講演要旨集

電気化学協会

第 48 回大会

1981, 横 浜

電気化学協会第48回大会

講 演 要 旨 集

昭和 56 年 3 月 27 日（金），28 日（土）

慶応義塾大学工学部（横浜市港北区日吉 3-14-1）

Ⅰ．工業物理化学

固体化学 ……………………………〈 D 〉

エネルギー化学 …………………〈 D 〉

センサ ……………………………………〈 D 〉

Ⅱ．電気化学 － 基礎

電解質 ……………………………〈 C 〉

電気化学反応 ……………………〈A,C〉

電気化学測定法 …………………〈 D 〉

有機電気化学 ……………………〈 C 〉

生物電気化学 ……………………〈 D 〉

光電気化学 ………………………〈 C 〉

Ⅲ．電気化学 － 応用

電　池 ……………………………〈 E 〉

腐食・防食 ………………………〈 E 〉

表面処理 …………………………〈 E 〉

工業電解 …………………………〈 B 〉

電　析 ……………………………〈 B 〉

高温化学・溶融塩 ………………〈 B 〉

環境化学 …………………………〈 B 〉

Ⅳ．材料 － 製造と物性

電子材料 …………………………〈 B 〉

無機・有機材料 …………………〈 B 〉

Ⅴ．招待講演 ……………………〈C, D〉

電気化学協会第48回大会プログラム

と　き：1981年3月27日(金),28日(土)　　ところ：慶応義塾大学工学部(横浜市港北区日吉3-14-1)

	第1日・3月27日(金)9:00～		第2日・3月28日(土)9:00～	
A 会 場	電気化学反応	A 101～A 120	電気化学反応	A 201～A 228
B 会 場	環境化学 高温化学，溶融塩	B 101～B 106 B 107～B 120	電子材料，無機材料 電析 工業電解	B 201～B 208 B 209～B 214 B 215～B 228
C 会 場	電解質，有機電気化学 電気化学反応 光電気化学	C 103～C 106 C 107～C 116 C 117～C 120	光電気化学 招待講演	C 201～C 212 C 216～C 228 S 2
D 会 場	電気化学測定・分析 生物電気化学 招待講演	D 101～D 112 D 113～D 118 S 1	エネルギー化学 固体化学 センサ	D 201～D 207 D 208～D 222 D 223～D 228
E 会 場	電池	E 101～E 120	電池 腐食・防食 表面処理	E 201～E 205 E 206～E 216 E 217～E 228
F 会 場	各賞表彰・記念講演 特別講演	15:15～18:00		
G 会 場	懇親会	18:15～19:30		
H 会 場	展示会		展示会	

(学術講演1件15分，招待講演30分，特別講演40分)

第1日・3月27日(金)

A 会 場

【電気化学反応】

(9:00～10:00)

A 101.　Pdに電着したCuまたはAg電極上の水素電極反応　北大触研　延与三知夫

A 102.　水素電極反応のインピーダンスについて　阪市大工　増井基秀，°大橋邦夫

A 103.　水素電極反応の反応熱および絶対電位の算出　北大触研　荒又明子

A 104.　Pd電極上における不飽和炭化水素の重水素化反応　北大理　°嶋津克明，喜多英明

(10:00～11:00)

A 105.　白金電極上におけるメチルアレンの電解還元　北大理　喜多英明，°中島弘司

A 106.　メタノールの酸化に由来する水素電極 1.メタノールの分解に関する一考察　富山大工　°中村優子，蓮覚寺聖一，白鳥　一

A 107.　パラジウム・スズ酸化物上のメタノールの電解酸化　北大触研　°荒又明子，豊島　勇

A 108.　XPSを用いた表面皮膜の解析による白金族電極の塩素発生触媒能の検討　東北大金研　°原　基，浅見勝彦，橋本功二，増本　健

(11:00～12:00)

A 109.　$I^-/I_2/IO_3^-$ 系における電気化学的振動現象　東大工　°野口嘉一，藤嶋　昭，本多健一

A 110.　螢光プローブ法の電気化学系への応用：1,8-ANSによるミクロな誘電的雰囲気の検出　東大工　°伊藤公紀，近藤和昭，本多健一

A 111.　カチオンポリマーにより不溶化したバソフェナントロリンスルホン酸・鉄錯体のエレクトロクロミズム　東北大工，東北大通研　°赤星晴夫，板谷謹悟，外島　忍

A 112.　$Ni(OH)_2$ のエレクトロクロミズム　東北大工　°光安清志，赤星晴夫，外島　忍

(13:00〜14:00)

A 113. 溶融塩系における酸化スズトンネリング電極の挙動　東北大工 °漆畑広明，内田　勇，外島　忍

A 114. 室温溶融塩中における半導体電極の挙動（Ⅱ）
東北大工 °国府田恒允，漆畑広明，内田　勇　外島　忍

A 115. アルカリ性溶液中における Tl（Ⅰ）の陽極酸化反応機構の解析
東工大総合理工 °酒井政則，佐藤則雄，関根太郎

A 116. アルカリ溶液中における金属の酸化現象．カドミウムの酸化について
富山大工 °蓮覚寺聖一，中村優子，白鳥　一

(14:00〜15:00)

A 117. 回転リング・ディスク電極による鉄の溶解機構の研究
東工大工 °西沢恵一郎，水流　徹，春山志郎

A 118. 定電流ダブルパルス法による鉄のアノード溶解機構の研究　東工大工 °前田　龍，春山志郎

A 119. 鉄ーコバルト系フェライトのアノード挙動
慶大工 °三木崇嗣，岸　富也，永井　隆

A 120. 鉄ーニッケル系フェライトの塩化物水溶液中のアノード挙動　慶大工 °三木崇嗣，上海一徳　岸　富也，永井　隆

B 会 場

【環 境 化 学】

(9:00〜9:45)

B 101. 葉緑体に対するオゾン被曝の影響（Ⅲ）
横浜国大環境研 °鈴木信市，村林真行，松野武雄

B 102. 低級ハロゲン化炭化水素の生成機構
横浜国大環境研 °猪子正憲，大江詞子，松野武雄

B 103. ナフィオン隔膜法による模擬定着廃液からの銀の回収　同志社大工　田坂明政，°長藤佳夫　森岡郁雄，山田博一

(9:45〜10:30)

B 104. カーボンブラック粒子のζ一電位の成因機構に関する理論的考察
宇部高専，山口大工 °村田哲雄，松田好晴

B 105. 合成水酸アパタイトによる有用金属イオンの回収（Ⅲ）　山梨大工 °鈴木　喬，鮎沢信家　早川保昌

B 106. イオン交換法によるめっき排水処理の基礎的研究（第4報）イオン交換樹脂の劣化現象
山梨機械金属工指導，山梨大工 °鮎沢信家　鈴木　喬，早川保昌

【高温化学・溶融塩】

(10:30〜11:15)

B 107. 溶融塩中におけるエレクトロキャタリシス
東北大工 °漆畑広明，内田　勇，外島　忍

B 108. 溶融KF・2HF電解浴における炭素電極反応におよぼすジシアンジアミドの影響
同志社大工 °田坂明政，小口雅彦，吉江邦光

B 109. 溶融KF・2HF電解浴中でのアミド，チオアミドおよびスルファミド類の電解フッ素化反応
同志社大工 °田坂明政，安芸亮司　川辺勝治，伊東秀記，阪口博昭

(11:15〜12:00)

B 110. エネルギー貯蔵用Na/X型二次電池に関する基礎研究　九州工大工 °越名　秀，松永守央　細川邦典

B 111. $Zn(NO_3)_2-KNO_3$系二成分混合物の熱重量分析　関西大工 °門側幸宏，山手　有

B 112. 溶融水酸化物系での酸素還元反応機構
京大工，京大教養 °林　秀考，吉澤四郎，伊藤靖彦

(13:00〜14:00)

B 113. KNO_3-NaNO_2系混合融解塩の密度および熱容量
東工大原子炉研，千葉大工，東工大総合理工 °岩館泰彦　河村和孝，持永純一，岡田　勲

B 114. KNO_3-NaNO_3系混合融解塩の屈折率
東工大原子炉研，千葉大工 °岩館泰彦　河村和孝，持永純一

B 115. 溶融酸性硫酸塩中における optical basicity と酸化クロムの溶解挙動
山梨大工 °金子吉一，児島弘直

B 116. $AlCl_3-NaCl$混合溶融塩中における FeS，CoS，NiS の溶解度
室蘭工大工 °佐藤忠夫，石川　修，太刀川哲平

(14:00〜15:00)

B 117. 低圧高周波プラズマ窒化法の複探針法による診断
東大工　片山幹雄，高田　亮，°谷口平光，明石和夫

B 118. 高周波プラズマを利用する化学輸送法に関する二，三の検討　東大工　山田　穣，岩瀬正純，°吉田豊信，明石和夫

B 119. 金属窒化物と水素プラズマとの相互作用
青山学院大理工 °矢倉収一，神崎　愷，松本　修

B 120. 減圧窒素プラズマジェットによるチタンの窒化
青山学院大理工 °速水英治，神崎　愷，松本　修

C 会 場

【電解質，有機電気化学】

(9:30〜10:30)

C 103. 水ーアセトン混合溶媒系における HCl の挙動
金沢大工　小村照寿，°高橋光信，今永広人

C 104. アセトニトリル中でのアニソールの陽極臭素化反応　熊本大工　安河内一夫,°谷口　功，山口博子　矢野雅子

C 105. 2，3－置換インデノン類の電解還元アシル化反応　室蘭工大 °高野信弘，山田真二　竹野　昇，森田睦夫

C 106. フタロシアニン電極による炭酸ガスの電解還元　名工大 °伊藤　要，野村彰彦，山内信洋　飯田貴也，池田章一郎

【電気化学反応】

(10:30～11:00)

C 107. 硫酸イオンの還元体による白金電極の活性化(1)　徳島大工 °松井　弘，寺沢敏夫，久野武夫

C 108. 硫酸イオンの還元体による白金電極の活性化(2)　徳島大工 °松井　弘，寺沢敏夫，久野武夫

(11:00～12:00)

C 109. 白金電極上における酸素還元に対する ad-atom の影響　山梨大工　本尾　哲,°志田幸二

C 110. プロピレン還元反応とプロピレンの吸着状態　山梨大工　本尾　哲,°清水雅信

C 111. 白金上におけるギ酸酸化反応と poison 生成反応　山梨大工　本尾　哲,°高橋　収

C 112. ホルムアルデヒド酸化に対するロジウムおよびイリジウム電極の ad-atom による活性化　山梨大工　本尾　哲,°柴田正実

(13:00～14:00)

C 113. ad-atom による酸素吸着の電位依存性　山梨大工　本尾　哲,°岩村忠和

C 114. 白金(111)面における水素吸着　I　山梨大工　本尾　哲,°古屋長一

C 115. 白金(111)面における水素吸着　II　山梨大工 °本尾　哲，古屋長一

C 116. 電導性 SnO_2 上に分散された Pt 触媒の構造と，その酸素還元触媒活性　山梨大工，フロリダ大 °渡辺政広，H.A.Laitinen

【光電気化学】

(14:00～15:00)

C 117. 光音響分光法による電極表面観測：圧電素子による検出方式の検討　東大工 °益田秀樹　藤嶋　昭，本多健一

C 118. 半導体電極表面の特異点の簡単な観測法　東大工，SRI °藤嶋　昭，B.H.Loo　S.R.Morrison

C 119. 金属表面に吸着した酸素の光脱離と金属－半導体接合素子の光電気的性質　阪大基礎工　藤田佳弘　°外村正一郎，山本直登，坪村　宏

C 120. 半導体電極における界面準位の緩和過程　九工大　野上暁一

D 会 場

【電気化学測定法・電気分析化学】

(9:00～10:00)

D 101. FFTを利用したオンラインインピーダンス法の白金極上の水素電極反応への応用　早大理工　逢坂哲弥,°直井勝彦，永瀬幸雄，坂本泰弘

D 102. 交流法による電解質水溶液のホール電圧の測定(III) 水酸化物水溶液　静岡大工短 °荻田正已，安田俊一

D 103. 電位分布測定システムの開発　秋田大鉱山，理研 °金児紘征，松田　清，玉虫伶太

D 104. 有限要素法の電気化学の問題への応用　東工大総合理工 °下司辰郎，松田博明

(10:00～11:00)

D 105. V型電極を用いたボルタンメトリー　東工大総合理工 °下司辰郎，錦　善則，松田博明

D 106. 電位走査法による水銀中の金属の拡散係数の測定　東工大総合理工 °徳田耕一，榎本憲嗣

D 107. ディジタルフーリエ積分技術を用いた複素抵抗量測定について　武蔵野通研 °矢野総一，宮田恵守

D 108. 鉛金属界面皮膜内でのイオン拡散挙動について　武蔵野通研 °宮田恵守，矢野総一，市村雅弘

(11:00～12:00)

D 109. 高純度水中における鉄の分極曲線と液抵抗誤差の自動補正　東方技研　呂　秋成，肥後　覚

D 110. 硝酸塩－硫酸混合溶液のコローソメトリー(3)　横浜国大工 °武田周一，前原孝史，朝倉祝治

D 111. コローソメトリーによる重クロム酸塩を含む硫酸溶液の酸化力の評価　横浜国大工 °武田周一，朝倉祝治

D 112. 亜硝酸塩水溶液のコローソメトリによる研究　横浜国大工 °前原孝史，朝倉祝治

【生物電気化学】

(13:00～13:30)

D 113. 中心金属置換クロロフィルa類の分光電気化学特性　東大工 °渡辺　正，小尾直紀，本多健一

D 114. mediator で被覆したカーボン電極におけるヘムタンパクの電極反応　横浜国大工 °小川義明，仁木克己

(13:30～14:30)

D 115. 生体関連物質固定化粒子の荷電変化と電気泳動速度　東芝総研，東工大資源研，筑波大物質工学 °小山昌夫　佐藤祐一，鈴木周一，相沢益男

D116. カエルの表皮を用いるナトリウムイオンセンサ
東工大資源研 °軽部征夫，岡田　正，鈴木周一

D117. 固定化藻類を用いた光化学電池
東工大資源研 °萱野啓道，松永　是，軽部征夫，鈴木周一

D118. 免疫センサー：抗体膜における特異吸着と非特異吸着　筑波大物質工学，東工大資源研 °相沢益男
市村　裕，鈴木周一

(14:30〜15:00)

S 1. Immunoassay by Electrochemical Techniques
Univ. Cincinnati　W. R. Heineman

E 会 場

【電　　池】

(9:00〜10:00)

E101. 溶融炭酸塩燃料電池の研究(I)，$LiAlO_2$の合成とタイル化　東北大工 °内田　勇，池　政弘
外島　忍

E102. Al/FeS_2系溶融塩二次電池の正極反応
東理大理工 °井上利弘，小浦延幸

E103. 有機溶媒系電解液を使用したAl/FeS_2型二次電池　東理大理工 °高橋節子，小浦延幸

E104. 有機電解質中におけるリチウムーアルミニウム負極の充放電特性　大工試　高田怡行

(10:00〜11:00)

E105. 燃料電池用電解質マトリックス
東芝総研 °宗内篤夫，上野三司，村田謙二，城上　保

E106. リン酸電解質燃料電池特性に及ぼす諸因子の検討(I)　東芝総研 °上野三司，宗内篤夫
村田謙二，城上　保

E107. リン酸型燃料電池の放電特性(I)
三菱電機中研 °佐藤一直，三好英明，細川純一
平田郁之

E108. 希土酸化物類のカソード特性
山口大工 °高須芳雄，山下勝己，松田好晴

(11:00〜12:00)

E109. 銀・ニッケル複合酸化物の正極活物質としての特性　東芝レイ・オ・バック　菊地泰三郎
青木良康，°平塚和也

E110. ヨウ素ー高分子複合体を陽極とする電池の作製
東工大資源研　山本隆一

E111. 空気極金属酸化物触媒の検討
電電公社茨城研 °平井敏郎，山木準一，山路昭彦

E112. パーフロロ化合物を含む空気電極の電気化学的挙動
東芝総研 °鈴木信和，中村敏昭，佐藤祐一，高村　勉

(13:00〜14:00)

E113. 臭化亜鉛水溶液における亜鉛の電気化学的挙動
関東学院大工　山下嗣人，°八田典行

E114. Li電池用芳香族ニトロ化合物カソードの検討
電電公社茨城研 °鳶島真一，山木準一，山路昭彦

E115.

中　止

E116. 二次電池用リチウム負極の充放電特性に及ぼす金属基体の影響
山口大工　松田好晴，°森田昌行，勝間秀憲

(14:00〜15:00)

E117. $Li/Cu_2V_2O_7$電池の検討
電電公社茨城研 °櫻井庸司，山木準一，山路昭彦

E118. 新型フッ化黒鉛$(C_2F)_n$ーリチウム電池の放電特性について(II)　京大工 °泉谷敬次郎，上野和夫
渡辺信淳

E119. リチウム非水系小型電池正極活物質の放電反応に及ぼす電解質溶媒の影響
京大工　竹原善一郎，°西村盾彦，牧野一郎
中満和弘，吉沢四郎

E120. Li電池正極構成法に関する一考察
電電公社茨城研 °山木準一，山路昭彦

第2日・3月28日(土)

A 会 場

【電気化学反応】

(9:00〜10:00)

A201. 電極反応のARRHENIUS頻度因子ーMARCUS理論と実験値との比較　理研　玉虫伶太

A202. ポーラログラフ半波電位による非水溶媒中の有機物のエネルギー準位の絶対値の決定について
北大触研 °能登谷玲子，松田秋八

A203. 種々非水溶媒中におけるフェロセン/フェリシニウムイオン酸化還元電位の絶対値
北大触研 °平塚治男，能登谷玲子，松田秋八

A204. Redox 系の絶対電位とGutmann の Donor-number との関連について
北大触研 °松田秋八，能登谷玲子

(10:00〜11:00)

A205. 拡散層モデルを用いたEE機構について
東工大総合理工 °酒井政則，佐藤則雄，関根太郎

A 206. 微小円板電極における拡散律速電流の理論と実験　東工大総合理工，ニューヨーク州立大 °青木幸一
J. Osteryoung

A 207. 酸素化学種の吸着したロジウム電極上でのレドックス電極反応　東工大総合理工，°錦　善則
徳田耕一，松田博明

A 208. 電極被覆高分子電解質膜中に固定された $W(CN)_8{}^{4-/3-}$ 錯体の電極触媒反応への適用
東工大総合理工 °佐藤馨一，小山　昇，松田博明

(11:00〜12:00)

A 209. 赤外線鏡面反射法による電極〜溶液界面の研究 (I)実験方法の検討
北大触研，Southampton大，Alberta大 °国松敬二
A. Bewick，B.S. Pons

A 210. 赤外線鏡面反射法による電極〜溶液界面の研究 (II)白金電極上への水素原子吸着の研究
北大触研，Southampton大，Oakland大 °国松敬二
A. Bewick，J. Russell

A 211. 赤外線鏡面反射スペクトル法による電極〜溶液界面の研究 (III)白金電極上でのメタノール酸化反応研究への応用
北大触研，Southampton大，Poitier大 °国松敬二
A. Bewick，B. Bedon，C. Lamy

A 212. 金属錯体の電解還元に及ぼす磁場の影響
宇都宮大工 °高橋不二雄，酒井保蔵，錦織　寿

(13:00〜14:15)

A 213. 硫化鉄の電極挙動(I)
慶大工　花田直紀，°清水文彦，岸　富也，永井　隆

A 214. コバルト硫化物上における酸素還元反応
早大理工　逢坂哲彌，遠藤哲雄，°岩瀬嘉男，市野敏弘

A 215. 二酸化炭素の電解還元(II)
千葉大工 °堀　善夫，鈴木　伸

A 216. 炭酸水素イオンの電解還元
鳥取大工　岩原弘育，°内田裕之，岸上正樹

A 217. 高濃度電解質水溶液の電解挙動
神戸大工 °出来成人，橋本　敬
花田年生，金治幸雄

(14:15〜15:00)

A 218. 三座および二座配位子からなるCo(III/II)-錯体の電極反応　東工大総合理工 °大坂武男
小山　昇，山口秀一郎，松田博明

A 219. 電極被覆高分子膜中における電荷移動の定量的取り扱い　東工大総合理工 °小山　昇，錦　善則
山口秀一郎，徳田耕一，松田博明

A 220. 高分子修飾電極の電極触媒反応に関する定量的取り扱い　東工大総合理工 °小山　昇
佐藤馨一，松田博明

(15:00〜16:00)

A 221. ニッケルフタロシアニン4スルホン酸塩のカソード反応(I)
東北大工 °岩淵幸弘，佐々木英夫，外島　忍

A 222. ニッケルフタロシアニン4スルホン酸塩のカソード反応(II)
東北大工 °佐々木英夫，岩淵幸弘，外島　忍

A 223. 水およびアセトニトリル溶液中における Eu^{3+}-cryptand/Eu^{2+}-cryptand 系の電極反応速度パラメータ　東工大工 °小泉則彰，森　憲作，青柳　茂

A 224. エチレンジアミン中での各種金属イオンのアマルガム化反応　東工大工 °平野敏雅，播磨　裕
菅　耕作，青柳　茂

(16:00〜17:00)

A 225. ミセルに可溶化された物質の電極反応
東工大工 °島崎　洋，大沢康彦，青柳　茂

A 226. 水銀電極上に吸着したチトクロム C_3 の電気化学的挙動
横浜国大工，静岡大教育，分子研 °今林慎一郎
溝田春夫，仁木克己，八木達彦，井口洋夫

A 227. 水銀電極上に吸着したチトクロム C_3 の速度論的研究　横浜国大工，静岡大教育，分子研 °溝田春夫
仁木克己，八木達彦，井口洋夫

A 228. 鉄ーアセチルアセトン錯体の電荷移動反応
山口大工　小倉興太郎，°小関哲哉，渡辺正裕

B 会 場

【電子材料，無機材料】

(9:00〜10:00)

B 201. スプレー法による $CuInS_2$ 膜の作成とその導電性　横浜国大工 °小野五千郎，中西和美

B 202. 真空ふん囲気における Zn_3P_2 の移行とその膜特性　横浜国大工 °菅岩隆之，中西和美

B 203. In_2Se_3 の結晶成長と光導電性
横浜国大工 °小野塚新，中西和美

(10:00〜11:00)

B 204. 基板振動法による超硬合金への TiC_xN_{1-x} のCVD　名大工，シグマコーテング技研 °伊藤秀章
坂本弘道

B 205. CVD多結晶シリコンの光学定数
北大工 °前田正雄，谷脇雅文，木村康郎

B 206. In_2Se_3 単結晶表面におけるTeの挙動
横浜国大工 °大石健司，中西和美

B 207. In_2O_3 の不純物準位とガス吸着
横浜国大工 °大山　泰，中西和美

B 208. 有機化合物半導体ー無機化合物半導体における接合と導電性　横浜国大工　松信カツノ，中西和美

【電　析】

（11：00～12：00）

B209. 酸性硫酸銅浴からの銅電析反応の解析
阪府工技研 °横井昌幸，小西三郎

B210. クーロスタット法による無電解メッキのモニター．Ⅲ　東芝総研 °佐藤倫子，鈴木雅行
佐藤祐一

B211. 定電流下における不安定結晶成長 — 結晶パターンの実験的検証　職訓大 °青柿良一，牧野　徹

B212. Fe，Ni 異常共析と電極近傍の pH 変化
東理大理工　小浦延幸，°安田誠之

（13：00～14：00）

B213. コバルトのパルス電析における電位と形態
京大工 °吉武　優，山川宏二，吉沢四郎

B214. 高電流パルスによる貴金属めっきの研究（Ⅱ）
九工大 °前田美紹，津留　豊
松永守央，細川邦典

【工業電解】

B215. 工業電解への化学エネルギーの応用に関する考察　横浜国大工　高橋正雄

B216. 高温濃厚 NaCl 溶液中における Pd 系非晶質合金のアノード特性
東北大金研 °原　基，橋本功二，増本　健

（14：00～15：00）

B217. 二重電極電解槽の槽効率に及ぼす槽壁材料の効果　北大工 °石川達雄，近田昭一

B218. アルミニウム電解の電気化学的研究（第1報）アルミニウム照合電極について
横浜国大工 °小川　透，太田健一郎，高橋正雄

B219. SPE電極における酸素の還元について
京大工　小久見善八，西尾晃治
°吉田直樹，吉沢四郎

B220. SPE法電解における reaction site
京大工 °小久見善八，西尾晃治，吉沢四郎

（15：00～16：00）

B221. 塩化アルミニウムの溶融塩電解における各種炭素質アノードの塩素発生挙動
北大工 °近田昭一，板津雅己，石川達雄

B222. アルカリ性水溶液中における Cl^- のアノード酸化反応　同志社大工　田坂明政，°東城哲朗，中村一郎
賀屋雅詔，山下正通，清水　澄

B223. 酸性水溶液中における Cl^- のアノード酸化反応
同志社大工　田坂明政，°東城哲朗，花野悦夫
山下正通，清水　澄

B224. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第6報）白金族金属のアノード消耗について
横浜国大工 °松木　昇，劝込時夫
太田健一郎，高橋正雄

（16：00～17：00）

B225. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第7報）酸化パラジウムの生成と電気化学的安定性
横浜国大工 °小林信夫，太田健一郎，高橋正雄

B226. 食塩電解用酸素電極に関する研究
九大総合理工　三浦則雄，°後明和幸
山添　昇，清山哲郎

B227. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第8報）メタノール減極電解用アノード材料の開発
横浜国大工 °鈴井康彦，劝込時夫
太田健一郎，高橋正雄

B228. 工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第9報）低水素過電圧カソード材料開発に関する基礎的知見　横浜国大工 °小松義文，太田健一郎，高橋正雄

C 会 場

【光電気化学】

（9：00～10：00）

C201. 葉緑体の光誘起電圧と経時変化（Ⅰ）
名城大理工 °河村　一，森田慎三
石橋新太郎，縄田正人

C202. クロロフィル被覆白金電極の光アノードおよび光カソード挙動　阪府大工 °上原　赫
吉川孝雄，柴田圭介，田中　誠

C203. 長鎖アルキルメロシアニン被覆電極における会合体バンド形成と光電流増加（Ⅱ）
繊維高分子研究 °水谷文雄，飯島誠一郎
吉浦昌彦，津田圭四郎

C204. 多核金属錯体形成を利用したメタロクロロフィリン－SnO_2電極の光電気化学的性質
筑波大物質工学　相澤益男

（10：00～11：00）

C205. キノン類のホトエレクトロキャタリシス
東北大薬 °藤平正道，田崎誠亮，長　哲郎

C206. 光フェントン型反応 I. ベンゼン・トルエンの酸化　東北大薬 °藤平正道，長　哲郎

C207. 可視光に感じる半導体光触媒を用いた水と有機物からの水素発生
分子研 °川合知二，橋本和仁，坂田忠良

C208. WO_3，WS_2，MoS_2 等の半導体粉末の光触媒反応　分子研 °坂田忠良，川合知二，橋本和仁

（11：00～12：00）

C209. TiO_2 単結晶上へのパラジウムの光触媒的析出反応の温度依存性　阪大工 °塩谷英之，米山　宏
田村英雄

C210. 色素増感による水素発生と表面修飾による半導

体の安定化の試み

分子研 °橋本和仁，川合知二，坂田忠良

C 211. 色素増感光起電力に与える酸化剤の効果

都立大工 °赤代清明，志村美知子，馬場英夫

C 212. 光照射下の p-GaP 電極における競争還元反応

神奈川大工，東大工，東大生研 °小早川紘一
本田武義，山辺武郎，藤嶋 昭，妹尾 学

(13:15～13:45)

S 2. Recent Advances in Photoeloctrochemistry

ケンブリッチ大 M. Archer

C 215. GaPの光電気化学反応

豊橋技科大 °増渕和央，小寺嘉秀，立木秀康

(13:45～15:00)

C 216. P型GaPの光電流－電位特性

北大理 °魚崎浩平，喜多英明

C 217. クラウンエーテルを含むアルカリ性水溶液中におけるP型GaP光電極上での炭酸ガス還元

阪大工 °谷口靖彦，米山 宏，田村英雄

C 218. 光電気化学反応を利用する電池の工学的研究

京大工 °S. K. Bahador，横山宏幸
竹原善一郎，吉沢四郎

C 219. TiO_2電極上における水と他の電気化学活性種の競争酸化率に関する理論的考察

阪大工 °小林哲彦，米山 宏，田村英雄

C 220. 貴金属をドープした多結晶TiO_2の光電気化学特性 宇都宮大工 °清水千城，松本泰道，佐藤栄一

(15:00～16:00)

C 221. 半導体アノードを用いた光電気化学的分解によるハロゲン化物からのハロゲンの生成

名工大 °飯田貴也，宮地幸夫，廣部義夫
池田章一郎，伊藤 要

C 222. 酸化チタン電極上での水，メタノール等の光アノード反応 阪大基礎工 °松村道雄，光田憲朗
山田雅人，坪村 宏

C 223. 種々のn型半導体上の“表面に補捉されたホール”と光アノード反応の機構

阪大基礎工 °津村 頴，中戸義禮，坪村 宏

C 224. 炭酸プロピレン溶液中でのTiO_2-Ni 複合電極の挙動 東北工大，東北大工 °伊勢武一，大沼広志
木村克則，目黒真作，高木 修，外島 忍

(16:00～17:00)

C 225. 酸化亜鉛光アノード上における酢酸塩の光電解反応 名工大，東大工 °加藤民彦，井上秀夫
加藤芳光，前川悦郎，藤嶋 昭，本多健一

C 226. 半導体タングステンブロンズの光電気化学特性

慶大工 °中山俊夫，伊熊 覚，後藤 博
岸 富也，永井 隆

C 227. 硫化銀電極における光電気化学反応

阪市大工 °藤本 実，椚 章

C 228. 蛍光を伴う半導体電極の光電流・温度変化・蛍光強度の関係 東大工 °前田康久，鈴木祥生
藤嶋 昭，本多健一

D 会 場

【エネルギー化学】

(9:00～10:00)

D 201. 電気化学リアクターのエネルギー解析

京大工，京大教養 吉澤四郎，°F. R. Foulkes
伊藤靖彦

D 202. 鉄イオンの酸化還元系を含む電気，熱併用ハイブリッド法水電解水素製造プロセスの研究

京大工 竹原善一郎，°野上光造，吉沢四郎

D 203. 銅を用いた水分解水素製造ハイブリッド・サイクル 東大工 °押尾憲一，水崎純一郎
山内 繁，笛木和雄

D 204. リン酸中での光化学反応によるＨＩの生成

横浜国大工 °神谷信行，南部博昭，浅野直樹
太田時男

(10:00～11:00)

D 205. $LaNi_5$蒸着膜－水素系の電気的性質

阪大工 °仁木憲一，足立吟也，塩川二朗

D 206. 非晶質シリコンの電解析出(Ⅱ)

三重大工 山本 治，°武田保雄
菅野了次，沖林勝司

D 207. クロロフィル電極を用いたサンドイッチ型湿式光電池 宇都宮大工 高橋不二雄，°小森哲夫
佐藤健一，高石 豊

【固 体 化 学】

D 208. ⅣA族遷移金属の水素吸収熱

京大原研 °太田 豊，内藤静雄，端野朝康

(11:00～12:00)

D 209. アルカリ土類金属のチタン酸塩の生成反応

横浜国大環境研，原研東海 田川博章，°木村公明
小林信幸，大内金二，室村忠純，藤野威男

D 210. 遷移金属ニカルコゲン化物のアルカリ金属挿入化合物 青山学院大理工 小倉新一，°神崎 愷
松本 修

D 211. 遷移金属ニカルコゲン化物のアルカリ金属水酸化物挿入化合物における水和反応

青山学院大理工，日本ブルカー °渡辺訓江，神崎 愷
松本 修，戸井田良晴

D 212. 固体膜型イオン選択性電極活物質のクーロンタイトレーションと電極電位

名工大 °池田章一郎，安藤 司，飯田貴也，伊藤 要

(13:00～13:45)

D 213. 直流分極セルを用いた固体電解質の化学拡散係

数の測定法　東大工 °佐々木淳，水崎純一郎
山内　繁，笛木和雄

D214. 直流分極セルを用いた開回路電位緩和法によるAgBrの化学拡散係数の測定
東大工 °佐々木淳，水崎純一郎
山内　繁，笛木和雄

D215. 塩化鉛（Ⅱ）－塩化銅（Ⅰ）系焼結体の導電率
東北工大 °新関良夫，小野寺義雄，高木　修

（13:45〜14:30）

D216. $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ におけるTi置換効果の検討
電電公社茨城研 °大塚秀昭，山路昭彦

D217. 尿素－p・トルエンスルホン酸－硫酸系固体電解質におけるプロトン輸送路
東工大工　加賀英一，°小門　宏

D218. $H_3(Mo,W)_{12}PO_{40}\cdot nH_2O$（n＝29,13）の導電率と安定温湿度領域
大工試　中村　治，°荻野　勲，児玉皓雄

（14:30〜15:30）

D219. セレンまたはテルルを含む酸素酸リチウム系焼結体のイオン導電性
鳥取大工 °江坂享男，田中邦一，岩原弘育

D220. ペロブスカイト型ハロゲン化物のイオン導電性
東大工 °荒井公康，水崎純一郎，笛木和雄

D221. 3価および4価の遷移金属をドープしたCaS系固溶体のイオン伝導性　阪大工 °佐藤峰夫
今中信人，足立吟也，塩川二朗

D222. Li_3N-LiI 系化合物の Li^+ 伝導性
日立中研，日立マクセル °大林秀仁
後藤　明，長井　龍，工藤徹一

【センサー】

（15:30〜16:15）

D223. 酸素センサー低温作動性におよぼす貴金属電極の影響について　阪大工 °荒川　剛，斎藤　彰
足立吟也，塩川二朗

D224. プロトン導電性固体電解質を用いた湿度センサ
鳥取大工　内田裕之，°近藤純二，岩原弘育

D225. セラミック湿度センサに関する研究
九大総合理工 °清水康博，荒井弘通，清山哲郎

（16:15〜17:00）

D226. アルミニウム陽極酸化膜の感湿特性
愛媛大工 °定岡芳彦，岡田元次，酒井義郎

D227. アルミニウム陽極酸化皮膜の感湿特性に及ぼす化成条件の影響について
新居浜高専，愛媛大工 °桑田茂樹，杉本栄佑
定岡芳彦，酒井義郎

D228. 電気化学的流速センサ
横浜国大工 °三宅敏之，朝倉祝治

E 会 場

【電　　池】

（9:00〜10:15）

E201. 軽加圧 O_2 処理 MnO_2 のクロレート処理重質化の度合と放電特性の関係および，使用A.B.の重質化CMDへの適合性について　有明工専 °田辺伊佐雄
宮本信明，永田良一，渡辺　徹

E202. CMDのクロレート法による重質化の程度とその脱水物のLi－Mn電池への適合性
有明工専　田辺伊佐雄，°宮本信明 永田良一，渡辺　徹

E203. 銀電極におよぼす各種金属添加物の影響（第5報）　立命館大理工 °山本善史，厚東　総

E204. フェライト電極による電解二酸化マンガン（EMD）に及ぼす超音波の影響およびその生成EMDの評価（その4）　同志社大工 °山下正通，竹村英昭
山崎　猛，吉田俊児

E205. 鉛蓄電池正負両極放電時に生成する硫酸鉛の物理化学的性質の比較
京大工　竹原善一郎，°金村聖志，吉沢四郎

【腐食・防食】

（10:15〜11:15）

E206. 銅・亜鉛ガルバニックカップルを用いた局所腐食状態の検知に関するシミュレーション
横浜国大工 °朝倉祝治，遠藤一彦，美田邦彦

E207. 分極抵抗法による迷走電流および防食電流の評価　横浜国大工 °美田邦彦，朝倉祝治

E208. 模擬石油タンク底板の腐食状態の評価に対する分極抵抗法の適用　横浜国大工 °加藤謙治，朝倉祝治
美田邦彦，遠藤一彦

E209. 高温中性水溶液中におけるAlの腐食抑制（第3報）－腐食抑制能と電気化学的パラメーター
東理大理工 °岩野直人，小浦延幸

（11:15〜12:00）

E210. 不働態化鉄の陰分極によるピット発生（Ⅲ）EDTAによる促進作用
山口大工　小倉興太郎，°大浜貴彦，武居典之

E211. カソーディクおよびアノーディク・ストリッピング法による鉄皮膜中の鉄の定量
山口大工 °小倉興太郎，三輪康夫，中沢　茂

E212. ニッケル－パラジウム合金めっきによる高張力鋼の水素透過法の評価（Ⅰ）　同志社大工 °山下正通
竹村英昭，青江朗義，村上修治

（13:00〜14:00）

E213. アルミニウム表面皮膜の変質に関する研究
兵庫県工試，昭和アルミ °高谷泰之，加藤敏春
礒山永三，内山利光，新井浩三

E 214. 鉄およびニッケル界面皮膜内でのイオン拡散におよぼすクロムイオンの役割

電電公社武蔵野研　矢野総一

E 215. リング・ディスク電極による酸性リン酸塩溶液中の鉄不働態の非定常溶解

北大工 °大塚俊明，新谷一郎，佐藤教男

E 216. 回転スプリット・リングーディスク電極による Cr，Fe－30％Cr 合金の活性アノード溶解の研究

豊橋技科大 °奥山　優，川上正博，伊藤公允

【表　面　処　理】

（14：00～15：00）

E 217. 化学銅めっき液主成分濃度の自動計測と制御

日立生技研 °岡　　齊，中村健二

菊池　廣，宮沢　修

E 218. 化学除染法の研究（Ⅰ）カソード分極下における鉄酸化物の溶解

日立日立研，日立エンジニアリング °古谷保正

比良康夫，湊　　昭，澄田修生，伊藤久雄

E 219. 化学除染法の研究（Ⅱ）電解還元した除染液による鉄酸化物の溶解

日立日立研，日立エンジニアリング °比良康夫

古谷保正，湊　　昭，澄田修生，伊藤久雄

E 220. 無電解銅メッキ浴の分極挙動

東工大総理工，東工大工 °鈴木真澄，大野　湶

春山志郎

（15：00～16：00）

E 221. クロムおよび酸素をイオン注入した鉄の注入元素分布と電気化学的性質

埼玉工大，理研 °岡部芳雄，高橋勝緒，岩木正哉

E 222. 無電解溶融塩法による鉄鋼上への TiC コーティング（第6報）－ 均一で緻密なコーティング

流山東高，東理大理工 °中台文夫，小浦延幸

E 223. 無電解 Ni－B 合金の耐食性および皮膜特性

阪府大工 °松岡政夫，林　忠夫

E 224. 金属イオンを組み込ませた結晶性アルミナの電解合成

日大理工，都立工セ °山田　翠，三田郁夫

（16：00～17：00）

E 225. 真空熱処理タンタルアノード酸化皮膜の組成と反応性

北大工　佐近　正，°瀬尾真浩

大塚俊明，佐藤教男

E 226. 六フッ化モリブデン（M_oF_6）の水素還元によるモリブデン被膜の生成

京大工　渡辺信淳，°鄭　容宝

E 227. 電着 Pd/Ni および電着 Cu/Ni 積層箔中の水素拡散

長崎大工 °坂本芳一，中道雄二

E 228. 室温附近における白金および銅中の水素拡散

長崎大工 °坂本芳一，蒲原　敬，高尾慶蔵

講　演　座　長

<table>
<tr><th colspan="2">講演番号</th><th>A 会場</th><th>B 会場</th><th>C 会場</th><th>D 会場</th><th>E 会場</th></tr>
<tr><td rowspan="20">第1日・3月27日（金）</td><td>101</td><td rowspan="4">伊藤　公紀
(9:00～10:00)</td><td rowspan="3">鈴木　喬
(9:00～9:45)</td><td rowspan="2"></td><td rowspan="4">呂　秋成
(9:00～10:00)</td><td rowspan="4">佐藤　祐一
(9:00～10:00)</td></tr>
<tr><td>102</td></tr>
<tr><td>103</td><td rowspan="4">相沢　益男
(9:30～10:30)</td></tr>
<tr><td>104</td><td rowspan="3">村林　真行
(9:45～10:30)</td></tr>
<tr><td>105</td><td rowspan="4">大橋　邦夫
(10:00～11:00)</td><td rowspan="4">逢坂　哲弥
(10:00～11:00)</td><td rowspan="4">内田　勇
(10:00～11:00)</td></tr>
<tr><td>106</td></tr>
<tr><td>107</td><td rowspan="3">松永　守央
(10:30～11:15)</td><td rowspan="2">古屋　長一
(10:30～11:00)</td></tr>
<tr><td>108</td></tr>
<tr><td>109</td><td rowspan="4">荒又　明子
(11:00～12:00)</td><td rowspan="4">志村美知子
(11:00～12:00)</td><td rowspan="4">徳田　耕一
(11:00～12:00)</td><td rowspan="4">松田　好晴
(11:00～12:00)</td></tr>
<tr><td>110</td><td rowspan="3">藤嶋　昭
(11:15～12:00)</td></tr>
<tr><td>111</td></tr>
<tr><td>112</td></tr>
<tr><td>113</td><td rowspan="4">寺沢　敏夫
(13:00～14:00)</td><td rowspan="4">神崎　愷
(13:00～14:00)</td><td rowspan="4">延与三知夫
(13:00～14:00)</td><td rowspan="2">軽部　征夫
(13:00～13:30)</td><td rowspan="4">竹原善一郎
(13:00～14:00)</td></tr>
<tr><td>114</td></tr>
<tr><td>115</td><td rowspan="4">渡辺　正
(13:30～14:30)</td></tr>
<tr><td>116</td></tr>
<tr><td>117</td><td rowspan="4">佐藤　則雄
(14:00～15:00)</td><td rowspan="4">児島　弘直
(14:00～15:00)</td><td rowspan="4">坂田　忠良
(14:00～15:00)</td><td rowspan="4">城上　保
(14:00～15:00)</td></tr>
<tr><td>118</td></tr>
<tr><td>119</td><td rowspan="2">長　哲郎
(14:30～15:00)</td></tr>
<tr><td>120</td></tr>
<tr><td rowspan="28">第2日・3月28日（土）</td><td>201</td><td rowspan="4">小山　昇
(9:00～10:00)</td><td rowspan="4">足立　吟也
(9:00～10:00)</td><td rowspan="4">川合　知二
(9:00～10:00)</td><td rowspan="4">山本　治
(9:00～10:00)</td><td rowspan="5">岩原　弘育
(9:00～10:15)</td></tr>
<tr><td>202</td></tr>
<tr><td>203</td></tr>
<tr><td>204</td></tr>
<tr><td>205</td><td rowspan="4">能登谷玲子
(10:00～11:00)</td><td rowspan="4">北沢　宏一
(10:00～11:00)</td><td rowspan="4">中戸　義禮
(10:00～11:00)</td><td rowspan="4">伊藤　靖彦
(10:00～11:00)</td></tr>
<tr><td>206</td><td rowspan="4">山下　正通
(10:15～11:15)</td></tr>
<tr><td>207</td></tr>
<tr><td>208</td></tr>
<tr><td>209</td><td rowspan="4">山本　善史
(11:00～12:00)</td><td rowspan="4">山川　宏二
(11:00～12:00)</td><td rowspan="4">魚崎　浩平
(11:00～12:00)</td><td rowspan="4">山内　繁
(11:00～12:00)</td></tr>
<tr><td>210</td><td rowspan="3">奥山　優
(11:15～12:00)</td></tr>
<tr><td>211</td></tr>
<tr><td>212</td></tr>
<tr><td>213</td><td rowspan="5">高橋不二雄
(13:00～14:15)</td><td rowspan="4">青柿　良一
(13:00～14:00)</td><td rowspan="3">本多　健一
(13:00～13:45)</td><td rowspan="3">大林　秀仁
(13:00～13:45)</td><td rowspan="4">小倉興太郎
(13:00～14:00)</td></tr>
<tr><td>214</td></tr>
<tr><td>215</td></tr>
<tr><td>216</td><td rowspan="5">藤平　正道
(13:45～15:00)</td><td rowspan="3">田川　博章
(13:45～14:30)</td></tr>
<tr><td>217</td><td rowspan="4">田坂　明政
(14:00～15:00)</td><td rowspan="4">瀬尾　真浩
(14:00～15:00)</td></tr>
<tr><td>218</td><td rowspan="3">岸　富也
(14:15～15:00)</td></tr>
<tr><td>219</td><td rowspan="4">小早川紘一
(14:30～15:30)</td></tr>
<tr><td>220</td></tr>
<tr><td>221</td><td rowspan="4">朝倉　祝治
(15:00～16:00)</td><td rowspan="4">山添　昇
(15:00～16:00)</td><td rowspan="4">上原　赫
(15:00～16:00)</td><td rowspan="4">岡　齊
(15:00～16:00)</td></tr>
<tr><td>222</td></tr>
<tr><td>223</td><td rowspan="3">新関　良夫
(15:30～16:15)</td></tr>
<tr><td>224</td></tr>
<tr><td>225</td><td rowspan="4">渡辺　政広
(16:00～17:00)</td><td rowspan="4">小久見善八
(16:00～17:00)</td><td rowspan="4">松本　泰道
(16:00～17:00)</td><td rowspan="4">高橋　勝緒
(16:00～17:00)</td></tr>
<tr><td>226</td><td rowspan="3">水崎純一郎
(16:15～17:00)</td></tr>
<tr><td>227</td></tr>
<tr><td>228</td></tr>
</table>

A101 ～ A120

A201 ～ A228

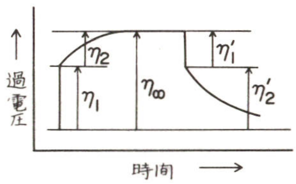
A 会 場

A 101 $\qquad$ PdＦに電着したCu又はAg電極上の水素電極反応

北海道大学 触媒研究所 $\qquad$ 延与 三知夫

目的　Cu，Ag上の水素電極反応の構成素反応に対応する過電圧成分を観測し，反応機構，素反応速度，反応中間体の活量等を明らかにする。

方法　Pd水素電極反応に於てはPdが多量の水素を吸収するため，反応の中間体である吸着水素原子H(a)の活量はPd中に溶解した水素の濃度によって事実上支配され，急激には変化しにくい。このため，過電圧 transient から個々の構成素反応に対応する各過電圧成分が分離して観測されることになり（右図），その反応機構を詳細に知ることができる（既報）。今回はPd箔（厚さ10μ）にCu又はAgを薄く電着し，その上で水素電極反応を進行させつゝ，並行してPd中への水素の溶解を起させることにより，電着したCu又はAg上での水素電極反応の過電圧成分を同様に分離観測し反応機構を調べた。



結果　Pd上のCuの underpotential deposition が可逆水素電極電位に照合して +0.3～+0.6V で起り，電着量はほぼ単原子層であることを確めた。従って，溶液（$1N\,H_2SO_4$）中に微量の Cu^{++} を加えれば，可逆水素電極電位にあるPd電極面にCuが電着する。分極測定は溶液に $2\sim8\times10^{-6}$ M/l の Cu^{++} を加え，一定時間経過後に行なった。Cu電着量は Cu^{++} 濃度，拡散定数，経過時間から概算した（$10^{-7}\sim10^{-4}$ mol Cu/cm²）。

Cu電着により，電極の活性（交換電流密度）は大巾に低下する。Cuの電着量が少いときは分極電流遮断後の水素過電圧の降下は２段に分れて観測され，η_∞，η_2'（上図参照）のTafel plot等から (1) Cu上の水素電極反応はTafel-Volmer経路で進行し，(2) 中間体H(a)はCu層を透過してPd中に溶解すると結論される。電着量が多くなると η_1' と η_2' との分離は不明瞭になり，Cu層を通しての水素の透過が困難になることが判る。その際，二重層容量から見積った電極の roughness factor の変化は小さく（Pd箔で1.8，$10^{-7}\sim10^{-4}$ mol/cm² のCuを電着した後で３程度），電着は比較的smoothであると判断される。一方，電極の活性は 10^{-7} mol Cu/cm² 程度の電着後で bulk Cu に比して約２桁，10^{-4} mol Cu/cm² でも約1.5桁高い。Pdが部分的に露出していて，それが電極の活性を決めている可能性は underpotential deposition の性質や過電圧降下曲線の形からみて考えにくいので，このことは電着Cuが下地がPdであるため歪みを含んでいることに起因すると思われる。得られた構成素反応速度（交換電流密度）の例を右表に示す。Pdでは Volmer 反応が Tafel 反応より約１桁速いが電着Cuでは Volmer 反応が相対的におそい。Agを電着した場合も類似の結果が得られ，Tafel-Volmer 経路が結論される。

Cu電着量	$i_{0,\,Tafel}$	$i_{0,\,Volmer}$
0（Pd箔）	$6.1\cdot10^{-4}$ A/cm²	$5.0\cdot10^{-3}$ A/cm²
～10^{-5} mol/cm²	$3.4\cdot10^{-5}$	$7.2\cdot10^{-6}$
～10^{-4}	$1.0\cdot10^{-5}$	$6.7\cdot10^{-6}$
bulk Cu	——	$(2.7\cdot10^{-7})$

A 102

水素電極反応のインピーダンスについて

大阪市立大学工学部
増井基秀　○大橋邦夫

〔目的〕　白金電極における水素電極反応について、電極－溶液の界面のインピーダンスを測定し、反応機構，および反応速度論パラメーターの検討を行なう。

〔方法〕　電解液には1規定の硫酸水溶液を用いた。市販特級硫酸を2回蒸留水によって稀釈し、測定に先立ち、白金黒付白金電極を用い窒素ガスを通じながら30時間前電解を行なった。試料極は、直径 0.5 mm の白金線の一端をガラス管に封入したものである。前処理として、1規定の硫酸中において、電流密度 1 mA/cm² 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，取出して測定セルに挿入した。対極には、円筒状の白金黒付白金極を用いた。インピーダンスの測定には、ロック・イン・アンプ（NF社　LI-574型）を用い、周波数 10 Hz ～ 10 KHz の範囲で測定を行なった。

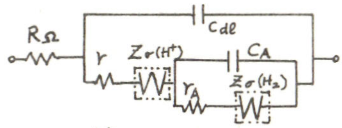


図1. 等価回路
RΩ：溶液抵抗，Cdl：二重層容量
r：電荷移動抵抗，Zσ(H⁺)，Zσ(H₂)：H⁺およびH₂のワーブルグインピーダンス
C_A，r_A：水素吸着にもとづく容量および抵抗.

〔結果〕　Volmer-Tafel 機構

$$H^+ + S^* + e \rightleftarrows H_{ad}S^* \qquad (1)$$

$$2H_{ad}S^* \rightleftarrows H_2 + 2S^* \qquad (2)$$

（S^*は吸着サイトを表わす）について、反応速度式をもとに、H^+およびH_2の溶液内拡散を考慮し、ファラデー・インピーダンスを理論的に計算すると、図1に示した等価回路が得られる。測定されたセルのインピーダンスを複素平面にプロットした一例を図2に示す。この曲線を図1に示した等価回路で表わすことができるかどうかを検討した。等価回路の各インピーダンスパラメーターの最適値を見積り，これによってセルのインピーダンスを計算し測定値との比較を行なった。測定に用いた周波数の全域にわたって両者はよい一致を示した。この見積りによるR_Ω, C_{dl}, r, C_Hの値を用い（$Z_\sigma(H^+)$は無視できる）、測定値から計算によってこれらのインピーダンスを除くとr_Aと$Z_\sigma(H_2)$との和であるZ'を得る。こうして求めたZ'を$1/\sqrt{\omega}$に対してプロットすると図3に示す直線関係が得られた。これは、理論式に一致する結果である。このようにして得られたインピーダンス・パラメーターより、測定に用いた白金極における反応(1)および(2)に関する速度論パラメーターを算出することができる。

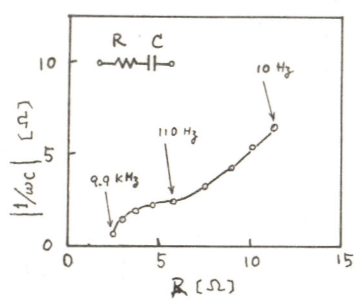


図2. セルのインピーダンス

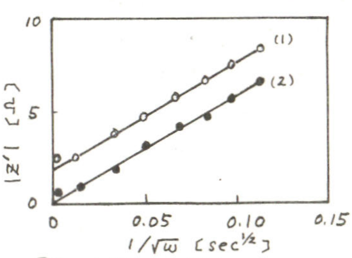


図3　$|Z'| - 1/\sqrt{\omega}$
(1)　Z'の実数部，(2)　Z'の虚数部

A 103

水素電極反応の反応熱及び絶対電位の算出

北海道大学触媒研究所　荒又明子

〔緒言〕　水素電極反応の反応機構は多くの研究者により議論されているが、その反応熱を算出した仕事は見当らない。反応全体の様子を記述するポテンシャル曲線を描くためには反応熱の知識を必要とする。そこで、温度298Kにおける下記反応の反応熱の算出を試みた。

$$2H_3O^+(1\,mol/l\ 水溶液) + 2e(電極) \longrightarrow H_2(1\,atm) + 2H_2O(液体) \quad (1)$$

平衡電位において上記反応の自由エネルギー ΔG_{eq} は零である。故に平衡における反応熱 $-\Delta H_{eq}$ と反応のエントロピー ΔS_{eq} とは $\Delta H_{eq} = T\Delta S_{eq}$ の関係にある。式(1)にBorn-Haberサイクルを適用し、ΔH_{eq} と $T\Delta S_{eq}$ とを分離することが出来たら、反応熱 $-\Delta H_{eq}$ が算出される。こゝで図1のように10段階のステップに式(1)を分解し、各ステップの ΔH_i 及び ΔS_i を算出した。

〔図1における各ステップの ΔH_i 及び ΔS_i〕　(1)と(5),(7)のステップのエネルギー変化は統計熱力学的取扱いによって算出される。(5)と(7)は互いに反対方向の過程であるので一諸にして算出する。(2)は水素原子生成熱、(3)は水素原子のイオン化ポテンシャル、(4)は水の蒸発熱、(6)はガス中での H_3O^+ 生成熱、(8)は水の界面を横切って H_3O^+ が水中に入る時の水和自由エネルギーである。プロトンの水和熱の推定はなされているが、水和エントロピーに関する信頼出来るデータがないので、Webb[1]が導出した水和自由エネルギーを温度で微分して求めることにする。(9)は H_3O^+ が1mol/lで熱運動している状態の自由エネルギー、(10)は水素電極電位にある電子の仕事函数とボルタ電位とで与えられ、この値はJakuszewskiやTrasattiが定義する絶対電位 E^{JT} そのものである。こゝで ΔS_{10} には電極が溶液に接していてもいなくても差異はないと仮定すると ΔS_{10} は与えられるので ΔS_{eq} の算出が出来、したがって ΔH_{eq} が導かれる。

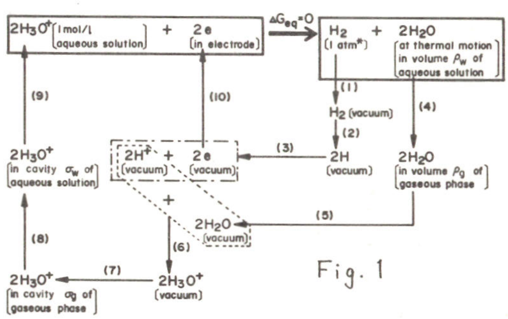


Fig. 1

〔結果及び考察〕　表1に各ステップiでの ΔS_i 及び ΔG_i を示した。ΔS_8 は水の表面電位の温度微分と水和エントロピーとからなり、後者がその大部分を占める。H_3O^+ の水和エントロピーを -44.3 e.u. と算出した。式(1)の矢印方向の反応熱 $-\Delta H_{eq}$ は表1より -37.4 Kcal となる。すなわち、式(1)は吸熱反応である。絶対電位 E^{JT} は 5.53 ± 0.5 eV と与えられた。

Table 1

Step i	ΔS_i cal/K	$T\Delta S_i$ Kcal	ΔG_i Kcal
1	−24.3	−7.2	7.2
2	0	0	104.2
3	0	0	625.6
4	0	0	19.4
Sum of 5 and 7	−4.1	−1.2	1.2
6	0	0	−279.2 ± 6
8	−107	−31.9	−219.0 ± 6
9	15.9	4.7	−4.7
10	−6	−1.8	−2(W + ψ)
	$\sum_{i=1}^{10} \Delta S_i = -125.5$	$T\sum_{i=1}^{10} \Delta S_i = -37.4$	$\sum_{i=1}^{9} \Delta G_i = 254.7 \pm 12$

1). T. J. Webb, J. Am. Chem. Soc., 48, 2589 (1926).

