

3

# 講演要旨集

電気化学協会

第47回大会

1980, 横浜

電気化学協会第47回大会

# 講演要旨集

昭和55年4月5日(土), 6日(日)

横浜国立大学工学部(横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

---

## I. 工業物理化学

- 工業物理化学一般 ..... 〈A〉
- 固体化学 ..... 〈A〉
- エネルギー化学 ..... 〈A〉
- センサ ..... 〈B〉

## II. 電気化学—基礎

- 電解質 ..... 〈C〉
- 電気化学反応 ..... 〈C〉
- 電気化学測定法 ..... 〈A〉
- 有機電気化学 ..... 〈A〉
- 光電気化学 ..... 〈D〉

## III. 電気化学—応用

- 電池 ..... 〈E〉
- 腐食・防食 ..... 〈E〉
- 表面処理 ..... 〈A〉
- 工業電解 ..... 〈E〉
- 電析 ..... 〈D〉
- 高温化学・熔融塩 ..... 〈D〉

## IV. 材料—製造と物性

- 電子材料 ..... 〈D〉

## V. シンポジウム

- エネルギーの電気化学 ..... 〈B〉
  - 環境の電気化学 ..... 〈B〉
-



A 111. 固体電解質電量計, メモリオード, の交流電食  
量測定への応用 名工大<sup>○</sup>池田章一郎, 岡田真治  
川西 肇, 飯田貴也, 伊藤 要

A 112. Au/Na $\cdot\beta$ -アルミナ/Au セルの複素インピーダ  
ンス 豊田中研<sup>○</sup>松井 昇, 吉田 仰, 中島耕一  
【工業物理化学一般】

(13:30~14:30)

A 114. Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面への水の吸着  
電電公社武蔵野通研<sup>○</sup>阿久戸敬治

A 115. 金属中へのフッ素の拡散  
京大工<sup>○</sup>山田弘明, 岸川浩史  
中島 剛, 渡辺信淳

A 116. グリシンと重金属イオンとの相互作用  
古河電池, 横浜国大工<sup>○</sup>加藤尚之  
千葉 淳, 小川忠彦

A 117. 測音吸光法の工業分析化学的研究(IV) 金属表面  
の分析  
横浜国大工<sup>○</sup>千葉 淳, 称津茂義, 小川忠彦  
(14:30~15:30)

A 118. 層状構造モリブデンブロンズの合成とその性質  
九大総合理工<sup>○</sup>斎藤義明, 小倉孝夫  
山添 昇, 清山哲郎

A 119. フッ化黒鉛のアルゴン気流中における熱分解  
山形大教養, 山形大理<sup>○</sup>伊藤太郎  
柳橋哲夫, 鈴木善美

A 120. 二硫化モリブデンのアルカリ金属挿入化合物  
青山学院大理工<sup>○</sup>神崎 愷, 小沼光晴, 松本 修

A 121. 高周波放電プラズマによる金属窒化物の生成反  
応 青山学院大理工<sup>○</sup>小沼光晴, 神崎 愷  
松本 修  
(15:30~16:30)

A 122. 超音波CVD法によるTiN-TiB<sub>2</sub> 被膜の合成  
名大工<sup>○</sup>高橋武彦, <sup>○</sup>伊藤秀章

A 123. 軽アクチニド金属の水素化反応と水素化物の窒  
化反応 横浜国大環境科研, 原研東海<sup>○</sup>田川博章  
室村忠純

A 124. ユーロピウム(Eu)イオン水溶液の放射線化学  
反応 神工試, 横浜国大工<sup>○</sup>小野 勇  
<sup>○</sup>堀江浩文, 千葉 淳, 小川忠彦

A 125. エクセルギーに関する研究Ⅲ. 熱交換システム  
のエクセルギー消滅 東大工<sup>○</sup>山内 繁, 笛木和雄

## B 会場

### 【シンポジウム・エネルギーの電気化学】

(9:40~11:00)

B 101. \*クロロフィル-液晶電極による光エネルギー変換  
東工大資源研<sup>○</sup>相沢益男, 吉武順一, 鈴木周一

B 102. \*金属ポルフィリン光化学電池  
広島大総科, Brookhaven Natl. Lab.<sup>○</sup>山下和男  
Jack Fajer

B 103. \*白金担持TiO<sub>2</sub>粉末上での光コルベ反応  
奈良高専, テキサス大<sup>○</sup>泉生一郎, A. J. Bard

B 104. \*非晶質シリコンの電解析出  
三重大工, 南カリフォルニア大<sup>○</sup>山本 治  
武田保雄, F. Kröger, T. Mohan  
(11:00~11:45)

S 1. 「燃料電池発電に関する研究」  
東芝総研 城上 保  
(11:45~12:30)

S 2. 「電力貯蔵と電池」 東大工 笛木和雄  
(13:25~14:05)

B 105. \*CO<sub>2</sub> の電解還元  
千葉大工<sup>○</sup>堀 善夫, 神出信也  
鈴木 伸

B 106. \*水溶性の鉄およびコバルトポルフィリンによる  
分子酸素の電気化学的接触還元  
東北大薬<sup>○</sup>小林長夫, 藤平正道, 長 哲郎  
(14:05~14:50)

S 3. 「水電解槽の現状」 日立造船 梶原美格  
(14:50~15:45)

B 107. \*SPE電解技術の特徴  
大工試 竹中啓泰, 鳥養栄一, 川見洋二, 若林 昇

B 108. \*ハイブリッドサイクルによる水素製造法の探索  
大工試<sup>○</sup>上原 斎, 石井英一  
石川 博, 中根正典

B 109. 鉄イオンの酸化還元系を含む電解, 熱化学両法  
を併用した水素製造プロセス  
京大工 竹原善一郎, 浦上 学  
<sup>○</sup>野上光造, 吉沢四郎  
(15:45~16:30)

S 4. 「水からの水素製造-熱化学法を中心として」  
豊橋技科大 小寺嘉秀

## C 会場

### 【電解質】

(9:30~10:15)

C 101. 溶液中の二価遷移金属-エチレンジアミン錯体  
のX線構造解析  
東工大総合理工<sup>○</sup>大滝仁志, 藤田忠男, 山口敏男

C 102. 分子動力学シミュレーションによるイオン性融  
体の拡散係数, 電導率の温度依存性の違いの考察  
東工大総合理工<sup>○</sup>岡田 勲, 高木隆三, 古金谷博

C 103. DMF-DMSO混合溶媒中のTiClO<sub>4</sub> の電気  
伝導度 近畿大理工 沢田恵夫

【電気化学反応】

(10:15~11:30)

- C104. Zn(II)/Zn(Hg)系における電極反応速度の温度依存性  
 朝鮮大, 理研 °姜 寿福  
 松田 清, 玉虫伶太
- C105. 鉄のレドックス電極反応におよぼすカルボン酸の二重層効果  
 徳島大工 松井 弘, 寺沢敏夫  
 °泉川敏彦, 久野武夫
- C106. Co(II)/Co(III)-イミノ二酢酸錯体系の電極反応  
 東工大総合理工 °大阪武男, 山口秀一郎, 松田博明
- C107. DMSO中の鉄(II) edta ニトロソル錯体の電気化学的挙動  
 埼玉工大 °内山俊一, 武藤義一
- C108. 電極界面におけるメチルピオロゲンの挙動  
 横浜国大工 仁木克己, °吉嶺俊文

(11:30~12:30)

- C109. Crown Ether を Host 化合物に用いた低極性溶媒中での電極挙動  
 東大工 °中林誠一郎, 藤嶋 昭, 本多健一
- C110. 金属フタロシアニン-4-スルホン酸塩の電気化学的挙動  
 東北大工 °佐々木英夫  
 岩淵幸弘, 平塚和也, 外島 忍
- C111. 遷移金属炭化物の水素電極反応  
 青山学院大理工 牛坂吉孝, °神崎 愷  
 小沼光晴, 松本 修

- C112. インピーダンス測定による水素電極反応の研究  
 阪市大工 °増井基秀, 大橋邦夫  
 (13:15~14:15)
- C113. FeTi を主体とした水素貯蔵性合金の電極特性  
 室蘭工大 °橋本周弥, 田辺博義, 福島清太郎
- C114. 種々の遷移金属複合酸化物電極の酸素発生に対する触媒活性の検討  
 室蘭工大 °工藤政都, 田辺博義, 福島清太郎
- C115. アルカリ水溶液中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

- C116. 遷移金属硼化物上の酸素発生反応  
 早大理工 逢坂哲弥, 石橋宏之, °遠藤哲雄  
 吉田 忠  
 (14:15~15:15)
- C117. 回転リング・ディスク電極による水溶性金属錯体を触媒とする酸素還元機構解析  
 東北大工 °平塚和也, 瀬川雅雄  
 佐々木英夫, 外島 忍
- C118. GaP 電極上での炭酸ガスの電解還元  
 東北大工 °梅田 実, 佐々木英夫, 外島 忍
- C119. AlCl<sub>3</sub>-NaCl 溶融塩中における塩素電極反応のエレクトロカタリシス

東北大工 °漆畑広明, 内田 勇, 外島 忍

- C120. アルカリ溶液中における Ni-Co 酸化物による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解速度  
 北大工, Case Western Reserve 大 °高橋英明  
 Ernest Yeager  
 (15:15~16:30)

- C121. 非水溶媒中における単原子イオンの溶媒和の実自由エネルギーと単一電極の絶対電位  
 北大触研 松田秋八

- C122. 溶融塩中のイオンの溶媒和エネルギーについて  
 北大触研 °能登谷玲子, 松田秋八
- C123. キノリンの滴水水銀電極への吸着  
 高知大教育 沢本博道

- C124. 2, 3 のアミノ酸およびポリアミノ酸の水銀電極界面における吸着挙動  
 日本女子大 中村節子, °中村美知子
- C125. ベンズアルデヒドの電解還元における吸着反応の影響  
 東工大総合理工 °青木尚三, 関根太郎

D 会場

【電子材料】

(9:30~10:45)

- D101. CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> イオンブレイティング膜の光導電性  
 横浜国大工 中嶋行雄, 渥美二一  
 岡田晃明, 中西和美

- D102. PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 膜における酸素の挙動  
 横浜国大工 上野則幸, 岡本和也, 中西和美

- D103. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 粉末の粒界と光導電性  
 横浜国大工 小野塚新, 中西和美

- D104. インジウム-硫化物系における組成と光感度  
 横浜国大工 松本 卓, 小山 章, 中西和美

- D105. GaAs の深い不純物準位 (酸素の効果)  
 横浜国大工 鳥羽隆一, 中西和美  
 (10:45~11:45)

- D106. ネマティック液晶混合液 (MBBA-EBBA) の電気光学効果  
 名城大理工, 岐阜大工 °河村 一, 石橋新太郎  
 稲垣米一

- D107. 厚膜技術を用いた記憶素子  
 日大生産工 °阿部 治, 兼房慎二, 新田正義  
 武田義章, 原留美吉

- D108. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-Electrolyte 系のエレクトロクロミズム  
 都立大工 °馬場宜良  
 吉野隆子, 土屋 博

- D109. Si 中 P 拡散プロファイルにおける Kink と拡散定数の濃度依存性  
 東京高専, 東芝総研 °柚賀正光  
 吉田重蔵, 小穴保久

(11:45~12:30)

- D 110. ニッケル薄膜の酸化と導電性変化  
横浜国大工 長瀬正浩, 松信カツノ, 中西和美
- D 111. ステンレス鋼上の電解着色被膜  
横浜国大工 大塚晴彦, 中西和美
- D 112. Ti 表面のガラス処理  
横浜国大工 大林和重, 中西和美

(13:15~14:00)

- D 113. ユウロピウムニオブブロンズの電気物性  
阪大工 °石川謙二, 足立吟也, 塩川二郎
- D 114. アモルファスホウ素膜の生成と性質  
日大文理 °中村勝光, 吉村 清
- D 115. 電気泳動電着法によるCdS膜の作製  
岐阜大工 °上野康定, 箕浦秀樹  
西川 武, 立木正泰

【 高温化学・熔融塩 】

(14:00~14:45)

- D 116. プラズマによる高温安定炭化物の合成  
青山学院大理工 °松本 修, 塩田裕治  
小沼光晴, 神崎 愷
- D 117. 酸化ジルコニウムプラズマ中のイオン種について  
京大原研 鈞 三郎
- D 118. 熔融多硫化ソーダ中における $S_x^{2-}$ の挙動  
豊田中研 °吉田 仰, 中島耕一

(14:45~15:30)

- D 119. 熔融(Na-Cs)NO<sub>3</sub>系のChemla 効果  
東工大総合理工 °楊 肇政, 高木隆三, 岡田 勲
- D 120. LiCl-KCl 熔融塩中におけるフェライト電極  
横浜国大工 竹生俊彦, °太田健一郎, 高橋正雄
- D 121. MoI<sub>2</sub>-LiI 系熔融塩中におけるMoの電気化学的溶解および析出  
室蘭工大 福井弘幸, °佐藤忠夫, 太刀川哲平

(15:30~16:30)

- D 122. 二重電極電解槽における消耗性電極の極間距離の維持方策  
北大工 大久保秀一, °石川達雄
- D 123. GCおよびSnO<sub>2</sub>電極上へのUO<sub>2</sub>のカソード析出  
東北大工 °内田 勇, 新倉順二, 外島 忍
- D 124. 熔融水酸化ナトリウム中での水の溶解・拡散挙動  
京大工, 京大教養 吉沢四郎, 海谷英男, °伊藤靖彦
- D 125. 熔融水酸化物中の酸素イオンの電気化学的挙動  
京大工, 京大教養 吉沢四郎, °林 秀考, 伊藤靖彦

E 会 場

【 電 池 】

(9:30~10:30)

- E 101. LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>の金属水素化物の電極特性

東海大理 °米村康信, 若尾慎二郎

- E 102. Ti-Ni<sub>x</sub>系金属水素化物電極の製法と特性  
東海大理 若尾慎二郎, °藤田孝雄
- E 103. 活性炭素繊維不織布を用いた酸素燃料電池の放電特性  
近畿大理工 °岡原治男, 安達健治  
上村典良, 郷原寛幸, 外村徳三
- E 104. 空気電池用触媒の検討  
電電公社茨城通研 °平井敏郎, 山木準一, 山路昭彦  
(10:30~11:30)
- E 105. 有機カソード活物質を用いたリチウム電池の検討  
電電公社茨城通研 °山木準一, 山路昭彦
- E 106. WO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をカソード材として用いたリチウム電池の充放電特性  
岩手大工 °熊谷直昭  
丹野和夫, 煙山利昭, 佐藤清忠, 岩田純蔵
- E 107. 新型フッ化黒鉛(C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>-リチウム電池の放電特性  
京大工 渡辺信淳, °泉谷敬次郎  
上野和夫, 遠藤正則

- E 108. Li 電池用正極活物質の検討  
電電公社茨城通研 °山路昭彦, 山木準一  
(11:30~12:30)

- E 109. 1.5 V系リチウム電池の正極活物質の検討(II)  
三洋電機 池田宏之助, °生川 訓, 中井戸繁博

- E 110. リチウム非水溶媒電池の中での無機系正極活物質の反応とその活性化度  
京大工 竹原善一郎, °牧野一郎  
西村彦彦, 吉沢四郎

- E 111. 非水系電解質中での無水ピロメリト酸の電極反応  
京大工 竹原善一郎, °西村彦彦, 吉沢四郎

- E 112. 銀触媒をつけたMnO<sub>2</sub>によるH<sub>2</sub>ガスの吸収  
ユニオンカーバイド・パーマ中研 小沢昭彦  
(13:15~14:15)

- E 113. Mn 鉱石からのMn-アンモニウムカルバメートとしてのMnの抽出について  
有明高専 田辺伊佐雄, 永田良一  
°渡辺 徹, 宮本信明

- E 114. カルバメート法による粗MnO<sub>2</sub>富化処理とクロレート法による見掛密度の改善  
有明高専 田辺伊佐雄, °永田良一  
渡辺 徹, 宮本信明

- E 115. Mn-アンモニウムカルバメートからの乾電池用各種合成MnO<sub>2</sub>の放電特性について-I  
有明高専 田辺伊佐雄, °宮本信明  
永田良一, 渡辺 徹

- E 116. フェライト電極による電解二酸化マンガン製造に及ぼす超音波の影響およびその生成二酸化マンガンの評価(II)  
同志社大工 °山下正通, 竹村英昭  
土肥邦彦, 犬飼秀城, 道園紳行

(14:15~15:15)

- E 117. 二酸化マンガン試料の標準化に関する一考察  
岡山大学 °田里伊佐雄, 小槻 勉, 平井竹次
- E 118. マイクロウェーブシャワーによる電解二酸化マンガンの脱水  
岡山大学 °小槻 勉, 田里伊佐雄, 平井竹次
- E 119. マイクロウェーブ処理二酸化マンガンの非水電池用活物質としての活性度  
岡山大学 °平井竹次, 小槻 勉, 田里伊佐雄
- E 120. 密閉型 Ni-Cd 蓄電池の構成圧と電池性能

関東学院大学 °細井 勉, 宮武俊弘, 杉田藏信  
(15:15~16:00)

- E 121. 宇宙用角型 Ni・Cd 電池の経時的特性変化とリコンデショニングによる性能回復について  
宇宙開発事業団, 東芝総研, 東芝宇宙事業開発部  
下平勝幸, 城上 保, °村田謙二, 高木恒平
- E 122. オゾン酸化合成による NiOOH の特性  
東芝総研 °大崎隆久, 城上 保, 佐藤祐一
- E 123. 銀電極におよぼす各種金属添加物の影響(Ⅳ)  
立命館大理工 °山本善史, 平松恭輔, 白砂哲治

第 2 日 ・ 4 月 6 日 (日)

A 会場

【有機電気化学】

(9:15~10:30)

- A 202. 有機電解反応の立体化学的研究(15) 金属黒陰極および金属黒触媒上における水素化反応の比較研究  
東工大総合理工 °高橋昌彦, 野中 勉, 洲上寿雄
- A 203. 置換ピリジンの電解還元  
東工大総合理工 °加藤敏子, 野中 勉, 洲上寿雄
- A 204. ジメチルマレイン酸およびジメチルマール酸の電解還元機構の解析  
東工大総合理工, 繊維高分子研 °藤田玲子  
吉山明子, 関根太郎, 水谷文雄

- A 205. 6, 6'-置換テトラフェニルフルベン類の電解還元二量化反応機構  
室蘭工大 高野信弘, °庄司 淳, 古賀俊勝  
竹野 昇, 森田睦夫

- A 206. 2, 3-置換インデノン類の電解還元機構  
室蘭工大 °高野信弘, 古賀俊勝  
竹野 昇, 森田睦夫  
(10:30~11:30)

- A 207. SPE法有機電解酸化  
京大工 吉沢四郎, 小久見善八  
西尾晃治, °山下博也

- A 208. SPE法有機電解還元  
京大工 吉沢四郎, 小久見善八  
西尾晃治, °吉田直樹

- A 209. 芳香族化合物と電気化学的に発生したヒドロキシルラジカルとの反応性  
東北大薬 °末永智一, 藤平正道, 長 哲郎

- A 210. ニトロトルエン類と酸素の電気化学的還元種との反応  
東北大薬 阿曾幸男, 寒河江洋充  
末永智一, 藤平正道, °長 哲郎  
(11:30~12:30)

- A 211. 電解ハロゲン化に関する研究Ⅲ・アニソールの電解塩素化の電解条件について

山口大工, スガイ化学 °松田好晴, 林 安康  
迫田直一, 中川勝太

- A 212. 二酸化マンガン電極上での脂肪族エーテル類の陽極反応  
山形大工 °菅原陸郎, 池田善郎
- A 213. p-トルイジンの陽極酸化における電解条件の影響  
熊本大工 安河内一夫, °谷口 功  
山口博子, 後藤一幸
- A 214. ヘミンの水銀/水溶液界面挙動  
早大理工 逢坂哲弥, °宮田順一  
長山 博, 吉田 忠

【エネルギー化学】

(13:30~14:00)

- A 216. メタノール・サイクルにおけるヨウ化メチル生成反応  
東大工 °押尾憲一, 山内 繁, 笛木和雄
- A 217. Mg-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系化合物の生成エンタルピー  
東大工 °石黒敏之, 山内 繁, 笛木和雄

【表面処理】

(14:00~14:45)

- A 218. 無電解Co-Pメッキ皮膜の磁気特性に与える前処理効果  
早大理工, 日電中研 逢坂哲弥  
°後藤文男, 長坂英昭
- A 219. アルミニウムアノード酸化皮膜の電流回復現象に伴う構造変化  
芝浦工大 °小野幸子, 宮脇一人  
佐藤敏彦
- A 220. クーロスタット法による無電解メッキのモニター(Ⅱ)  
東芝総研 °鈴木雅行, 菅野憲一  
佐藤倫子, 佐藤祐一

【電気化学測定法・電気分析化学】

(14:45~15:45)

- A 221. ルギンキャピラリー近傍における電位および電流分布  
東工大総合理工 °下司辰郎, 徳田耕一, 松田博明
- A 222. 回転円板電極におけるパルス・ボルタンメトリ  
東工大総合理工 °山口秀一郎, 徳田耕一, 松田博明

A 223. 階段状加電圧を用いる Cyclic 電流-電圧測

定法について 立命館大理工 °白石晴樹, 高橋玲爾

A 224. 電極表面化学種の変調ラマンスペクトル

東北大工 °大澤雅俊, 末高 治

(15:45~16:45)

A 225. 異種溶媒電解質溶液間の液間電位の実験的研究  
-溶媒の役割 信州大理 °伊豆津公佑  
中村俊夫, 篠原 恵

A 226. フロー電解-E S R法による有機ラジカルの研  
究 京大理 藤永太郎, 岡崎 敏  
°長岡 勉, 伊藤忠史

A 227. ポリ-p-キシリレン膜をゲートとする CHE  
M F E T (PGFET) の特性

東北大薬 °藤平正道, 福井基雄, 長 哲郎

A 228. 交流法による NaCl 水溶液のホール電圧の測定  
(I) 静岡大工短 °荻田正巳, 安田俊一

(16:45~17:45)

A 229. 高抵抗溶液中での新しい電極反応測定法-発振  
周波数法

東工大工 °後藤元晴, 水流 徹, 春山志郎

A 230. 無電解銅メッキの電気化学的研究

東工大総合理工, 東工大工 °鈴木真澄, 大野 淑  
春山志郎

A 231. カーボン電極の表面不均一性について

東工大総合理工 °熊田敏明, 徳田耕一  
松田博明

A 232. 固体電極の基礎的研究

横浜国大工 °佐藤寿邦, 真田恭宏, 中村隆男  
仁木克己

## B 会 場

### 【 セ ン サ 】

(9:40~11:00)

B 201. \*活性汚泥系の電気化学的計測

横浜国大工 朝倉祝治

B 202. 電気化学的流速センサ

横浜国大工 朝倉祝治, 宮田芳典, °三宅敏之

B 203. Pd-半導体接合型 H<sub>2</sub> ガスセンサの作動機構  
とその温度による影響

阪大基礎工 °外村正一郎, 武智 敏, 松岡継文  
山本直登, 坪村 宏

B 204. 複素インピーダンス法による固体電解質系の電  
極過程に関する研究

東大工 °佐々木淳, 水崎純一郎  
山内 繁, 笛木和雄

B 205. フタロシアニンへのガス吸着と電気伝導性

愛媛大工, 九大総合理工 °定岡芳彦, 酒井義郎

山添 昇, 清山哲郎

(11:00~11:45)

S 5. 「環境計測におけるセンサ」

九大総合理工 清山哲郎

### 【 シ ン ポ ジ ム ・ 環 境 の 電 気 化 学 】

(11:45~12:30)

S 6. 「大気汚染と健康」

横浜国大工 小林義隆

(13:30~14:45)

B 206. \*重クロム酸カリおよび硫酸銅溶液の電解処理に  
対する回転二重電極電解槽の適用

北大工 °佐々木健, 重松忠男, 石川達雄

B 207. \*クロズドシステムをめざした写真定着廃液の  
電解再生 同志社大工 田坂明政

B 208. 酸化還元樹脂による Cr(VI)→Cr(III)の還元

室蘭工大 小笠原康, 鈴木孝範

佐藤忠夫, °太刀川哲平

B 209. \*半導体光触媒による六価クロム, シアン溶液の  
処理 阪大工 °米山 宏, 田村英雄

(14:45~15:55)

B 210. 希薄溶液中からの銅の電解回収(その3)

東理大理工 °関根 功, 小長谷肇

B 211. 液透過型多孔質炭素電極による銅イオンの回収

同志社大工 °山下正通, 西岡孝浩

高野都己, 山根吾郎

B 212. \*合成アバタイトによる有用金属イオンの回収

山梨大工 °鈴木 喬, 鮎沢信家, 早川保昌

B 213. \*硫酸水溶液におけるニトロシル鉄(II)錯体の電気  
化学的挙動 京大工, 京大教養 吉沢四郎

吉村精司, °前田正宏, 片桐 晃

(15:55~17:00)

B 214. \*環境中の石綿繊維の計測

横浜国大環境研 松野武雄, °猪子正憲

永野悦子, 有磯協子

B 215. 葉緑体に対するオゾン被曝の影響(II)

横浜国大環境研 °栗屋 優

村林真行, 松野武雄

B 216. 生体の重金属濃縮と代謝-アサリの Cd 濃縮開  
始(低)限界濃度(I) 中央大理工 上田平三郎

B 217. イムノセンサー:アフィニティメンブレンを用  
いた免疫グロブリンの電気化学計測

東工大資源研 °鈴木周一, 相沢益男, 市村 裕

(17:00~17:45)

B 218. 生体内の条件下における窒素酸化物のボルタン  
メトリによる研究

横浜国大工 °前原孝史, 朝倉祝治

B 219. ミトコンドリア内膜中電子伝達系及び共軛 A T  
P 合成系の燃料電池モデル

- B 220. チトクロムC<sub>3</sub>の水銀電極への吸着  
 横浜国大工, 静岡大教, 分子研 仁木克己, °熊谷博彦  
 八木達彦, 井口洋夫

佐々木英夫, 外島 忍  
 (14:15~15:30)

C 会 場

【電気化学反応】

(9:30~10:45)

- C 203. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>MyO<sub>3</sub> (M=Co, Ni)系  
 酸化物電極のアルカリ中における酸素発生触媒特性  
 宇都宮大工 °山田 智, 西田隆文, 松本泰道  
 佐藤栄一
- C 204. 励起白金電極に対する吸着スズの作用  
 日産自動車中研 中村正志

- C 219. ギ酸酸化に対するイリジウム電極のad-atom  
 による活性化 山梨大工 本尾 哲, °高橋 収
- C 220. ホルマリン酸化に対する白金電極のad-atom  
 による活性化 山梨大工 °柴田正実, 本尾 哲
- C 221. ギ酸酸化に対するロジウム電極のad-atomに  
 よる活性化 山梨大工 本尾 哲
- C 222. 電極表面における接触領域  
 山梨大工 本尾 哲

- C 205. TiN被膜の電気化学特性  
 東海大工, 東大工 °降旗節夫, 黒沢俊一, 黄 燕清  
 明石和夫
- C 206. 熔融硝酸塩中における金属酸化物電極の挙動  
 東北大工 °漆畑広明, 内田 勇, 外島 忍
- C 207. 非水溶媒中におけるWO<sub>3</sub>蒸着膜のエレクトロ  
 クロミズム  
 東北大工 °赤星晴夫, 光安清志, 外島 忍

- C 223. エチレン還元反応に対するRh電極へのad-  
 atomの効果 山梨大工 本尾 哲, °古屋長一  
 (15:30~16:30)

- C 208. 五酸化バナジウムの電極挙動 (15)  
 —V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電極上でのレドックス反応—  
 慶大工 °吉田圭一, 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆
- C 209. 硫化コバルトの電極挙動(I)  
 慶大工 花田直紀, °菊池 優, 岸 富也, 永井 隆
- C 210. 硫化コバルトの電極挙動(II)  
 慶大工 °花田直紀, 菊池 優, 岸 富也, 永井 隆
- C 211. 硫化ニッケルのアノード挙動(II)  
 慶大工 °花田直紀, 清水文彦, 岸 富也, 永井 隆  
 (11:45~12:30)

- C 224. 鉄電極の電気化学的性質に及ぼすイオン注入の  
 効果(II)  
 埼玉工大工, 理研 °岡部芳雄, 高橋勝緒, 岩木正哉
- C 225. 電析における結晶形態と微分容量  
 京大工 °吉武 優, 山川宏二, 吉沢四郎

- C 212. 中 止
- C 213. 白金電極上におけるアセチレン, エチレンの酸  
 化反応に対するイオウad-atomの効果  
 北大理 °榊井 武, 喜多英明
- C 214. 白金電極上におけるアセチレン, エチレンの還  
 元反応に対するイオウad-atomの効果  
 北大理 °榊井 武, 喜多英明  
 (13:30~14:15)
- C 216. 白金電極上における2-ブチンの電解還元  
 北大理 喜多英明, °中島弘司
- C 217. Pd電極上における不飽和炭化水素の還元反応  
 北大理 °嶋津克明, 喜多英明
- C 218. 金属フタロシアニオンを触媒とするヒドラジンの  
 電解酸化 東北大工 °瀬川雅雄, 平塚和也

- C 226. 亜鉛の析出・溶解の電極反応  
 関東学院大工, 東北大工, 横浜国大工 °山下嗣人  
 外島 忍, 小野田幸弘
- C 227. 亜鉛のアノード皮膜生成過程の電極反応  
 関東学院大工, 横浜国大工 山下嗣人, °芦沢公一  
 千葉 淳, 小川忠彦, 鶴岡 武  
 (16:30~17:00)

- C 228. 中性水溶液中におけるVO<sub>2</sub>電極上のV<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>  
 層の生長過程  
 東工大附属工高, 東工大工 °中村豊久, 春山志郎
- C 229. 硝酸塩-硫酸混合溶液のコロソメトリー(2)  
 横浜国大工 °武田周一, 朝倉祝治, 上原陽一

D 会 場

【電 析】

(9:00~10:00)

- D 201. 酸化ジルコニウムを用いた分散メッキの研究  
 東北大工 外島 忍, °斎藤達弥
- D 202. Ni-B<sub>4</sub>C分散メッキ  
 阪府大工 °古川直治, 林 忠夫
- D 203. 銅電析の電位と微分容量  
 京大工 °吉武 優, 山川宏二, 吉沢四郎
- D 204. ニッケル電析の電位と微分容量  
 京大工 °吉武 優, 山川宏二, 吉沢四郎  
 (10:00~11:00)
- D 205. ジンケート浴からの亜鉛電析に及ぼす添加剤の  
 効果の検討  
 九州工大 °津留 豊, 中川善隆, 細川邦典
- D 206. パラジウム電析に関する基礎研究

- 九州工大 °潭田英培, 松永守央  
津留 豊, 細川邦典
- D 207. 回転円板電極を用いた複合電着機構の解析(II)  
九州工大 °松永守央, 高橋 泉  
小西弘祐, 細川邦典
- D 208. 電析における結晶析出形態の不安定性—三次元  
結晶析出形態の電算機シミュレーションと実験的検討  
職訓大 °青柿良一, 牧野 徹, 小瀬 豊  
【光電気化学】  
(11:00~11:45)
- D 209. 酸化チタン電極上で水と競争して酸化されるハ  
ロゲンイオンの反応性に及ぼす因子について  
阪大工 °小林哲彦, 米山 宏, 田村英雄
- D 210. ハロゲン化物の光電気化学的分解によるハロゲ  
ンの製造 名工大 °飯田貴也, 江口権一  
池田章一郎, 伊藤 要
- D 211. 回転リングーディスク電極によるアセテートの  
光酸化の研究  
芝浦工大工, テキサス大 °平野克比古  
A. J. Bard  
(11:45~12:30)
- D 212. 光照射下での銅フタロシアノン—セレン電極の  
カソード分極挙動  
東北大工 °大場芳裕, 佐々木英夫, 外島 忍
- D 213. メロシアン系色素によるZnO電極の色素増  
感 岡山大薬 真嶋由利子, 近藤美江, 勝 孝  
玉懸敬悦, °藤田勇三郎
- D 214. 硫化銀電極の光電気化学的研究  
岡山大薬 °前田一仁, 勝 孝, 玉懸敬悦  
藤田勇三郎  
(13:15~14:15)
- D 215. 亜酸化銅の光電極反応(II)フェロ・フェリシアン  
系の挙動について 同志社大工 °山下正通  
平山大造, 西村能延
- D 216. 半導体粉末による水の光触媒的分解とそのメカ  
ニズム 分子科研 °川合知二, 坂田忠良
- D 217. GaP電極による光電極反応  
豊橋技科大 °小寺嘉秀, 増淵和央
- D 218. TiO<sub>2</sub>の光起電力と水の分解  
分子科研 °坂田忠良, 川合知二  
(14:15~15:15)
- D 219. 酸化ニオブ電極の異なる波長の光の同時照射に  
よる光電流と表面準位 京大工 竹原善一郎  
°横山幸幸, 吉沢四郎
- D 220. 半導体光アノードの長波光照射効果(II)  
東大工 °井上 徹, 中村 修  
藤嶋 昭, 本多健一
- D 221. 光音響分光法による半導体電極反応の観測  
東大工 °益田秀樹, 藤嶋 昭, 本多健一
- D 222. 半導体光電極反応に対する磁場効果 II  
慶大工, 東大工 °武田京三郎, 坂田 亮  
井上 徹, 藤嶋 昭, 本多健一  
(15:15~16:00)
- D 223. 有機アミン類で表面修飾されたn-Siおよび  
n-GaP電極の光レドックス反応  
阪大基礎工 °中戸義禮, 藤原繁光  
掃山道男, 坪村 宏
- D 224. 半導体電極上で光酸化された色素の反応性  
阪大基礎工 °光田憲朗, 松村道雄  
坪村 宏
- D 225. SnO<sub>2</sub>電極上に吸着したトリフェニルメタン  
系色素の酸素との相互作用 都立大工 °志村美知子  
中村哲也, 馬場英夫  
(16:00~16:45)
- D 226. クロロフィル—アイリスキノン系電極の光電気  
化学反応(II)  
宇都宮大工 高橋不二雄, °小森哲夫, 楠本靖史
- D 227. メタロクロロフィルの電極反応(第2報)メタ  
ロクロロフィルの生成速度論と光電気化学的挙動  
広島大医, 広島大総, 九大教養 °今日日出夫  
豊島喜則, 竹原 公
- D 228. メタロクロロフィルの電極反応(第1報)メタ  
ロクロロフィルを増感剤とする湿式光電池  
広島大医, 広島大総, 九大教養 °今日日出夫  
豊島喜則, 竹原 公  
(16:45~17:45)
- D 229. メロシアン被覆電極の酸性中での分極挙動  
早大理工, 繊維高分子研 °吉浦昌彦  
水谷文雄, 入山啓治
- D 230. メロシアン被覆電極を用いた可視光照射下で  
の水の還元 繊維高分子研, 早大理工 水谷文雄  
入山啓治, 津田圭四郎, 吉浦昌彦
- D 231. ポリアセチレン電極の光電気化学的性質  
東工大資源研 白川英樹, 池田朔次  
°相沢益男, 吉武順一, 鈴木周一
- D 232. レドックス光電池の特性  
横浜国大工 神谷信行

## E 会 場

### 【 電 池 】

(9:30~10:30)

- E 203. 鉛蓄電池の放電に関する検討—拡散実断面積に  
ついて 豊田中研 二宮 清
- E 204. 鉛蓄電池の放電に関する検討—拡散実断面積と

- 活物質層細孔について 豊田中研 二宮 清
- E 205. 湿式法で製造した酸化鉛の鉛蓄電池活物質への適用と充放電特性 水沢化学, 京大工 °伊藤正憲 竹原善一郎, 吉沢四郎
- E 206. 鉛蓄電池正負両極活物質放電反応の溶解析出過程に対する硫酸濃度の影響 京大工 竹原善一郎, °金村聖志, 吉沢四郎
- 【工業電解】  
(10:30~11:45)
- E 207. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第1報)改良に関する要求と問題点 横浜国大工 °高橋正雄, 太田健一郎
- E 208. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第2報)白金族のアノード耐食性 横浜国大工 °荻込時夫, 松木 昇 太田健一郎, 高橋正雄
- E 209. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第3報)白金族アノードの酸素過電圧 横浜国大工 °松本 昇, 荻込時夫 太田健一郎, 高橋正雄
- E 210. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第4報)白金族酸化物の安定性 横浜国大工 松木 昇, 荻込時夫 °太田健一郎, 高橋正雄
- E 211. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第5報)水素発生用カソードの改良 横浜国大工 °小松義文, 福岡正雄 太田健一郎, 高橋正雄 (11:45~12:30)
- E 212. SO<sub>2</sub> 復極を利用したアノードシステム 東大生研 °福田秀敬, 増子 昇
- E 213. 弱アルカリ性溶液中における次亜塩素酸イオンの電解酸化 同志社大工 田坂明政, °東城哲朗 山下正通, 清水 澄
- E 214. 中性および酸性領域での次亜塩素酸イオンの酸化反応 同志社大工 田坂明政, °東城哲朗 山下正通, 清水 澄 (13:30~14:15)
- E 216. 垂直平板陽極近傍の自然対流の挙動について 京大工 田中康博, °福中康博, 近藤良夫
- E 217. ジルコニア電解質を用いた固体金属酸化物の電解還元について 新居浜高専 °桑田茂樹, 杉本栄佑
- E 218. ヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応におよぼす電極材料の影響 同志社大工 田坂明政, °斉藤慎治 長藤佳夫, 西川克則
- 【腐食防食】  
(14:15~15:15)
- E 219. アノードック・ストリッピング法による鉄不動態皮膜中の鉄の定量 山口大工 小倉興太郎, °三輪康夫
- E 220. 不動態化鉄の陰分極におけるピット発生〔I〕 山口大工 °小倉興太郎, 武居典之
- E 221. 水中のアニオンによる鉄の不動態皮膜のbreak down 北大工 °金野英隆, 川合真人, 永山政一
- E 222. メスバウアー分光法による鉄アノード皮膜の研究〔Ⅲ〕 九州工大 °高上僚一, 井手孝康 松永守史, 細川邦典 (15:15~16:30)
- E 223. ステンレス鋼の溶解挙動と耐すきま腐食性 山梨大工, 東大工 °初鹿敏明, 早川保昌, 久松敬弘
- E 224. オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れモニタリングに対する一考察 京大工 吉沢四郎, 岡本英治, °山川宏二
- E 225. 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—選択溶解 小山高専 奥山 優
- E 226. 3パラメーター偏光解析法による硫酸酸性溶液中のニッケル不動態皮膜の測定 北大工, 西独クラウスタール工大 °大塚俊明 佐藤教男, K. E. Heusler
- E 227. 中性および弱アルカリ性水溶液中における銅アノード酸化皮膜の組成と構造 北大工, 富士電機 °瀬尾真浩, 佐藤教男, 岩田友夫 (16:30~17:45)
- E 228. アルミニウム結晶面と孔食との関連性 都立大工 上木将雄, °森 健実, 田島 栄
- E 229. 高温水溶液中におけるAlの腐食抑制 東理大理工 小浦延幸, °岩野直人
- E 230. 液間電位差を駆動力とする腐食電池 東大生研 °増田正孝, 増子 昇
- E 231. 腐食速度と分極抵抗の関係の温度と時間に対する依存性 横浜国大工 朝倉祝治, 美田邦彦, °加藤謙治
- E 232. 巨大対象物の局所的な分極抵抗の測定 横浜国大工 °美田邦彦, 朝倉祝治

## 講 演 座 長

講演番号	A 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	B 会 場			
第 1 日 ・ 4 月 5 日 (土)	101	岩原弘育 (9:30~10:15)	寺沢敏夫 (9:30~10:15)	馬場宣良 (9:30~10:45)	丹野和夫 (9:30~10:30)	101	藤平正道 (9:40~11:00)	
	102					102		
	103					103		
	104	104						
	105	新関良夫 (10:15~11:15)	逢坂哲弥 (10:15~11:30)	足立吟也 (10:45~11:45)	竹原善一郎 (10:30~11:30)	S1	105	高橋正雄 (11:00~11:45)
	106						106	
	107						107	
	108	108						
	109	鈴木豊 (11:15~12:30)	岩倉千秋 (11:30~12:30)	上野康定 (11:45~12:30)	山下正通 (11:30~12:30)	S2	109	吉澤四郎 (11:45~12:30)
	110						110	
	111						111	
	112	112						
	113	伊藤秀章 (13:30~14:30)	大橋邦夫 (13:15~14:15)	松本修 (13:15~14:00)	田里伊佐雄 (13:15~14:15)	105	113	山本治 (13:25~14:05)
	114						114	
	115						115	
	116	116						
	117	中島剛 (14:30~15:30)	能登谷玲子 (14:15~15:15)	伊藤靖彦 (14:00~14:45)	城上保 (14:15~15:15)	S3	117	松野武雄 (14:05~14:50)
	118						118	
	119						119	
	120	120						
	121	山添昇 (15:30~16:30)	高橋英明 (15:15~16:30)	内田勇 (14:45~15:30)	田辺伊佐雄 (15:15~16:00)	107	121	山下和男 (14:50~15:45)
	122						122	
	123						123	
	124	124						
	125	125						
201	小久見善八 (9:15~10:30)	神崎愷 (9:30~10:45)	米山宏 (9:00~10:00)	杉田蔵信 (9:30~10:30)	201	201	鈴木喬 (9:40~11:00)	
202						202		
203						203		
204						204		
205						205		
206						206		
207	谷口功 (10:30~11:30)	降旗節夫 (10:45~11:45)	古川直治 (10:00~11:00)	田坂明政 (10:30~11:45)	S5	207	塩川二郎 (11:00~11:45)	
208						208		
209						209		
210	210							
211	野中勉 (11:30~12:30)	山川宏二 (11:45~12:30)	池田章一郎 (11:45~12:30)	森健実 (11:45~12:30)	S6	211	永山政一 (11:45~12:30)	
212						212		
213						213		
214	214							
215	佐藤祐一 (13:30~14:00)	志村美知子 (13:30~14:15)	中戸義禮 (13:15~14:15)	増子昇 (13:30~14:15)	206	215	定岡芳彦 (13:30~14:45)	
216						216		
217						217		
218	218							
219	山内繁 (14:00~14:45)	喜多英明 (14:15~15:30)	川合知二 (14:15~15:15)	奥山優 (14:15~15:15)	209	219	佐々木健 (14:45~15:55)	
220						220		
221						221		
222	222							
223	水流徹 (14:45~15:45)	相沢益男 (15:15~16:00)	高橋不二雄 (16:45~17:45)	小倉興太郎 (15:15~16:30)	212	223	石川達雄 (15:55~17:00)	
224						224		
225						225		
226	226							
227	徳田耕一 (15:45~16:45)	古屋長一 (15:30~16:30)	坂田忠良 (16:00~16:45)	瀬尾真浩 (16:30~17:45)	213	227	関根功 (17:00~17:45)	
228						228		
229						229		
230	230							
231	伊豆津公佑 (16:45~17:45)	高橋勝緒 (16:30~17:00)	高橋不二雄 (16:45~17:45)	高橋不二雄 (16:45~17:45)	214	231	関根功 (17:00~17:45)	
232						232		
232	232							

A 101 ~ A 125

A 202 ~ A 232

— A 会 場 —

Bサイト置換ペロブスカイト型化合物( $ABO_3$ )の電子状態

東京大学工学部 ○立木秀康, 北沢宏一, 笛木和雄

【序】 $SrTiO_3$ は立方晶ペロブスカイト型構造を持ち絶縁体である。一方これと同じ構造を持つ $SrVO_3$ は式量当たり1個の自由電子を持ち金属である。両者は全率固溶し、 $SrTiO_3$ のTiをVで置換していくと絶縁体から金属へと変化していく。本研究ではこの挙動を測定し、アンダーソンの局在化が生じていると思われる結果を得たのでここに報告する。

【方法】試料は適量の $SrCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ を混合して $900\sim 1000^\circ C$   $H^2$ 中で仮焼きしてペロブスカイトにし、これをプレスしてキセノンランプを用いたフローティングゾーン方式イメージ炉で $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ 混合ガス中にて単結晶を作り、さらに $P_2=10^{-11}$   $1300^\circ C$ で約半日アニールして得た。電気伝導度は直流四端子法により4.2Kから室温まで測定した。

【結果】電気伝導度の組成変化及び温度変化を図1及び図2に示す。半導体から金属への転移は $Sr(Ti_{1-x}V_x)O_3$ において $x=0.4$ と $x=0.5$ の間で生じた。半導体領域では特に低温部において $\log \sigma$ は $1/T$ には比例せず $T^{-1/4}$ に比例して変化した(図3)。また金属領域では $x$ の変化に対して $\sigma$ は非常に大きく変化した。アンダーソンの局在化理論では、不純物をドーピングするとポテンシャルの乱れが生じ、バンドの端に局在化した部分が形成される。そして半導体領域では低温部において *variable range hopping* による伝導が支配的になり、 $\log \sigma \propto T^{-1/4}$ の挙動を示す<sup>(1)</sup>。金属領域においても不純物量の変化するにつれてバンドの状態が大きく変化するのでは非常に大きく変化する。これに対し、不純物がバンドには影響を与えないとする一般のバンド理論においては、半導体領域では $\log \sigma \propto 1/T$ の挙動を示し、金属領域でも不純物量の変化に対して $\sigma$ はそれほど大きくは変化しない。これらを考えると、この系においてはアンダーソンの局在化が生じていると思われる。そして、Bサイトを置換することによりバンドのポテンシャルに大きな乱れが生ずることより、Bサイトのイオンは電気伝導に大きく寄与していると思われる。

(1) Mott, *Metal-Insulator transitions*, Taylor & Francis, London (1974)

図1. 組成に対する電気伝導度の変化

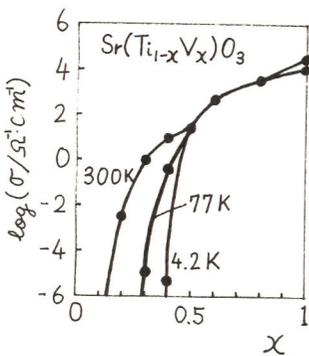


図2. 温度に対する電気伝導度の変化

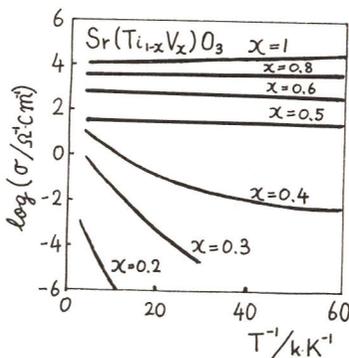
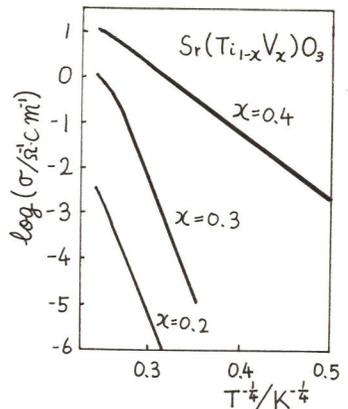


図3.  $\log \sigma$  vs.  $T^{-1/4}$



# La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> の導電率

(東京大学工学部) ○橋本 明彦      水崎 純一郎  
 山内 繁                                  笛木 和雄

<目的>

ペロブスカイト型構造を有するSrCoO<sub>3</sub> - LaCoO<sub>3</sub>系固溶化合物は、金属導電性酸化物と呼ばれるものの1つで、電極材料、酸化触媒としての活用が見込まれている。また、従来よりその磁氣的、電氣的な特性に注目され、数多くの研究がなされてきている。しかしながら、これらの研究は、試料は焼結体を用いており、その測定雰囲気酸素分圧に対して十分な注意は払われていなかった。そこで、本研究では、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>系について、単結晶試料を作成し、その電気伝導度の平衡酸素分圧依存性の測定を行い、電極、触媒材料としての使用の際必要な知見を得るとともに、この系における電気伝導機構について欠陥化学の立場から検討を行うことを目的としている。

<方法>

出発原料として、99.9%のSrCO<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用い、湿式混合の後、焼成した試料をフローティング=ゾーン方式のアーキメジ炉にかけ、単結晶化を行った。得られた試料は、直流四端子法にて、電気伝導度の平衡酸素分圧依存性を、温度を変えて測定した。雰囲気酸素分圧は、Ar-O<sub>2</sub>系混合ガスを用いて制御し、ジルコニアセルにより測定した。

<結果>

図-1に示したように、いわゆる金属導電性酸化物において、電気伝導度の酸素分圧依存性が見られた。Srの固溶量の増加とともに、この酸素分圧依存性は増加する傾向にある。また、得られた酸素分圧依存性は、この系がp型であることを示唆している。酸素イオンの欠陥量をも考慮し、点欠陥モデルより、欠陥平衡を議論し、この現象の解明を試みる。

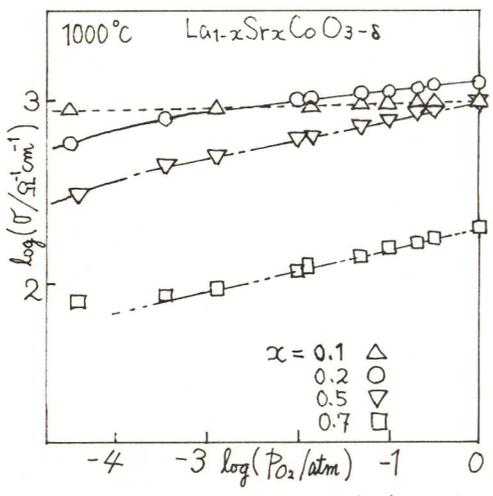


図-1 log σ vs. log P<sub>O2</sub> plots

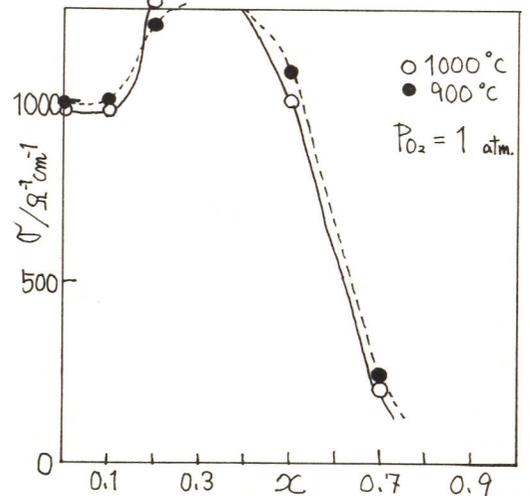


図-2 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>

## 塩化アンモニウムの添加される塩化鉛(II)の導電率

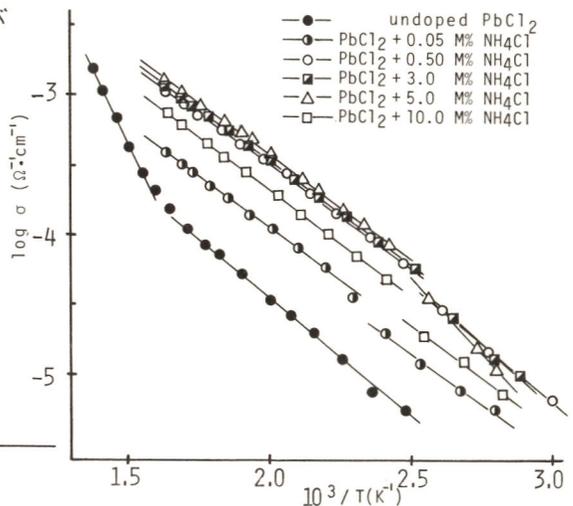
東北工業大学, 高木 修, 新関良夫, 小野寺義雄, 伊勢武一

1. 塩化鉛(II) ( $m.p. 501^\circ$ ) に一価金属塩化物を添加したときの導電率の変化については, これまで詳しく調べてきた。これに対し今回は, 一価錯体塩化物として塩化アンモニウム ( $337.8^\circ$ で昇華) を添加したときの導電率の変化を調べてみた。

2. 所定量の塩化鉛(II)と塩化アンモニウムとを粉碎混合し,  $3 \pm/cm^2$  の圧で厚さ約3mm, 直径10mmのタブレットに加圧成型したものに黒鉛電極をぬってから  $336^\circ$  に保持し, 一定の抵抗値に落ち着くまで塩化水素気流中で焼成した。抵抗は  $60 \sim 336^\circ$  の温度範囲で毎分約  $3^\circ$  で連続的に昇降温しながら10KHz交流ブリッジ法により測定した。イオン輸率は, 濃淡電池法(黒鉛電極, アノード  $O_2 + N_2$ , カソード  $O_2$ ) で求め, 塩素ガス濃度は Hempel 法(吸収液,  $1M Na_2SO_3 + 1M KI$ ) により求めた。

3. 結果の一部を下の図に示した。塩化アンモニウムの添加量が, 0.05から0.5モル%と増加すると導電率も増大した。0.5~5.0モル%添加の場合にはほぼ同じ値を示し, 純粋な塩化鉛(II)の場合に比べ10倍も大きな値に達した。しかし, 10モル%とすると添加量が増すと導電率は逆に減少した。添加量によって多少の温度の違いはあるが, 約  $130^\circ$  付近に導電率の急増する現象が見られた(この現象はアルカリ金属塩化物や塩化タリウム(I)の添加の場合には見られなかった)。しかし, 示差熱分析の結果, 示差熱曲線(感度  $40 \mu V/cm$ ) とに導電率の急増に対応するピークは確認できなかった。これより高温領域では, 添加量による  $\log \sigma$ - $1/T$  のグラフはほぼ一定の傾斜(見掛けの活性化エネルギー約  $6.7 Kcal/mol$ ) の直線性を示した。低温領域ではこのような顕著な規則性は見られなかった。濃淡電池法によるイオン輸率は,  $200^\circ, 269^\circ, 297^\circ$  でそれぞれ  $0.99, 1.01, 1.00$  でありほぼ1.0であった。 $NH_4^+$  イオンの結晶学的イオン半径は  $1.45 \text{ \AA}$  で  $Pb^{2+}$  イオンの  $1.24 \text{ \AA}$  と類似しているため塩化アンモニウムは高温領域で約0.5モル%程度塩化鉛(II)と固溶化して Koch-Wagner 型の欠陥を生じその結果導電率が増大するものと思われる。塩化アンモニウムは, 高温では塩化水素とアンモニアに分解して昇華してしまうので実験はすべて塩化水素気流中で行ったのであるが,  $300^\circ$  付近に達するとその分解は外れでもやはり起こり, 10モル%以上添加したときには焼成時に殆んどが飛び出てしまひ多孔性の様相を試料は呈した。このことが原因して, 添加量の多い場合の導電率は低下したものと思われる。

\*塩化アンモニウム4.3モル%添加した資料について。



名古屋大学工学部・高橋武彦，○鈴木 豊，石川勝博

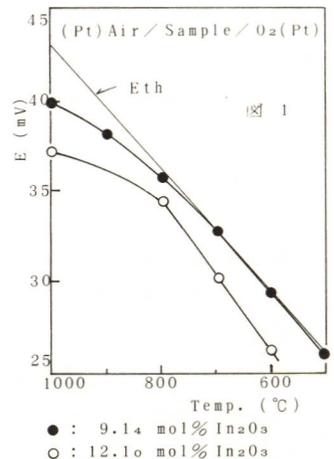
**1. 目的** Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニアのO<sup>2-</sup>イオン導電率は、安定化剤の陽イオン半径がZr<sup>4+</sup>イオン半径に近づくにつれて、Y<sup>3+</sup>・Yb<sup>3+</sup>・Sc<sup>3+</sup>の順に高くなることが知られている。In<sup>3+</sup>のイオン半径がYb<sup>3+</sup>とSc<sup>3+</sup>との中間の大きさであることから、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でZrO<sub>2</sub>を安定化することができれば、ある程度高いO<sup>2-</sup>イオン導電率を示すであろうと予想される。本研究では、ZrO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系焼結体(～5～16 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の500～1000℃(空气中)での導電特性について検討した。

**2. 方法** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は分解しやすい酸化物であり、約1200℃ではIn<sub>2</sub>Oの形でわずかつつ昇華する。それゆえ試料調製は二種類の方法で行った。まず、ZrO<sub>2</sub>とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合粉末をプレスし、最終的に空气中1600℃で1時間焼成した試料について導電率を1kHz交流ブリッジで測定した。つぎに、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>との混合水溶液を蒸発乾固・熱分解(500℃)して活性な酸化物にかえ、プレスして、最終的に空气中1500℃で1時間焼成した試料について導電率を酸素インピーダンスプロット法で測定した。試料調製時の仕込み組成からのズレは、全てIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分率・昇華したものととして、調製時の重量減少から計算して求めた。O<sup>2-</sup>イオン輸率は酸素濃淡電池[(Pt)Air/Sample/O<sub>2</sub>(Pt)]の起電力から見積った。

**3. 結果** 試料調製後に焼成炉中でそのまま自然放冷した試料について室温でのX線回折実験(CuKα線)を行った。約10 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以上でCubic(ホタル石型)の回折パターンがえられ、8～9 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では高角側でd<sub>1</sub>ピークとd<sub>2</sub>ピークとが未分離のCubicの回折パターンがえられた。ただし、酸化物から出発して調製した7～8 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では未反応のZrO<sub>2</sub>によるMonoclinicの回折ピークが認められた。以上の結果から、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶によってZrO<sub>2</sub>が安定化されているものと考えられる。(333)面の面間隔から求めた格子定数は11.41 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で5.11eÅ、12.10 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で5.11eÅであった。

組成に対する導電率等温線の形はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニアなどの場合とは若干異なる。500℃から約800℃までは9～10 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>近傍に導電率の極大値が現われ、極大値を与える組成は温度の上昇につれてわずかに高In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量側へ移動する傾向がみられる。このような傾向はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニアなどの場合と類似の傾向である。しかし、約800℃以上では12 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>近傍に導電率の極大値が現われ、12～16 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の導電率は良く似た値になる。約800℃を境にして導電挙動が異なる理由は、この温度近傍からIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分解して電子電導を生じるためであろうと考えられる。約800℃以下では、予想されたように8～10 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から高い導電率がえられた(700℃で10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>オーダー)。

O<sup>2-</sup>イオン輸率を見積るために酸素濃淡電池の起電力を測定した。結果を図1に示す。図中のEthで示した細線はイオン輸率が1の場合の理論起電力である。9.14および12.10 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についての起電力は、両方とも約800℃以上で理論起電力との差が大きくなり、明らかに800℃近傍で導電挙動が異なることを示している。800℃以下での平均イオン輸率(≧E/Eth)は、9.14 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では0.98～0.99程度の値で、ほぼ1に近いが、12.10 mol% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では0.9程度の値である。図に示した起電力はかなり安定で、両極間を短絡しても、回路を開けばまた元の起電力にもどる。若し、導電率のかなりの部分を陽イオン電導が占めていれば、酸素濃淡電池の起電力は不安定である。したがって、平均イオン輸率をO<sup>2-</sup>イオン輸率と解釈してさしつかえないであろうと考えられる。



酸化プラセオジウムを含む  $Bi_2O_3$  系焼結体の酸素イオン-電子混合導電性

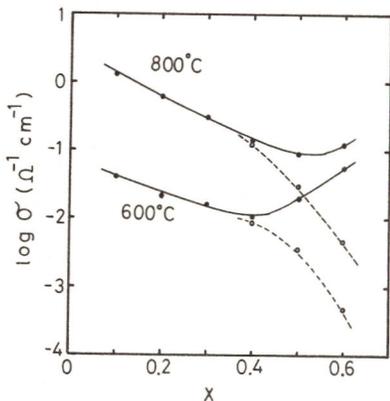
(鳥取大学工学部) 江坂 亨男, 岡村久生, 岩原弘育

1) 酸素イオン-電子混合導電体は、高温型燃料電池用の電極材をはじめとして、空気中からの酸素ガス抽出用の隔膜として利用することが考えられている。従って、このようなものを得る目的で、これまで高酸素イオン導電体の母体となる事が報告されている  $Bi_2O_3$  系、P型電子導電性と有する酸化プラセオジウムを添加した系の導電性について検討したので報告する。

2) 試料調製原料としては、市販の酸化ビスマス ( $Bi_2O_3$ )、および酸化プラセオジウム ( $Pr_6O_{11}$ ) を使用した。これらの粉末を所定の割合で混合、粉砕して  $800^{\circ}\text{C}$ ~ $1200^{\circ}\text{C}$  空气中で10時間焼成した後、再び粉砕して加圧成型 ( $2 \times 10^4 \text{ cm}^2$ ) し前と同じ条件で焼成した。この様にして得られた緻密な試料焼結体について、10MHzの交流ブリッジによる導電率測定、各種条件下での酸素ガス濃度電池の起電力測定などにより導電種の検討を行った。また、試料の結晶相はX線回折 ( $\text{Cu K}\alpha$ 線) により同定した。

3) 粉末X線回折の結果、 $(Bi_2O_3)_x(Pr_2O_3)_x$  の組成が  $0.10 \sim 0.30$  と比較的小さな範囲では、 $Bi_2O_3$ - $Pr_2O_3$  系に報告された菱面体晶に対応する固溶相の生成が認められた。これらの試料と電解質とし、カソードに1気圧酸素、アノードに1気圧空気を用いたガス濃度電池の実測起電力 ( $E$ ) は、 $0.8 \text{ V}$  以上で理論値 ( $E_0$ ) の95%以上を示し、また電池からは試料電解質の交流抵抗にはば見合った電流を安定に取り出す事ができた。これは、試料の導電が主に酸素イオンによっておこなわれていることを示すものである。これらの試料の空气中での導電率は、 $x$  が小さい程高くなる。特に  $x=0.1$  では  $600^{\circ}\text{C}$  にあいて  $4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。これは以前に報告した  $Bi_2O_3$  を添加した  $Bi_2O_3$  の高酸素イオン導電率に匹敵するものである。

$x$  が  $0.40 \sim 0.60$  の範囲では、 $\text{LaOF}$  型菱面体晶単一相となり、これらの焼結体と電解質としたガス濃度電池の起電力は、理論値よりもかなり低下した。この組成領域では、 $E_0$  は  $x$  の大きい程小さくなり、 $x=0.6$  では全測定温度範囲にわたってほぼゼロに近くなる。導電率の酸素分圧への依存性を検討した結果、 $E_0$  の低下は試料中の酸素イオン導電に比べて、P型



電子導電の寄与が大きくなるためであることがわかった。これは構成成分のプラセオジウムが、高酸素分圧下で、より高い酸化状態に移行しやすいためと考えられる。これらの関係と、空气中で測定した全導電率(実線)と、電子導電率の大きくなる領域での酸素イオン導電率(破線)の組成  $x$  に対する変化として図に示した。後者は、前者に先の  $E_0$  値を乗じたものである。これらの検討の結果、この系には  $x=0.5$  付近にあいて、酸素イオンと電子が同程度導電にあずかる混合導電性の菱面体晶の存在することが明らかとなった。

$H_3M_{12}PO_{40} \cdot mH_2O$  ( $m=29, 18, 13$ ) 及び  $H_3W_{12}PO_{40} \cdot nH_2O$  ( $n=29, 20, 13$ )  
結晶の安定温湿度領域

大阪工業技術試験所 中村 治・荻野 勲・児玉 皓彦

〔目的〕 12-モリブドリン酸 ( $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ ) 及び 12-タンクストリン酸 ( $H_3W_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ ) は室温で約  $0.2 \text{ mho cm}^{-1}$  の高プロトン導電性を示す<sup>1)</sup>。演者らは現在までこの酸結晶を水素-酸素燃料電池の固体電解質に適用する条件を検討してきた。最近、さらにこの酸結晶の低水和物もまたかなりの電気伝導度を有し、固体電解質への適用の可能性を認めた。したがって、まず表題の酸水和物結晶が安定に存在する温度及び湿度領域を明らかにし、その見地から固体電解質に対する適用性を調べた。

〔方法〕 上記29水和物の単結晶をその飽和水溶液から冷却法によって得た。それを室温で粉末にし、目的の温湿度条件下で恒量になるまで放置し、重量減からその領域における安定な水和量を決定した。実験は①恒温恒湿槽、②分流式湿度調節器及び③塩の飽和水溶液を用いる湿度調整デバイス<sup>2)</sup>の三種の装置を用いて行った。

〔結果〕 温度  $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (r.h.)  $30 \sim 93\%$  の範囲における表題の水和物の安定領域を図1及び図2に示す。 $H_3M_{12}PO_{40} \cdot mH_2O$  については、 $35^\circ\text{C}$  以上において  $70\%$  r.h. を境に、高湿度側で29水和物、低湿度側で13水和物が安定であり、 $35^\circ\text{C}$  以下では29及び13水和物以外に中間湿度領域に18水和物が観測された。一方、 $H_3W_{12}PO_{40} \cdot nH_2O$  については、 $50^\circ\text{C}$  以上において約  $80\%$  r.h. を境に高湿度側で29水和物、低湿度側で6水和物が安定であり、 $50^\circ\text{C}$  以下においては、図1の  $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 18H_2O$  に対応する領域に20水和物が観測され、それに接する高温側の狭い帯状領域に13水和物が観測された。なお、図2の低温・高湿度の領域は12-タンクストリン酸の低温相<sup>1)</sup>が安定に存在する領域である。

これらの結果から次のことが明らかになった。①上記2種の酸結晶29水和物は同型であるが脱水過程にかたりの差がある。②  $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$  と  $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 13H_2O$  の安定湿度領域は他のものに比べて比較的広い。

文献

- 1) O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, and Y. Miyake, Chem. Lett., 1979, 17.
- 2) O. Nakamura, I. Ogino, and T. Kodama, Rev. Sci. Instrum., 50, 1313 (1979).

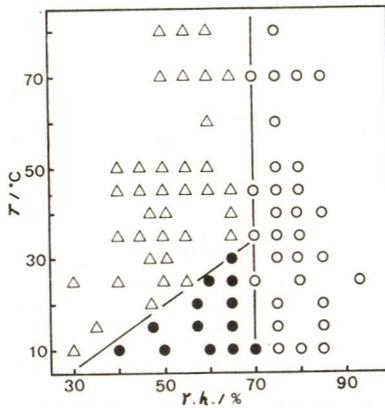


図1  $H_3M_{12}PO_{40} \cdot mH_2O$  の温湿度領域  
○;  $m=29$ , ●;  $m=18$ , △;  $m=13$

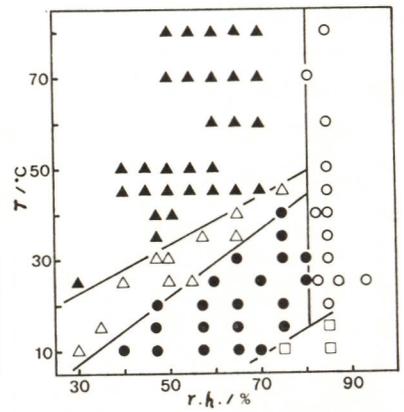


図2  $H_3W_{12}PO_{40} \cdot nH_2O$  の温湿度領域  
○;  $n=29$ , ●;  $n=20$ , △;  $n=13$ , ▲;  $n=6$ , □; 低温相

$H_3Mo_{0.12}PO_{40} \cdot mH_2O$  ( $m=29, 18, 13$ ) 及び  $H_3W_{12}PO_{40} \cdot nH_2O$  ( $n=29, 20, 13$ )  
結晶の固体電解質への適用性の検討

大阪工業技術試験所 萩野 勲, 中村 治, 児玉 皓雄

(目的) 表題の酸水和物結晶の水素-酸素燃料電池への適用性を検討するため, 前報<sup>1)</sup>でそれらが安定に存在する温湿度領域を明らかにした。この報告では引続いてそれらの電気伝導度の温度依存性とその安定性及びそれらを固体電解質とした電池の放電特性(電流-電圧曲線)からその適用性を検討する。

(方法) 試料にはそれぞれの29水和物単結晶を砕き, 適当な温湿度条件下で放置して得た安定な粉末を用いた<sup>1)</sup>。この粉末試料を  $1000 \text{ kg/cm}^2$  でペレット(直径18mm, 厚さ約3mm)にし黒鉛粉末を両極として伝導度を測定した。伝導度は電流パルスに対する電圧応答より求めた。電流-電圧曲線は両極の触媒に白金黒を用い, 同様にして作ったペレットを固体電解質として電池を構成し求めた。これらの実験はすべてその水和物結晶が安定に存在する温湿度条件下で行った。

(結果)  $H_3Mo_{0.12}PO_{40} \cdot mH_2O$  ( $m=29, 18, 13$ ) 及び  $H_3W_{12}PO_{40} \cdot nH_2O$  ( $n=29, 20, 13$ ) 結晶の伝導度のアレニウス・プロットを図に示した。両結晶の29水和物の伝導度はすでに報告<sup>2)</sup>したように2規定リン酸のそ水に匹敵し, また活性化エネルギーの低いのが特徴的である。 $H_3W_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ の13°C附近の折れ曲りは相転移に基く。今回新たにプロットした4種の低水和物の伝導度は25°Cにおいて  $0.007 \sim 0.02 \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり, 29水和物に比べ約1桁低い。一方, 活性化エネルギーは29水和物に比べて約2~3倍程度(29.3~43.1 kJ/mol)であった。この温度領域では伝導度は結晶水の量に依存しており, 結晶水が伝導機構において重要な役割を果たしていることを明らかにした。また, 安定温湿度領域内でこれらの伝導度は1000時間以上安定に持続することを確認した。

この6種の結晶を固体電解質として燃料電池(電極面積  $0.9 \text{ cm}^2$ ) に適用した結果, その

電流-電圧曲線はいずれもほぼ直線となり端子電圧0.5V降下で40~100 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られた。

文献

- 1) 中村, 萩野, 児玉, 第47回電化大会要旨集 A106 (1980)
- 2) O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, and Y. Miyake, Chem. Lett., 1979, 17

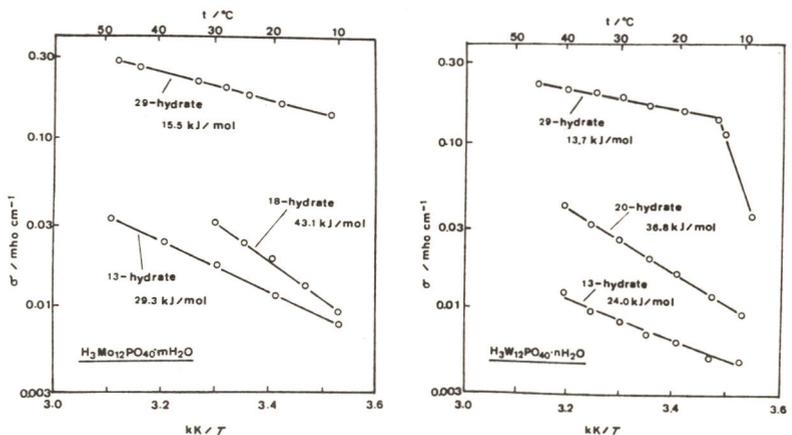


図1.  $H_3Mo_{0.12}PO_{40} \cdot mH_2O$  と  $H_3W_{12}PO_{40} \cdot nH_2O$  の電気伝導度( $\sigma$ )の温度依存性

冷間加工および焼鈍したPd中の水素の拡散、溶解および透過の温度依存性

岩手大学工学部 坂本芳一, 田原政幸, 高尾慶蔵

1. 目的: 冷間加工および焼鈍したPd中の水素の拡散係数, 溶解量ならびに透過量に及ぼす温度, 陰極電流密度の影響を検討した。

2. 方法: 1) 試片の調製; 市販の厚さ  $100\mu\text{m}$  の純Pd (99.98wt%) 箔で, (1) 冷間圧延したまま, (2) 温度  $850^\circ\text{C}$ , 2h 焼鈍したものとの2種類。実験直前に化学分析を施す。電気化学的透過法の条件は陰極液:  $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ , 陽極液:  $0.1\text{N NaOH}$ , 陽極設定電位:  $-175\text{mV vs. SCE}$ , 陰極電流密度 ( $i_c$ ):  $0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0\text{ mA/cm}^2$ , 測定温度:  $6\sim 62^\circ\text{C}$ , 拡散係数, 溶解量の解析は  $\log(i_c J)$  vs.  $i_c$  で行った。

3. 結果 1) 水素の拡散係数(D); 同一測定温度では焼鈍材のDは陰極電流密度  $i_c$  に依存せず, 大約一定であるが冷延材は  $i_c$  とともに  $D \propto i_c^{0.27}$  の関係で増大する。拡散の活性化エネルギー ( $\Delta H_D$ ) は焼鈍材も冷延材も  $i_c$  に依存せず, ほぼ一定で前者は約  $5.1\text{ Kcal/mol}$ , 後者は約  $5.3\text{ Kcal/mol}$  である。(Fig.1) 一方, その振動項は前者では誤差範囲内で一定であり, 後者は  $i_c$  とともに増大する。2) 水素の溶解量(C); 同一測定温度では焼鈍材も冷延材も  $i_c$  とともに増加し, 前者は大約  $C \propto i_c$ , 後者は  $C \propto i_c^{0.69}$  の関係が成立す。溶解熱 ( $\Delta H_C$ ) については焼鈍材のそれは  $i_c$  に依存せず, ほぼ一定で約  $-4.1\text{ Kcal/mol}$  であり, そのエントロピー項は  $i_c$  とともに増大する。冷延材の  $\Delta H_C$  は  $i_c$  とともに約  $-5.1$  から  $-4.9\text{ Kcal/mol}$  と増大し, そのエントロピー項も  $i_c$  とともに増大する。<sup>(Fig.2)</sup> 3) 透過量 ( $J_0 = FDC/L$ ); 焼鈍材, 冷延材のいずれも  $J_0 \propto i_c$  の関係があり, 同一  $i_c$  では温度の上昇とともに  $J_0$  は若干増大し, 焼鈍材, 冷延材の相違は明らかでない。4) 冷延材と焼鈍材とを比較すると拡散係数は後者の方が大きく, 溶解量は前者の方が大きい。これは冷間圧延による導入サイト転位などの格子欠陥における水素のトラップ効果によることを示している。ここで刃転位の応力場における水素溶解のモデルについて検討した結果, 実測値は転位の半径を  $r_0 = 1b$  とした場合の理論値と最も近似する。刃転位の一部分を考慮した方がよいか否かは  $i_c$  による溶解量の比が異なるので明確でない。次に固溶体モデルによる水素のトラップ及応力場からトラップサイトにおける水素の結合エネルギーを評価した結果,  $i_c = 1.0\text{ mA/cm}^2$  の時,  $-912\text{ cal/mol}$  であり, この値は冷延材と焼鈍材との溶解熱の差に相当する。

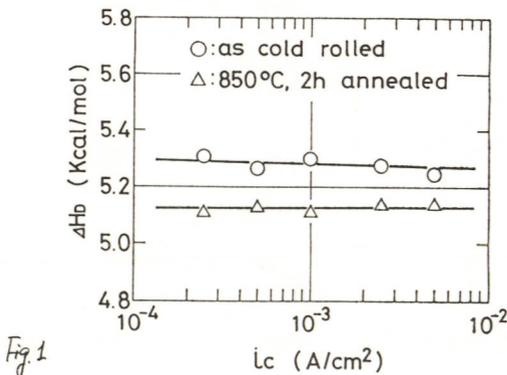


Fig.1

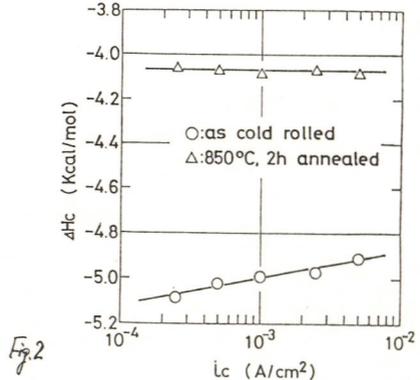


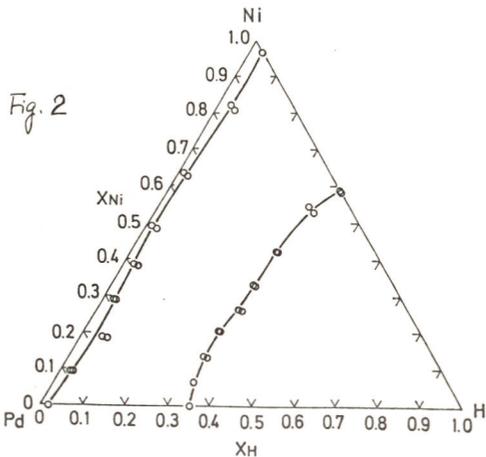
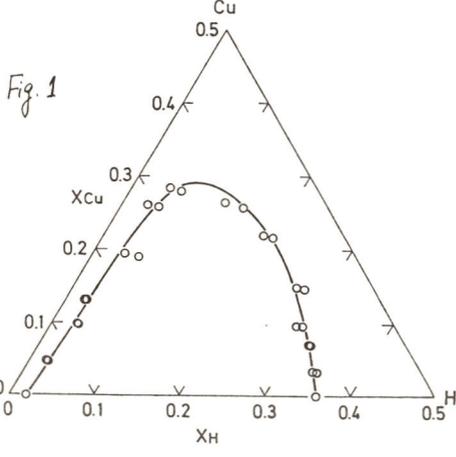
Fig.2

# Pd合金-水素系の $\alpha_{max}$ , $\beta_{min}$ について

岩崎大学工学部 坂本芳一, 湯浅喜義

1. 目的: Pd-Ag-H系, Pd-Au-H系, Pd-Cu-H系およびPd-Ni-H系の2つのf.c.c.構造の $\alpha$ ,  $\beta$ 相の格子定数 $a_{\alpha max}$ ,  $a_{\beta min}$ .を室温で測定し, $\alpha/\beta$ の相分離について検討した。
2. 方法: 1) 試料; 純Pd, 所定組成のPd-Ag, Pd-Au, Pd-Cu および Pd-Ni 合金箔で, 厚さは $100\mu m$ 。いずれも焼鈍温度 $850^\circ C$ , 2h間真空中で行なった。2) 水素吸蔵法; 電解液: 1N  $H_2SO_4$ , 温度: $25 \pm 1^\circ C$ , 陰極電流密度: $5 mA/cm^2$ で所定時間, 両面から電解的に吸蔵した。3) 格子定数の決定法; X線デューラクトメータ法を用い, その条件は対陰極;  $CuK\alpha$ , フィルター; Ni, 管電圧; 30KV, 管電流; 15mA, スリット中; $1^\circ-0.15''-1^\circ$ , 所定回折面について Nelson-Riley 関数を用いて決定した。
3. 結果: 1) Pd-Ag-H系; 純Pdの $a_{\alpha max}$ ,  $a_{\beta min}$ はそれぞれ $3.895 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $4.025 \pm 0.002 \text{ \AA}$ であり, その臨界組成は約28at%Agで, 格子定数は約 $a_{crit} = 3.975 \text{ \AA}$ である。(この格子定数) Wiseの値と一致する。2) Pd-Au-H系; 臨界組成は約21at%Auで, その $a_{crit}$ は約 $3.950 \text{ \AA}$ であり, Maelandらの17at%Auよりも大きいことを見出した。3) Pd-Cu-H系;  $a_{\alpha max}$ ,  $a_{\beta min}$ に関する研究は従来見当らず, 本研究では臨界組成は約32at%Cuであり, その $a_{crit}$ は約 $3.830 \text{ \AA}$ であることを見出した。4) Pd-Ni-H系; Pd-Ni二元系に比べて $\alpha$ ,  $\beta$ 相が存在し, 臨界組成は存在しない。また純Niの $a_{\alpha max}$ ,  $a_{\beta min}$ はそれぞれ $3.5317 \text{ \AA}$ ,  $3.723 \pm 0.002 \text{ \AA}$ である。5) いずれの合金系の場合も水素無吸蔵の格子定数 $a_{ss}$ と $a_{\alpha max}$ との差は溶質原子濃度とともに増大する。6) Pd-Ag-H系における $\Delta a_{\beta min} = a_{\beta min} - a_{ss}$ はWiseがPd-希土類固溶合金について示したように溶質原子の価電子(電子濃度)によって影響されるとの説明が成立つが, 他のPd合金-H系については必ずしも溶質原子の電子濃度によって説明できない。7) Baranowskiが示した $\Delta V$  vs.  $x$  (H/Me)の関数を用いて, Pd-Me-H三元系抗図を作成した結果, 臨界組成も $\alpha + \beta$  2相領域はPd-Cu-H系が最も大きいことがわかった。(Fig.1, Fig.2参照) 8) 水素吸蔵による転位などの格子欠陥の生成は $\alpha$ 相よりも $\beta$ 相に多いことがX線回折線の拡

かりか  
らわか  
る。



## ジルコニウムの水素吸収にともなう膨張

京都大学工学研究科 太田 豊, 京都大学原子エネルギー研究所 端野 朝康, 内藤 静雄

水素は遷移金属によく吸収され, その格子間に入り非化学量論的な固溶体をつくる。一般に水素—遷移金属系の状態曲線に plateau を有する独特のパターンをもつ。この系の中でパラジウムに対する状態曲線は最も単純で典型的な単一-plateau型であり, 系が示すパターンの基本型と言える。他の遷移金属の場合は, 基本型の modification と言える。ジルコニウムの場合は最も複雑で, 多段 plateau 型となり, この系の一般型であると言える。

基本型に対しては Lacher が格子間水素同志に引力が存在すると仮定して理論状態方程式を導き, 一般型に対しては Rees が Lacher モデルをそのまま拡張した。しかし現在ではこれらの系が特異な状態曲線を示す理由は主に Lacher, Rees 理論で無視された水素吸収に伴う金属格子の変形に直接関係すると理解されるようになった。即ち水素同志の相互作用より水素—金属の力学的効果を示す相互作用で説明せねばならない。この考え方に従って理論式を得ることは極めて困難であるが, Alefeld は改良格子カスモデルで, 我々は重ね合わせモデルで基本型に対する理論状態方程式を導いている。我々は我々の基本式を一般式に拡張し, 特別な場合として水素—ジルコニウムに適用できる式を得た。

$$\begin{aligned} \log p = & \log p_0 - \frac{2\gamma\theta_1}{H\theta} \log q_1 - \frac{2(H-\gamma)\theta_2}{H\theta} \log \frac{\theta_1}{b_0-\theta_1} - \frac{2(H-\gamma)\theta_1 b_1}{H\theta} \log \frac{b_1\theta_1}{b_1\theta_1-\theta_2} \\ & + \frac{2(H-\gamma)\theta_2}{H\theta} \log \frac{\theta_2}{b_1\theta_1-\theta_2} + \frac{1}{kT} \left\{ \chi_d + \frac{2\gamma\theta_1}{H\theta} \chi_1 + \frac{2(H-\gamma)\theta_2}{H\theta} \chi_2 \right\} - \frac{1}{kT} \left[ \frac{2Kv_0^* \alpha_\theta}{H} \left\{ \frac{2}{3} \alpha_T (T-T_0)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \alpha_T (T-T_0) \right\} \{ 1 + \alpha_T (T-T_0) \} + \frac{4Kv_0^* \alpha_\theta^2 \theta}{H} \{ 1 + 2\alpha_T (T-T_0) \} \{ 1 + \alpha_T (T-T_0) \}^2 \right. \\ & \left. + \frac{6Kv_0^* \alpha_\theta^3 \theta^2}{H} \{ 1 + \alpha_T (T-T_0) \}^3 \right] - z v_{HH}^* \theta (2 - n \alpha_\theta \theta) \end{aligned}$$

$$(b_1\theta_1)^{(H-\gamma)b_1/\gamma} \theta_2 (b_0 - \theta_1) = \theta_1 (b_1\theta_1 - \theta_2)^{(H-\gamma)b_1/\gamma+1} \exp\{(\chi_1 - \chi_2)/T\} \quad \text{注.}$$

この式は複雑であるので, このままで理論曲線の形を推定することはできず, 数値計算によらねばならない。そのために未知のパラメータの値を得なければならぬ。一番重要なパラメータは金属の水素濃度に関する線膨張係数であるので, 我々は特に工夫した装置を用いてこれを測定した。この測定, 数値計算による他のパラメータの決定, 数値計算によって得られた理論状態曲線と実測状態曲線との比較について報告する。

理論状態曲線は定性的実測状態曲線の特徴を再現している。これによって現在の定説が信頼できるということが明確にされたと共に我々の理論モデルの validity が保証された。

(Rees 式は数値計算不可能な式であるのでその validity は保てない。)

実測状態曲線との定量的な不一致, 及び本質的な deviation についても報告する。

(註) (T.Hashino, S.Naito, J.Chem.Soc., Faraday Trans. II 75 1351-1370 (1979)) による。

# 固体電解質電量計, メモリオード, の交流電食量測定への応用

名古屋工業大学 合成化学科 ○池田 章一郎, 岡田 真治, 川西 肇, 飯田 貴也,

伊藤 要

1) 混合導電体のクーロン滴定を利用して構成された固体電解質電量計は高橋らにより試作され三洋電機により「メモリオード」なる名称で商品化されている。最大通電可能電流  $2 \sim 40 \text{ mA}$  で  $1 \sim 50 \mu\text{Ah}$  の各容量のものが製造されており, 種々の用途が開発されている。その一つに電食計(直流)がある。筆者らは先に<sup>1)</sup>メモリオード(MD)の高周波特性について検討し, DC  $\sim 200 \text{ kHz}$ まで誤差  $\pm 0.7\%$ 以内で電気量の積算ができることを報告した。近年交流式電気鉄道の増大や超高压送電などに伴い, 直流電食に比べその程度は小さいが, 交流電食も問題になって来ているので, 今回はMDを使用して金属の交流電食量の直接測定の可能性をAlの腐食を例にとり種々の測定回路(回路A~E)で検討した結果を報告する。

2) 99.99% Al板又は99.66%のAl棒を成形し#1200まで研磨し, 必要部分(10 or 1.3 or 1.0  $\text{cm}^2$ )を残しエポキシ樹脂で絶縁し試料電極とした。試料表面は更に2%  $\text{HBF}_4 \text{ aq}$ , 又は0.5 M  $\text{LiClO}_4$  in EtOH中で電解研磨し, 水洗後直ちに使用した。対極には  $2 \times 3 \text{ cm}$ のPt板を用い, 照合電極には表面を塩化銀化した  $1 \times 1 \text{ cm}$ のAg板( $R_{\text{Ag}}$ )又は  $7 \text{ mm}^2$ の表面積のAl棒( $R_{\text{Al}}$ )を用いた。全腐食量は自然腐食量と電解腐食量の和で表わされるが, 電解液に溶出した全Al量をオキシシンによる比色法で定量( $W_{\text{cor}}^{\text{Ch}}$ )し, MDの出力から求めた電気量とファラデー則から計算した腐食量( $W_{\text{cor}}^{\text{MD}}$ )とを比較した。60 Hz商用交流をスライダック及びトランスで降圧し, 100  $\Omega$ と直列にAl極, Pt極に印加した。回路Aでは100  $\Omega$ の両端の電圧, 即ち回路電流を100  $\mu\text{A}$ を通してMDで積算した。回路CではPt-Al間の自然電極電位差を打消す直流電圧を重ねし自然腐食を抑制し, 第3電極の $R_{\text{Al}}$ 極を溶液中加入し, MD回路をこれとAl極とに接続した。回路DではPt-Al電極室間に高抵抗の寒天橋を挿入し, H型セルを構成し溶液中に $R_{\text{Ag}}$ 極を2組入れこの間にMDを接続した。回路Eでは0.1%  $\text{NaCl}$ を含む寒天ゲル200 ml中にPt- $R_{\text{Ag}}$ - $R_{\text{Ag}}$ -Al極を等間隔に埋没して測定した。この場合全寒天に6 N  $\text{HCl}$ を加え加熱溶解後溶出Al量を定量した。

3) Aの場合印加電圧と回路電流(交流実効値)は比例関係がみられた。1~6 Vの印加電圧での相関図を図に示したが, かなり良好な相関々係が得られた。第3電極を用いたCの場合にも良好な結果を得たが, 照合電極の腐食が生じるので, 無関係な照合電極2組を用いたD, E法を検討したが, D法でダイオードをMD回路に用いアノード電流のみを積算した場合には, 低電流密度では両者はよい一致を示したが, 高電流密度になるにつれ  $W_{\text{cor}}^{\text{MD}}$ の方が高い値を示す傾向がみられた。E法の場合にもほぼ満足できる相関々係が得られ, メモリオードを用いて交流電食量の直接測定が可能であることがわかった。

文献)

1) 池田, 伊藤, 山田 名古屋工業大学学報 27, 215 (1975)。

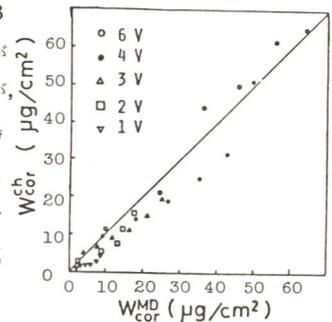


図 腐食量相関図 (A法)

# Au/Na-β-アルミナ/Auセルの複素インピーダンス

(株)豊田中央研究所 松井昇、吉田仰、中島耕一

1. 目的 ナトリウムイオン電導体であるβ-アルミナをコンデンサや全固体小型デバイスに応用しようとするとき、まず問題となるのは電極である。しかしながら固体電極とイオン電導体を含む系の挙動は、その観察手法が水溶液系ほど確立されていないためにまだ十分な解明がなされていない。著者らはこれまで数少ない有効な手法として交流インピーダンスによる解析を種々の系について進めてきた。この手法を用いて金/β-アルミナ/金セルについて複素インピーダンスを測定し、その等価回路から電極、電解質を分離して評価することを試みた。

2. 方法 β-アルミナレンガ(MFH)に1% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加、成形、焼成した直径8mm、高さ6mmの円柱状試料の上下面に金電極をつけAu/Na-β-アルミナ焼結体/Auセルを構成した。これをステンレス製ホルダに装着して電気炉中に保持し精密温度調節器により一定温度にして複素インピーダンスを測定した。測定は発振器、位相敏感検波器を使い5Hzから200kHzの周波数範囲、80°Cから400°Cの温度範囲で行なった。

3. 結果 図1に345°Cでの測定結果を複素インピーダンスプロットで示した。この結果は図2に示したような理想的なロッキング電極で得られる形とは異なり、先に報告した白金電極での等価回路(図3)と同じ回路がこの場合にも適用できることが確かめられた。この回路の抵抗成分Rはリーフ抵抗に相当しコンデンサではできるだけ大きいことが望ましい。Z(ω)は周波数依存性のある成分を表わし、理想的なロッキング電極はこの係数A=0およびR=0の場合に相当する。図4に温度を変えて測定した結果の高周波数側をまとめ示した。周波数無限大に外挿して求めたβ-アルミナの電導度は白金電極での結果とよい一致を示した。

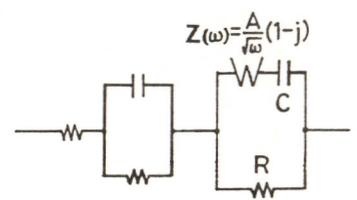


図3. M/β-アルミナ/Mセルの等価回路

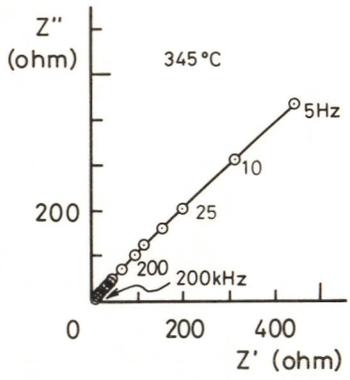


図1. Au/Na-β-アルミナ焼結体/Auセルの複素インピーダンスプロット

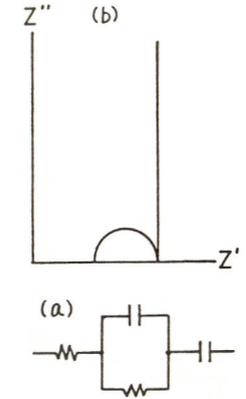


図2. ロッキング電極の複素インピーダンスプロット

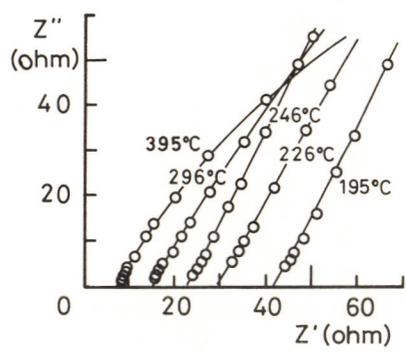


図4. 高周波数側の複素インピーダンスプロット

# Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面への水の吸着

電電公社 武蔵野電気通信研究所  
阿久戸敬治

1. 目的 Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は水素の酸化反応触媒として高い活性を示すことが知られており、近年、この触媒反応を利用して、鉛蓄電池電解液の減少を防ぐ試みがなされている。この反応系においては、生成水の触媒表面への吸着が問題となる。本研究では、触媒活性への吸着水の影響に関する基礎的知見を得ることを目的として、主に熱重量分析的手法を用いて水の吸着に関する検討を行い、吸着モデルを推定した。

2. 実験方法 試料には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Pd 触媒 (日本エンゲルハルド社製) を用い、比表面積は B.E.T 法により測定した。吸着量測定には熱重量分析装置を用いた。全吸着量は He 中、1200°C 加熱後の脱離水量から求め、120°C 以上での脱離水量を化学吸着量とした。また、反応速度は肉鎖系定容反応器を用い、反応気体圧の減少速度から求めた。

3. 結果と考察 (1) 0.5% Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面には 1g 当たり約 26 mg の化学吸着水が存在した。また、試料比表面積として、 $s = 108 \text{ m}^2/\text{g}$  を得た。その結果、試料表面には  $100 \text{ \AA}^2$  当たり約 8.0 分子の水が化学吸着していることが判明した。

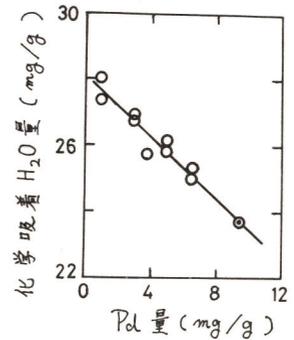


図1. Pd量と化学吸着H<sub>2</sub>O量

(2) X線解析により、担体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はγ型 (立方晶) と判明し、代表的結晶面 (111) における酸素占有面積を算出し、 $6.8 \text{ \AA}^2$  を得た。この値から、表面酸素2原子に水1分子が吸着しているとする、 $100 \text{ \AA}^2$  当たりの吸着量は 7.4 分子となり、測定結果と良く一致した。

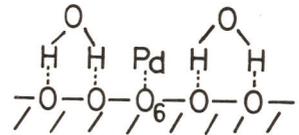


図2. H<sub>2</sub>Oの化学吸着モデル

(3) Pd濃度分布の測定 (XMA) から、Pdは主に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 細孔入口付近の酸素原子上に吸着していると考えられた。一方、図1に見られるように、化学吸着水はPd量の増加とともに直線的に減少した。また、直線の傾き  $0.47 \text{ g H}_2\text{O/g Pd}$  から、Pd1原子当たり約3分子の吸着水が減少することが判明した。以上の結果から、水の化学吸着は図2に示すように、Pd上ではなく主に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面酸素上に (酸素2原子に水1分子の割合で) 生じると推定された。

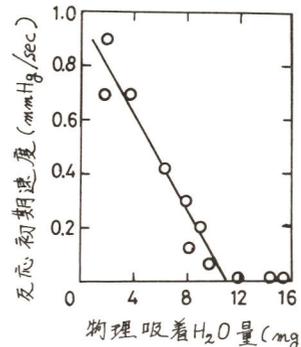


図3. 物理吸着H<sub>2</sub>O量と反応速度 (0.5% Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 43.83 mg,  $P_{O_2}^0 = \frac{1}{2} P_{H_2}^0 = 67 \text{ mmHg}$ ,  $T = 297 \text{ K}$ )

(4) 反応速度は物理吸着量の増加に伴い減少し、図3に見られるように約  $250 \text{ mg H}_2\text{O/g}$  以上の吸着水で反応は停止した。この値はほぼ全細孔容積に相当する値であった。

# 金属中へのフッ素の拡散

京大工 〇山田弘明, 岸川浩史, 中島剛, 渡辺信淳

## 目的)

フッ素化学工業の発展に伴ない耐フッ素性金属材料の要望も強くなってきた。本研究はフッ素ガスによる金属のフッ素化の際の金属中へのフッ素の拡散速度および表面酸化物の影響について検討することを目的とした。

## 方法)

アルミニウムおよび亜鉛金属板を種々の時間, 温度で 2atm のフッ素ガスによりフッ素化し, ESCA, X線回折で表面組成を調べた。さらにアルゴンイオンエッチングにより深さ方向の組成変化も調べた。また フッ素拡散に対する表面酸化物の効果を検討するため, 蒸着金属や表面を空气中で加熱酸化した試料についても調べた。すべての実験はドライボックスを使用して行ない, 酸素や水分による影響を避けた。

## 結果)

Al<sub>2p</sub>, Zn<sub>2p</sub>, O<sub>1s</sub> および F<sub>1s</sub> ESCA スペクトルより, 表面から 1500 Å までの深さ方向の組成変化プロファイルを得た (Fig. 1, 2)。C(濃度)-X(距離)プロットより, フッ素の拡散係数 D について考察した。D が C に依存しない時の理論式  $C = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  ……(1) (図中の破線)からのずれが認められる。表面付近のフッ素濃度の大きい領域中の拡散に比べ, 内部のフッ素濃度が小さい領域での拡散は速い。図中の斜線の面積は等しい。D が C に依存するため, 解析は Boltzmann-Matano の解が適用される。(1)式より求めた値および Zn の 300°C における D は  $1.4 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$  および  $2.0 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$  である。蒸着金属および空气中加熱金属板を使用しこの同様の実験結果より, フッ素の拡散速度は金属表面の酸化物濃度が大きい場合ほど速くなることと認められた。フッ素化した Al 板および Zn 板の X線回折より, AlF<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al と ZnF<sub>2</sub>, Zn の存在が認められた。この試料は空气中に放置することにより, Al 板表面には AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Zn 板表面には ZnF<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O と ZnF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O のピークが新たに出現する。

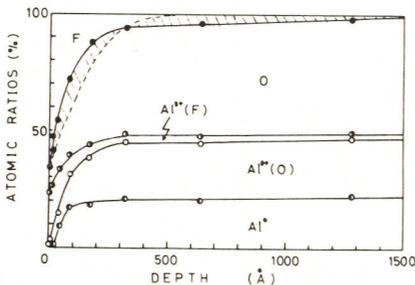


Fig. 1. Depth profile of aluminum surface fluorinated with F<sub>2</sub> gas (2atm) at 300°C, 20 min.

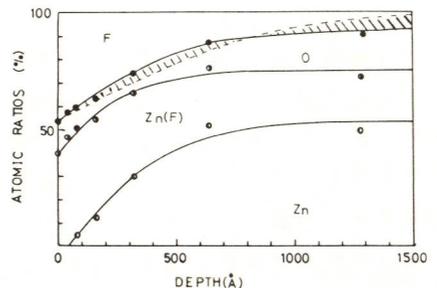


Fig. 2. Depth profile of zinc surface fluorinated with F<sub>2</sub> gas (2atm) at 300°C, 20 min.

## グリシンと重金属イオンとの相互作用

古河電池 加藤 尚元

横浜国大工 千葉 淳、小川 忠彦

〔目的〕 グリシンと亜鉛(II)、カドミウム(II)、銅(II)との相互作用を熱力学的に研究し、 $\Delta H$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  および  $\Delta C_p$  の熱力学的関数を決定した。金属-グリシンの安定性、反応性を解析するとともに金属イオンによる相違を比較検討した。

〔方法〕 双予型微量熱量計 (レスカ CM 204 S<sub>1</sub>) を使用し、反応熱を直接測定した。反応熱は温度、pH、イオン強度、反応系などの条件を変えて測定した。

〔結果〕 1) 反応熱はイオン強度が 0.1 から 0.2 の範囲で変化したが、0.5 以上ではほぼ一定の値を示し、再現性の良い結果が得られた。従って、測定条件としてイオン強度を 0.5 に調節した。また、反応熱は pH を低くすると吸熱反応から発熱反応に変化した。これはグリシンが pH の低下に伴いグリシンイオンとなり正に帯電したため、金属イオンとは反応せず真の反応熱を身えなかつた。従って測定条件として亜鉛(II)、カドミウム(II)、銅(II) の場合の pH 値を 4.2, 4.5, 3.5 とした。

2) 各金属イオンとの反応熱は温度の上昇に伴い大きな値を示した。熱量滴定曲線よりグリシン 1 mol に対して金属イオン 0.5 mol で反応は飽和に達し、金属イオンとグリシンが 1 対 2 で反応すると考えられた。

3) 横軸に金属イオン濃度、縦軸に金属イオン濃度とそのとき発生した反応熱の比をとると直線が得られ、直線の傾きより飽和熱量を求めた。また横軸に金属イオン濃度の逆数、縦軸に反応熱と飽和熱量の比の逆数をとると直線が得られ、直線の切片より反応モル数を求めた。これらの値より金属-グリシン錯体の熱力学関数を決定し、表 1 に示した。

4)  $\Delta H$  の値は銅(II) > 亜鉛(II) > カドミウム(II) となり Irving-Williams の序列と一致した。また、 $\Delta H$  は各金属イオンにおいて温度依存性を示した。特に銅(II) の場合大きな  $\Delta C_p$  を示し、熱測定が  $\Delta H$  を決定する有効な方法であると考えられた。 $-\Delta G$  の値は銅(II) > 亜鉛(II) > カドミウム(II) となり反応性が大きくなった。 $\Delta H$  と  $T\Delta S$  を比較すると、 $\Delta S$  の寄与が大きくなり、エントロピー効果が大きな影響をおよぼしていると考えられた。安定度定数は銅(II) > 亜鉛(II) > カドミウム(II) となり、イオン半径、電荷、電気陰性度などの静電効果によるものと考えられた。

5) pH 滴定による金属-グリシンの安定度は銅(II) > 亜鉛(II) > カドミウム(II) となり、温度の上昇に伴い滴定曲線は下に移動した。錯形成反応に伴う H<sup>+</sup> の放出で安定度が大きくなり、反応熱の測定から得られた結果と一致した。

6) 吸光度による連続変化法により銅-グリシン錯体は 1:2 を形成しており、熱量滴定曲線の結果と一致した。

Table 1 Thermodynamic functions for metal(II)-glycine complex at 298K

Metal(II)	$\Delta H$ kJmol <sup>-1</sup>	$-\Delta G$ kJmol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta C_p$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Cd	0.418	9.70	34.0	25.8
Cu	5.21	26.7	107	470
Zn	0.550	12.8	44.8	116

## 測音吸光法の工業分析化学的研究(IV) 金属表面の分析

横 茨 国 大 工 。 千 葉 淳、 祿 津 茂 義、 小 川 忠 彦

〔目的〕 測音吸光法(PAS)は物質の光吸収と熱の発生までの時間的な遅れをロックインアンプで位相差として測定できる。本研究は各種金属を試料として主に光吸収と位相の関係を調べ、基礎的な理論を提案するとともに、金属表面に関する情報を得た。

〔原理〕 物質に断続的に光を照射する(入射光)と、断続光周波数に同期して熱の発生が起こり、同時に物質雰囲気中に断続的な圧力変化が起こる。入射光波長 $\lambda_i$ での光音響信号強度を $S_{ij}$ とすると吸光度 $A_i$ は(1)式で表わされる。

$$A_{ij} = -\log \frac{I_{oi} - \left\{ H \pi \left( \frac{S_{ij}}{S_{ij}^0} \right)^{\frac{1}{\pi}} (I_{oi} - R_{ij})^{\frac{1}{\pi}} + R_{ij} \right\}}{I_{oi}} \quad (1)$$

$H$ 、 $\pi$ は物質又は測定条件により定まる定数、 $I_{oi}$ は入射光強度、 $R_{ij}$ は放射熱エネルギー強度、 $J$ は試料、 $b$ は完全黒体を示す。 $S_{ij}/S_{ij}^0$ (測音吸収強度)と $A_{ij}$ の増減が一致し、入射光波長に対し測音吸収強度をプロットすると測音吸収曲線が得られる。

〔方法〕 光吸収の基準物質から位相測定法を決定した。銅の腐食進行を測音吸収曲線と位相から調べ、光断続周波数特性を求めた。光音響信号強度と位相に関する基礎的な理論を提案し、金属表面、銅メッキ層、蒸着膜について測音吸収曲線と位相の関係を調べた。

〔結果〕 1) 位相の測定はカーボンブラックと黒色沪紙(東洋131B)を基準物質(カーボンブラック約50度、黒色沪紙約30度)として検討したが、再現性、取り扱いの容易さなどから、位相測定における基準物質も測音吸収曲線と同様に黒色沪紙が最適であった。

2) 銅腐食層の測音吸収曲線と位相は銅と異なり、微量の腐食の検出と表面の変化が知れた。

3) 入射光強度、光吸収強度及び熱放射強度を単純な周期関数で近似仮定すると、推定される光音響信号強度と試料の波長は類似していた。又各周期関数をフーリエ級数展開し、時間の関数として与えられる各波長を、それに対応する周期関数に変えて得られる関数の合成から $S_{ij}$ は(2)式で表わされる。 $Q_{ij}$ は熱の圧力波への変換強度、 $f_i$ は光断続周波数を示す。

$$S_{ij}(f_i) = -\pi X \log f_i + X \quad (X \text{ は任意定数}) \quad (2) \quad \text{但し、熱放射の差から、一般に } S_{ij} = Q_{ij} f_i \text{ と表わされる。}$$

4) 測音吸収曲線と位相は、試料の状態、構造などによる固有なものと考えられた。

5) 銅メッキ層の光音響信号強度と位相は、メッキ層の厚さに依存し、測音吸収曲線と位相は表面の緻密さに依存していた。金蒸着膜も、光音響信号強度と位相が同じ基底では膜厚に比例していた。基底の種類により、測音吸収曲線と位相は変化していた。ステンレス鋼板(SUS 304)を使用した場合、銅、アルミニウム板に比べ大きく変化していた。

6) 試料が二層の場合、表面層、基底に関する情報を直接得ることができた。入射光波長に対して、光音響信号強度は $Q_{ij}$ の $\pi_{ij}$ 乗( $\pi_{ij} < 1$ )に比例して減衰し、位相のずれは10~20Hzで大きく20~150Hzでは小さかった。試料の種類、形状及びその分布状態に依存して $\pi_{ij}$ 、 $S_{ij}$ 、位相のずれに相関性が認められた。提案した基礎的な理論における仮定の妥当性が示された。

層状構造モリブデンブロンズの合成とその性質

九州総合理工 〇 齊藤 義明 小倉 孝夫  
山 添 昇 清 山 哲 郎

1. モリブデンブロンズのうち、 $\text{MoO}_3$ の特徴である層状構造を維持したまま層間に異種金属イオンを挿入した形のブロンズ(層状 $\text{MoO}_3$ ブロンズ)については、まだ明らかでない点が多い。また特異な構造に基づいた応用面での研究も見られない。我々は種々の金属イオンを挿入した層状 $\text{MoO}_3$ ブロンズの合成法、構造および熱的性質について実験を行ない、若干の知見を得たので報告する。
2. Naを含む層状 $\text{MoO}_3$ ブロンズ( $\text{Na}-\text{MoO}_3$ )は $\text{MoO}_3$ を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液中で処理して合成した。他の金属イオンを含むものは、 $\text{Na}-\text{MoO}_3$ からのイオン交換により合成した。挿入金属の定量は原子吸光分析により行なった。構造解析は粉末X線法で、熱的性質は示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TG)および高温X線カメラにより調べた。
3.  $\text{MoO}_3$ を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液中で還元すると速やかに反応して $\text{Na}-\text{MoO}_3$ が生成するが、ブロンズ生成物の組成(Na含有量)は、実験条件によって異なり温度 $10^\circ\text{C}$ 以下、 $\text{pH}$  7~8の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液中でNa含有量が最大のブロンズ $\text{Na}_{0.4\sim 0.5}\text{MoO}_3$ が得られることを見出した。還元反応は $\text{MoO}_3$ 2モルと $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1モルの間で量論的に進行する。この $\text{Na}-\text{MoO}_3$ のイオン交換においては、水溶液の $\text{pH}$ が重要で、 $\text{pH}$  6~7に調節すれば90%以上の交換率でLi, K, Ca, Sr, Mg, Co, Niを含む種々の $\text{MoO}_3$ ブロンズが得られた。しかし、 $\text{pH}$  4以下では $\text{H}^+$ との交換が併発するため、目的とする金属イオンの含有率は50%以下に低下した。粉末X線回折の結果、得られた上記各種ブロンズの格子定数は $\text{MoO}_3$ と層方向以外はほとんど同じであり、層方向(b軸)はいづれも伸びていることがわかった(図.1)。層間隔は金属イオンによって異なり、約 $9.5\text{\AA}$ (H-ブロンズ)、約 $11.3\text{\AA}$ (アルカリ金属)、約 $14.3\text{\AA}$ (アルカリ土類金属)約 $17\text{\AA}$ (遷移金属)の4種の型に分類することができた。TG, DTA測定の結果、少量の水分が含有されていることがわかった。層間隔の増加は、主として、層間にとり込まれた含有水分のためによるもので、挿入された金属イオンにはほとんどよらない。水分は一部は水和水として、一部は層空間を埋めるために取り込まれていると考えられる。加熱により、含有水分は、段階的に減少し、層間隔も段階的に減少することがわかった。

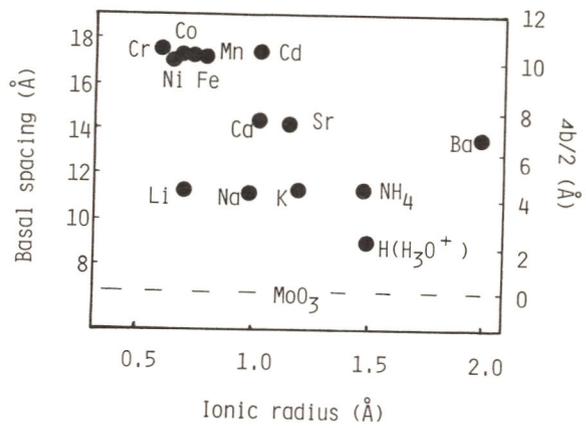


Fig.1 Basal spacing of molybdenum bronzes

1) R.Schöllhorn, R. Kuhlmann, and J.O. Besenhard, Mat. Res. Bull., 11, 83 (1976)

山形大学 教養部 化学科 伊藤太郎  
山形大学 理学部 化学科 榊橋 哲夫・鈴木 善美

[目的] 前報において大気中におけるフッ化黒鉛の熱分解について報告した。今回は同系の試料のアルゴン気流中における熱分解を行う。

[方法] フッ化黒鉛については炭素材、その焼成条件およびその後の熱履歴によつて、種々のフッ化黒鉛が調製せられる。その化学反応については非常に複雑な問題点を含んである。我々は上記の種々のフッ化黒鉛について熱分解を行う。

i) 化学処理を行ない無定形フッ化黒鉛(CF-100)について高温と低温における反応を長計量製作所製熱天秤によつて自記記録させ測定した。

ii) 化学処理によつて吸着フッ素を除去した試料(CF-100W)についてi)の手法では試料が少量であり、反応残留物の性質をさしよべることが困難のため、電気炉中で試料を反応せしめ、且同時点における試料の赤外吸収、X線回折及び電顕による知見を得た。

iii) スリランカ産天然黒鉛を化学処理して、フッ素化した結晶性フッ化黒鉛(CF-SS)についてii)と同様の方法によつて実験が行はれた。

[結果] i) 583°C以上の高温反応では突発的反応が起るに、急激な重量の減少が認められる。低温反応は533~574°Cの範囲で行はれ、その反応率と時間の関係の解析により、活性化エネルギーを求めた。

ii) 470~570°Cにおける反応率と時間の関係を求め、その結果545~570°Cと470~530°Cとの間の活性化エネルギーの違いが認められ、特に前者の場合反応率90%以上で球状の炭素の析出と思はれるものが、後者の温度範囲では結晶性フッ化黒鉛と推定されるものが認められる。

iii) 前記と同様の解析結果より板状結晶の分解であることが認められ、その反応過程を電子回折により結晶構造の変化を観察した。

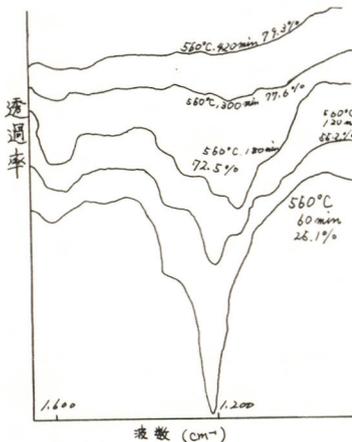


図 1

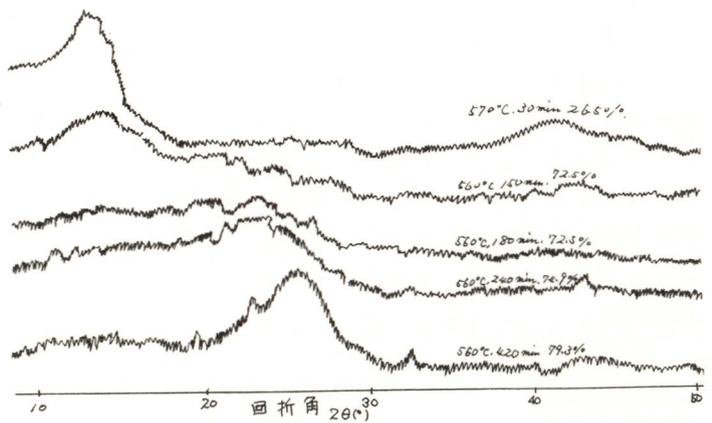


図 2

# 二硫化モリブデンのアルカリ金属挿入化合物

青山学院大学理工学部

神崎愷、小沼光晴

松本修

1. 目的 層状構造をもつ遷移金属二硫化物は結晶学的には特徴的な層状構造、電気的には二次元的な異方性に加え良導体から不導体までを網羅する広範な種類、超伝導性など新しい材料としての可能性を秘めている。一方化学的にはその層間に金属や無機および有機塩基を挿入するいわゆる Intercalation を起す特異的な性質をもっている。本研究はこれらの中で近年電極材料として注目され始めている半導体である二硫化モリブデンへのアルカリ金属の挿入反応を調べ、その超伝導状態への移行等の検討を行なう。そのものである。

2. 方法 二硫化モリブデンは市販の粉末 ( $< 10 \mu\text{m}$ ) および天然結晶を粉末として ( $100 \sim 250 \mu\text{m}$ ) を試料とした。アルカリ金属の挿入反応はリン酸ヘキサメチルトリアミド中へ目的とするアルカリ金属を溶解し、これと二硫化モリブデンとを接触させることにより行なった。実験はすべて高真空下 ( $\sim 10^{-5} \text{mmHg}$ ) で行なった。得られた生成物はガラス毛细管中に真空封入し、Debye-Scheerer カメラを用いた X 線回折により同定した。

3. 結果 アルカリ金属を挿入して得られた物質の (00n) 面での回折線から算出した c 軸の値を表に示す。a 軸の値は回折線からは決定できなかった。出発物質である  $2\text{H-MoS}_2$  の c 値を基準とした差 ( $\Delta c$ ) は挿入したアルカリ金属の原子半径が大きくなるにつれて増大した。この結果は同じ HMPA 法による  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$  やアルキル化 X 7 L 法による  $\text{TaS}_2$ <sup>2)</sup> の場合と同い傾向を示している。しかしながらこれは液体アンモニア法による生成したものの<sup>3)</sup>とは著しく異なっている。この原因は後者ではアンモニア分子が同時に挿入されている可能性があり、純粋にアルカリ金属のみが挿入された本研究とは異なった c 値を示したものと思われる。超伝導臨界温度の

測定結果はこれまでのところ Li および Cs のみ超伝導状態への転移温度を測定することが出来たが他のものは技術的な問題でこれまでのところ測定できていない。アルカリ金属挿入化合物に水を接触させた試料の c 値は表のようになる。この c 値の増大は結晶中のアルカリ金属が水と反応して水酸化物となり、ためであり、その値は  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$  における水酸化物挿入の場合の結果と一致している。この場合超伝導状態への転移は期待されず、また転移温度も測定されなかった。

Intercalates	c / Å	$\Delta c / \text{Å}$	T <sub>c</sub> / K
2H-MoS <sub>2</sub>	12.3	-	*
-Li	12.6	0.2	3.2
-Na	13.9 (14.5) <sup>+</sup>	1.6 (2.2) <sup>+</sup>	*
-K	15.5	3.2	*
-Rb	16.8	4.5	*
-Cs	17.0	4.7	6.3
-Li**	24.0	11.7	*
-Na**	23.8	11.5	*
-K**	18.4	6.1	*
-Rb**	19.0	6.7	*
-Cs**	18.6	6.3	*

\*: Not detected down to 2.1 K

+: Under wet condition

\*\* : Samples treated with water

1) Y. Kanzaki, et al., J. Phys. Chem. Solids, **40**, 911 (1979).

2) A. Soreau, et al., Mat. Res. Bull., **9**, 191 (1974).

3) R. B. Somcoano, et al., J. Chem. Phys., **58**, 697 (1973).

