように、PH に依存せず、 Na^+ イオン濃度に依存し、かつ標準水素電極に参照した電位 φ に依存する。このことから、主要な中間体は H(a) ではなく、 Na(I) であることが結論される。

600 mV 以上の過電圧領域では、水和電子の捕獲剤である NO_3^- イオンを添加した $0.5\text{ N NaOH} + 0.5\text{ N NaNO}_3$ 水溶液で、擬似容量は消失した。このことから、擬似容量は水和電子にもとづくことが推測される。すなわち、生成した水和電子が電極近傍に蓄積し、これが吸着中間体と同様に、擬似容量を与えるものと考えられる。

文献

- 1) T. Ohmori, A. Matsuda

J. Res. Inst. Catalysis,
Hokkaido Univ.,
15 201 (1967)



貴金属上の水素電極反応の素反応における同位体効果

北海道大学 融媒研究所

横山 隆允, 松島 龍夫, 佐々木 知夫

電気化学工業株式会社 斎藤 興司

[目的、方法] 電解水素発生反応, $2H^+ + 2e = H_2$, において $S_- = \{U_-(H)/(1-Z)\} / \{U_-(D)/Z\}$ と定義された重水素電解分離率 f は、その値が水素電極反応の機構に特徴的であるという観点から、また実用面では重水製造との関連から長い間研究者の興味をひいて来た。上式で U_- は軽水素或は重水素が発生する速さ、又は電解質溶液の重水素の分率である。従来報告されている S_- の実測値は電極材料や反応条件によって 3 から 7 程度の大きさをもつ。この f の差違と律速素反応の違い、即ち反応機構の違いに帰着させる考えがこれまでに幾つも提出されているが、その対応つけについてはまだ統一的理解に至っていない。

その様な状況下において我々は反応構造が確立されている電極上で f を測定し、各素反応の同位体効果を実験的に決定することが重要であると考える。前にトレーサー法によつて行なった素反応速度解析によると、苛性リーダグ水溶液中のニッケル電極上では水素の関与する素反応は $H_2 \xrightarrow[-c]{+c} 2H(a)$, $H(a) + OH^- \xrightarrow[-d]{+d} H_2O + e$, であり大気圧下で陰分極 ≈ 0.2 volt 位になると各 step の速度間に $V_d \approx 2V_c \gg V_a, V_{ac}$ の様な関係が実現する。従つてその様な条件の定常的電解によつて得られた S_- は实际上 step-d の同位体効果によつてきめられる筈である。なおロジウム電極でもほどく同様な考察が可能である。

電解は定電流で行ない、発生した水素ガスの同位体分析はガスクロにより行なつた。

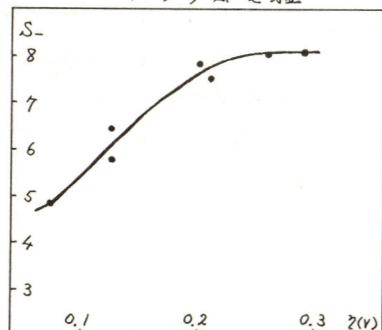
[結果] 結果の一部を表及び図に示す。ニッケルでは表に示した様に f は過電圧によらず一定に得られた。従つて先に述べた根拠によりこの f は step-d における同位体効果を与えるものと結論される。なお発生する水素の同位体組成は step c によつて支配される。これを $f = x^{HD} \cdot x^{D_2} / [x^{HD}]^2$ により表の最右列に示した。 x^{H_2} 等はそれぞれ発生した水素ガス中の H_2 等のモル分率である。本実験では f の値はほどく得られたが本実験の現在の精度からみてこの値が熱平衡組成を示すか否かを決定するのは尚早であると思われる。

次にロジウム電極では f は過電圧によつて変化しているが陰分極を増すとともに増加し、0.2 volt 程度で一定値約 8 を示した。従つて前述の理由によりこの定常値が step-d の同位体効果を与えると結論される。この値はニッケル電極で得られた値とはほど一致している。

ニッケル電極

No	i (A/cm^2)	E (V)	x^{H_2}	x^{HD}	x^{D_2}	x^D	S_-	f
2	1.79×10^{-3}	0.50	0.300	0.469	0.231	0.465	6.44	1.27
4	'	0.55	0.312	0.470	0.218	0.453	6.76	1.23
6	5.95×10^{-4}	0.40	0.309	0.483	0.209	0.450	6.85	1.10
7	'	0.40	0.313	0.469	0.219	0.453	6.77	1.25
9	2.98×10^{-4}	0.35	0.301	0.469	0.231	0.465	6.44	1.27
10	'	0.35	0.318	0.466	0.216	0.449	6.88	1.26
11	5.95×10^{-5}	0.28	0.329	0.468	0.203	0.438	7.21	1.22

ロジウム電極



Pd 水素電極の過電圧成分と添加物の効果

北海道大学触媒研究所 真田忠則, 遠与三知夫

目的 定常的に陰分極した Pd 水素電極で電流を遮断した時、過電圧 η の降下曲線に現われる二つの成分 (η_1, η_2) (図-1) の性質を調べて反応機構を決定し、次いで両過電圧成分の降下曲線の解析から構成素反応の速度定数を求める。また素反応速度に及ぼす種々の添加物の効果を検討し、Pd 中への水素吸収における役割を明らかにする。

方法 試験電極 (Pd wire, 0.2 mm φ, 長さ 3 mm) は回転電極系を利用して溶液 (1 N H₂SO₄) 中で回転させた。過電圧降下曲線は 10⁵ ~ 10² sec の時間領域で transient-recorder (Biomatation 8100) に一旦記憶させ、それを X-Y recorder で記録した。

結果及び考察 種々の時間領域で得た曲線の形から、先ず η_1' の decay (時定数 $\approx 10^4$ sec) を見極め、次いで 10³ sec 程度の時間領域で η_2' (η_2 の初期値) の見積りを行なった。 η_2' の大きさは、 η_1' の decay の形からも検討した。即ち二重層容量の放電は Volmer 反応 ($H(a) \rightleftharpoons H^+ + e^-$) によると考えられており、その領域での過電圧 η_2' の降下は次式で表わされる。

$$Cd\frac{dt}{dt} = i_{ov}(f_H e^{-def} - f_H e^{def}), \quad f \equiv \frac{F}{RT}, \quad \dots \quad (1)$$

ここに $-f_H$ と $+f_H$ は吸着水素原子の活量 a_H (t は吸着率 θ) と次式のような関係がある。
 $\frac{a_H}{a_{H0}} \equiv f_H = e^{-f\eta_{20}'} = \frac{\theta_0 e^{\theta_0(\theta-\theta_0)}}{1-\theta_0 e^{-\theta_0(\theta-\theta_0)}} = \frac{+\eta_{20}'}{-\eta_{20}'}$

H₂生成反応の速度に比べて、放電反応の速度が大きいので、 η_2' を与えるような初期の過電圧領域では、 η_2' は電流遮断前の定常状態での値に保たれていると仮定する。時間領域が Volmer 反応の時定数より充分大きくなると $\frac{dt}{dt} \rightarrow 0$ とおきるので次の関係がある。

$$i_{ov} f_H e^{-def\eta_{20}'} = i_{ov} f_H e^{def\eta_{20}'} \equiv i_{ov}' \quad \text{従って (1) 式は } Cd\frac{dt}{dt} = i_{ov}'(e^{-def(t-\eta_{20}')} - e^{def(t-\eta_{20}')}) \quad \text{故に,}$$

$$Y_1 \equiv \log \frac{e^{-\frac{f(t-\eta_{20}')}{2}} + 1}{e^{-\frac{f(t-\eta_{20}')}{2}} - 1} = Y_{20} + \frac{i_{ov} f}{2.303 C_{de}} t \quad \dots \quad (2)$$

従って $Y_{20} t$ のプロットで η_{20}' に正しい値が用いられていれば、直線が期待され、その勾配からは各過電圧における i_{ov}' が求まる。実際の解析でも添加物のない場合には良好な直線関係が得られた。 η_2' 及び η_{20}' の Tafel plot の一例を図-2 に示す。 η_{20}' は $\log i$ と共に直線的に増加する。

又 η_2' は pH により大目に変化するが η_{20}' はほとんど変化しなかった。これらの事実から η_2' に伴う H₂ 生成反応は, 2H(a) → H₂ (Tafel 反応) によると結論される。上記のように Pd 水素電極反応の構成素反応が明らかになり、更にこれらの個々の kinetics の観測が可能なので、添加物をえた時、夫々の素反応が受ける影響を調べることにより、Pd 中への水素吸収に関してどの様な条件下にあるかを知ることができる。
 $(Bu)_4NOH$ を系に添加すると η_2' は著しく増加するが η_{20}' はほとんど変化しなかった。即ち放電反応の速度だけが低下する。このことは同じ電気化学的条件下では $(Bu)_4NOH$ の添加により、Pd 中への水素吸収が抑制されることを意味する。逆に $(NH_2)_2CS$ を添加すると、 η_2' が大目に増加する。このことから $(NH_2)_2CS$ の添加により電極金属の水素吸収が増加するという既知の事実はそれが水素吸収を助けるためではなく、Tafel 反応を阻害して a_H を増加させるためであると結論される。

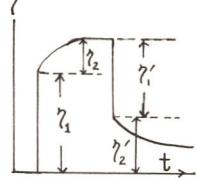


図-1

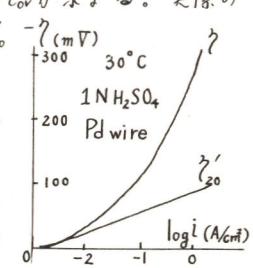


図-2

$H_2O_2 - H_2SO_4 - Ag$ 系における電気化学的挙動

北海道教育大学^o, 本多正季, 北海道大学触媒研究所 小寺琢郎, 松平祐彦, 同理学部 喜多英明

目的。表題の系について一定電流で陰分極したときの電位-時間曲線の模式図を図1に示す。電位は静止電位, V_r から急速に下降し V_i を経由して後, ゆるやかに正電位方向へ移行する。 V_i の挙動についてはすでに報告した(第38回大会)。今回は電位走査法を用いて, V_i を経由した後の電位の挙動について報告する。

方法。溶液、電極の調整法はすでに報告した通りである。

結果。溶液を一定速度の窒素ガスで攪拌しながら電位走査を行なった。静止電位から出発して先ず負電位方向へ走査し, 一定折り返し電位で繰返し走査する(多重走引)。第一回の復路以後から定常的電流波形が得られた。最初の往路は図1の V_i の挙動に対応した。此の定常的波形のうち, 負電位方向走査波について Tafel プロットしたものと図2の(1), (2), (3)曲線で示す。曲線(1)はすでに報告した通り銀溶解反応である。曲線(1)は H_2O_2 を含まぬ溶液での波形で, 二重形充型, H_2 発生反応を経由して H^+ の拡散電流(i) に至る。(以下 H^+ 及び H_2O_2 の拡散電流密度を i_{d,H^+} , i_{d,H_2O_2} で表す。) 曲線(2)は $i_{d,H^+} > i_{d,H_2O_2}$, 曲線(3)はその逆条件下における典型的波形である。曲線(3)を図に示すように A, B, C, D, E 部分に区分すると, 曲線(2)では B, C, D 部分が存在しない。実線は曲線(2), (3), 各条件下における V_i の挙動を模式的に示したものである。曲線(2), (3)に共通して次の結果が得られた。A部分: $i = k_A [H_2O_2]^{\alpha_0} \cdot [H^+]^{\beta_0} [SO_4^{2-}]^{\gamma_0} \exp(-0.33 \sim 0.42 FV/RT)$, (直線部分(V_i)については k_A を除くと他の因子は同じ), B部分: 此の部分の範囲は $ca. 1/20 i_{d,H^+} < i < i_{d,H^+}$ であり, 溶液抵抗による抵抗過電圧を補正すると, i_d の大きさに無関係に, $V = 0.13 \log [H_2O_2]/[H^+] + const.$ と表わされ, $Ag_2O - Ag$ の標準平衡電位附近にある。C部分: $i = i_{d,H^+}$, D部分: $i = k_D [H_2O_2]^{\alpha_0} [H^+]^{\beta_0} [SO_4^{2-}]^{\gamma_0} \exp(-0.6 FV/RT)$, E部分: $i = i_{d,H_2O_2}$, 以上から次の反応機構を考えた。A部分: V_i は V_r と同様, $H_2O_2 + e \rightarrow H_2O_2^-$, $H_2O_2^- + 2H^+ + e \rightarrow 2H_2O$, B, C部分: $H_2O_2 + 2H^+ + 2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2H_2O$ (速度は H^+ の拡散速度に等しい)。 $2Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons Ag_2O + 2H^+$, $Ag_2O + H_2O + 2e \rightarrow 2Ag + 2OH^-$, D, E部分: アルカリ性溶液中の H_2O_2 選元である。

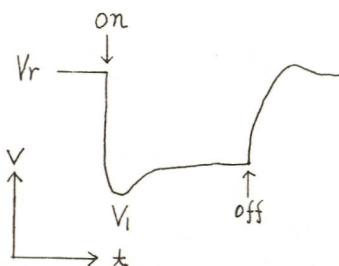


図1, 一定電流で陰分極したときの電位-時間曲線模式図。

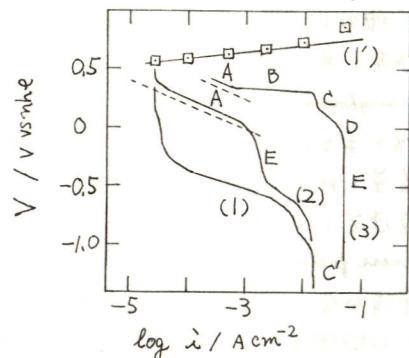


図2, $0.025N H_2SO_4$, $0.5M Na_2SO_4$, $50MV^{\frac{1}{2}}$
 $[H_2O_2] / M : (1), (1') 0, (2) 2.3 \times 10^3, (3) 7.6 \times 10^2$

白金ドーフ酸化スズ電極上の吸着種の挙動

北海道大学触媒研究所

○片山 明子

北海道大学理学部

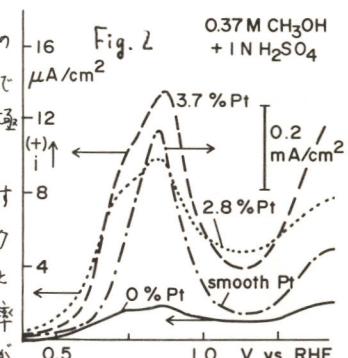
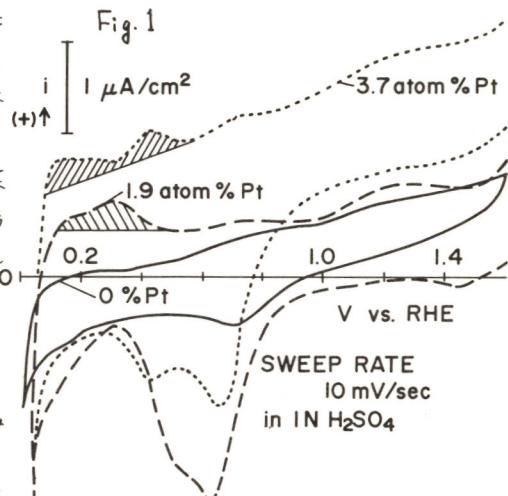
喜多 英明

[目的] 半金属である graphite に白金を担持した触媒及び電極上の水素吸着の特性を明らかにして来たが、n型半導体である酸化スズを担持体とすると、各種吸着種の新たな知見の得られることが期待される。さらに、酸化スズ単独触媒は、ブテンの異性化反応において、興味ある結果を与えて居り、担持体の触媒作用も期待される。また、白金ドーフ酸化スズ電極は、正電位で高い安定性を示すため、実用的見地からも、興味ある電極であろう。

[方法] H_2PtCl_6 の混入率 Pt% = 0~3.7 原子 % Pt の $SnCl_4$ (1.3 原子 % Sb) アルコール溶液を 500~650°C に熱した直径 1cm pyrex ガラス円板(リード用の 2mm x 0.03mm の Pt 箔の埋め込み付)に吹きつけて、 Pt/SnO_2 テ

スト電極とした。円板両端の抵抗値は 100~300 Ω であった。この電極とリード用 Pt との接触が十分であることは、測定の前後で確認した。照合極及び対極共に Pt-Pt 電極、セルのテスト電極室は H_2 零圧気、測定は室温で行なった。

[結果] 図 1 に、 $1N H_2SO_4$ 中の白金ドーフ率の異なる電極に対する potential sweep 曲線を示す。0% Pt 電極では、吸着酸素のピークのみであるが、白金をドーフすると、吸着水素によるとみられるピークが現われた。電極における Pt/Sn 比が、Pt ドーフ率と共に増加していくことは、0 < V < 40 mV での水素発生定常電流がドーフ率と共に増加していることから推定される。図 1 の斜線部分から吸着水素量を見積り、roughness factor を 2 とすると、1.9 及び 3.7 atom % Pt で表面白金は、それぞれ 2.9% 及び 3.7% である。ここで全表面が白金で覆われた時の電気量を $210 \mu coul/cm^2$ とした。また、酸素吸着量も Pt ドーフ率と共に増加していくことがわかる。この溶液に CH_3OH を加え、同じ電位走査速度で anodic 電流を観測した結果を図 2 に示す。ここで、比較のために平滑白金(roughness factor 3)の結果も載せた。図中の電流の山は、 CH_3OH の酸化反応に伴なった山である。平滑白金にない "コ" が 0.7 V 附近で SnO_2 及び Pt/SnO_2 で観測された。 CH_3OH 酸化の準定常電流(各電位に 2.5 分後)は 0.8~0.9 V で極大値をえたことは、どの電極にも共通であるが、1.6 V に 1 分置いた後開回路電位にすると、電位は SnO_2 では単調に 0.4 V 附近に近づくが、Pt 及び Pt/SnO_2 では、一度より負電位になり、負電位方向から 0.4 V 附近に近づくことが観測された。



溶融塩中における酸化物半導体電極(I)-インピーダンス測定-

東北大學工學部, 内田勇, 浅野寛, 外島忍

1. 目的 - $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 溶融混合物 (450°C) 中に於て SnO_2 , TiO_2 , FeO , ZnO などバンドギャップ (E_g) の大きな oxide は不活性であるとされる。¹⁾ いわゆる中性の溶媒分子をもたないイオン融体中の半導体電極の研究は、半導体-溶液接合の研究分野を單に一つ拡げるのみならず、現実に次の様な利点を有する。(i) 固体側の空間電荷層の挙動に注目することにより、従来不明な点の多かった melt 側の二重層構造、イオンの吸着現象を検討できる。(ii) 現在 melt 中で Cl_2 発生電位まで使用可能な陽極材質はカーボンのみであるが、oxide 電極の melt への導入は安定な不活性陽極の開発を意味する。

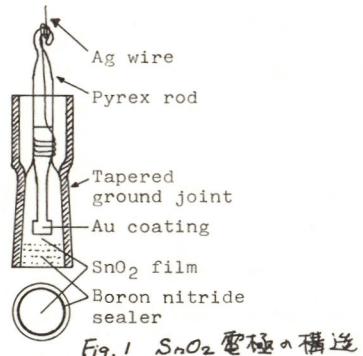
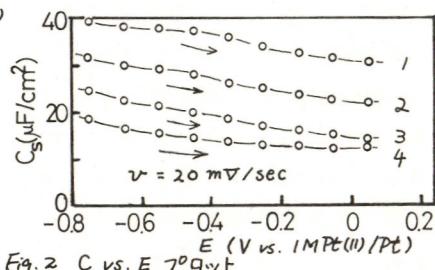
ここでは、melt-stable な電極の作製が最も容易であった n 型、 Sb-doped SnO_2 ($E_g = 3.8 \text{ eV}$) について、発表の前半に於て電極の作製・構造、melt 中での半導体的挙動の記述、及びそれに関連する前述の(i)の検討を行ひ、後半(講演番号 A-129)で目的(ii)の検討を、いくつかの Redox 系について行う。

2. 方法 - $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 溶融塩溶媒の精製法及び高温 melt 系での実験方法の詳細については既に報告した。²⁾ melt-stable な電極の構造は Fig. 1 の様であり、測定中の動作部の面積は一定に保たれる。 SnO_2 の多結晶膜はスプレー液 ($2.8 \text{ M SnCl}_4 + 1.2 \text{ M HCl} + 1.6 \text{ mol \% SbCl}_3$) を 500°C の Pyrex 基板上にスプレーして作られた。界面インピーダンスはオーテンシオスタットと組合せた ac ブリッジ、及び電位掃引下での相関法により測定された。実験は浴温度、 $450^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ 、精製アルゴン下でなされた。

3. 結果 - SnO_2 電極を melt 中で数回電位掃引すると、指示電極として使用可能な程度に充分小さい残余電流特性を示す。陽極限界は melt の分解 (Cl_2 発生) で、陰極限界は oxide のカーリード分解で、約 1 パラの活性性電位域が得られた。分極領域内の界面容量は Metal-melt 界面での値よりも小さく、アーノード側に向って一様に減少する (Fig. 2, 1, 2, 3, 4 の番号は scan 回数を示す)。この容量の電位依存性は、電極側容量に関する Mott-Schottky 式から説明でき、フラットバンド電位 (E_{fb}) = $-1.29 \text{ V vs } 1 \text{ M Pt(II)/Pt}$ が得られた。キャリヤー濃度は室温での測定値よりも約 10 倍大きい。また scan 開始直後の $i-E$ 及び $C-E$ 振動、使用後の電極の水溶液系での $i-E$ 振動から、melt 中に於て Cl^- の吸着が示唆された。

11. G. Deruelle, J. Electroanal. Chem.,

1 (1959) 285.

Fig. 1 SnO_2 電極の構造Fig. 2 C vs. E ロット

溶融塩中における酸化物半導体電極(II) - Redox 電極反応 -

東北大学工学部 内田勇

フロリダ大学 H.A. Laitinen

1. 目的 - 前の発表(講演番号 A-129)で述べた様に, LiCl-KCl 融合物中の SnO_2 電極はアーノード側で安定な分極領域をもち, Mott-Schottky 式に従う半導体的導動を示す。

$E_{f,b} = -1.29 \text{ V}$ であるから, この分極性領域は電子の空乏層領域内にある。しかしキャリア濃度が室温でのそれよりも 10 倍大きいので, その空間電荷層が極端に薄くなることと, 溶媒知されていない電極表面は melt 内 redox 体(-般に $M(n)\text{Cl}_x^{n-x}$, $x=4$ or 6)の接近を容易にする二点から, 空乏層を通しての電子トンネリングは極めて容易に起り得ると思われる。即ち, 空乏層内にあるといえども, melt 中, SnO_2 上の redox 反応は, 見樹上金属電極上の導動と同じであることが予想される。

ここでは, 単純な一電子過程 ($\text{Eu(III)}/\text{Eu(II)}$, $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$, $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$, $\text{Pt(IV)}/\text{Pt(II)}$) の SnO_2 上での反応の可逆性の可否とその機構を検討する。

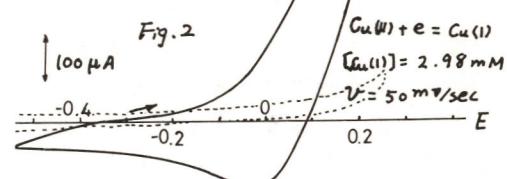
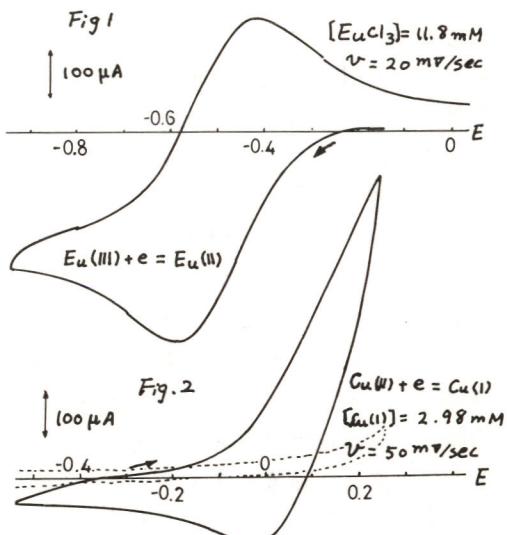
2. 方法 - 使用した SnO_2 電極の仕様は前述通りである。 $\text{Eu(II)} \times \text{Cr(II)}$ には無水の塩化物 (Alfa Ventron, 99% 以上) の形で melt に添加された。 $\text{Cu(II)} \times \text{Fe(II)}$ は水中を水銀度 5N 及び 4N の金属線を melt 中で陽極溶解して調整された。測定は電位掃引ボルタメトリーで(測定温度 450°C , Ar 密閉気下), $0.01 \sim 1.00 \text{ V/sec}$ の範囲を PAR モデル 174A と 175A の組合せで行なわれた。

3. 結果 - Fig. 1 に Eu(III) の還元波, Fig. 2 に Cu(II) の酸化波を示す。Fig. 1 に於て i_{pa} と i_{pc} の比は 2 に近く, iR -free ($E_{p2} - E_p$) = 0.145 V (理論値 = 0.137 V) で, この系が SnO_2 上で可逆であることがわかる。 $E_{1/2} = -0.504 \text{ V}$, $D = 0.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた。

$\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$ 系も同様の可逆波を示し, $E_{1/2} = -0.529 \text{ V}$, $D = 0.79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。

Cu(II) の酸化波はアーノードビーグを示さず, カードビーグのみが生じた。酸化電流の増加が Cl_2 発生の電流でないことは, バッテランド電流(点線)が明らかである。同様の導動は $\text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(IV)}$ でも観察された。これらは可逆な電子移動に接触又は吸着のステップが関与するためと考えられる。

Fe(II) の酸化波には, 不明瞭ではあるがアーノードビーグが認められた。いづれもここで検討した redox 系は可逆と判定され, 目的でのべた電子移動過程(トンネリング)の可能性が示された。



半導体電極上に吸着した化学種のエネルギー準位
— 静電ポテンシャル近似法による見積り —

大阪大学工学部 松本泰道, 米山宏, 田村英雄

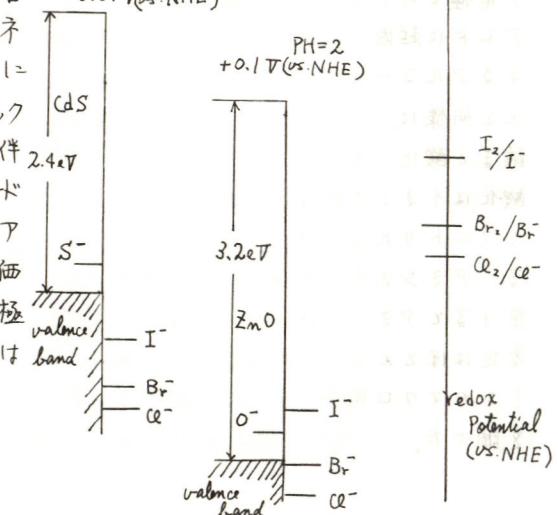
目的 半導体電極上で化学種が吸着してのう放電する場合には 吸着種のエネルギーは吸着に伴う安定化エネルギー一分だけ溶液中にあけるものと異なると考えらるが、現実にはその評価が困難なこともある。集録されている標準電極電位の値を用いて化学種のエネルギーを評価しているのが実情である。このことが果して妥当かどうかを ZnO , CdS 上でのハロゲンイオンの酸化反応を対象として検討し、あわせてアノード溶解との競争反応について考察した。

方法 半導体電極上の吸着種の準位を静電ポテンシャル近似による P. Mark の式を用いて、次のようにして見積った。まず気相中で半導体表面に吸着した Cl^- , Br^- , I^- のエネルギー準位を式から求め、ついで半導体のフラットバンド電位に関する実験データをもとに半導体表面の水和効果も含めて電解液中の半導体のバンドエッジのエネルギー準位を決め、その後気相中で求めた吸着種のエネルギー準位について吸着種の水和エネルギーを補正することでから電極上に吸着していけるハロゲンイオンのエネルギー準位を見積った。これらの計算で種々の数値が必要であるが、比較的任意性のあるものとして半導体を構成するイオンの有効電荷数 α 、吸着したハロゲンの有効電荷数 α_a 、および吸着種の結合距離 r_a がある。種々の報文から $0.5 \leq \alpha \leq 1.0$ と考えられるが計算は最小、最大を評価するため $\alpha=0.5$, 1.0 について行い、 α_a は Schultze の方法により表面カチオン、吸着アニオン元素の電気陰性度の差から、また r_a は平面四配位錯体の結合距離から見積った。また結晶表面サイトの固有表面準位も類似の手順で見積った。

結果 固有表面準位としての表面アニオンサイトのエネルギー準位は ZnO , CdS とも、価電子帯上端よりも $0.2 \sim 0.6 eV$ 程度高い所にあると見積めた。これらと吸着ハロゲンイオンのエネルギー準位を ($1/2$) 面, Σ_1 の場合

$$-0.64 V_{(vs. NHE)}$$

に図に示す。 $\Sigma=0.5$ の場合には吸着種のエネルギー準位は $0.6 \sim 1.0 eV$ 程度上がった。いずれにしても吸着ハロゲンのエネルギー準位はレドックスボテンシャルとは大きく異なり、吸着に伴う安定化の大きいことが分る。電極のアノード溶解のオーニング過程を半導体を構成していけるアニオンの正孔の捕獲とすると、この反応は価電子帯近くで起り、 Cl^- , Br^- , I^- の添加は電極のアノード溶解を防ぐ上で必ずしも有効とは言えないことが示唆される。



銀酸化物電極における有機化合物の光電気化学反応

大阪市立大学 工学部 応用化学科 無機工業化学

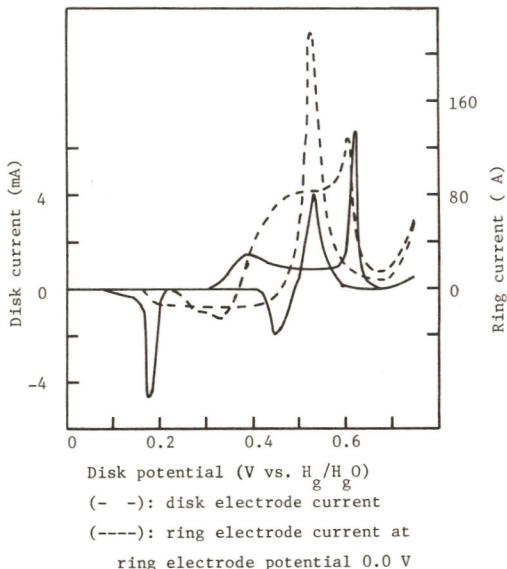
奥吉秀治, 桐 章, 長浦茂男

1. 陽極酸化によつて生成した銀酸化物電極に光照射すると光電流が観測され、アルコール、アミンを添加すると光電流は2倍～4倍に増加する。これらの現象は光照射により生成した Ag_2O と有機物との接触反応によつて説明されてきた。ここでは光照射による有機物の酸化反応と電気化学的な酸化反応を比較検討するために回転リングディスク電極を用いて調べ、さらにマクロ電解を行ない、その生成物を検討する。

2. ディスク電極には白金電極に銀メッキした電極を用い、リング電極にはリング電極電位が0.2 V以上のときは白金電極を、0.2 V以下のときは銀メッキした電極を用いた。銀メッキは銀シアン浴を用いて行なつた。光源は500 Wキセノンランプを用い、適当なレンズとミラーを用いてディスク電極に照射した。電解液には市販特級アルコール、アミンを添加した1M KOH溶液を十分脱氷したのち用いた。

3. 光照射下 0.1 M メチルアルコールを含む 1M KOH 中でのリング電流およびディスク電流のディスク電極電位依存性を図に示した。リング電流として Ag_2O の存在領域では溶解した Ag^+ の還元電流が、アルコールが光照射によつて酸化される領域および電気化学的に酸化される領域では酸化電流が観測される。リング電極における還元電流の捕捉率は理論値とほぼ一致するが、酸化電流は理論値より小さい値を示した。この酸化電流のリング電極電位依存性を調べると、2. の領域の酸化電流は電位を卑な方向に移動すると電流は減少し、-0.7 Vでは電流は全く観測されなくなつた。他のアルコール(エチルアルコール、エチレングリコール、ベンジルアルコール)に

関しても同様な結果が得られた。リング電極におけるこれらの酸化電流は、ディスク電極でのアルコールの酸化生成物アルデヒドに起因することを調べ、光照射によるアルコールの酸化は電気化学的な酸化と同様に、アルデヒドを経由して有機酸まで酸化される。アミンの電気化学的酸化はイミンを経由し、酸化電位に依存してニトリルまたはアルデヒドを生成する。アミンを含む溶液でリング電流を測定するとアミン添加によるリング電流の変化はほとんどなく、さらに光照射下アミンのマクロ電解を行ない、酸化生成物を調べた。



グラシーカーボン電極の化学修飾(4)

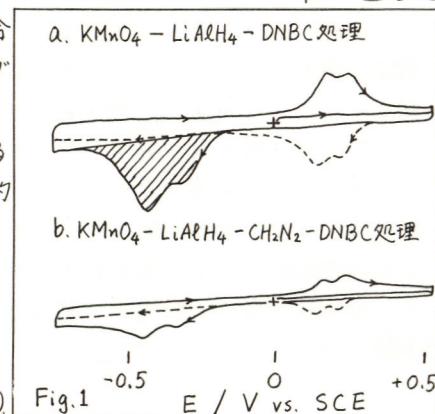
湿式酸化反応による前処理

東北大学薬学部 藤平正道、福田義久、長哲郎

〈目的〉炭素電極表面の化学修飾法としてこれまで空気酸化により表面に導入されたカルボキシル基とアミンとの反応¹⁾、表面水酸基とケイ素化剤との反応²⁾、ニトロ化を経て表面に導入されたアミノ基とカルボン酸との反応³⁾、真空下での熱分解により生成した活性な炭素表面と不飽和化合物との反応⁴⁾などが報告されていながら、処理法が複雑であったり、導入された表面官能基濃度が低いなどの欠点がある。したがって本研究ではより簡便でかつ高濃度の表面官能基を得る方法として化学試薬による湿式酸化前処理法について詳細に検討した。空気酸化処理法と同様表面カルボキシル基をそのままアミド結合形成に利用できるが、酸化表面を還元すれば、表面水酸基としてカルボン酸とのエステル結合形成やケイ素化剤との反応にも利用できるので、湿式還元についても併せて検討した。

〈方法と結果〉東海カーボン製グラシーカーボン(GC-30S)を前報¹⁾と同様に研磨した後、KMnO₄、K₂Cr₂O₇、HNO₃、NaClOなどの酸化剤で処理した。炭素表面の酸化状態はサイクリックボルタントリーアンalysis(E S C A)により調べた。還元処理の検討は酸化力の高いKMnO₄で一定時間処理した電極をLiAlH₄、BH₃、NaBH₄、Na₂S₂O₄などの還元剤で処理した後、3,5-ジニトロベンゾイルクロリド(DNBC)と反応させ、表面にエステル結合で固定されたジニトロベンゼン誘導体の量をサイクリックボルタントリーアンalysisで評価することにより行った。還元処理して得られる表面水酸基は炭素骨格に直結したフェノール性水酸基とカルボキシル基が還元されて生じるアルコール性水酸基から成ると考えられる。ジアゾメタンがフェノール性水酸基とのみ選択的に反応することを利用して、還元処理後、ジアゾメタンと反応させ、次いでDNBCと反応させることによりアルコール性水酸基の表面濃度を評価した。Fig. 1にはKMnO₄酸化処理した後LiAlH₄で還元し、DNBCと反応させたグラシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムを示した。-0.4 V vs. SCE付近の二つのピークを持つ還元波は表面のジニトロ化合物の-NO₂基の-NHOH基への還元によるもので、+0.2 V付近の可逆波は生成した-NHOHの-NOへの酸化還元波である。斜線部分の面積より算出されたジニトロ化合物の表面濃度は約 2×10^{-9} mol/cm²である。ジアゾメタン処理後DNBCと反応させた電極の電流を全て、アルコール性水酸基と反応したジニトロ化合物によるものと仮定すると、アルコール性表面水酸基濃度は約 5×10^{-10} mol/cm²となる。

- 1) M. Fujihira, A. Tamura, T. Osa, Chem. Lett., 1977, 361.
- 2) C. M. Elliott, R. W. Murray, Anal. Chem., 48, 1247 (1976).
- 3) M. Fujihira, Y. Fukuda, T. Osa, Rev. Polarogr., 23, 30 (1977).
- 4) S. Mazur, T. Matusinovic, K. Cammann, J. Am. Chem. Soc., 99, 3888 (1977).

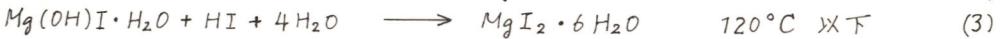
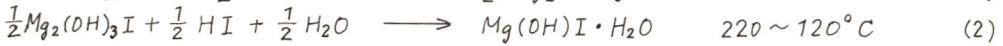
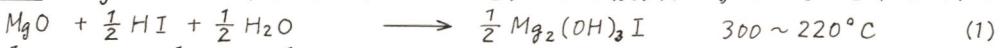


熱化学法水素製造におけるヨウ化水素の分解と分離

東京工業試験所 水田進 熊谷俊弥

緒言 ヨウ素を用いた熱化学法水素生成サイクルが近年数多く提案されてきており、ヨウ化水素の分解はこれらのいずれにも共通な基本反応である事から、多くの研究者によって検討されつつある。HIは300~700°CでH₂とI₂とに18~29%熱解離するが、サイクルを完成させる為にはこの生成混合ガスの分離が肝要であり、既に急速分離法、吸着分離法、膜分離法、Niによる化学的2段分解法等が知られている。著者らはMgOがHIのみを選択的に吸収する事を見出されたのでこれをHIとI₂との分離に応用した。

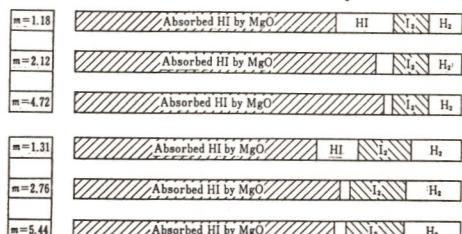
原理 MgOは以下に示す反応式に従って逐次HIを吸収する。ここでヒドロキシヨウ化物Mg₂(OH)₃I, Mg(OH)I·H₂Oが生成する間はI₂はこれらに吸収されない。HIを除去した後のI₂, H₂, H₂O混合ガスは冷却により容易に分離できる。又、これらヒドロキシヨウ化物は、400°Cまで加熱することによりHIを放出し、MgOが完全に再生される。120°C以下の低温では、MgI₂·6H₂OによるI₂の吸収あるいはI₂の固化が生ずる為好ましくない。



ヨウ化物Mg₂(OH)₃I, Mg(OH)I·H₂Oが生成する間はI₂はこれらに吸収されない。HIを除去した後のI₂, H₂, H₂O混合ガスは冷却により容易に分離できる。又、これらヒドロキシヨウ化物は、400°Cまで加熱することによりHIを放出し、MgOが完全に再生される。120°C以下の低温では、MgI₂·6H₂OによるI₂の吸収あるいはI₂の固化が生ずる為好ましくない。

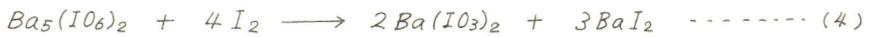
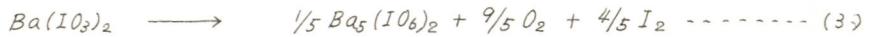
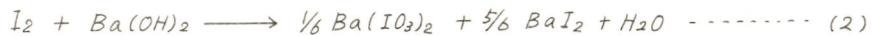
実験 MgI₂·8H₂O約0.5gを400°Cまで加熱してHIガスを発生させ、これをN₂ガスをキャリアーとして約500~700°Cで加熱したアルミナ充填石英管に導入した。ここでHIは17~30%熱分解し、H₂, I₂, HI, H₂Oから成る混合ガスを得た。次に、この混合ガスをMgO粉末0.2~0.8gを充填し約200°Cに保持した石英管中に送入し、HIの吸収反応を行なわせた。このMgO充填管を通過していくガスを凝縮し、その組成をヨウ素滴定で、コンテンサーを通過するH₂をGCでそれぞれ定量した。反応終了後、HIを吸収したMgOはHClで溶解し、その中に含まれるヨウ素(I⁻, I₂)を滴定し吸収量を求めた。又、一部を400°Cに加熱してHIを完全に再生することを確かめた。

結果 結果を右図に示す。吸収率はMgOの量に依存するかモル比m=[MgO]/2(HI)≈1~4で85~96%を示した。(吸収率は温度依存性を示し、280°Cでは約30%に低下するので200°Cが最適であった。)本方法は、200~400°Cという比較的狭い温度範囲でMgOが可逆的にHIを吸収・放出するため、熱効率の良など有利な方法と考えられる。



アルカリ土金属-ヨウ素系サイクルにおけるハイブリッド法の検討
(東京工業試験所) 竹盛欣男、近藤和吉

熱化学法による水素製造方法の研究の一つとして、アルカリ土金属酸化物とヨウ素を用いるヨウ素系サイクルが検討されており、熱化学法としては反応温度が比較的低くまた酸素放出反応が簡単と思われる点などいくつかの長所を有している。本研究はこのヨウ素系サイクルにおいて、ヨウ化物の加水分解反応およびヨウ化水素の解離反応を電解で行う方法について検討するものである。アルカリ土金属として、ヨウ素酸塩の溶解度の小さいことおよび水酸化物の溶解度の大きいことが望ましい点からバリウムを選んだ。本サイクルの反応は次の四つから成る。



反応(1)は電解で行い、反応(2)はそれに続く I_2 の酸化還元反応である。 $Ba(I_0_3)_2$ の分解は直接 BaO にするには極めて高温を要するので、(3)、(4)に分けて行うのが好ましいであろう。本実験では主として反応(1)について検討した。電解液 pH を 9 と想定すると、その場合の熱力学的加電圧は 1.09 V となり、水電解の 1.23 V と比較して僅かに 0.14 V 小さくなるにすぎないが、ヨウ素の電極反応の可逆性の高いことおよび陽極生成物が気体でないなど、水電解には特徴がある。

下表は白金黒付白金陰極および黒鉛陽極 (2 cm^2 , 板状) を用い、 $1\text{ mol/dm}^3 BaI_2$ 水溶液について $60^\circ C$ にてポーラログラフ用 H セルを用いて測定した電流密度と電極電位との関係を示す。陽極の過電圧は陰極のそれと比べて非常に小さい。(A)-(B) は浴電圧から iR 減下を差引いた値であり、低電流密度では上記の 1.09 V に近い値を示している。電解後の溶液を約 $100^\circ C$ に加熱し、生成した沈殿を X 線回折で同定した結果、 $Ba(I_0_3)_2 \cdot H_2O$ であると推定される。

電流密度 mA/cm^2	陽極電位 (A) V vs. SCE	陰極電位 (B) V vs. SCE	浴電圧 V	(A)-(B) V	iR drop V
44.5	+ 0.262	- 1.005	2.792	1.267	1.525
25.0	0.254	0.974	2.006	1.228	0.778
10.0	0.245	0.946	1.506	1.191	0.315
5.0	0.240	0.938	1.326	1.178	0.148
2.5	0.236	0.921	1.231	1.157	0.074
1.0	0.233	0.905	1.164	1.138	0.026
0.5	0.232	0.893	1.137	1.125	0.012

東京工業試験所 土器屋正之, 龍山哲也, 福田健三,
横川晴美

緒言 热化学法による水素製造は、多目的高温ガス炉（DHTR）あるいは核融合炉に付置しうる熱機関ひとつを考えうとしている。換言すれば、石炭ガス化、ガスタービン、原子力製錬などらが未来技術である。されば現時では幼少技術であり、しかし、熱化学サイクルの探索も種々の望ましい条件を想定し、それにより良く合致するものを見い出す方向で行われていて。これら望ましい条件としては、装置材料の有無、十分な反応収率、反応速度をえうるか、容易に連続操業をなしうるか（たとえば固体の処理方法）作業物質は低廉であるか、等々である。望ましい熱化学サイクルはこれらの条件を満し得て、さらに高い熱効率、安い水素製造コストをえなければならぬ。本稿では主に、日本化学会第37回春季年会に発表した、硫黄・炭素・ヨウ素系サイクルについて、想定される熱効率について検討する。

方法 热効率の推算方法としては、まずサイクルの“reaction enthalpy”を求め、さらに、平衡反応率より実験結果から各反応ステップの反応率を設定し、これらのデータに基づく物質収支に付随して“elementary heat input & output”を求める。換言すれば、未反応物質の再循環を含む物質移動とともに熱吸支を各ステップについて算出する。このようにして得られる“elementary heat input & output”を系全体について整理し“process heat economy”を作成する。ここで熱回収率を想定されば、熱回収率に相応しい熱効率が得られる。

結果 表1、2K本サイクルおよび原型サイクルである硫酸・メタノールサイクルの“reaction enthalpy”を示す。原型サイクルの第一段反応の成立は未だ検証されていないので、実験的に実証された表2のサイクルについて検討した。次に、四段反応の“elementary heat input & output”を表3、4に示す。これら4反応は1atmで行われ、水和数、共存水によらず熱量が変動する。表5のメタノール合成は発熱反応であるが600Kで行われるので熱回収も不可能ではない。第一段反応は400Kで行われるので無視する。n=3を用い、四段反応に仮定し、heat output のうち70, 80, 90%が回収され熱再生されるとすれば、 $\eta(HHV) = 39.9, 49.2, 64.0\%$ がそれぞれ想定される。

Table 1 Baseline Cycle(kcal)			
$SO_2 + 2H_2O + CH_3OH \rightarrow H_2SO_4 + CH_4 + 16.1$			
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + 30.6$	0	78.0	49.2 23.3
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 59.8$	1	108.5	72.1 23.3
$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2 - 55.3$	1.5	120.0	81.3 23.3
	2	134.8	94.5 23.3
	2.5	147.2	105.6 23.3
	3	159.1	116.8 23.3
Table 2 Modified Cycle(kcal)	3.5	171.0	127.8 23.3
$SO_2 + 2CH_3OH + I_2 \rightarrow 2CH_3I + H_2SO_4 + 13.5$	4	182.7	138.9 23.3
$2CO + 4H_2 \rightarrow 2CH_3OH + 61.2$	4.5	194.4	150.0 23.3
$2CH_3I + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2 + I_2 - 89.5$	5	206.0	161.0 23.3
$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2 - 55.3$			

Table 3 (kcal) 1100K			
n	imput	output	ΔH
0	78.0	49.2	23.3
1	108.5	72.1	23.3
1.5	120.0	81.3	23.3
2	134.8	94.5	23.3
2.5	147.2	105.6	23.3
3	159.1	116.8	23.3
3.5	171.0	127.8	23.3
4	182.7	138.9	23.3
4.5	194.4	150.0	23.3
5	206.0	161.0	23.3

Table 4 (kcal) at 1000K			
n	imput	output	ΔH
1	69.4	56.1	78.2
2	102.6	89.5	78.2
3	136.0	122.9	78.2
4	169.4	156.3	78.2
5	202.8	189.7	78.2
6	236.2	223.1	78.2
7	269.6	256.5	78.2

Table 5 (kcal) at 600K, 300atm Methanol Synthesis			
imput=21.2; output=34.4; $\Delta H=48.0$			公

高分子性縮合リン酸塩の水銀電極上への吸着

東京工業大学総合理工学研究科 天野正 秋山明胤 佐治孝

目的 長鎖状の縮合リン酸塩(以下CPと略記)がもつ金属表面を理剤としての有用性は、その特異な吸着挙動に関連するところが多いが、この性質に及ぼすCPの鎖長や濃度、温度、逆電位との影響には不明の点が多いので、本研究ではこれらの人間と調べてCPの吸着特性を明らかにしようとした。

方法 1M NaClO₄を支持電解質溶液とし、2ml×平行鎖長nの量なる各種のCPを添加した電解液中で、Hg滴下電極の微分容量(以下Cと略記)をインピーダンスアリヤ法を用いて測定した。またCPの吸着能と関連して、ハイドロキノン酸化反応に対するCPの抑制効果を、Hg滴生成一定時間後の電流電位曲線(電位修正)を用いて観察した。

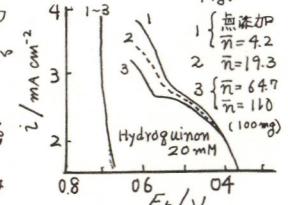
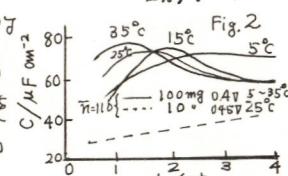
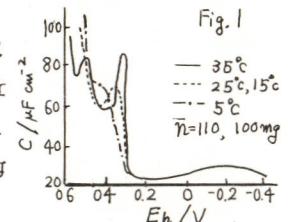
結果 1) 微分容量電位(C-E)曲線の形状観察から、測定試料は互いに類似の挙動を示す2つのグループ、(n=1, 2, n=4.2)および(n=19.3, 64.7, 110)に分けられるこを見出しそれ前者を低分子CP、後者を高分子CPとよび区別した。

2) n=110のC-E曲線の温度依存性を図1に示す。35°Cでは2つのピーク、即ち、0.3V付近のP₁、0.5V付近のP₂が認められ、これに対し25°C、15°Cでは、P₁を確認しえず、P₂の出現が期待される0.5～0.55Vの電位域では、アリヤの精確度を平衡か困難ためこの容量値が決定できなかった。25, 15°Cの場合はP₁, P₂のいずれも欠き、この付近“肩”的部分が見られた。

3) Hg滴生成過程におけるCの対時間変化を図2に示す。5°Cの場合は除き、すべてピークを経てのち温度は無関係の一室値(12近づいた)。濃度を変化した場合、持留濃度でCの対(時間)^{1/2}が直線を示す(図省略)以外には、ピークを経て濃度は無関係(nは一室)を一定値(飽和吸着)に到った。

4) 以上の結果を考慮して、P₁では温饱和吸着を経てのち経時的に一定の吸着相へと変化すること、一方P₂では単純なCPの脱吸着ピークではなく、多層吸着のような吸着相の構造変化に基づく可能性を指摘した。なお低濃度での吸着過程では拡散律連でありと考えられる。

5) 各種のCPとハイドロキノンとの共存系における電流電位曲線を図3に示す。これから低分子CPの添加は無添加とならぬが、高分子CPの添加によって電流の減少が明らかに認められる。これはハイドロキノン水溶液中に加えられた高分子CPは、その強力な吸着能(特にn=64.7, 110)によってHg上で競争吸着を行なう結果、ハイドロキノンの酸化反応を抑制するものと推測される。



ダブルポテンシャルステップクロノメトリー法による Tl-Hg/Tl(I)系の吸着過程の研究

東京工業大学工学部 菅 耕作, 青柳 茂

1. Tl-Hg / Tl(I)系の電極反応における反応物および生成物の吸着については Frumkin 等を中心とする多くの研究者によって研究がおこなわれているが、吸着過程の動的側面についての研究は少ない。著者等は電気化学協会44回大会において、ダブルポテンシャルステップクロノメトリー法(DPCC法)を支持塩溶液中のアマルガム電極に対して適用し、酸化溶出によって生じた Tl(I)イオンと一定時間だけ接触した電極における Tl(I)イオンの吸着量が接触時間とともにどのように変化するかについて報告した。今回は前回十分に調べられなかった半波電位附近における吸着挙動を中心に、DPCC法によって新たに得られた結果について報告する。

2. 電極には三菱化成工業株式会社製の微小水銀吊下げ電極(HMDE-01)を用いた。アマルガム電極として用いる時は、吊下げ電極へのアマルガム充填時の酸素による汚染を避けるため、あらかじめ窒素ガスによって脱酸素した 0.01 mM の Tl(I)イオンと支持塩を含む溶液中で攪拌しながら一定時間前電解して一定濃度のアマルガム滴電極にして測定を行なった。電解セルには O リングで HMDE を固定して挿入できるようにした H 型セルを用いた。DPCC 法の装置は当研究室自作のものを用いた。

3. いくつかの支持塩溶液中で、アマルガム濃度を変化させた時の一定電位における一定時間後の吸着量を測定した。図 1 には 1 M KCl 溶液中で接触時間 $\tau = 40 \text{ ms}$ の -1.0 V から -0.5 V へのポテンシャルステップをかけた時の吸着量の Tl(I)イオンの表面濃度 $C_{Tl(I)}^S$ に対する依存性を示す。かなりのばらつきがあるが、吸着量がほぼ $C_{Tl(I)}^S$ に比例することがわかる。一方、一定電位における吸着量の接触時間に対する依存性をいくつかの電位において測定した。約 2 mM のタリウムアマルガム電極を用いた時の -0.5 V における吸着量の接触時間依存性を図 2 に示した。2 つの支持塩に対して吸着量そのものは若干異なるが、類似した時間依存性のパターンを示している。前回報告した 0 V におけるパターンとはかなり異っており、これらの電位による相異が何に起因するものか、また溶液側に Tl(I)イオンが存在する場合へ平衡吸着量と今回の一連の測定結果との間にどのような関係があるのかについて検討する。

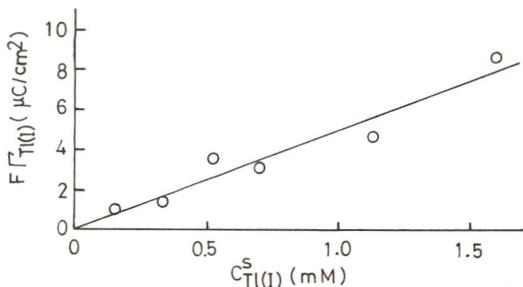


図 1

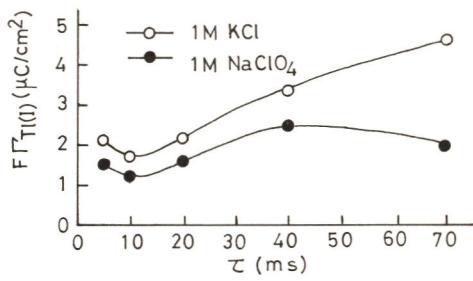


図 2

酸性溶液中の硫酸イオンの存在下における過酸化水素の接触波

滋賀県立短期大学 花地憲次
静岡大学工学部 村山貞資

1. 硫酸イオンの存在下で電極水銀の溶出の起る電位において、過酸化水素の接触波を生じることが既に報告され、(1) が、演者等はさらに速度論的に検討した。

2. 装置本研究本製作ボーラログラフ P 8 型と用いた。測定は試験溶液を調製して 60 分以内に行なった。測定はおこなつた。

3. 過酸化水素の接触波は pH 1 から pH 5.6 の範囲で観測されるが、溶液の pH 調節に使用する酢酸緩衝系自身もまた過酸化水素の接触波に影響を与えるので、今回は pH 1 から pH 2.2 の範囲で検討した。接触波はピークとともに太形である。このピークにおける電流 (I_p) と、触媒無添加のときの過酸化水素の還元拡散電流 (I_d) との比と $\log [H_2O_2]$ に対するプロットしたものと图 1 に示す。過酸化水素の濃度が 10 mM 以下で pH 1.96 のときには、この比は約 0.36 で一定であった。これに水銀(I) イオンが過酸化水素の酸化を行うと水銀(II) イオンとなるが、このうち約半分が溶液中に拡散し、この部分の損失となるためとした。過酸化水素の濃度が 10 mM より高くなると I_p / I_d の比が小さくなつたが、これは電極反応生成物である水酸化物イオンの量が溶液の緩衝能とよきわり、水銀(I) の水酸化物と形成し反応を妨害するためと思われる。0.36 I_p / I_d を I_c とするとき $E = \log \{i / i_c\} / \log \{i_c / (I_c - i)\}$ のプロットは直線となる。この直線の勾配は 15 mV であり、反応は水銀(I) イオンによる 1.2 次であると推定される。過酸化水素の濃度を変化させても電位変化ではなく、電極反応は過酸化水素による 1 次であることを示している。接触電流が 5 μA を示す電液を E (5 mA) とすると、 E (5 mA) と $\log [Na_2SO_4]_T$ の関係は -29 mV の傾きをもつ直線となり、電極反応は硫酸イオンによる 2 次であることを示している。 E (5 mA) と $\log \{Ka_1/(LH^+) + Ka_2(LH^+)^{0.8}\}$ の関係は直線であり、この傾きは -29 mV であった。このことは水素イオンに関する -1.6 次であることを示している。

以上の事から電極反応は過酸化水素による水銀(I) イオンの酸化反応および生成した水銀(II) イオンの電極における還元反応よりなり、硫酸イオンは触媒活性を示し、水素イオンは負触媒であることがわかつた。また反応電流は次式であるとされる。

$$i = k [Hg_2^{2+}]^2 [SO_4^{2-}]^2 [H_2O_2] [H^+]^{k/2}$$

なお同様の現象が亜セレン酸イオンの存在下でも起ることを見出（現在検討中である）。

1)、藤永太一郎、伊豆津公佑、井上竹子、89, 41 (1968)

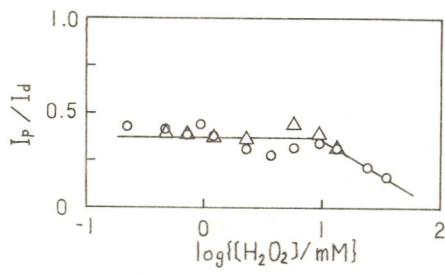


図 1. 20.0 mM Na₂SO₄
○ pH 1.75 △ pH 1.96

酸素ラジカルの電気化学的挙動 (ix) Ni(II)- β -ジケトン錯体と含む
DMSO 中の溶存酸素のボルタムメトリー

* 山形大学理学部, ** (株)山形ビルサービス環境技術部 岩瀬秋雄, 工藤節子**

[目的] 演者らはすでに, 0.1M-TBAP を含む DMSO 系で電気化学的に O_2^- を発生させると, 共存する Co(II)- β -ジケトン錯体が O_2^- と反応して接触電流を与えることをみいたし, 酸素の再生成速度定数を決定した。また電極反応機構を解明する過程で, 従来知られていないながつて Co(II) の μ -パーオキソおよび μ -スパーオキソ錯体を分離することに成功した。²⁾ そこで今回は, 5 種類の Ni(II)- β -ジケトン錯体 $Ni(HFA)_2$, $Ni(TTA)_2$, $Ni(TAA)_2$, $Ni(BA)_2$ および $Ni(AA)_2$ と O_2^- の反応について検討した。

[方法] 錯体のうち $Ni(TTA)_2$ と $Ni(BA)_2$ は合成し, ほかのものは市販品を用いた。dc ポーラログラムの測定は, 0.1M-TMAP と 0.1% Triton X-155 を含む DMSO 溶液に所定量の上記錯体を添加して行なった。酸素の還元波はすべて錯体の脱着電位で測定した。さらに反応生成物の確認のために次の実験を行なった。すなわち 0.05M-TMAP と 2 mM- $Ni(TTA)_2$ を含む DMSO 溶液 40 ml 中に, 定電位电解法 (-1.0 V vs. SCE) によって O_2^- を約 4 日間連続して発生させた。そしてその溶液を活性アルミニカラム ($\phi 1.2 \times 15$ cm) で分離し, 溶出液の dc ポーラログラムと白金電極を用いてサイクリックボルタムモグラムを測定した。

[結果] 0.1M-TMAP と 0.1% Triton X-155 を含む DMSO 中の溶存酸素は -0.75 V vs. SCE に還元波 ($O_2 \rightarrow O_2^-$) を与えるが, 上記の錯体を添加するとわずかに正電位側に新しい波を示す。 $Ni(BA)_2$ は電極界面での吸着が著しく, この錯体が共存するとその酸素波は解析困難であり, $Ni(AA)_2$ では接触能力がさわめて小さかった。 $Ni(HFA)_2$, $Ni(TTA)_2$, $Ni(TAA)_2$ では, $\sqrt{C} \text{ vs. } i_d / i_a$ のプロットが約 1 ~ 2.5 mM まで直線関係を示し, それ以上の濃度では一定となった。[錯体] >> [O_2^-] の条件下で, $i_d / i_a > 2.5$ の場合の Koutecký の近似式を適用して, 酸素の再生成速度定数 k_f (25°C) をもとめた結果は表 1 のとおりである。この値と前報¹⁾の Co(II)- β -ジケトン錯体の場合と比較すると小さくなっているが, 中心金属の違いよりはむしろ配位子の電子供与性に強く依存しているといえる。 $Ni(HFA)_2$ について, 0.1M-TMAP, 0.1M-TMAP + 0.1% Triton X-155, 0.1M-TBAP, 0.1M-TBAP + 0.1% Triton X-155 を含む DMSO 系で k_f を比較したところ, 前の 3 つの系ではほど等しかったのに對し, 最後の系では $2.2 \times 10^2 \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と小さく, 支持電解質と界面活性剤の組み合せが界面現象に影響を及ぼすものと考えられる。

定電位电解後カラム分離して得られる溶出液の dc ポーラログラムとサイクリックボルタムモグラムは明らかに $Ni^{II}-O_2^{2-}-Ni^{II}$ の存在を示唆した。このことから, Co(II)- β -ジケトン錯体の場合と全く同様の接触還元機構が推定される。

1). 岩瀬・工藤, 日化, 1976, 42 2). A. Iwase and S. Kudo, Paper 9A 714, 26th IUPAC, 1977

表 1. 酸素の再生成速度定数 (25°C)

錯体	$k_f (\text{l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$
$Ni(HFA)_2$	3.0×10^2
$Ni(TAA)_2$	1.9×10^2
$Ni(TTA)_2$	1.5×10^2

2,3タアミノ酸の水銀/水溶液界面における吸着挙動

日本女子大学 中村 篤子・御見信子

1. 目的 アミノ酸の吸着挙動を考察することは、ポリアミノ酸や蛋白質の界面挙動の基礎的な知見を与えると考えられる。本研究は、2,3タアミノ酸類の水銀電極上における吸着挙動を、界面微分容量から検討した。

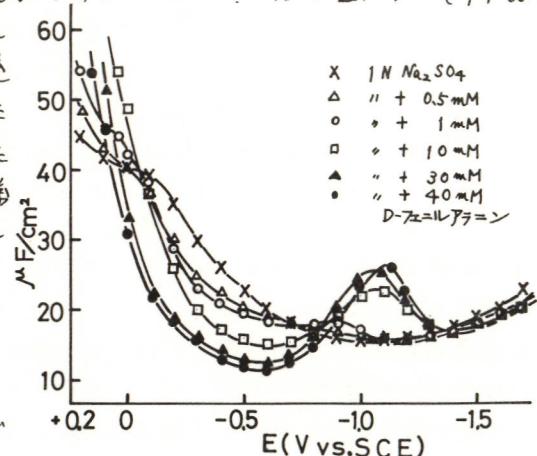
供試したアミノ酸類は、D-, L-フェニルアラニン、D-, L-トリプトファン、L-メチオニン、L-ヒスチジンおよびL-シスチンなどである。

2. 方法 支持電解質として、1N硫酸ナトリウムをもち、交流ブリッジ法によって水銀滴下電極の微分容量を測定して吸着挙動を考察した。測定にもちいた周波数は1kHzで、セルへの交流電圧は10mVpp以下にならうように調製し、オシロスコープにより平衡点を検出した。対極は水銀池、参照極は飽和カロメル電極とした。測定温度は室温、酸素除去には窒素ガスをもつた。

3. 結果 供試したアミノ酸では、分子中にベンゼン環を有するフェニルアラニン、トリプトファンが無電荷付近で比較的大きく微分容量の低下を示し、水銀電極表面にこれらアミノ酸が吸着されることを示した。一方、分子中に芳香環を持たないメチオニンでは高濃度をもつてほとんど容量値が低下しなかつた。また不飽和結合のある五員環を持つヒスチジンは、これらの中間の吸着能を持つと考えられるが、微分容量-電位曲線が特異的で、無電荷付近で容量値が試料無添加溶液のそれより減少し、約700mVより卑な電位では逆に増大し、それはヒスチジン濃度の増加と共に増大したが明確な脱吸着ピークをよえず、より卑な電位(-1600mV)で再び試料無添加溶液の微分容量値に一致した。これらのような挙動はDL-ノルバリンで報告されていく。^{*}

右図にD-フェニルアラニンの微分容量-電位曲線を示す。L-フェニルアラニンもほぼ同様な曲線をよえた。最大吸着を示す電位である-550mVの容量値についてFrumkingのパラレルコンデンサーモデルを適用して、吸着等温線をかけ、その被覆率(θ)の逆数に対する濃度(a)の逆数をプロットした結果、比較的良好な直線関係をよえた。またこの直線は $1/a = 0$ において $1/\theta = 1$ の関係を満足した。このことからフェニルアラニンは、ほぼLangmuir吸着等温式に従って吸着されるものと考えられる。上の関係から吸着係数を求めるといつ-550mVにおいて、約 $2 \times 10^2 \text{ l/M}$ となった。

* 堀内 隆、千田貢、第20回ポーラログラフ討論会(1974)予稿集 p.27



$\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})-\text{N}-\text{メチルエチレンジアミン系の電極反応}$

東京工業大学 総合理工学研究科

大坂武男, 三浦康雄, 小山昇, 松田博明

(目的)著者らは、これまで $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ -エチレンジアミンおよびその誘導体について、ポーラログラフ法およびダブルポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリーにより、これら二価錯体の解離結合反応を検討してきた。¹⁻⁴⁾ 本報告では、ポーラログラフ波の解析により $\text{Co}(\text{II})-\text{N}-\text{メチルエチレンジアミン錯体} (\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Meen})_3)$ の解離結合反応を検討することとする目的とする。

(方法)実験および結果の解析方法は前報と同じである。⁴⁾

(結果)種々の配位子濃度において、 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Meen})_3$ の還元反応の半波電位値は pH の増加とともに負にシフトし、限界電流 (i_{w}) は pH に依らず一定値であった。また $[\text{N-Meen}]_t = 25 \text{ mM}$ では在 N.R. (R: 水銀柱の高さ) が一定になつたことから限界電流は拡散律速である。一方 curve および N-Meen 溶液の electrocapillary curve から配位子が吸着していることがわかつた。log-plot は、酸性領域で直線からわずかなズレを示すが、全測定領域 (pH 2~11) にわたってほぼ 60 mV の勾配の逆数を持つ直線となり電極反応はポーラログラフ的に可逆である。半波電位値の遊離配位子濃度依存性 (Fig. 1) からわかるように、 $[\text{N-Meen}]_f < 10^{-6} \text{ M}$ (pH < 6 に相当) では半波電位値は水素イオン濃度に依存しない。すなわち遊離配位子濃度に無関係である。またアルカリ領域でも半波電位値は一定である。このことより、解離反応は $\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Meen})_3$ から第一番目の N-Meen の解離が律速段階であると考えることができる。半波電位のシフト差 (68 mV) より、解離反応速度定数は $3.5 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ を求められ、また生成速度定数は $1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ となつた。 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Meen})_3$ の解離結合反応を先行化学反応として酸化反応の限界電流値の変化をも検討し、またこれまで得られた類似の錯体との比較を行なう。

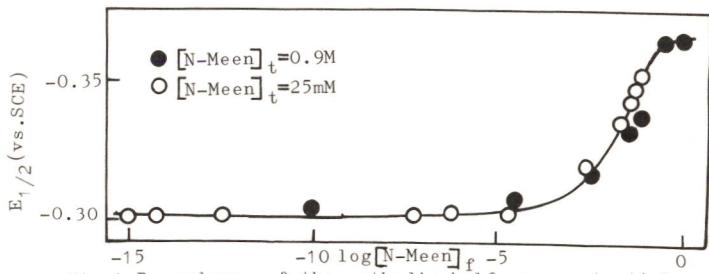


Fig. 1 Dependence of the cathodic half-wave potential on concentration of free N-methylethylenediamine.

- 1) 小山, 松田, 第20回ポーラログラフ討論会要旨集, P. 34.
- 2) 大坂, 外郎, 小山, 松田, 第21回ポーラログラフ討論会要旨集, P. 37.
- 3) 大坂, 小山, 松田, 第22回ポーラログラフ討論会要旨集, P. 101.
- 4) 大坂, 小山, 松田, 第23回ポーラログラフ討論会要旨集, P. 143.

白金電極におけるオレフィン還元の反応機構(1)

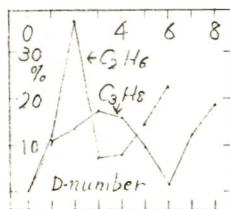
— 低級モノオレイン・亜過塩素酸・塩水系 —

室蘭工大^o富士川計吉, 北大触媒研 佐藤真理
北大理学部鷲津克明, 喜多英明

1. 白金電極上, エチレン, プロピレン, 1-ブテン, および, シス-2-ブテンの電解還元の反応機構を検討する。

2. 平滑白金と 0.96 N-DClO₄/D₂O 溶液(D原率 0.9)の電極室を経由して, 反応ガス(オレフィンとアルゴン全圧 1atm)を循環し, 室温にて電解。反応中サンプリングしたガスを, ガスクロ およびマスにより分析。各 run とも反応率小さく, 反応初期とみなされる。

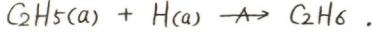
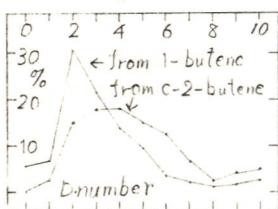
3. 上記オレフィンの還元生成物はそれぞれ, エタン, プロパン, ブタンであり, 副生成物はほとんどない。生成物の D異性体分布(D分布)には, Fig-1, 2 のように, ニフのピークがある。 (Fig-1)



; [I], d₂-エタン, およそ d₃-プロパン, d₂-ブタン (1-ブテンから生成), および, およそ d₃-, d₄-ブタン (c-2-ブテンから生成), [II], d₆-エタン, d₈-プロパン, および, d₁₀-ブタン (両ブテンから)。また, ピーク[I]のすこまでに含まれるアルカンの和と, [II]のそれとの割合は, 各オレフィンについて run によらず一一定値となる。更に, オレフィンの炭素数が増すに伴って, [I]のピークが巾広くなる。しかし, 1-ブテンからの[I]の中は, c-2-ブテンからのそれに比べてせまい。

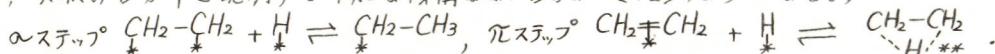
還元電流の電位依存の結果などから, 次の素反応が律速段階と結論した。;

(Fig-2)



また, D分布に関して, (1). エチレン解離吸着は認められず, アセチレン還元生成物の検討などから, エチレン解離吸着後の還元は否定, (2). D分布の電位による変化がないことから, 水素吸着状態の違いによる還元性の差異は認められず, (3). 還元の起らぬときは, 吸着層内での水素交換がないとの結果を得た。

オーウェルの付加段階について, 次の二つのステップを仮定して, 実験の D分布を説明する可能な機構は[M-1]および[M-2]のようになる。;



[M-1]. πステップの速度の異なる二つの径路で還元し, ピークの[I]は遅い, [II]は速い径路による。[M-2]. πとπの両方が同時に起り, πから[III]が, πからは[I]が生成する。

オレフィンの炭素数の増加に伴い, [I]の巾が広くなることについて, 次の拡張ができる。
[M-1]. πステップの遅い径路に, n-アルキルおよびiso-アルキルが関与しこれらのゆづか速度の差による。

[M-2]. π吸着状態の分子が平面構造を保つために, これに結合しているメチル基やエチル基が水素交換を行う。

1-ブテンから得られる分布が c-2-ブテンからのそれより広がりがないことは, [M-2]が合理的と考える。

白金電極におけるオレフィン還元の反応機構②ブタジエンの還元

北大理、北大触研

久保田憲章、鳴津克明、佐藤真理、喜多英明

1. 目的

不飽和系炭化水素の水素による還元反応の一例として白金電極における1,3-ブタジエンの還元を選びその反応機構並びに選択性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

装置は3極室型セル及び閉鎖循環系を用いた。試験電極は99.99%白金ネットであり参照電極には可逆水素電極を用いた。電解液は、1N-H₂SO₄である反応温度は室温である。電極の前処理として陽分極活性化を行ひ、1,3-ブタジエン+水素+ヘリウム/気圧の混合気体から成る反応ガスを通じて反応を開始した。ガス組成はG.C.により行いD₂を使用した実験ではMassiによりD分布を調べた。なお静止電位を終始測定した。

3. 結果と考察

1,3-ブタジエンの初圧を一定(22mmHg)としてH₂の初圧を変化させるとP_H/P_B(=I₀, P_H, P_B)は各々H₂, 1,3-C₄H₆の初圧)20を境にしてなく20では1-C₄H₈, trans-2-C₄H₈, cis-2-C₄H₈ならC₄H₁₀の4種が生じる。20では1-C₄H₁₀のみであった。静止電位についても同様にI₀=20を境にして2つの挙動が生じた。初速度についてI₀<20ではV₀=K_HP_Hである。I₀>20ではV₀=K_BP_Bである。このことから次の経験式を得た。

$$V_0 = \frac{K_H K_B P_H P_B}{K_H P_H + K_B P_B} \quad K_H = 2.63 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$$

$$K_B = 4.78 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$$

ここでK_Hについて既に行なわれたエチレン、プロピレンの場合とよく一致した。ここでI₀《20をH領域、I₀>20をB領域と呼ぶことにする。H領域ではHの供給がB領域では1,3-C₄H₆の供給が律速である。H領域に於ける生成ブタンの選択性Sは水素圧の低い領域では0.5であり各ブタンの比も1-C₄H₈:trans-2-C₄H₈:cis-2-C₄H₈=4:1.2:1と一定である。これらの結果はアルミナ担持白金触媒用いて気相不均一反応の結果とよく一致した。

本実験と関連して同一条件下で1-C₄H₈, 2-cis-C₄H₈の水素化を行なうことにした異性化はほとんど生じなかった。従って1,3-C₄H₆の水素化の際生ずる2-C₄H₈は1-C₄H₈の異性化によるものではない。反応機構解明の為1,3-C₄H₆, 1-C₄H₈, cis-2-C₄H₈, D₂, 1N-H₂SO₄から成る系で反応を行なった。その結果重水素原子は反応物には取り込まれないが生成するブタン、2-ブテンはともにO原子のdを最大とするほぼランダムな分布を示した。

以上の結果から1,3-C₄H₆は不可逆吸着である水素化の過程で吸着水素原子を取り込む率反応速度が全反応速度と比較してかなり大きいものと考えられる。又ブタンの異性化速度は極めて小さい。現在各水素化の段階に関する知見を得る為D₂-1N-D₂SO₄系における1,3-C₄H₆の還元反応を行い反応機構について検討中である。

4. 文献 ①K.FUJIKAWA, H.KITA, K.MIYAHARA, J.Chem.Soc.Faraday 69 481 (1973)

②H.KITA, H.ITO, K.FUJIKAWA, H.KANO, DENKI KAGAKU 42 408 (1974)

③G.C.BOND, G.WEBB, P.B.WELLS, J.M.WINTERBOTTOM, J.Chem.Soc., 3218 (1965)

金属フタロシアニンを触媒とした炭酸ガスの電解還元

東北大学工学部 平塚 和也, 高橋 勝弘, 大場 芳裕
服部 光雄, 佐々木 英夫, 外島 忍

1. 目的 CO_2 から他の有機物への還元電位、例えばギ酸への標準電位は -0.14V (vs. SHE)であるが、実際は $-1.4 \sim -2.1\text{V}$ (vs. SCE) の領域で電解還元が行なわれておあり、大きな過電圧を要する。エネルギー効率の高上を目的として、我々は金属フタロシアニン・テトラスルホン酸(metal-TSP)溶液が CO_2 還元に対して有効な電極触媒として作用することを報告した。¹⁾ 本報では置換基を変えた金属フタロシアニン・オクタカルボン酸(metal-OCP)と合わせて、触媒活性に対する中心金属及び電極材料の効果、フタロシアニン蒸着膜電極との比較、電解生成物とエネルギー効率及び電流効率等について検討する。

2. 方法 電流-電位曲線は電位掃引法によつて測定し、同時にロックイン・アンプ法によつて微分容量を測定した。電解液には Clark-Lubs 緩衝液を使用した。電解は Hg プール電極で行ない、触媒として用いた metal-OCP は H_2SO_4 で酸性化し、分離・回収した。ギ酸の検出はレゾルシンの呈色反応と Pt 電極でのボルタムグラムを応用した。

3. 結果 図. 1 に $\text{Fe}^{II}, \text{Co}^{II}, \text{Ni}^{II}, \text{Cu}^{II}$ -OCP 存在下におけるカソード分極曲線を示す。 CO_2 通気によつて現われるピーク電流は掃引前の静止時間に依存し、また微分容量の変化が metal-TSP と同様の挙動を示すことから、律速な先行反応として CO_2 の配位活性化を伴なうフタロシアニンの吸着過程が存在すると考えられる。¹⁾ TSP, OCPとも高活性な中心金属は高エネルギーレベルにある 3d 電子をもつている。

これらの触媒活性は電極材料によつても影響され、Hg と類似の吸着挙動を示す低融点金属、Pb, Cd, In は Ni-TSP に対して活性であり、Zn, Cu, Sn は不活性であった。

Co-OCP 溶液中($\text{pH} 9.0$)、 CO_2 を通気しながら Hg プール電極を用ひ、 $-1.1 \sim 1.4\text{V}$ (vs. SCE) の領域で電解後、触媒を分離した電解液中に、レゾルシン呈色反応によつてギ酸を確認した。その電解液と同条件で無触媒下で電解を行なった電解液中における Pt 電極のサイクリック・ボルタムグラムを図. 2 に示す。Co-OCP 存在下で電解した電解液では 0V 附近にギ酸の酸化電流ピークが現われ、無触媒下の場合と比較すると、ギ酸生成量がはるかに増加していることがわかる。

1) K. Hiratsuka, K. Takahashi, H. Sasaki and S. Toshima, Chem. Lett., 1137 (1977)

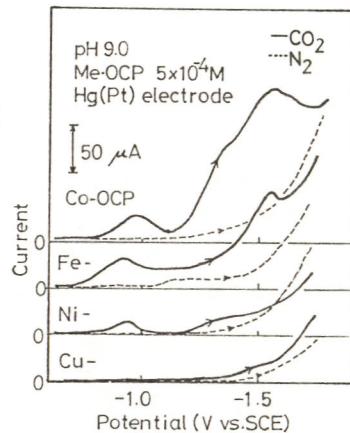


図. 1 各種金属・オクタカルボキシフタロシアニン触媒による CO_2 還元

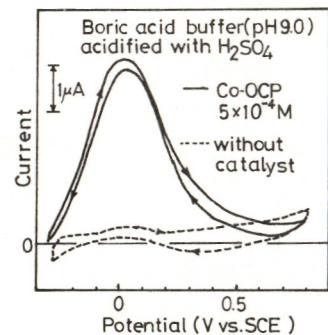


図. 2 電解後のアード・サイクリックボルタムグラム: Pt 電極, 0.1V/sec

金属ポルフィリン錯体を触媒とした炭酸ガスの電解還元
 東北大学工学部 高橋 勝弘, 平塚和也^o, 大場 芽裕
 服部 光雄, 佐々木英夫, 外島 忍

1.目的 炭酸ガスを固定する方法として、電解還元が考えられているが、水溶液系においては、水素発生と重なるため電流効率が低い。そこで、従来より貴な電位で還元を行なうために、種々の水溶性ポルフィリン錯体を用いて、触媒的電解還元の検討を行なった。

2.方法 水溶性のポルフィリンとして、メソテトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン(TPP-COOH)とテトラフェニルポルフィリントリスルホン酸(TPPS₃)を常法により合成し、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)を導入して用いた。動作電極として、Hg(Pt)電極(0.06 cm²)、電解液として、リン酸緩衝液(pH 7.0~8.0)を使用し、電位掃引法によて電流-電位曲線を測定した。

3.結果 図1に示すように、ポルフィリンのコバルト錯体が存在する場合、CO₂を通気すると-1.1 V付近から電流の増加がみられる。再びN₂を通気すると電流は減少し、もとにもどる。CuおよびNiの錯体では、このような電流増加はみられない。また、HCO₃⁻、CO₃²⁻の添加によって電流の増加がみられないことから、溶存種のうちCO₂分子が還元されることがわかった。電解生成物は、ギ酸が主なものである。CO₂還元電流は、連続掃引によりほとんどのみられなくなることから、この電極反応は反応物の単なる拡散によって支配されているのではないことがわかった。電極反応に関する知見を得るために、インピーダンス測定を行ない、ギ酸生成の機構を検討する。すでに著者らが報告した金属フタロシアニン触媒との活性度を比較するため、正味のCO₂還元電流を求め図2に示す。ピーク電位からみれば、Co-TSPが最も貴な電位であり、ピーク電流からみれば、Co-OCPが最も有効である。ポルフィリンは、両者の中間に位置する。配位子をもつ金属錯体によって、CO₂分子が配位活性化されたために、従来より貴な電位でCO₂の還元が可能になしたものと思われる。

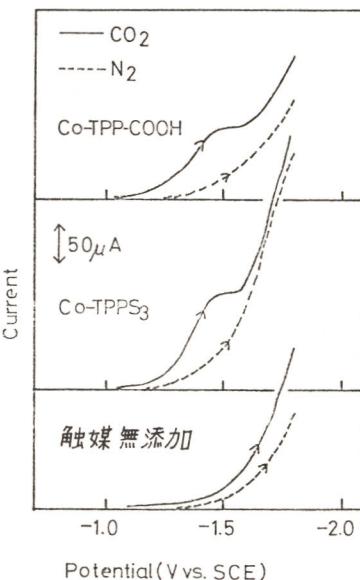


図1. 金属ポルフィリン存在下での電流-電位曲線。Hg(Pt)電極、リン酸緩衝液、120 mV/sec.

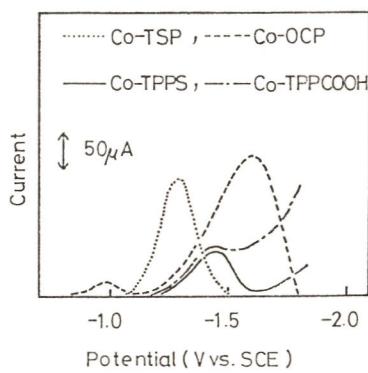


図2. CO₂の電解還元に対する触媒活性の比較。Hg(Pt)電極。

- 1) K. Hiratsuka, K. Takahashi, H. Sasaki, and S. Toshima, Chem. Lett. 1137 (1977)

Photo-thermal spectroscopyによる電極反応の観測

東京大学工学部 益田秀樹 藤嶋昭 本多健一

1 目的 物質が光励起され無輻射遷移で失活すれば、光エネルギーは熱になる。これにもとづき、鋭敏な温度センサーであるサーミスターを用いれば、spectroscopyができる。従来、電極表面の状態を *in situ* に観測できる光学的方法としては、透明電極法、鏡面反射法、内部多重反射法、エリプソメトリー等が知られているが、サーミスターを用いる photo thermal spectroscopy (PTS) も同様な目的に使用できると考え実験を行なった。

2 方法 図-1に測定概略図を示す。電極には Au, Pt板等を用い、サーミスターは電極の裏面に接触させ、エポキシで埋め込んだ。これと電解液中の温度補償用サーミスターとをブリッジのス刃として測定を行なった。光源には 3W Arレーザー を用い 8Hz のライトショッパーを通して光照射した。温度変化はロックインアンプで検出し、ボテンシオスタットで得られる $i-E$ 曲線とともに、 $\Delta T-E$ 曲線を記録した。

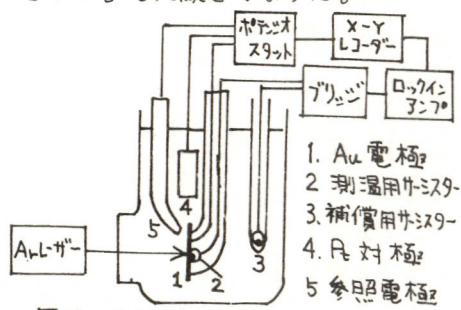
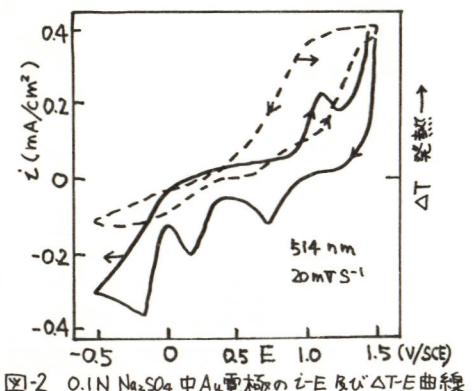
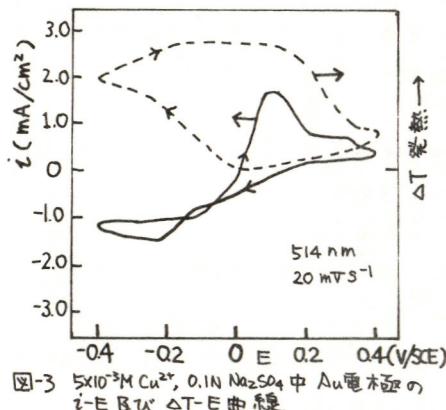


図-1 測定概略図

3 結果 図-2に $0.1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ 中における Au電極の $i-E$ 曲線及び $\Delta T-E$ 曲線を示す。アノード分極すると Auの酸化皮膜が生成し、ついで酸素が発生するが、 ΔT も酸化皮膜生成とともに増加した。一方、酸素発生反応では ΔT はほとんど影響を受けなかつた。 $+1.25\text{V (SCE)}$ に設定して、電気量に対する ΔT 变化を測定したところ、一定電気量で飽和に達した。これは Au_2O_3 が一面に皮覆したためと考えられる。カソード方向に掃引すると、酸化層が還元され、同時に ΔT の減少がみられた。これらの挙動は従来報告されている結果とほぼ一致している。図-3には Au上への Cuの電析、溶出の挙動を示す。電析とともに ΔT の増加がみられ、これは測定波長 (514nm)において電析した Cuの吸収係数 (α) が Auに比べ大きいことによるものと考えられる。 1) G.H. Brilmeyer, A. Fujishima, K.S.V. Santhanam, A.J. Bard, Anal. chem. 49 2057 (1977)

図-2 $0.1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ 中 Au電極の $i-E$ 及び $\Delta T-E$ 曲線図-3 $5 \times 10^{-3}\text{M Cu}^{2+}, 0.1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ 中 Au電極の $i-E$ 及び $\Delta T-E$ 曲線

MOSFETトランジスタを用いたガスセンサの研究

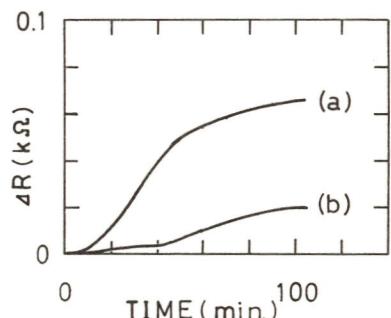
°佐々木英夫, 平塚和也, 高橋勝弘, 服部光雄, 大場芳裕, 外島忍
(東北大学工学部)

1] 目的 半導体ガスセンサーの研究はすでに多くの研究者によってなされてきたが実用化しているものは案外少ない。これは半導体表面の不可逆的なガス吸着による強いヒステリシスや乏しい選択性によるためである。しかし表面導電率のような物性は雰囲気がスに非常に敏感なので、感度を多少犠牲にしてでも、この性質をうまく利用し改善することが望まれる。そこで、本研究ではガス分子に選択性を有する化合物で半導体表面を被覆した場合の効果について調べることにした。そのような化合物として、コバルトフタロシアニンを用い、素子としてMOSFET(電界効果トランジスタ)を用い、半導体表面のチャンネルフローの変化を追跡した。

2] 実験 MOSFETは東北大学工学部電子工学科松尾研究室にて製作されたもので、P型シリコンをベースとし、ゲートをフロートとしたN型チャンネルのトランジスタである。これはPH₃, pNa センサ用として開発された素子で、ゲートが約20μmの中で、約1000Åの酸化皮膜と窒化シリコンが二層に存在している。pNaセンサではその上にアルミニシリケートの層が存在している。この素子をエポキシ樹脂でガラス管に封じ込み、測定前にフッ酸で前処理し、表面層をわずかにエッティングして用いた。さらにフッ酸処理後、真空ライン下で十分加熱乾燥し、コバルトフタロシアニンを蒸着した。ソース・ドレイニ間の抵抗は演算増幅器を用いたブリッジとロッキンアンプを組み合わせ、1 kHz, 140 mV P-P で測定した。測定は全て真空ライン下で行った。まず、拡散ポンプで10⁻⁴ Torr に数時間ひいたのち測定ガスをリークして抵抗変化を記録した。測定したガスは窒素、酸素、一酸化炭素、二酸化窒素の四種類である。

3] 結果と考察 一酸化炭素を窒素中に添加した場合の抵抗変化を下図に示す。ゲート表面が酸化物のみのときでも変化が見られるが、コバルトフタロシアニンを蒸着した場合、応答性がずっとよくなっている。しかしその変化は数時間におよび、平衡到達速度は非常に遅い。二酸化窒素に対しても同様な結果が得られたが、窒素や酸素ではあまりはっきり変化しなかった。本研究のように酸化物上にガス吸着する場合には、吸着物と半導体表面の電子的相互作用は非常に遅い現象として観測され、いわゆる「遅い準位」を形成する。したがって金属錯体の効果も、むしろ酸化物を取り去って半導体表面に直接結合させた方がより改善されるものと思われる。

本研究でFET素子を快く提供して下さいました東北大学工学部電子工学科の江刺正喜氏に感謝いたします。



一酸化炭素添加時のドレン-ソース間抵抗の時間変化. (a) Co-フタロシアニン蒸着MOSFET. CO, 0.5% / N₂, P_{He} = 0.96 atm (b) MOSFET. CO, 2% / N₂, P_{He} = 0.92 atm; 23°C

銅付銀選択性電極の応答機構(その4)界面インピーダンス

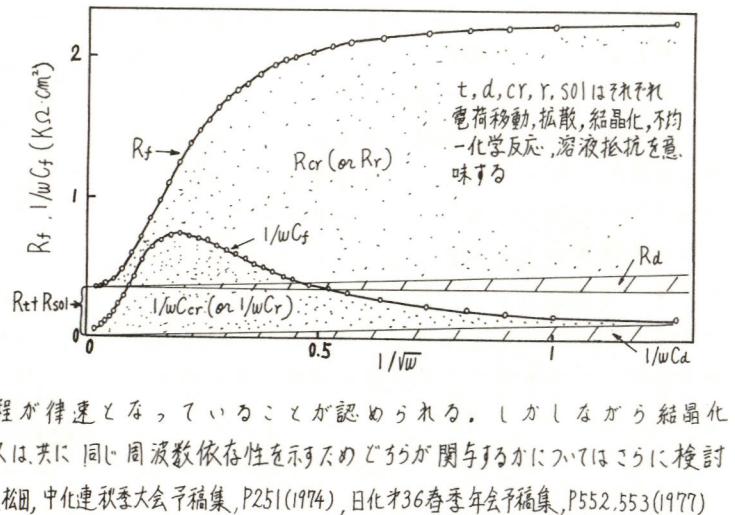
名古屋工業大学 松田憲夫 中川元吉 伊藤 要

1. 銅および銀の硫化物を電極活性物質とした固体膜銅イオン選択性電極の応答性に硫化銅銀($\text{Ag}_{1.55}\text{Cu}_{0.45}\text{S}$)が大きな役割を果していることを、先に報告してきた。この銅イオン選択性電極について応答機構を解明することを目的として、交流法により電極の界面インピーダンスを測定したところ、有用な知見が得られたので、その結果を報告する。

2. 活性物質は硝酸銀水溶液と硝酸銅水溶液をモル比1:1で予め混合しておき、その中に過剰の硫化ナトリウム水溶液を加え、硫化物として沈殿させ、洗浄、濾過し、70°Cで乾燥後、メノウ乳鉢で270メッシュ以下に粉碎して使用した。電極は直径約11mm、厚さ約1~2mmの円板状になるように、約5t/cm²の圧力で、加圧成形し、導電性を有する銀ペースト(Dupont No.4817)により、固体膜にリード線を直接に取り付け、試料埋込樹脂(笠井商工No.7-750)で被覆後、2000メッシュのカーボランダムの粉末により電極表面が鏡面状となるまで研磨し調製した。界面インピーダンスを測定するためのセルの構成は

銅イオン選択性電極 | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ 水溶液 | 0.3M KNO_3 寒天橋 | 1M KCl 水溶液 | 銀電極。からなり参照電極には飽和甘コウ電極を使用した。このセルに交流を印加し、測定極と参照電極の間に現われる交流電圧とCR並列結合の等価回路の交流電圧をオシロスコープで比較し、オシロスコープ上の图形が45度の直線となるようにC.Rを調節し、その時のRとCの値から界面インピーダンスを求める比較法により測定した。測定極にかかる過電圧は5mV以下で行ない、周波数は0.1Hz~10kHzの範囲で行った。

3. X線回折法による同定の結果、この活性物質は $\text{Ag}_{1.55}\text{Cu}_{0.45}\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{CuS}$ からなる三成分系混合物である。この電極について0.01M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 持電解質0.29M KNO_3 、電流密度232μA/cm²で得られた結果を図に示す。界面インピーダンスのうちの電極反応に関係するアラマーインピーダンスを $1/w$ (w:角周波数)に対してもプロットすると、アラマーインピーダンスの抵抗成分と容量成分は電極反応の過程が律速となるかによって得られる曲線は、それぞれ持続的な形を示し、いくつかの過程が同時に律速となれば、それらの和としてあらわれる。図から、この電極の場合、電荷移動と拡散および結晶化(あるいは不均一化学反応)の三つの過程が律速となっていていることが認められる。しかしながら結晶化と不均一化学反応のインピーダンスは、共に同じ周波数依存性を示すためどうが関与するかについてはこうに検討中である。文献リ伊藤、池田、中川、松田、中化連秋季大会予稿集、P251(1974)、日化第36春季年会予稿集、P552,553(1977)



高速液体クロマトグラフ用誘電率測定検出器の研究

(東京大学工学部) °仁木栄次, 東正人, 渡辺訓行.

[目的] 高速液体クロマトグラフ用検出器として本研究室で開発した誘電率検出器⁽¹⁾の感度向上等の目的で以前使用していたクラップ型発振回路に換えて、P.L.L.(フェーズ、ロックド、ループ)による発振回路を用いた結果について報告する。

[装置] Fig. 1 に本研究に用いた誘電率検出器のブロック図を、Fig. 2 に P.L.L. による発振回路のブロック図を示す。1対の電極を対じさせた流通型検出セルでコンデンサーを作り、これを可変コイルと組み合わせて同調回路を構成する。P.L.L. は、2つの信号 V_R と V_X の位相差を零とするように設計されている。電圧制御発振器 (VCO) の発振周波数を W 、同調回路の共鳴周波数を W_0 ($W_0 = 1/\sqrt{LC_S}$) とすると、 V_R と V_X の位相差中には、

$$\phi = \arctan [(R/wL)(1 - w^2/w_0^2) / (1 + R/wL)]$$

えられ、 $\phi = 0$ より $W = W_0$ となる。移動相溶媒の誘

電率によりコンデンサーの容量が決まり、VCO の発振周波数が決まる。移動相溶媒の誘電率が微小変化すれば、発振周波数もそれに応じて変化する。サンプル側とリフアレンス側は全く同じ発振回路からなり、ミクサーとローパスフィルターにより発振周波数の差成分のみとりだす。これを周波数電圧変換して記録計にかかせクロマトグラムを得た。誘電率セルに何も詰めないときの間げき部分による容量を C_d 、浮遊容量を C_f 溶媒及び溶質の誘電率をそれぞれ ϵ_m , ϵ_f , 溶質の体積分率を m 、発振周波数を f_0 、 $\kappa = C_f/C_d$ とすると、 $m|\epsilon_f - \epsilon_m|/\kappa + \epsilon_m \ll 1$ の時、検出器応答 α は近似式 $\alpha \approx m|\epsilon_f - \epsilon_m|f_0 / 2(\kappa + \epsilon_m) \dots (1)$

で表わされ、クラップ回路を用いた時より感度は向上する。

[結果] Fig. 3 に種々の溶質(濃度 100 ppm)に対する検

出器応答を溶質の誘電率に対してプロットした図を示す。

本実験は、THF を移動相溶媒とし、カラムとして TSK

K, G 200 H, 6μ,

120 cm × 4 mm i.d. を用

いた。実線は式(1)で $\epsilon_m = 44$

$\kappa = 0.6$, $m = 10^{-4}$, $f_0 = 8.73 \times 10^6$ Hz

として計算された直線で

ある。Fig. 4 は PEG 2

00 のクロマトグラムを

示す。

(1) 遠近訓行ほか 分析 26, 295 (1977)

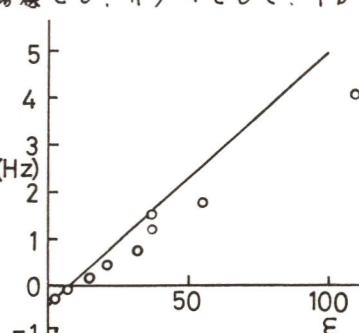


Fig. 3 Relation between response of detector and dielectric constant of solute

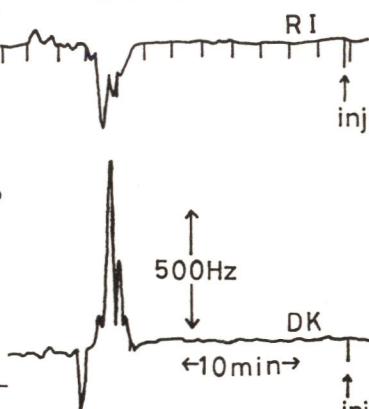


Fig. 4 Chromatogram of oligomer.
Sample: PEG 200, 0.5% in THF, 30μl.

クロノ・エリプソメトリーによる電極界面の溶解・析出機構の解析

同志社大学工学部 山下 正通

1. エリプソメトリーは表面物性の変化を鏡像に検出することができ、金属腐食などの分野で皮膜厚の定量的な解析法として有力な手段となつてゐる。本報では、アルカリ溶液中の銅電極のアノード反応の初期過程を例に挙げ、その電極界面で生成する酸化皮膜の溶解・析出機構を *in situ* 法による皮膜厚変化の追跡により定量的に解析することを試みた。

2. *in situ* 法として、前報¹⁾と同様、クロノ・エリプソメトリーを採用し、自動エリプソメトリーの測定結果²⁾に基づいて、その定量化をはかった。前者には島津製 Model EP-10 エリプソメーターを用い、後者には LB 製自動消光点補正式エリプソメーター³⁾（図 1 参照）を用いた。この自動エリプソメーターはファラデー効果を利用した偏光子（PF）、検光子（AF）を用いて、それぞれの方位角の変調を行い、光電増倍管（PM）の出力を自動的に常に消光位に保つよう制御されながら光学定数 Δ と Ψ を測定する方法である。図中 (a) は方位角変調、(b) は光検出計出力 Ψ の変調、(c) は位相感度検出後の出力、(d) は制御信号積分後の出力の形状を示す。なお、ファラデー・セルの方位角の応答速度は $1.6^\circ / \text{msec}$ から $0.33^\circ / \text{sec}$ 、その可動範囲は PF 55° 、AF 51° 、分解能は 7×10^{-4} から $8 \times 10^{-2} \text{ deg}$ であった。電極系には 0.5 N-KOH 水溶液中にて銅電極を定電位還元 ($-0.7 \text{ V}_{\text{vs. Hg/HgO}}$) して、表面酸化層を除去したもの用い、それを光学基準面とした。ついで、所定の溶解条件のもとでアノード酸化しながら、光学定数を求め、皮膜厚の解析を行つた。

3. 相対振幅減衰パラメータ Δ の変化の小さいときには、試料面が反射してくる平行成分光および垂直成分光の位相差 Ψ は検出光の強度の関数となり、クロノ・エリプソメトリーでも、自動エリプソメトリーと同様に迅速にしかも比較的簡単に皮膜厚の算出が可能であることがわかつた。その結果、銅電極をアルカリ溶液中で定電流酸化させると、 Cu_2O 皮膜が初期の段階では時間とともに生長し、約 45 \AA 程度まで成長するとそれがアノード溶解を起こし、皮膜厚の生長が抑えられることが推定できた。さらに長時間酸化を続けると溶解して Cu(OH)_4^{2-} が Cu(OH)_2 、または CuO の針状結晶になり析出していくことが電子顕微鏡によつて確認できた。⁴⁾

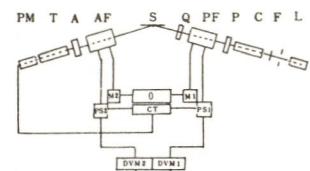
文献 1) 吉村, 今中, 山下, 同志社大理工研報告 14, 247 (1974),

M. Yamashita, Japan-USSR Seminar on Electrochemistry, vol. 1

281 (1974); 2) R.H. Muller, C.G. Smith and M. Yamashita, un-

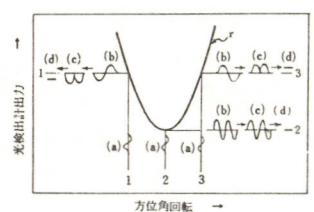
published; 3) H.J. Mathieu, D.E. McClure and R.H. Muller, Rev.

Sci. Instrum. 45, 798 (1974); 4) 山下, 尾村, 本講義会 B210.



自動消光点補正エリプソメーターの立体線図

- A 検光子, AF 検光ファラデー・セル,
- C 視覚器, CT 制御器,
- DVM 1 検光子回転検出用ディジタル電圧計,
- DVM 2 検光子回転検出用ディジタル電圧計,
- F 爐光器 (波長 546.1nm),
- G1 偏光子回転用電流・オシログラフ,
- G2 検光子回転用電流・オシログラフ,
- L 高正水銀アーチ燈,
- M1 偏光子変調用電源, M2 検光子変調用電源,
- O 発振器, P 偏光子, PS1 偏光子補正用電源,
- PM 光電増倍管, PS2 偏光子補正用電源,
- S 試料, T テレスコープ



消光点付近での光電増倍管出力に及ぼすファラデー・セル方位角の影響とその転移特性曲線

図 1 自動エリプソメトリーの原理図

メチレンブルー・鉄系光電池の効率

横浜 国立大学工学部 神谷 信行

1目的

堀式光電池の可能性をメチレンブルー・鉄系について、その光化学反応におけるエネルギー変換効率、化学エネルギーの電気エネルギーへ変換効率等を考慮しながら検討した。
2方法

メチレンブルー(MB)-鉄(Fe)混合液を光照射し、電位変化、スペクトル変化を調べた。電位変化については Pt, Ir, Ti, TiO₂ 等で調べ、Pt電極については回転電極を用いて分極曲線を求め、混合電位を調べた。

3結果

光照射前には MB, Feどちらも同じ電位をもつていたが、光照射によって電位の分離がある。

$$E_{MB} = E_{MB}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[MB^+]}{[MB^-]}, \quad E_{Fe} = E_{Fe}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1)$$

光照射前は $E_{MB} = E_{Fe} = E_{eq}$ E_{MB}^o, E_{Fe}^o は標準電位、 γ_B は鉄イオンへ活量係数であり、それより電位差は $E_{MB}^* - E_{Fe}^*$ で示された電位をもつて存在する。この電位の差は化学エネルギーとして系に貯えられることが可能か、逆反応で失うことを防止しない限り、長期的には見直し難いといふ。しかし速く電気エネルギーとしてとりこみが必要な電子。光化学反応については MB の入射 = 665 nm の吸光度が度化が 98% 次に MB を完全退色として E_{MB}^*, E_{Fe}^* が 98% 度化時の値として求め表 1 に示した。表 1 には MB 665 nm / Fe²⁺ 0.025 mol/l の時の phosphate(P) の影響を示した。P の量が減少すれば ΔE^* の値は大きくなるが、あまり P が少なくなると光化学反応が不十分になるため $P/MB = 300$ がこの場合の限界の値と考えられる。このようにして各 MB 濃度における ΔE^* の値を求め、表 2 に示した。これは光化学反応に対する光エネルギー変換効率を $\eta_{cal/cal}, \eta_{W/W}$ として示したもの。Pt 電極では光照射時間表 1 に示すよう $12E_{MB}^*$ に近い値を示すが、やはり混合電位としての弱点がある。Ti, TiO₂ では電極の光励起効果が見らかだ。

表 1 γ_B 退色時間、倍還反応半周期

P/MB	1500	1000	500	300	150
$E_{eq}^{V_{rs}SCE}$	0.177	0.266	0.242	0.257	0.267
E_{eqb}	0.118	0.127	0.144	0.155	0.167
ΔE	0.059	0.079	0.098	0.102	0.102
bleaching	X → 0	X → 0	X → 0	X → 0	X → 0
$E_{MB}^{*V_{rs}SCE}$	0.086	0.094	0.104	0.108	0.113
E_{Fe}^{*}	0.266	0.335	0.423	0.461	0.481
ΔE^*	0.180	0.241	0.319	0.353	0.368
t_{fmin}	0.8	0.8	0.8	0.8	1.3
t_{fmin}^2	2.8	2.2	1.5	0.7	0.6

$$\eta = \frac{\Delta G \Delta MB^- V}{WS} \quad V = \frac{SS}{t_f}$$

W: 入射光量, S: 受光面面積, ΔMB^- : MB 変化量
 $\delta: \text{厚さ}$

表 2

MB mol/l	6×10^{-5}	8×10^{-5}	10^{-4}	2×10^{-4}	4×10^{-4}
P/MB	300	300	300	500	500
$t_f \text{ min.}$	0.8	0.8	1.4	1.5	1.0
ΔE^*	0.102	0.099	0.092	0.060	0.030
ΔE^{*V}	0.353	0.327	0.321	0.202	0.091
$\eta_{cal/cal\%}$	27.1	25.3	24.8	15.6	4.7
$\eta_{W/W\%}$	10.4	12.9	8.1	10.7	4.9

回転リングディスク電極法によるn型、P型GaP光電極上における競争反応

(東京大学 工学部)

井 上 敏 , 藤 島 昭 , 本 多 健 一

1. P型又はn型GaP半導体光電極/溶液界面における光生成キャリヤー(電子又は正孔)の界面電荷移行に基づく電解液中のRedox剤の反応特性を求めて、光電極反応機構について検討した。

2. 実験方法は、電解生成物を迅速に定性定量分析するために回転リングディスク電極(RRDE)法を用いた。ディスク部には半導体(P型又はn型GaP)も、リング部には金属(Pt又はAu)を埋め込み電極とした。光は任意の波長を選択照射した。

3. 半導体としてP型GaP単結晶(100)を用いた時の光電極反応生成物をPtリング電極で分析した結果をFig. 1に示す。曲線①は支持電解液(1N H₂SO₄)中での暗所におけるI-E特性である。曲線②はP型GaP光カソード上における $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ---(1)より生じた水素の酸化波出波を示す。一方、電解液中にFe³⁺を添加した場合、曲線④に示すように、水素の酸化波は減少し、約0.5Vより正の電位で、 $Fe^{2+} + e^- \rightarrow Fe^{3+}$ ---(2)より生じたFe³⁺が酸化波出された。リングにおける各々の酸化電流値より(1)式と(2)式の還元反応の競争割合を求め、Fe³⁺濃度依存性をFig. 2に示す。濃度の増加に伴ってFe³⁺の還元割合が増すことより(2)式の反応の方が先行していると言える。

Fig. 3には、P型GaP光カソードのI-E特性を示す。フットバンド電位は約-1.1V(SCE)であるがカソード光電流は相当負の電位から見られる。Fe³⁺添加すると、暗所でもカソード電流が認められ、また、0.3V付近の光電流が増すが経時減衰する。P-GaPのエネルギー図より、界面電荷移行は表面準位を介して起こるものと考えられる。さらに、他のRedox剤を用いた場合、およびn型GaP光カソード上における競争界面電荷移行についても検討している。

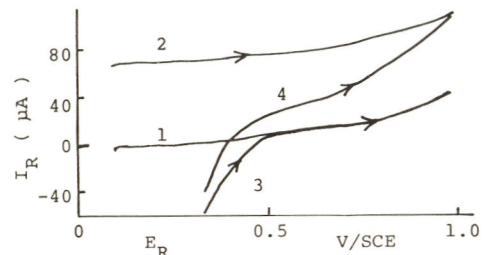


Fig. 1 I-E CURVES OF Pt RING ELECTRODE
 $E_D = -1.5$ V, $I_D = 440$ μ A, 1000 RPM.

1; 1 N H_2SO_4 , DARK, 2; 1 N H_2SO_4 , LIGHT
 3; 1 N H_2SO_4 + 0.005 M Fe^{3+} , DARK,
 4; 1 N H_2SO_4 + 0.005 M Fe^{3+} , LIGHT.

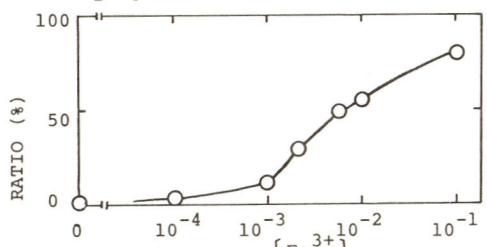


Fig. 2 DEPENDENCE OF COMPETITIVE RATIO OF Fe^{3+} ON $[Fe^{3+}]$.

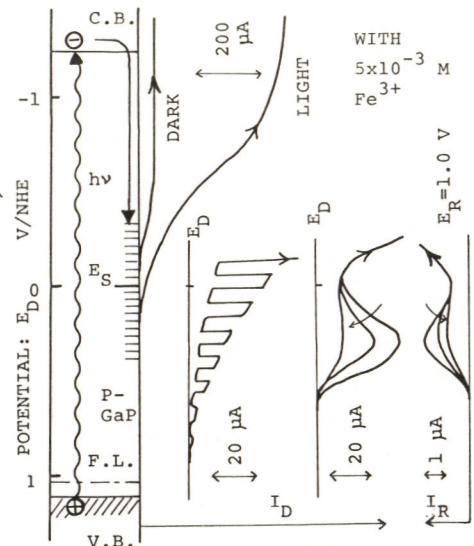


Fig. 3 CORRELATION BETWEEN ENERGY DIAGRAM OF P-GaP AND I-E CURVES.

カドミウムカルコゲナイト系混合焼結半導体

(2) 電気化学光電池特性

東京大学 工学部

藤嶋昭, 井上徹, 石川隆一, 本多健一

1. 光エネルギーを電気エネルギーに変換する
電気化学光電池の電極材料として、禁制帶の小さな半導体であるカドミウムカルコゲナイト (CdX) の混合焼結電極を用い、光電極反応および光電池特性について調べた。

2. 電極は、 $\text{CdS}, \text{CdSe}, \text{CdTe}$ (純度 99.999%) の多結晶粉末を任意の割合に混合、加圧成型し ($0.8 \sim 1.5 \text{ t/cm}^2$) し、高純度窒素雰囲気中で焼結 ($600 \sim 1000^\circ\text{C}$, $0.5 \sim 1 \text{ hr.}$) してから In/Ga でオーミックコンタクトをとり作成した。エッチングは 50°C の混酸 ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCl} = 30/20/10/0.1$) 中で 8 秒間さら HCl 中で 20 秒間行ない水洗した。支持电解液は通常 1N NaOH とし、還元剤としてカルコゲナイドイオンを添加した。光は干渉フィルタースペクトラスコメーターによって波長選択し照射した。

3. Fig. 1 に CdS/CdSe 混合電極の光电流電位特性を示す。光电流は、 S^2- を添加すると約 -1.5 V付近より立ち上り、その飽和値は CdS 単結晶の 5 割程度であり、正孔と電子の再結合に基づくのであろう。このとき、電極が安定化されていることを確認した。Fig. 2 に光电流の分光量子收率を示す。量子收率は CdSe の分率の大きくなるに従い、 CdS の固有吸収より長波長側で増大し、太陽光の利用域が広がることがわかる。

Fig. 3 には光电流の光強度依存性を示す。勾配は 1 であり、光电流は内部トラップ等よりも表面状態に影響されるものと考えられる。光电池特性を Fig. 4 に示す。以上の結果より再結合が光起電力へ大きく依存しており、現在高量子收率の電極作成を試みている。また、他のカルコゲナイト混合電極の光電池特性についても調べている。

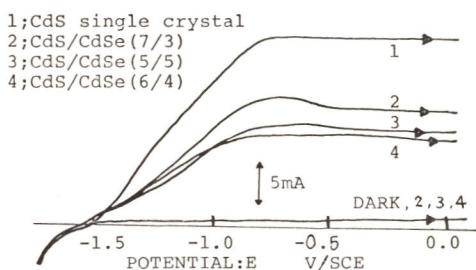


Fig. 1 CURRENT-POTENTIAL CURVES OF CdS/CdSe MIXED SINTERED ELECTRODE IN $1\text{N NaOH} + 0.5\text{M Na}_2\text{S}$ SOLUTION.

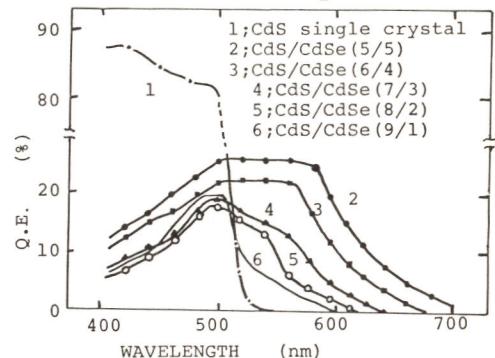


Fig. 2 QUANTUM EFFICIENCY OF PHOTO-CURRENTS.