A 104

Pd電極上における不飽和炭化水素の重水素化反応

北海道大学理学部　嶋津克明, 喜多英明

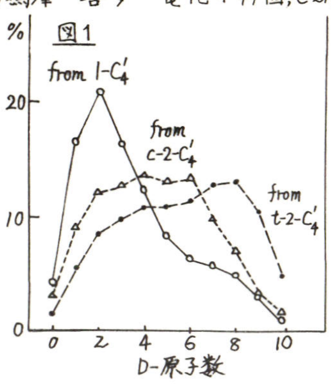
1　前回、パラジウム電極上における1,3-ブタジエン(C_4'')の還元反応の速度論及び生成物分布を報告したが,[1] 今回は, C_4''及びブテン類の重水素化反応を行ない, 生成物のD-分布から反応機構を検討した。また, 水素源として i) D^++e, ii) D_2, iii)吸蔵D原子(α相)を用い, D分布に及ぼす影響も調べた。

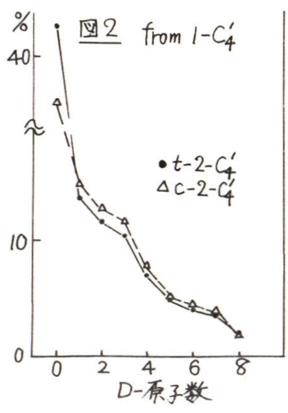
2　反応は電解槽を接続した閉鎖循環系にて室温で行なった。試験電極は平滑パラジウム箔で見かけの表面積2.4 cm^2である。電解液は0.5M D_2SO_4であり, 反応ガスは反応物, D_2(D_2による還元のときのみ), Heの大気圧混合物である。試験電極を0.5M D_2SO_4中で陽分極活性化(1.4V 5分)と還元(0.3V 5分)した後, 0.5M D_2SO_4中に移し, 再び還元(0.3V 5分, 吸蔵D原子による還元の場合は0.1V 30分)してから反応ガスを導入し, 反応を追跡した。ガス分析はガスクロ及びマスで行なった。電位はすべてr.h.eに照合した。

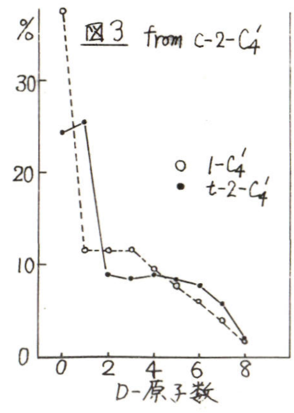
3　水素化反応　1-ブテン(1-C_4'), trans-2-ブテン(t-2-C_4')及びcis-2-ブテン(c-2-C_4')から0.12V電解下生成したブタンのD-分布を図1に示す。いずれの場合も完全重水素化生成物であるd_{10}種まで生成し, 水素化に比べはやい交換反応が起きていることを示す。1-C_4'から得られたC_4は他と本質的に異なる分布を示す。異性化反応　1-C_4'から生成した2-C_4'のD分布はc-, t-共等しく(図2), これらは同じ経路で生成する。2重結合移行においては, いずれもd_0種が多く, 分子内水素移行型の反応を示唆する。幾何異性化ではd_1種が多い(図3)。異性化反応には, これらd_0, d_1種を与える異性化反応独自の経路と多重交換種をも与える水素反応経路に従った経路とが存在するものと考えられる。　反応物の脱離　反応物へのD-原子とり込みは水素化速度と同程度であるので吸着は可逆的である。　水素源の影響　電位が同じ条件で比較すると, 3種の水素源に対して本質的な差異は認められなかった。このことから, 吸蔵水素やD^++e^-およびD_2と, 平衡にある吸着水素原子が反応に関与していることが結論される。

これら及びC_4''重水素化反応の結果からC-4不飽和炭化水素の還元反応の機構を検討する。

1) 嶋津・喜多・電化第47回, C217







A 105

白金電極上におけるメチルアレンの電解還元

北海道大学理学部　喜多英明，○中島弘司

〔目的〕　白金で代表されるいわゆる d－金属が non－polar な不飽和結合を選択的に還元し，しかも cis－添加を進行させることは既に指摘してきた。　この触媒作用に関連し，本研究では 1,2－ブタジエン（ $1,2-C_4''$ ）の還元を Pt 電極で行なった。　従来 2－ブテンや 1,3－ブタジエン（ $1,3-C_4''$ ）の重水素化を行ない，その反応機構を調べてきたが，$1,2-C_4''$ は $1,3-C_4''$ と異なった π 軌道の方向性を示し，その影響が期待される。

〔実験〕　従来と同じ方法であり，省略する。

〔結果〕　電流効率はほぼ 100 % であり，$i \sim \phi$ 曲線は $1,2-C_4''$ の還元に対応している。定電位電解による主な生成物はブタン（ C_4 ），シス－2－ブテン（ $c-2-C_4'$ ），1－ブテン（ $1-C_4'$ ），トランス－2－ブテン（ $t-2-C_4'$ ）であり，それらの分布は電位によって変化し，反応物の拡散領域では殆んどブタンのみが生成される。（図1）

重硫酸中で電解して得た各々の生成物中の D 分布は $\phi = +180 \sim +200$ mV（vs. RHE）の ~~亜拡散領域~~ では殆んど同じであった。　C_4 については $1,3-C_4''$ を水素化した場合とよく似た D 分布を示し，二つのピークを持っている。（図2）　$1-C_4'$（2－ブテンの電解では得られなかった）の D 分布は d_2 をピークとし，C_4 のそれとは異なっている。（図2）

〔考察〕　(i)　生成物分布：従来の結果と対比して表1に示した。

(ii)　D 分布：C_4 は $1,3-C_4''$ と $1,2-C_4''$ の水素化の場合でよく似ているのに対し，2－ブテンの水素化の場合では異なっている。　$c-2-C_4'$ については $1,2-C_4''$ と 2－ブテンの結果がよく似た分布を示している。

(iii)　これらの事実はこれらの反応経路にかなりの共通部分があることを示している。2－ブテン，$1,3-C_4''$，$1,2-C_4''$ は各々特徴的な π 軌道を持っており（図3），これらの方向性を考慮して上記の実験事実の説明を試みる。　更にオレフィン還元で提出した二径路反応機構との関連性について述べる。

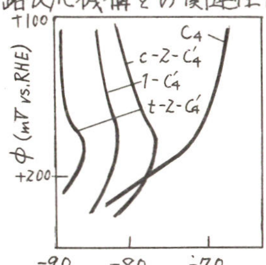


図1

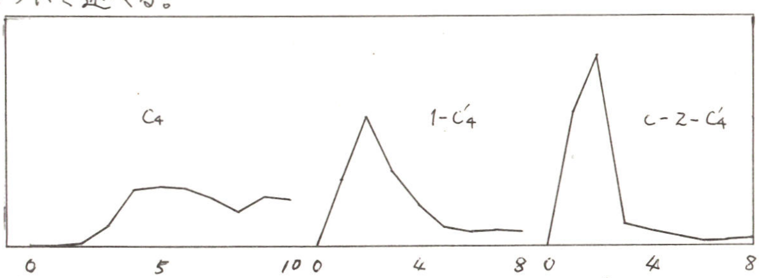


図2

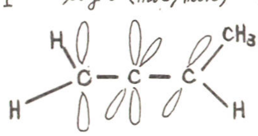


図3　$1,2-C_4''$

表1

反応物	生成物
$1,3-C_4''$	$1-C_4' > t-2-C_4' > c-2-C_4'$
$1,2-C_4''$	$c-2-C_4' > 1-C_4' > t-2-C_4'$
2－ブテン	$c-2-C_4' > t-2-C_4' \gg 1-C_4' \approx 0$

A 106

メタノールの酸化に由来する水素電極
1. メタノールの分解に関する一考察

富山大学 工学部

○中村優子, 蓮覚寺聖一, 白鳥一

○ 目的

従来、メタノールを燃料とする燃料電池の陽極反応のProcessとして、

$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + 2H_{ad} \quad (1)$$
$$HCHO + H_2O \longrightarrow HCOOH + 2H_{ad} \quad (2)$$
$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + 2H_{ad} \quad (3)$$
$$CO_2 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{--} + H_2O \quad (4)$$
$$6H_{ad} + 6OH^- \longrightarrow 6H_2O + 6e^- \quad (5)$$

が考えられているが, はたして逐次分解が進行するにともない上記Processの通り水素が放出されているのかどうかということ、さらに、この分解過程において、(1)が全部終ってから(2)へ、(2)が全部終ってから(3)へ、のように段階的逐次反応なのか、それとも連鎖的に反応が進行して(4)まで行くのか、少なからず疑問が残るので、これらの点を電気化学的な立場から明らかにする。

○ 方法

電極材料に短冊状パラジウム板を用い、それに適当な黒を付けて試料とした。メタノールと30% KOH溶液との濃度の異なる混合溶液を用い、その混合溶液中に、陽分極する事により完全に脱水素した試料を浸漬し、メタノールの接触分解を行なわせた後、試料に吸蔵された水素量を知るため、1N KOH溶液中で陽分極を行なった。ギ酸、ホルムアルデヒドの各混合溶液についても同様に行なった。

○結果

a)、メタノール等の有機物とアルカリとの混合溶液中に、試料を一定時間浸漬した後、1N KOH溶液中で陽分極した場合、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸のどの場合にも水素電位に近い位置に停滞がみられた。つまり、パラジウム板に水素が吸蔵されていた、という事実より、先の陽極反応のProcessの(1),(2),(3),の各過程を通して水素が放出されている事が確認できた。

b)、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸のアルカリとの各混合溶液中に試料を浸漬した時の電位経過は, ともにほとんど変らない電位に到達する事から、分解に際して電位を決定しているのは、パラジウムを使用する限り接触分解によって吸蔵した水素に起因する特異水素電極反応であることは殆んど間違いないものと思われる。

c)、アルカリ中のメタノール、ホルムアルデヒド等の有機物の濃度と、接触分解によって生じた水素の量（パラジウム板中の含水素量）との関係, 分解スピード, 及びb)の電位の経時変化の関係より、(1),(2),(3),(4)のProcessは、段階的逐次反応ではなくて、連鎖的に反応が進行して最終生成物に到るものと考えられる。

A 107

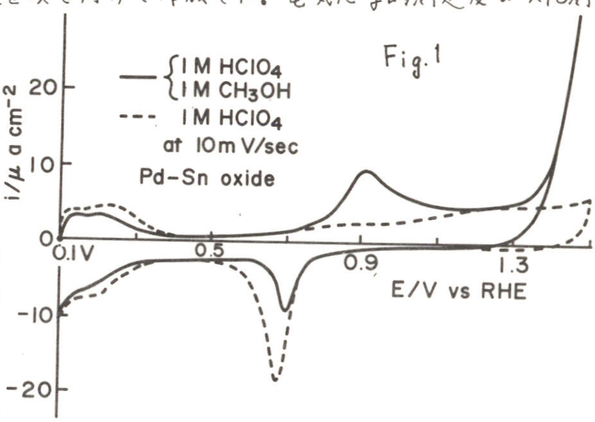
パラジウム・スズ酸化物上のメタノールの電解酸化

北海道大学触媒研究所 ○荒又 明子
豊島 勇

[緒言] 白金−スズ酸化物(Pt-Sn oxide)上のメタノール電解酸化反応の反応速度は、白金金属に比べ非常に大きいことを報告し、その高い触媒活性は、スズ酸化物により白金が酸化状態に凍結され、Pt^0/Pt^{+2}又はPt^{+2}/Pt^{+4}の酸化還元反応によってメタノール電解酸化の定常反応が促進されていると示唆してきた。[1] 本報告では、白金よりも単独では安定な酸化状態に存在しうると予想されるパラジウムを酸化スズで修飾すると、どのような電解挙動を示し、表面の化学的状態がどのようになっているかを調べると共にそれらの相関を比較検討した。

[方法] パラジウム−スズ酸化物(Pd-Sn oxide)はPt-Sn oxideと同様に550~600°Cに熱したガラスに$PdCl_2$と$SnCl_4$(Sb^{+3}含)のアルコール溶液を吹き付けて作成した。電気化学的測定及びXPS測定は前報[1]とほゞ同様である。

[結果及び考察] ポテンシャル・スイープ法で表面の状態及びメタノールの反応性を調べた(図1)。メタノールの導入で0.7Vの負電流ピークが減少しているのはCH_3OHがその電位で酸化されることを示す。Pt-Sn oxide, Pt, Pdでは正電流が観測されるからPd-Sn oxideの反応活性が極端に低いことを図1は示している。図2にPd-Sn oxideのPd 3d XPSを示す。(A)は電解前のXPSでPd$3d_{\frac{5}{2}}$とPd$3d_{\frac{3}{2}}$の電子の結合エネルギーE_bは、それぞれ335.9と341.3eVである。これらはPdはPdOの状態であることを示す。電解後は(B)のXPSを与えE_bは334.6と340.0eVとなりPd^0に帰属される。$PdCl_2$のみを含むアルコール溶液から作成した試料では、パラジウムはPdOと$Pd(OH)_4$の2つ酸化状態を取るので 酸化スズによりパラジウムは一種類の化学状態に閉じ込められ、一度還元されると酸化状態に戻り難いことを図2は示している。このXPSの結果は、Pt-Sn oxideでは観測した0.45Vでの酸化還元ピークが図1に存在しないことと一致する。以上の結果は緒言で述べたPt-Sn oxideの高い触媒作用をもたらす要因がPd-Sn oxideでは得られないことを明らかにしている。したがって、前報で主張したPt-Sn oxideのメタノール電解酸化反応の触媒作用発現機構を支持する。



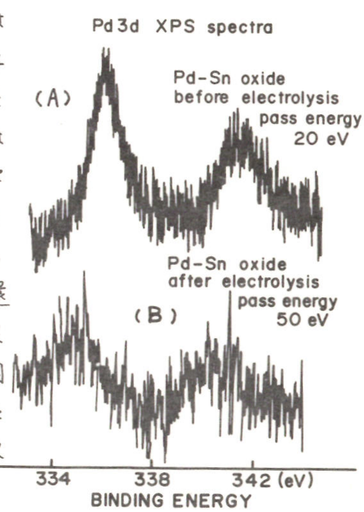


Fig. 2

1). A. Katayama, J. Phys. Chem, 84, 376 (1980).

A 108

XPSを用いた表面皮膜の解析による白金族電極の塩素発生触媒能の検討

東北大学 金属材料研究所 ○原 基、浅見勝彦、橋本功二、増本 健

［目的］白金族電極の塩素過電圧は、還元状態で低く、電解時間の経過とともに上昇する。この傾向は平滑白金で著しく、特に高い電位域では電位の上昇とともに塩素発生速度が低下することが認められる。このような事実は、電極表面上に形成する酸化皮膜の物理的ならびに化学的性質に塩素発生反応が強く影響されることを示唆している。このような観点から本研究は、白金族電極に塩素発生下で形成する表面酸化皮膜の厚さ、酸化状態、組成ならびに吸着種をX線光電子分光法を用いて解析し、塩素発生触媒能との関係を検討することを目的とした。［方法］X線光電子分光に供した試料はエメリー#2000まで研磨した後、30℃、pH4、2M NaCl溶液中にて1.0Vから1.55V(SCE)までの各電位で1時間定電位分極を行ったRh、Pd、Ir、Ptである。測定したRh3d、Pd3d、Ir4f、Pt4fの各スペクトルをそれぞれ酸化状態ならびに金属状態に由来するスペクトルに分離した。また、O1sスペクトルは、H_2O、OH^-の水素と結合した酸素(OH)と金属と結合した酸素(OM)に、Cl2pスペクトルはCl^{-1}とCl^0にそれぞれ分離した。皮膜の組成、膜厚の解析は、得られたスペクトルの強度比を用い、既報[1]の方法に従って行った。［結果］図1に30℃、pH4、2M NaCl溶液中におけるRh、Pd、Ir、Ptの1時間定電位分極後のアノード分極曲線を示す。各金属とも1.2V(SCE)近傍で分極挙動は変化し、1.2V以上の電位で直線の傾きが大きくなる。特にPtは電流密度が減少する。また、図から明らかなようにPdが最も触媒能が高く、次いでIrであり、RhとPtは比較的不活性である。解析結果の一部を図2と3に示す。図2は皮膜中の陽イオンの平均価数を電位の関数で示す。Ptに生じる皮膜中では電位の上昇に伴い4価の白金イオンが増大し、その結果平均価数は増加する。他の金属の平均価数には電位依存性はないが、Rh>Ir>Pdの順に高い。この結果は、Ptの電位上昇に伴う不動態化ならびに金属による触媒活性の差に一致する。図2はCl^{-1}とCl^0のスペクトル強度の和に対するCl^0のスペクトル強度を電位の関数で示す。Pt、Rh、IrのCl^0の割合は、アノード分極曲線の傾きが大きく不活性になる1.2V近傍で急激に増大する。一方、活性なPdには、Cl^0の急激な増加はみられない。

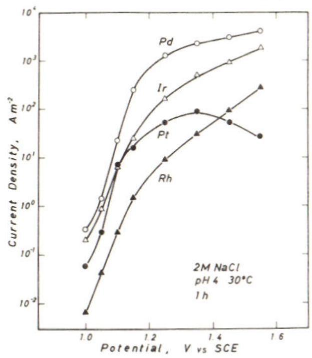


図1. Rh、Pd、Ir、Ptの定常アノード分極曲線

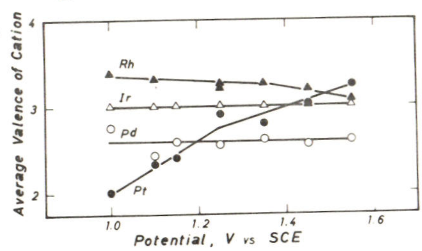


図2. 陽イオンの平均価数の電位による変化

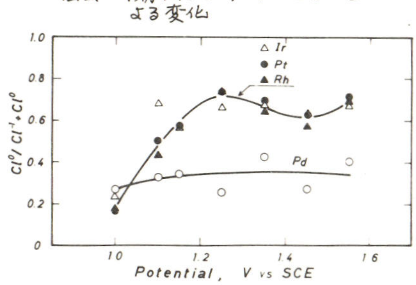


図3. 全Clに対するCl^0のスペクトル強度の電位による変化

(1) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corros. Sci., 17 (1977) 717

A 109

$I^-/I_2/IO_3^-$ 系における電気化学的振動現象

(東京大学工学部)　　野口嘉一，藤嶋 昭，本多健一

1．平衡状態から遠く離れた非線形領域において、自由エネルギーの散逸を伴った時間的・空間的な秩序形成がなされる可能性がある。電気化学的な系においても、このような秩序形成による電流あるいは電位振動現象が多々見い出されており、包括的に電極界面で起こる種々の複雑な過程を検討することができる。我々は、金属電極上高濃度I^-のIO_3^-への酸化過程において、物質輸送によって誘起される電流振動が観測されることを見い出したので、その機構を考察し、振動の発生要件を検討した。

2．作用極は直径6mmの各種の金属回転電極（Pt, Au, Pd etc.）で、電解液は0.1MKI＋0.2M Na_2SO_4水溶液に種々の濃度（0－10^{-2}M）のI_2を加えたものを用いた。

3．白金回転電極における電流－電位曲線を図1に示す。I^-の酸化によって生成されたI_2からIO_3^-への酸化反応は拡散律速反応であり、電流振動は電極の回転の増加とともに、IO_3^-への酸化反応と電極の酸化皮膜形成反応が同時に起こっていると考えられる電位で観測される。図2に典型的な振動波形を示す。その振動周期は回転数の平方根と直線関係があり、振動過程が拡散層内で起こっていることが示唆される。また、振動波形は回転数・I_2濃度・電位に大きく影響される。以下、振動発生要件をまとめると、

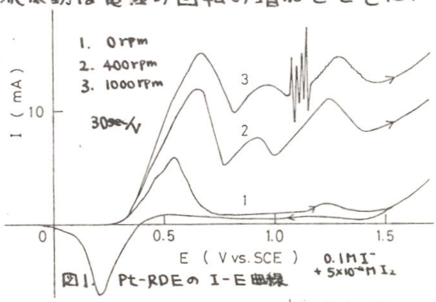


図1. Pt-RDEのI－E曲線

(i) 非平衡状態：電極回転により拡散律速反応の反応量を増加させることで可能となる。

(ii) 電気化学的触媒反応：振動発生のためには、自己触媒過程のような正のフィードバックを起こさせる過程が必要であり、次の反応が考えられる。

$$I_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HIO_3 + 10H^+ + 10e^- \quad (1)$$

$$HIO_3 + I^- + 5H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O \text{ (拡散層内)} \quad (2)$$

(iii) 金属の酸化皮膜形成・破壊過程：(ii)の抑制過程として電極の酸化皮膜形成がある。これは、I^-による破壊・置換により再生される。また、この再生過程がこの振動系の律速過程になると考えられる。

(iv) 反応物・生成物の吸・脱着過程：振動発生には少量のI_2添加が必要であり、I_2の電極面への吸着が重要であることが示唆される。また、反応(2)の触媒として働くとも考えられる。吸着I_2, I^-は(1)式や酸化皮膜形成によって脱着し、白金表面が再生されると再び吸着される。

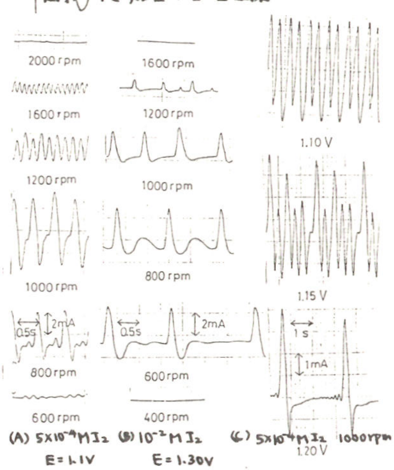


図2．電流振動波形（白金回転電極）

なお、電流振動は(ii)(iii)の過程をくり返すことで達成されるものと考えられる。

A 110

蛍光プローブ法の電気化学系への応用, 1,8-ANSによるミクロな誘電的雰囲気の検出

東京大学工学部　伊藤公紀、近藤和昭、本多健一

I. 溶液内イオン反応はイオン近傍の媒質の性質、特にミクロな意味での極性に大きく影響される。支持塩や混合溶媒を含む電気化学系では、その非一様性の結果として、イオンから離れた溶液バルクの誘電率とイオン近傍の誘電率とは大きく異なっていると思われる。このようなミクロな誘電的雰囲気をプローブすることができれば、電気化学反応一般に対しても有用な知見が得られると期待される。本研究では、溶媒の極性に敏感な蛍光を持ち、生体系で広く用いられる 1,8-anilinonaphthalenesulfonate (ANS) をプローブとして用い、イオンのまわりのミクロな誘電的雰囲気の検出を試た。

II. 各種溶液中で 4×10^{-6} M の 1,8-ANS の蛍光波数（ν_f）を測定した。図1に示すように、ν_f は単一溶媒の誘電率の対数とほぼ直線関係にある。この関係を利用して、極性の大きな ANS 励起状態のおかれた雰囲気の誘電率を見積ることができる。この誘電率は、ANS と同程度の大きさのイオンのまわりのミクロな誘電的雰囲気を近似的に表わすと考えられる。

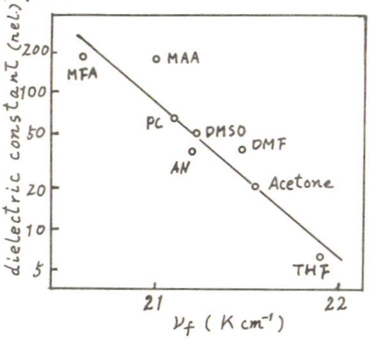


図1. ν_f の誘電率依存性

III、図2に tetrahydrofuran (THF)-TBAP 系における ν_f の [TBAP] 依存性を示す。[TBAP] の小さいところで急激な変化が見られる。これは acetonitrile (AN)-$NaClO_4$ 系でも同様であった。AN-TBAP 系では ν_f の変化はなかった。以上の結果は双極子モーメント（μ）の大きな非解離支持塩が励起 ANS に選択的に配向し、近傍の誘電率を上昇させているとして説明できる。THF-TBAP 系で報告された dimethylanthracene, tri-p-tolylamine 対の redox 電位の [TBAP] による変化[1]はこのようなイオン近傍のミクロな誘電率上昇によるものと解釈される。

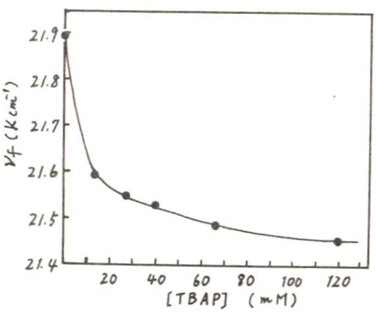


図2. ν_f の [TBAP] 依存性. THF-TBAP 系.

図3に AN-H_2O 系における ν_f の [H_2O] 依存性を示す。[H_2O] の小さいところでは H_2O は μ の小さい単独分子として挙動し、[H_2O]～0.3 %以上では、水素結合により μ の大きい集団として励起 ANS に選択的に配向するものと思われる。

現在、蛍光プローブ法の電極系への適用を検討している。

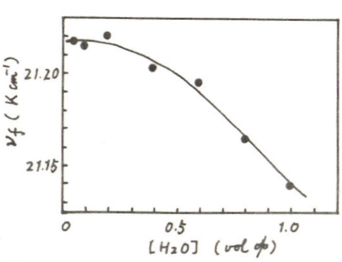


図3. ν_f の [H_2O] 依存性. AN-H_2O 依存性.

1) Keszthelyi et al., Chem. Phys. Lett., 23, 219 (1973).

A 111

カチオンポリマーにより不溶化した バソフェナントロリンスルホン酸・鉄錯体のエレクトロクロミズム

東北大学 工学部　赤星 晴夫 、外島 忍
東北大学 電気通信研究所　板谷 謹悟

〈目的〉酸化還元・着消色中心を高分子皮膜として電極上に固定する、高分子皮膜修飾電極は、着色体と膜構成体との組み合わせによる材料設計上の可能性という点で、新しいエレクトロクロミック材料として注目すべき系である。演者らは、可逆なRedox特性と、大きな分子吸光係数変化を示す、バソフェナントロリンスルホン酸鉄錯体を、カチオンポリマーとの間の静電結合による複合体生成反応によって不溶性皮膜として電極上に固定しうること、および、そのようにして得た複合体皮膜修飾電極が良好なエレクトロクロミック特性を有することを見出したので、得られた結果について報告する。

〈方法〉4級化ポリビニルピリジン（ポリエチレンイミン）とバソフェナントロリンスルホン酸の各水溶液をモル比[2:1]で混合すると、複合体を生成し、不溶性沈殿となる。この複合体を濃塩酸溶液として、酸化スズ電極（SnO_2ネサガラス）上にコーティングした後、Fe^{2+}水溶液に漬けて錯形成させ、赤色のバソフェナントロリンスルホン酸・鉄錯体ーカチオンポリマー複合体（Fe^{II}-BPS-PVP(PEI)）修飾電極を得た。この電極について、水溶液中で電気化学的、分光学的特性の検討を行った。

〈結果〉Fig.1に（Fe-BPS-PEI）修飾電極のサイクリックボルタモグラムを示した。図の1800Åの皮膜においても、対称な、可逆な表面波が得られ、ピーク電流値は、掃引速度に対し、広い範囲（~1V/s）で1次の比例関係を示した。このことは、酸化・還元に際して、膜の厚さ方向で組成が均一であること、すなわち、膜内での対イオンおよび電子の輸送が十分すみやかに行われていることを示していると考えられる。皮膜内に静電結合により固定された、赤色のバソフェナントロリン鉄(II)錯体は、電極上で酸化され、無色の鉄(III)錯体となり、赤↔無色へ間で可逆的に電極の色を変化させえた。着色効率（吸光度/電気量）は、鉄(II)錯体の高い吸光係数を反映して、156(cm^2/Q)[at 560 nm]と高い値を示し、低電力駆動が可能である。Fig.2は電位ステップ時の吸光度,電流の変化を示した。応答時間は100msec以下であり、この系が良好なエレクトロクロミック特性を有する系であることが明らかに示されている。

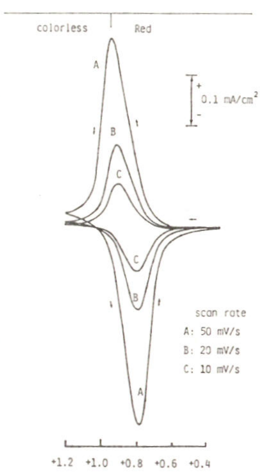


Fig.1 Cyclic voltammograms of Fe-BPS-PEI(1800Å) coated electrode in 1N HCl.

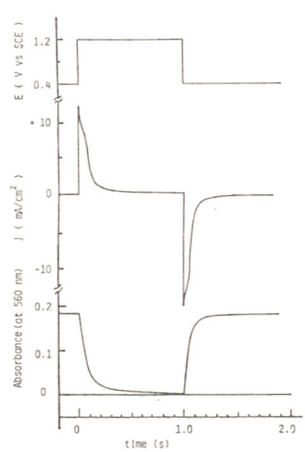


Fig.2 Current and absorbance transients with potential step. (1800Å, in 1N HCl)

A112

Ni(OH)₂のエレクトロクロミズム

東北大学工学部　光安清志　赤星晴夫　外島忍

〈緒言〉近年、酸化還元による可逆な着色ー消色、あるいは変色を起こすエレクトロクロミック表示素子の研究、開発が盛んに行なわれている。演者らは、ITO上に析出させた$Ni(OH)_2$膜が可逆な着色ー消色変化を起こすことを見い出し、その電気化学的な、およびエレクトロクロミックな特性を検討したので、その結果について報告する。

〈実験〉$Ni(OH)_2$電極は、ITO上にNiを電着(25Å)させ、洗浄後表面が乾く前に、0.2M $Ni(NO_3)_2$水溶液に浸して陰極とし、100 μA/cm²の定電流で10分間通電し、析出させた。$Ni(OH)_2$の定量は、ジメチルグリオキシムを用い、吸光光度法により行なった。測定は、KOHーKCl系水溶液と、$NaOH-Na_2HPO_4$系緩衝液中で行ない、電位規制下で電位掃引、電位ステップを行なった。また、酸化状態の変化に伴なう吸収スペクトルの測定を行なった。

〈結果〉陰極表面に$Ni(OH)_2$の析出する機構は、溶液中のNiおよび析出したNiがともに2価であるため、通常の電解析出反応ではなく、陰極での水素発生により、電極近傍のpHが大きくなり$Ni(OH)_2$が不溶化し、析出するものと考えた。膜の色は、アノード掃引時に透明から茶色へ、カソード掃引時に逆の茶色から透明への変化が起こる。電位掃引時の$Ni(OH)_2$の酸化還元に費された電気量は、掃引速度によらずほぼ一定で、ジメチルグリオキシムを用いた定量分析の結果と、測定した電気量より、$Ni(OH)_2$を1電子酸化する量に等しいことが分った。サイクリックボルタモグラムの形はpHにより変化する。また、同じpHでも、Fig.1に示したように、緩衝液を用いた場合と、緩衝作用のない溶液を用いた場合とでその形が変化する。これらの結果より、反応は電極表面のpHに大きく影響され、また、緩衝作用のない溶液では、電極表面のpHがバルクと異なるため、緩衝液を用いた場合とサイクリックボルタモグラムの形が異なると考え、$Ni(OH)_2$析出膜の酸化還元反応を(1)式のように推定した。

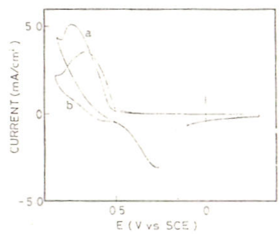


Fig.1　Cyclic voltammogram of $Ni(OH)_2$ electrode, a pH 12 buffer solution (Na_2HPO_4 - NaOH), b pH 12 (1N KOH - 1N KCl)

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows NiOOH + H_2O + e \qquad (1)$$

Fig.2に、KOHーKCl系水溶液(pH12)中で、0.9V↔0.0V (vs. SCE)の電位ステップを行なった時の電流と透過光強度の変化を示す。図より、着色ー消色変化は、1秒前後で起きることが分った。電位掃引、電位ステップを繰り返す際の膜の安定性は、ITO表面に、$Ni(OH)_2$析出前にNiを電着することにより向上することが分った。また、pHにより繰り返し寿命は変化し、pH14では100回以内だが、pH12では1000回程度の寿命を得た。

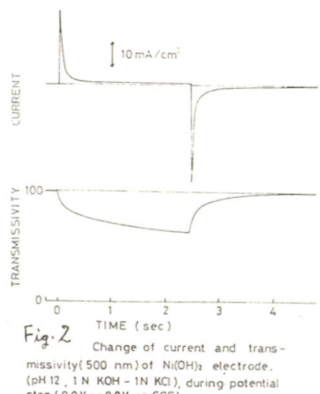


Fig.2　Change of current and transmissivity(500 nm) of $Ni(OH)_2$ electrode, (pH 12, 1N KOH - 1N KCl), during potential step (0.0V ↔ 0.9V vs. SCE)

A 113

溶融塩系における酸化スズトンネリング電極の挙動

(東北大学工学部) 漆畑広明　内田勇　外島忍

〈緒言〉半導体電極の水溶液、有機溶媒系における挙動は古くから研究され、半導体－溶液接合界面の現象はかなり明らかにされつつある。溶融塩中において半導体電極の挙動を検討する場合、このような水溶液系で発展してきた理論は、電極側の取り扱いについては溶融塩系にも適用する事ができる。たとえば、半導体側の空間電荷層の容量を測定する事により、半導体－溶融塩界面の状態を知る事ができる。またMemmingらが行ったように、半導体電極上でのredox反応のトンネリング電流を測定する事により、溶液中のredox種の活性化のメカニズムについて考察する事ができる。本発表ではLiCl－KCl溶融塩中においてFe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ), Cu(Ⅰ)/Cu(Ⅱ), Eu(Ⅱ)/Eu(Ⅲ)の電極反応をキャリヤー濃度の低い酸化スズ電極上で行い、電極側とmelt中のこれらredox種とのエネルギー関係を明らかにし、電子トンネリング電流を測定する事により、溶融塩中におけるredox種の再配列エネルギー(λ)を評価する事を目的とした実験について報告する。

〈方法〉melt の精製　共晶組成に混合したLiCl－KClを溶融し、Cl_2とHClガスで処理した後、前電解を行った。試薬　Fe(Ⅲ), Cu(Ⅰ)を含むmeltは99.99% Fe および Cu をアノード溶解して調整した。またEu(Ⅲ)の場合は無水$EuCl_3$を使った。酸化スズ電極　リードを取る目的で導電性の高い酸化スズ膜($Nd \approx 5\times10^{20}\ cm^{-3}$)をコーティングしたパイレックスガラス基板上に0.1〜0.5 mol% $AlCl_3$を含むジブチルースズージアセテートのプロパノール溶液をスプレー法で吹き付け500℃で熱分解させてキャリヤー濃度10^{18}〜$10^{20}\ cm^{-3}$の電極を作った。実験　実験はアルゴン雰囲気下450℃で行い、参照電極には1M Pt(Ⅱ)/Pt、対極にはカーボンを使った。測定は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〉LiCl－KCl溶融塩中におけるSnO_2電極のflat band電位は容量測定の結果約−0.5Vである事がわかった。Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ), Cu(Ⅰ)/Cu(Ⅱ)系の酸化還元電位はそれぞれ0.086, 0.061Vであり、Eu(Ⅱ)/Eu(Ⅲ)系は−0.538Vである。Fig1にFe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)系の log i vs E の関係を示す。電流値はGCと比較して小さく、キャリヤー濃度に依存している。この事はflat band電位に比らべ酸化還元電位が約0.6V貴である事を考えれば、Memmingらが述べているように空間電荷層を通してのトンネリング過程によって説明できる。

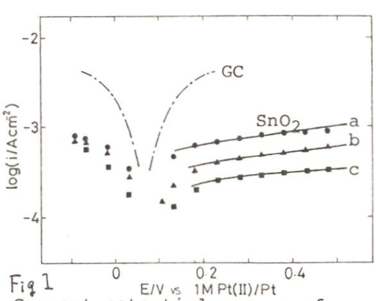


Fig 1
Current-potential curves of Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)system in LiCl-KCl melt at 450°C.(a)$Nd=3\times10^{19}cm^{-3}$ (b)$Nd=1\times10^{19}cm^{-3}$ (c)$Nd=4\times10^{18}cm^{-3}$.
Fe(Ⅱ)=Fe(Ⅲ)=22mM

Cu(Ⅰ)/Cu(Ⅱ)系もFe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)系と同様の結果であった。Eu(Ⅱ)/Eu(Ⅲ)系の電流値はGCとほぼ等しく、キャリヤー濃度依存性も小さかった。これは酸化還元電位がflat band電位よりわずかに卑である事から容易に説明できる。Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ), Cu(Ⅰ)/Cu(Ⅱ)系についてMemmingらの手法によりトンネリング電流の理論値(Fig.1実線)を計算し再配列エネルギーとしてそれぞれ0.78, 0.35 eVを得た。

A114 室温溶融塩中における半導体電極の挙動(II)

東北大学工学部 ○国府田恒元 漆畑広明 内田勇 外島忍

◁目的▷ alminum halide-alkylpyridinium halide系溶融塩は、古くは1950年代からアルミニウムのメッキ浴としてその低い融点が知られていたが、その中でも$AlCl_3$-n-buthyl pyridinium chloride系溶融塩はmole組成比が1:1で27°C、2:1では室温以下という融点を持っており、室温よりわずかに高い温度で広い組成比にわたる実験が可能である。また、この溶融塩中のイオン平衡は $2AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^- + Cl^-$ という式で表わす事ができ、その解離定数が$K=1.0\times10^{-13}$ (at 40°C) と非常に小さいため、水溶液におけるpHと同様にpClを定義する事ができる。特に室温で溶融塩の実験ができるという点で、非常に興味が持てる。

ここでは前報に引き続き新しい非水溶媒とも言えるこの溶融塩中における半導体電極の挙動に関する実験を行ったので報告する。

◁方法▷ 本実験で使用した溶融塩は、市販特級無水のものを昇華精製した$AlCl_3$と、pyridineとn-buthyl chlorideを24時間還流して合成したn-buthylpyridinium chloride (BPC)を再結晶操作によって精製したものを所要の比に混合して得ている。

また、ここで使用した電極はn-GaAs, n-GaP, SnO_2, TiO_2である。対極はAl板, 参照電極は2:1-$AlCl_3$ BPC溶融塩に浸したAlコイルである。

実験はこれらの電極について1:1-$AlCl_3$ BPC溶融塩中での電位規制法によるbackground測定と、交流ブリッジによる微分容量の測定を行った。

◁結果▷ まずbackground測定の結果をFig.1に示す。比較のためにglassy carbon電極によるものも同時に示した。

次に、これらの電極の微分容量の測定結果をMott-Schottky plotとしてまとめたものをFig.2,3に示す。これらのグラフの傾きから求めたキャリア濃度は水溶液中での値と一致した。また、フラットバンド電位(Efb)は、-0.64V(GaAs), -0.58V(GaP), +0.54V(SnO_2), -0.84V(TiO_2)という値が得られた。

尚、pClとEfbの関係については、現在検討中である。

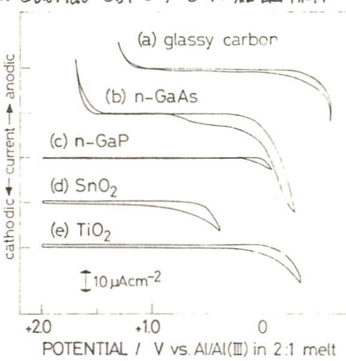


Fig.1 Cyclic voltammograms of the melt background (1:1-$AlCl_3$ BPC melt) at 40°C, scan rate: 50 mV s^{-1}

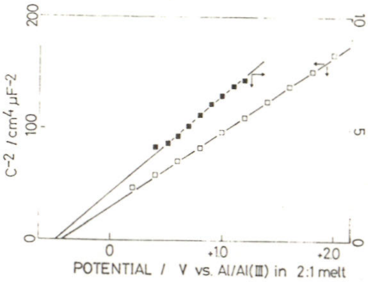


Fig.2 Mott-Shottky plots for n-GaAs(-•-) and n-GaP(-○-) in the 1:1-$AlCl_3$ BPC melt at 40°C, f=1 KHz

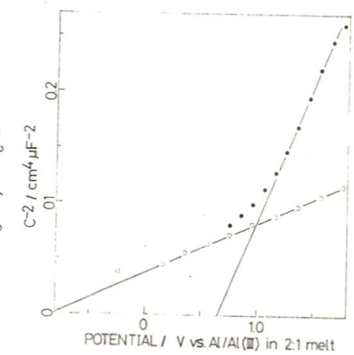


Fig.3 Mott-Shottky plot for SnO_2(-•-) and TiO_2(-○-) in the 1:1 $AlCl_3$ BPC melt at 40°C, f=1 KHz

A115

アルカリ性溶液中における Tl(I) の陽極酸化反応機構の解析

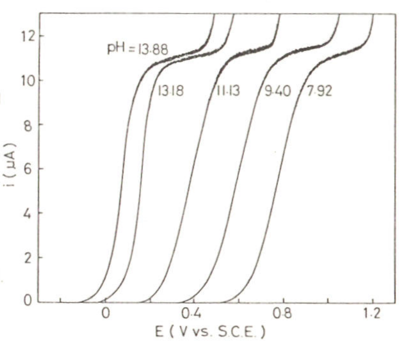
東京工業大学大学院総合理工学研究科

○酒井 政則，佐藤 則雄，関根 太郎

①目的　タリウム(I)イオンの陽極酸化反応により生成する酸化オニタリウムは，低原子価の金属イオンから高原子価の金属酸化物が得られる反応の1つである。アルカリ性溶液中におけるタリウム(I)イオンの陽極酸化反応の研究は，今日まで主に Delahay[1), Kolthoff[2) 小原[3)らにより取り扱われてきたが，電極反応機構については全く触れられていない。そこで本研究においてはタリウム(I)イオンの陽極酸化反応機構について詳細に検討しようとした。

②方法　電流電位曲線の測定には直径 0.5 mm の回転白金微小電極を用い，電極電位走査速度 1 mV/sec でタリウム(I)イオンの酸化波の限界電流を与える十分貴な電位からタリウム(I)イオンの酸化反応が起こり始める卑な電位に向って走査し測定を行なった。測定温度は 25°C，電極回転数 500 r.p.m. とし，参照電極は飽和カロメル電極を使用した。リン酸系の緩衝溶液においてはタリウム(I)イオンの酸化波が明瞭でない[2),3)]ため，弱アルカリ性領域における緩衝溶液として硝酸アンモニウム－アンモニア水を使用し，強アルカリ性領域においては水酸化カリウム単独の溶液をそのまま使用した。

③結果　各 PH における電流電位曲線は図に示すように明瞭な1段波を示し，PH13以上の PH 領域と PH 11.13 付近より下の PH 領域において明らかに電流電位曲線の違いが観察され，反応機構が異なっている事が予想された。この点をさらに明確にするため，それぞれの領域における波形解析，半波電位の PH 依存性について検討した。その結果 PH 7.8 付近より PH 12 付近にかけて波形解析の平均勾配を求めると －116 mV であり，PH 約 13 以上の領域においては －66 mV であった。さらに半波電位の PH 依存性については PH 7.8 付近より PH 12 付近にかけて －116 mV，PH 約 13 以上の領域においては －102 mV の直線勾配が得られた。



Typical polarograms of 4.0mM thallous ion at various pH.

一方限界電流はタリウム(I)イオンの拡散に基づく電流であり，タリウム(I)イオン1モルにつき反応電子数は2である事及び最終酸化反応生成物である酸化オニタリウム生成電流効率が100%である事から電極反応モデルと実測結果より PH 7.8 付近より PH 12 付近においては中間体として TlO の存在を仮定し Tl(I) の酸化反応は以下に示すように進行していると考えた。$2Tl^+ + 2OH^- \longrightarrow 2TlO + 2H^+ + 2e^-$，$2H^+ + 2OH^- \longleftrightarrow 2H_2O$，$2TlO + OH^- \longrightarrow Tl_2O_3 + H^+ + 2e^-$，$H^+ + OH^- \longleftrightarrow H_2O$．また PH 13 以上の領域においては，$2Tl^+ + 3OH^- \longrightarrow Tl_2O_3 + 3H^+ + 4e^-$，$3H^+ + 3OH^- \longleftrightarrow 3H_2O$．と考えた。

1) P. Delahay and G.L. Stiehl, J.A.C.S., 73, 1755 (1951)　2) I.M. Kolthoff and J. Jordan, J.A.C.S., 74, 382 (1952)

3) 小原聖事，関根太郎，電気化学および工業物理化学，43，44 (1975)

A116　　アルカリ溶液中における金属の酸化現象
カドミウムの酸化について

富山大学工学部

○蓮覚寺聖一，中村優子，白鳥一

1．目的　Cabrera-Mott理論を空気酸化のみならずあらゆる金属の陽極酸化皮膜生成に適用することは陽極酸化現象を理解し，考える上でむしろ阻害となる点が多いと思われる。すなわち金属が酸化する時，酸化の進行は金属面上に生じた酸化物層を通しての輸送過程によるとしているので極めて遅いことになり，陽極酸化皮膜は容易に厚く生長しえないはずである。しかしながら実際アルカリ溶液中でカドミウムを陽極酸化すると目でわかる程に厚く容易に酸化皮膜を形成し，金属表面全体にわたって黄色の酸化カドミウムが観察される。しかも電流を流し続けると酸化皮膜は無制限に進行し，Cabrera-Mottの酸化モデルでは説明が困難となる。そこでX線マイクロアナライザー（XMA）を用いて水酸化カリウム溶液中で陽極酸化した皮膜の状況を調べ，酸化の進行について検討する。

2．方法　電解液はイオン交換水を2回蒸留し特級水酸化カリウムを所定の濃度に溶かし前電解した。電極は99．99％カドミウム板を厚み0．2 mmに圧延し，エメリークロス，口紙で順次磨きあげた。陽分極時の極電位の経時変化を求める際は電極を3 cm×3 cmの大きさとし，対極に99．99％ニッケルを，補助電極に酸化水銀電極を用いた。酸素過電圧測定には特殊密閉電解槽を用い，電流線分布が均一となるよう片面1 cm^2 の円形に電極を作製した。補助電極にパラジウム水素合金電極を使用した。またXMA用試料は上記電解槽中で陽極酸化し，電解液より取出した後すばやく蒸留水で洗浄し口紙で水分を取り真空乾燥器で80℃にて乾燥し樹脂に埋入み，エメリークロス，研磨用アルミナで順次研磨した後カーボン蒸着した。

3．結果　水酸化カリウム溶液中でカドミウムを種々の定電流密度で酸化する時，極電位の経時変化は時間軸に対して変化しないプラトーの部分を経て貴な電位へ立ち上り，やがて定常な酸素発生電位にいたる。陽極酸化皮膜は通電時間とともに厚みを増し続けるが，この通電初期のプラトーの部分の電気量すなわちある厚みの酸化皮膜は電流密度の異る場合でもほぼ一定である。これは陽極酸化の初期に一定の厚みのamorphous phaseの生成を示唆する。そこで陽極酸化皮膜の断面をXMAを用いてその二次電子像および酸素分布を求めると酸化皮膜は酸素濃度分布が一定の外層と金属側に向って減ってゆく内層の二層から成り，しかも酸化物層の厚みが異っていても内層はほぼ10 μと一定の厚みを示した。また二次電子像と酸素濃度分布の対応から内層は金属によく密着した層であり，外層はキ裂の多い層である。さらにこのような状況下にある電極面での酸素過電圧を求め電流密度の対数に対しプロットしたTafel関係は直線を示し皮膜によるiR-dropを示さないことから酸素発生の起っている面は電導性が良く，先の二次電子像を考慮すると外層の酸化カドミウム結晶のキ裂を通して電流が流れ，内層面で反応が起っていることは間違いないものと考えられる。この内層は金属カドミウム中に酸化カドミウム分子の点在するamorphous phaseと推察され，このphaseは通電中つねに存在するものと思われる。

A 117

回転リング・ディスク電極による鉄の溶解機構の研究

東京工業大学 工学部 °西沢惠一郎，水流徹，春山志郎

1. 目的 これまでの鉄アノード溶解反応機構の研究は，電流－電位曲線のpH依存性を説明するための素反応の組み合わせを求めることであり，吸着中間体は，その過程において仮定されたものにすぎず，その実体，量，あるいは，電位依存性については，確かな知見が得られていない。本研究は，回転リング・ディスク電極を用いて，鉄の溶解時に生成される吸着中間体を定量的に測定し，溶解機構をさらに詳細に検討した。

2. 実験方法 回転リング・ディスク電極は，鉄ディスク電極と金リング電極からなりその間のGap幅は0.1mmとした。溶液は1N－Na_2SO_4＋1N－H_2SO_4を使用した。まず，ディスク電極にFig.1に示すようなstep電流を印加し，$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$なる反応を起こさせる。リング電極電位を$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$なる反応が起こるに充分な電位にセットしておくことより，溶解したFe^{2+}は，リング電流として検出される。この時，リング電流は，吸着中間体を含む反応が平衡になるまでの時間(T)とFe^{2+}がGapを越えてくるのに必要な時間(ΔT)の和だけディスク電流のstepより遅れて検出される。そこで，フェロシアン/フェリシアン系を使用し，Tを前もって測定しておくことより，実際の実験で得られる遅れ時間T'からTをさし引いてΔTを求めた。このΔTの間にディスク電極に流れた電気量を求めることより，吸着中間体生成の電気量が得られ，同時に，ディスク電極電位を測定し，吸着量－電位の関係を求めた。

3. 実験結果 pHおよび電位に対する吸着量の変化はFig.2のようになった。過電圧が小さい時は，吸着量は電位に対し，初め指数的に増加し，続いて直線的に増加する。さらに過電圧が大きくなると急激に増加する。最初の指数的増加部分は，分極曲線での活性溶解領域に対応し，直線的および急激な上昇を示す部分は，transition領域に対応する。そこで，活性溶解領域では，Bockris機構，transition領域では，Lorenz機構およびBech-Nielsen機構から独自に理論吸着等温式を導出し，吸着量－電位の理論曲線と実験曲線と比較した。

その結果，Fig.3のようになった。すなわち，活性溶解領域では，Bockris機構の溶解が生じ，その第一段反応より生成する吸着中間体はLangmuirの式を満足する。さらに，transition領域の前半は，Lorenz機構から導出した吸着中間等温式を満足し，後半はBech-Nielsen機構から導出した吸着等温式を満足することがわかった。

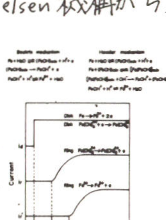


Fig. 1 Theory for Measurement of Adsorbed Intermediate.
T: Theoretical Transit Time
T': Measured Transit Time
ΔT: Transit Time for Adsorption

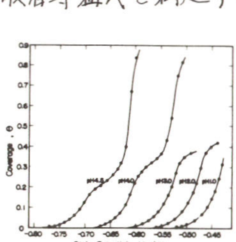


Fig. 2 Dependence of Coverage on Potential

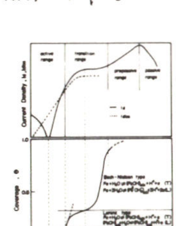


Fig. 3 Schematic Diagram of Correspondence between Polarization Curve and θ-Potential Curve.

A 118

定電流ダブルパルス法による鉄のアノード溶解機構の研究

東工大工　°前田　龍，春山志郎

目的　酸性水溶液中における鉄のアノード溶解は、中間体を含むいくつかの素反応を経て溶解すると考えられている。しかしこのような中間体の仮定は、鉄のアノード分極曲線から得られるデータによって推論されたものであり、直接中間体の定量的な測定をした例はない。本研究では、定電流ダブルパルス法を用い、中間体に対応する吸着容量を測定することによって、分極した電極上における中間体の表面濃度を求めようとするものであり、その結果に基づいて、酸性水溶液中の鉄のアノード溶解機構について考察した。

方法　試料には純鉄を用い、溶液はPH１～３のアニオン濃度の異なる硫酸水溶液および塩酸水溶液を用いた。測定は試料極にガルバノスタットで定電流を印加し、アノード溶解が定常状態で進行している状態において、さらにFig1に示す連続する２つの定電流パルスを印加し、それぞれの電位における吸着容量成分を分離して測定した。パルスは、第２パルス電流値を数mA/cm^2、第１パルス幅4μsと一定にし、第２パルス印加から10μs以内の電位変化をサンプリングタイム0.1μsのトランジェントコンバーターで測定し解析した。

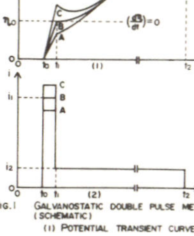


FIG.1　GALVANOSTATIC DOUBLE PULSE METHOD. (SCHEMATIC)
(1) POTENTIAL TRANSIENT CURVE.
(2) APPLIED DOUBLE PULSE.