# 高周波放電プラズマによる金属窒化物の生成反応

青山学院大学理工学部 小沼光晴, 神崎 豊,  
松本 修

## 1. 目的

著者らは、高周波放電を用いて窒素あるいは窒素-水素プラズマを発生し、チタン、ジルコニウムおよび炭素鋼の表面を窒化した。また、これらのプラズマ中に四塩化チタンを導入し、炭素鋼基板上に窒化チタン被膜を生成した。さらに質量分析およびプラズマからの発光のスペクトル測定から、窒素プラズマ中には主に窒素分子イオンおよび励起窒素分子が存在し、窒素-水素プラズマ中には、これらの他にNHラジカルおよび水素原子が存在することを見出した。四塩化チタンはプラズマ中で分解し、チタン原子、塩素分子などとなっていることが明らかとなった。本研究はガス温度、電子温度等を測定し、プラズマ中における励起種の生成およびプラズマによる金属窒化物の生成反応の過程を検討することを目的とした。

## 2. 方法

プラズマは周波数13.56 MHzの高周波により、圧力1-10 Torr、ガス流量30 ml/min、電力200-300 Wの条件で発生した。ガス温度は発光スペクトルにおける帯強度を比較して求め、電子温度は直径0.3 mm、長さ1-5 mmのタンガステン線を複探極として測定した。

## 3. 結果

発光スペクトルにおいて回転スペクトルは分離されず、振動エネルギー準位間の遷移による帯群における帯頭の相対強度から振動エネルギーに属する温度( $T_v$ )を求めた。温度の推定に十分な強度が得られたのは $N_2(C^3\Pi_u - B^2\Pi_g)$   $\Delta v = -2, +1$  および  $N_2^+(B^2\Sigma_g^+ - X^2\Sigma_g^+)$   $\Delta v = -1$  帯群であった。窒素および窒素-水素プラズマ中の窒素分子の $T_v$ は約 $5-6 \times 10^3$  Kと推定された。電子温度( $T_e$ )は $5-7 \times 10^4$  Kであった。

これらの結果から窒素プラズマ中においては電子衝突、励起分子の衝突あるいはその累積イオン化によって励起窒素分子あるいは窒素分子イオンが生成し、窒素-水素プラズマ中においては励起窒素分子と水素分子あるいは原子とからNHラジカルが生成していると推定した。金属の表面窒化はこれらの励起種が金属表面に吸着し、解離した窒素原子との反応により金属窒化物が生成し、表面への窒素の供給が続くと窒化物中において窒素濃度が過飽和となり、金属内部への窒素の拡散が起こると推定した。反応種は基底状態の窒素分子に比して活性があり、特にNHラジカルは著しく活性であるから、チタンおよびジルコニウムの窒化反応は促進される。一方窒化鉄は著しく不安定であり、窒素-水素プラズマ中においては窒素-水素分子( $NH_x$ )あるいは水素原子によって還元されるものと考えられる。プラズマ中に四塩化チタンを導入した場合、四塩化物の分解によって生成したチタン原子と励起窒素分子あるいはNHラジカルとの反応がプラズマ中において進行し、金属四塩化物の分解が基板表面で起こるため1000-1700°C以上の基板温度が必要とされている通常のCVD法よりも基板温度を下げることでできたものと推測される。

超音波CVD法によるTiN-TiB<sub>2</sub>被膜の合成

名古屋大学工学部 高橋武彦・伊藤秀章

**目的** 先に、炭素鋼基板に超音波を照射する化学蒸着法(超音波CVD法)によるTiNおよびTiB<sub>2</sub>被膜の合成について報告した<sup>1)</sup>。本研究では、密着性のよい非晶質TiN厚膜の合成を目的として、TiB<sub>2</sub>のアンダーコートिंगをおこない、このさい超音波照射が被膜の構造および特性におよぼす効果について検討した。

**方法** 超音波CVD装置は既報<sup>1)</sup>のものと同様であって、照射する超音波周波数は9.5 kHz, 22.5 kHz, 55 kHz, 出力は0~285 W/cm<sup>2</sup>とした。基板には六角ホルト状炭素鋼(C:~0.2%)を使用した。反応ガスは、TiB<sub>2</sub>の合成にTiCl<sub>4</sub>+BCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+Ar混合ガスを、またTiNの合成にTiCl<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>混合ガスを用いた。両者の反応時間を適当に調節することによって、TiN-TiB<sub>2</sub>二層被膜の膜厚を制御した。合成被膜については、X線回折による結晶性の評価、顕微鏡観察および若干の機械的性質の検討をおこなった。

**結果** まず、TiN単一層被膜を炭素鋼基材上に被覆した場合、超音波出力および周波数の影響を検討した。ここで、TiNの析出条件は次のように一定にした。析出温度1000°C, TiCl<sub>4</sub>: 1.28 ml/sec, N<sub>2</sub>: 4.0 ml/sec, H<sub>2</sub>: 6.2 ml/sec。その結果、超音波周波数の減少と共に、また出力の増加と共に、被膜の基材に対する密着性が増し、結晶粒子が小さくなることわかった(写真1参照)。これらの被膜はいずれも結晶性がよく、TiNの強い(220)面配向性をもつことが確認された(図1a参照)。

次に、非晶質TiN被膜を得るために、TiB<sub>2</sub>のアンダーコートिंगを次の析出条件でおこなった。析出温度850~950°C, TiCl<sub>4</sub>: 0.64 ml/sec, BCl<sub>3</sub>: 0.15 ml/sec, H<sub>2</sub>: 3.1 ml/sec, Ar: 1.0 ml/sec, 反応時間: 5~10分。これに続くTiNの被覆は、上記のTiN析出条件において反応時間15~60分でおこなった。TiB<sub>2</sub>のアンダーコートिंगによって、TiN被膜の成長速度は抑えられ、析出粒子は微細化することが明らかになった(写真2参照)。また、被膜表面のX線回折によれば、非晶質に近いTiN膜が得られている(図1b参照)。これは、TiB<sub>2</sub>中間層が非晶質性をもつために、この上に析出するTiNの粒成長が抑制されたためであると考えられた。

1) 高橋, 伊藤; 日本金属学会会報 18 [97637 (1979)]



写真 1

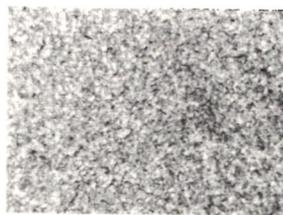


写真 2

50 μm

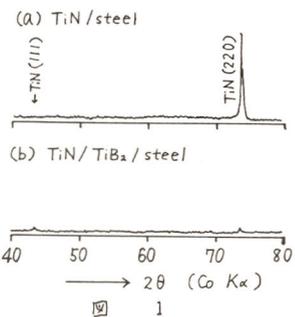


図 1

## 軽アクチノイド金属の水素化反応と水素化物の窒化反応

横浜国立大学 環境科学研究所      田川博章  
日本原子力研究所 東海研究所      室村忠純

1. 軽アクチノイドのトリウム, ウラン, プルトニウムの各金属は水素と直接反応して水素化物になる。その際生成物は $1\mu\text{m}$ 以下の粉体になる。水素化物はトリウムでは $\text{ThH}_2$ と $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ 、ウランでは $\text{UH}_3$ 、プルトニウムでは $\text{PuH}_2$ と $\text{PuH}_3$ があり、同形の化合物にならない。窒化物にはそれぞれ $\text{ThN}$ と $\text{Th}_3\text{N}_4$ 、 $\text{UN}$ と $\text{U}_2\text{N}_{3+x}$ 、 $\text{PuN}$ があり、 $\text{PN}_2=1\text{atm}$ ,  $<1000^\circ\text{C}$ の条件ではトリウムは $\text{Th}_3\text{N}_4$ 、ウランでは $\text{U}_2\text{N}_{3+x}$ になる。窒化物は一般に金属と $\text{N}_2$ 、水素化物と $\text{N}_2$ または $\text{NH}_3$ 、酸化物と炭素、 $\text{N}_2$ の反応により製する。この報告では熱重量分析TGを用いてまず水素化の挙動を調べ、ついで水素化物と $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ との反応による窒化の生成反応を調べた。

2. TGは閉じた系に熱天秤、圧力測定系を取付けた装置によって行なった。熱天秤としてトリウム、ウランではCahn-RH型自動電気天秤を、プルトニウムではRG型を使った。昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 。試料には金属片を用いた。 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ は精製後、150, 300 mmHgの圧力になるように系内に導入した。

3. (1) 水素化反応 トリウムの反応開始温度は $240^\circ\text{C}$ 、温度の上昇とともに反応率は単調に増加し、 $530^\circ\text{C}$ にて反応は終了する。生成物は $\text{ThH}_2$ である。次にこのまま水素雰囲気中で冷却すると $200^\circ\text{C}$ で再び水素化が起り、 $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ になる。 $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ は $170^\circ\text{C}$ 以上で分解が起るが、反応速度は大きくない。ウランの場合は $190^\circ\text{C}$ にて反応が始まり、 $250^\circ\text{C}$ にて完了する。生成物は $\text{UH}_3$ である。プルトニウムは室温にて水素と激しく反応し $\text{PuH}_3$ になる。 $\text{PuH}_2$ は $\text{PuH}_3$ の熱分解によって得られる。反応性は原子番号の順に、 $\text{Th} < \text{U} < \text{Pu}$ 、大きくなる。

(2) 水素化物と窒素の反応  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ と $\text{N}_2$ の反応は $260^\circ\text{C}$ で始まり、 $600^\circ\text{C}$ にて終了。反応曲線はS字形を示し、生成物は $\text{Th}_3\text{N}_4$ である。 $\text{ThH}_2$ の反応開始温度は $300^\circ\text{C}$ であって、終了は $1000^\circ\text{C}$ であった。 $\text{UH}_3+\text{N}_2$ の反応は $200^\circ\text{C}$ 付近にて起り、2段階で進む： $\text{UH}_3+\text{N}_2 \rightarrow \text{UN}$ ,  $\text{UN}+\text{N}_2 \rightarrow \text{U}_2\text{N}_{3+x}$ 。 $290^\circ\text{C}$ 付近に折角が現われ、窒素圧を変えてもこの温度は変らない。反応終了時の組成は $\text{UN}_{1.71}$ である。 $\text{PuH}_3$ は $200^\circ\text{C}$ 前後で部分的に $\text{H}_2$ を放出、 $\text{PuH}_{2.7}$ になる。次に $\text{N}_2$ と反応し $250^\circ\text{C}$ を越えると激しくなる。

(3) 水素化物とアンモニアの反応  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ と $\text{NH}_3$ の反応は $70^\circ\text{C}$ 付近から起り、 $500^\circ\text{C}$ にて終了する。反応曲線はS字形を示す。生成物は $\text{Th}_3\text{N}_4$ 。 $\text{UH}_3$ の場合には反応は $240^\circ\text{C}$ 付近にて始まるが、反応率40%付近で $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ の曲線と重なる。生成物は $\text{UN}_{1.71}$ である。 $\text{PuH}_3$ の場合には $\text{PuH}_3 \rightarrow \text{PuH}_{2.7}$ の部分分解が見られ、 $170^\circ\text{C}$ 付近にて反応が始まる。 $250^\circ\text{C}$ にて反応率が80%まで反応が進行する。 $\text{PuH}_2$ の場合には反応初期に $\text{NH}_3$ をすべて取込み、 $6\text{PuH}_2+\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{PuH}_3+\text{PuN}$ の反応が起る。

窒素とアンモニアの反応性を比較すると $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ と $\text{PuH}_3$ では $\text{N}_2 < \text{NH}_3$ 、 $\text{UH}_3$ では $\text{N}_2 > \text{NH}_3$ である。またトリウム、プルトニウムでは水素含量の高い水素化物の反応性が大きい。

ユーロピウム (Eu) イオン水溶液の放射線化学反応

神奈川県工業試験所 小野 勇

横浜国立大学工学部 堀江浩文, 千葉 淳, 小川忠彦

1. 目的 最近、光エネルギーを化学的に利用する試みがなされている。たとえば Eu-2-propanol 水溶液あるいは Ru 錯体水溶液を光照射して、直接水素ガスを生成させるなどである。しかし、Eu 水溶液系での各反応速度が明確にされていない。そこで、放射線化学反応を利用して、水素ガス生成反応機構を調べると同時に、Eu(II) および Eu(III) に対する活性種の反応速度を求めた。

2. 方法 放射線源として  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線を用いて、 $1.41 \sim 1.20 \times 10^{17}$  eV ml $^{-1}$  min $^{-1}$  の線量率で照射した。照射前後および光学密度測定中における Eu(II) の酸素による酸化を防ぐために、コック付スーパー石英セル照射管を考案し、Eu(II) の放射線化学的生成収率 G(Eu(II)) または減少収率 G(-Eu(II)) および生成水素ガスを求めた。Eu $_2$ O $_3$  または EuCO $_3$  を過塩素酸水溶液に溶かし、H および  $\cdot\text{OH}$  捕捉剤である 2-propanol を添加して照射試料とした。pH は過塩素酸濃度で調整した。また反応速度を求めるための正確な水素定量は、フリーズポンプ法により脱気した試料を照射して、真空ライン直結ガスクロマトグラフを用いて行った。

3. 結果 放射線による水の初期過程  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{e}_{\text{aq}}^-$ , H,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  によって生成した活性種は、次のように Eu(II) および Eu(III) と反応すると推察された。窒素飽和 (pH 1) 系において、Eu(II)  $\xrightarrow{\text{H}, \cdot\text{OH}, \text{H}_2\text{O}_2}$  Eu(III) から計算した G(-Eu(II)) = 8.2 より小さい結果が得られた。これは Eu(III)  $\xrightarrow{\text{H}}$  Eu(II) の競争反応が起こっているためと考えられた。一方、2-propanol を添加した同系では、G(Eu(II)) = 5.0 となり、これより  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \xrightarrow{\text{H}, \cdot\text{OH}}$   $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ , Eu(III)  $\xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}}$  Eu(II), Eu(II)  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$  Eu(III) の反応が推察された。H + Eu(III) の反応速度を求めるために、上記反応機構を定常状態法により整理して次式を得た。[2-propanol] = 12.5 mM

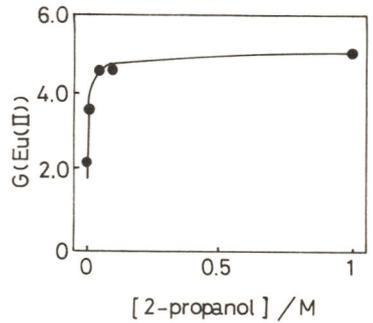


Fig.1 G(Eu(II)) in Eu(III) - 2-propanol matrix (pH 1).

$$\frac{1}{G(\text{H}_2) - G_{\text{H}_2}} = \frac{1}{G_{\text{H}}} \left\{ 1 + \frac{k_{\text{H} + \text{Eu}}}{k_{\text{H} + 2\text{-propanol}}} \cdot \frac{[\text{Eu(III)}]}{[2\text{-propanol}]} \right\}$$

と一定にして [Eu(III)] を変化させた結果を Fig. 2 に示した。切片より求めた  $G_{\text{H}}$  は 3.80 であり、報告されている H の初期収率値との誤差は 4.1% であった。また傾きより、 $k_{\text{H} + \text{Eu}} = 2.1 \times 10^7$  M $^{-1}$ sec $^{-1}$  が得られた。pH 4 ~ 5 においては、亜酸化窒素飽和系の方が、窒素飽和系よりも G(-Eu(II)) が大きくなった。これは、 $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \cdot\text{OH} + \text{N}_2$  の反応により、Eu(II)  $\xrightarrow{\cdot\text{OH}}$  Eu(III) の反応が促進されたためと考えられた。

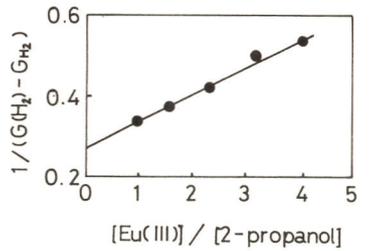


Fig.2 Competition plots for H-atom.

エクセルギーは  $\dot{E} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$  によって定義される熱力学関数であり、エクセルギー損失の原因の解析によって、省エネルギー対策、システムの最適化のための指針が得られるとの期待が持たれている。このための損失原因の分析手法の確立が要望されているが熱交換システムのような単純な系でも機器の構造にもとづいた詳細な熱流解析が必要となる。プロセス全体のエクセルギー解析のためにはより簡便な評価法が必要であり、本報告で提案する方法もこのような簡便法である。

図1に示した熱交換システムのエクセルギー損失は、流量  $G_i$ 、モルエクセルギー  $\dot{E}_i$  として

$$-\Delta \dot{E} = G_A [\dot{E}_A(T_1) - \dot{E}_A(T_2)] + G_B [\dot{E}_B(T_1') - \dot{E}_B(T_2')] \quad (1)$$

となるが、放熱のない場合は伝熱の不可逆性によるエクセルギー消滅となり、

$$\Delta \dot{E} = T_0 Q \left[ \left\{ \frac{h_B(T_2) - h_B(T_1')}{S_B(T_2) - S_B(T_1')} \right\}^{-1} - \left\{ \frac{h_A(T_1) - h_A(T_2)}{S_A(T_1) - S_A(T_2)} \right\} \right] = T_0 Q [1/\tilde{T}_B - 1/\tilde{T}_A] \quad (2)$$

と表現される。 $\tilde{T}$  は代表温度であり、それぞれの入口、出口のエントロピー差とエントロピー差の比である。相変化がなく、比熱が温度に依存しない場合には絶対温度の対数平均に等しい。

放熱のある場合には、1式は放熱によるエクセルギー損失  $\Delta \dot{E}_{exh}$  と不可逆消滅（これを熱回収によるエクセルギー消滅  $\Delta \dot{E}_{rec}$  と名付ける。）の和となる。高温流体の失ったエクセルギーのうち  $Q'/(Q+Q')$  の割合に相当する部分だけが  $\Delta \dot{E}_{exh}$  となると仮定すると、

$$\Delta \dot{E}_{exh} = Q' (1 - T_0/\tilde{T}_A) \quad (3)$$

$$\Delta \dot{E}_{rec} = T_0 Q (1/\tilde{T}_B - 1/\tilde{T}_A) \quad (4)$$

となる。4式は2式と同様の表現であるが、3式は、高温流体の代表温度  $\tilde{T}_A$  より  $Q'$  の放熱があるときのエクセルギー損失に一致する。

図1の熱交換システムのエンタルピー効率、エクセルギー効率を高温流体についての減少分に対する低温流体についての増加分の比によって定義すれば、

$$\eta_H = Q / (Q + Q')$$

$$\eta_E = \eta_H (1 - T_0/\tilde{T}_B) / (1 - T_0/\tilde{T}_A) = \eta_H \left[ 1 - \left\{ (\tilde{T}_A / (\tilde{T}_A - \tilde{T}_B) - 1) (\tilde{T}_A / T_0 - 1) \right\}^{-1} \right]$$

となる。両者の効率比  $r = \eta_E / \eta_H$  と  $\tilde{T}_A$ 、 $\tilde{T}_B$  との関係を図示すると図2のようになる。出入口の温度が与えられたときのエクセルギー効率の評価に便利である。

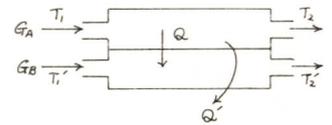


図1. 熱交換システムのモデル  
Q: 回収熱量, Q': 放熱

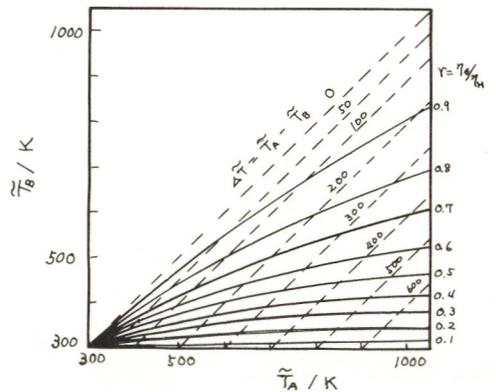


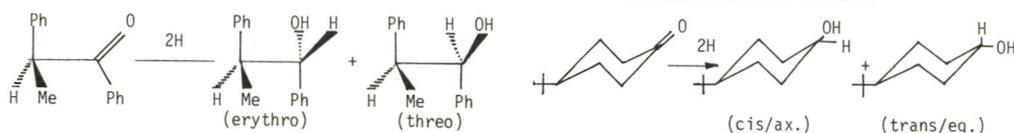
図2. 代表温度と効率比

1. 電解反応は電極-電解液界面で起こる不均一反応であり、この点において液相中での接触反応との類似性は立体化学的に非常に興味深い。反面、電解反応では電極の分極による界面での強い電場の存在が極性因子および立体因子に影響を与えられ、接触反応との相異が予想される。しかしながら、今まで異なる研究者により、異なる観点から研究されているため、両者の特徴および差異が必ずしも明確にされたとは言えない。そこで我々は、電解反応と接触反応とを可能な限り同一条件下で行い、その両者における類似性および相異性を生成物の立体化学的側面から明確にすることを主目的とし、研究した。

2. 電解反応および接触反応で同一反応が起こる4-tert-ブチルシクロヘキサノンおよび1,2-ジフェニル-1-プロパノンを選定し、液性、温度、通電量、水素吸収量、水素圧、電流密度などの実験条件を同一にし、同種の金属(パラジウムおよび白金)黒陰極および触媒を同一製法により同一形態で使用し、水素化を行った。

3. 結果の一部を下表に示す。ケトンから相応するアルコール異性体が生成し、その異性体比は両反応においてほぼ同一であった。このことから、両反応における水素化機構とくに立体規制のしくみの類似性を示唆するものと考えられる。

しかしながら、一部電解反応と接触反応との間で明らかな差異が見られ、弱酸性中、パラジウム黒金属で、1,2-ジフェニル-1-プロパノンを水素化すると、両反応における生成物の異性体比が異なり、接触反応の方がエリスロ体をより多く生成した。このような差異は両反応の本質について相方からアプローチしようとする際の重要な手掛りとなると考えられ、簡単な予備的考察を加えてみた。

Hydrogenation of 1,2-diphenyl-1-propanone<sup>a)</sup> and 4-tert-butylcyclohexanone<sup>b)</sup>

Reaction medium	Isomeric ratio; threo:erythro (%)		Isomeric ratio; cis:trans (%)	
	Cathodic	Catalytic	Cathodic	Catalytic
A <sup>c)</sup>	33 : 67	34 : 66	47 : 53	
	35 : 65 <sup>f)</sup>	34 : 66 <sup>h)</sup>	53 : 47 <sup>f)</sup>	46 : 54
	33 : 67 <sup>g)</sup>			
WA <sup>d)</sup>	49 : 51	36 : 64	19 : 81	18 : 82
B <sup>e)</sup>	Not formed	Not formed	49 : 51	52 : 48

a) Metal; Pd-black, Current density; 0.5 A/dm<sup>2</sup>, Electricity passed; 20 F/mol, Amount of absorbed hydrogen; 1 mol/mol  
 b) Metal; Pt-black, Current density; 0.5 A/dm<sup>2</sup>, Electricity passed; 2 F/mol, Amount of absorbed hydrogen; 1 mol/mol  
 c) A; 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MeOH(1:1), d) WA; 3M CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na-3M CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-MeOH(1:1:2), e) B; 2M NaOH-MeOH(1:1), f) Current density; 2.0 A/dm<sup>2</sup>, g) Electricity passed; 2.0 F/mol, h) Amount of absorbed hydrogen; 0.5 mol/mol



ジメチルマレイン酸およびジメチルフマル酸の電解還元機構の解析

東京工業大学総合理工学研究所

藤田玲子 吉山明子

繊維高分子材料研究所

関根太郎

水谷文雄

1) 目的

マレイン酸のジメチル置換体であるジメチルマレイン酸と、フマル酸のジメチル置換体であるジメチルフマル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とフマル酸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。

2) 方法

広いPH領域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。

3) 結果

ジメチルマレイン酸については、PH = 0 ~ 6 の領域で、第1 ~ 第3波が観測された。強酸性中の第1波は、強い前置波を伴う波形を示した。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、この領域でのジメチルマレイン酸-両アニオンの先行化学反応速度定数として、 $4.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  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、可逆1電子授受の後、非可逆1電子授受が連続して進行する過程を含むC E E C機構によるものと考えた。さらに、弱塩基性中ではみられる第3波についてもマレイン酸と同様、およびC E E C機構によるものと考えられた。

Kinetic constant (M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>)

	the second wave	the third wave
Maleic acid	$5.2 \times 10^9$	$4.9 \times 10^{10}$
Dimethyl maleic acid	$4.0 \times 10^5$	

Electrode reaction mechanism

	the first wave	the second wave	the third wave
Maleic acid	C E C (rev)	C E E C (rev)(irrev)	C E E C (rev)(irrev)
Dimethyl maleic acid	C E E C (rev)	C E E C (rev)(irrev)	C E E C (rev)(irrev)

1) 水谷, 石藤, 関根;  
電気化学 46 274 (1978)

2) 水谷, 関根;  
電気化学 47 367 (1979)

6,6'-置換テトラフェニルフルベン類の電解還元二量化反応機構

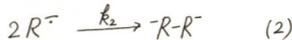
室蘭工業大学 高野信弘, 庄司淳, 古賀俊勝  
竹野昇, 森田睦夫

目的) 非交互系であるフルベン型オレフィン類の電極反応についての研究はあまり多く研究されていない。すでにDMF中での電解還元により生成するアニオンラジカルの構造とプロトンドナー(PD)の効果について報告した。<sup>(1)</sup> 本報では6,6'-置換テトラフェニルフルベン類(表-I)の電極反応, 特に二量化反応機構について, ホルタンメトリー, マクロ定電位電解, そして反応速度論の面から考察し, さらに分子軌道法の面からも検討した。

方法) 支持電解質をn-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 溶媒としてDMFを使用しポーラログラフィー(PG)は, 強制滴下電極を作用極とする三極式で, サイクリックホルタンメトリー(CV)は, 吊下カ水銀電極により測定した。マクロ定電位電解はDMF中で水銀電極において行なった。電解生成物は, TMC, NMR, IR, UVおよび蒸気圧平衡法による分子量測定, 元素分析等で構造を確認した。反応速度定数はサイクリックホルタンメトリーで求めた。<sup>(2)</sup>

結果)

PGによる(E<sub>34</sub>-E<sub>44</sub>)ではp-NO<sub>2</sub>基をもつたものを除いては, ほぼ60mVの値を得た。CV測定の結果, 基質濃度の増加に伴い還元ピーク電位が掃引方向側に移動した。また, ip<sub>c</sub>/i<sub>0</sub> ~ vのプロットをとった結果, 掃引速度vの増加に伴いip<sub>c</sub>/i<sub>0</sub>が減少する結果が得られた。<sup>(3)</sup> これから次の反応機構が支配的に考えられる。



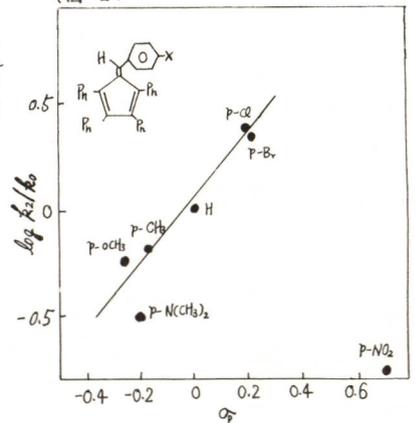
さらに, マクロ電解を, 化合物I, VIIIの2種類について行なったが分子量測定, 元素分析結果および各スペクトルより二量体を確認した。また分子軌道法により反応(2)の平衡定数を計算した結果, (2)の反応の妥当性を裏つける値が得られた。CVより反応(2)の二量化反応速度定数を求めこれをHammettの置換基定数σ<sub>p</sub>に対してプロットした結果図-Iのようなp-NO<sub>2</sub>を除いて良好な直線関係が得られた。

- 1) 日化, 北海道夏部夏季研究発表会要旨集 P9 (1979)
- 2) Michael L. Olmstead, et al., Anal. Chem., 41, 260 (1969)
- 3) C.P. Andrieux, et al., J. Electroanal. Chem., 26, 147 (1970)
- 4) B.J. McClelland, Chem. Rev., 64, 301 (1964)

(表-I)

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
I	
II	
III	
IV	
V	
VI	
VII	
VIII	H
IX	

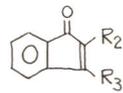
(図-I)



2,3-置換インデノン類の電解還元機構

室蘭工大 ○高野信弘, 古賀俊勝, 竹野昇, 森田睦夫

目的) 非交互系  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン類に関する電気化学的研究は極めて少なく, 特に非水溶媒中におけるものは現在のところ見当らない。演者らはこれまで一連の5員環化合物を検討して来た。<sup>1)</sup>



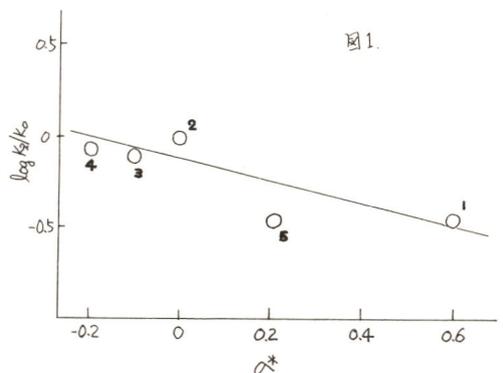
すでに2,3-ジフェニルインデノンの詳細な検討を報告<sup>2)</sup>したが, この化合物が一般の $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン類と異なる挙動を示めることに興味を持ち, 本報ではさらに2,3位における置換基の違いによる挙動と影響を検討した。9種の2,3-置換インデノンを合成し, これらの電気化学的諸性質をポラログラフ, サイクリックボルタンメトリーにより観測し, さらにマクロ電解合成から得られた生成物を検討することから電極反応により生成する中間体の構造を推定した。又水素付与体の付加反応速度定数を求め, 反応機構を考察した。

NO	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>gc</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
7	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

方法) DCポラログラフ, サイクリックボルタンメトリー, マクロ定電圧電解, および生成物等の確認は既報<sup>1), 2)</sup>と同様な条件と方法で行なった。水素付加反応速度定数はフェールを水素付与体として, DCポラログラフにおいて, 強制滴下装置により水銀滴下時間を変化させ波高比をNicholsonのworking曲線から求めた。<sup>1)</sup>

結果) DCポラログラフは各1電子2段階を与えながら, NO2と5は3段階を与え, 2段階目の波高が着しく低く, 3段階目の和は1段階目のそれとほぼ等しくなった。水素付与体の存在は既報<sup>2)</sup>と同様な挙動を示めた。サイクリックボルタンメトリーは可逆なオ1ピーク, 非可逆なオ2, 3ピークを与えた。ECE機構をモデルとするNO1から5の水素付加反応速度定数はTaftの置換基定数 $\sigma^*$ との間に良好な相関関係を与えた。(図1)

水素付与体の存在下でのマクロ電解をオ1還元電位で行なうと, ほぼ2電子分の電流が流れた。生成物は, 3位がアルキル置換インデノンのときフェール誘導体と還元体を与えるが, 3-フェニル置換の場合は2位がアルキル置換体でも還元体のみを与えた。このことから水素付加したラジカルが置換フェニル基により安定化し, エノル構造を取り易いものと考えられる。



Ref 1) 日化, 第40回秋季年会予稿集(I) p.140 (1979)

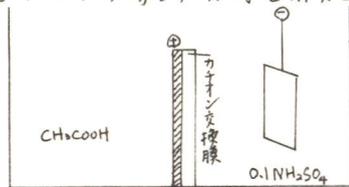
2) 日化, 北海道支部冬季研究発表会要旨集 p.41 (1979)

# SPE 法有機電解酸化

京都大学工学部

吉沢四郎, 小久見善八  
西尾晃治, 山下博也

1) 有機化合物の電解合成は、多くの系で試みられている。しかしこの場合、支持電解質を必要とし、副反応もおこりやすく、生成物の分離、精製に多大の労力を要し、さらに槽電圧が大きくなることと相まって、エネルギー消費量が大きくなる。そこでSPE電解法をコルベ電解反応に適用し、その可能性を検討した。



2) イオン交換膜としては、デュポン社製のNafion® 415を用いた。この膜に還元剤としてヒドラジンを用いて白金を結合させ、図1、図2のような電解槽を用いて、酢酸およびアジピン酸モノメチルを電解し、二酸化炭素、セバシン酸ジメチル生成の電流効率を求めた。二酸化炭素の定量には、二酸化炭素を水酸化バリウムに吸収させる塩酸と逆滴定する方法、セバシン酸ジメチルの定量には、ガスクロマトグラフィーを用いた。

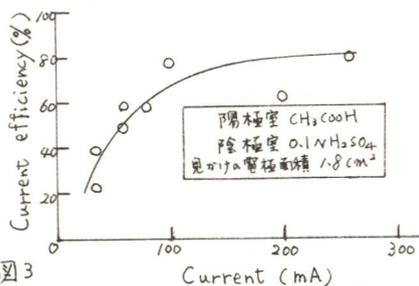
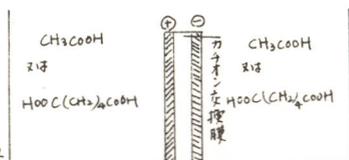


図3  
陽極室 CH<sub>3</sub>COOH  
陰極室 0.1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
見ヶ々の電極面積 1.8 cm<sup>2</sup>

3) 図3において陽極室には酢酸のみ、陰極室には0.1規定の硫酸を用いて電解を行った結果を示している。この場合高電流値では、電流効率は80%近くになる。図3の曲線は従来の電解と同様の結果を示しており、コルベ電解反応に対してSPE電解法が適用できることが明らかになった。一般に酢酸の濃度があまり低い場合、電流密度がおおよそ9 mA/cm<sup>2</sup>で曲線の勾配はゆるやかになることから図3で使用した電極のラフネスファクターは3~6と成る。図4は図2の電解槽を用いて酢酸のみを電解した結果を示している。この場合、電流効率は、片面法の場合よりも低くなった。表1は図2に示す型の電解槽で見ヶ々の有効表面積が5.3 cm<sup>2</sup>である電極を用いてアジピン酸モノメチルを電解した場合のセバシン酸ジメチル生成の電流効率を示す。

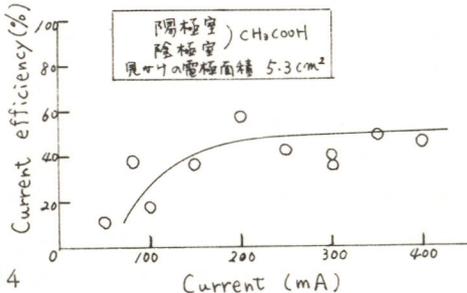


図4  
陽極室) CH<sub>3</sub>COOH  
陰極室  
見ヶ々の電極面積 5.3 cm<sup>2</sup>

電 解 液	電流 (mA)	電流効率 (%)
アジピン酸モノメチル 40% xタ)ーレ 60%	100	67
アジピン酸モノメチル 20% xタ)ーレ 80%	200	65
アジピン酸モノメチル 40% xタ)ーレ 40% 水 20%	300	50
〃	600	43

表1. セバシン酸ジメチル生成の電流効率(見ヶ々の電極面積: 5.3 cm<sup>2</sup>)

## SPE 法有機電解還元

京都大学工学部

吉沢 四郎, 小久見善八  
西尾 晃治, 吉田直樹

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、溶液に支持電解質を加える必要があるため使用しうる溶媒は制限され、電解終了後の生成物と支持電解質の分離も問題となる。さらに水溶液系の電解に比べて電力消費がかなり大きいという欠点がある。そこで、イオン交換膜と電極とを結合させた複合膜を用いる SPE (Solid Polymer Electrolyte) 法水電解の手法に着目し、この電解法を有機電解に適用することを検討した。この場合、溶液に支持電解質を加える必要がないので無極性の有機溶媒も用いることができ、目的生成物の分離も容易になる。また、低電圧での電解が可能であると期待される。

2. SPE としてはフッ素系カチオン交換膜の Nafion<sup>®</sup> を用いた。無電解めっきにより膜の表面に白金または金を結合させて電極とした。一例として白金めっき浴の組成を表 1 に示す。電解には膜の両面に電極をつけた型 (図 1) と、片面だけにめっきして作用極とし、対極はバルク中にある型の電解槽を用いた。作用極室には還元される有機物の溶液またはその溶媒だけ、対極室には希硫酸または水を入れて電解した。

3. キノンと種々のオレフィンの電解還元について研究した。各種溶媒を用い、作用極室に支持電解質を加えることなしに、キノンはハイドロキノンに還元され、オレフィンには、二重結合が水素化され、それぞれ対応する物質になった。この際、C=O 二重結合やベンゼン環は水素化されなかった。殊に、ヘキサンのような無極性の溶媒でも同様の結果が得られた。表 2 にその結果を示す。さらにオレフィンの場合について詳細に検討した。オレフィンには直接電極反応を受けず、作用極ではまずプロトンが還元されて水素が生成し、電極に用いた白金の触媒作用によりオレフィンの水素化還元が起こると考えられる。そこで、図 1 の電解槽で作用極室に水または有機溶媒を入れ、対極室には 1N 硫酸を入れて水電解を行ない、有機溶媒の影響を検討した。この結果、作用極の水素発生はその外側の液の性質にほとんど影響されないことがわかった。

Table 1 The composition of a chemical plating bath Platinum

H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.05 g
H <sub>2</sub> O	10 ml
pH	7~8
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · 2HCl	10 g
NaOH	10 g
H <sub>2</sub> O	200 ml

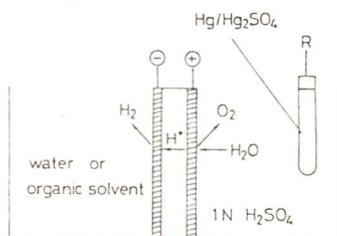


Fig. 1 water electrolysis

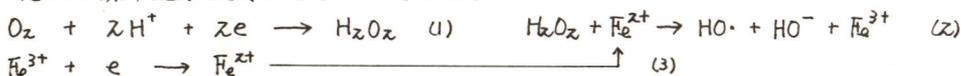
Table 2 Reduction of olefinic double bonds

Starting Material	Solvent	Conc. (M)	Current	C.E. (%)
diethyl maleate	ethanol	0.08	2.0 mA	30
diethyl maleate	ethanol	0.08	6.0	30
diethyl maleate	—	neat	50.0	10
styrene	ethanol	0.04	3.0	35
α-methylstyrene	ethanol	0.04	3.0	35
cyclooctene	n-hexane	0.06	10.0	19
cyclooctene	n-hexane	0.06	2.0	4.4
ethyl crotonate	ethanol	0.04	3.0	29
n-butyl methacrylate	ethanol	0.04	3.0	35

芳香族化合物と電気化学的に発生したヒドロキシルラジカルとの反応性

東北大学薬学部 末永智一, 藤平正道, 長 哲郎

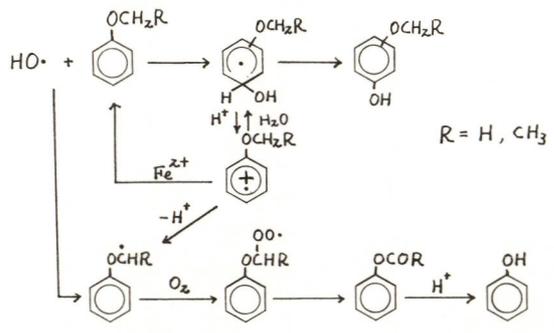
1. 硫酸酸性水溶液中で  $Fe^{2+}$  と  $H_2O_2$  を共存させると (Fenton 試薬),  $HO\cdot$  を生じ各種の有機化合物が酸化されることは以前から知られていたが, 電気化学的方法によっても  $HO\cdot$  を得ることが出来る。電気化学的方法の特徴は電解電位を適当に選ぶことによつて式 (1) ~ (3) に示すように酸素の還元と同時に  $H_2O_2$  と  $Fe^{2+}$  の反応により生じた  $Fe^{3+}$  を電気化学的に  $Fe^{2+}$  に還元し繰り返し使用できることである。



著者は, 電気化学的に発生した  $HO\cdot$  を用いた芳香族化合物 (Toluene, ethylbenzene, cumene, anisole, phenetole, etc) の酸化反応について検討したので, その結果を報告する。

2. 定電位電解は柳本定電位電解装置 VE-8 を用い, 作用電極としてケラファイトまたは Pt 電極, 対極に Pt 網電極, 参照電極として SCE を用いた。電解液として反応基質を溶解した  $FeSO_4 - H_2SO_4$  水溶液を使用し, 常酢酸系を吹き込み酸系約和下で電解を行った。反応後, 電解液を ether 抽出しガスクロマトケラフィーにより定量を行った。

3. Toluene, ethylbenzene, cumene の反応における主な生成物は, 側鎖酸化生成物である carbonyl 類及び核がヒドロキシル化された phenol 類であった。  $H^+$  濃度,  $Fe^{2+}$  濃度の影響及び電流効率について詳細に検討した結果, これら alkylbenzene 類と  $HO\cdot$  の反応は次率旨 (A 210) に示したニトロトルエン類の反応の場合と同様の過程を経て進行すること加明らかとなった。また anisole と  $HO\cdot$  の反応においては methoxyphenol 類及び phenol が生成した。この反応における phenol の生成機構を解明するため, phenetole についても同様の検討を行ったところ, ethoxyphenol 類, phenol, 及び phenyl acetate の生成が確認された。また電解液の pH をあげると phenyl acetate に対する phenol の収率が低下した。以上の結果から, alkylbenzene 類と  $HO\cdot$  の反応はスキーム 1 に示す反応機構に従って進行すると考えられる。通常, 芳香族に対する  $HO\cdot$  の付加反応は非常に速いが, anisole の反応においては  $HO\cdot$  による側鎖水素引き抜き反応も起ることが知られており, alkoxybenzene 類の側鎖酸化には  $HO\cdot$  による側鎖水素引き抜き反応も大きく寄与していると考えられる。また anisole と  $HO\cdot$  の反応では phenyl formate の生成はほとんど見られず, したが, phenyl formate が触媒により容易に加水分解して phenol になるためと考えられる。



スキーム 1

## ニトロトルエン類と酸素の電気化学的還元種との反応

東北大学薬学部

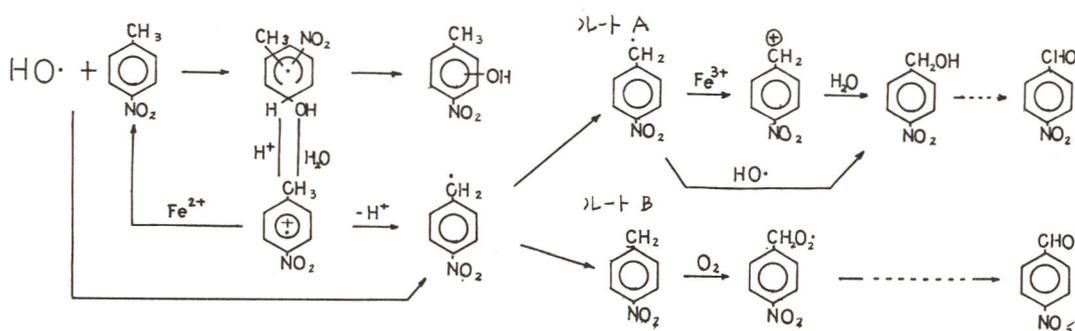
阿曾幸男 梶河江洋亮 末永智一

藤平正道 長哲郎

1. 酸素を電気化学的に還元すると塩基性非水溶媒中では一電子還元を受け $O_2^-$ が生じ、また前主旨で記述したように $Fe^{2+}$ が存在する酸性水溶液中では $HO\cdot$ が生じる。これら酸素還元種は非常に活性であり、種々の有機化合物と反応することが知られている。例えば、 $O_2^-$ とニトロトルエン類との反応においては、*o*-および*p*-異性体から対応するニトロ安息香酸が生成することが報告されている。演者らは電気化学的に発生した $HO\cdot$ を用いたニトロトルエン類の酸化反応を試み、 $O_2^-$ 及び $HO\cdot$ の反応性を比較検討した結果、新しい知見を得たので報告する。

2. 電解は前主旨と同様の方法で行った。電解後、反応液をエーテルまたはベンゼンで抽出し、TLC, GC, HPLC, MASSなどの手段により生成物の同定を行った。

3. すでに記述したように $O_2^-$ とニトロトルエンの反応ではニトロ基により活性化された*o*-, *p*-体の側鎖メチル基が選択的にカルボン酸まで酸化されたが、酸性水溶液中の $HO\cdot$ との反応では、*o*-, *m*-, および*p*-ニトロトルエンからそれぞれ対応するニトロベンズアルデヒドが得られた。その他に、核ヒドロキシ化物であるヒドロキシニトロトルエンの異性体混合物、および少量のニトロ安息香酸の生成が確認された。ニトロ基の置換基効果の生成物への影響を検討するため、ガスフロマトグラム上のニトロベンズアルデヒドのピーク面積 $A$ とヒドロキシニトロトルエンのピーク面積 $P$ との比 $A/P$ を求めると $P:0.8$ ,  $o:1.2$ ,  $m:0.6$ であった。 $m$ 体の値が*o*-および*p*-体の値にくらべ小さくニトロ基は側鎖メチル基をある程度活性化していると考えられる。 $HO\cdot$ とニトロトルエンの反応のメカニズムを下のスキームに示すが、ニトロベンジルアルコールの存在が確認されなかったことから、本実験のような酸素共存下では、ニトロベンジルラジカルからニトロベンジルアルコールを経てニトロベンズアルデヒドを生ずる過程(ルートA)より、ニトロベンジルラジカルに酸素が付加し、ニトロベンジルペルオキシラジカルを経てニトロベンズアルデヒドを生成する過程(ルートB)の方が優先しているものと推定される。



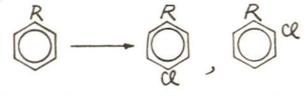
電解ハロゲン化に関する研究 III・アニソールの電解塩素化の電解条件について

山口大工, スカイ化学\* ○松田 好晴, 杯 宏康

迫田 直一\*, 中川 勝太\*

**1. 目的** アルコキシベンゼンの有機合成反応による塩素化は、金属ハロゲン化物などの触媒共存下で行う事が多く、通常置換基に対し *o*-および *p*-位が塩素化される。一方、電解塩素化は特異的な反応性、実験装置の簡単さ、無公害性等の利点がある。そこで前者からは工業的・経済的に付加価値の高い *p*-フロ-アルコキシベンゼン〔例えば (2a), (2b)〕のみを電解合成により高収率で得る事を目的として、諸因子(溶媒・支持塩・電極電位・電解温度・電極材料等)を変化させ、各条件下における反応性について検討を行、た。

**2. 方法** 定電位電解には、全容100mlのH型セルを用い、陽極には白金板(1×1cm)、陰極には黒鉛(3×5cm)を用いた。電解液の温度は所定温度に保持し、電解前にあらかじめ  $N_2$  を吹込み脱気した。電解液は溶媒60mlに支持塩(0.025mol)を溶かし、陽極室・陰極室に30mlづつ加えた。さらに陽極液には(1a)又は(1b)を(0.005mol)溶かした。反応後、分析はガスクロマトグラフィーにより定性定量分析を行、た。なお、各溶媒は市販特級品を精製したものを、支持塩は市販特級品を真空乾燥したものをを用いた。電位走査法では試験極を小型化した以外は同様のセルを用いて実験を行、た。



**3. 結果** 図1に single sweep voltammogram を示す。これより(1a)および(1b)のアニード酸化電流はいづれも0.9V(vs.S.C.E)付近より現れている。これらより貴な電位で(1a)および(1b)は酸化を受けていると思われる。次にこの結果より、1.3Vで各種溶媒について支持塩をLiClとし(1a), (1b)の定電位電解を行、た結果を表1に示す。これより *o*-位のみ高収率での選択塩素化に溶媒の選択が極めて重要である事がわかつた。次に表2に(1a)について陽極電位を変化させた時の結果が示してある。これより1.0~1.5Vでは高収率で *p*-位に塩素化されるが、2.0V付近では急激に収率は低下した。その他陽極としては白金がよく、水分量の影響により反応は低下する事も明らかとなつた。浴温に関しては30~50°Cで著しい差はなく、支持塩量が多過ぎると収率は低下する事が明らかとなつた。また反応機構とそれに関する溶媒の関係については当日議論する。

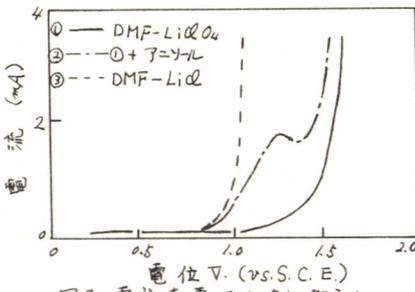


図1 電位走査ボルタムグラム

表1. (1a), (1b)の電解塩素化

溶媒	Yield (%)			p/ %
	(1a)	(2a)	(3a)	
DMF	94.4	5.5	17.1	
MeOH	40.0	32.6	12.7	3.4
FA	85.0	8.3	1.3	6.4
	Yield (%)			p/ %
	(1b)	(2b)	(3b)	
DMF	5.0	77.2	10.5	7.5
MeOH	35.0	29.6	5.9	5.0

表2. 陽極電位変化

電位 (vs.S.C.E)	Yield (%)			p/ %
	(2a)	(3a)	(3a)	
1.0	91.7	5.0	18.3	
1.3	94.4	5.5	17.1	
1.5	95.0	5.0	19.0	
2.0	52.4	2.9	18.0	

DMF-LiCl系

## 二酸化マンガン電極上での脂肪族エーテル類の陽極反応

山形大学工学部 菅原陸郎, 池田善郎

## 1. 目 的

演者らは、脂肪族エーテル類の陽極反応について検討し、二、三の興味ある結果を報告してきた。例えば、THFの酸性水溶液を陽極酸化すると、白金(Pt)電極では、THFのヒドロ過酸化物(THF-HPO)および $\gamma$ -BLが生成し、二酸化鉛(PbO<sub>2</sub>)電極では、コハク酸まで容易に酸化される。このような系に二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)電極を用い、その挙動を明らかにすることは興味ある問題と考えられる。本発表では、THFを含め二、三のエーテル類について検討した結果を述べる。<sup>1)</sup>菅原ら, 電気化学, 42, 247(1974); 44, 498(1976); 45, 198(1977); 48(1980), 印刷中。

## 2. 実 験

エーテル類には、THF, エチルエーテル(EtE), イソプロピルエーテル(i-PrE)およびメトキシエタノール(EGOMe)を用いた。二酸化マンガン電極は、次の条件で白金上に電解析させたものをを用いた。電解液: 1M MnSO<sub>4</sub> + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 電流密度: 0.25 A/dm<sup>2</sup>, 温度: 80°C, 電析時間: 30 min. 実験は、マクロ電解の生成物および電極上のMnO<sub>2</sub>を分析するとともに二、三の分極挙動を測定して行なった。

## 3 結 果

THFの電解では、THF-HPOおよび $\gamma$ -BLの生成が主であり、Pt電極の場合と類似の挙動を示すが、MnO<sub>2</sub>電極上での $\gamma$ -BLの生成量が多く、PbあるいはPbO<sub>2</sub>電極と同様にTHF-HPOの分解反応が起りやすいようである。Pb電極では $\gamma$ -BLからさらにコハク酸までの酸化が進み易いが、この上にMnO<sub>2</sub>を析出させた電極では、白金上に析出させたものと類似の生成物を与えるので、素地電極の影響はないものと思われる。その他のエーテル類についても、生成物の分布からMnO<sub>2</sub>とPt電極との顕著な差は認められなかった。

電極上の酸化物は、X-線的に $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>であり、エーテルの電解反応に用いた後においても結晶形の変化は認められないが、電解電位を高くすると、回折線のピークがやや明瞭になるようである。また、化学分析においても電解に使用する前後で、有効酸素の減少は認められなかった。しかし、電解に用いた後の電極から判離し、DTAを測定すると、200~400°Cの中広い温度領域で発熱反応が測定され、MnO<sub>2</sub>中に何らかの有機化合物がとり込まれていることが示唆された。この事実をさらに確認するため、IRおよびマススペクトルを測定したところ、有機化合物の存在を示す結果が得られた(IR: 1700 cm<sup>-1</sup>, MS: m/e 18, 28, 44, 56, 92)。

MnO<sub>2</sub>, Pt, PbO<sub>2</sub>電極について分極曲線を測定すると、MnO<sub>2</sub>, PtはPbO<sub>2</sub>に比較して分極が小さく、また生成物についても類似の挙動を示すので、その生成経路は同様に考えられる。しかし、MnO<sub>2</sub>はPtよりもさらに分極が小さく、前述のとおり電極中には有機化合物がとり込まれていることが示されたので、電極反応を考察する場合、この点に注目して考えることが重要であると思われる。

## p-トルイジンの陽極酸化における電解条件の影響

熊本大・工 安河内 一夫, 〇谷口 功, 山口 博子, 後藤 一幸

1 p-置換芳香族アミン類の陽極酸化反応において、p-トルイジンはメチル基が脱離しないために他のp-置換体と異った挙動を示す興味ある化合物である<sup>1)</sup>。しかし、p-トルイジンの陽極酸化反応についての研究例は少く、水溶液中での酸化挙動が報告されているにすぎない<sup>2)</sup>。そこで、アセトニトリル (AN) 中での酸化挙動を検討した結果、p-トルイジンの陽極酸化生成物は、電解条件によって異なることが明らかになったことを報告する。

2 実験は、25°C、N<sub>2</sub>雰囲気下で主にCV法および定電位電解法による。陽極には白金板を用い、基準電極にはAg/AgClO<sub>4</sub> (0.01M)系を用いた。試薬類は市販超級品を必要に応じて常法により精製した<sup>3)</sup>。電解生成物は電解液をTLC分離し、単離精製した後、IR, NMR, MS, 元素分析等による分析を行った。

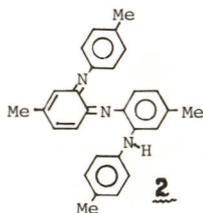
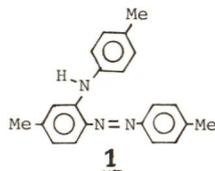
3 p-トルイジンはAN中で0.5Vおよび0.77V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) に2つの酸化ピークを示すが本実験では酸化オーブに注目して実験を行った。p-トルイジン濃度2-10mMの場合、0.55Vでの酸化定電位電解生成物は、酸性およびアルカリ性水溶液中での電解生成物<sup>2)</sup>のいづれとも異っている。AN中での酸化主生成物は、M<sup>+</sup>, 315; IR(KBr) 3460 (ν N-H), 1310 (ν C-N), 880 (⊖ δ C-H), 850, 810 cm<sup>-1</sup> (⊖ δ C-H); NMR(CCl<sub>4</sub>) δ=2.12, 2.38, 2.40 各(3H, Me), 4.62 (1H, NH), 5.78, 6.56-7.34 (11H, Ar-H) 等の分析結果およびSnCl<sub>2</sub>によるアミノ基の存在が認められたことから、1と考えられる。単離収率は約20%。

一方、試料濃度100mMの場合、主生成物は1ではなく、新たに四量体(2)が生成した。M<sup>+</sup>, 405; IR(KBr) 3350 (ν N-H), 1310 (ν C-N), 875 (⊖ δ C-H), 810, 825, 830, 850 cm<sup>-1</sup> (⊖ δ C-H); NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ=2.16, 2.24, 2.31 2.36 各(3H, Me), 6.33, 6.6-7.2 (14H, Ar-H); Found: C, 83.249; H, 6.725; N, 9.945%. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>: C, 82.928; H, 6.711; N, 10.361%. 2の生成は、支持電解質としてNaClO<sub>4</sub>よりもEt<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>またはBu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>を用いた場合に顕著になり、後者の場合電解中に2が次殿した(収率>60%)。 2は3個のN原子を有し四量体生成の際1つのアミノ基が脱離した特異な構造になっていることが興味深い。

この様に水溶液中とは異った生成物が得られ、また試料濃度支持塩の種類によって生成物およびその収率が変化する理由は明らかではないが、電極近傍での生成ラジカル種の濃度および安定性の増加によるものと考えられる。

## References

- 1) J. Bacon and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 90, 6596 (1968).
- 2) P. G. Desideri, L. Lepri and D. Heimler, J. Electroanal. Chem., 52, 93, 105 (1974).
- 3) K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1573, 3208 (1979).



## ヘミンの水銀/水溶液界面挙動

早稲田大学 理工学部

逢坂哲弥, 宮田順一, 長山博, 吉田忠

**目的** ポルフィリン金属錯体の一つであるヘミンは酸素還元触媒能を持つが、水銀/アルカリ性水溶液界面に於ける電気化学的挙動を研究し、ヘミンの酸素触媒作用の基礎的知見を得ることを目的とした。

**方法** ポーラログラフィー、及び微分容量測定を行ない、試料極としてHMDE及びBMEを用いた。電位はすべてHg/HgO基準で示した。支持電解質として0.2N-KOHを使い、N<sub>2</sub>ガスあるいは空気飽和後、20°Cで測定を行った。

**結果** 図1に示したポーラログラムから明らかになる様にヘミンは二段で反応し-0.67Vではヘミンがヘムに還元され、-1.40Vではポルフィリン環による水素接触還元波が得られた。空気飽和後では酸素波に対しての触媒作用が見られた。O<sub>2</sub>+2e+H<sub>2</sub>O⇌HO<sub>2</sub><sup>-</sup>+OH<sup>-</sup>の反応は0.15V程卑側で始まるものの、連続的にHO<sub>2</sub><sup>-</sup>+2e+H<sub>2</sub>O→3OH<sup>-</sup>の反応が起り高い電流値を示した。図2に示した微分容量測定では-0.55V、-0.67Vの二つのピークを挟んだ両側で容量値の低下が見られ、ポーラログラムとの対応から、-0.67Vのピークはヘミンの還元によるファラディックなピークであり、-0.55Vのピークは吸着体の再配向によるピークと結論づけられる。これらのピークの貴側ではヘミン、卑側は反応後のためヘムの形で吸着していると考えられる。溶存酸素下ではN<sub>2</sub>ガス飽和下と殆ど同様であった。夫々の吸着領域で微分容量の時間依存性を測定し、拡散律速挙動から各々の領域の最大吸着量Γ<sub>m</sub>を求め(表1)、これより吸着分子一個当りのしめる面積S<sub>m</sub>を計算し、分子模型からの計算値と比較した。ヘミンの還元反応は二量体から単量体への反応であるという報告、及び最低容量値も考慮した結果、貴側の領域では二量体が、卑側の領域では単量体が、いずれも水銀面に対して傾斜して吸着していると考えられる。

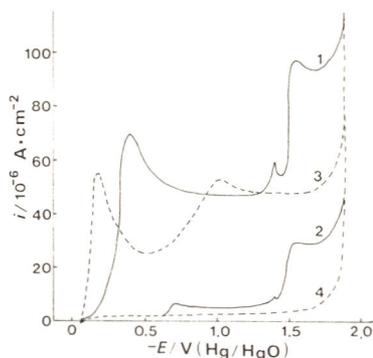


Fig. 1 Polarograms of hemin( $4.76 \times 10^{-4} M$ ) in 0.2N KOH  
Solid line 1: KOH+hemin in Air atmosphere  
Solid line 2: KOH+hemin in N<sub>2</sub> atmosphere  
Broken line 3: KOH in Air atmosphere  
Broken line 4: KOH in N<sub>2</sub> atmosphere

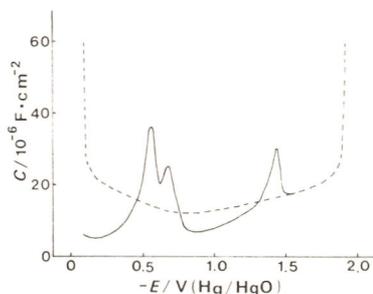


Fig. 2 Differential capacity vs. potential curves for hemin in N<sub>2</sub> atmosphere 20°C, 160Hz  
Solid line: 0.2N KOH + hemin( $4.76 \times 10^{-4} M$ )  
Broken line: 0.2N KOH

Table. 1 minimum differential capacities, maximum surface concentrations.

E / V(Hg/HgO)	atmosphere	C <sub>min</sub> / 10 <sup>-6</sup> F.cm <sup>-2</sup>	Γ <sub>m</sub> / 10 <sup>-10</sup> M.cm <sup>-2</sup>	S <sub>m</sub> / Å <sup>2</sup>
-0.25	N <sub>2</sub>	6.40	1.91(2.70)*	87.0(61.5)
	Air	6.40	1.79(2.53)	92.8(65.7)
-0.85	N <sub>2</sub>	8.40	2.30	72.0
	Air	8.40	1.91	87.0

\* : Γ<sub>m</sub> was calculated as diffusion coefficient of dimer

## メタノール・サイクルにおけるヨウ化メチル生成反応

東京大学工学部 押尾寛一, 山内繁, 笛木和雄

1) 目的 水分解熱化学水素製造法として提案されているメタノール・サイクルの中で, Key Stepである  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HI} \xrightarrow{\text{K}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H}_2\text{O}$  という反応の硫酸水溶液中での反応スキームを明らかにすることを目的とする。

2) 方法 市販のHIと $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ とを混合し,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を加えこれをパイレックスガラス製耐圧反応容器内で反応させた。生成物である $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ は水溶液相と相分離を起こし下相となるので, その体積を追跡測定することにより反応の解析を試みた。平衡組成の分析については $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ はガスクロ, HIは化学分析に依った。

3) 結果及び考察 反応は4~5時間でほぼ完了する。平衡定数を各温度で求め, その温度依存性から $\Delta H^\circ = 1 \text{ kcal/mole}$ が求まった。

NBS  $C_2H_5OH$ のデータから, この反応のエンタルピー変化を求めると $\Delta H^\circ = 0.07 \text{ kcal/mole}$  at  $25^\circ\text{C}$ となり, ほぼ一致しているを見せる。反応スキームを室温付近と同様 $\text{S}_2\text{E}$ 反応と考えたとき, 律速段階法を用いて速度式を導出すると次の様になる。

$$v = \frac{dM_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{dt} = R_1 K_a C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} - R_{-1} A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} A_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$= R_1^* C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - R_{-1}^* \quad (2)$$

ここで $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}$ は $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ の量である。水溶液内で $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ が飽和である場合,  $A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = 1$ でありまた反応中 $A_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ とおける。(2)式を $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ で積分すると次式が得られる。

$$t + c = \frac{1}{R_1^*} \cdot \frac{1}{\alpha - \beta} \ln \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \beta}{C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \alpha} \quad (3)$$

ここで $c$ ,  $\alpha$ 及び $\beta$ は定数である。

$t$ と $\ln [(C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \beta)/(C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \alpha)]$ をプロットすると図-1の様な直線が得られ, 上記反応スキームが成立していると考えられる。

図-2には,  $\ln k$ のアレニウスプロットを示す。これによると活性化エネルギーは,  $E_A = 23.0 \text{ kcal}$ であることがわかった。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 生成反応の場合 $26.6 \text{ kcal}$ であり,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ の場合, この値よりも小さくなるのが予想されるので, ほぼ妥当な値と言える。また今回の実験条件下において, 副生成物は無視できる量であり, またイソバランスもとれており, サイクルを構成する1つの反応として適しているという結論となった。

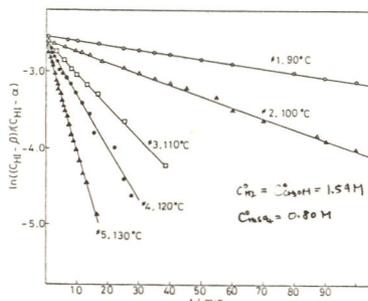
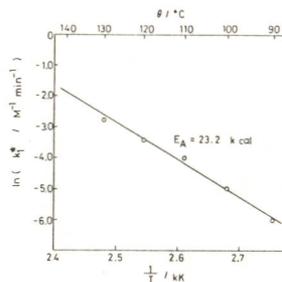


図-1



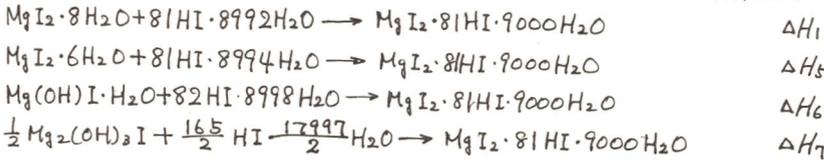
Mg-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系化合物の生成エンタルピー

(東大工学部) ○石黒敏之, 山内繁, 笛木和雄

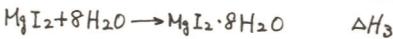
<目的>熱化学法水素製造サイクルの中で比較的有望とされている、Mg-I<sub>2</sub>系サイクル<sup>1)</sup>のうち、MgI<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O の熱分解反応は MgI<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O → Mg(OH)I·H<sub>2</sub>O → Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>I → MgO の3段階で進行するが、これらの化合物の熱力学データは全く得られていない。本研究では、プロセス設計において基礎となるこれらの化合物の生成熱を測定することを目的とした。また、市販もされている MgI<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O についても測定を行なった。

<方法>溶解型熱量計を用いて HI 水溶液中への溶解熱を測定し、生成熱を求める。サンプルのうち、MgI<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O は市販の試薬特級を用いた。その他のサンプルは MgI<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O を窒素気流中で加熱分解して作製した。

<結果>文献所載の ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>(MgI<sub>2</sub> in 81HI·9000H<sub>2</sub>O) の値<sup>2)</sup>をもとに、次の溶解反応式を設計した。



ヨウ化マグネシウム八水塩の水和の反応



のエンタルピー変化は図1に示した熱力学サイクルによって求めることができ、このことからさらに MgI<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O の生成熱が計算できる。図中 ΔH<sub>2</sub> = ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>(MgI<sub>2</sub> in 81HI·9000H<sub>2</sub>O) - ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>(MgI<sub>2</sub>) は文献値<sup>2)</sup>より定めた。ΔH<sub>1</sub>, ΔH<sub>5</sub> については標準偏差が少し大きいが、これは反応による温度上昇が非常に小さいため、相対誤差が大きくなったと思われる。

図1 MgI<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O に関する反応スキーム

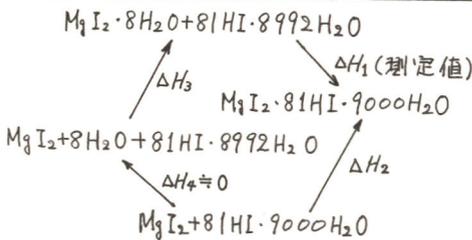


表1 各々の計算結果

ΔH <sub>1</sub> / kJ	8.43 ± 0.25**
ΔH <sub>2</sub> / kJ	-208.4 <sup>2)</sup>
ΔH <sub>3</sub> / kJ	-216.8 ± 0.3
ΔH <sub>5</sub> / kJ	-2.39 ± 0.27**
ΔH <sub>6</sub> / kJ	-93 ± 2*
ΔH <sub>7</sub> / kJ	-110.4 ± 0.6**
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (MgI <sub>2</sub> in 81HI·9000H <sub>2</sub> O) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-572.4 <sup>2)</sup>
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (MgI <sub>2</sub> ) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-364. <sup>2)</sup>
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (Mg(OH) <sub>2</sub> ) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-924.5 <sup>2)</sup>
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (H <sub>2</sub> O) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-285.83 <sup>2)</sup>
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (MgI <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-2867 ± 1
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (MgI <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-2285 ± 1
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (Mg(OH)I·H <sub>2</sub> O) / kJ·mol <sup>-1</sup>	-997 ± 2*
$\frac{1}{2}\Delta H_f^0(\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{I}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-809 ± 1

\* TENTATIVE

\*\* 6回の測定値の平均と標準偏差

文献: 1)水田他, 電化 47 33, 100 (1979) 2) NBS Technical Note 270-6

無電解 Co-Pメッキ皮膜の磁気特性に与える前処理効果

早稲田大学理工学部 日本電気中研\*

逢坂哲弥 後藤文男\* 長坂英昭

目的 無電解 Co-Pメッキ皮膜の磁気特性に与える前処理 (PdCl<sub>2</sub>/SnCl<sub>2</sub>系触媒の活性化及び促進化処理) の効果を, 電気化学測定, 電子線回折, 組成分析等により検討し, また, 基板表面粗度と各種基板の影響も検討した。

方法 触媒系調製, 磁性メッキ, 電顕観察等は前報の通り。電気化学測定は金ディスク試料極にて定電位法を用い, 膜組成は Co を原子吸光, P をモリブデン青比色分析で測定した。

結果 前処理条件により活性が異なり, 緩和時間及びメッキ速度が変化し, Co-P膜の磁気特性を変化させる。各種促進化処理後のアノード走査曲線の測定の結果スズ残余量が HCl, NaOH, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の順に多く, 緩和時間の結果とから活性核を包むスズは活性を低下させ, 促進化液によりスズの溶解度加異なり活性に影響するといえる。

Pd-Sn 核の無電解メッキ還元剤の酸化反応及び Co 析出反応の活性への前処理効果を検討し, 活性の高い触媒液程アノードピーク, カソードピークが大きい傾向を得た。促進液では H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, HCl, NH<sub>4</sub>OH の順でアノードピークが大きくなり, メッキ速度及び P 含有量の大小順とほぼ一致した。Pd-Sn 活性核は主に次亜リン酸酸化反応を促進し, メッキ速度を左右し, 更にメッキ皮膜の析出状態に影響を与えると考えられる。Co-Pメッキ膜における各種下地基板と磁気特性の関係を表に示す。下地基板による特性の差異は大きい。前処理によりその値は変化するが, 基板間の差は減少する傾向を示す。また表面粗度に関しては結晶粒径に比べて相当大きい場合磁気特性に影響しない。Co-P膜の電子線回折から有機基板では前処理の影響を受けやすく α-Co 六方晶の配向性を変化させるが, 銅基板では全て C 軸が面内配向を示した。

以上より前処理条件が活性核の状態, 活性度, メッキ反応, 皮膜組成等に相互に関連して影響を与え, また無電解メッキ膜はエピタキシャル成長するため前処理及び基板の違いにより磁気特性に強く影響し, 同一前処理では表面に吸着した活性核が基板の差による影響を弱める効果をもつことがわかる。<sup>1)</sup>

電化 '79 秋大会 講演要旨集 P.150.

Table. Effect of substrates on magnetic properties.

Substrate	G.I. Hc(Oe)	
	Br/Bm	A.A. Hc(Oe) Br/Bm
Cu	480	500
	0.715	0.734
Au	340	670
	0.906	0.759
Ni-P*	615	825
	0.782	0.775
Ni-Cu-P*	650	690
	0.775	0.802
Cu*	405	—
	0.741	—
A.C.	—	800
	—	0.671

G.I.: galvanic initiation  
A.A.: activation and acceleration  
\*: electroless plated  
A.C.: acetylcellulose

Table. Electron diffraction data of Co-P film on acetylcellulose.

a. D-NaOH-Co-P				b. D-HCl-Co-P			
hkl	d <sub>0b</sub> (Å)	I	d <sub>cal</sub> (Å)	hkl	d <sub>0b</sub> (Å)	I	d <sub>cal</sub> (Å)
(100)	2.19	vs	2.22	(100)	2.28	vs	2.23
(101)	1.92	vs	1.96	(101)	1.95	s	1.96
(102)	1.53	w	1.53	(110)	1.35	w	1.29
(110)	1.27	s	1.28	(103)	1.17	m	1.17
(112)	1.06	s	1.09	(203)	0.87	m	0.87
(202)	0.97	w	0.98				
(211)	0.81	m	0.82				
hexagonal Hc=900 Oe a=2.56, c=4.21				hexagonal Hc=1220 Oe a=2.58, c=4.12			
c. D-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Co-P							
hkl	d <sub>0b</sub> (Å)	I	d <sub>cal</sub> (Å)				
(002)	2.07	vs	2.15				
(102)	1.56	w	1.56				
(110)	1.29	w	1.31				
(201)	1.09	s	1.09				
(114)	0.83	m	0.83				
hexagonal Hc=590 Oe a=2.58, c=4.23							

I: relative intensity of diffraction ring  
vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak

### アルミニウムアノード酸化皮膜の電流回復現象に伴う構造変化

芝浦工業大学 小野幸子 宮脇一人 佐藤和彦

**1. 目的** Alのアノード酸化中急に電圧を低下した時に観察された電流回復現象に伴う構造変化について Woodら、永山らが検討を行なったことが彼らの説には幾分かの違いがある。これは電圧の降下割合による効果を考慮しなかったためと思われる。ここでは電圧降下割合を変えた時の皮膜構造の変化を“Pore-Filling法”及び電子顕微鏡によって検討し、バリカー層の溶解過程について考察した。

**2. 方法** 試料は99.99%のAl板(20×25×0.5mm)をNaOHにより脱脂した。アノード酸化は0.33mol/l H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(30°C)中では40V→20V, 30V→20Vと電圧降下させて行ない、0.4mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(25°C)中では80V→40V, 60V→40Vとし、それぞれ $\frac{1}{2}$ と $\frac{2}{3}$ の2通りの電圧降下割合とした。この様にして生成する皮膜を電流回復の種々の時期にとり出し、再アノード酸化(0.5mol/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+0.05mol/l Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 25°C, 中で5A/m<sup>2</sup>で電解)した時の電圧-時間曲線により構造の変化を見た(Pore-Filling法)。また、これらの皮膜はカーボンレアリカ法及び超薄切片法により電子顕微鏡で観察した。

**3. 結果** Fig.1はシュウ酸中40V→20Vの電流回復過程の皮膜の再アノード酸化のV-t曲線である。始めの電圧の上上がりはバリカー層の厚さに相当し、その後の電圧上昇勾配は皮膜のporosityに相関する。この図から電流回復後期に著しいporosityの増大がある事が示された。30V→20Vではこの様な増大は観察されなかつた。Fig.2は皮膜断面の電子顕微鏡写真であり、電圧降下割合が $\frac{1}{2}$ の場合には2段目の皮膜はセル、コロニーとして成長するのに対し、 $\frac{2}{3}$ の場合には地金方向に垂直なシリンドラ-状の成長が主であった。Fig.1に見られたporosityの増大は局部的に半球体状に発生した2段目の皮膜のためである。これらの事からバリカー層の溶解は常に均一に進行するのではなく、いくつかの段階があると考えられる。

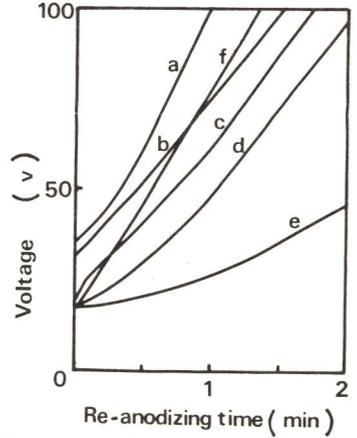
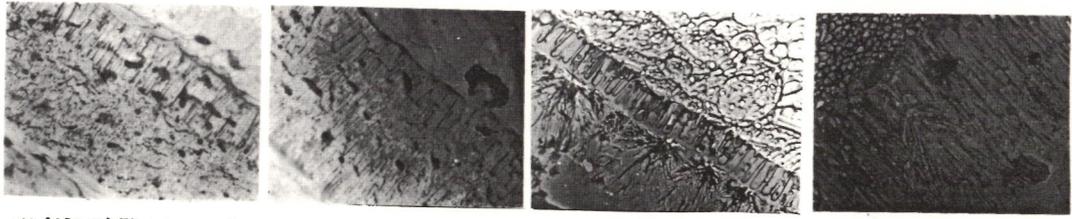


Fig.1 0.33Mシュウ酸40V→20Vでの電流回復皮膜の再アノード酸化  
 a:電圧降下時 b:電流停滞期 c:回復初期  
 d:回復中期 e:回復後期 f:完全回復期



(a) 0.33M シュウ酸 40V → 20V (b) 0.33M シュウ酸 30V → 20V (c) 0.4M リン酸 80V → 40V (d) 0.4M リン酸 60V → 40V

Fig.2 電流回復皮膜断面の電子顕微鏡写真

2µm

## クーロスタット法による無電解メッキのモニター(II)

東芝総合研究所 <sup>○</sup>鈴木雅行, 菅野憲一  
佐藤倫子, 佐藤祐一

**目的** 前報<sup>1)</sup>において、銅/ホルマリン/EDTA浴からの銅無電解メッキにクーロスタット法を適用し、析出速度の in-situ モニタリングが可能であることを示した。本報ではニッケル/次亜リン酸塩/クエン酸塩浴からのニッケル析出について適用性を検討した。

**方法** 測定は、北斗電工(株)製HK201型クーロスタット装置を用い、Fig.1に示す構成で  $\log \eta$  (分極値) ~  $t$  曲線を記録して分極抵抗  $R_p$  を得た。一部の浴については既報<sup>2)</sup>の方法によってターフェル勾配を測定した。析出速度は、クーロスタット法の測定に用いた試験片の重量増から計算した。浴は、0.1 M 硫酸ニッケル、0.2 M 次亜リン酸ソーダ、0.1 M クエン酸ソーダを基本浴とし、温度および次亜リン酸ソーダ、クエン酸ソーダ濃度を変えて測定を行なった。試験片には圧延銅箔を用いた。

**結果**  $\log \eta$  ~  $t$  曲線は、銅/ホルマリン/EDTA浴の場合に比較して直線からのずれがやや大きかったほか、二重層容量測定値も若干大きく最大約  $300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  に達した。このことから、今回用いた浴では析出面の等価回路は銅/ホルマリン/EDTAの場合に比し、やや複雑なものであることが予想できる。次に、得られた分極抵抗  $R_p$  と析出速度  $i_{\text{ELP}}$  の関係と、銅無電解メッキの場合と比較して Fig. 2 に示す。図に示すように、浴によって対応関係が異なることがわかった。今回のニッケル無電解メッキ浴については、 $i_{\text{ELP}} = K \cdot R_p^{-0.93}$ 、 $K = 11 \text{ mV}$  となり、 $i_{\text{ELP}}$  と  $R_p$  は反比例の関係から若干ずれていることが認められた。しかし、析出速度の変化に伴う  $R_p$  の変化の再現性は良かったことから、 $R_p$  の測定によって析出速度が良い精度で推定できることがわかった。比較のために、定電流分極抵抗法を用いて  $R_p$  を測定したところ、液抵抗の影響により電極の配置によって測定値が変化することがわかった。比例定数  $K$  の値は銅無電解メッキの場合に比較するとかなり小さかったものの、クーロスタット法を用いて実測したターフェル勾配値から計算した値に近く妥当なものであることがわかった。

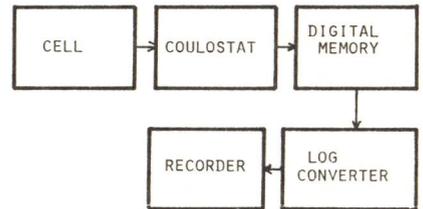


Fig.1 Block diagram of measuring apparatus

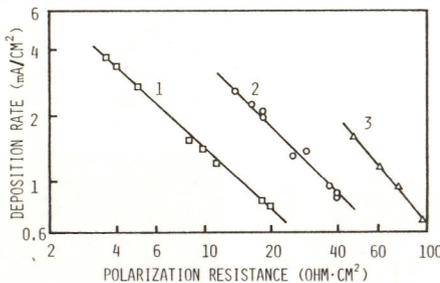


Fig.2 Relation between polarization resistance and deposition rate  
 1: Ni /Hypophosphite/Citrate  
 2: Cu /HCHO/EDTA  
 3: Cu /HCHO/Rochelle salt

- 鈴木、菅野、佐々木、佐藤、第46回電気化学大会講演予稿集, C118 (1979)
- K. Kanno, M. Suzuki and Y. Sato, *Corr. Sci.*, in press

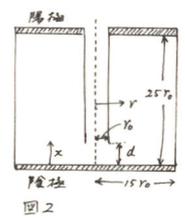
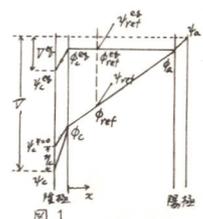
ルギンキャピラリー-近傍における電位および電流分布

東京工業大学大学院総合理工学研究所

下司辰郎, 徳田耕一, 松田博明

目的: 電極反応速度の研究において最も重要な測定量の一つである電極電位は, 通常, 測定電極表面の近傍に Luggin 毛细管の先端を置き, 電極と Luggin 毛细管に流絡される基準電極との電位差として測定される。従って, 測定される電位差には当然, IR 降下および Luggin 毛细管の存在による電流密度分布の乱れに起因する因子が含まれることになる。本研究は電位論の見地より, これらの問題を有限要素法を用いて検討することを目的とする。

方法および結果: 電極の内部電位を  $\psi$ , 溶液の内部電位を  $\phi$ , 電極電位を  $E$  とし, 陽極, 陰極, 基準電極をそれぞれ赤字  $a, c, \text{ref}$  で表わす。測定電極を陰極とし, 陽極および基準電極の電位  $E_a = \psi_a - \phi_a, E_{\text{ref}} = \psi_{\text{ref}} - \phi_{\text{ref}}$  は常に一定であるとする。 $\psi_a$  を基準にとつて図 1 を参照すれば, 真の過電圧および測定される過電圧はそれぞれ,  $\eta_c = -(V - V^{eq}) + (\phi_a - \phi_c)$ ,  $(\eta_c)_m = -(V - V^{eq}) - (\phi_{\text{ref}} - \phi_{\text{ref}}^{\text{eq}})$  で与えられる。赤字 eq は電流が流れていない場合を示す。溶液の内部電位についてはラプラスの式  $\Delta\phi = 0$  が成立し, 境界においては, 絶縁壁で  $\partial\phi/\partial n = 0$ , 陽極においては  $\phi = \phi_a$ , 陰極では  $\eta_c = \eta_0 - kX(\partial\phi/\partial x)_{x=0}$  ( $\eta_0$  は分極曲線の接線の切片,  $k$  は接線の傾き,  $X$  は電流伝導率) が成立する。有限要素法による解析にあたって, 陰極の半径および陽極と陰極の距離をそれぞれ Luggin 管の半径  $r_0$  の 15 倍と 25 倍とくり (図 2), 3次元の溶液空間を約 1000 個の三角環状要素に分割し, 各要素内で 2次の内挿関数を用い, 得られた連立方程式をフロント法で解いた。歪  $\xi = 1 - (\phi_a - \phi)/(V - V^{eq} + \eta_0)$ ,  $\xi = x/r_0$ ,  $\rho = r/r_0$  なる規格化変数を用い,  $kX/r_0$  および  $d/r_0$  をパラメータとした。



Luggin 管近くの陰極での電流密度  $j_c = X(\frac{\partial\phi}{\partial x})_{x=0}$  の分布を  $d/r_0 = 0.5$  および  $k=0$  の場合について, 図 3 と 4 にそれぞれ示す。ただし,  $j_c^0 = X(\frac{\partial\phi}{\partial x})_{x=0, r=0}$  は Luggin 管より十分離れた点における電流密度であり, は平均電流密度と等しい。また図 5 には, 測定される過電圧と IR 降下との差を規格化したもののパラメータ  $kX/r_0$  に対する依存性を示した。

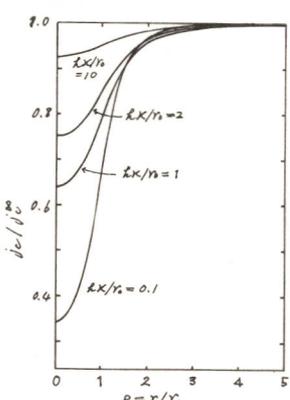


図 3

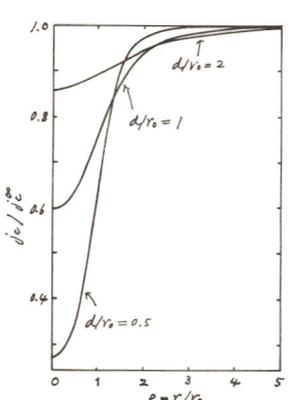


図 4

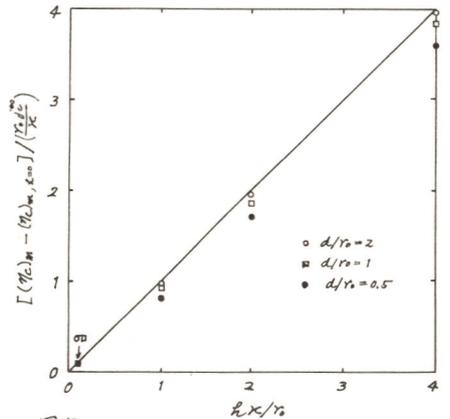


図 5

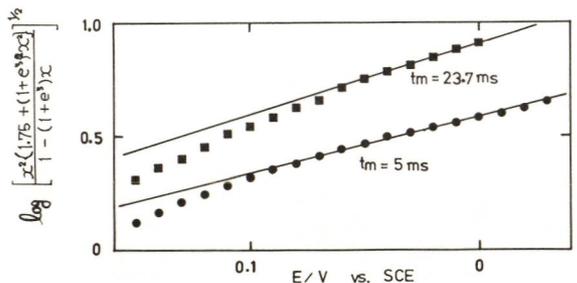
# 回転円板電極におけるパルス・ボルタンメトリー

東京工業大学大学院 総合理工学研究科

山口秀一郎 徳田耕一 松田博明

(目的) パルスポーラログラフ法は、比較的速い速度をもつ電極反応の研究に適していることを我々は先に示しました。<sup>1)</sup>しかしながら、水銀の溶出電位より正の電位に液を有する系にはこの方法は適用できない。滴下水銀電極において滴下により拡散層が更新されるのと同様に、電解により生じた拡散層を除く工夫が固体電極では必要であり、回転円板電極では、パルス電解後比較的短時間で対流により拡散層が消失すると考えられるので、回転円板電極におけるパルス・ボルタンメトリーを検討することは重要であると考えられる。パルス・ボルタンメトリーにおいては、回転円板電極でのポテンシムル・ステップに対する電流応答に関する解析解は、限界拡散電流に関するものを除き満足なものはない。また得られていない。しかしながら、電流に対する対流の影響は限界拡散電流のとき最大大きく、Hale<sup>2)</sup>の数値計算の結果あるいは Krylov<sup>3)</sup>の解を静止電極における Cottrell 式と比較してみると、 $Dt_m/\delta_d^2 < 0.1$  ( $\delta_d = 1.612\omega^{-1/2}\nu^{1/2}D^{1/2}$ ) の電解時間では、約 2% 以内の誤差で静止電極について成立する式をそのまま用いても良いように思われる。本研究では、 $K_3Fe(CN)_6$  の還元を例として、ノーマルパルス電流が強制対流による流動の影響を受けないような条件を実験的に調べ、さらに電流-電位曲線を解析することにより速度論的パラメーターを求めた。

(実験と結果) 直径 2.35 mm の金円板電極を使い、1 M KCl 溶液中における  $K_3Fe(CN)_6$  のパルス・ボルタモグラムを種々のサンプリング時間  $t_m$  および回転数にわたり、先に試作したパルスポーラログラフを用いて測定した。それ以前の測定の前に、数回にわたり +0.8 V と -0.8 V vs. SCE にそれぞれ約 100 ms の間分極することにより電極表面を活性化した。2500 rpm 以下の回転数では  $t_m$  が 10 ms 以下のものに対しては、限界電流に意味あるほどの流動の影響は観測されなかった。右図に  $t_m = 5, 23.7$  ms, 回転数 900 rpm で得られた電流-電位曲線を新しい  $\log$  プロット法<sup>1)</sup>による解析を行った結果を示した。 $t_m = 5$  ms のものから得られる速度論的パラメーターは、 $k_0 = 2 \times 10^{-2}$  cm/s,  $d = 0.15$  であった。この値は、Peter<sup>4)</sup>が報告した値とほぼ等しい。 $t_m = 23.7$  ms のものは、すでに流動の影響がかなりあるために流動の効果を無視した解析式は適用できない。



- 1) 山口、松田, 第25回ポラログラフ討論会要旨集, p63.
- 2) J.M. Hale, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 332 (1964)
- 3) V.S. Krylov, et al., *Soviet Electrochem.* **7**, 626 (1971)
- 4) L.M. Peter, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 31 (1976)

## 階段状加電圧を用いる Cyclic 電流-電圧測定法について

立命館大学 理工 °白石晴樹, 高橋玲爾

1 非水溶媒中でのポーラログラフ測定において、特に電解酸化過程を扱う場合、固体電極の利用が必要となることが多くある。固体電極の使用に際し、残余電流を考慮すると、通常の三角波掃引やのこぎり波掃引に比して、階段状加電圧ボルタンメトリー (SCV) が有利であると考えられる<sup>1)</sup>。一方、三角波掃引や SCV では、複数の復極剤が共存する系

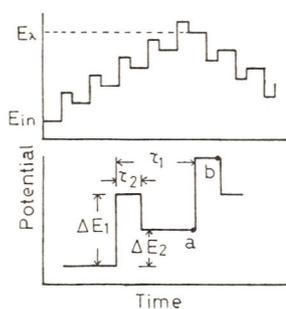


図1. DSV加電圧

多段階で電子授受を行う系でのカニピーク以降のピーク電流の測定、および、その再還元(再酸化)ピーク電流の測定を行う場合、困難さを伴う。そこで、今回、SCV にパルスを重畳した示差 SCV (DSV) の測定を行うための装置を試作し、固体電極への適応性を考慮して、その基礎的な検討を行ったので、主としてこれについてここに報告する。

2 DSV の測定に用いた加電圧ファンクションを、図1に示した。折返し電位 ( $E_x$ ) 以降のパルスは、それまでとは逆方向に加えた。b 点で記録した電流と a 点でのそれとの差をとり、それを a 点での電極電位に対して記録したものを DSV

V の応答とした。電流は全て、電位のジャンプ直前の値を  $10\mu\text{s}$  の幅でサンプリングした。装置の製作にあたり、使用したマイクロコンピュータは、NEC 社製の TK 80 を使い、加電圧制御用に DATEL 社製の DAC、そして電流変換用に同社製の ADC を使用した。

3、得られたボルタモグラムの一例を図2に示した。これは、 $0.5\text{M KCl}$  支持電解質中で吊下水銀電極を用いて  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  の混合溶液について記録したものであり、1. で述べた利点が示されている。この他、アセトニトリル中でも、数種の物質についての DSV の測定を行い、理論値との比較、及び、固体電極と水銀電極との比較を行った。その結果は、

満足できるものであり、前放電回復の影響を受けずに、目的物質のピークの測定が可能であった。ここで述べた測定では、 $\tau_1$ ,  $\tau_2$  共に、 $200 \sim 5\text{ms}$  の範囲のものを用いたが、今回試作した装置では、 $100\mu\text{s}$  程度の速さでは十分に動作が可能である。

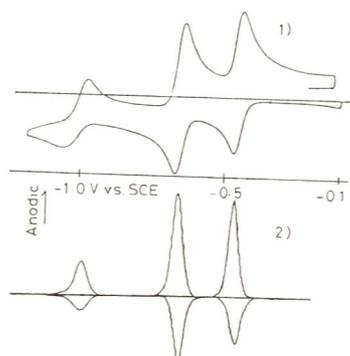


図2  $0.1\text{-M Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  の  $1\text{-E}$  曲線  
1: 三角波掃引 2: DSV

- 1) 千田 貢, 高橋玲爾: 第22回ポーラログラフ討論会予稿集 (1976), Rev. Polarogr. (Kyoto), 22, 96 (1976)

## 電極表面化学種の変調ラマンスペクトル

東北大学工学部 大澤雅俊, 高 洽

1. 目的 電極表面化学種の変調ラマンスペクトルは、電極反応機構に関する重要な情報を与える。われわれが新しく開発した電位変調ラマン分光法<sup>(\*)</sup>を用いて、電極上の反応生成物、吸着種を“*in situ*”測定し、その構造、配向などについて検討した。

2. 方法 電極電位を矩形波変調( $f=5\sim 400\text{Hz}$ )する。これに伴い表面種の濃度や存在状態が変化するので、ラマン散乱強度およびバンド位置が変化する。このような周期的に変化するラマン信号をシンクロナス・フトンカウンターによりデジタル位相検波する。この操作により電位変調に無関係な信号(溶液、電解質からのラマン線、蛍光、雑音など)が完全にキャンセルされ、電位変調に伴う表面種の濃度および状態の変化に関する情報のみが高感度により出せる。

3. 結果  $\gamma$ -ピチルビオロゲン( $\text{HV}^{2+}$ ;  $\text{H}_p\text{-NO}^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}^+\text{-H}_p\cdot 2\text{X}^-$ )は水溶液中の還元で、不溶性のモノカチオンラジカル( $\text{HV}^{\cdot+}$ ;  $\lambda_{\text{max}}=545\text{nm}$ )となり電極上に赤紫色の皮膜を形成する。この反応は可逆で反応速度が大きいので電位変調に追従する。図1はAg電極上の $\text{HV}^{\cdot+}$ で(a)  $-0.6\text{V}$ 定電位で形成された厚さ数百nmの皮膜で通常の方法で測定したスペクトル、(b)は $-0.2\text{V}\sim -0.6\text{V}$ ,  $f=10\text{Hz}$ の変調スペクトル、膜厚は $2\sim 3\text{nm}$ である。皮膜がごく薄いときには2種の反応生成物が存在するこゝがわかる。ビオロゲン・ラジカルでは $2\text{V}^{\cdot+} \rightleftharpoons (\text{V}^{\cdot+})_2$ の平衡が知られており、本研究結果はこれに対応すると考えられる。電位変調法では $\text{HV}^{\cdot+}$ がレーザー光の照射を受けると時間が短いので分解がおこらず、従来の測定法では得られなかった新しい情報が得られた。図2はPt, Ag電極上の $\text{HV}^{\cdot+}$ の変調スペクトルの、入射レーザー光の偏光依存性を示す。Ptの場合、入射面に垂直( $\perp$ )なレーザー光ではスペクトルが測定できない。これは下地金属を単に鏡と仮定したGreenlerの理論に一致するが、Agはあてはまらない。一方、Ag電極に吸着したピリジンのラマン散乱強度が $10^4\sim 10^6$ 倍に増大することが知られており、この現象を吸着種、電子状態と表面プラズモンのカップリングで説明する理論が提唱されているが、われわれの測定結果も同様の考え方で説明できると思われる。

(\*) W. Suetaka and H. Ohsawa, *Appl. Surface Sci.*, 3, 118 (1979)

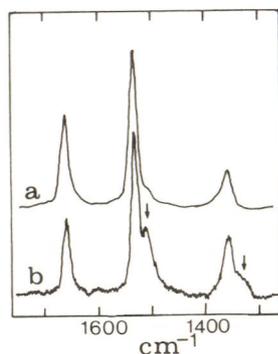


図1. (a)  $-0.6\text{V}$  一定 (b)  $-0.2\sim -0.6\text{V}$ ,  $f=10\text{Hz}$  の変調。  
 $1 \times 10^{-3}\text{M HV}^{\cdot+}\text{Br}_2^-$ ,  $0.3\text{MKBr}$

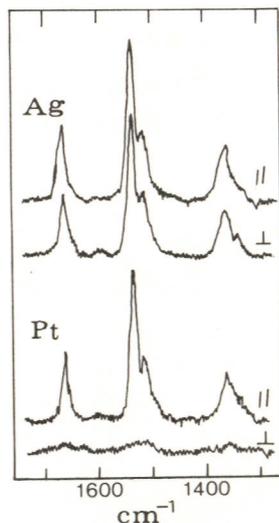
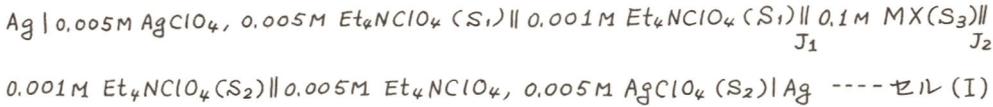


図2.  $1 \times 10^{-3}\text{M HV}^{\cdot+}\text{Br}_2^-$ ,  $0.3\text{MKBr}$   
 $-0.2\sim -0.6\text{V}$ ,  $f=10\text{Hz}$  の変調

異種溶媒電解質溶液間の液間電位の実験的研究  
— 溶媒の役割

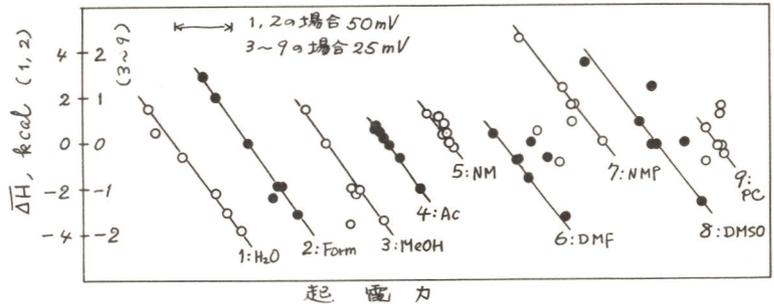
信州大学理学部 伊豆津公佑, 中村俊夫, 篠原 亮

異種溶媒電解質溶液間の液間電位に及ぼす溶媒-溶媒間相互作用の影響について調べるために、セル(I)で溶媒  $S_1, S_2$  の種々の組合せについて、溶媒  $S_3$  と電解質  $MX$  とをいろいろ変えて起電力を測定した。セルは高速液体クロマトグラフ用の二連四角コックを用



いたもので、起電力の測定値は  $\pm 1 \sim 2 \text{ mV}$  以内で再現性があった。実験結果をまとめると、(a)非プロトン溶媒同志間の液間電位の溶媒や電解質による変化はプロトン性溶媒が関与する場合にくらべて小さい、(b) (同じ  $S_1, S_2$  のセルについて) 各  $MX$  についての  $S_3$  による起電力変化は  $M^+$  が  $R_4N^+$  の場合にはいつも殆んど平行して起きる。しかし、 $M^+$  が  $Li^+, Na^+$  などの場合の  $S_3$  による起電力変化は  $M^+$  が  $R_4N^+$  の場合の 1 倍, 2 倍, および 1.5 倍のときがある。(c)  $S_3 = S_1$  の場合と  $S_3 = S_2$  の場合のセルの起電力は  $1 \sim 2 \text{ mV}$  以内で一致することが多い。(b)におけるように、各種の  $MX$  について  $S_3$  による起電力変化が同じように起きることは、この変化が溶媒-溶媒間相互作用に起因していることを示していると考えられる。この起電力変化と溶媒間の相互溶解熱との間の関連性について検討した。すなわち、液絡  $S || S'$  における液間電位のうち溶媒-溶媒間相互作用に起因する部分が次の条件を充たす量  $R \Delta H(S-S')$  に比例すると考え、セル(I)の液絡  $J_1, J_2$  に対するこの量の和  $\Delta \bar{H} = R_1 \Delta H(S_1-S_3) + R_2 \Delta H(S_3-S_2)$  と起電力の溶媒  $S_3$  による変化との関係を検討した。ここで、 $R$  および  $\Delta H(S-S')$  については次のように仮定した。(1)  $\Delta H(S-S') = \frac{1}{2} [\Delta H^S(S) + \Delta H^S(S')]$  とする。(2) 実験結果が説明できるように溶媒に次の順序を考え、 $S < S'$  のとき  $R$  を正、 $S > S'$  のとき  $R$  を負とする。  $H_2O, \text{Form}, \text{MeOH} < \text{Ac} < \text{AN}, \text{NM} < \text{DMF} < \text{NMP} < \text{DMSO} < \text{PC}$ 。(3) 上の(b)における  $M^+ = R_4N^+$  と  $M^+ = Li^+, Na^+$  の場合の起電力の  $S_3$  による変化の大きさの比率から、 $|R|$  として 1, 2, 3 の値を各溶媒の組合せについて割り当てる。図は  $MX = \text{Et}_4\text{NClO}_4$  の場合について  $\Delta \bar{H}$  と起電力との関係をプロットしたもので、

例外もあるが、一般に同じ勾配の直線関係が得られている。図で各直線の番号のあとに  $S_2$  の溶媒名を示した。 $S_1$  は全て  $\text{AN}$  である。



京都大学理学部 藤永 太郎・岡崎 敏・長岡 勉・伊藤 忠史

1. 目的 電極反応機構の推定及び反応生成物の同定のために、ESR を測定することは今日広く行なわれている。<sup>1)</sup> このとき用いられる電解法としては外部電解法及び内部電解法に大別される。前者では電解は定量的に行なわれるが、短寿命種の測定には適さない。これに対して後者はキャピティ内で直接電解を行なうため短寿命種の測定には適するが、電解が定量的に進行しないために電解生成種の濃度分布がセル内で不均一となり、スペクトルもブロードなものになりやすい。したがって、特に短寿命種ラジカルの高分解能 ESR スペクトルを測定するためには、定量的かつ迅速な電解を行なう必要がある。演者らは、本目的のため、カラム電解法（フロー電解法）を応用した ESR セルを試作した。

2. 方法 カラム電解 ESR セルを図に示す。試料溶液は図の (B) より流入され、カラム (F) で迅速かつ定量的に電解された後にキャピラリ (I) によりセルのキャピティ挿入部に送られ、出口 (C) に至る。したがって対極 (D) での生成物がカラム内に浸透することによる影響はない。カラム電極材料としては glassy carbon fiber (東海電極) を用いた。

3. 結果 まずカラム電解に関する基礎的検討を 1,2-ナフトキノンのアセトニトリル溶液について行なった。1,2-ナフトキノンの第一波の半波電位は  $-0.91 \text{ V vs. Ag}/0.1 \text{ M Ag}^+$  であり、この波は安定なアニオンラジカルの生成に対応している。電解効率率は  $2.5 \text{ ml/min.}$  の流速まで約 100% であり  $7 \text{ ml/min.}$  でも 95% 以上であった。ESR シグナル強度は  $-0.5 \text{ V}$  から  $-1.3 \text{ V}$  へのポテンシャルステップの後、10 秒以内に定常状態に達した。これは Bruckenstein らの内部電解セルに比べても数倍速い。<sup>2)</sup> カラムからキャピラリ先端までの死容積は約  $100 \mu\text{l}$  であった。

さらに短寿命ラジカルの測定に対する知見を得るために、9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) カチオンの anodic substitution reaction を検討した。DPA はアセトニトリル中において 2 つの酸化波を生じ、第一波は安定なカチオンラジカルの生成に対応している。水あるいは DMF などの nucleophile が存在すると、電極で生じた DPA カチオンラジカルはこれらの物質と反応するために DPA カチオンラジカルの濃度は時間とともに減少する。したがって任意の時間で流れを停止 (stopped flow) させて ESR シグナルの時間変化を追跡することにより DPA カチオンラジカルと nucleophile との反応を観測することができる。DMF と水に対する二次反応速度定数はそれぞれ、 $0.015, 0.038 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  であり、 $2.2 \text{ M}$  の水の存在下での DPA カチオンラジカルの半減期は  $8.7 \text{ sec}$  であった。

流速  $2.5 \text{ ml/min.}$  において  $5 \text{ mM}$  までの DPA が定量的に電解され、DPA カチオンラジカルの高分解能 ESR スペクトルの観測下限を  $0.2 \text{ mM}$  とすれば、約  $0.25 \text{ sec}$  までの半減期の DPA カチオンラジカルが観測できると考えられる。一般に内部電解法においては短寿命ラジカルの測定は大きな変調磁場のもとでおこなわれるので、短寿命種の高分解能 ESR スペクトルが観測可能であることはこの方法の大きな特色である。

文献 1) 藤永ら 日化誌 89,105 2) Bruckenstein et al. Anal. Chem., 47, 890(1975)

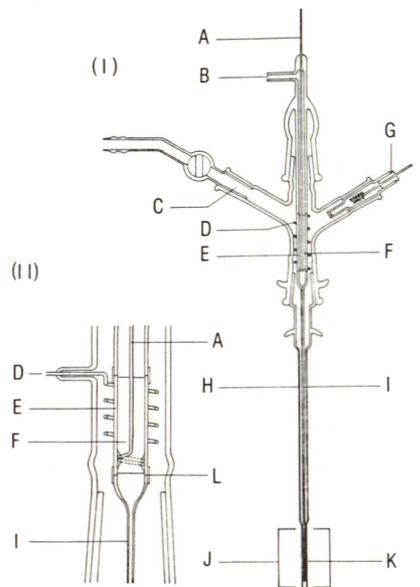


Fig. Schematic diagram of CEESR cell (II) is rotated view of (I) by  $90^\circ$  and in enlarged scale. (A) working electrode lead (E) porcelain separator (G) reference electrode (H) quartz tube (J) resonance cavity (K) quartz tube (L) heat shrinkable teflon tube See text about other notations.

## ポリ-p-キシリレン膜をゲートとするCHEMFET(PGFET)の特性

東北大学薬学部 藤平正道、福井基雄、長哲郎。

1. 演者らはゲート絶縁膜上に分子またはイオン識別能を有する化合物を固定して、溶液中の目的とした分子あるいはイオンをゲート表面上の識別能を有する化合物との間に選択的に解離平衡させて、その活量を測定する化学修飾CHEMFETの研究を数年前より進めている。しかしながら窒化ケイ素のゲート絶縁膜表面をクラウンエーテルで直接化学修飾すると溶液中のプロトンは妨害イオンとして働き、カリウムイオン選択性CHEMFETとしては十分な性能を発揮しえないことが明らかとなった。したがってPH応答性のない化学修飾可能なゲート表面としてポリ-p-キシリレン(パリレン)膜の製法に関して詳細な検討を行なったが<sup>1)</sup>、今回は主として電子分光法による膜表面の組成分析の結果とPGFETの特性について報告する。

2. パリレン膜はUC Cのパリレンジマーを熱分解蒸着装置内で熱分解し生成したラジカルを蒸着室内のCHEMFETあるいはシリコンチップ上に生長させた。パリレン表面はESCA(AEI, ES-200)およびAuger電子分光法(Physical Electronics, 型 Model 545M)により分析した。

3. パリレンと下地との密着性はPGFETの特性に重大な影響をおよぼす。ジメチルジクロロシランの他にブタノールおよびジアゾメタンによる酸化ケイ素、窒化ケイ素表面のアルキル化を試みた。PGFETの特性はブタノールあるいはジアゾメタン処理とそれに続くトリクロロエチレンによる蒸気洗浄処理後パリレン蒸着することにより良好になった。ただしこのようにして得たPGFETもPH 1~13の範囲で約100 mV程度のPH応答を示した。このPH応答はパリレン表面に生成した-COOH、-OH等の酸素含有官能基によるものと解釈されたので、ついでこれらの表面官能基濃度を低下させるため蒸着後も $10^{-3}$  Torr以下の真空度で150℃にて2日間アニールした。この結果PH 1~13の範囲でPH応答は40~50 mVまで低下した。一方表面の酸化を促進させる目的で酸素(1気圧)を導入し同様にアニールしたところ期待通りPH応答が増大し、PH 1~13の範囲で300 mV程度の応答を示した。以上のようにアニールのみではPH応答を完全におさえることは困難であったので生成した表面の-COOHや-OHをPHに反応しないと考えられるエステル化合物に誘導した。エステル化はジアゾメタンによったが、予想通りPH応答は低下し最大傾斜も4 mV/pH以下となった。

以上のようにしてPH応答性のないパリレンゲートFETを得たが、これらを化学修飾するためにはパリレン表面に反応性の高い官能基を導入する必要がある。この目的のためにこれまでニトロ化、スルホン化、クロルメチル化、酸化等を試みたが、いずれも均一溶液中でのキシレンの反応と類似の反応により化学修飾されることがESCAやAuger電子分光法により明らかにされた。

1) M. Fujihira, M. Fukui, T. Osa, J. Electroanal. Chem., 106, 413 (1980).

# 交流法による NaCl 水溶液のホール電圧の測定 (I)

静岡大学工業短期大学部 萩田正巳 安田俊一

<目的> 電解質水溶液へのホール効果の適用は、この効果の発見以来、古くから続けられて来ているが、直流法では電極雑音など問題点が多かった。近年、交流法を適用した報告がみられるようになったが<sup>1)2)3)</sup>、測定感度は良くなって水溶液のホール電圧自体は非常に微弱で紛らわしい雑音信号もあり、十分なデータとは言えないものもある。そこで我々はこの交流法によるホール効果を測定する為に演算増幅器、電気フィルタを十分駆使し、微弱なホール電圧を NaCl の水溶液について捕えることができたので報告する。

<方法> 測定系については、調合された NaCl 水溶液は図 1 に示すようなアクリル樹脂製のセルに封入する。電極は AgCl 電極である。交流磁界は、積層鉄心をもつ電磁石に、容量バンクを直列接続して、波彩整形された 60 Hz の正弦波磁界を得ている。試料電流は他の CR 発振器により 71 Hz の信号電流を流す。131 Hz の測定信号は不平衡電圧 (71 Hz) を最小にし、差動増幅器を通した後更に移相器及び RC フィルタ群を通り、ロックインアンプの選択増幅器 ( $Q=100$ ) で増幅し、能動フィルタ ( $Q=100$ ) を通り X-Y レコーダ上に  $V_H - B$  のグラフを記録させる。

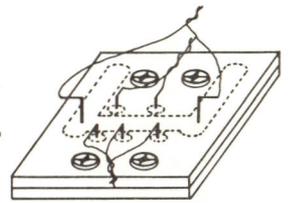


図 1 セル

<結果> 感度の良いこの交流法により、NaCl 水溶液について  $0.01 \sim 10 \mu V$  の極微小なホール電圧を検出する事ができた。X-Y レコーダ上に描き出した磁界の強さに対するホール電圧の一例を図 2 に示す。電極上の位相バランスがとれている間は短時間であり、雑音は多いが一応直線関係を決める事ができる。 $V_H - B$  のグラフから  $R_H$  が求まり、 $2 \times 10^2 \sim 2 N$  までの領域の規定濃度に対する  $R_H$  が図 3 である。このグラフは NaCl 水溶液の  $Na^+Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  のどれを電気伝導の担体と考えた場合よりも大きな値を示している。この  $R_H$  からこのホール電圧に寄与する担体の数は規定濃度に比らば非常に少ない。またこの移動度は今回の測定範囲内では濃度の濃さに依らず、大略  $0.1 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$  である。この値は  $H^+$  の値よりも大きい。なお、HCl 水溶液についても同様に大きな  $R_H$  の値を得ている。

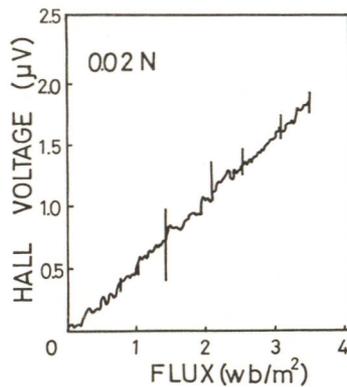


図 2 ホール電圧の磁界依存性

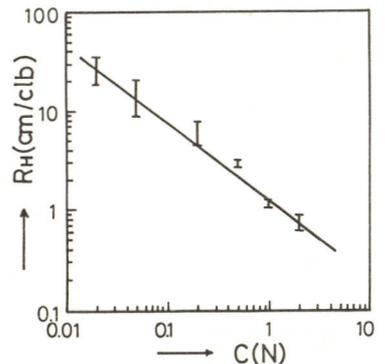


図 3  $R_H$  の濃度依存性

- 1) 川上明, 東北大学学位論文 (昭和 43 年 3 月)
- 2) G. Morand, et al., J. Electrochem. Soc. 118, 12, P1944 (1971)
- 3) 萩田, 安田, 昭和 54 年電気関係学会 東海支部 P69 (1979)

高抵抗電極中での新しい電極反応測定法—発振周波数法

東京工業大学 工学部 〇後藤元晴\*, 水 流 徹, 香山 志 郎

1. 電気化学的に電極反応を研究する際、電極に流れる電流のため電解液中に生ずる Ohmic drop は、特に伝導度の低い電極においては測定結果に影響を及ぼしてくる。iR drop の補正は電荷移動の速度が遅い場合や、電極抵抗の高い場合は非常に困難となる。本研究においては、新しい非常法として発振周波数法を考案し、その原理、理論的解析法を検討すると共に、実際の赤への適用を試みた。この方法は、電解セルを電気回路の一部として自励発振を起こし、その界面インピーダンスを知ろうというもので、原理的に電極抵抗の影響を除くことができることが特色である。

2. 発振周波数法では、発振回路に帰還発振回路を用いており Fig. 1 に示すように帰還部は、セル及びインダクタの直列回路を用いて  $V_1$ ,  $V_2$  の位相差をゼロにすることによって発振を起こしている。その結果、発振周波数は、 $C_d$ ,  $Z_p$ ,  $L$  の値のみによって決定され、 $R_s$ ,  $R_L$  の値は測定結果(発振周期)に影響を及ぼさなくなる。Fig. 2 は  $L$  の値に対して発振周期を理論式より計算しプロットしたものである。周波数の高い場合には、 $C_d$  に対して  $Z_p$  のインピーダンスは大きくなり、(1) のような傾きの直線で表わされ、その傾きより  $C_d$  の値が決定できる。(2) の弯曲部分の位置は反応抵抗の値によって決定され、理論式に基づく  $T^{-2}L^{-1}$  をプロットした図の切片より反応抵抗の値を求めることができる。また、抵抗の関与する場合には低い周波数側で (3) のようなワルブルゲインピーダンスの影響による、傾きの直線が現われる。本研究では、この発振周波数法を用いて模擬回路、及び種々の環境での腐食速度の変化を測定した。

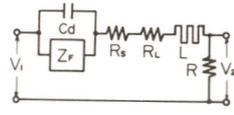


Fig. 1 Feedback circuit for oscillating frequency method.

3. 模擬回路による実験では反応抵抗 10 kΩ に対し、電極抵抗の値は 0 Ω ~ 数 MΩ まで測定結果に影響を及ぼさなかった。本法を用いて中性、酸性の各種液中の腐食速度の測定を行った結果、腐食電量より求めた腐食速度と良好な対応を示した。Fig. 3 は蒸留水中での  $R_c$ ,  $R_p$ ,  $C_d$  の経時変化を示したものであるが、 $R_p$  が数 100 kΩ に及ぶ場合でも通常と同様に測定ができた。

発振周波数法はまた、周波数測定であるため、雑音に対し強く、電気二重層容量の測定も正確に行なえるため、腐食速度の測定に限らず、特に高抵抗電極中での電気化学反応の解析に有用であることがわかった。

\* 現在 東京芝浦電気株式会社

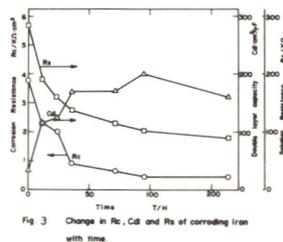


Fig. 3 Change in  $R_c$ ,  $C_d$  and  $R_p$  of corroding iron with time.

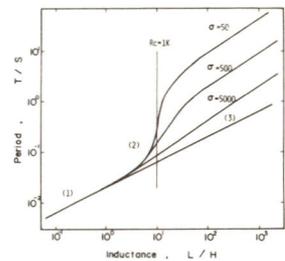


Fig. 2 Theoretical curves of log T - log L relation on equivalent circuit with various Warburg impedance.