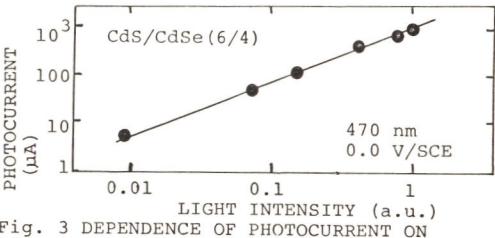


Fig. 3 DEPENDENCE OF PHOTOCURRENT ON LIGHT INTENSITY

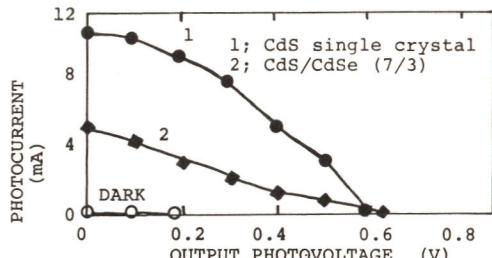


Fig. 4 POWER CHARACTERISTICS

温度測定による半導体光電極反応の検討

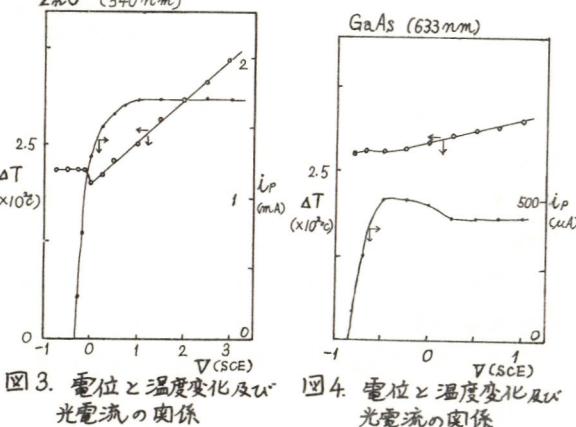
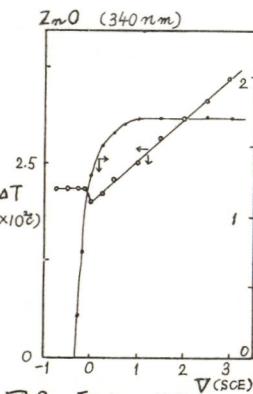
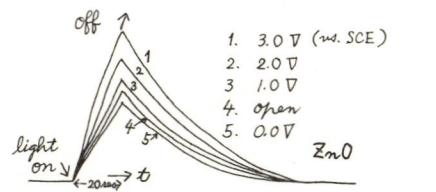
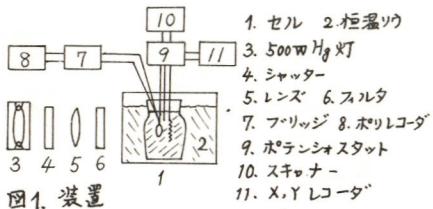
(東京大学 工学部)

○前田康久・藤嶋昭・本多健一

1.目的 半導体表面の温度をサーミスタを用いて直接に測定することにより、光電極反応の機構を調べることはCdS単結晶電極において報告されているが、今回ZnO polycrystalとn-GaAs 単結晶電極を用い分極電位と温度上昇との関係から量子効率が得られることを示すことを目的として研究した。

2.方法 半導体電極表面上の一端にシリコンゴム接着剤を用いてサーミスタ(芝浦電子製)をつけサーミスタ自身には光を直接当てないようにして、光照射した時の電極の温度変化をプリッジによって検出した。測定概略図を図1に示す。光源に500W Hg灯または5mW He-Neガスレーザを使用した。

3.結果 開回路で半導体電極を光励起すれば光エネルギーはすべて熱に変換される。開回路にし光電流が流れれば光励起で生じた電子-正孔の分離が行なわれ、光が電気エネルギーに変換され発熱量は減少するであろう。図2にZnO上の各設定電位 V における一定時間光照射した時の時間 t と温度変化 ΔT を、また図3にはこのデータを用いて ΔT と光電流 i_p の、 V に対する関係をプロットした。開回路にくらべて0V(SCHE)付近でも ΔT の減少が少なく、ZnOの溶解反応時のエントロピー変化とともに発熱が大きく加わっていることがわかった。アノード分極とともに ΔT が直線的に増加することが観測されたが、この原因は励起された伝導帯中の電子が空間電荷層内の電位勾配とともに半導体バルク中に流れいく時に出す発熱と考えられる。開回路における ΔT は照射した光のエネルギー、ZnOでは3.6eVに相当するので ΔT をeV単位で換算可能であり、図3の傾きを求めてみた。0.85の値を得たが、これは用いたZnOの光電極反応の量子効率 η に相当するものと考えられる。これが小さいことがわかっているn-GaAs電極を用い、633nmのHe-Neレーザで励起して同様の実験を行なったところ図4の結果を得た。傾きは約0.25である。光電流が飽和して13電位領域での ΔT と V との傾きから η が簡単に求められることがわかった。



非水溶媒を用いた電気化学的分光増感の研究

(東大工学部) 中尾正史・渡辺正・藤嶋昭・本多健一

1. 本-アセトニトリル混合溶媒中のローダミンB (D) による分光増感に関し、特にハイドロキノン (R) の強色増感作用を前回¹⁾について調べた。図1に示す单纯化したスキームにかかる種々の速度定数を $[H_2O]$ の関数として見積り、機構の議論を行なう。

2. k_1 は回転リングデスク電極法により、Bardらの取扱いに従って測定した。 k_2 の目安として $E_{1/2}(D/D^+)$ と $E_{1/2}(R/Ox)$ を測定した。 k_d としては、光子計数法により測定したDのけい光寿命の逆数を採用した。またRによるDのけい光の消光を測定し、 T_0/C vs. $[R]$ の勾配より得られる消光速度定数を k'_2 として採用した。 Rによる強色増感は SnO_2 , ZnO (単結晶および焼結体) 電極を用いて、常法により測定した。

3. 図1のスキームに関して簡単な速度論的考察を行なうと、強色増感効果が飽和する時のRの濃度を $[R]_c$ とすれば、 A , A' を定数として

$$[R]_c = A k_1 / k_2 \quad (\text{機構Iが支配的な場合})$$

$$[R]_c = A' (k_s + k_d) / k'_2 \quad (\text{機構IIが支配的な場合})$$

となることが導かれる。 k_1 は広い $[H_2O]$ 范囲で $[H_2O]$ の一次に比例した(図2)。 $[H_2O] < 5M$ の領域で $E_{1/2}(D/D^+) - E_{1/2}(R/Ox)$ は大きく変化せず、従って k_2 はほぼ一定値と考えられる。 k_d は全く溶媒組成の依存性を示さず(図2)、また k'_2 はほぼ拡散律速値に近く溶媒の粘度のみに依存すると想われる。 k_s は D^* と半導体の伝導帯との間の電子的相互作用により主として支配されると推定されるので、溶媒組成依存性は大きくないと仮定する。

以上より、強色増感において機構Iが支配的であれば $[R]_c$ は $[H_2O]$ に一次に比例して変化し、機構IIが支配的であれば $[R]_c$ はあまり溶媒組成変化に影響されないと推定される。図3に $[R]_c$ の $[H_2O]$ 依存性を SnO_2 および ZnO 電極について示すが、比較的 $[H_2O]$ の小より溶媒中で機構Iが、 $[H_2O]$ の大きい領域では機構IIが支配的であることを示唆する。電極による差は、吸着状態で k_1 や k_2 の絶対値が ($[H_2O]$ 依存性を保つまま) 異なるためと思われる。

1) 渡辺正・中尾正史・本多健一, Rev. Polarogr., 23, 93 (1977)

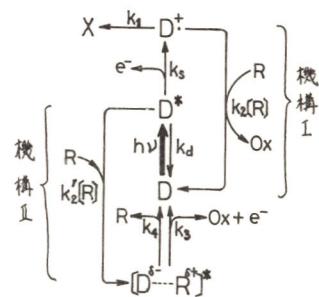
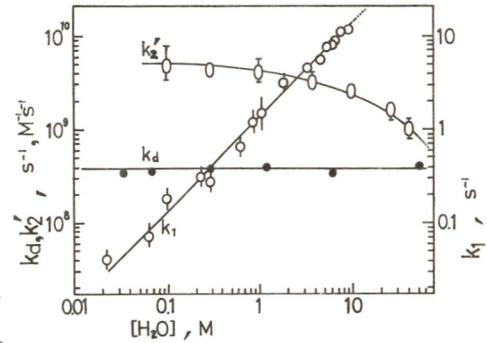
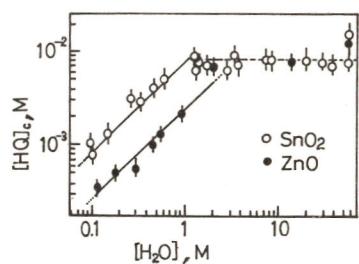


図1. 強色増感のスキーム

図2. k_1 , k_d , k'_2 の $[H_2O]$ 依存性図3. $[R]_c$ の $[H_2O]$ 依存性

B 101～134

B 201～219

B 会 場

吸着種励起による光触媒反応(Ⅲ)ローダミンB-CdS- Fe^{3+} 系

東京大学工学部 滝沢卓朗, 金子直哉, 渡辺正, 本多健一

1. CdS を懸濁させたローダミンB (RhB) 水溶液に吸着色素の吸収光を照射すると効率よく色素のN-脱エチル化反応が起る。この反応が励起色素から半導体の伝導帯への電子注入によって開始されるることは、半導体の伝導帯と色素の電子供与準位との重なりと、色素の反応性との相関によって確認されている。この反応はまた O_2 の存在も必要とする。 O_2 は CdS の伝導帯端より 0.9 eV 下に電子受容準位を作ることが知られており、色素の注入した電子の受容体として働いていることが予想される。本研究ではこの点を確かめる目的で、 O_2 を除いた系に CdS の禁制帯の中程に酸化還元電位を持つ Fe^{3+} を添加し、その効果を調べた。

2. 実験は、 FeCl_3 を含有する $2 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ RhB 水溶液 50 ml に CdS 0.5 g を懸濁させ、Pyrexセル中で攪拌しながら N_2 (活性化 Cu カラムで脱 O_2) を通じて脱 O_2 した後に、500 W Xe 灯からの光を干渉フィルターを通して照射して反応させることによって行った。次に反応混合物を遠心分離し、上澄み溶液を液体クロマトグラフおよび紫外可視分光光度計を用いて分析した。

3. 脱 O_2 によってほぼ完全に抑制される上記の反応は Fe^{3+} の添加によって著しく促進される (Fe^{3+} 、CdS、光の全ての存在が必要)。 Fe^{3+} を添加した RhB 水溶液の吸収スペクトルはほとんど変化を受けず、反応による生成物も CdS-O₂ 系の場合と全く同じ (RhB の 4 個の N-エチル基が 1 つずつ H に置換された 4 種類の色素および CH_3CHO) であり、機構は変化していないと考えられる。図 1 はこ

の反応の作用スペクトルである。FQE は形式的量子効率 = 反応分子数 / 入射光量子数を意味する。水溶液中および CdS に吸着した RhB の吸収スペクトルも同時に示す。溶液バルクの RhB による内部フィルター効果のために 550 nm 付近で FQE が低下しているが、吸着色素の吸収光が有効なことは明らかである。図 2 に Fe^{3+} 濃度依存性を示す。 Fe^{3+} による CdS からの電子引抜きが FQE の値に大きく寄与していると思われる。高濃度域での低下は生成する Fe^{2+} による効果または Fe^{3+} と RhB の競争的吸着のためと思われる。結果に基づき、この反応における CdS の触媒効果について議論する。

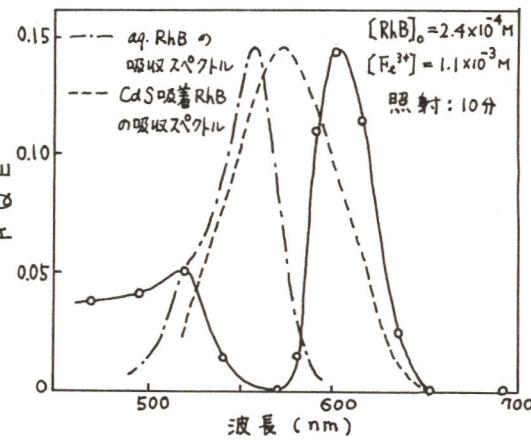
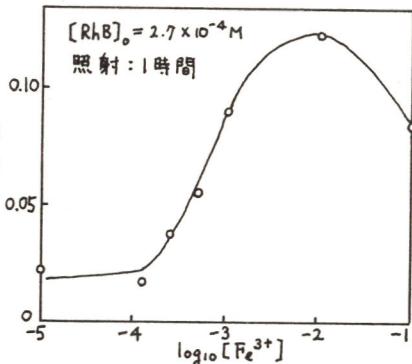


図 1 FQE の波長依存性

図 2 FQE の $[\text{Fe}^{3+}]$ 依存性

酢酸水溶液および水溶液中の酢酸ユロビウム(III)の光分解

愛媛大学教養部 松本 昭、倉持信太郎

大阪大学工学部 堀川一郎

目的、酢酸セリウム(IV)の各種カルボニ酸溶液に光照射すると光レドックス反応によりカルボニ酸の脱カルボキシル化とアルキルラジカルおよび $\text{Ce}^{(III)}$ を生成する。またウラニルイオニの酢酸水溶液の場合には、¹⁾増量分解による $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 、あるいはレドックス反応による $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + \text{D}^+$ ²⁾ の反応の起ることが報告されてい。本研究は希土類元素の中でレドックスの起りやすいユロビウム(III)-酢酸系の光化学反応について検討し、若干の知見を得たので報告する。

方法 試料液量 50 ml 用の円筒型反応管に低圧水銀灯 (60 W) を挿入し、反応管を 20 ± 0.5 °C の恒温水槽に浸して光照射を行なった。酢酸分解量は 0.05 N 木酢酸ナトリウム溶液による電位差滴定、発生ガスは反応管に導入したアルゴニアスと共に水銀口字管を用いて捕集管に集め、ガスクロマトグラフにより定量した。なお試料溶液はすべて濃縮脱気の操作³⁾後、窒素雰囲気下で処理した。原料の酢酸ユロビウム(III)は文献の方法で合成し、元素分析、I.R. はより確認した。

結果 酢酸および酢酸ユロビウム(III)を含む水溶液は 205 nm 付近のカルボニル基の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による中強い吸収と、200 nm 以下の短波長域に広がるスペクトルを示すことから 185 nm の光照射を行なった。0.01 N $\text{Eu}(\text{OAc})_3 + 0.10 \text{ N HOAc}$ ([A] と記す)、および 0.10 N $\text{Eu}(\text{OAc})_3$ ([B] と記す) の各水溶液に 2 時間の光照射した場合の結果を表に示す。

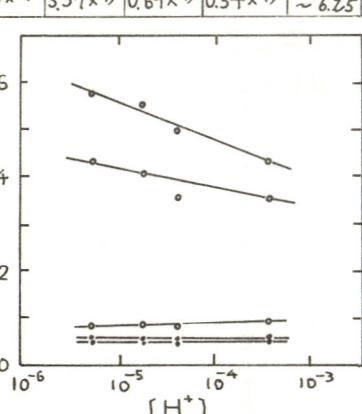
[A] の場合 CO_2 量は酢酸分解量 (1.77×10^{-4} mol) に近似し酢酸の脱カルボキシル化の過程を表わす。[B] の場合、反応中に白濁を生じ照射後の溶液中の $\text{Eu}^{(II)}$ の 10 % 減少し、また CO_2 量が CH_4 量に比べて少ない。そこで

[B] に内容量 30 ml のタイコセルで 30~40 時間の外部照射⁴⁾ を行ない、室温で真空乾燥した所の物の元素分析、I.R. の結果より $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であることを認めた。

試料溶液中の水素イオン濃度の影響を調べるために $0.01 \text{ N } \text{Eu}(\text{OAc})_3 + 0.10 \text{ N } (\text{HOAc} + \text{NaOAc} \text{ 混合液})$ の試料溶液に光照射 (2 時間) を行ない、結果を $[\text{H}^+]$ に対する各種発生ガス量の差数で表わした (図)。酸分解量、⁵⁾ CO_2 発生量はほぼ一定であるが、 CH_4 量は $[\text{H}^+]$ と共に⁶⁾ ほぼ直線的に減少し、 C_2H_6 量、 H_2 量は増加した。[A],

[B] の光照射時の ESR (170°K) は、[A]: $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$, 1) R.Sheldone et al. J.Amer.Chem.Soc. 90, 6638, [B]: $\bullet\text{CH}_3$ のラジカルを検出した。また[B]の D_2O 溶液 2) E.Rabinowitch et al. "Spectroscopy and Photochemistry of Uranium Compounds" Pergamon Press (1964). (1962).

3) J.Witt et al. J.inorg.nuc chem 24, 637



含水酸化鉄に対する Zn^{2+} イオンの吸着

北海道大学工学部 工業化学科 因村祐基, 郡和久, 永山政一

1. 小沢らは酸化物に対する Zn^{2+} イオンの吸着が、一般に H^+ イオンとの交換によって起るものと考え、 Zn^{2+} イオンの吸着量の測定により酸化物の表面積の測定を行なっていいる。¹⁾ しかし、両イオンの交換量の比は酸化物の種類および調製法によつて異なり、いろいろと結果が報告されてゐる。^{2), 3)} 事情は複雑明確ではない。

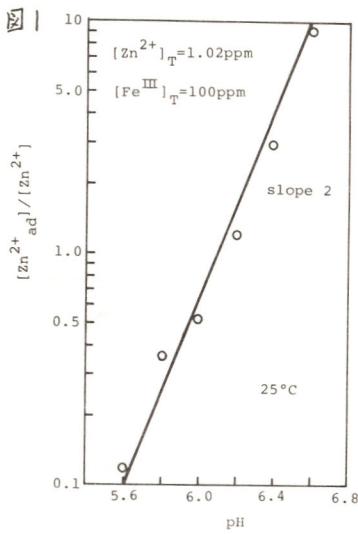
本研究においては小沢らの方法に多少合理的な変更を加え、含水酸化鉄に対する Zn^{2+} イオンの吸着反応の平衡について調べた。

2. 含水酸化鉄の調製: $Fe(NO_3)_3 \approx 100\text{--}500\text{ ppm } Fe^{III}$ の濃度で希釈して $0.01M NaHCO_3$ 溶液 ($25^\circ C$, $\mu=0.1$) に $1M NaOH$ 溶液を注加し、 $pH \approx 7.0$ に保持して生成した含水酸化鉄を 1 時間熟成する。 Zn^{2+} イオンの吸着反応: 上記含水酸化鉄懸濁液の pH を目的の値へ変えて 15 分保つた後、 $Zn(NO_3)_2$ を加えて Zn^{2+} 濃度, $[Zn^{2+}]_T$, $\approx 1.02\text{ ppm}$ とする、一定時間毎に試料溶液を採取し過し、汎液中の Zn^{2+} 濃度, $[Zn^{2+}]_S$ を原子吸光法で測定する。 Zn^{2+} イオンの吸着濃度は $[Zn^{2+}]_{ad} = [Zn^{2+}]_T - [Zn^{2+}]_S$ として求められる。ここで、 $[Zn^{2+}]_T$ は含水酸化鉄の飽和吸着量より十分小さく、また Zn^{2+} イオンの錯化崩壊は存在しない、これは小沢らの実験条件と異なる点である。

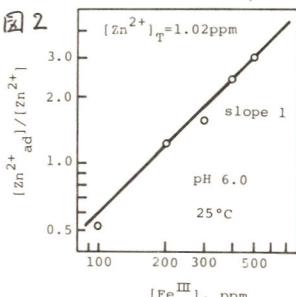
3. Zn^{2+} イオンの吸着は比較的速かで、いずれの場合も 10~20 分間で平衡に到達することがわかつた。吸着量は溶液の pH やよび含水酸化鉄濃度とともに増大するが、その挙動に基づき吸着反応を次のようにならう。



$K = [Zn(OFe)_n]_S [H^+]^n / [Zn^{2+}]_T [-FeOH]_S$ 。ここで、固相(s)の活動度は $[Zn(OFe)_n]_S = [Zn^{2+}]_{ad} / [Fe^{III}]$, $[-FeOH]_S = [-FeOH] / [Fe^{III}] = 1$ (\because 飽和吸着量 \gg 吸着量)。したがつて、



2. $K = [Zn^{2+}]_S [H^+]^n / [Zn^{2+}]_T [Fe^{III}]$ 。対数をとると、
 $\log [Zn^{2+}]_S / [Zn^{2+}]_T = n \log H^+ + \log [Fe^{III}] + \log K$ 。図1は示すよう ($= \log [Zn^{2+}]_S / [Zn^{2+}]_T$ と pH の直線は 2 の直線実験にあり、また図2より $\log [Zn^{2+}]_S / [Zn^{2+}]_T$ と $\log [Fe^{III}]$ の実験は傾き 1 の直線となるので、 $n=2$ とする上記の平衡が成立していることと一致づけられる)。実験結果より $K = 6.0 \times 10^{-15} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ である。



文献

- 1) A. Kogawa, J. Electrochem. Soc., 106, 552 (1959).
- 2) 小沢昭弥, 電化 43, 618 (1975).
- 3) 高井伸太郎, 小沢昭弥, ibid. 44, 365 (1976).

カーボンブラック粒子の ζ -電位に及ぼすアルカリ金属イオンの影響

宇都工業高等専門学校 村田哲雄, 山口大津工学部 松田好晴
宇都工業高等専門学校 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。本報はカーボンブラックを用いたアルカリ金属塩化物水溶液による ζ -電位を測定し、得られた結果からアルカリ金属イオンの ζ -電位に及ぼす影響を考察した。

(方法) カーボンブラック(試料番号7)と、この試料7をH₂O₂とH₂SO₄で酸化(7-1), 500°Cで1時間加熱空気酸化(7-2), 4.5N HNO₃で3時間酸化(7-5)処理したものと同時に用いた。表面官能基中カルボキシル基およびフェノール基量は、それぞれ7 < 7-1 < 7-2 < 7-5の順に大きくなつた。

用いた分散媒は0.25, 0.5, 1および2 mmol/l濃度のLiCl, NaCl, KCl, RbClおよびCsCl水溶液である。

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) 各試料のアルカリ金属塩化物水溶液における ζ -電位は異なり、同一分散媒では表面活性基の多い試料ほど ζ -電位は大きくなつた。また分散媒濃度の増加につれ ζ -電位は減少した。各分散媒濃度が増すにつれCブラックの表面電荷密度(α)は増すことからすべり面の位置が問題になる。すべり面の位置を支配するのはアルカリ金属イオンの水和構造形成(S.F.)作用、または破壊(S.B.)作用が関係するようである。同一分散媒では α の大きさは試料7-5 > 7-2 > 7-1 > 7の順で、 ζ -電位の大きさと対応しているので、 α と ζ -電位は無関係ではなく同時にすべり面を考慮すべきであろう。

ζ -電位に及ぼすアルカリ金属イオンの影響を考察するため、0.5 mmol/lの各分散媒でアルカリ金属イオンの結晶イオン半径(r_i)と ζ -電位の関係を求め図1を得た。他の分散媒濃度でも同様の結果が得られた。Cブラック粒子に対するCl⁻の吸着量は濃度一定では、各分散媒とも同一と考えられる。水和イオン半径の大小は、Li⁺からRb⁺へとしながら大きくなるにつれアルカリ金属イオンの吸着量は増大し、差引を負電荷が減少して ζ -電位は減少する筈であるが結果は逆である。この理由はアルカリ金属イオンのS.F.作用(またはS.B.作用)の強弱が関係するようである。このように ζ -電位に及ぼすアルカリ金属イオンの影響は、アルカリ金属イオンの水和した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_s)を求めた。結果は分散媒濃度が増すにつれ r_s は小さく、同一濃度においてはLi⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺の順で、 r_s の小さいほど ζ -電位は大きい。 C^+ は分散媒濃度によつて反応性が異なり、Cブラック粒子に対するNa⁺とはほぼ同様の作用をするものと考えられる。

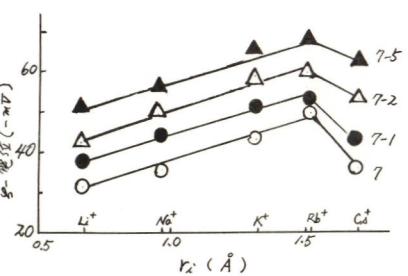


図1

逆浸透膜の輸送係数及び形態に関する研究

東京理科大学 理学部

今橋透 橋孝二 鈴木彰

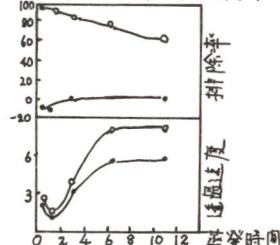
1.目的：逆浸透法による酢酸セルロース膜の溶質透過性を理解するために、膜の透過性及びSpieglerとKedemの輸送方程式のパラメーター—滲過係数(L_p)と反射係数(α)を塩化ナトリウム水溶液とフェノール水溶液について求め膜の蒸発時間と溶質透過性との関係を考察し、走査型電子顕微鏡により膜の形態を観察した。

2.方法：逆浸透装置は連続型を用い、操作圧力は 100 kg/cm^2 から 40 kg/cm^2 の間で変化させ原液温度は 25°C とした。また酢酸セルロース膜はManjikianの方法で製膜した。(キャスト液の組成比は酢酸セルロース(Eastman 398-3)：アセトン：ホルムアミド = 25: 45: 30の重量比)。熱処理温度 75°C 、 85°C の膜を使った。原液の濃度は、塩化ナトリウム水溶液 1000 ppm 、フェノール水溶液 0.005 ($\approx 470 \text{ ppm}$)とした。分析は、塩化ナトリウム、フェノール各々電導度計(デンマーク製 Radiometer) Total Organic Carbon Analyzer(Beckmann社製、Model 915)を使った。

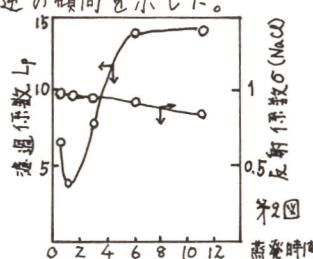
滲過係数は原液に純水を用い $J_p = L_p(\Delta P - \alpha \pi)$ の浸透圧 ΔP の項を無視して圧力 ΔP を変化させ J_p とのプロットの傾きから求められた。反射係数 α は、次のようにして求められた。すなわち操作圧力の逆数 $1/\Delta P$ に対し排除率(Rejection)をプロットしその補外挿を α の値とした。日立-明石製走査型電子顕微鏡(MSM-2)の試料はRileyと同じ方法で作った。すなわち膜試片をイソペンタン中に浸漬させ凍結乾燥させた。

3.結果：膜の蒸発時間の変化に対する排除率及び透過速度の関係は図1に示され塩化ナトリウムでは排除率は徐々に減少し、フェノールの場合は、ほぼ一定で直線になった。また透過速度は塩化ナトリウムの場合蒸発時間1分の膜で極小となり徐々に増加し蒸発時間6分以上ではほぼ一定となった。この傾向は、フェノールの場合も同じになった。この透過性の変化の原因を確かめるために各分、1分、5分の膜の断面を走査型電子顕微鏡により観察した。形態観察によれば緻密層の厚さは各分では $0.37 \sim 0.69 \mu\text{m}$ 、1分 $1.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、5分 $1.6 \sim 2.3 \mu\text{m}$ であった。次に有孔性の支持層の孔径を比較すると各分 $0.23 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、1分 $0.15 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 、5分 $0.9 \sim 2.3 \mu\text{m}$ であった。従ってこれらの形態観察によって透過速度の変化は説明される。

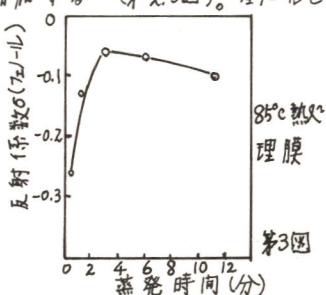
反射係数の測定では、熱処理膜では蒸発時間の増加と共に減少する傾向にあり塩の流れ J_s に及ぼす体積流の影響が膜の蒸発時間と共に増大する事がわかった。これに対しフェノール水溶液では蒸発時間の増加と共に反射係数は常に直線であり増加する(第3図)。フェノールと塩化ナトリウム溶液との変化は逆の傾向を示した。



第1図



第2図



第3図

超音波CVD法で得られた TiC_xNi_{1-x} 厚膜の機械的特性

(名大工) 高橋武彦 ○伊藤秀章

目的 超音波照射下におけるCVDによって、鉄基材上に TiN , TiC , TiC_xNi_{1-x} の厚膜(30~120 μm)が得られることをすでに報告した^{1), 2)}。本研究では、この方法で得られた TiC_xNi_{1-x} 被膜の機械的特性を測定し、蒸着条件と特性との相関性を検討することを目的とした。

方法 TiC_xNi_{1-x} 被膜の合成装置は既報のものと同じであつて¹⁾、反応ガスは $TiCl_4 + H_2 + N_2 + CH_4$ (または C_3H_8)からなる混合ガスとし、基板には六角ネジ型軟鋼(C:約0.2%)の頂部を用いた。基板に付加する超音波周波数は19KHzであった。得られた被膜について、1)表面の写真観察、2)微小硬度測定、3)密着度試験、4)衝撃試験、および5)摩耗試験をおこなつた。密着度は、蒸着層一基板界面にビックカース圧痕を打ち込む方法、および蒸着膜表面を無機接着剤で治具に接着させて引張試験をおこなう方法によって検討した。衝撃試験では1kgの重錘を種々の高さから落下させる方法により、試料表面の破壊状況を観察した。また、摩耗試験には、大越式摩耗試験機およびアルミナ研磨粉の噴流による摩耗試験機(ジェット・アブレイダ)を用いた。

結果 TiC_xNi_{1-x} の化学組成は、反応ガス中の N_2 および CH_4 (または C_3H_8)の濃度の変化によって制御することができます。本研究では、超音波照射なしの場合でも比較的密着性のよい $x = 0.3 \sim 0.7$ の組成の炭窒化チタン膜を主として測定に用いた。また、比較のために TiC ($x=1$) および TiN ($x=0$) を測定試料として用いたが、超音波照射なしの試料は被膜の剥離がいちぢるしく測定はできなかつた。被膜の蒸着条件例を表に示した。

TiC_xNi_{1-x} 被膜断面のビックカース微小硬度は組成と共に連続的に変化し、 $H_V = 1900$ ($x \approx 0.3$) ~ 2700 ($x \approx 0.7$) であった。また、1kg荷重の圧痕を TiC_xNi_{1-x} -Fe界面に数個所に打ち込んで、蒸着膜の剥離はほとんど認められなかつた。無機接着剤で試料を治具に固定する引張試験では、破断は TiC , TiN , TiC_xNi_{1-x} のいずれの場合も接着剤面で生じ、接着剤の密着力($110 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$)以上の被膜密着度をもつことが明らかになつた。

次に、落錘式の衝撃試験では、蒸着時間20分(厚さ30~70 μm)の試料で比較検討したが、0.2 $kg \cdot m$ の衝撃値のとき蒸着膜の剥離は認められず、 TiN の場合わずかに亀裂が入つただけであった。0.4 $kg \cdot m$ の衝撲値に対しても剥離はほとんど認められず、むしろ炭素鋼基材にくぼみが観察された。大越式摩耗試験機によれば、超硬回転ディスクを用い、最終荷重2.2 kg、摩擦距離100mの条件下で、 TiC_xNi_{1-x} ($x \approx 0.3$) の被膜の比摩耗量は $1.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{kg} \cdot \text{m}$ であった。また、ジェット・アブレイダによる摩耗試験では、 CO_2 ガス圧: 2 kg/cm^2 、1ズル距離5mmのときの比摩耗時間は TiN : 1.4 sec/ μm , TiC_xNi_{1-x} ($x \approx 0.3$): 2.0 sec/ μm , TiC : 8.2 sec/ μm であった。

1) J. Electrochem. Soc. 124 797 (1977)

2) 第22回人工物討論会要旨集 P49

表. 被膜の蒸着条件

蒸着物質	蒸着温度 (°C)	H_2 流量 (ml/sec)	N_2 流量 (ml/sec)	CH_4 流量 (ml/sec)	C_3H_8 流量 (ml/sec)
TiN	1000	6.2	4.0	0	0
TiC_xNi_{1-x} ($x \approx 0.3$)	1050	6.2	4.0	0.26	0
TiC_xNi_{1-x} ($x \approx 0.7$)	1000	6.2	4.0	0	0.08
TiC	1000	6.2	0	0	0.19

フェライト被覆チタン電極のアーノード特性

金属材料技術研究所 藤井哲雄 小玉俊明 馬場晴雄

目的 電解用アーノードに用いられるマグネタイト電極は古くはヘマタイトから溶融法によつてつくられたが、近年、粉末冶金技術が利用されマグネタイトのかばらす、他のスピネル型フェライトもすぐれた特性を示すことが知られようになつた。しかし、マグネタイトやその他のフェライトは強度的に脆く、粉末を加圧成型、焼結することによって製造されるため電極の形状や寸法に制限をうける。そこで、本研究ではプロラズマジェット溶射法によりフェライト粉末をチタン基板上に溶射し、フェライト被覆チタン電極とする方法について検討した。

方法 試験したフェライトの種類は NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , および Fe_3O_4 と TiO_2 添加の効果を調べた。原料の粉末はシウウ酸鉄を加熱分解してつくった Fe_2O_3 と硫酸ニッケル、硫酸コバルトを加熱分解した NiO , Co_3O_4 を各々 Fe^{3+} 濃度がやゝ過剰に Fe_3O_4 組成に配合して焼成したのち、乳鉢で粉碎して溶射用粉末とした。 Fe_3O_4 は試葉特級の四三酸化鐵をアルゴンガス雰囲気中、 1200°C にて焼結を行ひ粉碎して試料とした。基板には $1 \times 30 \times 30 \text{ mm}$ のチタン板を用い、溶射部分は 20 mm^2 の大きさにするようマスクした。フェライトと基板との密着性をよくするためペーパー研磨、ショットブロスト、およびタングタルによるアンダーコートなどを試みた。このようなチタン板 12 枚を銅製のディスクに固定し、モーターによつて回転させながら約 10 cm 前方よりプロラズマトーキーをあて溶射した。作動ガスおよび粉末送給ガスはいずれもアルゴンを用い、作動電流 500A 、プロラズマ温度は 2000°C とした。アーノード特性は $3\% \text{ NaCl}$ 中で動電位法によつてアーノード分極曲線を測定し、消耗度は定電流通電を行つて試験前後の重量差から求めた。

結果 $3\% \text{ NaCl}$ 中におけるアーノード分極曲線は図 1 に示す。いずれも 1.2 V 附近からガス発生による電流の立ち上がりが認められ、 Fe_3O_4 は NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 に比べ電流の立ち上がりは急である。定電流溶解試験の結果は表 1 に示すごとく NiFe_2O_4 が最も耐食性がよく、 TiO_2 を添加したものは耐食性が劣つた。

表 1 フェライト被覆電極の溶解試験

フェライト	消耗度 $100 \text{ mA/cm}^2, 120 \text{ hr}$	電位 (SCE)
NiFe_2O_4	6.1 mdd	1.27
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	7.5	1.25
CoFe_2O_4	18.6	1.29
Fe_3O_4	16.8	1.35
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	22.2	1.43

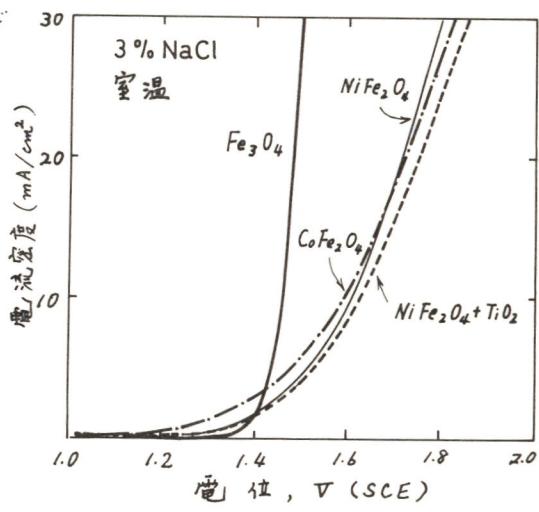


図 1 フェライト被覆チタン電極のアーノード分極曲線

Ni-Ta および Ni-Nb 合金のアノード特性

金属材料技術研究所 藤井哲雄 馬場晴雄

- 目的 電解工業、水処理、電気防食等に用いられる不溶性ないし難溶性の金属アノード材料として白金その他の貴金属、鈷および鉛合金、Fe-Si合金などが知られている。本研究はすぐれた耐食性を有するタンタル、ニオブ、チタンなどのバルブメタルヒニッケルから成る種々の合金、特に金属間化合物を主成分とする合金を作製し食塩水および硫酸酸性水溶液中におけるアノード分極特性並びにアノード分極時の耐食性について検討した。
- 方法 試料には Ni-(10~60wt%)Ta, Ni-(10~40wt%)Nb, Ni-(10~45wt%)Ti, Ni-34wt%Zr の 2 元系およびこれらに Cu または Ti を添加した 3 元系合金について真空アーチ溶解を行ない、12.5 mmφ の銅製金型に鋳込んだ。一部の試料はさらに電子ビーム溶解によって再溶解を行なった。それらの試料を長さ 30mm の寸法に切り出してアノード特性および耐食性試験に供した。試料の組成、構造および偏析状態はそれぞれ化学分析、X 線回折、EPMA を用いて調べた。電解液には 1N H₂SO₄, 1M NaCl を用いアノード分極曲線をポテンショスタットにより動電位法で測定した。また、これらの溶液中で 5A/dm² で溶解試験を行い耐食性および電極電位を測定した。
- 結果 1N H₂SO₄ 溶液中における各種合金電極のアノード分極曲線を図 1 に示す。タンタルとニオブを固溶した単相組織の Ni-20Ta および Ni-10Nb 合金は活性溶解を示した。これに対してタンタル 50wt% およびニオブ 35wt% 残部がニッケルからなる Ni₃Ta, Ni₃Nb を主体とする Ni-50Ta および Ni-35Nb は高電流密度領域で酸素ガス発生を伴ないほど安定である。1M NaCl 溶液中ににおける各種合金電極のアノード分極曲線を図 2 に示す。Ni-50Ta および Ni-35Nb は低電流密度領域で不働態があらわれ高電流密度領域で酸素ガス発生を伴ない安定である。その他の合金は激しい活性溶解を示した。各種合金電極について 1N H₂SO₄ 溶液中 5A/dm² で 4 日間アノード溶解試験を行ひ、其結果を表 1 に示す。Ni-50Ta, Ni-35Nb は溶解速度が小さく優れた耐食性を示す。食塩水中で Ni-35Nb は 523 mdd, +1.80V であった。耐食性は硫酸酸性中で Ni₃Ta, 食塩水中で Ni₃Nb を主体とした合金が優れていた。

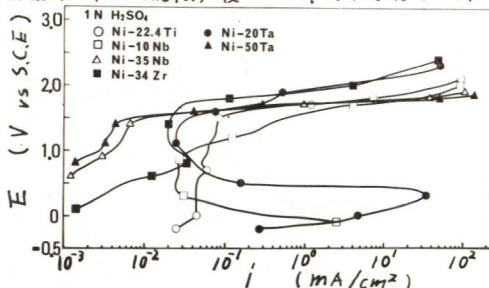


図 1. 1N H₂SO₄ 中での合金のアノード分極曲線

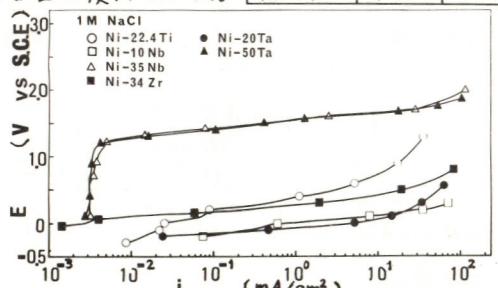


図 2. 1M NaCl 中での合金のアノード分極曲線

合 金	1N H ₂ SO ₄ 5A/dm ² 室温	
	溶解速度 (mg/dm ² /day)	電極電位 (V vs SCE)
Ni-10Ti	5.960	+1.63
Ni-22.4Ti	3.670	+1.73
Ni-45Ti	9.490	+1.66
Ni-10Nb	1.530	+1.73
Ni-35Nb	2.85	+1.84
Ni-20Ta	3.170	+1.75
Ni-50Ta	58.8	+1.75
Ni-34Zr	9.560	+1.67

NaCl型 MoC-ZrC の生成と性質

青山学院大学理工学部 チロ洋一, 横原俊雄, 小沼光晴
神崎愷, 松本修*

目的 筆者らはこれまでにIV族およびVII族遷移金属炭化物の固溶体をこれらの金属の酸化物と炭素の混合物をアルゴンプラズマア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。今回はモリブデン-ジルコニウム-炭素系のNaCl型固溶体を炭化物の時^{*}全領域にわたって生成し、生成物の組成といくつかの性質の相関性について検討することを目的とした。

実験 MoC-ZrC 固溶体は MoO_3 , ZrO_2 および黒鉛粉末を所定の割合に混和し、アルゴンプラズマアークを用いて約 3000°C に加熱して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アークを用いて約 1700°C において再加熱する焼き直しを行ない、焼き直しの効果について検討した。得られた生成物は化学分析およびX線回折により組成の決定および生成物の同定を行ない、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を測定してこれらの性質の組成および構造への依存性を検討した。

結果 プラズマアーク炉を用いて加熱、溶融および急速を行なって得られた生成物はジルコニウム含有率 $1 \sim 20\text{at.\%}$ のものを除いて立方晶の固溶体が得られたがジルコニウム含有率 $7 \sim 38\text{at.\%}$ のものにおいてはX線回折図にスアリットが見られ、二つの立方晶の相が存在することが認められた。二つの立方晶の相においては二つの超伝導臨界温度が認められた。

二相が存在する領域の生成物を焼きなました結果ジルコニウム含有率 1at.\% のものでは六方晶相が析出したが、さきに二つの立方晶であったものは立方晶の单一相となり、それよりはいすれも一つの超伝導臨界温度を示した。この臨界温度は相応するプラズマアークによる加熱溶融生成物の臨界温度の中間の値を示した。

上記の二つの方法を用いることによって MoC-ZrC 固溶体においてジルコニウム含有率 $5 \sim 52\text{at.\%}$ の範囲において NaCl型連続固溶体が生成された。生成物の炭素含有率はジルコニウム含有率の増加とともに増加する傾向があり、ジルコニウム含有率 32at.\% 以上においては金属と炭素の比が $1:1$ である固溶体が得られた。立方晶の格子定数はジルコニウム含有率の増加とともに徐々に増加する傾向を示した。密度の測定値はジルコニウム含有率の増加とともにあって減少し、結晶格子中のモリブデンとジルコニウムが置換し、炭素の位置が一部空孔となつているとして算出したX線密度とほぼ一致した。超伝導臨界温度は、ジルコニウム含有率の増加にしたがって徐々に下降し、ジルコニウム含有率 25at.\% 以上においてはジルコニウム含有率の変化に依存せずほぼ一定の値となり、ジルコニウム含有率 43at.\% の生成物において 3.0K の値を示し以後 2.2K まで常伝導状態を示した。以上の結果よりプラズマアークを用いて Mo-Zr-C 系の連続固溶体を生成することができた。

* MoC-TiC, MoC-HfC, WC-TiC, WC-ZrC, WC-HfC 系

高周波放電を用いた鉄の窒化と生成物の性質

青山学院大学理工学部 小沼光晴 神崎 慶 松本 修

目的 近年直流グロー放電を用いてアンモニアあるいは窒素-水素混合ガスをプラズマ化し、陰極とした鉄鋼の表面を窒化するイオン窒化が表面硬化法として注目されてきている。イオン窒化において窒化に有効とされているプラズマは高周波放電を用いても生成され、より均一性の良いプラズマが安定に得られ、チタンあるいはジルコニウムの表面を容易に窒化することができる。¹⁾ 本研究は高周波放電を用いて発生した窒素あるいは窒素-水素混合プラズマによって鉄鋼の表面を窒化し、反応条件および生成物の性質について検討することを目的とした。

方法 高周波放電は前般¹⁾と同様の方法によって発生した。試料は誘導コイル外のプラズマ中の石英ポート上に置き、試料温度は外部加熱によって制御した。窒化時間に対する試料の重量増加を測定し、X線回折によって生成物を同定し、格子定数を算出した。生成物の2, 3の性質をしらべ、ESCAスペクトルを測定した。

結果 鉄鋼を窒素あるいは窒素-水素混合プラズマによって窒化すると、表面は灰白色に変化し、表面には γ' - Fe_4N , $a=3.79\text{\AA}$ の生成がみとめられた。

図1に圧力10 Torr の下で発生した窒素あるいは90%窒素-10%水素混合プラズマによって550°Cにおいて窒化した試料の窒化時間(t)に対する重量増加(Δw)を示す。重量増加は反応初期において放物線則 $\Delta w^2 = kt + C$ にしたがって増加した。しかし窒素プラズマによって窒化した場合、重量増加は窒化時間6時間以上において一定値に達し、窒素-水素混合プラズマによって650-650°Cにおいて窒化した場合にも同様の傾向がみられた。これは生成した γ' - Fe_4N が一部分解したためと考えられる。しかし圧力を増加すると窒化速度は減少した。したがって鉄鋼の窒化は550°C以下において行う必要があると思われる。また窒素プラズマへ水素を添加することにより窒化速度は減少した。これは水素の添加が反応速度を増大させるチタンあるいはジルコニウムの窒化とは反対の傾向にあった。

生成物断面の微小硬さを測定した結果、表面の硬化していることがみとめられた。

原料金属および生成物のESCAスペクトルを測定した結果、いずれのスペクトルにも酸化物の存在がみとめられた。生成物には N_{1s} 電子のスペクトルがみられ、窒化物の生成が確認された。 N_{1s} 電子の束縛エネルギーは397 eVであり、化学シフトは-3 eVであった。この化学シフトはチタンあるいはジルコニウムの窒化物の N_{1s} 電子の化学シフトとほぼ等しい値であった。

1) 小沼光晴、神崎 慶、松本 修、溶融塩, 20, 265 (1977).

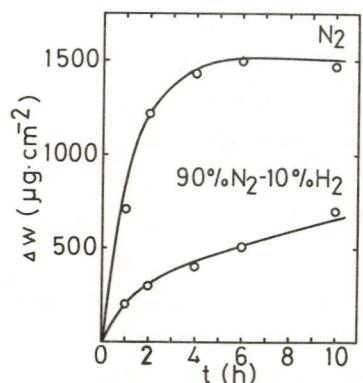
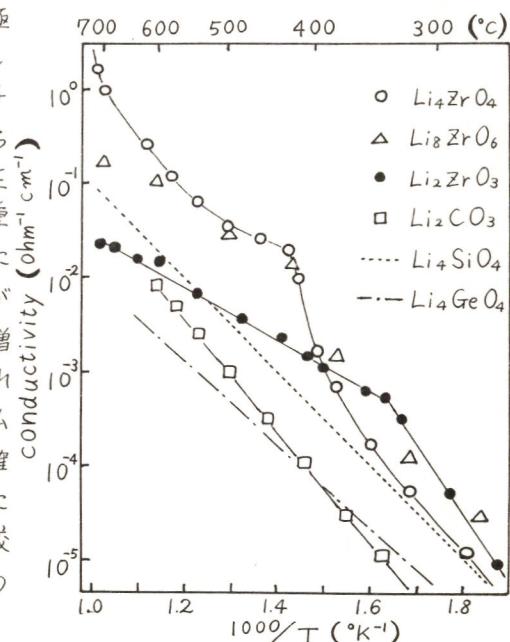


図1. 窒化時間に対する重量増加

ジルコニウム酸リチウムを母体とした焼結体のイオン導電性
名古屋大学工学部 高橋武彦 ○深谷友次 岩原弘育

1. リチウムイオン導電性固体は高出力ニカド電池の電解質として有望であり、近年種々のリチウムイオン導電性酸化物が研究されてきたが、酸化リチウムと酸化ジルコニウムによる各種のジルコニウム酸リチウム($x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{ZrO}_2$)については報告がない。演者らはこの系が高温領域においてリチウムイオン導電性を有することを確認したので報告する。
2. 酸化ジルコニウム(99.9%)および特級炭酸リチウムないしは水酸化リチウム1水和物を出発原料として用い、両者を粉碎混合して700~800°Cにて予備焼成した後、粉碎して3 ton/cm²でペレット状または柱状に加圧成型し、800~1000°Cにて1~20時間焼成して試料焼結体を得た。この試料の両面に銀ペーストあるいは金スパッタリングによって電極をとりつけた。導電率測定は通常1 kHz容量補償付交流ブリッヂを用いて行なったが、場合に応じて可変周波数でのインピーダンス測定を併用した。
3. 炭酸リチウムを出発物質として合成した場合、酸化ジルコニウムとの混合比を1:1から3:1まで変化させても、 Li_2ZrO_3 (メタジルコニウム酸リチウム)の単一相のみを示した。水酸化リチウム1水和物を出発物質とすると、 Li_2ZrO_3 の他に組成により Li_4ZrO_4 (オルトジルコニウム酸リチウム)、 Li_8ZrO_6 の相を有する焼結体が得られた。図にはほぼ化学量論組成の Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4 、 Li_8ZrO_6 および比較のための Li_2CO_3 の導電率を示した。非化学量論組成においてもこれらの相は安定に存在するようであるが、一般に各々の単一相内ではLi含有量が大きいほど高い導電率を示した。これらの試料を電解質とし、その一面に金属リチウムを、他面に炭素を電極としたセルに定電流を流すと、炭素を正極とした場合には大きな分極がみられたが、金属リチウムを正極とすると分極は緩慢であった。さらにTubandtの方法を用いて电解を行なうと、正極側のペレットには通電電気量にほぼみあう重量減少がみられ、X線回折の結果電解質表面には酸化ジルコニウムの相が生成していることがわかった。また、負極側のペレットは重量が増加し、その表面には炭酸リチウムの相がみられた。これらの結果からジルコニウム酸リチウムでは、リチウムイオンが導電種であることが確認された。これらの試料のうち Li_4ZrO_4 を既に報告されている Li_4SiO_4 および Li_4GeO_4 と比較してみると図に破線で示したようであり、そのリチウムイオン導電率は高い。



Pt / Na_xβ-Al₂O₃ / Pt の複素インピーダンスと 複素アドミッタンス

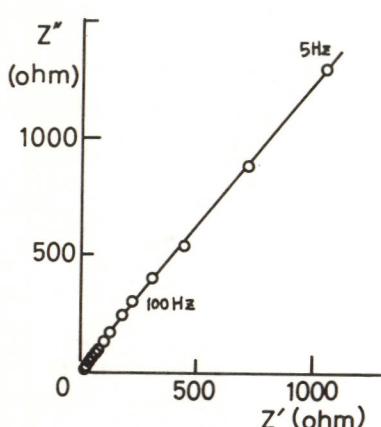
豊田中研 松井昇, 二宮清, 知久健夫

1. 目的 機能材料としてのNaイオン伝導体Na_xβ-アルミニウムを考へるとき、まず問題に立ちるのは電極である。そこでコンデンサなどへの応用を考へ 白金 / Na_xβ-アルミニウム焼結体 / 白金 なるセルについて複素インピーダンス、複素アドミッタンス測定により検討を行なう。

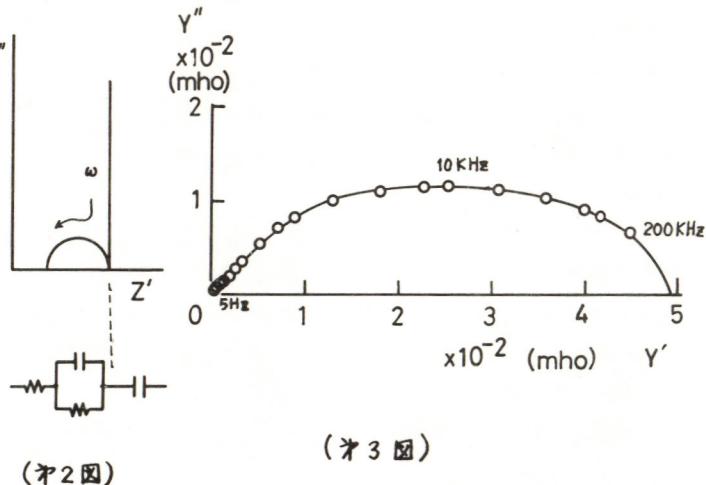
2. 方 法 β-アルミニウムレンガ(MFH)に1% Ta₂O₅を添加、成形、焼成した直径10mm、高さ5~15mmの円柱状および直径25mm、厚さ3mmのディスク状試料の上下面に白金電極をつけた後、オルダに装着して電気炉中に置き精密温度調節器により一定温度に保持した。測定は室温から500°Cまでの温度範囲、5Hz~200KHzの周波数範囲で複素インピーダンス測定を行なった。

3. 結 果 円柱状試料の253°Cでの複素インピーダンスプロットを第1図に示した。これは第2図に示したように完全なブロックイング電極で得られるパターンとは異なる。すなわち白金電極が期待したような完全ブロックイング電極ではなく、Na_xβ-アルミニウム中のNa⁺とめずらしく反応するものと考えられる。第1図のような結果を満たす最も簡単な等価回路を求める一定容量のコンデンサと直列に周波数依存のあるインピーダンス(水溶液系ではワーグルフ・インピーダンスと呼ばれている)が入り、これと並列に抵抗がついたものとなる。コンデンサとしまでの系を考えると、抵抗成分はリード抵抗に相当しがくだけ大きい値をもつことが望ましい。

等価回路を直列と考える場合には、複素インピーダンスプロットが都合よいが、得られた等価回路が直列回路であるため第1図を複素アドミッタンスプロットに直したのが第3図である。これは原点を通る曲線になり、低周波数側(主に電極の効果)の特徴をつかむ場合に有用であることがわかった。



(第1図)



(第2図)

(第3図)

$\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応による m - および β - Al_2O_3 の生成

名古屋大学工学部 高橋武彦, 聚原勝美

1. β - Al_2O_3 (以下 $\beta''\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ を含めて β 相と略記) が $\text{Na}-\text{S}$ 電池の固体電解質として用いられることがから, $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系高温生成物に大きな関心が払はれてきた。近年 Perrotta らはゲル法を用いてムライト類似の構造をもつ $m\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ (m 相) 在 1000°C 以下で見出され, Elliot らは Na^+ , Al^{3+} 両イオンを含浸させたロ紙を灰化させ m 相の生成を確認した。しかる固相反応により m 相が生成するとの報告はなく, m 相と β 相との関係も明らかにされていない。本研究では $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系低温固相反応生成物について速度論的考察を含めて検討する。

2. NaAlO_2 は市販 NaAlO_2 在 200°C , 10h 空気中で加熱後, 真空乾燥器中 100°C で乾燥させたもの, また Al_2O_3 は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$ の熱分解で得られた $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ (γ 相) を真空乾燥させたものを使用した。所定組成 (モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaAlO}_2 = 1\sim 5$) の粉末を混合後乾燥させ, 加圧して $13\text{mm}\phi \times 2\text{mm}$ のタブレットとし, $700\sim 1200^\circ\text{C}$, 1~264h, 空気中で加熱した。生成物を X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) により調べた。

3. 典型的な結果として $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaAlO}_2 = 5$ の場合について述べる。この組成の低温加熱生成物には γ 相が主成分として認められる外に, $800^\circ\text{C}\sim 24\text{h}$, $900^\circ\text{C}\sim 3\text{h}$, $1000^\circ\text{C}\sim 1\text{h}$ 热処理した場合には m 相の生成が見られるようになる。加熱時間を長くするにつれ, m 相回折線の高さは大きくなり, 最大値を経て減少する。 m 相含有量の減少に対応して β 相が成長し, それらは $900^\circ\text{C}\sim 144\text{h}$, $950^\circ\text{C}\sim 24\text{h}$, $1000^\circ\text{C}\sim 3\text{h}$ のように加熱温度上昇と共に短時間で確認されるようになった。

この組成物の固相反応を速度論的に取扱うためには, 各熱処理物中の γ , m および β 相の濃度を測定する必要があるけれども, 化学的にこれらを定量化することはできない。本研究では簡単のために X 線回折法により内部標準として ZnO を添加し, ZnO と各相との回折線の高さを測り, 変化する比の値の解析を試みた。この際, m 相では (110), (210), β 相では (004) (または (006)) 回折線を選び, 回折用粉末の充填条件は一定であると仮定した。

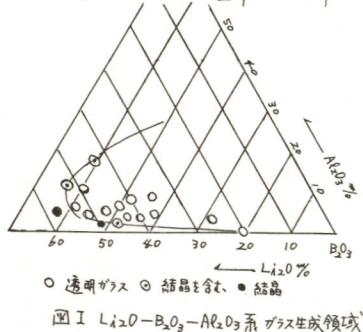
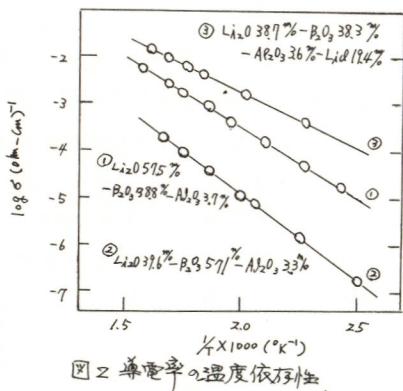
ムライト生成に対して与えられた実験式を修正して m 相生成過程に適用すると, m 相含有量が最大となる迄の加熱時間を θ として次の関係式が得られる: $\theta = A \exp(E/RT)$, (A: 定数, E はこの過程に対する活性化エネルギー)。実測の θ から得られる E は約 60 kcal/mole となった。一方, m 相回折強度比を H, 設定温度 T における加熱時間 t とすると, H_{\max} に至る迄の H と t との間には各温度で $H = a\sqrt{Dt}$ (a: 定数, D: 拡散定数) の関係が認められ, この反応が拡散律速であることが示唆された。また H/E と T との間にはほぼ $H/E = b \exp(-E/RT)$ (b: 定数) の関係が成立し, この曲線の傾きから, 上の方法で得られた E に近い値, $E \approx 40\text{ kcal/mole}$ が求められた。

厳密には, この反応は $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow m\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\beta + \beta'')\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 型の逐次反応であると考えられ, 解析はきわめて困難となる。单纯化の是非についても考察する。

名古屋大学工学部 高橋武彦 山本治

I. 目的 リチウムは最も高いエネルギー密度が期待できる電池の陰極物質であり、適当な陽極物質および電解質とを組合せることにより、高いエネルギー密度の電池を構成することが可能と考えられる。電解質としては、従来主に非水溶液又は、融解塩を用いた電池が研究されてきたが、近年腐食性、ろう化性の観点からリチウムイオン導電性固体が注目され、多くの研究がなされている。現在報告されているリチウムイオン導電性固体は、その導電率の大きさ、安定性、および焼結性等からみて満足なものではない。本研究はよりすぐれたリチウムイオン導電性固体を開発する目的で、リチウムガラスとくにリチウムホウ酸ガラスの導電性について検討した結果を報告する。

II. 方法 炭酸リチウム、ホウ酸およびアルミニウムの混合物をメノウ製ボーラルミルで約1時間混合粉碎したのち白金ルッポを用い1000°Cで1時間溶融後ステンレス板上に急冷することによりガラスを得た。えられたガラスを径約10mm、厚さ2~3mmの円板状に研磨し、両面に電極としての金を真空蒸着したものを導電率測定試料とした。導電率は20kHz交流ブリッジを用い窒素気流中で測定した。

図I $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 ガラス生成領域

図II 導電率の温度依存性

III. 結果 図Iに $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラス形成領域を示した。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二成分系では Li_2O 30%以上のガラスは生成しなかつたが、 Al_2O_3 の添加により Li_2O 含量の多いガラスをうることができた。各組成比のガラスの導電率測定の結果によると、 Al_2O_3 含量が一定のガラスでは Li_2O 含量の増大と共に導電率が増大し、また Li_2O 含量が一定のガラスでは Al_2O_3 含量の増大と共に導電率が減少する傾向が認められた。図IIに代表的なガラスの導電率の温度依存性を示した。さうに高い導電率をもつリチウムガラスを探索する目的で $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に LiCl を添加したガラスについて検討した結果、 LiCl を約20%含んだガラスをうることができ、その導電率は図IIに示したように高い値を示した。導電の活性エネルギーは導電率の高いガラス程低い値を示し、ガラス3(図II)では0.51eVであった。なお直流分極法によって電子導電性を検討した結果、電子導電性はほとんどないと推定され、導電率は主にリチウムイオンと考えられた。

光劣化PVAと熱劣化PVFの熱刺激電流の測定

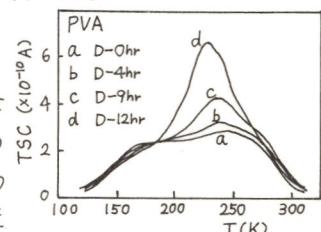
千葉大学工学部 鳥嶋 徹[○]・青木弘行 鈴木邁
東京工業大学資源化学研究所 上原 勝

1. Poly(vinyl alcohol) (PVA) の光劣化、Poly(vinyl formal) (PVF) の熱劣化を行ない、劣化の進行にともなう電気伝導現象と化学構造変化との関係を考察、検討した。

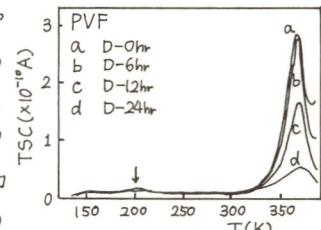
2. PVAは2wt%水溶液とし、酸素ガスによるフローシステム下(流量100~120ml/min)で光劣化を行ない、PVFはテトラヒドロフランを溶剤として、10wt%溶液をつくりフィルムを成形して150°Cにて熱劣化を行なった。電気伝導現象と化学構造変化との関係は、熱刺激電流(TSC)と赤外吸収スペクトルの測定から解析した。

3. Fig. 1はPVA試料に降温時に300K~120Kの範囲で、

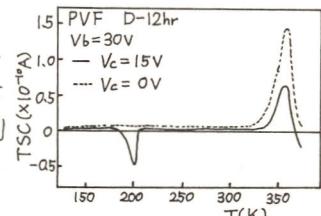
100kV/cmの電界を印加して得られたTSCを示している。試料の光劣化に伴ない250K付近のピークが低温側に移行しながら成長している。サーマルサンプリングによる解析からこのピークは220Kのピークと250Kのピークとの合成ピークであると判明した。この2つのピークは、ピーク値がバイアス電圧に比例することから、双極子によるものと判明した。この220Kのピークの極性基密度変化と赤外吸収から求めたカルボニル基濃度の変化とが良好な相関性を有したことから、220Kのピークはカルボニル双極子によることが判明した。また250Kのピークは水酸基の赤外吸収の傾向と良く対応したことから、このピークは水酸基の双極子によるものと考察した。Fig. 2はPVF試料に降温時に395K~120Kの範囲で30Vの電圧を印加して得られたTSCを示している。試料の熱劣化に伴ない370K付近のピークは減少していく。また熱劣化時間24時間の試料で200K付近に新しいピークが出現した。370Kのピークは、ピーク値がバイアス電圧に比例することから、双極子によることが明らかである。次に200K付近に出現するピークがいかなる要因に起因するかを検討するため、コレクティング電圧の測定を行なった。Fig. 3は熱劣化時間12時間の例であるが、200K付近にTSCが観測されたことからこのピークは電子によるものと判明した。IRの測定により、エーテル結合の減少、ケトン型、アルデヒド型カルボニル、ビニルエチレン結合の増加が判明した。これより200K付近の電子性伝導とみられるピークは、生成したカルボニルまたはビニルエチレン結合の不飽和結合にトラップされた電子によるものと推定した。また370Kのピークは、エーテル結合の減少と対応したことから、ホルマール環の双極子によるものと判明した。



● Fig. 1. Changes of TSC pattern.
(PVA)



● Fig. 2. Changes of TSC pattern.
(PVF)



● Fig. 3. V_c dependence of TSC pattern.

p-トルエンスルホン酸-尿素系のイオン電導性

東京工業大学工学部 小門 宏・加賀英一

有機アミン塩のプロトン電導性は、常温で $10^{-4} \sim 10^{-8}$ ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$)¹⁾ と比較的低い¹⁾。しかし、この物質が無色で低廉であることから、著者らは、電気的情報信号の記録体としてこれを利用する研究を始め、その一部を日化37年会(本年4月)で発表した。このような応用における問題点の一つは、吸湿性と、電導度の湿度依存性にある。そこで、硫酸塩に比して吸湿性の少ない表題の系を選び、電導性、とくに湿度の影響について調べた。

アミン塩は、各成分のアルコール溶液から合成、乾燥したのち、加圧 ($2 \text{ tons}/\text{cm}^2$) してペレット状とした。絶対乾燥下で、銀ペーストを電極として測定した直流抵抗値は、酸、アミン組成比(混合比)と共に変わり、過剰の酸によって急激に減少した。すなわち、1:1で $10^{10} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ であった値が、1.2:1で $10^7 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ になる。過剰の酸の存在は吸湿性を増すので、以後の測定は比が1.2:1の試料につき行った。DC測定から、電極界面での接触抵抗が極めて大きいことが示唆されたので、測定法をAC 4端子法(針間隔1mm)に改め、調湿空気中のインピーダンスを測定した。その結果(図1)から、粒子内および粒界の容量成分は、湿度45%以上では観測されていない。各湿度での平衡含水量を求め、その値と比抵抗の関係を描いた図2から、過剰酸1分子に対して5分子の水がある状態から、抵抗値が急に減少し始めている。これは、粒界におけるプロトン移動が水分子の助けによって行なわれることを示す結果と解釈している。

1V以下の電圧、0.01~0.1 Hz の周波数で4端子法の測定を行つて13際、図3に示すように、測定中に抵抗値が変化することに気付いた。低電圧で、電極反応が起きない状態では、電極容量の充電のために電解液中のプロトン濃度が減じて抵抗が変化したものと考へ、解析をすすめている。

1) 高橋、山本、棚瀬、日化32大会3U08(1975).

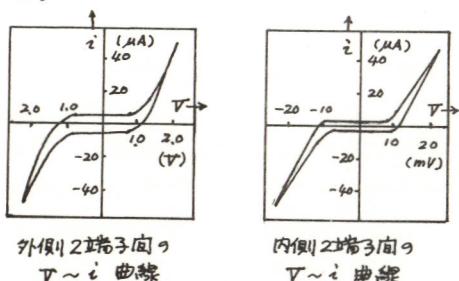
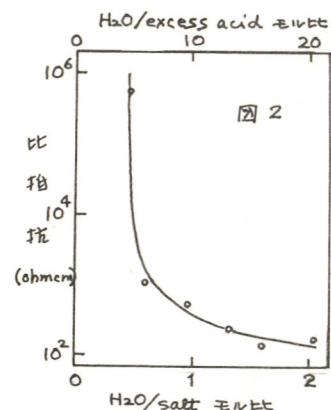
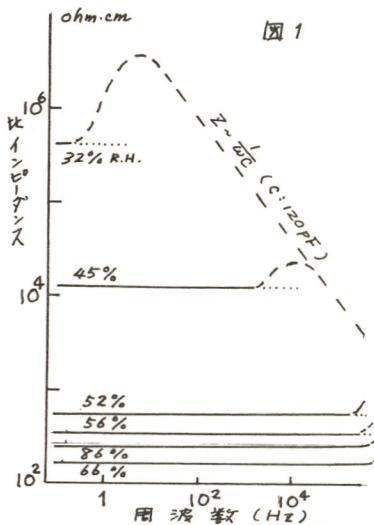


図 3

Salicylidene Aniline の フォトクロミック特性

東京工大・総合理工

○近藤行人, 並河建, 佐藤 実

目的 有機フォトクロミック材料として比較的よく知られている Salicylidene Aniline (S.A.) では、紫外線の照射によって 480 $\text{m}\mu$ 附近に吸收帯が現われる。S.A. には室温で二つの空間群 (Fd_{2d} , $P_{2,2,2}$) を持つ d_1 と d_2 という結晶が存在する。両者の間には異なったフォトクロミック特性があり興味深い。本研究では d_1 及び d_2 の薄膜結晶を作製し、両者における発色過程及び光書き込み特性を検討することを目的とする。

方法 S.A. 薄膜の作製法は二枚のガラス基板にあらかじめ合成しておいた融解状の S.A. をはさみこみそれを高温側ブロックから低温側ブロックに低速で移動して、結晶成長速度を制御し薄膜結晶を得た。このとき種子結晶を融解した S.A. に接触するように設置した。また吸収スペクトル測定用試料は、ガラス基板の代りに石英基板を用いた。

発色種のスペクトルは試料に紫外光を当て充分に発色させた後に測定した。発色過程は試料に紫外光を当てながら 480 $\text{m}\mu$ における試料の透過率の時間的変化を記録して測定した。光消色過程は一回り発色させた試料に Ar レーザー光を照射して透過率の時間的変化を記録して測定した。暗消色過程では発色した試料を温度一定に保った暗所に保存して、透過率の時間的変化を測定した。また書き込みには、水銀灯及びキセノンアーチランプにそれぞれ適当なフィルターをかけて光源とした。書き込み像は分解能測定用パターンを用いた。

結果 得られた d_1 及び d_2 結晶にありて粉末 X 線回折を行なった結果、M.D.Cohen らが定めた空間群にそれぞれ一致したものが得られた。Fig.1 及び Fig.2 に示した吸収スペクトル図から発色種の最大吸収波長が d_1 , d_2 共に 480 $\text{m}\mu$ 附近にあることがわかる。また発色度は d_2 は d_1 の約 2 倍程度であった。

Fig.3 に発色した試料の 36°C における暗消色過程を示す。 d_2 の発色種の寿命は d_1 より大きいことがわかる。次に種々の温度における d_1 及び d_2 の寿命を測定した。そのアレニウスプロットから d_1 では 14.4 kcal/mole , d_2 では 20.7 kcal/mole という活性化エネルギーの値を得た。また光強度と光消色速度の関係を示した。書き込みの分解能は d_1 の薄膜で 250 \mu m , d_2 で 500 \mu m という値を得た。

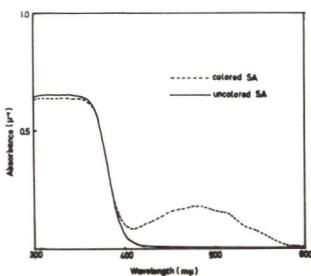


Fig.1 d_1 結晶の吸収スペクトル

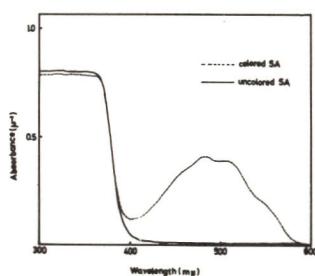


Fig.2 d_2 結晶の吸収スペクトル

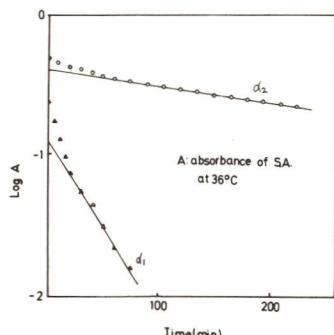


Fig.3 d_1 及び d_2 の暗消色過程

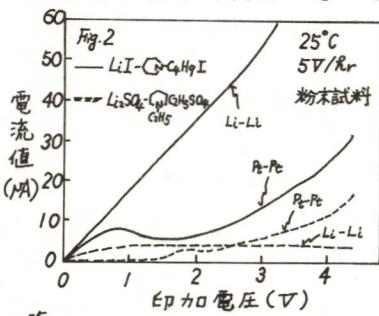
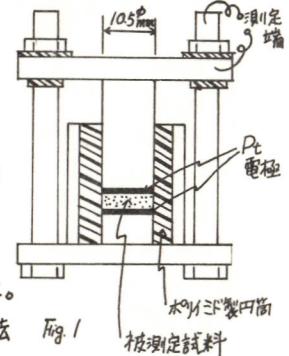
リチウム塩電解質の伝導性

外 邸 正* 関 戸 聰** 中 井 宗 明**

* 松下電器産業(株) 乾電池(事) ** 同 材料研究所

常温において Li^+ イオン伝導性の高い電解質を得ることを目的として LiI を、また潮解性の少ない電解質として $\text{Li}_2\text{SO}_4^{(2)}$ を選び、 LiI については、 CaI_2 , HMTI, C_nRI (R ; CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9) の添加、 Li_2SO_4 については $\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ の添加による Li^+ イオン伝導性の変化について検討した。

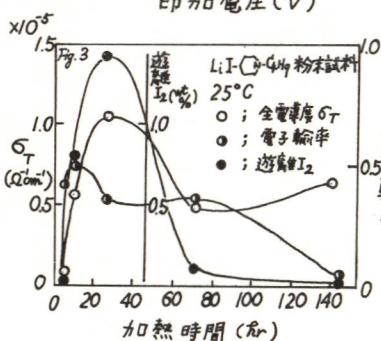
市販試薬 $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を大気中で 200°C , 72hr 加熱して LiI とし、市販試薬 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を大気中で 200°C , 20hr 加熱して Li_2SO_4 とした。 CaI_2 は、市販試薬 $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、HMTI, C_nRI および $\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ は筆者らが合成したもの用いた。 $\text{LiI-CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, LiI-HMTI , $\text{LiI-C}_n\text{RI}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ の所定の配合比の混合物を大気中で、各々 270°C 3hr, 185°C 3hr, $120\sim150^\circ\text{C}$ 72hr, 200°C , 20hr 加熱後、熔融物を Fig. 1 に示した電導度測定用セルに役入後、各加熱温度から降温しながら各温度における全電導度 (σ_T) を横河電機製 DIGITAL LCR METER TYPE 2581 (1kHz) で測定した。 $\text{LiI-C}_n\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ については加熱熔融物を別に乾燥容器中でステンレス板上で急冷した後、粉碎して粉末試料とした。粉末試料について、Pt および Li を電極として Wagner⁽³⁾ に従って、直流分極法による電子輸率の測定を行った。



添加物の配合率が 10% である各電解質の 25°C での全電導度を下表に示す。

電解質	LiI				Li_2SO_4	
	CaI_2	HMTI	$\text{C}_n\text{CH}_3\text{I}$	$\text{C}_n\text{CH}_5\text{I}$	$\text{C}_n\text{CH}_9\text{I}$	$\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$
$6T(5\text{cm})$	7×10^{-7}	1.5×10^{-7}	2×10^{-7}	2.3×10^{-6}	1.9×10^{-5}	5.6×10^{-5}

$\text{C}_n\text{CH}_9\text{I}$ および $\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ は、もとのリチウム塩よりも、 $10^2 \sim 10^3$ 倍高い電導度値を与える添加効果がみとめられた。この 2 つの粉末試料について、直流分極を行なったところ (Fig. 2), $\text{C}_n\text{GH}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ は、電子輸率は 0.01 といいが、Li を電極とした際、抵抗物質が形成され、 Li^+ イオン伝導体として働くかない。 $\text{C}_n\text{CH}_9\text{I}$ は、電子輸率は 0.54 と大きいが、 Li^+ イオン伝導体であることがわかった。さらに加熱処理時間と電子輸率との関係を検討したところ (Fig. 3)、遊離 I_2 量が電子伝導性に關与していると考えられる。



- (1) C. C. Liang and P. Bro J. Electrochemical Soc., 116, 1322 (1969)
 (2) B. Head, A. Lundén and Kjell Schroeder Electrochimica Acta, 22, 705 (1977)
 (3) Norman M. Tallan, Electrical Conductivity in Ceramic Glasses, p. 133 Marcel Dekker Inc. N.Y.

イットリアの電気伝導度と格子欠陥

東大工・山内篤・足田和康・笛木和雄

1. Y_2O_3 は高温で電子導電性を示し、低温ではイオン輸率が 0.5 程度となることが知られている。このような挙動を説明し得る格子欠陥モデルを定めるために Y_2O_3 および 2% の ZrO_2 をドーパした Y_2O_3 の導電度の測定を行った。

2. 酸素圧を制御し、直流四端子法によって導電度の測定を行った。試料は導溶融法によって作製した単結晶を用いた。

3. 导電度の酸素圧依存性の結果を図 1 に示す。純粋な試料では $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$ を境とし、これより高酸素圧では P 型、低酸素圧では n 型の依存性を示す。P 型領域では、 $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ 附近にクニッケルがみられ、 $P_{\text{O}_2} > 10^{-5}$ では $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$ 、 $10^{-5} < P_{\text{O}_2} < 10^{-3}$ では $\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{1/4}$ の依存性がみられる。2% ZrO_2 をドーパした試料では、酸素圧に対する依存性が極めて小さくなり、導電度の極小値も 1 術ほど大きくなっている。

P 型領域における過剰酸素は、2-格子奥に入るので次の欠陥モデルが考えられる。

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_i^{\prime\prime} + 2 \text{h}^{\bullet} \quad P_{\text{O}_2}^{1/2} K_r = [\text{O}_i^{\prime\prime}] P^2 \quad (1)$$

$$\text{O}_i^{\prime\prime} + \text{V}_o^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{null} \quad K_F = [\text{O}_i^{\prime\prime}] [\text{V}_o^{\bullet\bullet}] \quad (2)$$

$$\text{e}^{\circ} + \text{h}^{\bullet} \rightleftharpoons \text{null} \quad K_i = n P \quad (3)$$

上記三種の平衡式と、電気的中性の条件。

$$n + 2[\text{O}_i^{\prime\prime}] = p + 2[\text{V}_o^{\bullet\bullet}] + [\text{Zr}^{\bullet}] \quad (\star)$$

によって次節濃度が定まる。純粋な Y_2O_3 については式を $n = 2[\text{V}_o^{\bullet\bullet}]$ 、 $[\text{O}_i^{\prime\prime}] = [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]$ 、 $[\text{O}_i^{\prime\prime}] = p$ の 3 つの領域に分割し、 ZrO_2 をドーパした Y_2O_3 については、 $n = [\text{Zr}^{\bullet}]$ 、 $2[\text{O}_i^{\prime\prime}] = [\text{Zr}^{\bullet}]$ 、 $2[\text{O}_i^{\prime\prime}] = p$ の 3 つの領域に分割して得られた Kröger-Vink 様図を図 2 に示す。これより、 $K_F < [\text{Zr}^{\bullet}]^2/4$ ではドーパした試料の n, p の曲線は右側へ移動し、 $\text{O}_i^{\prime\prime}$ によるイオン導電の寄与を考慮すれば図 1 の結果を説明できることがわかる。

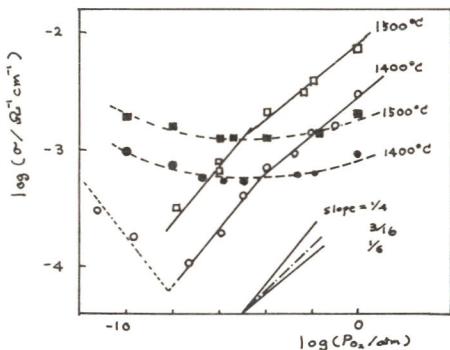


図 1 导電度の測定結果。

○, □は純粋な試料、●, ■はドーパした試料

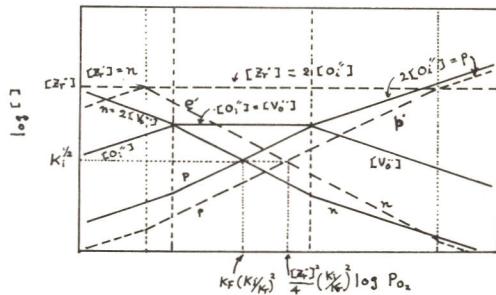


図 2 Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2)$ の Kröger-Vink
様図 (実線は Y_2O_3 , 破線は ZrO_2 をドーパした Y_2O_3)

酸素雰囲気中の可燃性ガス用としての安定化ジルコニアセンサ

清水文子，山添昇，青山哲郎

。清水文子，山添昇，青山哲郎

1. 酸素イオン導電性固体電解質である安定化ジルコニアが酸素センサとしてすでに実用化されているのは周知のことである。前回このジルコニアに白金およびパラジウムの箔を電極として取付け、可燃性ガス検知用センサとして応用できることを報告した。今回これらの中のセンサの作動機構についてさらに検討を加えた。また安定化ジルコニアセンサの電極を SnO_2 , ZnO などの酸化物半導体および白金、パラジウムによるこれらの活性化半導体で修飾することによって興味ある結果を得たので併せ報告する。

2. センサは安定化ジルコニアのタンマン管の先端部の外側および内側に電極を取り付けて用いた。外側には、(1)白金あるいはパラジウムの箔（厚さ 100μ ）をペーストで接着、(2)白金あるいはパラジウムの多孔質膜上に金属酸化物 (SnO_2 , ZnO) を蒸着するには塗布焼結、(3)活性化金属酸化物半導体 (Pd-SnO_2 , Pt-ZnO , Pd-ZnO など) を塗布焼結し、被検ガス側電極とした。内側には白金線をスプリングで圧着して参考ガス（空気）側電極とした。これらのセンサを流通系に接続して石英製反応管に固定し、被検ガスを流して時に両電極間に生じる起電力を測定記録した。

3. 一例として図1に白金箔電極センサを用いた時の水素ガスの各濃度に対する起電力の測定値を示す。起電力と水素濃度の関係が 650°C 以上と 600°C 以下で異なっている。また図2に各種ガスの起電力の計算値（被検ガスの完全燃焼による酸素分圧の低下から期待される値）と測定値の比を測定温度に対して示す。起電力は一般に計算値より大きく、このことは燃焼が電極付近に限られていることによる。また計算値からのずれは高温側より低温側の方が大きく、その挙動は $600 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度域で急変する。すなわちこの温度域より高温側では起電力は計算値に近づき、被検ガス濃度に対して1次であるので、起電力は主に電極上での被検ガスの燃焼による酸素消費を反映していると考えられる。一方低温側では計算値からのずれが大きく単なる燃焼では説明できない。貴金属電極への気体分子の選択的吸着と燃焼による局部的な酸素分圧の低下がおこるものと考えられる。電極を修飾してセンサでは修飾の効果がみられた。まず ZnO 蒸着センサでは水素に対して 600°C 付近で感度が最高となるが応答速度が 700°C においても遅い欠点がある。これに対し $2\% \text{Pd-SnO}_2$ を塗布焼結してセンサは水素に対して応答感度も十分高く、しかも 600°C においても応答速度が1分以内とかなり速いことがわかった。

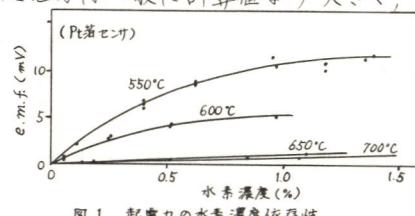


図1 起電力の水素濃度依存性

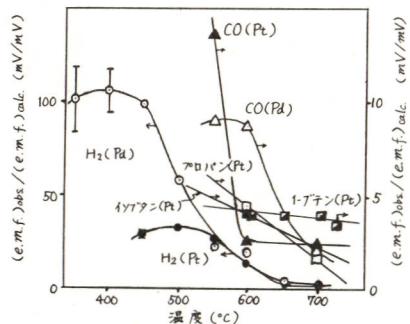


図2 応答の温度依存性
ガス濃度: 0.5%
(Pt): Pt箔センサ, (Pd): Pd箔センサ

ナトリウムガスセンサー用電極の検討

東芝総研 龍川 修、真竹 茂

1. はじめに 前回大会⁽¹⁾において β -アルミナを用いるガス濃度電池型のナトリウムガスセンサーの効果について述べた。しかし被測定蒸気側にステンレス網電極を用いた場合、 10^3 mmHg 以下の蒸気圧で理論値からはずれた。被測定側電極はガス電極であり、三相（ガス相、イオン導電体、電子導電体）共存領域が多い事が要求される。このような電極として一般にメタル蒸着膜やスペッタ膜等が良いとされる。今回メタル蒸着膜電極について検討した。

2. 実験方法 図1に実験セルを示す。 β -アルミナは東芝セラミックス製のもので、直徑 15 mm、厚さ 1 mm の円板を用いた。セルは図のように内部ナトリウム（基準極）の温度も測定できるように改良した。電圧は入カインピーダンスが $\approx 1 \text{ M}\Omega$ の記録計を用いて測定した。

3. 結果 図2に一例としてニッケル蒸着膜を電極とした場合の起電力とナトリウム蒸気圧の関係を示した。基準温度が 335°C の時測定蒸気圧の下限は 10^{-5} mmHg のオーダーであり、基準温度を低くした場合には更に低く 10^{-6} mmHg (1.3 ppb) まで測定可能である。上限については基準温度を高くすれば高い蒸気圧が測定できるから、構成材料の高温耐熱性の限界に相当する飽和蒸気圧まで測定できると考えられる。また微小電圧をかけ電流-電圧特性をとり、表面抵抗を求めた。その結果蒸着膜電極の表面抵抗はステンレス網電極の 1000 分の 1 の値であった。表面抵抗はほとんどが電極付近でのナトリウムのイオンへの変換効率（電極効率）によると考えられるから、蒸着膜電極の場合その変換効率が 1000 倍良いことが分った。なお他のメタル蒸着膜や $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の真空中 CVD による生成膜を電極とした場合についても検討した。

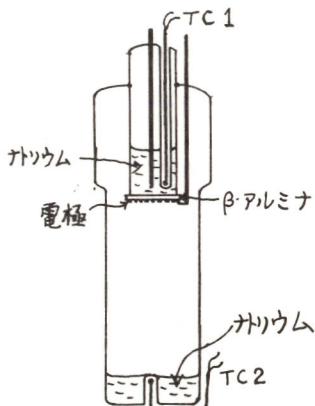


図1 セル略図

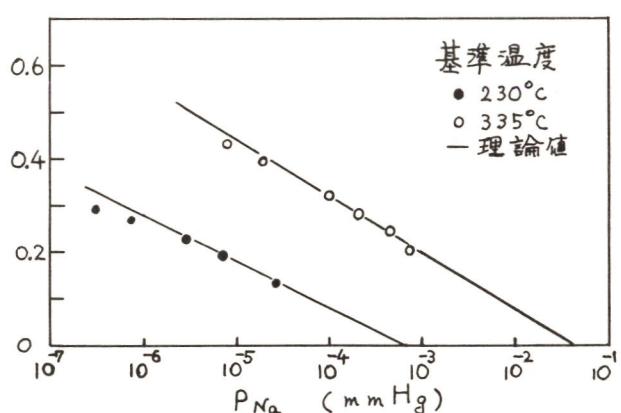


図2 起電力と蒸気圧

(1) 龍川他 電気化学会第44回大会予稿集 P.166 (1977)

Tb₂O₃ の ノンストイキオメトリー

東京大学工学部

越崎直人, 山内繁, 富木和雄.

1. 目的 酸化テルビウムの中相は、希土類酸化物のC型構造 (CaF_2 型構造の陰イオンサイトの1/4が規則的に抜けた構造) を基本構造として、 ν -サイトと呼ばれる格子間位置に酸素をヒリコミ、同時に Tb^{3+} が Tb^{4+} になることによって定比組成からの大さなずれを持つ相である。この相に 5% Gd を固溶させた $\text{Tb}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.5+\delta}$ のノンストイキオメトリーと酸素圧の関係を調べることにより、欠陥の存在様式を明らかにしようとするのが目的である。

2. 方法 ノンストイキオメトリーは微重量法により測定し、また酸素圧は純酸素および純アルゴンを適宜混合して制御した。試料は 99.99 % の Tb_{407} と Gd_2O_3 を硝酸で溶かし、所定割合に混合し、塩基性下でシュウ酸塩として沈澱させ加熱脱 CO_2 したもの用いた。なお $\delta = 0$ は CO_2 脱離気中で恒量となった点とした。

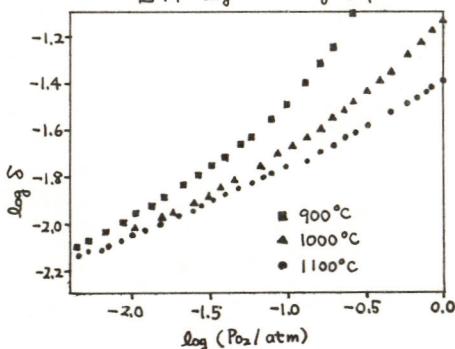
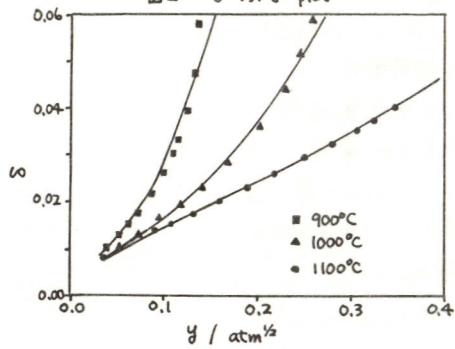
3. 結果および考察 $\text{Tb}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.5+\delta}$ のノンストイキオメトリーの酸素分圧依存性の測定結果の一部を図1に示す。中相の構造的特徴を考慮した単純な欠陥平衡式(1)による取扱いあるいは類似した系である $\text{Pr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1.5+\delta}$ 系に適用された格子統計モデルによる取扱いではこれらの結果を説明できず、欠陥種間の相互作用の大きな系であることから次のような平衡を考え解析を行った。



この中で実験結果をよく説明するものとして(2)(4)の併発反応を考えることができる。この時、電気中性条件を考慮するヒ次の関係が導かれる。

$$\delta = \sqrt{K_2 y} + 2 K_4^2 y^2 \quad \text{但し. } y \equiv [\text{Tb}^{3+}]^2 [V_z] P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

図2に示したように低温高酸素分圧での挙動もよく説明されることがわかる。

図1. $\log \delta$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$ plot図2. δ vs. y plot

二、三の硫酸塩のカチオン導電性

東北大学工学部

外島 忍, 木村紀美

諸言 α - Li_2SO_4 および β - Li_2SO_4 は 1cm^{-1} にもおよぶ高いアルカリ金属イオンの導電性をもつことは以前に Krist らより報告されてい。しかし β 相 (Li_2SO_4 575℃以上, LiNaSO_4 520℃以下) になると導電率が急減するため, 500℃以下ではアルカリ金属を用いた電池等に適用するには不都合なことが多い。そこで, なほだけ低い温度で比較的良好なアルカリ金属イオン導電体を開発することを目的に, Li_2SO_4 および Na_2SO_4 と CdSO_4 または ZnSO_4 を広い組成範囲にわたって混合した試料について, 導電率の温度特性を検討してみた。

方法 実験に用いた試料は, 市販特級硫酸塩を約400℃で脱水, 分散媒を用いて所定割合に混合, 真空乾燥してえられた。それらの試料は往々重さ約2gのペレットに成型し, 各々試料の融点に応じて400~600℃の適切な温度で30時間焼結後, 両面を研磨, 電極に銀板を用いて交流ブリッジにより0.2~10kHzで導電率を測定した。測定試料の抵抗値に周波数分散が表われた場合には, インピーダンスの複素面プロットを補外して導電率を求めた。いくつかの試料については白金を電極として, Tubandt の方法によってイオン輸率を測定した。

結果 CdSO_4 - Li_2SO_4 および ZnSO_4 - Li_2SO_4 について Li_2SO_4 (0~100mol%) の組成変化による導電率の変化は300℃以上で顕著になる。すなはち, これら硫酸塩の单味のものに比べ, 2成分系では導電率が増大し, 等モル混合物よりも Li_2SO_4 が増やすほど導電率が最大になる。その典型的な例はFig.1にみられるが, 導電の活性化エネルギーは約2eVであり, 導電率の温度変化が大きい。 CdSO_4 - Na_2SO_4 および ZnSO_4 - Na_2SO_4 についても同様な導電率の組成変化がみられる。しかし Na_2SO_4 を含む系では導電率の温度特性が複雑で, 単に導電の活性化エネルギーが温度域により変化する場合の他に, ある温度域でわざわざ温度の上昇により導電率が不連続的に増加または減少するものがあり, 典型例をFig.2に示す。DTAによれば, ほんとの温度に対応して, 相転移と思われるピークが見られることもある。(たとえば Fig.2 の 2 は 380℃, 3 は 250℃) 結晶構造の変化により導電機構が変化するのかもしれない。以上のことと, 適切な組成範囲, 温度範囲をえらばず, アルカリ金属硫酸塩单味に比べ2桁も大まか導電率がえらへることがわかった。なお, これらの導電は主としてアルカリ金属イオンによることが輸率測定により確かめられた。

* A. Krist and A. Lunden, Z. Naturforsch., 20a, 235 (1965).

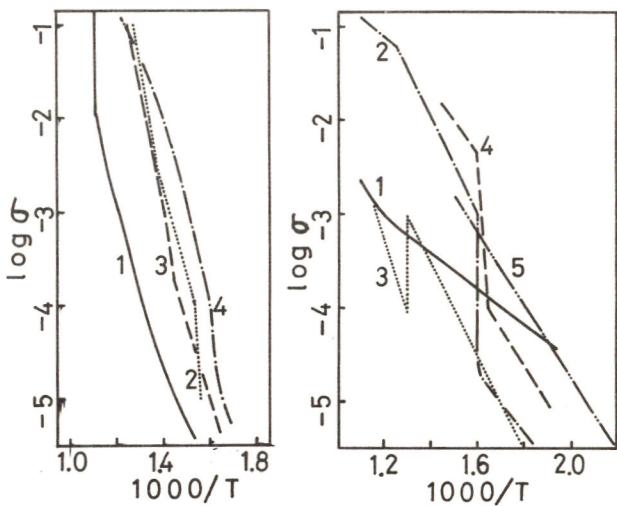


Fig. 1. $\sigma - 1/T$, 1: Li_2SO_4 , Fig. 2. $\sigma - 1/T$, 1: Na_2SO_4 ,
2: $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Li}_2\text{SO}_4$, 3: $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$, 2: $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, 3: $2\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$,
4: $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{Li}_2\text{SO}_4$, 4: $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, 5: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

塩化鉄(II)と酸素ガスとの反応過程

東京工業大学資源化学研究所

藤原省樹[○], 松崎絢子, 佐伯雄造

1. この研究は塩素法による金属化合物、金属の製造プロセスにおいて、塩素化工程で副生する塩化鉄(II)から塩素を回収する化学プロセスを確立するための基礎的資料を得ることを目的として行なったものである。

2. 実験に用いた塩化鉄(II)は純鉄(Fe 99.95%)と塩化水素との反応により得られたものである。

塩化鉄(II)の酸素気流中の熱重量測定を行ない、さらに、塩化鉄(II)4gを酸素気流中で各所定温度で加熱したさいの生成物をX線分析、化学分析により調べた。つぎに、塩化鉄(II)と酸素との反応過程で生成することが認められたガス状塩化鉄(III)および塩化酸化鉄と酸素との反応についても調べた。これらの実験結果にもとづいて、塩化鉄(II)と酸素との反応過程について考察した。

3. 塩化鉄(II)と酸素との反応は約250°C以上の温度で進行し、塩素が発生した。また、加熱部内の試料ポート中には250~370°Cでは塩化酸化鉄、400~420°Cでは塩化酸化鉄とムーア酸化鉄、450°Cではムーア酸化鉄が得られた。加熱部外の室温部には250~350°Cでは塩化鉄(III)、370~400°Cでは塩化鉄(III)と少量のリード酸化鉄(電化、40, 74(1972))、420~450°Cでは塩化鉄(III)と少量のリード酸化鉄および塩化酸化鉄が得られた。

ガス状塩化鉄(III)と酸素との反応は約370°C以上の温度で進行し、酸化鉄と塩素が生成した。反応率は温度の上昇とともに増加し、700°Cで100%に達した。370~650°Cで生成した酸化鉄はリード酸化鉄であり、700°Cで生成したそれはリード酸化鉄とムーア酸化鉄の混合物であった。また、ガス状塩化鉄(III)に対する酸素の割合が小さい場合には、酸化鉄だけではなく、塩化酸化鉄も生成することが認められた。

塩化酸化鉄と酸素との反応は約250°C以上の温度で進行し、250~300°Cでは酸化鉄と塩素が生成した。約320°C以上の温度では、塩化酸化鉄の熱分解も起る、ムーア酸化鉄とガス状塩化鉄(III)が生成した。

上述の諸結果から、塩化鉄(II)と酸素との反応は約250°C以上の温度で進行し、250~300°Cでは、まず $2\text{FeCl}_2(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{FeOCl}(s) + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{Cl}_6(g)$ の反応が起る、ひきつづいて生成した塩化酸化鉄と酸素との反応、 $2\text{FeOCl}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{Cl}_2$ 、も起こる。約320°C以上の温度では、これらの反応のほかに塩化酸化鉄の熱分解、 $6\text{FeOCl}(s) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{Fe}_2\text{Cl}_6(g)$ 、も起こる。さらに、約370°C以上の温度では、上述の諸反応のほかに、塩化鉄(II)の酸化および塩化酸化鉄の熱分解により生成したガス状塩化鉄(III)と酸素との反応、 $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(g) + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{Cl}_2$ 、も起こることがわかった。

シアン化カリウム水溶液の電解酸化分解処理

九州工業大学 岩崎順一, 津留豊, 細川邦典

1. 目的 シアン化鈷液の電解酸化処理は、ステンレス充てん槽あるいは活性炭複屈槽などを用いて検討されている。我々は活性炭にシアンイオンが強く吸着されることに着目し活性炭を充てん槽電極として用い、シアンイオンの吸着現象および電解酸化の機構を検討した。

2. 方法 活性炭としては市販の球状活性炭（比表面積 (N_2 , BET法) 900~1200 m^2/g) を塩酸処理して用いた。電解酸化機構の検討においては、イオン強度が一定となるように KNO_3 によって調整したシアンイオン濃度 0.05~0.4M の溶液を用い、電位走査法および定電位法によって解析した。またシアンイオンの活性炭への吸着に関する検討は、イオン強度を 0.1M KOH によって調整した 0.0005~0.005M 濃度のシアンイオン溶液を用いた。シアンイオン濃度の測定は、シアンイオンメータおよび光電比色法による。

3. 結果 ビーカー型の容器を用いて、静止した状態での吸着平衡を測定した結果は図1に示したように、 $\log \frac{C_{ad}}{C_0} = \frac{1}{k_1} \log C_{ag}$ に従うフロインドリッヒ型の吸着であることがわかった。また濃度を変えて吸着速度の測定により、見掛けの活性化エネルギーは 4.8 kcal/M となり、これは拡散律速を意味してガリウム液の攪拌によって著しく吸着速度を上昇させることが可能となった。

活性炭充てん槽におけるシアンイオンの酸化分解に関する分極曲線は図2。図3に示したように $120 \text{ mV}/\text{decade}$ のターフェル線を与えた。これは $\beta = \frac{1}{2}$ とすれば、一電子移動反応律速であることを意味する。またシアンイオンおよび水酸イオン層との反応次数はいずれも $1/2$ および 0 であり、2つのオット電極を用いたシアンイオンの電解酸化分解の結果と同様の値が得られた。生成したシアン酸イオンは活性炭充てん槽電極において、酸素発生の始まる電位 600 mV (vs. $\text{Hg}/\text{HgO} \text{ in } \text{KOH}$) まで電解酸化分解されることがわかった。

また吸着飽和に達した活性炭は、電極として吸着したシアンイオンを電解酸化分解することになり、繰返しシアンイオン吸着用の活性炭として使用することができた。

1) J.O'M. Bockris / A.K.N. Reddy Modern Electrochemistry 2 923

2) T. Arikado, C. Iwakura Electrochimica Acta, 21 (1975) 1021

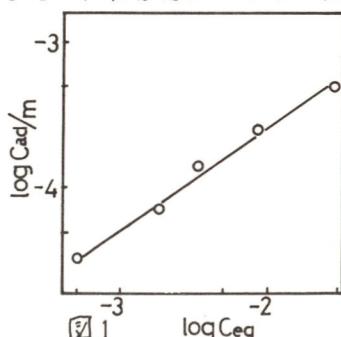


図1

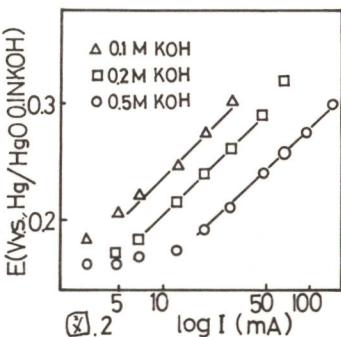


図2

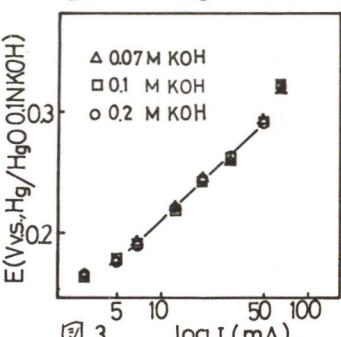


図3

クロメート廃液の電解回収

佐賀大理工 ○永松政俊, 芳尾真幸, 野口英行,
中村博吉

[目的] 亜鉛メッキまたはカドミウムメッキした表面をクロメート液で化学メッキすると液中に3価のクロムが生成し、ある濃度以上になるとメッキつき具合が悪くなる。この廃液の分析例を示すと約50g Cr₂O₃/l, 約13g Cr₂O₃/l, 約8g CdO/lである。本報では亜鉛メッキをクロメート処理した廃液につき、直流電流を通すことにより3価のクロム、亜鉛をできるだけ除去して廃液の再利用の可能性を検討した。

[方法] 電解槽は陽イオン交換膜により2室に分けた直立隔膜法を採用した。陽極には二酸化鉛、陰極には鉛を用いた。陰極室には硫酸を、陽極室には廃液の組成に近い混合溶液(無水クロム酸-硫酸クロム-硫酸亜鉛-硫酸系)を入れ、飽和甘汞電極(S.C.E.)に対して3.2V, 5.2V, 6.5Vの陽極電位で0.5~2時間の電解時間で定電位電解を行なつた。電解中は両極室液をかきませた。電解終了後、陽極液中の3価、6価のクロムと亜鉛の量を分析した。クロムの定量は硫酸第一鉄標準液で還元し過マンガン酸カリウム標準液で逆滴定した。亜鉛の定量は原子吸光光度法によつた。

[結果] 1) 電流電位曲線の測定: 上記、電解槽・電極を用い、二酸化鉛陽極について測定した。(0.05M硫酸+0.085M硫酸クロム)混合溶液では2段の屈曲が見られ、2段目の屈曲点は2.36V付近で0.05M硫酸単独液とそれより近い。1段目の屈曲点は1.66V付近であつて酸素発生の電位よりも卑な電位であつて酸化電流が流れていると推定される。2) 定電位電解において時間の経過に伴なう電流密度は陽極電位5.3V, 6.5Vの場合に増加していくが3.2Vの場合には少し一定値を示した。3) 両電極室液の体積は陰極側では増加し、陽極側では減少した。また電解終了後の全体の体積は減少した。水の電解による消耗であると推定される。4) 表は2時間電解した場合の陽イオン交換膜を通して各イオンの移動率および6価のクロムへの変化率を

陽極電位(v.s. S.C.E.)	3.2V	5.3V	6.5V	
通過電気量(クロン)	1897	15749	25000	
移動率 (%)	{ Cr ³⁺ Zn ²⁺ .	17 7	25 28	21 34
Cr ⁶⁺ への変化率 (%)	6	55	69	

示したものである。表の6.5Vの場合では、電解終了後の陽極液中のCr³⁺の濃度は0.017g-ion/lであつてこの液にクロメート新液の組成2.17g-ion Cr⁶⁺/lに

なるように無水クロム酸を添加すればクロメート処理液として使用できる。

5) 陽極電位6.5Vで1時間電解した場合の白金と二酸化鉛との酸化力を比較すると酸化に要した電流効率(Cr³⁺→Cr⁶⁺)は二酸化鉛陽極では43%, 白金陽極では8.5%であった。

チオ硫酸イオンのアーノード酸化反応

同志社大学工学部 高橋 修, 羽岡はつみ, 宮本正司

東城 哲朗, 田坂 明政

1) 目的

銀盤写真は、いまだ非銀盤写真では到達できない多くの利点を持っているが、銀の絶対量の不足が重大な問題となりつつある。写真業界における銀の消費量のうち約4分の3は定着液となって除去されており、したがって、この銀を回収することが現在必要となっている。

一方、写真液については、BOD, COD, pH, SS, クロム、シアンなど多くの問題を含んでいる。なかでもBODが最も大きな問題であり、そのBODの値の70%はチオ硫酸ナトリウムによるものである。それゆえチオ硫酸ナトリウムを完全に酸化しつくすか、あるいは銀などを取り除き再使用することが必要となる。

銀の回収と写真液処理の両者から判断すると電気分解が有効な手段と思われる。そこで、写真液処理法の基礎確立の第一歩として、チオ硫酸イオンのアーノード酸化反応機構を解明することを本研究の目的とした。

2) 方法

チオ硫酸イオン、四チオニ酸イオンおよび亜硫酸イオンについて定電位法および電位走査法により電流密度(i)-電位(E)曲線を求めた。なお、陽極として白金(20×30mm)を、参照電極として1規定甘コウ電極(NCE)を使用した。また、電解生成物の定性定量分析をレーザーラマンスペクトル法を用いて行なった。なお、分光分析計として日本電気社製レーザーラマン分光光度計(JRS-S1型)を、光源として日本レーザー社製(JLG-A-04型)2Wのアルゴンレーザー(4880Å)を用いた。

3) 結果

(1) ラマンスペクトルよりチオ硫酸イオンはアーノード酸化されて四チオニ酸イオンおよび硫酸イオンを生成することがわかった。また、その他に、帰属できないバンドを有する物質も確認された。しかしながら、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、硫酸水素イオンおよび二チオニ酸イオンに帰属されるバンドは認められなかつた。

(2) 電位走査法による四チオニ酸イオンおよび亜硫酸イオンのi-E曲線において、電位を卑方向に走査させた場合、いずれも吸着した発生期硫酸素原子の還元電流ピークが現われなかつた。したがって、四チオニ酸イオンおよび亜硫酸イオンは吸着した発生期硫酸素原子により酸化されるものと思われる。また、電解後の四チオニ酸ナトリウム溶液のラマンスペクトルには、生成物として硫酸イオンのバンドおよびチオ硫酸イオンの場合と同じ波数の帰属できないバンドが観察された。亜硫酸イオンの場合には、生成物として硫酸イオンのバンドのみが観察された。

(3) チオ硫酸イオンは電気化学的および化学的反応によりアーノード酸化されることがわかつた。種々の結果より、より詳しく反応機構を検討した。

硫酸中での窒素酸化物の電気化学的挙動

京都大学工学部 吉沢四郎, 山口孝裕
京都大学教養部 片桐晃

1. 燃焼排ガス等に含まれる窒素酸化物の防除法として、電気化学的還元により無害化する方法が考えられる。これに関連して、本研究では、硫酸中における白金電極上での NO_3^- , HNO_2 および NO の還元反応、さらにニトロシル鉄(II)錯体の挙動について検討した。

2. 電解液として4M硫酸を用い、これに NaNO_3 または NaNO_2 を濃度0.1Mになるよう添加するか、あるいは NO ガスを溶解させた。電極として平滑白金板(2cm^2)を用い、電流-電位曲線の測定は、室温下、静止状態で電位走査法によって行なった。生成物の分析のためには、底部に白金作用極(16.3cm^2)をとりつけた円筒型電解槽(容量 100cm^3)を使用した。基準電極には Hg_2SO_4 電極を用い、電極電位は4M硫酸中の可逆水素電極を基準として表示した。気体生成物の分析はガスクロマトグラフィーによった。カラム充填剤としてモレキュラーシーブ5A, キャリヤガスとして He を用い、熱伝導度型検出器を使用した。

3. 硝酸イオンを含む4M硫酸中で白金電極で測定した電流-電位曲線は、 NO_3^- を含まない場合と全く同じであった。図1の酸化還元電位図より、 NO_3^- は0.94V以下の電位で還元される可能性があるが、実際には還元反応は起こらないことがわかった。亜硝酸を0.012M含む硫酸中での電流-電位曲線を図2に示す。三段の還元波が見られるが、これまでの報告^{1,2)}および図1を参照して、各段階でそれぞれ HNO_2 から NO , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (N_2O)および NH_3OH^+ への還元が主に起こるものと推定される。この溶液中で0.3Vで定電位电解をした時の生成気体を分析した結果、 N_2O の生成が認められた。酸化窒素を溶解した硫酸での電流-電位曲線は図2と殆んど同じ形となった。次に0.1Mの Fe^{2+} を含む硫酸中に NO を吹き込んだ溶液での電流-電位曲線を図3aに示す。この溶液を室温で放置すると、褐色($\text{Fe}^{II}(\text{NO})$ 錯体による)が次第に薄らぐと共に器壁に気泡の発生が認められた。溶液上の気体の分析の結果、 N_2O の生成が確認された。放置後および、さらに対素通気により NO を追出しした後の測定結果を図3bおよびcに示す。これらより、 $\text{Fe}^{II}(\text{NO})$ 錯体 + H^+ → Fe^{3+} + $\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}$ + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の反応が起こると考えられる。

文献 1) Dutta, et al, J. Electrochem. Soc., 119, 1320 (1972).

2) L.J.J. Janssen, et al, Electrochim. Acta, 22, 27 (1977).

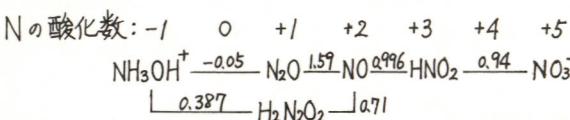
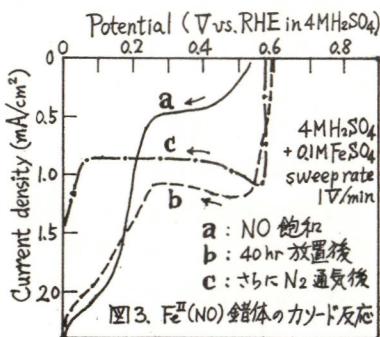
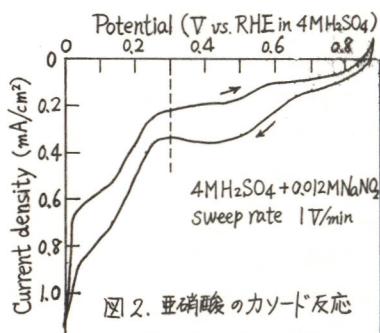


図1. 窒素の酸化還元電位図 ($\text{pH}=0$)



活性汚泥系の複合基質代謝によるpH及び緩衝力の変化

横浜国立大学工学部 朝倉祝治 鈴木美仁

〔目的〕活性汚泥曝気槽が正常に運転されている場合、汚泥混合溶液がpH変動に対する強い緩衝作用を示すことはよく知られている。しかし汚泥溶液の緩衝力に関する定量的な知見は、十分得られていない。そこで本研究は、基質としてコーンスティーリカ (CSL, 模似家庭排水) を活性汚泥に与えた場合のpHの変化及び緩衝力の測定を行ない基質代謝との関係を解明することを目的とした。

〔実験方法〕 CSLにより連続噴養した汚泥を実験前約12時間曝気をし、内生呼吸相に入ることを確認した後、一定量の CSL (9860 ppm COD = 100 ml, 150 ml, 200 ml) を曝気槽に投与する。投与後、定期的に汚泥を抜き出し呼吸速度を測定し、0.1-N H₂SO₄により滴定を行なう。溶液がpH 4.3まで達するのに要する硫酸滴下量 (V ml) を緩衝力の指標として用いた。

〔結果と考察〕 Fig. 1 は CSL を 200 ml 投与した時の緩衝力の経時変化である。これより pH と緩衝力の間に強い相関関係のあることがわかる。Fig. 2 のように pH を横軸、緩衝力を縦軸にとると、基質投与前及び直後を除き緩衝力は pH と共に直線的に増加することが見い出された。 CSL は pH 4 前後の酸性基質であるため投与直後は溶液の内はかなり下がる。しかし CSL 代謝による緩衝力の増大及び残存 CSL の急速な除去により pH はすみやかに上昇を始め 30 分以内には Fig. 2 に示した直線に乗るようになる。図 3 は呼吸速度から算出した酸素消費量と緩衝力のプロットである。図から緩衝力が定常状態に達するまでの範囲において、酸素消費量に対する緩衝力の依存性が 2 本の直線で近似されることが示された。最初の勾配の大きな直線部では酸素消費量すなわち基質代謝量に比例し緩衝力が増大していくか、次第に溶存 CO₂ が飽和に近づき、大気とのガス交換が律速に関係するようになり最終的に定常状態に達すると考えられる。以上より結果から現在までに Fig. 2 に対する実験式を得たので(1)式及び Table 1 に比較結果を示す。用い 3 記号は一部図中に示す。

$$V - V_0 = \alpha F \Delta pH + \beta \quad (1)$$

$$\Delta pH = pH_t - pH_0; \quad pH_t \text{ は測定時の} \\ pH, \quad F; \text{ CSL 投与量 [gCOD]} \\ \alpha, \beta; \text{ 定数}$$

Table 1		
No.	$\alpha F \Delta pH$	β
1.	1.93	0.31 meas.
	2.15	0.0966 cal.
2.	3.00	0.48 meas.
	3.03	0.312 cal.
3.	5.03	1.71 meas.
	4.99	1.35 cal.
4.	3.74	1.62 meas.
	3.65	0.988 cal.
5.	5.79	1.72 meas.
	4.92	2.00 cal.