結果　Fig2は硫酸水溶液中において、それぞれアノード分極した電位で、ダブルパルスを印加し、その電位における吸着容量の値を電極電位に対してプロットしたものである。吸着容量の値は電位が貴になる程増加するが、硫酸イオン濃度の増加に従って高分極域ではかなり小さな値となった。この結果は鉄の溶解をBockris機構とし、中間体の吸着をテムキン型吸着として求めた理論吸着容量－電位曲線によって説明することができた。また、吸着容量から中間体の表面被覆率を求めた結果、表面被覆率の絶体量および電位存性を求めることができ、電位と表面被覆率の間に $E=k\ln\theta$ の関係があることがわかった。以上の結果から硫酸水溶液中の鉄の溶解は中間体の２段放電反応であることを確認できる。一方塩酸水溶液中の鉄の溶解は、Fig3に示すように、ダブルパルス法によって求めた吸着容量に全く電位依存性がなく、このことは律速段階の前に中間体を含む可逆な放電反応がないことを示しており、塩酸水溶液中で求めた分極曲線のターフェルスロープより予想できる機構と一致し、塩酸水溶液中での鉄の溶解は、中間体が一度に２電子を放出する溶解機構であることがわかった。

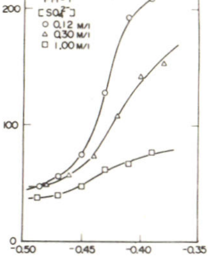


Fig.2　Adsorption capacitance *vs* potential in Na_2SO_4 + H_2SO_4 solution, PH 1

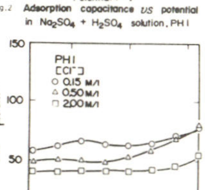


Fig.3　Adsorption capacitance *vs* potential in NaCl + HCl solution, PH 1

A 119

鉄・コバルト系フェライトのアノード挙動

慶応義塾大学工学部　三木崇嗣，岸富也，永井隆

鉄－コバルト系フェライト（$Co_xFe_{3-x}O_4$）は，マグネタイト中の２価の鉄の一部を２価のコバルトで置換した酸化物であり，不溶性アノード材料として期待される。これまでに，同じスピネル型フェライトである鉄－ニッケル系フェライトについてはすでにいくつかの研究を行ない，その電極挙動に関して溶液pH，アニオンの存在などの影響を明らかにして来た。鉄－コバルト系フェライトの電極挙動を明らかにし，鉄－ニッケル系フェライトと比較，検討することはこれらスピネル型フェライトのアノード材料としての性質を知る上で有意義であると考えられた。本研究においては，鉄－コバルト系フェライトのアノード挙動を，主に表面層が形成されると考えられる自然電極電位付近のアノード分極初期の電極挙動について検討した。

電極には，Fe_2O_3，CoO を原料とし試作された鉄－コバルト系フェライト（$Co_xFe_{3-x}O_4$，x＝0.16～0.87）焼結体を使用し，pH 2.0～8.0 の Britton Robinson 緩衝溶液中で，主に電位走査法によりそのアノード挙動を調べた。その結果，次のことが明らかとなった。

1．鉄－コバルト系フェライトでは，そのアノード分極の初期において電極の酸化によると考えられるアノード電流が流れる。すなわち，Fig.1 に示した電流電位曲線において，分極の初期に電流の立ち上りが見られ，その電流値 i_1 は Fig.2 に示したように電極組成 X と直線関係を示した。このような関係は鉄－ニッケル系フェライトについても見出されたが，両者の場合ともに ε_1 は電極組成によらず，60～80 mV/pH の pH 依存性を示した。さらに，鉄－ニッケル系フェライトの場合には i_1 がフェライト中の２価の鉄濃度（1－X）に比例することを考慮すると，この過程においては鉄あるいはニッケルの溶解を伴なった鉄－ニッケルフェライト中の２価の鉄の酸化反応が起こり，表面により高酸化状態のスピネル層，例えば $Fe^{III}(Ni^{II}_{\frac{3x-1}{2}}Fe^{III}_{2-x}\square_{\frac{1-x}{2}})O_4$ が生成しているものと推定された。これに対し，鉄－コバルト系フェライトでは，i_1 は組成に対し直線関係は示すが，X＝1.0 で 0 とはならず，この場合には２価のコバルト成分もこの過程で酸化され，例えば $Fe^{III}(Co^{II}_{(1-\alpha)x}Co^{III}_{\alpha x}Fe^{III}_{\frac{5-(2+3\alpha)x}{3}}\square_{\frac{1-(1-3\alpha)x}{3}})O_4$ のような表面層が形成されているものと考えられた。そして，これらの過程の反応をさらに種々の分析的な手段により検討を加えた。

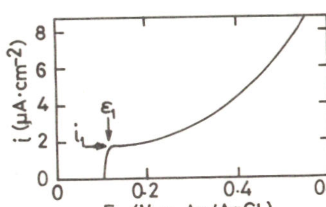


Fig.1　アノード電流－電位曲線

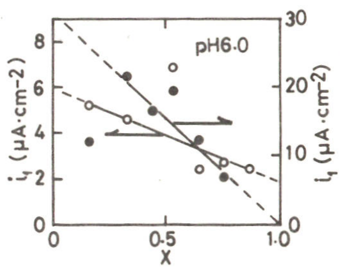


Fig.2

○ $Co_xFe_{3-x}O_4$，● $Ni_xFe_{3-x}O_4$

A 120

鉄-ニッケル系フェライトの塩化物水溶液中のアノード挙動

慶応義塾大学工学部

三木崇嗣，上海一徳，岸富也，永井隆

鉄-ニッケル系フェライト（$Ni_xFe_{3-x}O_4$）は，その不溶性アノード電極材料としてのすぐれた特性からすでに実用化されつつある。そして，その電極挙動について，我々の研究室において溶解機構や，分極により生成される表面層などに対して溶液pHおよび溶液中に存在するアニオンの影響などが検討され，アニオンの中では塩素イオンが最も大きな影響を及ぼす事が明らかにされた。そこでここでは，塩素イオンの存在する溶液中におけるフェライトの電極挙動をさらに詳しく調べ，高濃度溶液中の貴な電位における塩素ガス発生下での溶解挙動に注目し，フェライトの耐食性，電極特性について明らかにすることを目的とした。

実験は，溶液に0.9M（pCl 0.05），1.5M（pCl−0.18），3.0M（pCl−0.48）のNaCl水溶液を用い，電極には焼結体鉄-ニッケル系フェライト（$Ni_xFe_{3-x}O_4$ $x=0.16\sim0.64$）を使用し，電位走査法および定電位電解法で行ない，溶出した金属イオンは原子吸光分析法により定量分析した。その結果，次のようなことが明らかとなった。

定電位電解による塩素ガス発生下でのフェライトの溶解挙動は下図に示したように，塩素イオン濃度より，組成に大きく依存することがわかった。そして溶解速度の組成依存性は前報*の中性域での溶解挙動の結果と併わせて考える事によって，下記に示すようなフェライト上に表面層の形成を伴なう溶解により説明された。

$$Fe^{III}(Ni_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III})O_4 \rightarrow Fe^{III}(Ni_{\frac{3x-1}{2}}Fe^{III}_{2-x}\square_{\frac{1-x}{2}})O_4 + \frac{1-x}{2}Ni^{2+} + (1-x)e^- \qquad (1)$$

すなわち，ニッケル含有率Xが大きい（$X\geqq0.33$）場合は，式(1)に示したように表面層の欠陥濃度がXに依存し，Xが大である程溶解量が少ないのは，溶解速度を支配する表面層中の欠陥濃度が小さい事によるためと考えた。

$$Fe^{III}(Ni_xFe^{II}_{1-x}Fe^{III})O_4 \rightarrow Fe^{III}(Fe^{II}_{1-3x}Fe^{III}_{1+2x}\square_x)O_4 + XNi^{2+} + 2x\,e^- \qquad (2)$$

$$Fe^{III}(Fe^{II}_{1-3x}Fe^{III}_{1+2x}\square_x)O_4 \rightarrow Fe^{III}(Fe^{III}_{\frac{5}{3}}\square_{\frac{1}{3}})O_4 + \frac{1-3x}{3}Fe^{3+} + (1-3x)e^- \qquad (3)$$

これに対し，$X<0.33$の場合には式(2)，(3)に示したように，ニッケルが溶出した表面層からさらに酸化可能な鉄成分が溶出し，一定組成（γ-Fe_2O_3に相当）の表面層が形成されるため，$X\geqq0.33$の時と異なる挙動を示すと考えられた。また，塩素イオン濃度に対する溶解性の依存は，組成についてよりは小さいが，pCl−0.2付近で極大となることがわかった。

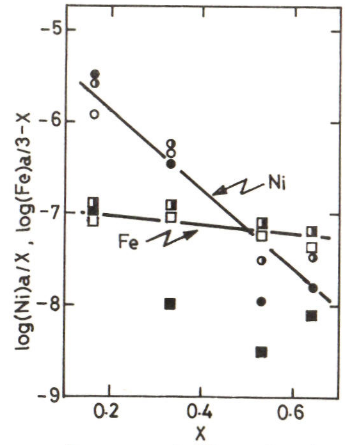


Fig.1 鉄-ニッケルの溶解量と組成Xの関係

○□：pCl−0.48，◐◧：pCl−0.18，●■：pCl 0.05

＊ 村岡正章，美浦隆，岸富也，永井隆　電化協 1979 秋季大会講演要旨集

A201　電極反応のARRHENIUS頻度因子 — MARCUS理論と実験値との比較

(理化学研究所)　玉虫伶太

電極反応の活性化パラメータはTemkin[1], 玉虫[2], Conway[3], Marcus[4], Weaver[5]らによって検討されている．玉虫は，標準速度定数のArrheniusプロットから求められる活性化エネルギー$U^{\ddagger}$が系に固有な量であることを指摘したが，Weaverはさらに詳しい検討のもとにMarcus理論との関連を考察した．その結果によると，標準電位における活性化パラメータ（$U^{\ddagger}$および頻度因子A）は電極反応機構を論ずる際に重要な量であるといえる．

遷移状態理論によると，電極反応の標準速度定数$k^{\ominus}$が次式で与えられる．

$$k^{\ominus} = \kappa \rho Z \exp(-\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}/RT)$$

そこで，Arrheniusの活性化パラメータに対しては近似的に次の関係が成立する．

$$U^{\ddagger} \cong \Delta^{\ddagger}H^{\ominus} \qquad A \cong \kappa \rho Z \exp(\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}/R)$$

ここで，$\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}$, $\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$, $\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$はそれぞれ活性化のGibbsエネルギー，エンタルピー，およびエントロピー，Zは衝突頻度，$\kappa\rho$は断熱過程では$\simeq 1$程度の係数である．Zの値は約10^4 cm s^{-1}と見つもられるので，$\kappa\rho Z \simeq 10^4$ cm s^{-1}と仮定すると，Aの実験値から$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$(obs)を求めることができる．他方，最も簡単な電子移動機構による電極反応において，$\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}$がouter-sphere reorganization[4]の項できまると仮定すると，水溶液では$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}(\mathrm{theor}) \simeq -6n^2$ J K^{-1} mol^{-1}（nは電極反応の電荷数）と推定される（ただし，二重層効果は無視できるか，または補正してあるものとする）．

最近，Sharpら[6]は，アセトニトリル中におけるPt/ferrocene-ferrocinium電極反応について，$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$の実験値と理論値とがよく一致することを報告した．しかし，従来発表されている各種電極反応（金属析出を含む）についてArrhenius頻度因子を検討してみると，$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$の実験値と理論値の一致が必らずしもよいとは限らない．たとえば，水溶液中でのHg/Cr(III/II)-cydta系の$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$(obs)は約60 J K^{-1} mol^{-1}，またZn(Hg)/Zn(II)aq系では約20 J K^{-1} mol^{-1}で，これらはいずれも理論値にくらべて符号が逆転していることになる．さきにのべた仮定の中で$\kappa\rho Z$の値については約1ケタの巾を許容する必要があると考えられるが，それによる$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$の変動は約20 J K^{-1} mol^{-1}となる．さらに，$U^{\ddagger}$の実験値の誤差などを考えると，$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$の実験値と理論値との相違がどこまで有意であるか疑問であるが，Cr(III/II)-cydta系のように大きなずれがある場合には，その原因の検討が興味ある問題となるであろう．

文献

(1) M.Temkin, Zh. Fiz. Khim. 22 (1948) 1081. (2) R.Tamamushi, Rev. Polarog. 10 (1962) 1. (3) B.E.Conway, D.J.MacKinnon, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1665. (4) R.A.Marcus, J. Chem. Phys. 43 (1965) 679; Electrochim. Acta 13 (1968) 995. (5) M.J.Weaver, J. Phys. Chem. 80 (1976) 2645. (6) M.Sharp et al., J. Electroanal. Chem. 109 (1980) 271.

A 202

ポーラログラフ半波電位による非水溶媒中の有機物のエネルギー準位の絶対値の決定について

北海道大学触媒研究所　能登谷玲子
松田秋八

1．目的：　十数種の溶媒中において、多くの標準電極電位の絶対起電力が決定されている。　この方法の適用分野を拓くため、これらの値を用いて、ポーラログラフ半波電位から、百余りの共役有機物の酸化および還元の電極反応の絶対起電力を決定し、これに基いて有機物中のπ電子の最高被占軌道（HOMO）および最低空軌道（LUMO）のエネルギー準位の絶対値を決ることを目的とした。

2．方法：　ポーラログラフ半波電位の文献値は水または非水溶媒中の無機イオンの平衡電極電位を規準として測定されたものが多い。　これら照合電極の絶対起電力の値は、無機イオンの溶媒和エネルギーの決定に関する松田*の方法および熱力学データを用いて決定することができる。　一方、ポーラログラフ半波電位は、測定条件を選ぶことにより、この反応の標準電極電位とみなすことができる。　酸化または還元の電極反応が、電子の有機物分子のHOMOから電極へ、または電極からLUMOへの移動に相当する有機物の電極反応を選んだ。　種々の溶液中で測定されているポーラログラフの酸化および還元の半波電位について、その絶対起電力の値を、上述の照合電極の絶対起電力を用いて算出することができる。

3．結果：　百余種の主に多環芳香族分子について、アセトニトリル，2－メトキシエタノール、ジオキサン、DMF、$SbCl_3$（溶融塩）中の酸化および還元電極反応の絶対起電力（φ°_{ox} および φ°_{red}）を決定した。　Clarが決定したベンゼンまたはエタノール中の有機物分子のHOMOとLUMOのエネルギー差（$h\nu$）に対して φ°_{ox}，φ°_{red} をプロットすると次のような結果が得られた：

$$\varphi^{\circ}_{red} = \varphi_{gr} - \tfrac{1}{2}h\nu \quad (1), \qquad \varphi^{\circ}_{ox} = \varphi_{gr} + \tfrac{1}{2}h\nu \quad (2),$$

ここに φ_{gr} はグラファイトの仕事関数である．　上述のプロットの結果から、この値は4.39 eV と仕事関数の実測値に一致した。　有機物分子のベンゼン核が無限に増加するとその電子構造はグラファイトのそれに近くなり，HOMOとLUMOが一致し、Fermi準位にπ電子が存在する状態とみなすことができる。　また，(1),(2) 式が示すように、φ°_{ox} と φ°_{red} の差は $h\nu$ に等しく，和は $2\varphi_{gr}$ に等しくなった．　以上の結果から、φ°_{red} および φ°_{ox} は有機物分子のLUMOおよびHOMOのエネルギー準位を示すということができる。　さらに，これら有機物のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力を用いて，有機物のラジカルアニオンおよびカチオンの溶媒和エネルギーを決定した。　その結果、イオン半径が大きい程溶媒和エネルギーは小さいことがわかった。

* 文献 1．A. Matsuda, Journal of Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. vol. 27, No 3, 101 (1979),
2. A. Matsuda, ibid, vol. 27, No.3, 167 (1979),
3. A. Matsuda & R. Notoya, ibid, vol. 28, No.1, 67 (1980),
4. R. Notoya & A. Matsuda, ibid, vol. 28, No.1, 1 (1980).

A203 種々非水溶媒中におけるフェロセン／フェリシニウムイオン酸化還元電位の絶対値

北海道大学触媒研究所

○平塚治男，能登谷玲子，松田秋八

［目 的］ 異種溶媒中の電極電位を比較するためにフェロセン（Foc）／フェリシニウムイオン（Fic^+）酸化還元系の標準電極電位が，溶媒の種類によらず同一の電位をもつという仮定は，広く用いられている。しかし，その仮定が妥当であるか否かは明らかではない。 本報告の目的は，水および各種有機溶媒中における，Foc／Fic^+ 酸化還元系の標準電極電位の絶対値を決めることにある。

［方 法］ i）各種溶媒中（CH_3CN，ホルムアミド，DMF，CH_3OH，CH_3NO_2，プロピレンカーボネート，DMSO，ピリジン，水）における標準水素電極の絶対電位 $\varphi^\circ_{H^+/H_2,S}$ を松田の方法によって決めた。

ii）標準水素電極に比較して測ったFoc／Fic^+ 電極の標準電位の実験値 $E^\circ_{Foc/Fic^+,S}$ と $\varphi^\circ_{H^+/H_2,S}$ とからFoc／Fic^+標準電極の絶対電位 $\varphi^\circ_{Foc/Fic^+,S}$ の値を決めた。

iii）各溶媒中におけるFocとFic^+の実溶媒和エネルギー（$\alpha^\circ_{i,S}$）の差を

$$I = (-\alpha^\circ_{Fic^+,S} + \alpha^\circ_{Foc,S}) + F\varphi^\circ_{Foc/Fic^+,S} \qquad (1)$$

にもとづいて決めた。 ここで，Iは気相中フェロセン分子のイオン化の自由エネルギーである。

［結 果］ 結果はまとめて表に示す。表から明らかなように，$\varphi^\circ_{Foc/Fic^+,S}$ は溶媒の種類によって異なることがわかる。しかし，ピリジンとDMSOを除く他の溶媒中で $\varphi^\circ_{Foc/Fic^+,S}$ は，4.86±0.13 V の範囲にあり、$-(\alpha^\circ_{Fic^+,S} - \alpha^\circ_{Foc,S})$ は，1.84±0.13 eV の範囲にある。従って，これらの溶媒中では，±0.13 V の範囲内で，Foc／Fic^+標準電極電位は溶媒によらず一定とみなすことができる。しかし，DMSOおよびピリジン中の異常に大きな値は、Fic^+イオンの溶媒和エネルギーが，これらの溶媒中で異常に小さくなるためか，又は，電極電位の測定値の不確定さによるものか、現在は明らかでない。いずれにしても，この両溶媒中においてFoc／Fic^+電極の電位を他溶媒中のものと等しいとおくことは，大きな誤差を生ずる。

溶 媒	H_2O	CH_3CN	F A	DMF	CH_3OH	CH_3NO_2	P C	DMSO	ピリジン
$\varphi^\circ_{H^+/H_2,S}$	4.42 V	4.68	4.33	4.19	4.50	5.45	4.97	4.72	4.87
$E^\circ_{Foc/Fic^+,S}$	0.40 V	0.05	0.54	0.69	0.41	−0.50	0.02	0.73	0.63
$\varphi^\circ_{Foc/Fic^+,S}$	4.82 V	4.73	4.87	4.88	4.91	4.95	4.99	5.45	5.50
$-\Delta\alpha^\circ$	1.88 eV	1.97	1.83	1.82	1.79	1.75	1.71	1.25	1.20

$-\Delta\alpha^\circ = -(\alpha^\circ_{Fic^+,S} - \alpha^\circ_{Foc,S})$， FA＝ホルムアミド

PC＝プロピレンカーボネート

A 204 Redox系の絶対電位とGutmannのDonor-numberとの関連について

北海道大学触媒研究所
松田秋八・能登谷玲子

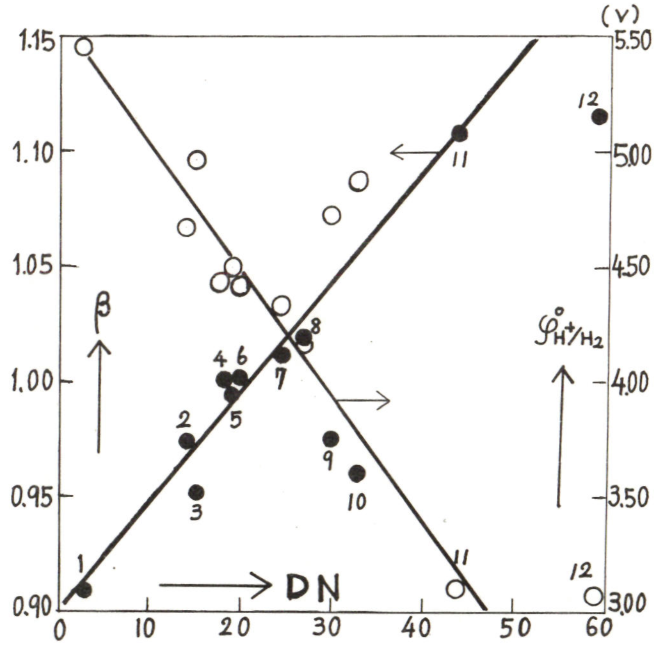
目的　各種の非水溶媒中における単原子イオンの溶媒和の自由エネルギー $-\alpha_s^\circ$ と水和のそれ $-\alpha_{aq}^\circ$ とがよい比例関係 $\alpha_s^\circ=\beta\alpha_{aq}^\circ$ にあることを筆者らは先に示した。ここでβは溶媒によって異なる定数で，0.91〜1.12の間にあり，非水溶媒中の溶媒和の自由エネルギーは水和に比べて一割程度の差しかないことがわかる。この溶媒和エネルギーを用いて，約90種の単原子イオンの酸化還元系の絶対起電力，原子のイオン化の自由エネルギー，および約100種の共軛有機分子のπ電子の最高被占および最低空軌道のエネルギー準位を，各種の溶媒中において決定した。これらの溶媒和自由エネルギーおよび絶対起電力にもとづいて，Gutmannが提唱したDonor-Acceptorの概念が溶媒和に果している役割を検討するのが本研究の目的である。

方法　各種の非水溶媒に対して筆者らの決定した陽イオンに対するβの値とGutmannのDonor-number（DN）とを比較検討した。DNの値は $SbCl_5$ と溶媒との反応熱および ^{23}Na のNMRのchemical shiftsから算定した値を用いた。

結果　図に示すように，各種溶媒に対するβとDN，および標準水素電極の絶対電位 $\wp^\circ_{H^+/H_2}$ とDNの関係は，DMSO，ピリジン，アンモニヤ（液体）を除き，ほぼ直線関係にある。この直線性から，溶媒和自由エネルギーの相対的変化は主として，溶媒分子の電子供与性によることが推測される。

しかし，GutmannのDNは溶媒和エネルギーの絶対値に対する説明を与えない。

直線関係からのずれを示す溶媒については，これらの溶媒中における標準電位又はDNの実験値に信頼性が乏しい故か，あるいは異常な溶媒和結合によるものか，現段階では明らかでない。



1, ニトロメタン
2, アセトニトリル
3, プロピレンカーボネイト
4, 水
5, メタノール
6, エタノール
7, フォルムアミド
8, ジメチルフォルムアミド
9, DMSO
10, ピリジン
11, ヒドラジン
12, アンモニヤ

A 205

拡散層モデルを用いたEE機構について

東京工業大学総合理工　酒井政則，佐藤則雄，関根太郎

逐次電極反応をともなう過程はその中には化学反応過程を含むものもあるが最も簡単な型であるEE機構に関しての理論電流電位曲線について述べる。

これらの電極反応機構解析の手段としては色々な方法があるが，ポーラログラフは広くもちいられているのは周知のことである。滴下水銀電極では各過程が可逆，非可逆とは無関係な電流電位の一般式を求めることは困難であり，連続する電子移動過程が可逆－可逆，可逆－非可逆，非可逆－非可逆などの組合わせの理論式が別々に与えられてきた。[1)2)3)]

本研究では上記のような特定の組合わせをとらない電流電位の一般式をネルンストの拡散層モデルをもちいて導き，この理論式を適用した実験例について述べ，後に言及する滴下水銀電極の場合についての適用性についても考察する。

次のような酸化過程に対して電流電位の関係として次の一般式を得る。

$$R \longrightarrow Z + n_1 e \qquad k_{s1},\ \alpha_1,\ \eta_1,\ i_1$$
$$Z \longrightarrow O + n_2 e \qquad k_{s2},\ \alpha_2,\ \eta_2,\ i_2$$

全電流

$$i = \left[\frac{1 + \frac{D_Z}{k_{s2}\delta_Z}\exp\left(-\frac{\alpha_2 n_2 F}{RT}\eta_2\right) + \frac{\delta_O D_Z}{\delta_Z D_O}\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT}\eta_2\right)}{\left\{1 + \frac{D_R}{k_{s1}\delta_R}\exp\left(-\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT}\eta_1\right) + \frac{\delta_Z D_R}{\delta_R D_Z}\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT}\eta_1\right)\right\}\left\{1 + \frac{D_Z}{k_{s2}\delta_Z}\exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F}{RT}\eta_2\right) + \frac{\delta_O D_Z}{\delta_Z D_O}\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT}\eta_2\right)\right\} - \frac{\delta_Z D_R}{\delta_R D_Z}\exp\left(-\frac{n_1 F}{RT}\eta_1\right)} \right]$$
$$\times \left[i_{d1} + \frac{i_{d2}}{1 + \frac{D_Z}{k_{s2}\delta_Z}\exp\left(-\frac{\alpha_2 n_2 F}{RT}\eta_2\right) + \frac{\delta_O D_Z}{\delta_Z D_O}\exp\left(-\frac{n_2 F}{RT}\eta_2\right)} \right]$$

ここに D_i，δ_i は i 種に関する拡散係数および拡散層厚であり，i_{d1}，i_{d2} は各過程の拡散限界電流を示す。

この理論式にもとづいて Vetter's[4] によってすでに反応機構が明らかにされている硫酸酸性中における Tl(I)/Tl(III) を実験例にとり解析を行なった。

この方法の特徴は簡単な回転電極装置を用いることにより電極反応機構の解析ができることである。

更に先に著者等の報告[3)]した滴下水銀電極におけるEE機構の理論式とあわせて，ネルンストの拡散層モデルで得られた上記一般式の拡散に関する定数のみを滴下水銀電極のそれと入れかえるだけで滴下水銀電極にも上記一般式が適用できるとおもわれる。

1) T. Berzins and P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75, 5716 (1953)
2) I. Ruzic, J. Electroanal. chem. 25, 144 (1970)
3) H. Mizutani, N. Sato, and T. Sekine, Denki Kagaku, 46, 247 (1978)
4) K. J. Vetter and G. Thiemke, Z. Electrochem. 64, 805 (1960)

A206 微小円板電極における拡散律速電流の理論と実験

東京工業大学大学院総合理工学研究科、青木幸一
ニューヨーク州立大学バッファロー校　　、J. Osteryoung

【目的】 微小円板電極は、生体内における電極反応の研究にしばしば用いられているが、その物質移動、特に拡散に関する定量的な研究は未だ不充分である。本報告では、微小静止円板電極における拡散律速電流の理論式を導き、さらに微小円板電極を作製して、その実験的検討を行うことを目的とする。

【理論】 絶縁体平板に埋め込まれた円板電極に拡散律速となる電位がかけられると、電流時間曲線は次のようになると予想される。電解の初期にはコットレル式に従って$1/\sqrt{t}$に比例する電流が流れる。時間の経過にしたがい、円板電極の縁付近では線形拡散から三次元拡散に移行し、コットレル式から計算される電流値より大きな値が得られる。さらに長時間にわたる電解では、濃度分布が球面拡散に類似した分布となり、それ故、定常電流が得られる。以上の考察を踏まえ、極座標および円筒座標表示によるフィックの第二則を拡散律速となる境界条件のもとに解いた。解法には複素関数論における解析接続の理論を発展させたウィーナー・ホップ法を用いた。求められた電流時間曲線を表わす式は

$$I = 4nFc^{0}Da\left(1 + 0.35917\tau^{-1/2} + 0.24648\tau^{-3/2} + 0.20648\tau^{-5/2} + \cdots\right) \quad : \tau > 1.4$$

$$I \sim 4nFc^{0}Da\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\pi}{4} - \frac{3\pi}{2^{10}}\tau - \frac{315\pi}{2^{21}}\tau - \cdots\right) \quad : \tau < 3.2$$

ここで、$\tau = 4Dt/a^2$、aは微小円板電極の半径、Dは拡散定数、c^0はバルクにおける電極反応種の濃度を表わす。

【実験】 感光性樹脂を用いて、カーボン電極上に既知数の微小円板電極を作製した。円板間の距離（0.2mm）は測定時間内（3秒）では、各円板における拡散を独立にする長さである。用いた溶液は、$K_4Fe(CN)_6$（1mM）、KCl（1M）である。測定された電流時間曲線は理論式から計算された値とよく一致した。（図2）。理論式を用いて実験値、I、a、tから計算されたτとta^{-2}の依存性を図3に示す。この直線の切片から$Fe(CN)_6^{4-}$の拡散係数は、$D = 6.8 \times 10^{-10}\ m^2 s^{-1}$である。

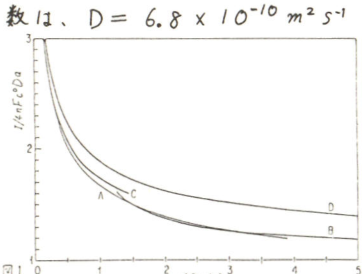


図1 Dimensionless chronoamperometric curves. A: calculated from the lower equation, B: calculated from the upper equation, C: computed by means of digital simulation by Tokuda, D: curve by Soos and Lingane.

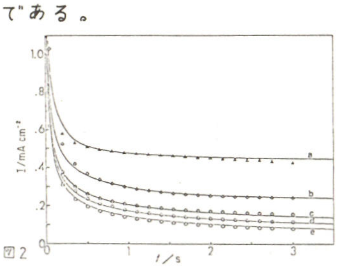


図2 Plots of measured current densities vs. times at electrodes with radii of (△) 0.02, (◇) 0.04, (○) 0.1, (○) 0.2 and (O) 1.5 mm abd theoretically calculated curves for (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.1, (d) 0.2 and (e) 1.5 mm in radius.

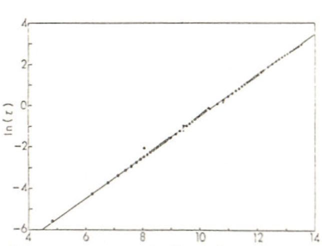


図3 Plots of ln(τ) against ln(t/a²) at electrodes of (△) 0.02, (◇) 0.04, (○) 0.1 and (O) 0.2 mm in radius.

A 207

酸素化学種を吸着したロジウム電極上でのレドックス電極反応

東京工業大学 大学院総合理工学研究科

錦　善則　徳田耕一　松田博明

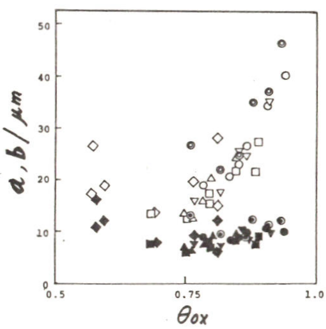
ロジウム電極では、酸素化学種の吸着・還元過程において、ヒステリシス現象が顕著であり、一定電位下でその吸着量を適当に変えることが可能である。

最近 Schmidら[1]はこの現象を利用して、酸素化学種の吸着量の異なるロジウム電極の、レドックス電極反応に及ぼす影響について報告した。しかし 見かけの電極反応速度が吸着量の増加に伴い減少する傾向を、単に電極面積の減少と説明し、表面の不均一性の拡散過程への寄与については考慮していないため十分ではないと思われる。

一方下司ら[2]は、不均一な電極活性面を持つ電極での非定常な拡散過程に対し、理論的取扱いを行ない、表面の活性，不活性領域の大きさ及び被覆率に対する評価法を確立し、モデル電極との良い一致を得ている。そこでこの酸素化学種の吸着量を変えたロジウム電極を用いて、0.5M 硫酸中での Fe(II)/Fe(III) 系の電極反応の交流インピーダンス測定を行ない、この化学種による妨害の効果を検討し、理論的取扱いの適用を試みた。

測定は以下のように行なった。1.0 V (vs.SCE) と −0.3 V の電位範囲で 10 回スイープを繰り返して電極を活性化した後、酸素吸着領域の任意の電位 E_1 (0.3 ～ 1.2 V) に5分間保持し吸着を行なう。次にレドックス系の平衡電位に等しく設定した電位 E_2 (0.3 ～ 0.5V) にステップさせ、5～20分間その電位に保持すれば、吸着量はほぼ定常値に達する。ここで電極を支持塩のみを含む溶液からレドックス系を含む溶液に移して、交流インピーダンス測定を行なう。印加交流電圧の振幅は 4mV，測定周波数は 0.2 ～ 390Hz である。酸素化学種の吸着量は、支持塩のみの溶液中での定電流ストリッピングにより得た還元に要する電気量から計算する。

交流インピーダンスの測定結果において、$1/\sqrt{\omega}$ に対する抵抗成分 R_s，容量成分 $1/\omega C_s$ の勾配は、高周波数領域と低周波数領域とでは異なり、$1/\omega C_s$ には中間の周波数領域に極大値が観察された。また、吸着量の多い電極ほど R_s 成分等は増加した。これらの傾向は明らかに 部分的に被覆された不均一な活性面を持つ電極での挙動と一致している。図には理論的取扱いに基づいて得られた酸素化学種の被覆率 θ_{ox} と、活性，不活性領域の半径 a, b との関係を示す。活性領域は、測定された θ_{ox} の範囲でほぼ一定の大きさ ($a \approx 10\mu m$) をもって分布していることが示唆された。一方 Fe(II)/Fe(III) 系の電極反応に対して、移動係数 α として 0.57，速度定数として $1.6 \times 10^{-2} cm\ s^{-1}$ の値を得た。



Dependence of a and b on θ_{ox}. Open and Closed symbols denote b and a, respectively.

1), J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 389.

2), J. Electroanal. Chem., 102 (1979) 411.

A 208 　　電極被覆高分子電解質膜中に固定された$W(CN)_8^{4-/3-}$錯体の電極触媒反応への適用

東京工業大学大学院総合理工学研究科

佐藤馨一，小山昇，松田博明

（1.目的）　前回[1]に引続き，カーボン電極上に被覆された高分子電解質の膜中に触媒作用を持つ錯体を挿入・固定しその触媒能を調べる。

（2.方法）　電極材料には，basal plane pyrolytic graphite（BPG）を使用し，対流ボルタンメトリー法による測定を行なった。電極の被覆方法は，メタノールに溶かしたpolyvinyl pyridine（PVP）を表面に塗り，$W(CN)_8^{3-}$錯体を含む溶液に浸し，錯体を挿入・固定し，水洗いして電極を調製する。支持塩は，0.2M CF_3COONaを使用し，pH=1.5に調整した。

（3.結果）　低いpHでプロトン化したPVPは負に荷電した多価錯体（本研究では$W(CN)_8^{3-}$）を安定に膜中に固定することができる。Fig.1の対流ボルタングラムDは膜中の$W(CN)_8^{3-}$が$W(CN)_8^{4-/3-}$の標準電極電位で液相中のFe^{3+}アコイオンを還元していることを示している。限界電流値の電極回転数依存性から，膜中$W(CN)_8^{4-}$錯体と液相Fe^{3+}アコイオンとの間の不均一系電荷移動反応速度定数の値を求めることができる。その値は，2.3×10^{-1} $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$である。ただしPVPの被覆量は$\Gamma_{PVP}=4.6\times10^{-7}\ mol\ cm^{-2}$（ピリジン単位），$\Gamma_W=1.4\times10^{-7}\ mol\ cm^{-2}$である。この全電極反応の模式図はFig.2に示す。すなわち，電極表面でW(V)がW(IV)に還元され，膜中ではW(V)とW(IV)との間の速い電子交換反応が起き，溶液中のFe^{3+}アコイオンと電荷移動反応を起こし，Fe^{3+}アコイオンはFe^{2+}アコイオンになり，W錯体は(IV)から(V)になり，Fe^{2+}アコイオンは溶液中に拡散して行く。

また膜中の$W(CN)_8^{3-}$はFe^{2+}アコイオンの酸化反応に対し触媒作用を示さない。

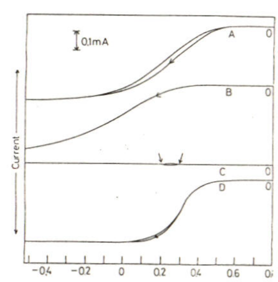


Fig.1 . Current-potential curves for the reduction of 4 mM Fe^{3+} at rotating disk pyrolytic graphite electrodes. Supporting electrolyte: 0.2 M CF_3COONa at pH = 1.5 (CF_3COOH). Scan rate 7.5 mV s^{-1}, rotation rate of electrode 800 rpm. (A) Freshly cleaved electrode; (B) after coating the electrode with 4.6×10^{-7} mol cm^{-2} of pyridine as PVP; (C) 1.5×10^{-7} mol cm^{-2} of $W(CN)_8^{3-}$ was incorporated into the PVP film ann the current-potential curved recorded in the absence of Fe^{3+}; (D) at the electrode used to record C.

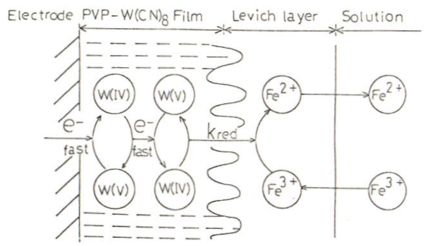


Fig. 2 . Schematic depiction of the oxidation-reduction of $Fe^{2+/3+}$ present in solution catalyzed by $W(CN)_8^{3-/4-}$ incorporated in a protonated PVP coating on the electrode surface. (⟶) the reduction of Fe^{3+} catalyzed by $W(CN)_8^{4-}$.

1）佐藤馨一，小山昇，松田博明；電化 1980年秋季大会，要旨集 P.14.

A 209

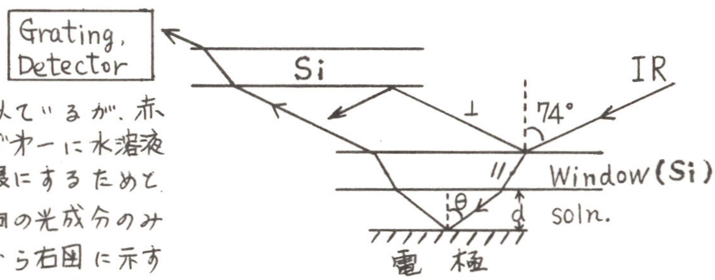
赤外線鏡面反射法による電極~溶液界面の研究
I. 実験方法の検討

(北大触媒研究所) 国松敬二
(Southampton大) A. Bewick
(Alberta大) B. S. Pons

I. 目的　電極~溶液界面に吸着した化学種の光学的方法による研究は界面の分子論的レベルでの知見をin-situな状況下で得る方法として近年ますます重要になりつつあるが、特に吸着種の振動スペクトルを観測することの重要性の認識からこの数年間Laser Raman spectroscopyが盛んに応用されるようになった。しかしRaman法による研究は水溶液による光吸収という問題がないという利点があるものの種々の事情によりその応用範囲はまだ限定されていると言える。我々はこの3~4年間吸着化学種の振動スペクトルを観測する最も直接的方法として赤外線を用いた鏡面反射スペクトル法の検討を行って来たが最近この方法がsubmonolayer程度の吸着種の振動スペクトルの観測に水溶液中でも充分に適用できるとの成果を得たので以下に報告する。

II. 方法・結果

実験方法は電極電位にmodulationを与えた可視・紫外の鏡面反射法と似ているが、赤外線反射法の場合にはまず第一に水溶液による赤外線吸収を最小限にするためと第二にこの方法では//方向の光成分のみが有効に働くということから右図に示すようなOptical geometryを用いた。



電極は5~6 mmの平滑円盤状のものを注射器のピストンの先につないだガラス管の端に封入しこのピストンを押し上げることによりWindowと電極表面との間に溶液の薄膜をつくり出すことができる。この溶液薄膜の厚さdはその赤外線吸収を測定することにより1μ程度であることが判明したがこれは水溶液中での赤外線による実験を可能にする上で重要な事実である。入射IR光は先ずair/Si界面のBrewster角である74°でSi Windowに入射しここで入射面に垂直(⊥)な成分は大部分反射され、一方入射面に平行(//)な成分は反射されずに結局はセル中に透過する。このgeometryで得られる入射角θは46°である。Windowにより反射された⊥成分はもう一枚のSilicon板をWindowに平行に置くことによって大部分とり除くことができる。Detector (Pye Unicam IR-50)の出力はLock-in Ampにより検出し更に通常は一定範囲の波長域を32~128回程度scanしLock-inの出力をDigital signal Averagerにより平均化しノイズを小さくすることが必要であった。このような方法により従来不可能と思われた水溶液中での電極上に吸着した化学種のIR吸収スペクトルを$\Delta R/R$として10^{-4}~10^{-5}程度のところまで観測可能であることが明らかとなった。これは充分monolayer以下の吸着種のスペクトルの検出に適用でき、実験方法が極めて単純なことから広い範囲の応用が可能と思われる。

A210　　赤外線鏡面反射法による電極〜溶液界面の研究

(II) 白金電極上への水素原子吸着の研究

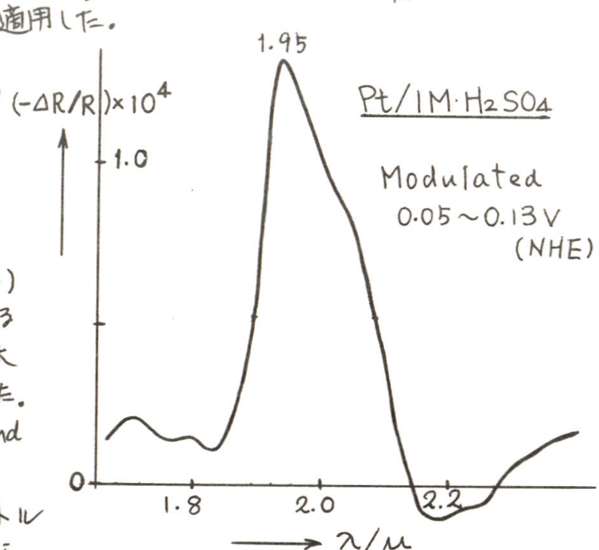
(北大触媒研究所) 国松敬二
(Southampton 大) A. Bewick
(Oakland 大) J. Russell

I. 目的　白金電極上に吸着した水素原子の吸着状態は永年にわたる数多くの研究にもかかわらず不明の点が多い。特に potential sweep 法により得られる電流〜電位曲線に現れるいくつかの電流ピークに対応した水素の吸着状態を明らかにしようという試みは、単結晶面を用いた最近の数多くの研究に見られるようにまた活発になりつつある。我々はこのような事情から多結晶白金極へ吸着した水素の吸着状態についての研究を赤外吸収スペクトルの観測により新たな角度から見直すことを目的として新しく開発された赤外鏡面反射スペクトル法をこの系に適用した。

II. 方法、結果

実験は電極電位を0.05 V (NHE)から種々の電位巾で+方向にく形波により8.5 Hz で modulate し、対応したスペクトルを観測することを目的として行ない、その結果いわゆる "Weakly bound Hydrogen" (Hw) の吸着量を modulate するようにすると右図に示すような 1.95 μ に極大を有する吸収スペクトルを観測できた。

しかし、いわゆる "Strongly bound Hydrogen" (Hs) の吸着量のみを modulate してもこのようなスペクトルは観測されなかった。以上のことから図に示されたスペクトルはHwの吸着によりもたらされたものであることは明らかであるが 1.95 μ という波長は Pt − Hw の bond 自身による吸収としては短波長過ぎる。(気相値は約4.86 μ)



一方、水は1.97 μ に $\nu_2+\nu_3$ という bending mode と asym. stretch mode の combination band を示すことが知られているが、我々は図のスペクトルが実はHwと二重層の inner layer にある水分子との特有な相互作用によりもたらされるものと考え、これを支持するため D_2SO_4/D_2O, H_2SO_4/D_2O 系での実験を行ないその結果 $\nu_2+\nu_3$ band の 2.63 μ への isotope shift のみならず OH stretch に相当する吸収スペクトルをも観測した。

以上のことから我々はHwの吸着機構として次に示すようなものを結論した。

$$H_3\overset{+}{O} + e + Pt \longrightarrow Pt—H_w—O\langle^{H}_{H}$$

A 211　　赤外線鏡面反射法による電極~溶液界面の研究

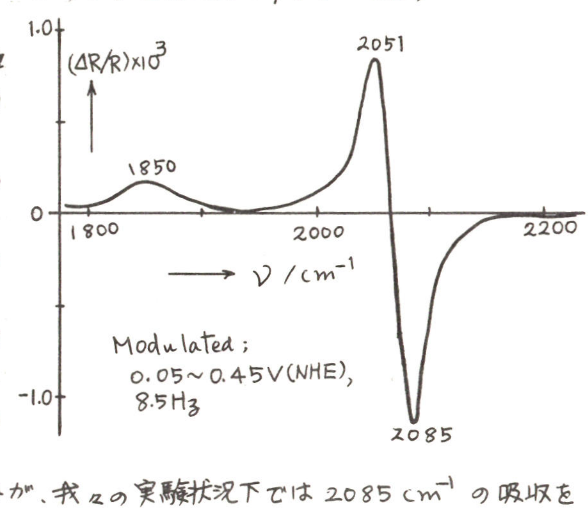
III. 白金電極上でのメタノール酸化反応研究への応用

(北大触媒研究所) 国松敬二
(Southampton 大) A. Bewick
(Poitier 大) B. Bedon, C. Lamy

I. 目的　白金電極上でのメタノール酸化反応の機構はその重要性のため永年にわたって多くの研究がなされたが，その重要な課題の一つは電極上に吸着した反応中間体の構造と吸着状態を明らかにすることにあった。中間体を生成するメタノール分子の解離吸着機構に関しては次のように3つのHと残留COH基とを生成するものが有力な説となっている。 $CH_3OH \longrightarrow \overset{\times}{\underset{\times}{\times}}COH_{(a)} + 3H_{(a)}$. 一方 $\overset{\times}{\times}C{=}O$ を主吸着種とする実験結果もありこの問題についての結論を純電気化学的 data のみにより下すのは容易ではない。

一方白金表面への気相からのCO吸着に関しては多くの研究が赤外線反射法により行なわれその振動スペクトルは良く知られ、またメタノール分子の気相からの白金表面への吸着についても最近同様な方法により吸着種の振動スペクトルの観測が行なわれ、メタノール分子はCOを生成して解離吸着することが明らかにされている。このような事情から我々はこの系を先に述べた赤外線反射スペクトル法により研究し直すことは非常に有力であるとの考えから 白金電極上に吸着した化学種の振動スペクトルを観測し，吸着種の同定を全く別の観点から行なうことを目的としてこの研究を行なった。

II. 方法・結果　Pt/0.5M MeOH, 1M-H_2SO_4 系について電極電位を 0.05 V(NHE) からより正の方向に矩形波により modulate するとメタノール分子の最初の酸化電位領域にまで電位巾を大きくしない限り次に示すような振動スペクトルが観測される。



このスペクトルの＋の部分は 0.05 V において より多く存在した吸着化学種のものを，－の部分は 0.45 V (NHE) において新たに出現したもののスペクトルを示している。これを気相よりのCO, CH_3OH 吸着の data と比較すると、1850 cm^{-1} 付近の吸収は $\overset{\times}{\times}C{=}O$ によるもの(気相値は 1870 cm^{-1})，一方 2051，2085 cm^{-1} に強力な吸収を示しているものは ×C≡O と断定される。気相値は ×C≡O の吸着率の増加と共に 2065 ~ 2100 cm^{-1} の範囲で変化することが知られているが、我々の実験状況下では 2085 cm^{-1} の吸収を 0.45V で新たにつくり出した要因は吸着率の変化ではなく電極表面の電荷密度がより＋になったことによるものと考えられる。以上のスペクトル観測の結果よりメタノール分子の解離機構は　$CH_3OH \longrightarrow CO_{(a)} + 4H_{(a)}$　として表わされ $CO_{(a)}$ の大部分は ×C≡O であり $\overset{\times}{\times}C{=}O$ も一部存在する，という結論を得た。

A 212

金属錯体の電解還元に及ぼす磁場の影響

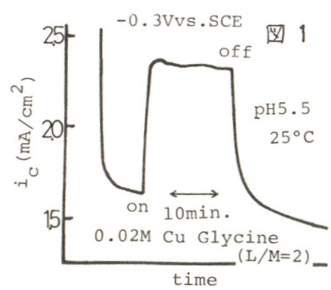
宇都宮大学 工学部

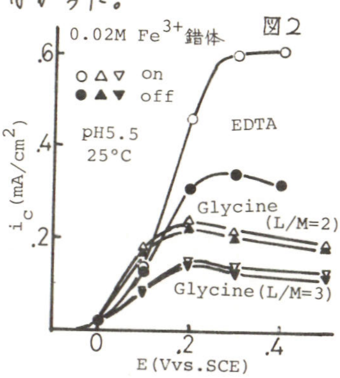
高橋不二雄，酒井保藏，錦織寿

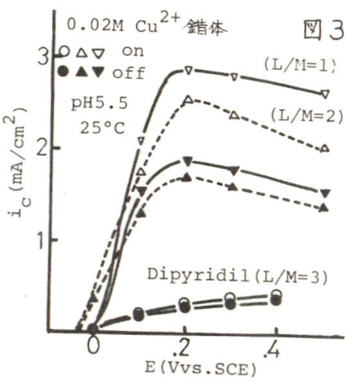
1 金属イオンや金属錯体には常磁性のものが多い。これらの電解還元を磁場内で行えば電極表面で常磁性イオンが配列することにより電極反応の速度が変化しうると考えた。そこで常磁性である鉄，銅，およびそれらの錯体について電解還元を行い1000ガウスの磁場を導入したところ数%から90%の電流増加を認めた。既にポーラログラフに関する磁場の影響について報告されているが，影響は小さく筆者らの方法とは異なる。(藤原ら，Anal. Chem. 40 249 (1968)) 筆者らはフェリシアンを用いて磁場による還元電流への影響を明らかにするために磁性イオンの濃度、温度、磁場の強さや方向の条件を検討している。本研究ではさらに鉄，銅など各種金属錯体を用いて錯体の電荷の違いによる影響などを検討した。

2 磁石は極間80mmで1000ガウス。磁極は断面8cm×8cm，厚さ4.5cmのBaフェライト製。50mlの2重ビーカーをカソード室とし，これに金属錯体を含む0.2N酢酸緩衝液(pH5.5)，あるいは金属イオンを含む1N硫酸30mlとAu電極を挿入。アノード室となるビーカーには同じ緩衝液あるいは酸とAu電極を入れカソード室とKCl寒天橋で連結する。別のKCl寒天橋でカソード室とSCEをつなぐ。設定電位で電解還元を行いながらカソード室のみが磁極間に入るように磁場を挿入，除去して電流変化を測定した。

3 磁場の導入による還元電流変化の一例を図1に示す。磁場の導入(on)により電流が増加し，除去(off)後ゆっくりともとの電流値にもどることがわかる。これは電極表面上で磁場により常磁性分子が配列し，off後熱運動によりもとの状態になったと考えられる。いくつかの鉄錯体と銅錯体について+0.1～−0.5V の設定電位で磁場応答をプロットしたのが図2，3である。すべての錯体について磁場による電流増加がみられた。電流の立ち上がり付近の電位から銅の場合折出が認められた。それぞれの錯体についてのE−i曲線はポーラログラフ的である。磁場による電流増加は限界電流付近で最も顕著になることから磁場が電極表面拡散層へ作用することが予想される。錯体の電荷と磁場の影響の大きさとの間には相関性が認められなかった。Mn, Ni, Co, Cdなどの場合，カソードから水素ガスが発生して磁場効果を判定できなかった。







A213

硫化鉄の電極挙動（I）

慶應義塾大学工学部

花田直紀，○清水文彦，岸富也，永井隆

1、金属導電性を持った金属硫化物であるγ相NiS，β相NiS，CoSの電極挙動についてはすでに報告してきたが、本報告においては、同様に金属導電性を示すFeSに着目し、その酸性水溶液中でのカソード挙動を調べ、これまで明らかにして来た金属硫化物の結果と比較検討した。

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

3、下図にカソード電流－電位曲線の一例を示したが、この曲線上に、3つのターフェル域が確認された。

貴な電位より、1，2，3段とすると、1段目では、大気開放下および酸素雰囲気下において、その限界電流値は酸素分圧に比例することから、溶存酸素の還元反応（$O_2+4H^+ +4e^- \longrightarrow 2H_2O$）が起こると考えられた。また、酸素還元能は、各雰囲気下における分極電流値の比較から、CoS ＞ NiS ＞ FeS の順であることが明らかとなった。窒素雰囲気下においては、1段目の電流は極大値をとり、その極大値の大きさはpHの小さい域ほど大きいことから、溶液中の水素イオンの電極表面への吸着放電反応が起こると考えられ、その速度はFeS ＞ NiS ＞ CoSの順となった。

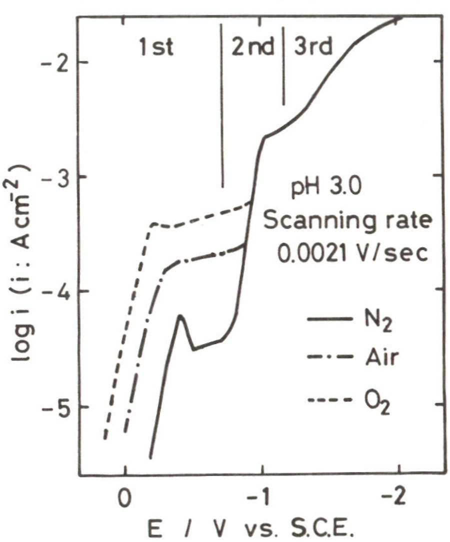


Fig. Cathordic Polarization Curve

2段目では、一定電流密度に対応する電位とpHの関係がFeSの還元反応の熱力学的な平衡電位とpHの関係にほぼ一致し、硫化水素の発生が確認されたことから、FeS自身の還元反応（$FeS + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Fe + H_2S$）が起こると考えられた。還元された表面のクーロメトリーによるその生成物量の定量結果から、上記の反応は電極表面に生成する還元層のためにある程度以上は進行せず、還元層の表面では水素発生反応が起こると推定された。この還元層の成長過程のpH依存性などについて、クーロメトリーや還元層表面の特性X線分析などにより検討した。

A214

コバルト硫化物上における酸素還元反応

早稲田大学理工学部

逢坂哲彌　遠藤哲雄　岩瀬嘉男　市野敏弘

<１.目的>　コバルト硫化物の酸性溶液中での酸素電極としての可能性を前回報告したが[1)]さらに酸とアルカリ溶液中での酸素還元反応に対する活性および反応機構の解明を試みた。

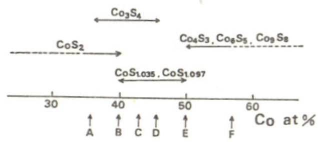


Fig. 1 Composition diagram for Co-S system.
A: 35.7atm%　B: 40.0atm%　C: 42.9atm%
D: 45.5atm%　E: 50.0atm%　F: 57.1atm%

<２.方法>　200 meshにそろえたCoとSの粉末を適当な割合に秤量混合し、石英管に真空封入して650°Cにて48時間焼成した。さらにこの焼成試料にポリエチレンを粘結剤として加え、10t/cm²で加圧し電極とした。なお、測定の際にはNo-2000のエメリーで表面を研磨し使用した。試料の同定にはX線回折法、電気化学的測定はR.R.D.E.を用いて行なった。

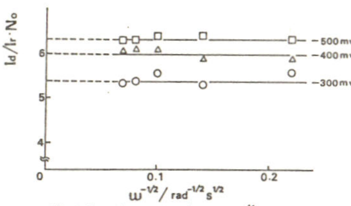


Fig.2 Dependence of Id/Ir·No on $\omega^{-1/2}$ at various disk potentials for O_2 reduction on 42.9atm% (Co:S=3:4) in 0.1N H_2SO_4

<３.結果>　X線回折の結果から　主生成物をFig.1にまとめた。F(Co:S=4:3)の試料ではCo_9S_8、Co_6S_5およびCo_4S_3が確認され、E(1:1)の試料では$CoS_{1.097}$、$CoS_{1.035}$、Co_6S_5、Co_4S_3が確認された。またD(5:6)の試料からCo_3S_4が認められ、C(3:4)および、B(2:3)の試料でCo_3S_4のピークは増大する。A(5:9)の試料の主生成物はCoS_2であるが、Co_3S_4も確認された。Fig.2，Fig.3は各々Cの試料の0.1N-H_2SO_4および0.1N-KOH溶液中での$Id{\cdot}No/Ir$の$\omega^{-\frac{1}{2}}$に対する依存性を示している。H_2SO_4溶液中では、Co_3S_4の存在する試料はどれもCの試料と同様の傾向を示し、WROBLOWAら[2)]の理論によるとO_2はH_2OとH_2O_2双方に還元されるが、生成したH_2O_2は安定に存在しそれ以上の還元は進まないと考えられる。一方KOH溶液中ではFig.4のJ-Sプロットから3通りの反応機構が考えられた。まず1点しか得られないEとFの試料ではO_2はH_2O_2にだけ還元しそれ以上還元は進行しない。またDとAの試料ではO_2はH_2Oにまで還元されるが中間体としてH_2O_2を形成する。最後にCo_3S_4の生成量の多いCとBの試料ではO_2はH_2O，H_2O_2双方に還元され、H_2O_2はさらにH_2Oまで還元される。この反応機構の相違はCo_3S_4生成量と対応しており、焼成により生成したCo_3S_4が酸素還元反応に対し優れた触媒効果を与えているものと考えられる。

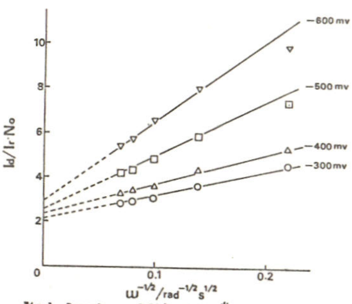


Fig.3 Dependence of Id/Ir·No on $\omega^{-1/2}$ at various disk potentials for O_2 reduction on 42.9atm% (Co:S=3:4) in 0.1N KOH

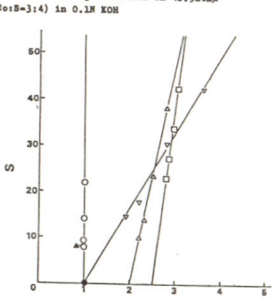


Fig. 4 Plots of slopes vs. intercepts (of the NId/Ir vs. $\omega^{-1/2}$ lines) obtained in 0.1N KOH for a rotating ring-disk system
▽: A(35.7atm%)　□: B(40.0atm%)
△: C(42.9atm%)　○: D(45.5atm%)
●: E(50.0atm%)　▲: F(57.1atm%)

1) 逢坂哲彌. 遠藤哲雄. 岩瀬嘉男. 吉田忠. 電化. '80秋季大会要旨集 P.49

2) HALINAS. WROBLOWA et.al.　J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 195-201

A215

二酸化炭素の電解還元

千葉大学工学部
堀 善夫, 鈴木 伸

1. 目的. CO_2電解還元の基礎研究として, 電解液側の因子を明らかにするため, Hg電極を用い本反応の pH 依存性と, イオン強度依存性を調べた。

2. 方法. 通常のH型電解槽(カソード液 50 ml)を用い, 陽極(Pt板)と陰極(水銀プール, 4.9 cm^2)をイオン交換膜(NAFION)で隔離した。25℃で精製したCO_2を流通しながら定電流(0.1〜3 mA/cm^2)で30〜90分電解後, 生成したギ酸を過マンガン酸塩滴定により分析した。その結果からCO_2還元の電流効率と, 本反応の平均部分電流i_cを求め, 全電流iとi_cとの差をH_2発生の電流i_Hとした。試薬は市販特級$NaHCO_3$, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, NaCl, H_3PO_4を必要により再結晶して用いた。水銀は酸洗後蒸留し, さらに酸洗して用いた。

3. 結果. 1)クロモトロプ酸法により反応生成物はギ酸であることを確認した。
2). CO_2還元の電流効率は, pH大につれて増大し, pH 7〜8 において95%以上に達する。
3). 部分電流i_c, i_Hと電極電位のTafel プロットは直線になった。その結果から, i_c, i_Hを一定としたときの電極電位の値E_c, E_Hを決定できる。図1にイオン強度0.5に対する電極電位とpHとの関係を示した。図から明らかにE_cはpHに依存しない。従ってCO_2のカソード還元の律速過程において, H^+は関与しないことがわかる。一方E_Hは, 約 110 mV/pH なる依存性を示す。N_2流通下でのHg上のH_2発生反応の律速過程は, 酸性〜中性域においてH^+の放電であることが知られているが, CO_2還元と競争的に起るH_2発生も同様な機構で進んでいると思われる。

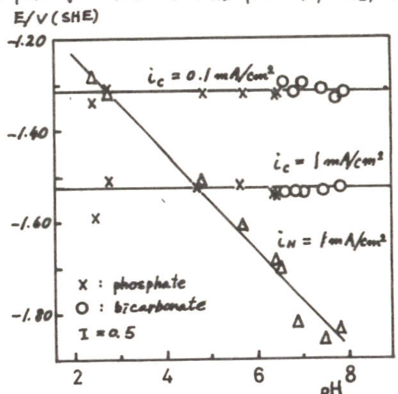


図1. 電極電位のpH依存性

4.) $NaHCO_3$ + NaCl の混合電解液で, イオン強度を一定(1.5M)とし, $NaHCO_3$濃度を0.05〜1.5M とすると, pHは6.6〜7.8になるが, そのときi_c = 1 mA/cm^2に対するE_cの値は一定である。一方$NaHCO_3$のみの電解液で同範囲の濃度でE_cを求めると, 図2に示すような濃度依存性を示す。この傾きが, およそ 64 mV/decade であることから, 本反応は中性のCO_2が電極界面で荷電移動を受けるとしたときの, OHP の電位の近似的な濃度依存 $\Delta\phi_2 \fallingdotseq (RT/F)\Delta \ln c$ とおよそ一致することもわかる。

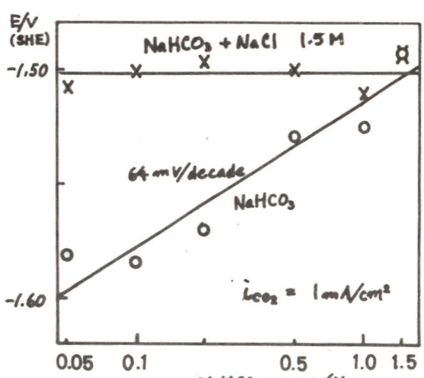


図2. 電極電位のイオン強度依存性.