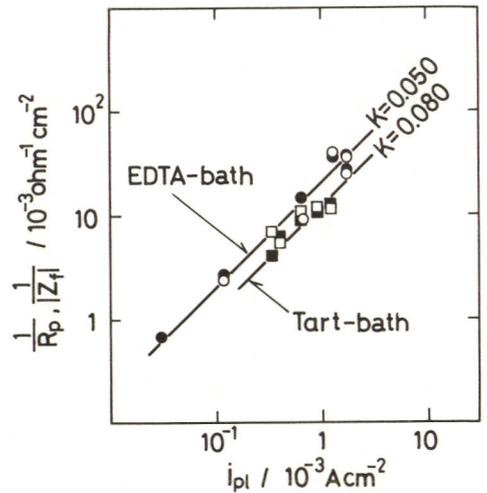
# 無電解銅メッキの電気化学的研究

東京工業大学総合理工学研究科 鈴木真澄, 大野 淳  
東京工業大学工学部 香山 志郎

目的: ホルマリンを還元剤としEDTAまたは酒石酸を錯化剤とする2種類の無電解メッキ浴を用いて, メッキしつつある電極の浸漬電位における分極抵抗および交流インピーダンスを測定し, この無電解メッキが電気化学的機構によるものであることを確認するとともに, これらの電気化学的手法による無電解メッキ速度の推定を試みた。交流インピーダンス法は混成電位系の交流インピーダンスに関する香山の理論的な解析<sup>\*</sup>を無電解メッキに適用したものであり, 分極抵抗法の適用性についてはさきに大野の報文<sup>\*\*</sup>がある。

方法: EDTA浴および酒石酸浴としては比較的メッキ速度が遅く長時間安定な組成を選び, pHのみ変化させ, 25°C 攪拌脱気なしで測定を行なった。分極抵抗は面積1cm<sup>2</sup>の白金電極をそのつど銅メッキして試料極とし, 前報と同様の方法で測定した。交流インピーダンスは同様の試料極2枚を約1cmの距離に対向させて浸漬し, 両電極間にV<sub>pp</sub>10mVの正弦波交流電圧をかけ0.01~10KHzの広い周波数範囲で電圧と電流の直接波形観測により測定した。また, 各浴について重量法による平均メッキ速度*i<sub>pl</sub>*の測定を行なった。

結果: 各浴における分極抵抗R<sub>p</sub>は浸漬直後を除けば40分以上ほぼ一定であり, 理論式(*i<sub>pl</sub>*=K/R<sub>p</sub>)の検証, および長時間を要する交流インピーダンス測定が可能であることをまず確かめた。各浴で測定した*i<sub>pl</sub>*とR<sub>p</sub>の逆数との関係を黒ぬりの記号で図に示した。ほぼ45°の直線に乗りEDTAおよび酒石酸浴のK値は各々0.050, 0.080となった。交流インピーダンス測定により, 低pHの浴を除けばファラデーインピーダンスはほぼ純抵抗として扱うことができ, 部分アノードおよび部分カソード反応の律速段階はともに電荷移動であるか, またはそのうち一方が拡散限界電流であることがわかった。このことはEDTAおよび酒石酸浴では分極抵抗法の理論式の仮定が満たされていること, あらかじめK値を測定することにより交流インピーダンス法によっても無電解メッキ速度の推定が可能であることを示している。各浴で測定したファラデーインピーダンスZ<sub>F</sub>の逆数と*i<sub>pl</sub>*との関係を白ぬきの記号で図に示した。分極抵抗法の結果とほぼ一致した。



分極抵抗およびファラデーインピーダンスの逆数と無電解メッキ速度との関係

\* S. Haruyama: Proc. 5th Inter. Cong. Metallic Corros., (Tokyo, '73) p.82, NACE, ('74)

\*\* 大野 淳, 金属表面技術, 29, 600, ('78)

## カーボン電極の表面不均一性について

東京工業大学大学院総合理工学研究科

熊田敏明・徳田耕一・松田博明

**目的** 本研究は、カーボン粒子を結着剤を用いて固めたカーボン電極、即ちカーボンペースト電極<sup>4)</sup>(CPE)・グラファイト-テフロン電極<sup>5)</sup>(GTE)・メソカーボンマイクロビーズ-テフロン電極(MMTE)を用い、その電極表面不均一性をクロノアンペロメトリー・拡散電流-時間曲線及びクロノポテンシオメトリー・遷移時間-印加電流曲線の解析により評価することを試みることを目的とした。また、これらの電極のサイクリックボルタンメトリーによる残余電流の挙動について検討を行った。

**実験及び結果** 電極に用いたグラファイト粉及びメソカーボンマイクロビーズは先に報告<sup>1)</sup>したように、脱脂洗浄後分級し次いで真空下1000℃で5~24時間脱酸素後水素が雰囲気下で室温まで冷却し水素添加処理を行った。この処理により作製した電極の残余電流が減少し再現性が向上した。CPEは、グラファイト粉と流動パラフィンを適量混合して作製した。またGTE・MMTEは、カーボン粉とテフロン粉を適量混合後、混合粉を150~600 kg/cm<sup>2</sup>で加圧成型してペレットにし真空下370℃で3時間焼成して作製した。1 M KCl 溶液中での1 mM Fe(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の酸化及び3 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>の還元により得られたクロノアンペログラム及びクロノポテンシオグラムを下司らによるモデル電極における理論式<sup>2,3)</sup>にあてはめて解析し、電極表面の被覆率及び電極活性領域の大きさを定量的に求めることを試みた。GTEにおけるクロノポテンシオメトリーの一例を図1に、また解析した結果を表1に示す。表よりわかるように、グラファイトの含量が増加すると被覆率が減少し、グラファイトの粒径が大きくなると活性領域の大きさが増加するという関連性を示している。MMTEにおいてもGTEと同様の挙動を示した。一方、CPEでは、グラファイト/流動パラフィンの混合比及びグラファイトの粒径を規定して電極作製の際の電極表面をガラス板上においた紙の上でこすって平らにするという操作により、被覆率及び活性領域の大きさが変化してしまうことがわかった。

Table 1 Coverage and average radii of unit cells and active regions determined for graphite-Teflon electrodes.

particle size	graphite content wt %	from chronocoulometry		from chronopotentiometry						
		θ	h/μm	method 1		method 2				
				θ	h/μm	θ	h/μm			
D <sub>p</sub> = 110.2 μm	64.5	0.70	28	0.61	55	0.68	55	31		
		0.69	31	0.58	59	0.62	56	33		
		0.72	24	0.67	43	0.70	41	23		
D <sub>p</sub> = 25.1 μm	68.1	0.65	26	0.58	43	0.66	36	21		
		0.64	23	0.43	75	0.53	54	36		
		0.68	27	0.48	68	0.63	44	27		
D <sub>p</sub> = 5.7 μm	17.3	0.83	3.3	1.4	0.79	11	4.9	0.93	4.6	1.2
		0.82	3.0	1.3	0.79	8.4	3.6	0.90	4.7	1.5
		0.86	3.5	1.4	0.82	8.4	3.6	0.90	5.5	1.7
D <sub>p</sub> = 2.7 μm	32.2	0.64	3.3	1.9	0.62	8.4	5.2	0.77	6.4	3.3
		0.37	6.8	5.4	0.46	6.4	4.7	0.60	5.3	3.9
		0.31	7.5	6.2	0.39	6.4	5.0	0.51	5.4	3.8

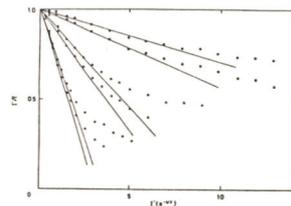


Fig. 1 Chronopotentiometric  $i-t$  curves for the oxidation of 1 mM Fe(bipy)<sub>2</sub><sup>+</sup> at the graphite-Teflon electrodes. Electrode composition, graphite content: 17.3 wt % (●), 32.2 wt % (○), and 41.8 wt % (×); graphite particle size: D<sub>p</sub> = 5.7 μm. Open symbols: obtained by the graphic method 1, solid symbols: obtained by the graphic method 2.

- 1) 熊田敏明ら, 第25回ポ-ラログラフ討論会要旨集 P19 (1979). 2) T. Gueshi et al., J. Electroanal. Chem., **89**, 247 (1978). 3) 徳田耕一, 松田博明, 第24回ポ-ラログラフ討論会要旨集 P8 (1978). 4) R. N. Adams, Anal. Chem., **30**, 1576 (1958). 5) L. N. Klatt et al., Anal. Chem., **47**, 2470 (1975).

## 固体電極の基礎的研究

横浜国立大学工学部 佐藤寿邦 真田恭宏  
中村隆男 仁木克己

ボルタンメトリーの作用電極として、いろいろな種類の固体電極が用いられている。しかし、素材の種類、製法、処理方法、あるいは、支持電解質の種類によって様々な挙動を示すので、使用にあたってはその特性を十分把握しておく必要がある。本研究では、グラッシーカーボン、パイロリティックグラファイト、および、酸化スズ電極について、実用的見地からその電気化学的特性を検討した。

**実験方法.** 電極には東海カーボン社製グラッシーカーボン(GCE #10, #20, #30), 日本カーボン社製パイロリティックグラファイト(PGE), UC社製分光分析用グラファイト(HPGE), および, PPG社製ネサガラスを用いた。炭素電極は直径3mmの丸棒をテフロン管で覆い、エメリー紙で仕上げたのち、アルミナ研磨、次に、酸あるいはアルカリ溶液中で超音波洗浄した。酸化スズ電極は酸溶液中で煮沸後、テフロンテープで被覆し、3mm角の窓を残した。サイクリックボルタンメトリーを用い、各種の支持電解質溶液中での残余電流、ポテンシャルウィンド、および、Reference Reactionとしての $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 系の電極反応の可逆性から電極の電気化学特性を調べた。

**結果および考察.** 電極の前処理法としては、炭素電極の場合、アルミナ研磨後、1M塩酸水溶液中で超音波洗浄したものが良い結果を示し、アルカリ溶液中で超音波洗浄したものは支持電解質溶液中で不規則なボルタングラムを与えた。酸化スズ電極では過塩素酸中で煮沸したものが他の酸を用いた場合に較べ、アノードックポテンシャルリミットの再現性がよい良い結果を示した。酸化スズのアルミナ研磨は、 $\text{SnO}_2$ の摩耗もあり、悪い結果を招いた。

炭素電極のカソードックポテンシャルリミットはpHの増加とともに減少するが、アノード側は炭素の種類により異なる値を与えた。GCEは弱酸性領域で、グラファイトは中性域で最も広いポテンシャルウィンドを示す。残余電流は、GCEでは、#30が最も大きく、また、#10と#30はベースラインの傾きが大きい、#20は比較的残余電流が小さく(約 $5\mu\text{A}$ )、ベースラインの傾きも小さいので、3種のGCEでは最も良好であった。パラフィン含浸HPGEは用いた電極のうち最も小さい残余電流( $1\mu\text{A}$ 以下)を示した。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電極反応に対しては、りん酸塩、炭酸塩緩衝溶液中で、GCE #20と、パラフィン含浸HPGEが最も良い可逆性を示した。酸化スズ電極では、酸性からアルカリ性になるに従い、見掛けの反応速度は著しく低下した。 $\text{Cl}^-$ および $\text{Et}_4\text{N}^+$ の添加は、若干の電極反応速度の低下を招くが、りん酸イオン、および、 $\text{Fe}(\text{III})$ は酸化スズ電極に強く吸着し、電極反応を著しく阻害する。このため、酸化スズ電極を用いる場合には支持電解質の選定には十分注意を払う必要がある。

B 101 ~ B 109

B 201 ~ B 220

S 1 ~ S 6

~~~~~ B 会 場 ~~~~~

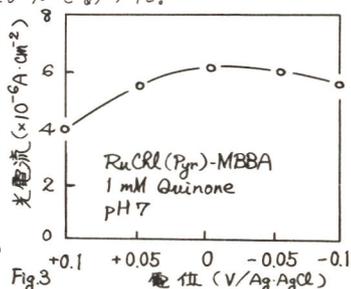
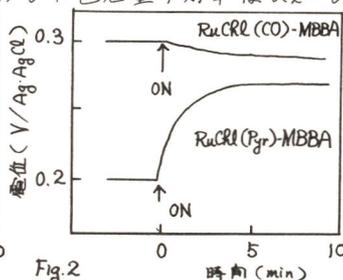
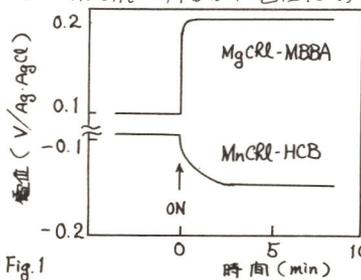
## クロロフィル-液晶電極による光エネルギー変換

東工大資源研。相沢 益男, 吉武 順一, 鈴木 周一

1. 演者らはこれまで生物化学的エネルギー変換に関する一連の研究を行い、酵素および微生物などの生物化学反応を電池反応に導入した。一方光合成の初期過程をモデルとして光エネルギー変換を行うことを目的とし、クロロフィル電極と称される光励起電極をつくり、渾式太陽電池を構成し得ることを示した。クロロフィル電極の光応答性は、クロロフィル (Chl) に液晶を共存させることにより、増大するとともに、ポルフィリン環中心金属種に著しく依存して変化することが見出された。Mg および Mn が配位した Mg クロロフィル (MgChl) および Mn クロロフィル (MnChl) を用いたクロロフィル液晶電極は、それぞれ光カソードおよび光アノードの特性を示し、これら一対の電極により、光電池がつくられた。さらに光化学活性を保持した Ru クロロフィル (RuChl) が調製された。本報ではこれら各種金属クロロフィルを用いたクロロフィル-液晶電極の光電気化学的性質を検討し、光エネルギー変換への応用に資することとした。

2. Chl は常法に従ってホウレン草の葉から抽出し、さらにショ糖カラムを用いて Chl a を分離した。液晶としては *N*-(*p*-メトキシベンジリデン)-*p*-ブチルアニリン (MBBA) および 4'-ヘプタフル-4-シアノビフェニル (HCB) を用いた。白金板表面に Chl および液晶の石油エーテル・ベンゼン (9:1) 溶液を展開し、溶媒を除去してクロロフィル-液晶電極を調製した。

3. MgChl-MBBA, MnChl-HCB, および RuChl-MBBA (それぞれモル比 1:3) の薄膜でつくられた各種クロロフィル液晶電極の光応答性を図に示す。ここで RuChl としてカルボニル配位 RuChl とピリジン配位 RuChl の 2 種類を用いた。それぞれの電極の暗電位が異なっているばかりでなく、光照射によって変動する電位の方向が中心金属種および配位子に依存している。ピリジン配位 RuChl-MBBA 電極は MgChl-MBBA と同様に正方向の電位変動を示した。一方カルボニル配位 RuChl の電極はほとんど光応答せず、わずかな負の光電位を示した。これら各種金属 Chl-液晶電極の光電流の波長依存性はそれぞれの Chl の吸収スペクトルにほぼ一致し、光電流は Chl の光励起によって誘起されていると判断された。ちなみに RuChl-MBBA 電極における単色光量子効率率は 0.2~0.6% であった。



• M. Aizawa, M. Hirano, S. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **23** 1061 (1978); 1185 (1978); **24** 89 (1979)

## 金属ポルフィリン光化学電池

山下和男  
 広島大学総合科学部  
 Jack FAJER

Department of Energy and Environment, Brookhaven National Laboratory

1) 太陽エネルギーの電気化学的変換による有効利用を目的に、エネルギー変換効率の大きいポルフィリンを合成し、その水を用いた効率的な光化学電池システムを作製する。

2) ポルフィリン膜の光電気化学的性質の測定は、Al/Porphyrin/Ag サンドイッチセルおよび Al/Porphyrin/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-,4-</sup>/Pt の Wang セルを用いて行った。Al および Ag 膜は真空蒸着 (10<sup>-4</sup> Pa) によって作成し、ポルフィリン膜は蒸着法、溶液蒸散法、電着法のいずれかによった。

3) meso-tetraphenyl-, meso-tetrapropyl-, octaethyl-porphyrins, porphins, chlorins, co-facial diporphyrins, ms-porphyrin IX diesters の光電気化学的性質を検討し、上述の電池において光活性部位は Al/Porphyrin 界面にあり、その挙動は Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P. の金属-絶縁体-半導体 (MIS) ダイオードに類似している。このときポルフィリンは p-型半導体として働く。

ポルフィリン骨格を一定にし、中心金属を変えた場合、オーケング酸化電位の小さいもの、換言すると酸化し易いポルフィリンほど高い光電流量子効率を示した。しかしその相関性は一律でなく、例えばオクタエチルポルフィリン (OEP) は他に比して酸化電位に対する量子効率の変化率は小さかった。MgOEP の場合 CH<sub>2</sub>Cl 中 -60°C で (MgOEP)<sup>2+</sup> の存在が確認されていることから、ポルフィリン固体膜でも同様に電荷分離によって生成した (MgOEP)<sup>2+</sup> が、安定化し電子のトラップになっている可能性も考えられる。

光電流量子効率に及ぼす置換基の効果をテトラフェニルポルフィリンの p-置換体を合成し検討したところ、-OCH<sub>3</sub> および -CH<sub>3</sub> などの電子供与性の基が入ると、量子効率は増加した。酸化電位あるいは Hammett の置換基定数に対して量子効率の log-plot をするとよい直線性が見出された。中心金属イオンの効果と同様に、ポルフィリンリングの π 電子密度を高めることによって量子効率の増加がみられる。クロロフィルと同様に長い脂肪鎖がリングに入ると (ms-porphyrin IX diesters) 著しく量子効率は減少する。これは脂肪鎖が π-π overlap を阻害し、電子移動に対して絶縁体として作用すると推論される。

量子効率は膜のモルフォロジーによっても異なる。一般的には、真空蒸着によって作製した膜は多結晶で、溶液蒸散法で作った無定形膜よりも小さい。先述の長い脂肪酸を有するポルフィリンの膜作製には電着法が有効である。光合成系に対応してダイマーについても検討したが、モノマーに対して顕著な違いは認められず、むしろ量子効率は減少していた。電荷分離、キマリヤー形成に寄与しているのはポルフィリンの一重項が三重項への示唆を得るために、三重項寿命を変えるべく重水素化した MgTPP を検討したが、殆んど変化がなかった。これに関しては今後の検討課題である。

最も効率的なポルフィリンは MgP, CdP, MgTPP, CdTPP などで Soret 帯 (400-450 nm) のビーク光電流量子効率は ~0.2 で、エネルギー変換効率は ~1% であった。

白金担持  $TiO_2$  粉末上の光コルベ反応

(奈良高専) 泉 生一郎, (テキサス大学) A. J. Bard

1. 半導体は電気エネルギーへの変換或いは有機合成に太陽エネルギーを利用できる電気化学システムにおいて特に興味をもたれている。最近では、溶液中に半導体粉末を懸濁させ光触媒反応及び光合成反応を行わせる試みが行われている<sup>1)</sup>。そこで報告者は半導体粉末に光照射を行う合成法を提案させる為、白金担持  $n-TiO_2$  (以下  $Pt/TiO_2$  と略す) 粉末を用いてアジピン酸及び安息香酸の光コルベ反応を行わせ、それぞれ興味ある結果を得たので報告する。

2. 長時間照射の光源として 2.5 kW Xe ランプ (16 kW で操作) を、光照射下でのホルタンメトリーの光源として 450 W Xe ランプ をそれぞれ用いた。

3. アジピン酸の光コルベ反応 — 1)  $Pt/TiO_2$  粉末を懸濁させた水溶液への流通気下での長時間照射により、次の結果を得た。(反応したアジピン酸):  $CO_2$ : (バレリン酸): ( $n$ -ブタン) = 10:1.75:0.25:0.76。これは次式による脱炭酸反応を示している。 $HO_2C(CH_2)_4CO_2H \rightarrow CH_3(CH_2)_3CO_2H + CO_2 \rightarrow C_4H_{10} + CO_2$ 。2)  $n-TiO_2$  単結晶電極と  $Pt$  電極との組み合わせによるホルタンメトリーから、光照射下でのアジピン酸の酸化反応が  $Pt$  電極上での  $H^+$  の還元より卑な電位で起り、 $Pt/TiO_2$  粉末が多数の小さな *short-circuited electrode system* として作用し、両電極上での反応が同時に起るものと考えられた。3) 本反応の機構を次式のように推定した。

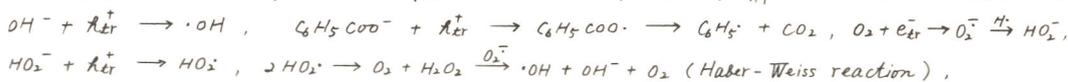
$$(TiO_2) + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h\nu^+$$

$$\rightarrow e_{tr}^- + h\nu^+, \quad H^+ + e_{tr}^- \rightarrow (H^+)_{ads}, \quad HO_2C(CH_2)_4COO^- + h\nu^+ \rightarrow CO_2 + \{HO_2C(CH_2)_3CH_2\}_{ads}^+$$

$$\{HO_2C(CH_2)_3CH_2\}_{ads}^+ + (H^+)_{ads} \rightarrow HO_2C(CH_2)_3CH_3$$

バレリン酸は粉末表面に吸着した状態で、上式と同様の機構で  $n$ -ブタンにまで分解されるものと考えられる。なおシカルボン酸から  $n$ -アルカンガンのように高収率で得られた例は見出されていない。

安息香酸の光コルベ反応 —  $O_2$  雰囲気下における光照射下でのホルタンメトリーにより、 $Pt$  電極上では  $H^+$  の還元よりも  $O_2$  の還元が起ることが分る。このことは  $N_2$  通気下及び  $FeCl_3$  の添加による長時間照射の実験からも示唆された。2) 長時間照射で生成した  $CO_2$  と、反応で消費された安息香酸のモル比は 1 よりもはるかに大きく、ベンゼン環の開裂が起っていることは明らかである。これはベンゼンが  $CO_2$  に完全酸化されることから確かめられた。なお、安息香酸からの生成物としてサリチル酸とフェノールが見出されたこと、フェントン試薬による反応の類似性から、 $\cdot OH$  ラジカルによるベンゼン環への攻撃がベンゼン環の開裂に重要な役割を果しているものと思われる。3) 本反応は通常の電気化学反応と明らかに異っており、又、実際的には芳香族化合物をも含む廃水処理において、非常に興味ある、かつ重要な方策となり得るものと期待できる。4) 本反応の機構を次式のように推定した。



1) H. Reiche, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 101, 3127 (1979)

## 非晶質シリコンの電解析出

三重大工, 南カリフォルニア大\*

山本 治<sup>o</sup> 武田 保雄

F. Kröger\* T. Mohan\*

1. はじめに: 低コスト, 大面積の太陽電池を作製する材料として, アモルファスシリコン( $a$ -Si)は重要な位置を占めてきている。太陽電池として必要な膜厚は約1 $\mu$ m程度でよく、シランからのグロー放電によって得られた $a$ -Siは不純物制御も可能で、現在6%前後の変換効率の太陽電池が得られている。本研究はこの $a$ -Siを電解析出によって得ようとするものである。グロー放電法のように、真空装置や加熱装置を必要とせずはるかに手軽であり、又電解質に不純物物質を加えておくことにより不純物制御もできると考えられる。ただ、シリコンと酸素の親和性が強いので水溶性電解質は用いられないので、有機溶媒を電解質として使用する必要がある。これに類する研究は $a$ -Geと水銀上へのSiの析出の報告があるのみではほとんど行なわれていない。種々の有機溶媒、支持電解質、Si源等について、良好な $a$ -Siが析出する条件の検討を行った。

2. 実験方法: 黒鉛棒をアノード, Ni板をカソード, 隔膜にテフロンシートを用いた。Niの表面積は2.3cm<sup>2</sup>とした。照合電極にAg-AgCl電極を随時使用した。電解液としてプロピレンカーボネート(PC), 1-クロロプロパン(CP), 酢酸などとともに支持電解質として、 $(C_4H_9)_4NClO_4$ ,  $(CH_3)_4NCl$ , ビリジン等を用いた。Si源として主にケイ酸エチル及びケイ酸メチルを使用した。これらを適当な比に混合し、電流密度0.4mA $\sim$ 15mA, 室温から90 $^{\circ}$ C, 空气中又は $N_2$ 気流中で、電解を行った。マイクロ天秤により重量変化を測定し、数種の試料につきX線分析や走査電顕による観察も行った。

3. 実験結果: 上記の組合せのいずれの場合もNi板上になんらかの析出がみられた。しかし酢酸と $(C_4H_9)_4NClO$ 又は $(CH_3)_4NCl$ の組合せ以外は、シリカゲルと思われる白色の粉体が多量に付着するのみであった。酢酸を電解液として用いた場合、Ni板上にブルーの均一な膜の生長がみられた。X線マイクロ分析および赤外分光分析により、この膜はSiのみで形成されているのがわかった。図1

に酢酸,  $(CH_3)_4NCl$ 及びエチルシリケートの組合せの電流密度に対する重量変化を示す。いずれの場合も良好なブルーの膜が得られたが、 $\sim 0.5$ mg (0.5 $\mu$ mの膜厚に対応)程度で飽和に達するのがわかる。又、長時間(3時間以上)電解を行うとブルーの膜がしだいに茶色の物質に変質した。

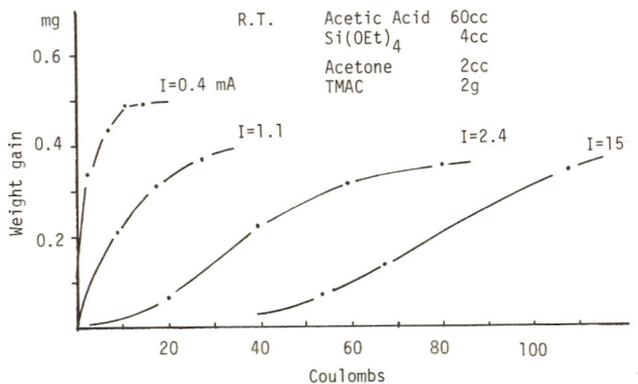


図1 クーロン量と重量増の関係

# CO<sub>2</sub> の電解還元

千葉大学工学部

堀 善夫, 神出信也, 鈴木伸

1. 目的. 将来の二次エネルギー源として、水素の他にメタノールなどの役割を果たすことが予想される。メタノールまたはギ酸は、水素に比して輸送、貯蔵が容易であり、化石燃料から非化石燃料への移行期にありても有利な気が多いと思われる。メタノール・エネルギーシステムにおいて、CO<sub>2</sub> を電解還元してメタノールまたはギ酸を得るプロセスはロードレベリングに有効であり、他方では近時問題となつてきている大気中のCO<sub>2</sub> 増加を阻止するという点で重要な課題である。

CO<sub>2</sub> の電解還元反応は、過電圧の大きいこと、電流効率が十分高くないことのために、エネルギー変換効率は低い。さらに電解還元が進行するための電解質溶液などの反応条件についても不明な気が多い。本報ではこのような気について検討した。

2. 方法. 通常のH型電解槽(内容積約50ml)を用いて定電流電解を行なった。隔膜はイオン交換膜(NAFION)を用い、カソードは比較的過電圧の小さいIn(5N)ロード(φ×20)、照合電極はAg/AgCl、対極はPtを用いた。電解質溶液は、イオン強度一定(I=0.5)のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaCl, NaHCO<sub>3</sub> 等の水溶液を用い、pH緩衝作用と与えるために電解液の1/10量のNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>緩衝液を加えた。生成物の定性分析はクロマトグラフ法、定量分析は過マンガン酸逐滴法によつた。

3. 結果と考察 1). 反応生成物はギ酸であった。

2). 熱力学データから計算した本反応系のpH-電位図を図1に示す。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の還元は見られず、CO<sub>2</sub> 流通下ではギ酸の生成が進むことから、本反応にあがける化学種は溶液中に溶解しているCO<sub>2</sub> であり、pHは約7以下であることが必要である。CO<sub>2</sub> の溶解度の値と、電極近傍の拡散層厚(0.1mmと仮定)とから、本反応の限界電流は1atmのCO<sub>2</sub> に対し277mA/cm<sup>2</sup>である。

3). NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系電解液では、pHを7~8に保てば、時間とともにHCOONaの生成は増加し、約1M溶液を得ることも可能であり、従来いわれた生成濃度の限界は見られない。

4). CO<sub>2</sub> 還元と競争的にH<sub>2</sub> 発生が起る。電極へのH<sup>+</sup> 供給とCO<sub>2</sub> 供給とから両者の限界電流以下となる条件で還元反応を行なわせた。CO<sub>2</sub> 還元電流*i*<sub>c</sub> とH<sub>2</sub> 発生電流*i*<sub>H</sub> の比*i*<sub>c</sub>/*i*<sub>H</sub> をpHの関数として図2に示す。特定のカタオン(Na<sup>+</sup>)を用いると*i*<sub>c</sub>/*i*<sub>H</sub> はpHにのみ依存し、アニオン種によらないことが示された。

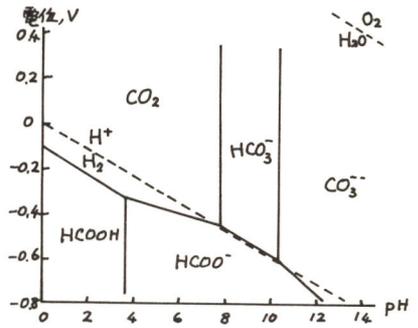


図1 CO<sub>2</sub>系pH-電位図

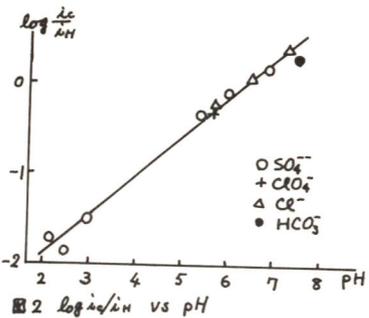
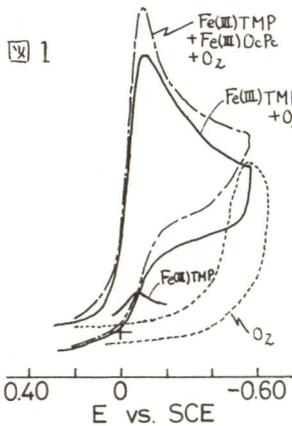


図2 log*i*<sub>c</sub>/*i*<sub>H</sub> vs pH

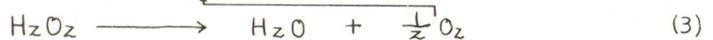
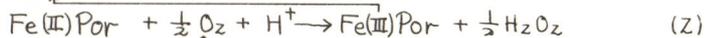
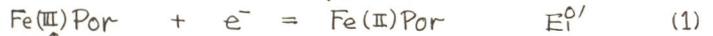
水溶性の鉄およびコバルトポルフィリンによる分子酸素の電気化学的接触還元

東北大学 小林長夫, 藤平正道, 長哲郎

1) 分子状酸素の還元触媒としての鉄および鉄コバルトを含有する水溶性ポルフィリンの性質ならびに過酸化水素分解触媒としての各種フタロシアニン化合物の性能について報告する。2) ポルフィリン(Por)を主に0.05M硫酸に溶解させるか又は炭素(GC)電極に修飾しサイクリックボルタンメトリー(CV)法を適用した。用いたPorは鉄テトラメチルピリジルPor(Fe(III)TMP), 鉄-,コバルト-テトラ-0-アミノフェニルPor(各々Fe(III)TAPP, Co(III)TAPP), および鉄-,コバルト-テトラヒドロキシエチルピリジルPor(各々Fe(III)THOEPyP, Co(III)THOEPyP)であり, フタロシアニン(PC)については図1に示した。3) 各種鉄Porは図1および式(1)(2)で示

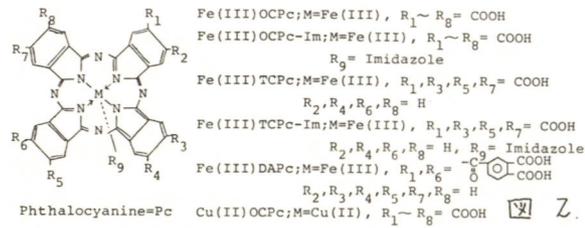


されるようにEC触媒再生機構で説明される作用を有した。



すなわち電極上電位 $E_1^{0'}$ でFe(III)PorがFe(II)Porに還元されるとすみやかに電子を酸素に渡してFe(III)Porが再生される。触媒能は以下により確認した。Fe(III)Porを少量添加(Fe(III)TMP, Fe(III)THOEPyPで $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{M}$ , Fe(III)TAPPで $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{M}$ )すると酸素還元波に加え触媒波が観測され一定濃度以上(Fe(III)TMP, Fe(III)THOEPyPで約 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ , Fe(III)TAPPで $10^{-6} \text{M}$ )で触媒波は酸素の拡散律速になった。この時ピーク電流( $i_p$ )の掃引速度( $v$ )の $1/2$ 乗に対するプロットの傾きは $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ に対して予想される2電子拡散

律速の値をえた。コバルトPorの場合は $E_1^{0'}$ の値が対応する鉄Porの場合よりも正側に変位するが $i_p$  vs.  $v^{1/2}$ のプロットは対応する鉄Porの約60%でありEC機構でない可能性も示唆された。コバルトPorについて触媒波の現われるPor濃度は対応する鉄Porとはほぼ同じであり、触媒の量は各骨格に依存することが示された。GCに修飾した電極を用いた実験でもほぼ同様の結果が得られた。修飾電極を用いて新たに判明したことは修飾により $E_1^{0'}$ が正方向にシフトする例があること、および鉄PorはコバルトPorよりも不安定であることである。式(1)(2)で生じた $\text{H}_2\text{O}_2$ を(3)により分解すれば(1)(2)の反応もよりすみやかになるため



めFe(III)TMP系に各種PCを $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 添加し $i_p$ の増加量からその能力を調べた。その結果特にFe(III)OCPCが $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解に対し顕著な活性を示し、適当な置換基を導入すればもっと活性を上げられ得ることが示された。

Refs. J. Electroanal. Chem., 88, 299(1978), ibid. 101, 269(1979), ibid. 103, 427(1979)

## SPE 電解技術の特徴

大阪工業技術試験所      町中啓泰・島養栄一・川見洋二・若林昇

1. 目的 SPE電解法はエネルギー-効率の高い水素製造法として注目され、また最近では類似技術が食塩電解や塩酸電解などに適用されつつある。著者らはサンシャイン計画の一環としてSPE電解の研究を行い、基本的なユニットとなるイオン交換膜-液相電極接合体の製造法、陽極触媒、電解槽構造などについて検討してきた。今回は水電解特性と、水電解用接合体を食塩電解、塩酸電解に適用した結果から、SPE電解法の特徴について紹介する。

2. 方法 Nafion 125 に前処理(水熱処理、塩素ガスプラズマ処理)を施した膜を用いて、膜の背面から還元剤(NaBH<sub>4</sub>)を浸透させ、金属塩溶液(HPtCl<sub>6</sub>, IrCl<sub>3</sub>)と接する膜面上に直接金属を析出させる方法により、Pt(陰極)-Ir(陽極)接合体を作成した。電解特性の測定は表1の条件、セルで行なった。

食塩電解には陽極液、陰極液として200g/l NaCl, 100g/l NaOH 溶液を、塩酸電解では20~30% HCl 溶液を用いた。各マッ溶液はセルの両極室に循環させた。

### 3. 結果

各電解における槽電圧-電流密度曲線の測定では、高電流密度領域において電圧の急上昇がみられず、オーム損は電流密度に対して直線関係を保持する。水電解では300時間の食塩電解では100時間の電解試験(at 50 A/dm<sup>2</sup>)を行なったが、槽電圧は安定であり、接合体に何ら損傷がみられなかった。表2に50 A/dm<sup>2</sup>における槽電圧とオーム損を掲げた。従来の電解法による槽電圧は商業用水電解槽で2.0~2.2V (at 20 A/dm<sup>2</sup>)、塩酸電解で2.1V (at 40 A/dm<sup>2</sup>, 80°C)であり、食塩電解では比較できる値がないので、同一条件で同一膜を用いてイオン交換膜食塩電解法形式(電極間距離3mm)で測定したところ2.7V (at 50 A/dm<sup>2</sup>, 65°C)であった。いずれの場合も従来法と比べ槽電圧が極めて低く、低電圧高電流密度操業の可能性が示唆された。これはSPE電解法の場合、電極間距離が膜厚まで短縮され、かつ電極間に生成ガスが介在しないので、一般の電解におけるオーム損以外のうち、液流抵抗とガス抵抗が無視され、オーム損を削減できることに起因する。SPE電解法に特徴的な抵抗は触媒電極と膜との触媒電極とカレントコレクター間の接触抵抗であるが、本接合体ではほとんど無視されるほど小さい。

一方、電流効率に關しては、水電解ではほとんど同様にないが、食塩電解などでは接合触媒層における物質移動速度の違いによる電流効率の低下が考えられ、これを防止する触媒層の作成や電解条件の検討が必要であろう。

|                                | Current density (A/dm <sup>2</sup> ) | Temp. (°C) | Cell area (cm <sup>2</sup> ) | Cell material | Current collector                          |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------|------------------------------|---------------|--------------------------------------------|
| Water electrolysis             | ~100                                 | 25-90      | 50                           | PES           | Pt/Ti screens, Ti plate with ditches       |
| Brine electrolysis             | ~100                                 | 35,65      | 2                            | Teflon        | Pt/Ti screens                              |
| Hydrochloric acid electrolysis | ~50                                  | 25         | 2                            | Teflon        | Ir/Ti screens, Graphite plate with ditches |

|                                | Cell voltage (V) | Ohmic loss (V) |
|--------------------------------|------------------|----------------|
| Water electrolysis             | 1.59 at 90°C     | 0.08           |
| Brine electrolysis             | 2.82 at 65°C     | 0.30           |
| Hydrochloric acid electrolysis | 1.64 at 25°C     | 0.13           |

ハイブリッドサイクルによる水素製造法の探索

大阪工業技術試験所

上原 斎, 石井 英一, 石川 博, 中根 正典

1. 目的 数多くの水素製造用熱化学サイクルが提案されているが、実用化に結びつく成果が得られていないのが現状である。その主要因として、提案された熱化学サイクルのほとんどが反応率の低い熱化学反応を含んでいることが挙げられる。そのため、構成反応の一部を電気化学反応等でおきかえるハイブリッドサイクルも検討されている。本研究では、水素発生反応に水溶液での電気化学反応を、酸素発生反応に酸化物の熱分解を利用するサイクルの探索を試みた。

\*\*\*

2. 方法 Table 1 のようなタイプのサイクルを組み、熱力学データを利用して、以下の基準のもとに探索を行った。熱力学定数は標準状態の値を用いた。

i) 水素, 酸素に加え、反応物質として二種類以下の元素と使用し、反応段数は三段以下とする。

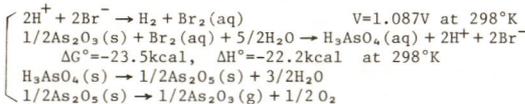
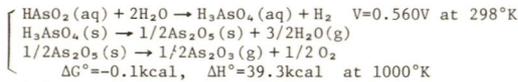
ii) 反応温度 (T) は、 $298^{\circ}\text{K} < T < 1300^{\circ}\text{K}$

iii) 熱化学反応の自由エネルギー変化 ( $\Delta G^{\circ}$ ) は、

$$\Delta G^{\circ} < 0.0 \text{ kcal}$$

iv) 理論分解電圧 (V) は、 $298^{\circ}\text{K}$  で、 $V < 1.23 \text{ V}$

3. 結果 データの存在する酸化物のうち、上記条件 ii) と iii) を満足するものを Table 2 に示した。それらの中で、サイクルを組むことができた反応には、右側にそのタイプを示した。例えば、ヒ素系サイクルとして、二つの新しいサイクルが提案できた。



硫酸の熱分解を利用する硫黄系サイクル (Westing house 法, Lapru Mark 13, GA 法) と比べ、ヒ素系サイクルは、反応温度が低い、腐食性が小さい英が特徴となっている。

この例のように、純粋な熱化学サイクルを組めない系においても、ハイブリッド化することによりサイクル化できる可能性が残っている。

\*\*\* 1) 電気化学便覧

- 2) W. M. Latimer, "Oxidation Potentials"
- 3) I. Barin, et al., "Thermochemical properties of inorganic substances Supplement"
- 4) M. W. Chase, et al., "JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement"
- 5) C. E. Wicks and F. E. Block, "Thermodynamic properties of 65 elements their oxides, halides, carbides, and nitrides"

Table 1 Types of cycles

|                                                                                              |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$                                             | (A)    |
| $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$              | (A1-2) |
| $\text{MO} \rightarrow \text{M} + 0.5\text{O}_2$                                             | (A1-3) |
| $\text{MO}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ | (A2-2) |
| $\text{H}_2\text{MO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M} + 0.5\text{O}_2$            | (A2-3) |
| $2\text{X}^- \rightarrow 2\text{X} + 2\text{e}$                                              | (A3-2) |
| $\text{M} + 2\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{HX}$               | (A3-3) |
| $\text{MO} \rightarrow \text{M} + 0.5\text{O}_2$                                             | (A3-4) |
| $\text{M} + 2\text{X}^- \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{X}^- + 2\text{e}$                 | (A4-2) |
| $\text{MX}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{HX}$                        | (A4-3) |
| $\text{MO} \rightarrow \text{M} + 0.5\text{O}_2$                                             | (A4-4) |
| <hr/>                                                                                        |        |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$                      | (B)    |
| $\text{M} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$             | (B1-2) |
| $\text{MO} \rightarrow \text{M} + 0.5\text{O}_2$                                             | (B1-3) |

M, X: a simple substance, a compound or an ion  
MO: a oxide of M

Table 2 Thermal decomposition of oxides

|                                                                             |          |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|
| $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + 0.5\text{O}_2$                | (B1)     |
| $\text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$      | (A2, A3) |
| $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 0.5\text{O}_2$             | (A3)     |
| $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{CrO}_2 + 0.5\text{O}_2$                     |          |
| $2\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{O}_2$           |          |
| $2\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1.5\text{O}_2$           | (A1)     |
| $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 0.5\text{O}_2$                          | (B1)     |
| $2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{O}_2$           |          |
| $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2$ |          |
| $3\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$              |          |
| $\text{N}_x\text{O}_y \rightarrow x/2\text{N}_2 + y/2\text{O}_2$            |          |
| $3\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$              |          |
| $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO} + 0.5\text{O}_2$                       | (B1)     |
| $2\text{PrO}_2 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{O}_2$           |          |
| $\text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{ReO}_3 + 0.5\text{O}_2$           |          |
| $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$                       | (A2, A3) |
| $\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O} + \text{O}_2$        |          |

鉄イオンの酸化還元系を含む電解熱化学両法を併用した水素製造プロセス

京都大学工学部

竹原善一郎, 浦上孝, 野上光造, 吉澤四郎

目的: 電気と熱のエネルギーを併用利用し、効率よくこれらのエネルギーを水素の形態で貯蔵するプロセスについて検討した。すなわち、電解槽で、硫酸第一鉄水溶液から水素と硫酸第二鉄の水溶液を得、後者を熱エネルギーにより、酸素と硫酸第一鉄水溶液に分解し、再び電解槽に戻すプロセスについて検討した。

結果: 電解槽の陰極及び陽極に種々の検討を加え、図1に示すような電解槽を用いることにより、電解電圧の低減をはかった。図2に陰極の過電圧を示す。過電圧中にはイオン交換膜中のオーム損も含んでいる。図中bのテフロン添加は、取扱いに防水処理をほどこして、生成した水素を系外に逃げやすくするためである。cは膜に直接白金黒を無電解メッキしたものであるが、これは膜上には、白金粒子が分散付着しており、水素気泡の発生が直接、過電圧の増加につながるものが少なく、非常に良好な結果が得られた。陽極には、炭素の充填床電極を採用した。充填粒子の大きさ、充填床の厚さ、深さなどについて検討した。最適設計においては、 $Fe^{2+}$ イオンの $Fe^{3+}$ イオンへの変化率100%の状態、 $50 mA \cdot cm^{-2}$ の電流密度で電解する場合、約1Vの電解電圧で十分電解できることを明らかにした。水の常温常圧下における電解では、



の反応を進める方式を考えた。この反応は、炭素粒上で局部電池を形成し、高い反応速度で進めることができた。生成した $FeSO_4$ を含む硫酸溶液を加熱し、溜出する $SO_3$ を約 $870^{\circ}C$ で熱分解し、 $SO_2$ と酸素にすることにより、プロセスを組み立てることができる。

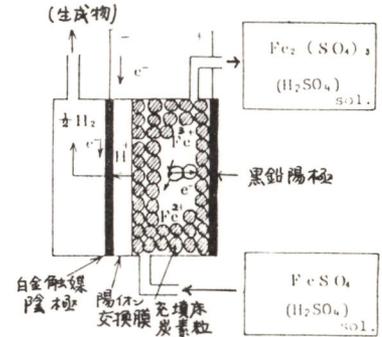


図1 電解槽の模式図

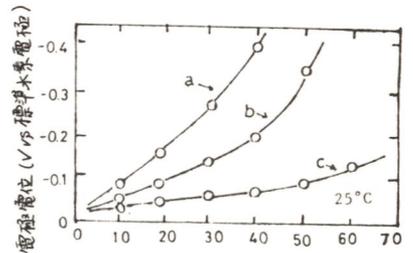


図2 電解槽の陰極における過電圧  
a: 白金黒添加炭素粒 b: α+βフロン c: イオン交換膜上への白金の直接析出

# 活性汚泥系の電気化学的計測

横浜国立大学工学部 朝倉祝治

〔1.はじめに〕 活性汚泥系は球々をとりまく生物的環境を来出す代表的な微生物生態系と考えることができる。一方活性汚泥系を全体として見れば一種の酸化反応及び同化固定化反応が起る反応系としてとらえることができる。すなわち溶解性の有機物を酸化すると同時にその際生じるエネルギーで、それを生物個体内に同化し、固定して行く。このように活性汚泥系は酸化還元反応およびそれに伴うエネルギー授受が主要な反応であり、しかもそれが電解質溶液中で起るのである。このような観的から、活性汚泥系のプロセスは本質的に電気化学的にとらえ、考察する対象となり得る。しかし、系内の反応があまりにも多岐にわたること、および状態が刻々と変化し、再現性よく実験条件をここのえられないなどの理由によって研究は必ずしも容易ではない。漢者らは大胆にいくつかの電気化学的手法をこのような系に適用したところ、いくつかの考察あるいは利用にたえうる結果を得た。理論的かつ定量的な解析は、とり扱う系の性質から不可能であるが、従来無定見にかつ全く現象論的にあつたあつた諸結果も電気化学的立場から見なおすと、かなり統一的に整理でき、かつ有意義な情報を抽出できるように思われる。そこで本報告では、漢者らの行った一連の活性汚泥系の電気化学的計測について総合的に紹介する。

〔2.活性汚泥系を支配する要素と電気化学計測〕 生命体を支配する代表的要素には、pH、酸素濃度、温度、基質がある。微生物生態系には各種のフィードバックがかつており環境中のこれらの要素が変動するとそれに對して応答する。これらを検出して系の性質を電気化学的に把握しようとするのが計測の思想である。

〔3. pHの変動に對する応答〕 pH1以内の変動を外部より与えると  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  に基く緩衝作用が観察され生態系は大きな影響を受けない。しかし少量の酸塩基を与えて滴定を行ない pH-緩衝力の曲線を加くと基質の種類及びその処理過程に對したパターンが得られる。これをアルカリ度と全炭酸イオン濃度の関係に変換すると一層明確なパターンが得られる。

〔4.電極電位〕 白金のような不溶性電極を活性汚泥系に浸した時に得られる電位を電位を電位には正しくなくが慣用上、ORP (Oxidation Reduction Potential) と俗稱する。ORP は究いどの場合混成電位であるから、その値は表面状態で変わるが、ハイドロキノン処理をするると電極による個体差の少ない値が得られることを見出した。教員におよぶ実験から ORP は活性汚泥の状態によらず pHに對してほぼ  $-60\text{mV}/\text{pH}$  の依存を示す。この依存を用いて実測の ORP を  $\text{pH}=7$  に外挿すると、その値と処理率、呼吸速度、汚泥の沈降速度はよい對応を示す。また、溶存酸素濃度(DO)を変化させると ORP の変化は  $\Delta\text{ORP} = (RT/nF) \ln \left\{ \frac{[\text{DO}(\text{変化後})]}{[\text{DO}(\text{変化前})]} \right\}$  の關係が得られる。 $n=0, 1, 2, 4$  であり、汚泥の状態に對する。

〔5. 酵素反応速度論類似の取り扱ひ〕 活性汚泥系の酸素消費速度とその系の反応速度として添加基質濃度との關係を調べると、Michaelis-Menten 式と類似の速度式が得られる。この式の解析より活性汚泥に對する物質の阻害作用を定量的に求めることができ、化学物質の毒性評価法として有効である。

# 電気化学的流速センサ

横浜国立大学工学部 朝倉祝治 宮田芳典 ○三宅敏之

1. 目的 このまま演者等は電気化学的手法を用いた局所的な流速の測定法を提案し、その手法を用いた円管内の流速分布及び物体周辺の流速分布等の測定を行った。その結果局所的な流速の測定が十分可能であることを明らかにした。本研究では更に流速の方向をも含めた流速の測定ができる電気化学的流速センサを試作した。

2. 方法 各種の濃度のKI溶液にI<sub>2</sub>を溶解させI<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>の酸化還元系を作り、 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$  (1)  $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$  (2)の反応を行わせた。その時の電流値と流速の関係を検討した。

3. 結果 センサの電位と検出電流との関係を調べた。その結果図1に示した様に  $E < 0.4$  (V vs. S.H.E.) 及び  $E > 0.6$  Vの電位領域において各々(1)式及び(2)式の反応がホーミ拡散律速となった。そこでセンサの電位を0.1V及び0.9Vに設定し、各々の電位における検出電流と流速及びトルーサの濃度の関係を調べた。その結果を図2及び図3に示す。検出電流は流速の $\alpha$ 乗及び濃度の $\beta$ 乗に比例することを見い出された。ただし、 $\alpha$ ,  $\beta$ はセンサの形状の関数である。従って本手法によれば次の測定が可能である。既知の濃度のI<sup>-</sup>イオンと未知の濃度のI<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンを含む溶液において、(2)式の反応より流速を求め、そこで得た流速をもとに(1)式の反応より濃度を求めることができる。即ち、センサの電位を  $E < 0.4$  V から  $E > 0.6$  V に変えることにより流速だけでなく濃度測定も可能であることを明らかにした。次にセンサの流しに対する角度を変え、検出電流と角度との関係を調べた。その結果を図4に示す。検出電流は  $i = K_1 \cos \theta + K_2$  で表わされる。ただし、 $K_1$  及び  $K_2$  は流速と濃度の関数である。即ち検出電流はセンサの流しに対する角度 $\theta$ の余弦と線形の関係にあることを見い出された。

以上の結果よりセンサを二つ組み合わせれば、流し方向をも含めた流速測定が行なえる。

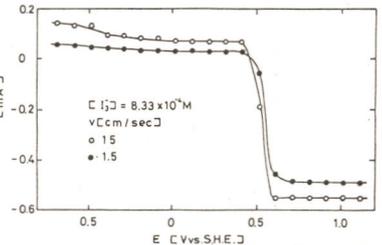


図1. 電位-電流曲線

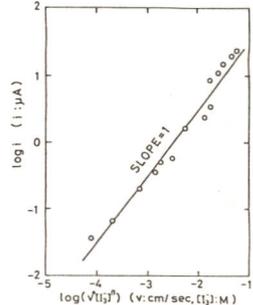


図2.  $i$  と  $\sqrt{v[I]^2}$  の関係

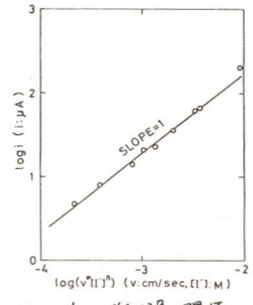


図3.  $i$  と  $\sqrt{v[I]^3}$  の関係

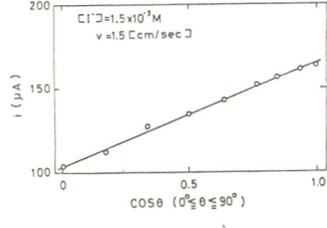


図4.  $i$  と  $\cos \theta$  の関係

1) 宮田芳典 朝倉祝治: 電気化学的手法を用いた移流拡散のミュレーション-局所的な流速の測定法, 電気化学協会第46回大会講演要旨集



複素インピーダンス法による固体電解質系の電極過程に関する研究  
(東京大学工学部)

佐々木 淳, 水崎 純一郎, 山内 繁, 笛 不和雄

1. 目的 固体電解質系の電極過程を観測する手段は、水溶液電解質系に比べて確立して  
いないのが現状であるが、その中で、交流インピーダンス測定は、有力な情報を与えるも  
のとして使用されてきている。本研究においては、近年酸素センサー用固体電解質とし  
て用いられている安定化ジルコニアを用いて、電極として、白金、銀及び混合導電性を示  
すペロブスカイト型酸化物固溶体  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (以後 LSCO と略記) を用い、電極状態の複  
素インピーダンスを与える影響について検討した。又、酸素センサーの動作性能の評価の  
手段としての複素インピーダンス法の有効性についても検討した。

2. 方法 用いた試料は、 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  で、直径 10mm、厚さ 1mm、5mm、10mm の 3 種類の  
円板状のものである。電極としては、Pt ペースト、電子ビーム蒸着 Pt 膜、スパッタリング Pt 膜、  
Pt net, Ag ペースト、LSCO ペーストを用いた。LSCO は、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  を湿式混  
合後、焼成、粉砕し、溶剤を加えてペースト状にした。LSCO の焼成温度は  $1050^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$   
で行ったが、安定化ジルコニアとの密着性は強くない。交流インピーダンス測定は、  
5Hz ~ 20kHz で位相敏感検波法により、0.001 Hz ~ 0.5 Hz についてはリサーチ法によった。

3. 結果と考察 Fig. 1. Pt 極の複素インピーダンスプロットを示す。Ag 極を用いた際  
高周波側にもう一つの小さい半円弧がみられたが、これは安定化ジルコニアの結晶粒界に  
よるもので、Pt 極では電極界面インピーダンスの寄与が大きいため一つの半円弧のみ表わ  
れた。Pt ペーストを用いた場合、半円弧の中心は実軸から大きくずれる。低周波側で曲率が減少して  
いる。これは Warburg インピーダンスの寄与が大きいためであるが、Pt 蒸着膜、Pt ネットではほぼ  
半円弧に近い形になっている。Fig. 2. LSCO の複素インピーダンスプロットを示す。  
銀電極を用いた時と同じように結晶粒界のインピーダンスの寄与が見られる。以上の結果から  
Fig. 3. の等価回路が得られた。

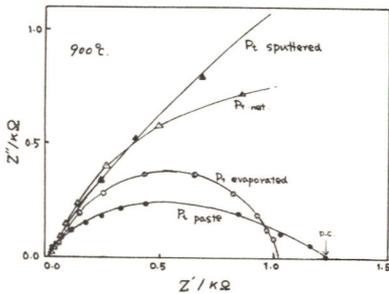


Fig. 1. Pt 電極、複素インピーダンスプロット

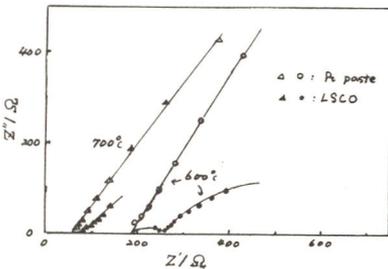


Fig. 2.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  極、複素インピーダンスプロット

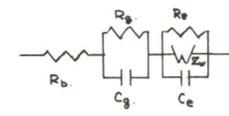


Fig. 3. 等価回路

$R_0$ : 電解質バルク抵抗  
 $R_b, C_g$ : 結晶粒界抵抗(容量)  
 $R_e, C_e$ : 電極界面抵抗(容量)  
 $Z_w$ : Warburg インピーダンス

おける起電力応答を良くする為には、界面インピーダンスの小さい  
電極(電極反応が容易な電極)及び Warburg イン  
ピーダンスの寄与の小さい電極(拡  
散の寄与の小さい電極)が必要であ  
る事が明らかになったが、更に  
詳細な検討が必要である。

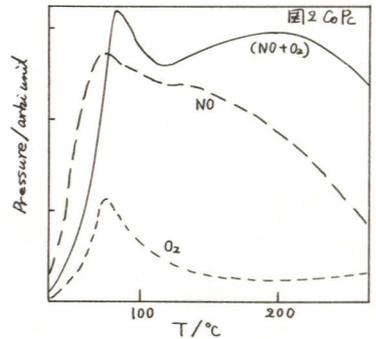
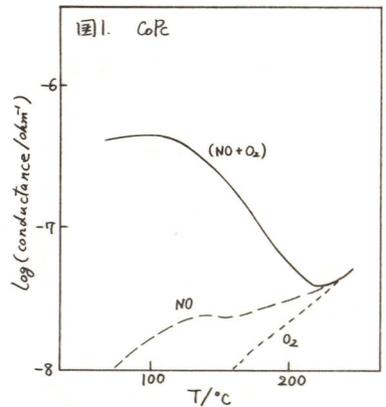
フタロシアニンへのガス吸着と電気伝導性

愛媛大工 定岡芳彦 酒井義郎  
 九大総合理工 山添昇 清山哲郎

1. 目的 熱安定性に優れた有機半導体であるフタロシアニン(Pc)の電気伝導度はガス吸着により著しく変化する。特にこの変化は NO<sub>2</sub> に対して大きいため NO<sub>2</sub> ガスセンサとして利用し得ぬ。前報<sup>1)</sup>において NO<sub>2</sub> 吸着による伝導度変化への中心空孔の効果について述べたが、今回、定速昇温法による O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> を被検ガスとした場合の脱離スペクトル、伝導度スペクトルにより吸着状態と伝導度との関係を検討したので報告する。

2. 方法 センサの構造、電気的測定回路は既報<sup>2)</sup>で述べたのと同じである。被検ガスは、O<sub>2</sub>, NO, NO-O<sub>2</sub> および NO<sub>2</sub> である。試料は、H<sub>2</sub>Pc, ZnPc, CuPc, NiPc, CoPc, FePc である。脱離スペクトルは、ピラニー真空計および微量極微量分析計を用いて得ている。

3. 結果 用いたフタロシアニンはP型挙動を示し、O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>等の吸着により伝導度は増加する。図1にはガス吸着後真空下で得られた伝導度の温度変化を示す。NO<sub>x</sub>を吸着させた場合、伝導度は120℃付近から減少し、230℃付近でガスフリーの状態下のそれと一致する。脱離スペクトルにおいて、CoPcでは二つのピークがNO<sub>x</sub>を吸着させた場合に認められる。この低温側に現れるピークは用いたフタロシアニンすべての系において観測されたが、高温側に現れるピークは、CoPc, FePc系にしか認められない。以上の結果はNO<sub>x</sub>吸着による伝導度増加の主たる原因は低温側にみられるピークに対応する吸着種にあることを示唆している。O<sub>2</sub>, NOは微量分析計によるフラグメント比の測定からO<sub>2</sub>, NOとして吸着していることが予想されるがNO<sub>2</sub>, (NO+O<sub>2</sub>)の吸着についてはm/e 16の強度がNO<sub>2</sub>から期待される値よりも強いこと、およびX-PSの結果よりNO<sub>2</sub>の形で吸着していることが判った。表Iにはピラニー計を用いて得た各種ガスの吸着量を示した。この結果、CoPc, FePcへのNO<sub>x</sub>の吸着量は他のPcのそれに比較してかなり多い。



Desorption of gas from Pc.

|                   | O <sub>2</sub> | NO    | NO <sub>2</sub> |
|-------------------|----------------|-------|-----------------|
| H <sub>2</sub> Pc | 0.004          | 0.008 | 0.03            |
| ZnPc              | 0.006          | 0.013 | 0.05            |
| CuPc              | 0.01           | 0.025 | 0.10            |
| NiPc              | 0.01           | 0.02  | 0.07            |
| CoPc              | 0.01           | 0.31  | 0.30            |
| FePc              | 0.01           | 0.26  | 0.32            |

(mole ratio of gas/Pc)

1) 電化才46大会(1979), 2) 電気化学, 46, 597(1978)

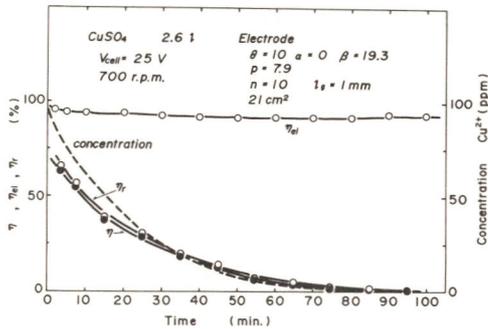
重クロム酸カリおよび硫酸銅溶液の電解処理に対する  
回転二重電極電解そのの適用

北海道大学工学部 佐々木 健, 重松 忠男, 石川 達雄

(目的) 積層し、回転機能を具備した二重電極電解そのを希薄排水の電解処理に適用する場合、電解そのの構造上、多くの場合逆反応や二重電極に対して多少のバイパス電流を避けえない。そこで分割電極を用いて二重電極通過電流を実測しながら、濃度の経時変化を調べ、電流効率に対するそれぞれの要因を調べた。

(方法) グラファイト製の直径60mmの静止電極(stator)および直径54mmの回転電極(rotor)を交互に8あるいは10段積み重ね、極間を1あるいは3mmに保持し電解そのを構成した。積層電極の最上段、最下段に電解電流印加のためのリード線をとりつけ、中間電極を二重電極として作動させた。rotorおよびstatorの下の面に深さ2mm幅10mmのミゾを切り0~700 r.p.m.で回転することにより極間を縫うように溶液を流しえた。また発生した気ほうの排出を容易にするために電極にテーパをつけた。また、二重電極通過電流の知見を得るためにstatorを二つに割り、絶縁体をはさみ、上下を短絡線(約5mΩ)で結線した。いわゆる分割電極を作製し、短絡線の電圧降下を測定した。検討した電解液は、100ppmの硫酸六価クロムおよび100ppmの硫酸銅溶液である。

(結果) 溶液はミゾによってrotorの下の面で外周方向に、statorの下の面で中心に集められ流れる。流速はこのミゾの角度および電極のテーパに依存し、rotorのミゾと電極中心を結ぶ角度( $\alpha$ )を $0^\circ \sim 22^\circ$ 、statorの角度( $\beta$ )を $19.3^\circ \sim 45^\circ$ 、電極のテーパ( $\theta$ )を $0^\circ \sim 10^\circ$ と変化させて調べた結果、 $\alpha = 0$ 、 $\beta = 19.3$ 、 $\theta = 10$ の場合に最も高い値を示し、極間1mmではほぼ1000 ml/minに達した。700 r.p.m.で分極曲線を測定した結果、100ppmの六価クロム溶液で約 $4 \text{ mA/cm}^2$ 、硫酸銅溶液で約 $3 \text{ mA/cm}^2$ の拡散限界電流を得た。二重電極を10段積層させた場合、電解にあたってそれぞれの限界電流の10倍と同等の効果を期待しうる。電解の一例として硫酸銅溶液の濃度および各種効率の経時変化を図に示す。ここで総括電流効率( $\eta$ )は、与えた電流のうち銅析出に寄与した割合を示し、与えた電気量と溶液の濃度変化から求めた。電極効率( $\eta_{e1}$ )は、印加電流に対する二重電極通過電流の割合である。電極通過電流が逆反応や副反応によって消費されずに銅析出に用いられた割合( $\eta_T$ )は、 $\eta$ および $\eta_{e1}$ より計算によって求めた。図より、濃度は約1時間



で100ppmから1ppmに低下しているといえる。また、 $\eta_{e1}$ は95%以上を示すが $\eta_T$ が濃度と共に低下するために $\eta$ も低下している。これは発生した酸素の還元反応あるいは電極表面の還元性物質の存在によると思われる。六価クロム溶液の場合もほぼ同様な濃度低下を示した。以上から希薄排水の電解処理に対し、本電解そのを利用できる可能性がある。

クロードシステムをめざした写真定着廃液の電解再生

同志社大学工学部 田坂 明政

1) 目的

写真定着廃液の再利用の観点から、電解による銀の回収が最も有効な方法であるが、チオ硫酸イオンのカソード還元およびその酸化と酸分解を防止することが本手法における課題となっている。そこで、発表者はこれらの問題の解決策およびクロードシステムによる写真定着廃液再生の可能性を検討した。

2) 方法

電解液として 1.0 M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液および定着液に  $\text{AgBr}$  を溶かして 5.0 g/l- $\text{Ag}$  溶液を調製したものをを用い、18-8ステンレス鋼板電極で電解した。隔膜として主にナフィオンを用いた。電解生成物は、レーザーラマンスペクトル法およびX線回折分析法で同定した。

3) 結果

得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 1.0 M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液に  $\text{AgBr}$  を溶かした場合、 $-0.4 \sim -0.6 \text{ V}$  (vs. NCE) の電位領域ではチオ硫酸イオンは還元されず、 $\text{Ag}_2\text{S}$  の白い銀が析出した (Table 1)。

(2) ナフィオン隔膜を用いると、チオ硫酸イオンのアノード室への流れを防止できる。

(3) 定着液に  $\text{AgBr}$  を溶かした場合、 $-0.5 \text{ V}$  付近から電流の立ちあがりが見られ、 $-0.7 \text{ V}$  では  $\text{Ag}_2\text{S}$  の生成が認められた (Fig. 1)。

(4) 銀イオンが存在する場合、水素発生反応に対応する電流の立ちあがりが見られ、 $-0.7 \text{ V}$  付近で電流が急激に増大した (Fig. 1)。これは、主に、 $\text{pH}$  の変化によるものとおもわれる。

(5) 陽極室の電解液としては、 $\text{pH}$  が 5 以上の緩衝溶液または弱アルカリ溶液を用いるとよい。

最後に、本実験に協力された本学大学院修士課程の井谷淳君、本学工学部学生の小山正幸君、大西健生君に感謝いたします。

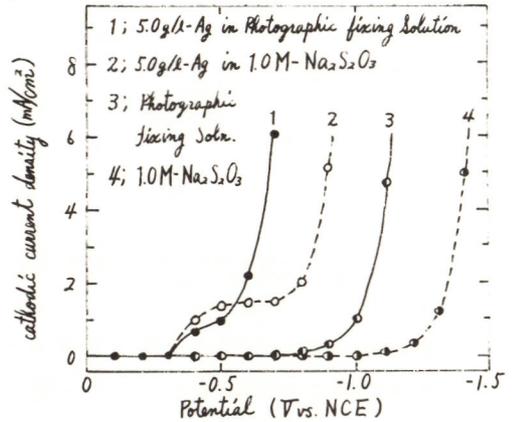


Fig.1 Cathodic polarization curves on stainless steel

Table 1 Effect of cathodic potential on Ag deposited

| Potential (V vs. NCE) | Quantity of Electricity (coul.) | Weight of Ag deposited (mg) | Current Efficiency (%) | Figuration    |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------|
| -0.4                  | 392                             | 438                         | 100.0                  | Crystal grain |
| -0.5                  | 403                             | 464                         | 102.3                  | Crystal grain |
| -0.6                  | 400                             | 459                         | 102.6                  | Crystal grain |
| -0.7                  | 387                             | 449                         | 103.7                  | Powder        |
| -0.8                  | 407                             | 505                         | 110.9                  | Powder        |
| -0.9                  | 422                             | 507                         | 107.4                  | Powder        |

## 酸化還元樹脂による Cr(VI) → Cr(III) の還元

室蘭工業大学 金属工学科 小笠原康, 鈴木孝範, 佐藤忠夫, 大川哲平

1. 目的: 酸化還元樹脂とはイオン交換体が溶液中のイオンと交換反応を行なうと同様, 酸化還元を行なうものである。本樹脂には有機高分子化合物に酸化還元を行なう基を保持させたものおよび陽陰イオン交換樹脂に酸化還元を行なう陽イオンあるいは陰イオンを保持させたものがある。本研究においては, 後者の型の樹脂を用いて, Cr(VI) から Cr(III) への還元を試み, 還元時における基礎的諸条件を検討するとともに, 反応速度論の立場から考察を加えた。

2. 方法: 市販の Amberlite CG 400 を水洗後, Fig.1 のコラムに流し込み, ついで, 塩酸, アンモニアアルカリ性ヒドロサルファイトナトリウム溶液を加えて  $S_2O_4^{2-}$  型にする。これに所要量の  $Cr_2O_7^{2-}$  イオン注ぎ還元後, 一定量の硫酸流出液を流し, 20ml ずつ分取, Cr(III) イオンをジフェニルカルバジド吸光光度法で定量した。なお, 流速は 1 ml/min, 2 ml/min, 硫酸濃度は 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 N とした。還元速度は電位の時間的变化によってもとめた。また還元速度への温度の影響を調べるため, 4, 14, 27, 44, 54°C と変化させた。

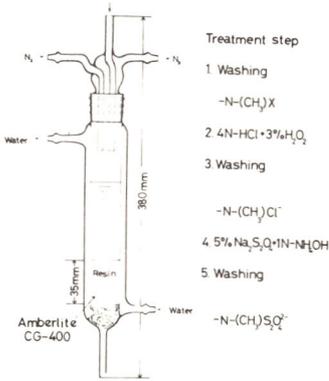
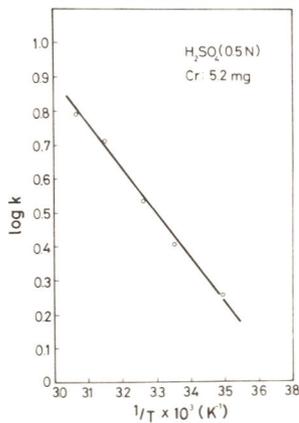


Fig. 1 Preparation of Ion Exchanger

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N) | 0.1  | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 3.0  | 4.0  |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Recovery Percent %                 | 74.5 | 76.4 | 77.0 | 83.8 | 97.0 | 99.8 |



3 結果: 流速 1 ml/min および 2 ml/min と変化させた時の Cr(III) の回収率は前者の方が大であり, 流速を 1 ml/min と一定にした場合, 左表のように硫酸濃度の増加とともに回収率は増し最高 99.8% に達した。コラムを 5.2 mg 添加, おのおのの硫酸濃度において,  $\ln a/a-x$  と時間との関係をもとめると, 直線関係がえられた。(ただし,  $a$  は初濃度,  $x$  は  $t$  時間経過後, 還元されたクロム濃度) また, 硫酸濃度を 0.5 N としクロム濃度を 1.73, 5.2, 10.4, 15.6, 20.8 mg と変化させ電位と時間との関係をもとめたところ, おのおのの曲線は電位 405 mV, 時間 1.8 秒の点で交っていた。この交点はクロム濃度の半減期であることが推定され, これらの事実から一次反応であることがわかった。さらに, クロム濃度 5.2 mg, 硫酸濃度 0.5 N の場合, 還元速度は温度上昇とともに増加した。つぎに, アルベニウスプロットとし, その勾配から活性化エネルギーをもとめると 6 Kcal の値を得た。このことから, 還元された Cr(III) イオンの樹脂相からの拡散が律速であろうと考えた。

本樹脂の還元容量は乾燥状態 1 g あたり約 14.8 mg であつた。

## 半導体光触媒による六価クロムシアン溶液の処理

大阪大学工学部

米山 浩 田村英雄

1. 目的 新らしいエネルギー源の開発は、今日もっとも重要な課題となっている。そのほかで、太陽エネルギーを利用するプロセスも色々と検討されている。太陽エネルギーは無尽蔵のエネルギー源であるが、強度が弱く且に基本的に利用し難い欠点を有していることは良く知られている。しかし、もし迅速性が余り強く要求されず、かつ、経済的なプロセスが望まれる場合には、とりわけその利用性を考えるべきであろう。有害物質の処理はどちらかといえば、処理により経済性の高いものを産み出すというよりは、できるだけ安価に、かつ確実に、有害物質を無害化することに目的がおかれるので、太陽エネルギーを利用するプロセスが成立しやすい状況にあると考えられる。太陽エネルギーを利用した光半導体触媒による化学プロセスは、現在まだ、触媒の作用機作などについての基礎研究の段階であり、実用研究が実施できる段階にはほど遠いが、ここでは主に筆者らが検討した六価クロム処理に関する基礎研究の結果を報告した。

2. 方法 六価クロムの処理、酸性水溶液中において安定な光アノードとして働くことが知られている、 $TiO_2$ ,  $WO_3$  及び  $Fe_2O_3$ ,  $SrTiO_3$  粉末を重クロム酸の水溶液 5ml 中に所定量懸濁し、空気解放下でスターラーにて攪拌しながら 1KW のキセノン光を照射し、時間の函数として重クロム酸イオンの濃度を調べ、半導体粉末の触媒活性、触媒反応速度を求めた。また、反応解析のために、上記酸化物半導体の重クロム酸水溶液中での電極特性を検討した。そして、もっとも活性の高かった  $WO_3$  触媒については、太陽光による還元反応速度も調べた。  
シアン処理、シヤンの処理については、Bard らにより報告がなされたので、主として、反応速度の増進のため酸化ケタン上に白金メッキを行った場合の効果について検討した。

3. 結果 六価クロムの処理、光半導体触媒上での六価クロムの還元は、水の光増感電解酸化を伴う電気化学機構で起り、その速度は、重クロム酸の濃度を  $C$  で示すと、 $\frac{dC}{dt} = -kVC$  で与えられることが分った。溶液 5ml 当りに触媒を 0.2-0.4g 程度以上懸濁すると触媒充填量にかかわらず、ほぼ一定の反応速度が得られ、活性の序列は、 $WO_3 > TiO_2(1241L) > TiO_2(777S) > \alpha-Fe_2O_3 \approx SrTiO_3$  の順であった。この場合、触媒反応速度は照射光強度にはほぼ一次の関係で増加した。重クロム酸溶液は、550nm 以下の半導体に有効な光を吸収し、特に 400nm 以下の短波長の吸収は強い。それゆえ、太陽エネルギーの利用のためには、きわめて希薄な重クロム酸溶液を用いるか、もしくは、溶液を激しく攪拌する等として、触媒表面に光が有効に届くような工夫をする必要がある。シャーレに  $WO_3$  粉末を敷きつめ、その上に、0.5mM の重クロム酸溶液を溶液層の厚さを 1mm 以下程度に作るように入れて太陽光にあてると、約 30 分で 99% 以上の  $Cr_2O_7^{2-}$  が  $Cr^{3+}$  に還元されることが認められた。これらの報告の要旨は *Nature* 282 817 (1979) に発表した。

シヤンの処理、要旨は 1978 年の秋季大会で発表した(要旨集 P.17)。

## 希薄溶液中からの銅の電解回収(その3)

東京理科大学理工学部 関根功, 小長谷肇

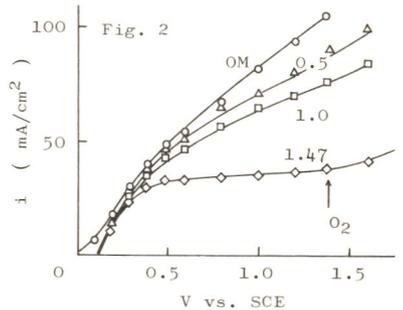
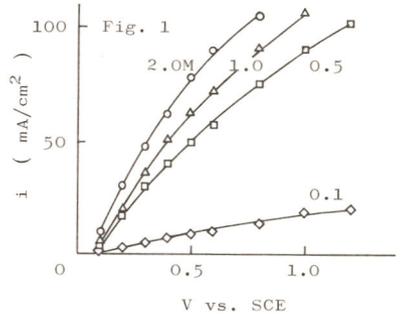
1. 銅イオンを電気化学的に濃縮する方法は固定床電極を用いて Wenger ら<sup>1)</sup> によって報告されている。しかし電解濃縮に流動層電極を用いた方法はほとんど見られない。本研究では、粒状活性炭を流動層電極として用いたとき、特に濃縮についての基礎的な知見を得るために諸条件に対する影響を電流-電位の関係を調べて検討した。

2. 電解槽はH型のもので中央部は隔膜で仕切り、左右は直径1.8cm、長さ15.4cmのアクリル樹脂製円筒状のものである。陽極は銅を電着させた粒状活性炭であり、これを白金スパイラルフィーダーの上のせて用い、陰極は平滑白金板を用いた。電解液はポンプで循環させた。電流電位の測定はポテンシオスタットを用い、アノード電位を設定し、電位設定1分後の電流値を測定した。温度は2, 10, 20, 30°C、支持溶液H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度は0.1, 0.5, 1.0, 2.0M、流速は0.34, 0.68, 1.36, 2.04 cm/sec、濃縮液中のCuSO<sub>4</sub>の濃度は0, 0.5, 1.0, 1.47Mである。

3. 支持溶液H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度を変えたときの分極曲線をFig.1に示す。ここで電解液は温度25°C、流速1.02 cm/secと一定にした。支持溶液の使用濃度範囲では、濃度の増加と共に電流密度が増大する傾向のあることが認められた。また温度の上昇、流速の増大によっても電流密度の増大する傾向が見られた。このような傾向は支持溶液の濃度が増し、温度が高くなると溶液の伝導性が増し、流速の増大により溶液のながはんが強められ、Cu<sup>2+</sup>の電極面からの除去は速やかになり、反応は進みやすくなるためと考えられる。濃縮液中に存在するCu<sup>2+</sup>の濃度による影響をFig.2に示す。ここではCuSO<sub>4</sub>の濃度をいろいろに変えたときの分極曲線を示すが、濃度の増加と共に電流密度は減少する傾向が認められた。特に1.47M(飽和溶液)では0.5V付近から限界電流が生じ、さらに1.4V付近から酸素が発生し、溶液中にはCuSO<sub>4</sub>の結晶が析出した。これはCuSO<sub>4</sub>の濃度の増加により溶液の比電導度が小さくなり<sup>2)</sup>、溶液の電位降下が増大するためと考えられる。

Cu<sup>2+</sup>の濃縮が進むにつれて電解は妨げられるが、飽和になるまで濃縮され、それ以上は結晶となって析出することが想定される。この濃縮では-0.4Vで約7gの電解で銅1.6gが電着し、それを溶出させるのに0.5Vで約3gを要した。電着と溶出の1行程でCu<sup>2+</sup>が約0.024M濃縮でき、電流効率率は90%以上であった。以上の結果より溶出の最適条件は測定範囲内で温度は30°C、支持溶液は2M、流速は2.04 cm/secであることが判明した。

1) R.S.Wenger and D.N.Bennion, *J. App. Electrochem.*, **6**, 385 (1976). 2) Keim and Chang, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **41**, 181 (1922).



液透過型多孔質炭素電極による銅イオンの回収

(同志社大・工)山下正通, 西岡孝浩, 高野郁己, 山根吾郎

1. 重金属イオンの電解還元処理法の一つとして、液透過型多孔質電極を用いることが提案されている<sup>1)</sup>。そこで、従来から液透過型燃料電池用に開発されてきた多孔質炭素電極を利用して、重金属イオンの回収を試みることにした。例えば、銅イオンは水産用水基準(半数致死濃度TL<sub>50</sub>の1/10値)として0.01 ppmとされ、実験室からの排出濃度は現在のところは3 ppm以下とされているので、この銅イオンの回収が液透過型多孔質炭素電極でどの程度まで可能であるかを検討することにした。

2. 多孔質炭素電極として日本カーボン製マボン p-220(気孔率50%, 孔径120 μ, 水の透過率2800 l/m<sup>2</sup>/min. 組し. 分圧300 g/cm<sup>2</sup>, 比抵抗180×10<sup>-5</sup> Ω cm, 見掛比重1.06)を加工(直径60mm, 厚さ30mm)して用いた。電解方式としてはNewmanら<sup>2)</sup>の推奨している二極式電解槽で、両極の間に原液を供給し、カソード側に99部、アノード側に1部の割合に分流して電解する方式を採用した。原液として各種濃度の硫酸銅水溶液中に支持電解質(0.8M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液)を添加したもので、硫酸でpH2に調製したものをを用いた。電源には北斗電工製ポテンショ・ガルバノスタットHA211を使用し、定電流および定電位電解を行った。銅の定量分析は島津原子吸光フレイム分光光度計AA-160型を用いて行った。

3. 原液中の銅イオン濃度が600 ppm以下の場合について検討した結果、最終的に3 ppm程度まで処理することができた。原液濃度が比較的大きい場合の銅イオンの回収効率(図1)とその分極特性(図2)を示す。図中の数値は銅イオンの処理前後の濃度(ppm)を示し、曲線①~④はともに電極反転操作のサイクル数を表わしている。

すなわち、水素発生電位より卑な電位域では銅の電析量が少なく、サイクル数の増加とともに、電流効率の低下が認められた。それ故、電流効率を高めるためには発生水素量を抑制するとともに供給液の分流比を一定に保つ工夫が必要であることがわかった。

文献

1) J.S.Newman, W.Tiedemann, in "Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering" Vol.11, Eds. H.Gerischer, C.W.Tobias, p.353 (1978) John Wiley & Sons.

2) D.N.Bennion, J.S.Newman, J.Appl.

Electrochem.2,113(1972).

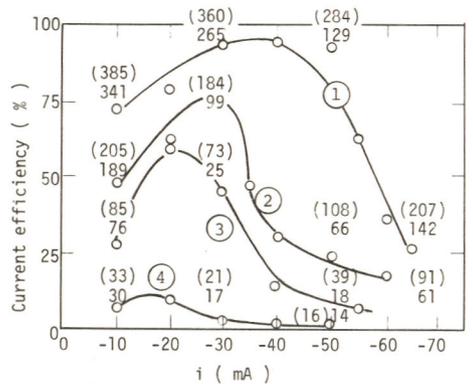


図1 銅イオン回収率とサイクル数

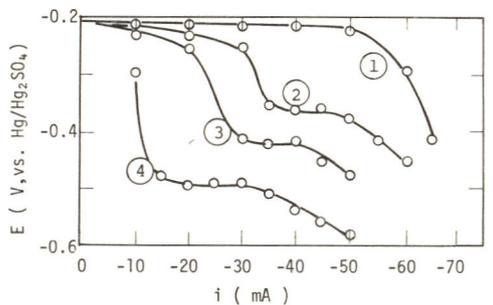


図2 上記図1に対応する分極特性

# 合成アパタイトによる有用金属イオンの回収

山梨大学工学部 応用化学科

鈴木 喬, 鮎沢 信家, 早川 保昌

1. アパタイト, 特に水酸アパタイト  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  は天然には燐鉄石の主成分として, また生体内においては骨, 歯の主成分として重要な物質である。我々は以前から各種合成アパタイトの吸着特性を種々検討しているが, たまたまある種の合成水酸アパタイトがカドミウムイオンを多量に取り込み, しかもこの取り込みが単なる吸着ではなく, 水酸アパタイト中のカルシウムイオンとの陽イオン交換反応であるという重要な知見を得た。本研究はこの知見を起点として, 従来やむを得ず軽視されていたアパタイトの陽イオン交換特性を種々検討すると共に, その結果を利用して有用金属イオンの回収を図ることを目的とした。

2. 各種濃度 (1 PPM ~ 1000 PPM) のカドミウム, 亜鉛, スズ, ニッケル, マグネシウム, バリウム水溶液と各種水酸アパタイトの反応特性をバッチ法およびカラム法により検討した。各イオンの定量分析はイオン電極, EDTAキレート滴定法, 原子吸光法により行なった。また液温は必要に応じて  $20^{\circ}C$ ,  $30^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$  に保った。さらに各イオンの吸着前後の水酸アパタイトの構造変化を粉末X線回折法により検討した。

3. 表に 100 PPM の各種イオン水溶液 400 ml から S-1 水酸アパタイト / g 中に取り込まれるイオン量, 液中に出て来た  $Ca^{2+}$  量, S-1 を各液中に添加前後の液中の pH 変化を整理して示した。表より  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  系では液中に出て来た  $Ca^{2+}$  と S-1 に取り込まれた  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  量のモル比がほぼ 1:1 である事が判明したが, この事実より  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  の取り込み反応は単なる吸着ではなくて, S-1 中の  $Ca^{2+}$  との陽イオン交換反応であると考えられる。 $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  系では,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  は  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  と異なりあまり取り込まれない事, モル比は見かけ上 1:1 ではない事 (これは S-1 中の  $Ca^{2+}$  は純水中へ  $1.21(mg/400ml)$  の溶解度を有しているためでありこれを補正すればほぼ 1:1 となる) が判明した。また  $Sn^{2+}$  系では液中に出てきた  $Ca^{2+}$  は液中より減少した  $Sn^{2+}$  より大きい事, pH が急上昇している事 ( $3.22 \rightarrow 6.18$ ) から明らかな如く, 液中の  $H^+$  による S-1 の溶解, pH 上昇に基づくスズの水酸化物の生成等が考えられ,  $Sn^{2+}$  は S-1 中の  $Ca^{2+}$  と単純な陽イオン交換反応を成すのではない事が判明した。なお粉末 X 線回折の結果より各イオンの取り込み前後における S-1 の構造変化はない事も判明した。 $Ni^{2+}$  系は表には不さなかつたがモル比はほぼ 1:1 であり,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  系と  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  系の中間に位置する事が判明した。以上のように S-1 は金属イオンの種類によって選択性を示す陽イオン交換体として作用し, 有用金属イオンの回収に十分使用できる事が明瞭となった。

表

| イオン種<br>測定値                                 | $Cd^{2+}$      | $Zn^{2+}$       | $Mg^{2+}$      | $Ba^{2+}$      | $Sn^{2+}$       |
|---------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| $Ca^{2+}$ 量<br>mg<br>( $\times 10^{-4}$ モル) | 11.9<br>(2.96) | 14.56<br>(3.63) | 2.95<br>(0.74) | 4.17<br>(1.04) | 17.3<br>(4.32)  |
| イオン量<br>mg<br>( $\times 10^{-4}$ モル)        | 33.2<br>(2.95) | 20.04<br>(3.52) | 1.17<br>(0.50) | 9.89<br>(0.72) | 34.18<br>(2.88) |
| $Ca^{2+}$ イオン<br>モル比                        | 1:1            | 1.03:1          | 1.5:1          | 1.44:1         | 1.5:1           |
| pH 変化<br>添加前<br>30分後                        | 5.9<br>6.2     | 6.0<br>6.2      | 6.5<br>6.6     | 6.4<br>6.5     | 3.22<br>6.18    |

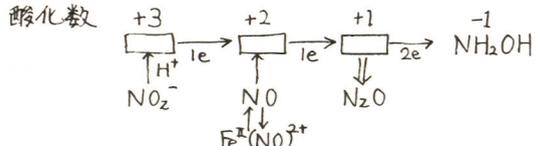
硫酸水溶液におけるニトロシル鉄(II)錯体の電気化学的挙動

京都大学工学部 吉沢 四郎, 吉村 精司, 前田 正宏  
 京都大学数産部 片桐 晃

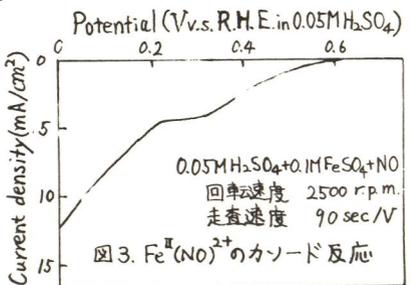
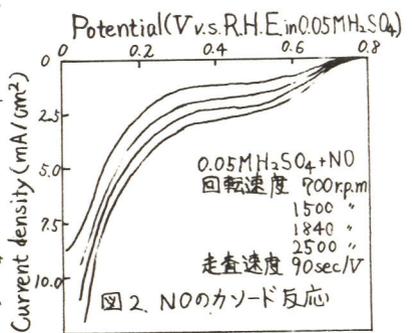
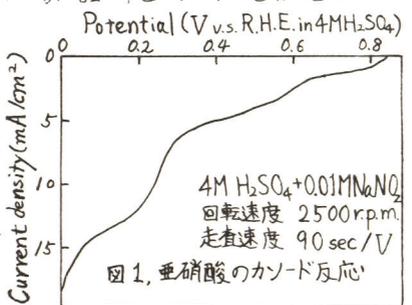
1. 燃焼排ガス等に含まれる窒素酸化物の防除法として、電気化学的還元により無害化する方法が考えられる。これに関連して、本研究では、硫酸中における回転白金電極上でのNOの還元反応、さらにニトロシル鉄(II)錯体(Fe<sup>II</sup>(NO)<sup>2+</sup>)の挙動について研究した。

2. 4M硫酸を電解液とし、これに0.01MのNaNO<sub>2</sub>を添加、または、NOガスを溶解させた。さらに電解液に0.05M硫酸も用いた。Fe<sup>II</sup>(NO)<sup>2+</sup>は、0.1M FeSO<sub>4</sub>を添加した0.05M硫酸にNOガスを飽和させて作製した。電極は、回転平滑白金円板(0.95cm<sup>2</sup>)を用い、電流-電位曲線の測定は、室温下、電位走査法で行った。基準電極はH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用い、電極電位は、4Mおよび0.05M硫酸中での可逆水素電極を基準として表示した。

3. NO<sub>2</sub>を含む4M硫酸溶液の電流-電位曲線を図1に示す。NOを含む4M硫酸溶液の電流-電位曲線も図1と同じ挙動を示した。またNOガスを流し続けると、全電位範囲にわたって電流値は時間と共に増加し、一定値は得られなかった。この現象は、NOガス中の不純物(NO<sub>2</sub>)が水と反応して生じたNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の影響と思われる。これまでの報告より<sup>1)</sup>、各段階での最終生成物はそれぞれNO、N<sub>2</sub>O、およびNH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>と推定される。0.05M硫酸にNOガスを飽和させると、2段の還元波が観察され(図2)。NOガスをさらに流しても電流値は変化しなかった。従ってNO<sub>2</sub><sup>-</sup>はこの形で電極で反応しないと考えられる。図2の0.4Vでは、電流値の回転数依存性から拡散限界電流が流れている事が示された。図3にFe<sup>II</sup>(NO)<sup>2+</sup>を含む溶液の電流-電位曲線を示す。15°Cでは全鉄(II)イオンの約50%がFe<sup>II</sup>(NO)<sup>2+</sup>として存在するが、図2と比較して、錯体は直接電極で反応しない事がわかった。またFe<sup>II</sup>(NO)<sup>2+</sup> ⇌ Fe<sup>2+</sup> + NOの解離反応によって生じたNOも反応しない事が示され、溶存NOもこの形では電極で反応しないと思われる。以上の結果から推定されるNOおよびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の反応機構を示す。



1) 山口, 片桐, 吉沢, 電気化学協会第45回大会講演要旨集, B128(1978).



## 環境中の石綿繊維の計測

横浜国大 環境研

松野武雄, 猪子正憲, 永野悦子, 有磯敏子

目的: 繊維状鉱物として天然に産出する石綿は、建築材・摩擦材・絶縁材等を始めとして、現代社会では広い分野に使用されている。日本では、クリソタイルが多く使用されており毎年々の消費量は増加している。一方、石綿繊維を吸入することは健康上有害とされていることから、正確かつ迅速な測定方法が必要である。そこで、環境中の石綿繊維の計測方法の確立を目的として以下の研究を行なった。

1. 石綿繊維を取り扱う作業場の大气中石綿繊維濃度を測定する方法として、メンブランフィルター法が比較的簡単のために採用されている。ところが、この方法では、石綿とくにクリソタイル以外の繊維も同時に計測するという欠点がある。そこで、メンブランフィルター法の改良を行ない、一例として道路上大气のクリソタイル濃度を求めた。

<結果及び考察> 従来のメンブランフィルター法で使用されているフタル酸ジメチルとシユ酸ジエチル1:1の混合溶媒の透明化液と比較して、屈折率が1.5335とクリソタイルの屈折率1.55に最も近いアセトフェンと透明化液とした場合、クリソタイルの同定が最も明瞭になり、またフィルターを透明化する速度も数秒という短時間に行なえることを明らかにした。上述の方法を用いて、横浜市内の比較的交通量の多い地点における大气中のクリソタイル繊維濃度を求めた結果、0.002~0.028 fibers/cm<sup>3</sup>と極めて低い値であった。

2. 都市大气中における石綿繊維の発生源の一因として、自動車のブレーキライニング材に使用されている石綿繊維が、ブレーキ使用時の摩耗によりダストとしてドラム中に沈着し、ドラムの穴より外へ排出されることが考えられる。そこで、ドラム中に沈着したダスト中のクリソタイル繊維濃度の測定方法を検討し、実際に濃度を求めた。<結果及び考察> ダスト中のクリソタイルは、位相差顕微鏡では測定は極めて困難であることが判った。しかし、ダスト試料を800°Cで焼成した場合、クリソタイルはフォステライトとなり粉末状物質となる等、内部標準法でX線回折による定量が可能となることが判った。その結果、ダスト中のクリソタイル濃度は20~30wt%であった。

3. 液体中の石綿繊維の計測方法は、従来電顕法による行なわれているが、前処理に煩雑な操作を要する。そこで、試料捕集の簡易化、電子顕微鏡による二次電子像の観察及びXMAのスペクトル分析による石綿繊維の同定に最適な試料の作成方法を検討した。さらに、水道水・アルコール飲料・隔膜法NaOH等に含まれている石綿繊維濃度の測定を行なった。

<結果及び考察> 最適試料作成方法としては、捕集フィルターにポリカーボネイト、蒸着剤にカーボンを用いるのが望ましいことが判った。また、各種液体中の石綿繊維濃度としては、清酒中に $4\sim 8 \times 10^4$ 繊維/50% NaOH中に $12 \times 10^6$ 繊維/ℓ存在していたが、他のアルコール飲料及び水道水中からは検出されなかった。現在、アルコール飲料は製造工程で濾過材として石綿繊維を使用していないことから、清酒より得られる値は醸造水中にもともと存在していたが、製造工程中何らかの形で混入したにため計測されたものと考えられる。また、NaOHの値が高い理由は、隔膜法食塩電解中に石綿隔膜の機械的前壊等によるものと推定される。

## 葉緑体に対するオゾン被曝の影響(II)

横浜国立大学環境科学研究センター

○栗屋 優、村林 真行、私野 武雄

〔目的〕 大気汚染物質により植物の生理的・生化学的機能が変動することが知られているが、こうした変動を理化学的手段でとらえることができれば、大気汚染による影響の評価に利用できると思われる。先の報告<sup>1)</sup>で、オゾンに曝露した植物(ホウレンソウ)の葉緑体の光合成電子伝達反応活性(DCPIP-Hill 反応活性)はオゾンドース(曝露濃度×時間)の増大とともに低下することを示した。この理由としては、(1)葉緑体ラメラ構造のチラコイド膜の全体的損傷、(2)チラコイド膜中の電子伝達系上の特定の部位の損傷の2つの可能性が考えられる。本研究ではこの点について検討するために、電子伝達反応活性を光化学系Iと光化学系IIに分けて測定した。系IIの活性は2,6-ジクロロフェノールインドフェノール(DCPIP)を電子受容体として用い、水からの電子の流れを測定する(DCPIP-Hill反応)。系Iの活性はジクロロフェニルジメチル尿素(DCMU)で系IIからの電子の流れをとめ、Cyt fを還元する還元型DCPIP(DCPIPH<sub>2</sub>)と電子供与体として加え、ニコチンアミド・アデニン・ジアクトオキドリン酸(NADP)を電子受容体として用いて測定する(DCPIPH<sub>2</sub>-NADP光還元)。系全体(系Iおよび系II)の電子伝達反応活性は、NADPを電子受容体として水からの電子の流れを測定する(NADP-Hill反応)。

〔方法〕 植物試料(ホウレンソウ)を所定濃度のオゾンに所定時間曝露した後、葉片を0.4M ショ糖、0.02M NaCl、0.1% アルブミンを含む氷冷の0.05M リン酸緩衝液(pH 7.0)中でホモジナイズし、ガーゼで濾過し、濾液を冷却遠心分離(0~4℃)して葉緑体を単離した。単離葉緑体によるDCPIPおよびNADP光還元は、分光光度計を用いて614nmの吸収の減少および340nmの吸収の増加によりそれぞれ測定した。クロロフィルの定量はArnonの方法<sup>2)</sup>により、645nm及び663nmの吸光度を測定して求めた。

〔結果〕 可視障害が生じたのはオゾンドースが2.4 ppm hを越えた場合に限られるが、それ以下のオゾンドースにおいては、系II、系Iおよび系全体の活性がそれぞれ低下した。系II活性の低下の割合は、オゾンドースが0.5 ppm hから2 ppm hにかけて10%から20%低下した。系I活性はオゾンドース0.5 ppm hから1 ppm hにかけて20%から40%低下した。また系全体の活性はオゾンドース0.5 ppm hから1 ppm hにかけて20%から40%低下した。これらを比較すると、光化学系Iの活性の低下が、系全体の活性を支配していると考えられた。

1) 電気化学協会1979年秋大会

2) D. J. Arnon, Plant Physiol. 24, 1 (1949)

# 生体の重金属濃縮と代謝—アサリのCd濃縮開始(体)限界濃度(I)

中央大学理工学部 上田 平三郎

【目的】 環境海水中の Cd を生体(貽)組織が自然に代謝する、アサリの Cd 代謝の示すいろいろの現象の意義および一般生体との適応性を追究する。天然のアサリも Cd を含むが、アサリの濃縮係数は高蓄積であり一定値となる。今回は今までの代謝の傾向のうちで、真海水中の Cd を含んだ試料アサリが、Cd をその水槽中に放出し、濃度が上がると再蓄積をすることから、このような状態の海水中 Cd 濃度変化を追跡して、転向点前後がどのようなようになるか調べる。測定には、陽極溶出法<sup>1)</sup>によれば可能である。

【方法】 目標の転向点附近における海水中的 Cd 濃度は極めて低く、連続的に直接測定する方法がなく陽極溶出法を検出手段の装置とした。亦、比較的に Cd 濃度の高い部分の試料は、原子吸光装置も使用し、試料アサリの前処理には湿式分解(ホットプレート法)、プラズマ灰化式および陽極溶出法等により、試料アサリはなるべく自然状態に近いようなガラスウールろ過装置、イアーレーション付試験水槽に天然海水を使用した。更に B 方式も併行した。

**A 方式** 転向点の測定。Cd を放出から再蓄積へと転向し(試験試料水槽)てゆくような状態に設定する。測定例 1 は 50L 槽に 50 匹。測定例 2 は 150L 槽に約 60 匹で、放出 Cd 量がやや乏しい状態のもの。(図 1)

**B 方式** Cd 濃度の異なる 25L 型水槽に、夫々 25 匹ずつ天然貝をいれ、初期蓄積による Cd 変化をみた。(図 2)

蓄積濃度は内部の湿重量。貝殻・水槽も吸着、放出系。  
【結果】 アサリの Cd 代謝は活発で、測定結果より概略の推定のための資料となる。

**A 方式の結果は**、Cd 蓄積濃度変化および海水中的 Cd 濃度変化グラフの中に転向点とみられる値が示された。40 日目以後の測定値も必要。

**B 方式の結果は**、図 2 の通り各水槽の濃度差にしたがって遅いが示された。夫々の濃度の 2 点の延長は、たがいに集まるようにみられる。但し 2 点間は一様に直線変化ではない。

更に明確にすることが可能である。

1). 電気化学協会誌44, No.6(1976) より 三菱化成製 AS-O1 型

(東京大学 および 三菱化成分析機器サービスセンター)

参考: 生体高分子に関するセミナー他。文献: Vallee 他多数。

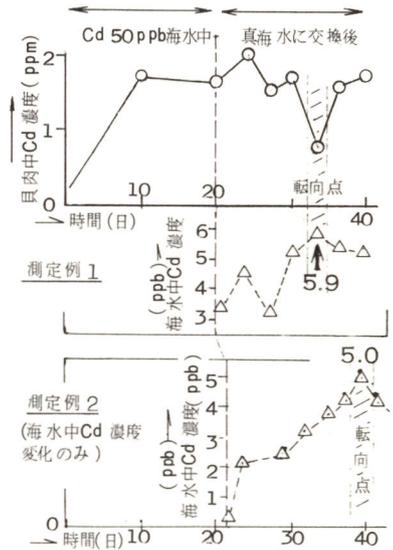


図 1. A 方式の Cd 濃度

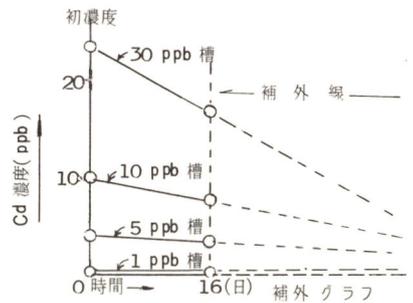


図 2 B 方式測定例  
各濃度別水槽の Cd 濃度変化

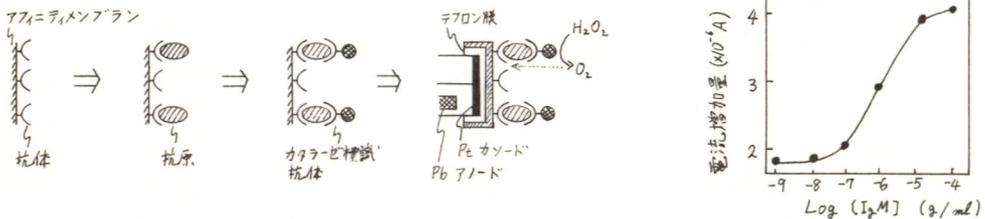
イムノセンサー：アフィニティメンブランを用いた免疫グロブリンの電気化学計測

東工大資源研 ○鈴木周一, 相沢益男, 市村 裕

1. 抗体 (antibody) を共有結合した膜は、対応する抗原 (antigen) を選択的に吸着するため、アフィニティメンブランと呼ばれる。アフィニティメンブランは特定物質を識別できる機能性膜であり、イムノセンサーの物質識別部位に用いられる。イムノセンサーには膜電位測定方式と電流測定方式の2種類あるが、本報では電流測定方式のイムノセンサーを構成し、免疫グロブリンの測定に適用した。前報で報告した電流法イムノセンサーは、カタラーゼを標識酵素とし、競争反応方式酵素免疫測定法に基づいて構成された。しかし競争反応方式では抗原を酵素標識しなければならぬため、入手困難な抗原には適用しにくい。本報では抗体を酵素標識して用いるサンドイッチ方式によるイムノセンサーを構成し、その特性を明らかにした。

2. 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 (トリアミン)、グルタルアルデヒドのジクロルメタン溶液とガラス板上に展開、乾燥して、抗体固定化用膜担体を調製した。この膜担体をグルタルアルデヒドで処理後、抗体溶液に浸漬し、共有結合により、抗体を固定化した。抗体膜をクラーク型酸素電極の酸素透過性膜表面に密着して装着し、イムノセンサーとした。本研究では免疫グロブリン G および M (IgG, IgM) を測定対象とした。それぞれの抗体をグルタルアルデヒドにより、カタラーゼと結合した後、ゲルクロマトグラフィ (Sephacrose CL-6B) による分離精製を行って、酵素標識抗体を得た。

3. イムノセンサーを用いた酵素免疫測定法を図に示す。イムノセンサーを測定液に浸漬し、抗原抗体反応を行い、未反応物質を洗浄除去後、一定量の酵素標識抗体を反応させた。膜に結合した酵素標識抗体の量を酵素活性測定により求めた。すなわち所定量の  $H_2O_2$  を添加し、カタラーゼによる  $O_2$  生成量を酸素還元電流値の増大量から求めた。IgM についての検量線の一例を図に示す。この条件下では、 $10^{-7} \sim 10^{-5}$  g/ml ( $1.1 \times 10^{-13} \sim 1.1 \times 10^{-11}$  mol/ml) の濃度範囲で IgM の測定が可能であることが示された。また IgG についても同様の結果が得られた。センサーの応答速度は約40秒であり、従来10数時間を要した酵素活性測定と比べて短時間に行い得ることが明らかとなった。さらにアフィニティメンブランを用いることにより、選択的かつ超微量の電気化学計測が可能であることが示された。



• M. Aizawa, A. Morioka, S. Suzuki, Anal. Biochem., 94, 22 (1979)

# 生体内の条件下における窒素酸化物のボルタンメトリによる研究

横浜国立大学工学部 前原孝史 朝倉祝治

1. 目的 窒素酸化物の生体に対する影響はまだ十分に解明されていないが、 $NO_2^-$ に強力な metHb 形成作用のあることが注目されている。そこで本研究では、生体条件に類似した水溶液中における窒素酸化物の酸化力についてボルタンメトリおよびコロソメトリを用いて調べた。

2. 方法 水溶液として生理的食塩水(0.9% NaCl 水溶液)および 0.3M  $K_2SO_4$  水溶液を用いこれにそれぞれ  $NaNO_2$ 、 $NaNO_3$ 、 $KNO_2$ 、 $KNO_3$  を加えて 0.1M とするよう調整した。指示電極にはボルタンメトリにおいては白金電極、コロソメトリにおいては銅電極を用いた。双方とも対極には白金電極、参照極には飽和カロメル電極を使用した。そして、コロソメトリは分極抵抗法によって行なった。

3. 結果 生理的食塩水系のボルタングラムを Fig.1 に示す。 $NaNO_2$  を含む系において +1V (vs. S.C.E.) 付近に  $NaCl + NaNO_3$  系および  $NaCl$  のみの系ではみられない酸化波が現われた。種々の走査速度におけるこのピーク電流値の pH 依存性を Fig.2 に示す。 $K_2SO_4 + KNO_2$  の系でも同様な結果が得られた。ところで、亜硝酸の平衡は次のような pH 依存性があると言われている。 $\log([NO_2^-]/[HNO_2]) = -3.35 + pH \dots (1)$  したがって、この酸化波は  $NO_2^-$  の酸化、 $NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \dots (2)$  によるものと考えられる。次に還元波についてみると、 $NaCl$  のみの系と異なる新しいピークは亜硝酸塩および硝酸塩の系ともみられなかった。しかし、-0.8V (vs. S.C.E.) 付近の還元波についてブランクとの差をとると、 $NaNO_2$  の場合には Fig.3 のような pH 依存性を示す。これより、pH 2 以下で強い酸化力を有し、また pH 3 付近では異なる原因による酸化力を有することがわかる。Fig.4 に  $KNO_2$  および  $KNO_3$  を含む系でのコロソメトリの結果を示す。ボルタンメトリからは酸化力が低いと考えられる pH 3 付近の方が pH 2 以下の領域よりも銅に対して強い腐食作用を示すことがわかる。なお、硝酸塩はボルタンメトリおよびコロソメトリでは変化はほとんどみられなかった。これより、硝酸塩にはほとんど酸化力がなく、亜硝酸塩の酸化力は pH によって大きく左右されることわかる。また pH 3 付近では化学種の急激な変化が起こっていると予想される。

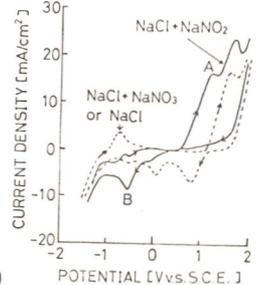


Fig.1

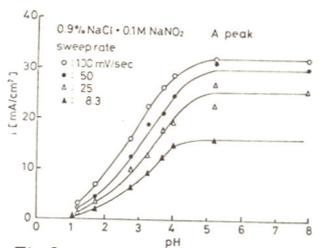


Fig.2

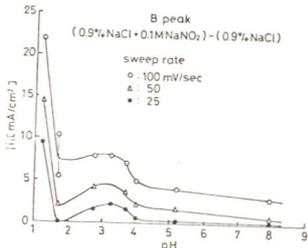


Fig.3

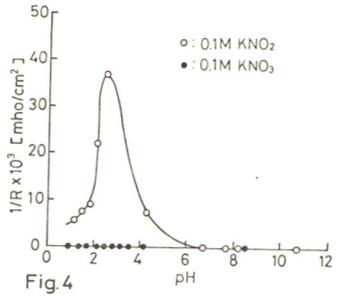


Fig.4

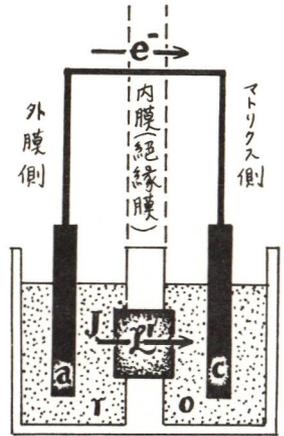
# ミトコンドリア内膜中電子伝達系および 共駆 ATP 合成系の燃料電池モデル

(有) フォセコ・ジャパン・リミテッド 技術企画室

山岡 英樹

真核細胞内でエネルギー代謝を担当する器官はミトコンドリアであり、特にその内膜が本質的な代謝機能を分担していることに現在ほぼ異論がない。他方、好気性生物のエネルギー攝取方式は炭水化物等の還元性物質を燃料とし酸素を酸化剤として恒温恒圧下で作動する燃料電池のそれに類似するとする定性的見解が存在した (Del Duca & Fuscoe 1965; Bockris 1967)。

筆者はミトコンドリア内膜でのエネルギー攝取・変換が両極間に電極器のような電子伝導性負荷を連結した通常タイプの電池ではなく、右図に示すように教科書に載っていないような一風変わった電極短絡型電池の方式に従うのではないかと考えている (詳細は *Z. phys. Chem. Leipzig* (1980) 印刷中)。本燃料電池モデルの基本的 postulates を酸化的磷酸化部位 III (チトクロム c 還元型 / チトクロム c 酸化酵素 / 分子状酸素 / ATP 合成酵素複合体) を具体例として述べると: i) ミトコンドリア内膜の非活性構造部分は人工磷脂質二重層 (黒膜) 類似の絶縁膜で構成されている。ii) チトクロム c 還元型が燃料 T, 溶存酸素が酸化剤 O の働きをやる。iii) 膜内在性蛋白チトクロム c 酸化酵素が両電極及び短絡導線に相当し a 及び c 部位がそれぞれ T 及び O に対し基質特異性を有する。iv) ATP 合成酵素複合体はイオン (プロトン) 伝導性エネルギー変換器 (負荷) J であり、ADP, 無機磷酸およびマグネシウムイオンの供給があり且つ十分な直流電圧が内膜をよぎると複合体両端に印加されたとき始めてイオン導通性を示し ATP を合成する。v) 両電極 a および c およびエネルギー変換器 J で起る過程は可逆的であり、図に示した電子流  $e^-$  およびイオン電流 J の方向と逆向きの過程も可能である (実験的証明の可能性について触れない)。



本燃料電池モデルは Mitchell の化学浸透カプリング説に相似しているように思えるが、両者が果して物理的に等価であるかどうかについて筆者は現時点において未だ最終的結論を得るに至っていない。論議の対象となる英を二、三列記すれば: 1) Mitchell 説では電極・電池・電解・過電圧・分極といった電気化学用語が (少くとも explicit に) 全く使われていない。2) Mitchell 説では内膜内在性電子伝達系が内膜をよぎる能動輸送システムあるいはプロトンポンプとして機能してプロトン勾配を生じ、これが ATP 合成酵素複合体のプロトン駆動力として働くと考えたが、本モデルでは T・O 間の Galvani 電位差が直接に ATP 合成酵素複合体に押し働く。3) プロトンポンプによる汲み出されたプロトンはゼンゼン沖合に逃散してしまわないのだろうか? 本モデルでは  $e^-$  流れは必ず J 流れに等しく flux の loss はあり得ない; あるとすれば過電圧的 loss だけ。4) 電子伝達系は膜内で合目的にむしろプロトン勾配 (分極) を最少にするようなベクトルの配列をしているのではないか?

# チトクロムC<sub>3</sub>の水銀電極への吸着

横浜国大・工, 静岡大・教育, 分子科学研究所  
仁木克己, 熊谷博彦, 八木達彦, 井口洋夫

## 1. 目的

硫酸還元菌, 宮崎のチトクロムC<sub>3</sub>は分子量約14000の4ヘムタンパク質で, 電極と直接しかも可逆的に1電子4段階反応を行なうなど, 一般のタンパク質にはない特異な性質を持つことが我々の研究によ, て明らかにされている。本研究は, チトクロムC<sub>3</sub>の滴下水銀電極上での表面過剰量を種々の方法で評価するとともに, このヘムタンパク質分子内での電子の移動の機構について知見を得ようとするものである。

## 2. 実験

硫酸還元菌, 宮崎, チトクロムC<sub>3</sub>の0.03Mリン酸緩衝溶液(pH7)を試料とし, 水銀電極表面への吸着量の評価および電極反応の測定に位相并列型交流ポラログラムを用いた。また, ポテンシャルステップクロノクーロメトリーを用い同様の測定を行なった。

## 3. 結果

支持電解質のみの場合と, チトクロムC<sub>3</sub>を含む溶液の微分容量曲線を比較すると, 全測定電位範囲(0~1V vs. SCE)で, 水銀電極へのチトクロムC<sub>3</sub>の吸着による微分容量の低下が認められた。また, チトクロムC<sub>3</sub>濃度 $1.03 \times 10^{-4}$ Mでは滴下時間4秒で吸着が飽和に達しているとみなされた。このときの被覆率を $\theta = 1$ として等温吸着線を描くと低濃度域ではHenryの法則に従った。これを $\theta = 1$ に外挿したときの濃度CからKorytaの式

$$\Gamma^{max} = 0.736 \times C (D t_d)^{1/2} / \theta \quad (\text{mol/cm}^2)$$

C: 濃度 (mol/cm<sup>3</sup>), D: 拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec), t<sub>d</sub>: 滴下時間 (sec)

を用いて最大表面過剰量 $\Gamma^{max}$ を求めると, 電極電位-0.3, -0.7, -0.9V vs. SCEについて, それぞれ1.1, 0.8,  $0.9 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup>を得た。位相并列型交流ポラログラムは測定周波数1kHz以上で反応種の拡散に基づく抵抗が溶液抵抗に較べ無視できるようになり, 抵抗成分は溶液抵抗にほぼ等しくなる。このときの反応容量ピークは吸着種のみの反応容量によるものと考えられる。これより吸着種の反応容量C<sub>a</sub>を評価し, Laitinen-Randlesの式

$$\Gamma = C_a RT / (n^2 F^2 \alpha^2 A) \quad (\text{mol/cm}^2)$$

$\alpha$ : 還元率 (= 0.5), A: 電極面積 (cm<sup>2</sup>)

を用いて表面過剰量を評価した。このとき, ポテンシオメトリーのNernst-slopeより求めた見かけ上の反応電子数 $n = 0.64$ を用いて表面過剰量 $1.1 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup>を得た。また, 吸着種の反応容量部分の積分からの評価に $n = 0.64$ を用いて表面過剰量 $1.2 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup>を得た。

ポテンシャルステップクロノクーロメトリーでは, Q vs. t<sup>1/2</sup>が直線になり, 電位-0.7V vs. SCEでの反応が拡散律速で酸化型チトクロムC<sub>3</sub>の拡散係数が $1.1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/secであることが確認された。しかし, 吸着種の放電量については電気二重層の充電量の評価が難しいなどの理由から評価ができなかつた。

以上の結果に基づいて, チトクロムC<sub>3</sub>分子内の電子の移動について論ずる。

## 燃料電池発電に関する研究

城上 保 (東芝総合研究所)

燃料電池は、連続的に燃料を電気化学プロセスを経て酸化させ、その酸化過程にて放出されるエネルギーを電気エネルギーとして直接取り出す、直流発電装置ということができる。Sir. William Grove による原理的発明(1839年)に端を発した燃料電池の開発は、Bacon 型濃厚アルカリ電解質  $H_2-O_2$  燃料電池(1932~1958年)、Gemini (1962年)ならびに Apollo (1967~1968年) 宇宙船用の  $H_2-O_2$  燃料電池を経て、TARGET プロジェクトや FCG-1 プロジェクトが組織され、実用規模の発電装置として実証テストが実施される段階に到達した。

燃料電池発電装置の高用化には

- (1) 高性能・高エネルギー変換効率
- (2) 長寿命
- (3) 合理的なコスト

の三氏が同時に満たされることが必要である。

アルカリ水溶液系電解質の燃料電池は、純水素を燃料とし純酸素を酸化剤として用いる場合には非常に高性能であって信頼性も高いが、寿命の面で民生用としては問題があり、宇宙用とが深海作業用などの特殊な用途に使われるに過ぎない。

燃料として、炭酸ガス混在のままの改質水素を使うにはリン酸や硫酸水溶液を電解質に用いるが、熔融炭酸塩を電解質に用いるか；または  $ZrO_2$  などの固体電解質を用いる燃料電池が必要になる。このうち濃厚リン酸溶液を用いる燃料電池を第一世代型と称し、150~200°C で運転する。熔融炭酸塩を用いるものを第二世代型と称し、650~700°C で運転し、最後の固体電解質燃料電池を第三世代型と称し、1,000°C 以上で運転するものである。

第一世代型燃料電池は、TARGET プロジェクトでフィールドテストを終え、40kW 定格の商用機の開発が進められており、また、4.5MWAC の FCG の実証テストが New York 市で始められようとしているところである。

エネルギー有効利用の立場で位置付けると、電力変換効率の向上とともに排熱の有効利用が重要研究課題であり、また低コスト化のためには燃料電池本体の構造改善とともに電極触媒の低減化・不使用化あるいは貴金属から他物質の代替化が重要である。燃料電池本体が燃料電池発電装置に占める割合は、核能的には  $1/3$  程度、コスト的には  $1/4$  程度でなければならぬといわれているが、対応すべき問題点が明確になってきたことは、燃料電池発電が実用に近づいたことの証明でもある。燃料電池発電の効率をさらに向上させ、低コスト化を図るとともに、燃料の多様化に対応することも重要課題であり、第一世代型ばかりでなく、第二世代型燃料電池の研究も非常に重要であると考えらる。

## 電力貯蔵と電池

東京大学工学部 笛木和雄

電気化学協会では、エネルギー問題が当協会と密接な関連を有する重要問題であるとの認識に立って、昭和52年エネルギー会議（議長 向坊隆東大総長）を設け、その下部機関として二つの委員会を設置した。その一つが電力貯蔵委員会（委員長 堀一郎東電副社長）で、同委員会では電力事業と電気化学工業との境界にある技術的問題や電力貯蔵への電気化学技術の役割につきこれまで調査検討を行なって来ており、近くその報告書が提出される運びとなっている。本講演はその調査結果のうち特に上記題目に関する部分に重点を置いて口頭報告するものである。

わが国の電力事業は日本経済の発展に伴って著しい伸びを示し、昭和53年度の総電力量は昭和26年度の実に13.6倍に達している。その間需要パターンにも大きな変化があったが、特に夏季冷房需要の増加が原因となって、昭和43年頃から冬ピーク夏荷型から夏ピーク夏荷型に転じ、時間帯では夏の午後の需要ピークが目立つようになった。その結果、季節間・昼夜間の需要格差が増大し、発電設備の年負荷率も昭和26年の72.9%から昭和53年の59.7%へと急激に低下をみせている。一方、電源立地難の深刻化、発電所建設期間の長期化から、電力の安定供給確保が次第に困難になりつつある。従って夏荷の平均化をばかすることは重要な問題となり、季節別料金制度の導入や需給調整契約制度の整備・拡充が検討されている。

ロードレベリングやピークシェーピングを設備的に行うことも当然必要で、その有力な方法の一つが電池の利用である。二次電池を従来型電池、高温型新型電池、常温型新型電池に大別すると、従来型電池のうちではコスト、エネルギー密度、寿命、Wh 効率などを総合判定して、鉛蓄電池のみが適合性あるもの結論となる。ロードレベリング用鉛蓄電池のアメリカでの開発目標の一例は、毎日充電7時間・放電10時間、Wh 効率70%以上、期待寿命2500 サイクル（10年以上）、コスト 20~25ドル/kWh + 80ドル/kWである。鉛蓄電池による電力貯蔵は需要端のような使用場所の有効と考えられる。高温型新型電池としてはNa-S系、Li-S系、Li-Cl系の二次電池が開発された。この型の電池の特徴は理論エネルギー密度が大まなことで、材料が資源的に豊富なことであるが、電池の充放電特性、寿命、型・温度の制御性、安全性、コストなどに問題がある。常温型新型電池としては現在Zn-Cl<sub>2</sub>系、Zn-Br<sub>2</sub>系、レドックスフロー型の電池が研究されている。Zn-Cl<sub>2</sub>電池はCl<sub>2</sub>とCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oとして貯える所な大きな特徴がある。Zn-Br<sub>2</sub>電池には溶解型と固定型があり、エネルギー密度60Wh/kg、エネルギー効率60%という報告がある。レドックスフロー型電池では陽極用 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 、陰極用 $Ci^{3+}/Ci^{2+}$ などのレドックス系が用いられる。

その他として水素・酸素燃料電池と水電解の組み合わせ方式も考えられる。



## 水からの水素製造 - 熱化学法を中心として

豊橋技術科学大学物質工学系 小寺 嘉秀

1. まえがき<sup>1)</sup> 水素の二次エネルギーとしての重要性が明らかになってから15年を経過した現在、水からの水素製造についての進展は他の分野より遅れており感がある。特に熱化学法については一時期より後退し、これは電解法またはハイブリッド法の進歩とも関係するが、余り長びきり予とはいえない。ここでは世界および日本の現状を概説する。

2. 電解法 高温高压水電解については Lurgi 社が最も進んでいる<sup>2)</sup>が、数年前に事故を発生した。日本では昭和電工が今年3月から  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ kg/cm}^2$  のテストプラントの運転を開始する。陰極には表面積大ニッケル、陽極には同様のニッケルに活性化処理を施したものが用いられる。固形高分子電解質(SPE)を用いた電解についても研究が行われている。

3. 熱化学法 数年前までには多くのサイクルが提案され、その中の反応についての実験が行われたが、最近では新しいサイクルの提案は少なくなっている。むしろ従来出されたサイクルについての見直しや有望なサイクルについての化学工学の立場からの検討が行われている。例えは西独の出版物<sup>3)</sup>にみれば資源的観点からこれをに用いられる元素として

O, Fe, Ca, Mg, H, Ti, Cl, P, C, Mn, S, N, Cr, Ni, V, Zn, Cu  
が挙げられており、Knocke<sup>4)</sup>は Fe, Mg, Mn, Cl, S の5元素についてのサイクル設計と計算している。Fe-Cl系は従来まで最も活発に調査するに実験が行われた系であるが、Isra 研究所の研究の中断により他の系に重点が置かれている様に思われる。中断の理由は熱効率の低くことが挙げられたが、同時に耐食材料として適当なものが見出せなかったこともあると思われる。最近ではSを含む系が注目されており、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の熱分解<sup>5)</sup>や  $\text{H}_2\text{S}$ の直接分解の研究<sup>6)</sup>も行われた。Fe-S系, Mg-S系および Mn-S系についてはデータも豊富である<sup>7)</sup>が、この何れかについての選定は未だ定められていない。日本では Ca, Mg-I 系についての装置材料の試験や分離操作の研究が行われているが、これらの問題の解決策はえられていないといえる。さらに CO, メタン, メタノールなどの炭素化合物を利用したサイクルの研究も始められたが、難しい問題が残されている事が予想される。

4. ハイブリッド法<sup>8)</sup> ハイブリッド法の中古を用いる方法は余り行われて、むしろ本島藤島法<sup>9)</sup>が注目されている。電解との組合せについては  $\text{SO}_2$ 系およびハロゲン系<sup>8)</sup>があり、特に前者は多く研究され、多くのデータが蓄積された。この場合にも  $\text{H}_2\text{SO}_4$ の熱分解の問題があり、今度も研究されるであろう。直接熱分解、直接光分解、放射線分解<sup>10)</sup>や生物を用いる方法については別に語る。

文献 1) 小寺, 工器屋, "水素燃料", 化学総説 No.12, 日中化学会編, p.133 (1976). 2) Lurgi Express Information T1084/673 3) Bundesminist. Forschung Technol., "Auf dem Wege zu neuen Energiesystemen Teil III", p.45 (1975). 4) K.F. Knocke, J. Schubert, Final Report EUR, 045-72-7 ECID (T), (1973). 5) M. Dokiya, T. Kanoyama, K. Fukuda, Y. Kotera, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2657 (1977). 6) K. Fukuda et al., I.E.C. Journal.

ここで よしひて

17, 243 (1978) 7) A. Fujishima, K. Honda, Nature 238, 37 (1972). 8) M. Dokiya, Y. Kotera, J. Hydrogen E.L.117 (76)

# 環境計測におけるセンサ

九州大学総合理工学研究科 清山哲郎

現代の科学技術は専門的領域にとらわれることなく、関連する諸科学技術の総合・結果により新に展開がなされることが多い。その際、電気化学がその学問的性格から重要な柱となる分野が少なくない。センサ、特に化学センサもそれに当ると言えよう。化学センサはLPG用ガスセンサの实用化以来、今日では社会的にも産業的にも重要性が認められ、応用多岐にわたる進展をみせている。それらの多くは電気化学と密接にかかわるところから、協会では昭和52年6月に化学センサに関する調査、研究活動の場としてセンサ研究懇談会を発足させ今日に及んでいる。環境計測の観点から化学センサをみたとき、話を大気および排ガスに限定すれば、被検物質としては、(1)可燃性ガス、LPG、都市ガス (2)CO、(3)CO<sub>2</sub> (4)O<sub>2</sub> (5)NO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> (6)H<sub>2</sub>O (7)その他有毒ガス、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、有機系ガス等があり、いずれも年ごとに重要になりつつある。一方このために用いられるセンサとして、現在实用化されている主要なものには、酸化物半導体方式、接触燃焼方式、固体電解質方式のものがある。しかし化学センサは、気体の中に含まれる特定の成分ガスの示す物理的あるいは化学的現象を電気的信号に変換できればよいのであるから、その方式は色々と考えられ、新しい方式の提案が少なくない。このうち化学的現象—ガスの吸着、平衡および反応—を利用するものについて下表にまとめてみた。物理的現象を利用するものについても、焦電素子を結合した赤外線吸収式をはじめ種々の方式が開発されつつある。实用化学センサとしては、ガス感度、精度、選択性、応答速度、長期安定性、メンテナンス、経済性、測定濃度範囲、携行性等は種々の観点からの要求を満たさなければならぬが、これらの要求は当然使用目的により異なる。例えば酸素センサについては、微量酸素を討察にする場合と、酸素欠防止を目的とする場合では、その内容は大幅に異なってくる。化学センサの歴史は、まだ浅いだけに今後ますます多様なセンサが開発され、発展していくものと思われる。

表. 化学的現象を利用するガスセンサ

| タイプ   | ガスセンサ        | センサ材料の例                                                                                                                                              | 被検ガス例                                                                            |
|-------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| ガス吸着  | 半導体ガスセンサ     | SnO <sub>2</sub> , ZnO, Y-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag <sub>2</sub> O+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ln(1-2)Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> | LPG, CO, アルコール, 可燃性ガス, NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O 他                      |
|       | 表面電位変化型ガスセンサ | PdゲートFET, Ag <sub>2</sub> O                                                                                                                          | H <sub>2</sub> , CO                                                              |
|       | 湿度センサ        | Niフェライト, ZnO-Li <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | H <sub>2</sub> O                                                                 |
|       | 水晶振動子式センサ    | 水晶振動子 + 吸着材                                                                                                                                          | H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O                                               |
| ガスの平衡 | セラミック酸素センサ   | TiO <sub>2</sub> , CoO, MgO-CoO, MnO                                                                                                                 | O <sub>2</sub>                                                                   |
|       | 固体電解質センサ     | ZrO <sub>2</sub> -CaO, ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                               | O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , 可燃性ガス |
|       | イオン電極        | ガス電極                                                                                                                                                 | CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>                              |
| ガス反応  | 接触燃焼式センサ     | Pt線 + (Pt, Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                                                                                                       | 可燃性ガス                                                                            |
|       | 電解型センサ       | 定電位電解セル                                                                                                                                              | CO, SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>                       |

# 大気汚染と健康

横浜国立大学工学部 小林 義隆

公害現象の中で大気汚染は水質汚濁と共に大きな位置を占めている。ところで人間(成人)は1日に約1万リットルの空気を呼吸し、食物をなして5週間、水をなして5日間生存可能であるが、空気をなしては5分と生存できない。その呼吸する空気が汚染されていると汚染物質は呼吸器に直接影響する許りでなく呼吸器を通じて体内に侵入し、細胞、組織、器官などに影響を及ぼすことになる。一概に大気汚染物質といつてもそれぞれ生物学的影響を異にしている。例えば、代表的汚染物質と考えられて来た二酸化イオウは気道と刺戟する許りでなく水溶性で、比較的上部の気道粘膜に溶けて吸収される。紫外線や微粒子などの存在によって更に酸化されて生じた硫酸ミストやデイズル排気中に含まれる強酸性ふんじんになると人体に対し一層はげしい作用を有する。また、現在、問題視されている二酸化窒素は二酸化イオウにくらべれば水に溶けにくく、従つて、気道の深部にまで達することが考えられる。一酸化炭素はこれらとは異なり、血液中のヘモグロビンと結合して酸素の運搬機能に障害を与える。鉛は最近では以前より問題が少なくなつて来ているが、このものは赤血球の生成などを阻害する。光化学スモッグを形成する二次汚染物質はまず眼、咽頭などの体の表面に近い粘膜に対し刺戟を与える。上述のようにそれぞれの汚染物質により、人体に反ぼす作用機序が可成り異つてゐる。現在ではすでに單に呼吸器のみならず血液や眼、鼻などの臨床の場にも大気汚染問題が、わりあひをもつてゐる。大気汚染の人体影響について、大気が可成り汚染されている環境のもとで、大部分の人々が一応支障なく社会生活をしてゐるからその人体影響はそれ程問題に及ぶべきではないであらうという考え方又はせき、痰、上気道の刺激症状などを簡單にすべて大気汚染のせいにしてしまふ、すなわち、ある種の呼吸器疾患の原因を十分に検討することなく、大気汚染の作用にまづびつてしまふ考え方はその何れも正しくない。大気汚染は一般的には地域社会の問題であり、そこには健康人も病人もゐるし、性別、年齢別とさまざまであり健康状態は多種多様である。従つて、公害現象に対し最も抵抗力のない人や感受性の強い人に対する公害現象の影響こそ着目しなければならぬ。また、公害現象は人が作り出したものであるから、原理的に人の力で防止できるものであつて、その原因を取り除くことにこそ意義があるのである。

現在、補償法による大気汚染指定疾病としては慢性気管支炎、気管支ぜん息、ぜん息性気管支炎及び肺気腫並びにこの続発症が定められている。そして、これらの疾病による被認定者数は53年1月末で6,1902人となつてゐる。大気汚染から人の健康を守るためには疫学的手法の他に理工学的手法が極めて大切である。中でも電気化学的手法は特に環境空気中における汚染物質の計測をはじめとしてその果す役割は極めて大きい。こゝでは大気汚染物質のバックグラウンド、重金属特に鉛の影響、呼吸器失患、光化学スモッグおよび喫煙の影響などについて、大気汚染の現状と共に健康影響のあらましを述べる。



C 101 ~ C 125

C 203 ~ C 229

~~~~~C 会 場~~~~~

## 溶液中の二価遷移金属-エチレンジアミン錯体のX線構造解析

東京工業大学大学院総合理工学研究科

○大瀧 仁志, 藤田 忠男, 山口 敏男

1. 目的 二価遷移金属イオンのキレート錯体は、分析化学、錯体化学の分野のみならず、生物化学、電気化学などにおいても深い関心と持たれている物質であるが、溶液中の立体構造に関してはこれまで定性的な知見が得られているにすぎない。本研究では、溶液のX線回折法により、溶液中の  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  のエチレンジアミン錯体の構造を決定した。これらの錯体の大部分は結晶構造解析の結果も報告された例がない。

2. 方法 試料溶液はいずれも金属イオンとして  $1 \sim 2 \text{ mol dm}^{-3}$  程度を含み、その  $2.2 \sim 5$  倍程度のエチレンジアミンを含んでいる。従来知られている平衡定数から算定すると、これらの溶液中ではビス錯体とトリス錯体が生成していると考えられる。試料溶液は大別して2種類ずつ調製した。一方の溶液には主としてビス錯体が、他方の溶液には主としてトリス錯体が存在する溶液を試料とし、それぞれの錯体の構造を解析した。装置は日本電子製θ-θ型X線回折装置を用い、実験は  $25^\circ\text{C}$  でおこなった。

3. 結果 ニッケルにおいてはビス(エチレンジアミン)ニッケル(II)錯体はさらに2個の水分子と配位し、ほぼ正八面体を形成していることが示された。トリス錯体は正八面体構造である。Ni-N結合距離はビス錯体のほうが明らかに短い。銅錯体においては、ビス錯体は歪んだ八面体構造としており、軸方向に配位している2個の水分子と銅イオンとの距離はかなり長くなっている。この距離はいままで溶液中で観測されたアーク錯体 ( $2.43 \text{ \AA}$ )、テトラアンミンジアーク錯体 ( $2.33 \text{ \AA}$ ) 中の Cu-O 結合距離よりもはるかに長く、ビス(エチレンジアミン)銅(II)錯体は、平面四配位構造で、2個の水分子は事実上銅イオンには配位していないとみることもできる。亜鉛およびカドミウムイオンのエチレンジアミン錯体は類似した構造をもち、ビス錯体はともに正四面体構造であり、またトリス錯体はいずれも正八面体構造である。中心金属と窒素原子との結合距離はいずれの場合もビス錯体のほうが短い。その差はカドミウムの場合には極めてわずかである。

結果を表1にまとめて示した。

TABLE 1. The Structures and the Bond Distances within Ethylenediamine Complexes

| Metal     | Structure               | $r_{M-L}/\text{\AA}$   |
|-----------|-------------------------|--|
| $Ni^{2+}$ | $Ni(OH_2)_2(en)_2^{2+}$ | { 2.10 (Ni-N, Ni-O) <sup>a</sup><br>2.82 (Ni...C)  |
|           | $Ni(en)_3^{2+}$         | { 2.20 (Ni-N) <sup>a</sup><br>2.88 (Ni...C)  |
| $Cu^{2+}$ | $Cu(OH_2)_2(en)_2^{2+}$ | { 1.93 (Cu-N <sub>eq</sub> ) <sup>b</sup><br>2.92 (Cu-O <sub>ax</sub> )<br>2.89 (Cu...C) |
|           | $Cu(en)_3^{2+}$         | { 1.92 (Cu-N <sub>eq</sub> ) <sup>b</sup><br>2.22 (Cu-N <sub>ax</sub> )<br>2.83 (Cu...C) |
| $Zn^{2+}$ | $Zn(en)_2^{2+}$         | { 2.13 (Zn-N) <sup>c</sup><br>2.89 (Zn...C)  |
|           | $Zn(en)_3^{2+}$         | { 2.28 (Zn-N) <sup>c</sup><br>3.00 (Zn...C)  |
| $Cd^{2+}$ | $Cd(en)_2^{2+}$         | { 2.34 (Cd-N) <sup>d</sup><br>3.04 (Cd...C)  |
|           | $Cd(en)_3^{2+}$         | { 2.37 (Cd-N) <sup>d</sup><br>3.18 (Cd...C)  |

a) T. Fujita and H. Ohtaki, to be published,  
b) T. Fujita and H. Ohtaki, to be published,  
c) T. Fujita, T. Yamaguchi and H. Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3539 (1979), d) T. Fujita and H. Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.

