講演要旨集

電気化学協会

第 46 回大会

1979, 大 阪

電気化学協会第４６回大会

講　演　要　旨　集

昭和５４年 ５月２２日（火），２３日（水），２４（木）

大　阪　科　学　技　術　セ　ン　タ　ー

（大阪市西区靱本町１－８－４）

I　工業物理化学—基礎と応用

工業物理化学一般……………… <D>

固体化学……………………………… <C>

エネルギー化学…………………… <A>

センサー ………………………… <B>

II　電気化学—基礎

電気化学反応 …………………… <B>

有機電気化学……………………… <B>

光電気化学 ……………………… <A>

生物電気化学 …………………… <C>

III　電気化学—応用

電池 …………………………………… <A>

腐食・防食 ……………………… <C>

表面処理・電析 ………………… <C>

工業電解…………………………… <C>

高温化学・溶融塩 ……………… <D>

環境化学…………………………… <B>

IV　材料—製造と物性

無機材料 ………………………… <A>

電子材料 ………………………… <C>

シンポジウム

電気化学プロセス……………… <D>

特別講演………………………………… <F>

受賞講演 …………………… <A，D，F>

電気化学協会第46回大会プログラム

と　き：昭和54年5月22日（火），23日（水），24日（木）の3日間
ところ：大阪科学技術センター（大阪市西区靭本町1－8－4）

	第1日 5月22日(火)	第2日 5月23日(水)	第3日 5月24日(木)
A会場 (4階401)	〈9：30～18：45〉 エネルギー化学　A101～A105 電池　A106～A133	〈9：00～12：40〉 無機材料　A201～A209 光電気化学　A210～A214	〈9：00～11：35〉 光電気化学　A301～A310 〈11：40～14：00〉 佐野賞・棚橋賞受賞講演　L303～L304 〈14：05～16：40〉 光電気化学　A318～A327
B会場 (4階405)	〈9：30～18：45〉 センサー　B101～B108 環境化学　B109～B117 電気化学反応　B118～B133	〈9：00～12：40〉 電気化学反応　B201～B214	〈9：00～16：40〉 電気化学反応　B301～B313 有機電気化学　B314～B327
C会場 (4階403)	〈9：30～16：40〉 表面処理・電析　C101～C121 生物電気化学　C122～C125	〈9：00～12：40〉 固体化学　C201～C214	〈9：00～16：40〉 腐食・防食　C301～C313 電子材料　C314～C320 工業電解　C321～C327
D会場 (4階404)	〈9：30～16：55〉 電気化学プロセスシンポジウム 主題講演　S101*～S102* 一般講演　S103～S115	〈9：00～12：30〉 電気化学プロセスシンポジウム 一般講演　S201～S206 主題講演　S207*	〈9：00～11：00〉 佐野賞・棚橋賞受賞講演　L301～L302 〈11：10～16：40〉 工業物理化学一般　D309～D313 高温化学・溶融塩　D314～D327
E会場 (4階402)	〈9：30～18：30〉 談話室	〈9：00～13：00〉 談話室	〈9：00～16：30〉 談話室
F会場 (8階大ホール)		〈13：30～14：00〉 昭和54年度武井賞・棚橋賞・佐野賞表彰式 〈14：00～16：50〉 武井賞受賞講演　L201 特別講演　L202～L203	
G会場 (7階食堂)		〈17：30～19：30〉 懇親会	

A 会場	B 会場

第 1 日

A 会場

【エネルギー化学】

〔座長 高橋 祥夫〕 (9:30～10:45)

A 101 エクセルギーに関する研究(I) 元素と化合物の規準エクセルギー値の設定
東大工 ○山内 繁，笛木和雄，吉田邦夫，亀山秀雄

A 102 エクセルギーに関する研究(II) 化学プロセスにおけるエクセルギー消滅
東大工 ○山内 繁，笛木和雄，吉田邦夫，亀山秀雄

A 103 熱エネルギーの貯蔵（第1報）$NaI-NH_3$系の基礎的性質 東工試 ○藤原一郎，後藤藤太郎
東海大 北村幸美，清水和雄

A 104 (H_2SO_4-HI)混合水溶液の分離における金属イオンの添加効果 東工試 ○水田 進，熊谷俊弥

A 105 Fe^{2+}イオンを含む水溶液の電解による水素とFe^{3+}イオン生成への改良型充填床電極の適用
京大工 竹原善一郎，○浦上 学，吉沢四郎

【電 池】

〔座長 山本 善史〕 (10:50～12:20)

A 106 プロピレンカーボネート−1,2−ジメトキシエタン電解液中における CuS 電極のカソード特性
山口大工 ○松田好晴，佐竹久志，中島仁志

A 107 リチウム非水溶媒電池の正極活物質への二酸化チタン，二酸化ケイ素の適用とその反応機構
京大工 竹原善一郎，○牧野一郎，西村盾彦，吉沢四郎

A 108 遷移金属酸化物のリチウム電池正極活物質としての特性 電電公社茨城研 ○山木準一，山路昭彦

A 109 1.5V系リチウム電池の正極活物質の検討
三洋電機 池田宏之助，原 満紀
生川 訓，中井戸繁博

A 110 種々の炭素より合成したフッ化黒鉛極の放電特性（2） 京大工 渡辺信淳，○遠藤正則，上野和夫

A 111 リチウム非水溶媒電池の正極活物質としての無水ピロメリト酸
京大工 竹原善一郎，○西村盾彦，吉沢四郎

〔座長 渡辺 政広〕 (13:00～14:30)

A 112 2,3の金属酸化物正極を用いた非水リチウム電池の2次電池化
岩手大工 ○熊谷直昭，丹野和夫，桜 和幸
柴山義昭，抽木 功，日立研 田村弘毅

A 113 アルミニウムおよび黒鉛電極を用いる有機電解質二次電池について 大工試 高田怡行

A 114 2次電池用リチウム電池正極活物質の検討
電電公社茨城研 山木準一，○山路昭彦

B 会場

【センサー】

〔座長 山添 昇〕 (9:30～10:30)

B 101 酵素免疫センサーによる血清タンパク質の電気化学計測 東工大資源研 ○相沢益男，守岡 文
鈴木周一

B 102 酵素電極（I） 溶解形における電極反応
松下電器中研 ○南海史朗，中村研一，飯島孝志

B 103 酵素電極（II） 固定化系の検討
松下電器中研 ○中村研一，南海史朗，飯島孝志

B 104 電解化成による酸化白金の安定性と電解溶液との関係 東芝総研 村田謙二，○瀬田曜一
城上 保

〔座長 相沢 益男〕 (10:35～11:35)

B 105 金属フタロシアニンを用いたガスセンサ
愛媛大工 ○定岡芳彦，酒井義郎
九大工 麻生 功，山添 昇，清山哲郎

B 106 SnO_2ガスセンサーに対する Pd の添加効果
佐世保工専 ○和田憲治
九大工 山田裕行，山添 昇，清山哲郎

B 107 金属／TiO_2 Schottky 障壁を利用したガスセンサ 阪大基礎工 ○外村正一郎，柴田健司
松岡継文，山本直登，坪村 宏

B 108 イオン感応性電界効果トランジスタの基礎特性
中部工大 ○岡田 勝，稲熊 正

【環境化学】

〔座長 朝倉 祝治〕 (11:40～12:20)

B 109 電解法による反応性染料水溶液の脱色
富山大工 西部慶一

B 110 二次元的に見た充てん複極槽（II） 充てん複極槽の最適操作条件 京大工・京大教養* ○宮崎義憲
片桐 晃*，吉沢四郎

B 111 希薄溶液中からの銅の電解回収
東理大理工 ○関根 功，井川匡弘
総研化学 斉藤 浩

〔座長 関根 功〕 (13:00～14:30)

B 112 めっき排水処理へのイオン交換法の適用（第3報） 硫酸銅めっきおよびクロメート処理排水中の有効イオンの回収
山梨機械金属工指 ○鮎沢信家，上條幹人，石部晴一
山梨大工 鈴木 喬，早川保昌

B 113 殺菌作用のある陰イオン交換樹脂の表面特性
山梨大工 ○鈴木 喬，早川保昌

B 114 活性汚泥溶液中の前処理された白金電極電位
横浜国大工 朝倉祝治，○鈴木美仁

C 会場	D 会場

5 月 22 日（火）

【表面処理・電析】

〔座長 山川 宏二〕（9:30 ～ 10:45）

C 101 Pore-filling法による Aℓ アノード酸化皮膜内のイオンの輸率の測定
北大工 °永山政一，高橋英明，甲田 満

C 102 リン酸緩衝溶液中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜の挙動 東工大総合理工 °ファン・チュン・タン
秋山明胤，佐治 孝

C 103 アルミニウム陽極酸化皮膜の特性に及ぼす化成液の影響 東理大工 五嶋敏一，金子靖，加藤正義
日本ケミカルコンデンサー 工藤忠人

C 104 アルミニウム陽極酸化皮膜の交流電導度における水分の効果
愛媛大工 °岡田元次，定岡芳彦，酒井義郎

C 105 Aℓ 陽極酸化皮膜上への交流電解着色（Ⅳ）
千葉大工，東工大資源研 青木弘行，上原 勝
°越本 勝，鈴木 邁

〔座長 加藤 正義〕（10:50 ～ 12:20）

C 106 Aℓ 単結晶面における陽極酸化皮膜の生長
都立大工 °松沢繁光，馬場宣良，田島 栄

C 107 Aℓ 陽極酸化皮膜のエレクトロルミネッセンスの性質
都立大工 °山田輝久，松沢繁光，馬場宣良，田島 栄

C 108 タングステン多孔質陽極酸化皮膜の生成機構
都立大工 °海老原 健，馬場宣良，田島 栄

C 109 カチオン交換チタニア・アルミナによる表面処理について 千葉大工，東工大資源研 °青木弘行
上原 勝，関口 彰，鈴木 邁

C 110 コバルト電析に及ぼす水素原子の影響
京大工 °吉武 優，山川宏二，吉沢四郎

C 111 光沢ニッケルメッキー軟鋼積層板中の水素透過
長崎大工 °坂本芳一，八木良夫，重石 規

〔座長 坂本 芳一〕（13:00 ～ 14:30）

C 112 錫単結晶低指数面上への錫電析（第３報）エピタキシアル成長に関する電気化学的検討
埼玉大工 °野口文雄，小林秀彦，塩沢寿夫
飯田武揚，三田村 孝

C 113 電析における結晶形態不安定性理論（Ⅴ）－２次元的表面形状モデルのシュミレート及び実験的検討
職業訓練大 牧野 徹，青柿良一，小瀬 豊

C 114 亜鉛酸塩浴よりの亜鉛電析におよぼす脂肪族ポリアミンおよび光沢剤の効果
立命大理工 山下大二郎，中野厚彦，中村雅博
洛陽工高 °大秦 勲

【電気化学プロセスシンポジウム】

〔座長 伊藤 靖彦〕（9:30 ～ 10:35）

S 101* 電気化学プロセスシンポジウムに期待するもの
東北大工（教授） 外島 忍

S 102* 〔主題講演〕
電気化学の発展にむけての総合戦略
野村総研エネルギー経済研（室長） 扇田俊明

〔座長 平井 竹次〕（10:40 ～ 12:20）

S 103 フッ素化電解
同大工 田坂明政

S 104 βアルミナ法溶融食塩電解の開発と問題点
京大工 吉沢四郎，京大教養 °伊藤靖彦

S 105 金属硫化物の直接電解
名大工 沖 猛雄，°山内睦文

S 106 ＳＰＥ水電解法による水素の製造
大工試 °竹中啓恭，鳥養栄一
川見洋二，若林 昇

総括討論

〔座長 高橋 正雄〕（13:00 ～ 14:15）

S 107 食塩電解槽のスケールアップ ―電極を中心として―
徳山曹達 松浦俊二

S 108 アジポニトリルの電解製造プロセス
旭化成 加藤正明

S 109 イオン交換膜法芒硝電解の実用化
湯浅電池 °富家和男，林 勇治

総括討論

A 会場	B 会場

A 115　亜鉛陰極の充放電におよぼすテトラエチレンペンタミンの効果　立命大理工　山下大二郎，吉田　睦，中村弘幸　洛陽工高　°大秦　勲

A 116　多孔質 Zn - Zn $(OH)_4^{2-}$ 電極中の低電流密度サイクルにおける電流分布　東工大総合理工　°山崎陽太郎，佐藤　実

A 117　テフロン結着 Zn 極の構造　東芝総研　°村田謙二，神田　基，城上　保，高村　勉

〔座長　城上　保〕（14:35～16:05）

A 118　アンモニウム塩による空気／Aℓ電池のAℓ極防食効果　電電公社茨城研　°平井敏郎，山木準一，山路昭彦

A 119　銀電極におよぼす各種金属添加物の影響（Ⅲ）　立命大理工　°山本善史，山下大二郎　宮宅康郎，増本俊則

A 120　鉛および鉛合金陽極酸化膜の硫酸中における反応挙動　日立中研　°菊池　剛，望月正司　新神戸電機　小牧昭夫

A 121　鉛蓄電池の合金組成と過充電特性　新神戸電機　°小牧昭夫，小関　満，米田忠司

A 122　鉛蓄電池用活物質としての酸化鉛の製造条件と電池性能との関連性　水沢化学　°伊藤正憲　京大工　竹原善一郎，吉沢四郎

A 123　自動車用鉛蓄電池の放置に伴なう性状変化　豊田中研　°羽場宏明，荒谷　充，二宮　清

〔座長　山路　昭彦〕（16:10～17:25）

A 124　β-アルミナを用いたNa/S（Ⅳ）二次電池に関する研究　九大工　°松永守央　テネシー大　G. Mamantov, R. Marassi, J. P. Wiaux

A 125　Na-S電池・多孔集電体における反応　豊田中研　°吉田　仰，坂野幸次，二宮　清

A 126　ヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応における電極の変化　同大工　田坂明政，°安藝高司，斉藤慎治

A 127　電析ニッケルの電極触媒活性に及ぼすひずみの影響　阪府大工　°福本幸男，田淵宏育，林　忠夫

A 128　原子的分散状態にある白金触媒の Ge ad-atom による活性化　－　CO酸化に対して　山梨大工　°渡辺政広，本尾　哲

〔座長　田坂　明政〕（17:30～18:45）

A 129　原子的分散状態にある白金触媒の Pb ad-atom による活性化　－　ギ酸酸化に対して　山梨大工　°本尾　哲，渡辺政広

A 130　各種複合酸化物の燃料電池用電極触媒活性の検討（Ⅱ）　大工試　°棚瀬繁雄，樋口俊一，高橋祥夫

B 115　活性汚泥のアニリン馴化と代謝　横浜国大工　朝倉祝治，°北山和士　鈴木美仁，徳竹修一

B 116　大気中水銀の移行，沈着（Ⅱ）　横浜国大環境研　°村林真行，向ユリ子　松野武雄

B 117　低級ハロゲン化炭化水素の生成機構　横浜国大環境研　°猪子正憲，谷合建夫　松野武雄

【電気化学反応】

〔座長　高村　勉〕（14:35～15:50）

B 118　ポーラロ極大波における局所対流の解析　職業訓練大　°森岡勝海，青柿良一，小瀬　豊

B 119　水銀電極上における 1,1-ジメチルセレノ尿素およびその同族体の吸着挙動　阪大工　°谷口靖彦，池田　修，田村英雄

B 120　酸化物電極電位に関する一考察　岡山大工　°小槻　勉，田里伊佐雄，平井竹次

B 121　電磁気学的取扱いによる（擬）平衡電位に関する一考察　岡山大工　°小槻　勉，田里伊佐雄，平井竹次

B 122　アルカリ溶液中における銅極結晶面のアノード酸化皮膜生成速度に及ぼす影響　同大工　山下正通

〔座長　田里伊佐雄〕（15:55～17:25）

B 123　タングステンブロンズの電極挙動（10）　慶大工　°斉藤　誠，山本幹彦，岸　富也，永井　隆

B 124　タングステンブロンズの電極挙動（11）　慶大工　°斉藤　誠，横山知典，岸　富也，永井　隆

B 125　熱分解法により作成したコバルト酸化物の陽極特性　阪大工　°本地章夫，岩倉千秋，田村英雄

B 126　酸化物電極上における酸素発生反応の活性化エネルギーについて　阪大工　°稲井　巡，岩倉千秋，田村英雄

B 127　ペロブスカイト型酸化物電極のアノード特性　宇都宮大工　°栗本純一，松本泰道，佐藤栄一

B 128　ペロブスカイト型 $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ 単結晶の電気化学特性　宇都宮大工　°松本泰道，佐藤栄一

〔座長　大橋　邦夫〕（17:30～18:45）

B 129　ニッケルボライド電極上での酸素発生反応　早大理工　逢坂哲弥，永沢正行　°石橋宏之，吉田　忠

B 130　イリジウム酸化物電極上におけるペルオクソ二硫酸イオンの生成反応　阪大工　°福田健市，岩倉千秋，田村英雄

C 会 場	D 会 場
C 115 ニッケルめっきへの電導性粒子の共析挙動 阪府大工 ○古川直治，林 忠夫 C 116 ニッケル−アルミナ複合電着に関する基礎研究 九工大 ○高橋 泉，松永守央，細川邦典 C 117 MoS_2 を分散剤とする分散メッキの研究 東北大工 外島 忍，○斉藤達弥 **〔座長 福本 幸男〕**（14:35〜15:35） C 118 銅無電解メッキのクーロスタット法によるモニター 東芝総研 ○鈴木雅行，菅野憲一 佐々木修，佐藤裕一 C 119 $PdCl_2/SnCl_2$ 混合溶液の触媒活性 早大理工 逢坂哲弥，竹松秀記，○長坂英昭 C 120 無電解銅メッキにおけるCu-EDTA およびその誘導錯体の吸着挙動 早大理工 逢坂哲弥，大野好弘，○音居文雄 C 121 無電解ニッケル・タングステン・リンメッキ浴とその皮膜特性 早大理工 二瓶公志，○沢井秀夫，逢坂哲弥 **【生物電気化学】** **〔座長 坂田 忠良〕**（15:40〜16:40） C 122 水素電極反応へおよぼす硫酸塩還元菌の影響 東工大総合理工 ○萱野啓道，秋山明胤，佐治 孝 C 123 化学修飾電極による生体分子の検出と電極表面の構造 阪大基礎工 ○首藤定伸，長沢佳克 山本直登，坪村 宏 帝国臓器 沢井政信 C 124 ミトコンドリア電子伝達系の固定化およびその性質 東工大資源研 ○鈴木周一，相沢益男 和田光雄 C 125 クロロフィル−アイリスキノン系電極の光電気化学反応 宇都宮大工 ○高橋不二雄，碓井健一 佐藤顕二	**〔座長 片桐 晃〕**（14:20〜15:10） S 110 クーロポテンシォグラフ法による環境水中の痕跡重金属のオンライン分析 京大理 藤永太一郎，○岡崎 敏，中田隆二 S 111 電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション —局所的な流れの測定法— 横浜国大工 ○宮田芳典，朝倉祝治 総括討論 **〔座長 外島 忍〕**（15:15〜16:55） S 112 新機能材料としての結晶水和物溶融体 神大工 ○出来成人，金治幸雄 S 113 溶液からみた電極材料の評価 青山学大理工 ○神崎 愷，松本 修 S 114 電気化学プロセス用イオン交換膜の設計 旭硝子研 山辺正顕 S 115 高温高圧アルカリ水電解用の隔膜 大工試 ○鳥養栄一，川見洋二 竹中啓恭，若林 昇 総括討論

A 会場	B 会場
A131 タングステンカーバイド及びタングステンブロンズの電気化学的触媒活性に及ぼす白金添加の影響 大工試 °樋口俊一，棚瀬繁雄，高橋祥夫	B131 硫化ニッケルの電極挙動 慶大工 °花田直紀，三笠純生 岸 富也，永井 隆
A132 H_2-O_2燃料電池用Pd-C電極の改良 —Pd 錯体から調整した電極の活性— 東工大資源研，千葉大工 °上原 勝，伊香輪恒雄 青木弘行，鈴木 邁	B132 蒸着及び溶液スプレー法で作成したWO_3薄膜のエレクトロクロミズム 岐阜大工 °上野康定，箕浦秀樹，立木正泰 三洋電機 中村 剛
A133 水素－酸素燃料電池の起動・停止の自動化 中部電力総合技研 古沢義夫，江崎義美 日立日立研 田村弘毅，岩本一男 新神戸電機技開部 °荒巻 勲，井沢 清	B133 貴金属をドープしたβ-MnO_2陽極上での塩素発生 阪大工 °森田昌行，岩倉千秋，田村英雄

第 2 日

【無機材料】	【電気化学反応（続）】
〔座長 中島 剛〕（9:00～10:15）	〔座長 岩倉 千秋〕（9:00～10:15）
A201 MoC-NbC固溶体の生成と性質 青山学大理工 °松本 修，矢口洋一 小沼光晴，神崎 愷	B201 白金－酸化スズ電極の表面特性と触媒活性 北大触研 片山明子
A202 低圧高周波放電による粉体処理に関する研究 東大工 °谷口平光，中原邦朗，明石和夫	B202 白金上におけるSb ad-atomのインピーダンス法による研究 山梨大工 °柴田正実，古屋長一，本尾 哲
A203 イオンプレーティング法によるTiC膜の作成とその耐食性 横浜国大工 高橋 涉，°中西和美	B203 白金電極のエチレン還元におよぼすad-atomの効果 山梨大工 °古屋長一，本尾 哲
A204 三塩化チタンからの窒化チタンの生成機構 埼玉大工 °竹之内雅典，飯田武揚，三田村孝 東洋曹達東京研 森 忠芸	B204 白金電極のプロピレン還元におよぼすad-atomの効果 山梨大工 °古屋長一，本尾 哲
A205 三塩化クロムの炭化および窒化反応 埼玉大工 竹之内雅典，°津田尚徳，川口利行 飯田武揚，三田村孝	B205 白金電極上における2－ブチンの水素化 北大理 喜多英明，°中島弘司
〔座長 松本 修〕（10:20～11:20）	〔座長 古屋 長一〕（10:20～11:35）
A206 炭素基材表面へのSiCコーティング（Ⅲ）トリクロロメチルシランへの各種炭化水素の添加効果 大工試 松尾寛二，藤井禄郎 東洋炭素 °図子雅樹，星川 亨	B206 水溶液中における白金担持触媒上のオレフィン水素化 北大理 喜多英明，嶋津克明，°小暮秀俊
A207 TiB_2の超音波CVDにおよぼす諸因子の影響 名大工 高橋武彦，°伊藤秀章	B207 白金電極上の吸着水素と1,3－ブタジエンの還元 北大理 °嶋津克明，喜多英明
A208 水素の触媒燃焼（5），銀系酸化物の触媒活性 大工試 °春田正毅，佐野 寛	B208 特異吸着したイオンの部分電荷移動の決定について 北大触研 能登谷玲子，松田秋八
A209 マグネシウムのフッ素化とそのESCAスペクトル（2） 京大工 °山水孝文，山田弘明 中島 剛，渡辺信淳	B209 ガリウム水素電極の活性化エネルギー 北大触研 °山口経一，能登谷玲子，松田秋八
	B210 電子移動反応の速度に対するCompensation effectについて 北大触研 松田秋八
【光電気化学】	
〔座長 箕浦 秀樹〕（11:25～12:40）	〔座長 能登谷玲子〕（11:40～12:40）
A210 ルブレンの遅延蛍光の温度依存性 東大工 °伊藤公紀，本多健一	B211 Pd水素電極における各素反応の過電圧成分 北大触研 真岡忠則，°延与三知夫
A211 コバルト－フェナントロリン錯体の電荷移動と光化学反応 山口大工 小倉興太郎，°福島洋一，渡辺正裕	

C　会　場	D　会　場

5 月 23 日　（水）

【固体化学】

〔座長　足立　吟也〕　(9:00～10:15)

C201　希土類を含むBi_2O_3系固体電解質の酸素イオン導電性　鳥取大工　岩原弘育，°江坂享男，佐藤　宗　名大工　高橋武彦

C202　固体イオニクス — ケイ酸塩系のアルカリイオン導電体　名大工　高橋武彦，桑原勝美，°柴田真弘

C203　錯体からのK-βAl_2O_3の合成と導電率　名大工　高橋武彦，°桑原勝美，大柳裕一

C204　改良型直流分極法による$AgCl$の電子導電率及び化学拡散定数の測定　東大工　°水崎純一郎　上杉　隆，足立晴彦，笛木和雄

C205　塩化スズ（Ⅱ）の導電率　東北大工　°木村紀美，外島　忍　東北工大　新関良夫

〔座長　山内　繁〕　(10:20～11:20)

C206　塩化鉛(Ⅱ)系固体電池の起電力とその塩素分圧依存性　東北工大　高木　修，°新関良夫，大泉　宏

C207　Cu^+イオン導電性固体電解質を用いる電気二重層キャパシタ　松下電器材料研　°関戸　聡，二宮義人

C208　12-モリブドリン酸と12-タングストリン酸結晶の水素および酸素ガス中における安定性　大工試　°荻野　勲，中村　治，児玉皓雄

C209　12-モリブドリン酸固体電解質に対する第3電極の試み　大工試　°中村　治，荻野　勲，児玉皓雄

〔座長　岩原　弘育〕　(11:25～12:40)

C210　タングステンブロンズ型希土類複合酸化物Eu_xNbO_3の電気的性質　阪大工　°石川謙二，佐藤一直　長谷川正毅，足立吟也，塩川二朗

C211　Th_3P_4型希土類硫化物$EuLn_2S_4$（Ln= La～Tb）の電気的性質　阪大工　°佐藤峰夫，足立吟也，塩川二朗

【電気化学プロセスシンポジウム（続）】

〔座長　松田　好晴〕　(9:00～9:50)

S201　スケールダウンのケーススタディー —電池の小型化を例にして—　三洋電機　池田宏之助

S202　リチウム-沃素錯体固体電解質電池　松下電器材料研　関戸　聡，中井宗明　同乾電池　外邨　正

総括討論

〔座長　山下　正通〕　(9:55～11:35)

S203　電気化学リアクターのエネルギー効率　横浜国大工　高橋正雄

S204　充てん複極槽のシミュレーション　京大教養　°片桐　晃　京大工　宮崎義憲，吉沢四郎

S205　電解槽の熱的取り扱い方　三菱軽金属研　°池内晴彦，有田陽二

S206　単極反応熱収支に関する考察　京大教養　°伊藤靖彦，京大工　吉沢四郎

総括討論

〔座長　横田　範之〕　(11:40～12:30)

S207*　〔主題講演〕　新エネルギーシステムと電気化学プロセス　京大工（教授）　吉沢四郎

F　会　場

〔座長　竹原善一郎〕　(14:00～14:50)

L201　〔武井賞（論文賞）受賞講演〕　固体化学に関する電気化学的研究　東大工　笛木和雄

A 会場	B 会場
A212 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	B212 硫酸溶液中のPd上での水素の電解発生・透過 長崎大工 °坂本芳一，川内光則，三浦 晃
A213 光合成初期過程の電気化学的シミュレーション（第6報）クロロフィルα－βカロテン間エネルギー移動の検討 東大工 古川章浩，宮坂 力，°本多健一	B213 酸溶液中のNi上での水素の電解発生・透過 長崎大工 坂本芳一，°三浦 晃
A214 光合成初期過程の電気化学的シミュレーション（第7報）クロロフィルα－白金photo cathode（光学系Ⅰモデル）の光電極反応 東大工 °宮坂 力，渡辺 正，藤嶋 昭，本多健一	B214 白金電極における水素発生反応のインピーダンスについて 阪市大工 大橋邦夫，°増井基秀 （故）長浦茂男

第 3 日

【光電気化学（続）】

〔座長 中戸 義禮〕 (9:00～10:15)

A301 電気化学的測定法を応用した閃光光分解
東北大工 °赤星晴夫，内田 勇，外島 忍

A302 Photoacoustic Spectroscopyによる電極反応の観測
東大工 °益田秀樹，藤嶋 昭，本多健一

A303 内部反射法による分光増感過程の研究
東大工 °渡辺 正，木村 仁，藤嶋 昭
本多健一

A304 トリフェニルメタン系色素による分光増感挙動
都立大工 °志村美知子，馬場英夫

A305 金属フタロシアニン／電解質水溶液界面の光電気化学的研究 東北大工 °大場芳裕，平塚和也
佐々木英夫，外島 忍

〔座長 渡辺 正〕 (10:20～11:35)

A306 $MoSe_2$電極における光電流のダイナミックス
分子研・フリッツハーバー研* °川合知二
H. Tributsch*，坂田忠良

A307 硫化モリブデン電極の挙動（Ⅱ）
都立大工 °安田和弘，志村美知子，馬場英雄

A308 酸化鉄電極における光電極反応
阪市大工 °実吉秀治，椚 章，（故）長浦茂男

A309 五酸化バナジウムの電極挙動（13）
慶大工 °美浦 隆，吉田圭一，岸 富也，永井 隆

A310 五酸化バナジウムの電極挙動（14）
慶大工 °美浦 隆，高橋弘文，岸 富也，永井 隆

〔座長 田村 英雄〕 (11:40～12:30)

L303 〔佐野賞（進歩賞）受賞講演〕
化合物半導体の光電極反応及びそれを利用した湿式光電池の開発
岐阜大工 箕浦秀樹

【電気化学反応（続）】

〔座長 延与三知夫〕 (9:00～10:00)

B301 炭酸ガスの電解還元における金属フタロシアニンの触媒効果（Ⅱ）
東北大工 °佐々木英夫，平塚和也，外島 忍

B302 水溶性有機金属錯体を触媒とするチオールの電解酸化反応 東北大工 °平塚和也，梅田 実
佐々木英夫，外島 忍

B303 水溶性有機金属錯体を触媒とする酸素還元反応
東北大工 °平塚和也，梅田 実，佐々木英夫，外島忍

B304 ポリテトラシアノエチレン金属錯体薄膜電極の電気化学的触媒作用 東北大工 °梅田 実
平塚和也，佐々木英夫，外島 忍

〔座長 喜多 英明〕 (10:05～11:05)

B305 ミセル化した物質の関与する電子移動反応の電気化学的手法による研究
東工大工 °島崎 洋，大沢康彦，青柳 茂

B306 ニトロベンゼン自身を溶媒とするニトロベンゼン／ニトロベンゼンアニオン系の電極反応
東工大工 °菅 耕作，青柳 茂

B307 芳香族化合物の第二還元波の半波電位の分子軌道法による検討 東工大工 °佐治哲夫，青柳 茂

B308 高速電極反応速度パラメーターの測定法に対する依存性について 東工大工 °小泉則彰，青柳 茂

〔座長 神崎 愷〕 (11:10～12:25)

B309 アルカリ金属－メチルアミン溶液中の溶媒和電子の電気化学的研究
東工大工 °栗原 一，播磨 裕，青柳 茂

B310 液体アンモニアおよび混合溶媒中での溶媒和電子の電極反応
東工大工 °播磨 裕，鍋 善則，青柳 茂

B311 金属塩化物処理した炭素電極上での酸素還元反応 東北大工 外島 忍，田辺博義，°菊池健之

B312 固体電解質を用いた有機化合物の電解
京大工 吉沢四郎，小久見善八，°西尾晃治

C　会　場	F　会　場

C 212　層状 2S-NbS_2へのアルカリ金属水酸化物の挿入化合物　青山学大理工 ○小沼光晴，吉田達也，神崎　愷，松本　修

C 213　層状 2S-TaS_2への水酸化四級アンモニウムの挿入反応　青山学大理工 ○神崎　愷，小沼光晴，松本　修

C 214　金属酸化物表面上へのクロロ亜鉛（Ⅱ）錯イオンの固定化状態と熱安定性（第3報）　九大工 ○加地隆男，山添　昇，清山哲郎

F 会場

〔座長　塩川　二朗〕（15:00～15:50）

L 202　〔特別講演〕
電気化学と私
慶大，東工大（名誉教授）武井　武

〔座長　吉沢　四郎〕（16:00～16:50）

L 203　〔特別講演〕
若い電気化学の研究技術者に望む
松下電器（取締役相談役）松下幸之助

5月24日（木）

C 会場

【腐食・防食】

〔座長　小倉興太郎〕（9:00～10:00）

C 301　アルカリ水溶液中におけるタングステンの分極挙動　早大院 ○鳥取猛志，早大理工　藤瀬直正

C 302　弱酸性水溶液中におけるモリブデンのアノード分極　東工大附属工高 ○中村豊久，東工大工　春山志郎

C 303　ステンレス鋼のすきま腐食の成長過程について　山梨大工　小林幹彦，○初鹿敏明，早川保昌，東大工　久松敬弘

C 304　水溶性腐食抑制剤のクーロスタット法による評価　東芝総研　鈴木雅行，菅野憲一，○佐藤祐一

〔座長　水流　徹〕（10:05～11:05）

C 305　中性水溶液中における軟鉄の腐食速度と分極抵抗の相関関係の検討　横浜国大工　朝倉祝治，石橋喜孝，○美田邦彦

C 306　砂中に埋設した軟鉄への分極抵抗法の適用　横浜国大工 ○石橋喜孝，朝倉祝治

C 307　硝酸塩－硫酸混合物のコローソメトリ　横浜国大工　朝倉祝治，前原孝史，○武田周一

C 308　回転スプリット・リング・ディスク電極による硫酸酸性溶液中でのFe-Ni 合金の陽極溶解の研究　小山高専　奥山　優

〔座長　初鹿　敏明〕（11:10～12:25）

C 309　錯化剤の存在における鉄不働態皮膜の還元溶解　山口大工　小倉興太郎，○佐藤和司，武居典之

C 310　ジメチルホルムアミド溶液中における鉄の不働態化挙動　山口大工 ○小倉興太郎，小林雅晴

C 311　回転リング・ディスク電極による鉄不働態遷移領域の研究　東工大工 ○藤井栄一郎，水流　徹，春山志郎

C 312　メスバウァー分光法による鉄アノード皮膜の研究（Ⅱ）　九工大 ○井手孝康，宮原正晴，高上僚一，細川邦典

D 会場

〔座長　林　忠夫〕（9:00～9:50）

L 301　〔佐野賞（進歩賞）受賞講演〕
レジストメトリーおよびインピーダンス法による不働態皮膜の研究
東工大工　水流　徹

〔座長　渡辺　信淳〕（10:00～11:00）

L 302　〔棚橋賞（技術賞）受賞講演〕
イオン交換膜法食塩電解技術
旭化成　世古真臣，瀬藤敏樹，読谷山昭，小川晋策
旭硝子　浮橋　寛，白神　修，小田吉男，浅輪達郎，鈴木嘉一郎，佐藤公彦
徳山曹達　尾上康治，佐田俊勝，柿原陽助，藻谷研介，松浦俊二

【工業物理化学一般】

〔座長　岡崎　敏〕（11:10～12:25）

D 309　カーボンブラック粒子／水系のζ－電位に及ぼす界面活性剤の影響　宇部高専 ○村田哲雄，山口大工　岡田隆治，松田好晴

D 310　Fe^{2+}の空気酸化に対する含水酸化鉄の触媒作用－共存アニオンの影響　北大工 ○田村紘基，穂積哲彦，永山政一

D 311　テトラシアノ銅(Ⅱ)酸イオンの生成定数　京大工・京大教養* ○吉村精司，片桐　晃*，吉沢四郎

D 312　塩基性アルミニウム塩の^{27}Al-NMR　神大工 ○金治幸雄，塩野已喜男，泉谷敬次郎，出来成人

A　会　場	B　会　場

B313　加圧下での炭酸ガスの電解還元（Ⅱ）
名工大 ○池田章一郎，丹羽　洋，飯田貴也，伊藤　要

〔座長 三宅　義造〕（13：10～14：00）

L304　〔棚橋賞（技術賞）受賞講演〕
リチウム・二酸化マンガン有機電解液電池の開発研究と実用化
三洋電機　池田宏之助，原　満紀，生川　訓
中井戸繁博，斉藤俊彦，上野修一
阪大工　田村英雄

【光電気化学（続）】

〔座長 藤嶋　昭〕（14：05～15：20）

A318　GaP電極のフラットバンド電位とその光照射およびレドックス系添加による変化
阪大基礎工 ○中戸義禮，津村　顯，坪村　宏

A319　光照射したZnO電極上でのヨウ素イオンの選択的酸化反応性におよぼす因子について
阪大工 ○小林哲彦，米山　宏，田村英雄

A320　半導体表面における水の光分解の機構（Ⅱ）
分子研 ○坂田忠良，川合知二，谷村克己

A321　半導体触媒上での$Cr_2O_7^{2-}$の光接触還元
阪大工 ○山下幸康，米山　宏，田村英雄

A322　光電極と酸素ガス電極を用いた食塩分解（第2報）
名工大 ○飯田貴也，江口権一
池田章一郎，伊藤　要

〔座長 志村美知子〕（15：25～16：40）

A323　各種半導体を用いる光触媒反応と光電気化学反応による炭酸ガスの還元
東大工 ○藤嶋　昭，井上　徹，小西哲之，本多健一

A324　半導体膜の光電極反応
東大工 ○井上　徹，藤嶋　昭，C. Weber，本多健一

A325　光照射下のp型GaP電極におけるニトロベンゼンの還元
神奈川大工 ○小早川紘一，杉田　淳
歌川正幸，山辺武郎
東大工　藤嶋　昭

A326　酸化ニオブ電極の光電気化学的挙動
京大工　竹原善一郎，○横山宏幸，吉沢四郎

A327　溶液循環系による光化学エネルギー変換システムの研究
埼玉大工 ○飯田武揚，小林秀彦
山下浩一，三田村孝

【有機電気化学】

〔座長 木谷　皓〕（13：00～14：00）

B314　メタノールの陽極酸化反応におよぼす酢酸の影響
徳島大工 ○松井　弘，小川富也
寺沢敏夫，久野武夫

B315　コルベ電解反応における陽極表面生成物（その2）
東理大理工 ○関根　功，福井雅之

B316　アルキル2－エンドノルボニルスルフィド類の陽極酸化反応
阪市大工　椚　章
アリゾナ大　G.S.Wilson，R.S.Glass

B317　シトラコン酸及びメサコン酸の電解還元機構の解析　東工大総合理工，繊維高分子材料研* ○上田玲子
吉山明子，水谷文雄*，関根太郎

〔座長 椚　章〕（14：05～15：20）

B318　並列して進行する電子授受過程を含む系のポーラログラフ的解析　繊維高分子材料研 ○水谷文雄
東工大総合理工　青木尚三，関根太郎

B319　E－E機構のクロノポテンショメトリーの解析
東工大総合理工，繊維高分子材料研* ○青木尚三
水谷文雄*，関根太郎

B320　酸性中におけるベンズアルデヒドのクロノポテンショメトリー
東工大総合理工 ○青木尚三，関根太郎

B321　水銀陰極上におけるベンズアルデヒドの吸着挙動について　東工大総合理工 ○町田鋼治，青木尚三
佐藤則雄，関根太郎

B322　アルカリ性溶液中におけるベンズアルデヒドの電解還元
東工大総合理工 ○田中靖二，青木尚三，関根太郎

〔座長 佐々木英夫〕（15：25～16：40）

B323　α，β－不飽和カルボニル化合物の電解還元
広島大工 ○原田純二，九内淳堯，佐々木和夫

B324　NADHモデル反応における金属イオンの触媒作用の電気化学的検討（Ⅳ）
広島大工 ○木谷　皓，西原　光，佐々木和夫

B325　フラビンモデル反応の電気化学的検討
広島大工 ○木谷　皓，三宅　仁，佐々木和夫

B326　Tiを均一相触媒に用いる電気化学還元
広島大工　宮加谷啓史，○九内淳堯，佐々木和夫

B327　プロピレンカーボネート溶媒中におけるチタノセンジクロライドの電解還元
阪市大工　利根川正，○大橋邦夫，(故) 長浦茂男

C 会 場	D 会 場

C 会場

C 313 中性ホウ酸塩溶液中で生成した鉄の不働態皮膜中のボロンの分布 北大工 °金野英隆，永山政一

【電子材料】

〔座長 北沢 宏一〕 (13:00～13:45)

C 314 ポリ－N－ビニルカルバゾール膜におけるスイッチング特性への重合方法の影響 愛媛大工 °酒井義郎，定岡芳彦，岡田元次

C 315 CdS薄膜の伝導電子と酸素の吸着ならびに光脱離 横浜国大工 °中西和美，松信カツノ

C 316 $In_2(S_{1-x}Se_x)_3$の光導電性 横浜国大工 垣内英昭，°中西和美

〔座長 中西 和美〕 (13:50～14:50)

C 317 強誘電体－光半導体メモリの書込速度 東工大総合理工 °鈴木敏正，山崎陽太郎，佐藤 実

C 318 強磁性Ce－Co合金高保磁力相のビッター法による組織解析 東工大総合理工 °山崎陽太郎，佐藤敏彦，佐藤 実

C 319 各種アルミニウム陽極酸化皮膜の電気伝導およびスイッチング現象 愛媛大工 °岡田元次 福地俊生，定岡芳彦，酒井義郎

C 320 Na－TiO_2系ブロンズの低温での電気的性質 東大工 °丸山 哲，立木秀康，北沢宏一，笛木和雄

【工業電解】

〔座長 吉田 仰〕 (14:55～15:55)

C 321 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*，°杉島 昇

C 322 次亜塩素酸イオンの電解酸化 同大工 田坂明政，°東城哲郎，山下正通，清水 澄

C 323 亜塩素酸イオンの電気化学的挙動 同大工 田坂明政，°東城哲朗，山下正通，清水 澄

C 324 アルカリ水溶液中でのチオ硫酸イオンの酸化反応 同大工 田坂明政，°井谷 淳 片山昇二，山下正通

〔座長 金治 幸雄〕 (16:00～16:40)

C 325 隔膜法およびイオン交換膜法ソーダ電解における物質収支と電流効率 横浜国大工 °高橋正雄 東大生研 増子 昇

C 326 電解加工に関する電気化学的研究（第12報）高電流密度下でのアノード分極特性 姫路工大 °杉江他曽宏，藤井 知 京大工 吉沢四郎，山川宏二

C 327 電解加工に関する電気化学的研究（第13報）穴あけ加工における極間距離とオーバーカット 姫路工大 杉江他曽宏，藤井 知 京大工 吉沢四郎，山川宏二

D 会場

D 313 二成分系結晶水和物溶融体の超音波物性 神大工 °出来成人，箭野義明 河村幸則，金治幸雄

【高温化学・溶融塩】

〔座長 児島 弘直〕 (13:00～14:00)

D 314 CO_2－CO転化反応 広島大工 佐田哲二，°妹尾菊雄 九内淳堯，佐々木和夫

D 315 プラズマによるNb_2O_5とホウ素の反応によるホウ化ニオブの生成 青山学大理工 °松本 修 塩入八州男，小沼光晴，神崎 愷

D 316 ムライトの生成反応機構 I 低温における生成反応機構 長崎大教 小山田了三，°木村裕幸

D 317 Carbon／LiCl－KCl溶融塩界面での貴金属元素の無電解析出 東北大工 °新倉順二，内田 勇，外島 忍

〔座長 内田 勇〕 (14:05～15:20)

D 318 溶融塩化物系での熱起電力測定 京大工・京大教養* 吉沢四郎，伊藤靖彦* 尾形幸生，°竹田隆一

D 319 アルカリ・ヨウ化物2元系状態図 室蘭工大 °太刀川哲平，戸田茂雄，佐藤忠夫

D 320 KCl－LiCl系溶融塩における6B族酸化物の溶解度 室蘭工大 °佐藤忠夫，戸田茂雄，太刀川哲平

D 321 溶融アルカリ塩化物中への三酸化タングステンの溶解（I） 山梨大工 °児島弘直，長田昇三

D 322 塩化物溶融塩中での非消耗アノードとしての鉄－ニッケルフェライト 横浜国大工 高橋正雄

〔座長 出来 成人〕 (15:25～16:40)

D 323 ジシアンジアミドのフッ素化電解 同大工 田坂明政，°小口雅彦，川口雅之

D 324 溶融水酸化ナトリウム中の酸素イオン活量の測定 京大工・京大教養* 吉沢四郎，伊藤靖彦* °林 秀考

D 325 溶融水酸化ナトリウム中での酸素の陰極還元反応機構 京大工・京大教養* 吉沢四郎，伊藤靖彦* °林 秀考

D 326 $AlCl_3$－NaCl溶融塩中における塩素電極反応 東北大工 °漆畑広明，内田 勇，外島 忍

D 327 $AlCl_3$－NaCl混合溶融塩中での硫黄の酸化還元反応 九工大 °松永守央 テネシー大 G. Mamantov, R. Marassi, J. P. Wiaux

A101 ～133
A201 ～214
A301 ～310
A318 ～327

A　会　場

A 101 エクセルギーに関する研究（Ｉ）

元素と化合物の規準エクセルギー値の設定

東京大学工学部　山内　繁・笛木和雄・吉田邦夫・亀山秀雄

エネルギー有効利用のためのシステム解析の手法として熱工学の分野で有効性の注目されているエクセルギーの概念を化学プロセスに適用しようとするとき，化合物のエクセルギーの評価が必要である。このために規準エクセルギーとその評価法を提案する。

定義　エクセルギー；　$\epsilon = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$ ……………（１）

規準状態；298.15 K，1気圧での安定相をさし，$\epsilon^{\ominus}$によって規準エクセルギーをあらわす。任意の化合物を含む"最も安定な"化合物を規準化合物と呼び，$\epsilon^{\ominus} = 0$とおく。

$\epsilon^{\ominus}$の設定の手順　1）元素に序列をつける。O，N，C，H以下クラーク数の序列とする。

2）元素Mの$\epsilon^{\ominus}$の設定には，既に$\epsilon^{\ominus}$の定まった元素Xとの化合物MX_xに対し，

$$\epsilon^{\ominus}(M) = -\Delta G_f^{\circ}(T_0, MX_x) - x\epsilon^{\ominus}(X) \qquad \cdots\cdots\cdots (2)$$

を最大とする化合物を"最も安定な"規準化合物と定め，このときの$\epsilon^{\ominus}(M)$を元素Mの規準エクセルギーとする。これによって定めた規準エクセルギーを表1に示す。

3）化合物$M_m Y_y$の規準エクセルギーは次式で計算する。

$$\epsilon^{\ominus}(M_m Y_y) = \Delta G_f^{\circ}(T_0, M_m Y_y) + m\epsilon^{\ominus}(M) + y\epsilon^{\ominus}(Y) \qquad \cdots\cdots (3)$$

一般の場合　一般の系のエクセルギーの評価には，標準エクセルギーϵ°，部分モルエクセルギー$\bar{\epsilon}_i$を用いるのが便利である。

$$\epsilon_i^{\circ} = \epsilon_i^{\ominus} + [H_i^{\circ}(T) - H_i^{\circ}(T_0)] - T_0[S_i^{\circ}(T) - S_i^{\circ}(T_0)] \qquad \cdots\cdots (4)$$

$$\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i^{\circ} + RT_0 \ln a_i + (1 - T_0/T)(\bar{H}_i - H_i^{\circ}) \simeq \epsilon_i^{\circ} + RT_0 \ln a_i \qquad \cdots\cdots (5)$$

$$\epsilon = \Sigma n_i \bar{\epsilon}_i \qquad \cdots\cdots (6)$$

表1．元素の規準エクセルギー

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1	^{4}H 28.11 H_2O						元素の序列番号											^{72}He 7.20 air
2	^{27}Li 88.90 $LiCl \cdot H_2O$	^{47}Be 142.03 $BeO \cdot Al_2O_3$					^{7}Fe 87.99 Fe_2O_3	← $\epsilon^{\ominus}$/kcal mol^{-1} ← 規準化合物					^{41}B 145.86 H_3BO_3	^{3}C 98.12 CO_2	^{2}N 0.08 air	^{1}O 0.47 air	^{17}F 73.62 $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$	^{76}Ne 6.47 air
3	^{9}Na 86.23 $NaNO_3$	^{11}Mg 147.76 $CaMg_{}C_2O_6$											^{6}Al 188.39 Al_2O_3	^{5}Si 203.81 SiO_2	^{15}P 206.97 $Ca_3(PO_4)_2$	^{16}S 144.07 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	^{13}Cl 5.61 NaCl	^{54}Ar 2.79 air
4	^{10}K 92.46 KNO_3	^{8}Ca 170.26 $CaCO_3$	^{50}Sc 216.72 Sc_2O_3	^{12}Ti 211.66 TiO_2	^{23}V 168.47 V_2O_5	^{21}Cr 130.84 $K_2Cr_2O_7$	^{14}Mn 110.24 MnO_2	^{7}Fe 87.99 Fe_2O_3	^{29}Co 68.93 $CoFe_2O_4$	^{24}Ni 58.19 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	^{25}Cu 34.37 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	^{31}Zn 80.65 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	^{39}Ga 118.59 Ga_2O_3	^{43}Ge 117.86 GeO_2	^{49}As 92.32 As_2O_5	^{70}Se 0.0 Se	^{46}Br 8.21 $PtBr_2$	
5	^{18}Rb 93.11 $RbNO_3$	^{22}Sr 184.31 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	^{32}Y 222.86 $Y(OH)_3$	^{20}Zr 253.01 $ZrSiO_4$	^{34}Nb 209.87 Nb_2O	^{37}Mo 170.75 $CaMoO_4$		^{73}Ru 0.0 Ru	^{79}Rh 0.0 Rh	^{71}Pd 0.0 Pd	^{69}Ag 20.63 AgCl	^{62}Cd 72.70 $CdCl_2 \cdot \frac{5}{2}H_2O$	^{68}In 95.57 In_2O_3	^{30}Sn 123.26 SnO_2	^{61}Sb 97.92 Sb_2O_5	^{78}Te 63.66 TeO_2	^{64}I 6.12 KIO_3	
6	^{42}Cs 93.43 CsCl	^{19}Ba 187.42 $Ba(NO_3)_2$		^{52}Hf 244.56 HfO_2	^{40}Ta 227.22 Ta_2O_5	^{26}W 195.56 $CaWO_4$		^{77}Os 71.01 OsO_4	^{80}Ir 0.0 Ir	^{74}Pt 0.0 Pt	^{75}Au 0.0 Au	^{65}Hg 31.48 $HgCl_2$	^{63}Tl 40.56 Tl_2O_4	^{36}Pb 80.61 PbCl(OH)	^{67}Bi 70.92 BiOCl			
	^{35}La 234.84 $LaCl_3 \cdot 6H_2O$	^{28}Ce 243.96 CeO_2	^{48}Pr 221.36 $Pr(OH)_3$	^{33}Nd 231.13 $NdCl_3 \cdot 6H_2O$		^{44}Sm 230.13 $SmCl_3 \cdot 6H_2O$	^{58}Eu 208.53 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$	^{45}Gd 229.03 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$	^{59}Tb 226.43 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$	^{51}Dy 229.03 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$	^{57}Ho 231.03 $HoCl_3 \cdot 6H_2O$	^{56}Er 229.63 $ErCl_3 \cdot 6H_2O$	^{66}Tm 213.74 Tm_2O_3	^{55}Yb 223.63 $YbCl_3 \cdot 6H_2O$	^{60}Lu 219.33 $LuCl_3 \cdot 6H_2O$	^{38}Th 278.41 ThO_2		^{53}U 267.18 U_3O_8

A 102 エクセルギーに関する研究（Ⅲ）
化学プロセスにおけるエクセルギー消滅

東京大学工学部　山内繁・笛木和雄・吉田邦夫・亀山秀雄

最大有効エネルギーとしてのエクセルギーの損失の原因は以下の三つの場合がある。

1）副生物によって持ち出されるエクセルギー流出

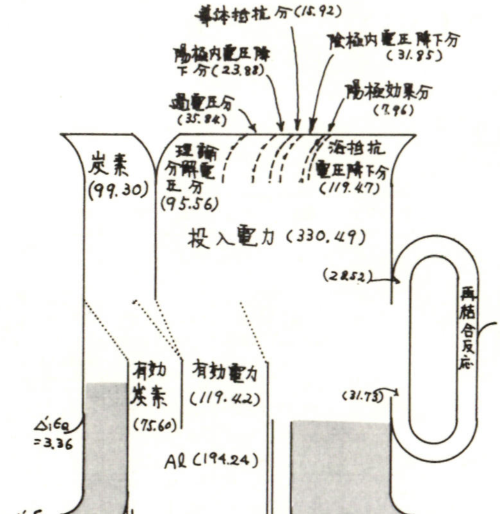
2）放熱によって流出するエクセルギー，$\epsilon_Q = Q(1 - T_0/T)$

3）過程の不可逆性によるエクセルギー消滅，$\Delta_i' \epsilon = T_0 \Delta_i S$

これらの損失の原因分析を行い，エネルギーの有効利用のための指針を得ようとするのがエクセルギー解析の目的である。アルミニウム電解，高炉の両プロセスのエクセルギーフロー図を図1，図2に示す。

アルミニウム電解においては放熱（装置内伝熱による不可逆損失をも含む）による損失が最も大きく，発熱によって電力が熱に転化するための不可逆損失 $\Delta_i'\epsilon_A = QT_0/T$（Qは投入電力と理論分解電圧分の差）がこれに次ぎ，原料の加熱のための $\Delta_i'\epsilon_Q$，再結合反応時の $\Delta_i'\epsilon_R$ に比して遥かに大きく，電気化学的条件の改良がポイントであることがわかる。

高炉においては，化学反応によるエクセルギー消滅としては燃焼帯におけるものが最も大きいが，これを小さくするためには空気比を1に近ずけ，理論燃焼温度が高くなるよう操業条件を選ぶべきである。また，BFGの持ち出すエクセルギーは不可逆損失の1.5倍程度に達しており，BFGの有効利用の重要なことがわかる。



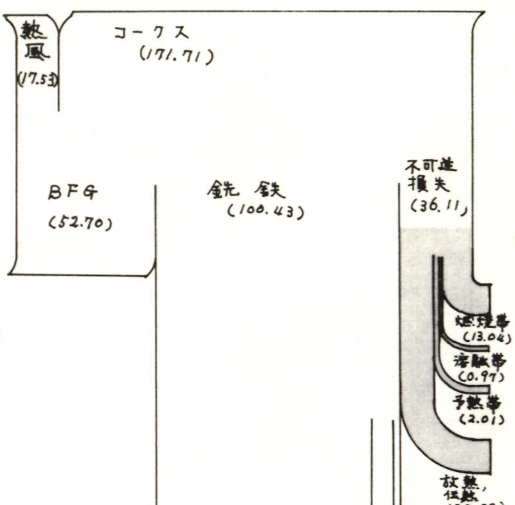


図1．アルミニウム電解槽のエクセルギーフロー　図2．高炉のエクセルギーフロー

A 103 熱エネルギーの貯蔵(オ1報)，NaI－NH_3系の基礎的性質

（東京工業試験所）○藤原一郎・後藤藤太郎
（東海大学）　北村幸美・清水和雄

1．目的

一般に廃熱の発生源と熱の需要先は離れており、廃熱の発生時間と需要時間も異なることが多い。したがって　廃熱を有効に利用するためには蓄熱を行って時間的ずれを吸収すると同時に適当な熱の輸送手段が必要になる。現在までに提案されている潜熱および化学反応を利用する蓄熱法は固相の関与するものが大部分である。固相は一般に熱伝導率が小さく、熱の出入速度、特に取り出し速度に問題があるとされている。

本研究ではヨウ化ナトリウムにアンモニアを反応させて得られるアンミン錯体 $NaI \cdot nNH_3$ が広い範囲で液相を形成し、蓄熱媒体として優れた特性を持つと判断されたので $NaI-NH_3$ 系による200℃以下の廃熱の蓄熱および輸送方法について検討している。本報告は、NaI－NH_3系の基本的特性として液相および固相の範囲、液相の密度、組成などの測定結果について述べる。

2．方法

図1に示すように恒温槽に浸した耐圧ガラス容器Aに乾燥したヨウ化ナトリウム（固体）を入れ、空気を除去した後、アンモニアガスを導入すると液相が生成する。充分攪拌しながらアンモニア圧力を0～5 kg/cm² 温度を－20～50℃の範囲で変化させ、液相より固相、固相より液相の過程を行わせて固相の析出範囲を測定した。次に別の容器Bに入れたアンミン錯体の質量および体積を測定し、密度および組成を算出した。

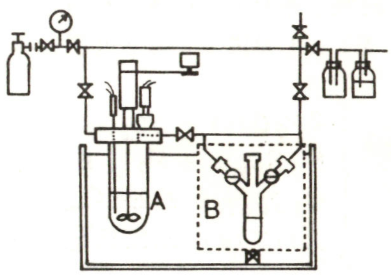


Fig. 1. EXPERIMENTAL APPARATUS

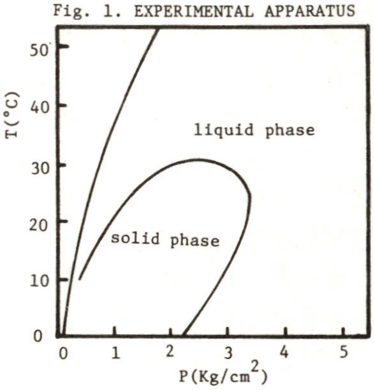


Fig. 2.　RANGE OF SOLID PHASE

3．結果

従来、ヨウ化ナトリウムはアンモニアと反応して $NaI \cdot 4.5NH_3$ を生成し　融点は6.2℃とされている。[1] しかし、本研究によれば　図2に示すような範囲に固相が析出し　融点の最大値はアンモニア圧力2.7 kg/cm² において31℃　である。また　液相では共存するアンモニア圧力によってアンモニアの含有量は連続的に変化し、ヨウ化ナトリウム1モル当りのアンモニアのモル数は本報告の実験範囲では3～8の値が得られた。

次に、液相の密度は1.3～1.7 g/cm³ の範囲にあり、アンモニアの含有量が多いほど小さくなる傾向がみられた。さらにヨウ化ナトリウム1モル当りの溶液体積と　アンモニアのモル数との間には、上の測定範囲では、直線関係が存在することがわかった。

1) Gmelins Handbuch Anorg. Chem., Natrium, Halogenide, p.232(1973)

A 104 (H_2SO_4-HI)混合水溶液の分離に於ける金属イオンの添加効果

東京工業試験所 ○水田進 熊谷俊弥

緒言と提案 次式の如く、I_2とSO_2との水溶液反応によりH_2SO_4とHIとを生成し、

$$I_2(c) + SO_2(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \qquad (1')$$

H_2SO_4の熱分解よりO_2を、又HIの分解よりH_2を発生させる、所謂、ヨウ素一硫黄系熱化学法水素製造サイクルが注目され、各方面で研究されている。このサイクルの課題は(H_2SO_4-HI)混合溶液を如何に分離するかという点にあり、これを単に蒸留する事により分離しようとすれば、液の濃縮に伴い逆反応を生じ、I_2とSO_2とが生成してしまう。そこでI_2を過剰に用いてHIをポリヨウ化物(HI_4)に転化し、これとH_2SO_4との比重の差を利用して分離する方法、反応(1')を電解又は電池反応によって促進させる試み、あるいはNiを用いて直接H_2を発生させ、NiI_2の熱分解によりNiを回収する方法等が既に提案されている。一方、著者らは、この反応に対し種々の金属イオンの添加を広く検討した結果、逆反応を防ぎ、かつHI及びSO_3を分離して発生させるものとしてMg^{2+}が有効であることを見出したので以下の様な(Mg−S−I)熱化学サイクルを提案するに至った。

$$\begin{cases} 2MgO(c) + SO_2(aq) + I_2(c) \xrightarrow{\sim 70°C} MgSO_4(aq) + MgI_2(aq) & (1) \\ MgSO_4(c) + MgI_2\cdot 6H_2O(c) \xrightarrow{400°C} MgSO_4(c) + MgO(c) + 2HI(g) + 5H_2O(g) & (2) \\ MgSO_4(c) \xrightarrow{>1000°C} MgO(c) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & (3) \\ 2HI(g) \xrightarrow{300\sim 700°C} H_2(g) + I_2(g) & (4) \end{cases}$$

実験と結果 約6.8 wt%のSO_2水溶液2ccに対し、I_2 552mgを加え、I_2の着色が消えるまで良く攪拌した後、$MgSO_4$の熱分解により調製したMgO粉末174mgを加え、約70°Cで攪拌するとMgOは充分溶解し透明な液が得られた。これを100°C付近で蒸発乾固し、X線分析を行なった所、$MgSO_4$含水塩及びMgI_2含水塩のピークが得られ、反応(1)は充分進行していると認められた。これを更にN_2気流中400°C迄加熱した所、MgI_2含水塩は中間化合物$Mg(OH)I\cdot H_2O$, $Mg_2(OH)_3I$を経由しMgOに転化する事、一方、$MgSO_4$含水塩は単に無水塩となる事がX線分析より確認され、熱分析(TG及びDTA)の結果もこれを裏付けた。又、発生したHI及び反応残渣についてヨウ素滴定及び硫酸根分析を行ない、反応(2)の収率として95%を得た。反応(3)(4)に関しては良く進行することが知られており、Mg^{2+}の添加によりH_2SO_4とHIとが分離できることが示された。

結論 本(Mg−S−I)熱化学水素生成サイクルは、物理的分離操作を用いずに昇降温操作のみによってHI及びH_2SO_4の分離を可能にし、反応(1)(2)(3)共に95%以上の高収率及び充分な反応速度を示すという長所を有する一方、熱源として1000°C以上を要求する事、又、サイクルを流体のみで構成できない等の欠点も有しており、これは今後の課題である。

A 105　Fe^{2+}イオンを含む水溶液の電解による水素とFe^{3+}イオン生成への改良型充填床電極の適用

京都大学工学部

竹原善一郎，°浦上 学，吉沢 四郎

1．目的

本研究は余剰電力や光や熱のエネルギーを複合利用し，エネルギー有効利用を計る見地から水を分解して水素の形態でエネルギー貯蔵を計るプロセス，すなわち鉄のレドックス系水溶液の電解により陰極で水素を製造し，陽極生成物を光や熱のエネルギーで元に戻すプロセスのうち電解系について検討した結果を報告する。

2．方法及び結果

(1) 陰極の検討

図1に記したような電解槽を用い，ルギン管と陰極との間の電位差を各電流密度に対して測定し，イオン交換膜中でのオーム損を含んだ陰極過電圧を測定した。図1のaは陰極に白金黒添加黒鉛粒を用い，これを陽イオン交換膜上に圧着したものを用いた場合のものである。bは白金黒粒子を無電解メッキ法により陽イオン交換膜上に析出させ陰極とした場合の結果である。無電解メッキはイオン交換膜の片面が塩化白金酸水溶液に接し，裏面がヒドラジン水溶液に接するようにして，ヒドラジンの交換膜中の拡散により表面で塩化白金酸が還元され，白金黒が緻密に交換膜表面に付着する方法によった。

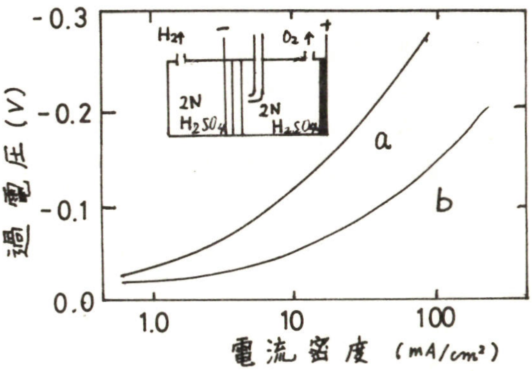
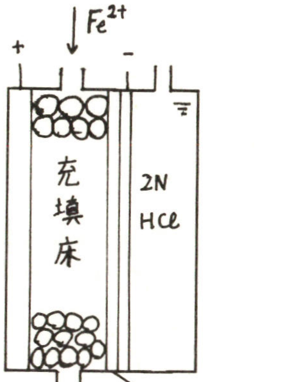


図2．電流電位曲線

(2) 陽極の検討

図2のような充填床電極を導入したセルを用い検討した。前報で床内粒子抵抗をかえることによって充填床の有効深さが大きくなることを報告したが，重力による接触抵抗のちがいが床内における反応分布を均一にさせる作用を示し，過電圧の低減をはかることができた。このような電解により充填床厚さを2cmとした場合，$100 mA/cm^2$の電解で過電圧は，電解質，イオン交換膜の抵抗によるオーム損を含め，約0.2Vとなり，0.97Vの電解電圧，すなわち，通常の水電解の1/2以下の電圧で電解が可能となることがわかった。



図．2．充填床を利用した電解槽

A 106 プロピレンカーボネート－1,2－ジメトキシエタン電解液中におけるCuS電極のカソード特性

山口大学工学部
○松田好晴，佐竹久志，中島仁志

1，前報[1]において、プロピレンカーボネート（PC）と1,2－ジメトキシエタン（DME）の有機混合溶媒中に同種の電解塩を溶解させた場合には単独溶媒系におけるよりも高い導電率が得られることを報告した。本報ではこのような溶媒系に過塩素酸塩を溶解させた電解液中におけるCuS電極のカソード特性を調べた。

2、DME[1]ならびにPC[2]の精製法は既報と同じである。CuS電極はCuS粉末（80 wt%）とグラファイト粉末（15 wt%）ならびにポリエチレン粉末（5 wt%）を混合し、500 kg/cm² で真空排気しながら10分間加圧成型して作製した。電極の重量は500 mg，直径13 mmの円盤状である。

3、PC，DME各単独溶媒系ならびに混合系（1：1）に1 mol/l $NaClO_4$ を溶解させた電解液中におけるCuSカソードの分極特性はFig. 1に示すごとくで混合溶媒系を用いた電解液を使用すると分極はやや小となった。次にPC－DME混合溶媒に $NaClO_4$ を各種濃度で溶解させた電解液中でのCuSカソードの分極特性をFig. 2に示す。濃度の増加とともに分極は小となる。特に1 mol/lの場合には－1.0 V以下の領域で小となった。この傾向は、さらに1 mol/l $LiClO_4$ を溶解させた溶液中でさらに顕著であった。

これらの結果は、すでに報告[3]したX線回折より得た知見から、放電によりCuSが Cu_2S、さらにCuに変化することが知られているが、この過程と並行して、溶液中のアルカリ金属イオンの放電もカソード上で進行していることを示している。

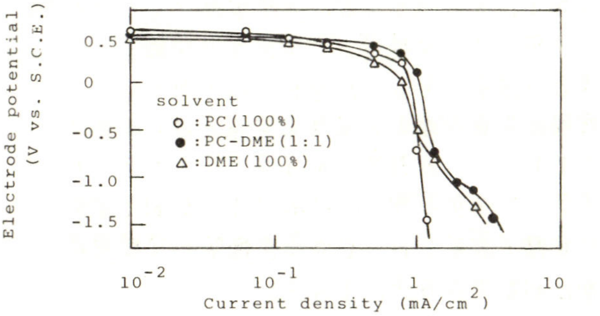


Fig. 1 Polarization characteristics of CuS cathode in PC(100%), PC-DME(1:1) and DME(100%) containing 1 mol/l $NaClO_4$, 30°C.

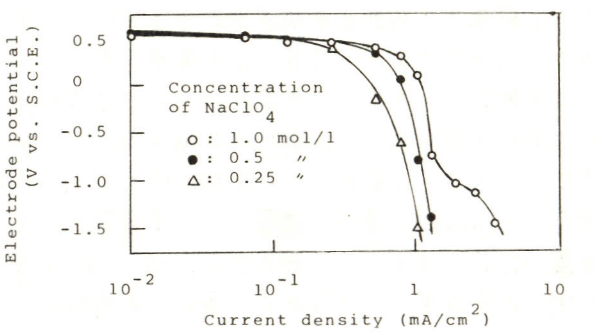


Fig. 2 Polarization characteristics of CuS cathode in PC-DME(1:1) containing $NaClO_4$, 30°C.

1）松田、佐竹、中島、第19回電池討論会予稿集 p.64（1978）.
2）松田、佐竹、第18回電池討論会予稿集 p.73（1977）.
3）寺司、池田、高須、松田、第15回電池討論会予稿集 p.14（1974）.

A 107 リチウム非水溶媒電池の正極活物質への TiO_2, SiO_2 の適用とその反応機構

京都大学工学部

竹原善一郎, °牧野一郎, 西村眉彦, 吉沢四郎

1．目的

二酸化チタンおよび二酸化ケイ素は、リチウム非水溶液系電池の正極活物質としての応用が期待されている。特に、電池活物質としての性能向上には、それに合った構造への改質が望まれる。そこで、これら化合物中に数種のカチオンをドープした試料に熱処理を加え、活物質を改質し、これら処理条件が電池活物質としての性質に対してどのような効果を示すか検討した。

2．方法

市販の二酸化ケイ素およびテトライソプロピルチタネートより作成した二酸化チタンを出発原料に用い、これにSc、V、Zrをドープし、さらにアセチレンブラック、ポリエチレン粉末を加えて合剤ペレットとした。二酸化チタンでは、テトライソプロピルチタネート中にドープするカチオンを1モル％添加し、二酸化チタンが生成する段階で混入した。二酸化ケイ素では、その粉末中にドープするカチオンの塩を混入した。電解質は通常の方法で十分脱水したものを用いた。図1に示すセルを用い、定電流放電曲線、一定量放電後の電位回復曲線を測定し、解析を行った。

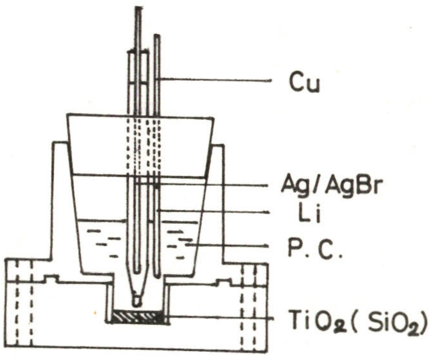


Fig.1 CELL

3．結果

図2にZrをドープした後、400℃、600℃、800℃で熱処理した二酸化チタン電位曲線を何もドープしていない試料の結果と比較して示す。電位回復が速い程、リチウムの正極活物質中での拡散が速く、正極活物質としての性能がすぐれていると考えられる。600℃で熱処理したものが最も電位の回復が速く、Zrをドーピングした効果が現われている。これは400℃程度では、Zrが十分均一に二酸化チタン結晶中に分布していないということ、また800℃では二酸化チタンの結晶構造が一部アナターゼからルチルに変化したためとして説明できる。Sc、Vについてはドープした効果が顕著に現われなかった。二酸化ケイ素についても同様の効果を認めることができた。

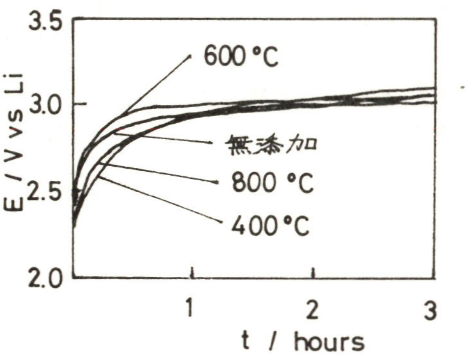


Fig. 2 電位回復曲線

A 108 遷移金属酸化物のリチウム電池正極活物質としての特性

電電公社 茨城電気通信研究所
°山木 準一　　山路 昭彦

1. 緒言　リチウムを負極とした電池系において、熱力学的データより高起電力が予想される遷移金属酸化物（表1）を正極活物質として選び、その電池特性を検討した。

2. 実験方法　電解液としてモレキュラーシーブスで脱水した 1N, $LiClO_4$/PC 溶液を用い、図1に示すセルにより、3.14mA 定電流放電試験を行った。正極合剤は正極活物質を乳ばちで粉砕後 130°C で5時間以上真空乾燥したもの、および同様の乾燥処理をしたアセチレンブラックを電解液で練って用いた。セパレータには、多孔質ポリプロピレンを用いた。セルの作製および測定はアルゴン雰囲気のドライボックス中で行った。

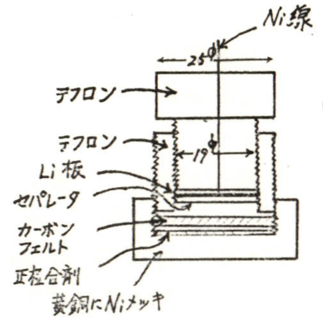


図1　実験用電池セル

3 実験結果　図2に放電曲線の1例を示す。RuO_4 は電解液に溶けるようで特性は悪かった。表1に正極活物質の電池特性をまとめて示した。ΔG より求めた起電力 $E^{\circ*}$ は、それぞれ反応生成物が ReO_3, RuO_2, RhO, Pd, OsO_2, Ir, Pt となる反応を想定している。Re_2O_7, Rh_2O_3, Ir_2O_3 の初期電圧は、$E^{\circ*}$ より大きく、他の反応たとえばトポケミカルな反応が起きている可能性がある。PdO および PtO_2 は電池電圧は低いが、大きな容量を示し効率も大きい。アセチレンブラック配合比の影響については、当日報告を行う。

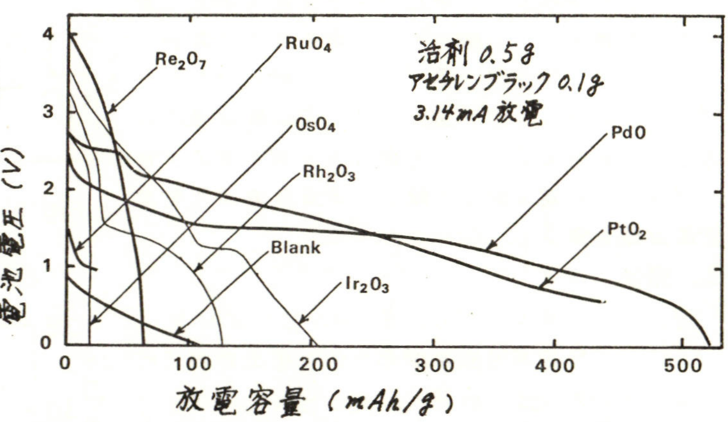


図2　各種活剤の放電曲線（3.14mA 定電流放電）

表1　正極活剤の電池特性（活剤0.5g, アセチレンブラック0.1g, 3.14mA 放電）

Materials	E°* (V)	O.C.V. (V)	$\overline{E}$ (V)	Theoretical capacity (mAh/g)	Experimental capacity (mAh/g)	Coulombic efficiencies (%)	n	Energy density (Wh/g)
Re_2O_7	2.9	4.1	2.9	111	58.1	53	2	0.17
RuO_4	3.0	2.7	1.5	650	4.7	0.7	4	0.007
Rh_2O_3	2.6	3.7	1.7	211	101	48	2	0.17
PdO	2.6	3.2	1.5	438	389	89	2	0.60
OsO_4	2.7	3.2	2.4	420	18.8	4.5	4	0.045
Ir_2O_3	2.3	3.8	2.1	372	150	40	6	0.32
PtO_2	2.7	3.4	1.8	472	333	71	4	0.59

$E^{\circ*}$: 熱力学データΔGよりもとめた電圧，$\overline{E}$: 1Vになるまでの平均電圧，容量・エネルギー密度はともに1Vになるまでの値

A 109　1.5V系リチウム電池の正極活物質の検討

三洋電機株式会社 技術本部 塩屋研究所
池田宏之助, 原満紀, 生川訓, 中井戸繁博

1. 目的

1.5V系リチウム電池は、銀電池、水銀電池に代わる小型高エネルギー密度電池として開発が進められている。筆者等は、前報[1]において、今まで研究発表されているリチウム電池系も含めて、電池特性、経済性および公害の点などから、実用化の可能性について検討報告した。本報告では、上記のような観点から、数種類の正極活物質について、電池反応機構および放電性能を検討した結果について報告する。

2. 方法

正極試料作成　酸化銅（CuO）, 酸化ビスマス（Bi_2O_3）および硫化鉄（FeS, FeS_2）は、市販試薬を、各々所定の加熱処理をして用いた。これらの活物質粉末と、アセチレンブラック, 黒鉛等の導電剤と、結着剤とを混合加圧成型して正極とした。

負極　負極リチウムは、市販純度99.9%のものを、所定の寸法に圧延加工して用いた。

電解液　電解液には、プロピレンカーボネートと、低粘度溶媒との混合溶媒に過塩素酸リチウム等の電解質を溶解して、一定濃度の電解液とした。

単極セル作成　単極構成ビーカー型容器に、上述の正極試料, 負極, 電解液をセットし、参照極には、リチウム金属を用いた。

3. 結果

図1に、CuO, Bi_2O_3, FeS, FeS_2の各種活物質の単極放電特性の一例を示す。活物質の種類によって、熱処理条件等により、放電性能に差があるかを調査した。また、この熱処理条件による活物質の状態の変化等と、放電生成物との関係について、イオンマイクロアナライザー、X線分析等を用いた測定により、放電機構等を検討した結果について詳説する。

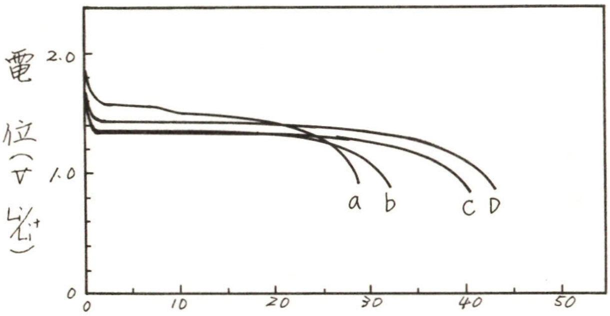


図1: 各種活物質の単極放電性能
a: Bi_2O_3　b: FeS　C: CuO　D: FeS_2
（2.5mA定電流, 正極合剤0.2g）

（文献）

(1) 池田, 原, 生川, 中井戸, 古川　第19回電池討論会講演要旨集 P58（昭和53年）

A 110 種々の炭素より合成したフッ化黒鉛極の放電特性(2)

京都大学工学部　渡辺信淳・○遠藤正則・上野和夫

1．目的　フッ化黒鉛，$(CF)_n$，正極とリチウム負極を組み合わせた非水溶媒系電池において，溶媒と電解質の相異が放電特性に及ぼす影響については以前に研究がなされた。本研究では1 M $LiClO_4$－プロピレンカーボネート電解液中でのリチウム負極と炭素材を異にするフッ化黒鉛正極を組み合わせた電池の電気化学的挙動について検討し，活物質フッ化黒鉛の構造と放電特性の関連について報告する。

2．方法　フッ化黒鉛は天然黒鉛及び石油コークスを出発炭素材としたものを用いた。フッ化黒鉛と膨張化黒鉛を重量比1：1で混合し，3600 kg/cm^2の圧力で1分間圧縮して，直径9 mmのペレット状に成型し，正極とした。参照極はリチウムブロックから切り出したものをそのまま用いた。なお，測定はアルゴン流通下のドライボックス中，30℃で行なった。

3．結果　図1.と表1.に天然黒鉛より合成したフッ化黒鉛を用いたリチウム電池の典型的な定電流放電曲線(0.79 mA/cm^2)と，各試料のX線回折の結果及び放電電位（安定電位或いは最高電位）を示した。但し，dは面間隔を表し，ピーク半価幅β(001)は炭素網目平面の重なりに対しての結晶子の大きさを表すパラメーターで，その値が小さい程結晶子は大きい。各試料とも放電電位は多少バラついているが，フッ化黒鉛のβ(001)の値が大きくなると，放電電位も増加する傾向があった。

図2.と表2.に石油コークスより合成したフッ化黒鉛を用いたリチウム電池の典型的な定電流放電曲線(0.79 mA/cm^2)と，各試料のX線回折の結果及び放電電位を示した。この場合も天然黒鉛$(CF)_n$と同様な傾向が見られた。表1.と表2.を比較すると，面間隔dが大きい程(天然黒鉛$(CF)_n$；~6 Å，石油コークス$(CF)_n$；~7 Å)電位は高いが，結晶性の相異(β)ほどその傾向は顕著ではない。

Table 1.

Sample	d(001)(Å)	β(001)(2θ,°)	Discharge potential(V)
A	5.98	1.60	2.02 — 2.07
B	6.01	2.50	2.07 — 2.11
C	5.94	2.85	2.10 — 2.13

Table 2.

Sample	d(001)(Å)	β(001)(2θ,°)	Discharge potential(V)
D	7.12	3.20	2.35 — 2.39
E	7.07	4.73	2.44 — 2.47
F	7.37	4.70	2.43 — 2.48

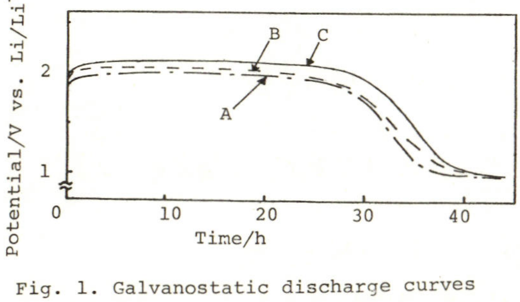


Fig. 1. Galvanostatic discharge curves

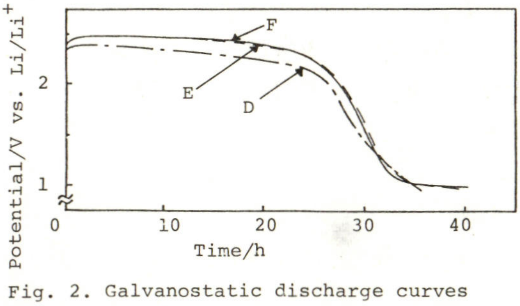


Fig. 2. Galvanostatic discharge curves

A 111 リチウム非水溶媒電池の正極活物質としての無水ピロメリト酸

京都大学工学部　竹原善一郎，○西村盾彦，吉沢四郎

1. 緒言

新しくリチウム非水溶媒電池の正極活物質として無水ピロメリト酸を見出した。開路電圧3V、理論エネルギー密度1320 WH/kgとなり、高エネルギー密度電池の新しい正極活物質として期待される。更に、試験セルによる長期間放電特性より、正極合剤にピロメリト酸を添加すると、正極活物質の利用率が著るしく向上することが明らかになった。

一般に、有機化合物の電気化学的還元反応において、プロトンが重要な役割を果たすことから、ピロメリト酸はプロトン供与体として作用していると推測されるが、今後の更なる電池性能の向上を企図する上において、その反応メカニズム、及び、ピロメリト酸添加による活性化メカニズムを明らかにするのは非常に重要なことと思われる。

2. 方法

図1. に示すようなセルを用いた。電解液には1モル過塩素酸リチウム・プロピレンカーボネートを、作用極には白金平板電極を、参照極にはAg/AgBrを用い、ボルテージフォロウワーを通してポテンシオスタットに接続し、活物質は電解液に飽和溶解させて、電位走査を行った。また、マクロ電解も行い、プロトンの効果について考察した。

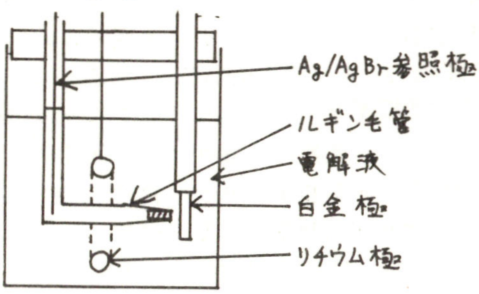


図1. 電解セル

3. 結果

図2. に水分含有量150ppmの時の電位走査線図を示す。

連続してスイープさせると、電流値が大幅に減少した。しかし、電極を新しいものに取りかえると、電流値は回復することから、電極表面における反応生成物の蓄積が電流低下の原因と思われる。

また、水分含有量の大きい時には、電流値の顕著な減少は認められず、プロトンによる反応生成物の蓄積の阻害を示唆している。

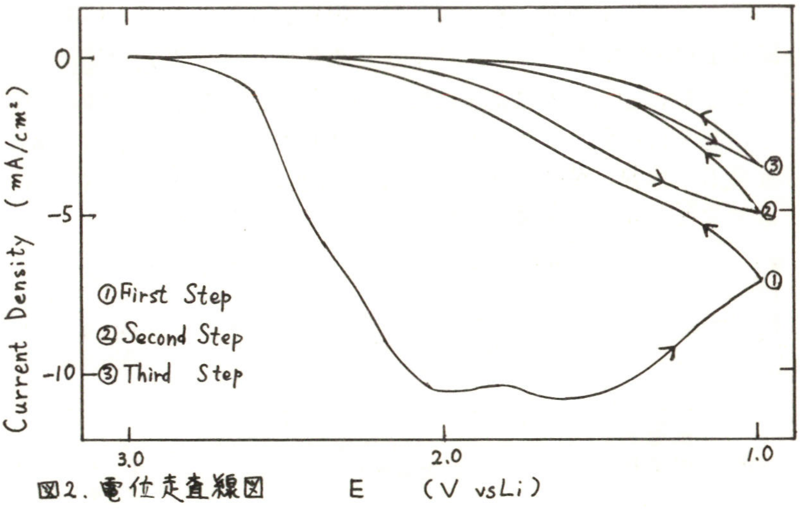


図2. 電位走査線図

A 112　2・3の金属酸化物を用いた非水リチウム電池の2次電池化

岩手大学・工学部　○熊谷直昭・丹野和夫・桜 和幸・柴山義昭・柚木功
日立製作所 日立研究所　田村弘毅

1.目的　近年，高エネルギー密度をもつリチウム電池が注目され，すでに1次電池としては実用の域に達している。本報では2次電池化の可能性について検討するため，正極材としてV_2O_5 およびMoO_3 を用いた電池の充放電特性について検討した。

2.実験方法　(1)電池構成：(イ)リチウム負極：Ni網にリチウム片を圧着成型した。(ロ)正極：V_2O_5とMoO_3は市販特級試薬，導電剤としてグラファイト，結着剤としてテフロンを使用し，これらの混合物を加圧成型後乾燥して正極とした。(ハ)電解液：過塩素酸リチウムの1Mプロピレンカーボネート溶液を使用した。(ニ)電池組立：セパレータ（ガラス繊維沪過紙）を介して，2個のリチウム負極で正極をはさんで対面させ，電解液にひたした。

(2)充放電試験：放電は3.0KΩ の定負荷で行ない，充電は0.75mA/cm²の定電流で初期の放電電気量分だけ充電した。なお，実験はアルゴン・ドライボックス中，23°Cで行なった。

3.結果と考察　V_2O_5およびMoO_3電池の放電特性を図1に，放電率（2電子還元反応と仮定）とOCVの関係を図2に示した。1.2Vまでの放電でV_2O_5で110%，MoO_3 で80%の利用率であった。また，これらの図から，両酸化物とも2段階の反応からなる（V_2O_5：3.3～2.4V，2.2～1.0V）(MoO_3：2.8～2.2V，2.2～1.0V）と推定されたので，それぞれの段階で充放電をくり返した。図3にV_2O_5電池の電流ー電圧特性を示した。製作直後に比べて充放電後の特性は明らかに向上することがわかる。MoO_3電池も同様に向上した。図4にV_2O_5電池の充放電くり返し特性(2.4V cut off)を示した。V_2O_5では3.0，2.4，1.2V cut offでそれぞれ10回程度充放電を行なってみたが，70～100%（1回目の放電量を100とした)の効率であった。MoO_3では数回くり返したところ，1.2V cut off で75～85%，2.2V cut offで35%程度の効率であった。ついで図6に種々のV_2O_5正極のX線回折結果を示した。V_2O_5の層間距離を与える(001)面の回折線に着目すると，放電が進むにつれて格子は拡張し(32%放電で5%，50%以上放電で13%拡張)，充電によって2.4 V cut offでは格子は縮み，元通りになるが，1.4V cut offでは格子は拡張したままであることがわかった。MoO_3正極の場合もV_2O_5と同様に層間が約13%拡張し，1.2および2.2V cut off いずれの充電によっても格子は縮まないことがわかった。

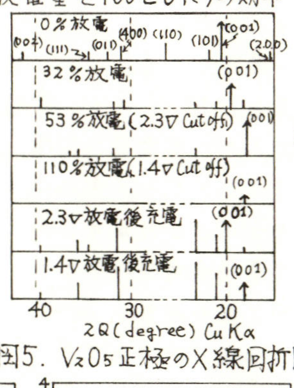


図5. V_2O_5正極のX線回折図

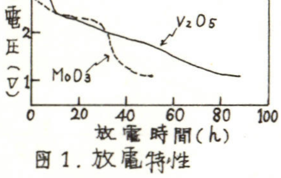


図1. 放電特性

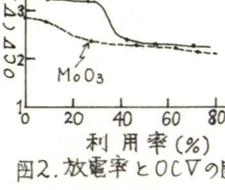


図2. 放電率とOCVの関係

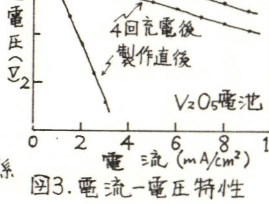


図3. 電流ー電圧特性

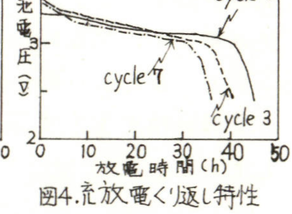


図4. 充放電くり返し特性

A 113 アルミニウムおよび黒鉛電極を用いる有機電解質二次電池について

大阪工業技術試験所 高田怡行

目的） 有機電解質リチウム電池において，価格の低廉化および省資源の観点から，その二次電池化が望まれる。過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を含むプロピレンカーボネイト（PC）中で，負極基板にアルミニウムを用い，黒鉛電極と組合わせて電池を構成し，充電すると，Li－Al負極／黒鉛層間化合物正極型電池が得られ，放電－充電のくり返しが可能である。この電池の特徴について，主にLi－Al電極の充放電特性から調べた。

方法） 使用したPCは蒸留精製し，$LiClO_4$は真空乾燥処理を行ない，溶液濃度は1Mである。Al試料電極はAl片（巾1cm，厚さ0.05cm，純度99.99%）をエメリ紙で研磨し，0.1～0.2cm^2の反応部を残し，リード部分をテフロンテープで被覆したものである。熱分解黒鉛を白金金網で包み黒鉛電極とした。Li－Al電極の自然電極電位測定あるいは電位走査法および定常法による電流－電位測定などを行なったが，その際の照合極および対極にはLi線を使用した。実験操作にはグローブボックスを用い，測定温度は25°Cである。

結果） Al（0.2cm^2）と黒鉛（200mg）電極をポリプロピレン布をセパレータとしてセットし，約30mlの有機電解質中で自動充放電装置を用いて，0.8mA（4mA/cm^2 at Al）充電－4KΩ放電のくり返しを行なった（Fig.1）．このパターンによる充放電々気量効率は初期数サイクルを除いて80%以上が維持された。Li－Al単極では90%（2V vs. Li/Li^+まで）程度の効率が得られ，可逆性は良好であった。Al電極上において，Liのカソード析出により，Li－Al合金が生じることは知られているが，Li－Al電極の自然電極電位をLi－Al中のLi量（カソード析出のファラデー効率を100として）に対して求めたところ，50 atom %程度までは320～340mVを示した。Fig.2では300mV付近から立ち上がるアノードピークAが見られ，カソード走査で生じたLi－Alのアノード溶解に相当する。さらに負の電位まで走査すると0V付近から立ち上がるピークBが現われるが，これは電極表面に析出したリチウムのアノード溶解に相当すると考えられる（白金電極で同様なピークが得られる）。また，液中にヨウ素が存在すると，白金上へのリチウムのカソード析出は見られないが，Alの場合にはLi－Alがかなり生成するようであり（充放電々気量効率30～60%），Li－Al電極が不純物によって受ける影響は比較的小さいと推察される。

Fig.1 Li－Al/黒鉛層間化合物電池 充放電曲線

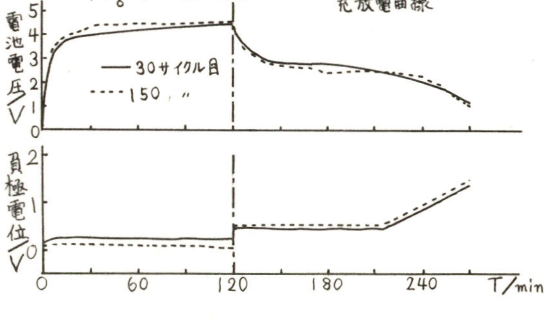
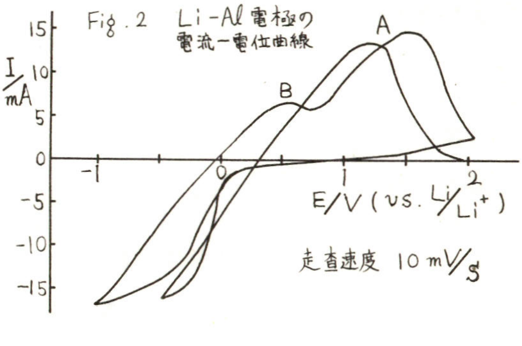


Fig.2 Li－Al電極の電流－電位曲線



A 114 二次電池用リチウム電池正極活物質の検討

電電公社 茨城電気通信研究所
山木準一 °山路昭彦

1. 緒言 最近の電子機器の著しい進展に伴い，小形で高性能な電池の要求が高まり，高エネルギー密度を有するLiを負極とする電池系の開発研究が盛んに行われている。我々はLi電池の通信機器への適用をねらいとしてLi電池用正極活物質の検討を行っているが，今回は二次電池化を意図した正極活物質として$SnSe_2$, V_2O_5を中心にその特性について報告する。

2. 実験方法 $SnSe_2$はSnおよびSeを石英アンプル中に真空封入し，850℃で50時間加熱後徐冷して作製した。V_2O_5は市販の試薬を用いた。電解液にはモレキュラーシーブスで脱水した1M, $LiClO_4$/PC（プロピレンカーボネート）溶液を用いた。正極活物質は乳ばちで粉砕後130℃で5時間以上真空乾燥したのち，同様の乾燥処理を行ったアセチレンブラックを混合後，電解液で練って正極合剤とした。電池セルは，この正極合剤の上に，カーボンフェルトを置き，さらにセパレータを置きLi極を重ねることにより構成した。充放電は定電流で行い，セルの作製および測定はアルゴン雰囲気中のドライボックス中で行った。

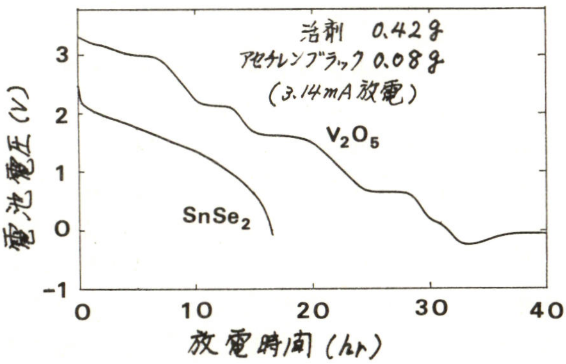


図1 定電流放電曲線

3. 実験結果 図1にV_2O_5と$SnSe_2$の定電流放電特性を示す。終止電圧1VまでのエネルギI密度はV_2O_5が363 wh/kg $SnSe_2$が155 wh/kgとなりその利用率は関与電子数を考慮してそれぞれ29%および100%と計算できる。図2および図3にV_2O_5と$SnSe_2$の定電流充放電特性を示す。V_2O_5の場合は3〜4回のくり返しで充電効率が劣化するが$SnSe_2$は11回程度のくり返しでもその効率は変化していない。

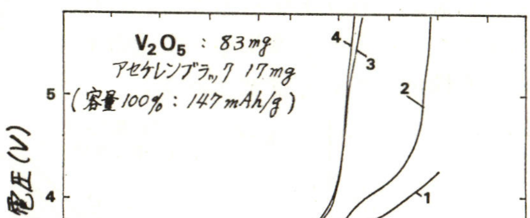


図2 V_2O_5正極の充放電特性

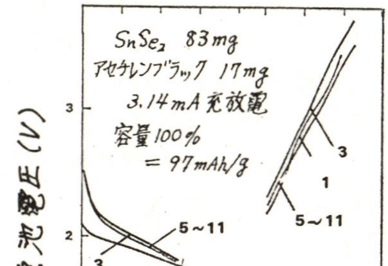


図3 $SnSe_2$正極の充放電特性

A 115 亜鉛陰極の充放電におよぼすテトラエチレンペンタミン(tetren)の効果

立命大理工 ○山下大二郎, 古田睦, 中村弘幸
洛陽工高 大秦勲

〔目 的〕ジンケートイオンからの亜鉛電析反応は $Zn(OH)_4^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2OH^-$, $Zn(OH)_2 + 2e^- \rightleftarrows Zn + 2OH^-$ と考えられている[1]。著者らはジンケート浴からの亜鉛電着において、脂肪族ポリアミンを添加すると、これらが上記反応の中間生成物 $Zn(OH)_2$ と反応して亜鉛アミン錯体を生成し、電析亜鉛中における $Zn(OH)_2$ の共析を防止し、とくに tetren が最も効果が大きいことをみとめた[2]。亜鉛陰極の充放電によるデンドライト発生は、中間生成物 $Zn(OH)_2$ より生成する Zn に電流が集中することによるものと考え、ジンケート浴に tetren を添加し、そのデンドライト生成防止効果について検討する。

〔実 験〕ジンケート浴として、特級試薬 ZnO と KOH を純水にとかして KOH/ZnO の mol 比を 11.67 と一定とし、2, 5, 7 および 8 M-KOH の電解液を用い、裏面を絶縁塗料でおおった亜鉛板(10mm×10mm)を陰極，白金板を陽極として、中央にガラスフイルターを有する H 型電解ソウ中で、Hg/HgO/KOH 電極を基準として、0.0V～-1.8V の電位領域で 125mV/min および 2500mV/min で走査し、亜鉛電極のジンケート浴中における電流-電位曲線におよぼす tetren の影響を検討した。

〔結 果〕ジンケート浴中の KOH/ZnO モル比を 11.67 と一定とし、KOH 濃度が増加するにつれて tetren の溶解度は急減し、8 M-KOH では 0.05 mol/l にまで低下する(Fig 1)。2 M-KOH 中で -1.40V → 0V → -1.8V の 1 回走査(125mV/min)では、tetren 添加量が増加するにつれて、-1.0V 付近の酸化ピークおよび -1.0V → 0V の電流値は増加し、-1.40V 付近の還元ピークは低下した。5, 7 および 8M-KOH では -1.80V ⇄ -0.50V の 5 サイクルまでの結果では、サイクルのくり返えしによる酸化還元電流の増加率は KOH 濃度に比例して増大するが、tetren 添加によりその増加率は減少し、その程度は KOH 濃度大なるほど著しい。

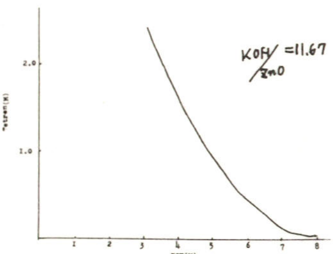


Fig. 1 KOHの濃度に対するtetrenの溶解度

また、Fig.2 の 200 サイクルまでの走査では、無添加の場合 -1.0V 付近のピークが増大すると共に貴側に移行し、-1.60V の還元ピークも増加した。一方、tetren 0.05 mol 添加では(Fig.3)、-1.0V の酸化ピークおよび -1.6V 付近の還元ピークはサイクルによる増加の程度が小さい。200 サイクル後の亜鉛電極面のデンドライトは少量の tetren 添加によって著しく減少した。

Fig. 2 サイクルの影響
無添加
2500mV/min

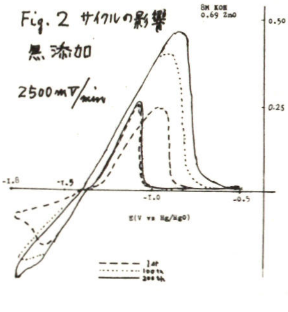
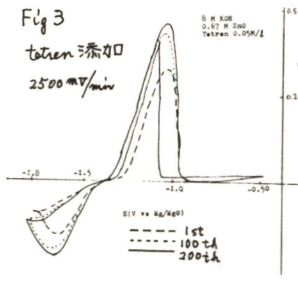


Fig 3
tetren 添加
2500mV/min



1) H. Gerisher, Z. Phys. Chem., 202, 302 (1953)
2) 山下, 大秦, 日化, 1979, No2, 179

A 116　多孔質Zn－Zn(OH)$_4^{2-}$電極中の低電流密度サイクルにおける電流分布

東工大総合理工　°山崎陽太郎，佐藤　実

目的　アルカリ亜鉛電極を二次電池の負極に用いると、充放電サイクルとともに電極の形状が変化する現象は、いわゆるshape change problemとしてよく知られている。ここではporousなZn/Zn(OH)$_4^{2-}$電極内における，電極の厚み方向に関する反応電流分布をpassivationが生じない低電流密度の領域で検討した。解析に用いたモデルにおいても、アノード反応における不働態膜の生成過程は含まず、pore内部の電解液の濃度の,充電あるいは放電過程における変化のみに着目し、これにもとづく溶液phaseの電気伝導度変化が、亜鉛多孔質電極中の反応電流分布に及ぼす影響を調べた。

計算　pore内部の溶液phaseに流れる定常的な電流iは次の式により求めた。

$$\frac{d^2i}{dx^2}+\frac{d\ln R^*}{dx}\frac{di}{dx}-\frac{R}{R^*}i=0 \qquad (1)$$

ここでxはporous電極の表面から深さ方向へ測った距離である。Rはpore内部の電解液のx方向への長さ当りの抵抗値であり、R*は同電解液中におけるpore wall方向への物質移動にもとづく抵抗と、pore wallにおける電気化学的な反応にもとづくインピーダンスとの和の単位x当りの値である。pore内部の電解液の濃度cの分布は以下の式を用いて推定した。

$$D\frac{d^2c}{dx^2}=\xi\frac{1}{zF}\frac{di}{dx} \qquad (2)$$

ここでξは、pore内部において亜鉛イオンが移動する際に、拡散過程が占める割合を表わしている。Dは拡散係数，ZFは着目イオンの電荷量である。計算は、始めに(1)式をRおよびR*がxと独立であるとして解き，電流iを求め、これを(2)式へ代入し，電解質濃度分布を求め、これを用いてRおよびR*のx依存性を決め(1)式を解いた。使用した境界条件は(1)式について$i(0)=i_0$および$\left.\frac{di}{dx}\right|_{x\to\infty}=0$，(2)式については$C(0)=C_0$および$\left.\frac{dc}{dx}\right|_{x\to\infty}=0$である。

結果　porous電極の反応領域の広がりは，R/R^*の値に大きく依存し，反応電流di/dxが電極表面における値の$1/e$になる点のxの値を反応領域侵入深さδとすると、δは，$R/R^*=10^4$および10^3 cm^{-2}の各値に対して，それぞれ$\delta_a=0.00949$および0.0298 cm；$\delta_c=0.01077$および0.0333 cmとなった。ここでδ_aはアノード電流についての計算結果であり、δ_cはカソード電流についての結果である。計算結果は、電極表面近傍では，アノード反応電流がカソード反応電流より優勢であり、電極内部では逆にカソード反応電流が優勢であることを示している。この結果は，多孔質亜鉛電極を充放電サイクルさせた場合に、電極の表面ではpore wallの亜鉛が減少し逆に電極の内部ではpore wallへ亜鉛が堆積することを示しており、poreがサイクルとともに埋まって行くことを予測している。

(1) R. DeLevie, "Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes", Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Volume 6, pp. 329-397 (1967).

A 117 テフロン結着亜鉛極の構造

東芝総合研究所　°村田謙二，神田 基，
城上 保，高村 勉，

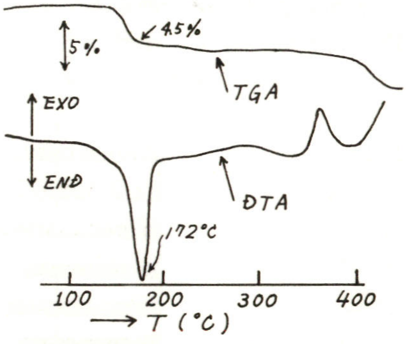
1. 目 的

ポリテトラフロロエチレン(PTFE)をバインダーとし、酸化ビスマス(Bi_2O_3)，水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)を添加したアルカリ蓄電池用亜鉛極は、亜鉛の高い利用率を長い充放電サイクルの間維持できる[1]。これは、充放電サイクルに伴う亜鉛極の形状変化(Shape Change)が軽減された為と推定される。本報告は、上記亜鉛極の製作途上及び充放電サイクル中におけるメカニカルな性質及び微細構造の変化を調べ、この電極が長寿命で高信頼性に富む要因を解析する。

2. 亜鉛極製作方法及び試験方法

特級試薬の酸化亜鉛，亜鉛，Bi_2O_3，$Ca(OH)_2$の粉末を、重量比で 8:1:1:1 に混合した混合物に、PTFEが8.3%となるように水で希釈したPTFEディスパージョン液を加えてニーダーで混練し、この混練物をローラーにて 3〜10回展開して活物質シートを作成した。これを銅エクスパンデッドメタルの集電体に圧着一体化して、亜鉛極を製作した。正極に焼結式ニッケル極を用い、放電容量が亜鉛極規制となるように角型セルを構成して、電池としての評価を行うと共に、亜鉛極中の水分量とその状態をTGA，DTA，微細構造をSEM，メカニカルな性質(引張強度，針入度)をレオメータ®，充放電時の電池の内部抵抗をAC1KHzの抵抗計で測定して、亜鉛電極の解析を行った。

(図1)亜鉛極シートのSEM写真



(図2)亜鉛極シートのTGA，DTA

3. 結果 及び 考察

最適組成の上記混合体を混練、ローラー展開すると、PTFEを網目状に繊維化でき、PTFE以外の電極構成物を隔離する事なく、充分な強度と柔軟性を有する亜鉛極シートが出来る。(図1) これは、上記工程で混練物に加えられる剪断応力がPTFEの伸長に有効に使われるからと考えられる。

亜鉛極シート中には、バルクの水相互の結合よりは、やや強い力で合剤物質に結合している水(160〜180°Cで蒸発)が含まれている。(図2) この水はローラー展開時の電極構成物相互の摩擦を軽減して、PTFEの繊維化を助け、電極のポロシティーを増大させると共に、亜鉛極の放電時に生ずるジンケートイオンを電極近傍に留るのに重要な役割をすると推定される。

(1) 村田，高村，城上，第17回電池討論会要旨集，P.129 (1976)

A 118　アンモニウム塩による空気/Al電池のAl極防食効果

電電公社 茨城電気通信研究所

°平井敏郎，山木準一，山路昭彦

1．緒言

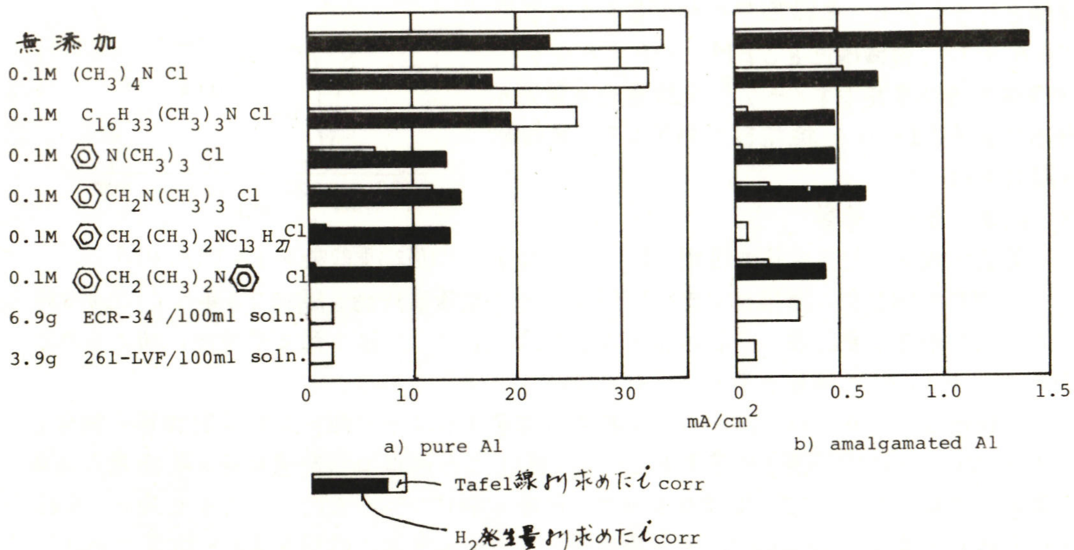
カセイアルカリを電解液として用いるAl－空気電池を構成するうえでの1つの問題点はAlの激しい自己腐食である。そこで本研究では腐食を防止する目的で電解質KOH中に種々の第四アンモニウム塩の添加，及びAlのアマルガム化を行ないAlの腐食抑制効果を検討した。

2．実験

Alの腐食抑制効果は，発生するH_2量の測定及び分極曲線より自己腐食電流密度i_{corr}を求めて評価する方法を採用した。分極測定は25.0°Cの恒温槽中で対極にPt板，参照電極に飽和カロメル電極を用い電流規制で行なった。H_2発生量の測定は室温中(20~25°C)で行なった。

3．結果及び考察

第四アンモニウム塩を電解質中に添加するとi_{corr}が低下し，自己腐食の抑制効果が起こる。その効果は抑制剤分子のアルキル基が長鎖になるにつれ，また芳香環を有するものほど大となる。特にポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(ECR-34®)やポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(261-LVF®)の高分子電解質で腐食抑制効果の著しいことがわかった。さらにAlをアマルガム化したものは純Alに比べ腐食はより抑制されるという結果を得た。結果の一部を下図に示す。抑制剤添加による腐食抑制効果は，抑制剤分子が金属表面に吸着する吸着能と抑制剤1分子の面積の大きさが大きいほど顕著であると予想される。本研究においてはこの立場から腐食抑制効果に対する説明を試みた。



図．各種アンモニウム塩を添加した場合のAlの自己腐食電流密度i_{corr}（1N KOH中）

A 119　銀電極におよぼす各種金属添加物の影響（第3報）

立命館大学理工学部　○山本善史，山下大二郎，宮宅康郎，増本俊則

1. 目的　著者らは前報[1),2)]において，鉛，タリウム，インジウム，亜鉛，錫，銅およびイットリウムなどの金属塩を，アルカリ溶液中に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[1),2)]に引きつづき銀活物質の容量増加を目的として，アルカリ溶液中に亜硫酸カリウムまたはパラジウム塩を添加したときの効果について報告する。

2. 方法　目的極に1×1 cmの平滑銀電極を，対極には1.5×1.5 cmの平滑白金板を，参照電極には$Hg/HgO/4.7N\ KOH$電極を用い，4.7N KOH溶液中に亜硫酸カリウムまたはパラジウム塩を添加し，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1，3，5 mA/cm^2でそれぞれ電解した。各添加物質の濃度は，1×10^{-3} mol/l（4.7N KOH）溶液とした。また，種々の条件下での電解酸化・還元時における銀電極の電極表面状態を観察する目的で，電子顕微鏡などによる検討も試みた。

3. 結果　基準無添加溶液（4.7N KOH）中で数サイクル充放電を行ない，その定常曲線をFig.1～3の実線で示した。つぎに，この各同一の銀電極を用いて，溶液のみ添加物質1×10^{-3} mol/l（4.7N KOH）溶液と交換したときの定常曲線を各図の破線で示した。

Fig.1に示した亜硫酸カリウム添加の場合は，基準無添加溶液の場合に比べ，添加溶液の場合は，充電曲線の第1段および第2段の立ち上りがかなり遅れた。また，放電曲線の場合も放電第1段および第2段の電位急落部がかなり遅れ，約60～70%の容量増加を示した。Fig.2にはパラジウム塩を添加し，電流密度1 mA/cm^2での充放電曲線を示した。これによると，パラジウム添加後の充電曲線において，第1段の立ち上り以後不規則な電位極大部が数ヶ所現われ，基準無添加溶液の場合よりも早く第2段の立ち上りが完了する。一方，放電曲線においても，放電第1段のplateau部は消失し，放電第2段のみとなる。しかし，Fig.3に示すように，電流密度を3 mA/cm^2にした場合は，Fig.2における充放電曲線の傾向は無くなり，しかも容量が約100%増加することが認められた。

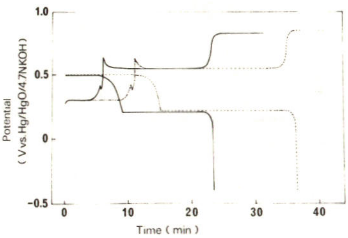


Fig.1 Potential－time transient at constant current (Potassium sulfite)

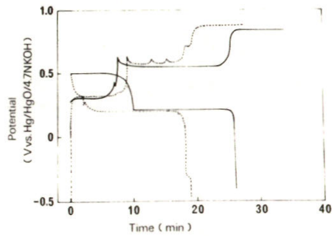


Fig.2 Potential－time transient at constant current (Palladium)

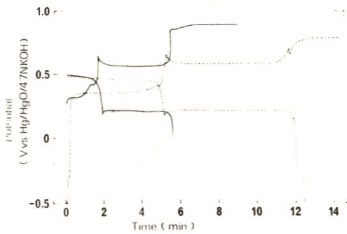


Fig.3 Potential－time transient at constant current (Palladium 3)

文献　1) 山本善史，山下大二郎，日化，1978，670.
2) 山本善史，山下大二郎，日化，1979，461.

A 120 鉛および鉛合金陽極酸化皮膜の硫酸中における反応挙動

(株)日立製作所・中央研究所 ○菊池 剛, 望月正司
新神戸電機(株) 小牧 昭夫

1.目的　近年、鉛電池の自己放電を抑制するため Pb-Sb 系合金格子に代って, Pb-Ca 系合金が使われはじめた。これに伴い陽極板の充放電寿命等の特性にも種々の影響が現われているが、その現象解明への一端として, 鉛合金を陽極酸化して生じる PbO_2 の電気化学的挙動と合金の成分, 組成との関係を *Voltammetric* な方法で調べた。

2.方法　Pb-Sb, Pb-Ca二元合金（以下Sb合金, Ca合金と略す）を高純度のPb, Sb(ともに99.9999%）とCa(99.99%)から真空溶解法で作り, 面積 1.8 cm^2 の円板電極とした。電気化学的測定は4.5MH_2SO_4中、室温で行なった．電位はHg/Hg_2SO_4,4.5MH_2SO_4で表わす。

3.結果　試料電極を 1.5 V で 30 分アノーディック処理の後カソーディック方向に走査した結果を図1に示す。PbO_2の還元によるピークCの大きさはCa合金に比べ、Sb合金の方が小さい。アノーディック処理条件を変えて実験した結果と併せて考えると、この結果はPbO_2量の多少によるものではなく、PbO_2自体の還元活性の差に起因するものと考えられる。つぎに、1.0～1.6Vの範囲で繰り返し走査を行なった。図2はSb合金のアノーディック走査部分について示したものであるが, ピークA, Bはそれぞれα, β-PbO_2の生成に基づくものと推定されている[1]。走査範囲を変えることにより, ピークAで生成するPbO_2は還元され難いことが確認され, α-PbO_2が比較的不活性であるという知見[2]と一致する。ピークA, Bのサイクルに伴う変化は合金の種類によって異なる。図3にピークAの変化を示したが, Sb合金ではサイクルとともに単調に増加するのに対し, Ca合金では途中からやや減少する傾向を見せ、α-PbO_2の生成が抑制されていると考えられる。以上の結果から, Sb合金上のPbO_2は還元され難いα型が, Ca合金と比べて, 多く含まれているものと推定でき、これはX線回折の結果とも一致した。

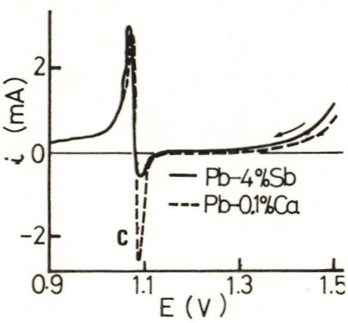


図1. アノーディック処理後のカソーディック走査曲線（1mV/s）

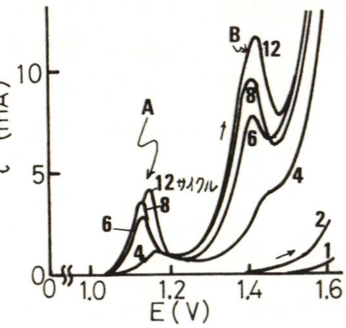


図2. Pb-4%Sb合金の 0～1.6V 間の繰り返し走査(5mV/s)

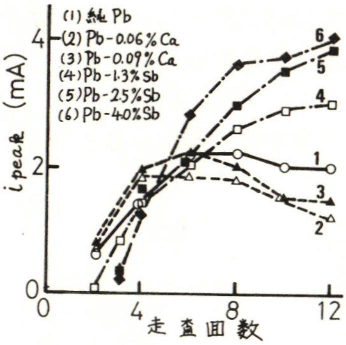


図3. ピークAの電流の走査回数による変化

4.参考文献

1) T. G. Chang, et al., "Power Sources, 6", D.H. Collins, Ed., (1977).
2) H.S. Paneser, ibid. Vol. 3 (1971); J.P. Carr et al., Chem. Rev., 72, 679 (1972).

A 121 鉛蓄電池の格子合金組成と過充電特性

新神戸電機(株) ○小牧昭夫 小関満 米田忠司

1 目的　近年，鉛蓄電池の補水頻度低減のため格子に各種合金が使われ始めている。そこで使用中の電解液減少の原因である過充電時の水分解反応に影響する格子合金についてガス発生電位を測定し陽極からの金属の溶出，放置や連続過充電による影響を検討して合金組成と過充電特性の関係を調べた。

2 方法　Pb－(Sb，Cu，Sn)系，Pb－Sb－Cu系の配合原料を400℃で溶解して断面積1.13 cm²の丸棒を鋳造した。これを樹脂に埋込み十分に研磨して試料電極とした。各合金のガス発生電位は試料電極を陰極還元して表面の酸化物を除去してから定電流法によって測定した（電位は Hg / Hg_2SO_4, 1M H_2SO_4 で表わす）。電池による検討は寸法 145^W × 111^H（mm）の陽極5枚と陰極6枚からなる単電池を用いた。

3 結果　合金組成の O_2 発生電位へ及ぼす影響はほとんどなかった。H_2 発生電位の測定結果を図1に示す。Pbの電位を基準にするとSb，Cuの添加によって電位は貴方向へ変化しその程度はCuが最も大きい。これはこれらの金属の酸性溶液中での H_2 過電圧が Pb＞Sn＞Sb＞Cu の順になっていること[1]と関連しているものと考えられる。SbとCuが共存すると H_2 過電圧を低下させる効果は加成性をもつ傾向が認められる。陰極にPbを用い陽極の合金組成を種々変えて電解処理前後の H_2 発生電位を測定した結果を図2に示す。電解処理によって陽極の影響がPb陰極の電位に現われている。これは電解中に陽極合金中の低 H_2 過電圧金属（SbとCu）が溶解し陰極合金表面に析出するため電解処理後の電位が貴方向へ変化したもの[2]と考えられる。その傾向は5％までSb量が増すにつれて強まり5～10％間で横ばいになる。このPb－Sb系合金にCuを0.05％添加したものはCuによる電位の変化分だけPb－Sb系合金の電位に加算された形となる。以上の内容を単電池によって検討したところ試料電極の結果と一致した。1例として格子合金組成と過充電々流，減液量の関係を図3に示した。

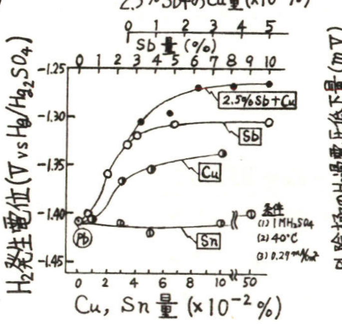


図1 合金組成と H_2 発生電位

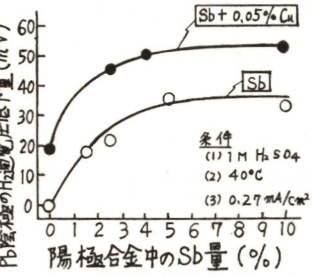


図2 陽極合金中のSb量とPb陰極の H_2 過電圧低下量

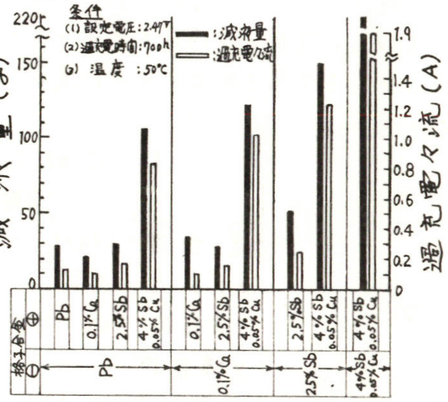


図3 単電池による格子合金組成と過充電特性

4 参考文献

1) 喜多，本多；電化，38，17～，93～（1970）

2) W. Herrmann, G. Pröpstl; Z. Elektrochem., 61, 1154～（1957）

A 122 鉛蓄電池用活物質としての酸化鉛の製造条件と電池性能との関連性

水沢化学 °伊藤正憲

京都大学工学部 竹原善一郎 吉沢四郎

1. 目的

鉛蓄電池の活物質には古くから乾式法による鉛酸化物が用いられてきた。特に島津氏により鉛粉製造法が発明されて以来、鉛蓄電池の性能は飛躍的に向上した。その後、アメリカに於てバートンポット法（モールテンフロー法）が発明されているが、これも乾式製造法であり湿式で製造された鉛酸化物が活物質として使用された例はない。

ここでは湿式により製造された超微粒子の一酸化鉛を活物質原料として使用した時の陽極性能について検討した。

2 方法

原料の一酸化鉛は金属鉛の粒状物と液体媒体と酸素をミル内に充填し、ミルを回転させることにより得た。電解槽は透明塩ビ製で、ポリプロピレン膜で陽極室と陰極室に分け、電解質として30%硫酸200mlを用いた。試験極は$1.8^{cm} \times 4.2^{cm} \times 0.2^{cm}$の鉛・アンチモングリッドに鉛酸化物・硫酸ペーストをつめ、理論化成電気量の200%の化成を行なったものを使用した。対極には$4.5^{cm} \times 3.0^{cm}$の鉛板を、参照電極にはHg/Hg_2SO_4を用いた（30%硫酸中の水素電極に対する電位は605mVであった）。充放電はポテンシオスタットを用いて行なった。充放電は定電流で行ない電流密度は充電$50mA/cm^2$、放電$66mA/cm^2$で行なった。比較試料としては現在実際に用いられているものと同等と思われる鉛粉を用いた。

3 結果

表1に用いた鉛酸化物の性質を示す。同一容積で比較すると実験に用いた一酸化鉛は鉛粉に比べて真密度が約15%小さい。実際の極板中に充填された活物質重量を測ると、約15%程度軽い。利用率は鉛粉を用いた場合34%であったが、この一酸化鉛を用いることにより44%となった。鉛粉を基準にすると利用率は30%増となる。同一容積をもつグリッド中に充填した場合、活物質の重量は15%軽くなり、しかも容量は5%増を示す。鉛蓄電池の重いという欠点を改良するのに適した活物質原料であると考えられる。

表1 鉛酸化物の性質

	実験に用いた一酸化鉛	電池用鉛粉	市販の一酸化鉛
真密度 (g/ml)	8.39	9.95	9.36
かさ密度 (g/ml)	2.50	2.86	3.94
一次粒径 (μ)	0.03～0.1	0.9～2	4～8
X線回折	Litharge	Pb metal, Litharge	Massicot
クロム酸反応率 (%)	99.9	56.5	79.4
色相	オレンジ	暗灰緑色	オレンジ

A 123　自動車用鉛蓄電池の放置に伴なう性状変化

豊田中研，　羽場宏明，荒谷　充，二宮　清

1．目的　　自動車用鉛蓄電池は補機充電系（オルタネータ，ボルテージ・レギュレータ，電気装備品）の中にあって，エンジン始動，電気装備品へのオルタネータの補助をになう重要な機能部品である。特に，自動車の使用・環境条件は近年益々厳しくなると共にエンジンルームの狭雑化に伴なう高温化，電気装備品の増大に伴なう電力消費の増加，これらが蓄電池の性能を早期に低下させる要因にもなっている。充電系の改良もさることながら，こうした過酷な使用条件下にある蓄電池の寿命要因を明らかにすることは，蓄電池の改良開発に連るため，手始めに放置下にある蓄電池の自己放電と内部性状との関連を調べた。

2．方法　　供試蓄電池は自動車用鉛蓄電池NS40Z型である（表1）。これらの蓄電池を25，50，0°Cの温度下で所定の期間放置した。放置前・後の蓄電池の充放電電圧，残存容量，極板活物質中$PbSO_4$蓄積量等を調べた。

表1．供試電池

電池種類(符号)		A	B
重量(Kg)		10.1	9.9
極板寸法 (mm)	⊕	108^W×125^H×1.5^T	
	⊖	108×125×1.3	
極板枚数	⊕/⊖	5/6	
セパレータ		紙パルプ	複合センイ

3．結果　　①．自動車用鉛蓄電池の自己放電は蓄電池Aの方がBに比べ大きかった。50°Cで放置した場合同一残存容量までの低下速度は25°Cに比べ4～5倍大きくなった。

② 極板内活物質中の$PbSO_4$量は図1の如く増加した。また放置前後の陰・陽極板の電位は図2の如くであった。これらの結果から蓄電池の自己放電は陽極板に比べ陰極板の方が早く進行することを確認した。

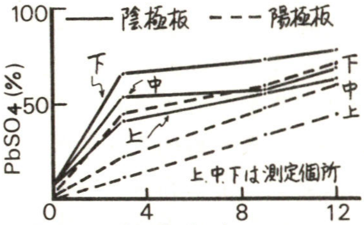


図1．　放置期間（月）

③ 組電池の場合は単板放置時に比べ、陰極板の$PbSO_4$生成量が多かった。また放置後の充電終期電圧（組電池残存容量測定後の充電）は図3の如く低下した。これは陰極板のガス発生電位の低下に起因していた。

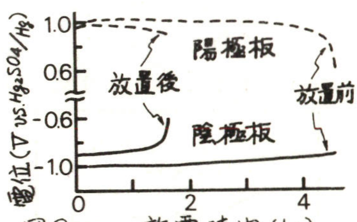


図2．　放電時間（hr）

これらのことから自己放電の大小は，液濃度，液量の違いによる影響よりむしろ組電池構成中にある陽極格子中のSb量およびSbイオン透過難易に影響を及ぼすセパレータ性状によるものと考えられる。

④ 陰陽極板とも自己放電の進行状況は極板下部程大きくなった（図1）。これらに液濃度差，極板配置の違いによる相関はなく，電池製造段階に逆上った観察結果を言及する。

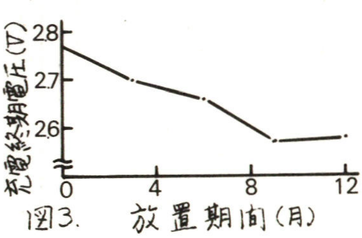


図3．　放置期間（月）

A 124 β-アルミナを用いたNa/S(IV)二次電池に関する研究

九州工業大学 ○松永守央
テネシー大学 G. Mamantov, R. Marassi, J.P. Wiaux

〔目的〕 負荷調整に用いる高性能二次電池の開発を目的として，次のようなβ"-アルミナを用いた高温型二次電池 ⊖ liq. Na/β"-alumina / S(IV) in $AlCl_3$-NaCl melt ⊕ を作製し，その挙動を検討した。この電池の放電反応は，⊖ $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ ⊕ $S(IV) + 4e \rightarrow S$（D327にて詳細に報告する）であり，高電圧・高エネルギー密度が期待できる。

〔方法〕 負極には2回濾過した金属Naをβ"-アルミナ円筒の内側に，正極には63/37もしくは66/34 $AlCl_3$-NaCl溶融塩中にSCl_3AlCl_4を溶解したものを用いた。集電子にはタングステンスパイラルを用いた。β"-アルミナはユタ大学製のもので，真空下で400℃程度まで徐々に昇温し，充分に乾燥した。セルはパイレックスガラス製のものを用い，正極および負極室は真空下で密封し，空気の混入を防いだ。

〔結果〕 Fig. 1に代表的な充放電曲線を示した。この電池の開回路電圧は4.2V程度であり，またFig. 1に見られるように電位変動の小さい安定な放電が可能である。Fig. 2に255℃で種々の電流密度で充放電を行なった場合の平均閉回路電圧を示した。この結果は比較的分極が大きいことを示しており，両極の電位測定から界面を含むβ"-アルミナの寄与が大きいことがわかった。この原因としては，操作温度が255℃以下とNa/S電池に比べて低いことがあげられるが，界面の抵抗に関しては現在検討中である。Fig. 1で観察される充電末期における電圧上昇は，塩素発生によるものであるが，発生した塩素は溶融塩中で低原子価の硫黄イオンと容易に反応すると推定される。さらにFig. 3に示したように，正極活物質の利用率は単純なスパイラル電極を用いたにもかかわらず，比較的良い値を示しており，炭素粉末の添加などにより，更に改善される可能性がある。一方，種々の電流密度で放電した場合の正極混合物当りのエネルギー密度は，放電時に正極室のNaCl濃度が増加し，acidicからbasicに溶融塩の組成が変化するため，Fig. 3のような値が限界であった。本報告では，さらに温度履歴の影響，各特性値のサイクル依存性，温度の影響などについても言及する予定である。

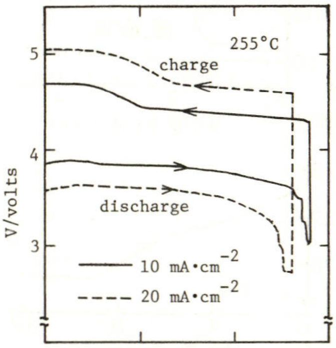


Fig. 1 Charge & discharge curves

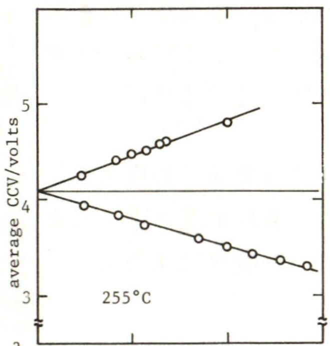


Fig.2 Average CCV during C & D

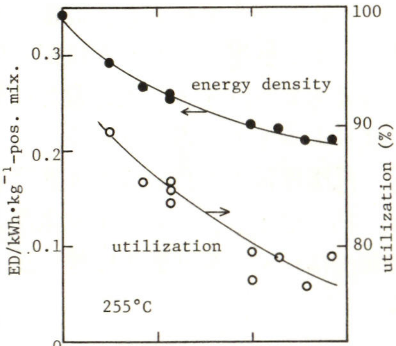


Fig.3 Energy density & utilization of positive mixtures

A 125　Na-S電池・多孔集電体における反応

豊田中研・○吉田卯・坂野幸次・二宮清

1. 緒言　Na－S電池イオウ極集電体中での反応進行を知るため、先の多孔グラファイトブロックを集電体とした場合につき検討を加え、放電反応に伴う集電体内のNa^+の挙動について検討し、増加速度はβ－アルミナ固体電解質に近い部位ほど大きいことを報告[1]した。しかし、通常の電池構成においては気孔率がはるかに大きく、従って電導度の小さいマトリックスが用いられるため、内部での反応進行の様相も異ってくる。この点につき実験検討を加えた。

2. 実験方法　β－アルミナ平板を挟んで集電体と多孔対極とを配置し、周囲をガラス板で緊密に覆った前報と同様のセルを用いた。集電体には気孔率98%、厚さ3mmのカーボンフェルトを重ね、圧縮、積層し、全体厚さを6mmにしたものを用い、背面にはSUS304の有孔集電板を圧接させた。集電体中にはFig.1に示すようにNa照合電極①②、③を挿入した。セルはパイレックス容器に収め、溶融多硫化ソーダ（組成はほぼNa_2S_5、一相領域のもの）を集電体および対極内に含浸させた。この後300℃にて集電体を陰極とする間欠通電（20sec: on, 0.4sec: off, on時60～300mA/cm²定電流）を行い、off時の電位⓪vs①、Ⓐvs①、Ⓑvs②、Ⓒvs③、ⒷⓅvs③を観測した。また適宜、off時の電位緩和特性を観測した。

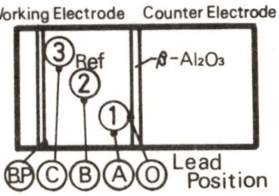


Fig.1

3. 結果　フェルトの積層密度により集電体内の反応進行状況は大きく変化した。Fig.2(a),(b)はoff時の各部位における電位にもとづき求めた集電体内の多硫化ソーダの組成変化の一例で、通電電流200mA/cm²の場合である。フェルト積層密度が4枚/6mmの(a)では集電板面での近傍において組成変化が優先的に進行し、反応終止はこの部分での固相形成により規制されたのに対し、積層密度を8枚/6mmとした(b)では逆にβ－アルミナ面近傍での組成変化が優先して起った。両者の中間の積層密度のものでは集電体全域にわたってほぼ一様な組成変化が進行した。

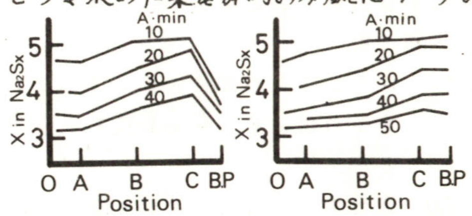


Fig.2　(a)　(b)

通電に伴う各部での分極値変化の一例はFig.3のごとく反応終止がβ－アルミナ面近傍での組成で規制される場合（Fig.2(b)）にも⓪部位は常に陽分極を示した。このことは集電体内の組成変化にはフェルト、融液の電導度および反応抵抗以外に厚さ方向に対する濃淡電池の寄与があることを示唆している。

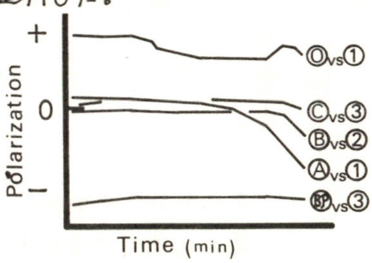


Fig.3

1) 44回電気化学協会大会（福岡）

A 126 ヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応における電極の変化

同志社大学 工学部

田坂明政，°安芸亮司，斉藤慎治

1．目 的

常温燃料電池の負極活物質として有望なヒドリドホウ酸イオンを、触媒活性のあるパラジウムを添付した焼結多孔質ニッケル電極を用いてアルカリ溶液中でアノード酸化したところ、ヒドリドホウ酸イオンの酸化量および電流密度は時間と共に減少したが、電流効率は増大した。パラジウムによる接触加水分解反応により生成した発生期状の吸着水素原子の放電過程とその生成過程に律速段階があるというヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構[1]を考慮した場合、これらの経時変化は、主としてヒドリドホウ酸イオン濃度の変化あるいは電極の変化に関係していると考えられる。そこで、液透過法によって濃度の変化を除去し、電極の変化の有無を検討した。

2．方 法

電解液は、ヒドリドホウ酸ナトリウムを予め窒素のバブリングによって脱酸素した5N－NaOHに溶解して調製し、30℃に保持した。電解槽はアクリル樹脂製で、作用極には主としてパラジウムを添加した0.64 cm^2 の焼結多孔質ニッケルを、対極には約20 cm^2 のニッケル板を、また参照電極には酸化第二水銀電極を用いた。液を透過して、まず作用極の開路電位を測定し、ついで定電位法にてアノード分極曲線を求めた。また、定電位電解を行って電流密度一時間曲線を得、同時にヨードメトリーにてヒドリドホウ酸イオンの酸化量の経時変化を追跡し、流れた電気量より電流効率の経時変化を求めた。一方、液静置型で、発生する水素ガスを捕集し、全体の物質収支を考慮した電流効率をも算出した。

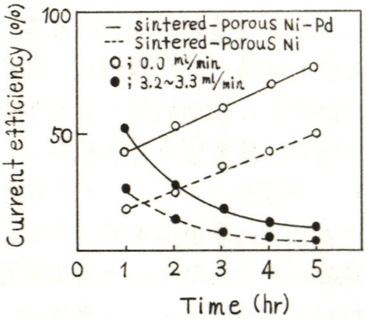
3．結 果

(1) パラジウムの添付によって、ヒドリドホウ酸イオンの酸化量，電流密度および電流効率は増大した。

(2) 液を透過することによって、アノード分極特性は良くなった。

(3) 電流効率は、液静止した場合、時間と共に増大したが、液透過した場合には時間と共に減少した。

(4) 電流効率の低下は、水素ガス発生によることが確認された。



Relation between time and current efficiency of anodic oxidation in solution of 0.10M-$NaBH_4$ at -0.70V and 30°C with various flow rates.