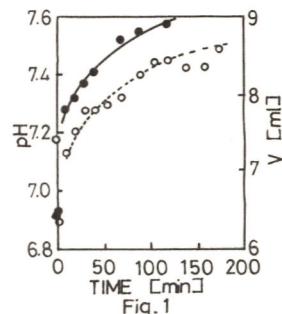


Fig. 1

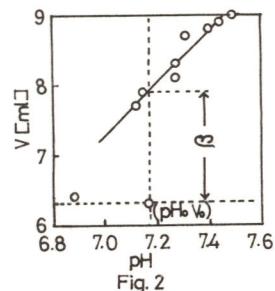


Fig. 2

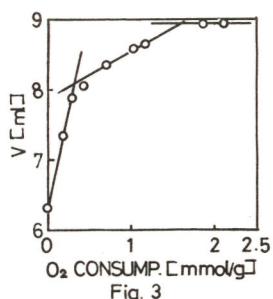


Fig. 3

電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション(2) —
流れの中におかれた網電極による反応物質の検出効率

朝倉 祝治 (横浜国立大学 工学部)
宮田 芳典 (同 上)

1.目的 環境汚染物質の移流拡散現象を、液体を媒体として、電気化学的手法を用いてトレーサーの導入及び検出を行なうシミュレーションは、状態の制御が容易であり、しかもそのなかに化学反応を導入できるという長所がある。本研究は、単純な系について網電極のトレーサー検出効率を調べることを目的とした。

2.実験方法 直径13mm、発生電極と検出電極の距離255mmのガラス管に0.5MのKI溶液を流した。トレーサーには I_3^- を用い、 $3I_3^- \rightleftharpoons I_3 + 2e^-$ により注入及び検出を行なう。 I_3^- の注入は定電流条件で行ない、40メッシュの白金の網1枚、あるいは0.3mm中の点電極を用いた。検出には数枚の40メッシュ白金網を用い定電位に保った。検出効率 α (%)は、検出電流の時間変化を図積分し、それを発生の電気量と比較した。

3.結果と考察 [I]. I_3^- の発生源が点の場合 図1には、 I_3^- の流速 v (cm/sec)、検出網電極の枚数 m として α を $16\sqrt{m} - 35v$ に対してプロットした結果を示す。これから $d = 16\sqrt{m} - 35v \pm (4 \sim 10)$ の実験式が得られた。但し、 I_3^- の流速は流れをポアズイユ流として求めた発生電極位置における流速である。上式は、図2の斜線の範囲で成り立つ。

[II].発生源が網の場合 I_3^- が完全に検出された場合の理論検出電流は $(I_{det})_{theory,1} = I_{in} \left[\{1 - (t_0/t)\} U(t - t_0) + \{1 - (t_0/(t-\Delta))\} U(t - t_0 - \Delta) \right]$ で与えられる。但し、 I_{in} は入力電流、 t_0 は最小移流時間、 Δ は I_3^- 注入時間、 $U(t)$ は単位ステップ関数、 t は I_3^- 注入後の時間である。実測値を $(I_{det})_{measure} / I_{in}$ 対 $1 - (t_0/t)$ でプロットすると図3となり、直線ではあるが勾配が理論と一致しない。この勾配は、検出電流から直接求めた検出率と一致する。

[III].両実験の関係 点源流で得られた検出率に関する実験式を、網電極で I_3^- を注入した面源流に適用すると、 $(I_{det})_{theory,2} = (I_{in}/100) \cdot [-35\bar{v} \{1 - (t_0/t)^2\} + d'_0 \cdot \{1 - (t_0/t)\}] U(t - t_0) - (I_{in}/100) \cdot [-35\bar{v} \{1 - (t_0/(t-\Delta))^2\} + d'_0 \cdot \{1 - (t_0/(t-\Delta))\}] U(t - t_0 - \Delta)$ の関係式が得られた。但し、 $d'_0 = 16\sqrt{m} \pm (4 \sim 10)$ である。 \bar{v} は平均流速であり、流量を管断面積で除した平均値である。この関係式と実測値とを比較すると、 $\bar{v} \geq 0.2$ (cm/sec) の範囲でよい対応が得られた。

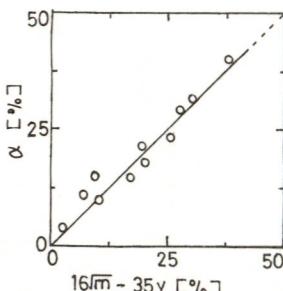


図1. α 対 $16\sqrt{m} - 35v$

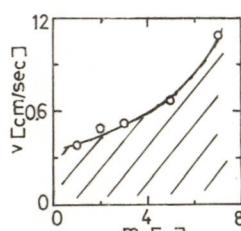


図2. 図1の関係が成立する v と m の範囲(斜線部)

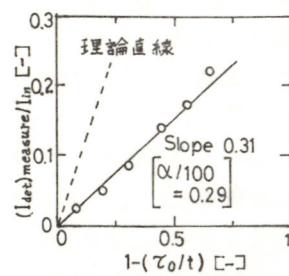


図3. 検出電流の実測値と理論値の比較(カッコ内は検出率を示す)

土壤等に対する水銀化合物の吸脱着特性

横浜国大環境研。猪子正寛、酒匂川真由美、松野武雄

〔目的〕筆者等は先に有機水銀化合物の種々の物質に対する吸着能を検討して來たが、今回は環境汚染種として有機水銀化合物より一般的である無機水銀化合物の吸着能を明らかにすることを目的とした。すなあち、雨水や地下水に溶解した水銀化合物が、土壤との他の固体粒子に対してどの程度の吸着能を持つかを明らかにすることは、水銀化合物の拡散移行及び蓄積形態あるいは除去方法を検討するにあたって極めて重要なことである。

〔方法〕塩化オニ水銀一定濃度(0.5, 5 及び 50 ppm)の水溶液における各種吸着剤(川砂、土壤 A, B, 底質土 A, B, フライアッシュ A, B, 及び HgS) 1 g に対する吸着能を恒温槽中($25^{\circ}C$)で求め、不安定分配係数 K_{INS} をパラメータに用い比較検討した。

また土壤 A, B 及び川砂をそれぞれ、内径 8 mm のガラスカラム中に 10 cm の高さまで充填し、このカラムに 500 ppb 塩化オニ水銀溶液を滴下し、流出液中の塩化オニ水銀濃度の経時変化を求めた。また塩化オニ水銀を飽和しているカラム中に蒸留水を滴下し脱離を行ない、流出液中の塩化オニ水銀濃度の経時変化を求め吸脱着特性を比較検討した。

〔結果及び考察〕

(1) 各種吸着剤に対する塩化オニ水銀の吸着能を不安定分配係数 K_{INS} を用いて相互に比較した結果の一例を Fig. 1 に示す。(吸着反応時間 90 分、塩化オニ水銀初期濃度 500 ppb)

また、吸脱着貫流実験結果の一例として川砂の実験結果を Fig. 2 に示す。(流速は吸脱着実験とともに 450 ml/h)

(2) Fig. 1 の結果から低濃度水銀吸着における吸着能の順序は $HgS \gg \text{土壤 B} \geq \text{土壤 A} > \text{河川底質土 B} > \text{河川底質土 A} > \text{フライアッシュ B} > \text{フライアッシュ A} > \text{川砂}$ である。

(3) 川砂及び土壤 A, B の貫流吸脱着実験の結果、破壊点までの流出量は、土壤 B \gg 土壤 A \gg 川砂の順であり、脱着能は川砂 \gg 土壤 A \gg 土壤 B であった。

(4) 以上、要するに土壤等に対して無機水銀による汚染が起った場合、水銀の移行・蓄積の状況、あるいは雨水とか地下水による溶離の状況を K_{INS} 及び貫流実験によって把握できることが判った。

とくに、表層土の土壤 B は吸着能、吸着容量が本実験の範囲では最も大きく塩化オニ水銀は蓄積され易いが、川砂は逆に汚染の広域化を招くものであった。

* 不安定分配係数 K_{INS} は吸着能を示すパラメータ (K_{INS} の小さい程吸着能は大) で次式で示される。
$$K_{INS} = \frac{\text{溶液中の水銀濃度 (ppm)}}{\text{吸着剤中の水銀濃度 (ppm)}}$$

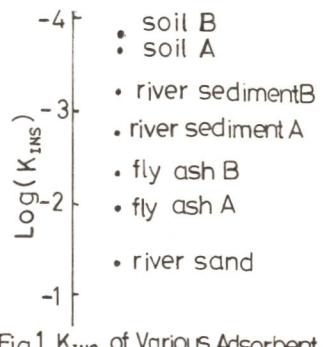


Fig. 1 K_{INS} of Various Adsorbent

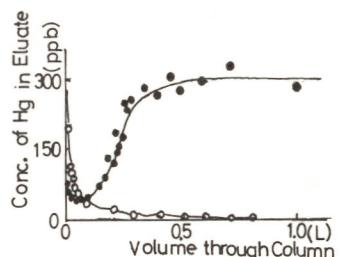


Fig. 2 Adsorption Characteristics of Hg on River sand

大気中ににおける水銀の移行および落下

横浜国立大学 環境科学研究所センター ○村林真行、松野武雄
岡山化成(株) 尾形慎一郎

I 目的

電解ソーダ工場では、電解室内の空気を強制換気することにより、ある程度の水銀蒸気が排去される。この排気量については既に報告¹⁾したが、排出された水銀蒸気がどの程度地上に落下、沈着するかに関するデータは少なく不明の点が多い。本研究では小型風洞を用いて、水銀蒸気の土壤への沈着について実験を行い、得られたデータから大気中水銀の地上への沈着の割合を推算した。

II 方法

風洞には直径30cm、長さ4mの直ビパイプを用い、入口部にファン及び水銀を、出口部近くに試料を置いた。試料としては土壤(園東ローム)を用い、径22mm、深さ25mmのガラス容器に一定量詰めた。

III 結果

土壤及び風洞内空気中の水銀の分析値から、次式により沈着速度 V_d (cm/s) を求めた。

$$V_d = \omega/C \quad (1)$$

ここに ω (mg/cm²/s) は沈着率、 C (mg/cm³) は空気中水銀濃度である。風洞実験から求めた土壤についての V_d の値を Table 1 に示す。

大気中に排出された水銀蒸気の拡散が Sutton の式に従うものと仮定し、沈着と拡散の関係を求めるところ式が得られる。²⁾

$$Q(x) = Q_0 \exp - (4Vdx^{n/2} / nU \pi^{1/2} C_2) \quad (2)$$

ここで Q_0 (mg/s) は排出強度、 U は風速、 C_2 はそれぞれ Sutton の乱流拡散係数及び大気安定度定数、 $Q_0 - Q(x)$ は排出強度 Q_0 のうち、排出源から風下方向、風向に直角な幅 x m の帶状地域への沈着量 (mg/s) を表わす。(2)式に Table 1 で求めた $V_d = 0.03$ (cm/s) を代入して計算すると、Table 2 の値を得た。その結果、排出源から半径 500 m の円内に沈着する水銀量は、風速 3 ~ 0.5 (m/s) として、

排出量の 2 ~ 9 % であることが推定された。

1) 村林尾形、松野、電気化学、45(3)

159(1977)

2) A. C. Chamberlain, AERE RP/R,

1261(1955)

Table 1 Deposition velocities determined under various conditions of mercury concentration and wind velocity

run	\bar{C} (mg/cm ³)	U (m/s)	\bar{Vd} (cm/s)
B	1.31×10^{-7}	0.18	0.0278
C	1.53×10^{-7}	0.29	0.0337
D	1.18×10^{-7}	0.41	0.0249
E	0.34×10^{-7}	0.41	0.0329

Table 2 Ratio of $Q(x)/Q_0$ calculated from eq. (2)

X (m)		100	300	500	5000
$Q(x)/Q_0$	U=0.5m/s	0.92	0.91	0.91	0.88
	U=3m/s	0.99	0.99	0.98	0.98

イオン交換樹脂充填層の導電率
神奈川県工業試験所・三口明廣

1 目的 充填層導電率は固層部、液層部、固液相互部の3要素を並列等価の電流回路としてとらえた Wyllie モデル¹⁾⁸⁾ が提案されている。そこで、充填層の表面積、空隙率および架橋度のセルラル型、ポーラス型樹脂について検討し、その理論が当てはまる範囲を明らかにし、充填層導電率を向上させる要因を求める。

2 方法 充填層導電率を測定するセルとして、Wyllie⁸⁾や福岡⁹⁾等は電極で充填層を圧縮し導電率を求めているが、圧力によって充填剤の形状が変化する可能性がある。そこで、Fig. 1 に示すような内径 14 mm の円筒の両端に白金板電極を設け、電極距離を移動できるものとし、分歧部から溶液および樹脂を充填できるものを用いた。樹脂は強酸性陽イオン交換樹脂でコンディショニング後ナトリウム形とし、測定する濃度の塩化ナトリウム溶液と平衡状態になったものを振盪しながら充填した。導電率の測定にはインピーダンスアリーバジ (KK 三田無線研究製 Model 1200) を用い、25°C, 1 KHz/s, 10 mV で抵抗を求め、電極間距離を変えて接觸抵抗を消去し、単位長さ、断面積当りの逆数にして充填層の比導電率を得た。なおセルの分歧中の樹脂量や溶液体積は、その導電率に影響しないことを確かめておいた。

3 結果 (1) 粒径 0.25 ~ 1.19 mm の工業用イオン交換樹脂 (Lewatit SP 120 Na 形) を粒径別に分けたものと、不崩いのもの (均一係数 1.5) とは 2% 以内で比導電率が一致する。振盪充填の空隙率は 0.38 で粒径によらず一定となり、樹脂の接觸点数や表面積より空隙率が比導電率に影響し、Wyllie⁸⁾ の推察するように、低濃度溶液中の充填層導電率はこの粒径範囲では表面導電率を無視して考えられることがわかった。³⁾⁴⁾⁵⁾ (2) 単一粒子の抵抗値から並列等価回路として比導電率を算出し、その空隙率 (0.6 ~ 0.9) との間に直線関係が得られ、他の報告⁶⁾⁷⁾ と類似した。さらに、充填層の空隙率を振盪充填 (0.38) から自然充填 (0.40)¹⁰⁾ に変えたところ、Wyllie モデル⁸⁾ における固層部が小さく、液層部が大となる幾何係数値が得られた。(3) ケル型とポーラス型樹脂はいずれも固層部の比導電率が架橋度 (4 ~ 16%) と直線関係になる。ケル型樹脂は幾何係数から得られた空隙率 ($0.39 \pm 6\%$) が樹脂の架橋度や溶液の種類によらず実測値 (0.38) と 3% 以内で一致した。一方、ポーラス型樹脂は幾何係数から算出される空隙率 (0.38 ~ 0.54) が大きく、物理的細孔も空隙率に含まれることがわかった。以上のことから、導電率を向上させる上で架橋度の小さな、空隙率の小さい、ケル型樹脂が好ましい。

参考文献 1) F. Helfferich "Ion Exchange" P489 (1962)

- 2) K.S. Spiegler, J.E.C., 100 303 C (1953) 3) R. Hofmann, Koll.Z., 56 142 (1931) 4) Roller, I.E.C., 22 1206 (1930)
 5) I. Shapiro, J.P. Coll.Ch., 52 1020 (1948) 6) 高橋, 日化, 71 105 (1950) 7) A. Despic, T.F.S., 51 1260 (1955)
 8) Wyllie, I.E.C., 47 2187 (1955) 9) 福岡, 工化, 56 1 (1953) 10) 大石, 工化, 59 310 (1956)

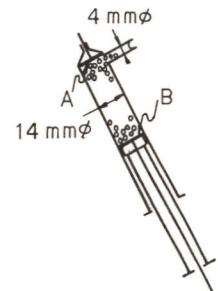


Fig. 1 導電率測定セル
A, B; 白金電極

銀(I)とグリシンの錯形成反応

東京工業大学(総合理工学研究科) 小山秀美 大滝仁志

1) 銀イオンとグリシンとの錯形成反応については、すでにいくつかの研究がなされている。しかし、銀イオンとジアミンとの錯体で見いだされたよう¹⁾、加水分解錯体を含むプロトン錯体の生成が期待されるにもかかわらず、これらに関する報告は殆んどない。本研究では広い pH 領域で測定を行ない、銀イオンとグリシンの錯形成反応を詳細に検討した。

2) 3M(L)ClO₄水溶液中、25°Cで、電位差滴定法により銀イオン濃度と水素イオン濃度を、それぞれ銀-塩化銀電極、およびガラス電極を用いて測定した。銀イオンの全濃度は、 2.5×10^{-3} ~ 1.0×10^{-2} mol dm⁻³、グリシンの全濃度は、 1.0×10^{-2} ~ 8.0×10^{-2} mol dm⁻³ の範囲で、いろいろな濃度比の溶液について実験を行なった。

実験から得られた滴定率 X より、回的解析法により生成する錯体の組成と生成定数 β_{pqr} を求め、次にこの値を初期値として最小二乗法により、これらの生成定数を最終的に決定した。

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum (X - X_{\text{calcd}})^2 \\ X &= -\frac{H/C_L}{C_L} \\ X_{\text{calcd}} &= \frac{C_L + K_w/[H] - [H] - \sum \sum \beta_{pqr} [Ag]^p [H]^q [L]^r}{C_L} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(1)式において、 X_{calcd} は生成定数から計算される滴定率、H は水素イオンの分析過剰濃度、 C_L はグリシンの全濃度、 K_w は 3 M 過塩素酸リチウム水溶液中の水のイオン積 ($-\log K_w = 13.87$)

である。

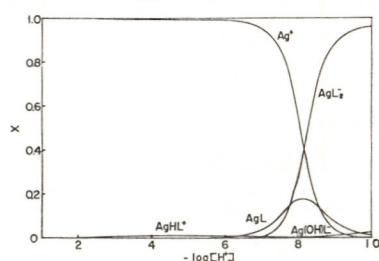
3) 最小二乗法により得られた錯体の生成定数 ($\log \beta_{pqr}$) を表-1 に示した。 AgL 、 AgL_2^- 錯体に加え、新たにプロトン錯体 $AgHL^+$ と加水分解錯体 $Ag(OH)L^-$ の生成が見いだされ、生成定数が求められた。表-1 の生成定数を用いて、銀イオンの全濃度 $C_M = 2.5$ mM、グリシンの全濃度 $C_L = 20$ mM の系について計算した生成分布曲線を、図-1 に示す。 $AgHL^+$ 錯体では、生成する pH 領域と生成定数の値から、グリシンのカルボキシル基が銀イオンに配位していると考えられる。 AgL 、 AgL_2^- 錯体では、アミノ基が銀イオンに配位しており、カルボキシル基は、錯体の安定化にはほとんど寄与していないと考えられる。pH の高い領域では、加水分解錯体 $Ag(OH)L^-$ が生成した。

表-1
 $\beta_{pqr} = ([Ag_p^H L_r^+]/[Ag]^p [H]^q [L]^r)$

HL	H_2L^+	$AgHL^+$	AgL	AgL_2^-	$Ag(OH)L^-$
9.94	12.62	9.56	3.17	7.06	-6.65

1) H.Ohtaki and K.Cho, Bull.Chem.Soc.Jpn., 50, 2674 (1977)

図-1



銀のアーノード酸化皮膜のレジストメリー

東京工業大学工学部 水流徹、伊藤滋、春山志郎。

[目的] 蒸着膜電極の抵抗変化測定(レジストメリー)により、鉄・銅などのアーノード酸化皮膜について報告してきたが、今回はアルカリ溶液中での銀酸化物の生成・還元反応および光照射の効果について報告する。

[方法] 試料の銀蒸着膜は99.98%の銀を $0.1 \times 14.5 \text{ cm}^2$ と $0.1 \times 18.0 \text{ cm}^2$ のパターンに $250 \sim 500 \text{ mW}$ 真空蒸着したもので、溶液は 0.1N-KOH を精製 N_2 ガスにより脱気した。抵抗変化は 1kHz の交流ブリッジの非平衡出力から求めた。セルは光照射の効果をみるために、窓付きの 10cm^2 レックス・ガラス製で、光源は 750W の白色光と 632.7nm の赤色レーザー光を用いた。実験は $1\sim 2\text{mA/cm}^2$ の走電流で水素発生電位で約2分間還元した後、走電流または走電位酸化と走電流還元をあわせた。

[結果] Fig.1は 1mA/cm^2 の走電流で酸化・還元したときの電位とコンダクタンスの変化を通過電流量に対して示したもので、酸化過程では Ag_2O の生成、 Ag_2O の生成および酸素発生による電位停滞がみられ、還元過程では Ag_2O 、 Ag_2O の還元および水素発生に対応する電位停滞があらわれる。コンダクタンス変化も電位変化とよく対応しており、それぞれの領域でのコンダクタンス変化の勾配から Ag_2O の比抵抗はかなり大きく、一方、 Ag_2O の比抵抗は金属と同じ位小さなことがわかった。Fig.2は走電流酸化の途中で短時間白色光を照射したときの効果を示したもので、 Ag_2O 生成の後半から Ag_2O 生成の前半で明確な光の効果があらわれ、電位の低下とコンダクタンスの増加がみられる。また、光を連続的に照射した場合、電位は連続的に変化し(図中破線)、コンダクタンス変化にもヒーベーはあらわれる。走電位酸化および電位走査の場合にも Ag_2O 生成初期に顕著な光照射の効果がみられるが、ある程度 Ag_2O が生成すると、その効果は消滅する。また、光の照射は Ag_2O の生成を促進するが、 Ag_2O の生成量にはほとんど影響を与えない。このような光の効果は、 n -type半導体である Ag_2O に光照射でホールが生成し、これが Ag_2O への酸化に関与していることを示してある。

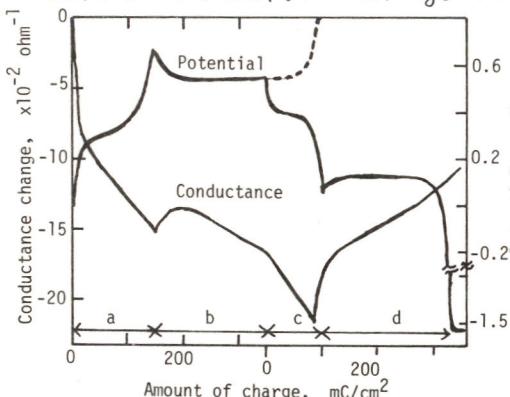


Fig.1 Change in potential and conductance of Ag during galvanostatic oxidation and reduction.

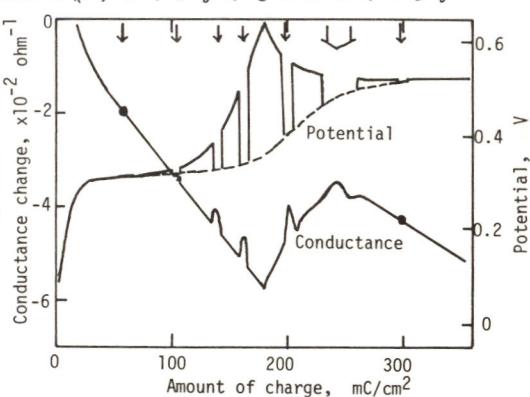


Fig.2 Effect of illumination on the chronopotentiogram of Ag.

酸性溶液中における FeO , Fe_3O_4 電極の界面インピーダンス東京工業大学工学部 ^o財津知久, 水流 徹, 春山志郎

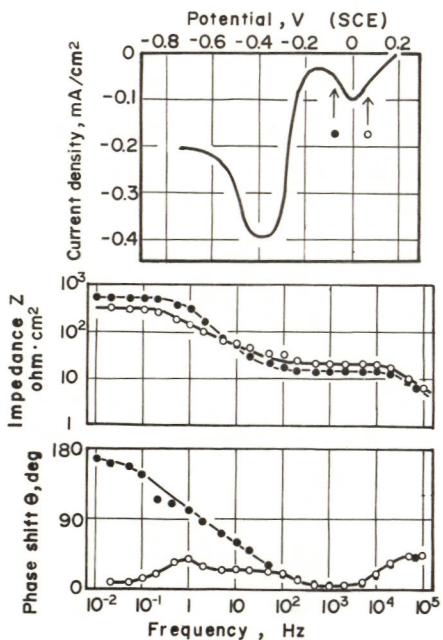
1. 目的 さきに非化学量論組成の FeO をカソード分極すると溶解速度に2つのピークがあらわれ、このピークについてVermilyeaの溶解理論を考慮に入れ溶解反応機構を考察した。¹⁾本報では FeO ならびに Fe_3O_4 電極について、広い周波数範囲で界面インピーダンスを測定し、酸化物-溶液界面の性質を考察するとともに一連の定常測定法による結果と比較検討を行ふ。 FeO および Fe_3O_4 のカソード溶解機構ならびにアノード酸化挙動について考察する。

2. 方法 FeO , Fe_3O_4 試料は、それぞれ酸素分圧を調整して純鉄板と中心部まで気相酸化したものおよび溶製したもの用いた。電解液は 0.1N-HClO_4 と 0.1N-NaClO_4 の混合溶液を用いた。交流測定は直接波形観察法を用いた。試料電極とポテンショスタットにより、電位規制し、その電位にファンクションゼネレーターにより振巾 $\pm 5\text{mV}$ の正弦波交流電圧を重畠した。周波数領域は $0.001\text{Hz} \sim 100\text{kHz}$ の範囲で行ない、電流と電圧の波形を2現象シンクロスコープ、トランジエントコンバーター、2ペンレコーダーに記録させ、これから電流と電圧の振巾比および位相差を求めた。

3. 実験結果 下図は FeO のカソード定常分極曲線にみられるピーク1の電位(0V)の貴電位側および卑電位側での交流応答から求まる界面インピーダンスをボード線図で示したものである。ピーク電位の貴電位側、卑電位側ともほぼ同様の交流応答を示すが、低周波側では位相差が着しく異なり卑電位側ではnegative impedanceを示した。同様の周波数応答は、 FeO のピーク2および Fe_3O_4 のピークでも観察された。この低周波側の挙動は、ピークの貴電位側では酸化物のアニオンが、ピークの卑電位側ではカチオンが、それ故ヘルムホルツ層を通過する際の交流応答によるものとして説明できる。また高周波特性は、ファラディックな表面層形成を示しており、Engell, Vermilyeaらの説を支持している。またアノード分極すると、鉄不働態と同様のインピーダンス挙動を示し、酸化物表面に不働態皮膜類似の皮膜が形成されることを示している。

<参考文献>

- 1) 水流 徹, 財津知久, 春山志郎, 電気化学, 45, 405 (1977).



水溶液中における V_2O_4 電極の分極挙動

東京工業大学工学部附属工業高等学校 中村 豊久

東京工業大学工学部金属工学科 奈山 志郎

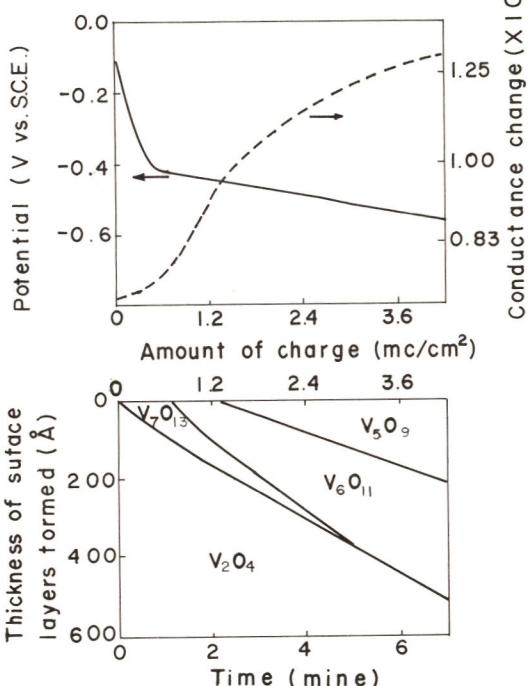
1. 目的 バナジウム酸化物は不定比化合物として知られており、本報告は V_2O_4 を電気化学的に酸化、還元した場合の不定比酸化物層の生成について調べることが目的である。

2. 実験方法 V_2O_4 電極の調製 金属バナジウムを酸素分圧規制下で酸化し、 V_2O_4 膜を生成し、これを剥離して電極とした。電極の大きさは、約 $15 \times 20 \text{ mm}$ 、厚さ 10 ミクロンである。电解液—PH 8.39 のホウ酸—ホウ酸ナトリウム溶液を用いた。方法—① アノード挙動、定電流でアノード溶解し、溶解したイオン量を吸光分析で調べ、同時に電気量(割って、見かけの反応電子数)を求めた。また溶解した液の吸光度曲線より、溶解イオン種の推定を行った。② レジストメトリーによる測定 定電流カソード還元およびアノード酸化した時の薄膜電極のコンダクタンスならびに電位の変化を同時測定し、このコンダクタンス変化より、生成する酸化物種及び、その厚さを計算により推定する。

3. 結果 V_2O_4 を定電流酸化すると、見かけ上、直角溶解し、イオン種は吸光度曲線より HVO_4^{2-} として溶解していることがわかる。

定電流カソード還元した時の電位とコンダクタンスの結果を図の上段に示す。電位は約 1 分までは急激に卑に移行するが、それ以後は、ゆるやかな変化を示す。コンダクタンスは約 1 分まではゆるやかに増大するが、以後急激に大きくなる。このコンダクタンスの変化をバナジウム酸化物の電気抵抗より計算してその厚さを推定した結果を図の下段に示す。還元初期には、先ず V_7O_{13} のみが生成し、時間とともに厚くなる。約 1 分後には V_7O_{13} の表面は V_6O_9 が生成し始める。さらに 1 分後には V_5O_9 が生成し始める。 V_7O_{13} は 5 分後には、 V_6O_{11} に変化する。この還元操作の後アノード酸化すると、先ず V_6O_{11} が生成するが、2~3 秒後には V_7O_{13} が生成し始める。約 1 分後には V_2O_4 が生成し始め、約 6 分後には V_7O_{13} はなくなり V_6O_{11} が内部に残る。また同時に表面では溶解が起つていることがわかった。

Change in potential and conductance of V_2O_4 film during cathodic polarization (10mA/cm^2).



Formation of surface layer during cathodic reduction of V_2O_4 .

ガス軸窒化した鉄の陽極挙動

小山工業高等専門学校・奥山 優
東京工業大学工芸部 小室 登

1. 目的

アンモニアガスによる鉄又は鋼の表面窒化処理は材料の機械的強度の向上ばかりでなく表面の耐食性を向上させる方法として一般に利用されているが、本研究は鉄の二元合金の耐食性の研究の一環として、非金属成分としての窒素をとりあげ、その耐食性の起因と鉄成分の溶解の電気化学的性質、不働態皮膜との関係などを明らかにする。

2. 実験法

鉄の窒化は炉中に純鉄試料を入れ、アンモニア気流中で三つの温度 550°C 、 600°C 、 650°C に 10 時間保つて行なった。いずれも 1 程の析出する条件である。窒化が進むにつれて表面は粗化されるのでエメリー紙 (1500) で研磨して試料とした。試料はトリクロレンによる脱脂、メタノール、商純度水で洗浄して用いた。電解液は硫酸イオン系の pH の異なる数種の溶液を用いた。不働態皮膜の性質についての研究にはホウ酸-ホウ砂緩衝溶液 (pH 8.39) を用いた。溶液は精製窒素ガスで 20 時間以上脱氣して用いた。試料の分極は電位スワイープ法を主として用いた。スワイープ速度は 480 mV/sec を採用した。不働態皮膜の解析は電気化学的還元法と Fe-Ion の吸光分析によつて行なつた。

3. 実験結果

(1) 電位スワイープによると各 pH 溶液における陽分極実験の結果から窒化処理温度が高い程活性領域における腐食電流密度は減少するが、純鉄 (圧延材及び 850°C 、水素気流中で annealed した材料) に比べやや大きな值を示す。この一部を Fig. 1 に示す。

(2) 臨界不働態化電流密度は同様に窒化処理温度の高い程減少する。しかもアルカリ溶液の場合を除き、純鉄の場合より遙かに小さな電流密度を示す。この結果を Fig. 2 に示す。このことから耐食性の増加は臨界不働態化電流密度の減少に起因するものと考えられる。

(3) 中性溶液中で不働態化した Fe-N 試料は純鉄に比べかなり厚い皮膜を生成する。その生成電気量は、 400 mV 、1 時間酸化で $30 \sim 50 \text{ mC/cm}^2$ に達する。

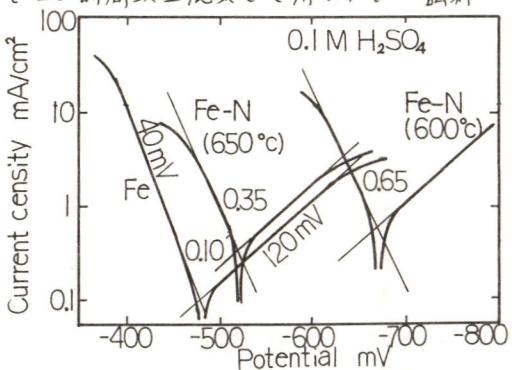


Fig. 1 Polarization curves

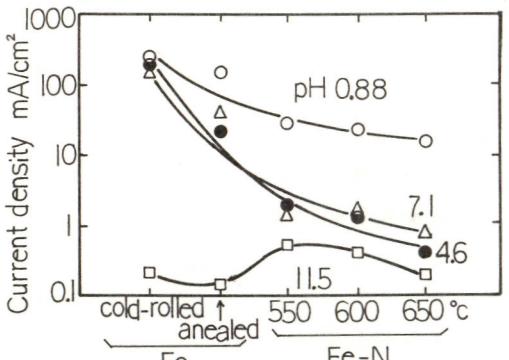


Fig. 2 Critical passivation current density

チオシアン酸イオンの存在における鉄不働態皮膜の自然溶解

山口大工 小倉興太郎 佐藤和司

(目的)チオシアン酸イオンの存在する緩衝液中で鉄の不働態皮膜がどのように自然溶解するかを調べ、それに対する種々の影響を検討した。

(方法)鉄試料(純度99.9%)は機械研磨後、通常の条件で電解研磨し、定電流還元等の前処理を行なつたものである。試料の不働態化はリン酸一ホウ砂緩衝液($\text{pH} 8.4$)中でポテンショメトリー(掃引速度 66.8 mV/s)で行ない、 $+0.7\text{ V}$ まで掃引した後、酸化時間が一定(30分)となるまで $+0.7\text{ V}$ に維持する事により、一定の厚さの皮膜を形成させた。この操作後、すみやかにセル溶液を試料溶液($\text{pH} 7.0 \sim 9.0$, チオシアン酸イオン濃度 $10 \text{ mM} \sim 25 \text{ M}$)と交換し、一定時間電位を追跡した後、リン酸一ホウ砂緩衝液中で定電流還元を行なった。自然放置時および還元後の溶出鉄イオン量は吸光度法により定量された。溶液は精製高純度窒素で充分脱気され、すべての測定操作は窒素雰囲気中で行なわれた。電位はSCE基準である。

(結果)自然電位と時間の関係は、チオシアン酸イオンの濃度(C_{SCN}^-)と pH に依存した。図1に示されるように、 $0 \sim -0.1\text{ V}$ 付近と -0.4 V 付近に電位が停留が観察された。 C_{SCN}^- が高いほど、又 pH が低いほど、皮膜は短時間で溶解した。 C_{SCN}^- が 10 mM よりも小さいか、又は pH が 9.0 以上では皮膜の溶解は観察されなかつた。還元電気量(Q_c)は自然電位が、卑にならほど、小さな値をとり、 -0.55 V より卑な電位では Q_c はゼロとなつた。又、自然放置時の溶出鉄イオン量は、自然電位に依存して、卑な電位にならほど、増加した。しかし、還元後の溶出鉄イオン量は自然電位が卑になるほど、減少した。 -0.4 V 付近の停留電位は $\partial E / \partial \text{pH} \approx -0.18 \text{ V}$, $\partial E / \partial \text{p}_{\text{C}_{\text{SCN}}}^- \approx 0.06 \text{ V}$ の関係にあり、添加した Fe^{2+} イオン濃度にも依存した。比較の為に、チオシアン酸イオンが存在しない緩衝液($\text{pH} 5.8 \sim 9.2$)においてもなされた。この系では、皮膜は完全には溶解されず、ほぼ30分後には擬似平衡電位に達し、その電位は pH に依存して、 $\partial E / \partial \text{pH} \approx 0.03 \text{ V}$ の関係にあつた。 Q_c は擬似平衡に達すと一定となり、皮膜溶解反応が平衡に達した事を裏づけた。放置時の溶出鉄イオン量は、時間とともに、ゆずかな増加が観察された。これらの結果から、鉄の不働態皮膜は自然放置において、チオシアン酸イオンによって、溶解を促進されることがわかつた。これはチオシアン酸イオンが Fe^{2+} と安定な錯体を形成するためであると結論された。

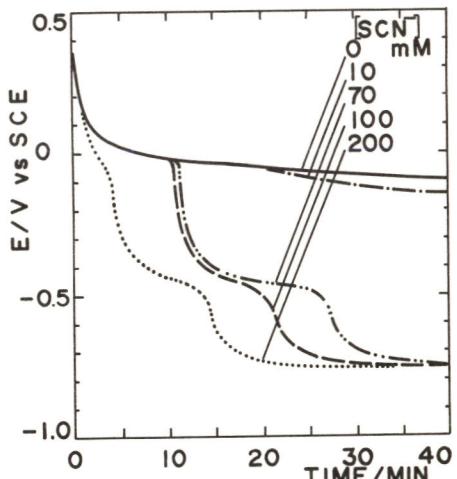


Fig. 1, The rest potential of passivated iron in a phosphate-borate buffer solution with SCN^- .

オキシアニオンの鉄不働態皮膜成長への寄与

山口大工 小倉興太郎 真島俊和

(目的) 鉄の不働態化において、溶液中のオキシアニオンがどのように寄与しているかを検討することを目的とする。

(方法) 純鉄試料は機械研磨後、通常の条件で電解研磨したものである。電解液は種々の濃度のモリブデン酸塩、タンゲスタン酸塩、クロム酸塩の存在する 0.1 M リン酸カリ－ 0.05 M ホウ砂緩衝液 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$, pH 6.5～9.0) である。試料の酸化はポテンショダイナミック法で行なわれ、すべての電位は SCE 基準とした。試料の前処理および不働態皮膜の陰極還元は上記のオキシアニオンの存在しないリン酸－ホウ砂緩衝液 (pH 9.0) で行なわれた。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、還元の測定はすべて室温で行なわれた。

(結果) 図 1 は 66.7 mV/min の速度で測定された種々の条件における $i-E$ 曲線である。この図から見られるように、オキシアニオンの存在しないリン酸－ホウ砂緩衝液 (pH 6.5) の場合に約 -0.7 V 付近に第 1 ピーク、約 -0.25 V に第 2 ピークが存在し、約 -0.1 V 付近で電流は電位とともに増加し、鉄の不働態化は見られなかった。しかし、この溶液にオキシアニオン (WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-}) が存在すれば約 -0.1 V 付近の電流の上昇は消失して、鉄は不働態化した。第 1 ピークは添加されたオキシアニオンの種類に大きく影響され、 $\text{WO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-}$ の順に電流値は減少したが、不働態化維持電流はいずれの場合もほぼ $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。表 1 には種々の条件で生成した不働態皮膜の陰極還元によって得られた還元電気量 (Q_c) である。オキシアニオンが存在しなければ Q_c は 300 mV より貴な電位でゼロである。 Q_c はオキシアニオンの種類にも影響され、 $\text{CrO}_4^{2-} < \text{MoO}_4^{2-} < \text{WO}_4^{2-}$ の順に増大している。これらの結果は酸化曲線とよく対応している。鉄の不働態皮膜のより大きな成長はまず鉄の溶解が大きくなることで皮膜の溶解を妨げるインヒビターとして作用するオキシアニオンの存在によって可能である。

Table 1. Cathodic charge (mC/cm^2). Specimen was polarized at 66.7 mV/min to various potentials. The concentration of oxyanions was 10^{-2} M in pH 6.5 buffer.

mV	Buffer solution	Na_2CrO_4	Na_2MoO_4	Na_2WO_4
800	0.000	1.582	2.002	2.188
600	0.000	1.154	1.726	1.956
300	0.000	0.918	1.499	1.571
0	0.754	0.415	1.124	1.161
-190	0.349	0.145	0.316	0.663

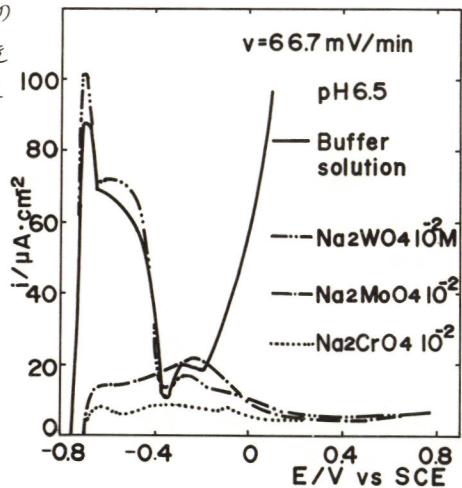


Fig. 1. The potentiodynamic polarization curves.

X線光電子分光法による鉄の不働態皮膜の組成の検討

北海道大学工学部 金野英隆, 永山政一

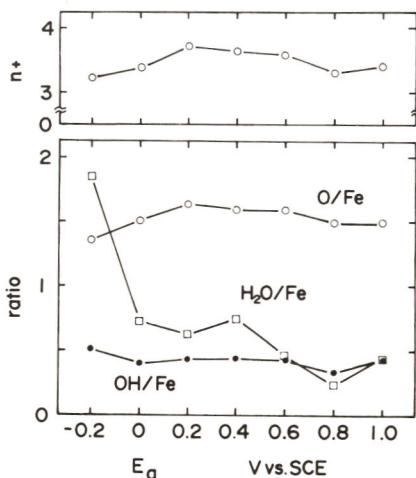
1. 鉄の不働態皮膜の組成は、従来、クロメトリー、エリプソメトリー、インピーダンス法、電子線回折、AESなど多くの方法により研究されているが、いまだこれについて統一した見解は得られていない。本研究においては、X線光電子分光法(XPS)を用い、中性のホウ酸塩溶液中で生じた鉄の不働態皮膜の組成の検討を行なった。

2. 試料はzone-meltした99.99% Fe板($8 \times 10 \text{ mm}^2$)、前処理として水素焼純および電解研磨を行なった。溶液は純窒素により飽和した 0.15 mol/dm^3 ホウ酸塩水溶液($\text{pH} = 8.43$)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 $E_c \approx -1.0 \text{ V}$ (SCE)まで還元し、溶液を交換したのち、直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、XPSの測定に供した。 $E_a = +0.6 \text{ V}$ の試料については、 $i_c = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を与えて皮膜を還元溶解し、段階的に薄くしたものについても測定を行なった。装置はVG ESCA 3、X線はAl K α を用い、 $2 \times 10^{-9} \text{ torr}$ 以上の高真空中、 30° 又は -150°C の条件で Fe 2p, O 1s, B 1s および C 1s のスペクトルをとった。皮膜中のOとFeの数の比は次式の関係を用いて算出した。

$$\Sigma_0 / \Sigma_{Fe} = (I_0 / I_{Fe})(\sigma_{Fe} / \sigma_0)(E_{Fe} / E_0)^{-0.5}$$

ここで Σ はスペクトルの積分強度、 σ はイオン化断面積、 E は放出される光電子の運動エネルギーである。IとEは測定できるので、あらかじめ組成が既知の化合物によって σ_{Fe} / σ_0 を求めておけば未知試料の Σ_0 / Σ_{Fe} を得ることができる。9種類の鉄の oxide および oxy-hydroxide を用いて $\sigma(\text{Fe } 2p\%) / \sigma(\text{O } 1s)$ を求めたところ 1.65 ± 0.07 という値が得られた。

3. 中性ホウ酸塩溶液中で生じた不働態皮膜には Fe^{n+} , O^{2-} , OH^- , 吸着 H_2O およびごく少量の B(II) (形は不明) が含まれていた。 -150°C で測定したスペクトルからこれらの化学種の Fe^{n+} に対する組成比を求めた結果を図に示す。O/Feは低電位側を除いて 1.5 よりも大きくなり、 OH/Fe は電位によらず 0.4~0.5 のほぼ一定値をとる。これらの比を用いて皮膜の外側における鉄の平均電荷 $n+$ を求めたところ図のようにいずれの電位においても 3 より大きくなつた。B(II)の寄与を考慮して $n+$ を補正したが、B(II)は Fe^{n+} の数%以下であり、 $n+$ の値はほとんど変らなかつた。 $n+$ の値は皮膜の内側にいくほど少くなり、最内層では Fe_3O_4 のそれに相当する 2.6 という値になつた。いずれにしても、最外層には Fe^{3+} よりも高次の酸化状態の鉄が存在することは明らかである。



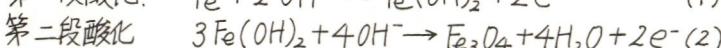
中性及び塩基性溶液中の鉄アノード皮膜の研究

九州工業大学 井手孝康, 畑中修二, 津留 豊, 細川邦典

1. 目的 鉄及び鉄基合金の腐食形態を理解する上で、鉄のアノード皮膜の生成機構及び皮膜構造を知ることは大変重要である。中性及び塩基性溶液中における鉄の不働態皮膜生成に関して、クローメトリー、エリプソメトリー、電子線回折法、オージェ分光法など、種々の多くの研究があるが、各々の方法に一長一短があるため、その結果は必ずしも一致していない。本研究では、直接的かつ *in situ* の測定法としてメスバウアーフルスペクトルを用い、鉄のアノード酸化機構を検討した。

2. 方法 実験には Fig. 1 に示すような電解槽を用いた。対極にはニッケル板を使用し、作用極には鉄粉（325 メッシュ、純度 99.9%）とアセチレンブラックの混合粉末に、さらにバインダーとスチールワールを加え、ニッケル網（0.5 mm φ, 5 メッシュ、純度 99.9%）芯に付着させ、直径 2.54 cm の円盤にして使用した。この電極は、電位走査法によって電流-電位曲線を求め、鉄電極として作動していることを確認した。また、この電極は、電位測定時には Fig. 1 の位置にあるが、スペクトル測定時にはウインドーの位置まで下げる。電解液による線の非共鳴吸収を避けるため、両方のウインドーの間にはさむようにした。溶存酸素の影響を除くために、実験前 1 ~ 2 時間窒素ガスを通しておいた。電解はガルバノスタットを用いて行い、5N KOH 中で定電流を流し、電位を測定すると同時に、所定の電位で回路を開き、メスバウアースペクトルを測定した。

3. 結果 鉄電極の還元と酸化の電位-時間曲線を Fig. 2 に示した。また、各々の番号の電位に達した電極のメスバウアースペクトルを Fig. 3 に示した。Fig. 2, Fig. 3 より塩基性溶液中の鉄のアノード酸化は 2 段階で起こることがわかる。1 では Fe のみ、2 の位置では Fe と Fe(OH)₂ の生成が確認される。さらに、3 では Fe と Fe₃O₄ に相当する場所でわずかながらピークが見られる。また、還元して行くと 4 で Fe(OH)₂ が観測され、さらに還元すれば Fe のピークしか見られなくなる。従って、全反応として、



が考えられる。一方、還元過程は (2) → (1) で進むと考えられる。

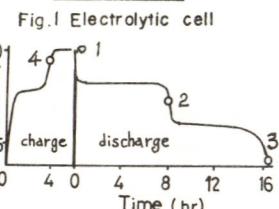
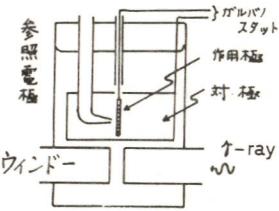


Fig. 2. Charge and discharge curve
at a current of 0.5 mA

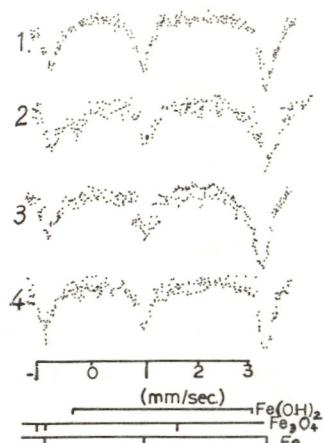


Fig. 3. Mössbauer Spectra

2・5-ダイマー・カプト・チア・ダイ・ゾールによる銅の腐食抑制

北大工学部 能登谷 武紀, 石川達雄

1. 銅および銅合金に対するより効果的な腐食抑制剤を開発するために、従来から使用されているベンゾトライアゾールまたはマーカフ・トベンゾチアゾールに似た構造をもつ2・5-ダイマー・カプト・チア・ダイ・ゾール(DMTDA, 右下図)の腐食抑制作用を検討する。

2. 空気飽和3%NaCl溶液中ににおける浸漬試験および銅回転電極による定電位分極特性からDMTDAの腐食抑制作用を追求した。60×20×3mmの大きさの99.9%銅試片表面をNo.1000研磨紙により研磨した後、6N硝酸でエッティングを行った。DMTDA処理(0.01M DMTDAメタノール溶液, 20°C, 3分間)を行った銅試片を所定時間、DMTDAを含まない3%NaCl溶液中に浸漬し、溶出したH-S-C-S-H銅イオン量をαピリジルアゾナフトールを用いて決定した。pH 1.5~6の空気飽和3%NaCl溶液中ににおいてDMTDA処理を行った銅回転電極の定電位分極特性を460~3000r.p.mの範囲の回転数を用いて測定した。試料電極を腐食電位から10枚毎に20mVづつStepwiseにカソードまたはアノード方向に分極させた。

3. Fig 1は未処理およびDMTDA処理を行った銅試片の腐食量の経時変化を示す。未処理試片表面には浸漬と同時に酸化皮膜(Cu_2O)が生成し、その厚さは時間と共に増大した。約1時間後には表面に子渉色が現われた。処理試片表面には Cu_2O 皮膜はみとめられなかつた。中性3%NaCl溶液における未処理ならびにDMTDA処理を行った銅回転電極の定電位分極特性の一例をFig 2に示す。未処理銅電極のカソード分極特性には、-0.30V(vs. S.C.E.)付近に Cu_2O の還元反応によるカソード電流ピークが現われ、更にカソード側電位では酸素拡散限界電流*i*_dが観測された。この*i*_dは-0.60~-1.20Vの範囲で回転数ωの平方根に比例し直線的に増大した。DMTDA処理により Cu_2O 皮膜生成が抑制されると共に*i*_dも大半に減少した。例えは、-0.60Vでは処理電極のカソード電流は未処理電極のそれの約1/10であった。一方、アノード電位域ではDMTDA処理によって銅のアノード溶解反応が著しく抑制された。未処理銅では約0.05Vに $CuCl$ の析出による不働態化現象が現われ、そのピーク電流*i*_pはωと共に増大した。処理した銅電極では*i*_pはpHに依存せず-0.05VにみとめられpHの増大と共に減少した。DMTDAは銅表面に銅錯化合物を形成して金属と腐食環境とを物理的に遮断する役割を果すものと考えられる。

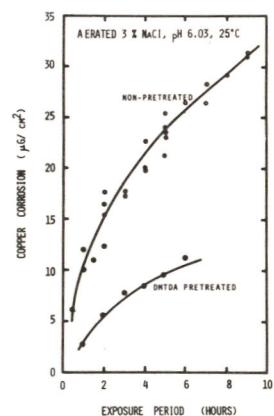
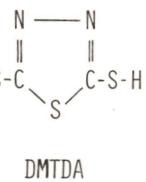


Fig 1

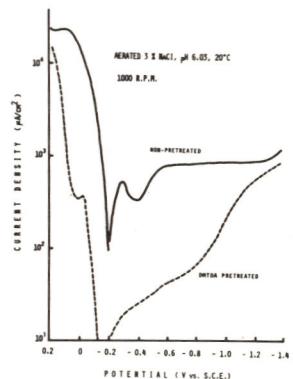


Fig 2

エリプソメーターによる銅不動態皮膜の解析（その4）
不動態皮膜の生成に及ぼす光照射の影響

同志社大学工学部 ○山下正通、尾村邦嘉

1. 前報^{1),2)}において、アルカリ溶液中にあける銅不動態皮膜の溶解・析出機構と亜酸化銅 Cu_2O における光電流の解析を行なった。こゝの現象は皮膜厚の大きさに依存しているものと推定できたので、本研究では銅不動態皮膜の生成過程に及ぼす光照射の影響を中心に調べることとした。

2. 皮膜厚の測定には島津製 Model EP-10 エリプソメーターを用い、入射角は $51^{\circ}31'$ に設定した。測定光として波長 546.1 nm の単色光を用いた。照光用光源としてウシオ電機製超高压水銀ランプ（90W）を用いて電極面にレンズで集光させた。電極面の観察には JSM-35 走査顕微鏡と Du Pont 650B ESCA を用いた。皮膜厚の算出には HITAC 8350 を用いた。試料電極には純銅（99.97%）多結晶板を用い、バフ研磨による鏡面加工後、アセトン、エタノールによる脱脂を行い、さらに超音波洗浄をした。電解液には北斗電工製 H101 型定電流電位電源を用い、予備電解として $-0.7V$ vs. Hg/HgO で定電位還元して光厚基準面を設定後、所定の電解条件で実験を行なった。電解液には $0.5N-KOH$ 水溶液を用い、通常は窒素ガスで脱酸素を行なった。また、必要に応じて酸素を供給して酸素分圧を変えて溶存酸素量を変え光照射に及ぼす光カソード電流および皮膜厚生成の影響を調べた。予備実験として銅電極反応に及ぼすエリプソメーター光源の影響も検討した。

3. エリプソメーター光源の銅電極反応に及ぼす影響は脱酸素下にあっては全く認められず、溶存酸素下にあっても測定光波長領域においては殆んど影響がないことを確かめた。しかし、短波長側にあって光カソード電流に及ぼす波長依存性が認められた。たとえば、 Cu_2O のバンド、ギャップ 2.2 eV よりも大きなエネルギーを持つ 398 nm において、光カソード電流のピーク値の極大を認めることができた。また、光カソード電流の皮膜厚依存性（Fig. 1 参照）および電位依存性（Fig. 2 参照）を調べた。銅不動態皮膜生成過程において光照射すると皮膜生長が抑制されることはわかつた。生成酸化銅上に光照射した場合、照射部分が青色に変化した。そこで、その部分をアルゴン、エッケンガ（5.3 kV, 0.4 mA, 4 min）したのち、ESCA により定性分析を行い、 Cu_2O の存在を確認した。この分析は東大渡辺研究室のご好意により行なわれた。ここに謝意を表します。

文献 1) 尾村、山下 電気化学協会第44回大会講演要旨集 p. 82 (1977),

2) M. Yamashita, K. Omura, 26th IUPAC Congress, Tokyo, Session 1, "Joint Symposia on Chemistry for the Welfare of Mankind" Abstract 7F315, p. 161 (1977).

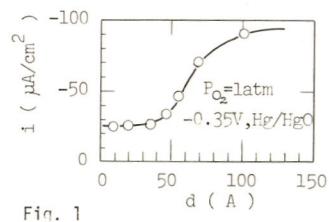


Fig. 1

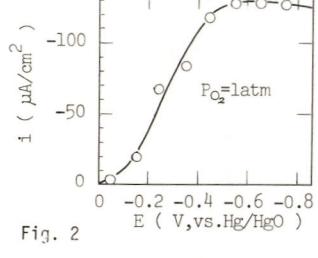


Fig. 2

硫酸酸性硫酸銅溶液中の銅の陽極不働態化.

京都大学工学部冶金学科

東 和臣, 横井 幸喜, 倉知三夫

1. 目的: 銅の陽極不働態化は、硫酸銅ないしは酸化物被膜生成に基くとされているが、著者らは硫酸酸性硫酸銅鉛和溶液中においては硫酸銅被膜の結晶成長により陽極不働態化するニルを明らかにした。本報では、水平銅陽極を用いた定電位法により、希釈硫酸銅溶液中ににおける陽極不働態化について研究を行った。

2. 実験方法: 銅イオン濃度 $0 \sim 0.73 \text{ mol/l}$ (4水準、硫酸銅を用い調製)、硫酸イオン濃度 $0.255 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ (4水準、硫酸銅、硫酸リチウムを用い調製)、 $\text{pH } 1.14 \sim 5$ (4水準、硫酸と用い調製)の电解液を用い、水平銅陽極を用い、 $i-t$ curve、通電量- t curveを測定し、あわせて表面の顕微鏡観察を行った。

3. 結果: (1) $i-t$ curve; $i-t$ curveの形状は模式的に第1図に示して4種類のタイプに分類され、タイプA,Bは低過電圧で、タイプC,D,Eは高過電圧で生じた。 $i-t$ curveの各特性値の名称も第1図に示した。

(2) 表面の顕微鏡観察: いずれの溶液においても、 i_{min} において、過電圧 30 mV では板状の、過電圧 60 mV では板状と針状の混在した硫酸銅結晶が存在し、過電圧 $90 \sim 150 \text{ mV}$ では写真1に示すような针状のみの硫酸銅結晶が存在した。

(3) 結晶成長理論の適用: 銅の陽極不働態化が硫酸銅被膜の結晶成長に対応するとして、Fleischmannらの結晶成長理論を斜状硫酸銅結晶の1次元的成長に適用すると式(1)が得られる。

$$i = zFA\eta_0 kDht \exp(-AN_0M-kDt^2/2\rho) \quad (1)$$

ここで z は原子価、 F はファラデー定数、 A は核発生速度定数、 N_0 は核発生点総数、 k は電気化学的速度定数、 D は結晶の巾、 h は膜厚、 ρ は分子量密度である。第2図に示すように式(1)とのよい一致が得られ、希釈溶液においても i_{min} 付近までは硫酸銅結晶成長により不働態化することができる。

(4) 二次不働態化: (2)で述べたように i_{min} 付近では硫酸銅結晶が存在したが、更に电解を行うと、茶褐色($\text{pH } 1.14 \sim 1.80$)から黄褐色($\text{pH } 2.71 \sim 5$)の被膜が生成する二次不働態化が生じた。

1) M. Fleischmann, H.R. Thirsk; Advance in electrochemistry & electrochemical engineering vol.3, 123 (1963)

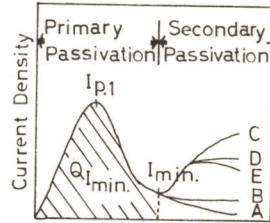
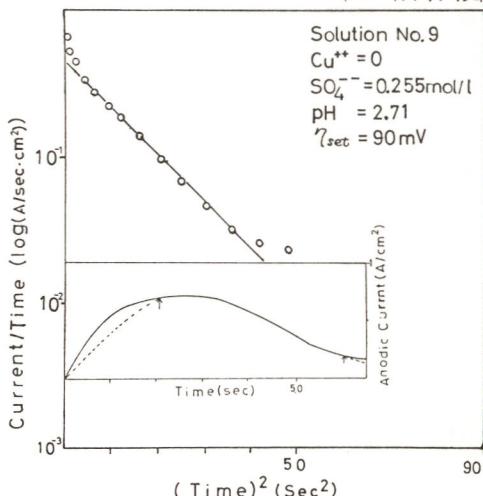
第1図 $i-t$ curve

写真1 表面の顕微鏡観察 Solution No. 4
 $\text{Cu}^{++} = 0.73 \text{ mol/l}$
 $\text{SO}_4^{--} = 2.0 \text{ mol/l}$
 $\text{pH} = 1.14$, $\eta_{\text{set}} = 90 \text{ mV}$



水素検出器の開発と硫化物割れへの適用

京都大学工学部

吉澤四郎, 渡辺祐治, 山川宏二

1. 目的 化学プラント, 建築物, 橋梁等の大型化と省資源の立場より, 強度の高い金属材料の開発, 使用が強く要望されている。ところが, 鉄鋼材料では強度の高いものは水素と引張応力により破断し易い欠点を有し, 現在その使用範囲が限定されている。この材料が安全に使用できる様, 電気化学測定法に基づく水素検出器を開発した。本報告では水素検出器の概要と硫化物割れへの適用結果について述べる。

2. 水素検出器

本検出器は電解槽部と電子回路部より構成されていて, それを図1に示す。原理は, 試料中を通してH原子とイオン化($H \rightarrow H^+ + e^-$)させ, その電流値より水素含有量をもとめるものである, 10 ppm以上の含有量を測定することができる。

3. 硫化水素の存在下での水素吸蔵

硫化物割れ試験液として Shell

Develop. Co.にて開発されたものを本実験において使用した。実験条件として,

試験液: $1M CH_3COOH + 1M CH_3COONa$
緩衝液 ($pH=3.38$, 温度 $20^\circ C$)

供試材: SCM3鋼, $850^\circ C$ 1h O.Q., $600^\circ C$ 1h A.C., $\sigma_B = 123 kg/mm^2$
 $D_H = 7.69 \times 10^{-7} cm^2/sec.$

材料中に含有される水素量は雰囲気中の硫化水素分圧に大きく左右されると, および微量の硫化水素が水素含有量を著しく増加させることがわかった。

学会発表では, 他の電気化学的原因との関連で論議をおこなう。

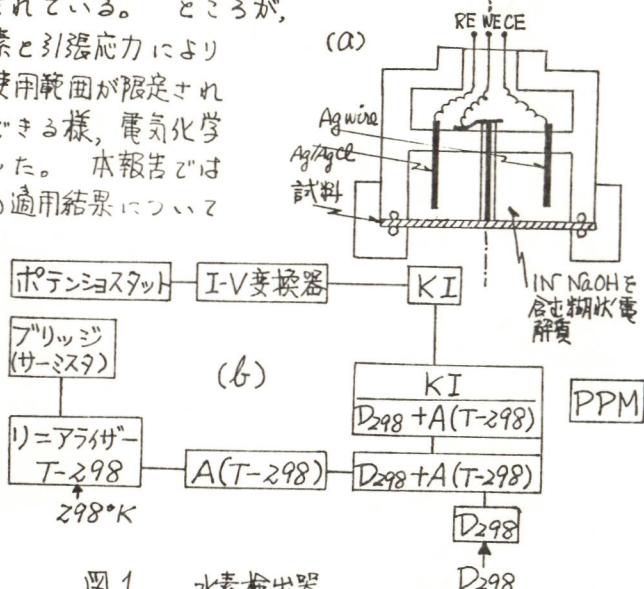


図1 水素検出器

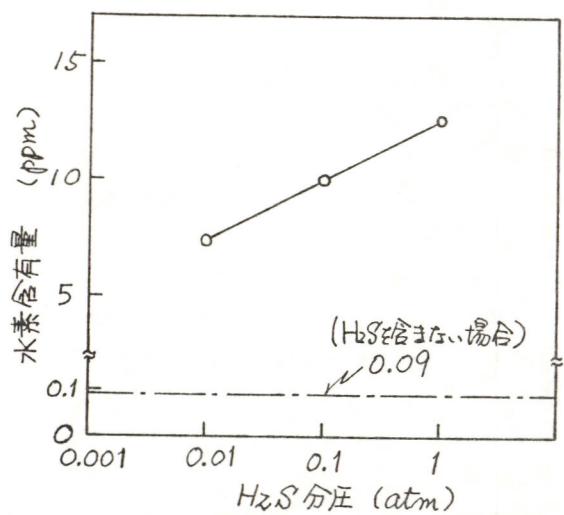


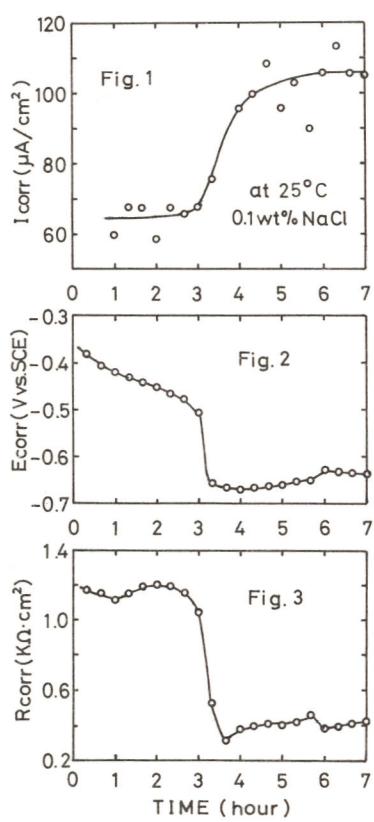
図2 SCM3鋼の水素含有量と雰囲気中の硫化水素分圧の関係

酸素消費速度による中性溶液中の軟鉄の腐食速度の実時間計測

横浜国立大学工学部 石橋 喜孝, 朝倉 視治

1. 目的 現在、電気化学的な手法を除く腐食速度の測定法としては、ほとんどの場合試片の重量減少を測定するか又は溶液中に溶け出した金属イオンを化学分析するに限られている。これらの方では連続的に腐食速度の変化を測定することは困難である。中性溶液中の腐食は主に酸素消費のみによるものである。酸素の消費速度から腐食速度を求めることがができる。そこで酸素の消費量を体積減少から求め、腐食速度を推定する方法について検討した。この方法によれば腐食速度をほぼ実時間で測定できる。測定精度及び測定装置の詳細はすでに検討し發表した¹⁾。

2. 方法 試片は焼鉄を行なったSS41軟鉄板を用い、表面積は約50cm²とした。試片を25°C 0.001 ~ 10wt% NaCl溶液に浸し、浸漬後7時間まで20分毎に酸素消費による腐食速度 I_{corr} 、腐食電位 E_{corr} 、分極抵抗 R_{corr} を測定した。分極抵抗は正負引出しの矩形波印加電流(0.03Hz)に対する電位応答から求めた。電位応答波形の急激な立ち上がり部分は液抵抗によるものとして、分極抵抗値を補正した。



3. 結果 0.1wt% NaCl溶液中の軟鉄についての測定結果を示す。Fig. 1は腐食速度の経時変化を示している。1~3時間で腐食速度は60~70μA/cm²、3~4時間で腐食速度の急激な増加が起る。それ以後は100~110μA/cm²に落ちて傾向が認められる。測定点はかなりバラツいているが、20分のサンプリング時間でこの程度の精度で測定すれば、本法は実時間の腐食速度測定法として十分有用であると考えられる。Fig. 2は腐食電位の経時変化であるが、3~4時間の腐食速度の急激な増加に対応して、腐食電位の急激な下降が見られる。Fig. 3は分極抵抗の経時変化であるが、やはり3~4時間に亘り分極抵抗の急激な減少が見られる。このように3者の対応からも本方法の有効性は裏付けられている。NaCl濃度0.1wt%以下では孔食であるのに對し、0.1wt%以上では全面腐食となることを考慮すると、Fig. 1, 2, 3に見られる3~4時間の急激な変化は、皮膜破壊によって腐食形態が孔食から全面腐食に移行したことに対応していると考えられる。

文献

- 1) 第10回安全工学研究発表会予稿集

強酸溶液中のアルミニウムに対する氯素イオンの腐食速度
及び分極抵抗に及ぼす効果

横浜国立大学工学部 朝倉祝治, 石橋喜秀, 平戸誠一郎

1. 目的 Alは表面が常に酸化皮膜で覆われていいるため良い耐食性を示す。しかし皮膜が破壊されると極めて激しい腐食が起こる。そこで代表的な皮膜破壊物質 Cl^- を含む強酸性溶液中のAlの腐食導動を分極抵抗及び直接的に求めた腐食速度から検討した。

2. 方法 試片は 99.5% の市販純度 Al を用いた。腐食溶液は 10 ~ 60 wt% の硫酸溶液を用い、KCl を加えることにより Cl^- 濃度を変化させた。溶液は水素で十分に脱酸素し、水素を飽和させた。腐食速度 I_{corr} は水素の発生速度から求め、分極抵抗 R_{corr} は試片に矩形波電流を印加し、その電位応答より求めた。電流値は電位応答が $\pm 10 \text{ mV}$ 以内であるように選んだ。尚、分極抵抗値の周波数依存性は小なかった。

3. 結果 Fig. 1 には 25°C における KCl 濃度と腐食速度（浸漬 1 時間後の値）との関係を示した。 Cl^- 濃度が低い場合には Cl^- 添加による効果は小さく、 Cl^- を含まない場合の腐食速度とはほぼ等しいが、又は減少することが見い出された。しかし Cl^- 濃度がある値を越えると極めて急激に腐食速度が増加する。 Cl^- 濃度がこの臨界値より大きい場合には腐食速度は時間と共に減少し、大きい場合には時間と共に増加する。各硫酸濃度に対する Cl^- の臨界濃度を Table 1 に示す。Fig. 2 は Cl^- 濃度を 0.5 wt% とした場合の硫酸濃度と腐食速度の関係である。硫酸濃度 30 ~ 40 wt% でピークが観察された。H₂SO₄のみの場合には 80 wt% にこのピークが現われるといふ報告正在进行。Fig. 3 は 25°C における腐食速度と分極抵抗の関係を $\log I_{\text{corr}} - \log R_{\text{corr}}$ の形でプロットした。-0.7 の勾配を有する直線が得られ、単純な電極反応を仮定して得られる値 -1 とは異なる。これは Al の腐食が酸化皮膜を通しての複雑な反応機構で進行するためと考えられ、特に SO₄²⁻ と Cl⁻ の皮膜に対する相互作用が重要な役割を演ずることが示唆される。実用的には Fig. 3 の対応関係により、分極抵抗によって Al の腐食速度を推定しえることが示された。

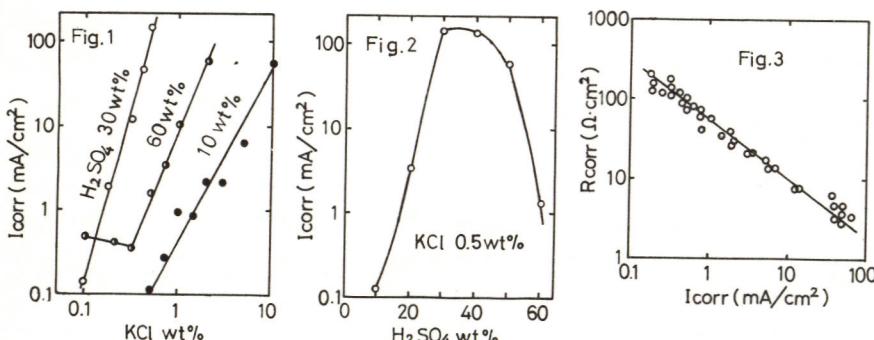


Table 1	
H ₂ SO ₄ 濃度 wt%	KCl 臨界濃度 wt%
10	0.6
20	0.28
30	0.18
40	0.15
50	0.18
60	(0.3)

硫酸水溶液中における Ni-Mo 合金のアーノード溶解速度

東京理科大学・橋秀二

McMaster Univ. · M. B. Ives
(カナダ)

1. 目的：ステンレス鋼の耐食性改善のうえで Mo 元素の有効なことはよく知られているが、その作用機構については統一的解釈はなされていない。ステンレス鋼の主要構成元素間の組合せと耐食性につき多くの研究があるが、Ni-Mo=元合金は陽分極曲線からみる限り Mo 効果はないとするおり、研究例も少ない。本研究では 1N 硫酸及ぶ塩素イオンを含む硫酸水溶液における Ni-Mo 合金の分極曲線の測定と、一定電位条件下での Ni 及び Mo の溶解量を求め、成分溶解速度と Mo 含量との関係ならびに皮膜中の Mo 濃度と電位との関係を調べた。

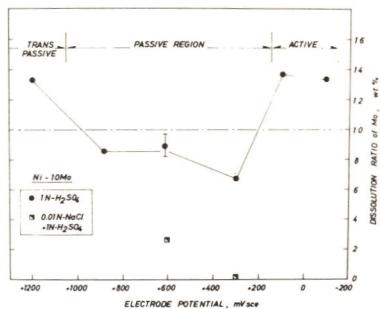
2. 方法：所定の熱処理をした 5 種類の試料 (Ni, Ni-5Mo, -10Mo, -15Mo, -22Mo) を板状 (表面積、約 2 cm^2) のまゝ、あるいはエポキシ樹脂に埋込み ($0.5 \sim 1 \text{ cm}^2$)、 1μ 研磨、アセトン洗浄して電極とした。60wt% H_2SO_4 中、 0.1 A/cm^2 にて 1 分間の電解研磨後、脱気して試験溶液中で -400 mV (SCE、以下同じ) 10 分間カソード還元し分極曲線の測定 (貴方向へ $50 \text{ mV}/2 \text{ min}$ の電位ステップ法によった) あるいは定電位溶解では、一定時間ごとに溶液のサンプリングを行い、flame-less 原子吸光装置 (VARIAN, AAL) により溶出濃度を決定した。Mo, Ni の測定感度は約 $2.5 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$ である。

3. 結果：硫酸中の分極曲線では、純 Ni でみられる活性溶解の第 1 ピーク (-150 mV) は Mo 含量の増加に伴ない減少しつゝ、不動態電流は逆に増加しつゝ。不動態の電位領域は Mo 含量に依存しながら、塩素イオンを含む溶液では濃度の増加 ($0.004 \rightarrow 0.01 \text{ N}$) と共に純 Ni の活性溶解の電流値が大きくなり、且つその電位域は貴方向へ拡がつた。しかし $0.01 \text{ N NaCl} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中の Ni-5Mo を除く他の分極曲線は $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中のものと殆んど同じであつた。次に定電位条件下の Ni 及び Mo の溶解量は、硫酸溶液の場合 100 ~ 120 分まで直線的に増加した。Ni-5Mo の Mo 溶出量測定によってあいまいさが残るが、不動態電位領域内の $+600 \text{ mV}$ での成分溶解速度と Mo 含量との間に次の関係が成立した；

$$dW^{Ni}/dt = 4.73 \times 10^{-10} \cdot \exp(0.20 \times Mo \text{ wt\%}) \quad \text{g/s/cm}^2$$

$$dW^{Mo}/dt = 7.50 \times 10^{-12} \cdot \exp(0.37 \times Mo \text{ wt\%}) \quad " "$$

Ni-10Mo について成分溶出量から Mo の溶出割合を算出すると、活性及び過不動態領域で Mo の選択的溶解が進行し不動態領域で強かつ Mo の濃縮が認められる (図参照) $0.01 \text{ N NaCl} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ の場合、 $+600 \text{ mV}$ での Ni-10Mo の Ni 溶解速度は $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中にくらべ 3 ~ 4 倍大きくなつたが、それは殆ど Mo が多量に濃縮されることがわかった。



Ni-10Mo における Mo の溶解割合と電位との関係

Alのバリヤー型アーノード酸化皮膜の電気化学的性質

北海道大学工学部

高橋英明 田村隆文 永山政一

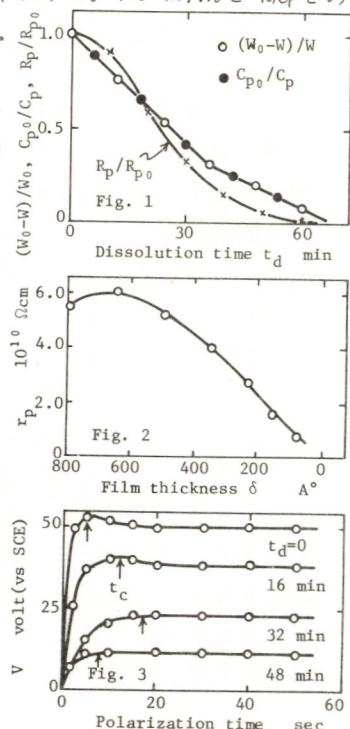
目的 バリヤー型のAlアーノード酸化皮膜は酸の溶液中で化学溶解して次第に薄くなるが、そのさい皮膜の比抵抗 γ_p ($\Omega \cdot \text{cm}$)は溶解の進行につれて減少する。¹⁾この事実は次の何れかにより説明できるであろう。(1)溶解は均一に起る。 γ_p はもともと皮膜の内層部において小さい。(2) γ_p はもともと皮膜のどの部分でも同一であるが、溶解が不均一に進行するため、みかけ上 γ_p が減少してゆく。化学溶解は皮膜の組成分布などその性質構造を調べるために重要なプロセスなので、本研究ではこれら(1),(2)の何れが妥当であるかを検討する目的で、溶解時の皮膜のインピーダンス(C_p, R_p)、溶出 Al^{3+} 量(W)、溶出アニオン量の変化を追跡し、溶解後の皮膜の定電流アーノード充電挙動を調べてみた。

方法 電解研磨した99.99% Al板を試料とし、0.1M-1)ン酸塩溶液(pH=5.2, 20°C)中、50V(vs SCE)で10分間皮膜を形成したのち2M-H₂SO₄(60°C)中に浸漬して溶解する。 C_p, R_p はホウ酸-ホウ砂溶液(pH=7.4, 室温)に移して120Hzで測定し、 W はオキシン塩抽出法、溶出 PO_4^{3-} 量(W_{PO_4})はモリブデン青法により定量した。また種々の時間溶解したのち試料を上記のホウ酸塩溶液(20°C)に移し、10μA/cm²の微小アーノード電流を与えて電位 V の時間的変化を調べた。

結果 図1は、皮膜溶解時の $(W_0 - W)/W_0$ 、 C_p/C_p^0 および R_p/R_p^0 の時間的変化を示す。 W_0 は溶解前の皮膜中の Al^{3+} 量、 C_p^0 および R_p^0 は溶解前の皮膜の C_p および R_p である。 $(W_0 - W)/W_0$ と C_p/C_p^0 との変化はよく一致しており、途中に折れ曲りをもつ直線となる。すなわち、溶解速度は外層部で大きく、内層部で小さいことがわかる。 Al^{3+} は皮膜中では均一に分布すると考えられるので、これらの変化は皮膜厚さの変化に対応する。溶解前の厚さ($\delta_0 = 790\text{\AA}$)を電顕観察により求め、 $1/C_p$ と R_p の変化を比較することにより皮膜の平均比抵抗 γ_p (= R_p/δ)と残存皮膜厚さとの関係が得られた(図2)。 γ_p は δ の減少とともにわずかながら増大したのち減少する。種々の t_d に対して上記のアーノード分極実験を行なうと、 V は増加して或る時間(t_c)では一定値(V_c)となる(図3)。 t_c は t_d が増すと増加し、 $t_d = 30$ 分で最大となるのち減少する。 t_c は皮膜の欠陥部を補修するに要する時間と考えられるので、 t_c までに流れた電気量から残存皮膜量に対する欠陥部の%を計算すると、0.05~0.8%で t_d とともに増加することがわかった。上述の結果および皮膜の厚さ方向に沿ける PO_4^{3-} イオンの濃度分布の測定結果より、仮定(2)が妥当であると考えられる。

1) M.A. Heine and M.J. Pryor, J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 1005

2) J.P.S. Pringle, J. Electrochem. Soc., 119, (1972), 482



クーロスマット法による金属溶解過程のターフェル勾配の決定

東芝総研・菅野憲一・鈴木雅行・佐藤裕一

目的 演者らは先に、クーロスマット法を腐食の迅速評価に適用し、測定される分極電位(η_t)-時間(t)曲線の微少分極域より腐食反応の分極抵抗 R_p が求まり、従来法とよく一致することを示した。¹⁾ ところで、 R_p を腐食速度に比例する腐食電流 I_{corr} にまで換算するにはターフェル勾配 β_a , β_c の値が必要であり、さらに検討した結果、逆反応が無視できる電位領域における η_t -t曲線を微小電位区間 $\Delta\eta$ で分割し、①式を用いることにより、簡単に β_a が解析し得ることが判った。²⁾ (β_c についても同様にして求めることができる。)

$$\beta_a = \Delta\eta / \log \{(t_3 - t_2)/(t_2 - t_1)\} \quad \text{-----①}$$

本研究では、上記 β_a , β_c の解析方法の適用性を調べるべく、1N H₂SO₄中における純鉄(純度99.9%), 蒸留水中におけるSS41など2,3の系を選びターフェル勾配を求めた。

方法 腐食電位E_{corr}にある試料金属片に所定量の電荷を与え、ターフェル領域まで電位をステップさせた後の η_t の変化を追跡した。ターフェル領域まで分極するには従来の場合よりも多量の電荷を与える必要があるが、溶液抵抗の大きな系の場合は二重層充電の時間が長びき、この際のIR dropが測定すべき η_t -t曲線に上のせされてくるため誤差を生ずる。この点を改善すべく、測定には図1に示す装置を用いた。この装置ではコンデンサC₁に蓄えられた電荷をリレーRLで二重層に与えた後、ある時間t_aが経過するとC₁と試料片との接続を断つためのリレーRL'が付加されたことを特徴とする。(t_aは測定時間に対して十分に短かくする。)

結果 図2に蒸留水中におけるSS41の η_t -t曲線の一例を示す。この曲線から、ターフェル勾配 $\beta_a = 84 \text{ mV}$, $\beta_c = 72 \text{ mV}$ (浸漬時間20hr) が得られ、

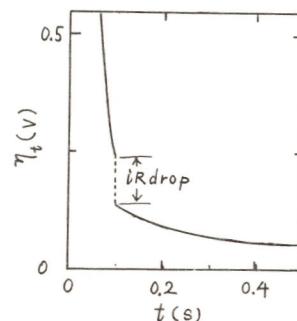


図2. η_t -t曲線

うえた値も示したが、
両法の値はそれぞれよい一致を示している。

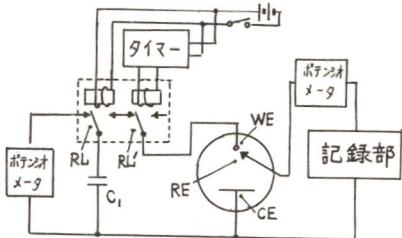


図1. クーロスマット装置

用いる定数 $K = 0.434 \beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$ の値を計算すると0.017 Vとなる。このKの値とクーロスマット法により求めた R_p から計算した I_{corr} は重量損失より求めた I_{corr} とよく一致した。

さらに、1N H₂SO₄中における純鉄の場合も β_a , β_c を求めた。それらの値を同時に求めた R_p の値とともに表1に示す。表1には同一の系について分極曲線の測定により得

方法	β_a	β_c	R_p
クーロスマット法	65 mV	115 mV	89 Ωcm ²
分極曲線	52	138	99

1)菅野, 鈴木, 佐藤, 防食技術, 26, 697 (1977).

2)菅野, 鈴木, 佐藤, 第24回腐食防食討論会予稿集, p.115 (1977, 京都).

アルミニウム隙間腐食の分極抵抗法による評価

東芝総研^o鈴木雅行・松平光男・佐藤祐一

目的 中性水中のアルミニウムへの分極抵抗法の適用は、腐食電位の変動等により信頼性に乏しく余り行なわれていない。しかし、隙間腐食の場合は酸化皮膜の影響が少なくなるため、適用が可能になると考えられる。分極抵抗法が適用できれば、外部カソードや外部からの電位設定手段を用いずに、隙間内の腐食速度を比較することができる。そこで、いくつかのアルミニウム合金を用いて人工的な隙間を形成させ、分極抵抗法による隙間腐食速度の測定を試み、材料の比較評価を行なった。

方法 Al-Mg 合金展伸材(A5083)と Al-Si-Mg 合金鋳物材(AC4C)を主たる供試材とした。図1に試験片形状、隙間形成方法および対極・参照極取付方法を示す。隙間は 0.2mm であった。試験片は 65 仕上げのものをアセトンで脱脂して試験に供した。試験液には 5% 食塩水と除酸素せずに用いた。測定は室温($23 \pm 2^\circ\text{C}$)で行なった。分極抵抗の測定は定電流法によって行なった。

結果 Al-Si-Mg 鋳物材の場合、隙間形成後短時間で電位の変動がおさまり、隙間腐食が開始した。これに対し、Al-Mg 展伸材では電位の変動が 200 時間以上続くこともあり、前者に較べて隙間腐食が発生しにくくことが認められた。分極抵抗 R_p はいずれの場合も、初期には大きな変動を示し、Al-Mg 展伸材では途中で再不動態化したとみると得るものであった。種々の試験片について、 $R_p^{-1} + t$ 曲線の回積分から R_p の平均値を求め、これを Al, Si, Mg の溶出量の分析から求めた平均腐食電流 I_{corr} と対比したところ、log-log プロットにおいて傾斜 1 の直線にのり、 R_p が腐食速度に対応することが認められた。Stern-Geray 式： $i_{corr} = \{\beta_a \cdot \beta_c / 23(\beta_a + \beta_c)\}$

$\cdot R_p^{-1} \equiv K \cdot R_p^{-1}$ を適用すると、Kとして約 60mV の値が得られた(図2,a)。一方、隙間内の分極曲線の測定によって得たターフェル勾配を用いて計算した K の値は $30 \pm 10\text{ mV}$ 程度(図2,b)となり、隙間内の分極特性だけからでは R_p^{-1} と腐食速度の対応関係は説明できないことが判った。K = 60mV として、ほぼ定常腐食状態に達した時の R_p^{-1} から腐食速度を計算すると、Al-Si-Mg 鋳物材では $4 \sim 7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、Al-Si 展伸材では $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下となり、前者の方が隙間腐食速度が大きいことが認められた。試験終了後の隙間面の顕微鏡観察から、

Al-Si-Mg 鋳物材では Al-Si 共晶部の選択的侵食にともなって微細な局部腐食が進行することが認められた。

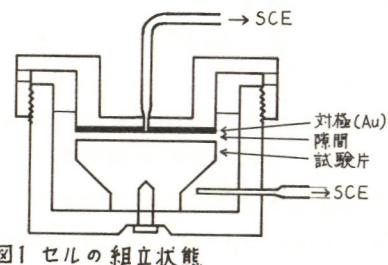
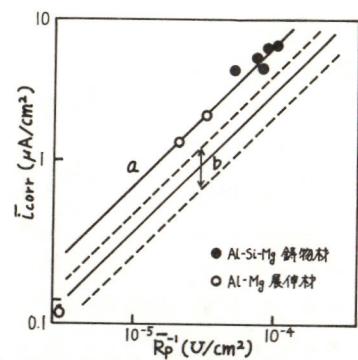


図1 セルの組立状態

図2 アルミニウム合金の隙間腐食における R_p^{-1} と i_{corr} の関係
a … 溶出速度より
b … ターフェル勾配の測定より

塗装鋼板の塗膜劣化

(東理大・理工) 関根 功, 田中 裕, 中村 俊喜

1 従来塗膜の耐塩水性を電気化学的に調べるには、直流抵抗法やインピーダンスを測定し $\tan\delta$ - 周波数特性を求める方法がある。前法では電解が起り塗膜の劣化を早める恐れがあるので対し、後法では塗膜の良否を予測するのに塩水に浸してから数時間かかる。そこで本研究では塩水中での試験を行なうと共に、電極として水銀を用いインピーダンスを測定して $\tan\delta$ - 周波数特性を求め、さらに抵抗率を求めて塩水試験の結果と比較検討を行なった。

2 用いた塗料は、油性錆止め塗料(鉛丹型A, 塩基性クロム酸鉛型B, 特殊加工型C)長油性フタル酸樹脂塗料D, コールタールエボキシ樹脂塗料E, エボキシ樹脂塗料F, 塩化ゴム塗料G(以上手塗り), 顔料の重量が多少異なるアクリル粉体塗料HとI, コールタールエボキシ樹脂塗料K, 油性錆止め塗料の塩基性クロム酸鉛型L(以上吸き付け), エボキシアミンJ(電着塗装)の以上12種類を使用し、A～Gまでは2週間以上の自然乾燥、H～Lは6ヶ月以上乾燥した後、塗膜面の50cm²を残し周辺部を松脂ヒパラフィンの混合物で厚く被覆し、 $\tan\delta$ - 周波数特性や抵抗率の測定を行なった。インピーダンスは交流ブリッジと位相敏感検波器(P S D)により、また抵抗率は高感度直流電流計を用いて測定した。膜厚は電磁微厚計で測定した。すべて測定は室温で行なった。

3 試片を塩水に浸した直後には、塗膜が水と電解質を吸収して容量の増大と抵抗の減少が見られ、そのため $\tan\delta$ が増大した。このような時間変化は最初の20～30分間に著しく、それ以後はほぼ定常値に達する傾向が見られた。その後劣化が起りはじめると再び容量の増大と抵抗の減少が見られた。次に各種試片の塩水に浸してから3時間後に測定した $\tan\delta$ - 周波数特性では広い周波数範囲にわたって $\tan\delta$ の値が小さい塗料ほど長期間劣化に耐え得るものであるという傾向が見られた。しかしこの特性からは同一種類の塗料の良否の判別はできなかつた。この特性を求めるとき P S Dによる測定は迅速に行なえるだけではなく簡便であった。ブリッジで求めた容量や抵抗の値は P S Dによる値とほぼ一致した。塗膜の厚さの差が極端に大きくなつた場合、 $\tan\delta$ の値は大きな差が認められなかつた。H～Lの塗料の水銀による $\tan\delta$ - 周波数特性は高周波数域で高い値を示したが、この傾向は塩水試験の結果とほぼ一致した。また同一塗料の試片でも塩水中では、 $\tan\delta$ の値にはばらつきが見られたが水銀ではあまり見られなかつた。塗料HとIについての $\tan\delta$ - 周波数特性はかなりよく一致していたが、抵抗率 - 時間特性では顕著な差が見られた。このとき同一塗料でも試片が異なると抵抗率に差が生じた。以上の結果から水銀を電極として用いる方法は、塩水中での試験に比べ短時間でかつより詳しく塗膜の良否を推測するこことが可能になり、経時変化がないために繰り返し測定もできるので有利な測定法と考えられる。

C 101～135

C 201～213

C 会 場

(NaPO₃)_n処理を行なった酸化鉄の保磁力の異常増大に関する一考察

東京電気化学工業。伊藤福蔵
東京工大・総合理工 佐藤 実

目的 (NaPO₃)_n処理に基く酸化鉄の保磁力は、PとFeイオンとのモル比2付近において極大¹⁾を生ずる。本研究では表面磁気異方性と保磁力との関係、保磁力に極大の生ずる原因について考察する。

方法 非化学量論組成の針状酸化鉄 ($Fe^{2+}/Fe^{3+}=0.11$) $\perp NaPO_3$ と酸化鉄との被着後のモル比が0~8となるように30% (NaPO₃)_n水溶液を加え、室温で乾燥したのち、0.4mmHg中 150°Cにおいて5min間熱処理を行ない、放冷して試料2~7を調製した。試料は試料振動型磁力計を用い、最大磁場5KOeにおいて磁気特性を測定した。

結果 試料の保磁力は未処理酸化鉄(試料1)が4800e、処理酸化鉄は310~9800eであった。処理酸化鉄の磁化減磁曲線には図1のように²⁾2, ³⁾4象限にへび型ヒステリシスに似たくびれ d_n が現われ、 d_n はモル比増大とともに大きくなった。くびれの磁場方向の大きさは70Oe程度で、モル比に支配されない。磁化曲線のくびれは処理酸化鉄が磁気的に二重構造であることを示すものと考えられる。図2はくびれの深さに関する $D(d_n/d_0)$ とモル比との関係を示す。低モル比ではくびれが大きくなり、図2にはその部分の D を破線で示した。磁性粒子の表面における (NaPO₃)_n の付着量はいじるしく大きいことから、 D は粒子表面上に付着した (NaPO₃)_n の量 N に比例するものと考えられる。

異なる保磁力 (H_{C1}, H_{C2} 、それに対応する物質の容積を m, n とする) をもつ2種の磁性物質よりなる磁性粒子の保磁力 H_C を次式により表わすこととする。なお双方の保磁力に対応する物質間に相互作用はないものとする。

$$H_C = (mH_{C1} + nH_{C2}) / (m + n) \quad (1)$$

H_{C1} は P と Fe イオンとの結合に基く表面磁気異方性に支配される保磁力で、特定のモル比以上では飽和する。これを図3の曲線1に示す。上述により $D \propto N$ とし、これを図3の曲線3に示す。なお曲線3は低モル比における非直線部を無視した。 $H_{C1} > H_{C2}$ として式1により求められる H_C は曲線2のようになり、保磁力に極大を生ずる。

1) 伊藤福蔵、佐藤実、日化(1976)上, 853

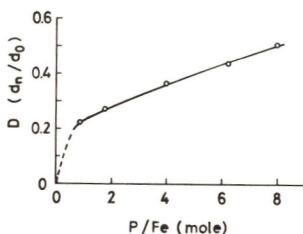


図2 くびれ D と $NaPO_3$ との関係

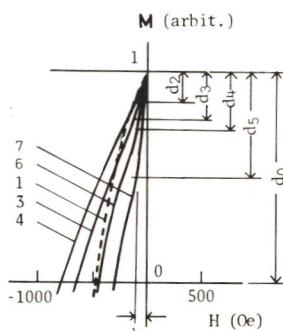


図1 磁化曲線のくびれ

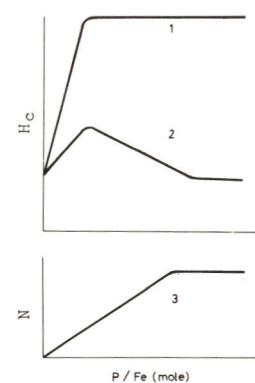


図3 保磁力の極大

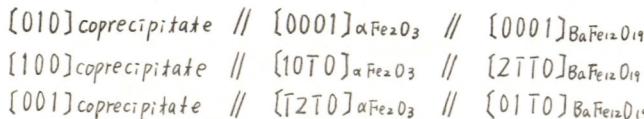
シュウ酸塩共沈物の熱処理による $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の
粒子成長とトポタキシー

東工大・総合理工 並河 建, 吳 在熙, 佐藤 実

1. 目的 Fe^{2+} と Ba^{2+} のシュウ酸塩共沈物を熱処理することにより $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ を生成し、その粒子成長機構を明らかにすることを目的として、熱分解生成物の形態学的観察および共沈物との結晶学的方位関係を明らかにした。さらに共沈物粒子の形状効果を利用して圧粉異方性および $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ とのトポタキシーを応用して C 軸の配向した異方性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁石の製造を試みた。

2. 方法 共沈の際に $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8.95 g) と $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.00 g) の混合水溶液に $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ をモル比で 1.5 以上加えることにより、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ba}^{2+} = 11$ の組成比を有する複数のシュウ酸塩共沈物をうることができた。¹⁾ 共沈物の熱処理により得られた粒子の形状および結晶方位は電子顕微鏡観察と電子線回折により検討した。また得られた共沈物粉末を用いて $1\text{ton}/\text{cm}^2$ T-軸加圧を行ない、粒子の形状効果による圧粉体の配向関係を検討した。圧粉体を $850\sim 1000^\circ\text{C}$ で 1 時間熱処理を行ない、焼結体の結晶学的配向関係を解明した。

3. 結果 1) 共沈物を 450°C で熱処理するとともとの共沈物粒子の外形を残した形骸粒子となり、その形骸粒子は互いに連結した $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の単位粒子よりなっていることが認められた。形骸粒子中の多数の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 単位粒子はすべて一つの結晶軸を同一方位に配向し、出発物質の共沈物とトポタクティックな結晶学的方位関係をもって生成することを見出した。²⁾ 550°C T-軸は $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の [10T0] 方向に方位性を保ちつつ分枝をはじめており、この温度で新しく生成はじめめる $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対して一定のトポタクティックな方位関係をもって生成することが認められた。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 生成過程におけるトポタキシーをまとめるとつぎのようになる。



600°C T-軸は形骸粒子の外形は崩壊し、約 $1.3\mu\text{m}$ 程度に成長した単位粒子として完全に分離した。 800°C T-軸では平均粒径 $0.45\mu\text{m}$ 程度に成長した結晶性良好な $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の六角板状の単結晶粒子が得られ、单磁化粒径範囲内において平均粒径を中心とした対称分布を示した。

2) 共沈物粒子の形状効果を利用して、粒子の [010] 方向を一定方位に配向させ熱処理すると、そのトポタキシーによつて [0001] 方向に配向した異方性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁石が得られるものと判断し検討を行なった。得られた共沈物の粒子形状は板状面 (010) の短冊状であり、一軸加圧を行なうと加圧軸に対して垂直に (010) が配向し、(100) と (001) は加圧軸に対して平行に配向することが認められ、共沈物粉末は圧粉異方性を示すことがわかった。得られた圧粉体を用い、 1000°C T-軸 1 時間熱処理を行なった結果、上述のようなくトポタクティック反応が進行し、生成した $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 焼結体は [0001] 方向をそろえた結晶粒からなる異方性磁石であることが明らかとなった。

文献; 1) 吳在熙, 並河建, 佐藤実, 日本化学会誌, 1, 42 (1978).

高酸素圧下における CrO_2 エピタキシャル薄膜の生成過程

東工大・総合理工 ○石橋正三, 並河建, 佐藤実

目的: 磁気光学メモリー材料として可能性のある CrO_2 単結晶薄膜は、高酸素圧下における CrO_3 の熱分解により、ルチル単結晶基板上に合成することができる。⁽¹⁾ CrO_3 の分解反応の進行に伴い、基板上に種々のクロム酸化物が生成するため CrO_2 薄膜に関し不明な点が多い。本報告は、基板上における CrO_2 薄膜の生成過程を明らかにすることを目的としている。

方法: 実験に用いた高圧反応容器は、内容積30 ml、材質ハステロイCで作製したもの用いた。基板はベルヌーイ法で育成したルチル単結晶を(110)に切り出し、表面を光学研磨し熱処理したもの用いた。出発物質の CrO_3 は、3つぼに充填し、その上部にホルダーを用いて基板を固定した。250~500 °Cの所定の基板温度に到達後反応容器を急冷し、基板をとりだし測定試料とした。熱分解過程の昇温速度は、40 °C/hrとした。試料のSEM観察、電子線回折とX線回折を行い、 CrO_2 の生成過程に検討を加えた。

結果: 各基板温度で生成した薄膜の反射電子線回折結果を図に示す。360 °C以下の基板温度で成長した膜は、 CrO_3 の分解が進行した Cr_3O_8 , Cr_2O_5 相であり配向した CrO_2 相は生成していない。基板温度250 °C, 350 °Cでは表面に配向した Cr_2O_5 相が生成している。基板温度が360 °C以上になると CrO_2 の配向を示すネットパターンに変化し、380 °C, 400 °Cの基板温度では、膜は完全にエピタキシャル成長している。さらに450 °C, 500 °Cになると CrO_2 のネットパターンに重畠して CrO_2 の分解が進行した Cr_2O_3 相があらわれてくる。これらの試料のX線回折を行った結果、360 °C以下の膜生成物に配向した Cr_2O_5 相が存在することが明らかになった。さらに Cr_2O_5 相から CrO_2 相へ転移するに際し、その薄膜の表面形態が著しく変化することを観察した。これらの結果に検討を加え CrO_2 薄膜は、ルチル基板界面から配向した Cr_2O_5 相の分解に伴い、層状に成長し基板温度380 °C~400 °Cで完全にエピタキシャル成長した単結晶薄膜になると推論した。

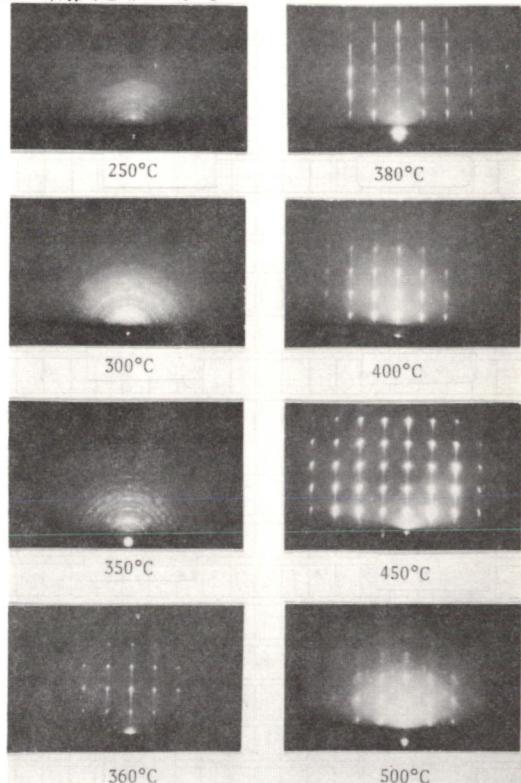


Fig. Reflection electron diffraction patterns from chromium oxide films deposited on rutile (110) surface

(1) S.Ishibashi, T.Namikawa and M.Satou AIP Conf. Proc. NO.34, 43, 1976

$Pb_5 Ge_{3-x} Si_x O_{11}$ の分極反転速度

東工大・総合理工 鈴木敏正・佐藤 実

1. 目的 強誘電体ゲルマニウム酸鉛($Pb_5 Ge_3 O_{11}$)は光学活性であり、その旋光能の符号は分極方向の反転に伴って変化する。またその同系化合物 $Pb_5 Ge_{3-x} Si_x O_{11}$ ($0 \leq x \leq 1$)も室温において同様の性質を示す。 $Pb_5 Ge_{3-x} Si_x O_{11}$ の自発分極の値は x の増加と共に減少する。¹²⁾強誘電体結晶を強誘電ドメインを利用してメモリ素子に応用する場合、反転速度が速く、反転電圧が低いことが望ましい。分極反転速度は自発分極の値と直接関係しており、自発分極の減少は反転速度の増大を期待させるので、この結晶の反転特性を解明する目的で自発分極と反転速度を測定し、両者の関係について考察を行った。

2. 方法 本研究で用いた単結晶はチヨフラルスキー法で育成した。厚さ 0.5mm のC板をas-grown結晶より切り出し鏡面研磨したものと測定用試料とした。電極には銀ベーストを用いた。自発分極の測定はソーヤ・タウフの回路により 50Hz でD-E曲線を観察して行った。反転速度は反転電流より求めた。

3. 結果 $Pb_5 Ge_{3-x} Si_x O_{11}$ の各組成($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)における飽和分極の印加電場依存性を図1に示す。自発分極は x の増加に伴って減少するが、同時に分極の飽和する電場が大きくなることがわかった。²⁾抗電場も x の増加に伴って減少した。

図2に $Pb_5 Ge_{3-x} Si_x O_{11}$ の反転時間の逆数と印加電場の逆数との関係を示す。 x の増加に伴って自発分極が減少すると同時に反転時間も減少することがわかった。 $x=1$ の時の反転時間は $x=0$ の時の約0.15倍となった。図2において各組成とも、低電場領域[II]では $\frac{1}{t_s} = \frac{1}{t_{s0}} \exp(-\alpha E)$ の式に従う。活性化電界 α [V/cm]の値は $1.9 \sim 2.5 \times 10^4$ であった。高電場領域[III]では $t_s = \text{const} \times E^\beta$ に従う。 β の値は $2.5 \sim 3.2$ であった。反転速度の増大はメモリ素子に応用する場合に有利である。

文献

1) H.Iwasaki et al : J. Appl. Phys. 43 (1972) 4907

2) 鈴木, 並河, 佐藤: 電気化学, to be published

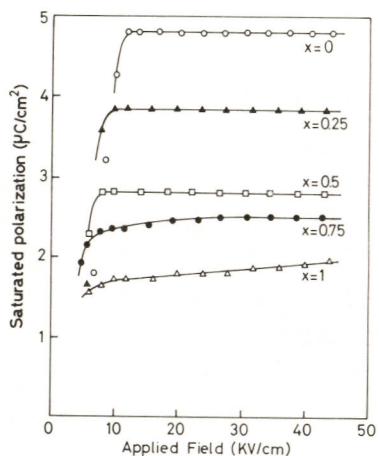


図1. 飽和分極の印加電場依存性

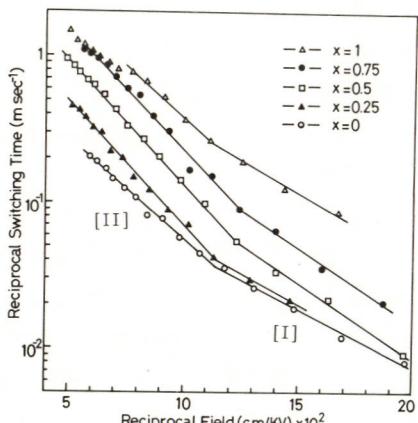


図2. 反転時間の印加電場依存性

ゲルマニウム酸鉛-光半導体による光学メモリー

東京工大・總合理工

内藤次郎、鈴木敏正、佐藤実

1. 目的

光メモリは高密度記録が可能であるが、書き替えが可能なものでも消去時間は書き込み時間より長い場合が一般的である。ゲルマニウム酸鉛($Pb_5Ge_3O_{11}$)単結晶のC板と光半導体を複合させることにより、書き込みと消去とを同一方法で行なうことの可能な可逆光学メモリデバイスを構成することができる。このメモリデバイスの書き込み、消去特性を調べることを目的として以下のような実験を行なった。

2. 方法

鏡面に研磨した厚さ約0.5mmの $Pb_5Ge_3O_{11}$ 単結晶のC板の片面に光半導体を塗布し、その両面に金の半透明電極を真空蒸着し、光学メモリデバイスを作製した。光半導体にはポリビニルカルバゾール(PVK)をトリニトロフルオレノンで光学増感したもの用いた。書き込み、消去の際の光源にはキセノンショートアークランプを用いた。印加電圧は直流のシングルパルス電源を用い、読み出しあは偏光顕微鏡で白色光で行なった。

3. 結果

作製したデバイスは一度単分域化した後、光半導体面に光像を形成させ電界を印加することにより光を照射した部分の自発分極が反転し、光像を書き込むことができた。また光半導体面全体に光を照射し電界を印加することにより、単分域化し既に記録された光像を消去することができた。図1に $Pb_5Ge_3O_{11}$ -PVKデバイスの分域反転時間の電界依存性を示す。これらの値は $Pb_5Ge_3O_{11}$ 単体の分域反転時間より1~2桁程大きかった。これは本実験において用いた光半導体の光電流が $Pb_5Ge_3O_{11}$ の分域反転電流と比べて小さすぎるためと思われる。図2に書き込み画像を示す。図の左端の5の部分において50 line pairs/mmである。書き込み電圧が高い方が低い場合より、書き込み画像が鮮明となる傾向を示した。これは低電界においては分域模の発生が少なく、一つの分域壁移動による分域反転の割合が高くなるためと考えられる。一定の書き込み電圧に対しての最適書き込み時間の幅は狭かった。印加時間が短い場合には光の照射された部分の分域反転が完全ではなく、印加時間が長い場合には光の照射されない部分においても分域反転が生じた。これは分域のしみ出しと光半導体の光電流、暗電流の差が少ないためと考えられる。また、最適書き込み時間は印加電圧500Vで約60msであり、消去時間も同程度であった。

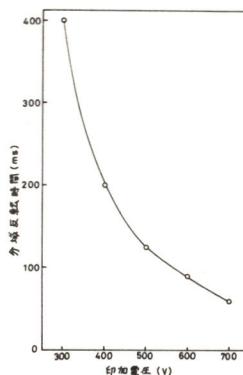


図-1 デバイスの分域反転時間

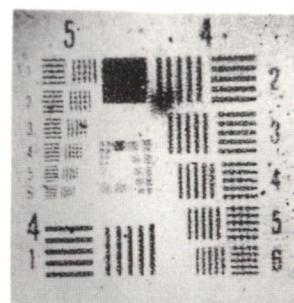


図-2 書き込み画像

ネマティック液晶(MBBA-EBBA)の導電特性

名城大学理工学部 河村一, 矢島勝人, 石橋新太郎

1) 目的 ネマティック液晶に電圧を印加し、その電圧があるしきい値以上になると、液晶分子が異状配列を生じドメインを形成する。¹⁾ 更に印加電圧を増加すると、動的散乱モード(DSM)の領域になる。²⁾ 我々は、このような過程を直流電気伝導と関連して検討すべく、実験を行ったのでその結果について報告する。

2) 実験方法 負の誘電異方性をもつネマティック液晶MBBAとEBBAの溶液を6対4の割合で混合した。この液晶相温度範囲は-15°C~79°Cである。このような試料を、ネサ電極とし、厚さ1.0μmのPETをスペーサとしたサンドウェイッチ形セルに注入した。セルを25°C一定とし、電極間に直流電圧を印加した。任意時間印加後電界を取り除くと同時に電極間を短絡し、電流の測定は、電圧印加直後から電極間短絡後まで行っている。

3) 実験結果 第1図は電圧印加時間と電流の関係で、第2図は電界と漏れ電流及びそれに要する時間との関係である。I-(a)は電極間に $2 \times 10^2 \text{ V/cm}$ ~ $+10^2 \text{ V/cm}$ の電界を印加した場合の結果であり、吸収電流は時間とともに減衰し、一定な漏れ電流となる。その後電圧を取り除き、電極間を短絡すると、電圧印加時とは逆の方向に残留電流が流れる。この時の時間的变化は吸収電流とほぼ同じ形態になった。次にI-(b)は電界 $6 \times 10^2 \text{ V/cm}$ ~ $1.2 \times 10^3 \text{ V/cm}$ を印加した場合に測定されるもので、吸収電流は時間とともに減少した後再び増加しながら一定値に近づく。また電圧を増加すると、吸収電流の時間は短かく、くぼみの部分が大きくなる。このような形態は液晶組成物中の不純物および解離物質などによる正電荷イオンの蓄積が電界を弱め、電流を減らせるものと推定される。この領域において液晶分子の垂直配向から水平配向に変化し、ドメインが形成されるのが明確に観察される。更に電界の増加とともにドメインは不規則状に示すようになり電流の形態は(c)のように変化しDSMの領域となり液晶分子の運動が電界上昇とともに激しくなる。更に印加電圧の増加を続けるとI-(d)に変化し次第に白濁化して来る。この様に平滑的な電流-電界の特性では4つの形態を示すことが明らかになった。

1) G.H. Helmeyer et al; Proc. IEE, 116, 1162 (1968)

2) R. Williams; J. Chem. Phys., 39, 324 (1963)

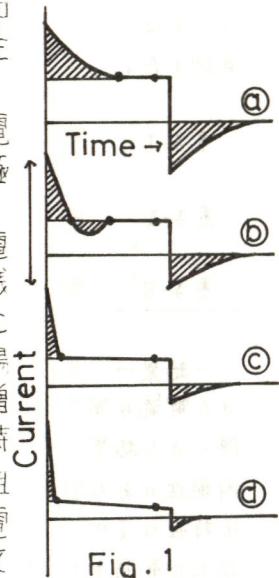


Fig. 1

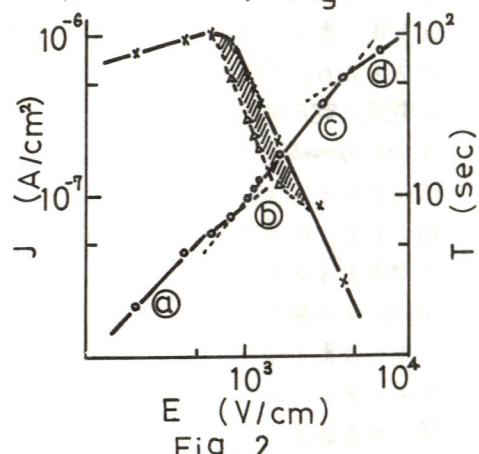


Fig. 2

ビオラニトロン蒸着膜の電導特性への酸素の影響

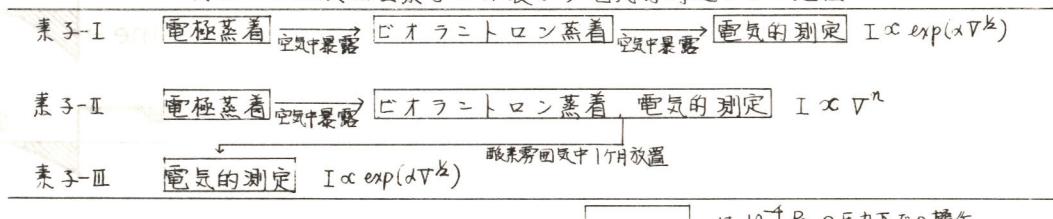
(愛媛大工) 定岡芳彦, 國田元次, 酒井義郎

(九大工) 清山哲郎

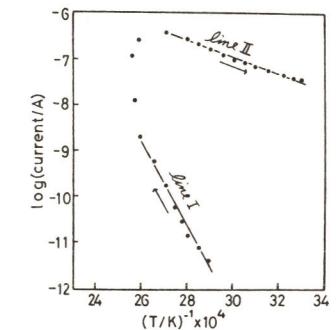
- 目的 - 以前に演者らは、ビオラニトロン蒸着膜を用いたサンドイッチ型素子において記憶効果をもたない、いわゆるシキイスイッヂング現象がみられることを報告した。この現象は有機半導体の機能素子への利用とい、て観点から興味があり、この現象は、ビオラニトロン-電極界面に電位障壁が存在する場合にのみみられる。ここでは、この障壁の形成理由を明確にするため表面型素子における電導特性を調べた結果について述べる。

- 実験 - 素子は表面型構造であり、素子作製から電気的測定までの過程は表-Iに示している。電導特性の測定には、高圧安定化電源、ピコアンペーメータを使用した。ビオラニトロンは真空蒸着法で薄膜とし、無定形構造とすることを一線回折図により確認した。

表-I 各種表面型素子の作製から電気的測定までの過程

は 10^{-4} Pa の圧力下での操作

- 結果 - 素子-Iにおける定電圧印加の条件下で得られた電流の温度依存性を図に示した。line I が最初に得られた結果であり、素子の温度を 373K 以下にすると再現性のある特性が得られ、この状態における電流-電圧特性は $I \propto \exp(\pm V^{\frac{1}{n}})$ で表現できる。一方、390K 以上に昇温すると電流の急増がみられ、この増加がみられた後、素子温度を徐々に下げていくと line II の変化がみられる。この新しい電導状態においては、 $I \propto V^n$ の電流-電圧特性が得られ、 $n = \alpha \exp(-E/kT)$ における pre-exponential factor, α , および活性化エネルギー, E , は line I のそれよりも小さくなる。この変化の原因として、(1)蒸着膜の昇温による相変化(無定形→多結晶形), (2)吸着酸素の脱離の二つが考えられるが、前者は熱処理をみこなすと薄膜のX線回折図にピークが認められず、SEM による観察からも結晶化は起こっていないことが判り否定される。無定形構造とて、II における素子-II において $I \propto V^n$ の関係がみられ、素子-III においては $I \propto \exp(\pm V^{\frac{1}{n}})$ の関係がみられること、更に吸着酸素の昇温脱離スペクトルの結果から、この界面に存在する障壁は吸着酸素によるものと考えられる。(1) 定岡, 酒井, 電気化学, 45, 480 (1977)

国-I 素子-Iにおける電流の温度依存性
Electrode distance 20 μm
Applied Voltage 100 volt.