**目的** イオン性融体の電解伝導率 $\kappa$ (electrolytic conductivity; 従来、比伝導度と呼ばれていた)は一般に温度 $T$ の関数として

$$\kappa = a' + b'T + c'T^2 \quad (a', b', c' \text{ は定数, } c' < 0) \quad (1)$$

と表わされることから、 $T$ に対して極大値が存在することが予想され、事実、熔融 $TlCl$ に対して実験的に確認されている<sup>1</sup>。一方、イオン伝導と密接な関係のある自己拡散係数には温度に対して極大値は見出されていない。この違いに対して分子動力学シミュレーション(molecular dynamics simulation)を用いて一つの解釈を提出する。

**方法** 対象の塩としては実験的に上記の現象が見出されている $TlCl$ を選んだ。二体ポテンシャル $\phi_{ij}$ として(2)式に示すBorn-Mayer-Huggins型のものを用い、そのパラメーターはMayer<sup>2</sup>が結晶について求めたものを用いた。

$$\phi_{ij}(r) = -\frac{z_i z_j e^2}{r} + b_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{c_{ij}}{r^6} - \frac{d_{ij}}{r^8} \quad (2)$$

ここで $e$ は単位電荷、 $\rho, b, c, d$ のパラメーターの値は表1に示す。基本セルには $108$ 個ずつの $Tl^+$ と $Cl^-$ を置いた。基本セルの一辺の長さは密度の実験値 $\rho_d = 6.893 - 1.80 \times 10^{-3} T$ から求めた。

**結果** 内部移動度 $b_i$ はシミュレーションで求められる隣接する異符号イオンの互に離れる速さ $v$ とはほぼ比例することが分っている<sup>3</sup>ので

$$b_i = kv \quad (k \text{ は温度に依存しない定数}) \quad (3)$$

これを良く知られている関係式 $\Lambda = kV$ ( $\Lambda$ : モル伝導率,  $V$ : モル体積),  $b_i = \Lambda/F$ ( $F$ : Faraday 定数)と組み合わせて

$$\kappa = kFv/V = k'(v/V) \quad (4)$$

が導かれる。図1に $v/V$ の値と平均二乗変位から得られた自己拡散係数 $D$ の値を $T$ に対してプロットした。図から分るように電解伝導率に極大値が存在する。

**考察** シミュレーションで求められた他の物性値の実験値との一致はあまり良くないから用いた二体ポテンシャルのパラメーターは適当ではなく、定量的な議論は不可能であるが、このように電解伝導率の極大はパラメーターの値の如何にかかわらずシミュレーションで再現できるものと思われる。温度が非常に高くなるにつれて電解伝導率が減少するのは、次のように考えられる。温度が上昇し体積が増大するにつれてイオンの数密度が減少し、第二近接イオン(同符号イオン)との距離が増大するため、第一近接イオン(異符号イオン)はより強く引きつけられて離れにくくなり、イオンの運動自体は活発になってくるが、電導への寄与の度合いはあまり増加せず、(4)式において $V$ の値の増大が大きくなるためである。

このように、この現象に対して特別な電導機構を仮定しなくても普通のイオン伝導機構で十分説明できる。

計算は分子科学研究所のHITAC M-180で行った。

Table 1. Parameters

| $i - j$                            | Tl-Tl | Tl-Cl | Cl-Cl |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| $b$ ( $10^{-19}$ J)                | 1272  | 2429  | 4508  |
| $c$ ( $10^{-79}$ Jm <sup>6</sup> ) | 268   | 179   | 133   |
| $d$ ( $10^{-99}$ Jm <sup>8</sup> ) | 500   | 346   | 268   |
| $\rho$ (pm)                        | 35.6  |       |       |

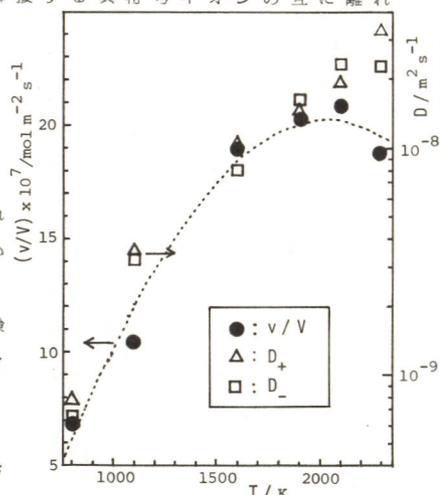


Fig. 1.  $(v/V)$  and  $D$  vs.  $T$

1 P.L. Spedding, *Electrochim. Acta* **18**, 111(1973).  
 2 J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 327(1933).  
 3 I.Okada, R.Takagi and K.Kawamura, *Z. Naturforsch.* **34a**, 498(1979); id., *ibid.*, submitted.

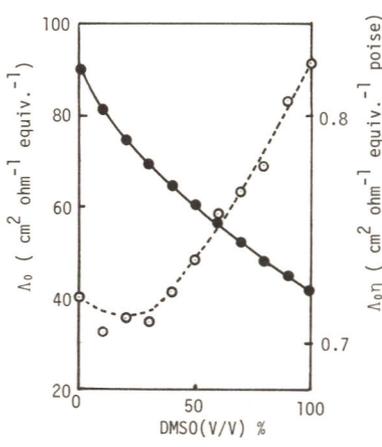
DMF-DMSO 混合溶媒中の  $TlClO_4$  の電気伝導度

近畿大学理工学部 沢田 恵夫

1. DMF-DMSO 混合溶媒中でのポーラログラフ波高から  $Tl^+$  イオンのストークス半径は DMF から DMSO の割合が増加するに従って凸形の曲線状に  $5.6 \text{ \AA}$  から  $2.2 \text{ \AA}$  まで変化することがわかったので、同じ系でイオン溶媒相互作用および溶媒間相互作用を考察するため、更に  $TlClO_4$  の導電率を測定し、イオンサイズパラメータおよびストークス半径を求めて、両者を比較検討することを試みた。

2. 組成を 10% づつ変化させた DMF-DMSO 混合溶媒に原液を添加することにより重量モル濃度の溶液を調製して、密度により容量モル濃度に換算した。1-3 KHz の正弦波を用いてインピーダンスブリッジにより  $25 \pm 0.02^\circ \text{C}$  で  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ M}$  濃度範囲の溶液抵抗を測定し、周波数無限大以外挿した。粘度の測定結果から Jones-Dole 式  $[\eta_r = 1 + Ac^2 + Bc]$  の B 係数を求めた。用いた平滑白金極のセル定数は  $0.1534, 0.1492$ , および  $0.1559 \text{ cm}^2$  であった。溶媒はいずれもモレキュラーシーブス A タイプで脱水してから減圧蒸留した。カールフィッシャー滴定による水分含量は 0.03% 以下で、比伝導度は  $2 \sim 5 \times 10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。

3. DMF から DMSO の割合の増加に従って、密度は  $0.9479$  から  $1.0999 \text{ g ml}^{-1}$  まで直線状に増加し、密度係数も  $0.25$  から  $0.27 \times 10^3 \text{ g}^2 \text{ ml}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  に増加した。粘度は  $0.799$  から  $1.989 \text{ cp}$  まで少し凸形の曲線状に上昇したが、Jones-Dole B 係数は  $0.6$  から  $0.5 \text{ mole}^{-1}$  まで低下した。これらと当量伝導度の結果から Kay のプログラムにより  $\lambda_0, a$  および  $K_1$  を計算したが、すべての溶媒組成で負の  $K_1$  値が得られた。従って、この系では会合していないことがわかったので、次の非会合の場合の Fuoss-Onsager 式  $[1 = 1_0 - \lambda_0 c^2 + E c \log c + (J(\lambda) - B \lambda_0) c]$  により、 $\lambda_0$  と  $a$  を計算した。 $\lambda_0$  および  $\lambda_0 \eta$  を溶媒組成に対してプロットすると図のようになる。図から明らかのように、 $\lambda_0$  は DMF から DMSO の割合が増加するに従って低下するが、



$\lambda_0$  and  $\lambda_0 \eta$  for  $TlClO_4$  in DMF-DMSO mixed solvents at  $25^\circ \text{C}$

$\lambda_0 \eta$  は 20% 附近で減少して 50% 附近から増加する傾向にある。これはポーラログラフ波高からの結果に類似していることを暗示している。しかし Fuoss-Onsager 式の解析から得られるイオンサイズパラメータはこのような明瞭な傾向を示さず、 $5 \sim 8 \text{ \AA}$  の範囲でバラついた。又  $K_1$  の値がないので確かなことはわからないが、DMF と DMSO 中での  $ClO_4^-$  のストークス半径がほぼ等しいことから、 $ClO_4^-$  がいずれの溶媒中でも溶媒和しないと仮定して、 $\lambda_0$  から  $Tl^+$  のストークス半径を計算すると、ポーラログラフ波高からの  $Tl^+$  のストークス半径とほぼ等しくなる。以上の結果から  $Tl^+$  は DMSO 20% 附近で最も大きな運動単位を占めると考えられる。

## Zn(II)/Zn(Hg)系における電極反応速度の温度依存性

姜寿福\* 松田清\*\* 玉虫伶太\*\*

(\*朝鮮大学校, \*\*理化学研究所)

はじめに 電極反応速度パラメータに関するデータはこれまで種々の系について多数報告されているが、温度変化に対する情報は極めて少ない。そこで、く形波ポーラログラフィーを用いて種々の支持塩中における電極反応、 $Zn(II) + 2e(Hg) \rightleftharpoons Zn(Hg)$  の標準反応速度定数  $k_c^*$  を温度を変えて測定し、その温度変化より活性化エンタルピー  $\Delta^{\ddagger}H$  と活性化エントロピー  $\Delta^{\ddagger}S$  を求め、それらを比較検討した。

方法 Zn(II)の濃度は主に1mMとした。支持塩には  $NaNO_3$ ,  $NaClO_4$ ,  $KCl$  と  $KBr$  の  $1 \text{ mol/dm}^3$  水溶液を用いた。作用電極にはDMEを使用し水銀表面での温度を溶液温度と等しくする為、キャピラリーを約10cm溶液中に浸した。拡散限界電流、可逆半波電位及びZnイオンの拡散係数は直流ポーラログラムより求め、各温度におけるアマルガム中のZnの拡散係数はHgの粘度の温度変化よりワルデン則を用いて算出した。解析方法及び装置は文献1を参照されたい。

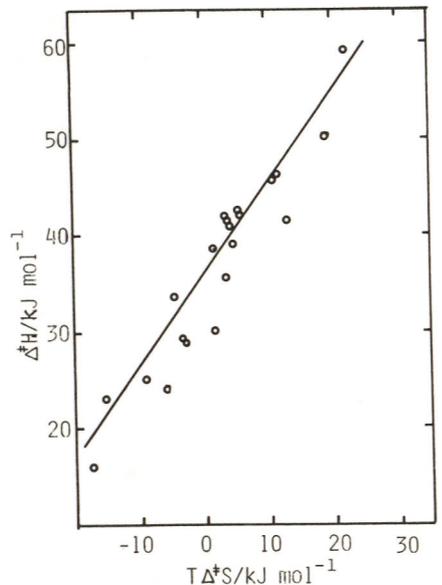
結果 表に各支持塩中における、25°Cでの  $k_c^*$ 、その温度変化より求めた  $\Delta^{\ddagger}H$  と衝突因子  $A$  を示す。これより各系での  $k_c^*$  の差にも拘わらず  $\Delta^{\ddagger}H$  はほとんど等しいことがわかる。 $k_c^*$  は、Zn(II)がア

| 支持塩           | $\frac{10^4 k_c^*, 25}{\text{m.s}^{-1}}$ | $\frac{\Delta^{\ddagger}H}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 A}{\text{m.s}^{-1}}$ |
|---------------|--|---|----------------------------------|
| 1 M $NaNO_3$  | 0.37                                     | 41.4  | 0.66                             |
| 1 M $NaClO_4$ | 0.40                                     | 42.3  | 1.04                             |
| 1 M $KCl$     | 0.55                                     | 40.9  | 0.81                             |
| 1 M $KBr$     | 1.20                                     | 44.5  | 7.51                             |

コイオンとみなされる  $NaNO_3$ ,  $NaClO_4$  水溶液中ではほとんど等しく、 $KCl$  や  $KBr$  水溶液中で増大する。これはZn(II)-アニオン-Hg電極の相互作用によるものと考えられる。右図に、種々の支持電解質中におけるZn(II)/Zn(Hg)系電極反応の  $\Delta^{\ddagger}H$  と  $T\Delta^{\ddagger}S$  をプロットしたものを示す。ここで  $\Delta^{\ddagger}S$  は次式より  $\Delta^{\ddagger}H$  の実験値を用いて計算したものである<sup>2)</sup>。

$$k_c^*/\text{ms}^{-1} \approx 10^2 \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger}S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger}H}{RT}\right)$$

この様な関係はBlackledgeとHush<sup>3)</sup>によって見出されたものと一致するものである。



1) R.Tamamushi, K.Matsuda., J.Electroanal.Chem., 20(1977)201

2) W.J.Albery., Electrode Kinetics, Clarendon Press, Oxford(1975), Chap.4

3) J.Blackledge, N.S.Hush., J.Electroanal.Chem., 5(1963)435

## 鉄のレドックス電極反応におよぼすカルボン酸の二重層効果

徳島大工 松井 弘、寺沢敏夫

○泉川敏彦、久野武夫

目的 吸着した中性物質が持つ特異な二重層効果の例として、鉄のレドックス電極反応におよぼす低級脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸の二重層効果を、電位走査法および定電位パルス法を用いて調べた。

方法 低級脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、コハク酸マロン酸を用い、芳香族カルボン酸としては安息香酸とフタル酸を用いた。測定の前には、電極表面を清浄化するために、約0.03~1.55 Vの電位範囲で連続三角波走査し、0.03 Vで5秒間電位を保った。用いたカルボン酸と硫酸鉄(II)は、蒸溜又は再結晶によってあらかじめ精製した。

結果 酢酸と硫酸鉄(II)を含む0.5 M硫酸溶液を用い連続三角波走査すると、酢酸が共存することによって、二価の鉄イオンの酸化波のピーク電位が正の方向へ移行した。しかし、酢酸以外の低級脂肪族カルボン酸を用いる場合には、いずれの場合にも、最初の三角波走査では酢酸の場合と同じようなピーク電位の移行が認められたが、走査回数の増加と共にそのピーク電位の移行量( $\Delta E_p$ )が減少した。ハロゲン化物イオン、低級脂肪族カルボン酸および硫酸鉄を含む溶液の場合には、ハロゲン化物イオンが共存することによって $\Delta E_p$ が減少した。又、硝酸銀を用いた電流滴定の結果によると、酢酸以外の上記の低級脂肪族カルボン酸の試薬中には、約0.2~0.02 wt %のハロゲン化物イオンが含まれていた。これらの結果に基づくと、走査回数による $\Delta E_p$ の変化は、不純物としてカルボン酸の試薬中に含まれるハロゲン化物イオンの影響によるものと考えられる。

定電位パルス法を用いピーク電位が移行する原因を調べた結果、ピーク電位の移行は鉄のレドックス電極反応に対する見かけの速度定数( $k'_0$ )の減少に対応し、遷移係数( $\beta$ )の変化はほとんど認められなかった。二価の鉄イオンの酸化反応にFrumkin効果を適用すると、 $k'_0$ は次式で表わされる。この式によると、 $\beta$ がほぼ一定なので、 $k'_0$ の減少は $\psi_p$ の増大を

$$k'_0 = k_0 \exp\left\{-\frac{(2+\beta)\psi_p}{RT}\right\} \quad \psi_p: \text{電極反応面の電位}$$

意味する。 $\psi_p$ が増大する原因としては、双極子を持ったカルボン酸の吸着および硫酸アニオンの特異吸着量の減少が予測される。一方、特異吸着をほとんどしないと一般に考えられている過塩素酸を基礎液とした場合には、硫酸を基礎液にした場合と比べ、二価の鉄イオンの酸化波が正の電位方向にずれ、前置波が現られる。しかし、その溶液にカルボン酸を添加すると、前置波が消失し、酸化波の形が硫酸溶液の場合と同じになり、カルボン酸の添加によるピーク電位の移行が認められた。以上の結果に基づくと、低級脂肪族カルボン酸の二重層効果は、双極子を持ったカルボキシル基が電極表面に吸着するためにおこると考えられる。芳香族カルボン酸の場合には、カルボン酸の吸着が非可逆的であり、電極表面の被覆率は脂肪族カルボン酸の場合よりも大きいと推測されるが、二重層効果は脂肪族カルボン酸の場合程著しくはなかった。

Co(II)/Co(III)-イミニ二酢酸錯体系の電極反応

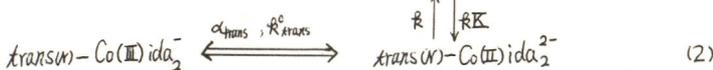
東工大総合理工

大坂 武男, 山口秀一郎, 松田博明

(目的) 我々はこれまで酸素と窒素を配位原子とする二座及び三座配位子からなるCo(II)/Co(III)錯体の電極反応を検討してきた<sup>(1)</sup>。本報告ではCo(II)/Co(III)-イミニ二酢酸(ida<sup>2-</sup>)錯体系に関し、特に cis(N)-Co(III)ida<sup>2-</sup> 及び trans(N)-Co(III)ida<sup>2-</sup> 錯体の電子移動反応を明らかにするため電極反応の速度論的パラメータを求めることを目的とした。

(方法) 試料溶液は復極剤である cis(N)-及び trans(N)-体の濃度が 1.0 mM, 配位子であるイミニ二酢酸(H<sub>2</sub>ida)の濃度が 10.0 mM, 支持電解質として 1.0 M 硝酸セリウム, pH=8.1の溶液である。測定は D.C.ポラログラフ法及び Normal pulse polarography を用い、特に 3~7.5ms の範囲で Sampling time (τ<sub>m</sub>) を種々変えることにより Normal pulse polarogram の τ<sub>m</sub> 依存性を測定し、前報<sup>(2),(3)</sup>に従って解析した。

(結果) cis(N)-及び trans(N)-体の二種の化学種は溶液内で平衡になっていると考えられるので電極反応機構として次のように考えることができる。



cis(N)-及び trans(N)-体間の平衡定数として、 $K = [\text{cis(N)-Co(II)ida}^{2-}] / [\text{trans(N)-Co(II)ida}^{2-}] \geq 470$  なる報告<sup>(4)</sup>があり二種の化学種の平衡は cis(N)-体が大きく傾いているので(1)の反応は Simple な電極反応として取り扱うことができる。他方(2)の反応では複雑な化学反応を含む電極反応となっており、Simple な電極反応として取り扱うことのできるかどうかは電極反応の速さと異性化の速さの大小関係による。K の値はわかっているため  $R_{\text{trans}}^{\circ} \ll R_{\text{cis}}^{\circ}$  なる仮定のもとで(2)の電極反応を解析した。cis(N)-Co(III)ida<sup>2-</sup> の D.C.ポラログラムの log-plot は 58 mV の逆勾配を示し電極反応はポラログラフ的不可逆反応であることがわかった。他方, trans(N)-Co(III)ida<sup>2-</sup> の場合には電位が陰に転じて逆勾配 59 mV の直線に偏倚し、電極反応は準可逆性を示した。Normal pulse polarogram は両系とも τ<sub>m</sub> が短くなるにつれて負の電位方向へシフトした。τ<sub>m</sub> = 14 ms では cis(N)-及び trans(N)-体はそれぞれ可逆半波電位から負へ 25 mV 及び 180 mV シフトし、後者は前者に比べてかなり電極反応が小さくなることを明らかにした。Normal pulse polarogram の τ<sub>m</sub> 依存性の解析から trans(N)-体の還元反応についての上の仮定はほぼ妥当であると考えられる。表 1 に求められた電極反応の速度論的パラメータを示してある。E<sub>1/2</sub><sup>v</sup>, R<sup>0</sup>, α の大小関係は次の如くなっている。E<sub>1/2</sub><sup>v</sup>: cis > trans, R<sup>0</sup>: cis > trans, α: cis ≈ trans. α がほぼ同じ値であるに對し, R<sup>0</sup> はほぼ 2 ケタまで違うことは注目される。

表 1. 電極反応の速度論的パラメータ及び拡散係数

|                                   | E <sub>1/2</sub> <sup>v</sup> (mV vs. SCE) | R <sup>0</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | α           | D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|--|---|-------------|--------------------------------------|
| cis(N)-Co(III)ida <sup>2-</sup>   | +115                                       | 1.1 × 10 <sup>-2</sup>                            | 0.46 ± 0.04 | 5.58 × 10 <sup>-6</sup>              |
| trans(N)-Co(III)ida <sup>2-</sup> | +27  | 4.0 × 10 <sup>-4</sup>                            | 0.47 ± 0.02 | 6.76 × 10 <sup>-6</sup>              |

- (1) 大坂, 松田, 第 24 回ポラログラフ討論会要旨集, P. 9.
- (2) 松田, 第 25 回ポラログラフ討論会要旨集, P. 14.
- (3) 山口, 松田, 第 25 回ポラログラフ討論会要旨集, P. 63.
- (4) R.A. Rader and D.R. Mcmillan, Inorg. Chem, 18, 546 (1979).

## DMSO中の鉄(II)edtaニトロシル錯体の電気化学的挙動

埼玉工業大学 内山俊一 武藤義一

目的遷移金属ニトロシル錯体の電極反応についての報告はニトロアルシドイオン,  $[\text{Fe(II)NO}(\text{CN})_5]^{2-}$ に関するものが多く最近非水溶媒中での報告がなされている。<sup>1)</sup> 一方最近鉄(II)キレートにNOが配位したニトロシル錯体の電極反応が研究されてきたが水溶液系に限られている。本研究ではジメチルスルホキシド(DMSO)中の鉄(II)-edtaニトロシル錯体,  $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{2-}$ の電気化学的挙動を研究し水溶液中の結果との比較検討を行なった。

【実験】回転ディスク電極(RDE), サイクリックボルタメトリー(CV)の電極にはグラフターカーボンの円板電極を用いた。一方定電位クーロメトリー(CPC)の作用電極には水銀プール電極を用いた。電解セルはRDE, CV, CPCに共通のセルを自作して用いた。まず電解セル中に $10^{-3}\text{M}$ , Fe-edtaのDMSO溶液を入れCPCによりFe(II)-edtaにすべて還元しておく。次にこの溶液中にNOガスを50 ml/分どバブルして $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{2-}$ を生成させ過剰のNOを $\text{N}_2$ で脱気してから電気化学的測定を行なった。

【結果と考察】DMSO中で生成したニトロシル錯体の吸収スペクトルは水溶液中のスペクトルと同一であり、同一の錯体が生成することを確認した。(Fig. 1)。サイクリックボルタメトリーの結果をFig. 2に示す。 $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{2-}$ の還元と酸化のピークはそれぞれ-1.25V vs. SCEと0.6V vs. SCEに現われ約1.5Vの間酸化還元をうけないことが判明した。酸化電位は水溶液中より0.2V卑にまた還元電位は約0.4V卑にされた。これは溶媒和とプロトンの有無によるものと思われるが-1.3V vs. SCEでCPCにより還元したところ溶液の色が黄茶色から緑色に変化し水溶液中での還元では得られない化合物が生成した。なお還元電子数は1であるのでこの化合物は $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{3-}$ であると考えられる。また酸化還元をうけた後でも鉄-edtaの波が増加しないのでNOは酸化還元されてもキレート錯体から脱離しないものと考えられる。また $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{2-}$ と $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{3-}$ の酸化電位はほぼ一致しておりさらに興味あることに $[\text{Fe(II)NO} \cdot \text{edta}]^{2-}$ の酸化生成物の明確な還元波は得られなかったがこれは酸化生成物を電気不活性にする先行あるいは後続反応(たとえば錯体の構造変化を伴う配位子置換反応など)が存在するものと推定されるが詳細は検討中である。

1) W. L. Bowden et al., Inorganic Chem.,

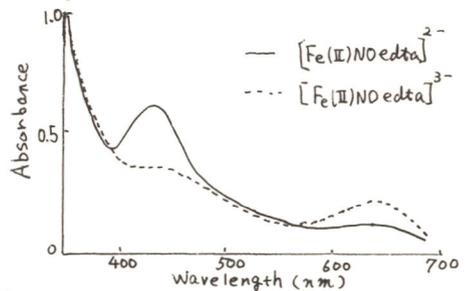


Fig. 1 DMSO中の可視吸収スペクトル

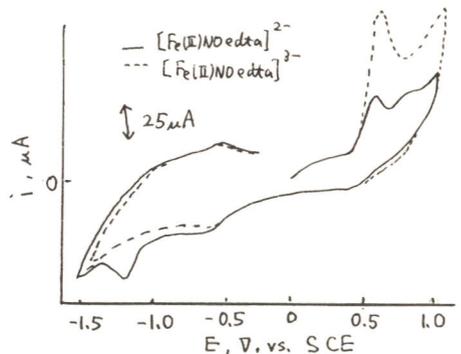


Fig. 2 DMSO中のサイクリックボルタグラム

1b, 41 (1977)

## 電極界面におけるメチルビオロゲンの挙動

横浜国立大学工学部 仁木克己 吉嶺俊文

## 1. 目的

近年、生体内の電子伝達機構についての研究が注目され、各国で盛んに行なわれている。当研究室でも、生体内の電子伝達体として知られているチトクロムC<sub>3</sub>について、その電子伝達機構を電気化学的に解明する試みが行なわれている。本研究は、人工的な電子伝達体として生体内の電子伝達機構の解析や生物電池に應用されているメチルビオロゲンに注目し、水銀電極上での挙動を電気化学的に明らかにすることを目的とした。

## 2. 方法

メチルビオロゲン(MV)は、市販の1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium chloride を特に精製せず使い、支持電解質としてpH=7.0のリン酸緩衝溶液を用いた。試料溶液の調製にはすべて二次蒸留水を用いた。試料溶液の溶存酸素の影響を避けるため、測定前に30分間アルゴンガスで脱酸素を行なった。測定はすべて25°Cで行ない、参照電極として飽和甘汞電極を用いた。

測定には、三角波ボルタンメトリー、パルスポーラログラフィー、ポテンシャルステップクロノクーロンメトリー、位相弁別型交流ポーラログラフィーを用いた。

## 3. 結果

- (1) 三角波ボルタンメトリーおよびノーマルパルスポーラログラフィーのカソード走査によって得られた波形の解析により、MVの反応が可逆的であることが確かめられた。
- (2) 三角波ボルタンメトリーおよびパルスポーラログラフィーにより、MVの一電子還元型および酸化型が水銀電極上に吸着することがわかった。この際、一電子還元型の酸化波形の方が酸化型の還元波形に比べて吸着による影響を著しく受けることから、MVの一電子還元型の方が強く吸着するものと考えられる。
- (3) ポテンシャルステップクロノクーロンメトリーにより、一電子還元型MVは、滴下時間4秒において、0.25 mMで吸着が飽和に達し、飽和吸着量は $4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>であった。酸化型MVは吸着量が少なく、1.0 mMにおいて吸着量は $1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>であった。また、MVの吸着がヘンリーの法則に従うとすれば、ヘンリー定数は、一電子還元型MVでは $4 \times 10^{-3}$  cm、酸化型MVでは $1 \times 10^{-4}$  cmであった。
- (4) 位相弁別型交流ポーラログラフィーにより、容量ピーク(-0.50 V vs. SCE)、吸着物質の還元による容量ピーク(-0.65 V vs. SCE)、半波電位に対応する抵抗ピーク(-0.71 V vs. SCE)が観測された。-0.50 V vs. SCEの容量ピークはMVの吸脱着によるものと推定されるので、この電位におけるCole-Coleプロットから、吸着の律速過程は拡散であり、濃度が高くなると活性化律速の寄与が入って来ることがわかる。また、半波電位(-0.71 V vs. SCE)においてファラデーインピーダンスのCole-Coleプロットを行なった結果、MVの電極反応は非常に速く、ほぼ拡散律速であることが示された。

Crown Ether を Host 化合物に用いた低極性溶媒中での電極挙動

東京大学工学部

中林 誠一郎, 藤 嶋 昭, 本 又 健 一

I. 目的 著者は、光エネルギーの電気化学的変換系としての半導体電極の光照射時の挙動に注目してきた。一部のn型半導体アノードに於て、光照射時に生成した正孔による自己分解反応が、目的反応と競争して起こるといふ事実は、この系の実用化に向けて解決されるべき問題の一つである。今までは、光励起により生じた正孔を、適当なレドックス剤を添加することにより競争的に消費せよという手法を用いて、この問題に取り組んできたが、今回、新しく、金属カチオンとの錯形成に著しい選別性を持ち、多くのアルカリ金属塩を低極性溶媒中に可溶化せよ能力を持つ Crown Ether を利用して、陽イオンを選別的に可溶化する機能を持った低極性溶媒も電気化学反応の溶媒として使用することを試み、さらに、この溶媒を用いてn型半導体アノードの光溶出挙動を抑制し得るかどうかを調べることを目的にして研究を始めた。本報は、その第一報として、半導体電極への利用に先立ち、金属電極の溶出挙動に着目して実験を行なった。

II. 方法 使用した Crown Ether は、主に 15-Crown-5 (日本豊達製) であり、スペクトログレードの Benzene と体積比で 2:3 の割合で混合し溶媒とした。支持塩としては、Sodium tetra-phenyl boron (S.T.P.B, NaBPh<sub>4</sub>) を用いた。測定に際して、あらかじめ溶媒を乾燥剤で処理し、減圧下で溶解をくり返して脱気を行い、閉鎖系で測定を行なった。参照電極としては、銀線を用い、作用極としては、白金および、通常の溶媒中ではアノード溶出のある 2, 3 の金属を用いて Cyclic Voltamogram を測定した。

III. 結果 溶媒の Conductivity  $\kappa$  を測定したところ Fig.1 のようになり、各測定に於て支持塩濃度を 0.1M ( $\kappa = 2.3 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) とした。参照電極の安定性を知るため  $10^{-3} \text{ M}$  の FeO センを加え、白金作用極に対して Voltamogram を取ったところ Fig.2 のようになった。次に、作用極を銅線にして、レドックス剤を加えない条件で Voltamogram を取ったところ Fig.3 のようになった。比較のために acetonitrile 中の Voltamogram を Fig.4 に示す。後者では、銅の溶出が認められるが、前者の溶媒中ではこれが著しく抑制されている。そして、これは、15-Crown-5 が、支持塩の Na<sup>+</sup> のみを選別的にゲストに加え、支持塩を可溶化する一方、銅イオンを阻害することがなく、そのために銅電極の溶出を抑制したものと考えられる。

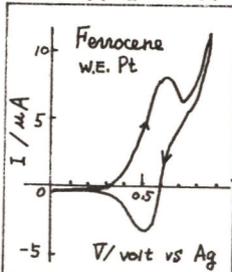
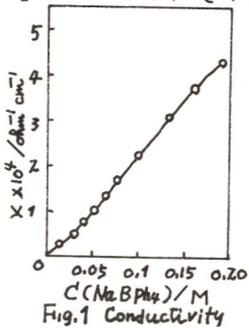


Fig.2 in C-B · S.T.P.B

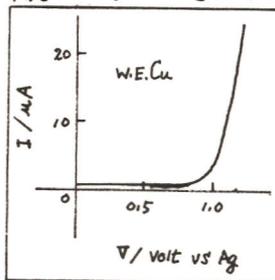


Fig.3 in C-B · S.T.P.B

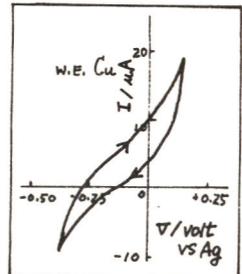


Fig.4 in ACN · S.T.P.B

# 金属フタロシアニン-4-スルホン酸塩の電気化学的挙動

(東北大工) 佐々木英夫, 岩淵幸弘, 平塚和也, 外島忍

目的] これまでの演者らの一連の研究の一つとして, 今回はニッケルフタロシアニン-4-スルホン酸塩 (NiTSP) の水銀電極上での還元挙動について報告する。

実験] 3電極式セル中, 滴水水銀もしくは水銀プール電極上で常法により電流-電位曲線を測定した。溶液には Britton-Robinson 緩衝液を用い, NiTSP は当研究室で合成した。窒素ガスと炭酸ガスは加熱銅上を通して脱酸してからセルに通気した。

結果] 典型的なポーログラムを Fig.1 に示す。この図では明らかでないが, この波の前にもう一段, 小さな波 (A 波) があり, その高さは拡散限界電流に相当する。Fig.1 に見られる波 (B 波) は拡散電流から予想されるよりもかなり大きい。これは前に報告した CoTSP と同様に Catalytic Regeneration による触媒波である。極大波の現われ方や波高は pH や NiTSP の濃度, 水銀柱の高さなどに大きく依存する。波の型から正確な log プロットは困難であるが, 波が非可逆であるとし,  $\alpha \approx 0.5$  として整理すると, pH  $\approx 2$  では関与する電子数  $n=1$ , pH  $> 4$  では  $n=2$  という結果が得られた。NiTSP は溶液中で  $\text{NiTSP}^{\text{H}^-} \rightleftharpoons \text{NiTSP}^{\text{H}^+} + \text{H}^+$  の酸解離平衡を形成しており, 滴定曲線と波高の pH 依存性から pH  $\approx 2$  近傍では  $\text{NiTSP}^{\text{H}^-}$ , pH  $> 4$  では  $\text{NiTSP}^{\text{H}^+}$  が主な反応種であると推察される。

炭酸ガス通気の効果はポーログラム上ではあまり明瞭でないが, Fig.2 に示すように, 水銀プール電極上ではあきらかに見られる。-1.3 V 付近に現われるピークは電位掃引前の設定電位や保持時間に大きく依存し, その様子は Hg-Pt 電極に関して報告したもの<sup>2)</sup>と似ている。

1) 佐々木英夫, 平塚和也, 外島忍, 電化会 46 国大会 B 301 (1979)

2) K. Hiratsuka, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Toshima, Chem. Lett. 1137 (1979).

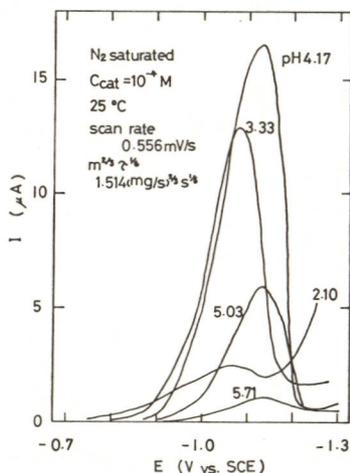


Fig.1 Polarograms of NiTSP in Britton-Robinson buffers ( $\text{N}_2$ ).

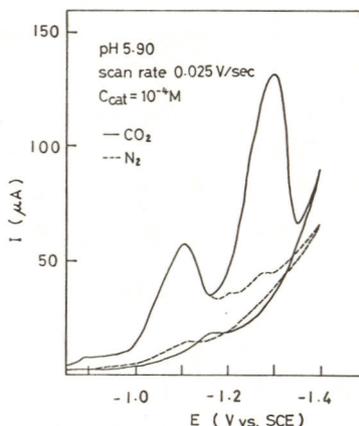


Fig.2 Cyclic voltammograms on mercury pool electrode in Britton-Robinson buffers.

# 遷移金属炭化物の水素電極反応

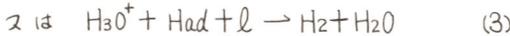
青山学院大学理工学部 牛坂吉孝 神崎愷  
小沼光晴 松本修

1. 目的 遷移金属炭化物は、高い融点、高い硬度、金属に匹敵する電気伝導等のすぐれた性質をもつことが知られている。近年これらの炭化物の水溶液中における電極挙動の研究が、いくつか報告され始めている。一方水素電極反応は、電極が触媒として働く触媒反応であり、その速度は、電極金属によつて大きく変化することが知られているが、金属の表面は、水素ガス発生中でさえ酸化されてしまい水素電極反応を調べる上で適切なものとはいえない。本研究は、この化学的にも安定である遷移金属炭化物を用いて水素電極反応の機構を検討することを目的とする。

2. 実験 電極として用いたZrC, TiC, TaC, は、アルゴン及びアルゴン-ヘリウムプラズマアーク炉を用いて加熱生成した。電極材料の検討は、X線回折、炭素分析、硬さ及びTaCに関しては超伝導転移温度の測定で行なった。電流電位曲線の測定は、対極に白金電極、参照電極に飽和カロメル電極を用いてポテンシオスタットで電位走査法により行なった。電解液のPHは、飽和カロメル電極を対極として用い水素電極を作り測定した。

3. 結果 ZrCのESCAスペクトルの測定では、3時間水素発生後も、吸着酸素は、検出されなかった。Fig. 1に電流密度、 $i = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ における過電圧のPH依存性を示した。実験結果より、炭化物の方がそれぞれの金属よりも小さな、水素過電圧を示すことが認められた。

水素電極反応は、一般に次のように考えられている。



この水素電極反応の機構に関しConwayらは、理論的な解析を行なっている。この解析に従い理論値と測定値とを比較すると測定した炭化物の水素電極反応の機構は、過電圧のPH依存性が小さいことより(2)の反応を律速段階とする機構であると推測された。金属の場合では、水素過電圧にPH依存性があり(3)の反応を律速段階とする反応機構であることが確かめられた。

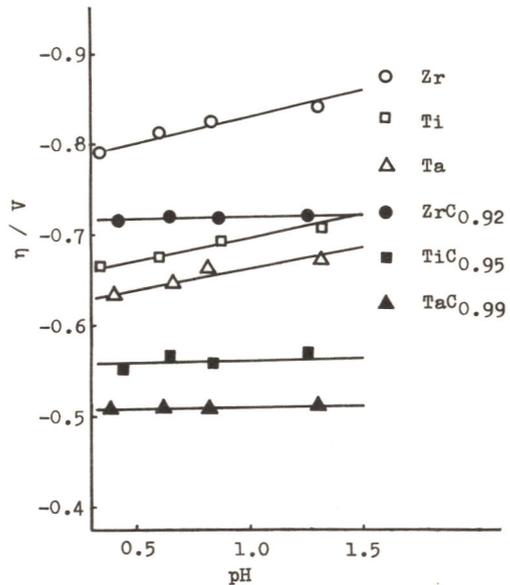


Fig.1 Hydrogen overvoltage vs. pH

文献. B. E. Conway and M. Salomon, *Electrochim. Acta*, 9, 1599 (1964).

インピーダンス測定による水素電極反応の研究

大阪市立大学工学部

増井基秀, 大橋邦夫

〔目的〕 金および白金電極における水素電極反応の機構と速度論パラメータを電極-溶液界面のインピーダンスをもとに検討する。

〔方法〕 市販特級硫酸を2回蒸留水によって希釈し1規定の電解液を調製した。試料電極は、金、白金いずれも直径0.5mmの線の一端をガラス管に封入したものであり、みかけの表面積は0.157cm<sup>2</sup>である。電極の前処理として、濃硫酸中で電流密度10mA/cm<sup>2</sup>1分間アノード分極を行い、水洗後、1規定硫酸中で電流密度1mA/cm<sup>2</sup>でアノード分極、カソード分極を交互に1分間ずつ繰返し10分経過後、測定容器に挿入した。対極には、試料極に比較し十分大きな表面積をもつ白金黒付白金円筒電極を用いた。インピーダンスは、周波数10Hz~10kHzの範囲で、Auto Phase Lock-in Amp. (NF社 LI-574型)を用いて測定した。

〔結果〕 金電極の場合のセルインピーダンスをFig. 1. に示す。インピーダンス曲線は、実軸上に中心をもつ半円形となり、図中に示した等価回路でセルインピーダンスを表現できる。またH<sub>2</sub>の拡散にもとづくインピーダンスはZ<sub>r</sub>に比べて十分小さいものと考えられる。電荷移動過程が律速段階であるとする、Z<sub>r</sub>は次式のいずれかで表わされる。

$$Z_{r(i=0)} = (RT/F) \times (1/i_0) \dots (1) \quad Z_{r(i)} = (RT/\beta F) \times (1/i) \dots (2)$$

(1)式は  $i=0$ , すなわち平衡電位におけるZ<sub>r</sub>を表わし、 $i_0$ は交換電流である。(2)式はカソード分極下のTafel関係式が成立する電位域におけるZ<sub>r</sub>を示し、 $\beta$ は遷移係数、 $i$ はカソード電流である。(1)式より得られた $i_0$ の値は直流分極曲線をTafel式を用い平衡電位に補外して求めた $i_0$ とよく一致を示し、また、直流分極下のZ<sub>r</sub>はFig. 2. に示すように、電流の逆数と比例関係にあり(2)式の関係を満足する。Fig. 2. の直線の勾配は、Tafelプロットの勾配にほぼ一致する。

金電極のこのような挙動とは対照的に、白金電極の場合、電荷移動過程のインピーダンスは小さく、高周波数領域では、吸着水素の結合過程のインピーダンスと解されるものが測定され、低周波数領域では拡散過程にもとづくインピーダンスが顕著となる (Fig. 3).

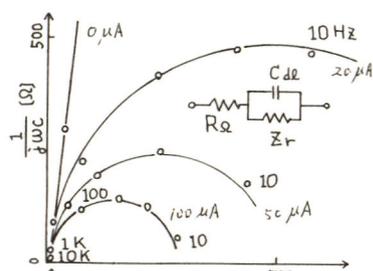


Fig. 1 セルインピーダンスの複素平面表示 (金電極 0, 20, 50, 100μA)

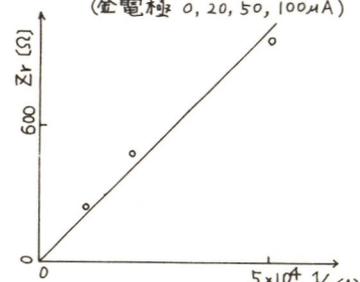


Fig. 2.  $Z_r - Z_r$  (金電極)

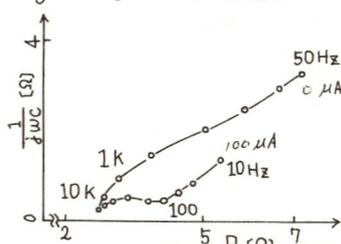


Fig. 3. セルインピーダンスの複素平面表示 (白金電極 0, 100μA)

## FeTi を主体とした水素貯蔵性合金の電極特性

室蘭工業大学 橋本周弥, 田辺博義, 福島清太郎

## 1. 目的

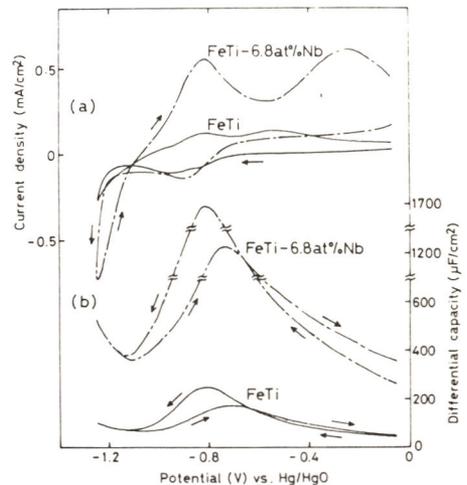
水素貯蔵合金を電極として用いた水電解は、発生した水素の電極への吸蔵により電極自身を化学エネルギー、あるいは電気エネルギーの貯蔵物質とすることができる可能性を持ち、常温常圧下でも水素の吸収・放出を行ない得る魅力ある方法である。本研究ではこの可能性を検討する手始めとして、常温付近において比較的低い圧力で容易に水素の吸収・放出を行なうことができるFeTiを主体とした水素貯蔵性合金を電極に選り、水素の酸化還元反応について界面状態の変化を考慮して検討した。

## 2. 方法

FeTiおよびFeTiにNbを6.8at%添加した各合金電極試料は、アルゴン雰囲気中でアーク溶解によりそれぞれボタン状の合金塊として得られたものから小塊を切り出し、エメリー研磨後、 $0.3\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ までのバフ研磨をほどこし鏡面に仕上げ、パイロックス管にエポキシ系の樹脂を用いて埋め込み一定の面積( $0.07\text{cm}^2$ )を残して被覆したものをを用いた。実験は6N-KOH溶液中で、対極にはAu線、参照電極としてHg/HgOを用いて電位走査法、インピーダンス法等の電気化学的測定を行なった。

## 3. 結果

FeTiおよびFeTiにNbを添加した各合金において、 $23^\circ\text{C}$ で $2\text{mV}/\text{sec}$ の掃引速度で電位走査を行ない、さらにアノード電位側へ逆電位走査を行なった時の(a)電流-電位曲線、および(b)微分容量-電位曲線を図に示す。FeTiはカソード分極下において、 $-0.8\text{V}$ (vs. Hg/HgO)ぐらいの電位で水素の吸着波と考えられる電流ピークが現われ、さらに $-1.1\text{V}$ ぐらいの電位でインピーダンスの値が極大を示し、微分容量においては図のように極小値を示した。つまり、微分容量とかインピーダンスがこの電位付近を境にして大きく変化することなどの点から、ここで生成した反応中間体による表面層の形成が次の水素発生に大きな影響を及ぼすことが示唆される。また、水素の酸化ピークが2つ現われることから水素の吸着状態として異なった2つの状態が考えられ、よりアノード電位側のピークは水素化物の状態にある水素の酸化によるものと考えられる。Nbを添加した合金においては、水素の酸化および還元各反応の速度が増加する傾向にある。



(a) Current-potential curves and (b) Differential capacity-potential curves at sweep rate of  $2\text{mV}/\text{sec}$  for FeTi and FeTi-6.8at%Nb alloy electrodes in 6N-KOH at  $23^\circ\text{C}$ .

種々の遷移金属複合酸化物電極の酸素発生に対する触媒活性の検討.

室蘭工業大学 工藤 政都, 田辺 博義, 福島 清太郎

1. 目的

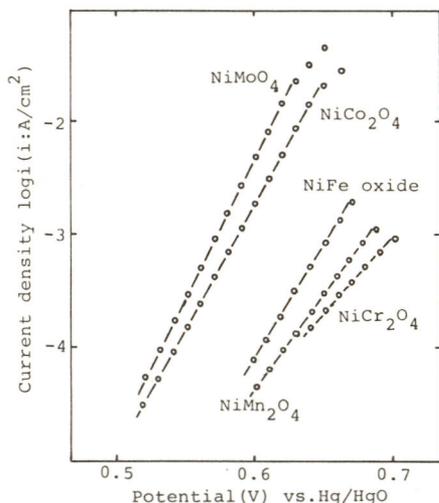
酸素電極反応は水の電気分解, 燃料電池等の電気化学的エネルギー変換において, 重要な役割を果すものである。本研究では, 水の電気分解の酸素発生電極用触媒として, 種々の遷移金属複合酸化物を薄膜化して用い, それらの酸素発生能の比較検討を行った。

2. 実験方法

複合酸化物薄膜の作成はスプレー法によった。基板には鏡面仕上げされたグラッシカーボンを用い, 電気炉内で所定温度まで加熱し, 所定金属硝酸塩混合溶液をスプレーして熱分解, 酸化させることにより, 基板上に複合酸化物薄膜を形成した。なお, 平均膜厚は  $2\mu\text{m}$  である。作成した薄膜が所定の複合酸化物の構造をとっていることは, X線回折によって確認した。測定はすべて  $6N\text{-KOH}$  水溶液中, 常温常圧のもとで行った。陽極酸化雰囲気中で, 電極の活性は経時変化を示すため, 測定に際しては, 予め  $0.7\text{V}$  (vs. Hg/HgO) の電位にて前電解を行い, 活性が一定に達した後, 測定を開始した。

3. 実験結果及び考察

遷移金属のうち, Niを基体とした, Mo, Co, Fe, Cr, Mnとの複合酸化物の酸素発生能の比較を図に示す。NiとFe, Cr, Mnとの複合酸化物の場合, その活性は極めて低いのに対し  $\text{NiMoO}_4$  は従来報告されている  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  に比して,  $0.6\text{V}$  の電位において, 約2倍の電流密度を得ることができた。Ni-Mo系酸化物については, 更にNi/Mo原子比を変化させてその活性を検討し, 1:1のところには最高活性のあることが示され,  $\text{NiMoO}_4$  が高触媒能を有することが見い出された。また,  $\text{NiMoO}_4$  は調製時の酸化温度の違いにより活性に変化を生じ,  $400^\circ\text{C}$  が最適酸化温度である。この時, 酸化温度の違いは, X線回折の検討から, バルク構造の変化には影響しないが, アノード方向へ電位掃引した場合に,  $0.4\text{V}$  付近に生じる急激なピークの高さには変化をもたらす。このピークは, 特に薄膜表面層構成原子の価数変化によるものと考えられ, 活性に大きな影響を及ぼす。なおMoとCo, Fe等との複合酸化物についてもその活性を検討したが, 高活性を得ることはできなかった。



Current-potential curves for oxygen evolution on oxide electrodes in 6N KOH solution at 25°C.

大阪大学工学部。稲井 巡, 岩倉 千秋, 田村 英雄

1. 目的 演者ら<sup>1,2)</sup>は先に, 酸化物電極上における塩素発生ならびに酸性水溶液中での酸素発生反応を, 活性サイトである金属イオンの配位子 ( $Cl_{ad}^1$  あるいは  $H_2O_{ad}$ ) の解離または置換反応とみなすことができ, この時の反応の活性化エネルギーを活性錯合体形成に伴う金属イオンの結晶場安定化エネルギーの変化 ( $\Delta CFSE$ ) として次式で表わせることを示した.

$$E_a = \Delta CFSE / 2 \tag{1}$$

本研究はこの考え方をアルカリ水溶液中における酸素発生反応への適用を試みたものである.

2. 方法 試料酸化物電極はチタンあるいは白金基体上に各種金属の塩化物あるいは硝酸塩の水溶液を塗付し, 空气中で熱分解させることによって作製した. 電解液は予備電解した 1M KOH を使用し, また照合電極には同じ溶液の水素電極を用いた. 過電圧は  $iR$  降下および平衡電位の温度係数を用いて補正した. 分極曲線の測定は電流規制法により, 酸素吹き込み下において, 10~50°C の温度範囲で行なった.

3. 結果 種々の温度で測定した分極曲線に基づき, Arrhenius プロットすることにより, 次式を用いて, 一定過電圧のもとでの活性化エネルギー  $E_a(\eta)$  を求めた.

$$E_a(\eta) = -2.303R (\partial \log i / \partial (1/T))_{\eta} \tag{2}$$

$E_a(\eta)$  と  $\eta$  の関係は Fig.1 のようになり, これから次の関係式が得られた.

$$E_a(\eta) = E_a - (\alpha_a + B)F\eta \tag{3}$$

ここで  $E_a$  は平衡電位つまり  $\eta = 0$  における活性化エネルギーである.  $Rh_2O_3(650^\circ C)$ ,  $PdO$  および  $PtO_2$  電極での定数  $B$  はほぼ零に等しかった.

各酸化物電極上における酸素発生反応の活性錯合体として,  $B-MnO_2$ ,  $RuO_2$  および  $IrO_2$  電極に対しては五角双錐型構造を,  $Rh_2O_3(650^\circ C)$ ,  $PdO$  および  $PtO_2$  電極に対しては五角錐型構造を,  $Co_3O_4$  および  $Rh_2O_3(450^\circ C)$  に対しては八面体クサビ型構造を仮定し, (1) 式を用いて活性化エネルギーを計算した. この時,  $\Delta CFSE$  は配位子を  $OH$  とした各金属イオンの結晶場分裂エネルギー ( $10Dq$ ) より計算した. このようにして得られた計算値  $E_{a,calc}$  と測定値  $E_{a,exp}$  との関係を Fig.2 に示す. 測定値は勾配 1.0 の実線とよい一致を示した.

1) M. Inai, C. Iwakura and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **24**, 993 (1979).

2) M. Inai, C. Iwakura and H. Tamura, *Denki Kagaku*, in press.

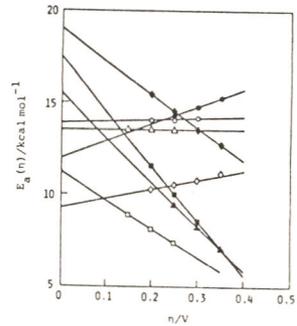


Fig. 1 Dependence of experimental activation energy on overpotential  
 O: Pt/B-MnO<sub>2</sub>, ●: Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, □: Ti/RuO<sub>2</sub>,  
 Δ: Ti/Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(450°C), ▲: Pt/Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(650°C),  
 ■: Ti/PdO, ○: Ti/IrO<sub>2</sub>, ◆: Ti/PtO<sub>2</sub>

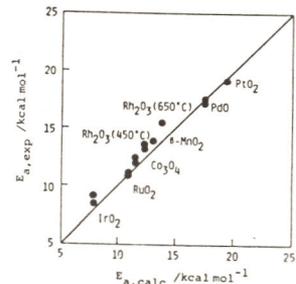


Fig. 2 Relationship between experimental and calculated activation energy

# 遷移金属硼化物上の酸素発生反応

早稲田大学理工学部

逢坂哲弥, 石橋宏之, 遠藤哲雄, 吉田 忠

目的 非貴金属系材料の酸素電極への可能性を検討するために、耐アルカリ性および良電気伝導性をもち遷移金属系硼化物のアニード特性を調べ、酸素発生反応および酸素還元反応を検討した。

方法 遷移金属としてNi, Co, およびFe粉末を用い無定形B粉末と混合し、加圧成型後焼結し電極としたが、LaB<sub>6</sub>電極は市販のLaB<sub>6</sub>粉末に粘結剤としてNi粉末を加えて同様の処理をした。試料の同定と物性の確認は、DTA, X線分析および磁気特性測定により行なった。酸素発生反応は主に定電位法を用い、また酸素還元反応は回転リングディスク電極を用いて検討した。

結果 DTAによると、B粉末と金属粉末の反応は600°C前後から始まり、X線分析からこのときの主生成物は、Ni<sub>3</sub>B, Co<sub>3</sub>B およびFe<sub>2</sub>Bであることを確認した。しかし磁気特性を検討した結果、最大磁束密度および保磁力が300°C前後から変化し、DTAおよびX線で認められた温度より低い温度域で反応が始まっていることが認められた。

酸素発生反応の代表的な電流電位曲線を図に示す。Bを加えて焼結すると元の金属よりも活性が増大している。またBの含有量と焼結温度の最適条件はNi, Fe, Coともに金属とBの比が3:1の時で、いずれの場合も300°C~400°C付近で焼結したものである。X線および磁気特性の結果を考へ合わせると未反応Bは無定形硼化物が活性点となっていると考えられる。

硼化物電極での酸素発生反応のTafel勾配b値を測定したところ、活性が増大するにしたがってb値は増大し、Co, Niのb値(Co: 73 mV, Ni: 38 mV)から、120 mVに変化している。また容量測定により硼化物電極は酸素吸着力が大きいことが認められ、従って酸素発生反応は(2)に示す反応機構をとりOH<sup>-</sup>の放電反応が律速となっているものと考えられる。

回転リングディスク電極による酸素還元反応ではH<sub>2</sub>O形成および直接還元が平行反応が起っていることが認められた (b参照)。

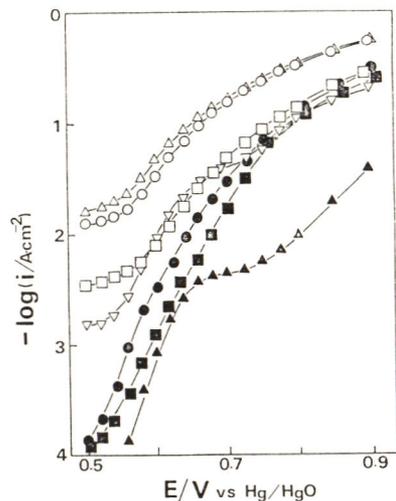
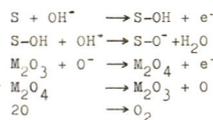


Fig. Oxygen evolution reaction on various metal borides in 6M KOH.

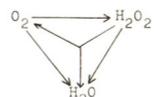
○: B/Co=1/3 (sintering temp. T=400°C)  
 △: B/Ni=1/3 (T=300°C), □: B/Fe=1/3 (T=400°C),  
 ▽: LaB<sub>6</sub>/Ni=1/10 (T=300°C), ●: Co (T=400°C),  
 ▲: Ni (T=400°C), ■: Fe (T=400°C)

a) Oxygen evolution reaction



M: Ni, Co

b) Oxygen reduction reaction



回転リングディスク電極による水溶性金属錯体を触媒とする酸素還元  
の機構解析

東北大・工 平塚 和也, 瀬川 雅雄, 佐々木 英夫, 外島 忍

目的、金属フタロシアノンと代表とする種々の金属錯体の酸素還元反応に対する触媒作用が注目されており、貴金属に匹敵する電極触媒として活性及び耐久性を発現させる使用法が確立されるに至っている。これら従来の固体状態での担持法と比較して、いくつかの研究上の優位性を有した骨格構造の類似する水溶性錯体を溶液中に溶解させる状態でも酸素還元に対する触媒活性が認められることと前報で報告した<sup>1)</sup>。本報では水溶性錯体触媒を用いた酸素還元系について、回転リングディスク電極法を用いた反応機構の解析を行ない、反応経路とその中の律速過程を推定し、律速過程における錯体触媒の活性化発現の機構について考察する。

実験方法、金属フタロシアノン・テトラスルホノ酸 (metal-TSP), Co-テトラフェニルホルフィン・トリスルホノ酸 (Co-TPPS<sub>3</sub>) シッフ塩基Co錯体誘導体<sup>1)</sup> (Co-SSP, Co-SSCP, Co-SSMP) を触媒として電解液中に均一に溶解させ使用した。作用電極としてグラッシー・カーボン (3.0mmφ) を研磨用アルミナ (0.06μ) で鏡面研磨したものを、リング電極には白金を用いた。電流-電位特性は電位規制により、酸素雰囲気中、室温下で測定した。

結果と考察、前報で活性を示した Fe-TSP, Co-TSP, Co-TPPS<sub>3</sub>, Co-SSMP について、次式に示す Tarasevich らによつて提出された H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を経由する O<sub>2</sub> 還元機構 (Fig. 1) の速度論のリングディスク電流と角速度との関係式に従い、アルカリ性中での結果から推算した各速度定数を

$$\frac{I_d}{I_r} N_0 = 1 + \frac{2k_1}{k_2} + [(k_3 - k'_2) + (k'_2 + k_3 + k_4)(1 + \frac{2k_1}{k_2})] \frac{1}{\gamma_{H_2O_2}} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

$$\frac{(I_{lim} - I_d)}{I_r} N_0 = 1 + \frac{2(k_2 + k_3 + k_4)}{k_2} \frac{\gamma_{O_2}}{\gamma_{H_2O_2}} + \frac{2\gamma_{O_2}}{k_2} \sqrt{\omega} \quad (2)$$

Fe-TSP では k<sub>1</sub> と k<sub>2</sub> がほぼ同じ値をもち、直接 H<sub>2</sub>O へ還元される割合が高いのに対し、一連の Co 錯体では殆んど H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を経由する経路をとり、k<sub>3</sub> の値との比較から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成反応が律速であることがわかる。さらに中性、アルカリ性中での pH 依存性、ターフェル勾配値から、最初の一電子移動、O<sub>2</sub> + e<sup>-</sup> → O<sub>2</sub><sup>-ad</sup> が律速過程であり、ここでの電子移動を表面に吸着した錯体の axial 位に配位した O<sub>2</sub> へ内圏型の電子移動を介する形態をもって活性化していると推定される。

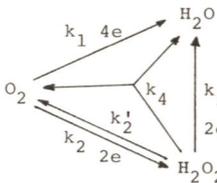


Fig.1. Reaction scheme of O<sub>2</sub> reduction.

Table.1. Rate constants of oxygen reduction on glassy carbon electrode in 0.2M NaOH solution containing 0.05 mM complexes.  $k_s = k'_2 + k_3 + k_4$

| Rate constants<br>cm <sup>2</sup> sec, at -1.0V<br>vs.SCE. | Catalysts |                      |                      |                      |
|--|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | Co-TSP    | Co-TPPS <sub>3</sub> | Co-SSMP              | Fe-TSP               |
| k <sub>1</sub>   | ≈0        | ≈0                   | 2.0×10 <sup>-3</sup> | 3.8×10 <sup>-2</sup> |
| k <sub>2</sub>   | 2.1       | 1.1×10 <sup>-1</sup> | 7.8×10 <sup>-2</sup> | 4.4×10 <sup>-2</sup> |
| k <sub>s</sub>   | 15.3      | 1.2                  | 3.4×10 <sup>-1</sup> | 4.5×10 <sup>-1</sup> |

1) 平塚, 梅田, 佐々木, 外島, 電気化学協会第46回大会講演要旨集, p118.

## GaP 電極上での炭酸ガスの電解還元

東大工

梅田 実, 佐々木 英夫, 外島 忍

1. 目的. 光照射下での半導体を用いた炭酸ガスの固定化反応は光合成反応と対比して興味深い。最近, Halmann<sup>1)</sup> は光照射下での p 型 GaP 上で炭酸ガスの電解還元を行ない, 生成物に甲酸, ホルムアルデヒド, ユタールの得られたことを報告した。この結果は, 従来水溶液中での炭酸ガスの電解還元では, カルボン酸止まりであるとされている定説から考えると, 驚異的なことである。本研究では, 彼と同様な実験を行ない検討することにした。

2. 方法. p 型 GaP 単結晶に  $\text{In}_{2n}$  を蒸着してリードをとり, そのまま, あるいは表面に金属 ( $\text{Pb}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Zn}$ ) を蒸着して作動電極とした。対極に Pt 線, 参照電極には SCE を用いた。電解の際は, 作動電極と対極をカチオン交換膜で仕切った。光源に 300 W Xe 灯 および 150 W 水銀灯を用い, 電位掃引法によって電流-電位曲線を測定した。生成物の分析は, ガス質量分析器で行なった。

3. 結果.  $-1.0 \text{ V}, -1.5 \text{ V vs. SCE}$  で約 20 時間定電位電解を行ない, 生成物を分析したが, Halmann の報告しているような生成物は何も得られなかった。その原因については現在不明である。文献上から考えられる点と Halmann の実験の相異は, セルの構成の仕方にある。彼の実験では, 対極のグラファイトを同じ電解室に入れており, これが結果に影響を与えていないとは否定できない。図 1 に p-GaP 電極上に種々の金属を蒸着して表面処理をした電極の電流-電位曲線を示す。 $-1.0 \text{ V vs. SCE}$  よりカソードで光電流はほとんど水素発生に使われるが, 炭酸ガスの通気により光電流は僅かに増加した。リン酸緩衝液 (pH 7.0) に炭酸ガスを通気すると pH が 1 程度酸性側にずれるので, 電流-電位曲線は pH 6.1 の緩衝液に  $\text{N}_2$  を通気したものと比較している。p-GaP 表面に金属を蒸着させた電極上で長時間電解を行ない, 生成物を分析した結果, 有機物は明確に確認できなかったが, マススペクトルでは炭酸ガスが異常に多く観測された時にその傾向は, イオン化室を昇温し始めると増加した。この様子は, シュウ酸の可能性を示している。比較のため, シュウ酸を質量分析器にかけた場合, 質量数 90 のピークは小さく, それに反してフラグメントとしての 44 が増大することが確かめられている。

以上, p-GaP 電極では, Halmann の報告しているような生成物は得られなかった。今後さらに, 触媒を賦活した表面処理が必要になると考えられる。

1). M. Halmann, *Nature*, **295**, 115 (1978).

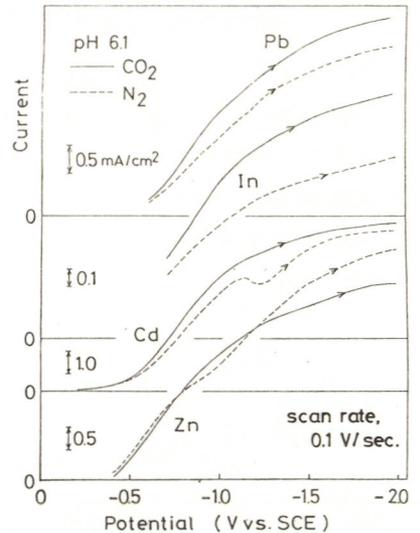


図1. 金属蒸着 p-GaP 電極の電流-電位曲線。

$AlCl_3-NaCl$  溶融塩中における塩素電極反応の電気ロキタリクス

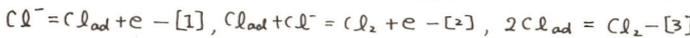
東北大学工学部 漆畑広明, 内田勇, 外島忍

〈緒言〉溶融塩電解, 特に塩化物溶融塩の電解においてアノード反応は塩素発生であり, 従来, カーボン電極が陽極として使用されているが, 非消耗性, 触媒能という点から必ずしも優秀であるとは言えない。筆者らは現在溶融塩中における金属酸化物の挙動を種々の観点から研究しており, その一つとして金属酸化物を用いたDSAタイプのアノード電極材料の開発という点に注目している。そこで本発表では,  $RuO_2, SnO_2$  などの金属酸化物電極と Glassy carbon (GC) 電極について,  $AlCl_3-NaCl$  溶融塩中における塩素電極反応を比較検討した結果を報告する。

〈実験〉 $AlCl_3$  は昇華法により精製し,  $NaCl$  と混合した後溶融し前電解を行なった。 $RuO_2, SnO_2$  などの金属酸化物はガラス基板上にそれらの塩化物と熱分解させて作成し, テフロンをコーティングして電極面積を決めた。GC 電極は glassy-carbon をパイレックスガラスに封入し断面を  $0.3 \mu m$  アルミナで鏡面仕上げして使った。実験は塩素雰囲気下  $175^\circ C$  で行ない, 参照電位に  $pCl=1.1, P_{Cl_2}=1 atm$  の条件下での塩素電極電位, 対極にタングステンを使, た。測定はポテンシostatによる電位規制法により行な, た。

〈結果〉GC 電極と金属酸化物電極との比較 Fig.1 からわかるように  $SnO_2$  (5 mol% Sb) 単独では GC よりかなり劣るが, これに比らべると  $SnO_2$  (5 mol% Sb, 5 mol% Ru) ではかなり改良されている。これに対し  $RuO_2$  単独では GC をしのぐ特性を示めている。

$RuO_2$  電極上での塩素発生機構 タフェルスロープと反応次数を表1に示めた。タフェルスロープは濃度過電圧を補正して求めた値である。反応次数は参照電極に対して  $\pm 100 mV$  および平衡電位の電流値から得られた。また微小過電圧における電荷移動抵抗から化学量論数はほぼ1であることがわかった。塩素電極反応は次の3つの素過程が考えられるが,



$RuO_2$  電極の場合, 吸着塩素原子に対し activated Temkin 型

吸着式を速度式に導入することにより [1] と [3] の反応の組み合わせで, [3] が律速の反応機構であることがわかった。GC 電極上での塩素発生機構,  $RuO_2$  の場合と同様に結果を表1に示めた。化学量論数は1であった。GC の場合も  $RuO_2$  と同様の吸着式の場合のみ実験結果が説明でき, [1] と [2] の反応の組み合わせで [2] が律速であることがわかった。

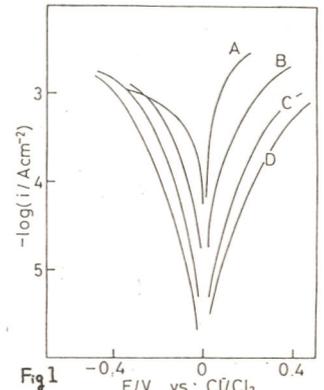


Fig.1  $E/V$  vs  $Cl^-/Cl_2$   
(A)  $RuO_2$  (B) GC (C)  $SnO_2$  5mol% Sb  
+ 5mol% Ru (D)  $SnO_2$  5mol% Sb.

|         | タフェルスロープ (mV/dec) | 反応次数                  |                          |        |        |      |
|---------|-------------------|-----------------------|--------------------------|--------|--------|------|
|         |                   | $E$ - 定 <sup>a)</sup> | $\eta$ - 定 <sup>b)</sup> | $Cl^-$ | $Cl_2$ |      |
| $RuO_2$ | アノード反応            | $65 \pm 5$            | 1.36                     | 0      | 0      | 0.47 |
|         | カソード反応            | $-100 \pm 10$         | -1.04                    | 0.96   |        |      |
| GC      | アノード反応            | $85 \pm 4$            | 1.48                     | 0      | 0.48   | 0.56 |
|         | カソード反応            | $-115 \pm 12$         | -0.35                    | 0.92   |        |      |

a) 一定電極電位 ( $RuO_2$  の場合  $\pm 100 mV$ , GC の場合  $\pm 150 mV$ )

b) 一定過電圧 (平衡電位)

アルカリ溶液中におけるNi-Co 酸化物によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解速度

北海道工学部 高橋英明 Case Western Reserve 大学 E. Yeager

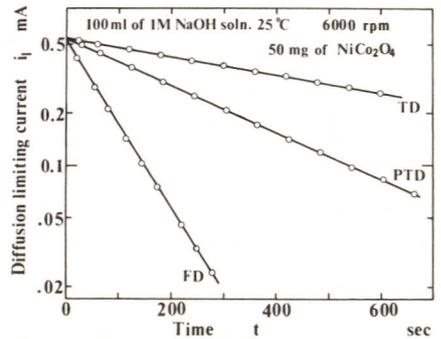
目的 近年アルカリ溶液中における酸素還元カソードの触媒として、遷移金属の酸化物が燃料電池およびカセイソーダ製造工業の分野と関連して注目されているが、これら酸化物上での酸素還元機構については未だ不明な点が多く、その解明が望まれている。

本研究では、この機構を理解する基礎として、酸素の還元の際反応中固体として生ずる過酸化水素の分解反応に対するNi-Co 混合スピネル酸化物の触媒作用を、酸化物の調製方法および化学組成、またアルカリ濃度および温度の関数として検討した。

方法 酸化物の調製と同定: Ni-Co 混合硝酸塩の①凍結乾燥熱分解(F.D法), ②直接熱分解法(T.D法)およびNi-Co 水酸化物の加熱脱水法(P.T.D法)により、混合比の異なる種々のNi-Co 混合酸化物の粉末試料を調製したのち、試料の物理化学的性質をESCA, X線回折およびBET測定により調べた。 過酸化水素分解速度の測定: 20~50mgの酸化物試料を100mlのN<sub>2</sub>飽和のNaOH溶液(0.1, 1.0, 3.0 および9.2M, 25°C)中によく分散させたのち、これに0.1M-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を1ml加え、試料溶液中のHO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオン(アルカリ溶液中ではH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→H<sup>+</sup>+HO<sub>2</sub><sup>-</sup>)濃度の時間変化を追跡した。濃度の測定は、回転円板Au電極を用い、HO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの酸化(HO<sub>2</sub><sup>-</sup>+OH<sup>-</sup>→O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+2e<sup>-</sup>)に対するHO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの拡散電流値*i<sub>L</sub>*(濃度に比例)を測定することにより行なった。

図 1

結果 図1にF.D, T.DおよびPTD法により調製したNiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(W=50mg)を1M-NaOH(V=100ml)中に分散させて測定した際の*i<sub>L</sub>*の時間tによる変化を示した。log*i<sub>L</sub>*がtとともに直線的に減少することより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解速度*r*はその濃度C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>に比例することがわかる。すなわち、 $r = k_w (W/V) C_{H_2O_2}$  (1) ここで*k<sub>w</sub>*は酸化物単位重量当りの一次反応定数で、*k<sub>w</sub>*の値は、酸化物の調製方法および化学組成により異なり、次の結果を得た。



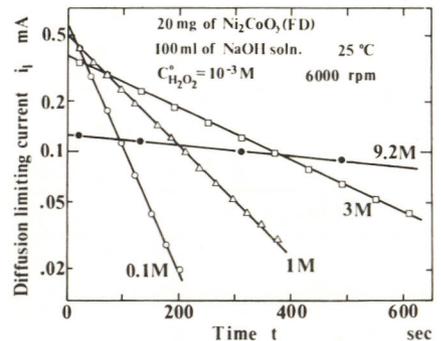
$$k_w(F.D) > k_w(P.T.D) > k_w(T.D) \quad (\text{図1参照})$$

$$k_w(Ni_2CoO_4) > k_w(NiCoO_4) > k_w(NiCo_2O_4) \approx k_w(Co_3O_4)$$

$$> k_w(Ni_{0.5}Co_{0.5}O_4) \gg k_w(NiO)$$

図2はNi<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>を種々の濃度のNaOH中に分散させて得られたlog*i<sub>L</sub>*-tの関係で、いずれの溶液中でも反応はC<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>に一次であり、*k<sub>w</sub>*の値はNaOHの濃度が増大すると減少することがわかる。

図 2



「非水溶媒中における単原子イオンの溶媒和の実自由エネルギーと単一電極の絶対電位」

北海道大学 触媒研究所 松田 秋八

目的

電気化学的起電力は相対値を表しているために、異なる溶媒中の電極電位の比較とか、電極反応速度の電位依存性の絶対的取扱いや、真の活性化エネルギーの決定などに原理的な困難が生ずる。本研究の目的は、単一電極の電位を標準状態の電子ガスの電気化学ポテンシャルを規準とした絶対電位  $\phi$  で表し、上記の諸問題の解決に資するにある。

方法

単原子イオンについて、非水溶液中の標準実自由エネルギー (RFE)  $-\alpha_i^\circ$  をきめ、Born サイクルを用いて、そのイオンの酸化-還元標準電極の絶対電位  $\phi_i^\circ$  をきめる。

結果

(i) 水溶液中において、 $\text{Hg}^+$  から  $\text{U}^{4+}$  にいたる約 70 種の単原子イオンの  $-\alpha_i^\circ$  と  $\phi_{i, \text{aq}}^\circ$  とをきめた。  $-\alpha_{i, \text{aq}}^\circ$  の値は  $\text{Cs}^+$  に対する 2.94 eV から  $\text{Te}^{4+}$  の 80.76 eV に及ぶ。又、 $\phi_{i, \text{aq}}^\circ$  は  $\text{Li}^+/\text{Li}$  に対する 1.40 V から  $\text{Au}^+/\text{Au}$  の 6.12 V に及ぶ。二原子イオン  $\text{OH}^-$  に対しては、 $-\alpha_{\text{OH}^-, \text{aq}}^\circ = 2.77 \text{ eV}$  を得た。\*)

(ii) 非水溶媒中における  $z_i$ -価のイオン  $i$  の、プロトンに対する相対的な溶媒和の実自由エネルギーは次式で表される：

$$-\frac{1}{z_i} \alpha_i^\circ + \alpha_{\text{H}^+}^\circ = a_i, \quad (1)$$

$$a_i \equiv -\frac{1}{z_i} \alpha_{i, \text{aq}}^\circ + \alpha_{\text{H}^+, \text{aq}}^\circ - F \Delta E_i^\circ, \quad (2)$$

$$\Delta E_i^\circ = E_i^\circ - E_{i, \text{aq}}^\circ, \quad (3)$$

ここに、 $\Delta E_i^\circ$  は水溶液と非水溶液とにおける  $i$  なるイオンの標準電位 (vs. SHE) の差である。

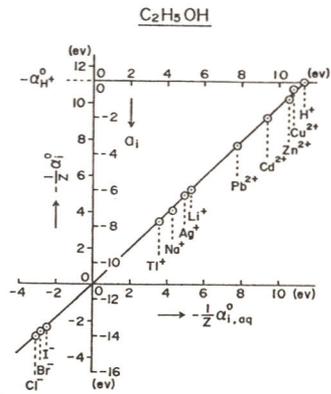
$a_i$  は  $-\alpha_{i, \text{aq}}^\circ / z_i$  の関数であり、可測量である。

一例として  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中の  $a_i$  vs.  $-\alpha_{i, \text{aq}}^\circ / z_i$  の関係を図に示す。図からわかるように、これは極めてよい直線性を示し、その傾き  $\beta$  は溶媒に特有であるが、1 に近い値をもつ。ここで  $\alpha_{i, \text{aq}}^\circ = 0$

なるイオンは如何なる溶媒とも相互作用をしない理想的なイオンであると仮定すれば、直ちにこの直線関係から  $-\alpha_i^\circ$  の値をきめることができる。すなわち、 $\alpha_i^\circ = \beta \alpha_{i, \text{aq}}^\circ$  がえられる。\*)

このようにしてきめた  $-\alpha_i^\circ$  の値および Born サイクルを用いて、 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{HCONH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{Quinoline}$  溶媒中における 16 種のイオンに対する絶対電位を示し、この方法の妥当性を論ずる。

A. Matsuda, JRIC, Hokkaido Univ., 27, 101, 167 (1979).



北海道大学角田煤石研究所

能登谷玲子, 松田未火八

目的. 溶融塩中のイオンの溶媒和エネルギー  $\alpha_i^0(T)$  は, 現在まで理論, 実験を問わず, ほとんど研究されていない.  $\alpha_i^0(T)$  の値がわかれば, 種々の組成および温度の溶融塩中の色々なイオン種の電極の電位を絶対電位で表すことが可能となる. 今まで溶融塩中では, 平衡電位および反応速度に關する多くの実験的研究が行われているが, 異なる溶融塩間での, これらの比較は, 組成や温度の異なりにより難しかった. 従って, 全て絶対電位  $\phi_i^0(T)$  で表すことが出来れば, それらを統一的に取扱うカギになる. 著者の一人が提出した方法にもとずき, 溶融塩中の単原子イオンの  $\alpha_i^0(T)$  およびその標準電極の絶対電位を算出するのが目的である.

方法.  $\alpha_i^0(T)$  は次式に基き計算により求められた.

$$-\frac{1}{z_i} \alpha_i^0(T) = a_{ij} + b_{ij} - \frac{1}{z_j} \alpha_j^0(T), \quad (1)$$

ここに,  $z_i$  はイオン  $i$  の電価,  $j$  は参照電極の反応種である. また,

$$a_{ij} = \frac{1}{z_j} \alpha_{j, aq}^0(298) - \frac{1}{z_i} \alpha_{i, aq}^0(298) - F \Delta E_{ij}^0, \quad (2)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{z_i} \{ \Delta F_i^0(T) - \Delta F_i^0(298) \} - \frac{1}{z_j} \{ \Delta F_j^0(T) - \Delta F_j^0(298) \}, \quad (3)$$

さらに, (2), (3) 式において,  $a_{q.}, (298)$  は水溶液中,  $25^\circ\text{C}$  における値を表し,  $\Delta E_{ij}^0 = E_{ij}^0(T) - E_{ij}^0(298)$ ,  $\Delta F_i^0(T)$  は元素  $M_i$  から気相の標準状態のイオン  $M_i^{z_i}$  の形成に必要な自由エネルギーである. 既に算出されている  $\alpha_{i, aq}^0(298)$  の値と熱力学的データを用いて  $a_{ij}$  と  $b_{ij}$  を算出した. この  $a_{ij} + b_{ij}$  の値は  $i$  に対する  $j$  の相対的な  $\frac{1}{z_i} \alpha_i^0(T)$  である.  $a_{ij} + b_{ij}$  を  $\alpha_{i, aq}^0(298)$  に対して  $\text{plot}$  し, 直線性を得,  $\alpha_{i, aq}^0(298) = 0$  における値から  $\frac{1}{z_j} \alpha_j^0(T)$  を決め, (1) 式より  $\alpha_i^0(T)$  を決定する.

絶対電位  $\phi_i^0(T)$  は次式より求めた.

$$\Delta F_i^0(T) = -\alpha_i^0(T) + z_i F \phi_i^0(T) \quad (4)$$

結果 表に示したように, 10 種類の溶融塩中で, 最高 40 種のイオンについて,  $\alpha_i^0(T)$  が算出され, それらは,  $\alpha_{i, aq}^0(298)$  に対して, 傾斜  $\beta$  が 1 に近い, 極めて良い直線性を示した. さらにそれらの溶融塩中のイオンの標準電極の絶対電位が算出された. 一例を示すと;  $\text{LiCl-KCl}(458^\circ\text{C})$  中の水素電極について,  $\alpha_{\text{H}^+}^0(298) = -10.29\text{eV}$ ,  $\phi_{\text{H}^+}^0(723) = 4.59\text{eV}$  であった.

表

| 溶融塩                             | 温度(K) | $\beta$ | $\pm\sigma(\nu)$ | 溶融塩  | 温度(K) | $\beta$ | $\pm\sigma(\nu)$ |
|---------------------------------|-------|---------|------------------|--|-------|---------|------------------|
| $\text{LiCl-KCl}$               | 723   | 0.955   | 0.23             | $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$             | 898   | 1.087   | 0.30             |
| $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ | 748   | 0.732   | 0.23             | $\text{NaSCN-KSCN}$  | 435   | 0.922   | 0.33             |
| $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ | 423   | 0.951   | 0.30             | $\text{CH}_3\text{COOLi-CH}_3\text{COONa-CH}_3\text{COOK}$ | 495   | 1.026   | 0.05             |
| $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$    | 450   | 0.974   | 0.11             | $\text{NaPO}_3\text{-KPO}_3$                               | 973   | 0.990   | 0.03             |
| $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$    | 523   | 0.946   | 0.13             | $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$            | 823   | 1.019   | 0.02             |

## キノリンの滴下水銀電極への吸着

高知大学教育学部 沢本博道

1. 目的 有機物の電極への吸着において、それがどのような吸着式に従うかということは重要な点の一つである。2,2'-ビピリジン<sup>1)</sup>やピリジンでは、吸着式が電位により大きく変化するこゝが明らかになり、それが Frumkin の吸着式を用いて説明されている。上記の二つの物質はいずれも窒素原子を含んでいる。同じく窒素原子を含むキノリンについて、その電極への吸着挙動を研究した。

2. 方法 比較的滴下時間の長い電極(支持電解質中閉回路で15.30秒)を用いて、交流ブリッジにより微分容量、滴下時間法により表面張力および零電荷電位を求めた。零電荷電位での表面張力の値を用いて、微分容量を積分することにより、電荷密度、表面張力の値を求め、Gibbsの吸着式を用いて、相対表面過剰量を計算した。支持電解質としては0.1MKFに0.001MKOHを加えて用いた。0.001MKOHを加えたのは、キノリンの酸性型がほとんど存在しないようにするためである。

3. 結果 相対表面過剰量( $\Gamma$ )等を求めて、議論を展開してゆくと、電気的変数として電極電位( $E$ )を選ぶのが、電荷密度( $q$ )を選ぶのが、一つの問題である。そのために一定電位において $q-\Gamma$ 曲線をつくり、また一定電荷密度において $E-\Gamma$ 曲線をつくり比較した。その結果一定電位における $q-\Gamma$ 曲線がよりよい直線性を示したので、今回は電極電位を選んだ。 $\Gamma-E$ 曲線を見ると、 $-0.4V$ までの正電位領域では母液濃度が $10^{-3}M$ 以上になると、 $\Gamma$ は増加しなくなる。これに対して $-1.0V$ より負電位では $2 \times 10^{-3}M$ までは $\Gamma$ は増加し、それ以上ではほぼ一定の値をとる。 $-0.4V$ での最大値は $2.71 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、 $-1.0V$ より負では $5.54 \text{ mol cm}^{-2}$ であった。キノリン分子の大きさを考慮すると、最大表面過剰量( $\Gamma_m$ )は平面吸着ならば $2.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、垂直吸着ならば $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と考えられる。こゝで得られた値はほぼこの二つの値に相当している。即ちより正電位領域では平面に、より負電位領域では垂直に吸着していると考えられる。微分容量-電位曲線にはこの二つの吸着電位領域の間に小さなピークが存在する。

一定電位における吸着式は、電位によりやはり吸着式の形が異っており、Langmuir吸着式では説明できそうにない。そこでFrumkinの吸着式を適用して、attraction constant( $a$ )を求めてみると、 $a=-5$ から $a=1$ まで電位により変化するこゝが明らかになった。 $-1.2V$ のような負電位では $a$ は正の値、 $-0.4V$ のようなより正電位では負の値になっている。この計算においては、すべての電位において $\Gamma_m$ が $5.34 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ として行った。しかし先に述べたように、正電位領域では $\Gamma_m$ は $2.71 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と考えられる。このこゝを考慮して、 $-0.1 \sim -0.4V$ までを再検討して $a$ の値を求めると、 $a=-1.0$ から $a=0$ の向になる。したがって全体として $a$ の値は $-1.0$ から $1.0$ の向にあるので、キノリンの場合は、吸着物質間の相互作用が比較的小さいと考えられる。

1) H. Sawamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2096 (1970).

2.3のアミノ酸およびポリアミノ酸の水銀電極界面における吸着挙動

日本女子大学・化学教室 中村 節子, 中村 美知子

1. アミノ酸およびポリアミノ酸の界面挙動が関心する問題は広範囲にわたると考えられる。本実験は、水溶性のそれらについて水溶液水銀電極界面における吸着挙動を考察して基礎的な知見を得ることを目的とした。

今回は、前回\*報告したアミノ酸およびそのポリマーについて、水溶液の液性の相違による影響を検討し、また前回は吸着挙動を交流ブリッジ法による微分容量測定で考察したが、今回は滴下時間法による界面張力の測定をおこなって比較した。

2. 交流ブリッジ法による界面微分容量の測定は即報\*と同様に行なった。また水銀電極の滴下時間の測定は、各電位における整流型交流ポーラログラフの電流信号出力を、かん視して計時した。界面張力は、滴下時間が滴重量に比例するとして算出した。

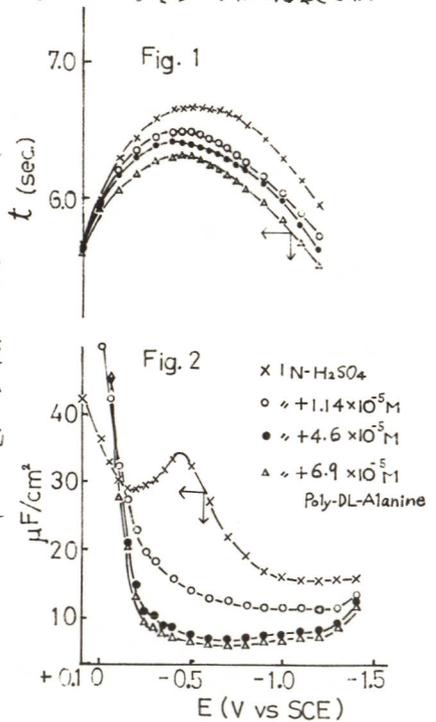
液性の調節には、硫酸、硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを用いた。対極は水銀池、参照極には飽和カロメル電極を使用し、測定温度は室温とした。

3. 0.1 N 硫酸中におけるポリ-D,L-アラニン(分子量=3,700) [I]の微分容量-電位曲線を Fig. 1 に、滴下時間-電位曲線を Fig. 2 に示す。ほぼ同様な結果をよえ、酸性溶液中で [I] が水銀電極上に吸着することが明らかである。C-E 曲線では貴側の脱吸着ピークが明瞭でないが、Fig. 1 から +0.1V 付近で [I] が脱吸着することが分る。[I] の拡散係数を仮定し

Koryta 式を適宜して最大表面濃度を算出すると約  $4 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  となった。この結果を先に同様な方法で求めた中性およびアルカリ性の場合の値と比較すると、ほぼ後者に一致し中性の場合より小さい。また中性およびアルカリ性溶液中における滴下時間と電位の関係は先に得た C-E 曲線の結果とほぼ一致した。しかし、いずれの場合も界面張力から算出した表面濃度の方がわずかに大きな結果となった。

モノマーの D,L-アラニン(II)の場合、その添加溶液と無添加溶液の微分容量に、明瞭な差が観察できなかったが、滴下時間の測定においては、本実験の濃度範囲においていずれの液性の場合にも、前者の方が滴下時間が減少し、[II] がわずかに吸着することが認められた。また、酸性溶液中では無電極臭より卑側の、アルカリ性溶液中では貴側の電位範囲において、大きく界面張力の低下が生ずることが認められた。

\* 電化 1979 年 秋季大会, P119 (1979)



ベンズアルデヒドの電解還元における吸着反応の影響

東工大 総合理工

青木尚三 関根太郎

目的) 既に前報<sup>1)</sup>において、ベンズアルデヒドは酸性~中性中では、その還元電位より水銀電極に吸着していることも述べた。本報では、種々の電解条件下で電解を行い、電解条件と生成物(水銀ベンゾインとベンジルアルコール)の生成量比との関係を検討した。さらに、ポーラログラムおよび界面微分容量の測定結果を考慮して、電解還元過程における吸着反応の影響について考察することとする。

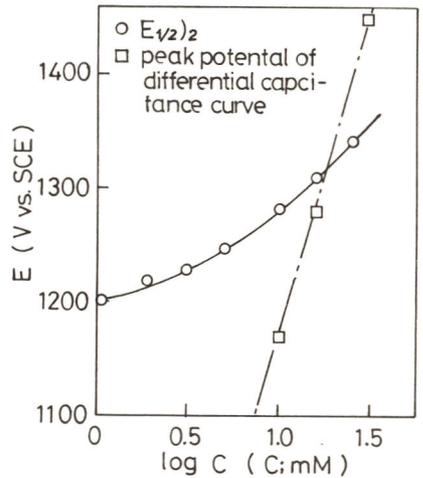
方法および結果) 定電位電解には、通常5~25mMベンズアルデヒドと酢酸-酢酸カリウム緩衝系(pH=4.5)の溶液を用いた。設定電位は、ポーラログラムのオスロッド電位の半波電位( $E_{1/2}$ )<sub>2</sub> = -1.20 V vs. SCE)を基準に、これより150~200 mV 卑に、即ちベンジルアルコールのみの生成が期待される電位に設定した。水銀プール電極を用いた定電位電解を行うと、ベンジルアルコールの生成量比は0.20と極めて小さい。この結果は原料等の水銀陰極界面での析着的な挙動に基づくものと考え、異なる陰極材料を用いた定電位電解を行った。その結果、ベンジルアルコールの生成量比は、Hg < Zn < Ti < Pb < Cd (0.9) の順に増大した。さらに、原料等の水銀陰極面への吸着、蓄積を避けるため、水銀滴下電極を用いた定電位電解を行った。結果をTableに示す。水銀プール電極との差は認められるが、生成物量比は原料濃度に著しく依存することになった。このことより、5~25 mMの高濃度でもポーラログラムを測定することとした。得られた $E_{1/2}$ と原料濃度との関係を図に示す。ここから、原料濃度の増加は、半波電位も大きく卑にシフトさせることかわかる。ベンズアルデヒドのような二量化反応を含む系では、濃度の増加に伴い $E_{1/2}$ はおよそ $-40 \text{ mV} / \log C$ のシフトを示すことが知られている。本実験で得られた結果は、これよりもはるかに大きい。同時に示した界面微分容量測定より得られた吸着ピーク電位と比較すれば、15 mM以上の濃度では、なお電解電位で吸着していることが確認された。これらのことより、上述の電解結果は、原料の吸着挙動に基づくものと推定した。

Results of constant potential electrolysis at E=-1.35V vs. SCE.

| Electrode | Hg pool                       |      |      |      |     | D.M.E. |         |      |      |      |      |      |
|-----------|-------------------------------|------|------|------|-----|--------|---------|------|------|------|------|------|
|           | Initial conc. of B.Ald. (mM)* | 23.9 | 25.2 | 15.1 | 9.8 | 5.0    | Ratio** | 0.20 | 0.19 | 0.34 | 0.49 | 0.71 |
|           |                               |      |      |      |     |        |         |      |      |      |      |      |

\*B.Ald. ; benzaldehyde

\*\* Benzylalcohol produced (mM) / benzaldehyde consumed (mM)



1) 電気化学協会第46回大会(芥天阪)にて発表, 電気化学 in press.

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (M=Co, Ni) 系酸化物電極のアルカリ中における酸素発生触媒特性

宇都宮大学工学部

山田 智 西田隆文  
松本泰道 佐藤栄一

目的 ペロブスカイト型構造を有し、そのBサイトにFe、Co、Niを含む酸化物はアルカリ中において耐食性にすぐれ、酸素発生触媒活性も高いことが見い出されている。この点を考慮し、本研究ではLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (M=Co, Ni) 系酸化物をアノードとして選び、アルカリ中における酸素発生触媒活性を求め、それらの物性ととも、触媒機作を総合的に検討した。

方法 出発物質としてLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO (Ni系酸化物のときはNiO) を用い、これらを混合し、1000°Cで焼成した。再混合後、1250°Cで焼成して目的物を得た。得られた粉末試料を1350°Cで焼結後ポリスチレンで防水処理して電極とした。電解液としては前電解した1M KOH 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た。電位走査法によって求めた分極曲線の一定電流値における酸素発生過電圧をその電極の酸素発生に対する触媒活性とした。

結果と考察 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>系酸化物では、その組成がSrCoO<sub>3</sub>である場合を除いて、すべてペロブスカイトとして得られたが、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3</sub>系酸化物では、Niの含量が多い組成範囲でペロブスカイト不生成であった。1M KOH 中におけるLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>系酸化物電極の40mA/cm<sup>2</sup>での酸素発生過電圧の相図が図1に示されている。過電圧の等高線から一般に酸素発生触媒活性はxとyの増加とともに、組成においてはLaFeO<sub>3</sub> からSrCoO<sub>3</sub> に向って増加することがわかった。また、この系において合成された酸化物電極のうちでLa<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>電極の触媒活性が最もよかった。これらの触媒活性の変化は酸化物のσ\*バンド幅と遷移金属カチオンの価数によって支配され、これらが酸素発生反応の各素過程に大きく影響しているためである。すなわち、価数およびσ\*バンド幅の増大に伴って活性が増大する。La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3</sub>系酸化物の場合、同様の活性の傾向が認められたが、ペロブスカイト不生成の範囲では活性が劣っている。このことは、ペロブスカイト構造自体が活性を高める主な原因になっていることを示しており、ペロブスカイト不生成のSrCoO<sub>3</sub>の活性が低いことから明らかである。

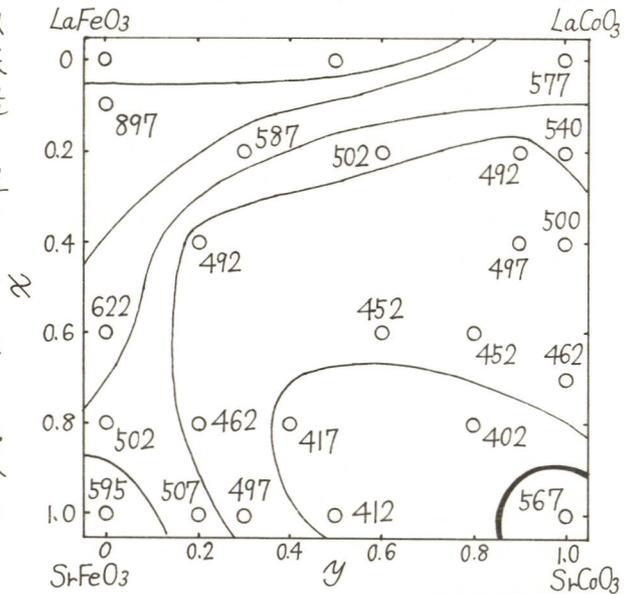


図1. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>の酸素発生過電圧 (単位: mV)

# 铂起白金電極に対する吸着スズの作用

## 日産自動車中研 中村正志

(1) 目的: 最近, メタリ-IVあるいはギ酸等の陽極酸化に関する電極材料として Pt/Sn等の合金電極の優れた活性が注目されている。この場合, Sn等の重金属がPtの活性を促進する作用を与えていると考えられてきた<sup>\*1)</sup>。しかしながら, 上記スズの作用を演者が実験的に検討した如, 高性能出現の原因はPtを電気化学的にRedox(主に表面の清浄化)することによって状態的に不安定(表面構造, エネルギー状態等)となったPtのそれ自身に起因するものであり, スズはその状態を持続させ, 促進作用を持たないことを見出したので報告する。

(2) 方法: 実験は, 約  $1\text{cm}^2$  の wire 状 Pt 電極を使用し, これに硫酸水溶液中で電位の矩形波あるいは三角波からなる電気化学的 Redox 処理を施した後, すばやく微量のスズ ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を電着させ, そのメタリ-IV陽極酸化活性を上記処理を適応されないものについて比較検討した。尚, スズの吸着率は電位走査法を用いて, 白金に吸着した水素原子のイオン化波の減少量から算出・制御した。

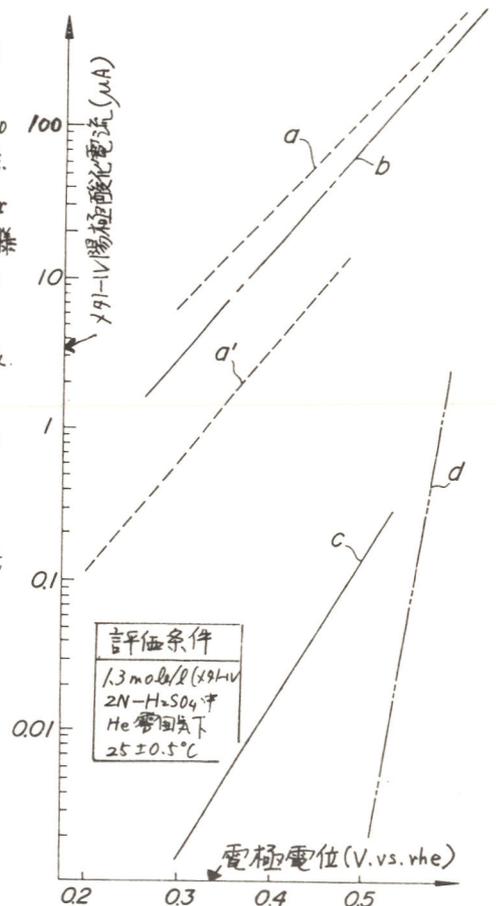
(3) 結果: 電気化学的に Redox された直後の白金電極の活性(曲線 a) は定常的に至まるそれ(曲線 c, Binder の結果と一致)と比較して約数百~2000 倍も高いことが見い出された。しかも, この状態は不安定であり数分後には曲線 a' に低下し, 約 24hr をへると定常活性(曲線 c) に一致してしまう。この様な結果から, 電気化学的に Redox された直後の Pt は铂起されているとみなされよう。この铂起状態にある Pt にスズを単原子層以下急速に吸着させたものは 24hr を至ると何ら活性は低下せず高活性を保つ(曲線 b)。しかも, 铂起後, 定常状態に戻っているとみなされる Pt にスズを微量吸着させると Pt の活性は向上せず, Pt の定常活性をさらに低下させる(曲線 d) ことが分かった。又, 如何なる条件下でスズを吸着させると铂起された Pt の活性を上まわる結果は得られなかった。

以上の結果から, スズは促進作用を有せず, 白金の铂起状態を持続させる効果があると結論できる。

又, 本報で得られた結果は従来の合金系高性能電極の活性<sup>\*1)</sup> をさらに数十倍高めてもいる。これらの詳細については当日報告する。

\*1) M.M.P. Janssen *s.*, *Electrochimica Acta*, **21**, 861~878 ('76)

\*2) H. Binder *s.*, "From Electrocatalysis to Fuel Cell", '72



## TiN 被膜の電気化学特性

東海大学工学部 降篠 節夫, 黒沢 俊一, 黄燕 清  
 東京大学工学部 明石 和夫

## 1. 目的

窒化チタン被膜は、その耐熱、耐摩耗性のほかに、黄金色の光沢による装飾性も注目されているが、その耐食性については、従来にほとんど報告が見られない。本研究は、物理的气相メッキ法のなかでも HCD 法によりステンレス基板に作製した TiN 被膜の各種水溶液(酸性、中性、塩基性)中における耐食性についてポテンシオスタットを用いた分極曲線の測定による電気化学的手法から検討した。

## 2. 実験方法

(1) 装置: 作動電極には HCD 法により作製した TiN 被膜電極、対極には白金板電極、照合電極には飽和カロメル電極(SCE)を用い、電極電位は全て飽和カロメル電極基準で表わした。なお実験中の水溶液温度は全て 25°C とした。

(2) 分極曲線の測定: TiN 被膜電極に対して希硝酸とエタノールによる前処理洗浄を施した後、電解液中に浸漬した。浸漬電位がほぼ安定したところで、ポテンシオスタット(北斗電工社製 HA-104)とリニアスキャナー(同社製 HB-103)により電位走査速度  $3 \times 10^3$  S/V でアノード分極を行ないながら、電流値をデジタルアンメータ(Fluke 製 8030A)で読み取り、同時に X-Y レコーダ(理研電子社製 F-42CP)に電位と電流の関係を記録した。

## 3. 実験結果

1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および 1N-HNO<sub>3</sub> 水溶液中では、1.5V (vs. SCE) 付近から電流の立ち上がりが見られる。これは水の酸化反応による酸素発生反応 ( $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ ) と考えられる。また 1N-NaOH 水溶液中では、0.5V 付近から電流の立ち上がりが見られ、これは OH<sup>-</sup> の酸化による酸素発生反応 ( $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ ) と考えられる。しかし、1 mol/l NaCl 水溶液中では、1N-HCl 水溶液中と同様に 0V 付近で急激な電流値の立ち上がりが見られ、明瞭な孔食が生じた。これは Cl<sup>-</sup> の影響と考えられる。さらに各種濃度(0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0 mol/l)の NaCl 水溶液に対しては、NaCl 濃度が高くなるに従って電流の立ち上がりがより卑な電位方向に移行することが認められた。また電解電流密度が 100 μA/cm<sup>2</sup> である電位を孔食電位として採用すると、TiN 被膜の孔食電位と Cl<sup>-</sup> 濃度の対数とは直線関係が得られた。従って、Cl<sup>-</sup> の局部的な活性溶解作用もその濃度按比例して増加するものと推定される。そこで、NaCl 水溶液中に非侵食性塩として、NaNO<sub>3</sub> の添加を試みたところ、電流の立ち上がりは、HNO<sub>3</sub> 水溶液中の場合のようにかなり貴な方向に移行させることが明らかとなった。また、かなり接近しているとはいえ、NaNO<sub>3</sub> の添加濃度が高くなるに従って、電流の立ち上がり電位をより貴の方向に移行させることが認められた。以上のことから、NaCl のように Cl<sup>-</sup> を含む水溶液に NaNO<sub>3</sub> などの非侵食性塩を添加し溶解することが、TiN 被膜に対する孔食抑制剤として有効であると考えられる。

## 熔融硝酸塩中における金属酸化物電極の挙動

東北大学工学部 漆畑広明, 内田勇, 外島忍

〈目的〉 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  熔融塩系は、酸化性の反応性溶媒として知られている。これに関連して熔融塩中の  $\text{oxide ion}$  の挙動に関する研究が多く行なわれている。一方、電極側の *oxide chemistry* たとえば、金属酸化物電極の挙動に関する研究は少ない。従来から筆者らは、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  熔融塩中で  $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2$  などの酸化物半導体の挙動を研究してきた。この  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  熔融塩系に比べると  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  熔融塩系は、*oxide ion donor-acceptor* の観点から強い塩基性の熔融塩であり、溶媒中の  $\text{oxide ion}$  の挙動と同様に金属酸化物電極の挙動は興味深い点がある。そこで本発表では  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$  共晶熔融塩中において金属酸化物電極 ( $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2, \text{WO}_3$ ) に関する基礎的研究結果について報告する。

〈方法〉 $\text{LiNO}_3, \text{KNO}_3$  は Merck 社製 *suprapur* を共晶組成に混合し高真空下  $100^\circ\text{C}$  で乾燥した。酸化スズ電極は、種々の濃度の  $\text{SbCl}_3$  を含む  $\text{SnCl}_4$  の塩酸溶液を  $500^\circ\text{C}$  に過熱したパイレックスガラス基板に吹き付け、酸化タンクステン電極はガラス基板上に真空蒸着により作成した。酸化チタン電極は単結晶を使った。測定はチン素雰囲気下  $175^\circ\text{C}$  で行ない、参照電極に ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.02M) 対極に白金を使用し、ポテンシオスタットを使った電位走査法により行った。

〈結果〉 background 特性 Fig.1 に示めすようにこの熔融塩で作用電極として使われる白金では、アノード側の限界は  $\text{NO}_3^-$  の酸化である。カソード側は  $\text{NO}_3^-$  の還元であるが Fig.1 でのカソード電流の増加は溶媒の還元にしては電位が負であるため熔融塩中に不純物として存在する微量の水の還元であると思われる。白金に比べると  $\text{SnO}_2$  電極ではかなり残余電流が小さく、 $\text{TiO}_2$  電極では暗時にはアノード反応は完全に起きない。これは  $\text{TiO}_2$  電極の半導体的性質の現われと考えられ確かに Fig.1 に示めすように光照射によって電流の増加が観測された。 $\text{WO}_3$  電極は 0V 付近から大きな電流が流れ始め、電流の増加と共に電極が青色に着色した。これは水溶液中での  $\text{WO}_3$  のエレクトロクロミズムと同様の現象であると思われる。

界面容量特性 Fig.2 に  $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2$  電極の界面容量の Mott-Schottky plot を示す。直線の傾きから得られるキャリア濃度は水溶液 (室温) の値とはほぼ一致し測定容量が空間電荷層容量であることがわかり半導体として挙動していることが確認できた。フラットバンド電位は  $\text{SnO}_2$  で  $-0.8\text{V} \sim -0.6\text{V}$ ,  $\text{TiO}_2$  で  $-1.4\text{V}$  付近であった。

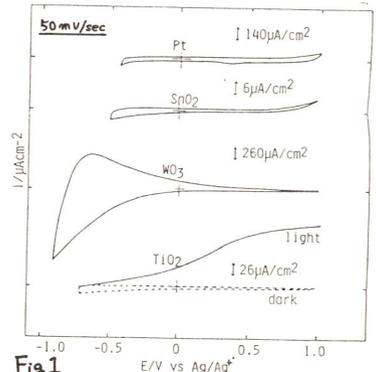


Fig.1

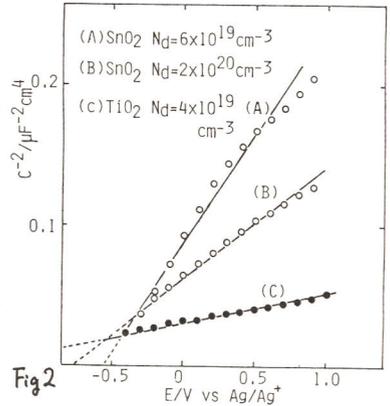


Fig.2

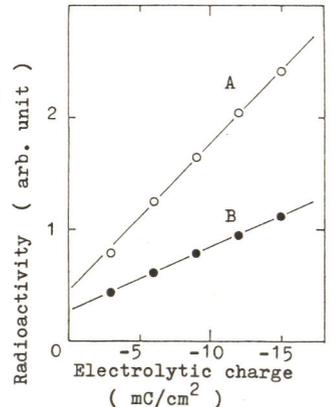
非水溶媒中における  $WO_3$  蒸着膜の電気クロミズム

東北大・工 赤星 晴夫 光安 清志 外島 忍

〈緒言〉 表示素子自身の可逆的な色変化を利用した、電気クロミックデバイスは、新しいタイプの表示装置として注目されており、中でも酸化タンゲステン電極に関する研究が多い。 $WO_3$ カソードの発色は、水溶液中では  $H^+$ 、非水溶媒中では、アルカリ金属イオン ( $Li^+$ ,  $Na^+$  等) の  $WO_3$  中への注入によっておこると考えられているが、電極の溶解に対する安定性の点では、後者が有利なことが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、非水溶媒中の  $WO_3$  電極の挙動は、溶媒、支持塩の相異により、大きく変化し、複雑である。本発表では、アセトニトリル中における  $WO_3$  電極の挙動を中心に、サイクロクボルタモグラム、吸収スペクトル、および放射性同位体 ( $Na^{24}$ ) を用いた RITレーサー法により、特に、溶媒中に混入した水の影響について検討を行い、その結果について報告する。

〈実験〉 導電性 (ITO) ガラス基板上に、抵抗加熱法により、 $WO_3$  を真空蒸着し、電極として用いた。(膜厚  $\approx 3000 \text{ \AA}$ ) 吸収スペクトルは、吸光度測定用石英セルを一端に持つ、ガラス製電解セルを製作し、Carry 14 自動分光光度計により、*in situ* で測定した。溶媒には、蒸留により脱水精製したアセトニトリルを主に用い、支持塩として  $Li$ ,  $Na$  および 四級アルキルアンモニウム (TEAP, TBAP) 過塩素酸塩を、各々高真空下で加熱乾燥して使用した。トレーサーに用いた  $Na^{24}$  は  $Mg$  metal に  $\gamma$  線を照射することによって得、 $Na^{24}$  の生成については、放射エネルギースペクトルおよび半減期 (15hr) で確認した。

〈結果〉  $Li^+$ ,  $Na^+$  を含む溶液中では、カソード掃引時に発色が見られたが、電流値は小さく、発色濃度も低い。この状態でのスペクトルは、硫酸中のそれと同様、近赤外部にピークを持ち、ブロードな吸収を示すが、吸収ピークは、 $Li$ ,  $Na$  の順でわずかに短波長側へシフトしており、各々、 $Li^+$ ,  $Na^+$  による発色反応が起っていると推定された。一方、水分の存在下では、 $Li^+$ ,  $Na^+$  いずれの場合にも電流値、発色濃度が増加し、応答速度、可逆性の点で特性の向上が見られた。発色スペクトルは、硫酸中のそれに近い形となり、水分子の関与した  $H^+$  による発色反応が起っていると予想される。右図に、 $Na^{24}$  をトレーサーとした、放射強度と、電解電流量の関係を示した。両者はよく比例しており、定量的な  $Na^+$  の注入が起っていることがわかる。水を含む系では、図のように放射強度が低下しており、水の関与した反応が競合して起っていると考えられ、スペクトルに見られた結果と対応している。一方 TEAP, TBAP を支持塩とした系では、水分の存在下でも発色が見られず、水分子と支持塩カチオンとの相互作用が、発色過程に大きな影響をもたらしていると考えられた。



A:  $NaClO_4$  + dry AN  
B:  $NaClO_4$  + AN + 0.1M  $H_2O$

1) J. P. Randin, J. Electronic Materials, 7, 47 (1978).