* 1) 東城哲朗，田坂明政，窪川真男．第18回電池討論会講演要旨集．P. 17 (1977)，大阪．

A 127　電析ニッケルの電極触媒活性に及ぼすひずみの影響

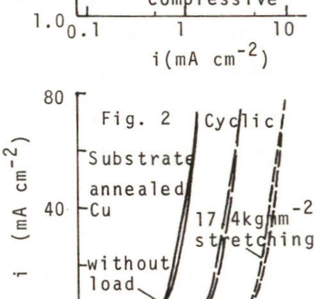
大阪府立大学工学部　福本幸男，田渕宏育，林　忠夫

目的　電極の触媒活性に及ぼす構造因子の影響を明らかにするために，銅線素地上にNiめっきを行ったのち荷重により引っ張りあるいは圧縮ひずみを与え，電極表面の構造上の欠陥がその電極の触媒活性に及ぼす影響を二・三の反応について検討した。

方法　管状の電解そうを用い，両端の栓の中央に銅線素地をとおし，一方を固定し他方は滑車を経て荷重をかけるようにした。対極には白金鋼電極を用いた。電解そうにNiの硫酸塩めっき液を満たし，30mA cm^{-2}で10分間めっきを行ったのち溶液を0.5M H_2SO_4，1M KOH，あるいは0.1M N_2H_4－1M KOHに入れ替え，それぞれの電解液中におけるひずみNi電極の電気化学的挙動を検討した。電極の引っ張りひずみは9.2 kg mm^{-2}以下と17.4 kg mm^{-2}の引っ張り負荷により与え，圧縮ひずみはNi電析中にかけた9.2 kg mm^{-2}以下の引っ張り負荷を電析後除くことにより与えた。

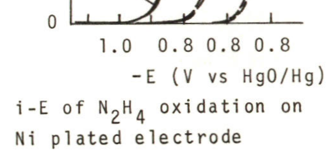
結果　まず定電位法によるNi電析の電流－時間曲線を求めた結果，定電位の分極の後半に負荷をかけた場合負荷により電流は増大したのち低下し，前半にかけた負荷を後半除いた場合は負荷の除去により電流は増大した。これはNiの電析に対してひずみが活性化効果をもつことを示している。

硫酸溶液中のNiのアノード溶解，アルカリ溶液中におけるNi上の酸素発生反応およびヒドラジンのアノード酸化反応などの定常分極曲線に及ぼすひずみの効果を調べた結果，ひずみが大きいほど電極の活性は低下する傾向が見られた(Fig.1)。ひずみによる活性点の形成が反応速度に影響しない場合でも電極の表面積変化に対応して反応速度は変わると思われるから，引っ張りひずみによる電流の低下は説明しにくい。電解液中の反応生成物や反応中間体あるいは微量の酸素や不純物のいずれかが活性点およびその近傍を優先的に被覆し活性が低下して定常測定の電流が減少したと考えることもできる。



比較的速い電位走査法で求めたアルカリ溶液中のNi上のヒドラジンのアノード酸化や酸素発生の分極挙動にはNi電極の引っ張りひずみに伴う電流の増大が認められたが(Fig.2)，その変化は表面積の変化にほぼ対応し，ひずみによる活性点の数の増加は効果をもたないことがわかった。また，アルカリ溶液中のNi上の水素発生速度は迅速法でもひずみにより低下し，吸着種の影響を受けやすい反応であることを示した。

以上のようにここで調べた反応の速度にはひずみの影響が見られなかったことから，これらの反応には電極の活性点ではなく電極全面が関与していると推測できる。



i-E of N_2H_4 oxidation on Ni plated electrode

A 128 原子的分散状態にある白金触媒のGe ad-atomによる活性化 ― CO酸化に対して

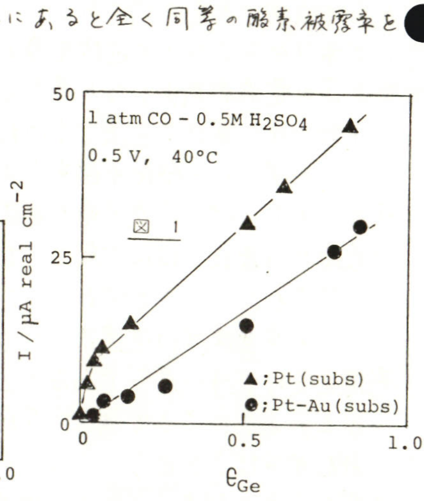
山梨大学 工学部

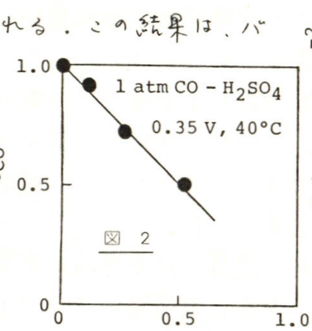
○渡辺政広、本尾 哲

（目的）バルクを持つPt, Pd等の表面に一原子層以下のad-atomを付けると、種々の燃料酸化触媒能が著しく増加することを明らかにしてきた。次に不活性担体に担持された原子的分散状態にあるPt、Pdにおいても上記のad-atom効果が得られるのか否かという点について検討してきた。その結果、Bi-Pt系のHCOOH酸化、Sn-Pt、As-Pt、As-Pd系のCO酸化に対して、バルクを有する場合と同様の効果の有ることを明らかにした。今回、Ge-Pt系触媒のCO酸化反応に対しても、バルク触媒との比較を行い、単原子層触媒の可能性を検討する。

（実験方法）二回蒸留水と精密分析用硫酸より電解液（0.5M H_2SO_4 soln.）を調整し、これを前電解法により精製して基礎電解液とした。先ず、平滑な金電極を塩化白金酸（10^{-6} M/ℓ）を含むセル中に浸し、それに0.4V vs.RHEで白金を電析させる。Pt被覆率（$\theta_{Pt}^{Au(subs)}$）は、白金原子の水素吸着反応を利用して決める。次にこの電極を、Ge^{2+}（10^{-6} M/ℓ）を含む別のセル中に移し、Pt上にGe ad-atomを0.2Vで析出させた。その被覆率は、Geの吸着に伴う、Pt原子の水素吸着量の減少率より求めた。この電極をCOをバブルさせたセル中に移し電位ステップ2分後の電流値を測定して分極特性を得た。なお電極保護用のジャケット中に不活性ガスを電極移し換え時には流し、ad-atomの酸化溶解を防いだ。

（結果）図1に白金電極と白金を分散させた金電極（$\theta_{Pt}^{Au(subs)} \approx 0.9$）の$\theta_{Ge}$－Iの関係を示した。両者共、$\theta_{Ge}$に比例して活性が増加することがわかる。またわずか一原子層にも満たない分散白金に於ても、バルクを持つ白金に対すると同等のGe ad-atomによる賦活効果がもたらされることが分る。図2には、上述の金電極上におけるθ_{Ge}－θ_{CO}（CO被覆率）の関係を示した。θ_{Ge}の増加に比例してθ_{CO}は減少する。換言するとGe ad-atomはCO分子を吸着しないことがわかる。他方、このGe ad-atomは白金電極上にあると全く同等の酸素被覆率を示した。原子状に分散した白金の原子網面上にあってPtとGe原子が前者はCOの、後者はOの吸着サイトとして機能し、この吸着種間の反応を通して上述のCO酸化に対する活性増加がもたらされる。この結果は、バルクの白金がその触媒作用に不用であり、安価な担体上に原子状に白金を分散させることができれば、ad-atomの賦活効果を通して安価高活性な触媒電極の作製が可能であることを示している。





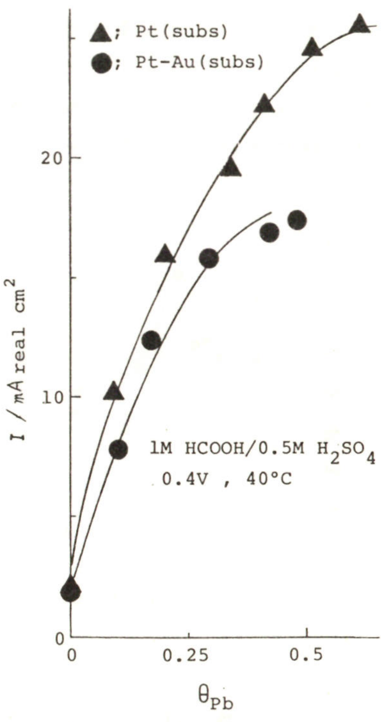
A 129　原子的分散状態にある白金触媒のPb ad-atomによる活性化
—ギ酸酸化に対して

山梨大学工学部
○本尾 哲　渡辺政広

原子状に分散した活性金属の孤立原子または、表面網面を組む活性金属原子の完全一原子層を持つ不活性金属の電極触媒活性が、活性金属自身と同じ活性を持ち得るかどうかという問題は、電極触媒の作用機構に関する本質的なものを含むものである。既に、活性な白金の一原子層で覆われた金電極が、水素発生、ギ酸酸化、一酸化炭素の酸化に対して、白金電極と同じ電極触媒活性を持つことを報告した。またad-atomによる賦活作用も白金電極に対するものと変りないことを明らかにした。これらを通して、これらの範囲における電極触媒作用は、電極の表面原子のみに依存していることがわかる。今回は、ギ酸酸化に対して高活性な鉛一白金系触媒を、同反応に対して全く不活性な金電極上に析出せしめ、その電極触媒活性を測定し、上述の論議を検証した。

（実験方法）　A128と同じ方法で行った。Pb ad-atomは、Pb^{2+} (1×10^{-6} M/l) を含む0.5M H_2SO_4 から0.2V vs. RHEにて析出させた。活性測定槽へ移す際は、電極保護用ジャケットに水素を流してPb ad-atomの酸化溶解を防いだ。ギ酸は蒸留精製したものを用いた。本実験は、本研究室で開発した全自動無人実験装置（RE007）を用いて行った。

（結果）　図に一原子層白金原子に覆われた金電極および白金電極のギ酸酸化触媒活性のPb ad-atomによる賦活効果を示した。白金電極と上記金電極の触媒活性はほゞ等しく、両電極に対するPb ad-atomの賦活効果はほゞ等しい。被覆率約0.5のPb ad-atomの存在により、それが存在しない場合の約10倍の活性が得られる。既発表のBi ad-atomと同じく、一原子層白金に対しても、白金電極に対すると同じ賦活効果を示すことが明らかになった。Parsonsらによるとギ酸酸化は、1個のPtサイトを要し、被毒種の生成には3個のPtサイトを要する。Pbは2個のPtサイトを占め、あとの表面に孤立したPtサイトを残す。したがって主反応は起り得るが被毒種の生成は妨げられ、賦活効果が現われる。一原子層白金を持つ金電極において、Pbの賦活効果も含めて、白金電極と同様な電極触媒挙動を示すことは、触媒作用に内部白金原子は不要であり、表面にある白金原子、鉛原子のみがこの触媒作用にあづかっていることを教えるものである。以上の事実はまた、白金原子が原子状に分散析出し、一原子層相当量でその表面を覆い得る廉価な担体により、廉価高活性触媒電極を得られる可能性を示すものである。



A 130 各種複合酸化物の燃料電池用電極触媒活性の検討（II）

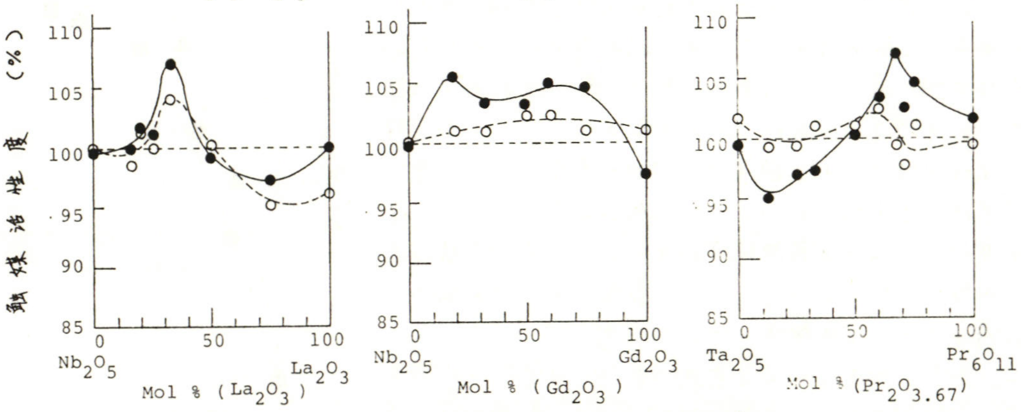
大阪工業技術試験所　○棚瀬繁雄，樋口俊一，高橋祥夫

1．目的　水素-酸素燃料電池は無公害で効率の高い発電装置であるが，電極触媒が一般に貴金属又は一部の卑金属に限られ，コスト及び寿命の点で問題を残しており，燃料電池の巾広い普及のためには是非とも活性が高く寿命の長い安価な電極触媒の開発が必要であると考えられる。本研究では，この目的のために酸化物，特に複合酸化物に着目し，アルカリ性電解液中での水素酸化及び酸素還元に対する触媒活性を検討した。

2．方法　今回主に検討した希土類酸化物-酸化ニオブ系及び希土類酸化物-酸化タンタル系の試料は，原料酸化物を粉砕混合後，高温下で反応させ，再び粉砕することにより調製した。迅速な触媒探索のために，濃度30％の水酸化カリウム溶液150cc中に2gの試料粉末を分散させ，平滑白金電極を挿入し，-0.982～+0.731V（VS. Hg/HgO）の電位でサイクリックボルタンメトリーを行ない，得られたサイクリックボルタモグラムにおける水素酸化及び酸素還元の電流値から触媒活性を検討した。[1]

3．結果　原料酸化物及びその複合酸化物は，水酸化カリウム溶液中で良好な耐食性を示し，サイクリックボルタモグラム上では試料の酸化還元，溶解析出によるピークは認められなかった。又，検討した複合酸化物系のうち，La-Nb，Ce-Nb，Gd-Nb，Tb-Nb，Dy-Nb，Ho-Nb，Pr-Ta系で水素酸化に活性を示すものが認められ，La-Nb系で酸素還元に活性を示すものが認められた。図1～3は代表的な系について組成と触媒活性の関係を示したもので，活性は組成により大きく変化することが認められる。なお，図の横軸は各系の原料組成比で，数字は Nb_2O_5 又は Ta_2O_5 に対する各酸化物のモル％を示しており，縦軸は水素酸化及び酸素還元に対する触媒活性を百分率で示し，試料を分散しない場合を100％にしている。

図1　La_2O_3-Nb_2O_5　　図2　Gd_2O_3-Nb_2O_5　　図3　Pr_6O_{11}-Ta_2O_5



——●——　：　水素酸化に対する活性度
----○----　：　酸素還元に対する活性度

(1) 高橋，樋口，三宅，電化第42回大会講演要旨集　p115（1975）．

A 131　タングステンカーバイド及びタングステンブロンズの電気化学的触媒活性に及ぼす白金添加の影響

大阪工業技術試験所
樋口俊一，棚瀬繁雄，高橋祥夫

（目的）　酸性電解液を用いる燃料電池用電極触媒としてのタングステンの化合物，特にWC及びナトリウム-タングステンブロンズの触媒活性に及ぼす白金添加の影響はかなり調べられている。しかし，希土-タングステンブロンズの触媒活性に及ぼす白金添加の影響は2,3の希土類元素について調べられているだけで，すべての希土類元素について系統的には調べられていない。本研究ではLaからLuまでの希土類元素を含む希土-タングステンブロンズについてその触媒活性を検討した。

（方法）　希土-タングステンブロンズ Ln_xWO_3 $(0<x<1)$ の作製は希土類酸化物，WO_3 及び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。試料電極はタングステンブロンズ粉末，白金黒を添加したWC，及びアクリル樹脂と共にNi金網に加圧成型したものから試験片を切り出して作製した（反応面積 0.5×0.5 cm^2）。

電解液には1M H_3PO_4 溶液を用い，25°CでAr，H_2，O_2 ガスをそれぞれ飽和させたときの電流-電位曲線を定電位法で測定した。その他の実験条件は前報と同様である。[1]

（結果）　開路電位は水素ガスを流した場合，希土-タングステンブロンズ（$Ln_{0.1}WO_3$）に白金を添加すると無添加の場合と比べてわずかに卑になり，希土類元素の種類にかかわらず，約0.3V（vs. SCE）で変化しない。酸素ガスを流した場合は白金添加により開路電位は約0.3V貴になり，0.4～0.5V（vs. SCE）となって，LaからLuまで希土類元素の種類が変化するに伴い，わずかに貴になる傾向がみられた。

触媒活性の比較は一定電位での電流値（$I-I_{Ar}$）を比較することによって行った。白金を添加しない場合は希土類元素の種類によらず活性が低く，白金を添加することにより，水素及び酸素のどちらの場合においてもかなり電流値が大きくなり，特にPr，EuあるいはGdを含むブロンズの場合は他の希土類元素を含むブロンズに比べて活性が大きくなった（図1）。

その他，添加した白金量，電極中におけるブロンズの含量，ブロンズ中における希土類元素の含量による活性の変化についても検討を行った。

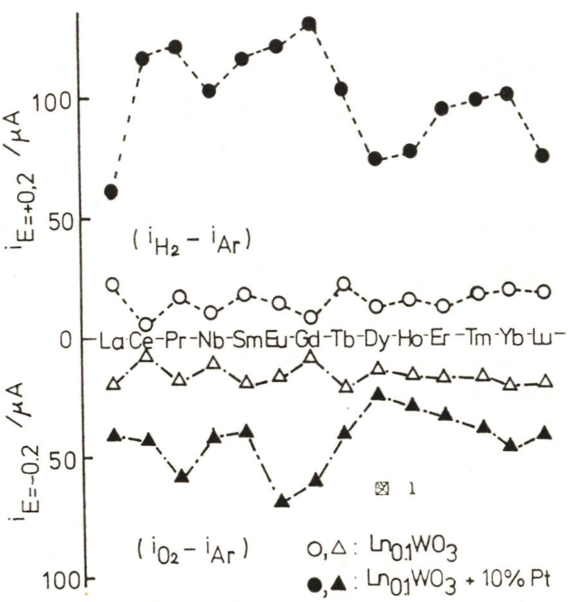


図 1

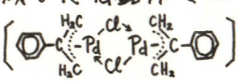
1）樋口，高橋，電化第45回大会講演要旨集 P.177（1978）.

A 132 H_2-O_2燃料電池用Pd-C電極の改良
— Pd錯体から調製した電極の活性 —

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 H_2-O_2燃料電池用アノード電極触媒として，比較的安価なパラジウム(Pd)をベースとする各種二元系活性炭触媒を検討してきた。その結果，高分散(微粒子)で安定した(粒子粗大化を妨げられた)Pd金属微粒子を作り出すことにより，高活性で寿命の長い(安定した電位を維持する)電極が得られることがわかった。この考えから，本報では，大きな配位子をもつPd錯体から高活性な電極を調製する方法について検討した。

2.方法 燃料電池は，本体ガラス製で，カソード極の代りに対極としてNi-meshを用いるアノード極のみの半電池として構成している。アノード分極の測定は，定電流法で電極電位を経時的に記録することで行い，活性は，分極曲線の比較より評価した。 触媒の調製方法を探索するため，合成したPd錯体〔bis-2-phenyl-π-allylpalladium chloride〕を用い



，H_2還元の有無，担持量，担持温度，溶媒による担体のぬれ性の改良について検討した。また，Sn^{2+}を添加した触媒が高活性を示したので，Pd錯体でも，この点を検討した。

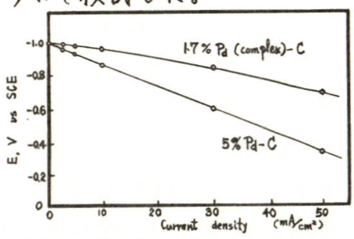


Fig 1. Anodic polarization curves of Pd-C and Pd(complex)-C electrodes.

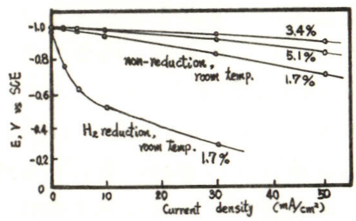


Fig 2. Anodic polarization curves of Pd(complex)-C electrodes.

3.結果 $PdCl_2$と似た構造を有し，適当な大きさの分子であると思われる上記Pd錯体から作った電極は，著るしく高活性であることがわかった。(約1/3のPd量でも，活性は2.5~5倍増大)(Fig.1)。触媒調製条件の検討を行なったところ，担持量は2~3%が良く，錯体吸着中H_2還元すると著るしく低活性になり，H_2還元しない方が良く，低温で担持させるほど高活性であることがわかった。(Fig2)。さらに，この錯体は水に溶けないため，ベンゼン溶媒中で担持を行なう関係上，担体活性炭に吸着水が存在すると溶媒との親和が悪くなると考えられる。この点について検討したところ，溶媒にわずかなアセトンを加えるか，又は加熱前処理でベンゼン-担体間の親和性を良くすることで，さらに活性が向上することがわかった。(Fig3)。また，$SnCl_2$添加効果は，前報同様，Pd担持後$SnCl_2$を添加しても，同時添加のような活性の向上は見られなかった。 以上より，担体と溶媒とのなじみを良くさせた後冷却し，固化直前に適量のPd錯体溶液を攪拌しながら添加し，直ちに固化し，一昼夜放置することで，著るしく高活性な電極触媒が得られることがわかった。

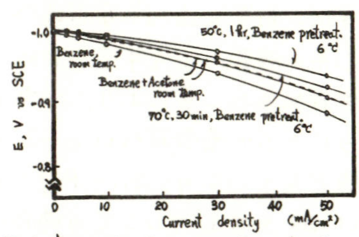


Fig 3. Anodic polarization curves of Pd(complex)-C electrodes.

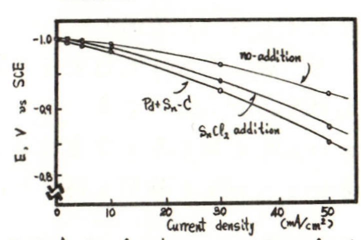


Fig 4. Anodic polarization curves of Pd(complex)-C and Pd+Sn(1:1/2)-C electrodes

A 133　水素-酸素燃料電池の起動・停止の自動化

中部電力 総合技研　古沢義夫　江崎義美
日立　日立研　田村弘毅　岩本一男
新神戸電機 技開部　荒巻勲　井沢清

1．目 的　燃料電池の本格的な実用化のためには、その取扱い性の向上と安全性の確保を図ることが不可欠の条件である。運転操作が難しく、かつ誤動作によって安全性に問題が生じ易いのは起動、停止時であり、この時期の運転を自動化することが強く要望されている。そのためには電池本体と付属循環系統を結合させ、それらを外的条件にあわせて作動させる制御系統が必要である。そこで、この目的に合うシーケンス制御系統を開発し、その特性をしらべることにした。

2．方 法　図1に示す制御系統を試作して、実験に用いた。左側の入力信号で中央の各回路が作動、これにより右側の各制御対象装置，部品が駆動する。図2がこの制御系統による起動，停止のシーケンスダイヤグラムである。この系統を、まず図3に示す模擬試験装置にとりつけ、その特性をしらべた。模擬試験装置は、制御に必要な主信号の検出個所をとり出してまとめたものである。次にこの系統を出力1kWの水素－酸素燃料電池に組み込み、その動作状態をしらべた。

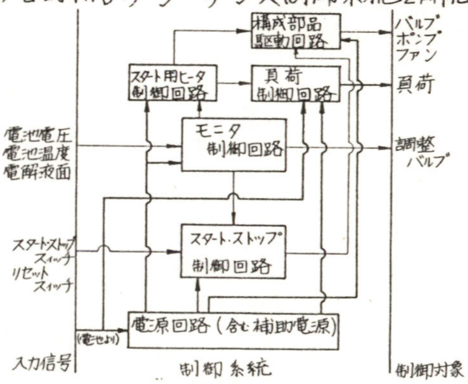


図1．制御系統のブロックダイヤグラム

3．結 果　模擬試験装置と組み合わせたときの試作制御系統の動作を図4に示す。所定通りに作動し、この装置で起動，停止の自動化が可能であることを確認できた。次に、この制御系統を1kW水素－酸素燃料電池に接続し、電池を運転した。その結果、起動、停止を完全に自動化させることができた。

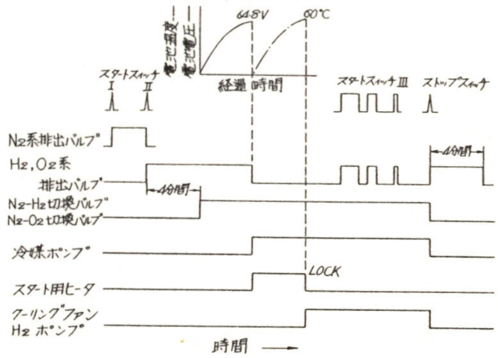


図2．スタート・ストップシーケンスダイヤグラム

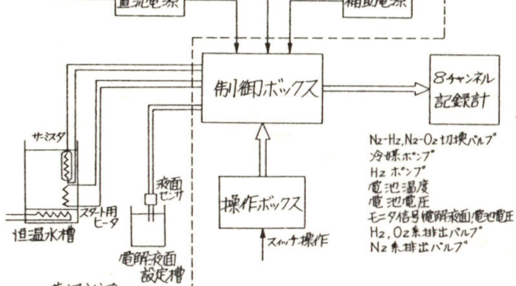


図3．模擬試験装置と制御系統

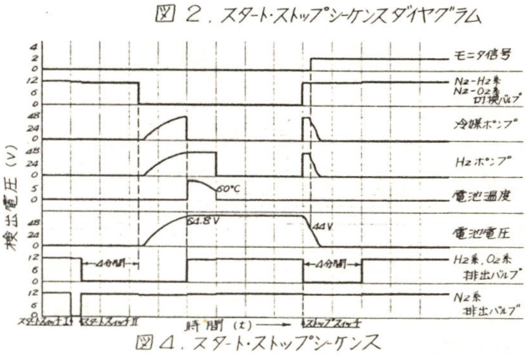


図4．スタート・ストップシーケンス

A 201 MoC−NbC 固溶体の生成と性質

青山学院大学理工学部 松本 修, 矢口洋一
小沼光晴, 神崎愷

1. 目的 演者らはこれ迄に炭化モリブデンとIV族遷移金属炭化物の固溶体をそ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た。今回は炭化モリブデン−炭化ニオブ系におけるNaCl型固溶体を生成し，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。

2. 実験 MoO_3とNb_2O_5を所定の割合に混合し，アルゴンプラズマアークを用いて約3000℃に加熱熔融後急冷することによってMoC−NbC固溶体を生成した。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℃において再加熱する方法によって系に対するアニーリングの効果を検討した。化学分析およびX線回折によって組成の決定および同定を行ない，組成および構造と相関性のある密度および超伝導臨界温度を測定した。

3. 結果 プラズマアーク炉を用いて加熱，溶融および急冷を行なって得られた生成物はNb含有率2 at.%まで少量の六方晶を含むNaCl型であり，8〜32 at.%においてはX線回折図にスプリットが見られ，二つの立方晶の相の存在が認められた。二つの立方晶に対応する二つの超伝導臨界温度が認められた。二つの立方晶が存在する領域における生成物をアニールした結果，立方晶の単一相が得られ，その格子定数はさきの二つの立方晶の値の中間の値であった。超伝導臨界温度はアニールによって一つの転移点を示すようになった。なお酸化物と炭素の混合物を1700℃に加熱した場合に立方晶固溶体を得ることは出来なかった。プラズマアークを用いる溶融およびアニールによってMoC−NbC系においてNb含有率5〜50 at.%の領域においてNaCl型固溶体が生成された。生成物のC含有率はNb含有率の増加とともに徐々に増加する傾向を示した。立方晶の格子定数はNb含有率の増加とともに徐々に増加する傾向を示したが，その傾きはNb含有率20 at.%付近より小さくなった。密度の測定値はNb含有率の増加とともに減少する傾向を示し，格子中のMo原子とNb原子が置換し，Cのサイトが一部空孔となっ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Nb含有率の増加とともに下降し，Nb含有率20 at.%以上においてはほぼ一定の値となった。格子定数，密度および超伝導臨界温度測定の結果よりNb含有率20%以上において固溶体の格子はニオブに支配されていると推測される。格子定数および諸性質の外挿値はα-MoC_{1-x}[1]およびNbC[2]のそれらとほぼ一値した。格子定数および超伝導臨界温度とNb含有率の関係を図1に示す。

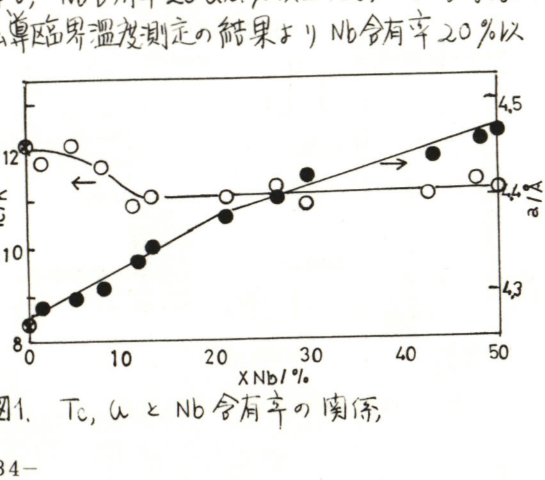


図1. Tc, a と Nb 含有率の関係

文献 1) O. Matsumoto and Y. Mitarai, Denki Kagaku 44, 815 (1976). 2) O. Matsumoto and M. Saito, High Temp. Sci. 6, 135 (1974).

A 202　低圧高周波放電による粉体処理に関する研究

東京大学工学部　谷口平光，中原邦朗，明石和夫

目的　　高い反応性を持つ低圧の弱電離気体は、気相反応や表面処理技術において、その有効性が認められ、応用分野も徐々に広がりつつあるが、その反応機構が不明瞭である現在、多くの未知の部分を含んだ状態で応用されていると言える。

本報告では、粉体に対するガスイオンプロセスの可能性を探るため、過去の研究[1,2]の変形として、高周波誘導放電現象を利用した、電解鉄粉のイオン窒化を試みた。

方法　　実験装置には、過去の報告とほぼ同様な装置を用いた。

試料には、−200 mesh の電解鉄粉を用い、これを透明石英ボートに約5 g入れ，実験に供した。試料は、窒化処理を施す前に、予熱と表面の浄化を兼ねて、水素放電中に1時間置いた。

窒化ガスには，100％窒素と，50％窒素−50％水素の混合ガスの２種類を用い、窒化ガスを流しながら、反応管内の圧力を27〜133 Paの範囲の所定圧力に維持した。放電を発生させるために，13.56 MHz の高周波発生電源を用い、誘導型結合により反応管に入力した。イオン窒化時の誘導コイル入力は130〜140 W の範囲内に制御し、2時間，4時間，8時間の処理を施した。

結果　　処理した試料は、走査型電子顕微鏡による形状変化を行なうとともに，化学分析（JIS　G　1228）による窒素含有量の定量と、X線回折による生成窒化物相の同定を行なった。

イオン窒化した試料は、誘導コイルに近い部分約20 mmが、主として誘導加熱により焼結していた。SEM観察によって、この焼結部分の表層部には，粒の粗大化が認められた。この現象は、予備処理として、水素放電内に1時間置いただけの試料に関しても認められる。その後２時間イオン窒化処理した試料の粒径が最大であり，それ以降、処理時間とともに小さくなるという傾向を示す。

100％窒素ガスを用いた場合、反応管内の圧力増加とともに試料中の窒素含有量が増すが、50％窒素−50％水素の混合ガスを用いた場合、この関係は逆転することが、化学分析によって明らかとなった。X線回折図によるFe_4Nのピーク強度比*からも、これと同様な結果を得た。また、100％窒素ガスを用い133 Paでイオン窒化した試料では，処理時間とともに窒素含有量は増加するが、Fe_4Nのピーク強度比には、減少する傾向が認められた。

*　$I_{Fe_4N-(111)} / I_{\alpha\text{-}Fe-(110)}$

1）谷口．明石，電気化学協会第44回大会講演，B 308（1977）.
2）谷口．明石，電気化学協会誌 46，560（1978）.

A 203　イオンプレーティング法によるTiC膜の作成とその耐食性

横浜国立大学工学部・　高橋渉，中西和美

目的

イオンプレーティングでは，スパッタクリーン効果および電界による蒸発粒子のエネルギー増加が起こり，下地基板との密着性の高い膜が得られる。また，イオン化もしくは励起状態となった蒸発粒子と雰囲気ガスとの反応が進行するため，種々の機能を有した化成性膜を作成することが可能である。さらに，公害要因が少なく，多種の基板上に被覆できるだけでなく，超精密な表面処理も可能なことから，近年このイオンプレーティング法を用いた化成性膜の作成が活発に試みられている。本研究では，最も基本的な二極方式のイオンプレーティング法を用いて炭化チタン膜を作成し，得られた膜の構造ならびに薄膜としての諸性質を測定し，イオンプレーティング法による金属カーバイド膜作成の基礎を検討することを目的とした。また，得られた膜の被覆性，均質についての電気化学的な検討も行なった。

方法

炭化チタンイオンプレーティング膜は，反応雰囲気をn-ペンタンで調整し，高電圧の放電電場下でチタンを蒸発させて作成した。チタンの蒸発は，チタンワイヤーに直接通電する抵抗加熱方式によった。放電用電極は，蒸発源を直接陽極とし，アルミニウム製の基板ホルダーを陰極として用いた。このときの電極間距離は8 cm，印加電圧0～5.0 kV，雰囲気ガスの圧力5×10^{-5}～5×10^{-4} Torrとし，下地基板にはナトリウムガラスおよびアルミニウムを用いた。

結果

イオンプレーティング法による炭化チタン生成膜は，生成条件による差異はあるが，(111)面方向に配向性を生じ，格子定数は塊状値のほぼ97～98%の値を示す。この格子定数は，蒸着速度約1 Å/minで印加電圧2.0 kV，雰囲気ガス圧1×10^{-4} Torrのとき最も塊状炭化チタンの値に近くなった。同時に，このときの結晶粒が最も小さく，充填密度が大きくなっていることが認められた。また電気抵抗は膜厚1 μm以上で定常状態となり，塊状炭化チタンの400倍の値を示す。硫酸水溶液中の電位走査による陽分極，電流－電位曲線は，高範囲にわたるイオンプレーティングの条件下の膜が安定性ある表面状態を示すことが認められた。

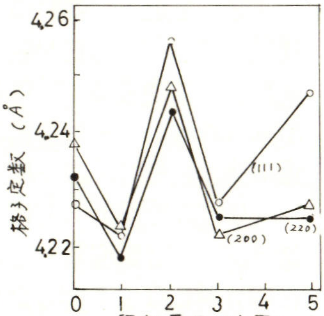


図1. 格子定数と印加電圧

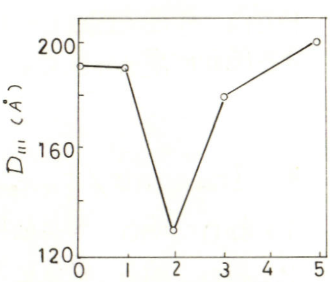


図2　結晶粒の平均の大きさと印加電圧

A 204 三塩化チタンからの窒化チタンの生成機構

埼玉大学工学部 ○竹之内雅典 飯田武揚 三田村孝
東洋曹達工業(株)東京研究所 森 忠芸

1．目的 耐熱材料，電子・電極材料などの用途が期待される窒化チタン（TiN）を還元金属としてのAlの存在下で，三塩化チタン（$TiCl_3$）と還元金属としてのAlの存在下でN_2ガスとの反応により合成し，その生成条件および生成機構を検討した。

2．方法 あらかじめグローブボックス（N_2置換）中で$TiCl_3/Al=1$（モル比）に混合した試料を約1g精秤し石英反応管中の石英ボートに入れた。反応は精製したN_2ガス流通下(250 ml/min)で，300~1200℃の温度範囲で行い，反応の重量変化，反応生成物，TiN結晶子径などにおよぼす反応条件の影響を熱重量分析，X線回折，EPMA−SEM等により調べた。

3．結果および考察 図1に$TiCl_3$，$TiCl_3$−Al系，$TiCl_3$−Al−N_2系の熱重量分析結果を示す。生成物のX線回折結果より，$TiCl_3$は約350℃から，その不均化反応に優先してAlと反応し，$TiCl_2$を経て500℃以上でTiNおよびAlTiを生成した。700℃以上では約2分からTiNが単相で得られ，従来の合成法と比較して低温度，短時間でTiNが生成することが明らかとなった。図2に$TiCl_3$−Al−N_2系，$TiCl_3$−Al系（Ar流通下）における反応時間2分の温度による生成物の変化を示す。$TiCl_3$−Al−N_2系では，AlTiの生成に伴いTiNが生成し，温度上昇に従いAlTiが減少した。AlTiと$TiCl_2$はN_2中，500℃でTiNを生成したが，X線回折によるTiNの格子歪の測定結果から，$TiCl_2$はAlTiにより還元され，その過程で生じたTiは構造不整を有しN_2に対し反応活性であることが示唆された。また，TiN生成量と結晶子径は温度上昇に伴い増加し，1000℃，2時間の生成物は，$TiN_{0.90}$で，格子定数は$a_0=4.234Å$であった。以上の結果から，$TiCl_3$−Al−N_2系でのTiN生成機構は次のように表わされる。

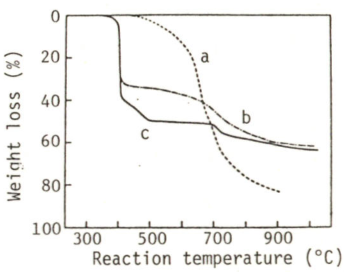


Fig.1 TG curves.
Systems: (a) $TiCl_3$, (b) $TiCl_3$-Al, (c) $TiCl_3$-Al-N_2

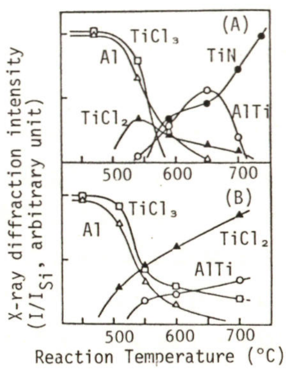


Fig.2 Products obtained by the reaction of $TiCl_3$ and Al in N_2 and Ar. (A):in N_2, (B):in Ar
Holding time: 2 min

350℃以上：$3TiCl_{3(s)} + Al_{(s,l)} \rightarrow 3TiCl_{2(s)} + AlCl_{3(g)}\uparrow$ ····(1)

500℃以上：$3TiCl_{2(s)} + 2Al_{(s,l)} \rightarrow 3Ti^{\dagger}_{(s)} + 2AlCl_{3(g)}\uparrow$ ····(2)

$Ti^{\dagger}_{(s)} + 1/2\,N_{2(g)} \rightarrow TiN_{(s)}$ (very fast) ····(3-A)

$$\left.\begin{array}{l} Ti^{\dagger}_{(s)} + Al_{(s,l)} \rightarrow AlTi_{(s)} \quad \text{(very fast)} \\ AlTi_{(s)} + 3/2x\,TiCl_{2(s)} \rightarrow Ti^{P}_{3/2x}\cdot(AlTi)_{1-x} + x\,AlCl_{3(g)}\uparrow \\ Ti^{P}_{(s)} + 1/2\,N_{2(g)} \rightarrow TiN_{(s)} \quad \text{(very fast)} \end{array}\right\} \text{(3-B)}$$

ここで，$Ti^{\dagger}$は$TiCl_2$の脱塩素により生成した活性な微粒子状Tiを，Ti^{P}は構造不整を多く有すポーラス状Tiを表わす。(3-A)，(3-B)は競争反応で進行する。また，xは反応進行度によって変化するパラメータで$x=0$~1の値をとる。

A 205 三塩化クロムの炭化および窒化反応

埼玉大学工学部 竹之内雅典, ○津田尚徳, 川口利行, 飯田武揚, 三田村孝

1．目的　各種遷移金属塩化物からニューセラミックスを合成する研究の一環として、アルミニウムを還元金属として用い、三塩化クロムの炭化および窒化反応を試みた。クロム炭化物（Cr_3C_2）およびクロム窒化物（CrN）の合成条件、さらに反応機構を検討した。

2．方法　不活性雰囲気のグローブボックス中で調製した粉末混合物約1gを精秤し、石英ボートに移して石英反応管（内径32mmφ, 長さ510mm）中にセットする。これを精製ガス（Ar or N_2）流通下（流量200ml/min）横型電気炉中で400～1100℃, 2～120 minの各条件で反応を行ない, 重量変化を測定し、ケイ素を内部標準としたX線回折試験により定量を行なった。また、SEMにより生成物の表面観察を行なった。

3．結果　$CrCl_3-Al$系, $3CrCl_3-Al-2C$系, $CrCl_3-Al-N_2$系のいずれの試料とも470℃より急激な重量減少が認められた。X線回折試験の結果500℃でAlは認められず, CrNは500℃, Cr_3C_2は750℃以上で生成した。$CrCl_3-Al$系の反応では, $CrCl_3$はAlにより$CrCl_2$を経てCrに還元され, 一部のCrはAlとAl-Cr合金を生成した。Al-Cr合金は低温側ではAl richな合金であるが, 高温側でCr-richな合金に変化した。$3CrCl_3-3Al-2C$系の1000℃における反応では, 5分で理論重量減少率69%に達し, Cr_3C_2の生成量は時間の経過とともに増加した。つぎに、5分反応の温度による影響を調べたところ$Cr_{23}C_6$はCr_7C_3を経てCr_3C_2に変化した（Fig.1）。一方, $CrCl_3-Al-N_2$系では, 一例としてFig.2に示すように, 750℃では時間の経過とともにCrはCr_2Nを経てCrNに変化した。両反応による最終生成物は微粉体（約200Å）でポーラスであった。

以上のことより, Alを還元金属とした$CrCl_3$の炭化および窒化反応は比較的低温度で開始し、その反応機構は以下のように考えられる。

$CrCl_3 + \frac{1}{3}Al \rightarrow CrCl_2 + \frac{1}{3}AlCl_3\uparrow$ （470℃）

$CrCl_2 + \frac{2}{3}Al \rightarrow Cr + \frac{2}{3}AlCl_3\uparrow$ （ 〃 ）

$xCr + Al \rightarrow Al-Cr_x$

$Al-Cr_x + \frac{3}{2}CrCl_2 \rightarrow (\frac{3}{2}+x)Cr + AlCl_3\uparrow$

（炭化反応）　　　　（窒化反応）

$23Cr + 6C \rightarrow Cr_{23}C_6$ (550℃), 　$2Cr + 1/2\, N_2 \rightarrow Cr_2N$

$7/23\, Cr_{23}C_6 + 27/23\, C \rightarrow Cr_7C_3$ (〃), 　$Cr_2N + 1/2\, N_2 \rightarrow 2CrN$

$3/7\, Cr_7C_3 + 5/7\, Cr \rightarrow Cr_3C_2$ (750℃)

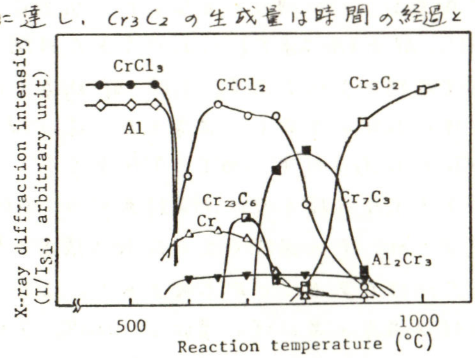


Fig.1 Products obtained by the reaction of $3CrCl_3$, 3Al and 2C. (holding time: 5 min.)

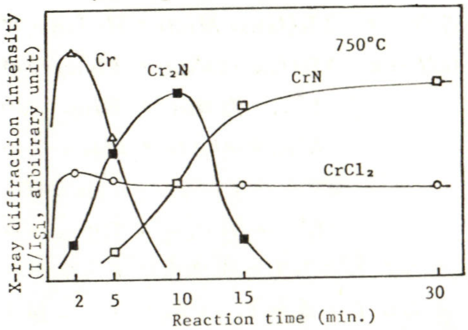


Fig.2 Products obtained by the reaction of $CrCl_3$, Al and N_2.

A 206　炭素基材表面へのSiCコーティング(III)トリクロロメチルシランへの各種炭化水素の添加効果

大阪工業技術試験所　松尾寛二　藤井禄郎
東洋炭素株式社会　○国子雅樹　星川　亨

1（目的）　炭素材料の耐酸化性を補うためにSiC膜をCVD法によってコーティングする方法が研究されているがSi源として$SiCl_4$の代りにCH_3SiCl_3を用いた方が反応温度を低くできるので工業的により有利であるとされている。我々はCH_3SiCl_3を用いた実験で反応温度の低い条件とか収率を高めるためのH_2過剰な条件では生成膜中にSiが共析し易いことを確かめた。そこで上記の条件でSiの共析を防止する方法としてCH_3SiCl_3に各種の炭化水素を添加することを試み、得られた生成膜の添加効果を調べた。

2（方法）　炭素基材には熱膨張係数$5.9\times10^{-6}deg^{-1}$（300～1000℃）の等方性黒鉛を直径30mm、厚さ3mmの円盤状に加工したものを用いた。主原料としては試薬1級CH_3SiCl_3を、添加用炭化水素として試薬特級ベンゼン、1級トルエン、n-ヘキサンを用いた。これらを混合した液を所定の流速で沸点以上に保持した気化器に送入し、H_2キャリアガス（H_2/CH_3SiCl_3モル比50、常圧）を用いて反応容器内に導入した。炭素基材を高周波誘導炉（0.2MHz、20KW）を用いて1150～1400℃に加熱し導入されたガスを基材表面上に熱分解させて、SiC膜を堆積させた。反応温度は光高温度計を用いて基材表面の温度から測温した。

生成膜の表面構造を顕微鏡で、組成をX線回折で観察した。回折線強度は生成膜の前面にはりつけた低圧法ポリエチレン膜（0.2mm）からの（110）、（200）回折線強度を基準とし、また生成膜の厚さと回折線強度との検量線から膜の厚みによる補正を行って比較した。

3（結果）　反応温度が1400℃以下では主としてβ-SiCが析出したが、1400℃を超えるとα型の結晶成長が顕著に認められるようになったので1400℃以下の各反応温度について添加剤の種類と量を変えた場合の添加効果を調べ次の結果を得た。

(1)　ベンゼンの添加効果：表-1にベンゼンをモル比で0、1/6、1/3添加した場合に生成膜中に析出したSiの量をSi(111)回折線強度で観察した結果を示した。ベンゼン添加がSiの共析を減少、消滅させる効果を与えたこと、および1250～1300℃の比較的低温での反応でSiの共析を防ぐには少なくとも1/3モル比の添加が必要であることがわかった。

(2)　トルエン、n-ヘキサンの添加効果：ベンゼンと同様に行った実験結果を表-2、-3に示した。ベンゼンの場合と同様に添加効果は顕著であったがトルエンでは1/3モル比、n-ヘキサンでは1/6の添加を必要とすることがわかった。

表-1　Si(111)回折線強度

混合モル比 ＼ 温度℃		1150	1250	1300	1400
ベンゼン/CH_3SiCl_3	1/3	VW	non	non	non
	1/6	M	M	non	non
	0	M	S	S	S

表-2　Si(111)回折線強度

混合モル比 ＼ 温度℃		1150	1250	1300	1400
トルエン($C_6H_5CH_3$)/CH_3SiCl_3	1/3	non	non	non	non
	1/6	non	W	non	non
	1/12	M	S	S	VW
	1/24	M	S	S	M

表-3　Si(111)回折線強度

混合モル比 ＼ 温度℃		1150	1250	1300	1400
n-C_6H_{14}/CH_3SiCl_3	1/6	non	non	non	non
	1/12	W	M	M	M
	1/24	M	S	S	S

A 207 TiB_2の超音波CVDにおよぼす諸因子の影響

(名古屋大学工学部) 高橋武彦 ○伊藤秀章

目的 演者らは，超音波照射下の化学蒸着(以下，「超音波CVD」とよぶ)による侵入型化合物の合成に関する研究をすすめてきた。[1~2] 今回は，炭素鋼基材上へのTiB_2の超音波CVDを試み，特にその低温析出領域における超音波周波数および出力を含むCVD諸因子の影響について検討した。

方法 出発原料ガスには，$TiCl_4+BCl_3+H_2+Ar$混合ガスを用いて，$TiCl_4$は70°CでH_2気流中に飽和させ，BCl_3は700°CでB_4CとCl_2ガスとの反応によって発生させてArガスと共に反応器に送入した。基板にはC濃度約0.2%の六角ボルト状炭素鋼を用いた。実験装置は既報のもの[1]とほぼ同じであるが，基板に照射する超音波の周波数および出力の影響を検討するために，出力0~150W連続可変の広帯域超音波発振機，および周波数9.5kHz，22.5kHz，55kHzのNi振動子および振動ホーンを使用した。

結果 1) TiB_2の析出条件：まず，超音波を照射しない通常CVDによって，基板温度および反応ガス流量の影響について検討した。700~1100°Cの温度範囲で生成するTiB_2被膜と炭素鋼基板との密着性は比較的よいが，その微細構造(粒径，組織，配向性)は基板温度および供給ガスモル比，$\gamma=TiCl_4/BCl_3$の値によって大きく変化する。即ち，基板温度1050°Cでは，$\gamma=8.0\sim30$の範囲において，TiB_2被膜はγの値の減少に伴って強い(110)面配向性を示す。しかし，$\gamma=8.0$(一定)として基板温度を下げると，950°C以下では極めて強い(100)配向性に変わる。また，850°Cではこの(100)回折ピークはややブロードになり結晶子は小さくなるが，二次粒子のよく発達した光沢被膜が観察された(写真1参照)。700~750°Cでは非晶質膜が得られた。2)超音波周波数および出力の影響：TiB_2の低温析出領域における超音波周波数fおよび出力Pの影響を検討するために，基板温度850°C，$\gamma=8.0$($TiCl_4$:0.64ml/sec，BCl_3:0.08ml/sec)，反応時間60分の条件で超音波CVDをおこなった。f=22.5kHzにおける出力の影響を比較すると，結晶粒子の粒径は出力の増大と共に連続的に減少し(写真2参照)，P=150Wの場合には，膜厚約70μmのものでも被膜の部分的剥離や亀裂の介入が少なく膜質の向上が認められた。一方，P=100Wにおける周波数の影響については，f=55kHzの場合に比較して低周波数f=9.5kHzで得られた被膜の方が粒径は小さく，よりち密な構造をもつことが示唆された。また，この場合には基板の周辺部に超音波CVDに特徴的と考えられる異常析出物(写真3参照)の成長が観察された。

1) T. Takahashi and H. Itoh ; J. Electrochem. Soc. 124 797 (1977), 2) 高橋，伊藤；金表 30 89 (1979)

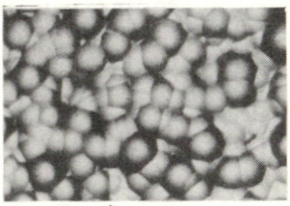


写真 1

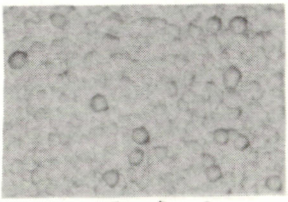


写真 2

200μm

写真 3

100μm

A 208　水素の触媒燃焼(5)　銀系酸化物の触媒活性

大阪工業技術試験所　　春田 正毅，佐野 寛

1．目的　水素を触媒上で酸化し熱に変える無炎燃焼方式は，水素の非常に燃えやすい性質に着目したもので，NOx を排出しない火災安全性の高い暖房用，厨房用加熱器などに利用が期待される。演者らはこのための安価で活性の高い酸化物触媒の探索，開発を進めているが[1~5]，二元系酸化物として酸化銀系をとりあげ，その水素燃焼触媒としての活性について検討した。

2．方法　銀との組み合せの相手として，第IV周期の遷移金属と Al を選び，それらの所定混合比の硝酸塩水溶液から共沈法で得た水酸化物あるいは炭酸塩を空気流通下 400 ℃で焼成して触媒試料を調製した。水素の燃焼率はガスクロを組み合わせた昇温式流通型反応装置を用いて，次の反応条件で求めた。反応ガス：H_2 1 vol.% + Air，流速：100 ml/min. 触媒試料：100 ~ 145 メッシュ 0、30 g，昇温速度：2 ℃/min..

3．結果　単一酸化物の活性序列は $Ag_2O > Co_3O_4 > NiO > MnO_2 > CuO > Cr_2O_3 > Fe_3O_4$, V_2O_5, ZnO, Al_2O_3 であったが，Ag との複合系酸化物においてはこの活性序列とは異なり，Mn-Ag > Co-Ag > Al-Ag ≈ Ag_2O（初期活性）> Cr-Ag > Fe-Ag > Cu-Ag ≈ Co_3O_4 > Ni-Ag > Zn-Ag > V-Ag となった。120 ℃で乾燥して得た Ag_2O は初期活性は高く，89 ~ 103 ℃で水素の燃焼率が 50% となるが，300 ℃以上で使用すると熱分解し失活する。このため複合系酸化物にして耐熱性を向上させる必要があるが，それには単一酸化物としては比較的活性の高い NiO や CuO よりも，むしろ Al_2O_3 のような不活性耐熱性物質の方が高い活性の触媒を与えることがわかった。しかし，Fig. 1 に示すように，Co-Ag，Mn-Ag 系酸化物では Ag_2O の初期活性よりさらに高活性な触媒が得られ，前者では 2 原子% 程度の少量の酸化銀添加で $T_{1/2}$ = 90 ℃ 前後，後者では 50 原子% 添加で $T_{1/2}$ = 62 ℃ となった。

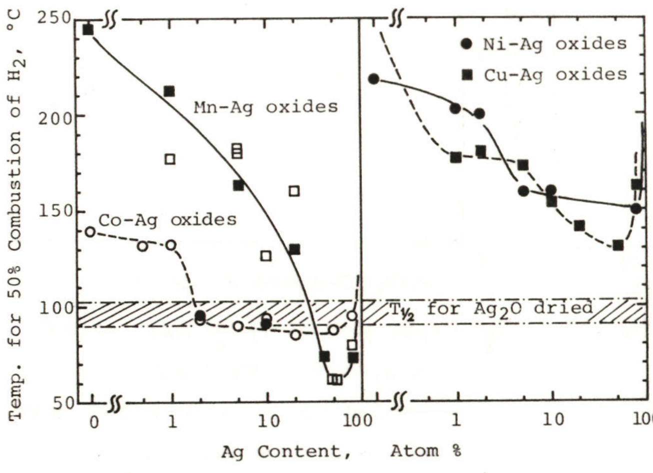


Fig.1　Temperature for 50% Combustion of H_2 vs Ag Content of Ag binary oxides.　shaded mark ; calcined hydrates, open mark ; calcined carbonates

1) 春田，燃料及燃焼 45，385 (1978)，2) 春田，佐野，触媒 19，73 (1977)，3) M. Haruta, H. Sano, 26th IUPAC Abst. I pp. 532 (1977)，4) 春田，佐野 日化第37春季年会 3Q45 (1978) 5) 春田，佐野，触媒研究発表会 3O15 (1978)

A 209 マグネシウムのフッ素化とそのESCAスペクトル(2)

京都大学工学部 山永孝文。山田弘明．中島剛．渡辺信淳

<u>1.目的</u>：HF中で不良電導性被膜を生成し．強い耐食性を示すことが期待されるMgのフッ素化を行ない、被膜の性質を調べることを目的とした。

<u>2.方法</u>：室温．500℃でF_2ガスによるフッ素化およびフッ酸中における電解フッ素化の2方法によりMgのフッ素化を行ない、Mg上のフッ素化被膜の状態．生成したフッ化物の安定性をESCAにより調べた。

<u>3.結果</u>：単体F_2を用いた場合．高温でフッ素化した試料の方が室温でフッ素化したものに比べて．フッ素化率．空気中の湿気あるいは水、酸、塩基水溶液に対する安定性などいずれも良好であった。

フッ酸中でフッ素化した場合はHFの濃度．フッ素化の時間による影響が大きい。47% HF溶液中でフッ素化した試料は無水HF中の場合より、特に被膜表面において酸素種が多く、安定性も劣る。また印加電圧による差はほとんどなく．フッ素化時間を長くする方が効果的である。2つのフッ素化法を比較すると電解フッ素化で得た試料の方がフッ素濃度が高い。

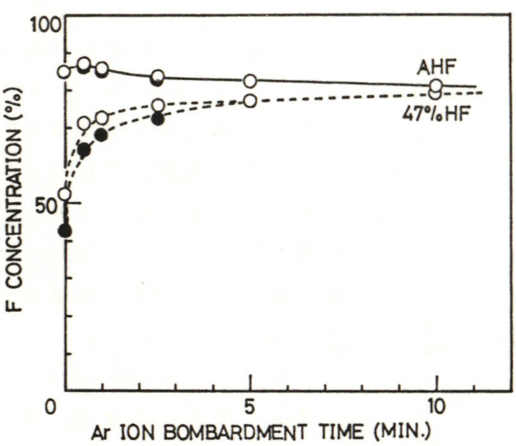


Fig. Depth profiles of Mg fluorinated with anodic polarization in HF

○ : immediately after fluorination

● : 4 days after fluorination

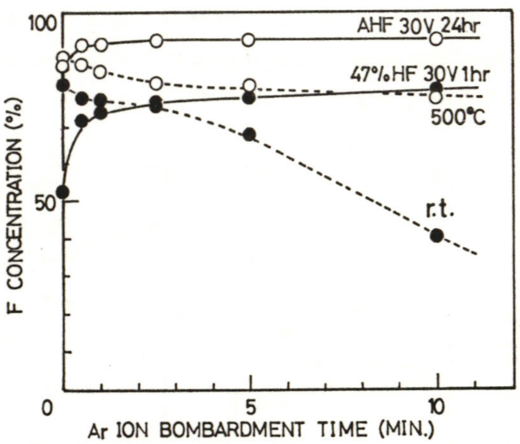


Fig. Depth profiles of Mg fluorinated with different methods

—— : with anodic polarization in HF

----- : with elemental fluorine

A 210 ルブレンの遅延蛍光の温度依存性

（東京大学工学部） 伊藤公紀，本多健一

1．演者らは先にルブレンの電気化学発光（ecl）効率の温度依存性を見出し，報告したが[1]，その原因は良く分っていない。P-typeの遅延蛍光ではルブレンのeclと同様，3重項－3重項消滅反応で励起1重項が生じ発光に到る。従って光励起によるP-type遅延蛍光とeclの振舞を比較することでルブレンのecl機構に考察を加えることができる。ところが，ルブレンは蛍光量子収率が高いために3重項状態及び遅延蛍光については余り調べられていない。そこで本研究では3重項増感剤を用いてルブレンの遅延蛍光を観測し，その温度依存性や3重項状態に関する知見を得ることを目的として実験を行った。

2．3重項増感剤としては，トリフェニレン，2-アセトナフトン，メチレンブルーなどを用いた。溶媒はエタノール，EPAなどである。セルは5mmφの石英管で，上部に脱気用アタッチメントをつけたものであり，脱気には1×10^{-5} Torrの真空下でFreeze-Pump-Thaw cycleを繰り返し行った。発光の測定は，日立蛍燐光光度計MPF-4を用い，主に燐光測定モードで行ったが，発光強度が小さく観測が困難な場合には蛍光測定モードで行った。

3．図1に遅延蛍光の測定例を示す。励起スペクトルが増感剤の吸収に対応していること，発光寿命が蛍光寿命より長く1msecより短いことなどからルブレンの遅延蛍光であると思われる。ピーク位置がずれているのは，再吸収による，不純物の遅延蛍光と重なっている，などの原因によるものであろう。メチレンブルーを増感剤としたとき遅延蛍光は観測されなかったことから，ルブレンの3重項エネルギーはメチレンブルー（1.3eV）より低くはないと思われる。図2に蛍光測定モードでの発光強度の温度依存性を示す。ecl効率の温度依存性よりかなり小さいが，蛍光の寄与も大きいと思われ，更に検討が必要であろう。

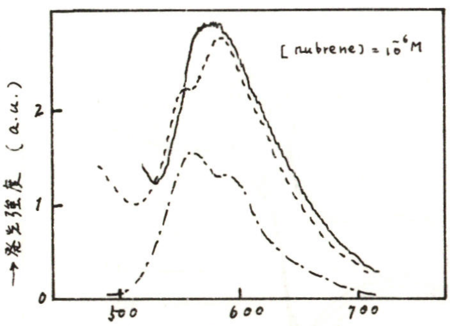


図1．ルブレンの遅延蛍光

——：増感剤 トリフェニレン（EPA中）

----：〃 2-アセトナフトン（シクロヘキサン中）

-·-·-：蛍光（感度 ~1/10000）

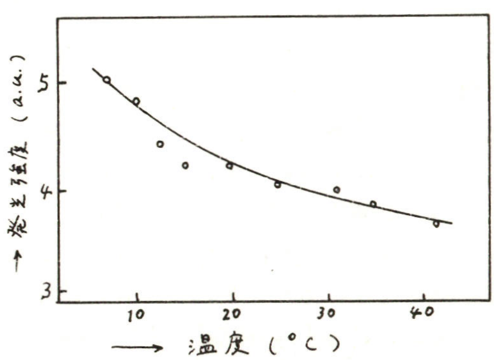


図2．ルブレンピーク強度の温度依存性．

増感剤 トリフェニレン（トルエン中）

[rubrene] = 10^{-6}M

1) 伊藤，鋤柄，本多，Review of Polarography, 23 30 (1977)

A 211 コバルト-フェナントロリン錯体の電荷移動と光化学反応

山口大工 小倉興太郎 °福島洋一 渡辺正裕

（目的）遷移金属錯体の電荷移動反応におよぼす光照射効果は、不明のことが多い。そこで本研究は、水および非水溶媒（アセトニトリル）において、コバルト(II)-フェナントロリン錯体の酸化還元反応におよぼす光照射の影響を調べた。また、他の二、三の遷移金属錯体においても、コバルトとの比較の意味で同様の検討を行なった。

（方法）使用したコバルト(II)-フェナントロリン過塩素酸塩は、次の方法で合成した。塩化コバルトをエチルアルコールに溶解し、加熱後塩化コバルトに対して3倍モル量のo-フェナントロリンと2倍モル量の過塩素酸ナトリウムを続けて加えて反応させ、沸騰水を注いだ後真空デシケーター中で一日静置後、析出した黄褐色結晶をロ過乾燥した。水溶媒系試料溶液は、種々のpHの硫酸-硫酸ナトリウム溶液で調製した。非水溶媒系は、アセトニトリルに0.1Mの$NaClO_4$を支持塩として加えたものである。溶液はすべて、測定前に高純度窒素ガスで十分脱気し、温度は、測定セル周囲に恒温槽からの水を循環させることによって25±0.2°Cに保たれた。測定は、ポテンショプログラマーおよびポテンショスタットを用いてサイクリックボルタンメトリー法で行なわれた。0.222cm²の見かけの表面積を持つ白金線を作用電極として、飽和カロメル電極を基準電極とした。光照射には、キセノンランプ500Wと安定器（DSB-501A）を用い、種々の色ガラスフィルターと干渉フィルターを組み合わせて所定の波長の光を照射した。

（結果）図1に、アセトニトリル中の$[Co(phen)_3]^{2+}$のサイクリックボルタングラムが示されている。0.4Vと0.25Vに錯体の酸化および還元のピークが現れた。これらのピーク電流値は、光を照射すると増大した。400nmにおいて最も効果が大きく、暗中との差は8.1μAである。500nmおよび700nmにおいては、それぞれ3.1μAおよび0.8μAである。一方、水溶媒中においては、pHの低い領域では光の効果がほとんどなく、高いpH領域においてピーク電流値の増大が見られた。非水溶媒系における場合と同様に400nmで照射効果は最も大きく、500nm、700nmと減少した。また、$[Co(phen)_3]^{2+}$の可視吸収スペクトルは、500nmより短波長側に吸収が現れ、400nmまで連続的に増大した。これらの結果から$[Co(phen)_3]^{2+}$の$t_{2g}^6 e_g^1$電子配置において光照射の効果は、e_g^1電子が励起されることによって説明された。

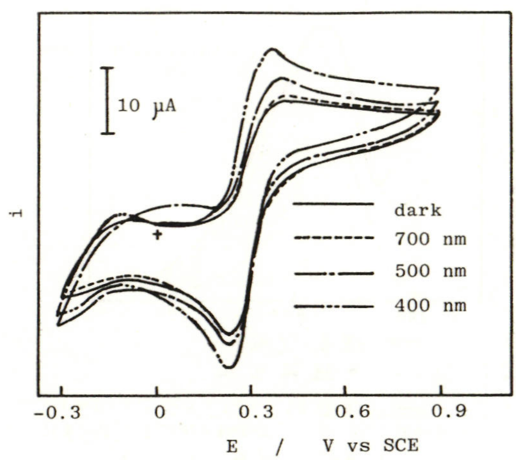
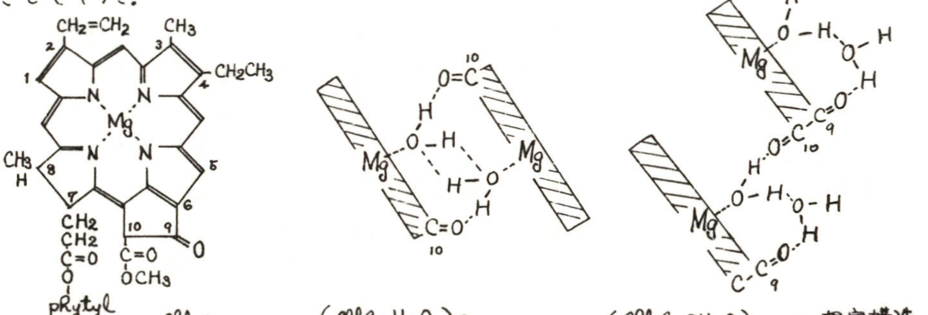


Fig. 1, Cyclic voltammograms of $Co(phen)_3^{2+}$ in dark and under light. scan rate: 100 mV/s.

A 212　クロロフィル－液晶電極の光電気化学反応

東京工業大学資源化学研究所　○相沢益男・平野盛雄・鈴木周一

1.　クロロフィル－水複合体が光励起分子種として最近とくに注目されている。著者らはクロロフィル光励起電極に関する一連の研究において，金属表面のクロロフィル－液晶薄膜を水に接すると，クロロフィル－水複合体が生成することを認めた。クロロフィル－水複合体の中では，クロロフィルa（Chl a）の複合体（Chl a・H_2O）$_2$ および（Chl a・$2H_2O$）$_{n\geq 2}$ が水の存在下で光酸化される分子種と考えられている。本報においては，クロロフィル－液晶電極のクロロフィル－水複合体についてその状態および機能を明らかにすることとした。



Chl a　　（Chl a・H_2O）$_2$　　（Chl a・$2H_2O$）$_n$ の想定構造

2.　Chl a はホウレン草から常法に従って抽出し，石油エーテル溶液として冷暗所に保存した。ネマチック液晶 N-（p-methoxybenzylidene-p'-butylaniline）（MBBA）のベンゼン溶液とクロロフィル溶液を所定量混合し，吸収スペクトル測定用ガラススペーサーの表面に滴下展開し，乾燥して薄膜を形成した。この薄膜について可視部吸収スペクトルの測定を行った。赤外部吸収スペクトルの測定は，上記と同様に NaCl セル表面に形成した Chl a－MBBA 薄膜を対象として行った。

3.　Chl－MBBA 薄膜は 671 nm に吸収極大を示した。しかし水と接触するとこの吸収極大はしだいに長波長に移動し，30 分後には 683 nm となった。一方 748 nm に新しい吸収ピークが現われた。このピークも経時的にしだいに増大し，約 30 分後にはほぼ一定となった。このピークはクロロフィル－水複合体の特性吸収であることが知られている。Chl 膜における水複合体形成と比較検討したところ，液晶物質 MBBA が Chl と水との複合体形成を著しく促進することが示された。

次いで Chl ポルフィリン環のエステル C＝O 基の赤外部吸収（1700 cm^{-1}）ピークに着目して，クロロフィル分子間の相互作用を検討した。その結果，MBBA は Chl 分子間に侵入し，ポルフィリン環への水の配位を容易にする効果を示すことが明らかとなった。以上の知見をもとに，Chl－液晶電極における光電気化学反応について考察した。

文献）M. Aizawa, M. Hirano, S. Suzuki, Electrochim. Acta 23 1061；1185（1978）

A 213　光合成初期過程の電気化学的シミュレーション（第6報）クロロフィルa－βカロテン間エネルギー移動の検討

東京大学工学部　古川章浩，宮坂 力，本多健一

1. 光合成においてカロテノイド類はクロロフィル（Chl）へ効率よくエネルギーを伝達するアンテナ色素として知られるが、その生成分であるβ-カロテン（β Car）の機作は未だ明らかにされていない。本報では in vitro で光電流測定を手段としてその検討を行う。

2. 前報[1]と同様に Chl a／ジパルミトイルレシチン（DPL）混合単分子膜＋β Car 単分子膜の2分子層及び Chl a／β Car 混合単分子膜の2種の膜を、SnO_2 半導体透明電極[2]に Langmuir 水槽（pH8 リン酸 buffer）上約15dyn/cm の表面圧下でそれぞれ被覆した。電極を窓に用い 0.1M Na_2SO_4，0.05M ハイドロキノン（H_2Q）の中性電解水溶液中で500 W Xe 灯より単色光を照射し、0.1V vs. SCE の定電圧規制下でアノード増感光電流をピコアンメータにより測定した。混合膜中の Chl a のモル分率を種々変化させながら、光電流スペクトルより見積った Chl a 由来及び β Car 由来の光電流値[1]を、それぞれパートナーの β Car 及び Chl a の存在する場合としない場合で比較した。後者の場合パートナーは DPL で置換し、かつ目標とする色素の表面濃度を等しく保った。

3. SnO_2 上の β Car 単独の増感光電流の効率は Chl a のそれに比べて小さい。2分子層系において β Car 由来の光電流（ピーク 450-70 nm）は前報[1]と同様に Chl a の存在下で増加する傾向を示した。Chl a／β Car 混合単分子膜1層の系について、β Car 由来及び Chl a 由来の光電流がそれぞれ Chl a 及び β Car の存在下と存在しない条件下で変化する割合を、混合比の異なる膜で調べた結果、β Car の吸収に由来する光電流は Chl a 混合比のより高い系で増加する傾向を示した（Fig. 1）。一方 Chl a 自身の光電流も β Car の添加により大きく影響され、その増減の傾向は β Car 濃度に依存し、低い β Car 濃度では増加する傾向を示した。β Car による光電流が Chl a の添加により増加する理由は明らかでないが、励起エネルギーの比較（$\beta Car_S^* > Chl_S^*$）から、Chl a への共鳴エネルギー移動を介した電子注入プロセスにより光電流効率が増加したものとも考えられる。一方、高い β Car 濃度においては Chl a の光電流はむしろ減少しがちであり、Beddard ら[3]が報じるような β Car による励起 Chl a 一重項の還元的消光もおこっていると予想される。このような β Car から Chl a への電子移動の可能性については今後さらに検討を加え報告していく予定である。

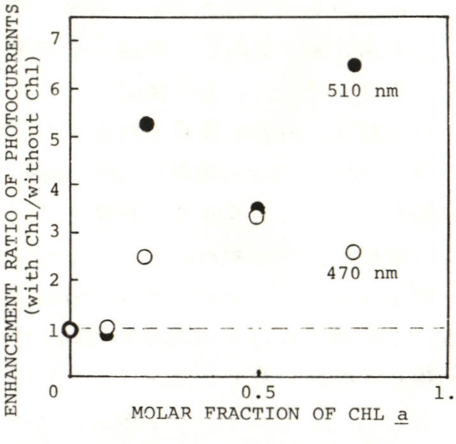


Fig. 1　Effect of Addition of Chl a on β Car photocurrents. Electrolyte, 0.05M H_2Q, 0.1M Na_2SO_4

1) 宮坂ら、光化学討論会要旨集 p 190（1978）　2) Miyasaka, et al., JACS, 100, 6657(1978).
3) G. S. Beddard, et al., Nature, 267, 373(1977).

A 214 光合成初期過程の電気化学的シミュレーション(第7報)
クロロフィルa-白金photocathode(光学系Iモデル)の光電極反応

東京大学工学部　宮坂 力，渡辺 正
藤嶋 昭，本多 健一

1. クロロフィル(Chl)a層の白金電極上の光カソード電流はFongら[1]によって研究され、最近では水の光分解反応が試みられるに至っている。一方、筆者らは光アノード電流の挙動をSnO_2電極上で調べてきたが、本報ではChl a－レシチン混合単分子膜の累積層を被覆した白金電極におけるカソード光電流を測定し、その効率等について検討した。

2. Chl aとレシチン(DPL)のモル比1/1の混合単分子膜[2]をLangmuir水槽上、20 dyn/cmの表面圧下で白金板(2.5×2.5 cm)上に1～数10層累積し、Chl a photo-cathodeとした。電解液は0.1 M Na_2SO_4の中性水溶液を用いた。光電流測定は、Chl a白金電極の定電位規制下及びshort curcuitの両系で試み、後者の場合は2室セルを用い対極(白金)室に適当な還元剤(H_2Qなど)を添加した。光電流測定法は前報に準ずる。測定中電解液はN_2で脱酸素した。尚pH調節はH_2SO_4－NaOHを用いた。

3. redox剤を添加しない支持塩溶液中でChl a/DPL累積膜白金電極はカソード光電流を示し、その値は同条件下のChl a累積膜SnO_2電極によるアノード光電流[3]と同程度であった。カソード光電流の電極電位依存性は、Chl a/DPL 21層の場合、+0.4 V vs. SCE付近(cf. $E(Chl/Chl^+) = 0.5\sim0.6$ V)から光電流が立ち上がり、カソード分極とともに増加し0～-0.2 V vs. SCEで最大となった。一方、short curcuitの光電流はこれに比べ非常に小さい。カソード光電流のスペクトルはChl aの吸収スペクトルに一致し、ピークは680 nm及び430 nmにみられた。光電流のpH依存性を0 V vs. SCEで調べた結果、酸性側で光電流の増加がみられ、水中の何らかの物質(あるいはH^+)がacceptorとしてはたらくと考えられる。pH 4～10の範囲で実験した後、累積層をベンゼン溶出した結果では、フィオフィチン生成はほとんど認められなかった。光電流とその相対的量子効率の層数依存性を検討した結果をFig.1に示す。微少光電流のため誤差は大きいが、光電流値は20層近くで最も大きく、その効率は3層以下20層以上で低下する傾向を示す。カソード光電流はChl a層のp型半導体性にもとづくと考えられる。

このChl a photocathodeは光合成光学系Iのモデルとみなせる。Chl a-SnO_2 photoanode(系IIモデル)[2]と直列に組み合わせれば、2つの光学系のシミュレーションも今後可能と思われる。

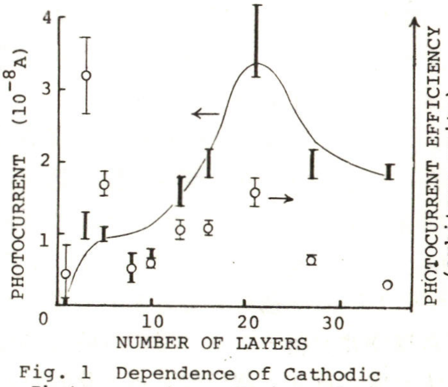


Fig. 1 Dependence of Cathodic Photocurrents on Number of Layers

Chl a/DPL(1/1) multilayers on Pt were illuminated at 680 nm. Electrolyte, 0.1M Na_2SO_4 (pH～7), Electrode potential, 0 V vs. SCE.

1) F. K. Fong, et al., J A C S, 99, 5802(1977), ibid., 100, 3594(1978) etc.
2) T. Miyasaka, et al., Nature, 277, 638(1979). 3) 宮坂ら、本会第45回大会要旨集 p150 (1978)

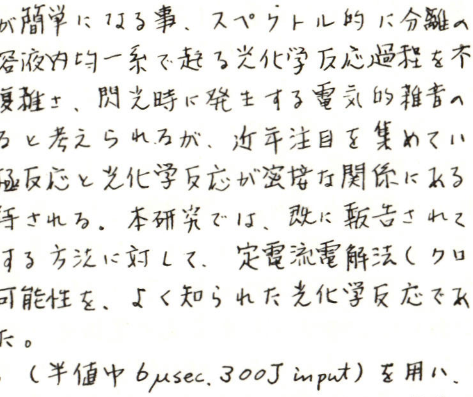
A 301 電気化学的測定法を応用した閃光光分解

東北大学 工学部 赤星 晴夫、内田 勇、外島 忍

〈目的〉 閃光光源を用いて光化学反応中間体の検討を行う閃光光分解法では、生成物の検出方法として、通常分光学的な手段（吸収、発光スペクトル時間変化の測定）が用いられているが、電気化学的な測定方法により、光化学反応中間体を検出しようとする試みも、Perone らをはじめ、いくつか報告されている。電気化学的な測定方法を応用した閃光光分解法では、分光学的な検出手段に比して、装置が簡単になる事、スペクトル的に分離のむずかしい系に適用可能である事などの長所と、溶液内均一系で起る光化学反応過程を不均一な電極溶液界面で検出することによる解析の複雑さ、閃光時に発生する電気的雑音の影響を受けやすい事などの短所をあわせ持っていると考えられるが、近年注目を集めている、光の関与した電気化学反応過程のように、電極反応と光化学反応が密接な関係にある系では有用な情報をもたらす方法となることが期待される。本研究では、既に報告されている、定電位電解による、電流～時間曲線を解析する方法に対して、定電流電解法（クロノポテンシオメトリー）を応用した閃光光分解法の可能性を、よく知られた光化学反応であるベンゾフェノンの光還元反応を例にとって検討した。

〈方法〉 光源として Arを封入したFlash lamp（半値巾 6μsec. 300J input）を用い、放物面鏡により電極面へ集光照射した。電極にはHMDEを用い、0.25M NaOH, 50%エタノール水溶液中で実験を行った。尚、光照射後、電解開始までの時間を任意に制御するための遅延スイッチング回路を製作し、測定に使用した。

〈結果〉 図に、閃光照射を行わない場合(A)、及び、閃光照射後 55msec.(B)、550msec (C)に電解を開始した場合のクロノポテンシオグラムを示した。ベンゾフェノンは、この溶媒中では光還元により生じたケチルラジカルアニオンを経て二量化し、ベンゾピナコールを生成することが知られており、(B)の電解初期に見られる肩は、中間体であるケチルラジカルアニオンの、また(C)の、−0.6V付近に見られる肩は、生成したベンゾピナコールの酸化によるものと考えられる。生成物濃度が低く（～10^{-5}M）明瞭な電位−時間曲線が得られず、現段階では定量的な取扱いが困難であるが、本法では、電解装置を極めて簡素化し得る他、反応生成的について、定性的な傾向を把握することが容易であり、微分的な方法、二重層充電効果の評価により、測定時間の短縮、定量精度の向上が期待される。



Chronopotentiograms of flash irradiated Benzophenone (0.5 mM) in 0.25M NaOH 50% Ethanol aqueous solution. Curve A: without flash, Curve B and C:55 and 550 msec. after flash irradiation respectively.

A 302 Photo Acoustic 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　光音響分光法(PAS)は不透明な固体試料の吸収を高感度に検出できることが知られている。本研究ではPASのこの特徴に着目し，電極－電解液界面の観測に応用することを試みた。PASは，原理的に界面での散乱の影響を受けにくい為，電極面の精密な前処理を必要としない点，また従来の手法(鏡面反射法等)では測定困難な試料の吸収も容易に測定できる等の利点が期待できる。実験では，電解液中に浸漬可能なPASセルを試作し，電極反応を行ないながら，試料電極の吸収変化を測定した。

2.方法　測定系の概略を図－1に示す。PASセルは電解液内に浸漬し，作用電極板(Au)の片側は電解液に接している。光照射により電極－電解液界面で発生した熱波はもう一方の面に伝わり，密封空気を膨張させ，圧力波としてマイクロフォンにより検出される。電極反応は従来の3電極系を用い，電流電位曲線及び電位に対する音響シグナルの相対変化を同時に記録した。

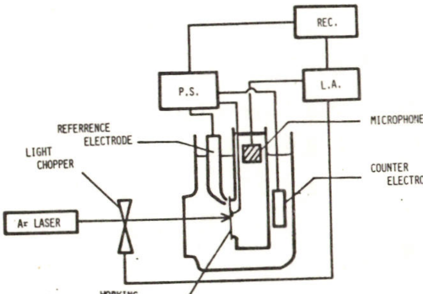


Fig.1

3.結果　酸性溶液中でのAu電極の電流電位曲線及び音響シグナルの電位に対する相対変化を図－2に示す。アノード分極によりAu電極上には酸化皮膜(Au_2O_3)が生成するが，この時音響シグナルも増大し，皮膜生成により表面での吸収が増加していることが判った。この時の膜厚は電気量測定より5Å程度という結果を得，光音響法を界面測定に用いることで単分子層程度の変化が容易に検出できることが判った。電解液中にCuイオンを共存させ，電極上に電析させた時の電流電位曲線，音響シグナルの電位に対する変化を図－3に示す。測定波長域(514nm)では，下地金属であるAuに比べCuの方が吸収が大きく，カソード分極時Cuの電析に伴う音響シグナルの増加はこのことと一致している。以上，PASが電極－電解液界面の高感度かつ簡便な測定法として利用できることが確認された。

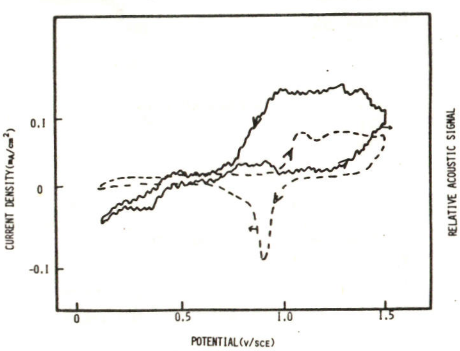


Fig.2　ACOUSTIC SIGNAL-POTENTIAL(—) AND CURRENT-POTENTIAL(---) CURVES OF Au ELECTRODE
1M $HClO_4$ POTENTIAL SWEEP RATE 10mV/s λ=514nm

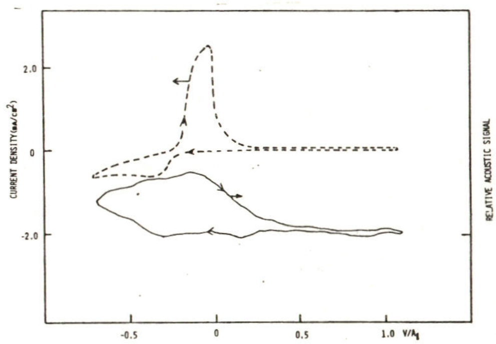


Fig.3　RELATIVE ACOUSTIC SIGNAL-POTENTIAL(—) AND CURRENT-POTENTIAL(---)CURVES
Au ELECTRODE Cu^{2+} 5×10^{-3}M, 1M $HClO_4$
SWEEP RATE 40S/V

A 303　内部反射法による分光増感過程の研究

（東京大学工学部）渡辺　正・木村 仁・藤嶋 昭・本多健一

1.　n型半導体上に吸着した色素を光励起することにより分光増感アノード光電流が流れるが、この場合に色素の酸化体の生成を直接検出できれば分光増感過程に関するより詳しい議論が可能となろう。本研究ではこの点に着目し，前報[1]で一電子酸化体の分光吸収特性を決定した色素を用い，内部多重反射法により界面の吸収測定を試みた。

2.　色素としてローダミンB（RhB）その他を用いた。装置は図1に示すもので，Arイオンレーザー（AL）の488 又は514 nm光で作動する色素レーザー（λ≳570 nm）光が SnO_2－電解液（AN，0.1M $NaClO_4$）界面のRhBを励起する。AL光の一部もプローブ光として内部反射的に界面に入射させ，その出口強度をフォトセル（PC）で測定する。前報[1]の結果より，488 nmでは $\varepsilon_{RhB^{+}} \gg \varepsilon_{RhB}$，514 nmでは $\varepsilon_{RhB^{+}} \simeq \varepsilon_{RhB}$ が成立している。

3.　まず通常のRhB電解酸化における488 nmでの吸光度変化を測定した。RhBの一電子酸化電流が立上る +1.0 V vs. Ag付近からPC出力の減少がみられ，吸光度変化量と酸化電気量との間には良好な対応がある。次に SnO_2電極の電位をRhBの酸化が起らない +0.5 V付近とし，またプローブ光のみでは僅かな光電流しか流れないように調整して，色素レーザーによりRhBを励起した場合の光電流とPC出力の変化を測定した。一例を図2に示す。PC出力変化が遅いのはロックインアンプの時定数（30 s）のためである。吸光度変化は 10^{-3} 程度であった。このちプローブ光を514 nmに変えるとPC出力変化は殆んど消失した。また，図2の状態から溶液にハイドロキノンを添加すると，光電流は5～10倍に増大したが，PC出力変化は若干低下した。以上より分光増感過程での RhB^{+} 生成が検出できたものと考えられるが詳細は更に検討中である。別の色素として，メチレンブルー，クロロフィルaなどについても同様な測定を行なっている。

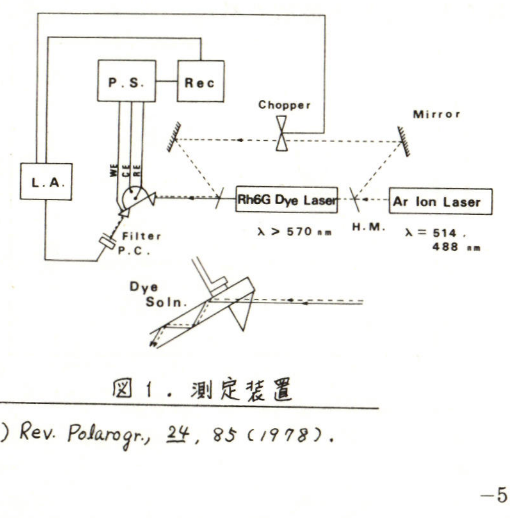


図1. 測定装置

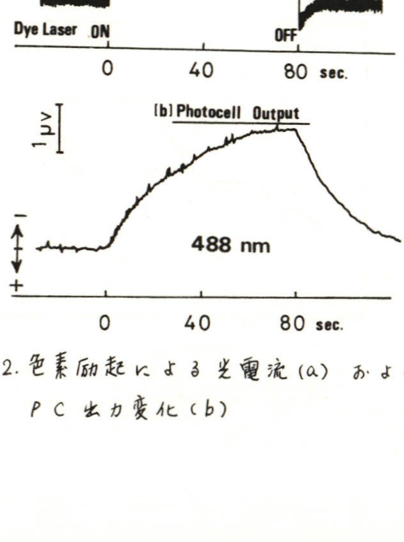


図2. 色素励起による光電流(a)および
PC出力変化(b)

1) Rev. Polarogr., 24, 85 (1978).

A 304 トリフェニルメタン系色素による分光増感挙動

東京都立大学 工学部 ○志村美知子, 馬場英夫

目的) 前報[1]のトリフェニルメタン系色素の分光増感挙動の検討から, クリスタルバイオレット(CVと略記)はSnO_2透明電極に対しすぐれた増感作用(感光域が広く, 光電流が大きく, かつ安定)を有することが判り, 色素増感法は湿式太陽電池の実用化にかなり有望なことが示唆された。そこで今回はCVによる光電流持続の原因について検討を行なった。

方法) SnO_2透明電極は市販のネサガラス(面抵抗 800 Ω, 松崎真空製)を使用し一端にInを蒸着しCu線を接続した後電解槽の窓枠に貼りつけた。設定電位 +0.3 V (vs SCE)。電解液は0.2 M Na_2SO_4, H_2Qを5×10^{-3} M添加し精製N_2を通じた。Xenon光源からの光は主としてλ>480nmを使用した。 色素のpKaの測定は0.2 M Na_2SO_4液中で行なった。 色素の等温吸着曲線は18°Cにて20 cm^{3}の色素-Na_2SO_4液中にSnO_2粉末を1g添加し4day間放置した後の色素液の吸光度の変化から求めた。

結果) CVの光酸化生成物を調べるために, CV-Na_2SO_4液(10^{-6}M)にSnO_2粉末の存在下でλ>480nmの光を長時間照射したところFig.1のように吸収スペクトルは変化し9.5 hr後にはほゞパラローズアニリン(PRAと略記)に変化した。PRAはCVの脱メチル化物である。これはWatanabe et al[2]によるローダミンBの光酸化の結果と同じである。CVとPRAのNa_2SO_4液中でのpKaを求めると, Table 1のようになった。またSnO_2粉末への吸着はPRAはCVの1/10以下であり, CVは濃度の増加と共に吸着量の増加を続け多層吸着的振舞が観察された。CVとPRAとの混合系での光電流(Fig.3)は, CVの有無に強く支配された。即ちPRA(10^{-5}M)単独の場合には光電流が少ないのに対しCVの添加と共に増加しCV(10^{-5}M)+PRA(10^{-5}M)の系ではCV(10^{-5}M)単独と作用スペクトルが完全に一致した。以上の結果からCVによる光電流持続の理由は光酸化生成物のPRAが吸着力が弱いためSnO_2表面からはずれ多層吸着のCVが次々と表面へ押し出されることによると考えられた。

1) 志村, 馬場, 第17回電池討論会要旨集 P.116 ('78), 2) T. Watanabe, T. Takizawa, K. Honda, J. Phy. Chem. 81, 1845, ('77), 3) R.J. Goldacre. J.N. Phillips, J. Chem. Soc, 1724('49)

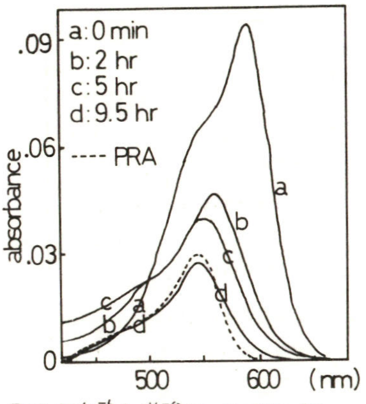


Fig.1, CV(10^{-6}M)の光酸化による吸収スペクトルの変化, λ>480,

Table 1, pKa of dyes

	obs.	lit.[3]
CV	9.40	9.36
PRA		7.57

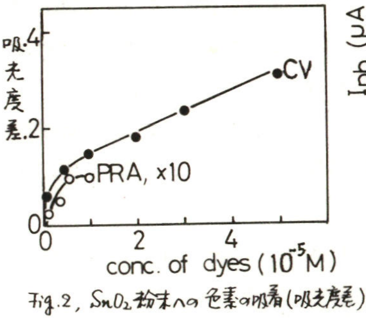


Fig.2, SnO_2粉末への色素の吸着(吸光度差)

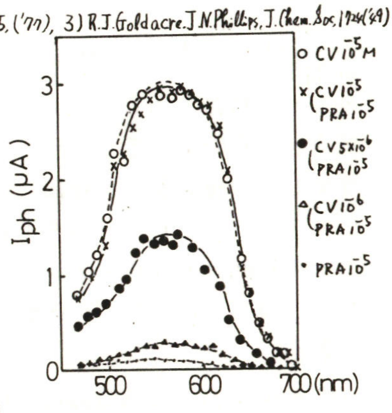


Fig.3, 作用スペクトル, H_2Q 5×10^{-3}M添加.

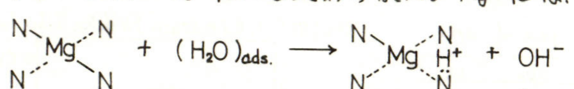
A 305 金属フタロシアニン/電解質水溶液界面の光電気化学的研究

東北大工　大場芳裕　平塚和也　佐々木英夫　外島忍

1.目的 近年、半導体電極を利用した水の光分解が盛んに研究され、特に光合成系類似のポルフィリン，フタロシアニン類の有機金属錯体が注目されている。しかし、これらの化合物の水溶液中での電気化学的挙動は無機系の半導体ほど解明されておらず、エネルギーレベルの相対的な位置づけも行なわれていない。そこで、本研究では金属フタロシアニン（Me-Pc：Me; Co, Ni, Cu, Zn, Mg）薄膜電極を電解液中に浸し、光照射時の光電流の測定からフラットバンド電位に対応するような電位（しきい値と呼ぶ）を求め、中心金属、溶液中の吸着イオン及び反応物の影響を調べた。

2.方法 ガラス板上にCr，Au，Me-Pcの順に真空蒸着し、銀ペーストでリードを取り、リード部をエポキシ樹脂でガラス管に封入し作動電極とした。対極はPt線，参照電極はSCEを用いた。光電流測定は、pH緩衝液中で光源に300W Xeランプを用いて電位掃引下及び定電位下で行なった。

3.結果 Fig.1に定電位下のNi-Pcの光電流の過渡特性を示した。電位をアノード側にシフトすると光電流は減少し符号が逆転した。この電位をしきい値とした。光照射時のアノード電流が観測されないMe-Pcでは、光電流の消失する電位を採用した。Table 1にpH 7.0でのMe-Pcのしきい値を示した。ここで、Co＜Ni＜Cuなる関係が成立し、Butler等の報告したイオン化電位とフラットバンド電位間の関係と同じ傾向を示した[1]。Fig.2にpH変化及び吸着イオン存在下のMg-Pcの光応答の変化を示した。酸性側及びCl^-共存下でしきい値はアノード側にシフトした。同様のpH効果はCo-Pcにも認められた。Mg-Pcは、



なる水の解離反応を起こすと報告されている[2]。さらに、溶液中の反応物としてO_2及びFe^{2+}（$K_4Fe(CN)_4$）を各々溶存させてしきい値の変化をみた。O_2に対しては、しきい値の変化は少ないが、Fe^{2+}の存在下で全てのMe-Pcのしきい値がカソード側に大きくシフトし、またアノード電流が観測された。なお、ピリジンの吸着効果や、Mn，Fe-Pcも検討中である。

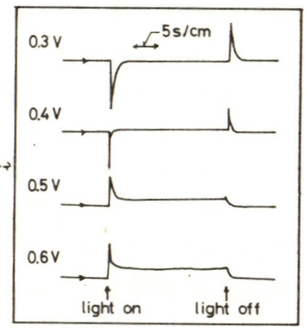


Fig.1 The potential dependence of the photocurrent for Ni-Pc (pH 7.0)

Table 1. Threshold potential of Me-Pc

Co-Pc	0.35 V	Zn-Pc	0.40 V
Ni-Pc	0.45 V	Mg-Pc	0.45 V
Cu-Pc	0.73 V		

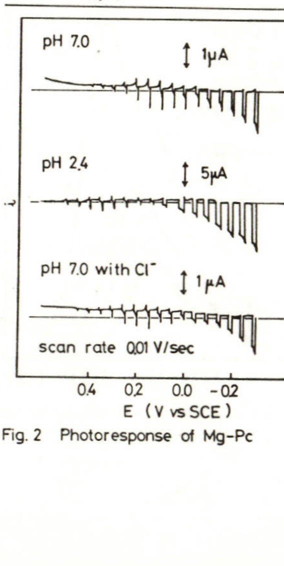


Fig. 2 Photoresponse of Mg-Pc

1) M. A. Butler and D. S. Ginley, Chem. Phys. letts., 47, 319 (1977)
2) A. N. Sidorov, Opti, Spektr., 13, 668 (1962)

A 306 $MoSe_2$電極における光電流のダイナミックス

分子科学研究所，フリッツハーバー研究所*
○川合知二，H. Tributsch*，坂田忠良

光電極反応において，吸収された光が電流に変換されて行く過程を時間分解して直接観測して行く事を目的として，電極に光パルスを照射し生じた光電流のダイナミックスを研究して来た。 この方法によりポルフィリン／金属光電極においてはポルフィリン膜の励起子の寿命とhole mobilityが光電流発生の光応答を決定し，ひいては定常光による光電流をも決める事を明らかにした。

今回の報告はこの方法をn型$MoSe_2$光電極に適用しそのメカニズムを調べようとするものである。 n－$MoSe_2$光電極は，特にI^-と組み合わせた系ではエネルギー変換効率も大きく(8%)，6ヵ月以上の長い期間にわたって安定に作動する。 又，SO_4^{2-}，Cl^-水溶液と比べてI^-系ではフラットバンドが0.7V負にシフトするなどの興味ある性質を示す。(図1)

実験は，N_2レーザー励起の色素レーザー(7ns)で$MoSe_2$電極を照射し，生じた光電流を高速オシロスコープで直接追跡した。 図2に$MoSe_2$－I^-系で得られた結果を示す。 基本的には，入射光に追随した10ns程度の早い応答とそれに続く長い応答とに区別される。 これらは固体内の電荷分離とそれに続く界面での反応であると現在では考えている。 第1のピークは光強度の増加に従い飽和するとともに，Decayが早くなり始める。 これは分離された電荷の再結合が増加するためと思われる。 第2の応答は，電極に正のバイアスを加えて行くと図に示す様な強度の増加を示した。 負にバイアスして行くと減少し，逆にカソーディックな光電流のピークが生じる。 このパルスによる応答のバイアス電圧に対する変化は，SO_4^{2-}，Cl^-水溶液に較べてI^-では0.7Vフラットバンドがシフトする定常光の実験とよく対応する結果を得た。

図1

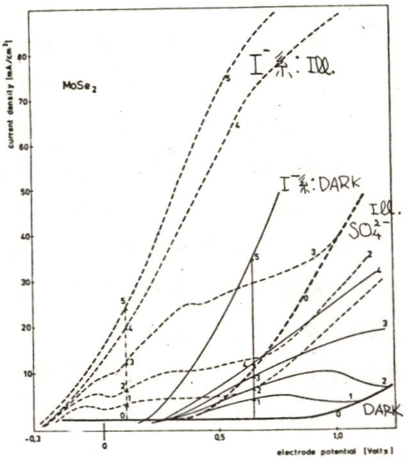
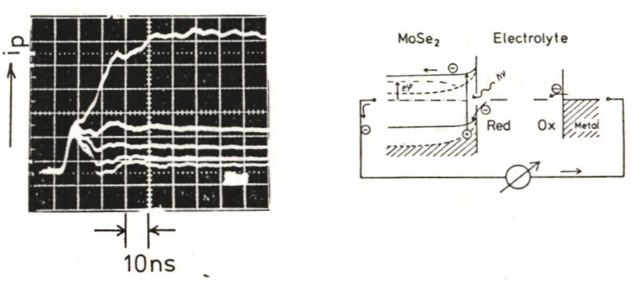


図2.



A 307 硫化モリブデン電極の挙動（II）

東京都立大学工学部 ○安田和弘 志村美知子 馬場英夫

1，目的，既に報告したように，硫化モリブデン電極は700nm以下の光を吸収し，半導体光電極として有効に作用する。本報告では，光電極としての安定性およびRedox系の影響を調らべるとともに交流ブリッジ法を用いて微分容量の測定を行ない，半導体電極ー電解液界面についての検討を行なったので報告する。

2，方法，硫化モリブデン電極の作成は前報と同様に行なった。[1] 交流ブリッジ回路はFig-1に示した。微分容量測定は窒素雰囲気中で行なった。前処理は，1.1V（vs.SCE）で5分間行ない，各電位に設定後10分のちに，ゼロ点法により平衡点を検出した。また，光電極の安定性は，電解液をチオシアン酸吸光光度法により分析し，溶出したモリブデンイオンの定量を行なうことにより検討した。

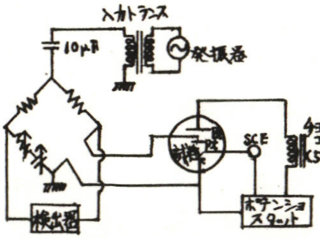


Fig.1. 交流ブリッジの構成

3，結果，n型硫化モリブデン電極は，アノード分極下において他のn型半導体と同様ほとんど暗電流が認められない。しかし，+1.0V（vs.SCE）以上では，硫化モリブデンの溶解による電流が測定される。光照射（$\lambda > 480nm$）により，光電流が認められ時に+0.3V（vs.SCE）以上で増加するが，これも硫化モリブデンの溶解に伴う電流であることが電解液の分析よりわかった。Br，Fe^{2+}，I^-，$Fe(CN)_6^{3-}$，などの添加により暗電流，光電流ともに増加する。しかしこれらのイオンを添加した時には電解液中にモリブデンイオンはほとんど検出されない。したがってこれらのイオン添加時に測定される電流は添加イオンの酸化によるものと考えられる。硫化モリブデンはかなり大きな伝導度をもち金属的な性格が強いことよりTiO_2などの半導体（伝導度の小さなもの）とはかなりちがった挙動を示す。微分容量の測定結果をFig-2に示した。0.1M KCl電解液中における測定，あるいは他のハロゲンイオン添加による影響があらわれており，硫化モリブデン電極表面には，表面準位が存在していることが推察できる。硫化モリブデン表面の取扱いは，伝導度が大きいことより，空間電荷層のみの取扱いではなく，半導体中の空間電荷層と電気二重層を考慮しなければならない。特に陰イオンと硫化モリブデン表面ではかなり強い吸着状態があり，これが暗電流あるいは光電流にかなり影響をおよぼしていると考えられる。

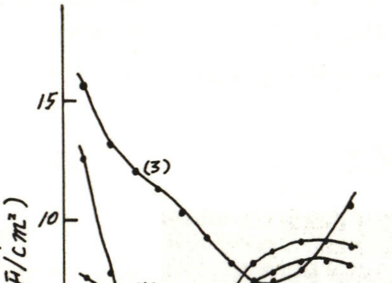


Fig.2. 微分容量ー電位曲線
(1). 0.1M KCl. (2) 0.1M KCl. 0.1M KI
(3). 0.1M KCl. 0.1M KBr f＝1Kc.

文献

1）電気化学協会 1978年秋季大会 講演要旨集 P.1.2

A 308　酸化鉄電極における光電極反応

大阪市立大学　工学部

実吉秀治　椚 章　(故)長浦茂男

〈目的〉　n型半導体であるα－Fe_2O_3はバンドギャップが2.2 eVと比較的小さく、又電極として安定性がよいこと及び安易に製作されることから、光照射による水の分解に関して多くの研究がなされている。　本実験では酸化鉄電極においてアルコール，アミンの酸化反応を調べZnO，TiO_2などの半導体電極と比較検討する。

〈方法〉　酸化鉄電極は99.99%の鉄棒（5mmφ）をバーナーで赤熱した後これをガラス管に封入したものを、又マクロ電解用には鉄板を電気炉で900℃に熱したものを電極として用いた。　マクロ電解による酸素発生量は作用極室の圧力変化により定量した。電解液には水溶液系及び非水溶液系を用いた。

〈結果〉　製作した酸化鉄電極は1MKOH溶液中での容量測定より、モットショットキー式からフラットバンド電位＝－0.62V vs. Hg/HgO，ドナー濃度＝$7.7\times10^{18}\,cm^{-3}$の値を示した。　光照射下の電流－電位曲線を図1，2に示した。アルカリ溶液中ではメタノールを添加しても光電流は全く増加せずさらにメタノールの濃度を高めても光電流は増加しなかった。　このような結果は他のアルコール及びアミンに関しても観測された。一般にZnO，TiO_2，CdS，PbOなどの半導体電極においてアルコール，アミンを添加するとこれらの有機物が光照射により酸化され、光電流は増加する。　アルカリ溶液中及び5Mメタノールを含むアルカリ溶液中で酸化電気量と酸素発生量を比較すると、メタノールを含まない系では酸素発生の電流効率は約100%であるがメタノールを含む系では約20%であり、メタノールがホルムアルデヒド，ギ酸に酸化されていることがわかった。　これらの事から酸化鉄電極では有機物添加により光電流を増加せずに、すなわち電流2倍効果を示さずに酸化されると考えられる。　0.1M$LiClO_4$を含むアセトニトリル中での光電流は図2が示すようにメタノールを添加すると大きく増加する、この事はメタノールが直接ホールによって酸化されることを示し、以上の事から酸化鉄電極における光照射によるアルコールの酸化反応機構は上記の半導体電極と異なり、下式に示すように直接2個のホールによりアルデヒドに酸化されると思われる。

$$CH_3OH + 2P^+ \longrightarrow HCHO + 2H^+$$

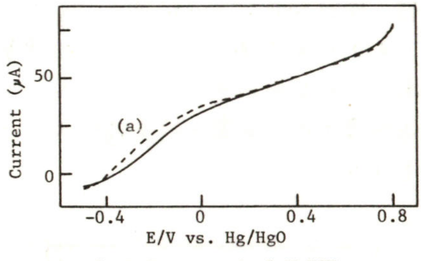


Fig. 1　I-E curves in 1 M KOH
(a) containing 5 M CH_3OH

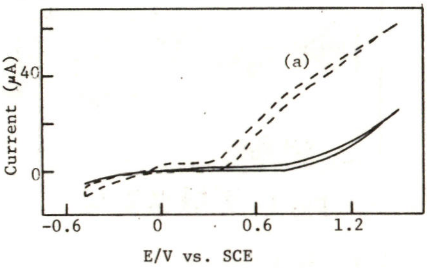


Fig. 2　I-E curves in CH_3CN ($LiClO_4$)
(a) containing 5 M CH_3OH

A 309 五酸化バナジウムの電極挙動(13)
── V_2O_5電極上でのレドックス反応 ──

慶應義塾大学工学部

美浦 隆，吉田圭一，岸 富也，永井 隆

1. 目的

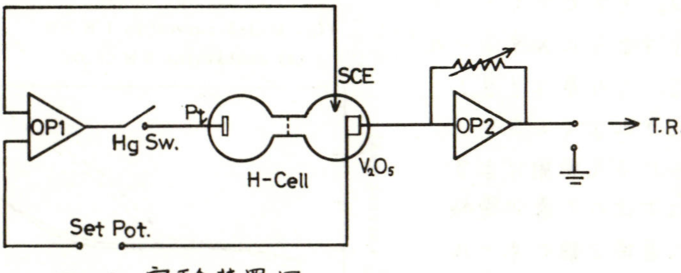
n型半導体である五酸化バナジウム(V_2O_5)と電解質水溶液界面での電位分布などについてはすでに報告[1]した。本研究においては、フラットバンド電位より低い標準酸化電位をもったレドックス系に対するV_2O_5の電極挙動を解析し、電極界面での電荷キャリアーの移動過程などに関する検討を試みた。

2. 方法

試料電極にはα相-$Li_xV_2O_5$ ($x \leq 0.04$)単結晶の(010)面を用い、電極面上に電位検出用リード、裏面に電流用リードをそれぞれ銀ペーストによって接続した。分極実験は、参照電極に対して試料電極表面の電位を規制する4電極法ポテンショスタットを用いて行ない(Fig. 1)、初期電流($i_{t\to 0}$)－電位曲線[2]などを求めた。レドックス系としては、酢酸－酢酸ナトリウム緩衝溶液中のハイドロキノン(H_2Q)/ベンゾキノン(Q)系、$Fe(CN)_6^{4-}$/$Fe(CN)_6^{3-}$系などを取り上げた。

3. 結果

いずれのレドックス系の場合についても、初期電流－電位曲線には酸化方向・還元方向ともTafel直線部分が出現した。これらの結果から、各種の組成値xをもつ試料電極に対して、交換電流密度、両方向の移動係数などの電極反応速度論的パラメーターを算出し、比較・検討した。この結果、いずれのレドックス系に対しても、電極組成xが増大するほど、すなわち1価のリチウムの固溶量が多いほど、交換電流密度が大きく、電極触媒活性が高いことなどが明らかとなった。さらにこれらの速度論的解析に基づいて、還元体から電極伝導帯内への電子注入過程および伝導帯電子の酸化体への移動過程の詳細に関する検討を試みた。



OP1, OP2 : 演算増幅器

T.R. : 波形記憶装置

Fig. 1 実験装置図

〈文 献〉

1) 美浦 隆，岡田 健，稲積佳樹，岸 富也，永井 隆，電気化学 45, 96(1977).
2) 玉虫伶太，"電気化学" P. 243，東京化学同人(1967).

A 310 五酸化バナジウムの電極挙動(14)

ー光照射下の V_2O_5 電極上における正孔電流2倍酸化反応ー

(慶應義塾大学 工学部)

美浦 隆, 高橋弘文, 岸 富也, 永井 隆

1 n型五酸化バナジウム(V_2O_5)の酸性水溶液中における光照射下のアノード挙動についてはすでに報告[1,2]した. 本研究においてはこれと関連して, 酸化亜鉛電極上などでいわゆる正孔電流2倍(*hole-current doubling*, HCD)反応を起こすことが知られている, 種々の有機物の酸化反応に対する光照射下の V_2O_5 電極の挙動について検討を加えた[3].

2 試料電極としては, V_2O_5 のリチウム(I) α相固溶体, $Li_xV_2O_5$ ($x = 0.04$), 単結晶の(010)面を用いた. 電解液は 0.1 M H_2SO_4 + 0.4 M K_2SO_4 (pH 1.5)とし, これに各種の有機試薬——メタノール, ホルムアルデヒド, ギ酸; エタノール, アセトアルデヒド, 酢酸——を添加した. 実験は通常のポテンショスタットを用い, 電位規制下でアノード分極電流を測定した. 試料電極面への光照射には, 光化学用水銀ランプを使用した.

3 光アノード反応の律速過程が電極表面への正孔供給過程である高アノード電位での光電流は, いずれの有機試薬を添加した場合にも, その濃度とともに増大し, その増幅率は2をこえないことがわかった(Fig. 1). 有機試薬を添加しない場合, 水からの酸素発生反応がほぼ100% の電流効率で起こることがすでに確認されている[2]. したがってこれらの結果から, これらの有機物がHCD機構によってアノード酸化されること, また価電子帯からの正孔捕獲過程においてこの酸化反応と競争する酸素発生反応は, 伝導帯中への電子注入をともなわない単純な正孔捕獲機構で進行することが明らかとなった. エタノール濃度の増加とともに酸素発生反応の電流効率が減少することが, 酸素発生量の測定から確認された. さらに, 電解液中に塩化物イオンを添加すると, 試料電極上で正孔と反応するため, 有機物のHCD反応を妨害し, 光電流を減少させることがわかった.

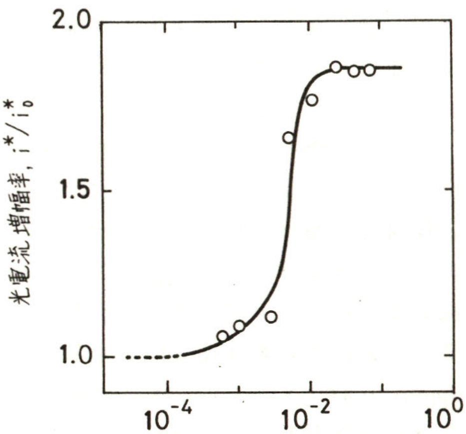


Fig.1 エタノールによる光電流(i^*)の増幅

i_0^*; 未添加時の i^*

$E_h = 1.74$ V

〈文　献〉

1) 美浦 隆, 別所研二, 玉木昭平, 岸 富也, 永井 隆, 電気化学 45, 641 (1977).

2) 美浦 隆, 篠田尚雄, 岸 富也, 永井 隆, ibid. 45, 223 (1977).

3) 美浦 隆, 山本正弘, 高橋弘文, 岸 富也, 永井 隆, ibid. (投稿中).