アルミニウムアノード酸化皮膜の交流電導について

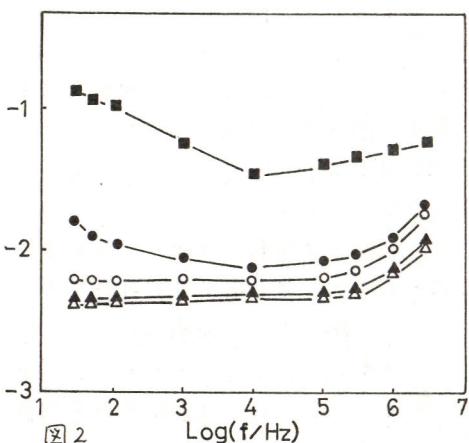
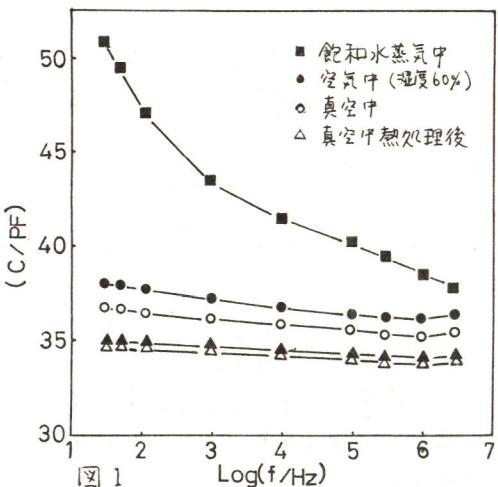
愛媛大学工学部 国田元次、定岡芳彦、酒井義郎

目的、アルミニウムの陽極酸化皮膜は、誘電体としてコンデンサーに用いられているが、その電気的特性は化成条件によって若干異なる、といふ。ここでは、シュウ酸浴中で化成した複合皮膜について、湿度や真空中での熱処理効果に対する電気容量、電導度、誘電損失の変化および周波数依存性の測定を行ない、酸化皮膜の交流電導機構について検討した。方法、高純度アルミニウム(99.99%)を用い、脱脂、電解研磨をしたのち、3%シュウ酸浴中で化成を行なった。化成電圧は20~30Vとし、電流制限下で電流密度は5mA/cm²以下とした。膜厚は化成時間を変えることで調節し、0.5~9μm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 加熱処理した。ついで金を直徑2mmの円形に真空蒸着して対極とした。電気容量および交流電導度の測定は、安藤電気製誘電損失測定器により測定した。

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いるので、膜厚は一様ではないが、ここでは化成時の通電量から求めたものを平均膜厚として用いた。

膜厚9μmの試料について、電気容量と誘電正接をそれぞれ図1、2に示す。空気中(●)の状態から真空中(○)、真空中熱処理(△)をすると、順次電気容量が減少する。△印の状態から乾燥空気中(▲)に放置しても容量の変化は少ないと、つぎに飽和水蒸気中に置くと非常に大きな値(■)を示す。また誘電正接も同様の傾向を示す。このように電気容量の変化は、皮膜中に含まれる水分の量に依存しており、とくに低い周波数において、また膜厚が大きい場合においてその効果が著しい。

真空中での交流電導度成分は、高い周波数域において大きくなり、ほぼ $\sigma(\omega) \propto \omega$ なる関係が成立し、また複素誘電率のCole-Cole plotは円弧を示さなかった。これは交流電導成分がhoppingによっていることを示唆する。



アルミニウムアノード酸化皮膜のスイッチング現象

慶應大学工学部 岡田元次、福地俊生、定岡芳彦、酒井義郎

目的、シェウ酸浴中の化成皮膜について、前回に高電界印加時に高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチング現象がみられるこことを報告したが、この複合皮膜にさらに再陽極化処理を行なったものについて、安定したスイッチング特性が得られたので報告する。

方法、シェウ酸浴による化成条件は、前回とほぼ同じであるが、今回はさらに3%ホウ酸アンモニウム浴による再陽極化を行なった。複合皮膜の平均厚さに対して、再陽極化によるバリヤー皮膜の厚さは1/2程度とした。測定は真空中120°Cで行なった。

結果、シェウ酸浴による複合皮膜の厚さ1,000Åに対して、500Åのバリヤー皮膜を持つ試料について、電流-電圧特性を図1に示す。高抵抗状態から・印に沿って印加電圧を増すと、オーミックな電導状態から電流急増域へと移行し、さらに電圧を上げると低抵抗状態への移行がみられる。この低抵抗状態になったのちは、印加電圧の2乗に比例して電流が変化する。この状態は印加電圧を取り去っても維持され、1時間後においてもほとんど変化がみられず、同じ低抵抗状態を示した。つぎに温度を上げ250°C1時間後に、最初の温度にもどして再び測定したもの。印で示す。かなりの回復性がみられ、再び低抵抗状態へと移行したのちは・印をたどる。さらに紫外線を照射した後の△印では回復が著しい。

また、この低抵抗状態への移行の際に外見上の変化はほとんどみられず、スイッチングは非破壊的におこっている。これらのことから、このスイッチング現象は電子的機構によると考えられる。電流急増時の電圧をバリヤー皮膜の厚さに対してプロットしたもの図2に示す。この電圧は膜厚のはば2乗に比例しており、電流電圧特性とから、このスイッチング現象はトランジストが関与した空間電荷制限電流によると考えられる。

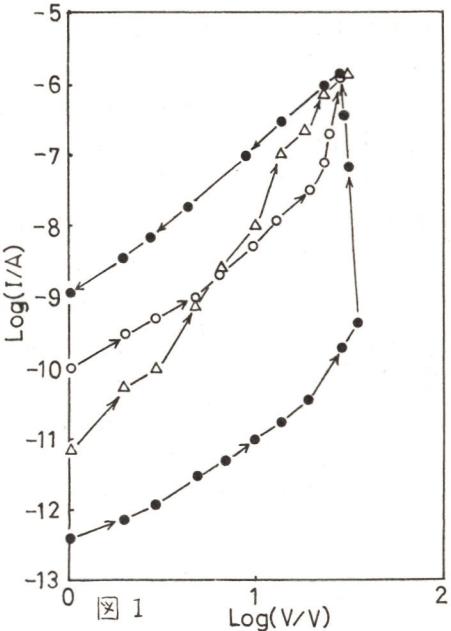


図1

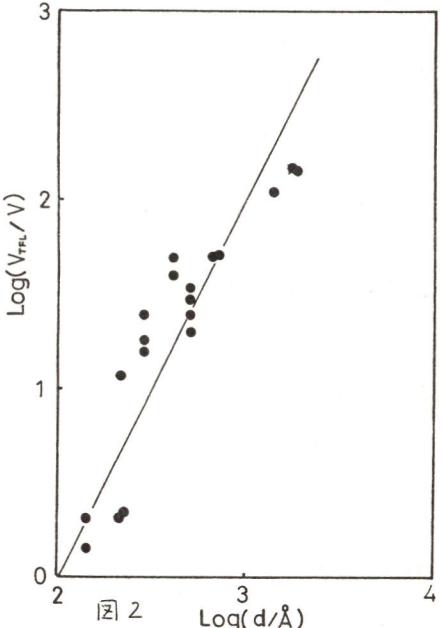


図2

Y_2O_3 単結晶の成長とレーザー発振効率

立木秀康, 増本敏昭*, 北沢宏一, 笛木和雄, 白木健一*

東大工

*日電中研

[序] ルビー, YAG, YAlO₃等のAl₂O₃-Y₂O₃系化合物はすぐれた固体レーザ材料としてよく知られている。この系の中でY₂O₃については融点が高く単結晶が得にくいでレーザー発振の研究はあまりなされていらず、ベルヌーイ法による単結晶での研究及焼結体による研究の2つしか報告されていない。著者らは高压キセノンランプと回転だ円鏡とによるフローティングゾーン方式単結晶製造装置により

Y₂O₃単結晶を得たので、これにNdをドープしてレーザー発振の研究を行なった。また、電気伝導度はストイキオメトリからずれにより大きく変するが、レーザー特性も同様に変化するであろうと考え、アニール時の酸素圧を変えた試料を作りレーザー特性を比較してみた。

[実験と結果] 最初にレーザー発振波長を調べるために⁴F_{3/2}→⁴I_{15/2}の遷移に対する螢光スペクトルを測定した。1.42 at. % NdをドープしたY₂O₃については入₁=1078 nm(半値幅1.7 nm)と入₂=1073 nm(半値幅1.2 nm)とに強い螢光があり、入₁の方が入₂よりわずかに強い。レーザー発振がどちらで起こるかは不明であった。

次に螢光寿命とレーザー発振しきい値エネルギーの測定を行なった。試料は表1に示すようにNd濃度を変えたものを作り、濃度依存性を調べた。各試料は空気中1800 °Cで約2日間アニールしてある。又電気伝導度測定の結果より1450 °Cでは酸素圧P_{O₂}が10⁻⁸付近でストイキオメトリの組成になるので、試料Cをさらにこの条件で約1日間アニールして試料C(8)を得た。各々の測定結果を表1に、又発振しきい値と共に反射率との関係を図1に示す。この結果によればNd濃度は0.5 at. %位が良く、又P_{O₂}を規制してストイキオメトリの組成にすることにより螢光寿命及び発振しきい値が改善されることがわかった。

[まとめ] Nd:YAGの発振しきい値は1.2 J位であり、これにくらべると本研究のNd:Y₂O₃はかなり劣っている。しかしNd:Y₂O₃は約40 mm/分の速度で単結晶を成長させることができ、Nd:YAGに比べて約40倍速い。又ほとんどas grownの状態でレーザーロッドにすることができる。

[参考文献] (1) R. H. Hoskins et al., *Appl. Phys. Lett.* 4(1), 22, (1964)

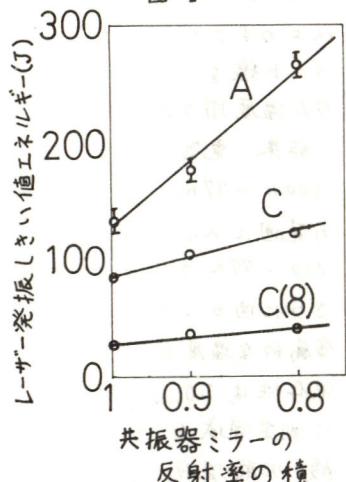
(2), (3) C. Grashovich et al., *J. Appl. Phys.* 44(10), 4599, (1973); 45(10), 4495, (1974)

(4) K. Kitagawa et al., *J. Crystal Growth* 39, 211, (1977)

表 1

試料名	A	B	C	C(8)
Nd濃度 (at. %)	1.42	1.00	0.50	0.50
試料サイズ (直径)×(長さ) (mm)	3×13.5	—	3×27	3×24.7
アニール の条件	空気中 1800 °C	空気中 1800 °C	空気中 1800 °C	P _{O₂} =10 ⁻⁸ 1450 °C
螢光寿命 (μS)	130±10	180±20	240±20	270±10
発振しきい値 (J)	130±10	—	84±5	27

図 1



アルカリ金属を吸収した TiO_2 の電気的性質
北沢宏一 丸山哲 箕木和雄

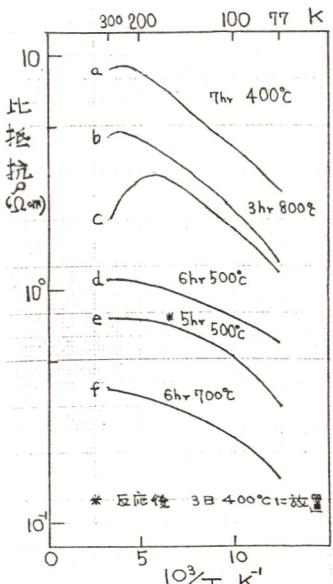
目的

TiO_2 (ルチル) は、その構造あるいは不純物イオンとの相互作用の上で非常に特異な性質をもつている。すなわち、ルチルは、互にその棱を共有する正八面体が C 軸方向に直線状に配列し、その間にはやはり同方向に直線状のチャンネルを作っている。さらにこのチャンネルを通して一部イオンが非常に速やかに拡散することが知られている。そこで我々は、ルチルのこのような異方性に着目し、かつ、下の原子価が容易に変化することを利用して、単結晶のルチルにアルカリ金属蒸気を吸収させることを試みた。そして生成する $M_x TiO_2$ の電気的特性を、置換をうけた不定比組成の TiO_{2-x} と比較検討した。

試料の作製

TiO_2 単結晶及び金属ナトリウムをステンレス管に入れ、さらに全体をバイコール管へ真空封入し、これを反応管として電気炉中で反応させた。反応条件としては、温度範囲は、ほぼ $400^\circ C$ から $700^\circ C$ にし、また真空度は、 10^{-4} Torrとした。このようにして反応させると反応開始後 ほぼ 3 時間程で、 TiO_2 単結晶は、Na に近い部分から黒色化し、したがってこの時点では、かなり不均一がある。この後 Na が離距離をはなしてアニールするとほぼ均一な黒色化したサンプルが得られる。反応時間は ほぼ 6 ヶ月である。以上のようにして反応させた $Na_x TiO_2$ について電導度測定を行った。測定は、In によりリード線をとりつけ直流四端子法により行った。なお常温以下の測定には、液体ヘリウム温度用クライオスタットを使用した。

結果 電気伝導度測定の結果を、図に示す。測定範囲は、 $300 K \sim 77 K$ である。各試料の抵抗率は、ほぼ $10^4 \sim 10 \Omega \cdot cm$ の範囲に入っている。その挙動は、常温附近では半導体、 $250 \sim 77 K$ では、金属的な温度依存性を示している。さらに図 b については、 $77 K$ 以下測定した結果 $40 K$ まで金属的な温度依存性を示した。このような伝導度の温度依存性は、 $TiO_{1.995} \sim TiO_{1.9995}$ 程度に置換されたルチルの挙動に測定領域内では似ている。合成された $Na_x TiO_2$ は、熱濃硫酸-リン酸混液にわずかに溶解するので、これをを利用して炎光分析により x を求めた。本試料 b については $x = 0.001$ の程度であった。更に詳細な定量的比較及びより広い温度範囲での測定を行って TiO_{2-x} と TiO_2 との間にどのような相違が生ずるかを検討する予定である。



$Cd(S_xSe_{1-x})$ 蒸着膜におけるトラップ準位と電極特性

横浜国立大学工学部 中西和美, 長谷川信, 山田大十

目的.

カドミウムカルコゲン化合物の中でも $Cd(S_xSe_{1-x})$ は電導機構は同一で、比較的光導電性もよく Vegard 規則を示す一連の複合化合物である。したがってバンドギャップも組成に応じて連続的变化を示し基本的には目的によつて CdS と $CdSe$ 間で任意のエネルギーギャップの素子作成が可能であり、広い分野での応用が考えられる。しかし光導電性はその組成比の連続的变化に対して期待される値とは異なり、組成因子以外の外部因子の作用することが考えられる。一方カドミウムカルコゲン化合物を用いた光電変換素子は耐候性、経時変化などに対する光導電性の安定化の向上、光電変換効率など光導電性にいま一歩の進展がみられれば公害要因はあるが工業的な光電変換素子として充分な実用化が期待できる。これら光電変換素子の安定性増大ならびに増光感作用に対して、素子作成因子がどのように働き、トラップ準位の発生が分極曲線などのように対応を示すかをしらべた。

方法.

$Cd(S_xSe_{1-x})$ 複合化合物光導電素子の作成には、市販半導体材料の高純度 CdS ならびに $CdSe$ をそれぞれ $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torr. の真空石英管に封入加熱処理により結晶化させた粗原料を組成比 ($x = 0, 0.1 \sim 0.9, 1.0$) に応じ、上記同様の真空石英管内に採取、加熱処理結晶化後粉碎したものを利用した。この複合化合物を蒸発源として $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torr. 中で、研磨ガラス面を基板として真空蒸着により薄膜素子として作成した。蒸発源温度は蒸着速度を一定にするため、蒸発源組成によって $690 \sim 730^{\circ}\text{C}$ の間で設定した。電極端子としては In を $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torr. で真空蒸着した。分極曲線の測定は有効部分以外をエポキシ樹脂で封入し、光遮蔽した暗状態の恒温槽で行なつた。この光励起は外部から 800W のキセノンランプによる。低温領域における分光感度、熱刺激電流ならびに導電率依存性を測定した。

結果.

$Cd(S_xSe_{1-x})$ は組成、膜厚によって結晶発達ならびに欠陥状態が異なる。同時に CdS 、 $CdSe$ 因子の強い領域に区分できること。この一例を図 1a,b に示す。各温度における暗導電率と組成成分を表わしたものである。これか吸着、光脱離の差異となり光導電性の大小の一因ともなっている。またバンド間に発生したトラップ準位密度の大小は暗状態での分極曲線で特異な屈曲線と対応するといふのが認められる。この場合屈曲線は、長波長域の光感度の大きい素子ほど外部からの光励起による著しくなる。

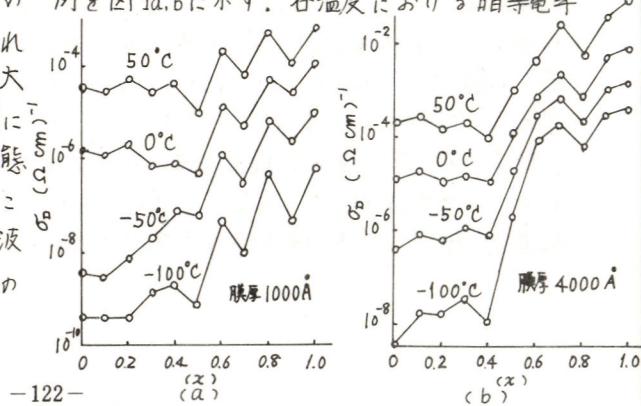


図 1. 暗導電率と $Cd(S_xSe_{1-x})$ 組成との関係

化成性イオンプレーティングにおけるイオン化効率と生成膜特性

横浜国立大学工学部 中西和美, 田中孝, 松信カツ, 山田大十

目的.

真空蒸着法は、どのような下地基板上でも任意の膜厚で微細部分の面から広領域の面に至るまで各種の膜を作成することが可能で、工業的にも有効な膜面作成手段である。しかしながら下地基板との密着性、反応性では必ずしも満足されない点がある。この欠点を埋める手法として、放電雰囲気下における蒸着すなわちイオンプレーティングが登場した。この方法ではイオンスパッタリングと蒸着とか併行するため密着性の高い膜が得られ、かつイオン化なし励起状態にあかれることで雰囲気ガスなどとの反応性の進んだ膜の生成が期待される。しかしながらイオン化と反応膜生成の詳細は明らかでない。本研究はイオンプレーティングにおける基礎的検討を目的として、低圧酸素なし低圧空気雰囲気における蒸発金属のイオン化と生成膜の特性を Al ならびに Zn を用いて調べた。

方法.

イオンプレーティング方式は、夾雑因子を少くするためもともと単純な直流二極の方法を用いた。この電極材にはアルミニウム板を使用している。低圧雰囲気中の蒸着膜作成のための直流二極とは別に、蒸発粒子の影響を受けないように蒸着条件とは 40° ずらせて同一面積で同一電極間距離の直流二極を設置した。これら二組の電極にはそれぞれ別個の直流電源を接続して放電蒸着時の雰囲気状態と蒸発粒子が加わった雰囲気のイオン化状態とを測定できるようにした。蒸発金属には Al や Zn を用いた。さらに Zn には微量 Li を混入した蒸発源も用いてそれぞれ Al_2O_3 , ZnO の生成状態と導電率の温度依存性、分光透過率を測定して検討した。

結果.

直流二極での一般的な放電状態は図1に示すとおりで、これがライオノン電流を示す。放電電流は電離真空計と同様で雰囲気圧に依存するが、蒸発粒子のイオン化効率は平均蒸発速度 v に大きく左右される。定数 A, B ($A > 0$)により $\log \alpha = -A \log v + B$ で表わされる。各放電電流におけるイオン化効率と蒸発速度の一例を図2に示す。

イオンプレーティングで用い得る印加電圧では、二極方式においてはイオン化効率に対する著しい差異は認められない。実用化に耐える酸化膜生成に及ぼすイオン化効率は、蒸発速度で制御すると、化成性と密着性との間に相反する結果が得られる。Zn中の Li 添加は酸化膜生成に効果があり、蒸発粒子のクラスター化と基板上での反応の進行が考えられる。

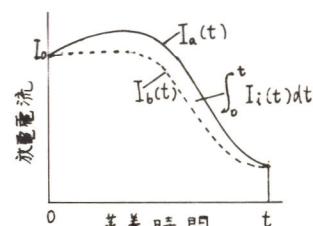


図1 放電電流経時変化

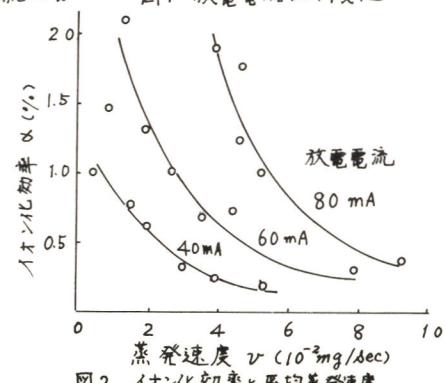


図2. イオン化効率と平均蒸発速度

フタロシアニン蒸着膜を用いたガス検出素子について

(愛媛大工) 定岡芳彦

(九大工) 山添昇, 清山哲郎

一目的 近年、各種有害ガスによる災害、事故の発生が問題となつており、それに伴つて有害ガスに対し選択性を有するガス検出素子の開発が要望されている。

今回、有害ガスに対し選択性に感知し得るガス検出素子を開発することを目的とし、低分子有機半導体の中で熱安定性等に優れていた各種フタロシアニンを用いたガス検出素子を NO_2 , SO_2 , CO , かすみ空気中に含まれている O_2 , N_2 に対する電気伝導度の変化について検討したので報告する。

一実験 (2-1) ガス検出素子。 素子の構造は表面型である。あらかじめ洗浄・乾燥した石英基板上に適当なスルエートを通してパイレックスガラス製のつぼに入れたフタロシアニンエタニゲステン線ヒーターを加熱することにより蒸着した後、フタロシアニンとオーミックを接触が得られる金エヌスク(直径 $10\ \mu\text{m}$ のタニゲステン線)を通して蒸着することにより電極を作製した。以上の操作は $10^{-3}\ \text{Pa}$ の圧力下で行われた。

(2-2) 測定方法。被検ガスをかきこむ $4\ \text{Pa}$ の圧力下、一定温度に保持した測定槽内に導入排気し、これに伴う素子に流れり電流の変化を図-1に示す測定回路における抵抗(R_s)にかかる電圧の変化として測定した。ここで使用した電圧計の入力インピーダンスは $10^4\ \text{M}\Omega$ 以上であり R_s に比較して充分大きな値である。

一結果 用いたフタロシアニンは無金属、鉛を含むニッケルフタロシアニンである。 N_2 を含むガスに対する感度はほとんどなく、 O_2 に対しては B- 型よりも M- 型の方が応答感度が高い。このことは O_2 以外のガスを選択性に検出するには B- 型の膜の方が良いことを示唆する。ガス圧と電気伝導度との間には、 $\propto P^l$ の関係がみられた。表-Iにはいくつかの場合に得られた l の値を記してある。この結果、 NO_2 においては、高温では NO_2 ガスの濃度に対し電導度は直線的に増加し、その大きさは他のガスに対するよりも約 200 倍程度大きく、したがって NO_2 に対し選択性を有することが判った。

フタロシアニンは P- 型半導体であり、各種ガスに対する電導度の応答性、選択性は、ガスの電子親和力の違いで説明され、またフタロシアニンの応答性への中心金属の効果はイオニ化工エネルギーの差異として理解される。

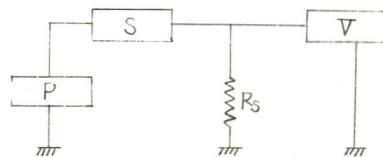


図-1 測定回路

P; 直流電源, S; ガス検出素子, V; 電圧計
 R_s ; 抵抗

表-I 各種条件下で得られた l の値(温度493 K)

物質	被検ガス			
	air	O_2	SO_2	NO_2
H_2Pc	0.15	0.15	0.2	0.4
CuPc	0.15	0.15	0.2	0.4
NiPc	0.15	0.15	—	1.0 0.5(391K)

層状半導体 Bi_2Te_3 と GaSe における陽極皮膜の二次元的核成長(I)

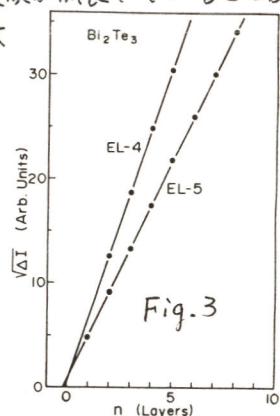
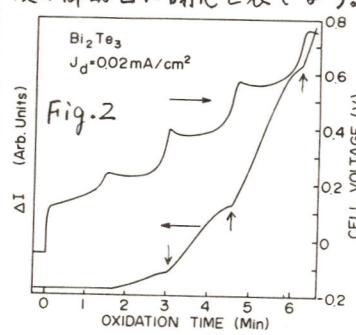
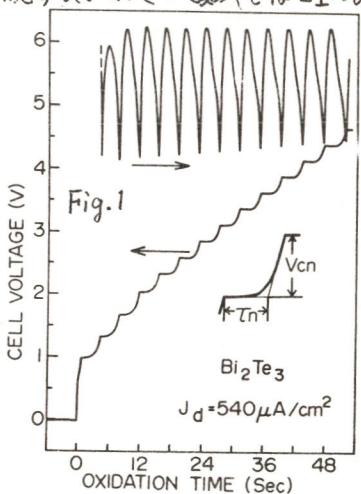
大阪大学工学部電子工学科 森谷明弘, 久保 等, 中井順吉

はじめに 層状半導体の結晶構造の特徴はマイカと同じように、その層内は共有結合、層間は弱い van der Waals 結合となつてゐることである。したがつて層間には広い電位障壁が存在し層間で簡単に劈開できる。このような層状半導体を電極として用いれば陽極皮膜の二次元的核発生・成長の研究に適した状態をもたらすことができる。すなはち、容易に劈開するため二次元的核成長が観測できるような清浄表面が得られるとともに一層 10 \AA 前後の厚さで周期的に同等な表面(界面)が現われるため皮膜成長過程に関する過渡現象や成長皮膜の膜厚等の情報が得られ、陽極酸化過程の研究に新たな寄与ができると考えられる。ここでは層状半導体である Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , GaTe , GaSe の陽極皮膜の二次元的成長およびその過渡現象を定電流条件下におけるセル電圧-時間(V_c-t)特性およびその二階微分($d^2V_c/dt^2-\tau$)特性ならびに *in situ ellipsometry* によって調べた結果を Bi_2Te_3 と GaSe を中心に報告する。

実験 セルシステムは電解液(ホウ砂+エチレングリコール, pH 7, 以下 GSE と略, および水+エチレングリコール, pH 6~10, 以下 GWE と略)、白金カソード、ガラスビーカー、テフロンコートのマグネットック攪拌器からなつてあり、参照電極はとくに用いていない。セル電圧 V_c は高入力インピーダンスのバッファーアンプを通して X-オレコーダーに記録される。同時に R-C 二階微分回路を通して d^2V_c/dt^2 を同時に記録される。*in situ ellipsometry* の測定は $\alpha=0^\circ$ で偏光子、換光子を操作して消光状態にし、皮膜の成長にともなう消光状態からのずれを表わす光電子増倍管の出力 ΔI を求めることにより行なつた。

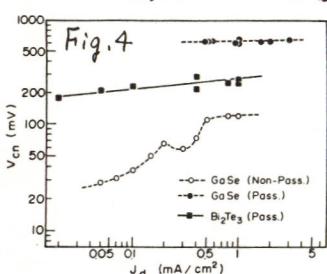
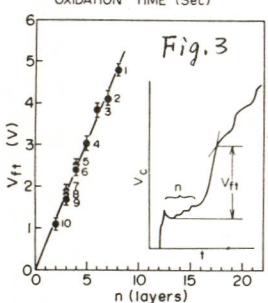
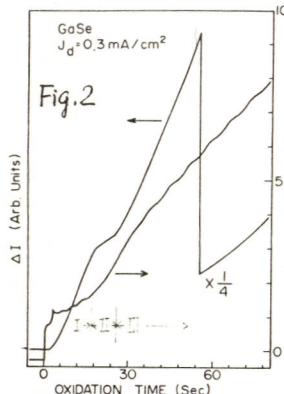
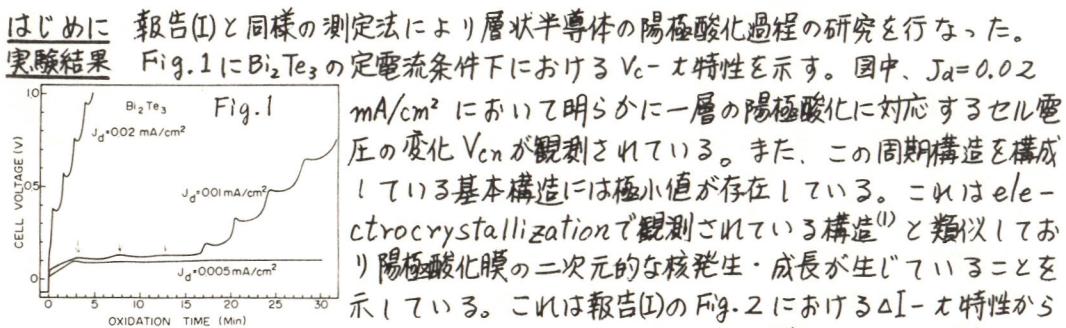
実験結果 Fig. 1 に比較的電流密度 J_d の大きな場合における Bi_2Te_3 の $V_c-\tau$, $d^2V_c/dt^2-\tau$ 特性を示す。図にみられる V_c の周期構造は一層が 10.1 \AA からなる層状半導体の周期構造を反映しているといえる。Fig. 2 に $V_c-\tau$, $\Delta I-\tau$ を示す。 ΔI は成長膜の膜厚 n が小さい領域では $\Delta I \propto d^2$ と表わされる。Fig. 3 は Fig. 2 の矢印で示した点をプロットしたもので $(\Delta I)^{1/2}$ と層数 n の関係を示している。これから一層一層に同じ組成の皮膜が成長していることがわかる。

阪大工・米山宏 助教
授の御助言に謝意を表します。

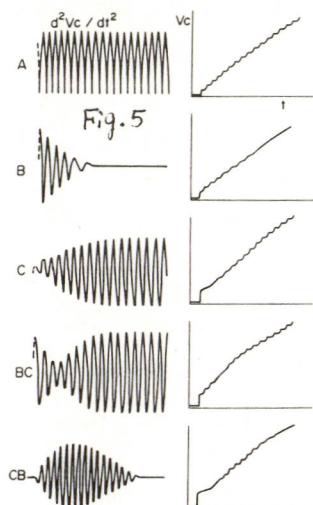


層状半導体 Bi_2Te_3 と GaSe における陽極皮膜の二次元的核成長 (II)

大阪大学工学部電子工学科 森谷明弘 久保 等 中井順吉



Bi_2Te_3 の V_{c} - t 特性で V_{c} が減少している領域では ΔI の増加が大きく、 V_{c} が急激に増加している領域では ΔI の増加が小さいことから、前者は二次元的な核発生が起り、それがセンターとなって表面を覆って行く過程を、後者は各センターが互にぶつかりあっていく過程を示しているといえる。 GaSe の V_{c} - t 、 ΔI - t 特性を Fig. 2 に示す。図中、領域 I では nonpassive film の二次元的成長、領域 II では nonpassive-passive 変換、領域 III では passive film の成長が起っていると考えられる。Fig. 3 は、Fig. 2 の領域 I における周期構造の数 n と変換領域直後の電圧 V_{ft} の関係を示す。これは傾斜 $0.6 \text{ V}/n$ の直線的関係となっている。この値は領域 III の一層あたりの電圧 V_{cn} と等しい。すなはち領域 I の生成膜がすべて II において III の皮膜に変換していることを示唆している。Fig. 4 は V_{cn} と J_d の関係を示す。 GaSe の領域 I における V_{cn} はある電流密度で極小値をとる。なお $d^2 V_c / dt^2$ - t 特性は Fig. 5 に示すように試料と電解液によって、5種類の型に分かれ、A: Bi_2Te_3 , GSE, B: Bi_2Te_3 , GSE と GWE, C: Gase 和 GaTe および Bi_2Se_3 , GSE, BC: Bi_2Te_3 , GSE, CB: Gase 和 GaTe, GSE となる。A および C 型の場合層状半導体の層数をカウントできることになる。(1) R.D.Armstrong, J.Electrochem.Soc. 116(1969)328.



陽極酸化によるシリコンの多孔質層の生成機構

北海道大学工学部

松岡 隆志 前田 正雄

Si 単結晶を井酸中で陽極酸化すると $1/10 \text{ mm}$ 以上厚い被膜が生成することが Turner⁽¹⁾ によって発見され、彼はこれを Thick Anode Film と呼んだ。これはしかし、單なる化合物被膜ではなく、被膜の下側は厚い多孔質層よりなることが明らかとなった。本報告はこの多孔質層の生成機構を明かにし、かつ生成条件を明確にするために行った研究の報告である。

実験方法と結果 先づアノード処理中に電極面における反応を明かにするために定電位分極曲線を求めた。これには二つの負性抵抗領域が認められ、最初のものは Turner の厚膜成長に対応し、オニのものはいわゆる電解研磨領域に相当し、表面にはさわめて薄い ($\sim 100 \text{ \AA}$) 被膜が存在する。アノード処理後の電極は斜め研磨によつて表面層の顕微鏡的構造を調べた。いわゆる表面被膜の下側に接して直径 100 \AA 程度の一様に分布した微小孔が存在することが認められた。 $p\text{-Si}$ では孔の密度は比抵抗によらずほぼ一定であるが、 $n\text{-Si}$ では比較的大きな孔が不規則に存在し、分布密度はド型に沿って著しく小さい。さらに特徴的なことは、 Si がかなり速く溶解び落出しているにも拘らず、最初の表面の位置は殆ど後退していない。表面の化学組成を明かにするために斜め研磨した断面について EPMA による Si と酸素の分析を行い、井酸の濃度が減少するに従つてアノード被膜と多孔質層にはさまれて Si の酸化物の層が存在することが明らかとなった。

考察 以上の結果を総合して多孔質層の生成に対する構造を提案した。すなわちオーナーの負性抵抗領域においては、 Si が被膜を通して溶出すると同時に vacancy が Si 中に注入される。高純度の完全度の高い Si 中に花では注入空孔の sink が存在しないので、表面近傍に空孔の過飽和層が生じ、これが合一して顕微鏡的孔となる。これは陽極処理直後における ESR スペクトルの観察結果から推論される。すなわち一定時間経過後には空孔の合一による複雑な分子軌道が生じて、g 値が ~ 2 から大中にばれる。この際の自由エネルギーの減少は、孔の表面張力によつて周辺に生ずる歪エネルギーの増加によつて補われて、両者が差くなく平衡に達する。 $p\text{-Si}$ 中では空孔は電気的中性で孔の会合過程に Coulomb 力は関与しないが、 $n\text{-Si}$ 中では負の 2 倍に帶電しており、正に帶電した donor との間の Coulomb interaction が大きな役割を演じていると考へられる。また donor と acceptor の共有結合半径の差異も影響するが、P-dope Si では無視できるようである。井酸の濃度が小さくなると、水の分解によつて生じた酸素は Si と直接結合して酸化物を生ずると考へられる。この酸化物層はさわめて etch 容易く、实用上は好ましくない。この多孔質層は電流を変化させることによつて厚さを制御することができ、また電極に沿う酸化速度が速いので、IC の電子分離に有望な用途が期待される。

(1) D.R.Turner : The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, p. 285

二酸化炭素へ電解還元による有機物の製造

京都大学工学部工業化学科

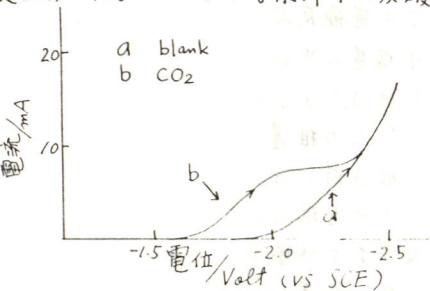
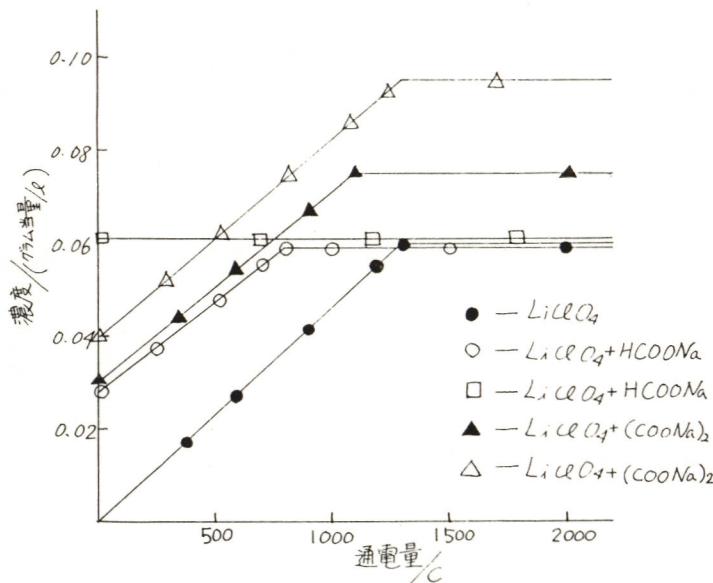
吉田四郎 嘉数隆敬 小久見善八 竹原善一郎

炭酸ガスの有効利用のために、炭酸ガスを電気化学的に還元して、有機酸を効率よく得ることを目的として、過塩素酸リチウムを支持電解質とする水溶液中で電解を行なった。電極には高水素過電圧を有する金属として、鉛、水銀を用いた。このような条件下で炭酸ガスは、右図のように飽和カルメル電極に対して約-2.0 Vで還元を受けた。

そこで、電解槽として、両極室をカチオニ支換膜で区切ったH型セルを、対極には白金板を用い、炭酸ガスはバブラーによつて常時供給し、電位を-2.0 V (vs SCE)に設定して定電位電解を行なつた。生成した全カルボン酸量は、過剰の過マンガン酸カリウムによって全有機物を酸化し、過剰分の過マンガニン酸塩をヨードメトリーで逆滴定して求めた。結果は左下図に示した。図より明らかなように、生成量に飽和値が見られた。この飽和値は、電解前にあらかじめギ酸塩を加えても変化せず、酢酸を加えると、加えた量だけ飽和値が増大することになり、これが現象がギ酸の濃度にのみ関係があると思われる。

従来、アルカリ金属塩を支持塩として用いた場合には、ギ酸が定量的に生成されるとされていていたが、今回、高速液体クロマトグラフィーによる分析の結果、ギ酸のみならず酢酸も生成していることが確かめられた。しかし、ガスクロマトグラフィーの結果、全生成力

ルボン酸はうち、ほとんど
がギ酸であること明らか
た。



NADHモデル化合物の電極反応における溶媒および塩基の効果

広島大学工学部 木谷 誠・三宅 仁・佐々木和夫

1. NADHの生体内での作用機構を研究するための一手段として、そのモデル化合物を用いた研究も盛んである。モデル化合物を用いる研究においては、モデル化合物とNADHとの反応の共通点、相違点を明らかにする事が重要であると考えられる。非水溶媒中の電極反応については次の様に報告されている。モデル化合物はアセトニトリル(AN)中塩基の共存下で2電子酸化を受けるが、塩基がない場合には1電子酸化を受ける。¹⁾ NADHはジメチルスルホキシド(DMSO)中で塩基の有無にかかわらず2電子酸化を受ける。²⁾ この相違は試料または溶媒の違いにより反応機構が変化したためか、あるいはNADHの分子内に存在するアデニンが塩基として作用したためかのいずれかであると考えられる。この点を明らかにするために、モデル化合物の非水溶媒(主としてDMSO)中の電極反応および塩基の効果を検討した。

2. モデル化合物としては1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)を用いた。測定方法はサイクリックボルタントリー、クロイアンペロメトリー等の方法を主として用いた。動作電極にはグラッシャーカーボンあるいは白金を、参照電極にはアセトニトリルカロナール電極(ACE)を用いた。

3. AN中でアデニンがBNAHの電極反応にどの様な効果をおよぼすかを、ボルタントリーで検討した。ピリジン等の塩基を添加した時と同様、アデニン誘導体の添加により、BNAHの酸化波は1電子波から2電子波へ移行した。溶解度の点からAN中のNADHの電極反応を検討する事はできないが、この結果から考えてNADHはAN中でも2電子酸化を受けてNAD⁺を生成すると予想される。

DMSO中のBNAHのボルタモグラムは0.48Vに酸化ピークを示した。AN中とは異なり、アデニンや2,6-ジメチルピリジン等の塩基を添加しても、酸化ピーク電位がわずかに移行する以外には酸化ピークには変化は見られなかつた。基準物質との比較で求めた反応電子数は塩基の有無にかかわらず1であり、NADHについて報告されている2電子酸化とは異なる結果が得られた。これは、NAD⁺およびそのモデル化合物の水溶液中およびDMSO中の陰極還元においてはいずれもが1電子還元を受けるという事実と比較すると、極めて特徴的である。

さらにANおよびDMSO以外の非水溶媒中においても、BNAHの陽極酸化の反応電子数および塩基添加の効果を検討した。溶媒としてはニトロメタン、プロピレンカーボネート、ベンゾニトリルおよびN,N-ジメチルカルバムアミドの4種を用いた。反応電子数はいずれの溶媒中でも1に近い値が得られたが、塩基の添加により2電子波への移行が観測された溶媒はベンゾニトリルのみであつた。AN等塩基添加効果が観測された溶媒とその他の溶媒とでは、BNAHの電極反応機構は異なると考えられる。

1) W.J.Blaedel, R.G.Haas, Anal.Chem., 42, 918(1970) 2) R.D.Brown, K.S.V.Santhanam, P.J.Elving, J.Am.Chem.Soc., 97, 2591(1975)

低原子価錯体の半波電位の溶媒依存性

東京工業大学工学部 東海林裕一 佐治哲夫 青柳茂

目的 芳香族炭化水素のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力の値は、ある程度報告されているが、金属錯体のそれは測定上の困難さにより、ほとんど求められていない。本研究では、*tris(4,4'-diphenyl-1,10-phenanthroline)Fe(II)*錯体の溶媒和エネルギー、および電子間反発エネルギーにはほぼ相当する、イオン化ポテンシャルと電子親和力の差を、電気化学的方法により求めようと試みた。またその障害となる、非水溶媒中ににおける錯体イオンと支持塩イオンとの間のイオン対形成についても検討した。

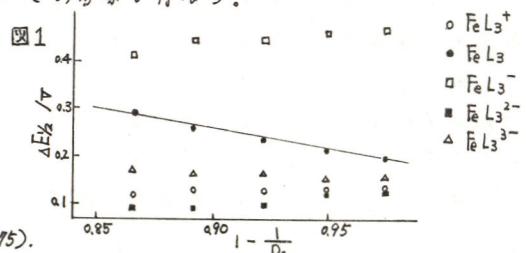
方法 溶媒はDMFとTHF、支持塩はTBAPとTEAPを使用した。測定用セルは密閉H型セルで、半波電位は直流ポーラログラフィーにより求めた。

結果 今回用いた鉄錯体のn値を中心とする酸化還元系の半波電位差($\Delta E_{1/2}$)と、イオン化ポテンシャル(I)、電子親和力(A)との間に次の関係式¹⁾ $\Delta E_{1/2} = I - A - 2S$ (1) が成立する。ここでSは、Born式により表される溶媒和エネルギー α_n と $-\alpha_n = \frac{n^2 e^2}{2F} (1 - \frac{1}{D_s}) = n^2 S$ の関係にある。(ト:錯体のイオン半径 D_s :溶媒の誘電率) 図1は $\Delta E_{1/2}$ vs $1 - \frac{1}{D_s}$ をプロットしたものである。この結果、0値を中心とする酸化還元系のみBorn式を満足し、他の系では満足しない事が分った。Born式を満たさない理由は、解離した支持塩イオンと錯体イオンとの間にイオン対が形成され、半波電位がシフトするためと考えられる。イオン対形成時の半波電位は、 $E_h = (E_{1/2})_f + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_n}{K_{nH}} + (P_n - P_{n+1}) \ln [M]$ (2) と与えられるので、支持塩の種類と溶媒を変えて E_h を測定してみた。($(E_{1/2})_f$: イオン対がない場合の半波電位 K_n : イオン対会合定数 P_n : 1個の鉄錯体イオンとイオン対を形成する支持塩イオン個数 [M]: 支持塩の濃度 mol·dm⁻³) その結果、鉄錯体が正電荷を持つ時には E_h が負の方向にシフトし、負電荷を持つ時には正の方向にシフトする事が分った。 P_n 値は式(2)の勾配より求めたが、 $(E_{1/2})_f$ を今回の実験では求め得なかつたので、 K_n は決定できなかった。一方この錯体の溶媒和エネルギーは、図1中の直線の傾きより求めた $n = 14\text{\AA}$ をBorn式に代入し、nと D_s を決めれば求めうる量である。式(1)におけるI-A値は、(i)0値を中心とする酸化還元系では、 $1 - \frac{1}{D_s} = 0$ となる時の $\Delta E_{1/2}$ がI-Aに等しいとして求めた。(ii)それ以外の系では、0.2M TBAPのDMF中ではイオン対形成がないと仮定し、この時の $\Delta E_{1/2}$ を通り(i)と同勾配の直線を引き求めた。得られたI-A値を表1に示す。この値は、今回用いた錯体の分子軌道への電子のスリフを反映していると思われるが、この点についての考察も行なう。

表1. I-A values of the FeL_3^n
(L=4,4'-diphenyl-1,10-phenanthroline)

n	+1	0	-1	-2	-3
I-A(eV)	1.13	1.19	1.47	1.13	1.16

1) T. Saji and S. Aoyagi, J. Electroanal. Chem., 33, 405 (1995).



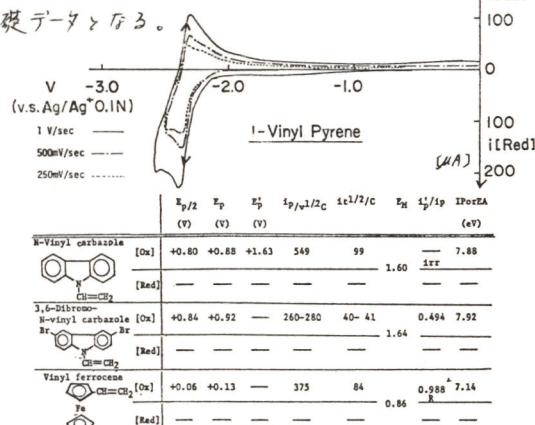
芳香族ビニルモノマーのサイクリックボルタントメトリー
大阪大学工学部・城田靖彦・久下修平・三川礼

1. 目的：これまでに種々の芳香族炭化水素の酸化、還元反応の半波電位の値が求められ、それらの値とイオン化ポテンシャル(I_p)、電子親和力(E_A)の値との関連づけが行なわれてはいるが、相当する芳香族ビニルモノマーに関しては系統的な研究は行なわれていない。われわれは、今までに一連の芳香族ビニルモノマーを対象化合物として、TCNEとの環化付加反応、光電荷移動反応ならびに重合、ラジカル共重合などの研究を進めてきた。本研究は芳香族ビニルモノマーの化学反応に関する研究の一環として、①これまで知られてはいる一連の芳香族ビニルモノマーの $E_{1/2}$ を求め、それらの値から I_p , E_A の値を算出すること、②電極反応における後続反応過程を明らかにすること、③目的として行なったもので、ここでは①について報告する。

2. 方法：精製、乾燥した CH_3CN を溶媒として用い、Working Electrode, Counter Electrodeとして Pt, Reference Electrodeとして Ag/Ag^+ 、支持電解質として $(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4$ を用いてサイクリックボルタントメトリーを行なった。

3. 結果：(1)一般に芳香族ビニルモノマーの $E_{1/2}$ の値は、対応する芳香族炭化水素の場合に比べて、その絶対値が小さく、ビニルモノマーの方がその母体より酸化され易い。 (2)一連の芳香族ビニルモノマーのアノード酸化はビニルフェロセン(VFe)、ビニルピレン(VPy)を除きすべて irreversible でカチオンラジカルは不安定である。 VFe のアノード酸化のサイクリックボルタモグラムは、 $\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})$ の酸化還元に対応し、可逆過程である。 VPy は可逆性に近く、電荷の非局在化のためにカチオンラジカルは他のビニルモノマーのそれに比べて安定である。(3)カソード還元は、アノード酸化とは対照的に、多くの芳香族ビニルモノマーについて可逆過程か、もしくは可逆過程に近く。アニオラジカルは、カチオンラジカルに比べてより安定であることがわかる。(4)得られた Electroanalytical data ならびに算出した I_p , E_A の値を表に示す。これらは構造と反応性との関連を明らかにする際の重要な基礎データとなる。

	$E_{1/2}$	E_p	E_A	$t_{1/2}$	I_p	E_A	$E_{1/2}^{1/2}$	$I_p^{1/2}$	$E_A^{1/2}$
	(V)	(V)	(V)	(sec)	(eV)	(eV)	(V)	(eV)	(eV)
Styrene <chem>CC=CH2</chem>	[Ox] +0.52	+1.61	—	323 32	—	2.32	irr.	8.60	
[Red]	—	—	—	—	—	—	—	0.08	
1-Vinyl naphthalene <chem>CH=CH2</chem>	[Ox] +1.09 +1.18 +1.46 350-400	—	—	110-114	—	—	—	8.08	
[Red]	-2.71 -2.89	—	—	350-370 90-94	—	-0.81 1.90	irr.	0.796 0.60	
2-Vinyl naphthalene <chem>CH=CH2</chem>	[Ox] +1.16 +1.50 —	—	—	430-440 110-114	—	-0.80 1.96	irr.	8.24	
[Red]	-2.76 -2.88 -3.2 175-185	—	—	40-45	—	0.671 0.44	—		
9-Vinyl naphthalene <chem>CH=CH2</chem>	[Ox] 0.71 0.79 1.20 550-560	—	—	140-145	—	—	irr.	7.78	
[Red]	—	—	—	—	—	—	—	0.90	
1-Vinyl pyrene <chem>CH=CH2</chem>	[Ox] +0.73 +0.80 +1.45 190-200	—	—	83-86	—	0.904 7.79	irr.		
[Red]	-2.30 -2.39 -2.74 205-206	—	—	82-83	—	-0.79 1.51	irr.	0.986 0.89	



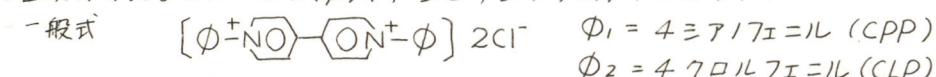
ジピリジル誘導体の電極反応

帝人(株)中研

岡庭宏 谷田部俊明[。]

御子柴均 倭島重信

目的) ジピリジル誘導体は、エレクトロクロミズム表示素子等への応用で最近注目されている化合物であり、水溶液中で着色した安定なラジカルカチオンを生成する事で知られている。最も簡単なジピリジル誘導体であるメチルビオロゲン等の電極反応に関しては種々の報告がなされている。我々は本報告において、ジピリジル誘導体の中からそのフェニル置換体であるNN'-ビス(Φ)44'ジピリジリウムダイクロライド

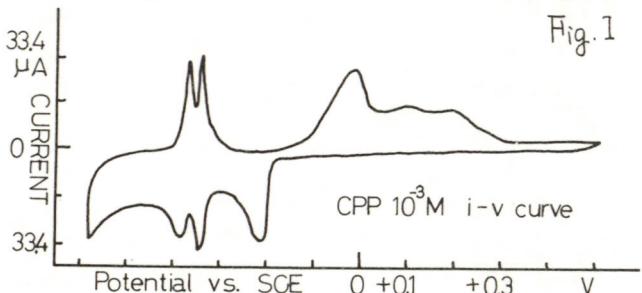


$\Phi_3 = 4\text{-トルフェニル (TLP)} \quad \Phi_4 = 4\text{-アセトフェニル (ACP)} \quad \Phi_5 = 2,4\text{-ジニトロフェニル (DNP)}$ を選び、サイクリックボルタメトリーにより水溶液中での電極反応を調べた結果について報告する。

実験) 使用したジピリジル誘導体は4,4'ジピリジルから合成し充分精製したものを使用した。支持塩は主にKCl, NH4Clを使用した。電極は対極に白金スパイクル、作用極に白金球状電極を使用し、参照電極にはSCGあるいはAg/AgCl電極を使用した。ジピリジル誘導体は 10^{-4} ~ 10^{-2} Mの各濃度でそれぞれサイクリックボルタメトリーにより電流-電位曲線を測定した。

結果) (1) 全化合物ともカソード掃引において還元オーワー波は一電子還元反応によりジカチオンからラジカルカチオンを生成する反応に相当する。DNP以外の化合物のこれらラジカルカチオンは水に難溶性の緑色の析出物である。(2) CPPの場合Fig.1に示す様に還元オーワー波は2つに分れたピークを有しているが、これはラジカルカチオンが更にジラジカルに還元される反応に相当する。ジラジカルは紫色の析出物である。また還元オーワー波に対応する酸化波も観測された。(3) DNPの還元オーワー波はジピリジル骨格の還元反応とフェニル基の有するナケのニトロ基の還元反応が重複した反応を示す。このため全体の反応は不可逆となる。(4) CLP, TLP, ACPに関して還元オーワー波は観測されなかった。(5) CPP, CLP, TLP, ACPとともに掃引を反転することにより還元オーワー波に相当する酸化波が観測された。

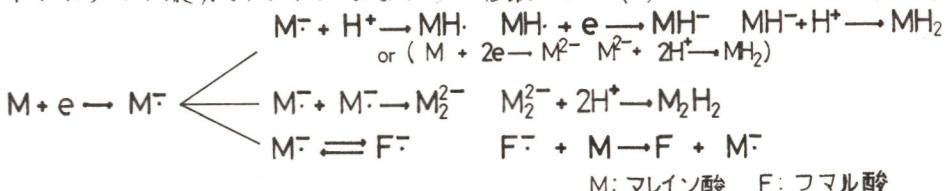
電極の幾何学的因子の影響はあるもののほぼ可逆的に酸化され、緑色の析出物であるラジカルカチオンは水に可溶性のジカチオンとなる。



銅電極およびその修飾電極によるアセトニトリル中のマレイン酸の電解還元

岡山大学工学部 田里伊佐雄, 小田光之, 平井竹次.

目的. アセトニトリル中, 過塩素酸ナトリウム[水塩を支持塩]に用いて銅電極でマレイン酸を還元すると, コハク酸, 1,2,3,4-ブタジテトラカルボン酸(以下 BTCと略す), およびフマル酸が得られる。これらの物質は, 下に示すように, よすマレイン酸が電極より1電子移行を受けてマレイン酸アニオンラジカルとなり, その後それぞれの経路を経て生成するものと想定した。この想定のもとに, フロトンが豊富な環境ではコハク酸が生じやすく, フロトンの少ない環境では, BTCおよびフマル酸が生じやすいのではないかと考えた。



本実験は、BTCを電気化学的に効率良く生成させることを目的として、銅電極による電解において、設定電位およびマレイン酸初期濃度のBTC生成率への影響を検討し、さらに塩基性物質であるアミンを電極表面に存在させることによって電極近傍にフロトンのより少ない環境を作り出し、フロトン付加反応を抑制し、相対的にラジカルカップリング反応を促進させようとしたものである。

方法. マクロ電解による生成物の分離、定量をおこなった。電解は、アニオン交換膜で陰、陽極室が分離されたH型カラス電解槽を用いて銅およびその修飾電極を陰極(2×2cm)として定電位でおこなった。基準電極には銀-塩化銀電極を用いた。電解後の液は、メチルエチル化処理をほどこした後、ガスクロマトグラフで分析した。修飾電極は、アミンを添加した硫酸銅水溶液中で銅メッキをほどこすという方法で作った。

結果. 銅電極による場合、BTCの生成率はマレイン酸初期濃度が尚ければ高いほど大きく、そして、設定電位が-0.9Vよりも貴な電位である場合に最高となつた。より卑な電位においては、BTCおよびフマル酸の生成率が低く、コハク酸が多く生じた。このことは卑な電位では2電子移行によるマレイン酸2価アニオンが生成し始めることを示しているものと思われる。メチルアミン修飾電極を用いた場合の結果の一例を表に示す。メチルアミンによる効果は、コハク酸の生成に比べて相対的にBTCの生成率を増すというものである。

表 マクロ電解生成物

電 極	設定電位 V	通電量 q	生成物 mol/Fr			()内は重量比
			コハク酸	BTC	フマル酸	
銅電極	-0.9	170	0.36 (1)	0.08 (0.46)		(0.23)
メチルアミン添加銅電極	-0.9	110	0.35 (1)	0.11 (0.60)		(0.40)

ポーラログラフ法によるマレイン酸の電解還元機構の解析

東京工業大学 総合理工学研究科 電子化学専攻

水谷文雄, 關根太郎

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適用し、不飽和二塩基カルボン酸の代表例であるマレイン酸からコハク酸生成の電解還元機構を明らかにすることとした。

実験) 0~10の広いpH領域でマレイン酸のポーラログラムを測定し、限界電流値、電流-電位曲線に対するpH、溶液のイオン強度依存性について検討を加えた。

結果)

[1] pH = 0~10でオ1~オ3波が観測された。限界電流値のイオン強度依存性などの検討結果から、オ1~オ3波に対応する電極反応活性種は、それぞれ、マレイン酸のプロトン付加体、遊離マレイン酸、およびマレイン酸-1価アニオンであることがわかった。

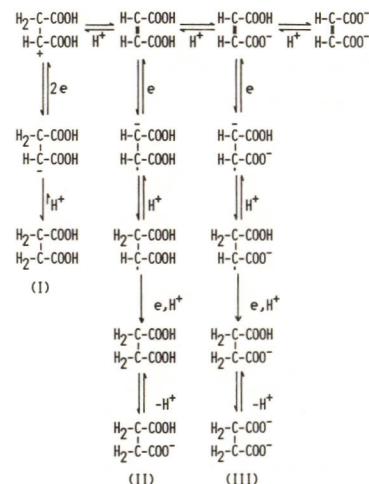
[2] pH = 0~1で観測されるオ1波に対応する電解還元機構は、波形解析値-29.5mV、半波電位のpH依存性-59mV/pHの値から、フタル酸の場合^{1,2)}と同様、可逆電子授受過程を含むCEC機構であることがわかった。

[3] pH = 5~7の弱酸性中でオ2波が観測された。マレイン酸-1価アニオンから遊離酸生成の先行化学反応速度定数として、 $5.3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ の値を得た。半波電位のpH依存性の実測値は、CEC機構の理論式からの計算値よりはるかに大きく、従ってCEC機構では説明できないことがわかった。そこで、拡散層モデルを適用し、CEEC機構の理論的解析を行ない、この機構に基づく理論式と実測値とが良く一致することから、オ2波領域での電解還元機構は、ラジカル中間体を経由するCEEC機構であることがわかった。

[4] pH = 8~10の弱塩基性中でオ3波が観測された。この解析結果から、マレイン酸ニ価アニオンからの-1価アニオン生成の先行化学反応速度定数として、 $6.1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ の値を得た。半波電位のpH依存性の解析結果から、オ3波領域における電解還元機構は、ラジカルアニオンを中間体として経由するCE-EC機構であることがわかった。

[5] 強酸性中(オ1波)、弱酸性中(オ2波)、

および弱塩基性中(オ3波)でのマレイン酸からコハク酸生成の電解還元機構を石図に示す。



(I) 強酸性領域
(II) 弱酸性領域
(III) 弱塩基性領域

1) 水谷、佐藤、關根；電気化学協会第44回大会講演(1977).

2) F. Mizutani, N. Sato, T. Sekine; Denkikagaku, in press.

ポーラログラフ法によるフマル酸の電解還元機構の解析

東京工業大学 総合理工学研究科 電子化学専攻

水谷文雄, 関根太郎

目的) マレイン酸の幾何異性体として良く知られているフマル酸からコハク酸生成の電解還元機構を、ポーラログラフ法を用いて明らかにすると共に、フマル酸およびマレイン酸のポーラログラムの半波電位差を、両者のギブス自由エネルギー差に基づいて合理的に説明することを目的とした。

実験) pH = 0~10 でフマル酸のポーラログラムを測定し、限界電流値、電流-電位曲線のpH、溶液のイオン強度依存性について解析した。

結果)

[1] pH = 0~10 でオ1~オ4波が観測された。それぞれの還元波の半波電位と pHとの関係を右図に示す。オ1~オ4波に対応する電極反応活性種は、それぞれ、フマル酸のプロトン付加体、遊離フマル酸、フマル酸-一価アニオン、およびフマル酸ニ価アニオンであった。

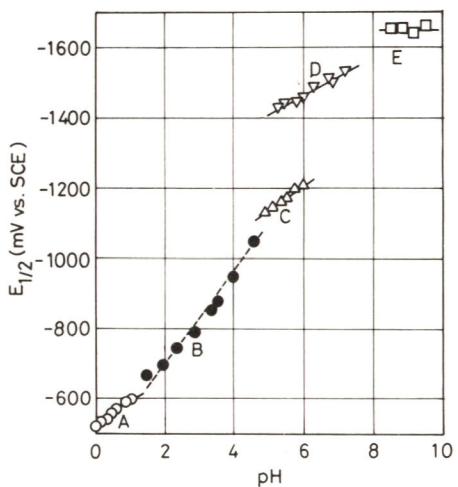
[2] オ1~オ3波領域での電解還元機構は、それぞれマレイン酸のオ1~オ3波に対応する電解還元機構と全く同一であった。(C124 参照)。フマル酸-一価アニオンから遊離酸生成およびニ価アニオンから一価アニオン生成の速度定数として、それぞれ 1.5×10^9 , 6.6×10^{10} M⁻¹s⁻¹ の値を得た。

[3] オ4波はフマル酸ニ価アニオンの非可逆放電に対応するものであった。

[4] 上記の電解還元機構に基づき、フマル酸マレイン酸のポーラログラムのオ1~オ3波の半波電位差について検討を加えた。オ1波の半波電位は、両者においてほぼ等しく、従ってフマル酸およびマレイン酸のプロトン付加体は、大畳等しいギブス自由エネルギーを有することを示した。

[5] オ3波の半波電位差は、フマル酸およびマレイン酸の還元機構における先行化学反応のパラメーターの差、および両者の遊離酸のギブス自由エネルギー差から計算できることを示した。計算結果は実測半波電位差と良く一致した。

[6] オ3波の半波電位差についてもオ2波と同様の解析を行ない、実測半波電位差が、両者の一価アニオンのギブス自由エネルギー差から説明し得ることを示した。



(A; オ1波 B; オ1波 + オ2波)
 (C; オ2波 D; オ3波)
 (E; オ4波)

不飽和ニ塩基カルボン酸類の電解還元反応

東京工業大学 総合理工学研究科 電子化学専攻

水谷文雄, 野中勉, 関根太郎

目的) フタル酸, マレイン酸, フマル酸の電解還元反応について, 定電位電解法およびポーラログラフ法を用いて得られた結果を系統的に検討し, これらカルボン酸類の電解還元反応についての統一した知見を得ることを目的とした。

方法) 広いpH領域でフタル酸, マレイン酸, フマル酸の定電位電解を行ない, 生成物の確認, 副反応の有無を調べた。この電解結果と電解還元機構の解析結果(C124, C125, およびC124 Ref 1, 2)参照)とを併せて検討した。

結果)

[1] 電解条件および電解結果を下表に示す。表から明らかに, フタル酸では水素発生以外に副反応無く, また, マレイン酸およびフマル酸においては全く副反応無く電解還元反応が進行することがわかった。

[2] 融点測定, 混融, IR測定およびEGC法による分析結果などから, フタル酸の電解生成物はジヒドロフタル酸(トランス-3,5-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸)のみであり, マレイン酸およびフマル酸からはコハク酸のみが生成することがわかった。即ち, いずれもジヒドロニ塩基カルボン酸を生成するという観察から, 全反応はカルボン酸の種類, pHによらず同一の反応として考えて良いことがわかった。

[3] フタル酸は還元電位が卑であり, オ1波の他, 極めて不明瞭なオス波が観測されたにとどまり, マレイン酸のポーラグラムでは通常の測定条件ではオ4波は認められなかったが, これらのカルボン酸の電解還元機構は, オ1波領域では, プロトン付加体を電極反応活性種とするCEC機構, オス波領域では, 進離酸を電極反応活性種とし, ラジカル中間体を経由するCEEC機構, オ3波領域では酸-価アニオンを電極反応活性種とし, ラジカルアニオンを中間体として経由するCEEC機構, オ4波領域では, 酸二価アニオンを電極反応活性種として非可逆電子授受過程を伴う機構であるものと考えた。以上を総合して, これらの電解還元機構は, 対象とした酸の種類には依存せず, 電極反応活性種の"form"にのみ依存するとい

う結果を得た。

Conditions Acid media	o-phthalic acid		maleic acid			fumaric acid	
Concentration of raw material	25	25	100	100	25	25	25
Supporting electrolyte	1M HCl	1M HOAc 0.08M NaOAc	1M HCl	1M HOAc 0.08M NaOAc	0.16M NH ₄ Cl 0.02M NH ₄ OH	1M HCl	0.16M NH ₄ Cl 0.02M NH ₄ OH
pH	0	3.6	0	3.6	8.6	0	8.6
Cathodic potential (V vs. SCE)	-1.20	-1.65	-0.65	-1.20	-1.50	-0.65	-1.75
<u>Results</u>							
Current efficiency (%)	91	74	100	100	100	100	100
recovery of product (%)	88	81	94	80	74	90	71

アルカリ性水混合溶媒中の
ベンゾフェノン電解還元におけるアニオラジカルの挙動

東京工業大学 総合理工学研究科電子化学専攻

池田司民夫、青木尚三、關根太郎

目的……ベンゾフェノン(Φ_2CO)の電解還元における中間体としてアニオラジカル(Φ_2CO^-)及びケチルラジカル(Φ_2COH)が存在すると認められる。 Φ_2CO^- は非水溶媒中ではESR、可視吸収スペクトルにより確認されているが、水ーアルコール混合溶媒中でも強アルカリ性ではバルク中に存在できることが可視吸収スペクトルにより確認したので報告する。

実験……陰極室100mlの隔膜つきH形セルを用い水銀を陰極とし、窒素ガスで脱気後窒素雰囲気下で攪拌しながら定電位電解した。400~700nmの領域は電解セルをアクリル製の水槽に入ることにより測定用の光束が電解セルを直角に通過するようにした。(光路長=4.7cm) 300~400nmの領域は電解液を1cm角の光学セルにサンプリングして測定した。

結果……一電子還元に相当する電位1.6V(vs.SCE)で電解しながら(Φ_2CO 1mM, NaOH 1N, エタノールー水(1:1)混合溶媒, $E_{\text{h}}=1.48\text{V}$)測定したスペクトルは図1-aのように610nmに入_{max}を持つブロードな吸収である。入_{max}はアルカリとしてKOHを使用しても変化しないが、溶媒としてiso-PrOHー水(1:1)を用いると入_{max}の値は626nmにシフトした。電解終了1分後には図1-aのように減衰し近紫外340nmにもブロードな吸収が観測された。これらの吸収は図2のように、吸光度対照レコードで減衰した。その半減期は610nmでは5.4分、410nm(340nmの吸収と同じ)で2.5分であった。610nmの吸収は空気を導入するとすぐ消滅した。NaOH 0.1Nあるいはiso-PrOH中でもほぼ同様の結果が得られた。また電解液に紫外線を照射すると、図1-aと同じ340nmの吸収が観測され、その液及び電解終了直後には-0.7Vに酸化波が観測された。

考察……可視部の吸収は、すでに報告されてる閃光光分解法及び77°Kでの ν 線、電子線、紫外線照射による結果からアニオラジカルによるものと同定できる。閃光光分解法で求められてる $\varepsilon = 5.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を用いると図1-aでは $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ である。その方法では Φ_2CO^- は $k_t = 1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pH14)に外挿、本実験の濃度では $t_{1/2} = 30\text{s}$ の二次過程で減衰するとされてるが、電解で生成した Φ_2CO^- は $k_t = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の一次で減少する。電解で生成したバルク中の Φ_2CO^- は電極近傍での二量化反応で消費されずに残った Φ_2CO^- と考えられ、入_{max}がアルカリで変化せず、アルコールの違いにより変化することから強い溶媒和により非常に安定化してプロトント付加が起こりにくくなるためとの推定した。

-0.7Vの酸化波と340nmの吸収は同一の分子によるものであり、何らかの形の二量体と言められてるものであろう。

図2

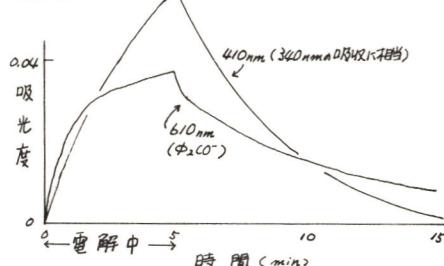
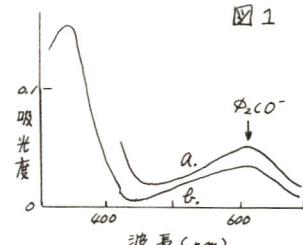


図1



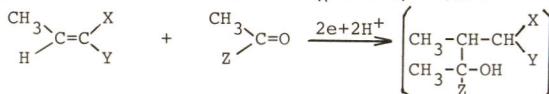
有機電極反応の立体化学的研究(第8報)

脂肪族カルボニル化合物とクロトロ酸誘導体との交差還元二量化

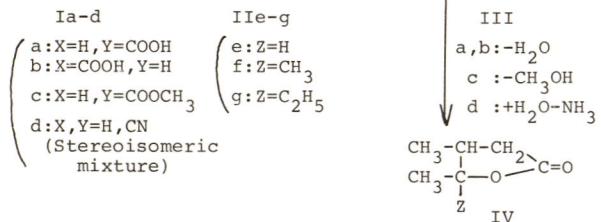
東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

°金網秀典 野中勉

(1) 筆者らは脂肪族カルボニル化合物と求電子試薬(活性オレイン、ピリジンおよびシアノアミン化合物)との電解還元交差二量化反応をみいだし、合成化学¹⁾ならびに反応機構の両面から検討を加え、数次にわたって報告して来た。本研究では前回²⁾に引き続きこの反応の立体化学的側面について検討を加え



(2) カルボニル化合物としてアセトアルデヒド、アセトンおよびMEKを、活性オレインとクロトン酸誘導体を選び、これらの混合物を希硫酸中で水銀陰極により電解し、交差生成物の幾何異性体比を調べた。



(3) いづれの場合にも收得された交

差生成物はIVではなく、脱水-脱アルコール-加水分解などにより環化したブチロラクトン誘導体(IV-e-g)であった。電解条件と電解結果の一部を下表に示したが、トランス体活性オレインとアセトアルデヒド系(Ia,c,d-IIe)ではいづれも熱力学的に不利なシス体のIVが優勢に生成したのにに対し、シス体オレインであるイソクロトン酸(IIb)とアセトアルデヒド(IIe)の交差二量体の異性体比はほぼ1:1であった。また、カルボニル化合物としてMEK(IIg)を用いた系ではオレインによらず交差二量体の異性体比はほぼ1:1であった。これらの結果は熱力学的に優利であると考えられるトランス体が必ずしも優勢に生成しないことを示してお

電解条件^{a)}およびIVのシス:トランス比

陰極液組成 (M) ^{b)}		温度	通電量	IV	
I ^{c)}	II	CH ₃ OH	°C	F/mol	電流効率 (%) cis:trans (%)
Ia	IIe	6.0	7.5	15	4.0 66:34
Ia	IIe	3.0	2.0	15	2.0 54 65:35 ^{d)}
Ia	IIf	6.0	0	10	4.0 16
Ia	IIg	6.0	6.0	25	4.0 11 48:52
Ib	IIe	6.0	6.0	15	2.1 38 51:49
Ic	IIe	6.0	7.5	5	4.0 19 69:31
Ic	IIg	6.0	6.0	25	4.0 15 49:51
Id ^{e)}	IIe	6.0	6.5	15	4.0 29 58:42
Id ^{e,f)}	IIe	6.0	6.5	15	4.0 27 58:42
Id ^{f)}	IIg	6.0	6.0	20	4.0 21 46:54

a) 陰極は水銀、電流密度は6A/dm² b) 硫酸:0.4M c) I:0.2M

d), e), f) シス:トランス比は各々86:14, 14:86, 68:32

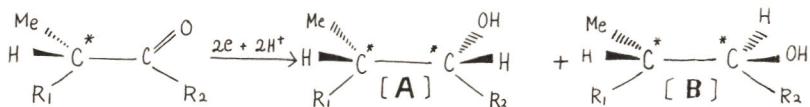
IIIdの加水分解結果と、IVは電解および後処理の条件下では異性化されないことがから、IIIの異性体比を反映しているものと考へ、交差二量化反応の機構について立体化学的側面から、電極への吸着配向などを考慮して考察を加えた。

1) Electrochimica Acta, 22, 271 (1977) 2) 電化誌, 39, 29 (1971) 3) 日化第36回春季年会予稿集I, 268 (1977)

キラルなケトンの Sec-アルコールへの還元
東京工業大学 大学院総合理工学研究科 電子化学専攻

○草柳賀一，野中兔，渊上寿雄

◀目的▶ 重極界面は反応の場として極めて特異な固液界面であり、特に有機電解反応においてはその立体化学的側面は合成化学的にも反応機構的にも興味ある対象である。本研究ではカルボニル基に隣接してキラルな基をもつケトンの光学不活性体を電解還元し、生成したアルコールのジアステレオマー（スレオ／エリスロ）比の電解条件および置換基依存性を明らかにして、立体化学的観点からケトンの重解還元機構を論じることを目的とした。また、ここで用いたケトンは光学不活性体ではあるが、得られた結果は1,2-不育誘導に関する重要な知見をもたらすものである点にも着目している。



◀方法▶ 対象としたケトンは表に示したように分子構造上相互関係がある3種で、それぞれ既知の方法で合成した。電解槽は隔膜付H型で、陰極には水銀、陽極には白金板を用いて定電流電解を行なつた。共溶媒にはメタノール（一部DMAF）を用い緩衝液との割合は1対1（容積比）にした。生成アルコールの異性体比の定量分析には、ガスクロマトグラフを用いた。その際、既知の方法で各異性体の標品を合成しガスクロマトグラムのピークの帰属をした。なお、ケトンⅠに関しては、ガスクロマトグライドにおける異性体分離能が悪いため、NMRスペクトルを併用して異性体比を求めた。

◀結果▶ 表は、メタノールを共溶媒とした時の電解結果をまとめたものである。ケトンⅡでは、液性の変化は異性体比すなはち立体選択性にほとんど反映されていないが、ケトンⅠでは、液性の影響がある程度現われている。これに対してケトンⅢでは液性の影響が極めて大きいことが注目される。これらの場合に加えて、最も興味ある点は、ケトンⅠおよびⅡにおいてアルコール生成反応の立体選択性がクラム則に基づく予想に合致しているのに対し、ケトンⅢでは逆になることがある。このような事実は電極反応が固液界面で起こる不均一系の反応であることに起因しているものと考えられ、ケトンおよびその還元中間体の陰極への吸着配向などと密接な関係があるものとして考察を加えた。なお、電流密度、原料濃度、通電量などは立体選択性への影響をほとんど示さなかつた。

生成アルコール異性体比 (A/B)				
緩衝液	I	II	III	
2N-NaOH	2.5	1.2	0.59	
$H_3BO_4-Na_2CO_3$ 系 buffer*	2.0	1.4	0.63	
2N-H ₂ SO ₄	—	1.3	0.91	

* $(0.6M H_3BO_4 + 0.6M KCl \quad 88.8ml) + (0.6M Na_2CO_3 \quad 11.2ml)$
+ $H_2O \quad 100ml$

脂環モノアルコールの電解酸化

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 電子化学専攻

阿部憲治, 野中勉, 渕上寿雄, 佐藤則雄, 関根太郎

(1) 第2級アルコールの電解酸化におけるケトン生成機構がほとんど解明されていないという現状に対して、新しい展開を求めるべく、本研究では立体化学的観察からその機構を明らかにしようとした。すなわち、アルキル置換シクロヘキサンール類のシーストランス立体異性体混合物を電解し、アルコールの消費速度をもって異性体間の酸化の難易を定量的に比較し、アルコールの電解酸化の吸着過程および電子授受過程における立体区別性に検討を加えることを目的とした。

(2) 原料アルコールとして表に示した9種の脂環モノアルコールの1:1立体異性体混合物を用い、アセトニン水混合溶媒中、陽極と1マニ酸化鉛、白金、グラファイト、およびパラジウムを用いて定電流電解を行なった。アルコールの変換率は10%程度とし、残存アルコールの異性体比をガスクロマトグラフィーによって測定した。

(3) 電解結果の一部を表に示した。表中ケトン生成率は、消費したアルコールに対してガスクロマトグラム上にケトンがどのくらい確認されたかを%で示した値であり、また $\Delta\alpha/\Delta\epsilon_g$ はアクシヤル型アルコールの消費量とエカトリアル型アルコールの消費量との比をとった値である。また表中の○印および△印は、9種のアルコール間の比較を行なつたもので、とくに大きい値およびとくに小さい値を意味している。表より、2位無置換アルコールではケトンの生成率が高くアクシヤル型アルコールが酸化されやすいのに対し、2位置換アルコールではケトンの生成率が極めて小さく逆にエカトリアル型アルコールの方がより酸化されやすいという電解結果を得た。またケトン以外の副生成物についてガスクロマトグラフマススペクトル分析したところ、数種の2位置換アルコールについてエホキンドが生成していると想定される分析結果を得た。以上の電解結果からシクロヘキサンール類の電解酸化反応の立体化学的側面として、2位無置換アルコールでは立体加速効果が主な因子でありアクシヤル型アルコールの酸化が容易でありケトンを生成するのに対し、2位置換アルコールではエカトリアル型アルコールが容易に酸化されて立体電子効果の寄与を受けるエホキンド生成が主であるとの結論を得た。

	ケトン生成率			$\Delta\alpha/\Delta\epsilon_g$		
	PbO ₂	Pt	C	PbO ₂	Pt	C
3,3,5-トリメチル シス-トランス	○ 26	○ 80	○ 2.7	○ 4.0	○ 10.0	
3-メチル シス-トランス	○ 87	○ 12	○ 67		○ 2.1	
4-メチル シス-トランス	○ 74		○ 51			○ 2.1
4-テ-ブチル シス-トランス		○ 14		○ 2.0	○ 2.1	
2-メチル シス-トランス	▲ 12			▲ 0.9		▲ 0.8
2-t-ブチル シス-トランス	▲ 2		▲ 0	▲ 0.6	▲ 0.9	
メチル ax eg	▲ 0	▲ 0	▲ 0	▲ 0.9		
ホルキオール エキソ エンド	▲ 5	▲ 0	▲ 1			
ノルボルネオール エキソ エンド	▲ 4	▲ 0	▲ 0	▲ 0.9	▲ 0.5	▲ 1.0

セバシン酸ジメチルエステルの電解製造
東京工業大学 総合理工学研究科電子化学専攻
加瀬和夫, 佐藤則雄, 関根太郎

目的: アジピン酸モノメチルエステルの電解酸化による、セバシン酸ジメチルエステル生成反応をとりあげ、従来基礎的な解析がかなり詳細に行なわれている酢酸塩溶液の Kolbe 反応と対比しながら、電極反応を推定する事により、セバシン酸ジメチルエステルの電解製造における最適条件を得るために必要と考えられる、種々の基礎的検討を加える事を目的とした。

実験方法: 回転微小電極による電流-電位曲線の測定 (500 r.p.m., 0.5 V/min) および定電流電解法により研究を行なった。電解液は、アジピン酸モノメチルエステル (0.1~0.3 mol) を溶媒であるメタノールに溶解し、これに支持塩として KOH (0.043~0.127 mol) を加えたものを使用した。全容量は 100 ml とした。

結果: 電極材料に関しては、白金陽極の場合のみ目的物 (セバシン酸ジメチルエステル) が收率よく得られ、人造黒鉛では炭酸ガスの発生が認められただけで、目的とする反応が起らなかった事、パラジウム陽極では溶媒の酸化反応が主となる事等、酢酸塩溶液の Kolbe 反応の場合と類似の挙動が観測された。

電解液の組成に関しては、アジピン酸モノメチルエステルが、Free のカルボン酸の状態で多量に存在するような場合、目的物の電流効率には影響があ

らわれないのに対し、Free のカルボン酸が一定限界より少なくなると電流効率に著しい低下がみられる事がわかり、アジピン酸モノメチルエステルと支持塩である KOH の量比の選定が、高い電流効率を維持するために重要な因子である事が認められた。この量比の及ぼす影響は、継続して電解を行った場合およびアジピン酸モノメチルエステルの濃度を変えたときの電流-電位曲線に顕著に表わされた。図 a と図 b にその様子を示した。このような、溶液組成による影響は、酢酸塩における pH の影響と類似の現象と推察した。

しかし、この反応では広い範囲で電流効率に及ぼす電流密度の影響の少ない事、また高い温度 (メタノールの沸点付近) における電解が、溶媒の酸化反応を抑制するのに有効である等の特徴的挙動が観察された。

以上の結果をまとめ、一応最適と思われる条件を推定し、この条件で電解を行なった結果、電流効率 64%，收率 71% の値を得た。

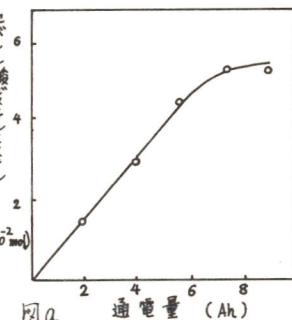


図 a

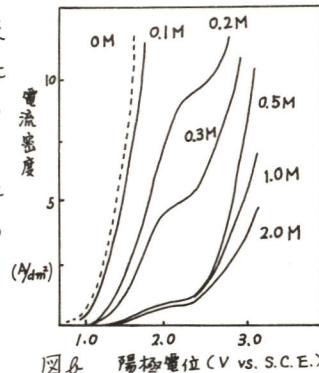


図 b

チオフェンの電解酸化によるマレイン酸生成

奈良工業高等専門学校 泉 生一郎、山本 績、太西 康幸、木村英昭

1. チオフェンは、ベンゼンと類似の物理的および化学的性質をもつ比較的安価な化合物である。ベンゼンの電解酸化については、主生成物のメーベンゾキノンの他にマレイン酸が生成することと、及びその反応機構について既に詳細な報告がなされている。^{1,2)} 他方、チオフェンに関しては、その電解酸化についての報告がなされていない。そこで筆者らは、ニ酸化鉛電極、硫酸溶液中でチオフェンの電解酸化を行ない、ベンゼン酸化の場合と同様にマレイン酸が生成することを見出したので以下に報告する。

2. 陽極にニ酸化鉛、陰極に鉛板を使用し、両極室をガラスフィルターで仕切った電解セル中で、主として定電流電解を行なった。電解液は陽極室、陰極室ともに1M硫酸を用いた。

3. チオフェンを1M硫酸中、乳濁状態(過飽和溶液)でかきまぜながら2.0V vs. SCE付近の電位に相当する電流値で定電流電解を行なうと、電解の進行とともに液は透明を均一相となり、チオフェンは硫酸水溶液に可溶な生成物に変化した。電解後の液を、ベンゼン及びエーテルで抽出することによって白色の結晶が得られ、IRスペクトルと融点測定からマレイン酸であることが分った。また反応液中のマレイン酸は、滴下水銀電極を用いるポーラログラフ法により定量を行なった。Fig.1で明らかなように、有機化合物の均一系電極反応でしばしば見られる電解時間と共に電流効率が低下する現象は観測されず、マレイン酸生成量が電解時間に比例した。白金にニ酸化鉛を電着した回転電極による定常電流-電位曲線においては、約1.8Vより卑な電位でチオフェン濃度が高くなると共に、アノード電流が増大し、これより貴な電位で基礎液の曲線と一致した。この結果からチオフェン自身が電極で直接放電するシナリオを考えられるが、Fig.1の結果を考慮すると、Kuhnらがベンゼン酸化で提案した機構と同じく、ニ酸化鉛(電気化学的に再生される)とチオフェンとの均一系反応によると推定される。この場合、アノード電流がチオフェン濃度に依存していることからニ酸化鉛生成が反応の律速段ではなく、上記均一系化学反応が律速段となる。

以上の結果を更に検討し、チオフェンの酸化は、 α, α' 位へのヒドロキシル化を経て起るものと考え、主としてマレイン酸生成の過程を明らかにしようとしました。

1) 井藤、佐々木、村上、柴、電気化学 40, 733 (1972)

2) J.S. Clarke, R.E. Elgamusoe, A.T. Kuhn, J. Electroanal. Chem. 70, 333 (1976)

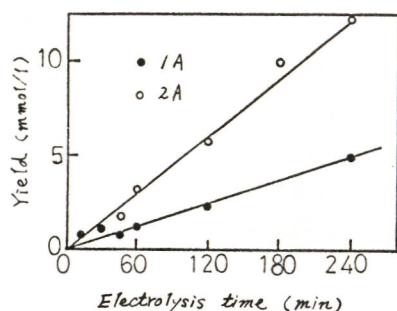


Fig.1 Yield of maleic acid vs. electrolysis time

硫酸水溶液中でのエチレングリコールモノアルキルエーテルの陽極酸化

山形大学工学部 菅原隆郎, 佐藤 誠

1. エーテルおよびアルコール酸素を含む化合物として、 β -位にエーテル結合をもつエチレングリコールモノアルキルエーテルの硫酸水溶液中の陽極反応について検討する。

2. 試料には、エチレングリコールモノメチルエーテル(EGOMe), モノエチルエーテル(EGOEt), モノイソプロピルエーテル(EGO*i*-Pr), およびモノアロピルエーテル(EGOPr)を用いた。0.5M H_2SO_4 を支持電解質として、一定濃度に試料を溶解し、電解液とした。試料極に白金を用い、常法により前処理を行なった。定常状態の分極曲線およびポテンシャルスイープ法によるサイクリックボルタングラムを測定した。また、定電位電解を行ない、生成物を分析した。

3. 電解生成物：0.4~0.8V(vs.SCE)で電解すると、いづれのエーテルでも、アルコール(MeOH, EtOH, *i*-PrOH および PrOH)と相当するアルデヒド(ケトン)およびホルムアルデヒドが生成した。この他に、EGOMe, EGOEtではエチレングリコールの生成が確認されたが、EGO*i*-Pr, EGOPrの場合、グリコールの生成は認められなかった。このことから、EGOMe, EGOEtではエーテル、アルコール酸素の両方から酸化反応がおこるが、EGO*i*-Pr, EGOPrではアルコール酸素からの酸化反応が優先するものと考えられる。

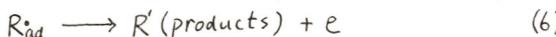
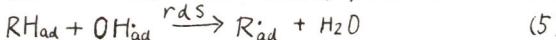
分極挙動：Fig.1に自然電位から0.8Vの間で測定した分極曲線を示した。EGOMe, EGOEtでは、電流が増加する領域でのターヘル勾配は F/RT に等しく、EGO*i*-Pr, EGOPrでは、 $2F/RT$ の値がえられた。また、各エーテルについて、濃度に対する反応次数は約0.5であった(Fig.2)。ポテンシャルスイープ法によるサイクリックボルタングラムから、白金酸化層(PrOH)と吸着エーテル種との表面化学反応を考えられることから、次のような反応機構を推定した。

EGOMe, EGOEtの場合、

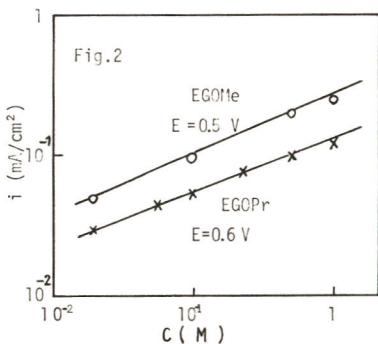
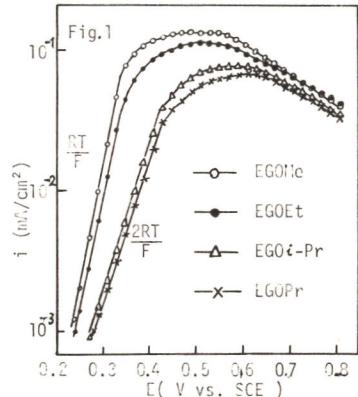


(1), (2)式はTemkinの吸着に従い、(3)式が律速と考えると、結果をよく説明できる。

EGO*i*-Pr, EGOPrの場合、



同様に(1), (4)式はTemkin吸着で、(6)式が律速である。



ω -クロル脂肪酸の電解酸化反応

(東理大・理工) 関根 功, °大川秀樹, 橋本孝二

1 非水溶媒下の ω -クロル脂肪酸の電解酸化反応のときモノクロル酢酸(MCAA)ではコルベ反応が起こらないが、3-クロルプロピオニ酸(3CPA)では起こることが知られている。本実験ではこれら反応の成否の理由を明らかにするためマクロ電解を行なって電解生成物を分析し、さらに界面アドミッタンスを測定して検討した。

2 試料液はMCAA及び3CPAのメタノール溶液である。ナトリウムハリートで試料酸の10%を中和し、それぞれの試料液の濃度は0.46Mに調製した。試料陽極及び対極は共に白金を用いた。マクロ電解はまず分極曲線を求めてから、それを基にして一定電流で行なった。セルアドミッタンスは位相敏感波器(PSD)を用いて周波数を10Hzから9.5kHzまで変えて求めた。PSDによる測定精度は1%以下である。容量と抵抗は0.5V vs. SCEから貴な電位方向へ10m/secで掃引して求めた。測定はすべて25±1°Cで行なった。

3 3CPAについての電位に対する電流と容量の関係をFig.1に示す。電流は貴な電位方向に掃引したとき1.5~1.8Vで第1の停滞、2.1~2.3Vで第2の停滞が見られた。MCAAでは電流の立ち上がりが1.25Vと少し貴な電位に移ったが、3CPAとはほぼ同様の停滞を示した。特に電位を卑な方向に掃引したとき3CPAでは明瞭な2つの停滞が見られたのにに対し、MCAAでは全く見られなかった。さらに容量曲線では3CPAの場合容量は1.0より減少し、1.75Vより貴な電位域でMCAAのものより軟弱な、まりした容量のヒステリシスが認められた。これら分極曲線の電流の停滞の前後では反応が変わっているものと考え、MCAAでは1.6V, 2.0V, 2.5V, 3CPAでは1.3V, 1.9V, 2.5Vでマクロ電解を行なった。ガス生成物はMCAAでは1.6VでO₂, 2.0Vや2.5VではO₂とCO₂, 3CPAでは1.3VでO₂, 1.9Vや2.5VではO₂, CO, CO₂, C₂H₄であった。ガスの総量は3CPAではMCAAの1.5~2.0倍近く発生した。液体生成物はIR, 元素分析によりMCAAではクロロメタノールとメチルクロロアセテートが、3CPAでは1,4-ジクロルブタン, 2-クロロエタノール, メチルクロロプロピオネートが確認された。電解液のpHは電解直後MCAAではあまり変わらなかつたのにに対し、3CPAでは1.9Vや2.5Vで大きく変わつた。分析結果よりMCAAではカップリング生成物である1,2-ジクロルエタンは全く得られず、アルコールとエステルが得られたのに対し、3CPAではカップリング生成物である1,4-ジクロルブタンが得られた。これらのことよりMCAAと3CPAの電極反応の経路には明らかに違いが認められ、MCAAではおそらくカチオンが生成するためにカップリング生成物が得られないものと考えられる。

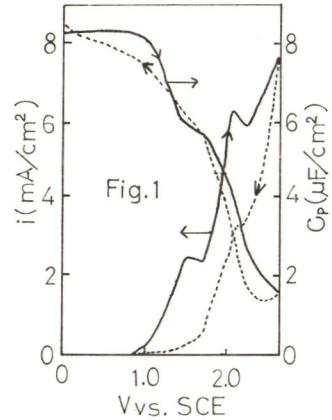


Fig.1

シクロデキストリン化学修飾電極を用いた選択的ハロゲン化反応
 東北大学 薬学部 末永智一, 藤平正道
 長 哲郎

1. シクロデキストリン(CD)は、D-ガルコースが数個環状に α -1,4結合した化合物であり、水溶液中で種々の有機化合物と包接化合物を形成する。またエステルへ加水分解、脱炭酸反応などに対する触媒機能を有することから酵素モデルとして今まで多くの分野で活発に研究されていいる。したがってCD化学修飾電極を用いて電解反応を行なうことにより特異な反応を期待できるが、現在までCDの電極反応に及ぼす効果や影響に関する研究はほとんどされていない。そこで著者は、CD存在下におけるアニソールの陽極置換ハロゲン化反応について検討した。

乙おおがき、(A)、溶液中にCDを共存させた場合の陽極置換クロル化反応。まずCD化学修飾電極を用いた場合と比較するため、溶液中にCDを添加した系について実験した。作用電極にはグラファイト電極を用い、 10^{-3} Mアニソール、0.1 Mあるいは1.0 M NaCl水溶液に 10^{-2} M β -CDを添加した水溶液を使用した。CD存在下で、アニソールの陽極置換クロル化反応は次のようになると思われる。

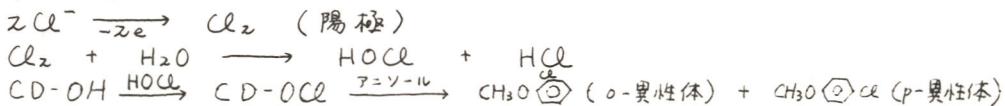


表1はP-異性体のO-異性体に対する比(%比)を示す。表1. アニソールの陽極置換クロル化反応における%比
 β -CDが存在する場合%比は大きくなり、 β -CDの添加によりP-異性体がより優先的に生成するといふことが示される。セル温度を 0°C に保つと β -CDの効果がより大にならぬ。これはCDへの包接化反応は熱力学的に低温の方が有利になると考えられる。

(B) CD化学修飾電極を用いた陽極置換クロル化反応。

グラファイト電極へのCDの導入は次のように行った。

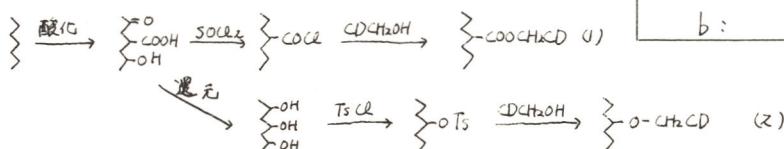


表1. アニソールの陽極置換クロル化反応における%比

	β -CD濃度(M)	
NaCl(M)	0	10^{-2}
0.1 ^a	2.6	3.7
0.1 ^b	2.9	4.7
1.0 ^a	2.3	3.3

a: セル温度 20°C

b: " 0°C

(1)の反応で得たCD化学修飾グラファイト電極では、陽極置換クロル化反応過程で生じるHClによりエステルの加水分解が起り、この反応への使用は不適当である。そこで(B)のように、エーテル結合によりCDを導入したCD化学修飾グラファイト電極を作成した。この電極を用いた(A)と同様の条件でCDを添加せずに反応を行なうが、%比は(A)に比べて低く、%比向上に関する実験を検討中である。

クロロフィル-液晶電極の光電気化学反応

(東工大資源研) ○ 相沢益男・平野益雄・鈴木周一

1. 演者らは、生物活性物質を種々の担体に固定化し、その応用を企図した一連の研究を行なっている。本研究は緑葉中のクロロプラストにおける光合成初期過程を模して、光エネルギーを電気エネルギーに変換することを究極の目的として行なわれたものである。すなわち、緑葉中において光エネルギーから化学エネルギーへの変換に直接関与しているクロロフィルを液晶薄膜中に固定化し、これを白金板上に被覆したクロロフィル-液晶電極を考案し、この電極の光電気化学反応を検討するとともに、この電極による光エネルギー変換を行なった。

2. 液晶として *N*-(*p*-methoxybenzylidene)- γ -butylaniline (MBBA) やび 4'-heptyl-4-cyanobiphenyl (HCB) を用いた。クロロフィル-液晶電極は、クロロフィルおよび液晶の石油エーテル-ベンゼン (9:1) 混合溶液を白金板 ($2 \times 4 \text{ cm}^2$) に滴下展開し、溶媒を除去して調製した。

3. ホウレン草から抽出したマグネシウムクロロフィル ($Mg\cdot Chl$) あるいはマグネシウムをマンガンに置換したマンガンクロロフィル ($Mn\cdot Chl$) をMBBA あるいは HCB 薄膜中に固定化して調製した $Mg\cdot Chl$ -MBBA 電極および $Mn\cdot Chl$ -HCB 電極は、それぞれ光励起性カソード、光励起性アノードとしての特性を示した。そこでこれら二種類の光励起性電極によって次の湿式光電池を構成した。

$E(Mg\cdot Chl\text{-MBBA}) | pH 3.5 \text{ 酢酸緩衝液} || pH 12.3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH} | E(Mn\cdot Chl\text{-HCB})$

この電池に光を照射すると光電流が発生した。この際、カソード側で水素が、またアノード側で酸素が生成し、この光電流はクロロフィル-液晶電極による水の直接光分解反応に起因することが明らかとなつた。

さらに、液晶薄膜中に固定化されたクロロフィルの分子間相互作用およびクロロフィルと水との相互作用を吸収スペクトルの測定によって検討した結果、液晶薄膜中のクロロフィルは水と複合体を形成し、光励起し易い状態に配列されていることが示唆された。

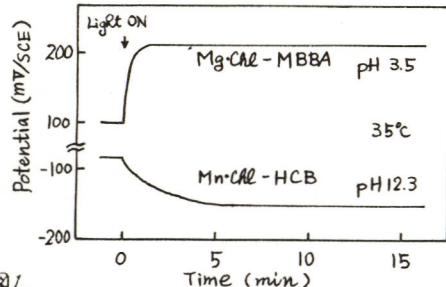
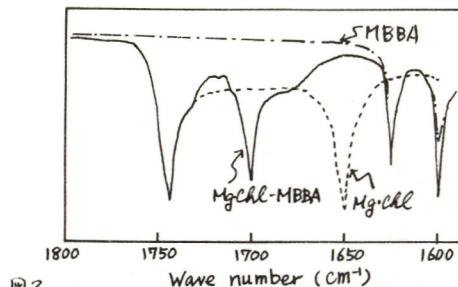


図1.



- 1) M. Aizawa, N. Suzuki, F. Takahashi, S. Suzuki, J. Solid-Phase Biochem. 2 111 (1977)
- 2) M. Aizawa, N. Suzuki, M. Hirano, S. Suzuki, Electrochim Acta (in press)

生理活性物質検知用酵素免疫センサー

(東工大資源研) ○相沢益男・守岡文・鈴木周一

1. 演者らは生物電気化学センサーに関する一連の研究を行なっている。本研究においては、酵素および抗原抗体反応を電気化学計測に導入した“酵素免疫センサー(Enzyme immuno-sensor)”と称される新たなセンサーを考察し、このセンサーが胎盤绒毛から分泌される性腺刺激ホルモン“ヒト绒毛性ゴナドトロピン(HCG)”の測定に優れた特性を示すことを明らかにした。

2. 酵素免疫センサーの構造および測定原理を図1に示す。酵素免疫センサーは膜式酵素電極の酸素透過性膜表面に抗体固定化膜を接着することによって調製される。抗体固定化膜は、プロモアセチルセルロース膜へキサメチレンジアミン、次いでジエポキシブタンを結合させた後、抗HCG抗体を反応させて調製した。また標識酵素カタラーゼを共有結合させたHCGを標準試料とした。

3. 未知量のHCGを含む試料溶液に、既知量のカタラーゼ標識HCGを添加し、測定液とした。測定液に酵素免疫センサーを挿入し、37°Cで30分間抗原抗体反応を行なった。非標識および標識HCGは競合的く、センサー表面の膜固定化抗体と複合体を形成する。センサーを十分に洗浄し、非特異的吸着物質を除去した。次いでこのセンサーをpH7のリン酸緩衝液に浸漬した。センサーは溶存酸素にもとづく定常的な出力を示した。ここで最終濃度が5mMとなるようにH₂O₂水溶液を添加した。その結果、センサーの出力は徐々に増大し、約10分後にはほぼ定常となった。出力変化の初速度は、センサー表面に結合した酵素量に依存して変化するので、上記結果から酵素標識HCG量を求めることができる。したがって既知量のHCGとセンサー出力の初速度との関係(酵素標識HCG量は一定とする)を求めておけば、このセンサーによって試料液中のHCG量を測定することができる。酵素標識HCG 0.4 unitを用いる場合に得られた検量線を図2に示す。この検量曲線はHCG濃度 0.02 ~ 0.5 unit/ml の試料に対するものであることを示している。上記以外の濃度範囲においてHCGの測定を行なう場合には、酵素標識HCGの添加量を変える必要がある。以上より結果、放射性アイソトープを用いることなく、酵素免疫センサーによってHCGを簡便に測定し得ることを示すことができた。

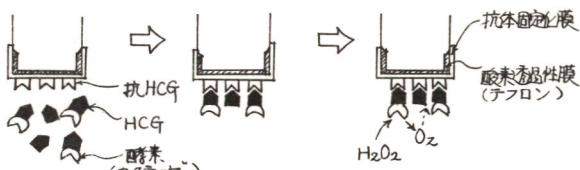
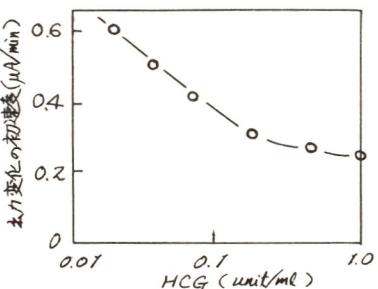


図1. 酵素免疫センサーの原理



1) M. Aizawa, A. Morioka, H. Matsuda, S. Suzuki, et al., *J. Solid-Phase Biochem.*

1) 319 (1976) 2) M. Aizawa, A. Morioka, S. Suzuki, *J. Immunol. Sci. (in press)* 図2.

水和型マグネシウム・ポルフィリン凝集体の光電極反応

東京大学理学部 梅澤 喜夫, 山村剛士

I 目的: 太陽エネルギー変換および光合成の初期過程研究の上で、赤色光による電荷分離を可逆的に行なう系を開発することは非常に重要である。我々は今まで、水和型テトラメチルピリジルMg ポルフィリルを湿式電池に初めて取りあげてそれが光エネルギーから電気エネルギーへの変換を高効率で行うこと、光合成の初期過程の研究で問題になつてゐる chlorophyll-H₂O₂ 凝集体の比較研究にさかづいて、その系であることを明らかにした。⁽¹⁾

今回は同様の目的で、かつ同システムをより定量的に characterize するのに、Mg ポルフィリルとメタルフリーポルフィリルとの比較、加電圧、pH の光電流への影響などを詳しくしらべた。

II 手法: 図1に示す水和型テトラメチルピリジルMg ポルフィリルおよびMgのぬけた同型の化合物(以後それをMgTMePyP および H₂TMePyP と略す)を試料として用いた。試料をアセトニトリルに溶解し、一定量を白金電極(0.2cm²)に塗布乾燥した。通常 8.4×10^{-14} コの分子が白金電極上に、水に不溶の凝集体膜を形成するようにした。対極白金コイル、参照電極はSCEの3極式でボテンシオスタットPAR173、およびTAKEDA-TR865/のエレクトロメータを用いて測定を行つた。光源は750Wガラスステンランプ、分光器はBausch & Lomb Model 338607を用いた。電解液は0.1N TEAP(Ar bubbling)を用いた。

III 結果: MgTMePyP電極のaction spectra が MgTMePyP自身の凝集体の吸収スペクトルと一致することは既に述べた。⁽¹⁾ 同様にこれが H₂TMePyP についても言える。MgTMePyP および H₂TMePyP 電極の pH 効果、加電圧依存性を系統的に調べた。図2—MgTMePyP の場合の結果。H₂TMePyP 一例も同様。結果はKの H⁺, OH⁻ が本光電極反応に支配的な役割を持つことを示す。MgTMePyP と H₂TMePyP の混合膜の挙動を混合比を変化させて検討した。一定比(例えば2:1)の混合膜で単なる加成性以上の光電流が観測された。これは光合成の活性中心でクロロフィルとフェオシグレインの存在比が2:1であることが最近指摘されたが、関連から重要な結果と思われる。

(1) T. Yamamura, Y. Umezawa, Chem. Lett., 1285 (1977)

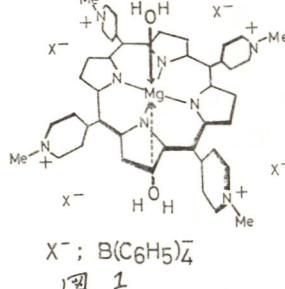
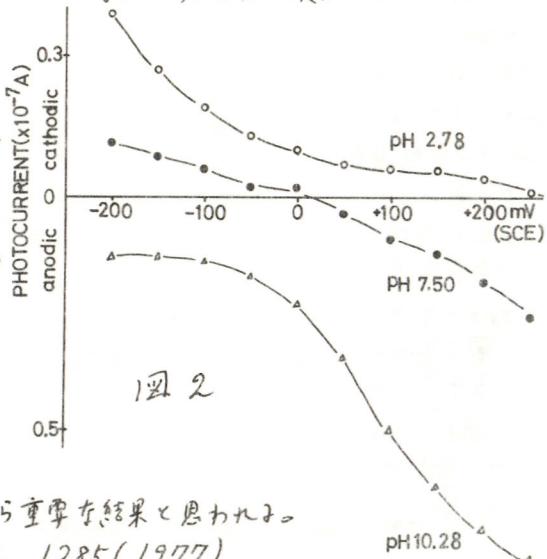


図 1



界面活性金属ポルフィリンの光電極反応

東京大学理学部 ○山村剛士・梅澤喜夫

[緒言] 太陽光変換の基礎研究、及び、光合成活性中心との比較研究に適した系をつくるという観点から、我々はこれまで、界面活性型をはじめとする諸種の水和凝集型金属ポルフィリン（主として、Mg や Mn）を合成し¹⁾、逆ミセルコロイドの光 ESR²⁾或いは薄膜の光電極反応³⁾を報告して来た。本報告では、中心金属の異なる界面活性型金属ポルフィリン（図1. M = Mg, Mn, Co, Zn, H₂）の薄膜の光電極反応について概観する。

[実験] 上記化合物 (8.4×10^{-4} 分子) のクロロホルム-メタノール混合溶液を、 0.20 cm^2 の白金面（金剛砂研磨）上に塗布して薄膜電極をついた。セルは 2 極式（対極 SCE）及び 3 極式（-0.25 V ～ +0.25 V vs SCE）を用いた。支持電解質 TEAP (0.1 M)。光源 750 W タングステンランプ。モノクロメータ - Bausch & Lomb : Model 338607。ポテンショスタット PAR 173。

[結果] いずれも光照射により、可逆的に光電流を発生する。光電流の向きは、pH に依存し、一般に Ar 気下、pH の低い条件では、cathodic であり、高い条件では、anodic である。2 極式の測定では、pH ～ 7 で、Mn ポルフィリンが最も大きな光電流を発生し、Mg ポルフィリンがこれに次ぐ。いずれも、水和逆ミセルコロイドが赤色光で効率的に電荷分離を起すので、光半導体として優れていためかも知れない。図2 は、この事情を示すもので、上記の条件で測定した時の、cathodic displacement current を用いた作用スペクトルを示す。光電極の、i_p (光電流) - V (加電圧) 曲線は、いずれの化合物でも、pH によって大きな影響を受ける。Mg 化合物では、pH を高くすると、i_p-V 曲線は著しく anodic 側にシフトし、pH を低くしても、それが cathodic 側にずれないでの、光により水から電子をうばって対極側に押し出すに向っている。メタルフリーベースも同様である。

C. 化合物はとも同じでない。

光合成活性中心で、primary electron donor であるクロロフィル-a 二量体が、最初に電子を受けとるのは、そのメタルフリーベースであることが、最近指摘されたが、その関連か、現在、Mg-メタルフリー混合系につき、研究中である。

- 1) T. Yamamura, Chem. Lett., PP 273 (1977). 2) T. Yamamura, ibid., PP 193 (1978). 3) T. Yamamura, Y. Umezawa, ibid., 1285 (1977).

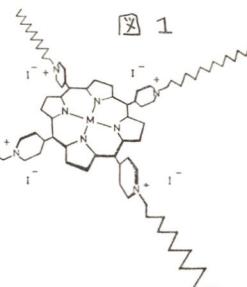


図 1

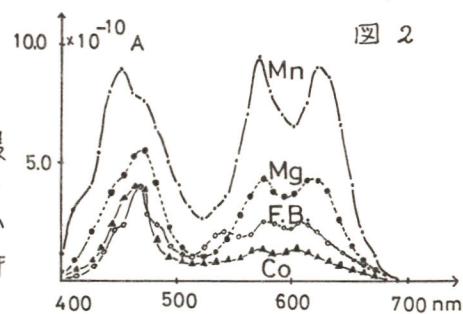


図 2

クロロフィル α 累積膜における光電流の特性 および量子効率

東京大学工学部

宮坂 力 稲田 知己

渡辺 正 本多 健一

1. 光合成初発反応におけるクロロフィル(Chl)単分子層の半導体性が M. Calvin によって指摘されたのに関連し、Chl 累積膜の光伝導度の測定がこれまでに報告されていろが、いずれもモデルシステムとしての十分な光電流効率は得られていない。本報では前報の Chl 単分子膜¹⁾に続き Chl α 累積膜電極における電気化学的な光電流発生とその量子効率を測定し、特に単分子膜層数が光電流量子効率に及ぼす影響について検討を加えた。

2. Chl α 累積膜は Langmuir balance の中性緩衝液上に形成した単分子膜を 20 dyn/cm の表面圧下で SnO_2 透明電極(膜厚 2000 Å, $N_d \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)上に 1 ~ 23 層を累積し、その吸収を電極-空気及び電極-電解液界面で測定した。電極は電解セルの窓に装着し 500W Xe 灯よりモノクロメータを通じて光照射し、前報と同様に定電位規制下で光電流を測定した。電解液には 0.1 M Na_2SO_4 , 0 ~ 0.05 M ヒドロキノン(H_2Q)の水溶液(多くの場合中性)を用い測定中は精製 N_2 ガスで脱酸素した。光電流量子効率は化学光量計で決定した照射光量と累積膜の電解液界面の吸光度より発生電子/吸収光量子として見積った。

3. Chl α 累積膜は電極-空気界面で 680 nm, 437 nm に吸収ピークを示し、吸光度と層数は直線的に比例した ($\text{Abs.}_{675}/\text{layer} \approx 0.006$)。光照射により累積膜は還元剤 H_2Q の存在下と無添加のいずれの系でもアーノード光電流を生じ、光電流スペクトルは電解液界面の吸収とよく一致した(ピーク 675 nm, 420 nm)。光電流値は单分子膜系と同様に照射光量に比例し、 H_2Q の添加によって増大した。又、光電流は電極のアーノード分極と共に増加し [H_2Q] = 0.05 M 中では約 0.05 V vs SCE, [H_2Q] = 0 では 0.3 ~ 0.4 V vs SCE で飽和値を示した。特に H_2Q のない電解液中では O_2 flush により光電流-電位特性にカソード光電流が観測され、 O_2 は光電極反応に酸化剤として影響するとみられる(Fig.1)。又、この系の pH 効果はアルカリ側で光電流の増加がみられたことから水が還元剤として寄与していることが示唆される。光電流量子効率の層数依存性を調べた結果、層数增加に伴ない量子効率の減少する傾向が確認された(Table 1)。これは層内の色素エネルギー移動が電極への電子注入の効率を低下させることによると考えられる。従って累積膜で代表される均一な Chl 分子層をモデルとするシステムでは膜厚の増大はむしろ効率を減少させると考えられ、これに対し单分子膜電極¹⁾はより効率が高く光合成モデルとして有効な系であることが指摘される。

1) T. Miyasaka et al., Chem. Lett. (submitted).

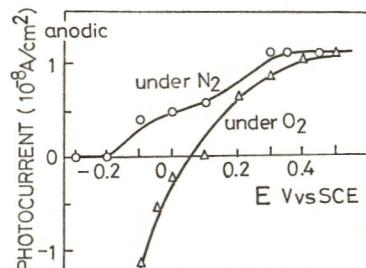


Fig.1 Current-Potential Curves
5 layers of Chl α irradiated at 675 nm;
Electrolyte, 0.1M Na_2SO_4 (pH 6.9).