A216

炭酸水素イオンの電解還元

(鳥取大学工学部) 岩原弘育、○内田裕之、岸上正樹

1. 目的　近年、CO_2ガスを水溶液中で電解還元して、有用な有機化合物として回収する研究が数多く行なわれている。炭酸水素イオンはCO_2ガスに比べると、電解液への溶解度は格段に高く、また、低品位CO_2ガスをアルカリ溶液に吸収させた後利用できるなど、原料供給面でも優れている。しかしながら、1954年 Teeter, Van Rysselberghe らにより、電解還元時の活性種は"分子状"CO_2であり、炭酸水素イオン及び炭酸イオンではないと報告されてから、電解時にはCO_2ガスを連続的に通じるのが常法となっている。

本研究は、従来不活性とされていた炭酸水素イオンを電解還元することを目的とし、現在まで試みられていなかった比較的高濃度のアルカリ金属炭酸水素塩を電解質とし、水銀をカソードとして、CO_2ガスを通じずに電解すると、かなり高い電流効率でギ酸が生成したので、これについて報告する。

2. 実験　内容積約20 mlの電解セルを用い、カソードには水銀プールを、アノードには白金黒付白金板を用い、両極間の隔膜にはカチオン交換膜を用いた。照合電極にはSCEを用いた。電解液には 0.1~2M $KHCO_3$ 水溶液を用い、電解前及び電解時には、CO_2ガスを除去したN_2ガスを通じた。電解生成物は、クロモトロープ酸法により定性分析し、過マンガン酸滴定法により定量した。

3. 結果　0.1M, 1M, 2M $KHCO_3$を電解液とし、定電流密度で30分電解を行なうと、いずれの場合もギ酸の生成が確認された。電流密度と電流効率との関係を図1に示した。0.1M $KHCO_3$では電流効率は非常に低いが、濃度の増加とともに効率は上昇し、約2 mA/cm²で最大を示し94.6%となった。1M $NaHCO_3$の場合も、1M $KHCO_3$と同程度の効率を示したが、K_2CO_3を電解液とするとギ酸はほとんど生成しなかった。1M, 2M $KHCO_3$ともに、電解時にはKアマルガム生成が認められ、電位は時間とともに卑に変化した。さらに長時間電解すると、電流効率は低下したが、そのようすは図2に示したように電流密度、電解液濃度によって異なった。また、あらかじめKアマルガムを生成させておき、これに$KHCO_3$溶液を加えると、解汞時にかなりの量のギ酸が生成することが確認されたので、電解による還元と化学的還元の両方の径路について検討を加えた。

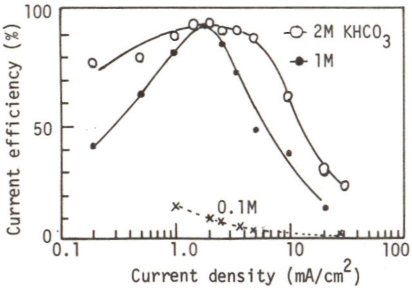


図1. 30分電解時の電流効率

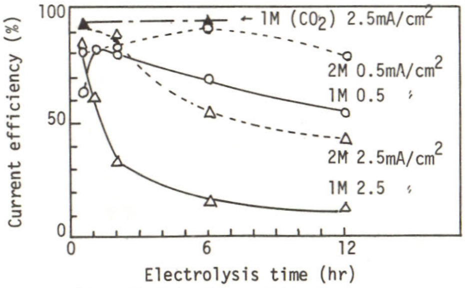


図2. 電流効率の時間的変化

A217

高濃度電解質水溶液の電解挙動

神戸大學工学部 °出来成人 橋本敬 花田年生 金治幸雄

1．水構造が支配的である希薄水溶液と異なり，高濃度水溶液においては，溶質量の増加に伴って，水は，溶解媒体としての役割から，1成分としての性格を強め，その構造，物性も純水とは異なる。[1] 含水量低下によるバルク水の減少は，溶媒和（水和）を不完全にするため，イオン間相互作用に変化をもたらすと共に，水－水間相互作用に希釈されていたイオン－水間相互作用を顕在化し，溶液物性にも大きく影響を与える。[2] これら高濃度溶液中の水と同状況下にあると考えられるものには，生体中の水，腐食層内の水，イオン交換膜中の水などがあり，興味ある対象である。

今回は，このような高濃度水溶液中の水の状態変化の影響を受けると考えられる水素電極反応について，溶液化学の立場からのアプローチを試みた。

2．対象とした電解質水溶液は，$Ca(NO_3)_2-H_2O$ 系，$CaCl_2-H_2O$ 系であり，各々，水/電解質比 6～30までの濃度域で測定を行った。試料溶液は，市販試薬特級品を二回蒸留水に溶解し所定の濃度とした。分極曲線の測定は，回転円板電極を用いて定電位法により行い，$1/i$ v.s. $1/\sqrt{\omega}$ のプロットより i_r をもとめ，η との Tafel プロットより，b，i_0 を算出した。電極には，Ni，Pt を用いた。

3．各電位における $1/i$ v.s. $1/\sqrt{\omega}$ のプロットは，直線性を示し，直線回帰により i_r をもとめた。$\log i_r$ と η とのプロットもよい直線性を示し，直線回帰により Tafel 係数 a，b をもとめ，$\log i_0$ を算出した。各々の直線回帰時の相関係数は，0.99 以上であった。

$CaCl_2-H_2O$ 系における Ni 電極上での水素発生反応の b 係数，及び $-\log i_0$ の $H_2O/CaCl_2$ 比による変化を Fig.1 に示した。$-\log i_0$，b 係数も共に $H_2O/CaCl_2$ 比により大きく変化しており，高濃度になるに従って b 係数の増加，i_0 の減少の傾向が認められた。b，i_0 共に，$H_2O/CaCl_2$ 比 16 以上の低い濃度で，一定値に近づいており，この濃度付近を境に反応機構に変化のあることを示唆している。すでに報告したように[1] ラマン，水蒸気圧の測定から，16以下の低含水量領域において，水分子に顕著な変化が認められることとも対応する。これらの電解挙動の濃度変化は，電極を Pt に変えても認められた。

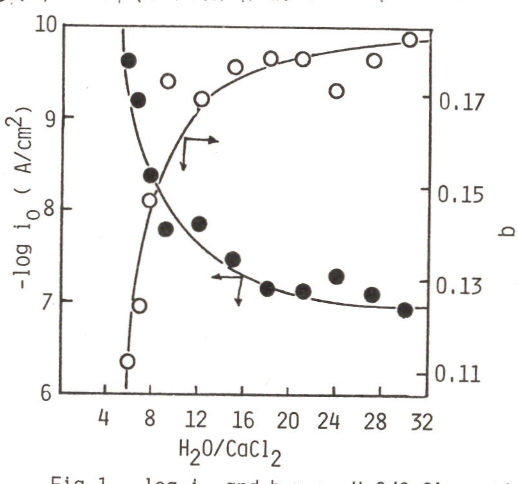


Fig.1 $-\log i_0$ and b v.s. $H_2O/CaCl_2$ ratio

1）出来，平野，横井，金治，電化'79年秋季年会発表，

2）出来，中田，金治，日化，1979，805，

A 218

三座及び二座配位子からなるCo(III/II)-錯体の電極反応

東工大・総合理工

○大坂武男，小山昇，山口秀一郎，松田博明

(目的) 前報[1-3]で，三座配位子であるジエチレントリアミン(dien)，エチレンジアミン-N-酢酸($edma^-$)及びイミノ二酢酸(ida^{2-})のCo(III/II)-錯体系の電極反応を検討し，電極反応の速度論的パラメータは配位基の種類によって著しく異なることがわかった。そこで本報告では，二座配位子である1,2-プロパンジアミン(1,2-pn)及びグリシン(gly^-)のCo(III/II)-錯体系の電極反応の速度論的パラメータを測定し，これら二座及び三座配位子からなるCo(III/II)-錯体系の電極反応と錯体の構造との相関性を調べることを目的とした。

(方法) すべての実験は，トリス-Co(II)錯体が溶液中に支配的に存在する溶液組成で行なった。測定方法及び結果の解析方法は前報[1-3]と同じである。

(結果) 得られた電極反応の速度論的パラメータ(k_0，α)及び可逆半波電位($E^r_{1/2}$)を三座配位子からなる錯体について前報[1-3]で得られた結果とともにTable 1.に示す。これより，k_0は配位しているチッ素原子の数が多くなる程大きくなる傾向があることがわかった。Fig.1より，ここで用いた一連の錯体系においては$\log(k_0)_{corr}$と配位しているチッ素原子の数との間にはほぼ直線関係が成り立つことが明らかとなった。また，Co(III/II)-edma及びida系においては，cis体及びtrans体の幾何異性体の速度論的パラメータが異なることがわかった。特にCo(III/II)-ida系では，k_0がほぼ2ケタ違うがこの理由は明らかでない。

TABLE 1. REVERSIBLE HALF-WAVE POTENTIALS AND KINETIC PARAMETERS OF THE ELECTRON TRANSFER REACTIONS OF Co(III/II) REDOX COUPLES IN 1.0 M SUPPORTING ELECTOLYTES AT 25°C.

Redox System	$E^r_{1/2}$/V vs. SCE	k_0/cm s^{-1}	α_c	Medium
mer-$Co(dien)_2^{3+/2+}$	−0.448	$(7.8\pm0.1)\times10^{-1}$ (a)	0.66±0.05	0.1 M dien, $NaClO_4$
cis(O)-$Co(edma)_2^{1+/0}$	−0.279	$(3.4\pm0.1)\times10^{-3}$ (b)	0.70±0.02	0.02 M Hedma, NaCl
trans(O)-Co $edma)_2^{1+/0}$	−0.267	$(8.5\pm0.1)\times10^{-3}$ (b)	0.58±0.02	0.02 M Hedma, NaCl
trans(O)-$Co(edma)_2^{1+/0}$	−0.263	$(8.5\pm0.1)\times10^{-3}$ (b)	0.59±0.02	0.02 M Hedma, $NaClO_4$
$Co(edma)_2^{0/1+}$	−0.281	$(3.0\pm0.1)\times10^{-3}$ (b)	0.31±0.02 (c)	0.02 M Hedma, NaCl
cis(N)-$Co(ida)_2^{1-/2-}$	0.115	$(1.1\pm0.2)\times10^{-2}$ (b)	0.46±0.04	0.01 M H_2ida, KNO_3
trans(N)-$Co(ida)_2^{1-/2-}$	0.027	$(4.0\pm0.1)\times10^{-4}$ (b)	0.47±0.02	0.01 M H_2ida, KNO_3
$Co(1,2\text{-}pn)_3^{3+/2+}$	−0.465	$(6.2\pm0.1)\times10^{-1}$ (a)	0.68±0.05	0.1 M 1,2-pn, $NaClO_4$
mer-$Co(gly)_3^{0/1-}$	−0.056 (d)	$(9.2\pm0.1)\times10^{-5}$ (b)	0.51±0.02	0.05 M gly, $NaClO_4$

(a) galvanostatic double-pulse method
(b) normal pulse polarographic method
(c) anodic transfer coefficient(α_a)
(d) L.Hin-Fat and W.C.E.Higginson, J. Chem. Soc. (A), 1967, 298.

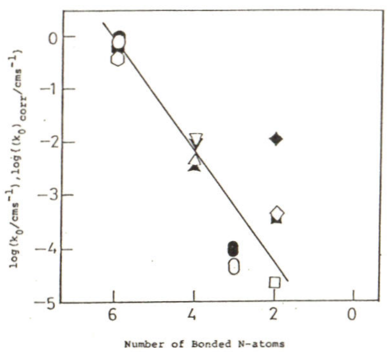


Fig.1 Correlation between the standard rate constants and the number of bonded nitrogen donor atoms. (●,○): mer-$Co(dien)_2^{3+/2+}$, (⬢,⬡): $Co(1,2\text{-}pn)_3^{3+/2+}$, (▼,▽): trans(o)-$Co(edma)_2^{1+/0}$, (▲,△): cis(o)-$Co(edma)_2^{1+/0}$, (◆,◇): cis(N)-$Co(ida)_2^{1-/2-}$, (■,□): trans(N)-$Co(ida)_2^{1-/2-}$ and (⬮,⬯): mer-$Co(gly)_3^{0/1-}$. The solid and open symbols denote the measured values, k_0, and the values calculated by the Frumkin correction, $(k_0)_{corr}$, respectively.

1) 大坂，小山，松田，第23回ポーラログラフ討論会要旨集，P.34.
2) 大坂，山口，松田，電気化学協会第47回大会要旨集，P.96.
3) 大坂，小山，松田，電気化学協会第47回秋季大会要旨集，P.57.

A 219

電極被覆高分子膜中における電荷移動の定量的取り扱い

東京工業大学大学院総合理工学研究科

小山昇，錦善則，山口彦一郎，徳田耕一，松田博明

（1. 目的）

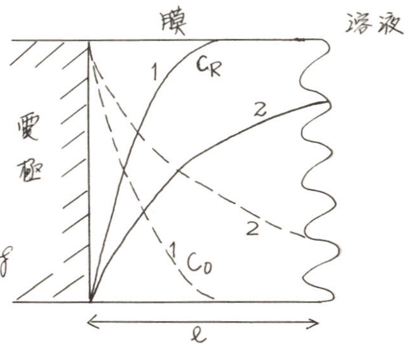
電極表面被覆膜中の酸化還元活性種の電気化学的応答は，電極と膜内の化学種との間の電荷移動反応，膜内の化学種間の電荷移動反応および膜内のイオン移動によって制御されるので，この機構の定量的取り扱いを試みる。

（2. 方法）

basal plane pyrolytic graphite（BPG）電極上をポリ（4-ビニルピリジン）（PVP）で被覆し，酸性溶液中で多価陰イオン錯体，$Mo(CN)_8^{4-/3-}$ や $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ を静電力によって膜に挿入・固定させる，また配位結合によって錯体 $Fe(CN)_5(H_2O)^{3-/2-}$ を固定させることによって高分子化合物修飾電極を調製する。測定には，ポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー（PCA），ポテンシャルステップ・クロノクーロメトリー（PCC）クロノポテンシオメトリー（CP），ダブルパルス・ガルバノスタティック法（DPGS）を用いた。

（3.結果）

修飾電極を支持塩 0.2 M CF_3COONa（pH = 1.5）のみを含む溶液に浸し，i ~ V 曲線の応答を調べた。電極表面に被覆した高分子膜に含まれる酸化還元活性種間の電荷移動過程は，被覆膜が比較的厚い場合，フィックの第二法則に従うことがわかり，酸化体還元体の濃度分布は，図の様になる。電荷移動反応は，電解時間の経過とともに半無限拡散から有限拡散へ移行する。電荷移動の律速過程は，膜中のカウンターイオンの移動と考えられ，見かけの拡散定数はそれぞれ次式による working curve の curve-fitting 法によって求められた。



PCA：
$$\frac{i(t)}{nF} = \frac{C_0^\circ\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi t}}\left\{1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp\left(-\frac{n^2 l^2}{D_0 t}\right)\right\}$$

PCC：
$$\frac{q(t)/nF}{2C_0^\circ\sqrt{D_0}\sqrt{t}/\sqrt{\pi}} = 1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\left[\exp\left(-\frac{n^2}{\chi^2}\right)-\frac{\sqrt{\pi}\,n}{\chi}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{n}{\chi}\right)\right]$$

CP：
$$\frac{i_0}{\sqrt{\tau}} = \frac{nF\sqrt{\pi}\sqrt{D}\,C_0^\circ}{2}\left[1+2\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\exp\left(-\frac{n^2}{\theta^2}\right)-\frac{n}{\theta}\sqrt{\pi}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{n}{\theta}\right)\right]\right.$$
，ただし $\theta=\frac{\sqrt{D\tau}}{l}$.

求められた拡散定数は，10^{-7} ～ 10^{-10} $cm^2 s^{-1}$ の値であった。また膜中レドックス活性種と電極間の電極反応速度定数は，DPGS 法によって測定された。

A 220

高分子修飾電極の電極触媒反応に関する定量的取り扱い

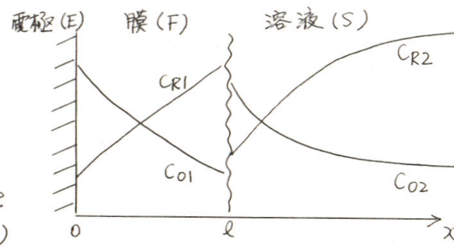
東京工業大学大学院総合理工学研究科

小山昇，佐藤馨一，松田博明

（1. 目的）　被覆膜中に酸化あるいは還元の能力を有する錯体を挿入・固定した時，これらの活性点が液相中の化学種の酸化還元反応に対する電極触媒として作用することを報告してきた[1~2]。被覆膜電極の電極触媒能を評価するために，電極と膜内の化学種との間，膜中の化学種間および膜表面化学種と溶液内化学種との間の電荷移動反応に関する反応機構と速度論的パラメーター決定のための理論式を確立する。

（2. 方法）　回転電極法による反応系の定量的理論的取り扱いをおこなった。得られた理論式と実験より得られた電流電圧曲線との比較をおこなった。

（3. 結果）　全電極反応に対する濃度分布図は右のようになる。それぞれ次の境界条件が成り立つ。



(I) 膜中：$D_1\dfrac{d^2C_{O1}}{dx^2}=0$，$D_1\dfrac{d^2C_{R1}}{dx^2}=0$

E/F との境界面での電極過程，$R1 \rightleftarrows O1+ne$

$(i/nF)=D'(dC_{R1}/dx)=-D'(dC_{O1}/dx)$

(II) 溶液中：

$$\begin{cases} D_{O2}\dfrac{d^2C_{O2}}{dx^2}-v_x\dfrac{dC_{O2}}{dx}=0 \\ D_{R2}\dfrac{d^2C_{R2}}{dx^2}-v_x\dfrac{dC_{R2}}{dx}=0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x=l\ ;\ C_{O2}=C_{O2}^{F/S},\ C_{R2}=C_{R2}^{F/S} \\ x\to\infty\ ;\ C_{O2}\to C_{O2}^{0},\ C_{R2}\to C_{R2}^{0} \end{cases}$$

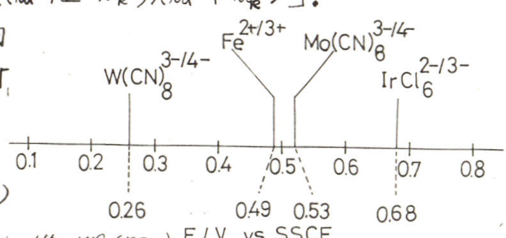
F/S の境界面で $-D_{O2}\left(\dfrac{dC_{O2}}{dx}\right)_{x=l}=D_{R2}\left(\dfrac{dC_{R2}}{dx}\right)_{x=l}=-D'\left(\dfrac{dC_{O1}}{dx}\right)_{x=l}=D'\left(\dfrac{dC_{R1}}{dx}\right)_{x=l}=\dfrac{i}{nF}$ が成立し電荷移動反応；$O1+R2 \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} R1+O2$ が起り，次の一般式が導入される。

$(1-K)i^2-\left[i_d'\left(\dfrac{i_d^a}{i_k}\right)+(i_d^a+Ki_d^c)+\dfrac{K+e^{\xi_1}}{1+e^{\xi_1}}i_d'\right]i+\dfrac{e^{\xi_1}i_d^a-Ki_d^c}{1+e^{\xi_1}}i_d'=0$，ここで $\xi_1=(nF/RT)(E-E_1^0)$，$K=k_b/k_f$，$i_d'=nFD'C_{av1}/l=nFD'\Gamma/l^2$，$i_k^f=nFk_fC_{av1}C_{R2}^0$，$i_k^b=nFk_bC_{av1}C_{O2}^0$，$i_d^a=0.62nFD_{R2}^{2/3}C_{R2}^0\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$，$i_d^c=0.62nFD_{O2}^{2/3}C_{O2}^0\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$.

$i_d'\to\infty$ の条件下で次式が成立する。

$i=\dfrac{i_{lim}^a}{1+e^{-\xi}}-\dfrac{i_{lim}^c}{1+e^{\xi}}$，ここで $1/i_{lim}^a=1/i_d^a+1/i_k^f$，$1/i_{lim}^c=1/i_d^c+1/i_k^b$，$\xi=(nF/RT)[E-E_{1/2}]$，$E_{1/2}=(E_{1/2}^r)_1+(RT/nF)\ln[(i_d^a+Ki_k^f)/(i_d^a+i_k^f)]=(E_{1/2}^r)_1-(RT/nF)\ln[(i_d^c+K^{-1}i_k^b)/(i_d^c+i_k^b)]$。

$W(CN)_8$，$Mo(CN)_8$，$IrCl_6$ 錯体の被覆膜電極を回転電極として，液相 $Fe^{2+/3+}$ アコイオンに対する対流ボルタモグラムに関して調べた。



1) N. Oyama, F.C. Anson, Anal. Chem., 52, 1192 (1980)

2) N. Oyama, K. Sato and H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 115, 149 (1980).

A 221

ニッケルフタロシアニン4スルホン酸塩のカソード反応（Ⅰ）

東北大工　岩淵幸弘，佐々木英夫，外島忍

<u>目　的</u>　フタロシアニン4スルホン酸ソーダのニッケルやコバルト錯体は炭酸ガスの電解還元において触媒作用を示す。本研究ではその機構を明らかにする上で重要であるフタロシアニン錯体自体の還元挙動を、ニッケル錯体（Ni-TSP）について、主にサイクリックボルタムメトリーにより明らかにする。

<u>方　法</u>　試験電極に水銀プール、対極に白金線、参照電極に飽和カロメル電極を用いた。溶液には0.1～1 mMのNi-TSPを含む0.05 M Na_2SO_4 溶液を用い、微量の H_2SO_4 水溶液を添加してpHを調整した。測定は全て窒素ガス雰囲気下で行った。ボルタモグラムの測定前、電位を最適な初期電位に保ち窒素ガスで液を10分間バブリングした。窒素ガスは加熱還元銅上を通し、蒸留水からなる洗浄ビンを通してからセルに通気した。

<u>結　果　と　考　察</u>　Fig.1 に典型的なボルタモグラムを示す。−0.2V，−0.6V，−1.1V付近にA，B，Cの三つの波が観測される。各波について以下のようなことが明らかになった。　1．A波．カソード波とアノード波を示す可逆的な波であり、両波のピーク電位の差 ΔE_p $(=E_p^a-E_p^c)$ は掃引速度に無関係に15 mV程度であった。ピーク電流は掃引速度の1次に比例し、$I_p/v = 6.0\times10^{-5}$ [A][V/S]$^{-1}$ であった。このような波の挙動は反応種が電極に強吸着したままでのRedox反応に似ている。波の電気量は $17\sim27\times10^4$ μC/m^2 であり、ほぼ 2×10^{-6} mole/m^2 の吸着量になる。このような反応に対してLaviron[1)]らによって提出された式，$I_p = 9.4\times10^5\, A n^2 v \Gamma_0(t)$.(1) に基いて、$n=1$ として計算すると、$I_p/v = 5.6\times10^{-5}$ [A][V/S]$^{-1}$ となり実験結果とよい一致を示した。

2．B波．波の型はかなり非可逆的であり、アノード波はA波のアノード波と重なって、正確に測定出来なかった。ピーク電流は掃引速度の1/2次に比例し，$I_p/v^{1/2} = 1.8\times10^{-5}$ [A][V/S]$^{1/2}$（v：0.01～0.2 V/S）となった。非可逆波に対するピーク電流の式，$I_p = 3.0\times10^8 n(\alpha n_a)^{1/2} A\cdot D^{1/2}\cdot C\cdot v^{1/2}$.(2). において，$n=1$，$\alpha n_a = 0.3$（ポーラログラムの測定で定められた値），$A = 0.3\times10^{-4}$ m^2，$D = 10^{-9}$ m^2/S，$C = 10^{-4}$ M を入れて計算すると $I_p/v^{1/2} = 1.5\times10^{-5}$ [A][V/S]$^{-2}$ となり実験結果とよい一致を示した。

3．C波．ここでは水素ガスの発生することが観測された。電流値は触媒の拡散電流よりはるかに大きな値（但しpHに依存する）を示し、再生反応を伴う水素発生の波である。(2)式を用いてプロトンの拡散電流として計算すると実験値をよく説明することが分った。

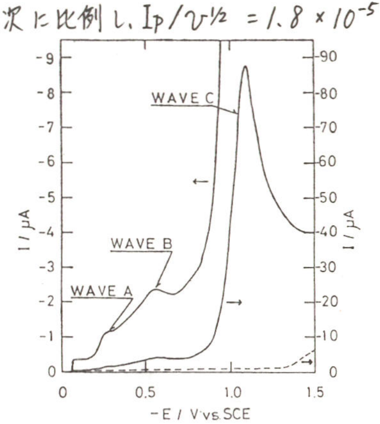


Fig.1 Cyclic voltammograms of 0.1 mM NiTSP on Hg in 0.05 M Na_2SO_4 (pH 3.5). Sweep rate, 0.16 V/s; Surface area, 0.3 cm^2.

1) Laviron, E. Collect, Czech, Chem. Commun. <u>1971</u>, 36, 363-376.

A222

ニッケルフタロシアニン4スルホン酸塩のカソード反応(II)

東北大工 佐々木英夫，岩渕幸弘，外島忍

目的　前講演においてニッケルフタロシアニン4スルホン酸イオンが水銀電極に吸着したり，水素発生に対する触媒作用を示すことを述べた。ここでは水銀電極のかわりに固体電極として鉛電極を用いて触媒作用や錯体と電極との相互作用について検討する。

方法　99.9999％高純度鉛を多少の水素ガスの存在する真空ライン下で溶解させ所定の寸法の丸棒に成形し，エポキシ樹脂でガラス管に封じたものを試験電極とした。測定条件は前講演と同じである。

結果と考察　Fig.1 に典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。鉛の溶解電位が-0.5~-0.55V にあるので安全のため初期電位を-0.7V にセットした。Fig.1に示した波は水銀電極上で観測されたC波に対応する。波はアノード波の見られない完全な非可逆波であり，ピーク電流値は触媒の拡散電流よりはるかに大きい。ピーク電流 I_p，ピーク電位 E_p，電気量 Q の掃引速度 v に対する変化をFig.2に示す。Q の値がかなり大きいことや v への依存性が見られることから，この波は電極に吸着した反応種によるものではないことが考えられる。前講演同様にピーク電流に対する非可逆波の理論式を適用すると，$n=2$, $\alpha n_a=0.5$, $C=7.94\times10^{-4}$ M (pH 3.1 におけるプロトン濃度) に対して $I_p v^{-1/2}=0.24$ [mA][V/s]$^{-1/2}$ となり，実験値に近い値が得られた。αn_a は $E_p-E_{p/2}$ より 0.40~0.54，E_p vs. $\log v$ より 0.32 と求まった。これらのことはC波が下記の(I)，(II)式のような二段の電子移動反応によると考えられる。但しここで[NiTSHP]は $[NiTSHP]^{3-}=[NiTSP]^{4-}+H^+$ の酸解離平衡(pKa~4.5)によって存在している酸性スルホン酸イオンであり，[NiTSHPH]はリガンドにプロトン付加した型を示す。

$$[NiTSHP]^{3-} + H^+ + e \longrightarrow [NiTSHPH]^{3-} \qquad (I)$$

$$[NiTSHPH]^{3-} + H^+ + e \longrightarrow [NiTSHP]^{3-} + H_2\uparrow \qquad (II)$$

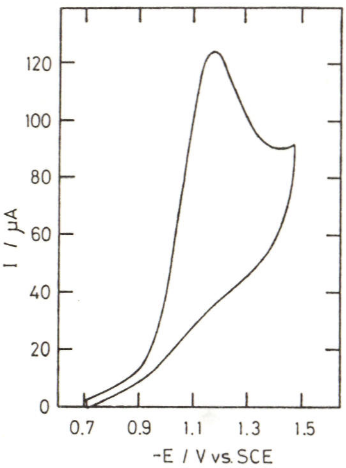


Fig.1 Cyclic voltammograms of 0.1 mM NiTSP on Pb in 0.05 M Na_2SO_4(pH 3.1). Sweep rate, 0.15 V/s; Surface area, 0.071 cm^2.

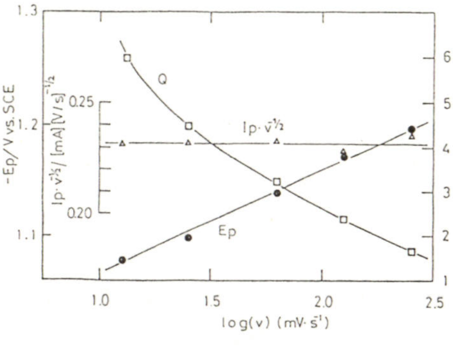


Fig.2 E_p, $I_p v^{-1/2}$, and Q vs. log(v).

A 223

水およびアセトニトリル溶液中におけるEu^{3+}-cryptand/Eu^{2+}-cryptand系の電極反応速度パラメータ

東京工業大学工学部 ○小泉則彰, 森憲作, 青柳茂

1. 目的　これまでの我々の測定及び調査結果に依れば、高速電極反応速度定数を、定電流二重パルス(gdp)法及びファラデー整流(fr)法を用いて水銀電極上で測定した場合、一致した結果の得られる反応は水溶液系の3例に限られ、非水溶液系においては皆無である。そこで我々は水溶液及び非水溶液系のいずれにおいても測定可能な電極反応につき、上記2方法によって得られた速度定数を比較することが必要と考え、その目的に叶った酸化還元系として$Eu^{3+/2+}$-cryptandを選んだ。この系の水溶液中における電極反応は、一電子可逆過程であることが最近Weaverら[1]により報告されており、またこの種のcryptand錯体は、非水溶液中でより安定であることが知られている。本研究では、まず$Eu^{3+/2+}$-cryptand系のアセトニトリル(AN)溶液中でのポーラログラフィックな挙動を調べ、水及びAN溶液中でgdp法及びfr法による電極反応速度の測定を試み結果の比較検討を行なうことを目的とする。

2. 実験　錯体は、無水$Eu(ClO_4)_3$と市販の(2,2,2)-cryptand (cry.)をAN中で混合することにより合成した。[2]水溶液中での測定には、AN中で電解生成したEu^{2+}(2,2,2)-cry.を使用した。溶液条件を表1.に示す。動作電極は、サイクリックボルタンメトリーには吊下げ水銀電極を、その他の電気化学的測定には、滴下水銀電極を用いた。参照電極は、溶媒がANの時は、Ag/0.01M $AgNO_3$, 水の場合には、飽和甘こう電極を使用した。測定及び溶液の調整はすべて窒素下で、また22℃に保った室内で行った。

3. 結果　結果を表1.に示す。以下特徴的な点のみ列記する。(1) gdp法による式量標準速度定数k^0は溶液条件にかかわらずほぼ1 cms^{-1}であった。(2)一方、frポーラログラムには2つの型があった。(図1-I, II)　Iは30k～100kHzで既に周波数依存性が見られ、形の上からは$\alpha \approx 0.5$の比較的速度の遅い場合に対応する。またIIは100k～500kHzで周波数依存性が無く、形の上からは$\alpha \approx 0$の場合に対応する。(3)しかし乍ら、I, IIのいずれもfr法の理論式と一致せず、速度パラメーターを見積ることは出来なかった。

図1-I

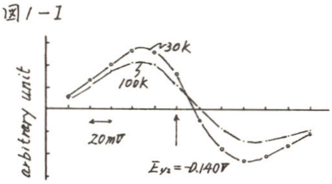


図1-II

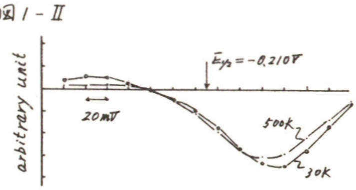


表1.

system	solution		gdp k^0 cms^{-1}	gdp α	fr pattern
$Eu^{3+/2+}$(2,2,2) cry.	0.1M TBAP	AN	1.1	—	I
		AN+W(0.16)	0.8	—	II
		W	1.1	0.06	II
$Yb^{3+/2+}$(2,2,1) cry.	0.1M TEAP	AN	0.8	—	II
		W	—	—	II

(1) M. J. Wearer et al., JACS, 102 (1980) 2278.
(2) M. Ciampolini et el., JCS Dalton Trans., 2 (1979) 974.

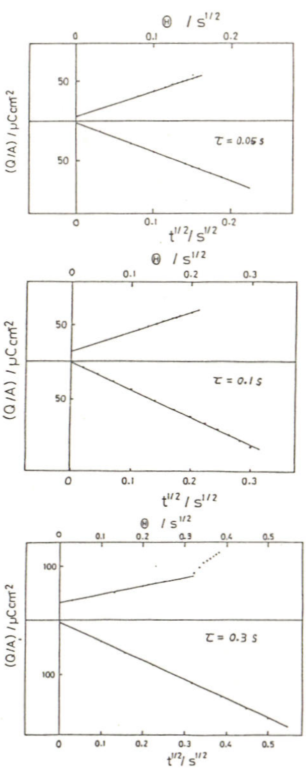
A 224　　エチレンジアミン中での各種金属イオンのアマルガム化反応

東京工業大学工学部　　°平野敏雅，播磨 裕
菅 耕作，青柳 茂

1.目的　水銀吊下電極（HMDE）を用いて、エチレンジアミン中における各種金属イオンのアマルガム化反応に対するサイクリックボルタンモグラムを測定すると、不規則な酸化溶出波がいずれの金属の場合にも観測されることについては既に報告した[1]。この現象の原因を明らかにするために、Cd^{2+}のアマルガム化反応における反応物質のHMDEおよびアマルガム吊下電極(HADE)への吸着挙動を、主にポテンシャルステップ法により調べた結果につき報告する。

2.方法　電気化学的測定は、前報と同様にして行なった。Cdアマルガムは、0.1M $CdNO_3$水溶液の電解還元によって調製し、濃度は電気量から決定した。ダブルポテンシャルステップクロノアンペロメトリー及びクロノクーロメトリーの測定には当研究室自作の装置を用いた。電流および電気量の時間変化は、川崎エレクトロニカHR-1200トランジェントメモリーによって記憶し、X-Yレコーダーによって記録した。

3.結果　0.93mM Cd^{2+}イオンを含むエチレンジアミン溶液中において電位を−0.6V→−0.9V→−0.6Vと変化させた場合のダブルポテンシャルステップクロノクーロメトリーの結果を図に示す。上から、−0.9Vの電位に保った時間τがそれぞれ0.05，0.1および0.3Sの場合の還元側電気量Qと$t^{1/2}$、および酸化側電気量Q_nと$\theta=\tau^{1/2}+(t-\tau)^{1/2}-t^{1/2}$との関係を示したものである。ここでtは電解開始後の時間である。Q_n側の切片がQ側の切片よりも大きくなっていることから、還元体の吸着がおこっていることがわかる。切片の差から求めた吸着量はτに比例して増大することがわかった。一方、τの増大とともに酸化側の電気量Q_n vs. θの勾配が著しく減少する結果が見られる。この現象は還元体の吸着に伴なって、水銀バルク中に拡散してゆくCdの量が減少したものと考えられる。この点を考慮して求めた還元体の吸着量もτに比例するという結果が得られたが、切片から求めた吸着量に比較して4倍程度大きな値になった。このことは、切片に現れた吸着種(a)以外に、別の吸着種(b)が存在することを示唆している。図においてτ=0.3Sの場合に、酸化側において$\theta=0.3S^{1/2}$付近で見られる急激な電気量の増大はサイクリックボルタンメトリーにおける不規則波に対応しているものと考えられる。HADE(1mM Cd)を用いたポテンシャルステップクロノアンペロメトリーの実験結果は、酸化電流の指数関数的減少を示した。これらの結果は、サイクリックボルタンモグラムに現れた不規則波が、還元体の強い吸着に基づくことを示唆しているが、Hg電極の流動の可能性を否定するものではない。この点について検討する。



1) 平野，播磨，菅，青柳，電化協会'80年秋季大会講演要旨集 P.43

A 225

ミセルに可溶化された物質の電極反応

東京工業大学 工学部 °島崎 洋，大沢 康彦，青柳 茂

1．目的 ミセルに可溶化された化学種の関与する溶液内電子移動反応については数多く検討されているが，電極反応についてはこれまで体系立った研究がない。一般にミセルに可溶化された物質はミセル内部と水相とに分配され，その間で常に交換が起こっていると考えられているので，電極反応の機構について次のような図式が考えられる。

$$
\begin{array}{ccc}
\mathrm{DRPZ(M)} & \rightleftharpoons & \mathrm{DRPZ^{+}(M)} + e^- \\
\downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\
\mathrm{DRPZ(W)} + \mathrm{Micelle} & \rightleftharpoons & \mathrm{DRPZ^{+}(W)} + \mathrm{Micelle} + e^-
\end{array}
$$

DRPZ(M) はSDSミセルに可溶化されたジヒドロフェナジン誘導体，DRPZ(W) は水相のそれを示す。置換基の疎水性を変化させることにより，上記の分配平衡を変化させたときの$\mathrm{DRPZ^+}$/DRPZ 酸化還元系の電極挙動の変化を調べることにより，電極反応機構を検討することを目的とする。

2．実験 ジヒドロフェナジン誘導体としてはメチル置換体（DMPZ），エチル置換体（DEPZ），プロピル置換体（DPPZ），およびブチル置換体（DBPZ）を用いた。SDS濃度は0.1Mとし，支持電解質として0.2M Li_2SO_4を用いた。動作電極には白金，参照電極には飽和甘コウ電極を用いた。測定法はサイクリックボルタンメトリー（CVA），ポテンシャルステップクロノアンペロメトリー（CA），および定電流ダブルパルス法(GDP)である。

3．結果 4種のジヒドロフェナジン誘導体はアセトニトリル中で可逆な一電子酸化波を示すことが確認された。

SDSミセルに可溶化されたDMPZの電極反応はCVA法およびCA法により，可逆であることが確認された。拡散係数は 8.3×10^{-7} $cm^2 s^{-1}$ であった。DMPZは水に不溶であることから，この値はミセルの拡散係数であると考えられる。GDP法における η vs. $t_1^{1/2}$ プロットは通常のredox系と同様の傾向を示し，直線の勾配はCVA法およびCA法から求めた拡散係数による計算値と一致した。この結果は数μSの時間帯で単純な拡散過程が成立していることを示す。この時間帯では上記の分配平衡は成立していないと考えられるので，大部分ミセルに可溶化されたまま電極反応を行なうという結論が得られる。電子移動過程は非常に速く，式量標準速度定数は 1.1 $cm\,s^{-1}$ であった。

一方，DEPZの系ではCVA法において準可逆な波が得られ，さらに大きな置換基を導入するとピーク電流が急激に減少する。このことは反応物質の疎水性の増加につれて遅くなるような過程が電荷移動に先行することを示唆する。先行過程としてはDRPZのミセルからの解離，あるいはミセル表面への移動などの過程が考えられる。

A 226　　水銀電極上に吸着したチトクロムC3の電気化学的挙動

横浜国大・工、静岡大・教育、分子研
今林慎一郎、溝田春夫、仁木克己、八木達彦、井口洋夫

〔目的〕硫酸還元菌、宮崎のチトクロム c_3(cyt. c_3)は、分子量約13000の４ヘムタンパク質で、水銀電極上で直接、可逆に１電子４段階反応を行なうことが明らかにされている。本研究は、水銀電極上に強く吸着しているcyt. c_3の電気化学的挙動を明らかにすることを目的としている。

〔実験〕硫酸還元菌、宮崎より抽出したcyt. c_3の0.03Mリン酸緩衝溶液(pH 7.0)を試料とした。水銀電極上の吸着種の電気化学的挙動の測定には、ポテンシャル・ステップ・クロノクーロメトリー、位相弁別型交流ポーラログラフィー及びサイクリック・ボルタンメトリーを用いた。測定は、25°Cで、DMEおよびHMDEを用い、飽和甘汞電極を参照電極として行なった。

〔結果〕位相弁別型交流ポーラログラフィーによる測定では、測定周波数1kHz以上で反応種の拡散に基づく抵抗が無視できる。このときの容量ピークは、吸着種の電子授受反応による容量と考えられる。測定周波数2kHzの交流ポーラログラムから、吸着種の反応による容量C_aを評価し、Laitinen－Randlesの式

$$n = C_a / nFA\beta\alpha^2\Gamma \qquad \beta = nF/RT$$

α：還元率(=0.5)、A：電極面積、Γ：吸着量

から、吸着種の反応電子数$n=1.3$が得られた。ここで、βのnには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$n=0.64$を用いた。

ポテンシャル・ステップ・クロノクーロメトリーにおいては、反応物質が吸着する場合、電気量Qと電解時間t、吸着量Γの間には、次式が成立する。

$$Q = \frac{2nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} + Q_{dl} + nFA\Gamma$$

Q_{dl}：電気二重層の充電量、A：電極面積、D：拡散定数

Qを$t^{1/2}$に対してプロットしたQ切片より、吸着種の反応電子数nが得られ、酸化還元電位をはさんでカソード方向のステップにおいて$n=4$、アノード方向のステップにおいて$n=0$であった。このときのQ_{dl}の評価には、同様の構造、分子量を有し、測定電位での反応を無視できるcyt. cを用いた。以上、二つの測定法において、異なったnの値が得られる。

ところが、吸着種のサイクリック・ボルタモグラムより、一度還元された吸着種は電気化学的に不活性になることがわかった。また、交流ポーラログラムより、不活性になった還元型の吸着種の脱着はないことがわかった。HMDEを用いてポテンシャル・ステップ法によって短い時間の反応による容量C_aを測定し、100msにおいて$n=2.5$を得た。また、時間がたつほどnの値が減少することがわかった。この結果、交流ポーラログラフは電解しながら測定しているので、電極表面上に吸着されている還元型cyt. c_3の不活性化のため、反応電子数nが小さく出ることがわかり、より短い時間の測定では$n=4$が得られると予想される。これらの結果から、吸着種が可逆的に電極反応をするLaitinen－Randlesのモデルから得られる電子数よりcyt. c_3の電子数が小さくなることが、合理的に憶測できる。

A 227　　水銀電極上に吸着したチトクロムC3の速度論的研究

横浜国立大学工学部　　濱田春夫，仁木克己
静岡大学教育学部　　八木達彦
分子科学研究所　　井口洋夫

目的　　硫酸還元菌宮崎より抽出されたチトクロムC3（Cyt. C3）は4つのヘムを有する蛋白で，生体内の電子伝達体として重要な役割を果しており，電気化学的に他の蛋白には見られない特異な性質を持っている。このCyt. C3の電気化学的性質，特に電極反応速度を知ることは電子伝達の機構を明らかにする上で重要である。ここではCyt. C3の電気化学的挙動と反応速度を明らかにする。

方法　　水銀電極上への Cyt. C3の吸着挙動は位相弁別型交流ポーラログラフィー（PSACP）およびサイクリックボルタンメトリーで調べた。電極反応速度は定電流二重パルス法を用いて測定した。測定はPH7 の0.03M リン酸緩衝液中で，25°Cで行なった。作用電極としてつり下げ水銀滴電極を用いた。

結果　　図1はPSACPで測定した容量成分を示し，図中aは水銀電極上に酸化型Cyt. C3が飽和吸着したとき得られたもので，bは吸着したCyt. C3を一たん還元した後測定して得られたものである。bは吸着種の反応容量のピークがみられず，ピーク前後の二重層容量は変化していない。このことから，吸着したCyt. C3は一たん還元されると電気化学的活性を失ない，かつ脱着しないことがわかる。

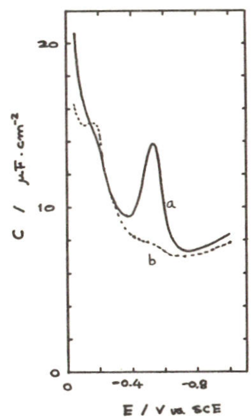


図1 チトクロムC3が水銀電極に吸着した時の微分容量と電位の関係

図2は多重掃引した時のサイクリックボルタモグラムである。ピーク電流は掃引速度の平方根に比例し，沖合いから拡散してくるCyt. C3のピークに対応する。このことは図1の結果とあわせ，水銀電極上で電気化学的に失活したCyt. C3の膜を通して反応が起っていることを示している。

Cyt. C3の電極反応速度の測定は，上記の結果から水銀電極上に吸着したCyt. C3を一たん還元し,電気化学的に失活させたのち行なった。Cyt. C3のポーラログラムは一段波を示し，その限界拡散電流および log プロットから の nの値としてそれぞれ4，0.64が得られている。これは近接した4つの可逆一電子反応からなるためであることが明らかにされている。この一段波の半波電位における速度定数は，定電流二重パルス法で約0.7 $cm \cdot s^{-1}$ と測定された。また，過電圧と時間の平方根をプロットすると直線になり，傾きは，酸化型と還元型の濃度比を決定する時の n を0.64，移動する電子数を4として計算した値に近かった。

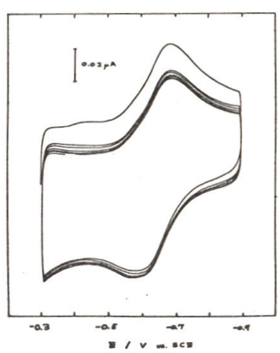


図2 チトクロムC3のサイクリックボルタモグラム.
作用電極：HMDE

上記の結果は4つのヘム間の電子移動がきわめて速いことを示唆している。

A 228

鉄－アセチルアセトン錯体の電荷移動反応

山口大工　小倉興太郎　°小関哲武　渡辺正裕

（目的）　鉄(Ⅲ)は、アセチルアセトンと非電解質錯体［$Fe(AcAc)_3$］を形成する。しかし、鉄(Ⅱ)－アセチルアセトンは水溶液中で、安定なキレート錯体である。本報告は、水溶液中における鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)－アセチルアセトン錯体の組成や電荷移動反応を、電気化学的及び分光学的に研究している。

（方法）　溶媒は、0.1M硫酸－0.1M硫酸ナトリウム水溶液を使用し、一定の鉄の濃度に対して種々の濃度のアセチルアセトンを混合して、12時間静置して試料溶液とした。PH変化は、高濃度の硫酸ナトリウムに硫酸、または、水酸化ナトリウムを加えることで行った。試料電極は白金線を用い、毎測定前にクロム混酸液に1分間浸し、十分に水洗いした後、乾燥したものを用いた。溶液は、測定前に高純度窒素ガスで十分脱気した。なお、実験は、窒素雰囲気中、25℃の条件で行った。電気化学的測定は、白金（0.23 cm^2）を、支持電極として飽和カロメル電極を基準電極として用い、サイクリックボルタンメトリー法で行った。また、分光学的測定は、島津ダブルビーム分光光度計UV－200を用いて行った。

（結果）　Fe(Ⅲ)－AcAc錯体の可視吸収スペクトルは、430 nmに吸収極大が1つ存在した。吸光度を［Fe^{2+}］／［AcAc］の比でプロットすると、1と3で直線が折れ、1：1及び1：3錯体の存在することがわかった。これは電気化学的に得られた、電流－［AcAc］曲線の結果とも一致し[1]、［$Fe(AcAc)]^+$と［$Fe(AcAc)_3]^-$の錯体を形成することを示した。PH = 4.0，［Fe^{2+}］= 10 mMで、種々の濃度のAcAcが存在するときのi－E曲線が、図1に示されている。AcAcの濃度を増すにつれて、酸化ピークは卑にシフトし、還元ピークは3つに分裂し、第3番目のピークがはっきり現われるようになる。これは［$Fe(AcAc)_3$］が、それぞれ［$Fe(AcAc)_3]^-$，［$Fe(AcAc)_3]^{2-}$，［$Fe(AcAc)_3]^{3-}$に還元されることを示唆するものであった。1：3錯体において、$i_p \sim \sqrt{v}$プロットによれば低PHにおいては、良好な直線性を示したが、高PHにおいては直線関係がなかった。このことより低PHでは、拡散律速であることがわかった。E_{pa}～log［AcAc］，E_{pa}～log［Fe^{2+}］，E_{pa}～PHはいずれも、PH 4.0より大きい領域において直線関係にあり、電荷移動律速であった。これらの結果に基づいて、鉄－アセチルアセトン錯体の電極反応を考察した。

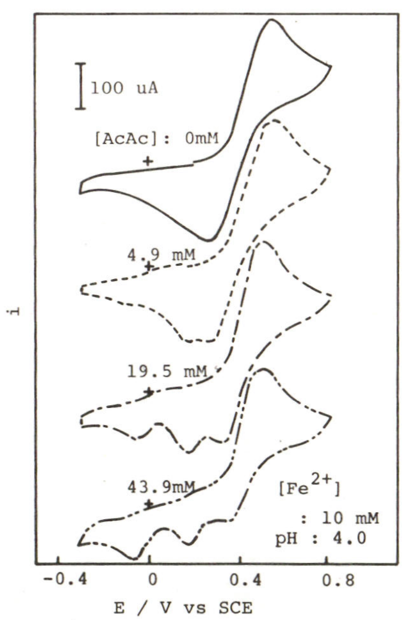


Fig. 1, i-E curves of Fe-AcAc complexes at 200 mV/s

Reference
1) K. Ogura, Y. Fukushima and I. Aomizu, J. Electroanal. Chem., 107, 271 (1980).