A 318 GaP電極のフラットバンド電位におよぼす光照射およびレドックス系添加の影響

阪大基礎工　中戸義禮　津村顕　坪村宏

（目的）半導体電極を用いた湿式光電池の電流－電圧特性は、電極表面に生ずるポテンシャル障壁の高さ、ひいてはflat-band電位（U_{fb}）によって大きく左右される。これまでの研究では多くの場合、U_{fb}は光照射や一般のレドックス系の添加によっては殆んど変化しないと仮定されてきた。しかし、このような場合電極界面における電子移動反応によって電極表面の化学構造が変化し、これにともなってU_{fb}等が変化する可能性がある。これらの点を明らかにすることを目的として、GaP電極について詳しい研究を行った。

（方法）種々のRedox系存在下、種々のpH溶液においてMott-Schottky関係および電流－電圧曲線を測定した。溶液は脱イオン水および市販試薬を用いて調整した。pHは緩衝溶液により指定し、必要に応じて窒素バブリングや撹拌を行った。

（結果）図1にMott-Schottky plotsより求められたGaP電極のU_{fb}をpHの函数として示す（実線）。Na_2SO_4溶液中でのU_{fb}はn型およびp型電極とも－0.059V/pHの勾配でpHとともに変化し、またn型とp型との間で約2.1Vの差がある。この差はGaPのバンドギャップが2.26eVであることを考慮すると合理的な値である。Redox系として$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$を含む溶液中でのn-GaPのU_{fb}は、Na_2SO_4溶液中のものに比べpH4あたりから正の方向にずれはじめ、ずれはpHとともに大きくなる。また同じpHの溶液では$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の濃度の増大とともにずれは大きくなる。いずれの場合にも、U_{fb}のずれに平行して暗時のカソード電流の流れはじめる電位（$U_{cat.\,dark}$）も変化する。同様の結果は、$Fe^{2+/3+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$を含む溶液においても観測された。U_{fb}の正へのシフトは半導体電極表面に何らかの形で正電荷が蓄積したことを意味するが、上記の結果は図2に示すように、surface-trapped holeとでも呼ぶべき状態の存在を仮定し、また電極の溶解反応がhole注入反応に比しおそいと考えるとうまく説明される。一方、Na_2SO_4溶液中での光照射によるU_{fb}の変化は、Mott-Schottky plotsから直接求めることは難しいが、アノード光電流－電圧曲線が光強度とともに正の電位の方向にずれることから、U_{fb}の正へのシフトが示唆される。

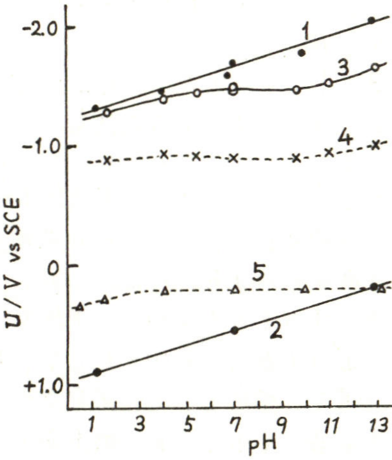
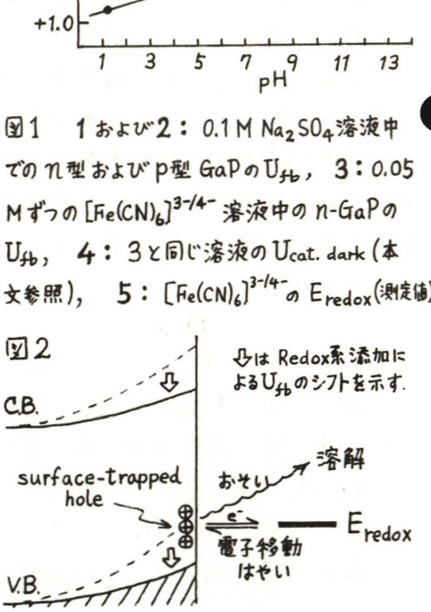


図1　1および2：0.1M Na_2SO_4溶液中でのn型およびp型GaPのU_{fb}，3：0.05Mずつの$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$溶液中のn-GaPのU_{fb}，4：3と同じ溶液の$U_{cat.\,dark}$（本文参照），5：$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$のE_{redox}（測定値）

図2



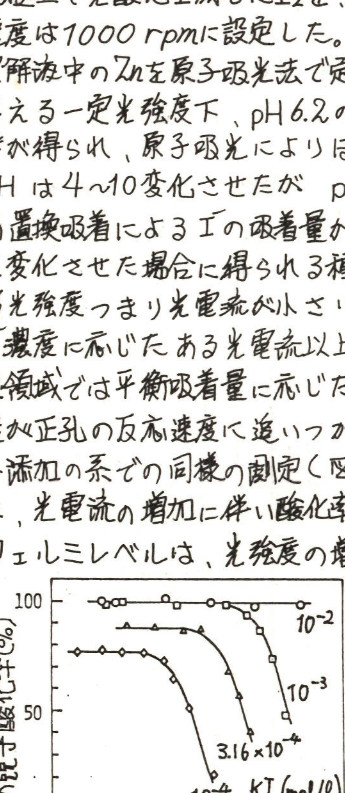
A 319　光照射したZnO電極上でのヨウ素イオンの選択的酸化反応性におよぼす因子について

大阪大学 工学部　小林哲彦　米山 宏　田村英雄

1. 目的　電気化学光電池の光アノードとして用いられるn型半導体電極の水溶液中での安定化は、電極の溶解に競争して酸化される還元剤の添加効果のある事が知られている。これまでの研究報告では、適当な還元剤の選択に、半導体電極と還元剤のredox電位との相対的なエネルギー位置関係に重点を置いて議論がなされて来ている。そこで電極安定化に及ぼす他の因子として、照射光強度、溶液pH、還元剤添加濃度の影響を調べる為、主としてZnO/I^-系を用いて、I^-の光酸化とZnOの光溶解の競争反応について検討した。

2. 方法　ZnO電極は、単結晶及び焼結体を用い、電解液は、0.5M K_2SO_4にKIを10^{-4}〜10^{-1} M添加して用いた。この他にもKBr, KCl添加の系についても比較検討した。競争反応比の決定には、回転リング-ディスク電極法を用い、飽和光電流の得られる1.0V vs. SCEに分極したZnOディスク電極上で光酸化生成したI_2を、Ptリング電極で選択的に捕捉還元する事で行なった。回転速度は1000 rpmに設定した。光源には500W超高圧水銀ランプを用いた。また電解後、電解液中のZnを原子吸光法で定量した。

3. 結果　450μAの光電流を与える一定光強度下、pH 6.2の溶液中では、KI添加濃度3.16×10^{-3}M以上で飽和捕捉率が得られ、原子吸光によりほぼ100%溶解抑制がなされている事が確かめられた。溶液pHは4〜10変化させたが pHが小さくなるに従い、I^-の競争酸化率は増加し、OH^-との置換吸着によるI^-の吸着量が反応速度を支配している事が示唆された。図1に光強度を変化させた場合に得られる種々の光電流に対するI^-の競争酸化率のプロットを示した。弱光強度つまり光電流が小さい場合には、一定の競争酸化率でI^-は反応しているが、添加I^-濃度に応じたある光電流以上では、光電流の増加に伴い競争酸化率は低下した。弱光強度領域では平衡吸着量に応じた比率でI^-は酸化されているが強光強度下では、I^-の吸着速度が正孔の反応速度に追いつかなくなり、溶解反応が増加していると考えられた。またKBr添加の系での同様の測定（図2）では、光電流が小さい時にはBr^-の競争酸化率は小さく、光電流の増加に伴い酸化率も増加し、最大値に達した後再び減少を示した。正孔の擬フェルミレベルは、光強度の増加に伴いアノードシフトするので、ZnO溶解電位よりredox電位が貴にあるBr^-の酸化は、光強度の増加に伴い増加し、やがてI^-の場合と同様に吸着速度が正孔の反応速度に追いつけなくなり、溶解反応が増加するものと考えられた。



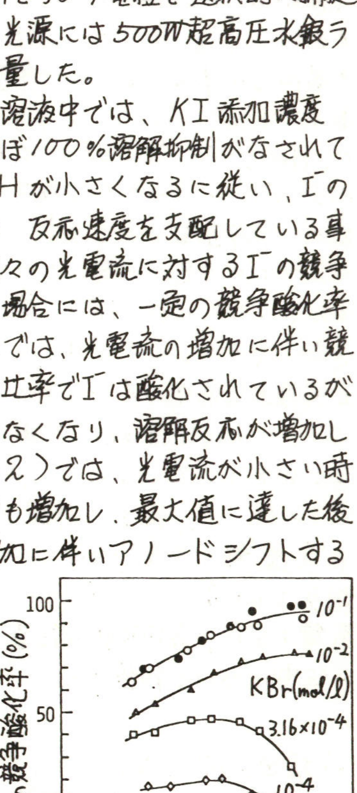


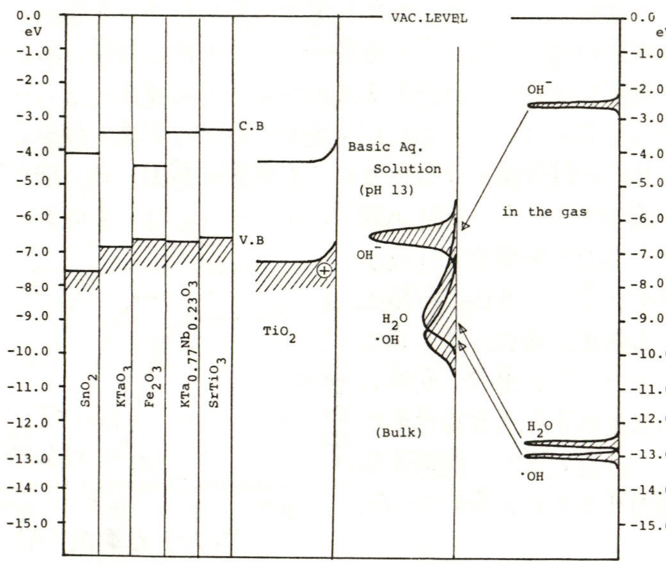
図1　I^-の光酸化　　図2　Br^-の光酸化

A 320 半導体表面における水の光分解の機構(II)

分子科学研究所・ °坂田忠良，川合知二，谷村克己

1. 半導体表面での水の直接的光分解の現象は，藤嶋・本多らによって発見されたが，この機構（とくにO_2発生）の詳細は，ほとんど判っていない。いくつかの論文では，酸化還元電位があたかも実在の電子準位であるかのように描かれ，そのレベルと等エネルギーに存在する半導体の表面準位への電子移動が主張されている。このような混乱と同時に，水から酸素にいたるまでの反応の素過程がはっきりしていない。我々は，これらのことを明かにする目的で，水の分解によるO_2発生の素過程と，半導体表面のはたす役割について簡単なモデルを考え，考察した。

2,3 O_2発生は，光照射によって半導体価電子帯中に生成した正孔が水から電子をうばう反応から成りたっていると考えられる。この電子移動反応はフランク・コンドン的（Vertical Transition）であると考えられるので終状態に対しては電子分極の寄与のみを考えた[1]。下図にアルカリ性の水溶液中の反応種と考えられる H_2O, OH^-, $\cdot OH$ に対して最高被占準位の電子の分布函数（推定）をえがいた。またO_2発生に対して安定な半導体のエネルギーレベル（pH 13での）が示してある。この図からOH^-の酸化はやさしいがH_2O, $\cdot OH$ 等の酸化はむつかしいことがわかる。ただし，H_2O, $\cdot OH$ の酸化ではH_2O^+, OH^+がそれぞれ生成するが，解離によって生成するH^+が大きな溶媒和をうけるため，分布函数は大きな巾をもつと推定されるまた半導体表面との相互作用のためレベルのシフトが予想される。このため，これらの分子もホールとの反応が可能になりうる。またレベル的にはOH^-が一番反応しやすく，この図はアルカリ性水溶液中の反応のオーステップはOH^-の酸化であることを示している。



その他 O_2発生の可能な素過程，半導体表面との相互作用が反応にどのように影響するか，表面状態の性質と役割について討論する。

1) 坂田，川合，谷村，1978年，光化学討論会予稿集 p.248

A 321 半導体触媒上での$Cr_2O_7^{2-}$の光接触還元

大阪大学 工学部 山下幸康 米山宏 田村英雄

1．目的．太陽エネルギーの有効利用という観点から半導体を触媒に用いる光触媒反応に興味がもたれる。演者らは、酸化チタンを触媒に用いる光触媒反応に関する一連の研究から、反応が電気化学機構（局部電池機構）で進行する場合のあることを明らかにしてきた。

本研究では、排水処理の観点から、$Cr_2O_7^{2-}$の光触媒還元を検討した。

水の光増感酸化がほぼn型半導体のフラットバンド電位で進行し、$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$のレドックス電位がこれよりかなり正であることを考えると、光触媒反応は起ると考えられる。

2．方法．半導体触媒として、市販のTiO_2（ルチルおよびアナターゼ），WO_3，$SrTiO_3$，Fe_2O_3粉末を用いた。光触媒反応機構の電気化学的解析にはWCl_6を白金板上で熱分解して作成したWO_3および単結晶$SrTiO_3$，TiO_2を電極に用いた。$Cr_2O_7^{2-}$の定量は ジフェニルカルバジドによる比色法で行った。

3 結果．5mMの$Cr_2O_7^{2-}$を含む0.5M H_2SO_4溶液に0.2gのWO_3又はTiO_2粉末を投じ、撹拌しながら光照射した時の濃度と照射時間の関係を図1に示す。図に示されているように、濃度の平方根と光照射時間の間には、$\frac{dc}{dt}=-k\sqrt{c}$の関係が成立した。種々の半導体触媒で得られた速度定数を表1に示す。WO_3およびルチル型TiO_2は、Fe_2O_3、$SrTiO_3$およびアナターゼ型TiO_2よりも大きい反応速度が得られた。WO_3電極の$Cr_2O_7^{2-}$溶液中での分極測定の結果から、$Cr_2O_7^{2-}$の光還元は、予期したように電気化学機構で進行しているものと考えられた。すなわち、水の光増感電解酸化と、$Cr_2O_7^{2-}$の電気化学還元とから全過程は構成されている。通常n型半導体上での電気化学還元には光照射の影響は少ないと考えられるが、大きい反応速度の得られたWO_3およびTiO_2（ルチル）では光照射によりこの還元過程も増感されることが分った。図2には暗時および光照射時の$Cr_2O_7^{2-}$溶液中でのWO_3電極の分極曲線を示す。種々の検討から、この場合$Cr_2O_7^{2-}$は還元に先立ち、光吸着することが明らかとなった。

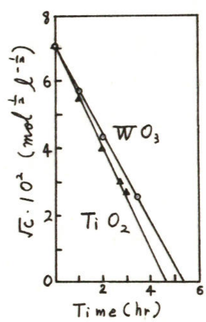


図1．$Cr_2O_7^{2-}$の濃度減少

表1．触媒反応速度

粉末	$k\,(mol^{\frac{1}{2}}\,hr^{-\frac{1}{2}})$
WO_3	1.9×10^{-3}
TiO_2（ルチル）	1.1×10^{-3}
TiO_2（アナターゼ）	6.7×10^{-4}
TiO_2（ルチル90%）	2.1×10^{-3}
$SrTiO_3$	2.7×10^{-4}
Fe_2O_3	2.0×10^{-4}

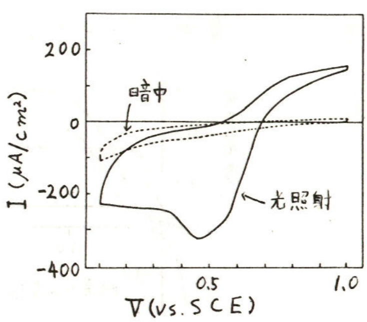


図2．5mM $Cr_2O_7^{2-}$/0.5M H_2SO_4中のWO_3電極のi/v曲線

A 322 光電極と酸素ガス電極を用いた食塩分解（第2報）

名古屋工業大学 ○飯田貴也，江口権一，
池田章一郎，伊藤要

1．目的：第一報では半導体光アノード電極と燃料電池用酸素ガス電極（カソード）を用いて 電池を構成し、外部からの電圧を印加することなく、直接に光電気化学反応を用いて、食塩からCl_2と$NaOH$を製造する可能性について、Ti板を都市ガスで酸化して作ったTiO_2光アノード電極を使って検討した。今回は、市販TiO_2単結晶から切り出したウェハーを水素還元して作成したTiO_2光アノード電極について検討を行った。

2．方法：TiO_2光アノード電極は市販のTiO_2（ルチル）単結晶のウェハーを水素気流中において500～1000℃の間の種々の温度で1時間還元処理して作成した。カソード電極は燃料電池用酸素ガス電極を用い、アノード室とカソード室は陽イオン交換樹脂膜（Nafion Membrane 315）で隔離した。照合電極として飽和KCl銀塩化銀電極を使用し、分極曲線はポテンシオスタットで電位規制し、定常法で求めた。発生塩素ガスの定量はヨウ素法で行ない、流れた電気量より塩素の理論発生量を計算し、これに対する割合（%）を塩素発生の電流効率とした。

3．結果：単結晶を種々の温度で水素還元して作成したTiO_2光アノード電極（$10^{-2}N$ HClを含む飽和食塩水中）と酸素ガス電極（$10^{-2}N$ NaOH中）の電流ー電圧曲線を図1に示す。電流が流れ始める電位はほぼ一定であるが、還元温度が高くなるほど飽和電流密度は小さくなった。800℃で還元処理したTiO_2光アノード電極は、他に比べてより卑な電位で飽和電流密度に達し、Ti板を酸化して作成したTiO_2光アノード電極とよく似た曲線を示したが、塩素発生の電流効率は前者の方が高い傾向にあった。電流効率は還元温度により影響を受けることがわかった。(図2) また塩素発生の電流効率は食塩濃度の増加に伴ない（pHは一定）増加し、またpHの減少に伴ない（食塩濃度は一定）増加した。図1からもわかるように、TiO_2光アノード電極と酸素ガス電極を組み合わせると電池を構成することが可能である。例えばアノード液として$10^{-2}N$ HClを含む飽和食塩水、カソード液として$10^{-2}N$ NaOH、光アノード電極として800℃で還元して作成したTiO_2電極を用いると 電流密度63μA/cm²、電流効率44%の電池が得られた。

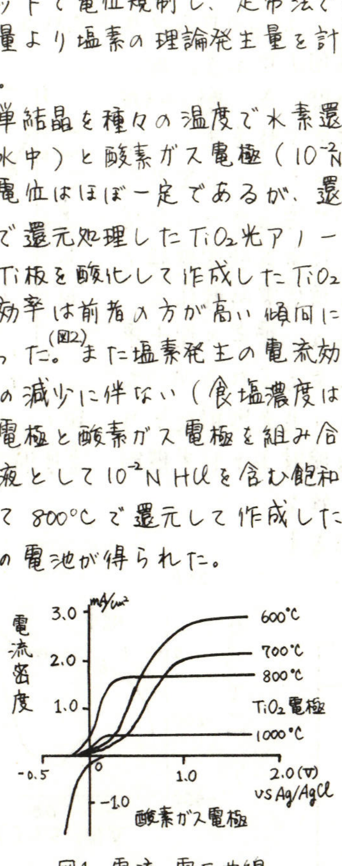


図1. 電流ー電圧曲線

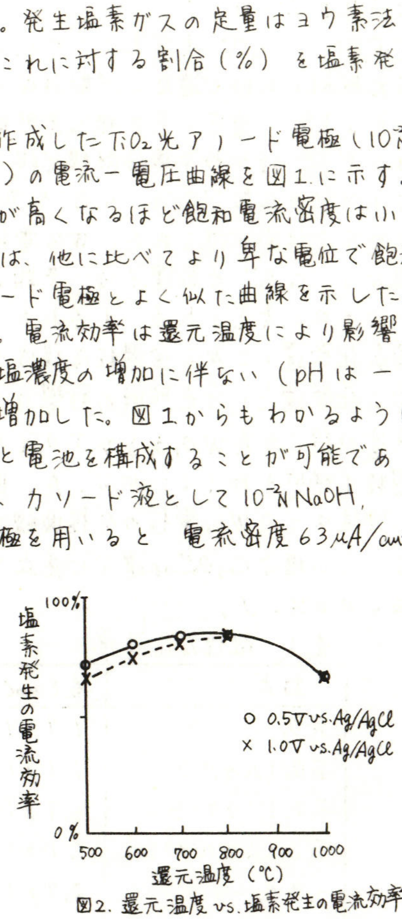


図2. 還元温度 vs. 塩素発生の電流効率

※第一報：第2回ソーダ工業技術討論会講演要旨集 p.15（1978）

A 323　各種半導体を用いる光触媒反応と光電気化学反応による炭酸ガスの還元

藤嶋昭，井上徹，小西哲之，本多健一
（東京大学，工学部）

●序●　光エネルギーを化学エネルギーに変換・蓄積するために、半導体の不均一光触媒反応および電極反応を利用して炭酸ガス（CO_2）の還元を試みた。

◆実験◆　半導体としては可視や近紫外領域に吸収をもつTiO_2，$SrTiO_3$，WO_3，ZnO，CdS，GaP，SiCなどを用いた。光触媒実験では、半導体粉末1～3gを100mlの純水に懸濁させ、高純度CO_2ガスを0.5～1 l/minでバブルした。光電解実験では、1N H_2SO_4水溶液中で行った。光源は500W高圧水銀灯，1KWキセノン灯で、セルの石英窓を通して半導体に光照射した。生成物はガスクロ法とクロモトロプ酸発色法等を並用し分析した。

■結果■　光触媒実験の結果，HCOOH，HCHO，CH_3OHおよび微量のCH_4が検出された。よって触媒反応は光吸によって生成した電子と正孔による水とCO_2のRedox反応と考えられる。（Fig. 1）Fig. 2は半導体の伝導帯電位と生成物の量子効率の関係を示す。伝導帯がCO_2の還元電位より負な触媒ほど還元反応が起りやすいと言える。伝導帯のより正なWO_3や暗所，吸収域に合わない光照射のもとでは還元反応は進行しなかった。これはCO_2の還元電位より負の伝導帯電位をもつ半導体においてのみ、伝導帯へ光励起された電子が界面電荷移行を経てCO_2を還元するという機構で説明できる。触媒上での酸化反応は水や還元生成物などの酸化と考えられる。TiO_2やp型GaP半導体電極を用いるCO_2の還元においても触媒実験と同様な生成物を得た。量子効率は触媒の系の値に対して、10～100倍程度であった。

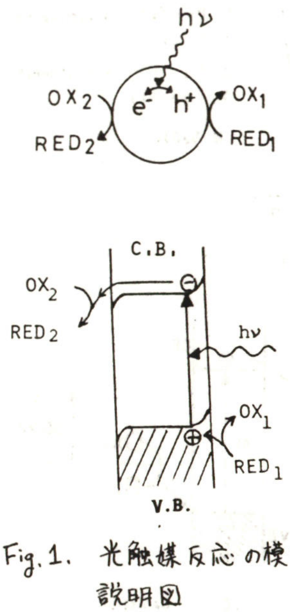


Fig. 1.　光触媒反応の模式的説明図

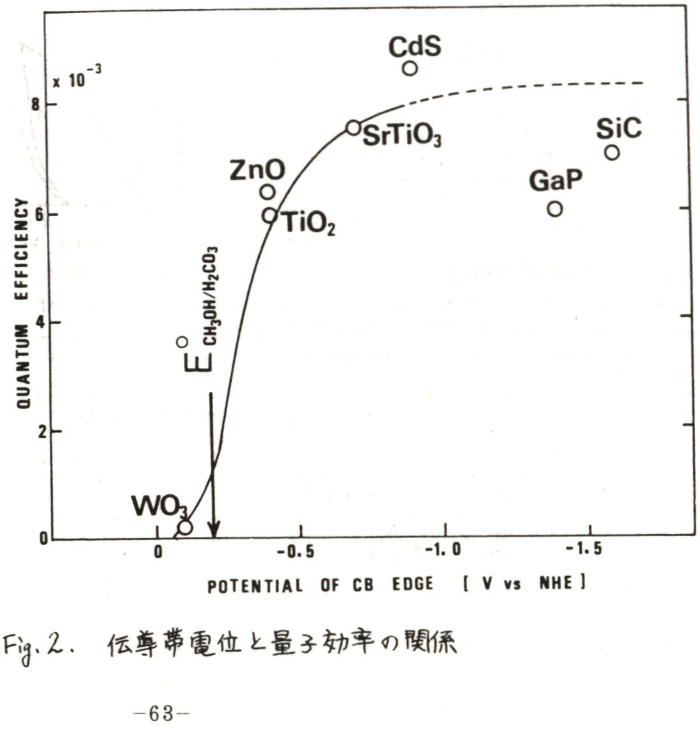


Fig. 2.　伝導帯電位と量子効率の関係

A 324 半導体膜の光電極反応

井上 徹，藤嶋昭，C.Weber，本多健一
（東京大学．工学部）

●序● 光照射下における半導体/電解液界面の電荷移行は、界面をはさむ固液両相中の電気化学的エネルギー準位（電位）の相関関々と溶液中の化学種のRedox反応性に依存する。溶液中に孤立した半導体光触媒のような粒子の界面においても上記の法則が成立すると考えられる故、本研究では溶液/半導体/溶液の膜系を構成し光照射下における基礎特性等について調べた。

◆実験◆ 半導体膜として TiO_2, ZnO, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, CdS, GaPなどの板状（厚み1mm）のものを使用した。実験系をFig. 1に示す。両液中の白金電極間に電圧を加えることによって、膜および電極の分極状態を制御した。また、両液を液絡によって接続し触媒反応のモデル実験を行った。

■結果■ Fig. 2には両白金電極間の印加電圧と電流の関係を示す。白金膜を用いた場合(2)に比べて光照射された半導体膜の場合では分解電圧が相当減少していることより半導体電極と同様な特性（negative over potential）を示す。膜の両側の溶液組成を変えることによって印加電圧－電流特性は大いに変化した。Table 1には、半導体膜がカソード分極される側に CO_2 ガスをバブルした時の結果を示す。半導体電極，触媒の系と同様に本系においても CO_2 は還元された。それ故、半導体膜の表裏各々の界面においてRedox反応が光励起された電子と正孔により起っていると考えられる。説明概略図をFig. 3に示す。

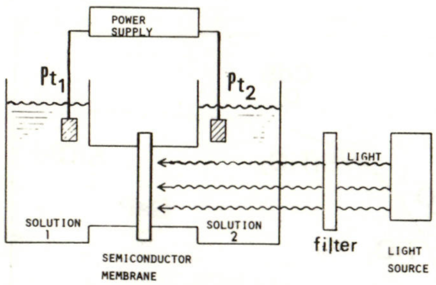


Fig. 1 半導体膜実験系

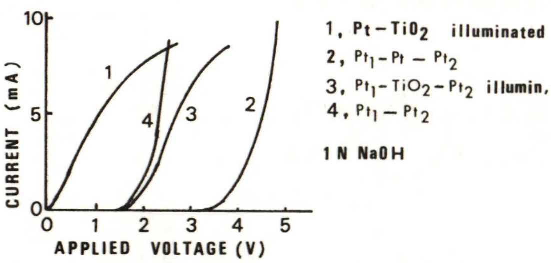


Fig. 2、電流－電圧特性

Table 1. Results of photoelectrocatalytic reduction of CO_2 at semiconductor membranes

semiconductor membrane ***	solution 1	solution 2	production yields CH_3OH	$CHOOH$
TiO_2	1 N H_2SO_4 CO_2	1 N H_2SO_4	2.2×10^{-4} M	0.6×10^{-4} M
ZnO	0.2M Na_2SO_4 CO_2	0.5M Na_2S 1 N NaOH	2.1x	0.6x
CdS	0.2M Na_2SO_4 CO_2	0.5M Na_2S 1 N NaOH	1.6x	0.4x
p-GaP	1 N H_2SO_4	1 N H_2SO_4 CO_2	1.4x	1.1x

*** illumination period= 5 hrs; photocurrent= 2 mA

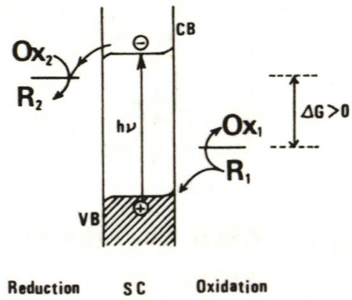


Fig. 3 光照射膜上のRedox反応

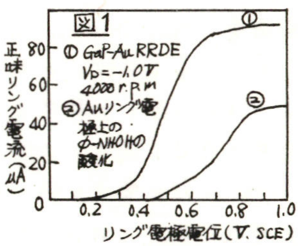
A 325　光照射下のp型GaP電極におけるニトロベンゼンの還元

神奈川大学工学部　小早川紘一　杉田淳　歌川正幸　山辺武郎
東京大学工学部　藤嶋昭

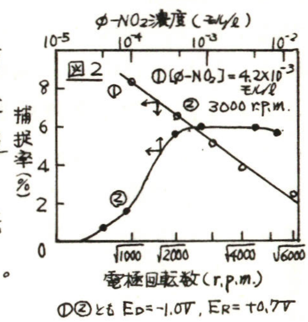
1. 半導体を電極として用いる電気化学光電池の活物質としてはほとんど無機電解質が使用されているが、有機化合物を使って、電池反応の結果有用な有機化合物を得ることもこの光電池の一つの利用方法であると考える。半導体電極における有機化合物の電気化学反応生成物は、金属電極におけるそれと同じであることがBardら[1]によって示唆されているが詳しくは研究されていない。未知のことが多い。そこで、演者らは、p型GaP電極におけるニトロベンゼンφ-NO_2の反応を、いろいろの金属電極での反応と比較検討してみた。

2. φ-NO_2（0.1N硫酸－メタノール溶液）の電気化学反応は回転リングディスク（RRDE）法および定電位電解法によって調べた。光源には500Wキセノンランプを使用した。電解反応生成物の定量は高速液体クロマトグラフィー（充填剤－日立ゲル3011、溶離液－10%水＋0.01%アンモニア水＋メタノール、流速1.00ml/分、検出波長254nm）によっておこなった。

3. (1)RRDE法による結果。図1にGaPディスク電極の電位を一定電位に保ち、金リング電極の電位を掃引したときの電流－電位曲線を示す。生成物の一つであると考えられるフェニルヒドロキシルアミンφ-NHOHが光化学変化をおこすことがわかったので、実験はこの物質の吸収する光を色ガラスフィルターでカットして行なった。図2に、このRRDEにおける捕捉率Nと電極回転数、φ-NO_2濃度との関係を示す。1000r.p.m.におけるNは電極形状から予測される値の約$\frac{1}{2}$であったが、Nは回転数とともに減少し、リング電極で捕捉している化学種は、電荷移動反応に続いて化学反応していることが示された。このこと、およびリング電極における酸化反応の半波電位はφ-NHOHの酸化反応の半波電位とは異なること（図1）から、リング電極で検知している化学種はニトロソベンゼンであると考えられる。GaP電極では、φ-NO_2の還元が水素イオンの還元と競争しているが、φ-NO_2濃度が5×10^{-4}モル/l以上では、φ-NO_2の還元が優先していることがわかった。金－金RRDEではNが非常に小さいために十分な解析ができなかったが、GaP電極と同様の結果が得られた。



(2)定電位電解による結果。φ-NO_2濃度は5×10^{-3}モル/lとした。GaP電極（色ガラスフィルター使用）では、まずφ-NHOHが生成し、つぎにアニリンφ-NH_2が生成し、水素過電圧の高い水銀－金アマルガム、金電極と同じ傾向の生成物の分布を示した。水素過電圧の低い白金黒付白金電極では、上の3つの電極に比べて、φ-NH_2の生成が多かった。全キセノン光照射下ではφ-NHOHが光化学反応することが認められた。生成物については検討中である。



①②とも E_D=-1.0V, E_R=+0.7V

1) A.J. Bard, et. al., J. Am. Chem. Soc., 99, 7729 (1977)

A 326　酸化ニオブ電極の光電気化学的挙動

京都大学工学部
竹原善一郎，○横山宏幸，吉沢四郎

1．目的

酸化ニオブはn型半導体として，光電極反応によって，酸化チタンなどと同様に，酸素発生反応を行なわせることができ，しかも，酸化チタンなどよりも，水溶液中（特に強酸性下において）で安定である。先きに提案した，鉄イオンの酸化還元反応を経由するハイブリッド法による水からの水素製造プロセスにおいて，酸化ニオブは，光電極反応用電極として長期間の作動に耐えることが期待できる。そこで，酸化ニオブの物性および，光電気化学的挙動について研究した。

2．方法

酸化ニオブは，ニオブ板（Cu，Fe，Si，Ag，Al，Cr，MgなどをPPMオーダーで含有）を空気中で，種々の温度で酸化し，作成した。裏面に銀ペーストで銅線を固定し，さらにシリコン樹脂で被覆（電極有効面積$0.64 cm^2$）した試料を，ポリプロピレン不織布隔膜で両極室を分離したH型セルに挿入した。相手極に平滑白金板，照合極に酸化第二水銀電極を用い，電解液には，1M KOHを用いた。500Wキセノンランプを光源に用い，モノクロメーターを通して特定波長光を照射し，光電流値波長応答性等を調べた。表面酸化物層の同定は，X線回折などにより行なった。

3．結果

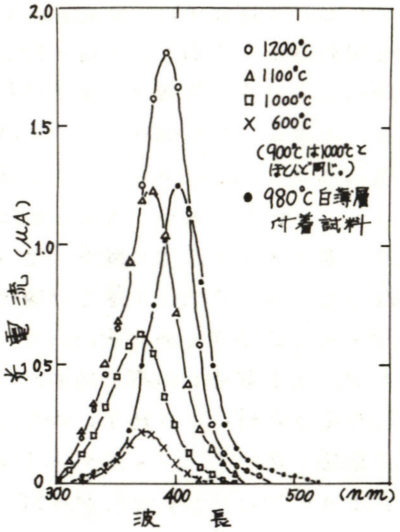


図1．光電流の波長応答性

図1に，種々の温度で酸化した試料を+0.7V（vs. Hg/HgO）に分極した時の光電流値の波長応答性を示す。図中の980℃白薄層付着試料は，900℃以上において生成する表面薄層（$[Nb_2O_5]$98M，β-Nb_2O_5，NbNの混合物と考えられる）が表面に密着した試料に対するものである。900℃以上では，酸化温度が上昇するにつれ，ピーク波長，閾値波長共に長波長側へシフトしていることがわかる。また，800℃では光電流が得られなかったが，600℃では再び光電流が観測された。X線回折によれば，800℃は，δ-Nb_2O_5であり，600℃はδ-Nb_2O_5の結晶未成長段階と考えられる。900℃～1200℃は，$[Nb_2O_5]$98M，$[Nb_2O_5]$，[NbN]の混合物と考えられるが，酸化温度が高くなるにつれ，結晶面間隔が大きくなっている。また，980℃薄層付着試料では，さらに，面間隔の大きなβ-Nb_2O_5が多く見出されてくることから，バンドギャップが次第に減少しているものと考えられる。最適のバンドギャップを有する結晶構造を決定し，その量子収率を増大させることにより，新たな，半導体電極材料として用いることも可能となろう。

A 327　溶液循環系による光エネルギー変換システムの研究

埼玉大学工学部　○飯田武揚，小林秀彦，山下浩一，三田村孝

1.目的　光化学エネルギー変換システム開発の一つのアプローチとして，System II で電池反応を行わせ，その溶液を光化学系であるSystem I へ循環することにより，定常的に光エネルギーを電気化学エネルギーへ変換するシステムを試作しその効率を検討した。

2.方法　光エネルギーを電気エネルギーに変換する系IにはFe_2O_3をドープしたTiO_2単結晶電極を用い，対極には白金電極を用いた。一方の電池反応を行わせる系IIには白金−白金電極を用いた。システムは図1に示すように半導体電極への光照射によって光化学反応が進行する系Iとその逆反応が進行する系IIとに分離した。電解液は系IのアノードおよびIIのカソードにKIとI_2の混合溶液を，系IのカソードおよびIIのアノードに$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$および$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$の混合溶液を使用し，図1の電極1，2，3，4において，それぞれ次の反応が起こるようにした：(1) $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$，(2) $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$，(3) $I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$，(4) $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} \longrightarrow [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + e^-$.

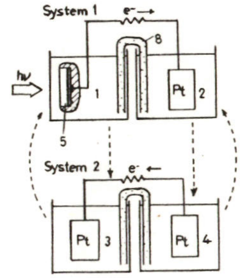
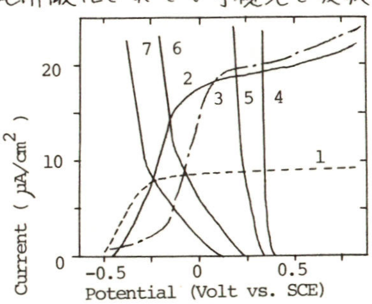


Fig.1 Photoelectrochemical system utilizing circulation of electrol. 1,3 I_2-I^- solution, 5 TiO_2 crystal, 2,4 $[Fe(CN)_6]^{3-}$- $[Fe(CN)_6]^{4-}$
····> indicates circulation

3.結果　系Iの光照射下の電位−電流曲線から，電位−電流，電気量を総合的に比較すると，使用したTiO_2，TiO_2:Co および TiO_2:Fe電極のうちで，Feを0.02 mol%ドープした真空還元TiO_2単結晶がこの系の電極として最も適していることがわかった。またKIの濃度，フェリシアン化カリの濃度はともに高いほど系Iの電池特性はよい。しかしI_2は440nmに光吸収ピークを持ちTiO_2のバンドギャップ光を吸収するのでI_2の濃度が上昇すると電極に到達する光強度は減少し，従ってI^-の光増感電解酸化が減少する。一方系IIの電池系の電位−電流曲線からI_2およびフェロシアン化カリの濃度は高いほど電池特性が良いことがわかった。系Iと系IIを実際に循環させて定常的に光エネルギーを自発的に電気エネルギーに変換させるシステムの正確な量子収率は測定されていないが，図2の結果と従来の研究より変換効率2−5%が推定される。これらを改良する要因は光増感電解酸化されても可視光を吸収しない溶液系を見い出すことである。



1: $TiO_2/10^{-1}$M KI
2: TiO_2:Fe/10^{-1}M KI
3: TiO_2:Co/10^{-1}M KI
4: Pt/10^{-1}M $K_3[Fe(CN)_6]$
5: Pt/10^{-2}M $K_3[Fe(CN)_6]$
6: Pt/10^{-3}M $K_3[Fe(CN)_6]$
7: Pt/10^{-4}M $K_3[Fe(CN)_6]$

Fig.2 Current-potential curves (1,2,3) for various TiO_2 electrodes

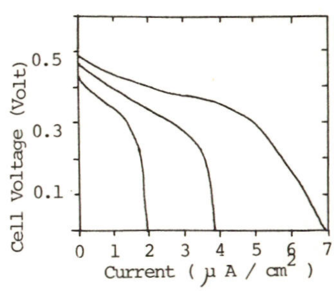


Fig.3 Cell performances in various electrolytes.

B101 ～ 133

B201 ～ 214

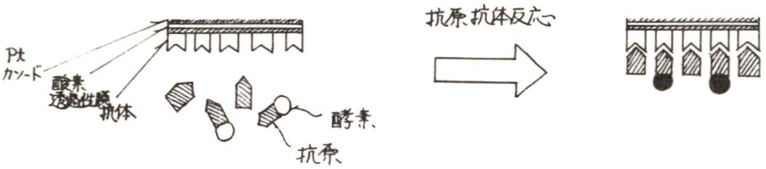
B301 ～ 327

B 会 場

B 101　酵素免疫センサーによる血清タンパク質の電気化学計測

東京工業大学資源化学研究所　○相沢益男・守岡文・鈴木周一

1. 抗体固定化膜は，対応する抗原を選択的に識別し，表面に抗原抗体複合体を形成するアフィニティメンブレン（affinity membrane）である。酵素免疫センサーは，膜式酸素電極の酸素透過性膜に抗体固定化膜を装着することにより構成される。



未知濃度の被測定抗原に一定濃度の酵素標識抗原（抗原に酵素を共有結合したもの）を共存させて，酵素免疫センサーを接触すると，抗原抗体反応によって抗原抗体複合体が膜表面に形成される。複合体を形成する標識抗原量は，非標識抗原量の増大とともに減少する。したがって膜に結合した標識抗原量（すなわち標識剤である酵素の量）から，被測定抗原量を間接的に求めることができる。ここでカタラーゼを標識剤として用いれば，膜に結合した標識抗原量は H_2O_2 の分解（O_2 の生成）速度を電気化学的に測定することによって求められる。

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{膜結合カタラーゼ}} H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

以上が酵素免疫センサーの原理である。本報においては，癌特異抗原の一種であり，癌診断の有効な指標とされているα-フェトプロテイン（AFP）測定用の酵素免疫センサーを構成し，その特性を明らかにした。

2. 抗体固定化膜は，トリアセチルセルロース，1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンおよびグルタルアルデヒドの塩化メチレン溶液を，ガラス板上に展開乾燥後，グルタルアルデヒド処理，抗体の固定化を行い調製した。カタラーゼとAFPを0.02%グルタルアルデヒドに溶解し（pH8），25℃で2時間反応後，Sepharose CL-6Bで精製分離して標識抗原とした。

3. 酵素免疫センサーを標識抗原溶液に浸漬し，37℃，2時間抗原抗体反応を行い，洗浄後pH7リン酸緩衝液中の溶存酸素濃度を測定した。溶存酸素に起因する電流値が一定となった後，H_2O_2 を添加した。電流値は直ちに増大し，約30秒後には定常値となった。定常電流値の増加は，共存する被測定抗原量に依存して変化した。種々の測定条件を検討した結果，検量線を作製することにより，$10^{-11} \sim 10^{-8}$ g/ml の濃度範囲でAFPの定量が可能であった。従来ラジオイムノアッセイ（RIA）が超微量分析法として広く用いられているが，本法は簡便な非放射性の超微量分析法として応用展開し得るものと考えられる。

文献）M. Aizawa, A. Morioka, S. Suzuki, J. Membrane Sci. **4** 221 (1978); Anal. Biochem. (in press)

B 102　酵素電極(I)　溶解形における電極反応

松下電器 中研　°南海史朗，中村研一，飯島孝志

1.　目的

酵素の固定化技術の進歩に伴ない，その工業的有効利用が注目されている。本研究では酵素の有する高度の基質選択性，反応特異性を利用する生物化学センサーあるいは酵素電池の開発を目的とし，酸化還元酵素反応を電気化学反応へ導く酵素電極について検討を行なった。固定化への予備検討として，溶解形における酵素～電子伝達体（補酵素，酸化還元色素）の各種共役系について電気化学的共役応答を検討し，最適な電子伝達共役系の探索を試みた結果を報告する。

2.　方法

酵素として，グルコースオキシダーゼ（GOD），アルコール脱水素酵素（ADH）について主に検討した。電極には白金板あるいは黒鉛プレス電極を使用し，酵素（補酵素）および酸化還元色素を含む緩衝液中に基質を添加して，定電位下における共役応答について比較検討した。また，補酵素を含む系については，補酵素（NAD）～酸化還元色素の間の酸化還元反応にともなう吸光度変化の測定も併せて行ない，共役反応の難易性について検討した。なお，電極反応の測定にはH型セルを使用し，25°C，アルゴン雰囲気下で行なった。

3.　結果

(i)各種の色素について検討した結果，GODにはP－ベンゾキノンなどキノン系色素が良好な電子伝達体となりうることがわかった。しかし，酸化還元電位の低いメチレンブルーなどでは応答特性にやや劣り，メチルビオロゲンでは全く応答が認められなかった。（図1）他の酵素系，アミノ酸オキシダーゼ，キサンチンオキシダーゼなどについてもGODと同様に色素共役応答が得られた。一方，基質濃度と応答電流の間には，定常法，初速度法いずれにおいても良好な直線関係が得られた。（図2）

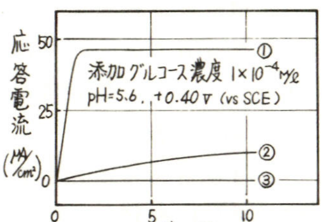


図1．色素の応答特性
①P－ベンゾキノン　②メチレンブルー
③メチルビオロゲン

(ii)脱水素酵素系においては，NADと各種色素の酸化還元反応の検討から，フェナジンメトサルフェート，インドフェノール系，キノン系の色素が電子伝達体として有効であることがわかった。しかし，キノン系色素の中にはADHなど-SH基を含む酵素の活性を低下させるものもあるため，今後，これらの点についてさらに検討する予定である。

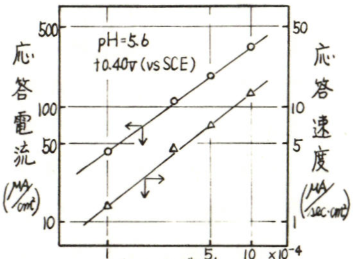


図2．GOD～P－ベンゾキノン系の応答特性

なお，本研究は通産省未踏革新技術研究補助金によって行なったものである。

B 103　酵素電極(II)　固定化系の検討

松下電器 中研　°中村研一、南海史朗、飯島孝志

1. 目的

近年、酵素を電極に固定化したいわゆる酵素電極が、グルコースなどの生体関連物質の新しいセンサーとして、各方面で注目されている。酸化還元酵素電極は一般に電子伝達体（補酵素，酸化還元色素など）を必要とするが、従来は、これらを溶解形で用いる検討が主であった。本研究では、溶解形での基礎的実験結果をもとに、各種の系について酵素とともに電子伝達体をも一体固定化することを試みた。ここでは、試作した一体固定化電極について製法および電気化学的な共役応答特性を報告する。

2. 方法

酵素としてグルコースオキシダーゼ（GOD）・アルコール脱水素酵素（ADH），酸化還元色素としてキノン・インドフェノール，補酵素としてNADを主に用いた。電子伝達体は、これを有機あるいは無機の高分子担体上に共有結合させ不溶化した後、導電剤（カーボン）と混合成型して電極へ固定化した。この電子伝達体固定化電極上に、グルタルアルデヒドなどの2官能性架橋試薬で酵素を直接固定化し一体固定化電極を作製した。電極に固定化した電子伝達体の電気化学活性は、ポテンシャルスイープ法により測定した。また一体固定化電極の共役応答特性は、電極を緩衝液中でポテンショスタットにより定電位に設定後、基質添加によるアノード電流の変化から判定した。

3. 結果

GOD－キノン，GOD－2.6ジブロムインドサリチル酸（DBI）一体化固定化電極（図1)は、グルコース添加により共役応答を示す。図2は本電極の電流応答の例である。さらにADH－NAD－（DBI）一体固定化電極についても同様の共役応答が得られた。以上から、不溶化された酸化還元色素や補酵素でも酵素ならびに導電剤に近接しているために電子伝達体として共役しうること、また応答電流値は溶解形に比較して小さいが定常電流値に達する時間はむしろ短いことがわかった。今後さらに、本電極のセンサーとしての安定性、選択性について検討を進めていく予定である。

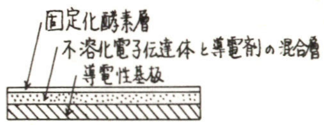


図1. 一体固定化電極の構造図

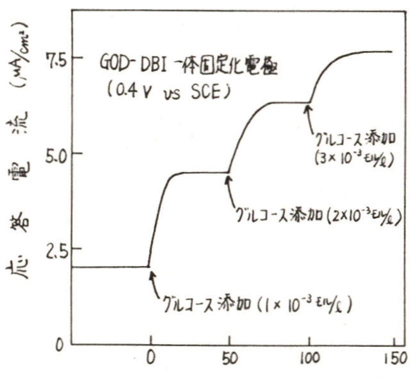


図2. 一体固定化電極の応答特性

なお、本研究は通産省未踏革新技術研究補助金によって行なったものである。

B 104 電解化成による酸化白金の安定性と電解溶液との関係

東京芝浦電気(株)総合研究所
村田謙二，°瀬田曜一，城上 保

1.目的　酸性水溶液中保存で安定な酸化白金の形成の可能性を把握するため白金の酸化被膜を電解酸化により生成させその安定性をchronopotentiometryにより検討した。

2.方法　試料は厚さ0.2mmの白金板を円板状に切りとり($S=0.785\ cm^2$)脱脂，水洗して使用した。電位の測定は生成電解液と同一組成の電解液中でDHE(Dynamic Hydrogen Electrode)を用いて行なった。ダイフロン製セル(内径10mm)を用い試料極，対極，参照極間は液絡により不純物，発生ガスの混入を防いだ(図-1)。測定はガルバノスタットにより行なった。生成電解液および保存電解液は濃度の異なる過塩素酸，硫酸水溶液を用い全て25°Cで行なった。酸化物生成は一定時間定電流電解により行ない，電解還元も同様に定電流で行ないその時の電位変化を記録した。

3.結果　種々条件により実験しその結果酸化白金の安定性について興味ある結果を得た。一例として5% $HClO_4$ 中で240秒間，定電流($i_a=6.35\ mA/cm^2$)で電解酸化したのち5% H_2SO_4 中で保存し(t_{st} 時間)更に5% H_2SO_4 中で定電流($i_c=0.13\ mA/cm^2$)で電解還元したときのchronopotentiogramを図・2に示す。保存時間4時間までは還元電気量 q_c は減少するが4時間以降はほぼ一定値を示している。このことから5% $HClO_4$ 中で生成し5% H_2SO_4 中で保存した酸化被膜は上層に不安定な層，下層に安定な層をもつ複層構造と考えられる。還元電気量 q_c から両層の被膜厚さの比は約3:1である。これに対し5% H_2SO_4 中で生成した酸化被膜は保存時間と共に単調に減少している。このことから5% $HClO_4$ 中で生成した酸化被膜の方がより長時間安定性がある。5% $HClO_4$ 中で電解酸化したときの酸化被膜は限界厚みを示し，約2600Å($i_a=12.7\ mA/cm^2$)であった。更に高濃度の酸電解液中では酸化被膜の生成効率は低下しその安定性も乏しかった。

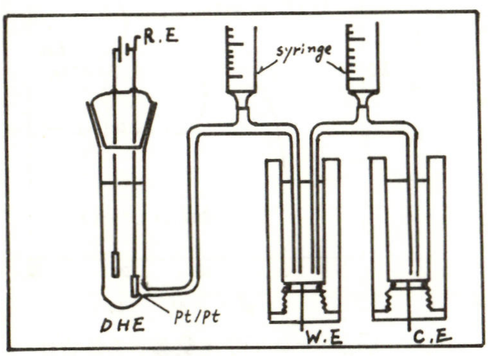


Fig-1

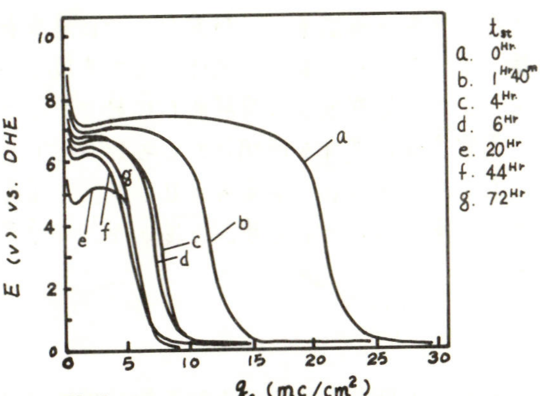


Fig-2

B 105 金属フタロシアニンを用いたガスセンサ

愛媛大工 定岡芳彦，酒井義郎
九大工 麻生功，山添曻，清山哲郎

〔1〕各種フタロシアニン(Pc)は，有機半導体の中では特に熱安定性に優れた物質であり，電気伝導性はガスの吸脱着により著しく変化するため，半導体ガスセンサとして利用し得ることを既報[1]において述べた。今回，特にNO_2吸着による電導度変化への中心金属の効果について検討したので報告する。

〔2〕センサの構造，電気的測定回路は，既報[1]に述べたのと同一であり，被検ガスとしてNO_2（1000 ppm in N_2）およびNH_3を使用した。用いた試料は，ZnPc, CuPc, NiPc およびH_2Pcの真空蒸着膜であり，いずれのPcもP型半導体として振舞う。なお，室温で蒸着したPcはすべて測定に供する前にN_2ふんい気中380°C 30分間の熱処理をおこなった。

〔3〕図1にはNO_2導入排気およびNH_3導入排気による電流の変化を示している。この結果は作動温度100°Cにおいて得られたものであり，電導度はNO_2吸着により急激に増加し定常値を示すが，通常の排気では元の電導状態には回復し難いことが判る（作動温度を250°Cと高くすれば通常の排気でほぼ完全に回復する）。更に電子供与性ガスであるNH_3の導入においては電導度は低下し速やかに定常値を示すようになり，この吸着NH_3は通常の排気のみで速やかに脱離することが判った。一方NO_2濃度と電導度との間には図2に示すように$\sigma \propto P^{\ell}$の関係がみられる。又，電導度の値は，中心金属によって異なり，ZnPc > CuPc > NiPc, H_2Pcである。各種フタロシアニンのイオン化ポテンシャル(I_G)は，ZnPc; 7.37 eV, CuPc; 7.37 eV, NiPc; 7.45 eV, H_2Pc; 7.36 eVでありAoyagi等[2]は分極エネルギー(P)として，ZnPc; 3.11 eV, CuPc; 2.83 eV, NiPc; 2.94 eV, H_2Pc; 2.83 eV（β型単結晶）を報告しており，両者の値から価電子帯のエネルギー準位($E_V = I_G - P$)は，ZnPc; 4.26 eV, CuPc; 4.54 eV, NiPc; 4.51 eV, H_2Pc; 4.53 eVとなり，ZnPcが一番電導度が高いのは，ZnPcの価電子帯の準位が低いことで理解される。なお更に定量的な議論をおこなうには吸着量の測定をおこなう必要がある。

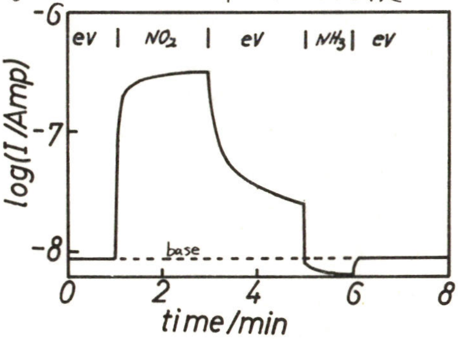


図1 NO_2, NH_3による電流変化

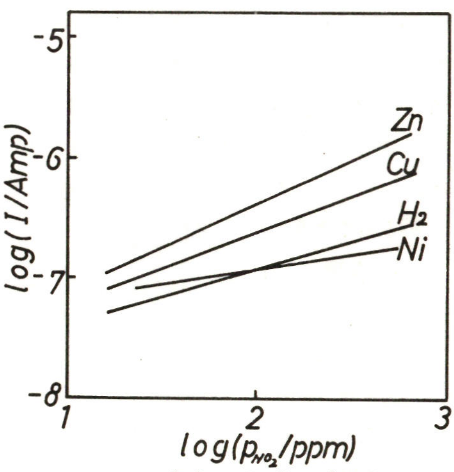


図2 NO_2濃度と電流の関係

1) 定岡，山添，清山，電気化学 46, 597 (1978)
2) Y. Aoyagi, K. Masuda and S. Namba, J. Phys. Soc. Japan 31, 164 (1971)

B 106 SnO_2ガスセンサーに対するPdの添加効果

佐世保工専 和田憲治

九大工. 山田裕行, 山添昇, 清山哲郎

1）SnO_2系半導体ガスセンサーには還元ガス検出感度応答性の改善のためPdが添加されているが，Pdがどのような役割をなすのか不明な点が多い。著者らは昇温脱離法による酸素の吸着実験や電気伝導度測定などからPdの添加効果について調べた結果を報告する。

2）SnO_2は金属スズを約100℃の熱濃硝酸に溶解し得られたβ-スズ酸を洗浄，乾燥後600℃で10時間焼成して得た。Pd/SnO_2は$PdCl_2$硫酸溶液にSnO_2を加え攪拌しながら蒸発乾固させ，約3時間水素を流通し還元した。そののち，600℃で10時間焼成した。Pd/SiO_2はPd/SnO_2と同様に作成した。昇温脱離実験などには20〜60 meshに加圧成形して使用した。

3）SnO_2に対するPd添加効果をまず電気伝導度(σ)測定によって調べた。所定の酸素吸着後試料を真空中で昇温した際のσの変化を図1に示した。SnO_2にくらべPd/SnO_2は小さいσをもち，温度上昇に伴なうσ増大も急であることが注目される。そこで昇温脱離法により酸素吸着がPd添加によりどのように影響されるかを調べた。SnO_2からは既報のようにα（O_2およびO_2^-），β（O^-およびO^{2-}），γ（格子酸素）の3種の酸素脱離がおこるが，Pd/SnO_2ではPd添加量増大とともにα，βが減少し，γに相当する600℃以上の温度域での酸素脱離が増大することがわかった（表1）。600℃以上の脱離はPdOの分解による酸素発生が大部分であると結論した。酸素脱離量はPd添加量0.46%以上のものではほぼ添加Pdと等量関係にあり，Pdは酸素吸着時に全てPdOに酸化されるとされる。Pd添加によりα，βが減少することなどから見て，酸素雰囲気中では表面に存在するPdはそれ自身PdOに酸化されるのみでなく，SnO_2の酸化を促進し，α，β吸着点（格子欠陥点）をつぶす役割をもつと推定される。比較のために調べたPd/SiO_2では酸素脱離量はPd/SnO_2の場合よりはるかに少なく，また脱離ピークが若干異なっている。PdとSnO_2との間に何らかの相互作用があることを示唆しているが詳細は検討中である。最後にセンサーとしてのガス応答特性に対するPd添加効果を調べたところ，一定濃度の水素ガスに対して応答感度はそれほど変わらないが応答温度特性が改善されることがわかった。この特性の改良はPd添加により水蒸気吸着によるσの影響が緩和されるためである。

表1　酸素昇温脱離量（μmol/g）

酸素吸着温度	R.T.	600℃ → R.T.	
吸着種	α（O_2ヌO_2^-）(70〜250℃)	β（O^-ヌO^{2-}）(200〜500℃)	γ(格子酸素)ヌPdO (550℃〜)
SnO_2	1.3	6.3	5.4
0.16% Pd/SnO_2	0.06	0.51	15
0.46% Pd/SnO_2	trace	0.17	25
0.93% Pd/SnO_2	trace	trace	42
1.0% Pd/SiO_2	——	——	3.6

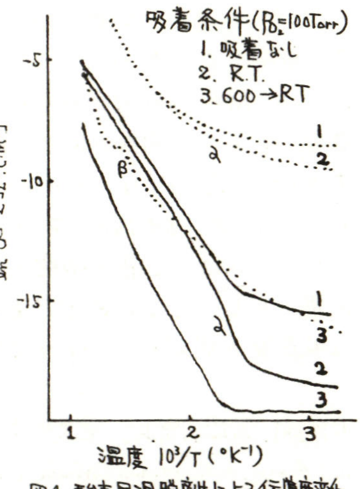


図1. 酸素昇温脱離による伝導度変化

……：SnO_2（700℃脱気後）

——：Pd/SnO_2（800℃脱気後）

B 107　金属/TiO_2 Schottky障壁を利用したガスセンサ

大阪大学基礎工学部　外村正一郎，柴田健司，松岡継文
山本直登，坪村宏

I　近年、種々の半導体式ガスセンサが開発実用化されている。しかし、ガス選択性の点ではまだ十分でなく、また検出機構、特にPdやPtの増感効果については不明な点が多い。我々は半導体式ガスセンサの基礎的研究及びより有効なガス検知法の開発を目的として、Pd, Pt等の仕事関数を種々の雰囲気で測定してきた。その結果、PdやPtの仕事関数が空気中のH_2やC_3H_6の量に応じ可逆的に変化する現象を見出し、それがガス検知に応用できることを示した[1),2)]。今回は、このPdやPtの仕事関数変化を簡便かつ有効に測定する方法として、TiO_2半導体にPdやPtを蒸着してSchottkyダイオードを作成し、その挙動を種々の雰囲気下で調べた。また、その結果は従来からの半導体式ガスセンサの検知機構とも関連があり、あわせて考察する。

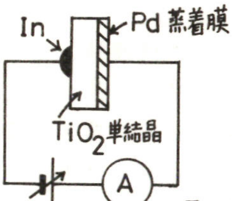


Fig 1

II　TiO_2単結晶の片面はInを蒸着しオーミック接触を得、他の面にPdやPt等を蒸着してSchottkyダイオードを作成した。両端に適当なバイアス電圧を加え、素子の電流電位曲線を種々の雰囲気下で測定した。(Fig 1 参照)

III　Fig 2にPd−TiO_2 Schottkyダイオードの空気中及びH_2を含む空気中での電流電位曲線を示す、測定温度は25°Cである。順バイアス部分の曲線は、H_2の量によりシフトしていき、オーミックな挙動を示すに到る。この変化は空気中のH_2量に応じてPdの仕事関数が変化するためと考えられる。次に酸素の影響を調べるため、TiO_2にPdを蒸着後、真空装置から素子を取り出さずに真空中(2×10^{-5}Torr)で電流電位曲線を測定した。その結果をFig 3-aに示すがオーミックな挙動を示す。次にO_2を導入(1×10^{-1}Torr)すると、Fig 3-bに示すように整流作用が現われることがわかった。さらに種々の条件下で素子の挙動を調べた結果、以上に述べた結果は、Pd−TiO_2界面の電位障壁がPdに吸着している酸素の定常濃度により決定されるとすると、うまく説明できることがわかった。すなわち、空気中の酸素はアニオン的にPd表面に吸着し、Pdの仕事関数を1V近く増大させ、その結果TiO_2−Pd界面に電位障壁が形成される、H_2を接触させると吸着酸素はH_2と反応してPd表面からH_2Oとして取り除かれ、Pdの仕事関数は減小し、電位障壁は小さくなる。　また、Pd−TiO_2素子は高温(100°C〜200°C)で他の還元性ガス(CO, C_3H_6, C_2H_5OH等)にも感度を持つようになるが、同様の現象がPd表面でおこるためと考えられる。

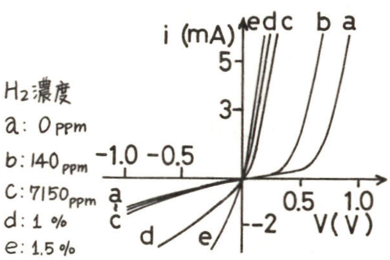


Fig 2

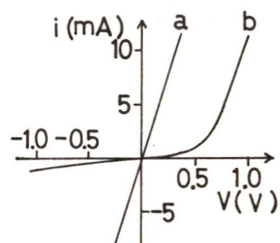


Fig 3

1) 日化第37春季年会(1978)、　2) 日化第38秋季年会(1978)。

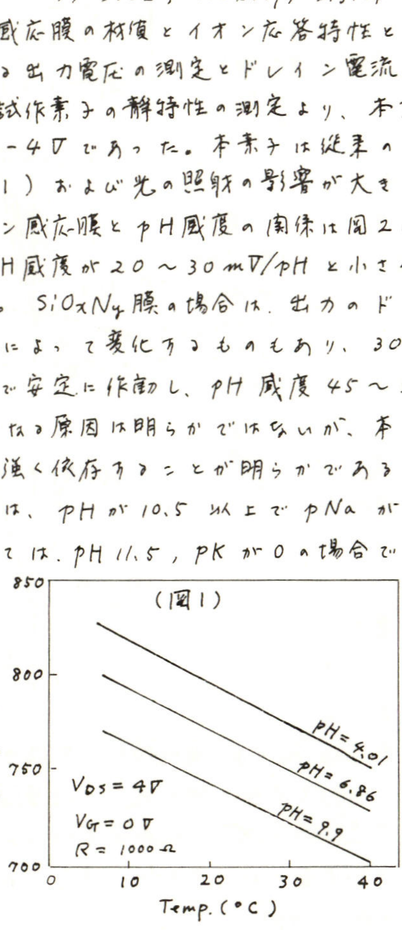
B 108 イオン感応性電界効果トランジスタの基礎特性

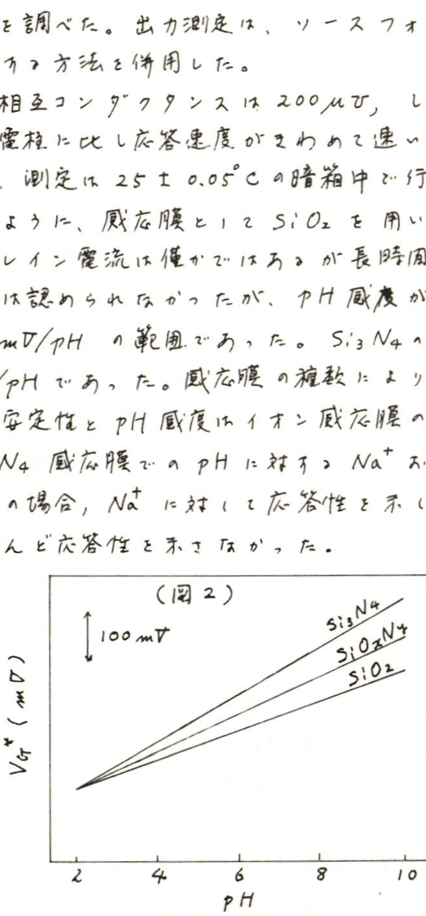
中部工業大学　　岡田 勝，稲熊 正

目的　イオンセンサーの小型化を目的とし、IC製造技術を利用してイオン感応性電界効果トランジスタ（ISFET）を製作し、電気的特性およびpHセンサーとしての基礎的な諸特性を調べた。

方法　シリコン基板はp型，比抵抗 10〜15 Ωcm，(100)面をもつ引上単結晶で、その表面はミラー仕上げのものである。2×2×0.03 mm のシリコンチップ上に、チャネル長25 μm，チャネル巾 300 μm のn−チャネル空乏型FET素子を作製した。なお，ソース，ゲート，ドレインなどの能動部を除く部分はp^+拡散によりチャネルストッパを形成させた。チップはTO−5ステム上に組立て，能動部以外はエポキシ樹脂で被覆した。ゲート絶縁膜は、すべての場合 下層に 1000 Å の熱酸化 SiO_2 を形成させ，その上層にCVD法により，SiO_2，SiO_xN_y，Si_3N_4 などの絶縁膜（イオン感応膜）を約 1000 Å 堆積させ，感応膜の材質とイオン応答特性との関係を調べた。出力測定は、ソースフォロワ回路による出力電圧の測定とドレイン電流を測定する方法を併用した。

結果　試作素子の静特性の測定より、本素子の相互コンダクタンスは 200 μ℧，しきい値電圧は −4 V であった。本素子は従来のガラス電極に比し応答速度がきわめて速いが、温度（図1）および光の照射の影響が大きいため，測定は 25 ± 0.05°C の暗箱中で行なった。イオン感応膜とpH感度の関係は図2に示すように、感応膜として SiO_2 を用いたものではpH感度が 20〜30 mV/pH と小さく，ドレイン電流は僅かではあるが長時間ドリフトした。SiO_xN_y膜の場合は，出力のドリフトは認められなかったが、pH感度がドレイン電流によって変化するものもあり、30〜50 mV/pH の範囲であった。Si_3N_4の場合は溶液中で安定に作動し、pH感度 45〜55 mV/pH であった。感応膜の種類によりpH感度が異なる原因は明らかではないが、本素子の安定性とpH感度はイオン感応膜の材質と物性に強く依存することが明らかである。Si_3N_4感応膜でのpHに対するNa^+およびK^+の影響は、pHが10.5以上でpNaが1以下の場合，Na^+に対して応答性を示したが，K^+に対しては，pH 11.5，pKが0の場合でもほとんど応答性を示さなかった。





B 109 電解法による反応性染料水溶液の脱色

富山大学工学部　西部慶一

1. 目的　筆者は先に，反応性染料を含む水溶液に塩化ナトリウムを少量加え，黒鉛棒をガラススリーブで補強した表面に二酸化鉛を電着させた陽極を用いて，電解により脱色させる実験を行ない，陽極電流密度（D_A）と脱色に要する時間（t）との間に $\log D_A = -a \log t + b$ の関係があり，また反応性染料の種類によって脱色に要する時間に差が大きい事を報告した。

今回は，さらにこの脱色反応の反応次数を調べることにより，上記関係式の内容を検討した。また塩化ナトリウムの代りに硫酸ナトリウムを用いた場合の電解脱色の実験を行ない，前者の場合と比較した。

2. 方法　塩化ナトリウムを含む溶液を電解することによる脱色は，電解により生じた次亜塩素酸塩と染料の均一反応と推定されたので，分離法を用いて次亜塩素酸塩側はヨードメトリーにより，また染料側は吸光々度法により，それぞれ減少量を測定して近似的に反応次数を求めた。　硫酸ナトリウムを加える電解脱色は，塩化ナトリウムを加える方法と全く同一条件，すなわち，硫酸ナトリウム・10水塩 2.5%，染料濃度 50 mg/l，電解液 1 l，陽極は二酸化鉛，陰極は 18-8 ステンレス，25°C で終始撹拌する条件で陽極電流密度を変えて脱色に要する時間を測定した。また，陽極の耐久性をジチゾン吸光々度法により，電解中に溶出した鉛の量として求めた。

3. 結果　反応次数を測定可能の染料は，次のような理由によってかなり種類が限定される。次亜塩素酸塩を測定しうる染料は，ヨードメトリーが可能である明色系のものに限られ，また染料側は脱色過程で種々の色を経過するものが多く，その中の単純な色の変化を経過するものに限られた。測定結果を表－1に示した。採用した染料はすべて減少量が時間に対して直線関係を示し，0次反応と見られた。次亜塩素酸塩は染料によって種々の次数を示した。反応次数の大きな系では一般に b の値が小さい。b が大きい場合でも a も大きくなり脱色時間が短かくなる。

染料名	反応次数 ClO^-	反応次数 染料	$\log D_A = -a \log t + b$ a	b
Procion yellow HA	0	0	1.52	6.23
Procion brill. red H-E7B	1	0	1.77	6.29
Remazol yellow RTN	1.5	0	0.76	1.87
Levafix yellow E-RL	0.5	0	1.72	6.81
Mikacion brill. red 5BS	1.2	−	1.07	3.37
Mikacion scarlet GS	1	−	0.89	2.87

表－1

硫酸ナトリウムを含む溶液での電解脱色の場合も，D_A と t との関係は塩化ナトリウムの場合と全く同じ型式で表わされるが，一般に脱色時間が大きいことがわかった。表－2に D_A 3A/0.14 dm² の場合の比較値を示した。　陽極の耐久性は，使用した電流密度内で電気量に比例して，硫酸ナトリウムの場合 2.7×10^{-3} Pb mg/Ah，塩化ナトリウムの場合 1.6×10^{-2} Pb mg/Ah の溶出量を示した。

染料名	脱色に要した時間(sec) 塩化ナトリウム	硫酸ナトリウム
Remazol yellow RTN	68	2,090
Remazol brill. red BB	65	2,570
Levafix brill. blue E-B	22	3,160
Levafix brill. blue E-FR	5	3,160
Remazol black B	110	3,160
Mikacion red brown 4RS	6,610	3,470
Cibacron turq. blue TGE	437	6,170

表－2

B 110　二次元的に見た充てん複極槽(II) 充てん複極槽の最適操作条件

京都大学工学部 宮崎義憲　京都大学教養部 片桐 晃　京都大学工学部 吉沢四郎

1．充填複極槽は主電極間に導電性粒子を充填し，両極間に比較的高い電圧を印加することによって充填粒子が複極性となり，その両端でアノードおよびカソード反応が起るという型の電解槽である。反応物質の濃度が低く物質移動が問題となる場合や，電解質濃度が低くオーム損失が問題となる場合の電解に適している。この充填複極槽を効率よく操作するためには，電解槽の特性と操作するにあたって制御が可能な因子との間の関係を把握する必要がある。本研究では，充填複極槽を二次元的にとらえ，それをアナコンペーパーで模擬してそれらの関係を知り，最適操作条件について検討した。

2．①しきい電圧V_0[V]未満では電極反応が起らず，V_0以上では拡散限界電流が流れ，②粒子上でのアノード部，およびカソード部の電極面積が等しく，③着目している反応は電流効率100％で起り，④粒子間の接触部を電子伝導性電流は流れず，⑤円筒形の粒子が図1(a)のように正方格子点上に規則配置していると仮定した。②，⑤の仮定による対称性から，アナコンペーパーを図1(b)の形に切り，四分円の部分を九等分し，その各部分に①の条件を満足する電子回路を接続し，平均電場E[V/cm]，四分円の半径r[cm]，単位セルの大きさa[cm]，しきい電圧V_0，拡散限界電流密度i_d[mA/cm]を変数として二次元的なシミュレーションを行い，有効電極面積，電解電流，全電流を測定した。

3．充填複極槽の特性値として電力効率η_pを選んだ。η_pは（単位体積当りの電解電流）×V_0/（単位体積当りの消費電力）で与えられる。η_pに影響を及ぼす因子として，i_d，V_0，r，a，E，溶液の比導電率κを考えた。i_d，V_0，rとη_pの関係についてはすでに報告した。[1] i_d，V_0，κ，r/aを一定として種々の値のaに対して得たη_p-Er曲線はほぼ同一のものとなり，この条件下での相似性が確かめられた。そこでr/aを一つの因子とみなすことができる。κについては，それが小さくなるほどη_pが大きくなることがわかった。また，有効電極面積とη_pの最大値との間にほぼ一定の関係を見出した。最適操作条件はη_pの最適条件を求めることと考えた。図2に示すように，η_pはi_dなどの関数とみなされる。電解する対象が決まるとi_d，V_0，κが決まり，また，rは最大値をとる必要がある。一方，廃水処理のように電解槽単位体積当りの電解電流Y_{ST}が決められ，さらに，有効電極面積の最適値θ_{opt}が決まっていることからaが決まり，η_pはEのみの関数となり，Eの最適値で操作するのがよいということがわかった。

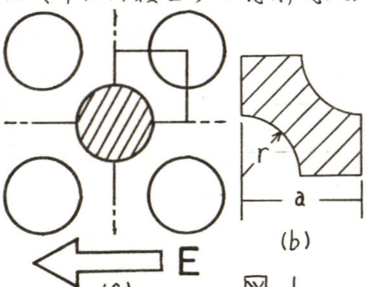


図1

$\eta_p(i_d, V_0, r, a, E, \kappa)$

$\downarrow \leftarrow i_d, V_0, \kappa$

$\eta_p(r, a, E)$　　$Y_{ST} = r\theta i_d / a^2$

$\downarrow \leftarrow \max r = a/\sqrt{2} \rightarrow$

$\eta_p(a, E)$

$\downarrow \leftarrow a = \dfrac{\sqrt{2}\,\theta_{opt}\, i_d}{2 Y_{ST}}$

$\eta_p(E)$

$\downarrow$

$\eta_{p\,max}(E_{opt})$

図2

1)宮崎，片桐，吉沢，電化1978 秋季大会講演要旨集p97.

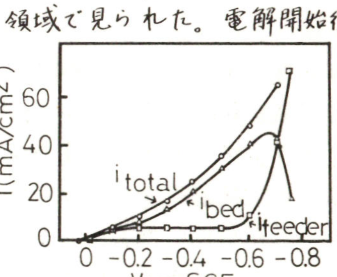
B 111　希薄溶液中からの銅の電解回収

東理大・理工 ○関根 功，井川匡弘
綜研化学　　斉藤 浩

1. 希薄溶液中から金属を回収するには，平板電極よりも流動層電極の利用がすぐれていることが報告されている[1]。本報では粒状活性炭を流動層電極として用いたとき希薄な銅イオンの電解回収が可能となる条件や電解槽特性を明らかにするため，電極の層高，層膨張率，印加電圧などの影響について検討を行なった。

2. 電解槽は内径2.5cm，高さ9.2cm，内容積45cm^{3}のアクリル樹脂製円筒状のものである。電解液は1MH_2SO_4＋0.01M$CuSO_4$であり，特級試薬と蒸留水より調製した。この電解液は脱気せず，25±0.5℃の恒温で電解槽の下部より分散板を通して上方に流し，粒状活性炭が流動層電極となるように循環させた。活性炭は粒子直径が1.5mm，タケダの水処理用のものである。フィーダー電極はスパイラル銅線（直径1.5mm，長さ9cm）を用いた。電位-電流曲線の測定は定電位電解装置（北斗電工 HA-101）を用いて電位を25mVずつ変化させ，電位設定2分後の電流値を求めた。層膨張率を0～52％に変化させるには流速を0～1.76cm/sに変化させた。層電極の電流密度i_{bed}は$i_{bed}=(i_{total}-i_{feeder})/S$により算出した。ここで$i_{total}$は陰極全電流，$i_{feeder}$はフィーダー電極の電流，Sは電解槽の断面積を示す。溶液中の銅イオン濃度の定量は10ppmまではポーラログラフ，それ以下の濃度は原子吸光法により行なった。

3. 電解液を循環させないで活性炭電極の高さの電流密度に及ぼす影響は，層高が18～20mmで電流密度が最大になった。電解液を循環させた場合，大きな層膨張率で測定するのに適した層高は13mmと仮定した。下図には層膨張率14％のときのi_{feeder}，i_{total}およびi_{bed}の電位依存性を示す。i_{feeder}では-0.20～-0.50Vで拡散律速による限界電流が認められるが，i_{total}では認められない。このときi_{bed}は-0.65V付近に極大値を持つ曲線となる。これは水素発生領域に達すると流動層電極の電流効率が低下することを意味している。i_{bed}と層膨張率との関係では層膨張率が14％までは流速が増すほどi_{bed}は増加し，それ以上になると逆に減少した。層膨張率14％までは電着により層の電気抵抗が減少し，層全体の運動エネルギーが増大することによってi_{bed}は増加するが，更に膨張率が大きくなると粒子間距離が増し，抵抗の増大と運動エネルギーの減少に基づいてi_{bed}は減少すると考えられる。一方，定電位電解では膨張率を変え，-0.40Vで600分間電解すると濃度の減少速度は対数則$\log C=-At+\log B$（A，B定数）に従い，その直線勾配は異なる三つの領域で見られた。電解開始後75分までは濃度の減少に伴って電流の増加が見られるが，75分以上では濃度と電流が比例することがわかった。流動層電極は平板電極に比べると電流密度は約20倍になり，一定時間電解後のCu^{2+}の除去率は数倍すぐれていた。電流効率では大差はなかった。以上のことよりCu^{2+}を回収する最適条件は電解電位が-0.40V，層膨張率は14％であることが判明した。



1) G.Kreysa, S.Pionteck and E.Heitz, J. Appl. Electrochem., 5, 305 (1975).

B 112 めっき排水処理へのイオン交換法の適用（第3報）

（硫酸銅めっき、およびクロメート処理排水中の有効イオンの回収）

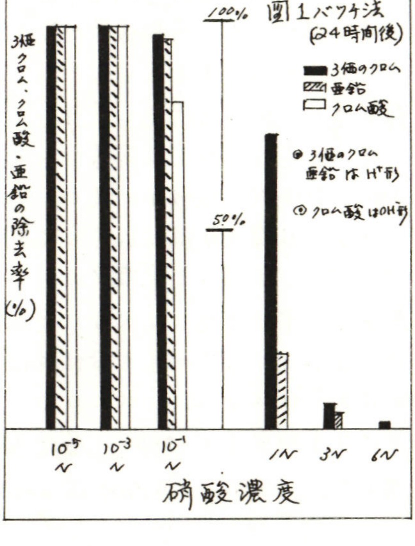
山梨県機械金属工業指導所．　鮎沢信家、上條幹人、石部晴一、
山梨大学工学部．　鈴木喬、早川保昌、

Ⅰ、めっき排水から有用金属を回収することは排水処理面からだけでなく省資源的立場からも有効なことである。そこで我々はクロメート処理排水、ならびに硫酸銅めっき排水にイオン交換法を適用し、クロムイオン、クロム酸イオン、および銅イオンを効率よく回収するための諸条件を種々検討した。

Ⅱ、3価のクロムイオン、クロム酸イオン、亜鉛イオン、銅イオン、鉄イオンを500～1000ppm含む溶液を調整して、H^+形陽イオン交換樹脂、OH^-形陰イオン交換樹脂に対する各種イオンの吸着性をバッチ法およびカラム法により検討した。各種成分の分析は日立製原子吸光分析装置を使用した。

Ⅲ、クロメート排水に対するイオン交換法の適用であるが、通常クロメート排水中にはクロム酸イオン、3価のクロムイオン、亜鉛イオン、硝酸イオンが存在する。従ってこれ等のH^+形陽イオン交換樹脂、OH^-形陰イオン交換樹脂による硝酸濃度$10^{-5}N$～6N水溶液中からの吸着性を調べ結果を図1に示した。図より$10^{-1}N$以下の硝酸水溶液からは3価のクロムイオン、亜鉛イオンはほぼ完全にH^+形陽イオン交換樹脂によって除去されるが3N～6Nとなるにつれてほとんど吸着されなくなることがわかる。またクロム酸イオンに対するOH^-形陰イオン交換樹脂での吸着性は、$10^{-1}N$の硝酸水溶液で85%程であるが$10^{-3}N$以下ではほぼ完全に除去される。ところが1N以上となると殆んどクロム酸イオンは吸着されずしかも6価クロムイオン特有の黄ダイダイ色が無色になるという結果を得た。この結果は6価のクロム酸陰イオンが3価の陽イオンに還元されたためと推定されるのでH^+形陽イオン交換樹脂による1N～6N硝酸水溶液からのクロムイオンの吸着性を調べた。その結果推定通り1N硝酸水溶液系から40%，3N水溶液系から8%のクロムイオンの吸着が認められた。このように1N以上における硝酸酸性クロム酸水溶液系ではOH^-形陰イオン交換樹脂の交換基である第4アンモニウム基をクロム酸イオンが酸化し自からは還元され3価の陽イオンとなる事が判明したがこの事実はクロム排水処理に際してきわめて重要な知見である。なお上記溶液系の6価のクロム酸イオンと3価のクロムイオンの関係は可視吸収スペクトル測定結果からも判明した。

次に硫酸銅めっき排水中の銅イオンと不純物として混入する鉄イオンの除去であるが、両イオンとも1N以下の硫酸酸性溶液系からH^+形陽イオン交換樹脂によって90%以上除去されることが判明し、またH^+形陽イオン交換樹脂に吸着された両イオンはシュウ酸溶液（40mg/ml程）によって容易に分離される事が判った。



B 113 殺菌作用のある陰イオン交換樹脂の表面特性

山梨大学工学部　○鈴木喬・早川保昌

1．近年飲料水を製造するさいの塩素殺菌処理によって発がん性のあるハロホルム類の生成する可能性が指摘されて以来，非塩素殺菌法の研究が盛んになりつつある。I_3^-形陰イオン交換樹脂は水中で安定であり，一つの有力な非塩素殺菌剤になり得る可能性を秘めている。しかしながらその殺菌機構は未だほとんど解明されていないのが現状である。我々は微少熱量計，DTA－TGAその他を利用して，このI_3^-形樹脂の表面特性を種々検討し，その殺菌機構解明の一助にせんものとして本研究を行なった。

2．種々の濃度のI_3^-イオンを含むKI水溶液中からI^-形樹脂(R-I^-)に取り込まれるI_3^-イオンの量を調べ，またI_3^-形樹脂(R-I_3^-)の各種溶媒に対する安定性を検討するために水，ホルムアミド，ベンゼンなどへのR-I_3^-からのI_2の溶解量を調べた。次にI^-とI_3^-の間のイオン交換反応熱を双子型伝導微少熱量計により測定し，熱力学的検討を加えた。さらにR-I_3^-の液相中での使用のみならず気相中での使用の可能性を考えて，DTA－TGAによりその熱安定性を種々検討した。

3．R-I^-へのI_3^-の取り込み反応(R-$I^- + I_3^- \longrightarrow R$-$I_3^- + I^-$)はその選択係数が大であるにもかかわらず，反応熱（発熱）は異常に小さいという通常のイオン交換反応に見られない結果を得た。この異常性は，樹脂相にあるI_2は，いわゆる"I^-の海"の中にあり外部溶液相中でのそれ（1このI^-イオンにI_2が強く配位している）よりも自由度が大きい，すなわちこの反応の推進力はエントロピー効果であると考えれば説明可能である。また，R-I_3^-は水中ではきわめて安定であるが，有機溶媒中では不安定である事が判明したが，この点からR-I_3^-を飲料水の殺菌剤に使用するにはあらかじめ水中の有機物を除去しなければならないと考えられる。次にDTA－TGAによってR-I_3^-を種々検討した結果，160°C位迄は安定である事，R-I^-，R-Cl^-と異なり水に対する親和力が弱い事，空気（酸素）に対する親和力が大きい事などが判明した。この酸素に対する親和力の大なる点は今後十分なる検討を加える事が必要であるが，気相における殺菌剤として好都合な特性と考えられる。以上のような結果と従来から知られている種々の実験事実を考えあわせて，R-I_3^-の大腸菌$\{E(R)\}$に対する殺菌機構を次のように推定した。

$$R\text{-}I_3^- + E(R) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R\text{-}I^-\cdots I_2^{\delta-}\cdots E(R)^{\delta+} \qquad (1)$$

$$R\text{-}I^-\cdots I_2^{\delta-}\cdots E(R)^{\delta+} \xrightarrow{k_3} R\text{-}I^-\cdots 2I^- - E(O)^{2+} \qquad (2)\quad \text{律速段階}$$

$$R\text{-}I^-\cdots 2I^- - E(O) \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} R\text{-}I^- + [E(O)^{2+} - 2I^-] \qquad (3)$$

すなわち，(1)式の右辺のような一種の電荷移動錯体を経由して，$E(O)^{2+}$なる酸化体になるものと推定した。

B 114 活性汚泥溶液中の前処理された白金電極電位

横浜国大工学部　朝倉祝治，鈴木美仁

〔緒言〕　活性汚泥系の白金電極電位をコントロールパラメーターとして用いる場合、再現性に問題があった。これは測定される電位が混成電位であり、電極表面状態のわずかな差異が電位に大きく影響するためと思われる。演者らはハイドロキノン（略して H_2Q）水溶液で前処理した白金電極が良い再現性を与えることを見い出した。そこで、通常の方法で洗浄した白金電極と H_2Q に浸した白金電極を用いて、活性汚泥系の電位を測定し、両者の挙動の違い及び電位と汚泥状態の相関について検討した。

〔方法〕　通常処理の白金電極は沸騰させた15％硝酸中に約15分浸した後、電位が安定するまでイオン交換水中に浸しておいた。この電極を数wt％の H_2Q 水溶液中に2～3日浸したものを H_2Q 処理電極とした。活性汚泥はコーンスティープリカーにより連続的あるいは回分式に培養したものを用いた。汚泥系の電位として電極を浸して5分後の値を採用した。測定時の溶存酸素濃度は、ほぼ5～7 ppm に保った。また、測定前にはキンヒドロン水溶液を用いて電極の較正を行なった。

〔結果〕　各々の処理を行なった電極の汚泥溶液中における電位を Table1 に示す。較正溶液中ではいずれの処理を行なった電極の電位も数十秒以内に安定したが汚泥溶液中において H_2Q 処理電極の電位は10分経過しても安定しなかった。しかし、5分後の電位を比較すると、表に示すように H_2Q 処理電極の電位がより再現性の良いことがわかる。さらに、汚泥系の pH に対する電位依存を調べると H_2Q 処理電極では常に -60 mV/pH であったが、通常処理の場合、$-30 \sim -160$ mV/pH となり、一定の関係は得られなかった。従って H_2Q 処理電極により測定した電位の方がより定量的評価に有利と思われる。次に連続培養系の電位，呼吸速度（r.r.），SVI 等を測定し、電位と他のパラメーターの比較を行なった。Fig 1 は電位と r.r. の相関である。図から電位が 150 mV より高くなると r.r. は次第に低下していくことがわかった。Fig 2 は -60 mV/pH により電位を pH 7 に補正した時の r.r. との相関である。図から 100～120 mV において r.r. は最大となることが示された。これは従来、電位と微生物活性の関係について経験的に述べられた知見と一致する。以上より H_2Q 処理電極によって測定された電位は、pH 等の補正を行なうことにより、汚泥状態を反映する定量的パラメーターとして有効であることがわかった。

Table 1　Pt electrode potential of activated sludge system

A. Normal treatment					
237	225	236	206	271	272
B. H_2Q treatment					
168	177	268	177	175	179

mV vs. SCE

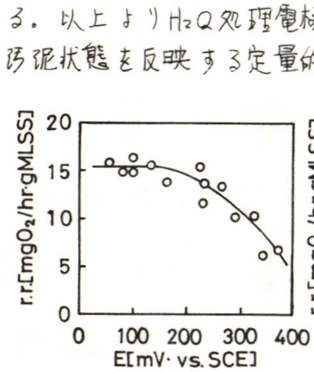


Fig. 1.

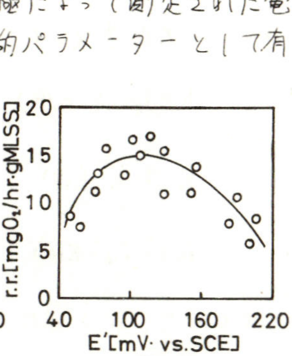


Fig. 2.

B 115 活性汚泥のアニリン馴化と代謝

横浜国立大学工学部　朝倉祝治°北山和士　鈴木美仁
徳竹修一

1．目的：演者らは各種有機物添加に対する活性汚泥系の応答を調べているが、本報ではアニリンによる活性汚泥の馴化を検討した。その結果約40日で馴化が完了し、その汚泥は添加後20時間以内にアニリンの95%を代謝した。本報ではアニリン馴化汚泥の硝化作用を調べるために、アニリン添加後の窒素成分の変化を追跡し、同時に代謝プロセスを調べることを目的とした。

2．方法：アニリン馴化汚泥にアニリンを添加し、その後のMLSS，SVI，pH，COD，窒素成分，呼吸速度の変化を測定した。窒素成分はアンモニア体窒素（NH_4^+-N）及び硝酸体窒素（NO_3^--N）＋亜硝酸体窒素（NO_2^--N）をJIS K0102の水蒸気蒸留滴定法により測定し、NO_2^--Nは吸光光度法により測定した。

3．結果：各指標の経時変化をFig.1に示す。図のようにアニリンは添加後3時間でほとんど代謝されてしまった(Treated N)。アニリンが残っている間は呼吸速度は増加していき、非常に活発な代謝活動をしていることがわかる。アニリン代謝により排出されるTotal N（NH_4^+-N＋NO_3^--N＋NO_2^--N）は処理された窒素成分Treated Nに比べ緩かな変化をしている。これは汚泥に吸収されてから代謝排出される迄に遅れが生じているものと考えられる。初期段階でTotal NがTreated Nを上まわっているのは残留分の影響によるものと思われる。またTotal NとTreated Nの最終値はほぼ同じで、アニリンはほとんどNH_4^+，NO_3^-，NO_2^-に変化することがわかる。

次に各窒素成分の変化は図のように、NH_4^+-Nは極大値をもち、NO_3^--Nは増加，NO_2^--Nはほとんどないことがわかる。アニリンがほぼ完全に代謝された後にNH_4^+-Nの極大値が現れることよりアニリン代謝の遅れ時間が示される。更にNH_4^+生成から硝化反応迄にも遅れのあることがわかる。またNH_4^+-Nの変化とpHの変化はほぼ同じであり、pHを担う主因子はNH_4^+であると考えられる。これを示したのがFig.2である。この図はアニリン添加後約20時間後のNH_4^+-N，NO_3^--NとpHの関係を示したものである。NH_4^+-NとpHの間には一定の関係が見い出された。従ってアニリン汚泥はNH_4^+に緩衝されていると考えることができる。しかしNO_3^--Nの増加によってもpHは低下している。従ってNO_3^-の影響及びNH_4^+とNO_3^-の相互関係によるpHへの効果など、更に検討する必要がある。

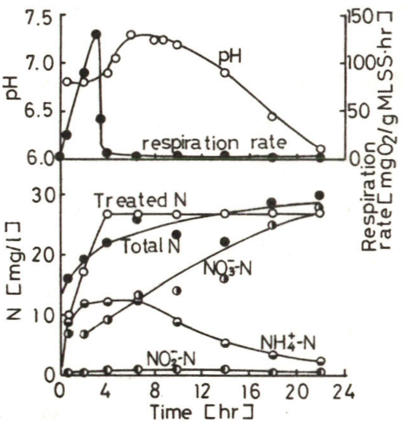


Fig.1

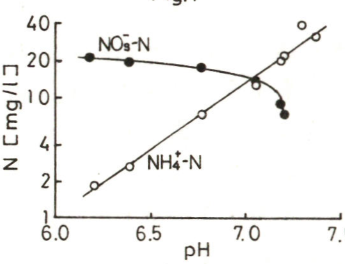


Fig.2

B 116 大気中水銀の移行・沈着（II）

横浜国立大学 環境科学研究センター

○村林真行、向 ユリ子、松野 武雄

I 目的

電解ソーダ工場等から排出される水銀蒸気の挙動については、最近2.3の報告を見るに到ったが、尚データは少なく不明の点が多い。大気中から地上への沈着に関しては、風洞実験の結果の一部を前報[1]で発表したが、この時大気中から地上への沈着率ω(mg/cm²s)が大気中水銀濃度に比例するとの仮定のもとに、地上への沈着の割合を推算した。今回は種々の条件のもとで実験的にこの関係を確認し、沈着速度Vd(cm/s)を求めた。試料としては、従来用いてきた関東ローム質土壌の他に表層土、フミン酸及び2.3の粘土鉱物を用いた。

II 方法

風洞は前報で述べたものとほゞ同じものを用い、試料容器部分を多少変更した。測定は風洞内空気中の水銀濃度Cと土壌等試料への水銀沈着量について行った。

III 結果

沈着率ωの定義に関連して、単位面積当りの水銀沈着量が、実験の濃度範囲内で時間に比例することを確認した。次に関東ローム、表層土、フミン酸、セリサイト等について、沈着率ωと水銀蒸気濃度Cの関係を求めた。結果の一例をFig. 1に示す。この結果、$Vd=\omega/C$ の関係から沈着速度Vdとして Table 1の値を得た。フミン酸への沈着は実験条件内では検出限界以下であった。

文献によるとフミン酸、ベントナイト及び化学的組成がセリサイトに近いイライトへの沈着速度が大きいとの報告がある。これに比べ本研究の結果はセリサイト(fine)及びベントナイトについてはほゞ同じ傾向を示したが、フミン酸については異った結果が得られた。Table 1の表層土への沈着速度がかなり小さい点は、表層土中のフミン酸含有率が約13%であることを考えると、フミン酸への沈着速度が極めて小さいことと符合する。

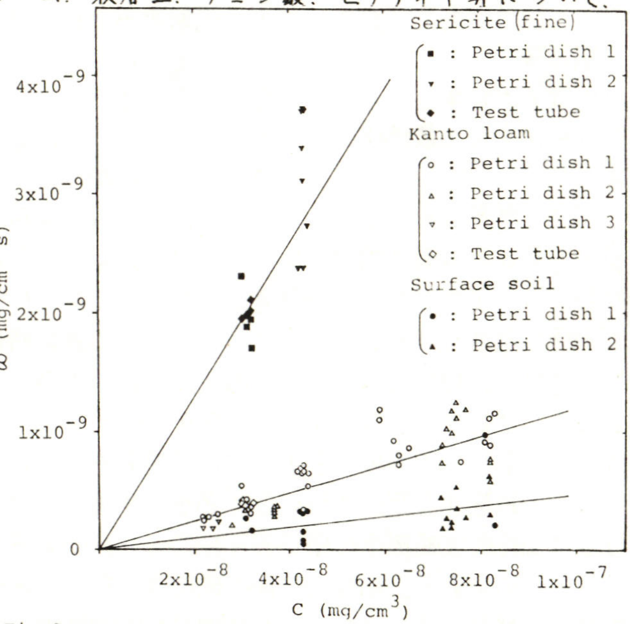


Fig.1 Relation between the deposition rate ω and the mercury concentration C in the air

Table 1 Deposition velocity of mercury to various materials

	Kanto loam	Surface soil	Sericite (fine)	Sericite (coarse)	Benton-ite
Deposition velocity Vd(cm/s)	0.012	0.005	0.064	0.002	0.010

1)電化協会才45回大会予稿集(1978)

B 117 低級ハロゲン化炭化水素の生成機構

横浜国大 環境研　猪子正憲°　谷合建夫
松野武雄

〔はじめに〕　水道水中にはトリクロルメタン（数十ppb）を初めとする低級ハロゲン化炭化水素が含まれている。これらの物質は発癌性物質としての可能性があることから，その生成理由とか生成機構を明らかにする必要がある。すでに才2回ソーダ工業技術討論会において，トリクロルメタンは原水中の前駆有機物質と滅菌に使用する塩素から生成されることを明らかにした。本報告では原水中に含まれる可能性の高い前駆有機物質と塩素との反応実験を行い，水道水中に存在する低級ハロゲン化炭化水素の生成機構を速度論的に検討した。また臭素化炭化水素の生成理由についても検討を加えた。

〔実　験〕　(1) 前駆物質として可能性の高い有機化合物（エタノール，アセトアルデヒド，アセトン，カテコール，レゾルシノール，ハイドロキノン，ジメドン，5－メチルフルフラール，アセトフェノン及びフミン酸）を表－1に示す濃度の水溶液に調整し，塩素濃度が10ppmとなるように塩素水を添加し，pH＝7.0，25°Cで反応時間3，6，12，24及び48時間における低級ハロゲン化炭化水素の生成量を求めた。(2) アセトンの初濃度が0.1，1.0及び100ppmの水溶液についても同様の実験を行った。(3) 原水をろ過（No.6ろ紙）あるいはイオン交換樹脂（IRA－402）で処理し，そのろ液及び流出液についても塩素水との反応実験を行った。(4) 原水中のBr^-濃度を求めた。(5) フミン酸またはアセトンを含む水溶液にKBr（100ppb）をそれぞれ添加した水溶液についても同様の反応実験を行った。

〔結果及び考察〕(1) 前駆有機物質初濃度≒10ppmの場合，アセトン，レゾルシノール，ジメドン，5－メチルフルフラール，アセトフェノン，及びフミン酸からはトリクロルメタンが生成した（表－1参照）。これらの物質の生成速度は簡単な速度式で表わせず，これらの物質のエノール化を含めた逐次反応であると推定した。また，レゾルシノールの異性体であるハイドロキノン及びカテコールはメタ位にOH基を持たないから，トリクロルメタンは生成しなかったと考えられる。(2) アセトンの初濃度を変えた場合の実験結果によれば原水に含まれるアセトン濃度程度はトリクロルメタン生成の前駆物質とはならないといえる。(3) 陰イオン交換樹脂を通した流出液と塩素との反応では，トリクロルメタンは全く生成せず，またフミン酸の構成物質であるレゾルシノールは塩素と反応してトリクロルメタンが生成したことから，前駆有機物質はフミン酸であると推定した。(4) 原水中には100ppb程度のBr^-が存在し，塩素水を添加することにより臭素分子が生成し，臭素化炭化水素を生成することが判った。

表－1　各種前駆有機物質と塩素（10ppm）との反応によるトリクロルメタンの生成量

前駆有機物質		反応時間				
化合物名	濃度 (ppm)	3	6	12	24	48
エタノール	8.0	0.2	ND	ND	2.0	ND
アセトアルデヒド	8.9	ND	ND	ND	0.1	ND
アセトン	7.0	4.1	19.7	76.5	238.7	762.6
カテコール	8.9	ND	ND	ND	ND	ND
レゾルシノール	8.9	34.4	42.3	59.0	86.4	63.3
ハイドロキノン	8.9	ND	ND	ND	ND	ND
ジメドン	8.9	11.4	20.9	29.3	30.9	37.2
5-メチルフルフラール	8.9	1.5	5.9	17.4	73.9	246.2
アセトフェノン	9.2	6.0	7.5	20.1	54.8	50.1
フミン酸（市販）	8.9	69.1	103	105	134	117

ND：不検出

B 118 ポーラロ極大波における局所対流の解析

職業訓練大学校　化学系
°森岡勝海　青柿良一　小瀬豊

1.目的　アルミニウムの電気精錬における溶融アルミの流動およびポーラログラフィーの滴下水銀電極の電流電圧曲線に表われる極大波に代表されるように、液体金属電極では通電によってしばしば電極界面に激しい流動が生じ、同時にそれによって異常な電流増加が観察されている。演者らは液体金属電極では電極反応に伴う電気化学的な過程と流体力学的な過程とが一つの結合系を作りこの系に特有な不安定性のために液体金属近傍でミクロな局所対流が発生し、その成長により極大現象が出現すると考え従来から液体金属電極系の不安定流動の研究を行なってきた。ここでは理論計算に引き続き実験的検討の結果を報告する。

2.方法　図1に実験セルを示す。これはパイレックスガラス製であり直径4cm,深さ4cmの円筒形のもので、電極については電流分布を均一なものとするため水銀作動極を平坦なものとし、対極には白金黒を析出させた白金電極をこれと平行に設置した。また水銀電極近傍の対流を観察するためトレーサーとして電解液中にごく微量のマイクロスフィア(60μmφ)を混入し読み取り顕微鏡を用いて水銀面および溶液の対流の写真撮影を行なった。電解液には0.01M $HgNO_3$ 支持塩として1.0M $Ca(NO_3)_2$ およびその10倍と100倍の水溶液を使用した。

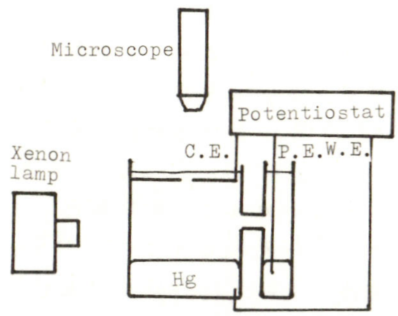


Fig. 1.　Experimental arrangement for measuring the locus of local convection.

3.結果.　Photo1およびPhoto2は以上の方法によって写真撮影したものである。条件はそれぞれ過電圧-200mV,-100mV、$HgNO_3$の濃度は1×10^{-3}M, 1×10^{-4}M、そして観察された対流セルの直径は0.5mm, 2.0mm程度であり理論計算から得られる値とよく一致している。これは水銀電極上で電極反応が進行している時ごく微弱な溶液の揺動が物質移動過程に攪乱を生じさせそれが界面張力の場所による微少な差を生み水銀電極近傍の流動を引き起こし新うたな溶液揺動となり最終的には巨視的な流動と異常な電流増加の発生へとつながるという考えを支持するものである。

Photo. 1.　The locus of local convection
$C_0 = 1.0\times10^{-3}$ M,　$Z^* = -200$mV

Photo. 2.　The locus of local convection
$C_0 = 1.0\times10^{-4}$ M,　$Z^* = -100$mV

B 119 水銀電極上における1,1-ジメチルセレノ尿素およびその同族体の吸着挙動

大阪大学工学部　谷口靖彦，池田修，田村英雄

1．目的　チオ尿素はイオウ原子を常に電極面に向けて吸着し，また電極上の電荷密度が正になるにつれて吸着性が増大するなどの特異な吸着挙動から水銀電極との間で部分的な電荷移動を伴う共有結合を通して吸着すると考えられている。しかしながら，このような吸着挙動は電子分極の効果によっても説明できるものと思われ，本研究では，1,1-dimethylselenourea（DMSU），1,1-dimethylthiourea（DMTU），1,1-dimethylurea（DMU）の水銀電極上での吸着挙動がどのような因子に支配されているかについて考察した。

2．方法　支持電解質溶液として0.5Mフッ化ナトリウム水溶液を用いて，種々の濃度の試料溶液を調製した。これらの溶液について，交流ブリッジ法により微分容量－電位曲線，Streaming electrode により零電荷電位（E_z），Maximum Bubble Pressure法によりE_zにおける界面張力を測定した。実験結果を電子計算機で処理することにより，表面過剰量（Γ），表面電荷密度（σ），表面圧（Φ），内部二重層の電位降下（$\Delta^M_2\phi$）などを求めた。

3．結果　図1は代表的な表面過剰量（Γ）と表面電荷密度（σ）との関係を示したものである。DMUでは$\sigma=-4\,\mu C\,cm^{-2}$で吸着極大が認められたのに対して，DMTU，DMSUでは吸着極大は認められず，σが正になると共にΓは大きくなった。この挙動はアニオンの特異吸着挙動によく似ている。すなわち，DMTU，DMSU分子中の$\rangle C=S$，$\rangle C=Se$結合は分極し，SおよびSe原子は多少負に荷電していることから，これらの分子は水銀電極に対して$\rangle C=S$，$\rangle C=Se$結合軸を垂直にして吸着していると考えられた。一方，DMUは$\rangle C=O$結合軸が電極面にほぼ平行な状態で吸着していると考えられた。有機化合物の吸着に対するEsin-Markov効果の解析から吸着分子の電極面に対して垂直方向の双極子モーメント，P^{ad}をσの関数として求めた（図2）。図のプロットの勾配は吸着分子の分極率（主として電子分極）に対応すると考えられ，その大きさはTMSU＞TMTU＞TMUの順であった。また，σが正になるにつれP^{ad}の負の値は大きくなっている。それ故，図1で認められたチオ尿素と類似のTMTU，TMSUの吸着挙動は共有結合の形成に基づくものではなく，分子の大きな分極率とその疎水性に基づくものと考えられた。

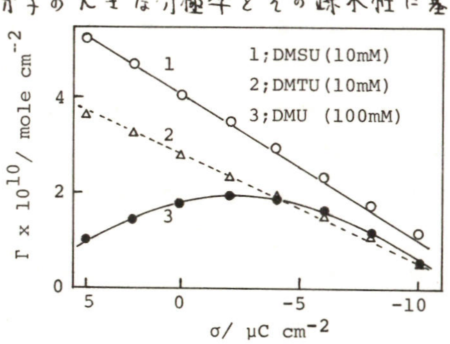


Fig. 1. Surface excess as a function of surface charge density.

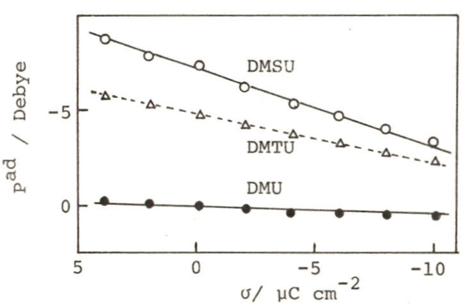


Fig. 2. Variation of dipole moment due to surface charge density.

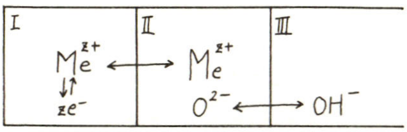
B 120　酸化物電極電位に関する一考察

岡山大工　○小槻 勉，田里 伊佐雄，平井 竹次

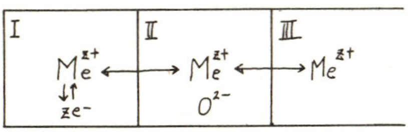
目的

酸化物電極は，実用上重要な電極系であるにもかかわらず，酸化物電極の示す電位については不明なところが多い。そこで，酸化物電極を分類し，それら酸化物電極の示す電位について考察する。

共通イオンが存在する場合の酸化物電極系



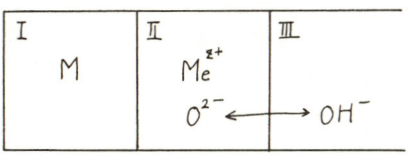
(a)



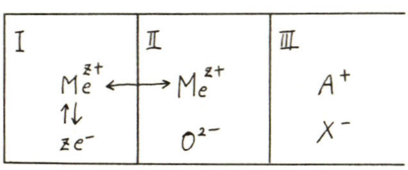
(b)

共通イオンが存在する場合の酸化物電極系を分類すると(a)，(b)のようになる。(a)の場合，第2種電極と同様な取り扱いをすることができる。すなわち各相間での共通イオンの電気化学ポテンシャルが等しいとおくことにより"電気化学平衡"を論じることができる。(b)の場合も同様な取り扱いによって論じることができるが，この場合，中間相としての酸化物の存在に関係なく第1種電極と同じとなる。

共通イオンが存在しない場合の酸化物電極系



(c)



(d)

共通イオンが存在しない場合の酸化物電極系は，ⅠⅡ相間に共通イオンが存在しない場合(c)，ⅡⅢ相間に共通イオンが存在しない場合(d)およびⅠⅡ相間，ⅡⅢ相間に共通イオンが存在しない場合に分けることができる。この場合には，従来の考え方を適用することができず"電気化学平衡"が成り立たない系とみなされる。しかしながら，溶液中に共通イオンが含まれている場合に比べて高い起電力が観測される。

著者らは，これら酸化物電極系の示す電位に着目し，電極電位を金属の仕事関数，酸化物の電気陰性度，電子親和力などを考慮した取り扱いを検討し，"平衡"の概念，"理想系"と"実在系"など，2，3の実験系を例にとり論述する。

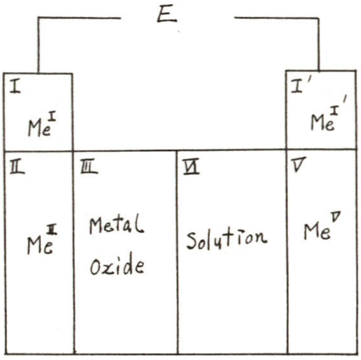
B 121 電磁気学的取扱いによる（擬）平衡電位に関する一考察

岡山大工 °小槻 勉，田里 伊佐雄，平井 竹次

目的

従来，電極電位は，熱力学的な立場から論じられてきた。しかしながら，これらの取り扱いでは説明することが困難な種々の電極系がある。そこで非熱力学的な立場から電極電位を表現し，中間相として酸化物が存在する場合について考察する。

方法



$$\Phi = -\mu_e + e\chi \quad \text{——①}$$

$$\phi = \psi + \chi \quad \text{——②}$$

$$\bar{\mu} = \mu + e\phi \quad \text{——③}$$

ここで

Φ ；金属の仕事関数
χ ；表面電位
ϕ ；内部電位
ψ ；外部電位
$\bar{\mu}$ ；電気化学ポテンシャル
μ ；化学ポテンシャル

I II 相，II III 相，V I' 相で平衡が成り立っていると考える

$$\bar{\mu}_e^{I} = \bar{\mu}_e^{II} = \bar{\mu}_e^{III} \quad \text{——④} \qquad \bar{\mu}_e^{I'} = \bar{\mu}_e^{V} \quad \text{——⑤}$$

これらを考慮し，III, IV, V 相について考えると，

$$E = -\frac{\mu_e^{III}}{e} + \Delta_{III}^{IV}\phi + \frac{\mu_e^{V}}{e} - \Delta_{V}^{IV}\phi \quad \text{——⑥}$$

酸化物	$X_{III} - X_V$	E
	(eV)	(V)
WO_3	3.54	3.20 ± 0.05
MoO_3	3.51	2.85 ± 0.02
PbO	2.70	2.7 ± 0.1
Nb_2O_5	3.24	2.8 ± 0.1
CuO	2.81	2.70 ± 0.05
Ag_2O	2.29	3.45 ± 0.05
MnO_2	——	3.5 ± 0.1

一方，V 相の金属，IV 相の溶液を実験条件で固定し，III 相を金属酸化物とすれば，⑥式は，

$$E = \frac{(X_{III} - X_V)}{e} + \Delta_{III}^{IV}\phi + (\text{一定}) \quad \text{——⑦}$$

となる。ただし，X_{III}, X_V は各々電気陰性度である。表1に V 相にリチウム，IV 相に 1.0M $LiClO_4$ プロピレンカーボネート，II 相に白金を用った場合の実験値を示す。これらより，起電力および $\Delta_{III}^{IV}\phi$ について考察し，中間相の物性，溶液物性等の相関関係につき論述する。

B 122 アルカリ溶液中における銅極結晶面のアノード酸化皮膜生成速度に及ぼす影響

同志社大学 工学部　　山下 正通

1. 従来から銅単結晶面上への酸化皮膜生成機構の研究に多くの関心が寄せられている。それは電極表面の汚染物質とかその形態 topography によって方位配列性 epitaxy が支配され易く、しかもその雰囲気の環境条件の相違によって皮膜成長過程が異なることによるものと思われる。本報ではアルカリ溶液中で銅電極をアノード酸化する場合に，銅基板の方位配列性と酸化皮膜生成速度との間にどのような相違が認められるかを調べる目的で，多結晶銅電極と単結晶銅電極とを用い，その反応初期過程を *in situ* 法である自動エリプソメトリーで解析することにした。

2. 自動エリプソメーターは LBL 製の自動消光点補正式エリプソメーターを用いた[1]。測定光源は 546.1 nm の単色光を用い，電極への入射角 ϕ は 75°とした。試料電極はセル上部に下向けて水平に設置し，下部に対極の白金板を設けた。試料電極の銅電極は有効面積 2.7 x 1.2 cm^2 での多結晶と単結晶 {100}，{111} 面をダイヤモンド・ペーストで機械研磨して用いた。使用前にはアルゴン雰囲気中で充分脱気した 0.5N- KOH 溶液中で電解還元し，表面皮膜を除去したものを光学基準面とした。この基板の光学定数を n_{cs} (= n - *ik*) とし，生成皮膜の光学定数を n_f，n_{f_1}，n_{f_2} (添字はそれぞれ全皮膜，オ一層膜，オ二層膜としてスライド中に表わした。電解条件は 100 μA/cm^2 から 10 mA/cm^2 の範囲で定電流酸化し，測定温度は 25 ± 0.5 ℃ とした。

3. 相対振巾減衰パラメーター ψ の変化の小さいとき、位相差 Δ の時間 t に対する微分値の減少 $-\delta\Delta/\delta t$ は皮膜の生成速度を意味している。図1に銅基板上に生長する亜酸化銅皮膜の生成速度と電流密度との関係を示した。これより，皮膜生成速度は電流密度に比例し，その生成速度は多結晶面上で最も大きく，ついで {100} 面，最も小さいのは {111} 面であることがわかる。これは，純水中[2]および空気中[3]での場合とよい一致を示した。

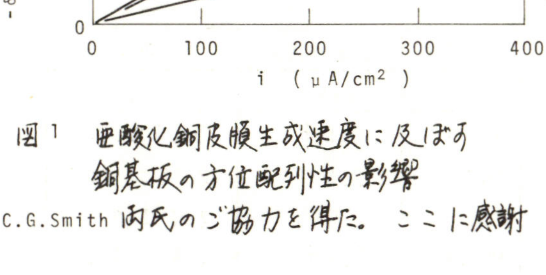


図1　亜酸化銅皮膜生成速度に及ぼす銅基板の方位配列性の影響

本実験を行うに当り，LBL の R.H.Muller，C.G.Smith 両氏のご協力を得た。ここに感謝の意を表する次第である。

文献 1) 山下正通 電気化学協会オ 45 回大会講演要旨集 p.50 (1978).

2) J.Kruger, J.Electrochem.Soc. 106 ,847 (1959) , ibid. 108 , 503 (1961) .

3) A.T.Gwathmey, K.R.Lawless, " The Influence of Crystal Orientation on the Oxidation of Metals " in " The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors " ed. by H.C.Gatos, John Wiley (1960) p.483.

B 123　タングステンブロンズの電極挙動(10)
―$Na_{0.35}WO_3$の電気化学的特性―

慶應義塾大学工学部　斎藤誠, 山本幹彦, 岸富也, 永井 隆

<u>目的</u>　タングステンブロンズ(M_xWO_3)は, xが小さいと半導体となるが, これまで, $Na_{0.07}WO_3$[1], $Li_{0.04}WO_3$[2], などについて, その特性を明らかにしてきた。そこで, 半導体Na_xWO_3のうち比較的ナトリウム含有率の大きい, $Na_{0.35}WO_3$のエネルギー帯構造モデル, および, その電気化学的挙動を明らかにし, 他の半導体タングステンブロンズと比較検討した。

<u>方法</u>　試料はNa_2WO_4とWO_3の混合溶融塩電解により, そのカソード生成物として得られた単結晶を用いた。電極には(100)面に対して垂直な面を使用し, 表面は鏡面研磨した。電解液は硫酸水溶液, および, 硫酸－硫酸カリウム系水溶液で種々のpHに調整し, 大気開放下, N_2通気下, 25±1℃で用いた。定電位分極下での光電流, 電解液中に酸化還元系イオンを添加した場合のサイクリックボルタモグラムの変化を測定した。光源にはキセノンランプを用い, また, 単色光は干渉フィルターと色ガラスフィルターの組合せにより得た。

<u>結果</u>　$Na_{0.35}WO_3$は正方晶構造を有するn型半導体であり, 光電流発生電位から求めたフラットバンド電位E_{fb}は, pHに対して, E_{fb} / V vs. SHE = 0.31 − 0.06pH　なる依存性を示した。また, 光電流のスペクトル分布は, 基礎吸収端と考えられる, ほぼ390nmの波長より長波長側にも光の吸収が存在することを示し, これより, 3.2eVの禁制帯幅, 価電子帯上端から約2.2eV以上のエネルギー域に中間準位が, それ以下のエネルギー範囲にも表面状態の存在が考えられた。さらにこのことは, 電解液中にレドックス系イオンを添加した際のi－E曲線の変化, および, 各波長における光強度と光電流との関係などにより確認された。以上のようにして明らかとなった$Na_{0.35}WO_3$のエネルギ帯モデルを下図に示した。一方, 同一の条件, 方法において, $Na_{0.07}WO_3$と$Li_{0.04}WO_3$について得られた禁制帯幅は, ともに2.7eVであり, これらとの相異は, 正方晶(II)に属する前者と, 正方晶(I)に属する後二者の結晶構造の差異によるものと推論した。なお, 金属電導性Na_xWO_3上に形成された, 半導体表面層の光電流のスペクトル分布曲線は, 双方の中間的な形状であったことから, 2種類の半導体結晶により成るものであることが考えられた。

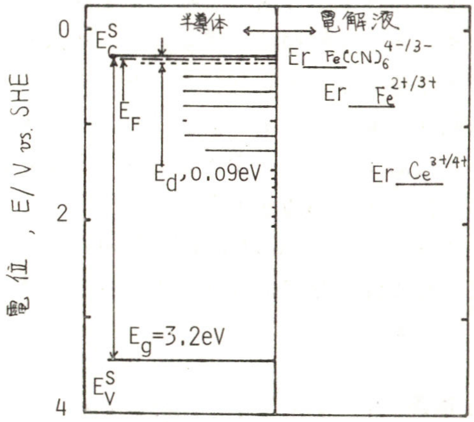


図. $Na_{0.35}WO_3$のエネルギー帯モデル図, 1N H_2SO_4中
E_r: 標準レドックス電位

1) 斎藤誠, 岸富也, 永井隆, 電化., <u>45</u>, 149 (1977)
2) 斎藤誠, 阿久戸敬治, 岸富也, 永井隆, 電化., <u>46</u>, 212 (1978)

B 124　タングステンブロンズの電極挙動 (II)

慶應義塾大学 工学部

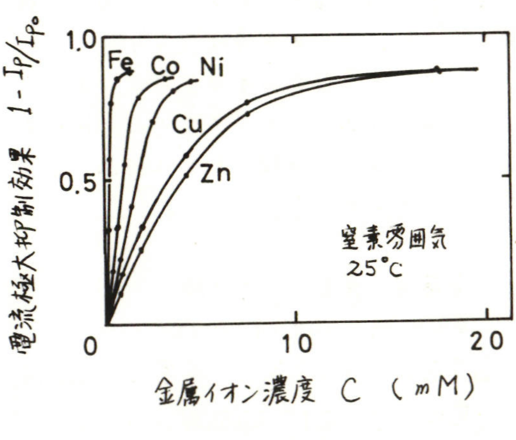
齋藤 誠，横山知典，岸 富也，永井 隆

<u>目的</u>　中性水溶液中における，金属電導性ナトリウムタングステンブロンズ(Na_xWO_3)電極のアノード挙動について，これまでおもに，1.0 V (SHE) 付近に現われるアノード電流極大が，電極からのNaの溶出とその阻害反応により生じること[1]，このアノード電流極大に対して，Fe^{2+}イオンが抑制効果を持つこと[2]を明らかにしてきた。そこで本研究では，中性水溶液中で2価のイオンとして存在する，いくつかの金属イオンについて，その電流極大抑制効果を，より詳細に究明した。

<u>方法</u>　試料には，Na_2WO_4とH_2WO_4の混合溶融塩を電解還元して合成した，Na含有率$x = 0.8$の，金属電導性を有する立方晶系の単結晶を用いた。電極には試料の(100)面を使用し，被測定溶液はpH 6のClark-Lubs緩衝溶液を用いて，窒素雰囲気下で実験をおこなった。各種金属2価イオンは，硫酸塩の形で溶液中に添加した。電位走査法および定電位法により，アノード$i-E$曲線を測定し，各種金属2価イオン濃度，溶液温度などを変化させて，イオンの吸着状態について検討した。

<u>結果</u>　金属2価イオンとして，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}を選び，電位走査法および定電位ステップ法により，$i-E$曲線を測定したところ，全てのイオンについて，アノード電流極大の抑制が見られた。電流極大抑制効果の溶液濃度依存性を，下図に示した。縦軸は，金属イオンを添加しない溶液中での電流極大値I_{p0}と，添加した場合のI_pとから，$1-I_p/I_{p0}$で表わした，電流極大抑制効果の度合であり，その値が1に近い程，抑制効果は大きいことになる。横軸は，溶液中の金属イオン濃度である。電流極大抑制効果の大きさは，(大) Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+} (小) の順であった。

Fe^{2+}イオンの場合，その吸着量には飽和の傾向があり，また飽和吸着量はほぼ単イオン層に相当するため，これらの金属イオンの吸着について，Langmuirプロットをしたところ，ほぼ直線関係が得られた。吸着平衡定数aは，電流極大抑制効果の大きいものが，大きな値となっていて，およそ$10^5 \sim 10^2$の範囲にあった。また，室温付近の温度範囲で$\log a$と$1/T$の関係を求め，直線近似した傾きから吸着熱を算出したところ，およそ60～10 kcal mol^{-1}の範囲にあり，電流極大抑制効果の大きいもの程，吸着熱も大きかった。



1) 斎藤，岸，永井，電化，<u>45</u>，543 (1977).
2) 斎藤，岸，永井，電化，<u>47</u>，95 (1979).

B 125　熱分解法により作成したコバルト酸化物の陽極特性

大阪大学工学部　本地章夫，岩倉千秋，田村英雄

目的　近年，RuO_2－TiO_2等の混合酸化物を主成分とする不溶性陽極が食塩電解をはじめ広範囲にわたる電解工業に使用されつつあるが，より安価でかつ性能の優れた不溶性陽極の開発が望まれている。これに鑑みて，本研究は，新しい水電解用不溶性陽極を開発することを目的として，Co_3O_4薄膜で被覆された金属基体から成る電極を作成し，それらの陽極特性を検討したものである。

方法　試験電極は，エメリーペーパーで研磨後イソプロピルアルコールで脱脂したTi，NiあるいはFe基体上に，$Co(NO_3)_2$あるいは$CoCl_2$の水溶液を塗布し，予備乾燥後所定の温度で熱分解することによって，作成した。それらの陽極特性は30℃，酸素飽和1規定水酸化カリウム水溶液中で電流規制下定常法により測定した。また，電極の電気抵抗は直流法によって測定した。

結果　種々の温度で熱分解して得たTi／Co_3O_4電極の表面組成をX線回折により分析した結果，硝酸塩を200℃以上で（塩化物を300℃以上で）熱分解して得た電極の表面にはCo_3O_4スピネル層が形成されていることが明らかとなった。これらの電極の電流－電位曲線を図1に示す。これからターフェル勾配は熱分解温度に無関係に約60 mV/dec.であり，比較的低い温度で熱分解した電極の方が低い酸素過電圧を示すことがわかる。また，定電流分極下における電位の経時変化の測定により，350℃前後で熱分解して得た電極では最初から安定した電位を示すのに対して，400℃以上で熱分解した電極では陽分極の初期に急激な電位降下が現われることがわかった。このことはCo_3O_4が本質的にP型半導体であり[1]，酸素発生反応に伴って酸素種がCo_3O_4層中に侵入し，電極の抵抗が下がるためであると考えられる。図2には熱分解温度と抵抗の関係を示した。これからも250～350℃で熱分解して得た電極が最も低い抵抗値を有することがわかる。従って，電極作成時の熱分解温度は350℃位が適当であると考えられた。さらに，熱分解時にTi/Co_3O_4界面に生成するTiO_2層の影響をなくし，Ni－CoあるいはFe－Co混合酸化物層の形成による電極特性の向上を期待して，Tiの代わりにNiあるいはFeを基体として用いた電極を作成し，それらの陽極特性を検討した。硝酸塩水溶液を塗布し，350℃で熱分解して得たNi／Co_3O_4およびFe／Co_3O_4電極の電流－電位曲線を図1の中に示してある。特に後者は予期した通り，優れた特性を示した。

1) D. M. Shub et al., Élektrokhimiya, 14, 595 (1978).

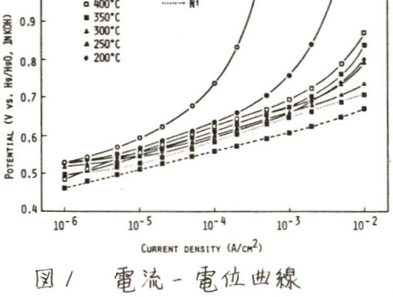


図1　電流－電位曲線

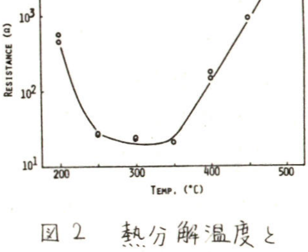


図2　熱分解温度と抵抗の関係

B 126 酸化物電極上における酸素発生反応の活性化エネルギーについて

大阪大学 工学部　稲井巡，岩倉千秋，田村英雄

目的　電解系での陽極における酸素発生反応機構については今日まで数多くの研究がなされているが，電極の触媒作用および律速段階における活性錯合体のモデルなどはその反応の複雑さのためほとんど解明されていない。演者ら[1)]は先に，RuO_2 および IrO_2 電極上における塩素発生反応の活性錯合体は金属イオンを中心とする五角双錐型構造をもち，反応の活性化エネルギーは6配位から7配位への結晶場安定化エネルギーの変化（ΔCFSE）によって決定されることを報告した。本研究はこのような考え方を酸化物電極上における酸素発生反応に適用して，その活性化エネルギーについて検討したものである。

方法　試料電極には各々の塩化物を熱分解することによって調製した酸化物（β-MnO_2，RuO_2，Rh_2O_3，PdO および PtO_2）からなる二種類の電極，DSA型（チタンまたは白金基体）およびタブレット型（テフロン添加）を用いた。電解液には0.5M H_2SO_4 を，また照合電極には水素電極を使用した。分極特性の測定は電流規制法により酸素吹き込み下において，10℃から50℃の温度範囲で行なった。

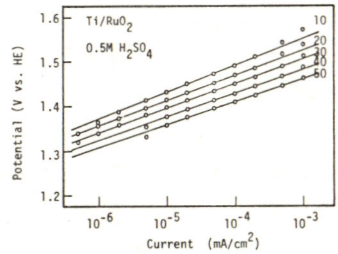


Fig. 1　Galvanostatic polarization curves

結果　一例として，Ti/RuO_2 電極上における酸素発生反応の分極曲線を図1に示す。ターフェル勾配（ba）は温度上昇につれて60から52 mV まで減少した。図1の結果から得られる一定過電圧における活性化エネルギー $E_a(\eta) = -2.303\,R\left(\frac{\partial \log i}{\partial (1/T)}\right)_\eta$ と η との関係を図2に示す。なおこの図には同様にして得られた種々の酸化物電極に対するデータもプロットしてある。PtO_2 以外の電極で，$E_a(\eta)$ は η の増大につれて直線的に大きくなっている。これらの直線を $\eta \rightarrow 0$ に補外することによって，平衡電位における活性化エネルギー E_a を推定した。他方，酸素発生反応の活性錯合体として，6配位 MO_2 型酸化物，6配位 Rh_2O_3，4配位 PdO に対してそれぞれ五角双錐型，八面体楔型，五角錐型を仮定し，そのΔCFSEの値を Jørgensen[2)] により与えられている10Dq値から計算した。このようにして求めた ½・ΔCFSE と E_a との関係をプロットすると図3のように，非常によい直線関係が得られた。以上より，塩素発生反応に対すると同様に酸性水溶液中における酸素発生反応に対しても活性化エネルギーをΔCFSEによって定量的に考察できることが明らかとなった。

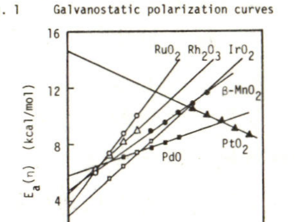


Fig. 2 Dependence of $E_a(\eta)$ on overpotential

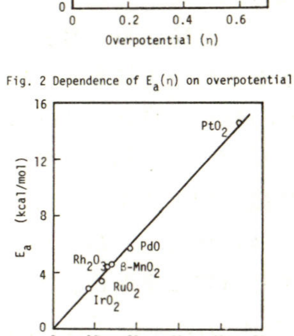


Fig. 3 Relationship between E_a and 1/2・ΔCFSE

1) M. Inai, C. Iwakura and H. Tamura, Electrochim. Acta, in press.
2) C. K. Jørgensen, "Advances in Chemical Physics" Ed. by I. Prigogine, John Wiley & Sons, New York, 1963, vol. 5, pp33–146.

B 127 ペロブスカイト型酸化物電極のアノード特性

宇都宮大学工学部 栗本純一, 松本泰道, 佐藤栄一

1. 目的　ペロブスカイト型構造を有する, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, および$SrFeO_3$[1)]のSr, Feを一部他の金属に置換した酸化物について、そのアノード特性を求め、酸素発生機構, 触媒特性, およびその耐食性などについて検討した。

2. 方法　$La_{1-x}Sr_xCoO_3$の場合は$x=0.2$, 0.4のものを$SrFeO_3$の置換体の場合は, Ca, Mn, Ni, Co, Tiをそれぞれ置換したものを1300°Cで焼成し、目的物を得た。これらはすべて単一相のペロブスカイト型構造を有していることをX線分析で確認した。これら粉末試料を1300°Cで焼結後ポリスチレンで防水処理して電極とした。電解液としては、1M KOH および0.5M H_2SO_4を用い25°Cのもとで電位走査法, 定電位定常法で分極曲線を求め, 一定電流のもとで、その電位変化や溶解量なども測定した。

3. 結果　Tafel slope および交換電流密度の値をTable1に示した。1M KOH中の酸素発生の機構は、$S+OH^- \rightarrow SOH+e^-$, $SOH+OH^- \rightarrow SO^- + H_2O$, $SO^- \rightarrow SO+e^-$, $2SO \rightarrow 2S+O_2$で進行すると思われる。$SrFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$では第1ステップ, $SrFeO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$では第2ステップ、その他の$SrFeO_3$の置換型酸化物では第3ステップが、それぞれ反応の律速段階であると考えられる。0.5M H_2SO_4中では、$La_{1-x}Sr_xCoO_3$は非再現性のためもとめられなかったが、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$では$S+H_2O \rightarrow SOH+H^+ + e^-$のステップが律速段階となる反応過程で進行すると推定される。他の電極上での反応機構は、

$$S+H_2O \rightarrow SO+2H^+ + 2e^-$$
$$S+H_2O \rightarrow SH_2O$$
$$SO+SH_2O \rightarrow 2S+O_2+2H^+ + 2e^-$$

であり第1ステップが律速段階であると考えられる。これらは、反応次数からも検討されている。

1M KOH中におけるNi, Co置換型酸化物と既に使用されているDSAなどの過電圧[2)]がTable2に示されている。これらの置換型酸化物の高い触媒活性と1M KOH中における不溶性から、これらの電極は、アノード材として有望である。

Table1 Tafel slope (b_a), 交換電流密度 (i_0)

酸化物	1M KOH		0.5M H_2SO_4	
	b_a(mV/dec)	i_0(A/cm²)	b_a(mV/dec)	i_0(A/cm²)
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	65	3.7×10^{-9}	—	—
$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$	65	7.4×10^{-9}	—	—
$SrFeO_3$	62	1.2×10^{-8}	78	7.9×10^{-9}
$Sr_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$	47	1.3×10^{-10}	116	8.9×10^{-7}
$SrFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$	135	1.5×10^{-6}	87	3.5×10^{-8}
$SrFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	40	6.6×10^{-11}	80	2.0×10^{-8}
$SrFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$	45	3.2×10^{-10}	72	1.4×10^{-8}
$SrFe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$	47	5.6×10^{-11}	65	8.0×10^{-10}

Table2. 10mA/cm² のときの過電圧 1M KOH

酸化物	η (V)
$SrFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	0.30
$SrFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$	0.35
DSA(RuO_x)[2)]	0.22
$Ti/RuO_x/MnO_x$[2)]	0.40

1) Y. Matsumoto, J. Kurimoto and E. Sato, J. Electroanal. Chem., in press.

2) M. Morita, C. Iwakura and H. Tamura, Electrochim. Acta, 23, 331 (1978).

B 128 ペロブスカイト型$La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$単結晶の電気化学特性

宇都宮大学工学部
松本泰道，佐藤栄一

目的 電気化学的酸素還元，発生反応に対してペロブスカイト型酸化物は興味ある電極触媒作用を有していることが最近報告されて来ているが そのほとんどは多結晶体を電極として使用している．本研究では反応機作などの解明に対して単結晶がより有効であるという観点からフラックス法で既に得られているMn系ペロブスカイトを同様の方法で作成し，その基礎的電気化学特性や酸素還元，発生反応に対する反応機作について検討している．

方法 Mn系ペロブスカイト単結晶は既に報告されている方法で作製した．フラックスとしてPbO，B_2O_3を用い，出発物質としてのMn_2O_3，La_2O_3と混合し，1250°Cまで温度を上げた後約3°C/hr.の速度で温度を下げた．フラックスを洗浄除去後，約2mm角の$La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$の単結晶が得られた．(100)方向の室温における比抵抗は約$10^{-3}\Omega\cdot cm$であり，室温付近における温度特性は金属型導電性を示した．銀ペーストでリードを取りエポキシ樹脂でガラス管に取りつけ電極とした．なお電極面は(100)面であり，みかけの電極面積は0.04cm²とした。電解液として前電解した0.5MH_2SO_4，1MKOHを用い，電位走査法，定電位定常法で25°Cにおける分極特性を求めた．

結果と考察 電位走査法の結果からこの酸化物は0.5MH_2SO_4でカソード溶解が容易に進行することが認められた。また高いアノード分極下でも溶解が進行し，酸では電極触媒として使用できないことがわかった。1M KOH 中では 比較的貴な電位で安定に存在し，酸素還元，発生に対して触媒活性が比較的高いことが認められた．定電位定常法で求められた酸素還元，発生の分極曲線がFig.1に示されている。酸素還元のTafelスロープ約80mV/decadeが得られ，酸素発生のTafelスロープ約95mV/decadeが得られた。既に求められている$La_{1-x}Sr_xMnO_3$電極の高い活性[1,2]と考え合せてB siteのMnイオンが触媒機作に重要に働いていることはまちがいないが，異なったTafelスロープの値は，反応機作が，異なっていること示している。反応次数の結果と合せて酸素還元では電荷移動がより増大し，又発生反応では異なった2つの反応Pathが同時進行していると考えられた。これはA siteに含有されるPbイオンによる影響によるものと考えられた。

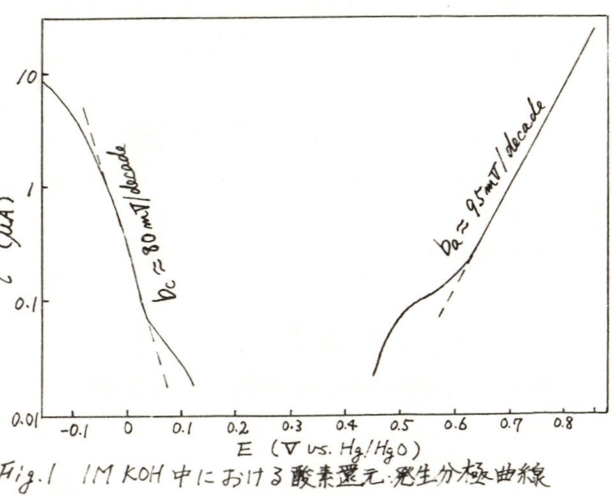


Fig.1 1M KOH中における酸素還元・発生分極曲線

1) Y. Matsumoto, H. Yoneyama and H. Tamura, J. Electroanal. Chem., 83 (1977) 237.

2) Y. Matsumoto and E. Sato, Electrochim. Acta, in press.

B 129 ニッケルボライド電極上での酸素発生反応

早稲田大学理工学部

逢坂哲彌，永沢正行，石橋宏之，吉田忠

1.目的　ニッケルボライド Ni_xB はラネーニッケルに似た性質を有し有機合成においては水素化，異性化触媒として用いられているが，Ni_xB のアルカリに対する耐食性に着目し，アルカリ溶液中における酸素極としての可能性を検討した。

2.方法　Ni_xB は Schlesinger 法により溶液から調製する方法と，Ni 粉末 B 粉末を高温で焼結させる二通りの方法で調製した。Schlesinger 法では $(CH_3COO)_2Ni$ を $NaBH_4$ で還元し，生成した Ni_xB を乾燥，篩分け，プレス成型後焼結して電極とした。Ni 粉末と B 粉末から作製する場合は，両粉を混合後プレス成型，焼結を行ない電極とした。試料の同定，物性の確認は，X 線分析，DTA，オージェ分析により行なった。酸素発生反応は，6M−KOH 電解液中で，主に準定常状態での定電位電流電位測定により行なった。

3.結果　Schlesinger 法により調製した Ni_xB は $x=2\sim5$ の組成をもつ。焼結処理する以前では X 線回折ピークをもたないが，適当な焼結処理によって Ni と Ni_3B の回折ピークを生じた。Ni と B 粉末の焼結によって得られた Ni_xB は B の含有量により組成が変化し，B の含有量が減少するにつれて Ni，Ni_3B の他に Ni_2B，NiB の回折ピークを生じた。この二通りの方法で作製した Ni_xB 電極の酸素発生に対する触媒活性は，共に B の含有量と焼結処理の影響を受ける可能性の高いことがわかった。焼結処理の場合，焼結温度を上げると Ni 電極に近い性質を示し活性が下がる。適当な条件で作製した Ni_xB 電極は，酸素発生に対して高い触媒活性を示した。Ni 極と比較した場合，過電圧 $\eta=0.30$ [V] での電流では Ni 極上で 8.56×10^{-4} [A/cm²] であるのに対し Ni_xB 極上では 4.31×10^{-2} [A/cm²] と著しく大きい。また交換電流密度 i_0 は Ni 極上では 2.12×10^{-10} [A/cm²] であるが Ni_xB 極上では $10^{-6}\sim10^{-5}$ [A/cm²] と大きな値を示し酸素電極として有望であることがわかった。Tafel 直線の傾き b を比較すると，Ni 極上では $b=0.047$ [V] であるのに対し，Ni_xB 極上ではほぼ $b=0.12$ [V] となり明らかに Ni 極上とは異なる酸素発生反応機構をもつものと考えられる。

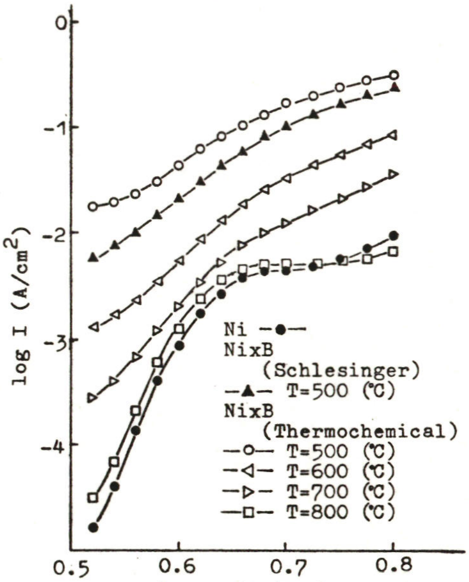


Fig.1 Oxygen evolution reaction on NixB

B 130 イリジウム酸化物電極上におけるペルオキシ二硫酸イオンの生成反応

大阪大学 工学部　　福田 健市，岩倉 千秋，田村 英雄

目的　ペルオキシ二硫酸イオン($S_2O_8^{2-}$イオン)の電解生成は工業的に重要な反応であり，金属電極上におけるその反応機構についてはこれまでにも多くの研究が行なわれている。演者らは前報[1)]において，$H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$混合水溶液にNH_4Fを添加するとIrO_2電極上での$S_2O_8^{2-}$イオン生成の電流効率が飛躍的に増大することを報告した。本研究はそれに関連してNH_4Fを添加した$H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$混合水溶液中におけるIrO_2電極上での$S_2O_8^{2-}$イオン生成の反応機構を中心に検討したものである。

方法　IrO_2電極は$IrCl_4$水溶液をTi基板上に塗布し，前法[2)]と同じ条件下で熱分解することによって作成した。分極曲線は主として電流規制法により測定した。電解で生成した$S_2O_8^{2-}$イオンは硫酸第一鉄法によって定量した。

結果　NH_4F濃度を0.001Mから1Mの間で変化させて，$S_2O_8^{2-}$イオン生成の電流効率を測定した結果，その電流効率は0.2M位までの範囲ではNH_4F濃度の増大につれて高くなったが，それ以上の濃度ではほとんど変化が認められなかった。そこで，以後の実験ではNH_4F濃度は0.2Mとした。全体の分極曲線と各電流密度における$S_2O_8^{2-}$イオン生成の電流効率から$S_2O_8^{2-}$イオン生成の部分分極曲線を求めた。測定したすべての場合において，その部分分極曲線は勾配$2RT/3F$を有するTafel直線関係を示した。SO_4^{2-}イオン濃度を変えた電解液中で得た部分分極曲線に基づき，部分電流密度および電位をSO_4^{2-}イオン濃度に対しプロットしたのがFig. 1である。これらのプロットの勾配はそれぞれ1.9，-0.067 V/dec である。前者からは$S_2O_8^{2-}$イオン生成反応がSO_4^{2-}イオンに関して二次であることがわかり，後者からは第二段階以降が律速となっていることが推察される。またH_2SO_4濃度を変えてpH値を変化させた電解液中で得た部分分極曲線に基づき，電位をpH値に対してプロットした結果，$S_2O_8^{2-}$イオン生成反応は電解液のpH値に依存しないことがわかった。以上の結果から$S_2O_8^{2-}$イオン生成の反応機構は$(S)+SO_4^{2-} \rightleftarrows (S)SO_4^- + e^-$，$(S)SO_4^- + SO_4^{2-} \xrightarrow[(律速)]{} (S)S_2O_8^{2-} + e^-$であると推定された。ここで(S)は電極表面の活性点を示す。さらに電流規制分極下における電極の安定性についても検討した。その結果，50mA/cm²の電流で100時間以上電解を続けるとIrO_2層がTi基板からはく離しやすくなることがわかった。しかし電極作成時に，Ti基板をあらかじめ熱処理して表面に酸化物皮膜を形成させておくことによって，Ti基板の溶解が抑制され，電極のアノード耐久性が向上することが明らかとなった。この外に電極のアノード耐久性とTi基体の溶解量との関係についても検討を加えた。

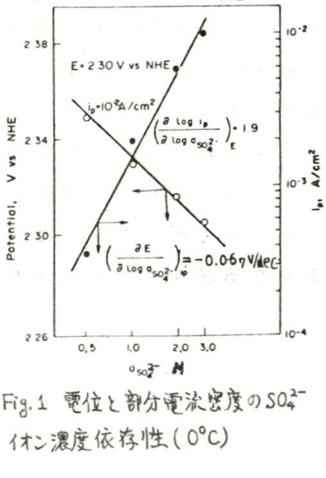


Fig. 1 電位と部分電流密度のSO_4^{2-}イオン濃度依存性(0°C)

文献 1) 福田，岩倉，田村，電気化学協会第45回大会講演要旨集 A 105 (1978).
2) C. Iwakura, K. Fukuda and H. Tamura, Electrochim. Acta, 21, 501 (1976).