五酸化バナジウムの電極挙動 (15)

—  $V_2O_5$  電極上でのレドックス反応 —

慶應義塾大学工学部

吉田 圭一, 美浦 隆, 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については、すでに報告<sup>1)</sup>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還元電位  $E^0$  もつ数種のレドックス系に対する  $V_2O_5$  の電極挙動を解析し、電極界面における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、リチウム固溶量の異なる  $\alpha$  相 -  $Li_xV_2O_5$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) 単結晶を用い、(010)面を電極面とし、裏面にリード線と銀ペーストによって持続した。分極実験は、参照電極に S.C.E. を用い、濃度分極や電極表面の変化の影響を無視できるように短時間の電解による定電流法を用い、窒素雰囲気下で行なった。レドックス系としては、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH = 4) の中にヒドロキノン ( $H_2Q$ ) / ベンゾキノン ( $Q$ ) 系、 $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$  系などを添加したものをを用いた。

3. 結果

レドックス系の種類、またリチウム固溶量にかかわらず、初期電流-電位曲線には、酸化方向、還元方向ともに Tafel 直線部分が認められた。これらの結果から、各種の組成値  $x$  をもつ試料電極に対する交換電流密度などの電極反応速度論的パラメーターを求め、比較検討した。この結果、 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$  系では、電極組成  $x$  が増大するほど、すなわち、1面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が、 $H_2Q / Q$  系では、逆に電極組成  $x$  が増大するほど交換電流密度が小さくなることがわかった (Fig. 1)。そこで、それぞれのレドックス系における、交換電流密度に及ぼす電極組成  $x$  の影響について、電極の伝導帯や価電子帯とレドックス系との間の電子移動過程を詳細に検討した。

< 文 献 >

- 1) 美浦 隆, 岡田 健, 稻積佳樹, 岸 富也, 永井 隆, 電気化学 45, 96 (1977)

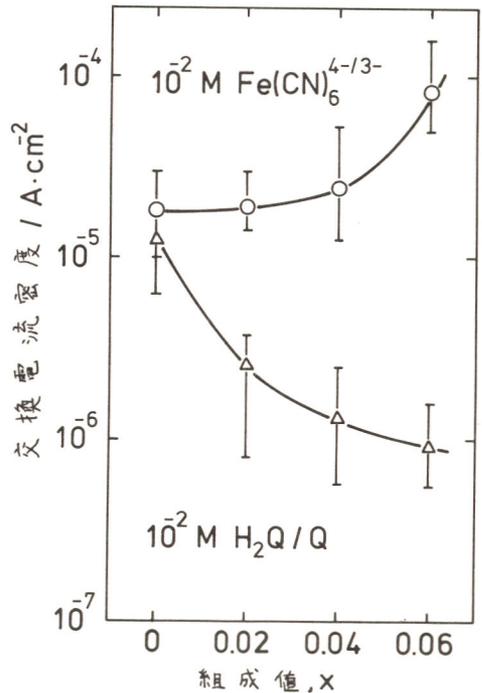


Fig.1 交換電流密度と組成値との関係

## 硫化コバルトの電極挙動 (I)

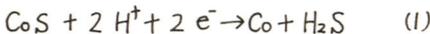
慶応義塾大学工学部

花田直紀, 菊池優, 岸富也, 永井隆

1. 金属導電性を持つ硫化物には,  $NiS$ ,  $CoS$ ,  $FeS$ などが挙げられるが, このうち $NiS$ についてはすでに報告がなされている。<sup>1)2)3)4)</sup> そこで, 本研究では硫化コバルトに注目し, 主に酸性水溶液中でのカソード挙動を中心に, 電極の還元過程について検討し, カソード反応を推定した。

2. 試料電極には, 硫黄とコバルトの粉末の所定量を石英管内に真空封入し, 気-固反応の後, 熱処理を行なって得られた $CoS$ 多結晶体を用いた。なお, 合成された試料はX線回折により $NiAs$ 型 $CoS$ と同定された。測定は $pH$ 2~6のBritton-Robinson緩衝溶液を電解液とし, ポテンシオガルバノスタットおよびリニアスキャナーを用い,  $25^{\circ}C$ , 窒素, 酸素雰囲気下および大気開放下で行なった。また, 電極表面の分析には $XMA$ を使用した。

3. 窒素, 酸素雰囲気下および大気開放下における電流電位曲線の一例を下図に示す。いずれの雰囲気下においても $pH$ によらず, 3段階でカソード反応が進行していると考えられた。そこで本研究では, このうち貴な電位から, 第1, 第2, 第3段とし, それぞれの反応過程について検討した。第1段の反応において, 雰囲気中の酸素分圧が大きい程, その限界電流密度が増加することから, 溶存酸素の還元  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  が起きていると考えられた。第2段では, 一定電流密度に対応する電位と $pH$ の関係が, 式(1)で示される反応の平衡電位と $pH$ の関係とほぼ一致すること, さらに分極後の電極表面を $XMA$ で分析したところ, 硫黄の濃度の減少が見られることなどから, 式(1)の $Co$ の生成と硫化水素発生反応が進行していると考えられた。



また, 表面生成物のクーロメトリーによる定量から, この段階では式(1)の反応と同時に水素発生反応も進行していると考えられた。第3段においては, 水素発生が起きていると推測された。

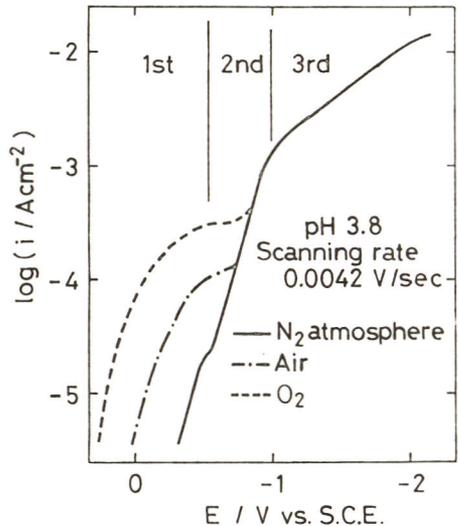


Fig. Cathodic Polarization Curve

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)

2) 花田直紀, 三笠純生, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会第46回大会予稿集 P.99 (1979)

3) 花田直紀, 都筑佳子, 三木崇嗣, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会1979年秋季大会予稿集 P.140

4) 乙部和子, 花田直紀, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会1979年秋季大会予稿集 P.141

# 硫化コバルトの電極挙動 (II)

慶應義塾大学工学部 花田直紀, 菊池 優  
岸 富也, 永井 隆

1. 金属電導性を有する硫化物の中で、NiSについては、水溶液中での電極挙動を中心に報告してきた。<sup>1)2)3)4)</sup> 本報告では、NiS等と同じ結晶型をとる金属硫化物としてCoSに注目し、酸性水溶液中でのアノード挙動を中心に電極の酸化および溶解等の反応について検討しアノード反応を推定した。

2. 実験に使用した硫化コバルトは、硫黄およびコバルト粉末を原料として、作製したNi-As型多結晶体である。測定は、pH 2~7のBritton-Robinson緩衝溶液を電解液とし、H型電解セル中で、通常のポテンシオ-ガルバリストアットを用い、25℃、窒素雰囲気下で行った。分極によって生成したCo<sup>2+</sup>イオンは、原子吸光法により定量分析し、電極表面の分析には、XMAを使用した。

3. 電位走査法による電流-電位曲線の一例を下図に示した。電流-電位曲線は、pHによらず、3つの段階でアノード反応が、進行しており、本報告では、その中第2と第3段階の反応過程に注目し検討した。電流-電位曲線の第2段目の過程は、pHの増大に対して電位の専ら方向へ移行し、一方、第3段目の過程は、pHによる変化は、見られなかった。第2段階において、電位は、pHに対して約-60mV/pHの傾きを持ち、これと熱力学データから求めた電位とpHの関係を対応させて考えると、この過程は、次式のような硫化コバルトの溶解反応と推定された。



さらにこのことは、分極後の電極表面の組成分析の結果、電極表面が基質の組成と異なることから確認された。第3段階では、電極表面に、コバルト酸化物の生成は、確認されず、その表面組成は、CoS<sub>2</sub>に近いものと推測された。また、電位が、pHには依存しないことから、この過程では(II)式のような、CoSのCoS<sub>2</sub>への酸化反応が起こると推定された。

$$2\text{CoS} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{CoS}_2 + 2\text{e}^- \quad (\text{II})$$

これらのアノード反応については、さらに、溶出したCo<sup>2+</sup>イオンの定量および表面生成物の電気化学的定量により検討を加え、各段階でのアノード反応を明らかにした。

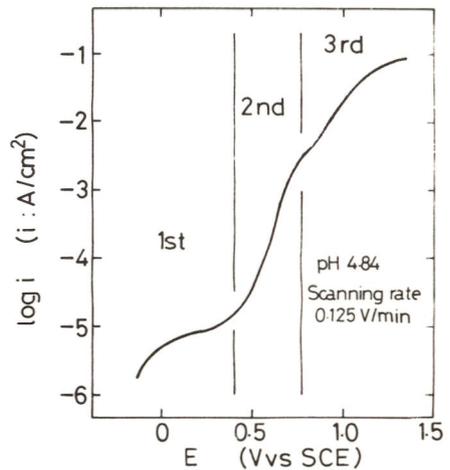


Fig. Anodic polarization curve

- 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)
- 2) 花田直紀, 三笠純生, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会第46回大会予稿集 p. 99 (1979)
- 3) 花田直紀, 都筑佳子, 三木崇嗣, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会 1979年秋季大会予稿集 p. 140
- 4) 乙部和子, 花田直紀, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会 1979年秋季大会予稿集 p. 141

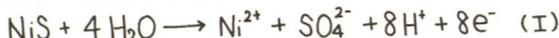
## 硫化ニッケルのアノード挙動 (II)

慶應義塾大学工学部 花田直紀, 清水文彦  
岸 富也, 永井 隆

1. 硫化ニッケル(NiS)の酸性水溶液中における電極挙動については、すでに報告してきた。<sup>1)2)3)4)</sup>本報告では、そのアルカリ水溶液中での電極挙動に着目し、主にアノード挙動を中心に、電極の酸化溶解および酸化物生成過程について検討した。

2. 電極として使用した硫化ニッケルは、硫黄およびニッケル粉末を所定量石英管中に取り、真空封入し、高温合成後、熱処理を行って得たβ相の多結晶体である。合成された試料は、X線回折法による分析の結果、NiAs型のβ相硫化ニッケルと同定された。測定はH型電解セル中で、通常のポテンシオ-ガルバノスタットを用い、25℃、窒素雰囲気下で行った。電極表面の分析には、XMA、溶液中に溶出したニッケルイオンの定量分析には、原子吸光法を使用した。

3. 電位走査法により、電流-電位曲線を測定した結果、アノード反応過程は、4段階で進行しており、本報告では、反応過程の明瞭に現われた第2,3段階目の過程に注目した。第2,第3の各過程とも、電位はpHに対し負の傾きを持ち、第2段階では、定電位分極後の電極表面のニッケルおよび硫黄の組成は、変化しておらず、溶液中にニッケルイオンが、溶出していることから次式の反応が、進行しているものと推定された。



また、第3段階においては、分極後、電極表面にニッケル酸化物が確認され、さらに電極断面の分析の結果、その酸化物層の内部には、 $\text{Ni}_3\text{S}_4$ の層が生成されていることが、明らかとなった。また、アノード溶出したニッケルイオンとpHの関係は、図のようにpHの増大に伴ない溶出量は減少し、一方、ニッケル酸化物の生成量は、pHの増大に伴ない増加した。これらのことから、第3段階では、 $\text{Ni}_3\text{S}_4$ の生成とニッケル酸化物の生成反応が同時に進行しているものと推定された。これらのことに関してさらに、クロノポテンシオメトリーによる表面生成物の定量および溶出したニッケルイオンの定量などによって詳しく検討した。

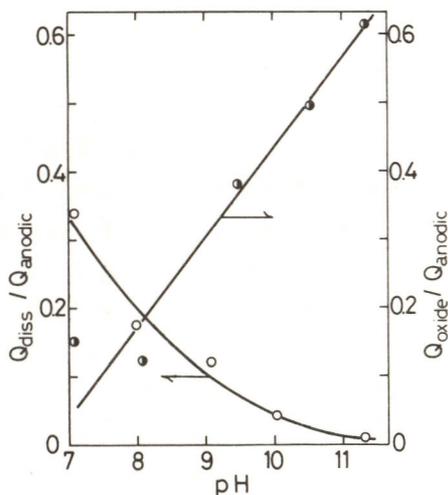


図. ニッケル溶解量および酸化物生成量の pH 依存性

- 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)
- 2) 花田直紀, 三笠純生, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会第46回大会予稿集 p.99 (1979)
- 3) 花田直紀, 都筑佳子, 三木崇嗣, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会 1979年秋季大会予稿集 p.140
- 4) 乙部和子, 花田直紀, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会 1979年秋季大会予稿集 p.141

C 212

中 止

白金電極上におけるアセチレン・エチレンの酸化反応に対するイオウad-atomの効果

北海道大学 理学部 ○ 榊井 武、喜多 英明

目的: アセチレン・エチレンの酸化反応は燃料電池に有用である為 過去数多く研究報告されてきた。我々はPt電極上へのアセチレン・エチレンの吸着状態とそれらの酸化反応に及ぼすイオウad-atomの効果について調べた。

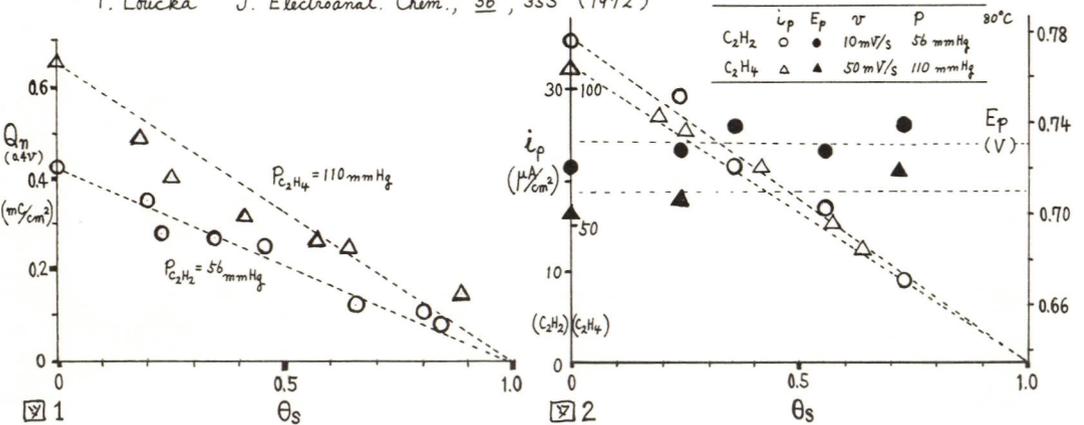
方法: 測定は三極室型セルを含む閉鎖循環系を用いて室温と80°Cで行なつた。試験電極は白金黒付白金棒(約20cm<sup>2</sup>)及び箔(みかけ上4cm<sup>2</sup>)で電解液は1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。アセチレン・エチレンの吸着は電位ステップ法により電極を活性化(1.6V, 2分; 1.2V, 3分)した後、保持電位(E<sub>ad</sub>)でなされた酸化反応は電位走査法(E<sub>ad</sub>+1.4V)により調べられた。又電極をNa<sub>2</sub>S溶液中に浸すことによってイオウを被覆した。その吸着率θ<sub>S</sub>は水素解離に要した電気量から求めた。

結果: 吸着 (i) E<sub>ad</sub>として定常的な酸化還元反応が起らない電位を選び、エチレンやアセチレンを通気したときに観測されるi-t曲線の解析からi ∝ t<sup>-1/2</sup> およびθ (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の吸着率) ∝ t<sup>1/2</sup>の関係が成立することがわかった。このことから白金電極上への吸着は単純な拡散によって支配されていることがわかる。(ii) アセチレンの吸着速度はエチレンより速い。(iii) 吸着するのに要した電気量(Q<sub>n</sub>>0)からC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の一部は脱水素化して吸着することが判った。

酸化反応 (i) 室温~80°CでS(a)の酸化は化学量論的にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>になることを確めた。

(ii) E<sub>ad</sub>=0.4VでのQ<sub>n</sub>のθ<sub>S</sub>に対する関係(図1)はアセチレン・エチレン共にθ<sub>S</sub>=1まで直線的に減少した。(iii) アセチレン・エチレンの酸化におけるピーク電位(E<sub>p</sub>)は、Sweep Rate (v) とともに、 $2E_p/2.303 \log v = 2.303 \times 2RT/F$  の関係式で変化することが認められた。(iv) E<sub>p</sub>に対するθ<sub>S</sub>の効果は全く観測されず、ほぼ一定でありピーク電流(i<sub>p</sub>)はθ<sub>S</sub>の増加と共にθ<sub>S</sub>=1まで単調に減少した(図2)。以上の事柄からアセチレン・エチレンの酸化反応に対するイオウad-atomの効果は、ギ酸、ホルムアルデヒドやメタノールetcの場合<sup>1)</sup>と異なり単純なブロッキングの効果であることがわかった。又v=-一定の時のE<sub>p</sub>の値からPt上への吸着力の強さはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> < Sである。

<sup>1)</sup> T. Loučka J. Electroanal. Chem., 3b, 355 (1972)



白金電極上におけるアセチレン・エチレンの還元反応に対するイオウ ad-atom の効果

北海道大学 理学部 ○ 榎井 武 , 喜多 英明

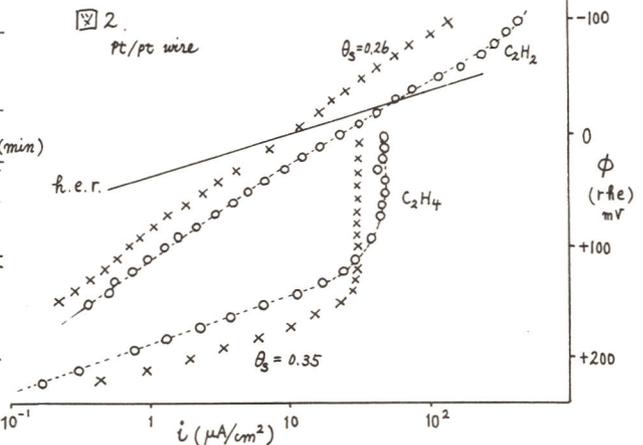
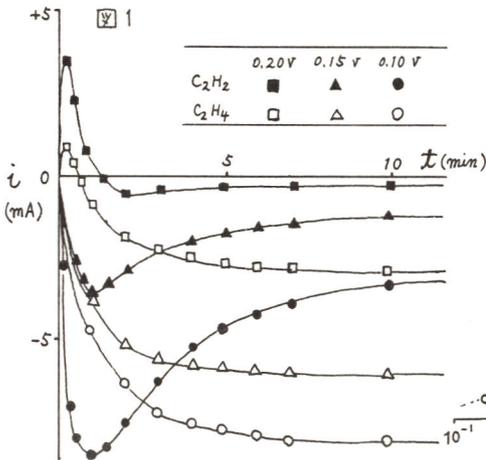
目的：白金電極上での酸化反応に対するイオウ ad-atom の効果は過去色々報告されているが還元反応に対してはあまりなされていない。又イオウの占有サイト数は1であり占有サイト数が2.5のエチレンの還元反応に対しては触媒活性が観測されるものと思われる<sup>1)</sup>。しかしエチレンと同じ程度の占有サイト数(約2.2)であるが異なる。た吸着状態(di- $\sigma$ 型 etc)を持つアセチレンの還元反応に対しても触媒活性が増加するかどうかを検討した。

方法：測定は平滑白金線(1.0cm<sup>2</sup>)と白金黒付白金線(約20cm<sup>2</sup>)及び箔で行なった。

結果；(i)アセチレン・エチレンの被覆率が最大になる保持電位は酸化に要した電気量から求められ、各々室温で230mVおよび270mVであった。この電位で定常的な酸化還元電流は観測されなかった。(ii)0Vおよび0.4Vでエイジングを行なった後の開回路電位 $\phi_{oc}$ はアセチレン・エチレンで各々140-160mV, 220-230mVを示した。(iii)0.20, 0.15, 0.10Vで観測されるアセチレンおよびエチレン還元のリ-セ曲線(図1)にも差異が認められ、前者においては還元されにくいspeciesの蓄積が推定される。(iv) $\phi_{oc}$ より負の電位で観測されるアセチレンおよびエチレン還元の1atmでの定常的なTafel plotを図2に示す。両者に大きな差が認められる。アセチレンでは水素発生を押さえる役割も果している<sup>2)</sup>。(v)同図よりイオウの効果も全く異なりエチレンではTafel線領域( $\phi > 約130mV$ )では触媒作用が認められたが傾きは変化せず拡散限界電流値は減少した。一方アセチレンでは単に阻害作用のみ認められる。(vi)分圧の効果；エチレンの場合、Tafel slopeは1atmで最大値58mV(2.303 $\times$ RT/F)を示し圧の減少とともに減少し、Sの触媒作用も減少した。アセチレンの場合は圧の減少につれて還元電流は増大した。以上の結果について論ずる。

1) N. Furuya and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 100, 771 (1979)

2) M. Byrne, A.T. Kuhn and V.J. Whittle, J. C. S. Faraday I, 69, 787 (1973)



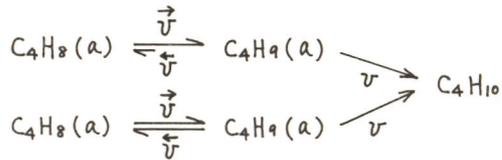
白金電極上における2-ブチンの電解還元  
 北海道大学理学部化学科  
 喜多英明・中島弘司

<目的> 2-ブチンを 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (または D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中で Pt-Pt を電極として電解還元し、その反応機構を速度論的に考察した。

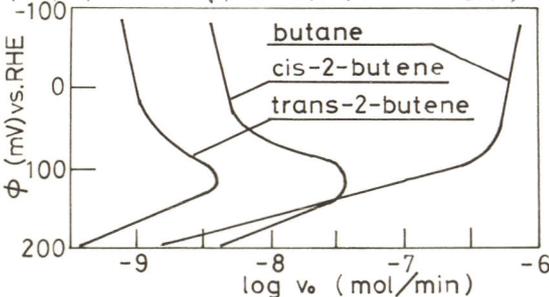
<方法> 閉鎖循環系においてポテンシオスタットによる定電位電解を行ない、ガスクロマト分析および質量分析によって生成物における選択性、生成速度、生成物中の重水素分布を求めた。

<結果と考察> 電流効率ほぼ 100% で主な生成物としてブタン、シスおよびトランス-2-ブテンが得られた。各々の生成速度の電位依存性は 1 図に示したごとく、Tafel 領域と拡散領域と呼ばれる領域において全く異なり、従って選択率も大きく異なっている。即ち、拡散領域においては 2-ブチンの拡散が律速となり従ってブタンの生成速度は限界値に達する。この時はブテンの生成速度は極めて小さい。一方、Tafel 領域においてはブタン、ブテンの生成速度は Tafel slope がそれぞれ 40, 60 mV の直線に従うため選択率はそれらの交叉の前後において急激に変化する。1M-D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中の電解還元によって得られる生成物中の重水素分布に注目するならば、シス、トランス共ブテンでは d<sub>2</sub> 即ち 2-ブチンの単純な水素化を示すピークが圧倒的に大きく、かつ電位に依らなかつた。またブタンについては d<sub>4</sub> のほかに多重交換を示すピークが現れ、その分布は電位に依存する。電位が正である程度交換が進み Tafel 領域では d<sub>9</sub>, d<sub>10</sub> のピークが大きくなり、激しいスクランブリングの存在を示している (2 図)。

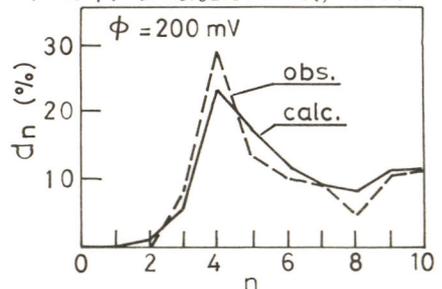
上記の結果から 2-ブチン → 2-ブテン の反応は単純な水素付加のみによって起っていることが結論される。2-ブテン → ブタン の反応については多重交換が進み、かつ二つの極大が d<sub>9</sub>, d<sub>10</sub> に存在することから下記に示す二経路モデルが推論され、かつシミュレーションの結果 2 図の分布が再現されることが確かめられた。なお従来の研究との対比から、ブタンは



トブテン経由で生成するものと示唆される。\*喜多, 久保田, 嶋津, Electrochem. Acta, 投稿中



1 図 生成速度の電位依存性



2 図 ブタン中の重水素分布

## Pd 電極上における不飽和炭化水素の還元反応

北海道大学理学部 嶋津克明 · 喜多英明

1 著者らは白金電極上における低級オレフィン類の還元反応と電気化学的手法を用いて研究して来たが、今回は同じd-金属であるパラジウム上でのC-4不飽和炭化水素還元反応機構を、主に速度論や生成物分布から検討し、白金電極や気相不均一系での結果と比較した。

2 測定は電解槽と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 $23.7\text{cm}^2$ の平滑パラジウム箔で、イオン交換膜で隔てて両側に封極(同面積のPt)を配置した。電解液は0.5M硫酸であり、反応ガスは反応物、 $\text{H}_2$ (開回路のときのみ)、 $\text{He}$ の大気圧混合物である。試験電極を陽分極活性化(1.4V, 5分)とエイジング(0.3V, 5分)した後、電解液を交換し、再びエイジングした後、反応ガスを導入し、定電位電解下の電流あるいは開回路下の静止電位とガス組成の経時変化を追跡した。ガス分析はガスクロで行なった。電位はすべてr.h.e.に照合した。

3 1,3-ブタジエン I)電解; ジエン( $\text{C}_4^2$ )導入により電流が大きく増加した(Fig 1)。Tafel線は $0.16 < \phi < 0.25\text{V}$ (T領域)で成立し、傾きは $\sim 66\text{mV}$ である。この領域では、部分水素化のみが進行し主生成物は1-ブテン(1- $\text{C}_4$ )である。各 $\text{C}_4$ 生成速度(電流換算)の知は奥側の電流値に等しく、電流効率は100%である(Fig 1)。また還元速度は $\text{C}_4^2$ 圧に依存しない。 $\phi < 0.08\text{V}$ (D領域)では、 $\text{C}_4^2$ 還元速度の電位依存性は小さい。 $\text{C}_4^2$ 圧には1次である。主生成物はn-ブタンであるが、 $\text{C}_4$ のうちではtrans-2- $\text{C}_4$ の生成が最も多い。以上より、i) T領域では、表面は $\text{C}_4^2$ で覆われており水素の被覆率 $\theta_{\text{H}}$ は小さい。反応速度は活性な吸着水素にみかけ上1次であり、1番目の水素付加過程が律速である。ii) D領域では、 $\theta_{\text{H}}$ は大きく、 $\text{C}_4^2$ の表面への拡散過程が律速である、と結論される。 II)水素による還元; 還元速度は初め $P_0$ に1次であり、この領域の速度定数は $\text{H}_2$ 拡散律速と結論されたPtにおける値とはほぼ一致した。また、そのときの静止電位と速度の対数の間には、傾き $37\text{mV}$ の直線関係が成立したが、上記の $66\text{mV}$ の値よりは幾分小さい。 $P_0$ をさらに増大すると、1次の関係を下まわる。

ブテン(電解); 3種の異性体とも、Tafel線は $0.16 > \phi > 0.12\text{V}$ で成立し、傾きは $43\sim 47\text{mV}$ である。この領域では、各 $\text{C}_4$ の水素化速度はほぼ等しく、また、異性化反応は水素化反応より速い。異性化反応は開回路( $\text{H}_2$ なし、静止電位 $\sim 300\text{mV}$ )でも進行するが、電位をより負にすると、その速度は遅くなり、 $\phi \leq 0.08\text{V}$ でn- $\text{C}_4$ が主生成物となる。2- $\text{C}_4$ の異性化では、全電位領域にわたって、二重結合移行よりも、cis-trans幾何異性化の方が5~10倍はやい。

以上の結果を、従来報告して来たPtでの結果と対比し、その反応機構を検討する。

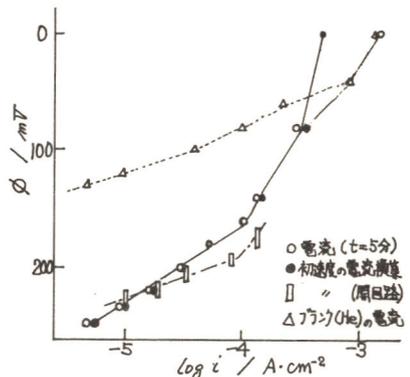


Fig. 1 Tafel relations

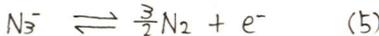
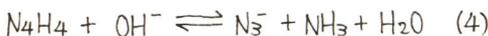
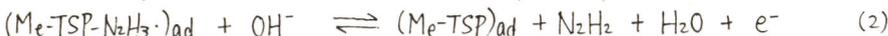
# 金属フタロシアニン錯体を触媒とするヒドラジンの電解酸化

(東北大・工) 瀨川雅雄, 平塚和也, 佐々木英夫, 外島忍

〈1.目的〉金属フタロシアニン, およびポルフィリン等の有機金属錯体は酸素還元, チオールの酸化等の電気化学的触媒として高活性を示すことが知られている。本研究では燃料電池の安価な電極の開発を目的として, 種々の金属テトラスルホフタロシアニン錯体(metal-TSP)を触媒に用いてヒドラジンの電解酸化を行ないその触媒作用について検討した。

〈2.方法〉metal-TSPは当研究室で合成した。ヒドラジンは市販の試薬特級  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  を用い, 触媒と共に電解液に均一に溶解させた。電解液は  $KOH, Na_2SO_4 + NaOH, H_2SO_4$  を用いた。電位規制法による測定では三電極式電解セルを使用し, 作動電極にグラブナーカーボン(G.C.), 対極に白金, 参照極に飽和カロメル電極(SCE)を用いた。さらに  $Co, Fe-Pc$  を G.C.電極上に蒸着し, 均一性触媒,  $Pc$  との比較を行った。

〈3.結果〉先に報告したようにヒドラジンの酸化に対して, アルカリ溶液中では  $Fe-Co-TSP$  が最も活性であり,  $Ni, Cu, Zn-TSP$  は低活性であった。一方, 中性, 酸性溶液中では  $Co, Fe-TSP$  は不活性であった。吸光スペクトルの測定結果から,  $Co, Fe-TSP$  では  $N_2H_4$  を添加すると  $Co(II)-TSP$  から  $Co(I)-TSP$ , または  $Fe(III)-TSP$  から  $Fe(II)-TSP$  への吸光スペクトルの変化が見られた。しかし,  $Zn, Cu, Ni-TSP$  および中性溶液中での  $Co-TSP$  の吸光スペクトルはヒドラジンの添加前後で変化しなかった。さらに電解液に  $NaCN$  を添加すると触媒活性の抑制効果が観測された。これらの実験結果からヒドラジンは電極表面に存在する触媒に配位し, 触媒を介する形でヒドラジンから電極へ電荷移動が起ると考えられる。高活性な  $Co, Fe-TSP$  についてターフェル勾配, ヒドラジンの濃度依存性, pH依存性, 定電位電解法等により種々の速度論的パラメータを測定し, Table.1 の結果を得た。これらのパラメータをもとにヒドラジンの酸化反応機構を次のように推定した。



$Co-TSP$  では(1),  $Fe-TSP$  では(2)の素過程が律速であると考えると実験結果をよく説明できる。しかし, 反応中間体と最終生成物の確認はできなかった。 $Co, Fe-Pc$  の蒸着電極は, 均一性触媒より高活性を示し,  $Co-Pc$  蒸着電極は  $Pc$  電極より活性であった。

Table.1 Kinetic parameters for hydrazine oxidation in alkaline soln..

| Kinetic Parameters   | Catalysts |         |
|--|-----------|---------|
|  | Co-TSP    | Fe-TSP  |
| $(\frac{\partial E}{\partial \log i})$ , mV                        | 120       | 50-70   |
| $(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{N_2H_4}})_{C_{OH^-}, E}$ | 0.8-0.9   | 0.5-0.6 |
| $(\frac{\partial \log i}{\partial \log C_{OH^-}})_{C_{N_2H_4}, E}$ | 0.8       | 1.8-2.2 |
| n  | 2.5       | 2.6     |

n...定電位電解法で求めたoverallの電子数

1) 昭和54年度化学系7学協会連合東北地方大会講演予稿集 P.38

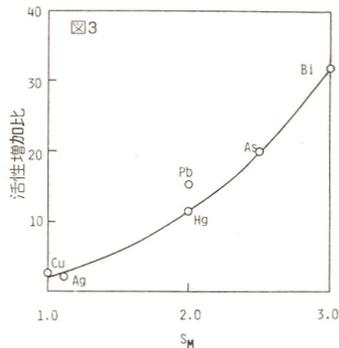
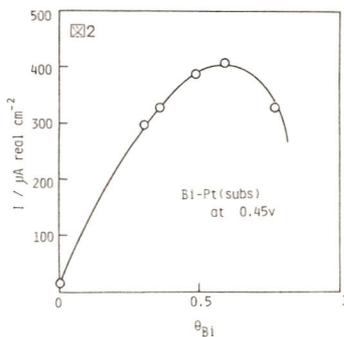
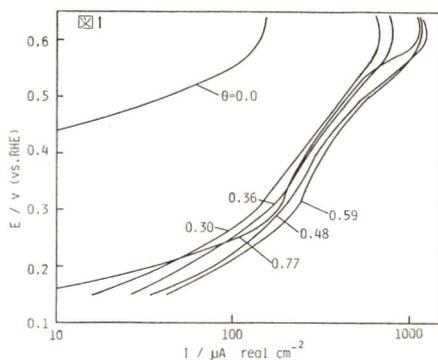
ギ酸の白金電極上における酸化反応では、通電直後に電流の急激な減衰が起こる。これは主反応と同時に触媒毒生成反応が起こり、この触媒毒が白金サイトを占め、主反応の起こるべきサイトが急激に減少するためであることが明らかにされている。白金上に ad-atom を析出せしめると、この触媒毒の生成反応が抑制され、その結果、電流の減衰が抑えられて、ad-atom によって賦活されることとなる。本研究では、ギ酸酸化に対するイリジウム電極の ad-atom による活性化の程度と 1 個の ad-atom の占有するサイト数  $S_M$  の関係を調べることを目的とする。

〔方法〕それぞれの塩を低濃度 ( $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) 含む 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中よりイリジウム線上に ad-atom を析出させ、その後電極を不活性雰囲気中で保護しながら、ギ酸 1 M -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M 溶液中に移し、正電位方向よりポテンシャルステップし各ステップにて 2 分間保持した後電流を測定した。その後電極を洗浄し、ad-atom による被覆率を変えながら測定を繰り返した。用いた ad-atom 種は、Cu ( $S_M = 1.0$ ), Ag ( $S_M = 1.12$ ), Hg ( $S_M = 2.0$ ), Pb ( $S_M = 2.0$ ), Bi ( $S_M = 3.0$ ) である。

〔結果〕図 1 にビスマスを ad-atom として用いた時の分極曲線を示す。図 1 の 0.45V における酸化電流を被覆率に対し盛ったのが図 2 である。ad-atom の被覆率とともに電流は増加し極大を経て減少する。この場合活性極大被覆率は 0.6 だが、ad-atom 種により異なる。この活性極大被覆率における電流値と、ad-atom をもたないイリジウム電極の電流値の比を活性増加比として ad-atom の  $S_M$  に対して盛ったのが図 3 である。白金の場合と同様に、活性増加比が  $S_M$  に依存していることが分る。

〔考察〕本講演では酸化電流が ad-atom の  $S_M$  に依存し、 $S_M$  が大きい程酸化電流が大きいことを明らかにしたが、このことは、  
 1.  $S_M$  が大きいほど触媒毒生成の抑制効果が大きい。  
 2.  $S_M$  が小さい ad-atom も、 $S_M$  の大きい ad-atom と同様の触媒毒生成の抑制効果をもつが、 $S_M$  が小さいと同時に主反応も抑制するため、結果として賦活効果が小さい。

のいずれかであると思われる。これについての詳細は後の講演で述べる。



山梨大学工学部 柴田正実, 本尾 哲

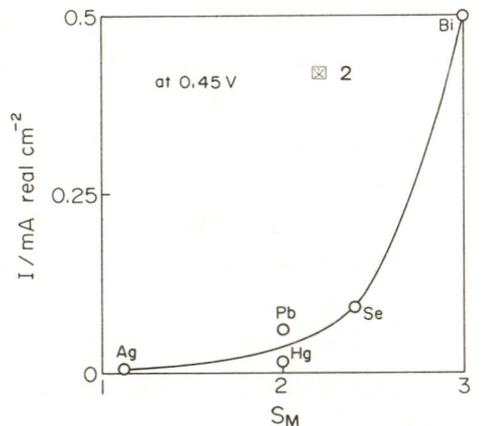
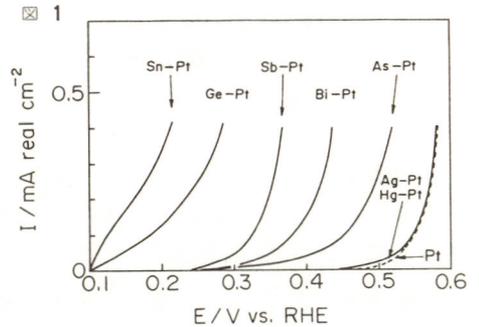
〔目的〕ホルムアルデヒドの白金電極における酸化はギ酸を経て酸化が進行すると言われている。我々はこの酸化反応に対する ad-atom の効果を調べるために本研究を行なった。またギ酸を経ない、より速度の速い並行経路を見出すことと、その目的とした。

〔方法〕白金電極に、講演番号 C119 と同様にして各種 ad-atom を析出させた後、この電極をホルムアルデヒド 1M を含む 0.5M  $H_2SO_4$  水溶液中へ移し、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、ホルムアルデヒドは特級ホルマリンを精製し、メタノール成分を除いた水溶液を用いた。

〔結果〕銀、水銀、ゲルマニウム、スズ、ヒ素、アンチモン、ビスマスについておのおの最大活性を得たときの ad-atom 被覆白金電極の分極曲線を図 1 に示す。白金電極では、0.45V から酸化が起こる。銀、水銀 ad-atom を析出させても分極の低下はほとんど見られない。ヒ素、アンチモン、ビスマス ad-atom を析出させた白金電極は 0.25V から、またゲルマニウム、スズ ad-atom では 0.1V から酸化が起こる。スズ ad-atom の場合、電流値 0.1mA において約 0.4V での分極の低下が見られる。

すでにギ酸酸化に対して、各種 ad-atom の効果の  $S_M$  依存性を報告した。ホルムアルデヒドの酸化に対し、0.45V における電流値を電極の活性の尺度として、 $S_M$  に対して盛ると図 2 となる。この結果スズ、ゲルマニウム、アンチモン ad-atom を除き、活性は  $S_M$  依存性を示した。これはギ酸酸化で見られるものと同様である。従ってこの酸化反応はギ酸を経る過程が律速であるといえる。 $S_M$  依存性を示さないスズ、ゲルマニウム、アンチモン ad-atom の共通した特徴は、酸素を吸着することである。中でも非常に低電位で酸素を吸着するスズ、ゲルマニウム ad-atom を析出させた白金電極の活性は、図 1 に見られるように著しく大きい。従ってこの場合にはギ酸を経る反応過程ではなく、より速度の速い並行経路を通して反応が進む。

Hg, Pb, Se, Bi 等の ad-atom は白金電極を、ギ酸を経る反応経路におけるギ酸酸化過程を「講演番号 C221」で述べる機構により、活性化する。Sn, Ge, Sb ad-atom はその酸素供与作用により、より速い並行経路を経て酸化を進行せしめる。



## ギ酸酸化に対するロジウム電極の ad-atom による活性化

山梨大学工学部 本尾 哲

〔目的〕 前講演においては、イリジウムの表面に各種 ad-atom を析出させた場合にギ酸酸化の電極触媒作用に対する賦活効果が、54年秋季大会で発表した白金の場合と同じように、1個の ad-atom が占有する素地サイト数  $S_M$  に依存し、 $S_M$  が3であるビスマスが最も大きく、 $S_M$  が1なる銅、銀が最も小さいことを報告した。

ギ酸の酸化反応は、ad-atom による酸素供与作用を必要としない。したがって残余の空サイトが反応の進行する場である。

$S_M=1$  および  $S_M=3$  の ad-atom を表面に  $\theta_M=0.5$  だけ析出させた場合の表面のサイトの状態を図1に示す。簡単のために、ad-atom が規則配列する場合について描いた。図に見られるように  $S_M=3$  の場合には、残りのサイトも3つのサイトの集団が空サイトとして残り、 $S_M=1$  の場合には孤立サイトが空サイトとして残る。従って、先に述べた触媒活性の相異と合せ考え、ギ酸酸化の場合の ad-atom による賦活効果が触媒毒の生成の防止作用によるものであることを考えると、次の結果が得られる。

1. 触媒毒の生成反応は、隣接した三つのサイトの上では起こり難い。且つ、
  2. 主酸化反応は三つの隣接したサイト上では容易に起こる。
- 次に孤立サイト上では次の二つの可能性が考えられる。
3. 触媒毒の生成反応が容易に起こる。または、
  4. 主酸化反応が起こり難い。

その何れかである。

ロジウムの場合に ad-atom による活性化効果を調べ、且つ、上述の  $S_M=1$  の場合の3、4の何れが起こるかを確かめるために実験を行った。

〔結果と考察〕 図1に示すようにロジウムを素地とした場合にも、活性増加比は白金の場合と同じ  $S_M$  に対する依存性があることがわかった。

また、銅のように孤立空サイトを残す ad-atom の場合酸化方向に単一パルス電圧を加した結果、触媒毒の生成が認められないことが明らかになった。従って賦活効果のないことは、孤立サイト上では主反応もまた起こり難いことを示すものである。

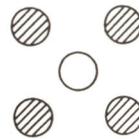
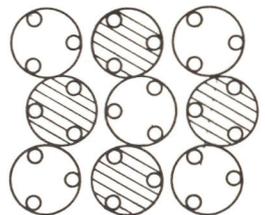


図 1

これらの結果をまとめて次に述べる。

1. 主反応は孤立サイト上では起こり難く、その進行には、隣接した三つのサイトが必要である。
2. 触媒毒生成反応は、孤立サイト上、隣接した2、および3サイト上では進行し難い。



電極表面における接触領域

山梨大学工学部 本尾 哲

〔目的〕 現在までに、*ad-atom*による電極の賦活について報告をして来た。これらの場合について、電極の表面のどの部分が有効に電極触媒作用に寄与しているであろうか。本報告における主題はこの問題である。

〔方法〕 この問題を解くために次のような前提をおいた。先づ、*ad-atom*に占められないサイトを空サイトと呼ぶと、1. *ad-atom*は原子的尺度で均一に分散する。2. 吸着種は表面を動きまわらない。3. *ad-atom*または*ad-atom*によって生じた空サイトに吸着された反応種と、空サイトに吸着された反応種が反応する。

1および2によると*ad-atom*の周囲の限定された数の空サイトだけが触媒作用に関与することになる。このような空サイトの集団を接触領域C.D.と呼ぶことにする。そのC.D.の一つの属する全サイト数を*N*<sub>C.D.</sub>とする。*ad-atom*の数の増加とともにC.D.の数*N*<sub>C.D.</sub>が増加する。ある被覆率<sup>m</sup>*θ*<sub>M</sub>において、全表面はC.D.に覆われるに到る。そこで電流は極大(=<sup>m</sup>*i*)になる。そこに到るまでは空サイトは過剰にあり、*N*<sub>C.D.</sub>は*ad-atom*の数(*N*<sub>M</sub>)に等しい。そこを過ぎると*ad-atom*の方が過剰になり、C.D.の数は空サイト数*N*<sub>V</sub>によって限定される。*N*<sub>C.D.</sub>およびC.D.に属する空サイト数*N*<sub>V</sub>は次式によって求められる。

$$N_{C.D.} = N^M / {}^m N_M \quad \text{----- (1)}$$

但し、<sup>m</sup>*N*<sub>M</sub>は<sup>m</sup>*θ*<sub>M</sub>における*N*<sub>M</sub>とする。C.D.の中で*ad-atom*の占めるサイト数*N*<sub>M</sub>'は、*N*<sub>M</sub>が1であるので、*S*<sub>M</sub>'である。従って、空サイト数は

$$N_V = (N^M / {}^m N_M - S_M') \quad \text{----- (2)}$$

C.D.間に相互作用がないとすると、全電流*i*と、一つのC.D.に流れる電流*i*<sub>C.D.</sub>の間には  $i = i_{C.D.} \times N_{C.D.}$  ----- (3)

なる関係が成立つ。

上記の説明図を図1に示す。

以上は極めて単純化されたモデルを用いて*ad-atom*によって賦活された電極について、

その表面で、触媒作用に有効に働く、サイト集団C.D.の考え方を導入したものである。これを二、三の測定例に適用し、(3)式よりの偏りから表面のC.D.の実体を探らうとするものである。

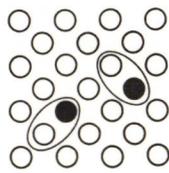
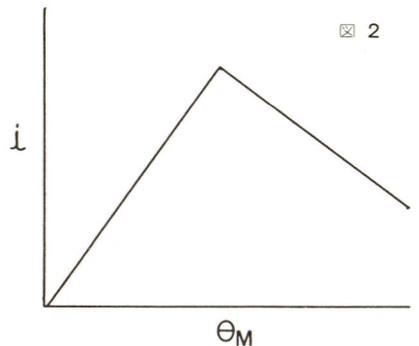


図 1



図 2



エチレン還元反応に対するRh電極へのad-atomの効果

山梨大学工学部 本尾 哲, 古屋長一

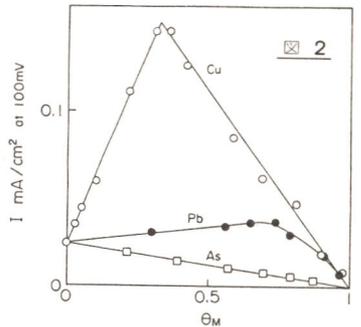
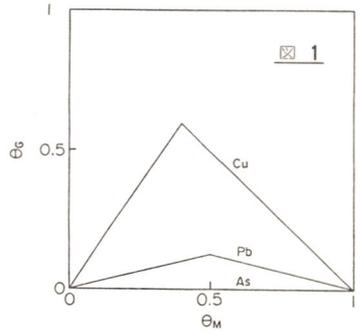
〔目的〕 エチレン還元反応に対する白金電極上へのad-atomの効果は、析出した1個のad-atomによって1個のエチレンの吸着が疎外され、エチレンとそのad-atomの占有サイト数の差にあたる白金サイト(Gサイトと名づける)が水素吸着サイトとなることに起因するad-atomのエチレン吸着に対する幾何学的疎外作用であることを明らかにした。この幾何学的疎外作用が白金と同様にエチレン還元反応に活性を示すRh電極に対しても適用できるかどうかを検討した。

〔方法〕 99.99%、 $\phi=0.25\text{mm}$ 、 $l=40\text{mm}$ のRh線を用いた。各種ad-atomは電析によってRh電極上に種々の被覆率に析出させた。エチレンをバブルした0.5M硫酸液中でエチレン還元電流、エチレンおよび水素被覆率をパルス法にて測定した。実験に用いたad-atomは占有サイト数1.0のCu、2.0のPb、2.5のAsである。

〔結果〕 はじめにエチレン還元反応に対するRh電極の挙動を調べた。1)エチレンは0~300mVの電位範囲でRh電極表面をほぼ覆っている。2)エチレンの占有サイト数は約2.5である。3)エチレン還元電流値は白金より著しく小さく、分極曲線の傾きも白金(50mV)と比べ1/5mVと大きいことがわかった。その結果、Rh電極上でのエチレン還元反応はエチレンの吸着が水素に比べ著しく強く、水素の放電が律速であると考えられる。

以上の結果を基に、Rh電極上でのad-atomの効果について予測した。Rh電極上でも白金電極と同様、ad-atomの幾何学的疎外作用があると考えられる。しかしRh電極上へのエチレンの吸着は水素吸着に比べ著しく強いために、ad-atomの析出によって生じたGサイトにもエチレンが吸着してしまい、白金電極の場合のようにGサイト上に水素が吸着できず、水素吸着サイトは増加しないであろう。しかしながら、Rh電極上に生じたGサイト上でのエチレン還元反応は単体Rhサイトよりも容易に進行すると考えられ、エチレン還元電流はGサイトの増減に依存すると予測できる。GサイトのRh上での被覆率 $\theta_G$ は次式であたえられる。

$\theta_G = |S_{C_2H_4} - S_M| / S_M \cdot \theta_M$  Cu、Pb、Asそれぞれのad-atomについてのGサイトとad-atomの被覆率の関係は図1のように算出される。活性とad-atomの被覆率との関係を求め、図2に示す。予測されたようにCu、Pb ad-atomについては活性が増加し、As ad-atomについては単調減少である。以上、Rh電極上でもad-atomによる幾何学的疎外作用による賦効効果が適用できることを明らかにした。



# 鉄電極の電気化学的性質に及ぼすイオン注入の効果(II)

埼玉工大 岡部 芳雄

理 研 高橋 勝緒・岩木 正哉

はじめに：前回、鉄の電気化学的性質に及ぼす種々の元素のイオン注入効果について報告した<sup>1)</sup>。本研究では、Cr及びNiの二重注入や酸素スパッタによる表面注入層の一部を除去し、注入分布や表面濃度と試料の電気化学的性質の関係を検討した。

実験：母材試料は約0.1%の不純物を含む純鉄を用いた。注入元素は<sup>52</sup>Crと<sup>58</sup>Niであり、イオンエネルギー150 keV、注入量 $10^{16} \sim 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>とした。注入分布は二次イオン質量分析法により測定した<sup>2)</sup>。試料の分極曲線は0.5M酢酸緩衝溶液(pH5)中、25°Cでサイクリックボルタンメトリー(掃引速度50 mV/s)により測定し、電気化学的性質の評価は、注入試料・未注入試料及び従来のバルク合金等の分極曲線を比較して行った。

結果：Niを $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>・Crを $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>二重注入した鉄の分極曲線と注入分布をFig. 1に示す。

この注入量は18Cr-8Niステンレス鋼の組成に対応する。Crを先に注入した鉄の方が表面近傍のCrの濃度が高く、分極曲線においても鉄の陽極酸化電流が小さいことが認められた。

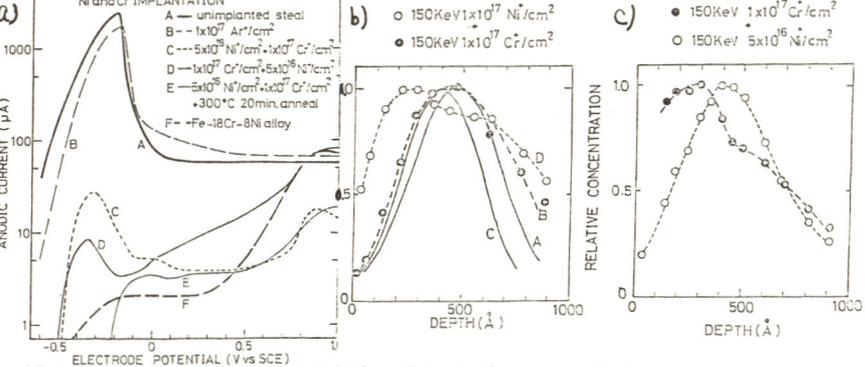


Fig. 1. Ni-Crを二重注入した試料の分極曲線(a)および注入分布(b,c)

これはNi単独注入の方がCr単独注入と比べて効果小さい<sup>3)</sup>ことから理解できる。注入分布形状と電気化学的性質の関係を詳細に検討するため、酸素イオンによりCr単独注入試料表面をスパッタし、Crの分布形状をFig. 2に示す様に変化させた。Fig. 2は鉄の陽極酸化電流と掃引回数との関係を示す。ガウス分布のピークの表面側でスパッタを止めた(surface side)試料の方が、ピークのバルク側までスパッタした(bulk side)試料よりも、鉄試料の陽極酸化電流値に近づきにくいことを示している。

以上より、本研究の条件下では、全注入量や表面のCrの濃度ではなく、表面から数百Å程度までのCrの分布形状が試料の電気化学的性質に関与しているものと思われる。

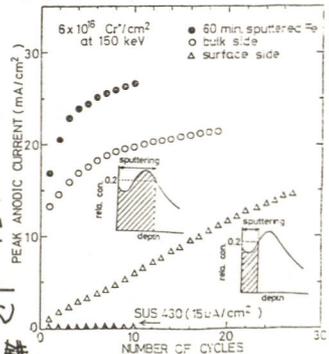


Fig. 2. イオン注入した鉄電極の陽極酸化電流の時間依存性

- 1) 高橋 5; 電気化学協会 79 秋季大会 (軽, 10月).
- 2) 岡部 5; 理研レポート「イオン注入とサブミクロ加工」(1980) 147.
- 3) Y. Okabe et al.; Surf. Sci. 86 (1979) 257.

# 電析における結晶形態と微分容量

京都大学 工学部

吉武 優, 山川 宏二, 吉沢 四郎

1) 目的 電析形態はアニオン(特にハロゲン化物イオン)の吸着により大きく変化するとされている。微分容量は定性的ではあるが吸着に関する情報を与えてくれるものである。本実験は電析条件により電析形態の大きく変化するCoを中心に取り上げ吸着の効果を検討した。

2) 方法 電析浴は前回と同じであるが操作温度は20~80°Cの範囲で10°間隔にとった。

### 3) 結果

i) 標準浴(Co<sup>2+</sup>と略記)の各温度, 電流密度での形態の概要を図1に示す。異方性の大きな二面体晶は高温になるほど高電流密度側にシフトする。角錐型は低温になるほど径が小さくなり, カツ円錐に近くなる。これらは吸着種の量が温度によって変わることを示唆している。二面体晶が現れる時の優先配向面は(1010)であると言われており斜面の方位は最密充填である[0001]と思われる。これはヨードのメタノール溶液でCoをエッチする(0001)面が残ることからも予想される。

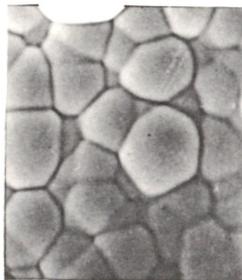
ii) [Co<sup>2+</sup>]を1/10に稀釈し, KIを添加すると二面体晶の斜面は更に急になり, 溶液内の拡散が促進になり球状又はデンドライトが生ずる場合にも形成される(写真1)。また過電圧を減らすとI<sup>-</sup>の吸着が増加し光沢めっきが得られる。この時残留残りは大きくはっている。Ni<sup>2+</sup>浴(Ni)にKIを加えても同様な結果が得られる。

iii) Co<sup>2+</sup>を1/10に稀釈し, 60°Cで電析すると酸性硫酸銅浴からの形態と同じような多面体結晶が形成され, レガもその場合過電圧は20~40C/cm<sup>2</sup>まで増大する。Niも同様な結果が得られた。以上より吸着種が少い時は表面拡散は十分に速く大きな結晶粒がでるが多量の吸着種が存在する時は板の成長が抑制され微小板又は光沢めっきが生ずることがわかる。



10μ

写真1.



10μ

写真2.

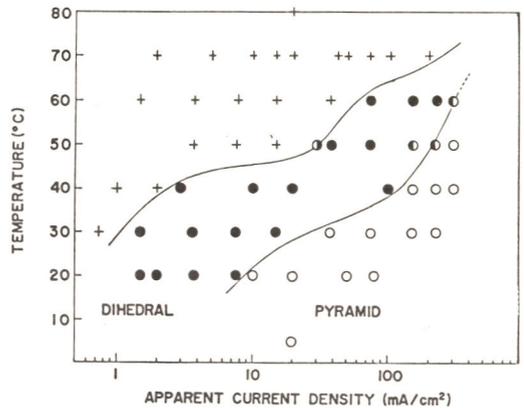


図1. Co(OH)<sub>2</sub>の形態に及ぼす温度の影響

## 亜鉛の析出・溶解の電極反応

関東学院大工 山下嗣人, 東北大工 外島 忍, 横浜国大工 小野田幸弘

### 1. 目的

亜鉛の平衡電位は $-0.763V$ であり, この電位よりカソードおよびアノード方向に電圧を加えれば析出および溶解反応が起こることは良く知られている。ところが, 電極反応がどの程度の過電圧で開始されるかといった電気化学反応の基本的な問題に関する知見については意外にも乏しい。そこで界面インピーダンス法により, 亜鉛の電極反応過程を調べた。

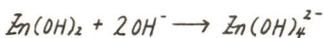
### 2. 方法

電解液は $1\text{ mol/kg ZnSO}_4$ および各種濃度の $\text{KOH-ZnO}$ 溶液で, 温度は $25^\circ\text{C}$ とした。電極は99.999%亜鉛亜鉛板( $0.04\text{ cm}^2$ )を用いた。界面インピーダンスは定電位に設定された試料極に $10\text{ mV}_{p-p}$ の正弦波交流電圧を重畳し, 印加電圧と応答電流の相関から求め, 複素平面表示により電極反応過程を考察した。測定周波数は $0.01 \sim 2\text{ kHz}$ とした。

### 3. 結果

まずアルカリ溶液の結果について述べる。カソード析出反応で得られたインピーダンス軌跡を図1に示した。これより電荷移動と拡散過程の関与していることが認められる。電荷移動抵抗は過電圧の増加によって減少した。拡散抵抗は $\text{Zn(OH)}_2$ によるものであり, 濃度の増加によって減少した。

アノード溶解反応で得られたインピーダンス軌跡を図2に示した。容量性半円①は電極界面における電荷移動抵抗と二重層容量によるものであり, この抵抗から求めた電極界面の電流はターフェルの関係を示した。誘導性半円②は吸着を表わし, 吸着種としては $\text{Zn(I)}$ または $\text{Zn(II)}$ が考えられる。容量性半円③は皮膜抵抗と皮膜界面の二重層容量によるものである。中間生成物である $\text{Zn(OH)}_2$ が電極界面に皮膜を形成し, 電極-皮膜, 皮膜-溶液の2つの界面が存在すると推定された。電荷移動抵抗は過電圧の増加によって減少し, 電極インピーダンスは主に皮膜の抵抗に支配された。したがって, 溶解反応の律速過程は次に示す $\text{Zn(OH)}_2$ の溶解であると推定された。



なお硫酸亜鉛水溶液系の場合には析出ならびに溶解反応ともに電荷移動過程が律速であり, さらに吸着過程も関与していることが認められた。

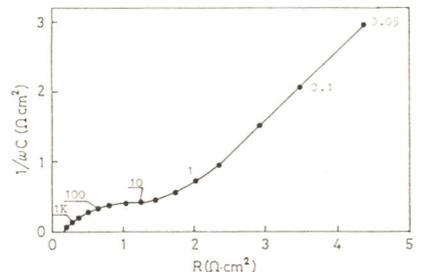


Fig. 1 Impedance diagram of zinc in  $0.1\text{M ZnO} + 6\text{M KOH}$  (cathodic  $30\text{mV}$ ).

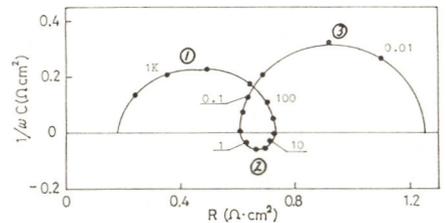


Fig. 2 Impedance diagram of zinc in  $0.1\text{M ZnO} + 6\text{M KOH}$  (anodic  $20\text{mV}$ ).

## 亜鉛のアノード皮膜生成過程の電極反応

関東学院大学工学部, 横浜国立大学工学部

山下嗣人, 芦沢公一, 千葉淳, 小川忠彦, 鶴岡武

## 1 目的

アルカリ溶液における亜鉛の溶解過程は複雑であり、不明な点が多い。本研究では界面インピーダンス法により、亜鉛電極のアノード反応過程を活性域～不働態域の電位領域で調べた。また添加剤の影響も同時に検討した。

## 2 方法

電解液は0.65 Mの酸化亜鉛を含む8 M水酸化カリウム溶液200 mlを使用した。液温は25, 45, 55および65°Cとした。作用電極は99.999%亜鉛板(作用面積2.3 mm<sup>2</sup>)を使用した。添加剤は有機添加剤として非イオン性界面活性剤を2種類(POE-12, 20)、無機添加剤として酸化鉛, ニ酸化テルルを使用した。インピーダンス測定は位相敏感検波法による。得られた値を複素平面上にプロットし、反応過程および速度論的パラメータを解析した。

## 3 結果

## (1) 活性域～不働態域の電極インピーダンス

活性域においては、測定周波数を下げるに従い、インピーダンス軌跡は三つの半円が現われた。これらの中で二つは電荷移動過程による半円とリアクタンスループであった。液温の上昇および分極を大きくすると、電荷移動過程の半円が小さくなり、反応速度が大きくなった。55および65°Cではさらに拡散過程が加わった。

不働態遷移域においては、電荷移動過程による反応速度は大きく、液温の上昇または分極を大きくすると、低周波数側で負性抵抗を示した。

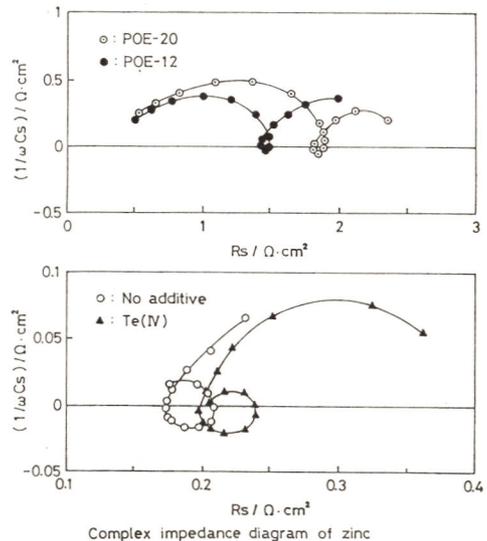
不働態域においては、電荷移動過程と拡散過程が反応を律速した。45°C以上では電荷移動過程による反応速度は大きく、拡散過程が主に律速した。

## (2) 有機および無機添加剤の影響

活性域において有機添加剤を加えた場合、電極界面への添加剤の吸着により、無添加の場合と比べて電荷移動の反応速度が小さくなった。無機添加剤を加えた場合、インピーダンス軌跡は無添加の場合とほぼ同様であった。

不働態遷移域および不働態域におけるインピーダンス軌跡は、POE-20を添加した場合のみ無添加と異なった。これは皮膜の構造または厚さに影響していることが推定された。

亜鉛のアノード反応におよぼす添加剤の影響は、一般的に活性域において大きいことがわかった。



中性水溶液中における  $\text{VO}_2$  電極上の  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  層の生長過程

東京工業大学工学部附属工業高等学校 中村豊久

東京工業大学工学部

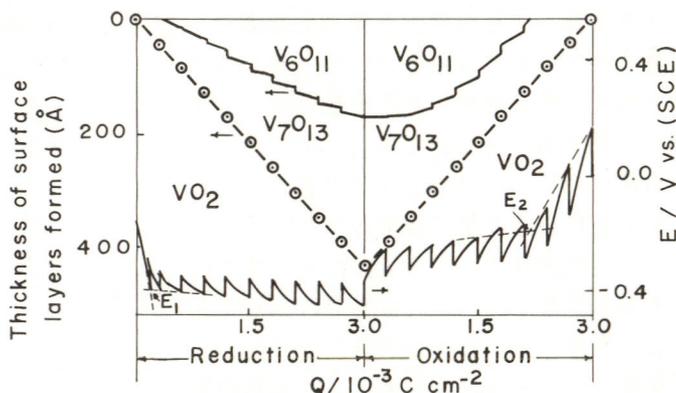
春山 志郎

① 目的  $\text{VO}_2$  薄膜電極を水溶液中で電気化学的に還元および酸化し、その間の薄膜電極のコンタクト抵抗変化および電位変化より、生成する  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の種類と層の厚さを推定し、確認する。また生成した各種の  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の表面層より、常温における  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の自由エネルギーを推定する。

② 実験方法  $\text{VO}_2$  電極の作製 金属バナジウムを酸素分圧規制下で酸化、 $\text{VO}_2$  皮膜を生成し、これを剝離して電極とした。電解液、 $\text{pH} 8$ 、 $39\%$  緩衝液を用いた。方法 定電流で一定電気量 ( $0.3 \text{ mc/cm}^2$ ) 還元後一定時間 ( $3 \text{ min}$ ) 停止。再び同じ操作を繰返した。合計電気量が  $3.0 \text{ mc/cm}^2$  になった後アノード酸化を、還元と同様に、通電と停止を繰返した。また電流密度をかえて、同じ操作を繰返す。この実験中コンタクト抵抗および電位変化を連続的に測定する。このコンタクト抵抗変化より、 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $\text{V}_7\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{V}_5\text{O}_9$ ) の厚さを計算した。還元および酸化時の停止中の電位と表面層より各  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の浸漬電位を調べた。また還元および酸化の各極電位より、各層間の転位電位を求めた。次に定電流で一定電気量還元後一定時間停止し、そのコンタクト抵抗と停止中の電位変化より、 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の厚みを計算し、厚みと浸漬電位が、定電流の時と同じになっていふことが確認した。さらに  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  の単結晶を作り、その浸漬電位を調べ、上記の酸化物層の厚みの推定が正しいことを確認した。

③ 結果 電流密度  $5 \mu\text{A/cm}^2$  で還元、停止を繰返し、さらに酸化した時の電位および各層の厚さと電気量の関係を  $F$  図に示す。この結果  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ , および  $\text{V}_6\text{O}_{11}$  の浸漬電位は、約  $-0.15$ ,  $-0.27$  および  $-0.35 \text{ V}$  (p.c.E) であった。また図中の  $E_1$  は、 $\text{V}_7\text{O}_{13} \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{11}$  のカソード側の転位電位と見なされ、 $E_2$  は  $\text{V}_6\text{O}_{11} \rightarrow \text{V}_7\text{O}_{13}$  のアノード側の転位電位と見なされる。この  $E_1$ , および  $E_2$  は電流密度により異なり、一種のターフェル曲線になる。

このターフェル曲線の交点の電位が、 $\text{V}_7\text{O}_{13} \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{11}$  の転位電位として求めたことができた。この転位電位は  $\text{V}_7\text{O}_{13}$  と  $\text{V}_6\text{O}_{11}$  の浸漬電位の間に来ることがはっきりした。また各層の浸漬電位より、各層の自由エネルギーを求めたことができた。



Change in potential and composition of surface layers during cathodic and anodic polarization of  $\text{VO}_2$  film at  $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ .

硝酸塩 - 硫酸混合溶液のコロソメトリ - (2)

横浜国立大学工学部 武田周一 朝倉祝治 上原陽一

1. 目的 金属の腐食速度を測定し、その腐食速度から金属周囲の環境の情報を得ることをコロソメトリと言う。第46回の本協会大会では、硝酸塩-硫酸混合溶液にコロソメトリを適用し、化学種推定の可能性について報告した。本報告では、コロソメトリを酸化剤の反応性評価の指標として適用することを試みた。

2. 方法 酸化剤として硝酸塩を含む硫酸水溶液を用い、その中に銅電極を浸し、白金電極を対極、飽和カロメル電極を参照電極とした。系に矩形波電流を印加し、それに対する電位応答波形から分極抵抗Rを求めた。次に、分極抵抗を求めた溶液にエタノール、ホルムアルデヒド等の還元剤を添加し、混合による温度変化をサーミスターで測定した。

3. 結果 前回の報告でも示した様に、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 $85\%$ 及び $55\%$ 付近で極大を示す。これより、この濃度では銅の腐食を促進する反応が生じ、硝酸ナトリウム-硫酸混合溶液は強い酸化力を持つものと評価できる。Fig.1に硝酸ナトリウム-硫酸混合溶液にエタノールを添加した場合の発熱速度を示す。硫酸濃度 $55\%$ 付近に極大が存在するが、 $85\%$ には極大は認められなかった。この結果はホルムアルデヒドを添加した場合も同様であった。しかし、亜鉛粉末を添加した場合には2つの極大が認められた(Fig.2)。これより、有機物は $85\%$ では酸化反応以外の反応が生起すると推定される。同じ硫酸濃度における分極抵抗の逆数 $1/R$ と発熱速度の対応をFig.3,4に示す。Fig.3はエタノール添加、Fig.4はホルムアルデヒド添加の場合をそれぞれ示す。どちらも、 $1/R$ と発熱速度の間に良い直線関係が認められる。また、亜鉛粉末を添加した場合にも直線関係が見られる。分極抵抗の逆数 $1/R$ はほぼ腐食速度に比例する。したがって、腐食速度を測定し、これより還元剤と混合させた時の発熱速度を推定する可能性が認められた。腐食速度と反応の発熱速度の対応は、酸化剤、還元剤の性質に依存するため、コロソメトリで各種の反応を推定することも考えられる。すなわち、混合により生じる酸化還元反応での酸化剤の強さ、還元剤の量等を推定することも一つの可能性として持つ。

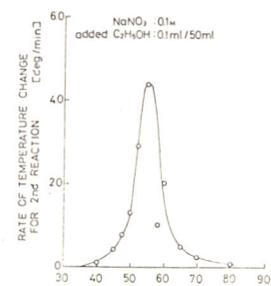


Fig.1 CONCENTRATION OF H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Cwt%<sup>2</sup>

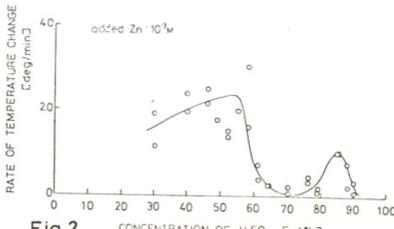


Fig.2 CONCENTRATION OF H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Cwt%<sup>2</sup>

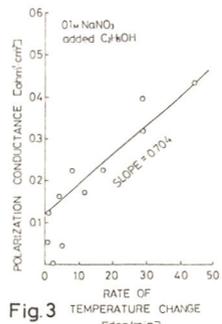


Fig.3

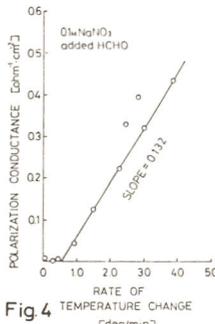


Fig.4



D 101 ~ D 125

D 201 ~ D 232

— D 会 場 —

CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> イオンプレATING膜の光導電性

横浜国立大学工学部 中嶋行雄, 渥美二一, 岡田見明, 中西和美

## 目 的

カドミウムカルコゲナイドはその毒性が指適されているが、光導電性物質として捨て難い特性を持っている。本研究では、生成膜の安定性ならびに化成性に特徴を示す、イオンプレATING法によるCdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>膜の作成を試みた。生成膜の半導体特性を調べ、イオンプレATING法による光導電性化合物膜生成について検討した。同時に、太陽エネルギーの分布に近い光感度曲線をもつCdS<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub>膜を銅板上にイオンプレATING法で作成し、光電特性に及ぼす作成因子の影響についてしらべた。

## 方 法

次の実験条件においてCdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>膜を作成した。蒸発源温度は組成比xに対応して変化させ、330 (Å/min) の蒸着速度を得るように調節した。

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| 圧 力 (Torr)                                  | $2 \times 10^{-3} \sim 10^{-5}$ |
| 印加電圧 (kV)                                   | 0 ~ 3                           |
| CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> のモル分率(x) | 0, 0.1 ~ 0.9, 1.0 (11種類)        |

作成した膜のX線回折、分光光導電性、分光透過率、導電率の温度特性、熱刺激電流、ならびにホール効果の測定を行なった。特にホール効果の測定は1.2×1.4mmの面積にCdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>を蒸着し、幅、電極間隔ともに1.0×1.0mm、ホール電圧端子幅0.1mmに金を蒸着した。印加磁界は10KGとした。イオンプレATING膜による光起電力素子として10×20mm、厚さ0.2mmの銅板にCdS<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub>を蒸着し分光感度、光起電力を測定した。

## 結 果

真空度の高い雰囲気での、高電場下の蒸着で得られた膜は蒸発源組成との大きな差が無く、禁止帯幅は組成比xに対応して連続的に変化することがみられた。分光透過率の測定では、CdSe richな膜では1.2~1.4 (μm) 付近にブロードな吸収が見られるが、CdS richになると消失した。また、CdS richの薄膜では、作成雰囲気の真空度の低い場合、結晶境界における非晶質物質の影響が色調ならびに透過率に現われる。いずれの膜も伝導帯の下、0.1~0.2eV付近に浅いトラップ準位と0.4eV付近の準位が認められた。CdS<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub>薄膜では、0.7~0.9eV付近にCd空孔によると思われる準位が認められた。CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>薄膜のホール移動度は、一定印加電圧の場合真空度の低下に伴い増大し、一定真空度の場合印加電圧が高い程増大する。また、CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>のモル分率xが小さい程、ホール移動度は増大する。CdS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>薄膜では導電率の変化はホール移動度、キャリア濃度両方の変化による。

本研究で得られた膜を銅板上に蒸着した光起電力素子の場合、蒸着雰囲気が高真空で、印加電圧が高い程、開放端電圧が高くなる。電圧を印加しない蒸着の時に開放端電圧の大きいセルを得るには適度は圧力の酸素が必要である。CdS<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub>イオンプレATING膜の分光感度測定より、開放端電圧は波長630nm付近で最大となった。

PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 膜における酸素の挙動

横浜国立大学工学部 上野則幸 岡本和也 中西和美

## 目 的

IV-VI族化合物半導体であるPbS, PbSeは禁制帯幅が小さいために、赤外の光電素子として実用化されている。同時にこれらの薄膜に適当な酸化処理を施すと、微結晶表面にn-p-n接合が形成され、光電変換効果の促進がみられることも知られている。本研究はPbS-PbSe系複合化合物の真空蒸着膜について、真空度制御により微量酸素の導入を薄膜中に行ない、禁制帯幅が小さい半導体における微量酸素が半導体特性に及ぼす効果を示すものを考究する。

## 方 法

PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>膜の作成には、純度99.99%の粉末試料を用い、作成条件は真空度 $1 \times 10^3$  Torr,  $1 \times 10^4$  Torr,  $5 \times 10^{-5}$  Torr, 蒸発源基板間距離を8cm, 基板温度を室温, 100°C, 200°Cとし、蒸発源温度を680°Cとした。蒸発源の温度上昇には、石英ルツボの外周にまいたタングステン線の抵抗加熱によった。

作成蒸着膜について、X線回折、導電率並びにHall効果の温度特性、分光透過率、赤外線吸収スペクトルの測定を行なった。

## 結 果

作成した蒸着膜は膜厚5000Å程度の場合、基板温度にかかわらず、いずれも結晶化していることがX線回折により確認され、室温での作成膜はPbSe以外のPbSを含有する組成の膜では、粒界の凝集化の効果が導電率にみられた。

導電率の温度特性から禁制帯幅を求めると、真空度、基板温度にかかわらず、PbSe膜は各0.36~0.48 eV, 0.12~0.24 eVであった。又、PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>膜の禁制帯幅はPbS rich からPbSe rich になるにつれて、連続的に減少することが見られた。さらに分光透過率、赤外線吸収スペクトル測定により、PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>蒸着膜は赤外に吸収帯が存在し、これより求めた禁制帯幅についてもPbS rich からPbSe rich になるに従って連続的に減少することが確認された。

本研究程度の酸素圧制御による酸化処理では、禁制帯幅には直接効果と及ぼさず、伝導帯から0.04~0.08 eVに酸素による不純物準位を形成することが確認された。この準位は作成真空度の高低によらず存在し、 $1 \times 10^3$  Torrという比較的酸素圧の高い雰囲気で作成した試料については、dopeした不純物としての酸素の効果が強いため、0.01~0.03 eV 並びに伝導帯直下に浅い不純物準位を多く形成し、これが光導電性に寄与することが確認された。

# In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>粉末の粒界と光導電性

横浜国立大学工学部 小野塚新, 中西知美

## 目的

エネルギー源としての光電変換材料の最大の課題は、経済性にある。単結晶半導体にかわる、非晶質ないし微結晶の半導体の利用が自由になれば、その実用性は急速に高まることが考えられる。インジウムのカルコゲン化合物はエネルギーギャップから考えて、効率の高い光電変換材料になることが期待される。本研究は、インジウムのカルコゲン化合物の表面状態が光導電性におよぼす影響に関する基礎的研究として、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>粉末を、種々のかさ密度に圧縮成形した試料を作製し、ガス吸着と導電率の関係を明らかにすることを目的とした。

## 方法

中販の純度99.999%のIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>粉末を600~1000 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形し、直径5 mm、厚さ約0.4 mmの内盤状試料を作製した。端子用金属としてインジウムを真空蒸着し、暗状態で導電率測定を行なった。測定に先立ち、窒素がス2 Torr中で130℃に加熱して脱ガスし、その後20℃一定で、ガス吸着による導電率変化を測定した。

## 結果

熱起電力の測定により、試料はn型伝導を示すことがわかった。この試料に酸素を吸着させると、導電率が減少する傾向がみられた。脱ガス直後の導電率 $\sigma_0$ とガス吸着による導電率の変化量 $\Delta\sigma$ の比 $\Delta\sigma/\sigma_0$ と吸着圧Pとの間に、 $\Delta\sigma/\sigma_0 = A + B \ln P$ の関係が得られた。一例を図1に示す。ここでA, Bは定数であり、Bの値は図2のように、空隙率の減少とともに0に近づく傾向を示した。

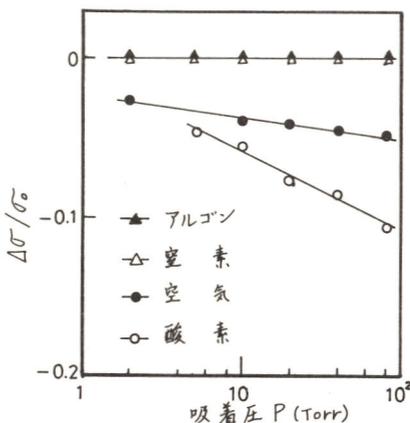


図1 吸着圧と導電率の関係  
(空隙率; 0.336, 20℃)

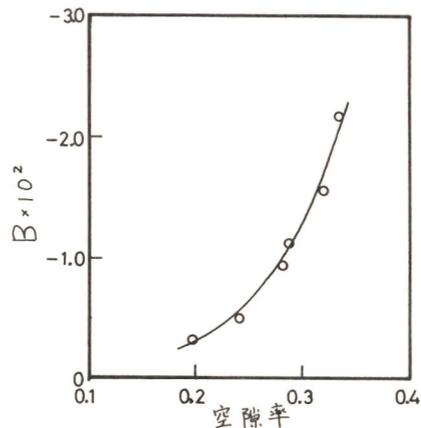


図2 吸着等温線の傾きBと空隙率の関係 (20℃)

## インジウム—硫化物系における組成と光感度

横浜国立大学工学部 松本卓, 小山章, 中西和美

## 目的

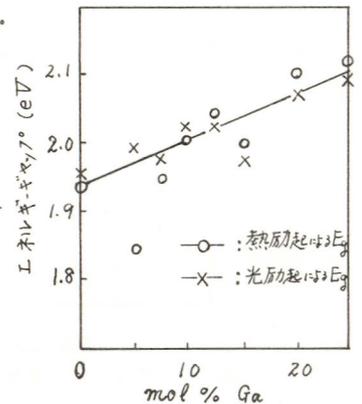
In カルコゲン化合物は有害性を指摘されている Cd カルコゲン化合物と同様, 可視光付近に光感度を有する光導電性半導体である。カルコゲン化合物半導体は化学量論比のわずかなずれが半導体特性の大きな変化になる。In-S 系化合物については種々な化合物が報告されている。In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は約 2 eV のエネルギーギャップを有し可視光域での利用が考えられる。この場合も化合物を変えるに至らない微量 S 変化が半導体特性に影響を与えることが考えられる。さらに室温において相変態を示す In-Ga 合金を In におき換えた場合 Ga の量と半導体特性についても同様な変化が考えられる。本研究では微量 S 成分変化ならびに In を Ga に置換した場合の (In-Ga)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> についての光導電性を検討することを目的とした。

## 方法

測定に用いた化合物半導体は, いずれも一定量の高純度原料を定容積の真空石英管中に封入, 加熱溶解して調製した。In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は真空石英管に封入に際し S のモル%を 60.0, 60.1, 60.2, 60.3, 60.4, 60.5, 61.0 ならびに 62.0 とした。さらに In に対し Ga のモル%を 0.0, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 ならびに 25.0 とした In-Ga 合金をあらかじめ真空雰囲気で作成して, (In-Ga)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> を真空石英管中で溶解調製した。結晶化は 1 deg./min の冷却による。なお化合物の調製には, いずれも純度 99.999% の In, Ga, S を用いた。このようにして調製した化合物の X 線回折, 可視光域の分光感度, 導電率の温度依存性, ホール電圧を測定した。

## 結果

In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> においては, 真空封入の S モル比に関係なくいずれも, 3-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が確認されるが S を過剰にするほど導電率  $\sigma$  は急激に減少する。60.0, 60.1% で作成した  $\sigma$  は 3.8, 3.9  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  で, 室温付近の温度変化に対し金属的傾向がみられる。同時に分光感度も急激に減少する。In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> において In の一部を Ga に置換すると 5~10% までは (103) の成長がみられるが, さらに加えると (103) のピークは減少し, InGa の複合化によると考えられるピークが現われる。エネルギーギャップも Ga の増大に伴い 1.9 から 2.1 eV へと増大し, 0.5 eV 付近に不純物準位がみられるようになる。光感度は Ga を増加するとともに増大し, 光照射を断, た場合の光電流の減衰も Ga の多いほど遅くなることのみみられる。



(In-Ga)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> のエネルギーギャップ  
(20°C)

GaAs の深い不純物準位 (酸素の効果)

横浜国立大学工学部 鳥羽隆一, 中西和美

目的

半導体中の遷移金属、酸素、空格子点、ならびにこれらの複合体は、イオン化エネルギーの大きい、いわゆる深い不純物準位をつくることが知られている。本研究では、マイクロ波素子、固体レーザー素子として応用されているGaAs中で、現在問題となっている、酸素ならびに空格子点による深い不純物準位の特性を明らかにすることを目的とした。また、深い不純物準位の検出方法についての検討も行なった。

方法

半導体が深い不純物準位を含む場合、Schottky障壁に逆バイアス電圧を加えると、t秒後の障壁の容量C(W)は次式で示される。

$$(V_0 - V_b) \cdot C^2(W) = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_s^2 \left[ N_D(W) + \left\{ (1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) \cdot \left( 1 - \frac{\lambda(W) \cdot C(W)}{\epsilon_s} \right)^2 N_T(X_\lambda) \right\} \right]$$

上式より、 $V_b$ を固定した場合、右辺が時間依存性を持つので、C(W)に経時変化が現われる。これを利用して深い不純物準位の特性を求めた。実験方法は次のとおりである。

水平ブリッジマン法により、酸素ドーパ型GaAs単結晶を作成し、Al-GaAs Schottky障壁の容量の経時変化を利用して、浅い準位の濃度 $N_D$ 、深い準位の濃度 $N_T$ 、深い準位のエネルギー準位( $E_c - E_T$ )、電子に対する捕獲断面積 $S_n$ などの値を求めた。

結果

水平ブリッジマン法による、酸素ドーパ型GaAsの格子定数は、 $a = 5.653 \text{ \AA}$ であり、(100)面に強い劈開性を示した。反応アンフル中の酸素は、石英ボートからの $Si_2$ のドーパを抑制し、極く浅いドナーの濃度を減少させる効果があるが、酸素圧の増加にともない、逆にドナーのエネルギー準位は深い方向へ移行した。GaAs中の酸素は、深いドナー準位を形成し、電子トラップとなる。そのエネルギーの深さ( $E_c - E_T$ )は、約0.71eVであり、電子に対する捕獲断面積 $S_n$ は $10^{15} \sim 10^{14} \text{ cm}^2$ と非常に大きい。また、GaAs中の格子欠陥は、中程度に深い準位(約0.19eV)、ならびに深い準位(約0.51eV)を形成する。0.19eVの準位は、欠陥が対をなし、相互作用により電子エネルギーが減少したものと考えられ、0.51eVの準位は、欠陥が孤立した形で存在しているものと考えられる。なお、0.51eVの準位の捕獲断面積 $S_n$ は、 $10^{18} \text{ cm}^2$ のオーダーである。半導体の接合容量を用いる測定方法は、不純物濃度、結晶内の濃度分布、エネルギー準位、電子、ホールに対する捕獲断面積などの貴重な情報が数多く得られ、今後、半導体物性測定分野で、重要となるものと考えられる。

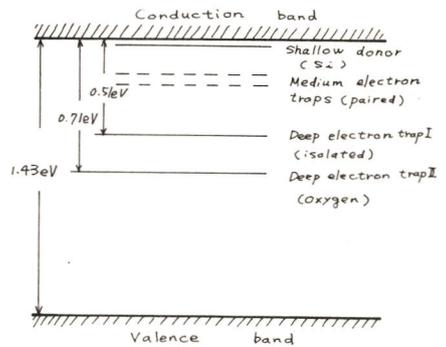


図1. 酸素ドーパ型GaAsのエネルギーバンド

河村 一、石橋 新太郎

稲垣 米一

(名城大学理工学部)

(岐阜大学工学部)

1) まえかき、筆者らは、負の誘電異方性を持つネマティック液晶の導電機構について検討を行っている。液晶における直流及び交流電圧印加時の電流及び周波数の関係については既に報告した。<sup>2)</sup> 今回はこのような過程をさらに検討すべく実験を行ったのでその結果について報告する。 2) 実験試料及び方法、試料はネマティック液晶MBBA-EBBAの密液を6対4の割合で混合した。この試料をネサガラスを電極とし、25μmの厚さのPETをスペーサーとしたサンドイッチ形セルに注入し、その後室温にて直流電圧を印加した。電圧印加と同時にHe-Neカスレーカー単色光(6328Å)を光源とし受光部にはフォトダイオード(NEC-LSD39B)を用い光透過度の測定をした。なお測定には、デジタルメモリー(岩通DM-701)を使用した。 3) 実験結果、第1回は25μmのセルに直流を印加した光透過度特性である。第2回は電圧印加時間と光透過度及び電流の関係を測定した結果である。2-(a)は3Vの電圧印加時の結果であり、電圧3V以下ではほとんど変化せず液晶分子配向も変化していないが、電圧3Vにおいては、光透過度はゆっくり上昇し、あるピーク値に達した後減衰して一定値におちつく。また電流は、くぼみが生じ始める。電圧上昇とともにくぼみは時間的にも速くまた大きくなり光透過度のピーク値も時間的にも速く大きくなる。この領域では、電流と光透過度のくぼみとピーク値の時間がほぼ一致し、電流にくぼみが生じ始める時に液晶分子配向が始まり、くぼみのピーク点あたりで分子配向が終わり安定するものと推定される。2-(b)は、印加電圧6Vに上げた時で、電流のくぼみはさらに大きくなる。これは電極界面への電荷蓄積によるもので、分子配列が垂直から水平配向に変わるものと考えられる。光透過度のピークは電圧印加による分子が配向する時に振動するためと推定される。従って、この時の光透過度と電流を比較すると、液晶分子の配向は電流のくぼみより以前に既に始まり、電流のくぼみのピーク時にはほぼ分子配向は終わっていると考えられる。2-(c)より高い電圧を印加して行くと液晶はすでにDSMの状態となる。文献<sup>1)</sup>河村・矢島・石橋 電気化学第45回 C106

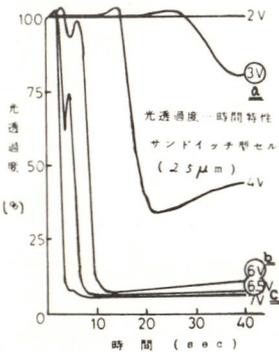


Fig. 1

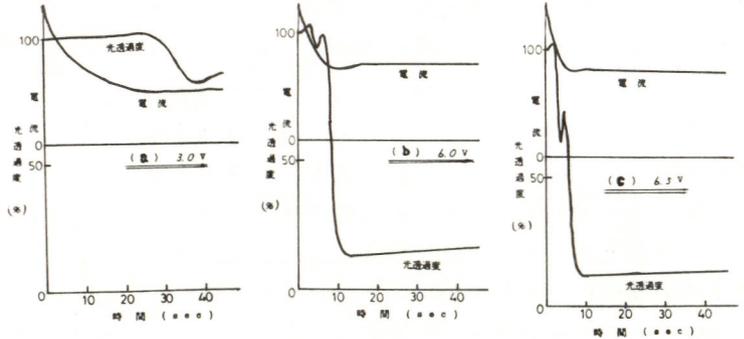


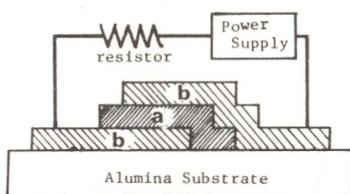
Fig. 2 光透過過渡特性及び電流過渡特性

## 厚膜技術を用いた記憶素子

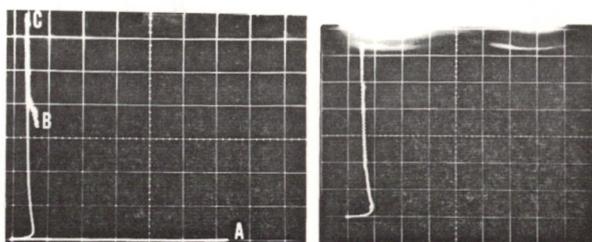
日本大学生産工学部 阿部 治 兼房 慎二 新田正義  
武田義章 原留美吉

1. 目的 我々は厚膜技術を用いた機能素子の小型化を目的とし、研究開発を行っている。今回、 $NbO_x$ をベースにした厚膜化素子を試作し、その電気的特性を測定した。
2. 方法 原材料には $90Nb_2O_5 + 10V_2O_5$  (wt%)を用い、この混合粉末に25wt%のガラスフリットを加え、有機溶剤中に均一に分散させ、厚膜印刷可能なインクとした。素子はアルミナ基板上にFig. 1 にみるようなサンドイッチ構造にスクリーン印刷し、焼成して作製した。有効電極面積は $3 \times 4 \text{ mm}^2$ 、試料の膜厚は約 $45 \mu\text{m}$ である。このようにして作製した素子の電気的特性を調べた。

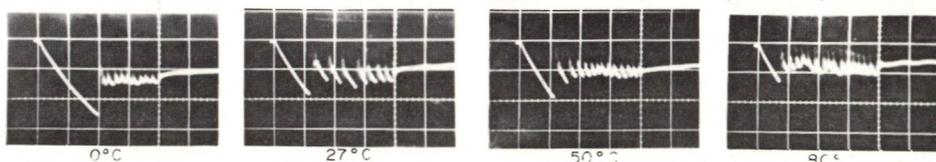
3. 結果と考察 Fig. 2 に素子と直列に $10 \text{ k}\Omega$ の電流制限抵抗を接続し室温で測定したV-I特性の一例を示す。点Aまで電圧が増加すると、点Aの高抵抗状態( $2 \text{ M}\Omega$ )から点Bの低抵抗状態( $500 \Omega$ )へ急激な抵抗値変化が起こる。この低抵抗状態は素子への印加電圧を0とした後、再び直流電圧を素子へ印加してもFig. 3にみられるように低抵抗状態を保持しており、直流電圧の極性の影響はない。このように本素子は低抵抗状態を記憶しており、不揮発性メモリ効果を持つ。この低抵抗状態の保持には電力を全く必要としない。また、この不揮発性メモリをリセットするには、交流電圧を印加することにより可能である。その結果、素子は低抵抗状態から高抵抗状態へ復帰する。Fig. 4 は本素子の種々の温度における発振特性の一例である。電流制限抵抗は $2 \text{ k}\Omega$ である。パルス幅 $20 \mu\text{sec}$ パルス電圧 $150 \text{ V}$ の矩形波負極性パルスの印加により振幅 $30 \sim 70 \text{ V}$ 、周波数 $200 \text{ kHz} \sim 2 \text{ MHz}$ の鋸歯状の発振波形が観測された。これらの現象のメカニズムについては未だ不明であり、現在実験中である。



<Fig. 1> 素子の形状  
(a:  $NbO_x$ 試料, b: 電極)



<Fig. 2> V-I特性 (X:  $10 \text{ V/div}$ , Y:  $5 \text{ mA/div}$ ) <Fig. 3> 低抵抗状態のV-I特性 (X:  $10 \text{ V/div}$ , Y:  $5 \text{ mA/div}$ )



<Fig. 4> 発振特性 (X:  $5 \mu\text{sec/div}$ , Y:  $50 \text{ V/div}$ )

$Al_2O_3 - WO_3 - Electrolyte$  系の イレクトロクロミズム

東京都立大学工学部 馬場宜良 吉野隆子 工屋博

目的  $WO_3$  の薄膜はイレクトロクロミック表示素子の実用化として一着進んだ位置にあり貴重な研究データも多数ある。薄者らは  $WO_3$  薄膜を蒸着法によらずに簡単な方法で得ること及び大きな面積を作るためにアルミニウムの陽極酸化皮膜の細孔中に  $WO_3$  を含浸させ EC 素子とした。そしてこの試料の電気化学的挙動および着・消色の現象を検討した。

方法 99.85% のアルミニウム板 (20×25×1) mm を 5wt% NaOH で前処理後水洗し、0.45wt% リン酸中で 0.5 A/cm<sup>2</sup>、15 分間、液温 20±1℃ の条件で陽極酸化した。この皮膜をさらに前処理した後、合成したオキガレートタングステン酸カリウム錯体の 5wt% 水溶液に漬浸させた。熱処理は 300℃、1 h とした。この試料を 0.5wt%  $H_2SO_4$  溶液中でカソード分極、アノード分極させて着色現象を観察及びサイクリックボルタモグラムを測定した。X 線回折図形より析出物の組成を検討した。

- 結果 ①  $Al_2O_3 - WO_3$  系の試料はカソード分極した時青色にアノード分極した時消色した。  
 ②  $Al_2O_3$  にタングステンの錯体を含浸させる時ムラが生じたが、モリブデン酸アンモン等での中間処理することにより均一に析出するようになった。  
 ③ サイクリックボルタモグラムを測定したところ -0.5 V 付近で着色し、消色は緩慢で +0.5 V 印加してもまだ完全に消色しなかった。  
 ④  $Al_2O_3$  細孔中に析出しているのは X 線回折図形によると  $WO_3$ 、 $WO_3 \cdot H_2O$ 、 $WO_3 \cdot 2H_2O$  であり、熱処理温度が高くなると (400~500℃)  $WO_3$  が主となり着・消色に遅れが出た。  
 ⑤ 簡単に広い面積の EC 素子が得られるが応答速度に問題があり現在検討中である。

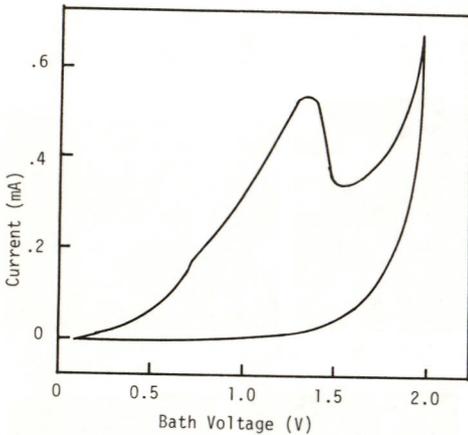


Fig. 1 Cyclic Voltammogram of Porous  $Al_2O_3$  film electroplated with Au. Solution  $K[WO_2(C_2O_4)] n H_2O$

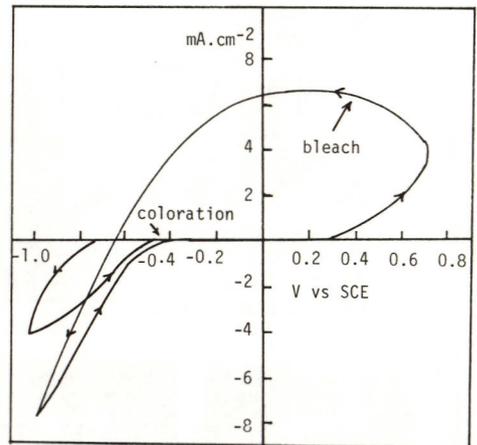


Fig. 2 Cyclic Voltammogram of  $HNO_3$ -Immregnated  $Al_2O_3$  film formed in  $H_3PO_4$  solution

この研究は三菱財団の援助により行われた。(文献) 吉野・馬場・オキガレトタングステン錯体予稿集 P 114

# Si中P拡散Profileにおけるkinkと拡散定数の濃度依存性

東京高専, 東芝総研      〇 袖賀正光   吉田重蔵   小穴保久

## 1 目的

拡散を解析する上で必要な拡散定数Dは、そのProfile中にkinkを持つ場合には、一般に求めることは困難である。本研究では、適切と思われる実験式を導入した数値解析的方法により、解の精度を高め、kinkの近傍およびその前後の部分における、拡散定数の濃度依存性を検討した。

## 2 方法

Si中にPを、拡散時間30min., 3hr.として、900°C~1100°Cで拡散し、この試料の表面からの深さXに対する、不純物濃度Cを測定して得られたProfileを、Boltzmann-Matano法に  $A \exp(Bx^2)$  (A, B定数) という式を導入した方法によってDの値を求め、各Profileを解析した。

## 3 結果

高温で拡散した場合kinkは見られなかったが、1000°C以下の低温の場合には、Profile中にkinkを生じた。この理由は、DがCの依存性を持つためと推定されるが、その場合、各深さでDの値が異なるため、全域を  $erfc(x)$  で近似できず、正確なDの値を知ることができなくなる。Fig.1に、このような場合の従来からの手段とされるB-M法で求めた解と、本研究の、実験式を導入した場合の解の精度を比較してみた。真値を100とすると、広範囲の濃度において、この式が有効であることがわかる。そこで、この方法を実際のProfileに適用してみた。

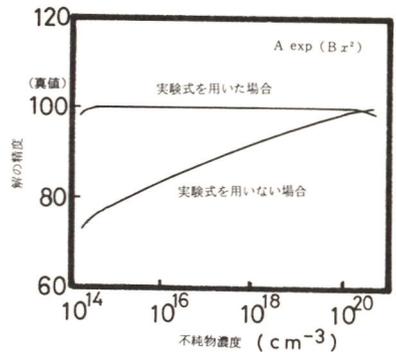


Fig.1 理論値を代入した場合の解の精度の比較

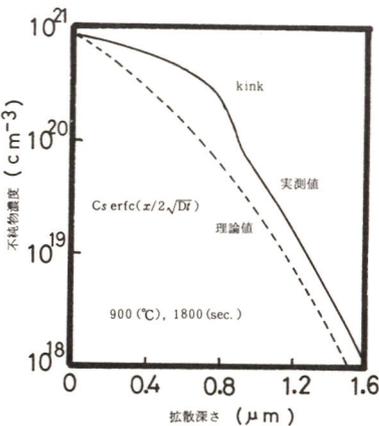


Fig.2 リン拡散プロフィール

Fig.2は、kinkを生じたProfileの例である。点線は  $erfc$  の理論値であり、 $D=6.0 \times 10^{13} (\text{cm}^2/\text{sec.})$  としたものである。kinkから  $2\mu\text{m}$  までの深さにおいては、この値に近いことがわかる。解析の結果、この部分は実際に  $erfc(x)$  で近似でき、 $D=6.1 \times 10^{13} (\text{cm}^2/\text{sec.})$  となった。しかし、表面からkinkまでの高濃度域においては、かなり強い濃度依存性が見られ、Dは、およそ  $C^{1.7}$  に比例した。したがってこの部分では、拡散のエネルギー障壁に変化があったものと考えられる。また、kinkのない高温での拡散においては、さらに  $5\mu\text{m}$  程度まで測定し、本解析により、こうした深い部分では、Dは濃度とともに、わずかながら減少していくことが確認された。

## ニッケル薄膜の酸化と導電性変化

横浜国立大学工学部 長瀬正浩, 松信カツノ, 中西和美

## 目的

高純度ニッケルについては、数原子層程度の表面構造と酸素吸着などによる表面変化がLEEDならびに Auger 電子分光によって明らかにされている。一方酸化層としての p type の電子伝導体の酸化ニッケルについては、その電気伝導ならびに垂直方向変化が酸素分圧の $1/6$ 乗に比例し、複合ニッケルのイオン化された空孔に支配されることなど報告されている。しかし実用化されている触媒表面ないし燃料電池の電極表面程度のやや macro に属する厚さのニッケル膜の生成状態とその酸化といふ化学的な反応が加味された膜の表面状態と膜特性についての詳細な報告は少ない。

本研究では、工業的薄膜材料として活性に富んだ膜形成過程で膜厚の増大に伴って島状構造から均質状態の膜面に移行し、しかも平均自由行程依存の電気伝導性を示す領域の膜厚を対象としている。この程度の膜厚では膜作成時の真空雰囲気など種々な作成因子が生成膜の表面状態ないし反応性に現われる。この膜特性のうち電気伝導性と膜作成後の状態変化との関係について検討をおこなった。

## 方法

純度 99.99% のニッケルを用いて、真空蒸着によりガラスを基板として薄膜を作成した。真空蒸着は  $10^5 \sim 10^3$  Torr の酸素分圧の高い雰囲気中、下地温度を  $100 \sim 350^\circ\text{C}$  としておこなった。得られた薄膜の電気伝導性は銀を電導端子金属として、 $10^{-5}$  Torr の空気雰囲気  $10^{-3}$  Torr  $\sim 1$  atm のアルゴン雰囲気にて測定した。島状構造から平滑状態に移行する領域の膜厚の膜を用いて、 $10^{-3} \sim 10$  Torr の酸素雰囲気における  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  の低温酸化に伴う導電性を測定した。また膜の表面状態について X 線による回折ならびに自然電極電位と導電性との対応について調べた。

## 結果

ニッケル表面では、酸素原子が化学吸着すると金属原子が吸着酸素原子面とほぼ同一内に入り込み、融点まで加熱しても残っているが、生成薄膜の  $25^\circ\text{C}$  における重量に表われる酸素吸着速度は  $100^\circ\text{C}$  で作成した膜では、膜厚を変えても顕著な傾向はみられない。 $350^\circ\text{C}$  の場合、膜厚の厚い領域で大きな重量増加速度がみられる。重量増加率で見ると  $100^\circ\text{C}$  の場合  $500 \text{ \AA}$  付近の膜厚で急激な変化がある。一方、 $350^\circ\text{C}$  の場合膜厚の薄い  $150 \text{ \AA}$  付近で大きな勾配の変化がみられこの場合厚膜では大きな変化はない。かつ大気中で重量増加の平衡到達時間は  $100^\circ\text{C}$  の場合  $0.35 \sim 0.38$  分、 $350^\circ\text{C}$  の場合  $0.30$  分である。さらに酸素分圧の異なる雰囲気で作成した膜の導電率に及ぼす酸化速度は、均質な酸化ニッケルの示す酸化速度とは異なり、重量増加に対応した変化を示した。同時に自然電極電位により作成因子による膜面変化が認められる。

## ステンレス鋼上の電解着色被膜

横浜国立大学工学部 大塚 晴彦, 中西 和美

**目的** 濃厚アルカリ水溶液中で18-8ステンレス鋼を陽極酸化すると、種々の干渉色を呈する酸化被膜が生成する。本研究ではこの皮膜の電気化学的な生成条件を明らかにし、生成過程に伴う膜形状と着色、組成変化ならびに生成膜の耐食性について検討することを目的とした。

**方法** 試料としては、日本金属工業製のSUS304(18-8ステンレス)鋼板を用いた。また使用した電解液は予備実験の結果から10 mol/kg NaOHとした。これらにより以下の実験を行った。まず電解液の温度と試料鋼板の陽分極挙動との関係を調べ、70°Cにおいて定電位で陽分極し、種々電気量で着色膜を生成した。生成膜の着色状態は反射スペクトルを測定して調べた。表面状態の観察、分析は走査型電子顕微鏡ならびにX線マイクロアナライザーによった。また着色酸化膜の膜厚は断面の走査電子顕微鏡写真により測定した。耐食性は、0.1 N-NaCl中で着色試料を電位走査して孔食発生電位により検討した。

**結果** SUS304ステンレス鋼は、70°C、10 mol/kg NaOH中で、分極電位に伴い一次活性態—一次不動態—二次活性態—二次不動態—酸素発生の挙動を示す。また、二次活性態域から二次不動態域までの範囲の電位(-50~480 mV vs. Hg/HgO [10 mol/kg NaOH])で1 cm<sup>2</sup>当たり0.2 C以上電気量を通電することにより着色膜が得られる。この着色膜の厚さは、少なくとも通電電気量0.3~0.8 C/cm<sup>2</sup>の範囲において電気量とほぼ直線関係をもって成長する。干渉の極大波長から求めた着色被膜の光学的厚さndは230~770 nm程度であり、被膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察し測定した膜厚とほぼ同程度である。着色酸化被膜は毛糸状の結晶子の密集した形状をなしている。またその組成は生成電位によって異なる。第二活性態ピークの電位で分極した場合、生成膜は素地合金よりFeが減少しCr、Ni及びSiが増すのに対し、第三活性態ピークの電位で分極し生成したものは、Fe及びCrが減少し、Ni及びSiが増す。着色酸化被膜の耐食性は、表面を研磨したSUS304ステンレス鋼や不動態化処理した同鋼と同程度、あるいはそれ以上である。特に第三活性態ピークの電位で分極し成長させた着色酸化被膜は、優れた耐食性を示す。

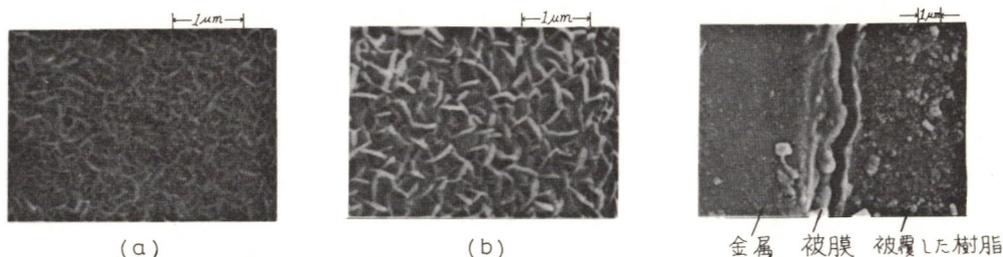


図1. 電解着色被膜(第二活性態ピークの電位で分極)の走査電子顕微鏡写真 (a) 0.5 C/cm<sup>2</sup> 通電、(b) 1.0 C/cm<sup>2</sup> 通電

図2. 電解着色被膜断面の走査電子顕微鏡写真

## Ti 表面のガラス処理

横浜国立大学工学部 大林和重, 中西和美

## 目 的

Tiは耐食性、強度にすぐれ、また比重も4.54と軽く、工業材料として重要な位置を占めている。しかしその表面硬度はHv約130kg/mm<sup>2</sup>とさわめて傷つきやすい。そのためTi表面の各種処理法の開発がなされているが、本研究ではTiの容易な表面処理法としてTi上にCLD法によるガラスフィルムの生成を試みた。この生成フィルムの下地Ti基板との密着性ならびに表面硬度について検討した。

## 方 法

Ti上のガラスフィルムの生成を容易にするためにまずTi表面に多孔性酸化皮膜を形成した。皮膜の形成はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等を用い電解酸化法により行った。これら電解液濃度、浴電圧、電流密度等と、形成される酸化皮膜の表面形状、組成、およびガラスフィルムとの密着性を検討し、ガラスフィルム生成基板を得るための最適陽極酸化条件を決定した。

Ti上のガラスフィルムの生成にはMg-アセチルアセトネートおよびエチルシリケートを用いた。これら溶液の組成はガラス形成の組成と考えられるMgO/SiO<sub>2</sub>モル比にして2/1~1/1.45とした。ガラスフィルムはガラスフィルム形成溶液を陽極酸化したTi上に塗布し、予備乾燥させたのち、電気炉で500~800と、0~120分間焼成して生成した。こうして生成したフィルムのがラス化範囲、着色、表面硬度を調べ、またガラス中に析出した結晶相の分析、顕微鏡写真によるフィルムの表面の観察を行った。

## 結 果

1. 電解液にH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い浴電圧0~100Vで陽極酸化した場合、基板Ti表面には、いずれも基板Tiと密着性の良い干渉性皮膜を生成する。一方H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HFを用いた場合には密着性の悪いルチルを主結晶としたTiO<sub>2</sub>灰白色酸化皮膜を生成する。この干渉性皮膜はガラス生成のための焼成により基板Tiとの密着性を失い剝離する。
2. 電解液にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>混合液を用いた場合、電解液濃度、浴電圧により干渉性皮膜、灰白色皮膜、および暗灰色の皮膜を生成する。暗灰色皮膜は無定形Ti酸化物より成り、基板Tiとの密着性また生成ガラスとの密着性もよく、焼成して剝離することもない。
3. Ti上に生成した酸化皮膜はいずれも多孔性皮膜であり、その孔径は干渉性皮膜、灰白色皮膜では約0.2μmである。一方暗灰色皮膜では1~数μmである。
4. 暗灰色皮膜上にCLD法によりMgO-SiO<sub>2</sub>系ガラスフィルムを生成するときMgO/SiO<sub>2</sub>モル比1/1.25~1/1.45の範囲においてガラスフィルムを得ることができ、焼成条件により灰紫、暗灰、紫青、黒、濁黄などの着色がみられる。また生成ガラスはMgTiO<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等の結晶を含み、これら結晶の生成はガラス組成、焼成温度、焼成時間の違いにより異なる。
5. ガラスフィルムの表面硬度は焼成によってほぼ一定値を示し、725とで120分間焼成した場合、その値はHv約650kg/mm<sup>2</sup>である。ガラスフィルムの基板Tiとの密着性はさわめて良い。

# ユーロピウムニオブブロイズの電気物性

大阪大学工学部 ○ 江川 謙二 足立 吟也 塩川 二郎

1、希土類元素の一つであるユーロピウムは溶液あるいは固体中で2価の状態でも比較的稳定に存在することが出来る。また、タングステンブロイズをはじめとするある種のブロイズは酸化物でありながら金属伝導を示し電氣的に興味ある物質群である。そこで本研究では2価のユーロピウムを含有するニオブブロイズを合成し物性測定を行なうことにより新しい機能性材料としての可能性を検討した。

2、真空中で1200℃、48時間焼結した試料 $\text{Eu}_x\text{NbO}_3$ の電気抵抗および熱起電力を測定した。電気抵抗はHe雰囲気下42Kから370Kまでの温度範囲で直流四端子法により測定を行った。また、熱起電力はHe雰囲気下100Kから370Kの温度範囲で測定した。さらにCubic-Cheneva式磁気天秤を用い磁化率を測定した。

3、ニオブブロイズ $\text{Eu}_x\text{NbO}_3$ はユーロピウム(II)含有量 $x$ に依存し晶系と伝導性を異にする。すなわち $x$ の値が0.7以下では正方晶系に属し半導体的電気伝導を示すが、これ以上では立方晶系に属して金属伝導を示す。両ブロイズのキャリアが電子であることは熱起電力測定により確認した。また立方晶ブロイズの伝導電子はほぼ自由電子に近いものであった。立方晶ブロイズの電気抵抗の温度変化率 $(\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT})$ は小さく室温付近では $5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 程度であり動作特性の優れた抵抗材料となる可能性がある。これはニオブブロイズの残留抵抗が金属のそれに比べかなり大きいことによるものと考えられる。そこでブロイズの残留抵抗および抵抗の温度変化につき考察した。図1は立方晶試料の抵抗の温度係数と残留抵抗の組成依存性を示したものである。残留抵抗は $x$ の値が0.75付近で極小となり、温度係数は $x$ の値が0.7以下では一定であり、これ以上では急激に増大した。抵抗の温度変化率は残留抵抗が高く温度係数が小さい程小さな値を取るのど $x$ の値が0.7付近で最小となった。残留抵抗は $x$ の値が0.75付近で極小となるが、これはこの付近で焼結試料の均一性が最大となることによるものと考えられる。低温では

別の寄与が電気抵抗に加わる。図2は立方晶ブロイズの極低温における電気抵抗の測定結果である。ユーロピウム含有量の高い試料については7Kに極大を持つ抵抗の異常が観測された。これは2価のユーロピウムと伝導電子との磁氣的相互作用にもとづく現象である。

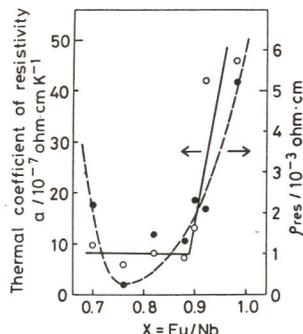


Fig. 1. Thermal coefficient of electrical resistivity and residual resistivity vs. europium(II) concentration.