B101 ～ B120

B201 ～ B228

B 会 場

B 101

葉緑体に対するオゾン被曝の影響（III）

横浜国立大学 環境科学研究センター

○鈴木信市、村林真行、松野武雄

〔目 的〕植物指標法について新しい環境評価法としての応用を目指して、オゾンの植物体にに与える生理生化学レベルの変動を見出し、それよりオゾンの植物体に対する作用機構を検討することを目的とした。実験はホウレンソウ生体に O_3 を曝露し、その後の光合成活性を測定する実験と、葉緑体懸濁液に O_3 をバブリングして光合成活性を調べる実験を行った。

〔実験方法〕1 測定方法 1)電子伝達反応：照射光強度 26,000 lx、測定温度 25°C、pH 7.8 において、光化学系I（DCPIPH_2→MV＋DCMU）、系II（H_2O→FeCy）、系全体（H_2O→MV）について、電解電圧 −0.6 V とする酸素電極にて測定した。脱共役剤は NH_4Cl を使用した。2)光リン酸化：照射光強度 30000 lx、測定温度 25°C で、pH 8.0 における PYO を cofactor とした cyclic 光リン酸化を pH 勾配法を使って測定した。3)プロトン勾配：測定温度 25°C、30,000 lx の光で誘導される PYO を cofactor とした pH 6.0 におけるプロトン勾配を pH メータを使って測定した。

2 実 験 A. O_3 曝露実験—ホウレンソウ（パイオニア種）播種後4〜6週目のものを曝露箱中に入れ、20,000 lx の光を照射しながら2時間曝露を行う。曝露終了後、1時間たったところで葉緑体を抽出、電子伝達活性を測定し、control sample に対する活性変化を求めた。

B. O_3 バブリング実験—ホウレンソウよりとり出した Type C 葉緑体 500 μg Chl./ml 懸濁液（0.4 M ショ糖、0.03 M NaCl、5 mM トリス緩衝液 pH 7.8）2 ml に O_3 を流速 10 ml/min でバブリングし、種々の光合成活性変化を調べた。

〔結 果〕A. O_3 曝露によりホウレンソウ生体より取り出した葉緑体の電子伝達活性は低下した。その低下は系Iより系IIの方が大きかった。（Table 1）

B. O_3 バブリングにより葉緑体の電子伝達活性は basal level、uncoupled level とも低下した。CF_1 除去葉緑体に O_3 をバブリングすると、uncoupled level と同様の活性低下傾向を示した。以上より O_3 が電子伝達阻害剤として働いていることを確認した。その低下は系Iより系IIで大きく、系II近傍で何らかの働きをしていると判断した。系Iと共役している cyclic 光リン酸化は系Iより活性低下が大きかった。したがって O_3 は光リン酸化の阻害剤になっていると判断し、H^+ 勾配を測定したところ、cyclic 光リン酸化とパラレルに活性低下した。それより、光リン酸化阻害はチラコイドからの H^+ 流出であると判断した。なお DCCD 添加により H^+ 流出の一部がとまった。DCCD 添加後の H^+ 勾配が系Iと同じ低下傾向を示すことから、チラコイドからの H^+ 流出は CF_1 のみで、脂質二重層からの H^+ 流出はないと判断した。

Table 1 Change in the reaction rate of the electron transport system after O_3 fumigation (uncoupled level)

O_3 fumigation	PS-I*	PS-II*	Total PS*
Control	292	640	524
0.42 ppm x 2 h	273 -7%	576 -10%	440 -16%
0.82 ppm x 2 h	270 -8%	532 -17%	384 -27%

* μmol equivalent/mg Chl.h

B 102　　　　低級ハロゲン化炭化水素の生成機構

横浜国大　環境科学研究センター
○猪子正寛　大江詞子　松野武雄

〔はじめに〕　水道水中にはトリクロルメタン（数十ppb）を初めとする低級ハロゲン化炭化水素が含まれている。これらの物質は発癌性物質として米国では規制されている。その生成理由については、すでに電気化学協会第46回大会において、原水中に溶解しているフミン酸と滅菌に使用する塩素から生成されることを明らかにするとともに、アセトンからのトリクロルメタン生成についても最終生成物であるトリクロルメタン濃度から若干の速度論的考察を行なってきた。本報告は、フミン酸と塩素の反応系でアセトンが副生することも考え、アセトンと塩素との反応で生成する中間生成物及びトリクロルメタンの生成量から速度的考察を行なった。

〔実験〕　種々のpH（1～8）下においてアセトンと塩素水を25°Cで20分～9時間反応させた。この場合塩素初濃度は0.0143 mol/l～0.2632 mol/l、アセトン初濃度は332.2 m mol/l，648.6 m mol/lであった。なお、中間生成物であるモノクロルアセトン、1,1-ジクロルアセトン、1,1,1-トリクロルアセトン及び最終生成物であるトリクロルメタンはSingle Ion Monitoringの手法を用いたガスクロマトグラフ質量分析で求めた。

〔結果及び考察〕　pH=1からpH=4まではpHの上昇につれてモノクロルアセトン生成濃度は遅くなりモノクロルアセトン生成にはプロトンが関与していることが判った。また、pH=1からpH=5の範囲ではジクロルアセトン、トリクロルアセトン及びトリクロルメタンは検出されなかった。一方pH=5以上ではpHの上昇につれてモノクロルアセトン生成速度は速くなり、pH=6以上ではトリクロルメタンの生成速度は無視できなくなった。pH=5以上ではモノクロルアセトン生成にはOH^-が関与していることが判った。つぎに、酸塩基触媒反応でアセトンのハロゲン化が進む場合、エノール構造を生成する段階に律速があることは既に明らかにされていることから、実験で得られた速度定数のlogとpHの関係を求めた結果を図に示す。この結果、アセトンの塩素化は酸塩基触媒反応で進み、pH値が4.5でモノクロルアセトンの生成速度が最も小さくなった。また、従来中性付近においてハロホルム反応の生成速度に関する実測値がなかったが環境問題を論ずるのに必要なpH=7付近では、OH^-によるエノール型を生成する段階に律速があることが判った。また、その速度定数は$9.1\times10^{-5}\,min^{-1}$であった。

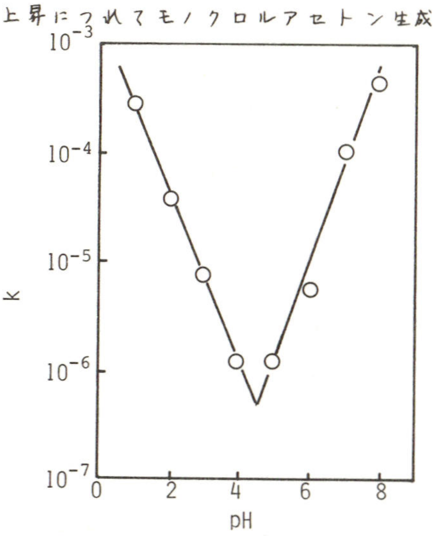


Fig. Relationship between Rate and pH

B 103 　　ナフィオン隔膜法による模擬定着廃液からの銀の回収

同志社大工

田坂明政，°長藤佳夫，山田博一，森岡郁雄

1) 目的

写真定着廃液から銀を効率よく回収し、定着液を再利用するためには、チオ硫酸イオンの還元による硫化銀の生成を抑制する必要がある。そこで、隔膜として陽イオン交換膜のナフィオンを用いて、模擬定着廃液をカソード還元し、再利用の可能性について検討した。

2) 方法

電解液は、コダックＦ－５（一般用酸性定着液）の処方に従って調製し、それにAgBrを溶かして5g/ℓ－Ag溶液にしたものを用い、18－8ステンレス鋼板電極で電解した。隔膜としてはナフィオンを用いた。また、電析物は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次のとおりである。

(1) 模擬定着廃液を電解還元し、電析物として銀を回収できる電位領域は －0.4V ～－0.5Vが適当である。

(2) －0.4V ～－0.5V の電位領域においては、密着性のよい結晶性の電析物が得られるが、電位がより卑になるにつれて析出物は粉末状となり、色も乳白色から黒色を帯びるようになった。

(3) －0.55Vより卑な電位領域において得られた電析物や溶液中の黒色の浮遊物は、電極反応により生じた硫化銀であるように思われる。

(4) 模擬写真定着液は緩衝作用をもつため、定電位電解の前後でpHの変化が小さく、再び定着液として利用する際に障害が少ないことが予想される。

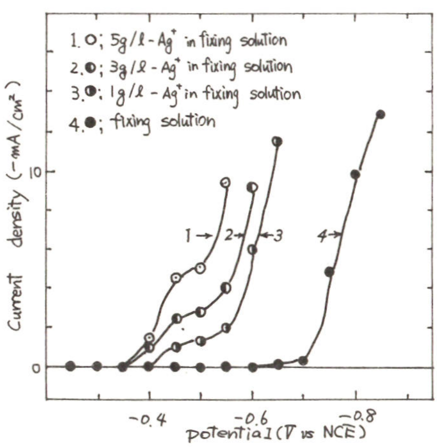


Fig.1 Effect of Ag$^+$-concentration on cathodic polarization curves at 30°C by potentiostatic method.

Table 1. Effect of cathodic potential on pH and current efficiency in the solution of photografic fixing solution +5g/ℓ-Ag$^+$ at 30°C

Potential (V vs NCE)	pH of the solution				Duration (hr.)	Quantity of electricity (coul.)	Current efficiency (%)	Figuration
	catholyte		anolyte					
	before	after	before	after				
−0.40	4.26	4.35	13.39	13.40	17.0	400.0	99.13	Crystal grain
−0.45	4.17	4.31	13.53	13.51	8.7	400.0	95.51	Crystal grain
−0.50	4.19	4.21	13.42	13.28	5.1	400.0	90.36	Crystal grain
−0.55	4.27	4.22	13.40	13.28	2.1	400.0	60.85*	powder

＊ 電析したものに関してのみ

B 104

カーボンブラック粒子のζ－電位の成因機構に関する理論的考察

宇部高専・山口大工　○村田哲雄・松田好晴

（目的）　カーボンブラック（CB）粒子のζ－電位を各分散媒中で測定して，その成因機構とStern層の構造を考察した。また，ζ－電位の測定結果から，CB粒子上の特異吸着量，表面電荷密度（σ）の値やすべり面の位置などの計算を試みた。

（方法）　試料は副生，ゴム用およびカラー用CBと，それらを表面処理したものである。用いた分散媒は酸，アルカリ，アルカリ金属塩化物，ハロゲン化ナトリウム，界面活性剤（LPC，LBS，エマルゲン），アルキルアミン水溶液である。

ζ－電位の測定は電気泳動法で行なった。移動度（u）を測定して，Hückelの式，$\zeta = 6\pi\eta u / D$からζ－電位値（ζ）を計算した（η：粘度，D：誘電率）。

（結果）　CB粒子のζ－電位は，酸中ではH_3O^+の反応性のため正値を，他の分散媒中では陰イオンの特異吸着のため負値を示した。ζ－電位と分散媒濃度（μ）との間には，正の相関を示す場合，負の相関を示す場合，極大を示す場合，極小を示す場合および一定で変化がない場合などの現象が生じた。いずれの場合も，σと分散媒のμとの間には，正の相関があることから，ζ－電位の成因はCB粒子上のσの大きさと，同時に電気泳動時のすべり面の位置が関係するといえる。σはCB粒子に対するイオンの特異吸着や粒子上に存在する表面酸性基の電離反応が，その大勢を決し，更にキノン基や分子内水素結合，塩基性表面酸素化合物，フリーラジカルの反応性などが影響する。

ζ－電位に及ぼす陰イオンの特異吸着と表面酸性基（・COOH，・OH）の電離反応の影響は，前者が後者より小さい場合，両者が同程度の場合および後者が前者に比べて非常に大きい場合の3とおりの関係が生じた。等μで，キノン基と反応して正電荷を生ずる陽イオンは　$H_3O^+ > Ni^{2+}$，Cu^{2+}＞アルカリ金属イオン≧アルカリ土類金属イオン＞アルキルアンモニウム陽イオン　の順である。同系統試料では，粒子上の表面酸性基が多いほどζ－電位は大きい。しかし，粒子上にキノン基が異常に多いと，分子内水素結合の現象が現われる。キノン基が陽イオンと反応し，同時に粒子表面上のキノン基付近は陰イオンの吸着が反発され正電荷が増す結果となる。

CB粒子に対するCu^{2+}やSO_4^{2-}吸着量とζ－電位の測定結果から，Stern層のσはSO_4^{2-}の特異吸着が大きく支配した。すべり面の位置は，拡散2重層内に存在する対イオンの結晶半径や水和自由エネルギーの影響を受ける。すべり面の位置（x）を，$\zeta = \varphi_0 \exp(-\kappa x)$の関係式（$\varphi_0$：Stern電位，$\kappa$：拡散2重層の厚さの逆数）を用いて計算した。　$CuSO_4$濃度5×10^{-4}，10^{-3}および2×10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$の場合，それぞれStern層表面から0.30，2.27および2.60 nm離れた拡散2重層内に存在することが確認できた。反面，分子（イオン）径が大きい界面活性剤やアルキルアミンなどがCB粒子に吸着した場合，すべり面はStern層表面に存在することが考えられる。

B 105

合成水酸アパタイトによる有用金属イオンの回収（III）

山梨大工　○鈴木喬，鮎沢信家，早川保昌

1．我々は前回の大会で合成水酸アパタイトがカドミウムイオン等を取り込み，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事を指摘した。今回はこの知見をさらに拡張して，従来ややもすると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鉛等の有害ではあるが工業的に有用である金属イオンの回収の可能性を検討する事を目的とした。

2．各種濃度（100 ppm ～ 1000 ppm）の鉛，マンガン，銅，水銀等の水溶液と4種類の合成水酸アパタイトの反応特性をバッジ法およびカラム法で検討した。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。液温は必要に応じ20°C，30°C，40°Cに保った。さらに各イオンの取り込み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．表に各種濃度（100 ppm ～ 1000 ppm）の Pb^{2+} 水溶液400 mlからS-4水酸アパタイト（Ca/P モル比；1.65，表面積；62.8 m^2/g）1 g中に取り込まれた Pb^{2+} の量，液中に出てきた Ca^{2+} の量，Pb^{2+}/Ca^{2+} のモル比，除去率等を整理して示した。表より明らかな如く Pb^{2+}/Ca^{2+} のモル比がほゞ1：1である事より Pb^{2+} の取り込み反応もまた，前回の Cd^{2+} 等の取り込み反応と同様に陽イオン交換反応である事が判明した。さらに除去率，除去量をみると100 ppm～200 ppmの濃度の Pb^{2+} はほゞ全量，1000 ppmでは除去率は57％と少ないが230 mgもの Pb^{2+} が除去されている。Cd^{2+}，Zn^{2+} 等は良く除去されるとは言ってもせいぜい同一条件で80 mg程度であるので Pb^{2+} はきわめて良く除去される，言いかえればS-4はすぐれた Pb^{2+} の除去剤になり得ると考えられる。以上の結果はバッチ法によるものであるがカラム法による結果もほゞ同様であった。Mn^{2+} は Pb^{2+} と異なりあまり除去率は良くなかったが，水酸アパタイト中の Ca^{2+} との陽イオン交換反応である点は Pb^{2+} 系と同様であった。Hg^{2+} は Mn^{2+} よりもさらに除去されにくく，同一条件で100 ppmの濃度の水溶液からの除去率は20％前後であった。ただし濃度が1～0.1 ppmと低い場合は全量除去され，通常水銀の除去と言う場合はせいぜい濃度で0.1 ppm程度のキハク溶液を対象にする場合が多いので水銀の除去剤としても十分利用できると考えられる。Cu^{2+} 系は Pb^{2+} 系と Mn^{2+} 系の中間の挙動を示した。以上合成水酸アパタイトは金属イオンの種類によって選択性を示す一種の陽イオン交換体であり金属イオンの除去剤として十分利用できる事が判明した。

表

測定値 ＼ 濃度(ppm)	100	200	500	1000
Pb^{2+} mg/400ml ($\times 10^{-4}$ mol)	39.9 (1.93)	77.9 (3.76)	171.1 (8.26)	231.1 (11.2)
Ca^{2+} mg/400ml ($\times 10^{-4}$ mol)	7.7 (1.92)	15.0 (3.75)	32.7 (8.16)	40.4 (10.1)
Pb^{2+}：Ca^{2+} モル比	1：1	1：1	1：1.01	1：1.1
除去率 (％)	100	100	86	57

B 106　イオン交換法によるめっき排水処理の基礎的研究（第4報）
イオン交換樹脂の劣化現象

山梨県機械金属工業指導所　鮎沢信家、
山梨大学工学部応用化学科　鈴木喬，早川保昌、

1、目的、前報において我々はイオン交換法が比較的広く利用されているクロムめっき排水を対象として、その中で特に強い酸化力を有するクロム酸イオンはイオン交換樹脂を酸化(劣化)し自らは還元されて3価のクロム陽イオンとなり排水中にリークしてくるという事実について時間的変化から検討し報告した。今回はイオン交換樹脂のクロム酸イオンによる劣化現象についてさらに研究を発展させ熱的変化から他の2,3のイオンと比較し種々検討することを目的とした。
2、方法、H^+型、Cr^{3+}型陽イオン交換樹脂，Cl^-型，CrO_4^{2-}型，I^-型，I_3^-型陰イオン交換樹脂に対し島津製作所製熱分析装置DT−30によって熱重量測定ならびに示差走査熱量測定を行なった。またCr^{3+}，Ni^{2+}，CrO_4^{2-}，をそれぞれ50 ppm含む溶液100 mlにH^+型陽イオン交換樹脂，Cl^-型陰イオン交換樹脂の150°C，350°Cで2時間加熱処理した樹脂を1 g添加しバッチ法(時々攪拌し24時間放置)によってこれらのイオンの吸着性を検討した。
3、結果、表1に加熱処理したH^+型陽イオン交換樹脂，Cl^-型陰イオン交換樹脂によるCr^{3+}，Ni^{2+}，CrO_4^{2-}，の除去率を示した。TGの測定結果から150°C付近ではイオン交換樹脂の水分が80%以上なくなっている点で、また350°C付近はイオン交換樹脂が黒化した点である。表1から明らかなように150°Cで加熱処理された樹脂では各々のイオンの除去率が15～20%程低下し、350°Cでは90%程の低下がある。また350°Cで加熱処理されたH^+型陽イオン交換樹脂がCrO_4^{2-}を8%程吸着除去したことはこの点でのイオン交換樹脂はすでに炭素化されたと考えられる。一方図1にCrO_4^{2-}型陰イオン交換樹脂のTG，DSC，曲線を示した。この図のTG曲線から明らかなように200～210°C付近で急激な重量減少がみられ，また同温度のDSC曲線では鋭い発熱反応を示すピークが認められた。この発熱反応を示すピークは、I^-型陰イオン交換樹脂において若干認められたが他のイオン交換樹脂すなわちCl^-型，I_3^-型，H^+型，Cr^{3+}型等ではみられず、CrO_4^{2-}型樹脂のこの現象は210°C付近において対イオンCrO_4^{2-}によるイオン交換樹脂の酸化(劣化)反応として興味ある事実である。

表1、加熱処理した樹脂によるCr^{3+}，Ni^{2+}，CrO_4^{2-}，の除去率

H^+型：ダイヤイオンPK216
Cl^-型：ダイヤイオンPA318

加熱温度	風乾処理のもの	150±10°C	350±10°C	
Cr^{3+}	H^+型 ≒100%	H^+型 76.4%	H^+型 8.8%	
Ni^{2+}	H^+型 ≒100%	H^+型 85.9%	H^+型 8.1%	
CrO_4^{2-}	Cl^-型 ≒100%	Cl^-型 85.0%	Cl^-型 12.7%	H^+型 8.5%

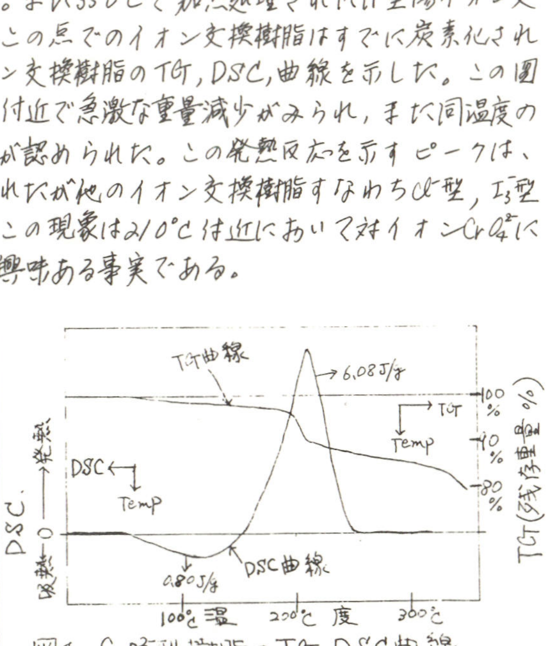


図1、CrO_4^{2-}型樹脂のTG，DSC曲線

B 107

溶融塩中におけるエレクトロキャタリシス

(東北大学工学部) 漆畑広明 内田勇 外島忍

〈緒言〉水溶液系における食塩電解においては、RuO_2系の複合酸化物電極がＤＳＡとして使用され、その安定性，触媒活性は炭素電極をしのぐとして高く評価されている。一方、溶融塩、特に塩化物溶融塩電解における陽極は、炭素質の材料が使用されているが，これに代わりうるすぐれた性能を持つアノード電極材料を開発する事は工業的観点から意味があると同時に、溶融塩中におけるエレクトロキャタリシスの在り方についても考察する事ができ学問的にも興味深い。筆者らは、従来から溶融塩中における金属酸化物電極の挙動を種々の観点から検討してきた。そしてRuO_2電極が$AlCl_3-NaCl$溶融塩中において塩素発生反応に高い活性を示す事を報告した。本発表ではRuO_2以外の種々の酸化物電極（$LaNiO_3$，NiO，Co_3O_4，IrO_2 etc.）上での$AlCl_3-NaCl$溶融塩中における塩素発生反応の活性をGlassy carbon（GC）電極と比較し、RuO_2電極の安定性について報告する。

〈実験〉melt の精製 $AlCl_3-NaCl$溶融塩は、昇華法，前電解により精製した。実験条件 実験はチッ素雰囲気，あるいは塩素雰囲気下175°Cで行った。参照電極にはNaCl飽和のmelt中のAl電極電位，またはGC電極上における塩素電極電位を使った。対極はタングステン板を使用した。酸化物電極 500°Cに加熱したパイレックスあるいは石英ガラス上に、2 mol% Sbを含む$SnCl_4$の塩酸溶液を吹き付け導電性の高いSnO_2膜をコーティングし，これを基板とした。この上に金属の硝酸塩，あるいは塩化物のプロパノール溶液をディップコーティングし、所定の温度で熱分解させ酸化物膜を作成した。これらの酸化物膜はＸ線回折によってその結晶構造を確認した。測定 電位電流曲線は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〉電極の活性 Fig1に種々の酸化物電極上における塩素発生のターフェルプロットを示す。$LaNiO_3$に代表されるペロブスカイト型酸化物の活性は低かった。NiO，Co_3O_4などの酸化物はGCと同程度の活性であった。これらに比らべるとRuO_2電極の活性は非常に高い。

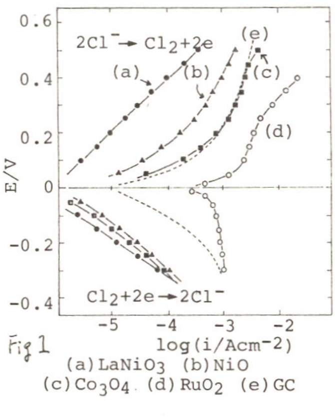


Fig1
(a)$LaNiO_3$ (b)NiO
(c)Co_3O_4 (d)RuO_2 (e)GC

安定性の比較 電極面の溶解という観点から酸化物の安定性を検討するために、溶融塩中で使用する前後の水溶液中における残余電流の変化を調らべた。$LaNiO_3$などのペロブスカイト型電極，NiO，Co_3O_4のいずれの電極も使用後の水溶液中における残余電流は大きく変化したが RuO_2電極の場合変化はほとんどなかった。この事はRuO_2電極が前述の酸化物に比らべて安定であることを示唆している。またmelt中にRuO_2粉末を添加してもRuの析出ピークは観察されなかった。0.2 A/cm^{2}の定電流で20時間塩素発生させても電位の変化はほとんどなかった。

B 108

溶融KF・2HF電解浴における炭素電極反応におよぼすジシアンジアミドの影響

同志社大工学部
°田坂明政, 小口雅彦, 吉江邦光

1. 目的　発表者らは，これまで，ドライエッチング剤としての応用開発が進められているNF$_3$（三フッ化チッ素）を安定に製造するための基礎的な研究を行なってきた．そこで，今回はジシアンジアミドを出発物質に選び，本系浴中での炭素電極反応におよぼすジシアンジアミドの影響を調べた．また，本系浴へ添加したLiFの効果も検討した．

2. 実験方法　陽極に炭素電極を用い，定電位および定電流電解を行なった．陽極生成ガスはガスクロマトグラフィー（カラム充填剤：ポラパックR）および赤外分光分析法で，また，浴上に浮んだ生成物および0℃でトラップされた化合物は赤外分光分析法で分析・同定した．また，電位走査法においても電流密度（i）－電位（E）曲線を求め，定電位法によるi－E曲線と比較・検討した．なお，照合電極としては，白金棒を使用した．

3. 結果　得られた結果を要約すると次のとおりである．

(1)　$(NH_2CN)_2$の濃度を変えて電位走査法により求めた炭素電極上でのi－E曲線（First run）は，全般的な傾向として，$(NH_2CN)_2$濃度が高くなるにつれて3.5Vから6.5Vの電位領域で流れる電流密度が小さくなった．これは，$(NH_2CN)_2$濃度が高くなるにつれて$(NH_2CN)_2$が炭素表面へ吸着する割合が増え，フッ素イオンが放電する有効面積が減少するためであろう．一方，定電位法によるi－E曲線は，LiF無添加の場合，$(NH_2CN)_2$濃度が高くなるにつれて臨界電流密度が増大した．（Fig. 1 参照）

(2)　$(NH_2CN)_2$濃度 1.0 mol %，LiF 1.0 wt% の場合，5.5Vよりも卑な電位で観察されるピーク電流密度は走査速度が遅くなるにつれて減少した．しかしながら，約6.2Vより貴な電位では電流密度が再び増大し，しかも，走査速度が遅くなるにつれて電流密度は大きくなった．

(3)　$(NH_2CN)_2$濃度 0.1 mol %，LiF 1.0 wt% の電解浴で，走査速度 1/5 V/s で5回電位走査をくり返すと，Second runでは全般的にFirst runよりも電流密度が減少するが，Third run以後，徐々に電流密度が増大し，電極表面の回復がおこっていることがわかった．また，走査速度が同じ場合には，この回復は$(NH_2CN)_2$濃度の大きい方が遅いこともわかった．

(4)　NF$_3$，CF$_4$などの裂断生成物のみならず，$(HOCN)_3$および melam あるいは melam 様の重合生成物が得られた．

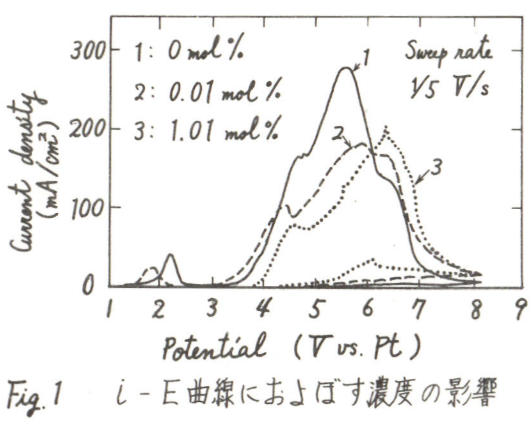


Fig. 1　i－E曲線におよぼす濃度の影響

B109　溶融KF·2HF電解浴中でのアミド，チオアミドおよびスルファミド類の電解フッ素化反応

同志社大工学部　°田坂明政，安芸亮司，川辺勝治，伊東秀記，阪口博昭

1．目的　溶融KF・2HF電解浴中で炭素を陽極に用いる電解フッ素化においては，陽極効果がおこること，電解浴の脱水が困難なことなどの欠点が存在する。また，ペルフルオロ化合物の収率および電流効率の低下の原因としては，出発物質中の炭素－炭素間結合あるいは炭素と他原子間の結合の裂断による多種の副生成物の生成あるいは電解浴中に含まれる水分の影響が大きいといわれている。そこで，発表者らは出発物質にチオ尿素（$SC(NH_2)_2$），NH_4SCN，$H_2NSO_3NH_4$およびCH_3CONH_2を選び，電極反応におよぼす各出発物質の影響を調べた．また，LiF添加の効果についても検討した。

2．方法　電解浴は市販の酸性フッ化カリウム（KF・HF）に高純度の無水フッ酸（ダイキン工業製）を吸収させてKF・2HFの組成に調製した．溶融したKF・2HF電解浴に所定量の出発物質をそれぞれ加え，電解温度は120℃に保持した。陽極には炭素を，照合電極には白金棒を用い，定電位法，定電流法および電位走査法により電流密度（i）－電位（E）曲線を求めた．また，陽極生成ガスはガスクロマトグラフィーおよび赤外分光分析法にて分析した。

3　結果　本研究で得られた結果を要約すると次のようになる.

(1)　$SC(NH_2)_2$のフッ素化では，N_2，CF_4，NF_3，CO_2，SF_6，N_2O，SO_2F_2などの陽極生成物が得られた。

(2)　$SC(NH_2)_2$のフッ素化では，イオウと水分の共存のために，陽極効果の発生が抑制されるが，SO_2F_2の生成に起因する電極の崩壊が生じた。この現象は，$H_2NSO_3NH_4$のフッ素化の場合において顕著であった。

(3)　$SC(NH_2)_2$のフッ素化では，イオウとおもわれる黄色物質が生成した。NH_4SCNのフッ素化の場合にも黄褐色の物質が浴中にみられ，それが電極へ付着するために電流密度が減少した。

(4)　CH_3CONH_2のフッ素化では，2mol％CH_3CONH_2の場合，他の濃度とは異なった電気化学的挙動を示した。

(5)　CH_3CONH_2のフッ素化では，CF_4，NF_3，CO_2，C_2F_6，N_2O，CHF_3などの陽極生成物が得られた。

(6)　定電流電解によるCH_3CONH_2のフッ素化では，2.5mol％で5.4 mA/cm^{2}のときに，NF_3は最大53％にも達した。

(7)　おのおのの出発物質あるいは生成物の分子内の結合エネルギーがフッ化物のできやすさに影響を与えることが確認された。

B110

エネルギー貯蔵用Na/X型二次電池に関する基礎研究

九州工業大学　○越名 秀，松永守央，細川邦典

〈目的〉 Na／X型二次電池は正極に用いる溶融塩や活物質を容易に変えることができるため、種々の特性を有するエネルギー貯蔵用二次電池を開発しうる可能性がある。特に、$AlCl_3$や$ZnCl_2$などの酸性溶融塩中では塩素イオン活量が著しく小さく、非常に酸化力の強いイオンが安定に存在することから、高起電力かつ高エネルギー密度の二次電池の開発が期待できる。本研究では、一例としてNa/Fe(III)電池をとりあげ、その基礎研究を行った。

〈方法〉 種々の組成の$ZnCl_2$－NaCl混合溶融塩中での鉄の電極反応を電位走査法，定電位パルスから作製した電流－電位曲線などにより解析した。さらに、β"－アルミナを固体電解質に用いたパイレックスガラス製のモデル電池を試作し、その充放電挙動について検討した。この電池の正極には、$ZnCl_2$－NaCl－$FeCl_3$混合溶融塩を用い、両極の集電子にはタングステン線を使用した。なお、実験に使用したβ"－Al_2O_3，Na，$ZnCl_2$，NaCl，$FeCl_3$は所定の方法により充分に乾燥，精製し、実験は通常、すべて真空封入したセル中で行った。

〈結果〉 $ZnCl_2$－NaCl共融塩中で得られた代表的な電位走査曲線をFig.1に示した。解析の結果、A－BはFe^{3+}/Fe^{2+}，C－DはFe^{2+}/Feなる反応に相当することが判明した。また、これらの反応の共融塩中での半波電位は、1.35V，0.20V（vs. Zn^{2+}/Zn in Na_2ZnCl_4 satd. melt）であり、$E_{1/2}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$は溶融塩組成に依存して変化することが明らかとなった。

モデル電池で得られた典型的な充放電曲線をFig.2に、また充放電特性の一例をTable 1に示した。これらの結果からNa／Fe(III)電池の完全充電時の起電力は、約3.83Vと非常に高い値を示し、10 mA/cm²-β-Al_2O_3の充放電条件では90％以上のエネルギー効率が得られることが判明した。しかしながら、正極活物質の利用率は固体の$FeCl_2$の析出によると考えられる急激な電位変化のため、25％程度と低く、また充電時の塩素発生による正極集電子の劣化などの問題点も明らかとなった。本報告では、さらに溶融塩組成を変化させたモデル電池の挙動や他のNa／X型二次電池との特性の比較を行う予定である。

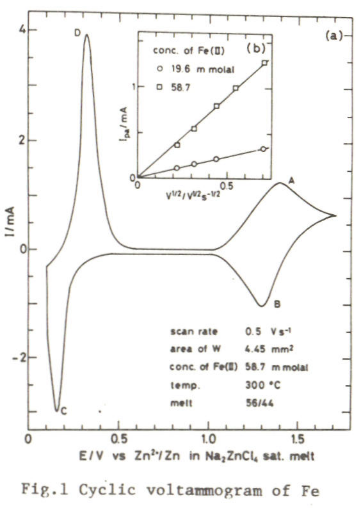


Fig.1 Cyclic voltammogram of Fe

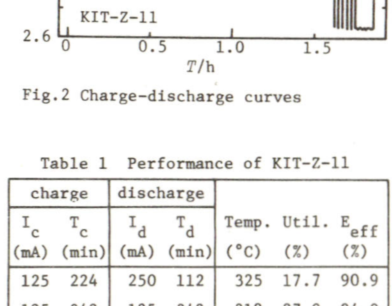


Fig.2 Charge-discharge curves

Table 1 Performance of KIT-Z-11

charge		discharge				
I_c (mA)	T_c (min)	I_d (mA)	T_d (min)	Temp. (°C)	Util. (%)	E_{eff} (%)
125	224	250	112	325	17.7	90.9
125	342	125	342	318	27.0	94.0
150	240	150	240	328	22.7	90.8

B111　　$Zn(NO_3)_2-KNO_3$系二成分混合物の熱重量分析

関西大工　○門側幸宏・山手 有

1、筆者らは、すでに$Ca(NO_3)_2-KNO_3$系二成分混合物の熱重量分析を行い、脱水反応過程における速度定数がガラス化と密接な関係があることを明らかにした。[1)] 本研究では、$KNO_3-Zn(NO_3)_2$系を取り上げ、この系の二成分混合物のガラス化について熱重量分析によって検討した。

2、試料の組成式は次のとおりである。$(100-x)Zn(NO_3)_2 \cdot xKNO_3$，$x=0\sim70$（モル％）。熱重量分析は、空気中、10℃/minの加熱速度で、常温から約350℃の温度範囲において、一定時間ごとに重量変化を測定して行った。ガラス化の判定は、熱重量分析後、るつぼの内容物を常温のステンレス板上に流して肉眼観察によって行った。得られたデーターは、次式[2)]によって解析した。$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}=kt$ ………(1) ここで、αは任意の加熱時間における脱水率、tは加熱時間、kは速度定数である。$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$を$t$に対してプロットすると、全試料について三つの直線部分が得られたので、それぞれの直線のこう配から反応速度定数を算出した。直線と直線との交点に対応する温度をそれぞれT_gおよびT_fで表わした。また、各試料中の結晶水が完全に脱水されたときの重量損失％（計算値）と$Zn(NO_3)_2\cdot6H_2O$のT_f（320℃）を基準に選んで、この温度における各試料の実測値の重量損失％との差を水分含量としてΔWで表わした。

3、ΔWとKNO_3濃度との関係から、ΔWはKNO_3 35モル％において極小値を、また、KNO_3 50モル％において極大値を示すことが認められた。また、ガラス化する場合には、ΔWがこれらの極小値と極大値の間の値すなわち、$-4.99 \geq \Delta W \geq -2.46$の範囲の値をとり、その符号はすべて負であることがわかった。T_f以上の温度範囲における反応速度定数(k_3)とKNO_3濃度との関係から、ガラス化する場合には、k_3は$5.28 \geq k_3 \geq 1.50$の範囲にあることがわかった。T_gおよびT_fは、ΔWの場合と同様、KNO_3 35モル％においてそれぞれ極小値を、また、KNO_3 50モル％において極大値を示すことが認められ、ΔWとKNO_3濃度との関係に対応することがわかった。また、ガラス化する場合には、T_gおよびT_fは、それぞれ$279℃ \geq T_g \geq 255℃$および$320℃ \geq T_f \geq 283℃$の範囲にあることがわかった。T_gの極小値（255℃）は$ZnCl_2$のT_g（255℃）とよく一致している。つぎに、$KNO_3\cdot Zn(NO_3)_2$組成の試料について、脱水反応におよぼすKNO_3の量(0.1, 0.2, 0.3および0.4g)の影響を調べた結果、T_gおよびT_fは、いずれもKNO_3 0.3gの場合に極大値（T_g=301℃およびT_f=319℃）を示した。T_fの極大値は、$ZnCl_2$のT_f（319℃）および$Zn(NO_3)_2\cdot6H_2O$のT_f（320℃）とよく一致している。また、同一試料について、加熱速度（5, 10, 15, および20℃/min）の影響を調べた結果、k_3は加熱速度15℃/minの場合に極大値（2.83）を示した。そしてこの場合のT_fは320℃であった。したがって、ガラス化と結晶化の境界領域において、k_3およびT_fはそれぞれ極大値をとるものと考えられる。

1)、門側幸宏、山手 有、 電気化学 印刷中．

2)．D.W. Johnson and P.K. Gallagher，J. Phys. Chem.，76，1474（1972）．

B112

溶融水酸化物系での酸素還元反応機構

(京都大学工学部) ○林 秀考, 吉澤四郎 (京都大学教養部) 伊藤靖彦

1、目的　溶融水酸化物系においては、酸素は最も強い酸化剤であり、高温二次電池正極をはじめとした電気化学プロセスへの酸素還元反応の応用可能性を検討することは、実用的な観点からも大きな意義を持つ。既に報告したように、623 Kの溶融水酸化ナトリウム中では、多孔質ガス電極を使用することによって、電極基体のニッケル以外に特に電極触媒を用いることなく、低い過電圧で酸素還元を行なわせることができるが[1]、本報告では、より安定かつ高性能な電極開発への指針を得るべく、回転円盤電極を使用して、酸素還元反応機構の解明を目的として検討を行なったので、その結果について述べる。

2、方法　実験に使用した回転電極を図1に示した。高純度の焼結アルミナ(SSA-S)は、溶融水酸化物中で安定な絶縁物であるので、これを図のような形状に加工し、中心部に、電極のニッケルをはめ込み、ボルトじめで固定した。このようにして作成した回転電極を、長さ約20 cmのニッケル製ホルダーの先端に固定したのち、回転電極装置本体にとりつけ、実験に用いた。参照極には、βアルミナ/ナトリウム電極を、対極には、白金板を使用した。電解浴は、623±1 Kに保った溶融水酸化ナトリウムであり、酸素分圧、水蒸気分圧を規制した。測定は、定電位法で行なった。

3、結果　図2には、種々の酸素分圧における限界電流i_ℓと回転速度の平方根$\sqrt{\omega}$の関係を示した。図の直線の勾配と酸素分圧との間には、ほぼ1:1の関係が成立することから、酸素還元の際の拡散種は、酸素分子であることがわかる。

本発表では、反応機構検討の詳細についてもあわせて報告する予定である。

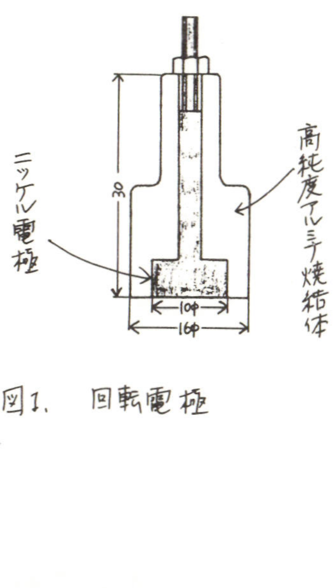


図1.　回転電極

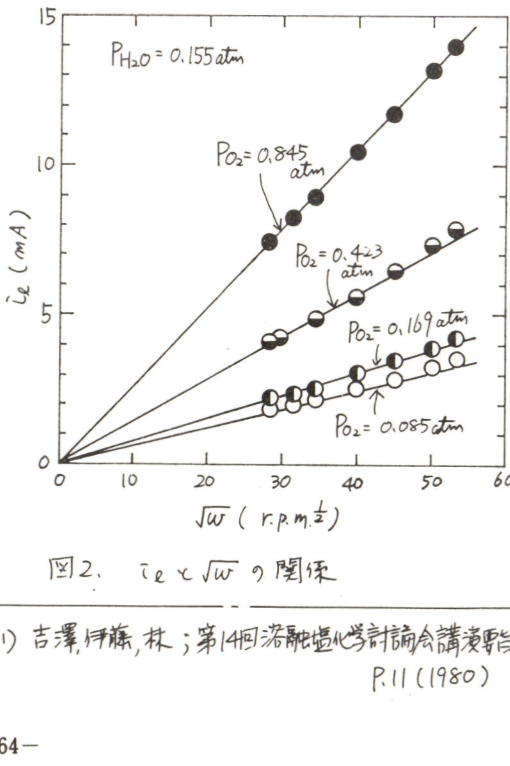


図2.　i_ℓと$\sqrt{\omega}$の関係

参考文献: 1) 吉澤, 伊藤, 林 ; 第14回溶融塩化学討論会講演要旨集 P.11 (1980)

B113 KNO_3-NaNO_2系混合融解塩の密度および熱容量

東京工業大学 原子炉工学研究所　岩舘泰彦，河村和孝
千葉大学 工学部　持永純一
東京工業大学 総合理工学研究科　岡田勲

1. 目的　本研究は比較的高温でも利用可能な熱媒体であるKNO_3-NaNO_2混合融解塩の熱伝導率を波面分割干渉法により評価する際に不可欠となる密度と熱容量を測定することを目的として行われた。

2. 方法　試料 KNO_3および$NaNO_2$の特級試薬を用いた。減圧下で各々の融点下50℃程で7時間加熱した後、融解させその中へ精製したアルゴンガスを2時間吹き込み脱水を行った。各々の塩の混合比は、正確に秤量した時のモル分率を取った。

測定装置 密度はディラトメーター法により測定した。電気炉は外部との熱交換を抑えるために、外径30mm，厚さ2mm，高さ300mmの石英管にカンタル線とアスベストを巻きつけたもので、石英管内部にステンレス板が挿入され、セル挿入後はすき間に石英ウールをつめて保温性を向上させた。炉中央には界面の高さを測るための小さな窓を設けた。石英製ディラトメーター底部に熱電対装着用のくぼみを作り、融解塩温度の測定を向上させた。なお、セルの検定には蒸留水を用いた。1回の測定には約4cm^3の試料で充分であった。 熱容量は測定の簡便さからDSC（パーキンエルマー社製）を用い、窒素ガス雰囲気中で測定した。標準用サンプルとしては合成サファイア結晶を使用し、全ての測定はup-scanで行った。いずれの場合も塩の分解に注意しつつ測定を行った。

3. 結果　密度は温度とともに直線的に減少したので最小自乗法により温度の一次関数として表わした（表1）。この結果よりモル容積を算出した。温度が一定の場合、一方の成分の3次関数として表わされたので次式を用いて整理した（表2）。

$$V_m = \sum_0^3 a_n \cdot X^n + \left(\sum_0^3 b_n \cdot X^n\right) \cdot T,$$

ここで、V_m：モル容積，a_n, b_n：定数，X：$NaNO_2$のモル分率，T：絶対温度である。

熱容量は従来ドロップカロリメーター法により測定されてきたが、DSC法によってもほぼ同一精度で測定できることがわかった。熱容量は本研究の温度範囲内ではほとんど変化しなかったので、平均値として示す（表3）。また熱容量には加成性が適用でき、$NaNO_2$のモル分率の増加にともない熱容量は減少した。

（表1）密度（$\rho = a - b \times 10^{-4} t$）

$NaNO_2$ mol%	a	b	$\sigma \times 10^3$
0.00	2.3747	8.036	1.03
22.35	2.3322	7.428	0.73
50.14	2.3078	7.297	0.81
74.84	2.2056	6.163	1.12
100.00	2.1492	5.711	0.14

σ：標準誤差

（表2）モル容積

a_0	38.983
a_1	-1.100
a_2	-14.970
a_3	7.987
b_0	0.240×10^{-1}
b_1	-0.273×10^{-1}
b_2	0.342×10^{-1}
b_3	-0.188×10^{-1}

（表3）熱容量

$NaNO_2$ mol%	C_p	Temp. range
0.00	33.7±0.3	630－700
24.84	31.9±0.3	549－700
52.41	29.6±0.4	548－700
74.92	29.3±0.4	548－700
100.00	27.9±0.2	571－630

B114

KNO_3-NaNO_2系混合融解塩の屈折率

東京工業大学 原子炉工学研究所　岩舘泰彦，河村和孝
千葉大学 工学部　持永純一

1. 目的　融解塩の屈折率を測定することにより、その融体中のイオンの電子分極率を求めることができ、屈折率の温度係数は波面分割干渉法により熱伝導度を算出する際の基礎データとなる。以上2つの物性値を得ることが本研究の目的である。

2. 方法　試料およびその調製法は前報告(B113)と同一である。1回の測定には約2 cm^3の試料を要した。実験方法および装置図は既に詳しく報告している(i)。中空の石英プリズムをセルとして用い、1回の測定は2時間以内で終了した。屈折率を評価するために、角度1分の精度でゴニオメーターにより最小偏角を測定した。屈折率と最小偏角との関係式(1)を以下に示す。

$$n_\lambda = \sin[(\delta_\lambda + A)/2] / \sin(A/2) \qquad (1),$$

ここでn_λ、δ_λおよびAは、各々波長λの光で測定した屈折率、最小偏角およびプリズム頂角である。プリズム頂角は$NaNO_3$を用いて予め検定してある。融体の温度はシースドクロメルアルメル熱電対を直接挿入して測定した。石英の熱膨張係数は$5.5\times10^{-7}\,°C^{-1}$と極めて小さいので、屈折率の測定に与える石英の熱膨張の影響は無視できると考える。本実験では、12種の波長の異なる可視光を用いて屈折率を測定した。

3. 結果　これら混合融解塩の屈折率は、各々の波長で温度とともに直線的に減少した。しかしながら、屈折率の分散現象のために、ある温度における屈折率は波長に依存することが知られており、実験式として整理するには以下に示す式を適用するのが合理的である。

$$n(\lambda,t) = (P + q/\lambda^2 + r/\lambda^4) + (P_t + q_t/\lambda^2 + r_t/\lambda^4)\cdot t \qquad (2),$$

ここで、$n(\lambda,t)$は温度t℃，波長λnmにおける屈折率であり、Pからr_tまでの定数は最小自乗法により決定した。結果を表1に示す。(2)式によりイオンの電子分極率を求める際に不可欠となる無限大波長における屈折率(n_∞)は、$P+P_t\cdot t$で示される。
電子分極率の評価にあたっては、クラジウス・モソッティの式に基づく次式を使用した。

$$(n_\infty^2-1)/(n_\infty^2+2) = (4\pi/3)\cdot(\sum_i N_i\cdot\alpha_i) \qquad (3),$$

ここでN_iおよびα_iは、単位体積中のi番目のイオン数およびi番目イオンの電子分極率である。340℃での結果を表2に示す。これより混合融解塩に対する電子分極率は$NaNO_2$のモル分率の上昇にともなって減少し、なおかつ加成性が適用できた。また村上ら[ii]の340℃におけるNO_3^-イオンの電子分極率(4.09 $Å^3$)をもとに、NO_2^-イオンの電子分極率として3.24$Å^3$を得た。

i) J. Mochinaga and Y. Iwadate, Denki Kagaku, 47, 345 (1979).　ii) 村上，五十嵐，持永，本会'80年秋季講演予稿集 P.10 (1980).

(表1) $NaNO_2$ 52.41 mol%での屈折率の実験式

P	1.4563	P_t	-1.6987×10^{-4}
q	-3.7340×10^2	q_t	1.3606×10
r	1.0403×10^9	r_t	-2.1958×10^6
Standard error	2.59×10^{-4}		

(表2) イオンの電子分極率($Å^3$)

$\alpha_\infty(KNO_3)$	5.12	$\alpha_\infty(NaNO_2)$	3.62
$\alpha_\infty(NO_3^-)$	4.09	$\alpha_\infty(Na^+)$	0.38
$\alpha_\infty(K^+)$	1.03	$\alpha_\infty(NO_2^-)$	3.24

B116

$AlCl_3$-NaCl混合溶融塩中におけるFeS, CoS, NiSの溶解度

室蘭工業大学工学部　　佐藤忠夫, 石川　修, 太刀川哲平

（目的）　筆者らは，これまでに$AlCl_3$-NaCl系溶融塩中への酸化物の溶解を研究してきた。それによると同溶融塩は種類によってはかなりの量の酸化物を溶解することが明らかになった。ところで塩化物系溶融塩に対する硫化物の溶解に関しては興味のあるところであるが報告は少ない。そこで今回は手はじめにFeS, CoSおよびNiSの溶解度を測定した。

（方法）　実験に供した試料は，還元昇華法で精製した$AlCl_3$，特級NaCl，1000 kg/cm^2以上の荷重で円柱状に成形したCoSおよびNiS，と塊状の一級FeSである。所定のモル比に調製された溶媒の$AlCl_3$+NaClと溶質の硫化物タブレットを分析用試料採取管のついたパイレックス・ガラス製アンプル中に減圧下で封入する。このアンプルを加熱炉中で毎分30回，上下約5°のシーソー運動させ，溶媒溶融塩と硫化物タブレットが十分に撹拌するようにした。溶融塩中への硫化物の溶解量はアンプルの枝管に採取した混合塩中のFe, Co, Niを化学分析により定量して決定した。

（結果）　Fig.1～3に各硫化物の溶解度と溶媒中の$AlCl_3$濃度との関係を種々の温度について示した。これによるとFeSの場合，$AlCl_3$ 50 mol%における溶解度は極めて低い値を示しているが$AlCl_3$濃度の上昇とともに増加している。また温度が上昇するにつれて溶解度も増加するが，さらに高温になると溶解度が却って低下するという現象が認められる。一方，CoSおよびNiSの場合は$AlCl_3$ 50 mol%のときFeSに比べて大きな溶解度を示しているけれども$AlCl_3$濃度の増加に対する溶解度の上昇率はFeSの場合より小さい。温度の効果に関してはFeSと同様に高温になると溶解度が逆転しており，この傾向はNiSの場合に顕著に現われている。各硫化物を溶解後凝固させた塩の色彩はFeSの場合白色，CoSの場合青色，NiSの場合黄土色であった。また凝固塩のX線回折によると$AlCl_3$が消費され$FeCl_2$, $CoCl_2$および$AlSCl$が生成していることが分った。

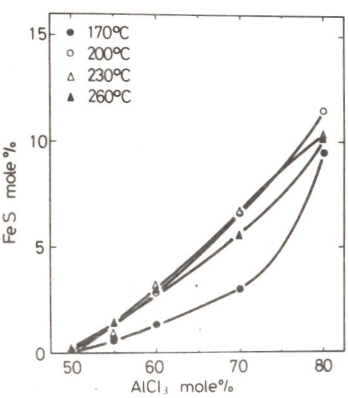


Fig.1 FeSの溶解度

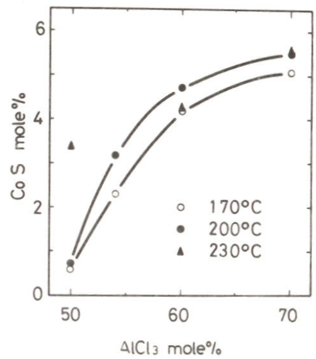


Fig.2 CoSの溶解度

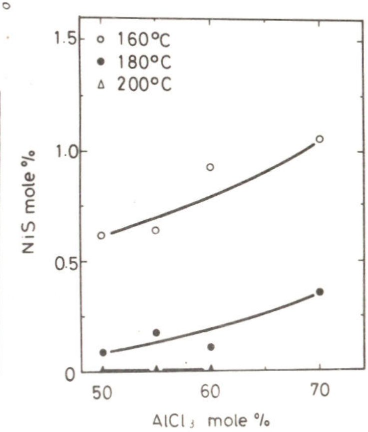


Fig.3 NiSの溶解度

B117

低圧高周波プラズマ窒化法の複探針法による診断

東京大学工学部金属工学科　片山幹雄　高田亮　○谷口平光　明石和夫

1\. <u>緒言</u>　低圧高周波プラズマは、熱的に非平衡であり、数百度の分子，活性種、イオンと数万度の電子を含んでいる。そのため材料をガスに近い低い温度に維持したまま，処理できる長所がある。現在プラズマを用いた半導体製造工程中の酸化膜形成や，乾式エッチングは実用化されている。またシランガスの分解によるアモルファスシリコンの形成や，リンの化学輸送などに，プラズマを応用した研究例も，数多く報告されている。しかし，その研究の大半は、プラズマの内部状態の評価をしていない，試行錯誤的なものであり，文献間の比較も困難な場合が多い。今後の発展のためには、内部状態の評価は必須である。近年では，高周波プラズマの内部状態を計算したり[1]，探針法などで測定して[2]、材料処理と結びつけた報告も見られる。演者らはこの様な観点に立ち，窒化処理用のプラズマを複探針法で測定し、反応管内の電子温度Te，プラズマ密度Np，浮動電位Vfの分布を求めた。

2\. <u>方法</u>　複探針を用いれば、プラズマ中に二本の電極を挿入し、電圧電流特性を測定する事により，Te，Npを知る事が出来る。それにもかかわらず，高周波プラズマを探針により測定した例が少いのは，高周波雑音の存在下での測定が困難なことが一つの原因である。そのため，測定系全体を電気的にシールドし，回路中に高周波フィルターを装着するなどして、雑音の除去に努めた。装置は，N_2，H_2，Heの三種のガス供給系と，内径φ34[mm] 長さ1[m] の石英反応管，油回転真空ポンプから成っており，周波数13.56[MHz] 最大出力2[KW]の高周波電源及び整合器で，誘導結合方式により，プラズマを発生させた。探針は径0.5[mm] 長さ10[mm]のタングステンを用いた。探針を移動させる事により，反応管内の，Te，Np，Vfの分布を圧力40～250[Pa]，入力0～240[W]の範囲で測定した。

3\. <u>結果</u>　純窒素プラズマの場合，Teは大半が5～8[eV]程度であり，管内での位置及び圧力や入力等の条件によらず、ほぼ一定である。Npは10^{16}[m^{-3}]のオーダーで，軸方向には均一で，半径方向(Fig 1参照)には放物線的に減少する。Npは入力の増加に伴い，増加する。位置的にはコイル直下(Fig 1，Z=0)が特殊領域で，管壁でTeの上昇が見られる。同時に，反応管中心と管壁でのVf間に100[V]程度の差が観測される。N_2/He及びN_2/H_2の混合ガス放電では，純N_2に比して，Te及び飽和イオン電流に顕著な増加が見られる。前者は，過去の報告例[3]にもあるが，Heに化学作用のないことから、窒化処理用に有望であると考えられる。

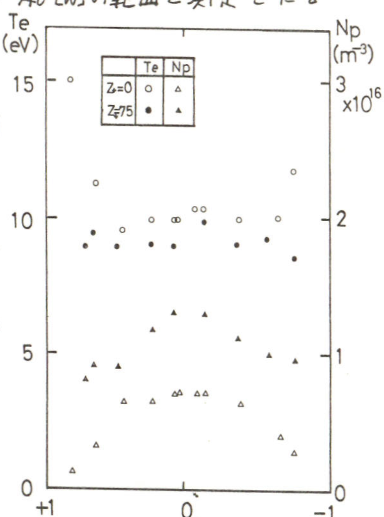


Fig 1　Radial distribution of Te, Np
Input 120 W　flow 50 ml/min

参考文献
1. A.T.Bell Solid State Technol. April (1978) P89～94.
2. R.H.Clements J. Vac. Sci. Technol. Vol.15 No2. (1978) P193～198
3. M.J.Vasile J. Appl. Phys. Vol.51 No5 May (1980) P2503～2509

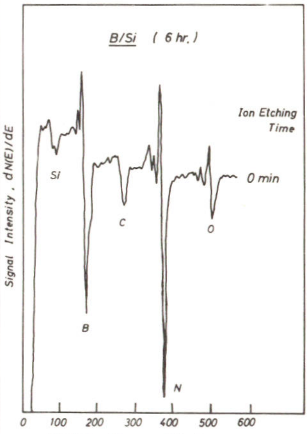
B118　　高周波プラズマを利用する化学輸送法に関する二，三の検討

東京大学工学部　山田穣，岩瀬正純，○吉田豊信，明石和夫

1.緒言　低圧プラズマは，内部にイオンやラジカルを含む活性な状態であり，反応の促進など通常の雰囲気と異なる現象が期待される。こうした分野は，Plasma Chemistry と呼ばれ近年半導体表面のエッチングや薄膜の作成に利用され多くの成果を挙げつつある。化学輸送法（以下CVT法と略す）も，その一例であり Veprek ら*)によりプラズマの利用が試みられている。本研究では半導体材料として有望なボロン，セレン，テルルのH_2プラズマによるCVT反応を試みた。各反応は，$X_{(s)} + aH_2 \underset{②}{\overset{①}{\rightleftarrows}} XH_{b(g)}$（X≡B，Se，Te）で示され，高温の固体ソース蒸発部で$X_{(s)}$は$XH_{b(g)}$となって拡散してゆき，deposition zone で②の逆反応により分解して新たに film 等の$X_{(s)}$の deposit を生じる。しかし，プラズマのない状態では，いずれも①の反応の自由エネルギー変化が大きく，CVT反応は起らない。本研究は，こうした通常の雰囲気では難しいCVT反応に対するプラズマ中のイオンやラジカルの化学的活性の効果を明らかにしようとしたものであり，併せて得られた生成物（主に film）に関しても，検討を加えた。

2.方法　4MHz，最高出力30KW の高周波電源により反応石英管内に低圧プラズマを発生させる。BのCVTでは，5mmφ程度の塊状のBを数個反応管コイル部中央に置き（約1300℃），H_2ガス圧力:0.5Torr，入力:3.5KV×1.4Aの低圧アーク放電中で，他方Se，TeのCVTでは，2~3mmφの粒状試料を用い，0.5Torr，3KV×0.5A のグロー放電中（約70℃）で実験を行った。反応後の基板上析出物は，オージェ電子分光（AES），走査電顕（SEM）透過電顕（TEM），X線ディフラクトメータを用いて解析した。

3.結果　［BのCVT］　H_2プラズマによる反応後の基板のAESスペクトルに，図Ⅰの顕著なBピークが見い出され，又Arプラズマによる実験ではBピークは検出されなかった事により，Bはスパッタリング等の物理的作用でなくHラジカルやイオン等との化学的作用を伴なって輸送されるものと思われる。B film はTEM観察，X線回折結果よりアモルファスであった。［Se，TeのCVT］　deposit はプラズマ領域外でのみ生じた。これは，Se，TeとHラジカルとの生成種がプラズマ内で安定でありその領域外では急速に分解するためと思われる。得られた film は，基板のコイルからの位置により island，network 状を呈した。又，Se及びTeの同時輸送による合金 film 作成も可能であった。以上，通常の雰囲気では困難なB，Se，TeのH_2によるCVT反応が低圧プラズマを用いる事で可能となりプラズマ内反応に関し多くの示唆を与えると共に，基板温度が従来のCVD法に比べ十分低く，新たな低圧プラズマ応用の一面が開かれた。



図Ⅰ:反応後の基板表面のAESスペクトル（BのCVT）

［参考文献］ *) Veprek : J. Crystal Growth, 17(1972), 101.