B 131 硫化ニッケルの電極挙動

慶應義塾大学工学部　花田直紀，三笠純生
岸　富也，永井　隆

1. 硫化ニッケル(NiS)の酸性水溶液中での電極挙動については、その高温で安定なβ相について、カソード挙動を中心にすでに報告した[1]。本報告では，室温で安定なα相のNiSの電極挙動に着目し、その酸性水溶液中でのカソード挙動を中心に、β相NiSのそれと比較検討した。

2. 試料電極には、石英管中に化学量論比が、1対1になるように、硫黄とニッケル粉末を真空封入して高温合成し、熱処理を行うことによって得られた、α相，β相NiSの多結晶体を使用した。電解液には、Britton-Robinson 緩衝溶液を用い、測定は、H型電解セル中で白金板を対極とし、通常のポテンシオスタットを用いて行った。実験は、大気開放下，O_2雰囲気，N_2雰囲気下の、25℃恒温槽中で行い、照合電極には、飽和甘コウ電極を用いた。また、分極後の電極表面を特性X線により分析した。

3. α相，β相NiSのカソード分極曲線の一例を下図に示した。α相NiSは、比較的貴な電位において、β相NiSには、見られないピーク電流(図中D)を示し、それ以外の電位においては、相方ほぼ同様な形のカソード分極曲線が得られ、貴な電位から、次の様に、

Ⅰ. 溶存酸素の還元　(図中A領域)
Ⅱ. NiS自身の還元　(〃　B　〃)
Ⅲ. 水素発生　　　　(〃　C　〃)

の順に電極反応が、起こると考えられた。
また、各雰囲気における分極電流値の比較等から、溶存酸素還元能および水素発生能は、β相の方が、α相NiSよりも大きいことが、明らかとなった。さらにα相NiSに見られるピーク電位域では、溶液中の水素イオンの電極面へのFreundlichの吸着等温式に従う吸着放電が、起きているものと推論された。
また、このピーク電流は、電極表面の硫黄量に影響されることが、明らかとなり、電極表面層の特性X線による分析等から、さらに詳しく検討を加え、α相，β相NiSの電極挙動を比較検討した。

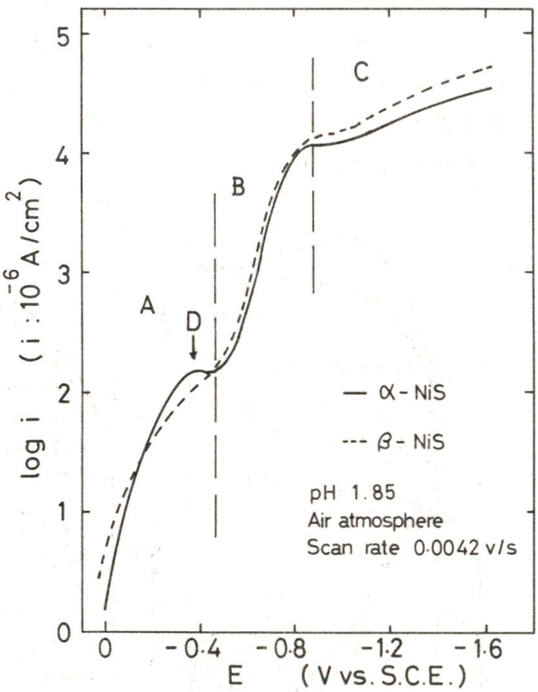


Fig. Cathodic polarization curve

〈参考文献〉
1) 松本芳彦，岸富也，永井隆，第8回中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿集，P.147 (1977)

B 132 蒸着及び溶液スプレー法で作成したWO_3薄膜のエレクトロクロミズム

岐阜大学工学部 ○上野康定 箕浦秀樹 立木正泰
三陽電機 中村 剛

目的　WO_3の電導性薄膜はエレクトロクロミック材料としてかなり注目されており，通常，蒸着法によつて作成されているが，実用的見地からは，溶液スプレー法によつた方が，広い面積の素子をつくることができるので，より有効と考えられる。演者らは，蒸着法及び溶液スプレー法によるWO_3薄膜を用いてそれぞれの素子を作成し，両者の硫酸酸性溶液中における電極挙動と発色現象との関係を調べた。

方法　蒸着WO_3薄膜は2×10^{-5} Torrの真空中で200℃に加熱したネサガラス基板上にWO_3を蒸着することにより，また，溶液スプレーWO_3薄膜は，400℃に加熱したネサガラス基板上に0.005Mタングステン酸アンモニウム溶液をスプレーすることによつて作成し，必要に応じて500℃の空気中で30分間熱処理した。このようにしてWO_3膜を形成したネサガラス基板の一端にインジユウムを蒸着し，その上に導電性塗料でリード線を接続し，必要箇所をエポキシ樹脂でおおって電極とした。これを白金対極及び飽和カロメル照合電極と組合せてアクリル樹脂製電解槽内に固定し，外部電源により電位走査を行い，走査中，試料電極に光をあてたときの透過光強度を測定して光学密度を求めた。

結果　蒸着膜及びスプレーしたままのWO_3薄膜のX線回折図形より，これらの膜が無定形であることがわかつたが，スプレー膜を熱処理するとWO_3及びその水和物の存在を示すピークが現われる。作成直後の膜の自然電極電位のpH依存性は直線関係を示し，その傾斜は蒸着及びスプレーしたままの膜では59 mV/pHに近く，水素タングステンブロンズの形成または崩壊反応が電位を決定していると考えられる。蒸着WO_3膜のサイクリックボルタモグラムとその電位走査に伴う光学密度の変化は，Fig.1 (a), (b) に示すようにほぼ可逆的であり，印加電圧に対して発色－消色反応が敏感に応答することがわかつた。これに対して，スプレーWO_3膜では，Fig.2 (a), (b) のように，最初，陰分極により発色して光学密度が増加するが，この発色は陽分極で完全に消色せず，全体として応答が緩漫である。これを改善するため，陽分極走査範囲の拡大，走査速度の遅延などを試みたが，現在までの実験条件では，その効果は認められなかつた。

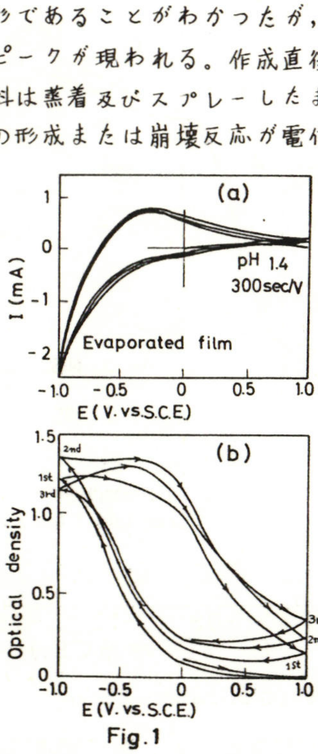


Fig.1

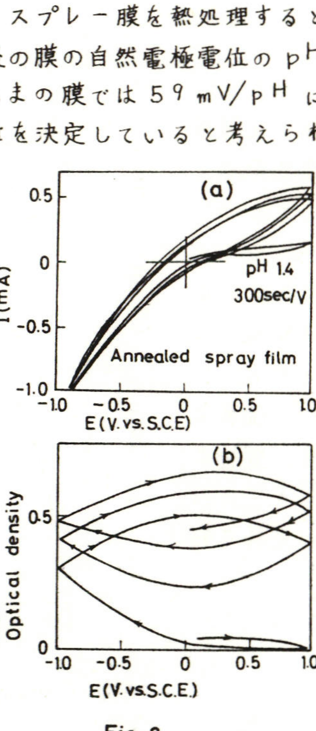


Fig.2

B 133 貴金属をドープしたβ-MnO_2陽極上での塩素発生

大阪大学工学部　森田昌行，岩倉千秋，田村英雄

目的．これまでに，塊状β-MnO_2陽極が塩素発生反応に対してDSA型マンガン酸化物陽極とは異なる特性を有することを明らかにした[1]．本研究では，これに関連して，マンガン酸化物中に含まれる微量貴金属の影響についての知見を得るために，貴金属をドープした塊状のβ-MnO_2を合成し，主に塩素発生反応に対する触媒活性について，種々検討した．

方法．試験極は前報[1]と同様に，熱分解法により作成した．ただし，本研究では貴金属をドープするために，所定量の貴金属塩を含む硝酸マンガン水溶液を熱分解原液として用いた．なお，得られた酸化物は，MnO_2-M(C)の様に，ドープ金属をM，そのドープ量をC[atom%]として表わす．分極測定は主に3M塩化ナトリウム水溶液中で，電流規制下で行なった．

結果．検討した金属のうち，Pd，Ru，IrおよびPtは塩素発生反応に対する触媒活性に影響を与えることが見出された．TiやVのような卑金属や，貴金属の中でもRhは分極特性をほとんど変化させなかった．一例として，各金属を2atom%ドープしたMnO_2-M(2)電極の分極曲線を図1に示す．図から明らかなように，Pd，Ru，IrおよびPtのドープは塩素過電圧を著しく低下させる．この塩素過電圧の低下効果は貴金属のドープ量が増すにつれて大きくなる傾向が見られた．一方，0.5M硫酸中での分極測定の結果から，これらの貴金属のドープは酸素発生反応には影響を与えないことが確められた．両反応に対する貴金属ドープの効果の違いは，β-MnO_2が酸素発生反応に対しては活性であるのに対して，塩素発生反応に対しては比較的低い触媒活性を有していることに起因しているものと思われる．DSA型マンガン酸化物陽極が塩素発生反応の良い触媒であるのは，基体に用いたPtや，中間層に用いたRuO_2の一部が，マンガン酸化物中に微量混入しているためであると推察された．また，ドープされていない純粋のβ-MnO_2の表面に貴金属を化学吸着させて得た電極でも，同様の触媒活性増大効果が観察されたことより，ドープされた電極でも，貴金属は酸化物内部の特性よりも電極表面の特性を変化させていると思われる．ドープされた電極上での塩素発生反応のターフェル勾配は，ドープ貴金属またはその酸化物電極上でのターフェル勾配に近い値を示すことや，ドープされた電極で得られた交換電流密度の大きさの序列が，貴金属酸化物電極の活性の序列に一致していることなどから，塩素発生反応はドープ貴金属サイトで優先的に起こっていると推察された．

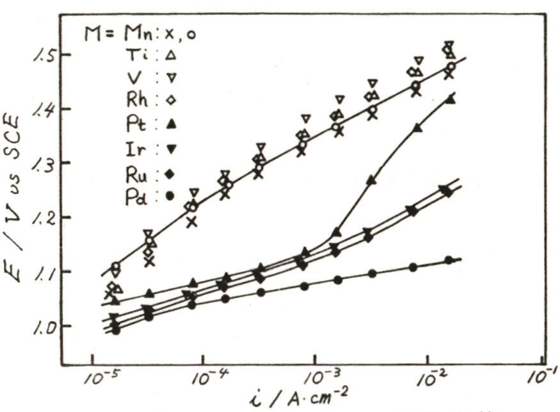


図1．3M NaCl中でのMnO_2-M(2)電極の分極曲線

1) 森田，岩倉，田村，電気化学協会第45回大会要旨集 A112 (1978)；
M. Morita, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, *in Press*.

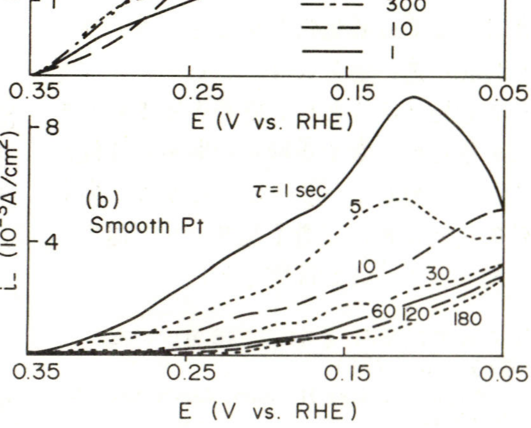
B 201 白金-酸化スズ電極の表面特性と触媒活性

北海道大学 触媒研究所　　　片山 明子

[緒言] 白金-酸化スズ($Pt-SnO_2$)電極の表面組成をXPSで測定し、メタノールの電解酸化反応に対して触媒活性の高いPt-Sn電極と同組成であることは、すでに報告した。即ち、白金はイオン型に安定化され、スズは4価であることが両電極の表面組成の主な共通点である。SnO_2電極のCH_3OH電解酸化反応への活性は低いが、Pt電極は、その陽分極活性化直後においては触媒活性は高い。しかし、その活性は時間と共に減少し、活性化直後の活性の数十分の一にまで低下する。この活性低下はCH_3OHが電極に吸着し、反応に関与しない吸着種Aが電極を覆ってしまうためと説明されている。そこで、$Pt-SnO_2$電極とPt電極について、Aの吸着状態を調べ、XPSの結果などと比較検討することにした。

[実験] $SnCl_4$($SbCl_3$含)及び$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$のアルコール溶液を550~600℃に熱したPYREXにふきつけて$Pt-SnO_2$ガラス電極を作成した。照合電極には水素ガス雰囲気中のPt-Pt電極を使用し、硫酸酸性水溶液中、室温で測定した。上記吸着種Aの量の経時変化を調べるため、以下のような電位変化を電極に与え、Aで覆われていない電極表面をその表面に吸着する水素量で推定することにした。すなわち、陽分極活性化後τ秒間CH_3OHの酸化される電位に電極を置き、その後、負電位方向に電位を走査して流れる電流を電位に対して測定し、Aで被覆されていない電極表面を割り出すことにした。

[結果] 陽分極活性化後、CH_3OHの酸化する電位に電極を置き、定常値に達するまでの電流の挙動を$Pt-SnO_2$とPtについて観測した。$Pt-SnO_2$では30分程で定常値に達したが、Ptでは一昼夜経てもなお、電流値の低下が観測された。そこで[実験]に記した条件で電位走査を行ない、結果を(a)と(b)に示した。0.5MH_2SO_4+1MCH_3OH溶液中で、種々τ秒後の電流値を電位の関数として示している。(b)ではτの増加と共に電流の著しい減少がみられるが、(a)ではその減少が殆んどないことを示している。すなわち、$Pt-SnO_2$ではAがほとんど吸着せずCH_3OHの反応に有効な表面が常時存在することがわかる。SnO_2の触媒活性は低いが、陽分極活性化直後にはPtは$Pt-SnO_2$と同程度の触媒活性を示すことも観測されている。XPSの表面組成分析からSnO_2の状態はPtの存在で殆んど変えられず、PtのみSnO_2により2,4価に安定化されている。このイオン型白金の存在が触媒活性の高さを保つ要因であろうと推測し議論する。

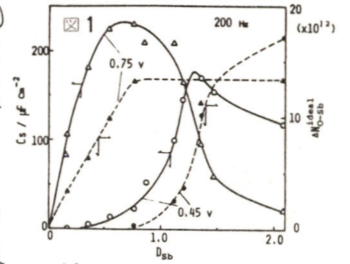


B 202　白金上におけるSb ad-atomのインピーダンス法による研究

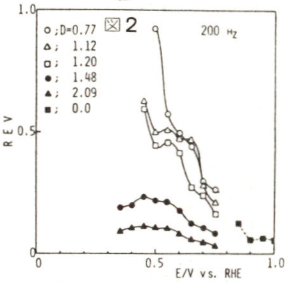
山梨大工　○柴田正実，古屋長一，本尾哲

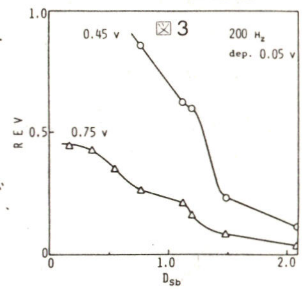
目的：Pt上のSb ad-atomに二重層領域で酸素が吸着することを、パルス法によりすでに明らかにした。今回はインピーダンス法を用いることにより、Sb ad-atom上の吸着酸素の可逆性について調べる。

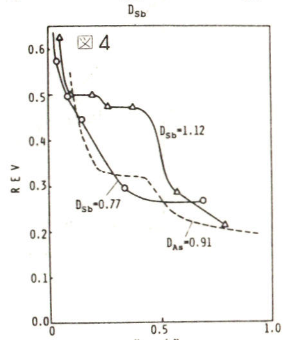
方法：微量のSb_2O_3を含む0.5M硫酸水溶液中にて、0.05v(RHE)でPt上にSb原子を電析させた。析出率D_{Sb}はパルス法により、Sb酸化波から求めた。種々のD_{Sb}をもつPt電極についてインピーダンス法により、C_S, R_Sを測定した。5mVp-pの交流(周波数2~1kHz)を三角波スイープ(0.05~1.6v)に重畳させて用いた。この電位走査の際、0.05~0.75vの範囲ではPt上のSb ad-atomの原子数の変化は見られなかった。



結果：すでに報告したAs, Bi, Ge,と同様、Sb ad-atom上の酸素吸脱着による擬似容量が0.35~0.8vに亘って現われることがわかった。図1に電位0.45及び0.75vにおける、析出率とC_Sとの関係を実線で示す。破線で示すのは、各電位において5mVの電位変化に対応する吸脱着酸素原子数(ΔN^{ideal}_{O-Sb})である(平衡吸着量から計算)。D_{Sb}及びΔN^{ideal}_{O-Sb}の増加とともに、C_Sは増加していく。しかし電位0.45vの場合、D_{Sb}=1.2~1.4以上でΔN^{ideal}_{O-Sb}が増加するにもかかわらずC_Sは減少する。0.75vについても、ΔN^{ideal}_{O-Sb}がD_{Sb}=0.8以上でほぼ一定となるにもかかわらず、C_SはD_{Sb}=1.2以上で急激に減少する。　5mVp-pの交流に追従して吸脱着する酸素原子数はC_Sから求められる。これをΔN^{real}_{O-Sb}とすると、$(\Delta N^{real}_{O-Sb}/\Delta N^{ideal}_{O-Sb})$は、その追従の分率を示すものであり、これを溶液側からみた吸脱着酸素の可逆度(REV)と定義した。REVの電位依存性を図2に示す。電位が貴になるほど、REVは小さくなる。また、Pt only(破線で示した)ではREVは非常に小さな値であることがわかった。0.45v及び0.75vでD_{Sb}について整ると図3のようになる。D_{Sb}が小さいほど、REVは大である。D_{Sb}が1.2~1.4以上ではREVは非常に小さい値となる。すなわち、O-Sb-Pt(subs)よりもO-Sb-Sb-Pt(subs)の酸素吸着力の方が大であるといえる。図1で示したD_{Sb}=1.2~1.4以上でのC_Sの減少は、このような可逆度の著しい違いによるものである。さらに、Sb ad-atom 1コあたりの吸着酸素数に対するREVの変化を図4に示す。Sb ad-atom 1コに対する吸着酸素数が少ないほどその酸素のREVが大きいことがわかる。また、以前に報告したAs ad-atom(D_{As}=0.91)の結果を破線で示した。As ad-atomより、Sb ad-atom上の吸着酸素の方がより可逆的であることがわかった。







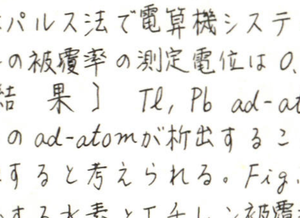
B 203 白金電極のエチレン還元におよぼすad-atomの効果

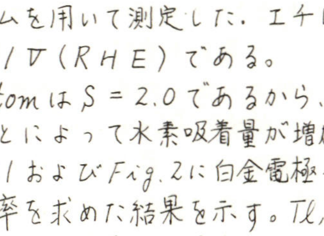
山梨大学工学部 ○古屋長一，本尾 哲

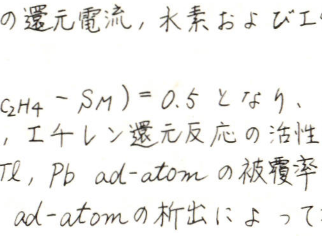
エチレン還元反応に対する白金電極の活性は白金表面にCu, Ag, Hg ad-atomが析出することによって増加するが，As, Se ad-atomの析出によって減少する。これらの触媒活性の増加および減少はad-atomの析出によって水素吸着量が増加および減少するためである。白金表面に1個のad-atomが析出すると1個のエチレンの吸着がさまたげられるためエチレンとad-atomの占有サイト数の差（$S_{C_2H_4}-S_M$）だけ水素吸着量が増加するためである。すなわち，（$S_{C_2H_4}-S_M$）＝1.5のCu, Agでは2.5倍，（$S_{C_2H_4}-S_M$）＝0.5のHgでは2倍，（$S_{C_2H_4}-S_M$）≒0のAs, Seでは活性増加なしとなる。本報告では$S=2.0$のTl, Pb ad-atomの場合についても（$S_{C_2H_4}-S_M$）によってエチレン還元反応の活性へのad-atomの効果が説明できるものかどうかを検討した。

〔実験方法〕 水素，エチレン，ad-atomのそれぞれの被覆率，およびエチレン還元電流はパルス法で電算機システムを用いて測定した．エチレンの還元電流，水素およびエチレンの被覆率の測定電位は0.1V（RHE）である。

〔結 果〕 Tl, Pb ad-atomは$S=2.0$であるから，（$S_{C_2H_4}-S_M$）＝0.5となり，これらのad-atomが析出することによって水素吸着量が増加し，エチレン還元反応の活性も増加すると考えられる。Fig.1およびFig.2に白金電極へのTl, Pb ad-atomの被覆率に対応する水素とエチレン被覆率を求めた結果を示す。Tl, Pb ad-atomの析出によって水素被覆率は増加し，$\theta_M=0.4$で白金電極の場合より2倍増加している。一方エチレン被覆率はad-atomの被覆率と水素被覆率の増加分だけ減少するが，水素被覆率に比べると十分過剰に存在する。Fig.3にエチレン還元反応の触媒活性にあたえるTl, Pb ad-atomの効果を示す。活性は$\theta_M=0.4$で極大値となり，白金電極に比べ2倍となる。θ_Mに対する水素被覆率およびエチレン還元活性の関係はよく一致している。以上のようにTl, Pb ad-atomの場合においてもエチレン還元反応にあたえる効果はエチレンとad-atomの占有サイト数の差（$S_{C_2H_4}-S_M$）に依存することがわかった。







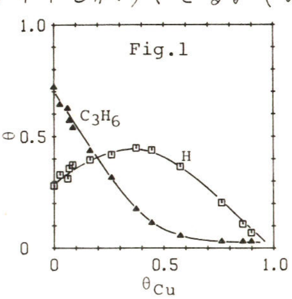
B 204 白金電極のプロピレン還元におよぼすad-atomの効果

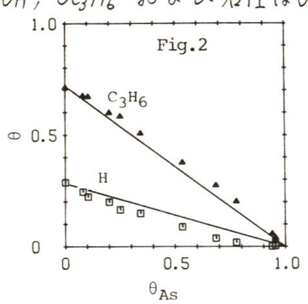
山梨大学工学部 °古屋長一，本尾 哲

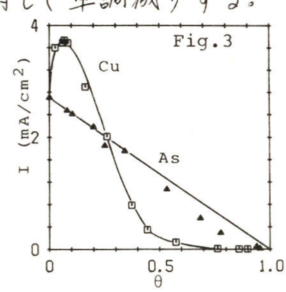
白金電極におけるエチレン還元反応に与えるad-atomの効果はエチレンとad-atomの占有サイト数の差に起因する幾何学的な効果によるものであることを明らかにして来た。(B203参照) 本研究ではエチレンと同様二重結合を持つプロピレンの電解還元に与えるCuおよびAs ad-atomの効果を調べた。プロピレンの性質がエチレンと似ていると考えればCu ad-atomの析出によってCu ad-atomのプロピレンに対する幾何学的な疎外作用によって水素被覆率θ_Hが増加し、活性も増加する。一方、As ad-atomの場合にはθ_Hは減少し、活性も減少する。

〔実験方法〕 0.5 M H_2SO_4 の入った3個のセルにそれぞれ、2×10^{-6} mol/l のad-atom，プロピレン通気，Ar通気を行う。第1のセルでad-atomを析出させ，第2のセルでプロピレン還元電流を測定し，第3のセルでad-atomの析出量を測定する。測定は電算機システムを用い，パルス法で行った。

〔実験結果〕 白金表面に対するプロピレンの占有サイト数はエチレンと同じ約2.5であった。白金電極へのCuおよびAs ad-atom被覆率と水素被覆率θ_H、およびプロピレン被覆率$\theta_{C_3H_6}$との関係をFig.1とFig.2に示した。Cu ad-atomの場合では、Cu ad-atomの析出によってθ_Hは増加し，$\theta_{Cu}=0.4$で白金電極と比べ1.5倍の水素被覆率となる。一方$\theta_{C_3H_6}$は$\theta_{Cu}=0.4$まで急激に低下し，$\theta_{Cu}=0.2$でθ_Hより少ない被覆率となる。As ad-atomの場合にはθ_Hと$\theta_{C_3H_6}$ともにθ_{As}の増加によって単調に減少する。これらのad-atomに対するプロピレン還元活性をFig.3に示す。Cu ad-atomの場合には$\theta_{Cu}=0.1$で活性極大を示しており、As ad-atomの場合にはFig.2のθ_H，$\theta_{C_3H_6}$と同様単調減少を示すだけである。これらのad-atomの効果は次のように結論される。占有サイト数がプロピレンの占有サイト数($S=2.5$)と大きく異なるCu ad-atom ($S=1.0$)についてはCu ad-atomによるプロピレンの吸着におよぼす幾何学的疎外作用によってθ_Hが増加する。$\theta_{Cu}=0.1$までは$\theta_{C_3H_6}$が大きいために水素の吸着量の増加によって活性は増加するが、$\theta_{Cu}=0.1$以上になると$\theta_{C_3H_6}$が急激に減少するため活性も$\theta_{C_3H_6}$とともに減少する。一方プロピレンと同一占有サイト数を持つAs ad-atomはプロピレンの吸着に対して幾何学的な疎外作用は示さず、Asの被覆率だけ白金表面サイトを減少させる。そのため，θ_H，$\theta_{C_3H_6}$および活性はθ_{As}に対して単調減少する。







B 205 白金電極上における2-ブテンの水素化

北海道大学理学部　喜多英明，○中島弘司

目的：白金電極における2-ブテン（$2\text{-}C_4''$）の電解還元を行ない，その速度論および生成物分布を明らかにすることを目的とした。またSokol'skyら[1]によって報告されているCd^{2+}イオンの影響も同時に調べた。

方法：3極室型電解槽を含む閉鎖循環系を用いて反応を行なった。試験電極は白金黒付白金箔（みかけ2.5 cm^2）であり，前処理として陽分極活性化（1.8V，5分；0V，1分）を施した。電解液は1M H_2SO_4 もしくは1M H_2SO_4 + 10^{-5}〜10^{-1}M Cd^{2+}であり，反応ガス（大気圧の$2\text{-}C_4''+N_2$）を通して定電位電解を行なった。生成物はガスクロマトグラム（Hitachi，0.23，FID）で分析して求めた。同条件下で電位走査法（Nichia；S-5A）により電極表面状態を調べた。電位ϕはrheに照合して測定された。

結果：(i) 定常的な分極曲線は，従来観測されたオレフィンの還元と同様S字型を示し，Tafel線領域（ϕ > 約120mV），$2\text{-}C_4''$拡散律速領域，水素発生領域（ϕ < 約0mV）が現われた。Tafel線の勾配は約45mVであり，ブテン圧（3〜67mmHg）に依存しなかった。しかしブテンの拡散電流は，圧とともに増加した。(ii) 生成物分布を図1に示す。水素発生および拡散領域においては，ほぼ100%の$n\text{-}C_4$が得られた。$n\text{-}C_4$の生成速度は電位に依存しない。Tafel線領域においてはc-2-ブテンの選択率Sが電位とともに（正方向）増大し，180mVでは約90%に達する。またt-2-ブテンは数%以下であった。(iii) Cd^{2+}を導入すると，反応速度はCd^{2+}濃度の増加とともに減少し，初速度について$v_0 \propto C_{Cd^{2+}}^{-0.4}$の関係が存在した。またS（120mV）は増大し（図1）その値は濃度に依存しなかった。(iv) 定常的な反応条件下におけるI−ϕ曲線（14mV/sec）を図2に示す。同図より，ブテン電解還元時における吸着水素量はCd^{2+}の存在によってさらに減少するが，吸着ブテン量は影響されていないことがわかる。またCd^{2+}の析出も認められない。(v) すべての結果についてSをθ_H（水素吸着率）に対して目盛るとき1本の曲線となった。以上結果について論ずる。

1) A.M.Sokol'sky "Role of Catalysts in Hydrogenation" USSR, (1974)

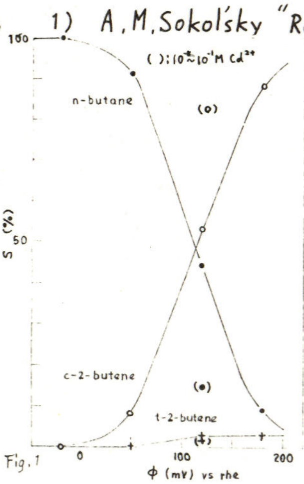


Fig. 1

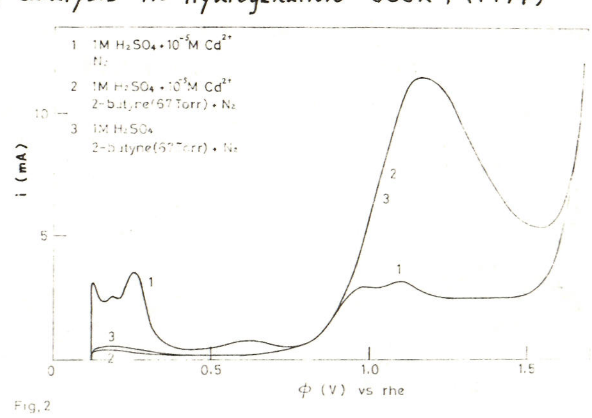


Fig. 2

B 206 水溶液中における白金担持触媒上のオレフィン水素化

北海道大学理学部　喜多英明，嶋津克明，○小暮秀俊

目的：従来行なって来た白金電極におけるオレフィンの水素化を担持触媒に拡張し，分散の効果および，担体の影響を調べることを目的とした。今回は主にTiO_2担持白金触媒について得られた結果を報告する。

方法：(i) 触媒はPt-TiO_2（67 m²/g, 0.5% Pt），Pt-C（2 m²/g, 0.3% Pt），Pt-SnO_2（12 m²/g, 1.6% Pt）であり，500°（300°C）2時間，H_2（空気中）で処理して使用した。(ii) 反応装置は反応容器（0.5 M H_2SO_4，あるいはD_2SO_4，50 ml，触媒0.5〜2 g）を含む閉鎖循環系である。(iii) 反応は，オレフィン＋H_2(D_2)＋He からなる反応ガス（1気圧）を懸濁溶液に循環して行ない，生成物はガスクロおよびマスを用いて分析した。また反応中における粉体の電位をプローベ電極（Au）を用いて測定した。使用したオレフィンは，1,3-ブタジエン（C_4''），およびブテン（1-C_4'，c-2-C_4'）であり，分取精製後使用した。

結果：反応速度式は，白金電極の場合と同様 $v_0 = k_H k_R P_H P_R / (k_H P_H + k_R P_R)$ で表わされる。ここにv_0は初速度，kは定数，Pは分圧，Rはリアクタントを意味する。$P_H/P_R < k_H/k_R$のとき，$v_0 = k_H P_H$（H−領域）となる。この領域では溶存水素の拡散が律速であり，粉体の電位は可逆水素電極電位より正（約100 mV）であった。測定されたk_Hの値（mol/min·cmHg·Pt cm²）を表に示す。表から担体効果の大きなことがわかる。C_4''を還元したときの生成物分布を図1に示す（Pt-TiO_2）。ブテン選択率SはH−領域で0.75〜0.8（白金電極より大）であり，ブテン中の1-C_4'の割合は約65%（白金電極と同じ）であった。

	Pt電極	Pt-TiO_2	Pt-C	Pt-SnO_2
C_4''	3.3×10^{-10}	3.8×10^{-12}	$>5\times10^{-10}$	6.7×10^{-13}
c-2-C_4'	4.3×10^{-10}	6.9×10^{-12}	——	——
1-C_4'	4.3×10^{-10}	5.4×10^{-12}	——	——

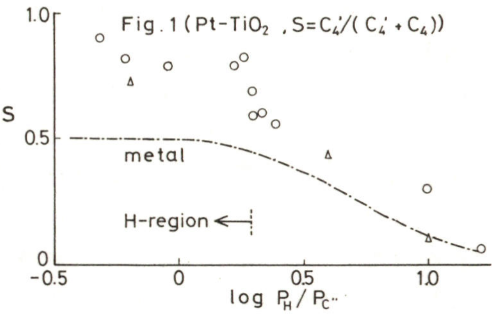


Fig. 1 (Pt-TiO_2, $S=C_4'/(C_4'+C_4)$)

表面反応に対する情報を得る為，D_2による重水素化を試みた。結果の1例としてn-C_4中におけるD分布を図2に示す。いずれの場合にも，水素の交換反応は水素化に比してかなり速く進行し，またC_4''の水素化における主な径路は1-C_4'径由であることが示唆される。

一方，より単純な1-C_4'やc-2-C_4'の水素化においても生成物におけるD分布に2つの山が存在し，とくに後者の場合，完全重水素化物の割合が非常に大きなことに注目される。

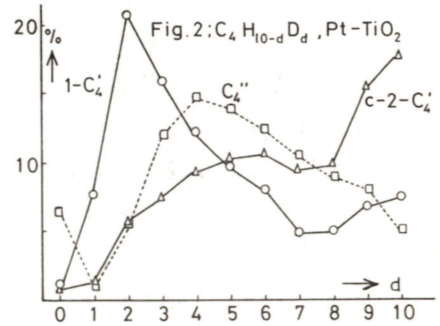


Fig. 2: $C_4H_{10-d}D_d$, Pt-TiO_2

B 207 白金電極上の吸着水素と1,3−ブタジエンの還元

北海道大学理学部　　嶋津克明，喜多英明

1. 著者らは先に白金電極上における1.3−ブタジエンの水素化反応（開回路）の速度論と生成物中のD分布を調べ報告した。[1] 本報では電気化学的研究法の特徴を生かし，同上の反応中の表面吸着水素の径時変化を追跡することにより，吸着水素が表面反応にどの様に関与しているかを検討した。

2. 測定は三極室型セルを接続した閉鎖循環系を用いて室温で行なった。試験電極は見かけの表面積が$0.40\ cm^2$の平滑白金線であり，電解液は$0.5\ M\ H_2SO_4$である。反応ガスは1,3−ブタジエン，水素，ヘリウムの大気圧の混合物である。電解の場合には水素を含まない。試験電極を陽分極活性化（1.9 V, 5分）とエイジング（通常 0 V，2分）した後，反応ガスを導入し，反応を開始した。水素化反応の進行にともなう吸着水素の径時変化を，走査速度 15.7 $V \cdot sec^{-1}$ の三角波（電位範囲 $\phi - 0.8 - \phi$ V）を与えて追跡した。開回路では開回路電位，ϕ_{oc}，電解では還元電流も合わせて記録した。電極電位はすべて r.h.e. に照合された。

3 開回路；$P_H < 176\ mmHg$（$P_B = 23\ mmHg$ = 一定）では水素の被覆率 θ_H は 0.15（t = 5分）以下であり，ジエンの表面被覆率は高い。ϕ_{oc} はNernst式から予想されるよりも高電位側に大きく逸脱した。ϕ_{oc} の（$-\log P_H$）依存性は t = 5分で 32 mV であった。水素不在下において，ϕ_{oc} は約180 mVで一定となったが，その間吸着水素量は一桁以上減少した。吸着水素量が零になると再び正方向へシフトした。吸着水素の減少速度は吸着水素量に一次であり，ジエンの減少速度で定義される水素化の全反応速度より3桁遅い。以上の結果より次のことが結論された。i)弱く吸着した水素，H_ϕ，がジエンの水素化に活性である。ii) $H_\phi \rightleftharpoons H^+ + e^-$ は平衡にあり電位を決定している。iii)電位走査法で測定した吸着水素は H_ϕ よりはむしろ大部分，より安定に吸着した水素，H_S，である。iv)吸着水素の減少速度は，H_S の H_ϕ への転化速度である。v)溶存水素分子は主に H_ϕ を供給する。vi)表面反応速度は反応初期では H_ϕ に二次であり，2番目の水素の付加過程が律速である。

電解還元；ジエン導入により電流が増加した（Fig.1）。Tafel line は $0.08 < \phi < 0.16$ V で成立し，slope は約 37 mV である。この電位領域では θ_H は小さく，また観測された電流値は，開回路での全速度の電流換算値にほぼ等しい。吸着水素の減少速度は吸着水素量に一次であり，その速度（電流換算）は電流より3桁小さい。これらの結果から開回路と同じ結論 i)〜iv), vi) が導かれた。

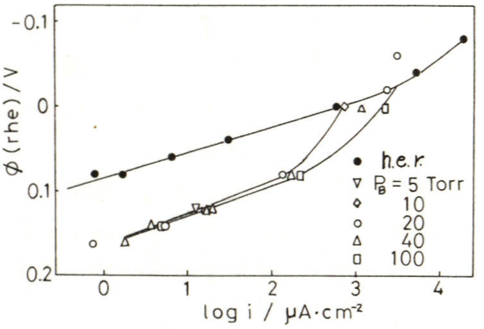


Fig.1 Tafel relations

1) 久保田，嶋津，佐藤，喜多，電化45回 A208

B 208 特異吸着したイオンの部分電荷移動の決定について

北海道大学触媒研究所
○能登谷玲子，松田秋八

目的：　イオンや中性分子が電極に特異吸着する際、電極との間で部分電荷移動を起すことが知られている。しかし、今日、その部分電荷移動の割合を決める実験的方法は見当らない。本報告は、可逆電極である白金族金属の水素電極において特異吸着したイオンの部分電荷移動の割合を決定する実験的方法を提出するものである。

方法：　中性塩溶液中の平衡水素電極の系に Gibbs の吸着理論に基づく Frumkin の電位形成の理論を適用し、電極の自由電荷密度を決める。一方、イオンに放射性同位体を用いて、Kazarinov の方法により特異吸着イオンの個数を決める。この場合、拡散二重層に存在するイオンの数は Gouy－Chapman の理論を用いて補正する。この特異吸着による自由電荷密度の変化量と特異吸着イオンの個数の比較から、特異吸着しているイオン1個当りの電荷移動の割合を決定する。

結果：　まず自由電荷密度の決定方法について述べる。一価一価の中性塩を過剰に含む溶液中で、プロトンまたは水分子の放電反応が平衡にある電極－溶液境界層において、Gibbs の吸着式は，　$d\sigma = -\Gamma_e d\mu_e - \Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\bar{\mu}_{H^+} - \Gamma^i_{C^+} d\bar{\mu}_{C^+} - \Gamma^i_{A^-} d\bar{\mu}_{A^-} - \Gamma^{ad}_{A^-} d\bar{\mu}^{ad}_{A^-}$，－－－－－－－－－－－(1)
ここに σ は表面自由エネルギー，Γ はそれぞれの化学種の吸着量，Γ^i は外部ヘルムホルツ面（ＯＨＰ）を含む拡散層に存在する量を表す。　この反応の平衡関係を考慮して (1) 式を整理すると次式が得られる，　$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{HA}$，従って $(\partial\Gamma_H/\partial\mu_{HA})_{\mu_H} = (\partial\Gamma_{H^+}/\partial\mu_H)_{\mu_{HA}}$。－－(2)
一方，Γ_H は μ_H と μ_{HA} の関数であるから　$d\Gamma_H = (\partial\Gamma_H/\partial\mu_H)_{\mu_{HA}} d\mu_H + (\partial\Gamma_H/\partial\mu_{HA})_{\mu_H} d\mu_{HA}$，　従って

$$\left(\frac{\partial\mu_H}{\partial\mu_{HA}}\right)_{\Gamma_H} = -\left(\frac{\partial\Gamma_H}{\partial\mu_{HA}}\right)_{\mu_H} \Big/ \left(\frac{\partial\Gamma_H}{\partial\mu_H}\right)_{\mu_{HA}} \text{-----}(3),\quad (2)と(3)式より\quad \left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\mu_H}\right)_{\mu_{HA}} = -\left(\frac{\partial\mu_H}{\partial\mu_{HA}}\right)_{\Gamma_H} \cdot \left(\frac{\partial\Gamma_H}{\partial\mu_H}\right)_{\mu_{HA}} \text{----}(4)。$$

$(\partial\Gamma_H/\partial\mu_H)_{\mu_{HA}}$ は充電曲線の傾きであり，また $(\partial\mu_H/\partial\mu_{HA})_{\Gamma_H}$ は等電条件（$\Gamma_H = \mathrm{const.}$）における電位滴定曲線の傾きであり，両方とも実験的に決定できる。　Γ_{H^+} は加剰塩溶液中では自由電荷密度 q に等しい。　(4) 式の積分から q の電位依存性が求められる。　また，特異吸着イオンの部分電荷移動の割合を λ とすると，電気二重層における電気的中性々より　$q = \Gamma^i_{A^-} + (1-\lambda)\Gamma^{ad}_{A^-} - \Gamma^i_{C^+}$ －－－－－(5) である。

次に $\Gamma^{ad}_{A^-}$ を求める方法について述べる。　まず，アニオンとカチオンの放射能は，崩壊の型および放射エネルギーの違いから別々に測れるものとする。　一定電位において，測定されるイオンの吸着量は，アニオンでは $\Gamma^i_{A^-} + \Gamma^{ad}_{A^-}$，カチオンでは $\Gamma^i_{C^+}$ である。　$\Gamma^i_{C^+}$ を実測し，Gouy－Chapman の理論を用いてＯＨＰの電位 ψ_2 を決め，この電位から $\Gamma^i_{A^-}$ を算出すると $\Gamma^{ad}_{A^-}$ を分離することができる。　拡散二重層にイオンとして存在する電荷密度は $q_d = \Gamma^i_{C^+} - \Gamma^i_{A^-}$ －－－－－－(6) である。　(5) と (6) 式より $(1-\lambda)\Gamma^{ad}_{A^-}$ が決まり，これと前述の方法で決めた $\Gamma^{ad}_{A^-}$ の比をとることにより $(1-\lambda)$ を決定できることが結論される。

B 209 ガリウム水素電極の活性化エネルギー

北海道大学触媒研究所

°山口経一，能登谷玲子，松田秋八

目的：　アルカリ溶液中の水素電極反応の放電段階は、白金やニッケルの場合、アルカリイオンの放電反応であるのに対して、ガリウムの場合、水分子放電であることが既に知られている。　ニッケルのアルカリ放電反応の実測の活性化エネルギーは　2～4 kcal/mol で、全反応の過電圧に依存しないことから、反応の過電圧を形成する電極表面の仕事関数変化は放電段階の原系および生成系のポテンシャル曲線を同じように上昇させ、活性化エネルギーに対して compensation effect を示すことが結論された。　一方、水銀のプロトン放電反応の活性化エネルギーは　22 kcal/mol であり、次のような過電圧依存性を示す：　$A = A_0 - \alpha F\eta$　，ここにαは移動係数，Fはファラデー定数，ηは過電圧を表わす。　水銀電極の過電圧は放電段階にかかっており、電気二重層の静電電位の変化に相当する。　ガリウムの水分子放電反応は、その電位構成が水銀と同様であることが推論される。　本研究の目的はガリウム水素電極の水分子の放電反応の活性化エネルギーを決定することである。

方法：　純度 99.99999 % のガリウムを石英製の皿にのせ、電極とした。　電解槽は石英製である。　電解質溶液は 3.0×10^{-1} N の水酸化ナトリウム溶液である。　電位 $E_{vs\,NHE} = -1.3$ V 付近にガリウムの溶解反応が起るため、ガリウム電極は終始それより負に分極し続けた。温度依存性は 30～50°C の範囲で測定した。

結果：　図１に定常状態の Tafel 線の一例を示す。　傾斜はそれぞれ $RT/\alpha F$ で表わされ、$\alpha = 0.5 \pm 0.05$ となった。　galvanostatic transient 法から得られた i_i の値はこれらの Tafel 線にほぼ一致した。　従って、この Tafel 線は水分子放電反応の速度と過電圧の関係を示している。　図１から、$\eta = -700$ mV における電流 i、及び、それぞれの Tafel 線の外挿から得られる交換電流密度 i_0 の温度による変化を図２に示す。これより、$\eta = -700$ mV における活性化エネルギー $A = 12$ kcal/mol、$A_0 = 20 \pm 2$ kcal/mol が得られた。　電気二重層容量の値は、ニッケルでは 10%/10°C の温度依存性が観測されたが、ガリウム電極では、温度による変化はより小さいことがわかった(図３)。

図 1

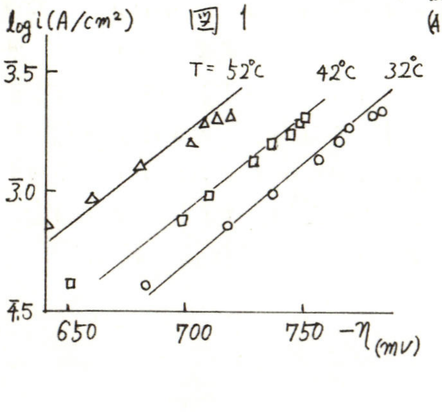


図 2

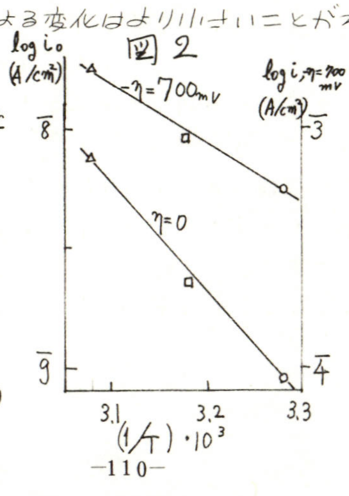
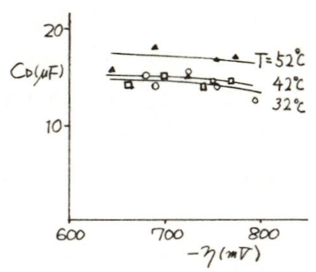


図 3



B 210 電子移動過程の速度に対するCompensation Effect

北海道大学触媒研究所　　松田秋八

目的

電気化学的電子移動過程に参加する電極電子の状態，および反応中間体の吸着結合がこの過程の速度に与える影響を，原子論的立場から明らかにするために，まず電極過程に現れるcompensation effectを考察するのが本報の目的である。

方法

熱力学的巨視的立場からえられた電極電位の構成々分が，電子移動過程の速度に及ぼす影響を調べる。反応速度の絶対値を問題とするために，フエルミ準位の位置を，無限遠に静止している電子のエネルギー準位を基準として測るものとする。これにより，金属電子の電気化学ポテンシヤルはフエルミ準位を表すものとなる。

結果

1）種々の電極金属に対して，酸化体Oが金属電子と結合して還元体Rになる反応 $O + \bar{e} \longrightarrow R$ の速度を，一定電位で比較するとき，OとRの電極表面における特異吸着がなければ，その反応速度は電極金属の種類によらず相等しくなる。たとへば，$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \longrightarrow 2SO_4^{2-}$ の場合，Sb，Hg，Bi，Pb，Cd，Snに対して，その分極曲線は一致する。これは，電極の仕事関数と静電々位とがCompensation effectを示すことをFrumkinが指摘した。金属の電子状態の相違が，この反応の速度に反映しないことから，この反応に参加する金属電子はフエルミ準位近傍にある非局在化した電子であるということができる。

2）Oを溶液中の陽イオン，Rを電極表面に吸着した反応中間体とするとき，この電極の電位は，電極一溶液境界の電気二重層の充電に使われる電極表面の自由電荷密度εと吸着したRの双極子との二ツの成分から構成される。このような反応系として，酸およびアルカリ溶液中の活性な水素電極，水銀電極上の Tl^{+}，Zn^{2+}，Cd^{2+} などの金属イオンの析出反応，キノンの還元反応などがある。これらの電子移動過程の速度はεによって形成される電位のみが有効に働き，双極子にもとづく成分には影響をうけない。この場合，吸着したRの表面濃度を A_R，その変化による電位変化を $X\,dA_R$ とすれば，

$$X\,dA_R = -d\mu_R$$

となる。この式の左辺はRの吸着によるフエルミ準位のずれを表し，電子移動過程の初期状態のポテンシヤル曲線に反映するが，右辺はRの吸着結合の強さを表すから，この反応の終状態のポテンシヤル曲線に反映し，両者は相互に打ち消して，両ポテンシヤル曲線の相対的位置はRの吸着量によって変らない。すなわち，双極子による電位成分は電子移動の速度に影響を与へないことがわかる。このとき，電子移動の過程は，フエルミ準位にある自由電子が吸着結合を作る局在化した状態へ遷移することであるとみなすことができる。

B 211 Pd水素電極における各素反応の過電圧成分

北海道大学触媒研究所
眞岡忠則，○延与三知夫

目的　Pd水素電極を定電流で分極した時、水素過電圧 η の build-up 及び decay transientは特徴的な形を示す(図1)。酸性水溶液中での過電圧成分 η_1, η_1' の時定数は 10^{-4}秒，η_2, η_2' のそれは0.2mm径Pd線で10^2秒の桁である。これらの成分から各素反応の親和力や動力学的諸量を求める。

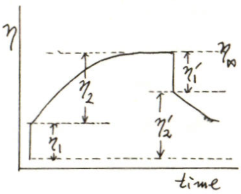


図1. Pd電極のtransient

方法・結果

①各素反応の過電圧成分.

η_1, η_1' はVolmer過程に伴う過電圧成分，η_2, η_2' はTafel過程(及びPd中への水素の溶解)に伴う成分である[1]。両素反応の交換電流密度を i_{oT}，i_{oV} と書く。

$$H_2 \underset{i_{oT}}{\overset{Tafel}{\longleftrightarrow}} 2H(a), \quad H(a) \underset{i_{oV}}{\overset{Volmer}{\longleftrightarrow}} H^+ + e$$

両素反応の親和力はH(a)の活量 a_H を用いて

$$-\Delta g_T = \mu_{H_2} - 2\mu_{H(a)} = -2RT\ln\gamma_{H,\infty} \qquad (1)$$

$$-\Delta g_V = RT\ln\gamma_{H,\infty} + F\eta_\infty \qquad (2)$$

と表わされる。こゝで $\gamma_{H,\infty} \equiv a_{H,\infty}/a_{H,0}$，添字0は全反応の平衡を示す。全反応の親和力について $-\Delta G = 2F\eta_\infty = -\sum \nu_s \Delta g_s$ (ν_sは素反応sの化学量数)なる関係があるので、$\eta_\infty = \sum \eta_s$ であるように定義した η_s は $-\Delta g_s = (2F/\nu_s)\eta_s$ で与えられる。これと(1)(2)式から次式が得られる($f \equiv F/RT$)。

$$\eta_V = \eta_\infty + (1/f)\ln\gamma_{H,\infty}, \quad \eta_T = -(1/f)\ln\gamma_{H,\infty} \qquad (3)(4)$$

これらは以下に示すようにtransientの解析から決定し得る量である。

②Transientの基本式.　過電圧transientは電極上の電荷及びH(a)に関するmass-balanceから次の連立式で記述される。

$$C\frac{d\eta}{dt} = i - i_{oV}\left\{\gamma_\uparrow e^{\beta f\eta} - \gamma_\downarrow e^{-(1-\beta)f\eta}\right\} \qquad (5)$$

$$Q\frac{d\theta}{dt} = i_{oT}\left\{\gamma_\downarrow^2 - \gamma_\uparrow^2\right\} - i_{oV}\left\{\gamma_\uparrow e^{\beta f\eta} - \gamma_\downarrow e^{-(1-\beta)f\eta}\right\} \qquad (6)$$

Cは二重層容量，Qは単分子層あたりの電気量，

$$\gamma_\uparrow = \frac{\theta}{\theta_0}e^{\delta U(\theta-\theta_0)}, \quad \gamma_\downarrow = \frac{1-\theta}{1-\theta_0}e^{-(1-\delta)U(\theta-\theta_0)},$$

$(0 \leq \delta \leq 1)$，θ はH(a)の吸着率である。$\gamma_{\uparrow,\infty}/\gamma_{\downarrow,\infty}$ は $\gamma_{H,\infty}$ に等しい。

③.Transientの解析.　両過電圧成分の時定数が大巾に違うので build-up の極く初期では θ の変化を無視し得る。従って(5)式で $\gamma_\uparrow = \gamma_\downarrow = 1$ とおき、η_1 に達したとき $d\eta/dt = 0$ と近似すれば

$$i = i_{oV}\left\{e^{\beta f\eta_1} - e^{-(1-\beta)f\eta_1}\right\} \qquad (7)$$

従って $\log i$ vs. η_1 は陽・陰分極領域でほゞ対称なTafel線を与え，それから β と i_{oV} が決定できることになる。結果の一例を図2に示す。

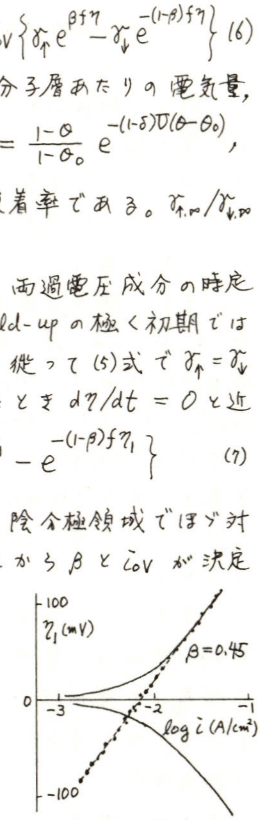


図2. log i vs. η_1 on Pd foil IN H_2SO_4・30°C

同様にdecayの初期に於て η が η_2' まで降下した時(5)式左辺は0，又そのときの $\gamma_\uparrow$, $\gamma_\downarrow$ は電流遮断前の値のまゝに保持されていると近似できる。従って $e^{-f\eta_2'} = \gamma_{\uparrow,\infty}/\gamma_{\downarrow,\infty} = \gamma_{H,\infty}$。故に(4)式により $\eta_2' = \eta_T = -(1/f)\ln\gamma_{H,\infty}$，従って $\gamma_{H,\infty}$ を知ることができる。$\gamma_{H,\infty}$ は"水素過電圧に等価な水素圧"や有機物電解還元などとの関連で重要な量である[2]。η_2 から i_{oT} の推定，そのTafel線の勾配などについても検討する。

1) 眞岡・延与，第45回電化協大会要旨集(1978)，p.25.
2) 延与，電化 47，2 (1979).

B 212 硫酸溶液中のPd上での水素の電解発生,透過

長崎大学工学部 坂本芳一, 川内光則, 三浦 晃

1. 目的 硫酸溶液中の焼鈍および冷間圧延したPd上での水素の電解発生,透過挙動を電気化学的透過法を用いて検討した。

2. 方法 供試Pdは純度99.98wt%, 厚さ100μmの箔で, 使用した状態は 1)冷間圧延したまま, 2)温度850°C, 2h焼鈍の2種類。陰極液は 1) 2N H_2SO_4, 2) 2N H_2SO_4 + 5 mg/l H_2SeO_3 の2種類。上記の組合わせで水素透過速度および陰分極曲線の測定を浴温26±1°Cで行なった。透過速度測定条件; 陽極液: 0.1NaOH, 陽極設定電位: -175 mV vs. SCE.

3. 結果 1). i_c vs E_{NHE} (定電流電解法): b_c および i_0 は $i_c = 0.25 \sim 10$ mA/cm² の範囲では焼鈍材と冷延材とでは大差はなく, 無添加浴で $b_c = 135 \sim 145$ mV, $i_0 = 5 \sim 6 \times 10^{-4}$ A/cm², H_2SeO_3添加浴で $b_c = 90 \sim 100$ mV, $i_0 = 4.5 \sim 6.5 \times 10^{-6}$ A/cm²。従ってH_2SeO_3添加は触媒活性を低下させる。ここで分極が定常値に達した後, 電流遮断時の過電圧降下を2重層容量の放電によると仮定し, 延与[1]の取扱いにより η_2' vs. i_c との関係をみると焼鈍, 冷延材ともに $b_c = 30 \pm 2$ mV であった。しかしH_2SeO_3添加浴では明らかでない。2)拡散係数(D) vs. i_c; 焼鈍材はH_2SeO_3添加の有無によらず, 大約同値であり, しかも i_c に依存せず約 $D = 2.1 \times 10^{-7}$ cm²/s。冷延材は同様にH_2SeO_3添加有無によらず, ほぼ同値であり, Dはi_cとともに増加し, $D \propto i_c^{0.28}$の関係がある。$i_c = 10$ mA/cm²付近で焼鈍材と大約同値となる。従って冷延材中のDは水素濃度依存性を示す。3). 溶解量(C) vs. i_c; 焼鈍材はH_2SeO_3添加有無によらず, ほぼ同値で$C \propto i_c$の関係がある。冷延材では同様に添加有無に関係ないが, $C \propto i_c^{0.73}$の関係がある。同一i_cでは冷延材の方がCは高い。4)定常状態透過電流密度(J_∞) vs. i_c; Fig.1に示す。焼鈍, 冷延材ともにH_2SeO_3添加有無に関係なく, $J_\infty \propto i_c$の関係があり, 同一i_cでは冷延材の方がJ_∞は少し高い。5). E_{NHE} vs. $\log J_\infty$; 焼鈍, 冷延材とでは大差が見られず, 無添加浴で $-\partial E_{NHE}/\partial \log J_\infty = 110 \sim 120$ mV, 添加浴で$80 \sim 90$ mVであり, 同一J_∞値では無添加浴よりも高過電圧を示す。一方 η_2' vs. $\log J_\infty$ の関係はFig.2に示すように焼鈍, 冷延材ともに $-\partial \eta_2'/\partial \log J_\infty = 30 \pm 2$ mV が成立つ。しかし添加浴の場合は明らかでない。6).透過電流効率(J_∞/i_c) vs. i_c; 焼鈍, 冷延材ともにi_cおよびH_2SeO_3添加の有無によらず大約一定で, 前者は約65~70%, 後者は75~80%である。以上の結果からPd上での水素電極反応が"速い放電—遅い再結合"機構で吸着様式がLangmuir型と仮定すると $-\partial \eta_2'/\partial \ln i_c = RT/2F$ は成立つが, $-\partial \eta_2'/\partial \ln J_\infty = RT/F$, $J_\infty \propto i_c^{1/2}$ の関係は成立たず, 現時点の考察では上記の機構を電気化学的透過法では説明不可能である。なお $i_c = 0.25$ mA/cm² 以下, $i_c = 10$ mA/cm² 以上での水素透過挙動については当日発表の予定。

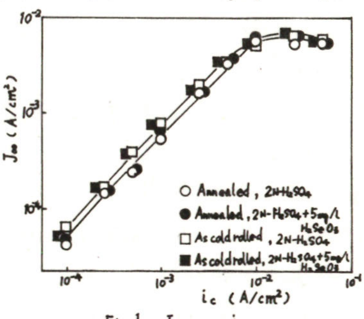


Fig.1 J_∞ vs. i_c

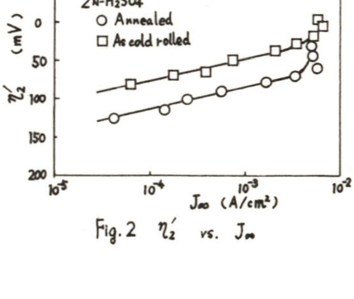


Fig.2 η_2' vs. J_∞

1) 延与三知夫: 電気化学 vol.47, No.1, 2 (1979).

B 213　酸溶液中のNi上での水素の電解発生,透過

長崎大学工学部　坂本芳一，三浦　晃

<u>1. 目的</u>　硫酸，塩酸溶液中のNi上での水素の電解発生,透過挙動を電気化学的透過法で調べる。
<u>2. 方法</u>　供試片:厚さ30μmのNi箔(純度99.45wt%)で,温度850°C,2h焼鈍。溶液:pH=0.0,0.3,0.5および1.0のH_2SO_4,HCl溶液ならびに上記溶液にいずれも5mg/l H_2SeO_3を添加した溶液.測定温度:36±2°C，透過速度測定時の陽極設定電位;-480mV vs SCE，定常状態透過電流密度$J_\infty=FDC/L$は$\log\sqrt{t}\cdot J_t$ vs. $1/t$の直線関係からD, Cを求めて決定した。
<u>3. 結果と考察</u>　① i_c vs E_{NHE}(定電流電解法):b_c値はH_2SO_4,HCl溶液の相異，H_2SeO_3添加の有無,pH値の相異によらず$b_c=121\sim136$ mVで,$-\partial E/\partial \ln i_c=2RT/F=124$ mVに大約一致する。② $\log J_\infty$ vs. E_{NHE}: Fig.1にH_2SO_4溶液の場合を示す。H_2SeO_3添加浴では約-400mV以上の高過電圧側ではpH値によらず,約$J_\infty=1.5\times10^{-5}$ A/cm²の一定値となり,$\partial\log J_\infty/\partial E=0$を示す。しかし低過電圧側では過電圧の減少とともに$J_\infty$は単調に減少する。$H_2SeO_3$無添加浴の場合も同様であるが,$J_\infty$値は約1/100である。HCl浴の場合も同じ挙動を示す。従ってH_2SO_4,HCl溶液の相異,H_2SeO_3添加の有無およびpH値の相異に関係なく,$-\partial E/\partial \ln i_c=2RT/F$，また高過電圧側では$\partial\log J_\infty/\partial E=0$が成立する。これらの関係を満す電極反応機構として次のものが考えられる。A)"遅い放電-速い再結合"機構，水素の吸着様式を考慮すると，1). Langmuir型吸着:$J_\infty=(D/L)\cdot F\cdot(k_3/k_{-3})\cdot(k_{-2}^{1/2}\cdot P^{1/2})/(k_2^{1/2}\cdot k'+k_{-2}^{1/2}\cdot P^{1/2})$ —(1). $i_c=Fk_1a_{H^+}(1-\theta)\exp(-\beta EF/RT)$ —(2) ここでD:拡散係数,L:試片の厚さ,$k_1,k_2,k_{-2},k_3,k_{-3}$:放電,再結合,吸蔵反応の速度定数,$k'\theta$:有効被覆度,$P^{1/2}$:水素分圧。2) Temkin型吸着;a)活性化吸着状態,$J_\infty=(D/L)\cdot F\cdot(k_3/k_{-3})(k_{-2}/k_2)^{1/2}(1/k')\cdot P^{1/2}$ —(3), $i_c=Fk_1a_{H^+}(1-\theta)\exp(-\gamma r\theta/RT)\exp(-\beta EF/RT)$ —(4), ここで$\beta,\gamma\simeq1/2$。b)非活性化吸着状態，J_∞は(3)式と同様の式,(3)'とする。i_cは(2)式と同様の式。B)"放電律速-電気化学的脱着対"機構,1) Langmuir型吸着;$J_\infty=(D/L)\cdot F\cdot(k_3/k_{-3})\cdot k_1/(k_1+k_4k')$ —(5)，2) Temkin型吸着:a)活性化,b)非活性化吸着状態のいずれも$J_\infty=(D/L)\cdot F(k_3/k_{-3})\cdot(k_1/k_4k')$ —(6)。(5),(6)式も$\partial\log J_\infty/\partial E=0$となり,高過電圧側での実測$J_\infty$の挙動は説明可能であるが，低過電圧側の挙動は説明不可能。一方(1),(3),(3)'式は水素分圧項Pを含んでおり，i_cの増加によってPが増加するが,大気圧下であるので,あるi_c以上になると大気圧と平衡する圧力に達して一定値をとる。従ってA)の"遅い放電-速い再結合"機構であると考える方が妥当である。しかし吸着様式の判定は不可能である。③ J_∞ vs. $1/T$の関係をFig.2に示す。H_2SeO_3添加によるJ_∞の増加は水素の吸着(結合)エネルギーが減少したためではなく,エントロピー項が増加したためと考える。HCl溶液の場合も同じ結果が得られた。

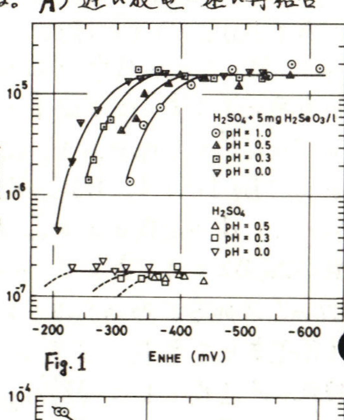


Fig.1　E_{NHE} (mV)

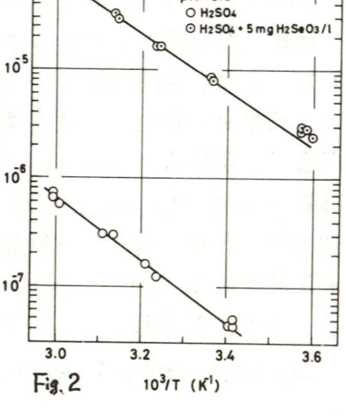


Fig.2　$10^3/T$ (K⁻¹)

B 214 白金電極における水素発生反応のインピーダンスについて

大阪市立大学工学部

大橋邦夫 ○増井基秀 (故)長浦茂男

〔目的〕 白金電極における水素発生反応の機構の検討と、反応速度論パラメーターに関する知見を得る目的で、電極-溶液界面のインピーダンスを測定した。

〔方法〕 電解液には、市販特級を2回蒸留水によって稀釈し1規定溶液とした後窒素ガスを通じながら、前電解を15時間行ったものを使用した。試料極は、直径0.5 mmの白金線の一端をガラス管に封入した長さ10 mmのものであり、測定の直前に、前処理として、別の1規定硫酸中において電流密度1 mA/cm²でアノード分極及びカソード分極を1分間ずつ交互に行い10分経過後、測定容器に挿入した。対極には、白金黒付きの白金円筒電極を用いた。その表面積は試料極に比較し十分大きな表面積をもつものである。

インピーダンス測定には、オートフェイズロックインアンプ(NF社 LI-574型)を用いた。室温、1気圧の水素雰囲気の電解液において、平衡電位およびカソード分極下、周波数10 Hz〜10 KHzの範囲で測定を行った。

〔結果〕 セルインピーダンスを複素平面にプロットした一例を図1に示した。高周波数領域における測定値をもとに溶液抵抗と電気二重層容量を見積り、測定値よりこれらを除去してファラデーインピーダンス(Z_f)を求めた。さらに低周波数領域におけるZ_fの周波数依存性を解析し、ワーブルグインピーダンス(Z_σ)を見積った。 Z_fよりZ_σを除き複素平面プロットすると、図2に示すような半円が得られた。以上の各インピーダンスを総合すると、水素電極の溶液-電極界面のインピーダンスは図3に示すような回路で表わすことができる。Z_rは電荷移動過程のインピーダンスであると考えられる。この値から見積った電荷移動過程の交換電流密度は、ターフェルプロットより見積った交換電流密度よりも少なくとも3桁は大きい。Z_cは活性種の吸着及び脱着過程のインピーダンスであり、この過程が白金電極における水素電極反応の速度を支配しているものと考えられる。

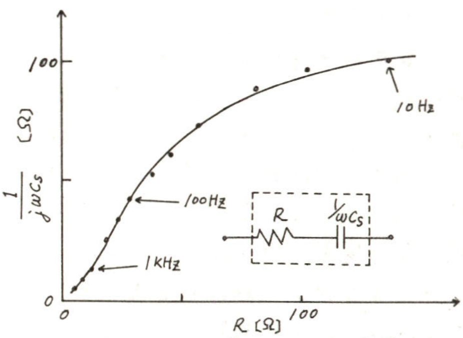


図1 インピーダンスの複素平面表示 (直流電流70 mA)

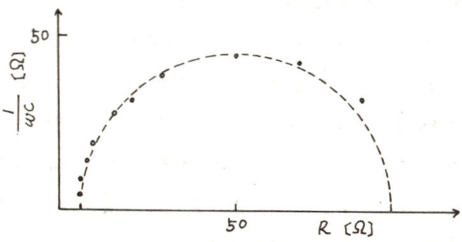


図2 Z_cの複素平面表示

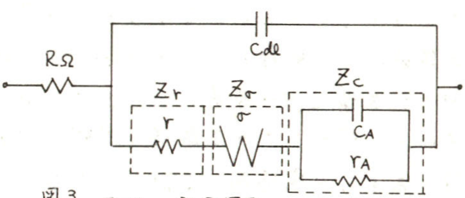


図3 電極-溶液界面のインピーダンス

B 301 炭酸ガスの電解還元における金属フタロシアニンの触媒効果

(東北大工)°佐々木英夫, 平塚和也, 外島忍

1、目的、著者らはこれまで水溶性ニッケルおよびコバルトフタロシアニンが炭酸ガス還元の電気化学触媒となることを報告した[1]。しかし，その機作についてはまだ不明であり，触媒の溶存状態，炭酸ガスとの相互作用,あるいは電極への吸着や電子移動等について基本的なデータが必要である。そこで本研究では電極に滴下水銀を用いて滴下時間やポーラログラムの測定からこれらの疑問に検討を加えることにした。

2、方法、滴下水銀電極(DME)には柳本ポーラログラフィー用キャピラリーをそのまま用いた。滴下時間の電位依存性とポーラログラムは自作のポテンシオスタットにより電位規制法で測定した。滴下時間の測定は，電位に微小交流信号(100kHz, <2mV)を重畳させ，滴落下によって生じる交流電流の変化を交流電圧計で増巾および整流し，自作のモノステーブルマルチバイブレーターに入れて同期矩形波にし，その周期を周波数カウンターで測定した。この方法により，+0.2V〜-1.7V vs. Ag/AgCl の範囲で各電位5回の測定回数で標準偏差は1/100秒以内であった。電解セルは通常の2室形で，対極には白金板，参照電極には Ag/AgCl, 1NKCl を用いた。試薬は全て特級をそのまま用い，触媒の金属フタロシアニンスルホン酸ソーダ(MeTSP)は当研究室で合成した。

3、結果、CoTSP の触媒効果を示す例を Fig.1に示す。曲線2の第一段目の波は曲線4と比較すると明らかなようにpH効果のみによって現われるが，炭酸ガス通気により少し増加し，さらに新たに二段目の波が現われる。NiTSP, CuTSP でも同様な結果が得られたが，CoTSPと比較すると二段目の波は小さかった。ここに示した曲線は全て滴落下寸前の最大の値をとった。Fig.2 に滴下時間の電位依存性を示す。-1.0V より貴な電位では波形が歪み，アニオンの特異吸着が起っている。炭酸ガス通気により，-0.8V付近で少しピーク値が増大している。これが単なるpH効果によるのか，吸着種への炭酸ガスの配位によるものか，目下検討中である。Fig.1 にみられる還元波は脱着の起るあたりから生じ，この結果からすれば，溶存している触媒と炭酸ガスの何らかの相互作用を持ったものが電極面に拡散して反応すると考えられる。

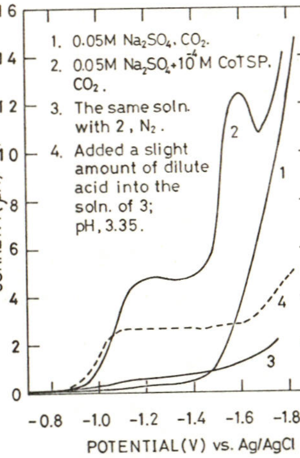


Fig.1 Polarograms of DME/0.05M Na_2SO_4 with (2,3,4) and without(1) CoTSP(10^{-4}M) obtained in CO_2(1,2) and N_2(3,4) atmosphere at 25 °C

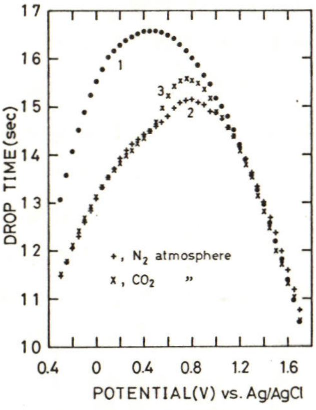


Fig.2 Drop time curves of 0.05M Na_2SO_4 solution without(1) and with(2,3) CoTSP(5x10^{-5}M).

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

B 302 水溶性有機金属錯体を触媒とするチオールの電解酸化反応

東北大工 平塚和世，梅田実，佐々木英夫，外島忍

目的　フタロシアニンを中心とする平面4配位子錯体の電気化学的触媒作用に関する研究の多くは酸素還元反応に集中しており，他の系への応用は試みられていない。演者らはチオールの電解酸化反応において金属フタロシアニン・テトラスルホン酸(metal-TSP)，Co-テトラフェニルポルフィン・トリスルホン酸($Co-TPPS_3$)，Co-bis(4-sulfo-salicylaldehyde)-o-phenylenediimine(Co-SSP)の溶存によって，グラッシーカーボン，酸化スズの活性を著しく増加することを報告した。[1] 本報では触媒活性を支配する錯体の物性的因子とその反応機構について検討する。

方法　窒素ガスで脱酸素した1MKOH水溶液を支持電解液に用い，活性の比較には200mM，クロノポテンショメトリーの測定には100mMの2-mercaptoethanolを溶解させ，グラッシーカーボン電極上での酸化反応を行なった。スルホン置換基をもたない金属錯体の還元電位を0.05M TEAP，ピリジン中，白金電極を用いたサイクリック・ボルタモグラムのピーク電位から決定した。参照極にはSCEを用いた。

結果　前報の結果でチオールの酸化に大きな活性を与える錯体のアルカリ性溶液中での電子スペクトルはチオールとの共存によって明瞭に変化した。一例として図.1にCo-TSPの変化を示す。チオール共存下でのスペクトルはNaによって一電子還元したCo-フタロシアニン(λ_{max}=667,407nm)と類似している。このような事実から，チオラートアニオンから錯体への電荷移動があらかじめ起り，この電荷移動を受けた吸着錯体を介した形で電極への電子移動が促進されると考えられる。従って活性度は錯体の電子受容能力，即ちその還元電位で評価できると予想され，事実図.2に示すように還元されやすいCo錯体ほど活性が高い。次にこの吸着している錯体を一種の表面反応層(厚さμ)とし，チオラート・アニオンから錯体への電荷移動反応(速度定数k_f)を続く電極への電子移動反応の先行反応と仮定し，クロノポテンショメトリーによる解析からk_fの値を推定した。系によってμ，拡散定数(D)が変化しないとすれば，図.2に示すように$\log k_f$と還元電位との間にも相関性がみられ，還元されやすい錯体ほど，電荷移動が速いことがわかる。

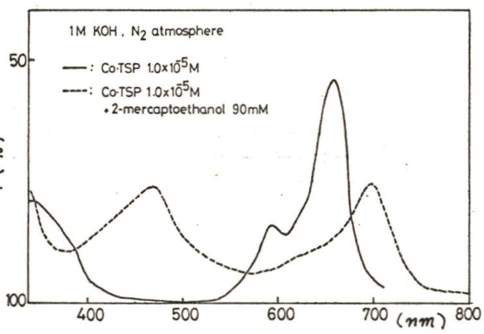


図.1　Co-TSPのチオール添加による可視スペクトル変化

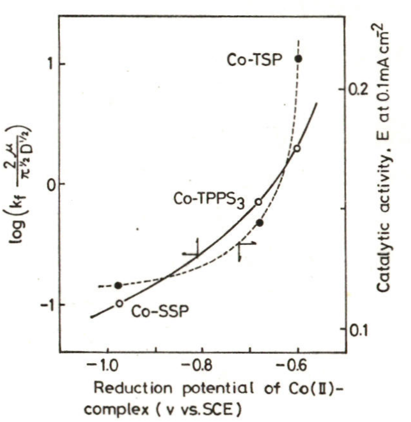


図.2　錯体の還元電位と触媒活性及びk_fの関係

1) Rev. Polarogr. 24, 107 (1978)

B 303 水溶性有機金属錯体を触媒とする酸素還元反応

東北大工・ 平塚和世，梅田実，佐々木英夫，外島忍

目的 水溶性フタロシアニン，ポルフィン，シッフ塩基錯体を電解液に溶存させることによっても，錯体を固体状態で電極面に固定化する従来の担持法と同様に炭素電極での酸素還元反応を促進する触媒効果が見い出された。本報では水溶性錯体の酸素還元に対する触媒活性の発現機構と，触媒活性を支配する錯体の物性的因子を明らかにする目的から，錯体から配位酸素への電荷移動に着目し，錯体の酸化電位とその触媒活性の関連性等について考察する。

方法 前頁のFe，Co，Ni，Cu-TSP，Co-TPPS$_3$，Co-SSPとその置換基をかえたCo-bis(4-sulfo-salicylaldehyde)-4-chloro-o-phenylendiimine (Co-SSCP)，〃-4-methyl-o-phenylenediimine (Co-SSMP)を酸素を常圧通気した0.2 N Na_2SO_4 + 0.005 N H_2SO_4電解液(pH2.8)中に溶解させ，グラッシー・カーボン(3 mmφ)電極上で酸素還元を約2℃恒温下で行なった。錯体の酸化電位は前頁と同じ系で測定した。参照極はSCEを用いた。

結果 図.1に8種の水溶性錯体を1×10^{-4} M溶存させたときの酸素還元の電流ー電位曲線を示す。電位走査に伴なうピーク電流は10^{-5}〜10^{-3}MのCo-TSP濃度に全く依存しない。従って溶存錯体による接触的酸素還元でなく溶液から電極へ吸着した錯体によってのみ活性がもたらされると考えられる。即ち，吸着錯体の中心金属が酸素の吸着サイトとして作用するとともに，酸素錯体の研究において確認されているように中心金属から配位酸素への電荷移動がおこると予想される。貴金属，カーボン・ブラック上では酸素分子への最初の一電子移動が律速と結論されており，錯体から配位酸素への電荷移動によってこの律速過程が促進されると仮定すれば，錯体のもつ電子供与能力が大きいほど，即ち酸化電位が卑なほど活性が高い関係が予想され，図.2に示すように一連のCo錯体についてほぼこの関係を満足する結果が得られた。図.1のターフェル勾配は80〜110 mVであり，一電子移動律速を示唆している。中心金属の相異によるTSPの活性度差についても同様の相関が得られた。

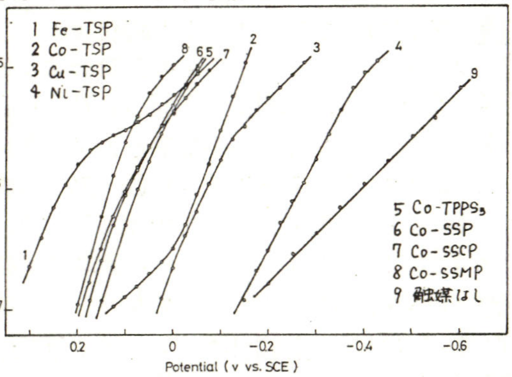


図.1 O_2還元に対する各種錯体(10^{-4}M)の触媒活性

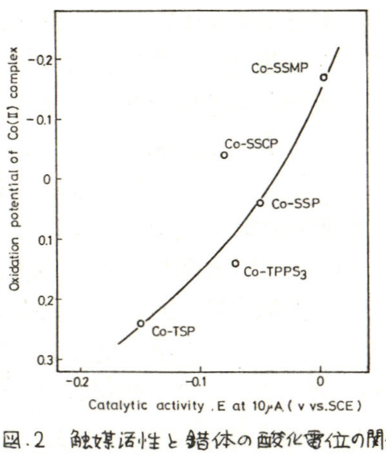


図.2 触媒活性と錯体の酸化電位の関係

B 304　ポリテトラシアノエチレン－金属錯体薄膜電極の電気化学的触媒作用．

東北大学工学部　○梅田実，平塚和也，佐々木英夫，水島公．

1. 目的．近年、フタロシアニンやポルフィリン等の有機金属錯体が、電極触媒として注目され、触媒の担持法についても種々の方法が報告されている。しかし、耐久性などの点からしても十分満足のゆく方法は未だないようである。ポリテトラシアノエチレン－金属（PTCNE－Me）錯体は、フタロシアニンに類似した構造を有し、しかも金属とテトラシアノエチレン（TCNE）との気相反応により、金属表面に直接その金属錯体薄膜を形成できるため、電極触媒としての有用性が期待される。本研究は、オージェ電子分光から PTCNE－Fe, Cu, Ni, Ag, Al 錯体膜の存在を確認し、酸素還元に対する触媒活性について検討した。

2. 方法．片面を鏡面仕上げした金属（Fe, Cu, Ni, Ag, Al）棒と、少量のTCNEとを、アンプル中に真空封入し、気相反応により PTCNE－Me 薄膜を合成した。この錯体膜のついた金属棒を背面からリードをとってエポキシ樹脂でガラス管に封じ，錯体膜面のみが電解液に接するようにして酸素還元の電極として用い，また、そのまま、オージェ電子分光用の試料として用いた。オージェ電子分光装置は Physical Electronics 社製モデル545を用いた。

3. 結果と考察．PTCNE－Cu 錯体膜表面のオージェ電子スペクトルの結果を図1に示す。これから、膜は C, N, Cu で構成されている事が分かる。C, N のスペクトルにみられる僅かなスプリット（矢印）は、各々の原子について二種類の結合の存在を示している。また、膜厚方向の各元素の分布は均一ではなく、Cu は膜表面では少なく内部で増加する事が分かった。

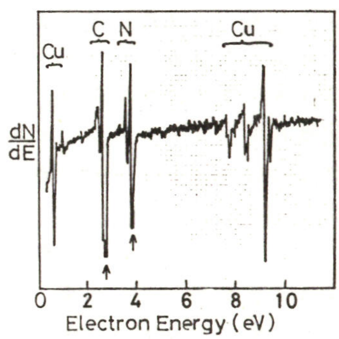


図1. PTCNE－Cu 錯体膜表面のオージェ電子スペクトル．

図2に、支持塩を兼ねたリン酸緩衝液（pH＝7.0）中で得られた、PTCNE－Fe 電極の、電流－電位曲線を示す。これから、Fe 表面に錯体膜が形成される事によって、Fe の溶出がおさえられ、電極としての作動範囲が広がり、しかも、酸素還元に対しては活性を示す事が分かった。同様の挙動が、PTCNE－Ni，PTCNE－Al 電極でも観測された。他方、PTCNE－Cu[1]，PTCNE－Ag 電極は、下地の金属電極に比べ、酸素還元電流は減少した。Cu, Ag は TCNE との反応性が大きく、膜厚は他の金属よりも厚いと考えられる。この膜厚に伴なう膜抵抗と、酸素還元電流の関連性，並びに、錯体膜合成に及ぼす反応時間，温度等の因子の影響については現在明確な相関性が得られず、さらに、目下、検討中である。

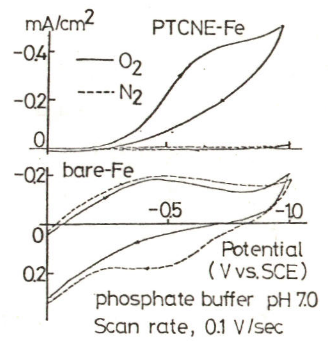


図2. PTCNE－Fe, bare－Fe 電極の電流－電位曲線．

本研究でオージェ電子スペクトル測定に御協力いただきました東北大学工学部電子工学科の江刺正喜氏に感謝致します。

1）．電気化学協会1978年秋期大会講演要旨集 P.71

B 305 ミセル化した物質の関与する電子移動反応の電気化学的手法による研究

東京工業大学 工学部　島崎 洋，大沢康彦，青柳 茂

目的　界面活性剤の添加により反応速度が著しく変化することはよく知られ，それに関する研究は多い。しかし界面活性剤の添加により生成するミセルの構造が明確でないことから，その定量的議論には多くの仮定が必要である。最近，筆者らは界面活性剤の添加により半波電位が変化する系と変化しない系があることを見出した。本研究では実験的パラメーターである半波電位の変化によって，ミセル効果による溶液内電子移動反応速度の変化を議論することを目的とする。

方法　溶液内電子移動反応としてオスミウム(Ⅲ)ポリピリジン錯体の鉄(Ⅱ)アコイオンによる還元反応　$OsL_3^{3+} + Fe^{2+} \xrightarrow{k_t} OsL_3^{2+} + Fe^{3+}$　をとりあげ，既報の方法[1]を用いて反応速度定数k_tを求めた。半波電位の測定にはサイクリックボルタンメトリーを用いた。界面活性剤としてはアニオン性のラウリル硫酸ナトリウム(SLS)を用いた。

結果　SLSの添加により半波電位の変化する系ではピーク電流が約1/2に減少し，半波電位の変化しない系では電流もほとんど変化しないことが明らかになった。$OsL_3^{3+/2+}$は前者に，$Fe^{3+/2+}$は後者に属する。ミセルに可溶化すると考えたときの溶媒和エネルギーの変化に対して半波電位の変化をプロットすると，ほぼ直線関係が得られる。このことから半波電位の変化するものはミセルに可溶化され，変化しないものはミセルの外部に存在すると考えられる。

得られたk_tをFig.1の縦軸に対数で示し，横軸は半波電位差から見積った反応の自由エネルギー変化を表わす。反応物の間に介在するミセルの炭化水素鎖による電子移動の障害が余り重要でないと仮定すれば，線型自由エネルギー関係が期待される。測定結果から$\log k_t$とΔGの間にほぼ直線関係が成立していると言えるので，先の仮定が満足され，ミセル効果による溶液内電子移動反応速度定数の変化は大部分，半波電位差の変化すなわち反応の自由エネルギーの変化によって説明できる。

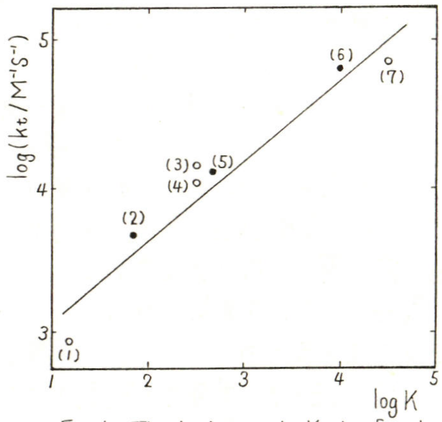


Fig.1 The $\log k_t$ vs. $\log K$ plot for the reduction of polypyridine complexes of Osmium(Ⅲ) by Fe^{2+} in 0.5 M H_2SO_4 solutions (•) containing and (○) not containing 0.1 M SLS.
(1) (5) $Os(5\text{-dmbpy})_3^{2+}$, (2) $Os(4\text{-dmbpy})_3^{2+}$
(3) (6) $Os(bpy)_3^{2+}$, (4) $Os(phen)_3^{2+}$,
(7) $Os(5\text{-Clphen})_3^{2+}$.

1) Y. Ohsawa and S. Aoyagui, Rev. Polarogr. (Kyoto), 26, 95 (1977).

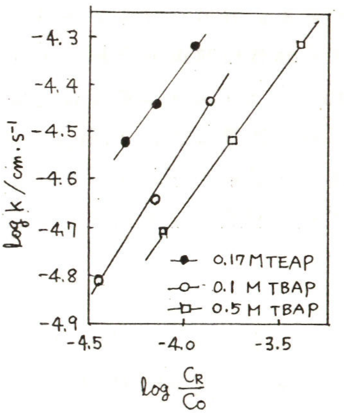
B 306 ニトロベンゼン自身を溶媒とするニトロベンゼン/ニトロベンゼンアニオン系の電極反応

東京工業大学工学部　菅　耕作，青柳茂

1. 溶媒自身が酸化体または還元体として作用する電極反応が、通常のレドックス系の電極反応と比較してどのような挙動を示すかについてはこれまであまり検討されていない。本報告では，ニトロベンゼン／ニトロベンゼンアニオン系の電極反応について、その電子移動反応速度を中心に検討する。

2、電気化学的測定には，Luggin管を備えた密閉型H型電解槽を用いた。参照電極には、Ag線／飽和$AgNO_3$ 電極を用いた。支持電解質としては数種類の過塩素酸テトラアルキルアンモニウムを用いた。電子移動速度の決定には，定電流二重パルス法(GDP法)を用いた。ESRスペクトルおよび可視スペクトルの測定は、窒素下で注射器を用いて各測定用セルに移し、真空下で行なった。均一系電子交換速度はESRスペクトルから決定した。

3．定電位電解を行なう前のポテンシャルスィープボルタンモグラムは，カソーディックな掃引において、−1.6 V付近にアニオンの生成による鋭い立ちあがりを示し，掃引方向の反転に伴ってアニオンの酸化のピークを示した。定電位電解後，平衡電位からの電位掃引によって平衡電位から約25mV のところにピークを持つ酸化波を示し，そのピーク電流値は電気量に比例した。また，平衡電位とアニオン濃度の対数のプロットは直線関係を示し，その勾配は約60mVであった。定電位電解を行った溶液の可視吸収スペクトルは 455 nm付近にピークを持っており，DMF中での文献値465 nm*に近い。ESR吸収スペクトルはg=2.0 付近に線巾約10Gのブロードな一つのピークに，超微細構造を持つかなり鋭いがあまり強くないシグナルが重なったものである。ブロードな吸収がアニオンによるものであり，超微細構造を持つシグナルは分解によって二次的に生じたラジカルによるものと考えられる。ESRスペクトルの線巾から求めた均一系電子交換速度定数は$1\sim2\times10^{7}\ M^{-1}s^{-1}$であった。拡散係数は支持塩によって多少変化するが$10^{3}\times\sqrt{D}$ ($cm^{2}\cdot s^{-1}$)の値として1.5〜1.9 の値を示した。この値はDMF中の値3.4** に比較してかなり小さく，DMFとニトロベンゼンの粘度の相違を考慮してもかなり小さくなっており，イオン対形成によるものではないかと考えられる。標準酸化還元電位は支持塩により多少の変動があるが，−1.76〜−1.78 V の値であった。支持塩の濃度と種類を変えた時のGDP法による電子移動速度の測定結果を図に示した。支持塩のアルキル基の増大とともに，また支持塩濃度の増加とともに電子移動速度が減少する傾向を示している。$C_R/C_O=1$まで外挿して求めた標準速度定数は，最も速い0.17MTEAPの場合でも$k_s=7\times10^{-3}\ cm\ s^{-1}$となり，DMF中の値約$0.5\ cm\ s^{-1}$**と比較して2ケタ近く小さい。この原因の一つとして先に述べたイオン対の影響が考えられる。



* J.Q. Chamber, R.N. Adams, Mol. Phys., 8, 413 (1965)
** N. Koizumi, Private Communication.

B 307 芳香族化合物の第二還元波の半波電位の分子軌道法による検討

東工大・工　　佐治 哲夫，青柳 茂

1．目的．非水溶媒中におけるアントラセン等の芳香族化合物の voltammogram は通常一電子過程の二段波を示す。第一波は可逆波であるが，第二波は非可逆である場合が多い。従って，第二波の半波電位の大部分は熱力学的データとしての信頼性に乏しい。一方，半波電位に関する理論的な研究は第一波に関するものが大部分で，第二波に関するものは二，三あるにすぎない。Hush等[1]およびHoijtink等[2]は，第一波と第二波の半波電位差と反結合性軌道における電子間反発エネルギー（Erep）との関係に関する理論および実験結果を報告しているが，両者の間の一致は良くない。著者等は非水溶媒中でのアントラセン，ピレン等の可逆な第一波と第二波の半波電位を Cyclic voltammetry を用いて決定し，Hush等の理論の検討を行なった。

2．実験．溶媒としてDME，THF，DMF，支持塩として0.2MTBAPを用いた。

3．結果および考察．アントラセン，ピレン，1,2－ベンツアントラセン，1,2,5,6－ジベンツアントラセン，クリセン，1,2－ベンツピレン，ピセンの第二波は過去の研究において非可逆波として報告されていたが，演者等はDME，THF中 scan rate 1～10 V/s で一電子過程の可逆波を得た。

可逆な第一波と第二波の半波電位差（$\Delta E_{1/2}$）は

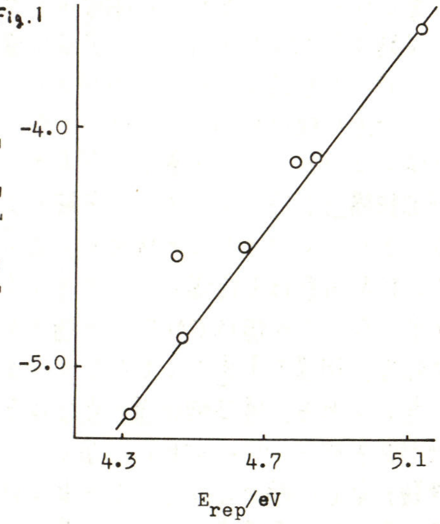
$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_1 - (E_{1/2})_2 = A_1 - A_2 - 2S \quad \cdots (1)$$

となる。ここでA_1，A_2は中性分子とアニオンの電子親和力，SはBorn式における$Ne^2(1-1/D_s)/2r$である（N＝アボガドロ数，D_s＝溶媒の誘電率，r＝イオン半径）。$S = (E_{1/2})_1 - A_1 - C$，$A_1 - A_2 = E_{rep}$を(1)式に代入すると

$$3(E_{1/2})_1 - (E_{1/2})_2 - 2A_1 = E_{rep} + 2C \quad \cdots (2)$$

となる。ここでCは参照電極により決まる定数である。HMO法およびSCF－MO法を用いて反結合性軌道の係数を求めた。この係数とPariserとParrの二中心反発積分の式を用いてErepを計算した。$3(E_{1/2})_1 - (E_{1/2})_2 - 2A_1$とHMO法より求めたErepとのプロットをFig.1に示す。図中の直線は傾き1.0の理論曲線である。

Fig.1



さらに溶媒和エネルギーとErepと$\Delta E_{1/2}$の三者の関係について検討を行う。

1) N.S. Hush and Blackledge, J. Chem. Phys., 23, 514 (1955).
2) G.J. Hoijtink et al, Rec. Trav. chim., 75, 487 (1956).

B 308 高速電極反応速度パラメーターの測定法に対する依存性について

東工大工 ○小泉則彰，青柳 茂

1. 目的 非プロトン性溶媒中における芳香族化合物及びその誘導体の電極反応の多くは単純な電子移動過程のみを含み、吸着現象や化学反応による複雑化は無視しうると考えられており、今日最も大きな速度定数を有する反応である。先に我々は、交流法の測定限界を越える速度を有する系の速度定数をほぼ同じ溶液条件において定電流二重パルス法(g.d.p.)により測定し、個々の系の速度定数をg.d.p.法、ファラデー整流法(f.r.)及びファラデーアドミッタンス法(f.a.)の間で比較し、大幅に異なる結果を得た。[1] この事は、系が単純であることと本質的に矛盾している。本研究では、その問題点の所在を明らかにすべく、同じ溶液下でf.r.法及びg.d.p.法による速度測定を行ない、結果を文献のデータも合せて検討する。

2. 実験 測定及び解析方法は、文献に従った。[2,3] 溶媒は十分精製したジメチルホルムアミド(DMF)、支持塩はTEAP(0.1M) 又はTBAP(0.1M又は0.5M)を用いた。セルは密閉できるH型セル、動作電極は先端の細い滴下水銀電極(DME)、対極はDMEに比べ十分大きな面積を持つ円筒型の白金網電極、参照電極は飽和甘汞電極(SCE)を用いた。塩橋は文献に従って作製した多相から成るもので試料溶液に触れる相は水-DMF 混合溶媒を用いてある。[6] 測定は窒素下で、また21°C ± 2°C に保たれた室内で行った。

3. 結果 測定結果を文献のデータと共に下表に示す。これから例えば (1) 比較しうるすべての系において 速度定数の大小関係はf.r. > f.a. > g.d.p.の順である。(2) g.d.p.法では化合物間の速度定数の差が小さいのに対し、交流法、中でもf.r.法では差が大きい。等、測定法とそれにより得られる速度パラメーターが密接な関係にあることが明らかとなった。

system	solution	$-E_{1/2}$ /V vs. SCE	g.d.p. α	g.d.p. k_o/cm s^{-1}	f.r. α	f.r. k_o^*/cm s^{-1}	literature α	literature k_o/cm s^{-1}	literature method
p-dinitrobenzene	0.5M TBAP	0.54	0.64	0.63			0.61	0.93	f.a.[4]
	0.1M TBAP	0.59		0.67					
m-dinitrobenzene	0.5M TBAP	0.83	0.71	0.65	0.45	~15	0.50	2.7	f.a.[4]
	0.1M TBAP	0.84		0.63	0.46	~15			
p-dinitrobenzene$^-$	0.5M TBAP	0.87	0.60	0.64					
	0.1M TBAP	0.93		0.55	0.40	5.0-3.0			
p-Br-nitrobenzene	0.1M TEAP	1.05		0.65	0.5	9		>10	f.r.[5]
nitrobenzene	0.5M TBAP	1.16	0.52	0.68			0.70	2.2	f.a.[4]
	0.1M TBAP	1.11		0.52					
m-nitroaniline	0.1M TEAP	1.23		0.56	0.28	6.0-4.0	0.30	6	f.r.[5]
m-dinitrobenzene$^-$	0.5M TBAP	1.27	0.67	0.58	0.50	3.3-2.5			
	0.1M TBAP	1.29		0.38	0.44	1.5-0.9			
p-nitroaniline	0.1M TEAP	1.37		0.48	0.24	6.0	0.3	1.8	f.r.[5]
telephthalonitrile	0.5M TBAP	1.54	0.65	0.39	0.49	1.7-1.3	0.54	0.68	f.a.[4]
	0.1M TBAP	1.53		0.28	0.49	1.0-0.7			
phthalonitrile	0.5M TBAP	1.63	0.65	0.55	0.66	3.5-2.8	0.60	1.4	f.a.[4]
	0.1M TBAP	1.63		0.37	0.66	2.3-2.1			

1) N. Koizumi and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 81, 403 (1977).
2) H. Mizota, H. Matsuda, Y. Kanzaki and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 45, 385 (1973).
3) F. van der Pol, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 42, 209 (1972).
4) H. Kojima and A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6317 (1975).
5) T. Kakutani, H. Kinoshita and M. Senda, Rev. Polarog. Japan, 20, 15 (1974).
6) K. Takaoka, Rev. Polarog. Japan, 14, 63 (1966).

＊ 使用周波数(2.4M～50kHz)によって速度定数に差がみられた。その範囲を示す。

B 309 アルカリ金属－メチルアミン溶液中の溶媒和電子の電気化学的研究

東工大 工
栗原 一，播磨 裕，青柳 茂

先に、我々はアンモニア中での溶媒和電子の電極反応について報告した。溶媒和電子の性質は溶媒によって非常に異なる。特に、フリーな溶媒和電子（e_s^-）とアルカリカチオン（M^+）との相互作用によって生じる化学種（モノマーM，メタルアニオンM^-等）の性質のアルカリカチオンによる違いはアンモニア中では観測されないが、メチルアミン中では顕著にあらわれることは興味深い。

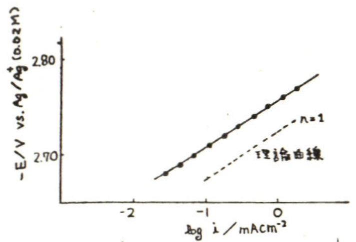


図1. Li^+を含むメチルアミン中のEとlog iの関係（-50°C）

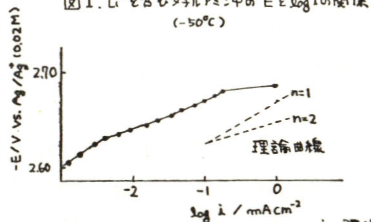


図2. K^+を含むメチルアミン中のEとlog iの関係（-50°C）

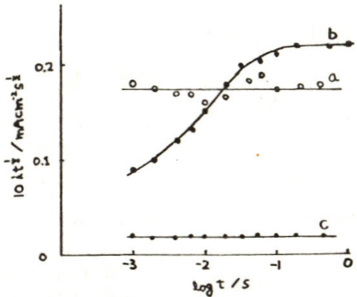


図3. $it^{\frac{1}{2}}$とlog tの関係
○ LiCl溶液，● KI溶液（-50°C）

本研究ではメチルアミンを溶媒とし、支持塩にLiCl，NaI，KI，CsIを用いた場合の溶媒和電子の電極反応の検討を行った。図1及び図2はそれぞれLiCl溶液及びKI溶液中でのポテンシアル・スウィープ・ボルタンメトリー（掃引速度50 mV/s）の結果をlog i vs Eでプロットしたものである。LiCl溶液中では反応の電子数1の理論傾きと一致するが、KI溶液中では溶媒和電子が非常に薄いとき、電子数1の理論傾きと一致し、濃くなると電子数2の理論傾きに近づく。図3はポテンシアル・ステップ法を用いて溶媒和電子の平衡電位よりアノード側へ電位を100 mVステップさせて得られた電流－時間曲線を、$it^{\frac{1}{2}}$とlog tでプロットしたものである。LiCl溶液では化学反応の影響は観測されない（図3－a）。KI溶液では約0.005 mM以下では化学反応の影響は観測されないが（図3－c）、0.005 mM～0.1mM程度では化学反応の影響が観測される（図3－b）。以上の結果をまとめると、LiCl溶液では-1価の電荷をもつ種が電極反応を行うと考えられるので、電極反応はe_s^-の放電の他に、Mの速い解離反応（1）を含んでいると考えられる。KI溶液では溶媒和電子の濃度が非常に薄いとき（約0.005mM以下）LiCl溶液同様に、電極反応としてe_s^-の放電及び（1）の解離反応しか考えられないが、約0.005mM以上ではこれらの反応の他に別の解離反応が見い出される。検討の結果、電極反応は上記の反応の他に、（2）の解離反応を含んでいると考えられ、この反応について詳しく検討を行った。

$$e_s^- + M^+ \rightleftharpoons M \qquad (1)$$

$$e_s^- + M \rightleftharpoons M^- \qquad (2)$$

また、拡散係数，交換電流密度及び標準電位についても報告する。

B 310 液体アンモニアおよび混合溶媒中での溶媒和電子の電極反応

東京工業大学 工学部　播磨 裕, 錦 善則, 青柳 茂

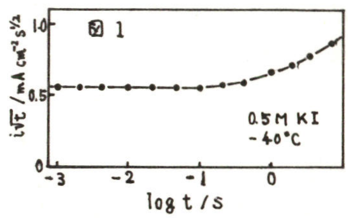
目的　我々は液体アンモニア(liq. NH_3)中の溶媒和電子の電極反応を種々の測定法を用いて検討し、以下の様な反応機構を提案した。

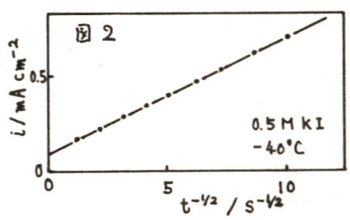
$$C \lesssim 0.3\ \mathrm{mM}\ ;\quad \left.\begin{array}{l} e^-(\mathrm{metal}) \rightleftharpoons e_s^- \\ \quad + \\ M^+(\mathrm{excess}) \end{array}\right\} \rightleftharpoons (e_s^-\cdot M^+) \qquad (1)$$

$$C \gtrsim 1\ \mathrm{mM}\ ;\quad \left.\begin{array}{l} 2e^-(\mathrm{metal}) \rightleftharpoons 2e_s^- \\ \quad + \\ 2M^+(\mathrm{excess}) \end{array}\right\} \rightleftharpoons 2(e_s^-\cdot M^+) \rightleftharpoons (e_s^-\cdot M^+)_2 \qquad (2)$$

しかしながら、ポテンシャルステップ(PS)法から求めた $i\sqrt{t}$ は2量体が生成しているはずの濃度領域においてさえも図1の様に1～200 mSの間で一定であった。長い時間帯での増加は対流や化学反応の影響ではなく、円板電極($r = 1\ \mathrm{mm}$)のedge effectに依るものだろうと考えた。本研究ではこのedge effectを積極的に利用して、微小タングステン円板電極(MTDE; $r = 0.125\ \mathrm{mm}$)による拡散係数の決定を試み、(1)の機構を検討した。また、liq. NH_3中での2量体解離反応の速度に関する知見を得ることを目的として、ヨウ化カリウムを含むメチルアミン(MA)中へのNH_3の添加の影響を調査した結果について報告する。

結果　図2はMTDEを用いてPS法から得た測定結果の一例である。池内等[1)]により実験的に見出された関係式: $i = \frac{nFCD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}}\left[1 + 1.75\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2}\right]$ に従えば図2は $nC = 0.079\ \mathrm{mM}$, $D = 0.98 \times 10^{-4}\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}$ を与える。金属濃度の増加に伴ってD値は次第に減少するが、希薄な濃度領域では一定($D \fallingdotseq 1.0 \times 10^{-4}\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}$)となった。一方、極限当量伝導率から計算した e_s^- の拡散係数 D_e は $1.80 \times 10^{-4}\ \mathrm{cm^2 s^{-1}}$ である。ここで(1)の反応機構を考えれば $D = \frac{D_e + K_{ap}D_{IP}}{1 + K_{ap}}$ と表わされる。イオン対の拡散係数 D_{IP} として K^+ イオンの値を用い $K_{ap}\left(\equiv \frac{[(e_s^-\cdot K^+)]}{[e_s^-]}\right) = 1.1$ を得た。これは溶液内平衡から計算した値1.75とほぼ一致する。また、溶媒和電子の分解が無視できる様な温度(−55°C)で電解生成によるDの決定とMTDEによる測定を行ない、両測定法から得られたD値が一致することを確認した。





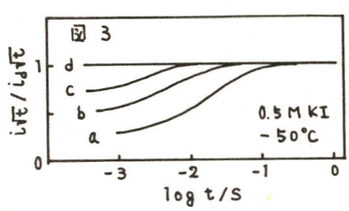


図3はそれぞれ a) MA, b) MA + NH_3 (2.5 mol%), c) MA + NH_3 (5 mol%) および d) MA + NH_3 (10 mol%) 中でのPS法の結果をまとめたものである。少量のNH_3の添加によって $i\sqrt{t}$ の変化する時間帯は短い方に移動し、10 mol%以上では $i\sqrt{t}$ の変化は観測されなくなった。これは liq. NH_3 中での2量体解離反応が非常に速い($\gg 10^3\ \mathrm{s^{-1}}$)ことを示唆している。また、これらの結果から、混合溶媒中での溶媒和電子の溶媒和の問題について検討する。

1) 池内・垣花・佐藤, 第45回電化大会予稿集 P.247 (1978.横浜)

B 311 金属塩化物処理した炭素電極上での酸素還元反応

東北大学工学部 ○菊池 健之 田辺 博義 外島 忍

1. 目的　電極材料として炭素を利用する場合、炭素材料の持つ物理的及び化学的性質を利用して電極表面にある機能を付与する試みは、化学修飾電極に代表される様々な表面処理により行なわれてきている。ここでは炭素材料としてグラッシーカーボンを用い、金属塩化物処理を施し、酸素電極としての表面特性を主に回転電極を用いて検討を行った。

2. 方法　鏡面処理を施したグラッシーカーボン（GC30:東海カーボン(株)）に真空下、種々の温度で金属塩化物（市販試薬：$FeCl_3$, $MoCl_5$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $PtCl_4$, $PdCl_2$, $RuCl_3$）を反応させた後、希塩酸中で十分洗浄し、次に水素化ホウ素ナトリウム水溶液中で還元し、再度希塩酸で更に蒸留水で十分洗浄後試料に付した。以上の処理を施した試料をディスクとし、鏡面処理を施したグラッシーカーボンをリングとしてテフロンホルダーに充填し酸素飽和6N-KOH中で測定を行った。

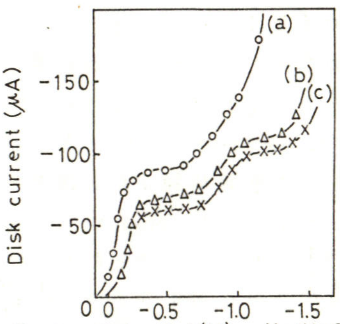


Fig.1 Potential (V) vs. Hg/HgO
Current-potential curves for oxygen reduction on the g.c. electrode with various metal chloride treatments.
(O_2 sat., 6N KOH soln., 24°C, 2000 rpm, S=0.608 cm^2)
(a) $PtCl_4$ treatment at 350°C for 5 hr
(b) $CuCl_2$ treatment at 500°C for 5 hr
(c) Without treatment

3. 結果　Fig.1に2000rpmにおけるディスク電流(I_d)-電位曲線を示す。未処理及び$CuCl_2$処理電極には二段波が現われているが、$PtCl_4$処理電極には二段目は明確に現われていない。これは水素還元波との重なりによると思われる。いずれにせよ電流値に差が認められ$PtCl_4$処理電極が最も酸素還元能が優れていることがわかる。またI_d^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$のプロット(Fig.2)から、いずれの電極もほぼ同じ傾斜の直線を示すことから反応は酸素分子に対し1次であり、酸素分子は同じ電子数($n=2$)で還元されていることがわかる。ところで$\omega \to \infty$でのI_d値は0を通らず、反応は純粋な拡散律速でないことがわかる。そこで考えられる電極過程は(1)電荷移動過程，(2)化学反応過程，(3)表面反応過程であるが、いずれの電極も限界電流は現われており、また$\log(i/i_{lim}-i)$ vs. Eが直線性を示さないことから、電荷移動過程は支配的でないと思われる。そこで化学反応過程か表面反応過程かということになるが、これに関しては目下検討中である。また$\omega \to \infty$におけるI_d^{-1}値は$PtCl_4$処理電極のものが最も小さく酸素還元特性が最も良いことがわかる。なお$PtCl_4$処理電極は、単にPtを担持させたもの及び電解液中にPt^{4+}を溶解させたものと比較して、より良好な酸素還元特性を示すことが、静止電極の結果からではあるが確認された。

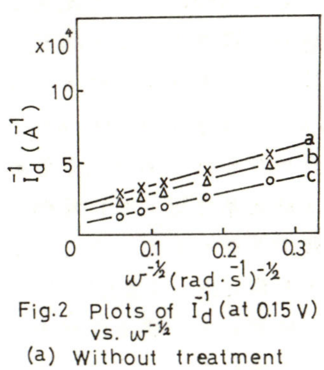


Fig.2 Plots of I_d^{-1} (at 0.15 V) vs. $\omega^{-1/2}$
(a) Without treatment
(b) $CuCl_2$ 〃
(c) $PtCl_4$ 〃

B 312 固体電解質を用いた有機化合物の電解

京都大学工学部　吉沢四郎　小久見善八　西尾晃治

1. 電気化学的手法による有機合成には種々の利点があるので多くの系への応用が試みられている。しかし、溶液に添加する支持電解質は極性が大きいため、有機溶媒の使用には制限が加わり、しかも水溶液系での電解に比べて電力消費がかなり大きくなるという欠点がある。そこでイオン交換膜と電極とを組み合わせた図1のような電解系が水電解に応用されていることに着目し、これと同様の電解系を有機電解に適用することによって上述の欠点を克服することを試みた。この場合、溶液中には支持電解質を添加する必要が無いので、無極性の有機溶媒も使用することができる。さらに、電解終了後に生成物と支持電解質の分離で問題を生ずることもない。また端子間電圧は最低限に抑えられると期待される。本研究では、イオン交換膜の片面にだけ金属を析出させた電極を作成し、有機化合物の電解還元に適用してその可能性を検討した。

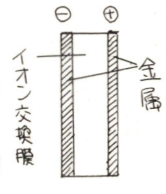


図1

2. 固体電解質としてはカチオン交換膜(徳山曹達製ネオセプタ、デュポン製ナフィオン)を使用した。また陰極は、無電解めっきによってニッケル、銅及び白金をカチオン交換膜上に析出させて作製した。陽極にはグラファイト板、白金板を使用した。一例としてニッケルの無電解めっき浴の組成を表1に示す。水100mlにAを溶解し、カチオン交換膜を浸したあと還元剤Bを加え40〜50°Cに保つと約1時間でめっきが完了する。この際に浴温が高すぎると、溶液バルク中で金属の還元反応が起こってしまい、めっきが成されない。

表1. ニッケルめっき浴(100ml)

A	硫酸ニッケル	6g
	エチレンジアミン	1ml
	1N 硫酸	1ml
B.	次亜リン酸ナトリウム	3g

電解には図2のような電解槽を用いた。陰極室に還元されるべき有機物の溶液、陽極室には約0.1Nの硫酸を入れ、電流を通ずると、陽極で酸素が発生するとともにプロトンが陽極室から膜中を透過して陰極室側へ移動し、陰極上で有機物を水素化還元する。このような反応が起こるためには電極金属は図3に模式的に示したように膜に多孔的に付着している必要がある。

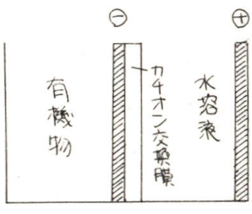


図2

3. 陰極をニッケルとして、約0.1Mのマレイン酸水溶液を陰極室に入れ、0.1N硫酸を陽極液とし、$10 mA/cm^2$で定電流電解した。約40%の電流効率でこはく酸が得られた。また陰極を白金とし、パラベンゾキノンを定電流電解すると約60%の電流効率でハイドロキノンが得られた。この場合陰極液用溶媒として、メタノール、アセトン、ジエチルエーテル、酢酸n-ブチル等を用いたが生成物に変化はなかった。

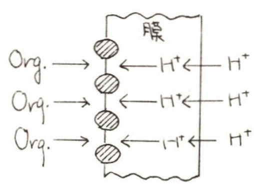


図3

B 313 加圧下での炭酸ガスの電解還元(第2報)

(名古屋工業大学) ○池田章一郎，丹羽洋，飯田貴也，
伊藤要

1. 炭酸ガスの電気化学的還元により有機化合物を得ようとする試みは，環境破壊問題，エネルギー問題等の観点から興味深いものがある。演者らは既に常圧下及び加圧下での炭酸ガスの電解還元について二，三報告してきたが，今回は加圧下で主に第四級アンモニウム塩を支持電解質とし，各種固体金属カソードを用いた場合について報告する。

2. 電解装置は25°Cの恒温槽に浸したステンレス製オートクレーブ中に，陽イオン交換膜を隔膜に用いた二重管型のパイレックス製電解セルを入れ，炭酸ガスを所定の圧力になるようにボンベから直接吹込んだ．参照電極にはKCl飽和の銀塩化銀電極を用いた．電解還元はポテンショスタットによる定電位法及び1/240 V/secの電位走査法で行い，電子式クーロメータで通電電気量を測った．生成物の分析はShodex Ion-Exchanger-HC-125-Sを充てん剤とした高速液クロで行った。カソードにはIn, Sn, Pb, Pb-Hgを，支持電解質には0.10 M Li_2CO_3, 0.10 M $(C_2H_5)_4NClO_4$:[TEAP], 0.18 M TEAP, 0.10 M $(n\text{-}C_4H_9)_4NBr$:[TBABr] 各水溶液をカソード室には20ml，アノード室には40ml 用いた。

3. Inカソード，0.10 M Li_2CO_3 aq を用い，炭酸ガス圧を0~20 kg/cm²-gageとした場合の電位走査法での電位－電流曲線から，CO_2圧力が高い程同電位ではより多くのカソード電流が流れることがわかった。これはCO_2の水への溶解度が増すためと考えられる．この場合主生成物であるギ酸生成の電流効率は電位にもよるが，圧力とともに約5 kg/cm²-gageまでは急激に，その後はゆるやかに増大した。従って以後はCO_2の圧力を10 kg/cm²-gageとして各種第四級アンモニウム塩について検討した．電解生成物はいずれの支持電解質，カソードの組み合せにおいてもギ酸が主であり，0.10 M TBABr aqでPbカソードを用いた場合に，2000 Cの通電で再現性よく10^{-3} M/l程度のプロピオン酸を得た．0.10M TEAP aq中での各カソードでのギ酸生成の電流効率を各還元電位について求めたのが図1である。図からもわかるように，電流効率は電極電位，カソード材質，支持電解質に依存し，ほとんどの場合ある電位で極大を示した。極大を示す電位が卑な金属程高い電流効率を示したが，これは競争反応である水素発生反応と大いに関連があることがわかった．また0.10M Li_2CO_3 aq (20ml)をカソード溶液に用いた場合には約300Cでギ酸生成は停止し，これ以上通電してもギ酸濃度は増えず(≦0.05 M/l)，電解還元に限界が見られたが，第四級アルキルアンモニウム塩水溶液の場合にはこのようなことはなく，電流効率の低下もほとんどなく通電量に比例してギ酸濃度が増加し，Pbカソード，0.10M TEAP aq，−2.3 Vで9760 Cの通電でギ酸濃度は0.96 M/lに達した。

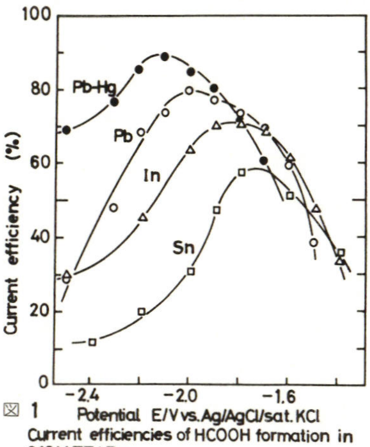


図1 Current efficiencies of HCOOH formation in 0.10M TEAPaq.

B 314 メタノールの陽極酸化反応におよぼす酢酸の影響

徳島大学工学部　　松井 弘、小川富也
寺沢敏夫、久野武夫

目的　白金電極に対して可逆的吸着挙動をとる酢酸は、酸性溶液中での多くの陽極酸化反応を妨害する二重層効果を持つ。本研究では、その効果が著しく、かつ、反応機構が比較的簡単なメタノールの陽極酸化反応に対する酢酸の二重層効果の機構を、定電位パルス法を用いて調べた。

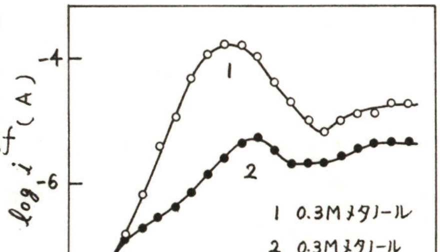
方法　白金電極としては、水素気流中で焼きなました純度99.99%の白金線を用いた。基礎液は0.5Vの電位で前電解をした1M過塩素酸、メタノールの濃度は0.3Mとした。メタノールと酢酸の吸着量は、それぞれ、水素共析出法と酸素共析出法を用いて測定した。

結果　メタノール単独溶液　0.65V以下の電位では、Bagotskiiらが報告しているような、次の反応に基づくと考えられる非定常電流が観測された：$MeOH \rightarrow A_{ad} + nH^+ + ne$
この時電極に生ずるA_{ad}の表面被覆率(θ_A)は次式で近似的に表わすことができる。

$$\theta_A = B + (1/\alpha f)\ln t \qquad (1)$$

ただし、Bは電位、濃度などによって決まる定数であり、fは不均一因子、αは0から1までの値をとる定数である。0.35〜0.65Vの電位範囲では、αfが約0.86であり、Bは0.42から電位の増加とともに0.89まで増加した。準定常的なメタノールの酸化電流は、約0.65V以上の電位で観測され、図の曲線(1)のような電流ー電位曲線が得られた。

メタノールと酢酸の混合溶液　この溶液で得られる典形的な電流ー電位曲線を図の曲線(2)に示す。酢酸の濃度が0.3Mの場合、約0.65V以上の電位でのメタノールの酸化電流は、酢酸が共存することによって、メタノール単独溶液の場合の10%以下となった。一方、0.35〜0.75Vの電位範囲では、A_{ad}の表面被覆率と時間の間に(1)式が近似的に成立したが、Bは0に近い値をとり、αfは電位の増加とともに増加する傾向が認められた。(1)式を微分すると、濃度項と電位項を含めた速度定数の項(K)が求まる：$d\theta/dt = K\exp(-\alpha f\theta)$，$K = \exp(\alpha fB)/\alpha f$
Kの値は表に示すように、酢酸が共存することによって著しく小さくなった。



準定常的電流ー電位曲線

酢酸単独溶液中での酢酸の吸着速度は非常に大きく、0.3Mの酢酸を含む基礎液中では、数msec以内に酢酸の吸着量が平衡値となる。以上の結果に基づくと、メタノールと酢酸の混合溶液中では、吸着速度の大きい酢酸がメタノールより先に電極に吸着し、後から吸着するメタノールの吸着速度を減少させるために、メタノールの陽極酸化が妨害されると考えられる。

吸着速度定数　K (sec⁻¹)

溶液＼電位(V)	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75
0.3Mメタノール	4.1	72	270	110	
0.3Mメタノール +0.3M酢酸	0.19	0.18	0.46	0.18	0.10

B 315 コルベ電解反応における陽極表面生成物(その2)

東京理科大学理工学部 ○関根功,福井雅之

1 酢酸塩水溶液中で白金電極を用いて電解を行なうと陽極表面に生成物ができることがすでに報告されている。[1,2] この生成物は疎水性ポリエチレン型重合膜であり、電極反応が起こるときこの膜は酸素の発生を抑制し,コルベ電解反応を促進する作用があることが認められている。しかしこれが酢酸塩非水溶液では生成するか否かについての報告は見られない。本研究では,非水および微量の水を含む酢酸塩溶液中で白金と金電極を用いて電解を行ない,陽極表面生成物についての検討を行なった。

2 陽極には白金,金,陰極には白金のそれぞれ平板電極(4×3cm)を用いた。試料電解液は酢酸の非水(0.02%)および2,5,10,15,20%の重量パーセントの水を含む酢酸に酢酸カリウムを飽和させたものを用いた。電位は2.30 V vs. SCEで定電位電解を25±1℃で行なった。陽極表面生成物や気体の分析はそれぞれの通電量において行なった。陽極表面生成物の分析はIR,NMR,元素分析,反射型IR,X線回折を行なった。

3 白金電極では非水溶液中で電解したとき,生成物はできなかった。これは反射型IRによって確認された。しかし微量の水を含んだ溶液の場合には生成物が確認され,この生成量は水の含有量が多くなるにつれて増大する傾向を示した。陽極表面生成物の分析はIRではポリエチレンとほぼ同様の位置に吸収ピークが得られた。しかし730 cm^{-1}付近の結晶部分のピークは認められなかったが,1710 cm^{-1}に-COOHの吸収ピークが得られた。NMRでは-COOH,$-CH_2-$,$-CH_3$のピークがそれぞれδ=7.2,3.7,1.3 ppmに得られた。またX線回折による分析では生成物が非晶質であることを示していた。以上のことから陽極表面生成物はメチレン連鎖の末端にカルボキシル基やメチル基のついた非晶質のポリエチレン型重合物($CH_3(CH_2)_nCOOH$)であると推定した。陽極表面生成物の生成は

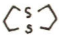
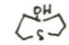
$$2CH_3COO^- + 2CH_3\cdot \rightarrow 2CH_4 + 2\cdot CH_2COO^-$$
$$2\cdot CH_2COO^- \rightarrow C_2H_4 + 2CO_2 + 2e^-$$

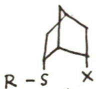
によって生成したC_2H_4が重合膜として付着していると思われる。本実験において生成した物と水溶液中での生成物の違いは融点および元素分析の結果であった。水溶液中での生成物の融点は約170℃であった。この融点の上昇はカルボキシル基の影響であると思われる。元素分析の結果では酸素の含有率が水溶液のとき8.50%に対し,本実験では14.70%と本実験における生成物の方が約2倍近い値を示した。この酸素はカルボキシル基の酸素と考えられるので,カルボキシル基が多く存在し,また連鎖が短かければそれだけカルボキシル基は接近して存在しているはずであり,このカルボキシル基の水素結合によって融点が上昇すると考えられる。金電極の場合も非水溶液中では陽極表面生成物は生成していなかった。また微量の水を含んだ溶液ではコルベ反応は円滑に進行せず生成物は確認できなかった。

1) F. Bruno and J. E. Dubois, Electrochimica Acta, 17, 1161 (1972).
2) 関根,鈴木:北海道支部1978冬季研究発表会 B103 P. 33.

B 316 アルキル 2-エンドノルボニルスルフイド類の陽極酸化反応

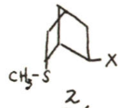
大阪市立大学工学部 柳門 章，アリゾナ大学化学科 G. S. Wilson, R. S. Glass

1　種々の脂肪族スルフィド（R_2S）のサイクリックボルタメトリーからもわかるように一般に，R_2Sの電気化学的酸化は比較的困難である。しかし，下記に示す1および  や  のようなタイプのR_2Sでは，それらの酸化が適当な位置にあるグループによって促進されることを見出した。本報では，1の陽極酸化反応について，隣接基の関与および反応機構を述べる。



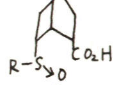
1

1a： R = i-C_3H_7, X = CO_2H
1b： R = CH_3, X = CO_2H
1c： R = CH_3, X = $CONH_2$
1d： R = CH_3, X = CH_2OH

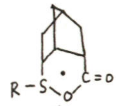


2

2b： X = CO_2H
2c： X = $CONH_2$



3



4

2　コンピューターコントロールのサイクリックボルタメトリー（CV）と通常の回転電極法（RDE）および定電位電解（CPE）を採用し，RDE法以外は全てドライボックス中で測定を実施した。室温下での実験には，0.05 M Bu_4NBF_4 の MeCN 溶液，Ag/0.1 M $AgNO_3$, MeCN 参照極（SRE）を，低温実験（~60°C）には，0.1 M Bu_4NBF_4 の BuCN 溶液，Ag/0.1 M $AgNO_3$, BuCN 参照極を用いた。作用極には白金とグラシーカーボン電極を用いた。

3　1aと1bの酸化ピーク電位（E_p）は走査速度 0.1 V/s で 1.2~1.3 V vs. SRE に観測され，2,6-ディ t-ブチルピリジン（Py）を添加するとE_pは負にシフトし，0.65 V に観測された。しかし，支持塩として$NaClO_4$をあるいはR_2Sとして2bを用いた場合には，いずれもそのようなE_pシフトは観測されなかった。Pyと少量のH_2O^{18}の存在下での1aや1bのCPE（0.85 V）より，スルフォキシド3が生成することおよびクーロンメトリーより，$n = 1.8 \sim 1.9$であることがわかった。以上の結果より，Pyの存在下で1aや1bの一電子酸化によってラジカル4が生成するとすれば，上記E_pシフトは容易に理解できる。Na^+の存在下ではRCO_2^-とNa^+のイオン対生成のため，また，エキソ化合物2では構造上4の生成が困難であるためE_pシフトは観測されなかったのであろう。Py存在下での1aや1bのCVでは，50 V/s においても，また，セル温度 −60°C で測定しても対応するカソードピークは観測されなかった。この電極反応が不可逆であることはE_pへの走査速度の依存性からも示された。RDE実験から，1aの陽極酸化における$nD^{2/3}$値を求め，この陽極反応はECE機構，$A \xrightarrow{-n_1e} B \xrightarrow{k_f} C \xrightarrow{-n_2e} D$，であると仮定して，Karpoの方法[1]に従ってk_fの値を求めようと試みた。しかし低回転速度では$n_{app}/n_1 > 2$なる値が得られ，クーロンメトリーの結果（$n = 1.8$）からみても異常な結果が得られた。したがって，このことは1aや1bのようなR_2Sの陽極酸化反応はECE機構以外の機構に従うことを示唆している。1cや1dについても同様に検討した。

グラシーカーボン電極を用いた場合にも似た結果が得られ，1のようなタイプのR_2Sの陽極酸化反応は電極材料に依存しないことが見出された。

1) S. Karpo, J. Pys. Chem., 72, 1082 (1968)

B 317　シトラコン酸およびメサコ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　°上田玲子　吉山明子
関根太郎
繊維高分子材料研究所　水谷文雄

目的）

シトラコン酸およびメサコン酸の電解還元反応機構をポーラログラフ法を用いて解析し、既に報告したマレイン酸[1]とフマル酸[2]の電解還元反応機構と比較して、系統的な知見を得ようとした。

方法）

広いpH領域（pH＝０～９）でポーラログラムを測定し、限界電流値、電流－電位曲線のpH依存性、およびイオン強度依存性について詳細に解析した。

結果）

〔1〕シトラコン酸については、pH＝０～９の領域で、第１～第３波が観測された。強酸性中での第１波の電解還元反応は可逆２電子授受過程を含むＣＥＣ機構によることが明らかとなった。また、弱酸性中での第２波の限界電流は反応電流の性質を示し、この領域でのシトラコン酸一価アニオンの先行化学反応速度定数k^{I}として、$7.1\times10^{8}M^{-1}s^{-1}$が得られた。

また、第２波の半波電位依存性から、この領域での反応は非可逆２電子授受過程を含むＣＥＣ機構によることを明らかにした。さらに、弱塩基性中の第３波に対応する電極反応活性種はシトラコン酸一価アニオンであり、シトラコン酸二価アニオンから一価アニオン生成の先行化学反応速度定数k^{II}は、$5.9\times10^{9}M^{-1}s^{-1}$となった。また、この領域での電解還元機構は、可逆１電子授受に続き、非可逆１電子授受過程が連続して進行するＣＥＥＣ機構であることを示した。

〔2〕メサコン酸では、pH＝０～６の範囲で、第１、第２波が観測され、第３波は水素波のため観測されなかった。第１、第２波の電解還元機構は、シトラコン酸のそれぞれ、第１、第２波に対応するものと、同じような挙動を示した。また、弱酸性中の第２波領域において、メサコン酸一価アニオンから遊離酸生成の先行化学反応速度定数k^{I}として、$2.6\times10^{9}M^{-1}s^{-1}$が得られた。

〔3〕以上の２つの二塩基酸の解析の結果から、メチル基の非対称効果、誘起効果、および立体化学的効果についても併せて検討を加えた。

Electrode reaction mechanisms of citraconic acid and maleic acid

		maleic acid	citraconic acid
the first wave	———	———	———
	reaction mechanism (charge transfer step)	C E C (rev)	C E C (rev)
the second wave	$k^{\mathrm{I}}(M^{-1}sec^{-1})$	5.2×10^{9}	7.1×10^{8}
	reaction mechanism (charge transfer step)	C E E C (rev) (irrev)	C E C (irrev)
the third wave	$k^{\mathrm{II}}(M^{-1}sec^{-1})$	4.9×10^{10}	5.9×10^{9}
	reaction mechanism (charge transfer step)	C E E C (rcv) (irrev)	C E E C (rev) (irrev)

1）水谷、佐藤、関根；電気化学 46, 274(1978)
2）同上　印刷中

B 318 並列して進行する電子授受過程を含む系のポーラログラフ的解析

(繊維高分子材料研究所) 水谷 文雄
(東京工業大学総合理工学研究科) ○青木 尚三, 関根 太郎

1) 目的

一つの電極反応活性種Oから、n_1電子およびn_2電子授受により、二つの生成物R_1, R_2を生成する電極反応機構、"E＋E機構"についてポーラログラムに関する理論式を提出する。さらに、既に報告したEE機構の理論式[1]を併せ、不明のところの多いカルボニル化合物の電解還元機構について基礎的な検討を加える。

2) 結果

[1] ポーラログラムの理論式

反応式(1)に示すE＋E機構につき平面電極拡張モデルを適用すれば、ポーラログラムのi－E曲線について(2)式を得る。

$$O \xrightarrow[\text{rev.}]{n_1 e} R_1 \;,\; O \xrightarrow[ks_2]{n_2 e} R_2 \qquad (1)$$

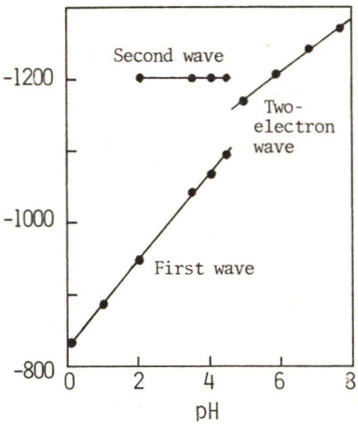
$$i = \frac{i_{d})_1}{1+e^{\xi_1}} + \left[-\frac{i_{d})_1}{1+e^{\xi_1}} + i_{d})_2\right]\frac{e^{\xi_1}}{(1+e^{\xi_1})(1+e^{\xi_2})-1}F(\chi) \qquad (2)$$

ここで

$$\chi = \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2}\frac{(1+e^{\xi_1})(1+e^{\xi_2})-1}{D^{1/2}ks_2^{-1}(1+e^{\xi_1})e^{\alpha_2\xi_2}}t^{1/2} \;,\quad \xi_j = \frac{n_j F}{RT}(E - E^r_{j,1/2}) \qquad (3)$$

ただし、$F(\chi)$はKoutecky's functionである。

[2] ベンズアルデヒド等の電解還元機構の基礎的検討



ベンズアルデヒド等のポーラログラムでは、酸性中でそれぞれ1電子の二段波、中性中で2電子波が観測される[2]。この還元波に対応する電解還元機構は、E＋E機構あるいはEE機構に従うと仮定し、(2)式および前報[1]の結果から、ポーラログラムの半波電位のpH依存性ならびに波形解析値を求めれば、下表の通りとなる。一例としてベンズアルデヒドのポーラログラムの半波電位のpH依存性を示すと上図の通りとなる。中性中の2電子波は上図に示す通りpH依存性を示し、このことからベンズアルデヒドの電解還元機構としては、E＋E機構よりEE機構に従うと考える方がより妥当であることがわかる。

	E+E mechanism		EE mechanism	
	Second wave in weak acid solutions	Single wave in neutral solutions	Second wave in weak acid solutions	Single wave in neutral solutions
The $E_{1/2}$ dependence on pH (mV/pH)	0	0	0	$-59.2/(1+\alpha_2)$
Reciplocal slope of log plot (mV)	$-59.2/(2\alpha_2-1)$	$-29.6/\alpha_2$	$-59.2/\alpha_2$	$-59.2/(1+\alpha_2)$

1) F.Mizutani, N.Sato, T.Sekine, *Denki kagaku* 46, 247, (1978).
2) 青木 尚三, 関根 太郎, 電気化学協会第44回大会講演 (1977・福岡).