Table 1 Chl 累積膜の光電流効率

Number of layers	Abs. ^a 675nm	光電流量子効率(%) Red	Blue
1	0.008	2.7	4.0
2	0.014	2.4	3.6
5	0.028	2.0	2.5
9	0.057	0.93	1.4
16	0.098	0.68	1.1
23	0.130	0.34	0.51

^a. air/solid interface^b. E = 0.1 V vs SCE, 0.05 M H_2Q , pH 6.9

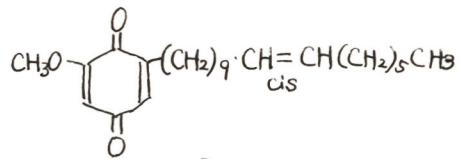
アイリスキノンの電気化学的性質

宇都宮大学 工学部

高橋不二雄, 伊藤 隆志, 関 桂, 金子 良平

アイリスキノン (IQ) は最近アメヤ, キショウブなどの種子油から単離された親油性のキノンであり, 種子油中に最高値で 20% が含まれていることが見出されている。¹⁾ IQ の生化学的役割はこれから明らかにしていかなければならぬが, 親油性化合物であるため, 酸化還元反応を疎水領域において行なうことが考えられる。そこで本報では IQ の生化学的酸化還元反応を究明するために必要な基礎的データの集積を目的として, まず始めに IQ の電気化学的検討を行なうこととした。

一方クロロフィル-キノン電極が光照射時に光電圧, 光電流を生ずることはこれまでに報告してきし。²⁾ 本報では IQ の利用も考慮して, クロロフィル-IQ 電極を製作し, その光電気化学的性質についても検討することとした。

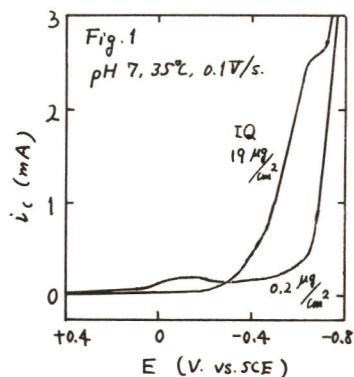


IQ はキショウブの種子油から単離, クロロフィルは日本葉緑素工業 KK の製品を精製して用いた。i-E 曲線は北斗電工製ポテンシオスタット HA 101, リニアスキャナー, それに理研電子製レコーダー SP-75D を用い, 甘汞電極を参照電極として測定した。クロロフィル, IQ の白金板 (1cm × 1cm) への被覆は前報と同様にして行なった。²⁾

一般に非水溶液中のキノンの酸化還元電位は水溶液中のそれに比べ卑になることが知られてゐる。親油性の IQ の場合も同様のことが推察された。そこで IQ 被覆量のちがう二つの電極の i-E 曲線を求め検討した。その結果, Fig. 1 に示すように被覆量の少い場合は 0V 附近, 多いときは -0.6V 附近に還元波の現われることがわかつた。前者の場合, 還元電位は pH 依存性があり, $E = \text{const.} - 61 \text{ pH} (\text{mV})$ に従うので (1) 式の反応に対応し, 又後者は pH を度えても還元電位は変らず, 従つて (2) 式の反応に対応するものと考えた。



又クロロフィル-IQ 電極 (chl : IQ モル比 = 1 : 50, 20 μg/cm²) は $2 \times 10^4 \text{ lx}$ の光照射により, 暗電位 +48 mV から 82 mV 単側にシフトした。



1) K. SEKI, R. KANEKO: Chem. Ind. (1975) 349

(1976)

2) F. TAKAHASHI, R. KIKUCHI: Biochim. Biophys. Acta 430 490 (1976), Bull. Chem. Soc. Japan. 59 3394

溶融水酸化物中の酸化物の電極反応

京都大学工学部 吉沢四郎

京都大学数理部 伊藤靖彦

京都大学工学部 林房芳

京都大学数理部 鞠吉

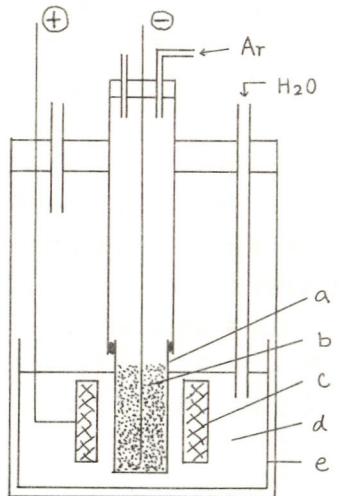
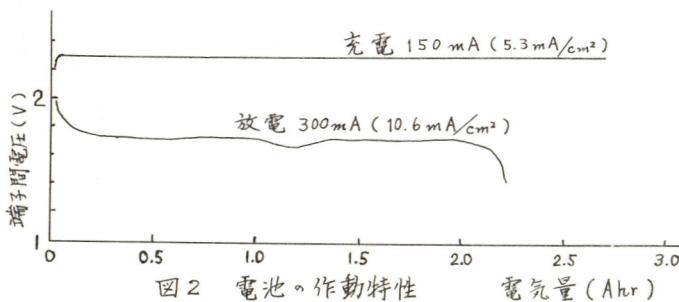
1. 目的 エネルギー貯蔵用二次電池として、溶融塩電池が注目されていながら、本研究では溶融水酸化物中で、次式に表わされるようなナトリウム一酸化ニッケル電池を考案し検討を加えた。
 正極 $\text{NiO}_x + \text{H}_2\text{O} + 2e \xrightarrow{\frac{D}{c}} \text{NiO}_{x-1} + 2\text{OH}^-$ 負極 $2\text{Na} \xrightarrow{\frac{D}{c}} 2\text{Na}^+ + 2e$

2. 方法 実験に使用した装置の概略を図1に示す。負極は磁製管にアルミニナセメントで接続したB-アルミニチューブの内部に金属ナトリウムを入れたものを用い、モリブデン線でリードをとった。金属ナトリウムは、容器のニッケルビーカーを封極として電解して製造し、酸化防止のため常時アルゴンガスを流した。正極は厚さ5mmの海綿状ニッケル板(平均粒径0.3mm)を内径約25mmの円筒状にしたものと用いた。海綿状ニッケルを還元するため、端子間電圧が約0.9Vになるまで放電を行なってから、定電流法により充放電をくりかえし、その電位の変化を測定した。また放電に必要な水分は、一定温度の密閉容器中の水にアルゴンガスを通じ、その結果生じた水蒸気で飽和されたガスを電解槽に吹込むことによって供給した。水蒸気分圧は0.25atmを与え、作動温度1350°Cとした。

3. 結果 得られた充放電特性の一例を図2に示す。

図から明らかなように、充電時、放電時ともに分極が小さく、また充放電効率も90%以上となり、実用的な観点から有望である。長時間実験後のB-アルミニの状況もきわめて良好で、金属ナトリウム、溶融水酸化ナトリウム、水蒸気などによる腐食もみとめられなかった。本発表においては、水蒸気分圧、電池作動温度、正極活物質の種類、形状などのさらに詳細な検討結果について述べる予定である。

なお、本実験に使用した海綿状ニッケルは住友電工(株)
B-アルミニは日本特殊陶業(株)に御提供いただいた。



a. B-アルミニ
b. 金属ナトリウム
c. 海綿状ニッケル
d. 溶融NaOH
e. ニッケルビーカー

図1. 実験装置

AlCl₃ 系 溶融塩中における数種の銀電極の互換性

室蘭工業大学工学部 佐藤忠夫, 太川哲平

1.[目的] 最近、塩化アルミニウムへ塩化アルカリ系溶融塩から Al の電解採取が注目されつつある。これに関する電気化学的研究において、Al の融点以上の温度域では、照合電極として Ag / AgCl_(x) - KCl - NaCl (1) 電極を便宜上使用することが多い。ところがアルカリ塩化物溶融塩とこの塩に AlCl₃ が加わった混合溶融塩とではアニオンの形がまったく異なっており、(1) の電極を AlCl₃ を含む溶融塩中で使用するためには電位の安定性、再現性等の検討が必要であると思われる。本研究は AlCl₃ 系溶融塩中にあり数種類の銀電極 (1) も含む) の挙動を調べたものである。

2.[方法] Ag / AgCl_(x) - NaCl - KCl (1), Ag / AgCl_(x) - KCl - LiCl (2), Ag / AgCl_(x) - NaCl - AlCl₃ (Y) (3) の各種電極間の電位差を電解隔膜にパインレックスガラスを使用して測定した。電解液の組成は表 1 に示されており、多くの場合 Ag⁺ イオンのカチオン分率が 0.1 になると様に調製してある (この場合アルミニウムイオンは全マアルミニウムクロロ錯体になっているとした)。また各電極間の連絡液として次の 3 種の混合塩を使用した。

① NaCl (0.5N) - KCl (0.5N) ② NaCl (0.3N) - KCl (0.3N) - AlCl₃ (0.4N) ③ NaCl (0.6N) - AlCl₃ (0.4N)。

3.[結果] 図 1 は結果の一例を示す。これは (1) の電極 (N-K-0.1) を基準極として (2)(3) の電極の電位と各連絡液の場合について示したものである。これによると Ag⁺ カチオン分率を一定にとってあるにもかかわらず各電極間に大きな電位差がみられる。図では 3 電極が零の値をもつてはいるけれども、必ずしもこの傾向を示すわけではない。しかし AlCl₃ の含有率の増加とともに (AgCl の混合比は減少する) 電位は急激に上昇する。

この電位の上昇幅は多少のバラツキはあるけれども再現性があった。この電位の変化は Ag⁺ イオンの活量が変化することによって説明するにはあまりにも大きすぎ、何か大きな液間起電力や不齊電位が存在するものと思われる。また連絡液の種類によつても、電極電位差は微妙に變化する。

表 1

No.	AgCl	NaCl	KCl	LiCl	AlCl ₃
L-K-0.1	0.1 mol		415 m% 585 m%		0.9 mol
N-0.4A-0.1	0.1 mol	0.5 mol			0.4 mol
N-0.5A-0.05	10 m% 90 m%	0.5 mol			0.5 mol
N-0.4A-0.06	0.6 mol				0.4 mol
N-K-001A-0.099	10 m% 90 m%	0.99 mol	50 m% 50 m%		0.01 mol
N-K-0.05A-0.095	0.95 mol				0.05 mol
N-K-0.1A-0.09	0.9 mol				0.1 mol
N-K-0.2A-0.08	0.8 mol				0.2 mol
N-K-0.4A-0.06	0.6 mol				0.4 mol
N-K-0.1	0.1 mol	50 m% 50 m%	0.9 mol		

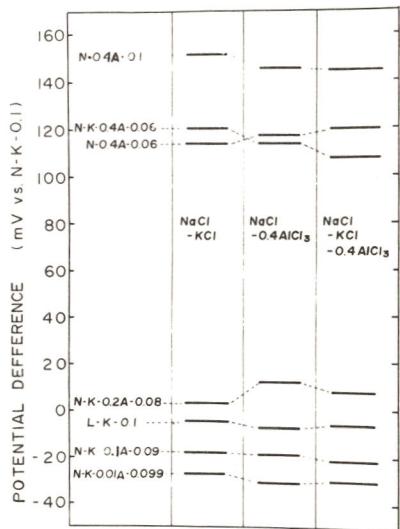


図 1

溶融 $KCl-LiCl$ 中におけるチタニウム塩化物の電解還元機構

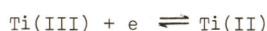
横浜國大(工) 仁木克己

目的 溶融塩中におけるチタニウム塩化物の挙動に関しては古くから多くの研究がある。Quemper らは $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(II) \rightarrow Ti$ への段階的な還元機構を提案している。一方、森らは $LiCl-KCl$ 溶液中における $TiCl_4$ の複雑な三角波ボルタグラムを反応・中間体の不均化反応によって説明を試みた。我々は、種々な原子価を持ったチタニウム化合物の三角波ボルタグラム、平衡電位の測定、チタニウム金属性の溶解挙動などの結果から、複雑な $Ti(IV)$ の還元挙動の説明を試みた。

結果 $LiCl-KCl$ ($400^{\circ}C$) 中における $Ti(IV)$ の三角波ボルタグラムと下図に示す。電位はすべて $Ag/Ag(I)$ (0.1 M) と基準にした。従来の測定および我々の測定から種々な原子価を持ったチタニウムイオンの酸化還元電位は



$$E^{O'} = +0.4\text{ V}$$



$$E^{O'} = -0.5\text{ V}$$



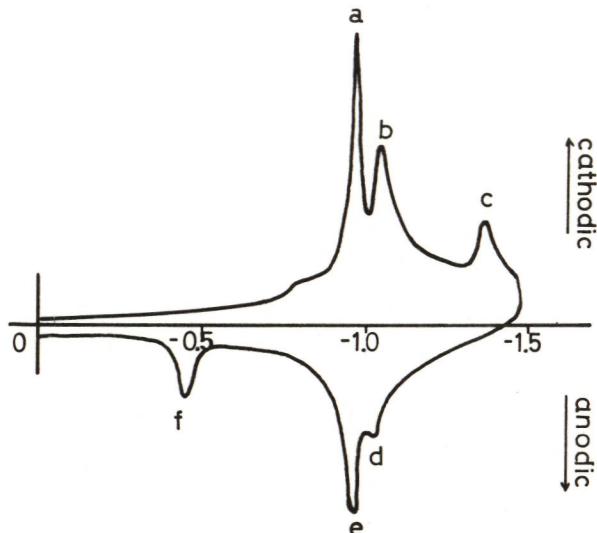
$$E^{O'} = -1.1\text{ V}$$

である。 $Ti(IV)$ は Ag によって還元されるので $Ti(IV)/Ti(III)$ の酸化還元電位は下図グラフの電位領域にある。 $Ti(II)$ から金属チタニウムへの還元のピーク電位が $-1.3 \sim -1.4\text{ V}$ であり、析出した金属チタニウムの溶出ピークが $-1.1 \sim -1.2\text{ V}$ にあること、下図②。

チタニウムの析出ピークは C に、溶出のピークは d および、導側の電位にあらわれる。ピークのおよそ C, または, d および d' はそれぞれ対応しており、両者とも可逆一電子反応としては、ピーク巾がせまく、ピーク間の電位差が小さく、かつ、掃引を繰返すことによってピークの高さが増して行くことから、この二組のピークに対応する反応は電極表面において反応と考えられる。すなはち

Underpotential Deposition に相当するものと考えられる。

a, b の組は、いわゆるチタニウムの $Ti(III)/Ti(II)$ の反応に $Ti(IV)$ 加付導かの形で関与した反応と考えられる。拡散に関与する $Ti(III)/Ti(II)$ の反応は -0.5 V 付近のピーク f に対応する。



酸素イオンを含む塩化物溶融塩中の黒鉛電極

青山学院大学理工学部 神崎愷、小沼光清、松本修

1. 目的 近年アルコア法アルミニウム電解精錬や β -アルミトを用いた金属アトリウムの製造など工業電解の分野で新規塩化物溶融塩の利用が活発にならん、てきた。そこで報告したようく酸素イオンを含む塩化物溶融塩中では白金電極を用いると酸素発生反応は可逆的に起る。本研究はこれを発展させ黒鉛電極上での酸素イオンの挙動を明らかにすることを目的とする。

2. 方 法 塩化物溶融塩としては塩化リチウム-塩化カリウム(共晶)系を用い電極として分光分析用黒鉛を用いた。酸素イオン濃度は塩化リチウムを秤量添加することにより調節し白金電極による酸素発生の電流波高により更正した。電流電位曲線は電位走査法を用いて記録し、生成物ガスプロマトグラフィーにより同定した。

3. 結 果 反応生成物を酸素、一酸化炭素、炭酸ガスとした場合の 400°C における標準電極電位の値を以下に示す。



図1に得られた分極曲線の一例を示す。(実線は白金電極による可逆的な酸素発生の電流を示す)酸素イオンの酸化によるアノード電流の立ち上がりはほぼ一酸化炭素による電位付近に位置し、これは大きくみて4つの部分に分けられる。Ⅳの立ち上がりは塩素の発生によるものである。これらの電流値はほぼ酸素イオン濃度に比例して増大する(図2)。I, IIの領域は可逆酸素電極の電位より卑であり一酸化炭素または炭酸ガスの発生を示すものと思われる。この電流は電極の前処理によつて大きく異なり、酸化方向の分極にて直後では再現性が良く、電位走査速度、攪拌の影響を受けるなどのえ応律速になつてゐるとと思われる。 -1.0V で放置しておいた電極ではこの電流は著しく増大し可逆的な反応の曲線に近づく。ガスプロマトグラフィーによる発生ガスの分析の結果Ⅲ~Ⅳの高電位領域では電解時間に依存して一酸化炭素および酸素、それにも同定ガスのピークが1つ認められた。

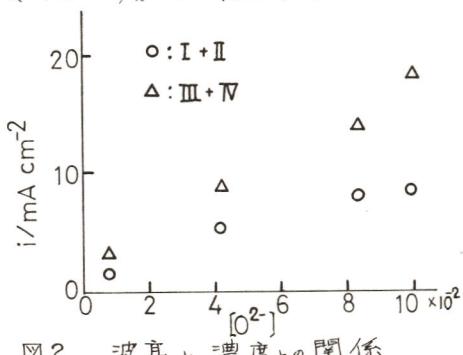
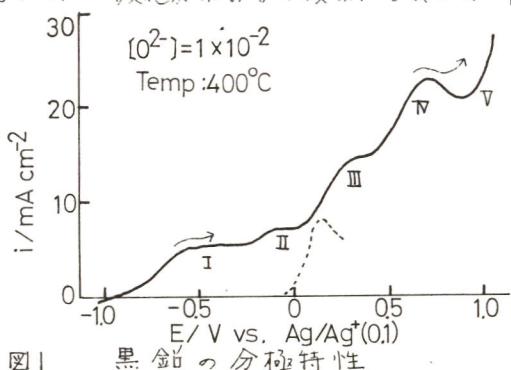


図2 波高と濃度との関係

プラズマによるホウ化ニオブおよびホウ化モリブデンの合成

青山学院大学 理工学部 松本 修, 浅倉 正

小沼光晴, 神崎 恒

目的 六方晶 AlB_2 型結晶構造をとるホウ化ニオブおよびホウ化モリブデンは広い組成にわたって存在し、ホウ素過剰ホウ化物は超伝導性を示す。筆者らはこれまでにプラズマを利用した種々の超伝導性炭化物および窒化物を合成した。今回は炭化物の合成法と同様にプラズマによつて六方晶 NbB_2 および MoB_2 を合成して生成物の二三の性質を測定し、これら化合物の合成法の開発と生成物の組成および構造と性質の相関性の検討を目的とした。

実験 AlB_2 型 NbB_2 はニオブ粉末とホウ素またはBNを所定の割合に混合し、アルゴンプラズマアーケ用にて3000°C以上に加熱溶融することによって生成した。 AlB_2 型 MoB_2 はニオブ粉末とホウ素の混合物をアルゴンプラズマアーケによつて加熱溶融後さらにアルゴンプラズマジェットによつて加熱急冷することによって生成した。化学分析およびX線回折によつて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を測定した。

結果 AlB_2 型 NbB_2 は主としてニオブとBNの反応によつて生成した。ほぼ化学量論組成より結合ホウ素含有率21%($\text{NbB}_{2.5}$)までの生成物が得られた。X線回折の結果、生成物中には AlB_2 型 NbB_2 のサブが認められた。化学量論組成の生成物においては遊離ホウ素は少なかつたが結合ホウ素含有率の増加とともに遊離ホウ素がかなり増加した。生成物中の窒素含有率は11%以下の生成物中においても0.5%以下であった。生成した AlB_2 型 NbB_2 の格子定数は結合ホウ素含有率の増加とともに増加する傾向にあった。密度の測定値は結合ホウ素含有率の増加とともに増加する傾向を示し、X線密度とほぼ一致した。生成物はリボルも超伝導体であり、化学量論組成に近い組成のホウ化物が高い超伝導臨界温度を示した。比較のために行なったニオブとホウ素の反応による生成物の組成、X線回折結果、密度および超伝導臨界温度はBNをホウ素源とした生成物のそれとほぼ一致した。この結果からニオブのホウ化BNをホウ素源として用ひる可能性を見出された。

AlB_2 型 MoB_2 をモリブデンとホウ素の混合物をプラズマアーケによつて約3000°Cに加熱溶融した結果、ほぼ化学量論組成の AlB_2 型 MoB_2 が生成されたが、よりホウ素過剰のホウ化モリブデンは菱面体晶構造化合物であった。プラズマアーケによる生成物を粉碎後、プラズマジェット中に供給して菱面体晶→六方晶転移温度以上に加熱後急冷して得た生成物はほぼ六方晶 AlB_2 型 MoB_2 であった。生成した AlB_2 型 MoB_2 の格子定数はホウ素含有率の増加とともに増加する傾向にあった。密度の測定値はホウ素含有率の増加とともに増加する傾向を示したが、X線密度よりやや低い値を示した。ホウ素含有率18.5%(MoB_2)以上の AlB_2 型ホウ化モリブデンはリボルも超伝導体であり、ホウ素含有率の増加とともに超伝導臨界温度が上昇する傾向を示した。以上の結果より、高温安定相である六方晶 AlB_2 型ホウ化モリブデンの生成にはプラズマジェットによる加熱および著しい急冷による高温安定相の凍結が有効な方法であることが見出された。

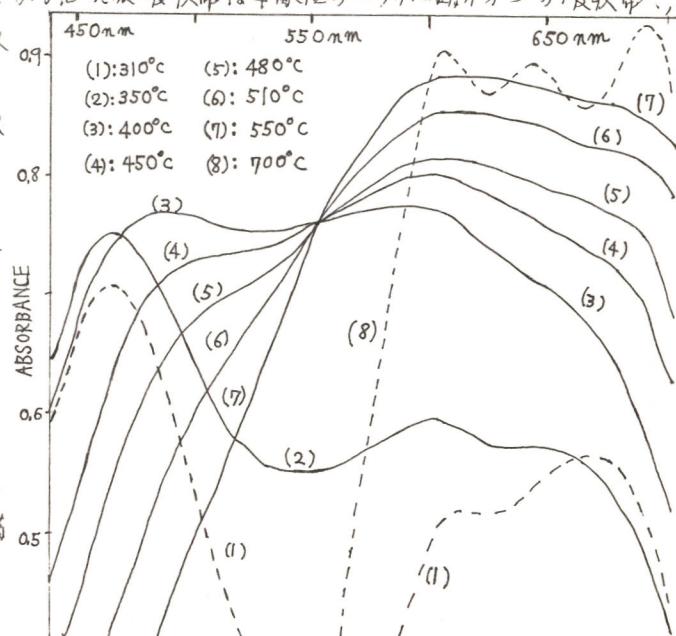
溶融アルカリ塩化物-酸化ニッケル系におけるニッケルイオンのサモクロミズムについて

山梨大学理学部 金子吉一, 児島弘直

1. 目的 溶融アルカリ塩化物-遷移金属酸化物系における金属イオニの溶存状態について知見を得るために溶融状態での可視吸収スペクトルの測定を行い既に Co_3O_4 を溶解した系について報告した。本研究においては Ni_2O_3 を溶解した溶融アルカリ塩化物の温度による可視吸収スペクトル変化について測定し、ニッケルイオンの溶存状態と温度との関係について検討した。 $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ (45 mol %)の溶媒を用いて室温から 700°C の温度範囲で温度によって可逆的に変化する吸収帯を有する吸収スペクトルが測定され、4配位と6配位のニッケル錯イオンの平衡が成立していることが認められたので報告する。

2. 方法 Ni_2O_3 は高純度化学研究所製の純度 99.9% のものを用い、アルカリ塩化物は市販の特級品を使用した。試料の調製方法は前報と同様な方法によって行い、吸収スペクトルの測定は試作した分光用電気炉を島津製 MPP-50L 分光光度計の試料室に入れ室温から 700°C の温度範囲で測定した。溶媒としては塩化ナトリウムと塩化ルゼニウムのあるかじめ溶融強化塩を用い、光路長 1 cm の石英セル中で試料を溶融させ、アルゴンが入雰囲気中で測定した。

3. 結果 図に示すスペクトルは $\text{NaCl}-\text{Ni}_2\text{O}_3$ 系を 700°C で 1 時間加熱反応させた後急冷固化した試料を $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ (45 mol %) の溶媒中に 310°C から 700°C までの温度範囲で測定したもので、ニッケルイオン濃度は 7.56×10^{-2} mol/l である。図に示されるように 555 nm 附近に明瞭な isobestic point が現れ、この点は温度を上昇しながら測定する場合に現れ、温度変化に対して可逆的であることが認められた。 700°C の場合には現れる 590 nm, 645 nm および 695 nm 吸収帶は 4 配位のニッケル錯イオンの吸収帶であり、温度を降下するとそれらの吸収強度は著しく減少する。 350°C のスペクトルに現れる 455 nm の吸収帶は 6 配位のニッケル錯イオンの吸収帶とみなされる。これらのことをから高溫の溶融状態では 4 配位のみが安定で低温になると 6 配位も生成し、その平衡関係は温度によって著しく変化するのみならず、また 400°C のスペクトルに現れる 597 nm の吸収帶は $\text{KCl}-\text{Ni}_2\text{O}_3$ 系の試料にも現れることが、酸化物イオニの作用によって 4 配位のニッケル錯イオンの正四面体構造がひずむために現れる吸収帶と考えられる。



溶融ギ酸アンモニウムへ酢酸アンモニウムの溶解特性(VI)

初鹿敏明・橋田保之
山梨大学工学部 児島弘直・早川保昌

1.目的 我々は、低融点溶融塩の一つと考えられるギ酸アンモニウム中における金属酸化物の溶解挙動について研究を進め、すでに融点(116°C)付近で示すこれらの物質の複雑な溶解特性にはその分解生成物であるホルムアミド、アンモニア、ギ酸、水などの寄与が考えられることを報告してきた。²⁾本報では前報に引き続き高温でのコバルト(IV)イオン及び銅イオンの吸収スペクトル並びに、新たに酸化ニッケル(II)と Ni(AA)₂を加えて、融体の溶存状態を明確にするために可視吸収スペクトル測定を行ない種々検討した。その際ギ酸アンモニウムに類似した酢酸アンモニウム、あるいはギ酸アンモニウムへホルムアミド二元系に対する溶解現象も合わせて検討した。

2.方法 ギ酸アンモニウムへ酢酸アンモニウム中での金属酸化物の溶存状態を各種温度で調べるために、島津MPS-5000 自記分光光度計に電気炉を装着したものを使用した。

3.結果

(1)ニッケルの吸収スペクトル

Fig.1に120°Cにおけるギ酸アンモニウム中の酸化ニッケル(II)と Ni(AA)₂の可視吸収スペクトルを示した。図より酸化ニッケル(II)には400nmと700nm付近に吸収極大があり、Ni(AA)₂は400nm付近の吸収極大が短波長側の大きな吸収ピーク(これはホルムアミドの吸収ピークである)と重なった形となることがわかる。ここで見られる400nmと700nmの吸収極大は、それぞれ八面体型 $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}(E)$, $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}(F)$ の遷移に基づく吸収極大である。また酸化ニッケル(II), Ni(AA)₂は溶融ギ酸アンモニウム中において、他の酸化物やアセチルアセトン錯体に比べて溶解量が少ないことがわかった。酢酸アンモニウム中の酸化ニッケル(II)及びNi(AA)₂の吸収ピークはギ酸アンモニウム中のそれとほとんど同じである。ホルムアミドへギ酸アンモニウム系でのNi(AA)₂の吸収曲線は、低温で溶融ギ酸アンモニウム中の酸化ニッケル(II)の吸収曲線と非常によく類似していることがわかる。

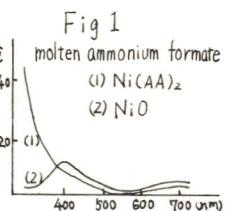
(2)コバルトの吸収スペクトル

溶融ギ酸アンモニウムに酸化コバルト(IV)及びコバルトアセチルアセトン(IV)を溶解させた時、吸収曲線はほぼ同様の挙動を示した。すなわち常温において、530nmに吸収極大が見られ、高温になるとつれてモル吸光係数が増すと共に、570nm付近に吸収極大が生じ、液色も淡青色から紫色に変化する現象が見られた。

(3)銅の吸収スペクトル

溶融ギ酸アンモニウム中に酸化銅(II), Cu(AA)₂を溶解させ、その吸収スペクトルの経時変化を調べた結果、時間の経過につれてモル吸光係数は小さくなり、液色も青色から淡青色に変化した。これは液中での $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ の還元反応によると思われる。

- 1) 鈴木・初鹿・早川、昭和子工業技術振興会報告、Vol.25, 291 (1974)
2) 橋田・初鹿・鈴木・早川、第1回溶解塩討論会要旨集 (1977, 10)



D 101～133

D 201～218

D 会 場

原子的分散状態にある白金触媒の Sn ad-atom による活性化 - CO 酸化に對して -

(山梨大工) 本尾哲[。] 柴田正東, 渡辺政広

緒言

我々はすでにスズ吸着原子により、平滑白金電極の燃料酸化触媒活性が著しく向上することを見出した。実用的な目的に對しては、廉価な担体上に白金を析出させて用いる必要があるが、今回はすでに白金が原子的に分散されることの知られて、る不活性な金上に白金を一原子層以下析出させ、それに対するスズ原子の賦活効果を調べた。反応物としては CO を用いた。

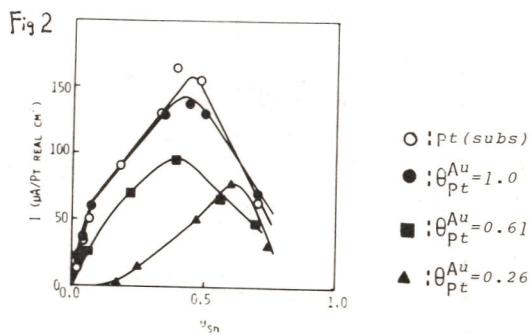
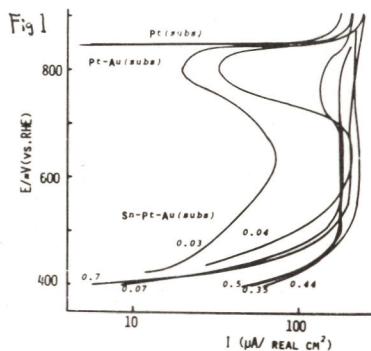
方法

Pt-Au_(subs)電極の調製： 10^{-5} M 白金イオンを含む 0.5 M H₂SO₄ 溶液中にて、電位 0.4 V で白金を金電極上に電着させた。スズ吸着電極の調製： 10^{-5} M スズイオンを含む 0.5 M H₂SO₄ 溶液中にて、金担体上への析出が起らぬ電位 0.4 V でスズを電着させた。スズ吸着原子被覆率：パルス法により白金サイトの水素脱着電気量から白金原子数を求めた。(全白金原子数) - (スズに占められていない白金原子数) × $\frac{1}{2}$ をスズ原子数とし、これより被覆率を求めた。分極測定：40 °C の 0.5 M H₂SO₄ 溶液中に CO を導入し、電位設定 2 分後の電流値を読み取った。

結果

Fig. 1 に平滑白金電極及び白金を一原子層析出せしめた金電極の分極曲線を示す。また同図に、スズを吸着させたときの分極曲線をも示す。白金を一原子層析出せしめた金電極は平滑白金電極と等しい活性を示すことがわかった。

前述の電極¹及び $\theta_{pt}^Au = 0.61, 0.26$ の電極について、析出自白金-原子当りの活性とスズ被覆率の関係を Fig. 2 に示す。活性値としては 0.45 V における電流をとった。 $\theta_{pt}^Au = 1.0$ すなわち全面を白金原子層で覆われた金電極においてはスズ原子の白金-原子当りの活性に対する賦活効果は白金電極におけるそれと全く等しい。これに対し、 θ_{pt}^Au が 0.26 及び 0.61 の電極においては前述の電極のそれの 60~70% 位である。



もとおさとし・しばたまさみ・わたなべまさひろ

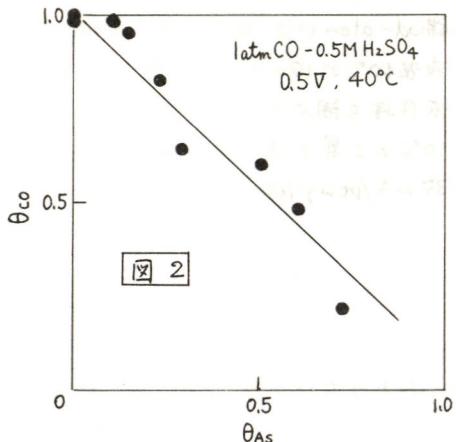
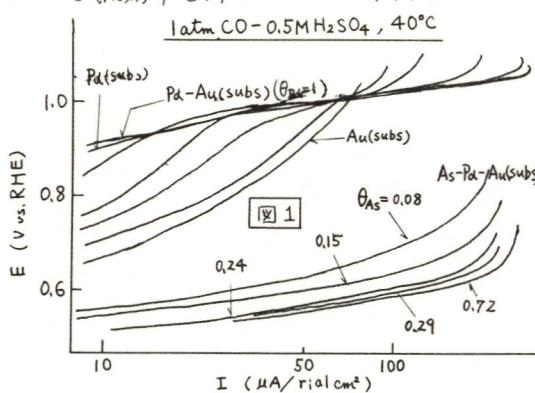
原子的分散状態にあるパラジウム触媒の
As ad-atomによる活性化 - CO酸化について

山梨大工 本尾哲・渡辺政廣

(目的) 原子的分散状態にある触媒は、極限まで微細化した触媒であると見なされ得る。このような状態にある触媒が果して活性を有するか、またこれがad-atomによって賦活され得るかどうかを明らかにする。これは、触媒を担体上に分散させた実用的電極を作るための指針として極めて重要である。そこでAs-Pd触媒系を取り上げ、担体モデルとして金を行い、CO酸化反応に対してこれらの点を検討する。あわせて燃料酸化反応に果すPd, As原子の役割を明らかなにする。

(実験方法) 10^{-5} M PdSO_4 - 0.5 M H_2SO_4 水溶液中 0.5 V (vs. RHE) で、Pdを金電極上に析出させ、 10^{-5} M As^{3+} - 0.5 M H_2SO_4 水溶液中 0.5 V で、AsをPd原子上に析出させた。Pdの金固体被覆率は、パルス電解法により 0 -Pdの置換率から求めた。AsのPd被覆率は、Asをアノードストリッピング法で求めた。このようにして作った電極のCO酸化能は、COガスをバブルしている 40°C の 0.5 M H_2SO_4 溶液中で分極曲線を測定し求めた。また電解中のCOによる電極被覆率はアノードストリッピング法により決めた。なお不活性密閉気下で、上述の電極のセル間移動を行うことにより、ad-atomの溶出を防いだ。

(結果) 図1に $\text{Pd-Au}(\text{subs})$ 電極の分極曲線を示した。 θ_{Pd} の増加と共に、次第にバルクを有する $\text{Pd}(\text{subs})$ の特性に近づき、 $\theta_{\text{Pd}}=1$ においてほとんど $\text{Pd}(\text{subs})$ のそれと一致し、下地の金の性質は消失した。換言すると担体を一原子層のPdで包んだ電極はPd電極と見なしえる。この被覆電極に対するAs ad-atomの効果を同じ図に示す。わが家のad-atomの存在により著しい分極減少が得られた。この分極低下率は $\text{Pd}(\text{subs})$ におけるそれと一致した。 $\text{Pd-Au}(\text{subs})$ 上のPdサイトは $\text{Pd}(\text{subs})$ におけると同様、1サイトが1分子のCOを吸着し、限界電流以下では全てのPdサイトがCOに占有されていることが分った。Pdサイト上にAsを吸着させると、その分だけ吸着しているCOが減少することが分る(図2)。換言するとPdサイトのみがCO吸着サイトとして機能している。既にAs ad-atomは低電位領域で酸素吸着サイトとして機能することを明らかにしてきた。担体表面でPd, Asサイトが異なる機能を果し、両サイト上の吸着種間の反応が起るため上記の著しい賦活効果を得ることができた。



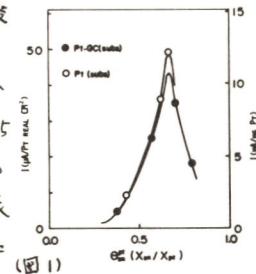
グラッシャーカーボン(G.C.)表面の白金およびその合金のホルマリン酸化に対する特性.

山梨大工。古内裕幸 渡辺政六 本屋哲.

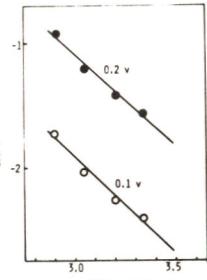
(目的) 燃料電池の実用化を計るためには、廉価かつ高活性な触媒能をもつ電極の開発が必要である。従来の白金電極に代り、廉価な炭素材を担体とし、白金を担持させ電極とする。この白金電極の触媒活性が平滑白金電極の場合と同様に ad-atom により賦活すれば、上記の要求を満たせる電極となる。今回この炭素材担持白金電極の特性をホルマリン酸化に対し調べた。

(実験) G.C. を炭素材担体として用いた。この G.C. 上に白金イオンを微量(10^{-5} M)含む 1 規定硫酸溶液から白金を析出させ、さらに錫イオンを微量(10^{-6} M)含む 1 規定硫酸溶液から錫原子を被覆した。この電極の 1.0 M ホルマリン-1 規定硫酸溶液における酸化活性を測定した。既に報告したように、G.C. 上に白金を 4 mg/G.C.m²以上析出せらる。白金は粒径約 200 Å の粒子となって析出している。この粒子の全原子数に対する表面原子数の割合(有効利用率: U)は 10% である。今回この白金の析出状態をもつ G.C. 搅拌白金電極を用いた。析出した白金の表面原子数及び錫の被覆原子数は三角波掃引法により測定し、分極曲線は電位ステップ法により測定した。

(結果) G.C. 搅拌白金電極のホルマリン酸化に対する分極曲線を測定した。0.4 V 以上に分極を行なわないと酸化電流はほとんど流れない。この白金上に錫原子を被覆すると白金の触媒活性は著しく増大し、0.2 V の分極でも最大 40 mA/Pt real cut の酸化電流が流れた。この結果を一定電位(0.2 V)での活性値(電流値)と錫原子の被覆率との関係に整理すると図 1 が得られる。この図からわかるように被覆率の増加に伴い活性は増大し、被覆率が約 65 % の活性極大が現われる。図中に示すように、これは平滑白金電極の場合と同じ結果であった。即ち、G.C. 上に析出した白金微結晶の表面原子当りの活性、及び錫 ad-atom による賦活効果は平滑白金上にかけるものよりも同等であることが分った。ホルマリン酸化に対し、錫 ad-atom による賦活すら G.C. 搅拌白金電極の活性は、分極 0.2 V、液温 40°C で 10 mA/Pt mg (但し、U=10%) であった。またこの活性の温度依存性を調べた。その結果を図 2 に示す。図に示すように液温 10°C の上昇で活性は 1.5 倍増大する。液温 70°C、分極 0.2 V の活性は、35 mA/Pt mg (但し、U=10%) であった。



(図 1)



(図 2)

よろしうちひきゆき、わたくひべきまかいもとおひとし。

ad-atomにより賦活された活性炭担持白金電極の有機燃料酸化特性

山梨大工 本尾 哲・渡辺政広・望月雄治

目的

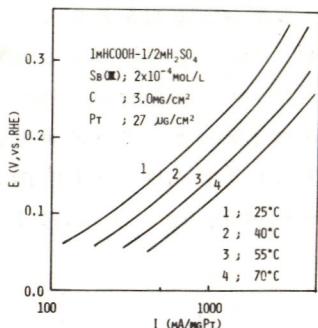
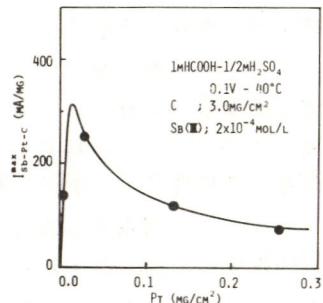
平滑白金電極にad-atomを付けることにより、有機燃料の酸化に高活性が得られることが明らかにしてきた。そこで、今回は後述の、表面に少量の白金を分散析出させた活性炭電極を作製し、ギ酸酸化に対するSb ad-atomの影響、さらに実用的見地から白金重量当りの電流立ち力を評価する。

方法

0.5 mm φ の黒鉛棒に薄層の活性炭(250 メッシュ以下)をピッチをバイオインダーとして圧着、焼結して活性炭電極を作製した。白金は塩化白金酸水溶液を含浸、加熱分解することにより担体上に分散析出させた。アンチモンの電着は、 $2 \times 10^{-4} M$ Sb(III)の硫酸水溶液中で行った。電極の活性測定は、半電池試験により行ない、電位設定2分後の電流値をその活性値とした。溶液は 1M HCOOH-1/2M H₂SO₄-40°C を用い、電位は同一溶液中の水素電極(RHE)を基準とした。

結果

担体量を一定とし、ad-atomのない状態で白金の析出量を変えギ酸酸化に対する活性を測定したところ、析出量の増加に伴い、白金重量当りの電流値は減少する傾向があつた。さらに上記の電極をad-atomにより賦活し、白金量と賦活効果の関係を検討した。Sbを析出する際、各白金量に対し、各々ある析出時間で極大活性を示した。100 mV-40°Cでの極大活性値($I_{Sb-Pt-C}^{max}$)と白金量の関係を図に示す。白金量 10 μg/cm²で最も高い活性を示し、ad-atomのない状態で 6 mA/mgPt であったのに対し、賦活後 300 mA/mgPt と著しく活性が増加した。10 μg/cm²以下では、白金自体の活性は高いが賦活効果が少ないため活性が低くなるといふ。極大活性における電流値はさらに温度を上げることにより増加が期待される。温度による活性変化を図に示す。15°Cの温度上昇で活性は約1.5倍上がり、70°C、100 mV では白金 1 mg 当り 700 ~ 800 mA の電流を取り出す事が可能である。



もとおさとし、わだなべまさひろ、もちづきゆうじ

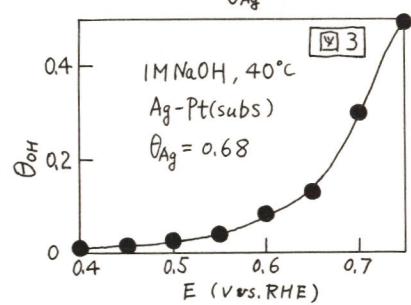
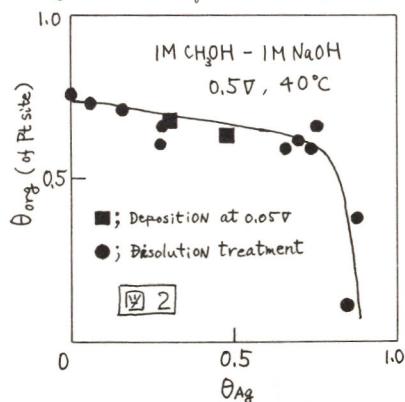
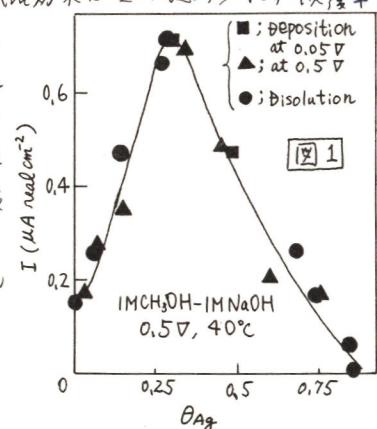
メタノール酸化に対する白金触媒能の
Ag ad-atom による活性化

山梨大工 本尾 哲・渡辺政廣

(目的) 以前に Au-Pt触媒は、メタノール酸化に対し、アルカリ電解液中でのみ活性極大を示すことを明らかにした。ここでは同じ酸化反応に対する白金触媒能への銀 ad-atom の賦活効果を、アルカリ及び酸性電解液に対して調べる。またこの賦活効果に対する ad-atom の析出条件の影響を検討する。

(実験方法) $10^{-5} M Ag_2SO_4 - 0.5M H_2SO_4$ 水溶液中で、白金電極に Ag ad-atom を密着させ、 0.05V または 0.5V (vs. RHE) で析出させる場合には密着時間の加減により、また 0.05V で過剰に析出させたものに対しては、よりアノード、カソード種々な定電位で保持することにより、Ag ad-atom の析出量を制御した。これらの白金サイト被覆率は、白金サイトによる水素吸着量の減少率より求めた。この値は銀の溶解電位をかく求めた値とよく一致する。これらの吸着電位のメタノール酸化能は、 $1M CH_3OH - 1M NaOH$ (または $0.5M H_2SO_4$) 水溶液中で定電位法により分極曲線を測定して求めた。またメタノール酸化中の有機種による白金サイト被覆率は、カソードビックパルスを重畳した時の水素波の変化量より決めて。銀 ad-atom の酸素種被覆率は、カソードビック・スロー・スイープ時の還元電流量より求めた。なお不活性雰囲気の下で、電極のセル内移動を行い、Ag ad-atom の流失を防いだ。

(結果) アルカリ電解液中で得られた分極曲線から、 0.5V における電流と Ag の被覆率の関係を求め図 1 に示した。予期した如く活性極大が得られた。その組成は $\theta_{Ag} \approx 0.3$ となり、白金に対する賦活効果は約 5 倍であることが分った。銀を規則的に析出させた場合 (●) にも、そうでない場合 (■, ▲) にもその活性はほとんど一致した。白金サイトに吸着している有機種被覆率に対しても差が認められない (図 2)。メタノールの如き何サイトのかため吸着する燃料では、ad-atom の配置による影響が顕著に現われないものと思われる。酸性電解液中では Ag の賦活効果は全く認められず被覆率の増加により、かえって活性は減少した。Ag ad-atom はアルカリ中でのみ Pt サイトより低電位で OH を吸着する (図 3)。この酸素種により隣接白金サイト上の有機種が酸化され、その結果上述の賦活効果が得られるものと考える。



リチウム-ニ酸化チタン非水溶液系電池の
放電機構と電池性能との関係

京都大学工学部

小規 勉, 竹原善一郎, 吉沢四郎

1. 目的

近年、小型電子機器の発展に伴つてリチウムを負極として用ひ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。このようす観察より新しくリチウム-ニ酸化チタン系電池を開発し、放電反応機構及び放電性能を検討した結果について報告する。

2. 方法

電池系

$\text{Li} / \text{1M LiClO}_4 \cdot \text{PC} / \text{TiO}_x \cdot \text{C}$

ニ酸化チタン試料

$E_{\text{o}} = 2.85 \text{ volts}$ $Q_{\text{o}} = 950 \text{ mAh/kg}$

ルナル形及 \mu アナターゼ形ニ酸化チタン

電解液

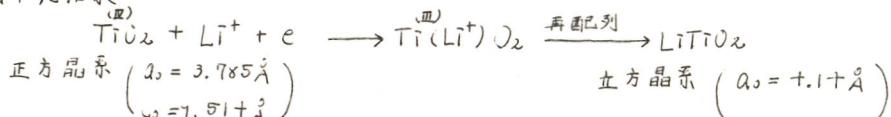
1.0 M LiClO₄・PC を用ひ、水含有量 100 mg/g 以下のものを用いた。

充電電池

充電電池の構造を図 1 に示す。実験は全て乾燥アルゴン雰囲気中で行った。

3. 結果

活性質についての活性度は、ルナル形 TiO₂ よりもアナターゼ形 TiO₂ の方が活性であった。アナターゼ形 TiO₂ を用いた場合の放電曲線の一例を図 2 に示す。放電生成物を入線回析により検討した結果



であることを示し、これに基づいてリチウム-ニ酸化チタン系電池について詳説する。

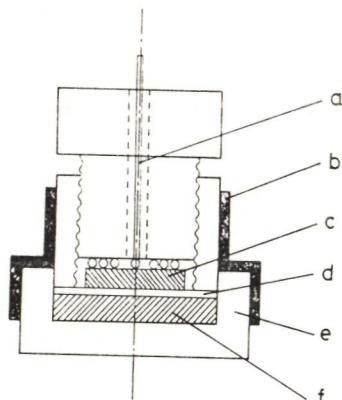


図 1 放電実験用モデルセルの構造
 a. 負極リード線 d. 隔膜
 b. 熱収縮チューブ e. 正極ケース
 c. リチウム負極 f. 正極合剂

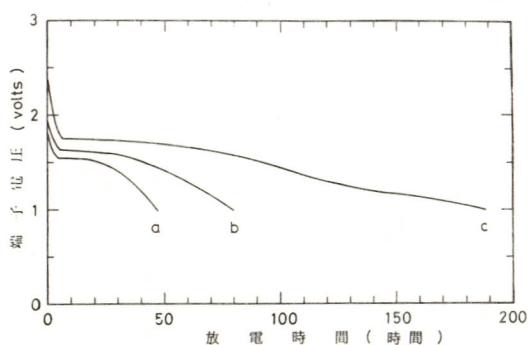


図 2 Li/TiO₂ 電池の放電性能

電解液	1.0 M LiClO ₄	プロピレンカーボネート
正極合剤組成	アナターゼ型 TiO ₂	7.6.9.8 wt%
	アセチレンブラック	1.8.9.1 wt%
	ポリエチレン粉末	4.1.1 wt%
a.	2 KΩ	b. 3 KΩ
c.	4 KΩ	

リチウム-酸化鉄非水溶液系電池の活性物質の構造と電池性能との関係

京都大学工学部

小槻 勉, 竹原善一郎, 吉沢四郎

1. 目的

著者らは、前報¹⁾で多くの金属酸化物が、リチウム塩を含む非水溶液中で放電可能であることを明瞭にした。本報告では、リチウム-酸化鉄系電池について、活性物質の構造及び放電性能について更に詳細に検討した結果について述べる。

2. 方法

酸化鉄試料作成条件

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液と +M NaOH 水溶液を用いて中和沈殿させ、熟成後回過し、充分水洗した後、100°Cで乾燥し、粉碎、500°Cで+時間空気雰囲気で処理し加压、入線凹折によって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることを確認したものを利用した。

非晶質 Fe_2O_3 1 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液に CuSO_4 を添加した後、+M NaOH 水溶液で中和沈殿熟成後回過し、充分水洗した後、100°Cで乾燥し、粉碎、350°Cで+時間空気雰囲気で処理し、非晶質 Fe_2O_3 (1.25 wt% CuO) 試料を得た。

電解液

電解液としては、1 M LiClO_4 プロピレンカーボネート及ぶ、1 M LiClO_4 プロピレンカーボネート・1,2-ジメトキシエタン混合溶媒を用い、常法に従って脱水処理を行ない、水含有量が、100 mg/g以下であることを確認した後、実験に使用した。

放電実験に用いたセル、及び合剤作成条件は、前報¹⁾と同一とした。

3. 結果

非晶質 Fe_2O_3 を用いた場合の典型的な放電曲線を図1に示す。

この結果は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた場合に比べて作動電圧が高く、リチウム- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電池の作動特性と異なっている。4 k Ω 放電の場合、仕込み容量 130 mAh に対して、終止電圧 1 V とする 120 mAh となる。

活性物質の構造と放電性能との関連性について論述し、活性物質の改質について述べる。

(文献)

第18回電池討論会講演要旨集

P-61 (昭和51年)

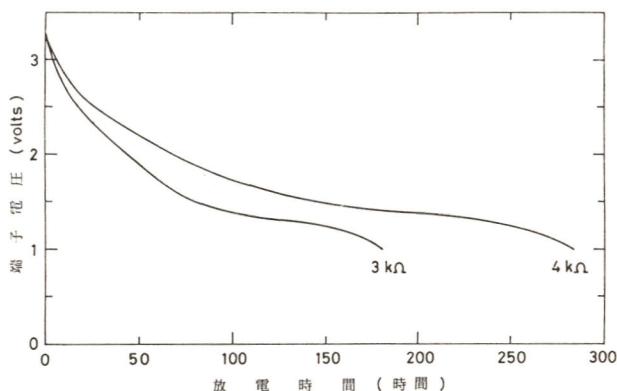


図1 混合溶媒を用いた場合の $\text{Li}/\text{非晶質 Fe}_2\text{O}_3$ 電池の放電特性

電解液 ; 1.0 M LiClO_4 プロピレンカーボネート - 1,2-ジメトキシエタン (1 : 1)

正極合剤組成 ; 非晶質 Fe_2O_3 77.27 wt%
アセチレンブラック 18.43 wt%
ポリエチレン粉末 4.30 wt%

リチウム無水ピロメリト酸非水溶液系電池の
反応機構に関する研究

京都大学工学部

若松久嗣, 小規勉, 竹原善一郎, 吉沢四郎

1. 目的

著者らは、前報において多くの有機化合物が、リチウム電池用正極活性物質としての放電性能を有することを明瞭にした。本報では、リチウム無水ピロメリト酸系電池の反応機構を、キノン類及び他の有機活性物質の反応機構と対比することにより検討を加えたので報告する。

2. 方法

試料 無水ピロメリト酸——使用した無水ピロメリト酸は、市販試薬をアルゴン雰囲気中で溶解させることにより精製し、NMRにより確認したものを利用した。

ピロメリト酸——市販試薬を、NMR, IRによって純度を確認した後、試薬そのまま利用した。

2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ), テトラシアノエチレン(TCNE)は、試薬そのまま利用した。

電解液 1M LiClO₄・プロピレンカーボネート(PC)を用い、種々の水含有量(100~1000 ppm)について、無水ピロメリト酸の電気化学的挙動を、白金電極、黒鉛電極を用いて、サイクリックボルタメトリー、回轉円板電極により検討した。

3. 結果

無水ピロメリト酸を1M Li⁺-Cl⁻+PCに溶解させ(飽和溶解度70 mM)白金極上、黒鉛極上での電気化学的挙動を、サイクリックボルタメトリーによって検討したところ、DDQ, TCNEなどの挙動とは、全く異なった挙動を示した。一方、無水ピロメリト酸の放電反応にプロトン供与体が重要な役割を果たしていることを、種々の放電実験によって明瞭にした。図1に、無水ピロメリト酸:ピロメリト酸(3:1)に混合した活性物質を用い、電池作成後、2週間放置した後、20mA一定負荷放電した結果を示す。無水ピロメリト酸の特異な電気化学的挙動のために、他の有機活性物質と異なり自己放電が、非常に小さくなることが分かる。これを加味し、無水ピロメリト酸の放電反応機構を論述する。

(文献)

第17回電池討論会講演要旨集

p. + 8 (昭和51年)

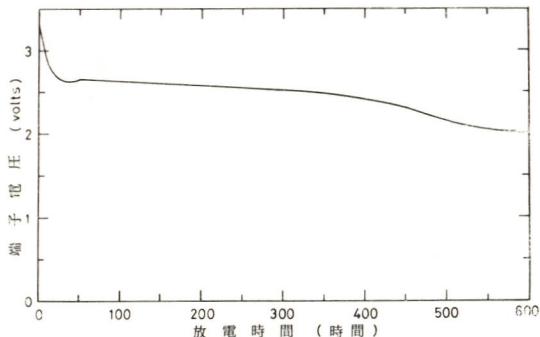


図1 Li/PDA電池の放電曲線

電解液 1.0 M LiClO₄ プロピレンカーボネート

合剤組成 無水ピロメリト酸 7.652 wt%

アセチレンブラック 17.11 wt%

ポリエチレン粉末 6.87 wt%

合剤重量 0.5 g

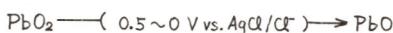
負荷 20 KΩ

液体アンモニア中における PbO_2 のカソード特性山口大工 [○] 松田 好晴, 花田 祐策, 伊丹 厚

1.目的 液体アンモニアを電解質とする電池に関して、演者らは研究してきているが、本報ではカソード活性質に PbO_2 を選び、そのカソードの分極特性・連続放電特性および放電による活性質の変化を調べた。なお、特に液体アンモニア中の水分の上記事項に対する影響を検討した。

2.方法 加圧型電解槽の形は前報と同様である。試料極には PbO_2 ヒグラファイトの比率が 1:1 のペレット（重量 0.5g, 面積 1.33cm^2 ），対極には $2 \times 3\text{cm}^2$ の白金板、参照極には $Ag/AgCl/Cl^-$ 極を使用した。溶媒の液体アンモニアは金属ナトリウムで乾燥した後、蒸留精製し、電解槽に封入した。また、支持電解質として $4\text{mole/l NH}_4SCN + 0.5\text{mole/l NH}_4Cl$ を溶解させた。測定にはポテンシオ/ガルバノスタットを使用し、連続放電後の電極ペレットは X 線回折により活性質の変化を調べた。

3.結果 図.1 および図.2 に PbO_2 カソードの連続放電特性を示す。この際、電解質である液体アンモニア中の水の影響も示す。 $5\text{mA}/1.33\text{cm}^2$ の連続放電において、水の含有量の増加とともに利用率は 58%（乾燥液体アンモニア中）より 78%（含水分 20vol.% 液体アンモニア中）に上昇する。連続放電の際の PbO_2 電極の変化を X 線回折で調べたところ、活性質の PbO_2 は次式のように 2 電子 2つの 2段反応で進行することがわかった。



また分極特性を調べたところ、乾燥液体アンモニアを電解質とする場合と比較して、含水分 10 vol.% 液体アンモニアを使用する場合、分極・セル抵抗は小さい値となり、効率率 20 vol.% 液体アンモニアを使用する場合、分極は大きくなる傾向が認められた。

PbO_2 のカソードの分極特性およびそれに対する水の影響の詳細については当日議論する。

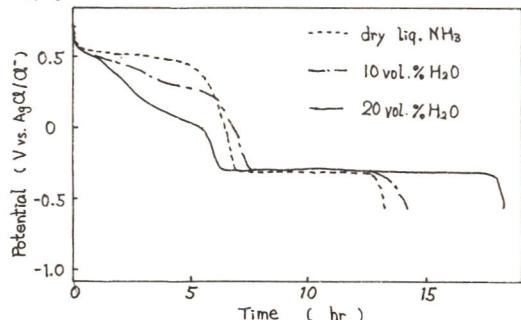
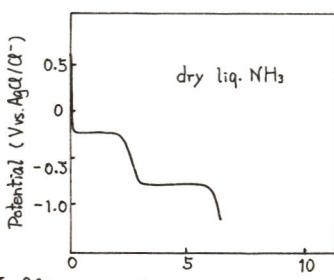


図.1 連続放電曲線(1)

電流 $5\text{mA}/1.33\text{cm}^2$, 温度 0°C

* 松田, 花田, 佐竹, 第17回電池討論会要旨集
PIT (1976) など

図.2 連続放電曲線(2)

電流 $10\text{mA}/1.33\text{cm}^2$, 温度 0°C 

アルカリジンケート浴中の Zn 電極に対する
アルミニン酸イオン添加の影響

東京都立大学 工学部 中村盛雄, 森健実, 馬場宣良, 田島栄

1. アルカリジンケート溶液にケイ酸塩を添加した場合、亜鉛のアノード溶解に対して不働態化を遅らせる効果があることが報告されてい^[1]る。著者らはこの系における亜鉛の腐食が促進されることなど、電池への適用性について報告した。^[2]本報ではアルカリ浴に対する溶解度の大きいアルミニン酸イオンに注目し、亜鉛極に対する挙動を調べ、ケイ酸塩添加の場合との比較をまじえながらその効果を検討した。

2. 溶液は 10N KOH およびこれに 100% Zn を含むジンケート浴を用い、ケイ酸カリウム溶液又は純度 99.99% の金属アルミニウムを溶解させて、目的とする添加量をもつ溶液を調整した。

3. (1) 亜鉛極の腐食テスト： 40mA/cm² - 40 分間、真鍮基板上に亜鉛を平滑電着させたものを 30°C に保ったジンケート浴中に 12 日間浸漬した後、電着亜鉛をほぼ完全溶解するまで 20mA/cm² で定電流放電して放電容量を測定し、添加物の有無による自己放電量を比較した。浸漬放置した試料表面上には、いずれも黒灰色の被覆物が一面に生じたが、これらは機械的には非常にもちろん、溶解一析出機構によつて生じた酸化亜鉛であろうと推定される。表 1. より、アルミニン酸イオン添加ジンケート溶液中に浸漬放置した亜鉛極の放電容量は無添加の場合と比べ減少するが、シリケート添加の場合ほどではないことがわかった。 10N KOH 中での浸漬テストでも量的な差^[3]はあるが、同様な傾向が得られた。

(2) Al 添加の亜鉛極電位に与える効果： 10N KOH および 10N KOH + 100% Zn の両者にそれぞれアルミニン酸イオンを加えた場合について亜鉛極電位を測定した。結果を表 2 に示す。

10N KOH + 100% Zn + 1mol/e Al の場合には、Zn 又は Al が溶け切らずに白色微細な沈殿を生じる。このように亜鉛、アルミニウム両者が存在する

ときにはそれそれ溶解度に対して干渉を及ぼすことが考えられる。しかしながら表 2 より、Al を溶解した場合にも亜鉛極電位の値には変化は明確には現われなかった。

(3) アノード放電電位に及ぼす影響： 基板上に 40mA/cm² - 60 分間ほぼ平滑電着させた亜鉛極を用い静止液中 (25°C) で 40mA 一定電流アノード溶解させたときの分極電位を測定した。0.2 mol/e Al 添加により分極が増加した (時間 - 電位曲線からみて約 20mV 分極する)。

文献 [1] J.S. Drury et al., J. electroanal. Chem., 50, 292 (1974).

[2] 中村ら、第 18 回電池討論会講演要旨集 P.81 (1977).

ロードレベリング用レドツクス電池のエネルギーコストの評価

大阪工業技術試験所 ○ 芳村進一, 中村治
京都大学工学部 伊藤靖彦, 吉沢四郎

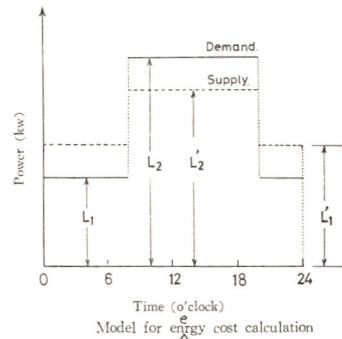
目的: 夜間の余剰電力を充電し、昼間のピーク需要時にこれを切り出して使用するロードレベリング方式に用いる二次電池には、鉛電池のほか各種新型電池の提案がある。われわれは液流動型レドツクス電池をこの目的に用いた場合のエネルギーコストの計算を行ない、この結果と鉛電池などの場合のそれとを比較検討した。

方法: 1日間の電力需要の変動をモデル化したものと図に示す。 L_1 と L_2 は夜間と昼間の電力需要、 L'_1 と L'_2 は夜間と昼間の電力供給である。夜間には $L'_1 - L_1$ があまり、昼間に $L'_2 - L_2$ 不足するが、あまつた分で電池を充電し、不足分に充当する。単純化のために $L'_1 = L_2$ 、すなわちただ1基の発電プラントを昼夜ともに一定出力で運転するものとし、電池と発電プラントの耐用年数をいずれも10年、その間の夜間と昼間の総和をいずれも1時間とすれば、全エネルギーコスト K ($\text{¥}/\text{h}$) は次式によつて計算できる。^{*}

$$\begin{aligned} \frac{K}{2\pi} &= f + \frac{(C+d)(L_1+L_2)}{2} + \left(b + \frac{a_2 \times 10^3}{2E_0} \right) (L_2 - L_1) \\ &\quad + \left\{ \frac{bR}{E_0} + \frac{(C+d)R}{2E_0} \right\} (L_2 - L_1)i + \frac{(a_0 + a_1)(L_2 - L_1) \times 10^3}{2E_0} \cdot \frac{1}{i} \end{aligned}$$

ここで a_0 ($\text{¥}/\text{m}^3\text{h}$)、 a_1 ($\text{¥}/\text{m}^3\text{h}$)、 a_2 ($\text{¥}/\text{Ah}$)、 f ($\text{¥}/\text{h}$) はいずれも電迎離係のコスト係数、 b ($\text{¥}/\text{kWh}$)、 C ($\text{¥}/\text{kWh}$) は整流器と発電プラントのコスト係数、 d ($\text{¥}/\text{kWh}$) は燃料コスト、 E_0 (V) は電池の起電力、 R ($\Omega \cdot \text{m}^3$) は分極抵抗、 i (A/m^3) は充放電電流密度である。本式の両辺を上で微分して微係数を0におくと、 $K/2\pi$ を最小にするような最適電流密度がもとめられ、これを代入すれば最適コストが計算できる。

結果: $L_2 = 1 \times 10^5 \text{ kW}$, $L_1 = 5 \times 10^4 \text{ kW}$ と設定し、4種のレドツクス電池と鉛電池について計算した結果の一部を下表に示した。レドツクス電池は20セル直列接続、鉛電池は50セル直列接続である。プロック電池（電池体積 1 m^3 ）を構成すると仮定した。レドツクス電池を用いた場合の電力コストは、鉛電池を用いた場合のそれより多少割高となるが、より高い端路電圧を有するレドツクス系の採用、電池のコンパクト化による分極抵抗の低下と電池構成材料費の軽減などによつて、コストダウンが可能と考えられる。



	鉄-チタン電池	臭素-チタン電池	鉄-スズ電池	臭素-スズ電池	鉛電池
電力コスト ($\text{¥}/\text{kWh}$)	15.8	14.6	16.3	14.4	12.9
最適電流密度 (mA/cm^2)	33	36	32	42	36

* 参考文献：吉沢、伊藤、電化 44, 418 (1976)

銀電極に及ぼす各種金属添加物の影響(II)

立命館大学理工学部 山本善史, 山下大二郎

1. 目的 著者らは前報^{1)~3)}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、およびアルカリ溶液中に鉛、タリウム、インジウムなどの金属塩を添加したときの銀電極の酸化・還元挙動について考察した。

本報告においては、前報³⁾に引きつづき銀電物質の容量増加を目的として、アルカリ溶液中に亜鉛、錫、銅およびイットリウムなどの金属塩を添加したときの効果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 N KOH 溶液中に亜鉛、錫、銅およびイットリウムなどの金属塩を添加し、H型セル中で電位走査電解および定電流電解を行った。なお、電位走査速度は 2500 mV/min 、電流密度は 1 mA/cm^2 でそれぞれ電解した。各種添加金属塩の濃度は、すべて $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (4.7 N KOH sol.)とした。また、種々の条件下での電解酸化・還元時にあ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 の (a) ~ (d) において、まず、純 4.7 N KOH 溶液中にあける銀電極の定常曲線(数サイクル後)をそれぞれ実線で示し、つづいて、この各同一の銀電極を用いて、溶液のみ前述の各種金属塩を添加した $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (4.7 N KOH) 溶液と交換して走査したときの曲線を、それぞれ破線で示した。

これによると、亜鉛、錫、銅およびイットリウムのいずれの金属の添加によつても、銀電極の酸化 E_1 、 E_2 および還元 E_1 、 E_2 の各ピークはかなり顕著に増大し、銀電物質の容量増加が認められた。とくに、亜鉛、銅およびイットリウムの各ピークの増大が極めて顕著に現われ、そのうちでも還元 E_2 ピークの増大が最も大である。

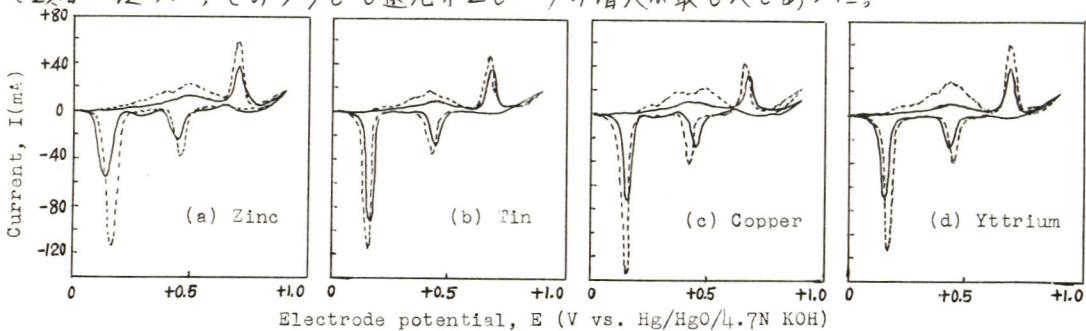


Fig. 1 I-E curves

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)

3) 山本善史, 山下大二郎, 電化学会第44回大会講演要旨集, P. 176 (1977)

アルカリ溶液における亜鉛の不働態皮膜

横浜国立大学工学部

山下嗣人 柚賀正光 鶴岡武

1 目的

高温側で抑制される亜鉛の不働態化現象は、皮膜の構造変化に關係すると推定されるため、その液温依存性の検討は、亜鉛を負極とするアルカリ蓄電池の不働態化抑制に対して、重要な部分を占める。本研究では、皮膜生成時の電極反応を速度論的に考察し、さらに定量的解釈とX線回折および電子顕微鏡分析を付け加えて、その検討を行なった。

2 方法

電解液は ZnO をほぼ飽和に含む $2, 4, 8\text{ mol/l KOH}$ および 8 mol/l NaOH , 100 ml 用い、液温は $25\sim70^\circ\text{C}$ とした。電極は両極とも99.98%以上の亜鉛板を用い、電流密度 $20\sim600\text{ mA/cm}^2$, 電気量 180 coul/cm^2 一定で定電流电解させ、皮膜生成量や速度論的パラメータを求めた。

3 結果

皮膜生成量は、 KOH 溶液 $2N$ の場合 45°C , $4N$ の場合 50°C , $8N$ の場合 55°C , 同じ $8N$ の $NaOH$ 溶液の場合 65°C で、それぞれ急激に増加する。この温度で、電極反応の交換電流密度と活性化工エネルギーも急増するため、皮膜の構造変化が推定される。また、同様の温度に、皮膜の電子伝導性の変化と見られる、液抵抗以外の要素の介入も認められた。電気二重層容量は、皮膜の厚みの減少と表面積の増加に関連して増大した。

X線回折分析により、同様の温度で Zn の面指数の配向性が変化しているのを認めた。すなわち、 $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}2)$ 面, $(20\bar{2}1)$, $(20\bar{2}2)$, $(20\bar{2}3)$ 面が著しく抑制された。

電子顕微鏡分析から、 KOH 溶液 $8N$, 55°C の表面皮膜は、室温に比較して、表面酸化物である ZnO の微粒子化が観察された。(Fig.1)こうした構造変化は、皮膜を非付着性にするものと考えられる。

以上の結果より次の事実が確認された。すなわち濃厚アルカリ溶液中、 Zn 電極表面に生成する不働態皮膜は、イオン移動度に関連性をキツ温度で、生成量および電極反応の交換電流密度が急増し、かつその表面の色と電子伝導性に変化を示す。また電気二重層容量の値も増加する。これは、皮膜の主成分である ZnO が微粒子化し、 $Zn(11\bar{2}-)$ 面($20\bar{2}-$)面の配向性が抑制されるという構造変化を生じたためで、それにより非付着性となった皮膜が、不働態化を抑制しているものと考えられる。

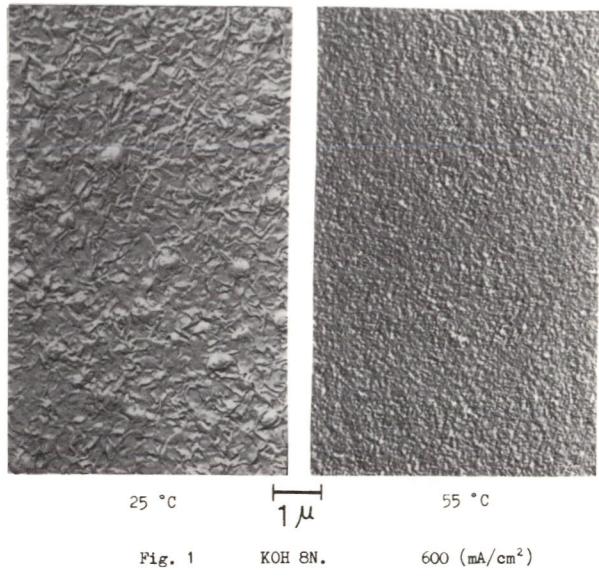


Fig. 1

Union Carbide Corporation, Parma Technical Center, Akiya Kozawa

Purpose: In previous papers (1,2), an excellent hydrogen gas absorption capability of catalyzed manganese dioxide was reported, and the effective catalysts were Pd-on-carbon, Ag_2O or AgO . Among the MnO_2 samples, battery-active electrolytic MnO_2 powders such as International Common Samples No. 1, 2 or 3 (3) were the best in performance. For the reaction between MnO_2 and H_2 , the hydrogen molecules must be dissociated into atoms before the atomic hydrogen is injected into the MnO_2 lattice (2). It has been confirmed experimentally by the author as well as by Brooks (4) that, without catalysts, MnO_2 does not react with hydrogen gas at room temperature. Metallic palladium is well known for dissociating molecular hydrogen into the atomic state, but Ag_2O is not. As an approach to understanding the nature of the catalyst, various other oxides and various salts shown in Table 1 were tested. Among the 56 materials (Table 1), $PdCl_2$, Pd black, RuO_2 , Ag_2O , PdO , PtO , Rh_2O_3 and IrO_2 were found to have fair to good activity as a catalyst. Among the effective catalyst materials, PdO , PtO and $PdCl_2$ are unexpected, since metallic Pd or Pt is thought to be essential. Some details of the catalyst application conditions were investigated in order to gain insight into the nature of the catalyst.

Experimental: Each compound (60 mg) to be tested was ground with 1.0 g of MnO_2 powder (I.C. No. 1, a typical battery grade MnO_2 made by an electrolytic process) for a few minutes in a porcelain mortar. The mixture was transferred to a 10cc glass beaker, blended with 0.2 ml of distilled water, and then heated at 75°C for two hours to remove most of the water. The contents of the beaker were lightly crushed with a glass rod and tested for hydrogen gas absorption in a large inverted test tube as described previously (1). The water treatment seems to be important to make good contact between the catalyst material and the MnO_2 . In other tests, 0.2 ml of 3-10% $Pd(II)$ salt or $Pt(IV)$ salt solution containing acid (HCl , HNO_3 or H_2SO_4) was mixed with 1.0 g of the MnO_2 powder in a 10cc beaker and heated at 75°C for 2 hours. After crushing in the beaker, the mixture was tested for hydrogen gas absorption. PdO or PtO was also examined with 0.1-0.2 ml of 3.5M H_2SO_4 solution.

Results and Discussion: Table 1 shows all the components tested. The compounds shown in Group A of Table 1 have little or no activity. The H_2 gas absorption by 1.0g of MnO_2 catalyzed with compounds listed in Group A was less than 3.5cc in 4 hours. Among the compounds shown in Group B of Table 1, $PdCl_2$, PdO , and PtO are unexpected findings. Table 2 shows the H_2 absorption by 1.0g MnO_2 catalyzed with various solutions. The effect of $PdCl_2$ is greatly enhanced when the proper amount of HCl is added (Table 2: No. 1 and 3). Addition of too much HCl reduces the catalytic activity of the $PdCl_2$ (Table 2: No. 1 and 4). Addition of NH_4Cl or $NaCl$ does not improve the catalyst activity (Table 2: No. 5-8). This may indicate that the effective component in HCl which enhances the activity is not the chloride but the acid. Similar conclusions can be made regarding H_2PtCl_6 (Table 2: No. 9-14). Among the other acids, such as H_2SO_4 , HNO_3 , acetic acid, the addition of H_2SO_4 and HNO_3 was found to be very effective (Table 2: No. 16, 17, 19 and 20) but acetic acid was not effective. Table 3 shows the hydrogen absorption when PdO or PtO was used for catalyzing MnO_2 with H_2O or H_2SO_4 solution. The drying temperature is shown in parentheses. The presence of H_2SO_4 instead of H_2O is much more effective. It is worth noting that, under these conditions, the mixture maintained at 23°C (without heating to 75°C) has good activity.

References

1. A. Kozawa, J. Electrochem. Soc. 123, 1193 (1976)
2. A. Kozawa, Denki Kagaku 44, 572 (1976)
3. I.C. MnO_2 Samples, J. Electrochem. Soc. 119, 152C (1972). The samples are available from The I.C. Sample Office of the Cleveland Section of The Electrochemical Society, P.O. Box 6116, Cleveland, Ohio 44101 USA
4. C. S. Brooks, J. Catalysis 4, 535 (1965)

Table 1. Compounds Tested for Catalyst

Group A: Material having little or no activity as catalyst: Al_2O_3 , Sb_2O_5 , As_2O_3 , $BaCrO_4$, CdO , CaO , $CaMoO_4$, CeO_2 , $(CFx)n$, Cr_2O_3 , Co_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Au_2O_3 , InF_3 , PbO_2 , PbO , Li_2CO_3 , HgO , MoO_3 , NiO_2 , Ni_2O_3 , NiO , $NiWO_4$, K_2CO_3 , $NaBiO_3$, Na_2CO_3 , SrO , Ta_2O_5 , TeO_2 , TlO_3 , ThO_2 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , ZnO , $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeCl_2$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $HgCl_2$, Hg_2SO_4 , $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $OsCl_3$

Group B: Materials having good catalytic activity: Pd black (52.8 cc), $PdCl_2$ (57.3 cc), RuO_2 (7.95cc), Ag_2O (33.15 cc), PdO (20.25 cc), PtO (21.9 cc), Rh_2O_3 (10.95 cc), IrO_2 (5.3 cc). The number in parentheses is the amount of H_2 gas absorbed by 1.0g MnO_2 in 4 hours.

Table 2. Solutions Tested for Catalyzing MnO_2

Solution (0.2 ml) added to 1.0g MnO_2	H_2 Absorbed*
1. 3% $PdCl_2$ (0.169M $PdCl_2$ + 0.6 NHCl)	8.4 cc
2. 10% H_2PtCl_6 (0.25M H_2PtCl_6)	31.5 cc
3. 5cc of 3% $PdCl_2$ + 1.0 cc conc. HCl	24.0 cc
4. 5cc of 3% $PdCl_2$ + 2.0 cc conc. HCl	3.2 cc
5. 5cc of 3% $PdCl_2$ + 0.5g NH_4Cl	11.4 cc
6. 5cc of 3% $PdCl_2$ + 1.0g NH_4Cl	11.3 cc
7. 5cc of 3% $PdCl_2$ + 0.6g $NaCl$	10.8 cc
8. 5cc of 3% $PdCl_2$ + 1.2g $NaCl$	14.6 cc
9. 5cc of 10% H_2PtCl_6 + 1.0cc conc. HCl	11.6 cc
10. 5cc of 10% H_2PtCl_6 + 2.0cc conc. HCl	21.3 cc
11. 5cc of 10% H_2PtCl_6 + 0.5g NH_4Cl	2.1 cc
12. 5cc of 10% H_2PtCl_6 + 1.0g NH_4Cl	2.4 cc

* in 4 hrs

DSA型電極の鉛蓄電池正極グリッドへの応用

大阪大学 工学部 稲井巡, 岩倉千秋, 田村英雄

目的 鉛蓄電池のエネルギー密度の改善およびその正極グリッドの腐食防止を目的として、濃硫酸中で耐久性を有し、かつ強度、軽量性を併せ持フチタンを基体とする DSA型電極を正極グリッドとして使用する可能性を検討した。

方法 フチタン基板の表面を #1500エメリーペーパーで研磨して平滑面とし、脱脂後希薄な RuCl₃水溶液を塗付し、450°Cで熱分解することにより DSA型 Ti/RuO₂グリッドを作成した。この上に 21% Pb(NO₃)₂浴から 54mA/cm², 60°Cで β -PbO₂を電着させることによって Ti/RuO₂/ β -PbO₂グリッドも作成した。これらのグリッド上に約 0.38/g/cm²の正極活性物質(ペースト)を塗付し、乾燥することにより Ti/RuO₂/ペースト, Ti/RuO₂/ β -PbO₂/ペースト極板を作成した。アノード特性および充放電特性は電流規制および電位規制下において比重 1.290 の硫酸中、25°Cで検討した。

充放電試験では活性物質の脱落を防ぐためエミクロロン薄膜で極板表面を覆った。

結果 アノード特性に及ぼす中间層 RuO₂の量の影響を検討した結果、導電性や耐久性の点からは塗付量の多い方が、また反対に充電効率からは少ない方が望ましいことがわかった。從って約 1×10^{-7} mol/cm²が適量であると考えられた。Ti/RuO₂/ β -PbO₂グリッドなどのアノード Tafel 勾配は 0.12 V であった。これは β -PbO₂上で酸素発生が起つており、RuO₂層は導電体として働いているだけであることを示している。サイクリックボルタシメトリーによる充放電試験(走査電位域 +0.75~1.65V 対 Hg/Hg₂SO₄, 走査速度 2mV/cycle)の結果、本極板は充放電することができた。約 80回のサイクル後除々に放電容量が減少したが、走査電位域を +1.70Vまで広げると 150回のサイクルにおいてもなお容量を維持することがわかった。

定電流法による充放電試験(充電 6.7mA/g/cm²-105分、放電 36mA/g/cm²-15分、比重 1.300 硫酸)の結果、Ti/RuO₂/ペースト, Ti/RuO₂/ β -PbO₂/ペースト極板の寿命は各々約 35, 115 回であった。これらの寿命決定の原因は充電時の電圧上昇、放電時の電圧低下から Ti/RuO₂界面における TiO₂生成にあると考えられた。通常の方法によつて測定した自己放電速度は Ti/RuO₂/ペースト, Ti/RuO₂/ β -PbO₂/ペースト, Pb/ペースト極板においてそれぞれ, 54, 0.2, 0.3 %/日であった。DSA型極板においては、RuO₂上のアノード酸素発生と PbO₂からの PbSO₄へのカソード還元の部分分極曲線から解析した結果、自己放電がこの局部電池機構で進行していることが明しかった。以上の結果より、DSA型電極の正極グリッドへの応用はある程度可能であると考えられるが、長期間の使用においては(1) RuO₂の低い酸素過電圧、(2) 活性物質の密着性、(3) Ti/RuO₂界面での抵抗の増大などが充放電特性の劣化をもたらすという大きな問題が残っている。(1)については RuO₂以外の適当な導電性酸化物に置き換えることによって、また(2)と(3)については基板に表面処理を施すことによって解決できることと考えられた。よって試みに 15% シューマンあるいはサンドブラスト処理を施したところ、電着 β -PbO₂およびペーストの密着性が著しく向上し、約 10倍のアノード耐久性が得られた。同様に充放電サイクルの寿命も大幅に増大することがわかった。

Na-S 電池イオウ極の分極

豊田中研。吉田仰, 二宮清, 知久健夫

1. 目的 Na-S 電池イオウ極における反応を集電体内における電流分布および電位分布の観察から検討し先に報告¹⁾した。集電体内での反応進行状況を把握するには陽極活性物質である熔融多硫化ソーダ Na_2S_x の反応挙動を知っておく必要がある。この検討の一環として、ほど平衡状態にある Na_2S_x 系につき組成と分極との関係を調べた。

2. 方法 図1のようにNa-S電池のイオウ極集電体中に先端のみを露出させたグラッシャーカーボン試験極および先端にβ-アルミニナをつけた Na/Na^+ 照合電極を配置した。イオウ極集電体内的 Na_2S_x の組成を電池の充放電により移行させた後、集電体を陽極、試験極を陰極としてこの間に $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.7秒の定電流パルスを印加した。このときの試験極開路電位と通電電位とから組成と分極値の関係を求めるために測定温度は $300^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ とした。なお分極値の温度特性を求める際には $0.75^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度を移行させた。

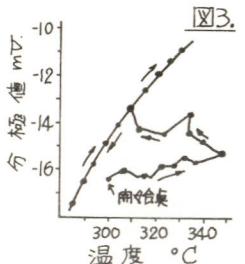
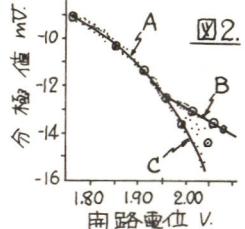
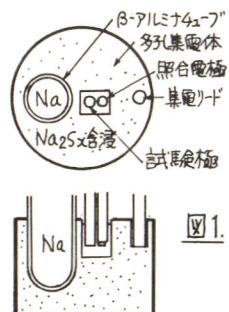
3. 結果 300°C における分極値と開路電位との関係を図2に示す。• Aは試験極の開路電位が $0.04 \sim 0.3\text{mV}$ であるやかに変動しきる状態での測定結果であり、○ Aは一昼夜静置後の安定状態における測定結果である。開路電位 $1.80 \sim 1.96\text{V}$ の値は曲線Aの領域に、開路電位 $1.96 \sim 2.08\text{V}$ の値は曲線B、CおよびBとCとで挟まれる中間の部分に分布した。開路電位の移行が卑→貴方向で、移行速度の大さいほど測定値は曲線A→C上に、もしくは曲線A→B、C中間部に分布する傾向がみられた。

図3は Na/Na^+ に対する開路電位が 2.06V , 300°C における最初の分極値が図2曲線B、Cの中間部に分布しきしたものとの温度特性である。図にみられるように温度の上昇、下降に伴って不規則な変化を示した後規則的な変化に移行しきる。一方、曲線A上に分布しきしたものとの温度特性にはこのような不規則性はみられない。

これらから、曲線A-Bが安定状態の反応に対応する分極値を示し、CもしくはB、C中間部が不安定状態の反応に対応しているものと思われる。A、BおよびCの交点における開路電位 1.96V は融液組成 Na_2S_4 に一致しており²⁾、開路電位 $1.80 \sim 1.96\text{V}$ に対する $\text{Na}_2\text{S}_3 \sim \text{Na}_2\text{S}_4$ 領域と $1.96 \sim 2.08\text{V}$ に対する $\text{Na}_2\text{S}_4 \sim \text{Na}_2\text{S}_5$ 領域とで反応状態の異なることが推定された。この点につき若干の考察を試みた。

1) 電気化学協会44回大会(福岡)講演原稿集 D221, D222.

2) N.K.Gupta, R.P.Tischer JECs 119, 1033 ('72)



電気自動車用電池のパターン容量試験
大阪工業技術試験所

○高橋祥夫，三宅義造

(目的) 工業技術院の大型プロジェクト「電気自動車の研究開発」において、実験車搭載用として11種類の電池の開発が行われた。これら電池について大阪工業技術試験所で各種の評価試験を実施したが、ここでは走行パターンによる容量試験について、試験条件の設定経過を述べ、次いで試験結果を実験車の走行試験の結果と対比して述べる。

(方法) 実験車は単独電池搭載車（表1のEVIN, 2P, 3P, 4P, 5）とハイブリッド電池搭載車（EV1H, 2H, 4H）の二種に大別できる。単独電池搭載車用の電池については各電池の特性が類似しているため、容量試験用のパターンを電流パターンとし、加速時および定速時の放電率をそれぞれ0.7Cおよび0.2Cに統一した。ハイブリッド電池のうち、高出力鉛電池については、各実験車の車両諸元から計算で求めた出力パターンにより試験を行った。金属-空気系電池については、実際のパターン走行時の放電形式を定電流連続放電で近似できるため、5時間率(0.2C)の定電流による容量試験でパターン容量試験に代えた。一充電走行距離の計算は次のようにして行った。単独搭載車用電池については試験の結果得られたパターン数に1パターン当たりの走行距離を乗じた。ハイブリッド電池については、両電池の総放電電力量の合計を各実験車の1パターン当たりの消費電力量で除し、得られたパターン数に1パターン当たりの走行距離を乗じた。

(結果) 各実験車の一充電パターン走行距離について、電池のベンチテストの結果から計算で求めた結果と、実車搭載試験で実測した結果とを表1に併記した。計算値と実測値とは実験車によりかなり異なる場合もあるが、全体としては非常によく一致した。

表1 実験車の一充電パターン走行距離

車種名 ()内は略称	搭載電池	一充電走行距離(Km)		B/A × 100 (%)
		A	B	
		機械技術研究所での シャーシダイナモ ータによる実測値	大阪工業技術試験所 での電池のベンチテ ストによる計算値	
軽量乗用電気自動車(EV1H)	[Fe-Air] Pb	149.1	163.8	109.9
軽量乗用電気自動車(EV1N)	Fe-Ni	206.6	179.5	86.9
小型乗用電気自動車(EV2H)	(Zn-Air) Pb	257.0	272.2	105.9
小型乗用電気自動車(EV2P)	Pb	179.7	132.0	73.5
軽量電気トラック(EV3P)	Pb	101.2	127.0	125.5
小型電気トラック(EV4H)	(Zn-Air) Pb	259.6	223.7	86.2
小型電気トラック(EV4P)	Pb	114.3	124.5	108.9
路線用電気バス(EV5)	Pb	75.0	72.5	96.7
				平均 99.2

燃料電池の積層構造 (I)

U字形電極枠を用いた積層構造

(株)日立製作所日立研究所 田村弘毅、岩本一男
新神戸電機(株) 荒巻 勲、井沢 清

1. 目的 燃料電池の実用化を阻害している主な原因の一つとして、電池本体部の重量、および体積が大きすぎる、ということがあり、その小型軽量化をはかることが現在の研究の大変な課題になっている。小型軽量化を達成する手段としては、(1) 電極の改善(電流密度の向上)と(2)電池構造の改良、の二方法があり、いずれも有効である。これらのうち(1)については、これまでに多くの研究結果が発表されているが、(2)については少ない。(2)の場合、ガスや電解液の流路、副生する熱の除去方法など、発電に伴なつて必要となる事柄についての改良が必要であり、特にセル間の電気的接続方法の改良が重要である。そこで、この電気的接続方法に重点を置いて電池構造の改良を試み、その小型軽量化をはかることをとした。

2. 方 法 電極の一端に端子をとりつけてセル間を電気的に接続する従来の電池の、電極内に生ずる抵抗損失を明らかにするために、電極面の各所に細線を溶接でつり、電流を流してそれらの各点と端子との間の電位差を測定して。電極は 200 mm × 300 mm、厚さ 0.45 mm、孔率 70 ~ 75 % の焼結ニッケル板である。また、内部抵抗損失を少なくするために、U字形電極枠を用いた 6 セル積層の電池を作製し、燃料として水素ガス、酸化剤として酸素ガス、電解液として 30 % カ性カリ水溶液を用い、30 °C で放電させてその特性を測定し、単位出力当たりの重量、体積を従来構造の電池の値と比較した。

3. 結 果 電流を流したときの電極面各点での電圧降下を測定して結果、計算値に近い環状の等電位線が得られた。結果の一例を図 1 に示す。次に、これらの結果を参考にして、U字形電極枠を使う積層構造の電池を作製した。構造の概略を図 2 に示す。U字形に折り曲げたニッケル薄板製電極枠に設けた 2 個の窓の一方は水素極で、他方は酸素極であるがされている。U字形の電極枠の内側にはプラスチック製電池枠を入れる。この状態のものをガスケットではさんで多数積計重ねると積層電池になる。この構造にするにより、従来の半分に比べて、単位出力当たりの重量を約 10 %、体積を約 15 % 減少させることが判った。

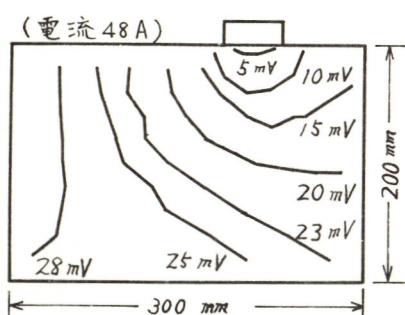


図 1 電極面各点における電圧降下

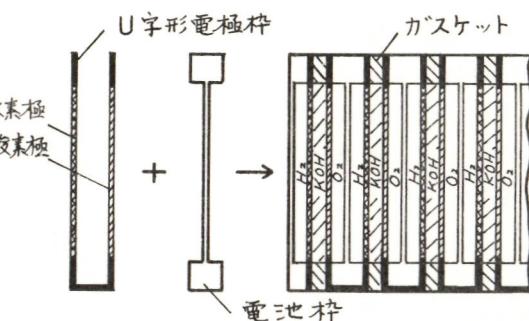


図 2 U字形電極枠を用いた積層構造

希土-タンクスチンブロンズの電気化学的触媒活性の検討

大阪工業技術試験所 横口俊一, 高橋祥夫

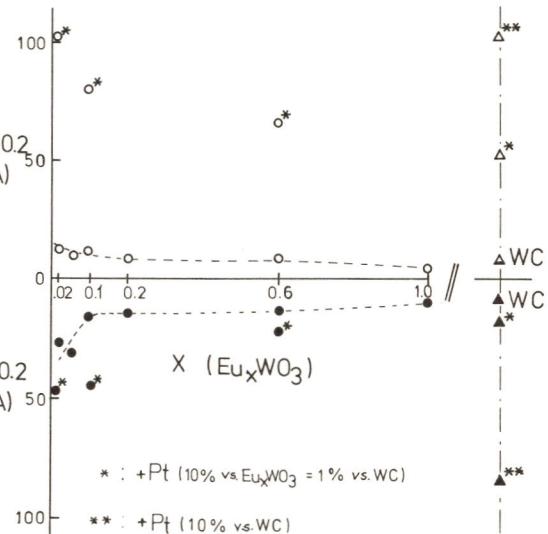
(目的) 酸性电解液を用いた燃料電池用電極触媒としてナトリウムタンクスチンブロンズが詳しく調べられているが、希土類元素を含むタンクスチンブロンズについては割合報告が少ない。本研究では Eu, Yb, Gd を含む希土タンクスチンブロンズについて電気化学的触媒活性を検討した。

(方法) 希土タンクスチンブロンズ Eu_xWO_3 ($0.01 \leq x \leq 1.0$), $\text{Yb}_{0.1}\text{WO}_3$, $\text{Gd}_{0.1}\text{WO}_3$ の作製は希土類酸化物, WO_3 , W を混合し、石英管に真空封入後、 1000°C で約 24 時間焼成して行った。これららのブロンズはいずれも精製せずに用いた。試料極はタンクスチンブロンズ 0.15 g を導電剤としての WC 粉末 1.5 g, バインダーのアクリル樹脂 0.2 g と共に 40 メッシュの Ni 金網 ($1'4$) に 150°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製した。さらに、これらのタンクスチンブロンズに Pt 黒を添加した場合について比較を行った。

电解液には 1M H_3PO_4 を用い、 25°C で Ar , H_2 , O_2 ガスをそれぞれ飽和したときの電流電位曲線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 やあるいは 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し引いた値を比較することによって行った。電流値は H_2 の酸化については 0.2 V (vs. SCE), O_2 の還元については -0.2 V で比較した。図は Eu_xWO_3 の場合で、WC のみの場合に比べて H_2 の酸化に対する活性が認められず、 O_2 の還元に対するわずかに活性が認められる。また x の変化に対して H_2 の酸化および O_2 の還元のどちらの場合も x が小さい場合を除き、大きな変化はみられない。 x が小さい場合に電流値が大きくなるのは x の値の変化以外に焼成時における未成形の WO_3 などが影響しているものと考えられる。

これらのタンクスチンブロンズに対し 10% (WC に対しては 1% となる) の Pt 黒を添加すると Pt 黒の触媒活性 (WC + 1% Pt 黒) よりも活性が大きくなることがわかった。 $\text{Yb}_{0.1}\text{WO}_3$, $\text{Gd}_{0.1}\text{WO}_3$ についても同様の傾向が認められた。



H_2-O_2 燃料電池用 Pd-Sn 二元系触媒のアノード活性

東京工業大学資源化学研究所 上原 勝，伊香輪恒男
千葉大学工学部 青木弘行，鈴木邁

1. 目的 我々は、従来より進めてきた Pd-炭素系触媒 (Pd-C) の優れた酸化・還元能に着目し、この活性を H_2-O_2 燃料電池の電極反応に応用すべく、Pdをベースとする各種二元系担持触媒のアノード活性について研究を行ってきた。¹⁾ 最近、Pd-Sn二元系活性炭担持触媒を用いた電極が、普く高活性で安定した電極電位を示すことを見いだした。²⁾ 本研究では、一層高活性な触媒を見いだすことともに、この Sn の添加がどのような作用で、分極特性の向上に寄与しているかを、触媒および電極の調製方法を変えて検討した。

2. 方法 Pd の担持量は、担体活性炭重量に対して 5% 一定とし、Pd:Sn の組成比を変えて自然吸着法、ホルマリン還元法、 H_2 還元法の各触媒調製法について検討した。また、添加した Sn の一部は触媒洗浄の際、溶出除去されるので、この洗浄の効果についても検討した。電極作成では、全てテフロン攪拌水処理を施したが、Sn の添加順序の効果を検討した。アノード分極の測定は、装置の一部を改良し、定電流法、30°C、 H_2 ガス流量 100 ml/min で行ない、分極曲線の比較より活性を評価した。

3. 結果 $PdCl_2$ 溶液と $SnCl_4$ 溶液とを混合すると Redox 型の反応により Pd-Sn 合金が生成し、これを中心として周囲に Sn^{2+} がとり囲みソルを生成すると報告されている。しかしながらホルマリン還元で高活性を示す Pd+Sn-C 触媒では、Sn が溶出除去され Pd 粒子には、ていうことが X 線回折より判明した。そこでまず、残留 Sn の影響を調べるために、Pd-C 触媒に $SnCl_4$ や $SnCl_2$ を後から添加したところ、活性の向上は見られず、 $SnCl_4$ 添加では著しく失活することがわかった。また、自然吸着法 Pd+Sn-C (1:1/3 wt% 比) 触媒について、水洗、KOH 洗浄を行なったところ、いずれも活性は低下し、特に KOH 洗浄では著しく活性は低下し、Pd の溶出が認められた。これは、ホルマリン還元と異なり、自然吸着法では充分に還元されていないためで、安定した電位を得るために何らかの還元が必要と思われる。

次に、0°C ホルマリン還元法では、Pd:Sn=1:1/3 に高活性な触媒を見いだした (Fig. 1) が、自然吸着法でも同様に検討して見たところ (Fig. 2)，Pd:Sn=1:1/3 に著しく高活性な触媒が得られた。高活性を示す組成比が異なることが、溶出量を考慮すると、両法ともほぼ同組成 (1:1/3) の触媒になつていることがわかった。

¹⁾ 壱次化学, 40, 239 (1972); 第40回大会講演要旨集 p162; 第41回大会講演要旨集 p76. ²⁾ 第44回大会講演要旨集 p192.

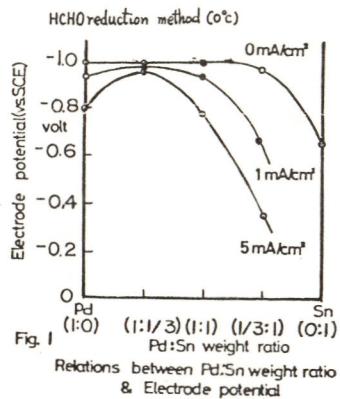


Fig. 1 Relations between Pd:Sn weight ratio & Electrode potential (HCHO reduction method at 0°C)

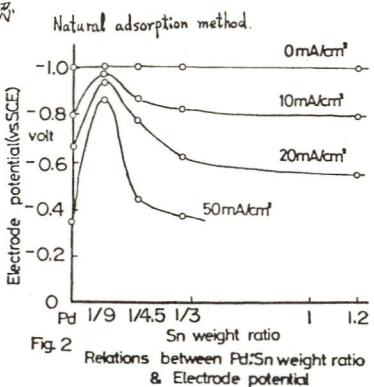


Fig. 2 Relations between Pd:Sn weight ratio & Electrode potential (Natural adsorption method.)

酸素還元に及ぼす金属錯体触媒の効果

九州工業大学 松本秀隆, 高上條一, 津留豊, 細川邦典

1.目的 アルカリ溶液中における酸素のカーリード反応は、 $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (1)
 $HO_2^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + OH^-$ (2) のように進行し、(2)式で示される HO_2^- の分解反応が律速段階になると考えられている。本実験では、金属フタロシアニンが、この反応の触媒として、どのような効果を示すかを、インピーダンス・ブリッヂ測定法を用いて検討した。

2.方法 (i).まず、Co, Cu, Fe, Ni フタロシアニンの O₂還元に対する活性度を定電流法により比較した。この際、炭素下地には、アセナレン・ブラックを用い、フタロシアニンとの重量比は、1:1にした。この触媒を、充填法により電極に添加し、この電極に酸素ガスを一定圧で送り込むことにより測定した。電解液には、35% KOH溶液を用いた。

(ii).次に、(i)により最良の活性度を得た Co フタロシアニンにつき、インピーダンス・ブリッヂ測定法を用いて、酸素還元反応機構を調べた。電極は、ポリイソブチレンを接着剤として使用し、このシクロヘキサン溶液に、触媒を混入し、シクロヘキサンを揮発せしめた後、直径、約 2mm の小球にし作成した。また、平衡点の検出には、リサーチュ法を用いた。電解液には、酸素飽和の 35% KOH溶液を用いた。

3.結果 前述のように、本実験で用いた金属フタロシアニン中で、Co フタロシアニンが、酸素還元に対し最も活性な触媒と考えられる。

Co フタロシアニンのインピーダンス・ブリッヂ測定の結果は下に示している通りである。Fig.I に、アセナレン・ブラックのみのものを示し、Fig.II に、Co フタロシアニンを添加したものと示す。Fig.I では、半円の直径を $2r$ 、直角電流値を i_{90° とすると、 $2r \propto i_{90^\circ}$ が。

$2r \propto 1/i_{90^\circ}$ の関係があり、二級表面化学反応律速が予想される。また回路変換により、全極抵抗、擬似容量を算出し、それらの、交流の角周波数依存性のパターン図から、二級表面化学反応支配であることがわかった。Fig.II では、 $2r \propto 1/i_{90^\circ}$ の関係があり、放電律速が、一级表面化学反応律速が予想される。さらに全極抵抗、擬似容量の交流角周波数依存性のパターン図から考察するヒーク表面化学反応支配であることがわかった。

以上の結果より、Co フタロシアニン上の HO_2^- の分解が、アセナレン・ブラックのそれと異なり、インピーダンスが減じ、反応が促進されたと考えられる。

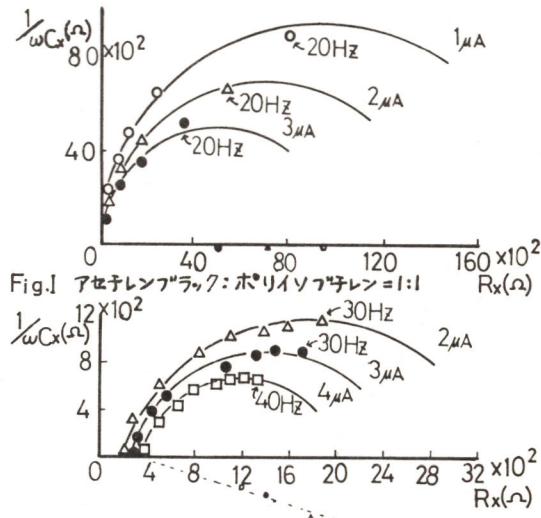


Fig. I アセテレン・ブラック: ポリイソブチレン = 1:1

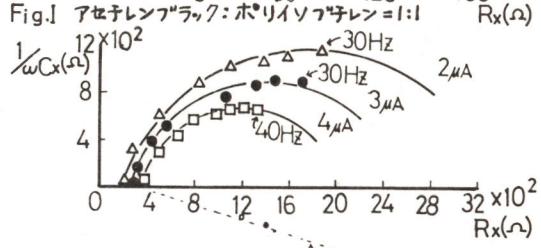


Fig. II CoP.C.: アセテレン・ブラック: ポリイソブチレン = 1:1:1

塩化鉛(II)-塩化スズ(II)系固体電解質の導電率とその電池の作動特性

東北工業大学 高木修、新関良夫、桜井国栄

1. 塩化鉛(II)(m.p. 501°C)に種々のモル%で塩化スズ(II)(m.p. 247°C)を混合し固溶体を作り、それに少量の塩化カリウムを添加したときの導電率の変化を調べた。次に、この電解質を用いて、電池を作り、塩素-水素(または炭化水素)ガス系で作動させた。

2. 所定量の $PbCl_2$ と $SnCl_2$ と KCl を粉碎混合後、約 $10^{-2} mmHg$ の窒素圧でパイレックス管に封入し、約 300°C で 1 時間焼成した。冷却後粉碎し、 $3 t/cm^2$ の圧で、厚さ約 4mm、直径 30 mm のタブレットにした。それを細工し、作動電極(約 $2.5 cm^2$)と補助電極を作り電池に組み込んだ。この場合、カソード側には、約 1mm の厚さに $PbCl_2 + 3 \text{ mole\%}$ の保護層を作り、 Cl_2 が、 $SnCl_2$ に直接触れないようにした。電極として、アノードには白金墨を、カソードには黒鉛を用い、また電極と集電板との接触を良くするため黒鉛シートをはさんだ。導電率の測定は、10 KHz 交流ブリッジ法を行い、作動曲線は、定電圧放電法により求めた。また、定電流インタラプター法により両極の分極の大きさを測定した。

3. 等モル% 固溶体の導電率への、 KCl 添加効果が全測定温度範囲にわたって見られる(Fig.1)。特に、215°C 附近で導電率の急増が見られ、($PbCl_2 + 3 \text{ mole\%}$)の 10 倍以上にも達する。また、Fig.2 によれば、全体として、 $SnCl_2$ 含量が約 30~40% で導電率は極小になるが、それ以上では、 $SnCl_2$ 含量とともに増大していく。Fig.1 の (1) の電解質に保護層($PbCl_2 + 3 \text{ mole\% } KCl$: Cl_2 側のみ)をつけて作った電池の作動曲線(Fig.3)と分極曲線(Fig.4)から、この固溶体は十分電解質として働いていることが分った。

文献: A. Benrath u. H. Tesche, Z. phys. Chem., 96, 474 (1920)

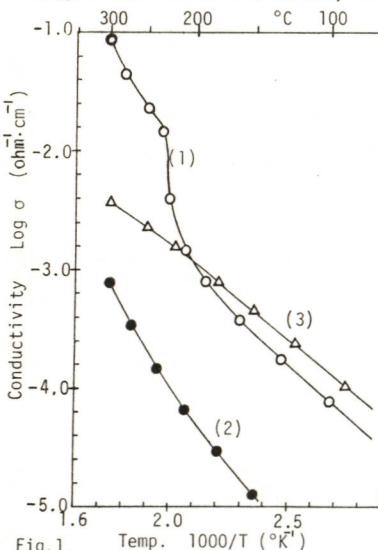


Fig. 1. Temp. $1000/T$ ($^{\circ}K^{-1}$)
 (1): $\{PbCl_2 + SnCl_2 (1:1)\} + 3 \text{ mole\% } KCl$
 (2): $PbCl_2 + SnCl_2 (1:1)$
 (3): $PbCl_2 + 3 \text{ mole\% } KCl$

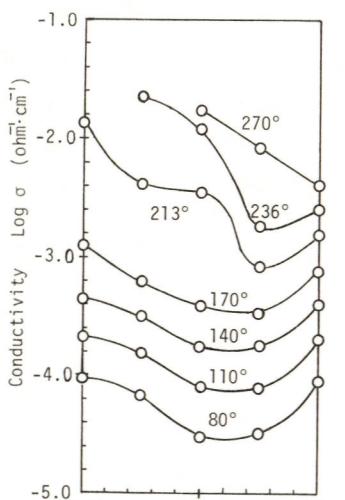


Fig. 2. Composition (mole%)
 $\{PbCl_2 + SnCl_2 (x:y)\} + 3 \text{ mole\% } KCl$

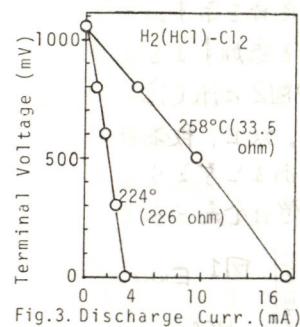


Fig. 3. Discharge Curr. (mA)

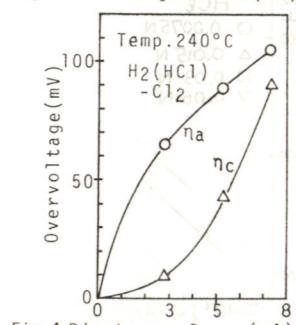


Fig. 4. Discharge Curr. (mA)

酸溶液中の軟鋼板上の水素の発生、透過

長崎大学工学部 坂本芳一, 福田洋幸
東 克則, 三浦 昊

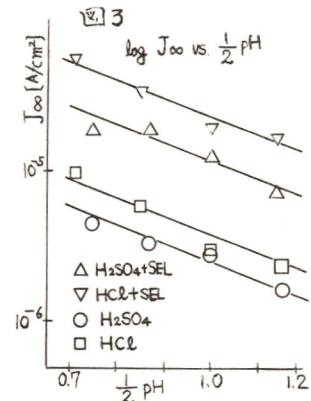
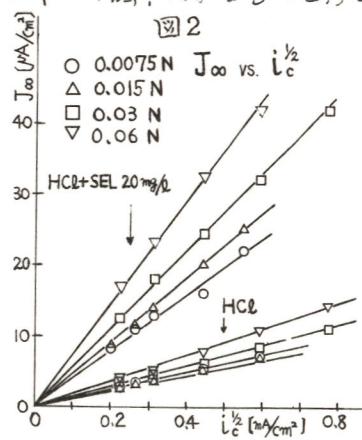
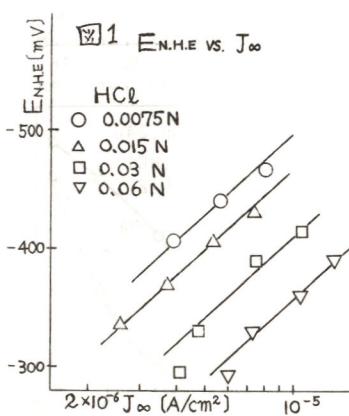
1. 目的 酸溶液中の軟鋼板上で陰分極による水素の発生、透過挙動に及ぼす pH, Se添加の影響を電気化学的透過程法を用いて検討した。

2. 方法 1) 試片と試験液: 市販の厚さ 0.9 mm の軟鋼板(SPEC)を温度 850°C , 1h 連続炉にて、化成処理を施し、さらに陽極面には厚さ $0.2 \mu\text{m}$ Pd メッキを施した。2) 酸溶液: 0.075, 0.015, 0.03, 0.06 N-H₂SO₄, -HCl および HCl+Se 混合溶液に 20 mg/l Na₂SeO₃ を添加した溶液。3) 電気化学的透過程法の条件: 陽極液: 0.1 N-NaOH, 陽極脱氷電流: -450 mV vs. SCE, 温度: $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 。なお定電位透過電流 $J_{\infty} = FDc_0/L$ は $\log J_{\infty}/J_t \text{ vs. } 1/t$ の直線関係から D, c_0 を求めた後定めた。

3. 解析式 水素電極反応が放電律連-再結合式 (coupled discharge-recombination) によると仮定すると、(1) Langmuir 型であるとすると次式が成立。

$$I_c = Fk_1\theta_H^*(1-\theta_H) \cdot \exp(-\beta EF/RT) = Fk_2\cdot\theta_H^{1/2} \quad \dots \dots (1)$$
また $\theta_H = k_3 C_0$ とおける。それゆえ、 $J_{\infty} = D/L \cdot (k_3/k_2) \cdot (1/k_2)^{1/2} I_c^{1/2} = D/L \cdot \theta_H^{1/2} \cdot (k_3/k_2) \cdot (R/R_2)^{1/2} \exp(-\beta \cdot EF/2RT) \quad \dots \dots (2)$
したがって次の式が成立。 $-\partial E/\partial \ln I_c = 2RT/F$, $\partial E/\partial \ln J_{\infty} = -4RT/F = \partial E/\partial \ln \theta$, $J_{\infty} \propto I_c^{1/2}$, $\ln J_{\infty} \propto -1/2 \text{ pH} + \text{const} - \beta EF/RT$ 。

4. 結果 1) I_c-E 曲線における落差も pH 値、Se 添加の有無に関係なく、 $E_{NHE} = -300 \sim -450 \text{ mV}$ の間で $-\partial E_{NHE}/\partial \log I_c = 107 \sim 126 \text{ mV}$ で、理論値 117 mV と一致する。同一 pH 値、Se 添加の場合、HCl 溶液の方が交換電位落差は大きい。また同一溶液では pH 値の減少とともに、さうに Se 添加によって J_{∞} は増大する。2) 図 1 に複数の pH 値の HCl 溶液での E_{NHE} vs. J_{∞} の関係を示す。一定電位では pH 値の増加とともに J_{∞} は減少し、 $-\partial E_{NHE}/\partial \log J_{\infty} = 235 \text{ mV}$ である。Se を添加すると J_{∞} はさらに増大する。これらのこととは H₂SO₄ 溶液の場合にも認められた。3) 図 2 に HCl 溶液の場合の J_{∞} vs. $I_c^{1/2}$ の関係を示す。4) 図 3 には $\log J_{\infty}$ vs. $1/2 \text{ pH}$ の関係を示す。以上、軟鋼板上の水素の発生、透過挙動から、その電極反応は放電律連-再結合式であることがうかがえる。この結果は Deranurman, Bockris らの結果と一致している。Se 添加の影響は金属-水素間の結合エネルギーの低下によると考えられる。



硫酸溶液中のニッケル上での水素の発生、透過

長崎大学工学部 坂本芳一、三浦 晃

1. 目的 硫酸溶液中のニッケル上での陰極反応による水素の発生、透過挙動に及ぼすpH値、Se添加の影響を電気化学的透過程法を用いて検討した。

2. 方法 1) 試片の調製：市販の厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の冷間圧延ニッケル箔(純度99.45wt%)を温度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、2h焼純し、実験直前へ化学研磨を行なった。さらに陽極となる面には厚さ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のPdメッシュを施した。2) 液：pH=0, 0.3, 0.5および1.0の H_2SO_4 液、および上記の液に 5 mg/L の H_2SeO_3 を添加した液。3) 電気化学的透過程法による測定条件：陽極液；0.1N NaOH、陽極設定電位； -480 mV vs. SCE 、測定温度； $36 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。なお走査透過程電流 $J_{\infty} = FDC_0/L$ は $\log F(J_t - 1/t)$ の直線関係からD, C_0 を求めて決定した。

3. 解析式 水素電極反応が遅い放電-速い再結合(slow discharge-fast recombination)機構であると仮定し、さらに水素の吸着様式がLangmuir型とすると次式が成立する。

$$I_c = F k_1 a_{\text{H}^+} (1 - \theta_H) \exp(-\beta E/FRT) \quad (1)$$

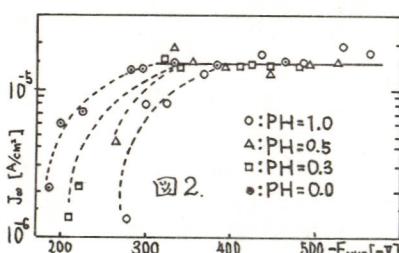
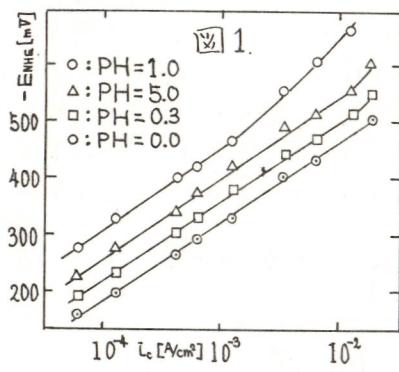
$$k_2 (k' \theta_H)^2 = k_2 (1 - \theta_H)^2 P \quad (2)$$

$$\therefore (1 - \theta_H) = k_2^{1/2} \cdot k' / (k_2^{1/2} \cdot k + k_2^{1/2} \cdot P) \quad (2')$$

$$\text{それゆえ } k' J_{\infty} = \frac{D}{L} \cdot \frac{k_3}{k_2} \cdot \left(\frac{k_2^{1/2} \cdot P^{1/2}}{k_2^{1/2} \cdot k + k_2^{1/2} \cdot P^{1/2}} \right) = \text{const.} \quad (3)$$

したがって次式が得られる。 $-\partial E/\partial \ln I_c = 2RT/F$, $\partial \ln J_{\infty}/\partial E = 0$.