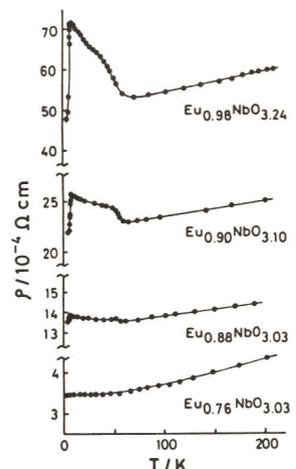


Fig. 2. Resistivity of  $\text{Eu}_x\text{NbO}_{3-y}$  as a function of temperature.

# アモルファスホウ素膜の生成と性質

日大文理 中村勝光、吉村清

ホウ素膜の析出についての研究は現在までにいくつかの報告が成されているが、それらはほとんどホウ素のハロゲン化合物を水素で還元するC.V.D.法によるものと、ホウ素を加熱蒸発させて析出させる蒸着法によるものである。またホウ素は元素であるにもかかわらず取扱いの難しさのため、他の元素に比べ物性的研究が少ないように思われる。しかし水素化ホウ素の一つであるデカボラン( $B_{10}H_{14}$ )のガスを真空中で熱分解することにより比較的容易に純度の良いホウ素膜が得られることを見出した。ここではこのホウ素膜の析出機構と得られた膜の電気伝導度と光吸収スペクトルを調べたので報告する。

実験は油回転ポンプ、油拡散ポンプ排気系より成る真空槽内に $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6}$  Torr(空素相当)の圧力のデカボランガスを導入し600~1200°Cに加熱したサファイヤ基板上で熱分解させ析出させた。析出時間は条件により2~60分の間で行った。析出速度は光干渉膜厚計によって測定した膜厚を析出時間で割って求めた。この結果をガス圧、基板温度と析出速度との関係としてそれぞれ図1、図2に示す。析出した膜について反射電子線回折によって調べた結果アロードな回折線が得られ膜は非晶質と思われる。膜の電気伝導度を室温から700°Cまで測定しその温度依存性を調べた結果を図3に示す。伝導度は室温で $2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 程度であり高温になると急激に大きくなって行く。高温部分の温度依存性をintrinsicなものと考え、傾きから活性化エネルギーを求めると1.07eVとなった。光吸収係数 $\alpha$ は220~2500nmの波長範囲で吸収と反射のスペクトルを測定しこれより求めた $\alpha$ のエネルギー依存性を図4に示す。

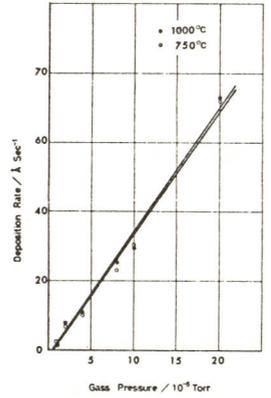


図1 デカボランガス圧と析出速度との関係

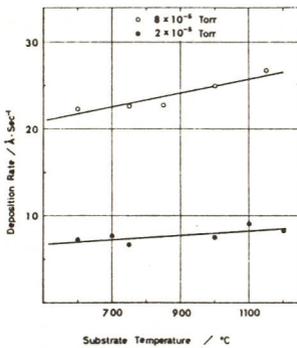


図2 基板温度と析出速度との関係

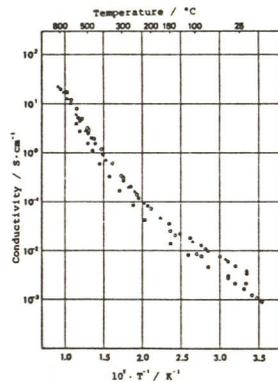


図3 電気伝導度の温度依存性

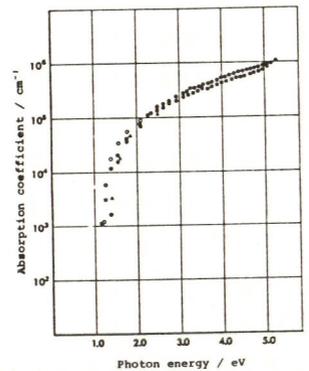


図4 光吸収係数と入射光エネルギーの関係

## 電気泳動電着法による CdS 膜の作製

岐阜大学工学部 °上野康定, 箕浦秀樹, 西川 武, 立木正泰

1 目的 CdSなどの化合物半導体薄膜を作製するに当って, 真空蒸着法や溶液スプレー法などに代り, 電気泳動電着法を用いると, 装置の簡易化, 薄膜形成時間の短縮, 半導体材料の節減及び有害物質の拡散の防止などいくつかの利点がある。演者らは, この方法により作製したCdS薄膜を湿式光電池のアノード材料に利用することを考え, CdSを分散した懸濁液からネサガラス基板上にCdSを電気泳動電着するときの諸条件を調べ, さらに, これを用いた湿式光電池の特性についても検討した。

2 方法 懸濁液として, アセトン, イソブチルアルコール混合溶媒中に粒度  $0.5 \sim 1 \mu m$  のCdS粒子の所定量を超音波により分散したものをを用いた。この40 mlを100 mlのビーカー中に入れ, これに  $1.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$  の有効面積をもつネサガラス電極をほぼ同面積の白金対極と共に1.5 cmの間隔を置いて挿入し電解槽とした。通常, ネサガラス側をDC電源の⊕端子に接続し, 30~500 VのDC電圧を加えてCdS粒子を電着させた。得られた薄膜は, 基板と共に3 hr,  $600^\circ \text{C}$  において焼結し, 徐冷後, リード線を接続し, 必要面積を残して他を絶縁し, アノードとした。

3 結果 調製直後の懸濁液を用いた場合の電着速度と懸濁液濃度及び印加電圧との関係を Fig.1及び2に示す。両図共に直線関係が得られ, 被膜の付着量は Г.И. ЖУРАВЛЕВ が指摘しているように懸濁液の濃度及び電位勾配に依存することがわかった。この場合, 厚さ,  $1.5 \sim 60 \mu m$  にわたり, 均一で緻密な連続層が得られた。しかし, 懸濁液中にCdSeを混合するとCdSeの付着割合の増加と共に膜の密着性が低下し, CdSeのみの膜の電着は適当な添加剤を加えない限り困難であった。Fig.3に, 電気泳動電着によるCdS薄膜アノードを用いた湿式光電池の出力特性の一例を示す。フルファクター0.4で1.03%の変換効率が得られており, この結果は, CdS単結晶電極を用いたHellerらの値1.3%に近く, 本研究によるCdS光アノード作製方法が有望であることを裏付けている。

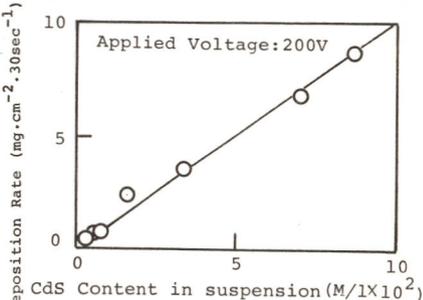


Fig.1

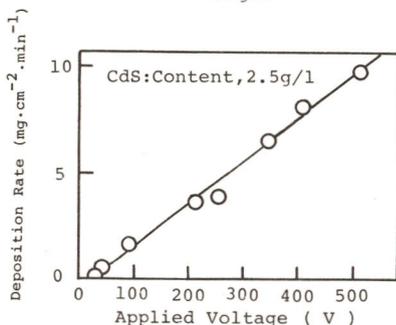


Fig.2

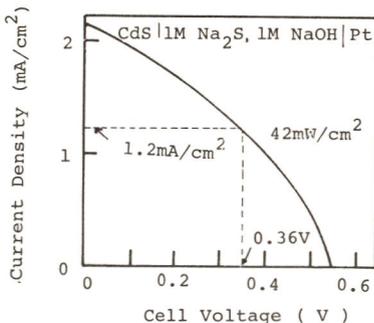


Fig.3

# プラズマによる高温安定炭化物の合成

青山学院大学 理工学部 松本 修, 塩田 裕治  
小沼 光晴, 神崎 慎

**目的:** 演者らはこれまで炭化モリブデンとIV族およびV族遷移金属炭化物の固溶体をこれら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。今回はこれまでの実験結果をまとめ炭化モリブデンおよびIV族およびV族炭化物との固溶体の生成とその性質について検討する。

**実験:**  $\text{MoO}_3$ と炭素をそれぞれ  $\text{MoO}_3$ と  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および炭素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  $3000^\circ\text{C}$  加熱溶解後急冷することによって  $\text{MoC}$  ならびに  $\text{MoC-ZrC}$ ,  $\text{MoC-NbC}$  および  $\text{MoC-TaC}$  固溶体を生成した。MoC はさらにプラズマジェットによる加熱急冷によって  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  の単一相とし、種々の固溶体はプラズマアークによって  $1500^\circ\text{C}$  において再加熱してそれぞれをアールした。化学分析およびX線回折による組成の決定および相の同定を行ない、組成および構造と密接な関係のある密度および超伝導転移温度  $T_c$  を測定した。

**結果:**  $\text{MoO}_3$ と炭素の混合物をプラズマアーク加熱した際には冷却速度が小さく、 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  の単一相は得られなかったがこれをプラズマジェットで加熱することによって単一相が得られた。この際の冷却速度は  $10^4 \text{ deg. s}^{-1}$  と見積もられた。またプラズマジェットによる加熱の際にはCOの発生が認められ、遊離炭素と酸素の減少が認められた。 $\text{MoO}_3$ と  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  または  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と炭素を所定の割合に混合してプラズマアークで加熱すると立方晶の固溶体が生成されるがそのほとんどは2種類の固溶体の混合物であった。これをプラズマアークを用いて  $1500^\circ\text{C}$  において再加熱すると単一相の連続固溶体が得られた。この際にもCOおよび  $\text{CO}_2$  の発生が認められ、相の均一化と精製が同時になされることが認められた。得られた連続固溶体のうち、 $\text{MoC-ZrC}$  および  $\text{MoC-TaC}$  系について立方晶の格子定数  $a$  および  $T_c$  と組成との関係を図1に示す。Zr および Ta 含有率の変化に伴って  $a$  および  $T_c$  が変化している。いずれの場合にも MoC に対して Zr または Ta を添加することによって  $a$  の増加が認められる。 $a$  の  $X_M$  に対する曲線は添加元素含有率 20-25 at.% において折れ曲りを見せ、 $X_M$  25% 以下では  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  の  $a$  であり、 $X_M$  25% 以上においては ZrC および TaC の  $a$  を外挿した。  $T_c$  も  $X_M$  によって変化し、 $T_c$  は  $X_M$  20% 付近において  $a$  と同様の不連続性を示している。  $\text{MoC-NbC}$  系においても同様の傾向が認められている。密度の測定結果も  $X_M$  に対して  $a$  および  $T_c$  と同様の傾向を示しており、測定した密度はX線密度とほぼ一致している。以上の結果より、 $X_M$  小の領域は  $\text{Mo-C}$  の格子に、 $X_M$  大の領域は  $\text{M-C}$  の格子に支配されると推測される。

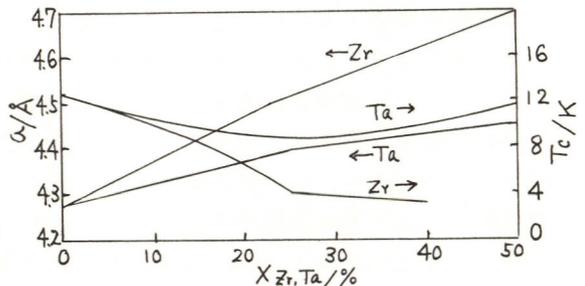


図1.  $a$ ,  $T_c$  と  $X_{Zr, Ta}$  の関係

## 酸化ジルコニウムプラズマ中のイオン種について

京都大学原子エネルギー研究所・鈎 三郎

## 1. 目的

近時化学プラズマが種々の分野に広く用いられているが、実用的のみでなく高温化学的に見ても極めて興味ある対象である。この化学プラズマの挙動を理解する上でプラズマ中のイオン種とその量を知ることは意味のあることと考える。しかしプラズマは熱的過程と同時に荷電粒子の衝突過程を含むためその解析は難しい。本研究は酸化ジルコニウムプラズマを例にとり、プラズマ中のイオン種と量を直接実測し、その結果を化学平衡論からの値と比較検討し、もって化学プラズマに対する理解を深めることを目的として行った。

## 2. 方法

- (1). 酸化ジルコニウム陽極とタンタル熱陰極との間に直流電圧を加えてアークを発生し、陽極に設けた細孔より、アークプラズマ中のイオンを静電的に引き出し、これを半径20cmの磁場型質量分析計に導入し、イオン種とその量を測定した。
- (2). 表面電離型イオン源のフィラメント(タンタル、タングステン、レニウム)に酸化ジルコニウムを塗付して、これより出る表面電離イオンの種類とその量を質量分析計により測定した。
- (3). JANAF Thermochemical Tables 等により 2000°K迄の熱力学関数を求め、熱平衡を仮定してプラズマ中のイオン種、中性種の比率と温度との関係を圧力をかえて求めた。

## 3. 結果

- (1). 2-(1)よりえられるイオン種は  $O^+$ ,  $Zr^+$ ,  $ZrO^+$ ,  $ZrO_2^+$  であり、その比率は約 5:30:100:19 であった。2-(2)よりえられるイオン種は主として  $ZrO^+$  (ごく少量の  $Zr^+$ ) である。電子衝撃による M. Hockらおよび W. A. Chupkaらに  $ZrO^+$ ,  $ZrO_2^+$  を検出しているがその比率は本実験とは著しくことなっている。
- (2). 熱平衡を仮定して求めた 2-(3)の結果は当然予想されるように 2-(1)の結果と差が認められる。

以上の結果はプラズマ中のイオン種とその比率を、表面電離、電子衝撃による実験値、および熱平衡を仮定した計算から説明できないことを示している。これはプラズマ中には熱過程とともに荷電粒子(特に電子)の衝突過程が存在し、両者が複雑にくりまじっているためである。よってプラズマ中のイオン種とその比率を知るには熱平衡値を基準とし、これに荷電粒子衝突過程の値を付加するのが適当と考え、簡単な考察を行った。

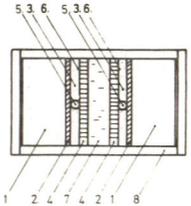
# 熔融多硫化ソーダ中におけるS<sub>x</sub><sup>2-</sup>の挙動

(株)豊田中央研究所 吉田 仰, 中島耕一

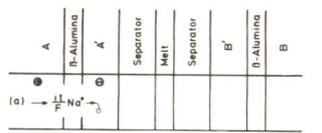
1. 目的 Na-S電池正極多孔集電体内での充放電に伴う組成分布変化はNa<sup>+</sup>およびS<sub>x</sub><sup>2-</sup>の相互移動により定まる。これらイオン種の電場の下での移動状況を知るべく実験を行った。

2. 方法 2枚のβ-アルミナ平板を並行に対置きせ、両外側に多孔クラフタイト電極AおよびB、両内側に同材質の試験極A'およびB'を配置する図1のセルを構成した。A'およびB'の内側にはさらに微細孔セラミックセパレータをそれぞれ密着し、配置した。これら電極系の周囲と底部とはガラス板で緊密に覆ってある。各多孔電極、セパレータ内には熔融多硫化ソーダ(組成Na<sub>2</sub>S<sub>4.66</sub>)を完全に含浸させ、液面が電極上面と一致した状態で300°Cに保ち、4個の電極から2個の組合せを選んで定電流電解を行った。電極A'を電解する場合、対極にAを選びA'内の融液組成変化を観測すれば、図2(a)に示すように物質収支からA'内のNa<sub>2</sub>S<sub>x<sub>1</sub></sub>のモル数mが求められる。また対極をBとすればA'に対するS<sub>x</sub><sup>2-</sup>の輸率αは図2(b)に示すように、A'の組成変化とA'にもたらされるS<sub>x</sub><sup>2-</sup>のα値の函数として表せる。電極A'の関与しない電解、すなわちAとBあるいはAとB'との間の電解では、A'に対するS<sub>x</sub><sup>2-</sup>の輸率βは図2(c), (d)に示すように先と同様αのhyperbolic函数で与えられる。本実験では電解の進行に伴うA'の両端電位変化からA'内の組成変化をGupta, Tischerらの結果に基づいて定め、それぞれの場合について検討を行った。

3. 結果 A'とB'との間で電解を行った場合、A'に対するS<sub>x</sub><sup>2-</sup>の輸率αとA'にもたらされるS<sub>x</sub><sup>2-</sup>のαとの関係はA'の極性および通電時間に無関係に図3に示すようにα = 2のときα = 1を通る曲線であらわされた。熔融Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>を構成するアニオン種はS<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>4</sub><sup>2-</sup>と若干のS<sub>x</sub><sup>2-</sup>であるとされており、結果はS<sub>2</sub><sup>2-</sup>がこの場合A'について唯一の電荷移送担体であり、Na<sup>+</sup>は電荷移送に関与しないことを示している。A-B間での電解のようにS<sub>2</sub><sup>2-</sup>がA'あるいはB'内で生成しない場合には、他のアニオン種と平衡を保って存在していたS<sub>2</sub><sup>2-</sup>が電解初期に移動し、引続きS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>4</sub><sup>2-</sup>等が電荷移送に関与すると考えられる結果を得た。このような現象は多孔電極内での多硫化ソーダの組成変化ならびに分布を理解するうえで重要な要素を占めると思われる。



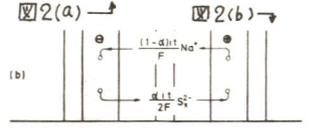
1. Outer Electrode, A or B, Impregnated with Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>  
 2. β-Alumina Plate  
 3. Inner Electrode, A' or B', Impregnated with Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>  
 4. Porous Ceramic Separator  
 5. Sodium Reference Electrode, R<sub>A</sub> or R<sub>B</sub>  
 6. Lead for A' or B' (0.3 SUS 304)  
 7. Molten Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>  
 8. Glass Plate



$$mNa_2S_{x_1} + (1t/F)Na^+ - (1t/F)e^- = m'Na_2S_{x_2}$$

$$m = Itx_2 / 2F(x_1 - x_2) \quad (A' \text{ Cathode})$$

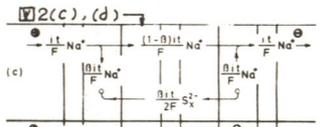
$$m = Itx_1 / 2F(x_2 - x_1) \quad (A' \text{ Anode})$$



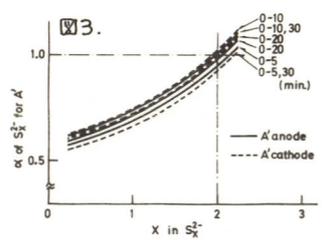
$$mNa_2S_{x_1} + [(1-\alpha)t/F]Na^+ - (1t/F)e^- = mNa_2S_{x_2} + (1t/2F)S_x^{2-}$$

$$\alpha = [x_2 - 2Fm(x_1 - x_2)] / (1t)(x_1 - x_2) \quad (A' \text{ Cathode})$$

$$\alpha = [x_2 - 2Fm(x_2 - x_1)] / (1t)(x_2 - x_1) \quad (A' \text{ Anode})$$



$$mNa_2S_{x_1} + (1t/F)Na^+ - (1t/F)e^- = mNa_2S_{x_2} + 2Fm(x_1 - x_2) / (1t)(x_1 - x_2) \quad (A' \text{ Anode or Cathode})$$



東工大総合理工 楊 肇 政, 高木隆三, 岡田 勲

目的 Li<sup>+</sup> を含む二元系熔融硝酸塩で条件によっては大きいイオンが小さいイオンLi<sup>+</sup>より速く泳動する現象が観測されている (Chemla (1.2) 効果)。

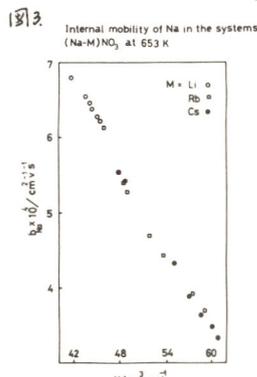
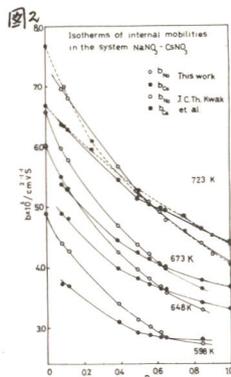
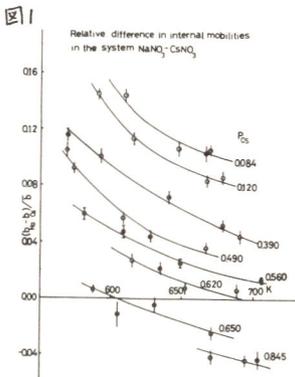
我々は Chemla 効果がペアポテンシヤルと自由空間の概念を用いて、容易に解釈できることを示してきた。本研究はアルカリ金属イオンの中で、Li<sup>+</sup>に次いで小さなイオン半径を有するNa<sup>+</sup>についても同様の現象が観測されるのではないかと考え、(Na-Cs) NO<sub>3</sub> 系を選んで向流電気泳動法により相対内部移動度差を求め、既に得られているモル伝電率から各陽イオンの内部移動度を求めた。

結果 相対内部移動度差  $(b_{Na} - b_{Cs})/\bar{b}$ 、ここで  $b$  は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を基準とした内部移動度で、 $\bar{b} = P_{Na} b_{Na} + P_{Cs} b_{Cs}$ 、 $P$  はモル分率) を図1に示した。また各イオンの内部移動度の 598、648、673、723K における等温曲線を図2に示した。図2からわかるように本研究でも Chemla 効果が観測される。つまり、イオン半径の大きいCs<sup>+</sup>が小さなNa<sup>+</sup>より速く泳動する濃度領域が存在し、しかもその領域は温度が高くなるにつれて、Na<sup>+</sup>の濃度の高い方へ広がる。これは次の様に解釈できる。Na<sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間のペアポテンシヤルの谷は深いのでNa<sup>+</sup>は Jump によってNO<sub>3</sub><sup>-</sup>から離れることは他のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が近くに存在しない限り不可能である、それゆえ、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の数密度が小さくなるにつれ、つまりCs<sup>+</sup>の濃度が濃くなるにつれて、Na<sup>+</sup>は動きにくくなる。一方、Cs<sup>+</sup>は大きいので、Na<sup>+</sup>濃度が濃くなるにつれて、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>から離れにくくなるのが考えられるが動きやすいNa<sup>+</sup>による、扇動効果 (Agitation effect) によりうち消されて離れやすくなる。この結果Cs<sup>+</sup>の濃度が高くなると、Na<sup>+</sup>とCs<sup>+</sup>の内部移動度に逆転が起る。温度が高くなり自由空間が広がることは大きなCs<sup>+</sup>の動きにより有利に作用するので、逆転する点 (Chemla's isomobility point) は温度の上昇とともにNa<sup>+</sup>の濃度の高い方へ移る。この系について、

(4) Kwakらは Paper strip法で723 Kにおける外部移動度を測定している、図にはそれをもとに求めた内部移動度を示した、本研究の結果と比較的良好一致を示している、なお  $P_{Na} = 1.0$  と  $P_{Cs} = 1.0$  の  $b_{Na}$  と  $b_{Cs}$  の値は De Nooyer らのモル導電率から求めた。

653Kにおける (Na-M) NO<sub>3</sub> 系 (M=Li, Rb, Cs)、Naの相対移動度とモル体積の関係を図3に示したがNaの移動度は見かけ上相手の陽イオンの種類に無関係にモル体積に依存していることがわかる。このような現象は (Li-M) NO<sub>3</sub> (M=Na, K, Rb, Cs) 中のLiの移動度についても観測されている。

- Ref 1: I. Okada, R. Takagi, K. Kawamura, Z. Naturforsch., 34a, 498-503 (1979).  
 2: C. C. Yang, 高木隆三, 岡田勲, 電気化学協会 秋の大会 (1978, 東京).  
 3: R. D. Shannon, Acta. Cryst., A32, 751 (1976).  
 4: J. A. A. Ketelaar and J. C. Th. Kwak, J. Phys. Chem., 71, 1149 (1967).  
 5: J. A. A. Ketelaar and B. De Nooyer, Thesis, Amsterdam. (1965).  
 6: 高木, 岡田, 河村, 第



13 回熔融塩化学討論会要旨集 (1979, 京都).

# LiCl-KCl 溶融塩中におけるフェライト電極

横浜国立大学工学部 竹生俊彦, 太田健一郎, 高橋正雄

塩化物溶融塩中で不溶性の inert な電極材料の代表は炭素であるが、塩基との共存性が悪い。これを補うものとして、鉄-ニッケルフェライト ( $Ni_x Fe_{3-x} O_4$ ) の高 Ni 組成の材料が塩基との共存性もよく、優れた耐食性を示すことを第46回大会で報告した。本報告は、これを塩化物溶融塩系の電気化学分析(ボルタメトリ)用指示電極として応用するものである。

試料電極は東京電気化学(株)(TDK)により製造された  $x=0.85$  の組成で、5mm径の棒状に研削・研磨し、作用面積  $1cm^2$  とするよう溶融塩中に浸漬した。対極は黒鉛、照合電極は  $Ag/AgCl(0.1$ モル分率)- $[LiCl-KCl(共晶)]$ 、 $450^{\circ}C$  で測定した。図1は溶媒塩だけのボルタグラムで  $-0.2 \sim +0.8V$  の約  $1V$  の電位範囲での back ground は  $\pm 0.1 mA/cm^2$  であり、現用の GCE(グラブコボン)のそれより小さく、 $SnO_2$  電極と同程度であり抵抗率が小さいメリットがある。この溶媒塩に、 $Eu(II)$ 、 $Cr(III)$  (Alfa Ventron 無水塩化物)、 $Cu(I)$  (純銅の電気量規正カード溶解)をそれぞれ、既知濃度だけ加え、Niフェライト指示電極による単一および三角波掃引の直線状電位走査のボルタグラムを測定した結果、すでにこれらの電極系は反応が速く拡散支配であることが知られてゐるが、そのとおりの結果がNiフェライト指示電極で得られた。図2に  $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$  の単一扫引を示すが、電位速度  $v$  に応じて増大する拡散のピーク電流  $j_p$  が観測され、この関係は図3に示すように  $j_p \propto \sqrt{v}$  である。 $Cu(I)$  などの濃度  $C$  に対しては図4に示す直線関係となる。またピーク電流を与える電位を  $E_p$ 、ピーク電流の  $1/2$  および  $0.8571$  を与える電位をそれぞれ、 $E_{p/2}$ 、 $E_{0.8571j_p}$  とすれば、 $Eu, Cr, Cu$  のような拡散支配の可逆系においては、 $E_p - E_{1/2} = 2.199(RT/nF) + 0.5j_p R$  また標準電位(式量電位)  $E^{\ominus}$  となる半波電位  $E_{1/2}$  は  $E_{0.8571j_p} = E_{1/2} + 0.8571j_p R$  となる。 $R$  は指示電極および溶融塩中の抵抗で図5,6のプロットから  $j_p \rightarrow 0$  への外挿で  $E_p - E_{1/2}$  は  $2.199(RT/nF) = 0.137V$  に近い値が得られ、これらの系はNi-フェライト指示電極表面で反応の速い可逆系として振舞うこと、 $E_{0.8571j_p}$  から得られた  $E^{\ominus}$  も既測定値と一致した。

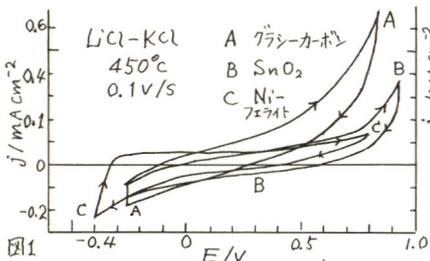


図1

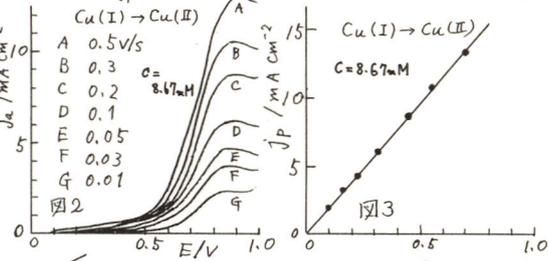


図2

図3

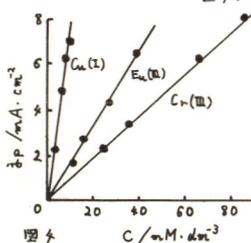


図4

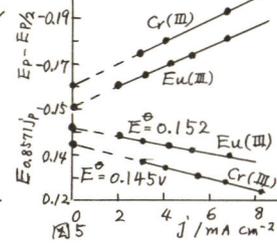


図5

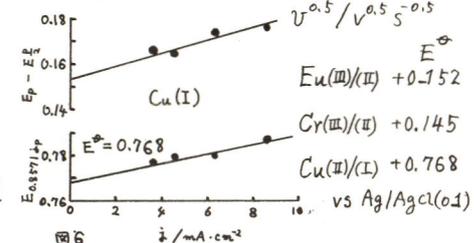


図6

MoI<sub>2</sub>-LiI系溶融塩中におけるMoの電気化学的溶解および析出

室蘭工業大学工学部 福井弘幸, 佐藤忠夫, 太刀川哲平

目的 金属モリブデンの製造にはモリブデン酸化物の木素による還元法が使用されている。溶融塩電解法ではモリアデン複塩あるいは塩化モリアデン~アルカリ塩化物系が知られている。本研究は、これまで試みられていないヨウ化物系溶融塩電解により高純度モリブデンを得ようとする際の基礎的条件を検討しようとするものである。

実験方法 (1)実験に供したMoI<sub>2</sub>は密封アンクル中で金属Mo粉末とヨウ素を500℃で反応させ合成したものである。溶媒にはLiIを採用した。(2)分極曲線の測定用セルには石英ガラス容器を使用した。実験はすべて600℃で行った。(3)電極は作用極に主としてW,Moを、対極にはMo棒を、照合電極にはパイロックス管で囲まれたMo線を使用した。

結果 Fig.1にMo電極を用いて測定した分極曲線を示す。アノード分極曲線はMoI<sub>2</sub>濃度によってあまり大きな変化は認められない。~0.1Vの範囲はMoの溶解が主な反応で、これ以上分極するとヨウ素発生が顕著になる。カソード分極曲線にはLiI単独溶融塩の場合、2段の限界電流が認められる。これらの値は塩の乾燥処理法によって変化した。これにMoI<sub>2</sub>も添加すると4段の還元波が現われた。これらの波高はMoI<sub>2</sub>濃度によって複雑に変化した。-2.2Vの立上りはLiの析出によるものである。なおこれらのカソード分極曲線は作用電極によっても異ってくる。さて、これらの還元波の内容を全て明らかにすることは現在のところ困難であるけれども各電流密度におけるMoの析出電流効率を測定するとFig.2のようになった。これによる電流密度が高くなるほど効率が下ることが分る。またこの図では示されていないけれども10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>のオーダーの場合も析出が起らない。このように析出効率がもっともよいのは(10%未満の値ではあるが)オ2段目の還元波の電流密度域であることが明らかになった。

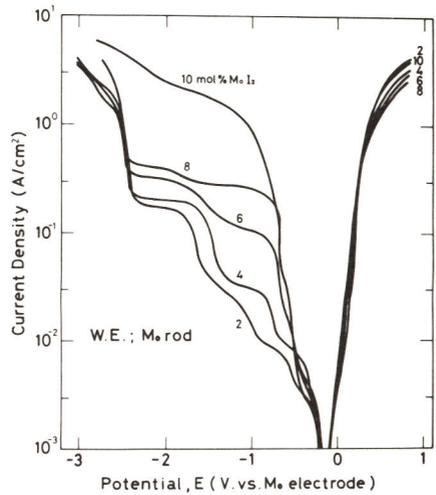


Fig.1

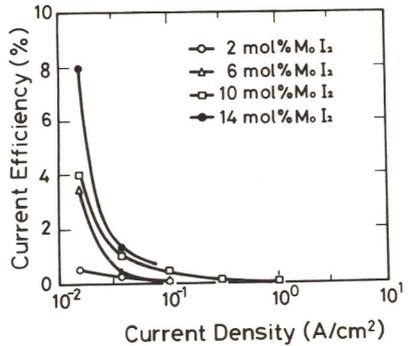


Fig.2

北海道大学工学部 大久保秀一, 石川達雄

(目的) 現行のアルミニウム製錬法に対して、塩化アルミニウム含有の高温塩化物溶融塩から溶融アルミニウムを電解採取する方法が、省電力型新製錬法として期待される背景には、少なくとも二つの理由がある。その第一は、現行のアルミニウム・プール・カソードからの離脱であって、電極間距離の大幅な短縮を可能にし、電解浴抵抗の減少により省電力への道を拓らく。その第二は、オキシフッ化物浴から塩化物浴への変更に伴うアノード反応の変化にあって、炭素質アノードは非消耗性電極となることにより、積層型二重電極電解そうの採用を可能にし、導体抵抗による電力消費を大幅に低下させる。このような観点から、本邦においても製錬業界レベルでの試験電解そうの運転開始が目前にある。ここで、実用電解そうの長期運転を前提に考えるならば、前述の非消耗性であるはずの電極は、塩化物溶融塩中に微量混入してくる酸素含有物の量に応じて、次第に消耗するのである。消耗量そのものは少なくとも、通常10数ミリという極間距離に対する相対的影響は無視できず、特に積層型の二重電極電解そうにとっては、その構造上致命的的要因になり得るものと思われる。

本研究は、上述の予想しうる事態に対して、極間距離の維持方策を提案するものである。すなわち、電解浴の溶媒塩種類ならびに組成を選ぶことにより、炭素質二重電極を浴中に浮遊させる条件で、可能ならば相互の位置を移動させながら、上部からの作用力により随時極間距離の経時的増大量を補正しようとするものであって、本報においては、その実験的可能性と必要条件を明らかにする。

(方法) 内径52mmの透明石英管を電解そう容器とし、直径49.5mm、厚さ30mmの黒鉛製電極を用いて、4区画の漏斗積層型二重電極電解そうを構成させ、 $\text{AlCl}_3 \sim \text{NaCl} \sim \text{BaCl}_2$ 系混合溶融塩につき、750℃、5時間、 $1 \text{ A/cm}^2$ の電解実験を通じて、前記二重電極の浴中浮上条件を検討した。さらに、二重電極側面の形状を工夫し、浴中における電極移動の挙動を、外部からの直接観察により、定量的には握した。

(結果) 漏斗型二重電極が浴中で浮上し、自然に回転を持続する条件は、溶媒塩組成、浴中塩化アルミニウム濃度、塩素ガス発生形態ならびに電極上のアルミニウム蓄積量など多くの因子で変わりうる。上記の合目的条件を満足する範囲は、その側面に6個の溝( $30 \times 8 \times 2 \text{ mm}$ ,  $20^\circ$ )を付した二重電極について、82%  $\text{NaCl} \sim 18\% \text{BaCl}_2$ 溶媒塩に2~5%  $\text{AlCl}_3$  (モル単位)を含む場合であることが判明した。なお、実用的には、より緩慢な回転持続の条件が必要であろう。

## GCおよびSnO<sub>2</sub>電極上へのUO<sub>2</sub>のカソード析出

東北大学工学部 内田勇, 新倉順二, 外島忍

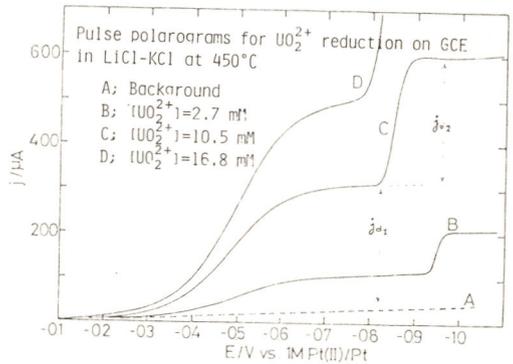
目的) 塩化物溶融塩中のウラニルイオンの電解還元 ( $UO_2^{2+} \xrightarrow{e} UO_2^+ \xrightarrow{e} UO_2 \downarrow$ ) は核燃料生成物の「塩サイクル」に於けるUO<sub>2</sub>の分離技術の一つとして集中的に研究された歴史をもつ。一方、UO<sub>2</sub>はp型半導体であり、melt中でのO<sup>2-</sup>イオンセンサーとして注目された時期もあり、電極材料としても興味深い。著者らは、SnO<sub>2</sub>電極がLiCl-KCl中で安定な動作極となることに着目し、SnO<sub>2</sub>上にUO<sub>2</sub>を電解析出させることを試みた。また、その経過において、上記の逐次1電子反応の標準電極電位が従来報告されている値と著しく異なることをパルスポーラログラフィーとサイクリックボルタムメトリーとから確認した。ここでは、上記電極反応の解析をグラブシーカーボン(GC)、SnO<sub>2</sub>、Au、Ptの各電極上でおこない、その結果を比較検討し報告する。

方法) LiCl-KCl eutectic は塩素ガス通気と前電解とにより精製した。GC(2.7mm中)とSnO<sub>2</sub>膜(Pyrex基板上)とはPyrex管に封入され、一定の動作面積をもつ。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>のmelt溶液は一定量の無水UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を添加して調整された。UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>はU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>からUO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の水化物を合成し、これをCl<sub>2</sub>+HClの混合気流中で脱水し無水物とした。Cl<sup>-</sup>イオンの含有量から算出したUO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の純度は98%であった。測定は400℃と450℃、アルゴン雰囲気下でパルスポーラログラフィー(PAR-364)と電位掃引法とにより行い、SnO<sub>2</sub>上の析出物の同定はX線回折とSEM, X線マイクロアナライザーとによる。

結果) 右図に濃度の異なるUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>のGC上でのパルスポーラログラム(E<sub>initial</sub> = -0.127V, v = 2mV/s)を示す。SnO<sub>2</sub>上でも同様の波形を与えるが、第2波の立ち上りが約100mV遅い。第1波のlog(j<sub>d1</sub>/j<sub>d1</sub>-1) vs. Eプロットから、n<sub>1</sub> = 1のsoluble species 間の反応 (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> + e = UO<sub>2</sub><sup>+</sup>) で E<sub>1/2</sub> = -0.487V と求まる。第1波と第2波の波高の比、j<sub>d1</sub>/j<sub>d2</sub> は1で、n<sub>2</sub> = 1、拡散係数はそれぞれ D<sub>1</sub> = 3.1 × 10<sup>-6</sup>, D<sub>2</sub> = 3.3 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s となった。

第2波の立ち上りはUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度、電極材料、電極表面状態に依存し、UO<sub>2</sub><sup>+</sup>からinsoluble UO<sub>2</sub>への析出と考之らば、これはストリッピン<sup>7</sup>曲線、表面のSEM, X線回折から確認された。D<sub>1</sub> ≈ D<sub>2</sub> から、第1波のE<sub>1/2</sub>はE<sup>0</sup>に等しいと見なし得る。Landresse<sup>1)</sup>はE<sup>0</sup> = -0.088Vとしてウラン電極系の電位-pO<sup>2-</sup>図を作製しているが、本実験の結果はその値と著しく相異している。なお、SnO<sub>2</sub>上に析出させたUO<sub>2</sub>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>間のネルンストプロットは従来の文献値とよく一致した。

1) G. Landresse, G. Duyckaerts, Anal. Chim. Acta, 65 (1973) 245.



# 熔融水酸化ナトリウム中の水の溶解・拡散挙動

(京都大学工学部) 吉澤 四郎 海谷 英男

(京都大学教養部) 伊藤 靖彦

## 1. 目的

$\beta$ -アルミナ法熔融食塩電解，高温水蒸気電解などの，着者が研究開発中のプロセスに関する基礎データとして，熔融水酸化物中の水蒸気の溶解度や水の拡散係数を測定した。

## 2. 方法

水蒸気の溶解度測定は溶離法による。電気炉中に熔融水酸化ナトリウムをセットし，外部から分圧を定めた水蒸気-アルゴン混合ガスを供給して，平衡状態になるまで放置する。その後，浴中の水分を乾燥アルゴンガスで追い出し，塩化カルシウム乾燥管で捕集・定量する。容器中の圧力は適時マノメータで測定し，圧力補正を行う。また，乾燥時と同時に放出される，浴上部の水分量や水酸化ナトリウムミストの影響は，ブランクテストによって補正する。なお，乾燥後も浴中に残存する水分は電解によって除去したか，その間に要した電気量から，ごく微量であることがわかった。

水の拡散係数の測定はクロノポテンシオメトリによる。セル内を一定水蒸気分圧になるようにセットし，浴中の水分濃度を一定にする。作動極は  $1\text{ cm}^2$  の白金平板，対極はニッケル平板とし，参照極は  $\beta$ -アルミナ中の金属ナトリウムを用いたものを用いて，一定電流で電解時の白金陰極の電位変化をシンクロスコープで追ひ，写真撮影する。結果の解析は通常の手法による。

## 3. 結果

熔融水酸化ナトリウムと強い相互作用を持つと思われる水蒸気は，他の水素やアルゴンなどのような不活性ガスに比べて非常に大きな溶解度を有し，また，その温度依存性のみならず，それらのガスでは遠く温度の上昇とともに溶解度が著しく減少する。たとえは，

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5\text{ atm}$  とした場合，溶解度は  $336^\circ\text{C}$ ， $386^\circ\text{C}$ ， $412^\circ\text{C}$ ， $440^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $2.2\text{ w/o}$ ， $0.8\text{ w/o}$ ， $0.6\text{ w/o}$ ， $0.4\text{ w/o}$  となる。溶解エンタルピーに従って  $\Delta H^\circ = -14.3\text{ (kcal/mol)}$  となる。

拡散係数測定時のクロノポテンシオグラムは先行化学及示の存在も暗示しており，その場合の通常の解析法<sup>(1)</sup>にしたがって拡散係数の温度依存性が次のように整理できた。

$$\ln D_{\text{H}_2\text{O}} = -1.71 - 2800/T$$

(cm<sup>2</sup>/sec)

(1). P. Delahay et al., J. Am. Chem. Soc., 26, 5319 (1954)

# 熔融水酸化物中の酸素イオンの電気化学的挙動

(京都大学工学部) 吉澤四郎, 林 秀考

(京都大学教養部) 伊藤 靖彦

目的. 熔融水酸化物中での金属材料の耐食性を考える上においては, 酸化物イオン( $O^{2-}$ )濃度と, その金属の電極電位とを関連づける, いわゆる電位- $pO^{2-}$ 図を作成することが有効な手段となりうる。ところで, 熔融水酸化物中では, 酸化物イオン濃度を支配するのは次式の化学平衡であることが知られている。



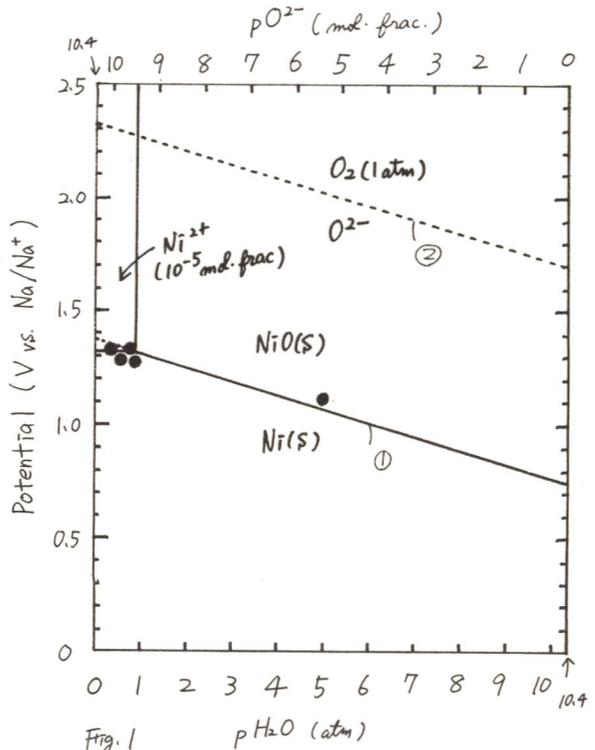
既に著者は, 623Kの熔融水酸化ナトリウム中での上式の平衡定数 $K$ を, 安定化ジルコニアと $\beta$ -アルミナを組み合わせた電池の起電力測定に基づいて算出し,  $K = 4.1 \times 10^{-11}$  という値を得た<sup>1)</sup>。また, その検討の過程で, 安定化ジルコニアが酸化物イオン指示電極として使用できることを明らかにした。ここでは, 熔融水酸化物中での耐食性がよいとされるニッケルをとりあげ, その挙動を, 安定化ジルコニアによって測定した酸化物イオン濃度と関連させて検討したので報告する。

方法. 熔融水酸化ナトリウム(623K)の中に酸化ニッケル(II)を加えて熔融物を調整した。分圧の決ったアルゴン-水蒸気混合ガスを通気することによって, 熔融物中の酸化物イオン濃度を一定に保ち, 溶解 $Ni^{2+}$ 量を化学分析によって求め, 同時に $Ni$ 電極の電位を測定した。酸化物イオン濃度が高い条件での測定は, アルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

また, 酸化物イオン濃度は, 前述の安定化ジルコニア電極の電位より求めた。

結果. 化学分析の結果, 酸化ニッケル $IV$ の溶解度積  $[Ni^{2+}][O^{2-}] = (3 \pm 1) \times 10^{-15}$  という値が得られた。Fig.1には, 溶解度積の値と,  $Ni$ 電極の平衡電位の測定に基づいて作成した電位- $pO^{2-}$ 図を示した。図中の直線①は,  $Ni(s), NiO(s)$ の熱力学データより求めた  $Ni(s)/NiO(s)$ の平衡電位の酸化物イオン濃度依存性をあらわす理論線であるが, 実測値●とよい一致が見られる。図より明らかのように, 通常の雰囲気(熔融物と接する気相の水蒸気分圧が0.01~1atm)では, ニッケルの表面に生成した酸化被膜によって, 耐食性が保たれているものと考えられる。

1) 第13回熔融塩化学討論会(1979年11月) 京都にて発表(吉澤, 伊藤, 林)



# 酸化ジルコニウムを用いた分散メッキの研究

東北大・工 外島 忍, 齋藤 達弥

1. 緒言 分散メッキ法は普通のメッキ浴に分散剤を加え攪拌すればできるので 簡便な表面改質法と考えられる。本研究は分散剤を酸化ジルコニウムとし、電質による分散メッキと無電解による分散メッキを分散剤の挙動に注目して走査型電子顕微鏡による観察を行ない、また酸化ジルコニウムトレーサーを用いてマトリックスメッキとしてのニッケルと銅のそれぞれのメッキにおける共析状況を調べた。

2. 実験 電解メッキとしてはニッケルはワット浴、銅は酸性硫酸銅浴を用いてピーカーを浴槽にして実験をした。無電解メッキとしてはニッケルはホスフィン酸塩を還元剤として用いるカニゼン浴、銅はホルムアルデヒドを還元剤とする浴を用いた。分散剤濃度はどちらの場合でも  $5g\ ZrO_2 / 200\ ml$  とし、マグネチックスターラーで攪拌した。またトレーサーは  $^{90}Zr(\tau, n)$   $^{89}Zr(T_{1/2} = 79\ hr)$  反応で放射化した  $^{89}ZrO_2$  を用いた。無電解メッキの場合は浴の温度を高くすると分散剤や浴槽がメッキされるために浴槽は特に加熱せずに電極をヒーターで加熱してできるだけ電極付近だけを高温にして金属の還元がおこるようにした。

3. 結果および考察 Photo. 1 はワット浴からの分散メッキ片の二次電子像であるが酸化ジルコニウム粒子がニッケルマトリックス中に均一に分布しており除々に粒子が金属マトリックス中にうめこまれたのがわかる。Photo. 2 は無電解で分散メッキを行なったものでほぼ均一に粒子は分散しているが共析量は前者に比しやや少なく、しかも粒子の周囲にニッケルが析出しているように見える。微粒子が周囲に金属が析出すると重くなり攪拌によっても懸濁しにくくなって共析量が減少した事も考えられる。

Fig. 1 はマトリックス金属による共析量への影響を電流密度を変化させて調べたものである。同じ酸化ジルコニウム微粒子を用いても金属マトリックスが異なると共析量が約2桁も異なる結果を示している。

これは機械的な攪拌で電極の近傍まで到着した微粒子が電着層内にとり込まれるか否かを主として決定するのは金属と微粒子の親和性の問題であることを示している。すなわち Guglielmi の二段階共析モデルの一段階の弱い吸着がおこるか否かがこの2種類の金属への共析量の差の主なものと考えられる。

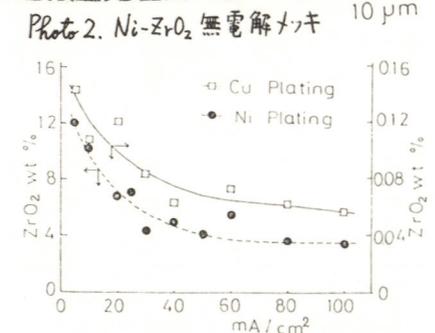


Fig. 1 共析量と電流密度の関係

# Ni-B<sub>4</sub>C 分散めっき

大阪府立大学工学部 古川直治 林 忠夫

1. 目的、電導性粒子を分散相としニッケルをマトリックスとする分散めっきの生成条件を明らかにするために、炭化ホウ素 (B<sub>4</sub>C) の微粒子を含むワット浴のサスペンションから電析を行い、粒子の共析量、分布状態、皮膜の性質と電析条件との関係を調べた。

2. 方法、ニッケルめっき浴として、ワット浴 (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O ; 1 M, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ; 0.2 M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ; 0.5 M) 及びこれを希釈した溶液を用いた。分散粒子には、市販の B<sub>4</sub>C (-800 mesh) を塩酸で洗浄したのち蒸留水中で沈降法によって粒度をそろえたもの (約 10 μm) を用いた。円筒型のガラス容器を電解槽としてマグネチックスターラーで浴をかき混ぜながらめっきを行った。主に電解研磨した銅板にニッケルのフラッシュめっきを行ったものを陰極とし、粒子共析量 (表面の粒子数) を顕微鏡観察によって求めた。共析した粒子の体積含有率は、ステンレススチールの陰極に電析させた Ni-B<sub>4</sub>C 皮膜を溶解し、重量分析法で定量した。

3. 結果、ワット浴中の粒子濃度と共析量との関係を図1に示した。浴中の粒子濃度が増すとともに、共析量は最初急上昇し、その後徐々に増大して一定値に近づく傾向が認められた。浴中の粒子濃度が低い領域では、陰極表面の粒子吸着量が少ないため共析量が浴中の粒子濃度按比例し、粒子濃度が高くなると粒子の吸着層を通して共析が起こるものと考えられる。図2に示したように、ニッケルの電析量を一定 (750 mC·cm<sup>2</sup>) とした場合、電流密度が増すとともに分散粒子の析出速度が大きくなることが認められた。また、サスペンション中で電流を流さず浸せきしただけのニッケル板には B<sub>4</sub>C 粒子はほとんど吸着しないが、微量のニッケル電析 (50 mA·cm<sup>2</sup>, 25 mA·cm<sup>2</sup> 程度) を行うとトラップされる粒子が現われはじめ、ニッケルの電析量が増すとともに (約 10 C·cm<sup>2</sup>)、粒子の表面密度が増大した。サスペンションにおけるカソード分極曲線は、粒子を含まない浴中の曲線よりわずかに貴な電位へ移行したが (図3)、粒子の分散によるニッケル析出速度への影響は小さい。また、電流密度 5-200 mA·cm<sup>2</sup> の範囲でニッケルの電流効率はいまほ一定であることから、ニッケルの析出速度が分散粒子の共析に対し大きな影響を及ぼすものと考えられる。

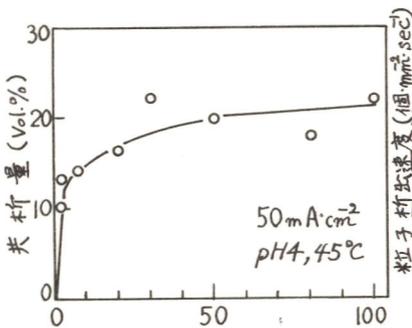


図1 浴中の粒子濃度 (g/l)

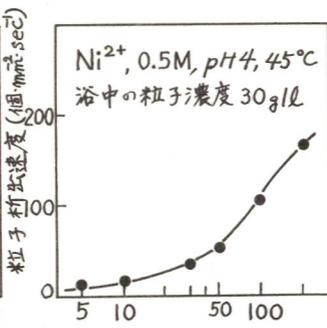


図2 電流密度 (mA·cm<sup>2</sup>)

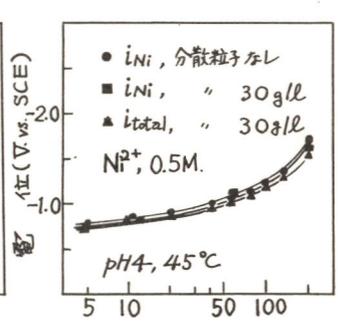


図3 電流密度 (mA·cm<sup>2</sup>)

# 銅電析の電位と微分容量

京都大学 工学部

吉武 優, 山川 宏二, 吉沢 四郎

1) 目的 銅電析における過電圧の経時変化とSEMによる形態観察, 微分容量の測定から検討した.

2) 方法 溶液は酸性硫酸銅浴を用い, 微分容量は下記の回路にて測定した(図1). 矩形波電流による電位の変化は1mV以内に納まるような電流値, 周波数を選人でオシロスコープで観測した. この方法は容量充電の直線性を直視できること, 定電位, 定電流いずれも可能である点が長所である. 素地は焼鈍多結晶銅である.

3) 結果 1N-CuSO<sub>4</sub>+4N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40°Cにおける電析量と過電圧の関係を図2に示す. いずれの電流密度においても20~30c/cm<sup>2</sup>まで過電圧が上昇し以後はほぼ一定となる. しかしSEM観察の結果, 100c/cm<sup>2</sup>を越えても結晶粒は大きくなることわかった. また微分容量も増大を続け表面粗さが増大していることを示している. これは電析の進行とともに活性表面が減少し, 小さな表面が支配的になったことを示唆しており, 単結晶, 圧延銅素地の場合と一致している. 微分容量は過電圧によらずほぼ一定であり, 液の組成, 温度により変化するが大体30~50μF/cm<sup>2</sup>の値を得た. かつ, 銅電析の場合, 並列に入っている反対抵抗が小さく, 正確な測定が比較的困難であることわかった.

100c/cm<sup>2</sup>以上電析するとどの電位においても粗大な多面体様の結晶が得られるが, 低過電圧側でより大きくなる.(拡散律速となる高過電圧領域では粒径は小さくなる.) いずれにしてもこの様な大きな結晶が成長する場合, 表面拡散が律速とはなっていないであろう. 銅の電析においてアノンの吸着が表面拡散に影響を与え形態が変化するという実験が単結晶を用いて幾つか行なわれている. 又影響を与える濃度は10<sup>-4</sup>M程度からというところがあるが, 1M-CuCl<sub>2</sub>からの多結晶成長にも形態に影響が見られた. 即ち粒径は2~3μmという比較的小さいものとなる.

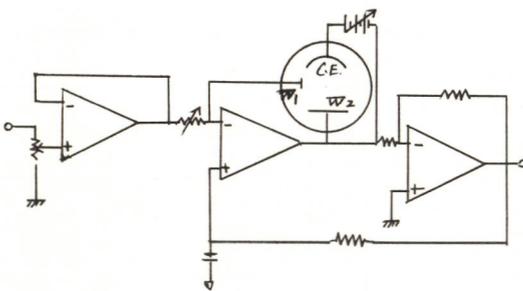


図1 微分容量測定回路

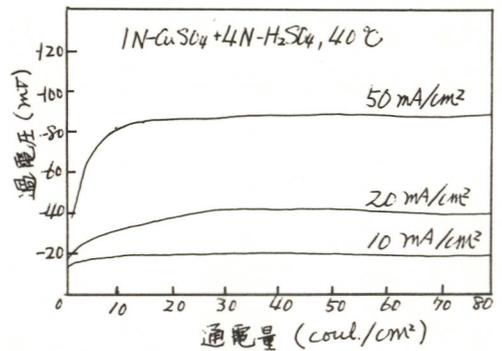


図2. 過電圧の経時変化

## ニッケル電析の電位と微分容量

京都大学工学部

吉武 優, 山川 宏二, 吉沢 四郎

1. 目的 ニッケル電析の形態と過電圧の関係を微分容量, 電流密度, SEMによる形態観察の結果から考察すること。

2. 方法 Watts浴又は全塩化物浴から焼鈍した多結晶銅に電析しSEM観察を行った。微分容量は白金(面積 $1\text{mm}^2$ )に表面が荒れない程度にニッケルを電析した電極を用いた。

### 3. 結果

Watts浴の場合, 浸漬状態においては微分容量は $30\sim 40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (室温)であるが過電圧の上昇とともに容量は増大し中過電圧で最大値をとり更に分極を増加すると容量は減少する(図1)。これは陰分極の増加により, 特異吸着している塩化物イオンが脱離するためと思われる。この実験において, 一般的傾向として, 電析初期( $5\sim 10\ \text{C}/\text{cm}^2$ )は過電圧が減少するが以後ほとんど一定か, やや減少する傾向が見られた(図2)。SEM観察によれば電析量の増加とともに結晶は粗大化の傾向をとり, ピラミッド(写真), マクロステップ等が見られ明らかに表面粗度は増大している。又微分容量は $50\ \text{C}/\text{cm}^2$ 電析を行った場合1.5倍程度増大しており, ラフネスの増加を裏づけている。即ち電析量の増加とともに活性の低い(成長速度の遅い)結晶面が増大していると考えられる。この電析浴の濃度を $1/10$ に稀釈した場合, 微分容量は減少し, 表面の粗大化が軽くなりやすくなる。この傾向は温度を上昇するとより顕著になり, 過電圧の変化も銅の場合のように $30\ \text{C}/\text{cm}^2$ までは増加することがわかった。

全塩化物浴では微分容量がWatts浴の2.5~3倍程度となり塩化物イオンの吸着が更に増大していると考えられる。容量と電位の関係はWatts浴とはほぼ同様で中過電圧で極大となる。低過電圧での電析形態は凹凸の非常に激しい表面を有し, 光を散乱するためやや暗い外見を有する。この場合過電圧は $30\sim 40\ \text{C}/\text{cm}^2$ まで減少し, 逆に微分容量は2倍程度増大する。従って電極表面の活性はあまり変化していないだろうと予想される。高過電圧においては光沢のよい, 残留残りの大まかな電析物が得られることが知られているがこれは核の成長が抑制されているのが原因であろう。

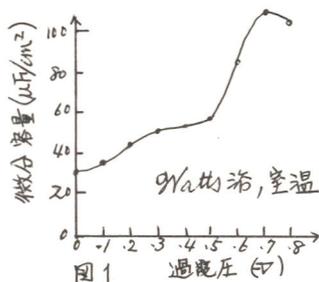


図1 過電圧 (V)

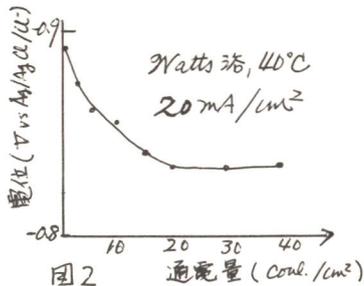


図2 通電量 (Coul./cm²)



写真 Watts浴, 40°C,  $0.7\ \text{V vs Ag/AgCl}$

ジンケート浴からの亜鉛電析に及ぼす添加剤の効果の検討

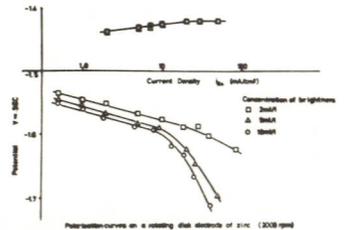
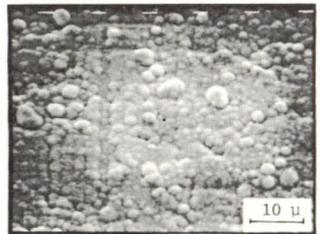
九州工業大学

津留 豊 中川 善隆 細川 邦典

目的. 高分子電解質を光沢剤とする場合, 光沢剤は電極の表面に吸着し電着の過電圧を高め, ヲツ樹枝状成長を抑えることによつて結晶の微粒子化をともない, 表面に光沢を与えるという考え方が一般的なものとしていわれている。本実験はジンケート浴からの亜鉛電着における光沢剤として, エチレンジアミンとエポックロルヒドリンから合成した高分子電解質(以下光沢剤Aと略す)を用いて電着に与える現象を検討するものである。

方法. 光沢剤Aはエチレンジアミンとエポックロルヒドリンより合成して得られた反応物を与倍量のエタールで再現させ, 分子量の比較的高い部分を選択的に回収し, 乾燥後蒸留水で25wt%の水溶液となるように溶解して用いた。この電解液には低濃度ジンケート浴(10% ZnO + 100% NaOH)を用いた。電解における各極の判定は, 定電流, 定電位法によるが, 定常状態の促進および亜鉛電着の限界電流をあげるため回転円盤電極装置を利用した。電極には50%リン酸浴で電解研磨した銅電極を使用した。また電流効率の判定は陽極溶解法(設定電位 -1.220 V vs. SCE)によつた。光沢剤Aの吸着に関する評価は, 光沢剤Aの濃度をやめて添加した浴について微分二重層容量を測定することによつて求めた。さらに電着物の表面観察は走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡によつた。

結果. ジンケート浴に光沢剤Aを5%の割合で添加した浴からのハルセル試験(電流密度A, 電着時間30分間)の結果では全面に光沢のある電着物が得られた。写真は50%で5分間電着したものの電子顕微鏡写真で, 写真より表面が平滑化し, 微粒子化していることが認められた。この傾向は他の電流密度においても同様に観察された。また吸着に関する微分二重層容量の測定において, 光沢剤Aは電極面に強く吸着していることがわかった。図は電流効率で補正した亜鉛の溶解, 電着に関する各極曲線である。亜鉛の電着電位は光沢剤Aの濃度の増加とともに高いより昇る方向に各極するが, 光沢剤Aの濃度が10%を越えると次第に各極に対する影響は小さくなり, さらにこの条件下では, 600~2000rpmの回転速度の変化にもよらず各極曲線がほぼ一定となる結果がえられた。また各極曲線は, 電流密度が5~10 mA/cm<sup>2</sup>の範囲で, どの光沢剤濃度においても, そのターフェル勾配が -20 mV/decade に近い値を与え, 2電子反応後の亜鉛の結晶化の段階に律速過程のあることが示唆された。



パラジウム電析に関する基礎研究

九州工業大学 澤田英培, 松永守史, 津留豊, 細川邦典

〈目的〉パラジウムはその電析過程において、水素を共析、吸蔵し吸蔵量の差異によって相β相が形成されることが知られている。本研究は、共析水素のパラジウムの電析形態に及ぼす影響を走査型電子顕微鏡を用いて調べるとともに、吸蔵水素の電気化学的挙動とパラジウムの電析形態との関連を検討しようとするものである。

〈実験〉作極には5mm×5mmの白金板電極、対極に白金メッシュ、参照電極に飽和甘汞電極を用いたH型電解槽で電析を行った。電解液はAletの提案したもので塩化第一パラジウム3.7g、第二リン酸ナトリウム100g、第二リン酸アンモニオン20g、安息香酸2.5g、蒸留水1ℓの割合で混合した。浴温は50℃で一定に保ち、純窒素で完全に酸素を除いた後所定の電位で一定量の電気量を通じた。電析後、吸蔵された水素をアノード電流を通ずることにより酸化放出させ、その際に要した電気量をクーロンメータで測定した。白金上に電析したパラジウムは濃硝酸によって溶解し、2-ニトロソ-1-ナフトール法によって吸光度測定により定量した。さらに-633mVから-233mVの間の各電位で、一定量の電気量を通じた後の電析表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

〈結果〉通じた電気量に対して、パラジウムの定量により求まる電気量、水素酸化に要した電気量の割合を各電位でプロットした結果をFig1に示した。Fig1からわかるように、 $\eta = 0.75$  における理論水素発生電位である-433mV付近までは、吸蔵水素による酸化電流は観測されなかった。またこの電位まではパラジウムの電流効率も、ほぼ100%であったのに対し、電位をさらに卑にすると電流効率は急激に下降している。さらに電位を卑に変化させると、水素酸化電気量はほぼ一定となる。走査型電子顕微鏡写真をFig2に示したが、これによると0.40 C/cm<sup>2</sup>の電気量を通じた場合、-373mV付近でその表面結晶状態に変化が見られ、理論水素発生電位に達すると、粒子状の結晶が確認でき完全に結晶構造に変化が生じたことがわかる。また1.20 C/cm<sup>2</sup>を通じた場合-253mVから-373mVにかけて先の0.40 C/cm<sup>2</sup>を通じた場合に明確でなかった結晶状態の変化が、はっきりとあらわれている。これらの結果から析出電流とパラジウム-水素合金との関係を考察する。

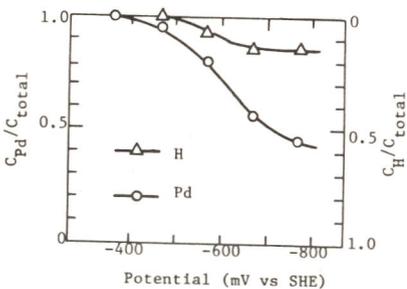


Fig 1

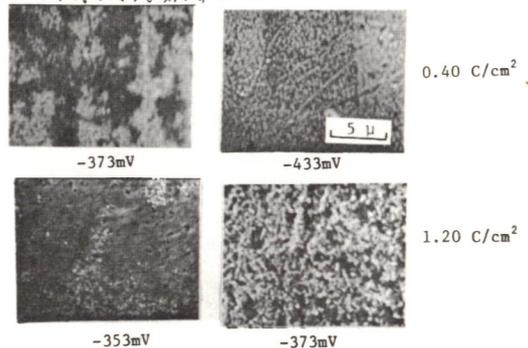


Fig 2

回転円板電極を用いた複合電着機構の解析(II)

九州工業大学 松永守央, 高橋泉  
小西弘祐, 細川邦典

1. **目的** ニッケル中に $\alpha$ -アルミナ粒子を分散させた複合材料を作製し, 複合材料におけるアルミナ粒子の含有量や均一性等に及ぼす溶液中の粒子の分散度, 電流密度, pHの影響について検討した。また流動条件の規制という観点から回転円板電極を用い, 回転数の影響について検討した。

2. **方法** 硫酸ニッケル浴( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 200g/l)を用い,  $\alpha$ -アルミナ粒子を分散媒として用いて電析を行なった。浴の温度は $50^\circ\text{C}$ 一定とした。電解液中のアルミナ粒子の粒度分布は, アンドレアゼンピペットを用いて測定した。電析物中のアルミナ粒子含有量は, 分散メッキを硫酸+ $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液で溶解した後, メンブランフィルター(pore size  $0.05\mu$ )を用いてろ過し, 十分乾燥させた後, 測定した。電析物中のアルミナ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。

3. **結果** Fig. 1に回転円板を用いた場合の回転数とアルミナ共析量の関係を示した。回転数 600 rpmまでは回転数の増加と共にアルミナ共析量は増大するが, 600rpmをこえると逆に減少する傾向を示した。これは電流密度を変化させた場合にも同様の傾向を示した。Fig. 2は電流密度を変えた時のアルミナ共析量変化を回転数別に示したものである。600rpmでは電流密度が $25\text{mA}/\text{cm}^2$ まではアルミナ共析量も増大するが,  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ をこえると一定となることがわかる。他の回転数についてもほぼ同様の傾向が見られ,  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ をこえるとアルミナ共析量は電流密度に関係せず回転数の影響が大きいことがわかる。

Fig. 3に電解液中の粒子濃度とアルミナ共析量の関係を示した。50g/lまでは共析量は増加するが, 50g/l以上の濃度ではほぼ一定となる。電流密度を変化させても同様の傾向が見られた。この結果は従来の平板電極を用いた場合と異なった傾向を示し, 回転数の影響がアルミナ共析に著しく影響することがわかった。また電解液中の粒度分布の結果は, 電解液に入れる前の粒子径に(0.5~5 $\mu$ )と差があるにもかかわらず, 10~20 $\mu$ の間に大部分が分布し, 電解液中で凝集していることがわかった。しかし, 電析物中では1~3 $\mu$ 程度の粒子が共析している。このことから電析過程で凝集粒子が分解する機構が考えられる。

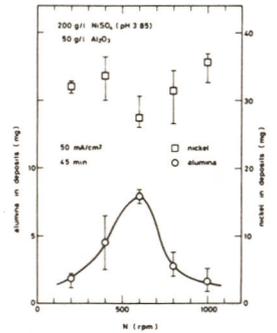


Fig. 1

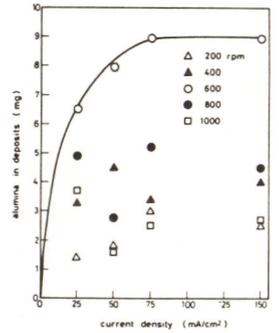


Fig. 2

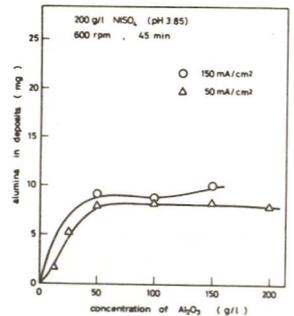


Fig. 3

電析における結晶析出形態の不安定性—三次元結晶  
析出形態の電算機シミュレーションと実験的検討  
職業訓練大学校 化学系

○青柳良一, 牧野徹, 小瀬豊

〔目的〕拡散律速下の電析においてしばしば急激かつ大量の微細粉末結晶が出現する現象が見出される。この場合、析出条件によって結晶の粒径や析出速度は様々に変化するか未だ析出機構およびその定量的な関係は不明なままであった。そこで演者は本現象を結晶析出に伴う形態不安定性に基づく不安定現象の一種ととらえて結晶成長速度および結晶粒の粒径と種々の物理パラメーター間の定量的関係式を導出し種々の解析的検討を加えてきた。その結果、従来から知られている粉末結晶成長条件に定量的関係を与えることが出来るという事実が明らかになった。そこで、本報告においては実際の結晶粒成長の形態と、理論的に得られる結晶粒の形態との比較を行うことを目的として、厳密な定量的検討が可能と思われる析出の初期過程の形態変化を計算機シミュレーションにより求め、これが実際の顕微鏡による観察結果とどの様に対応するかという点について検討した結果について述べる。〔方法〕初期過程を時間とともに厳密に追跡する目的の為に、すでに得られている定電流非定常電析についての理論式を用いて、銀の析出を例にとりて計算を行った。その手順はまず1) 適当な結晶面に時間 $t=0$ において加わって来る定常的ゆらぎの空間分布を正規乱数を発生させて決定する。2) 求めた定常的ゆらぎをフーリエ変換によりスペクトル分解する。3) スペクトル分解した項に $t>0$ における、つまり析出開始後のゆらぎの時間発展因子を掛け合わせた式を作り、それをフーリエ逆変換する。4) 求めた値から $t>0$ における結晶粒径の成長の様子を3次元パターンとして図形化して出力する。以上である。〔結果〕図1、図2はそのようにして求めたものである。ただしここでは3次元パターンを適当なスライスレベルで結晶面に平行に切り取った場合のものとして表示してある。析出時間の経過とともに結晶粒は次第に数を増して行き、結晶粒の下部は次第に合体して結晶面を覆っていく様子が示されている。

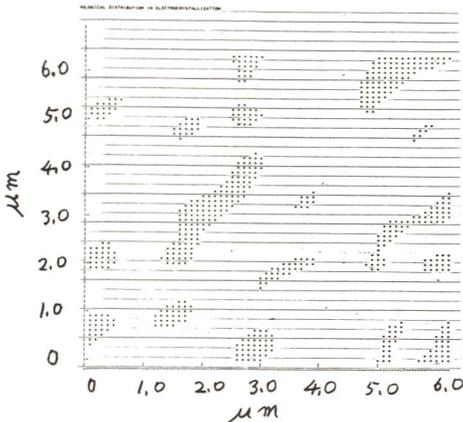


図1 銀の析出パターン  $t=4.1$ 秒

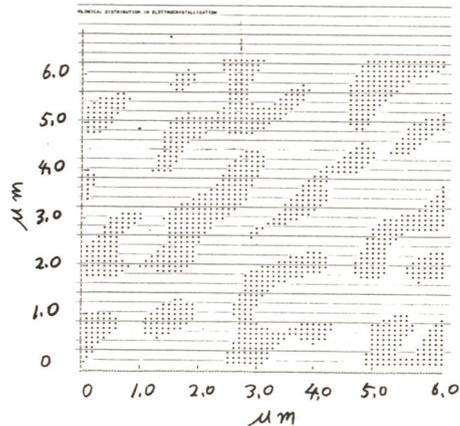


図2 銀の析出パターン  $t=4.5$ 秒

**目的** 演者らは先に、光照射した ZnO 電極上で電極の溶解に競争して酸化されるハロゲンイオンの反応性が、光照射強度や電解液の pH により大きく影響される事を明らかにした。<sup>1)</sup>そこで、水の酸化とハロゲンイオンの酸化が競争して起こる安定な光電極の場合には、これらの因子がどのような影響を及ぼすかを知る為、TiO<sub>2</sub>電極を選び、ハロゲンイオンの反応性に及ぼす光照射強度や電解液の pH の影響について検討した。

**方法** ハロゲンイオンの競争酸化率の測定には、回転リングディスク電極法を用いた。Pt をリング、TiO<sub>2</sub> をディスク電極とし、TiO<sub>2</sub> 電極上で光酸化生成したハロゲン分子を選択的にリング電極で還元し、この時得られる捕囚率をもとにハロゲンイオンの競争酸化率を決定した。電解液は、0.5 mol·dm<sup>-3</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に、KI, KBr, KCl をそれぞれ所定の濃度添加して用いた。

**結果** 図 1 に、TiO<sub>2</sub> 電極について光強度を変化させて得たディスク光電流の関数として測定した、ハロゲンイオンの競争酸化率を示した。同じ条件下でのハロゲンイオンの反応性を比較すると、すでに報告されている様に I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> となり、熱力学的な Redox 電位の序列と一致した。光強度変化による影響は、ハロゲンイオンにより異なる。I<sup>-</sup> 及び Br<sup>-</sup> では、弱い光強度領域では一定な酸化率を示し、光強度が増加するとハロゲンイオン濃度に応じて特定の光電流以上で酸化率の低下が見られた。競争酸化率の電極回転数依存性や、Levich の理論より求まる限界物質輸送量を検討した結果、この酸化率の低下はハロゲンイオンの拡散限界による事が示唆された。Cl<sup>-</sup> の場合は、逆に光強度の増加に伴う酸化率の増加が観測された。この酸化率の増加する現象には電極回転数依存性はなく、光強度の変化により水の酸化と Cl<sup>-</sup> の酸化の電荷移動速度の割合が変化している事が示唆された。これらのハロゲンイオンの反応性の違いについて、光照射強度により変化する正孔のエネルギー、 $pE_F^*$  と反応種の Redox 電位とのエネルギー位置関係より、考察を行なった(図 2)。

電解液 pH の変化に対しては、酸性程高い酸化率が得られた。この事より電極表面の OH<sup>-</sup> とハロゲンイオンの置換吸着が、反応に関与している事が示唆された。

1). 小林, 米山, 田村, 電化第 46 回大会 (S.54, 大阪) 要旨集, A 319.

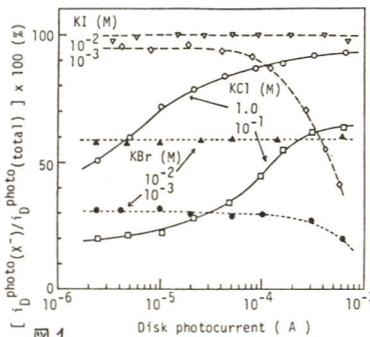


図 1 The percentage of the competitive oxidation of X<sup>-</sup> on TiO<sub>2</sub> electrode as a function of the disk photocurrent. pH = 6.

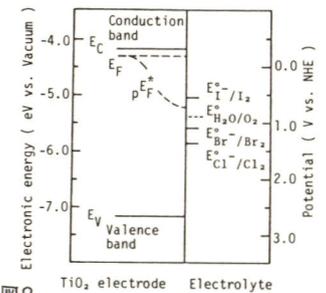


図 2 Energetic correlation between TiO<sub>2</sub> electrode and redox electrolytes. pH = 6.

$$pE_F^* = E_V - kT \ln [(P_0 + \Delta p^*)/N_V]$$

## ハロゲン化物の光電気化学的分解によるハロゲンの製造

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: 我々は先に、光アノード電極と燃料電池用カソードを組み合わせて電池を構成し、外からの電流の供給なしに直接的に食塩から塩素および酸性ソーダを得る方法の可能性について検討してきた。その際、電極として、都市ガス中で焼成したチタン板や、還元処理した単結晶ルチルを使い、その処理条件と塩素生成効率の関係などを明かにし、又この様な光電極においても、食塩溶液の pH を下げ、塩素イオン濃度を上げれば塩素生成効率を上げることが明らかになった。しかし飽和食塩水でも塩素発生効率は、アノードに 1.0V vs Ag/AgCl/sat. KCl のバイアスをかけても約 80% にとどまり、光電池を構成した場合にはその効率は更に小さくなった。本報では

- 食塩に比べてより大きな溶解度をもつ塩化物溶液での光半導体電極の挙動
- 塩素に比べてより卑な酸化還元標準電位をもつ臭素やヨウ素の塩を用いた場合の挙動について検討したので報告する。

2. 実験: 光アノードは市販のルチル単結晶のウエハを水素気流中で 800°C 1 時間還元処理をしたものを用い、カソードには燃料電池用酸素ガス電極を用いた。アノード室とカソード室は Nofion Membrane 315 で隔離した。照合電極として飽和 KCl 銀塩化銀電極を使い電位電流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。生成ハロゲンの定量はヨウ素法で行ない、流れた電気量より理論生成量を計算しこれに対する割合(%) をハロゲン生成の電流効率とした。

3. 結果: a) について、食塩の場合、濃度を増加していくと塩素生成の電流効率は、増加していったが、LiCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> を用いた場合食塩と同じ塩素イオン濃度のときでも塩素生成の電流効率はより小さく、更にその濃度が増加していくと塩素生成の電流効率は増加するよりもむしろ低下する傾向にあった。塩素発生の電流効率は共存陽イオンによっても影響されると思われる。

b) について、光アノード電流密度とアノード電位との関係を図に示す。KI > KBr > KCl の順に光電流の流れはじめる電位は卑になり又、アノードに 1.0V vs Ag/AgCl/sat. KCl のバイアスをかけた時のハロゲン生成の電流効率は大きくなった。酸素ガス電極と組み合わせて電池を構成したところ、短絡電流密度および、単位時間あたり単位面積当りのハロゲン生成量は KI > KBr > KCl の順に大きくなった。

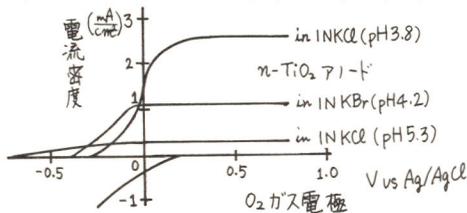


図 電位電流曲線

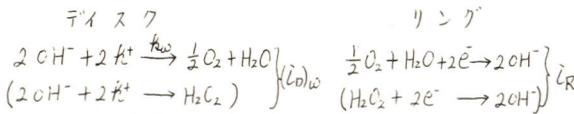
## 回転リングディスク電極によるアセートの光酸化の研究

芝浦工業大学工学部 平野克比古, テキサス大学 Allen J. Bard

酢酸-酢酸ナトリウム水溶液の、 $n\text{-TiO}_2$  (rutile) 電極による光酸化において、酢酸イオンが水より卑な電位で酸化されることが、Kraeutlerらにより報告されている<sup>(1)</sup> (Photo-Kolbe 反応)。また白金メッキした  $\text{TiO}_2$  粉末を触媒にした光酸化で、生成物としてメタンが生成することも報告され<sup>(2)</sup>。この点からも酢酸イオンの Photo-Kolbe 反応は興味深い。そこでこの反応機構を解明する目的で、回転リングディスク電極 (RRDE) を用いる方法を試みた。

ディスク電極には、rutile の単結晶を水素気流下、 $750^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱したものを、リング電極には白金を用いた。 ( $r_1=2.75\text{ mm}$ ,  $r_2=3.00\text{ mm}$ ,  $r_3=6.25\text{ mm}$ ) 捕獲率はフェリシアニオンの還元反応より求めた値 ( $N_2=0.65$ ) と計算値 (0.648) はほぼ一致した。光源は 400 W Xe ランプで、電解槽の底から照射し、レンズでディスク電極上に集光させた。RRDE装置は、Bipotentiostat (Tascussel Electronique Bipod 2), Function Generator (WAVE TEK), モーター (Motomatic E550) を組合せたものを、参照電極は飽和カロメル電極を使用した。

$n\text{-TiO}_2$  ディスク電極における  $0.2\text{ M-Na}_2\text{SO}_4$  溶液の光酸化において、酢酸イオンは水の酸化よりわずかに卑な電位で起ることが確認された。Fig 1 に、ディスク電極の電位を 1.0 V に保って、リング電極電位を走査させたときの電位-電流曲線を示す。(回転速度は 700 rpm)。リング電極で検出される還元電流は、酢酸イオン (当量の酢酸を含む) の増加とともに減少するが、その形は変わらない。これは、ディスク電極上で、水の酸化と酢酸イオンの酸化が競争的に起る一方、この電位範囲でリング電極で還元されるものは酸素 (過酸化水素) のみで、酢酸イオンの酸化生成物は還元されないことを表している。反応はつきのように考えられる。

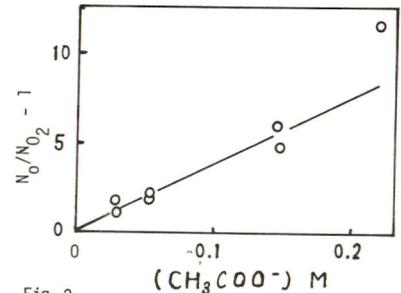
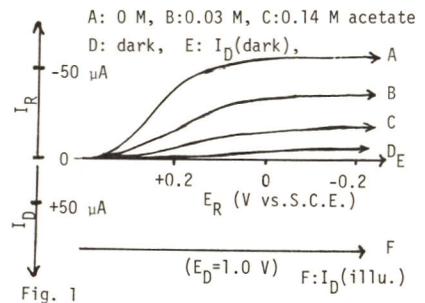


捕獲率  $N_2$  は 
$$N_2 = \frac{-i_{\text{R}}}{i_{\text{O}}} = \frac{N_0 k_{\text{w}} [\text{OH}^-]}{k_{\text{w}} [\text{OH}^-] + k_{\text{ac}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (\text{I})$$

変形して 
$$N_0/N_2 - 1 = \{k_{\text{ac}}/k_{\text{w}}\} [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (\text{II})$$

Fig 2 の直線性は式 (II) の妥当性を示している。さらにヨウ化物イオンを加えた場合についても検討した。

- (1) B. Kraeutler and A.J. Bard, *New. J. Chem.*, **3**, 31 (1979)  
 (2) B. Kraeutler and A.J. Bard, *J.A.C.S.*, **100**, 2239 (1978)



## 光照射下での銅フタロシアニン-セレン電極のカソード分極挙動

東北大工 大場 芳裕 佐々木 英夫 外島 忍

〈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。一方、セレンは種々の感光材料などに利用され光化学的にも興味深い結果が認められている。そこで、金属フタロシアニン ( $\text{Me-Pc}$ :  $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$ ) on Se 薄膜電極/電解液界面に光照射を行なった時の陰極挙動について研究した結果を報告する。

〈方法〉 よく洗浄したガラス基板の上に、Cr, Au, Me-Pc (or Se, 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中に封入して作動電極とした。対極は Pt 線、参照電極は飽和カロメル電極を用いた。光電流測定は、pH 緩衝液中で光源に 300 W Xe ランプを用いて、電位掃引下及び定電位下で行なった。また、光電流の波長依存及び微少な光電流は、入射光を回転セクターでチョップして、ロックインアンプで同期を取って測定した。

〈結果〉 Me-Pc on Se 電極において中心金属が Fe, Cu 及び Mg の場合に大きなカソード光電流が観測された。(Fig. 1) 特に Cu-Pc on Se 電極においては光電流の増加とともに光電流の立ち上がりの電位が大きくアノード側へシフトする現象が見られ、非常に活性であることがわかった。また、光電流の波長依存がみられ、その形が Se のみの電極と類似していることから、Se 層が光効果に大きく寄与していると推定される。(Fig. 2) そこで、Me-Pc on Se 電極の反応について詳しく調べるために Cu-Pc on Se 電極を用いて、Cu-Pc 膜厚の効果及び電解液の pH 効果をみた。その結果、Cu-Pc 膜厚に比例して光電流発生に対する活性の減少がみられた。この効果は Me-Pc 層の  $\text{IR}$  降下により膜厚が増すに従い電子移動が困難になるために発現すると思われる。一方、pH 効果としては酸性側、アルカリ側の両方で活性が増し、中性付近で活性が最小となった。同様の挙動は Me-Pc 電極を用いた酸素の光還元反応において観測されている。これより、光照射時におけるカソード反応(この場合は水素発生反応)は酸性側とアルカリ側で異なる機構で進むと推定される。以上のことは、Se 層では光照射により電荷分離が起こり、その電子が Me-Pc 層を移動して電解液界面に到り Me-Pc は反応の触媒として働いて活性化に寄与するという考え方で説明できる。

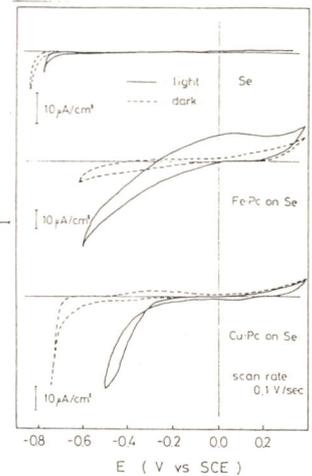


Fig. 1 Cyclic voltammograms

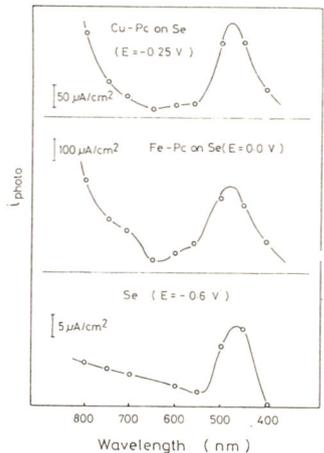


Fig. 2 The action spectra of photocurrent



# 硫化銀電極の光電気化学的研究

岡山大学薬学部

前田一仁、勝孝

玉懸敬悦、藤田勇三郎

〔目的〕 我々は金属硫化物半導体の一つである硫化銀について、その光電極反応の検討をおこなってきたが、電解液中に還元剤として  $K_4[Fe(CN)_6]$  を共存させると正分極下で定常的光電流がみられ、広い波長領域(400~900nm)の光を利用できうることをすでに報告した<sup>1)</sup>。しかし  $+0.1V$  vs SCE 以上の正分極下では理想的な  $n$  型半導体と異なった暗電流の増加、光電流の減少がみられ、その安定化が課題となっていた。今回我々は、このような硫化銀電極の明・暗反応と、加熱による改善について検討した結果を報告する。

〔方法〕 硫化銀電極は前報と同様に銅板 ( $1cm^2$ ) を銀メッキし、さらに電気化学的に硫化することにより作成した。又、電極の加熱は  $250\sim 300^\circ C$ 、真空中で1時間おこなった。電解液は  $0.1M Na_2SO_4$  水溶液、参照極・対極は各々、飽和カロメル電極(SCE)・白金板を使用した。光源は1kW タングステンプロジェクターランプを用い、VY42フィルターを通して可視光照射をおこなった。

〔結果〕 Fig.1は  $Fe(CN)_6^{4-}$  を共存させた非加熱の硫化銀電極の断続光照射下(周期10秒)における電流電圧曲線である。回転リング・ディスク電極法やその他の分析法による結果から、光電流の発生は  $Fe(CN)_6^{4-}$  の酸化反応により、正分極下での暗電流の増加はそのような酸化や電極の溶解ではなく、 $Fe(CN)_6^{4-}$  の関与する Complex の電極上への形成を示すと考えられる。加熱した電極では Fig.2に示すように高い正分極下でも顕著な暗電流の増加はみられず、光電流も比較的安定であり、一般の  $n$  型半導体と同様の挙動を示した。以上のことから非加熱の電極では正分極下においても空間電荷層をこえて電子移動がocこりやすい状態にあると考えられる。そこでこれらの電極の空間電荷層の微分容量と、これに並列に存在すると考えられるリーク抵抗の大きさを見積るため、redox系を含まない電解液中で電極にスラップ状微小電圧を加え、その応答電流の過渡的变化を時間分解  $1\sim 2\mu sec$  で調べた。その結果、加熱処理により容量の減少、リーク抵抗の増加がocこり、好ましい方向への改善がはかられていることがわかった。

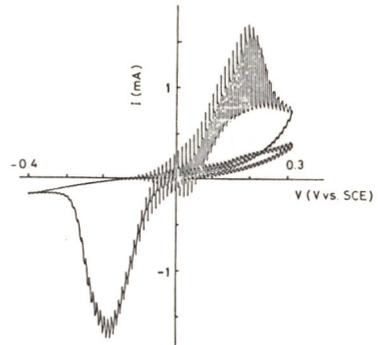


Fig. 1 Current-potential curve for  $Ag_2S$  electrode  
 $0.1M Na_2SO_4 - 0.05M K_4[Fe(CN)_6]$

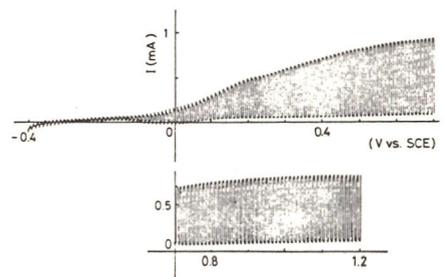


Fig. 2 Current-potential curve for preheat-treated  $Ag_2S$  electrode  
 $0.1M Na_2SO_4 - 0.05M K_4[Fe(CN)_6]$

1) 電気化学協会 '78 秋季大会要旨集 P.3

亜酸化銅の光電極反応(2) フェロ-フェリシアン系の挙動について

(同志社大・工) 山下正通, 平山大造, 西村能延

1. 前報<sup>1)</sup>において、焼成酸化銅(I)の溶液中での光電極反応を検討し、光照射により酸化銅(I)が銅に還元されることがわかった。ここでは酸化銅(I)の表面に薄層の酸化銅(II)を残存させておくことにより、ある程度は電極の寿命を長くさせることができた。本報では、レドックス系として酸化銅(I)の還元電位より貴なフェロ-フェリシアン混合溶液を選り出し、酸化銅(I)に及ぼす光照射の影響を調べることにした。

2. 電解装置は前報<sup>1)</sup>と同様のH型セルを用い、電源には北斗電工製ポテンシヨ-ガルバノスタットHA101を、光源にはウシオ電機製500Wクセノンランプをそれぞれ使用し、島津製モノクロメーターで分光した。光強度は日本科学工業製NPN-2およびCoherent製210を用いて測定した。また、フェロシアン、フェリシアンおよびその混合溶液系の吸収スペクトルは島津紫外分光光度計UV-210Aで、透過度は島津ポシユロム回折格子形光電比色計スペクトロニックス20でそれぞれ求めた。基準の電解液組成として窒素ガスで十分に脱酸素した0.1M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を支持電解質に1×10<sup>-3</sup>M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>および1×10<sup>-3</sup>M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含むものとし、その50mlを使用した。なお、フェロ-フェリシアン溶液の濃度比の変化量はネルンスト式から算出して求めた換算線を基にして、測定レドックス電位より換算し推定した。

3. 酸化銅(I)の0.1M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(pH7)中での光カソード分極曲線を図1(●印)に示す。フェロ-フェリシアン系の場合(同図○印)には無添加時に比べてより貴な電位から光電流が取り出せることが確かめられた。照射光の波長はアクションスペクトルでそれぞれ最大の光電流値を示す560nmおよび480nmを選んだ。図2には、電気量および設定電位を一定にした場合の酸化銅(I)の還元抑制率 $\left[ \frac{m}{M} \times 100 \right]$ を示す。

ここで、Mは所定の電気量すべてが[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>の還元消費された場合の理論モル数、mは実際に還元された分析値によるモル数を示す。これより、設定電位は貴である方が、また、電気量は小さい方が酸化銅(I)の還元抑制作用の大きいことが確認することができた。

文献

1) 平山大造, 西村能延, 山下正通, 電気化学協会'79秋季大会講演要旨集, p.77(1979).

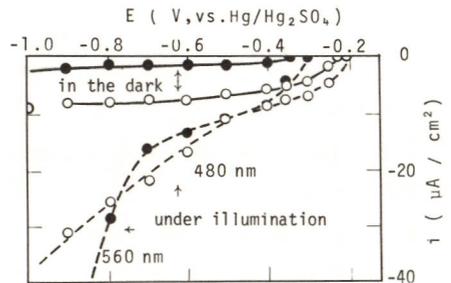


図1 光カソード分極特性

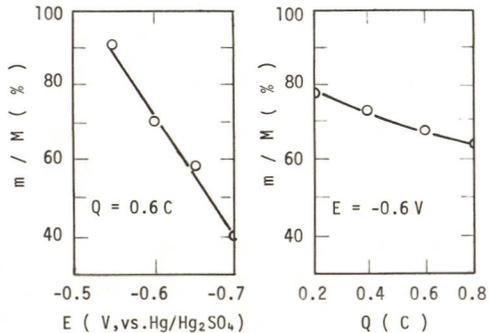


図2 酸化銅(I)の還元抑制効果

半導体粉末による水の光触媒的分解とそのメカニズム

(分子研) 〇11 合 知 二, 坂 田 忠 良

(I) 緒言 半導体粉末触媒を用いた光酸化還元反応は光電極方式に比べて、容易に表面積を増せる事、又、粉末を容器に入れ光照射を行なうだけで反応を起す事ができるなどの利点がある。我々は通常熱では800°C以上の高温で起る水と炭素からの水素生成反応(水性ガス反応)がTiO<sub>2</sub>にRuO<sub>2</sub>を担持した光触媒によって効率よく起る事を報告した。<sup>1)</sup> 又、BardらはPt担持TiO<sub>2</sub>によって光コルベ反応、アミノ酸の合成なども行なっている。<sup>2)</sup> 本発表では、これらの光触媒反応の最も基本となる“水の分解反応”について、RuO<sub>2</sub>, Ptなどの担持金属の反応性向上への効果について発表する。

(II) 実験及び結果 RuO<sub>2</sub>, Ptなどを担持したTiO<sub>2</sub>光触媒(図1)はTiO<sub>2</sub>粉末(片山化学)と10wt%のRuO<sub>2</sub>, 5wt%のPt粉末をメノウ乳鉢で混合する事により調製した。この粉末を280mlのPyrexフラスコ中の水に懸濁させ、500Wの超高圧Hgランプ(Philips社製)により照射した。気相のH<sub>2</sub>Oの分解反応もフラスコに塗布した光触媒に水蒸気と触れさせ光照射する事により行なった。生成物は質量分析器により定量した。

初めにTiO<sub>2</sub>粉末単独の水の分解活性を調べたところ表に示す様に、極めて少量(<0.2~0.3μmol/10hr)の水素しか発生せず、しかも酸素は全く検出されなかった。少量生成したH<sub>2</sub>もグリーンズなどの炭素不純物の影響と考えられ、実際初めに酸素(150Torr)存在下で光照射すると多量のCO<sub>2</sub>の発生がみられる。結局TiO<sub>2</sub>単独の粉末ではH<sub>2</sub>Oの光分解活性は著しく低い事が判った。TiO<sub>2</sub>粉末にPt又はRuO<sub>2</sub>を担持すると光照射により水素と酸素が共に発生しはじめる。RuO<sub>2</sub>とPtを共に担持したRuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt触媒による結果を表に示してある。TiO<sub>2</sub>単独の場合に較べて水の分解活性は大きく増大している。λ=380nmの単色光により量子効率を求めた結果、0.02%の程度であった。これらの担持効果をPt, RuO<sub>2</sub>などで被覆したTiO<sub>2</sub>電極の水素発生、酸素発生能の向上から説明する。

1) KAWAI, SAKATA; *Nature* **282** 283 (1979).  
2) Reiche, Bard; *J.A.C.S.*, **101** 3127 (1979)

図1

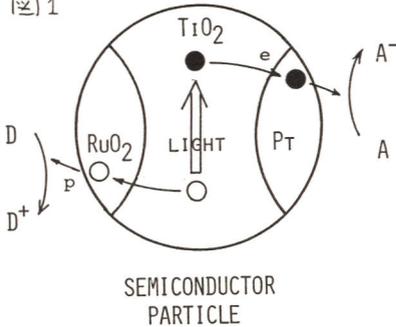


表 1

| Photocatalyst                          | Reactant             | H <sub>2</sub> (μmol/10hr) | O <sub>2</sub> (μmol/10hr) |
|--|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| TiO <sub>2</sub>                       | H <sub>2</sub> O (g) | 0.004                      | 0                          |
| TiO <sub>2</sub>                       | H <sub>2</sub> O (l) | 0.1                        | 0                          |
| TiO <sub>2</sub>                       | 6N NaOH              | 0.3                        | 0                          |
| RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub> O (g) | 5.5                        | 1.9                        |
| RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /Pt | H <sub>2</sub> O (l) | 16                         | 6                          |
| RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /Pt | 6N NaOH              | 29                         | 7.2                        |

### GaP電極による光電極反応

豊橋技術科学大学物質工学科 小寺嘉秀, 増茂和央

1. 目的. GaPを用いた光電極反応はよく研究されているが, 同じ型の半導体についての単結晶とエピタキシャル層との比較や, ドーパントの差による比較は余り行われていない。本報では通常の単結晶ウハーとLED用ウハーとの両者を電極として用いた場合に観測される現象についての検討を行った。

2. 実験. 電極として用いたウハーは次の通りである。1) N型, Sドープ,  $2 \sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

2) P型, Znドープ,  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  3) P-エピタキシャル, リン上にN型(Teドープ)およびP型(Znドープ)を生長させた。赤色発光LED用 4) P-エピタキシャル, リン上にN型(Sドープ)およびP型(Znドープ)を生長させた。緑色発光LED用。

電解液は苛性カリ2N溶液, 対極は白金黒で, 電流電位曲線を測定した。照射光源にはキセノンランプまたは紫外線灯を用いた。

3. 結果. Fig. 1~Fig. 4に4種の電極を用いた場合の電流電位曲線を示した。Fig. 1およびFig. 2については従来報告された結果と殆んど同様である。N型の場合にはアノード方向の電位領域において光量に伴って飽和型の電流が生じている。この場合のアノード電流は白金極の場合(図中の実線と示されている)より2V以上負の電位で生じており, 光増感電解酸化反応の進行を示す。

P型の場合にはカソード電位領域において光量に伴って飽和電流が生じている。カソード電流は白金極に比べて約0.5V正の電位で生じ, 光増感電解還元反応が進んでいると認められた。Fig. 3およびFig. 4に示されたエピタキシャル層についてはアノード電流とカソード電流の何れもが光量に伴って飽和型であり, 後者はP型層であるから当然であるが, アノード電流の生成はかたわり異常であるといつて可い。この電流の大きさには差がある程度はドーパントの差に歸せられるが, エピタキシャル層の厚さの差による影響も考えらるべきであろう。

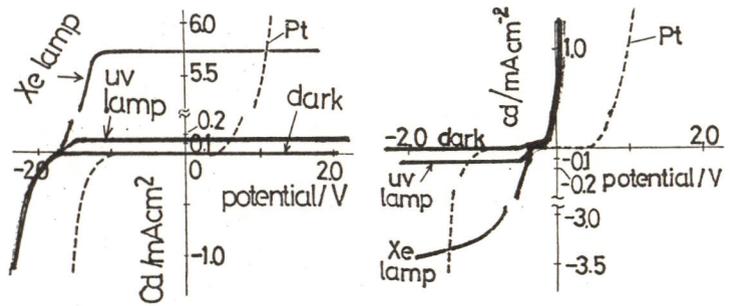


Fig. 1 Cd-pot. curves (n-type GaP) Fig. 2 Cd-pot. curves (p-type GaP)

Fig. 3 and Fig. 4: Cd-pot. curves for red and green LEDs. Fig. 3 shows an anodic current response for a red LED with Pt and dark curves. Fig. 4 shows a cathodic current response for a green LED with Pt and dark curves. Both plots show current density (mAcm²) vs potential (V).

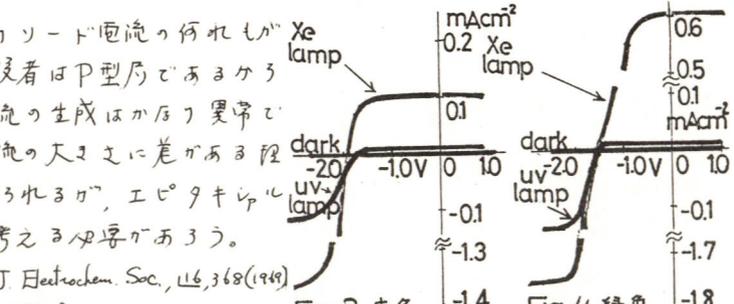


Fig. 3 赤色 Itのcd-pot.曲線 Fig. 4 緑色 Itのcd-pot.曲線

1) K.H. Beckmann, R. Memming, J. Electrochem. Soc., 116, 368 (1969)  
2) 小早川, 藤島, 东抄, 日化(1977) No. 6, 780.

こゝろ よしひて まちぶさかぢあ.