B 319　E・E機構のクロノポテンシオメトリーの解析

(東工大総合理工) ○青木 尚三　関根 太郎
(繊維高分子材料研) 水谷 文雄

1) 目的

クロノポテンシオメトリーは、ポーラログラフ法に比べて時間を任意に設定できるという利点を有しており、化学反応を含む系の解析に有利な手法と考えられている。しかしながら、解析は主に遷移時間のみに限られており、電位－時間曲線の取扱いは十分なされているとは言い難い。そこでここでは、まず単純かつ基礎的な電極反応機構、E・E機構について、電位－時間曲線を検討することとした。

2) 理論および結果

ここでは、次式に示すE・E機構について取扱う。

$$O \xrightarrow[E_1^\circ]{n_1 e} X \xrightarrow[E_2^\circ]{n_2 e} R \qquad (1)$$

(1)式に半無限平面拡散モデルを適用し、初期および境界条件を定め、表面濃度について次式を得る。

$$(C_O)_{x=0} = C^\circ - \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\int_0^t \left(\frac{i_1(u)}{n_1 FS}\right)\cdot\frac{du}{\sqrt{t}-\sqrt{u}} \qquad (2)$$

$$(C_X)_{x=0} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\int_0^t \left(\frac{i_1(u)}{n_1 FS}\right)\cdot\frac{du}{\sqrt{t}-\sqrt{u}} - \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\int_0^t \left(\frac{i_2(u)}{n_2 FS}\right)\frac{du}{\sqrt{t}-\sqrt{u}} \qquad (3)$$

$$(C_R)_{x=0} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\int_0^t \left(\frac{i_2(u)}{n_2 FS}\right)\cdot\frac{du}{\sqrt{t}-\sqrt{u}} \qquad (4)$$

ここで　$i_1 + i_2 = i_0$，i_0は設定電流である。(2)～(4)式をNernst式に代入し、可逆電子授受に対して　次式を得る。

$$\frac{2 i_0 \sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}\, FS C^\circ} = \frac{(n_1 + n_2) + n_1 \exp[n_2 F(E - E_2^\circ)/RT]}{1 + \exp[n_1 F(E - E_1^\circ)/RT]\exp[n_2 F(E - E_2^\circ)/RT] + \exp[n_2 F(E - E_2^\circ)/RT]} \qquad (5)$$

電位－時間曲線については、(5)式より次のように表せられる。

○ 一段波の得られる場合。

$$E = \frac{1}{n_1 + n_2}E_1^\circ + \frac{1}{n_1 + n_2}E_2^\circ - \frac{2.3RT}{(n_1 + n_2)F}\log\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}} \qquad (6)$$

○ 二段波の得られる場合。

第1波　$$E = E_1^\circ - \frac{2.3RT}{n_1 F}\log\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{t}} \qquad (7)$$

第2波　$$E = E_2^\circ - \frac{2.3RT}{n_2 F}\log\frac{\sqrt{t} - \sqrt{\tau_1}}{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}} \qquad (8)$$

(6)～(8)式より、電位に対してlog項をプロットすれば、その逆勾配としてそれぞれ $-59/(n_1 + n_2)$，$-59/n_1$，$-59/n_2$ mV が得られる。

B 320 酸性中におけるベンズアルデヒドのクロノポテンショメトリー

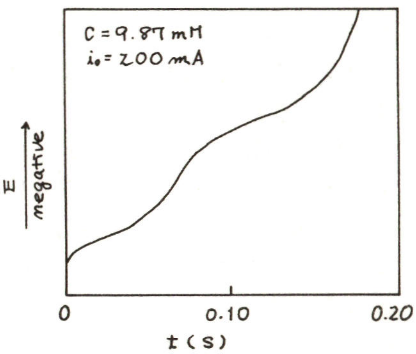
青木尚三, 関根太郎
東工大総合理工.

1) 目的

酸性中のベンズアルデヒドの電解還元機構は、主にポーラログラフ法およびマクロ電解法による検討の結果、E·E機構と考えられる。ここでは、ポーラログラフ法に比し時間を任意に設定し得る利点を持つクロノポテンショメトリーを用い、ベンズアルデヒドの電解還元機構について、更に検討を加えることとした。

2) 実験

ポーラログラムで二段波の得られる弱酸性中で、クロノポテンショグラムを測定した。陰極には水銀吊り下げ型電極（HMDE）を用い、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。溶液は通常、原料濃度10mMとし、酢酸－酢酸カリウム系の緩衝液を用いて、pH=4.0とした。電位－時間曲線はシンクロスコープで観測した。

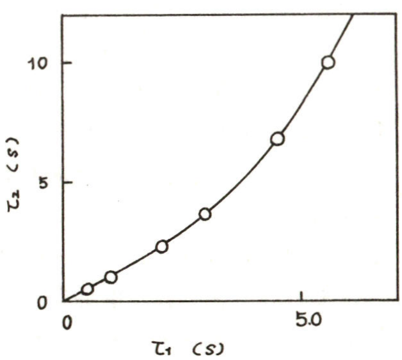


3) 結果

ベンズアルデヒドの電解還元機構は、中間体ラジカルを経由する次式のようなE·E機構と考えられる。

$$\Phi\text{-CHO} \xrightarrow[\text{rev}]{H^+,\ e} \Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \longrightarrow \text{dimer} \qquad (1)$$
$$\Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \xrightarrow[\text{irrev}]{e} \Phi\text{-}\overset{(-)}{C}\text{HOH} \xrightarrow{H^+} \Phi\text{-CH}_2\text{OH}$$

このような反応機構では、第二の電子授受に対応する遷移時間τ_2と第一のそれに対応するτ_1との比は、$\tau_2/\tau_1=3$となることが知られている。[1)2)] しかしながら本実験においては、下図に示すように、この比は3とならなかった。また、この比は、電流密度の増大に伴ない、1に収束する。このような現象について、次式に示すE+E機構による説明が試みられている。



$$\Phi\text{-CHO} \xrightarrow[\text{rev}]{H^+,\ e} \Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \longrightarrow \text{dimer} \qquad (2)$$
$$\Phi\text{-CHO} \xrightarrow[\text{irrev}]{2e} \Phi\text{-}\overset{(-)}{C}\text{H}\overset{(-)}{O} \xrightarrow{2H^+} \Phi\text{-CH}_2\text{OH}$$

このような機構においても、その遷移時間の比は理論的に3となり、上記の現象を説明できない。そこでここでは、中間種の吸着あるいは中間体金属化合物の生成等のnon-faradaic な現象に基づくものと考えた。

1) T.Berzins and P.Delahay, *J.Amer.Chem.Soc.* 75, 420, (1953)
2) 青木尚三, 水谷文雄, 関根太郎　本大会講演 B319

B 321 水銀陰極上におけるベンズアルデヒドの吸着挙動について

東京工業大学総合理工学研究科 電子化学専攻

°町田鋼治 青木尚三 佐藤則雄 関根太郎

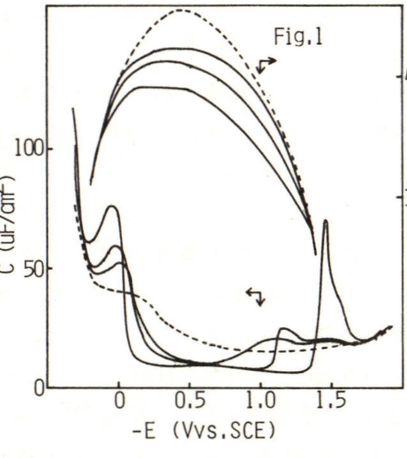
目的） ベンズアルデヒドの陰極反応の機構を解析するにあたって、電極一溶液界面における吸着挙動の解明は重要な問題の一つと考えられるが、従来この問題について詳しい解析は行なわれていなかった。そこで本報ではベンズアルデヒドの水銀陰極上への吸着挙動について、電極界面微分容量と界面張力の測定から、その挙動を定性的、定量的に検討しようとした。

方法） 微分容量はインピーダンスブリッジ法により、また界面張力は滴下時間法により測定した。これらの測定値を、Frumkin－Damaskin 吸着等温式により定量的に解析した。

$$B_C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \qquad a = f(E)$$

測定試料はベンズアルデヒド各濃度の 1 N－H_2SO_4 酸性溶液および 1 N－Na_2SO_4 中性溶液とした。

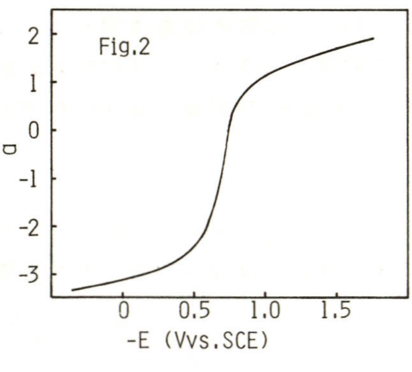
結果） ベンズアルデヒドは酸性中ではカチオン型(プロトン付加体)で存在し、0 V (vs. SCE)付近より卑側の電位領域では吸着しており、－0.8 V (vs. SCE)より卑側の電位領域では吸着化学種の還元反応に伴う電子授受が起こる。また中性中では中性分子の型で存在し、0 V (vs. SCE)付近から、－1.5 V (vs. SCE)付近までの電位領域で吸着しており、－1.5 V (vs. SCE)より卑側の領域では還元反応が起きている。中性中の微分容量－電位曲線と電気毛管曲線をFig(1)に示した。



　また中性中におけるaの電位依存性をFig(2)に示した。中性中においては、Frumkin吸着等温式中の吸着物質間の相互作用係数aの値は貴な電位領域では負となり、吸着物質間には反発力が働き吸着物質は平面的に配向している。しかし電位が卑になるにつれてaの値は増加してゆき、やがて正となり吸着物質間に吸引力が働くようになり、吸着物質の配向性も垂直的な方向になってゆく事を示している。また最大表面過剰量の値を算出し、その値とFischer－Taylor－Hirschfelderモデルによる分子面積から求めた値との比較から、上に示した現象が確かめられ、電極表面への吸着化学種は電位によりその配向に変化が起こる事が示された。

　また、酸性中においても同様の傾向が示された。

　さらに、理論曲線と実験値はよい一致を示し、ベンズアルデヒドの吸着挙動についてFrumkin－Damaskin型の吸着等温式により解析することの妥当性が確かめられた。



B 322 アルカリ性溶液中におけるベンズアルデヒドの電解還元

○田中靖二，青木尚三，関根太郎
東工大総合理工

1）目的

アルカリ性中のベンズアルデヒドのポーラログラムでは，反応電流が観測される。即ち，限界電流は，中性中の2電子拡散限界電流から，pHの増大に伴ない1電子拡散限界電流へと低下する。これは，ECE機構における第1の電子授受に後続するプロトン付加反応速度の低下に基づくものと考え，ECE機構のポーラログラムの電流－電位曲線に関する理論式を提出し，これに基づいて詳細な検討を加えることとした。

2）実験

中性～アルカリ性中でベンズアルデヒドのポーラログラムを測定した。陰極には水銀滴下電極を用い，参照電極には飽和カロメル電極を用いた。溶液は，通常，ベンズアルデヒド濃度1mMとし，リン酸2水素カリウム－リン酸水素カリウム，塩化アンモニウム－アンモニア水，リン酸水素カリウム－水酸化ナトリウム系で十分に緩衝した。また，適宜塩化カリウムを加え，イオン強度を1.0とした。

3）結果

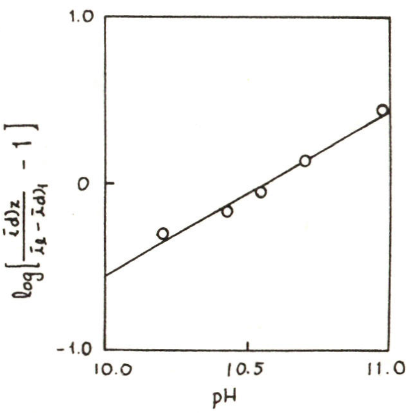
ここでは，次の反応機構を考えた。

$$\Phi\text{-CHO} \xrightarrow[\text{rev}]{e} \Phi\text{-}\overset{(-)}{\dot{C}}\text{HO}, \quad \Phi\text{-}\overset{(-)}{\dot{C}}\text{HO} + H^+ \underset{kK}{\overset{k}{\rightleftarrows}} \Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \qquad (1)$$

$$\Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \xrightarrow[\text{irrev}]{e} \Phi\text{-}\overset{(-)}{C}\text{HOH} \qquad \Phi\text{-}\overset{(-)}{C}\text{HOH} + H^+ \longrightarrow \Phi\text{-CH}_2\text{OH}$$

溶液は十分緩衝されているので，第1の電子授受に後続するプロトン付加反応は擬一次と考えられる。このとき，限界電流とpHとの関係は，次式で表わされる。

$$\log\left(\frac{(i_d)_2}{i_\ell - (i_d)_1} - 1\right) = \log\frac{K^{1/2}}{\left(\frac{3\pi}{7}\right)^{1/2}\tau^{1/2}k^{1/2}} + \mathrm{pH} \qquad (2)$$

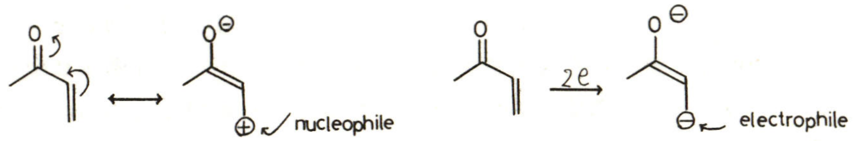


実測値を左辺に代入し，これをpHに対してプロットすれば，右図に示すように勾配1の直線が得られ，上述の反応機構の妥当性が確認された。また，これをpH＝0に外挿し，その切片の値から(2)式に従がいK/kの値を算出し，既に得られているpK＝10.5[1]の値を代入することにより，プロトン付加速度$k = 2\times10^{10}\,M^{-1}s^{-1}$の値を得た。一方，半波電位とpHとの関係は，理論的に次のように与えられる。即ち，pH≫pKのとき0mV/pH，pH≪pKのとき，$-59/(1+\alpha_2)$ mV/pHである。pH≫11では実測値として0mV/pHが得られ，この機構を十分に満足している。pH＜9ではその勾配として－43mVが得られた。ここから，第2の電子授受過程の移動係数として，$\alpha_2 = 0.4$を得た。

1) A.Beckett, A.D.Osborne and G.Poter, *Trans. Faraday Soc.* 60, 873, (1964).

B 323 α,β－不飽和カルボニル化合物の電解還元

広島大学工学部
○原田純二・九内淳堯・佐々木和夫



（基底状態の立ち上がり）　　　　（2電子還元の場合）

α,β－不飽和カルボニル化合物のβ炭素上への官能基導入反応は、カルボニル基の立ち上がりを利用したマイケルタイプの付加反応として、合成化学上多用されている。この場合には求核試薬との反応に限られ、たとえば直接のアシル化、カルボキシル化などは不可能である。演者らは、α,β－不飽和カルボニル化合物の電解還元により生成するアニオン種を利用すれば、各種親電子試薬との反応が可能となるであろうと考えた。その結果として、β炭素上への直接のアシル化、カルボキシル化、シアノエチル化等の反応が期待でき、有機合成化学上の手法が拡大されうる。

また電極反応で生成する有機化合物のイオンラジカル、ジイオン種はしばしば共存する無機イオンとイオン会合する。その結果イオン活性種の反応性が抑制され、選択性の高い反応を行なわせうる可能性が生じる。本研究はα,β－不飽和カルボニル化合物の電解還元反応におけるイオン対生成効果をまず調べ、生成するアニオン種と親電子試薬との反応を利用するC=C二重結合の新しい官能基修飾反応を検討したものである。

具体的には芳香族および脂肪族α,β－不飽和カルボニル化合物としてベンザルアセトンと2－シクロヘキセノンを選び、親電子試薬として二酸化炭素を用いてβ位へのカルボキシル化反応を試みた。また共存無機イオンの効果を確かめる為、一連のマグネシウム化合物を用いた。溶媒として無水アセトニトリル、支持塩に4級アンモニウム塩を用い、水銀陰極、白金板陽極でアセトニトリルカロメル参照電極に対してベンザルアセトン－2.0V，シクロヘキセノン－2.2Vの定電位電解を行なった。

ベンザルアセトンの電解では、原料のみの系、マグネシウムメチルカーボネート共存の系、およびマグネシウムアマルガム共存の系で大きな差違は認められず、いずれの場合にも40％前後の収率でα－フェニルレブリン酸が生成した。過塩素酸マグネシウム共存系では主生成物はベンジルアセトンのみであり、これは過塩素酸マグネシウムに含まれる結晶水がプロトン供与体として働いたためと考えられる。

2－シクロヘキセノンの電解では、マグネシウム塩の共存しない系で、50％程度の収率でシクロヘキサノン－3－カルボン酸が得られ、15％程度の還元二量体が副生した。

又、ベンザルアセトン、2－シクロヘキセノンに対する、二酸化炭素以外の親電子試薬の反応も試み、若干の知見を得たので上記結果と併わせ報告する。

B 324 NADHモデル反応における金属イオンの触媒作用の電気化学的検討（Ⅳ）

広島大学工学部
○木谷 晧・西原 光・佐々木和夫

1、演者らはこれまでNADHモデル反応における金属イオン触媒の作用機構を電気化学および分光学的手段を用いて検討してきた。その結果金属イオン存在下でのモデル反応は、〔モデル化合物－金属イオン－基質〕の様な錯体の形成を経由して進行するMichaelis-Menten型である事が明らかになった。[1] 金属イオンのもう一つの作用として、基質のアニオンラジカルとのイオン対形成による還元電位の移行が考えられる。本報では金属イオンの種類を変えて測定を行ない、金属イオンの触媒効果と金属イオン存在下での基質の還元電位との相関を検討した。

2、NADHモデル化合物として1－ベンジル－1,4－ジヒドロニコチンアミド（BNAH）を、モデル基質としてベンゾイルギ酸エチル（EBF）および1,2－ナフトキノン(NQ)を用いた。測定方法としてはポーラログラフィー，サイクリックボルタンメトリーを用い、溶媒にはアセトニトリルを用いた。

3、Zn^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+}，Ca^{2+} 共存下でのBNAHの酸化波は、先に検討したMg^{2+}と同様、金属イオンとの錯体形成に基くピーク電位の移行が観測された、錯体の生成定数は5～20 mM^{-1}の値が得られ、金属イオンの種類を変えても大巾には変化しなかった。

モデル基質としてEBFを用い、分光学的方法でZn^{2+}、Ca^{2+} 存在下でのモデル反応の速度論的検討を行なった結果、これ等の金属でもMg^{2+}と同様Michaelis型の反応である事が確かめられた。得られた速度定数はZn^{2+}、Ca^{2+}についてそれぞれ46.6 h^{-1}，1.95 h^{-1}となった。EBFの還元ポーラログラムには、金属イオンの添加によりいずれもイオン対形成に基く還元電位の正方向への移行が観測され、$E_{1/2}$の順序は$Zn^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$，$Ca^{2+}$であった。先に求めた$Mg^{2+}$についての速度定数（2.6 h^{-1}）もあわせて考えると、速度定数と半波電位の関係は定性的には一致する。しかしながら金属イオン共存下でのEBFのポーラログラムは複雑な波形を示すため、定量的な考察は出来ない。

次いでモデル基質をNQに変え、金属イオンとしてCu^{2+}、Ba^{2+}を追加して検討した。等モル金属イオン共存下でのNQの還元ポーラログラムは同様に還元電位の移行が観測された。Cu^{2+}、Ca^{2+}を除いていずれの金属イオン共存下でも2電子1波と見なせ、$E_{1/2}$の順序は、$Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+}$となった。

アンペロメトリーにより等モルのBNAHを添加した時のNQの濃度変化を追跡した。得られた初速度の対数と半波電位をプロットすると、Cu^{2+}を除いては直線関係が得られた。Cu^{2+}については、Cu^{2+}がBNAHにより容易に還元されるため、Cu^{2+}/Cu^{+}のレドックス反応により基質の還元が起こると考えられる。

以上の結果より、カルボニル基を基質とするNADHモデル反応における金属イオンの触媒効果は、基質のアニオンラジカルとのイオン対形成に基く電位の移行と関連づけられる事が明らかになった。

1) K. Sasaki, A. Kitani, J. Electroanal. Chem., 94, 201 (1978)

B 325 フラビンモデル反応の電気化学的検討

広島大学工学部

○木谷 晧・三宅 仁・佐々木和夫

1、前報ではNADHモデル反応における金属イオンの触媒作用を電気化学的に検討した結果を報告した。生体内でのNADHのレドックス反応においては、NADHが直接基質を還元するのみでなく、フラビンのレドックス系を介して反応する例が知られている。即ちNADHがフラビンを還元し、生成したフラビン還元体により基質が還元される。この様な反応のモデル系を探す事を目的として、先ずNADHモデル化合物によるフラビンの還元反応における金属イオン効果を検討し、次いで電解で生成したフラビン還元体による各基質の還元反応および金属イオン効果を検討した。

2、NADHモデル化合物としては前報と同様BNAHを、フラビンとしてはリボフラビン（ビタミンB_2）を用いた。溶媒としてはリボフラビンの溶解度の点からジメチルスルホキシドを用いた。均一相レドックス反応は、直流ポーラログラフィを用いて濃度変化を追跡した。

3、〔リボフラビンの還元におよぼす金属イオン効果〕

リボフラビンは非水溶媒中では1電子2段の還元波を示す。等モルのZn^{2+}を共存させると、電解で生成したアニオン種とのイオン対形成により還元電位が正方向に移行し、見かけ上2電子1段の還元波となった。Fe^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}をそれぞれ等モル共存させた場合にも同様に還元電位は正方向に移行したが、Zn^{2+}の場合と異なり金属イオン共存下でも1電子2段の波形を示した。電位の移行の大きさも、前報でのべた2つの基質同様、Zn^{2+}が最大であった。

BNAHによるリボフラビンの還元をポーラログラフィにより検討した。100倍量のBNAHを添加すると、リボフラビンの第1波（1電子還元波）は時間と共に減少し、それに対応してリボフラビンの還元体の酸化に基くアノード波が出現した。先に述べた電位の移行から考えて最も触媒効果があると予想されるZn^{2+}の添加効果を検討した。Zn^{2+}共存下でもリボフラビンの2電子還元波は減少しアノード波が出現したが、反応速度はあまり変化しなかった。

〔フラビン還元体によるモデル基質の還元〕

リボフラビンを第2波の領域で定電位還元すると、BNAHで還元した時と同様にアノード波が出現した。一定電気量で電解した後、基質を添加してアノード波の経時変化を測定した。ベンジルやベンゾイルギ酸エチルの様なジケトンはフラビン還元体により容易に還元される。これ等の基質は、金属イオン触媒が存在しなければBNAHによって直接還元する事は困難であるが、フラビンのレドックス系を介在させる事によりBNAHで還元可能となる。

金属イオン触媒の効果も検討したが、電解後の溶液に金属イオンのみを添加してもアノード波が変化するため、基質と金属イオンの両方を添加した系では複雑な挙動となる。

B 326 Tiを均一相触媒に用いる電気化学還元

広島大学工学部
宮加谷啓史・○九内淳堯・佐々木和夫

演者らは以前にバナジルビスアセチルアセトナト錯体の電気化学的挙動を明らかにした。今回はチタニルビスアセチルアセトナト錯体について検討を加えたので報告する。

才IV族遷移金属であるチタンの取りうる酸化状態は+4, +3, +2であり、その大多数はIV価の化合物として存在する。III価およびII価の低原子価チタン化合物は不安定で、強い還元作用を有することが知られている。本研究では均一相触媒としての観点から安定なチタニルアセチルアセトナトを出発物質として用い、IV価 ⇌ III価の間のリサイクルを利用する電解還元反応について検討した。

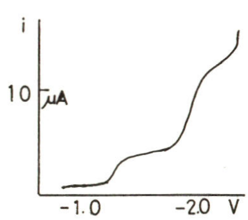
（結果、考察） 溶媒にメタノール、支持塩に0.1M Et_4NBr、動作極に水銀、参照極にSCEを用い常法に従い分析、電解をおこなった。チタニル錯体のポーラログラムは、−1.2Vに才一波、−1.9V付近に才二波を示す。両波ともにその電流値は水銀柱高の平方根に比例し、拡散律速とみなせる。才一波について電位 vs $\log i/(i_d-i)$ の関係を求めたところ、その傾きは155mVであり、非可逆過程とみなせる。才二波については特に解析はしなかった。サイクリックボルタモグラムには才一波目の還元波に対応する酸化波がみられるが、この酸化波は大過剰のアセチルアセトン共存下では消失し、還元波の波高が増加する。同様の挙動は炭酸ガス共存下においても認められた。チタニル錯体を定電位電解すると電解の進行にともない電流値は減衰するが、大過剰のアセチルアセトンを添加すると電流は回復し、安定な定常電流値を示すようになる。炭酸ガス吹込みの場合にも同様の現象がみられた。なお、クーロメトリーより求めたチタニル錯体の反応電子数は1であり、結論としてチタニル錯体の反応過程は次の様に考えられよう。

才一波での過程 $TiO^{2+} \xrightarrow{e} TiO^{+}$ （非可逆）

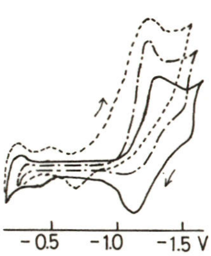
アセチルアセトン共存下での反応

$$\begin{cases} TiO^{+} + Hacac \longrightarrow Ti^{3+} + OH^{-} + acac^{-} \\ Ti^{3+} + Hacac \longrightarrow Ti^{4+} + \frac{1}{2}H_2 + acac^{-} \\ Ti^{4+} \xrightarrow{e} Ti^{3+} \quad \text{（可逆）} \end{cases}$$

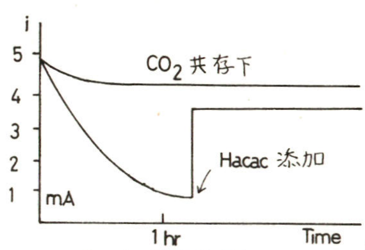
以上の知見にもとづいて、チタニル錯体を用いて、Ti^{3+}とTi^{4+}の間のリサイクルを利用した炭酸ガスの電解還元を試みた。電解生成物を常法により単離、分析したところ、3−メチル−2−シクロヘキセノンが主生成物であった。このものの生成機構は現在確認中である。



$TiO(acac)_2$のポーラログラム



同、サイクリックボルタモグラム



同、定電位電解

B 327 プロピレンカーボネート溶媒中における チタノセンジクロライドの電解還元

大阪市立大学 工学部
利根川 正, ○大橋邦夫, (故)長浦茂男

〔目的〕 近年、分子状窒素の配位した遷移金属錯体が合成されるようになったが、合成の際に、必ず還元剤が用いられ、窒素は低酸化状態の錯体と反応するとされている。低酸化状態の錯体は、電解還元によって得ることも可能であろう。その研究の一環として、還元剤の存在下で窒素と反応することが知られているチタノセンジクロライド〔$TiCl_2(C_5H_5)_2$〕を対象とし、非プロトン性溶媒であるプロピレンカーボネート（PCと略記）中での電解還元反応の挙動を、電位走査法により調べた。

〔方法〕 〔$TiCl_2(C_5H_5)_2$〕は市販のものを，PCは、市販品にモレキュラシーブ3Aを加え、一昼夜放置し脱水した後、減圧（1 mmHg）下で蒸溜して得たものを，支持電解質としては、190°C，減圧（1 mmHg）下で脱水乾燥した$LiClO_4$を用いた。作用極には白金線(表面積 0.16 cm^2)を，対極には白金平板を，電解容器としては、ガラスフィルター隔壁をもつH型セルを使用した。照合電極には塩化カリウム飽和の甘コウ電極（SCE）を用い、ガラス管に電解液を満したもので、セル中のルギン細管と寒天塩橋との間を連結し、セルへの水の混入を避けた。定電位電解，および電位走査は常法により行った。電極電位測定値に含まれるオーム損失を補正する目的で、定電流パルスによる分極を行い、電位の時間変化をオシロスコープにより観測し，パルスによる電位の立上りの測定から溶液抵抗を求めた。

〔結果〕 $LiClO_4$ 1 M，〔$TiCl_2(C_5H_5)_2$〕1×10^{-2} M のPC溶液において得られた電位－電流曲線の一例を図1に示した。－0.8 Volt (vs. SCE) 附近に第一還元波が，－1.5 Volt 附近に第二還元波が見られる。第一波の極大よりもやや卑な電位において走査方向をアノード方向へ反転すると酸化波が観測されるが、第一波の極大附近で定電位電解を数時間行った後の電位走査においては第一波の著しい減少が見られるものの酸化波の増大は認められなかった。第一波の極大値(i_p)と走査速度(v)の平方根との間には直線関係が見られるが，i_pに対応する電位(E_p)と$\log v$との間には直線関係は成立せず（図2），曲線の勾配の絶対値はvが小さい程大きい。以上の結果は、第一波の反応が、可逆的な電荷移動過程と後続する比較的反応速度の小さい化学反応過程から構成されていることを示唆し，錯体の還元後に、配位子の脱離，または置換が起るものと推定される。

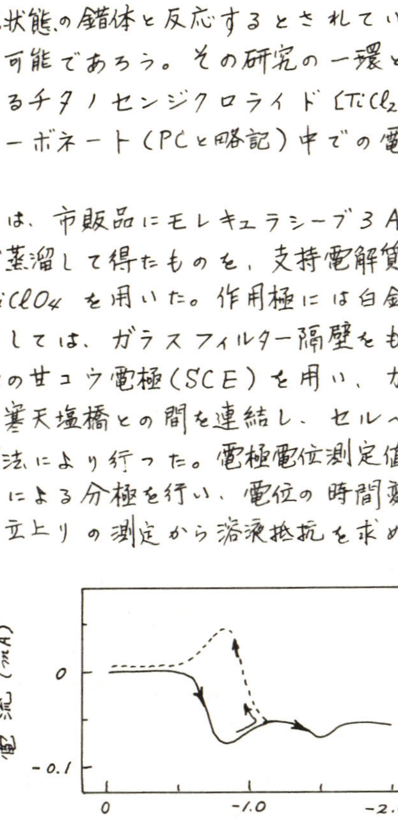


図1 電流－電位曲線
v = 0.075 Volt/sec. アルゴン雰囲気

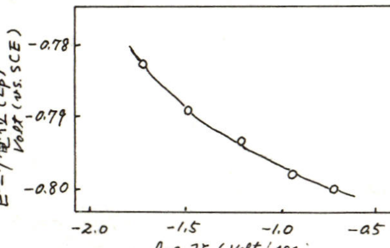


図2 E_p～$\log v$

C101 ～ 125

C201 ～ 214

C301 ～ 327

C　会　場

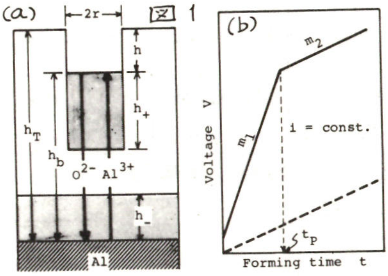
C 101 Pore-filling法によるAlアノード酸化皮膜内のイオンの輸率の測定

北海道大学工学部 ○永山政一・高橋英明・甲田満

修酸溶液中でAl試料を定電位アノード酸化して多孔質皮膜を生成させたのち，中性の硼酸塩溶液中に移して定電流再酸化を行うと，新しく生成する酸化物により皮膜の孔が埋められる（pore-filling）。この過程を超薄切片法による電顕観察および電圧測定により追跡し，新酸化物内のイオンの輸率を推定した。

Middelhoek[1]の推論によれば，再酸化のさい電流はbarrier層を通しAl^{3+}およびO^{2-}のそれぞれ逆向の移動によって運ばれ，新酸化物はそれぞれ溶液/酸化物界面および酸化物/金属界面において生成する。前者はpore-fillingに相当している（図1(a)）。新酸化物の生成によるbarrier層の厚さの増大は，そのまゝ電圧の時間変化（V−t曲線）に反映する。一定電流のもとV−t曲線の傾きは初期にはm_1であるが，t_pにおいてpore-fillingが完了すると減少してm_2になる（図1(b)）。いま溶液/酸化物側のbarrier層の厚さの増大をdh^+/dt，酸化物/金属側のそれをdh^-/dtとすると$t<t_p$において，

図1



$$\rho[\alpha(dh^+/dt)+(dh^-/dt)=iM/nFk \qquad (1)$$

αはもとの多孔質皮膜のporosity，ρは酸化物の密度，MはAlの原子量，nは酸化物生成反応の電子数，Fはファラデイ定数，kは酸化物中のAlの分率である。barrier層中のAl^{3+}の輸率は

$$T_{Al^{3+}}=(\alpha\cdot dh^+/dt)/(\alpha\cdot dh^+/dt+dh^-/dt) \qquad (2)$$

V−t曲線の傾きは，皮膜厚/電圧比をKとすれば，

$$m_1=(1/K)(dh^+/dt+dh^-/dt)$$
$$m_2=(1/K)(\alpha\cdot dh^+/dt+dh^-/dt) \qquad (3)$$

再酸化実験は，0.5M H_3BO_3−0.05M $Na_2B_4O_7$溶液中，0.5 mA/cm²の定電流を与えて行い，αとh^+は電顕観察，ρおよびkは別途の実験より求めた。h^-は通過電気量から(1)式を用いて算出した。m_1とm_2は実測により求めた（図2）。$T_{Al^{3+}}$は(1),(2),(3)式の結合より得られる

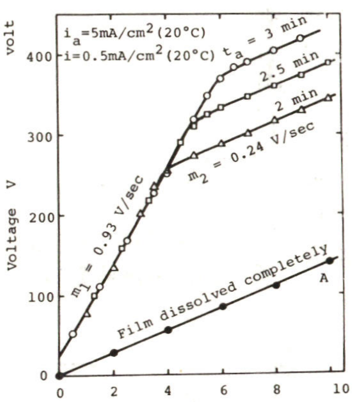


図2.

$$T_{Al^{3+}}=\alpha\{1-(m_2/m_1)\}/(1-\alpha)(m_2/m_1) \qquad (4)$$

からも求められ，その値は0.40であった。従って$T_{O^{2-}}=0.60$

Pore-filling法は，以上のように中性水溶液でAlをアノード酸化するさいのAlイオンの輸率を求めるよい方法であり，他のマーカーを用いる方法のように測定値の妥当性に関する論議の余地が少ない。これまで報告されている諸研究者の輸率のデーターと比較して本法の意義を述べる。

1) A. Dekker, A. Middelhoek, J.E.C.S. 117, 440 (1970)

C 102 リン酸緩衝溶液中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜の挙動

東京工業大学　総合理工学研究科　電子化学専攻
○ファンチェンタン，秋山明胤，佐治孝

1.目的　硫酸およびリン酸水溶液中で生成するアルミニウム陽極酸化皮膜はポーラス型の皮膜構造をもつが，それぞれの挙動には異なる点が多い。大気暴露時の腐食状態についてはすでに報告した(*)が、本報告では緩衝溶液中での両皮膜の溶解（腐食）挙動を開回路電位(O.C.P.)、溶出アルミニウム濃度(C)、分極抵抗(R_p)を用いて検討した。

2.実験方法　試料には純度99%以上の1100-Alから作った直径約10mmの円柱状電極（表面積約3.14 cm^2）を用いた。その表面をエメリー研磨後、蒸留水中で20秒間超音波洗浄し、陽極酸化の直前に45g/l NaOH (65°C)中で10秒間脱脂した。陽極酸化条件を表1に、用いた電解液を表2に示す。参照電極にはリン酸－リン酸水銀電極を用い、すべての実験は25°C，窒素気流中で行なった。

電解液	H_2SO_4 (15 vol%)					H_3PO_4 (350 g/l)				
試片No.	S1	S2	S3	S4	S5	P1	P2	P3	P4	P5
電流密度 (A/dm²)	1	1	1	1.33	0.5	1	1	1	1.33	0.5
電解時間 (min.)	20	40	60	30	80	20	40	60	30	80

表1. 陽極酸化条件

酸性(pH=1.40)	中性(pH=6.23)	アルカリ性(pH=11.30)
0.45M H_3PO_4	0.35M NaH_2PO_4	0.25M Na_2HPO_4
0.05M NaH_2PO_4	0.15M Na_2HPO_4	0.25M Na_3PO_4

表2. リン酸緩衝電解液

3.実験結果，考察　I) O.C.P.の経時変化　いずれのpHでも、S皮膜はO.C.P.が一定値を示す区間が見られるのに対し、P皮膜のO.C.P.は連続的にカソード方向に減少した。酸性溶液中のS2，P2皮膜の場合を図1に示す。この結果はXMAによって分析した皮膜の組成分布（図2）とよく対応した。

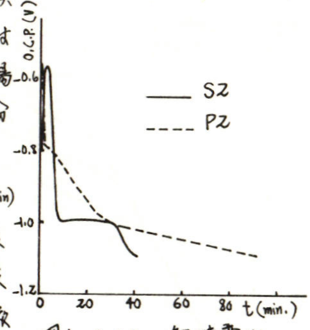


図1. O.C.P.の経時変化

II) 皮膜の溶解性質（Cの経時変化）　速やかに溶解する(0.3～2.4mg/l.min)酸性およびアルカリ性溶液中での溶解速度は、S皮膜の方がP皮膜より大きく、一方、溶解の遅い(0.017mg/l.min)中性溶液では、両皮膜の溶解速度は同程度であった。溶解作用の弱い中性付近の溶液中では、溶解に及ぼす皮膜依存性が大きく寄与すると考えられることから、上記の結果はP皮膜がS皮膜より溶解の活性点が多いことによると推定した。

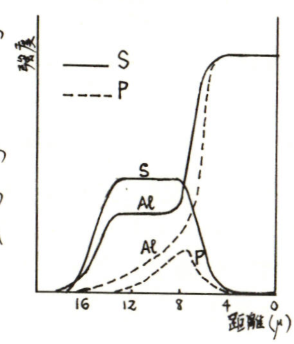


図2. 皮膜組成分布

III) R_pの経時変化　I), II)のO.C.P.およびCの測定結果とよく対応した。なお、中性溶液中の皮膜のR_pと、大気暴露および塩水噴霧の両試験結果との間に相関性があること、また、視察からP皮膜の腐食面には点食の発生が見られたのに対し、S皮膜には検出されない事実が注目された(*)。

(*) 金属表面技術協会，第58回学術講演大会講演要旨集 p.128。

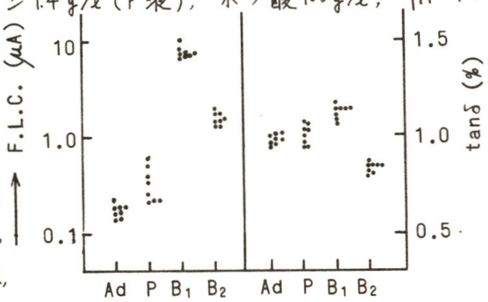
C 103 アルミニウム陽極酸化皮膜の特性に及ぼす化成液の影響

東京理科大学工学部；五嶋敏一 ○金子靖，加藤正義
日本ケミカルコンデンサー(株)；工藤忠人

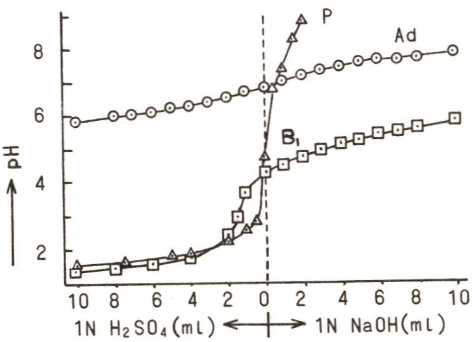
1 目的；バリヤー型Al陽極酸化皮膜の特性に及ぼす化成液の影響を調べ，次いでその原因を解明するために，化成液のpH緩衝能と皮膜特性との関連性について検討した。

2 方法；高純度Al箔（$1 cm^2$）を食塩電解エッチング後，下記の順序で化成した。

$0\,V \xrightarrow[\text{定電流}]{10 mA/cm^2} 70\,V \xrightarrow[\text{定電圧}]{30\text{分間}} 70\,V \,/\! \xrightarrow[\text{250°C,10 min加熱}]{\text{フッ素樹脂コート}} /\, 70\,V \xrightarrow[\text{定電圧}]{5\text{分間}}$ 最終漏洩電流F.L.C.測定（Final Leakage Current）→ tanδ，容量測定。　また定電流化成時の，皮膜－溶液界面のpHを微小ガラス電極で測定し，その時の溶解Alイオン量をオキシン抽出法により比色定量した。また別に酸－アルカリ滴定，及び計算とによって，化成液のpH緩衝能を調べた。化成液としては，アジピン酸アンモン150g/l（Ad液），リン酸二水素アンモン1.4g/l（P液），ホウ酸100g/l，pH＝4.2（B_1 液）及びこのホウ酸に NH_4OH を加えてpHを7.0に調整した液（B_2 液）の4種を用いた。



3. 結果；　図1に各化成液による皮膜のF.L.Cとtanδを示した。tanδの方には大差はなかったがFLCには顕著な差があり，Ad＜P＜B_2＜B_1 の順に高くなり，皮膜劣化の程度は大きくなっている。図2は各化成液の滴定曲線で，点線との交点はAd，P，B_1 各液のpHに相当する。Ad液の酸に対する緩衝作用は大きいが，P，B_1 液のそれは極めて低い。図3は化成時の電流密度と定常値に達した時の界面pHとの関係で，Ad液に比べてP液，B液のpH低下が顕著である。以上の結果より下記の結論を得た。



「化成時までのアノード反応，$2Al+3H_2O \longrightarrow Al_2O_3+6H^++6e$ により生成した H^+ は，$Al_2O_3+6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+}+3H_2O$ により皮膜の一部溶解→多孔質化→劣化 を起こすが，緩衝作用の大きい化成液程界面pHの低下が少なく，従って劣化の程度も僅小となる」

この結論は更に表1の結果からも裏付けられた。

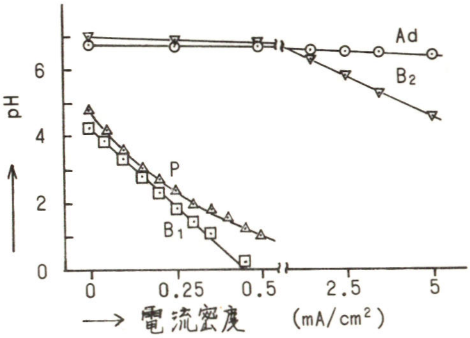


表1　70V化成時までの皮膜溶解挙動（試料4ヶ）

	全電気量(C_1)	皮膜溶解電気量(C_2)	$C_1/C_1\times100$ (%)
Ad	17.9	0.11	0.6
P	25.5	6.55	26
B	20.5	4.07	20
B	18.5	1.68	9.1

C 104 アルミニウム陽極酸化皮膜の交流電導度における水分の効果

愛媛大学工学部　○岡田元次　定岡芳彦　酒井義郎

目的）シュウ酸浴からのアルミニウム陽極酸化皮膜の交流電導度および電気容量に対する雰囲気の影響について前回に報告したが、今回はさらにこの皮膜中に各種金属をドープした試料について同様の測定を行ない、とくに水分の影響について検討を加えた。

方法）高純度アルミニウム（99.99％）を用い、脱脂、電解研摩をしたのち、硫酸浴またはシュウ酸浴中で化成を行なった。化成電圧は20〜30Vで、膜厚は1〜10μmとした。蒸留水で洗浄後、1wt％硝酸銀水溶液中に浸漬するか、あるいは各種浴中で交流を印加して金属をドープした。その後200℃3時間真空中で熱処理し、上部に金を真空蒸着して試料電極とした。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行なった。

結果）金属のドープによって複合皮膜中に多量の金属が入るために、みかけの誘電率が変化することになるが、Agの交流ドープで約2倍に増加した他は、AgドープおよびSn、Mnの交流ドープしたものについては、この処理によって誘電率の大きな変化はみられなかった。

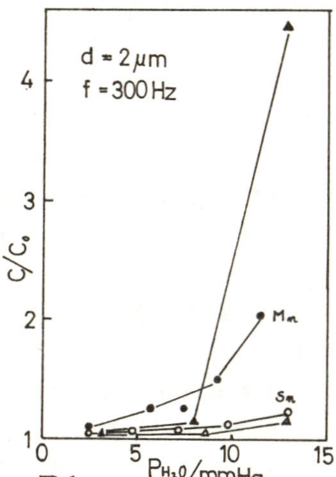


図1

図1に150℃熱処理後真空中の容量（C₀）に対する各水蒸気圧における容量（C）の変化率（C/C₀）を示す。硫酸浴で化成した皮膜にAgをドープした試料（▲）で変化率が大きくなっている。しかし、シュウ酸浴で化成した皮膜については、長時間浸漬しても効果がほとんど認められなかった。また、Agを交流ドープしたもの（△）では、この処理によって容量が2倍以上増加するにもかかわらず、水蒸気に対する容量の変化率は小さくなっている。浸漬時間を変えても効果が少ないことなどから、容量の変化率については皮膜中の孔に存在するAgの量には直接関係しないと考えられる。マンガンを交流ドープした試料は、比較的低い水蒸気圧から変化率が大きく、また水蒸気圧が高い所まで良好な応答を示している。

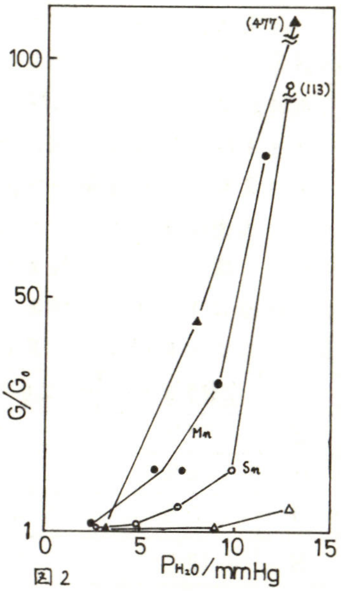


図2

図2における熱処理後真空中の電導度（G₀）に対する電導度（G）の変化率（G/G₀）についても同様の結果が得られた。以上の水蒸気に対する変化率については、測定周波数が低くなると大きくなり、また試料の膜厚が厚い場合にも変化率が大きくなる傾向がみられた。また、これらの水蒸気圧に対する変化は可逆的に進行した。

C 105　Al陽極酸化皮膜上への交流電解着色（IV）

千葉大学工学部　青木弘行，越本勝，鈴木邁
東京工業大学資源化学研究所　上原勝

1.目的　耐候，耐食性のすぐれた交流電解着色（浅田法）に着目し，二次電解における二種類以上の金属塩水溶液を用いる混色で，単独金属液では得られない色調を発色させることを主眼として研究を続けてきた。今回は，各金属塩（Ag, Co, Cu, Fe, Ni, Sn）による電解着色の特徴を解析し（実験I），加えて，新しい色相を得るための新しい処理方法を試み（実験II），最終的に，混色法（実験III）の検討を行なった。

2.方法　試料および陽極酸化処理までの方法は，前報と同一である。実験I（金属カチオンの着色への影響）；発色要因を解明するため，金属塩の種類を変えて二次電解し，その時の電圧電流波形および，その経時変化の測定，析出金属の分布状態および析出濃度の測定，着色試料の測色を行なった。実験II（中間処理の効果）所定の陽極酸化処理後，低電流で再陽極酸化処理する中間処理による効果を，電解電流密度および電解時間について検討した。実験III（混色）Agをベースとする二種あるいはそれ以上の金属塩による混色について検討した。解析は，電解時の電圧電流測定および着色試料の分光分布測定，X線マイクロアナライザの結果より行なった。

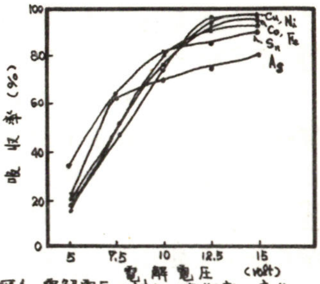


図1. 電解電圧に対する吸収率の変化

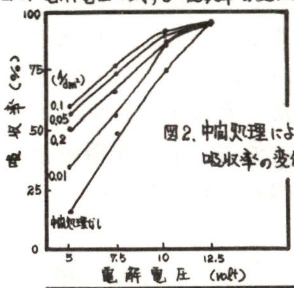


図2. 中間処理による吸収率の変化

3.結果　（I）電解時の電流波形より，Agは他の金属とは異なった波形を示した。波形は経時的に変化するので，負側のみの平均電流密度の経時変化を求めたところ，初期にピークを示し，その値は，Co, Cu, Fe, Niでは同様の傾向を示し，吸収率曲線（図1）におけるグループと類似性があることがわかった。（II）中間処理を施すことにより，平均電流密度の初期ピーク値が著るしく増大することがわかった（図3）。一方，着色試料の分光分布測定より求めた着色度に対応する吸収率も，中間処理により大幅に上昇した（図2）。この中間処理による着色性の向上は，析出金属量の増大によるが，皮膜の特性や構造の変化が原因するためと考えられ，現在検討中である。（III）Ag塩を用いて，彩やかな黄色試料が得られたので，これをベースとする二元系，三元系，四元系において混色を行なった。Ag-Cu-Niの三元系混色試料のX線マイクロ分析結果を図4に示した。各金属の析出は，主として酸化還元電位の相対的大小関係が影響していると思われる。また，この析出金属量の変化（図4）は，視覚的な色調と良い対応があることがわかった。

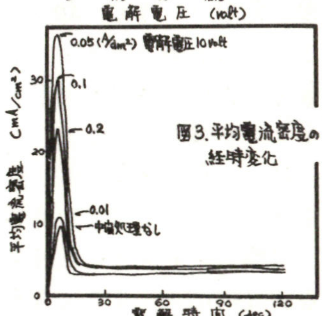


図3. 平均電流密度の経時変化

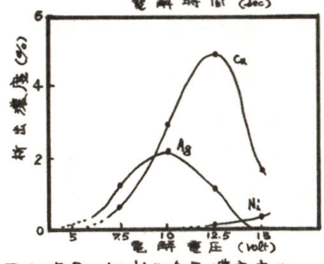


図4. 混色による析出金属濃度変化

C 106 Al単結晶面における陽極酸化皮膜の生長

東京都立大学・工 °松沢繁光，馬場宣良，田島栄

① Al陽極酸化皮膜の生長は脂肪族カルボン酸水溶液中では皮膜生長に伴ない、ルミネッセンスが観察される。この発光強度は電流密度、液温、下地Alの結晶方位に強く影響をうける。本報ではAl単結晶の(100) (110) (111) を電極とし、エリプソメトリーおよび透過電子顕微鏡を用いて皮膜生長の検討を行なった。また、リン酸水溶液での皮膜生長に関しても単結晶電極を用いて皮膜の形態観察を試みた。

② 試料は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、(100) (110) (111) の基本方位および任意方位を±2°の誤差内で切り出し、試料とした。電解研摩後0.1M酒石酸水溶液，0.4Mリン酸水溶液でそれぞれ定電流アノード酸化を行なった。エリプソメトリーの測定には島津EP-10を用い $n_{Al}=1.1-6.8i$ ，$n_{Al_2O_3}=1.64$ とした。

③ Fig.1に10 mA/cm² 定電流陽極酸化を行なった皮膜の各化成電圧とエリプソメトリーによる皮膜厚の関係を示した。化成前には70-80 Å程度の自然酸化皮膜が生長している。各化成電圧における皮膜厚は三基本面においてはFig.1に示した様に等しく12-13 Å/V の割合で電圧に直線的に比例して生長していることが認められた。透過電顕による皮膜断面の観察では(111)上に生長した皮膜が(100)および(110)に比べて10%ほど厚く観察された。さらにV_f=250V付近では皮膜の絶縁破壊による表面，皮膜-Al界面に粗れが生じていることが認められた。この点エリプソメトリー測定の際にn_{Al}について各化成電位における検討が必要である。以上の結果より各結晶面での皮膜厚の差は(111)に生長した皮膜が他に比較して厚く、発光強度により強く影響を及ぼしている因子は(111)が他に比較して絶縁破壊電圧が低いためであると考察される。Fig.2には0.4Mリン酸水溶液、5mA/cm²，22°C で1分間、定電流化成を行なった際の(100)-(a)，(110)-(b)に生長した皮膜断面の様子である。(100)上に生長した皮膜はほとんど多孔質皮膜形成に至っておらず、ほぼ均一なバリアー層の形成のみが観察される。一方(110)では多孔質形成に至る孔の壁となる皮膜の生長が認められる。また、(111)および多結晶Alを用いた場合には(110)とほぼ同様に孔生成の初期過程が観察された。さらに以上の結果からG.C.Wood* らの指摘した多孔質皮膜における各孔は下地Alの結晶粒上に形成されるという主張は考えにくい。

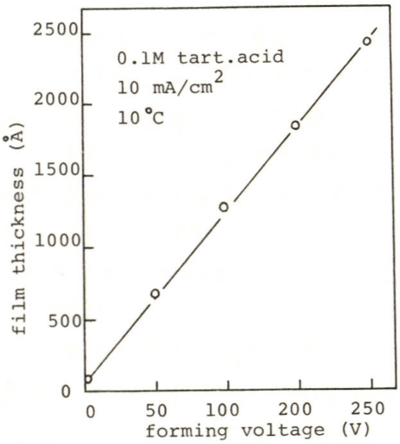
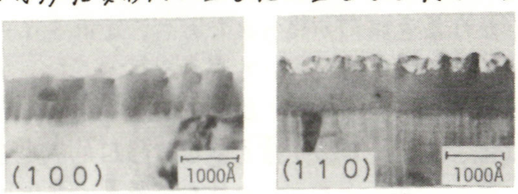


Fig.1



(a) (b)

Fig.2

* G.C.Wood Nature 272 433 (1978)

C 107 Al陽極酸化皮膜のエレクトロルミネッセンスの性質

東京都立大学・工
°山田耀久，松沢繁光，馬場宣良，田島栄

1. Al陽極酸化皮膜の発光は、電解液中からの有機アニオンの混入によるものと考えられ、Al下地結晶面も、この発光に影響を及ぼす。本研究では、有機酸溶液中での発光スペクトル分布の皮膜生長による影響と、下地結晶面による影響を検討した。

2. 試料は、99.99%Alをブリッジマン法により、単結晶とし、(100)(110)(111)の各面を切り出し、電解研磨により平滑な鏡面をえた。

発光測定は、0.1M酒石酸アンモニウム水溶液中で定電流(6mA/cm²)で化成を行い、発光をバンドパス型干渉フィルターを通し、光電子増倍管(浜松テレビ製:R928)で測定し、発光強度は、フィルターの透過率と半値巾、及び、光電子増倍管の量子収率によって補正した。

3. 化成電圧と 450nm,500nm,550nm のフィルターを通した発光強度の変化を fig.1,2,3 に示す。

化成電圧が100V以下では、同一の発光スペクトル分布を示すが、強度は増加する。しかし、100Vから150Vでは550nm付近は減少し、150V以上では、450nm付近の発光が増大する。このことから、発光スペクトル分布が皮膜の生長にともなって変化していることがわかる。

下地結晶面による影響を3基本面で比較すると、450nm付近での影響は少ない。500nm付近では(110)面の発光が強く、600nmでは(111)面の発光が強い。したがって、下地結晶方位の発光に及ぼす影響は、単に結晶面による皮膜の生長速度のちがいによる平均の電場強度の差とは考えにくい。電顕観察によれば、(111)面上の皮膜は他の2面に比較して、表面があれており、絶縁破壊電圧も低く、皮膜の不均一な生長にともなう発光も考察される。

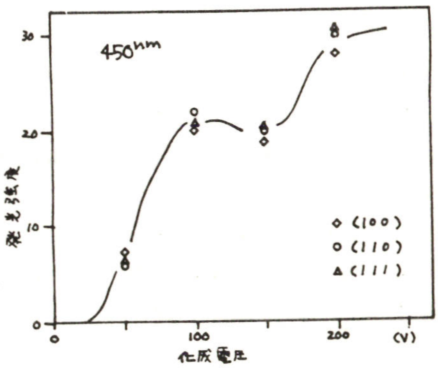


fig.1

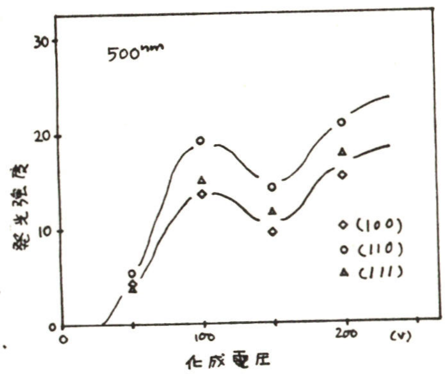


fig.2

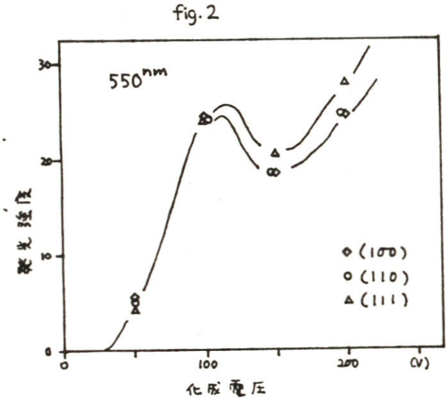


fig.3

C 108 タングステン多孔質陽極酸化皮膜の生成機構

都立大学 工学部　海老原 健, 馬場 宣良, 田島 栄

1. 目的

Paola等によって報告されている酸性水溶液中でタングステンをアノード酸化して得られる, 酸化タングステン, タングステン酸, そしてその水和物からなる多孔質皮膜について, その生成過程の検討を行ない, 生成機構を明らかにする。

2. 方法

0.5M硫酸水溶液中でタングステンのアノード酸化を定電流電解法(c.d. 10mA/cm²)で行なった。そして酸化皮膜の成長に伴う表面の変化を顕微鏡観察によって追い, 併せて電解条件の一部(温度, 撹拌)を変化させ, その影響をみた。

3. 結果

電解条件の変化による生成した酸化物組成への影響.

	無撹拌	撹拌下
低温(50°C以下)	$WO_3 + H_2WO_4 \cdot H_2O$	WO_3
高温(50°C以上)	H_2WO_4	WO_3

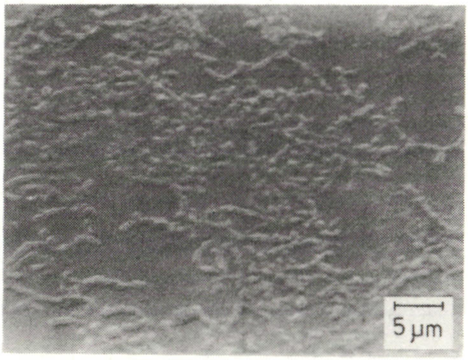
(X線回折法による。)

タングステンの多孔質アノード酸化皮膜は無撹拌状態で次のような段階を経て生成する。

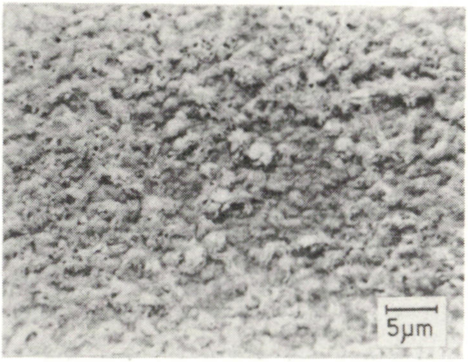
1) バリヤー皮膜の生成。
2) バリヤー皮膜のブレークダウンとその修復。
3) ブレークダウンによって盛り上がった部分からの化学的な溶解, 並びにバリヤー皮膜の構造的な変化。
4) a. 高温(50°C以上)では, 溶出したタングステン酸イオンが三酸化タングステンの一水和物として電極表面に析出。

   b. 低温(50°C以下)では, タングステン酸イオンは三酸化タングステンの二水和物として電極表面に析出するが, その量は少なく(バリヤー皮膜の溶解速度が液温に依存しているため), バリヤー皮膜の構造的な変化により生成した三酸化タングステンと共存している。

撹拌下でアノード酸化を行なうと, 溶出したタングステン酸イオンがバルクへと運び出され電極上に析出できなくなり, 上記3の段階にとどまる。



バリヤー皮膜のブレークダウンによる盛り上がり.
(50°C, 10mA/cm²で1分間アノード酸化)



多孔質皮膜表面　(無撹拌状態で, 60°C, 10mA/cm²で60分間アノード酸化)

C 109 カチオン交換チタニア・アルミナによる表面処理について

千葉大学工学部 ○青木弘行，関口彰，鈴木邁
東京工業大学資源化学研究所 上原勝

1.目的 表面に固体酸をもつ複合酸化物に遷移金属イオンを交換した触媒は，石油化学工業の有用な触媒として広く使われてきた。これら触媒の成分が着色ホーロー釉薬の成分と類似していることから，これらが金属表面処理剤として利用できるのではないか，との観点で，まず，シリカ・アルミナに対して研究を行ない，密着強度の向上とカチオン種特有の着色が可能であることを見いだした。しかし，この交換釉薬は，シリカ・アルミナ自体が半透明な成分のため，着色効果が軽減される欠点を持っていた。そこで，本研究では，チタニア・アルミナを用い，各カチオン種（Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}）の交換能および着色特性について検討した。今回は，主として着色特性について報告する。

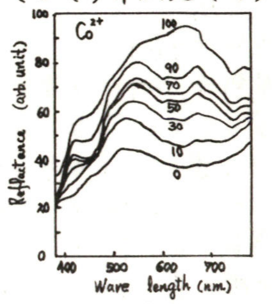


Fig 1. Spectral reflactance curves

2.方法 チタニア・アルミナは，アンモニアによる均一沈殿法で作ったチタニアゲルと，尿素分解による均一沈殿法で作ったアルミナゲルの両水和ゲルを乾燥し，5種類のモル組成比になるよう混練し調製した。この混練試料を300℃2時間焼成し，所定の交換液に浸すことに依り金属カチオンを交換した。交換量はキレート滴定法により求めた。交換した試料は，水洗後800℃で焼成し，分光反射率を測定し，C.I.Eおよびマンセル表示を行なった。

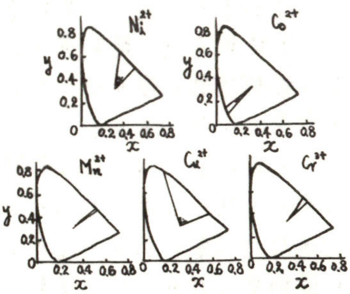


Fig 2. CIE Chromaticity diagrams

3.結果 代表としてCo^{2+}交換試料の分光反射率をFig 1に示した。また，各カチオン別に色変化の様子をFig 2, 3に示した。これらの結果より，Ni^{2+}, Co^{2+}のようにアルミナ成分が多いほど交換量が多くなるカチオン種と，Cr^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}のようにチタニア成分が多いほど交換量が多くなるものとの2種の傾向が認められた。また，交換量の変化が着色に大きな影響を与えるカチオン種と，小さな影響しか与えないカチオン種があることがわかった。さらに，同じカチオン種でも，チタニア・アルミナの組成比のちがいにより，変化に富んだ着色が得られ，種々の条件を設定することで微妙な色変化を計画的に発生させることが可能になった。

以上のように，ホーロー釉薬成分として金属カチオン交換チタニア・アルミナを用いることにより，従来得られなかった着色が，簡単なプロセスで計画的・定量的に得られることが判明した。

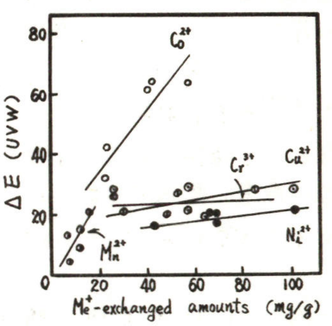


Fig 3. Relation between color difference (ΔE(UVW)) and Me^{+} exchanged amounts

C 110 コバルト電析に及ぼす水素原子の影響

京都大学工学部 吉武 優, 山川宏二, 吉沢四郎

1. 目的

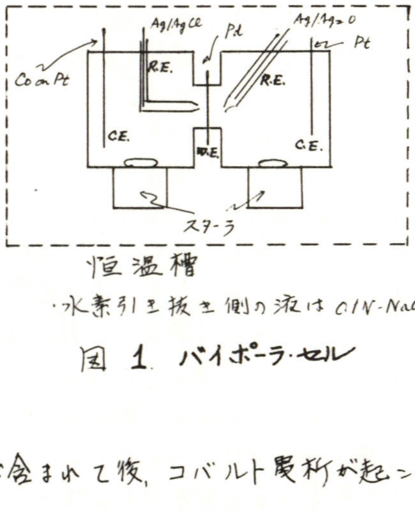
水素ーコバルト系については非常に僅かしか研究例がないが、鉄亜族の中ではコバルトの水素吸蔵能が最も小さいといわれている。水素の拡散係数についてはより鉄に近いと思われるが詳しい研究はない。本研究では、電析の一パラメータとして、共析水素に着目しつつ、各種電析条件に対する電気化学的パラメータ、形態の差を比較した。

2. 方法

電解液は前報[1]と同じ組成、又はそれに H_2SO_4, $NaOH$ を加え, pHを変えた浴を用いた。

電析時の共析水素量の変化を調べるためには、パラジウム板（厚さ: 0.13 mm）を中間に配置したバイポーラ・セルを用いた。（図.1）

pHの違いによる形態の差は、以前より用いているテフロン円筒セルで調べた。このセルは、Arガス吹込によって攪拌を行っているため、攪拌が十分でないきらいはあるが、Ar吹込と静止の際の違いについても調べた。



・水素引き抜き側の液は 0.1N-NaOH

図 1. バイポーラ・セル

3. 結果

上述の方法では、①電析層厚みが刻々と変化する、②電析条件、電析量により電析層での水素原子の拡散係数が異なる、等の理由のため真の共析水素量は不明であるが、大体の相対的な差は比較することができる。当然予想されることであるが、水素引き抜きの場合と引き抜きなし又は水素供給の場合では電析電流の経時変化は異なる。すなわち電析量の少ない間は水素引き抜きの場合の方が電流密度が大きく、電析基板中にある程度水素原子が含まれて後、コバルト電析が起こると考えられ、ニッケル電析の場合と同様である。

コバルト電析においては、低電流密度で電析が起こらない現象がいくつか報告されており、[2][3] 筆者も前報で報告した。この現象は攪拌により顕著になることが電流密度、形態の差として確認された。すなわち、低過電圧のある領域では攪拌により電流密度が減少し、不均一電着（電極の一部にのみ電析が起こる。）が生じやすくなる。温度によってもこの生じやすさは異なるが、その理由は現在検討中である。

(1) '78 秋季大会 講演要旨集 p.127.
(2) J.R. Morral, Plating 54, 693 (1967)
(3) 福田整司, 応用物理 27, 236 (1958)

C 111 光沢ニッケルめっき―軟鋼積層板中の水素透過

長崎大学工学部 坂本芳一，八木良夫，重石 規

1.目的 光沢ニッケル・ワット浴から電着したニッケル―軟鋼積層合体金属中の水素透過に及ぼす電着厚さ，光沢剤および電着基板の影響を電気化学的透過法を用いて検討した。

2.方法 1)電着基板：市販の厚さ1mm軟鋼板(SPCE)―エメリー紙0/4まで研摩―温度850°C，1h焼鈍―化学研摩。2)電着条件：ワット浴，Udylite社の添加剤#610：7 ml/l，#62：3 ml/l，#63：12 ml/l添加したものを標準浴とした。浴温：60°C，陰極電流密度：40 mA/cm^2，電着後，温度130°C，24h真空脱水素処理。3)透過条件：陰極液；0.1N H_2SO_4+20 mg/l H_2SeO_3，陽極液；0.1N NaOH，陰極電流密度：1.0 mA/cm^2，測定温度；25±2°C，陽極設定電位；−450 mV vs. SCE，陽極面には0.2 µm Pdめっきを施す。水素発生はニッケル電着側と基板側との両者について行なった。

3.ニッケル電着層中の水素の拡散係数の評価 積層合体金属層を単相とみなして $\log\sqrt{t}\cdot J_t$ vs. $1/t$ の関係から $D_{comp.}$ を求めた後，次の方法によった。積層合体層の第1層は半無限固体とし，$t>0$：$x=0$，$C_1=C_0$，$x=L_1$，$C_1=mC_2$，第2層では $t>0$，$x=0$，$C_2=m^{-1}C_1$，$x=L_2$，$C_2=0$，境界面では $D_1 \partial C_1/\partial x)_{x=L_1} = mD_2 \partial C_2/\partial x)_{x=0}$ の条件のもとに拡散方程式を解いて次式を得る。$(L_1\sqrt{D_2}+L_2\sqrt{D_1})^2/D_1\cdot D_2 = L_{comp}^2/D_{comp}$ ここで L_1，L_2 は第1，第2層の厚さで，$L_{comp}=L_1+L_2$。軟鋼基板中の水素の拡散係数は $D=5\times10^{-5}$ cm^2/s として評価した。

4.結果 1)積層合体金属中の実測透過曲線は規格化すると理論透過曲線にほぼ一致し，透過過程は拡散律速である。2)$D_{comp.}$ vs. L_{Ni}/L_{comp}との関係をFig.1に示す。軟鋼基板側から発生侵入させた場合 $D_{H\,in\,Ni}=4\sim5\times10^{-10}$ cm^2/s，電着Ni側からの場合はそれよりも若干大きく，$D_{H\,in\,Ni}=7\sim9\times10^{-10}$ cm^2/sである。3) $D_{H\,in\,Ni}$ vs. L_{Ni} との関係をFig.2に示す。いずれの側からの発生侵入の場合も電着Ni層中の水素の拡散係数は電着Ni層の厚さに依存せず一定である。4)光沢剤#63の添加の影響：#610，#62を上記のように一定とし，#63を0~15 ml/lと添加量を変化させた浴からの電着Ni層中の水素の拡散係数を調べた結果，拡散係数には顕著な変化は見られず，大約一定である。しかし格子定数は無添加浴の場合は小さく，約3 ml/l添加で極大値を示し再び減少する。一方，微視的格子歪は添加量とともに若干増大する。5)電着基板に焼鈍したNi箔を用いて同様の実験を行なった結果，電着ニッケル層中の水素の拡散係数は$D_{H\,in\,Ni}=2\sim3\times10^{-9}$ cm^2/sであり，軟鋼基板の場合よりも大きいことがわかった。これは境界面におけるトラップ効果の相違によるものと考える。

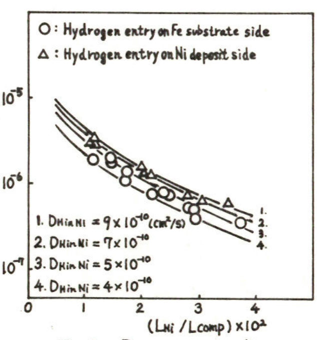


Fig.1 D_{comp} vs L_{Ni}/L_{comp}

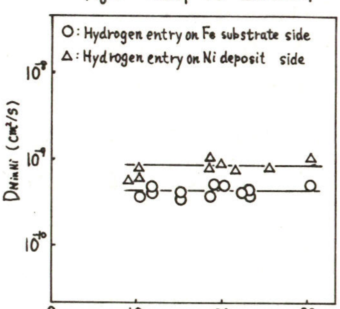


Fig.2 $D_{H\,in\,Ni}$ vs L_{Ni}

C 112 錫単結晶低指数面上への錫電析（第3報）
エピタキシアル成長に関する電気化学的検討

埼玉大学工学部　○野口文雄、小林秀彦、塩沢寿夫、
飯田武揚、三田村孝

（目的） 前報[1]では、錫単結晶上の錫電析形態には平衡形が見られ、その形成機構を原子間結合エネルギーに基づくエネルギー論によって説明した。本報では、エピタキシアル成長について電気化学的検討を加え、平衡形の出現と樹枝晶発生との関連を調べる。

（方法） 単結晶電極、電解セルおよび形態観察はすべて前報と同様である。電解液は1M，HClを含む1Mおよび0.1M，$SnCl_2$水溶液を用い、静止浴とかくはん浴の双方について単結晶(100)および(001)面上に錫を電析させた。電位走査法、定電位および定電流電解により、分極曲線、電流経時変化、過電圧経時変化をそれぞれ測定した。

（結果） 1M，$SnCl_2$溶液の分極曲線には、素地面の結晶配向および溶液のかくはんの影響を受けることなく、電荷移動過程を律速とするバトラー・ボルマー式に合致する関係が過電圧150 mV付近まで見られた。エピタキシアル成長はターフェル領域以下の過電圧域で起り、この領域を越えると樹枝晶が発生した。0.1M溶液では過電圧30 mV付近に限界電流が見られた。これらのことより平衡形はSn^{2+}イオンの放電による電荷移動過程が律速の場合に見られ、樹枝晶の成長は物質移動過程が電極反応を支配する場合に起ると考えられる。

定電位電解における平均電流密度と通電量の関係には、電流密度の急激な立ち上がり点があり、この点から樹枝晶の発生が起り、それ以前ではエピタキシアル成長が起った。即ち、樹枝晶の発生には過電圧で定まる一定の誘導時間（τ）を必要とする。このτの対数と設定過電圧には直線関係が得られ低濃度のものほど樹枝晶が発生し易い（Fig.1）。定電流電解では、定常過電圧に達する時間と設定電流密度の両対数プロットにこう配−1/2の直線関係が静止浴に見られた。かくはん浴ではこの関係が見られないことから、静止浴ではネルンスト拡散層の形成が示唆された。これらの現象は、樹枝晶の核となる電析物の先端がネルンスト拡散層をつらぬき、そこに析出イオンが球拡散によって集中して放電するため樹枝晶が発生するとしたボックリスらの理論[2]に適合するものと推測した。

電析機構を微視的に見るとミクロステップの移動により結晶は成長する。表面エネルギーの小さな(101)面をステップのテラスとすると、理想結晶では(100)面のステップ密度は(001)面のそれよりも大きくなり、(100)面上の析出速度は(001)面に比して大きいと予測される。定電流電解の定常過電圧は(001)面の方が大きく、低過電圧域の分極曲線にも(100)面に大きな電流が観測され、この予測は支持された。

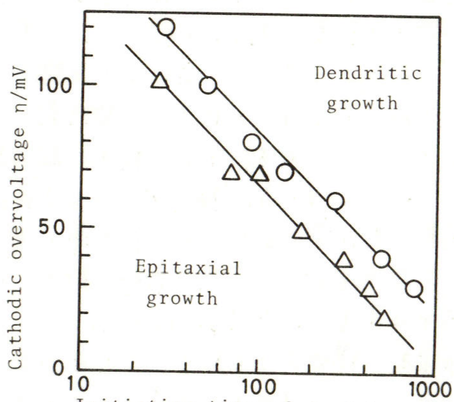


FIG.1　○:1M，△:0.1M

文献
1） 野口他，電化第45回大会要旨集，P212，213 (1978)
2）J.O'M.Bockris，J.Electrochem.Soc.，116，1503(1969)

C 113 電析における結晶形態不安定性理論(V)
2次元的表面形状モデルのシュミレート及び実験的検討

職業訓練大学校 化学系
○牧野 徹，青柿良一，小瀬 豊

（目的） 拡散律速となるような電析において、非常に顕著な粉末状の結晶成長が見出されます。本研究は電極に加わってくる色々なゆらぎ成分の成長がこのような粉末形成をもたらすという観点から，結晶成長に伴う多様な形態変化を統一的に説明するために，結晶成長の条件、粒径及びその成長に関する理論式を導き出し，従来得られている実験結果との比較検討を行って来た。（1）．筆者らはさらにこの考えを発展させ，実際に粉末が生成する際の電極表面の形態変化のシュミレートを計算機により行った。ここではまず，定常拡散律速である場合と非定常拡散が律速である場合（定電流ステップが加わった時）についての比較検討を行う。

（方法） 本現象が不規則に電極系に加わってくる各種ゆらぎの協合効果によって生じるということから，電極系に加わるゆらぎは不規則で種々の波長成分を含んでいると仮定する。そこで，初期に電極表面上に生じる微小ゆらぎを計算機で決定し，銀極への銀の析出を例にとって析出によって生じる電極面の形状変化を時間を追って計算し，プロッターに描かせた。

（結果） 定常拡散の場合，粉末形成の著しい高過電圧域の－４００mVでは図１でも明らかなように，表面に生じる変形は非常に大きな成長速度と極端に小さな波長成分を持っていることが分かる。さらに，小さなピーク同志の協同的作用によって，より大きな粒径の粒子が形成され，その粒径が数百Å程度と，実験観察により見出されている粒子の高分散性と百Å程度の粒径という事実に極めてよく一致している．次に非定常拡散の場合，図２のように析出する結晶の波長成分は時間と共に急速に小さくなる．またその時特徴的なのは，初期において各ピークに存在する微小な凹部が時間と共に枝別れ成長していき，次々とさらに小さな粒径の結晶へ発展することである。

（注）（１） 電気化学協会講演要旨集第４５回大会（'78）及び秋季大会（'78）

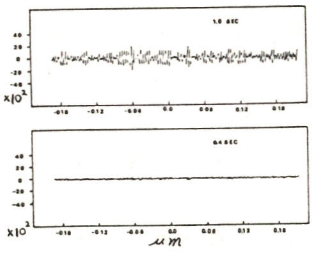


Fig. 1 VARIATION OF SURFACE IRREGULARITY WITH TIME , H*=400 mV

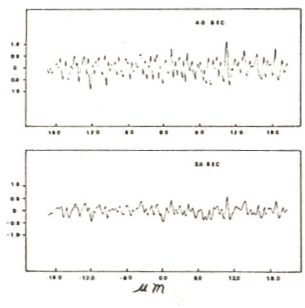


Fig. 2 VARIATION OF SURFACE IRREGULARITY WITH TIME, J*=-500 A/m^2

C 114 亜鉛酸塩浴よりの亜鉛電析におよぼす脂肪族ポリアミンおよび光沢剤の効果

立命大理工　山下大二郎，中野厚彦，中村雅博
洛陽工高　○大秦　勲

〔目　的〕亜鉛酸塩浴に添加された有機錯形成剤については、従来インヒビターとして作用することが知られているが、その作用機構についてはいまだ明らかでない点がある。前報では[1]、亜鉛酸塩浴に一連の脂肪族ポリアミンを添加し、これらの電析物におよぼす効果について検討した。その結果、添加アミンは$Zn(OH)_4^{2-}$からの中間化合物$Zn(OH)_2$と反応して亜鉛-アミン錯体を形成し、分極を増大するとともに電析亜鉛中における$Zn(OH)_2$の共析を防止し、良好な電析物を与え、この働きは tetren が最大であることをみとめた。本報では、錯化作用をもつ脂肪族ポリアミンと他の光沢剤を加えた亜鉛酸塩浴からの亜鉛電析について検討し、電流-電位曲線およびその他の結果から、亜鉛の析出反応におよぼす錯化作用と吸着作用との関連について探ることを目的とした。

〔方　法〕基本浴として、特級試薬 ZnO 10 g (0.123 mol), NaOH 100 g を純水に溶かして 1 l としたものを用い、光沢剤はバニリン，クマリンおよびヘリオトロピンの3種類(0.02 g/l)を用いた。電着用陰極試片は裏面を絶縁塗布した銅板(20 mm × 25 mm)を、陽極には亜鉛板を用いた。電解条件は室温，静止状態で 1 A/dm², 15 min とした。また、陰分極曲線などの測定では銅または亜鉛板(10 mm×10 mm)を試験極とし、対極には白金板を用いた。

〔結　果〕テトラエチレンペンタミン(tetren)または光沢剤を添加した亜鉛酸塩浴からの電着表面について肉眼観察した結果、A(基本浴＋光沢剤)浴からの析出物はいづれも粗雑で、添加効果はほとんどみられなかったが、B(基本浴＋ tetren)およびC(基本浴＋tetren＋光沢剤)浴ではいづれも粉末状析出を防止し、良好な結果が得られ、中でも(tetren＋バニリン)添加浴からは最も良好な光沢メッキが得られた。

次に、上記の浴について電位走査法により陰分極曲線を測定し、その結果の一例を図1に示した。無添加浴では、-1.35 V 付近に放電中間物$Zn(OH)_2$の皮膜生成によると考えられるカソードピークが形成されるが[1]、tetren を添加することによりこのピークはいづれも消失し、亜鉛の析出電位は卑に移行する。しかし、分極の増大は光沢剤(バニリン)のみの添加浴が著しく、(錯化剤＋光沢剤)の添加浴では逆に著しく減少している。この結果は電析物の表面状態と分極の割合とは結びつかない。一方、脂肪族ポリアミンを添加した浴における自然電極電位は無添加浴に比べて貴な値になり、その傾向は lone pair 数が小さいほど大になった。これらの結果について考察を試みる。

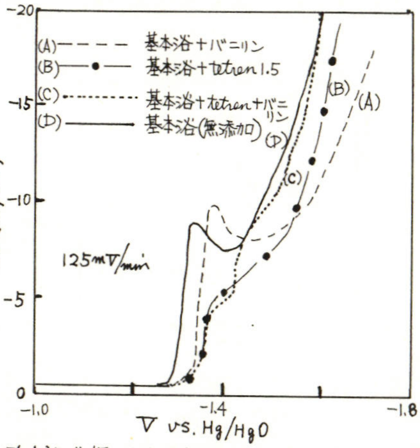


Fig.1 陰分極曲線におよぼす tetren および光沢剤添加の影響

1) 山下，大秦，日化，1979，No2，179.

C 115 ニッケルめっきへの電導性粒子の共析挙動

大阪府立大学工学部　　古川直治、林　忠夫

1、目的　金属及び合金の微粒子には、Niめっき浴からNiと共析するものが多く、分散めっきに用いることができる。本研究では、このような電導性粒子を用い、Niをマトリックスとする分散めっきの生成に及ぼす電解条件の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　Niめっき浴としてワット浴（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$；1.0M，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$；0.2M，H_3BO_3；0.5M）を用い、pH4−5、45℃で電解を行った。分散粒子には、市販のCr(−200 mesh)、VSi_2、$NbSi_2$、$TaSi_2$、Cr_3C_2（−325 mesh）及びAl_2O_3（1〜8μm）を洗浄して用いた。これらの粒子は必要に応じ乳鉢で粉砕したのち蒸溜水中で沈降法によって粒径をそろえた。分散めっき浴はマグネチックスターラーによってかくはんしたが、電解セルに垂直にアクリル製の板を取り付け陰極面に向かう液の流れを整えた。金属顕微鏡を用い、粒子の共析量及び粒度分布を観測するとともに、分散めっきの表面状態及び断面を観察した。

3. 結果　VSi_2、$NbSi_2$及び$TaSi_2$を分散させ（50 g l^{-1}）、50 mA cm^{-2}、60 sec. の電析を行うと、粒子の共析量はいずれも10^5〜10^6個/cm^2で、大部分の共析粒子が粒径5μm以下のものになる（図1）。電流密度を100 mA cm^{-2}まで高めると（30 sec電析）、比較的大きな粒子（5〜10μm）の共析量が増すことが認められた。浴のかくはんを強めると質量の大きな粒子の含有率が低下した。電導性粒子はいずれも、非電導性のAl_2O_3より容易に電析Niによって陰極表面に固定された。また、Niは、陰極にトラップされた電導性粒子の表面に電析し、めっき厚さが増すとともに、こぶ及びデンドライトの生成が著しくなり、このためめっき表面が多孔性で粗くなる傾向が認められた。Cr粒子を含む分散めっき浴（50 g l^{-1}）に、プロパルギルアルコールの添加濃度を増すとともに、Niマトリックスは次第に緻密な組織となり、厚く平滑な分散めっきの生成が可能になることがわかった（図2）。また、添加剤を含まない浴に比べCr粒子の共析量が増大し、5μm以上の大きな粒子の含有率が増大する傾向が認められた（図3）。めっき浴中で正に帯電した分散粒子は陰極との静電作用で強く吸着されるが、電導性粒子は、粒子表面ならびに素地へのNi電析によって、非電導性のAl_2O_3より速くNiめっき上に固定されるものと考えられる。また、添加剤は、このような分散粒子の陰極への固定を容易にし、共析を促進したものと考えられる。

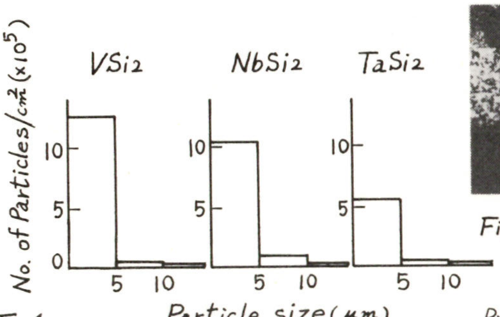


Fig. 1.

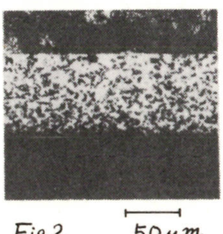


Fig.2
Cr, 50 g l^{-1}
50 mA cm^{-2}
Propargyl alcohol, 0.54 mM

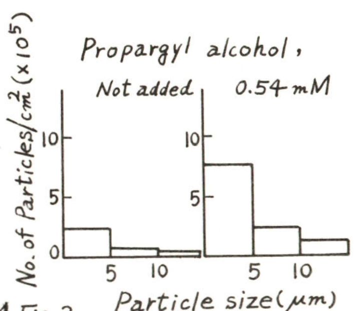


Fig.3

C 116　ニッケル－アルミナ複合電着に関する基礎研究

九州工業大学

○高橋泉，松永守央，細川邦典

1．目的　ニッケル中にアルミナ粒子を分散させた複合材料を作成し，複合材料におけるアルミナ粒子の含有率及び均一性等の特性に及ぼす，溶液中の粒子の分散度，電解質濃度等の影響について検討した。また回転円板電極を用いた場合の電析物中のアルミナ粒子に対する回転数の影響についても検討した。

2．方法　硫酸ニッケル浴（$NiSO_4\cdot 6H_2O$，200g/l）を用い，α－アルミナ粒子を分散媒として用いて電析を行った。電流密度は30mA/cm²，温度は50°C，一定とした。電解浴中での粒子の良好な分散を得るためには，pHは1以下が望ましいことが確認されたのでpHは0.65で実験を行った。分散粒子の共析量はステンレス平板に電析した分散メッキをはがし，硝酸で溶解した後，メンブランフィルターを用いて口過し，重量法によって定量した。

複合電着物の表面状態及び粒子の分散状態は，走査型電子顕微鏡及びX線マイクロアナライザーを用いて観察した。電解質中のアルミナ粒子の粒度分布は，超焦点レンズを用いて観察し，沈降法によって求めた。

3．結果　Fig.1に電解浴中のアルミナ粒子濃度と電析物中の粒子含有率の関係を示した。浴中の濃度の増加に伴ない，電析物中の粒子含有率は増大する。

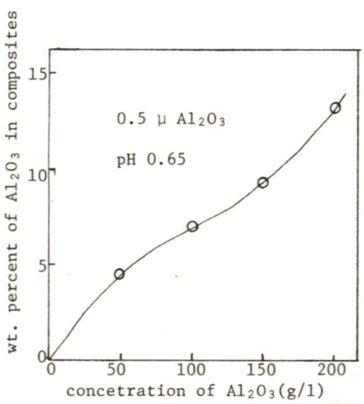
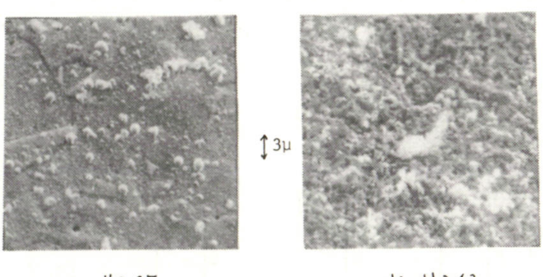


Fig.1

Fig.2は1μ粒子をpH0.65及び3.43の浴に分散させた電析物の電子顕微鏡写真である。浴中でのアルミナ粒子の分散状態は，pH0.65の場合は極めて良好であるが，pH3.43の場合は沈降が非常に速かった。これは，pH値が非常に低い領域では粒子はほとんど凝集しないで分散していることを示す。写真より，(a)の場合は，電析物中の粒子は，ほとんど凝集しないで均一に分散しているが，(b)の場合は，凝集して相当大きくなっているのがわかる。このことから，電解浴中での粒子の分散状態が電析物に大きく影響し，分散の良好な状態（凝集度の小さい）が電析物中の粒子の均一分散を与える条件となると考えられる。また，実験より電解浴中での粒子径が小さい程，均一な分散状態の電析物が得られることがわかった。本報告では，さらに回転円板電極を用いた場合についても報告する予定である。



(a) pH0.65　　(b) pH3.43

Fig.2　ニッケル－アルミナ複合電着物の電顕写真
浴中のAl_2O_3濃度 50g/l

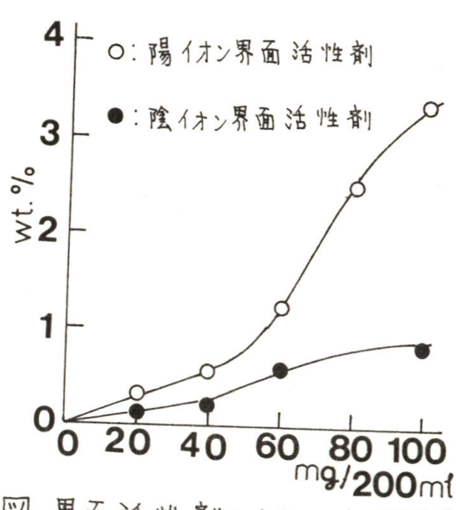
C 117　MoS_2を分散剤とする分散メッキの研究

東北大・工
外島忍　°斎藤達弥

1、分散メッキの研究は金属の硬化を目的とする場合が多く金属の酸化物や炭化物が分散剤として用いられているが，本研究では潤滑性能の向上を目的としMoS_2を用いてその共析に関して基礎的な研究を行った。分散剤の共析は分散剤の帯電化によってもおこるが，それがイオンの分散剤への吸着によるものとすると共存イオンにより分散剤の共析量が異なる。界面活性剤あるいは1価の陽イオンの存在による共析量の変化をトレーサーを用いてその電気泳動効果を調べた。

2、マトリックスとしてニッケル，銅および亜鉛を選び，ニッケルはワット浴，銅は硫酸浴，亜鉛はアルカリ浴を用いた。MoS_2は高純度化学研究所製の99.9％以上のもの(直径2ミクロン)を使用した。トレーサーはこのMoS_2を石英管に封入し，東北大電子LINACの30～60 MeV制動輻射線で照射し，$^{100}Mo(\gamma,n)^{99}Mo$反応で生成した$^{99}Mo$ ($T_{1/2}$=67時間)の娘核種の^{99m}Tc ($T_{1/2}$ = 6時間)を用いた。メッキ槽としてはアクリル製の電極間距離6.4 cmの箱をつくり，メッキ液と分散剤である放射性のMoS_2をこの槽に入れマグネチックスターラーで攪拌しながら実験した。陰極としては銅板あるいはニッケル板を用いたが，1 cm^2だけ露出させるよう樹脂でコーティングを行なった。メッキした後メッキ片をはがし，秤量後放射能を24 ml Ge(Li)-4096チャンネル波高分析器で測定して分散剤の共析量を求めた。

3．MoS_2の粉末はかなり撥水性であるためそのまま液に入れてもなかなかぬれず，メッキ浴中に均一に分散させるためには界面活性剤の使用が望ましい。陽イオン界面活性剤としてはセチルトリメチルアンモニウムブロマイド，陰イオン界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いたが，どちらの場合でもMoS_2はすぐ均一に液中に分散した。図にニッケルワット浴中に界面活性剤とMoS_2を均一に混入させた場合のMoS_2の共析量を示すが陽イオン界面活性剤の方が数倍多く共析する。これは陽イオン界面活性剤がMoS_2に吸着した方が陰イオンの場合よりもより多く粒子が陰極へ泳動することを示していると思われる。界面活性剤の場合にMoS_2への吸着量は調べられないが，Rb^+，Cs^+あるいはTl^+の場合には放射化するとトレーサーとなり確認できる。すなわち放射化したこれらの陽イオンを浴中に入れ，メッキするとそのγ線スペクトルからMoS_2と共に吸着した1価の陽イオンの定量ができた。



図．界面活性剤によるニッケルマトリックス中のMoS_2の共析量の変化

C 118 クーロスタット法による無電解メッキのモニター

東芝総研　○鈴木雅行　菅野憲一
佐々木修　佐藤祐一

目的　演者等はクーロスタット法を腐食速度の迅速評価に用いて良好な結果を得たが[1]、同じく電気化学的混成反応と考えられる無電解メッキへの適用性を検討した。

方法　測定は図1に示す構成の装置で行なった。また比較のため直線分極法による測定も行なった。浴は、0.04M硫酸銅+0.1M EDTA+0.2Mホルマリン，pH12.5を基本浴とし、これに圧延銅製試験片を3本浸漬し、順次試験極、参照極、対極にして測定を行なった。

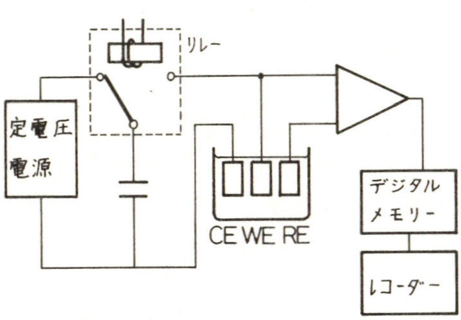


図1　クーロスタット法測定装置

結果　図2に$\log\eta$（分極値）〜t曲線の1例を示す。初期部分を除いて良好な直線関係が得られた。これに破線で示す直線をあてはめ、解析することにより分極抵抗Rpとして15.5Ωcm²を得た。他方、直線分極法によるRpは38Ωcm²であった。そして、試験極と比較極の間隔をそれまでの約4cmから4mmに近づけたところ、クーロスタット法の結果は変らなかったが、直線分極法でのRpは25Ωcm²に減少した。以上より、比較的高濃度の塩を含んだ浴中での測定とはいえ、無電解メッキの場合はRpが小さいため直線分極法では液抵抗の影響の大きいことがわかる。次に、クーロスタット法で求めたRpと実際の析出速度の対応関係をみるために、重量増から計算した平均析出電流i_{ELP}とRpの平均値の関係をプロットした（図3）。その結果、両者の間に$i_{ELP} = K Rp^{-1}$，K = 36mVの関係が得られた。一方、Kはターフェル勾配の関数で与えられているので、Paunovic[2]が定電流トランジェント法で求めたターフェル勾配値を用いてK値を計算すると35mVとなり両者は良く一致した。以上より、本実験浴における無電解メッキ反応が電気化学反応で説明できること、クーロスタット法で求めたRpの値が妥当なものであり、本法をメッキモニタリングに使える可能性のあることがわかった。

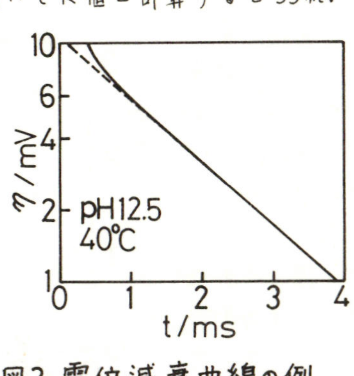


図2 電位減衰曲線の例

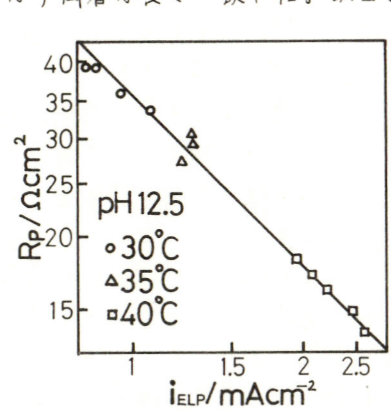


図3　分極抵抗と重量増から求めた析出電流の関係

1) Ken-ichi Kanno, Masayuki Suzuki and Yuichi Sato, J. Electrochem. Soc., 125, 1389 (1978)
2) M. Paunovic, Plating, 55, 1161 (1968)

C 119 $PdCl_2/SnCl_2$混合溶液の触媒活性

早稲田大学理工学部 逢坂哲彌 竹松秀記 長坂英昭

1.目的 無電解メッキの前処理用触媒としての$PdCl_2/SnCl_2$系の触媒能及び促進剤の役割について、主として電気化学測定法、紫外可視スペクトル法、オージェ電子分光法により研究を行なった。

2.方法 試料極に金ワイヤ極，参照極に飽和カロメル電極を用いた。$PdCl_2/SnCl_2$系触媒としては市販液(日立化成製)と特許に基づいて調製したものを使用した。溶液は二回蒸留水を用い、窒素気流中、室温で測定を行なった。

3.結果 紫外可視スペクトルの測定から、$PdCl_2/SnCl_2$系触媒液はコロイド状態にあると推測され、このコロイドが高い触媒活性を示した。コロイドはSn^{2+}により安定化されており、Sn^{2+}の酸化によりコロイドの分解、沈殿が起こると考えられる。

Fig.1は市販$PdCl_2/SnCl_2$液を用いて前処理を行った金極の塩酸中における電流電位曲線を示す。一回目の走査において三つのアノードピークが得られ、それぞれ卑側からSn^{2+}の脱着(−0.13V vs. SCE)、Sn^{2+}の酸化(+0.20V)、Pdの溶解(+0.43V)、のピークに該当した。$PdCl_2$溶液のみに浸漬した電極では電流電位曲線が、前処理を行なわなかった電極のそれと同様な形状を示したため、Pdの基板上への析出にはSn^{2+}の存在が必要であると結論できる。

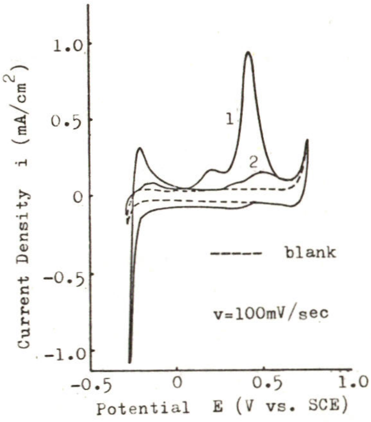


Fig.1 i-E curves after activation

Fig.2は$PdCl_2/SnCl_2$の活性化後に、NH_4BF_4またはHCl等の促進剤溶液に浸漬した電極の電流電位曲線を示す。Sn^{2+}の脱着および酸化による二つのアノードピークが消失することが示されており、Pdの析出だけがこの処理により顕著になることがわかる。また、促進剤溶液に浸漬しない場合には、メッキ開始までの緩和時間が長くなることから、過剰のSn^{2+}の存在は触媒活性を低下させると考えられる。一方、電流電位曲線においてPd溶解ピークが観察されない触媒液の場合には緩和時間が増大することから、Kelly[1]らの指摘するように無電解メッキの前処理触媒として必要なものは金属パラジウムであると結論できる。

オージェ電子分光分析によっても、促進剤によりスズが除去されPdが表面に現われることが確認された。さらに、ある程度のスズの残留と、基板面が表面に現われることが認められた。

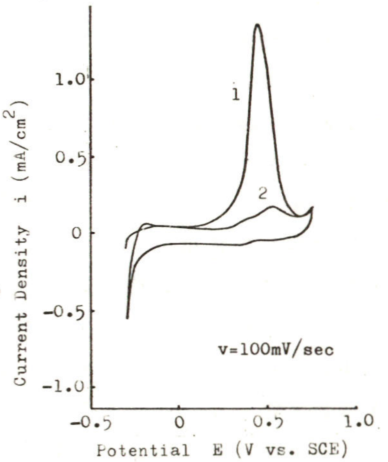


Fig.2 i-E curves after acceleration

1) J.J.Kelly and J.K.Vondeling; J.Electrochem. Soc. 122, 1103 (1973)

C 120 無電解銅めっきにおけるCu-EDTAおよびその誘導錯体の吸着挙動

早稲田大学理工学部　逢坂哲弥、大野好弘、音居文雄

1. 目的　EDTA及びその誘導体(Fig.1参照)を錯化剤とした銅錯体と無電解銅めっきの析出条件との関連性を検討し、銅錯体の吸着挙動の役割を解明することを目的とした。

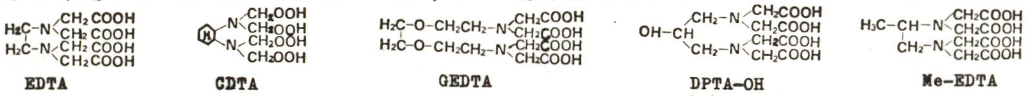


Fig.1. STRUCTURES OF COMPLEXING AGENTS

2. 方法　各溶液の組成は0.05M/ℓ硫酸銅、0.06M/ℓ錯化剤、pHは12.5に調整した。電気化学的測定では、試料極としてPtディスク極に、各EDTA系銅錯体水溶液及びシアン化銅溶液から銅電析した銅極、参照極として酸化水銀極を用いた。なお測定はいずれもN_2雰囲気、室温で行った。またメっき試験は、ガラスエポキシ樹脂板上に活性化処理して行った。

3. 結果　析出速度を支配する因子として考えられる錯体の安定度定数、半波電位、及びめっき試験の結果をTable1に示した。DPTA-OHは安定度定数、半波電位より予期されるように析出速度が一番大であるが、その他のものについてはあまり相関関係がみられない。そこで銅錯体の吸着挙動に注目し、種々の電気化学的手法を用いたところ、吸着中間体の存在が確認された。

TABLE.1.　$E_{1/2}$, Stability Constants and Deposition Rates

Complex	$E_{1/2}$ (V v.s.SCE)[a]	Stab. Const.	Dep.Rate (mg/cm²h)[b]
Cu-EDTA	−0.44	18.8	0.92
Cu-CDTA	−0.43	21.3	0.26
Cu-GEDTA	−0.37	17.8	0.48
Cu-DPTA-OH	−0.36	15.8	1.21
Cu-MeEDTA	−0.49	17.7	0.24 ～ 1.0

a　$CuSO_4$　2.0×10^{-4} M/L　LIGAND　2.4×10^{-4} M/L　0.1N Na_2SO_4
b　$CuSO_4$　0.05 M/L　LIGAND　0.06 M/L
PH　12.5　(NaOH)

Fig.2はCu-EDTA溶液のアノード側の折り返し電位をかえていったi-E曲線で、これより銅析出前に生じた2つのカソードピークは2つのアノードピークにそれぞれ対応しており、いずれも銅酸化物に関連した反応である。しかし、-0.6V付近のカソードピークは電極上酸化皮膜の還元以外に、銅錯体の吸着が関与していることが、インピーダンス法等の結果から推定される。またFig.2のt-E曲線はほぼカソードピークに対応した電位でプラトーになっており、その遷移時間より錯体の吸着量を推定した。その結果、吸着量は、DPTA-OH、EDTA、GEDTA、CDTA、Me-EDTAの順に少くなり、これはめっき試験からの析出速度の順位と一致した。以上より、EDTA系無電解銅めっきの析出条件には、錯体の安定度定数、半波電位の他に銅錯体の吸着が強く関与していると考えられる。

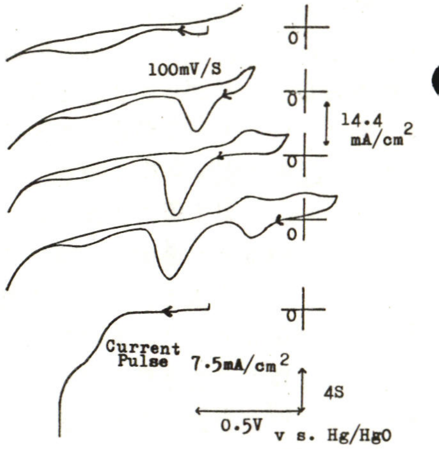


Fig.2. Cyclicvoltammograms and Chronopotentiogram of Cu-EDTA solution.

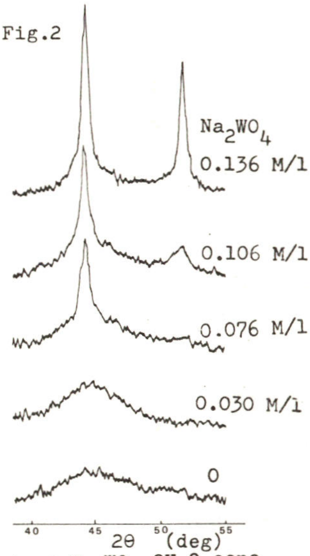
C 121 無電解ニッケル－タングステン－リン メッキ浴とその皮膜特性

沖電気工業(株) 二瓶公志，沢井秀夫
早稲田大学理工学部 逢坂哲弥

1．目的　無電解ニッケルめっきは電気ニッケルめっきに比べ結晶性が悪いことが知られている。その原因として，還元剤から放出されるリンやホウ素あるいは水素がめっき皮膜中に共析するためと考えられ，従来，結晶性を良くするため皮膜中の不純物含有量を少なくする検討がされてきた。しかし，Ni－P皮膜では不純物元素Pを少なくするには限界があり，作業性にも問題があった。従って，本研究では三元系のNi－W－P めっき皮膜の結晶性に注目し，浴条件および皮膜の諸特性について検討し，二元系よりも結晶性の向上が著しかったので報告する。

2．方法　各種めっき皮膜を得るために次のような組成を基本浴として用いた。すなわち $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.027 M/l, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 0.068 M/l, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 0.106 M/l, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 0.066 M/l, pH 9.0, Temp. 90°C 。

3．結果　基本浴の組成中，クエン酸ナトリウムおよびタングステン酸ナトリウムをそれぞれ変化させて皮膜に及ぼす影響を検討した。Fig.1 に示すようにクエン酸ナトリウム濃度を変化させた場合，濃度が低い時は{200}面が強く配向しているのがわかる。また，Fig.2 に示すようにタングステン酸ナトリウムの添加量を増やすのに従い，X線回折曲線のピークが鋭くなり，結晶性が向上している。{111}面ピークの半価幅とタングステン酸ナトリウム量および皮膜中のリン量の関係をFig.3 に示す。タングステン酸ナトリウム添加量を増やすのに従い，皮膜中に共析するリン量は減少し，その結果，結晶性が向上していると考えられる。



Effect of $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ conc. on X-ray diffraction curves.

pH緩衝剤を加えて，同様の検討も行なったが，上の結果と同じように，やはり二元系よりも高い結晶性を示した。

なお，皮膜の電気特性および機械的性質についても検討し，報告する予定である。

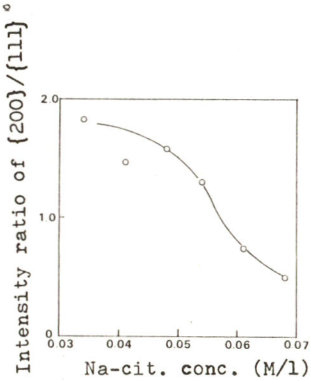


Fig.1 Effect of Na-cit conc. on the orientation of deposits

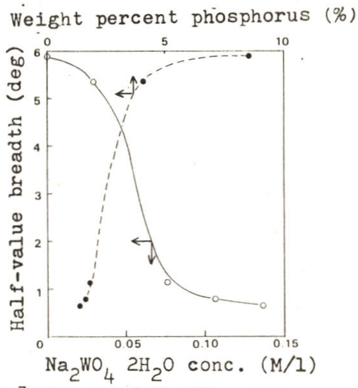


Fig.3 Effect of Na_2WO_4 conc. on the deposit clistallinity

C 122 水素電極反応へおよぼす硫酸塩還元菌の影響

東京工業大学　総合理工学研究科　電子化学専攻
○菅野格道，秋山明胤，佐治孝

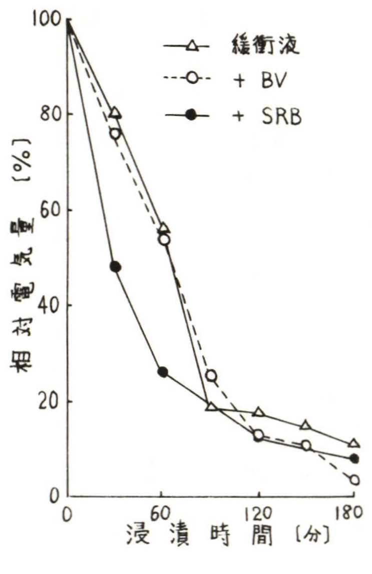
【目的】硫酸塩還元菌（SRB）共存下での金属電極反応は，腐食現象と関連して軟鋼等の実用卑金属について検討されており，SRBの電極反応におよぼす影響として，生成する硫化水素にこれを帰す説と金属表面の吸着水素をSRBが利用するため水素過電圧の減少が起こるという説とがある。このうち演者らは後者に注目しSRBの有無が水素発生反応におよぼす影響を検討した。

【方法】上記目的に沿う被測定系として，電極には溶解反応を伴わない金・白金・パラジウムの回転円板電極を用いた。さらに，水素受容体として硫酸塩の代わりにベンジルビオロゲン（BV）とメチルビオロゲン（MV）を用いた。電解液は，0.44 M リン酸緩衝液（pH 7.1, 25°C）である。なお，実験に供したSRBはヒドロゲナーゼ活性をもつ *Desulfovibrio salexigens*（NCIB, 8308）を遠心分離法により集菌したものである。（実験Ⅰ）上記各電極について開路から30秒ごとに電位を20 mVまたは50 mVずつ変化させ定電位法でカソード分極曲線を求めた。（実験Ⅱ）パラジウムメッキ膜（金基盤上約0.04 μm）電極を-750 mV（対NHE）で1分間カソード分極してのちある時間（1, 30, …… 180分）開路電位で放置（電極回転数400 rpm）し，その後アノード分極を行ないその時流れた電気量を測定して吸蔵水素量を求めた。

	SRB濃度 [ml^{-1}]	電流密度 [mA・cm^{-2}] -450 mV	-550 mV	-650 mV	-750 mV	-850 mV
MV	3.0×10^{8}	128	168	226	491	1219
	6.1	124	167	231	517	1358
	9.1	122	165	233	531	1381
	12.2	120	163	233	537	1404
BV	2.9×10^{8}	15	25	66	212	581
	5.9	15	28	92	284	800
	8.8	14	28	96	295	800
	11.8	12	28	96	317	800

電極回転数400 rpm, MV: 7.3×10^{-4} M, BV: 7.3×10^{-5} M

【結果】（Ⅰ）金電極を用いた場合の分極曲線のSRB濃度依存性を表に示す。-600 mVより卑の領域ではSRBの濃度の上昇に伴い電解電流密度が増加した。また，白金電極ではSRB濃度の上昇に伴い同じ電位での電解電流密度が減少した。これらから，水素の発生におよぼすSRBの影響が電極の種類に依存する事実が認められた。（Ⅱ）SRBはパラジウム薄膜のカソード分極時の水素吸蔵速度を減少させた。次に，開路時における水素放出速度をパラジウム中の水素量の経時変化（1分後の値を基準にする）から求め図に示す。この結果は，SRBのもつヒドロゲナーゼ活性によると解釈した。



最後にSRBを供与された東工試相野研究室に感謝する。

C 123 化学修飾電極による生体分子の検出と電極表面の構造

大阪大学 基礎工学部 ○首藤 定伸、長沢 佳克、山本 直登、坪村 宏
帝国臓器製薬 澤井 政信

1. 我々は、抗原、抗体、酵素、酵素阻害剤等の生体分子を検出する新しい試みとして、たとえば金属表面に抗体を化学的に結合させた化学修飾電極を用いて、対極との間の電位測定をし、抗原を検出する方法の開発に成功している。この方法により、生体分子の迅速かつ高感度な定量が可能であり、医療検査への応用も期待できるが、その際に、一度使用した電極を再生し、再使用できると都合がよい。そこで、電極の再生を種々の条件下で試みた。また、電位変化の生じる原因を詳しくしらべるため、酵素を化学修飾した電極について、分子量の小さい阻害剤との反応にともなう電位変化の測定も行なった。

2. チタン線($\phi = 1mm$)を熱処理することによって表面に酸化被膜を作った後、臭化シアンで活性化し、トリプシン(MW=23800)を化学的に固定化したものを作用電極とした。また、同様に尿素を固定化したものを参照電極とした。これら2本の電極を、0.05Mバルビタール緩衝液(PH8.6)で満たした測定セルに入れ、両電極間の電位を振動容量型微小電圧計で測定し、検体を溶液に添加した後の電位変化を時間に対して記録した(図1参照)。

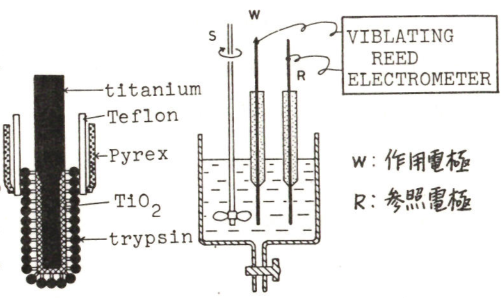


図1. 電極と測定装置の略図

3. 図2に、トリプシン電極の電位変化を示す。測定セルにトリプシン阻害剤であるアプロチニン(MW=6500)を添加すると、電極表面でトリプシンとアプロチニンとの複合体が形成され、電位は参照電極に対して⊖方向に変化する。電位が一定値に到達したときにその溶液を取り去り、アプロチニンを含まぬ溶液と入れかえても変化した電位は保持される。これは、複合体の結合力が強いことを示しており、電極を再生するには複合体を解離させる必要がある。そこで、電極を種々の濃度のHCl水溶液、尿素水溶液、NaCl水溶液に5分間浸し再生を試みた結果、0.01M HCl水溶液の場合に最もよい結果が得られた。すなわち、図2に示すように、再生処理後の電位はアプロチニン添加前の電位にもどり、再びアプロチニンを添加すると1回目の電位変化とほぼ同じ応答を示した。さらにこの電極を再生処理しても同じ結果が得られ、この条件下では少くとも3回は再生可能であることがわかった。 図3に示した構造をもつプロフラビンもトリプシンの阻害剤として作用することが知られているが、このように小さな分子を溶液に添加した場合もトリプシン電極の電位は⊖方向に変化することがわかった。この結果は、酵素の基質ポケット内での静電的な相互作用が電位変化を生じさせる主な原因であることを示唆している。

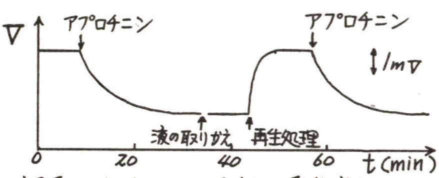


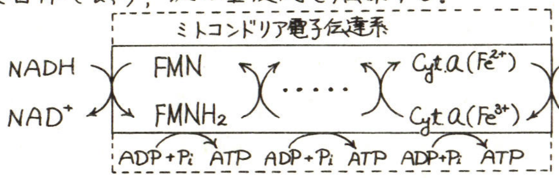
図2. トリプシン電極の電位変化

図3. proflavine

C 124 ミトコンドリア電子伝達系の固定化およびその性質

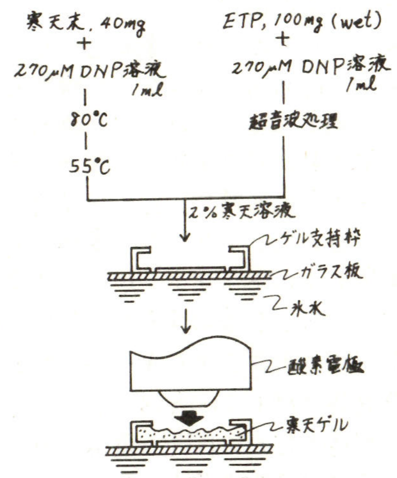
東京工業大学資源化学研究所 ○鈴木周一・相沢益男・和田光雄

1. ミトコンドリア電子伝達系粒子(ETP)は，ミトコンドリア内膜から再構成される分子集合体であり，次の全反応を触媒する。



NADH, NAD^+ Nicotinamide Adenine Dinucleotide, 還元型，酸化型
ATP Adenosine Tri-phosphate

本研究においては，きわめて不安定なETPを寒天ゲル中に包括固定することにより，ETPの電子伝達機能を長期間にわたって保持し得ることを明らかにし，さらにこの固定化ETPによる酸素の減少速度からNADHを電気化学的に測定できるオルガネラセンサーを構成して，その有効性を示した。



2. 常法に従い，牛心筋500gからミトコンドリアを調製し，超音波処理(20 KHz, 5 min)，遠心分離を行ってETP 6gを収得した。NADH測定用センサーの調製法を図に示す。なおATP合成反応を抑制するため，2,4-ジニトロフェノール(DNP)を添加した。酸素透過性膜としてテフロン膜を使用した。

3. 共有結合法，吸着法，包括法などの方法によってETPを固定したが，寒天ゲルに包括固定した場合のみ，電子伝達機能が保持されていた。また固定化ETPを反復使用することができた。

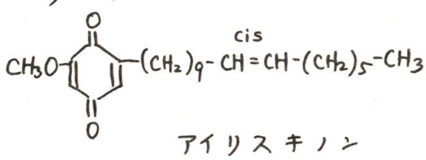
次いでNADHに対するオルガネラセンサーの応答特性を検討した。270 μM DNPを含む5 mM Tris-HCl緩衝液(pH 7.4) 20 ml中にセンサーを浸漬し，この溶液を撹拌した。酸素還元電流が一定となった後，NADH溶液を溶液中に注入した。NADH注入後酸素還元電流は直ちに減少し，約6分間で定常値に達した。このセンサーを緩衝液中に移すと酸素還元電流値は元の値に戻った。この操作を繰返したところ，センサーは同様の応答を示し，センサーの繰返し使用が可能であることが示された。電流値の減少初速度とNADH濃度との間には直線関係が得られ，1～400 μM NADHの定量が可能であった。従来酵素センサー，微生物センサー，免疫センサーなど数多くの生物電気化学センサーが研究されてきたが，酵素活性測定などにきわめて重要なNADH用センサーの開発は行われていなかった。本報においては，電気化学計測に固定化オルガネラを導入することによって，NADH測定用センサーが可能であることが示された。

C 125 クロロフィル－アイリスキノン系電極の光電気化学反応

宇都宮大学 工学部

○髙橋不二雄，碓井健一，佐藤顕二

1．クロロフィル（Chl）に各種キノンを混合した系を白金板に被覆し，これを電極として光照射すると光電位を生ずることは既に報告した。[1] この場合キノンを導電性接着剤とともに被覆したため反応系が複雑となり，キノンの役割が明確にならなかった。従ってキノンの役割を明らかにするのに系の簡単化が必要と考え，キノンとして前年の本大会で報告したアイリスキノン（IQ）を用いることにした。IQは水に不溶，Chlと相溶性があり，電極に密着しやすいので導電性接着剤を必要としないからである。本研究はChl－キノン系電極の光電気化学反応におけるキノンの役割を明らかにすることを目的として，又併せてChl－キノン電極を用いた光電池製作の基礎的検討のために，主として光電位の測定を行なった。



アイリスキノン

2．Chlは日本葉緑素工業(株)製品を購入し，これをタルクカラム上で80％アセトンを展開することにより精製したもので，Chl a，b混合物のまま用いた。IQは宇都宮大学工学部 金子良平教授から供与された。Chl被覆電極（Pt 1cm×1cm，ステンレス 2cm×4cm）は既報と同様にして調製した。

3．Chlのみを Pt に被覆した電極に光照射（5万 lx）すると電位は正にシフトする。これに対しIQをChlとともに被覆した電極ではIQ増加とともに負にシフトした。Chl：IQのモル比1：1のとき被覆量を変えるとFig. 1aのようになることから，又Fig. 1bにおいてChl，IQ一定（モル比は1：1）でさらにコレステリルオレエートを2倍モル程度加えたときの光電位の負にシフトすることから，IQはそれ自身の存在で"疎水性の場"をつくり次の反応をすると考えた。

$$Chl \cdot IQ \xrightarrow{h\nu} Chl^{+} \cdot IQ^{-}$$

0.5 mM Fe(II)EDTA, 0.5 mM Fe(III)EDTA を含む電解液に，ステンレスにChlとIQを被覆した電極およびChlとアントラヒドロキノン（AQH）を被覆した電極を挿入して光電位差を求めた。pHは高い方がよいが，Fe EDTAはpH 11以上で沈でんを生ずる（Fig. 2）。ここで用いたChl・AQH電極はモル比3：1。電解液中レドックス化合物の光照射時における電極反応については現在検討中である。

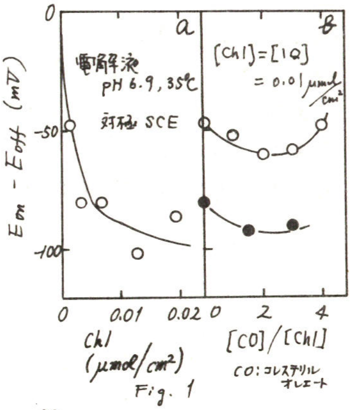


Fig. 1

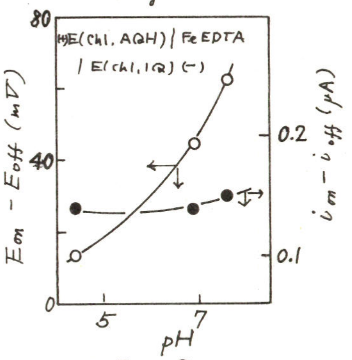


Fig. 2

1) F. TAKAHASHI, R. KIKUCHI : BBA 430, 490 (1976)

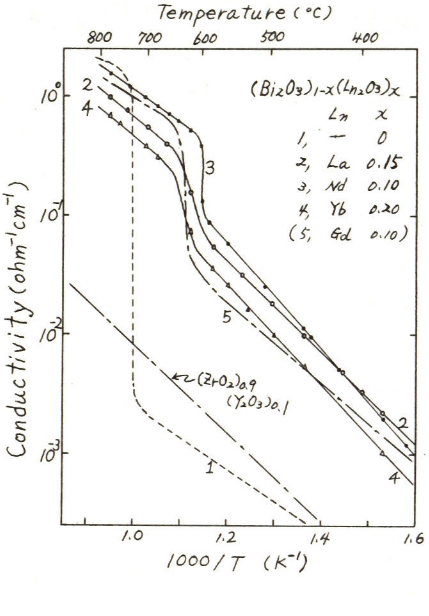
C 201　希土類を含むBi_2O_3系固体電解質の酸素イオン導電性

(鳥取大工学部) 岩原弘育・江坂享男・佐藤宗
(名古屋大工学部) 高橋武彦

1) 演者らは、これまでに希土類酸化物としてGd_2O_3を添加したBi_2O_3系焼結体の酸素イオン導電性について検討し、この場合生成した結晶相中に、安定化ジルコニアなどの従来の酸素イオン導電体に優る高酸素イオン導電性を見い出し報告した。その後、このものより更に導電率が高い酸素イオン導電体を得る目的で、La, Nd, Ybなどの希土類を含むBi_2O_3系固体電解質の導電性について検討したところ、Gdを添加した場合に優る高酸素イオン導電性を示すものの存在が明らかとなったので報告する。

2) 出発物質としてのBi_2O_3は、硝酸ビスマスを熱分解して得た。添加成分である希土類は市販の酸化物を使用した。両者を所定の割合で混合粉砕、加圧成形し、最終的に800℃～1100℃で焼成して得られた焼結体を測定に用いた。これらについて、1KHz交流ブリッジを用いた導電率測定、および酸素ガス濃淡電池起電力からのイオン輸率測定を行ない、X線回折より得た試料の結晶構造と対比させ検討した。

3) 図に、検討した$(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$系の中で、代表的組成試料の導電率をアレニウスプロットの型で示した。純Bi_2O_3は、730℃付近で急激な立ち上りを示し、この温度以下では電子導電性、これ以上では酸素イオン導電性を示す。希土類を添加してゆくと、いずれの場合にもLnの或る含有率以下では、同じような導電率の急上昇を示した。更にこれらよりLnの含有率を多くしてゆくと、立ち上りはゆるやかとなり、或る含有率以上では、広い温度範囲にわたって、ほぼ直線性を保つようになった。しかしその導電率は、図に示した立ち上がりのある組成のものより低下した。このような立ち上りのある試料を電解質とした酸素ガス濃淡電池起電力は、ほぼ理論値を示し、またその起電力挙動から考えて、これらは酸素イオンによる導電が主であることが明らかとなった。また急冷却および徐冷却などの熱処理をほどこした試料のX線回折とDTA測定によって、導電率の立ち上りは、低温相(図中のLa, Ndの場合は菱面体晶が、Ybでは蛍石型面心立方晶と他相との混合相が存在した)から、高温相(Nd, Ybでは蛍石型面心立方晶が存在したが、Laではこれが確認できなかった。)への転移によるものであると考えられた。いずれにしても、この検討の結果、特にLa, Ndの希土類を含む系は、同じ図中に示したように、600℃以下の低温域で、これまでに報告されている酸素イオン導電体(ZrO_2系およびBi_2O_3系)より更に高い酸素イオン導電率をもつ結晶相の存在することが明らかとなった。



C 202 固体イオニクス－ケイ酸塩系のアルカリイオン導電体

名古屋大学工学部 高橋武彦，桑原勝美，○柴田真弘

1 目的 スケルトン構造をもつ$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$系は高い$Na^+$イオン導電性をもち，特に$x=2$なる$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$で最高の導電率を示すことが知られている[(1)(2)]。本研究では$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$に各種金属酸化物を添加することにより，Na^+イオン濃度の増加を計り，イオン導電性をさらに向上させるための構造の変形を試みた。また$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$のP^{5+}を他の5価金属 V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}で置換し，その導電性について検討した。

2 方法 出発原料にはNa_2CO_3，ZrO_2，SiO_2，$NH_4H_2PO_4$を用いた。添加物には，2価，3価，及び4価の金属酸化物として，MgO，ZnO，Y_2O_3，SnO_2，TiO_2を選び，Na^+の量を変えて電荷補償した。混合物を仮焼，粉砕，静水圧成形した後，酸素雰囲気中1200°C付近の温度で焼成した。生成物は窒素雰囲気中150～500°Cの温度範囲で交流法により導電率を測定した。また良い導電性を示した試料については，Tubandtの電解法により輸率を測定した。

3 結果 Zrに対して添加金属が2～15モル%のMgO，ZnO，TiO_2添加試料のX線回折パターンは，無添加の$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$のものと一致し，固溶して単一相を成しているものと考えられる。これに対してSnO_2 10～30モル%添加試料では，SnO_2に相当する回折線が認められ固溶せずに二相混合となり，またY_2O_3を15及び30モル%添加した試料では，それぞれ無添加試料の回折パターンとは大きく異なり新たな相の形成を示唆している。1).$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$は300°Cで6×10^{-2} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)ほどの導電率を示したが，MgO 2モル%の添加試料では導電率が2倍近く増大した。ZnO，SnO_2添加試料では，添加量と導電率との関係は明確に現れないが全体的に無添加試料に比べ導電性が低下する傾向があった。またTiO_2を添加した場合は，2～30モル%の添加量で無添加試料とほぼ同じ導電率を示した。Y_2O_3の添加では，5モル%の添加試料では無添加試料とほとんど同じ導電率をもつが，異なる相が形成され$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$の骨格が保たれていないと考えられる15，及び30モル%の添加試料では導電性は大きく低下した。2).$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$焼結体は1250°Cで焼成したが，TiO_2を添加すると焼成温度が1100°Cでも理論密度の95%程度の密な焼結体が得られやすくなった。3).$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$のP^{5+}をV^{5+}で置換した試料のX線回折パターンは，$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$のものとは大きく異なりもとの骨格が保たれずに新たな相を形成していることを示唆する。導電率は$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$に比べ低く，500°Cで8×10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)であった。また同様にNb^{5+}, Ta^{5+}で置換した試料もそれぞれ異なる相が形成されたものと考えられ，導電率は500°Cで約10^{-5} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)でありV^{5+}の場合よりもさらに大きく低下した。

文献

1) H.Y-P. Hong, Mat. Res. Bull. 11, 173 (1976).
2) J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong and J.A. Kafalas, Mat. Res. Bull. 11, 203 (1976).