4. 結果 Seを添加した種々のpH値の溶液における I_c vs. E_{NHE} 曲線を図1に示す。Tafel勾配はpH値に随分なるべく、大約一定で $-128 \sim -134\text{ mV}$ で、理論値 $\partial E_{\text{NHE}}/\partial \log I_c = -130\text{ mV}$ と一致する。充電電流密度はpH値の増大とともに減少する。図2に J_{∞} vs. E_{NHE} の関係を示す。 $E_{\text{NHE}} = -350 \sim -560\text{ mV}$ の間ではpH値に拘わらず大約一定で、 $J_{\infty} = 1.5 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ である。それゆえ $\partial \ln J_{\infty}/\partial E_{\text{NHE}} = 0$ 。低過電圧では J_{∞} は減少し、その減少し始めの過電圧は低pHほど低い。以上 $E_{\text{NHE}} = -350 \sim -560\text{ mV}$ ではNi上での水素の電極反応は従来報告されてゐる遅い放電-速い再結合機構であることが示唆される。しかし放電律連-電気化学的吸着(coupled discharge-electrochemical)機構である可能性もある。低過電圧での J_{∞} の減少については今後の検討によつて。またSe無添加溶液の場合についてはも日後発表する。



イオン注入した軟鋼板の電気化学的特性

理化学研究所

岡部 芳雄。岩木 正哉・高橋 勝緒

1.はじめに 金属へのイオン注入は金属自体の表面層の種々の性質を制御する上で興味深い。本研究では、イオン注入が、耐食性と関係のある電気化学的性質に及ぼす影響に注目して、クロムなどの元素を注入した軟鋼板の電気化学的振舞いを検討した。

2.実験方法 測定試料は、真空溶解した電解鉄を母材としたクロム注入試料、非注入試料（以下Feと記す）および13クロムステンレス鋼（18CrSUS）であった。表1に電解鉄の化学成分を示す。注入量は 10^{15} ions/cm² (CrE15), 10^{16} ions/cm² (CrE16) および 10^{17} ions/cm² (CrE17)であり、注入時の加速電圧は150kVであった。試験溶液は0.5M酢酸ナトリウムに0.5M酢酸を加えて、pHを約5に調節した。自然電位はエレクトロメーターで饱和甘こう電極を基準にして測定した。分極抵抗は自然電位からの微少定電流パルス (2μA~0.01μA) による電位変化を測定し算出した。また電流-電圧曲線 (I-V曲線) をサイクリックポルタノメトリーで、電位範囲-0.6~1.0V、掃引速度50mV/sで測定した。

3.実験結果 自然電位はFe, CrE15やCrE16の試料では安定なのにに対し、CrE17や18CrSUSでは不安定であった。それぞれの試料の自然電位と分極抵抗を表2に示す。分極抵抗はFeとCrE15とはほぼ同じ1.5kΩ程度であり、CrE16はそれより大きく約1.9kΩ、CrE17と18CrSUSは非常に大きな抵抗値を示した。さらに試料の不動態現象を調べるために、サイクリックポルタノメトリーでI-V曲線を測定した。Fe、注入試料および18CrSUSのI-V曲線における分極特性の比較を第1図に示す。サイクリックポルタノグラムにおける履歴現象は小さいため表面状態は定常的な状態で測定されているものと思われる。この図において、Fe, CrE15やCrE16では電極電位が-0.6Vから-0.2V程度まで電位の増加に伴いアノード電流は急激に増大しさらに電位が高くなるとアノード電流は急激に減少し、不動態領域に入る。これに対し、CrE17や18CrSUSでは電位が高くなるにつれアノード電流は徐々に増加するだけである。電極電位0.3Vにおける不動態保持電流 I_p を表2に示す。これより明らかなように、 I_p はクロムの注入量の増加に伴い著しく減少することがわかる。

4.まとめ 静的な測定による自然電位やその安定性および分極抵抗、さらに動的な測定による不動態保持電流のいずれにおいても、Fe, CrE15およびCrE16とCrE17および18CrSUSの間には著しい相違が認められた。クロムを 10^{17} ions/cm²注入することにより電気化学的特性をステンレス鋼のそれに近づけ得ることは、金属の表面物性および耐食性の観点から興味深い。

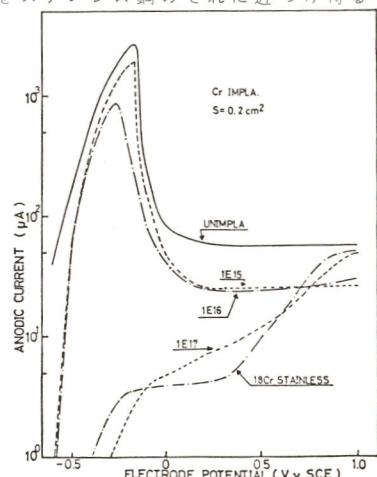
表1. 電解鉄の化学成分

C	Si	Mn	P	S	O	N
0.014	0.003	0.05	0.009	0.007	0.015	0.0023

表2. 各種の試料の自然電位、分極抵抗

試料	自然電位 (V)	分極抵抗 (kΩ)	不動態保持 電流 (μA)
Fe	-0.65	1.6	56
CrE15	-0.64	1.4~1.5	25
CrE16	-0.62	1.9	24
CrE17	0.18~0.65 (不安定)	800kΩ以上	8
18CrSUS	0.03~-0.53 (不安定)	800kΩ以上	4.5

図1. 非注入材、注入材およびステンレス鋼の電流-電圧曲線



タンタルアノード酸化皮膜に発生する欠陥の検討(1)

東京芝浦電気(株)総合研究所

猪瀬曜一, 森山丑松, 高村 勉

1.目的 タンタル固体電解コンデンサはアノード酸化皮膜上に、硝酸マンガンの熱分解による二酸化マンガン半導体層を付与して作られる。この半導体層の付与により、系全体の電気的特性が著しく低下することが知られている。これは酸化皮膜のクラック発生に起因することで発表者らは明らかにした⁽¹⁾。本報ではその発生要因を探ることを目的とする。

2.実験 試料にはタンタル箔及び表面汚染度の異なる二種のタンタル焼結体(A:表面汚染, 小, B:同, 大)を用い、 $600 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ (25°C) の比電導度を有する希硫酸又は希硝酸水溶液中で所定電圧まで定電流化成を行ない、同電圧下で三時間、定電圧化成を継続した。室温で水流、乾燥し、空気中の熱処理、硝酸マンガンの熱分解処理に供した。化成、熱処理、熱分解後の試料についてSEMによる検討を行なった。

3.結果 タンタル箔を希硫酸浴(60°C)中で化成し、熱処理(300°C , 60分)した時の皮膜のSEM像を図1に示す。試料面は平滑であるが、焼結体の場合と同様クラックの発生がみられる。従って、クラックの発生は基体形状に関係しているとは考えられない。

硝酸浴あるいは高温の磷酸浴中で化成すると電界結晶化により皮膜にクラックが生じ難くなる⁽²⁾。そこで無定形皮膜下に初期の電界結晶化部分が存在し、それが熱応力によりクラックに発展するかどうかを検討した。焼結体Bを硝酸浴中で化成したとき、更に熱分解処理を施したときの皮膜のSEM像を図2, 3に示す。図2では多くの電界結晶化の部分がみられる。しかし、熱分解処理を施しても新たなクラックの発生、結晶化部分の拡大はみられない(図3)。

次に焼結体A及びBを磷酸浴中(60°C)で化成し熱分解処理を施し、クラックの発生と表面汚染との関係について検討した。焼結体B(図4)はA(図5)に比較して明らかにクラックの発生数は増加している。表面が清潔でないタンタルを化成して得られる酸化皮膜の基体金属への接着力は小さいことから、熱応力により剥離、クラックに至るものと推論される。



Fig-1



Fig-2



Fig-3

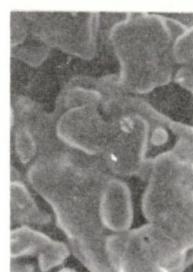


Fig-4



Fig-5

○ 10 20 μm .

4.文献 (1)猪瀬, 森山, 金属表面技術協会第56回大会要旨集, P-120 (1977).

(2)N. F. Jackson, J. Appl. Electrochem., 3, 91 (1973).

タンタルアノード酸化皮膜に発生する欠陥の検討(2)

東京瓦浦電気(株)総合研究所

森山 丑松, 濑田 曜一, 熊谷 明敏, 高村 効

1. 目的 タンタルアノード酸化皮膜を熱処理すると、クラックの発生を伴なって劣化する。この時、酸化皮膜の漏れ電流、吸収電流がどのような影響を受けるかを明らかにする。

2. 実験 タンタル焼結体($2000 \mu\text{F}\cdot\text{V}$)を希硫酸水溶液($6^{25^\circ} = 600 \mu\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$)中で所定の電圧、 V_f まで定電流化成し、同電圧下で3時間化成を継続した。水洗、乾燥後、空気中で熱処理($150, 200, 250$ 、または 300°C で30分間)を行なった。熱処理後、種々の電圧、 V_r で30分間再化成し、皮膜の修復を行なった。化成、熱処理、再化成の各工程後、定電圧 V_a を印加したときの皮膜の吸収電流、漏れ電流について検討した。

3. 結果 表面不純物濃度の異なる焼結体A, B, Cの化成直後の電流*i*-時間*t*曲線を図1に示す。数秒間の充電電流のうち、吸収電流が支配的となり、真の漏れ電流は5分以内では認められない。なお、吸収電流*i_a*は式で与えられる。

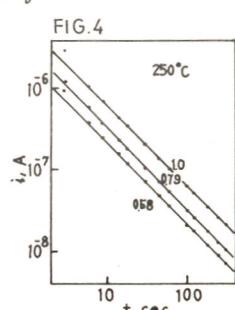
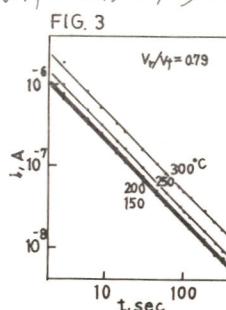
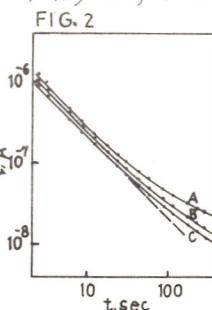
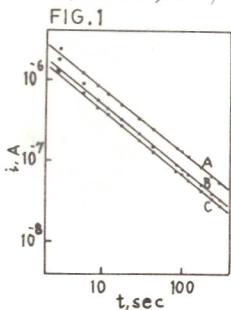
$$i_a = C_0 V_a \psi(t) \quad \dots \dots i$$

C_0 は誘電体皮膜を真空中で置換したときの容量、 $\psi(t)$ は誘電余効関数で式で与えられる。

$$\psi(t) = \beta t^{-n} \quad \dots \dots ii$$

β, n は正の定数である。

250°C で熱処理したあとの*i-t*特性を図2に示した。 β 値は表面純度に依存するが、 n 値は略一定($n \approx 1$)である。ii式からすればクラック発生に起因する漏れ電流であると考えられる。不純物濃度の増大($C < B < A$)により、このすれば増加しており、SEM観察の結果と定性的にはよく一致している。次に、種々の温度で熱処理し、 $V_r/V_f = 0.79$ で再化成した焼結体Aの*i-t*特性を図3に示した。 n 値は不变であるが β 値は熱処理温度に大きく依存することがわかる。また、 250°C で熱処理したのち、再化成電圧 V_r を $1.0V_f$ 、 $0.79V_f$ 、 $0.58V_f$ と変化させて再化成した焼結体Aの*i-t*特性を図4に示した。 n 値は不变であるが β 値は V_r にも依存する。このことは、熱処理、再化成により皮膜のイオン伝導性が変化するという結果⁽¹⁾とよく符合している。このように、漏れ電流のレベルを示す β 値は表面不純物だけではなく、熱処理、再化成条件に依存し、変化する。



(1)熊谷、森山：第55回金属表面技術大会要旨集、C27

Al アード酸化皮膜の生長におよぼす結晶面の影響

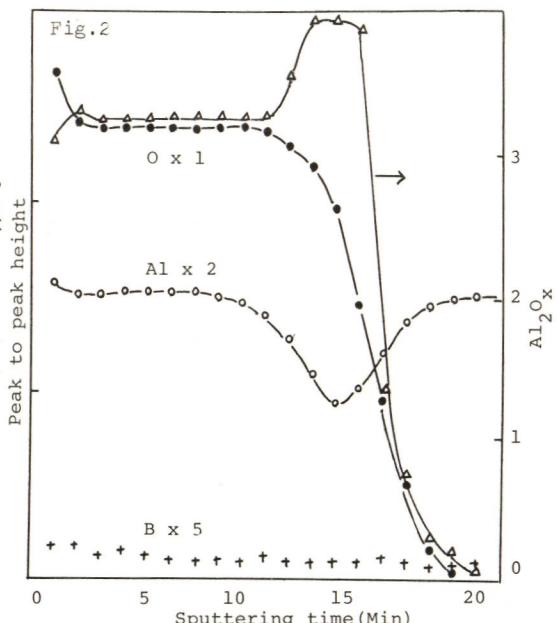
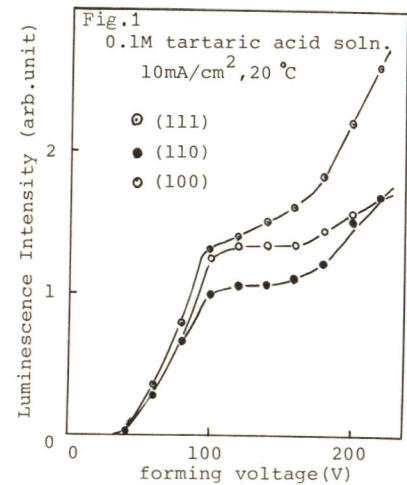
東京都立大学 工学部 松沢繁光 馬場宣良 田島栄

① 有機酸溶液中で Al をアード酸化すると、酸化皮膜の生長に伴ない 430 nm 付近に極大をもつ発光が観察される。この発光は Al の結晶方位に強く依存する。本研究は Al 単結晶から切り出した (111) (110) (100) の基本面をアード酸化し、その時の発光と皮膜生長速度、および皮膜の化学組成について検討した。

② 99.99% Al インゴットからブリッジマン法により単結晶 Al を作成し (111) (110) (100) の基本方位 ($\pm 2^\circ$) を有する Al 板を切り出し試料とした。電解研磨後、0.1 M 酒石酸および五ホウ酸アンモニウム溶液を用いてアード酸化し、発光強度を暗箱中で東芝 MS9S を用い、スベクトル全域の積分値として測定した。皮膜の電顕観察にはカーボンレーナー法、超薄切片法により試料を作成した。Auger 電子分光法による皮膜組成の検討にはベルヌーイ法により作成した酸化アルミニウム単結晶 (Al_2O_3) を標準試料とし、皮膜の深さ方向の検討を行なった。

③ 図-1に各基本面をアード酸化した時の化成電圧と発光強度の関係を示した。

100 V 附近から各面における強度の差は著しくなり、化成電圧の上昇と共に増加する。発光強度は電流密度と液温に強く依存した。化成電圧 250 V では各面上に生長した皮膜の厚さはほぼ同程度であったが (111) 面上面に生長した皮膜表面は破壊され荒れている様子が観察された。皮膜生長初期過程では各結晶面で生長速度に差が生じていることが認められた。図-2に Auger 電子分光法による皮膜表面から深さ方向の化学組成を示した。皮膜の化学組成は酸化アルミニウム単結晶 Al_2O_3 に対して $Al_2O_3 \pm 0.2$ 程度である。各結晶面における化学組成の差は認められなかった。酸化皮膜-Al 界面において Al の Auger ピークが著しく減少し^{*} この傾向は薄い皮膜の方が顕著であった。



* J.T.Grant, T.W.Haas, Surface Sci. 60 (1976) 1

カチオン交換チタニア・アルミナ法 研究に関する研究
 千葉大学工学部 関口彰 青木弘行 鈴木邁
 東京工業大学資源化学研究所 上原勝

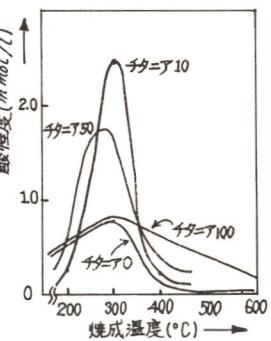
●目的：金属カチオンを交換したチタニア・アルミナを磁鐵軸
 葉成分として利用し、鋼板上に焼成すると、磁鐵と鋼板との密着強度が向上し、それと同時に鋼板上に鮮明なカチオンによる軸葉の発色が得られることが、期待される。そこで金属カチオン交換に関する二元金属酸化物チタニア・アルミナ自体に関する性質、更にカチオン交換特性について検討を行なった。

●方法：試料となるチタニア・アルミナは各々、均一沈殿法により作製し、それを混合・焼成し、それぞれの組成比における酸性度をジメチルアミノアフベンゼン ($\text{PK}_{\text{a}}=+3.3$) を指示薬にして、アミン滴定法により測定した。また、表1に示す条件によりつくられたチタニア・アルミナ各試料0.5gを表2に示す金属カチオン交換溶液50mlに入れバッテ法により、金属カチオン交換を行ない、その交換量をキレート滴定法により測定した。

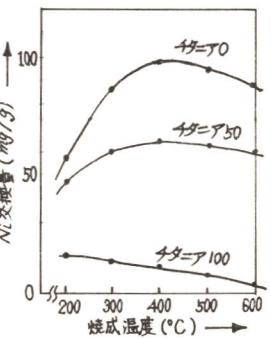
表1 チタニア・アルミナ試料作製条件	
焼成温度:	200, 300, 400, 500, 600°C
組成比:	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 9/100, 19/10, 39/10, 59/10, 79/10, 99/10 (モル比)
焼成時間:	2時間(一定)

表2 金属カチオン交換条件(浸せき後直ちに回過する)	
交換時間:	0, 6, 12, 18, 24, 48, 72, 96, 120時間
交換カチオン:	Ni, Co, Cu, Cr, Mn (Fe, Er)
交換原液濃度:	50ml [金属硝酸塩水溶液 0.1mol/l] [25ml 酸性アセト酸水溶液 1mol/l]

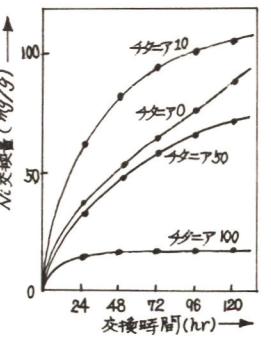
●結果：図1は、各モル組成比における酸性度と焼成温度の関係を示す。図示するように、ほとんどの組成比においても、焼成温度300°Cまでは、吸着水の脱離により、酸性度は上昇し、400°Cを越えると活性低下により急激に酸性度が低下するという結果が得られた。図2はチタニア0, チタニア50, チタニア100の各試料を所定の焼成温度で2時間焼成し、交換時間120時間で、ニッケルカチオン交換を行ない、その交換量と各試料の焼成温度のあいだの関係を図示したものである。次に図3は、各組成比のチタニア・アルミナを焼成温度300°C、焼成時間2時間で焼成し、ニッケルカチオン交換を行ない、所定の交換時間での交換量の経時変化を各組成比試料について検討したものである。チタニア10における交換量が他のどの試料と比べても、大きな値を示し、混練による新たな離点発現の効果が認められた。またチタニア0の交換量変化が時間の経過とともに急速に増大し、チタニア100においては、交換量は直ちに平衡に達し交換量の経時変化が以後認められぬパターンを示していることが認められた。以上の諸点について考察・検討を行なうとともに、磁鐵軸葉としての応用に関する検討を加えた。



●図1. 酸性度測定



●図2. カチオン交換量測定



●図3. カチオン交換量測定

分極抵抗法による化学めっきのモニタリング

東京工業大学総合理工学研究科

大野 淳

1. 目的 化学めっきによる金属析出の機構が混成電位の理論に基づいて説明できることに注目して、分極抵抗法による化学めっきの析出速度を測定し、実用化学めっきの析出速度、浴管理等のモニターとして応用し得るかについて検討した。

2. 原理、方法 化学めっき反応が還元剤の陽極酸化反応 i_a ($\text{Red} \rightarrow \text{Oxid.} + ne$) と、金属の陰極還元反応 i_c ($M^{n+} + ne \rightarrow M$) の重ね合せによって起こるとき、それらの電流が等しい、すなわち図1で $i_a = i_c = i_{pl}$ のとき、 i_{pl} の速度で化学めっきは自発的に進行し、電極は無電解析出電位 E_{pl} を示す。この電極に $\eta = E - E_{pl}$ の分極を (+) 与えたときの外部電流 i_x との関係は、界面通過反応を律速とする(1)式で表わされる。

$$i_x = i_a - i_c = i_{pl} \left[\exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta - \exp \frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta \right] \quad \dots \dots (1)$$

$$\eta \ll \frac{RT}{\alpha n F} \text{ のとき, } \frac{i_x}{\eta} = \frac{1}{R_p} = \frac{(1-\alpha)n F}{RT} i_{pl} \quad \dots \dots (2) \text{ ここで, } y,$$

分極抵抗 R_p はめっき電流 i_{pl} と反比例の関係にある。

Tafel slope ($b = \frac{2.3RT}{\alpha n F}$) で(2)式に代入すると、

$$R_p = \frac{b(a+b_c)}{2.3(b_a+b_c)i_{pl}} = \frac{K}{i_{pl}} \quad \dots \dots (3) \text{ のようになります。これと同}$$

様の関係式は、主病の腐食速度の推定にしばしば用いられる。¹⁾ 実験は(3)式に従って化学めっきの場合の析出速度 i_{pl} と R_p の関係を求めた。めっき浴は、すこし混成電位の考え方で解析してある²⁾イミノ二酢酸を錯化剤とする浴を用い、室温で pH、銅イオン濃度、還元剤トルムアルデヒド濃度等を変化させたときのそれらの分極抵抗を測定し、重量法による測定値との対応を調べた。測定は電位走査法により浸漬電位からカソード側、アノード側にそれぞれ5mV 分極させたときの電流-電位曲線をXY記録計で記録し、 R_p を求めた。

3. 結果 はじめに各条件下における分極抵抗 R_p と実測の析出量との関係を調べた結果は図2のように得られ、ほぼよい直線性が得られることがわかった。すなわち銅イオン濃度、HCHO濃度、pHをそれぞれ変化させて得た関係も実測値とよく対応する。これらの結果、分極抵抗法により推定され得る速度は理論値よりもやや小さな値となるが、(3)式におけるKの値を0.12とすると相当の精度でめっき速度を推定できる。しかも本法はめっき中の刻々の速度変化を知るよりも容易に行なうことができる、化学めっきのモニターとして十分応用できることを見通しを得た。

1) M.Stern, A.L.Geary, J.Electrochem.Soc., 104, 56 (1956)

2) I.Ohno, Surface Technology, 4, 515 (1976)

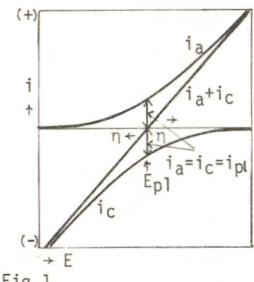


Fig. 1

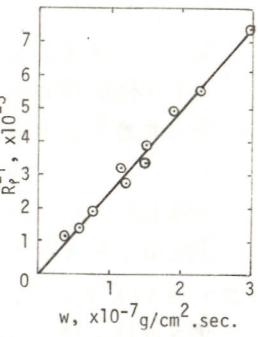


Fig. 2

エチレンジアミンを含むニッケル-酒石酸浴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,林忠夫

1. 目的 無電解ニッケル-酒石酸浴にエチレンジアミンを添加することによってニッケルの析出速度が著しく増加することを既に報告したが、本研究では無電解析出反応における局部カソード反応に及ぼすエチレンジアミンの影響を検討するため、回転円板電極を用いた分極曲線の測定ならびに吸収スペクトルの測定を行った。

2. 方法 錯化剤として酒石酸ナトリウム(Na_2T)およびエチレンジアミン(en)を含むアルカリ性の各種ニッケル溶液中の溶存酸素を窒素ガスにより除去したのち、回転円板電極(100~1600 r.p.m.)を用いて 60°C で電流-電位曲線を測定した。白金ディスク上にワット浴からニッケル電析させた電極を試料極として用い、照合極には酸化亜銀電極を使用した。定電流インテラフター法によって抵抗過電圧の補正を行った分極曲線を用いて電極反応パラメーターを決定した。吸収スペクトルの測定には日立EPS-3T型自記分光光度計を用い、340~700 nmにおける吸収曲線を求めた。

3. 結果 中性水溶液中では1:1のニッケル-酒石酸錯体が生成し、2個のカルボキシル基がニッケルイオンに配位した7員環構造をとることが知られているが、アルカリ溶液においてはアルコール基の酸素がさらにニッケルイオンに配位するため5員環および6員環キレートを生成し、その吸収スペクトルもFig.1の曲線(7)に示したようにショルダーのある吸収ピークを示す。このようなニッケル-酒石酸溶液中のニッケル錯体は水素発生より貴な電位においては還元されないことから無電解めつき反応に対しては反応性が低いものと考えられる。しかし、この溶液にエチレンジアミンを添加することによって、エチレンジアミンあるいは酒石酸ナトリウムを単独の錯化剤とする場合に比較してニッケルの還元波はかなり貴な電位に認められるようになる。この場合、酒石酸ナトリウムおよび酒石酸ナトリウムを同時に含むニッケル溶液の吸収ピークはFig.1に示したように、それぞれの錯化剤を単独に含むニッケル溶液の吸収ピークの中間に生じ、アルカリ濃度の増加に伴ってピークの位置はわずかに長波長側にシフトする。これらの溶液中で生成するニッケル錯体に対する電極反応のパラメーターを解析するため、回転円板電極を用いて分極曲線を測定し、電荷移動過程に対する交換電流密度ならびにターフェル勾配を決定した。エチレンジアミン浴の場合($i_0=2.8 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $b=58 \text{ mV}$)に比較して、エチレンジアミン-酒石酸浴のように混合配位子を含む場合には高い交換電流密度($i_0=3.1 \sim 60 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$)が得られ、またターフェル勾配($b=80 \sim 111 \text{ mV}$)も非常に大きくなることから混合配位子錯体の生成によってニッケル錯体の反応性が増加するものと推定される。

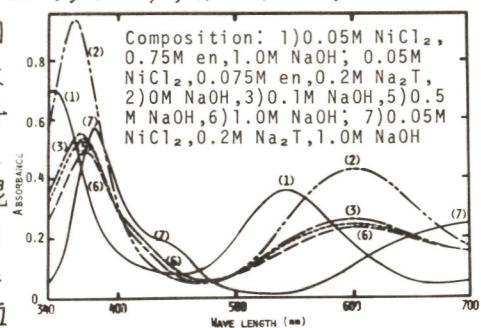


Fig.1 Changes in spectra of Ni(II)-complexes with concentration of ethylenediamine or NaOH

ジンケート浴からの亜鉛電着におよぼす
脂肪族ポリアミンの影響

立命館大理工 山下大二郎, 大秦勲, 久松文男, 園田修造

[目的] 純粋なジンケート浴からの析出物は非常に粗雑であるので、適当な添加剤または光沢剤の開発が重要とされている。また、錯化剤の光沢効果および分極挙動については、配位子イオンの電極面への吸着による結晶化過程の抑制が、より重要なたうきをしていると考えられており¹⁾、ジンケート浴に添加された有機の錯形成剤についても適当なイニビターとして作用することが知られている²⁾。以上のことからジンケート浴に一連の脂肪族ポリアミンを添加し、これらの電着面におよぼす効果について比較検討し、これらの作用についても検討を加えた。

[方法] ジンケート浴として、特級試薬 ZnO 10g, NaOH 100g を純水に溶解して 1l とした。メッキ用陰極試片は裏面を絶縁塗布した銅板 (20mm × 25mm) を、陽極には亜鉛板を用い、室温にてメッキを行なった。また、電流-電位曲線の測定における試験極は銅板または亜鉛鍍銅板 (10mm × 10mm) を、対極には白金を、参照電極として Hg/HgO 極を用いた。一定の電位走査速度 (50~500mV/min) で、中央にガラスフィルターを有する H 型電解セル中で電解した。ポーラログラフによる亜鉛-アミン錯体溶液の半波電位の測定では、ZnSO₄ 溶液 ($Zn^{2+} = 10^{-4}$ mol/l) に各々の純アミン液を滴下し、生成した Zn(OH)₂ の白沈が消失するまで加えたものを試料に用いた。

[結果] ジンケート浴に、(a)エチレンジアミン, (b)アロビレンジアミン, (c)ジエチレントリアミン, (d)トリエチレンテトラミン, (e)テトラエチレンペニタミンを各々添加して、[Zn]:[アミン] = 1:0.5~3.0 (mol比) のメッキ液を調整した。陰極電流密度 1~3 A/dm² でメッキを行なった結果、(a), (b)浴からの析出物は粗雑でアミン添加の効果はほとんどみられないに対し、(d)および(e)浴からは良好な結果が得られた。

次に、(a) 浴ヒメツキに著しい効果を示した(e)浴について電位走査法による分極曲線を測定し、結果の一例を図 1 に示した。無添加のジンケート浴では約 -1.3 V より急激に電流が流れ始め、-1.37 V でカソードピークを形成し、約 -1.5 V で水素の発生がみられることが増加する。これに対して(e)浴では -1.37 V のピークは消失し、著しい分極の増大がみられる。(a)浴では逆に減少し、わずか卑側に移行するものの分極の傾向は無添加浴と類似している。また、ポーラログラフにおける半波電位の卑側への移行程度は (a) < (b) < (c) < (d) となり (e) では求ることはできなかった。これらの結果について、Gerischer のジンケート浴の電極反応機構を引用し、考察を試みる。

1) 春山, 化学総説, N7, 43 (1975), 2) W. Immel, Unterfinnen, E8, 36 (1968)

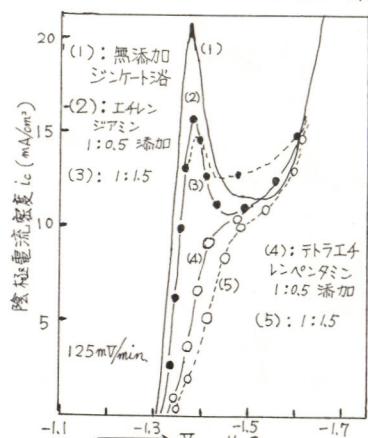


図 1. 陰分極曲線におよぼすポリアミン添加の影響

TiC-TiO 固溶体の分極特性

青山学院大学理工学部

神崎愷、渡辺義

小沼光晴、松本修

1. 目的 キラン、ジルコニアムのように遷移金属の炭化物は金属自身に較べ著しく酸に対する耐食性が増大することが知られており陽極材料としての検討がいくつに行なわれて来た。しかししながらこれらの炭化物を陽極として用いた場合には大きなアノード溶解を伴う不働態化を起こす陽極材料としては適当でないことが明らかになっていき。この欠点を改善するため、TiC-TiOが広範囲にわたる連続固溶体を作ることを着目し、本研究では炭化チタンをあらかじめ部分的に不働態化させた試料を行なった電極材料との有用性の検討を行なった。

2. 方 法 電極試料はニ酸化チタンと黒鉛を所定のモル比に混合し、加圧成型したのちアルゴン(またはアルゴン+水素(10%))プラズマアーフを用いて溶融し、反応、固化させたものをカッターで切り出して作成した。作成した試料は炭素およびチタンの分析を行ない、 $TiC-O$ の組成比を決定した。電解液としては1規定硫酸水溶液、食塩水(200g/l)を行い電位走査法を用い分極特性を調べた。

3. 結 果 図1はニ酸化チタン-黒鉛の混合比(プラズマアーフ炉で反応させた前の混合比で3.0のときほぼ TiC となる)の変化に対応した1規定硫酸溶液中の各試料の分極曲線を示してある。 TiC の溶解によくアノード電流の極大は TiO/TiC が増加するにつれて小さくなり、その電位も卑くずれていった。一方水素発生の過電圧は TiO/TiC が増加するにつれて下ってく傾向が認められた。しかし各から TiO へ近づくにつれて残余電流が増加し $C/TiO_2 = 2.5$ 以下の試料では水素発生と同時に電極の溶解が認められた。このことは TiO の水溶液中での溶解度が TiO_2 に比べ著しく大きくなることによるものである。図2は食塩水中での陽分極特性を示す。この場合も TiO/TiC が増加するにつれてアノード溶解電流の極大は減少していく。この系における極めて大きな特徴は TiO を少量混入すると1.6V付近からのガス発生の立ち上がりが極めて少い。さいたまにガス発生をもつて起つてゐることである。この溶液中で $+10mA\cdot cm^{-2}$ で定電流電解を行なった結果いずれの試料の場合にも溶液は白濁し電極が腐食してゆくことが観察された。

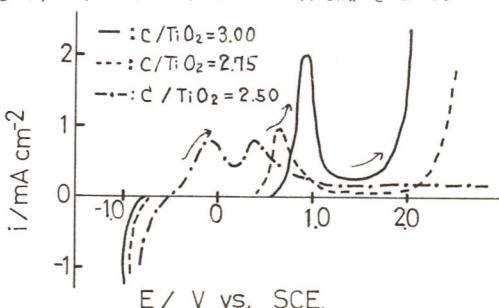
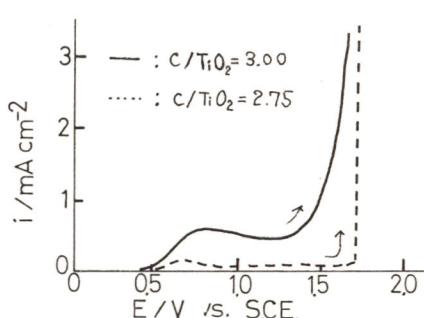
図1 1N H_2SO_4 中の分極特性

図2 食塩水中の分極特性

流動層電解における粒子の作用

慶應義塾大学 工学部

久村 譲・湯本 公庸・岸 富也・永井 隆

(目的) 流動層電解は、電解操作の高能率化の手段の一つとして近年注目されているが、電解の特性に影響を与える因子として、電極の有効表面積などの電気化学的因子と、粒子の導入による流体力学的因子の変化があり、これらが相互作用が複雑でそれら因子の相互関係を明らかにした研究例は比較的少ない。そこで本研究ではこれら因子がどのように組み合わさって働くかを検討し、流動層粒子の作用を明らかにする事を目的とした。

(方法) 流動層電解槽として同心円筒型のものを用い、電気化学系として硝酸銀水溶液からの銀の電析を選べ、流動層に絶縁性無関係ガラス粒子(平均粒径 $55.0 \mu\text{m}$)と、そのガラス粒子に銀を被覆した粒子およびそれらの混合粒子系を用いて、電解電流と流動層の空隙率の関係、混合粒子系での銀被覆粒子の含有率と電解電流の関係、集電子電極に対する粒子の衝突頻度、溶液の見かけの電導度などを測定し、得られた結果から流動粒子の作用を明らかにした。

(結果) その結果、各銀被覆粒子含有率の流動層について、電解電流と層の空隙率の関係はFig.のようになり、銀被覆粒子の含有率に対する電解電流の変化は、空隙率について大きく3つに分けられた。空隙率の小さい方から順に、第I領域では、銀被覆粒子の含有率の増加に対して電解電流に急上昇が見られ、この領域では粒子の流動化が始まっていることと、粒子混合の2次元モデルによるシミュレーションの結果から、この領域では集電子電極に直接、間接に接している銀被覆粒子が電極として働く効果が大きいと推察された。また第II領域においては、銀被覆粒子の含有率增加に対して電流は直線的に増加する。

この領域では流動粒子の集電子電極への衝突頻度が最大となることから、集電子電極に間欠的に衝突する銀被覆粒子が電極として働くいわゆるパルス電解挙動が起こっていると考えられ、第IIIの領域では、銀被覆粒子の含有率に対する電解電流変化は直線性を示すが、この領域では、集電子電極への粒子の衝突効果が少ないと、および空隙率に対する電解電流変化が直線性を示すことから、粒子の存在による溶液の見かけの抵抗が電流を支配していることが推論された。

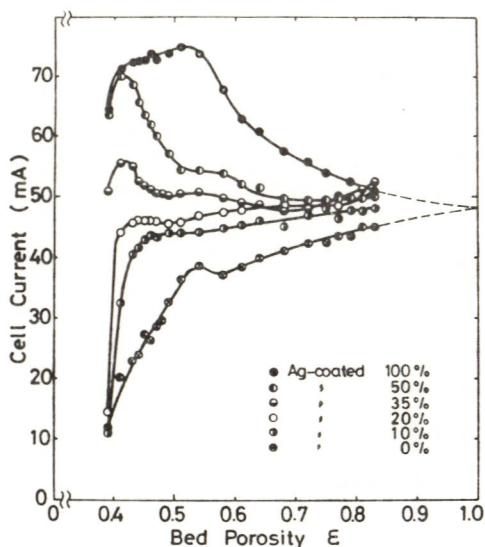


Fig. Influence of bed porosity on cell current

塩素酸-亜塩素酸系水溶液のラマン強度比に及ぼすイオン強度の影響

同志社大学工学部 田坂明政, 神野厚子
中山ひでみ, 東城哲朗

1) 目的

隔膜法およびイオン交換膜法食塩電解において、隔膜およびイオン交換膜の劣化、電流効率の低下あるいは陰極生成ガスに酸素が混入することが問題となっている。この原因の一つとしてクロレートイオンの拳動が考えられ、したがって、クロレートイオンの生成反応およびクロレートイオンのカソード還元反応の機構を明らかにするためには生成物および中間体の確認と定量が重要である。そのためにはレザーラマンスペクトル法が有効であり、 ClO_2 - ClO_3^- 系についてこれまで一部を報告した¹⁾。ここで、ラマン強度比を変化させる因子には、濃度比のほかに分極率の変化の比と偏光消度比があり、したがって、濃度比が一定でも、イオン強度の変化によりその他の因子が変化する可能性がある。そこで、講演者は ClO_2 - ClO_3^- 系にNaClを添加してイオン強度を調整し、ラマン強度比によばすイオン強度の影響を調べた。

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塩化ナトリウム(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、また、それにNaClを添加してイオン強度をそろえた溶液を調製し、いずれについても室温(約25°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を求め、それにおよばすイオン強度の影響を検討した。なお、分光分析計として、日本電子社製レザーラマン分光光度計(JRS-S1型)を、光源として、2Wのアルゴンイオンレーザー(4880Å)を用いた。

3) 結果

得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) ClO_2 - ClO_3^- 系水溶液において、 ClO_2^- の濃度の方が高い場合には 786 cm^{-1} のバンド強度を、 ClO_3^- の濃度の方が高い場合には 932 cm^{-1} のバンド強度を分母にとると、いずれの場合においてもbaseとなるイオン濃度が 0.5 mol/l 以下ではラマン強度比が濃度の影響を受け、しかも、前者の場合には強度比が小さい方へ、後者の場合には大きい方へシフトした。

(2) ClO_2 - ClO_3^- 系水溶液にNaClを添加しイオン強度を一定にしても、全ての試薬の濃度の和が 2 mol/l 以下では、ラマン強度比は(1)と同様の傾向を示した。したがって、食塩電解に用いられる濃度では、ラマン強度比はイオン強度の影響をほとんど受けないとおもわれる。

1) 田坂明政、神野厚子、電気化学協会第44回大会講演要旨集、p. 137 (1977).

非定常電解における垂直平板陰極近傍の CuSO_4 濃度分布の測定

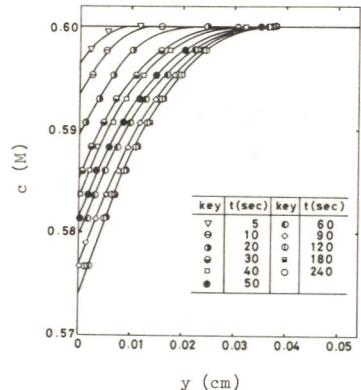
京都大学工学部 [○]浦野英孝, 粟倉泰弘, 近藤良夫

1.目的 静止硫酸銅水溶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 Cu^{2+} イオン濃度が低下し、拡散層が生ずる。その結果、電解液の密度差により、陰極表面に沿って上向きの自然対流が発生する。これらのイオンの濃度分布と自然対流の速度分布は電流密度分布に影響を与えるので、これらに関する研究が従来数多く行なわれてきた。しかしこの大半は定常状態に関するもので、非定常電解については殆ど解明されていないのが現状である。そこで本研究においては、電解開始から定常状態に達するまでの間ににおける、陰極拡散層内の CuSO_4 濃度分布の時間的変化について検討を加えることとした。

2.方法 拡散層内の CuSO_4 濃度分布の測定は、ホログラフィック干渉法¹⁾を用いて行なった。測定は 0.6 M CuSO_4 水溶液を用い、 $23^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ において行なわれた。電解槽の内側寸法は幅 6 cm , 奥行 0.6 cm , 高さ 19 cm で、電極には一辺 0.5 cm の正方形断面で長さ 26 cm の脱酸銅の角棒を使用した。極間距離は 4.8 cm とし、陰極下端から $1, 2, 4$ および 8 cm の位置において濃度分布の測定を行なった。陰極平均電流密度は $0.5, 1, 2$ および 4 mA/cm^2 の 4 水準とし、定電流電解を行なった。これらの電流密度は、 0.6 M CuSO_4 水溶液の限界電流密度よりもはるかに低く、陰極電流密度分布は均一と考えられる。

3.結果 干渉縞から求められた陰極近傍の液の屈折率分布に、光学的補正を行なって得られた濃度分布の一例を図示す。同図は陰極下端からの高さ 1 cm , 陰極電流密度 2 mA/cm^2 における測定結果である。図から濃度分布の変化は電解初期は速かで、約 3 分で定常状態に達することがわかる。また陰極表面の濃度勾配 $(\partial C / \partial y)_{y=0}$ はほぼ一定で、これは定電流電解に基因するものと考えられる。

定常状態に達するまでの時間は電流密度の上昇とともに短くなり、また陰極下端からの距離の大きい自然対流の下流ほど長時間を要した。陰極表面と電解液本体との間の濃度差 ΔC と拡散層厚さ δ に着目すると、 δ の方が ΔC よりも先に定常状態に達する傾向が認められた。また ΔC と δ は電解初期においては経過時間の平方根にほぼ比例する。これは、電解のごく初期には自然対流の効果が少ないことを示唆するものと考えられる。一方、濃度分布を規定するパラメータ w の時間依存性はほとんど認められなかった。



陰極近傍の濃度分布

参考文献 1) Y. Awakura and Y. Kondo, J. Electrochem. Soc., 123, 1184 (1976)

非定常電解における垂直平板銅陰極近傍の 自然対流速度分布の測定

京都大学工学部 塚田 博, 粟倉泰弘, 近藤良夫

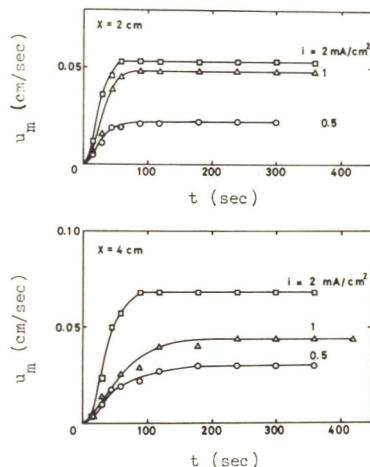
1.目的 非定常電解において生ずる電極境界層内の自然対流の速度分布と $CuSO_4$ の濃度分布に関する解明は、銅の高電流密度電解精製に用いられる PR 電解の基礎として重要である。^{1,2)} 定常状態における垂直平板陰極近傍の自然対流に関してはすでにいくつかの研究がある。しかし非定常電解におけるこの速度分布についてはこれまで殆んど行なわれていない現状にある。そこで本研究では $0.6M CuSO_4$ 水溶液を用い、電解開始から定常状態に達するまでの間における垂直平板陰極近傍の自然対流の成長過程について検討を加えることとした。

2.方法 自然対流速度分布の測定は、 $23 \pm 1^\circ C$ において $CuSO_4$ 水溶液中に懸濁させたコロニウム粒子の自然対流に伴う移動をシネカメラで撮影することによって行なった。²⁾ 陰極平均電流密度は陰極表面における電流密度分布が均一と考えられる 0.5 , 1 および 2 mA/cm^2 の 3 水準を選び、陰極下端からの距離 2 および 4 cm の位置において速度分布を測定した。測定時間はそれぞれ 4 秒で、この時間内における平均速度を求めた。

3.結果 得られた速度分布からその最大速度 U_m を求めこれを電解開始からの時間 t に対してプロットして図に示した。この図に見られるように U_m は電解開始後約 60 秒までは急速に増加し、以後は徐々に増加して定常値に達する。また電流密度が高く、陰極下端からの距離が小さいほど U_m は速かに定常値に達する。これは電流密度が高いほど陰極拡散層の成長が速かで、このため自然対流の駆動力である液の密度差が速かに発生するためであり、また陰極下部では自然対流の上流からの流込みの影響が少ないと考えられる。また同図から、 U_m は電解開始後約 15 秒付近までは比較的小さく、それぞれの曲線の約 20 秒付近に変曲点が認められた。陰極面と U_m の位置との間の距離 x については時間による顕著な変化は認められなかった。定常状態における U_m の値は電流密度および陰極下端からの距離の増加とともに上昇した。また定常状態における U_m の値は電流密度の増加とともに減少し、陰極下端からの距離とともに増加した。これら U_m および U_m の定常値は従来の研究^{1,2)} とよく一致した。

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)
- 3) H. Urano and Y. Kondo, to be published in DENKI KAGAKU



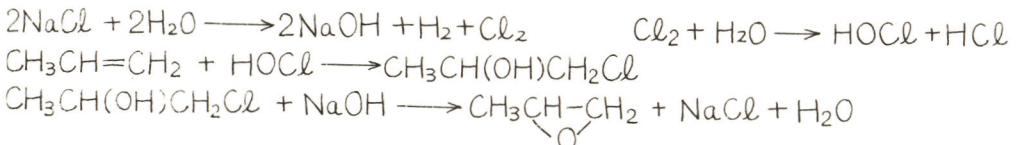
U_m の時間的変化

改良型充填床電極の応用

京都大学工学部

吉沢四郎 小久見善八 林俊明

目的、先に提案した改良型充填床電極を用い、プロピレンを酸化してプロピレンオキシドを合成する。これによって、この電極の合成目的への適用の可能性を検討する。プロピレンは、次のように、間接的に電解酸化される。



方法、充填床電極の材料として、比較的高い比抵抗を持つマグネタイトや、一部グラファイト化したカーボンを用いることにより、電解時に充填床マトリックス内に適当な電位勾配が生じるようにした。これを電極として NaCl 溶液を電解し、その際の電極内における溶液側およびマトリックス側の電位分布を、電極内に挿入したルギン管およびプローブで測定した。これによって、電極内における各点の溶液に対する電位を調べ、電位分布について情報を得た。この電極における有効塩素の電流効率をヨードメトリーにより測定した。さらに、この電解系にプロピレンを導入し、プロピレンクロルヒドリンを生成させ、これと陰極で生成した NaOH と反応させ、プロピレンオキシドを生成させた。生成物の分析には、ガスクロマトグラフィーを用いた。

結果、充填床として一部グラファイト化したカーボン(8~10 mesh)を用いた電極で、 NaCl 150 g/l を電解液として、電極内電位分布を測定し、図1に示した結果を得た。これより、有効充填床深さは、集電子側、対極側それぞれ約1.0~1.5 cm となった。この値は、電流値が増大すると大きくなった。しかし、Fleischmannらの流动床電極における取扱いと同様にして計算される有効深さよりも深くなつた。ここに示されるように、電解液に溶存する有効塩素の割合が大きくなる。電解液にプロピレンを溶存させると、高い収率でプロピレンクロルヒドリンが生成した。これは、陰極で生成した NaOH と反応させることによってプロピレンオキシドとなった。充填床としてマグネタイトを用いた場合には、電流が集電子側に集中し、好ましい結果は、得られなかつた。

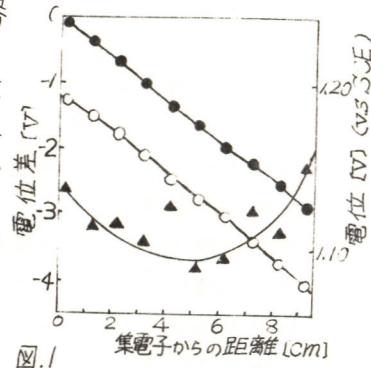


図1 充填床内電位分布

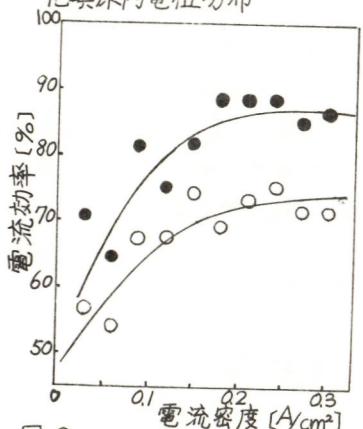


図2 有効塩素の電流効率

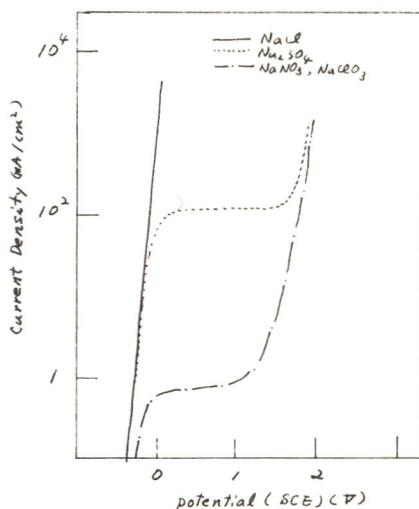
赤電の金属性材料のアーノード分極特性

姫路工大・京大工 杉江他善宏、藤井知之、吉次四郎、山川宏二

1. 電解加工で被加工材料および電解液が異なると加工性能が異なることが知られてる。これは位の電流密度で生成するアーノード酸化皮膜の生成のしやすさに依存してあり、アーノード分極曲線に違いが生ずることが知られてる。しかしながら各種の材料と電解液を使用した場合のアーノード分極曲線の測定と加工性能につれての系統的な研究は少ないので想われる。そこで、各種鉄鋼材料を用いて、 NaCl , NaNO_3 , NaClO_4 および種々の混合比の $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 電解液によるアーノード分極曲線を測定し、材料および電解液の違いにより分極曲線がどの様に変化するかを比較し、また電流効率および加工精度といかなる関係にあるかを調べた。

2. 使用した被加工材料は S45C, SNC2, SUS304, SUS310, および Inconel 718 で直徑 15 mm, 厚さ 5 mm の材料を用い、表面を水ペッパーで研磨した後、脱脂洗浄した。カソードは直徑 15 mm の真鍮を用いた。極間距離は 1.8 mm 一定として電解を行った。電解槽はアクリル樹脂製の小型フローセルを用いた。アーノード電位の測定はルギン毛細管を、電解液の乱れが電極面に生じさせないために、カソード中心部に直徑 0.2 mm の穴を開け、先端がカソード表面と一致するよう 0.1 ミリメートルを用いて固定せず、且コウ電極に対する電位を測定した。実験は直流電源を 0 ~ 40 A/cm² まで一定速度で上昇させを行った。使用した電解液は それぞれ 2 M/l の NaCl , NaNO_3 , NaClO_4 および 10 wt% の各種混合比の $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 電解液を用い、温度 25°C ± 2°C として、ポンプにより循環使用した。

3. 分極曲線は使用した金属材料および電解液によつて、図に示すように異なった挙動を示した。 NaCl 電解液を用いた場合、電位の上昇は見られず、溶性溶解から電流密度域まで続いた。 NaNO_3 および NaClO_4 では 1.0 V 附近まで電位は上昇し、それ以後過不燃溶液による急激な電流の上昇が見られた。また Na_2SO_4 単独電解液を用いた場合には位の電流密度域では電位はほとんど上がりないが、高の電流密度で高電位を示した。 NaCl と Na_2SO_4 の混合電解液の場合分極曲線は混合比によつて大きな差は見られないが、位の分極曲線と電流効率の関係は、位の電流密度域で高の電位を示すものほど位の電流密度域から高の電流効率を示す。加工精度との関係は位の電流密度域で、電位の高いものほど精度が良いことが解った。



酸化物皮膜と電解加工形状との関係

姫路工大・京大工 杉江他曾宏・藤井矢口
吉沢四郎・山川宏二

1. 電解加工の精度、寸法精度、粗さは低い電流密度域で酸化皮膜の生成する電解液で良好な結果を示すことが判明している。この酸化物皮膜の状態は軟鋼を加工した場合、 NaNO_3 電解液で Fe_3O_4 、 NaCl を用いたとき Fe_2O_3 が生成すると言われている。我々は酸化皮膜と加工精度の関係はその電気伝導性の小さいものほど溶解に対する保護性が強く良好な精度を示すことを、電気抵抗を測定した結果、良い一致が得られた。金鋼材料表面に生成する d -皮膜の種類および電解液中に存在する Al^{3+} がこれらの皮膜とどの様な相互作用を示すかを知ることは重要である。そこで種々の電流密度で加工して後の酸化皮膜の電子線回折による酸化皮膜の同定、表面皮膜の走査電子顕微鏡による形状の観察および電位の経時変化を測定し、加工精度と寸法精度に与える影響を検討した。

2. 試料電極は直径 5mm の SUS304 、 Inconel718 を用い電流分布が均一となる様に試料電極の外側に補助電極を組み合わせて電極を用い、所定の前処理をして用いた。電解はアクリル樹脂製小型フレームを用い、電流量 $150\text{~A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 一定と定めより種々の電流密度で行った。使用した電解液は 2M の NaCl 、 NaNO_3 、 NaClO_3 で 3L を循環使用した。電解後の試料を 5mm に切断し、次の測定へ供した。

- 酸化皮膜の同定は 250keV 電子顕微鏡を用いて皮膜の反射電子線回折像を撮影した。
- 皮膜の表面形状は、走査電子顕微鏡により観察した。

a) - b) 電位の測定は陰極中央部より入れたルギンセ細管により測定した。同時に電解液のpH変化を基準とした。

3. 電子線回折による酸化物皮膜の同定では、 NaCl では酸化皮膜は見られなかった。 NaNO_3 で生成した酸化皮膜は $10\text{~A}/\text{cm}^2$ までの低い電流密度では主に Fe_3O_4 であったが $30\text{~A}/\text{cm}^2$ 程度になると $\text{d}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の混入が見られた。 NaClO_3 を用いた場合には約 $15\text{~A}/\text{cm}^2$ では $\text{d}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主であるため、それ以上の電流密度では $d-\text{Fe}_2\text{O}_3$ もわずかに見られた。表面の走査電子顕微鏡による観察では、 NaNO_3 を用いた場合、ほぼどの材料についても低い電流密度から高い電流密度まで大きな粗さを見られた。 NaClO_3 では $20\text{~A}/\text{cm}^2$ までの低い電流密度では小さなピットが多く現れ、 SUS304 および Inconel718 ではそれが著しくめた。電位の経時変化は NaCl の場合、時間の経過とともに高電位側に移動する傾向を示した。 NaNO_3 では $2\text{~A}/\text{cm}^2$ の時 NaCl と反対にわずかがら低くなる傾向を示すが、 $5\text{~A}/\text{cm}^2$ 以上になると徐々に高電位となる。 NaClO_3 では $20\text{~A}/\text{cm}^2$ まで全く電位はほとんど傾向を示し、電流密度が高くなるにつれて降下の速度は高くなる。 pH の変化は NaCl で電解開始とともに急速に 10.5 まで上昇するが、 NaNO_3 および NaClO_3 では電流密度の変化により pH の上昇は変化する。

穴加工における加工形状の検討

姫路工大・京大工 杉江江也・曾我・藤井矢口

吉沢四郎・山川宏二

1. 現在主な電解加工用電解液として、 NaCl , NaNO_3 , NaClO_3 といった単独塩が使用される。2種以上の混合塩が使用出来るなら、より広い電解液の使用が可能になると期待される。我々は昨年 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 混合系電解液を用いて種々のニッケル含有量の合金に対し、静止電極法による加工を行ない、電流効率および表面粗さを測定した結果 NaCl 単独電解液と比べて改良されることが解った。そこで本実験では、この混合系電解液を用いて、可動電極法により実際に穴あけ加工を行ない、電流効率、加工精度（側面および底面の粗さ、オーバーカットおよびダレ）を測定し、従来の電解液と比較し、電解加工用電解液としての可能性を検討した。

2. 実験装置は外径 12mm , 内径 4mm の真鍮製陰極を用い、これを自作の定速送り装置に取りつけた。使用した被加工材料は $\text{SS}41$, $\text{SUS}630$, $\text{SUS}304$, $\text{SUS}316$, $\text{Inconel}718$ の5種類で、 $10 \times 25 \times 50\text{mm}$ の材料を2枚合わせたものを用いた。電解液は、それぞれ2wt%の NaCl , NaNO_3 , NaClO_3 および10wt%で種々の混合比の $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 電解液を用い、10Lを予備タンクに入れ、温度 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ で循環使用した。電解中溶出金属のスラッシュが電解液中に混入し、長時間加工を行なう場合障害となるため、電解槽出口に遠心分離汎過装置を取りつけた。加工条件として、電流密度 40A/cm^2 および 100A/cm^2 , 陰極送り速度 0.5mm/min を基準とし、約 $10 \sim 20\text{min}$ 定電流電解を行った。電解後電流効率および表面形状測定機による側面および底面の粗さの測定、加工部の拡大写真によるオーバーカットおよびダレを測定した。

3. 電流効率は除く Inconel を除く各材料とも Na_2SO_4 の混合割合が70%以上になると、わずかずつ下がる傾向を示した。しかし、 NaNO_3 および NaClO_3 単独の場合には全く逆の高い値を示した。加工後の穴の直徑は、混合率が上がるにつれて電流効率の場合とはほぼ同じ傾向で小さくなり、 NaNO_3 および NaClO_3 単独の値に近づいた。表面粗さについては、側面粗さは $\text{SS}41$ を除き混合率が上がるにつれてほぼ同じか、または小さくなる傾向を示した。材料別では $\text{SUS}630$, $\text{SUS}304$ が大きな値となつた。底面の粗さは側面とはほぼ同じ傾向になつたが、ニッケル含有率の高いものは低い値を示し、側面の陽極と比べると低い値となつた。加工外周部のダレについては、 Inconel を除き各材料とも Na_2SO_4 の混合割合が増加するにつれて NaCl 単独の場合よりも小さくなり、改良されることが解った。

以上の点から、 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 混合系電解液は NaCl 単独の場合に比べ、各材料により適応する混合割合は異なつたが、改良されることが解り、電解加工用電解液として充分使用することができるところとなつた。

焼結天草陶土のシリケート構造

長崎大教育 小山田了三 平野浩二

〔緒言〕 陶土の焼結過程は複雑な現象を伴うためまだ十分解明されていない点が多い。これに成分鉱物が輝雲母、カオリナイト、石英、長石などと多種であることや、成分の1つであるカオリナイトが焼成温度の上昇に伴い水分や SiO_2 を放出しながら500~600°Cでメタカオリン($\text{Al}_{2}\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)に、約980°Cで Al-Siスピネル ($2\text{Al}_{2}\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$)に、そして約1200°Cでムライト($3\text{Al}_{2}\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)へと構造変化をすることなどを目的である。

本研究ではこれら焼結における問題点を解明する一段階としてムライト生成に伴い焼結陶土の骨格を形成する珪酸塩構造の温度変化をとりあげ、これに関する知見を得ることを目的とした。

〔実験方法〕 試料は市販陶土(特級)を用い、鋳込み成形後これを乾燥器で24時間乾燥後電気炉内で600°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1300°C及び1450°Cの温度で2時間焼成した。また標準試料としては市販ムライト磁器粉末を3%フッ酸(0°C)で処理したもの用いた。

これらの試料の赤外線吸収スペクトル、ラマンスペクトル及び螢光X線を測定した。

〔結果〕 本実験において現われた赤外線吸収スペクトルの代表例として、生試料及び1300°Cの場合を示す。生試料では 465cm^{-1} , 530cm^{-1} , 688cm^{-1} , $750\sim 775\text{cm}^{-1}$, 790cm^{-1} , 910cm^{-1} , $1000\sim 1030\text{cm}^{-1}$, 1110cm^{-1} 及び 1160cm^{-1} の各バンドが現われた。また1300°Cのものでは 450cm^{-1} , 550cm^{-1} , 685cm^{-1} , 715cm^{-1} , 770cm^{-1} , 790cm^{-1} , 880cm^{-1} , 1070cm^{-1} 及び 1165cm^{-1} に現われた。

これをF.Freundのカオリナイトのムライト化における赤外バンドの結果と対比すると、生試料について(465cm⁻¹(Freundでは465cm⁻¹), 530cm⁻¹(540cm⁻¹), 750~775cm⁻¹(757cm⁻¹), 790cm⁻¹(797cm⁻¹), 910cm⁻¹(914cm⁻¹), 1000~1030cm⁻¹(1010cm⁻¹と1036cm⁻¹), 1110cm⁻¹(1105cm⁻¹)がそれぞれ対応している。また本実験の1300°CとFreundの1200°Cとを比べると、450cm⁻¹(Freundでは455cm⁻¹), 550cm⁻¹(560cm⁻¹), 1165cm⁻¹(1160cm⁻¹)がそれぞれ対応している。

次に本実験に現われた赤外波数をP.H.Gaskellの文献に示された各種酸塩構造の波数位置と対比し、その結果を図1に示した。すなわちDisilicate構造は30~1450°C(798cm⁻¹)において、Metasilicate構造は1000~1450°C(453cm⁻¹)において、またPyrosilicate構造(30~1450°C(694cm⁻¹)と600~1450°C(1074cm⁻¹))においてそれぞれ存在するものと思われる。

以上の結果にラマンスペクトル及び螢光X線の結果を加えて焼結時のシリケート構造について述べる。

〔文献〕 (1) F.Freund, Ber.Deut.Keram.Ges., 44 (1967) 392. (2) P.H.Gaskell, Physics Chem.Glasses, 8 (1967) 69.

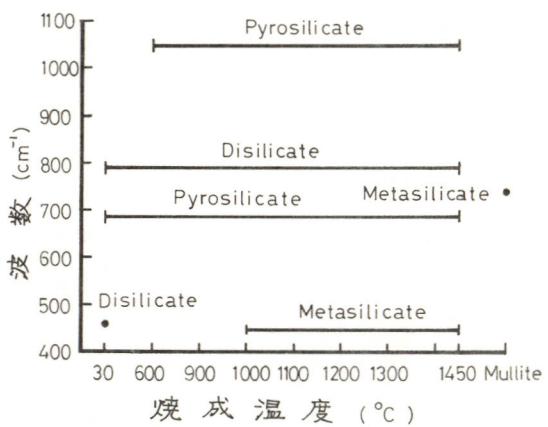
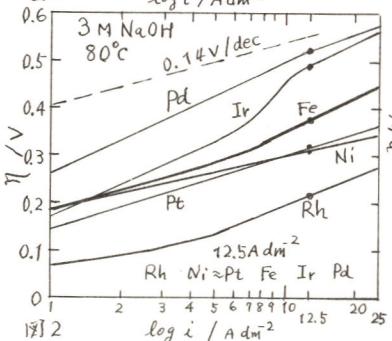
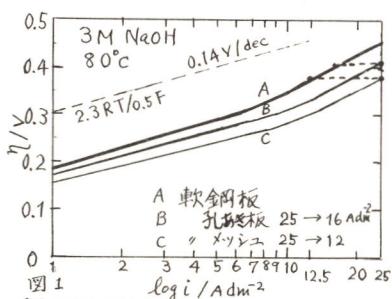


図1. 各試料と各種酸塩の赤外線吸収バンドの対比

隔膜法・イオン交換膜法ソーダ電解用カソード材料の改良

横浜国立大学工学部 高橋正雄

隔膜法ソーダ電解では軟鋼カソードが用いられている。鉄とアルカリ、水素発生の電極反応であるから不都合をとり立てるところも多かった。しかし、電力単価の高騰から従来は問題にされなかったこの軟鋼の水素過電圧の切下げ、隔膜法より高温・高アルカリ条件となるイオン交換膜法での腐食などが注目されるようになった。電解システムはアノードとカソード、隔膜、電解液の4種のエネルギー材料から構成されており、ソーダ電解ではすくにDSAで代表されるアノード、改良隔膜やNafionで代表される膜材料の改良が進み、カソード材料に最後の改良が行われている。現用の軟鋼の水素過電圧は図1のAであるが、実際の形状は孔あき板とメッシュで、それで片面の投影面積あたりの電流密度で表示した過電圧特性がBとCで示される。これら孔あき板とメッシュに $25\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度を印加するに必要な過電圧は 0.41 V と 0.38 V で、実効電流密度は 16 と $12\text{ A}/\text{dm}^2$ に相当しており、過電圧の切下げ中のあることを知る。図2は軟鋼を比較として示す各種金属の水素過電圧特性で $12.5\text{ A}/\text{dm}^2$ で比較すれば過電圧の序列はRh<Ni≈Pt<Fe<Ir<Pdとなる。図3は軟鋼を比較として示した、軟鋼にNi溶射、Ti基体にRu, Rh, Pd, Pt, Irを熱分解コーティングした電極の過電圧特性を示している。 $12.5\text{ A}/\text{dm}^2$ (メッシュとして $25\text{ A}/\text{dm}^2$)において白金族とくにRhコーティングにより現版の軟鋼より 0.3 V の切下げが可能であり、貴金属によるNi溶射で 0.15 V (Ni板にくらべ 0.08 V の切下げ)の切下げが可能であることを示している。メッシュ、孔あき板の $25\text{ A}/\text{dm}^2$ で 0.2 V の切下げの省エネルギー経済効果はカソード 1 m^2 (両面で 2 m^2)あたり

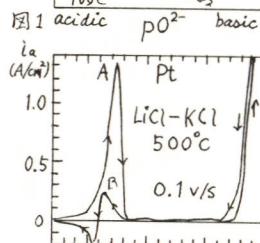
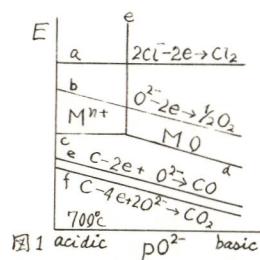


1年間で $0.2(\text{V}) \times 2.5(\text{KA}/\text{m}^2) \times 8,760(\text{h}/\text{y}) = 4,380\text{ Kwh}/\text{m}^2\text{y}$ の省電気エネルギーとなり、直接電力費だけでも年間 $4\text{万円}/\text{m}^2$ の節約となる。これは塩素1tあたり 160 Kwh の省エネルギーであるから我国の隔膜法ソーダ電解の能力 $280\text{ kt}/\text{年}$ の生産で 4.5 億Kwh 、 40 億円 の電力の節約を約束する課題である。Feは高温・高アルカリの環境では水素発生電位より卑な領域に HFeO_2^- の腐食域がひろがるのでイオン交換膜法条件下で問題となる。 HNiO_2^- の腐食域は水素電位に近いのでニッケルは軟鋼にくらべ耐食性の差でもすぐれている。

塩化物溶融塩電解用非消耗性アーノード材料の開発の意義と
組成と電極材質との両立性

横浜国立大学工学部 高橋正雄

塩化物溶融塩からの塩素のアーノード発生反応はダウニズ法食塩電解によるNaの採取、 $MgCl_2 \cdot 1.25H_2O$ を原料とするMgの電解採取や最近の話題となっている $AlCl_3$ の高温電解によるAlの採取(アルゴ法)、3-アルミニウム膜を利用した新しい食塩の溶融塩電解(京大吉澤研法)などのプロセスの主要な部分を占めており、アーノード材料はすべて炭素質の黒鉛である。この場合の黒鉛アーノードは例上の平衡則から予想される CO_2 となる酸化消耗があり、これは長期の安定採業、省エネルギーの点で重大である。炭素アーノードの消耗は電解浴の塩基度が高くその緩衝能が大なるほど著しいので、浴中の H_2O や酸化物、オキシ塩化物、 SO_4^{2-} 根などの除去が炭素アーノードを使用するための条件となる。しかし、水溶液のソーダ電解のDSAのような酸化物系の非消耗性アーノードを、 O_2^- の存在で消耗する現行の炭素複アーノードの改良として考える場合には、炭素アーノードの消耗原因となる浴中の O_2^- は MO 系アーノードの溶出を抑制するなど、其存が好ましい化学種となる。図2は $[O_2^-]$ の低い酸性メルト中でのPtのアーノード特性を示す



が、アーノード溶解のうち $PtCl_2(s)$ が表面に析出して不動態化し、酸化層に変化して、大きい塩素過電圧を必要として塩素発生を行う。図3はIrで溶出と不動態化につれて小さい過電圧で塩素発生を行なう。図4、5はBaOを添加して $[O_2^-]$ を増大させた場合で、PtとIrの電位上昇時の溶出ピークAは $[O_2^-]$ の増大で著しく減少を示している。図6はIrの電位下降時の活性化溶出ピークBで $[O_2^-]$ の増

大で抑制されている。以上は金屬に対してであつたが、酸化物に対しても図7の IrO_2 、図8の RuO_2 アーノードについてともに $[O_2^-]$ の制御でそれらの溶出が抑制されることを示している。この場合には Cl_2 発生に先行して O_2 発生があるが、 Cl_2 中の O_2 は1~2vol%の見込みである。

図2 acidic PO_2^- basic

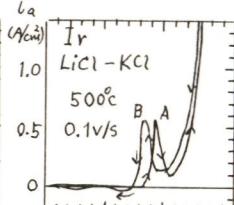


図3

図4

図5

図6

図7

図8

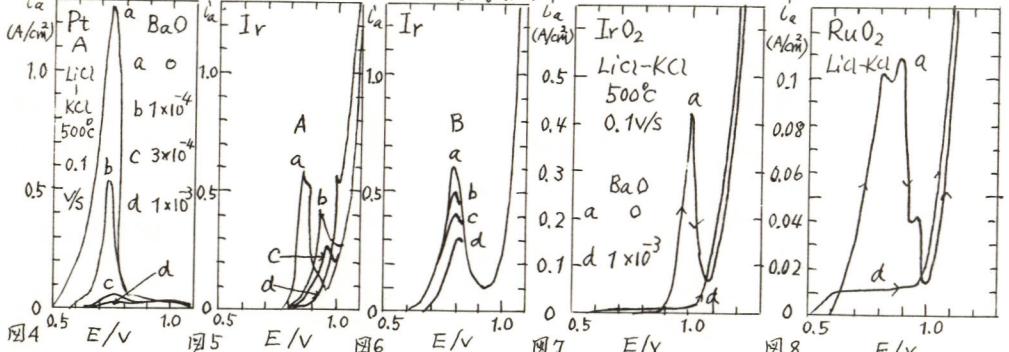


図4

図5

図6

図7

図8

漏斗積層型二重電極電解槽による溶融アルミニウムの電解採取
第5報 非定常分極特性による作動状況の推定

(北大工学部) 杉田 薫, 近田昭一, 石川達雄

(日本軽金属) 川田正美

著者の一人は、本研究第一報として、塩化アルミニウム含有塩化物混合溶融塩から溶融アルミニウムを電解採取する際、用いる二重電極電解槽の性能評価のために、電解槽の等価回路を提案し、到達する電流効率の最大値として、槽効率なるものを定義した。すなわち、二重電極電解槽に印加する電流 I_T と槽電圧 V_C との関係が、槽電圧 V_C 如何によつて、大凡、一直線から成ることに着目し、電解槽の作動状態を、R領域($V_C < E_d$), S領域($E_d < V_C < nE_d$)およびM領域($nE_d < V_C$)に分類した。ここで、 E_d とは塩化アルミニウムの系における分解電圧、 n は二重電極電解槽の区分数を表わす。S領域ではシングル電解槽として作動し、M領域ではじめて二重電極電解槽として機能する。その際の性能評価は、S領域の直線関係とM領域のそれとを連続させて、導体内抵抗 R_L 、二重電極間反応抵抗 ΔR_E 、端子電極間短絡抵抗 R_S および分解電圧 E_d を決定し、これら基本定数から、二重電極を通過し反応に與与する電流 I_E を算出し、それが $(n-1)$ 倍と I_T との総和を I_T の n 倍で割った槽効率によって行なってきた。

しかし、前述の解析に用いた電流～電圧の関係は、その電解槽始動時において得られたものであつて、さうにM領域の高電流部分においては直線からずれが認められ、これが二重電極間に内因空隙部の塩素ガス気泡による抵抗増加によるものとみなされる。これより、通常の電解実験は、このずれの認められる電流域で行なつていいことなどから、実際の作動状態に対応した槽効率を推定する必要が生じた。加えて、その算出過程において、塩素ガス気泡に基づく各部の抵抗増加分(ΔR_E および ΔR_S)が明るかにならるので、電解槽サイズとの関連とともに、将来のスケールアップの際の設計指針として重要な知見にもなりうる。

1. 目的： 本報においては、上述の必要性と觀点から、二重電極電解槽の作動状態において、特に塩素ガス気泡の各部含有状態が変化しない間に、出来るだけ迅速に印加電流を低下させ、その際の槽電圧の応答性から得られる非定常分極特性を解析し、先に報告した電解槽等価回路に対して、修正を加えようとしたものである。

2. 方法： 定電流電源における電流制御用のボリュームモーターにより走査回転させることにより、種々の定常電解(16A, 12A, 9A, 6A)から電流値をほぼ直線的に減少させ(20A/sec)、この際の電流および槽電圧の経時変化をデジタルメモリーにより追跡する。また、M領域高電流部分に対して、修正等価回路に矛盾しない電流～電圧直線関係の可能な範囲を数式的に確定し、実験的に得られたそれとの対応を検討する。

3. 結果： 数式的に求めた可能な範囲の上限、下限は、M領域直線からのずれの原因を前述の ΔR_E のみ、あるいは ΔR_S のみ帰したことに対応する。二重電極電解槽の作動状態から過渡的に得られた電流～電圧の直線関係は、ほぼこの範囲内に存在し、それが解析によれば、 ΔR_E の寄与すなわち、各二重電極間からの塩素ガス排出遅れが主因となりうる。

酸素陰極を用いた β アルミニナ食塩電解

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 林秀夫

1. 目的

我々の研究室では従来から、全く新しい食塩電解プロセスとして、固体電解質と溶融塩を組み合わせた電解法、いわゆる β アルミニナ食塩電解法が検討されてきた。高温（通常 330°C 以上）で操作が行なわれるといつこ β プロセスの性格上、高純度の苛性ソーダが溶融状態で得られること、乾燥塩素が得られること、といった利点があるほかに、オーム損や過電圧の減少が期待できる。本報では、この電解法において更に大幅に電解電圧を下げる目的で、陰極反応に「酸素十水蒸気」の還元反応を用いたプロセスを考案し、検討を加えた結果について報告する。

2. 方法

本法の原理を図に示す。陰極では、(1)式に従い、
 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{OH}^-$
 「酸素十水蒸気」が還元されて水酸イオンが生成する。陽極では、塩化ナトリウム-塩化亜鉛混合溶融塩中の塩素イオンが酸化されて塩素ガスが発生する。
 $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^-$
 (1)式によると、 β アルミニナ隔膜を通してナトリウムイオンが陽極室から陰極室へ移動し、苛性ソーダが生成する。結局、總反応としては、食塩、水、酸素から、苛性ソーダ、塩素が得られるわけである。陰極には、多孔性ニッケル（住友電工製）を使用し、酸素が入だけを供給する通気型電極として作動させた。水は、陰極室内部に水蒸気を送り込むことによって供給した。陽極にはグリナイト棒を使用した。測定は主として定電流法によるを行ない、分極特性、端子間電圧の経時変化を求めた。

3. 結果

定電流法によて得られた分極特性²⁾より、 $10\text{A}/\text{dm}^2$ - $50\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度領域で、 15V - 18V で電解可能であることがわかった。これを陰極で水素発生を伴なう電解法と比較すると、約1/3程度の電解電圧の低減が可能となる。また、面積約 20cm^2 、円筒状がん電極を使用して電流密度 $5-20\text{A}/\text{dm}^2$ で、通電量 $33\text{Ah}/\text{h}$ 以上の連続電解を行なった結果、端子間電圧はほぼ安定した電圧を示し、苛性ソーダも効率よく得られた。現在、製造した苛性ソーダの純度及ぶ電流効率について詳細な検討を加えしており、あわせて報告する予定である。

参考文献：りY. Ito, S. Nakamatsu, S. Yoshizawa

J. Applied. Electrochem. 6 361 (1976) etc.

2)吉沢、伊藤、林、第一回「 β アルミニナ工業技術討論会講演要旨集 P.25-P.28(1977)

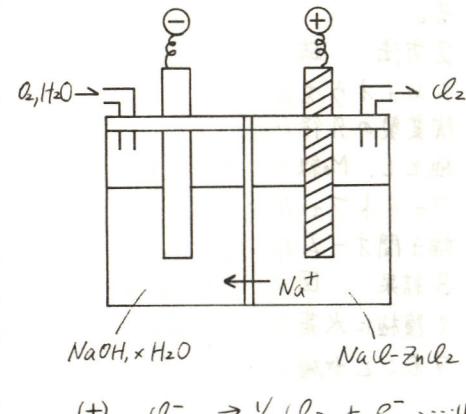
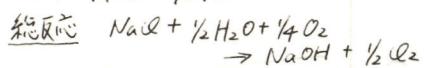
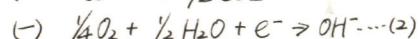
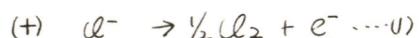


図.1 本法の原理



石硫化ソーダの工業電解

京都大学工学部吉沢四郎 京都大学教養部伊藤靖彦 京都大学工学部杉島昇

1目的 ナトリウムイオン導電性の β -アルミニナ隔膜を用いた硫化ソーダの電解は、 Na_2S 電池の充電に相当するものであり、これまでにも多くの研究報告がなされている。それに対して本研究では硫化ソーダの電解を水酸化ナトリウムの製造という工業的見地から眺めてみようとするものである。硫化ソーダを β -アルミニナ隔膜を使って電解すると、一般に、陽極側でイオウ、陰極側で金属ナトリウムが得られるが、この時、陰極液に水酸化ナトリウムを用い、水蒸気（または水蒸気と酸素）を供給しながら電解すると、陰極側からは水酸化ナトリウムと水素（または水酸化ナトリウムのみ）が得られる。この硫化ソーダ電解による水酸化ナトリウム製造法においては、これまでの研究報告で発表されたデータをもとに描いた図-1の電流電圧特性図で示されるように分解電圧が低くしてすむという利点の他に原料となる硫化ソーダが排煙脱硫過程において得られるため安価であることも利点になる。

2方法 硫化ソーダは市販の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を加熱減圧乾燥し無水塩とした後、融点を下げるためイオウを混ぜ 350°C で溶融沪過して多硫化ソーダの形で電解に使用した。日本特殊陶業製の外径 15mm の β -アルミニナチューブを隔膜に用い、その内部に金属ナトリウムを入れ陰極とし、 Mo 線でリードをとり常に Ar ガスを流して酸化を防止した。チューブ外側は、グラファイトフェルトをリードを兼ねた Mo 線で巻きつけ、溶融多硫化ソーダ中に保持した。端子間オーム損は、カレントインターラクタ法により測定した。

3結果 図-2に分極特性図を示す。この結果から、図-1で示されるように $15\text{A}/\text{dm}^2$ において陰極に水蒸気のみを供給し、水酸化ナトリウムと水素を得る場合、電解電圧は約1.7Vですむことが確かめられた。

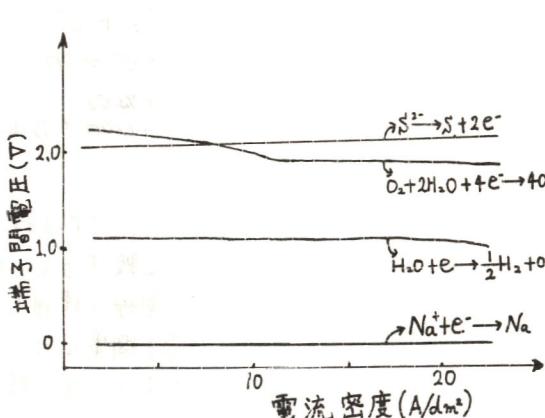


図1 電流-電圧特性

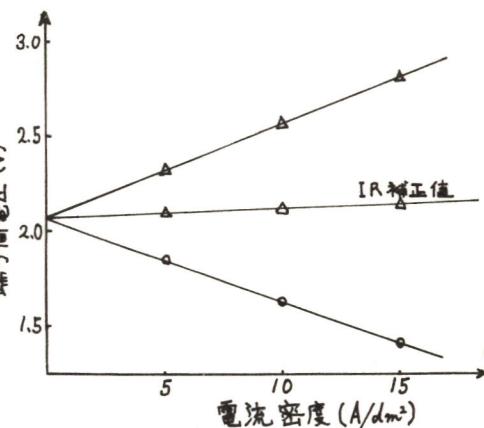


図2 分極特性図

溶融塩化物電解の陽極材料

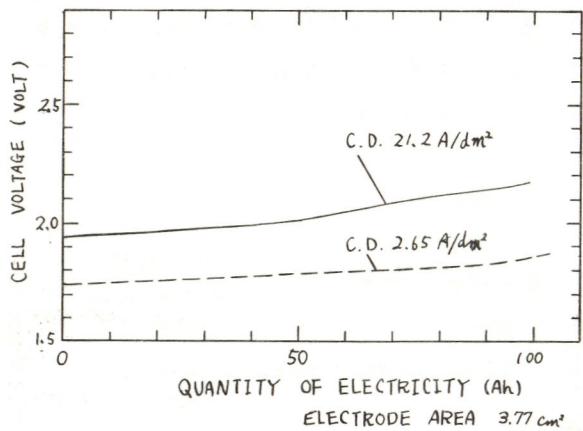
京都大学工学部 吉沢四郎 京都大学教養部 伊藤清彦 京都大学工学部 内田淳一

〈目的〉 溶融塩化物電解は、比較的低温の溶融塩電解として多くの新しい省エネルギー・プロセスへの展用が期待されていながら、そのアノード酸化による塩素ガスの電解採取には、一般に従来からの炭素材料が用いられるところとされている。しかし、炭素材料には、水分、硫酸根等に対する耐食性がよくないとか、トリケートは電極構造をとることのが困難など、実操業の面で多くの問題が残ると思われる。そこで、著者等は溶融塩化物電解における不溶性陽極が可能にするかの試みとして電極材料の探索に当った。ここでは特に、イリジウムについて、金属や、その酸化物の導動を調べた。

〈方法〉 電解浴は共融組成の塩化ナトリウム十塩化亜鉛(モル比4:6)混合溶融塩を用い、操作温度は350°Cである。なお、電解浴はあらかじめ塩化水素ガスを流して脱水し、これをアルゴンガスで置換した後使用した。電極反応は、陽極: $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, 陰極: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{Sn}\text{bif})$ である。陽極の溶解反応や、酸化物生成反応は主として、電位走査法を用いて分極曲線を測定することにより検討し、耐食性については、定電流電解により消耗の程度を見た。試料には0.5mmのイリジウム線、または、塩化イリジウムを400°C～500°Cで基体上に熱分解法によりコーティングした酸化物を用い、電極面積は、これらの浸漬面積とした。なお、参照極には、 Zn/Zn^{2+} 両鉛板電極を用い、オーバーフローパスカルトインタラフタ法を用いて補正した。

〈結果〉 図に示したのは、基体として発熱体に用いるシリコンカーバイドを用いた酸化イリジウム電極の長期電解経時変化である。図に示したのは夜間100mA(2.65A/dm²)で通電を行った値である。シリコンカーバイドは塩素過電圧が極めて大きく、また、この系は比較的安定であるので基体として用いたが、酸化物膜の剥離や、被毒のような現象が見られ、電極性能の劣化に大きな影響を及ぼしているようと思われる。シリコンカーバイドの性質については、表記をも少し述べておきたい。

イリジウムは、この系や、この程度の温度域ではかなり安定に電極として用いられると思われるが、表面に生成する酸化物層が大きめに剥離を果たしているものと考えられる。本表では、温度变化や、電流密度の大小による消耗の違いや、浴中に存在する、 OH^- , O^{2-} による酸化物膜生成の影響等についても述べる。



溶融塩化物電解における黒鉛陽極の消耗について

京都大学工学部 吉沢四郎 京都大学教養部 伊藤靖彦

京都大学工学部 松永守央、小藤田洋成

1. 目的 溶融塩化物電解において、黒鉛陽極の消耗反応が観察されるが、これは材料原単位の増加のみならず、極間距離の変化、電流効率の低下、発生塩素ガス中の不純物の混入などの悪影響をもたらす。本研究では、黒鉛陽極の消耗に対する電解浴中の不純物として、前回の水酸基に続いて⁽¹⁾ 硫酸根の影響について検討を加えた。

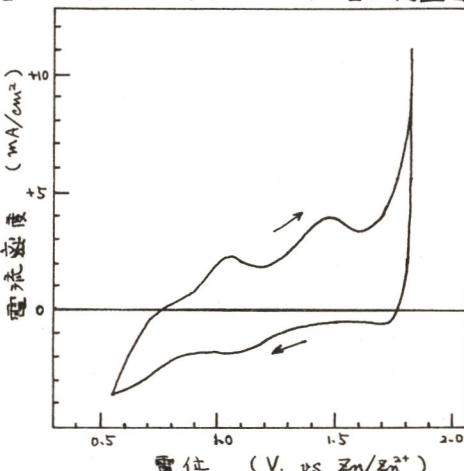
2. 方法 電解浴には HCl ガスにより脱水処理した NaCl-ZnCl₂ 芙融混合物を用い、これに Ar ガス雰囲気、400°C の条件で脱水処理した Na₂SO₄-ZnSO₄ 1:1 混合物を、10~60% の割合で添加した。試験極にはグラファイト及びグラッシャーカーボンを用い、対極は液体硫酸と析出する亜鉛の合金とした。陽極発生ガスの分析は、CO₂, CO, O₂ をガスクロで、SO_x を比濁法で行なった。

3. 結果 硫酸根の放電を伴なう反応の生じる電位を明らかにするために、電位走査法を適用したところ、右図のような結果を得た。

亜鉛極に対して約 1.1V 及び約 1.5V 対する電位で、アノードディックな電流が観察されるが、これは硫酸塩を添加しない系では見られない現象である。これに伴ない、種々の電解浴組成及び電流密度を定電流電解を行ない、陽極発生ガスを分析したところ、CO₂ 2~10%、CO, O₂ 0~2.5%, O₃ 0~4%, SO_x 0~3% という値を得た。一般に硫酸塩が多く電流密度が小さく、SO_x は出現せず、硫酸塩が 20%、電流密度 16 A/dm² という条件下では、SO_x は検出されなかった。

一方、黒鉛陽極の消耗を肉眼で観察したこと、硫酸塩を添加すると欠落による消耗がかなり抑制されることが、明らかとなつた。これは硫酸根の放電に伴ない生成する、硫黄、または硫黄酸化物が、黒鉛陽極内に吸収され、炭素と結合して、その構造をより強固なものにするとすれば、上記の現象と合わせて、説明がつくようと思われる。

本発表においては、これら諸事実を更に系統的に検討、整理して、炭素陽極の消耗反応と、電解浴中の硫酸根濃度、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。



文献：吉沢四郎、伊藤靖彦、松永守央、小藤田洋成、電気化学協会
第44回大会講演要旨集

高温水蒸気工業電解

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 海谷英男

1. 目的

水溶液電解による水素の製造は運転温度が制限されるため、一般に高極過電圧が大きくなり、エネルギー効率が悪くなる。また、温度上昇による過電圧の減少を計るためには、電解槽を高压にする必要があるため槽の構造と点で問題がある。また、固体電解質を用いる方法も提案されており、この方法では1000°C以上で電解する必要があり、電極からいは電解室の耐食性材料の開発が必要とされる。著者らは融融苛性ソーダを電解質として常温で高温水蒸気を電解する方法を提案し、その可能性についてすでに報告した。¹⁾ここではさうの方法を実用化を考慮して電解槽を用いた実験を行ない実用化可能性について検討する所である。

2. 方法

融融苛性ソーダには少量の水分が含まれているが、継続的電解を行なう場合には、外部から連続的に水蒸気を供給しなければならない。ここでまず電解室に接続した水蒸気供給室中の溶解度性、一例に水蒸気をパラフィンで供給し、それがガスリフトを駆動力として、水分を含まないまま一例を電解室に循環供給する方法とした。隔膜には融融苛性ソーダ中に安定と思われる乳化性や純セラミックを使用し、また他の実験装置ではアクリル隔膜も使用した。(なお、これらは隔膜すべて日本特許陶業で製造されたものである。)電極は両極ともニッケル製とし、ガス吐けとよくするこことを考慮し、柳ばつもつを使用した。電解槽、往復温度は、350°C~450°Cの範囲とした。

3. 結果

水蒸気、連続供給によって定常的な電解が行なわれ、Fig.1に示すような電流過電圧特性を得られた。ここで、過電圧式子、ほとんどの場合過電圧は融融苛性ソーダ中の水分濃度に依存する。しかし、実験で確認されたおり、ここでも供給水蒸気の温度変化、電極反応の消費される水分量に対する供給量、大小によつて過電圧は変化した。(Fig.1は供給水蒸気分子数8atm、水蒸気利用率約60%)また、温度、二段こう摺電圧、試料の量は観察されなかつた。これは温度の上昇によつて若干の理論分解電圧が低下、電解液によるオーム損の減少は得られただけでも浴中水分濃度減少したが、過電圧式子、できな割合があつて過電圧の減少が期待された。逆に過電圧の増加の傾向があつたためと思われる。

参考文献　吉沢四郎、伊藤靖彦、海谷英男 第1回溶融塩化学討論会要旨集

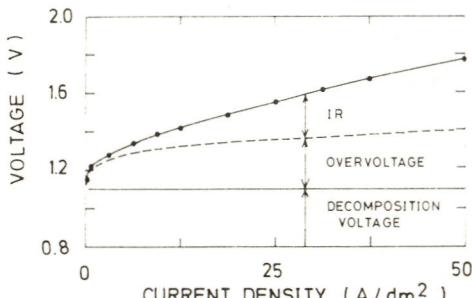


Fig.1 電流電圧特性

重要会場

1. ちばみどり会場

2. ひまわり会場

3. 朝日会場

4. 球体会場

5. 月の会場

6. おとこ会場

7. 女の会場

8. おじいちゃんの会場

9. おじやんの会場

10. おじいちゃんの会場

11. おじやんの会場

12. おじいちゃんの会場

13. おじやんの会場

14. おじいちゃんの会場

15. おじやんの会場

16. おじいちゃんの会場

17. おじやんの会場

18. おじいちゃんの会場

19. おじやんの会場

20. おじいちゃんの会場

21. おじやんの会場

22. おじいちゃんの会場

23. おじやんの会場

24. おじいちゃんの会場

25. おじやんの会場

26. おじいちゃんの会場

27. おじやんの会場

28. おじいちゃんの会場

29. おじやんの会場

30. おじいちゃんの会場

31. おじやんの会場

32. おじいちゃんの会場

33. おじやんの会場

34. おじいちゃんの会場

35. おじやんの会場

E 101～105

E 111～119

E 会 場

電析における結晶形態形成の不安定性理論(Ⅰ)

—定常溶液拡散におけるマクロ不安定性

職業訓練大学校 化学系

青柿 良一 小瀬 豊

1. 目的 溶液の拡散が律速となるような電析においては、しばしば非常に顕著な結晶粒の成長が見出され電析開始後の短い時間で弱い結合性を持った微細な粉末状の結晶が大量に出現する。この様なランダムな結晶成長は限界拡散電流域において見出されるもので、その析出形態はもとより過電圧領域におけるゆるやかな電析とは明らかに異なり、たるものである。本研究においては結晶のこのような析出形態の変化を統一的に説明しようという立場から、始めの均一な拡散による均一電着過程が、電極系に存在するゆらぎによつて乱され、その乱れの発達によつて場所により異なる結晶の成長が始まると考え導入して、結晶粒成長の条件、大きさやそろいの成長速度に関する理論式を導いた。

2. 方法 ゆらぎ成分か小さい限り任意の物理量のゆらぎ状態はすべての波数のゆらぎ成分の重さを合わせによって表わすことでよびき。例えば、定常拡散によつて生じた電極面($x-y$ 平面とする)上の微小変形は次のようにならわれることになる。

$$\delta(t) = \operatorname{Re} \int_0^\infty \delta(0) \exp[i(k_x x + k_y y) + Pt] dk_x dk_y$$

ここで $\delta(0)$ は始めにかかるたゆらぎの大きさで i は虚数単位、 P は加えられたゆらぎの成長係数である。また Re は実数部分をとることを示す。成長係数 P は波数 $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ (スは波長入) の関数となり、もしもすべての波長のゆらぎ成分に対し P が負であれば加わるたゆらぎは時間とともに減衰してはじめて結晶面の平面性が保たれるのに對し P の値が正になると成分が存在するときにはその成分は時間とともに成長して表面にその波長の凹凸が形成されることになる。3. 結果 成長係数の計算は AgCl への Ag の析出を例にとって図1のような電流電圧曲線上の点A, B, Cについて行なわれた。各点での表面変形の波長と成長係数との関係は図2に示すようにある。簡単には波長と結晶粒径が対応し、成長係数と成長速度が対応すると考えると、伯過電圧域④の場合では最も成長しやすい粒径は $8 \mu\text{m}$ 位であるのに對し、過電圧の大きな限界電流域③④

に存在する従つて微細結晶の成長速度が大きくなつてゆく。このことは限界電流域でのランダムな結晶成長現象をよく説明している。

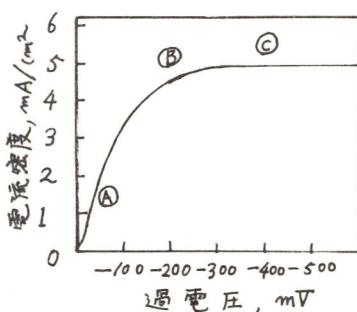


図1. 電流・電圧曲線

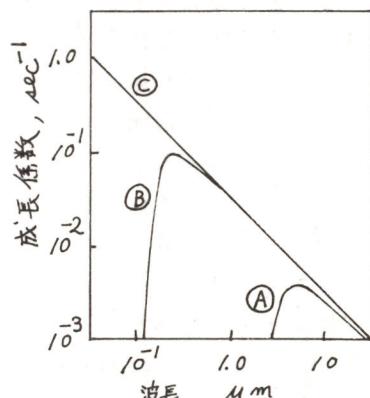


図2. 波長・成長係数曲線

電解液における結晶形態形成の不稳定性理論(Ⅱ)
— 定常溶液拡散におけるミクロ不稳定性

職業訓練大学校 化学系

青柳良一 小瀬豊

1. 目的 (I)では ゆらぎの生じていないう時の析出は結晶表面で均一に行われると考え取り扱つたが、これは結晶形態を考えていく上でのマクロ的な見せがらすれば「全成長」立ちうる考え方であるが、焦点をミクロな原子的な運動に絞ると金属原子は表面上のステップやキンクといった欠陥の存在する地点で優先的に析出してゆくと考えることが自然である。実際にミクロ的な結晶析出には、図1に示すような表面拡散を通しての吸着種のステップ、キンクへの組み込み過程によるもの(Kassel, Strelski等)と結晶核生成に伴うもの(Walmer等)との2つの機構が考えられている。このうち Kassel の機構ではステップ形成があくまで秩序正しく行われるために新しいステップ供給源は存在せず、そこで新しいステップの供給はなくとも結晶成長が永続する機構として、新たにらせん成長のモデルが提唱された。しかし多くの場合でも、吸着した粒子が何の乱れも起こさずに最終的にステップに組み込まれていくとは考えにくく、特に大量の析出がある場合にはどうしてか何らかの乱れが組み込み過程に生じると考える方が自然であろう。また核生成理論では、それが本来平衡熱力学から導びかれているために今度はステップへの拡散過程等の過程が全く考慮されていない。以上の点をふまえて、本研究では溶液中の結晶析出においては最も実際的な溶液中の拡散律連が生じてゆく場合を取り上げ、その過程で発生する不稳定性が、結晶表面上に吸着した粒子が表面拡散をしてステップに組み込まれて行く過程中に乱れを生じさせ、その結果ステップの付近で新しいステップ生成の為の核発生が起ころうと考えに基づいた理論形成を行った。

2. 結果 無次元化したステップ間位置 X をパラメータにして、(I)と同様に成長係数 P と波長入の関係をプロットしたのが図2である。計算に用いた定常電流、電圧曲線は(I)と同じものであり、この図の場合加えた過電圧は -1.00 mA であった。そして、表面変形の成長速度は図に示される通り位置 X によつて異なりステップ近傍で最も大きくなる。さらにこの場合成長係数は虚数部分を持つようになり、その値はステップの中央部分ではゼロであるがステップ直傍に向うに従って大きな値をとる。この虚数成分の

存在は、ステップへの組み込み過程における乱れが時間とともに振動しながら成長して行くことを意味している。そしてそれがあくまで一級律のステップを形成するまでになったとき新しい面上での表面拡散が行われるようになるという結論が導かれた。

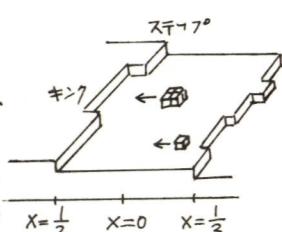


図1. ステップ成長機構

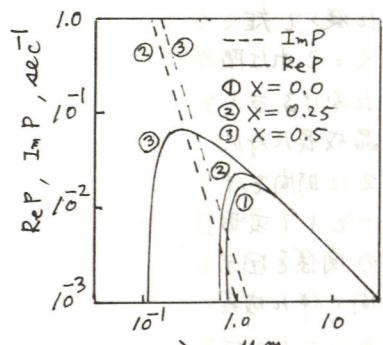


図2. 波長と成長係数の関係

電析における結晶形態形成の不安定性理論(Ⅲ)
—非定常溶液拡散におけるマクロ不安定性

職業訓練大学校 化学系

青柳 良一 小瀬 豊

1. 目的 今までの議論はすべて定常拡散における問題に限つて行かれてきたが、ゆらぎの成長かかなり速い場合にはスイッチオン後電極系が定常状態に至る前に結晶粒はすでにからたりの程度成長をとげることが予想され、当然問題は定常に達する以前の非定常状態におけるゆらぎの成長へと拡張されねばならなくなる。2. 方法 この場合はもはや(I)で示したような成長係数 P_1 によって系の安定、不安定を判別することは出来なくなるが、その替りに例えは、与えられた波長入(又は波数 $k \equiv 2\pi/\lambda$)に対する結晶表面の変形度 $\delta(\lambda)$ を用いて求まる次式

$$\ln \left(\frac{\delta(t)}{\delta(0)} \right) = \int_0^t \delta(t, \lambda) dt$$

によつて同様の議論を行なうことができる。ここで $\delta(0)$ はスイッチオン時にからりて加わるゆらぎの大きさである。 $\delta(t, \lambda)$ は適当な方程式系を解いて求まる時間 t と波長入の関数である。この式の右辺が負になれば最初に加わったゆらぎは時間とともに減衰することになり、正になればゆらぎは増幅されて表面は不均一な粒成長を行つてゆく。定常拡散の場合と同様に非定常の場合も電極系の不安定化に伴う表面変形は主に結晶粒の突起部における金属析出速度の増大とその結果生じるポテンシャル増加とのかみ合いで決定される。

3. 結果 2.2では非定常過程として図1に示したような定電位ステップを加えた場合を取り上げ、計算例としてはAg上へのAgの析出を例にとって解析した。その結果は(1)同一波長成分の表面変形はスイッチオン後時間とともに成長していくが、変形が最大になると、その後で今度は減衰していくという挙動を示し、その減衰までの時間は短い波長成分のものほど早い。このことは初期には微細な結晶粒がいち早く成長を始めるが、それらは時間とともにより大きな結晶粒に食いついていくことを意味する。(2)同一時刻では最も成長し易い波長成分が存在し、この波長は過電圧が上昇するに従つて短くなつていいく。これは限界電流域におけるランダムな結晶成長に対応する。図2に時間をパラメータとして変形度と波長の関係を図示した。時間と共に成長が進みそれがにつれて結晶粒は大きくなつて行く。

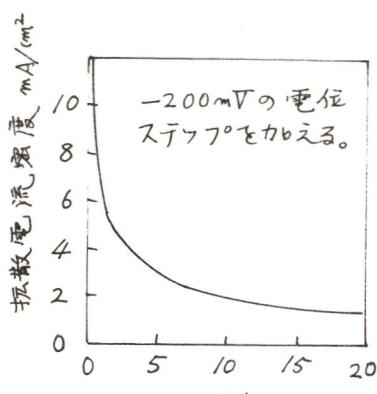


図1 电流・時間曲線

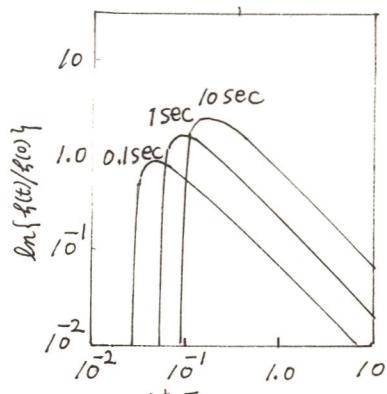


図2. 変形度・波長曲線

錫單結晶低指數面上への錫電析(I)

(100)面上の電析

埼玉大学工学部

野口文雄、鈴木茂幸、高橋 茂

荒川陽一、三田村孝

(目的) 近接原子間の結合子に基づいたエネルギー論を用いて、エピタキシャル成長した錫結晶の成長機構と電析物の表面に出現する晶相について検討する。

(方法) 布販特級試薬の柱状錫をパイレックスガラスのルツボに錫込み、ブリッジマン法により球形の錫單結晶を育成した。背面反射ラミエ法X線回折によって単結晶の配向を定め、腐食切断機を用いて(100)面を切り出した。過塩素酸浴でこの切削面を電解研磨したのち、これを素地電極(直径8~10mm)とし、電流密度を0.65~125mA/cm²、電解時間を2秒~1時間の範囲で電解条件を設定した。電解液に1M. SnCl₂ - 1M. HClの水溶液を用いて定電流電解を行ない、走査型電顕鏡で電析形態を観察した。また、傾角顕微鏡による面角測定とX線回折試験によって析出した結晶の晶相を調べた。

(結果) 最も多く見られた電析形態は<010>方向に長く伸びた(101)面の帶状facetを斜面とする峰-谷構造であった(Photo. 1)。電析の初期段階では、この構造が電極表面に部分的に飛出するが、通電量を増すと電極全面に広がった。さらに通電量を増加すると峰の稜線部分がトランシケートして素地電極面上平行な(100)面が現われた。このような形態経時変化と代表的電析形態は設定電流値に依存しなかった。これは、電析形態が素地電極面の原子配列に強く影響されることを示唆している。そこで理想結晶面上に原子が組立てる場合の付着エネルギー¹⁾を計算した結果、<010>方向にシグマゲード連なる原子列(Fig. 1)が最も生成し易いことがわかった。この原子列の方向が峰の発達方向と一致することから、巨視的な峰-谷構造がFig. 1の一次元結晶核を骨格として<010>方向に成長すると考えられる。また、Lacmann²⁾が提出した計算式²⁾を用いて表面エネルギーを計算した結果、 \bar{H}_{01} 極端图形にIF 101と010の逆格子方向に表面エネルギーを極小とするくぼみ(Cusp)が見られた(Fig. 2)。従って(101)と(100)は平衡形に属す結晶面であり、電析した結晶の晶相もこれらに一致することから、電析物の表面には平衡形が現れることがわかった。

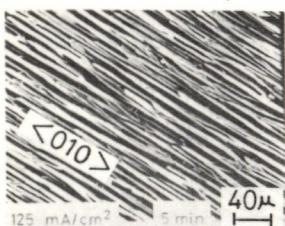


PHOTO.1

Scanning electron micrograph

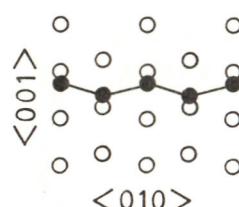


FIG.1
One dimensional
nucleus

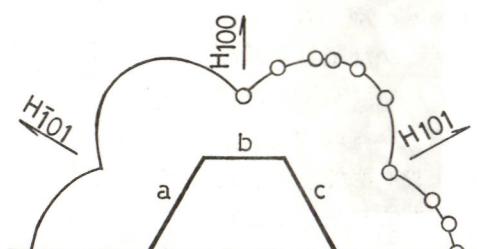


FIG.2 Surface energy contour

H_{hkl} : hkl reciprocal lattice direction
a,b,c: electrodeposited crystal planes

1) P. Hartmann, Acta Cryst. 8 849 (1955)

2) R. Lacmann, J. Crystal Growth, 5 354 (1969)

錫單結晶低指數面上への錫電析(II)

(110), (001) および (101) 面上 α 電析

埼玉大院 工房部

野口文雄 高橋茂

荒川陽一 三田村孝

(目的) 前報により、電析形態は素地面の原子配列に著しく依存し、結晶表面には平衡形の面が現われることがわかった。この点をさらに検討する目的で素地配向が、析出形態におよぼす影響を明らかにする。

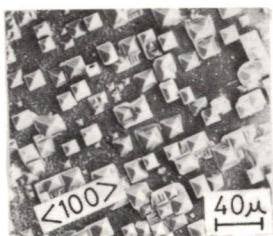
(方法) 単結晶電極、電解方法並びに表面観察は前報と同様である。晶相の決定には、極点図形測定装置を用いた X -線回折試験と電鏡機を使って走査型電子顕微鏡写真から面指数を同定する方法¹⁾の 2 を併用した。なお結合手に基づいた成長機構へ電気化層的応答を調べるため、陰極過電圧の経時変化を測定した。

(結果) (110) 面上への電析では、(101)面と(100)面で構成される大きさのほぼ等しい孤立核が $<001>$ 方向に連なって発達した(Photo. 1a)。通電量を増すとこれらの核が合体して電極全面を覆った。(001)面への電析では、(101)面を斜面とするピラミッド状の核が発生し、通電量の増加に伴いそれらは合体しているが、ピラミッドの頂点がトランケートすることは決してなかった(Photo. 1b)。このことは(001)面の表面エネルギーが大きく、巨視的な析出形態には(001)面が表現しないことを裏付けるものである。前報の付着エネルギーの計算によると、(001)面では Fig. 1 の二次元核が最も生成しやすいことが示された。従ってピラミッド状の核はこの二次元核の上に成長するとと思われる。陰極過電圧の逆数と電流密度の対数をプロットした結果、二次元核の発生が電極反応の律速過程であることを示している直線関係が得られ、上記の考察を支持する結果を得た。

(101) 面上での電析では、(101)面と(100)面を斜面とする峰-谷構造が現められたのち、電極素地面に平行な(101)面が生じた。結局、錫單結晶低指數面上での電析形態には、表面エネルギーの計算で示される安定な結晶面の(101)面と(100)面が支配的である。これらのことから結合手を用いたエネルギー論的考察によって、電析形態を予測し得ることがわかった。



a) (110)



b) (001)

PHOTO. 1 SEM of tin crystals electrodeposited on the low indices planes

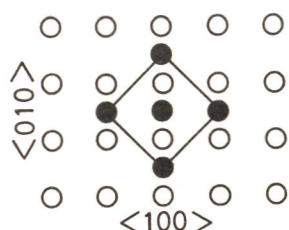


FIG. 1 Two dimensional nucleus on the (001) plane

1) C.S. Strom, J. Appl. Cryst., 9 291 (1976)

酢酸ジル/硫酸亜鉛水溶液界面における亜鉛電析物の形態

秋田大学鉱山学部 金児徳征 理化学研究所 玉虫 令太

1. 目的: 有機溶媒/金属塩水溶液の2相界面に電極を挿入して電解還元を行なうと、金属が界面にそって2次元的に電析して花模様に成長するこがあり、きわめて興味深い。したがって、本研究では有機溶媒として酢酸ジルを用い硫酸亜鉛水溶液との界面における亜鉛電析物の形態を各種実験条件下で明らかにする。

2. 方 法: 実験装置の原理図を図1に示す。電析物観察用セルは内径50 mm、高さ75 mm程度のビーカーで、ビーカーは二重槽にし外側に恒温水を流して一定温度を保持した。カソードは径0.5 mm白金線、アノードは99.99%電解亜鉛板を用い、硫酸亜鉛、酢酸ジルはいずれも特級試薬を用いた。水溶液相をおおうだけの分量の有機溶媒をやくり混じらむいように入れ、設定電圧または電流を定めに後、微動装置を用いて白金線を下方で有機溶媒/水溶液界面に接した位置で固定し電析せらる。界面に達したか否かは電流が流れはじめることで確認できる。白金線を水溶液中に少しでも挿入すると界面電析物とともにデニドライトが水溶液内に成長し、深く挿入するほど界面電析物の成長が抑制される。界面における電析物の成長過程を直接観察すらために、カメラをモータードライブ仕様にして連続コマ撮影をした。

3. 結 果: 界面電析物の形態は実験条件により著しく異なるが、一例として25°C、印加電圧3V、 3 mol dm^{-3} 硫酸亜鉛の実験条件における成長過程を図2に模式的に示し、180 s後の電析物の形態写真を図3に示す。電析物の形態変化と電流変化はよい対応を示してい。すなわち、電析初期にはハ方言に針状に成長していくが、電流極大を示すころから針状成長とともに膜成長が始まる。そして、針状電析物の先端まで膜状電析物でおおわれると、針状成長は止まり電流も定常値になり同心円状に膜成長していく。さらに時間が経過すると、膜成長部分が縮れてひびつな形になり界面方向への成長は止まる。この界面電析物の有機溶媒側は金属光沢があるが水溶液側は暗灰色である。界面電析物は温度が低いほど針状成長となりやすく、5°Cでは膜成長しかなかった。印加電圧が低くなると針状成長は抑制され、1Vでは膜成長のみとなった。また水溶液濃度が低くなると、針状ではあるが曲がりくねって成長した。また、定電流法で得られる電析物の成長過程は上記の定電圧法で得られるものとかなり異なり、厚手の花びら状に成長し、周囲の膜は年輪模様になら。

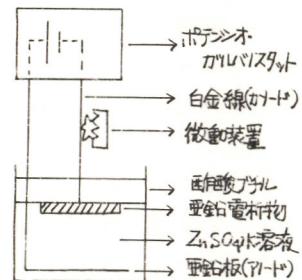


図1. 実験装置原理図

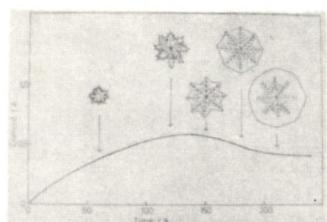


図2. 界面電析物の成長過程

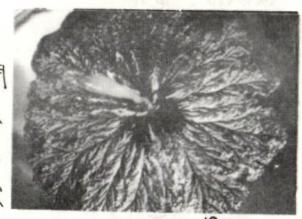


図3. 界面電析物

LiClO_4 -プロピレンカルボナート中のマグネシウム電極の
分極におよぼす水分の影響

山形大学工学部 佐藤誠、松木健三、齊藤広満

1 種々の素地電極上でのリチウムの析出溶解反応は、非水電解質電池材料の面から研究がなされている。マグネシウム電極もその一つであり、実用的な面からも興味のある物質である。そこで、非水有機電解質中のリチウムの電析反応について、分極曲線の測定と、顕微鏡による表面観察により検討を行なった。

2 電解液として、プロピレンカルボナート(PC)に1 mol LiClO_4 を溶解させ、所定量の水分(100~2000 ppm)に調節した。水分の分析はカールフィッシャー法によった。電解セルはH型セルで、対極、試料極共にリチウム棒を用いた。試料極のマグネシウム(純度: 99.9%, $0.3 \times 0.3 \text{ cm}^2$)は、端子に銅線を半田付し、電極面を残し他をエポキシ系樹脂でシールした。測定は、定電位法と定電流法により、アルゴン雰囲気のドライボックス中室温($21 \pm 1^\circ\text{C}$)で行なった。

3 Fig. 1に電解液の含有水分を変えて測定した分極曲線を示した。 -0.2 V 附近から急激に増加するカソード電流は、リチウムの析出反応によるもので、アノードピーク電流はその溶出反応に対応する。このアノードピークは、水分濃度、カソード反転電位、電析量によって影響をうける。水分が100 ppm以下では、カソード反転電位を卑にするほどピーク電流は小さくなるが、400 ppm以上の場合は逆に増加する。 -0.2 V vs. Li/Li^+ 以上のステップ電位を印加した場合、電流は時間と共に増加する。またこの傾向も水分の量によって影響をうける。さらに一定電析電気量(Q_p)とそのアノーディックストリッピング電気量(Q_s)とを比較すると [$Q_s/Q_p \times 100 (\%)$]、例えば -0.1 V vs. Li/Li^+ 電析の場合、100 ppmで35%, 400 ppmで50%の値が得られ、ある程度の水分によって、析出溶解共に良好となる傾向が認められた。Fig. 2に、リチウム電析マグネシウム電極の定電流アノード分極時の電位-時間曲線を示した。ある一定時間を経過すると、急激に電位は上昇するが、その後の電位の経過はマグネシウム電極の分極によるものである。電位の低い領域は、電極がリチウム電極に近い挙動を示すためであり、この挙動を示す時間は、電析量、アノード電流密度と共に水分の影響が大きく、400 ppmの場合最大値を示した。また、電析面および電析後リチウムを溶解させたマグネシウム素地面の観察から、水分の影響は電析表面層のみではなく、素地面についても影響の大きいことが示された。

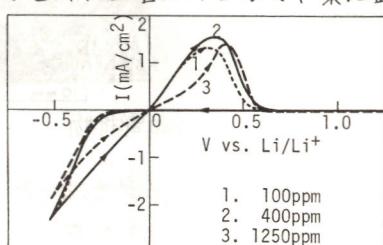


Fig. 1 I-V curves, 33mV/sec.