B119

金属窒化物と水素プラズマとの相互作用

青山学院大学理工学部　矢倉収一，神崎愷
松本修

〈目的〉 我々はこれまでに高周波放電を用いた金属の窒化の研究をおこなってきた。その結果、チタンの窒化については窒素に水素を10%添加することにより、反応速度定数を10倍にすることができた。一方、鋼の窒化は窒素に水素を添加すると反応速度は著しく減少した。本研究では窒素に水素を添加した際の窒化物に対する水素プラズマの効果を明らかにするために、窒化鉄あるいは窒化チタンを高周波放電により発生した水素プラズマ中におき、窒化物表面の観察およびプラズマガス成分の変化より、窒化物と水素プラズマとの反応を検討した。

〈方法〉 鋼は高周波電力300W，圧力20Torrの窒素プラズマを用いて、電気炉により温度を約500°Cに保ち窒化した。チタンは高周波電力300W，圧力20Torrの条件で発生した窒素プラズマにより、高周波の誘導加熱によって850°C～950°Cにおいて窒化した。得られた窒化物は、高周波電力300W，圧力5Torrの水素プラズマ中に上記の窒化と同温度にして一定時間おいた後、重量変化および表面の硬さを調べ、X線回折法により同定した。また、反応の際のプラズマガス成分の変化を発光分光法および質量分析法により調べ、水素プラズマについて複探針法により、電子温度とイオン密度を調べた。

〈結果〉 窒化鉄を水素プラズマ中に一定時間置くと、時間の経過にともなって重量は減少し、ほぼ1時間でX線回折パターンに窒化物のピークはなくなり、α-Feのピークが観察された。窒化鉄表面のビッカース硬さも時間の経過とともに低下し、2時間以上では母体である鋼の硬さとほぼ等しくなった。反応の際のプラズマガス成分の変化を発光分光法および質量分析法により同定すると、発光分光分析からはプラズマの発光から、N_2, $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ (2nd positive system) $\Delta v=-7\sim3$，NH，$A^3\Pi - X^3\Sigma^-$および水素原子のバルマー系列の遷移が観測され、質量分析からはNH_x^+($x=1\sim3$)，N_2H^+などの窒素－水素分子イオンが観測された。一方、窒化チタンを水素プラズマ中においても、重量にわずかの増加は認められたが、X線回折結果および表面のビッカース硬さに変化はなく、反応の際のプラズマ中の発光分光分析および質量分析結果からも、窒素に起因したスペクトルは確認されなかった。複探針法により、コイルの端から15cmの位置での水素プラズマの電子温度は約10^5Kであり、イオン密度は$10^9 cm^{-3}$であり、イオン化率はたかだか10^{-8}であった。以上のことから、水素プラズマ中の水素イオンは大変少なく、発光分光分析結果から窒素－水素分子が存在していることから、窒化鉄中の窒素はおもに中性の水素原子と反応していると考えられる。一方、窒化鉄をアルゴンプラズマ*中で約500°Cに加熱することでも重量に減少が認められ、反応の際の発光分光分析結果から窒素分子のスペクトルが確認されたことから、窒化鉄中の窒素は水素と反応するだけでなく、熱的にも分解していることが明らかになった。窒化チタンは水素プラズマに対して安定ではあるが、水素を吸蔵している可能性がある。　* 高周波電力300W，圧力20Torrで発生

B120

減圧窒素プラズマジェットによるチタンの窒化

青山学院大学 理工学部　速水英治, 神崎愷
松本修

1. 目的　李ら[1]は減圧下における窒素プラズマジェットによって炭素鋼, チタンおよびタンタルの表面窒化を試みている。我々はすでに常圧下の窒素プラズマジェット[2]および圧力10～30 Torrにおける高周波放電により発生した窒素または窒素－水素プラズマによる種々の金属の窒化[3]を試みた。今回は圧力約200 Torrにおいてアルゴン中に窒素または窒素および水素を加えて発生したプラズマジェットによるチタンの窒化を試みた。

2. 実験　装置は円筒型の反応炉の一端にプラズマトーチをとりつけたもので, 炉内を減圧にしてプラズマを発生し, 炉内の水冷試料台上にとりつけたチタン試料を窒化するようになっている。窒化条件を検討し, 生成物の2,3の性質を測定した。さらにプラズマの状態を知るためにモノクロメーターによる発光スペクトル測定を行なった。

3. 結果　出力1.3 kW(22V, 60A)～2.0 kW (20V, 100A)で発生したアルゴン－窒素(10：0.3)またはアルゴン－窒素－水素(10：0.3：0.2)プラズマをチタン試料に照射した際の試料表面温度は1000～1400°Cであった。窒化前後の重量変化から窒化反応を速度論的に検討したところ, 低出力の場合には反応の初期には直線則, 放物線則のいずれに従うとも判断できないが, 反応時間2分以後で反応はほぼ放物線則に従って進行した。高出力の場合には反応の初期より放物線則に従って反応が進行した。放物線速度定数は 10^{-10}～10^{-9} $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$であり, 低圧高周波放電プラズマによる窒化の際の値の約10倍であった。水素を添加することにより放物線速度定数はやや増加したが, 高周波放電プラズマの場合ほどその効果は大きくなかった。窒化時間30秒においてチタン表面は黄色となった。低出力の場合には窒化時間5分においてTiNの生成がX線回折によって確認されたが, 高出力の場合には窒化時間30秒においてTiNの生成が確認された。窒化した試料表面のビッカース硬さは出力および時間ならびに水素の添加により上昇し2000 $kg \cdot mm^{-2}$に達した。四端子法によって試料表面の電気抵抗の温度変化を測定した結果, アルゴン－窒素プラズマによる高出力, 長時間の窒化生成物は約4Kで超伝導状態となったが, 水素を添加したプラズマによる窒化生成物は4.2 Kにおいても金属チタン以上の電気抵抗を示した。

発光分光分析の結果, アルゴン－窒素プラズマジェット中にはアルゴン原子の他に励起窒素分子および励起窒素原子の存在が確認された。窒素原子の温度は約5000 Kであった。窒素分子は高振動準位よりの遷移にもとづくスペクトル帯の発光強度が著しく弱く, 分子の解離を示しており, 分子の振動温度は算出できなかった。水素を添加したプラズマ中には窒素分子, 窒素原子のほかに水素原子およびNHにもとづくスペクトルが観測され, 窒素原子の温度は約4200 Kであった。プラズマ中の種の相違が窒化生成物の相違をもたらしていると考えられる。

文献　1) 李, 有安, 高温学会誌, 5, 185 (1979).　2) 早川, 松本, "プラズマ化学とその応用" 裳華房, (1971).　3). M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145 (1977).

B201

スプレー法によるCuInS₂膜の作成とその導電性

横浜国立大学工学部　小野五千郎，中西 和美

目 的　スプレー法による無機化合物半導体薄膜の作成は、NESA膜のような熱分解による酸化物膜のほか、*Chamberlin* らによって試みられたカルコゲン化合物膜がある。スプレー法は大面積膜の作成も容易であり、安価な膜の製造手段として考えられる。しかし、現在まで作成を試みられているのは，CdS，CdSe，など2成分膜が主である。一方、太陽電池用光導電材料としては、安価で安定な高い変換効率を目的として種々な半導体膜が検討されている。そのような化合物の一つに，エネルギーギャップ約1.5eVの$CuInS_2$がある。本研究においては、光導電体として大面積が得られるスプレー法によって、三成分化合物である$CuInS_2$膜を作成し、膜作成の基礎的な条件と生成膜の導電性を明らかにすることを目的とした。

方 法　薄膜生成の下地基板として光学研磨したパイレックスガラス板を用い，上部が開いた電気炉中にてこのガラス基板上にスプレーすることによって、3成分膜を作成した。スプレーに用いたコンプレッサーの圧力は4.0kg/cm²一定とし、それぞれ溶液濃度を0.01Mとした。スプレーノズルは、ソーダガラスで作成し，流出速度は約3.5ml/minとした。基板温度250～500℃として得られた種々の厚さの膜について、導電率の温度特性，分光透過率、Hall移動度ならびにX線回折を行なった。

結 果　溶液の組成比を1:1:2として、生成時の温度を変えて得られた膜の結晶性は図1に示す。温度一定で膜厚を変化させた場合の回折線強度には大きな変化はみられなかった。また、得られた膜の導電性は約5～400Ωcm の値を示し，いずれもP型半導体であった。ホール移動度は4～40cm²/v.sec であり，350～400℃のとき大きい値を示した。図2に示すように，温度一定では膜厚の増大に伴って、ホール移動度も大きくなる傾向がみられる。導電率の温度依存性から得られるエネルギーギャップは主として0.5eVから1.1eVの間にあり、分光吸収から得られる値0.5～1.2eVに対応する。いずれも不純物に依存すると考えられる数個の準位がみられた。

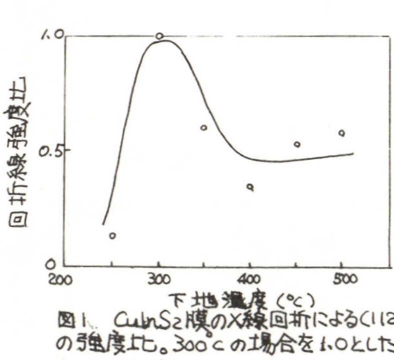


図1　$CuInS_2$膜のX線回折による(112)の強度比。300℃の場合を1.0とした。(膜厚2500Å)

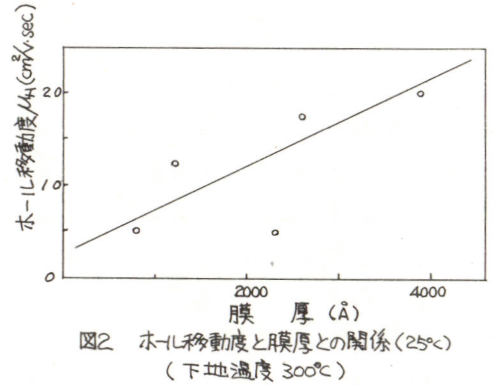


図2　ホール移動度と膜厚との関係(25℃)(下地温度300℃)

B 202

真空ふん囲気におけるZn_3P_2の移行とその膜特性

横浜国立大学工学部　菅岩隆之，中西和美

目的

II−V族化合物半導体，リン化亜鉛Zn_3P_2は，Catalanoら[1]によってエネルギーギャップ約1.5eVで直接遷移を示し，少数キャリア拡散長2μm以上と光電変換材料として優れていることが報告されている。さらに原料であるZnとPが地上に豊富に存在することから太陽電池の新しい材料として有望視されている。しかしながら現在まだ他のIII−V族ならびにII−VI族化合物に比べ半導体機能素子としての検討は十分でない。

本研究では光電変換素子としての薄膜化における基礎的な検討として，真空ふん囲気での移行，生成膜の光導電性ならびに電気的な性質を調べた。

1) A.Catalano et al; in; Proc. 13th. IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Washington, DC. 1978. P.288.

方法

Zn_3P_2は融点約1200℃であり，高温では$Zn_3P_2 \rightleftharpoons 3Zn + P_2$, $P_2 \rightleftharpoons 1/2 P_4$に分解する。このことから薄膜製造工程における物質移行に伴って生成膜の組成変化ならびに半導体特性の変化が起こることが考えられる。本実験では試料の移行を，真空石英管中にて，るつぼの多結晶Zn_3P_2が温度勾配によって移行し，光学研磨したパイレックス基板上に析出する状態から調べた。石英管の封入圧は$2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torrであり，高温部は650〜900℃とした。下地温度は生成膜の結晶化を考え400℃とし，クローズドシステムでのZn_3P_2の移行とX線回折による膜構造，分光感度，導電率の温度依存性ならびにホール移動度の測定を行った。

結果

るつぼ部分の温度を850℃とした時の結果を以下に示す。るつぼから基板中央までの長さを移行距離とし5mm間隔で4点をとった。膜厚は移行距離の増加に伴い5〜0.1μmと減少した。X線回折の結果はfig.1に示したように(220)(004)面の結晶成長が移行距離7.25cmで最も顕著であった。得られたZn_3P_2膜の導電率は室温において移行距離の増加に伴い1.8×10^{-5}から$5.0 \times 10^{-5} (\Omega cm)^{-1}$へと増加した。fig.2に図示したように分光感度測定より得たエネルギーギャップは，移行距離によらず1.23~1.28eVとほぼ一定であった。しかし暗導電率の温度依存性から求めたエネルギーギャップは，移行距離8.25cmで0.7eVと他の3点の約1eVより減少した。ホール電圧測定の結果生成した膜はすべてP型であった。ホール移動度は移行距離の増加に伴い4から0.5 cm^2/Vsと減少し，キャリア密度は逆に$1.2 \times 10^{14} cm^{-3}$から$2.0 \times 10^{14} cm^{-3}$と増加する傾向を示した。

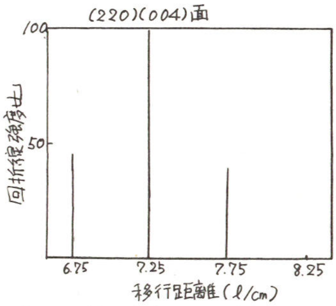


fig.1 回折線強度比と移行距離との関係

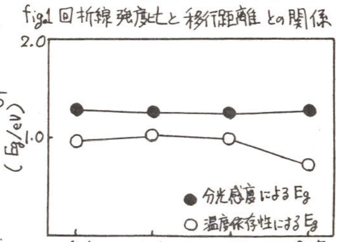


fig.2 エネルギーギャップと移行距離との関係

B203

In_2Se_3の結晶成長と光導電性

横浜国立大学工学部　小野塚 新，中西和美

1. 目　的

エネルギー源としての光電変換材料として、単結晶にかわり、非晶質ないし多結晶半導体の研究が活発に進められている。これらの材料は、表面状態の変化や吸着層の形成によって、電気的性質に大きな影響を受ける。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となることが期待される。本研究は、化学的に安定な構造を有する、In_2Se_3粉末を用いて、インジウムのカルコゲン化合物の表面状態とその光導電性の基礎的検討を行うことを目的とした。

2. 方　法

市販の純度99.999％のIn_2Se_3粉末30mgを0.6～1.5 ton/cm²の圧力で圧縮成型し、直径5mm厚さ約0.4mmの種々のかさ密度の試料を作製した。端子金属としてインジウムを真空蒸着し、光導入型クライオスタット中で試料の光導電性に及ぼす、粒界と酸素吸着の影響を調べた。結晶成長ならびに粒界の変化は、前述の粉末の圧縮成型体をIn_2Se_3粉末10mgとともに石英アンプル中に真空封入し、600°Cで焼成して行った。このようにして得られた試料の光導電性、ならびに光導電性に及ぼす酸素吸着の影響を調べた。

3. 結　果

(1) 圧縮圧力を高めて空隙率を減少させるに従い、エネルギーギャップは増大し、空隙率が0.2以下では一定値を示し、約1.2 eVとなった。

(2) 雰囲気酸素圧Pの上昇に伴い光電流ΔI_pは増加し、両者は、$\log \Delta I_p = A + B \log P$の関係にあることがわかった。ここでA, Bは定数である。このBの値は空隙率0.3付近で最大となった。

(3) 光電流の照度依存性における照度指数βは、雰囲気酸素圧の上昇ならびに空隙率の増加により減少した。

(4) 1時間以上の焼成により、エネルギーギャップは約0.7eV一定となった。

(5) 暗導電率σは焼成時間tの増加に伴い増大し、両者は、$\log \sigma = k \log t + C$の関係にあることがわかった。ここでk, Cは定数である。

(6) 光電流ΔI_pは、雰囲気酸素圧Pの増加に伴い減少し、両者は$\log \Delta I_p = A + B' \log P$の関係にあることがわかった。ここでA, B'は定数でB'は負の値である。さらにB'の対数と焼成時間の対数が直線関係にあることがわかった。

(7) 照度指数βは焼成時間の増加に伴い増大し、酸素圧の上昇に伴い減少した。

以上の結果より、半導体の光導電性に及ぼす酸素の影響は、半導体の粒度により異なることが認められる。粉末の圧縮成型体では、粒子の接触部分に形成される電子空乏層が光導電性を支配し、焼結の進行に伴い、結晶内部の欠陥とともに吸着酸素による局在準位が、光導電性に対し、支配的となることが明らかとなった。

B 204

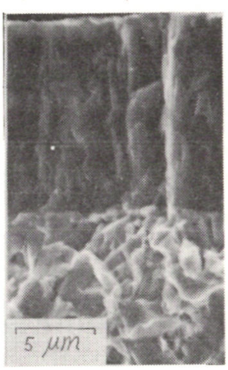
基板振動法による超硬合金へのTiC_xN_{1-x}のCVD

（名古屋大学工学部）°伊 藤 秀 章
（シグマコーティング技研） 坂 本 弘 道

目的　先に基板に超音波振動を付加するCVD法によって，鋼材上に密着性のよいち密なTiC_xN_{1-x}の厚膜が得られることを報告した。[1~2] 本研究では，この方法を超硬合金へのCVDに応用する目的で，振動数範囲を音波領域まで拡大し，このさい基板と被膜の界面付近におけるη相，細孔の生成，被膜の組織および機械的特性に影響を与える諸因子を検討した。

方法　CVD装置は前報[1]とほぼ同様であって，縦型の高周波加熱方式の石英反応管の上方から振動ホーンまたは振動棒を挿入し，その先端に市販のWC-Co-TiC-TaC系（P30）の切削工具用超硬チップを取り付けた。振動源には，22 kHzの超音波振動子，3.6 kHzのパーツフィーダ用振動器を用いた。原料ガスには，$TiCl_4-H_2-C_3H_8$（またはCH_4）$-N_2$系の混合ガスを用い，$TiCl_4$蒸気は45°CのH_2キャリアガスに飽和させて搬送した。反応系内の圧力は主として1気圧として，減圧下で得られたTiC_xN_{1-x}被膜と比較した。

結果　はじめに，振動を付加しない常圧CVDによって，TiC_xN_{1-x}被膜の膜厚，組成，均一性および超硬合金基板におけるη相または細孔の発生に影響をおよぼす因子について検討した。表にはTiC_xN_{1-x}（X＝0，0.3，0.7，1.0）の蒸着条件（蒸着温度，反応ガス流量，反応時間），格子定数，膜厚に関する実験結果をまとめてある。これによると，蒸着温度1000°Cにおいて比較的短時間で10 μmまでの膜厚のTiC_xN_{1-x}被膜を得ることができる。したがって，基板からの脱炭に基づくη相や細孔の生成は，炭素源ガスの種類，濃度によって多少変化するが，反応時間のより長い減圧CVDの場合と比較して少ないことが明らかになった。またCH_4を炭素源ガスとして用いると，1000°Cでは蒸着量が減少し，被膜の均一性が低下するので，$X>0.5$の組成の被膜を得るためにはC_3H_8の方が適していることがわかった。TiC（X＝0）の場合には，C_3H_8のキャリアガスとしてArを用いると比較的均一な被膜を得ることができる。次に，基板振動の付加効果を$TiC_{0.7}N_{0.3}$の組成の被膜についてしらべた。蒸着量は反応時間10－20分では振動数$f=3.6$ kHz，22 kHzいずれの場合も通常CVDと大きな差は認められなかった。写真は$f=3.6$ kHzの場合の被膜の破断面を示していて，その組織は前報[1]の鋼材上への厚膜ほどではないが，結晶粒子の粗大成長が抑制されていることを示唆している。また，TiC（X＝1.0）被膜の場合には，振動付加による靭性の向上が認められた。



1) T. Takahashi & H. Itoh ; J. Mat. Sci. 14 1285 (1979)　2) 高橋，伊藤；金表 30 89 (1979)

TiC_xN_{1-x}	温度 (°C)	反応ガス流量 (ml/sec)						反応時間 (分)	格子定数 (Å)	膜厚 (μm)
		$TiCl_4$	H_2	N_2	CH_4	C_3H_8	Ar			
TiN	1000	0.18	4.0	4.0	0	0	0	10	4.23_6	～8
$TiC_{0.3}N_{0.7}$	1050	0.18	4.0	2.0	0.26	0	0	10	4.25_6	～6
$TiC_{0.7}N_{0.3}$	1000	0.18	4.0	4.0	0	0.10	0	10	4.29_0	～10
TiC	1000	0.11	2.5	0	0	0.12	4.0	10	4.32_3	～7

B 205

CVD 多結晶シリコンの光学定数

北海道大学 工学部　木村康郎　谷脇雅文　°前田正雄

1. 目的；回転検光子型偏光解析装置を用いて、現在LSI等に広く使われているCVD法で作った多結晶シリコン（Poly-Si）膜の可視光領域における光学定数，誘電定数を測定した。また，As，Pを不純物としてドープしたPoly-Siの測定も行なったので合わせて報告したい。

2. 方法；Poly-SiはSingle-Siウェハ上の熱酸化で作った酸化膜上にSiH_4よりCVD法で形成した。不純物原子はAs，Pを約$4\times10^{20}\,cm^{-3}$ドープしてある。回転検光子型偏光解析装置では，楕円偏光の形状を決める反射率振幅比$\tan\psi_M$と位相差Δの測定を行なった。Single-Siの複素屈折率と酸化膜の膜厚を先に求めておき，さらにPoly-Siの膜厚を測定してから最小2乗法によって，光学定数を計算した。

計算値と測定値の比較はS.D.で行なった。

$$S.D.=\sqrt{\frac{1}{2N-1}\sum_{1}^{N}\left\{(\psi_M-\psi_c)^2+(\Delta M-\Delta C)^2\right\}}$$

パラメータは，Poly-Siの複素屈折率と膜厚で，S.D.が最小となったときの値を求めた。

3. 結果；図1には，Single-SiとPoly-Siの複素屈折率$N-iK$を示してある。Poly-SiではNのピークの減少と，長波長側におけるKの増加がみられた。これは粒界をもつ多結晶構造によるものと考えられる。図2には，誘電定数$\varepsilon_1-i\varepsilon_2$を示してある。高エネルギー側では，Single-Si，ドープしないPoly-Si，Pをドープした試料順にε_2が減少し，低エネルギー側では逆の順で増加している。AsをドープしたPoly-Siでは，1.8eVから2.6eV付近にピークが観測された。

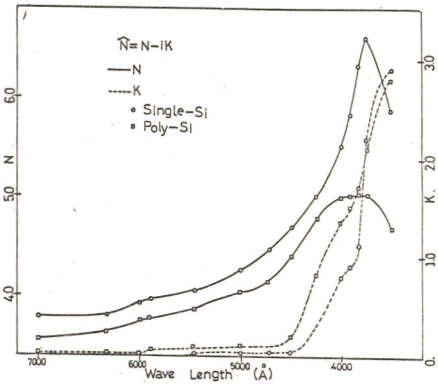


図1. 複素屈折率 $\hat{N}=N-iK$
○：Single-Si
×：undoped Poly-Si（膜厚2500Å）

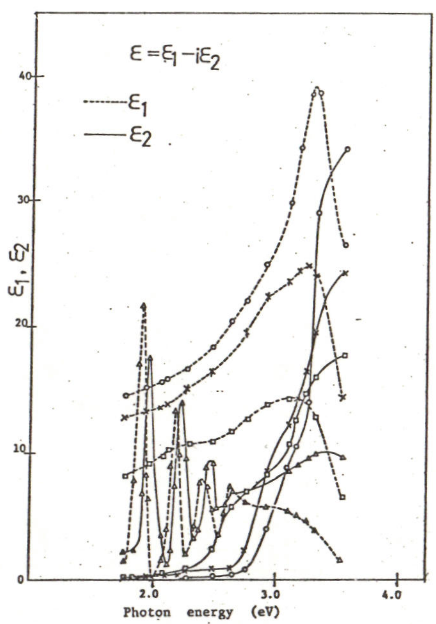


図2. 誘電定数 $\varepsilon=\varepsilon_1-i\varepsilon_2$
○：Single-Si　×：undoped Poly-Si
□：P doped Poly-Si　△：As doped Poly-Si

B206

In_2Se_3単結晶表面におけるTeの挙動

横浜国立大学工学部　大石健司，中西和美

目的　In_2Se_3はIII-VI族n型化合物半導体であり、強い異方性を有する層状半導体の一つである。層状間の結合力は比較的弱く容易に劈開でき、結晶表面における現象を追究するのに適している。一方、In_2Se_3は同じIII-VI族化合物でP型のIn_2Te_3との組み合せで光起電力セルとして利用が考えられる。本研究においては、In_2Se_3/In_2Te_3接合における基礎的検討の一つとして、In_2Se_3単結晶表面におけるTeの挙動についてIn_2Se_3/Teの界面を含む系の検討を行なった。また、安定で単一の相を持つ結晶を得るためにIn_2Se_3の熱処理を行ない、その効果を電気的な性質の測定により調べたので合わせて報告する。

方法　安定な半導体の電気的性質を示すIn_2Se_3を得るため、市販高純度In_2Se_3単結晶を2×10^{-5}Torrで石英管に真空封入し、電気炉中で加熱処理を行なった。処理温度は180〜700℃、処理時間は1〜20時間とした。得られた結晶の導電率の温度依存性、Hall移動度ならびに分光感度を測定し熱処理効果の検討を行なった。次いで結晶状態を均一にするため180℃で5時間加熱処理したIn_2Se_3単結晶を用い、この上にTe薄膜を真空蒸着してIn_2Se_3/Teの界面を作った。真空度2×10^{-5}Torr、Teの膜厚約1000Åと一定にし熱拡散による界面の変化を計った。この試料のTe層側からキセノンランプで光を照射して、光電流の照度依存性ならびに界面を含む系のHall移動度の測定を行なった。なお電極端子としてはInを用いた。

結果　700℃で熱処理を行なった場合、処理時間10〜20時間でHall移動度は30cm²/Vs キャリア密度は$2\times10^{16}cm^{-3}$、暗導電率は$1\times10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$と一定の値に近づいた。不純物に依存すると考えられる準位も約0.4eVに収束した。600℃の場合にもほぼ同様の傾向が見られた。また、α-β相の変態点付近の180℃の場合には電気的特性が安定になる効果が見られた。分光感度曲線には熱処理温度による差は生じなかった。次に、Teを蒸着し140℃で熱拡散を行なった試料に光を照射したときの光電流と照度ならびに拡散時間との関係を図1，2に示す。光電流は拡散時間の増大に伴って減少するが、約30分を境としてそれ以上の時間では急激な増加が見られた。暗導電率、Hall移動度の変化も同一の傾向を示し、30分までの減少はそれぞれ拡散時間の対数に比例した。

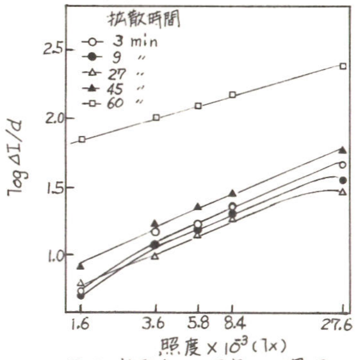


図1 光電流と照度との関係

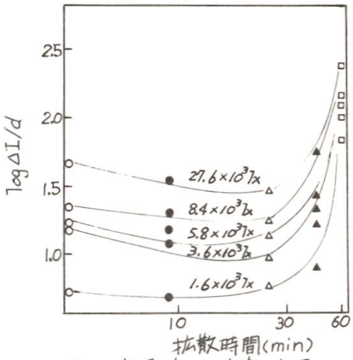


図2 光電流と拡散時間との関係

B207

In_2O_3の不純物準位とガス吸着

横浜国立大学工学部　大山 泰，中西 和美

目 的

酸化インジウムは可視光領域に高い透過性を有し，シリコンとのヘテロ結合を作り太陽電池のエネルギー効率をあげるなど工学的に広く利用されている。しかしこのように用いられる酸化インジウム膜は，生成条件によって種々な導電性と，ふん囲気ガス吸着によって異なった導電性の変化を表わす。

本研究では，酸化インジウムの暗状態での導電性とふん囲気酸素との関係について調べ，化合物半導体としての伝導電子，ならびにそのバンドギャップと酸素との反応性について明らかにすることを目的とした。

方 法

純度99.999％の酸化インジウム粉末を用い，かさ密度と導電性，ならびにその導電性に及ぼす酸素吸着の影響を明らかにした。ついで，酸素圧8×10^{-3}Torrのふん囲気で，加熱したガラス板を下地として金属インジウムを蒸着させ、酸化インジウム蒸着膜を作成した。得られた酸化インジウム膜は，ふん囲気を5×10^{-5} Torrに排気後，それぞれ0.01，0.1ならびに1.0 Torrの乾燥酸素を導入し，導電率の変化をしらべた。なお，酸素導入における酸化インジウム膜の温度は，20～200℃である。吸着に伴う導電率の変化を測定後，5×10^{-5} Torrに排気し，導電率の温度依存性を測定した。なお導電性金属端子としては，あらかじめ下地ガラス板上に銀を蒸着して用いた。これらの結果から，酸化インジウムの導電性に及ぼす酸素の影響を検討した。

結 果

酸化インジウムの粉末の場合，かさ密度1.4～1.9 g/cm³においては，1.7 g/cm³を境として密度の増加に伴う導電率の増大の割合は大きくなった。かさ密度を1.9 g/cm³にそろえた試料における酸素吸着による導電率の変化率$\Delta\sigma/\sigma_0$と，時間tとの関係を図1に示す。

酸化インジウム膜についても，酸素導入直後における導電率と時間との間に同様な結果がみられた。導電率の変化率$\Delta\sigma/\sigma_0$と$\log t$との関係は，

$$\Delta\sigma/\sigma_0 = b\log t + a \quad \cdots(1)$$

で表わされる。速度因子bと，膜の導電率の温度依存性から得られたエネルギーギャップとの関係の一例を図2に示す。これは，酸化インジウム膜を150℃に保って酸素を導入した場合の結果である。

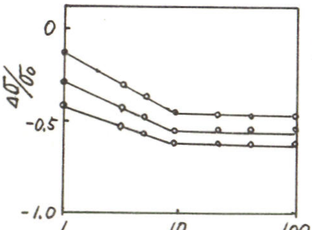


図1 導電率変化率と時間との関係

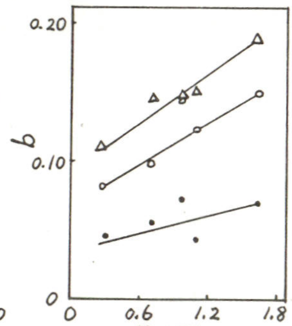


図2 速度因子bとエネルギーギャップとの関係

B208

有機化合物半導体－無機化合物半導体における接合と導電性

横浜国立大学工学部　松信カツノ，中西和美

目的　現在実用化されている半導体のほとんどすべては無機単体ないしは無機化合物である。有機化合物群は、その構造の組合せによる多くの特性とともに広い応用分野が期待できる。したがって半導体の使用目的によっては、組立素材や修飾に自由度が大きく分子設計的な容易さ、低密度であり重量的にも軽く容易な形状加工性を有する有機化合物半導体の利用も今後十分に考えられるはずである。

本研究では、光導電性無機化合物半導体の安定性および特性向上の一つの試みとして、無機化合物半導体表面における有機化合物半導体との系の基礎的な検討を目的とした。

方法　基板として粉末を固めた状態で約1.2eVのエネルギーギャップを有する純度99.999%のIn_2Se_3を用いた。In_2Se_3は多結晶状態のものを、めのう乳鉢で粉砕した後（個々のクラスターは直径約200～300 Åである）直径5 mm，厚さ0.4 mmのペレットに圧縮成型した。用いたペレットはいずれもかさ密度3.9 g/cm³のものである。界面を形成した有機化合物には半導体として電気的な性質が比較的よく知られているアントラセンを用いた。アントラセンは市販の高純度多結晶をベンゾールを用いて3回の再結晶を行なった後、温度差110℃、溶融巾1.9cmのゾーン融解域を4ヶ所有する精製炉で4回通過させ精製を行なった。In_2Se_3とアントラセンの接合は、ペレット上に10^{-5} Torrの雰囲気で真空蒸着によってアントラセンを蒸着させた。このような界面を有する系を試料として雰囲気を変えて光導電性の測定を行なった。

結果　アントラセンは暗導電率約$5\times10^{-8}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$（20℃）で、0.7，0.3 eV付近ならびに0.03 eVを中心とした浅いエネルギー準位を有するものを用いた。In_2Se_3上のアントラセン膜厚の増加に伴ってこの界面を含む系全体の導電率は増大し、500 Å付近で最大となり1000 Å以上ではほぼ一定となった。キセノンランプ光源の光照射強度に伴う光電流は照度によって2つの勾配を示す。この場合アントラセン500 Åの膜を有するIn_2Se_3では、酸素圧の増加で光電流は減少し、1000 Å付近で酸素に対する変化が少くなり、それ以上の膜厚では酸素圧の増加で光電流が増大する。図1，図2にそれぞれアントラセン500 Åと3000 Å蒸着したIn_2Se_3の光電流と酸素圧との関係を示す。

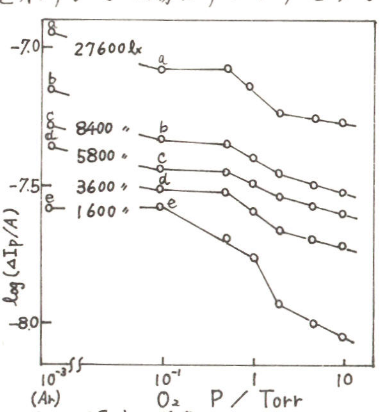


図1　光電流と酸素圧との関係（印加電圧1V）アントラセン500 Å蒸着の場合。

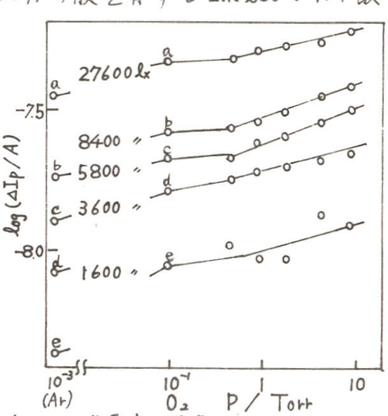


図2　光電流と酸素圧との関係（印加電圧1V）アントラセン3000 Å蒸着の場合。

B 209

酸性硫酸銅浴からの銅電析反応の解析

大阪府立工業技術研究所 ○横井昌幸 小西三郎

目的

銅の電析反応は2つの連続する放電反応および結晶化過程から構成されると考えられている。低電流密度領域では結晶化反応が律速過程であり，高電流密度領域では放電反応(2)($Cu^{2+}+e \rightleftharpoons Cu^{+}$)が律速過程となり放電反応(1)($Cu^{+}+e \rightleftharpoons Cu_{ad}$)は準平衡の状態にあると定性的に言われている。ここでは，酸性硫酸銅浴からの銅電析および溶解反応について，回転リングーディスク電極を用いることにより広範囲の過電圧領域にわたり反応中間体(Cu^{+}イオン)濃度の変化を測定するとともに，混合律速反応の概念をもって各素反応への過電圧の分配の様子および交換電流密度について検討を行った。

方法

酸性硫酸銅溶液は，硫酸(50g/l)を一定にして硫酸銅濃度を25g/l，100g/lおよび250g/lとした。Cu^{+}イオンの検出には 捕捉率 0.32のPt製リングディスク電極を用い，溶液は不活性ガス(N_2)を30分以上通気し脱酸素した。測定はあらかじめ約15~60 mA/cm²で5分間ディスク電極上にめっきを行い，その後ディスク電極の電位をまず卑な方向にある一定の電位まで掃引し，その電位から徐々に貴方向に変化させながらその時々のリング電流を測定した。リング電極はCu^{+}イオンを酸化するのに十分貴な電位(+400 mV vs. Cu/Cu^{2+})に保持し，電極の回転速度は600 rpmとした。また浴温はすべて30°Cとした。

結果

カソード析出過程では，いずれのCu^{2+}濃度でもCu^{+}イオン濃度は~−10 mVの過電圧領域で極大値を示すが，過電圧の増加に伴いほぼネルンスト式 $\varphi = A + 60 \log Cu^{+}$ (mV)に従がって減少し−180 mVの過電圧で極小値を示した。アノード溶解過程ではCu^{+}イオンはほぼ直線的に増加し，ある一定の電位で限界値に達した。このCu^{+}イオン濃度と過電圧との関係から，混合律速反応の概念をもって各素反応への過電圧の分配の様子を調べ，これと，モデル的にあらわした過電圧の分配の様子との比較から，反応(1)の交換電流密度は反応(2)のそれの約350倍であることを推定した。

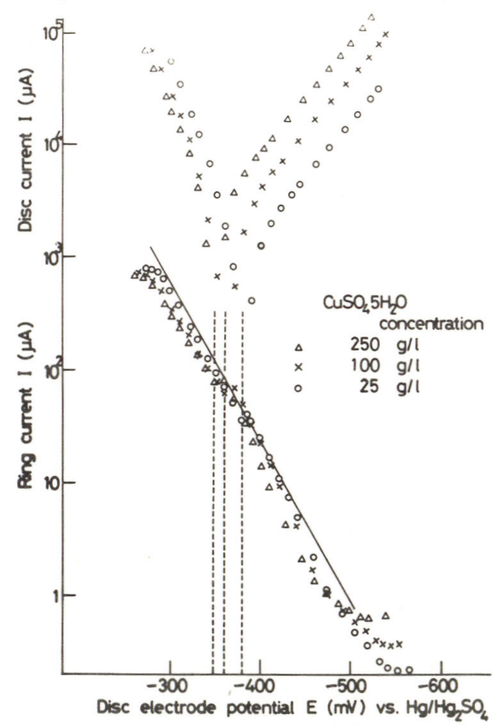


Fig. Dependence of the ring current and disc current on the disc electrode potential

B 210

クーロスタット法による無電解メッキのモニター（Ⅲ）

東芝総合研究所
°佐藤倫子，鈴木雅行，佐藤祐一

目的　前報[1)2)]までの実験から，基本的な組成の浴ではクーロスタット法が無電解メッキ速度の検出手法として良い定量性を有することを確認した。さらに本法が無電解メッキ速度の検出手法として広い適用性をもつためには，各種の添加剤を含有しかつ浴成分濃度の変化や疲労成分の蓄積等を伴う実用浴においてもメッキ速度が定量的に測定できることが必須の条件である。そこで本研究では実用浴を用いて析出速度の測定を行ない，浴の疲労による影響を調べた。併せて絶縁基板を検出用電極として用いた場合の定量性も検討した。

方法　Shipley 社製銅無電解メッキ液 Cuposit 328 A，Lを試験浴とし，電極として圧延銅箔のほかガラスエポキシ板及び銅張積層板を用いた。浴のかくはんは行なわず大気平衡とした。前報と同様の測定装置及び構成で $\log\eta$（分極値）～t 曲線を記録して分極抵抗 R_p を求めた。また試験片の重量増測定から析出速度を求めてクーロスタット法の結果と比較した。同様な測定を疲労した浴（主成分濃度は初期濃度に調整）についても行なった。

結果　ガラスエポキシ板を電極としたときには，測定が可能となるまでに数分の時間を要したが，その後は金属電極と同様に電位減衰曲線を得ることができた。3種類の異なる材質の電極について測定を行ない，得られた分極抵抗 R_p と実際の析出速度との関係を調べた（図1　白ぬきプロット）。横軸は浸漬時間内の R_p の平均値，縦軸は電極の重量増から求めた平均析出速度（析出電流密度 i_{ELP}）である。両者は電極材質の違いや温度にかかわらず一定の対応関係（$i_{ELP}=KR_p^{-1}$，$K=27\,mV$）を有している。すなわち，ガラスエポキシ板のような絶縁基板を用いても本法による測定が実施でき，メッキ速度が金属電極と同様に推定できることがわかった。次に，メッキ工程で消費された主要成分を補充しながら更にメッキを続け，補充量が初期含有量の4倍および5倍に達した浴（疲労浴）で，銅張積層板による測定を行なった。その結果，浴の疲労に伴い分極抵抗 R_p は増大し，一方析出速度 i_{ELP} は低下するのが認められた。このときの R_p 値の定量性を調べるために R_p と i_{ELP} の関係を図1に重ねてプロットした（黒ぬりプロット）。その結果，浴が疲労しても R_p と i_{ELP} の対応関係は新鮮な浴の場合と変わらないことがわかった。以上より，本法が実用浴においても浴条件の変動によらず一定の定量性を有することが示された。

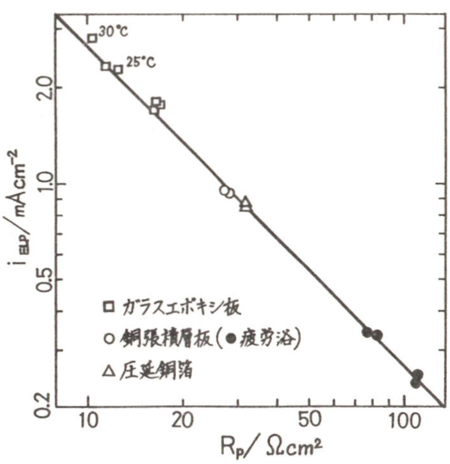


図1　分極抵抗と重量増から求めた析出速度との関係（20℃）

1）鈴木，菅野，佐々木，佐藤，第46回電気化学大会要旨集 C 118（1979）
2）鈴木，菅野，佐藤，佐藤，第47回電気化学大会要旨集 A 220（1980）

B211

定電流下における不安定結晶成長 —— 結晶パターンの実験的検証

職業訓練大学校
化学系
○青柿良一，牧野徹

〔目的〕 拡散律速下における結晶成長において本質的に存在する不安定性により平滑な表面は時間とともに次第に不規則な結晶ピークを持つ複雑な形態をとるようになる。これは種々の結晶成長を扱うプロセスにおいて、特に均一かつ平坦な面を得ようとする場合に重大な問題となる。そこで、我々は非定常拡散過程を精密に追跡できる電気化学的方法により銀の銀極上への析出を行なわせ，その結果を理論と比較することにより，不安定性の機構を追求した。〔方法〕前回発表したように計算機を用いて定電流析出の場合の銀の表面形態の時間変化を図2，3の様に求めた。一方，実際に析出を行わせた試料をSEM写真に撮り，計算機出力図形とともに画像解析（ルーゼックス500，東洋インキ製）にかけて，実験結果と理論との比較を析出結晶粒の粒径分布を求めることにより行った。〔結果〕図1に示されるように，実測値の平均粒径は黒丸で表わし標準偏差値とともに示してあるが，理論値の分布曲線と良い一致を示した。

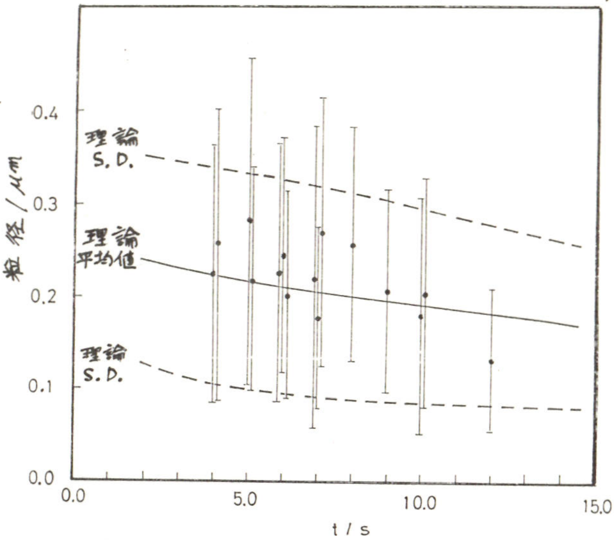


図1．結晶粒径分布の時間変化（銀の電析）
定電流電析：$C_{Ag^+}=0.025M$，$J=-12\ mA/cm^2$

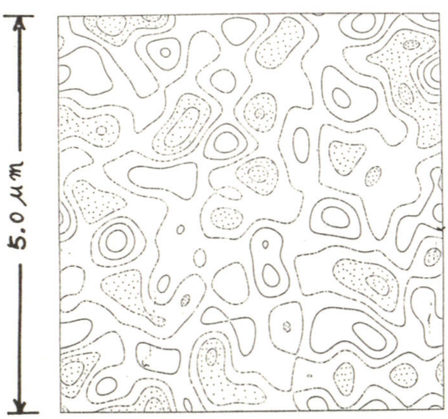


図2．結晶面凹凸の等高線図；t=1.0s

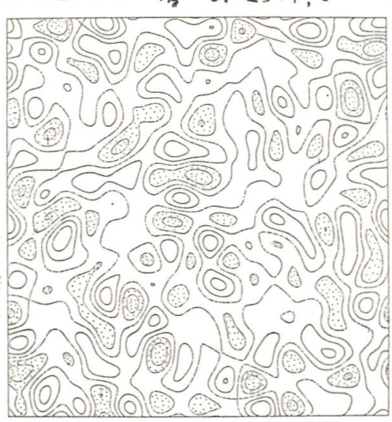


図3 結晶面凹凸の等高線図；t=9.0s

B212

Fe, Ni異常共析と電極近傍のpH変化

東京理科大学理工学部　小浦延幸・安田誠之

1.目的　Fe－Ni合金（パーマロイ）電着において、平衡論的には約200mV貴なNiの方が卑なFeよりもはるかに優先的に析出するはずであるが、実際にはいわゆる異常共析となっている。この合金析出時にはH_2発生を伴っており、そのH_2発生による陰極近傍のpH上昇が異常共析に大きく寄与しているといわれている。そこで本研究では、異常共析と電極近傍のpH変化との関連性を明らかにすることを目的とした。

2.方法　測定極は上下両面をテフロン円柱で締めつけ、径20mm、巾7mmの円周部のみ露出させた円柱黄銅電極を用いた。対極はPt極、参照極は飽和甘コウ電極とし、電極近傍のpH測定には、微小Sb電極を用いた[1]。測定液としてはpH1.5～3.0の、0.75M Na_2SO_4溶液、0.043M $FeSO_4$＋0.23M Na_2SO_4溶液（Fe単純浴）、0.18M $NiSO_4$溶液（Ni単純浴）、0.043M $FeSO_4$＋0.18M $NiSO_4$溶液（合金浴）を用いた。電着物は原子吸光法により分析した。これらのデータにつき、Fe、Ni析出及びH_2発生の個々の分担電流－電位曲線を作製して、電極近傍のpH変化と合わせ検討した。

3.結果　電極近傍のpHは、H_2発生の電流密度がH^+イオンの拡散限界電流密度を越えるあたりから上昇する。本研究で用いた単純浴及び合金浴では、H_2発生の電流密度がそれぞれ、溶液pH3.0のとき0.15～0.40 $mA cm^{-2}$、pH2.5のとき2.0～4.0 $mA cm^{-2}$、pH2.0のとき7.0～8.0 $mA cm^{-2}$、pH1.5のとき50～70 $mA cm^{-2}$を越える電流密度－電位域で、電極近傍のpHは上昇を示し、いずれも中性域にまで達した。とくにNi単純浴における電極近傍のpH上昇では、およそpH8で一定となる傾向がみられた。また溶液pH2.5、3.0の単純浴におけるFe、Ni析出の分担電流密度－電位曲線には、電極近傍のpH上昇域で偏りを生じ、Fe、Ni析出のpH依存性を示した。合金浴では、電極近傍のpHの上昇する電流密度－電位域でFeの異常共析が生じた。例えば溶液pH3.0では電極近傍のpHは上昇しやすく、測定された金属の全析出範囲でpHが上昇し、Feの異常共析を生じていたが、pH2.5以下の溶液pHでは、電極近傍のpHが沖合と等しい、比較的分極の小さな電流密度－電位域ではNiのみの析出がみられ、電極近傍のpHの上昇する分極の大きな電流密度－電位域で、Feの共析がみられた。（Fig.1）

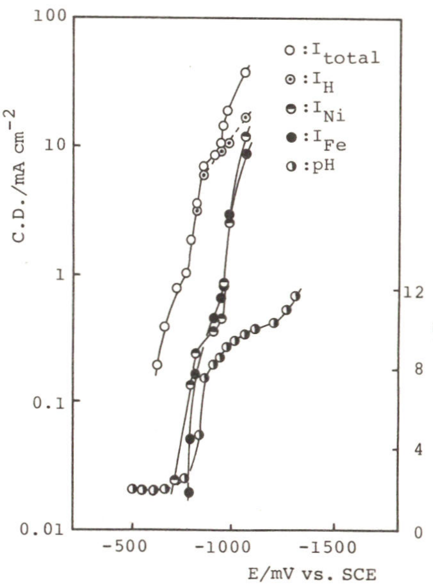


Fig.1 Cathodic polarization and pH near the cathode

1) 小浦延幸，電気化学 47(12), 738(1979)

B213

コバルトのパルス電析における電位と形態

京都大学工学部 °吉武優, 山川宏二, 吉沢四郎

1. (目的) 水素を併析する系であるコバルト電析のパルス応答を電析物の形態, 水素の挙動をもとに定性的に検討し, 電析の機構を考察する。

2. (方法) Watts浴タイプの電析浴から, 40℃で撚き双晶(二面体晶)の出現する領域の上限に近い97 mA/cm²でパルス長さをかえて焼鈍銅上に電析を行った. また, T_{ON}/T_{OFF} = 2 ms/100 msのパルスで種々の素地(Pd, Ni, Fe, Co, Au, Cu)上に電析を行った.

3. (結果) 撚き双晶はCl^-とHadsの共同吸着による表面エネルギーの低下により生ずることがパルス電析の結果より推定された。Co電析物の中で最も硬度が低い(H_V=120～170)こともこれを支持するものである。パルス応答は図1に示す如くオーバーシュートとサグを有する異常なもの(Jの緩和現象と呼ぶ)で, 次のような挙動を示す. 1) C.D.が大きいほどサグ(ΔE)が大, t_{max}が小, 2) T_{OFF}が長いほどE, ΔEが小, 3) 定常電析後はE, ΔEとも小, 4) 浸漬後はパルス電析時よりもE, ΔEとも小, 5) Cl^-の存在がこの現象を起こりやすくする(Ni電析系で確認), 6) H, H_2の供給によりE, ΔEともに減少する, 7) iR-ジャンプが大きく変動する(図2), 8) 撹拌によりE, ΔEともに大きくなる, 9) 陰分極後の陽分極でもJの緩和現象が見られ, iRも陰分極のそれと同じであるが, 漸次減少し, ついには緩和現象は消え, iRも小さな値で一定となる. これらの実験結果は次のような考えを支持するものである。

1) 電荷移動以後の過程は格子形成が完全であるか否かには関わりなく極めて短かい時間に終了する。

2) 反応開始点への電流集中はCl^-, Hads(H_2, H in metal とバランスしていると考えられる)により促進される. (図3)

3) 反応中間体(CoOHads, Hads)の化学反応により電析が完了する.

4) 電極近傍にはH_2が過飽和に溶けている.