C 203 錯体からのK-βAl_2O_3の合成と導電率

名古屋大学工学部　高橋武彦 °桑原勝美、大柳裕一

1.目的　K-βAl_2O_3の合成は、主としてNa-βAl_2O_3のイオン置換によって行なわれており、直接合成の試みはほとんど行なわれて来なかった。本研究では錯体の分解過程とK_2O-Al_2O_3系生成相を調べ、K-βAl_2O_3の直接合成を試み、導電率測定等によりその評価を行なった。

2.方法　錯体の合成：70℃に加温したシュウ酸の飽和水溶液に、硝酸アルミニウムとアンモニア水とから沈でんさせた水酸化アルミニウムを加え溶解させる。その均一水溶液にシュウ酸カリウムとシュウ酸アンモニウム結晶を添加し溶解、蒸発濃縮、乾燥した。得られた錯体はトリオクサラトアルミニウム酸塩$K_x(NH_4)_{3-x}[Al(C_2O_4)_3]\cdot yH_2O$である。熱分析と熱分解：TG-DSCにより錯体粉末の熱分解挙動を観測した後、錯体タブレットを150ml/minの酸素気流中、600-1200℃で加熱し、生成物をX線回折により調べた。焼成：熱分解物を加圧成形し、1600℃、30min焼成して得られた焼結体のX線回折、格子定数測定、走査型電子顕微鏡観察、交流導電率測定を行なった。

3.結果　(1)熱分析：室温から450℃までにおける錯体のTG-DSC曲線は組成によらず次のようになった。①100~150℃、②210℃、③310℃、④350℃付近に吸熱ピークとそれらに相応する重量減少が見られた。①、②は結晶水の脱離に、③、④はそれぞれ炭酸ガス、一酸化炭素放出に対応し、さらに③、④の過程で水蒸気とアンモニアが放出されることが示唆された。

(2)熱分解物のX線回折：カリウムに富む側では、700℃加熱物にはブロードな回折線しか認められないが、800℃加熱物にはムライト型構造をもつK-mAl_2O_3の回折線が現われる。加熱温度上昇につれて試料の回折強度は増大し、1200℃加熱物に初めて(β''+β)相(以下単にβ相)が認められる一方、m相回折線強度は減少する。アルミナに富む側では分解温度600℃でもm相が認められ、またβ相は1150℃加熱物に現われる。これらの結果は、ナトリウム塩の場合に比較してK-mAl_2O_3がより安定であることを示す。この安定性はムライト型構造中の酸素空孔の大きさと、その空位に入るカリウムイオンの大きさの近似性によるものと考えられる。K-mAl_2O_3の格子定数は組成によらずほぼ一定であり、正方晶としてa=7.69Å、c=2.93Åとなり、Na-mAl_2O_3の場合より大きいことがわかる。

(3)K-βAl_2O_3焼結体：錯体を600-1000℃で加熱してK-mAl_2O_3を調製し、これを焼結させた場合と、1200℃で加熱してβ相を生成させたものを焼結させた場合のいずれにおいても、焼結体の見かけ密度は理論値の約70%となった。生成相はβ相のみであり、アルミナに富む側の試料にもα相は認められない。電顕観察により、2μm以下の均一な粒子からなることがわかった。300℃におけるカリウムイオン導電率は2×10^{-3} $(ohm\cdot cm)^{-1}$であった。導電率向上を計るためには、一層ち密な焼結体を調製する必要があり、炭酸カリウムやマグネシアの添加効果について検討した。以上の結果から、錯体分解法はK-βAl_2O_3合成のための有効な手法であることが明らかとなった。

C 204 改良型直流分極法によるAgClの電子導電率及び化学拡散定数の測定

東京大学工学部　水崎純一郎　上杉　暁　足立晴彦　笛木和雄

<u>目的</u>　AgClが極微量の不定比組成を持つ事は，光吸収，銀塩化反応の放物線速度定数等が塩素分圧，P_{Cl_2}，依存する事から明かであるがその大きさはまだ知られてない。本研究は電子及びホール導電率，σ_e及びσ_h，をP_{Cl_2}の関数として定め，また化学拡散定数を測定すること，それらの結果に基きAgClの不定比量を定め各種欠陥濃度との関連を明かにすることを目的とする。

<u>方法</u>　測定はWagner直流分極法の応用により行われた。σ_e及びσ_hの測定には直流分極セル，⊖Ag/AgCl/Carbon⊕，のCarbon電極を封じ込めた改良型セルを用いた。[1] このセルによればAgClの電解により生じたCl_2ガスが系外に放出されないのでAgClの電解が完全に阻止されCarbon極側の平衡P_{Cl_2}が1気圧程度の場合でも安定したIon-blocking状態が得られる。σ_e，σ_hのP_{Cl_2}依存性は，直流分極セルのAgCl内に数本のPt probeを埋込み，定常状態での銀電極-Pt probe間の電位を測定し，その電位分布の型からも確認した。[2] 化学拡散定数は改良型セルのAgCl中央にPt probeを埋込み，両極間の電位を急激に変化させた時の銀電極-Pt probe間の電位の時間変化から定めた。[3] 測定は440°Cで行い，AgClは99.99%純度の単結晶を用いた。

<u>結果</u>　得られたσ_e，σ_hとP_{Cl_2}及び銀活量a_{Ag}との関係を図1に示す。$\sigma_e \propto P_{Cl_2}^{-\frac{1}{2}}$，$\sigma_h \propto P_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}$である。n型領域での化学拡散定数$\tilde{D}_n$は$4.9\times10^{-5}\,cm^2s^{-1}$，P型領域では$\tilde{D}_p = 2.0\times10^{-4}\,cm^2s^{-1}$であった。上述測定結果から算出した，$Ag_{1+\delta}Cl$と表現した時の不定比量，$\delta$，をFrenkel欠陥濃度[4]とともに図2に示す。図中点線はσ_e，σ_hの値とHaynes等[5]による電子移動度，Meulen等[6]によるホール移動度の値とから求めたFree Carrier濃度である。それらはδの値より極めて小さく不定比性により生ずる過剰な電子やホールは大部分trapされた状態にあると考えられる。

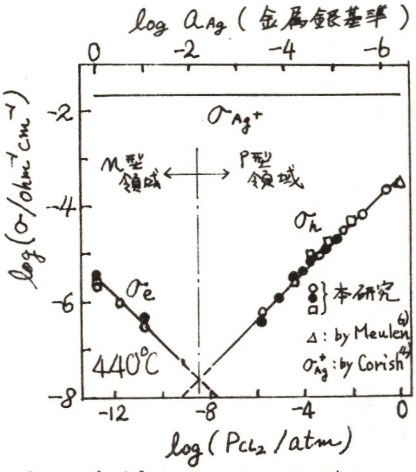


図1．AgClのσ_e，σ_h，及びσ_{Ag^+}

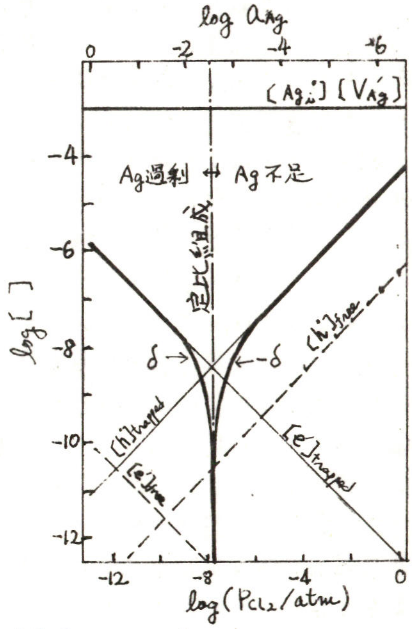


図.2　440°CでのAg$_{1+\delta}$Clのδの値及び各種欠陥濃度

1) J. Mizusaki, K. Fueki, and T. Mukaibo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 694 (1978). 2) Ibid., 48, 428 (1975). 3) 水崎，笛木，向坊，第2回固体イオニクス討論会 1H05 (1974). 4) J. Corish and P. W. M. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids, 33, 1799, (1972). 5) J. R. Haynes and W. Shockley, Phys. Rev., 82, 935 (1951). 6) Y. J. van der Meulen and F. A. Kröger, J. Electrochem. Soc., 117, 69 (1970).

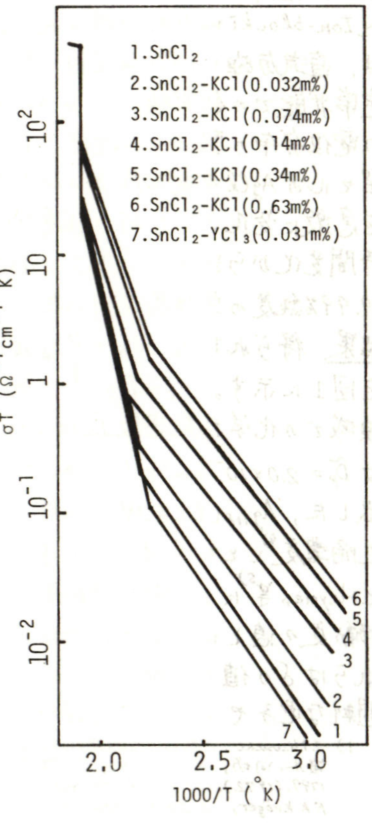
C 205 塩化スズ(II)の導電性

東北大学工学部 ○木村紀美，外島忍
東北工業大学 新関良夫

(緒言) 近年，フッ化鉛をはじめとする二三のフッ化物結晶に大きなイオン導電性がみとめられている。一方塩化物イオン導電体としては塩化鉛(II)および塩化バリウムについての研究が多数みられるが，いずれも数百度以上にしないと十分な導電率がえられない。塩化スズ(II)はその融点(247°C)からみて比較的低温で高い導電率が期待されるが，以前にBenrath*らの報告があるのみで詳細については不明な点が多い。そこで塩化スズ(II)およびそれに少量の電荷の異るカチオンを添加した試料の導電率測定ならびに直流分極法による電子導電率の測定をもとに，塩化スズ(II)の導電率について検討した。

(実験) 試料としての塩化スズ(II)は市販特級二水塩を塩化水素気流中で280°Cまで加熱脱水し，更に真空蒸留してえた。融点に至る広い温度範囲の測定のため，塩化スズと適当量の塩化カリウムあるいは塩化イットリウムをセルに入れた後真空に引き，更に脱酸素した窒素雰囲気に置換した状態で電気炉により270°Cまで加熱溶融し，添加物を溶解した後ゆっくり温度を下げて導電率を測定した。電極には黒鉛を用い，交流ブリッヂにより0.2～20KHzにわたり周波数変化を考慮して導電率を求めた。

(結果) 測定結果をまとめて，導電率(σ)と温度(T)の関係を図に示めす。導電特性は，ゆるやかな温度変化を示す低温領域(180°C以下)から高温領域に移り，更に融点とそれ以上の融体としての挙動に区別できる。低温領域では，無添加試料に対し，塩化カリウムを添加すると導電率が上昇し，塩化イットリウムでは減少しているが，導電の活性化エネルギーは添加物の有無にかかわらずほぼ一定値0.4 eVを示めしている。この領域はいわゆる構造敏感な導電性を表わしていると思われ，塩化カリウムは $KCl = K'_{Sn} + V^{\cdot}_{Cl} + Cl_{Cl}$ として塩化物イオン空孔を形成し，逆に塩化イットリウムはそれを減少させることになり，塩化物イオン空孔濃度の増減が導電率の増減に結びついていると考えられる。高温領域では添加物量が少ない場合はほぼ一致した導電率となり，その活性化エネルギーは1.3 eVであるが塩化カリウム量が増すとその値はやや減少する傾向がみられる。なお，$\ominus Sn|SnCl_2|C\oplus$ という直流分極セルによれば，200°Cにおける電子導電率は 3×10^{-6} $(\Omega^{-1}cm^{-1})$ で，全導電率に比べたかだか1%程度であった。



* A. Benrath und H. Tesche, Z. phys. Chem., 96, 474 (1920).

C 206 塩化鉛(II)系固体電池の起電力とその塩素分圧依存性

東北工業大学，高木修，新関良夫，大泉宏

1．塩化鉛(II)固体電解質電池を作り，カソードに塩素ガス($P_{Cl_2}=1$)を流し，アノードガスの塩素分圧を変えたときの開路電圧を種々の温度で測定した。この測定値と，濃淡電池の起電力の式からの計算値とを比較し，塩素ガスセンサーとしての可能性を検討してみた。

2．塩化鉛(II)に 3 mol% の KCl を添加し加圧成型し，黒鉛電極をぬり付けてから約400°で約3時間焼成し，これを白金リード線付黒鉛集電板と黒鉛シートではさんで電池に組み込んだ。アノードガスの塩素分圧は，窒素または空気を混入して変えた。その塩素濃度は，1M Na_2SO_3 + 1M KI 吸収液を用いる Hempel 法により測定した。起電力測定には入力抵抗 $10^9\Omega$ のデジボルを使用した。測定温度は 20～300°とし，塩素濃度は 3～95 vol%とした。また，NO，H_2 等還元性ガス混入による起電力への影響も調べた。

3．縦軸に電池の開路電圧を，横軸にアノードガスの塩素濃度の対数をとって測定値をプロットしたところ，各温度で，濃淡電池起電力の式から求められる計算値（実線）にかなり良く一致した（Fig.1）。塩素分圧を変えるために空気を混入した場合も，窒素混入の場合と同様，計算値に良く一致し，300°の高温でも酸素が起電反応に影響しないことが推定される。ただ，測定値と計算値との間にわずかな差異のみられることがあるのは，主に塩素濃度測定からくる誤差に起因するものと思われる。また，塩素ガス分圧変化に対する起電力の応答はきわめて速かった。以上のことから，この電池は，起電力測定により塩素濃度を求めるセンサーとして使用しうる可能性がきわめて大きいと云える。尚，NO_2 ガスの混入は起電力に影響しなかったが，NO，H_2 等の塩素と反応しうる還元性ガスのわずかな混入は起電力を大きく変えることが確かめられたので，この点注意が払われる必要がある。この測定温度範囲では 20 時間以上作動した後でも，電解質や電極の変質または劣化が全く見られずきわめて安定に作動することが分った。純粋な塩化鉛(II)を用いた電池の場合も，測定値と計算による起電力とはほゞ一致した。しかし，電池内部抵抗は，塩化カリウムでドープした塩化鉛(II)を用いた場合に比べ大きく，常温ではその差が 20 倍以上にも達し，起電力測定の際不利である。電極面積や集電板の形状，電極材料等も変えて，これらの開路電圧に及ぼす影響なども調べてみた。Fig.1 で各温度に対する電池内部抵抗は，18 KΩ (20°)，320 Ω (150°)，40 Ω (300°) であった。

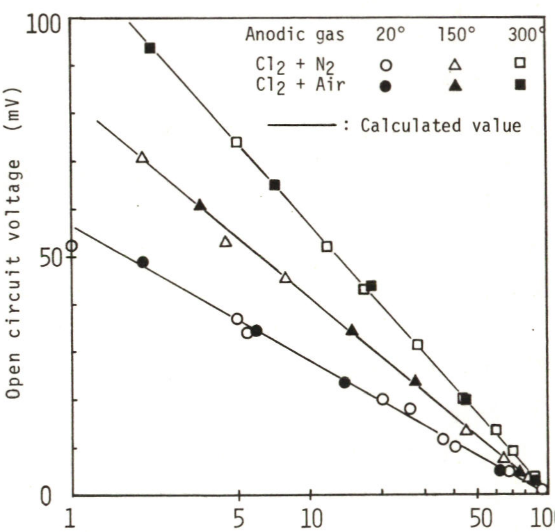


Fig.1 Chlorine content in anodic gas (vol %)

C 207　Cu^+イオン導電性固体電解質を用いる電気二重層キャパシタ

（松下電器産業(株) 材料研究所）　関戸 聰・○二宮義人

1. 目的

CuCl－CuI－RbI系の銅イオン導電性固体電解質における最適組成および製造法を求めこれを電気化学的デバイスに応用することを目的とし検討を行なった。

2. 実験方法

2-1　加熱と伝導機構

CuCl、CuI、RbI試薬を所定の割合に混合したものを図1に示すセル中に入れPt／試料／Ptとし、加熱、冷却し温度変化に伴う導電率を測定した結果130°～140℃において電子伝導からイオン伝導への転移と思われる導電率の変動が見られ、その後加熱温度および時間の増大とともに導電率が増大した。

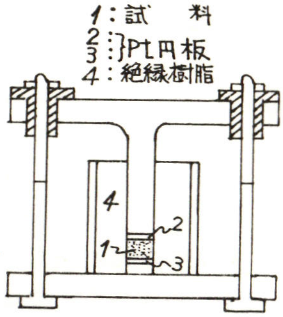


図1 導電率測定用セル

2-2 DTAおよびTG測定

145℃と250℃に吸熱ピークが確認され、210℃と500℃付近において分解らしき減量があった。このことから主反応加熱温度を200℃とした。

2-3　X線回折測定

上記実験結果等より、市販のCuCl、CuI、RbIの過剰ハロゲンと水分を除去するために140℃で3時間加熱した後、これらを所定の割合に混合し、1ton/cm²でタブレット状に加圧成型後パイレックス製セルに入れ200℃で17時間真空加熱し室温まで徐冷した。さらにこの試料を粉砕し再度タブレット状にした後、130℃で17時間真空加熱して室温まで徐冷し粉砕したものを固体電解質とした。得られた電解質のX線回折図は原料とは異なった回折ピークを示し新しい複合化合物が得られていることがわかった。しかし$2\theta=25.5°$、$42.2°$にCuIの残留回折ピークが認められ、その残量は$Rb_2Cu_8I_3Cl_7$＜$Rb_3Cu_{12}I_5Cl_{10}$＜$Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$の順になることを確認した。

2-4　電位記憶素子としての挙動

図2のごとく、電極としてCu_2S 80wt％の電解質との混合成型物を用いた三極素子を構成した。電解質としては$Rb_2Cu_8I_3Cl_7$を用いたものが最も電位保持能に優れ、70℃においても高い保持能を有した。通電電流値による電位保持能は20mAでは劣化が大きかったが、10mAでは使用可能である。また作動電位0～70mV間での電位保持能は優れるが、それ以外の領域では劣化した。

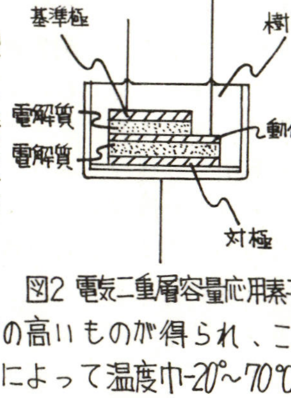


図2 電気二重層容量応用素子

3. 結論

$Rb_2Cu_8I_3Cl_7$を用いると電位保持能に優れる所からイオン輸率の高いものが得られ、これはX線回折からCuIの残存と関連があるものと思われる。これによって温度巾-20°～70℃、通電電流巾～10mA、動作電位巾0～70mVで優れた電位記憶を有する素子を得た。

C 208 12ーモリブドリン酸と12ータングストリン酸結晶の水素および酸素ガス中における安定性

大阪工業技術試験所　荻野 勲・中村 治・児玉皓雄

〔目的〕 12ーモリブドリン酸結晶（$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$：MPA）及び12ータングストリン酸結晶（$H_3W_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$：WPA）は室温で約0.17℧·cm^{-1}のプロトン導電性を示す。これを水素ー酸素燃料電池の固体電解質として適用するために諸物性の測定を行い前回は空気中での安定領域について報告した。[1] 今回は水素及び酸素ガス中における上記結晶の安定性とその領域を粉末の重量変化及びペレットの導電率の経時変化から検討した。

〔方法〕 市販特級試薬は結晶水の量が一定していないので試料として用いたMPA及びWPAはその飽和溶液から冷却法によって得た単結晶とした。重量変化の測定にはこれを粉末にしたものを用い、導電率の測定にはこの粉末を1000kg/cm²の圧力でペレット（直径18mm，厚さ約5mm）にしたものに電極として黒鉛粉末を圧着したものを用いた。湿度調整は25°Cにおいて0%RHと100%RHのガスを所望の比に混合することによって行った。湿度センサには日本工学製RHD-Sを用い、測定誤差は±4%RH以下であった。導電率の測定は電流パルスに対する電圧応答を観測する方法によった。

〔結果〕 用いた湿度センサは水素中，酸素中においても空気中と同じ値を示し再現性もよく、経時変化も無視できるくらい小さいことを確認した。約15gのMPA及び約20gのWPA粉末を半密封容器に入れ、目的の湿度をもった水素及び酸素ガスを50cc/minで通じて重量変化を測定した。その結果を図1に結晶水の量の湿度依存性として示した。各点において恒量になるのに120〜500時間を要した。図からわかるようにMPAの安定領域は水素中，酸素中とも70〜95%RHであり，WPAのそれは水素中では80〜95%RHとかなり狭くなり酸素中ではわずかではあるがさらに狭くなることが観測された。そしてそれぞれの安定領域より低湿度側は20水和物の相で安定する。以上の結果は空気中での実験の場合とほぼ類似している。また，これらの実験途中の種々の結晶水の量をもつ試料をペレットにした場合，脱水量と導電率の関係は図2のようになった。9分子脱水のMPA及びWPA結晶は両者とも0.02℧·cm^{-1}であり、結晶水の量がこれら同型結晶の導電率を決定していると判断した。一方，ペレットに所定の湿度をもった同ガスを吹きつける実験においてその導電率は粉末の重量変化の場合の変位点とほぼ同じ点で減少し重量変化の実験の正当性を裏付けた。

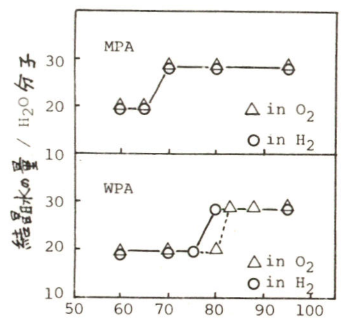


図1　相対湿度/% RH

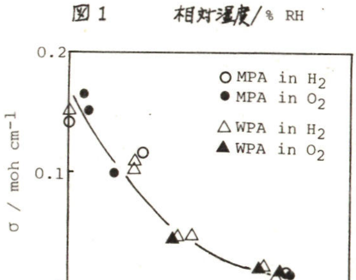


図2　脱水量 / H2O分子

文献

1) 中村，児玉，荻野，三宅　第18回電池討論会要旨集　P.37（1977）

C 209 12−モリブドリン酸固体電解質に対する第3電極の試み

大阪工業技術試験所　　中村 治・荻野 勲・児玉皓雄

〔目的〕われわれは室温で高プロトン導電性を示す12−モリブドリン酸結晶を水素−酸素燃料電池用固体電解質に適用するため、これまで種々の物性を調べその条件を検討してきた。一方、導電率と燃料電池の電流−電圧曲線の比較から全分極に対して電解質の抵抗分極の寄与は少なく、むしろ電極部における分極の寄与が60〜80%以上であることがわかるので、この固体電解質を燃料電池に適用するためには電極部の分極を減少させねばならない。そこでわれわれはその研究の第一段階として、まず陽極部と陰極部での分極を分離して観測するため、第3電極の挿入を試みた。

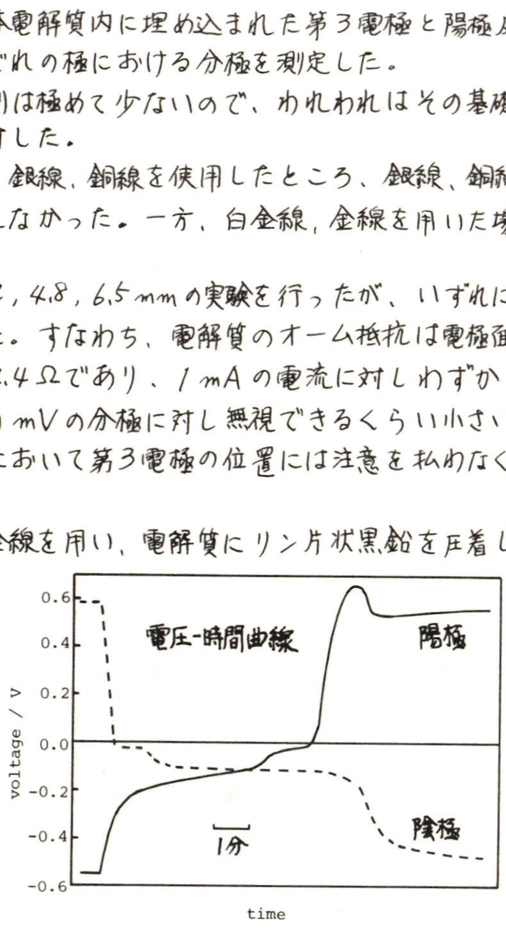
〔方法〕実験の再現性を図るため、12−モリブドリン酸結晶の飽和水溶液を徐冷することにより約5gの単結晶を得、それを粉砕し、第3電極を挿入できる割型を用い1000 kg/cm²の圧でペレット（18mmφ）を作り、実験に供した。実験は85〜95% RHの空気雰囲気下で行った。陽極と陰極間に定電流を通じ、固体電解質内に埋め込まれた第3電極と陽極及び陰極間の電圧を測定することにより、それぞれの極における分極を測定した。

〔結果〕固体電解質における第3電極の適用例は極めて少ないので、われわれはその基礎データを得るため、次の2点から適用性を検討した。

(1)再現性――第3電極として白金線、金線、銀線、銅線を使用したところ、銀線、銅線は電解質と反応し再現性のあるデータは得られなかった。一方、白金線、金線を用いた場合のそれは良好であった。

(2)位置――電極からの距離として、1.6，3.2，4.8，6.5 mmの実験を行ったが、いずれにおいても実験誤差内で同一のデータが得られた。すなわち、電解質のオーム抵抗は電極面積が2.54 cm²であるので1 cm長あたり約2.4 Ωであり、1 mAの電流に対しわずか2.4 mVの電圧降下に対応し、観測された数百mVの分極に対し無視できるくらい小さいことが実証された。したがって、今後の研究において第3電極の位置には注意を払わなくてもよいことがわかった。

代表的な実験は、第3電極に0.2 mmφの白金線を用い、電解質にリン片状黒鉛を圧着したものを両極とした。陰極から陽極に1 mAの定電流を流し、定常状態になったのち、すみやかに電流の向きを反転させたあとの第3電極と陽極及び陰極間の電圧の時間変化を図に示す。所期の目的通り陽極と陰極での分極による電圧を分離して観測することができた。電圧−時間曲線は複雑であり、両極とも数種の化学反応が同時に進行していることが推察される。



C 210 タングステンブロンズ型希土類複合酸化物Eu_xNbO_3の電気的性質

大阪大学工学部 °石川 謙二 佐藤 一直 長谷川 正毅
足立 吟也 塩川 二朗

1、 新しい機能性材料を目差して2価のユウロピウムイオンを含むニオブブロンズを合成しその電気的磁気的性質の研究を行った。77Kから470Kまでの導電率、4Kから300Kまでの磁化率の変化を追跡しこれらの物性をもたらす原因について考察した。$Eu_{0.80}NbO_3$は導電率の温度変化が10^{-5}と小さく興味あるものであった。

2、実験 試料は3価のユウロピウムを金属ニオブで2価に還元して合成した。すなわちEu_2O_3、Nb_2O_5、Nbを所定のモル比に混合後加圧成型し、真空中1070Kで2時間予備加熱したのちこのペレットを再び粉砕、混合、加圧成型してシリカチューブに真空でシールし1470K、48時間加熱して合成した。導電率は試料を真空中、1470K、10時間焼結し、直流二端子法、Ne雰囲気下で測定した。

3、結果と考察 粉末X線回折の結果、Eu_xNbO_3の組成xが0.60より小さい場合には正方晶系、大きい場合には立方晶系に属することも確認した。立方相では格子定数とEu^{2+}含有量xとの間にはVegard則が成立した。また、有効磁気モーメントは計算値に近い値を得た。x=0.75、0.90の試料について4Kから300Kまでにわたって磁化率を測定したところ極低温で強磁性的磁気相互作用を観測した。いずれも8K付近にキューリー点を持ち50K以上では常磁性的にふるまった。導電率を測定した結果、立方相では金属的、正方相では半導体的電気伝導を示すことがわかった。立方相が金属的電気伝導を示すのはNbO_6アレイがReO_3と同様のバンド構造を持ちユウロピウムが伝導帯に電子を送り出しているためと考えられる。正方相が半導体的電気電導を示すのはNbO_6アレイのC軸が伸びることにより伝導帯をつくっていたd_{xy}軌道が孤立して伝導帯の下に狭いt_{2g}バンドをつくり、そこに電子がトラップされ伝導帯に電子が入らないためであると考えられる。またx=0.74、0.75、0.76の試料についてEuとNbのモル比を変化させずにNbとOのモル比を増大させたところ導電率が増大し格子定数も大きくなった。これはNb^{4+}の濃度が増加することにより伝導帯の電子濃度が増し、またNbO_6アレイが膨張したためであると考られる。さらに、立方相の試料で導電率の温度係数の極めて小さい試料が得られた。試料のTG-DTAによる熱分析を行ったところ570K、670Kに重量増加を伴う発熱ピークが、また正方相では1070K、立方相では970Kに重量増加を伴わない発熱ピークがみられた。立方相の試料についてこの重量増加を伴わないピークの前後、すなわち770Kで1時間空気中に保持したものと、1070Kで30分空気中に保持したものとのX線粉末回折を比較したところ前者がアモルファス相であるのに対して後者は結晶質であった。以上の実験事実からこれらの重量増加をともなわない発熱ピークは秩序－無秩序転移によるものと結論される。

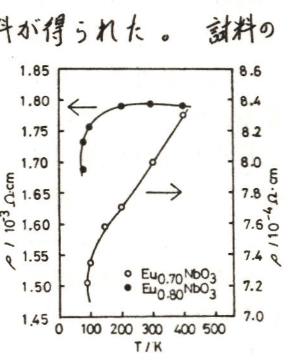


Fig . Electrical Conductivity of sintered Eu_xNbO_3 versus temperature.

C 211 Th_3P_4型希土類硫化物 $EuLn_2S_4$ ($Ln=La-Gd$)の電気的性質

大阪大学工学部　○佐藤峰夫, 足立吟也, 塩川二朗

1. Ln_2S_3－Ln_3S_4で示されるTh_3P_4型希土類硫化物固溶体は組成変化に伴って絶縁体的性質あるいは金属的性質を示すなど電気的に興味深い物質群である。EuSで代表されるように光学的, 磁気的に興味深い物性を示すEu^{2+}イオンを含む$EuLn_2S_4$ ($Ln=La-Gd$)は上記の物質と同じTh_3P_4構造を有しているが, その電気的性質についてはほとんど調査されていない。本研究では$EuLn_2S_4$の電導度におよぼす温度およびイオウ蒸気圧の影響を調査することにより, その伝導機構を検討した。

2. $EuLn_2S_4$は次の方法により合成した。まずH_2Sと$EuCl_3$および$LnCl_3$との反応により得られたEuSおよびLn_2S_3を1:1の割合で混合粉砕し, これを200kg/cm^{2}の圧力でペレット状に成形した。このペレットをカーボンボート内でH_2S中, 1000℃で3時間加熱することにより目的物を得た。得られた生成物の同定は粉末X線回折および磁化率の測定により行なった。電導度の測定は直流2端子法を用い, 77－770Kの温度範囲でHe雰囲気およびイオウ蒸気中にて行なった。

3. 得られた$EuLn_2S_4$の粉末X線回折図形はいずれもcubic晶系のTh_3P_4構造のパターンを示し, また磁気的測定よりEuイオンおよびLnイオンはそれぞれ2価および3価であることが確認された。これらの化合物はいずれも室温において10^4－10^6Ωcm程度の抵抗をもつP型半導体であった。Fig.1は, イオン半径および格子定数の値を用いて算出したこれら化合物中の化学結合に寄与する共有結合の割合(% covalency)を室温での電導度と共に示したものである。$EuLn_2S_4$においてはLaからGdに変化するにつれてLn－S結合のイオン性が減少しており, このことは$EuNd_2S_4$から$EuGd_2S_4$に至る化合物についての電導度の測定結果と対応している。また$EuLa_2S_4$から$EuPr_2S_4$に至る化合物の特異的な結果についても考察した。Fig.2はイオウ蒸気中での$EuGd_2S_4$の電導度の測定結果を示している。イオウ圧が高くなるにつれて電導度は増加し, その$\log\sigma$対$\log P_{S_2}$プロットの傾きは1/5.9であった。これらのことからこれら化合物における電気伝導は次のプロセスにより生ずるpositive holeに帰因していると推定された。

$$\frac{1}{2}S_2 \rightleftharpoons S_S + V_{Eu}^{2-} + 2h^+$$

ここでS_Sは正規の位置にあるS原子, V_{Eu}^{2-}は2価にイオン化されたEu空孔, およびh^+はpositive holeを表わす。

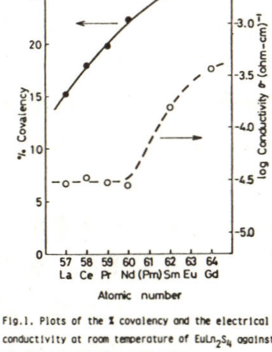


Fig.1. Plots of the % covalency and the electrical conductivity at room temperature of $EuLn_2S_4$ against the atomic number of Ln components.

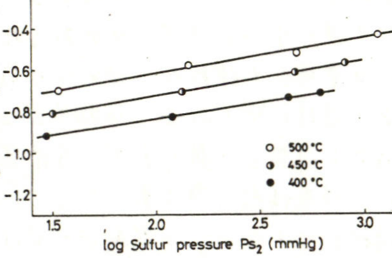


Fig.2. Dependence of sulfur pressure on the electrical conductivity of $EuGd_2S_4$ at various temperatures.

C 212 層状 2s-NbS_2 へのアルカリ金属水酸化物の挿入化合物

青山学院大.理工　小沼光晴, 吉田達也
神崎　愷, 松本　修

目的　層状構造をもつ 2H－TaS_2 および NbS_2 はその層間にアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、ルイス塩基に属する有機化合物などを挿入し、挿入によって層間が拡がり、超伝導臨界温度の変化することが知られている。本研究は 2H－NbS_2 にアルカリ金属およびアルカリ金属水酸化物を挿入し、挿入による層間の伸び、超伝導臨界温度を測定してすでに数多くの研究がなされている TaS_2 の挿入化合物と比較検討することを目的とした。

方法　2H－NbS_2 は常法によりニオブ粉末および硫黄から合成した。アルカリ金属の挿入は高真空下でアルカリ金属を溶解したリン酸ヘキサメチルトリアミドに 2H－NbS_2 を接触させることにより行い、アルカリ金属水酸化物の挿入は濃度 0.006 N の水溶液を用いて行った。X線回折はアルカリ金属挿入化合物についてはデバイ－シェラー法により、アルカリ金属水酸化物についてはディフラクトメーターを用いて行った。超伝導臨界温度は 100 kHz の自己インダクタンスメーターを使用し、液体ヘリウムクライオスタット内で測定した。

結果　表1に得られた挿入化合物の格子定数c、挿入によるcの伸び Δc および超伝導臨界温度Tcを示す。格子定数aは 2H－NbS_2、挿入化合物いずれも 3.31－3.33 Å であり、挿入による変化はみとめられなかった。

アルカリ金属挿入化合物における Δc は、アルカリ金属イオンのイオン半径の増大に伴なって増大した。この値は対応する 2H－TaS_2 のアルカリ金属挿入化合物の Δc と良く一致した。Tcは 2H－NbS_2 に比較して、アルカリ金属挿入化合物はいずれも低く、Δc の増加にともなって低下した。これは 2H－TaS_2 のTcが 0.8 K であり Δc の増加につれて 2－8 K に上昇する TaS_2 のアルカリ金属挿入化合物とは逆の傾向であった。

アルカリ金属水酸化物を挿入した場合 LiOH、NaOH 挿入化合物は2種あり、cが 24Å のものは金属イオンに水分子が配位したまま挿入されており、乾燥により容易に脱水し、18Å となった。他の水酸化物はアンモニウムイオンも含めてアルカリ金属の種類にはよらず 18Å を示した。この状況は 2H－TaS_2 の場合と同様であった。またTcも 2H－TaS_2 の挿入化合物同様、ほぼ一定値を示したが、挿入によって低下した。アルカリ金属挿入化合物に水を接触させて得た生成物の a, c および Tc は、対応する水酸化物挿入化合物と良く一致した。

表1、挿入化合物の c, Δc および Tc

Intercalates	c(Å)	Δc(Å)	Tc(K)
2H-NbS_2	12.0		6.5
-Li	13.1	1.1	4.1
-Na	14.6	2.6	3.9
-K	16.2	4.2	3.2
-Rb	16.4	4.4	3.0
-Cs	17.0	5.0	(3.7)
-Li (treated with water)	17.9	5.9	3.8
-Na (treated with water)	18.1	6.1	3.8
-K (treated with water)	18.1	6.1	3.8
-Rb (treated with water)	18.2	6.2	3.3
-Cs (treated with water)	18.6	6.6	3.6
-LiOH*	23.6	11.6	3.4
-LiOH	17.9	5.9	3.7
-NaOH*	23.7	11.7	3.4
-NaOH	18.3	6.3	3.8
-KOH	18.1	6.1	3.9
-RbOH	18.3	6.3	3.3
-CsOH	18.6	6.6	3.5
-NH_4OH	18.2	6.2	3.1

* : Measured under wet condition

C 213 層状2S-TaS_2への水酸化四級アンモニウムの挿入反応

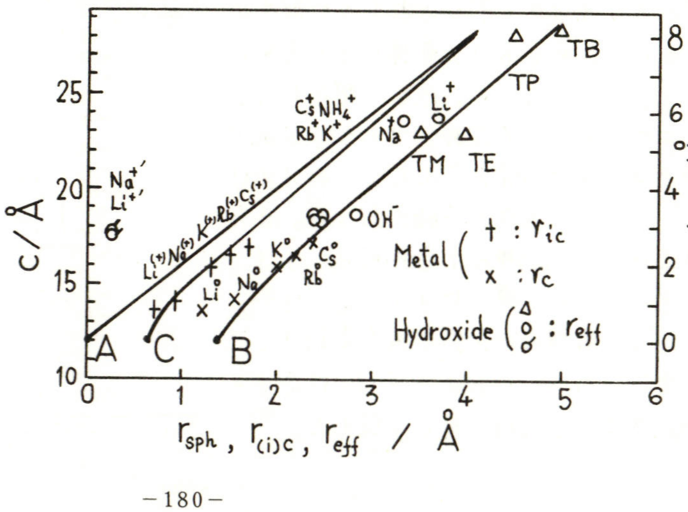
青山学院大学理工学部

神崎 愷，小沼光晴，松本 脩

1． 層状構造をもつ遷移金属二硫化物は、アルカリ金属、水酸化物、ルイス塩基に属する有機化合物をその層間に挿入（Intercalation）することが良く知られている。２層構造をもつ六方晶二硫化タンタルはその代表的なものであり、アルカリ金属水酸化物を挿入する場合 １時間余りでその反応を完了する。一方最近の研究によればアルカリ金属またはアルカリ土類金属などの水酸化物を挿入する場合、多量の水分子を同時に挿入していることが明らかとなった。そしてさらに興味深いことにはこれら水酸化物挿入化合物はその格子定数cの値により２種類（c≃18Å，23.8Å）に分類できることが明らかにされた。この現象は同時に挿入された水分子の一層、二層モデルなどにより説明されているが、疑問の点が多い。本研究はアルカリ金属イオンよりイオン半径の大きいテトラアルキルアンモニウムの水酸化物を用い、挿入反応を行ない、金属水酸化物の結果と比較検討することを目的としている。

2． 水酸化物としてはメチル、エチル、プロピル、ブチルの４種のテトラアルキルアンモニウムを用いた。これら水酸化物の pH≃11.8 の水溶液中に二硫化タンタル粉末を加え室温において三日間カクハンすることにより挿入反応を行なわせた。反応生成物はいずれも六方晶系に属するX線回折線の型を示し、その格子定数aは、もとの二硫化タンタルとほぼ同じであった。この結果を下図に示す。

3． 下図にアルカリ金属、アルカリ金属水酸化物挿入化合物を併記して本実験の結果を示す。縦軸には格子定数cおよび、層間の延び$\frac{\Delta c}{2}$（２層）、横軸には、挿入物の結晶学的イオン(原子)半径、水溶液中におけるそれらイオンの有効イオン半径、および層間に挿入し得る球状物の最大半径を平板モデル（A）、共有結合半径モデル（B）、ファンデルワールス半径モデル（C）により示してある。水酸化物の挿入化合物は、格子定数cの値により18Å 23～24Å、28Å に分類されること、水溶液中の有効イオン半径の増加に伴ない、不連続的に増加していることが明らかとなった。図から明らかなように、層間の延びは、硫黄について共有結合半径を用いた場合の曲線（B）のまわりに分布している。本研究の結果挿入反応は水溶液中での有効イオン半径が主なパラメータとして行なわれていることが明らかとなった。



C 214 金属酸化物表面上へのクロロ亜鉛(II)錯イオンの固定化状態と熱安定性(第3報)

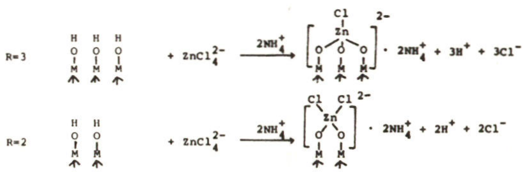
九州大学 工学部 材料開発工学専攻

加地 隆男・山添 舁・清山 哲郎

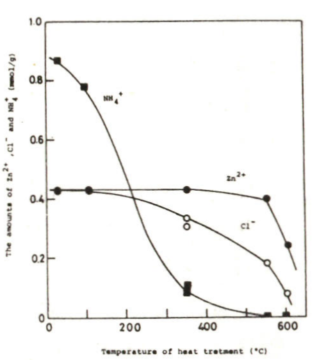
1．$ZnCl_4^{2-}$ 錯イオンを含む水溶液に金属酸化物を浸漬すると表面にZn(II)錯イオンが固定化され，その固定化反応の様式が酸化物の種類により異なること[1]，また下地金属酸化物とは異なった触媒作用を示すことを明らかにした[2]。しかし，固定化状態(表面錯イオンの形態)については，固定化Zn^{2+}量と放出H^+量の化学量論(R)の実測値をもとに推定したにとどまった。さらに触媒として高温で使用する場合には，固定化状態も変化すると期待される。本報告では，このような観点からZn(II)錯イオンの固定化状態とその熱安定性について報告する。

2．金属酸化物上へのZn(II)錯イオン固定化法の詳細は前報[1]で述べた。表面錯イオンの組成は試料の硫酸処理により遊離したZn^{2+}，Cl^-およびNH_4^+を分析定量することにより決定した。赤外吸収スペクトルは約10t/cm² の加圧により作製した試料ディスクを用い *in situ* セル中で測定した。

3．金属酸化物上に固定化したZn(II)錯イオン(Zn(II)/MO_x)の組成を化学分析により調べた。固定化反応後，Zn(II)/SiO_2についての表面錯イオン組成は$[Zn^{2+}]:[Cl^-]:[NH_4^+]≒1:1:2$でありこれはさきにRの値(3.0)[1]から推定した固定化反応と合致するといえる。他の酸化物については，Rが2に近いβ-MnO_2，γ-MnO_2およびSnO_2では$[Zn^{2+}]:[Cl^-]:[NH_4^+]=1:2:2$に近く，同様に合致する。しかしR=4のNiO，$WO_3$および$Cr_2O_3$では，$[Zn^{2+}]:[NH_4^+]=1:2$に近く，この場合にはアンミン錯イオンで固定化されている可能性もあり，化学分析の結果だけでは判定困難であった。以上のように，この固定化反応は$ZnCl_4^{2-}$と表面水酸基との間の脱塩化水素反応として理解され，Zn(II)の配位数(4)が維持されることによると考えられる。



加熱に対して固定化錯イオンは3段階の過程を経て進行することが判明した。すなわち100~300℃でのNH_4^+の減少，300~500℃でのCl^-の減少，550℃以上でのZn^{2+}の減少がおこり，これらの温度域は固定化触媒の種類やRの値にあまり依存しない。IR測定の結果，加熱前処理を施した試料にNH_3やH_2Oを導入すると分子状吸着がおこること，吸着力は強く450℃排気によりようやく脱離することがわかった。NH_3やH_2Oの吸着量はCl^-イオンの脱離と比例関係にあることから，その吸着点はCl^-イオンの脱離により配位不飽和となったZn^{2+}イオン(Lewis酸点)であると判定される。この結果はZn^{2+}イオン固定化により固体酸触媒反応の触媒活性が発現するという前報[2]の結果と符号するものである。



Chemical analyses of the surface Zn(II) complex fixed on silica gel after heat treatments.

1) 加地・山添・清山，電化，46，673 (1978).　2) 加地・山添・清山，日化，1979，320.

C 301 アルカリ水溶液中におけるタングステンの分極挙動

早稲田大学 大学院　鳥 取 猛 志
早稲田大学 理工学部　藤 瀬 直 正

1 目的: 電位−pH図において活性領域とされているアルカリ水溶液中におけるタングステンの分極挙動に関する研究は甚だ少ない[1]。本研究ではアルカリ水溶液中においてタングステンの陽極酸化を行ない，アノード分極曲線，カソード処理後のアノード分極特性などを測定観察し，アルカリ水溶液中におけるタングステンの分極挙動を解明することを目的とした。

2 実験方法: 試料は直径2.88mmの純タングステンを用い，前処理としてエメリー研摩，耐水研摩，電解研摩を施した。溶液は$NaOH$, Na_2CO_3 および$NaHCO_3$水溶液を用いた。分極特性におよぼす溶液pH，組成および温度の影響を調べるために，電位走査法によりアノード，カソード分極曲線を測定した。また，定電流法によるカソード処理後のアノード分極特性を電位走査法によって観察した。さらに，定電流法と定電圧法によって陽極酸化を行なった。

3 結果: (i) NaOH水溶液中のカソード分極曲線には電流密度1 A/m^2付近で平坦部が観察され，ターフェル線からずれ始めるとH_2発泡が起った。

(ii) NaOH水溶液中のアノード分極曲線に現われた限界電流密度i_LとpHおよび液温との間には直線関係が認められ，i_Lと液温とのアレニウス・プロットより，溶解の活性化エネルギーを求めた。

(iii) カソード処理後のアノード分極特性には，−0.8Vおよび−0.6 V vs. NHE付近でピークが観察される場合があった。

(iv) NaOH, $NaHCO_3$水溶液中で定電流法による陽極酸化を行なった。Fig. 1にその例を示す。電位の直線的な増加につれて表面酸化皮膜の色が，Yellow→Blue→Yellow→Red→Violetと変化し，高電位になるとBreak downが起り，E−t曲線は振動した。また，電流を遮断すると生成された皮膜は溶解した。

(v) 定電圧法により酸化皮膜を化成し，皮膜の色の観察および機器分析を行なった。Table 1にその例を示す。

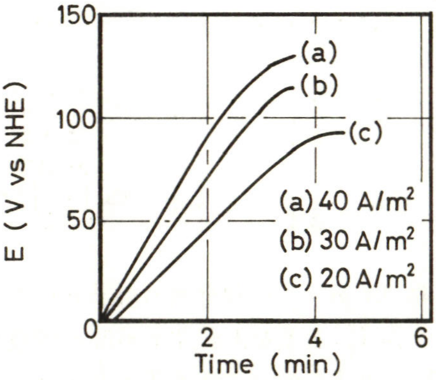


Fig.1 Anodic charging curves in 0.01M $NaHCO_3$ at 30°C

Table 1 Color of surface and formation voltage

Solution	Volt	Color
0.01M NaOH at 30°C	20	Yellow
	40	Blue
	60	Yellow
	80	Yellow, Orange
0.001M NaOH at 30°C	20	Yellow
	40	Blue
	60	Yellow
	80	Violet

文献 (1) I.A.Ammer and R.Salim : Werkst. Korros., 23, 161 (1971)

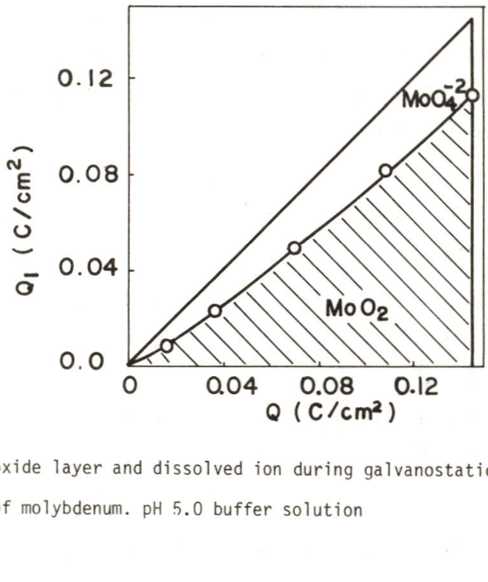
C 302 弱酸性水溶液中におけるモリブデンのアノード分極

東工大附属工高　　中村豊久
東工大工学部　　春山志郎

1. 目的　モリブデンの分極挙動は、カセイカリや硫酸水溶液を電解質として研究されてきた。その結果二酸化モリブデンが生成しつつ、また6価のモリブデンイオンとして溶解することが報告されてきた。しかしながら、二酸化モリブデンと、溶解イオンの量的な関係、溶解イオン種については報告はないので、これらの点を調べることを目的とする。

2. 実験方法　電極　純度99.98％の金属モリブデン板を用いた。電解液　酢酸ー酢酸ナトリウム溶液を調整して用いた。〈方法〉①ターフェル曲線より、律速反応について考察した。②定電流でアノード分極し、溶液の吸光度曲線を調べ、溶解イオン種の推定を行った。また溶解イオン量を吸光度法により分析し、電気量に換算して、通過電気量より溶解電気量を差し引いて、酸化物として蓄積された電気量を調べた。③定電位アノード分極し、その分極曲線および、溶解電気量、蓄積された電気量を調べ、定電位アノード分極挙動について考察する。また定電流分極における金属／酸化物、酸化物／電解液の各界面の過電圧について考察する。

3. 結果　PH 5.0の溶液中にモリブデンをアノード分極した場合も、浸漬しておいた場合も、酸化物を生成し、かつ溶解することがわかった。溶解イオン種は吸光度曲線の結果、227.5 nmで最大吸収を示した。またモリブデン酸アンモンをPH5の緩衝液、カセイソーダ、および硫酸に溶解し、それらの吸光度曲線と比較したところ、MoO_4^{2-}として溶解していることがうかがわれた。定電流で1時間アノード分極して、溶解電気量／通過電気量の割合を調べた結果、20〜200 μA/cm²の各電流密度でその割合はいずれも27.6％であった。10 μA/cm²では、通過電気量(Q)と酸化物電気量(Q_ℓ)の関係は下図のようになり、$Q_\ell = 0.453\,Q^{1.12}$の関係を得た。また定電位分極すると、−0.2Vで電流ー時間の対数則は−1を示すが、電圧を上げると勾配は次第にゆるくなった。また溶解割合は、0V以上で30％であった。これらの結果から、モリブデンのアノード　解が酸化皮膜(約70％)を生成しながら溶解(30％)していく現象を定量的に説明することができた。



Amount of oxide layer and dissolved ion during galvanostatic oxidation of molybdenum. pH 5.0 buffer solution

C 303 ステンレス鋼のすきま腐食の成長過程について

山梨大学工学部　小林 幹彦，初鹿 敏明，早川 保昌
東京大学工学部　久松 敬弘

1) 目的

ステンレス鋼のすきま腐食はすきま内で金属の溶出に伴って生成する溶液のpHとCl^-濃度に依存して成長し，その条件は鋼種により異なるものと考えられる。今回はすきま腐食の成長条件を明らかにするために前回に引続いて，類似な化学組成を持つ鋼種についてマクロセルモデルの電解槽を用いて成長過程における腐食生成物とpHの関係を電気化学的および分光光学的に調べた。また前回の結果をもとにしてステンレス鋼の海水環境下でのすきま腐食の成長過程について検討し，併わせて添加合金元素による影響についても報告する。

2) 方法

試料鋼種はSUS430，SUSXM15J1 (NAS126) を板で#600まで湿式研磨後脱脂し，周辺部をフロンテックスで被覆した。今回は電解中の溶出金属の散逸を防ぐために陰イオン交換膜でアノード部とカソード部を仕切った電解槽を使用した。室温の0.5N～5.0NのNaCl水溶液中で任意の時間定電流電解した後のアノード溶液について，pHとCl^-濃度の測定と金属イオンはFeとCrの価数の変化に注意して分析定量した。同時に分光光度計により紫外，可視部の吸収スペクトルと電導度や酸化還元電位などの測定から，溶存する化学種と組成の変化を調べた。

3) 結果

5% NaCl水溶液中で定電流(100mA)で電解した結果，試料金属はほぼ直線的に溶解し，その溶出量はFe > SUS430 (Fe–Cr) > NAS126 (Fe–Cr–Ni–Cu)と少なかった。この金属の溶出に対応してCl^-濃度も変化したが，逆に溶出量の多いものほど濃縮は少なく特にNAS126はFeの半分以下の溶出量にもかかわらずFeの約2倍と著しい濃縮が認められた。また溶液のpHは電解の初期に急速に低下し，測定値に多少バラツキがあったが，以後はゆるやかに低下し続け一定値に達した。この変化の傾向は再現性が良く最終的な到達pHの値は鋼種により異なりFe > SUS430 > NAS126と低くなった。なかでもNAS126は1以下の特異的に低いpH値を示した。さらに吸収スペクトルの測定においてはFeからはFe^{2+}のみ，SUS430からはFe^{2+}，Cr^{3+}と少量Cr^{6+}の存在が認められ，金属元素の分析結果と一致した。これに対してNAS126は電解初期にはSUS304 (Fe–Cr–Ni) やSUS316 (Fe–Cr–Ni–Mo) と同様Fe^{3+}による吸収ピークが認められた。しかしながら電解が進むにつれCr^{6+}とFe^{3+}の吸収ピークは小さくなり，Fe^{3+}その後は殆んど認められなくなった。このFe^{3+}の存在は電解中のCr^{3+}のピークの増加や酸化還元電位の測定からFe^{2+}によるCr^{6+}の還元で生成するものと考えられる。以上のように耐食性の良い鋼種ほど金属の溶出量が少ないにもかかわらず金属表面に接している溶液のCl^-濃度は高くpHの低い腐食性の環境にある。これは一般に耐食性を改善する添加合金元素であるNi，Mo，Cuなどにより溶液の性質を決定するFe，Crの原子価が溶液内で起っていてpHの低い溶液が生成するものと考えられる。

C 304 水溶性腐食抑制剤のクーロスタット法による評価

東芝総研　鈴木雅行，菅野憲一，°佐藤祐一

1. 目的　水中金属の腐食速度を迅速に評価するためにクーロスタット法が有効であることを先に示した。[1,2] 本法用途拡大の一環として，水溶性腐食抑制剤評価への適用性を検討する。

2. 方法　試料金属として炭素鋼(SS41)の短冊片，腐食抑制剤として $NaNO_2$，$CaCl_2+Na_4P_2O_7$，市販有機物インヒビタ(A)を用い，大気飽和下(25°C)水中に浸漬し測定した。装置として手製のクーロスタット，岩崎通信機製デジタルメモリ(DM-305)，および横河電機製X-Yレコーダを用い，過電圧時間曲線を記録し，(1)(2)(3)式に従い分極抵抗(R_p)，微分容量(C_d)およびターフェル勾配(βa, βc)を求めた。

$\log\eta_t = \log\eta_0 - t/(2.3C_dR_p)$ (1)，$\Delta q = C_d\eta_0$ (2)，$\beta a,\beta c = \Delta\eta/\log\{(t_3-t_2)/(t_2-t_1)\}$ (3)

η_0,η_t：電荷を与えた直後，及び時間tにおける過電圧，Δq：電極に与えた既知電荷量，$\Delta\eta=\eta_1-\eta_2=\eta_2-\eta_3<10\ mV$，$t_1,t_2,t_3$：$\eta_t$-t曲線上の任意の過電圧$\eta_1,\eta_2,\eta_3$に対応する時間。
また，電気化学的測定後の試料は重量減少測定によっても腐食速度を求めた。

3. 結果　図1は炭素鋼について各種水中でR_pの経時変化を求めたものである。R_pと腐食速度は(4)式に示すように反比例の関係にある。

$i_{corr} = \beta a\beta c/2.3R_p(\beta a+\beta c)$，$i_{corr}$：腐食電流　(4)

したがって，R_pの大小は腐食速度変化を反映しているが，図1によれば腐食抑制効果はAが最も大であり，腐食速度は無添加の場合に比し，1/100程度に減少している。A，$CaCl_2+Na_4P_2O_7$の場合，添加後数日経過した時点から，それらの防食効果が現われ，特に後者で効果が現われるのに長時間を要している。これはAが吸着型，$CaCl_2+Na_2P_2O_7$が沈殿皮膜形成型の腐食抑制剤であることの反映と考えられる。他方，$NaNO_2$の場合速い酸化反応に基づく皮膜形成により，初期からその効果が現われている。しかし，NO_2^-が変化しやすいため，時間の経過と共に，その効果が減少し腐食速度が増大している。微分容量(図2)についてみると，蒸留水中で最も大きく，A共存下で40μF/cm²と最も小さい。後者の値は滑らかな水銀電極の値に近い。また，$CaCl_2+Na_4P_2O_7$，$NaNO_2$の場合，沈殿皮膜もしくは酸化皮膜が容量に寄与していると思われ，100 μF/cm²近くの値を示した。さらに求めたターフェル勾配を用いi_{corr}を求め，重量減少法で求めた値と比較した。

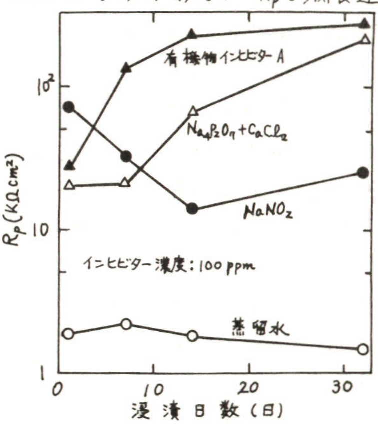


図1.　炭素鋼のR_pの変化(25°C)

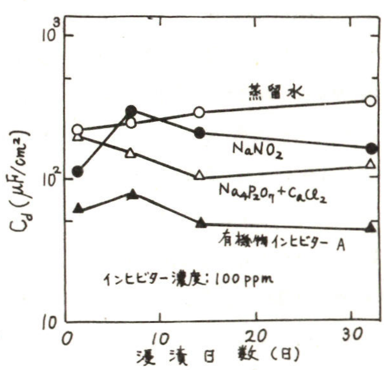


図2.　炭素鋼のC_dの変化(25°C)

1) K. Kanno, M. Suzuki, Y. Sato, J. Electrochem. Soc., 125, 1389 (1978).
2) 菅野，鈴木，佐藤，第24回腐食防食討論会予稿集 p115 (1977).

C 305 中性水溶液中における軟鉄の腐食速度と分極抵抗の相関関係の検討

横浜国立大学工学部　朝倉祝治　石橋喜孝　美田邦彦

1. 目的　塩素イオンは不働態皮膜を破壊する代表的物質であり、金属の腐食状態は塩素イオン濃度に大きく依存する。本研究では種々の塩素イオン濃度及び環境温度のもとで測定した分極抵抗と、酸素消費速度により求めた腐食速度の間の関係を検討することにより、鉄の腐食挙動を推定することを目的とした。

2. 実験方法　試片は焼鈍を行なったSS41軟鉄板を用い、表面積は4～50cm²とした。これを0, 40, 50°Cの0.001～10wt% NaCl溶液中に浸漬し、浸漬後7時間まで分極抵抗、酸素消費速度、腐食電位を20分毎に測定した。分極抵抗は試片に0.03Hzの正負対称の矩形波定電流を印加し、その電位応答から求めた。一方、別に100Hzの印加電流に対する電位応答の急激な立ち上がり部分を液抵抗によるものとして、分極抵抗値を補正した。

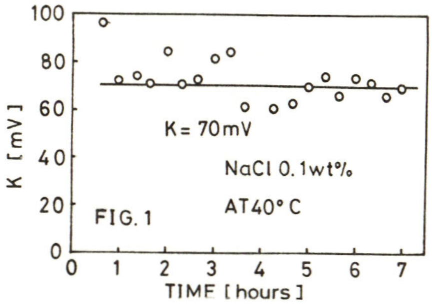


FIG. 1

3. 結果　40, 50°Cでは腐食形態はどのNaCl濃度においても全面腐食、0°Cでは孔食であった。一方、25°Cの場合はNaCl濃度0.1wt%以下では孔食、それ以上では全面腐食となることが報告されている。[1] 複合電極反応論によれば、一定温度のもとでは腐食速度Icorrと分極抵抗Rcorrの積は一定値Kとなることが示される。FIG.1は40°C、NaCl 1wt%におけるKの時間変化を示す。時間に対してほぼ一定で、70mV程度である。FIG.2は40°Cにおいて種々のNaCl濃度に対して得られたIcorr及びRcorrの両対数プロットである。理論的にはこれらの関係は傾き−1の直線上に乗る筈であるが、濃度が小さい場合には直線上に乗らず、Kは200～230mVという大きい値が得られた。同様な現象は他の温度で得られた結果にも見られた。FIG.3は分極係数の対数と温度の対数の関係を示す。NaCl濃度が大きい場合には両者のプロットはかなりバラツイてはいるが、ほぼ傾き1の直線関係を満し、理論的な関係をほぼ示している。一方NaCl濃度が小さい場合にはKは数倍大きい値をとり、理論的な関係を満足しない。これはNaCl濃度が低い場合、酸化皮膜の抵抗成分が分極抵抗の測定値に含まれ、分極抵抗を実際より大きく見積っていた為と考えられる。

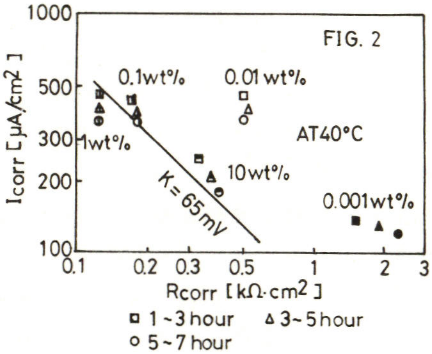


FIG. 2

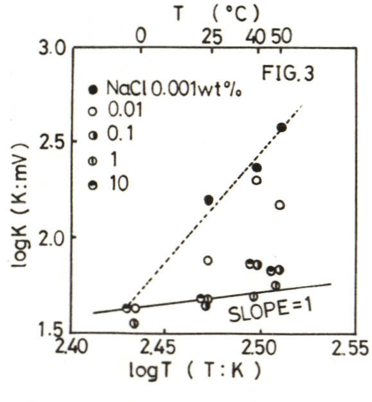


FIG. 3

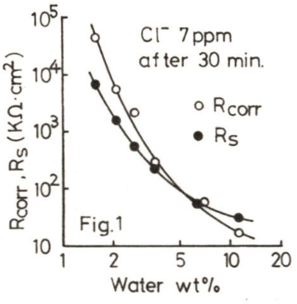
1) 石橋, 朝倉：横浜国立大学材料基礎工学研究, 14, 63～73 (1978)

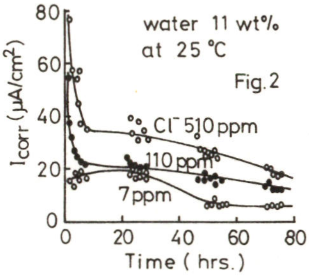
C 306 砂中に埋設した軟鉄への分極抵抗法の適用

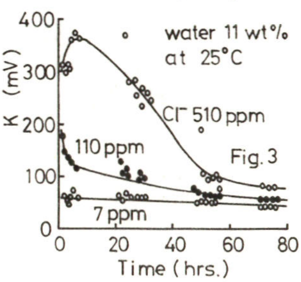
横浜国立大学工学部　○石橋善孝，朝倉祝治

1．目的　近年，分極抵抗法に関する研究が数多く行なわれているが，そのほとんどが水溶液中の金属に対するものである。実際には水溶液中における腐食だけでなく，例えば土壌中における腐食などがしばしば問題となる。そこで砂中に埋設した軟鉄に対して分極抵抗法の適用を試みた。その結果，砂中の金属と水溶液中の金属は，ほぼ同等に取り扱えることが見い出された。

2．方法　試片には表面積40～50 cm^2 のSS41軟鉄板を用いた。試片2枚を含水率6.5～16wt%，塩素イオン濃度7～510ppmの種々の条件に調製した山砂中に埋設し，76時間後まで腐食速度，分極抵抗，腐食電位の同時測定を行なった。腐食速度は酸素消費速度から求めた。[1] 分極抵抗は砂中の2枚の試片間に矩形波定電流（周期0.03Hz）を印加し，それに応答する電位変化から求めた。周波数の高い矩形波定電流により砂の抵抗を求め，分極抵抗値を補正した。







3．結果　初めにいくつかの含水率の砂を調製し，それぞれ軟鉄試片を埋設してから30分後の砂の抵抗 R_S，補正後の分極抵抗 R_{corr} を測定した。その結果をFig.1に示す。R_S と R_{corr} はほぼ同様の傾向で含水率の低下と共に増加した。ここで含水率1.6wt%の砂とは見かけ上全く乾燥した砂であり，このような砂中においてさえ本方法により分極抵抗が測定し得ることが見い出された。Fig.2は25°C，含水率11wt%，塩素イオン濃度7，110，510ppmの3種類の砂中において，腐食速度 I_{corr} の時間変化を示している。腐食速度は塩素イオン濃度が高い程大きく，いずれの場合も時間と共に徐々に低下した。腐食反応を単純な複合電極反応と仮定すれば，腐食速度と分極抵抗の間には理論的に反比例の関係が導かれる。従って両者の対応関係は実測に腐食速度と分極抵抗の積Kが一定であるか否かで評価できる。Fig.2と同じ条件で，実測値から求めたK値を時間に対してプロットしたのがFig.3である。K値は塩素イオン濃度により異なるが，時間と共に一定値（40～50mV）に収束していく傾向が見られる。従って腐食速度と分極抵抗の対応関係は時間と共に理論的な関係に近づくと言える。このように砂中に埋設した軟鉄に対しても水溶液中の金属に対してと同様に，分極抵抗法による腐食速度測定が可能であることが示された。

文献 1). 第11回安全工学研究発表会予稿集 p.51 (1978)

C 307 硝酸塩-硫酸混合溶液のコローソメトリー

横浜国立大学工学部　朝倉祝治，前原孝史，°武田周一

1.目的　演者らは、硝酸塩-硫酸水溶液の系が強い酸化力を有し硫酸濃度によって存在する化学種が変化することを電位変化等より認めている。そこで、この系における金属の腐食挙動あるいは直線的分極挙動を矩形波分極抵抗法を用いて調べ、それより存在する化学種の推定を試みた。

2.方法　硝酸ナトリウムを含む硫酸水溶液中に金属片を浸し、白金電極を対極、飽和カロメル電極を参照極として矩形波電流を印加しその応答電位より分極抵抗Rを求めた。試料金属としては銅、鉄、銀、白金等を用いた。

3.結果　Fig.1に示すように銅の分極抵抗Rの逆数1/Rは硝酸ナトリウムを含む系では硫酸濃度85wt%および50wt%付近で極大となり、硝酸ナトリウムを含まない系に比べて非常に大きい。これより銅の腐食を促進する酸化剤の生成が推定される。同様の傾向は白金についてもみられる(Fig.2)。しかし、白金の場合には銅と異なり硫酸濃度85wt%付近でピークはみられなかった。これらより、硫酸濃度85wt%および50wt%付近で存在する化学種は強い酸化力を有するものと思われる。これはFig.3に示した硝酸ナトリウムを含む硫酸水溶液の白金電極電位の変化と良く対応しており、酸化力の強い化学種が存在することがわかる。そして、この2つの硫酸濃度領域で存在する化学種は異なっており、50wt%付近で存在する化学種は硝酸分子HNO_3、85wt%付近のそれはニトロニウムイオンNO_2^+と推定される。それぞれの領域で、金属表面上では次のようなアノード反応およびカソード反応が起こると考えられる。ニトロニウムイオンは硫酸濃度約85wt%以上で

$$M \rightarrow M^{n+} + ne$$

$$HNO_3 + 3H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \quad (50wt\%付近)$$

$$NO_2 + 2H^+ + 3e \rightarrow NO + H_2O \quad (85wt\%付近)$$

存在し硫酸濃度が増えるにつれて増大するが、水素イオン濃度は逆に減少する。水素イオン濃度によってNO_2^+の酸化力が変化し硫酸濃度85wt%付近で酸化力が最も強くなるために銅の腐食が進むと考えられる。また、鉄は硫酸濃度約60wt%以上で不働態化したが、60wt%付近より低濃度では急激に腐食が進んだ。これも酸化力の強いHNO_3が生成する硫酸濃度とほぼ一致している。このように、金属の種類によって腐食挙動が異なるので矩形波分極抵抗法によるコローソメトリが化学種の推定に利用可能と思われる。

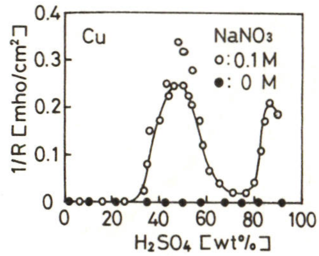


Fig.1

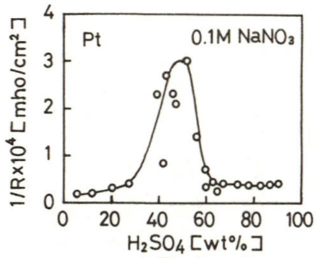


Fig.2

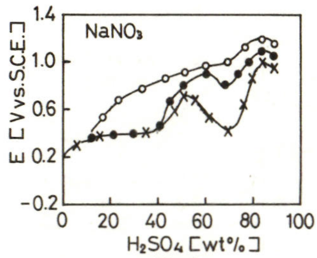


Fig.3

C 308 回転スプリット・リング・ディスク電極による硫酸酸性溶液中でのFe-Ni合金の陽極溶解の研究

小山工業高等専門学校 奥山 優

1. 目的

合金の溶解に関する研究は古くから行なわれているが、不働態化現象などを含め、系の複雑さの為に詳細な実験が行ない難く、未だ定量的な解析が不充分である。特に合金では溶解成分の分離が困難で従来化学分析等によって in situ な方法は不可能であった。本研究ではリング部を二分したいわゆる回転スプリット・リング・ディスク電極を用いて連続的に溶解した二成分の分離を行なって合金の溶解挙動を追跡した。試料には Fe－Ni 二元合金を用いたが、今回はその基礎実験として 50%Ni をとり上げ、測定及び解析に関する問題等を中心に検討を加えた。

2. 実験方法

試料には純鉄、純ニッケル及び溶融成形した 50%Ni－Fe 合金を用いた。試料は径 3mm の円柱に成形し、Fig. 1 の様にディスクとしてテフロン製回転電極にとりつけた。リング部は二分した白金で一方はそのままで Fe^{2+} の捕捉（$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$）、他方は銅メッキして更に Hg アマルガム化し、Ni イオン（$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$）の捕捉に用いた。試料の分極は電位スウィープ法で行ない、スウィープ速度は 240 sec/V を用いた。リング部は pH によって異なるが、Fe^{2+}/Fe^{3+} では 950～1400 mV, Ni^{2+}/Ni では －850～－600 mV に各々電位を設定した。溶液は硫酸－硫酸ソーダで SO_4^{2-} を 0.5 mol/l に保ち、pH 0.38～5.8 に調整した。溶液は N_2 ガスで脱気し、室温で実験を行なった。

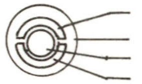


Fig. 1 Schematic figure of sprit-ring-disk electrode

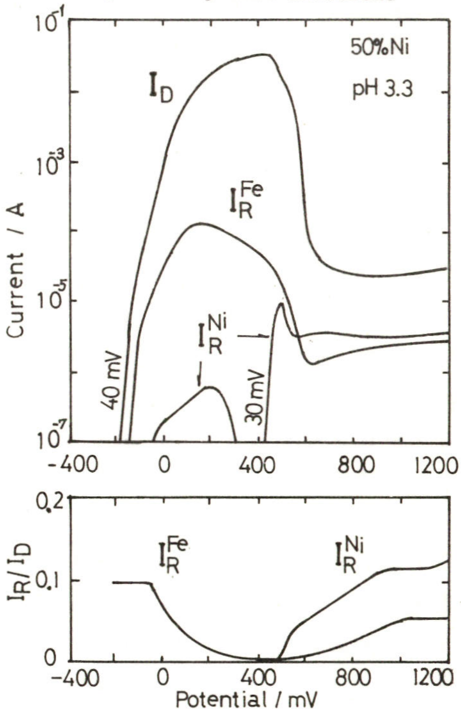


Fig.2 Relation between disk current and ring currents during anodic polarization of 50%Ni-Fe

3. 結果

純Fe，純Ni の予備的な実験結果から溶解した Fe^{2+}，Ni^{2+} の分離は本実験における各リングの電位設定条件で充分満足しうることがわかった。50%Ni 合金に対する測定結果は一例として pH 3.3 における場合を Fig. 2 に示した。活性溶解の立上がり部分では Fe の溶解が支配的でリング電流 I_R^{Fe} の Tafel 勾配と対応し、いわゆる選択溶解が起っている。Ni の溶解は純 Ni では約 100mV と 500mV の二箇所で起るが、50wt% Ni 合金では前者は殆んで観測されず、後者が不働態化電位付近に現われ、不働態化との関連を示している。しかし捕捉率は活性溶解で理論値より小さく今後検討しなければならない。

C 309 錯化剤の存在における鉄不働態皮膜の還元溶解

山口大工　小倉興太郎　°佐藤和司

（目的）キレート化剤の存在する緩衝液中で鉄の不働態皮膜の還元溶解反応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ったものである。試料の不働態化はリン酸－ホウ砂緩衝液（pH8.4）中でポテンシャルスィープ法（66.7mV/min）で行ない，＋0.7Vまで走査した後，酸化時間が30分となるまで分極することにより，一定の条件の皮膜を形成させた。この操作後，すみやかに，この溶液を試料溶液（pH5.8～9.0，キレート化剤として種々の濃度のEDTA，NTA，IDA，グリシンを含む）と交換し，種々の速度で電位走査還元を行なった。また別の実験として，定電流還元（10μA～500μA）を行なった。溶出鉄イオン濃度は吸光光度法により定量した。溶液は精製高純度窒素ガスで充分脱気し，すべての測定操作は窒素ガス雰囲気中で行なった。電位はSCE基準である。

（結果）図1はIDA濃度が10mM存在する場合の i－E 曲線である。図からわかるように，カソード電流ピーク Pc1（約－0.45V），アノード電流ピーク Pa（－0.55V～－0.65V）が観察された。各ピーク電流，ピーク電位は，キレート化剤の種類，濃度，pH，走査速度（v）に依存した。$\partial \log i_{pc1} / \partial \log [H^+] \fallingdotseq 0.2$，$\partial \log i_{pc1} / \partial \log [IDA] \fallingdotseq 0.2$ の関係があり，この勾配が正である事から，律速段階において，H^+，キレート化剤が反応種として関与していると考えられる。電位 $(E_{pc1})_{v \to 0}$ は $\partial (E_{pc1})_{v \to 0} / \partial \log [H^+] \fallingdotseq 0.09\,V$，$\partial (E_{pc1})_{v \to 0} / \partial \log [IDA] \fallingdotseq 0.045\,V$ の関係があり，関与電子モル数に対する H^+ および IDA 濃度の比がそれぞれ1.5と0.76であることがわかった。溶出鉄イオンの定量の結果から，i_{pa} は鉄のアノード溶解反応であることがわかり，Pc1は不働態皮膜の還元反応であるとわかった。

定電流還元において，2つの電位の停留 E_{c1}（－0.2～－0.6V），E_{c2}（－0.75～－1.0V）が観察された。E_{c1} はキレート化剤の種類と濃度，pHに依存し，$\partial E_{c1} / \partial \log [H^+] \fallingdotseq 0.09\,V$ の関係があった。鉄－キレート化剤の安定度は次の通りである。EDTA＞NTA＞IDA＞グリシン　以上のことから，E_{pc1} は E_{c1} に対応し，キレート化剤の錯化力，濃度，H^+ 濃度の増加につれて，鉄不働態皮膜の還元溶解反応が促進されると結論される。

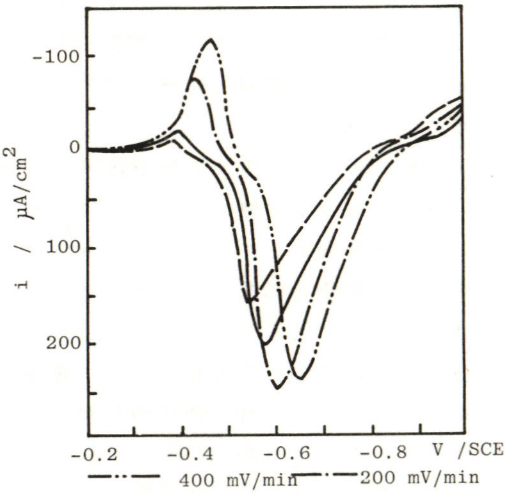


Fig. 1, The i-E curves of passive iron in phosphate-borate solution containing 10 mM IDA.

C 310 ジメチルホルムアミド溶液中における鉄の不働態化挙動

山口大工 °小倉興太郎 小林雅晴

(目的) ジメチルホルムアミド (DMF) ー水系溶液において鉄の不働態化挙動を調べ、鉄の不働態化における水の役割を検討した。またオキシアニオンを添加してこれらのイオンの効果についても調べた。

(方法) 純鉄試料は機械研磨後、脱脂し、酢酸ー過塩素酸浴中で電解研磨したものである。リン酸ーホウ砂緩衝液 (pH 8.5) 中で陰極還元したのち、種々の条件のDMFー水系溶液中で試料の陽極酸化を行った。支持塩は0.1 M $NaClO_4$である。試料の酸化はポテンショダイナミック法で行い、すべての電位はSCE基準とした。一定条件で陽極酸化した試料はリン酸ーホウ砂緩衝液 (pH 8.5) 中で陰極還元することによって生成皮膜量を算定した。酸化溶液はDMFと水の割合比を変えたものおよびこの溶液に種々の濃度のモリブデン(VI)酸塩あるいはクロム(VI)酸塩を添加したものである。これらの溶液はすべて精製高純度窒素ガスによって十分脱気した。溶液の交換および酸化、還元の測定はすべて窒素雰囲気中で行った。

(結果) DMFー水系溶液中において鉄の陽極酸化は水の濃度にかなり依存した。すなわち水の濃度が11 wt%までは不働態化領域が現われたが、11.4 wt%以上の水の存在下では電流はー0.3 Vより卑な電位で立ち上がり、不働態化領域は観察されなかった。しかし、DMFー水系溶液に水を11.4 wt%以上含む場合でもモリブデン(VI)あるいはクロム(VI)が存在すれば卑な電位における電流の立ち上がりは抑制され、不働態化領域が観察された。図1には定電流法によって不働態皮膜を還元したときの還元電気量を水の濃度に対してプロットしたものである。この図において鉄試料はDMFー水系溶液において67 mV/minで各電位にまで分極して、それからリン酸ーホウ砂溶液中で定電流還元したものである。この図から明らかなように、水の濃度が11 wt%までは還元電気量は水の濃度とともに増大している。水が11.4 wt%以上では電気量は無視できる。同様な実験をMo(VI)およびCr(VI)が存在する系でも行った。Mo(VI)の濃度に対しては還元電気量はほぼ0.4 Mにおいて最大値を示した。しかし、Cr(VI)の場合には水と同様にその濃度とともに電気量が増大した。これらの結果より水およびCr(VI)は鉄の不働態化反応に直接関与し、皮膜の成長を促進することが明らかになった。しかし沈殿性皮膜の生成し難い条件では鉄不働態皮膜の成長は阻害されることが分かった。

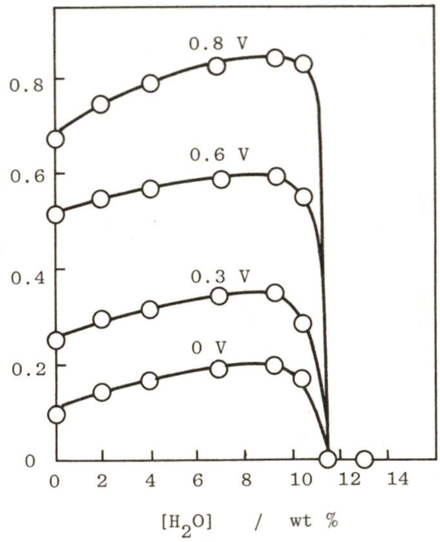


Fig. 1, Cathodic charge vs. H_2O concentration

C 311 回転リング・ディスク電極による鉄不働態遷移領域の研究

東京工業大学 工学部

○藤井栄一郎、水流徹、春山志郎

［目的］ 中性溶液中における鉄不働態皮膜の構造については多数の報告がなされており、次第に明らかになりつつある。しかし不働態化機構については報告も少なく、未だにほとんどわかっていない。本研究では回転リング・ディスク電極を用いることにより、Fe disk電極を電位走査したときに溶出するFe^{2+}、Fe^{3+}イオンを同時分析し、溶解から皮膜生成への過程について検討する。

［方法］ Feをdisk電極とし、それぞれPt、Au、stainlessをring電極とするリング・ディスク電極を用いた。Fe disk電極は純鉄棒を950°C、3hr 水素気流中で焼鈍したものを使用した。電極はバフ研磨後、脱脂、洗浄し、さらに溶液中で予備還元した後実験に供した。溶液はborate、sulfate、acetate、carbonate水溶液pH8.4である。またFe^{2+}イオンはringで$Fe^{2+}\to Fe^{3+}$の反応によって、さらにFe^{3+}イオンは$Fe^{3+}\to Fe^{2+}$の反応によって検出した。

［結果］ Fig.1に示すようにpH8.4のsulfate溶液中では分極曲線のアノード側にTafel則の成り立つ2つの領域が見られる。第一段階は全電流と溶解電流(II)が良い一致を示すいわゆる活性溶解で、第二段階は皮膜生成を伴った溶解と考えられる。この皮膜は溶解の反応中間体であり可溶性のものであろう。pH1のsulfate溶液中ではこのような挙動を示さず、いわゆる活性溶解が広い電位範囲で見られた。

Fig.2はpH8.39のborate溶液中の分極曲線で、全電流i_dの他に溶解電流(II)i_{diss}、溶解以外の電流i_aと全電流の比i_a/i_d（皮膜の生成効率）も載せてある。溶解電流は腐食電位より卑なところから見られ、全電流と類似の形を呈し、不働態域にはいると0に漸近してゆく。一方皮膜は溶解と同時に生成しており、その生成効率は全電流のピーク付近でピークを示し不働態域にはいると再び増加して1に漸近する。sulfate中と同様、初期皮膜は溶解の反応中間体であり可溶性のFe^{2+}イオンがrichなものであると考えられる。不働態皮膜は分極曲線のピーク付近からでき、電流の減少は不働態皮膜が表面を覆ってゆくことと対応させることができると思われる。また、数種のアニオンの異なる溶液でも同様の検討をした。Fe^{3+}イオンはほとんどの場合検出されなかった。

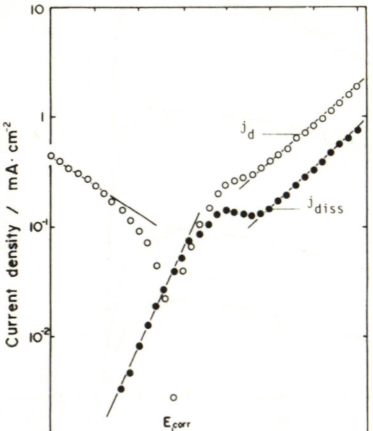


Fig.1 Polarization curve of Fe in sulfate pH8.4 solution.

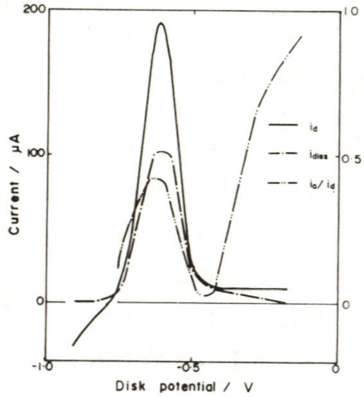


Fig.2 Change in disk current, partial current of Fe(2) dissolution and i_a/i_d in borate pH8.39 solution during anodic potential sweep.

C 312 メスバウァー分光法による鉄アノード皮膜の研究(II)

九州工業大学 ○井手孝康，宮原正晴，高上僚一，細川邦典

［目的］ 鉄粉末電極、及び鉄箔電極を用い、定電流及び定電位条件下でメスバウァー分光法により、中性及び塩基性溶液中でのアノード皮膜を同定し、また塩基性溶液中でのアノード皮膜に関して定量的な取り扱いを試み，鉄のアノード酸化機構を検討した。

［方法］ 電極は、鉄粉（100mesh 純度 99.98 %）とアセチレンブラックの混合粉末に、バインダーとスチールウールを加えニッケル網（0.5 mmφ，5 mesh，純度 99.9 %）芯に付着させ直径 2.54 cmの円盤としたもの、及び硫酸第一鉄アンモニウム浴からメッキにより作成した箔を用いた。この2つの電極は、電位走査法、及び定電流法によって通常の鉄電極と同様の挙動を示すことを確認した。溶液は、純窒素によって十分に脱酸素した $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$ 溶液（pH7.60）$Na_2B_4O_7 + KOH$ 溶液（pH9.70，pH12.51），及び5 N KOH溶液を用いた。実験は、まず電位走査法によって電極面を清浄し，1時間、100 μA/cm² で定電流還元を行ない、その後、メスバウァースペクトルを測定する。その間定電流還元を行なう。

次に、cell内を窒素で飽和したまま溶液を交換し、Fig1で示した各番号の電位で定電位酸化を行なう。酸化開始後、電流値が一定になった時より約3時間後に、電極を定電位に保持したままで、メスバウァースペクトルを測定する。実験中は、常にcellに窒素を通気続けた。

［結果］ 鉄箔電極の各pHにおける定電流酸化の電位—時間曲線をFig1に示した。また、Fig1の各々の番号の電位に保持した電極のメスバウァースペクトルをFig2に示した。Fig2より、1ではFeのピークのみしか見られない。2ではFeと Fe_3O_4 のピークが、3ではFeと γ-Fe_2O_3，それにわずかながら Fe_3O_4 のピークが見られる。また、3のスペクトルから、γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ の存在も考えられる。

以上の結果から、中性から塩基性溶液中（pH7.60 — pH12.51）でのアノード酸化において生成する表面酸化皮膜の生成段階として、一段目に Fe_3O_4 が生成し、次に γ-Fe_2O_3 と一部が水和した γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ が生成するものと考えられる。また、Fig2の3のスペクトルでは、Fe_3O_4 のピークもわずかに見られることから、アノード酸化における最終的な表面酸化皮膜の構造が、Fe_3O_4 と γ-Fe_2O_3 の二層構造であり、外層に存在している γ-Fe_2O_3 は、部分的に水和して γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ の形をとっているものと考えられる。本報告では、さらに化学分析法を併用した定量的取扱いについても報告する予定である。

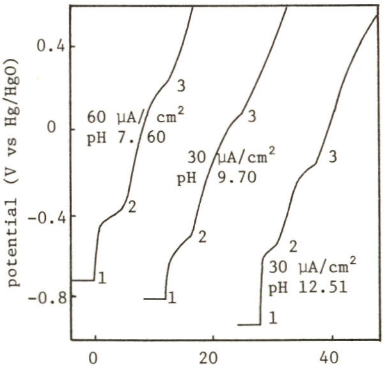


Fig.1 Anodic potential time curves

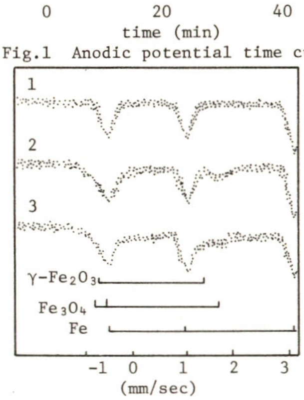


Fig.2 Mossbauer spectra

C 313 中性ホウ酸塩溶液中で生成した鉄の不働態皮膜中のボロンの分布

北海道大学工学部 °金野英隆，永山政一

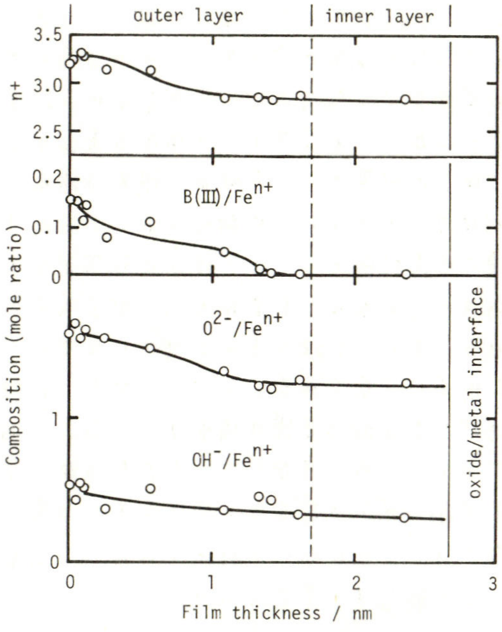
1．不働態皮膜内のイオンの分布を明らかにすることは，不働態化の機構および皮膜の防食機能を知るうえで重要である。本研究においては，X線光電子分光法（XPS）を用い，中性ホウ酸塩溶液中で生成した鉄の不働態皮膜の深さ方向のイオンの分布について検討した。

2．試料は zone-melt した 99.99% Fe 板，前処理として水素焼鈍および電解研磨を行なった。溶液は純窒素を飽和した 0.15 mol/l ホウ酸塩水溶液（pH 8.43）である。+0.6 V（SCE）で1時間定電位分極して生成した不働態皮膜について，試料に 10 $\mu A/cm^2$ の一定カソード電流を与えて還元溶解し，皮膜を段階的に薄くして XPS の測定を行なった。装置は VG ESCA 3，X線は Al Kα を用い，10^{-7} Pa の真空中，常温で Fe 2p，O 1s，B 1s および C 1s のスペクトルをとった。皮膜内の元素の存在比は，スペクトルの積分強度比 I'/I から次式によって計算した。

$$\frac{z'}{z}=\frac{I' B_A \sigma \Lambda}{I B_A' \sigma' \Lambda'} \exp\left\{-l\left(\frac{1}{\Lambda}-\frac{1}{\Lambda'}\right)\right\}\frac{1-\exp(-t/\Lambda)}{1-\exp(-t/\Lambda')}$$

ここで，B_A は分析器の明るさ，σ は光イオン化断面積，Λ は光電子の実効脱出深度，l および t は表面汚染層および皮膜の厚さである。B および Λ は光電子の運動エネルギーの関数であり計算できる[1]。l は C 1s の強度から求めることができ，t は皮膜内の鉄イオン量をもとにして算出した[2]。σ/σ' はあらかじめ組成比 z'/z が既知の試料を用いて求めた。17種類の試料を用いて $\sigma(B1s)/\sigma(O1s)=0.279\pm0.012$，$\sigma(Fe\,2p_{3/2})/\sigma(O1s)=1.45\pm0.08$ を得た。

3．皮膜内の鉄イオン Fe^{n+} に対する B(Ⅲ)，O^{2-} および OH^- の比を皮膜の厚さに対してプロットした結果を図に示す。（図の結果は酸化物/金属界面からその厚さまでの皮膜の平均的な組成に相当する）ボロンは BO_2^-，$B_4O_7^{2-}$ 等の形で存在しているものと考えられるが，ここでは元素比でとった。B(Ⅲ)は最外層に多く，内側へ行くほど減少して内層では検出されなかった。OH^-/Fe^{n+} は最外層で 0.5，内層で 0.3 となったが内層の OH^- の大部分は還元溶解の際の水和によるものであり，実際にはずっと少ないかあるいは存在しないと考えられる。B(Ⅲ)の寄与を考慮して鉄の平均電荷 $n+$ を求めたところ図のようになった。以上の結果から，皮膜の最外層には鉄イオンの欠乏層があり，外層はボロンおよび OH^- を含む Fe(Ⅲ)の酸化物，内層は Fe_3O_4 に近い組成であると考えられる。



1) J. Physics E, 10, 158 (1977).

2) Electrochim. Acta, 22, 823 (1977).

C 314 ポリ-N-ビニルカルバゾール膜におけるスイッチング特性への重合方法の影響

愛媛大工　酒井義郎，定岡芳彦，岡田元次

-1- ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)は，半導体性を有しかつ皮膜形成能を有していることから機能素子への利用が考えられ，我々は，以前にこのポリマー薄膜において電気的スイッチング現象が観測されることを見い出している[1]。今回，このスイッチング特性への重合方法の違いによる影響について検討した。

-2- PVKは表に示したような方法で合成した。スイッチング素子は，前もって金電極を真空蒸着したガラス基板にPVK溶液(溶媒；ベンゼン)を塗布し，これを乾燥したのち上部電極としてアルミニウムを真空蒸着することにより作製した。電流ー電圧特性，熱刺激電流の測定は真空中および窒素ふん囲気中でおこなった。なお電極は金側が正にバイアスされている。

表1 PVKの重合条件と分子量

重合法	重合条件		分子量
γ線重合	6.6×10^4 R/h	240h，30℃	6.0×10^4
	6.6×10^4 R/h	16h，60℃	5.3×10^5
AIBN触媒重合		3h，70℃	2.0×10^5

-3- 図1には，直列抵抗10^7 ohmの回路で得られたスイッチング特性の結果を示している。この場合いずれの状態においても素子の変質，破壊は伴なっておらず，低抵抗状態は記憶作用を有している。又，低抵抗状態から高抵抗状態への回復(turn-off)は，約80℃まで素子温度を昇温することによりおこなえ，この場合も，素子の変質，破壊はおこらない。高抵抗状態から低抵抗状態へのturn-onがおこる印加電圧(V_{th})は，素子の膜厚の2乗に比例して増加し，分子量の増加につれ減少することが判った(図2)。PVKの主キャリアは正孔であり，高抵抗状態における高電界電導は空間電荷制限電流が支配的であることから，turn-onは注入正孔によりバルク内のトラップ準位が充満されるためにおこることが予想される。この場合，V_{th} とトラップ濃度，膜厚との間には，$V_{th}=ed^2N_t/\varepsilon\varepsilon_0$ の関係が期待される。この関係よりN_tを求めると，分子量の大なるPVKほどN_tの値は小さくなることが判り，トラップはポリマーの末端部と関係していることが推定される。

更に，turn-offが80℃までの加熱によりおこることから光注入法により正孔を注入した系での80℃までの昇温でDetrapされるキャリア数を熱刺激電流により求めたところ，前述の方法で得たN_tの値とかなりよい相関性が得られた。

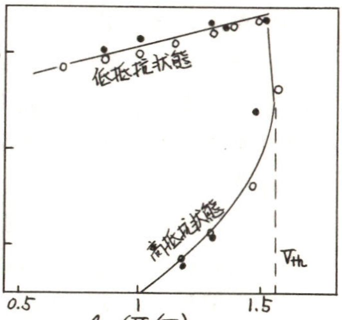


図1. 電流-電圧特性　R_L：10^7 ohm

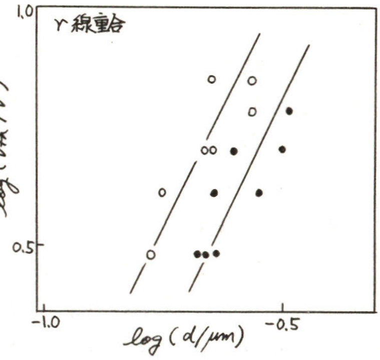


図2 V_{th}の膜厚依存性
分子量 ○) 6.0×10^4，●) 5.3×10^5

1) 定岡・酒井；電化協会第43回大会講演要旨集 P.208 (1976)
Y. Sadaoka, Y. Sakai. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 72 1911 (1976)

C 315 CdS薄膜の伝導電子と酸素の吸着ならびに光脱離

横浜国立大学工学部・ 中西和美，松信カツノ

目的

カドミウムのカルコゲン化物は，いずれも公害要因を含んではいるがエネルギーギャップからは太陽光の利用に際し充分高い光電変換効率が期待され，密閉系での利用が考えられる。しかしこれらのカドミウム化合物の光導電性は，結晶中の不純物ならびに欠陥濃度による影響を強く受ける。同時に太陽光の吸収がほぼ表面であることから雰囲気酸素ならびに水蒸気などの存在によって光導電性が大きく変化する。例えば作成直後のCdS蒸着膜に1%(vol)の水蒸気を含む低圧酸素の吸着，脱離で光感度が100倍程度上昇し，光増感に有効なトラップ準位の発生がみられる。このように，これら吸着ガスによる作用が，障壁発生の光導電性に対する負の作用ばかりでなく，有効不純物準位発生の正の効果をもたらす因子について，CdS界面における酸素の反応を主にしてしらべた。

方法

測定に使用したCdSは，市販高純度粉末を加圧圧縮した固型試料と，真空石英管中で加熱処理し多結晶化後粉砕した原料を用いて作成した，ガラス基板上の蒸着膜とである。測定雰囲気は容器を真空中で充分焼出した後，乾燥酸素により10^{-5}～10 Torrのそれぞれに調整した。粉末を圧縮成型した試料ならびに薄膜試料について圧力，温度ならびに光照射の影響下において酸素の吸着，脱離を試みた。そのときの表面酸素の影響による試料の導電性ならびに分光光感度を測定した。

結果

室温付近における，初期の酸素吸着速度は伝導帯の電子濃度に依存する，この値は酸素圧の増大で一定値を示すようになる。固型ならびに薄膜試料とも室温付近においての光照射に伴う導電性の増大曲線は，τ_1ならびにτ_2によると考えられるS字形を示した。これは雰囲気圧力の低いときに明確に認められた。

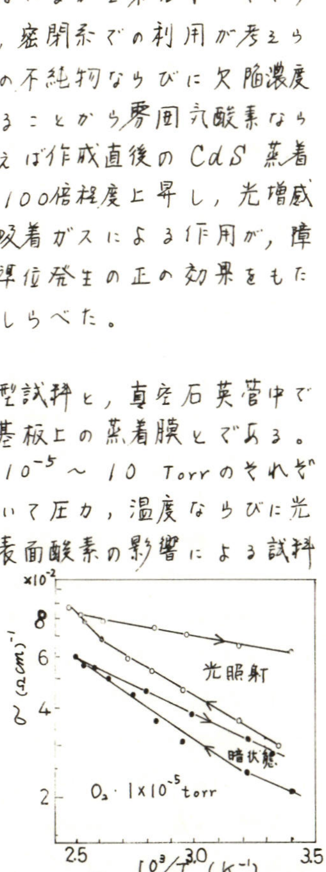


図1 導電率の温度依存性(薄膜) O_2 1×10^{-5} torrの場合

雰囲気酸素圧によって，導電率の温度依存性が図1，ならびに2に示すように異なる。雰囲気酸素圧が10^{-5}，10^{-2} Torrのように低いとき，光励起によってほぼ0.2および0.4 eVのエネルギー準位から励起され，0.05 eV付近に冷却によって収束する。酸素圧1.0 Torr付近に圧力が増すと光励起によって0.2 eV付近から励起され0.15 eV程度に収束することがみられる。この場合暗状態では低圧酸素雰囲気の場合，温度上昇，冷却による励起準位中に大きな差はないが，酸素圧が高いと浅い準位から励起されやや深い準位に収束することがみられる。

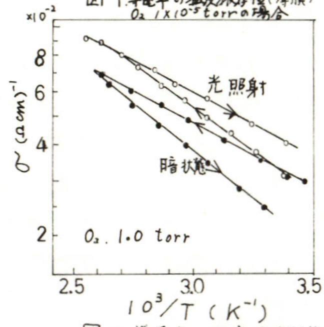


図2 導電率の温度依存性(薄膜) O_2 1.0 torrの場合

C 316 $In_2(S_{1-x}Se_x)_3$ の光導電性

横浜国立大学工学部・垣内英昭，中西和美

目的

現在，優れた光導電性物質としてはCdのカルコゲン化物が広く知られている。しかし公害などの環境問題の議論が盛んになり，Cdの有害性が指摘されてきている。このCdカルコゲン化物に替え得る半導体の一つとしてInのカルコゲン化物（In_2S_3 1.97eV, In_2Se_3 1.25eV など）が考えられ，可視から近赤外領域での光電変換素子として働くことが期待される。本研究では，光電変換素子としての$In_2(S_{1-x}Se_x)_3$を乾式法で作成し，その可視光域における光導電性について，結晶組成ならびに作成因子による影響を明らかにすることを目的とした。

方法

試料は，純度99.999%のIn, SeならびにSを用いて，それぞれ化学量論比に採取，$1\sim2\times10^{-5}$ Torrの真空石英管中に封入し，1000°~1200°Cで加熱融合して作成した。得られた結晶についてX線回折による構造解析，暗導電率の温度特性ならびに光電流に及ぼす印加電圧，照度，入射光波長などについての測定を行なった。

結果

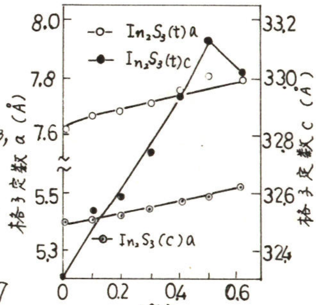


図1 格子定数と組成

得られた結晶は，$x=0\sim0.6$の試料では主としてtetragonalのIn_2S_3型の他にcubicのIn_2S_3型が認められた。$x=0.7\sim1.0$では4種類の相のIn_2Se_3型，hexagonalのα・β-In_2Se_3，cubicのγ-In_2Se_3，monoclinicのδ-In_2Se_3が認められた。試料はこれらの混晶であると考えられる。$x=0\sim0.6$の試料では，図1に示すように複合化による格子定数の一連の変化が認められる。

また各試料の導電率は，組成比xにより，$x=0\sim0.6$と$x=0.7\sim1.0$の二種類のグループに分けられる。室温において前者は$30\sim100(\Omega cm)^{-1}$と高い導電性を示し，後者は$0.3\sim1.5(\Omega cm)^{-1}$と低い導電性を示した。前者は$In_2S_3$の性質の支配を受け，微少なSの量論比のずれによる，In-richの導電性を示し，後者は比較的組成比のずれの少ないIn_2Se_3の性質を受けているものと考えられる。図2に組成と暗導電率を示す。

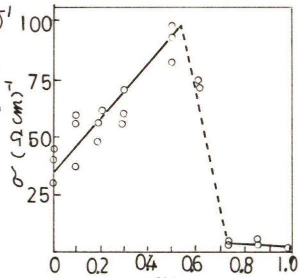


図2 暗導電率と組成

$x=0\sim0.6$の試料における光電流の増加は，暗電流が大きいことから，明確な値は得られなかった。$x=0.7\sim1.0$の試料では，光電流I_pの照度・電圧依存性は $I_p=K\cdot V^{\alpha}L^{\beta}$ を満たしており電圧指数αは0.95~1.02であった。照度指数βは低照度では0.56~0.45と1に満たず種々な束縛準位の存在が考えられ，75 lux以上では飽和し，βは0.21~0.11と減少した。これらのことは，導電率の温度依存性からも認めることができた。

C 317 強誘電体ー光半導体メモリの書込速度

東工大総合理工　鈴木敏正*，山崎陽太郎，佐藤　実

1．目的　光学活性を示す強誘電体ゲルマニウム酸鉛($Pb_5Ge_3O_{11}$)と、光半導体PVKとを組合わせることにより光メモリを構成することができる[1]。この$Pb_5Ge_3O_{11}$－PVK光メモリの書込み特性を、その等価回路を用いて検討することを目的とした。

2．方法　前回の報告において実際にパターンを書込んだ強誘電体($Pb_5Ge_3O_{11}$)－光半導体(PVK)メモリ素子の等価回路を図1に示す。強誘電体の分極反転はランダムに面密度nで分布する核を中心に円柱状の逆分域が発生、成長、融合して行なわれるものとする。強誘電体の分極変化にともなう電流$J_{F(t)}=-dP(t)/dt$は次式で表わされる。

$$J_{F(t)}=4\pi P_s n v_\infty \exp\left(-\delta/E_{F(t)}\right)\times r(t)\left[1-\pi\left(r(t_0)+\int_{t_0}^{t} v_\infty \exp\left(-\delta/E_{F(\tau)}\right)d\tau\right)^2\right]^{n-1} \quad \cdots (1)$$

また、図1において強誘電体層の厚みをLとすると

$$J_{F(t)}=\frac{V_0}{R_P}-E_F(t)\,L\left(\frac{1}{R_P}+\frac{1}{R_l}\right) \quad \cdots (2)$$

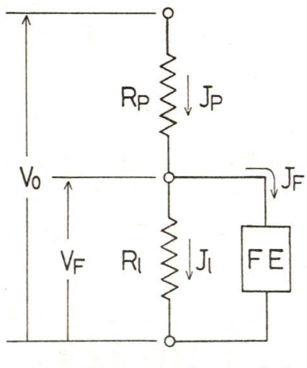


図1．強誘電体ー光半導体メモリ素子の等価回路

が成り立つ。(1)および(2)式を連立させて計算機による数値解法を用いることにより系に流れる電流$J_{P(t)}$を求め、実際にパターンを書込むときに素子に流れる書込み電流と比較した。

3．結果　(1)式および(2)式において各定数の値として$Pb_5Ge_3O_{11}$のものを用い、R_Pを100Ω～20kΩと変化させたときのJ_Pの計算結果を図2に示す。前回の報告における書込み時間の実測値60 msecは、R_P=3MΩとして計算した書込み時間とよく一致した。このR_Pの値はPVK光半導体の抵抗の実測値4MΩと比較して妥当なものと思われる。これより本実験で試作した強誘電体ー光半導体光メモリ素子では、光半導体の光照射時における抵抗値が高く、このため強誘電体固有のスイッチング速度よりはるかに遅い書込み速度しか得られていないことが明らかとなった。さらに、以上の計算結果より、本メモリデバイスに要求される光半導体の条件について検討を加えた。

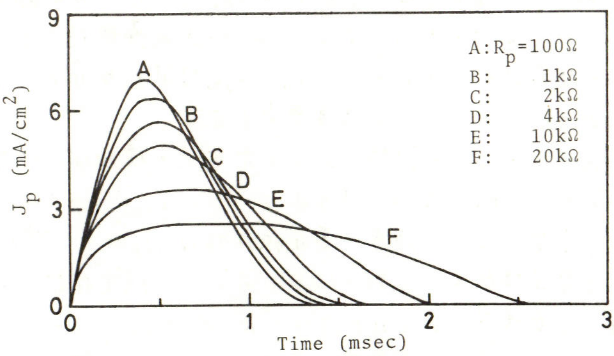


図2．Jpの計算結果

文献

1)内藤，鈴木，佐藤；電化45回大会講演要旨集P115 (1978)

*現在，日本工業大学工学部

C 318 強磁性Ce-Co合金高保磁力相のビッター法による組織解析

東工大総合理工 °山崎陽太郎, 佐藤敏彦, 佐藤 実

目的 希土類コバルト磁石は、アルニコ系鋳造磁石およびハードフェライトにつぐ第3の本格的な実用磁石材料として注目され、その優れた磁気特性を利用することによって、電子，制御機器の高速化及び小型化を中心とした新しい応用が急速に展開されている。一方希土類コバルト磁性材料の持つ高い保磁力が、結晶磁気異方性に起因するため、その開発研究においては従来の Phase diagram を中心とした検討に加えて結晶学的立場からの解析が必要である。本研究では将来その普及が期待されているセリウムコバルト磁石材料についてその基礎的な知見を得るために、高保磁力磁性相 $CeCo_5$ および Ce_2Co_{17} を固相反応により合成し、その磁区構造について検討を行った。

実験 円柱状に切り出した高純度コバルト金属の中心部をくり抜き、その中にセリウム金属を埋め込み、真空中で1100℃ 1時間加熱し反応させた。反応後試料の中央を切断し、断面を研磨して観察面とした。固相反応により生成した高保磁力磁性相はX線回折及びBitter法を用いて他の生成非磁性相から分離し、その磁区構造を検出した。Fig.1はBitter法により、非磁性合金相から分離された高保磁力合金相の分布を示している。図中A及びBで示した微細組織を有する領域が $CeCo_5$ 相である。

結果 固相反応によって生成した $CeCo_5$ 相は、強い配向を示し、配向方向は六方格子のC軸が、合金相生成反応における原子の拡散方向と一致しており、同相の磁化の容易方向とも一致している。また $CeCo_5$ 相の磁化容易方向と垂直な面における磁区パターンは二重のrick-rackパターンを構成していることを認めた。さらに $CeCo_5$ 相に隣接してこれと磁化容易方向が異なる高保磁力磁性相が検出された。現在報告されているCe-Co合金に関する磁気異方性の測定結果[1]より、この相は Ce_2Co_{17} であると推定される。反応温度を変えて合成した各合金相についても同様の解析を行ないこれらの高保磁力磁性相の生成および発達状態に関する知見を得ることができた。

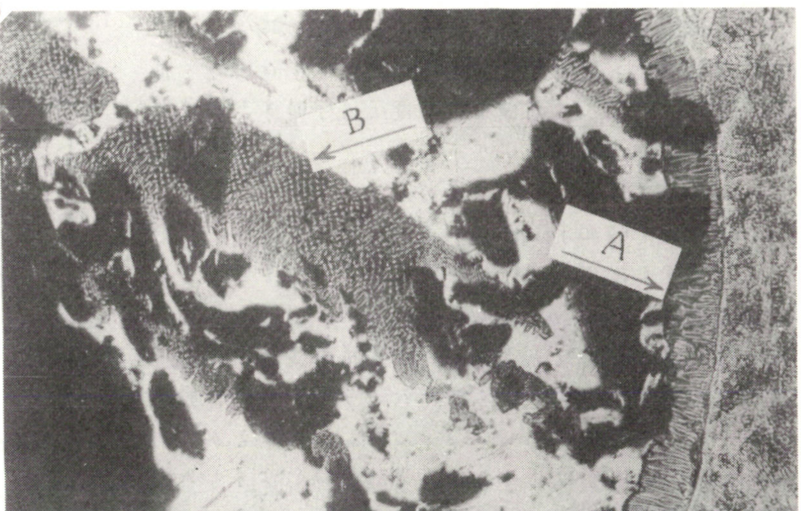


Fig.1

(1) A. E. Ray and K. J. Strnat, IEEE Trans. Magnetics vol.MAG-7, pp.516-518, Sept. 1972.

C 319 各種アルミニウム陽極酸化皮膜の電気伝導およびスイッチング現象

愛媛大学工学部 °岡田元次 福地俊生 定岡芳彦 酒井義郎

目的）シュウ酸浴中からのアルミニウム陽極酸化皮膜に対し、さらに中性塩浴による再陽極酸化処理を行なうことによって、安定したスイッチング特性が得られることを前回に報告したが、今回はさらに複合皮膜の平均厚みと再陽極酸化後のバリヤー層の厚みの効果について、化成条件を変えた試料で電導度およびスイッチング特性を測定し検討を加えた。

方法）シュウ酸浴による化成およびホウ酸アンモニウム浴による再陽極酸化処理は前回とほぼ同じである。なお、一部は半波整流法により化成し、また、複合皮膜の平均厚みに対してバリヤー皮膜の厚みを各種選んだ。測定は真空中120°Cで行ない、電圧印加を手動およびファンクションジェネレータによるスイープ法により行なった。同時に光学顕微鏡により電極表面を観察した。

結果）サンドイッチ型構造の試料について、電圧スイープ法（0.2V/sec）によると、素地が負極性の場合、高電圧領域でパルス性の電流が観測され、同時に絶縁破壊によるクレーターの発生がみられた。この低抵抗状態は瞬時に高抵抗へと回復し、この現象が多数回繰り返しおこった。これに対し素地が正極性の場合は上記の電圧領域でも比較的安定していた。以下は素地を正とした場合について述べる。高電圧を印加すると大きな電流が流れるようになり、スイープを繰り返すと図1AからBへと変化し電導度が大きくなっている。さらに高電圧を印加するとCのように安定したON状態へと移行する。この過程は非破壊的におきており、長時間放置するとOFF（高抵抗）状態への回復がみられた。指数分布をもつトラップによる空間電荷制限電流を仮定した場合、図2から求めたトラップ密度は膜厚が小さいと（500Å、1000Å）$1\times10^{19}/cm^3$程度であり、3000Åで1×10^{21}程度である。半波整流によるものは、他の膜厚にくらべ、かなり大きい値となっている。

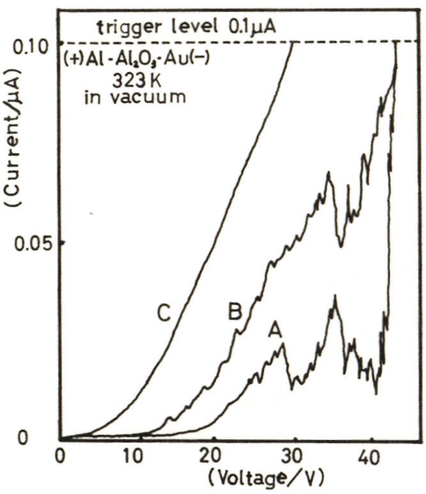


図1、スイープ回数
A：8回　B：16回
C：23回（トリガーなし）

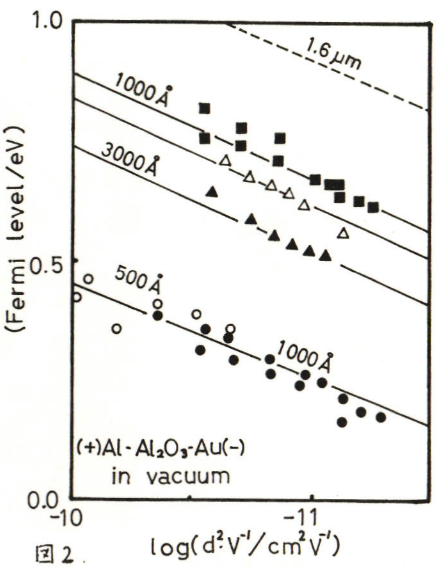


図2.

C 320 Na-TiO_2系ブロンズの低温での電気的性質

東京大学 工学部
丸山 哲　立木秀康　北沢宏一　笛木和雄

〈目的〉

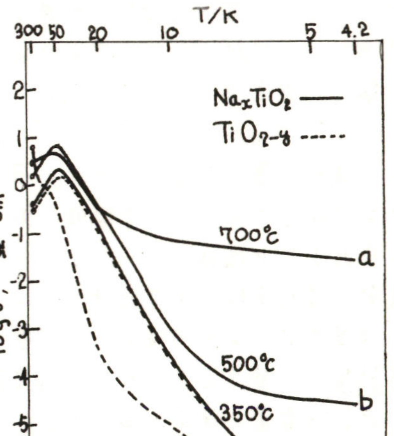
ルチル(TiO_2)は、C軸方向にチャンネル構造をなしており、このチャンネルを通ってアルカリ金属が拡散することが従来知られている。こうした事実をもとにして本研究では、単結晶ルチルとNa蒸気を反応させルチル中にNaを吸収した Na_xTiO_2 を合成しその物性及び $TiO_2 \rightarrow Na_xTiO_2$ に伴なう絶縁体→半導体化の過程を低温での電気伝導度測定により検討し、併せて 還元ルチル(TiO_{2-y})と比較した。

〈方法〉

単結晶ルチルと金属ナトリウムをステンレス管中に入れ、全体を石英管中に入れ 減圧後 電気炉中で300℃〜700℃の温度範囲でおよそ5時間反応させた。反応後の単結晶ルチルは、青黒色化する。吸収したナトリウムの定量は、炎光分析で行なった結果 500℃で合成したNa_xTiO_2は、$x \approx 0.005$であった。伝導度測定は、直流四端子法により300K〜4.2Kの温度領域で測定した。また 還元ルチル(TiO_{2-y})の合成は、1200℃ CO-CO_2雰囲気で P_{O_2}を制御して単結晶ルチルを還元した。

〈結果〉

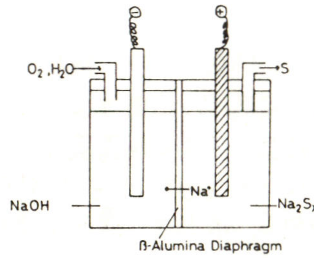
反応後のNa_xTiO_2の300Kにおける伝導度は、反応温度が700℃の試料で $2\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ 350℃の試料で $0.4\,\Omega^{-1}cm^{-1}$となる。次に 300K〜4.2Kまでの電気伝導度の温度依存性を右図に示す。伝導度の温度依存は、300K以下では、三領域にわけられる。すなわち、300K〜50K付近の温度領域では、伝導度は金属的な温度依存性を示し、格子散乱の影響を受ける部分である。50K〜10K付近の温度領域は、キャリヤーが不純物準位から熱的に励起される半導体的な部分であり、その活性化エネルギーϵは、$\epsilon = 0.005$ eVである。さらに 10K以下の領域では、不純物準位間のhopping伝導(Impurity-conduction)が、主となる部分でこれは、Naの吸収が増加(c→b→a)するにつれて明瞭にあらわれている。次に 還元ルチル(TiO_{2-y})とNa_xTiO_2を比較すると右図破線で示したように 還元の程度が弱い場合b′(TiO_{2-y} $y \approx 0.004$) 差はみられない(bとb′)が、さらに還元した試料a′(TiO_{2-y} $y \approx 0.007$)では、300K以下での伝導度の温度依存性は、かなり異なった挙動を示しており、(aとa′) 低温度領域におけるImpurity-conductionは、aほどには、観測されなかった。



C 321 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 本研究は、排煙脱硫過程やその他の工業副生成物から得られる硫化ソーダをナトリウムイオン導電性のβ-アルミナ隔膜を用いて溶融電解しようとするものである。図-1にその原理図を示す。電解によって陽極ではイオウもしくは高価値の硫化物が得られ、陰極においては一般に(1)式で示されるように金属ナトリウムが得られるのであるが、水蒸気(または水蒸気と酸素)を供給しながら電解すると(2)式または(3)式のように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。これまでの研究[1]では、原料である硫化ソーダが安価である、分解電圧が低い等、その実用の可能性が確められた。しかしながら、電解進行に伴ない陽極において、高分極が起こることによる電解電圧の上昇が観察されており、この高分極を克服することが長期安定電解の見地からも非常に重要であると思われる。そこで著者らは、この高分極が電解進行に伴ない陽極付近に高抵抗のイオリッチな多硫化ソーダ(もしくはイオウ)が蓄積することに起因すると考え、陽極に発熱体を組み込み、陽極を局部加熱する等の方法によりその高分極現象の軽減を試みた。



(−) $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$ (1)

$H_2O + e^- \longrightarrow 1/2\, H_2 + OH^-$ (2)

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ (3)

(+) $S^{2-} \longrightarrow S + 2e^-$ (4)

図-1 原理図

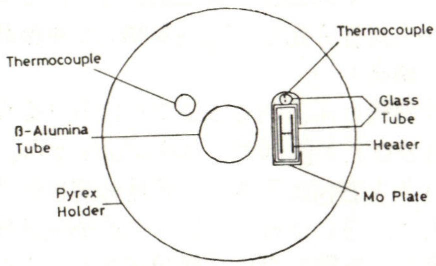


図-2 装置平面図

2 方法 硫化ソーダは市販の $Na_2S\cdot9H_2O$ 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℃で溶融し多硫化ソーダの形で電解に使用した。図-2に実験装置の平面図を示す。日本特殊陶業製の外径15mmのβ-アルミ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Mo線でリードをとり陰極とし、その外側には表面にMo板電極を取り付け内部にヒーターを組み込んだガラス管をセットし多硫化ソーダ中に保持した。

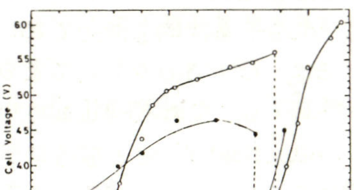


図-3 端子間電圧経時変化

3 結果 図-2で示される陽極局部加熱装置を使用して得られた通電量に伴なう端子間電圧変化を図3に示す。図3において▽印は浴温度350℃、Mo板電極温度400℃とした時の結果であり、○印、●印は浴温度、Mo板電極温度とも350℃および400℃とした時のものである。これより局部加熱の顕著な効果が認められる。

参考文献 1) 吉沢, 伊藤, 杉島 電気化学協会第45回大会講演要旨集 P.205 (1978)

C 322 次亜塩素酸イオンの電解酸化

同志社大学 工学部
田坂明政°,東城哲朗,山下正通,清水 澄

1) 目 的

隔膜法食塩電解において、製品の品質、電流効率および隔膜の劣化などの問題の一つの原因として、塩素酸イオン(ClO_3^-)およびそれが生成する過程で中間体として生ずる種々のイオンの影響が考えられる。従来、発表者らは、1N−NaOH(pH=14)中においては次亜塩素酸イオン(ClO^-)のアノード酸化過程に中間体として亜塩素酸イオン(ClO_2^-)が存在することを明らかにしてきた[1]。今回は、ClO^-—ClO_2^-系混合溶液の電解酸化についてさらに詳しく調べた。

2) 方 法

あらかじめヨードメトリーで有効塩素量を求めた市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液を、一昼夜チッ素で脱酸素した1N−NaOH溶液に所定量混合したものを電解液とし、定電位法によりアノード分極曲線を求めた。ついで、ClO^-濃度を一定にし、ClO^-のアノード分極曲線におよぼすNaOH濃度の影響を定電位法で求めた。さらに、種々の濃度比のClO^-—ClO_2^-系混合溶液を1.2Vで電解し、電解後のアノード室溶液のラマンスペクトルを測定することにより電解時間による$C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$の変化を追跡した。なお、電解セルは隔膜としてグラスフィルターを溶封したH型パイレックスガラスセルで、陽極および陰極はそれぞれ面積2cm²と12cm²の平滑白金板を用いた。また、参照電極としては1N−NaOH中の酸化第二水銀電極を用い、電解セルは恒温槽で30℃に保った。ラマンスペクトル測定に際しては、日本電子社製レーザーラマン分光光度計(JRS−S1型)を、光源としては、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つぎのようになる

(1) ClO^-のアノード分極曲線には、1.0V付近にピークが有り、ピーク電流値はClO^-濃度が高くなるにつれて増加した。

(2) ClO^-濃度一定の場合のアノード分極曲線では、1.0V付近のピーク電流値はNaOH濃度が高くなるにつれて増加した。

(3) 同一濃度のClO^-およびClO_2^-のアノード分極曲線において、1.2Vでは両イオンの電流密度の比の値は、$i_{ClO^-}/i_{ClO_2^-} \fallingdotseq 0.2$となった。

(4) 種々の濃度比のClO^-—ClO_2^-系混合溶液を1.2Vで電解し続けラマンスペクトルでClO_2^-/ClO^-の強度比を追跡したところ、電解時間が50時間をこえると、いずれも強度比は一定値0.1となった。

文 献

1) 田坂明政, 第2回ソーダ工業技術討論会, p.35(1978), 京都.

C 323 亜塩素酸イオンの電気化学的挙動

同志社大学　工学部

田坂明政，○東城哲朗，山下正通，清水　澄

1）目　的

陽膜法食塩電解により生成されるカセイソーダには ClO_3^- が混入しており、この ClO_3^- が反応装置の腐食に影響すると言われている[1]。しかし、ClO_3^- は電気化学的には還元されにくく[1]、それがどのような機構で腐食に関与するかは明らかでない。発表者らはC322で ClO_3^- の生成過程に ClO_2^- が存在することを報告した。そこで、アルカリ領域で安定に存在する ClO_2^- の電気化学的挙動を考察することにより、ClO_3^- の生成機構を調べることにした。

2）方　法

所定量の市販亜塩素酸ナトリウム（半井化学、85％）を、一昼夜チッ素で脱酸素した1N−NaOH溶液に溶かして調製した電解液について、定電位法によりアノード分極曲線およびカソード分極曲線を求めた。また、0.5M−$NaClO_2$ を1.2V（vs. Hg/HgO in 1N-NaOH）で電解し、電解後のアノード室溶液のラマンスペクトルを測定した。つぎに、ClO_2^- 濃度を一定にしてNaOHの濃度を変化させて定電位法によりアノード分極曲線を求めた。用いた電解セルおよびラマンスペクトル測定装置は ClO^- の電解酸化の場合と同様である。

3）結　果

得られた結果を要約するとつぎのようになる

(1) ClO_2^- のアノード分極曲線には、1.0V付近から1.5V付近にプラトーが有り、ClO_2^- 濃度が高くなるにつれてプラトーの部分の電流密度は増加した。

(2) 0.5M−$NaClO_2$ を1.2Vで電解した後のアノード室溶液のラマンスペクトルには新しいバンドとして ClO_3^- に帰属される480、613および932 cm^{-1} のバンドが観察された。

(3) ClO_2^- 濃度一定の場合のアノード分極曲線では、1.0V付近から1.5V付近のプラトーの部分の電流密度はNaOH濃度が高くなるにつれて増加した。

(4) ClO_2^- のカソード分極曲線には−0.5V付近にプラトーが有り、そのプラトーでの電流密度は ClO_2^- 濃度が高くなるにつれて増加した。

文　献

1）日根文男、西山邦治，材料，27，377（1977）．

C 324 アルカリ水溶液中でのチオ硫酸イオンの酸化反応

同志社大学工学部　田坂明政，○井谷　淳
山下正通，片山昇司

〔目的〕

前回報告したチオ硫酸イオンのアノード酸化反応をさらに詳しく追求するために，反応中間体の三チオン酸イオンのアノード酸化反応を調べた。また，チオ硫酸イオンのアノード酸化においては，四チオン酸イオンから三チオン酸イオンへの過程が反応律速段階である。そこで，四チオン酸イオンはアルカリ分解することに着目し，アルカリ水溶液中におけるチオ硫酸イオンのアノード酸化反応を追求した。

〔方法〕

三チオン酸ナトリウムおよびアルカリ水溶液中のチオ硫酸ナトリウムについて，定電位法により電流密度(i)－電位(E)曲線を求めた。なお，陽極として平滑白金板（10×20mm）を，参照電極として1規定カロメル電極（NCE）あるいは，酸化第二水銀電極を使用した。また，電解生成物の定性分析をレーザーラマンスペクトル法を用いて行った。なお，分光分析計として日本電子社製レーザーラマン分光光度計（JRS－S1型）を，光源として日本レーザー社製（JLG－A－04型）2Wアルゴンイオンレーザー（4880Å）を用いた。

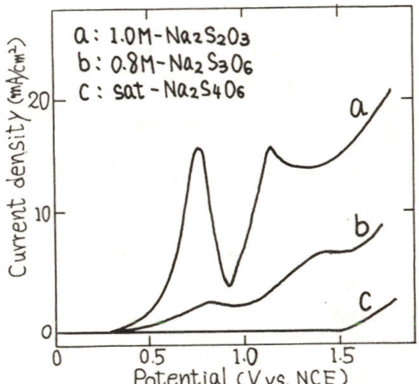


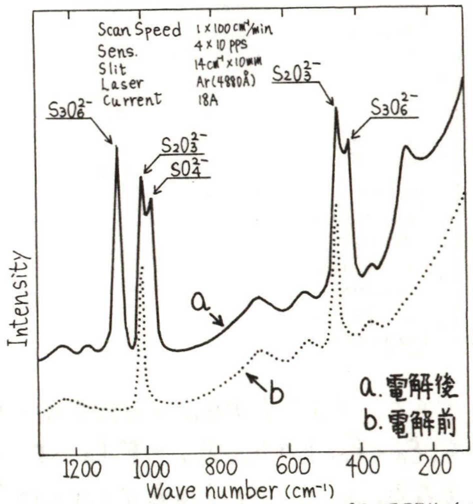
Fig-1. 定電位法によるアノード分極特性

〔結果〕

(1)　三チオン酸イオンは，チオ硫酸イオンの場合[1]と同様に，電極表面に生成して吸着した発生期状の酸素原子と反応し，その結果硫酸イオンを生成する。

(2)　四チオン酸イオンと亜硫酸イオンの混合溶液およびアルカリ中では，チオ硫酸イオンと三チオン酸イオンに帰属されるバンドが認められた。

(3)　チオ硫酸イオンをアノード酸化により硫酸イオンにまで酸化するには，四チオン酸イオンの酸化が律速となる。（Fig－1）　そのためには，アルカリ分解を利用し（Fig－2），アルカリ水溶液中でチオ硫酸イオンをアノード酸化することが有効であると思われる。



Fig－2. アルカリ水溶液中での$S_2O_3^{2-}$の電解前後のラマンスペクトル.