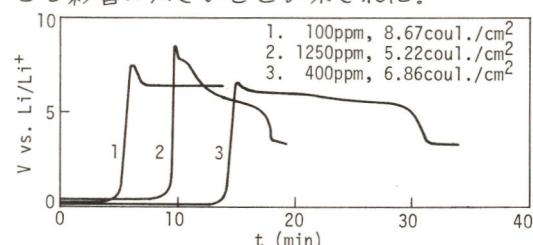


Fig. 2 V-t curves at const. current, $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$
deposition potential: -0.3 V vs. Li/Li^+

ニッケル-金属ケイ化物分散めっき

大阪府立大学工学部 古川直治 林 忠夫

1. 目的 金属ケイ化物の微粒子をNiめっき浴中に加え、電解法によるNi-金属ケイ化物分散めつきを生成するための電析条件を検討した。

2. 方法 Niめっき浴としてワット浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.8M, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2M, H_3BO_3 0.5M) を用い、pH 4、浴温 45°C で電析を行った。めっき浴をマグネットクリスターラーでかくはんしたが、かくはんによるうずが生じないようにアクリル製の板を電解槽に垂直に取り付けた。分散粒子の共析量は、ステンレススチール板に電析した分散めつきをはがれ、Niマトリックスを溶解したのち沈過し、粒子を重量法によって定量した。分散めつきの表面状態は金属顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果 表1に、各種の金属ケイ化物の浴濃度を一定 (100g/l) として電析した試料の分散粒子の含有率 (vol.%) を示した。いずれの粒子もNiとの共析が可能であり、特に、 WSi_2 、 MoSi_2 、 CrSi_2 、 Cr_3Si 、 TiSi_2 及び NbSi_2 は共析量が多いことがわかった。このうち、 WSi_2 、 MoSi_2 、 CrSi_2 及び Cr_3Si は、電流密度が増すとともに共析量が増大したが、このような電析挙動は、一般に電流密度の増大に伴い共析量が減少する非導電性の分散粒子の場合とは逆の傾向である。図1に、 Cr_3Si の共析量と浴濃度ならびに電流密度との関係を示した。 Cr_3Si の共析量は、電流密度が約 10 mA cm^{-2} まで減少し、それ以上では増加あるいはほとんど変化しないことが認められ、約 50 mA cm^{-2} で浴中の分散粒子の濃度に対応する一定値に達するものと考えられる。電解研磨した銅板に、電流密度 50 mA cm^{-2} で $5\sim 50\mu\text{m}$ の厚さの分散めつきを行った皮膜の表面状態を観察した結果、いずれの分散粒子も凝集することなく共析するが、めっき厚さが増すとともにNiマトリックスのこぶ状析出が起こりめっき表面が次第に粗くなることが認められた(図2)。こぶの表面へは分散粒子の共析が起こるが、個々の分散粒子の表面にさらにNiの電析が起こることもある。このようなこぶ状析出は、有機添加剤を用いることによりある程度抑制できることがわかった。金属ケイ化物の電析挙動は、分散粒子が導電性を有することによるものと考えられる。

表1

粒子	共析量 (vol.%)			
	電流密度 (mA cm^{-2})	(25)	(50)	(100)
TaSi_2	1.2	6.0	2.8	
WSi_2	5.8	6.4	21.4	
MoSi_2	3.6	13.1	22.1	
FeSi_2	2.5	4.8	2.4	
Cr_3Si	8.0	20.3	19.2	
CrSi_2	3.6	6.0	12.6	
CoSi_2	1.5	4.3	2.8	
TiSi_2	17.7	6.3	19.4	
NbSi_2	16.6	10.2	10.1	

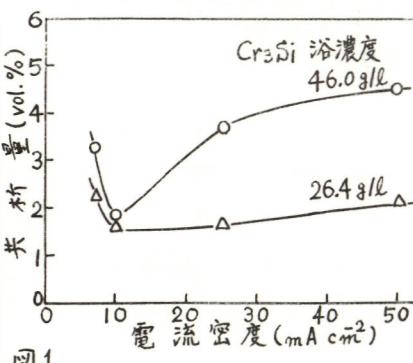
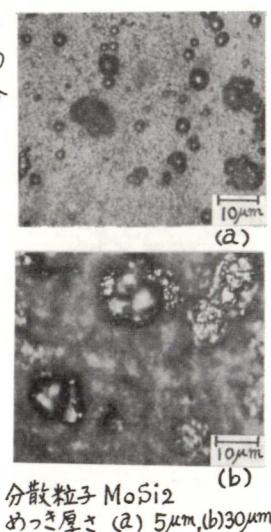


図1

図2



パルス電解法による硫酸銅浴からの銅電析(II)
析出形態に及ぼすパルス特性の影響

大阪府立大学工学部
大阪府立工業技術研究所

林 忠夫
横井昌幸

- 硫酸銅浴からの銅電析において、銅析出形態に及ぼすパルス特性の影響を解明するために、各種の直流パルス条件下の銅析出の電流効率の測定ならびに回転リングーディスク電極による Cu^{+} イオンの挙動を調べ、さらに銅析出形態の変化を顕微鏡観察から検討した。
- 電解浴には $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200 g/l, H_2SO_4 50 g/l ($30^{\circ}C$) の組成のものを用いた。パルス電解装置(北斗電工 CPG05)により Pt電極上に150クーロンの銅を電析させ、重量法により電流効率を測定した。また、回転リングーディスク電極(山崎精機)を用い、パルス電解装置-ポテンショスタットを組み合わせ、パルス電解中の Cu^{+} イオンを測定した。析出形態については銅單結晶(111)面上への銅析出形態を顕微鏡により観察した。
- 1)パルス電解による銅析出形態は電流遮断時間によって著しい影響を受け、図1に示したように、パルス電解においては 75 mA cm^{-2} のような高電流密度でもきれいな層状の成長が認められ、電極表面上の不安定な銅原子の溶出あるいは再配列が結晶形態を決定する重要な因子であると考えられる。

2)回転リングーディスク電極による Cu^{+} イオンの生成挙動から、パルス電解における電流効率の低下は主として析出したCu原子の不均化反応による溶解に起因するものと考えた。特に、図2に示したように、種々のパルス電解を行った場合、直流電解に比べ多量の Cu^{+} イオンがリング電極に捕促されることから、パルス電解では電流遮断時に Cu^{+} イオンが電極から溶液中に離脱することがわかった。

また、このような不均化反応は $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$ および $Cu \rightarrow Cu^{+} + e$ の2つの素反応からなる局部電池モデルとして説明できることを明らかにした。

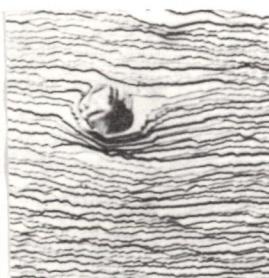
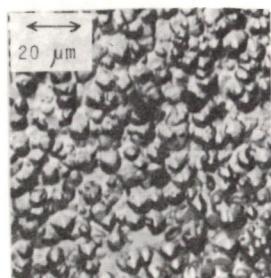


Fig. 1 Structure of copper deposits obtained at the average current density of 75 mA/cm^2

P.C.D. (mA/cm ²)	Pulse-on time (ms)	Duty factor (%)
A 75	-----	100
B 750	1.0	10

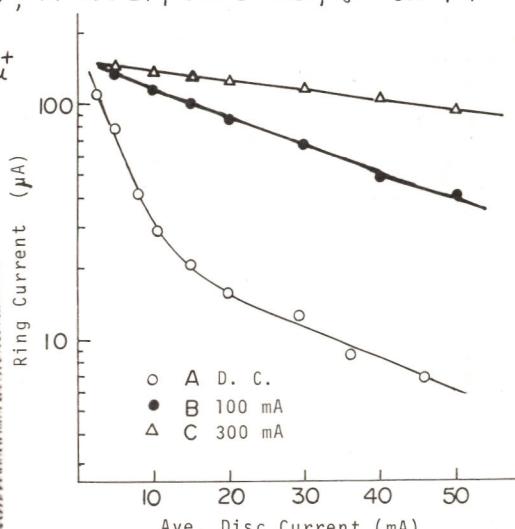


Fig. 2 Average Disc Current vs. Ring Current Collection Efficiency; 0.32

Rotation Speed; 1000 R.P.M.
Ring Potential; +0.40V vs. S.C.E.
Surface Area of Disc Electrode; 0.785 cm^2
Pulse-on Time; 1.0 msec

銅電析における長時間域での電流の経時変化と電析形態について

京都大学 工学部 吉次四郎、尾形幸生、山川宏二

目的 定電位パルス法を用いての短時間域(～数百msec)における電流時間曲線の解析からの銅電析機構の研究については以前に報告した。本研究においては、同じく定電位法を用いて長時間域における電析物の成長過程を、電流経時変化、電析形態、添加剤の効果等から検討する。また、電析物の成長形の安定性についても検討を加える。

方法 試験極は多結晶銅板、浴は $0.5M\text{ CuSO}_4 + 1M\text{ H}_2\text{SO}_4$ にて定電位電解を行なう。た。添加剤浴としては上記硫酸浴に $10^{-4}M$ チオ尿素を加えた物を使用した。試験銅板は電析終了後、走査型電顕により形態観察を行ない、電析結晶粒の平均粒径を測定した。更に、電析形態を電気量、過電圧で分類した後、分類区分となる過電圧をパルスの上下ピークの値に設定しパルス電解を行なって電析形態を観察した。

結果 各過電圧における電流変化及び平均粒径を下図に示す。各過電圧共に電流値は時間と共に減少する傾向を示し、有効電極面積の増加を考えると矛盾した結果となる。

低過電圧域 epitaxialな成長で、初期にリッジ状の成長が起り、電析量が増すにつれてその領域は減少してゆき、ほぼリッジ状の領域が消失する所から電流は定常値を示す。この領域が活性サイトとして働き、減少するにつれて電流値も低下するものと思われる。

高過電圧域 3次元核から成長したと思われる小粒状の電析物が見られ、しばらくはほぼ一定サイズの小粒が合体してできた粒状析出物が存在し、更に電析量を増すと部分的に平滑な粒が現われ、その比率が増加してゆく。電流は合体粒の存在が見られる電気量から定常値となる。

中過電圧域 低・高過電圧における成長様式の混在の形態となる。

低電気量域において過電圧変化による epitaxial カラ核発生への成長様式の移行は、原子の組込みサイトあたりの格子への最大組込み速度が存在し、溶液側からの原子の供給速度が最大組込み速度を越えるまでは epitaxial、越えた後では電極への到達原子の過飽和度が上昇して3次元核の形成が生ずると考えられる。その境界の過電圧は $-100mV$ 前後であり、チオ尿素添加の場合 $-20mV$ 前後まで落ち込む。尚、核の発生箇所は全くランダムで基板の影響は受けていないようである。高電気量域で成長形が中・高過電圧域において不定形から平滑な面を持った結晶粒へ移行していく過程については不明な状態である。

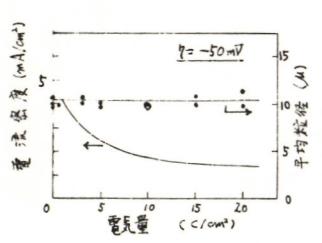


図 1

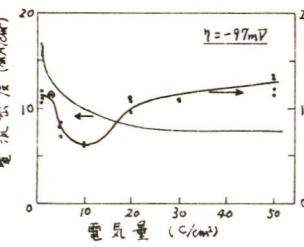


図 2

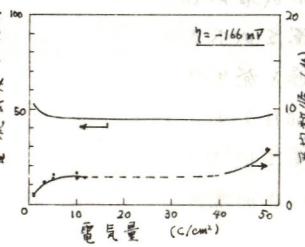


図 3

アルカリジンケート浴から銅単結晶上への亜鉛 電析および無機添加剤の影響

九大工。光来要三, 山添昇, 清山哲郎

1. 目的 アルカリジンケート浴から亜鉛電析を行うと、樹枝状がよびコテ状化して、アルカリ蓄電池の実用化の際に問題となる。本研究では、アルカリジンケート浴から銅単結晶(111), (100)および(110)面に電析した亜鉛の結晶形態と、これらに無機添加剤(PbO , TiO_2 , SnO_2)を添加した場合の結晶形態の変化と走査電子顕微鏡で比較観察することともに、電気化学的測定をおこなって行い、添加剤の役割を明らかにし、有効な添加剤を開発することを目的とした。

2. 方法 Tammann-Bridgeman 法により副単結晶を作製し、放電加工機で各面を切り出し、試料電極とした。アルカリ脂膏および電解研磨等の前処理を行った後電析した。電解液は、8% $KOH + 5\%$ $ZnCl_2$ 混液を用い、 $25^\circ C$ で行つた。電析後は、走査電子顕微鏡によりその析出形態の観察を行い、X線回折によりその結晶構造を調べた。

3. 結果 $Cu(111)$ 面に $10mA/cm^2$ で電析すると素地銅の [110] 方向に平行な辺をもつ六角形柱の亜鉛の結晶が得られ、これは X 線回折により $Zn(0001)[11\bar{2}0] // Cu(111)[110]$ というエッタキシーをもつことを確かめた。 $Cu(100)$ 面では、素地銅の [011] 方向に平行な辺をもつ亜鉛の結晶が得られ、この場合は $Zn(0001)[11\bar{2}0] // Cu(100)[211]$ および $Zn(0001)[11\bar{3}0] // Cu(100)[011]$ という二種類のエッタキシーを示す。 $Cu(110)$ 面上では、素地銅の [110] 方向に伸びる二種類のリッシュ析出形態が得られ、X 線回折の結果素地銅と平行な亜鉛の面は $(2\bar{2}05)$ であり $Zn(2\bar{2}05)[11\bar{2}0] // Cu(110)[110]$ というエッタキシーが存在していることが確かめられた。これらのエッタキシーは、酸性硫酸亜鉛浴からの電析の場合と同一であり、析出形態がひそみのエッタキシーは浴の糖類によらぬことを示す。電流密度を $30mA/cm^2$ にすると析出形態はそれまで下きくなり、結晶構造のみでなく形態が観察された。アルカリジンケート浴に PbO を添加すると $Cu(111)$ 面および $Cu(100)$ 面では、添加濃度 $10^5 \sim 10^3$ % で不定形のブロフク析出物がと = 3 ピークに見られる形態が得られ、その密度は添加濃度とともに増し、 10^3 % では素地銅に対して垂直方向に成長した微細カシリニター状の析出物が得られた。 $Cu(110)$ 面では、添加濃度 $10^{-3}M$ で素地と垂直の方向に成長した微細な纖維状の結晶が得られそれ以下では、不定形のブロフク析出物が得られた。また定電流パルス法による電位の測定で、 PbO の添加濃度とともに電位が上昇することが認められた。これらの結果から、鉛の添加により亜鉛の層析成長が妨げられ、addition の濃度上昇とともにブロフク状の析出物を発生させ、さらに鉛の濃度が大きくなれば、失析による結晶構造の変化とともにひそみの素地に対して垂直に伸びた形態を発生するものと考えられる。テルルについては、添加濃度 10^5 % で電析亜鉛の表面に微細なステップが多数みられ、 10^3 % では亜鉛の結晶が微細化した。またスズについては、添加濃度 10^5 % で、ほとんど初果がみられなかつたが、 10^4 % で析態が非常に微細となり、さらに添加濃度を増すと粗密な形態が得られた。

高電流密度パルス条件下における金属電析

九州工大 佐藤義治, 津留豊, 細川邦典

1. 目的 従来の金属電析において、電流密度の変化により著しく金属の電析状態が変化することが知られている。特に高電流密度下においては、カソード表面上に粉末状又は樹枝状電析物が得られ、均一な電析状態を得ることが難しい。そこで本実験においては、限界電流下でパルスを加えることにより拡散層の厚みを制御し、金属表面の不規則性に対して、どのようにパルスのon-off時間が影響を与えるかを検討した。

2. 実験 物質移動の観点から二つの拡散モデルを考えてみる。拡散層の厚みを δ 、金属表面の不規則性を示す高さを h とすると、Fig.1の δ くんでは、拡散層から見た場合、表面の凸部は、大きな電流密度を持つ上に、拡散行程が短いので凸部の方に金属が析出しあり。Fig.2の δ くんでは、拡散層が小さいので、拡散行程は等しく緊密な電析状態が得られる筈である。ここで、拡散層の厚みは、遷移時間を τ とすると次の様に表わされる。

$$\delta = 2 \times \sqrt{Dt/\pi} \quad (\tau < \tau_c), \quad \delta = \sqrt{\pi \cdot D \cdot \tau} \quad (\tau > \tau_c)$$

つまりパルスのon時間が短い程、薄い拡散層が得られることがわかる。次に、カソード表面近くでは、拡散及び泳動によって電析イオンの移動が起こっている。Fickの第二法則を適用して、遷移時間求めてみると、カソード表面濃度が0の時は下の様になる。

$$\tau = \frac{D\pi n^2 F^2 C_0^2}{4 i^2 (1-t^2)^2} \quad \left[\begin{array}{l} D \text{は拡散係数} \\ i \text{は輸率}, i \text{は電流密度} \end{array} \right]$$

on時間は $1\mu s$ から $99\mu s$ まで、off時間は $1\mu s$ から $1sec$ まで変えられるパルス発生器を自作した。電流は、最大 $2A$ である。溶液は 0.5モル CuSO_4 と $0.5\text{モル H}_2\text{SO}_4$ の混合液で、アノードは銅板、カソードは直徑 $3mm$ の銅線を樹脂で固め切断したものを 1500 番エメリー紙で研磨し、その後、電解研磨して使用した。

3. 結果 銅電析は、電流密度が 10A/cm^2 、 100A/cm^2 のところで行なった。各電流密度でon時間が $2\mu s$ 、 $10\mu s$ 、 $30\mu s$ の時平均電流密度 \bar{i} を 10^4 、 10^3 、 10^2 、 10 、 1 と変化させ、クーロン数を一定にして電析状態の変化を観察した。 10A/cm^2 でon時間が $2\mu s$ 、 i が 10 以下でCompactな電析物が得られたが、 $30\mu s$ では、Compactであるが粒径が大きくなつた。 100A/cm^2 では、各on時間で、 i が減少すると電析状態が荒く、dendriteが成長しやすくなつた。これは 10A/cm^2 の時と逆の結果である。つまり、 10A/cm^2 の時は off時間の長さの効果が出てゐるが、 100A/cm^2 の時は、off時間効果よりも電析量そのものの影響の方が大である。

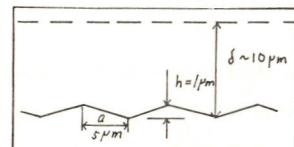


Fig.1 Surface profile with relatively thick diffusion layer

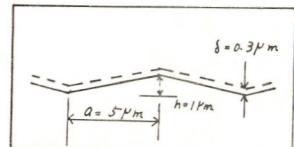


Fig.2 Surface profile with relatively thin diffusion layer

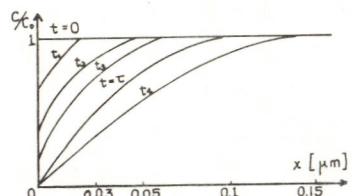


Fig.3 The change of concentration distribution on the cathode for different time t at the constant C.D. 250 A/cm^2 .

アンミン浴からの Ni-Zn 二元系合金の電析

京都大学工学部冶金学科

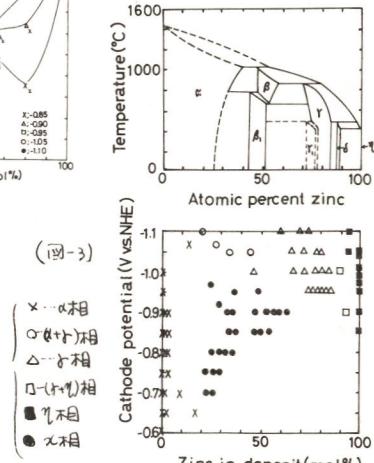
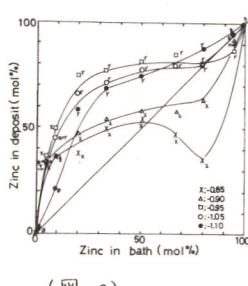
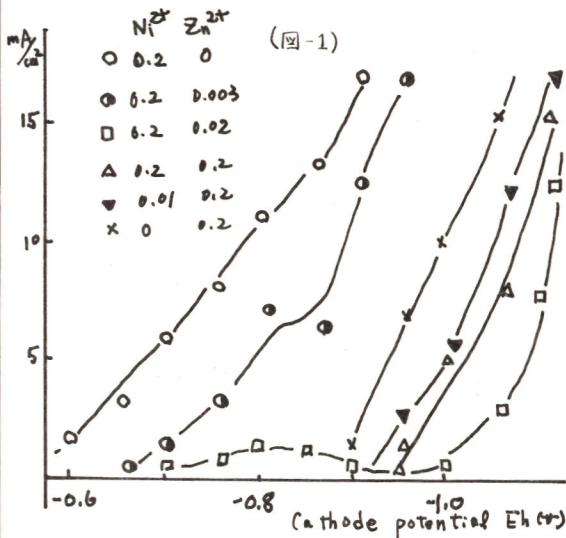
今井廣二, 倉知三夫, 久保文男

1) 目的 中間相を有する二元系合金の電解析出に関する一連の研究の一つとして, アンミン浴イオン化したニッケル-亜鉛浴からの合金の電解析出について検討し, 先に報告した硫酸酸性浴からのニッケル-亜鉛合金の電析挙動と比較する。

2) 方法 電解浴は, $(Ni^{2+} 0.2 \text{モル/l}) + (Zn^{2+} x \text{モル/l})$ 又は $(Zn^{2+} 0.2 \text{モル/l}) + (Ni^{2+} x \text{モル/l})$ [但し $0 \leq x \leq 0.2$] であり, 各電解浴は, H_3BO_4 , NH_4Cl 及び NH_3 水を添加し, $pH = 7.5$ とした。30°Cにおいて, 定電位法で 60V-0V に達するまで電解し, 電着物の結晶構造を X線回折法で同定するとともに 原子吸光法で 電着物中の $Ni:Zn$ の比を求め, また電流効率を測定した。

3) 結果 合金電着に有効に使用された実効電流密度と陰極電位との関係を図-1に示す。 $Ni^{2+} 0.2 \text{モル/l}$ の浴に Zn^{2+} が添加されると, 一般に電流密度-電位曲線は單なる方向に移行する。 Zn^{2+} が 0.003モル/l までの浴では 電着物はすべて α 相であるが, 0.01モル/l 以上含む浴では, 約 -0.9V (Eh) よりも貴な電位においては微細結晶又は非晶質として α 相が得られた。よりも卑な電位では, β 相, $(\alpha+\beta)$ 相あるいは金属相が電着した。純亜鉛浴 (0.2モル/l) にニッケルイオンを添加した浴からの電流密度-電位曲線は, Ni^{2+} が増加するにつれて卑な方向に移行し, 亜鉛の析出電位より卑な電位より, $(\alpha+\beta)$, 及び γ 相が得られた。各設定電位での浴組成-電着物組成曲線を図-2に示す。貴な電位 (-0.85V , -0.9V) では α 相が, 比較的卑な電位 (-0.95V) では β 相が選択的に電析する。 $Ni-Zn$ 二元系合金平衡状態図と電着物の結晶構造との対応を, 図-3に示す。以上の如き電析挙動は, 硫酸酸性浴からの電着の場合とほぼ同様である。

*電気化学協会第43回国講演要旨集 B-201, 今井倉知; 電気化学協会誌, 92(1977)



Ni 単結晶電着膜の磁気性に及ぼす浴 pH の影響

室蘭工大 上田勇治

論著 Epitaxial 薄膜の場合、それは、単結晶薄膜といい、とも、その結晶性は bulk の状態と比較して、かなり異なるものと考えられる。したがって、その磁気性をとも、bulk の場合と比べ、種々異なる、たる磁気的性質を示す。また、それは、epitaxial 膜の成長条件によるとも、異なるてくる。例えば膜の電着法、又は黒墨法により作成されるか、その膜面の磁化の方向をとも全く変わってしまう。ここでは、特に電着法について、浴 pH を変化させることにより、膜の結晶構造及び磁性(磁気異方性)について考察する。

実験 基板の銅(110)単結晶面の表面処理及び電着膜の作成方法を述べては、既に報じたと同様である。電着浴の pH 調整は NH_4OH の滴下により行なう。既に報じたと同様である。

結果及び考察 Cu 単結晶基板上に成長させた Ni 薄膜の場合、電着浴の pH が左から fCC から cF 、 hcp たりするなどといふことは既に報じられていて、我々の実験では、 $\text{pH} < 6.5$ では完全に下地銅結晶面の影響を受けて fCC 構造となり、 $\text{pH} > 7.0$ になると hcp 構造は見られず、むしろ、Fig. 1 に示すように多結晶化していく傾向が見られた。このことは、電子線の入射方向を変化させた反射法電子線回折、及び、基板除去後の透過電子線回折によく調べて。

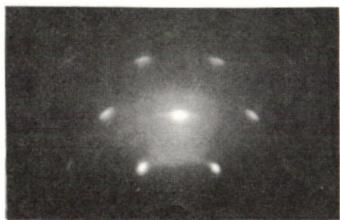


Fig. 1

次にこの膜の磁気的性質を調べるために際しては、膜の結晶構造が fCC と pH 軸図、即ち $\text{pH} < 6.5$ における pH を変化させて実験を行なった。

薄膜の磁気的測定は前報でも述べたが、この単結晶性による磁気異方性の他に、これに重畠して複雑な一軸異方性と torque 曲線の三輪形から Fourier 解析することによって分離し求めた。Fig. 2 に示すように膜の単結晶性に起因する磁気異方性定数 K_1 は浴の pH に影響を受ける、ほど一定値 (bulk の Ni にも対応) と示すのに対し、磁化の一軸性と示す異方性定数 K_u は pH の増加と共に著しく増大する傾向を示した。更にこの傾向は膜厚の減少すると、より顕著であり、基板を溶解剝離すると $K_u \rightarrow 0$ の傾向を示した。即ち pH の効果は膜中の H^+ の吸蔵をもたらすよりはむしろ基板との界面近辺の結晶成長に重要な役割を果してしまふものと思われる。