TiO<sub>2</sub> の光起電力と水の分解

分子科学研究所

°坂田忠良, 川合知二

○ 我々は、半導体電極(とくに TiO<sub>2</sub> を中心とした)での水の分解の問題を、パルスレーザーを使った過渡光電流の測定<sup>1)</sup>、反応種のエネルギー準位の理論的な推定等<sup>2)</sup>を通じて研究して来た。今回はとくに、TiO<sub>2</sub> の光起電力の測定を加えて、この問題をさらに検討し報告する。

○ 実験は、TiO<sub>2</sub> 電極の光起電力を種々の pH で測定した。ナノ秒パルスレーザーの実験は前回と同じように行った。光量の制御は、オリエル社のニュートラルデンシティーフィルターを使い、10<sup>-5</sup> 倍の光量にいたるまで変化させた。

○

図1に TiO<sub>2</sub> 電極による、電解質水溶液の pH を変化させたときの光起電力の光強度依存性を示す。光は 500 W Xe lamp を使い、各 pH での測定において、光強度が同一になるように注意した。この図でみられるように、光起電力は著しい pH 依存性を示した。次のような2つの特徴を持っている。

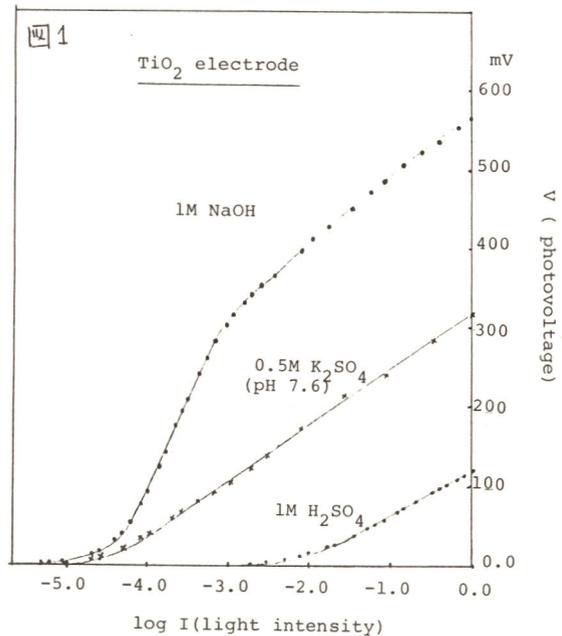
- 1) pH が大きくなるにつれ、光起電力が著しく増大する。
- 2)  $dV/d \ln I$  ( $V$ : 光起電力,  $I$ : 光強度) にも著しい pH 依存性があり、1 N NaOH では著しくこの値が大きくなること。

1) の原因として、アルカリ性では、O<sub>2</sub> 発生が酸性領域よりも起りやすいことが考えられる。2) は、アノード光電流の電位依存性が、アルカリ性では、酸性・中性領域に比べて、小さい ( $i_p \propto e^{\alpha' E}$  において、 $\alpha'$  が小さい<sup>3)</sup>) ことが主な原因になっていることが判った。

またパルスレーザーを使うと、その強い光強度のため、反応律速の状態を作り出すことが判った。(通常の定常光による実験では hole の供給が光電流を律速する。) この方法を適用した結果とあわせて討論する。

参考文献

- 1) Chem. Phys. Letters, 69, 336 (1979)  
電気化学協会, 要旨集(1979, 秋季大会) p. 65
- 2) 電気化学協会, 要旨集(1979, 46 回大会) p. 60
- 3) Ber. Bunsengesell. Phys. Chemie, 83, 486 (1979)



酸化ニオブ電極の異なる波長の光の同時照射による  
光電流と表面準位

京都大学工学部

竹原善一郎, 横山宏幸, 右澤四郎

緒言; 酸化ニオブは, n型半導体として, 光電極反応により, 酸化チタンなどと同様に, 酸素発生反応を行わせることが出来るが, そのバンドギャップは, 3.0 eV となく, また量子収率は, 単結晶酸化チタン電極の1/6程度である。しかし酸化ニオブ電極は, 酸化チタンなどよりも水溶液中で非常に安定であり, 湿式光電池用半導体電極として長期間の作動に耐えることが期待出来る。酸化ニオブ電極を用いた場合, 400 nm 付近の短波長の光に, 600 nm 以上の波長の光を同時に照射すると, 光電流の増大が観察され, サバンドギャップによると思われる影響が現われる。そこで, 酸化ニオブ電極を用いる時の波長応答域の拡大の可能性と量子収率増減のおおひに就いて, 検討した。

方法; 酸化ニオブは, 主に, ニオブ板(Cu, Ni, Si など ppm オーダーで含有)を空气中で, 種々の温度で酸化し, 作成した。H型セルを用い, 相手極に平滑白金板, 照合極に, 酸化第二水銀電極, 電解液に, 1 M KOHを用いた。第1の光源には, 500 W キセノンランプを用い, これよりモノクロメーターを通して, 短波長域の特定波長光を照射し, 第2の光源には, 150 W キセノンランプは, ロングパスフィルターSR-60(600 nm 光以上透過)を装着したものをを用いた。

結果; 図1は短波長光, 長波長光同時照射時の正味の光電流増加が観察された試料について, 種々の波長の光を単独, または同時に照射した場合の, 光の照射・切断時の光電流値の時間変化を, 模式的に示したものである。照射光の波長の相違により, トランジエントは相違が現われ, 短波長光に長波長光を重ねることによる光電流の増大が観察出来る。図2は, 図1の番号で示された種々の電流値を縦軸に, 短波長光のみによる光電流値(図1の2にあたる)を, 横軸として整理したものである。図のCが, 同時照射による光電流の正味の増加を現わしており, この増加は, 短波長光による光電流の大きさに比例している。これは, 禁制帯に存在するドナーレベル, または, 表面準位を考慮することにより説明でき, このレベルを用いることにより, 応答波長域の拡大の可能性も考えられる。

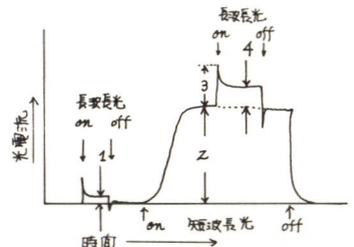


図1. 種々の波長の光を照射した時とそれを切った時の光電流の変化。

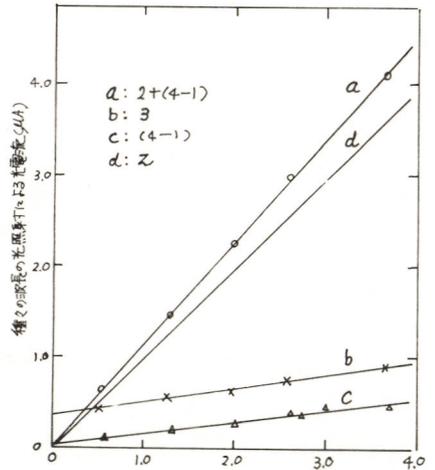


図2. 酸化ニオブ電極(Nb板を1200°Cで2min酸化)の光電流

# 半導体光アノードの長波長光照射交効果(II)

井上徹, 中村修, 藤嶋昭, 本乃健一  
(東大, 工学部)

◆序◆ 半導体/電解液界面の光照射に基づく界面電荷移行反応は、光電気化学における界面反応機構や光エネルギー変換の意味から多くの研究がなされてきている。光電極反応は半導体/電解液接合の種類や様式によっても異なるが、電極表面の状態の違いにより異なる光電現象を呈する\*。本研究では  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $TiO_2$  などの半導体電極表面を機械的に処理し、光電極反応特性を検討した。

◆実験◆ 各半導体電極はサンドペーパーやアルミナパウダーによる表面研磨、濃塩酸によるエッチング等により表面処理を行い、光電極特性を明らかにするため電流電位特性、光電流のアクションスペクトルや経時変化、および界面容量測定等を行った。電極表面の観察のためSEM写真撮影を行い、また電極溶解生成物の分析確認を行った。

◆結果と考察◆ エッチングした半導体に光照射(固有吸収光)すると、電極または溶液種の Redox 反応が起るが、表面研磨を行うと異常な現象を示した。 $TiO_2$  では、表面研磨した時はエッチングした時に比べて光電流(量子効率)は減少した。これは研磨により生じた表面準位が電子・正孔の再結合中心に寄与したものとと思われる。 $CdS$ ,  $ZnO$  などでは研磨処理によって高バンド分極時において非常に大きな光電流が観測された。Fig. 1 に  $ZnO$  電極の電流電位曲線を示す。固有吸収よりも長波長側の光照射においても光電流が現れた。Fig. 2 には 5V (vs. SCE) 分極時の光電流のアクションスペクトルを示す。研磨により固有吸収域のみならず長波長側にも極めて大きな(量子効率=1~100)光電流が出現した。この光電流は経時減衰した。よって、電極表面処理は禁制帯中に何らかの表面準位を形成し、この準位の関与する光励起に基づき超増感光電極反応を誘起したものと考えられる。光電極反応は電極自身の溶解反応と還元剤の酸化反応が考えられるが、電解生成物の分析や光電解前後の電極表面のSEM観察より表面溶解反応と考えられる。Fig. 3 に SEM 写真を示す。

以上より、固有吸収域より長波長光による光電流の発生は、表面結晶格子の乱れにより生じた準位の寄与する光励起に基づく正孔の生成と、これに後続して正孔による表面不安定結合の連鎖的酸化反応が起り、初期の光電解時に極めて大きな量子効率の光電流が現れたと解釈される。\* 日化, S53, 春, 要旨。

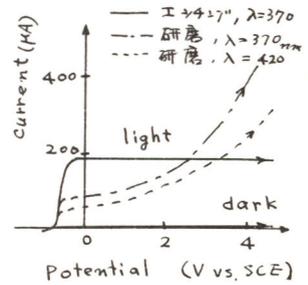


Fig. 1 Current-potential curves at  $ZnO$

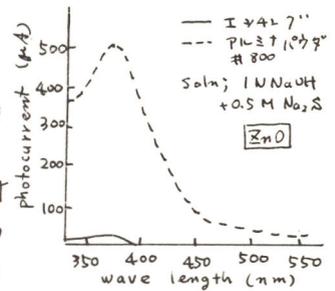
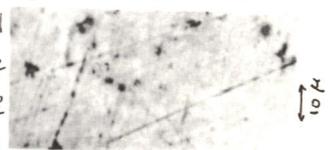


Fig. 2 Action spectra of photocurrents



(a) アルミナパウダー(#800)研磨後



(b) (a)の30分光電解後

Fig. 3.  $ZnO$  表面 SEM 写真

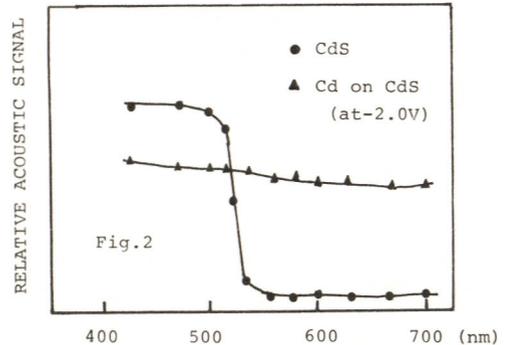
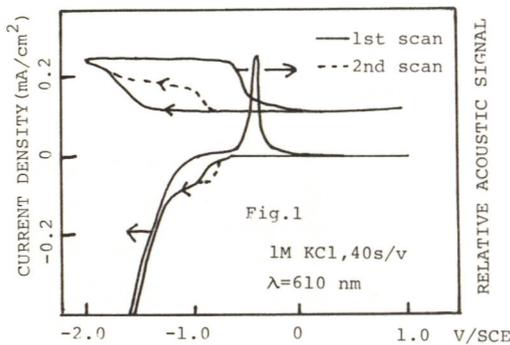
## 光音響分光法による半導体電極反応の観測

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)が電極-電解液界面の *in situ* 観測に応用でき, かなり高感度に界面の変化を検出できることは, 金属(Au)電極の場合について既に示した<sup>1)</sup>。今回は, この手法を半導体電極系の観測に応用することを試みた。半導体電極の場合, 金属電極と異なりエッチング等の前処理及び電極の材質の面で必ずしも平滑面が得られるとは限らず, 反射法等の適用は制約を受ける。この点, 本手法は界面での散乱の影響を受けにくいと考えられる為, より広範囲な試料への適用が可能と期待される。

**2方法** 測定系の概略及び測定手順については金属電極系の場合とほとんど同様である。PASセルに関しては, 半導体試料の場合吸収端波長より長波長の光は透過し, バックグラウンド吸収となる為, 次の点を改良した。1)透過光のセル壁での吸収を防止する為, 裏側をパイレックス製の窓とし, 光が抜ける様配慮した。2)セル本体をアクリル製から, より熱容量の大きなステンレス製とし, 表面をエポキシコーティングした後使用した。試料電極としてはCdS単結晶電極を用い, 電極反応時の界面変化を分光学的に又電流電位曲線と対比させて観測した。

**3結果** 図-1に1M KCl溶液中に於けるCdS電極のカソード反応時のI-E曲線及びPAS信号の相対強度の電位依存性を示す。PAS用のプローブ光としてはCdSによる吸収がほとんど無い610nmの光を用いた。カソード分極時, CdSは電極自身の還元反応によるCd析出が表面で起こることが知られている<sup>2)</sup>。I-E曲線に於いてこの反応は水素の発生電位よりカソード側にある為観測されないが, PAS信号により-1.5V(SCE)付近で還元が起こることが観測された。則ち水素発生等の反応ではPAS信号はほとんど変化しないが, Cd析出時には大きな吸収変化が起こり, PAS信号の増加として観測された。又, 2回目以降の電位走査では-0.8Vに溶液側にアノード溶出したCd<sup>2+</sup>によると思われる還元ピーク, PAS信号の増加が観測されたが, 10<sup>-4</sup>M Cd<sup>2+</sup>溶液中で同様の挙動が観測されることから, これがCd<sup>2+</sup>の析出に由来するものであることが確認された。図-2には, Cd析出前及び後の光音響スペクトルをそれぞれ示す。1) A. Fujishima et al Chem. Lett., 1063 (1979) 2) D.M. Kolb et al Electrochim. Acta 18, 987, 73



# 半導体光電極反応における磁場効果(II)

慶大工. 武田京三郎 坂田亮

東大工. 井上徹 藤嶋昭 本物健一

1. 目的 半導体電極と電解液界面においての電荷移行現象は、半導体電極反応において、最も基礎的な過程のひとつと考えられる。この半導体電極反応一特に界面電荷移行一を観測するために、筆者らは前回、半導体電極/電解液界面に磁場を印加することにより、正孔と電子を分離して、Xの界面方向起電圧の測定を行い移行している荷電担体の判別を試みた。

今回は半導体電極をZnOから $\text{TiO}_2$ 及びCdSにかえるとともに、暗時の界面方向起電圧と電極電位との関係及びアノード方向で光照射下での界面方向起電圧の光強度依存性について調べ電荷移行現象を半導体電極側から検討した。

2. 方法 使用した実験系をFig. 1に示す。座標系XYZを図のよりにとり、X方向に電流が流れるようにしてZ方向に直流定磁場を印加した。Y方向の界面方向起電圧を半導体電極が電解液と接する面内において測定した。X方向の電位設定はポランシオスタットを用い、S.C.E.を参照電極にした。光源はXe-lampを使用した。

3. 結果 暗時における電極電位 $E$ と界面方向起電圧 $V_H$ との関係は、Fig. 2のようになる結果となった。カソード電流が流れている領域では、傾き $dV_H/dI_X$  (Hall係数に相当)が負の値であることから電子電流が支配的であることを示している。しかし電極電位 $E$ が正になると界面方向起電圧 $V_H$ は発生しなかった。これは逆バイアスのため界面電荷移行が起らないことから当然である。

Fig. 3に光照射下におけるアノード方向での挙動を電極電位 $E$ と光電流 $I_X$ 及び界面方向起電圧 $V_H$ の関係で示した。光電流が飽和すると、界面方向起電圧も飽和することが観測された。また $V_H-I_X$ 特性(カーベク)の傾き $dV_H/dI_X$ が正の傾きをもち、アノードバイアス下での光電流が正孔電流であることが支持された。

光強度を減少させるとこの傾きは増加したが、これは、この傾きが生成ホール数の逆数に比例しているためによるものと考えられる。傾きから求められる生成ホール数についての光強度依存性も検討した。

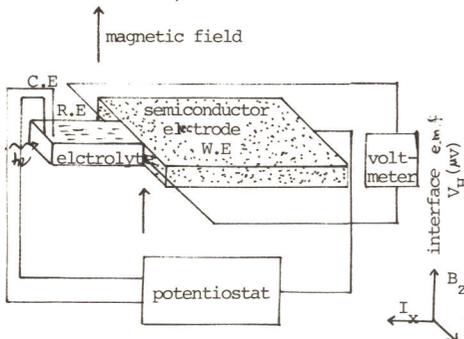


Fig. 1 experimental set up

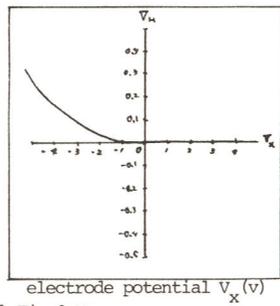


Fig. 2  $V_X-V_H$  curve of CdS

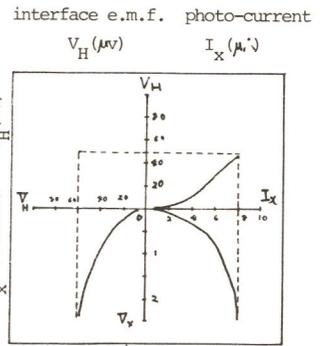


Fig. 3  $V_X-V_H-I_X$  curve of  $\text{TiO}_2$

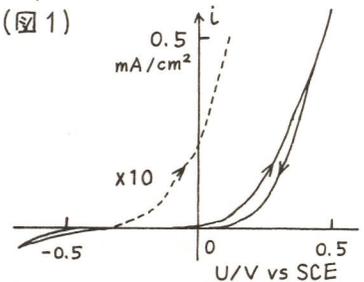
有機アミン類で表面修飾された n-Si および n-GaP電極の光ドックス反応

大阪大学 基礎工学部

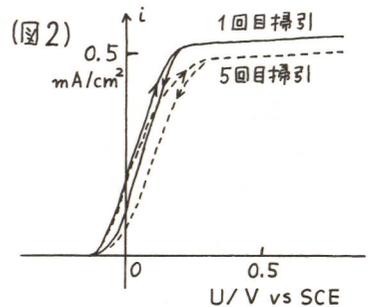
中戸義禮 藤原繁光 帰山道男 坪村 宏

1. 半導体電極を用いた湿式光電池の研究において、安定でかつ長波長部の光をよく吸収する電極を開発することは、現在最も重要な問題となっている。よく知られているように、n-Si や n-GaP電極は、水溶液中アノード分極下で光照射すると溶解したり酸化皮膜を形成したりする。これは光照射によって電極表面にホールが生成し、これによって電極が溶媒である水と反応するためと考えられる。そこで、このような電極と水との反応を防ぐために、電極表面を薄い有機膜で被覆することを試みた。

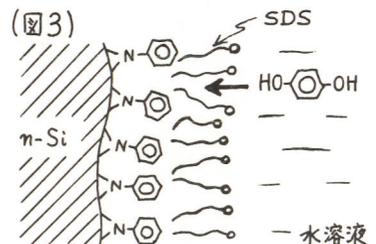
2. 有機アミン類の電極表面への結合。上に述べた電極と水との反応は、電極表面に生成したホールに、水が求核的に攻撃し附加することにより惹きおこされると考えられる。このような考え方に従えば、溶液中にアミンが存在する場合には、アミンは水より強い塩基なので、これが求核的に攻撃し電極表面に附加すると期待される。図1に、0.5 Mのアニリンを含むアセトニトリル溶液中(支持電解質 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ )で測定された n-Si 電極の光電流-電位 ( $i-U$ ) 曲線を示す。一回目の電位掃引 (図1)



では、-0.3 V vs SCE 附近からアノード光電流が生じる (図1) が、この光電流は時間とともに減衰する。光電流を流しつづけると溶液がかすかに黄色になってくる。これはおそらく、アニリンが電極表面で酸化され電極に結合することなく縮合して生じた色素状物質によるものと思われる。従って、光電流の一部がアニリンの電極表面への結合に対応していると思われる。他のアミンおよび n-GaP 電極を用いた場合にも類似の光電流が観測された。



3. アミン類の薄膜で被覆された電極の光ドックス反応。図2に、アニリン薄膜で被覆された n-Si 電極の、0.1 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  水溶液中での  $i-U$  曲線を示す。アニリン薄膜の被覆は、図1と同じ実験条件下で電極電位を 0.5 V vs SCE に設定し約 10 分間光電流を流し続けることにより行った。図2に示されているように、アニリン薄膜で被覆された電極では、水溶液中でもかなり安定に光電流が生じることがわかる。還元剤としてハイドロキノンを用いた場合にも、ほぼ同様の結果が得られた。またこの場合には、溶液中にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を添加すると光電流の減衰がずっとおそくなった。これらの結果は、図3に示すように、電極表面の有機膜によって電極と水との反応が抑えられるためとして説明される。



# 半導体電極上で光酸化された色素の反応性

大阪大学 基礎工学部 光田憲朗 松村道雄 坪村 宏

**1 目的** n型半導体電極に於て観測される色素増感光電流の発生原理は、光励起された色素から半導体への電子注入によると説明される(図1参照)。今回、光電流の発生に伴ない、半導体電極上に生成した色素酸化体(D<sup>+</sup>)の反応性(特に還元剤との反応の kinetics)を、電気化学的に明らかにする事を目的とした。

**2 実験** 半導体として酸化亜鉛の焼結体、また対極にPt、参照電極にSCEを用いた。測定の手順は次のようにして行なった(図2参照)。①色素を含む電解液中でアノード分極(+0.3V vs SCE)したZnO電極に光照射し、光電流を測定(これを*i<sub>a</sub>*とする)。②-0.4V(フラットバンド附近)と+0.3Vを交互に一定周期(T)でZnO電極に印加しながら10秒間光照射を続ける。③再びアノード分極して光電流を測定する(これを*i<sub>b</sub>*とする)。

**3 結果** ローズベンガルの溶液中で得られた*i<sub>a</sub>*と*i<sub>b</sub>*をともに、周期(T)と*i<sub>b</sub>/i<sub>a</sub>*の関係をプロットすると、周期が10ms以下で*i<sub>b</sub>/i<sub>a</sub>*が殆ど1になることがわかった(図3)。このことは、電極電位を振らしている間に光照射によって生成した色素酸化体(D<sup>+</sup>)は-0.4Vに分極されたZnO電極から電子を受け取る確率が減少する為、電極上の色素が徐々に不可逆的な反応生成物に変化してゆくことによると考えられる。この様な考えに基づいて、図3の結果を解析し、ローズベンガルのD<sup>+</sup>の寿命は、60msと決定された。同様にして、ローダミンBの酸化体の寿命(100ms)も得られた。これらの寿命に対する、照射光強度、溶液のPH(3~6)、溶存酸素の効果を調べたが、何れも殆ど影響しない事がわかった。一方、溶液中に加えられた還元剤は、色素酸化体に電子補給を行なうことによって、その寿命を短くさせる事が見出された。還元剤の濃度と寿命の変化から、KI、L-トリプトファン、ヒドロキノンからローズベンガルの酸化体への電子補給の速度は、それぞれ、 $1.2 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$ 、 $4.0 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$ 、 $3.3 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ と決定された。以上の結果は、還元剤の働きを明らかにすると共に、色素増感効果を利用した光電池を作る上で、非常に有用であると考えられる。

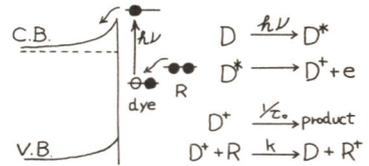


図1 色素増感作用の反応機構

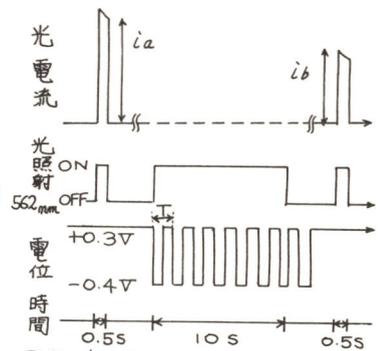


図2 実験操作

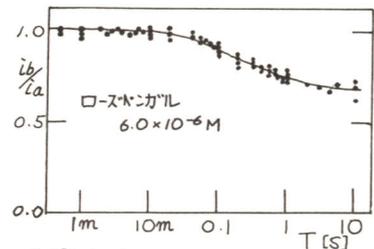


図3 *i<sub>b</sub>/i<sub>a</sub>*の周期依存性

# SnO<sub>2</sub>電極上に吸着したトリフェニルメタン系色素の酸素との相互作用

東京都立大学 工学部 志村美知子, 中村瑛世, 馬場英夫

1 目的 色素増感法による湿式光電池の試作を目的として, n-SnO<sub>2</sub>透明電極上での色素の挙動を検討したところ, 溶存酸素との間に, 2, 3の新しい現象を見出したので報告する。

2 実験 n-SnO<sub>2</sub>透明電極は密閉型のセルの窓に貼り, 電解液として0.2M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 色素としてクリスタルバイオレット(Merk製, CVと略記する)を用いた。溶存酸素の除去には精製N<sub>2</sub>またはArを用いた。光源はキセノン灯(500W)で, λ>480nmを用いた。光電流は定電位状態(断わりなし限り+0.3V SCE)で測定した。溶存酸素の測定にはバツクマン研究室用酸素分析計を用いた。

3 結果 光電流と色素濃度 前回報告したように, 還元剤を含まない静止系での定電位光電流I<sub>ph</sub>は液中の色素濃度Cに依存し, 10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup>Mの間ではI<sub>ph</sub>=k√Cの関係が見出された。しかしこれは約10<sup>-4</sup>M以上の高濃度では液調製直後であることを条件とした。調整後日数を経たもの(暗所放置)ではI<sub>ph</sub>が小さく, ほとんど0の場合もあった。これはCVの二量体化と関連があると思われた。

光起電力と色素濃度 色素増感による光起電力は「負側へのシフト」として観察され, その大きさは色素濃度に依存した。しかし約10<sup>-4</sup>M以上の高濃度液では液調製後の放置(暗所)日数の影響が見られ, 負→0→正へと変化した。

光起電力に与える溶存酸素効果 正の光起電力をもつ色素液に対してArを通じて脱O<sub>2</sub>すると正→0→負へと変化した(Fig.1)。これはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加により一層顕著となった。一方, 一旦負側に変化した液に対してO<sub>2</sub>を吹き込むと, 光起電力は再び「正側へのシフト」として現われるようになる(Fig.2)。このように高濃度の, 調整後日数を経たCV液では, 溶存酸素量に依存して光起電力は可逆的に変化しうることが見出された。ただしO<sub>2</sub>の代わりにベンゾキノンまたはFe<sup>3+</sup>などを用いた時には全く効果は見られなかった。Fig.3はこのようにCV液の電位-光電流曲線を示している。CV液は約10<sup>-4</sup>M以上で二量体化することやSnO<sub>2</sub>電極上に多層吸着することを併せて吸着色素層内に光励起により生ずる電荷分離が溶存O<sub>2</sub>に対して可逆的に作用するものと考えられる。 1)電気化学研究会'99年

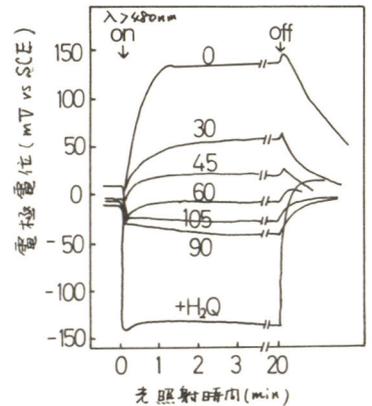


Fig.1 光起電力に与える脱酸素効果  
10<sup>-4</sup>M CV(放置液). 図中の数字はAr通気時間(min)

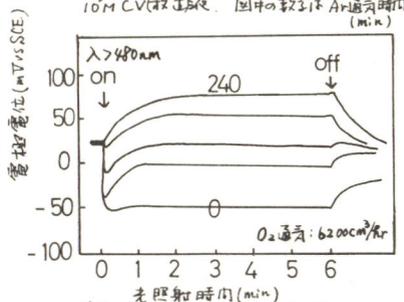


Fig.2 光起電力に与える酸素供給効果  
10<sup>-3</sup>M CV(放置液). 図中の数字はO<sub>2</sub>通気時間(min)

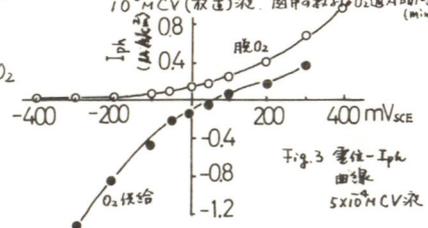


Fig.3 電位-I<sub>ph</sub>曲線  
5x10<sup>-4</sup>M CV液

クロロフィル - アイリスキノン系電極の光電気化学反応(II)

宇都宮大学工学部

高橋 不=正隆 . 小森 哲夫 . 楠本 晴史

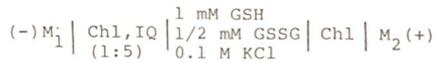
**目的.** クロロフィルとアイリスキノン (IQ) を混合して白金板に被覆した電極を製作し, これに光照射すると電位が *negative* にシフトすることは昨年の本大会で報告した。即ちクロロフィルと IQ のモル比 1 : 9 のとき光電圧は最大となり, 又電解液中のレドックス化合物の酸化還元電位は *less noble* な方が光電圧は大きくなることがわかった。

本報では電解液中レドックス化合物としてグルタチオン (還元型 GSH, 酸化型 GSSG), フラビンモノヌクレオチド (FMN) を用い, 電池の小型化のため透明電極によるサンドイッチ型光電池を製作し, 光照射して光電圧, 光電流を測定した。

**方法.** 5% SnO<sub>2</sub> を含む In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をガラス板に蒸着した 2cm x 4cm の透明電極, 又は同じ大きさの Ag 板, Pt 板を電極として用いた。一方の電極に 0.03 μmol のクロロフィルを被覆。他方には同モルのクロロフィルと 5 倍モル量の IQ の混合物を被覆した。2cm x 2cm のパラフィルム (厚さ 0.13 mm) の中央を 1cm x 1cm の大きさに切り抜いたものを一方の電極板上に敷く。そこへ各種電解液を滴下, もう一枚の電極板を重ね合せてサンドイッチ型光電池を組立てた。クロロフィルの電極反応解析には昨年同様の装置を用い, Pt 板にクロロフィル等を被覆, ニ重ビーカーを用いる方法で測定した。

**結果.** クロロフィル又はクロロフィルと IQ 混合系を各種電極 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag, Pt) に被覆し, グルタチオンを含む電解液を用いた電池系に 3 x 10<sup>4</sup> lx の光照射した。結果を表に示す。クロロフィル極に透明電極を用いると始めに観測された光電圧は時間とともに低下した。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は *cathodic* にならないことを示している。表ではクロロフィル極に Pt を用いたときが安定した光電圧, 光電流を出している。

The Photovoltage and Photocurrent



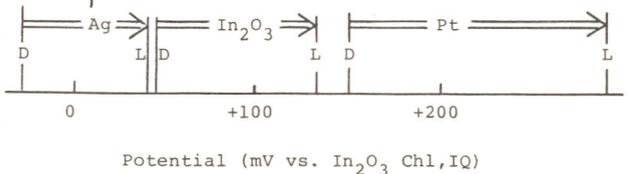
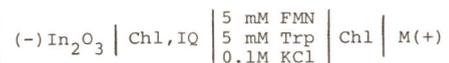
| M <sub>1</sub>                 | M <sub>2</sub>                 | Photo-voltage (mV) | Photo-current (μA) | Remark   |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|----------|
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 69                 | 0.02               | unstable |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ag                             | 23                 | 0.02               |          |
| Ag                             | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 91                 | 0.12               | unstable |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pt                             | 53                 | 0.05               |          |
| Pt                             | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10                 | 0.01               | unstable |

グルタチオンでは大きな光電圧が得られなかつたので FMN を用いて同様に検討した結果が図に示してある。D が暗電位, L は明電位。クロロフィル極に Pt を用いたとき明と暗の差, 光電圧は 143 mV, 光電流 0.16 μA であった。

各種電極 - 各種電解液系について, 設定電位 - 光電流関係を測定した結果, +0.2 V vs. SCE におい

て励起クロロフィルの電子をだしカチオンになると解釈した。又還元型 IQ の存在により, 又 pH

が高いと +0.2 V の光電流が増加した。これらの結果から電極上の IQ は電解液からの電子引抜きを促進し, 光電流を増加させていると解釈した。



Potential (mV vs. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chl, IQ)

メタロクロロフィルの電極反応(才報)  
メタロクロロフィルの生成速度論と光・電気化学的挙動

広島大学理学部 今井日出夫  
広島大学総合科学部 豊島善則  
九州大学教養部 竹原 公

フェオフィチン-aのラトラピロール環へのCo, Zn, Cu, Ag, Niの置換反応速度論と、その生成物であるメタロクロロフィルの吸収バンドと酸化還元電位の相関関係について述べる。試料: フェオフィチン-a, クロロフィル-aのベンゼン溶液を0.02N HClと振り、水洗、ベンゼン層を凍結乾燥。メタロクロロフィル, フェオフィチン-aのベンゼン溶液と金属塩のメタロール溶液を反応させ、水洗、ベンゼン層を凍結乾燥。溶媒は中性アルミナで脱水。

反応速度: 図1のフェオフィチンの508 nm吸収ピークをモニター。メタロール溶液中擬一次反応の条件下での

TABLE. I. KINETIC DATA OF METAL REPLACEMENT REACTION IN PHEOPHYTIN-a.

| Metal ion | Solvent  | Temp. °C | $k_1$                 | $\tau$ | $\Delta S^\ddagger$ J mol <sup>-1</sup> | $\Delta H^\ddagger$ kJ mol <sup>-1</sup> |
|-----------|----------|----------|-----------------------|--------|---|--|
| Co(II)    | methanol | 25       | 0.025 h <sup>-1</sup> | 28.0 h | -63                                     | 83.9                                     |
|           |          | 30       | 0.055 h <sup>-1</sup> | 15.4 h |   |  |
|           |          | 35       | 0.077 h <sup>-1</sup> | 9.00 h |   |  |
| Zn(II)    | methanol | 25       | 0.023 s <sup>-1</sup> | 30.1 s | -59                                     | 64.9                                     |
|           |          | 30       | 0.034 s <sup>-1</sup> | 20.4 s |   |  |
|           |          | 35       | 0.050 s <sup>-1</sup> | 13.8 s |   |  |
| Cu(II)    | methanol | 25       | 0.11 s <sup>-1</sup>  | 6.3 s  | -143                                    | 35.6                                     |
|           |          | 30       | 0.14 s <sup>-1</sup>  | 5.0 s  |   |  |
|           |          | 35       | 0.17 s <sup>-1</sup>  | 4.1 s  |   |  |
| *Ag(I)    | methanol | 25       | 0.30 m <sup>-1</sup>  | 2.35 m | -89                                     | 59.4                                     |
|           |          | 30       | 0.40 m <sup>-1</sup>  | 1.74 m |   |  |
|           |          | 35       | 0.60 m <sup>-1</sup>  | 1.05 m |   |  |

Concn.: metal ion = 40 mM dm<sup>-3</sup>, pheophytin-a = 0.23 mM dm<sup>-3</sup>  
\* Ag ion = 40 mM dm<sup>-3</sup>, pheophytin-a = 0.10 mM dm<sup>-3</sup>

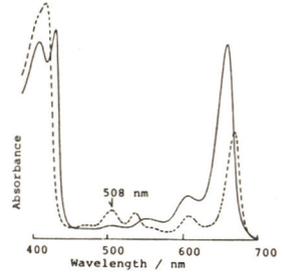


Fig. 1. Absorption spectra of Cu(II)-Chl-a (—) and pheophytin-a (---) in methanol solution.

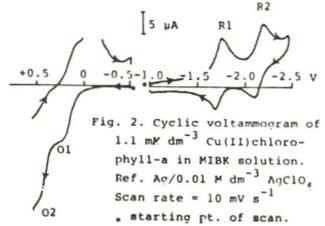


Fig. 2. Cyclic voltammogram of 1.1 mM dm<sup>-3</sup> Cu(II)chlorophyll-a in MIBK solution. Ref. Ag/0.01 M dm<sup>-3</sup> AgClO<sub>4</sub>. Scan rate = 10 mV s<sup>-1</sup>. \* starting pt. of scan.

データを表Iに示す。 $k_1$ は Ni < Co < Ag < Zn < Cu の順

に大きく、Ag(II)はAg(I)に平均化して、長い誘導期を持つ。 $\Delta H^\ddagger$ は比較的小さく、 $\Delta S^\ddagger$ はかなり負となる。金属イオンのルイス酸性度の尺度である $\chi$ 値、イオン半径は

より、反応速度は水和分子の交換速度の順 (Eigen Dissociative Mechanism) に対応、メタロールの効果は $10^{-2}$ 倍、環のdistortionを含む逐次配位の効果は $10^{-8}$ 倍として説明される。図2はサイクリックボクソモグラムの一例で、Mg, Coは非可逆、Znは準可逆、Cuは可逆。ピーク電位を掃引速度0.1外挿し、 $E_{R2}$ との差の理論値と差引いた値を用い、一重項励起エネルギー(Q帯)と酸化電位(基底状態に対して)と還元電位との関係を図3に示す。 $E_Q = |E_O - E_R| - J_{12} + 2K_{12}$  ( $J_{12}$ はクーロン積分、 $K_{12}$ は交換積分)で、 $J_{12}$ ,  $K_{12}$ は評価が困難であるが、 $E_Q \approx |E_O - E_R|$ と近似しても良いかも知れない(サイクリックボクソモグラフで+0.35V) Mg, Coでは非可逆性の効果がある。レベルはZn, Cuで低い(図3)。

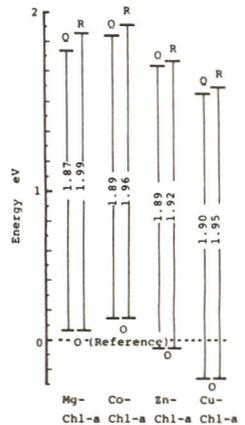


Fig. 3. Correlation between Q-band energy and reduction potential as referred to oxidation potential.

メタクロロフィルの電極反応(オ2報)

メタクロロフィルを増感剤とする湿式光電池

広島大学医学部 合井日出夫  
 広島大学総合科学部 豊島泰則  
 九州大学教養部 竹原公

メタクロロフィルを湿式光電池の増感剤として用いるときの、光電流特性、量子収率について述べる。

湿式光電池の構成を図.1に模式的に示す。溶液は25 mMのLiClを含むメタノール溶液で、電極はSnO<sub>2</sub>と白金線を用い、光源はタングステンランプ、ボリュウム社モノクロメーター、光電流計測にタテダ理研TR-8651エレクトロメーター、入射光強度の測定にエプレー社サーモパイルを用いた。励起分子からSnO<sub>2</sub>電極に電子注入した後の連鎖Redox系としてハイドロキノン(QH<sub>2</sub>)-キノン(Q)系を用いた。

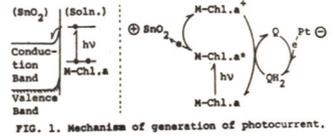


FIG. 1. Mechanism of generation of photocurrent.

作用スペクトルの例を図.2に示す。Soret及びQ帯に対応する作用スペクトルは約5 nm レッドシフト(吸着効果)する。以下光電流測定はMg-, Ag-Chlで665 nm, Zn-, Cu-Chlで660 nmを用いた。QH<sub>2</sub>-Q系の作用スペクトルは500 nm以上では見られない。

[ZnChl] = 0.05 mM, [QH<sub>2</sub>, Q] = 10 mM, 入射光強度 = 109.8 μW/cm<sup>2</sup> のとき、光電流  $i_p = 8.2 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>, 同一条件下でZn-, Mg-, Cu-, Ag-の順に  $i_p$  は小さい。MeOHではCu-, Ag-の蛍光が消光することに対応している。見かけの量子収率(QY = 注入電子数/入射光子数)を表に示す。入射光強度を増すと  $i_p$  は増加するが、増加率は次第にやってくる。

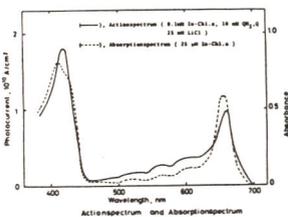


Fig. 2

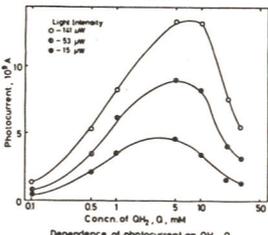
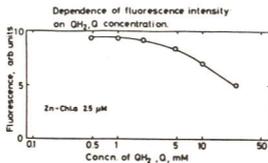


Fig. 3

$i_p$  は光入射後、瞬間と共に減少し一定値に達するが、入射光強度が小さい程、[QH<sub>2</sub>, Q]が高い程、その減少は少ない。光電流の[QH<sub>2</sub>, Q]依存性を図.3に示す。[QH<sub>2</sub>, Q] = 5 mM 付近で  $i_p$  は最大となり、入射光強度が低いほど  $i_{pmax}$  を与える [QH<sub>2</sub>, Q] は低い。一定の [QH<sub>2</sub>, Q] 以上での  $i_p$  の減少は、QH<sub>2</sub>, Q の消光効果と考えられる。

結論として、ZnChl-a が最も大きな光電流を与える(図.4)、しかも MgChl に比し化学的にも安定である。水溶液での適用には、これをリポソーム系で分散させるが、Znクロロフィルリンとして用いることが考えられる。

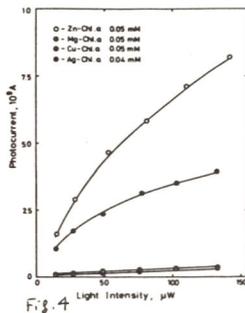


Fig. 4

| Zn-Chl.a |                       | Mg-Chl.a |                       | Cu-Chl.a |                       | Ag-Chl.a |                       |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| Int. μW  | Q.y. 10 <sup>-5</sup> |
| 141.7    | 10.9                  | 132.5    | 5.5                   | 132.5    | 0.51                  | 132.5    | 0.55                  |
| 109.8    | 12.2                  | 103.4    | 6.3                   | 102.7    | 0.55                  | 103.0    | 0.48                  |
| 81.2     | 13.5                  | 77.7     | 7.5                   | 75.9     | 0.46                  | 77.5     | 0.45                  |
| 53.0     | 16.6                  | 49.3     | 8.9                   | 49.6     | 0.68                  | 49.0     | 0.40                  |
| 28.6     | 19.0                  | 27.0     | 11.7                  | 26.8     | 0.65                  | 26.8     | 0.48                  |
| 15.3     | 19.7                  | 13.8     | 13.9                  | 14.3     | 0.71                  | 13.9     | 0.68                  |

Table. Comparison of quantum yield of photocurrent among Metallo-Chlorophylls.

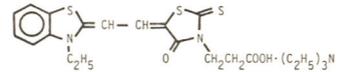
(0.05 mM M-Chl.a, 10 mM Q, QH<sub>2</sub>, 25 mM LiCl only Ag-Chl.a 0.04 mM)

メロシアン被覆電極の酸性中での分極挙動  
早稲田大学理工学部 \*繊維高分子材料研究所

○吉浦 昌彦, \*米谷 文雄, \*入山 啓治

1. 目的

メロシアン色素を用いた有機物太陽電池は、Exxonのグループにより試作され、エネルギー変換効率が1%以上であると報告された。<sup>1)</sup> 最近、我々は、第1図に示されるメロシアン色素(NK 2074)を用い、高変換効率を持つフォトダイオードを試作した。<sup>2)</sup> そこで我々は  $In_2O_3$  透明電極にNK 2074を被覆し、光電極反応を試みたので報告する。



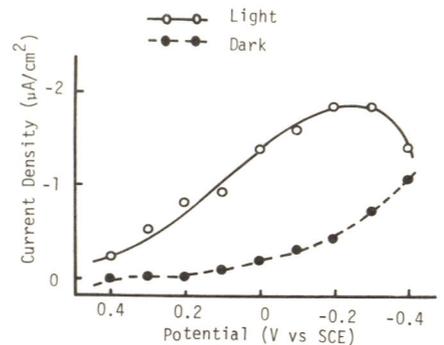
1図 メロシアン、NK 2074 の分子構造

2. 方法

NK 2074は、日本感光色素研究所にて合成されたもので、シリカゲル TLC<sup>3)</sup>により、単一のスポットを示すものが用いられた。 $In_2O_3$ 透明電極は、市販品(松崎真空)が購入され、熱イソプロパノールで洗浄されたものが用いられた。光電極反応は、窓わく式セルが採用され、電解質溶液は、0.5 N HCl または 0.2 M KCl が、Ar ガスにより溶存酸素を除去して用いられた。pH は McIlvaine 緩衝液により調節された。対極は白金線を使用し、光源は 500 W キセノン灯を用い、木層及び色ガラスフィルタ(Y-48)又は干渉フィルタを通し光照射した。メロシアン被覆電極は  $In_2O_3$  透明電極上に、NK 2074 クロロホルム溶液をキャストしたものが用いられた。

3. 結果

2図にNK 2074 ( $3 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>) 被覆電極の 0.5 N HCl 中での光照射時及び暗時の電流-電位曲線を示す。電解質溶液中では、カソード光電流が観測され、この電極は光カソードとして働くことがわかった。NK 2074はp型半導体性を示し、上記<sup>2)</sup>のフォトダイオードの結果と一致している。フラットバンドポテンシャルは pH = 1 で約 +0.5 V (vs SCE) であり、-35 mV/pH の pH 依存性が認められた。光電流の膜厚依存性は  $0.5$  mol/cm<sup>2</sup> より  $6 \times 10^8$  mol/cm<sup>2</sup> の膜厚では認められなかった。



(2図) NK 2074 被覆電極の 0.5 N HCl 中での電流-電位曲線.

- 1). A.K. Ghosh and T. Feng: J. Appl. Phys., 49, 5982 (1979).
- 2) 入山 5, Japanese J. Appl. Phys.: in press.
- 3) 吉浦、入山: 投稿準備中.

## メロシアン被覆電極を用いた可視光照射下での水の還元

繊維高分子材料研究所, \*早稲田大学理工学部

○水谷文雄, 入山啓治, 津田圭四郎, \*吉浦昌彦

## 1. 目的

色素被覆電極を用いた水の光電気化学的還元による水素発生は、広い波長領域の可視光を "Photofuel" として利用するという観点から、極めて興味深い課題である。すでに、メロシアン被覆電極 (MD-O TE) が光カソードとして作用することを明らかにした<sup>1)</sup>。ここでは、MD-O TE に可視光を照射しつつ定電流電解を行ない、水の理論分解電圧以下の浴電圧での水素発生を試みた。

## 2. 実験

メロシアン色素 NK 2074 のクロロホルム溶液を  $\text{In}_2\text{O}_3$  透明電極上にスプレーすることにより、MD-O TE を作製した。光源は Y-48 カットフィルタを併用した 500-W キセノンアークランプである。他の実験条件は前報<sup>1)</sup>と同様である。

## 3. 結果

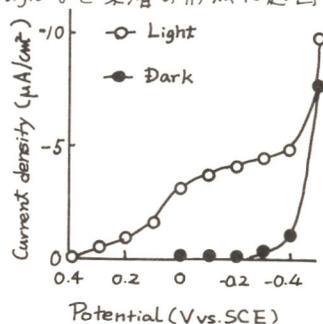
$1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  の NK 2074 をスプレー法により被覆した MD-O TE の光照射時ならびに暗時における電流-電圧曲線を Fig. に示す。Fig. に示される通り、スプレー膜では、カスト膜<sup>1)</sup>に比して大きな光電流が得られる。これは、"rough" な色素層の形成に起因するものと思われる。電流-電圧曲線から、光照射時は水の電気分解に要する浴電圧が低下することが予測される。実際、白金板あるいは炭素棒を対極として、光照射時および暗時における浴電圧を、電流規制下で測定したところ、Table に示すように光照射により著しく低下できることがわかった。

$2 \mu\text{A/cm}^2$  の定電流をセルに流し、光を照射しつつ 7 時間電気分解を継続した。この時、浴電圧は、初期値、0.98 V から全く変らなかつた。又、電解中、MD-O TE 上に気泡の付着が認められた。ガスクロマトグラフによる分析の結果、気泡は水素ガスであることを確認した。

電解終了後、MD-O TE 上の NK 2074 をクロロホルムに溶解し、TLC<sup>2)</sup>で分析した。この結果、NK 2074 の分解生成物は全く認められなかつた。

以上の結果から、MD-O TE による光電気化学的水素生産の可能性が示された。

MD-O TE の光電流アクションスペクトルの挙動についても言及する予定である。



| Current density ( $\mu\text{A/cm}^2$ ) | Cell Voltage (V) |       |
|--|------------------|-------|
|  | Dark             | Light |
| 1                                      | 1.26             | 0.77  |
| 2                                      | 1.48             | 0.98  |
| 3                                      | 1.50             | 1.04  |
| 4                                      | 1.53             | 1.24  |

\* Pt Anode

1) 吉浦, 水谷, 入山, 本予稿集 D229

2) 吉浦, 入山, 投稿準備中

ポリアセチレン電極の光電気化学的性質

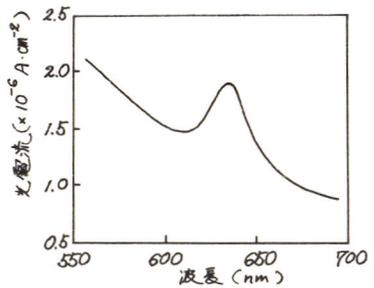
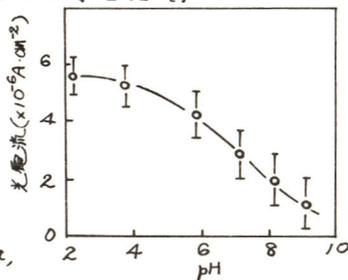
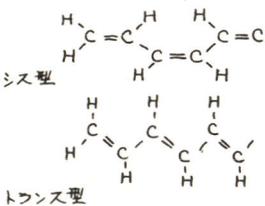
東工大資源研・白川英樹, 池田朔次, 相沢益男, 吉武順一, 鈴木周一

1. ポリアセチレン (CH)<sub>x</sub> はもっとも単純な鎖状共役性高分子半導体としてよく知られている。最近ポリアセチレン薄膜の調製技術が確立され、基礎および応用研究が急速に進化した。とくにトランス型ポリアセチレン膜は 700 nm の吸収極大を示すため、可視光を利用して得る有機材料としての応用が期待されている。本報ではポリアセチレン膜を湿式光電池の電極として使用することを目的とし、ポリアセチレン膜電極の光電気化学的性質を明らかにした。

2. 既報<sup>1)</sup>の方法によってトランスポリアセチレン膜(膜厚約 50 μm)を調製した。この膜(0.5×0.5 cm<sup>2</sup>)を加圧成型した後、片面から導電性接着剤を介してリードを取り、さらにエポキシ樹脂で絶縁被覆して電極とした。このポリアセチレン電極を所定 pH の緩衝液に浸漬し、Ag/AgCl 電極を参照電極として、対極の Pt 極とともにポテンシオスタットに接続した。電極面への光照射はレフレクターランプ(500 W)を光源とし、熱線カットフィルター、レンズ、干渉フィルターを介して行った。照射光のエネルギー測定はパワーメーター(UDT社製 Z/A型)を用いて行った。

3. ポリアセチレン電極の pH 5.7 リン酸緩衝液における暗電位は 65 mV/Ag-AgCl であった。なお窒素バブリングによって予め溶存酸素を除去した。この電極に 700 nm の光を照射したところ、電極電位は正方向に変化し、30 秒後には 190 mV/Ag-AgCl の定常値となった。この光応答は可逆的に繰返し認められた。光誘起電位の大きさは電解液の pH に着しく依存して変化し、酸性(pH < 5)およびアルカリ性(pH > 8)領域では減少し、pH 5~8 で極大となった。

定常法によって暗所および光照射下における電流-電位曲線を求め、それぞれの設定電位における光電流を測定した。また光電流の大きさと電解液の pH との関係を示めたところ、pH 5 以上では pH の増大とともに光電流は減少し、pH 10 ではほとんど光電流が得られなかった。一方 pH 5 以下の酸性領域では、pH の依存せずほぼ同程度の光電流が示された。光電流の照射光波長依存性を図に示す。折衷の通り、ポリアセチレンの可視部吸収に対応して 700 nm 付近に光電流の極大が認められ、ポリアセチレンの π → π\* 励起によって光電流が得られることが示された。



1) H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, *Polym. J.*, 4 (1973) 460.

# レドックス光電池の特性

横浜国大工 神谷 信行

## 1. 目的

レドックス系としてヨウ素-鉄イオン( $Fe^{2+}$ )系およびメチレンブルー(MB)-鉄イオン系の光化学反応を使った光電池の特性を調べる。

## 2. 方法

光源として1KWキセノンランプを用い、フレネルレンズを使うことにより光量と太陽光の12倍程度まで変化させ高濃度溶液の光化学反応を可能にし、電池特性を調べる。光化学反応については、恒温室中に置いた厚さ1mmのフローセルにそれぞれのレドックス溶液を送り込み光化学反応用の光源からの透過光をモノクロメータを通して調べ、定量した光電池としては $SnO_2$ 透明電極と、炭素繊維を対極とした構造のもの(厚さ2mm)両側とも恒温水層をはさむようにし、温度を一定に保つた。

## 3. 結果

光化学反応における温度の影響 レドックス系の光化学反応では光化学反応による生成物の生成と逆反応による原系物質の生成とが釣り合い、光定常状態になる。従って光定常状態の位置は温度によって変化する。図1は $I_3^-$ - $Fe^{2+}$ 系光化学反応における $I_3^-$ 濃度変化を示す。温度をあげると初期の反応速度は大きくなり、はやく光定常状態に達するが反応率は温度が高いほど小さくなる。これらの値から光化学反応および逆反応の活性化エネルギーはそれぞれ4.4, 12.1 kcal/molが求められた。

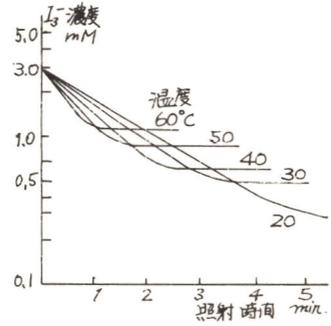


図1.  $I_3^-$ 濃度変化と温度

光起電力 MB- $Fe^{2+}$ 系の光電池の光起電力を図2に示す。 $SnO_2$  C電極の電位は銀塩化銀電極(SSCE)に対して記録した。電位変化は温度をあげると従って大きくなり、又、光遮断後の電位のもどりもはやい。起電力の大きさは温度が高い程低くなる傾向にあり、反応率が低くなるため、取り出される電流値もある温度と境にさがる。 $SnO_2$ , C電極電位は前者はあまり変化せず、後者が卑にシフトして還元MBの酸化がC電極上で $Fe^{2+}$ は $SnO_2$ で還元されているものと思われる。

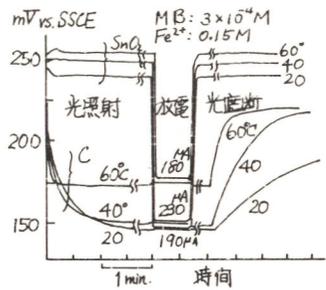


図2 光起電力と温度

色素濃度と光強度 太陽光強度 ( $0.1 W/cm^2$ ) 下では光化学反応が十分におこる濃度はMB系ではせいぜい  $6 \sim 8 \times 10^{-5} M$  程度、 $I_3^-$ - $Fe^{2+}$ 系では $I_3^-$ 濃度30mMくらいであり、これ以上にするには集光して光強度をさうに大にする必要がある。フレネルレンズで集光して太陽光の12倍程度まであげるとMB濃度では約10倍、 $I_3^-$ では20倍程度のもので使える。MB- $Fe^{2+}$ 光電池の電流値はMB濃度があるにつれて大きくなるが電流値は約3倍になり600μAが得られた。閉回路電圧は約100mVである。



E 101 ~ E 123

E 203 ~ E 232

E 会 場

LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>の金属水素化物の電極特性

東海大理 米村康信 若尾慎一郎

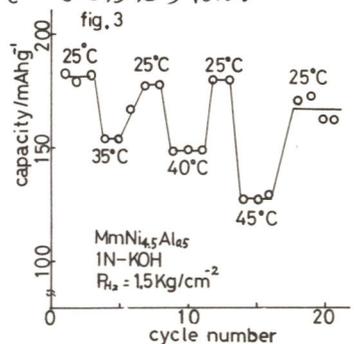
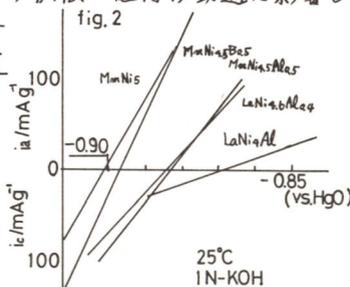
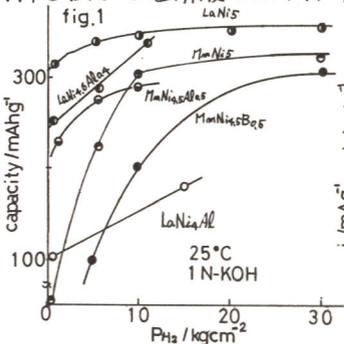
1. LaNi<sub>5</sub>, MnNi<sub>5</sub>の水素吸脱蔵可能な合金は電気化学的にもその水素を充放電でき電池電極として応用できる可能性がある。本実験はLaNi<sub>5</sub>, MnNi<sub>5</sub>のNi原子の一部をAl, Bで置換したLaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0.2~1.0), MnNi<sub>4.5</sub>X<sub>0.5</sub> (X=Al, B)の水素化物電極の電気容量, 充電効率, 分極, 高温試験等の電極特性を調べ, 二次電池電極としての可能性および電極反応の律速過程について検討した。

2. 用いた水素吸蔵性合金はプラズマ溶解炉で原料金属を組成比に混合して作った。Mn (Misch Metal) はLa 60%を含むものである。試料電極はこれらの金属粉末と黒鉛粉を重量比で7:3に混合し, 更にその合金に対して7%のポリエチレンまたはテフロンゾルを加え混合し, 発泡Niマトリクスに約0.3~0.7gをすり込み, 軽く加圧成形し, 1×10<sup>-5</sup> Torr, 160°C排気下で1時間焼成した。テフロンゾルの場合は370°Cで焼成。これらの金属水素物電極は正極にNi(OH)<sub>2</sub>極, 電解液1N-KOHを用い, その充放電特性を測定した。分極特性はpotentiostatを用いて非定常法により求めた。

3. 金属水素化物電池の勢図系水素圧依存性をfig.1に示す。LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>, MnNi<sub>4.5</sub>X<sub>0.5</sub>いずれも水素圧の増大にしたがい電気容量は増加する。また, Alの増加にしたがい容量が低下した。Al量の増加は平衡水素圧を引き下げるが, LaNi<sub>4.5</sub>Alでは平衡水素圧以上にもかかわらず低容量を示している。fig.2は分極特性をほぼ同じ70% charge量に対し比較したものである。Alの増加にしたがい分極特性は低下するが, B置換では逆の効果を示した。次に比較的高温耐蝕試験をみたのがfig.3である。MnNi<sub>5</sub>では25°C, 12回の充放電反復する間に300mAh/gから70mAh/g迄容量低下を示したのに対し, Al置換したMnNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>は45°Cでの3回の充放電後でも約10mAh/g程度の容量低下が認められるだけで高温耐蝕に大きな効果をもたらすことがわかった。過電圧-電流曲線では各試料ともTafelの式は成立せず, 電流は電荷移動過程と物質移動過程の混合の式に良く一致した。

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_a}{i_0} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_c}{i_0 - i_c} \quad (\eta: \text{過電圧}, \alpha: \text{移動係数}, i_0: \text{交換電流密度}, i_c: \text{限界電流})$$

限界電流の対数と $\eta$ から求めた活性化エネルギーからLaNi<sub>4.5</sub>Alでは金属内水素拡散が, 他の試料電極では電解液のOH<sup>-</sup>イオンの拡散が電荷移動過程に影響していると考えられる。



TiNi<sub>x</sub>系金属水素化物電極の製法と特性

(東海大理) 若尾 慎二郎 藤田 孝雄

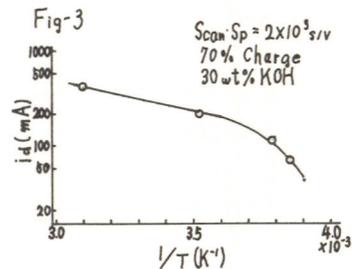
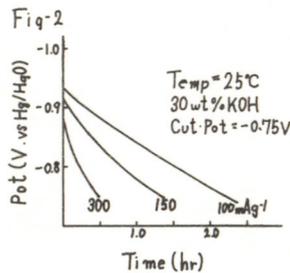
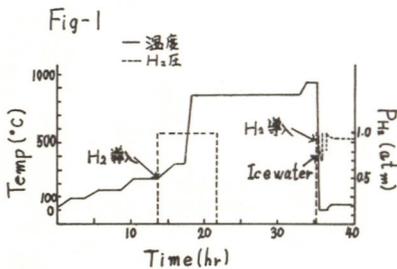
TiNi<sub>x</sub>系金属水素化物は電気化学的に水素を充放電することが可能で、実用電池電極の可能性が高いことが近年明らかにされて来た。しかし この電極の特性は焼結過程の条件により大きく影響される。本研究では発泡Niマトリクスを構造支持体を使用し、高容量で分極特性の良い焼結体電極を製造する方法を検討した。また えられた電極の分極特性放電特性、および電極反応機構を検討した。

1 水素化チタン、カルボニルNi粉末、空隙剤として蓆酸ニッケルをTiNi<sub>0.52</sub>Ni<sub>0.08</sub>(Ni<sup>2+</sup>は空隙剤の還元ニッケル)の割合で混合し、これを発泡Niマトリクスに可能なかきりすり込みプレス、焼結した。焼結は石英管内で排気下で乾燥、空隙剤結晶水の脱離、熱分解、水素還元をへて850°C, 15hr フプいて950°C 1hr で焼結合金化した。冷却は炉をはずし強制風冷500°Cで水素を導入し、400°Cより氷水に反応管をつけ急速に0°Cまで冷却した。

製造上の特性に影響する因子として焼結温度、焼結時間、冷却速度が考えられるが、一般的に焼結時間を長くすると容量は増加し、またある程度焼結が進行したのち温度を高めることでも容量は増加した。また特に冷却速度を速くすることが高容量のものをうるのに効果的であった。このようにして330~340mAh/g程度の高容量の電極が再現性良く得られた。

2 TiNi<sub>0.6</sub>マトリクス型電極を使用し25°C分極特性を調べた。実効容量の90%の充電状態で120mAh/40mVの分極特性を示し、発泡マトリクスを使用しないTiNi<sub>0.6</sub>ベレット型電極の約2倍の電流が流れた。また分極特性は10%充電状態以上ではほとんど変化がなかった。Fig-2に25°Cでの定電流放電特性を示した。発泡Niマトリクスを構造支持体とすることは電極の機械的強度をまし、集電効果を良くする点で有効と考えられる。

3 TiNi<sub>0.6</sub>マトリクス型電極を用いて30wt% KOH, 開放系でポテンシオスタットを用いて限界電流が現れるまでアノード分極を行った。T<sub>lim</sub>曲線には直線部はなくTafelの関係を示さない。この曲線を解折した結果この水素化物電極のアノード分極では電荷移動過程と拡散過程の混合支配と考えた。またln*i*<sub>0</sub>~1/γの勾配はほぼ0°C付近で屈折し(Fig-3) 拡散活性化エネルギーは高温側で3.1kcal/mol, 低温側で7.4kcal/molであったことから、高温側ではOH<sup>-</sup>の反応面への拡散が、低温側では金属中の水素の拡散が電荷移動過程に影響すると考えた。



## 活性炭素繊維不織布を用いた酸素水素燃料電池の放電特性

近畿大学理工学部応用化学科

○岡原治男、安達健治、上村典良、郷原寛幸、外村徳三

目的 我々が、常温型酸素水素燃料電池用電極材として、東洋紡の活性炭素繊維不織布を用いたのは、これの有する柔軟性による成形の行ないやすさ、通気抵抗の低さ等に着目したからである。同繊維に、各種の貴金属触媒を附着させ、空気電池及び燃料電池として組み立てた時の放電特性について研究を行なった。なお併行して、備長炭を原料とした活性炭素電極を成作し、不織布電極に用いたのと同様の触媒を附着させ、空気電池を使用して放電実験を行ない、前記の電極との比較検討を行なった。

方法 活性炭素繊維不織布には、表面積が単位重量当り  $1000 \text{ m}^2$ 、 $1500 \text{ m}^2$  の二種類があり、それぞれ KF-1000、KF-1500 の名称で呼ばれている。これを直径  $40 \text{ mm}$  の円形に切断した後、触媒の附着は、金、白金、パラジウムの3%塩化物水溶液に24時間浸漬した。乾燥後、水素気流中  $350^\circ\text{C}$  で1時間還元を行なった。防水処理には、ポリエチレンのトリフレン溶液を浸漬させて減圧乾燥後、約  $120^\circ\text{C}$  で加熱した。こうしてできた電極を環状のシリコンゴムで鋼状ステンレスと突にはさみ、両端をステンレス板で圧着し半電池とした。空気電池とする場合には、対極に亜鉛棒を、燃料電池には、この半電池を二組用いて圧搾機型に組み立てた。水素極、酸素極の各々の放電電位はルンペン管を絶縁環を通してN-甘汞電極を用い測定した。不織布電極と比較するために使用した活性炭素電極は、備長炭を原料として成型した後、焼成、水蒸気賦活した。これに触媒添加後、防水加工を行ない、空気電池に組み立てた。両電池ともに、不織布電極の時は  $4 \text{ mA/cm}^2$ 、活性炭素電極は  $20 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で放電を行なった。

結果 空気電池に用いた時に、KF-1000電極は、活性炭素電極に較べ、一般的に立ち上がりが遅い。但し、白金附着の場合には、どちらの電極ともに、すみやかに立ち上がりを示す。KF-1500電極は、その表面積の大きさから、KF-1000電極に較べ、さらに高い効率を期待したが、パラジウムを附着させた場合には、かえって放電電位が安定したかった。白金附着の時は、KF-1000、KF-1500ともに、類似した立ち上がりや、放電電位  $0.97 \text{ V}$  を示し、表面積の差を認められなかった。全体的に活性炭素電極と比較すると、必ずしも性能が良いとは言えない。触媒の種類によれば、不織布電極の方が効率が低く同繊維の有する表面積の大きさが、有効に作用している様には思われなかった。又、燃料電池に組み立てて放電を行なったが、KF-1000、KF-1500共に、同じ触媒に於ては、極間電位  $0.46 \sim 0.5 \text{ V}$  と、あまり差がなかった。水素極は、白金、パラジウム附着共に安定して放電したが白金附着の時の酸素極は、その減速が、他の触媒に較べ激しかった。走査型の電子顕微鏡で不織布を撮影すると、3000倍で、パラジウム、金は、その粒子を明確に確認できたが、白金については、10000倍でも確認できなかった。しかしながら、X-線分析では、白金、金、パラジウム共に金属として還元されて附着している事を確認した。

# 空気電池用触媒の検討

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所

平井敏郎, 山本準一, 山路昭彦

1. 緒言 空気電池に用いる空気極の特性向上のために、電極構造の改善とともに触媒添加による活性化が必要である。本研究では種々の物質でその触媒効果を検討した。その結果を報告する。

2. 実験方法 触媒効果の評価は、一定量の検討物質を担持した空気極の分極曲線から行なった。また、反応機構の検討のために、 $H_2O_2$ 分解速度の測定と、 $O_2$ 分圧による开路電圧(OCV)の測定を行なった。電解質は、いずれも1N KOHであり、分極測定には、対極にPt、参照電極にAg-AgClを用い、一方、OCVの $O_2$ 分圧依存性には参照電極SCEを用いた。 $H_2O_2$ の分解測定は、1N KOH 50ml中に、3wt%  $H_2O_2$  0.5mlと検討物質50mgを加え一定速度で攪拌して発生する $O_2$ 量の体積から求めた。

3. 結果 最も良好な触媒効果を示すのは、白金担持の活性炭(CPt)、白金黒であったが、有機物としてコバルトフタロシアニン(CoPc)、シアノコバラミン(VB<sub>12</sub>)のCo錯体が良好な触媒効果を示し、Tafel slopeの傾きも前者に比べて緩かった。 $H_2O_2$ の分解速度から求めた反応中間体 $HO_2^-$ の分解速度定数 $k_c$ とOCVを比較すると、 $k_c$ が大きければOCVは貴と成る傾向にある。2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン $Q$ の $Cu^{II}$ キレートとヘモグロビンが $k_c$ が大きいのにもかかわらずOCVが貴と成っていないのは、電解液中に溶出してしまうためと考えられる。CoPc, VB<sub>12</sub>について $O_2$ 分圧によるOCVの変化を調べた結果は、いずれも2電子反応であることを示した。従って、これらの物質を担持した空気極では、2電子関与の電気化学反応により中間体 $HO_2^-$ を生じ、これが化学的に分解し $O_2$ を発生して再び電気化学反応に寄与する反応機構をとり、 $HO_2^-$ の分解促進により触媒効果を発現すると考えられる。

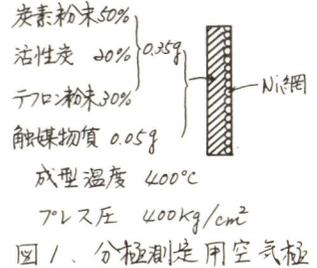


表1. 各物質の触媒効果

| 触媒  | OCV[V] | Tafel slope<br>( $\frac{1}{mV/decade}$ ) | $k_c$ [g <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] |
|---|--------|--|--|
| 無添加                                       | 0.078  | 136                                      | $1.35 \times 10^{-3}$                      |
| C(Pt)                                     | 0.23   | 120                                      | $7.84 \times 10^{-2}$                      |
| 白金黒                                       | 0.172  | 76                                       | $6.54 \times 10^{-2}$                      |
| ヘモグロビン                                    | 0.104  | 88                                       | $2.03 \times 10^{-2}$                      |
| CoPc                                      | 0.120  | 40                                       | $1.48 \times 10^{-2}$                      |
| VB <sub>12</sub>                          | 0.110  | 52                                       | $2.94 \times 10^{-3}$                      |
| 2-ヒドロキシ-1,4-<br>ナフトキノンの<br>$Cu^{II}$ キレート | 0.140  | 84                                       | $1.01 \times 10^{-1}$                      |

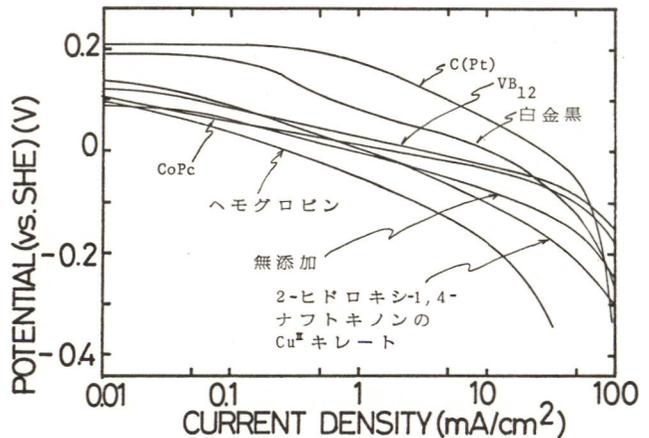


図2. 各物質を担持した空気極の分極曲線

# 有機カソード活物質を用いたリチウム電池の検討

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所

○ 山本 準一 山路 昭彦

1. 緒言 リチウムをアノードとした電池系において、有機カソード活物質として無金属フタロシアニンや種々の金属フタロシアニンを選び、その電池特性を検討した。

2. 実験方法 図1に示すセルにより、定電流放電試験を行った。電解液は脱水した1N, LiClO<sub>4</sub>/PC 溶液を用い、カソード合剤は、130°Cで5時間以上真空乾燥したフタロシアニンと、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作製した。セルの作製および測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス中で行った。

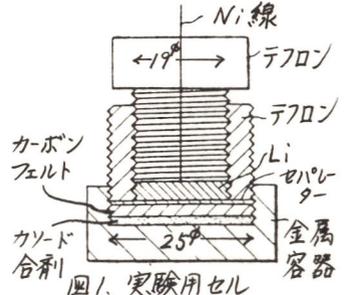


図1. 実験用セル

3. 実験結果 表1に放電試験の結果の1例を示す。1mA放電においては、NiPcが最も大きな放電容量を示し、エネルギー密度はFePc, MnPc, NiPcが大きい。3.14mA放電においては、β-H<sub>2</sub>Pcの特性が優れている。

図2にβ-H<sub>2</sub>Pcの充放電曲線(1.5hr充電-0.5hr休止-1.5hr充電-0.5hr休止)を示した。99回の充放電くり返し後も、放電電圧は1V以上を示した。

以上の結果から、フタロシアニンは基本的にリチウム二次電池用カソード活物質として使用可能であることが判明した。

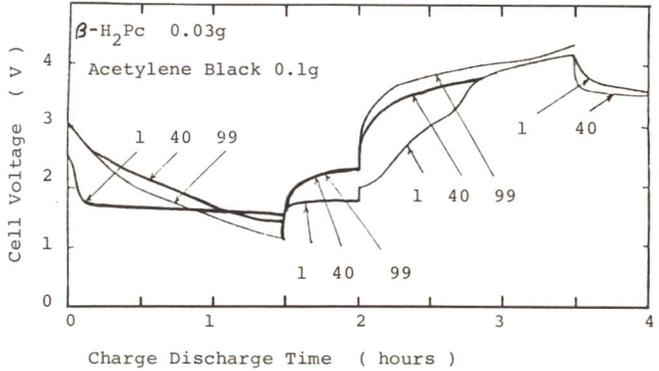


図2 β-H<sub>2</sub>Pcの充放電特性(3.14mA定電流)

表1 フタロシアニンのカソード活物質特性(活物質0.1g, アセチレンブラック0.1g)

| 活物質                  | OCV (V) | 1 mA 放電  |               |                    |             | 3.14 mA 放電 |               |                    |
|----------------------|---------|----------|---------------|--------------------|-------------|------------|---------------|--------------------|
|                      |         | 平均電圧 (V) | 容量 *1 (Ah/Kg) | エネルギー密度 *1 (Wh/Kg) | 第1平坦部電圧 (V) | 関与電子数 (n)  | 容量 *1 (Ah/Kg) | エネルギー密度 *1 (Wh/Kg) |
| β-H <sub>2</sub> Pc  | 3.00    | 1.4      | 870           | 1190               | 1.7         | 16.7       | 690           | 990                |
| MnPc                 | 3.20    | 1.6      | 1400          | 2240               | 1.7         | 29.7       | 280           | 430                |
| FePc                 | 3.26    | 1.6      | 1440          | 2300               | 1.9         | 30.5       | 460           | 730                |
| NiPc                 | 3.12    | 1.3      | 1710          | 2220               | 1.6         | 36.5       | 280           | 370                |
| ZnPc                 | 3.00    | 1.3      | 800           | 1040               | 1.5         | 17.2       | 310           | 410                |
| SnCl <sub>2</sub> Pc | 3.05    | 1.6      | 700           | 1120               | 2.4         | 18.3       | 380           | 600                |

\*1 フタロシアニン重量当りの値(1V cut off), Pc: フタロシアニン

WO<sub>3</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をカソード材として用いたリチウム電池の充放電特性

岩手大学・工学部 ○熊谷直昭・丹野和夫  
・煙山利昭・佐藤清忠・岩田純蔵

1. 目的 近年、高エネルギー密度をもちLiを負極とするいわゆる非水溶媒・リチウム電池の開発研究が活発に行なわれている。本報告ではWO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を正極活性物質として用いたリチウム電池の充放電特性や構造変化などについて調べ、その二次電池化の可能性について検討した。

2. 方法 正極活性物質のWO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>には市販の試薬を用いた。これらの酸化物とグラファイトを1:1で混合し、3000 Kg/cm<sup>2</sup>でNi網に圧着、成形して用いた。電解液は水分含量100 mg Kg<sup>-1</sup>以下の1 M LiClO<sub>4</sub>-PC溶液を用いた。実験用セルはガラスフィルターを介して正極室を2つの対極室ではさんだ二重H型セルを主として用いた。リチウム負極および参照極はリチウムブロックから切り出したものをNi網に圧着、成形して用いた。測定はアルゴン雰囲気下、23°Cで行なった。

3. 結果 WO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>正極の電位走査による電流-電位曲線を1 M LiClO<sub>4</sub>-PC中で測定したところ、両正極とも可逆的な酸化還元反応を示すことが観察された。放電率(いずれも2電子還元として)と閉路電圧との関係から(Fig. 1)、放電率の増加とともにOCVが少しずつ低下し、単一の放電生成物を生じる連続的な放電反応が起ることを示している。放電率10%、0.20 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充放電をくり返すと(Fig. 2)、放電電位はサイクル回数とともに少しずつ低下するが、両者とも2.0V付近の電位で300サイクル程くり返しできた。また3.0kΩの定抵抗放電、0.75 mA/cm<sup>2</sup>の定電流充電、放電終止電圧1.2Vの深い放電条件でWO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池を充放電したところ、いずれも7~8回くり返しできた。X線回折やLiイオン分析などにより充放電にともなう正極の構造変化を調べたところ、WO<sub>3</sub>では放電前の構造はa=7.29Å, b=7.52Å, c=3.84Å, β=90°53'の単斜晶系であるが、5~15%放電後a=3.74Åの格子定数をもつ立方晶系に転移することが見い出された。さらに充放電でこの相転移は可逆的に起る。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>では放電前はa=6.19Å, b=3.65Å, c=3.94Åの格子定数の斜方晶系であり、充放電で骨格構造は変化することなく放電で結晶格子の膨張が起り、充電でその格子にもどることがわかった。

したがって次式に示すように、充放電でWO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の格子中にLiイオンが浸入、脱出するポグチミカル反応が起ることがわかった。

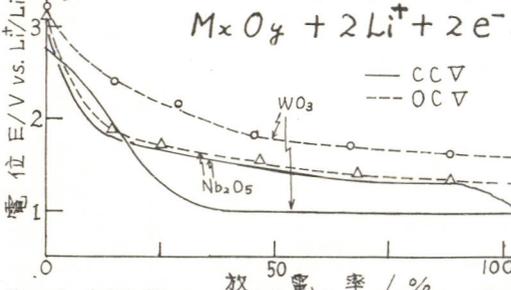


Fig. 1 閉路電圧および放電電位と放電率との関係

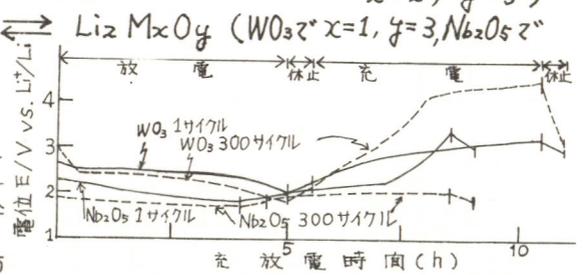


Fig. 2 充放電くり返し特性 (放電率10%)

# 新型フッ化黒鉛 $(C_2F)_n$ -リチウム電池の放電特性

京都大学工学部

渡辺信淳, 泉谷敬次郎, 上野和夫, 遠藤正則

## 1. 目的

新型フッ化黒鉛  $(C_2F)_n$  を正極活性物質とするリチウム非水溶液系電池は従来のフッ化黒鉛  $(CF)_n$  を使った電池よりも高い放電電位を示し、又生成収率も  $(C_2F)_n$  は  $(CF)_n$  よりも高いため高エネルギー密度電池の新しい正極活性物質としての応用が期待されている。本研究では  $(C_2F)_n$  極と  $(CF)_n$  極の電極挙動について、基礎的な比較を行なうと共に、 $(C_2F)_n$  極の放電特性に出發炭素材の粒径の相違、及び熱処理がどのような効果を示すかを検討した。

## 2. 方法

$(C_2F)_n$  はマダガスカル産天然黒鉛を出發炭素材に用い、 $400^\circ C$ 、 $160 Torr F_2$  中で、4日ないし2週間、反応させて得られた。フッ化黒鉛と膨張化黒鉛を混合し、 $3600 kg/cm^2$  の圧力で約1分間圧縮して、直径9mmのペレット状に成型したものを正極に用いた。参照極、及び負極にはリチウム金属を用い、リチウム負極はニッケル網によって電氣的接続を行なった。電解液は通常の方法で乾燥させた1M  $LiClO_4$ -プロピレンカーボネイト系を用いた。電池セルは負極を正極の両側に配置させたガラス製セルを用い、定電流放電曲線、及びO.C.V.-放電率曲線を測定した。なお、測定はすべて $30^\circ C$ アルゴン雰囲気の中で行った。

## 3. 結果

Fig.1には粒径の異なる天然黒鉛から合成した種々の  $(C_2F)_n$  極の定電流放電曲線 ( $0.5 mA/cm^2$ ) を示す。 $(C_2F)_n$  の粒径が増大するにつれて、放電電位は低下し、放電容量は増加する傾向を示した。Fig.2には未処理の  $(C_2F)_n$  極と、 $600^\circ C$ 、 $F_2$  中で熱処理した  $(C_2F)_n$  極についてそれぞれ定電流放電曲線を示す。熱処理した  $(C_2F)_n$  極は未処理のものよりも、放電電位は低下するが、放電容量は明らかに増加し、又、電位の平坦性も向上した。O.C.V.-放電率曲線から、 $(C_2F)_n$  極は放電率70%付近まで、 $3.0 \sim 3.3 V$  のO.C.V.を示した。

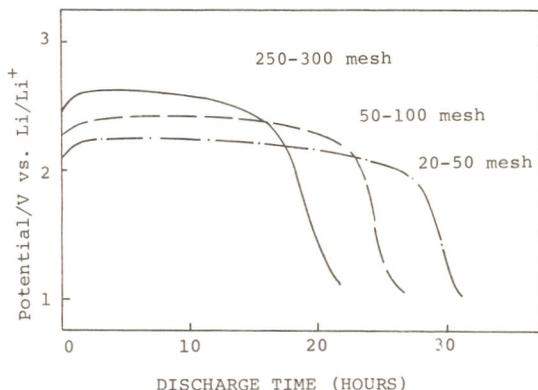


Fig. 1. Galvanostatic discharge curves

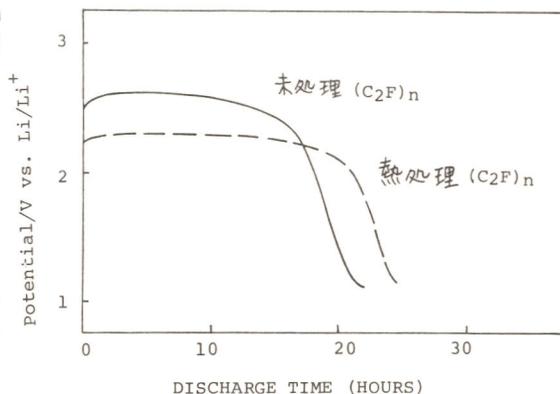


Fig. 2. Galvanostatic discharge curves

# Li電池用正極活物質の検討

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所

山路昭彦 山本準一

1. 緒言 近年エレクトロニクス急速な発展とともに、小形で軽量の電子機器が開発され、それに内蔵される電池の小形軽量化が望まれるとともに、高エネルギー密度を有する新しい電池系の開発が盛んに行なわれるようになってきた。我々は高エネルギー密度が期待できるLiを正極とする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。今回は  $FeS_2$  形構造を有する  $MnSe_2$  及び  $MnTe_2$  を正極活物質として用いた場合の特性について報告する。

2. 実験方法  $MnSe_2$  及び  $MnTe_2$  は石英アンブル中に化学量論比の元素を真空封入し、いずれも  $550^\circ C$ 、100時間加熱を行って作製した。粉末X線回折の結果では、それぞれ単相に加えて、 $MnSe$ 、 $MnTe$  及び未反応の  $Se$  と  $Te$  が若干混入していた。

電解液にはモレキュラシーブで脱水した 1M,  $LiClO_4 / PC$  (プロピレンカーボネート) 溶液を用いた。同溶液の水分は 80ppm であった。正極活物質は乳鉢で粉砕後  $130^\circ C$  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ングラフと混合後、電解液で練って正極合剤とした。電池セルは図1に示したものと用いた。放電は定電流で行い。セルの作製及び測定はドライボックス中で行った。

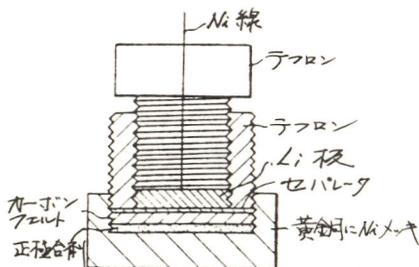


図1 実験用電池セル

3. 実験結果 図2、図3に定電流放電特性を示す。1mA放電、終止電圧1Vまでのエネルギー密度は  $MnSe_2$  : 919 Wh/kg, 平均電圧: 1.84V,  $MnTe_2$  : 767 Wh/kg, 平均電圧: 1.64V であった。関与電子数は  $MnSe_2$  の場合2V終止電圧で  $n=2$ ,  $MnTe_2$  の場合1.75V終止電圧で  $n=3$  と計算できる。 $MnSe_2$ ,  $MnTe_2$  は  $FeS_2$  (Pyrite) 形の構造を有する化合物であり、 $FeS_2$  と同様の充電が可能であると考え実験を行ったが、 $MnSe_2$  の場合2Vからの充電 (550 Wh/kg 放電時から) を行っても良好な充電特性は得られていない。これは  $MnSe_2$  中への  $MnSe$  及び  $Se$  の混入が原因と考えられ現在更に検討を行っている。

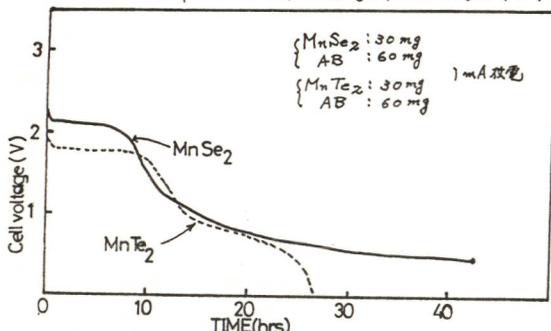


図2.  $MnSe_2$ ,  $MnTe_2$  の放電特性

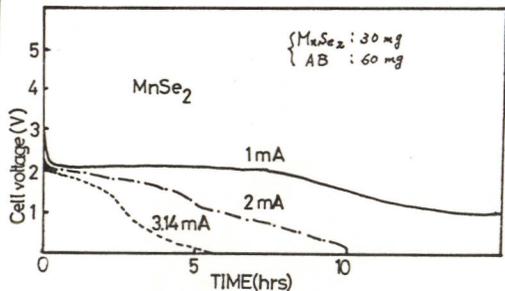


図3.  $MnSe_2$  の放電電流依存性

## 1.5V系リチウム電池の正極活物質の検討(II)

三洋電機株式会社 技術本部 塩屋研究所

池田安之助 生川訓 中井繁博

## 1. 目的

筆者等は前報(1,2)において、1.5V系リチウム電池の正極活物質としての各種酸化物、各種硫化物等を用いた電池について、その放電特性および各種分析機器を用いた電池放電生成物の分析結果について報告した。本報告では、主に硫化鉄を正極活物質として用いて扁平形リチウム電池を試作し、その放電特性および放電生成物のX線回折、イオンマイクロアナライザー等を用いて電池反応機構を検討した結果について述べる。

## 2. 方法

正極活物質である硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )および酸化銅( $\text{CuO}$ )等は、市販試薬をそのまま用いた。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ライカイ機により混合し、成型した後、所定の温度で加熱乾燥したものを正極とした。

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、ステンレス網集電体に圧着した。

電解液として、プロピレンカーボネートと低粘度溶媒とを各々蒸留精製し、これらの混合溶媒に、加熱乾燥した過塩素酸リチウムを溶解して一定濃度とした有機電解液を用いた。

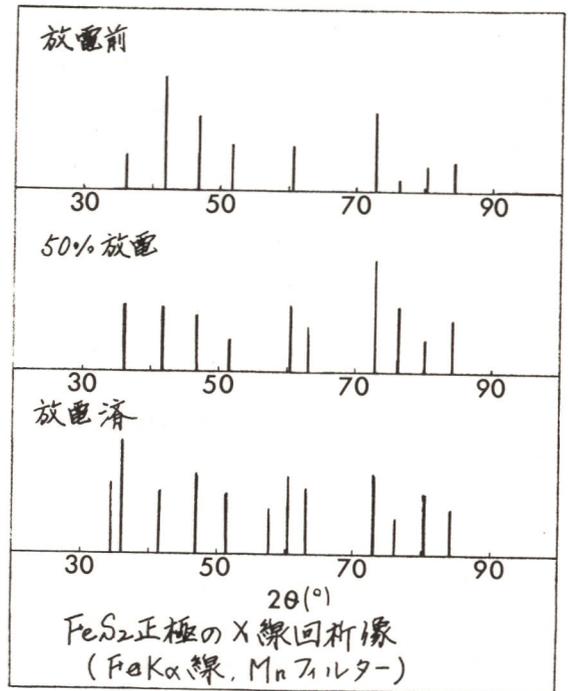
以上により、外径12mm、厚み2mmの電池を試作して、以下の検討用テストセルとした。

## 3. 結果

右図に、 $\text{FeS}_2$ を正極として用いた電池の放電前、50%放電時および放電後の正極合剤のX線回折像を示す。放電後でも、 $\text{FeS}_2$ 結晶の回折ピークが認められる。一方 $\text{CuO}$ の場合には、金属銅が強く観察された。その他イオンマイクロアナライザー等での分析結果も合わせて、放電機構を比較検討した。

(文献)

1. 池田, 生川等. 第19回電池討論会講演要旨集 P58(1978)
2. 池田, 生川等. 電気化学協会第46回大会講演要旨集 P9(1979)



## リチウム非水溶媒電池の中での無機系正極活物質の反応とその活性度

京都大学工学部

竹原善一郎, 牧野一郎, 西村盾彦, 吉沢四郎

目的:ニ酸化チタン、ニ酸化ケイ素、酸化鉛、酸化銀、などの酸化物は、リチウム非水溶媒系電池の正極活物質としての応用が期待される。これら酸化物の放電特性を調べ、これを基にして、放電反応機構を比較した。特に、ニ酸化チタンについては、数種のカチオンをドーパした試料に熱処理を加え改質し、これら処理条件が電池活物質としての性質に対していかなる効果をもたらすか検討した。

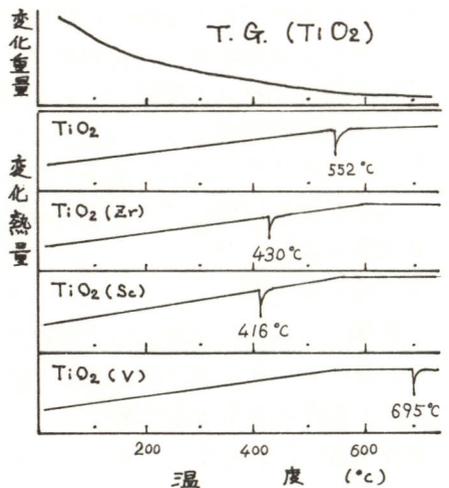
方法:市販のニ酸化ケイ素、酸化銀、酸化鉛、および、テトラインプロピルチタネートより作成したニ酸化チタンを出発原料に用い、アセチレンブラックポリエチレン粉末を加えて合剤ペレットとした。ニ酸化チタンでは、テトラインプロピルチタネート中にドーパする、Sc, V, Zr のカチオンを1/2%添加した。電解液には充分脱水したプロピレンカーボネートを用いた。定電流放電曲線、一定量放電後の電位回復曲線を測定し、これら結果を熱天秤や、X線回折による活物質の状態変化と比較した。

結果:表1にカチオンをドーパし、400°C, 600°C, 800°Cで熱処理したニ酸化チタンの $\sqrt{D}/\phi$ 値を示すDは酸化物中でのリチウムイオンの拡散定数、 $\phi$ は酸化物の表面の活性点の数に反比例する量である。この値が大きいことは、リチウムイオンの正極活物質中での拡散が速く、しかも表面での反応活性点が多いことを意味していることを示す。バナジウムを添加して、600°C, 800°Cで熱処理したものの値が大きく、何らかの効果が認められる。図1に熱天秤を用いた各試料についての熱重量変化と、アナターゼニ酸化チタンのルチル化温度を示す。バナジウムをドーパした試料の場合、ルチル化に対する負の食媒性によりルチル化温度が上がる。一方、温度が

700°C付近に至るまで結晶水の蒸発による重量低下が認められ、バナジウムを加えることにより、アナターゼの状態に結晶水をほぼ100%除去することが可能になり、それが電池活物質としての性能向上をもたらしたという結論に達した。ニ酸化ケイ素、酸化銀、酸化鉛なども電池活物質としての性質を示すが、後2者は、ニ酸化チタンとは、やや異なる放電機構で反応が進むものと推察された。

表1. 種々の金属をドーパしたニ酸化チタンの $\sqrt{D}/\phi$  (min<sup>1/2</sup>)の値

|                       | 熱処理温度(°C) |       |       |       |
|-----------------------|-----------|-------|-------|-------|
|                       | —         | 400   | 600   | 800   |
| TiO <sub>2</sub>      | 0.323     | 0.318 | 0.308 | 0.300 |
| TiO <sub>2</sub> (Zr) | 0.331     | 0.321 | 0.307 | 0.310 |
| TiO <sub>2</sub> (Sc) | 0.333     | 0.321 | 0.303 | 0.300 |
| TiO <sub>2</sub> (V)  | 0.320     | 0.379 | 0.482 | 0.471 |

図1. TiO<sub>2</sub>の重量変化と熱量変化

# 非水系電解質中での無水ピロメリト酸の電極反応

京都大学 工学部

竹原善一郎, 西村 盾彦, 吉澤 四郎

## 1. 目的

無水ピロメリト酸 ( $\text{O} < \text{OC} < \text{C} > \text{CO} > \text{O}$ ) は、1モル過塩素酸リチウム・プロピレンカーボネート溶液中でリチウム負極と組み合わせると、開路電圧3V、4電子反応として理論エネルギー密度 1320 WH/kgの正極活性物質となる。利用率は低いが、ピロメリト酸 ( $\text{HOOC} < \text{C} > \text{COOH}$ ) を添加することにより、利用率は大幅に向上し、活性化される。その活性化メカニズム、および、反応メカニズムを研究した。

## 2. 方法

図1. に示すようなセルを用いて電位走直法を行った。作用極には発光分光分析用カーボンを用い、無水ピロメリト酸は1モル過塩素酸リチウム・プロピレンカーボネート溶液に0.05モル溶解させて実験を行った。ピロメリト酸は

プロピレンカーボネートに溶解しないので、本研究には用いなかった。なお、水分含有量の測定にはカルフィッシャー水分測定法を用いた。

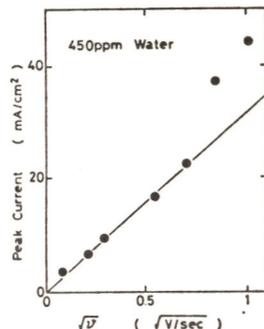
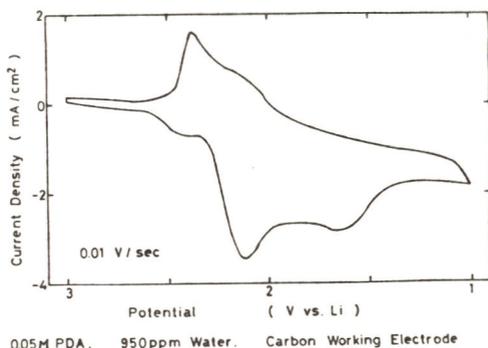
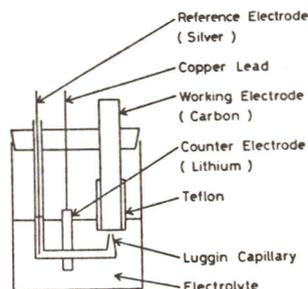
## 3. 結果

図2. に無水ピロメリト酸を0.05モル溶解させた時の電位走直線図を示す。

白金平板電極を作用極に用いると、連続して電位を走直させた時に大幅に電流値が減少し、発光分光分析用カーボンを用いても同様であった。そのため、測定は発光分光分析用カーボンの新生面を切り出して行った。

ピーク電流値と電位走直速度の平方根の関係を図3. に示した。これより、無水ピロメリト酸の還元反応は拡散支配であることがわかる。

また、白金平板電極を使用した時と比較して、還元側のピークの形状は同じであるにもかかわらず、白金平板電極の時はない酸化ピークが測定されている。そのため、電荷移動後の後続化学反応が変化していると思われる。



## 銀触媒をつけた MnO<sub>2</sub> による H<sub>2</sub> ガスの吸収

ユニオンカーバイド 110-マ中研 小沢 昭 弥

**目的** H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガスは反応して H<sub>2</sub>O になりうるが、この反応が進行するためには、Pt 黒、Pd 黒などの触媒が必要である。これと同じく、MnO<sub>2</sub> が H<sub>2</sub> ガスと反応する (MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → MnOOH) ためには、MnO<sub>2</sub> 粉末の表面に Pd などの触媒をつけて、H<sub>2</sub> を H に解離させないとその反応は殆んど進行しない。このための触媒として Pd, Pt が有効であること、これら触媒は、MnO<sub>2</sub> という高い電位の物質と持っているので、実際に有効に働いているのは金属 Pd ではなく PdO<sub>x</sub>, PtO<sub>x</sub> などであること、PtCl<sub>4</sub>, PdCl<sub>4</sub> などの塩も有効な触媒であることを先に報告した (1, 2, 3)。今回は MnO<sub>2</sub> の表面に Ag, Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O 塩などをつけること、Ag-Mn 触媒が生成し、これがすくなく触媒となって MnO<sub>2</sub> が H<sub>2</sub> ガスを速かに吸収することを見つけたので報告する。Ag は Pt, Pd と異り、電池に使用した場合、その触媒の Ag が溶出して陰極 (Zn) に析出して、Zn の Corrosion を促進しないという利点がある。

**方法** 表 1 に示す 1 から 15 までの組成の粉体混合物を 10 cc のビーカーに入れ、これに 0.2 cc の水を加えて振る。これを 110 - 150°C で 15 - 16 時間乾燥し、ほぐして粉末に、土壌前報 (1) のような装置で H<sub>2</sub> ガスの吸収速度を測定した。

**結果** 水素吸収量の大きい状態は、表 1 の No. 2, 3, 12, 13 などとみられるように、MnO<sub>2</sub> の表面に金属銀の粉末、Ag を含む塩、Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O などが均一に附着したと考えられる場合である。要するに Ag (原子又はイオン) と Mn (Mn(III) 又は Mn(IV)) の接触が触媒を形成するようである。MnO<sub>2</sub> が少なく Ag<sub>2</sub>O が多い状態 (No. 14, 15 など) では H<sub>2</sub> 吸収量は小さい。又 Ag<sub>2</sub>O 又は Mn を PbO<sub>2</sub> 上につけても (No. 4, 5 とみられるように) H<sub>2</sub> 吸収量は小さい。熱力学的には PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O などが H<sub>2</sub> ガスと反応するに充分なポテンシャルをまつている。要するに Ag-Mn 触媒が形成されないと水素ガスの吸収が著しくおそい。

**応用** これらの水素吸収剤は、乾電池の中に使用したり (4)、電池を密封した容器中で充放電するとき発生した H<sub>2</sub> ガスを除去するのに使用することからできる (5)。

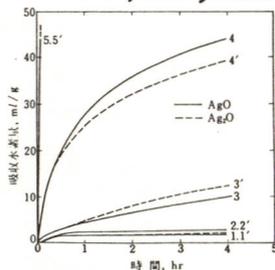
(1) 小沢 J. Electrochem. Soc. 123, 1193 (1976)

(2) 小沢 電化 46 80 (1978)

(3) 小沢 U.S. Pat. 3,893,870 (1975), 3,939,006 (1976) 他

(4) 公南 日本特許 54-99942 (Aug. 7, 1979)

(5) Naval Mine Engineering Facility Report TE-1-77, TEM 8550



Ag<sub>2</sub>O 又は AgO の % は以下の通り  
 1.1': 0.1%, 2.2': 0.3%, 3.3': 1%,  
 4.4': 3%, 5.5': 10%  
 Ag-MnO<sub>2</sub> による水素の吸収 (試料 1.0 g)

表 1 水素吸収剤に必要な Ag-Mn 触媒の検討

| 組 成*   | 4 時間 の<br>水素吸収量<br>(ml) |
|--|-------------------------|
| 1. 1.0g Ag <sub>2</sub> O + 0.1g MnSO <sub>4</sub>   | 21.7                    |
| 2. 1g Ag 粉 + 1.0g MnO <sub>2</sub>   | 37.0                    |
| 3. 0.1g Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 1.0g MnO <sub>2</sub>                           | 55.2                    |
| 4. 1.0g PbO <sub>2</sub> + 0.1g MnSO <sub>4</sub> + 0.1g AgNO <sub>3</sub>                 | 4.5                     |
| 5. 1.0g PbO <sub>2</sub> + 0.1g AgNO <sub>3</sub> + 0.1g KMnO <sub>4</sub>                 | 9.0                     |
| 6. 0.03g NiO <sub>2</sub> + 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub>                | 53.1                    |
| 7. 0.03g CuO + 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub>                             | 50.7                    |
| 8. 0.03g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub>  | 39.3                    |
| 9. 0.03g MnO <sub>2</sub> + 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub>                | 27.2                    |
| 10. 0.03g Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub> | 47.4                    |
| 11. 0.03g V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub>  | 33.3                    |
| 12. 0.03g Ag <sub>2</sub> O + 1.0g MnO <sub>2</sub>  | 39.0                    |
| 13. 0.03g AgO + 1.0g MnO <sub>2</sub>  | 43.5                    |
| 14. 0.05g MnO <sub>2</sub> + 0.95g Ag <sub>2</sub> O                                       | 4.0                     |
| 15. 0.05g グラファイト + 0.05g MnO <sub>2</sub> + 0.95g Ag <sub>2</sub> O                        | 3.0                     |

注: \* ここに示された組成の混合物を 0.2 ml の水と 10 ml のビーカー中でよく撻ってから、75°C で 1.5 hr 乾燥した。これをそのまま高温で水素吸収速度を測定した。MnO<sub>2</sub> は I.C. No. 1 を使用した。Ag<sub>2</sub>O 又は MnO<sub>2</sub> だけの吸収量は 4 hr で 2-3 ml であった。これは水素吸収量ではなく測定装置の油の低下によるものである。

Mn 鉱石からの Mn アンモニウムカルバメートとしての Mn の抽出について  
 有明高専工化  
 田辺伊佐雄、永田良一、渡辺徹、宮本信明

1. 目的

前報<sup>1)</sup>は金属 Mn をカルバミン酸アンモニウムによる Mn-NH<sub>4</sub>-カルバメートを使用して、CMD の合成研究を行なったが、本報では Mn 鉱石からのカルバメート溶液の合成について報告する。方法としては MnO 迄還元した鉱石のアンモニウムカルバメートによる直接抽出と、常法により MnSO<sub>4</sub> 溶液を得て、アンモニウムカルバメートとする 2 方法によって検討した。

2. 方法

i. MnO 迄の還元鉱石の抽出：まず EMD より還元した純 MnO を用い、開放並びに密閉雰囲気での抽出を行ない、抽出温度、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 濃度などの溶解条件と、Mn 溶解濃度の関係を求めた。ついで MnO 迄の還元鉱石について最適と思われる条件での抽出を行ない、抽出液の分解による MnCO<sub>3</sub> の合成を実施して特に不純物の動向も検討した。

ii. MnSO<sub>4</sub> のカルバメート化：常法により得た MnSO<sub>4</sub> に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および NH<sub>3</sub> 溶液を加えてカルバメート化が可能なことを確認したので、得られた溶液を前報に準じて分解し、溶液の CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 濃度によって、分解温度と生成 MnCO<sub>3</sub> の関係に変化が生じるかどうかについて検討した。

3. 結果

i. MnO 迄の還元鉱石の抽出：純 MnO のカルバミンアンモニウムへの溶解度はかなり高く、CO<sub>2</sub> 濃度 150 g/l での NH<sub>3</sub> 気流開放雰囲気による Mn 溶解濃度は 15~30℃ 範囲で 105 g/l 以上に達し、CO<sub>2</sub> 150 g/l、NH<sub>3</sub> 約 200 g/l での密閉 NH<sub>3</sub> 雰囲気での Mn 溶解濃度は Fig. 1 の通りであり、<sup>2)</sup>高い溶解度を示す。還元鉱石の CO<sub>2</sub> 150 g/l、NH<sub>3</sub> 約 200 g/l 溶液での密閉反応器による溶解濃度は目標の約 70 g/l に達した。また CO<sub>2</sub> 130 g/l、NH<sub>3</sub> 約 200 g/l での密閉反応器内での抽出結果は、Table 1 の通りであり 40℃、第 1 回の抽出で、抽出率は約 76% であった。抽出において Mn 以外の重金属の MnCO<sub>3</sub> 中への移行は微量であった。

ii. MnSO<sub>4</sub> のカルバメート化：MnSO<sub>4</sub> 溶液に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と NH<sub>3</sub> 濃厚原液を加えればカルバメート化する。一例として、Mn 約 65 g/l、CO<sub>2</sub> 93 g/l、NH<sub>3</sub> 146 g/l 溶液の分解温度と貝掛密度の関係は Fig. 2 の通りであり、前報の結果とほぼ同じ傾向を示し、生成 MnCO<sub>3</sub> の物性、外観も良く一致し、MnSO<sub>4</sub> からのカルバメートを由て重質 MnCO<sub>3</sub> の合成が可能であることを確認した。Fe を除く重金属の MnCO<sub>3</sub> への移行は微小であった。

Table I Result of the Carbamate extraction for reduced Mn ore

| Item                | Reduced Mn ore | Extracted sol. | Residue |
|---------------------|----------------|----------------|---------|
| Mn%                 | 60.1           | 68.5g/l        | 24.1    |
| CO <sub>2</sub> g/l | —              | 131.2          | —       |
| NH <sub>3</sub> g/l | —              | 202.6          | —       |
| extra               | —              | 76.0           | —       |
| ted Mn%             | —              | —              | —       |
| remaind             | —              | —              | 24.0    |
| Mn ratio            | —              | —              | —       |

scale : 100g ore

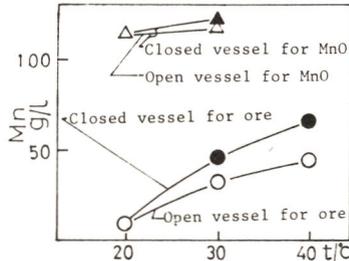


Fig. 1 Effect of the pressure and temp. for extraction of pure MnO and reduced Mn Ore by Carbamate process (CO<sub>2</sub>: 150g/l, Reaction time was 150min)

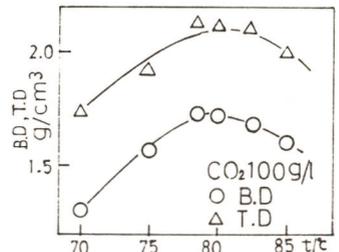


Fig. 2 Effect of the decomposition temp. for bulk and tap density of the MnCO<sub>3</sub> from Carbamate by MnSO<sub>4</sub> with ammonium Carbamate (scale: 600ml)

有明高専工化

田辺伊佐雄、永田良一、渡辺徹、宮本信明

## 1. 目的

前報においてカルバメート法による重質  $MnCO_3$  と粗  $MnO_2$  への酸化、及びその硫酸処理による富化について発表した。本報では長時間酸化による富化の可能性と、常圧酸化物の 2~10 気圧含湿  $O_2$  による処理についてまず検討した。ついでクロレート反応を併用して、品位向上と併せて見掛密度を向上させる方法について検討した。

## 2. 方法

$MnO_2$  82%、ヒドラジン指数 57 の粗  $MnO_2$  について、常圧反応の時間を検討し、併せて 2~10 気圧範囲の含湿  $O_2$  による富化効果について検討した。つぎに粗  $MnO_2$  に対し、 $H_2SO_4$ 、 $MnCO_3$ 、および  $NaClO_3$  を段階的に配合して反応させ、反応物中の全  $MnO_2$  に対するクロレート反応による  $MnO_2$  の生成率と品位、物性の変化を検討した。

## 3. 結果

i. 常圧反応の延長と加圧  $O_2$  処理効果

結果の要旨は Table 1 の通りであり、50% 水蒸気含有  $O_2$  での 300°C 反応時間を 24 時間迄延長しても  $MnO_2$  品位は約 86% に留まった。また全圧 2~10 気圧の含湿  $O_2$  処理

では容易に 92% に達し、2~4 気圧では、加圧酸化で前報で認められた、結晶の  $\beta$  型化はきわめて微弱であった。

## ii. クロレート反応併用効果

クロレート反応併用によるクロレート法による生成  $MnO_2$  の全  $MnO_2$  に対する比率を 0~45% 範囲について検討した結果は Fig. 1~2 のとおりである。

即ちクロレート法による  $MnO_2$  の生成率如何にかかわらず、 $MnO_2$  は約 92% に向上し、生成比率の増加によって見掛密度は確実に上昇し、生成率約 38% で EMD をこえる結果となり、45% では、Bulk および Tap 密度はそれぞれ、2.2 および 2.8 に達した。

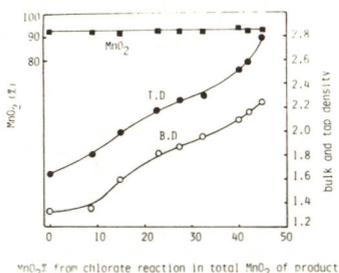
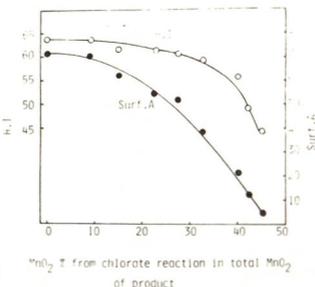
一方、クロレート反応による  $MnO_2$  の生成比率の上昇によって、ヒドラジン指数はゆるやかに低下し、表面積は急激に低下した。

またクロレート反応による  $MnO_2$  生成比 20~25% 範囲での  $NaClO_3$  の効率を検討し、 $H_2SO_4$  配合率の過剰が効率を低下する事を明らかにした。

クロレート反応による  $MnO_2$  当りの  $NaClO_3$  の消費は、0.67 g であり、上記生成率の増加によって効率は低下するが、原因は生成物の  $Mn^{++}$  吸着力の低下によるものである。

Table 1 Effect of the additional oxidation by wet  $O_2$  for crude  $MnO_2$ 

| No. | Method                                 | $MnO_2$ % | H. I. |
|-----|--|-----------|-------|
| 1   | crude $MnO_2$ *                        | 82.4      | 57.1  |
| 2   | + 9hrs at 300°C by 1:1 wet $O_2$ (N.P) | 85.2      | 57.0  |
| 3   | + 18hrs at 300°C by wet $O_2$ (N.P)    | 86.5      | 56.8  |
| 4   | +1hr at 300°C by 10atms wet $O_2$      | 92.4      | 56.4  |
| 5   | +1hr at 300°C by 3atms wet $O_2$       | 91.7      | 56.5  |

\* oxidized wet  $O_2$  at 300°C for 6hrsFig. 1 Effect of treatment by  $H_2SO_4$  with  $NaClO_3$  and  $MnCO_3$  for  $MnO_2$  quality and apparent density.Fig. 2 Effect of treatment by  $H_2SO_4$  with  $NaClO_3$  and  $MnCO_3$  for hydrazine index and surf. area.

Mn-アンモニウムカルバマートからの乾電池用各種合成MnO<sub>2</sub>の放電特性について-1.

有明高専工化

田辺伊佐雄、宮本信明、永田良一、渡辺徹

1. 目的

前報迄の研究を総合して、可能性があると見られるCMDをTable 1に示すよう5種類試作したので、本報ではそのNH<sub>4</sub>Cl型、ZnCl<sub>2</sub>型乾電池としての特性について検討し、実用性のあるタイプをしぼろうと考えた。

2. 方法

i. NH<sub>4</sub>Cl型：電池としては単一サイズ、ペーパーライント形で試験する方式とし、合剤の配合はほぼ標準的に考慮し、試作時の合剤の比抵抗もほぼ近似値となるよう配慮した。また充填量はMnO<sub>2</sub>として25gに一定とし、各種試作品単独と、天然品IC-7と1:1混合物について、EMD並びにIC-8と比較する事とし、放電試験は4Ω連続、4Ω0.5 hr/day、40Ω4hrs/dayに限定して行なった。放電特性としては同一種類のもの3ヶの平均値で表示することを原則とした。

ii. ZnCl<sub>2</sub>型：同様に単一サイズ、ペーパーライント型とし、NH<sub>4</sub>Cl型と同様、合剤配合としては標準的なものを選び、合剤比抵抗はほぼ近似値となるよう配慮し、充填量は25

gに一定とし、NH<sub>4</sub>Cl型と同様EMDおよび、IC-8と対比する方式をとり、放電試験はすべてNH<sub>4</sub>Cl型の場合と同一とした。

3. 結果

i. NH<sub>4</sub>Cl型：4Ω連続放電特性はEMD、IC-8、焙焼酸処理品はほぼ同一値を示し、Roast品はやや劣る結果となった。しかしながら4Ωおよび40Ω向欠放電では単独並びに天然品混合の場合共にRoast品とその酸処理品がとくにすぐれ、IC-8、EMDが之に続く結果となり、高压処理品もEMDに勝る結果となった。

ii. ZnCl<sub>2</sub>型：4Ω連続放電ではEMDがぬきんでてすぐれているが、4Ω向欠放電では、Roast品が群をぬいてすぐれ、40Ω向欠放電では酸処理品、Roast品の順位ですぐれ、EMD、IC-8がこれに続いた。

Table 1 analysis of the CMD and EMD for test

| No. | kind of the Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Hydrazine index | Bulk density | Tap density | D.P. | Water adsorption % | (Hiclectrolyte) (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (ZnCl <sub>2</sub> ) |
|-----|--|----------------------------------|-----------------|--------------|-------------|------|--------------------|--|
| 1   | roast type                                 | 82.0                             | 56.2            | 1.48         | 1.78        | 39.5 | 41.7               | 5.03 4.51 4.52   |
| 2   | enriched from No.1                         | 91.4                             | 62.5            | 1.27         | 1.56        | 35.6 | 39.0               | 2.28 3.48 3.58   |
| 3   | enriched by chlorate-1                     | 92.7                             | 57.9            | 1.84         | 2.20        | 44.2 | 24.5               | 2.35 4.05 4.09   |
| 4   | enriched by chlorate-2                     | 91.6                             | 50.1            | 2.08         | 2.36        | 51.5 | 19.5               | 1.95 4.10 4.54   |
| 5   | treated by compressed O <sub>2</sub>       | 95.3                             | 58.8            | 1.34         | 1.63        | 40.0 | 38.5               | 2.64 4.09 4.22   |
| 6   | Sedema IC 8                                | 90.6                             | 60              | 1.28         | 1.65        | ---  | 36.0               | 5.14 4.47 4.76   |
| 7   | EMD  | 91.2                             | 57              | 1.7          | 2.5         | ---  | 19.2               | 5.15 4.70 4.72   |

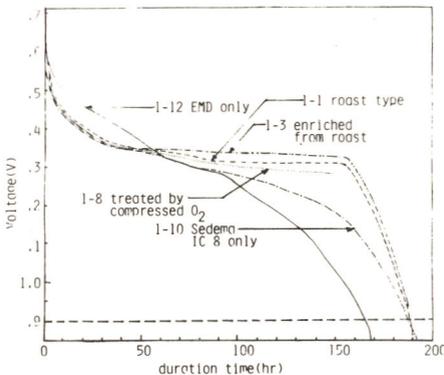


Fig. 1 40 ohms 4hrs/day discharge curve (ammonium-chloride type electrolyte)

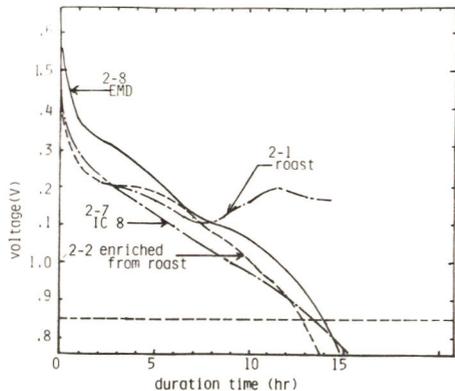


Fig. 2 4 ohms 30min/day discharge curve (zinc-chloride type electrolyte)

フェライト電極による電解ニ酸化マンガン製造に及ぼす超音波の影響ならびに  
その生成ニ酸化マンガンの評価 (II)

(同志社大・工) 山下正通, 竹村英昭, 土肥邦彦, 犬飼考城, 道園紳行

1. 前報<sup>1)</sup>において、慣用電極として新たに焼結フェライト棒を採用し、その電解生成ニ酸化マンガン (EMD) に及ぼす超音波の影響を調べるとともに、電池活物質としてのアルカリ溶液中における分極特性を求め、さらに、国際共通試料 (I.C. MnO<sub>2</sub>) を用いた場合の放電特性を比較検討した。その結果、フェライト電極の有用性を認めることができた。そこで、本報では、超音波照射下でのフェライト電極の分極特性の再現性を確認するとともに生成EMDの幾何学的変化を観察し、また、生成EMDの断続放電特性を求め、I.C. MnO<sub>2</sub>の場合と比較検討した。

2. 焼結フェライト電極として、東京電気化学工業製のTDKフェライトアノード (11.5 mm中) を用いた。電解装置および放電セルは前報<sup>1)</sup>と同様のものを用いた。生成EMDの表面観察には日本電子製JSM 35Aを用い、また、EMD中の不純物の分析は高津原子吸光-ルーム分光光度計AA 610型を使用した。とくに、生成EMDの断続放電特性は小沢<sup>2)</sup>の提案した方法を採用して求めた。すなわち、9N KOH溶液中、1.0 mA/100 mg MnO<sub>2</sub> (カーボン1gと混合 AA サイズニッケルメッキ鋼缶中で、50 kg/cm<sup>2</sup>、1分間加圧成型したもの) の条件で5時間放電後、12時間以上開路 (OCV) とし、断続して放電を繰り返して終止電圧が1Vになるまで測定する方法である。なお、対極および照合電極はともに亜鉛チップ (厚さ1.5, 巾5, 長さ25 mm) を用い、電解液3.5 mlを注入した。

3. 超音波を照射して電解した場合にはアノード分極が低減され (図1)、生成したEMDの放電特性も向上することがわかった (図2 ●印)。すなわち、照射により、EMDが脆弱化され粉碎され易くなり、粒子の微細化と有効活物質表面が増大したものと思われる。また、フェライト極を用いることにより、生成したEMD中にFe, Niの存在が認められたがアルカリ溶液中での放電特性には悪い影響を与えていないことがわかった。

文献 1) 山下正通, 竹村英昭, 高瀬基彰, 土肥邦彦, 才20回電池討論会講演要旨集 p.1 (1979).

2) The I.C. MnO<sub>2</sub> Sample Office, in

"Progress in Batteries & Solar Cells" Vol. 2

Eds. A. Kozawa et al. p.101 (1979) JEC Press.

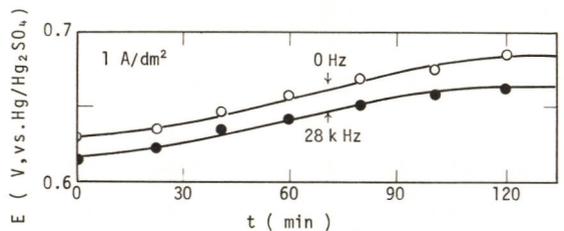


図1. 電解特性に及ぼす超音波の影響

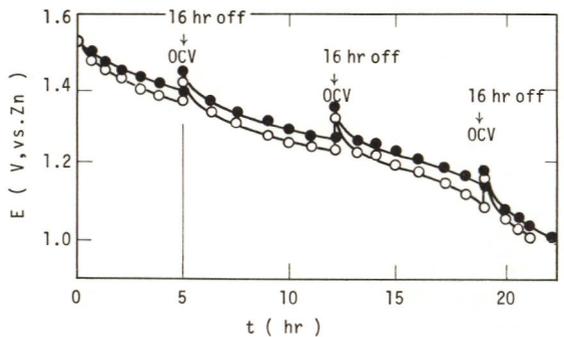


図2. 生成EMD (図1) の断続放電特性

## 二酸化マンガン試料の標準化に関する一考察

岡山大学工学部 田里伊佐雄, 小槻勉, 平井竹次

**目的** 電解二酸化マンガンに関する研究は非常に多いが、研究に用いられた試料の分析結果をみると、 $MnO_x$  の  $x$  が 2.00 のものは見あたらない。電解二酸化マンガンの製法上低級マンガンが共存するので、もしそれを何らかの方法で除去すると、硝酸マンガンから調製したβ形二酸化マンガンの  $MnO_{2.00}$  と同様の分析結果を与える電解二酸化マンガンがえられると考えた。

**方法** 低級マンガンの除去には水洗と  $10NH_2SO_4$  処理の2種類の方法を採用した。**水洗**: 市販電解二酸化マンガン (EMD) を平均粒径  $0.1\text{ mm}$  に粉砕し、 $300\text{ ml}$  の三角フラスコにその EMD  $20\text{ g}$  と蒸留水  $100\text{ ml}$  を入れ、振とう後静置し、茶褐色の水を除去した。この洗浄操作を5回以上くり返した後 EMD を流動電位測定用セルに充填し、その充填層を静水圧を利用して蒸留水を通過させ、洗浄をおこなった。洗浄の終点の決め方が確立されていないので、一応  $5\text{ l}$  の蒸留水を使用した。 **$10NH_2SO_4$  処理**:  $100\text{ ml}$  の共栓付三角フラスコに  $10NH_2SO_4$   $50\text{ ml}$  と未処理 EMD  $20\text{ g}$  を入れ、ゆるやかにかく拌した後時々かく拌しながら1週間放置し、デカンテーションで硫酸を除去した。一週間々隔でこの操作を数回くり返した後、 $10NH_2SO_4$   $100\text{ ml}$  中に EMD を2ヶ月以上放置し、その後よく水洗した (この EMD を H-EMD と略記する)。これら二酸化マンガンの等酸点を pH シフト法で求めた。すなわち蒸留水  $50\text{ ml}$  (イオン交換水でも結果に差は無かった) と試料粉末  $10\text{ g}$  を共栓付  $100\text{ ml}$  三角フラスコに入れ、振とう後一晩静置し、上澄液の pH を pHメーターで測定した。

**結果** 未処理 EMD および洗浄 EMD について  $MnO_x$  の  $x$  を常法で求めた結果を表に示したが、洗浄 EMD の  $x$  はいずれも 2.00 で、 $MnO_2$  の含有量も未処理のものに比べ増加した。水洗 EMD と H-EMD の間には  $Mn$  量および  $MnO_2$  量で少し差があるが、この差は電極電位に大きく影響した。<sup>1)</sup> H-EMD の等酸点と等電点が一致しているので、界面での電位決定イオンは  $H^+$  と  $OH^-$  イオンであると判断できる<sup>2)</sup>。このような二酸化マンガンは、遊離硫酸を中和するために使用されるアルカリの種類の違いの効果とか二酸化マンガンの pH と電位などの研究に役立てれると思う。

|         | $MnO_2$ 量 (%) | $Mn$ 量 (%) | $x$ in $MnO_x$ | 等酸点 (シフト法) pH           | 等電点 (流動電位測定による) pH    |
|---------|---------------|------------|----------------|-------------------------|-----------------------|
| 未処理 EMD | 90.41         | 59.03      | 1.97           | 6.5                     | —                     |
| 水洗 EMD  | 94.12         | 59.76      | 2.00           | 3.5 (5.5) <sup>1)</sup> | 2.5 ~ 4 <sup>1)</sup> |
| H-EMD   | 95.05         | 60.07      | 2.00           | — (5.3) <sup>1)</sup>   | 5.3 <sup>1)</sup>     |

1) 田里, 平井, 第16回電池討論会要旨集 P28 (1975)

2) 吉澤, 粕谷, 田里, 第20回コロイドおよび界面化学討論会要旨集 P109 (1967)

平井, 田里, 日本化学会編「分子レベルからみた界面の電気化学」P126 東京大学出版会 (1975)

マイクロウェーブシャワーによる電解二酸化マンガン<sup>○</sup>の脱水

岡山大学工学部 小槻 勉、田里伊佐雄、平井 行次

## 1. 目的

本研究は、非水リチウム電池用二酸化マンガンの調製法の一つとして、新しくマイクロウェーブシャワーを用いる方法を考案し、マイクロウェーブシャワーの二酸化マンガンの脱水に及ぼす効果を明確にすることを目的として行った。

## 2. 実験方法

- ・ $MnO_2$ 試料——市販電解二酸化マンガン(60~100 mesh, 等酸点 2.23)
- ・マイクロウェーブ照射装置——Kenmore microwave oven, model 99701, 2.45 GHz, 600W 出力。
- ・含有水分測定——間接カールフィッシュー分析法、五酸化リン脱水窒素キャリアーガス、カールフィッシュー自動水分測定装置 MK-AS (京都電子製)

## 3. 実験結果及び考察

種々の予備検討結果から、 $MnO_2$ 中の水分を効果的に取除く為の条件を次のように定めた。

- ① 200 ml パイレックスビーナー中に100g程度の $MnO_2$ 試料をオーブ内の前部中央に配置する。
  - ② 連続照射よりも間欠照射条件下の方が構造変化を起こすことなく脱水できる。
  - ③ 間欠照射(たとえば15秒600 W照射、10秒休止)を一定時間行い、一定時間放熱させる。この間隔並びに回数を調節することにより、脱水と同時に、 $MnO_2$ のX線的な構造を制御できる。
  - ④ 条件設定を安定にすることと、マグネトロンの破壊防止のためにマイクロ波吸収板(60 mmφ)をオーブ内の後部中央に配置する。
- 典型的な脱水曲線を Fig. 1 に示す。図中のマイクロ処理 $MnO_2$ は、 $\gamma$ - $MnO_2$ (若干 $\beta$ -相が認められる)で、常法の熱処理に比べて含水率が低いことが分かる。又、200℃未満に放出される水は、おそらく吸着水で、200℃程度の熱処理で構造を変えることなく処理できる。これらのことより、脱水過程、 $MnO_2$ 中の水分についても論述する。

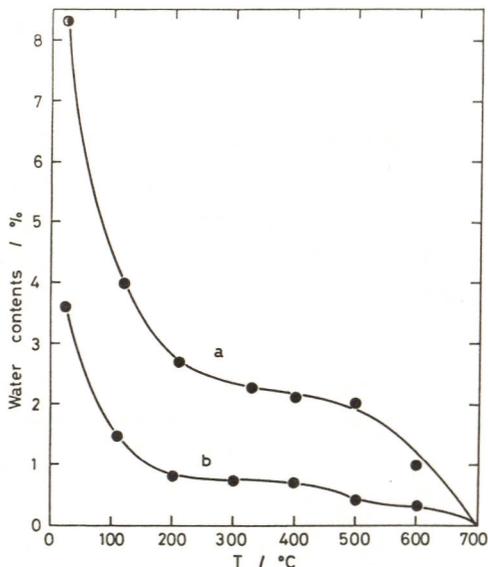


Fig. 1 Water distribution as a function of temperature.

(a) original electrolytic  $MnO_2$ .

(b) microwave-treated  $MnO_2$  (No. 4).