1). 田坂明政，高橋修，清水澄　電気化学5月号掲載予定.

C 325 隔膜法およびイオン交換膜法ソーダ電解における物質収支と電流効率

横浜国立大学 工学部 ○高橋正雄，東京大学 生研 増子 昇

イオン交換膜法および隔膜法ソーダ電解の電流効率を図1のモデル・記号に従って物質収支の関係から検討した。アノード塩素電流効率 $\bar{\varepsilon}_A = J_{Cl_2}/(\langle I\rangle/(2F))$，カソードアルカリ電流効率 $\bar{\varepsilon}_{OH^-} = J''_{NaOH}/(\langle I\rangle/F)$ （I は電流[A]，$F \equiv 26.80$[Ah]）であり，$\bar{\varepsilon}'_{OH^-} = J'_{OH^-}/(\langle I\rangle/F) = 1$ となる。表1でカソード室での ClO^- の還元反応，$ClO^- + 2e + H_2O \rightarrow Cl^- + 2OH^-$ の進行度が ξ_6，$NaClO_3$ の生成反応 $NaClO \rightarrow 1/3\,NaClO_3 + 2/3\,NaCl$ の進行度が ξ_8 である。アノード室溶液中のオキシダント濃度 $C''_{Cl_2}+C''_{HClO}+C''_{NaClO}+C''_{NaClO_3}$ をクロレート換算濃度 $\bar{C}''_{NaClO_3} = 1/3\,(C''_{Cl_2}+C''_{HClO}+C''_{NaClO})+C''_{NaClO_3}$ で表わし，アノード塩素ガス中の塩素と酸素の容量%を Cl_2 と O_2 で示し，塩水分解率 χ を $\chi=\{V'_A C'_{NaCl} - V''_A(C''_{NaCl}+C''_{NaClO}+C''_{NaClO_3})\}/V'_A C'_{NaCl}$ とすれば，イオン交換膜法でのアノード塩素電流効率は

$$\bar{\varepsilon}_A = \frac{Cl_2}{Cl_2+2O_2}\left(1-6f_V^A\frac{\bar{\varepsilon}_{OH^-}\bar{C}''_{NaClO_3}}{\chi C'_{NaCl}}\right)$$

となり，隔膜法では

$$\bar{\varepsilon}_A = \frac{Cl_2}{Cl_2+2O_2}\left(1-6f_V\frac{\bar{\varepsilon}_{OH^-}\bar{C}''_{NaClO_3}}{C''_{NaOH}}\right)$$

となる。供給塩水にHClを添加しない場合($C'_{HCl}=0$)では隔膜法ではアノード塩素とカソードアルカリの電流効率は物質収支関係から相等しく $\bar{\varepsilon}_A=\bar{\varepsilon}_{OH^-}$ となる。この場合の電流効率

$$\bar{\varepsilon}_A=\bar{\varepsilon}_{OH^-} = \frac{Cl_2}{Cl_2+2O_2+Cl_2(6f_V\bar{C}''_{NaClO_3}/C^*_{NaOH})}$$

である。イオン交換膜法では物質収支関係から塩素電流効率がアルカリ電流効率より小さく，$\bar{\varepsilon}_A<\bar{\varepsilon}_{OH^-}$ となる。$\bar{\varepsilon}_{OH^-} = \mathbf{F}\,\bar{\varepsilon}_A$ （$\mathbf{F}>1$）とすれば

$$\varepsilon_A = \frac{Cl_2}{Cl_2+2O_2+Cl_2\,6f_V^A\mathbf{F}\,\bar{C}''_{NaClO_3}/\chi C'_{NaCl}}$$

となる。以上，アノード塩素ガス中の酸素濃度の分析値を基にして，f_V, f_V^A, $\bar{C}''_{NaClO_3}$, C^*_{NaOH}, $\chi C'_{NaCl}$ の値を実測して電流効率が算出される。

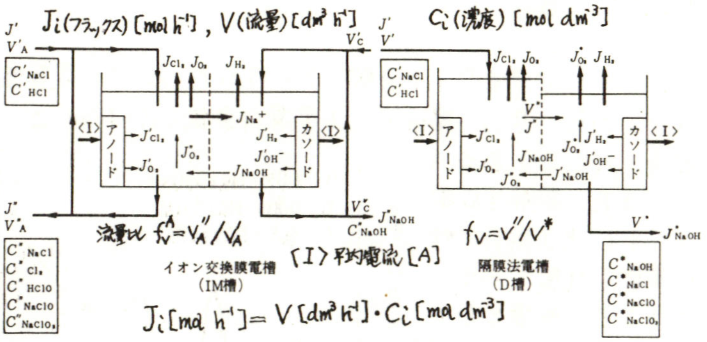


図1 イオン交換膜および隔膜法電槽のモデル

表1 イオン交換膜および隔膜法電解槽における物質収支

物質収支		イオン交換膜法	隔膜法
(i)	電解槽全体での Na^+ 収支	$V'_AC'_{NaCl}=V''_CC''_{NaOH}+V''_AC''_{NaCl}$ $+V''_AC''_{NaClO}+V''_AC''_{NaClO_3}$ $\chi V'_AC'_{NaCl}=V''_CC''_{NaOH}=(\langle I\rangle/F)\bar{\varepsilon}_{OH^-}$	$V'C'_{NaCl}=V^*C^*_{NaOH}+V^*C^*_{NaCl}$ $+V^*C^*_{NaClO}+V^*C^*_{NaClO_3}$ $\chi V'C'_{NaCl}=V^*C^*_{NaOH}=(\langle I\rangle/F)\bar{\varepsilon}_{OH^-}$
(ii)	アノード室内での OH^- の収支	$J_{NaOH}=V'_AC'_{HCl}+4J'_{O_2}+V''_AC''_{HClO}$ $+2V''_AC''_{NaClO}+6V''_AC''_{NaClO_3}$ $+4J''_{O_2}$	$J_{NaOH}=V'C'_{HCl}+4J'_{O_2}+V''C''_{HClO}$ $+2V''C''_{NaClO}+6V''C''_{NaClO_3}$ $+4J''_{O_2}$
(iii)	電解槽全体での Cl^- の収支	$V'_A(C'_{NaCl}+C'_{HCl})$ $=2J_{Cl_2}+V''_A(C''_{NaCl}+2C''_{Cl_2}+C''_{HClO}$ $+C''_{NaClO}+C''_{NaClO_3})$ $\chi V'_AC'_{NaCl}+V'_AC'_{HCl}-2V''_AC''_{Cl_2}$ $-V''_AC''_{HClO}=2J_{Cl_2}$	$V'(C'_{NaCl}+C'_{HCl})=2J_{Cl_2}$ $+V^*(C^*_{NaCl}+C^*_{NaClO}+C^*_{NaClO_3})$
(iv)	アノード室内での Cl_2 の収支	$J'_{Cl_2}=J_{Cl_2}+V''_A(C''_{Cl_2}+C''_{HClO}$ $+C''_{NaClO}+3C''_{NaClO_3})+2J''_{O_2}$	$J'_{Cl_2}=J_{Cl_2}+V''(C''_{Cl_2}+C''_{HClO}$ $+C''_{NaClO}+3C''_{NaClO_3})+2J''_{O_2}$
(v)	O_2 の収支	$J_{O_2}=J'_{O_2}+J''_{O_2}$	$J_{O_2}=J'_{O_2}+J''_{O_2}$
(vi)	カソード室内で OH^- の収支	$J_{NaOH}+J''_{NaOH}=\langle I\rangle/F$	$J_{NaOH}+J^*_{NaOH}+2V''C''_{Cl_2}+V''C''_{HClO}$ $=\langle I\rangle/F$
(vii)	カソード室内での NaClO の収支		$V''(C''_{Cl_2}+C''_{HClO}+C''_{NaClO})$ $=V^*C^*_{NaClO}+d\xi_6/dt+2J^*_{O_2}+d\xi_8/dt$
(viii)	カソード室内での $NaClO_3$ の収支		$V''C''_{NaClO_3}+1/3(d\xi_8/dt)=V^*C^*_{NaClO_3}$

C 326 高電流密度下でのアノード分極特性

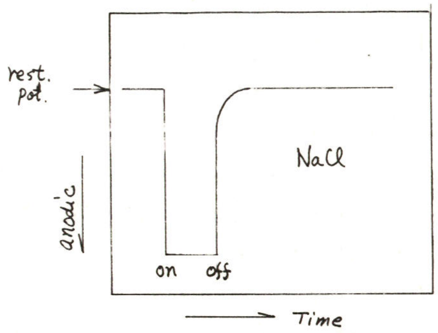
姫路工大　杉江他曽宏，藤井知
京大工学部　吉沢四郎，山川宏二

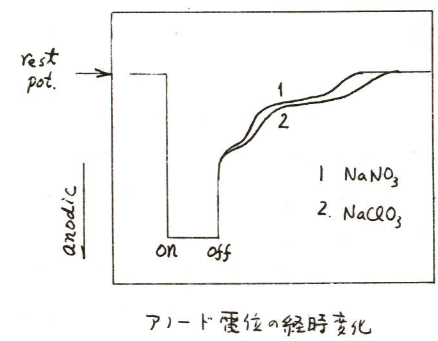
1　電解加工で電解液にNaCl溶液を用いると，ほとんどの鉄鋼材料に対してその加工精度は悪くなる。これに対しNaNO₃およびNaClO₃溶液では良好な結果となる。これは低い電流密度域で溶解の電流効率が使用する材料および電解液の種類によって異なることに起因している。この電流効率は被加工体表面に形成される酸化皮膜の生成能とその性質によって左右されることが明らかにされている。

本実験では加工特性と皮膜生成能との関係を見出す目的で主に静止電解液中で短時間のパルス電解により，鉄の溶解を行ない，その時のアノード電位の経時変化と加工性能の関連について検討を行なった。

2．電解槽はアクリル樹脂製の120×100×70mmのものを用い，電解液は静止状態にして行なった。アノード材料は15×20×1mmの軟鋼（SPCE）を所定の前処理を行なった後，用いた。陰極には20×30×0.5mmの白金板を使用した。極間距離は15mm一定として行なった。電解液は一級試薬のNaCl，$NaNO_3$，$NaClO_3$をそれぞれ2M/lの濃度にして，脱気せず，液温20±0.5°Cの条件で用いた。電解は直流定電流電源を用いて0.5～40 A/cm²までの電流密度で行なった。パルスは自作の高速SCRスイッチング回路によって単一パルスを発生させた。その時間は20msec～2secの間で8通り行なった。アノード電位の測定は飽和カロメル電極を照合極として，スイッチング回路の作動と同期させたシンクロスコープにて経時変化を記録した。

3．右図にNaCl，$NaNO_3$および$NaClO_3$についてのアノード電位の経時変化の典型例を示す。これによるとNaClでは電位減衰曲線には停滞は認められなかったが，$NaNO_3$，$NaClO_3$では約10 A/cm²の電流密度まで2つの電位停滞が認められた。これはNaClではアノード表面への酸化皮膜の生成がないためであり，$NaNO_3$および$NaClO_3$では皮膜が生成するために電位の停滞が現われたものと考えられる。この2つの電位停滞の中で一つは酸化皮膜であり，他の一つは不働態皮膜によるとされている。この停滞時間と電流効率および皮膜厚との関係を求めると電流効率の上昇し始める電流密度附近より停滞時間が減少し始めることが明らかとなり，また皮膜厚との関係も良い一致が見られた。





アノード電位の経時変化

C 327 電解加工の加工精度におよぼすMo, Wの効果

姫路工大 杉江他曽宏, 藤井 知
京大工学部 吉沢四郎, 山川宏二

1. NaClを用いてオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304とSUS316の加工を行なうと表面粗さの点で SUS304に比べSUS316は良好な結果が得られることを明らかにした。これは、応力腐食割れとよく似た結果を示している。これは、合金組成中のモリブデン含有量の差に起因しているといわれている。

そこで、NaCl単独電解液の改良方法の研究の一環としてNaClに少量のモリブデンを加え実際に種々の材料について穴あけ加工を行ない 電解加工用電解液としての可能性を加工精度の面から検討を行なった。なお、モリブデンと同様の効果が期待されるタングステンについても同様な検討を行なった。

2. 実験装置は自作の穴あけ加工用電解装置を用いた。

使用した材料は、SS41、SCM3、SKD11、SUS630、SUS304、SUS316の6種類で所定の前処理を行なった。

電解液は、2M/l のNaClに対して重量%で10%まで種々の割合で、モリブデン(Na_2MoO_4)またタングステン(Na_2WO_4)を加えた液7lを予備タンクに入れ循環して使用した。

陰極は 真鍮製で先端の外径8mm、内径4mmのものを使用した。

加工条件は、極間距離0.4mm一定として行なった。電解は直流電源を用い、約80A/cm²の電流密度で定電流電解を行なった。

電解後、電流効率の算出、オーバーカット、粗さ(表面、側面、底面)および加工外周部のダレ面積と角度を測定した。

3. 電流効率について

Na_2MoO_4, Na_2WO_4(以下、Mo、Wと略記する)の混合率が6%まではどの金属材料もNaCl単独電解液と変わらず高い電流効率を維持した。しかし、10% では電極が短絡し加工不可能となった。

オーバーカットについて

NaCl単独の場合と、ほとんど同じ値を示した。

粗さについて、表面粗さでは、合金組成中のMo含有量の多いSUS316ではほとんど変化は認められなかったが、SUS304では混合率が増すに従って急激な減少が認められた。しかし4%をこえると再び増加し始め、深いピットが出現する。SUS630では、2%までは減少する傾向を示した。その他の材料についても、全体としてMo、Wの混合率が増すに従って小さくなる傾向を示した。側面、底面については 添加してもほとんど変化は認められなかった。加工外周部のダレについて、これについても、全体的に小さくなる傾向が認められた。以上の結果より、Mo、WをNaClに加えることによって、NaClの利点を失うことなく、加工精度が良くなる傾向を示したので、NaClの改良方法として有効な方法であることが明らかとなった。

S101 ～115

S201 ～207

D309 ～327

D　会　場

S 101　電気化学プロセスシンポジウムに期待するもの

東北大学工学部
外島　忍

1　本シンポジウムの背景

会誌本年の冒頭に向坊隆会長の年頭所感がのっている。最近はやりの境界領域には3種類のものがあって，Multidisciplinaly（多領域的），Interdisciplinaly（中間領域的）とTransdisciplinaly（超領域的）で，電気化学は元来第2番目の中間領域的にあるものだが次第に第3番目の超領域的に進むものであると指摘されている。J. O'M. Bockris 著の Trends in Electrochemistry（1977）によると，世界の電気化学の大勢は1910～1940年のNernst時代，1920～1940年の特にアイオニックス時代を経て1950年代は界面に焦点が当てられた時代，そして1960年以降は境界領域に突入したといわれる。電気化学のレパートリーが広くなって来たことは確かである。

このような電気化学と従来から実施されて来ている電気化学工業とはかなりの距離があり，それは益々拡がってゆく感がある。この間隙を埋めるためには電気化学の分野から見れば工学的観察と従来のプロセスの見直し，電気化学工業の立場からは更に精細な素過程の見直しと経済的視野が必要となるであろう。国際電気化学会（ISE）にもElectrochemical Engineering Division の部会ができて活発な活動が開始され，それに関する報文数も次第に増加しており，IEAエネルギー研究開発実施協定に基づくサンシャイン計画，ムーンライト計画は電気化学工業としては避けられない問題である。

本シンポジウムは電解槽，電池の工学的研究，エネルギー，環境の分野への電気化学プロセスの展開，省資源，省エネルギーの立場からの電気化学プロセスの設計と最適化など，電気化学と電気化学工業の両面から電気化学プロセスに関して主題講演，研究発表，総括討論を加えて研究しあおうとするものである。

2.　シンポジウムの内容と期待

このシンポジウムは最初の主題講演「電気化学の発展における総合戦略」と最後のまとめとしての主題講演「新エネルギーシステムと電気化学プロセス」の間につぎの5つに大別できる研究報告群とから成っている。

a. 新電気化学プロセス開発のケーススタデイ
b. 電解プロセスの発展，スケールアップ，新測定法
c. 新材料への期待
d. 電池の開発，スケールダウン
e. 電気化学プロセスのエネルギー論

どちらかといえば今まで割合に研究討論の少なかった電気化学プロセスに対して認識を新たにすると同時に，これを出発点として電気化学ならびに電気化学工業の発展にあらためて進みたい，それが電気化学協会の設立趣旨（昭和8年）にも合致しているのではないであろうか。

S 102 電気化学の発展にむけての総合戦略

野村総合研究所 エネルギー経済研究室　前田俊明

電気化学は化学工業の重要な１つのベースであり，ソーダ工業，電池工業，軽金属の製錬などにおける中心技術として，また，多くの関連産業において有力な支援技術として，わが国の高度成長を支えた学問，技術体系といえよう。逆にいえば，電気化学は，化学工業の成長とともに発展し，さらに関連技術として他産業での利用へと拡大してきたものともいえる。

したがって，今後の電気化学の発展については，これが利用されている，あるいは利用されようとしている産業や国民生活の将来の動向にかかっている面が大きい。

電気化学自体は基礎的，汎用的な学問，技術体系であり，その利用分野は化学工業が中心とはなっているが，多岐に亘っており，また，その具体的な技術内容としても，新しい方式技術に代替されていくものも，ますます新しい分野を開発していくものもあり，その将来動向の展望については一律に取り扱うことはできない。

電気化学の利用されている分野・形態としては次のような分類が考えられる。

A：電気化学プロセスを基幹的な生産プロセスとする産業（ソーダ工業，アルミニウム製錬，非鉄金属製錬などの電解工業，電気冶金，炭化物製造など）

B：電気化学プロセスが生産プロセスの一部を構成するもの（金属表面処理，電気泳動電気透析など）

C：電気化学プロセスが中心となった製品，技術（電池，各種分析機器，測定機器）

D：新材料の開発や物理，化学特性試験への電気化学理論の適用

今後の電気化学の発展に対する戦略という面では，分類Ａと分類Ｂ，Ｃ，Ｄとでは，その考え方，取り扱いにおいて相当な差がある。すなわち，分類Ａにおいては，電気化学の発展はすなわちそのプロセスを基幹とする産業の発展，消長につながっており，ここでの重要課題は，適確な電気化学工業の将来展望とそれに対する技術的，経営的側面からの対応策の検討である。これに対し，分類Ｂ，Ｃ，Ｄにおいては電気化学における技術開発戦略が重要な課題である。

（産業構造のあり方と電気化学）

石油危機に続く近年の経済の停滞はその原因が次のように集約され，短期的な景気循環ではなく構造的なものと捉えるべきであろう。

(1) 急速な技術革新，世界経済の拡大，石油を中心とした豊富で低廉なエネルギー供給等の高度成長を支えた要因が消滅した。

(2) 原油価格の急騰がエネルギー多消費型産業を中心として大幅なコストアップとそれにしたがった収益の悪化，需要の停滞をもたらしている。

(3) 発展途上国の工業化の進展は，わが国の労働集約型産業等の輸出市場を縮少させ，輸入を拡大させつつあり，経済停滞の影響を一層拡大している。

(4) 内需の停滞は輸入の不振，輸出の促進となり，経常収支の黒字の拡大を通じ円高が進行し，問題を複雑化している。

このような状況を踏まえ，わが国における産業構造の変革の方向としては，国民の福祉生活の充実，国際協調，省資源・省エネルギー，技術集約化，低い立地・環境負荷等の要請に応える方向での高度化であり，高度成長メカニズムの変化による成長率の低下，エネルギー価格の高騰に伴うコストの大幅な上昇や発展途上国の工業化による比較優位を失いつつある産業は国内においては今後そのウエイトが低くならざるを得ないと考えられる。

電解工業を中心とした電気化学工業は設備集約型，資本集約型でかつ電力（エネルギー）多消費産業であり，わが国の将来の産業構造のあり方からは，必然的にそのウエイトを低くせざるを得ない産業と考えられる。しかし，一方において，これらの産業の製品は基礎資材であり，これを全面的に海外依存することには多くの問題があるため，ある一定量の国産能力の保持と海外依存分についての開発輸入化が重要な課題である。

このような観点から，この産業における基本的な戦略の方向は，規模の拡大追求型から質的充実へと技術集約的，知識集約的な高付加価値産業への脱皮であり，そのための具体的な方策としては，技術開発において，①コスト低減のための生産原単位の改善（省エネルギー，省力化等），②製品の高付加価値化（高純度化，二次製品までの一貫生産等）が，また，企業経営において，③生産コスト低減化のための積極的な海外生産への進出，④高付加価値産業としてのエンジニアリング機能の保持（さらには技術輸出）等があげられる。

（技術開発問題としての電気化学）

分類B，C，Dの利用分野，形態では，電気化学の発展を左右するものは，電気化学におけるプロセスや理論の具体的な技術への展開（すなわち技術シーズの確立）とこれらの代替物となる製品や技術，プロセスとの競合性（すなわちニーズへの対応における有用度あるいは代替物に対する優位性）の問題である。この問題における重要な課題は，

①電気化学の技術体系の探究的な面からの整理による技術シーズ（製品）の発掘とそれぞれの技術面からの実現性の検討，②各シーズ技術の適用可能分野（産業）の探索（すなわちニーズの同定）　③各分野におけるニーズの強さの規範的面からの検討（ニーズ分析）④各分野におけるシーズ技術の有用度の既存技術あるいは想定しうる代替技術との比較検討，⑤ニーズの強さとそれに対するシーズの有用度をもとにしたシーズ技術の重要度の決定，の一連の技術（製品）の重要度の測定である。この重要度の測定を通じて，技術の位置付け，開発の緊急度，開発の重点が明確となり，電気化学の発展の方向を把握しうることとなる。

この技術の重要度の測定においても，わが国の経済，社会の長期的な観点と国際的な広がりを持った将来動向の見通しを十分に取り入れることが必要である。

S 103　フッ素化電解

同志社大工　　　田坂　明政

1. フッ素化電解法は危険なフッ素を用いることなく、一段階で所望する化合物を合成できること、フッ素化合物の合成過程における電極反応を解析することによってその反応律速段階を発見でき、その有用な触媒発見の糸口を見出すことが可能になる興味ある方法であり、具体的には、液体フッ化水素あるいは溶融KF・2HFに無機あるいは有機化合物を溶解させ、不溶性電極を用いて電解する。ここでは、溶融塩の利用という観点から、溶融KF・2HFに含アミノ基化合物（NH_4F、尿素、ヒドラジン、シアナミドおよびアニリン）を添加した電解浴からNF_3を合成する反応を例にあげて、フッ素化電解の特徴および問題点を討論する。

2. 電極：溶融KF・2HFにおける電気化学的挙動については、その基本反応は液体フッ化水素（無水フッ酸）中でのフッ素イオンの電極反応と同じである。しかしながら、電解浴中に錯化剤として作用しやすいKFが存在するため、液体フッ化水素中では有効なニッケルおよび白金さえもK_nMF_6（$n=2,3,4$）型の錯体を形成しながら激しく陽極溶解するので、溶融KF・2HF中では黒鉛あるいは炭素電極しか使用できない。

出発物質：①アンモニア（フッ化アンモニウム）、②尿素、③ヒドラジン、④シアナミド、⑤アニリン　（表1参照）。

電解電位：溶融KF・2HF中での炭素電極のアノード分極曲線には4つの反応領域がある。領域Ⅰ（2.5 V vs. Pt以下）は電解浴中に存在する水の電解反応領域、Ⅱ（2.5〜3.7 V付近）は$(CF)_n$－Ⅰ皮膜の形成される領域、Ⅲ（3.7〜6.5 V付近）は$(CF)_n$－Ⅰ皮膜上でフッ素イオンの放電がおこるフッ素発生あるいはフッ素化電解領域、Ⅳ（約6.5 V以上）は陽極効果領域である。フッ素化電解は領域Ⅲの電位に設定して電解を行った。

分析方法：①〜③および⑤の場合には、陽極生成ガスをガスクロマトグラフィー（カラム充填剤：ポラパックR）および赤外分光分析法で分析同定し、また、④の場合には、陽極生成ガスを液体チッ素でトラップし、質量スペクトル法および赤外分光分析法で同定した。

3. 得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1)　電流効率および収率の観点からは、NH_4Fがもっとも好都合の出発物質である（図1参照）。

(2)　NH_4Fの場合と比較して、尿素の方がより卑な電位でNF_3が生成した。このことは、NF_3については、R－NH_2のアミノ基の方がフッ素化されてフッ化物になりやすいことを意味する（図1参照）。

(3)　尿素の場合、N／Cの比の値は電位に大きく依存した。すなわち、電解浴中に存在する尿素に対して生成するフッ素ラジカルの量が増加するにつれて、N／Cの比の値は大きくなり、最大値を経て減少し、N／C≃2となった。尿素分子中のN／C＝2であるこ

とあわせて考慮すれば、尿素分子中のチッ素原子の方がフッ素化されやすく、また、尿素分子中の二個のN原子のうち、まず一個がフッ素化され、残りの断片はFCONH$_2$の形で電解浴中に留まっているものとおもわれる。

(4) ヒドラジンの場合、陽極生成ガスのほとんどがN$_2$で、NF$_3$の電流効率はわずか数パーセントであった。しかも、不都合なことには、一昼夜も電解を続けると電極がぼろぼろに崩壊し、交換しなければならなかった。

(5) シアナミドのフッ素化電解の場合、陽極生成ガス中に、N$_2$、NF$_3$、CF$_4$のほかに、COF$_2$、NO$_2$F、(CF$_3$)$_2$N-N=CF$_2$、CF$_3$N=NCF$_3$、CF$_3$NFCNあるいは(CF$_3$)$_2$N-CN,(FCN)$_3$、C$_3$N$_3$O$_3$F$_4$、C$_3$N$_3$O$_4$F$_2$など多数の副生成物が認められた。特に、R-CNのシアノ基はフッ素化されるよりもむしろ何らかの形で電解浴中に留まるか、あるいは重合してC$_3$N$_3$の六員環を形成しやすいことがわかった。また、含酸素化合物がかなり存在しているが、シアナミドが電解浴中の水分により加水分解を受け、尿素が生じていたためとおもわれる。

(6) アニリンの場合、電解を続けるとNF$_3$の生成が確認されたが、やがて電流が流れにくくなった。その際、電解浴は褐色になっており、電極にも褐色の重合物が付着していた。したがって、ベンゼン環を有する出発物質はフッ素化電解中に重合反応をおこすことがわかった。

(7) 溶融KF・2HFを電解浴に用いた場合、陽極生成ガス中にH$_2$NFおよびHNF$_2$は確認されなかった。これらの化合物はKFと錯体を形成するといわれており、NF$_3$となってはじめて電解浴から分離されるのであろう。このように、ペルフルオロ化合物が生成することがフッ素化電解の特徴であり、溶解度パラメータによる相互作用の考えを適用すると、このことがうまく説明できる。

Table 1 The bond energy of various compounds

Compound	Bond Energy (kcal/mol)
H-N(H)H	D(NH$_2$-H) = 104, D(NH-H) = 88, D(N-H) = 88
H$_2$N-NH$_2$	D(N-N) = 38, D(NH-H) = 88, D(N-H) = 88
H$_2$N-C(=O)-NH$_2$	D(C-N) = 70, D(C=O) = 164~174, D(N-H) = 88
N≡C-NH$_2$	D(C≡N) = 207~213, D(C-N) = 70, D(NH-H) = 88, D(N-H) = 88
C$_6$H$_5$-NH$_2$	D(C$_6$H$_5$-NH$_2$) = 100, D(C$_6$H$_5$-H) = 112, D(NH-H) = 88, D(N-H) = 88
	D(N-F) = 71, D(H-F) = 135, D(C-F) = 110~120, D(F-F) = 38, D(C$_6$H$_5$-F) = 125

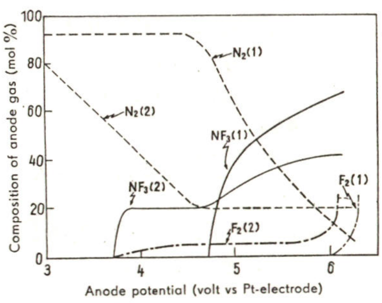


Fig. 1 Effect of anode potential on composition of anode gas (nitrogen, nitrogen trifluoride and fluorine) in KHF$_2$-HF-NH$_4$F system (1) and KHF$_2$-HF-CO(NH$_2$)$_2$ system (2). 1; 10 mol-% NH$_4$F, 2; 2.4 mol-% CO(NH$_2$)$_2$

S 104 βアルミナ法溶融食塩電解の開発と問題点

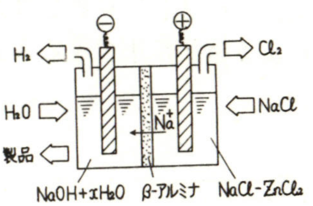
京都大学工学部 吉澤四郎　京都大学教養部 ○伊藤靖彦

1. 目的

我が国のカセイソーダ，塩素の製造法としては，水銀法が圧倒的優位を占めていたが，水銀が環境汚染の原因になり得るという判断から，約260万t/年 が隔膜法への転換を余儀なくされた。しかし，隔膜法で得られるカセイソーダは食塩の混入が多く，また，コスト的にも不満足である。このような状況のもとで，イオン交換膜法が急速な発展をとげつつあることは心強い。我々は，これとは別に，新しい電解プロセスとしてβアルミナ隔膜を用いる溶融食塩電解法をあらたに提案し，その開発研究をつづけてきた。ここでは，まずその概要について述べ，あわせて二，三の問題点についてもふれることにする。

2. 方法

図1. に本法の原理を模式的に示し，表1. に理論分解電圧を示す。まず本法の可能性をビーカースケールの実験で確かめた後，100A容量のベンチスケール電解槽を試作しその運転性能について検討を加えた。



(+) $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

(−) $H_2O + e^- \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2}H_2$

全反応

$NaCl + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}H_2$

図1. βアルミナ法溶融食塩電解によるカセイソーダと塩素の製造 ―原理図―

表1. 理論分解電圧の算出

$$NaCl(NaCl-ZnCl_2) = Na(l) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \quad (1)$$
$$\Delta G = 88 \quad kcal/mol$$
$$H_2O(g) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (2)$$
$$\Delta G^\circ = 51.15 \quad kcal/mol$$
$$Na(l) + \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NaOH(l) \quad (3)$$
$$\Delta G^\circ = -79.15 \quad kcal/mol$$

$$H_2O(g) + NaCl(NaCl-ZnCl_2) = NaOH(l) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g)$$
$$\Delta G = 60 \quad kcal/mol$$
$$Ed = 2.6 \quad V$$

3. 結果

陰極過電圧，陽極過電圧などの測定結果から，図2. のような電解槽モデルを仮定して電圧収支を試算したところ，図3. の結果を得た。ここでβアルミナ隔膜の比抵抗は 10 Ω·cm としてある。電流効率は別の実験からほぼ100%であることを確めているので，これらをもとに電力原単位を概算すると， 20 A/dm² で 2,200 kWh/T-NaOH, 50 A/dm² で 2,700 kWh/T-NaOH となって，本法が原理的にはきわめて有望なプロセスであるとの結論を得た。その後の実験では，350°C，20 A/dm² の電解で端子電圧が 3.5 V に到達するという実績も得ており，電圧の面ではほぼその目標値に達しつつある。

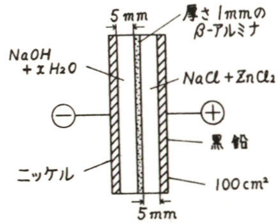


図2. 電圧収支算出基準モデル

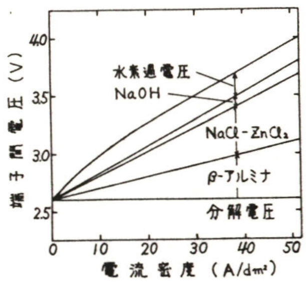


図3. 電圧収支

これに力を得て，スケールアップの第一歩として，50φ×500ℓ×2t の大型βアルミナチューブ（日本特殊陶業製）を用いて 100A 容量の電解槽を試作，運転性能の検討をおこなった。装置の概略を図4.に示す。電解電圧は 20 A/dm² で 5V 前後と，未だ満足すべき値には到達していないが，1ケ月以上の連続電解に成功している。

今後は，より性能のすぐれたβアルミナの開発，シール材の開発，非黒鉛不溶性陽極の開発などの諸課題に力をそそぎ，本プロセスの工業化へつないでゆきたいものと考えている。最後に，本プロセスが 300°C 以上という高温で作動されるという条件から，エネルギー効率の点で不利ではないかとの印象をあたえがちであるが，詳細なエネルギー解析によれば立派に省エネルギープロセスとしての役割を果し得るとの結論が導き出せることを強調しておきたい。

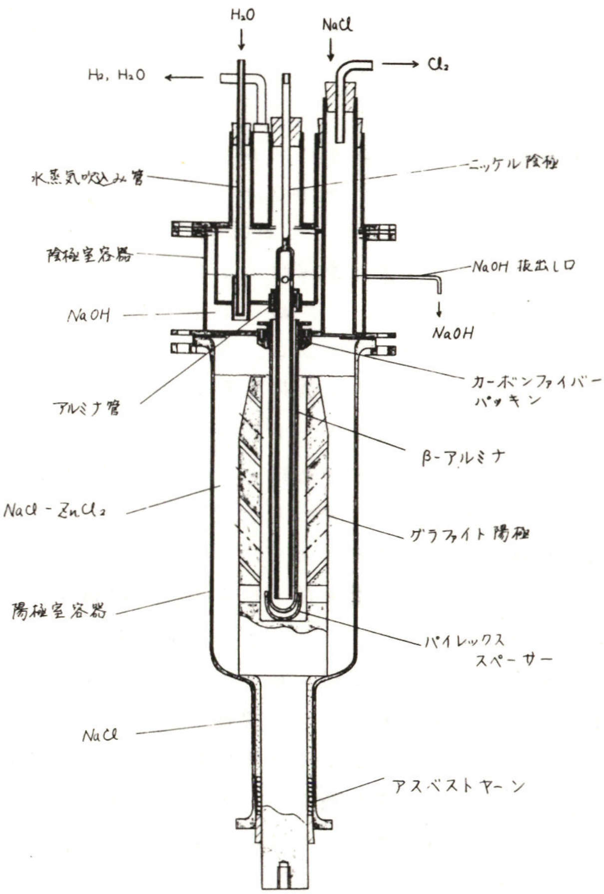


図4. ベンチスケール電解槽の概略

S 105　金属硫化物の直接電解

名古屋大学工学部　　沖　猛雄
同　上　　山内睦文

1．目的　　金属硫化物，すなわち金属硫化精鉱や中間金属硫化物生成物を原料とする乾式あるいは湿式現行製錬法では，酸化焙焼や溶錬工程において，硫化物硫黄は一般に亜硫酸ガスとして除去され，硫酸の形で固定されることが多い。この場合には，行程の複雑性や粉塵，排ガスなどによる環境問題が付随する。これらのことを解決するために，水溶液中への酸化剤添加による通常浸出法，加圧酸化浸出法，電解酸化法，電解還元法，溶融塩電解法などを利用して，金属硫化物を主として湿式処理することにより，硫化物硫黄を単体硫黄として固定する研究がこれまで多く行われてきたが，とくに金属硫化物を直接電解して，アノードにて単体硫黄あるいは SO_4^{2-} を生ぜしめ，同時にカソードにて金属析出を行なわせる方法が興味を持たれている。金属硫化物を固体電極とする方法には多くの問題があるので，ここでは上記方法の一例として，ニッケル濃鈹の直接サスペンション電解を取り上げ，金属硫化物の直接サスペンション電解で起る主なる反応と適用可能なプロセスについて検討する。

溶解を伴う主な電解反応としては，1）アルカリ水溶液中における直接電解酸化；アノード：$MS + 5H_2O \rightarrow MO + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$，アンモニアが存在する場合には，$MO + 2NH_4^+ + 4NH_3 \rightarrow M(NH_3)_6^{2+} + H_2O$，カソード：$M^{2+} + 2e \rightarrow M^0$，2）酸性水溶液中における直接電解酸化；アノード：$MS \rightarrow M^{2+} + S^0 + 2e$，カソード：$M^{2+} + 2e \rightarrow M^0$，3）酸による溶解；$MS + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2S$，アノード：$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^0 + 2e$，カソード：$M^{2+} + 2e \rightarrow M^0$，があり，直接還元反応としては，4）カソード直接還元；$MS + 2H^+ + 2e \rightarrow M^0 + H_2S$，がある。ニッケルについては，このうち，1）は Sheritt Gordon アンモニア浸出法として，3）は Falconbridge マット浸出法としてすでに実用化されている。2）については，板状鋳造ニッケル濃鈹をアノードとするＩＮＣＯプロセスが実用化されているが，直接サスペンション電解に関する報告は少い。

2．方法　　電解装置を図１に示す。電解槽は中央の隔膜により上側のアノード室と下側のカソード室に二分されている。アノード室は，白金網アノード，撹拌羽根，邪魔板などから構成され，その外側にはアノード液温度を一定に保持するためのヒーターと水冷管があり，天井には試料投入口，電解液およびオーバフロー固体出口，アノード電位，サスペンション電位，pH測定用の電極類ならびに温度計がある。アノード溶解用に用いた試料は現場のニッケル濃鈹粉末で，その組成は Ni：72.94％，Co：0.96％，Fe：0.19％，Cu：4.86％，S：16.92％である。電解液は Ni^{2+} 40 g/l（$NiSO_4$），NaCl 20 g/l，H_3BO_3 20 g/l，ニカワ 10 mg/l（pH ≒ 5）の組成で，まずカソード室に入り，隔膜を通過してアノード室に入って電解液出口から溢流する．同時にオーバーフローした生成単体硫黄中に含まれる未反応硫化物は脱硫黄処理後アノード室に戻される。試

料は電解開始直前にアノード室に投入して200 g/L の濃度でサスペンションさせたが，連続電解に際してはバイブレーターを利用して後述する方法で自動装入した。カソード室ではニッケルを析出させた。

3．結果　ニッケル濃鋑200 g/Lを装入して定電流電解すると，サスペンション電位に依存して次の三段にわたってアノード酸化が進行し，ニッケル濃鋑の酸化溶解反応はほぼ100％単体硫黄生成型であることがわかった。第一段酸化：$Ni^{0} \rightarrow Ni^{2+} + 2e$（−0.31～−0.38 V vs. SCE），第二段酸化：$Ni_3S_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2NiS + 2e$（−0.20～−0.22 V vs. SCE），第三段酸化：$NiS \rightarrow Ni^{2+} + S^{0} + 2e$（+0.35 V vs. SCE）。定電位電解では，サスペンション電位を第三段酸化が起る電位に設定し，ニッケル濃鋑を自動装入することにより連続電解を行ったが，この方法では第一，二段酸化しか進行せず，第三段酸化はほとんど起らなかった。これを利用して，まず第一，二段酸化を十分行わせたのち，第三段酸化を行わせる方法を繰り返し，25時間連続電解を行った。その時の電解条件の経時変化を図2に示す。第一欄に示した槽電流は銅板カソード上での析出ニッケルの密着性をよくするために階段状に上昇させた。電流密度4250 A/m²（槽電流20 A）の時の槽電圧が15 Vと高いが，これは隔膜が目づまりを起したためで，正常な状態では，槽電流20 Aの時槽電圧は約7 Vである。第三，四欄のニッケル濃鋑の添加状況とサスペンション電位の変化から，電解の様子をはっきりと読み取ることができる。電解開始と同時にアノード液のpHが下降し始める。このpHの変化は電解酸化機構と密接な関係があるものと推定される。

アノード電流効率は第一，二段酸化および第三段酸化についていずれも87％以上であった。連続電解においてアノード室から第一，二段酸化時にオーバーフローする固体量が少いことは理想に近いが，第三段酸化時には，約50モル％づつの単体硫黄と未反応硫化物が溢流する。この両者の分離はサスペンション電解では不可避な問題であろう。

これらの結果と共に，単体硫黄と未反応硫化物の分離法ならびにアノード液の浄液法について検討する。

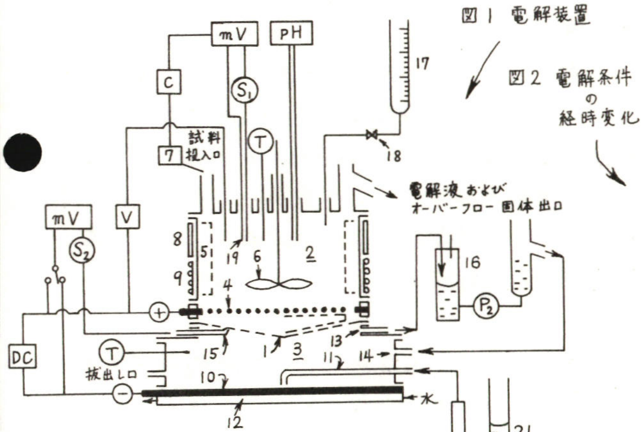
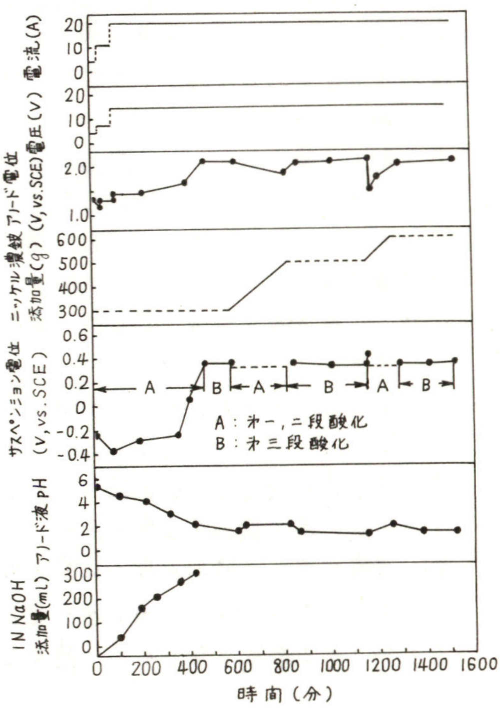


図1 電解装置

図2 電解条件の経時変化



1 隔膜
2 アノード室
3 カソード室
4 白金網アノード
5 邪魔板
6 攪拌羽根
7 バイブレーター
8 ヒーター
9 水冷管
10 銅板カソード
11 電解液送入管
12 水冷室
13 H_2ガス排出口
14 電解液戻り口
15 ルギン管
16 H_2ガス－電解液分離室
17 NaOH溶液ビューレット
18 電磁弁
19 白金電極
20 流量計
21 液柱
P：ポンプ，S：参照電極
T：温度計，C：調節器

S 106　SPE水電解法による水素の製造

大工試　竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二，若林昇

1、目的

水電解法は，オフピーク時の余剰電力を電解によって水素として貯蔵し，必要時にエネルギー源に再生する電力貯蔵システムの中でとくに重要な地位を占める。このため技術開発目標はエネルギー効率の向上と装置の小型大容量化であり，現在，通産省のサンシャイン計画の一環として，高温高圧型アルカリ水溶液電解法と固体高分子電解質（*Solid Polymer Electrolyte*：SPE）水電解法が研究されている。SPE水電解は陽イオン交換膜－触媒電極接合体に純水を送って電解する方法であり，電解システムの腐食がなく，構造的にも単純化，高圧化が容易であるなど多くの特徴をもつが，現状では高価な構成材料を必要とするので，エネルギー効率の向上とともにこれらの低価格化が基本的な開発目標になっている。筆者らは数年前よりエネルギー効率の向上を当面の目標とし，SPE水電解に用いる膜の適性評価，膜への触媒電極の接合法及び陽極触媒の検討を行なってきたが，その概要を報告する。

2　方法

SPEとして用いるイオン交換膜にはDu Pont社で開発されたNafion（商品名）を用いた。この膜の抵抗，含水率，透水率，水熱処理特性などを測定することによりSPE水電解に対する適性評価を行なった。Nafionは耐熱性，耐酸化性に優れているが，強酸性膜であるために，これに接合する触媒金属は耐酸性と触媒活性の見地から，触媒対象を白金族に限定し，これらの金属を膜上に接合した。接合方法は，膜に還元剤を含浸させた後，各種金属塩溶液に浸漬して膜表面に触媒層を得る方法（A法）とこの触媒層上に電気メッキを施して強化する方法（A′法），さらに，膜をはさんで片側に還元剤，他方に金属塩溶液を配し，膜の背面からの還元剤の浸透によって金属塩溶液側の膜表面に触媒層を得る方法（B法）などについて検討した。還元剤及び金属塩としては$NaBH_4$及びPt, Rh, Ru, Ir, Pdの塩化物を主に用いた。得られた膜－触媒電極接合体を水電解セルに組込み，定電流電解法，カレントインタラプター法などによって槽電圧，活性化過電圧，オーム損を測定し，触媒電極性能，接合性，電解温度特性などを評価した。

3　結果

Nafionはその用途に応じて多種に亘るが，検討の結果，抵抗が小さく実用的強度をもつNafion 125（膜厚5mil，EW1200）を主に用いた。膜の水熱処理（～200℃）によって含水率，透水率が増加し，膜抵抗は減少する。また一度高温で処理すれば寸法安定性なども良くなるが，膜の機械的強度の点から前処理温度は100～160℃が望ましい。実験には便宜的に沸騰水中で一時間処理した膜を用いた。

SPE水電解の場合，膜と触媒電極の接合が不良であれば大きな接触抵抗を生じ槽電圧を上昇させる要因となるので，接合法の開発が重要な研究課題の一つとなる。本研究では

接触抵抗の低減化，接合工程の単純化などを図るために，上記接合法を検討した。A法では金属種によって難易差があるが，Pt，Rh，Ru，Pd の触媒層を得た。Irの場合は膜表面に活性化処理した後，$IrCl_4$ と還元剤の混合溶液に浸漬し，膜上に析出させた。Fig.1 に陰極にPt，陽極に Pt，Rh，Ir を用いたときの槽電圧及び電圧収支を例示する。陰極に比べ陽極過電圧が支配的であり，陽極触媒の探索が重要であることが分る。各種陽極のターフェルプロットはほぼ直線を与え，触媒活性序列は，Ir > Rh > Rh/Pt > Pt > Pt/Ru > Pd であった。なお，Ruは電解中に溶解するため使用できない。これらの触媒層は，長時間の高電流密度電解で一部剥離する場合があるので電気メッキによって補強するA'法を試みた。過電圧，オーム損などに与える電気メッキの影響を調べた結果，下地の触媒層が薄く接合性が悪い場合を除き，分極特性にはほとんど影響を与えることなく，機械的強度が増し内部抵抗も減少することが分った。次に，膜中を還元剤が連続的に浸透する現象を利用した上記B法を考案した。この方法によれば，接合性の良い任意の厚さの触媒層を得ることができた。なお，還元速度は還元剤，金属塩の種類，濃度，温度の他に膜の前処理条件に依存する。

以上の接合法を用いて Pt(陰極)，Ir(陽極)の触媒電極について詳細に検討した。Fig.2 に槽電圧－電流密度曲線の温度依存性を例示した。槽電圧は温度とともに低下し，90°C 付近では電流密度 200 mA/cm²，500 mA/cm² において 1.48～1.50 V 及び 1.55～1.58 V となった。この値は電力から水素へのエネルギー変換効率（ΔH基準，1.48V）がそれぞれほぼ 99%，95% に相当し，従来の水電解法（60～70%）と比べて非常に高い。100°C以上の水蒸気電解の試みでは，過電圧は減少するが，膜の含水率が低くなって膜抵抗が高くなりオーム損が増大するために高電流密度では槽電圧が上昇した。したがって，100°C 以上では高温加圧水を用いる必要があり，さらに効率の向上が予想される。現在，電極面積 50cm²，5セルの加圧型モジュールを試作して，スケールアップに必要なハードウェアに関する検討及び耐久性評価を行なっている。

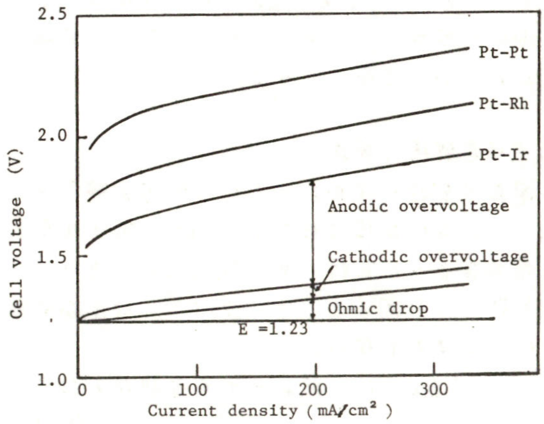


Fig.1 Cell voltage-current density relations and the constituents of cell voltage at 25 °C

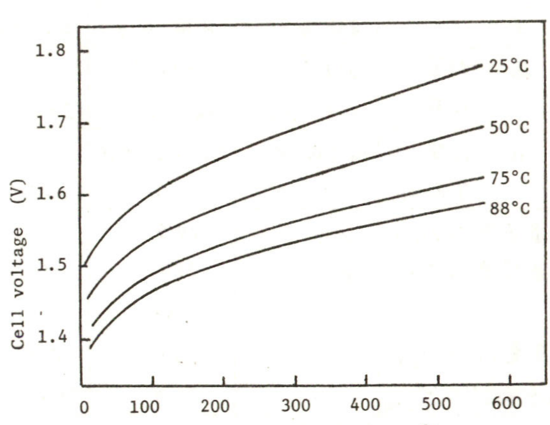


Fig.2 Effect of temperature on cell voltage-current density relations.

S 107 食塩電解槽のスケールアップ — 電極を中心として —

徳山曹達(株)　松浦俊二

1 緒言

電気化学反応を利用して，両極に生成する有用な物質を獲得する工業電解の分野で，電解槽は "reactor" そのものである。従って，その "Scale-up" は重大なテーマである。工業電解がその発展を遂げるにつれて，大量の生成物を効率良く得る努力が続けられている。1966年〜1979年までの間に，"The Electrochemical Society" の Industrial Division で取り上げられてきたテーマを調べてみると，"Scale-up" そのものが3回取り上げられており，更に毎年のテーマの中で，必ず Scale-up が論議されている。日本の電気化学協会の年会で，あまり "Scale-up" という標題が出てこない事は，むしろ研究発表の基礎部門への偏在を意味しているのかもしれない。本講演では，食塩電解を中心にして電解槽の Scale-up について考察してみる。

2. 食塩電解槽の現状

現在工業的に使用されている食塩電解各法の最大級の電解槽の概略を〔Table-1〕に掲げた。これ等の電槽は世界中の $NaOH-Cl_2$ の生産量の伸びにつれて，一系列の生産量が飛躍的に増大するのと並行して，Scale-up が続けられていったものである。勿論この "Scale-up" を可能にした因子として DSE®，改良石綿隔膜，新カチオン交換膜等の開発があったことはいうまでもない。

〔Table 1〕現在の工業電解槽の概要

	水銀法	隔膜法			IEM法	
名称	De Nora 33M2	Glanor V-1144	Hooker H-4	MDC-55	旭硝子	TSE-270
形式	単極・水平	複極・垂直	単極・垂直	単極・垂直	単極・垂直	複極・垂直
陽極－材質	DSE®	DSE®	DSE®	DSE®	MA	MA
枚数	3×22＝66	44×(11)	3×25	3×29	200 dm²	270 dm²
陰極　極質	Fe底板-Hg	Carbon Steel	Carbon Steel	Carbon Steel	?	Carbon Steel (LHOC)
寸法(m)	$2.12^W \times 17.7^L$	1.2 H	0.68H	0.76H	1H	1.2H
電流密度 (A/dm^2)	124	19.8	23.3	18.2 (100^{KA})	20.0	20.0
電流容量 (KA)	450	792 (11対)	150	130	256 (32組)	432 (80対)
生産量 (T-NaOH/D)	16.6	27.0	5.16	4.42	8.71	14.4
電力原単位 (DC KWH/T-NaOH)	3200	2500	2500 (120^{KA})	2300 (100^{KA})	2540	2490

3. 食塩電解槽 Scale-up の考え方

食塩電解法の工業的技術としての完成は，概略次の5段階で進められる。これ等の段階

は必ずしも1段ずつ独立に進められるものではなく、技術の進歩に伴って何回も繰り返して検討されるものである。

1. 反応の選択 — 陽極反応、陰極反応及びその組み合わせ、副反応等。
2. 機能材料の選択 — 陽極、陰極、隔膜、電解槽構成材料等。
3. 基本的cell構造の決定 — 小規模ながらreactorとしての全機能を備えるcell。
4. 工業電槽へのScale-up — cost evaluationをふまえて付属機器等も含める。
5. 運転方法の確立 — 運転ノウ・ハウ、付属機器、計測器等の機能の確認。

一般の反応器のScale-upに比して、食塩電解槽に特徴的なポイントは、次の4点である。

1. 反応が電極表面のみで起る
2. 大容量の直流の導入、導出が必要である。
3. 両極間に約3〜4Vの電圧を生ずる。
4. 電極で流れた電流量に比例してgasが生成する。

この点に重点をおいて電解槽のScale-upを考えていく。まず生産量↔(電流密度ー電流容量ー槽数)の最適化が計算されるが、生産量⟷槽数の関係はScale-upの要求を引き起す因子と考えられる。次に電流密度の増大は、電極の触媒能、隔膜、溶液の特性値を生かすことによって可能になり、Scale-upに伴って最適電流密度が決まる。従ってこれをできるだけ高い位置におくScale-upが求められる。従って、ここでは単純に電流密度と性能の関係を経済的な範囲で維持しながら大容量化していくことをScale-upと定義させてもらう。

4. 電極を中心とした食塩電解槽のScale-upの考察の一例

平板状のカチオン交換膜を使用する二室法食塩電解を例として、その電解槽のScale-upを電極を中心として考察してみる。

1. 垂直型か水平型か ⟶ 垂直型に決定
2. 単極か複極か ⟶ 複極に決定
3. 電極の材料の選択とScale-up
   a. 触媒能のスクリーニング — 過電圧測定可能な最小単位
   (wire, rod, rotationable electrode)
   b. ライフの追求 — Scale-up後使用予定の基材を使用し判定可能な単位。
   (expanded metal, mesh)
   c 小型cellでの基本性能の確認 (1 dm^2 程度のsize)
   d 中間cellでの性能確認 — 垂直方向Scale upの検討 ⎫ bubble effect
   水平方向wall-effectの無い寸法 ⎭ 物質移動等
   厚みの検討
   e 大型電極の製造、取付け — 製造装置の検討、structual IR-dropの検討
   mechanical strengthの検討
   f 多数のユニットを組み合わせた工業用electrolyzerへの組立て

勿論、カチオン交換膜、電解システム各々について上記考察が重ねて行われねばならない。

5. 参考文献　紙面の都合で略

S 108 アジポニトリルの電解製造プロセス

旭化成工業株式会社　加藤正明

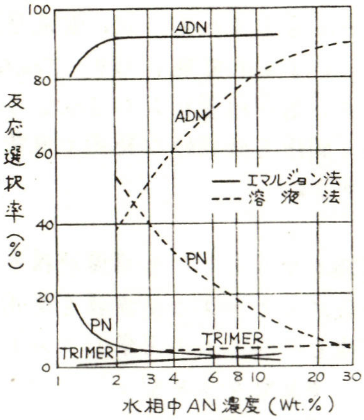
１、目的

ナイロン６６の主要中間原料であるヘキサメチレンジアミン（ＨＭＤ）は，アジポニトリル（ＡＤＮ）の水添反応によって得られる。従来工業的に専ら行われてきたＡＤＮの製造法は，アジピン酸（ＡＤＡ）とアンモニアとを脱水触媒の存在下で脱水アンモノリシス反応を行わせるものであったが，この方法では副生物の種類も量も多く，また装置閉塞などの問題もあり，安価で容易にＡＤＮを製造する新プロセスの出現が待望されていた。

旭化成では陽イオン交換膜を隔膜とする二室型電解槽を用い，アクリロニトリル（ＡＮ）を陰極で電解還元二量化してＡＤＮを製造する技術の確立に成功し，昭和４６年，宮崎県延岡市にＡＤＮ年産２６０００トンの工場を建設し，以来好調に操業を継続している。

本講では，このＡＤＮ製造プロセスの特色について報告を行う。

図１ 溶液法とエマルジョン法の比較



２．方法

２－１　基本プロセス

特殊な乳化剤でエマルジョン化された陰極液と親水性の第四級アンモニウム塩を電解支持塩として使用することに特徴がある。これらは良好な電解成績，容易な運転管理を達成させるのみならず，物理的にエマルジョンを破壊するだけで電解で生成したＡＤＮを陰極液系より分離取得することができるという利点を生んでいる。

図１に溶液法とエマルジョン法との反応選択率の比較を，また表１にエマルジョン法における電解液組成を示す。

表１ 電解液組成

陰極液中の油相比率	15～20 Vol.%
油相中ＡＮ濃度	15～25 Wt.%
水相中支持塩濃度	10～15 Wt.%
水相中乳化剤濃度	200 ppm
陽極液硫酸濃度	10　Wt.%

２－２　電解槽

電解槽は図２に示すような陽イオン交換膜を隔膜とする二室型の基本電解槽を，図３の如く多数対複極式にフィルタープレス状に組み立てたもの

図２ 電解槽中の反応

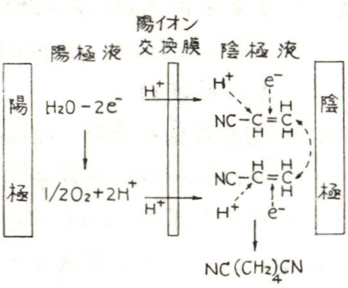
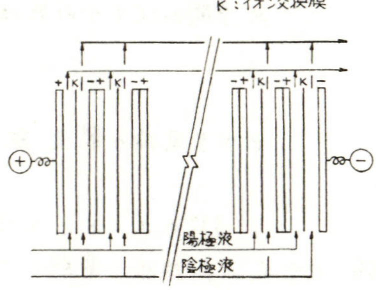


図３ 複極式電解槽



である。

陰陽両極共に鉛合金の板を用い，陽イオン交換膜は芯材により補強され，交換基としてスルフォン酸基を有する，厚さ１、５ｍｍの物理的化学的に安定な膜を用いた。１対当りの有効通電面積は約１、２m^2，極ー膜間距離は両極室共に２ｍｍである。

主要な電解反応運転条件を表２に示す。

表２ 電解反応運転条件

陰極液温度	50 ℃
電流密度	20～30 A/dm^2
陰極液 pH	7

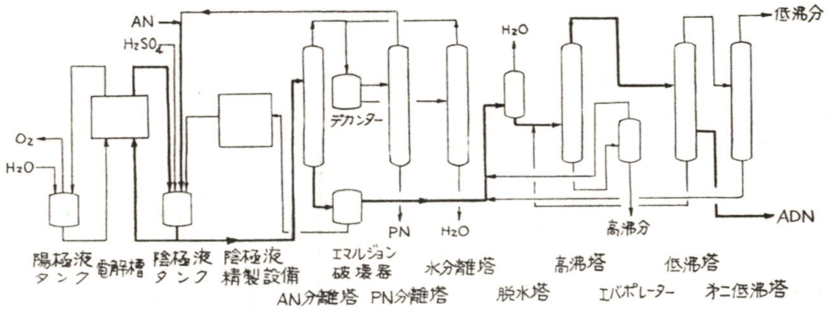
２－３ プロセスフロー

図４にプロセスフローを示す。プロセスは次の四つの主要工程より構成される。

（１）反応工程　　電解によりＡＮからＡＤＮを作る工程

（２）回収工程　　生成ＡＤＮを粗ＡＤＮとして分離し，未反応ＡＮの回収，副生プロピオニトリル（ＰＮ）の分離，およびイオン交換膜を通して陽極室から陰極室へ移動した水を分離する工程

図４　旭化成方式プロセスフロー



（３）精製工程　　真空蒸留の組合せにより粗ＡＤＮを精製し製品を得る工程

（４）陰極液精製工程　　電解反応で副生し陰極液中に蓄積してＡＤＮの電解収率を低下させる微量不純物を連続的に系より除去する工程

表３ 経済的諸元

原料原単位（トン当り）	
アクリロニトリル	1.1トン
硫酸	80 Kg
用役原単位（トン当り）	
電解電力	3700 KWH
蒸気	3.5トン
陽イオン交換膜寿命	約１年

３、結果

工場は昭和４６年１２月より商業運転を開始し，７年強の期間極めて好調に連続運転され今日に至っている。

この間の経済的諸元および製品の性状の実績をそれぞれ表３および表４に示す。

表４ 製品の性状

外観	無色無臭透明液体
沸点	295℃（760 mmHg）
凝固点	2.6℃
比重	0.962（20℃）
純度	99.9％以上
色度	N/20000 沃素水溶液の色度以下

S 109 イオン交換膜法芒硝電解の実用化

湯浅電池株式会社

富家和男，林　勇治

1. まえがき

芒硝電解に関する試みは、レーヨン工業で副生する芒硝よりレーヨンの製造に必要な苛性ソーダ及び硫酸を製造するとのアイデアに基ずき、多くの研究が行なわれたが、工業規模で実用化されたという報告はない。

水銀を陰極とし、鉛合金を陽極としてその間に青石綿、ゴム多孔板等の隔膜を用いた水銀法（水平型、回転陰極式、薄膜流下式）と、鉄陰極、白金もしくは鉛合金陽極の間に石綿隔膜を置く隔膜法（堅型、水平型）がGrube[1]，江口[2]等によって実験された。

これまで工業的に実用にならなかった理由は種々あるとしても、技術上は陽極材料、隔膜材料、電解槽構造等になお解決すべき問題があったと言える。陽極材料には銀を含む鉛合金電極、PbO_2電極、白金メッキ電極が検討されたが消耗が大きく実用的に採用し得るものはなかった。隔膜材料は青石綿、微孔ゴム板、合成樹脂微孔フィルム，素焼板が検討された。[3]

電解槽構造については、隔膜法は陰極液として得られる苛性ソーダ中に芒硝が混入するのでレーヨン用としては不適当であること、隔膜を2枚使用せねばならぬので電槽保守、電圧の点で不利であることから近時の検討は水銀法だけになっていたが、陽極、隔膜材料等の問題点は依然未解決のままであった。

筆者らは隔膜法の欠点を補うイオン交換膜法に着目し、従来の問題点に種々改良を加え、イオン交換膜法芒硝電解として実用に供した。

2. 開発の経過

従来型のハイドロカーボン系イオン交換膜を組み込んだ芒硝電解試験槽を使っての試験に引続いてDupont社の開発になるNafion®を組み込んでの試験を行なった。

電槽構造はイオン交換膜の組込に便利で、設置面積の小さいフィルタプレス型とし、電槽構造、構成材料、運転条件等について各種試験を実施した。

開発の経緯を表1に示す。

表1　芒硝電解開発の経緯

年		年	
1970	調査開始	1974〜1975	実機サイズ電槽使っての実液運転（9ケ月）電解電流1600 A、電極面積0.5 ㎡×2
1972	湿式排煙脱硫より排出される芒硝より苛性ソーダを回収するための芒硝電解槽の開発スタート	1975	火力発電所向け湿式排煙脱硫に組込む芒硝電解装置の設計スタート
1972〜1973	Wellman＝Lord法との組合せ検討のためテストプラント約8ケ月運転、電解電流1500 A、電極面積0.1 ㎡×8	1976	同上建設 設備容量14,000 ton Na_2SO_4／年 処理量 7,800 ton NaOH／年 生成量
1973	湿式排煙脱硫との組合せ検討のためテストプラント運転、電解電流1500 A、電極面積0.1 ㎡×8	1977	運転開始
		1978	陽極を白金メッキチタン極からDSEに変更

3. 電解槽の構造、特性

3−1. 電解槽の構造

電解槽は図1の如く隔膜、陽イオン交換膜により区分された三室型で、主要構成部品材質は下記の通り。

陽　極	Tiに貴金属酸化物をコーティングした不溶性極（DSE）
陰　極	Niメッキを施した鉄ラス
隔　膜	平均孔径1 μ以下の多孔性ポリサルフォンフィルム
イオン交換膜	Nafion®
電槽フレーム	アスベスト強化ポリプロピレン

CM：陽イオン交換膜

D：隔膜

⊕：陽極（DSE）

⊖：陰極（鉄電極）

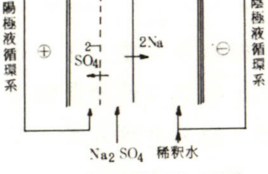


図1　芒硝電解そうの構造

芒硝液は中間室に供給され、隔膜を通して陽極室に流入する。

陽極液、陰極液は各々循環しながら外部冷却し、一部を抜出す。

複極式の陽極4枚及び陰極5枚から成る8セルを1電気単位とし(モジュール)て並列に接続し、それを16単位直列に接続して1電解槽とする。(図2)

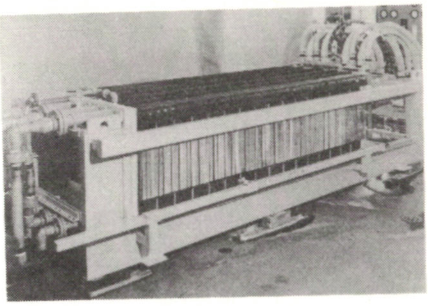


図2　電 解 槽

3－2. 電解槽の特性

電解槽の仕様、運転条件及び特性を表2に示す。

表2. 電解槽仕様、運転条件及び特性

1. 電 槽 型 式	フィルタープレス型
2. 電 極 面 積	46.5 dm^2
3. 一槽当りセル数	8セル/モジュール×16モジュール/槽=128セル
4. 電解槽サイズ	1500 W × 1500 H × 5600 L
5. 運 転 温 度	60 ℃
6. 供給芒硝濃度	20 wt %
7. 生成苛性ソーダ	10 wt %
8. 生 成 硫 酸	7 wt %(14 %の未分解芒硝を含む)
9. 分 解 率	40 %
10. 電 流 密 度	17 A/dm^2 定格電流
11. 電 圧	5v/セル、槽電圧 5v/セル×16モジュール/槽=80v
12. 電 流 効 率	75～80%
13. 芒硝処理量	5.28 Ton/槽 D
14. 苛性ソーダ生成量	2.93 〃
15. 硫酸生成量	3.59 〃
16. 電力原単位	4190 KWH/ton NaOH

4. 芒硝電解の実用化例

湿式排脱 プロセスのうち芒硝電解を主工程とするStone & Webster－Ionics法は勿論、Wellman＝Lord法、亜硫曹石膏法等の吸収工程で芒硝を生成する方法に適用することが可能であるがここでは一般的に湿式排脱に組込んだ例を図3に示す。

湿式排脱の吸収工程で生成する芒硝液は前処理された後電解槽に供給され、電解を受けて陽極には硫酸、陰極では苛性ソーダが生成する。陽極液、陰極液はそれぞれ外部冷却しながら循環せしめ、一部を抜き出して放散工程もしくは酸化工程(陽極液)および吸収工程(陰極液)へ送る。副生する酸素ガスはスタックガスと共に大気へ、水素ガスは水封の上そのまま大気へ放出する。

供給芒硝液量の変動に応じて電流を制御する。またイオン交換膜保護のため差圧制御を行なう。

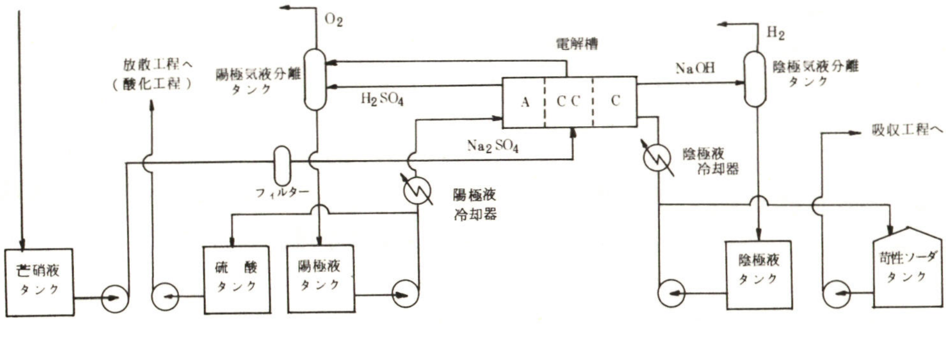


図3　芒硝電解装置を湿式排煙脱硫装置に組込んだ場合のフローシート一例

5. ま と め

今回芒硝電解が実用化したのは排脱装置が公害防止設備であることが大きな理由であり、電力費の高い我国では経済的見地のみからは、芒硝を電解して苛性ソーダを製造することは食塩電解に比べて不利である。にもかかわらず副生芒硝として原料費がほぼ0で、苛性ソーダ、硫酸を循環使用することの可能なレーヨン工業では現在の技術レベルでも経済メリットの出る可能性は十分ある。

今後、陽極過電圧、内部抵抗の低減による電圧の低下、交換膜性能の向上による電流効率の上昇、装置設計の習熟による設備費切下げ等によって更に原単位を下げて経済性を向上させ、広範囲に採用されるものにすべく努力したいと考える。

文 献　1) H.G.Grube　Z.Electrochem　44　640 (1938)　　2) 江口 保　電気化学　27　592 (1959)
3) 吉沢四郎 「アルカリ」(日刊工業社)

S 110　クーロポテンシオグラフ法による環境水中の痕跡重金属のオンライン分析

（京都大学 理学部）藤永太一郎　°岡崎敏　中田隆二

１目的　　今日高感度分析法は各方面で貴重な成果を挙げている。それらは理、工、農、医、薬学の各分野の研究を初め、各種の応用分野、例えば環境問題、資源エネルギー問題、健康診断問題など広範にわたっている。それに伴って、ますます高感度で高選択性を有しかつ自動或は連続測定が可能な分析法の開発が強く要望されてきている。例えば海水の分析ではクロリニティー、溶存酸素以外の化学成分の自動測定はむづかしく，ことに重金属については高塩分のため成功していない。さらにこのようなppbレベルの重金属の分析においては、その標準溶液の調製や試薬中の不純物量が大きな問題となってきている。

クーロメトリー分析法は供試液中の復極剤の全量を電解し、Faradayの法則に基づいて定量を行うため、原理的に、1μC（1μA×1 sec）の電気量の測定により10^{-11}当量の重金属が絶対定量出来ることになり，痕跡分析法として特に優れているといえる。しかし従来の電解法では感度の不足、多成分系の同時定量の困難や比較的長い電解時間を要する等の欠点があった。演者らは、早くカラム電解を用いる迅速電解法を確立し、それに基づく新しい電気分析法である「クーロポテンシオグラフィー」を開発したが、今回多段階カラム電極を用いて，試薬中の不純物の除去、試薬中の妨害成分の除去、極希薄目的金属イオンの電解濃縮および定電位クーロメトリー検出等の諸機能を持たせ，これらをパターン化しミニコンピューターにプログラムして自動分析を行なう、オンライン分析システムを開発した。

２方法　　図１は電解セル系のフローチャートを示す。使用した４個のカラム電極は全て既報のものと同一規格であり、その構成は$\phi 6.5\times 20^{mm}$のバイコールガラス管の内部に充填した80～100メッシュのグラッシーカーボン粒を作用電極とし、その外部に巻いた白金線を対極、さらに飽和KCl寒天橋で液絡したAg/AgCl参照電極を用いた３電極系であり，４台のポテンシオスタットを用いてそれぞれの電位を規制した。

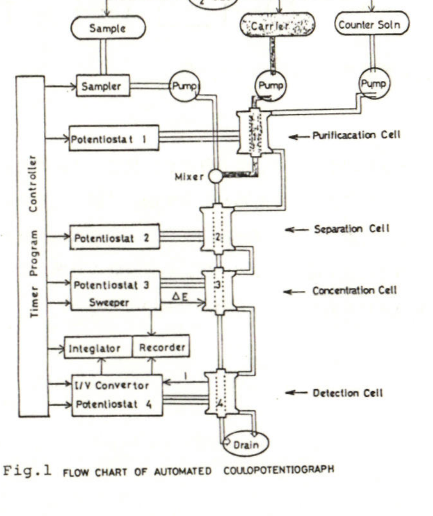


Fig.1 FLOW CHART OF AUTOMATED COULOPOTENTIOGRAPH

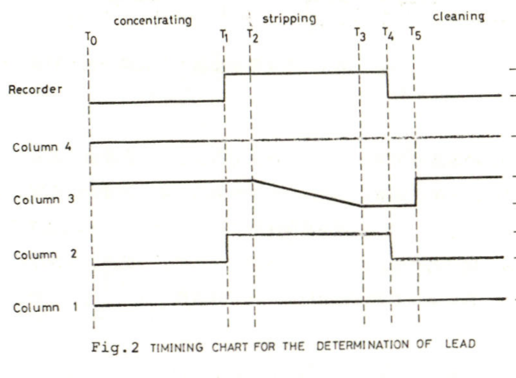


Fig.2 TIMINING CHART FOR THE DETERMINATION OF LEAD

まず支持電解質溶液は定速（1ml/min）でセル1に送られ重金属不純物が電解除去されたのち，mixerで試料溶液（4ml/min）と混合される。次にこの支持電解質が加えられた試料溶液はセル2で妨害となる前放電物質が除去された後セル3で一定時間 目的金属イオンが電解濃縮される。さらに濃縮時間経過後セル3の電位は正電位側に走査され濃縮目的金属が選択溶出されセル4に送られる。ここで溶出イオンは定電位クーロメトリー定量される。これらの操作は図2のタイミングチャートに従って自動制御される。

3結果　図2は銅イオン共存下における極微量鉛の定量に対するタイミングチャートで，各セルの電極電位を示している。T_0～T_1が濃縮時間，T_2～T_4が溶出時間，T_4～T_5が洗浄時間に相当し，T_5で次の分析へ移る。図3はミニコンピューターによるシステムの構成図を示す。ミニコンピューターはHITAC 10を用い，インターフェイスは新たに開発した。A/Dコンバーター方式として1MHz/10VのV/Fコンバーターを用い，またカウンターは20bitを使用し，5pAより50mAまでの電解電流を測定することができるという広いダイナミックレンジを持ち，かつ積分機能によりS/N比の向上を計った。さらにオンライン，リアルタイム処理およびマルチジョブ処理のためのオペレーティングシステムの開発により複雑個のプログラムが同時に実行出来るため特に濃縮時間を有効に使うことが可能となり分析時間を短縮することが出来た。本装置を用いて海水中の微量銅，鉛の連続分析について応用した。海水は白浜沖海水を採水と同時に処理を行ない，試量水の処理による影響について検討した。図4は銅および鉛のクーロポテンシオグラムを，図5は海水中の溶存量に対する処理pHの影響を示している。

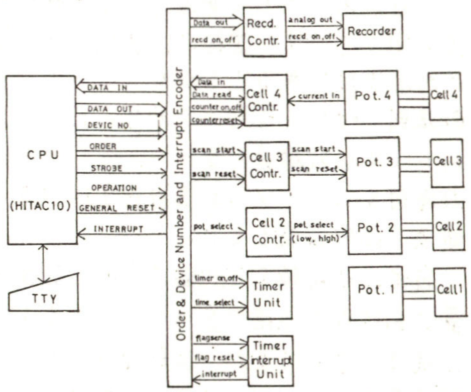


Fig.3 BLOCK DIAGRAM OF THE ANALYZER SYSTEM

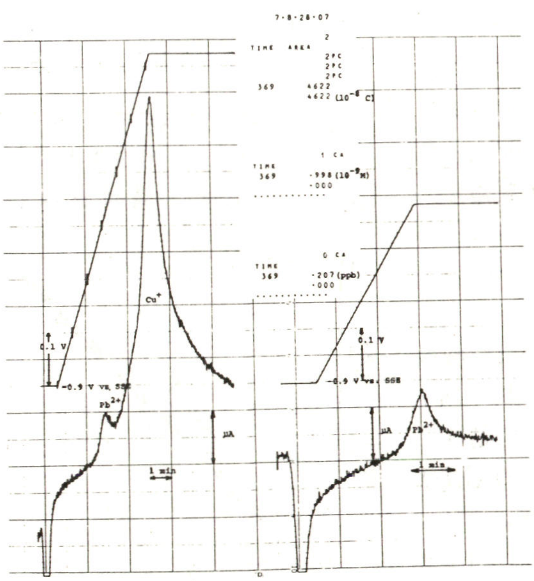


Fig.4 COULOPOTENTIOGRAMS OF COPPER AND LEAD IN SEA WATER

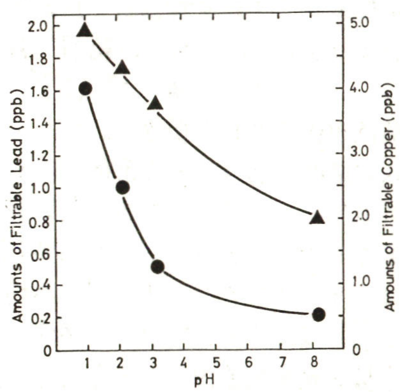


Fig.5 EFFECT OF pH ON THE AMOUNTS OF THE FILTRABLE SPECIES OF COPPER & LEAD IN SEA WATER

S 111 電気化学的手法を用いた移流拡散のシミュレーション
ー局所的な流れの測定法ー

横浜国立大学 工学部 ○宮田 芳典，朝倉祝治

1．目的　従来、局所的な流れは、主に染料や気泡により可視化された軌跡を写真撮影して測定されていたが、この方法では連続的な測定量を得ることができない。そこで本研究は、拡散電流が流速の関数であることを利用して、局所的な流れを推定する方法を検討した。

2．方法　ガラス製水平円管（内径13mmおよび26mm）に10^{-5}～10^{-3} MのI_3^-を含む0.5M KI溶液を一定流量（0.1～25 ml/sec）で流す。この中に白金点状電極を設置し、定電位電解させて、 $I_3^- + 2e \longrightarrow 3I^-$ (1) の反応により流れるカソード電流を測定した。白金点状電極は、白金線の先端を0.5～1.0 mmφの球状にしてその部分のみを露出させたものを使用した。液温は20±1℃に保ち、流量はオリフィスを用いたマノメータにより測定した。

3．結果　白金点状電極を円管断面の中心に設置し、各流速に対して測定した定常電流i－電位E曲線を図.1に示す。電極の位置における線流速は、流れが層流域にあることから、ハーゲン－ポアズイユの法則に従うと考えて求めた。E＜0.2（V vs. SHE）で拡散律速となった。そこで、白金点状電極の電位を0.1（V vs. SHE）に設定し、その時の電流を拡散電流とした。

白金点状電極を管断面の中心に設置する。この位置における線流速vをハーゲン・ポアズイユの法則に従うと考えて求め、拡散電流iとvおよび$[I_3^-]$の関係を調べると、0.65mmφの白金点状電極で、$0.45 \leq v \leq 15$ cm/sec，および $2.56\times10^{-5} \leq [I_3^-] \leq 2.56\times10^{-3}$ M の範囲において、

$$i = k\, v^{\alpha}\, [I_3^-]^{\beta} \quad (\mu A) \qquad (2)$$

の関係が得られた（図.2）。ただし、α, βは電極の形状の関数であり、先の条件で $\alpha = 0.40 \sim 0.44$，$\beta = 0.84 \sim 0.86$ であった。また、kの値は2.87×10^5であった。iと$(v^{\alpha}[I_3^-]^{\beta})$との相関係数は0.997となり、よい対応が得られた。

$[I_3^-] = 2.23\times10^{-3}$ M の溶液において、白金点状電極を水平円管内の鉛直方向に移動させ、各位置における拡散電流iを測定した。その値をi－v図

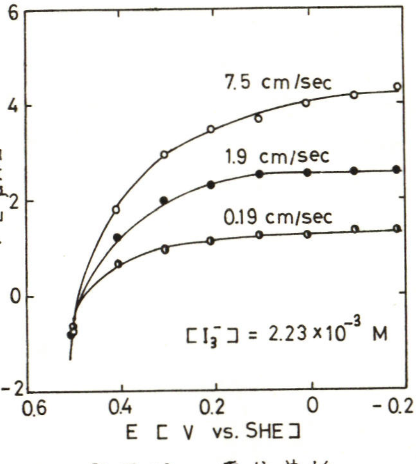


図1．定電流－電位曲線

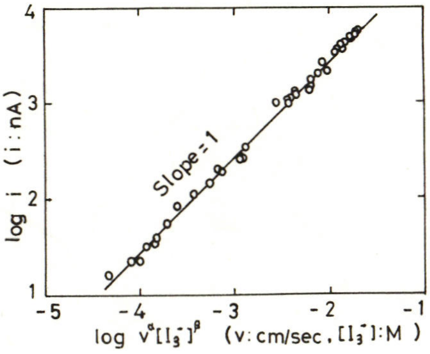


図2．iと$v^{\alpha}[I_3^-]^{\beta}$の関係

もしくは(2)式に代入してvを求めた。種々の流量に対する流速分布を図.3(a),(b)に示す。rは管断面の中心からの距離であり、鉛直上方を正とした。Rは管半径、v_{max}は最大流速、Reはレイノルズ数を示す。流速が小さく、$Re = 50 \sim 120$の場合、ハーゲン・ポアズイユの法則に対応した層流分布を得た(図.3(a))。一方、流速が大きく、$Re = 1000 \sim 2000$の乱流遷移領域になるとべき乗則に従い、カルマンプラントルの1/7乗則に対応した流速分布を得た(図.3(b))。

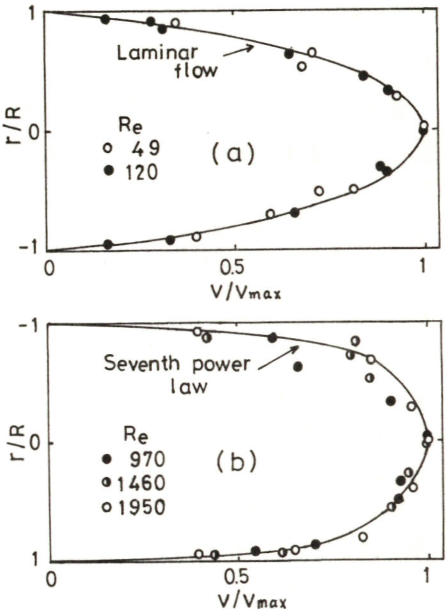


図3. 水平円管内の流速分布

図.4(a),(b)に、内径26mmの水平円管内に半円柱(物体とする)を管断面の下半分をおおうように水平に設置し、本法により測定した物体周辺の流速分布を示す。xは流れ方向の距離を示し、物体の上流端を0、下流方向を正とした。水平方向の距離は、xを物体の水平長l(=30mm)で除して無次元化した。一点鎖線は、各(x/l)における最大流速v_{max}の位置を結んだものである。1ml/sec, $Re \fallingdotseq 50$と流れが遅い場合(図.4(a))、各(x/l)でv_{max}が生じる位置は、物体の上流から下流にくるにしたがい、しだいに上方に移動し、下流端($(x/l) \fallingdotseq 1$)で最も上方に($(r/R) \fallingdotseq 0.8$)に移動した。v_{max}の値自体も他の(x/l)におけるv_{max}に比べて大きくなった。この位置より下流になると、v_{max}の現れる位置はしだいに下方に移動し、$(x/l) = 3.0$付近で管の中心付近に現れた。またこの流量の場合、物体周辺にほとんど乱れはなかった。一方、20ml/sec, $Re \fallingdotseq 1000$と流れが速くなると(図4(b))、各(x/l)におけるv_{max}の位置は、流れが遅い場合同様上流より下流にくるにしたがって上方に移動するが、v_{max}が最も上方に現れる位置は物体よりも下流($(x/l) = 1.5$付近)となり、v_{max}が再び中心に現れるのはかなり下流遠方であることがわかった。さらに、物体の上流端下方、上面近傍、および下流の中心より下方付近に乱れが検出された(図.4(b)波状矢印部)。この付近では、物体の影響による渦が発生していると考えられる。また、流れが遅い場合も速い場合も物体の下流端近傍では、物体の"影"となってほとんど流れがないことがわかった。

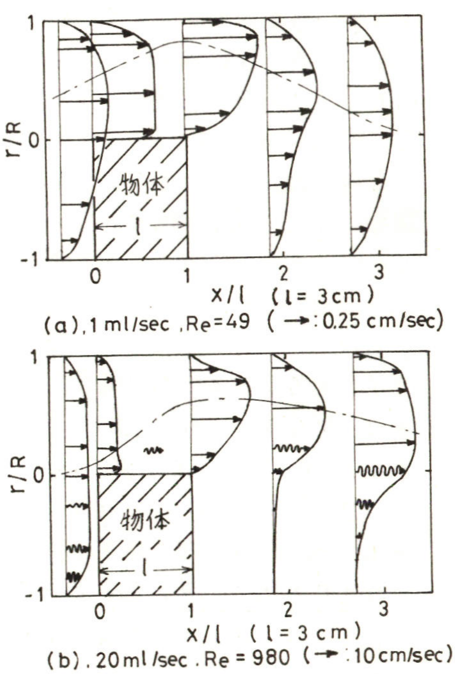


図4. 物体周辺の流速分布

以上から、本法による局所的な流れの測定が十分可能であると考えられる。

S 112 新機能材料としての結晶水和物溶融体

神戸大学工学部

出来成人，金治幸雄

1．はじめに

電解質と水によって構成される電解質－水系は，その両極に水と溶融塩が位置し，その間には，濃度と温度によって規定され，その物理的，化学的性質を異にする領域が存在する。この領域は，いわゆる電解質水溶液と呼ばれる領域で，希薄溶液と濃厚溶液に大別され，その反応性の相違については，井上，金治らにより詳細に報告された。[1] 希薄領域については，多くの研究がなされ，Debye-Hückel理論に代表される，理論的研究も盛んである。この領域の溶液は，電解質の量に較べ，水の量が多く，その構造は，水構造に類似していると考えられており，イオンの多くは，水をマトリックスとして孤立して存在していると見なされている。一方，濃厚領域においては，電解質量の増加は，同時に水量の減少となり，イオン間相互作用は，増大し，solvent separate ion pairから contact ion pair，一部は，complex形成まで進む。また，Frank-Wenのモデルで代表されるイオンの水和は，水量の不足により自由水（バルク水）は，減少し，量論的に，第2，第1水和圏の形成は，不可能となる。この領域では，水は，溶媒としての概念は適用できず，一成分としての取扱いが必要となる。（Fig1，Fig.2に，濃度による熱膨張係数の変化，及び水の結合音にもとずく近赤外スペクトルのバンドシフトを示した。）

この様な一連の溶液の中で結晶水和物溶融体（hydrate melt）は，第1水和圏形成に必要な最少限量以下の水を含む系であり，その物性，構造は，低濃度域の水溶液とは異なると考えられ，溶融塩類似の挙動を示す。この特異性と，その融点の低さを利用し，液体材料としての応用の可能性を考える。

2．結晶水和物溶融体の物性と構造

希薄溶液に較べ，当然のことながら系構成のイオンの個性が顕著に物性，構造に現われる。レーザーラマンスペクトルの測定から，$FeCl_3\cdot 6H_2O$（m.p. 37°C）では，$FeCl_4^-$（Td）が主なイオン種となり，希薄溶液の六配位Fe^{3+}（Oh）とは，異なる。$Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$（m.p. 25.3°C）では，NO_3^-イオンは，D_{3h}からC_{2v}に対称性は，低下し，Mn^{2+}と強い相互作用を持っているものと思われる。Fig.2に示

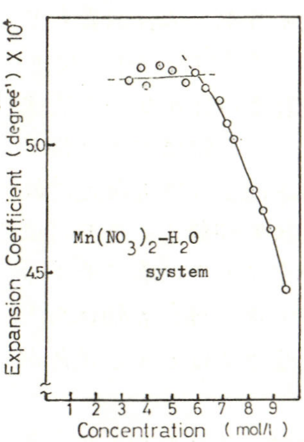


Fig.1 熱膨張係数

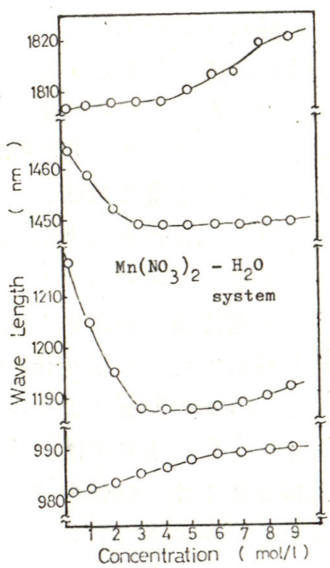


Fig.2 NIRバンドシフト

1）たとえば，井上，金治他，日化，76，1221（'55），86，473（'65）．

した様に、H_2Oは、すでに自由水としての性質を失っており、イオンによる強い束縛があるものと思われる。これらの構造変化は、物性にも影響を与え、熱膨張係数はFig.1に示した様に、小さくなり、超音波域の音速測定から、断熱圧縮率の低下も認められた。　また二種類の結晶水和物溶融体の混合系では、その物性は、組成により顕著に変化し、粘度、電気伝導度、密度に極大、極小を示す系も多く、とりわけ、$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$を含む系においては、クロロ錯体の生成に基づくと思われる複雑な組成依存性を示す。これらの組成依存性は、材料物性のコントロールに利用し得る。

3．応用例

3・1　蓄熱材、熱媒としての利用

高温熱源の蓄熱は、温度差による比熱利用が可能であり、多くの蓄熱材が提案されている。一方、低温度レベルの排熱回収は、効率の悪いものとして大量に棄てられている。また近年の省エネルギー化は、住宅の冷暖房にまで及んでおり、生活温度域での蓄熱材の開発が望まれている。　結晶水和物は、その融点を常温付近に持つものが多く、その融解潜熱を利用しての蓄熱が考えられる。　Fig.3には、$Mn(NO_3)_2 - H_2O$系の融解熱の組成依存を示した。　4〜6水塩で極大値をとり、25〜30℃付近での利用が可能である。米田ら[1]は、$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - MgCl_2 \cdot 6H_2O$二成分系を提案し、59.1℃共融点で34.5 cal/g を報告している。融解後の比熱も、$Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$で、0.91 cal/ml.℃となり、その熱量利用も可能である。

3・2　溶媒抽出における無機相としての利用

結晶水和物溶融体に添加されたカチオンは、希薄溶液中とは異なり、Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}−$CaCl_2 \cdot 6H_2O$系では、添加イオンは、主に四配位状態に変化し、アコ錯体からクロロ錯体に配位子が変化することが見い出された。このことにより希薄溶液では、加水分解するカチオンを無機相中で安定に存在させることが可能となる。　Akatsu[2]らは、$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ − TBP系で希土類の溶媒抽出を行い、無機相としての有用性を示した。Fig.4には、$CaCl_2 \cdot 6H_2O - Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$二成分系を無機相として$Ni^{2+}$イオンのイソアミルアルコールによる溶媒抽出の分配比の組成依存性を示した。組成により分配比は極大を示し、二成分系の組合せにより、分配比の増大が期待しうる。

1) 米田登，高橋秀一，日本化学会第36春季年会予稿集(I)，201p ('77)

2) E. Akatsu, M. Asano, Anal. Chim. Acta. 55, 333 ('71)

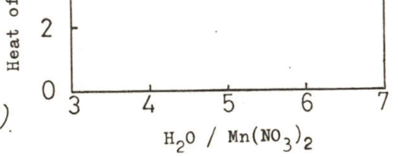


Fig.3　融解熱

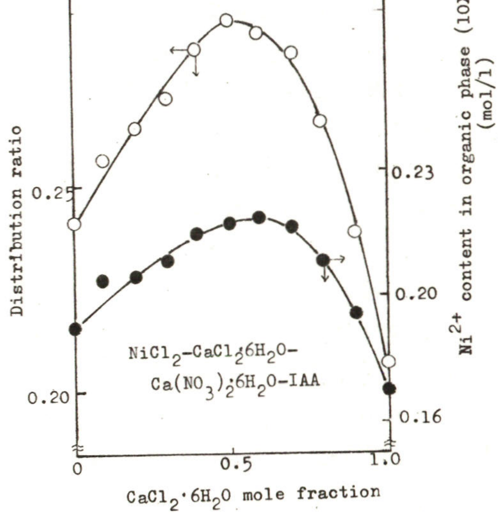


Fig. 4　イソアミルアルコール溶媒抽出

S 113 溶液からみた電極材料の評価

青山学院大学理工学部

神崎愷、松本修

1. 電極反応に用いる電極というものを考える場合、それが適切に働くためにはまずそれが化学的に安定であることおよび電極が溶液界面に接している所まで良い電導体である必要がある。このような条件を直感的に示している良い例はPourbaixの電位-pH図[1]である。この図におけるImmunity領域およびPassivation領域はこのような条件の必要条件を示している。この図はその名が示すとうり水素イオン濃度が溶液側の指針となっているが電極の方からみると溶液中のO^{2-}イオンの活量(又はOH^-)がその指針となっており、電極表面における酸化物の有無およびその化学的安定性が最も重要な要素となっていることがわかる。次の段階としてそれらが電極として働くためには表面に生成した酸化物の電導性が問題点として登場してくる。工業的な電極材料の開発も正にこのような観点から成されていることは言うまでもない。

このように電極というものを評価する場合、溶液側のO^{2-}イオンの活量をその尺度とすることは(Immunity領域においても吸着酸素等の影響を考慮すれば)H^+イオンを考えるより、より合理的であると考えることができる。このようなアプローチとしては溶融塩系の電位-pO^{2-}図[2]があるが他の場合有機溶媒も含め酸素電極反応についてさえO^{2-}イオンの共役酸であるH^+イオンの活量[3]をパラメータとしているのが現状である。そこで本報告では主としてRedox反応を想定し、電極が溶液側のO^{2-}(O_2も含め)の活量を指針としてどのように働らいているかを考察する。

2-1. 水溶液系における酸化物電極について:

O^{2-}の効果について考察する場合まず酸化物自身を取り上げるのが最も都合が良い。O^{2-}がmobileな状態でふんだんに存在している溶媒の典型的なものは水溶液である。金属酸化物の場合電導性が良く電極としての必要条件を満たすものはほとんど遷移金属酸化物であり、金属に匹適する電導度を示すものも数多く知られている。これら電導度の高い酸化物は中間価をとるものがほとんどでまたその伝導性は格子欠陥に基づくものが多い。しかしながらそのような性質ゆえ化学的には不安定であり、わずかにFe_3O_4やブロンズ型最高原子価をもつもの(M_xWO_3)などが化学的に安定であり電極としての有用性を示している。したがって酸化物を電極として利用する場合一般には最高原子価を保持できるような陽極反応に限られてしまうであろう。一般的には酸化物の存在、裏を返せばO^{2-}やO_2の存在は電極を不活性化するものであると考えてもさしつかえないように思われる。

2-2. 溶融塩系におけるO^{2-}:

水溶液系のようにO^{2-}またはこれと共役なH^+の存在することが「自明」であるという弱点を克服する一つの方法として酸化物を含まない溶融塩系における電極反応を調べることは新たな概念に達する一つの方法論になり得ると思われる。たとえば$LiCl-KCl$系の場合ほとんどの金属は熱力学の示唆する電位において溶解を始める。したがって電極として利用できる

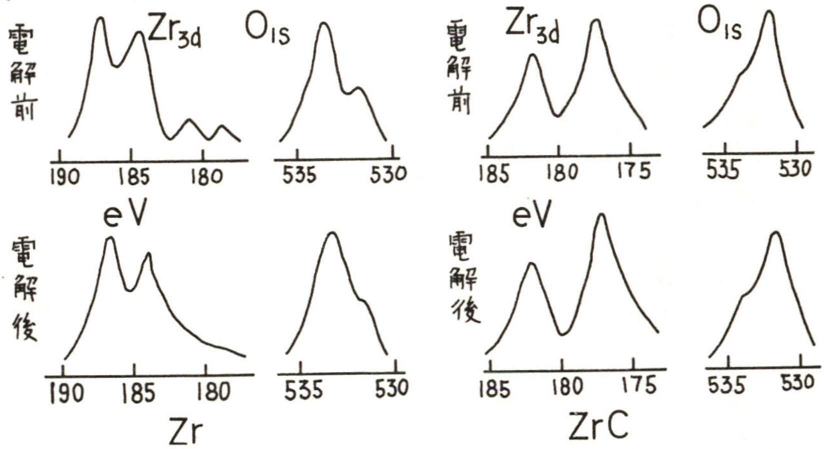
のはImmunity領域に限られる。この場合高温のためか、O^{2-}が存在しないためか水溶液のような理由のつけにくい不活性化はあまり起らないようである。しかしながらこの溶融塩中に人為的にO^{2-}を添加し、O^{2-}の活量を上げてゆくと酸化物の蓄積が起り、ときどき再現性のとれない状況が生じてくる。

2-3. 非プロトン性有機溶媒:

水溶液系において我々を悩ます原因不明の不活性化現象に対比して、完全に脱水、脱酸素した非水溶媒中では極めて特異な現象が観察されている。例えば芳香属炭化水素のアニオンラジカルを用いて十分脱水、脱酸素したDMFなどの有機溶媒中では芳香属炭化水素またはそれらの誘導体のアニオンラジカルとのRedox反応、低原子価錯体のRedox反応などは白金電極上でも滴下水銀電極に匹適する電極反応速度をもち、その速度の経時変化はほとんど認められない。また液体アンモニアやHMPA中の溶媒和電子の電極反応についてもタングステンや白金は理想的な電極としての特性を示し、経時変化も非常に小さい。

2-4. 水溶液系でのFace Oxide Free電極の可能性:

水溶液系において上記のような安定な電極を純粋な金属に求めることは非常に難かしいことと思われる。そこで我々はこれまで酸に対して安定でかつ酸化されにくいという性質をもつ種々の遷移金属炭化物や窒化物に注目しその水溶液中での電極挙動について検討を行なってきた。例えば炭化ジルコニウムを水素発生用電極として用いた場合、最初の機械的研磨さえ一定であれば他の要素にはあまり影響を受けずに再現性の良い結果を示し、水溶液系においてもO^{2-}(又はOH^-, H_2O, O_2)の影響を受けないいわゆるFace Oxide Freeな電極が可能であることを明らかにした。下図は電解(3時間水素発生)前後におけるESCAスペクトルを示している。金属ジルコニウムの場合には研磨直後にわずかの純金属に対応するスペクトル(180eV)と185eV付近の酸化物に起因する大きなスペクトルが得られるが、電解後は酸化物のスペクトルのみを示す。一方炭化物においては炭化物に起因するスペクトルのみを示しこれは電解前後で変化がなかった。このように我々はまだ不十分ではあるが遷移金属炭化物を用いると水溶液系でも安定なFace Oxide Free電極の得られる可能性を得た。今後はこれを電極反応速度の速いRedox系に適用し、その可能性を検討してゆくつもりである。



1). M. Pourbaix, "Atlas D'Equilibres Electrochimiques à 25°C", Gauthier-Villars, Paris, 1963.

2) R. Littlewood, J. Electrochem. Soc., 109, 525 (1962).

3) D. Bauer and J.P. Beck, J. Electroanal. Chem., 40, 233 (1972).

S 114 電気化学プロセス用イオン交換膜の設計

旭硝子(株)研究所　山辺正顕

1. 目　的

イオン交換膜を利用した電気化学プロセスは，電気透析法海水濃縮による食用塩の工業生産を始めとして，塩水の脱塩による淡水の製造，各種有機化合物水溶液の脱塩精製，電解酸化還元反応など多くの分野で既に実用化されている。

ところが水銀法，アスベスト隔膜法に代る新しいプロセスであるイオン交換膜法苛性アルカリ製造技術の開発を契機として，新規な素材をベースにした新しい構造から成るイオン交換膜の合成研究が非常に重要となってきた。

苛性アルカリ製造用イオン交換膜に要求される性能を大別すると下記の三項目に要約される。

1) 高濃度苛性アルカリ中の電解において高電流効率，低電気抵抗を実現するために Na^+ の選択透過性が大なること。
2) 高温の塩素ガス，高温の濃厚苛性アルカリの雰囲気中で長期間に亘る化学的熱的安定性を保持すること．
3) 電解環境下ならびに取扱い時に破損しない充分な機械的強度を有すること。

本講演では，合成化学者の立場から，これらの要求性能を満足する新しい高性能イオン交換膜の構造を検討した結果を報告する。

2. 方　法

Na^+ の選択透過性を支配する最も重要な因子は膜のイオン交換容量 A_R (meq./g.乾燥膜) ならびに固定イオン濃度 A_W (meq./g.H_2O) であり，膜の含水率 W_R (g.H_2O/g.乾燥膜) との間に $A_W = A_R/W_R$ が成立する。従って A_R を大にしてもなお W_R を低いレベルに保持して A_W を大にし得る可能性のある水和数の小さいカルボン酸基をイオン交換基を選択した。一方，膜が使用される苛酷な環境に耐える高分子素材としては耐化学薬品性に優れ且つ高度の耐熱性を有する完全フッ素化（ペルフルオル化）されたポリマーが適している。

以上の観点からテトラフルオルエチレン（C_2F_4）とカルボン酸基を有するペルフルオルビニルモノマー（$CF_2=CF\text{-}X$，X は末端にカルボン酸基をもつ側鎖）との共重合反応によるカルボン酸基含有ペルフルオルポリマーの合成を試みた。X として $-CO_2R$，$-(CF_2)_xCO_2R$，$-OR_fCO_2R$ など種々の構造のモノマーの共重合性を検討した結果，C_2F_4 との共重合反応性が高くランダムコポリマーを与えるペルフルオルビニルエーテル（$CF_2=CFOR_fCO_2R$）がコモノマーとして最適であることを見出した。

こゝでは R_f 基の長さが異なる二種類のビニルエーテル（M_1，M_2）をとりあげて共重合体の構造と物性の関係について述べる。

$$CF_2=CFO(CF_2)_3CO_2CH_3 \qquad (M_1)$$
$$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3CO_2CH_3 \qquad (M_2)$$

3. 結　果

図1にC_2F_4とM_1およびM_2との共重合組成曲線を示す。コモノマー含量が35モル%までの任意の組成のポリマーが合成可能であった。共重合体中のコモノマー含量が増加するにつれてポリマーは結晶性から非晶性に変化した。これらのポリマーは熱可塑性樹脂であり，押出成形によりフィルムを作成した後，加水分解してイオン交換膜としての特性を評価した。

図2はA_Rに対する電気伝導度の変化であるが側鎖の長さが膜の抵抗に影響を及ぼしている。図3はA_Rに対する含水率の変化を示したものである。スルホン酸型に比べてカルボン酸型は予期した通りA_Rが大でも含水率が小さく且つA_Rに対する依存性が小さい。

図4はポリマーの分子量に対する含水率の依存性を示しているが，分子量の増大が疎水性マトリックスとして膜の膨潤を抑制する効果があることが判る。

これらの結果に基づいて膜の電気化学的性能とポリマー構造との対応について考察する。

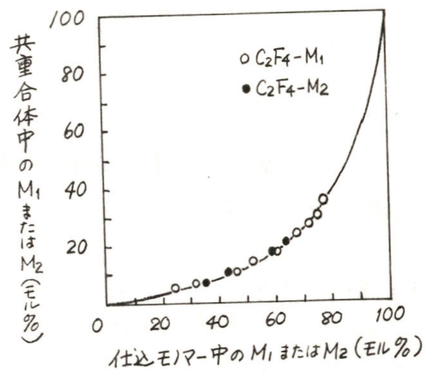


図1. 共重合組成曲線

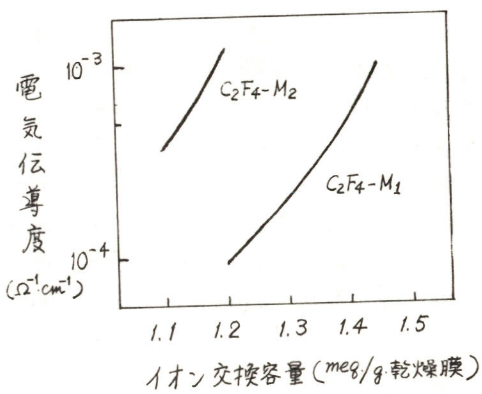


図2. 膜のイオン交換容量と電気伝導度
(90°C, 35% NaOH中)

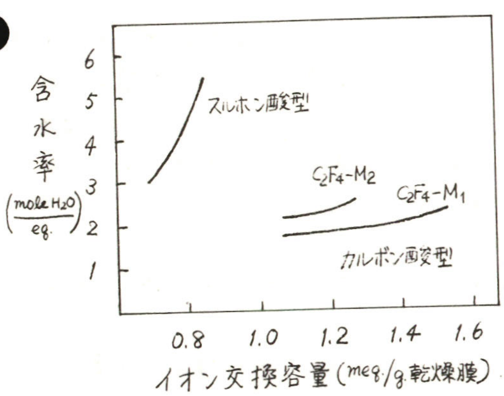


図3. 膜のイオン交換容量と含水率
(90°C, 35% NaOH中)

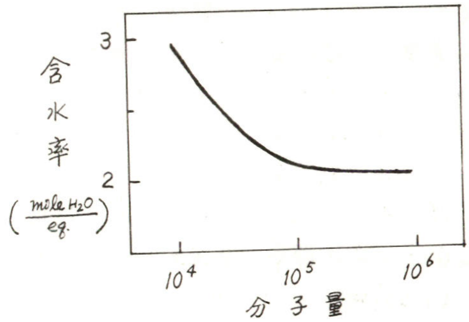


図4. 膜の含水率の分子量依存性
(90°C, 35% NaOH)

S 115 高温高圧アルカリ水電解用の隔膜

大工試　鳥養栄一，川見洋二，竹中啓恭，若林昇

1. 目的

オフピーク電力を水素に変換して貯蔵する手段として，水電解法の技術開発がサンシャイン計画の中で進められている。

その一つに高温高圧型水電解法がある。これは従来から行われて来たアルカリ水溶液電解の作動条件を120℃，20 Kg/cm² 以上とし，エネルギー効率を高め，同時に並行して進められている水素貯蔵技術との結合を図ろうとするものである。

電解条件が厳しくなるに伴って，隔膜，電極および電解液循環系統の材料の再検討が必要になる。とくに，従来からこの分野で使用されて来た石綿隔膜が，120℃以上の加圧条件下では著しく浸蝕されるために，これに替る隔膜材料の開発が緊急かつ重要な課題となった。

筆者らは，この研究に当り，まず種々の微細孔高分子膜，無機物充てん高分子膜を入手または試作して試験したが，電気抵抗，親水性，化学的安定性などの点で適性を持つ膜は見出せなかった。しかし，その過程で，高温のKOH溶液に対して耐性の大きい材料として無機物ではチタン酸カリウム，高分子材ではポリテトラフルオロエチレン膜が選択された。

そこで，これら二者からなる複合材料膜の製法を検討した結果，ポーラスPTFE膜にチタン酸化物を充てんした後，水熱処理して膜中でチタン酸カリウムに変換し固定させる方法によって優れた性能を持つ隔膜が得られることを見出した。

この膜の製法，物性などについて報告する。

2. 方法

2.1 製法

PTFEのポーラス膜をテトラブチルチタネートに浸し，ついで80℃の熱水中で加水分解してから80−340℃で乾燥したものを母体膜とした。この母体膜をニッケル容器に入れ，各濃度の水酸化カリウム水溶液を加えてオートクレーブに装てんし，120−220℃の温度で処理した。無機チタン化合物の例として硫酸チタン水溶液を使用した。原膜は主にすき上げ法PTFE膜を用い，比較例として延伸法PTFE膜を使用した。

2.2 測定

透水量(ml/cm²·hr·mH₂O)，電気抵抗(Ω-cm²)，細孔分布(水銀圧入法)，引張強さ(Kg/cm²)の測定と電顕観察，X線回折法などを行った。

耐性試験には，30% KOH，O₂ 25−30 Kg/cm²，160℃，500 hr の処理後の物性変化と，有効径80 mmφのテフロン製セルに，焼結ニッケルの陰陽極で両面をはさみ，30% KOHを循環させながら110℃，50 A/dm²，500 hr の電解した場合の物性変化を調べた。

3. 結果

TiO_2として35%充てんの母体膜を水熱処理すると表1に示すように約5%の重量増が起り，電気抵抗，透水量共に減少する。図1および電顕写真からあきらかなように，この間に$K_2Ti_6O_{13}$への置換が起りPTFEの繊維間に結晶がからんだ状態で細い繊維状晶が成長し，このため接触表面が増大して歪曲孔路を持ちながら親水性の良好な膜が形成されることになる。母体膜の作成に硫酸チタンを用いると，孔内のチタンの固定が弱く水熱処理で脱落し易かった。

処理の最適条件は150℃で6hr，200℃で2hrで良いが，現在の製膜条件は30%KOH，200℃，4hr，30kg/cm²で行っている。

得られる隔膜の電気抵抗は0.3Ω-cm²(0.3mm膜)，0.6Ω-cm²(0.7mm膜)，平均細孔径1~2μ，透水量2~5ml/hr.cm².mH₂O，引張り強さ約15kg/cm²，充てん量35-40%である。

延伸法膜の場合にも同様な処理ができるが，この膜は水熱処理中にチタン化合物が脱落し易く，貫通孔内にチタン酸塩を固定させるのがかなり難しい。平均細孔径1.5μの0.5mmt膜に充てん処理を試み，電気抵抗0.5Ω-cm²，引張り強さは140kg/cm²のものが得られた。

500hrの耐熱アルカリ試験ですき上げ法原膜による隔膜の物性変化はほとんど認められなかった。延伸法原膜による隔膜は細孔分布が小径側にシフトし，寸法縮少が起った。

電解試験でも，0.3mmt，0.7mmt膜のいずれの場合も脱落や結晶状態の変化は見られず，安定した性能を示した。

表1　チタン酸カリウム充塡隔膜の製造実験

No.	母体膜 膜厚 mm	母体膜 充塡処理	水熱処理 KOH %	水熱処理 温度 °C	水熱処理 時間 hr	重量変化 %	電気抵抗 Ω-cm² 母体膜	電気抵抗 Ω-cm² 処理膜	透水量 ml/hr·cm²·mH₂O 母体膜	透水量 ml/hr·cm²·mH₂O 処理膜	細孔径 μ
1	0.2	有機系Ti化合物 340°C 乾燥	25	155	6	4.60	126.45	0.35	450	30.2	2
2	0.3	340 〃	25	155	6	4.68	508.90	1.28	388	27.0	2
3	0.3	200 〃	25	155	6	5.03	8.75	0.56	450	44.0	1
4	0.3	80 〃	25	155	6	5.38	1.78	0.44	470	124.0	1
5	0.3	80 〃	20	250	1	4.80	1.78	0.55	—	—	1
6	0.3	80 〃	30	120	20	5.15	1.78	0.50	470	70.0	1
7	0.7	340 〃	25	155	6	3.69	4.15×10^3	1.01	—	—	1
8	0.3	無機系Ti化合物 380°C 乾燥	25	155	6	−0.71	1.35	0.54	—	—	3
9	0.3	100 〃	25	155	6	−2.30	3.02×10^3	1.01×10^3	—	—	3~4
10	0.3	Potassium Titanate (Fybex)	—	—	—	—	3.65	—	2.6	—	0.1~0.2
11	0.4	〃	25	155	6	−0.38	6.56	2.85	1.8	2.7	0.2

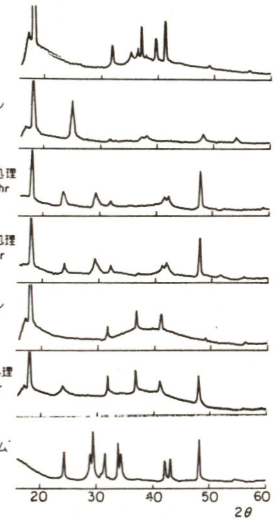
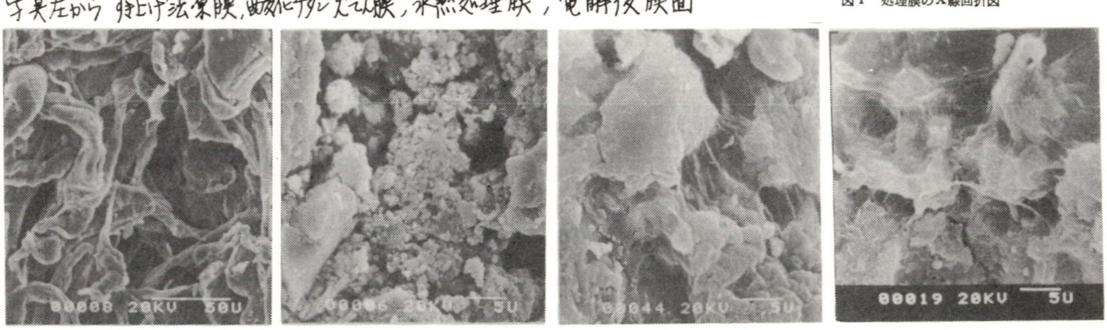


図1　処理膜のX線回折図

写真左から すき上げ法原膜，酸化チタン充てん膜，水熱処理膜，電解後膜面



S 201 スケールダウンのケーススタディ
── 電池の小形化を例にして ──

三洋電機株式会社　技術本部　塩屋研究所
池田宏之助

近年、エレクトロニクスの発展にともない、電子機器の小形化、省電力化が推進されるにつれ、電池の高エネルギー密度化、小形化への要求が一層強くなりつつある。また一方ではパルス的に大電流を必要とする用途も現われて、高エネルギー密度電池の開発とともに、出力密度の高い電池の開発も望まれるようになってきた。

そこで、これらの要求にこたえるため、高エネルギー密度電池の開発　あるいは、電池の小形化、容量性能向上、高出力化など　種々の面での電池の高性能化をはかるうえで、まず基本的な問題点について述べたのち、各種電池系について、小形電池を設計する際に当然起こり得る、幾つかの事項について考えてみた。以下、要点について記す。

高エネルギー密度化、高出力密度化の必要条件

(1)　活物質の選択にかかる問題
- a)　反応系、活物質の選択
- b)　反応生成物質の形態
- c)　活物質の安定性──電解液の選択
- d)　重量効率、体積効率の区別
- e)　活物質の活性化
- f)　活物質その他の最適配分

(2)　電池構造、形状にかかる問題
- a)　扁平形電池の薄形化による影響
- b)　筒形電池の細形化による影響
- c)　電池内での正極、負極の配置による影響
- d)　電解液層による影響
- e)　使用材料、部品等による影響

(3)　電池の製造方法にかかる問題
- a)　成形式電極
- b)　スラリー電極
- c)　封口方法

(4)　経済性にかかる問題

表1．各種電池活物質の標準単極電位（$E^\circ h$）と電気化学当量（g/Ah）

(a)　正極活物質

正極活物質	$E^\circ h$(V)	g/Ah
F_2 / F^-	2.87	0.71
$PbO_2 / PbSO_4$	1.68	4.45
NiO_2 / Ni^{2+}	1.68	3.08
Cl_2 / Cl^-	1.36	1.32
MnO_2 / Mn^{2+}	1.23	3.24
O_2 / OH^-	1.23	0.30
Br_2 / Br^-	1.08	2.98
AgO / Ag_2O	0.57	2.33
HgO / Hg	0.10	4.03

$E^\circ h$は標準水素極基準(25℃)

表1、 各種電池活物質の
標準単極電位（E°h）と
電気化学当量（g/Ah）
（b）負極活物質

負極活物質	E°h(V)	g/Ah
H^{+}/H_2	0.00	0.04
Pb^{2+}/Pb	−0.13	3.87
Cd^{2+}/Cd	−0.40	2.10
Zn^{2+}/Zn	−0.76	1.22
Fe^{2+}/Fe	−0.88	1.04
Al^{3+}/Al	−1.66	0.33
Mg^{2+}/Mg	−2.37	0.45
Na^{+}/Na	−2.71	0.86
Ca^{2+}/Ca	−2.87	0.75
Li^{+}/Li	−3.03	0.26

E°hは標準水素極基準（25°C）

図1、電卓消費電力の推移

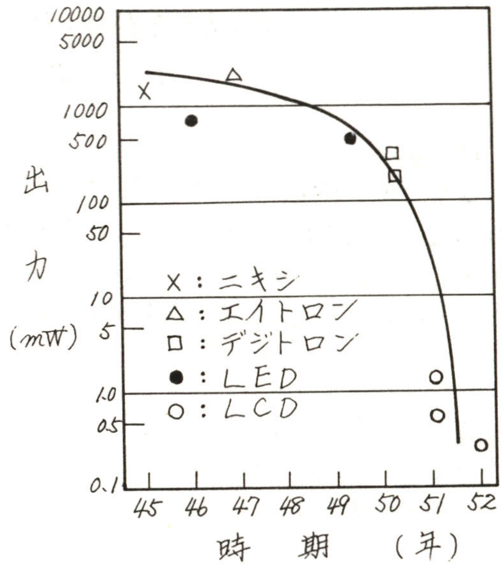
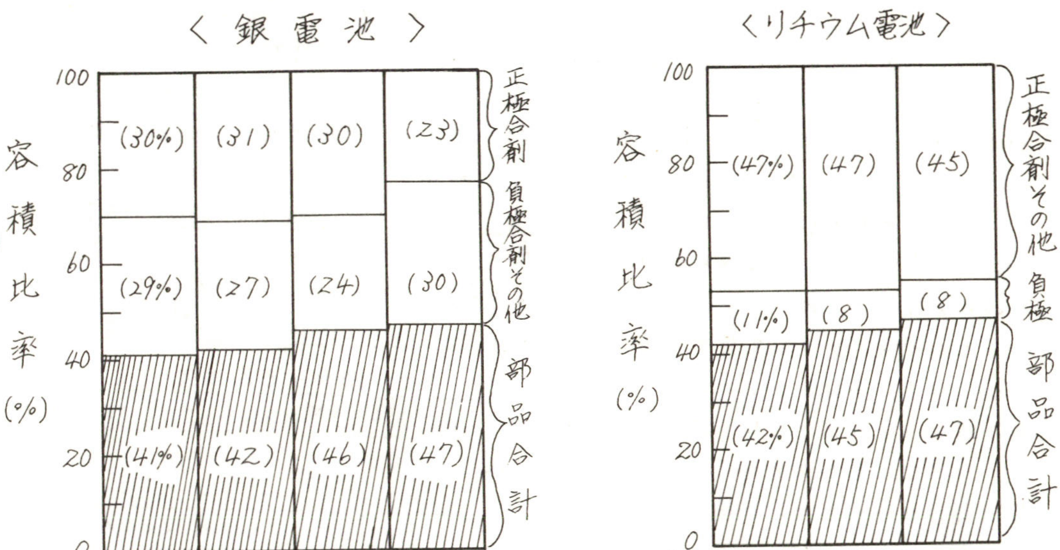


図2、電池薄形化にともなう電池構成材料の容積比率（約%）



G13	G12	G10	G8	電池品番	CR2032	CR2020	CR2015
11.6	11.6	11.6	11.6	外径（φ）	20.0	20.0	20.0
5.4	4.2	3.0	2.0	総高（h）	3.2	2.0	1.5

（単位：mm）

S 202 リチウム―沃素錯体固体電解質電池

松下電器産業(株)材料研究所
関戸 聰，中井宗明，外邨正

1. 緒言

近年、電子回路のIC化、LSI化が進み、機器の小型・薄型化が図られるとともに、MOS ICの採用とディスプレイに液晶を採用することによって消費電力の低減が図られて来ている。その中にあって電池も小型・薄型でエネルギ密度が高く、できれば取替えなしで済むことが当然ながら要望されている。このような背景のもとに筆者らは，(1)構成が簡単で薄形化が容易な、漏液の心配のない、(2)高エネルギ密度で (3)自己放電の少ない、沃化1-nブチルピリジニウムと沃素との錯体をシリカゲルと混合成型した正極物質を負極のリチウム板に圧着して構成する固体電解質電池を開発した。

本報告は、構成材料の選択のプロセスを明らかとするとともに、構成された電池の性能の特徴を述べる。

2. 構成材料の選択のプロセス

2・1 高リチウム導電性の電解質の発見と正極材料の選択

表1のように、10m/oの置換によってアルカリピリジニウムが導電性の向上に役立ちそうなことをつきとめ、詳細にアルキル基の種類と置換量を検討した所、沃化1-nブチルピリジニウムでLiIを25m/o置換したものが、電子輸率は約0.1と高いが、室温で1.3×10^{-4} Ʊ/cmと高い伝導性を示すことを見出した[1]。このような電解質を放電によって生成するであろう沃化アルキルピリジニウムと沃素との錯体の抵抗と組成との関係を測定し、固体領域で$10^{6}\sim10^{7}\ \Omega cm$、固ー液共存領域で$10^{2}\sim10^{3}\ \Omega cm$、液体領域で$\sim10^{1}\ \Omega cm$の抵抗となり、液体が存在する領域でピリジンの非イオン錯体より低い抵抗を示すこと[2]、中でもnブチル以上の炭素数のアルキル基をもつものが表2のように電池の動作温度で液体を保つことが分った。しかし、nヘキシル基になると生成する電解質が60℃以下で液体となることから、アルキル基の種類としてブチル基を採用することにした。ついで、シリカゲル、アルミナゲル、TiO_2粉に錯体を吸着させ、正極物質を固化することを考え、シリカゲルが添加量が少なくて固形化でき、図1のように電池の性能も優れていることを認めた。沃素の含量は図2のように17附近がよいことも分った[3]。

表1 リチウムイオン10m/o置換の電解質の全電導度

電解質	LiI					Li_2SO_4
	CaI_2	HMTI	MPI	EPI	BPI	DEPS
$\sigma_{25℃}$	7×10^{-7}	1.5×10^{-7}	2.0×10^{-7}	2.3×10^{-6}	1.9×10^{-5}	5.6×10^{-5}

表2 錯体の共晶温度(℃)

沃素含量 \ 錯体種類	MPI_n	EPI_n	BPI_n	HPI_n
$n<3$	~12	~10	~-26	~-33
$n>3$	~12	~-8	~-12	~-20

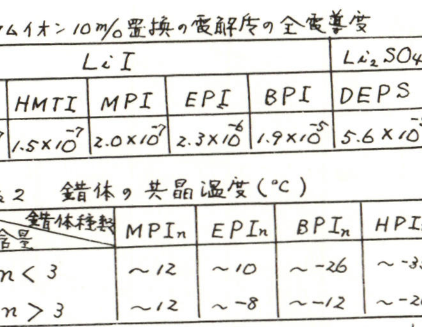


図1 正極固化剤と放電性能との関係

2・2　正極集電体とパッキング材料の選択

これらの材料の腐食は、電池の封口上、また、自己放電の上から問題となるので、耐食性材料の選択を行なった。Moを2%以上含んだハイクロムステンレスとポリオレフイン系の樹脂が耐食性材料として優れていることが分った。[4]

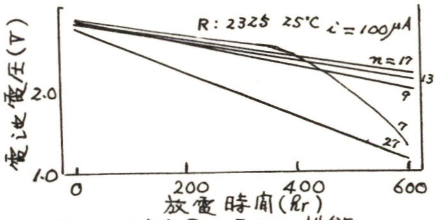


図2　沃素含量と電池の性能

表3　保存および放電温度とB値との関係($V/Hr^{1/2}/\mu A$)

放電温度＼保存温度	−10	0	20	45	60
−10	1.97×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.07×10^{-3}	1.44×10^{-3}	4.09×10^{-3}
0	7.76×10^{-5}	7.87×10^{-5}	4.21×10^{-4}	5.67×10^{-4}	1.61×10^{-3}
20	1.46×10^{-5}	1.49×10^{-5}	7.87×10^{-5}	1.06×10^{-4}	3.03×10^{-4}
45	2.41×10^{-6}	2.47×10^{-6}	1.32×10^{-5}	1.76×10^{-5}	5.00×10^{-5}
60	9.29×10^{-7}	9.57×10^{-7}	5.16×10^{-6}	6.81×10^{-6}	1.65×10^{-5}

3.　電池の性能の特徴

この電池は構成が簡単で薄型化が容易であるが、径約22mm、厚さ1mmのものを中心に性能の特徴を示す。放電特性は抵抗支配で次の式にほぼ従う。

$$V=V_0-i\left\{A+B(T+t)^{1/2}+C\,it/S\right\} \qquad (1)$$

ここで、V：電池電圧(V)、V_0：電池の起電力(2.8V)、i：放電々流(A)、T：放置時間(Hr)、t：放電時間(Hr)、S：正負極の接触面積(cm²)である。右辺第2項{ }内の第1項は電池組立時の諸条件に支配される抵抗分、第2項は組立後の経過時間の平方根に比例する（生成電解質膜がそれを通る沃素の拡散に律速される）自己放電による抵抗増加分で、B値は表3のように保存及び放電温度によって変る。第3項は放電によって生ずる電解質による抵抗増加分である。Cは放電温度のみによる定数と考えられるが、実際には図3のように放電々流密度にも影響される。表3から自己放電量を推定すると、室温10年間で約30%で、2.5mmのものに較べて大きくなるが、水溶液に較べるとかなり小さい。放電々流と容量との関係は図4のように電流が20μA以下では正極錯体の充填量によって容量が決定される。(1)式から推定される容量と実測値から利用率は80〜90%となると考えられる。低電流領域の容量は電池が薄くなるとセパレータ不要の効果が大きくきいて湿式電解質電池に較べてかなり上廻るようになる。

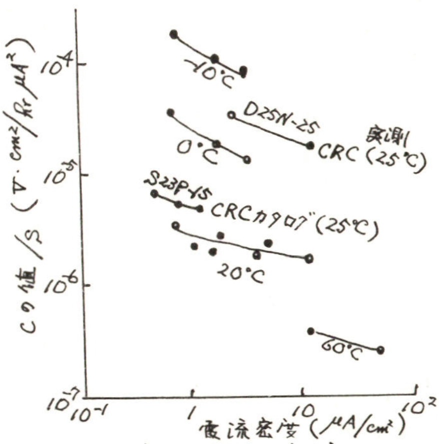


図3　放電による抵抗の変化

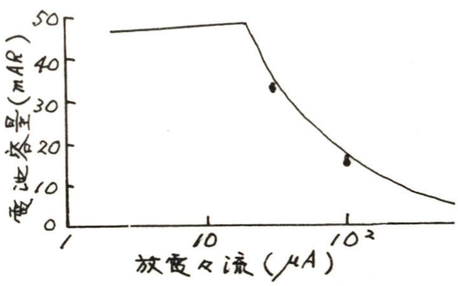


図4　放電々流と電流容量との関係

（文献）1) 外邨、関戸、中井；電化No.45大会予稿，P74(1978)；中井，外邨，関戸，No.6固体イオニクス討論会予稿P57（1978）　2) J.R. MOSER；USP 3,660,163(1972)；3,674,562（1972）　3) 外邨，中井，関戸，No.19電池討論会予稿 P52（1978）　4) 関戸，中井，外邨，No.19電池討論会予稿P48(1978)

S 203 電気化学リアクターのエネルギー効率

横浜国立大学 工学部　高橋 正雄

1 電気化学リアクターのエネルギー変換と変換効率

電気化学リアクター（電解槽・電池）に電流が流れて一巡する場合にはアノードで酸化，カソードで還元の反応が起こり，この反応の化学エネルギー変化と外部回路の電気エネルギーとが直接変換を行う。この酸化・還元の全反応を一般に $\nu_A A + \nu_B B + \cdots \to \nu_C C + \nu_D D + \cdots$ (1) で示し（例.アルミニウムの電解採取では $2Al_2O_3 + 3C \to 4Al + 3CO_2$ (2)），この反応の進行度（ξ）1あたり ZF の電気量の通過を必要とすれば（反応(2)では $Z=12$），通過電気量 dQ と反応の進行度との関係は $dQ = ZFd\xi$ (3) となる。$d\xi$ をモル単位とすれば，F は Faraday 定数の 96,487 [C] あるいは 26.80 [Ah] である。反応の進行度とモル数の変化 dn とは $-(dn_A/\nu_A) = -(dn_B/\nu_B) = \cdots\cdots = +(dn_C/\nu_C) = +(dn_D/\nu_D) = \cdots$ (4) の関係にあるので，反応(1)で，ある化学種 j を製品あるいは活物質として注目し，そのモル数変化 dn_j と通過電気量 dQ との関係を示せば (3)と(4)から $dQ = ZFd\xi = (Z/|\pm\nu_j|)Fdn_j$ (5) となり反応(2)で j を Al とすれば，反応(2)の量論係数のとり方に拘らず (Z/ν_{Al}) は必ず3となる。また質量の変化を $d\omega_j$ とすれば j の式量を M_j として $d\omega_j = M_j dn_j$ の関係から (5) は $dQ = (Z/|\pm\nu_j|)(F/M_j)d\omega_j = Q_j^{\circ} d\omega_j$ (6) となる。Q_j° を j の理論電気量原単位とよび，$Q_{Al}^{\circ} = (Z/\nu_{Al})(F/M_{Al}) = (12/4)(26.80/26.98) = 2.980$ [A/g] となる。つぎに，反応(1)の進行にともなう Gibbs の自由エネルギー変化 dG は μ_j を j の化学ポテンシャルとして，$dG = (\mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots) + (\mu_C dn_C + \mu_D dn_D + \cdots) = \{(-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B - \cdots) + (\nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D + \cdots)\}d\xi = -\mathbf{A}\,d\xi$ (7) となる。$\mathbf{A} = \{(-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B - \cdots) + (\nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D + \cdots)\}$ は反応の親和力である。電気化学システムの機能は化学エネルギーの変化 dG を外部電気エネルギー dW_{elec} と直接変換することにあり，$dG + dW_{elec} = 0$ (8) となる。反応が自発的に進行する $A > 0$ では $dG < 0$ で $dW_{elec} > 0$ となり，これは外部で電気エネルギーが取得される電池の場合である。自発的には進行しない $\mathbf{A} < 0$ では $dG > 0$ で $dW_{elec} < 0$ となり，外部からの電気エネルギーの注入を必要とする電解である。この電気エネルギーは電圧と電気量の積で $dW_{elec} = V\,dQ$ (9) となり(3),(7),(8)から $dW_{elec} = V \cdot dQ = -dG = +A\,d\xi$，$VdQ = V\,ZFd\xi = +\mathbf{A}d\xi$ となって，$V = A/ZF$ (10) となる。これは平衡状態での変換関係であるから電気化学システムの平衡電圧とよび V_r で示すことにする。電池($A>0$)では V_r は正，電解($A<0$)では V_r は負の符号をもつ。この符号はアノードに対するカソードの正負を示している。反応(2)の 1,250K の標準親和力 A° が $-1,356$ [KJ mol^{-1}] であるとして，$V_r = -1,356\times10^3$ [J mol^{-1}] / $12 \times 96,487$ [C mol^{-1}] $= -1.17$ [V] となる。平衡状態での変換では $dW_{elec} = V_r Q^{\circ} d\omega_j = W_j^{\circ}$ [KVAh/t] $d\omega_j$ [t] (11) であり，W_j° を理論エネルギー原単位とよぶ。現実の変換では $dW'_{elec} = VQ'd\omega_j = W'_j$ [KVAh/t] $d\omega_j$ [t] (12) で W'_j をエネルギー原単位（表1）とよぶ。エネルギー変換効率 $\mathcal{E}_W$ は (i) energy producer（電池）では，$\mathcal{E}_W = (dW'_{elec}/d\omega_j)/W_j^{\circ} = VQ'/V_r Q^{\circ} = (V/V_r)(Q'/Q^{\circ}) = \mathcal{E}_V \cdot \mathcal{E}_F$ で (ii) substance producer（電解）では $\mathcal{E}_W = (d\omega_j/dW'_{elec})/(1/W_j^{\circ}) = (V_r/V)(Q^{\circ}/Q) = \mathcal{E}_V \cdot \mathcal{E}_F$ となって，両者では逆の関

係となる。ε_V, ε_Fはそれぞれ電圧と電流の効率とよばれ $\varepsilon_W=\varepsilon_V\cdot\varepsilon_F$ の関係となる。(表1)

電気化学リアクターには図1に示すように導体抵抗R_L, 分極抵抗R_P, 溶液抵抗R_Sや隔膜抵抗R_dがあるので, 図1に示すように電流Iの増大につれて, 電圧Vは平衡電圧V_rからずれる。R_L, R_S, R_dは電流の大きさであまり変化しない線型特性であるが, エネルギー変換の中心である電極界面の分極抵抗はIに比例して減少する部分と電極反応に関与する化学種の物質移行の限界値に近づくと無限大になる項とからなる非線型特性となる。電圧Vと電流Iとの関係は

$$V=|V_r|\pm I\{(R_L+R_s+R_d)+(R_p^A+R_p^C)\} \quad (13)$$

で表わされ電解は+, 電池は−である。電解を例にして, アノードあるいはカソードの表面積をSとすれば $V=|V_r|+(I/S)\{(R_L+R_s+R_d)+(R_p^A+R_p^C)\}S$, アノード面積$S_A$の場合 $V=|V_r|+S_A\{(R_L+R_s+R_d)+(R_p^A+R_p^C)\}I/S_A$ $=|V_r|+(\beta_L+\beta_s+\beta_d+\beta_A+\beta_C)I/S_A=|V_r|+(\beta_{ohm}+\beta_{sol}+\beta_A+\beta_C)i_a$ (14) となる。狭いiの値の範囲内ではβ_A, β_Cは一定で $V=|V_r|+\alpha'+\beta i_a=\alpha+\beta i_a$ (15) で表わされる。(表1)

表 1 工業電解槽のエネルギー特性

特性値 ＼ プロセス	アルミニウム電解製錬	ソーダ電解(隔膜法)	銅電解精製	亜鉛電解採取
理論電解電気量 Q_0[kAh/t]	2,980	755(Cl_2)	844	820
理論電解電圧 $\|V_r\|$[V]	1.17	2.3	0.1[mV]	2.0
理論電解エネルギー W[kWh/t]	3,490	1,740	0.084	1,640
電気量原単位 Q'[kAh/t]	3,330	794	898	910
電解槽電圧 V_t[V]	4.2	3.5	0.3	3.5
エネルギー原単位 W[kWh/t]	14,000	2,780	269	3,190
電流効率 $\varepsilon_F=Q_0/Q'$	0.89	0.95	0.94	0.91
電圧効率 $\varepsilon_V=\|V_r\|/V_t$	0.27	0.65	3.3×10^{-4}	0.57
エネルギー効率 $\varepsilon_W=\varepsilon_V\cdot\varepsilon_F$	0.24	0.62	3.1×10^{-4}	0.51
電圧特性 $E=a+\beta i_A$[V]	$1.6+3.7i_A$	$2.6+5.0i_A$	$0+12i_A$	$2.7+17i_A$
アノード電流密度 i_A[A/cm²]	0.7	0.2	0.025	0.045
α[V]	1.6	2.6	0	2.7
$\alpha'=\alpha-\|V_r\|$[V]	0.43	0.3	0	0.7
β[Ωcm²]	3.7	5.0	11	17
$\beta_A+\beta_C$[Ωcm²]	0.2	0.5	2	2
$\beta_{sol}+\beta_{ohm}$[Ωcm²]	3.5	4.5	10	15
電極間距離 l[cm]	4	1	3	3
電解浴の抵抗率 ρ[Ωcm]	0.5(950℃)	2(85℃)	1.4(60℃)	2.5(40℃)

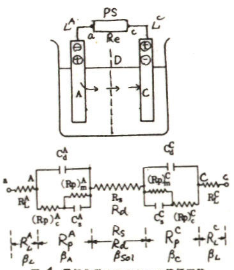


図 1 電気化学リアクターの等価回路

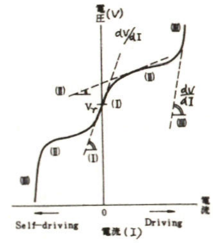


図 2 電気化学リアクターの電流－電圧特性

2最経済電流密度

(15)から電流密度iを低下させればVは切下げられて, 比例費中の電解電力費は低下するが, 同一の生産速度Iに対する所要電極表面積$S_A=I/i$は増大し固定費の増加を招く。ここに両者の和を極少にするような最適電流密度が注目される。S[m²]の電極表面積をもつリアクターでi[KA/m²]の電流密度τ[h]の操業により$Q=Si\tau$[KAh]の電解を行う場合の全生産費 $P_C[円]=A\cdot S\cdot\tau+B\cdot Q+C\cdot Q(\alpha+\beta i)$ (16) となる。A[円/m²h]は建設費単価[円/m²]と償却年限・金利[1/h]の積であり, B[円/KAh]は電気量あたりの比例費(除電解電力費)であり, C[円/KWh]は電力単価である。(16)は $P_C=Q\{A/i+B+C(\alpha+\beta i)\}$ となり $w_j[t]=Q\varepsilon_F/Q^0$ の関係から単位生産量あたりの生産費 $P'_C=(P_C/w_j)[円/t]=(Q^0/\varepsilon_F)\{A/i+B+C(\alpha+\beta i)\}$ となりiに反比例する項と正比例する項の和となる。$dP'_C/di=0$ とする i は $i_{opt}=\sqrt{A/C\beta}$ [KA/m²] となり, この場合の生産費 $(P'_C)_{opt}=(Q_0/\varepsilon_F)\{\sqrt{AC\beta}+B+C(|V_r|+\alpha')+\sqrt{AC\beta}\}$ となる。

3電力システムにおける電解用電力需要の協調(ピークカットおよびロードレベリング)

我国の電解工業が常時占有する発電設備は600万KVAにも達し, ピーク用の揚水発電所の全能力に匹敵する。ピーク用の揚水発電原価は非常に高いので, 電解需要のピークカットによる協調は発電－電解需要家双方にとって大きな利益を生む。ピークカット時の減産をカバーするためのピーク時以外の増流は, 操業上, 設備上, 労務上, 数えきれないデメリットを電解需要家に強いることになるが, これ以前の問題として平均電力原単位の悪化が必ず起こる。この悪化が小さくて柔軟性のあるリアクターは電圧勾配βの小さいもので, βを小さくすることこそ省エネルギーとロードレベリングの要求に応える唯一の方策である。

S 204 充てん複極槽のシミュレーション

京都大学教養部 片桐 晃　京都大学工学部 宮崎義憲　吉沢四郎

1．充填複極槽は主電極間に導電性粒子を充填し，両極間に比較的高い電圧を印加することによって充填粒子上で電極反応を行わせるので，有効電極面積が大きくなり，単位電解槽が小さくなる。そのため，イオン種の濃度が低い廃水処理の場合のように，反応物質の濃度が低く物質移動が問題となる場合や，電解質濃度が低くオーム損失が問題となる場合の電解に適している。充填複極槽を効率よく使うためには，電解槽の特性とそれに影響を及ぼす因子との間の関係を把握する必要がある。本研究では，充填複極槽の特性を明らかにするために，アナコンペーパーと電子回路を組合せた単位電解槽モデルを用いて，粒子の有効電極面積，溶液中の電流分布，電力効率などについて検討した。

2．充填複極槽を二次元的にモデル化して取扱うために次のような仮定をおいた。①しきい電圧V_0[V]未満では電極反応が起らず，V_0以上では拡散限界電流が流れ，②粒子上でのアノード部，およびカソード部の電極面積が等しく，③副反応は起らず，着目している反応は電流効率100％で起り，④粒子間の接触部を通して電子伝導性電流は流れず，⑤粒子そのものの電気抵抗は無視でき，⑥円筒形粒子が，その軸を電場に垂直となるようにして正方格子点上に規則配置している。②，⑥の仮定による対称性から，アナコンペーパーを図1の形に切り，四分円の部分を九等分し，その各部分に①の条件を満足する電子回路を接続し，平均電場E[V/cm]，四分円の半径r[cm]，単位電解槽の大きさa[cm]，しきい電圧V_0，拡散限界電流密度i_d[mA/cm]を変数として二次元的なシミュレーションを行い，有効電極面積，電解電流，全電流を測定した。

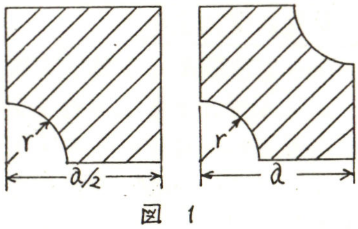


図 1

3．充填複極槽の特性値として電力効率η_pを選んだ。η_pは次式で表わされる。

$$\eta_p = (V_0 \cdot I_F)/(V_{cell} \cdot I_T) \qquad (1)$$

ここで，I_Fは単位電解槽当りの電解電流，V_{cell}は単位電解槽に印加される電圧，I_Tは単位電解槽を流れる全電流を表わす。この特性値に影響を及ぼす因子として，i_d，V_0，r，a，E，溶液の比導電率κを考えた。溶液内は直線的な電位分布になっている，という一次元モデルとは異なる充填粒子近傍の電位分布が得られた。また，有効電極面積とEの関係についても，一次元モデルでは

$$\theta = \cos^{-1}(V_0/2rE) \qquad (2)$$

と表わされるが，これと異なる結果が得られた。ここで，θは粒子が電極として働く部分の中心角の1/2[rad]を表わ

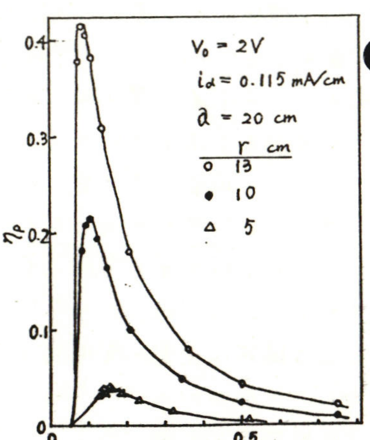


図 2.