これらの考えは, Ni, Coのパルス電析において, 休止時間, 又は電流逆転時間を有する条件にして初めて電析物の性状に大きな影響がれることに対応するものである. また, 水素含量が少ないとき歪の多い電析物が得られることもこれらの考えを暗示している。

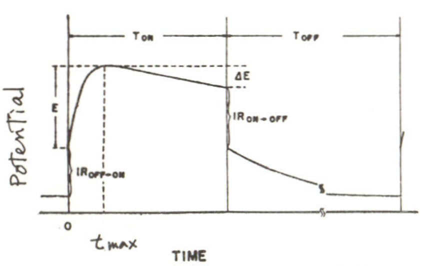


図1. 過渡過電圧の緩和現象

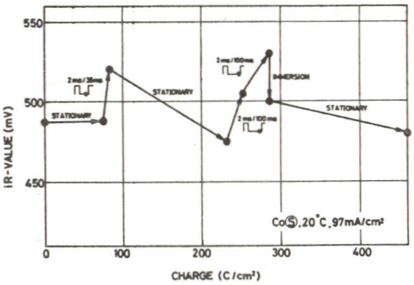


図2. iR-ジャンプの経時変化

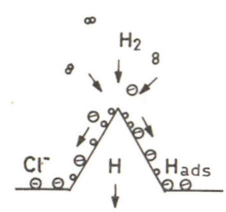


図3. 過渡電流集中模型

B214

高電流パルスによる貴金属めっきの研究(II)

九州工業大学
○前田美紹, 津留 豊, 松永守央, 細川邦典

◁目 的▷

定電流パルスを用いた電析においては、パルスパラメーター(i_p:ピーク電流密度、T:on time, θ:周期)の変化によって電気化学的挙動、電析形態に大きな変化があることが知られている。本研究では、銀電析に対するこれらパルスパラメーターの影響を検討した。

◁方 法▷

電解液は銀シアン浴(シアン化銀 30g/l, シアン化カリウム 50g/l, 炭酸カリウム 60g/l)を用いた。作用極には電流効率測定の場合は白金を、表面形態観察の場合は1cm×1cmの銅板に2C/cm²銀を予備電析したものまたは焼鈍した銀多結晶を使用し、対極にスパイラル状の銀を用いた。電流効率は種々のパルス条件下で一定電気量電析させた後、電析した銀を定電位溶解させて得た電気量と前述の全電気量との比から求めた。また、表面形態観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。

◁結 果▷

種々のパルス条件下で銀電析における電流効率を測定した結果をFig.1～Fig.3に示す。Fig.1は i_p, θ一定でTの関数として電流効率を示したものであり、i_pは各々 2A/cm², 5A/cm²である。i_p=2A/cm²では電流効率はTの変化によってほとんど変化しない。i_p=5A/cm²ではピークが現われた後、Tの増加とともに電流効率が急激に減少する結果となった。この原因は、Tが遷移時間を超えたためと考えられる。Fig.2はT, θ一定でi_pの関数として電流効率をプロットしたものでFig.1のi_p=5A/cm²の場合と比較するとほぼ同じ平均電流密度 i_m (= $i_p T/\theta$)の値で電流効率が減少しはじめた。この値は直流めっきにおける限界電流密度に等しいことがわかった。Fig.3はi_p, T一定でθの影響を示したもので電流効率はθの小さな領域では低く、ある一定値を超えるとほとんど変化がみられない。θの小さな領域における電流効率の低下は水素発生に起因するものと考えられる。パルスパラメーターの変化に伴う電析形態の変化については当日スライドにて発表する。

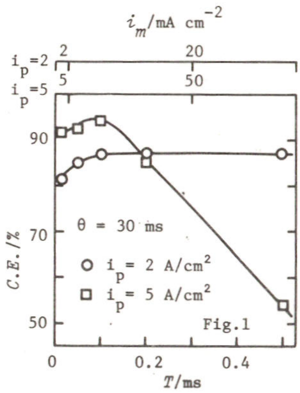


Fig.1

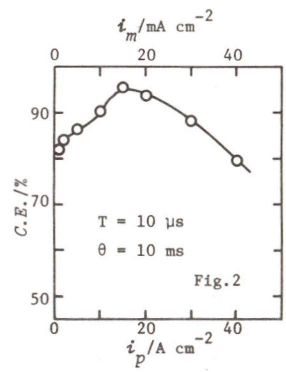


Fig.2

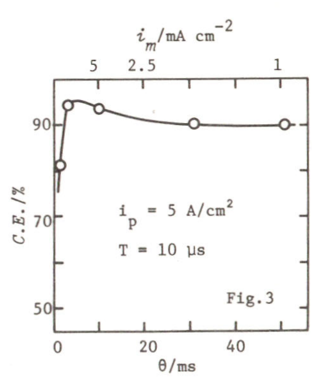


Fig.3

B215

工業電解への化学エネルギーの応用に関する考察

横浜国立大学 工学部　高橋正雄

親和力が負で自発的には進行しない反応を外部からの電気エネルギーの注入で進行させるのが電気分解であるが，現行主流の発電方式の効率が約35%に止る限り，電気エネルギーは燃料の化学エネルギーを3倍も消費して得られる貴重なエネルギーである点が問題となる。工業電解のエネルギー有効利用として電解リアクターの内部で化学エネルギーを，理論的には100%の効率で直接利用して，一次エネルギーを3倍も消費して得られる貴重な電解電気エネルギーの切下げをすることが考えられる。その消費電力が最大手のアルミニウム，ソーダ・塩素，亜鉛の電解を選び，それらに対する化学エネルギーの有効利用について理論的，技術的，経済的な考察を展開した。下表に示すように最大手のアルミニウム電解は反応(2)の炭素の還元力を利用して行われている。ソーダ電解(3)に対する水素を併産しない酸素減極電解(4)は水素の還元力の利用を意図し，亜鉛電解(5)に対するメタノール減極電解はメタノールの還元力の利用である。理論ベースでの考察は下表から明らかで，反応式あたりのエネルギー原単位W°，理論分解電圧V_rが通常のとおり示されるが，生成物あたりの原単位W_j°，これを電圧で表わすV_jに分割することが，有効エネルギー(エクセルギー)の考え方で可能となる。(1)ではすべてのエネルギーはAlに変換・貯蔵され，(2)の炭素の利用は1.03[V]の減極，炭素1[t]で9,161[kwh]もの電気エネルギーの肩代りをする。(3)のソーダ電解は生成物のCl_2, $NaOH$, H_2がそれぞれ有効エネルギーを保有する。水素の併産をしない(4)では水素の分だけ減極され電解エネルギーの切下げができる。(5)の亜鉛電解ではZnとH_2SO_4が有効エネルギーを保有し，(6)メタノールの利用は1.166[V]の減極，トン当り5,852[kWh]の電気エネルギーの肩代りができる可能性を示す。技術的には酸素の還元やメタノールの酸化を電解電流密度に見合うレートで，減極電圧を損失することなく進行させ得る電極材料の開発を必要とし，経済的には一次燃料に近い，加工度の低い(価格が低い)化学エネルギーの利用の成否が問題となる。

プロセス	No	反応式（反応種，生成種ともに標準状態）	アノード生成物	カソード生成物	理論電解エネルギー原単位 W°[kcal]	理論分解電圧 V_r [V]	電解生成物 j のエネルギー原単位 W_j° と相当電圧 V_j：生成物 j	V_j [V]	W_j° [kcal/mol]	W_j° [kWh/t]
アルミニウム電解	(1)	$\frac{1}{2}Al_2O_3(s) \xrightarrow[1,250K]{} Al(l) + \frac{3}{4}O_2(g)$	$\frac{3}{4}O_2$	Al	152.8	2.21	O_2	0	0	0
							Al	2.21	152.8	6,582
	(2)	$\frac{1}{2}Al_2O_3(s) + \frac{3}{4}C(gr.) \xrightarrow[1,250K]{} Al(l) + \frac{3}{4}CO_2(g)$	$\frac{3}{4}CO_2$	Al	81.8	1.18	CO_2/C	−1.03	−94.7	−9,161
							Al	2.21	152.8	6,582
ソーダ電解	(3)	$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow[80^{\circ}C]{} 2NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$	Cl_2	H_2, NaOH	100.4	2.176	Cl_2	0.551	25.6	420
							H_2	1.182	54.5	31,426
							NaOH	0.443	10.2	290
	(4)	$2NaCl(aq) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H_2O(l) \xrightarrow[80^{\circ}C]{} 2NaOH(aq) + Cl_2(g)$	Cl_2	NaOH	46.03	0.998	Cl_2	0.555	25.6	420
							NaOH	0.443	10.2	290
亜鉛電解	(5)	$ZnSO_4(aq) + H_2O(l) \xrightarrow[60^{\circ}C]{} \frac{1}{2}O_2(g) + H_2SO_4(aq) + Zn(s)$	$\frac{1}{2}O_2$, H_2SO_4	Zn	90.31	1.958	O_2	0	0	0
							H_2SO_4	0.432	19.9	236
							Zn	1.526	70.4	1,251
	(6)	$ZnSO_4(aq) + \frac{1}{3}CH_3OH(aq) + \frac{1}{3}H_2O(l) \xrightarrow[60^{\circ}C]{} \frac{1}{3}CO_2(g) + H_2SO_4(aq) + Zn(s)$	$\frac{1}{3}CO_2$, H_2SO_4	Zn	36.53	0.792	CO_2/CH_3OH	−1.166	−161.3	−5,852
							H_2SO_4	0.432	19.9	236
							Zn	1.526	70.4	1,251

B216

高温濃厚NaCl溶液中におけるPd系非晶質合金のアノード特性

東北大学金属材料研究所 ○原 基、橋本功二、増本 健

［目的］Pdは塩素発生触媒能が高く、かつ酸素過電圧が高いといった食塩電解のアノードとして都合の良い電極触媒能の選択性を有する。しかし、その環境でPdは耐食性がきわめて低い。一方、非晶質金属は、その組成によっては、結晶質金属では実現しえない高耐食性を種々の環境で示す。したがって、本研究では、Pdの優れたアノード特性を生かし、その耐食性を改善する目的で、Pd-Pを基とする三元系ならびに四元系非晶質合金を作製し、それら非晶質合金の高温濃厚NaCl溶液中におけるアノード分極下での耐食性、塩素発生触媒能、酸素過電圧を調べ、白金族純金属ならびに実用電極と比較、検討を行った。［方法］非晶質合金は片ロール法により作製した。電気化学的測定に先立ち、それら非晶質合金をエメリー2000番まで研磨した。アノード分極測定は、定電位法ならびに定電流法により行った。電解液は、pH4に調整した4M NaClであり、測定中、空気解放のまま80℃に保持した。［結果］Pd-PにRh、Pt、Irをそれぞれ20～40at%添加した三元系非晶質合金は、80℃、pH4、4M NaCl溶液中において不動態化し、0.9V(SCE)以上の電位域でガス発生に伴う急激な電流密度の上昇が認められる。表1にそれらの非晶質合金の80℃、pH4、4M NaCl溶液中、1.2V(SCE)の分極における塩素ならびに酸素発生に消費される電流密度(i_{Cl_2}、i_{O_2})を白金族金属と比較して示す。表から明らかなように非晶質合金の中で$Pd_{41}Ir_{40}P_{19}$合金は、どの純金属にもみられない高いi_{Cl_2}を示す。また同時に、この合金のi_{O_2}は低い。表2にPd-Ir系の四元非晶質合金のi_{Cl_2}とi_{O_2}を実用電極と比較して示す。$Pd_{46}Ir_{30}Ti_5P_{19}$ならびに$Pd_{41}Ir_{30}Ru_{10}P_{19}$合金は、$RuO_2/Ti$電極に比べ$i_{Cl_2}$が高く、かつ$i_{O_2}$は著しく低い。この結果、非晶質合金上で発生するガス中の酸素濃度はRuO_2/Ti電極に比べ著しく低くなる。図1に、Pd-Ir系合金の非晶質と結晶質のアノード分極挙動の違いを示す。結晶質合金が激しい活性溶解を示すのに対し、非晶質合金は不動態化し、高電位域でガス発生挙動を示す。

表1. 1.2Vにおけるi_{Cl_2}, i_{O_2}, $i_{O_2}/i_{Cl_2}+i_{O_2}$

E = 1.2 V (SCE) 4 M NaCl, pH 4, t = 80°C

Electrode	Current Density / A m^{-2}			$i_{O_2}/i_{Cl_2}+i_{O_2}$
	$i_{Cl_2}+i_{O_2}$ (4 M NaCl, pH 4)	i_{O_2} (1 M Na_2SO_4, pH 4)	i_{Cl_2}	
Amorphous Alloy				
$Pd_{51}Rh_{30}P_{19}$	600	11	589	0.018
$Pd_{41}Pt_{40}P_{19}$	950	11	939	0.012
$Pd_{41}Ir_{40}P_{19}$	2200	8	2192	0.004
Crystalline Pure Metal				
Rh	110	14	96	0.127
Pt	620	1	619	0.002
Ir	680	250	430	0.368
Pd	—	30	—	—
Ru	2000	1770	230	0.885

表2. 1.2Vにおけるi_{Cl_2}, i_{O_2}, $i_{O_2}/i_{Cl_2}+i_{O_2}$

E = 1.2V (SCE) 4 M NaCl, pH 4, t = 80°C

Electrode	Current Density (A/m^2)			$i_{O_2}/i_{Cl_2}+i_{O_2}$
	$i_{Cl_2}+i_{O_2}$ (4M NaCl, pH 4)	i_{O_2} (1M Na_2SO_4, pH 4)	i_{Cl_2}	
Graphite	59	27	32	0.46
RuO_2 / Ti	2,500	450	2,050	0.18
Am. $Pd_{46}Ir_{30}Rh_5P_{19}$	1,330	8	1,322	0.006
Am. $Pd_{46}Ir_{30}Pt_5P_{19}$	1,620	32	1,588	0.020
Am. $Pd_{41}Ir_{30}Ru_{10}P_{19}$	2,430	58	2,232	0.024
Am. $Pd_{46}Ir_{30}Ti_5P_{19}$	3,300	4	3,296	0.001

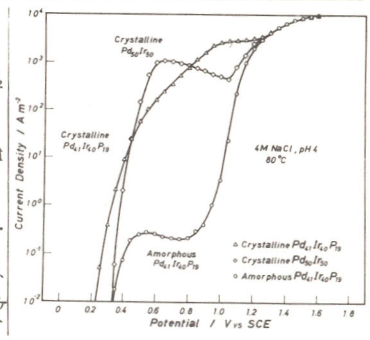


図1. 定電位ステップ法によるアノード分極曲線

B217

二重電極電解槽の槽効率に及ぼす槽壁材料の効果

北海道大学　工学部　○石川達雄、近田昭一

（目的）　著者らは、アルミニウムの省電力型新製錬法として、いわゆる、塩化アルミニウムの高温塩化物電解法につき、漏斗積層型二重電極電解そうによる実験的検討を重ね、特に、実験室的小型電解そうによる結果から実用的大型電解そうでの成果を予測するのに不可欠の、そう効率（Cell Efficiency）という概念を提唱してきた。これらの経過での重要な課題は、二つに大別できる。その第一は、電解そう設計時の静的段階に関連するものであって、電解そう作動時との不一致解消のため、電解そう構成材料の諸次元に対し必要な補正値を量的に確定することである。第二には、電解そう運転時の動的段階において電解そうをより効果的に支障なく始動させ、運転を継続させる際の操業技術的な課題が上げられる。

本報告は、上記の前者に属するものである。即ち、当面の積層型二重電極電解そうにおいて、そう壁、電極類ならびにスペーサーの各部寸法が定まっても、そう壁材料の如何によっては、それに浸透した電解浴の電導性のため、通電時におけるそう効率は著るしく低下する場合もありうる。この懸念を実験的に再現させ、数値的に明らかにするとともに、その回避策の指針を提唱しようとするものである。

（方法）　内径約100 mm、長さ約60 mmの大径透明石英管を電解そう最外殻容器とし、その内側に、外径97 mm、内径66 mmの多孔質断熱レンガ層を配して、電解そう内壁面とした。これに所定形状ならびに寸法のグラファイト製漏斗型電極類を積層させ、30 A通電、5区画の二重電極電解そう（セルB）を構成した。また、レンガ層を有しない基本電解そうとして、内径約70 mmの小径透明石英管内に、同一寸法の電極類を配した電解そう（セルA）、ならびに、上記レンガ層の内面と電極類との中間に、上記の小径透明石英管を配した電解そう（セルC）も製作した。同一形状・寸法の電極群を内臓する前述の三種類の電解そうに、$MgCl_2$〜$NaCl + AlCl_3$ 電解浴を満し、所定の予備電解後、気体$AlCl_3$を順次供給しながら、750℃で5時間の定常電解を行なった。定常電解経過中、所定時間毎に印加電流値を順次減少させ、対応する浴電圧を測定して、分極特性の経時変化を追跡した。

なお、この測定操作所要時間は3分以内である。また、上記（セルC）の場合には、電解浴の増減により電解浴面レベルを変化させ、各レベルでの分極特性を測定した。

（結果）　電解そう壁が電解浴に対して不浸透の場合（セルA）には、二重電極電解そうの等価回路における短絡抵抗R_s°は、浴の比電導度、端子電極間距離および空げき部断面積から一応算出することが出来る。これに対し、レンガ層壁のように浸透性の場合（セルB）には、浴浸透層の電導関与割合に応じた短絡抵抗が前出基準のR_s°に並列的に加わり、より小さなR_s^{m}になるものと仮定して、定常電解中の分極特性を解析し、各場合のそう効率及び種々のそう定数を比較した。例えば、そう効率80％の不浸透壁電解そうに対し、浴浸透性壁を有する場合には、50〜60％まで低下する。なお、浴浸透によるそう効率の低下は、よりち密な壁材料の活用と目地接合部の構造上の工夫により、十分に低減できるものといえる。

B218

アルミニウム電解の電気化学的研究（第1報）
アルミニウム照合電極について

横浜国立大学工学部 ○小川透，太田健一郎，高橋正雄

アルミニウム製錬における電解エネルギーの有効利用は(1)電流効率の向上，(2)それを低下させることなく極間4cmの電圧降下の約1.4Vの切下げと(3)アノード炭素の過電圧約0.4Vの切下げ努力にある。本研究はこれらの問題解決を支援するために行うとの目的意識をもった基礎研究を展開しようとするもので，第1報の本報ではアルミニウム電解に関する電気化学測定を今後行うために準備した測定装置についてアルミニウム照合電極を中心に紹介する。演者のひとり高橋はすでにこの種の測定を行った（電化，32，133～140（昭34））が，本研究はすべての点でよりよく制御された条件下で行って確度の高い結果を得ることを目標としている。炭素材料の差異による僅か30mVの過電圧の差異は100万tのアルミニウム生産あたりに積算すれば1億kWhの電力消費の差異となり現在では15億円以上の電力費を左右する。ここに20年前とは比較にならぬ重要性があり10mV以下の確かな判定が要求される。炉殻寸法400mmφ，500mmH，カンタル線発熱体を備えた炉芯管の中心に図1に示す両端がシール可能な均熱管（90mmφ，600mmH），中央±5cmで5℃以内(1)を置き，内部に黒鉛ルツボ(2)，その中にアルミナ飽和浴を入れ，試験極(3)，照合極(4)，対極となるルツボ底面に接続されたNi棒(5)を備え温度制御用Thは(6)である。照合電極は図2で内径4mmアルミナ管にAlを入れ，絶縁管（アルミナ）をつけたMo線リードを挿入，1mmφの穴で連絡する。複数の照合電極を浴中に入れ相互の電位差を記録したところアルミナ飽和浴中では約6時間にわたり±10mV以内であった。測定すべき炭素アノードは構成粒の大きさから測定面を小さくするわけにはいかず10cm^{2}以上となるので，ポテンショスタットは20A，カレントインタラプターは30A容量のものを用意した。インタラプターは20ms毎に10μsだけオフにして99.95%直流，オフ後2μs後の過電圧の減衰の小さい条件での測定を行うなど配慮した。図3はAl照合電極のリードとして，またはそのまま照合電極としてつかわれるMoとWの浴中のボルタングラムである。また，+1.5V vs Al，0.0Vにそれぞれ保ったMoとWを開放して得られる自然電位はMoで+1.05Vと+1.00V，Wでは+0.86Vと+0.84Vであった。図4はインタラプター法で求めたPtの酸素発生，黒鉛のCO_2発生の電流密度と過電圧との関係であり，今後の本研究がつかう測定システム全般は適当であると結論される。

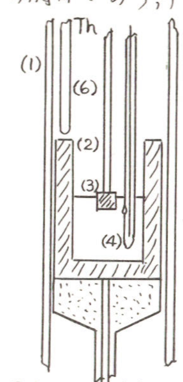


図1

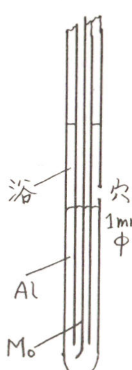


図2

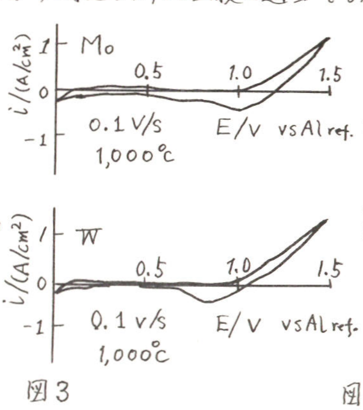


図3

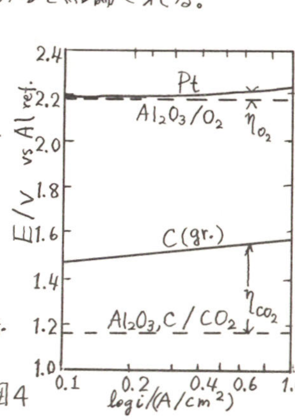


図4

B219

SPE電極における酸素の還元について

京都大学工学部　　小久見善八，西尾晃治
°吉田直樹，吉沢四郎

1.目的　SPE(Solid Polymer Electrolyte)電極は、本来、燃料電池用に開発された技術であり、この電池は実用的にはかなりの性能を有している。しかし、その反応については、まだあまり詳しい事はわかっていない。また、燃料電池の正極反応である酸素還元反応は、電解において、酸素電極として電解電圧の低減のための手段として期待されている。そこで、このSPE電極における酸素還元反応について検討した。

2.方法　SPEとして、カチオン交換膜のナフィオン120とアニオン交換膜のネオセプタACH-45Tを用い、無電解メッキにより、この上に白金あるいは銀を析出・結合させてSPE電極を作り、これを作用極とした。対極には白金線を用いた。作用極室にガス(O_2,N_2)を入れ、対極室には電解液として約1規定の硫酸または約0.1規定の水酸化ナトリウムを入れて電解した。図1のようにルギン管を置くことによって作用極の電位を設定できることがわかった。そこで、これにより電位走査を行った。走査速度はいずれも10mV/Sとした。また、図1の装置で定電流電解を行い、ある電気量が流れたときの作用極室の気体(O_2)の減少量を測定した。作用極では酸素還元反応だけが起きているものとして、この結果から全反応の電子数を計算した。流れた電気量をQ(c)，反応した酸素のモル数をN(mol)とすると、反応電子数nは、$n=Q/FN$　(F：ファラデー定数)により求められる。

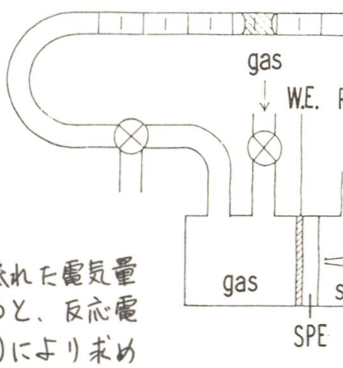


Fig.1　Electrolysis cell

3.結果　白金でも銀でも酸素還元反応は十分に進行するが、白金の方が電極として有利であることがわかった。また、電解液が酸性の場合にはカチオン交換膜が使用でき、アルカリ性の場合にはアニオン交換膜を用いるとよいことがわかった。さらに、この電極を用いて酸素還元を行うとかなり大きな電流まで流すことができるので、電解の際に、陰極反応を水素発生から酸素還元に置き換えることによって電解電圧を低減できるものと考えられる。

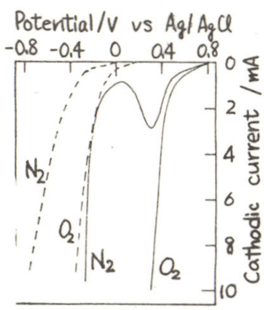


Fig.2　Voltammogram
——— Pt-Nafion
- - - - Ag-Nafion
electrolyte：1N H_2SO_4

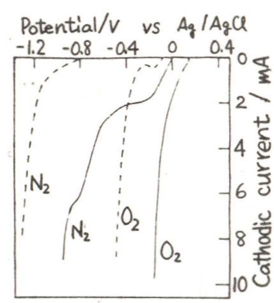


Fig.3　Voltammogram
——— Pt-Neosepta
- - - - Ag-Neosepta
electrolyte：0.1N NaOH

B 220

ＳＰＥ法電解におけるreaction site

京都大学工学部 ○小久見善八，西尾晃治，吉沢四郎

1 目的

ＳＰＥ法電解を合成の目的、特に、有機化合物の電解合成に適用する場合には、「反応がどこで進行するか」が物質移動、反応選択性などの見地から重要となる。さらに、水電解に対して開発されているＳＰＥ法電解を改善する際にもreaction siteは重要な知見となる。前報で[1]、オレフィンの電解還元水素化はＳＰＥ電極の外側、即ち、溶液に接する側で進行することを明らかにした。しかし、電荷移動反応がどこでおこるかは明らかでない。そこで、水電解を例に採り、ＳＰＥ法電解におけるcharge transfer reaction siteについて検討した。

2 方法

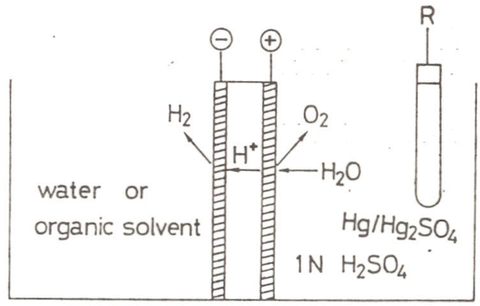


図1 SPE法水電解

Nafion 120の両面に白金を析出させたＳＰＥ電極を用いて図1に示した電解槽を組んだ。陽極液には0.5 M H_2SO_4を用い、陰極室には支持電解質を加えない水または有機溶媒を入れた。両極間に定電流を流し、陽極側の電位を測定した。また、図1と同様の電解槽を用い、陰陽を逆にし、陽極側に酸素または窒素を満たし、鉄中の水素の移動を測定する手法と同様の方法でNafion中の酸素の移動を検討した。さらに、陽極で酸素を発生させた時の膜中の酸素の流束を測定した。

3 結果

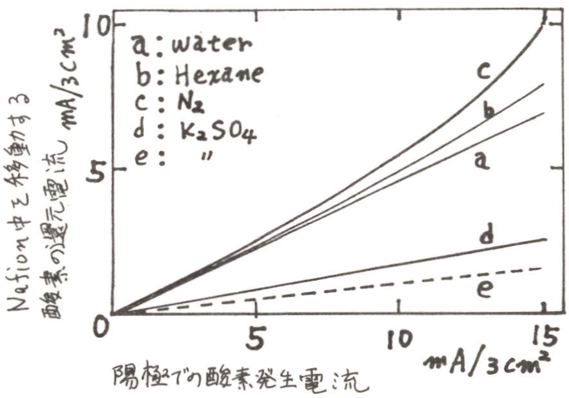


図2. Nafion中の酸素の移動

陰極側の溶媒として極性の高い水と混ざりやすいものを用いると、陽極における酸素発生に対する影響が認められるが、無極性のものではその影響がない。また、上の方法で求めた酸素の移動は他の測定法による値とほぼ一致するが、陽極で酸素を発生させた場合にはNafion中の酸素の流速は図2で示すように非常に大きくなり、陽極電流密度に比例して増大する。これらの結果より、charge transfer reaction siteはＳＰＥ電極の内側であることがわかった。

1) 第1回エレクトロオーガニックケミストリー討論会要旨集 P.53 (1980.4.21, 京都).

B221

塩化アルミニウムの溶融塩電解における各種炭素質アノードの塩素発生挙動

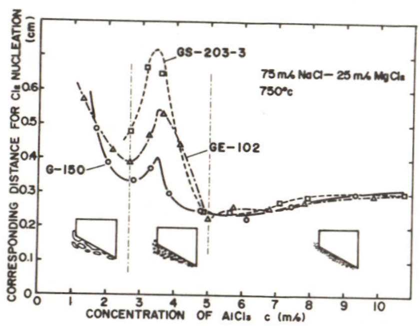
北海道大学　工学部　○近田昭一、板津雅己、石川達雄

（目的）塩化アルミニウム含有高温系塩化物溶融塩物性に関する研究の一環として、電解状態にある溶融塩の電気伝導度とその簡易測定法を検討してきた。その過程で、アノードの塩素発生反応に基因するある種の抵抗の存在することが明らかになった。本報は、この現象に注目して、数種類の炭素質材料につき、その塩素発生挙動を検討したものである。

（方法）溶媒塩の組成は 25 mol % $MgCl_2$ ～ 75 mol % NaCl、電解温度は 750°C とそれぞれ一定とし、溶媒塩中に添加した塩化アルミニウムの濃度を、浴の精製を兼ねた定常電解により順次減少させながら、種々の濃度において下記の測定を行なった。

当面の系においては、印加電流と浴電圧の間に、塩化アルミニウムの分解電圧を切片とする直線関係が成立するので、電極間の電導断面積を規制し、且つ、一定電流印加時に電極間距離を定量的に変化させ、それに対応する浴電圧を測定すると、比電導度を算定できる。なお、これらの値は、電極材料種には依存しない性質のものである。

（結果）上記の方法により、電導度測定を行なう過程において、電極間距離が零に相応する場合に、ある種の抵抗が残存することを見出した。その抵抗の値を、相当する電極間距離が実質的に増大したものとして、相当増加距離を縦軸に取り、塩化アルミニウム濃度との関係を表わしたのが右図である。



図中の GS － 203 － 3, GE － 102, G － 150, は、いずれもグラファイト質のアノード炭素材料であって GS, GE, G の順に気孔率（表面粗度）が大きくなっている。図より明らかなように、塩化アルミニウム濃度が 5 mol % 以上では、約 2 ～ 3 mm の極間距離増大に相当する抵抗があり、材質による差異はほとんど認められない。この時の発生塩素ガス気ほうは非常に細かい。3 ～ 5 mol % の領域においては、相当極間距離に極大値が認められ、気孔率の小さい GS － 203 － 3 では、最大 7 mm にも達する。

2 mol % 以下の低濃度域における急激な増大とともに気ほう粒径は粗大になり、GS 材質のものは、1 A ／cm^2 程度の通常電解領域において、いわゆるアノード効果が認められる。このように、塩素発生に伴なう抵抗値の塩化アルミニウム濃度依存性が、特殊な挙動を示すことは、単純に浴の電気伝導度の値のみから電解そうの設計を行うと、予想外の浴電圧になることを意味する。特に、二重電極電解そうの設計及び操業の指針として提案してきた等価回路を解析するに際し、実際の操業効率と期待値との差異を説明しうるものといえる。また、電力原単位の低減という観点から、操業時における塩化アルミニウム濃度管理の重要性を改めて提起する事実であるとともに、電極形状、及び材質の適正な選択の必要性を示唆するものである。

B222

アルカリ性水溶液中におけるCl⁻のアノード酸化反応

同志社大学 工学部　田坂明政°東城哲朗,中村一郎
賀屋雅詔,山下正通,清水 澄

1) 目 的

前回は1M－NaOH水溶液中におけるClO^-のアノード酸化過程にClO_2^-が存在することをUVスペクトル法にて確認した。今回は、Cl^-をアノード酸化して生成するイオン種をUVスペクトル法にて定量分析した。

2) 方 法

市販NaCl を一昼夜チッ素で脱酸素した1M－NaOH溶液に溶かして4.0Mに調製した溶液を電解液として、定電位法にてアノード分極曲線を求めた。つぎに、アノード分極曲線でプラトーの現われた電位領域で定電位電解し、電解後のアノード室溶液のUVスペクトルを測定し、前回報告した同時定量分析法[1]により生成したイオン種の定量分析を行なった。電解セルはパイレックスガラス製で、陽極および陰極にはどちらも白金板を用い、参照電極としては、1M－NaOH溶液に浸漬した酸化第二水銀電極を用いた。また、電解セルは恒温槽で30°Cに保った。なお、UVスペクトル測定に際しては島津製作所製UV－210A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) Cl^-のアノード分極曲線には0.9から1.4Vにかけてプラトーがあり、それよりも貴な電位では電流値は増大した。

(2) 4.0M－NaCl 溶液を1.2Vで電解し、電解後のアノード室溶液のUVスペクトルを測定したところ、290nmに極大が存在する吸収が現われた。

(3) 1.2Vで約1500クーロン通電した時のClO^-およびClO_2^-の濃度はそれぞれ5.02mM/lと0.72mM/lであった。また、ClO_2^-とClO^-の濃度比($C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$)は電気量が増大するにしたがって徐々に増大し、電気量が1500クーロンをこえると一定値の0.14となった。(Fig. 1 参照)

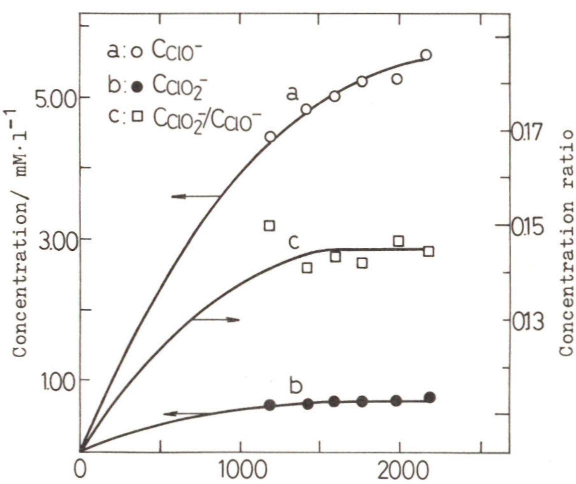


Fig.1 Variation of ClO^- and ClO_2^- concentration, and that of concentration ratio (ClO_2^- to ClO^-) with quantity of electricity during electrolysis of 4.0M-NaCl solution

文 献

1) 田坂、東城、花野、電気化学協会'80秋季大会要旨集, p.54(1980).

B223

酸性水溶液中におけるCl^-のアノード酸化反応

同志社大学 工学部 田坂明政、°東城哲朗、花野悦夫
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3～4となる。そこで、まずClO^-およびClO_2^-溶液をpH＝3～4に調製しUVスペクトルを測定し、つぎに、Cl^-を蒸留水に溶かした溶液をアノード酸化してアノード室溶液中に生成したイオンおよび化学種をUVスペクトル法にて検討した。

2) 方法

市販NaClを一昼夜チッ素で脱酸素した蒸留水に溶かして1.0Mに調製した溶液を電解液として、定電位法にてアノード分極曲線を求めた。つぎに、アノード分極曲線でプラトーの存在した電位領域で定電位電解し、電解後のアノード室溶液のUVスペクトルを測定した。また、電解前後のアノード室溶液のpHをpHメーターで測定した。さらに、ClO^-およびClO_2^-を蒸留水に溶かした溶液にHClを徐々に添加して溶液のpHを3～4に調整し、UVスペクトルを測定した。なお実験装置はB222とほとんど同じであるが、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。

3) 結果

得られた結果を要約するとつぎのようになる

(1) pH=3.0に調製したNaClO溶液のUVスペクトルにおいては290 nmのClO^-に帰属される吸収[1]の吸光度は減少し、新たに233 nmにHClOに帰属される吸収[2]が現われた。

(2) pH＝3.4に調製した$NaClO_2$溶液のUVスペクトルにおいては、260 nmのClO_2^-に帰属される吸収[1]の吸光度は減少し、新たに350 nmに$ClO_2(aq)$に帰属されるvivronicな吸収[2]が現われた。

(3) Cl^-のアノード分極曲線には、1.2から1.6Vにかけてプラトーがあり、それより貴な電位では電流値は増大した。

(4) 1.0M－NaCl溶液を1.2Vで電解したら、アノード室溶液のpHは試料調製時の5.0から4.3に減少していた。

(5) 1.2Vで電解後のアノード室溶液のUVスペクトルには233および290 nmにそれぞれHClOとClO^-に帰属される吸収があり，さらに，350 nmにもわずかに$ClO_2(aq)$に帰属される吸収が存在した。

文献

1) 田坂、東城、花野、電気化学協会'80秋季大会要旨集，p.54(1980).
2) 田坂、東城、花野、第4回ソーダ討論会要旨集，p.37(1980).

B224　工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第6報）
白金族金属のアノード消耗について

横浜国立大学工学部　○松木昇，苅込時夫，太田健一郎，高橋正雄

前報（第2報）につづき硫酸中での酸素発生における白金族アノードの耐食性について，電解電流波形の影響を明らかにした。電解用整流器のリップルにより白金アノードの消耗が増加するといわれている。しかし，これは電流密度の周期的な変化をもたらすだけであるから，白金のアノード消耗速度と印加電流密度との関係に特異な特性がない限り消耗増大は考えにくい。予備実験として，白金線および熱分解被覆白金チタン電極について(1)単相全波整流器にLCの平滑回路を付加した平滑な直流と(2)沪波回路を除いた⋂⋂波形で電解したところ，硫酸中での酸素発生においては全く差異は認められなかった。したがって，白金アノードが消耗する波形，条件を探究することにし，数mg/KAhから始まる消耗で，重量減測定では長時間を要するので偵察的な段階では迅速な判定が望ましい。この方法として案出された方法は，王水エッチングした平滑な白金（1mmφ，テフロン熱収縮チューブ被覆で0.2cm²だけ露出）の酸素発生電流印加による表面の粗面化の有無で初期消耗を判定するもので，図1に示す三角波ボルタングラムの吸着酸素の還元(A)，水素の吸着(B)，水素の脱着（イオン化）(C)の各電気量が有効表面積に対応するので，これから粗面化を見積る。電解電流の波形制御は方形波発振器でガルバノスタットを駆動し，50Hzを模擬した10ms巾の繰返し方形波で電解した。図2に示すようにi_1を+1A/cm²でi_2も+1A/cm²とすれば+1A/cm²の平滑直流電解，i_2を次第に減少させて次第に大きいリップルを模擬してi_2を0から極性を反転してカソード電流を印加し，−1A/cm²で完全な交流電解となる。図3の(A)に示すようにi_1を+1A/cm²としてi_2を+1〜0〜−1A/cm²にかえた方形波電解を行うと，白金アノードの電位応答は(B)，20分間の電解後の電極表面特性は(C)である。これらから，$i_2 \geq 0$では白金表面の著しい粗面化は認められないが，$i_2 < -0.2$ A/cm²を越えるカソード電流を周期的に印加すると粗面化が起こり$i_2 = -0.2$ A/cm²で60倍以上の表面積の増加を示す。この場合の電位応答から+1A/cm²の電解でアノード生成した白金酸化層を周期的に還元するような条件下で初めて白金の異常消耗が起こると予見される。実際の消耗試験を行ったところ直流で5mg/KAhの消耗が$i_2 < -0.2$ A/cm²で1,000倍の5g/KAhとなった。以上，白金電極を周期的に還元するようなリップルにより初めて白金は異常消耗するものである。

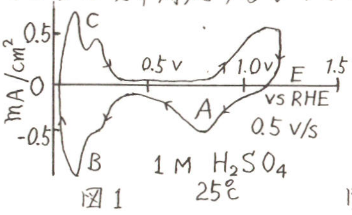


図1

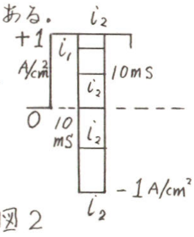


図2

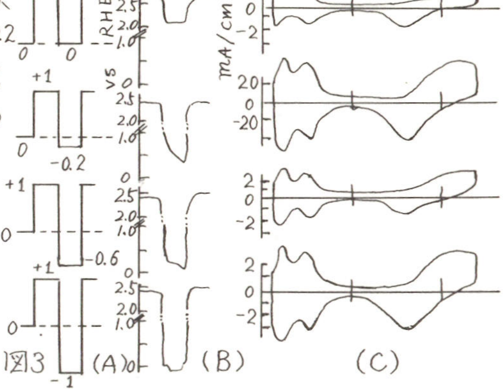


図3　(A)　(B)　(C)

B225　　工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第7報）

酸化パラジウムの生成と電気化学的安定性

横浜国立大学 工学部 °小林信夫，太田健一郎，高橋正雄

塩素発生効率と過電圧で優れているPdO系アノード材料の基礎研究として，金属パラジウムの高温酸化速度とその生成酸化物の安定性について検討した前報（第4報）につづいて，本報ではチタン基板の表面に$PdCl_2$溶液を塗布，酸化性雰囲気中で熱分解させて生成させたPdO膜について生成温度による特性変化を明らかにした。試料のPdO被覆Ti電極は1.6mmφのTi線をシュウ酸エッチングし，50mg Pd/mlの塩酸添加$PdCl_2$溶液を塗布，乾燥して空気中で焼成を5回繰返した。400°～700°Cの範囲の熱分解温度のちがうPdOを生成させそれらの特性の相異を検討した。図1は前報のPd酸化層の還元特性，図2はTi/PdO被膜のそれであり，Aで還元されてPdとなり，Bで水素吸蔵し，Cでイオン化する。熱分解温度を400°～700°Cにかえ，生成PdOの特性を1M H_2SO_4，25°Cでの浸漬自然電位R.P.とその電解還元特性から検討すれば図3である。生成温度が高くなるとR.P.は卑となり，還元もより卑な電位で始まる。それらのX線廻折結果は図4で，高温生成ほど結晶性のよいPdOが生成し，一部Pdも認められる。このPdの存在はCl^-を含む溶液中でのアノード分極でPdは$PdCl_4^{2-}$となってアノード溶解することからもわかる。図5はその結果で，X線的には無定形の400°試料には金属Pdの溶出がないので，微細なPdO被膜と考えられ，700°試料は結晶性のよいPdOが認められるのにTiO_2の生成のためにアノード方向の電流に対する抵抗が極めて大きい。以上の手法を組合わせて熱分解生成PdOの電気化学的特性を明らかにする。

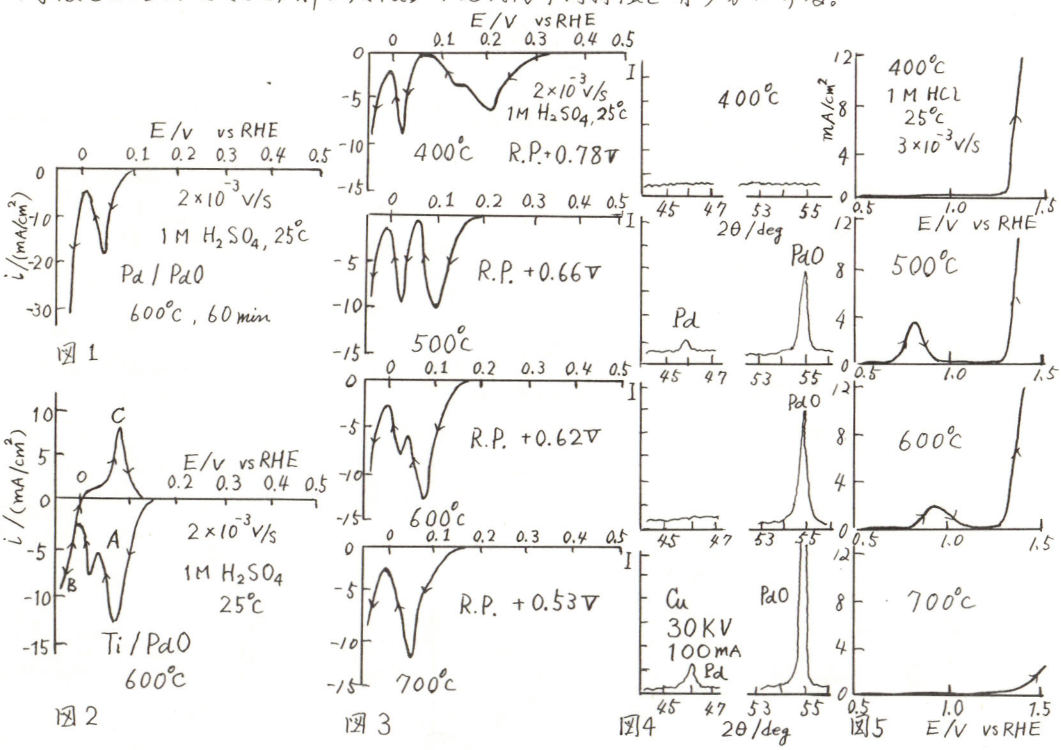


図1　図2　図3　図4　図5

B226

食塩電解用酸素電極に関する研究

九州大学大学院 総合理工学研究科
三浦則雄・後明和幸・山添 昇・清山哲郎

1、目的　食塩電解プロセスにおいて、陰極反応として水素発生の代りに酸素還元反応を用いれば槽電圧の大幅な低減、省エネルギー化が期待できる。本研究では、実際の食塩電解条件下でも使用可能な高性能酸素電極の開発を目指し、特にガス拡散型酸素電極について、触媒の担持状態や炭素担体の表面処理が電極性能に及ぼす効果について検討した。

2、方法　電極は、触媒として銀を担持したカーボンをＰＴＦＥ懸濁液と練ってペースト状にし、これをニッケル網に塗布した後、主に300℃で加熱処理することにより作製した。触媒の担持は混練法、含浸法(硝酸銀使用) およびイオン交換法によった。イオン交換法による電極は、気相触媒の調製法として報告されている方法[1]に従い、カーボンを硝酸酸化して表面酸性基を形成し銀イオンと交換した後、水素中で加熱還元して得た。陰極特性は主に9N-NaOH中、80°Cにおいて酸素流通下でフローティング法により測定した。またカーボン上の銀粒子の担持状態はX線回折，ESCA，超高圧電顕(1000kV)により観察した。

3、結果　作製した種々の電極の性能を図１に示す。食塩電解用としては100~300mA/cm²という電流密度を要するためこの領域での性能を比較した。図より電極性能は銀添加により向上するが、同一量の銀を添加してもその担持法により大きな差異が見られ、イオン交換法＞含浸法＞混練法の序列となった。注目されるのは、イオン交換法で銀を担持した電極が特に高性能なことであり、この場合、４電子反応の平衡電位からの過電圧は300 mA/cm²において0.38Vと小さい。イオン交換法電極の性能がこのように高い理由としては、触媒銀粒子の分散度の影響の他に、カーボンの硝酸酸化処理の効果が考えられる。後者について見れば、図１に示すように未処理のカーボンよりも酸化処理したカーボンを用いた時の方が電極性能が向上することから明らかである。しかし銀粒子の分散度の影響も大きいことが判明した。すなわち、X線回折測定や電顕観察により銀の平均粒子サイズを求めると、イオン交換法で約65Å、含浸法で約125Å、混練法では約1μとなり電極性能と対応した。さらに、同じイオン交換法により作製した電極についても銀イオンの還元温度を200、400，550°Cと高くした場合には銀の平均粒子サイズは63、72、94Åと大きくなり、それに伴って電極性能，例えば過電圧0.4Vにおける電流密度は330, 220, 120 mA/cm²と除々に低下することがわかった。以上のことよりイオン交換法により作製した電極の性能が特に良いのは、カーボンの酸化処理と触媒粒子の高分散性という２つの効果に因ると言える。

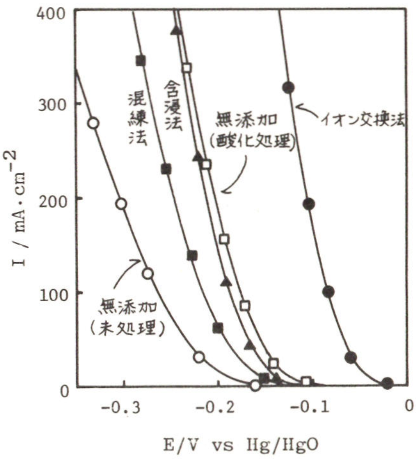


図1. 種々の酸素電極の陰極特性
(銀添加量：6.5 wt%，1.6 mg/cm²，9N-NaOH，80°C で測定)

1) K. Morikawa et al., Adv. in Catalysis, 20, 98 (1969)

B227　　工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第8報)
メタノール減極電解用アノード材料の開発

横浜国立大学工学部　○鈴井康彦，苅込時夫，太田健一郎，高橋正雄

硫酸－硫酸亜鉛溶液からの亜鉛の電解採取における酸素発生のアノード反応をメタノールのCO_2への6電子酸化反応に置きかえてメタノールの化学エネルギーを有効利用(理論ベースではメタノール1[t]で5,852[kwh]の電気エネルギーへ変換が可能)しようとする提案がある。この実現は40°～60°Cでメタノールのアノード酸化を5 A/dm²程度のレートで長時間にわたり卑な電位で行うことができるアノード材料の開発にかかっている。本研究はこのようなメタノール減極電解用アノード材料開発のための基礎研究である。
メタノールの酸化に活性な白金族はPtであり(図1)，アルカリ溶液中が好都合(図2)，C_1燃料ではメタノールが最も不活性(図3,4)であって，硫酸中でのメタノールの酸化は容易ではない。メタノール減極電解の実用限界+0.6V vs RHEでのメタノール酸化電流は白金の酸化層を還元した活性面では満足できるものの，電極はCO_2への酸化中間生成物による強い被毒で不活性化し図5 Aの電流は急激に減少する。したがって，実用上，電極に要求する機能は0.6V，できれば卑な電位で，メタノールの酸化を大きなレートで永続できることである。図6から平滑白金は数分間で活性面での1/10以下のレートとなる。白金黒は有効表面の増大でレートが大となるだけでなく，不活性化もゆるやかとなる。熱分解被覆Ti/Ptの被毒はさらにゆるやかで，約10M% RhやRuを添加しPtとの固溶体としたTi/Pt-Rh(Ru)はPtの活性を殺して耐被毒性を与えることができる。実操業に近い40～60°C，5M CH_3OH中では，25°C，1M CH_3OHの図6に示すレートの数10倍となるので期待される。

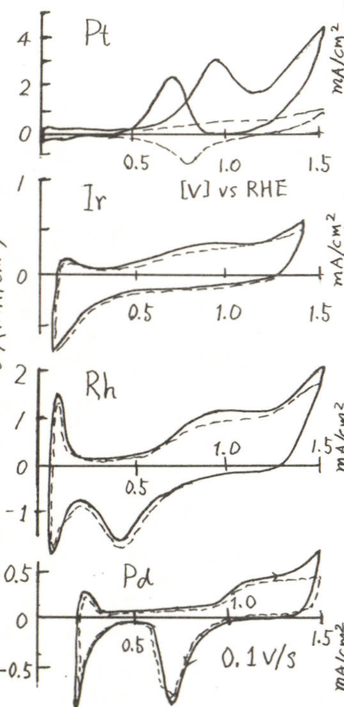


図1　1M H_2SO_4+1MCH_3OH(実線)
1MH_2SO_4(点線)　25°C

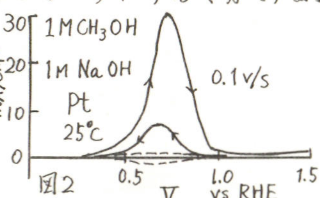


図2

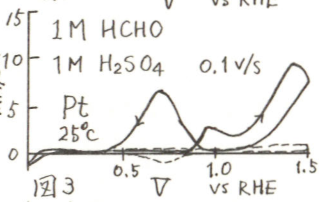


図3

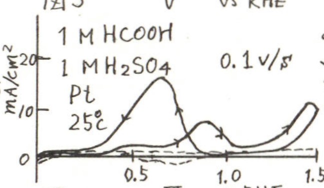


図4

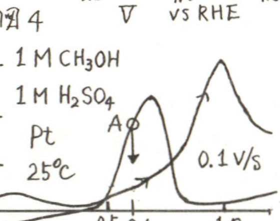


図5

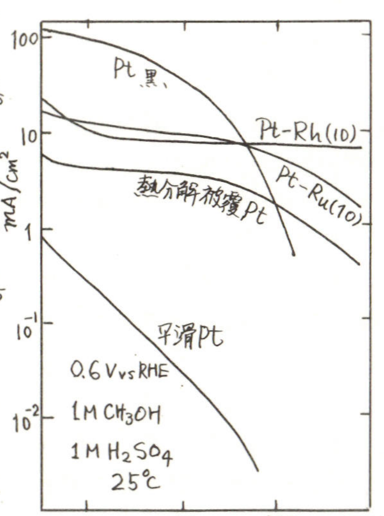


図6

B228

工業電解用電極の改良に関する基礎的研究(第9報)
低水素過電圧カソード材料開発に関する基礎的知見

横浜国立大学工学部 ○小松義文，太田健一郎，高橋正雄

前報(才5報)ではアルカリ電解・水電解用低水素過電圧カソード材料の開発を目標とする基礎研究として白金族の応用を検討した。その結果ロジウムが優れていることを確認するとともにチタンを基体とし，その表面に$RhCl_3$を酸化性雰囲気で熱分解して有効表面積の大きいTi-Rh電極を調製する条件を明らかにして，80℃のアルカリ中での水素過電圧が10 A/dm^{2}で僅か40mV，50 A/dm^{2}でも60mVという低過電圧カソードを得ることができた。本報は鉄，ニッケル等の普通金属をその有効表面積を拡大させて低過電圧カソードを得るための指針となるそれらの平滑表面での特性を明らかにし，従来からの不一致に対し終止符を打つために行った。そのために測定はすべての条件を可能な限りコントロールして行った。試料はKoch-Light Lab.(Eng.)製の99.998%，1mmφの高純度鉄(1)とおなじ高純度ニッケル(2)；Riedel-Haen AG製化学分析用標準鉄線(Fe 99%, Cu 0.7%, Mn 0.3, Ni 0.1)(3)；軟鋼線(4)；純ニッケル線(99%)(5)；純コバルト線(99%)(6)；および304ステンレス線(7)，全アクリル製の測定槽，水素電極を照合電極として直接に水素過電圧の値を得る，高電流密度域での測定は20mS毎に10μSだけ電解電流を遮断して2μS後の値を求めるインタラプター法で行った。図1は(1),(3),(4)の3種の鉄線の水素過電圧を示し，(1)の高純度品が高く(3)の標準鉄線は30～40mV低い。図2から高純度ニッケル(2)が最も低く，(7)304，(5)純ニッケル，(6)純コバルトの順に高くなるが高電流密度域ではすべて鉄系より水素過電圧は低い。また，鉄とニッケルともに純度による差は小さく30～50mVである。ここで注目すべきは鉄とニッケル・コバルトとで水素過電圧の電流密度依存性 $\Delta\eta/\Delta\log i$ が大きくちがうことで，鉄系は180mV/decで大きく，Ni・Co系は100mV/decで小さい。この電流密度依存性のちがいが鉄とニッケルの水素過電圧の大小関係を比較する電流密度によってかえてしまう。高電流密度ではニッケルがより低くなるが低電流密度では鉄が低くなる。これは見掛け表面積あたりの有効表面積を拡大させ(見掛けに対する真の電流密度を低下させ)て実効的な水素過電圧を切下げる場合に，有効表面積の50倍の拡大では，見掛けの電流密度50A/dm^{2}を印加したとして鉄系で0.25V，ニッケル系で0.27Vで差がなくむしろ鉄系の水素過電圧が低くなる筈である。鉄系にはしかし実用上重要な腐食溶解の問題がある。

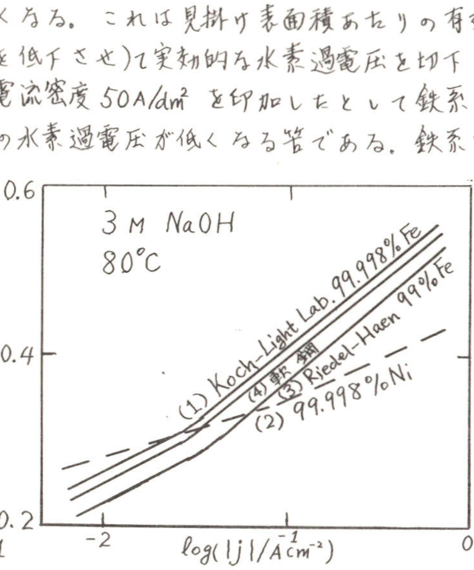


図1

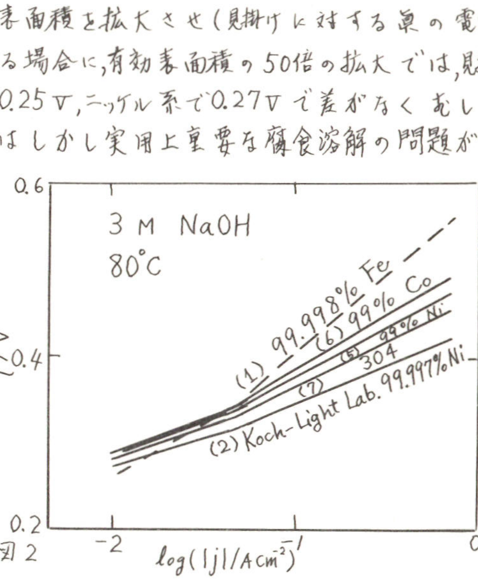


図2

C103 ～ C120

C201 ～ C228

S 2

C 会 場

C 103

水－アセトン混合溶媒系における HCl の挙動

金沢大学工学部工業化学科
○高橋光信．小村照寿．今永広人

1．目的　われわれは、水を一方の成分とする混合溶媒系におけるイオンと溶媒の相互作用について、混合溶媒の特性あるいは化学反応に対する溶媒効果を知る手がかりとして基礎的研究を行っている[1]。その研究の一貫として、HClが混合溶媒中でどのような挙動をとるかは、混合溶媒の水素結合による構造と関連して非常に興味がある。

2．方法　本実験では、水－アセトン混合溶媒系におけるHClの自由エネルギー変化を水素イオン用ガラス電極（オリオン9101）を用いた次のような電池を組立て、その混合溶媒系と水中との起電力の相対的変化として測定した。

$$\text{glass electrode} \mid \text{HCl in mixed solvent} \mid \text{AgCl}-\text{Ag} \qquad (1)$$

一定温度（±0.1°C）におけるこのような測定を、5°間隔で15～35°Cの温度範囲で行ない、25°Cにおける溶媒間移行の熱力学的関数を求めた。

3．結果　ガラス電極の内部構造から、電池(1)の起電力(E)は次のように表わすことができる。

$$E = E^{\circ} - \frac{\mu^{\ominus}}{F} - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_{\pm}\alpha m \qquad (2)$$

ここで、$\mu^{\ominus}$, $\gamma_{\pm}$ および α は、それぞれ測定溶液中のHClの標準化学ポテンシャル、平均活量係数および解離度である。また、E° は測定溶液には依存しない定数である[1]。

(2)式から、溶媒が水のとき（添字 w）と混合溶媒のときの起電力の差は次のようになる。

$$E - E_w = \frac{1}{F}(\mu^{\ominus} - \mu^{\ominus}_w) - \frac{2RT}{F}\ln\frac{\gamma_{\pm}\alpha m}{\gamma_{\pm}^{w} m^{w}} \qquad (3)$$

また、HClの水中から混合溶媒中への移行の標準自由エネルギー変化は次のように表わせる。

$$\Delta G_t^{\ominus} = \mu^{\ominus} - \mu^{\ominus}_w \qquad (4)$$

$\alpha=1$ と仮定し、ある濃度における $\gamma_{\pm}$ を Debye－Hückel の理論式より見積もると、その濃度での測定起電力から(3)式を使用して、$\Delta G_t^{\ominus}$ を求めることができる。また $\Delta G_t^{\ominus}$ の温度変化から、溶媒間移行の標準自由エンタルピーおよび標準エントロピーを得る。その結果をTableに示す。

Table　Standard free energies[a)], enthalpies[b)] and entropies[c)] of transfer(on the molality scale) of HCl from water to water-acetone mixtures at 25°C

W %	$\Delta Gt^{\ominus}$ kJ/mol	$\Delta Ht^{\ominus}$ kJ/mol	$\Delta St^{\ominus}$ J/mol K
10	0.64	0.0	-2
20	1.37	-1.1	-8
30	2.23	-3.1	-18
40	3.36	-5.8	-31
50	4.84	-9.8	-49
60	6.97	-12.6	-66
70	10.04	-16.6	-89

a) Estimated error ±0.05kJ/mol
b) Estimated error ±1kJ/mol
c) Estimated error ±3J/mol K

1) 小村照寿．今永広人，電気化学 48，623 (1980).