## マイクロウェーブ処理二酸化マンガンの非水電池用活性物質としての活性度

岡山大学工学部 平井竹次・小槻勉・田里伊佐雄

## 1. 目的

本研究は、マイクロウェーブ処理二酸化マンガンの非水リチウム電池用正極活性物質としての特性評価を目的として行った。

## 2. 実験方法

- 電解液：常法により脱水処理した  $1\text{M LiClO}_4$  PC/THF (1:1), 20 ml.
- リチウム負極：ステンレスメッシュ上に圧延加工したリチウム (15 × 20) 極 2 枚。
- 正極合剤： $\text{MnO}_2$  — 種々の条件下でマイクロウェーブ処理した  $\alpha, \gamma, \beta, \beta\text{-MnO}_2$ .  
配合比— $\text{MnO}_2$ :テフロン:導電剤 = 70:15:15 (G:AB = 1:1)
- 二酸化マンガン正極：正極合剤をモネルエキスパンディッドメタル上に加圧成型 (14 × 14)、電極作成後 120 °C、12 時間減圧乾燥処理。

操作はすべてドライボックス中で行い、測定はすべて  $30 \pm 2$  °C の恒温ソウ中で行った。

## 3. 実験結果

放電実験は、正極に対して  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  以下の電流値の連続放電試験と、 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  以上の電流値のパルス放電試験を行った。高い電流値の場合、電極の作成条件、隔膜の厚さ、および電解液組成によって IR 損が異なるが、本研究においては、端子間電圧を測定した。又、参考のために、リチウム参照極を使用してリチウム負極の分極も測定した。一例として  $40\text{mA}$  パルス (10 秒 on, 80 秒 off) 放電の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の場合、見かけ正極面積当たり  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $\text{MnO}_2$  1 g 当たり約 120 mA の放電電流で、端子電圧 2 V 時点で利用率は約 70% に達する。同一の電極を  $0.1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  程度の連続放電を行うと、放電容量の半分程度は 3 V 以上の電位を示す。

このように、マイクロウェーブ処理二酸化マンガンの活性度を、低電流連続放電試験、高電流パルス放電試験により検討し、良好な結果を得たので、マイクロウェーブ照射の二酸化マンガンに及ぼす効果について詳細に報告する。

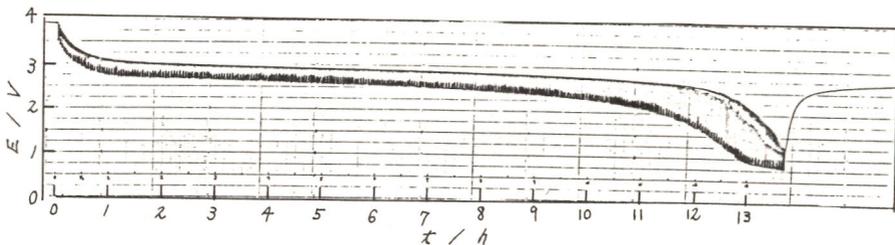


Fig. 1 Typical pulse-discharge curve for microwave treated  $\text{MnO}_2$  at a rate of 40 mA. (10 s on, 80 s off)

## 密閉型Ni-Cd蓄電池の構成圧と電池性能

関東学院大学 工学部 細井 勉 宮武 俊弘 杉田 蔵信

## 1. 目的

大型の密閉型Ni-Cd蓄電池を開発する場合には、充電および過充電時の電池内圧の上昇を低く押えることが望ましい。そこで電池の構成圧を変化させ、構成圧および電解液量が電池内圧の上昇と電池性能におよぼす影響について、種々実験を行ない検討したのでその結果を報告する。

## 2. 方法

電池の構成圧は0.5, 2.0, 5.0, および8.0 kg/cm<sup>2</sup>の4種類とし、あらかじめストレインゲージを用いて求めた荷重とトルクの関係に従って、トルクレンチにより所定の構成圧になるまでしめつけた。また、セパレータが電解液を含浸すると初めに加えた圧力が緩和されることが予想される。そこでセパレータが水分を含浸した場合、初期圧力がどのような経時変化をするか、前述の4種類の構成圧について調べた。極板は通常の化学含浸法により製造されたニッケル極板(50×76×0.7mm)4枚、カドミウム極板(50×76×0.6mm)5枚を用いた。これらの極板をナイロン不織布をはさんで交互に重ね合わせ、両側からステンレス製の器具を用いて各々の構成圧でしめつけた。その後これを内径6cm、深さ14cmのステンレス製容器に組み込んだ。電解液はLiOHを飽和させたKOHを用いた。その液量は予備実験の結果を考慮して、0.5, 2.0, 5.0, および8.0 kg/cm<sup>2</sup>のとき各々13.6, 13.6, 12.2, および11.9 mlであり、後三者は飽和液量である。

## 3. 結果

セパレータが水分を含浸すると、時間とともに初期圧力の緩和が進み、やがて飽和に達することが見出された。その様子をFig 1に示した。いずれの構成圧の場合も10<sup>4</sup>秒(約3時間)経過すると緩和はほとんど飽和に達した。この結果から含液後のそれぞれの構成圧は約0.2, 0.8, 3.0, および5.0 kg/cm<sup>2</sup>程度に低下していると考えられる。

密閉電池の実験結果から、内圧上昇を押えるためには比較的構成圧の低い方が有効であった。すなわち2.0と5.0 kg/cm<sup>2</sup>のところを境として、低圧力側では内圧上昇が小さく、高圧力側では大きいことが認められた。

また、0°C, 9/8で過充電すると5.0および8.0 kg/cm<sup>2</sup>の内圧上昇が大きかった。放電終了後の圧力減少状況から判定すると、この両者は水素を発生したと認められる。

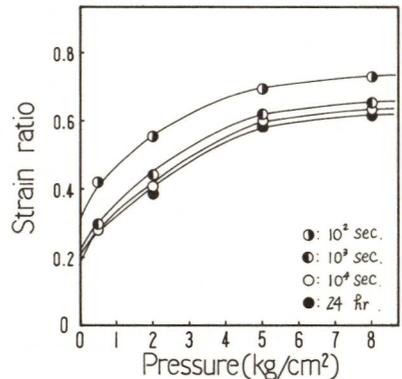


Fig 1 Relation between pressure and strain ratio

宇宙用角型 Ni-Cd電池の経時的特性変化と

リコンディショニングによる性能回復について

宇宙開発事業団 下平勝幸, 東芝総研 城上保, 〇村田謙二  
東芝宇宙事業開発部 高木恒平

1.目的 人工衛星に搭載されるバッテリー電源のミッション期間中の出力諸元を求めるため、  
国産の密閉型 Ni-Cd 蓄電池に対し、一定パターンの充放電サイクルテストを実施し、特性  
の経時変化ならびに、リコンディショニングによる特性の回復状況を求める。

2.実験

テストバッテリー: 規格 WSR-8 (古河電池(株)製)の完全密閉角型 8Ah Ni-Cdセル)を、  
個々のセル間を電氣的に絶縁して 6セル組のテストバッテリーを構成した。

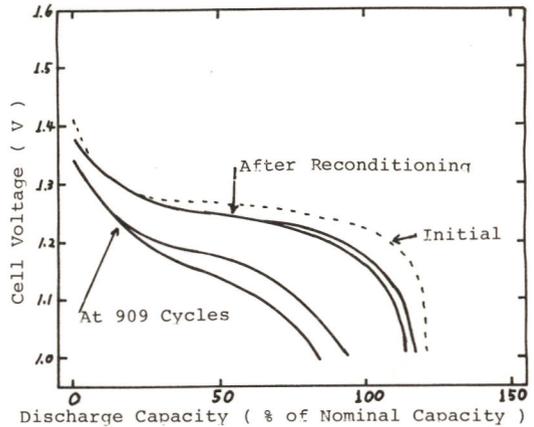
測定方法 : テストバッテリーを空気恒温槽内に設置して、コンディショニングを行つた  
後、2A x 4h + 1A x 4h の充電を行い、4A で終止電圧 1.1V まで放電して、初期容量を  
測定した。その後、自動的に充電放電が切り換えられる測定装置により、充電 70 分、放  
電 35 分の充放電サイクル試験を行つた。放電は、35 分で 0.0A (放電深度) が 25% と  
なるように、3.43A の定電流で行い、充電は、一定電圧に達するまで、2A (=1/4 C) の定電  
流で、その後定電圧で充電する  $V_{lim} - V_{hold}$  充電方式と採用した。

3.結果

初期性能: 実験に用いた WSR-8セルの初期  
放電容量は、

0°C, 7.5Ah; 25°C, 9.6Ah; 30°C, 9.3Ah  
であり、高温側での容量低下が少ない。

サイクルテスト: テストの進行に伴い、  
各サイクル放電末期の電圧は、サイクル数の  
対数に比例して低下する<sup>(\*)</sup>。30°C の場合には  
低下率は、約 17mV/decade であった。また、  
909 サイクル時点での放電容量 (1.1V cut)  
は、初期容量の 54 ~ 64% に低下し、そのバ  
ラツキも拡大した。



(図1) Comparison of Discharge Curves before  
and after Cycle Test

リコンディショニングによる回復: 909 サイクルのテストを終えたセルを放電した後、  
0.4A で 40h 充電して、その後、初期放電容量を求めたのと同じ条件で充放電を行つた。  
(図1)に、サイクルテスト前、909 サイクル時、及びリコンディショニング後の放電曲線と示  
す。(図1)から、リコンディショニングにより、放電容量が初期の 92% まで回復し、そのバ  
ラツキも縮小した事が分る。

(\*) G.H. Miller "Accelerated Life Tests for Nickel Cadmium Cells" 26th Power Sources  
Symposium PP83-86 (1974)

# オゾン酸化合成によるNiOOHの特性

東芝総合研究所

○大崎隆久，城上保，佐藤祐一

目的) 小型電子機器の普及に伴い，それらの電源である小型電池の需要が増大している。所で，正極活性物質としてオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)を用いたアルカリ電池は，電圧が高く，低温特性に優れているという特長があり，電卓，カメラ等へ使用されている。本報告では高活性なオキシ水酸化ニッケル製造法研究の一環として，製造工程が簡便な乾式オゾン酸化によるNiOOHの合成について研究した結果を報告する。

方法) 所定量のKOHとNi(OH)<sub>2</sub>との混合粉末を反応器に入れ，攪拌しながらオゾンガスにて酸化した。オゾナイザーで発生するオゾンを定量し，通過オゾン量に対応するNi(OH)<sub>2</sub>の酸化生成物の特性，及びKOH添加量と生成物との関係をX線回折，KOHsoln. 中のハーフセルによる測定等で調べた。

結果) 次式で示されるNi(OH)<sub>2</sub>の固気系酸化反応は初期



では定量的に進むが，酸化反応が粉末表面から内部へ進行するに伴って，酸化速度が遅くなる。Fig. 1にKOH粉末5%を添加した場合の通過オゾン量と，対応する反応生成物のX線回折図を示す。オゾンによりNi(OH)<sub>2</sub>は急速に酸化されるが，理論量の1倍量を通じただけでは若干のNi(OH)<sub>2</sub>が残り，2倍量を反応させた時点で完全にNi(OH)<sub>2</sub>のピークが消滅してβ-NiOOHに変化している事がわかる。次に，添加KOH量による酸化生成物の違いを調べてみると，Fig. 2に示す様にKOH量が増加するに従って，生成NiOOH中にγ-NiOOHが現われ，そして増大している。NaClOを酸化剤とし，強アルカリ液中でNiSO<sub>4</sub>soln.を酸化生成したNiOOHの結晶形はX線回折よりβ形である事が確かめられているが，上記実験事実を考え合わせると，γ-NiOOHが単純なニッケルの酸化物ではなく，結晶内にKが繰り込まれた複雑な物質であろうと予想される。また，これら酸化生成物の電池活性物質としての性能を調べるため，ハーフセルによって放電容量を調べた結果，240mAh/gという値が得られ，その放電曲線も平坦性に優れている事から，電池活性物質として使用できる事がわかった。

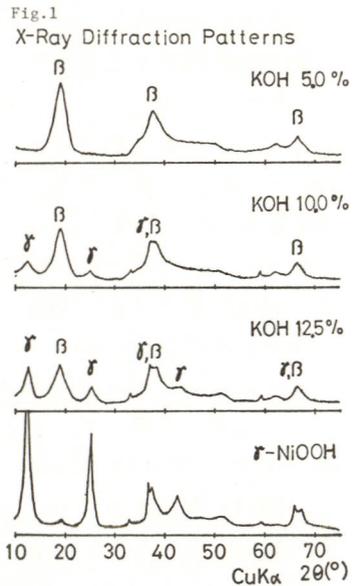
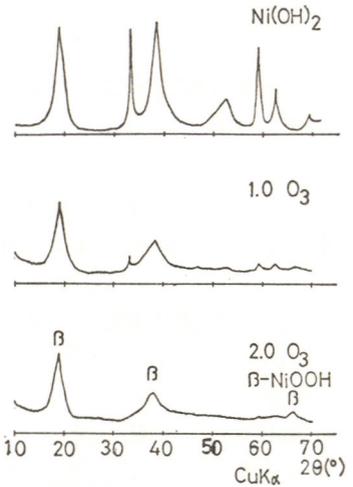


Fig. 2 X-Ray Diffraction Patterns

## 銀電極におよぼす各種金属添加物の影響 (第4報)

立命館大理工 山本善史, 平松恭輔, 白砂哲治

1. 目的 著者らは前報<sup>2)~3)</sup>において、鉛、タリウム、インジウム、亜鉛、スズ、銅、イットリウム、パラジウムなどの金属塩または亜硫酸カリウムを、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<sup>2)~3)</sup>に引きつらぎ銀溶物質の容量増加を目的として、アルカリ溶液中にニッケルまたはコバルトの金属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 $1 \times 1 \text{ cm}$ の平滑銀電極を、対極には $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ の平滑白金板を、参照電極には $\text{Hg}/\text{HgO}/4.7\text{N KOH}$ 電極を用い、 $4.7\text{N KOH}$ 溶液中にニッケルまたはコバルト塩を添加し、H型セル中で電位走査電解および定電流電解を行なった。なお、電位走査速度は $2500 \text{ mV}/\text{min}$ 、電流密度は $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ でそれぞれ電解した。各添加物質の濃度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{l}$  ( $4.7\text{N KOH}$ ) 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などを観察する目的で、電子顕微鏡または分光分析などによる検討も試みた。

3. 結果 基準無添加溶液 ( $4.7\text{N KOH}$ ) 中の銀電極の定常曲線 (数サイクル後) を、Fig. 1 および 2 の実線で示した。つぎに、この各同一の銀電極を用いて、溶液のみ各添加物質  $1 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{l}$  ( $4.7\text{N KOH}$ ) 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 に示したニッケル塩を添加した場合は、基準無添加溶液中の場合に比べ酸化電位  $1 \cdot \text{オ}2$  および還元電位  $1 \cdot \text{オ}2$  のすべてのピークがいろいろもかなり増大し、銀溶物質の容量増加が認められた。また、定電流電解による充放電曲線によると、ニッケル添加後の容量は約  $70\%$  増加した。つぎに、Fig. 2 に示したコバルト塩を添加した場合にも、コバルト添加後は酸化電位  $1 \cdot \text{オ}2$  および還元電位  $1 \cdot \text{オ}2$  のすべてのピークが増大し、銀溶物質の

容量増加が認められた。また、定電流電解による充放電曲線によると、コバルト添加後の容量は約  $50\%$  以上増加した。なお、Fig. 1 および 2 よりニッケル添加の場合には、酸化・還元4つのピークがきわめて順調に増加するのに対し、コバルト添加の場合には、とくに酸化電位  $1 \cdot \text{オ}2$  と還元電位  $2 \cdot \text{オ}2$  の増加が顕著であった。また、コバルト添加では酸素発生電位が昇にシフトする。

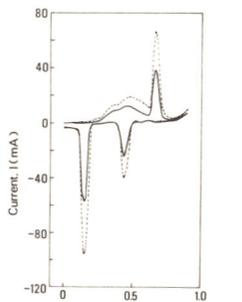


Fig. 1 I-E curves of silver electrode (Nickel)

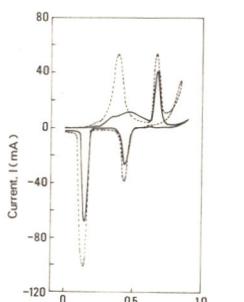


Fig. 2 I-E curves of silver electrode (Cobalt)

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.

3) 山本善史, 山下大二郎, 宮宅康郎, 増本俊則, 電化文46回大会講演要旨集, 1979, 19.

豊田中研 二宮清

1. 自動車用鉛蓄電池を制限電流を設けた準定電圧充電するとき、充電により生成する硫酸は極板間にはさまれた電解液層から、極板群上部の電解液中にのみ拡散するものとして、電解液層中の電解液濃度分布を求めた。この電解液濃度と充電終期に達するまでの充電時間との関連について、54年度電池討論会で報告した。この電解液の濃度式において、硫酸が拡散する電解液層の実断面積  $S$  および実拡散係数  $A$  を検討するため、試験データが比較的多い放電の場合について調べた。

2. 電解液層中の電解液濃度分布は前報と同様な仮定により導くことができる。単位幅、単位長さの電解液層において、単位時間の放電によって消費される硫酸量を  $\alpha$  とすれば、Fick の法則から次の微分式が成立する。

$$S \frac{\partial D}{\partial x} = SA \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - \alpha \quad (1)$$

$\alpha$  は濃度  $D$  の値に関せず一定。  $S$  は電解液層の実断面積、  $A$  は実拡散係数である。放電開始前の電解液濃度は蓄電池各部共に均一で  $D_0$  とする。放電に伴い硫酸が消費されると、極板群上部の電解液から逐次拡散してくるものとすれば、この微分方程式の初期および境界条件として次式が得られる。  $f(t)$  は  $t$  の増大と共に減少する函数。

$$(D)_{x=0} = f(t), \quad (D)_{t=0} = D_0, \quad (D)_{x=0} = f(t), \quad (D)_{x=l} = 0 \quad (2)$$

極板群上部電解液の放電に伴う濃度変化は平均的な傾向として次のように表わせる。

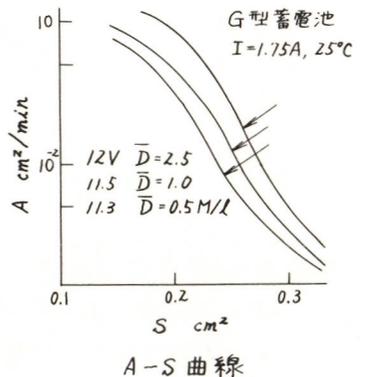
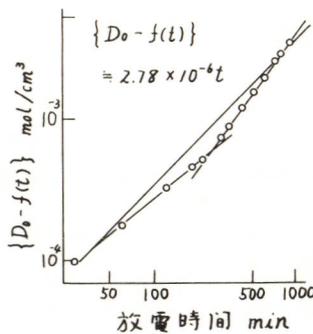
$$\{D_0 - f(t)\} = 10^{-p} t, \quad p = 5 \sim 6 \quad (3)$$

(1), (2), (3) から、無限級数の第2項以下を省略して、平均濃度  $\bar{D}$  を求めると、

$$\bar{D} = D_0 - \frac{\alpha l^2}{3SA} - \frac{8 \times 10^{-p} (\pi^2 - 4l^2)}{\pi^2 (\pi^2 + 4l^2 + 4l)} \left( t - \frac{4l^2}{\pi^2 A} \right) + \frac{32l^2}{A\pi^2} \left\{ \frac{\alpha}{S} - \frac{10^{-p} (\pi^2 - 4l^2)}{(\pi^2 + 4l^2 + 4l)} \right\} e^{-\frac{\pi^2 A}{4l^2} t} \quad (4)$$

(4) には単位時間に消費される硫酸量  $\alpha$  が  $(\alpha/S)$  の形で含まれている。これは硫酸の供給源である電解液量 (断面積  $\times$  層の長さ) との比と見なしてよい。

他方鉛蓄電池の極板活物質は50%以上の多孔性であり、充放電反応は主としてこの細孔中で進行する。したがって電解液層の実断面積  $S$  は、両極活物質の平均反応深さを含めて考える必要がある。



A-S 曲線

鉛蓄電池の放電に関する検討—拡散実断面積と活物質層細孔について

豊田中研 二官 清

1. 自動車用鉛蓄電池の放電性能に関し、陰陽両極板にはさまれた電解液層中の電解液濃度変化から検討を行ない、電解液層の断面積には、極板活物質に存在する細孔の平均反応深さを加味した実断面積を用いる必要を前報で報告した。平均反応深さを検討するには細孔中の電解液濃度を考える必要がある。

極板活物質の細孔分布は極板の種類、製造法、蓄電池の使用状態などにより異なる。陽極板活物質の細孔は、孔の深さが同じであると仮定すると、いずれも孔の断面積分布は大略 $\chi^2$ 分布にあると見なすことができた。放電に際しては、放電電流密度により異なるある大きさより小さい断面積をもつ細孔は、放電初期に開口部近傍の電解液濃度の低下、あるいは細孔内の電解液の拡散遅れなどのため、放電に寄与しないと考えることにより、放電電流と実断面積の関係を説明することができた。

2. 比較的新しい蓄電池の活物質の多孔度は陽極板55~60%、陰極板50~55%の程度である。この活物質中の細孔を単純化して、孔は一端封じで極板表面で開口し、また孔の深さ $l_p$ はいずれも等しく、断面積 $S_p$ のみ異なる細孔がそれぞれ独立しているものとする。

これら細孔中にある電解液の放電に伴う濃度変化は、前報の電解液層と同様に取扱うことができる。活物質の平均反応深さ $\bar{y}_1$ は、細孔中の平均濃度 $\bar{D}_p$ と等しい濃度にある細孔深さであるとすれば、無限級数のオ2項以下と、孔の外の電解液の項を省略して、

$$\bar{y}_1^2 - 2l_p\bar{y}_1 + \frac{2}{3}l_p^2 + \frac{16l_p^2}{\pi^3} \left\{ \cos \frac{\pi(l_p - \bar{y}_1)}{2l_p} - \frac{2}{\pi} \right\} l^{-\frac{\pi^2 A}{4l_p^2}} t = 0 \quad \text{--- (1)}$$

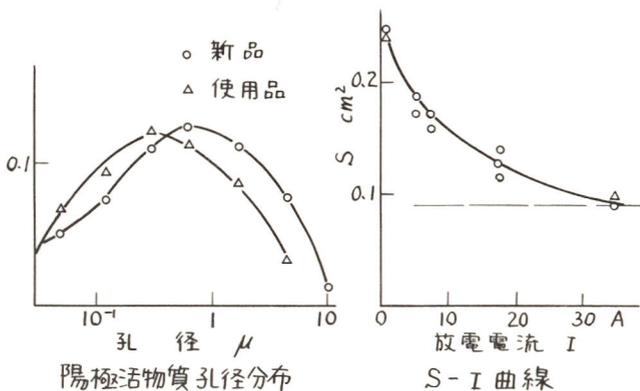
である。放電に寄与し得る細孔断面積の下限 $S_{p1}$ は、電流密度 $i$  (極板) に対し、

$$S_{p1} = kiP \quad \text{--- (2)}$$

であるとする。 $S_{p1}$ より大きい断面積をもつ細孔が占める開口面積は次式で表わせる。

$$H_1 = K \int_{S_{p1}}^{\infty} \frac{1}{F(\frac{\pi}{2})} l^{-\frac{S_{p1}}{2}} \left( \frac{S_p}{2} \right)^{\frac{\pi}{2}-1} \frac{dS_p}{2} \quad \text{--- (3)}$$

細孔中の電解液濃度に関する取扱いは、すべての細孔が放電に関与していると仮定しているから、これの補正が必要である。 $S_{p1}$ より大きい断面積をもつ細孔中の電解液量は $W = l_p H_1$ である。この電解液がすべての細孔に分布して放電に関与するとして、この深さ $l_p$ で補正することにより、ほぼ説明できた。



湿式法で製造した酸化鉛の鉛蓄電池汚物質への適用と充放電特性

水沢化学 伊藤正憲  
 京都大学工学部 竹原善一郎 吉沢四郎

目的: 下記A, B 両方により製造した鉛酸化物と汚物質原料に用い、鉛蓄電池陽極汚物質である二酸化鉛を作成し、両者の充放電特性と汚物質の熱量変化およびX線回折像の変化について比較検討した。

A法 湿式回転ミル法(金属鉛粒, 水と酸素又は空気をミルに充填し、ミルを回転し湿式酸化する)により製造した金属鉛を全く含まない超微粒子の一酸化鉛

B法 通常用いられる乾式回転ミル法により製造した酸化鉛

方法: 上記AまたはB法で作成した酸化鉛に硫酸を加え、ペーストとし、これをアンチモングリッドに充填し試料とした。充放電中の容量変化、電位、電流の関係などを調べた。さらに充放電を繰返した試料について加熱分解時の熱及び重量変化の様子を示差走査熱量天秤(DSC)で観察しそれぞれのピーク毎にその前後のX線回折と重量変化を比較した。X線回折の試料の作成はDSCで温度を上げ熱量変化が起こったことと確認してから冷却し試料とした。また原料の湿式一酸化鉛の熱量変化も同時に観察し比較した。

結果: A法及び市販の一酸化鉛のDSC-TG曲線を図1に示す。これより湿式一酸化鉛の反応性の良さがわかる。これは平均粒径0.1μ以下という超微粒子のためである。図2にA法, B法から作成した陽極汚物質のDSC曲線を示す。aは370°C付近から徐々に分解をはじめ、480°C付近にピークが見られない。一方bは380°C付近で急激に分解が始まり480°C付近で再び分解している。これはaにくらべてbが結晶性が高いことを示し、TGの結果も500°C付近までの分解量はaの方が大きく、PbO<sub>2</sub>の量が小さいことを示す。このため放電反応時に生成すると考えられる中間体は結晶性の劣るaの方がすまやかに減少するものと考えらる。このことは充放電時の過電圧が小さく、また放電容量については利用率が高いことと関係するものと考えらる。

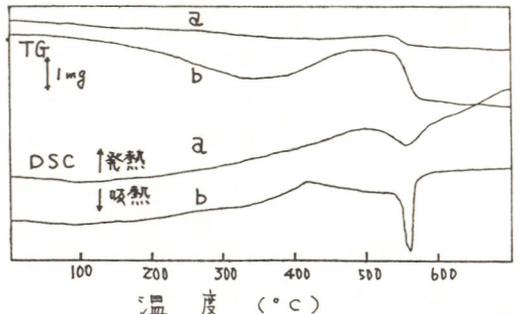


図1. A法及び市販一酸化鉛のDSC-TG曲線  
 a: 市販, b: A法

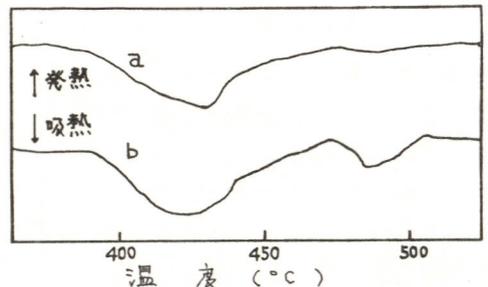


図2. A法及びB法により作成した陽極汚物質のDSC曲線  
 a: A法, b: B法

鉛蓄電池正負両極活性物質放電反応の溶解析出過程に対する硫酸濃度の影響  
 京都大学工学部

竹原善一郎, 金村聖志, 吉沢四郎

**目的** 鉛蓄電池の正負両極活性物質である二酸化鉛と鉛の放電反応機構に対する硫酸濃度の影響を調べた。放電反応はいずれも溶解析出機構で進むことが知られている。しかしそれらの過程は二酸化鉛と鉛ではかなりの差がみられる。硫酸中への溶解種はともにPbを含む錯イオンであり、その硫酸中への溶解度が過電圧に影響を及ぼすものと考えられる。  
**方法** 定電流ステップを使用し、その時の過電圧の時間変化を硫酸濃度を変えてレコーダーおよびオシロスコープにより測定した。電極として鉛板と鉛板を定電流で陽極酸化し作成したβ-PbO<sub>2</sub>を用いた。参照極にはHg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2.6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。

**結果** 負極活性物質である鉛の放電反応の律速段階となるのは、放電中間生成物中でのPb<sup>2+</sup>イオンの拡散過程であることがわかった。この反応の過電圧は硫酸濃度が0.2N, 0.5N, 1N, 2Nと増加するに従って減少した。このことから放電中間体の硫酸中での安定性が硫酸濃度により影響を受け、その溶解速度が大きいほど過電圧が小さくなることが明らかとなった。一方、正極活性物質であるβ-PbO<sub>2</sub>の放電反応において重要なのは固相内での中間体であるPbの不均化反応である。放電反応の過電圧は硫酸濃度が0.2N→1Nへと増加するとかなり減少した。1N→4Nでは過電圧はあまり変化しなかった。そして4N→10Nでは逆に増加した。不均化反応の速度は過電圧の時間変化の測定から硫酸濃度の増加とともに減少することがわかった。従って4.6N→10Nでの過電圧の増加は不均化反応により生成したPbの中間体の崩壊後に生成するPb<sup>2+</sup>イオンを含む皮膜の生成が大きな影響を与えていると思われる。生成皮膜の溶解に対して最適硫酸濃度が存在することがわかった。鉛蓄電池の放電反応では両極とも最適硫酸濃度は1~5N付近にあり、ともに放電中間体の溶解速度最大となる濃度と考えられる。また皮膜の溶解を促進させる物質を加えてやることによる過電圧の減少が期待できる。

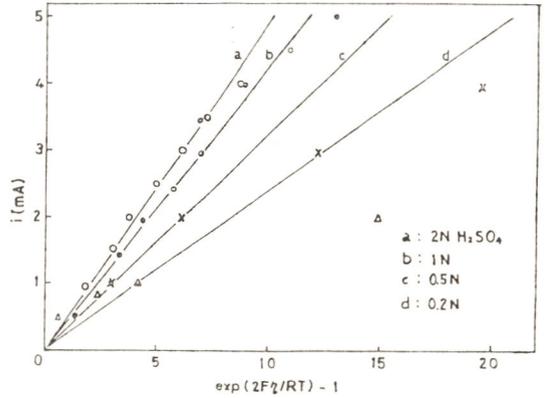


図1 Pb電極放電時の分極に対する硫酸濃度の影響

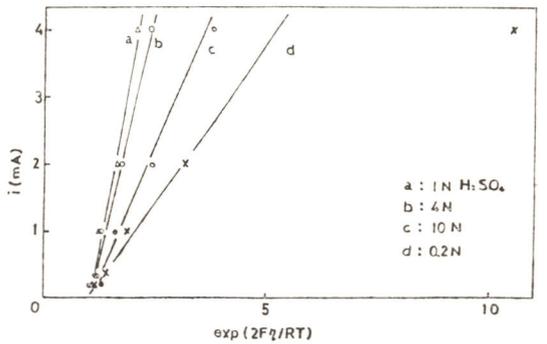


図2 β-PbO<sub>2</sub>電極放電時の分極に対する硫酸濃度の影響

# 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究 (第1報) 改良に関する要求と問題点

横浜国立大学工学部 高橋 正雄, 太田 健一郎

電子伝導性の材質(電極)とイオン伝導性の材質(電解質)との接合部を電流が流れると、電流の方向によって酸化あるいは還元の化学反応が起こる電極系の機能を中心とする電気化学システムは、アノードにおける酸化、カソードにおける還元という両極界面における表面反応としての酸化・還元の化学反応をとおして、化学エネルギーと電気エネルギーとの相互直接変換を行うことができる。これは他に全く例をみない電気化学システムならでの機能であり、広く応用される。工業電解は最も重要な分野であり、アルミニウム製錬、塩素・アルカリ電解および非鉄電解製錬などの基幹産業を構成している。電解システムは(i)アノードおよびカソードの両電極材料、(ii)電解質と(iii)隔膜を構成する4種の機能材料(エネルギー材料)からなり、電解プロセスの省エネルギー、生産性、製品純度などの現状のブレイクスルーは、これらのエネルギー材料の合目的な改良によって初めて可能となる。本研究は、これらのうちで電極材料の改良に関するプロセス側のニーズの検討とそれに応ずるための基礎的知見の確立を目標としている。アノードでの酸素発生、カソードでの水素発生は水電解として直接かかわるだけでなく、酸素発生は亜鉛の電解採取にみられるように現行の鉛アノードにおける約0.6Vの酸素過電圧が理論分解電圧の3割にもなっていることから重要であり、水素発生は隔膜法・イオン交換膜法ソーダ電解の現行の軟鋼カソードの約0.4Vの水素過電圧は理論分解電圧の2割にもなっているため重要である。これらの切下げはエネルギーの資源枯渇とコスト上昇にともない焦眉の問題となっている。本研究では、まず、これらの要求に応えるための白金族系電極材料の位置づけを行なう。DSA<sup>®</sup>の出現で貴重な白金族は工業電極材料として広く使用可能となり、また、電解システムの究極の形態であるSPEシステムへの指向は電極材料として白金族に期待する。電極材料として利用される白金族はRu, Rh, Pd; Ir, Ptであり、それぞれ耐食性と電極触媒能に特徴がある。一般に白金族をアノードとして使用すれば表面には緻密で安定性のよいアノード酸化層が生成し、この酸化層の触媒能と安定性がアノードとしての性能を決定する。Ru, Pdはこのアノード酸化層の安定性の点でRh, Ir, Ptにくらべ著しく劣り、使用に耐えないうところを、金属を全く含まないRuO<sub>2</sub>, PdOの酸化物として利用することで欠点を一掃、飛躍的に可能性を拡大したことがDSA<sup>®</sup>出現の最大の意義である。しかし、最も苛酷な条件と思われる塩素発生用(隔膜法・イオン交換膜法)として数年間のライフを保証する電極の出現は、海水電解、各種の酸素発生用アノードとしてすべてに有用な汎用アノードの出現と受けとられがちであるが、低濃度食塩水電解用、硫酸とくに硝酸を含む溶液からの酸素発生アノードとして、過電圧を問うまでもなく、ライフの点ですべてに不満足で改良の要望が強い。オ2報では白金族金属バルクとしてのアノード耐食性とDSAタイプ白金族アノードの性能との関連を明らかにし、オ3, 5報では酸素および水素過電圧の小さい白金族電極の探究、オ4報は白金族の水溶液中で生成するアノード酸化層と高温酸化で乾式に生成した酸化層との著しい安定性のちがいを電気化学的に明らかにした。

# 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究 (第2報) 白金族のアノード耐食性

横浜国立大学工学部 荻込時夫, 松本昇  
太田健一郎, 高橋正雄

硫酸溶液で使用できる低酸素過電圧で長寿命のアノードは亜鉛などの金属の電解採取, 高速スズメッキ用の不溶性電極として, また, 硝酸や塩素イオンを含む硫酸溶液での使用に耐えるアノードは各種排液の電解処理用として要望されている。本報告は白金族として有望な Pt, Ir, Rh についてその金属バルクとしての耐食性を中心に, これらを DSA タイプの電極の被覆とした場合の特性に関連させて偵察的な知見を得ることを目的としている。

白金族金属のバルクな試料は径 0.3 mm (Ir は 0.5 mm) の線で表面積 0.5 cm<sup>2</sup>, DSA 被覆試料は径 1.6 mm のチタン線をシュウ酸エッチングし, 表面に白金族塩化物塗布液を塗って, 乾燥, 300°C の空气中焼成, 冷却, 塗布, 焼成を3回繰返し, 最後の4回目は 500°C で焼成したもので, これにテフロン熱収縮チューブを被せて 0.5 cm<sup>2</sup> だけを露出させ試験面積とした。

白金族線材試料 (0.5 cm<sup>2</sup>) のそれぞれを 80°C, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2M HNO<sub>3</sub>, 2M HCl の各溶液中に浸漬し, 4 A/cm<sup>2</sup> の高アノード電流密度を印加して加速溶解試験を行った。それぞれ秤量のできる 1 mg 以上の減量を示すまで電解し, 減量とその間の電気量から平均アノード溶解速度 [g/kAh] を求め, 電解中の電位 (80°C のその溶液中の水素電極電位基準) とともに表 1 (A) に示した。これから白金族にとって, 塩素発生より酸素発生のほうが, 数倍以上も苛酷であり, Rh と Ir は硫酸にくらべ硝酸中でのアノード消耗が大きいのことを知る。これらの試料の 80°C, 王水中の溶解速度を 1 mg 以上の減量となる浸漬時間から [mg/cm<sup>2</sup>h] 単位で求め, 浸漬中の電位 (80°C の標準水素電極電位基準) とともに表 1 (B) に示した。王水中で耐食性の大きい Rh, Ir がアノードとして Pt に劣ることが明らかである。DSA 被覆については, 4 A/cm<sup>2</sup> での加速試験で, 初期の電圧が消耗により急上昇するまでの時間から [Ah/cm<sup>2</sup>] 単位のライフを求め表 1 (C) に示した。Pt, Ir, Rh とともに被覆厚さはほぼ等しいので, これから被覆の優劣が判定できる。硫酸中の酸素発生では, 白金族のバルクの耐食性と DSA 被覆のライフを対応すると Rh は短い。硝酸中では, Pt DSA は硫酸中の 1/30 のライフとなり Pt 線材の特性からは予想もできない。硝酸中では, Ir DSA のライフが長い, 硫酸中の Pt DSA の 1/10 以下である。Pt DSA は熱分解を行う雰囲気酸化性・非酸化性を問わず金属状態であるが, Ir は空気中の熱分解で IrO<sub>2</sub>, 非酸化性熱分解で Ir である。したがって, 表 1 (C) の結果は IrO<sub>2</sub> DSA に関するもので, 非酸化性雰囲気で熱分解した Ir DSA のライフは同様の試験で極めて短い。

表 1

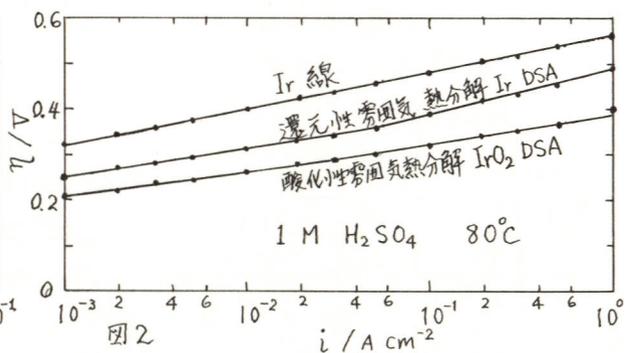
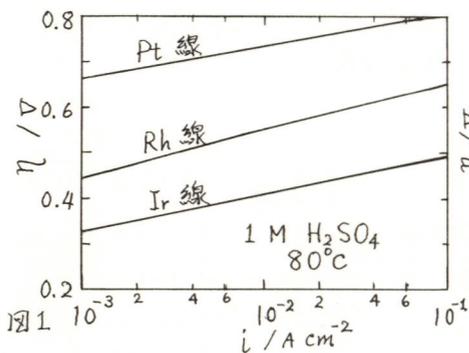
| 耐食性       | (A)   |                     |                    | (B)                         | (C)   |                     |                  |
|-----------|---|---------------------|--------------------|-----------------------------|---|---------------------|------------------|
|           | アノード溶解試験 80°C, 4A/cm <sup>2</sup> , [g/kAh] |                     |                    | 球浸漬試験                       | アノード溶解試験 80°C, 4A/cm <sup>2</sup> , [Ah/cm <sup>2</sup> ] |                     |                  |
| 白金族       | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>           | 2M HNO <sub>3</sub> | 2M HCl             | 80°C [mg/cm <sup>2</sup> h] | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | 2M HNO <sub>3</sub> | 2M HCl           |
| 白金 (Pt)   | 0.02<br>(2.20v)                             | 0.02                | < 0.005<br>(2.13v) | 31<br>(1.15v)               | 300<br>(2.20v)  | 9                   | 144<br>(1.41v)   |
| イリウム (Ir) | 3.<br>(1.82v)                               | 17.                 | < 0.005<br>(1.56v) | < 0.01<br>(1.16v)           | 105<br>(1.76v)  | 32                  | > 300<br>(1.49v) |
| ロジウム (Rh) | 0.7<br>(1.98v)                              | 1.4                 | 0.1<br>(1.67v)     | < 0.01<br>(1.16v)           | 4<br>(1.90v)  | 1                   | 60<br>(1.54v)    |

工業電解用電極の改良に関する基礎的研究  
(第3報) 白金族アノードの酸素過電圧

横浜国立大学工学部 松本昇, 荻込時夫  
太田健一郎, 高橋正雄

本報告は酸素過電圧の小さい, 耐食性のよい白金族電極を開発するための基礎研究である。白金族で酸素過電圧が小さい金属はRu, Rh, Irであるが耐食性から有用なのはIrだけである。しかし, Fe, Ni, Coはさらに酸素過電圧が低く魅力的であるが, アルカリ溶液しか使用できない制約がある。ひろい溶液中で自由につかえて耐久性と過電圧特性のすぐれた電極としてIrを期待して検討した。試料のIr系DSAは, 径1.6mmのチタン線を, 沸騰10%のシュウ酸溶液でエッチングして基体とし, その表面に金属換算0.5g/10ml濃度の塩化イリジウム溶液を塗布, 乾燥して350°Cで10分間保持して, 熱分解被覆を行い, これを10回繰返えし, 最後は500°C焼成とした。この試料電極にテフロン熱収縮チューブを被せて面積を0.5cm<sup>2</sup>とした。参考にする白金族線の電極は0.3mm (Irだけは0.5mm)径の線をガラス管に封入して面積を0.1cm<sup>2</sup>とした。1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中でPt-10%Irを対極として酸素発生を行い, 同一溶液, 同温度の水素電極に照合した過電圧を電流規正下で測定し, 高電流密度での測定は2×10<sup>-2</sup>s毎に10μsだけ電流を遮断するインテグレーション法を適用し, オフ後2μsにおける電位測定からIR誤差を含まない過電圧測定を行った。

図1は80°CにおけるPt, Rh線の酸素過電圧とIr線と比較したものでIrが低いことが明らかである。白金族の中で最も酸素過電圧の低いIrをDSAタイプの電極にして, 貴金属の利用効率の向上と見掛け表面積に対する有効表面積の増大をねらい実用に耐えるものとして検討した結果が図2である。DSAタイプのイリジウム被覆は, 熱分解雰囲気か空気中のような酸化性では金属Ir被覆ではなくIr酸化物のIrO<sub>2</sub>であることが知られ, Ir金属被覆は還元性および非酸化性雰囲気での熱分解ではじめて可能であり, これらはX線回折でも確認されている。この熱分解雰囲気おける選択で自由に調製可能なIrO<sub>2</sub>DSAとIrDSAには数10mVの過電圧の差があることが確認される。前報に示したように, 耐久性の点でもIrO<sub>2</sub>DSAのほうが優れているのも好都合である。このIrO<sub>2</sub>DSAは10A/dm<sup>2</sup>のレートで酸素発生を0.3Vの小さい過電圧で行うことができ, 亜鉛の電解採取に応用すれば, 現行の鉛アノードにくらべて理論分解電圧の2割にも相当する0.4Vの切下げが可能となる。



工業電解用電極の改良に関する基礎的研究  
(第4報) 白金族酸化物の安定性

横浜国立大学工学部 松本昇, 荻込時夫  
太田健一郎, 高橋正雄

白金族(とくにRu, Pd, Ir)は水溶液中でのアノード酸化で生成する酸化物と金属の高温酸化あるいは酸化性雰囲気中の白金族塩類の熱分解で生成する乾式生成酸化物としてその安定性と電極触媒能に著しい差異があり, DSAはこれに応用している。本報告は, パラジウムについて金属を空气中で高温酸化したものとアノード酸化で湿式に生成したそれぞれの酸化物について, それらの金属への電解還元特性から安定性の差異を検討した。

Pd線(径1mm)を試料とし, これを所定の温度で空気酸化して表面に, 干渉色をもったX線回折でPdOと認められる酸化パラジウム皮膜を生成させた。これを脱酸素した1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中に浸漬して, その自然電位から昇の方向に電位走査を行って得られたボルタングラムから還元電位および還元に必要な電荷量を測定した。この電解還元後の試料は, 再び金属光沢をもち表面酸化物は消滅した。図1のAは空气中, 600°C, 1時間酸化の試料を2mv/sの電位速度で走査した場合で, +80mv(vs RHE)にピークを示すカソード電流がみられる。Bは酸化処理を行わないPd線であり, これからAのピーク電流はPdOの還元電流となる。+1,100mv(vs RHE)でのアノード酸化を行ったPdの還元特性はCで, +810mvで還元される。これから, アノード酸化層にくらべ, Pdの乾式, 高温酸化層は700mv以上も昇る電位になって初めて還元されるので非常に安定であることを知る。Pdアノード酸化層の化学ポテンシャルは $\mu_{\text{PdO sur, 298K}} = -8.3 \text{ kcal/mol}$ , 乾式酸化物のそれは $\mu_{\text{PdO(c), 298K}} = -20.3 \text{ kcal/mol}$ とわかるので, これから平衡論的な還元電位のずれを求めれば260mvとなり, 実験的な700mvのずれのすべてをこれから説明することはできない。+80mvの還元ピーク電位は, 電位速度を大にすれば昇に, 速度を低下してゆくりと還元すれば貴に移ることから, 乾式酸化で生成したPdOは化学ポテンシャルの低下した安定な相であるだけでなく, 還元に対する反応抵抗が非常に大きい, 速度論的にも安定なものであり, これが還元電位を昇に大きくずらすことにある。図2は, 600°Cでの酸化時間とその還元電荷量との関係で, 還元の電流効率100%の2電子反応, 密度を8.70とした場合の生成皮膜厚さを示している。600°C, 1時間で, 0.86 $\mu\text{m}$ のPdOが生成している。

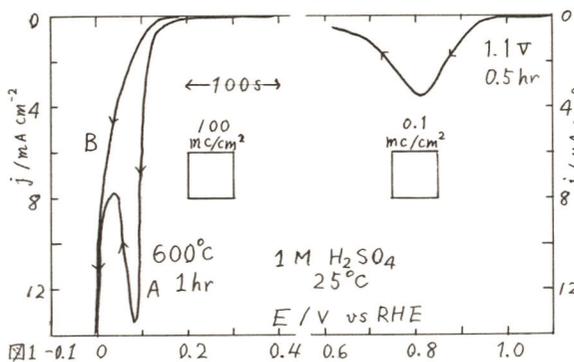


図1

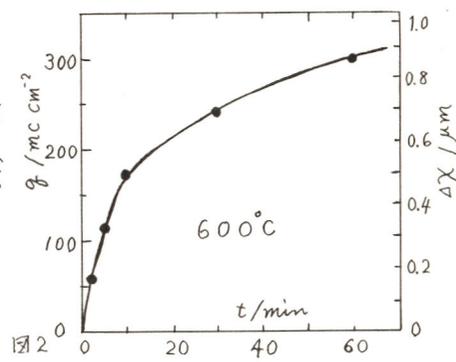


図2

工業電解用電極の改良に関する基礎的研究  
(第5報) 水素発生用カソードの改良

横浜国立大学工学部 小松義文, 福岡正雄  
太田健一郎, 高橋正雄

一般の金属材料の中で最も水素過電圧の小さいものが、最も豊富、低廉で入手容易な軟鋼であることが幸して、アルカリ溶液中での水素発生カソードの改良に対する要求は、エネルギーコストの上昇でその0.4Vの水素過電圧が切下げの対象となるまでは強いものではなかった。これに応じて、特殊な鉄あるいはニッケルの電極が古くからの繰返して再び注目されている。本報告は電解システムのSPE指向を反映して、一般金属にとらわれることなく白金族などの貴金属にまで材料を拡大しての水素過電圧の切下げの限界への偵察的な検討を行った。白金族の水素過電圧は  $Rh \approx Ru < Pt < Ir < Pd$  でRhが最も小さいので、Rhとせらび、その利用率と有効表面積の拡大をねらってDSAタイプとして過電圧特性を検討した。(水素発生用カソード基体としてはアノードとちがってチタンの必要はなく、むしろTiは不適当であるが実験の便宜上Ti基体と見)

図1は3M NaOH溶液、80°Cでの水素過電圧を示し、同一溶液、温度の水素電極に照合し直接に水素過電圧としたものである。高電流密度の測定は前報のようにインテグレーション法を適用した。Rh DSAは熱分解雰囲気がちがって、前報のIr系の酸素過電圧のように特性がちがっている。空気中での熱分解で調製したRh DSAは、80°Cでは50mVの小さい過電圧で10A/dm<sup>2</sup>、80mVの僅かの過電圧で50A/dm<sup>2</sup>もの大きなレートでの水素発生を可能にする。図2はRh線と空気中熱分解のRh DSAの電極表面の特性を検討したもので、+1,580mV (vs RHE)まで0.1V/sの電位速度で直線状に電位走査して生成する酸化層の還元特性から有効表面積を判定しようとしている。Rh線と類似のボルタングラムで、質的には差異はなく電流密度が約100倍となっているので、Rh線にくらべ約100倍の有効面積となっている。これが過電圧の低下に役立っている。還元性雰囲気での熱分解でつくったものは図示しているが、数倍に過ぎず、僅かしか過電圧が切下げられる原因はここにある。このように、Ir DSAの場合のように酸化層となるのではないが、有効表面積を大にする事で、空気中での酸化性雰囲気での熱分解がRh DSAの場合にもよいことになる。

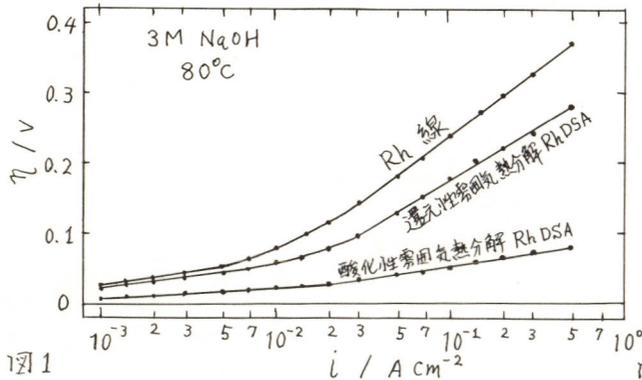


図1

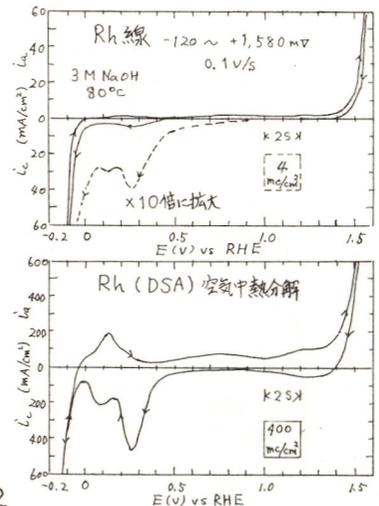


図2

## SO<sub>2</sub> 復極を利用したアノードシステム

東京大学生産技術研究所 福田秀敬、増子昇

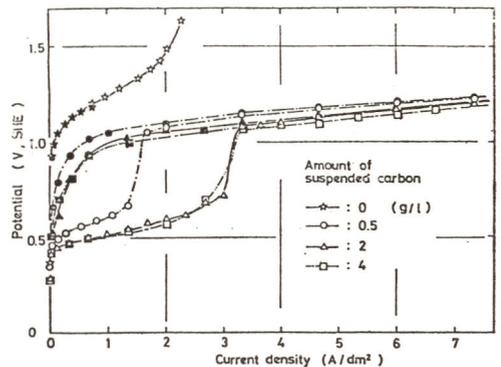
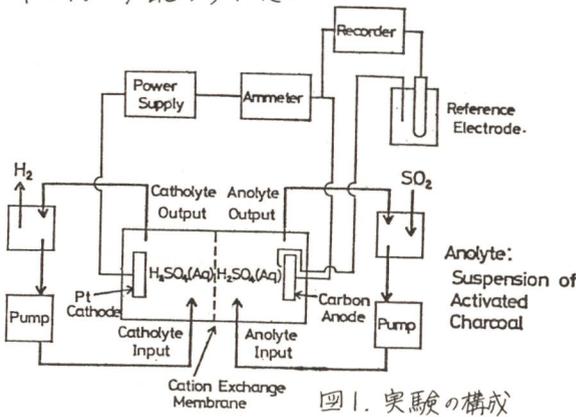
1. 目的 電解プロセスの省エネルギー化として、アノード復極剤の使用を取り上げた。酸素発生反応の代わりに、次のアノード反応を用いる。



この反応の平衡電位は、 $E^\circ = 0.12 \text{ V}$  ( $\text{pH} = 0$ ) であり、SO<sub>2</sub> を酸化する時の自由エネルギー変化を電気に変えるものである。

2. 実験方法 活性炭懸濁カーボンアノード、陽イオン交換膜より成るアノードシステムを組み立て、硫酸酸性溶で電解実験を行なった。電解槽はアクリル樹脂性であり、バッチ式と電解液循環式の2形式を用いた。全体としての実験の構成は図1に示す通りで、主として定電流電解による分極測定を行なった。また、イオン交換膜の特性の一つとしてプロトンに配位して泳動する水の量を調べた。アノード電流効率はアノード液の硫酸根を直接定量し、さらにSO<sub>2</sub>の飽和濃度、ポリチオン酸イオン濃度も求めた。

3. 実験結果 電解液循環式の反応槽による結果を図2に示した。活性炭を含まない場合には分極が著しく大きくなり、一部酸素発生も見られる。懸濁させた場合にヒステリシス現象が起こり、懸濁量には飽和性がある。またバッチ式反応槽では、分極曲線の遷移のおこる限界の電流密度がやや高くなるが、40 wt% 硫酸中では限界の電流密度が著しく低下する。これは、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの拡散係数の減少、活性炭の蝕媒作用の低下のいずれかの効果によるものと考えている。本研究のアノードシステムは、酸素発生鉛アノードに比べて、電流密度3 A/dm<sup>2</sup>で1.0 V、遷移後の6 A/dm<sup>2</sup>では0.5 Vのアノード電位切り下げとなる。アノード電流効率は、20 wt% 硫酸中においても40 wt% 硫酸中においても、約95%を示したが、過塩素酸系における蒸発範囲により、ジチオン酸の生成が、電流効率で約5%認められた。



弱アルカリ性溶液中における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

前回、発表者らは、1M-NaOH (pH=14) 中において次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) のアノード酸化過程に中間体として亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}_2^-$ ) が存在することを報告した<sup>1)</sup>。今回は、 $\text{NaClO}$  を水に溶かした溶液 (pH=12.5) および  $\text{NaClO}_2$  を水に溶かした溶液 (pH=12.0) の電解酸化について検討した。

2) 方法

$\text{NaClO}$  および  $\text{NaClO}_2$  を一昼夜チッ素で脱酸素した再蒸留水に所定量溶かして調製した電解液について、それぞれ定電位法にてアノード分極曲線を求めた。また、 $\text{ClO}^-$  については 1.7V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$  in 1M-NaOH),  $\text{ClO}_2^-$  については 1.9V で定電位電解し、電解後のアノード室溶液のラマンスペクトルを求め、反応中間体および生成物を追跡した。なお、電解セルは恒温槽で 30°C 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 (4880 Å) 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)  $\text{ClO}^-$  のアノード分極曲線には、0.9V から 1.2V にかけてプラトーがあり、1.7V 付近に電流ピークが存在した。

(2) 0.50M-NaClO 溶液 (pH=12.5) を 1.7V で電解し続け、ラマンスペクトルで  $C_{\text{ClO}_2^-}/C_{\text{ClO}^-}$  の強度比を追跡したところ、電解時間が 50 時間をこえると強度比は一定値 0.2 となった。

(3) 0.50M-NaClO 溶液を 1.7V で電解し続け、ラマンスペクトルで  $C_{\text{ClO}_2^-}/C_{\text{ClO}^-}$  の強度比を追跡したところ、1M-NaOH (pH=14) 中で  $\text{ClO}^-$  を定電位電解した場合に比べて、90 時間後には強度比は約 10 倍となった。

(4)  $\text{ClO}_2^-$  のアノード分極曲線には、0.9V から 1.4V にかけてプラトーがあり、1.9V 付近に電流ピークが存在した。

(5) 0.25M-NaClO<sub>2</sub> 溶液 (pH=12.0) を 1.9V で電解したところ、1 時間後にはアノード室溶液は黄橙色を呈した。また、7 時間後にはアノード室溶液の pH は 1.4 となった。さらに電解後の溶液のラマンスペクトルを測定したところ、 $\text{ClO}_2^-$  の他に  $945\text{cm}^{-1}$  に  $\text{ClO}_2(\text{aq})$  に帰属されるバンドが観察された。

文献

1) 田坂明政, 東城哲朗, 山下正通, 清水 澄 電気化学協会第 46 回大会講演要旨集 p.203 (1979).

中性および酸性領域での次亜塩素酸イオンの酸化反応  
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陽極室の pH は陰極室からの  $\text{OH}^-$  の back migration にもかかわらず 3~4 である。そこで、中性および酸性領域における  $\text{ClO}^-$  と  $\text{ClO}_2^-$  の酸化反応をレーザーラマンスペクトル法により検討した。

2) 方法

市販の  $\text{NaClO}$  溶液に  $\text{HCl}$  溶液を加えて中性および酸性に調製した溶液の pH を一定時間ごとに測定したのち、 $\text{C}_{\text{ClO}_2^-}/\text{C}_{\text{ClO}^-}$  および  $\text{C}_{\text{ClO}_2}/\text{C}_{\text{ClO}^-}$  の経時変化をレーザーラマンスペクトル法により測定した。この際、用いた  $\text{NaClO}$  溶液はあらかじめヨードメトリーによって有効塩素量を求めた。つぎに、市販の  $\text{NaClO}_2$  を上記と同様にして中性および酸性に調製した溶液の pH を一定時間ごとに測定したのち  $\text{C}_{\text{ClO}_2^-}/\text{C}_{\text{ClO}_2(\text{aq})}$  の経時変化をレーザーラマンスペクトル法により測定した。

3) 結果

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) pH = 7.5 に調製した  $\text{NaClO}$  溶液において、 $\text{C}_{\text{ClO}_2^-}/\text{C}_{\text{ClO}^-}$  の強度比をラマンスペクトルにより追跡したところ、試料調製時にはラマン強度比が 0.07 であったが、時間の経過とともに徐々に増加し、144 時間後には 0.14 となった。また、溶液の pH は 144 時間後には 4.0 となった。

(2) pH = 7.5 に調製した  $\text{NaClO}$  溶液において、 $\text{C}_{\text{ClO}_2}/\text{C}_{\text{ClO}^-}$  の強度比をラマンスペクトルにより追跡したところ、試料調製時にはラマン強度比が 1.5 であったが、144 時間後には 6.2 となった。また、溶液の pH は 144 時間後には 4.0 となった。

(3)  $\text{NaClO}$  溶液を pH = 1 以下に調製して測定したラマンスペクトルにおいて  $\text{ClO}^-$  に帰属されるバンドは消失し、 $550\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Cl}_2(\text{aq})$  に帰属されるバンドが確認された。

(4) pH = 4.7 に調製した  $\text{NaClO}_2$  溶液は黄橙色を呈し、そのラマンスペクトルを測定すると  $945\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{ClO}_2(\text{aq})$  に帰属されるバンドが観察された。また、 $\text{ClO}_2(\text{aq})$  のバンドとともに  $\text{ClO}_2^-$  に帰属されるバンドもある濃度比で存在し、 $\text{C}_{\text{ClO}_2^-}/\text{C}_{\text{ClO}_2(\text{aq})}$  のラマン強度比は 0.13 となった。

(5) 酸性および中性領域で  $\text{ClO}_3^-$  は変化せず安定に存在した。

文献

1) H. Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie", Springer-Verlag (1966), Berlin, Heidelberg, New York.

# 垂直平板陽極近傍の自然対流の挙動について

京都大学工学部 田中康博, 福中康博, 近藤良夫

**目的** 静止電解液中に設置された垂直平板電極に沿って自然対流が発達し、電極表面における総括反応速度に影響を与えることはよく知られている。陰極近傍における自然対流の挙動に関して多くの研究<sup>1)</sup>が行なわれたが陽極に関する研究は極めて少ない。これは電流密度が増加すると、陽極表面が不働態化し、その理論的取り扱いが困難となるためであろう。本研究は電流密度分布が陽極全面にわたって均一と見なせる条件下において定常状態における陽極自然対流の挙動について検討を行なった。

**方法** 23°Cの0.6N CuSO<sub>4</sub>水溶液中に設置した垂直平板陽極を用い、電流密度分布、Cu<sup>2+</sup>イオン濃度分布および自然対流速度分布を次の方法で測定した。(1) Lloyd<sup>2)</sup>と同一の装置を作成し、母板に埋め込んだプローブ回路に流れる電流値を測定し、陽極高さ方向の電流密度分布を求めた。(2) この結果をもとに電流密度0.5~4.0 mA/cm<sup>2</sup>、測定高さ1~8 cmの条件下で有効面積0.5×9.0 cm<sup>2</sup>の陽極近傍におけるCu<sup>2+</sup>イオン濃度分布をホログラフィック干渉法により測定した。(3) 径約10 μmのコロホニウム粒子を電解液に懸濁させ、その自然対流による運動の軌跡を撮影し、フィルムモーションアナライザーで解析した。

**結果** 図1に示した電流密度分布の測定結果から、16 mA/cm<sup>2</sup>以下では電流密度分布は一様であることがわかる。また電流密度を増加させると陽極下部の電流密度がかなり不均一になる。図2にはx=2 cmにおけるCu<sup>2+</sup>イオン濃度分布も、また図3には速度分布を示す。電流密度が増加すると、電極表面と電解液本体との間の濃度差が増加し、拡散層厚さが減少すること、またそれに応じて最大速度が増し、最大速度を示す位置が陽極表面へ接近することが認められた。u: 陽極表面に沿った速度成分(mm/sec)  
x: 陽極上端からの距離(cm), C: Cu<sup>2+</sup>イオン濃度(mol/l)

(1) 近藤良夫: 日本金属学会会報 第17巻第6号, p.505 (1978)

(2) J. R. Lloyd et. al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 119, No. 6, p. 702 (1972)

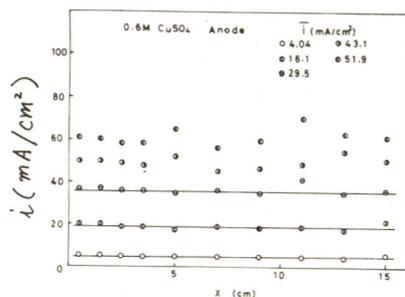


図1 電流密度分布

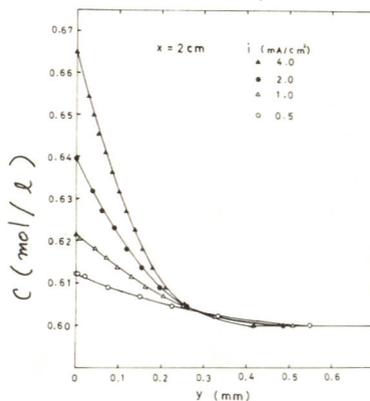


図2. Cu<sup>2+</sup>イオン濃度分布

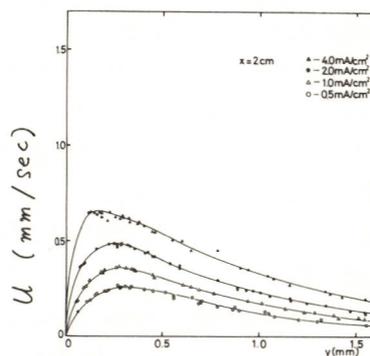


図3. 速度分布

ジルコニア電解質を用いた固体金属酸化物の電解還元について

新居英高専工化 桑田茂樹 杉本栄佑

[目的] カルシア(CaO)で安定化されたジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)固体電解質は高温において酸素イオンの良導体として知られており、一般に酸素分圧測定用センサ、酸素ポンプ、そして燃料電池として利用されている。本研究は、このジルコニア電解質を固体金属酸化物の直接的な電解還元に応用しようとするものである。

[方法] まず基礎的研究として、600~800°Cの温度範囲におけるジルコニア電解質の見かけのイオン輸率を対極に移動する酸素ガス量から求めた。次に、金属酸化物としてPbOを用い下記のような電解電池(1)により、アルゴン雰囲気中、600~800°Cにおいて電解還元を行った。



ここで、PbOは試薬特級粉末を約300 kg/cm<sup>2</sup>の圧力でペレット状(直径~20mm, 厚さ~3mm)にし焼結したものをを用いた。還元により陰極に生成した金属Pbの重量から電解効率を計算した。

[結果] ジルコニア電解質の見かけのイオン輸率(t<sub>i</sub>)と電流密度(I<sub>d</sub>)の関係を図1に示した。電流の増加に伴いイオン輸率は減少し、温度が高いほどイオン輸率=1の電流領域は広がっている。また、測定されたすべての温度において、電流=0ではイオン輸率=1であることがわかる。そのイオン輸率と見かけの抵抗の関係を図2に示した。600~700°Cにおいて、抵抗の減少に伴いイオン輸率の減少が見られ、イオン輸率と見かけの抵抗との間には直接的な関係があることがわかる。

電解電池(1)の700°Cにおける見かけのV-I特性の例を図3に示した。電圧の増加過程と減少過程において図のようなヒステリシスを示し、特に増加過程においては明確な直線性からわずれが観察された。ここで領域をI(イオン電導優勢領域)とII(電子電導増加領域)の2つに分けると、図中に示した各定電流電解における電解効率は、領域Iでは100%、領域IIではそれ以下となった。以上のことから電解における電流電圧条件は電池の見かけのV-I特性より決定することができると思われる。

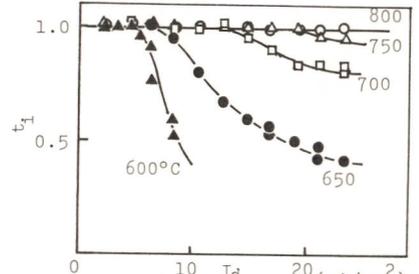


図1 イオン輸率の電流密度依存性

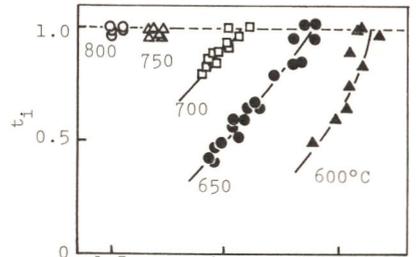


図2 イオン輸率の抵抗依存性

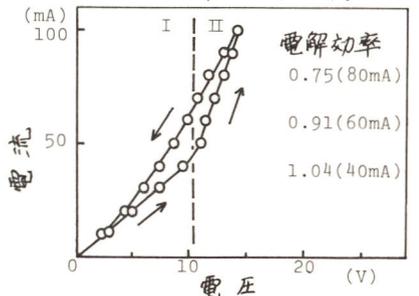


図3 V-I特性(700°C)

1) H. Yanagida, R.I. Brook, and F.A. Kröger, J. Electrochem. Soc., 117, 593(1970).

## ヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応におよぼす電極材料の影響

(同志社大工) 田坂明政, 斎藤慎治  
長藤佳夫, 西川克則

## 1. 目的

パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極上でのヒドリドホウ酸イオン ( $BH_4^-$ ) のアノード酸化反応は, 3つの電位領域に分けることができる。<sup>1), 2)</sup> なかでも, 第2領域 (-0.60~-0.10V) における電気化学的挙動は, 他の2つの領域とは大きく異なっている。そこで, 今回は第2領域での  $BH_4^-$  のアノード酸化反応におよぼす電極材質の影響を検討した。

## 2. 方法

電解液は, 支持電解質の5M-NaOH をチッ素で脱酸素した後,  $NaBH_4$  を溶解させて調製した。作用極には金属Ni板, 金属Pd板, 焼結多孔質Ni板およびそれにパラジウムを添付させ, それぞれ前処理してから用いた。対極にはニッケル板を, 参照電極は酸化第二水銀電極を用い, 電解槽および参照電極室は恒温槽で30℃に保った。まず, おおのこの作用極を用いて定電位法により種々の  $BH_4^-$  濃度におけるアノード分極曲線を求めた。ついで定電位電解を行ない, 流れた電気量とヨードメトリーの分析結果より算出した  $BH_4^-$  の酸化量との両者から電流効率を求めた。また夜透過法により電流効率の経時変化を求めた。これらの結果より,  $BH_4^-$  のアノード酸化反応におよぼす電極材料の影響を検討した。

## 3. 結果

得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) 金属パラジウム電極を用いた場合, 捕集した水素ガス量および流れた電気量の和と  $BH_4^-$  の酸化量とのあいだの物質収支が成立した。
- (2) 金属パラジウム電極を用いた場合, 電流効率はアノード電位が貴になるにつれてまた  $BH_4^-$  濃度が低くなるにつれて増大した。
- (3) パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極を用いた場合, 電流効率はアノード電位に依らず一定であった。しかしながら  $BH_4^-$  濃度が高くなるにつれて増大し, 特に0.25M- $NaBH_4$  の場合には100%を越えた。
- (4) 夜透過型パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極を用いた場合, 夜静止型の場合と同様に, 電流密度および  $BH_4^-$  の酸化量は時間とともに減少し, 電流効率は時間とともに増大した。これは, 電極の変化によるものと思われる。
- (5) パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極を用いた場合, 特に第2領域ではニッケル素地の影響が大きいものとおもわれる。

## 文 献

- 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 P17 (1977) (大阪)
- 2) 斎藤慎治・安芸亮司・田坂明政, 第20回電池討論会講演要旨集 31 P94 (1979) (名古屋)

山口大エ 小倉 興太郎 三輪 康夫

(目的) H M D EにおけるPb-EDTA錯体と鉄イオンとの交換反応を利用した間接的なアノード・ストリッピング法によって、鉄不動態皮膜中の鉄の定量を行なった。

(方法) アノード・ストリッピング法において、 $Fe^{3+}$ をPb-EDTA錯体と交換反応させ、生じた $Pb^{2+}$ から間接的に鉄の定量が行なわれている。 $Fe^{2+}$ は交換反応が困難なため本実験においては $H_2O_2$ を加え、蒸発乾固で $Fe^{3+}$ に酸化した。検量線は $Fe^{2+}$ を用い、交換反応で生じた $Pb^{2+}$ によって作成された。鉄不動態皮膜中の鉄イオン濃度は、皮膜の還元で採取した試料溶液を酸化して、交換反応で生じた $Pb^{2+}$ から検量線を用いて算出した。

鉄試料(純度99.9%)は、機械的研磨後、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。試料の不動態化はリン酸-ホウ砂緩衝液(pH 8.5)中に、定電位で30分間酸化することにより行なった。この操作後、定電流(およそ $10 \mu A/cm^2$ )で定電流還元しこの溶液を採取した。なお、不動態化の酸化電位、皮膜の還元電位をパラメータとした。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、窒素ガス雰囲気で行なった。電位はSCE基準である。

(結果) 先ず、不動態化の酸化電位を変化させ、皮膜の定電流還元で溶出した鉄イオン濃度を定量した。その結果、溶出した鉄イオン濃度及び皮膜の還元電気量は、酸化電位に依存し、 $-0.3V$ から $+0.9V$ まで直線的に増加することがわかった。次に、酸化電位(0V、

0.4V)を一定にして皮膜を形成し、皮膜の定電流還元において、各還元電位に達したときの溶出した鉄イオン濃度を定量した。

Fig.1はこの各還元電位に達するまでに要した還元電気量と溶出した鉄イオン濃度との関係を示したものである。同じ勾配をもつ直線関係が得られ、この勾配から溶出した鉄イオンに対する関与電子数との比が4であるということがわかった。これは、以前我々の研究室<sup>1)</sup>から提出されてある鉄不動態皮膜の還元機構における関与電子数と一致した。

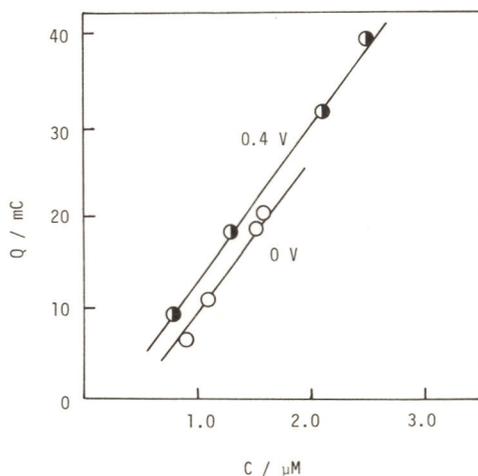


Fig. 1, Relationship between cathodic charge and concentration of dissolved iron ion.

Iron was first anodized at 0 V and 0.4 V for 30 min.

## Reference

- 1) K. Ogura and T. Majima, *Electrochim. Acta*, **23**, 1361 (1978).

## 不働態化鉄の陰分極におけるピット発生 [I]

山口大工 °小倉典太郎 武居典之

(目的) 鉄のピット発生に関する研究はほとんど陽分極においてなされている。しかしある条件においては陰分極においてもピットの発生を見出したのでここに報告する。

(方法) 試料は純鉄で機械研磨後、通常の方法で電解研磨した。電解液は0.1 Mリン酸カー-0.05 Mホウ砂緩衝液で、そのpHを5.8~9.0の範囲で変化させた。鉄の不働態化はハロゲンイオンの存在しない溶液中で、0.7 Vに30分間分極することによって行った。不働態化した鉄は種々の条件の塩素イオンの存在する溶液中に浸漬し、電位スイープ法あるいは定電流還元法によってピットの発生を観察した。試料の電位はすべて飽和カロメル基準である。溶液は精製高純度窒素で十分脱気した。溶液の交換はすべて窒素雰囲気中で行った。

(結果) 図1は一定条件で不働態化した鉄の種々の濃度の塩素イオンの存在する溶液中における陰分極曲線である。塩素イオンの存在しない溶液中において、まずカソード方向に電流が流れた後、約-0.38 Vにピークを持つアノード電流が観察された。更に分極することにより電流は再びカソード方向に流れ、水素発生に至った。低濃度の塩素イオンが存在する場合には図1と類似した分極曲線であったが、0.05 M以上の塩素イオン濃度においては分極の初期からアノード電流が流れ、約-0.25 Vと-0.38 Vにピークを持つ分極曲線が得られた。前者の様な分極挙動を示す条件ではピットの発生は認められなかったが、後者においては常に認められた。

同様な実験を種々の酸化電位で不働態化した試料について行った。定電位において酸化した鉄はカソード→アノード→カソードの電流が観察されたが、高電位において不働態化した鉄は2つのアノードピークが見られた。ピットの発生が認められたのは高電位において酸化した試料においてのみであった。このように不働態化鉄の陰分極におけるピット発生は塩素イオンの濃度、酸化電位に顕著に依存したがその他にも溶液のpH、電位スイープの速度などにも影響された。これらの実験結果について従来提案されているピット腐食の理論にもとづいて、あるいは新しい考察を加えて討論した。

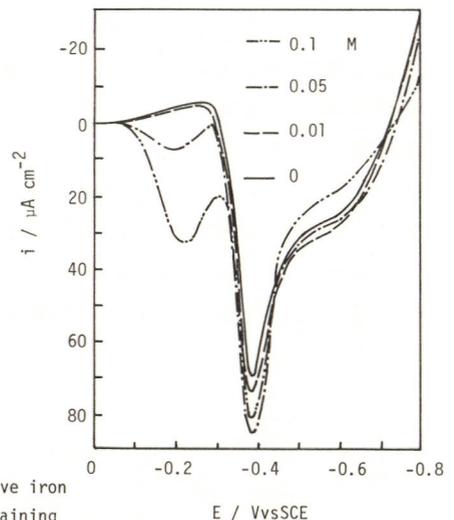


Fig. 1, Potentiodynamic polarization curves of passive iron at 33 mV/min in the solutions of pH 6.5 containing various concentrations of chloride ion.

水中のアニオンによる鉄の不働態皮膜の *break down*

北海道大学工学部・金野英隆, 川合真人, 永山政一

水中の鉄および鉄基合金が腐食するかどうかは、その表面に存在する不働態皮膜が安定であるか否かに依存する。不働態皮膜の安定性が共存するアニオンの種類と濃度により著しく異なることは良く知られており、皮膜に対する各種アニオンの浸蝕性の大小の順などがいくつか報告されている。しかし、アニオンの影響がなぜそのように異なるのかという点や、皮膜がどのような機構に基づいて *break down* を起こすのかについてはいまだ十分な説明が与えられていない。本研究は、各種アニオンを含む中性水溶液中に鉄の不働態皮膜を浸漬し、皮膜の安定性に対するアニオンの影響を調べるとともに、皮膜の *break down* の機構を明らかにすることを目的として行なった。

試料は木素焼鈍および電解研磨をほどこした 99.99% の鉄の薄板で、これを (a) デジター中に 3~14 日放置、又は (b) pH 8.4 のホウ酸塩水溶液中、+0.6 V (SCE) で 1 時間アノード酸化することにより不働態皮膜を調製した。これらの試料を 0.001~0.1 mol/l のフロム酸塩、亜硝酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩および塩化物イオン溶液 (pH 7.0, DO 0.3 ppm) に浸漬し、浸漬電位の経時変化を追跡することにより皮膜の安定性を検討した。なお、溶液は 4 cm<sup>3</sup>/min で流動させ、溶液中に溶出する鉄イオン量をバフエントロン抽出法により定量した。また、浸漬途次の皮膜の表面状態を知るために XPS による測定も行なった。

図 1 は浸漬電位の経時変化を示したもので、硫酸塩および塩化物イオン溶液においては皮膜は短時間で溶解してしまうがリン酸塩溶液中では長時間かかってゆるやかに溶解することがわかる。リン酸塩溶液における皮膜の溶解機構を知るために鉄イオンの溶出速度の経時変化を追跡した結果が図 2 である。浸漬電位が急速に低下し、皮膜が完全に溶解し去った時点までの全溶出量は 0.98 μg/cm<sup>2</sup> であり、この量はもともと皮膜に含まれていた鉄イオン量 1.03 μg/cm<sup>2</sup> (カソード還元法により求めた) と良く一致する。皮膜が還元溶解 (図 2) によって破壊するならば、電子の供給源となる鉄の溶解反応が同時に起こらなければならないが、本実験の結果はこれとは一致せず、皮膜は化学溶解によって外側から徐々に破壊されると結論される。

図 1

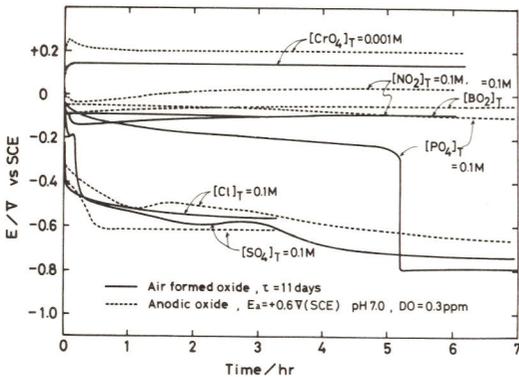
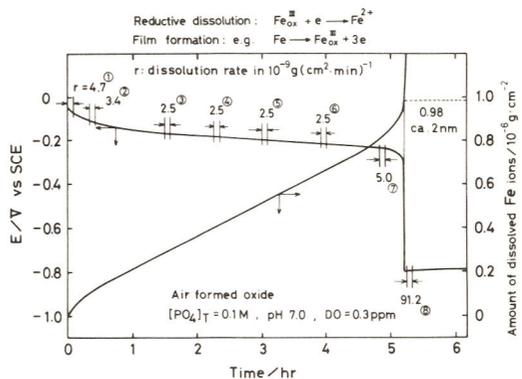


図 2



# メスバワー分光法による鉄アノード皮膜の研究 (III)

九州工業大学 高上僚一, 井手孝康, 松永守史, 細川邦典

[目的] 前回は、pH 7.60, 9.70, 12.51 の各溶液中での鉄のアノード酸化皮膜について発表を行なったが、今回はより高pH域でのアノード酸化皮膜を鉄粉末電極を用いて、定電流及び定電位条件下で、メスバワー分光法によって皮膜同定を行なった。また定量的な結果も参考に、高pH域での鉄のアノード酸化機構を検討した。

[方法] 使用した溶液は、1N KOH 水溶液、及び 5N KOH 水溶液を用い、これらは純窒素によって十分に脱酸素を行なった。電極は、鉄粉 (325 mesh, 純度 99.98%) とアセチレンブラックの混合粉末に、ポリイソブチレンとニッケルメッシュを加えてホットプレスによって作成した鉄粉末電極を用いた。実験は、まず電位走査法によって電極面を清浄した後、約 2 時間、0.5mA で定電流還元を行ない、その後メスバワースペクトルを測定した。その間定電流還元を行なった。次に、電解槽内を窒素雰囲気にしたまま溶液を交換し、Fig 1 に示した番号の電位で定電位酸化を行ない、電流値が一定になってから、電極を定電位に保持したままで、メスバワースペクトルを測定した。

[結果] 1N KOH 水溶液中で鉄粉末電極を用いて、皮膜同定を行なったメスバワースペクトル測定結果について Fig 1 に示している。A のスペクトルは定電流還元を行ないながら測定したもので鉄のピークのみが表われており、この電極が純粋な鉄であることがわかる。B のスペクトルは、-0.71V 定電位酸化を行なったもので  $Fe(OH)_2$  のピークが表われている。C のスペクトルは、-0.50V 定電位酸化を行なったもので  $\beta FeOOH$  のピークが表われている。この結果は、以前の研究結果である 5N KOH 水溶液中での同定皮膜と同様である。以上の結果を Fig 2 に示す pH-potential diagram と比較して見ると、理論皮膜生成領域と実験より得た皮膜生成電位、及び pH とはよく一致していることがわかる。Fig 3 には 5N KOH 水溶液中で鉄粉末電極を用いた時の、電位-時間曲線を示している。ここで、 $\beta FeOOH$  の生成域である第 2 の電位停滞域が、その電位停滞域に分裂することを確認した。そこで、point 2, point 3 でのメスバワースペクトルを測定したところ、両方とも  $\beta FeOOH$  である事を確認した。

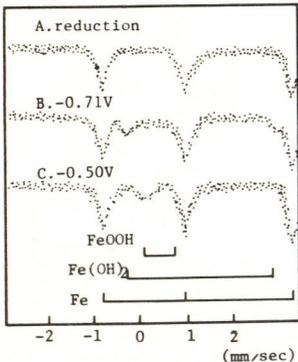


Fig 1 Mössbauer spectra (1N KOH)

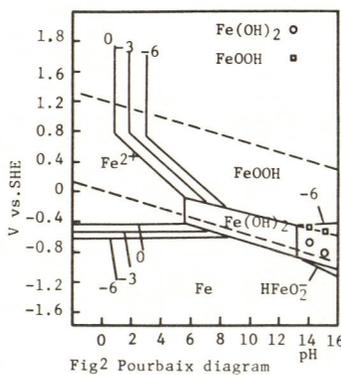


Fig 2 Pourbaix diagram

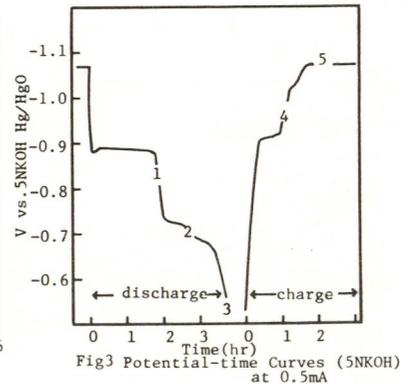


Fig 3 Potential-time Curves (5N KOH) at 0.5mA

# ステンレス鋼の溶解挙動と耐食性

山梨大・工 初底 敏明 早川 保昌  
東京大・工 久松 敬弘

1. 塩化物水溶液中ではステンレス鋼の閉塞した金属表面に接する溶液の性質が局部腐食の進行を決めるとすると、成長過程における濃厚な塩化物水溶液の性質を定量的に把握することはその対策上重要なことである。この点から、この本でマクロセル法により、その本内溶液の金属塩化物の濃縮に伴うpHの低下について溶液化学的に調べてみた。

今回は金属の溶出により生成する溶液の性質が鋼種によって異なることから、ステンレス鋼の溶解挙動と耐食性との関連について検討した。

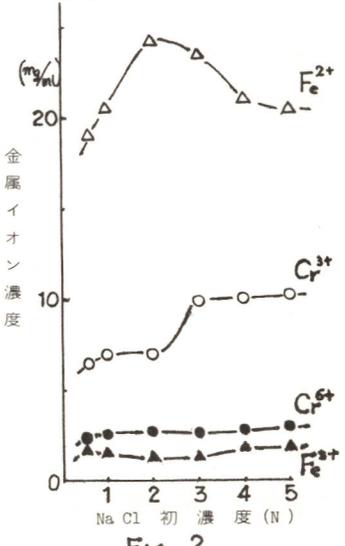
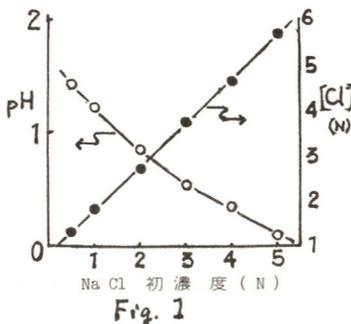
2. 試料はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304, 316, XM15T1 (NAS126) を前回と同様の処理をして使用した。実験にはこの本でのマクロセルモジュール電解槽に若干の改良を加えて用いた。NaCl水溶液(0.5~5N)中で定電流電解し後に得られたアノード溶液中の金属元素の分析と吸収スペクトルを測定した。また電解中の試料の電極電位の測定と電解後の試料表面の状態についてEPMAなどで調べた。さらにNaClで十分脱気した5% NaCl水溶液中で各々のpH値を変え、ポテンショスタットにより動電位法で陽分極曲線の測定を行った。

3. 電解によって、アノード溶液は次第に上部が透明な二液層ある、は三液層を形成し、100mAで24hほど電解すると定常的なpH値になった。この時の試料の電極電位もpHの変比と同様であった。NaCl初濃度を0.5~5Nに変えた水溶液中で2.4A・h電解により生成したSUS304の暗緑色のアノード下層溶液の到達pHとCl<sup>-</sup>濃度をFig. 1に示す。この溶液をその本内に存在する強酸性の濃厚金属塩化物溶液とみれば、最終的に到達したpH値とこの時のCl<sup>-</sup>濃度において次の関係が得られた。

$$pH = 1.68 - 1.32 \log [Cl] \quad (1)$$

同様な関係式が各々の鋼種についても得られた。Fig. 2はこの対応する金属元素の分析結果を示す。図のり式(1)で表わされたNaCl初濃度の高いそのほどこ低いpHに到達するのこの溶液の溶出金属イオン量の増加とともに、溶出する化学種のうちFe<sup>2+</sup>とCr<sup>3+</sup>の組成が異なることとをみることに判明した。

また吸収スペクトルの測定から可視部のCr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>の吸収ピークの増大が著しく、定常的なpH値を示す領域では  $3Fe^{2+} + CrO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + Cr^{3+} + 4H_2O \dots (2)$  が進行し、Ni, Mo, Cuの存在により律速されるこの鋼種による溶液の性質が異ってくる。



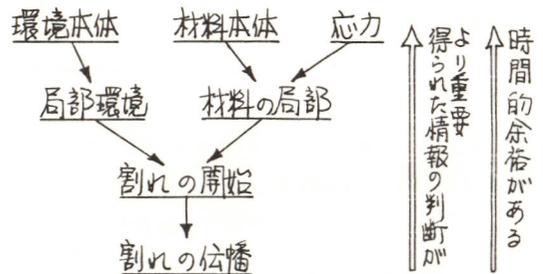
# オステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れモニタリング に対する一考察 京都大学工学部・吉澤四郎, 岡本英治, 山川宏二

## 1. 目的

化学プラントにおける腐食割れ（応力腐食割れ，水素脆性，腐食疲労）は腐食による損傷の30%を越える。corrosion monitoringの必要性が叫ばれて久しいが，腐食割れについては本格的な提案がまだ行われていない。そこで，腐食割れモニタリングに対する考え方を整理すると共に，電流の周波数の測定によるその可能性を検討する。

### 2. 腐食割れモニタリングの考え方

割れは環境，材料，応力の三者の働きで生じるので，モニタリングとしては右図のどの因子を追跡するかが先ず問題となる。上部の因子をモニターすると，対策を講じる時間的余裕がある反面，得られた情報に対する判断がより重要となる。



オステナイト系ステンレス鋼に対して，腐食電位，有害アニオンと酸化剤の濃度，有害アニオンの濃度と温度などが考えられるが，これらは環境本体の因子をモニターするものである。講演においては水素脆性も含めて具体例に触れる。

### 3. 定電位負荷時の電流の周波数<sup>1)</sup>

電流の周波数をモニタリングに使用することを目的として次の条件下で測定を行った。

材料：SUS 304鋼 ( $\sigma_{0.2}$ : 33.0 kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_B$ : 82.3 kg/mm<sup>2</sup>)

U字型および平滑型，前処理：エメリー研磨→アセトン脱脂→電解研磨

環境：沸騰27%および40%塩化マグネシウム水溶液

測定項目：定常分極曲線，定電位負荷時の電流およびその振動数の経時変化，溶液の化学分析，SEMによる破面観察

電流の周波数の測定より，U字型では周波数が1 Hz以上，そうでないものは1 Hz以下となった。U字型に曲げた試験片は試験後取り出すと全て割れが入っていた。全ての試験片でどこかの部で溶解が激しくなると電流が大幅に増加すると周波数はほぼ零になった。これより，全面腐食に近い激しい溶解があると，周波数は極端に低下するといえる。

1) 橘孝二，岡本剛，鈴木彰，第22回腐食防食討論会予稿集，p. 129 (1975) 京都

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 — 選択溶解

小山工業高等専門学校 奥山 優

1. 目的

硫酸酸性溶液中で Fe-Ni合金を電位スイープ法により活性アノード溶解を行なわせると Fe成分の選択溶解が起る。このことにより合金表面の組成は著しい変化をみるか、いずれは定常状態に達するものと考えられる。定常状態ではどのような溶解組成となるのか、あるいはそれに至るまでの各合金成分の溶解速度の時間変化に対する解析についてはいくつかの非鉄合金の例を除いては詳細な研究は余りない。本研究では Fe-Ni合金の活性アノード溶解を主として定電位分極により行ない、回転スプリットリング・ディスク電極を用いて、溶解成分である  $Fe^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  を捕捉し、部分溶解電流の時間変化を測定して、合金の選択溶解挙動を追跡した。

2. 実験方法

試料は電解ニッケル、電解鉄を溶融成形した 5~170 wt.% Ni を含む 6 種の Fe-Ni合金で、各々直径 3mm の円柱形に成形したものをディスク電極とした。回転電極は市販のテフロン製のもので、白金リング部を二分し、一方は  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$  の反応により  $Fe^{2+}$  を捕捉し、他方は銅メッキを施して更に Hgアマルカム化し、 $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni(Hg)$  なる反応により  $Ni^{2+}$  の捕捉を行った。ディスク合金試料はあらかじめ充分陰極還元を行なった後、いくつかの設定電位で 1 時間陽極分極を行ない、ディスク及び二つのリング電流の時間変化を記録した。電解液は硫酸-硫酸ソーダ系溶液で pH を 2.4~5.3 に調整した。溶液は精製窒素ガスにより脱気した。

3. 結果

定電位アノード分極を行なった時のディスク電流と二つのリング電流の分極時間による変化を Fig.1 に例として pH 2.4、設定電位 -150 mV (vs SCE) における Fe-30wt.% Ni合金について示した。分極初期は  $I_d$  は著しい電流増加が見られるが、主として表面積増加の為に考えられる。リング電流は  $Fe^{2+}$  は減少し、 $Ni^{2+}$  電流は次第に増加して 1 時間程度で一定となる。

Fig.2 にはこのようにして得られた結果から各合金組成のニッケル溶解比の時間変化をプロットしたものである。いづれの合金でも初期には溶解比は低いが、50~60 分後には各々の合金組成に近い値で溶解している。

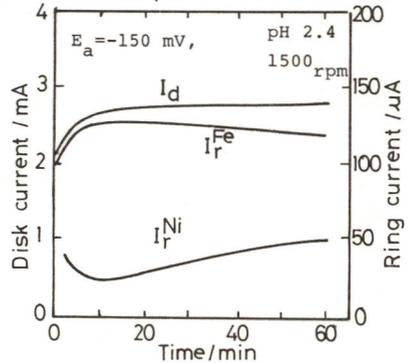


Fig.1 Change in disk and ring currents in 1 hour potentiostatic polarization of 30 %Ni

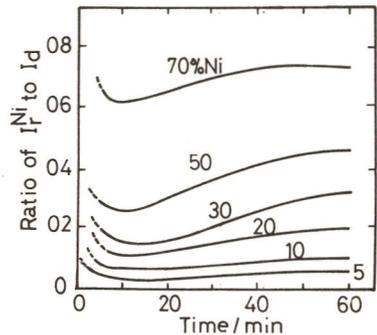


Fig.2 Change in dissolution ratio of nickel component in 1 hour potentiostatic polarization of Fe-Ni alloys in pH 2.4 solution

3 パラメータ偏光解析法による硫酸酸性溶液中のニッケル不働態皮膜の測定

北海道大学工学部 ○大塚俊明, 佐藤敬男  
 西独クラウスタール工科大学 K. E. Heusler

1. 目的 金属表面上に生成する不働態皮膜を光反射を用いて測定する場合、皮膜の光学複素屈折率  $\bar{n} = n - ik$  の実部 (屈折率  $n$ ) と虚部 (消衰率  $k$ ) がらびに厚さ  $d$  の3個の未知数を求めなければならぬ。本研究では、独立した3つの偏光反射強度変化  $\Delta R/R = [R(d) - R(0)]/R(0)$  より表面皮膜の光学物性を測定する方法を開発し、硫酸酸性溶液中で生成したニッケルアノード不働態皮膜の厚さおよび複素屈折率の電位依存性を検討した。

2. 実験 装置の光学素子の配置は光源-モノクロメーター-偏光子-反射用ニッケル電極-検光子-シリコンフォトセルの順になっている。さらに、反射強度を長時間にわたって測定するため、2台のロックインアンプを用いて光源およびフォトセル電圧の変動を自動補正した。皮膜生成および皮膜還元に伴う反射強度変化測定は、入射面に対する偏光子方位角  $P$  を一定とした ( $P = 0^\circ, 90^\circ$ )、検光子方位角  $A$  を  $0^\circ, 45^\circ$ 、および  $90^\circ$  にして、3個の反射強度変化を求めた。 $A = 0^\circ$  にした場合、入射面内の偏光成分 ( $p$ -成分) のみの振幅変化に対応した  $(\Delta R/R)^p$  が、同様に、 $A = 90^\circ$  にした場合、入射面に直交する偏光成分 ( $s$ -成分) のみの  $(\Delta R/R)^s$  が測定される。また、 $A = 45^\circ$  とした場合の  $(\Delta R/R)^{45}$  には  $p$ -成分と  $s$ -成分の振幅変化とともに、両成分間の位相変化  $\delta$  の項も含まれる。それ故、3個の反射強度変化は互いに独立しており、偏光反射の理論式を解くことから、 $n, k, d$  の3個の未知数を求めることができる。実際の  $n, k$  および  $d$  の算出には、計算機を用いニュートン・ラフソン逐次近似法を用いた。

3. 結果 図-1には pH 0.9 および 1.6 の硫酸塩溶液中のニッケル不働態皮膜の厚さと複素屈折率の電位依存性を示す。図の電位軸は pH 補正した水素電極照合である。図より、皮膜厚さは不働態化電位直後の 0.55V では約 2nm であるが 1.0V では 1.5nm まで薄くなる。一方、屈折率は 1.0V で、2.3 の最大値をとる。図-2は 1.05V で生成した不働態皮膜を -0.05V で定電位還元した時の複素屈折率と皮膜厚さの経時変化である。還元初期に  $n$  と  $k$  の減少および膜厚の増加があり、後半は厚さの減少だけが観察される。以上の結果より、ニッケル不働態皮膜の組成は電位依存性を持つており、屈折率の電位依存変化から、皮膜内含水量が電位に依存している

と推定される。

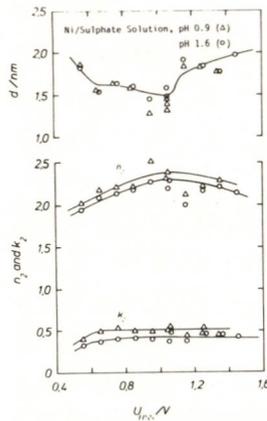


図-1 硫酸酸性溶液中のニッケル不働態皮膜の厚さと複素屈折率の電位依存性

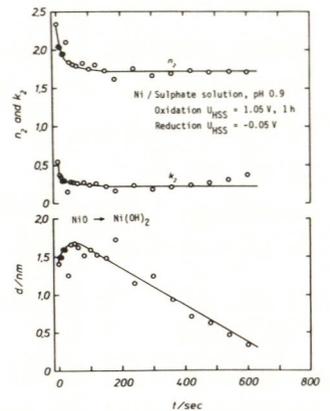


図-2 定電位還元時の皮膜の厚さと屈折率の経時変化

中性および弱アルカリ性水溶液中における銅アノード酸化皮膜の組成と構造

北海道大学工学部 瀬尾 真浩, 佐藤 教男  
 富士電機製造(株) 岩田 友夫

1. 目的 アルカリ性水溶液中における銅のアノード酸化挙動に関する研究は数多くなされているが、アノード酸化皮膜の組成、および構造を調べた研究は比較的少ない。本研究では、中性および弱アルカリ性ホウ酸塩水溶液中において定電位で銅表面上に形成されるアノード酸化皮膜の組成および構造をカソード還元法、オージェ電子分光法(AES)およびX線光電子分光法(XPS)を用いて調べた。

2. 方法 銅試料としては、純度99.9%以上の無酸素銅板(1mm x 1.0cm x 1.0cm)を使用し、エメリー紙で0/10まで機械研磨後、リン酸水溶液中で電解研磨をおこなった。電解研磨した試料を電気化学セルに取り付け、脱気したpH 8.42のホウ酸塩水溶液中で10分間定電流( $10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )カソード還元をおこなった後、溶液を取り換えpH 6.48, 8.42 および11.50のホウ酸塩水溶液中で1時間定電位アノード酸化をおこなった。

3. 結果 図1は、1時間定電位アノード酸化の定電位分極曲線である。図1のよこ軸の電位(HES)は、PH補正した水素電極基準で示されている。1時間アノード酸化に要した電気量 $Q_a$ と電位との関係も、図1とは類似した傾向を示す。皮膜還元電気量 $Q_c$ とアノード酸化電気量 $Q_a$ との比 $Q_c/Q_a$ は、活性態1では溶液pHに依存せず、ほぼ1.0であるが、活性態2および不働態では、溶液pHに依存して1.0より低い値となる。図2はpH 11.50溶液中でアノード酸化した銅表面の深さ方向の組成分布図である。皮膜中に $\text{Cu}_2\text{O}$ に相当する一定組成領域が観察され、不働態領域では電位の上昇とともに $\text{Cu}_2\text{O}$ の内層の上に $\text{Cu}_2\text{O}$ より酸化状態の高い皮膜の成長がみられる。XPSによる $\text{Cu}2\text{p}$ および $\text{O}1\text{s}$ スペクトルの測定から、不働態領域の皮膜の外層には $\text{Cu}^{2+}$ が存在し、皮膜外層は部分的に水和していることが判った。

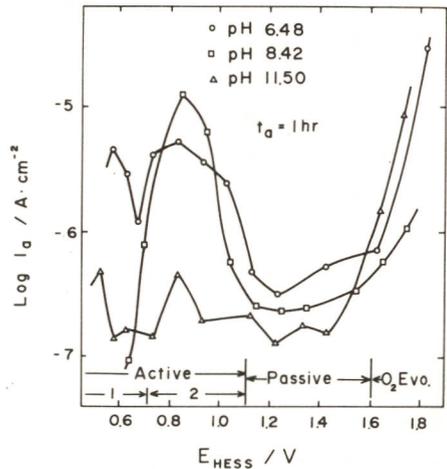


図1. 銅の1時間定電位アノード酸化の分極曲線

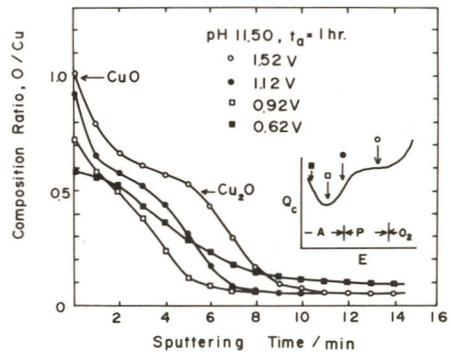


図2. 銅アノード酸化皮膜の深さ方向の組成分布

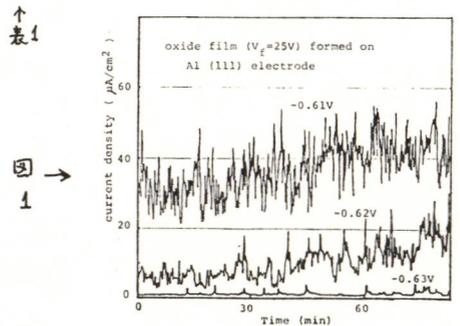
東京都立大学工学部 上木 將雄 森 健実 田島 栄

著者は既報でアルミニウムの単結晶、熱処理をした各試料及びこれらにバリア型アノード皮膜を施した試料の孔食電位を測定し、表1に示すように(111)>(110)>(100)の順に貴であり、その初期の腐食の形体は(100)を主とする孔食であることを述べた。またアノード皮膜の存在する場合には皮膜/素地界面でエッチピットが生成し、これがいくつか集り、皮膜の下で隣腐食的に生長して円形の巨視的な孔食に発達することを認めた。本報では孔食電位、自然電位電位、オシユエ分光・XMAによる皮膜内のClの分布の測定、さらにSEM、顕微鏡による表面の観察から孔食の発生について考察した結果を述べる。

実験結果 単結晶Alの各結晶面及び熱処理、さらにバリア皮膜を持った各試料について1N NaCl、脱酸素浴中で純定電位法によって測定した孔食電位は表1に示す通りである。アノード皮膜の有無はほとんど孔食電位に影響ないが皮膜の厚さに比例して孔食発生までの誘導時間が長くなり孔食の発生数が減少した。圧延したままの試料が(111)と(110)の間の孔食電位を示すのは当然の結果である。腐食の形態は試料を孔食電位より僅か貴に分極した場合、HF-HCl-HNO<sub>3</sub>系エッチング浴で得た場合と同形の(100)を主としたエッチピットを示した。各結晶面の腐食電位の経時変化の測定結果電位の順序は孔食電位と同じでありアノード皮膜の有る試料は皮膜の破壊、補修による電位の変動が明瞭に示された。(111)面に25V化成した試料を孔食電位(-0.63V)より20mV貴に分極した場合(図1)には電位の変動が著しく孔食の進行していることがわかる。金属溶解の駆動力と関連のある表面エネルギーを求める(表1) 111面が一番安定であり孔食電位の順と一致している。50Vアノード化成試料を1N NaCl浴に浸漬した場合アノード分極した場合について表面より素地方向に向ってAsパツタリングレオシユエ分光によりCl, O, Alを分析した結果、両者ともClが皮膜に均一に分布しており孔食電位以下でもClが素地まで侵入しているのが認められた。XMAの分析でも孔食部分にClが蓄積されているのが認められた。バリア型皮膜は無定形アルミナであり、このため素地の影響は少ないと考えられ、従って結晶面による孔食電位の相異は金属/皮膜界面構造の違いによるものと考えられる。著者は皮膜の破壊電圧は三結晶面では(111)面が一番低いことを認めたが、孔食の発生はAl, Clとの化学反応であり、一方火花電圧は電子雪崩による現象として理解される。

|   |                 | (100)     | (110)     | (111)     |
|---|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| E <sub>p</sub><br>(mV)                    | 30°C            | -682      | -662      | -630      |
|   | 20°C            | -663      | -629      | -617      |
|   | 25V<br>anodized | -660      | -641      | -630      |
|   | 40V<br>anodized | -665      | -635      | —         |
|   | rest potential  | -1170 ± 5 | -1064 ± 4 | -1071 ± 3 |
| surface energy*<br>(erg/cm <sup>2</sup> ) |                 | 1916      | 1688      | 1664      |

\* I.Garz and W.Shatt : Z.Physik. Chem., 240, 373 (1969).



# 高温水溶液中におけるAlの腐食抑制

東京理科大学理工学部 小浦延幸・岩野直人

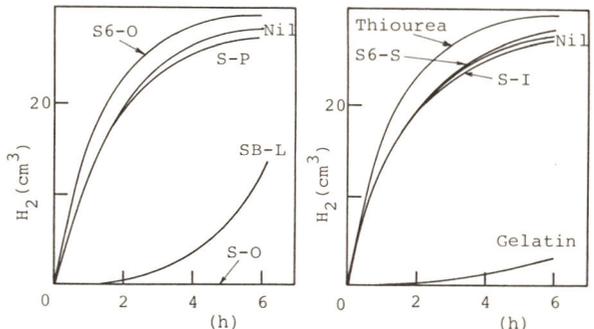
1 目的 水-エチレングリコール-有機酸塩系中性水溶液中での高温時のAlの腐食抑制を目的として、主に界面活性剤の添加を試み、腐食加速試験時に発生する $H_2$ ガス量から腐食速度を評価し、分極抵抗測定によるその見積りも試みた。

2 方法 腐食加速試験は、塩酸エッチングAl箔(5×10cm, 表面積約4000 $cm^2$ )を希薄リン酸で表面洗浄-水洗後、 $±0.2^\circ C$ に制御した水-エチレングリコール-有機酸アンモニウム基準液(以後Nilと略す)、または、この全量に対し、0.1~5 $w_i\%$ の範囲で種々界面活性剤を添加した液に浸漬し、発生する $H_2$ ガス量を測定して行なった。分極抵抗は、試験極に同じ塩酸エッチング箔(2×5cm, 表面積約800 $cm^2$ )を用い、Ptを参照極として、浸漬電位から $±5mV$ 電位走査し、その際の電流応答から求めた。

3 結果 チオ尿素、ゼラチン、および20種類の界面活性剤を試みたが、その主な例について、発生ガス量の経時変化を下に示した。S-I(POEソルビタンイソステアレート)、S6-S(POEソルビタンモノステアレート)およびS-P(POEソルビタンモノパルミテート)添加では、殆んどNilと同じ挙動を示して腐食抑制効果は認められず、また、S6-O(POEソルビタンモノオレート)<sup>\*1</sup>とチオ尿素添加では、腐食を逆に促進しており、試験後のこれらのすべての箔は、未試験箔に比べ黒く変色していた。SB-L(POEソルビタンモノラウレート)とゼラチン添加の場合は、腐食抑制効果を示したが、試験後の箔に部分的に変色した部分があり、その抑制は不十分であった。これらに比べ、S-O(POEソルビタンモノオレート)添加では、ガス発生が殆んどなく、試験後の箔も未試験箔と変わらず、その腐食抑制効果は完全といえた。一オ、これらの腐食速度を分極抵抗法で見積ることを試みたが、エチレングリコール-水中のAlの腐食速度は $100^\circ C$ においても $0.5\mu A/cm^2$ と非常に小さく<sup>1)</sup>、この系に腐食抑制剤を添加するとさらに小さな値となると考えられたので、表面積の大きなエッチング箔を試験極とし、 $95^\circ C$ で測定を行なった。その結果、腐食電位はS-O添加によりNilの $-1.070V_{vs. Pt}$ から $-0.662V_{vs. Pt}$ へと貴方向にずれ、また分極抵抗値もS-O添加の場合 $2.0 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ 、Nilの場合 $6.5 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$ と求まって、S-Oがこの高温水溶液系でAlの腐食抑制剤として良好であることをうらづけた。

\*1 LCRメーターによる算定表面積。

\*2 6員環構造のソルビタン。



Evolved  $H_2$  gas volume vs. corrosion time in the  $H_2O$ -ethylene glycol-ammonium adipate solutions containing various additives of 1  $w_i\%$  at  $95^\circ C$

1) D. Wong, et al., J. Electrochem. Soc., 126, 11 (1979)

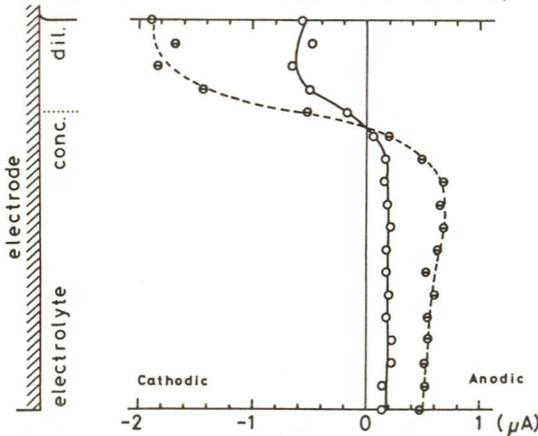
液間電位差を駆動力とする腐食電池

東京大学生産技術研究所 増田正孝 増子昇

**目的** 溶質イオンの濃度差を有する硫酸酸性硫酸銅水溶液中での銅電極表面の局部電流分布を、多くの小電極を並列配置した集合体電極を用い測定し、液間電位差を駆動力とする腐食電池の形成を確認する。

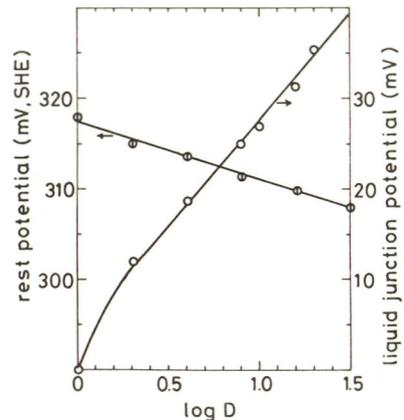
**実験方法** 18個の均質な銅円板(2mmφ)を絶縁樹脂に3mm間隔で一列に埋め込み試料電極とした。脱気した0.70M-CuSO<sub>4</sub>・1.93M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液(1 l)中に試料電極および対極である平板銅電極(12cm×12cm)を垂直に、対向して配置する(極間距離8cm)。この溶液表面に脱気された、または、空気で飽和された蒸留水を1.5cmの厚さとなるまで静かに流入させ濃淡二液層を形成させる。試料電極と対極との間に外部電源により定電流を流し、各小電極を流れる電流をゼロ抵抗電流計で測定した(この時すべての小電極は互いに短絡状態を維持)。

**実験結果** (1)脱気した均一溶液:外部電流値(I)がゼロの場合、各小電極を流れる電流は観測されなかった。I≠0の場合、その電流値にかかわらず、試料電極端部を除いて一様な電流分布を示すことが確認できた。(2)脱気した濃淡二液層溶液:I=0の時、希薄溶液中の銅電極がカソード、濃厚溶液中の銅電極がアノードとなる通常のイオン濃度腐食電流とは逆方向の腐食電流を観測した。これは溶質イオンの濃淡により生ずる銅電極の自然電位の差よりも、その濃淡二液層界面で発生する液間電位差の値が大きい(希薄溶液の電位を基準として正の値)ためであり、液間電位差を駆動力とする腐食電流である。液間電位差による効果は、Iが数十μA以下の場合には、電流分布に大きな影響を及ぼすがそれ以上では、溶液導電率の差による効果が優位となる。(3)空気で飽和した蒸留水との濃淡二液層溶液:液間電位差の効果に酸素濃度腐食電池の効果が重なり、脱気した場合よりも大きな局部腐食電流を観測した。さらに試料電極近傍の溶液表面に空気を吹きつけた時、最上部の小電極に大きなアノード電流を観測した。



I=0の時、小電極を流れる電流

- 脱気蒸留水による二液層
- 空気飽和蒸留水による二液層



溶質濃度に対する銅電極の自然電位および液間電位差の変化  
D: 希釈度(0.70M-CuSO<sub>4</sub>・1.93M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(A:液)を希釈)  
液間電位差: 希釈した溶液の電位に対するA:液の電位

# 腐食速度と分極抵抗の関係、温度と時間に対する依存性

横浜国立大学工学部

朝倉祝治, 美田邦彦, 加藤謙治

図1  
分極抵抗  
の時間変化

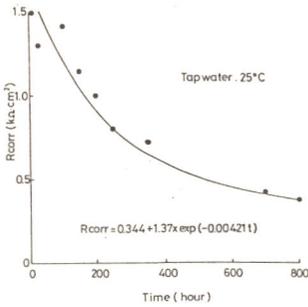


図2  
腐食速度  
の時間変化

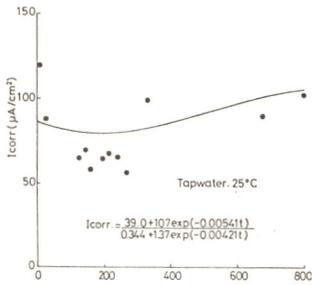


図3  
腐食速度  
と分極抵抗  
両者の積の時間  
変化

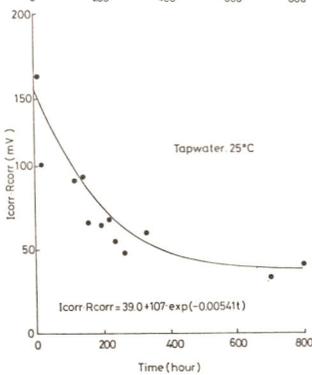
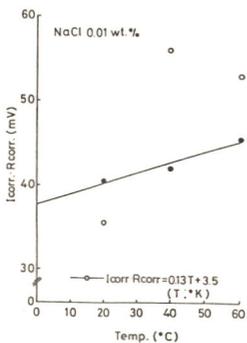


図4  
腐食速度  
と分極抵抗  
両者の積と温度  
の関係



1. 目的 近年、分極抵抗法に関する研究が数多く行われてゐるが、その多くは、常温での比較的高濃度の塩を含む酸性またはアルカリを含む溶液中で行われてゐる。実際の腐食環境は、中性で低濃度の塩を含む溶液である。また、工業的には常温よりも高い温度での腐食が問題となることも多い。そこで、本研究では、低濃度の塩を含む高温中性溶液中に浸漬した軟鉄に対する分極抵抗法の適用性を検討した。

2. 方法 試片は、寸法41軟鉄板を用い、腐食溶液は、水道水、純水、NaCl 0.01~1.0 wt%の溶液を、それぞれ25°C~60°Cに加熱したものを用いた。各条件で、酸素消費速度による腐食速度、重量減少による腐食速度、分極抵抗、腐食電位を測定した。分極抵抗は、低周波の矩形波定電流に対する電位応答より求めた全抵抗より、高周波の電位応答で求めた溶液抵抗を引いて求めた。

3. 結果 水道水に浸漬した軟鉄の、分極抵抗腐食速度、および両者の積の時間変化を図1~3に示す。分極抵抗および両者の積は時間と共に指数的に減少し、図中に示すような実験式を得た。複合電極反応による、腐食速度と分極抵抗の積は、絶対温度に比例し、時間に対して一定となる者である。図3に示すように、両者の積は時間と共に変化し、理論と一致しないが、長時間の測定を行えば、一定の値に近づくことが明らかとなり、また、図1から、分極抵抗も時間と共に一定値に近づくことが明らかとなり、そこで、NaCl 0.01 wt%, 20°C~60°Cの各条件で長時間の測定を行ひ、腐食速度と分極抵抗両者の積と温度の関係を図4に示す。両者の積は、図中に示すように、絶対温度に比例し、ほぼ理論と一致した。

## 巨大対象物の局所的な分極抵抗の測定

横浜国立大学工学部

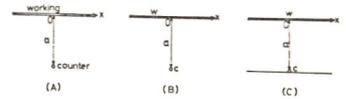
美田 邦彦 朝倉 祝治

1. 目的 演者らはこれまで、水中及び砂中に浸漬または埋設した金属の腐食に対して分極抵抗法が適用可能であることを確かめた。従来の研究では実験室的に比較的小さな金属試片の平均的な分極抵抗を測定していたに過ぎず、現在のところ巨大対象物の局所的な分極抵抗を評価する研究はほとんど行なわれていない。そこで、本研究では分極抵抗の測定時に電流の分布を局在化させて局所的な情報を得ることを試みた。

2. 方法 試料極の特定の部分に電流を集中させるには、対極の形状あるいは位置を考慮すれば良いと思われる。Fig. 1は試料極及び対極の配置例を示している。試料極はいずれも無限に広い平板と考慮しており、(A)は平板から距離 $a$ のところに点状対極(B)は同じく $a$ のところに線状対極(C)は線状対極の真下に無限に広い絶縁板を巡らした場合を示す。一次電流分布を仮定した場合、これらの電位分布及び電流分布はSchwarz-Christoffel変換を用いた等角写像法により、解析することが可能である。また実験室において比較的面積の大きい試片(面積 $821\text{cm}^2$  Al)を用いて、参照電極の距離(試料極から約 $0.4\text{cm}$ )を一定として点状対極と試料極間の距離を変えながら分極抵抗を測定し、両者の関係を検討した。

3. 結果 Fig. 1において金属平板面を $x$ 軸、平板の対極真上の点を原点とする。原点を基準として試料極のどの範囲まで、印加した電流の何割の電流が集中しているかということに着目し、これを電流分布率 $\eta$ と呼ぶことにする。 $\eta$ は(A)  $\eta = 1 - \frac{1}{\sqrt{1+(\frac{x}{a})^2}}$  (B)  $\eta = \frac{2}{\pi} \tan^{-1}(\frac{x}{a})$  (C)  $\eta = \frac{4}{\pi} \tan^{-1}\{\exp(\frac{\pi x}{2a})\} - 1$  で与えられる。これをグラフ化するとFig. 2のようになる。仮に全電流の90%程度の電流が集中する領域の情報が得られるものと考えて、Fig. 2によりそのおよその範囲を求めると(A)  $x=10a$  (B)  $5.5a$  (C)  $1.6a$ となる。従ってこれらの電極系では(C)における電流の集中度が最も良いことが判る。一方、Fig. 3はAlの比較的大きい試片に対して点状対極を用い、電極間の距離 $a$ を様々に変えて矩形波印加定電流に対する分極抵抗の応答成分 $\Delta E$ を測定し、両者の関係をプロットした図である。試料極から離れるにつれて試料極と同じ大きさの面対極(試料極から $19\text{cm}$ )を用いた場合の応答電位 $\Delta E$ に漸近していることが判るが、このような変化は一次分布の条件からは予想されにくく、第二次電流分布として考察されなければならない。幸い、分極抵抗法を用いた計測法では分極に

基づいた巨大表面上の抵抗は一定として取り扱えることから、アナログペーパーを用いたシミュレーションを行ない、必要とする電流分布を容易に知ることがができる。



(A) : counter electrode point electrode  
(B) : linear electrode  
(C) : linear electrode on the insulated infinite plate

Fig. 1

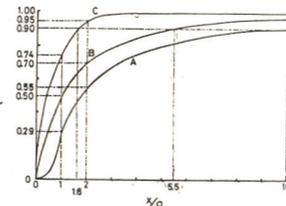


Fig. 2

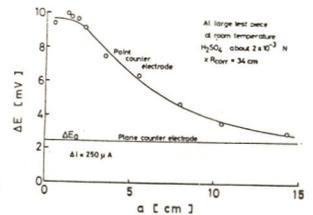


Fig. 3

展 示 会 場

\* 主な展示品目 \*

(会社 五十音順)

————— イーグル商事株式会社

ウシオ電機製品 Xe, SH ほか  
ドライヤー装置 (研究室等の乾燥用)  
光化学反応用各種ランプ  
および電源装置

東京都新宿区戸山町 43  
メゾンドール早稲田 103  
〒162  
電話 03-203-9376

————— オリエンタル電気株式会社

各種酸素計  
イオン濃度計  
過酸化水素計  
グルコースアナライザー

東京都板橋区小豆沢 3-6-10  
〒174  
電話 03-965-2381, 2384

————— 株式会社 小島製作所  
東京営業所

精密流量計  
ガス混合装置  
精密圧力調整弁  
マスフローコントローラー  
精密ニードルバルブ

東京都千代田区内神田 1-3-5  
福興ビル  
〒101  
電話 03-295-1844

光明理化学工業株式会社

北川式ガス検知器  
酸素測定器  
酸素・可燃性ガス測定器  
一酸化炭素測定器  
ポケットダブル酸素警報器

東京都目黒区中根2-2-14

〒152

電話 03-724-1131

真空理工株式会社

赤外線ゴールドイメージ炉  
プログラム温度制御器  
その他

東京都中央区銀座1-14-4

藤平ビル

〒104

電話 03-564-0535

西尾工業株式会社

ガスクロマトグラフィー充てん剤  
高速液体クロマトグラフィー充てん剤  
アルミナ  
その他

東京都品川区荏原4-1-20

〒142

電話 03-785-4781

株式会社 日 科 機

オリオン社

イオンメータ, イオン電極

Y S I 社

溶存酸素モニター

東京都千代田区一番町 22-1

一番町セントラルビル

電話 03-264-8191

有限会社 日 厚 計 測

回転リング・ディスク電極装置

そ の 他

神奈川県厚木市緑ヶ丘 2-10-4

〒243

電話 0462-24-3328

バイオニクス機器株式会社

pH 計

溶存酸素計

毒性ガス検知器

東京都東大和市狭山 5-1620

〒189

電話 0425-65-1200

株式会社 平間理化研究所

平間記録式自動滴定装置ART-2  
電導度滴定装置 ART-C-1  
電量滴定装置 CMT-1  
平間デジタル分光光度計6C型(SP-6C)

川崎市中原区田尻町 31  
〒211  
電話 044-511-6315

株式会社 扶桑製作所

定電位電解装置

そ の 他

川崎市高津区子母口 438  
〒213  
電話 044-755-3541

北斗電工株式会社

定電位電解装置  
関数発生器  
對数変換器  
クーロン・メーター  
回転電極  
無抵抗電流計  
腐蝕計  
エレクトロ・メーター

東京都目黒区碑文谷 4-22-13  
〒152  
電話 03-712-4157

株式会社 柳本製作所

ボルタンメトリックアナライザー  
パルスポーログラフ

京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 28

〒612

電話 075-611-4311

株式会社 理 經

Model 173 ポテンシオ/ガルバノスタット  
Model 376 Log I コンバーター  
Model 175 ユニバーサルプログラマー  
Model 384-1 ポーログラフィック・アナライザー  
Model 5204 2位相ロックインアンプ

東京都新宿区西新宿1-26-2

新宿野村ビル

〒160

電話 03-345-1411

理研電子株式会社

二素子 X-Y, T レコーダー-D-72C  
二素子 Y-T レコーダー SP-H3C  
デジタル感度設定型 X-Y, T レコーダー-F-42DG  
トランジエント・コンバーター TCGD-8000

東京都目黒区祐天寺 2-5-5

〒151

電話 03-711-6656

# 第47回大会実行委員会

( 横浜国立大学 )

|     |       |      |       |  |
|-----|-------|------|-------|--|
| 委員長 | 小川忠彦  |      |       |  |
| 委員  | 朝倉祝治  | 伊藤卓  | 猪子正憲  |  |
|     | 太田健一郎 | 神谷信行 | 栗田雄喜生 |  |
|     | 小林勝義  | 佐藤寿邦 | 田川博章  |  |
|     | 高橋正雄  | 千葉淳  | 鳥飼直親  |  |
|     | 中西和美  | 仁木克己 | 松野武雄  |  |
|     | 村林真行  | 桃木弘三 |       |  |

## 電気化学協会第47回大会講演要旨集

4,000円 送料300円

昭和55年3月25日印刷

昭和55年3月31日発行

編集 電気化学協会第47回大会実行委員会

発行 東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル  
社団法人 電気化学協会

〒100 電話 03-214-6001, 6002

振替口座 東京 55579 番

印刷 研友社 東京都文京区湯島2-27-7

電話 03-831-8833