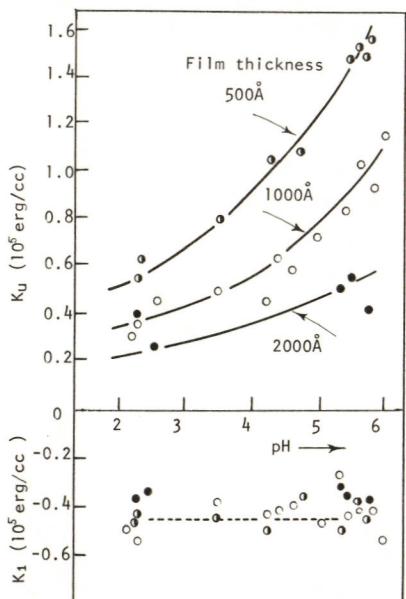


Fig. 2

（略）



F 1~22

~~~~~ F 会 場 ~~~~

F 1 L-アスパラギン酸とカドミウム(II)イオンの錯形成反応  
(名工試) 松井春夫

1目的 アスパラギン酸とカドミウム(II)イオンの錯形成反応は、従来ガラス電極を用いた電位差滴定法で研究が進められてきたが、アマルガム電極を併用してカドミウム(II)イオンの濃度変化を測定することにより更に詳細な錯形成反応の解明を試みた。

2方法 水素イオン濃度の測定は3M( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )の $\text{LiClO}_4$ を溶夜の支持電解質とするこれまでに報告してきた方法で行い、カドミウムアマルガム電極は大滝らによつて考案された方法で作製した。下記の2つのセルを用いL-アスパラギン酸とカドミウム(II)イオンの混合溶液の起電力を測定し、 $-\log h$ が $3 \sim 9$ の範囲の錯形成反応を解析した。

| Ref | Solution | Cd(Hg)          | (A) |
|-----|----------|-----------------|-----|
| Ref | Solution | Glass electrode | (B) |

|           |                                             |                                                    |    |
|-----------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|----|
| ここで Ref は | 3.00 M $\text{LiClO}_4$<br>aqueous solution | 2.99 M $\text{LiClO}_4$<br>0.01 M $\text{AgClO}_4$ | Ag |
|-----------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|----|

セル(A), (B)の起電力は

$$E_H = E_H^\circ + 59.15 \log h + 59.15 y_H + E_j \quad (1)$$

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}}^\circ + 29.58 \log b + 29.58 y_{\text{Cd}} + E_j \quad (2)$$

高い濃度でしかも一定の支持電解質の溶液では $E_j$ は negligible,  $y_H$ ,  $y_{\text{Cd}}$ は一定と仮定すれば

$$E_H = E_H^\circ + 59.15 \log h \quad (3)$$

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}}^\circ + 29.58 \log b \quad (4)$$

ここで  $E_H^\circ = E_H^\circ + 59.15 y_H$ ,  $E_{\text{Cd}}^\circ = E_{\text{Cd}}^\circ + 29.58 y_{\text{Cd}}$ ,  $h$  は  $[\text{H}^+]$  濃度,  $b$  は  $\text{Cd}^{2+}$  の濃度,  $y$  はそれぞれのイオンの活量係数である。3, 4式より両イオンの濃度を求めた。

3結果 L-アスパラギン酸とカドミウム(II)イオンの濃度比を2:1, 5:1, 10:1, 20:1, と変化させて滴定を行い水素イオンとカドミウム(II)イオンの濃度変化を測定した結果をFig.1に示した。(C<sub>M</sub>はカドミウムの全濃度)。濃度比が2:1の場合には $-\log h$ が約7.5のあたりで溶液中に白色の沈殿物を生じた。L-アスパラギン酸の下記のイオンをLとすればそのpKの値から $-\log h$ が $3.0 \sim 5.5$ の間では大部分が<sub>HL</sub>として存在すると思われる。カドミウムイオンとの錯形成反応を下記の式で表わす。



今存在する種が一種類のみでしかも<sub>CDHL</sub>であると仮定すれば、

$$\kappa_{111} = [\text{CdHL}] / (b[\text{HL}]) \quad (6)$$

$c_M$ ,  $c_L$  (L-アスパラギン酸の全濃度) は

1) H. Matsui, H. Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1472 (1977).

2) H. Ohtaki, M. Tsurumi, T. Kawai, Anal. Chem. 49, 190 (1977).

$$C_M = b + [CdHL] \quad (7)$$

$$C_L = [H_2L] + [HL] + [CdHL] \quad (8)$$

$$C_M - C_L = b - [H_2L] - [HL] = b - [HL](K_2[H^+] + 1) \quad (9)$$

$$[HL] = (b - C_M + C_L) / (K_2[H^+] + 1) \quad (10)$$

6,7,10式より  $\kappa_{111} = \{(C_M - b)(K_2[H^+] + 1)\} / \{b(b - C_M + C_L)\}$  となる。

$$\phi = \{(C_M - b)(K_2h + 1)\} / bC_L = p\kappa_{pqr} \cdot b^{p-1} \cdot C_L^{r-1} (K_2h + 1)^{-r+1} \cdot h^{q-r}$$

$$\log\phi = \log p\kappa_{pqr} + (p-1)\log b + (r-1)\log C_L + (1-r)\log(K_2h + 1) + (q-r)\log h \quad (11)$$

今(11)式に従い  $\log\phi$  をたて軸にとり  $-\log h$  を横軸にとって data を図示すると  $-\log h$  が 4.3 ~ 5.5 の範囲で横軸に平行な直線群となつた。従つてこの範囲では  $\log\phi$  が  $C_M, C_L, -\log h$  に independent となり  $p = 1, q = r, r = 1, q = 1.$  となり  $CdHL$  が存在していることが確認された。同様に  $-\log h$  が 3.0 ~ 4.3 の範囲では  $\log h$  に対し、勾配が約 1 の直線群となりこの範囲では  $CdH_2L$  が存在していると考えられる。これらの結果より L-アスパラギン酸とカドミウム(II)イオンの錯形成反応は次の様に進行するものと考えられる。



アマルガム電極を用いてカドミウム(II)イオンの濃度変化を測定することにより、  $CdH_2L, CdHL$  の新たな種の存在が確認され、それらの安定度定数の値が測定された。

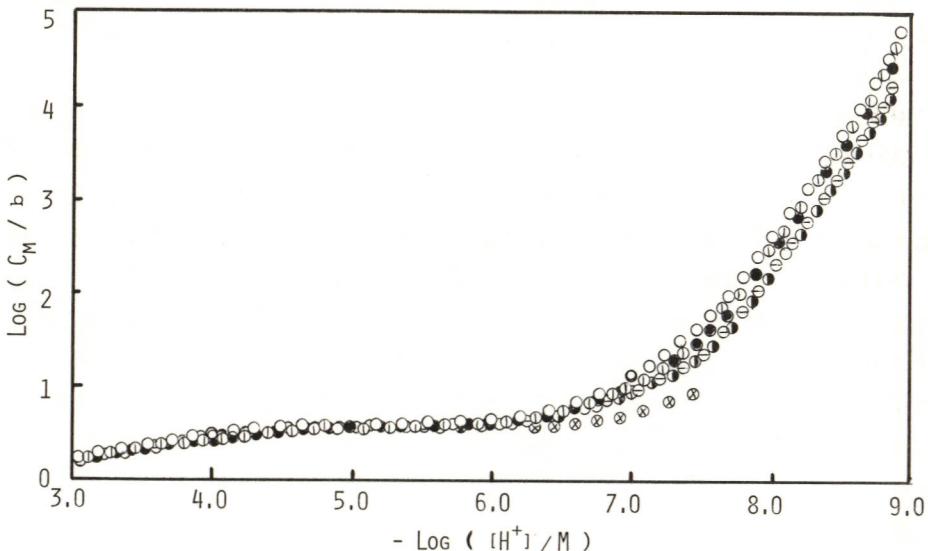


Fig. 1 The relationship between  $-\log([H^+]/M)$  and  $\log(C_M/b)$ .

Initial concentrations of ligand ( $C_L/M$ ) and cadmium ion ( $C_M/M$ ).

○ 0.04009 : 0.002015,      ○ 0.04007 : 0.004461,

● 0.03206 : 0.003207,      Θ 0.02005 : 0.002001,

◎ 0.02005 : 0.004003,      ⊗ 0.02005 : 0.009983.

# 金属オキシン錯体のイオン対生成

神戸大理 ° 関戸榮一・増田嘉孝

オキシン（8-キノリノール、8-ヒドロオキシキノリン、以後  $\text{HO}_x$  で示す）は有用な分析試薬として重量、容量、溶媒抽出吸光および蛍光光度法に広く用いられている。特にクロロホルム抽出による吸光光度定量は本島氏らの系統的な研究がありよく利用されている。

一般に配位数6あるいは4の2価金属イオン  $M^{2+}$  の水溶液と  $\text{HO}_x$  を含んだクロロホルムで振盪すると、1:2キレート  $\text{MO}_{x_2}$  やクロロホルム中の過剰の  $\text{HO}_x$  と付加した  $\text{MO}_{x_2} \cdot 2\text{HO}_x$  などが抽出されると考えられることが抽出の平衡論的解析から明らかにされて来ている。最近太木氏らは過塩素酸イオンを含んだ亜鉛水溶液と  $\text{HO}_x$  クロロホルム溶液で振盪すると亜鉛は過塩素酸イオンを含んだ  $[\text{Zn}_{x_2}\text{O}_{x_3}(\text{HO}_x)_3]^+ \text{ClO}_4^-$  なるイオン対として抽出されることを抽出の分配データの解析ならびに單離した抽出種の組成から結論し、ニッケルなども同様な報告がされた。<sup>3)</sup> 我々も二、数年ニッケル<sup>4)</sup>、コバルト<sup>5)</sup> および亜鉛のオキシン錯体の有機溶媒中での溶存状態を研究しているが、金属オキシン錯体の定量体イオン対種を得ている。今回はそれらイオン対種の生成およびそれらの性質について得られた結果を総合的に述べる。

pH 4~5に調節された硫酸亜鉛溶液をオキシンクロロホルム溶液と振盪すると、一旦クロロホルム相に亜鉛-オキシン錯体  $\text{ZnO}_{x_2}$  として抽出されるが時間とともに  $\text{ZnO}_{x_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  となり沈殿する。しかし陰イオンとして過塩素酸イオンが存在すると沈殿は生ぜず抽出種はクロロホルム相に安定に存在する。種々の陰イオン、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  の亜鉛オキシン錯体の抽出に対する影響を調べてみると、水溶液中に  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{I}^-$ 、あるいは  $\text{SCN}^-$  が存在すると抽出種はクロロホルム中で安定に存在するが、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の場合にはこの順に時間とともに沈殿が起りやすくなる(Fig. 1)。一般に有機相にイオン対が抽出されるとき、その抽出率はイオン対を構成する陰イオンの電荷が小さいほど、またイオン半径が大きい程増大することは知られており、

イオン対の生成しやすさの順序、 $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

$\gg \text{SO}_4^{2-}$  はクロロホルム中での錯体の安定さの順序と一致

しクロロホルム中でのイオ

ン対生成が推

測される。事

実こへら陰イ

オンを含む水

溶液からクロ

ロホルムに抽

出された亜鉛

Table I Analytical data for isolated complexes from chloroform phase

| Notation and proposed formula                                        | Weight % of constituents |       |                |                                |                                |       | Molar ratio |       |      |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------|-------|------|
|                                                                      | Zn<br>Calc.              | Found | Oxine<br>Calc. | Found                          | $\text{X}^{\text{a}}$<br>Calc. | Found | Total       | OX/Zn | X/Zn |
| $\text{A}(\text{NO}_3)_2$                                            | 16.77                    | 16.8  | 76.6           | 92.6                           | 9.2                            | 102.6 | 2.07        | 1.99  |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                         | 16.77                    | 16.5  | 73.98          | 9.24 (2 $\text{H}_2\text{O}$ ) | 100.0                          | 2.00  | 2.00        |       |      |
| $\text{A}(\text{SO}_4)_2$                                            | 16.77                    | 16.5  | 73.98          | 74.8                           | 9.2                            | 99.8  | 2.00        | 2.05  |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                         | 16.77                    | 16.5  | 73.98          | 9.24 (2 $\text{H}_2\text{O}$ ) | 100.0                          | 2.00  | 2.00        |       |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2$                                           | 11.3                     | 11.3  | 76.1           | 9.05                           | 11.7                           | 98.1  | 3.11        | 0.69  |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{ClO}_4$ | 11.90                    | 79.04 | 76.1           | 9.05 (ClO <sub>4</sub> )       | 100.0                          | 3.00  | 0.50        |       |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}_{x_2}$                    | 15.3                     | 71.50 | 72.4           | 13.8                           | 101.5                          | 2.18  | 0.59        |       |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{ClO}_4$ | 16.18                    | 17.9  | 68.9           | 12.31 (ClO <sub>4</sub> )      | 100.0                          | 2.00  | 0.40        |       |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{ClO}_4$ | 16.18                    | 17.9  | 68.9           | 14.6                           | 101.5                          | 1.74  | 0.44        |       |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{ClO}_4$ | 19.72                    | 65.26 | 65.26          | 15.01 (ClO <sub>4</sub> )      | 100.0                          | 1.50  | 0.50        |       |      |
| $\text{B}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{ClO}_4$ | 12.8                     | 12.8  | 69.1           | 5.43 (SCN)                     | 87.5                           | 2.44  | 0.47        |       |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot (\text{HO}_x)_2 \cdot \text{SCNCHCl}_3$      | 12.68                    | 70.10 | 71.9           | 5.43 (SCN)                     | 88.4                           | 2.50  | 0.50        |       |      |
| $\text{B}(\text{SCN})_2$                                             | 20.3                     | 69.61 | 67.1           | 8.1                            | 103.5                          | 1.50  | 0.45        |       |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{SCN}$                                  | 21.05                    | 9.8   | 67.1           | 10.6                           | 107.3                          | 3.10  | 0.56        |       |      |
| $\text{B}(\text{I})$                                                 | 10.50                    | 69.71 | 61.9           | 10.19 (I)                      | 90.4                           | 3.00  | 0.50        |       |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{HO}_x \cdot \text{ICHCl}_3$            | 18.94                    | 18.1  | 61.9           | 19.3                           | 99.3                           | 1.55  | 0.55        |       |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{I}$                                    | 18.94                    | 62.67 | 62.67          | 18.39 (I)                      | 100.0                          | 1.50  | 0.50        |       |      |
| $\text{B}(\text{Br})$                                                | 18.94                    | 11.2  | 73.6           | 4.2                            | 89.0                           | 2.99  | 0.31        |       |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot (\text{HO}_x) \cdot \text{BrCHCl}_3$         | 10.91                    | 20.5  | 72.45          | 6.67 (Br)                      | 90.0                           | 3.00  | 0.50        |       |      |
| $\text{ZnO}_{x_2} \cdot \text{Br}$                                   | 20.33                    | 67.24 | 69.3           | 7.9                            | 97.7                           | 1.52  | 0.31        |       |      |
|                                                                      |                          |       |                | 12.42 (Br)                     | 100.0                          | 1.50  |             |       |      |

<sup>a</sup> Result of elemental analysis: Calc. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}_2$ : C, 48.94; H, 2.74; N, 6.34. Found: C, 48.77; H, 3.00; N, 6.08%.

<sup>b</sup> Calculated values of X are for the species enclosed with parenthesis.

<sup>c</sup> Weight loss on heating at 150°C.

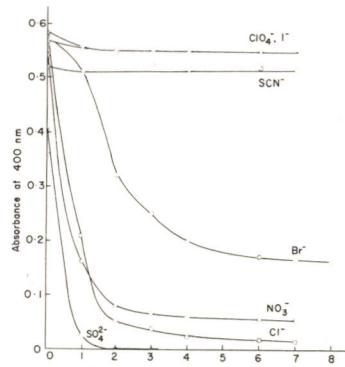


Fig. 1 Effect of various anions in the aqueous phase on extraction of zinc-8-hydroxyquinoline complexes.  $[\text{Zn}^{2+}] = 2.0 \times 10^{-4}$  M,  $[\text{HO}_x] = 1.0 \times 10^{-1}$  M, pH 4.6, shaking time: 5 min, concentration of each anion:  $1.0 \times 10^{-1}$  M. Chemical formulae represent the anion contained in the aqueous phase.

オキシン錯体を單離し、その組成を調べると、 $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ などの場合はこれら陰イオンを含んでいる。Table 1に抽出錯体のおよびそれらの加熱化合物の組成分析結果および構成種のモル比を、それから推測される組成と共に示した。硝酸イオンあるいは硫酸イオンの存在下で抽出された化合物 A( $\text{NO}_3^-$ ), A( $\text{SO}_4^{2-}$ )は陰イオンを含まない單純な水化物、 $\text{Zn}_2\text{Ox}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であるが、過塩素酸イオンを含む亜鉛水溶液から抽出された化合物 B( $\text{ClO}_4^-$ )およびこの化合物を  $180^\circ$ ,  $280^\circ\text{C}$  に加熱して得られる化合物 B( $\text{ClO}_4^-$ )<sub>180</sub> および B( $\text{ClO}_4^-$ )<sub>280</sub> は亜鉛と過塩素酸イオンの比は 2:1 であり、亜鉛とオキシンのモル比は夫々 1:3, 1:2 および 2:3 である。従ってこれら 3 種の化合物の化学式は  $\text{Zn}_2\text{Ox}_3(\text{HOx})_3\text{ClO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{Ox}_3\text{HOxClO}_4$ , および  $\text{Zn}_2\text{Ox}_3\text{ClO}_4$  である。チオシアニ酸イオン、ヨウ素イオンあるいは臭素イオンを含む亜鉛水溶液からの抽出種も  $\text{Zn}_2\text{Ox}_3^+$ なる 2 量体イオンにイオン対として陰イオンが存在し、 $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  の場合は 3 分子のオキシンが、 $\text{SCN}^-$  の場合は 2 分子のオキシンが付加する。これら 2 量体イオン対化合物の構造は、TG-DTA の結果、ニトロベンゼンおよびエタノール中における電気伝導度、紫外可視および赤外吸収スペクトルの結果などから Fig. 2 に示すような構造が推測される。I および  $\text{Br}^-$  の場合、エタノールのような有機溶媒中では(I)の構造ともっと考えられるがクロロホルムのような無極性溶媒中では内圈に入り(II)の構造をもつと推測される。また  $\text{SCN}^-$  の場合には有機溶媒中の溶解度の著しい減少、付加オキシンが 2 分子という結果より、S と N 原子で橋かけ構造となる多量体と推測される。

0.1M 過塩素酸イオンを含むコバルト水溶液を 0.1M オキシンクロロホルム溶液で抽出する場合、抽出種には 2 種類 (A および B 種とする) があることが明らかとなった。平行移動法による抽出挙動の追跡および抽出種の單離とその組成分析から A 種は  $\text{Co}_2\text{Ox}_4(\text{HOx})_2$  なる組成をもつ 2 量体であり一方 B 種は  $\text{ClO}_4^-$  を含む 2 量体イオン対錯体である。A 種は主として pH 7.7 以上で抽出され空気中で酸化されやすく 420 nm に吸収極大をもつ 3 価のコバルトオキシン錯体に変化する。一方 B 種は主として pH 5.1 以下で抽出され、A 種にくらべて酸化され難い。Table 2 に A 種および B 種の特性を示す。A 種と B 種間に酸解離平衡が存在し平衡定数  $\log K_{AB}$  は 7.2 である。陰イオンを含む B 種の生成は  $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  の順であり、一般的なイオン対化合物の生成されやすさの順序と一致する。

Table 2. Properties of cobalt 8-hydroxyquinoline complexes extracted into chloroform from the aqueous cobalt solution containing perchlorate ions.

| Species                      | A                                                                                                                                               | B                                                  |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Composition                  | $\text{Co}_2\text{Ox}_4(\text{HOx})_2$                                                                                                          | $\text{Co}_2\text{Ox}_3(\text{HOx})_3\text{ClO}_4$ |
| Max. wavelength              | 380 nm                                                                                                                                          | < 380 nm                                           |
| Molar absorptivity at 410 nm | 8140                                                                                                                                            | 4620                                               |
| Stability to oxidation       | Not stable                                                                                                                                      | Stable                                             |
| pH range extracted           | Above pH 7.7                                                                                                                                    | Below pH 5.1                                       |
| Equilibrium between A and B  | $\text{Co}_2\text{Ox}_4(\text{HOx})_2 + \text{ClO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Co}_2\text{Ox}_3(\text{HOx})_3]^+ \text{ClO}_4^-$ |                                                    |
| Equilibrium constant         | $\log K_{AB} = 7.2$                                                                                                                             |                                                    |

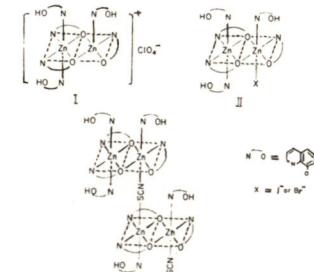


Fig. 2. Proposed structures for zinc 8-hydroxyquinoline complexes. I:  $\text{B}(\text{ClO}_4)$ , II:  $\text{B}(\text{I})$  and  $\text{B}(\text{Br})$ , III:  $\text{B}(\text{SCN})$ .

1) 本島健次, 分析化学, 16, 616 (1967).

2) S. Ōki and I. Terada, Anal. Chim. Acta, 66, 201 (1973).

3) S. Ōki and I. Terada, Anal. Chim. Acta, 69, 220 (1974).

4) E. Sekido and K. Kurihara, Anal. Chem. Acta, 92, 183 (1977).

5) E. Sekido and K. Fujita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 3073 (1976).

6) E. Sekido, Y. Yoshimura, and Y. Masuda, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1183 (1976).

7) E. Sekido and Y. Yoshimura, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1187 (1976).

# 混合アミノ酸銅(II)錯体の安定度定数

阪大教養・山内脩、桜井武、中原昭次

1. 混合配位子錯体を形成する2種の配位子が側鎖に極性基あるいは互いに反対に帶電した基を有する場合には、錯体分子内での配位子間相互作用が可能であり、錯形成に影響を与えることが期待される。生体内での選択的錯形成のモデルとして、我々はこのような相互作用の可能な種々の混合アミノ酸銅(II)錯体を合成とスペクトルの面から検討し、酸性アミノ酸A(アスパラギン酸(asp)またはグルタミン酸(glu))と塩基性アミノ酸B(アルギニン(arg)、リジン(lys)、またはオルニチン(orn))とを含む錯体  $Cu(A)(B)(H)$  ( $H$ はBの側鎖に結合した水素イオン)における静電的相互作用<sup>1)</sup>、またヒステジン(his)と極性基を有するアミノ酸AA(アスパラギン(asn)、グルタミン(gln)、セリン(ser)、スレオニン(thr)など)とを含む錯体  $Cu(his)(AA)$  における水素結合<sup>2)</sup>の存在を推定した。これらの錯体が比較的容易に単離されること、一方のアミノ酸に光学活性体を用いることにより錯体への他方のアミノ酸の立体選択的取り込みが認められること<sup>3)</sup>から、錯形成と配位子選択性に関する知見を得る目的で、pH滴定法により錯体の安定度定数を決定した。

2. 試薬。試薬はそれぞれ試薬特級を使用した。pH滴定。イオン強度(I)0.1または0.03( $KNO_3$ )、配位子あるいは $Cu(NO_3)_2$ の濃度を $2 \times 10^{-3}$ ~ $4 \times 10^{-3} M$ として、(i)配位子のみ、(ii)  $Cu(II)$ :配位子=1:2(binary系)、(iii)  $Cu(II)$ :A:Bまたは $Cu(II)$ :his:AA=1:1:1(ternary系)の水溶液を $N_2$ 気流中、25°Cにおいて0.1M KOHで滴定した。pHの測定にはOrion Research 801A型デジタルpHメーターを用いた。また常法によって求めた見掛けの水のイオン積( $pK_w'$ )および水素イオン濃度([H])はつきの通りである: I=0.1:  $pK_w' = 13.90$ , [H]= $10^{-pH}/0.865$  (I=0.1);  $pK_w' = 14.02$ , [H]= $10^{-pH}/0.902$  (I=0.03)。

3. 計算。安定度定数は  $Cu(II)-A-B$  系については(1)式、 $Cu(II)-his-AA$  系については(2)式により表わす(電荷を省略):

$$\beta_{pqrs} = \frac{[Cu_p(A)_q(B)_r(H)_s]}{[Cu]^p[A]^q[B]^r[H]^s} \quad (1)$$

$$\beta_{pqrs} = \frac{[Cu_p(his)_q(AA)_r(H)_s]}{[Cu]^p[his]^q[AA]^r[H]^s} \quad (2)$$

ここで  $p, q, r, s$  は錯体中の各成分数で、以後各存在種を  $(pqrss)$  で表示する。配位子の酸解離定数( $pK_a$ )およびbinary錯体の安定度定数はそれぞれ個々の滴定データより求め、これらを用いて ternary 錯体の安定度定数を求めた。計算はプログラム

TABLE 1. STABILITY CONSTANTS FOR  $Cu_p(A)_q(B)_r(H)_s$   
(25°C; I=0.1( $KNO_3$ ))<sup>a)</sup>

| Ligand              |       | $\log \beta_{1111}$       | $\log \beta_{1110}$       | $\log \beta_{1111} -$ |
|---------------------|-------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| A                   | B     |                           |                           | $\log \beta_{1110}$   |
| L-asn               |       | 27.43(0.08)               | —                         | —                     |
| D-asn               | L-arg | 27.47(0.02)               | —                         | —                     |
| L-glu               |       | 26.61(0.13)               | —                         | —                     |
| D-glu               |       | 26.61(0.08)               | —                         | —                     |
| L-asn               |       | 26.32(0.01)               | 15.82(0.02)               | 10.50                 |
| D-asn               |       | 26.27(0.03)               | 15.67(0.06)               | 10.60                 |
| L-glu               | L-lys | 25.60(0.01)               | 15.08(0.02)               | 10.52                 |
| D-glu               |       | 25.60(0.01)               | 15.14(0.02)               | 10.46                 |
| L-alab              |       | 25.67(0.07)               | 15.67(0.08)               | 10.00                 |
| L-asn               |       | 25.65(0.04)               | 15.29(0.13)               | 10.36                 |
| D-asn               |       | 25.66(0.04)               | 15.28(0.17)               | 10.38                 |
| L-glu               | L-orn | 24.93(0.05)               | 14.68(0.26)               | 10.25                 |
| D-glu <sup>b)</sup> |       | 24.88(0.06)               |                           |                       |
| L-alab              |       | 25.02(0.05)               | 15.53(0.07)               | 9.49                  |
| L-glu               | L-lys | 25.92(0.02) <sup>c)</sup> | 15.85(0.03) <sup>c)</sup> | 10.07                 |
| D-glu               |       | 25.98(0.02) <sup>c)</sup> | 15.95(0.02) <sup>c)</sup> | 10.03                 |

a) Standard deviations are shown in parentheses.

b) L-alab = L-alanine.

c) Determined at I = 0.03( $KNO_3$ ).

SCOGS<sup>4)</sup>を用いて最小二乗法によっておこなひ、初期値としては文献値または類似の系の値から推算した値を用いた。計算の収束後、各測定点における 0.1M KOH 滴定量 (ml) の実験値と計算値の差は滴定の全領域 (通常 0 ~ 2.5 ml) について 0.02 ml 以下であった。

Cu(II)-A-B 系の安定度定数. Table 1 に安定度定数を示した。arg を含む系については側鎖のグアニジニウム基の  $pK_a$  が高く、プロトン化錯体 (1011), (1022), (1111) のみを考慮して好結果を得た。存在量の計算よりいずれの系でも中性 pH 附近では ternary 錯体 (1111) が最も多く存在することが示された。 $\log \beta_{1111} - \log \beta_{1110}$  値は A の代りに L-alanine を含む系の方が小さく、構造式 I で例示したような静電的相互作用により lys, orn の側鎖の  $NH_3^+$  基が脱プロトン化しにくいことを示唆している。Table 1 より明らかのように、ジアステレオマー Cu(L-A)(L-B)(H) と Cu(D-A)(L-B)(H) の間には安定度差はほとんどなく、立体選択性は認められない。

したがって Cu(A)(B)(H) へのアミノ酸の選択性を取り込み (光学分割<sup>3a,3b)</sup>) は主としてジアステレオマー間の溶解度差に帰因される。Cu(II)-L-glu-L-lys 系と Cu(II)-D-glu-L-lys 系の安定度定数をより低いイオン強度 ( $I = 0.03$ ) で測定した結果は、 $\beta_{1111}, \beta_{1110}$  とともに  $I = 0.1$  の場合よりも増大し、存在量に占める (1111), (1110) の割合はさらに大きくなることを示した。

Cu(II)-his-AA 系の安定度定数. 各アミノ酸の  $pK_a$ , binary 錯体の安定度定数の文献値を用いて ternary 錯体 (1110) の安定度定数を得た (Table 2)。プロトン化錯体 (1111) は pH 3 ~ 7 の範囲では認められなかつた。his を含む系は Cu(II)-A-B 系よりも (1110) の高い安定度を示し、his の配位の影響がうかがわれる。AA の代りに L-alanine, L-valine など側鎖に極性基を有しないアミノ酸を含む錯体の安定度は、Cu(his)(AA) よりや、高くない、といふか、これらのアミノ酸の binary 錯体の安定度を考慮するとあまり有意差はないよろしく思われる。したがって合成<sup>2)</sup>、光学分割<sup>3c)</sup>の知見より推定された構造式 II のよろしく水素結合の安定度定数への影響は少くとも  $I = 0.1$  では見られない。以上のように配位子間相互作用の存在は本実験条件下では安定度定数に反映されていないか、これはイオン強度、溶媒の極性などの影響によるものかも知れない。

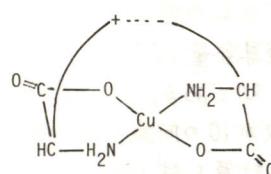
- 文献 1) T. Sakurai, O. Yamauchi, and A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 169 (1976).  
 2) 山内脩, 桜井武, 中原昭次, 第27回錯体化学討論会講演要旨集, p.135 (1977).  
 3) a) T. Sakurai, O. Yamauchi, and A. Nakahara, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 553;  
 b) O. Yamauchi, T. Sakurai, and A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1776 (1977); c)  
 T. Sakurai, O. Yamauchi, and A. Nakahara, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 718.  
 4) I. G. Sayce, Talanta, 15, 1397 (1968).

TABLE 2. STABILITY CONSTANTS FOR  
 $Cu_p(his)_q(AA)_r(H)_s (25^\circ C; I=0.1(KNO_3))$ <sup>a)</sup>

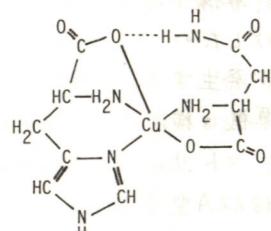
| System                         | $\log \beta_{1110}$ |
|--------------------------------|---------------------|
| Cu(II)-L-his-L-asn             | 17.03(0.01)         |
| Cu(II)-L-his-L-gln             | 17.06(0.02)         |
| Cu(II)-L-his-L-ser             | 17.18(0.02)         |
| Cu(II)-L-his-L-thr             | 17.08(0.02)         |
| Cu(II)-L-his-gly <sup>b)</sup> | 17.40(0.02)         |
| Cu(II)-L-his-L-alab)           | 17.24(0.02)         |
| Cu(II)-L-his-L-val             | 17.31(0.03)         |

a) Standard deviations are shown in parentheses.

b) gly = glycine; L-val = L-valine.



構造式 I



構造式 II

# イオン平衡定数決定における卓上計算機の利用

(学習院大理) 高本 進

電位差測定のデータを解析して、酸や錯体の生成定数を決定する際の計算は、多数の測定点とパラメータを含むため、大型コンピュータがよく利用され、一般化した最小二乗法のプログラムも多種提案されている。一方、最近の小型計算機の発達は目覚しく、卓上型のものでも優に従来のミニコンの機能を凌駕するもの少なくない。そこで卓上型の特徴を考えてみると、**1)**ある研究目的や研究室の専用機として、時間的にも方法的にも自由に利用しうる。**2)**小型なので研究者や測定装置の傍に設置できて、入出力を眼の前で確かめられ、場合によっては実験装置に直結することもできる。**3)**操作が簡易化されており、プログラムの作成、変更が容易で、出力されたデータや曲線を見ながら臨機応変にプログラムの修正、追加ができる。**4)**入出力の数値が  $10^{\pm 99}$ までの幅広い容量をもち、内部演算容量  $10^{\pm 511}$  のものさえある。以上の中、**3)**と**4)**の特徴は平衡定数の決定に大変有効である。すなわち多くの化学平衡を含む系では、どんな化学種が存在し、その平衡定数が10の何乗のオーダーかを全く未知であり、従って最初はいろんな仮定の下に暗中模索の計算を試みねばならない。また平衡濃度としては  $10^{-10} \text{ mol/l}$  以下の化学種でも重要な役割を演ずるし、計算ではこのオーダーの濃度がいくつか積や累乗となって現われるため、大型計算機ではすぐアンダーフローを生じて計算が停止する。さりとて10の何乗か全体を嵩上げしたのでは、全安定度定数が10の何十乗のオーダーなので、今度は出力がオーバーフローへが発生する。このような卓上計算機の特徴を活かしたイオン定数決定の例を示す。

計算機は横河・ヒューレット・パッカード社製9831型(23,546 bytes, 高速テープカートリッジ内蔵、マトリックスおよびプロック制御ROM付)で、これに9866B型熱ペンラインプリンタと9862A型グラフィックプロッタを付属させた。本体はBASIC言語専用のため、それ用のコンパイラは別に内蔵されているから、上記のメモリは全部ユーザ用に使用可能であり、内蔵テープ1本は上記メモリの約10倍の容量を有している。

Bjerrumの近似法の誤差計算 次のような单核正常錯体の逐次生成平衡を考えると

$$ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i \quad (1) \quad K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}, \quad \beta_i = \prod_{i=1}^i K_i \quad (2)$$

$$\pi_i = \sum_{i=1}^N i \beta_i [L]^i / \left( 1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i \right) \quad (3) \quad (N: \text{最高の配位数})$$

$\pi$ が半整数  $(2i-1)/2$  のときの  $1/[L]$  を  $K_i$  の近似値とする Bjerrumの近似法はよく使われる。もし配位子同志の電荷反発や立体障害のような相互作用がないとすれば、配位子は金属イオンに全く統計的に脱着すると考えられ (spreading factor  $x^2 = 1$ )，隣接する平衡定数の間には次の関係式が成り立つはずである。

$$K_i / K_{i+1} = (N-i+1)(i+1) / i(N-i) \quad (4)$$

この場合の Bjerrum の近似値と真の値との誤差を計算するために、式(3)を変形すると

$$\bar{n} + \sum_{i=1}^N (\bar{n} - i) \beta_i [L]^i = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

の式が得られ、 $K_N = 1$  として  $N$  の 2 から 6 までについて式(4)の成り立つように、それぞれの  $K_i$  を全部定めて、元の半整数のときの  $[L]$  の値を式(5)から解く。一般的な高次方程式は代数的には解けないから、適当な初期値を与えて Newton 法の逐次近似を繰り返す。初期値として  $1/K_i$  を入れたのでは、近似度が悪くて“偽りの解”を導く場合もあるが、少し過大な初期値を使った方が真の値に漸近した。その結果は次の通りである。

| $N \setminus i$                            | 1   | 2     | 3     | 4     | $N \setminus i$                            | 1   | 2      | 3   | 4     | 5     | 6     |
|--------------------------------------------|-----|-------|-------|-------|--------------------------------------------|-----|--------|-----|-------|-------|-------|
| $2 \begin{cases} K_i \\ 1/[L] \end{cases}$ | 4.  | 1.    |       |       | $5 \begin{cases} K_i \\ 1/[L] \end{cases}$ | 25. | 10.    | 5.  | 2.5   | 1.    |       |
|                                            | 6.  | 0.667 |       |       |                                            | 45. | 11.667 | 5.  | 2.143 | 0.556 |       |
| $3 \begin{cases} K_i \\ 1/[L] \end{cases}$ | 9.  | 3.    | 1.    |       | $6 \begin{cases} K_i \\ 1/[L] \end{cases}$ | 36. | 15.    | 8.  | 4.5   | 2.4   | 1.    |
|                                            | 10. | 3.    | 0.6   |       |                                            | 66. | 18.    | 8.4 | 4.286 | 2.    | 0.545 |
| $4 \begin{cases} K_i \\ 1/[L] \end{cases}$ | 16. | 6.    | 2.667 | 1.    |                                            |     |        |     |       |       |       |
|                                            | 28. | 6.667 | 2.4   | 0.571 |                                            |     |        |     |       |       |       |

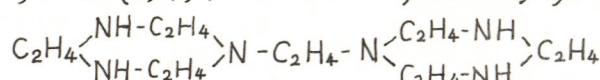
Bjerrum の近似値から真の平衡定数の算出  $N = 6$  のときに元が  $1/2, 3/2, \dots, 11/2$  の点の  $[L]$  の値を  $a_1, a_2, \dots, a_6$  とすれば、それぞれについて式(5)を連立させ、行列方程式

$$(C_{ij} \cdot a_i^j) \cdot (\beta_i) = \left( \frac{2i-1}{2} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (6) \quad (\text{ただし } C_{ij} = 2(j-i)+1)$$

を解くことになり、係数行列の逆行列  $(C_{ij} \cdot a_i^j)^{-1}$  を求めればよい。この計算はかなり厄介だが、マトリックス ROM を備えた計算機ならば 1 秒とはかからない。しかしこれらのデータをそのまま入力したのでは、必ずアンダーフローを生ずるから、係数行列の各  $i$  行目と右辺の行を  $C_i^{3.5}$  で割ってやることにより、 $a_1 \sim a_6$  が  $10^{-20} \sim 10^0$  の範囲内ならば、 $10^{\pm 99}$  の容量内で計算可能である。上の平衡で M を L, L を H と読み換えてやると

$$H_{i-1} + H \rightleftharpoons H_i L \quad \dots \dots \dots \quad (7) \quad K_i = \frac{[H_i L]}{[H_{i-1} L][H]}, \quad \beta_i = \prod_{i=1}^i K_i \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

のような酸生成定数の計算にも適用できる。さらにこれで得られた値を初期値として、全測定点について実測値と計算値との間で最小二乗法の逐次近似を繰り返すことにより、精度の向上を試みた。一例として、1,2-di(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane の酸生成定数の計算結果を示す。



|             | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ | $\log K_5$ | $\log K_6$ |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $-\log [H]$ | 12.239     | 9.864      | 9.116      | 8.402      | 4.793      | 1.955      |
| 式(6)の解      | 12.235     | 9.682      | 9.079      | 8.629      | 4.791      | 1.957      |
| 最小二乗法の結果    | 12.284     | 9.744      | 9.250      | 8.580      | 4.996      | 2.118      |

その他 プロッタを利用すれば、滴定曲線や生成曲線の一次微分、二次微分曲線が得られるし、測定点と理論曲線との相違が眼で確かめられ、Curve fitting にも利用できる。

## 酢酸中における錯形成反応

(新潟大・理) 澤田清

酢酸は水と同程度のイオン積 ( $K_s = 10^{-15}$ ) を持つ低誘電率 ( $\mu = 6.2$ ) プロトン性溶媒である。溶媒の酸性がかなり高いため弱塩基の非水滴定に適しており、分析的な目的において最もよく用いられる溶媒の一つである。しかしこのように多くの報告があるにもかかわらず、加溶媒分解や存在する水の濃度を考慮した厳密な研究はまだ十分にはなされていない。一方酢酸はかなり溶媒和力の小さな溶媒であるため、比較的配位力の小さな配位子も金属イオンと高次の錯体を生成する。したがって水溶液中での取り扱いが難しいハロゲン錯体の生成平衡などを酢酸中では定量的に研究することができる。今回は酢酸中における金属塩の酸塩基平衡、水和平衡およびハロゲン錯体の生成平衡について、その測定法および二、三の結果を報告する。

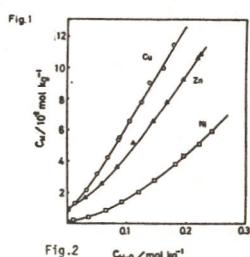
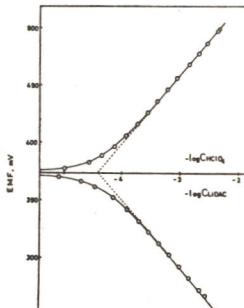
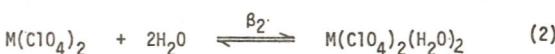
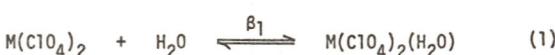
**実験：** 酢酸は還元性の不純物を  $\text{KMnO}_4$  で除いた後、 $\text{B(OAc)}_3$  および無水酢酸で脱水した。最終的に溶媒に含まれる水はおよそ  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  である。他の試薬は再結晶の後、無水酢酸との反応もしくは減圧乾燥により無水物ないしは酢酸和物とした。操作は必要に応じ、ドライボックス中もしくは乾燥室素中で行った。  
( $\text{HOAc} : \text{CH}_3\text{COOH}$ )

電位差測定においては参照電極として内部液を酢酸溶液で置換したカロメル電極を用いた。またガラス電極を内部液を酢酸溶液で置換した。試料溶液には媒質塩として  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{LiClO}_4$  を加えた。分光光度法においては光路長  $10 \text{ mm}$  の共栓付石英セルを用いた。測定は  $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$  で行った。

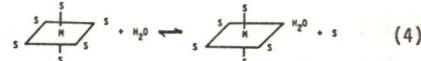
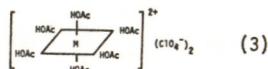
**結果と考察：** 酢酸は誘電率が低いため電解質のイオン対生成定数はおよそ  $10^5$  である。したがって本実験条件下では電解質はほとんど無電荷のイオン対として存在する。

**酸塩基平衡** 酢酸中におけるガラス電極の応答を調べるために強酸 ( $\text{HClO}_4$ ) および強塩基 ( $\text{LiOAc}$ ) で  $\text{LiClO}_4$  酢酸溶液を滴定し起電力を測定した。図1からわかるように、この電池はネルンストの式に従い可逆的な電位を示す。このガラス電極を用いて pH 滴定を行った。金属の加溶媒分解平衡、すなわちアセタト錯体の生成平衡を調べた。この結果より金属イオンが酢酸中でどのような化学種で存在するかを決定した。

**水和平衡** 図2に示すように I 価第一遷移金属の過塩素酸塩の酢酸に対する溶解度、 $C_m$ 、は酢酸に含まれる水の濃度、 $\text{CH}_{2}\text{O}$ 、が増加するにつれて増加する。これは式(1), (2)に示すように水和種が生成するためと考えられる。



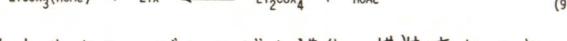
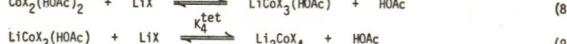
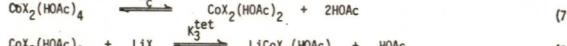
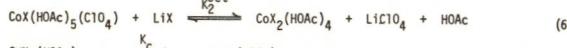
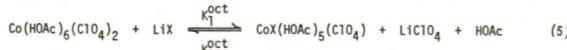
溶解度のデーターの解析によって得られた、各水和種の生成定数および無水の酢酸への過塩素酸塩の溶解度を表1に示す。吸収スペクトル等の結果より、過塩素酸塩の酢酸和物は(3)に示すような構造を持ち、平衡(1)は(4)の平衡で表せると考えられる。



式(4)を仮定して求めた結晶場の安定化エネルギー(CFSE)は測定値とよく一致を示す。またこのように酢酸への金属塩の溶解度は、含まれている水に大きく影響されるため、今までに報告されている溶解度は真の値よりもかなり大きいものと考えられる。

ハロゲン錯体 過塩素酸コバルトと塩化リチウムおよび臭化リチウムの系における、コバルト(II)のハロゲン錯体の生成平衡を調べた。銀-ハロゲン化銀電極を指示電極とした電位差測定法により低次の錯体の生成定数を求めた。高次の錯体の生成定数は分光光度法にて求めた。このようにして得られた  $\text{CoX}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{CoX}_2$ ,  $\text{LiCoX}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CoX}_4$  の逐次生成定数を表2(A)に示す。

またこの実験条件下で可視部の吸収スペクトルを測定し上で得られた定数を用いて各化学種の吸収スペクトルを求めた。得られた吸収スペクトルのいくつかを図3、4に示す。 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  と  $\text{CoX}(\text{ClO}_4)_2$  は八面体型錯体に特有のスペクトルを、 $\text{LiCoX}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CoX}_4$  は四面体型錯体に特有のスペクトルを示す。 $\text{CoX}_2$  は八面体と四面体の平衡にあると考えられる。したがってハロゲン錯体の生成平衡は次のように書き表すことができる。



|                                         | Mn   | Fe   | Co   | Ni    | Cu   | Zn   |
|-----------------------------------------|------|------|------|-------|------|------|
| $\log K_1$                              | 1.26 | 1.36 | 1.53 | 1.62  | 2.09 | 1.52 |
| $\log K_2$                              | 2.23 | 2.34 | 2.93 | 3.23  | 3.55 | 2.95 |
| solubility / $10^2 \text{ mol kg}^{-1}$ | 1.51 | 0.89 | 0.34 | 0.125 | 0.82 | 0.93 |

|                | chloride    | bromide     | $\Delta \log K$ |
|----------------|-------------|-------------|-----------------|
| (A) $\log K_1$ | 3.46 ± 0.02 | 2.93 ± 0.02 | 0.53            |
| $\log K_2$     | 2.22 ± 0.02 | 2.47 ± 0.02 | -0.25           |
| $\log K_3$     | 2.08 ± 0.05 | 2.83 ± 0.05 | -0.75           |
| $\log K_4$     | 0.8 ± 0.1   | 0.4 ± 0.2   | 0.4             |

|                         | $\Delta \log K_{\text{corr}}$ |
|-------------------------|-------------------------------|
| $\log K_1^{\text{oct}}$ | 3.46 ± 0.02                   |
| $\log K_2^{\text{oct}}$ | 2.15 ± 0.03                   |
| $\log K_3^{\text{tet}}$ | < 1.5                         |
| $\log K_4^{\text{tet}}$ | 2.8 ± 0.1                     |
| $\log K_4^{\text{tet}}$ | 0.8 ± 0.1                     |

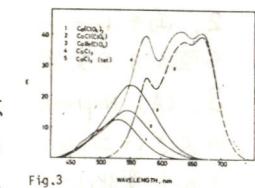


Fig.3

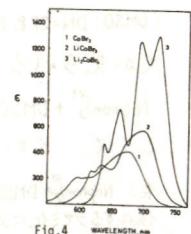
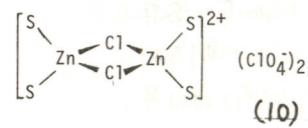


Fig.4

スペクトルより、ジハロゲン錯体の構造変化(式(7))の平衡定数は、 $K_c(a) \approx 0.13$ ,  $K_c(\text{Br}) > 10$  と得られる。これらの平衡を考慮に入れて書き改めたハロゲン錯体の生成定数を表2(B)に示す。 $\Delta \log K_{\text{corr}} (\equiv \log K(a) - \log K(\text{Br}))$  がすべて正の値を示すことより塩化物イオンは臭化物イオンよりコバルトに配位しやすいことがわかる。

過塩素酸亜鉛と塩化リチウムの系の電位差測定より、亜鉛は次のようなクロロ錯体を生成するところがわかった。 $\text{ZnCl}(\text{ClO}_4)$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_3(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{LiZn}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$  塩化物イオンが  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2$  (10) 中の溶媒(S)すなわち酢酸を順次置換し、高次のクロロ錯体を生成する。これらの錯体の逐次生成定数の比は統計的に予測される値とよく一致を示す。



# 光学活性金属キレート電解質のラセミ化に対する媒質効果

(広島大)。藤原照文, 黒田真弓, 山本学, 山本勇麗

1. 金属キレートの溶液内反応に対する媒質の効果を明らかにする目的で、著者らは反応機構が相互に異なるトリス(フェニントロリン)鉄(II)とニッケル(II)のラセミ化反応について、種々の溶媒系で系統的に研究を進めている。溶液内で解離機構によってラセミ化することが知られている  $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$ において<sup>1)</sup>、その速度( $k_{\text{rac}}$ )は、溶液の極性の影響を全く受けることなく溶媒分子の求核性、その尺度としてのドナー数(DN)が増すほど、またドナー性分子の濃度の増加とともに増大することを見出した。<sup>2)</sup>そこで、その機構は  $S_N1$  型ではなく、七配位中間体を経る  $S_N2$  型であると推測した。さらに  $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$  のイオニン会合種においては、その対陰イオンのドナー性が大きいほどそのラセミ化が速いという現象が見られた。この結果が我々の提出した機構によて説明される。一方、分子ねじれ機構でラセミ化する典型例である  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ においては、その配位子への溶媒和能( $\Delta G_{\text{Ligand}}$ )の大きな溶媒ほどそのラセミ化を速めるという最近の報告がある。<sup>3)</sup>しかし、著者らはこのキレートにおいても、 $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$ の場合と同様に、溶媒分子や対陰イオンのドナー性の寄与する反応経路のあることを見出した。したがって、両キレートの反応経路に共通の機構が存在すると考えられる。

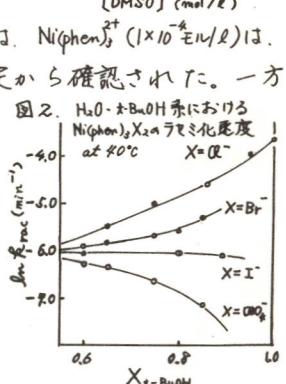
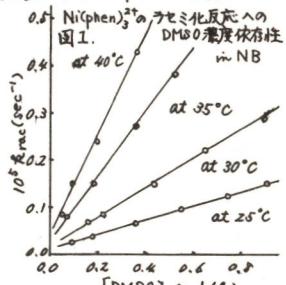
2. 両キレートの過塩素酸塩とヨウ化物は文献<sup>4)</sup>に準じて合成分割した。その過塩素酸塩から陰イオン交換樹脂を用いて塩化物と臭化物を調製した。溶媒はすべて精製して用いた。

3. (A)  $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$ について—(a) 溶媒効果: 誘電率( $\epsilon$ )の低い1,2-ジクロロエタン(DCE: $\epsilon=10.4$ )に、 $\epsilon$ の大きい二トロベンゼン(NB: $\epsilon=34.9$ )を加えることにより、溶媒の極性を増大させたが、 $k_{\text{rac}}$ にはほとんど変化しない。一方、ドナー性の高いジメチルスルホキシド(DMSO:DN=29.8,  $\epsilon=48.9$ )をDNの小さいNB(DN=4.4)に加えると、 $k_{\text{rac}}$ の増大が見られる(図1)。そこで下記のような反応機構を仮定した。



ここで  $K$  が小さく、DMSOの濃度の大きくなり領域では、図1の表1.  $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$ のDMSO濃度に傾き( $k_s$ )は、 $k_s = K k_a$  と近似できる。 $k_s$  および保存するラセミ化に対する kinetic parameters

混合系の結果とともに表1に示す。DCE中では、 $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$  ( $1 \times 10^{-4}$  モル/l)は、 $10^6 k_s$  25 1.6±0.7 1.5±0.3  $\text{AlO}_4^-$  とかなり会合していることが伝導度測定から確認された。一方、30 2.8±0.3 3.3±0.5 NB中では、この塩はほぼ完全解離している  $\Delta H^\ddagger$  (kcal/mol) 21±1 23±1 これが明らかにされている。<sup>5)</sup>ところが DCE- $\text{AlO}_4^-$  (e.u.) -13±1 -8±1 DMSOとNB-DMSOの両系において、DMSOの $k_{\text{rac}}$  増大効果、 $k_s$  はほぼ等しい。このことから(i)の機構は、DMSOおよび  $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$  の溶存状態や溶液の極性の変化の影響をほとんど受けないことが明らかになった。さらに、いずれの系においても  $k_s$  に対する  $\Delta H^\ddagger$  はほぼ等しく、 $\Delta S^\ddagger$  が負となることは、律速段階において七配

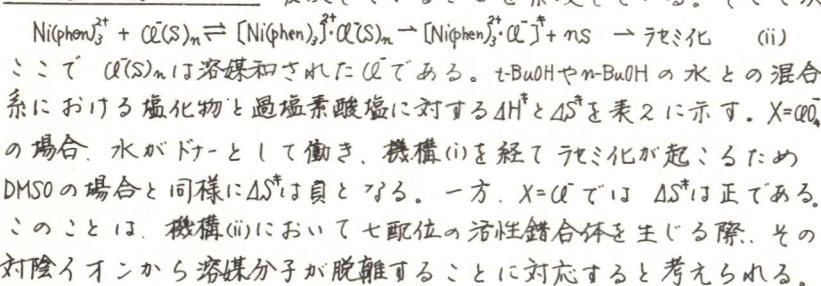


位中間体を考えることを支持している。

(b) 対陰イオンの効果：イオン対生成のラセミ化への影響が前述のように、対陰イオン( $X^-$ )が  $\text{ClO}_4^-$ の場合には現れないが、たゞ ハロゲン化物イオンの場合には顕著に見られる(図2)。第3ブタノール( $t\text{-BuOH}$ )はドナー性の高い水(DN=18)のようすで  $k_{rac}$  増大効果は示さない。しかししながら、水の濃度が減少するにもかかわらず、ハロゲン化物のラセミ化は加速されることが見出された。図2に示す  $t\text{-BuOH}$ -水混合系領域では  $X$  が小さく ( $X_{t\text{-BuOH}} = 0.65 : \epsilon = 12.8, X_{n\text{-BuOH}} = 1.00 : \epsilon = 12.5$ )、伝導度測定の結果、 $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$  は著しくイオン会合していることが確認された。したがって低誘電率の溶液内では、溶媒分子の代りに対陰イオンがドナーとして作用すると推定される。対陰イオニの  $k_{rac}$  增大効果の大きくなる表2  $\text{H}_2\text{O}-\text{BuOH}(X_{\text{BuOH}}=0.85)$  における  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]X_2$  のラセミ化に対する活性化パラメーター

| $X$              | $\Delta H^\ddagger$        | $\Delta S^\ddagger$ |
|------------------|----------------------------|---------------------|
| $\text{Cl}^-$    | $n\text{-BuOH}$ $26 \pm 1$ | $3 \pm 1$           |
|                  | $t\text{-BuOH}$ $24 \pm 1$ | $4 \pm 1$           |
| $\text{ClO}_4^-$ | $n\text{-BuOH}$ $24 \pm 1$ | $-6 \pm 1$          |
|                  | $t\text{-BuOH}$ $23 \pm 1$ | $-6 \pm 1$          |

順序は、そのイオンのドナー性の大きくなる順  $\text{ClO}_4^- < \text{I}^- (\text{DN}=14) < \text{Br}^- (20) < \text{Cl}^- (26)$  と一致し、その考えを支持する。さらにその小さい  $n\text{-BuOH}$  ( $\epsilon = 17.5$ ) や  $\text{sec}\text{-BuOH}$  ( $\epsilon = 16.6$ ) の水との混合系での  $k_{rac}$  の変化を  $t\text{-BuOH}$  の結果とともに図3に示す。 $k_{rac}$  增大効果は  $n\text{-BuOH} < \text{sec}\text{-BuOH} < t\text{-BuOH}$  の順で大きくなる。この順序は水素結合供与体酸性度の減少する順と一致する。このことは  $k_{rac}$  がアルコールの水素結合による対陰イオンへの溶媒和能の違いを反映していることを示唆している。そこで次の機構が考えられる。



ここで  $(S)_n$  は溶媒和された  $\text{Cl}^-$  である。 $t\text{-BuOH}$  や  $n\text{-BuOH}$  の水との混合系における塩化物と過塩素酸塩に対する  $\Delta H^\ddagger$  と  $\Delta S^\ddagger$  を表2に示す。 $X = \text{ClO}_4^-$  の場合、水がドナーとして働き、機構(i)を経てラセミ化が起こるため DMSOの場合と同様に  $\Delta H^\ddagger$  は負となる。一方、 $X = \text{Cl}^-$  では  $\Delta S^\ddagger$  は正である。このことは、機構(ii)において七配位の活性錯合体を生じる際、その対陰イオンから溶媒分子が脱離することに対応すると考えられる。

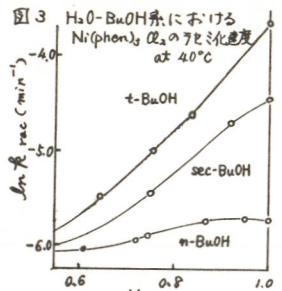
B)  $\text{Fe}(\text{phen})^{3+}$  について一非プロトン性溶媒では、このキレートの  $k_{rac}$  への溶媒効果と良い相関性があると報告された。 $\Delta G_{\text{Ligand}}$  がほぼ等しい。それにもかかわらず、 $k_{rac}$  に差が見られ、その減少の順はジメチルホルムアミド(DMF: DN=26.6) > アセトニトリル(AN: DN=14) > NB である。これは溶媒のドナー性の減少の順と一致する: とを指摘できる(表3)。また誘電率や粘度は NB と異なるが同様にドナー性の低い 0-ジクロロベンゼン、DCE およびニトロメタン中で検討した結果  $k_{rac}$  は NB 中とほぼ等しいことを見出した。さらに DCE 中における DMSO( $\Delta G_{\text{Ligand}} = 15.57 \text{ kcal/mol}$ ) の濃度依存性を調べた結果、図1に示す  $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$  の場合と同様に DMSO により  $k_{rac}$  が増大する現象が見られた。また  $\text{ClO}_4^-$  の  $\text{Fe}(\text{phen})^{3+}$  への会合による  $k_{rac}$  に対する影響はほとんどないと推測される。ところが  $\text{H}_2\text{O}-t\text{-BuOH}$  混合系において、 $t\text{-BuOH}$  のモル分率の高い領域( $X_{t\text{-BuOH}} = 0.5$  以上)において、図2に見られる類似の過塩素酸塩と塩化物の  $k_{rac}$  の違い、すなわち、 $\text{Cl}^-$  のラセミ化への寄与が確認された。以上のことから、従来全く異なるとされていて両キレートのラセミ化機構に溶媒やイオンのドナー性が関与する類似点のあることが結論される。

<文献> 1) F. Basolo and R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions" 2nd. Ed. PP 301-322. John Wiley and Sons, N.Y. ('87)

2) F. Fujiwara, Y. Yamamoto, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 11, 635 ('75) 3) F.M. Van Meter, H.M. Neumann, J.A.C.S., 78, 1328 ('76)

4) F.P. Dwyer, E.C. Gyartas, J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales, 83, 263 ('69); G.B. Kaufman, L.T. Takahashi, Inorg. Syn., 227 ('66)

5) Y. Yamamoto, et al., Anal. Chim. Acta, 66, 225 ('73) 6) N.R. Davis, F.P. Dwyer, Trans. Faraday Soc., 50, 1025 ('54)



| 溶媒                                 | $\Delta G_{\text{Ligand}}$       |                                       |
|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
|                                    | $\ln k_{rac}^{25^\circ\text{C}}$ | $\Delta G_{\text{Ligand}}$ (kcal/mol) |
| DMF <sup>3)</sup>                  | -2.66                            | -16.39                                |
| AN <sup>3)</sup>                   | -4.21                            | -15.54                                |
| $\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> | -7.34                            | -4.63                                 |
| NB <sup>*</sup>                    | -6.28                            | -15.97                                |

\*  $k_{rac}$  は文献値<sup>3)</sup>で  $\Delta G_{\text{Ligand}}$  は我々の実験によるものである。

# 金属イオンの軟らかさと金属錯体の反応性

名大理 山田真吉

1920年代より多くの研究者によって金属錯体の錯形成反応が熱力学と反応速度との二面より研究されてきて、現在までに膨大なデータが蓄積されてきている。金属イオンおよび配位子の性質と関連づけて、これらを全体的に把握しようとする試みは1960年代初期にはじまり、S. AhrlundらおよびR. G. Pearsonが金属イオンをその反応性によって分類した。これらの概念によって定性的には多くの反応系を説明することができたが、定量的な議論に応用する場合には必ずしも満足のいくものではなかった。われわれは錯形成反応を機構論的に考察することによって、これらの反応を定量的に理解しようとする試みをすすめている。

一般に混合配位子錯体  $ML$  から配位子  $L$  が脱離する速度は(1)式で表わされることが多く、多くの反応系で確かめられている<sup>1), 2)</sup>。

$$\log (k_{ML}^{-L}/k_M^{-H_2O}) = \gamma E(A) - \alpha E(L) - \beta H(L) \quad (1)$$

ここで  $E$  は配位子に特有な電子供与定数、 $H$  は配位子の塩基性度を示す定数であり、 $\alpha, \beta$  は金属イオンに特有な定数である。一方、水溶液中で水和金属イオンと配位子との錯形成反応は水和金属イオンの配位水分子交換反応により律速される機構で進行し、錯体  $ML$  の生成定数  $K_{ML}^L$  は(2)式のように表わされる。

$$K_{ML}^L = K_{OS(M,L)} k_M^{-H_2O}/k_{ML}^{-L} = K_{OS(M,L)} K_{is(ML)} \quad (2)$$

ここで  $K_{OS(M,L)}$ ,  $K_{is(ML)}$  はそれぞれ外層錯体  $M, L$  および内層錯体  $ML$  の生成定数であり  $k_M^{-H_2O}$  は水和金属イオン  $M$  の水分子交換速度定数、 $k_{ML}^{-L}$  は内層錯体  $ML$  から配位子  $L$  が脱離する速度定数を表す。これらの式から水溶液中の金属錯体生成反応を考察する上で極めて重要な二つの式が導びかれる。

$$\log (k_M^{-H_2O}/k_{ML}^{-L}) = \log K_{is(ML)} = \alpha E(L) + \beta H(L) \quad (3)$$

$$\log (k_{ML}^{-H_2O}/k_M^{-H_2O}) = \gamma E(L) \quad (4)$$

(3)式にしたがい多くの反応系での錯形成反応の生成定数から、いろいろな金属イオンについてその  $\alpha$  と  $\beta$  を求めることができるとし、金属イオンおよび金属錯体の配位水分子交換速度定数から(4)式にしたがい、金属イオンに特有な  $\gamma$  を求めることができる。このようにして得られたこれらのパラメーターに反映される金属イオンの性質を理解することによって、多くの系での錯形成反応を理論的に予測できる可能性がある。

以上の考察に基づいて、まず錯形成平衡の解析からいろいろな金属イオンについて、その  $\alpha$  と  $\beta$  とを評価した<sup>3)</sup>。水溶液中の金属イオンと単座配位子との錯形成反応に(3)式をあてはめると(5)式が得られる。

$$\log K_{is(ML)} + 1.74 = \alpha E(L) + \beta H(L) \quad (5)$$

ここで  $E(L)$  および  $H(L)$  値には、配位子  $L$  の酸化的二量化反応の電極電位から導びかれる  $E_n$  値と配位子の酸解離定数から導びかれる  $H$  値をそれぞれ用いた。解析に用いた配位子につ

いてのこれらの値を表1に示す。(5)式にしたがい  $E(L)/H(L)$  に対し  $\{\log K_{is(ML)} + 1.74\}/H(L)$  をプロットして得られる直線の傾きと切片より  $\alpha$  と  $\beta$  を求めた。結果を表2に示す。この  $\alpha$  と  $\beta$  の値により金属イオンの硬さ軟らかさの概念を定量的に理解することができ、 $\alpha = \alpha/(\alpha + \beta)$  で定義される  $\gamma$  値は金属イオンの硬さ軟らかさの良い尺度であることがわかった。一方、(4)式により  $\gamma$  値をクロム(IV), コバルト(II), 鉄(III), ニッケル(II), オキソバナジウム(IV)について評価した<sup>4)</sup>。(4)式をさらに多くの金属イオンについて実験的に確かめる目的で、現在置換活性な金属イオンの錯形成反応の速度論的研究を高感度ストップフロー装置を用いてすすめているが、最近モリブドニアニオノモリブデン錯体と、10-フェナントロリンとの反応の解析よりモリブドニアニオノモリブデン錯体の  $\gamma$  値を求めることができた<sup>5)</sup>。このようにして得られた  $\gamma$  値と先述の  $\alpha$  値との間には

$$\gamma = -5.8\alpha + 5.7 \quad (6)$$

で表わされた直線関係が成立することがわかった(図1)。さらに多くの金属イオンとくわけ軟らかく置換活性な金属イオノについて(6)式の妥当性を検討する必要があるが、すでに26種の金属イオンについて  $\alpha$  値と  $\beta$  値が求まっていることを考慮すれば、ほとんどの金属イオンの反応性をこれら4つのパラメーターにより予測することができる。(4)式にしたがえば、金属錯体 ML の配位水分子交換速度における配位子の効果を  $\gamma$  値より定量的に予測できるが、ほかでもモリブドオキソ金属イオンの反応性に関する知見( $\log k_{MOH}^{H_2O} = 1.65\gamma + \log k_M^{H_2O}$ )は、錯形成反応速度におけるプロトンの帰属に関する "proton ambiguity" を明らかにする可能性を与えてくれる。すなはち  $\gamma$  値と水和金属イオンの溶媒交換速度定数から求められる  $k_{MOH}^{H_2O}$  と実験値から評価される  $k_{MOH}^{H_2O}$  との比較によって、モリブドオキソ錯体を至由す反応機構の妥当性が検討できる。

現在、水溶液中で簡単な配位子を含む系については、ほとんど定量的にその生成定数や錯形成速度を予測できるようになつたが、今後、さらに複雑な配位子を含む系や非水溶媒、混合溶媒へ考察を発展させること。

表1 配位子の H と  $E_n$

| $L^{n-}$                    | H     | $E_n$ | $L^{n-}$         | H     | $E_n$ |
|-----------------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|
| $NO_3^-$                    | 0.32  | 0.29  | $S_2O_3^{2-}$    | 3.32  | 2.52  |
| $SO_4^{2-}$                 | 3.71  | 0.59  | $SO_3^{2-}$      | 8.96  | 2.57  |
| $C_1CH_2COO^-$              | 5.0   | 0.79  | $(NH_2)_2CS$     | 3.77  | 2.18  |
| $CH_3COO^-$                 | 6.50  | 0.96  | F <sup>-</sup>   | 4.93  | -0.27 |
| $C_2H_5N$                   | 6.96  | 1.20  | Cl <sup>-</sup>  | 5.3   | 1.24  |
| $C_6H_5O^-$                 | 11.72 | 1.46  | Br <sup>-</sup>  | -7.3  | 1.51  |
| N <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 6.4   | 1.58  | I <sup>-</sup>   | -8.3  | 2.06  |
| $NO_2^-$                    | 4.89  | 1.73  | SCN <sup>-</sup> | 0.42  | 1.83  |
| $C_6H_5NH_2$                | 6.33  | 1.78  | NH <sub>3</sub>  | 10.98 | 1.84  |

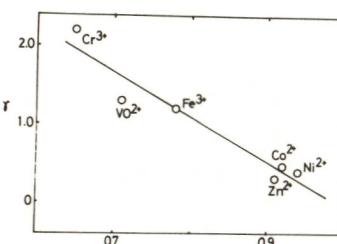


図1  $\alpha$  と  $\gamma$  のプロット

- 1) M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 965 (1973).
- 2) M. Tanaka, *ibid.*, 36, 151 (1974).
- 3) S. Yamada and M. Tanaka, *ibid.*, 37, 587 (1975).
- 4) M. Tanaka and S. Yamada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 178 (1976).

5) 山田真吉・太陽清美・田中元治, 第27回錯塩化學討論会(松本) 1977年

表2 金属イオンの  $\alpha$ ,  $\beta$  と  $\gamma$

| Metal Ions                           | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | Pearson Classification* |
|--------------------------------------|----------|---------|----------|-------------------------|
| $Al^{3+}$                            | 3.60     | -0.09   | 1.03     | S                       |
| $Li^{+}$                             | 5.35     | -0.12   | 1.02     | S                       |
| $Na^{+}$                             | 5.40     | -0.07   | 0.91     | S                       |
| $Tl^{+}$                             | 1.24     | 0.03    | 0.88     | S                       |
| $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$                | 8.21     | 0.11    | 0.97     | S                       |
| $Cr^{3+}$                            | 5.92     | 0.18    | 0.96     | S                       |
| $Fe^{3+}$                            | 1.66     | 0.07    | 0.96     | S                       |
| $Mn^{2+}$                            | 1.41     | 0.09    | 0.94     | S                       |
| $Zn^{2+}$                            | 1.57     | 0.15    | 0.99     | S                       |
| $Co^{2+}$                            | 1.39     | 0.12    | 0.92     | S                       |
| $Eu^{2+}$                            | 1.25     | 0.19    | 0.91     | S                       |
| $Gd^{3+}$                            | 1.64     | 0.21    | 0.89     | S                       |
| $Lu^{3+}$                            | 0.99     | 0.13    | 0.87     | S                       |
| $Pr^{3+}$                            | 1.24     | 0.22    | 0.85     | S                       |
| $Eu^{2+}$                            | 1.13     | 0.21    | 0.86     | S                       |
| $Ho^{3+}$                            | 1.04     | 0.23    | 0.82     | S                       |
| $Er^{3+}$                            | 1.62     | 0.47    | 0.79     | S                       |
| $Tb^{3+}$                            | 1.35     | 0.50    | 0.73     | S                       |
| $V^{4+}$                             | 1.37     | 0.57    | 0.71     | S                       |
| $Cr^{3+}$                            | 1.29     | 0.68    | 0.65     | S                       |
| $U^{4+}$                             | 0.98     | 0.58    | 0.62     | S                       |
| $Os^{3+}$                            | 0.79     | 0.60    | 0.60     | S                       |
| $Os^{3+}$                            | 1.01     | 0.73    | 0.58     | S                       |
| $Ir^{4+}$                            | 1.45     | 1.10    | 0.57     | S                       |
| $Re^{4+}$                            | 1.19     | 0.93    | 0.56     | S                       |
| $U^{4+}$                             | 0.67     | 1.01    | 0.40     | S                       |
| Alkali and alkaline earth metal ions | ~0       | ~0      | -        |                         |

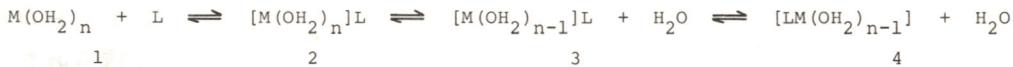
\* S: soft; H: hard; B: borderline; See Ref. 57 and 58.

† Other lanthanide ions have similar  $\alpha$ -values.

ランタンおよびランタニドイオンの錯生成速度定数と標準エントロピーとの相関

(北大理)○山田隆雄 藤本昌利

水溶液中の金属イオンと配位子との錯生成反応は、一般に次の機構で進む。<sup>1)</sup>



ここで、 $k_{23}$  の過程が律速段階である。希ガス構造イオンのイオン半径の逆数と金属イオンの内圏の水分子の置換速度定数の対数  $\log k_{23}$  の間には、図1のような直線関係が成り立つ。<sup>2)</sup> Geierは、ランタンおよびラニタニドイオンとムレキシドとの錯生成反応の速度定数と  $r^{-1}$  の間に、図2のような相関を指摘した。<sup>3)</sup>  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  までは、 $\log k$  は  $r^{-1}$  に無関係で、ほぼ一定の値であり、 $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  までは、 $\log k$  と  $r^{-1}$  は、ほぼ直線関係にある。 $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Lu}^{3+}$  で再び両者の関係は、無関係になる。ランタニド系列の錯生成反応の  $\log k$  と  $r^{-1}$  の複雑な相関は、ランタニドイオンの水和構造の変化と関係がある。今回、 $\log k$  に対する横軸の尺度として  $r^{-1}$  の代りに、標準イオニエントロピー、 $\bar{S}_{x(aq)}^{\circ}$  を用いることによって、 $\log k$  と  $\bar{S}_{x(aq)}^{\circ}$  との間に極めて良好な直線関係を見出した。

水溶液中のランタニドイオン、 $\text{Ln}^{3+}$  に関する種々の熱力学的データは、 $r$  と簡単な相関はない。熱力学データを  $r$  の関数としてプロットすると、しばしば、 $\text{Ln}$  系列の中央あたりで変化がある。これは、熱力学的水和ラメーターの不連続的変化を反映するものである。Spedding は、 $\text{Ln}^{3+}$  の標準イオニエントロピー、 $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  と  $r^{-2}$  に図3のような相関を指摘した。<sup>4)</sup>  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Lu}^{3+}$  の重希土類の  $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  は、軽希土類と比べて、

負の大きな値をもつ。これは、 $\text{Ln}^{3+}$  の溶解和水の秩序の増大を示している。 $\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  では、 $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  は、急激に減少する。次いで、 $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Lu}^{3+}$  でゆるやかな減少を示す。 $\text{La}^{3+}$ - $\text{Sm}^{3+}$  では、 $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  は、より大きくなる傾向を示さない。

$r$  の変化に伴う  $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  の変化は、 $\text{Ln}^{3+}$  と溶解和水

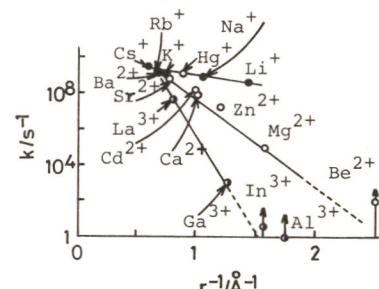


図1.  $\log k - r^{-1}$  プロット

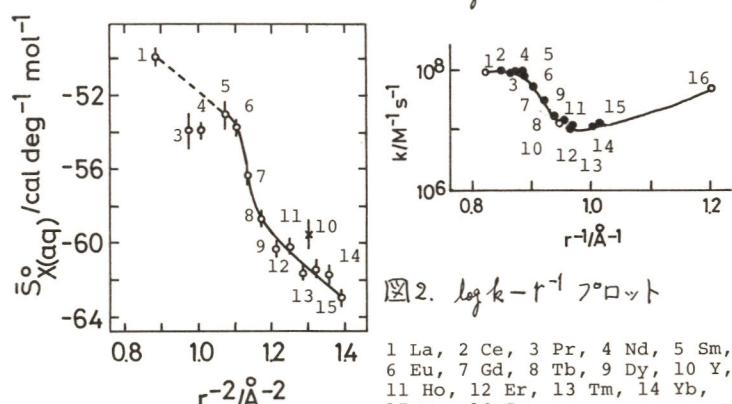


図2.  $\log k - r^{-1}$  プロット

図3.  $\bar{S}_{adj}^{\circ} - r^{-2}$  プロット

1 La, 2 Ce, 3 Pr, 4 Nd, 5 Sm,  
6 Eu, 7 Gd, 8 Tb, 9 Dy, 10 Y,  
11 Ho, 12 Er, 13 Tm, 14 Yb,  
15 Lu, 16 Sc.

との相互作用の強さを反映している。図2と図3の曲線の類似性は、このことを示している。従って、 $\log k$  と  $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  との相関は、良好な直線関係を予想させる。ここで、 $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  は、次のような量である。

$$\bar{S}_{adj}^{\circ} = \bar{S}_{Ln}^{\circ} - S_e^{\circ} \quad (1)$$

$$\bar{S}_{Ln}^{\circ} = \bar{S}_c^{\circ} + \Delta \bar{S}_s^{\circ} - n(16.71) - 3(13.5) \quad (2)$$

$$S_e^{\circ} = R \ln(2J + 1) \quad (3)$$

$\bar{S}_c^{\circ}$ :  $LnCl_3 \cdot nH_2O$  の絶対エントロピー、 $\Delta \bar{S}_s^{\circ}$ :  $LnCl_3 \cdot nH_2O$  の溶解に伴う標準エントロピー、 $n$ : 塩化物の結晶水の数、16.71: 水のエントロピー、13.5: 塩化物イオンのエントロピー、 $R$ : ガス定数、 $J$ : 基底状態の電子の全角運動量に対する量子数。

図4は、 $Ln^{3+}$  と murexide ( $\bullet$ , 12°C), anthranilate ( $\circ$ , 12.5°C), oxalate ( $\square$ , 25°C) および sulfate ( $\circ$ , ■, 25°C) との錯生成反応の速度定数の対数と  $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  との相関を示している。 $T_b^{3+}$  以下の重希土類では  $\log k$  と  $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  は、ほど良好な直線にのる。一方、軽希土類では、1つのためらかな曲線にのる。

軽希土類の直線からのズレは、 $\bar{S}_{adj}^{\circ}$  の値の不確かさに起因するものと思われる。

図5は、閉殻電子構造をもつ1, 2, 3価金属イオン、2価遷移金属イオンおよび  $ClO_4^-$  イオン<sup>5)</sup> の  $\log k$  と  $\bar{S}_{X(aq)}^{\circ}$  との相関を示す。希ガス構造イオンでは、同一の荷電数のイオニは、同一の直線にのり、2価遷移金属イオニは別の1つの直線にのる。 $ClO_4^-$  陰イオニの desolvation の  $\log k$  が1価陽イオニの直線にのることから、1価陰イオニの  $\bar{S}_{X(aq)}^{\circ}$  をこの直線上にプロットして  $\log k$  の値を予想した(図6)。

- 1) M. Eigen and K. Tamm, Z. Elektrochem., 66, 107 (1962), 2) M. Eigen, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 67, 753 (1963), 3) G. Geier, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 69, 617 (1965),
- 4) F. H. Spedding, J. A. Rard, and A. Habenschuss, J. Phys. Chem., 81, 1069 (1977),
- 5) H. Farber and S. Petrucci, J. Phys. Chem., 80, 327 (1976).

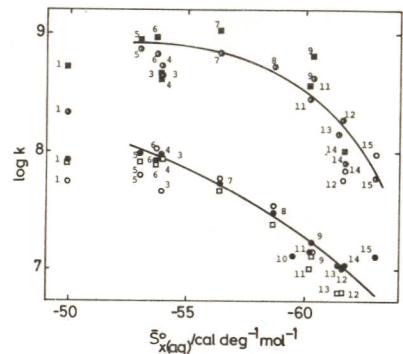


図4.  $\log k - \bar{S}_{adj}^{\circ}$  プロット

●: murexide (12°C), ○: anthranilate (12.5°C), □: oxalate (25°C), and ◉, ■: sulfate (25°C)

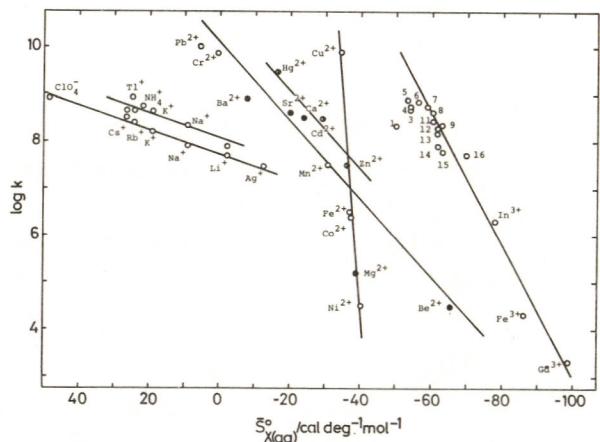


図5.  $\log k - \bar{S}_{X(aq)}^{\circ}$  プロット

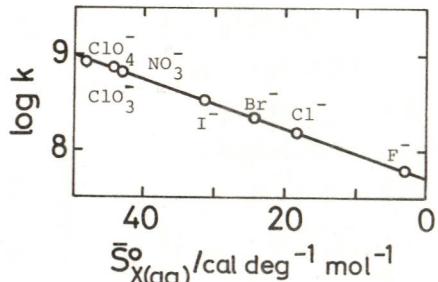


図6.  $\log k - \bar{S}_{X(aq)}^{\circ}$  プロット

-1価及び-2価の電荷を持つ多座配位子の混合溶媒中に於ける陽子移行反応

(北大・理)。吉田 登・藤本 昌利

**1.** 混合溶媒系での溶質分子の微視的挙動の研究は非水溶媒系のみならず、それらの基準溶媒としての水溶液系での溶質周辺の微視的溶媒構造を知るうえにも重要である。多座配位子ローヒドロキシアゾ化合物(Fig. 1)の陽子移行反応は、配位子側の分子内水素結合の為、拡散律速の反応より著しく遅い。混合溶媒中では溶媒の誘電率及び溶質のまわりの溶媒構造の変化により、さらに遅くなる。<sup>1), 2)</sup> 本研究では-1価および-2価の多座配位子の陽子移行反応について検討した。

**2.** 酸解離定数  $K_a^C(S)$  は吸収スペクトルの pH 依存性より求めた。ジオキサン-水系に於ける pH の取り扱いは既報に従った。<sup>1), 2)</sup> 日立堀場製 Ag-AgCl 電極を用いた時の  $\log U_H$  の値を表 1 に示す。反応速度は ナノニ技研製 同軸ケーブル 温度センサ装置により測定した。実験は、すべて 25°C,  $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ( $\text{KNO}_3$ )、室素雰囲気中で行った。

**3.** Fig. 2 に見られる様に  $pK_a^C(S)$  はジオキサンのモル分率  $x_{\text{diox}}$  の増加と共に大きくなる。溶媒組成が変化しても各多座配位子の酸解離の強さの順序は変化しない様である。陽子移行反応  $\text{HA} + \text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$  の速度定数  $k_f, k_b$  は Fig. 3 の傾きと切片より求まる。各溶媒組成で求めた再結合速度定数  $k_f$  の  $x_{\text{diox}}$  依存性を Fig. 4 に示す。-1価で水に難溶性の多座配位子 (PAR, MAG) と、その他の多座配位子との挙動には著しい差がある。また分子内水素結合の強さはアゾ基に対してパラ位にある水酸基の影響を

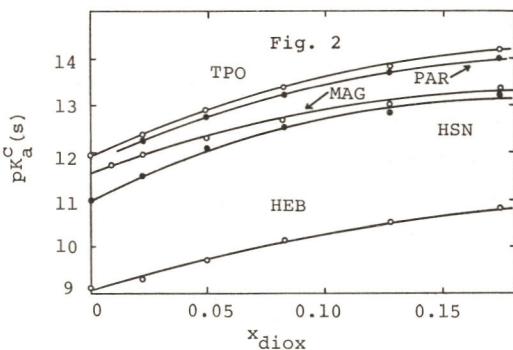


Fig. 2

Some ortho-Hydroxy Derivatives of Azo Compounds

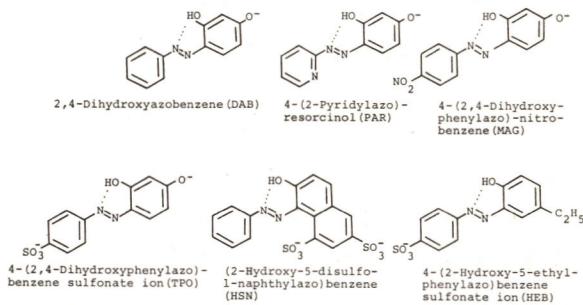


Fig. 1

Measurements of  $\log U_H$  using the Ag-AgCl reference electrode.

| $x_{\text{diox}}$ | $\log U_H$         | $pK_a^C$  |
|-------------------|--------------------|-----------|
| 0.000             | - 0.07 (- 0.07) ** | 13.73 *** |
| 0.023             | - 0.06 (- 0.03)    | 14.05     |
| 0.050             | - 0.09 (- 0.06)    | 14.27     |
| 0.083             | - 0.11 (- 0.08)    | 14.54     |
| 0.123             | - 0.13 (- 0.11)    | 14.97     |
| 0.174             | - 0.13 (- 0.14)    | 15.31     |

\*  $H^+ = C_H \cdot U_H$ , \*\*  $\log Y_H = \log 0.83 = - 0.08 \text{ in aqueous solution at } 25^\circ \text{ C}$  and  $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ .  
\*\*\*  $K_w^C = C_H \cdot C_{\text{OH}}^-$ ,  $pK_w^C = 13.80$ .

Table 1

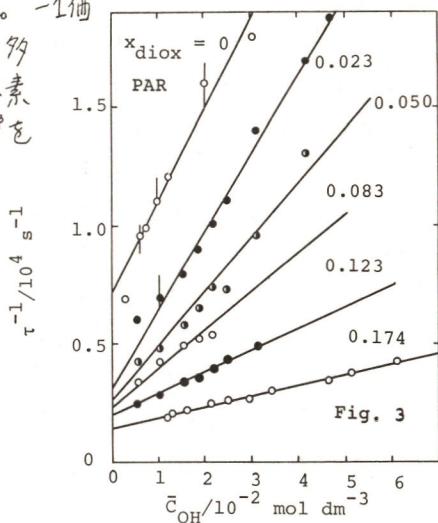
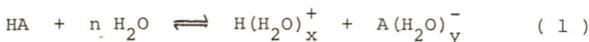
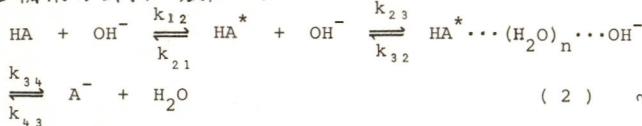


Fig. 3

強く受ける。速度論的酸解離定数  $K_a^c(K)$  は  $K_a^c(K) = (k_f/k_r) K_w$  の関係より求まる。水に難溶性の多座配位子の場合、 $pK_a^c(S)$  と  $pK_a^c(K)$  とは満足すべき一致を示したが、水溶性多座配位子では、両者の差が大きい。これは後者の近傍の溶媒構造が bulk のそれと異なるにも拘らず、270 溶媒組成に対する  $K_w$  を使ったことに原因があるものと考えられる。酸解離の過程が次の様に表わされる(3)



$pK_a^c(S)$  と  $\log(H_2O)$  には、直線関係がある筈である。Fig. 5 で示されるプロットから  $n$  は 5~8 の間である事がわかった。しかしながら実際の酸解離の過程は式(1)で示されるより、かなり複雑であろう。ジオキサンモル分率が高い領域では溶媒錯体の構造がかなり変化する事が報告されており、この領域での実験は非常に興味があるが、 $x_{\text{diox}} > 0.173$ (約 50% v/v) では支持電解質と NaOH の溶解性、及び pH メーターの応答速度に問題があり困難である。反応機構は式(2)で表わされ



分子内水素結合が切断されて溶媒分子と相互作用する過程、会合錯体生成過程、及び陽子と電荷の移動過程がある。全反応速度定数と各素過程速度定数の関係は

$$k_f = k_{12} k_{23} \quad \text{および} \quad k_r = k_{32}/k_{34} \quad (3)$$

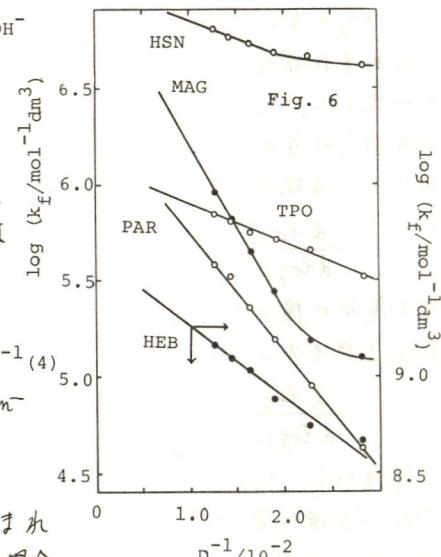
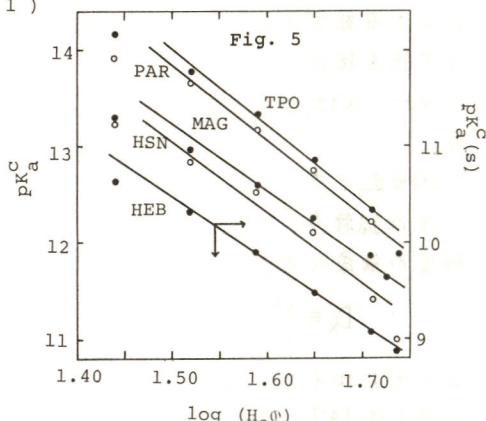
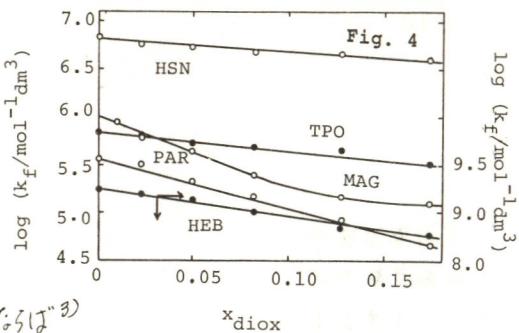
となり  $k_{12}$  が一定と考えられる領域においては

$$d \log(k_f/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1})/dD^{-1} = d \log(k_{23}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1})/dD^{-1} \quad (4)$$

である。イオン強度項を無視した Brønsted-Christiansen-Satchard 式から反応距離ドキを計算する -1 値の PAR.

MAG の場合 2~3 Å, HEB は 7.6 Å, -2 値の TPO, HSN の場合、20~30 Å であり会合錯体中には数分子の水が含まれていると思われる。難溶性多座配位子 PAR, MAG の場合

(4) 式の仮定が成立せず、ドキを与える。実際はイオン強度項を考慮して相似近似法で求めなければならないので -2 値の多座配位子の場合、ドキはかなり小さくなる。



1) N. Yoshida and M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1557 (1976).

2) N. Yoshida and M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1328 (1977).

3) R. G. Bates and Z. Pawlak, J. Soln. Chem., 5, 213 (1976).

## イオン交換法による電荷決定

九大理 脇 博彦

電解質溶液内のイオンの溶存状態一組成や電荷 $i$ に関する知見は錯体の安定度定数や酸の解離定数の決定に直接関連するだけではなく、イオン交換分離などに基礎データをも提供する。イオン交換現象を利用したイオン種の電荷決定は以前より Kraus ら<sup>1)</sup>による分配比勾配法や Salmon<sup>2)</sup>による化学量論的方法が用いられてきたが、これらは限定された場合にしか有効ではない。著者らは実際の溶液内化学種の組成や電荷を決めるのにより一般的な方法を検討している。対象とする系は(a) 安定イオンないし不活性イオン、(b) 多塩基酸モノマー、(c) ポリ酸などに分けられるがそれぞれ解析法と得られる電荷の定義が幾分異なる。

(a) 安定イオンないし不活性イオン----条件によって変わらない単純陰または陽イオン、不活性錯体などがこれに含まれる。未知電荷の化学種を  $X^{i-}$  支持イオン(大量に存在する電解質の構成イオン)を  $A^-$  とすると、陰イオン交換分配比  $D_x$  は Donnan 平衡より

$$D_x \equiv \frac{[X^{i-}]_R}{[X^{i-}]} = K_A^X \cdot \frac{[A^-]_R^i}{[A^-]^i} \quad (1)$$

$R$  はイオン交換体相を、また  $K_A^X$  は  $X^{i-}$  ~  $A^-$  間の陰イオン交換選択性係数を表す。従来しばしば  $[A^-]_R$  一定の仮定のもとに  $\log D_x \sim \log [A^-]$  プロットの勾配より電荷  $i$  を決めているが、 $[A^-]_R$  の変化を無視すると特に高電荷のイオンの場合誤った結論を得やすい。  $i$  を正確に求めることは実験条件としては未知イオンの交換体 loading を一連の測定においてなるべく一定とし、 $K_A^X$  と  $[A^-]_R$  の変化を抑えた上で交換体への支持電解質の invasion と交換体体積から  $[A^-]_R$  の変化を計算し、体積基準の分配比を用いて  $\log D_x$  を  $\log [A^-] / [A^-]_R$  に対してプロットし直線の勾配から  $i$  を得る。

$$\frac{d \log D_x}{d \log [A^-] / [A^-]_R} = -i \quad (2)$$

未知電荷の陽イオン  $M^{2+}$  についても同様に扱える。すなわち  $D_M$  を陽イオン交換分配比とし、 $B^+$  を支持イオンとすると、陽イオン交換体内の  $B^+$  濃度の変化を考慮に入れたのち

$$\frac{d \log D_M}{d \log [B^+] / [B^+]_R} = -i \quad (3)$$

の関係から、勾配法で電荷が求められる。このような厳密な取扱いによると Fig.1 のように勾配が正確に電荷を表すことが立証された。<sup>3)</sup> 例えは高電荷の陰イオンである環状  $P_6O_{12}^{6-}$  では勾配が正しく  $-6.0$  を与えるが、単に  $\log D_x \sim \log [A^-]$  プロットでは  $-4.8$  となり誤った結果を得ることになる。

なお、実験としては通常、中程度の架橋度のイオン交換樹脂が使い易く、バツケ法で行なうのが簡便であり、また支持電解質としては目的イオンとイオンペア生成の可能性の小さい  $N(C_6H_5)_4^+$  や  $ClO_4^-$  を含む塩が望ましい。

(b) 多塩基酸モノマー----pH により電荷が変わり、溶液と交換体相でも組成が異なる平衡混合系である。多塩基酸  $H_e L$  の陰イオン交換分配比は

$$D_L \equiv \frac{[\Sigma L]_R}{[\Sigma L]} = \frac{\sum_j [H_j L^{(e-j)-}]_R}{\sum_j [H_j L^{(e-j)-}]} = \frac{\sum_j \beta_{Rj}^H [H^+]_R^j [L^{e-j}]_R}{\sum_j \beta_{Rj}^H [H^+]_R^j [L^{e-j}]}$$
 (4)

で表わされる。 $\beta_{Rj}^H = [H_j L^{(e-j)-}] / [H^+]_R^j [L^{e-j}]$ ,  $\beta_{Rj}^H = [H_j L^{(e-j)-}]_R / [H^+]_R^j [L^{e-j}]_R$  である。Donnan 平衡の関係を導入すると次の一般式を得る。

$$\frac{d \log D_L}{d \log [A^-]/[A^-]_R} = -l + \frac{d \log F_R}{d \log [A^-]/[A^-]_R} - \frac{d \log F}{d \log [A^-]/[A^-]_R} \quad (5)$$

ここで  $F = \sum_j \beta_{Rj}^H [H^+]_R^j$ ,  $F_R = \sum_j \beta_{Rj}^H [H^+]_R^j$  を表す。(5)式は溶液中の pH を一定にするか、交換体内の pH を一定にするかに依り一般に異なった値をとる。すなわち、

$$\left( \frac{\partial \log D_L}{\partial \log [A^-]/[A^-]_R} \right)_{[H^+]_R} = \frac{\sum_i [H_{e-i} L^{i-}]}{\sum [H_{e-i} L^{i-}]} \equiv \bar{i} \quad (6) \text{ 溶液内イオン平均電荷}$$

$$\left( \frac{\partial \log D_L}{\partial \log [A^-]/[A^-]_R} \right)_{[H^+]} = \frac{\sum_i [H_{e-i} L^{i-}]_R}{\sum [H_{e-i} L^{i-}]_R} \equiv \bar{i}_R \quad (7) \text{ 交換体内イオン平均電荷}$$

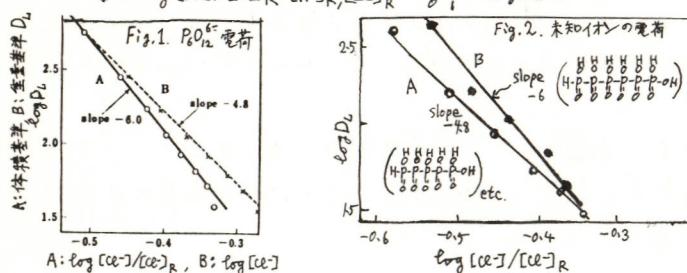
溶液内の状態に関する知見を得ようと思えば(6)式の条件によらねばならぬ。イオン交換体内の水素イオン濃度一定の条件は Donnan 式を用いた計算によるか又は酸塩基指示薬の吸着吸収スペクトルの観測により実験的に達成される。<sup>4)</sup> 両相の平均電荷の間には  $\bar{i}_R \geq \bar{i}$  の関係があるが交換体内の電荷は時として有用であり、例えばこの値から完全解離時の電荷すなわち陰イオンの構造電荷を推定することができる。著者らはこの方法によつて、Fig. 2 のような新しいリンのオキソ酸化合物を  $P_6O_{12}^{6-}$  壊変生成物の中から見出している。<sup>5)</sup> なお、このような方法はプロトンに限らず、他の陽イオンと多価陰イオンとのイオンペア生成状態に対しても適用可能である。

(c) ポリ酸----例えばポリバナジン酸のように、酸解離と重合平衡双方が 2 相分配に関与する最も複雑な場合である。ポリ酸の核成分  $L$  のみが通常定量されるので分配比は

$$D_L = \frac{[\Sigma L]_R}{[\Sigma L]} = \frac{\sum \sum [H_j L_n^{i-}]_R}{\sum \sum [H_j L_n^{i-}]} \quad (8)$$

ただしここで通常分子種に含まれる酸素などは記入を省略した。この場合、溶液中の電荷についての知見を得るには、交換体内の各分子種の組成分布を一定にしておかねばならず、交換体内の水素イオン濃度および  $L$  の分析濃度双方が一定になるように調節する。このようにして求められた分配比より  $\log D_L \sim \log [A^-]/[A^-]_R$  ログトを行ない勾配を求める。

$$\left( \frac{\partial \log D_L}{\partial \log [A^-]/[A^-]_R} \right)_{[H^+]_R, [\Sigma L]} = \frac{\sum_i i n [H_j L_n^{i-}]}{\sum_i n [H_j L_n^{i-}]} \equiv \bar{i}_n \quad (9) \text{ 原子数荷重平均電荷}$$



#### 参考文献

- 1) Kraus, K.A., Nelson, F.: Proc. of International Conference in Geneva, United Nations, Vol.7, 113 (1955)
- 2) Salmon, J.E., J. Chem. Soc. 1952, 2316; 1953, 2644.
- 3) 脇博彦, 「イレーテ化第3巻 (上野景平編) 酸堿系平衡」南江堂 (1977)
- 4) Waki, H., Hisazumi, Y., Okashi, S.; J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 349 (1977).
- 5) Nakashima, T., Waki, H., Okashi, S.; ibid. 39, 1751 (1977).

# 混合の体積変化測定

東京農業大学農学部 橋谷卓成

## 1. 目的

電解質の水溶液中における溶存状態を、イオン-溶媒間相互作用、ならびにイオン-イオン間相互作用の観察から研究するためには、これまで、水溶液中におけるイオンならびに電解質の拡散係数測定を行ってきた。そのさいイオン-イオン間相互作用の比較的大きな系、つまりイオン対が生成するような系では、拡散係数の実測値と計算値とが異る場合があった。その差異について検討し、さらにイオン対の実体に関する知見を得てひとづくがかりとして電解質溶液の混合の体積変化測定を試みている。イオン対生成の系と対照とするさいには、生成しているイオン対の量を正確に見積る必要がある。しかし、イオン濃度が高い領域において、それは困難である。イオン対生成よりも強いイオン-イオン間相互作用として、沈殿生成や中和をあげることができる。どのような系でイオン-イオン間相互作用が極めて強い場合の混合の体積変化を測定しくれば、イオン-溶媒間相互作用に關する知識も得られ、またイオン対に関する実体を把握するさいの助けになるものとおもわれる。そこで硫酸バリウムによる沈殿生成ならびに中和のさいの体積変化についても測定してみた。

## 2. 方法

従来、いわゆる膨張計として種々考案されていく。しかし、いずれも測定に使用するためには、かなりの技術が必要である。そこで2種類の膨張計（図1, 図2）を作成し、混合の体積変化測定に使用している。中和反応や沈殿生成反応における体積変化を測定する場合には、図2に示す膨張計IIを使用した。この膨張計IIは、より簡単に、光学研磨して平面をだしてある、2枚のガラス板を仕切板として用いてある。その1枚は単なる円板であり、他の1枚は中心部をくりぬいて膨張計本体に密接してある。この膨張計IIの使用上の特徴は、膨張計Iのように水銀を使用していないので、水銀と作用するような系でも測定可能であり、また形状が単純なので、器壁の洗浄が容易なことである。

混合 膨張計IIにおいては、水銀置換により混合を行った。膨張計IIにおいては、つぎのようにして混合を行った。まず、膨張計IIの上、下室それぞれに、混合しようとする溶液をみたし、膨張計IIを恒温槽中に浸しておく。つぎに、混合のさいには、膨張計IIをさがさまにして、しばらく待つ。10～20秒経過すると、仕切板Aが落下していき、溶液の混合が始まる。膨張計IIとともにモビリ、仕切板Aを仕切板B上に斜めにたてかけるようにして、攪拌を始める。約30分たてば、膨張計の液柱位は落着く。但し、系によつては、液柱位が落着くまでに長時間を要することがある。

液柱位 混合前後における液柱位の変位をカセットメーターを用いて読み取る。

内厚細管(毛細管)の内径 肉厚細管の内径は、水銀を用いて、予じあキャリブレーションしておく。そのさいに、内厚細管の外側を二重管にして、測定しようとすると温度を保つた水を流した。

恒温槽 2基の恒温槽を使用した。1基は ( $25.0 \pm 0.001 \sim 0.0004$ ) °C に制御したものであり、他 $\pm 1$  基は  $25^{\circ}\text{C}$  以外の温度で使用しに  $\pm 0.001^{\circ}$  に制御したものである。

熱膨張 膨張計に溶液もみたして、熱膨張の割合をしらべてみた。すなわち、膨張計上の  $\Delta V/T$  は  $6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/10^{-4} \text{ K}$  であり、また膨張計Ⅱの値は  $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/10^{-4} \text{ K}$  である。

### 3. 結果

測定法、技術の工夫、改良がどんどんやられた段階があり、まだ十分正確な測定を行ってはいない。現在のところ  $\Delta V$  の値からみて、およそ、つきの表1に示すような系の分類が可能かとおもわれる。表1における系Bは  $\Delta V$  がほとんどゼロであり、これは混合の前後

表1.  $\Delta V$  の値による溶液系の分類

| 系 | $\Delta V$ 正、負 | およそ $\Delta V$<br>$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (25°C) | 系の具体例(濃度: 0.1M)            | 膨張計の型                              |
|---|----------------|---------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| A | < 0            | -0.2                                                    | $\text{NaNO}_3$            | + 水 (希釈) I                         |
| A | < 0            | -1.5                                                    | $\text{MgSO}_4$            | + 水 (希釈) I                         |
| B | = 0            | 0                                                       | $\text{NaCl}$              | + $\text{KCl}$ I                   |
| C | > 0            | + 1                                                     | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ II      |
| D | >> 0           | + 21                                                    | $\text{HNO}_3$             | + $\text{NaOH}$ (中和) II            |
| D | >> 0           | +44. +47(15°). +51(5°)                                  | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (沈殿) II |

において、イオン-イオン間相互作用にはほとんど変化がみられないものとしてよいものでT3シガ。また系Aのような変化は、混合の結果、イオン-イオン間相互作用が弱まる場合にみられ、さらに系Cのような変化は、混合によりイオン-イオン間相互作用が強まる場合にみられるものとおもわれる。そして、イオン-イオン間相互作用が極めて強くなると、電荷を失う場合には、系Dのように正の大きな  $\Delta V$  が生ずるものである。

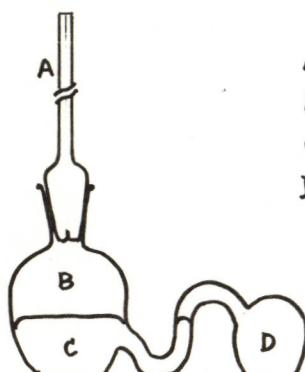


図1. 膨張計I

A: 毛細管  
B: 液1 (~100cm<sup>3</sup>)  
C: 水銀 (~120cm<sup>3</sup>)  
D: 液2 (~100cm<sup>3</sup>)

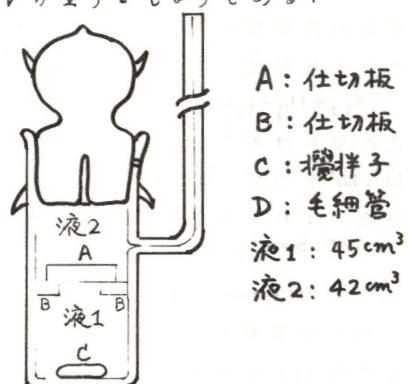


図2 膨張計II

A: 仕切板  
B: 仕切板  
C: 搅拌子  
D: 毛細管  
液1: 45cm<sup>3</sup>  
液2: 42cm<sup>3</sup>

## 共通陰イオンを有する二元系溶融塩の内部移動度

東工大・総合理工

○岡田 瞿, 高木 隆三

原子炉研

河村 和孝

電気伝導率は電解質溶液の重要な輸送係数の一つで、拡散係数よりも容易にしかも精度良く測定できる。溶融塩についていえば導電率は、ほとんどの単一塩について測定されていて、その導電の機構についていろいろ論ぜられている。二元系溶融塩についてもある程度データの集積があり次のような単一塩の場合とは異った意味も有する。(1)溶融塩は二元系あるいは三元系以上として用いられる場合が多く、その当量導電率は一般にその構成単一塩からの加成性が成立しないから、そのデータは実用面から有用である。(2)共通陰イオン(あるいは陽イオン)を有する二元系で二つの陽イオン(陰イオン)の個々の輸率を知れば個々のイオンの移動度が求められ、二つの陽イオン(陰イオン)の移動度を全く同一条件下で比較できるので導電機構を調べる上で都合が良い。ここでは共通陰イオンを有するcharge symmetricalな系の一つであるLiX-AX(Aは一価陽イオン,Xは一価陰イオン)にしぼって論ずる。得られる知見はイオン電導機構を有する他の二元系イオン性融体にもあてはまるものと考える。

Chemla<sup>1)</sup>は約20年前に溶融LiBr-KBr混合塩の電気泳動を行うと、両塩の割合はある一定値に達し、それ以上は分離されないと驚くべき事実を見出した。その後、いくつかのLiX-AX系においてLi<sup>+</sup>とA<sup>+</sup>の相対移動度差は濃度、温度に依存しており、条件によってはイオン半径、質量ともに大きいA<sup>+</sup>の方がLi<sup>+</sup>より大きい移動度を有することが知られてきた。この説明としてChemla<sup>1)</sup>らは一種の会合種を仮定しLiX $\rightleftharpoons$ Li<sup>+</sup>+X<sup>-</sup>, AX $\rightleftharpoons$ A<sup>+</sup>+X<sup>-</sup>のような化学平衡を考えた。またLaity<sup>2)</sup>らは分極モデルにより小さいLi<sup>+</sup>がX<sup>-</sup>を分極してA<sup>+</sup>が動きやすくなるためと考えた。我々はmolecular dynamics法(以下MD法と略記)により半定量的ではあるがこれらとは異った解釈を得た。

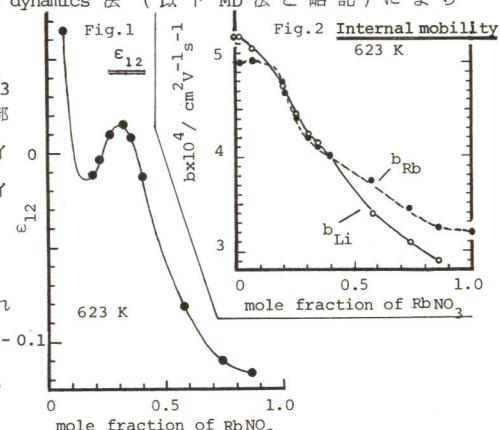
LiNO<sub>3</sub>-RbNO<sub>3</sub>系の実験結果 一例としてLiNO<sub>3</sub>-RbNO<sub>3</sub>系について説明する。二つの陽イオン間の相対内部移動度差ε<sub>12</sub>は(1)式により定義される。なお陽イオンの内部移動度とは陰イオンを基準にした陽イオンの移動度である。

$$\varepsilon_{12} = (b_1 - b_2) / (n_1 b_1 + n_2 b_2) \quad (1)$$

ここでnはモル分率、サフィックス1,2はそれぞれLi<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>を示す。また当量導電率Λと移動度b(この-0.1場合いすれも混合塩)の間には(2)式が成立する。

$$\Lambda/F = b = n_1 b_1 + n_2 b_2 \quad (2)$$

ここでFはFaraday定数である。(1), (2)式よりb<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>はε<sub>12</sub>とΛ値より求められる。図1にε<sub>12</sub>の値を図2に既知のΛの値<sup>4)</sup>を用いて求めたb<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>の等温曲線を示す。図1に示すようにε<sub>12</sub>の等温曲線に一つの極大点と一つの極小点を有する現象は他の系では見出されていない。しかしながら適当な解釈が未だ見出されないのでここでは論じない。ここで主として論じることは図2でRb<sup>+</sup>の濃度が濃くなるにつれて,Li<sup>+</sup>およびRb<sup>+</sup>の内部移動度が減少すること、およびその値が逆転することに関してである。



我々は電導は主として最近接する陽、陰イオンが離れていく運動と密接な関係があると仮定する。この運動をMD法によってLiCl, RbCl, LiCl-RbCl(1:1混合塩)について調べた結果を以下に示す。

LiCl - RbCl 系の MD 法 対ポテンシャル (pair potential)  
として Mayer-Huggins 型を用い

$$\phi_{ij}(r) = z_i z_j e^{2r^{-1}} + A_{ij} b_{ij} \exp [(\sigma_i + \sigma_j - r)/\rho] - c_{ij} r^{-6} - d_{ij} r^{-8} \quad (3)$$

$b_{ij}$ ,  $\rho$ ,  $\sigma_i$ ,  $\sigma_j$  の値は Fumi と Tosi<sup>5)</sup> が結晶について求めたものを用い、混合塩（以下 1:1 混合塩を指す）に対しても単一塩の値から主として算術平均の規則に従って求めている。二体相関関数のうちで陽イオン-陰イオン間のものを図 3 に示す。Li<sup>+</sup>（以下、括弧内はRb<sup>+</sup>）についていえば（1）第一極大点の位置は変わらないが高さは混合塩の場合の方が高く（低く）なっている。（2）第二極大点の位置は混合塩の方が遠く（近く）なっている。（3）混合塩では単一塩に比べて長距離の相関が少くなっている。

つぎに第一極小点以内に含まれる陽イオンを陰イオンに配位している陽イオンと定義するとその数は表 1 に示すとおりである。（それぞれ 1080 個の陰イオンについての平均値を示す。）その配位している陽イオンの陰イオンからの平均距離が時間とともにどのように増大していくかを示したのが図 4 である。図 5 にはその際、配位していた陽イオンの数がどのように減少していくかを示す。図 4 から分るように陽イオンの陰イオンから離れていく速さは混合塩の場合、単一塩に比べて Li<sup>+</sup> では遅くなり、Rb<sup>+</sup> では速くなる。ここでは示さなかつたが Van Hove の時空相関関数をとっても同様なことが分る。

以上の現象を主として対ポテンシャルおよびイオンの大きさという観点から解釈すると次のようになる。Li<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>の対ポテンシャルの谷は深く、Li<sup>+</sup>は Cl<sup>-</sup>に強く引きつけられる。LiCl 単一塩の場合は陰イオン同士がかなり接近しているので Li<sup>+</sup>が一つの Cl<sup>-</sup>から他の隣の Cl<sup>-</sup>に向って動く際のポテンシャルの障壁は低くなるためにその運動は容易なのが、RbCl を混合することにより陰イオン同士の間隔が離れ、ポテンシャル障壁が高くなるため Li<sup>+</sup>は一つの Cl<sup>-</sup>から他の Cl<sup>-</sup>に移り動いていくことがより困難になり、Li<sup>+</sup>の内部移動度は減少する。一方、Rb<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>の対ポテンシャルの谷は比較的浅く Rb<sup>+</sup>は対ポテンシャルによる制限を Li<sup>+</sup>の場合ほど強く受けない。RbCl は LiCl と混合すると Li<sup>+</sup>の影響により Cl<sup>-</sup>の拡散係数が増大し、Rb<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>は離れることがより容易になる。

図 2 でみられる Li<sup>+</sup>の極めて濃い領域で Rb<sup>+</sup>の移動度が急激に下る現象は同様なことが LiNO<sub>3</sub>-TlNO<sub>3</sub> 系で見出されているが<sup>6)</sup>、この領域で自由空間が減少してイオン半径の大きな Rb<sup>+</sup>が動きにくくなつたためと考えられる。

このようにイオン性融体において、対ポテンシャルおよびイオンの大きさはイオン性電導を支配する要素であり、これらはその構造にも反影されるから、構造と電導とは密接な関係があることが分る。

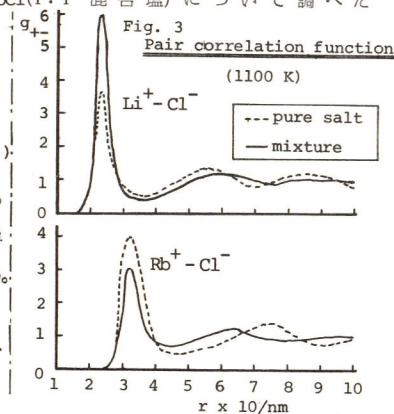
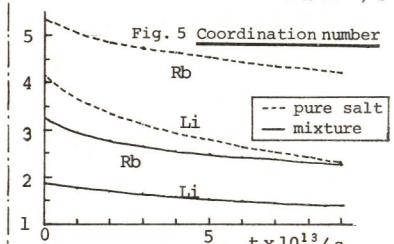
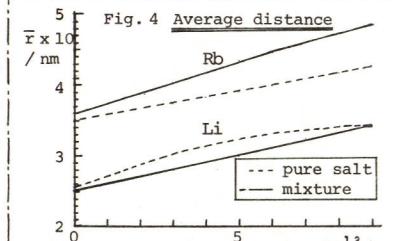


Table 1 Coordination Number

|           | Li <sup>+</sup> (0.36 nm) | Rb <sup>+</sup> (0.47 nm) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|
| pure salt | 4.16                      | 5.37                      |
| mixture   | 1.89                      | 3.22                      |



1. J. Périé, M. Chemla, C.R. Acad. Sci. Paris 250, 3986 (1960); 2. F. Lantelme, M. Chemla, Bull. Soc. Chim. France 1963, 2200; 3. C.T. Moynihan, R.W. Laitay, J. Phys. Chem. 68, 3312 (1964); 4. U. Trojzenko, Usp. Khim. Nauk SSSR 26, 191 (1955); 5. M.P. Tosi, F.G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids 25, 45 (1964); 6. K. Kawamura, I. Okada, O. Odawara, Z. Naturfors. 30a, 69 (1975).

## フリドゲ"水銀滴電極 および"微小白金円板電極による拡散係数の測定

上智大学 理工学部 池内温子<sup>1</sup>, 垣花真人, 佐藤弘

当研究室では、電気化学的方法によつてイオンの拡散係数( $D$ )を精度よく求めることを検討してきし。電気化学的方法のうちで最も手軽なものは、滴下水銀電極への拡散電流によるものであり、実際これにより $D$ を測定した例は多い。<sup>1)</sup>しかし、滴下電極は流体力学的に複雑で、精度高くしかも信頼性のある $D$ を得るのは不可能であると考えられる。フリドゲ"水銀滴電極(HMDE)は流体力学的複雑さを伴わず、取り扱いも比較的簡便で、また下記のような利点を持つている。HMDEへの拡散電流~時間( $I_d \sim t$ )の関係は、

$$|I_d| = B t^{-\frac{1}{2}} + A, \quad A = 4\pi F r_s n c D, \quad B = 4\pi^{\frac{1}{2}} F r_s^2 n c D^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \quad (1)$$

によって与えられる ( $r_s$ : 電極水銀滴半径;  $n$ : 反応の電荷数;  $c$ : 複極剤濃度)。 $I_d \sim t$  曲線を実測して、それから $A$ と $B$ を独立に求めることができ、従つて $n$ と $c$ との積および $D$ を独立に求めることができる。この $I_d \sim t$  曲線より求めた( $n c$ )<sub>obsd</sub>とすでにわかっている( $n c$ )<sub>calcd</sub>とを比べて、測定が正しく行われたかどうかを判断することができる。そこで、(1)式が実現されるような実験条件をくわしく検討し、これより2,3のイオンについて $D$ を測定した。<sup>2)</sup>

ところが、HMDEは、完全な球にすることができない点に問題があり、<sup>3), 4)</sup>また、測定可能な電位領域を広げることも望まれる。そこで、固体電極の可能性を検討した。測定に必要な程十分にはめらかな固体の球電極を得ることは、技術的に困難であるので、微小白金円板電極(MPDE)を取りあつた。MPDEにおける $I_d \sim t$  曲線を表す厳密な関係式は求められていないが、

$$|I_d| = B t^{-\frac{1}{2}} (1 + a_1 w^{\frac{1}{2}} + a_2 w + \dots) \quad \dots \dots \quad (2)$$

$$w = D t / r d^2, \quad B = \pi^{\frac{1}{2}} F r d^2 n c D^{\frac{1}{2}}, \quad a_1, a_2, \dots \text{ 定数} \quad \dots \dots \quad (3)$$

の形で表わされる ( $r_d$ : 電極円板の半径)<sup>5)</sup>。ここで、 $a_1, a_2, \dots$  の値が正確にわかっていないれば、HMDEの場合と同様に扱うことができる。そこで、 $a_1, a_2, \dots$  を実験的に決めることを試みた。

実験、HMDE: フリ合せ形(当研究室作製)のもの、およびマイクロメーター形(三菱化成、MCI-AS01)のもの。どちらの場合もしゃへい効果を減らすため、ガラス毛細管の先端を細く引いた(内径 0.01 mm ~ 0.02 mm, 外径 0.02 mm ~ 0.04 mm)。電極半径 0.4 mm ~ 0.6 mm(個々の滴につき質量を測定して、半径は、校正したマイクロメーターの量盤より、正確にその大きさと求めた)。

MPDE: 半径 0.075 mm ~ 0.5 mm の白金線を外径約 8 mm の鉛ガラス内筒の底面に密封し、酸化アルミニウム(平均粒径 0.3 μm まで)でガラスゴヒ平面を磨きおしたもの。

HMDEによる測定操作、解析方法はすでに報告した。<sup>2), 4)</sup> この方法によつて求めた結果を表 1, 2, 3 に示す。

MPDEによる測定操作: 研磨したMPDEは、水洗、乾燥後テシケーター中に保存した。

これを支持塩溶液中に於いて掃引速度  $0.1 \text{ V/s}$  で  $+0.4 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V vs. SCE}$  の範囲で、くりかえし約1時間電解した。また、各測定の直前に同じ操作を約5分間行つた。本実験では、この前処理によってよい再現性を示す電極面を得ることができる。溶液は、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{KCl} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $S$ または  $10 \text{ mol m}^{-3}$ ) とし、 $-0.1 \text{ V vs. SCE}$  で拡散電流を測定した(この操作は HMDE の場合と同様)。測定時間は、電極の大きさに応じ、 $0.25, 25, 55, 105$  シリセラード。温度は  $25^\circ\text{C}$  とし、その変動を  $0.005^\circ\text{C}$  以下に制御した。

MPDE における  $I_d$  ～  $t$  曲線の解析:  $I_d$  を  $t$  まで対しプロットしたところ、どの場合もよく直線になつたので、それぞれの測定時間範囲ごとに直線を引いた。

Table 1. Diffusion Coefficients of Tl(I) and Cd(II) Ions in  $\text{KNO}_3$  Solutions

| $c/\text{mol dm}^{-3}$ | $10^{10}D/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |                 |                 |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                        | 0.1                                 | 0.5             | 1.0             |
| 5                      | $11.5 \pm 0.4$                      | $4.18 \pm 0.03$ |                 |
| 10                     | $12.8 \pm 0.1$                      | $4.89 \pm 0.03$ |                 |
| 15                     | $15.3 \pm 0.2$                      | $14.5 \pm 0.2$  | $5.67 \pm 0.06$ |
| 20                     | $17.5 \pm 0.2$                      | $16.9 \pm 0.2$  | $6.76 \pm 0.08$ |
| 25                     | $19.4 \pm 0.1$                      | $18.3 \pm 0.3$  | $7.31 \pm 0.10$ |
| 30                     | $21.6 \pm 0.2$                      |                 | $8.26 \pm 0.08$ |
| 35                     | $23.5 \pm 0.5$                      |                 | $9.07 \pm 0.05$ |

Table 2. Diffusion Coefficients of Tl(I) Ion in  $\text{NaNO}_3$  Solutions at  $25^\circ\text{C}$

| $c/\text{mol dm}^{-3}$     | 0.04             | 0.10             | 0.20             | 1.00             |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $10^{10}D/\text{m s}^{-1}$ | $19.18 \pm 0.36$ | $18.83 \pm 0.20$ | $19.40 \pm 0.21$ | $16.95 \pm 0.60$ |

Table 3. Diffusion Coefficients at  $25^\circ\text{C}$  ( $10^{10}D/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

| Ion     | $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ | $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ | $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ |
|---------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| Tl(I)   | $19.4 \pm 0.1$                          | $17.3 \pm 0.2$                          |                                          |
| Cd(II)  | $7.40 \pm 0.03$                         |                                         | $6.71 \pm 0.05$                          |
| Bi(III) | $6.41 \pm 0.05$                         |                                         |                                          |

Table 4.  $a_1$  and  $D$  of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  in  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$  ( $25^\circ\text{C}$ )

| $r_d/\text{mm}$ | no. of runs | time range / s | $a_1$           | $10^{10}D/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-----------------|-------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|
| 0.077           | 22          | 0.005~0.401    | $1.90 \pm 0.04$ | $7.74 \pm 0.04$                     |
| 0.100           | 53          | 0.010~0.406    | $1.67 \pm 0.04$ | $7.69 \pm 0.04$                     |
| 0.124           | 59          | 0.005~0.401    | $1.77 \pm 0.05$ | $7.81 \pm 0.04$                     |
| 0.246           | 16          | 0.051~4.104    | $1.68 \pm 0.07$ | $7.72 \pm 0.05$                     |
| 0.373           | 10          | 0.030~0.820    | $1.81 \pm 0.02$ | $7.94 \pm 0.03$                     |
|                 | 10          | 0.082~1.703    | $1.68 \pm 0.02$ | $7.90 \pm 0.04$                     |
|                 | 18          | 0.103~4.156    | $1.84 \pm 0.05$ | $7.77 \pm 0.03$                     |
| 0.510           | 26          | 0.205~8.203    | $1.75 \pm 0.04$ | $7.80 \pm 0.03$                     |
| 0.510           | 15          | 0.308~8.408    | $1.75 \pm 0.04$ | $7.92 \pm 0.08$                     |

The estimated uncertainty is 95% confidence limit.  $c$ , concentration of supporting electrolyte.

- 1) F.Stráfelda and M.Stastny, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 32, 1836(1967); H.Ikeuchi, *J.Electroanal.Chem.* *Interfacial Electrochem.*, 16, 405(1968); その他。 2) H.Ikeuchi, Y.Fujita, K.Iwai, and G.P.Satō, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 49, 1883(1976). 3) 池内温子, 佐藤智義, 佐藤強, 分析機器, 14, 207(1976). 4) 佐藤強, 池内温子, 第23回ポーラグラフ討論会要旨, *Rev.Polarogr.(Kyoto)*, 23, 132(1977). 5) Z.G.Soo and P.J.Lingane, *J.Phys.Chem.*, 68, 382(1964). 6) M.von Stakelberg, M.Pilgram und V.Toome, *Z.Elektrochem.*, 57, 342(1953). 7) J.B.Flanagan and L.Marcoux, *J.Phys.Chem.*, 77, 1051(1973). 8) P.J.Lingane, *Anal.Chem.*, 36, 1723(1964).

結果。  $D$  と  $a_1$  との結果の一節を表 4 に示す。本実験で得られた  $D$  の総平均値  $(7.81 \pm 0.04) 10^{10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  は文献値  $(7.62 \pm 0.02) 10^{10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ , <sup>6)</sup> および当研究室で Cottrell Cell (線形拡散) により求めた値  $(7.76 \pm 0.17) 10^{10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  とよく一致している。

3. 測定時間範囲, および電極半径による  $a_1$  の大きさの変化には一定の傾向が見らるくなつた。すなはち, (2) の第3項以下の寄与は, 測定のはらつきの中に入つてしまつて, それにつれての知見は得られなかつた。熱伝導のモデルにより数学的に求められた値, <sup>2,26,</sup> <sup>5)</sup> モデルによる値  $1.92$ , <sup>7)</sup> 他の実験によつて得られた値  $2.12 \pm 0.11$ , <sup>8)</sup> に対し, ここで得られた  $a_1$  の総平均は  $1.75 \pm 0.04$  であつた。

## 自己拡散係数からながめたイオンの溶存状態

理研 田中 和子

イオンの溶存状態研究の一端として、拡散係数を測定してきた。特に、自己拡散——溶液成分の一つにアイソトープで標識した時のアイソトープの動き——は、溶液成分の各々について測定することができる上、電位こう配によるイオンの動きや濃度こう配による塩の拡散などでは、正負両イオンの寄与が複雑であるのに比べて、単純な現象を観察しているので、イオン—水相互作用を研究していくのに有効な手段である。

ここでは、 $\text{NH}_4^+$ Cl、 $\text{KNO}_3$ 、KClなどの電解質水溶液中における  $\text{NH}_4^+$ イオン、 $\text{K}^+$ イオン、 $\text{NO}_3^-$ イオン、 $\text{Cl}^-$ イオンの各自己拡散係数、およびこれらの電解質が溶けている時の水の自己拡散係数について比較検討した。

## (実験)

拡散係数測定は隔膜法でおこなった。用いたトレーサーは  $^{15}\text{N}$ 、 $^{2}\text{H}$ 、 $^{42}\text{K}$ 、分析は、 $^{15}\text{N}$ ：質量分析、 $^{2}\text{H}$ ：赤外、 $^{42}\text{K}$ ：シンチレーションカウンターでおこなった。

## (結果および考察)

図1に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液中における  $\text{NH}_4^+$ イオン(1)、KCl水溶液中における  $\text{K}^+$ イオン(2)の自己拡散係数の濃度による変化( $25^\circ\text{C}$ )を示す。 $\text{K}^+$ イオンの場合低い濃度の KCl 中の値が報告されていないので、代りに  $\text{KNO}_3$  中の  $\text{K}^+$ イオンの値(3)をプロットした。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、KCl の二つの電解質水溶液の物理化学的性質はよく似ている(例えば、活量係数は 2 M までほぼ同じ、粘性の B 係数は等しい、導電率の差もわずか)。しかし図1に示すように  $\text{NH}_4^+$ イオンと  $\text{K}^+$ イオンの自己拡散の濃度依存性は明らかに異っている。 $\text{K}^+$ イオンの自己拡散係数は濃度が高くなるにつれて単調に減少しているが、 $\text{NH}_4^+$ イオンの場合は、0.1 M 附近で極小となり、さらに濃度が高くなると動きやすくなる傾向を示している。両イオンとも相手イオンは  $\text{Cl}^-$ イオンで共通であるから、0.1 M 以上で明らかにみられるちがいは、主に  $\text{NH}_4^+$ イオン—水、 $\text{K}^+$ イオン—水の相互作用の違いによるものと考えられる。 $\text{NaCl}$  水溶液中の  $\text{Na}^+$ イオンの挙動(4)も  $\text{K}^+$ イオンと似ていることも考慮すると、 $\text{K}^+$ イオンと  $\text{NH}_4^+$ イオンの自己拡散にみられる相違は、 $\text{K}^+$ イオンは単原子イオン、 $\text{NH}_4^+$ イオンは多原子イオンであることが1つの理由として考えられる。負イオンの場合についても、 $\text{NO}_3^-$ イオン(5)と  $\text{Cl}^-$ イオン(2)について比較してみると、図2のように正イオンの場合と同様の傾向が得られた。

次にこれらの塩がとけている時の水の自己拡散係数(6)の比較を図3に示した。図の濃度範囲では、KCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ともに水の動きやすさにあまり変化を与えていないが、 $\text{KNO}_3$ は水の自己拡散を促進する。 $\text{KNO}_3$ が溶けていると、水の自己拡散の活性化エネルギー(表1)が純水の場合よりも小さくなっているが、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の場合には、純水と等しい値を示している。またイオンの拡散の活性化エネルギー(1)(5)を比べてみると、 $\text{NO}_3^-$ イオンと  $\text{NH}_4^+$ イオンの差はわずかである。

以上の結果から、単原子イオンと多原子イオンでは、水との相互作用に違いがあることが推定される。また  $\text{NH}_4^+$ イオンの場合、水の構造にかなり適合するといわれているが、濃度が高くなると水の構造にかなり影響していると考えられる。

- (1) TANAKA, HASHITANI, Transaction Faraday Soc., 67, 2319(1971). (2) Hertz, Holz, Mill, J. Chim. Phys., 71, 1355(1974). (3) 田中、未発表。(4) Mills, Godbole, J. Am. Chem. Soc., 82, 2395(1960). (5) 田中、橋谷、日本化学会第24回年会発表。 (6) TANAKA, J. C. S. Faraday Trans I, 71, 1127(1975).

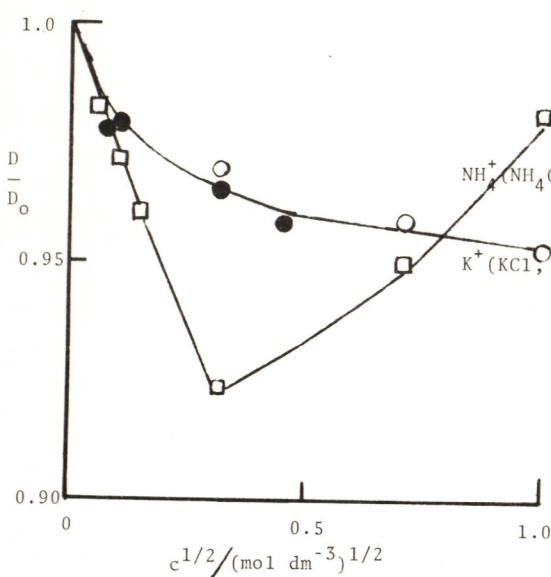


図1.  $\text{NH}_4^+$ イオン、 $\text{K}^+$ イオンの自己拡散係数の比較 (25°C)

$D_0$ 無限希釈における値 ( $\lambda_0$ より算出)

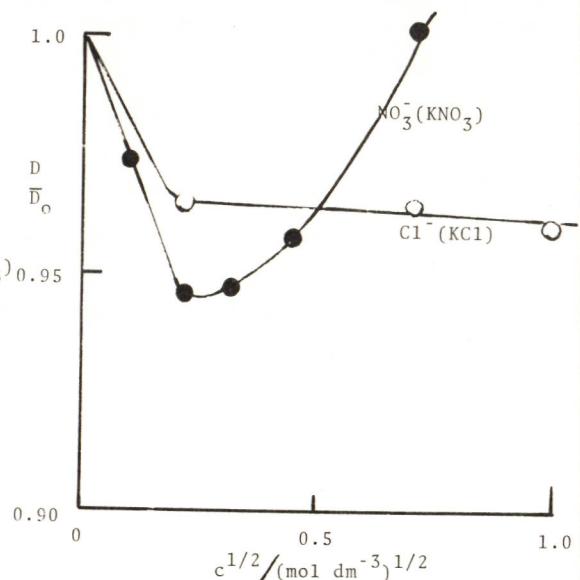


図2.  $\text{NO}_3^-$ イオンおよび $\text{Cl}^-$ イオンの自己拡散係数の比較 (25°C)

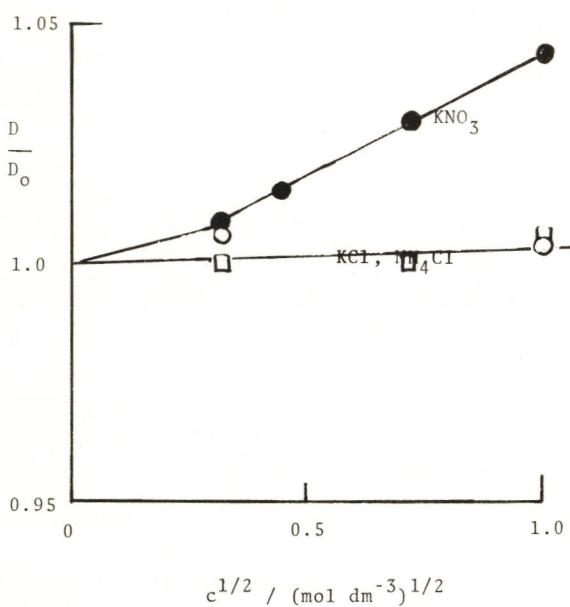


図3 水の自己拡散に及ぼす電解質の影響 (25°C)

$D_0$ 純水の水の自己拡散係数

表1. 水の自己拡散の活性化エネルギー  
kJ mol<sup>-1</sup>

|                              |          |
|------------------------------|----------|
| 純水                           | 17.8±0.3 |
| 0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 17.8±0.3 |
| 0.1 M $\text{KCl}$           | 16.9±0.4 |
| 0.1 M $\text{KNO}_3$         | 16.7±0.3 |

表2. イオンの自己拡散の活性化エネルギー  
kJ mol<sup>-1</sup>

|                                                 |          |
|-------------------------------------------------|----------|
| $\text{NH}_4^+$ (0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) | 15.9±0.5 |
| $\text{NO}_3^-$ (0.1 M $\text{KNO}_3$ )         | 15.1±0.3 |

# 水-アセトニトリル混合溶媒中の銀塩とアルカリ塩の物性について

埼玉大理 守永健一・宮地 精・山田淑子

1. 目的 水-アセトニトリル混合溶媒中で銀イオンが水(W)分子よりアセトニトリル(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、レーザーラマン分光測定や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>。しかし、この混合溶媒中でAgイオン以外の選択的溶媒和についてはあまり報告がない。昨年、著者らはAgClO<sub>4</sub>、CuClO<sub>4</sub>、KClO<sub>4</sub>の導電率について報告したが、今回はNaClO<sub>4</sub>、RbClO<sub>4</sub>、テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩(TEAP)について導電率の測定を行ったほか、AgNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>の溶解熱についても予備的な測定を行つたのでその結果について報告する。

2. 方法 導電率測定には、位相選択式リニアアブリッジにより溶液抵抗成分を、またサーミスターにより温度変化を同時に記録する方式に従つた<sup>2)</sup>。今回は平滑白金極と白金黒付電極を併用したが、両者の値は0.5%以内で一致することがわかつた。 $\Lambda_0$ の値は、5mM以下の溶液抵抗を測定し $\Lambda \sim \sqrt{C}$ 曲線を零に補外して求めた。溶解熱の測定に採用した熱量計は熱交換型のもので、熱の移動を装置定数として十分に行わせ、アナログ演算回路を利用して高い再現性で熱量を測定しようとするものである<sup>3)</sup>。ANは3回蒸留精製したもので水分含量は0.003%程度である。

3. 結果 AgClO<sub>4</sub>、KClO<sub>4</sub>、NaClO<sub>4</sub>、CuClO<sub>4</sub>、TEAPについての導電率測定の結果はFig. 1に示したとおりである。Ag塩とK塩では、AN分子とW分子に対する選択的溶媒和の相違が極めて明白に認められる。すなわち、Ag塩の値は $x_{AN} \sim 0$ 附近において大きく変化するのに対し、K塩は $x_{AN} \sim 1$ 附近で大きく変化し、それとAN、W量の変化に敏感である。TEAPの変化はAg塩に比べて $x_{AN} \sim 0.1$ 附近での減少は小さいが、全体としてはAg塩に類似の挙動を示すといふ。Na塩の挙動がK塩と大きく異つているのには驚かされる。すなわち、 $x_{AN} \sim 0.6$ 附近で極大を示し、 $x_{AN} \sim 0.2$ および0.8附近に極小が現われる。結晶イオン半径がほとんど同一のCu(I)塩と比べてもかなりの差が認められる。 $\Lambda_0$ の大きさの順序は次のとおりである。

$$x_{AN} \sim 0 \quad KClO_4 > NaClO_4 > AgClO_4 > TEAP$$

$$x_{AN} \sim 0.5 \quad KClO_4 > NaClO_4 > TEAP > AgClO_4$$

$$x_{AN} \sim 1 \quad TEAP > KClO_4 \sim AgClO_4 > NaClO_4 > CuClO_4$$

共通にみられる $x_{AN} 0.1 \sim 0.2$ 附近的極小はこの混合溶媒系の粘度の極大点と関係があるように思われる。 $x_{AN} \sim 1$ 附近的KイオンとNaイオンの挙動の差については現在検討中である。

予備的な溶解熱の測定結果はFig. 2に示したように、KNO<sub>3</sub>、AgNO<sub>3</sub>共に純水中では溶解熱が吸熱過程である。 $x_{AN} < 0.1$ 、すなわち少量のANを加えただけのAgNO<sub>3</sub>の溶解熱は発熱過程に変わり、 $x_{AN} \sim 0.1$ 、1での溶解熱はそれぞれ約3.8, 6.1 kcal/mol

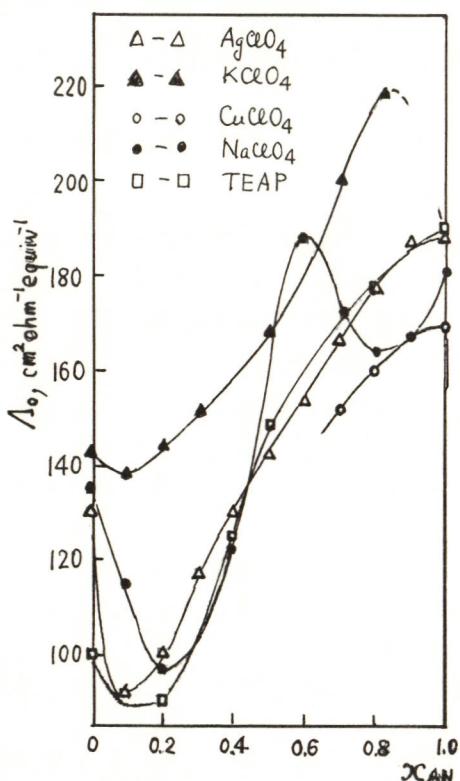


Fig. 1 溶媒組成による $\Lambda_0$ の変化

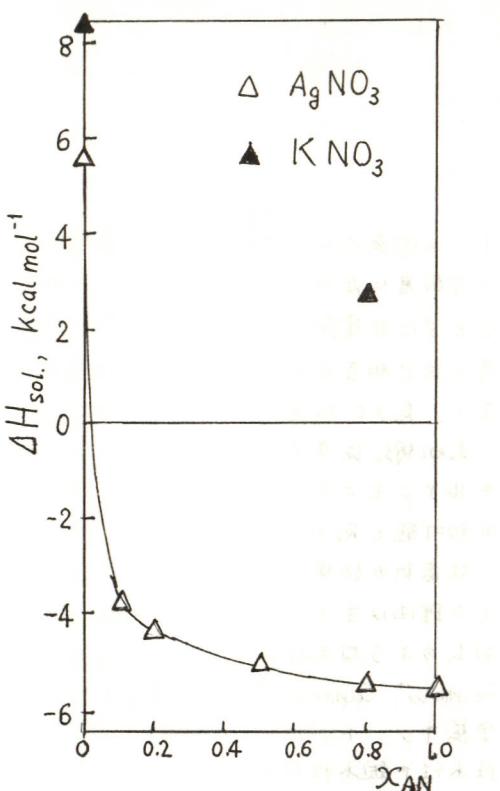


Fig. 2 溶媒組成による溶解熱の変化

である。KNO<sub>3</sub>はx<sub>AN</sub>の増加と共に溶解し難くなるので正確な値は求められなかつたが、x<sub>AN</sub>~0.8でも吸熱過程であることは確かであり、ANに対する親和力がKイオンとAgイオンで大きな差があることがわかつた。なお、TlNO<sub>3</sub>の溶解熱についても測定中である。

- 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, 王虫伶太, 理研報告, 49, 13 (1973).
- 3) M. Nakanishi and S. Fujieda, Anal. Chem., 44, 574 (1972); 46, 119 (1974).

# 非電解質の水への溶解度に対する金属キレート塩解質の塩溶効果

(広島大学理学部) 岩本悦郎・山本勇麿

1. 水溶液内におけるイオニンと非電解質との相互作用の程度を示す尺度として、非電解質の溶解度に及ぼす塩類効果が用いられ、それは次式で表わされる。 $\log \frac{S^0}{S} = k_s C_s + k_a (S - S^0) \dots (1)$

$S$  と  $S^0$  は非電解質の純水と電解質水溶液における溶解度、 $C_s$  は電解質の濃度、 $k_a$  は非電解質の自己相互作用係数、 $k_s$  は塩類効果係数である。 $k_s < 0$  は塩溶するほど溶解度の増加を示し、 $k_s > 0$  は塩析を示す。 $S^0$  が小さいときはオルターナンス無視することが出来、 $\log \frac{S^0}{S} = k_s C_s \dots (2)$  と表わし得る。従来希ガスやアソシンなどの非電解質に対するアルカリハライドやアラミドアルキルアミノニウムハロゲン化物( $R_{\text{alkyl}}\text{X}$ )などの電解質を用いた系の研究がなされており、イオニンの水和状態と  $k_s$  の関係が論ぜられて来た。一般にはイオニンが小さい程、またその電荷が大きい程塩析の効果が大きいことが知られている。一方  $\text{R}_4\text{N}^+$  のようなイオニンは塩溶効果を示し、その理由は主としてこれらのイオニンの疎水的水構造形成性に帰因しているとされる。

図1のような有機試薬が配位した正八面体型の金属キレート陽イオン、  
 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{Coen}_3^{2+}$  はどの様な特徴ある塩類効果を示すか。金属キレートでは配位子がイオニンの大きさを増すばかりではなく、配位子の疎水性や親水性がその水および非電解質との相互作用に大きな影響を与えると考えられる。ところが非電解質として分子容が低い高極性を有する  $\text{O}^-$ ,  $\text{m}-\text{P}-\text{ジクロロベンゼン(DCB)}$ , 球形分子の大きさはトリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)( $\text{Co}(\text{acac})_3$ )を取上げ、 $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  の塩類効果を比較しながら、金属キレート電解質の特徴を検討した。

2. 非電解質の溶解度は  $\text{Co}(\text{acac})_3$  はベンゼンに、DCB はシクロヘキサンに抽出して吸光度を測定することによることによって定量した。純水中、 $25^\circ\text{C}$  における溶解度は次の通りである。

$$\text{Co}(\text{acac})_3, 3.90 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{O}-\text{DCB}, 7.91 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{m}-\text{P}, 3.42 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{p}-, 4.09 \times 10^{-4} \text{ M}$$

3. i)  $k_s$  の濃度依存性と  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の特徴 (2)式の  $\log \frac{S^0}{S} - C_s$

ロット(図2)は  $\text{Coen}_3\text{Br}_2$  と  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  を除いては直線性を示した。一般に塩析効果は親水的イオニンの場合に見られるが、それはイオニンのつよい electrostriction による水の活量の減少による。また塩溶は疎水的なイオニンによる水の loosened structure に帰することが出来る。 $\text{Bu}_4\text{NBr}$  によると疎水性溶質が塩析された例はない。本研究における  $\text{Co}(\text{acac})_3$  は今まで研究されて来た非電解質に比べてはるかに分子容 ( $261 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) が大きくなり、疎水的性質も大きいことから、 $\text{Bu}_4\text{NBr}$  による塩溶過程での構造の変化に非常に敏感に対応した結果と考えられる。すなはち  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  の低濃度では  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を収容するに必要な水構造形成が充分でないが、高濃度では水構造が促進され塩溶される。  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  の  $k_s$  の濃度依存性は  $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Br}_2$  と  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  の塩溶機構との相違を示唆している。なお  $\text{Coen}_3\text{Br}_2$  の  $k_s$  の濃度依存性は  $\text{Coen}_3^{2+}\text{-Br}^-$  のイオン会合のためにと考えら

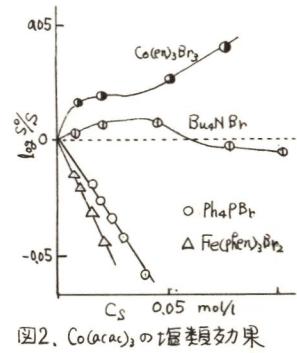


図2.  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の塩類効果

れる。DCBの場合には顕著な濃度依存性は見られない。  
ii) 陽イオニの分子空(Ⅴ°)および非電解質の極性と $k_{\text{fs}}$   
表Iに $k_{\text{fs}}$ 、また図3には $k_{\text{fs}} - \bar{V}^{\circ}$ の関係を示した。非電解質は  
イオニの $\bar{V}^{\circ}$ の増大に伴い塩溶される傾向にある。粘度係数  
から $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ のHydrophobic characterは $\text{Bu}_4\text{N}^+$ のそれと同じ  
度と考えられる<sup>4)</sup>。すなわち2価の電荷の親水的効果はphenの  
疎水性によることマスクされている。また $\text{Co}(\text{phen})_3$ では3価の電  
荷のため $\bar{V}^{\circ}$ は $\text{Fe}(\text{phen})_3^+$ よりも小さくなり疎水性が弱まる。こ  
の点に $\text{Fe}(\text{phen})_3^+$ と $\text{Co}(\text{phen})_3^+$ では疎水性に加えて電荷によるイオニ  
双極子相互作用がよりなり塩溶性は $\text{O} > \text{M} > \text{P-DCB}$ となる。 $\text{Co}(\text{phen})_3^+$   
では窒素上の水素とニトロ基酸素との水素結合により  
 $\text{Co}(\text{phen})_3^+ \cdots \text{O}_2\text{N}^-\text{H} \cdots \text{NO}_2^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ の配向が安定となり $\text{P} > \text{M} > \text{O}$ の順となる。 $\text{O} >$   
一方 $\text{Bu}_4\text{N}^+$ はまわり $\text{Fe}(\text{phen})_3^+$ と同様 $\text{O} > \text{M} > \text{P}$ となるが、この  
場合にはイオニ-双極子相互作用ではなくむしろ $\text{N}^+\text{Bu}_4^-\text{H} \cdots \text{NO}_2^- \cdots \text{H}_2\text{O}$   
のよろはHydrophobic interactionにより合理的に説明される。  
以上のようないくつかの官能基による非電解質に対するイオニの  
疎水性は加えて、イオニ-相極子相互作用、vander Waals 力、  
水素結合などの分子間力が $k_{\text{fs}}$ に反映されている。

iii) 塩溶の熱力学的諸量との機構 表Iに示したように $\text{Phap}^+$ は比で2倍水的構造形  
成性が強<sup>11)</sup>といわれる<sup>5)</sup>  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ の方が明らかに $\text{Co}(\text{acac})_3$ に対する塩溶効果が小さく、上述のよ  
うに $\text{Bu}_4\text{N}^+$ の $k_{\text{fs}}$ は濃度依存性を示している。この相違を検討するためには次式<sup>12)</sup>を用いて塩水  
から電解質溶液( $C_s = 0.1 \text{ mol/kg}$ )への $\text{Co}(\text{acac})_3$ の移行エネルギー $\Delta H_{\text{tr}}$ を求めた(表II)。  
 $\Delta H_{\text{tr}} = R \cdot C_s \cdot d k_{\text{fs}} / d \bar{V}^{\circ}$

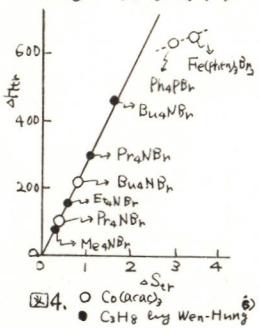


図4.  $\Delta H_{\text{tr}} = R \cdot C_s \cdot d k_{\text{fs}} / d \bar{V}^{\circ}$  プロット

$\text{Bu}_4\text{N}^+$ と $\text{Phap}^+$ の $k_{\text{fs}}$ ではWen-HungのGHP<sup>6)</sup>  
に対する結果の直線上に一致してゐるが、 $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ と $\text{Phap}^+$ では大きくず  
れている。 $\Delta H_{\text{tr}} > 0$ 、 $\Delta S_{\text{tr}} > 0$ の陽イオニと $\text{Co}(\text{acac})_3$ のCosphereの重なり効果を  
示していふから、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^+$ と $\text{Phap}^+$ は $\text{R}_4\text{N}^+$ は比で2倍Hydrophobic interaction

ばかりではなくVander Waals力による作用を示唆している。このことは $\text{Fe}(\text{phen})_3^+$ と類似の光学活性 $\alpha-(\text{-})$   
 $\text{Na}(\text{phen})_3^+$ でも $\text{Co}(\text{acac})_3$ の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液から選択性に $\Delta G_{\text{Co}(\text{acac})_3}$ を塩溶することが確かめられた。  
 $\Delta G_{\text{Co}(\text{acac})_3}$ は $\Delta G_{\text{Co}(\text{acac})_3}$ より $\Delta G_{\text{Co}(\text{acac})_3}$ を $\Delta G_{\text{Co}(\text{acac})_3}$ と $\Delta G_{\text{Co}(\text{acac})_3}$ の重なり効果と  
Vander Waals効果に分離することは必ずしも<sup>13)</sup>が、水構造がもともと強く形成された $\text{t-BuOH}$   
(0.04 mol分率)-水混合系ではCosphereの重なり効果は最小と考えられる。表IIIはと  
の系の結果である。明らかに塩溶は減少し、翠熱的となつてゐる。

故にCosphereの重なり効果は $670 - (-440) = 1110 \text{ cal/mol}$ 以上となり、かなり大きくなる。

1) Long, et al., Chem. Rev., 51, 119 (1952), 2) 山本, 日化第35年会発表(1964) (略記)

3) Iwamoto, et al., J. Solution Chem., 5, 391 (1977), 4) Yamamoto, et al., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11, 285 (1975)

5) Talcoen, et al., Can. J. Chem., 52, 3169 (1974), 6) Wen, J. Phys. Chem., 74, 190 (1970)

7) Iwamoto, et al., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12, 399 (1977)

### 表I. 塩類効果係数 $k_{\text{fs}}$

|                                       | $\text{Co}(\text{acac})_3$ | $0 - \text{m} - \text{P-DCB}$ |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ | -2.48                      | -7.62 -6.23 -2.68             |
| $\text{Co}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ | 0.394                      | -8.20 -5.89 -3.69             |
| $\text{Co}(\text{en})_3\text{Br}_2$   | 0.550*                     | -0.086 -0.462 -0.529          |
| $\text{PhapBr}$                       | -1.50                      |                               |
| $\text{Bu}_4\text{NBr}$               | -0.666**                   | -0.407 -0.266 -0.056          |
| $\text{NaBr}$                         | 0.336                      | 0.065 0.070 0.029             |

\* $C_s = 0.05 \text{ M}$ ; \*\* $C_s = 0.05 \text{ M}$ 以上の値

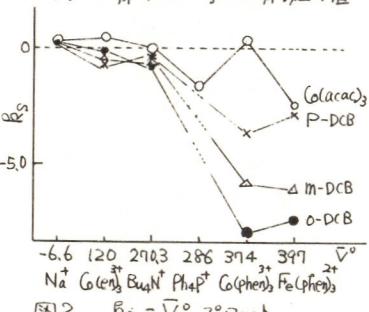


図3.  $k_{\text{fs}} - \bar{V}^{\circ}$  プロット

### 表II. $\text{Co}(\text{acac})_3$ の移行エネルギー

|                                       | $\Delta H_{\text{tr}}$ (cal/mol) | $\Delta H_{\text{tr}}$ (cal/mol) | $\Delta S_{\text{tr}}$ (e.u.) |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ | -340                             | 670                              | 3.4                           |
| $\text{Co}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ | 24.7                             | -68.7                            | -0.31                         |
| $\text{PhapBr}$                       | -236                             | 638                              | 2.9                           |
| $\text{Bu}_4\text{NBr}$               | -24.6                            | 208                              | 0.78                          |
| $\text{Pr}_4\text{NBr}$               | -12.8                            | 117                              | 0.44                          |

表III  $\text{H}_2\text{O}-\text{t-BuOH}$ ( $x=0.04$ )系( $\text{Co}(\text{acac})_3$ )

|                                       | $\Delta G_{\text{tr}}$ | $\Delta H_{\text{tr}}$ | $\Delta S_{\text{tr}}$ |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{Br}_2$ | -160                   | -440                   | -0.19                  |

トリスアセチルアセトナト(Cr(III))の水への溶解度に対する  
Scaled Particle Theory による考察

広島大・理

・山本 学, 藤原恒文, 玉井 博, 山本勇哉

1. 我々は金属キレートの溶媒抽出や溶液内反応における媒質効果を明らかにする目的で,  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$  他の金属キレートの溶解度, 塩類効果, 分子容, 電導度などを測定し, 媒質との相互作用を研究してきた。水溶液において, フィントリソ錯体は, 電荷が高いにもかかわらず, その大きさは有機配位子のために, 溶水性を示すことを見出しました。これらのキレートはオニウムイオンとは異なりかなり rigid であり, 大きな電解質のモデルとして興味がある。一方これらの電荷を持ったキレートの溶解-溶媒相互作用を考えるために reference として, 我々は中性の  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  を選び, その溶解度, 分子容など各種の溶媒系で測定を行なっています。

今回,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{t-BuCH}$  への溶解度を測定し, 溶解の熱力学パラメーターを決定した。さらに Scaled Particle Theory (SPT)<sup>(1)</sup> を用いて,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の hard sphere の直径を決定し, その値を用いて上記の溶媒系での cavity formation 項の見積りを行なった。実測の溶解の熱力学パラメーターと cavity formation 項との比較を行ない, 溶水性水和に関する二, 三の考察を行なった。

2. (1)  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  は文献に従って合成し, 精製し, 元素分析の純度を確認した。水は蒸留水を,  $\text{t-BuCH}$  は試薬特級を溶渡測定により純度を確認して用いた。溶解度は  $5^\circ \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲で  $\pm 0.04 \sim \pm 0.01^\circ\text{C}$  の恒温槽を用い, 溶解平衡に達するまで (3日～1週間) 搅拌を続け, 一定時間毎に溶液を取り出し, UV 法 (380 nm) で溶解度を測定した (精度  $\pm 0.3\%$ ) なお, これらの溶媒中で  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  は, 10H 以上にわたって分解しないことを確かめた。

(2) 溶解の  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  及び  $\Delta G$  を溶解度から決定するために, 溶解度曲線を数種の温度で fitting した。表 I にこれら代表的な二例の結果を示す。いづれの式を用ひても, 溶解度は全ての温度に対して  $\pm 0.5\%$  以内の精度で再現できた。OHsoln は測定の上限及び下限の温度以外では, いづれの式を用ひても良く一致している。一方  $\Delta G$  は用いた式によりかなりの差を生じるが, その値は妥当なものと考える。以後は式 I の値を用いた。

(3) SPT による cavity formation の自由エネルギー ( $\bar{G}_c$ ) は次式で与えられる。

$$\bar{G}_c = K_0 + K_1 \cdot a_1 + K_2 \cdot a_{12} + K_3 a_2^3 \quad (1)$$

ここで  $K_i$  は溶媒の number density  $\rho$ , 溶媒  $\text{B}$  の hard sphere の直径  $a_1$ ,  $a_2$  のみの函数である。また  $a_{12} = (a_1 + a_2)/2$  である。従って,  $\rho, a_1, a_2$

がわかれば  $\bar{G}_c$  はわかる。  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の cavity formation 項を見積るために必要な  $a_1$  を求める SPT を

<表 I >

| $^\circ\text{C}$ | $\Delta G_{\text{solution}}$ (cal/mol) |      | $\Delta H_{\text{solution}}$ (cal/mol) |       | $\Delta F$ (cal/deg/mol) |     |
|------------------|----------------------------------------|------|----------------------------------------|-------|--------------------------|-----|
|                  | I                                      | II   | I                                      | II    | I                        | II  |
| 5                | 2987                                   | 2975 | -6360                                  | -5510 | 187                      | 58  |
| 10               | 3126                                   | 3124 | -5440                                  | -5100 | 181                      | 103 |
| 15               | 3270                                   | 3264 | -4560                                  | -4500 | 175                      | 134 |
| 20               | 3398                                   | 3393 | -3700                                  | -3790 | 169                      | 152 |
| 25               | 3512                                   | 3509 | -2870                                  | -3000 | 163                      | 160 |
| 30               | 3612                                   | 3611 | -2070                                  | -2200 | 158                      | 162 |
| 35               | 3700                                   | 3701 | -1290                                  | -1390 | 153                      | 159 |
| 40               | 3775                                   | 3777 | -540                                   | -610  | 148                      | 154 |
| 45               | 3838                                   | 3841 | +190                                   | +140  | 143                      | 149 |
| 50               | 3890                                   | 3893 | +890                                   | +880  | 139                      | 146 |
| 55               | 3931                                   | 3934 | +1580                                  | +1610 | 135                      | 149 |
| 60               | 3961                                   | 3964 | +2240                                  | +2380 | 131                      | 158 |
| 65               | 3982                                   | 3982 | +2880                                  | +3210 | 127                      | 176 |

$$\text{I } \Delta H = AT^{-1} + BT^2 + C$$

$$\text{II } \Delta H = AT + BT^2 + CT^3 + DT^4 + ET^5 + FT^6 + G$$

用ひて次の方法を決定した。

$$\Delta H_{\text{solv}} = \bar{H}_c + \bar{H}_i - RT + f_p RT^2 \quad (2)$$

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_c + \bar{V}_i + \beta T RT^2 \quad (3)$$

$$\bar{V}_i = \beta T \bar{G}_i \approx \beta T \bar{H}_i \quad (4)$$

(2) 式(2)をえらぶと  $\bar{H}_{\text{solv}}$  は  $a_1, a_2, \beta$  及び  $T$  の膨張係数  $\alpha$  である。また(3)式をえらぶと  $\bar{V}_2$  は  $a_1, a_2, \beta$  及び圧縮率  $\beta T$  の係数である。見積りの困難な相互作用項を(4)式の仮定を用いて、(2), (3)式から消去することにより  $a_2$  得られる。この方法で求めた  $a_2$  の信頼性を確認するために、すでに  $a_2$  が知らる  $\text{Ar}, \text{N}_2, \text{CH}_4$  に対するこの方法を適用し、文献値と良い一致を得た(表II)。従って  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の  $a_2$  をこの方法で決定し、以後の計算における  $a_2$  は  $7.0 \text{ \AA}$  とおいた。

3. 図1の溶解度及び表Iの  $\Delta H_{\text{solv}}$  の値から明らかな様に  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  は  $m.f. (\text{t-BuOH}) < 0.04$  では低温で溶解し発熱過程が見られ、また  $a_2 = 180 \sim 150 \text{ \textmu kJ/mol}$  の大きさは正の値を示す。これらは  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の疎水性がやはり強いことを示すと考えられる。水への溶解に対する  $\Delta H_{\text{solv}}$ ,  $\Delta H_{\text{solv}}$ , SPT における cavity formation の  $H_c$  及び相互作用のエントラルピー  $-H_i$  を図2に示した。水への  $\Delta H_{\text{solv}}$  の大きな特徴は、他の溶媒と異なり大きな温度依存性を示すことであるが、この依存性は大部分  $H_c$  によるものであることが明白である。  $H_i$  にはほとんどの温度依存性が見られない、従って疎水性溶質の  $\Delta H_{\text{solv}}$  の大きな正の値は大部分 cavity formation 項によるとされる。図3は  $25^\circ\text{C}$  の  $\Delta G_{\text{c},\text{tr}}$ ,  $\Delta H_{\text{c},\text{tr}}$  及び  $\Delta H_{\text{solv}}$  から  $\text{H}_2\text{O}$  へ  $\text{t-BuOH}$ ,  $\Delta H_{\text{c},\text{tr}}$  が  $\Delta H_{\text{solv}}$  と再現している。他の温度についても同様である。

以上の cavity formation 項の見積りはおなじく hard sphere の直角は温度に比例することとした。しかし  $\text{t-BuOH}$  溶液に対して、水の  $\Delta H_{\text{solv}}$  の温度依存性<sup>(1)</sup>を考慮しても結果に全く変化は見られない。

今回の結果は、 $\text{H}_2\text{O}$  への  $\Delta H_{\text{solv}}$  の温度依存性であることは  $\Delta C_p$  が  $5^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  の温度範囲において cavity formation 項の  $\Delta H_{\text{solv}}$  ほど説明出来ることを示している。また  $H_c$  にはほとんどの温度依存性が見られない。実測の密度を用いて SPT における cavity formation の特徴が、大部分 cavity formation 項にあり、相互作用には何らの特異性がないことを明らかにした。

(1) H. Reiss, et al., J. Chem. Phys., 31 369 ('59)  
J. L. Lebowitz, et al., J. Chem. Phys., 43 294 ('65)

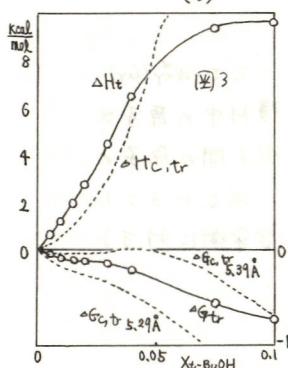
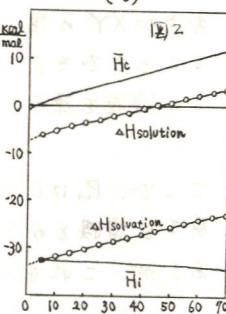
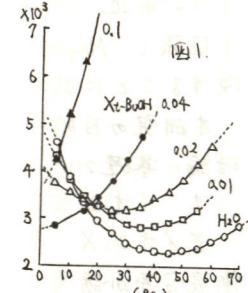
(2) R. A. Pierotti, Chem. Rev., 26 717 ('76)

(3) N. Desrosiers, J. E. Desnoyers, Can. J. Chem., 54 2800 ('76)

表II

|                                                              | $\Delta H_{\text{solv}}$<br>(cal/mol) | $V_2$<br>(cm <sup>3</sup> ) | $a^2$<br>(\text{\AA}) | $a_2^2$<br>(\text{\AA}) |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Ar/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>**</sup>               | 920                                   | 7.3                         | 3.44                  |                         |
| Ar/CO <sub>2</sub> <sup>**</sup>                             | -74                                   | 4.4                         | 3.48                  | 3.41                    |
| Ar/H <sub>2</sub> O <sup>**</sup>                            | -2820                                 | 2.7                         | 3.50                  |                         |
| N <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>**</sup>  | 980                                   | 5.3                         | 3.76                  |                         |
| N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> <sup>**</sup>                | 626                                   | 5.25                        | 3.70                  | 3.70                    |
| N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>**</sup>               | -2520                                 | 3.2                         | 3.72                  |                         |
| CH <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>**</sup> | -358                                  | 7.2                         | 3.91                  |                         |
| CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> <sup>**</sup>               | -715                                  | 5.24                        | 3.92                  | 3.82                    |
| CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>**</sup>              | -3052                                 | 37.3                        | 3.99                  |                         |
| Cr(acac) <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>         | -23900                                | 268                         | 8.94                  |                         |
|                                                              | -24500                                | 268                         | 8.96                  |                         |
| Cr(acac) <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>                       | -23500                                | 270                         | 9.02                  |                         |
| Cr(acac) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O                      | -29500                                | 262                         | 8.93                  |                         |
|                                                              | -29500                                | 264                         | 8.95                  |                         |

\*: 他の方法で決定された文献値  
\*\*:  $\Delta H_{\text{solv}}$  及び  $V_2$  は文献値



## イオン会合の理論 一 分布関数理論による取扱い

北大応電研 ○平田文男・荒川弘

序 Bjerrum<sup>1)</sup>による研究以来、イオン会合の問題は電解質溶液研究の中心的問題の一つとなってきた。特に、Bjerrum のイオン対形成の概念は比較的高濃度領域における熱力学量の Debye-Hückel 理論からの偏差に対する一つの物理的解釈を与えた。Debye-Hückel 理論以後の電解質溶液研究の重要な方向の一つとなってきた。にもかかわらず、イオン対形成の概念も含めて、この理論の統計力学的基礎づけは極めて不十分であり、その結果、この理論の発展方向も不明確であるように思われる。これは、他のイオン会合理論 (Girkerson,<sup>2)</sup> Fuoss<sup>3)</sup> 等) にも共通した問題であり、その最大の原因是、イオンの会合(解離)平衡を含めて、一般に化学平衡の問題を取り扱う統計力学理論の発展が遅れていることに帰せられる。最近、Chandler と Pratt<sup>4)</sup> は原子間に強い化学結合を含むような液体系に分布関数理論を拡張し、Mayer<sup>5)</sup> のクラスター展開に対応するクラフ展開の形式によって平衡定数等を表現することに成功した。

本研究の目的は、この Chandler-Pratt の理論をイオン会合平衡の問題に適用し、Bjerrum 理論の基礎づけを行うとともに、イオン会合のより一般的な取り扱いを提起することにある。

## 1. イオン会合平衡定数

正イオン X、負イオン Y およびこれらと会合平衡にある分子(会合体) XY からなる平衡混合系が誘電率  $\epsilon$  の連続媒体中に存在するものとする。この溶液は 3 つの分子種 X、Y および XY の混合系であると同時に、見方を変えれば、二つの原子種 X と Y の混合系と考えることもできる。原子種 X、Y を A で表わし、分子種とみなしたときの X、Y、XY を M で記述する。

この溶液を原子の集合とみなした場合の全体系のハミルトニアンを次式で定義する。

$$H = \sum_{\lambda} \sum_{i=1}^{m_A} [P_{iA}^z / 2m_A + \phi_A(r_{iA})] + U(\{r_{iA}\}), \quad (1)$$

ここで、 $P_{iA}$  は i 番目の A 種原子(イオン)の運動量、 $m_A$  は A 原子の質量、 $\phi_A(r_{iA})$  は i 番目の A 種原子と溶液媒体との全相互作用エネルギーである。 $U(\{r_{iA}\})$  は原子間の全相互作用エネルギーであるが、これを次のように二つの寄与に分ける。

$$U(\{r_{iA}\}) = \sum_i w_{XY}^*(c_{XY}) + U(\{r_{iM}^{(i)}\}), \quad (2)$$

$$w_{XY}^*(c_{XY}) = w_{XY}^*(c_X, c_Y), \quad U(\{r_{iM}^{(i)}\}) = \sum M_{iM}^{MM'} (U_{iM}^{(i)} - U_{iM}^{(i)}), \quad (3)$$

ここで  $w_{XY}^*(c_{XY})$  は i 番目の XY 分子内の原子間相互作用エネルギー、 $U_{iM}^{MM'} (U_{iM}^{(i)} - U_{iM}^{(i)})$  は分子種 M 中の原子メと分子種 M' 中の原子メとの相互作用エネルギーであり、和はすべての異なる分子間の原子の対に関するとされる。

以上のような体系に対して Chandler-Pratt の方法を適用すると、 $X + Y \rightleftharpoons XY$  なる会合平衡に対する平衡定数として次式を得る。

$$K = P_X/P_Y = g_X^{XY} g_Y^{XY} \int dr b_{XY}^*(r) u_{XY}^*(r) \quad (4)$$

$$g_A^{XY}(r) = P_A^{XY}(r)/P_A^{(i)}(r) \quad (5)$$

$$b_{XY}^*(r) = H_{XY}(r, r') \exp[-\beta u_{XY}^*(r)] \quad (6)$$

$$H_{XY}(r, r') = 0 : XY \text{ 間の結合が切れている場合}, \quad (7)$$

$$= 1 : XY \text{ 間に結合が存在する場合}.$$

ここで、 $P_A^{(r)}(r)$  は A 原子の一体分布関数、 $P_{XY}^{(r)}(r)$  は XY 分子内の A 原子の一体分布関数であり、 $\phi_{AB}^{(r)}(r) = \phi_{BA}^{(r)}$ 、 $U_{AB}^{(MM')}(r) = U_{BA}^{(MM')}(r)$  のとき両者は一致する。ただし、 $\phi_{AB}^{(r)}$  は位置  $r$  にある A 原子 (X あるいは Y) とすわりの溶媒との相互作用に、また、 $\phi_{AB}^{(r)}$  は XY 分子中の原子とすわりの溶媒との相互作用に規定されるものであり、上の二つの等式はイオンか会合によってその個性 (荷電の大きさ等) を失わない場合にだけ成り立つと考えられる。 $Y_{XY}^*(r)$  は注目している XY 原子対以外のすべての原子および分子かその XY 原子対の会合に及ぼす影響を表す相間関数である。関数  $f(r)$  および  $S(r, r')$  を  $f(r) = U_{AB}^{(MM')}(r)/kT - 1$ 、 $S(r, r') = b_{XY}^*(r) \delta_{AB} \delta_{XY}(r) \delta_{r,r'}$  (ただし、 $b_{AB} = 1/a^3 e^{\beta U_{AB}^{(MM')}(r)/kT}$ ) によって定義すれば、 $Y_{XY}^*(r)$  のグラフ展開の最初の数項は次のようになる。

$$Y_{XY}^*(r) = 1 + \frac{1}{r} f(r) + \frac{1}{r^2} f'(r) + \frac{1}{r^3} f''(r) + \frac{1}{r^4} f'''(r) + \dots \quad \text{etc.} \quad (8)$$

このグラフ展開の一般項はいくつかの制限を満たしているか、もっとも重要な特徴は白丸間に結合が無いことである。

## 2. Bjerrum 理論

以下の三つの仮定を用いると、無限希釈の極限において ( $Y_{XY}^*(r) \rightarrow 1$ )、(4) 式から Bjerrum の会合定数が得られる。

$$1) W_{XY}^*(r) = z_X z_Y e^2 / Dr, \quad r > \alpha_{XY} \quad (\alpha_{XY}: \text{イオン間最近接距離})$$

$$= 0, \quad r \leq \alpha_{XY} \quad (9)$$

$$2) H_{XY}(r) = 1, \quad r \leq \varrho \quad (\varrho: \text{Bjerrum の限界距離}, \quad \varrho = -z_X z_Y e^2 / 2 D k T)$$

$$= 0, \quad r > \varrho \quad (10)$$

$$3) g_X^{XY} = g_Y^{XY} = 1 \quad (11)$$

ここで 3) の仮定は、上に述べたように、イオンかその個性を失わずに会合する場合にのみ成り立つ Bjerrum の "イオン対" の物理的意味を表現している。

## 3. イオン会合のより一般的取り扱い

Bjerrum 理論の以上の仮定は、代表的な強電解質である NaCl のように、原子間の相互作用が大部分イオン性であって、"会合" によって  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の電子状態が基本的に変化しない場合にはよく成り立つと思われるが、会合によって電子状態が変化するような電解質の場合にはこの仮定は明確に成り立たない。1) XY 分子内の X と Y との相互作用は (9) 式のようなくーロン相互作用だけでは表せない。2) イオンか会合しているか否かを区別する因子  $H_{XY}(r)$  は XY 間の結合力の性質に応じて別の形で定義されなければならぬ。3) 会合によって X、Y 上の電荷に変化が生じ、 $\phi_{AB}^{(r)}$  は 1 からはずれることか予想される。無限希釈の場合、その偏差は  $\Delta \phi_{AB}^{(r)} = \phi_{AB}^{(r)} - \phi_{AB}^{(0)}$  が生じ、 $\phi_{AB}^{(r)} = \exp[-\beta \Delta \phi_{AB}^{(r)}]$  となる。以上の諸点を考慮し、現在、より一般的なイオン会合の取り扱いを検討中である。

文献 1) N. Bjerrum, K. danske vidensk. Selsk., No 9, 7 (1926).

2) W. R. Gilkerson, J. Chem. Phys., 25, 1195 (1956).

3) R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5059 (1958).

4) D. Chandler and L. R. Pratt, J. Chem. Phys., 65, 2925 (1976).

# 電解質水溶液の中性子線回折による研究

北大工・大友 詔雄, 北大応電研・荒川 洋

1. 電子線型加速器(LINAC)に於けるパルス状中性子を用いた飛行時間(TOF)法による中性子回折によって、電解質水溶液の構造因子 $S_m(Q)$ の測定を行った。図1に実験の原理図を示す。LINACからの電子ビームとPbターチェットとの相互作用によって発生する光中性子が、軽水の減速材体系によって減速・熱化され、Maxwell 分布

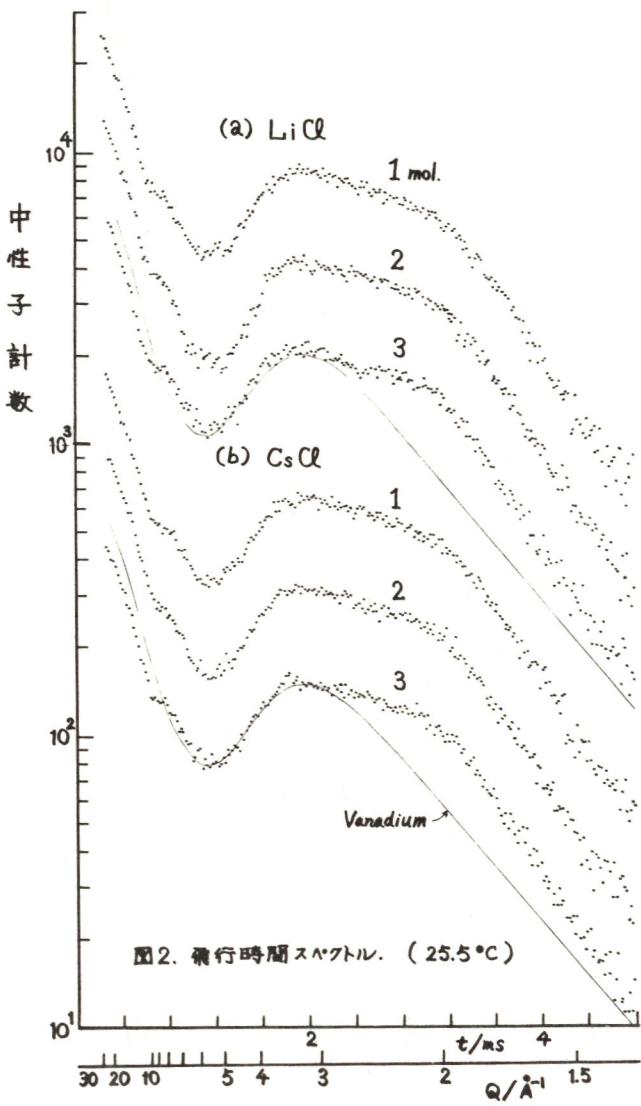


図2. 飛行時間スペクトル. (25.5°C)

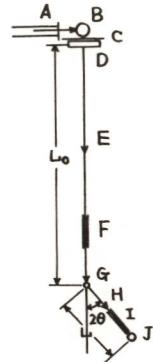


図1. 実験の原理図. A: 電子ビーム, B: Pb ターチェット, C: Cd シート, D: 中性子减速体(軽水), E: 入射中性子ビーム, F: ヨーラー・コリメータ, G: 試料, H: 反射中性子ビーム, I: ヨーラー・コリメータ, J:  $^3\text{He}$ カウタ,  $L_0$ : 入射中性子ビームの飛行路[m], L: 反射中性子の飛行路[m],  $2\theta$ : 散乱角[度].

をもつ低エネルギー中性子ビームとなり試料を照射する。試料によって散乱された中性子が、固定された散乱角  $2\theta$  方向で中性子強度の時間分布として測定される。この時の中性子の飛行時間  $t[\mu\text{s}]$  は次式によって運動量変化  $Q[\text{\AA}^{-1}]$  に変換される。

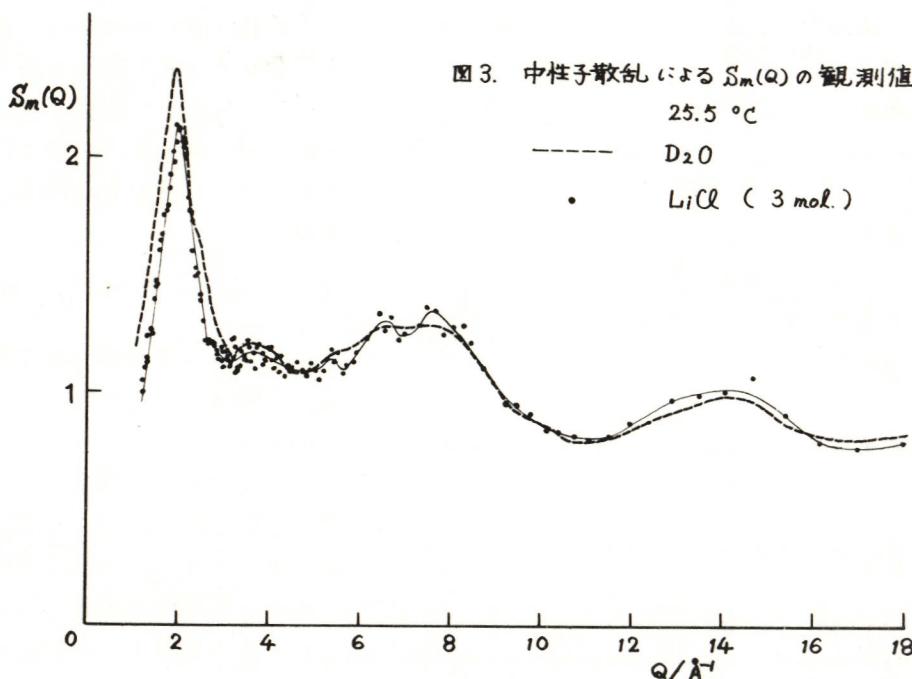
$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = 3177 \frac{L_0 + L}{\lambda} \sin \theta$$

ここで、入射波長  $\lambda$  は中性子波長である。実験は  $L_0 + L = 7.2 \text{ m}$ ,  $\theta = 16^\circ$  で行われた。

2. 図2に重水を溶媒として電解質を(a) LiCl及び(b) CsClに送り、濃度を1, 2, 3 mol. と変化させた場合の電解質水溶液について得られた飛行時間スペクトルが示さ

れている。3 mol. 濃度のデータと重ねて標準散乱物質であるバナジウムの時間スペクトル（細線）も示されている。 $S_m(Q)$ を得るためにには、 $\tau$ 軸を $Q$ 軸に変換するとともに、各種の補正（多重散乱、吸収、バックグラウンド及び非弾性散乱）と絶対値の規格化・較正を行う必要がある。図3に、一例として、バックグラウンド補正のみを行って得られた $S_m(Q)$ が、 $D_2O$ と3 mol. 濃度のLiCl水溶液について示されている。 $\sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークの絶対値に差が見られるのは、LiClの吸収が大きいためである。又、 $Q$ の値が大きくなるにつれ、 $S_m(Q)$ の値が低下する傾向になっているが、これは、その他補正を行えば十分改善される。

3. 図3において、 $D_2O$ とLiCl水溶液の $S_m(Q)$ を比較してみると、次のような興味深いことがわかる。例えば、 $D_2O$ の $S_m(Q)$ には、液体の水の水素結合によるクラスター構造の反映である“瘤”が、 $Q \sim 2.8 \text{ \AA}^{-1}$  に明瞭に観測されている。ところが、LiCl水溶液の結果にはこの部分が消滅している、 $\sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークの中が $D_2O$ の結果に比べて狭くなっている。このような傾向は、電解質濃度の増加とともに顕著になっている。これは、電解質イオンによる水の水素結合構造の破壊作用を示すものである。一方、CsCl水溶液については、LiClと比べて、低濃度でこのピークの中が狭くなることが観測されている。CsClの場合は、この水の構造の破壊作用が、LiClの場合よりも強いと考えられるから、この結果は妥当である。さらに同様の見地から、 $3 \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$  の領域で $D_2O$ について見られるピークが、これらの水溶液の濃度変化によってどう変るか興味深い。又、 $5 \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$  にかけて観測されている小さなピークの起源は何かなどの興味ももたれる。以上、中性子回折による $S_m(Q)$ からは、濃度依存の電解質水溶液の液体構造（水和の構造）に関する興味深い知見を得ることが出来る。



## リチウム-メチルアミン溶液の熱力学的性質と物性

北大理 中村 義男、下地 光雄

1. 液体アンモニアおよびいくつかのアミン類は、アルカリ金属を溶解して、興味ある性質を示す溶液をつくることが知られている。金属濃度の低い領域では、アルカリ金属の価電子は溶媒にトラップされて“溶媒和電子”となり、溶液は电解質溶液類似の性質を示す。一方金属濃度の高い領域では、溶液の電気伝導度は液体金属の値と同程度までになり、“ほゞ自由な電子”を含む液体金属として振舞していることが光学的、磁気的性質の測定からも明らかにされている。しかし溶液が“金属-非金属転移”を示すこの中の濃度領域に対しては、溶液の電子状態に関する描像が確立していない。これらの溶液の熱力学的性質と測定し、系の物性と関連づけることは極めて重要である。われわれは、金属リチウムとメチルアミンの組合せの溶液について以下の測定を行い、溶液の構造と電子物性との関連について考察を始めた。

2. リチウムとメチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) の種々の濃度の溶液について以下の測定を行った。

- i) 溶液中の溶媒の蒸気圧を水銀マノメータを用いて測定。
- ii) 溶液の電気伝導度(直流四端子法)と熱電能を同一セルを用いて測定。
- iii) 溶液の磁化率を Gouy 法を用いて測定。
- iv) 溶液中の  $^{7}\text{Li}$  と  $^1\text{H}$  核の Knight シフトヒスピニン-格子緩和時間(パルス FT スベクトロメーター(Bruker SXP4-100FT))を用いて測定。

3. 図 1 に  $-65^{\circ}\text{C}$  におけるリチウム-メチルアミン溶液の電気伝導度 ( $\alpha$ ) の濃度依存性を示す。 $X_{\text{Li}}$ (Li のモル分率) が 0.15 附近での値は急激に増加している。まだこの濃度附近で熱電能の値は急速に減少している。 $X_{\text{Li}} = 0.22$  でこの溶液は金属で飽和する。

図 2 に溶液中のメチルアミンの活量係数の濃度変化を示す。低金属領域では Raoult の法則から正にずれており、 $X_{\text{Li}} = 0.1 \sim 0.15$  附近から急激により小さな値となる。

図 3 に  $^{7}\text{Li}$  核の Knight シフトの濃度依存性を示す。シフトの基準は  $\text{LiNO}_3$  のメチルアミン溶液中の  $\text{Li}^{+}$  にとした。図 4 にこの溶液のスピニン-格子緩和速度 ( $T_1$ ) を濃度の関数として示した。いずれの値も  $X_{\text{Li}} \approx 0.15$  附近

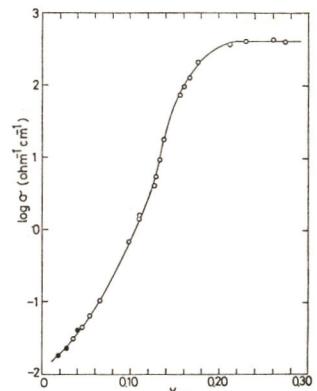


図 1. 電気伝導度

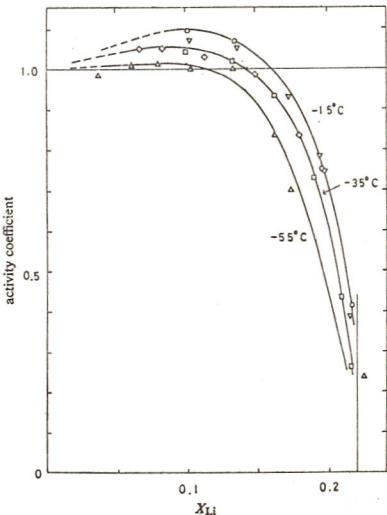


図 2. メチルアミンの活量係数

の金属化領域で急激な変化を示している。(1)の実測値より電子との接触相互作用の寄与を見積り、その初期時間  $\tau_0$  を求めた。その値は非金属領域の  $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{ sec}$  より金属領域での  $10^{-15} \text{ sec}$  と大きく変化していき。

アルカリ金属-アソニニア溶液中の金属-非金属転移に関する従来より数々のモデルが提出されており、これらの中でも代表的なものは次の二つである。

i) パーコレーションモデル：金属-非金属転移領域での濃度のゆらぎによく生ずる溶液の微視的不均一性を重視し、金属的クラスターが系全体に連なる時に金属化がおきるとする！

ii) Mott 転移：溶解した金属の価電子と金属イオンとのクーロンポテンシャルが他の電子によって遮蔽される効果により、金属化が起まる。この時の臨界の電子濃度  $n_c$  は

$$n_c^{1/3} a_H \approx 0.3, \quad (1)$$

式をどうやられど？ここで  $a_H = \pi^2 k/m e^2$ 、 $k$  は溶媒の有効電導定数である。

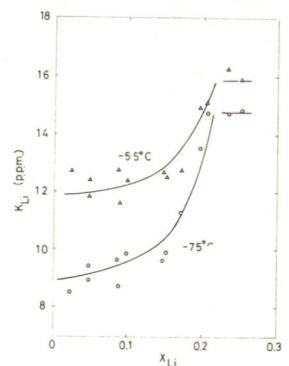
二成分溶液の濃度ゆらぎ  $S_{cc}(0)$  は熱力学的活量と次式で結ばれる。

$$S_{cc}(0) = x_2 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)^{-1}. \quad (2)$$

アルカリ金属-アソニニア溶液では (2) 式から求まる  $S_{cc}(0)$  が金属-非金属転移領域で特に大きな値を示す。このことが、i) のパーコレーションモデルの根拠の一つとなる。しかししながら図 2 で明らかかなように、リチウム-メチルアミン系では  $S_{cc}(0)$  のピークは、 $x_{Li} \approx 0.1$  の付近にあり、金属状態へと変化する  $x_{Li} \geq 0.15$  では小さな値をとっている。このことにトリガーカーは、この系の金属-非金属転移はむしろ ii) のモデルで説明するのが妥当であると考えている。金属濃度の高い領域では、数個のメチルアミン分子によって溶媒和された金属イオンが価電子によって取り囲まれて電気的に中性になつているとして、これと残りの自由な溶媒分子との二成分溶液として溶液の熱力学的性質を記述することを試みた。活量の実測値と計算値の比較から  $n = 3.5$  を得た。

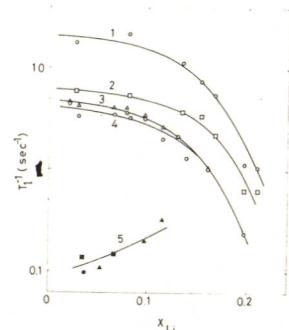
## 文献

- 1) M. H. Cohen and J. Jortner, J. Phys. Chem., 79, 2900 (1975).
- 2) N. F. Mott, "Metal-Insulator Transitions", Taylor & Francis, London, 1974.
- 3) T. Toma, Y. Nakamura and M. Shimoji, Phil. Mag., 33, 181 (1976).



Knight shift of  ${}^7\text{Li}$  in  $\text{Li}-\text{CH}_3\text{NH}_2$  solutions at  $-75^\circ\text{C}$  and  $-55^\circ\text{C}$  as a function of mole fraction of Li,  $x_{\text{Li}}$ .

図 3.  ${}^7\text{Li}$  の Knight シフト



Spin-lattice relaxation rates of  ${}^7\text{Li}$  and  ${}^1\text{H}$  in the  $\text{Li}-\text{CH}_3\text{NH}_2$  system (curves 1-4); curve 1:  ${}^1\text{H}$  in  $\text{NH}_2$  group at  $-65^\circ\text{C}$ ; curve 2:  ${}^1\text{H}$  in  $\text{CH}_3$  group at  $-65^\circ\text{C}$ ; curve 3:  ${}^7\text{Li}$  at  $-55^\circ\text{C}$ ; curve 4:  ${}^7\text{Li}$  at  $-65^\circ\text{C}$ . Curve 5:  ${}^7\text{Li}$  in  $\text{LiNO}_3-\text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{LiCl}-\text{CH}_3\text{NH}_2$  ( $\bullet$ ), and  $\text{LiCl}-\text{CH}_3\text{ND}_2$  ( $\blacksquare$ ).

図 4.  ${}^7\text{Li}$  と  ${}^1\text{H}$  の緩和速度

## 三塩化酢酸ナトリウム水溶液中の水分子の動的状態

穂高研。上平恒・上平初穂

## 1. 目的

われわれは、先に酢酸の塩素誘導体水溶液の電気伝導度の温度変化から、これらアミオンの周りの水の動的状態についてのべた。この研究の一環として、今回は三塩化酢酸ナトリウム(NaTCA)水溶液中の水の自己拡散係数とスピノン-格子緩和時間測定した。

## 2. 方法

NaTCA溶液中の $\text{H}_2\text{O}$ の自己拡散係数は、スピニエコースペクトルメータJNM-FSE60A(日本電子)とゲースタ-JNM-SB-3Bを用い、 $^1\text{H}$ とプローブとして遠場勾配法によつて測定した。

磁场の勾配を加えたり場合に、加えたり場合のエコーの振幅をそれぞれ $M(0)$ と $M(t)$ とすれば、自己拡散係数 $D$ は次式で表えられる。

$$D = -\frac{g}{2} \left( \frac{\delta^2 Q^2 C^2}{t} \right)^{-1} \cdot \ln [M(0)/M(t)] \quad (1)$$

ここで、 $g$ は核の磁気回転比、 $\delta$ はパルス間隔である。

また、スピノン-格子緩和時間( $T_1$ )は、NaTCA+ $\text{H}_2\text{O}$ 系とNaTCA+ $\text{D}_2\text{O}$ 系の $^1\text{H}$ かよ $^2\text{H}$ について測定した。 $^1\text{H}$ の場合には $90^\circ$ ~ $90^\circ$ パルス入法、 $^2\text{H}$ の場合には $13.13^\circ$ ~ $13.13^\circ$ パルス入法によつて測定した。NaTCA+ $\text{H}_2\text{O}$ 系については、凍結・融解と繰返して脱氷した。測定温度はNaTCA+ $\text{H}_2\text{O}$ 系では $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $35^\circ$ C, NaTCA+ $\text{D}_2\text{O}$ 系では $5^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $45^\circ$ Cである。

## 3. 結果と考察

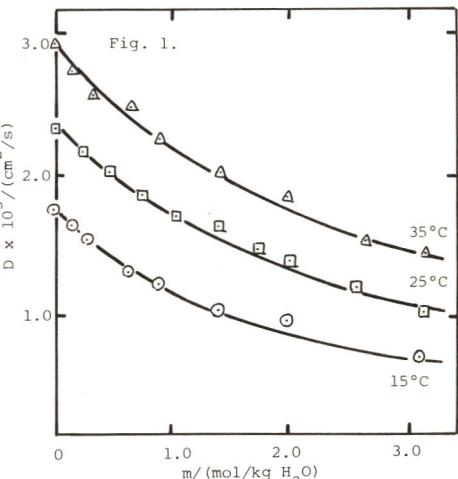
NaTCA水溶液中の各濃度における自己拡散係数の濃度依存性を図1に示す。水の自己拡散係数は各濃度で濃度とともに減少し、 $3\text{m}$ 以上で濃度依存性が小さくなる。これら結果から拡散の活性化エネルギーを計算すると $5\sim 6\text{ kcal/mol}$ で、その値は濃度とともに増加し、 $3\text{m}$ 附近では第一次の $6\text{ kcal/mol}$ となる。これらの結果はNaTCA水溶液中の水分子の粗運動が強く束縛されるほどと表示し、前報<sup>1)</sup>の結果と一致する。

ValievとEmel'yanov<sup>2)</sup>は、電解質水溶液中の水の自己拡散係数について次式を提案している。

$$\frac{D}{D_W} = 1 + \left[ m_+ \left( \frac{D_+}{D_W} - 1 \right) + m_- \left( \frac{D_-}{D_W} - 1 \right) \right] \frac{N}{1-N} \quad (2)$$

ここで $D_W$ は純水中の水の自己拡散係数、 $N$ は塩のモル分率、 $m_+$ と $m_-$ はそれぞれカチオンとアノニウムの初期濃度、 $D_+$ と $D_-$ はそれぞれカチオンおよびアノニウムの自己拡散係数である。NaTCAの場合に $25^\circ\text{C}$ で、 $D_+ = 1.333 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>3)</sup>、 $D_- = 0.949 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>1)</sup>である。

ValievとEmel'yanovはNaCl溶液について $m_+ = 8.3$ という値をえてる。NaTCA水溶液でもNaイオンに



つれて  $n_+$  の同じ値を仮定すれば、  $n_- = 19$  がえられる。

NATCA 水溶液中の  $^3\text{H}$  の  $T_1$  につきの測定結果を図 2 に示す。  $T_1$  は  $3\text{m}$  濃度まで一様的と増加する。  $\text{H}^+$  の場合  $T_1$  の実測値は図 2 のほかで報告がある。

$$\frac{1}{T_1} = \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{intra}} + \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{inter}} \quad (3)$$

$$\text{ここで } \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{inter}} = \frac{2}{3} \pi \delta^4 n^2 \frac{C_1}{ab} \quad (4)$$

$$\left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{intra}} = \frac{3}{2} \frac{\delta^4 R^4}{b} T_c \quad (5)$$

(3) 式の右辺第 1 項は分子間緩和時間、第 2 項は分子間緩和時間である。  $C_1$  は單位体積中の  $\text{Na}^+$  トクの数、  $\delta$  は實力子水分子との  $\text{Na}^+$  トクの最近接距離である。  $T_c$  は 1 個の水分子内の  $^{27}\text{Al}$  トク間距離、  $b$  は回転の相應時間である。 (3)～(5) 式から図 1 と 2 の結果と併せて  $(T_c)$  の値を計算する二つの方法がある。

一方、  $\text{H}^+$  quadrupole moment を使って計算すれば、  $n_+$  は次式でえられる。

$$1/T_1 = A T_c \quad (6)$$

$A$  は次の定数である。したがって  $T_c$  を求めるために  $1/T_1$  を用ひる方が簡単である。 $\text{H}^+$  の  $T_1$  の測定結果を図 3 に示す。  $4\text{m}$  まで  $1/T_1$  が一様的に増加する。図 1～3 と (3) 式から、図 2 の  $T_1$  が直線からずれることは、分子間相互作用の結果であることがわかる。

(6) 式と同様の収束条件

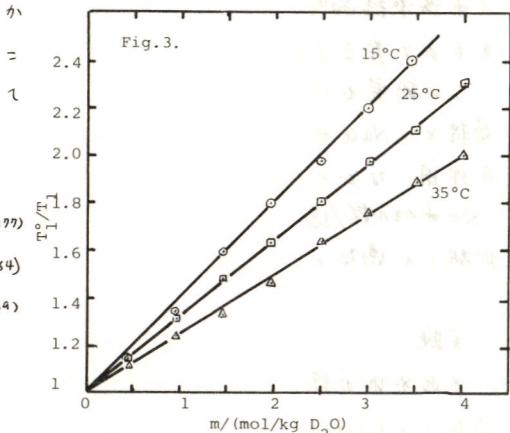
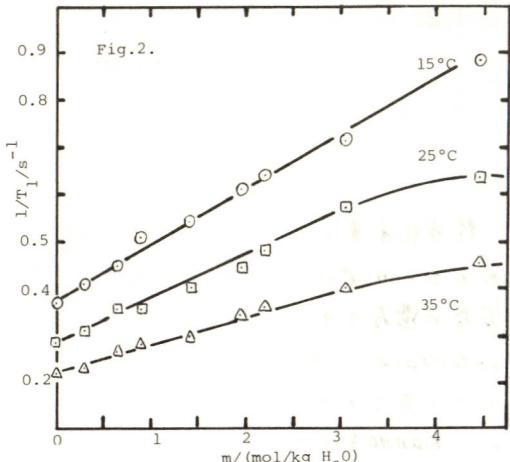
$$\frac{T_c}{T_c^\circ} = 1 + \left[ n_+ \left( \frac{T_c^\circ}{T_c} - 1 \right) + n_- \left( \frac{T_c^\circ}{T_c} - 1 \right) \right] \frac{m}{m_w} \quad (7)$$

がえられる。ここで  $T_c^\circ$  は純水中の水分子の相應時間、  $T_c$  は  $\text{D}_2\text{O}$  中の  $\text{Na}^+$  ケオニンと  $\text{Cl}^-$  オンとの水和圈内の水分子の回転の相應時間、  $m_w$  は水  $1\text{kg}$  のモル数である。

たゞ元は  $25^\circ\text{C}$  の場合に、図 2 の結果より計算して  $n_+ = 6$ 、  $T_c^\circ/T_c^\circ = 1.6^{14}$ 、  $m_- = 19$  とすれば  $T_c/T_c^\circ = 1.7$  がえられる。図 3 と 2 は同様の収束で  $n_- = 19$  の  $T_c^\circ/T_c^\circ = 2.7$ 、  $n_- = 16$  の  $T_c^\circ/T_c^\circ = 2.6$  がえられる。これらの相違はアロトクの  $T_1$  と  $T_c$  を計算する場合に、(4) 式の近似が問題であることを示している。 $^3\text{H}$  の  $T_1$  から得られた結果の方が相当であると考えられる。 $\text{H}^+$  の  $T_1$  は  $\text{ClO}_4^-$  イオンは極めて強く水和してなるイオンであることが示される。

### 文献

- 1) S. Ebina and H. Ueda: Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 1305 (1977)
- 2) K.A. Valiev and M.I. Emel'yanov; Zh. strukt. Khim., 5, 670 (1964)
- 3) R.A. Robinson and R.H. Stokes, Electrolyte Solutions (1964)
- 4) G. Engel and H. G. Hertz; Ber. Bunsenges., 72, 808 (1968).



## 混合ハロゲン化アルカリ塩水溶液の過冷却と融解の挙動

菅野等(明星大理工) 城谷一民・箕村茂(東物性研)

整炭化水素の表面活性剤 Span 65 を用いて、水のエマルジョンを作ること。水のエアロゾル (aerosol) のように観測によって水の過冷限界  $-41^{\circ}\text{C}$  附近  $-38^{\circ}\text{C}$  まで容易に過冷できることが Rasmussen *et al.* in *Water Structure and the Water-Polymer Interface*, Plenum, N.Y. (1972) pp. 126~145 によって示されている。しかも容易に大量に作れることが大きな特徴で、過冷温度領域の水の性質を調べるために強力な手段になっている。Kanno & Angell (J. Phys. Chem., in press) はアルカリ塩の水溶液についてエマルジョンを作り、圧力と濃度の関数として均質核生成温度 (homogeneous nucleation temp.  $T_h$  と略)、水溶液ガラスの生成、及び  $T_h$  で結晶化したエマルジョンの融解の挙動について報告した。

図 1 に示すように、共融点の組成をもつ水溶液がガラス状態となりにくいう場合には、(a) のようだ、共融点の組成成分の融解熱  $\Delta E$  ( $T_E$ ) と水溶液冰の液化熱  $\Delta L$  ( $T_L$ ) が競争する。

一方、共融点の組成の水溶液がガラスをつくりやすい場合には図 1 の (b) の様である。

ところで、NaCl 水溶液 (1 mol) のエマルジョンの場合には図 2 のようとなる。

NaCl 水溶液の共融点の温度は  $-21.2^{\circ}\text{C}$  であるが、 $-27^{\circ}\text{C}$  付近の peak は、過冷水溶液における metastable hydrate (水溶液結晶時に生成する) の存在を示すものと考えられる。

この研究では、過冷却水溶液の結晶化

過程と、NaCl 水溶液以外にも metastable hydrate の存在の可能性をつくること、イオン相互作用、などについて追求する目的で、アルカリ金属塩化物の二成分混合水溶液 ( $R = 100$ ,  $R = \text{水のモル数}/\text{塩のモル数}$ ) のエマルジョンの過冷却の挙動と、結晶化とエマルジョンの加熱と過冷の DTA curves の結果について報告する。

## 実験

在此之前の塩の無水物と適当量の水を加えて  $R = 50$  の水溶液を作り、これと等量ずつ混合 1:1 ( $\text{A} + \text{B}$ ) 水溶液 (A, B はアルカリイオン) をつくる。

分散媒体と1/4はメチルシクロペンタンとメチルシクロヘキサンの1対1(体積比)の混合溶液を使用した。これにSpan 65を分散媒体10mlに約0.7gの割合で溶かし、これに水溶液を体積比で30~40%で混合した。ミキサーまたは超音波洗浄器を用いてエマルジョン化した。超音波洗浄器は少量(0.5ml~数ml)のエマルジョンをつくるのに便利である。

THと融解の挙動の測定は、簡易型高圧DTA測定システム(耐圧~3Kbar)を用いた。熱電対はオメガクラドのアルミニウム・クロメル線を用いた。なお常圧下での測定にはアルミニウムトロッカより作製した簡易DTAシステムも用いた。そのシステム全体を液体窒素で冷却し、THを測定し、次に液体窒素よりとり出し、ヒータードより加熱して融解のDTAデータを得た。加圧はOil Pumpにより、圧力の測定はハイセグージドした。

## 結果

図3はNaCl+XCl(X=K, Rb, Cs)水溶液及びKCl, RbCl, CsCl水溶液エマルジョンの融解DTA曲線を示す。NaCl+KClの場合唯一複雑な挙動を示す。NaCl水溶液につき観測された -27°C, -21°C(T<sub>E</sub>)と液化温度(~-3°C for R=55.5), KCl水溶液の場合の-11°C(T<sub>E</sub>)と液化温度(~-3°C for R=55.5)

とはかなり異なった融解ペークが観測された。

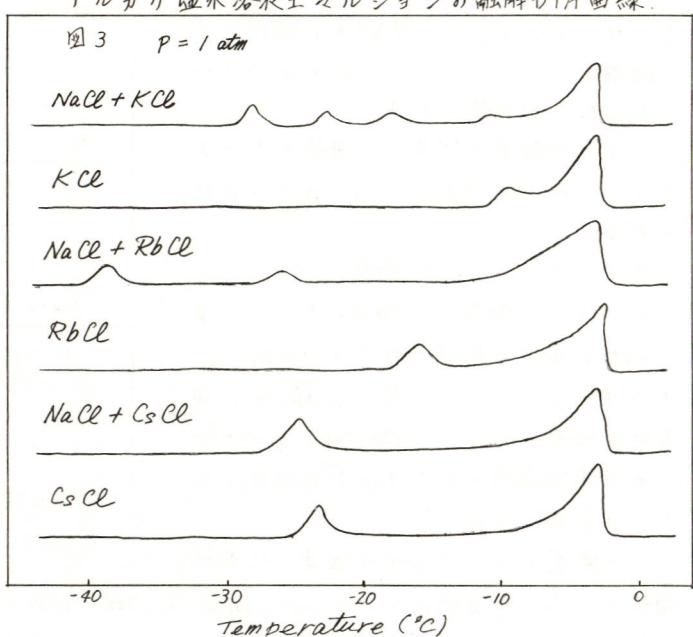
最初のペークは~-29°C附近あり、次のペークは~-24°C、三番目のXo-7は-19~-18°C、四番目のXo-7は~-12°C附近ある。三番目と四番目のXo-7はかなりdiffusedしている。四番目のXo-7はKClのTEK付近にてなる。

NaCl+RbCl水溶液の場合では、一番目のXo-7は~-40°C、二番目のXo-7は~-27°C附近で観測された。二番目のXo-7はNaCl水溶液のmetastable hydrateの融解ペークの温度と一致する。

NaCl+CsCl水溶液の場合では、

-27°Cの融解ペークと氷の液化ペークの二つだけである。一番目のXo-7はCsClのTE(-24.5°C)附近で、NaClの~-27°CのXo-7と近くため両方が重なる可能性がある。圧力を高くするとp=600bar附近からペークトトトが二つに分裂する。THKつりには二つに記述したが、なぜ、圧力の増加と塩の濃度の増加につれて低温側に移行する。

他の塩の水溶液の場合についても報告する予定である。各ペークについての解釈は今後データが十分になると段階を踏んでいくことにして、実験結果だけを報告する。



## 電気化学協会第45回大会講演要旨集

4,000円 送料300円

昭和53年3月25日印刷

昭和53年3月31日発行

編集 電気化学協会第45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 研友社 東京都文京区湯島2-27-7  
電話 03-831-8833