す。一次元モデルでは，i_α，κという因子を考慮することができないために生じた差異と考えられる。このことから，充塡複極槽を二次元的に取扱うことに意義があるものと思われる。i_α，rが大きくなるにつれて，また，V_0が小さくなるにつれてη_pは大きくなった。i_αとV_0は電解する対象が決まると自然に決まるものだが，rは制御が可能であり，これは単位電解槽内で最大値をとるようにする必要がある。Eに関しては，図2に示すように，η_pが最大となるような最適値の存在することがわかった。この最適値E_{opt}について，一次元モデルでは$E_{opt}r/V_0=0.629$となるが，本研究では一定値とならず，r，V_0のほかにi_αに依存して変化していることがわかった。i_α，V_0，κ，r/aを一定として種々の値のaに対してη_p-Er曲線を描くとほぼ同一の曲線が得られ，この条件下での相似性が確かめられた。このことから，r/aを一つの因子とみなすことができる。κについては，それを単独の変数としてシミュレーションを行うことはできないが，溶液抵抗と界面抵抗の比を考えることによって検討を加えた結果，κが小さくなるほどη_pが大きくなることがわかった。充塡粒子に対する主電場の方向が異なる二つの場合について比較したところ，充塡方法が同じ場合には，その電場方向が異なっても同様の特性が得られることがわかった。次に，これらの因子を統一的に取扱うための因子について考察した。このモデルを支配する方程式はラプラスの式とその境界条件を表わす式である。その中で，充塡粒子上の境界条件を表わすのは次式である。

$$-\kappa(d\phi/dn)=i(\phi) \qquad (3)$$

ここで，φは溶液内の電位，nは粒子面の法線，$i(\phi)$は2.の①の条件を満足する関数を表わす。(3)式から，$(\kappa V_0)/(r i_\alpha)$という無次元数が考えられる。図3に示すように，この無次元数を一定値として描いたη_p-(V_{cell}/V_0)曲線は一つの曲線で表わされる。このことから，この無次元数は充塡複極槽の特性を決定づける因子と考えることができる。最後に，充塡複極槽の最適操作条件について考察した。最適操作条件はη_pに関する最適条件を求めることと考えた。図4に示すように，η_pはi_α，V_0，r，a，E，κの関数とみなされる。電解する対象が決まるとi_α，V_0，κが決まる。また，rに関しては単位電解槽内で最大値をとる必要がある。一方，廃水処理の場合のように電解槽単位体積当りの電解電流Y_{ST}が決められる。さらに，η_pが最大となるθの値はほぼ一定値として得られ，このときのθ_{opt}からaが決まり，η_pはEのみの関数となる。η_pはEに関して最大値をもつので，そのE_{opt}で操作するのがよいということがわかった。

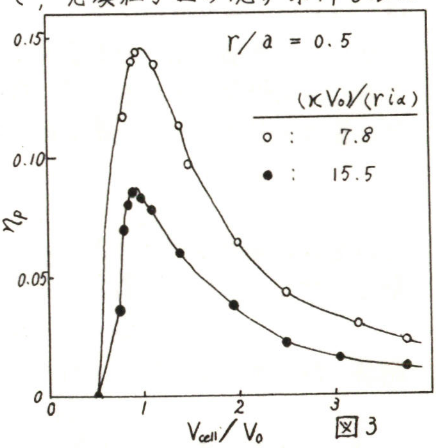


図3

$$\eta_p(i_\alpha, V_0, r, a, E, \kappa) \xrightarrow{\ i_\alpha,\ V_0,\ \kappa\ } \eta_p(r, a, E) \xrightarrow{\ \max r = a/\sqrt{2}\ } \eta_p(a, E) \xrightarrow{\ a=\frac{\sqrt{2}\,\theta_{opt}\, i_\alpha}{2Y_{ST}}\ } \eta_p(E) \rightarrow \eta_{p\,max}(E_{opt})$$

$$Y_{ST}=r\theta i_\alpha/a^2$$

図4

1) 宮崎，片桐，吉沢，電気化学協会1978年秋季大会講演要旨集，B220.

2) 宮崎，片桐，吉沢，電気化学協会第46回大会講演要旨集，B110 (1979).

S 205　電解槽の熱的取り扱い方

三菱軽金属工業(株)研究所　○池内晴彦，有田陽二

1．概　要

アルミニウム電解のような高温溶融塩を用いる内熱式電解槽では，炉の内壁に凝固浴層（フリーズ）が形成される。このフリーズは炉材の保護に有用であるとともに，その大いさと形状が操業上たいへん重要な役割をする。フリーズ形状の悪化に起因する溶融金属中の水平電流は槽内磁場との相互作用により陰極金属の激しい動きを誘い電流効率を低下させる（１，２，３）。また，今日のように省エネルギーの要求が厳しくなると，熱的に安定な形状のフリーズが得られる電解槽の設計も要求される。このフリーズ形状は運転状況で絶えず変化する（２）ので，これまでその解析的取り扱い方が非常に難しかった。それゆえ，このフリーズを移動境界として解くシミュレーション手法が開発される（４）と電解槽の設計は飛躍的に進歩することになる。

2．コンピュータプログラム

フリーズ表面は浴の凝固温度で表わすことができる。電解槽内の温度の算出は，電流によるジュール熱発生があるので，電位計算と同時に行う必要がある．すなわち，電解槽陰極部の電位と温度はつぎの基本的な式から求めることができる。

$$\mathrm{div}\ \boldsymbol{i} = 0$$

$$\mathrm{div}\ \varphi + q_j = 0$$

このときの境界条件をつぎのように選ぶ。

融体・フリーズ間　$q_b = h_b(T_b - T_l)$

$q_m = h_m(T_m - T_l)$

融体・陰極カーボン間　$q_b' = h_b(T_b - T_s)$

$q_m' = h_m(T_m - T_s)$

炉体・外界間　$q_w = 1.16\times10^{4} a(T_w - T_a)^{1.25}$

$+ 5.66\times10^{-12} k[(T_w+273)^4 - (T_a+273)^4]$

こゝで，

$\boldsymbol{i}$：電流密度ベクトル，φ：熱流束密度

q_j：ジュール熱，q：熱流，T：温度

h：熱伝達係数，a：対流係数，k：輻射能

添字b，m，l，s，w，a：浴，メタル，フリーズ表面，陰極表面，外壁，外気

電流によるジュール熱は浴中で最も多く発生しているが，浴と陰極金属は槽内で流動しているため，浴温度と金属温度は均一と見なして差し支えない。これらの式は差分法で解くことができる。メッシュ数

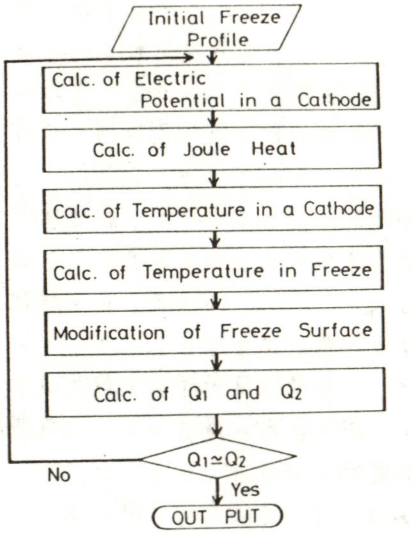


図１．フリーズ形状推算プログラムのフローチャート

Q_1：融体→フリーズ・陰極間の熱流束，Q_2：陰極からの放熱流束，

が多い程計算精度は向上するが，計算時間はメッシュ数のほゞ２乗に比例して長くなるので，メッシュ分割を工夫する必要がある。たとえば，その形状を問題とするフリーズ部は細かく，その他の部分はやゝ大きくとることができる。開発したプログラムのフローチャートを図１に示した。浴の凝固温度をフリーズ表面としているので，その形状変化と温度のフラツキが実質的に小さくなるまで計算を繰り返す必要がある。

3、熱伝達係数の選び方

上述の式を解く最も重要な鍵の一つは融体・フリーズ間の熱伝達係数の選び方にある。この熱伝達係数は流体の無次元解析によって求めることもできるし，また電解槽内部の温度とフリーズ形状を克明に追跡することからも得られる（４，５）。これまでに得られたいくつかの値（４，６，７）を比較して表１に示した。浴・フリーズ間の係数（h_b）は３者とも良く一致しているが，陰極金属・フリーズ間の熱伝達係数（h_m）はあまり良く合致していない。この不一致の理由は別報に詳しく説明してあるが（４，５），電解槽の設計ではこのh_mの値として何を用いるかが非常に重要になる。たとえば，アルミナを側溝から供給する電解槽では小さい方の係数を用いた方が望ましいし，またアルミナを中央から供給する場合は大きい係数を利用するのがよい。理論計算等によって得られる大きいh_mを真の熱伝達係数と呼び，アルミナの側溝供給型に適用する小さい値を見掛けの熱伝達係数（h_m^*）と名付けることにする。この真の係数と見掛けの係数をいろいろの電槽型式に対して適切に使いわけることが電解槽の熱解析の重要なポイントとなる。

表１．融体・フリーズ間の熱伝達係数
（$W \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1}$）

	h_b	h_m
Arita (4)	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-3}~1.5×10^{-2} ＊-1 4.0×10^{-2} ＊-2
Haupin (6)	2.8×10^{-2}	1.5×10^{-3} ＊-1 1.1×10^{-2} ＊-2
Arita (7)	1.7~2.9×10^{-2}	1.2~2.3×10^{-2}

＊-1 真の熱伝達係数，＊-2 見掛けの熱伝達係数

4．電解槽の熱設計例

上述のシミュレーションプログラムを用いて解析した一つの例を図２に示した。アルミナ側溝供給型電解槽であるからh_m^*が適用された。浴と陰極金属の温度は等しく970℃，またフリーズ凝固温度（T_ℓ）を955℃とした。得られたフリーズ形状は実電槽の形状と非常に良く合致している。

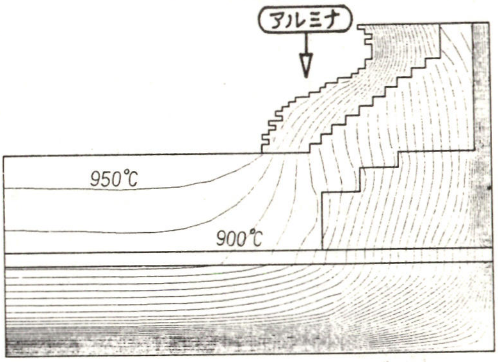


図２．陰極内部の温度分布とフリーズ形状
（見掛け熱伝達係数の適用）

5．文　献

1．N.Urata et al ；Light Metals 1975 vol.1，p.233
2．K.Mori et al ；Light Metals 1976 vol.1，p.77
3．浦田伸夫 ら ；軽金属 26（11）573，1977
4．Y. Arita et al ；Light Metals 1978 vol.1，p.59
5．池内晴彦 ら ；溶融塩 21（2）215，1978
6．W.E.Haupin ；Light Metals 1971 vol.1，p.188
7．K.Arai et al ；Light Metals 1975 vol.1，p.193

S 206 単極反応熱収支に関する考察

京都大学教養部 ○伊藤靖彦　京都大学工学部 吉澤四郎

1. 目的

工業電解槽のエネルギー効率の向上や温度コントロールの重要性についてはいまさら言うまでもない。しかしながら，エネルギー解析においては，従来より，電解反応の前後のエンタルピー変化のみに着目して検討がすすめられてきている。そのため，電解槽内のどの場所で発熱があり，どの場所で吸熱があるか，といった，より具体的な情報を得るには少々もの足りない。たとえば，電解反応全体でみれば吸熱反応であっても，これが陰極部での大きい発熱と陽極部での大きい吸熱の差引勘定の結果としてあらわれている場合が多々有るわけである。このような局部的なエネルギー収支を明確にとらえることによって，冒頭に述べたエネルギー効率の向上や温度コントロールに対するより明解なアプローチが可能になるものと思われる。ここでは，上記観点から，陰極あるいは陽極の一方のみに着目した熱収支について考察する。

2. 方法

単極反応熱収支の内訳は大略次のように考えられる。

発熱量 ＝ 単極反応ペルチェ熱 ＋ ジュール熱（オーム損） ＋ 過電圧相当熱量

右辺の第2項および第3項は，電解系の性質にもよるが，その他電解槽の構造や電極材質に大きく依存するので，ケース・バイ・ケースで考える必要がある。しかし，第1項の単極反応ペルチェ熱については，電解反応がきまれば本質的に定まってくる。この第1項については，以下に示すような方法で求めることができる。

まず，ナトリウムイオンをカチオン成分とする1価－1価溶融塩から金属ナトリウムが陰極析出する場合について考えてみる。この溶融塩に，β－アルミナチューブ中に金属ナトリウムを入れた電極を2本浸漬し，この2本の電極間に温度差をつけてやると，両電極間に起電力が発生する。すなわち，(1)式の電極反応に対して(2)式が成立する。

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na \qquad (1)$$

$$-nF\cdot\frac{dE}{dT} = \bar{\bar{S}}_{Na^+} + \bar{\bar{S}}_{e}(\text{リード線}) - S_{Na} \qquad (2)$$

ここで $\bar{\bar{S}}$ は輸送エントロピーである。非平衡熱力学の理論的帰結から，[1] (2)式の左辺はペルチェエントロピーに等しくなるので，熱起電力の測定から単極反応ペルチェ熱が求まるということになるのである。

3. 結果

一例として，海谷の行なった[2]溶融水酸化物中での水の還元反応

$$H_2O + e^- \longrightarrow 1/2H_2 + OH^- \qquad (3)$$

の熱起電力測定値を図1．に示す。
この測定値から，H_2 1 Nm^3 の発生に対して 182 kcal の吸熱が算出できる。同様な手法で，陽極における酸素発生については，O_2 0.5 Nm^3 当り 799 kcal の吸熱が算出できる。

これらのデータを用いると，溶融水酸化物を電解質に用いる水蒸気の電解におけるエネルギー収支（この場合は熱収支のみについて求める）が図2．のように求まることになる。

この方法論は，今後の汎用化が期待できるが，解決すべき課題も多い。たとえば，隔膜における発生ジュール熱の陰極および陽極室への振り分け方が図2．においては問題になろうし，また，1価－1価電解質以外の系への理論の拡張も必要である。後者については，本大会の他の部門でそのアプローチの一端を報告する予定である。

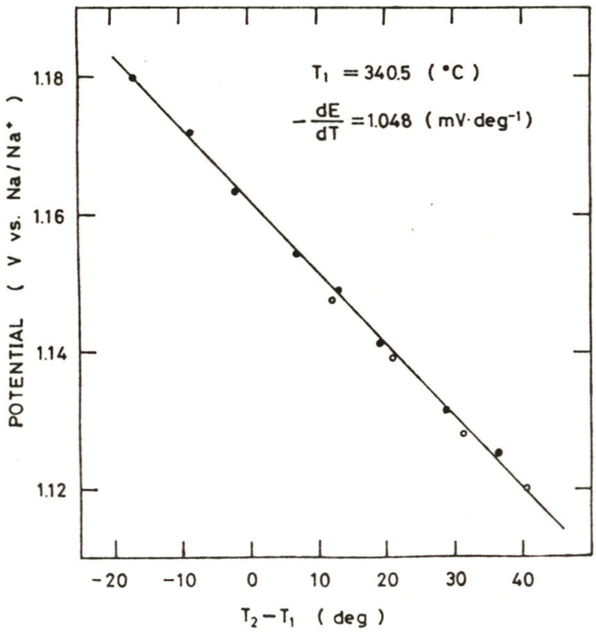
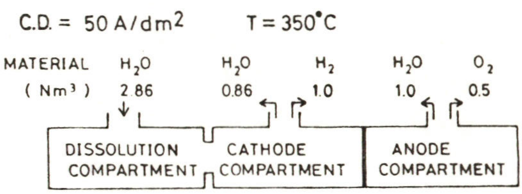


図1．水素電極の熱起電力測定値



	DISSOLUTION COMPARTMENT	CATHODE COMPARTMENT	ANODE COMPARTMENT
HEAT OF DISSOLUTION (H_2O)	1824 (kcal)	−548 (kcal)	−638 (kcal)
OVERVOLTAGE	—	495 〃	80 〃
OHMIC DROP	—	215 〃	215 〃
ΔG − ΔH	—	−182 〃	−799 〃
TOTAL	1824 〃	−20 〃	−1142 〃

TOTAL 661 (kcal)

図2．水電解槽の熱収支

（文献）
(1) J. N. Agar, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng., Vol 3, p31 ~ p121 (1963)
(2) 海谷英男，京都大学修士論文 (1979)
(3) 吉沢四郎 伊藤靖彦 尾形幸生 竹田隆一，電気化学協会第46回大会講演要旨集 D318 (1979)

S 207 新エネルギーシステムと電気化学プロセス

京都大学 工学部　吉澤四郎

表題に関係しわれわれが経験した研究を中心に討論の話題として述べたい。

1. エネルギーの有効利用システム

化学的変換，貯蔵を組み込んだものとして図1のようなエネルギーシステムが主なターゲットとされている。

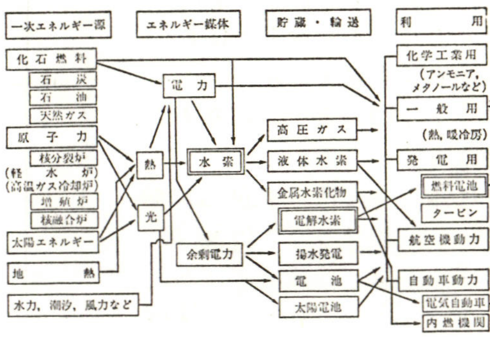


図1　エネルギー有効利用のシステム

これに関連して，図2に示すようなナトリウムサイクルも入れて考えてよいのではないか。このことはあとでまたふれる。

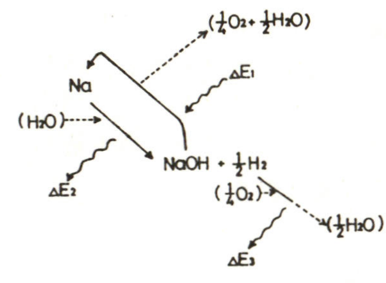


図2　ナトリウムサイクル

2. 水素の製造

水の電解，熱分解，光分解が問題とされている。熱分解では高温をさけて，二段以上の組合わせでは熱力学の第二法則の制限で熱効率が下がる。光分解では反応速度に問題が多くその解決にはかなりの困難が予想される。

電解は過電圧，抵抗成分によるエネルギー損失を如何に切り下げるかが重要課題となる。しかし理論効率の高いことは活用すべき特徴である。さて，その課題解決に，まず高温電解の研究が必要で，すでに高圧水電解，イオン交換膜，ジルコニア等の固体電解質を利用する水（水蒸気）電解が開発の途上にあるが，大規模プラントとして行く必要性からみれば，図3のような溶融塩を用いる水蒸気電解はどうだろうか。

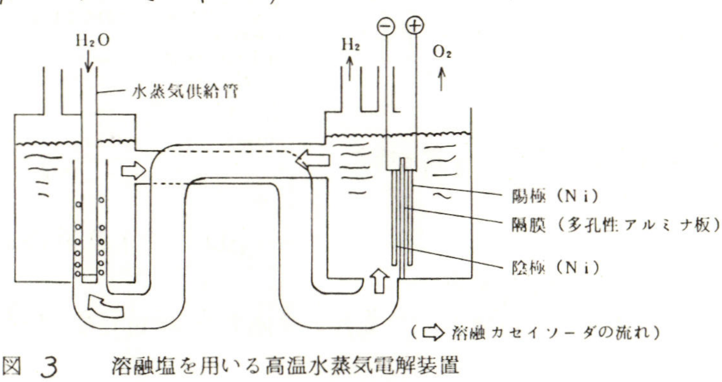


図 3　溶融塩を用いる高温水蒸気電解装置

光分解では反応速度に問題があるので，これを解決するのに図4のような電解とのハイブリッドは効果があると思う。

3. 電力貯蔵

エネルギー密度，電力密度から考え，高温

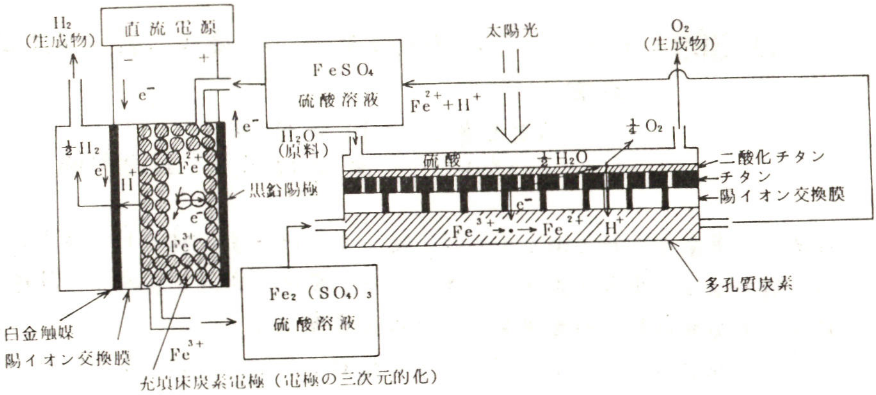


図4　太陽エネルギー，余剰電力の利用を併用した水からの水素製造装置

電池を中心に種々研究が進められている。われわれもLi/Cl_2系について研究してきたが，最近はつぎのような電池

⊖Na/β-アルミナ/溶融$NaOH/O_2, H_2O(Ni)$⊕

の可能性を探り，興味ある結果を得つつある。このようなことから，前にのべた図2のようなナトリウムサイクルをエネルギー有効利用のシステムに組み入れて考えたい。酸素極に触媒を使わないタフな多孔ニッケルが使える処が魅力である。

4. エネルギー回収型反応装置

これまで，塩化水素，塩素化炭化水素の合成，解汞操作などを電池反応を介して行う方法を提案し，その可能性を実験的に確めた。また，このような思想をさらに発展させ，β−アルミナ隔膜を用いる溶融食塩電解に図5のように酸素極を組合わせる方式を案出し，その可能性を基礎的に検討している。電圧は理論的に1.1V低減できる。積極的な省エネルギー法と言えるだろう。

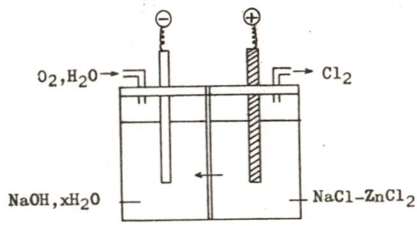


図5　省エネルギー型溶融食塩電解槽

D 309 カーボンブラック粒子/水系のζ-電位に及ぼす界面活性剤の影響

宇部高専　○村田勝雄
山口大工　岡田隆裕，松田好晴

（目的）　界面活性剤（非イオン性，陽イオン性および陰イオン性）のカーボン（C）ブラック粒子のζ-電位に及ぼす影響と，ζ-電位の成因を究明し，同時にCブラック粒子に対する界面活性剤の吸着現象と分散性を考察した。

（方法）　試料はカラー用Cブラック（試料1）と，これを表面処理したものを用いた。試料1をH_2O_2とH_2SO_4で酸化処理（1-1）したもの，空気中で500℃，1時間加熱酸化（1-2）したものおよび4.5 mol dm^{-3} HNO_3で100℃，3時間反応（1-5）したものである。分散媒はイオン強度を一定にするためにハロゲン化カリウム（KX）水溶液などを母体にし，その中へ界面活性剤を溶解させて用いた。

ζ-電位の測定は電気泳動法で行なった。電気泳動速度の測定は三田村理研製限外顕微鏡電気泳動測定装置を使用し，ζ-電位の値はHückelの式で計算した。測定温度は25.0±3.0℃である。以下ζ-電位の大小は絶対値について示す。

（結果）　エマルゲン/KCl水溶液でのζ-電位はエマルゲン濃度一定の場合，KCl濃度が減少すると，その値は小さくなった。ζ-電位の値はKCl水溶液単独の場合より小さい。エマルゲン分子はK^+やCl^-より大きい。エマルゲンがCブラック粒子表面へ吸着するとK^+やCl^-の吸着量が減少するためであろう。ζ-電位への影響はCブラック粒子の表面電荷密度よりすべり面の影響が大きいようである。KCl濃度一定でエマルゲン濃度が変化してもζ-電位は，ほとんど一定である。一定濃度のエマルゲン/KCl水溶液ではζ-電位の大きさは試料1-5＞1-2＞1-1＞1の順でKCl水溶液の場合と同一傾向を示した。

エマルゲン/アルカリ金属塩化物（MCl）およびKX水溶液でのζ-電位は，MClやKX濃度が一定の場合，エマルゲン濃度が変化しても一定であった。ζ-電位に及ぼすアルカリ金属イオンの影響は$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$の順で，アルカリ金属イオン単独の場合とは逆の傾向を示した。また，ハロゲンイオンの影響は$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$の順で，ハロゲンイオン単独の場合と同一傾向を示した。両者とも表面電荷密度が大きく支配するようである。

塩化ドデシルピリジニウム（LPC）/KCl水溶液とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LBS）/KCl水溶液でLPCおよびLBS濃度一定の場合，ζ-電位とKCl濃度の関係曲線は極小を示したが理由は不明である。Cl^-の選択吸着が大きく支配するようである。

界面活性剤のCブラック粒子に対する分散性は，ζ-電位と密接な関係がある。界面活性剤およびKCl濃度一定の場合，ζ-電位の大きさは　エマルゲン＞LBS＞LPC　の順である。Cブラック粒子の界面活性剤水溶液中での安定性は，粒子間のポテンシャルエネルギーからも考察できる。全ポテンシャルエネルギーを計算すると最大値は，各界面活性剤とも15kT以上で，ゾル中のCブラック粒子は安定に存在することがわかる。また，最大値はζ-電位の大きさと関係がある。

D 310　Fe^{2+}の空気酸化反応に対する含水酸化鉄の触媒作用
―共存アニオンの影響―

北海道大学工学部
○田村紘基，穂積哲彦，永山政一

1．Fe^{2+}イオンは中性水溶液中で空気酸化をうけるが，この反応は含水酸化鉄によって促進され，pH，O_2濃度，共存アニオン濃度一定の条件下で速度は次のように表わされる。[1]

$$-d[Fe^{2+}]/dt = \{k + k'[Fe(III)]\}[Fe^{2+}] \quad (1)$$

ここで，[Fe(III)]はFe(III)イオン濃度で表わした含水酸化鉄の濃度であり，kとk'は定数で，kは液相反応の速度，k'は含水酸化鉄の触媒能を表わす。

本研究においては，k'に対する溶液中の共存アニオンの影響を調べた。

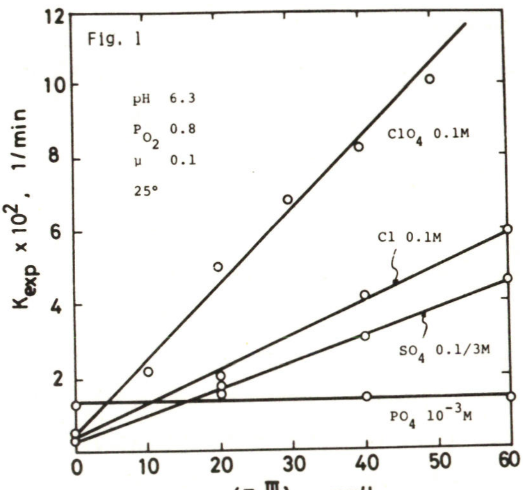
2．含水酸化鉄の調製　Fe^{2+} 0～60 mg/l（$Fe(ClO_4)_2$塩として添加），$NaHCO_3$ 0.01 Mの溶液（25°）にClO_4，SO_4，Cl またはPO_4のNa塩を加えてイオン強度μを0.1とする。溶液を攪拌しつつCO_2－O_2混合ガスを吹き込み，混合割合を調節することによりpHを7に保って1時間放置すると，すべてのFe^{2+}が酸化されて含水酸化鉄の懸濁液が得られる。

空気酸化速度の測定　上記の懸濁液のpHを6～7の間の種々の一定値に保ち，Fe^{2+}濃度が3 mg/lになるように$Fe(ClO_4)_2$溶液を加え，その濃度の変化を追跡する。

3．酸化反応の速度は含水酸化鉄の有無，共存アニオンの種類により異なるが，つねにFe^{2+}に関して1次なので1次速度定数をk_{exp}とすれば，次のように表わせる。

$$-d[Fe^{2+}]/dt = k_{exp}[Fe^{2+}] \quad (2)$$

含水酸化鉄の共存量を種々変化させて酸化反応を行ない，得られたk_{exp}を含水酸化鉄濃度に対してプロットすると直線になった。（図1）したがって，(1)式の成立することが確められたが直線の切片がk，傾きがk'に相当する。ClO_4を基準にとるとSO_4とClはk，k'ともに低下させることがわかる。これに対して，PO_4はより希薄な濃度条件（10^{-3} M）において，液相反応の速度（kの値）を著しく増大させるが，含水酸化鉄の触媒能（k'の値）はほとんど0とする。これらのアニオンのうち，SO_4の反応抑制効果は，SO_4が含水酸化鉄上の反応活性点の数を減少させるとともに，溶液中のFe^{2+}と錯体を作って反応活性なFe^{2+}イオンの濃度を低下させることによるものであることがわかった。反応に対する他のアニオンの影響についても，Fe^{2+}とアニオンの錯形成，アニオンによる含水酸化鉄の表面状態の変化と関連させて検討する。



文献1）H. Tamura, K. Goto and M. Nagayama, Corrosion Sci., 16, 197 (1976).

D 311 テトラシアノ銅(II)酸イオンの生成定数

京都大学工学部 吉村精司　京都大学教養部 片桐 晃　京都大学工学部 吉沢四郎

1．CN^-のアノード酸化において，銅イオンが触媒作用をすること，その場合の電荷移動反応は(1)式で表されること，および，中間体として生成した$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$は(2)式の反応速度で

$$Cu^{I}(CN)_4^{3-} \longrightarrow Cu^{II}(CN)_4^{2-} + e^- \quad (1)$$

$$-d[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]/dt = k_0[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]^2/[CN^-]^2 \quad （但し，k_0 = 74\ M\cdot sec^{-1}） \quad (2)$$

分解することを明らかにした。$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$の生成定数を求めることは$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$の分解の反応機構を明らかにする上で意義があると思われる。そこで，カレントインタラプター法を用いて，(1)式の反応の標準電極電位を求め，その値から$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$の生成定数を計算した。

2．電解槽には通常のH型セルを用いた。作用電極には1 cm^2の電極面積を持つ白金平板電極を，基準電極にはSCEを用いた。電位の経時変化の測定にはデジタルメモリーを用いた。$[CN^-]$を十分大きくし，電解中も場所によって濃度が変わらないようにした。支持電解質には1 M KOHを用いた。測定は25°Cで行なった。

3．銅イオンを含むCN^-溶液中で白金電極に一定のアノード電流を流すと，$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$が電極表面で(1)式に従って生成し，同時に電極近傍の溶液中で(2)式の速度に従って分解するので，溶液中に定常的な$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$の濃度分布が形成されると考えられる。ここで電流を切ると，Nernstの式に従って電極表面での$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$と$Cu^{I}(CN)_4^{3-}$の濃度によって決まる電位が観測されると考えられる。定常状態に達したときの電極表面での$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$濃度$[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]_s$を拡散方程式（(3)式）を境界条件（(4)，(5)式）を用いて解くことによって求めると，(6)式

$$d^2[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]/dx^2 = k_0/D\cdot[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]^2/[CN^-]^2 \quad (3)$$

$$x=0;\ d[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]/dx = -J/DF,\quad [Cu^{II}(CN)_4^{2-}] = [Cu^{II}(CN)_4^{2-}]_s \quad (4)$$

$$x=\infty;\ d[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]/dx = 0,\quad [Cu^{II}(CN)_4^{2-}] = 0 \quad (5)$$

$$[Cu^{II}(CN)_4^{2-}]_s = (3J^2[CN^-]^2/2k_0DF^2)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

が得られる。従って，電流切断直後の電位E'は(7)式で表されると考えられる。測定したE'

$$E' = E^0_{Cu^{II}(CN)_4^{2-}/Cu^{I}(CN)_4^{3-}} + RT/3F\cdot\ln\frac{3}{2k_0F^2D} + 2RT/3F\cdot\ln J - RT/F\cdot\ln[Cu^{I}(CN)_4^{3-}] + 2RT/3F\cdot\ln[CN^-] \quad (7)$$

と電流密度J，$[Cu^{I}(CN)_4^{3-}]$，および$[CN^-]$との関係は(7)式をほぼ満足する。そこで，これらの関係から$D=10^{-5}cm^2\cdot sec^{-1}$と推定して(7)式から$E^0_{Cu^{II}(CN)_4^{2-}/Cu^{I}(CN)_4^{3-}}$を計算すると，0.66V vs. NHEとなった。この値からCu^{2+}/Cu^{+}系の標準電極電位0.153V vs. NHE（25°C），および$Cu^{I}(CN)_4^{3-}$の全生成定数$10^{30.53}M^{-4}$（25°C）を用いて$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$の全生成定数を計算すると，$10^{22.0}M^{-4}$（25°C）となった。さらに，この生成定数と(2)式の反応速度式を用いて考察し，$Cu^{II}(CN)_4^{2-}$が(8)，(9)式に従って分解するという反応機構を提案する。また，求めた

$$2Cu^{II}(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Cu^{II}_2(CN)_6^{2-} + 2CN^- \quad (8)$$

$$Cu^{II}_2(CN)_6^{2-} \longrightarrow 2Cu^{I}(CN)_2^- + (CN)_2 \quad (9)$$

生成定数を用いて，従来，多くの研究者によって研究されてきたCu^{2+}とCN^-の化学反応の機構についても考察する。

D 312 塩基性アルミニウム塩の ^{27}Al NMR

神戸大学工学部
金治幸雄・塩野已喜男・泉谷敬次郎・出来成人

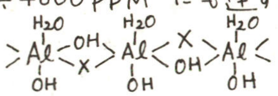
目的　塩基性アルミニウム塩は金属Al をAl塩に溶かすことによって作られ $[Al_m(OH)_n(H_2O)_x]X_{3m-n}$ の一般式を有するポリカチオンである。このものは浄水剤その他に利用され用途が多い。文献的には $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ その他が考えられているが，不明の点も多い。本研究ではAl塩として $AlCl_3$ および $AlBr_3$ を選び，これにAlを溶解する比率を変えて，その物性および構造を調べた。

方法　合成法は Al^{3+}/X^- の当量比が2，4，6になるようにAlを加熱還流法または水銀添加法で溶解した。測定は溶解物水溶液について，粘度，電気伝導度，pH，ラマン・スペクトル，^{1}H NMR，^{27}Al NMR測定を行なった。^{27}Al NMRは日本電子製JIM−PS−100型高分解能核磁気共鳴装置にFT−NMR装置を付加させ25 MHzで行なった。

結果　$Al^{3+}/X^- \fallingdotseq 6$ の試料はAlを溶かした原液濃度が濃いとき全体が完全にガラス状に固化した。とくに $AlBr_3$ 系では原液濃度が4Nでも固化する。

粘度，電気伝導度等の測定結果は Al^{3+}/X^- の比が大きいほど重合物の多いことが解った。ラマン・スペクトルでは Al^{3+}/X^- の比の大きなものでは $350 \sim 380\ cm^{-1}$ にAl−OH−Alに基因する吸収が現われた。また $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 錯体に基因する吸収が $520 \sim 550\ cm^{-1}$ に $[Al(OH)_4]^-$ の ν_1 振動が $620 \sim 640\ cm^{-1}$ に現われるときがあった。

^{27}Al NMR測定結果の代表的シグナルを図1に示す。図1のA型は $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ に基因するシグナルで $Al^{3+}/X^- > 5.5$ 以外のすべての系で現われたが，Al^{3+}/X^- 比の小さい程その相対強度は大であった。B型は $[Al(OH)_4]^-$ のシグナルで，これは $AlCl_3$ で作った時は生成液を希釈したとき初めて現われたが，$AlBr_3$ で作った時は原液が淡い時には生成液にも現われた。C型は $[Al_m(OH)_n(H_2O)_x]X_{3m-n}$ のシグナルで巾広であり Br系では $\Delta H_{1/2} \fallingdotseq 4000$ PPM にも達する。これは例えば左のよ



うな重合を考えたとき各軸方向の電場勾配の異りから非対称パラメーターの増大と，粘性の増加が原因していると思われる。ケミカル・シフトから6配位錯体であり，Cl系で $Al^{3+}/Cl^- > 5.5$ 以上では完全に重合物のみとなっていた。

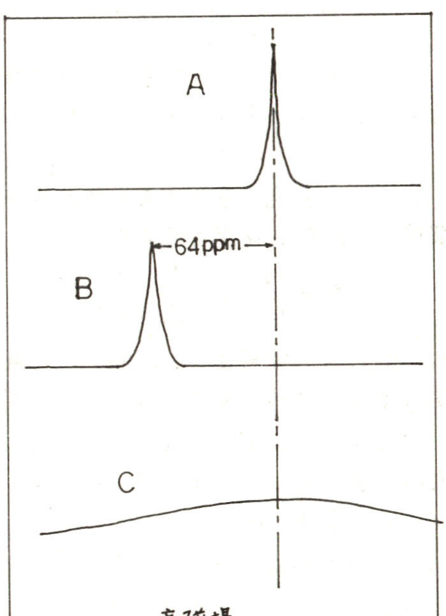


図 1

D 313 二成分系結晶水和物溶融体の超音波物性

(神戸大学工学部工業化学科) 出来成人，箭野義明，
河村幸則，金治幸雄

1．演者らは，高濃度電解質水溶液についての研究の一環として，種々の物性，構造の濃度依存性を広い濃度範囲で測定し，希薄域と濃厚域との差違について報告してきた。今回は，高濃度域の溶液内相互作用について検討するため $CaCl_2\cdot 6H_2O$，$Ca(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，$ZnCl_2\cdot 6H_2O$，$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ を互いに組み合わせた二成分系結晶水和物溶融体について超音波吸収と音速の測定を行ない，若干の知見を得たので報告する。

2．試薬は，市販特級の $CaCl_2\cdot 2H_2O$，$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$，$ZnCl_2$，$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ を用い，試料溶液は，これらを減圧脱水又は二回蒸留水により希釈し，通常のEDTAキレート滴定法にて濃度決定し六水塩に調製した。その後，グラスロートで加温沪過を行ない等カチオン，等アニオンとなるように組み合わせ，種々の組成に混合した。超音波吸収及び音速測定は，当研究室で設計，製作したセル及び回路を用いた。吸収の測定はパルス法を用い 5.3～90.1 MHz の周波数範囲で，音速の測定はシングアラウンド法を用いて 5.3 MHz で，いずれも 40℃，60℃の恒温槽中で行なった。

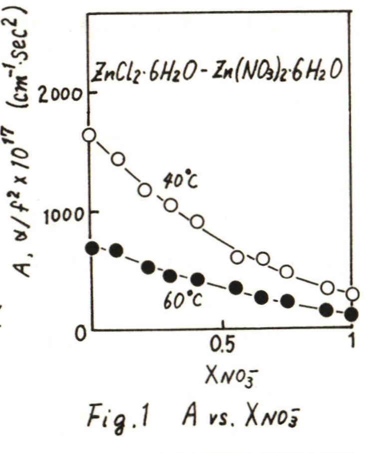


Fig.1　A vs. $X_{NO_3^-}$

3．測定した吸収係数 α の周波数分散に対して次の単一緩和式を仮定し各定数を決定した。

$$\frac{\alpha}{f^2}=\frac{A}{1+(f/fr)^2}+B \qquad (A,\ B,\ fr:\text{定数}) \qquad (1)$$

さらに，これらの定数を基に体積粘性係数 η_v を算出した。音速 u からは，次式を用いて断熱圧縮率 β_s を算出した。

$$u^2=1/\rho\cdot\beta_s \qquad (\rho:\text{密度}) \qquad (2)$$

さらに，この β_s を基に次式（Passynski 式）を用いて，電解質の水和数の決定を試みた。

$$h=\frac{n_w}{n_i}\left(1-\frac{\beta_s}{\beta_w}\cdot\frac{V}{n_w\cdot\bar{V}^\circ}\right) \qquad (3)$$

n_w，n_i は水，電解質のモル数，β_w は純水の断熱圧縮率，V，$\bar{V}^\circ$ は溶液の体積，純水の部分モル容積である。

吸収データに関しては，$ZnCl_2$ を含む系に大きな組成依存性が見られ，クロロ錯体生成による溶液構造の変化を示唆した。顕著な例を Fig.1 に示した。音速データに関しては，各系で加成性からのずれが見られ，溶液内の相互作用の組成による変化を敏感に反映したものと思われる。β_s の変化は，$ZnCl_2$ を含む系で大きな組成依存性が見られ，h の変化は，水和状態の変化に関する情報を与えた。顕著な例を Fig.2 に示した。

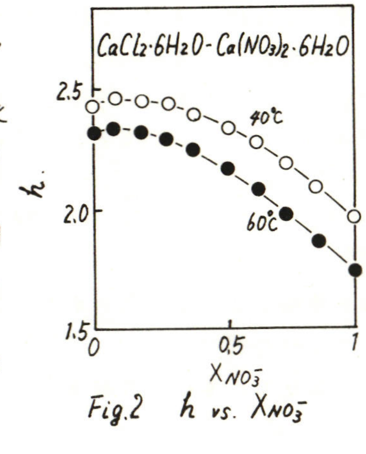


Fig.2　h vs. $X_{NO_3^-}$

D 314 CO_2 - CO 転化反應

（広島大学工学部）

佐田哲二, ○妹尾菊雄, 九内淳堯, 佐々木和夫

二酸化炭素の資源化利用は世界的関心の的であり，各種各様の試みがなされている。井上祥平氏等によるポリマーチェインへの直接取りこみなどのように反応原料としてそのまま利用する画期的成功例もあるが、概しては、利用し得たとしても小規模であり、環境への蓄積に寄与できる規模での利用法は見当たらない。

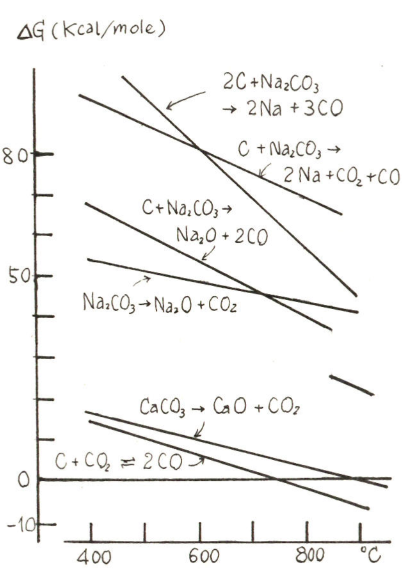
電解還元の方法も、ファインケミカルの立場から見れば、まだまだ大いに可能性が秘められているが、資源化への要請に応え得るかは疑問がある。

大規模利用の立場からみると一酸化炭素への転換が最も安直で実用性が高いものに見える。一酸化炭素取得には衆知の水性ガス反応か、炭素還元による Boudouard 反応 $C+CO_2 \rightleftarrows 2CO$ …(1) がある。前者は水素を要する点で問題が残り、後者は高温を要する点で難点がある。後者の反応は 50% 転化の平衡点は常圧で 750℃ 付近にあるが、固/気系反応のために実用温度は 1100℃ 以上を必要とする。鉄系の触媒は有効ではあるが、必ずしも実用的ではない。

われわれは当初、なんらかの方法で(1)の平衡をずらせることを意図して検討を始めたが問題の解決には固/気 系から離れる必要があることに気付いた。この着想のうち、本報では炭素陽極を用いる溶融炭酸塩電解の方法についての検討結果を報告する。

実験に先立って、身近かな炭酸塩材料としてナトリウム、カルシウム塩について熱力学上の検討を行なった。結果の一部を図に示す。この図によると、炭酸ナトリウムの炭素還元は 1000℃ に於ても $\Delta G > 0$ であり、外部からのエネルギーを必要とする。ここに電解法を併用する可能性が生じる。

電槽には大型タンマン管、磁製ルツボ，Niルツボなどを試用し、陽極には黒鉛、陰極にはニッケルを用いた。電解前に電槽雰囲気はHeで置換し、発生する気体は全量をガスビュレットに捕集し、GC 分析により組成を決めた。



〔結果〕 Niルツボを用い、これを陰極として両極を隔離せずに電解した場合には、500℃程度でも、発生ガスの 10% 以上の一酸化炭素を含む（最大 33%）。しかし、両極を分離したり、磁製ルツボを用いたときには、CO 発生は殆んどない。

二重タンマン管を用い，両極の発生ガスが混合しないようにして電解した場合には、ガス発生は陽極でのみみられ、陰極では極板上に炭素の沈積がみられる。

D 315 プラズマによるNb_2O_5とホウ素の反応によるホウ化ニオブの生成

青山学院大学理工学部　　松本 修，塩入八卅男
小沼光晴，神崎 愷

1　目的　六方晶AlB_2型結晶構造をとるニホウ化ニオブ，NbB_2，はB含有率66.5〜70.0 at.%の領域において存在し，超伝導性を示す。演者らはこれまでにプラズマを利用して種々の遷移金属酸化物と炭素の高温反応によって超伝導性炭化物を合成した。これまでNb_2O_5とホウ素の反応によるNbB_2の生成反応は減圧下(10^{-4} Torr)，高温(1600°C)の状態で行なわれている[1]が，今回は炭化物の合成と同様にNb_2O_5とホウ素のプラズマによる常圧下における高温反応によってニホウ化ニオブを合成し，さきにニオブとホウ素より合成した生成物[2]と比較検討することを目的とした。

2　方法　Nb_2O_5粉末をホウ素と所定の割合に混合し，アルゴンプラズマアークを用いて3000°C以上に加熱して溶融反応させてNbB_2を合成した。化学分析およびX線回折の結果から生成物の組成および構造を決定し，生成物の組成および構造に依存する密度および超伝導臨界温度を測定した。

3　結果　反応の結果，銅ハース陽極上に銀白色の金属状の塊状生成物が得られ，電極の周囲にとりつけた水冷蛇管上には白色粉末が付着した。X線回折および赤外吸収スペクトル測定により銀白色金属塊はAlB_2型NbB_2，白色粉末はH_3BO_3と同定された。反応の際の物質収支を求めたところ生成される気体中のBとOの比がほぼ1であるところから反応の結果BOが生成しこれが空気中の水分と反応してH_3BO_3となったと推測される。Nb_2O_5に対するBの混合量を変化させたところ，B/Nb_2O_5がモル比で約10の場合に遊離ホウ素の少ないほぼ化学量論組成のNbB_2が得られた。したがってNb_2O_5とBの反応によるNbB_2の生成は$Nb_2O_5 + 9B \rightarrow 2NbB_2 + 5BO$にしたがって進行していると推測される。この際の$Nb_2O_5$中のNbの95%以上が$NbB_2$に変換した。銀白色金属塊のESCAスペクトルをさきにNbとBから生成したNbB_2のそれと比較したところNb3dの結合エネルギーは両者においてほぼ一致していたが，Nb_2O_5よりの生成物のスペクトル中にはB_2O_3にもとづくB1sの強いピークが見出され，生成物中の含有酸素はB_2O_3によると推定された。生成NbB_2のVickers硬さおよび密度の測定値はさきにNbとBより生成したものの値と大差なく，文献値ともほぼ一致していた。超伝導臨界温度の測定結果においても両者は6K以上の値を示し，大きな差異は見られなかった。得られた結果の一例を表1に示す。

表1　生成物の比較

混合比	同定された相	格子定数(Å) a	格子定数(Å) c	組成	遊離B含有率(%)	酸素含有率(%)	密度 ($g \cdot cm^{-3}$)	Hv 100 ($kg \cdot mm^{-2}$)	Tc (K)
B/Nb_2O_5=10	NbB_2	3.105	3.319	$NbB_{1.9}$	0.4	1.9	6.9±0.1	2900±100	6.7, 4.0
B/Nb=2.6	NbB_2	3.104	3.317	$NbB_{2.1}$	1.1	1.0	6.9±0.1	2900±100	6.3

文献　1) P. Peshev, L. Leyarovska and G. Bliznakov, J. Less-Common Met. 15, 259 (1968).
2) 松本 修，浅倉正，小沼光晴，神崎 愷，電気化学協会 第45回大会講演要旨集 C.211 (1978).

D 316 ムライトの生成反応機構 I
—低温における生成反応機構—

長崎大教育　小山田了三　○木村裕幸

〔緒　言〕 カオリナイトや他の粘土鉱物を高温焼成するとムライト結晶が生成する。ムライトの生成は1300°Cまでにほぼ完了するが、その生成にあたってはカオリナイトが約500°〜600°Cでメタカオリン（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）に、約980°CでAl-Siスピネル（$2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$）に、そして約1100°Cでムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）にというように構造が3度変化すること、および成分鉱物が絹雲母、カオリナイト、石英、長石などと多種であることなどの複雑な現象を伴うため、ムライト化の機構についてはまだ十分解明されていない点が多い。

カオリナイトおよび他のアルミノシリケートのムライト化反応については、現在まで①鉱化剤を添加する、②ガス雰囲気を変化する、③加圧するなどの方法により反応を促進するためのいくつかの試みがなされてきた[1]。

本実験では、カオリン試料を700°〜1200°Cで長時間（90日間）焼成し、低温における焼成時間とムライト生成量の関係を検討してムライト生成反応機構に関する知見を得ることを目的とした。

〔実験方法〕 使用したカオリンは広島県備後庄原のもので、水簸により2μ underのものを集めて原料とした。これにLiFを鉱化剤として5.19%（0.2モル分率）添加し、これを棒状試料（40mm, φ5mm, 2g）とし、低温（700°〜1200°C）で長時間（90日間）焼成したものを測定日ごとに取り出し、そのムライト生成量をX線で同定し、生成量と焼成時間との関係を検討した。

〔実験結果〕 実験によって得られたムライト生成量曲線を図1に示した。ムライト生成は700°Cにおいて72時間、800°Cでは48時間、900°Cでは4時間、1000°C, 1100°C, 1200°Cではすでに昇温途中で認められ、焼成温度の上昇につれてムライト生成開始時間が早くなることが判る。また飽和ムライト量も焼成温度の上昇につれて多くなっている。

ムライト生成量(α)と焼成時間(t)との関係を $\log\alpha - \log t$ 、および $\alpha - \log t$ についてそれぞれ調べた。その結果 $\log\alpha - \log t$ では全体が湾曲し、はっきりとした傾向が認められず両者は $\alpha - \log t$ の関係、すなわちTamman式（$\alpha = A + B\log t$）による表示が適当であると思われる。各温度におけるTamman式は、

700°C　$\alpha_1 = -4.3 + 2.3\log t$　（t: 72〜1300 hr）

900°C　$\alpha_2 = -0.5 + 3.0\log t$　（t: 1.5〜1000 hr）

1100°C　$\alpha_3 = 4.2 + 3.3\log t$　（t: 1〜600 hr）

となった。

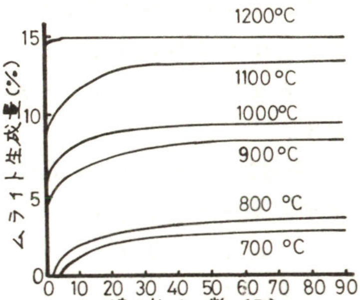


図1. ムライト生成量と焼成日数との関係

以上の結果に誘電率の結果を加えてムライトの生成反応機構について述べる。

〔文献〕 1) S.P.Chaudri, Trans Indian Ceram. Soc., 28, (1), 24-30, 1969

D 317 Carbon/LiCl-KCl溶融塩界面での貴金属元素の無電解析出

東北大学工学部　新倉順二，内田勇，外島忍

1.目的　カーボン電極は溶融塩中において広い電位範囲をもつ電極として重要であり、これを用いた研究は数多い。しかしその表面に関する研究は少なく、Lepinay[1]らがLiCl-KCl溶融塩中において、カーボン電極上にPt(Ⅱ)の無電解析出が起こる事を報告している程度である。ここでは、この現象にさらに検討を加え、無電解析出が他の貴金属においても起こる事を確認し、無電解析出の機構を、カーボン表面の官能基、及びメルト中に残存するオキサイドイオンとの関連において検討していく。

2.方法　電極としてグラッシーカーボンをパイレックスガラス中に封入したものを用いた。LiCl-KCl溶融塩はHCl処理により精製したものを用い、乾燥アルゴン雰囲気下、450℃で実験を行なった。研磨、洗浄した後、乾燥器(110℃)中に12hr放置した電極を、目的金属イオンを約1mM/l含む溶融塩中に浸す。浸漬中の電極電位の変化を記録し、所定時間後、アノード定電流を流してストリッピングカーブを得る。これを電極表面の処理、浸漬時間、浸漬回数等の条件を変えて行ない、その結果から析出した金属の量、その他の知見を得た。

3.結果　Table 1に対象とした金属種とLiCl-KCl溶融塩中での標準酸化還元電位(vs. 1M Pt(Ⅱ)/Pt)、及び無電解析出の有無を示した。Pd～Auの貴金属では5分間の浸漬で$2\sim4\times10^{-8}$ mole/cm²の析出が認められた。しかし、As、Biは析出が認められず、UO_2はその境界に位置している。Fig.1はPd(Ⅱ)の溶液に5分間浸漬した後の定電流ストリッピングカーブを示している。1回目に浸漬した場合の1と、その直後に同一電極を用いて2回目の浸漬を行なった場合の2とには明らかに差異が認められ、2回目になると析出量が減少しているのがわかる。また浸漬中の電極電位変化も1回目とそれ以降とでは差が認められた。以上の結果と、他の実験結果とから、この無電解析出はカーボン表面上で次式のように起きているものと考えられる。

$$2PtCl_4^{2-} + C + 2O^{2-} = 2Pt + CO_2 + 8Cl^-$$ (Ptの場合)

式中のオキサイドイオンO^{2-}は、メルト中に不純物として残存するものと、カーボン表面の官能基(>C=O, -COOH, >C-OH etc.)に由来するものがあると考えられる。

Table 1.

Couple	E° (V)	deposit
Bi(Ⅲ)/Bi	-0.635	x
As(Ⅲ)/As	-0.46	x
UO_2^{2+}/UO_2	-0.285	?
Pd(Ⅱ)/Pd	-0.214	o
Rh(Ⅲ)/Rh	-0.196	o
Ru(Ⅲ)/Ru	-0.107	o
Te(Ⅱ)/Te	-0.10	o
Ir(Ⅲ)/Ir	-0.057	o
Pt(Ⅱ)/Pt	0.000	o
Au(I)/Au	0.205	o

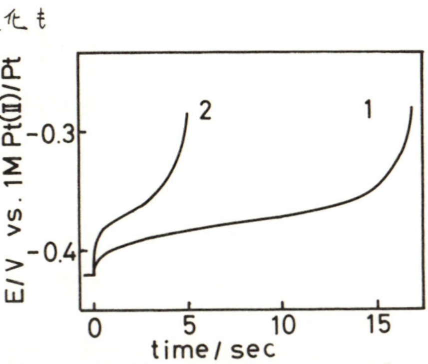


Fig.1. Anodic stripping curves for GCE soaked in the melt solution containing Pd(Ⅱ).　i=30μA

(1) J. De Lepinay et al., J. Electroanal. Chem., 45 (1973) 419.

D 318 溶融塩化物系での熱起電力測定

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 尾形幸生　○竹田隆一

1.目的　溶融塩化物系で熱起電力を測定する目的は，おもに次の3つにまとめられる。まず才1に，温度差を利用してエネルギーを得るような溶融塩電池の可能性をさぐることがあげられる。才2には，電気化学システムのエネルギー収支の詳細な検討があげられる。例えば，溶融食塩の電解によって金属ナトリウムと塩素を得る場合，全体として吸熱反応になることが分かっている。しかし現在では，陰極陽極それぞれの単極反応の熱収支を別個に測定された例はない。そのため電解槽の最適構造に関して，いまひとつ情報不足の感をまぬがれない。このような単極反応の熱収支の解析が熱起電力の測定によって可能になってくるわけである。最後に，熱起電力の測定によってイオンのエントロピーが分かるので，溶融塩中でのイオンの性質も分かる。

2.方法　熱起電力を測定した実験装置を図1に示す。H型セルを図のようにおき，2つの電気炉を用いて左側はT_1，右側はT_2になるように温度調整器で設定して温度差をつけた。T_1を一定にしておいてT_2をかえていく時，定常状態になるのに約20分ほどかかった。Agar氏の水溶液系での実験では，定常状態になるのに約50分ぐらいかかっている。本研究では，溶融塩を用いて高温状態にあり，拡散が容易となるので，この20分という遷移時間は妥当なように思われる。図1には例として，Na|NaCl-$ZnCl_2$|Naのセルでの熱起電力測定の実験装置を示す。隔膜としてβ-アルミナを用いた。

3.結果　一例として，Zn|NaCl-$ZnCl_2$|Znのセルでの熱起電力の測定結果を図2に示す。他の系も含めた一連の結果を用いて上記の目的に沿った各種解析を行なった。

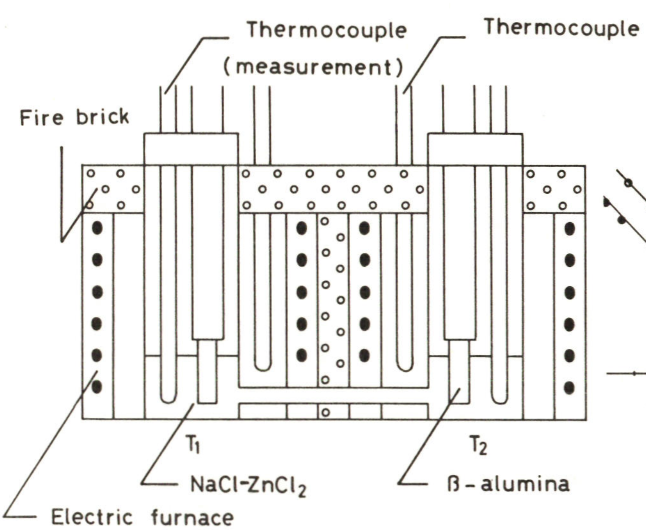


図1．Na|NaCl-$ZnCl_2$|Naセル

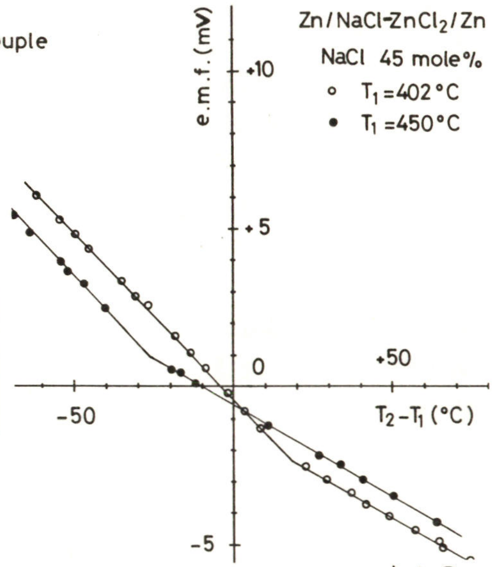


図2，Zn|NaCl-$ZnCl_2$|Znセルでの熱起電力

D 319 アルカリ・ヨウ化物2元系状態図

室蘭工業大学工学部　太刀川哲平，戸田茂雄，佐藤忠夫

1．目的：溶融塩の状態図は反応機構の解析，溶融状態における諸現象の解明，溶融塩電解法などの基礎資料となるものである．アルカリヨウ化物2元系状態図については，NaI－KI，NaI－CsIに関する報告があるのみである．従って，KI－RbI，NaI－RbI，CsI－RbI，CsI－KI，CsI－NaI 2元系状態図をもとめたので，報告する．

2．方法：本実験に用いた試薬は市販高純度試薬（Merck社およびJohnson Matthey社製）で，試料の調製は不活性ガス（N_2）の満してあるドライボックス中で行なった．目的組成に調製した試料の10～30mgを一回の測定に供した．AlおよびPtパンを用いた．使用した装置は理学電機社製示差熱天秤であり，また，加熱速度は1.25～10℃/minであった．

3．結果：Fig.1はKI－RbI系状態図である．Fig.2はNaI－RbI系の状態図で，共晶組成51.3 NaIモル%，共晶温度469.3℃であった．Fig.3はCsI－RbI系で，共晶組成33.9 RbIモル%，共晶温度585.8℃であった．Fig.4はCsI－KI系で，共晶組成38.5 KIモル%，共晶温度555℃であった．Fig.5はCsI－NaI系で，共晶組成48.5 NaIモル%，共晶温度430℃であった．

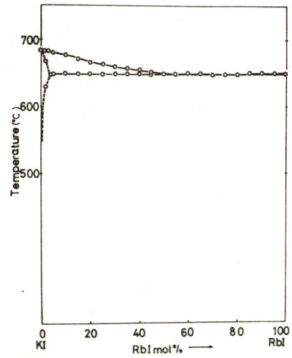


Fig.1 The system KI－RbI

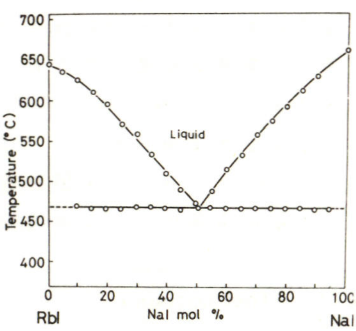


Fig.2 The system NaI－RbI

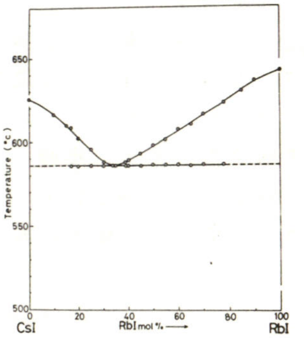


Fig.3 The system CsI－RbI

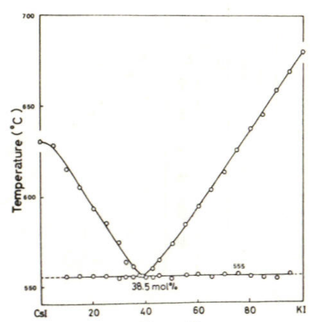


Fig.4 The system CsI－KI

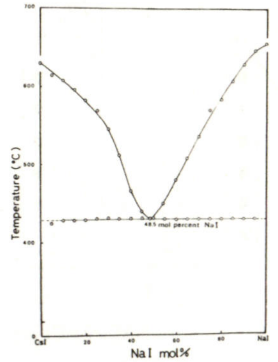


Fig.5 The system CsI－NaI

D 320 KCl-LiCl系溶融塩における6B族酸化物の溶解度

室蘭工業大学工学部　佐藤忠夫，戸田茂雄，太刀川哲平

目的

我々は先に$AlCl_3$～NaCl溶融塩中におけるWO_3，MoO_3の溶解度を報告[1]した。それは，これらの酸化物は$WOCl_4$，WO_2Cl_2，MoO_2Cl_2などのオキシクロライドを生成して溶解し，その溶解度は溶媒中の$AlCl_3$濃度および温度の上昇とともに増加するというものであった。本研究は$AlCl_3$系溶融塩とはイオン形態の異るKCl～LiCl系溶融塩中においてWO_3，MoO_3，CrO_3の溶解度を測定し$AlCl_3$系におけるそれと比較検討しようとするものである。

方法

（MoO_3，WO_3の場合）分析試料採取用の枝管のついたパイレックス製アンプル中にKCl～LiCl混合塩とタブレット状の酸化物を入れ減圧下で溶封する。このアンプルを振動装置とファンの付いた電気炉中で所定の時間加熱する。この炉は一度に最大20本の試料の装てんが可能であり，また炉を閉じたままで未溶解の酸化物を溶融塩から分離することができる。WO_3の分析にはシリコニン重量法を，MoO_3の分析には亜鉛アマルガム還元法を採用した。（CrO_3の場合）N_2雰囲気のパイレックス試験管中のKCl～LiCl溶融塩の底部に溶融したCrO_3を沈め上澄液を採取する。CrO_3の分析には酸化還元滴定法を採用した。

結果

Fig.1にCrO_3の溶解度と温度との関係を示す。

Fig.2にMoO_3の溶解度と温度との関係を示す。

Fig.3にWO_3の溶解量の時間依存性を示す。

WO_3の場合はCrO_3，MoO_3の場合と異なり，溶解度が小さく，溶解平衡に達する時間が長く，またその溶解挙動も複雑である。

(1) 第11回溶融塩化学討論会（名古屋）

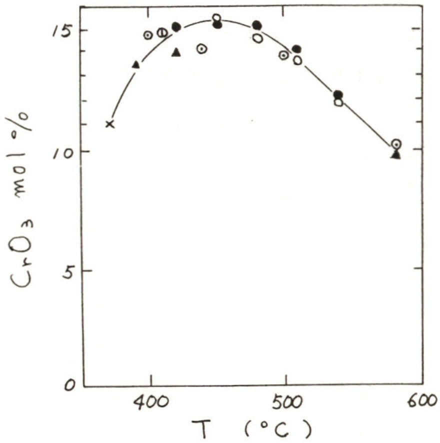


Fig. 1　CrO_3の溶解度の温度変化

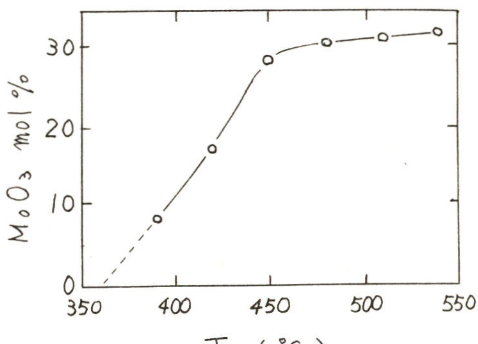


Fig. 2　MoO_3の溶解度の温度変化

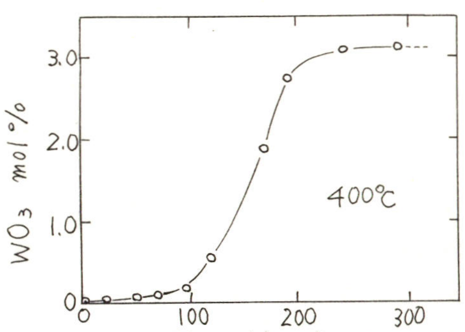


Fig. 3　WO_3の溶解量の時間変化

D 321 溶融アルカリ塩化物中への三酸化タングステンの溶解(I)

山梨大学・工学部　児島弘直・長田昇三

1　目的　溶融アルカリ塩化物への金属酸化物の溶解挙動について知見をうることは、溶融塩電解および溶融塩を取扱う分野で必要なことである。我々は現在まで、遷移金属酸化物、例えば、Ni_2O_3、Co_3O_4 および Fe_3O_4 などの溶融アルカリ塩化物への溶解について既に報告してきた。これらの系では、酸化物から生じる酸素ガスあるいは酸化物イオンにより過塩素酸イオンなどの生成が認められた。また、Cr_2O_3－KCl系では過塩素酸イオンの生成ならびに Cr^{3+} が Cr^{6+} に酸化されていることが認められた。このように溶融アルカリ塩化物への金属酸化物の溶解は複雑な反応を伴っていることが推定される。これらの点を明らかにするための研究を行っているが、今回は三酸化タングステンのアルカリ塩化物への溶解挙動について検討を加えたので報告する。

2　実験方法　アルカリ塩化物としては塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの市販特級品を200℃で乾燥したものを用いた。三酸化タングステン（WO_3）は和光純薬製のものを用いた。溶解方法は白金るつぼ中に、まず酸化物を入れてその上にアルカリ塩化物を入れ所定の温度で所定の時間加熱し溶解させた。一端を封じた石英管を溶融アルカリ塩化物中に挿入し、直ちに取り出し急冷試料を採取した。採取試料を化学分析で溶解量を測定し、赤外スペクトルおよび可視・紫外スペクトを測定して生成イオン種の同定および定量を行った。

3　結果　KCl－WO_3系およびNaCl－WO_3系について900℃および1000℃で1〜24時間溶融させた。KCl(40g)－WO_3(1g)の系では900℃、1時間〜4時間加熱後採取した急冷試料は灰色の濃い色を呈しており、7時間以後の試料は白色を呈していた。また、NaCl(40g)－WO_3(1g)系では、KCl系に比べて着色はうすく、1時間加熱後の試料のみが灰色であった。また、4時間後採取した試料は白色を呈していた。この着色の差は溶解量の差によるものであろうと思われる。KCl－WO_3(1g)の900℃1時間および24時間後採取した急冷試料の赤外スペクトルをFig.1に示す。Fig.1の1130 cm^{-1}付近にブロードな吸収が、540 cm^{-1}付近に弱い吸収がある。1130 cm^{-1}のピークは過塩素酸イオンによるものではないかと思われる。Cr_2O_3－KCl、Ni_2O_3－KCl系においても同様な現象がみられている。時間の経過とともに吸収強度が小さくなっているが、生成過塩素酸イオンの分解によるものだと思われる。このことは採取試料の着色が時間とともに変化していることからも推察できる。

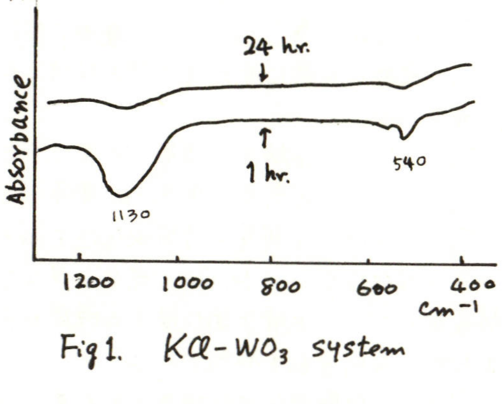


Fig 1.　KCl－WO_3 system

D 322 塩化物溶融塩中での非消耗性アノードとしての鉄ーニッケルフェライト

横浜国立大学 工学部 高橋 正雄

塩化物溶融塩電解用黒鉛アノードにかわる非消耗性電極材料としてはSnO_2，各種スピネル，ペロブスカイト型酸化物，SiC，ZrB_2などが検討されている。本研究は水溶液系の新しいアノード材料として開発された焼結フェライト電極，とくにニッケル（コバルト）・鉄ーフェライト電極の塩化物溶融塩中での安定性を検討した。試料は$NiO\cdot Fe_2O_3$あるいは$CoO\cdot Fe_2O_3$と$FeO\cdot Fe_2O_3$との均一固溶体で，$Ni_xFe_{3-x}O_4$，$Co_xFe_{3-x}O_4$で示される気孔率0.5%の緻密な3〜5 mmφの棒状電極である。xの増大につれて抵抗率は増大し10^{-2}〜$10^{-1}\Omega cm$である。図1〜4はPt，Ti，Ni，Feのアノード特性で，水溶液と異なり大きなアノード溶出を示す。図5はニッケルフェライト電極の特性で，自然電位より貴に分極すればアノード溶出，卑にすれば還元溶解が起こり非消耗アノードとはなり得ない。しかしNiO分を増すと図6，7に示すように溶解は抑制されることを見出した。x=0.75の図8では電気化学的に非常に安定でinertである。表1は塩素発生直前の+1.0v（vs Ag/AgCl（0.1））におけるアノード溶出電流密度とNiOとの関係を示し，x=0.75は0.16にくらべ溶出電流が1/250に抑制されている。コバルト・鉄ーフェライト電極についても同様な結果である。仮に物理的・機械的な侵食や崩壊などを受けないフェライト電極で$0.1 mA/cm^2$のアノード溶出だけを受けるものができたとすれば，その寸法安定性は5mpy（mm/y）であり，$1A/cm^2$の電流密度で電流効率95%の塩素発生を行いえたとすれば電極消耗（原単位）は$0.4 kg/Cl_2$トンとなろう。

表1

$\frac{NiO}{NiO+Fe_2O_3}$ モル分率	$Ni_xFe_{3-x}O_4$ x	+1.0vでのアノード電流密度
0.1	0.16	150 mA/cm^2
0.2	0.33	130
0.3	0.53	40
0.4	0.75	0.6

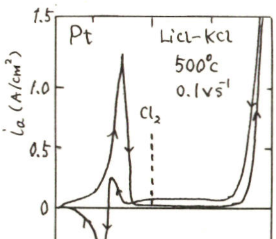


図1

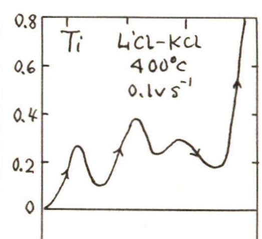


図2

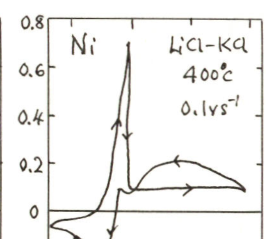


図3

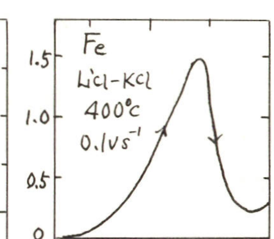


図4

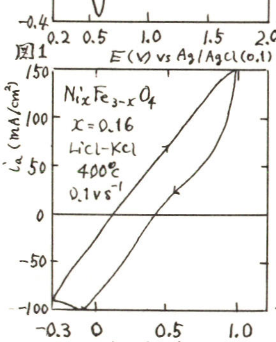


図5

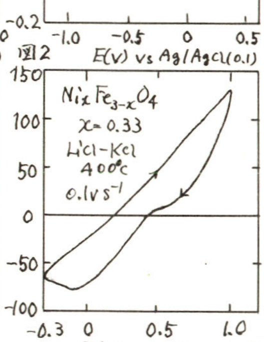


図6

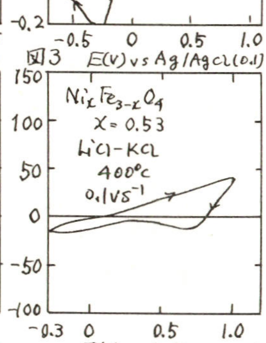


図7

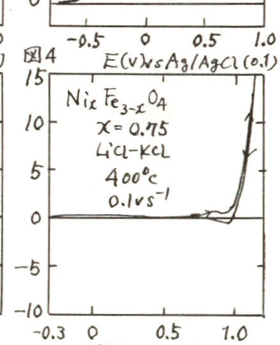


図8

D 323　ジシアンジアミドのフッ素化電解

同志社大学工学部

田坂明政, ○小口雅彦, 川口雅之.

1. 目　的

現在チッ素フッ化物はフッ素化剤およびレーザー用ガスなど多方面にわたる利用が考えられるようになっている。発表者らはN－F化合物の新しい利用方法の開発をめざしながら、NF_3 を安定に製造するための基礎的研究を行った。これまでの研究に基づき[1]、電解浴として溶融KF·2HFを用い、NF_3 合成の出発物質としてジシアンジアミドを選んだ。そして、本系の電流密度－電位曲線の測定および陽極生成ガスの分析から、NF_3 合成の最適条件を検討した。

2. 方　法

電解浴は市販の酸性フッ化カリウムに無水フッ酸（ダイキン工業株式会社製）を加えて、KF·2HFの組成に調製し、恒温槽中で常に120℃に保った。この浴を脱水のための予備電解したのち、出発物質であるジシアンジアミドを加え、ふたたび予備電解を行ってから電流密度－電位曲線を求めた。また、電解浴にLiFを添加して電流密度－電位曲線を求めた。電流密度－電位曲線測定の場合には、みかけの表面積 1.5 cm^2 の炭素を陽極に用いた。一方、定電位電解による陽極生成ガスの製造のためには、みかけの表面積約 30 cm^2 の炭素棒を1～3本用いた。得られた陽極生成ガスをガスクロマトグラフィーで分離し、IRで同定した。

3. 結　果

(1) 定電位法による電流密度－電位曲線より、ジシアンジアミドの濃度が増すと臨界電流密度が増大した（Fig.1 参照）。また、電解浴にLiF 0.6 wt% 以上添加すると陽極効果が抑制され、臨界電流密度が増大し、本系においてもLiF添加の効果が確認された。

(2) 6 V (vs. Pt) での定電位電解により得られた陽極生成ガスのIRスペクトルにおいて、NF_3, CF_4, RCN, N_2O のバンドが観察された。そして、陽極生成ガスのガスクロマトグラムには、大きな3つのピークと7つの小さなピークがみられた。このうち、3つの大きなピークについてはIRスペクトルにより、保持時間の短い順に、N_2, CF_4, NF_3 であることが確認された。

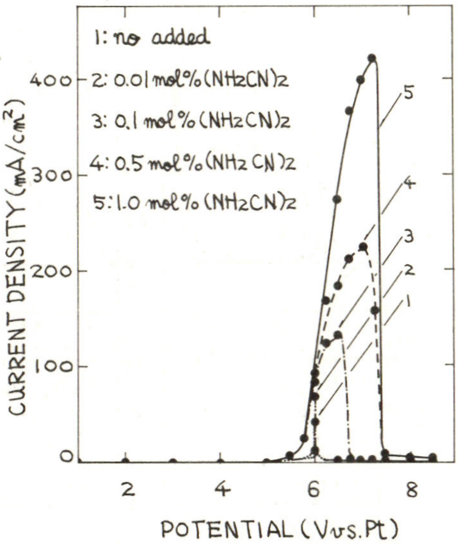


Fig.1 電流密度－電位曲線に及ぼすジシアンジアミドの濃度の影響 KF·2HF system 120℃

文　献

(1) 田坂, 小口, 渡辺 第4回フッ素化学討論会講演予稿集, P.22 (1978)

D 324 溶融水酸化ナトリウム中の酸素イオン活量の測定

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 秀考

1、目的

溶融水酸化ナトリウムは、低融点、高電導度の溶媒であるが、耐食材料がわずかしか見当らない、aggressiveな溶媒である。しかし、陰極防食や不働態化現象による耐食性の向上も期待されるので、材料に対する溶媒の性質を明らかにすることが、その利用上、必要と思われる。一般に溶融塩系においては、特に金属材料の腐食の問題に関連して、電位と溶媒中のO^{2-}イオン活量との関係を図示して、溶媒の性質を整理する方法が広くとられており、溶融水酸化物に対しても同様な試みがTremillon[1]らによってなされている。しかし、基準電極を明確にした、より厳密な溶融水酸化ナトリウム中の酸素イオンのとりあつかいが必要であり、ここでは、安定化ジルコニアとβアルミナを用いた電池の起電力測定によって行なった実験について報告する。

2、方法

溶融水酸化ナトリウム中で、(1)式であらわされる電池を組むと、

$$Na / \beta\text{-}Al_2O_3 / NaOH\,(O^{2-}\text{含む}) / ZrO_2\text{-}Y_2O_3 \,|\, O_2\,(Pt) \quad\text{——— (1)}$$

電池の総反応は、

$$2Na(l) + 1/2\,O_2(g) = Na_2O(soln.) \quad\text{——— (2)}$$

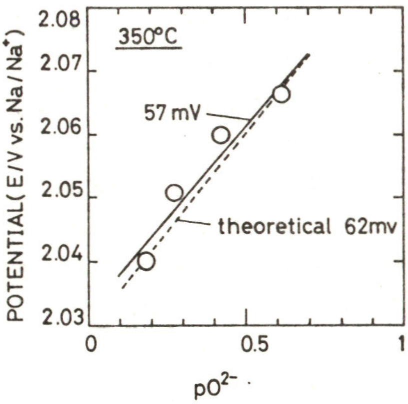
であらわされる。また、この電池の起電力は(3)式であらわされる。

$$E = E^0 - 0.062 \log a_{O^{2-}} + 0.031 \log P_{O_2} \qquad (V,\ 350℃) \quad\text{——— (3)}$$

(但、a, P.はそれぞれ活量,分圧をあらわし、金属ナトリウム、ナトリウムイオンの活量は一定としている。) 従って、P_{O_2}一定の条件でEを測定することにより、酸素イオン活量の測定が可能となる。

3、結果

酸化カルシウムの既知量を水酸化ナトリウムに添加した際の電位－pO^{2-}図を図に示す。電位とpO^{2-}の間には直線関係が得られ、勾配の理論値とも比較的よい一致がみられる。以上のように、起電力とpO^{2-}の間に直線関係が成立することが確かめられたので、この電池の起電力測定から、この溶媒への酸化物溶解度の決定や、各種金属材料に対する電位－pO^{2-}図作成が可能となる。



図、電位－pO^{2-}図

(参考文献)

1) B. Tremillon et al. ; Electrochim Acta 12 1065 (1967) など

D 325 溶融水酸化ナトリウム中での酸素の陰極還元反応機構

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 秀考

1、目的

溶融水酸化ナトリウム中に、適当な金属を浸せきし，酸素と水蒸気を供給しながら陰極還元を行なうと，水酸イオンが生成する。演者らは、このような陰極反応の応用を目的として、βアルミナ溶融食塩電解法の陰極反応や，溶融水酸化ナトリウムを用いた高温二次電池正極反応への適用可能性について検討を加えて来た。その結果，電極の特性に対して、電解浴中の水の濃度や電極表面の酸化物が大きな影響を及ぼすことがわかった。ここでは，陰極還元反応に対する，電解浴中の水の影響，酸素分圧の影響について検討を加え、還元機構について考察した結果について報告する。

2、方法

溶融水酸化ナトリウム中で(1)式のような電池を組むと

$$Na/\beta\text{-}Al_2O_3/NaOH/O_2, H_2O\,(Ni, Pt) \qquad (1)$$

起電力をあらわすネルンスト式は(2)式となる。

$$E = 2.3 + 0.062\log P_{H_2O}\cdot(P_{O_2})^{1/2} \quad (V,\ 350°C) \qquad (2)$$

（但，金属ナトリウム，水酸化ナトリウムの活量は1とおいている。）

従って，溶融水酸化ナトリウム（350°C）中での酸素ー水蒸気極の平衡電位は，βアルミナ/ナトリウム電極を基準電極として用いると，(2)式のEの値そのものになる。

3、結果

上述のβアルミナ/ナトリウム電極を基準電極に用い，酸素ー水蒸気極の陰分極特性を測定した。定電位法によりもとめた分極特性の一例を図に示す。電極は，多孔性ニッケル製のガス通気型電極である。2.1V付近と1.9V付近に電位平坦部がみられるが，1.9V付近のものは，電極表面の酸化物が関与する反応によるものと考えられる。また，電解浴と接する気相の水蒸気圧を変化させた場合，分極特性に大きな変化がみられたので，酸素ー水蒸気の陰極還元反応には，電解浴中の水の濃度が大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。現在，金属平板を半分浸せきし，三相界面が維持されるようにした電極を用いて，検討を続けており，その結果もあわせた上での考察について報告する予定である。

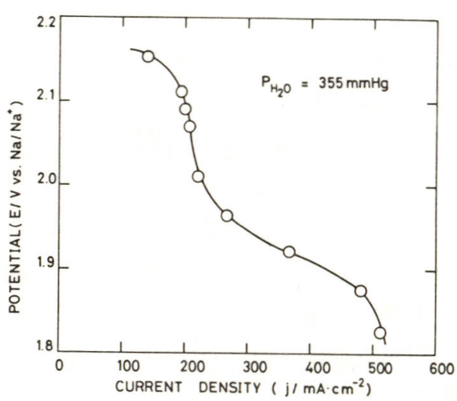


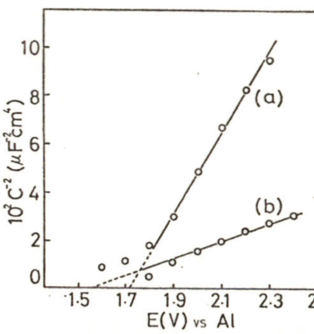
図　分極特性の一例

D 326 AlCl$_3$-NaCl溶融塩中における塩素電極反応

東北大学工学部　漆畑広明, 内田勇, 外島忍

目的　AlCl$_3$-NaCl溶融塩系は、溶融塩電池あるいはアルミニウムの電解浴として工業的に重視されているが、ここで一つの問題点は塩素発生に対して安定なアノード電極材料の開発である。従来、塩素電極にはグラファイトなどのカーボン電極が使われているが、この電極は溶融塩中で膨張し、塩素発生により破壊され必ずしも最適であるとは言えない。そこで筆者らはこのカーボン電極に代わりうる電極として化学的、熱的に安定な酸化スズなどの金属酸化物によるDSAタイプの電極を考え、これとグラッシーカーボン電極について塩素電極反応を比較検討した。

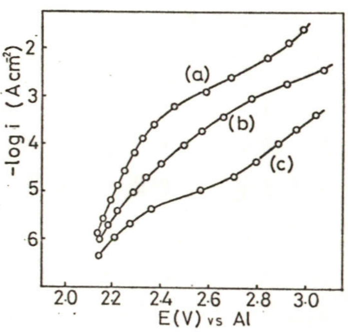
方法　AlCl$_3$-NaCl溶融塩溶媒の精製は、昇華法-Al還元処理-前電解を組み合せて行った。酸化スズ電極はパイレックスガラス基板にスプレー法で形成した多結晶膜を使った。電極面積を決めるためにテフロンを不要部分にコーティングした。グラッシーカーボン電極(GC電極)はパイレックスガラスに封入したもの、またはテフロンコーティングし45°に切断した電極を使った。実験はチッ素雰囲気下175℃で行い、参照電極にNaCl飽和のAlCl$_3$-NaCl溶融塩中のAl電極、対極にW板を使った。AlCl$_3$-NaCl溶融塩溶媒は、溶媒の酸塩基度をpCl($=-\log a_{Cl^-}$)によって定量的に表現できる溶媒であるが、実験はpCl=1.1を基準とした。[1]



Mott-Schottky plots for SnO_2 with different doping levels in $AlCl_3$-NaCl melt at 175℃ pCl=1.1
(a) low doped SnO_2 $N_d=7\times10^{19}$ cm^{-3}
(b) high doped SnO_2 $N_d=3\times10^{20}$ cm^{-3}
(f = 1kHz)

結果　(1)界面容量特性　Fig1に示すのは異なるキャリヤー濃度の酸化スズ電極のMott-Schottkyプロットである。これからAlCl$_3$-NaCl溶融塩中で酸化スズ電極は半導体として挙動していることがわかり、ハイドープ, ロウドープそれぞれの電極に対しフラットバンド電位はpCl=1.1で1.49(V), 1.68(V)の値が得られた。

(2)分極特性の比較　Fig2に(a)GC電極,(b)ハイドープ,(c)ロウドープ酸化スズ電極のターフェルプロットの比較を示めした。GC電極における2.4(V)付近での電流の飽和はCl^-イオンの拡散限界である。同様にロウドープ酸化スズ電極においても電流飽和が見られるがCl^-イオンの拡散限界にしては電流が小さいため酸化スズ電極の半導体としての性質が影響しているものと思われる。これに対しハイドープ酸化スズ電極では分極特性が改良されGC電極の特性に近ずいていることがわかった。



Tafel plots of chloride ion oxidation at constant current.
(a) G C. (b) high doped SnO_2 $3\times10^{20}cm^{-3}$ (C) Low doped SnO_2 $7\times10^{9}cm^{-3}$ pCl=1.1.

1). L.G.Boxall et al., J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 223

D 327 $AlCl_3$－NaCl混合溶融塩中での硫黄の酸化還元反応

九州工業大学 ○松永守央
テネシー大学 G. Mamantov, R. Marassi, J.P. Wiaux

〔目的〕 本大会講演A124で報告したように，Na/S(IV)二次電池は，高電圧・高エネルギー密度を有する有望な電池系である。本報告では，その正極反応である硫黄の酸化還元反応について詳細に検討した結果を報告する。

〔方法〕 昇華して得た$AlCl_3$と400℃で真空乾燥したNaClをグローブボックス中で種々の組成に調整した$AlCl_3$－NaCl混合溶融塩を電解質に用いた。ボルタメトリーの作用極には，白金およびタングステンの微小電極（面積約$0.1\,cm^2$），対極には白金板，比較電極にはガラス薄膜で分離されたアルミニウム線を用いた。クーロメトリーの作用極には，タングステンスパイラルを用いた。実験温度は175～250℃である。

〔結果〕 $AlCl_3$－NaCl（63：37 m/o）溶融塩中に1.46×10^{-2} molal（モノマー基準）の硫黄を溶解し，タングステン微小電極を用いて電位走査法および微分ポーラログラフィーにより得られた結果をFig. 1に示す。この結果から明らかなように，溶解した硫黄は3段階の酸化反応（A, B, C）と1段階の還元反応（D）をうけることがわかる。還元反応はS^{2-}の生成反応であることが知られている。一方，酸化反応は，定電位下の電流－時間曲線より作成したポーラログラムおよびTable 1に示したクーロメトリーの結果から，第2段（B）と第3段（C）の生成物はそれぞれS_2^{2+}および$S(IV)$（SCl_3^+）であることが判明した。また，Table 1の結果から，第1段（A）では，温度および硫黄濃度に依存して，S_8^+（S_{16}^{2+}）およびS_8^{2+}が生成物であると考えられる。さらに，電位走査法などによる定量的取扱および定電位クーロメトリーのlog i－t曲線の形から，次のような反応が起っていると考えられる。

Table 1 Coulometric results

t/°C	Cs/molal	n_{app} A	B	C
175	0.49×10^{-2}	---	---	4.1
	2.35	0.13	---	---
	2.50	0.13	---	4.1
225	2.57	0.13	---	---
	3.68	0.14	---	---
250	0.72	0.22	---	---
	1.07	0.19	1.08	4.25
	4.17	0.14	---	---
	15.00	0.14	---	---

$S_8 = S_8^+ + e$，$2S_8^+ \rightarrow S_{16}^{2+}$，$S_8^+ = S_8^{2+} + e$

もしくは　$S_8 = S_8^{2+} + 2e$，$S_8^{2+} + S_8 = S_{16}^{2+}(2S_8^+)$

一方，硫黄の濃度を変化させ，第2段と第3段の反応の半波電位を測定した結果，次のような反応が推定された。

$$S_8^{2+} + 8AlCl_4^- = 4S_2Cl^+ + 4Al_2Cl_7^- + 6e$$

$$S_2Cl^+ + 10AlCl_4^- = 2SCl_3^+ + 5Al_2Cl_7^- + 6e$$

さらに，溶融塩の組成を変化させ，同様の実験を行なった結果，50/50よりacidicな溶融塩中では，SCl_3^+の生成が確認された。

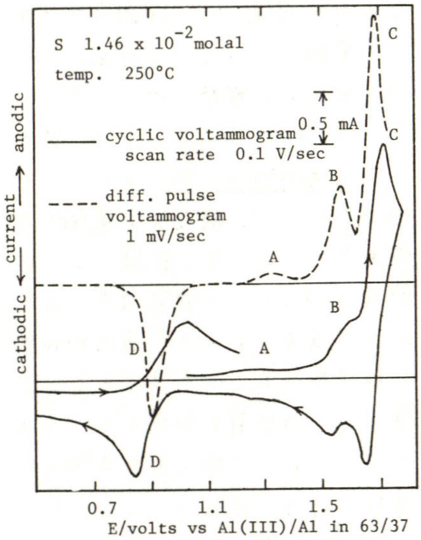


Fig. 1 Voltammograms

L201

L301 ～ 304

受 賞 講 演

L 201 〔武井賞受賞講演〕

固体化学に関する電気化学的研究

東京大学工学部　笛木和雄

本研究の内容は，金属の酸化および硫化反応の平衡論および速度論的な研究に関するものである。

最初にとりあげた研究課題は金属の腐食に関するもので，特に注目すべきは，合金の腐食反応の研究である。合金の代表として真ちゆうをえらび，その生成自由エネルギーを計算し，その結果を用いて，それまで純金属について検討されていたpH－電位図を2元合金の場合に拡張して真ちゆうの腐食を論じた。さらに，3元合金について，各成分の化学ポテンシアルを計算する方法を示し，3元合金生成自由エネルギーを求め，これが実測値と一致することを確認し，この方法が，多成分系の場合にも適用できることを示した。次に，金属の高温酸化を平衡論的にさらに論議するために考案された，T－△G状態図（P_{O_2}を酸素圧として$\triangle G = RT \ln P_{O_2}$）を用いて，種々の金属の酸化被膜を解析する方法を示し，それが，実際の観測結果とよく一致することを確かめた。さらに，この方法を，2元合金の場合に適用して2元合金上に生成する酸化物被膜の構造を推測する方法に拡張し，実際の観測結果と一致することを明らかにした。

これらの一連の研究は，金属および合金の腐食に関する新しい，有力な平衡論的研究方式を示し，かつ，新しいデータを提供したものである。

つゞいて，硫化水素および水素混合ガスによる金属の硫化の速度論的な研究をおこなった。まず，銀の硫化速度が表面反応支配であることを明らかにし，その硫化反応速度と反応生成物の非化学量論組成との関係を，反応生成物の電子導電率の変化から求め，硫化水素による銀の硫化反応機構は，硫化銀表面における硫化水素の2電子移行反応で説明されることを示した。さらに，スズ，タングステン，マンガン，クロム，鉄，銅，モリブデン，チタンあるいはコバルトなどの硫化反応を速度論的に研究し，それぞれの硫化反応が，表面反応あるいはイオンの拡散によって律速される反応機構で説明されることを明らかにした。

これらの研究は，金属の硫化反応を速度論的に研究して，その反応機構を明らかにしたものである。

その他，主として固体内部の物質移動過程を，拡散および格子欠陥から説明した。

〔佐野賞受賞講演〕

L 301 レジストメトリーおよびインピーダンス法による不働態皮膜の研究

東京工業大学工学部　水流　徹

本研究は次の3項目，電極レジストメトリーの開発，界面インピーダンス法による鉄表面不働態皮膜の研究，およびインピーダンス測定による金属腐食モニター法の開発，にわけられる。

1）電極レジストメトリーの開発とその不働態皮膜研究への応用。

金属蒸着膜電極の電気抵抗が表面アノード酸化皮膜の生成および還元過程で変化する事実を発見し，亜鉛，錫，銅，アルミニウム，鉄，ニッケル，クロム，チタンおよび鉄クロム合金蒸着膜電極についての一連の研究結果より，この現象を利用した電極表面皮膜の新しい“その場”測定法（レジストメトリーと呼ぶ）を開発し，その理論的および実験的基礎を確立した。さらに，この方法を多くの金属表面不働態皮膜測定に応用し，これらの皮膜が半導体であること，そのn－型あるいはp－型伝導性がレジストメトリーによって区別できること，などを明らかにするとともに，特に鉄表面不働態皮膜の層構造に関する詳細な知見，たとえばFe_3O_4内層と$\gamma-Fe_2O_3$外層の表面に過剰酸素をもつ層構造などを明らかにした。この研究は，数原子層程度の表面皮膜のその場測定法が比較的限られている現状において，新しい表面皮膜測定法を提供するものである。

2）インピーダンス法による鉄表面不働態皮膜の研究

鉄表面不働態皮膜電極の界面インピーダンス特性を広い周波数域について測定し，その結果を従来主として使用されてきたベクトル軌跡図と異るボード線図方式を用いて解析することにより，皮膜が電子伝導性のよい半導体であり，皮膜内の電位降下は少く，印加過電圧の大部分は皮膜表面のヘルムホルツ層にあることを示す有力な証拠を見出した。さらに，FeOおよびFe_3O_4電極の表面に生成するアノード酸化皮膜の界面インピーダンス特性が鉄表面不働態皮膜と同一である事実を示し，不働態化における$\gamma-Fe_3O_4$皮膜の役割を強調した。

3）インピーダンス測定による金属腐食モニター法の開発

腐食防食工学の分野では最近，簡便且つ正確な腐食モニター法の開発が最重要研究課題になっている。インピーダンス測定による腐食速度推定の原理はすでに知られていたが，低周波と高周波の交流を重畳させることで，反応の放電過程の抵抗と溶液抵抗とを同時に且つ連続的に測定することを可能にし，従来から有望視されていたインピーダンス法腐食速度測定を腐食モニター法としてはじめて利用することに成功した。なお，多くの腐食系について，この方法でモニターされた腐食速度と実際の腐食速度との間にはよい一致が得られている。

〔 棚橋賞受賞講演 〕

L 302

イオン交換膜法食塩電解技術

旭化成工業(株) 世古真臣，瀬藤敏樹，読谷山昭，小川晋策
旭硝子(株) 浮橋寛，白神修，小田吉男，浅輪達郎
鈴木嘉一郎，佐藤公彦
徳山曹達(株) 尾上康治，佐田俊勝，柿原陽助，藻谷研介
松浦俊二

水銀による環境汚染問題が社会的にクローズアップした昭和48年6月，政府は，カセイソーダの製造法を水銀法から非水銀法に全面転換することを決定し，第一期製法転換は実施された。その後，オイルショックと低経済成長もからみ，ソーダ業界は苦況の中で活路を見出すべく日夜苦慮している。

隔膜法では，製品の50%カセイソーダ中の食塩(約1%)をはじめ各種不純物含有量が水銀法カセイソーダよりも多いため，レーヨン，セロハンなどの原材料には不適当であり，また装置材料の腐食の問題，さらには陰極液の蒸発・濃縮に伴う設備費・運転費の問題及びボイラー使用に基く二次公害（SOx，NOxなど）の発生防止を考えねばならないという難点がある。

一方，イオン交換膜法は，陽イオン交換膜を密隔膜として用い，食塩などの含有量の少い濃厚カセイソーダを効率よく製造する電解方式である。そして，この方法の良否の鍵をにぎるのは陽イオン交換膜の性能と寿命である。

1972年，アメリカのduPont社が商品名Nafionという弗素系炭化水素の陽イオン交換膜を開発して以来，そのイオン選択性の大きいことをはじめとして，電導性，耐熱性，耐化学薬品性及び機械的強度がすぐれているため，イオン交換膜法は一躍食塩電解方式の花形として注目され出してきた。

国外，とくにアメリカではDiamond Shamrock社，Hooker社，Ionic社などが積極的にイオン交換膜法の開発にのり出し，現在商業的規模で一部稼働している。一方，わが国においても，旭化成工業（株），旭硝子（株）及び徳山曹達（株）は早くからイオン交換膜法の研究開発にとりくみ，各社それぞれ独自の技術を開発し，現在商業的プラントで操業している。

上記三社の現状をのべれば次のようである。

旭化成工業（株）は，昭和42年にベンチスケール，昭和43年にパイロットプラントを建設してイオン交換膜法の開発を行ってきたが，昭和50年4月に世界ではじめて年産4万tのカセイソーダを製造するイオン交換膜法を完成させた。交換膜は当初Nafion 315 を使用していたが，昭和51年11月からは自社開発の改質膜（パーフロロカルボン酸基を導入した膜）に切り換えている。陽極もまた自社開発のものでRuO_2 50モル%以上の三成分系固溶体をコーティングしたものである。電解槽は複極式セル構造をとり，電流密度40A/dm^2，90℃で電流効率は平均93%で，20〜40%カセイソーダ（水銀法と同等品質）が得られている。さらに熱回収型の濃縮装置を使用し，カセイソーダt当りの所要蒸気量は0.4〜0.7tときわめて少い。同社の技術は電気化学工業（株）青梅工場，及びカナダのパルプ工場にライセンスを行った。

旭硝子（株）は，昭和48年以来新しいイオン交換膜の開発研究を強力に進め，昭和50年6月に独自の技術で高性能のイオン交換膜を開発し，同年10月からパイロットプラント，昭和51

年８月からは実用槽を運転し，工業化に必要な諸データの蓄積と確認を行い，昭和５３年８月に商業プラント（NaOH1万t／年）を完成させた。電流密度20A／dm^2，槽電圧3.0 Vで４０％カセソーダ（純度は水銀法なみ）を電流効率９５％で得ている。なお耐食材料の選定，槽内液流の均一化等を考慮した電解槽は単極式で，電流容量を設計に応じて任意に変化しうる特徴をもっている。

徳山曹達（株）は，昭和４８年１０月にベンチスケール，昭和５０年９月に複極式電解槽によるセミコマーシャルプラントの運転を開始し，昭和５２年６月には安価で耐食性の高い大型複極式電解槽を備えた商業プラントを完成させた。当初はNafion膜を使用していたが，昭和５３年７月からは自社膜のNEOSEPTA−FC−1000に逐次切りかえ，現在では自社膜によりカセイソーダ１万t／年の生産を行っている。電流密度２０～３０A／dm^2，槽電圧3.3～3.5 V，２０％カセイソーダ（NaCl20ppm以下）を電流効率９４％で得ている。なお，陰極には自社開発によるLHOC陰極を使用，過電圧を低下させている。

〔佐野賞受賞講演〕

L 303　化合物半導体の光電極反応及びそれを利用した湿式光電池の開発

岐阜大学工学部　箕　浦　秀　樹

半導体の光電極反応を用いて電池を構成し，これにより光エネルギーの変換，利用をはかる試ろみは近年内外において極めて活発に取り上げられるようになってきた。

そこで，光電極反応の学術的特異性に注目し，金属酸化物薄膜および化合物半導体の両タイプの電極についてその光応答の研究を行った。

特に，世界にさきがけ後者の化合物半導体としてカドミウムカルコゲナイドを取り上げた。太陽光利用の見地からは，太陽光スペクトルのピーク波長域に吸収域を持つカドミウムカルコゲナイド電極は，既に知られている安定電極TiO_2より有利と考えられる。単結晶試料より出発し，焼結法，スプレー法等独自の手法で薄膜試料を作成し，これについて詳細な特性を明らかにし，実用的見地からも大きな成果を示した。

このようにしてカドミウムカルコゲナイド電極の有用性は確固たるものになって来たが，こゝで問題となるのは電極の安定性であり，長時間動作に耐える電極を如何にして実現するかが焦点となるに至った。この問題の解決への取りかゝりは，期せずして米国，西独，日本等で一斉に開始され，その結果ポリサルファイド系を含む電解液を用いることが電極溶解反応を抑制する有力な手法として認められるようになった。本法に関しては米国ＭＩＴのWrightonら，又Bell Lab.の研究グループの報告がよく知られている。本研究においても，全く独立に時期を同じくしてこの手法を見出し，その安定化の特性について詳細な検討を行った。

さらにこのポリサルファイド－サルファイド系電解液では，光アノードの溶解抑制反応による生成物がカソードにおいて再び還元されてもとの状態に戻るので再生型光電池となることを確かめ，光・電気変換システムとしての応用面に有力な方向づけをおこなった。

〔柳橋賞受賞講演〕

L 304　リチウム－二酸化マンガン有機電解液電池の開発研究と実用化

三洋電機(株)　池田宏之助，原　満紀，生川　訓
中井戸繁博，斉藤俊彦，上野修一
大阪大学工学部　田村英雄

ＩＣ，ＬＳＩ等技術の急速な進展に伴ない，これを応用した携帯電子機器，例えば，電子腕時計，電卓等の需要は近年急増してきた。この電源として小形電池は極めて重要である。このため銀電池など各種のアルカリ電池の小形化が世界各国のメーカーで鋭意進められてきた。しかし携帯電子機器のユーザニーズの方向は，①動作電圧が３Ｖ程度，②低コスト，③貯蔵寿命５年，④高エネルギー密度，⑤低温でも十分動作し⑥より薄形化可能という厳しいものである。これら要求を満足する可能性ある電池は，現状では負極の活物質にリチウムを用いた，いわゆるリチウム電池しか無い。

商品化に成功したリチウム－二酸化マンガン電池は，上記要求に十分適合する，まさに決定版ともいうべき電池で，今や世界各国から注目を集めている。

リチウム電池の開発の焦点は，正極用の良い起電物質（活物質）を探索することで，この物質に，乾電池の主原料である二酸化マンガンを使用可能にした。二酸化マンガンは，安価，入手容易，安定でしかも高い酸化還元電位を有するにもかかわらず，電池活性があるのは，含水系であるとされてきた。しかるにリチウム電池は水と反応する金属リチウムを用いるが故に水を嫌う。此の為二酸化マンガンをリチウム電池用に使う試みが従来もあったが，成功せず再びかえりみられなかった。

二酸化マンガンを使えるものにしようという着想を実現するため，電解二酸化マンガンを３５０℃に加熱するという単純な手法を用いた。

電池の商品化は開発と同等以上の困難を伴う。如何に良い活物質でも十分な性能を発揮させるためには，活物質への導電性の附与，電解質やセパレータの選択から，如何に簡単に組立て密閉化するかというアセンブリ技術の確立も重要である。大量生産のための製造技術確立も同様に重要である。

そこで，圧延金属リチウム薄板を電池キャップ内面に圧着して負極を形成し，熱処理二酸化マンガンと炭素（導電材料）をフッ素樹脂と混合結着，正極を成形，プロピレンカーボネートとジメトキシエタン（１：１混合）に過塩素酸リチウムを溶かした電解液をセパレータと共に両極間に介在させるという簡単な構成で薄形リチウム電池の製品化に成功した。

この電池は，放電電圧がほゞ３Ｖと高く，エネルギー密度は１５０ｗｈ／ｋｇと従来電池の1.5～２倍と大きく，長期貯蔵に耐え，安価で，薄形化も簡単にできるという特長を有する。

今後もＬＳＩ技術は更に進展し，新らしい携帯電子機器が開発されてゆく事は必至であり，小形電池のマーケットは世界で５～１０億個／年が予想される。本電池が，その電源として大きな役割りを演じてゆく事は間違いない。更に円筒形電池としても，特殊機器の必需品となるであろう。

電気化学協会第46回大会

大会会長　山崎貞一（東京電気化学）

運営委員会

委員長	塩川二朗（大阪大工）	
委員	川崎元雄（甲南大工）	三宅義造（岩谷産業）
	金治幸雄（神戸大工）	横田範之（大阪曹達）
	権藤卓也（ダイヤリサーチ）	吉沢四郎（京都大工）
	鈴木邁（千葉大工）	渡辺信淳（京都大工）
	田村英雄（大阪大工）	

実行委員会

委員長	竹原善一郎（京都大工）	
委員	足立吟也（大阪大工）	中島剛（京都大工）
	池田宏之助（三洋電機）	秦卓也（三菱電機）
	伊藤靖彦（京都大教養）	服部正策（湯浅電池）
	岩倉千秋（大阪大工）	早川他翊美（新神戸電機）
	大橋邦夫（大阪市大工）	林忠夫（大阪府大工）
	岡正太郎（島津製作所）	福本幸男（大阪府大工）
	小川博通（松下電器）	山下正通（同志社大工）
	小久見善八（京都大工）	山本善史（立命館大工）
	金谷泰宏（大阪曹達）	米山宏（大阪大工）
	高垣徳二郎（日本電池）	渡辺弘毅（旭硝子）
	高橋祥夫（大阪工試）	

財務委員会

委員長	塩川二朗（大阪大工）	
	岡正太郎（島津製作所）	服部正策（湯浅電池）
	上村晃史（上村工業）	安盛善一（柳本製作所）
	城阪俊吉（松下電器）	山野大（三洋電機）
	高垣徳二郎（日本電池）	横田範之（大阪曹達）
	竹原善一郎（京都大工）	吉沢四郎（京都大工）
	秦卓也（三菱電機）	

特別参加者名簿

旭硝子株式会社

石原薬品株式会社

岩谷産業株式会社

上村工業株式会社

大阪瓦斯株式社会総合研究所

大阪曹達株式会社

鐘淵化学工業株式会社

関東電化工業株式会社

株式会社共立合金製作所

佐和鍍金工業株式会社

三洋電機株式会社

株式会社島津製作所

清水商事株式会社

新神戸電機株式会社

多木化学株式会社

大曹エンジニアリング株式会社

徳山曹達株式会社

日本電池株式会社

株式会社野村鍍金

ハーショウ村田株式会社

橋本化成工業株式会社

日立マクセル株式会社

株式会社堀場製作所

松下電器産業株式会社

三井金属鉱業株式会社大阪支店

三菱電機株式会社

森田化学工業株式会社

湯浅電池株式会社

（会社名　五十音順）

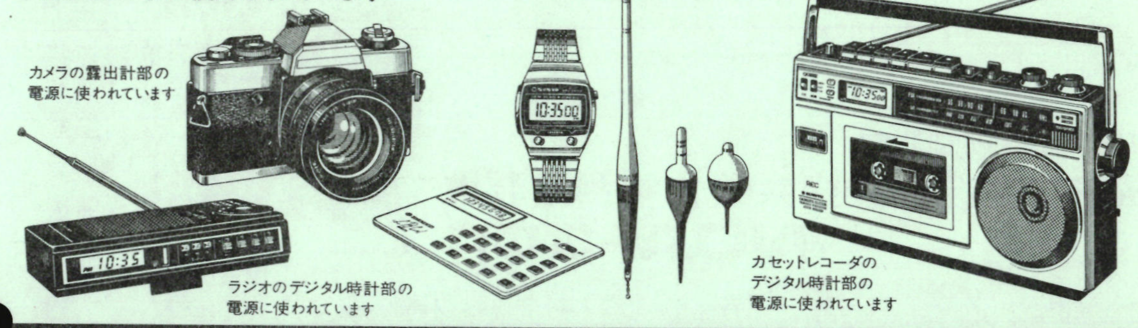
SANYO

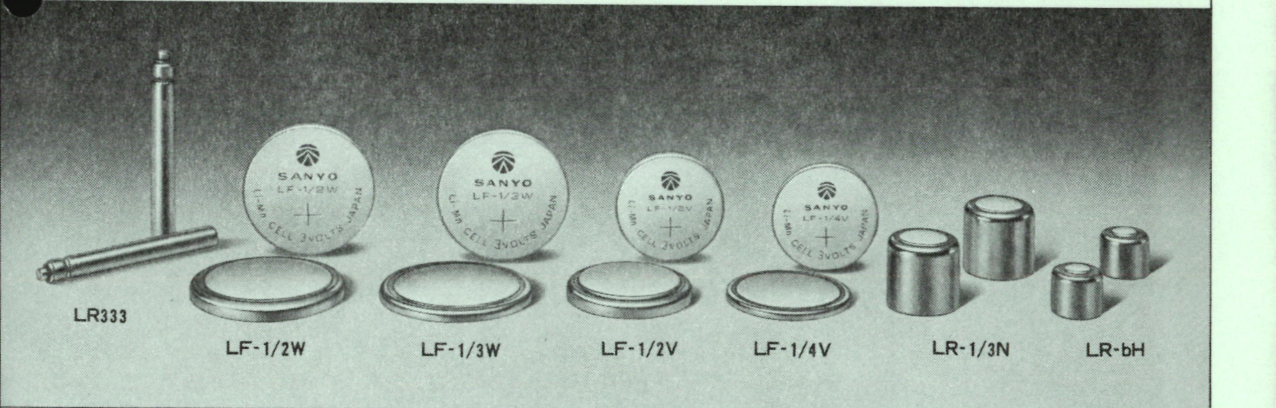
新しいパワー！

初めて二酸化マンガンを正極に使用した——

サンヨーリチウム電池

こんなところに使用されています





サンヨーリチウム電池は新しい反応機構を提唱すると共に、その理論に基づき独自の製造条件を確立し、正極に二酸化マンガンを使用し、リチウム電池の実用化への道を開きました。最近の電子機器はより小さく、薄く、軽く、そしてより大きなパワーを、という強い要望があります。この要望に応える新しい電源"パワー"として、サンヨーリチウム電池は各分野から注目され、エレクトロニクスの発展と共に使用分野も広がりつつあります。

特長

- 公称電圧は3Vと従来の乾電池の約2倍
- 小型・軽量でエネルギー密度はマンガン乾電池の約5～10倍（当社比・重量当り）
- 薄型化が可能（LF-1/4Vは厚さ1.5mm）
- 広い温度範囲（－20℃～50℃）での作動が可能
- 自己放電が少なく長期保存が可能

現在の主な用途例

●電子式卓上計算機　●電子時計（腕時計、置時計）　●電子ウキ　●補聴器　●ポケットベル　●測定器　●電気通信機器　●玩具　●カメラ露出計　●ラジオ　●医療機器　●メモリーバックアップ　●その他小型低消費電力の各種コードレス機器

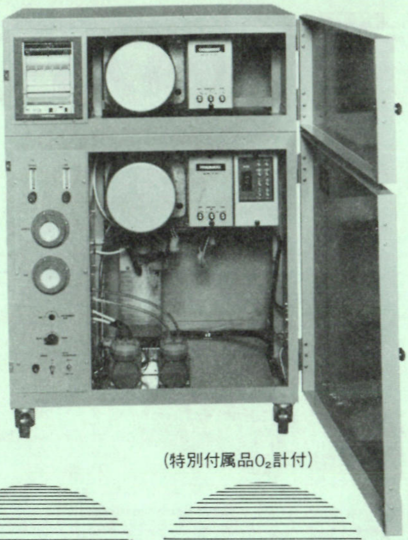
仕様

品番	公称電圧 (V)	電気容量 (mAh)	寸法（約mm） 外径(D)	総高(H)	重量 (約g)	※備考
LF－1/4V	3	50	20.0	1.5	2	CR2015
LF－1/2V	3	170	20.0	3.2	3	CR2032
LF－1/3W	3	120	24.5	2.0	3	CR2420
LF－1/2W	3	200	24.5	3.0	4	CR2430
LR333	3	40	3.8	33.0	1	CR333
LR－bH	3	30	7.9	7.2	1	CR772
LR－1/3N	3	160	11.6	10.8	3	
LR－2N	3	1000	12.0	60.0	13	

※備考には工業会規格による名称を表示

三洋電機株式会社

移動形
サンプリングシステム内蔵



測定範囲：0～50/100/250/500ppm NOx
応答時間：$Td+T_{90}$＝1分以内
ゼロ・スパンドリフト：フルスケールの±2%/day以下
再 現 性：フルスケールの±1%以内
出力信号：DC 0～1V

煙道排ガス連続測定
島津化学発光式窒素酸化物測定装置
NOA-304

(特別付属品O_2計付)

NO_x CO CO_2 O_2

サンプリングシステム内蔵
ポータブルタイプの本格的ガステスタ

島津ポータブル酸素計 POT-101

島津燃焼監視用ガステスタ CGT-100Aシリーズ

● POT-101の仕様

測定方式：磁気風式
測定範囲：0～10/0～25Vol% O_2
測定精度：フルスケールの±3%
再 現 性：フルスケールの±1%
応答速度：$Td+T_{90}$＝30秒以内

● CGT-100Aシリーズ仕様

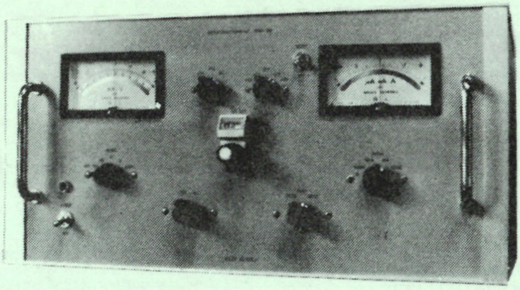
測定方式：非分散形赤外線法
測定範囲 (CGT-101A)：0～0.1/0.5 Vol% CO
0～15 Vol% CO_2
再 現 性：フルスケールの±2%以内
応答速度：$Td+T_{90}$＝20秒以内

島津製作所
第一科学計測事業部
604 京都市中京区西ノ京桑原町1 (075)811-1111

● お問合せはもよりの営業所へ
東京 296−2111(官公庁担当) 2127(大学担当) 2243(メディカル担当) 2172(会社担当)
大阪 373−6550(官公庁,大学担当)6547(メディカル担当)6581(会社担当)／福岡 271−0331
名古屋 562−3541／広島 48−4311／仙台 21−6231／札幌 231−8811／京都 251−2852
神戸 331−9661／高松 34−3031／土浦 23−3426／大分 36−4226／長崎 24−1063

NIKKO KEISOKU

ポテンショガルバノスタット NPGSシリーズ



（ポテンシォガルバノスタットNPGS・シリーズはファンクションゼネレーター（NFG―3）と接続しますとパルス電解装置としても御使用になれます。）

型名 / 項目＼機能	NPGS―301 ポテンシォスタット	NPGS―301 ガルバノスタット	NPGS―301 エレクトロメーター	NPGS―501 ポテンシォスタット	NPGS―501 ガルバノスタット	NPGS―501 エレクトロメーター
出力電流	±1A			±1A		
メータレンジ	±1A、±100mA、±10mA、±1mA、±100μA、±10μA			±1A、±100mA、±10mA、±1mA、±100μA、±10μA		
出力電圧	±30V			±50V		
メータレンジ	±30V、±10V、±3V、±1V、±300mV ±100mV、±30mV			±50V、±10V、±5V、±1V、±500mV ±100mV、±50mV		
設定電位	±0～5V、±0～1 ×1、×5（内部設定、外部設定、内部＋外部、切換使用可能）			±5V 0～±1V（×1） 0～±5V（×5） 内部設定、外部設定、内部＋外部、切換使用可能		
内部設定器精度	±2mV			±2mV		
電位設定精度	±2mV			±2mV		
電流設定精度		± 0.5%以下			± 0.5%以下	
外部設定端子：入力抵抗	10MΩ			10MΩ		
〃 ：電位設定感度	1：1			1：1		
〃 ：電流設定感度		FS／1V			FS/1V	
応答速度（抵抗負荷）	5μS	10μS	2μS	5μS	10μS	2μS
入力抵抗（RE）	100000MΩ以上			100000MΩ以上		
入力出力電圧比			1：1			1：1
打消電圧範囲			±0～5V ×1.×5 ±0～1V 2レンジ			±5V ×1.×5 0～1V 2レンジ
打消精度			2mV			2mV
モニター出力						
電流検出	1V/FS			1V/FS		
電流検出誤差	0.5%以下			0.5%以下		
電流検出応答速度	5μS			5μS		
電位検出比	1：1			1：1		
電位検出誤差	2mV以下			2mV以下		
電位検出応答速度	5μS			5μS		

営業品目

- 回転リングディスク電極装置
- ジュアルポテンシオガルバノスタット
- ポテンシオガルバノスタット
- ファンクションゼネレーター
- エレクトロメーター
- プログラマーブルパワーサプライ
- 自動分極装置
- ポテンシャルスイパー
- 対数変換器
- 無抵抗電流計
- 水素透過速度測定装置

電気化学協会維持会員
有限会社 日厚計測 〒243 神奈川県厚木市緑ケ丘2―10―4
TEL0462(24)3328

電気化学協会第46回大会講演要旨集

4,000円 送料300円

昭和 54 年5月 10 日印刷
昭和 54 年5月 15 日発行

編　集　電気化学協会第 46 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　北斗プリント社 京都市左京区下鴨高木町
電話 075—791—6125

The Electrochemical Society of Japan