C 104

アセトニトリル中でのアニソールの陽極臭素化反応

熊本大・工　安河内一夫，○谷口 功，山口博子，矢野雅子

1. 陽極ハロゲン化法は化学法に比べ、直接ハロゲン分子を取扱う必要がなくしかも効率良くハロゲン化できるため有機合成化学的にも極めて有用な方法である。近年、有機溶媒中での陽極ハロゲン化反応が検討されているが[1~3)]、その反応機構にはまだ不明な点が多い。そこで本研究では、アニソールの陽極臭素化反応について詳細に検討した。

2. 溶媒には臭素化不活性なアセトニトリルを、Br源にはEt_4NBr(TEAB)，支持塩にはEt_4NClO_4(TEAP)を用いた。実験は白金陽極を用いて主にRDE法および定電位電解法によって行った。生成物の定性定量はGC法（EGS 2m カラム，160°C，N_2 15ml/min，FID）によった。

3. アニソールおよびTEABを含む溶液のRDE波形をFig. 1に示す。Ia，IIa波はいずれもBr^-の酸化波である[2)]。IaおよびIIa波の電位領域ではアニソールのBr化はみられないが、IIIa波の現われる電位からモノブロモアニソールの生成が認められる。電流効率は1.3〜1.8Vの領域でほぼ一定となる。また1.8Vまでの電位領域ではジブロモ体は検出されない。Br化の電流効率（収率）は、[アニソール]/[Br^-]比の増大につれて増加し、比が10以上では約80%で一定となる。また、生成物のブロモアニソールのp/o比は、[アニソール]/[Br^-]比が10以上では約12程度となりp-体が優先的に生成する。

このBr化は、Br_2を含むMeCN溶液中にアニソールを添加した後、IIIa波の生じる電位より貴な電位で定電位電解することによっても効率よく進行する。ブロモアニソールの収率がアニソール濃度に依存することから、このBr化には化学反応が介在することが予想される。事実、IIIa波の限界電流はRDEの回転数(ω)に対して $\omega^{1/2} > 7\ rad^{1/2}\ s^{-1/2}$ の領域でほぼ一定となり、IIIa波は化学反応律速である(Fig. 2)。また、IVa波の電流値はアニソール，TEAB共存下ではアニソールおよびTEAB濃度を変えても目立った変化は認められない。これらの結果から下記の反応機構を考えた。(ArH=Anisole, ArBr=Bromoanisole)

$$2\,Br^- - 2e \longrightarrow Br_2$$

$$ArH + Br_2 \rightleftarrows ArH\cdot Br_2$$

$$ArH\cdot Br_2 \xrightarrow{+ArH} 2\,ArHBr\cdot \xrightarrow{-2e} 2\,ArHBr^+ \quad (III_a)$$

$$ArH\cdot Br_2 \xrightarrow{-e} ArH\cdot Br_2^+ \longrightarrow ArHBr^+ + 1/2Br_2 \quad (IV_a)$$

$$1/2\,Br_2 \xrightarrow{+\,1/2\,ArH} ArH\cdot Br_2$$

$$ArHBr^+ \longrightarrow ArBr + H^+$$

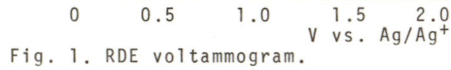


Fig. 1. RDE voltammogram.

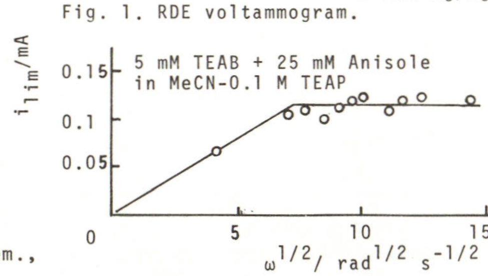


Fig. 2. Plot of i_{lim} for wave III_a vs. $\omega^{1/2}$.

Ref.: 1) J.P. Millington, J. Chem. Soc. (B), 982 (1969).
2) F. Mango et al., J. Electroanal. Chem., 47, 461 (1973).
3) G. Casalbore et al., J. Electroanal. Chem., 77, 373 (1977); 87, 411 (1978).

C 105

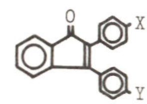
2,3-置換インデノン類の電解還元アシル化反応

室蘭工大　○高野信弘，山田真二，竹野昇，森田睦夫

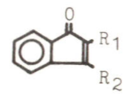
目的)

芳香族ケトン及α,β-不飽和ケトン類の電解還元アシル化反応の研究は報告されているが，交差共役系の環状不飽和ケトン類の報告は非常に少ない。

すでに演者らは2,3-置換,及び2,3-(p,p'-置換)ジフェニルインデノン類の電解還元反応機構について報告した。[1),2)] さらにインデノン類の有機電気化学の研究の一環として，本報では22種の2,3-置換,及び2,3-(p,p'-置換)ジフェニルインデノン類の非水溶媒中における親電子試薬である無水酢酸との温和な条件下での反応，すなわち電解還元アシル化反応について検討した。



Compd	X	Y
1	H	H
2	MeO	H
3	Me	H
4	Br	H
5	Cl	H
6	H	MeO
7	H	Me
8	H	Br
9	H	Cl
10	MeO	MeO
11	Cl	Cl



Compd	R_1	R_2
12	Ph	Me
13	Ph	Et
14	Ph	i-Pr
15	Ph	$PhCH_2$
16	Ph	c-Hx
17	Ph	α-Np
18	Me	Ph
19	Et	Ph
20	α-Np	Ph
21	Me	Me
22	Me	H

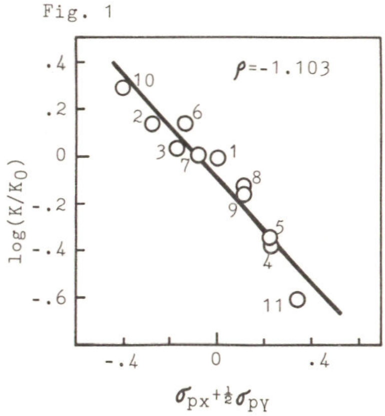
方法)

電極，溶媒，支持電解質は既報[2)],及び常法により精製した。又,無水酢酸は使用前に蒸留精製したものを使用した。ポーラログラフィー，サイクリックボルタンメトリー，そしてマクロ定電位電解は既報[2)]と同様の条件下で行った。反応速度定数はNicholsonの方法[3)]に従い，吊下水銀滴電極(HMDE)でサイクリックボルタンメトリーにより測定した。又，高速掃引によるボルタモグラムはシンクロスコープにより記録した。

結果)

ポーラログラフィー，サイクリックボルタンメトリーから無水酢酸の存在下ではインデノン類の電極における挙動を2つに分類することができた。i)生成アニオンラジカルにアセチル基が付加し，さらに1電子還元が起るECE機構をもつもの(Compd. 1～11,17)。 ii)アセチル基との先行反応が起きた後に2電子還元が後続するもの(Compd 12～16, 18～22)。 ECE機構をもつもの(Compd 1～11)の電解還元アシル化速度定数とHammettの置換基定数との間に良好な相関性が得られた。(Fig.1) 定電位電解の生成物として2種類のO-アセチル化誘導体が得られた。又電解条件(溶媒，支持電解質)を変えることにより生成物に変化が表われた。Compd 22はO-アセチル二量体も得られた。

Fig. 1



文献) 1) 高野信弘,他，電化協会47回大会要旨集 p.29,(1980)(横浜)

2) 〃 日化42回秋季年会予稿集 p.9,(1980)(仙台)

3) R.S.Nicholson, Anal. Chem., 37 190 (1965)

C 106

フタロシアニン電極による炭酸ガスの電解還元

名古屋工業大学合成化学科　伊藤　要，野村彰彦，山内信洋，
飯田貴也，池田章一郎

1：目的　これまでに，水溶液中で，水素過電圧の高い Pb, In, Sn 等の固体金属電極を用い，加圧下における炭酸ガスの電解還元について検討してきた。水溶液中では，ギ酸よりも炭素数の多い有機物は生成しがたく，水溶液中での炭酸ガスの還元によって，より炭素数の多い有機物を得るためには，適当な触媒が必要であろう。そこで，クロロフィル類似色素であり，かつ，炭酸ガスの還元に対して触媒作用を持つとも言われている金属フタロシアニン(Me-Pc)の挙動について検討した。

2：方法　Cu-Pc, Co-Pc, H_2-Pc は市販のものを用い，Pb-Pc, Zn-Pc, Mg-Pc, Fe-Pc は当研究室で合成したものを用いた。炭酸ガスの還元に対しては不活性であるグラシーカーボン電極上に，各フタロシアニンのＴＨＦ溶液を展開して Casting film を作製し，これをカソードに用いた。対極には白金極を，照合電極は Ag／AgCl 電極を用いた。電解セルは，アノード室と，カソード室を陽イオン交換膜で隔離したテフロン製のセルで，これをオートクレーブ中に入れ，市販の炭酸ガスボンベから，直接炭酸ガスを吹込んだ。電解液は，第４アルキルアンモニウム塩の水溶液を用いた。電位電流曲線は電位走査法で求め，生成物の分析は，高速液体クロマトグラフィーで行なった。

3：結果　すべてのフタロシアニン電極で，ギ酸が生成した。また，銅フタロシアニン電極でシュウ酸の生成が認められた場合もあるが，再現性に乏しいものであった。コバルトフタロシアニン以外の金属フタロシアニンの場合，フタロシアニンをつけない時（グラシーカーボンのみ）と比べて，ギ酸生成の電流効率は高くなり，炭酸ガスの電解還元反応に対する触媒作用がほとんどのフタロシアニンで認められたが，Cu-Pc と Mg-Pc が大きい触媒作用を示した。

表　電解還元生成物

色素	電解液	カソード電位 (V)	CO_2 圧力 (kg／cm²)	通電量 (C)	電流効率 (%)	カルボン酸生成量 ($\times10^{-3}$M)	
						ギ酸	シュウ酸
Cu-Pc	0.1M TBABr$_{aq.}$	-1.5	0	48.25	4.5	16.0	6.4
		-1.45		112.6	3.0	14.8	
	0.1M TEAP$_{aq.}$	-1.4	10	193	11.3	56.4	trace
Co-Pc		-1.2		285	1.7	8.6	
Pb-Pc		-1.3		190	3.3	16.3	
Zn-Pc		-1.3		170	8.9	44.6	
(色素なし)		-1.3		193	3.4	16.8	
Mg-Pc		-1.3		999	10.4	51.9	
Fe-Pc		-1.3		147	4.3	21.4	
H_2-Pc		-1.3		30	6.9	34.6	

C107

硫酸イオンの還元体による白金電極の活性化(I)

徳島大学工学部 ・松井 弘、寺沢敏夫、久野武夫

目的 エタノールと硫酸カリウムを含む1M水酸化カリウム水溶液中で白金電極の電位を約0.15V以下に長時間保持すると、エタノールの陽極酸化反応に対する活性が著しく増大することが判かった。オ一報では、電位走査法を用い、その活性増加の原因について検討する。

方法 作動極には約1.3cm²の平滑白金板を用い、基礎液としては1M水酸化カリウム溶液を用いた。測定前には、作動極を約0.5M過塩素酸溶液中で酸化還元をくりかえし、電極表面を清浄化した。硫酸カリウムは再結晶によって精製したものを用い、亜二チオン酸ナトリウムは塩析によって精製したものを用いた。

結果 0.2Mのエタノールと0.25Mの硫酸カリウムを含む基礎液中で窒素ガスでバブリングしながら白金電極の電位を約0.15V以下の電位に保ち、その電極を用いてエタノールを陽極酸化すると、保持時間の増加と共にエタノールの酸化波が大きくなり、約7時間後にはピーク電流がもとの約20倍となった。同じような活性の増大は、エタノールを含まぬ硫酸カリウム溶液で処理する場合にも認められた。しかし、基礎液単独で処理する場合には、逆に活性が減少した。この活性化した電極を基礎液中で電位走査すると、水素の吸着の波と吸着水素の酸化の波が小さくなり、約0.9Vにピーク電位を持つ酸化波が新たに現われる。この酸化波は活性化処理によって電極表面に生ずる吸着した触媒の酸化波であると考えられる。

吸着した触媒の正体を調べるため、吸着した触媒についての電流ー電位曲線と、アルカリ性溶液中で比較的安定と考えられるイオウ化合物の電流ー電位曲線を比較検討した。Loukaらによれば、イオウad-atomはメタノールの陽極酸化反応に対する触媒活性を持つので、イオウad-atomが吸着した触媒である可能性が強かった。しかし、硫化ナトリウムから調製したイオウad-atomは、酸化波の電位が本実験の吸着した触媒の酸化波の電位よりも大きく、酸素析出の酸化電流を減少させる効果を持っていた。チオ硫酸イオンを含む基礎液を用いる場合には、イオウad-atomの場合と同じような電流ー電位曲線が得られた。一方、亜二チオン酸ナトリウムと硫酸カリウムを含む基礎液を用いる場合には、吸着した触媒の場合と同じ電位に同じ形の酸化波が現われる。さらに、亜二チオン酸ナトリウムの濃度が約2mMの時には、+0.5Vの電位で電極を保持すると、その保持時間の増加と共に酸化波が大きくなり、亜二チオン酸イオンが白金電極に吸着していると考えられる。これらの結果に基づくと、吸着した触媒は、亜二チオン酸イオンであると推定される。

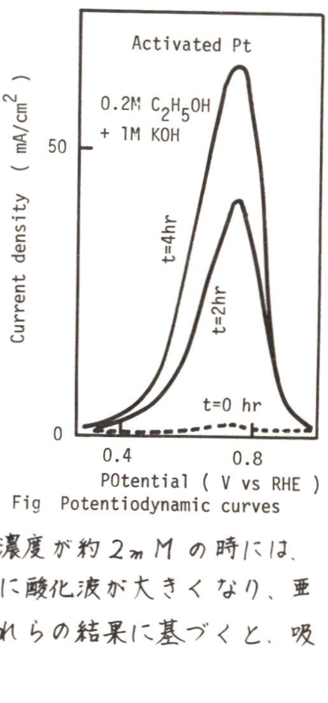


Fig Potentiodynamic curves

C 108

硫酸イオンの還元体による白金電極の活性化(2)

徳島大学工学部　・松井 弘 寺沢敏夫 久野武夫

目的　オ一報で報告した活性化処理の最適条件を求め、メタノール、エタノールの陽極酸化反応に対する触媒活性について検討する。

方法　オ一報と同じ方法を用いた。

結果　亜ニチオン酸ナトリウムとチオ硫酸ナトリウムを含む基礎液中で白金電極の電位を一定に保ち、電極表面に生ずる吸着物を電位走査法によって酸化すると、約 0.9 V に吸着した亜ニチオン酸イオンの酸化に基づくと考えられる酸化波(1)が現われる。その酸化波はチオ硫酸ナトリウムの濃度の増加と共に小さくなるので、チオ硫酸ナトリウムは亜ニチオン酸イオンの吸着を妨害する効果を持つと考えられる。一方、亜ニチオン酸ナトリウムは大気中で不安定であるので、市販の試薬には安定剤としてあらかじめチオ硫酸ナトリウムが添加されており、これを除いたとしても亜ニチオン酸ナトリウムの分解によって、再びチオ硫酸ナトリウムが生ずると考えられる。これらの事実から、亜ニチオン酸イオンを単独吸着させる目的には、亜ニチオン酸ナトリウムの試薬を用いるより、オ一報で述べた硫酸カリウム溶液を用いる方が望ましいと思われる。

硫酸カリウムを含む基礎液からの亜ニチオン酸イオンの吸着は、0.7 V 以下の電位で溶液を拡拌した場合に認められた。酸化波(1)の電気量から亜ニチオン酸イオンの吸着量を評価し、吸着速度を求めた。その結果、0.7 V 以下の電位では、吸着速度が電位の影響をほとんど受けず、吸着温度の影響を受けた。すなわち、60℃での吸着速度は 20℃の約 5 倍であった。しかし、飽和吸着量は温度による大きな影響を受けなかった。この方法で亜ニチオン酸イオンを吸着させた電極を基礎液中で 1 V/sec の速度で電位走査し、水素を共析出させることによって、吸着物による電極表面の被覆率を測定し、その後、0.2 M の有機物を含む基礎液中で電位走査することによって有機物を陽極酸化した。メタノールを陽極酸化する場合には、表面被覆率が 0 ～ 0.5 の時にピーク電位より負の電位でのメタノールの酸化電流が表面被覆率の増加と共に増加し、ピーク電流はほとんど変化しなかった。表面被覆率が 0.5 以上の時にはピーク電流が著しく増大し、約 0.8 の時に最大となった。エタノールを陽極酸化する場合には、0.5 V 以下の電位でのエタノールの酸化電流はほとんど変化しないが、ピーク電流は表面被覆率の増加と共に増大し、表面被覆率がほぼ 1 に近い所でピーク電流が最大となった。以上の結果から本実験の活性化方法は、特に限界電流を増大させるのに効果的であると考えられる。

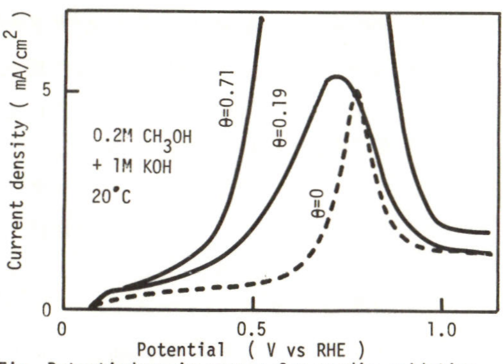


Fig　Potentiodynamic curves for anodic oxidation of methanol at activated Pt

C 109

白金電極上における酸素還元に対するad-atomの影響

山梨大学 工学部　本尾 哲，°志田幸二

〔目的〕　白金電極上に各種ad-atomを析出させ、酸性電解液中で酸素還元に対するその影響を調べた。白金表面におくad-atom種により、白金空サイト当りの電流がどのように変化するかを知ることを目的とした。

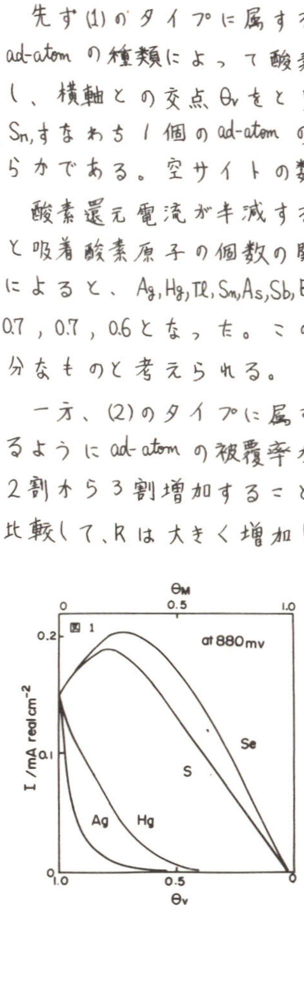
〔方法〕　白金線上に各種ad-atomを析出させ、酸素を通気した0.5 M硫酸溶液中で、電位ステップ法により酸素還元電流を測定した。なお全ての測定は、参照電極に可逆水素電極を用い、温度25±1℃にて行なった。

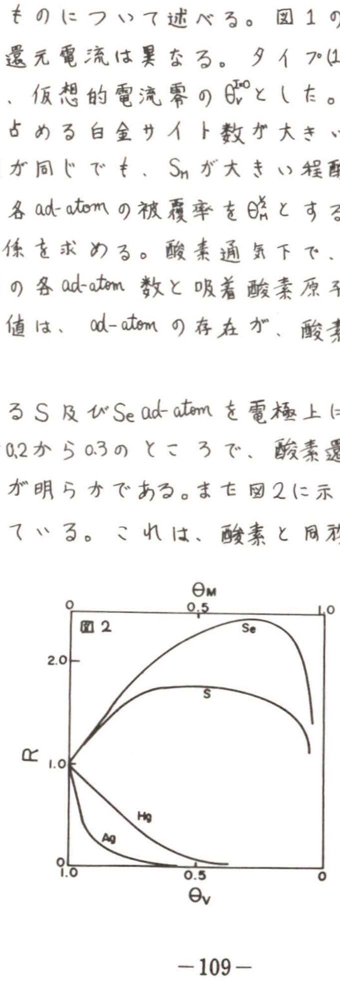
〔結果〕　白金電極上に析出したad-atomの酸素還元に対する効果は、大別して二つのタイプに分れる。(1)酸素還元電流がad-atomの被覆率θ_Mに対して、単調に減衰するもの（I族からV族のad-atom，例えば図1のAg，Hg），(2)増加後減衰するもの（VI族のS，Se(図1)）である。これを、白金の空サイト当りの電流の増減率(R)の形で図2に示した。

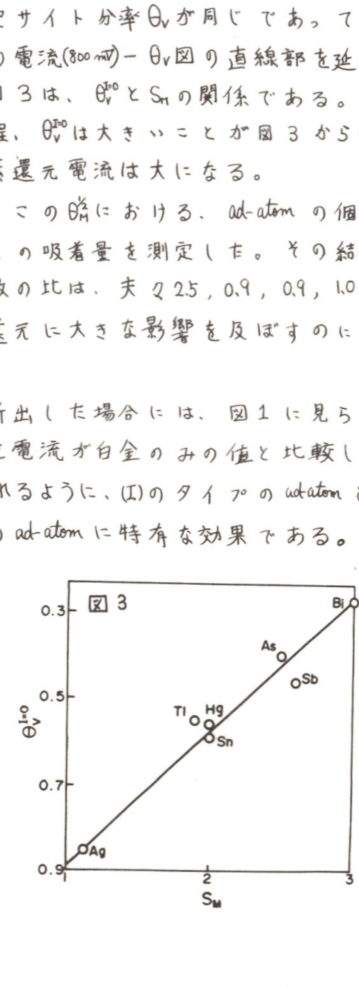
先ず(1)のタイプに属するものについて述べる。図1の空サイト分率θ_vが同じであっても、ad-atomの種類によって酸素還元電流は異なる。タイプ(1)の電流(800 mV)－θ_v図の直線部を延長し、横軸との交点θ_vをとり、仮想的電流零の$\theta_v^{I=0}$とした。図3は、$\theta_v^{I=0}$とS_Mの関係である。S_Mすなわち1個のad-atomの占める白金サイト数が大きい程、$\theta_v^{I=0}$は大きいことが図3から明らかである。空サイトの数が同じでも、S_Mが大きい程酸素還元電流は大になる。

酸素還元電流が半減する各ad-atomの被覆率を$\theta_M^{1/2}$とする。この$\theta_M^{1/2}$における、ad-atomの個数と吸着酸素原子の個数の関係を求める。酸素通気下で、その吸着量を測定した。その結果によると、Ag，Hg，Tl，Sn，As，Sb，Biの各ad-atom数と吸着酸素原子数の比は、夫々2.5，0.9，0.9，1.0，0.7，0.7，0.6となった。この値は、ad-atomの存在が、酸素還元に大きな影響を及ぼすのに十分なものと考えられる。

一方、(2)のタイプに属するS及びSe ad-atomを電極上に析出した場合には、図1に見られるようにad-atomの被覆率が0.2から0.3のところで、酸素還元電流が白金のみの値と比較して、2割から3割増加することが明らかである。また図2に示されるように、(I)のタイプのad-atomと比較して、Rは大きく増加している。これは、酸素と同族のad-atomに特有な効果である。







C 110

プロピレン還元反応とプロピレンの吸着状態

山梨大学工学部　本尾 哲，○清水雅信

〔目的〕白金電極上における反応律速電位領域でのプロピレン還元電流の減衰は、その直前の保持電位により著しく異なる。一方、すでに報告したようにad-atomによっても還元電流に著しい差が生ずる。この現象に着目して、前者の各保持電位における電極の表面、及び、電解還元の進行している表面の時間的変化を調べ、ad-atomによる効果と、本質的に異なるものかどうかを明らかにするために本研究を行なった。

〔方法〕プロピレンを一定速度で通気して十分に飽和している0.5M H_2SO_4水溶液中での、白金電極上におけるプロピレン還元電流を測定し、その表面状態をパルス法により調べた。また、別に用意したad-atom析出用セルにて各種ad-atomの被覆率を調製した電極を用いて、同様な測定を行なった。

〔結果〕図1は、水素の飽和吸着している白金電極を、1)プロピレンの飽和電解液中に電極電位0.1vで挿入し、プロピレン還元電流の経時変化を測定、また同一電解液中で、2)電極表面が完全に水素で覆われる0.05v，3)吸着水素を全く持たない0.4vにそれぞれ2分保持した後、0.1vでの還元電流を測定した結果である。1),2),3)は図中の曲線1),2),3)に対応している。4)はCu ad-atomを被覆率0.1析出させた電極を用いた1)と同様の測定結果である。5分後の電流値は、1)に対して2)6割，3)2割大きい。電流値と表面状態との関係を知るために、1)〜3)に対応する水素被覆率θ_H^Hを測定した。5分後の電流値とθ_H^Hとの関係を図2に示す。電流値はθ_H^Hに対応して増加している。最も減衰の少ない2)の場合について、0.05vに保持している間の表面状態の変化を見るため、0.05vにそれぞれ5sec, 120sec, 300sec保持した後、三角波単掃引(0.05v−1.75v)して得たI−E曲線を図3に示す。水素波の減少は、0.05vに保持することによって生成した吸着種の蓄積を示している。0.4vに保持した場合にも吸着種の蓄積が見られる。0.05v，0.4vに保持することによって生成した吸着種が、プロピレン還元に対する被毒種の吸着を妨げ、水素の吸着サイトを確保すると考えられる。これはすでに明らかにされているad-atomによるプロピレン吸着に対する幾何学的阻害作用と同一の作用である。即ち、この電位処理によって生じる効果は、ad-atomによる効果と本質的に異なるものではないことが明らかとなった。

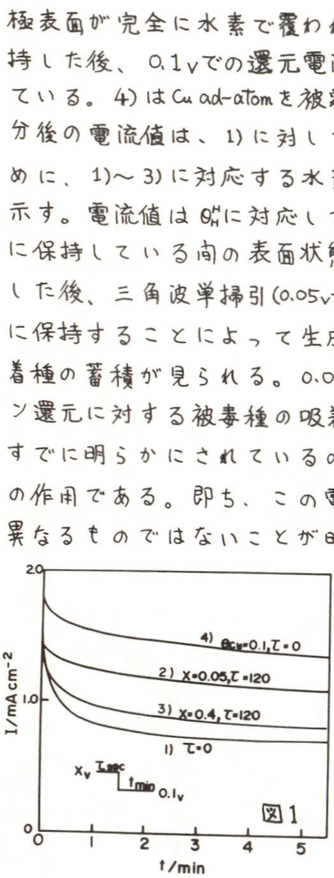


図1

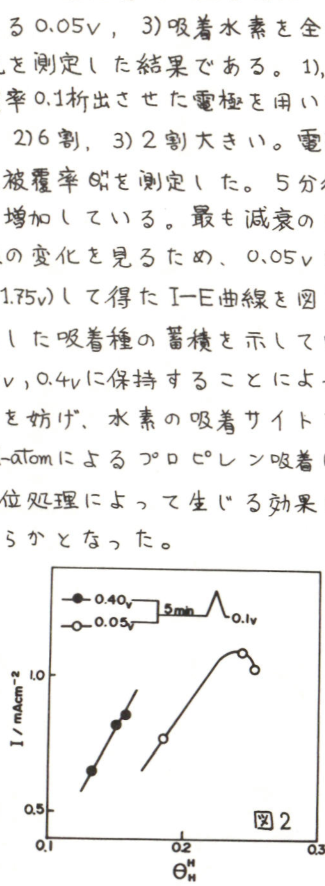


図2

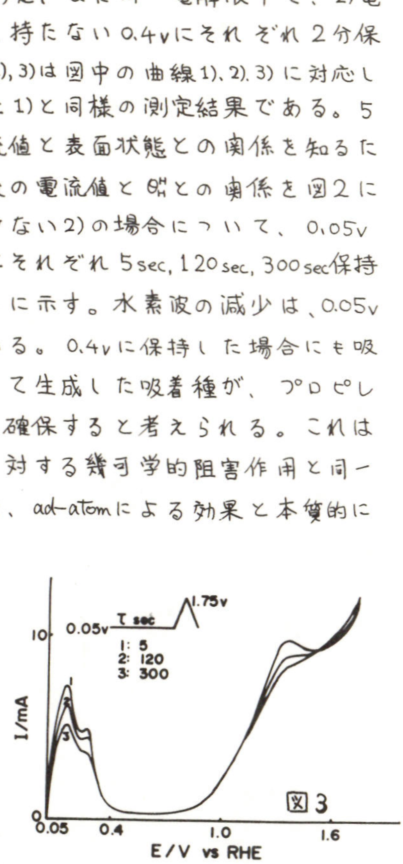


図3

C111

白金上におけるギ酸酸化反応とPoison生成反応

山梨大学工学部　本尾　哲，○高橋 収

〔目的〕白金のギ酸電解酸化に対する活性は，ad－atomの析出により賦活される。また，ad－atomの種類によりその賦活効果は異る。賦活の効果は1個のad－atomの占有する素地サイト数(S_M)に依存する。この賦活効果のS_M依存性の起源についてはすでに報告した。本報告では，ad－atomの占有サイト数と空サイト集団中のサイト数との相関に注目し，ギ酸の主酸化反応およびpoison生成反応に必要とする空サイト集団中のサイト数との関係を明らかにする。

〔方法〕白金上に，$S_M=1$の銀，$S_M=2$の水銀，$S_M=3$のビスマスのad－atomを$\theta_M=0.5$だけ析出させ，ギ酸1M／0.5M硫酸中に定電位で2分間保持後，単一パルスを印加し，その電流－電位曲線を記録した。

〔結果と考察〕$\theta_M=0.5$でad－atomが規則配列した場合には，$S_M=1$では空サイトが孤立サイトとして残り，$S_M=2$，$S_M=3$ではそれぞれ空サイトが2サイトおよび3サイトの集団として残ると考えることができる。図1にギ酸溶液中にて正方向の単一パルスを加えたときの電流－電位曲線を示す。破線は，硫酸溶液中での電流－電位曲線である。0.4～0.7Vに表われる電流は主酸化反応に伴なうものである。白金上およびAg－Pt(Subs.)上では，この電流はほとんど観察されない。Hg－Pt(subs.)上では小さいが表われている。Bi－Pt(subs.)上ではこの電流が非常に大きい。次に1.1V付近に表われる電流は生成したpoisonの酸化によるものである。白金上ではこの電流は大きい。しかし，Ag－Pt(Subs.)，Hg－Pt(Subs.)上ではまったくみられない。Bi－Pt(subs.)上では多少観察される。以上の結果より次のように結論できる。

1. 主酸化反応は隣接3サイト上では容易に起こる。しかし，孤立サイト上では非常に起こり難い。また，隣接2サイト上でも起こり難い。
2. poison生成反応は少なくとも3サイト以上を必要とし，孤立サイトおよび隣接2サイト上では生起しない。

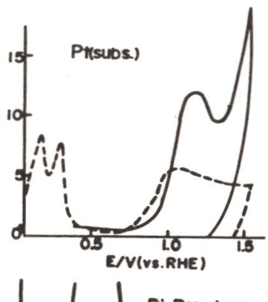
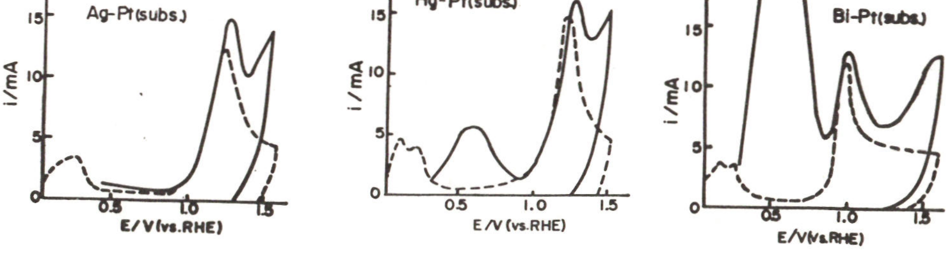


図1



C112　ホルムアルデヒド酸化に対するロジウムおよびイリジウム電極のad-atomによる活性化

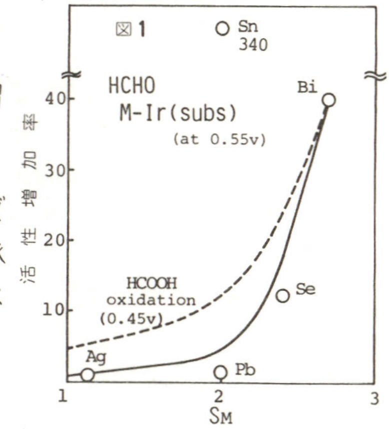
山梨大学工学部　本尾 哲，○柴田正実

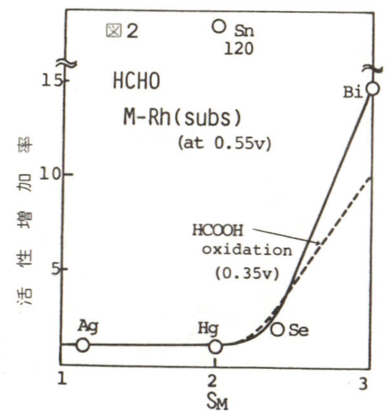
〔目　的〕　白金電極上のホルムアルデヒド酸化では、ギ酸種を経て反応が進行すると一般に考えられている。ビスマス等の酸素を吸着しないad-atomを白金電極に析出させると、これらの活性はギ酸酸化反応におけると同様なS_M依存性を示す。ところが酸素を吸着するゲルマニウム、スズ、アンチモンad-atomを白金電極に析出させると、このようなS_M依存性から大きくはずれ、活性が著しく増大する。これらの電極上では、ギ酸種を経る反応過程ではなく、より速度の大きいparallel pathを通って反応が進む。以上のことを前回報告した。

今回は、イリジウム電極およびロジウム電極においても、白金電極の場合と同様の結果が得られるかどうかを調べる。

〔方　法〕　1種類のad-atomについて測定終了後、電極を必ず熱王水で5分間エッチングした後実験に供した。市販特級ホルマリンよりパラホルムアルデヒドを製造し、これを熱水中で分解させ、ホルムアルデヒド水溶液を得た。測定をマイクロコンピューター制御の自動実験装置で行った。

〔結　果〕　素地電極の活性値に対する、ad-atomを析出させた電極における同じ電位での最大活性値の比を活性増加率とする。イリジウム電極における活性増加率とad-atomの占有サイト数S_Mの関係を図1に示す。Ag、Pb、Se、Bi ad-atomではS_Mが大きくなるほど活性増加率は大きくなる。破線は同電極での0.45Vにおけるギ酸酸化反応の結果である。活性増加率のS_M依存性は両者よく一致している。ところがSn ad-atomの場合にはこの関係から大きくはずれて340と非常に大きな活性増加率を示す。図2にロジウム電極における活性増加率とS_Mの関係を示す。この場合にもAg、Hg、Se、Bi ad-atomではギ酸酸化反応のS_M依存性によく一致している。また、Sn ad-atomの場合には、この関係から大きくはずれて、非常に大きな活性増加率を示す。





以上のように、白金電極と同様、これらの電極においても、酸素を吸着しないad-atomの活性増加率はギ酸酸化反応と同じS_M依存性を示す。また、酸素を吸着するSn等のad-atomでは、このS_M依存性から大きくはずれ、活性増加率が著しく大であることは白金電極の場合と同じである。このようにイリジウム電極およびロジウム電極においても、酸素を吸着するad-atomは、その酸素供与作用により、ギ酸種を経ない、より速度の大きいparallel pathを経てホルムアルデヒドを酸化せしめることを確認した。

C 113

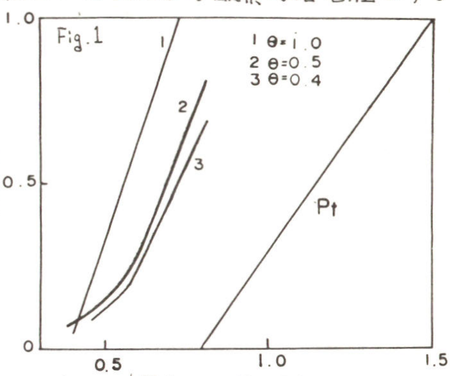
ad-atomによる酸素吸着の電位依存性

山梨大学工学部　本尾　哲，○岩村忠和

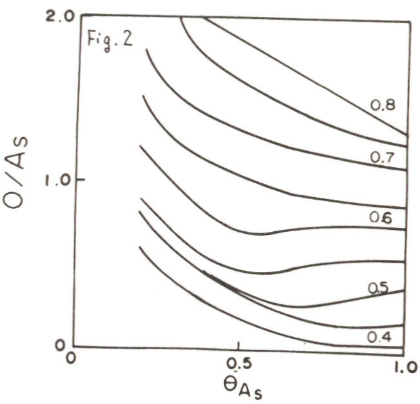
［目的］　白金上へIV，V族のad-atomを析出させた電極は、白金の酸素吸着電位0.8vより卑な電位において酸素を吸着する。また、白金は、酸素吸着電位より卑な電位において有機物を吸着する。この現象を利用して有機物をより卑な電位で酸化できる。そこで、IV，V族ad-atomを析出させた白金電位について、次のことを調べた。1）酸素吸着の電位依存性　2）酸素吸着に対するad-atomの分散状態の影響

［方法］　0.5M H_2SO_4 の入った2個のセルを用意する。一方は、ad-atomとして用いたSn(II)，Ge(II)，As(III)または、Sb(II)のイオンを約10^{-6}M添加した（セル1）。他方は、無添加のものである（セル2）。セル1中で各ad-atomを平滑白金電極上へ1原子層以下均一析出させる。その後、電極を不活性雰囲気で保護してセル2に移し，0.8v（vs. RHE）以下の各電位に1分間保持し酸素を平衡吸着させた。その後、それぞれの電位から0vまでの三角パルスを加え，応答電流を測定した。その電流ー時間曲線から酸素吸着量を求めた。

［結果］　Fig. 1にAs ad-atomの結果を示す。As ad-atomに吸着した酸素量は、表面白金原子数に対する比で表わした。Asによる酸素吸着電位は、白金による酸素吸着電位よりも0.4v卑な電位で起こる。また、電位が貴なほど酸素吸着量は多い。他のSb，Sn，Geについても同様の結果が得られた。



1個のad-atomに吸着される酸素に着目しその被覆率との関係を求めた。その例として、Asの結果をFig. 2に示す。θ_{As}は、ad-atomの白金表面上における疎密を示す。したがって、Fig. 2はO/Asがad-atomの疎密によって如何に変わるかを示すものである。Asの場合ad-atomが密な所では、O/Asが変化しない。また、ad-atomが疎な所では、ad-atomの減少に伴なってO/Asが増加する。Sb ad-atomの場合ad-atomが密な所で、ad-atomの増加に伴なってO/Sbが増加する。Sn ad-atomの場合Asとほぼ同様の傾向になる。Ge ad-atomの場合他の三種類のad-atomと異なりθ_{Ge}≒0.5でO/Geが極大となる。また、ad-atomが疎な所でも密な所でもO/Geは、小さくなる。



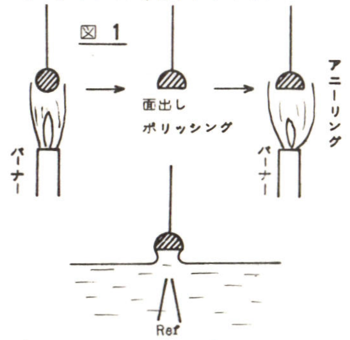
C 114

白金(111)面における水素吸着 I

山梨大学工学部　本尾 哲，○古屋長一

〔目　的〕Parsons、Clavilierは、バーナーで白熱した白金(111)面を純水で急冷することにより今までに得られていない新しい水素波を得た。この冷却条件を含め種々な条件で得られた白金(111)面の i－E曲線について検討することを目的として本研究を行った。

〔方　法〕5N白金線(1mmΦ)から(Clavilierの方法を多少modifyした方法で)、球状単結晶を作り、(111)面を面出しし表面を鏡面研磨した後、酸化炎中で1200°Cにてanealした。



(111)面のみの i－E曲線をとるためにClavilierの方法すなわち、単結晶面を電解液面に触れさせた後引上げ図1の状態にして i－E曲線を測定する方法を用いた。この方法により包埋材料からの汚れをさけることができる。

1200°Cから室温に到る過程を調べるために冷却雰囲気を変えた。a.空気，b.酸素，c.アルゴン，d.窒素，e.炭酸ガス，f.水蒸気，g.水素，の各雰囲気中で放冷、また、h.純水をかけて急冷した(Parsons、Clavilier)。

〔結　果〕図2に夫々の条件下で処理した白金(111)面の典型的な i－E曲線(I～III)を示す。IIIは彼らの得た新しい波形である。IIIの波形をあたえるのはc, d, f, g, iである。bの酸素中で放冷したものはIの型となる。aの空気中で放冷したものはI又はIIの波形を与える。Parsonsの方法(h)も試料は水蒸気に包まれ、空気と遮断された状態で冷却される。酸素が雰囲気中に含まれない場合はいずれもIIIの波形、すなわちParsonsらの波形を与える。酸素中の冷却がIの波形を与え、また空気中の汚れがIIの波形を与える。

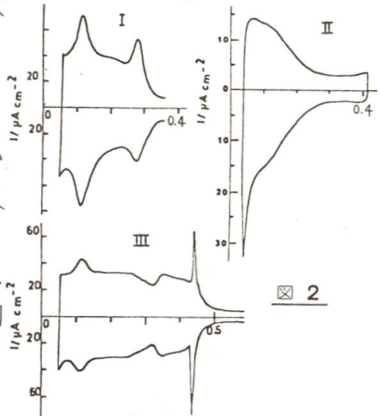


表1

	冷却条件		波形の型	$1-Q_H/Q_H^G$	$1-Q_{ox}/Q_{Re}$
a	air中	1分	I	0.09	-0.24
		12分	II	0.42	-0.37
b	O_2中	1分	I	-0.08	-0.12
		10分		-0.06	-0.036
c	Ar中	1分	III	-0.02	0.006
		10分		0.00	0.002
d	N_2中	1分	III	-0.10	-0.01
		10分		0.00	-0.007
e	CO_2中	1分	III	0.00	0.018
		11分		-0.01	0.037
f	H_2O vapor		III	-0.10	0.002
		1分		0.02	0.027
		10分		-0.02	-0.009
		20分		-0.01	-0.008
g	H_2中	1分	III	-0.02	0.005
		11分		0.02	0.008
h	H_2Oかける		III	0.03	0.006

表1のQ_H^G，Q_Hはそれぞれ単結晶面の幾何学的表面積から計算した水素脱着電量、実測電量である。Q_{ox}、Q_{Re}はそれぞれ0.05Vから1.60Vまでのanodicまたはcathodic sweepの間に観察される総電気量である。$1-Q_H/Q_H^G$の値が0である時は粗度因子が1である。波形IIは、表面サイトの58%が水素に占められていることを示す。また$1-Q_{ox}/Q_{Re}$が-0.37であることは表面に吸着した汚れが酸化されたことを示す。

Parsonsらは、波形Iは酸素による表面原子の再配列によって生ずるもので、波形IIIが本来の白金(111)面のものであるとしているが、上記の事実は彼らの結論を支持するものである。

C 115

白金(111)面における水素吸着 II

山梨大学工学部 ○本尾 哲，古屋長一

〔目 的〕 Parsonsらは酸素吸着によって、表面が再配列したPt(111)面を酸化炎中で白熱し、純水をかけて冷却することにより、正常な表面に復することを報告している。ここで前者をR表面と呼び、後者をN表面と呼ぶことにする。

本研究では、その目的をこのN表面からR表面への変化、およびその逆の変化が他にどのような条件下で起こるかを調べることにおいた。

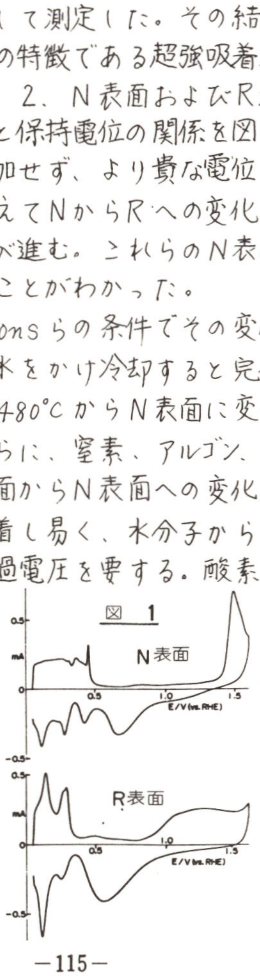
〔方 法〕 実験で用いたN表面は酸化炎で約1200°C、5sec.加熱後、Ar雰囲気中で冷却することによって得た。R表面はN表面に5V/s、0.05～1.6Vまでの三角波sweepを加えて得た。図1にN表面とR表面のI－E曲線を示す。

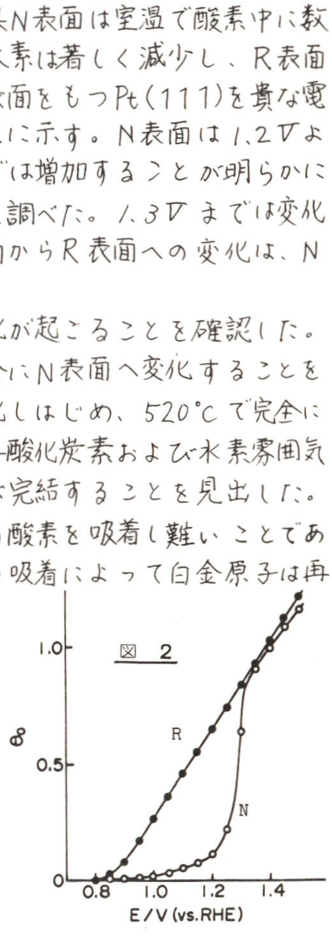
〔結 果〕

N表面からR表面への変化 1、N表面をもつPt(111)を室温で酸素中に5秒～10分間放置した後に、これを電解液中に浸して測定した。その結果N表面は室温で酸素中に数十秒間放置することによって、N表面の特徴である超強吸着水素は著しく減少し、R表面への変化が進行することがわかった。 2、N表面およびR表面をもつPt(111)を貴な電位に10秒間保持した後の酸素吸着量と保持電位の関係を図2に示す。N表面は1.2Vより卑な保持電位では、酸素吸着量が増加せず、より貴な電位では増加することが明らかになった。 3、三角波連続パルスを加えてNからRへの変化を調べた。1.3Vまでは変化がなく、それ以上ではR表面への変化が進む。これらのN表面からR表面への変化は、N表面へ吸着した酸素量に依存していることがわかった。

R表面からN表面への変化 Parsonsらの条件でその変化が起こることを確認した。また、バーナーで530°Cに加熱し、純水をかけ冷却すると完全にN表面へ変化することを認めた。R表面を酸素中で加熱すると480°CからN表面に変化しはじめ、520°Cで完全にN表面に変化することがわかった。さらに、窒素、アルゴン、二酸化炭素および水素雰囲気中で加熱すると約270°CにおいてR表面からN表面への変化が完結することを見出した。

N表面の特徴は電解液中で水素を吸着し易く、水分子からの酸素を吸着し難いことである。酸素を吸着させるためには大きな過電圧を要する。酸素の吸着によって白金原子は再配列し、酸素を吸着し易い面であるR面に変る。R面は酸素のない雰囲気中で270°CでN面に変る。すなわち再配列した白金原子はもとの格子位置に戻る。Parsons、Clavilierの先駆的な仕事は、単に白金の表面変化のみでなく、電極触媒作用の基礎的研究へ重要な示唆を与えるものである。





C116

電導性SnO_2上に分散されたPt触媒の構造と，その酸素還元触媒活性

山梨大学工学部　○渡辺政広
フロリダ大学化学科　H. A. Laitinen

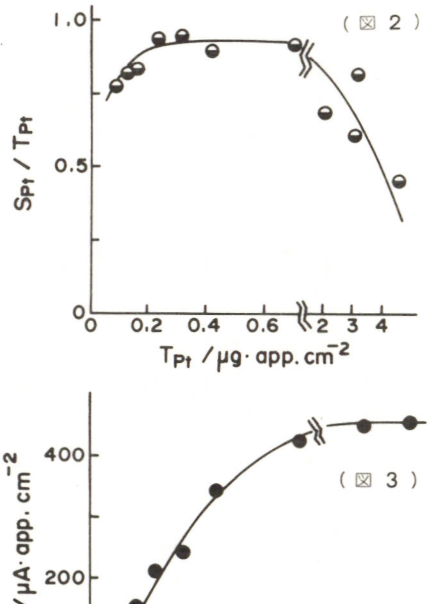
酸化錫は、濃酸又は濃アルカリに対して優れた耐蝕性を示す。他方、錫ad-atom又は酸化錫との共存により白金触媒の酸化、還元あるいは異性化反応に対する活性が著しく増大することが見出されている。この背景の下に、Sbドープ酸化錫電極表面に、極めて高い分散度で白金触媒を分散させる方法を見出した。

電極製法の流れを図1に示す。Sn、Sb塩化物の塩酸水溶液を加熱パイレックスガラスに噴霧して酸化錫電極を作った。この電極表面をアルカリで賦活した後、白金水溶液に浸漬して白金化合物を吸着させた。塩化白金酸を塩化アンモンに溶し、蒸発乾固の後、リン酸水素ナトリウム水溶液にした白金水溶液が、検討した溶液の中で最も良い結果を与えた。この浸漬後、よく水洗して加熱処理後、電解還元して金属状分散白金を得た。分散度は、S_{Pt}(表面白金原子数)/T_{Pt}(全白金原子数)で評価した。S_{Pt}は電気化学的水素吸脱着波より、またT_{Pt}はラザーフォードバックスキャタリング法により求めた。電極の活性は、空気を飽和した0.1 Nカ性ソーダ水溶液中で、0.8V(vs. RHE)において示す還元電流値により比較した。

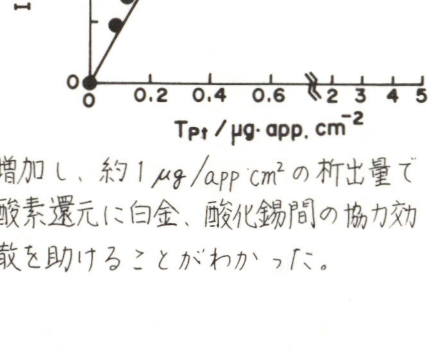
(結　果)白金溶液の最適PHは7.3～7.7である。アルカリ処理は、10モル濃度のカ性ソーダを用いた場合、90°Cで30分を要する。200°Cで約15分予備熱処理することにより、電解還元が容易となることがわかった。析出白金量は、浸漬時間の増加に比例して増加し、また温度の増加により析出速度は著しく増大する。図2にS_{Pt}/T_{Pt}とT_{Pt}の関係を示す。約1 $\mu g/app\ cm^2$ のT_{Pt}に至るまで0.9以上の値を示すことがわかった。この値は原子状白金から2～3個の単位セルよりなる白金クラスターに対応する。図3に活性とT_{Pt}の関係を示した。T_{Pt}の増加に比例して活性は増加し、約1 $\mu g/app\ cm^2$の析出量で最大値に至る。この値はバルク白金の活性に等しい。酸素還元に白金、酸化錫間の協力効果は見出されてなかったが、酸化錫が著しく白金の分散を助けることがわかった。

フローチャート（図1）

ガラス上へSnO_2コーティング
↓
SnO_2電極の研磨
↓
カ性ソーダ溶液への浸漬
↓
白金溶液への浸漬
↓
加熱処理
↓
SnO_2上の白金化合物の電解還元
↓
表面白金原子数の測定
↓
酸素還元活性の測定
↓
全白金原子数のRBSによる測定



（図2）



（図3）

C 117

光音響分光法による電極表面観測
圧電素子による検出方式の検討

東京大学工学部　益田秀樹　藤嶋昭　本多健一

目的　光音響分光法は，固体表面の観測法として，測定の簡便さ及び比較的高感度に吸収スペクトルが得られる等の点で注目されている。この手法を電極反応時の電極表面観測手段として応用する試みは既に報告したが[1]検出器としてマイクロフォンを用いる方式の為制約が大きい。マイクロフォンに代え圧電素子を検出器として用いる方式[2]では　測定感度応答周波数域等の点で改善が期待される。本研究では，金属電極上にアノード酸化皮膜が生成する反応を例に　圧電体を用いる光音響分光法の検討を行なった。

方法　光音響分光測定用の圧電素子（チタンジルコン酸鉛）は，エポキシ樹脂を用いて金属電極（Cd：0.3mm厚）の裏面に装着した（図1）。光音響スペクトルの測定は，干渉フィルターにより分光したXe光により行なった。電極電位は　ポテンシオスタットにより規制した。

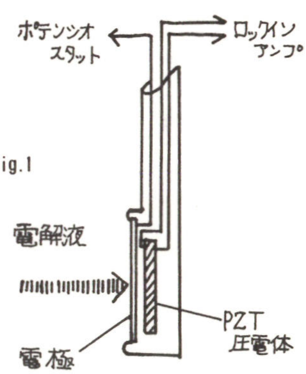


Fig.1

結果考察　Cd電極は　S^{2-}イオン溶液中（0.1MNa_2S）でアノード分極することにより，次式に従い表面にCdS層が生成する。

$$Cd + S^{2-} \longrightarrow CdS + 2e$$

図2に+1.0V/SCEで約400mC/cm²アノード電解した後のCd電極のスペクトル変化を示す。電解前のCd電極のフラットなスペクトルに対し，電解後は，CdSの生成に対応すると思われる吸収の増加が観測された。図2には又，生成したCdS膜の光電流量子収率を示した。光電流の応答波長域は単結晶CdSに比べ長波長域にまで広がっているのが観測されたが，この結果は光音響スペクトルの測定結果と一致している。

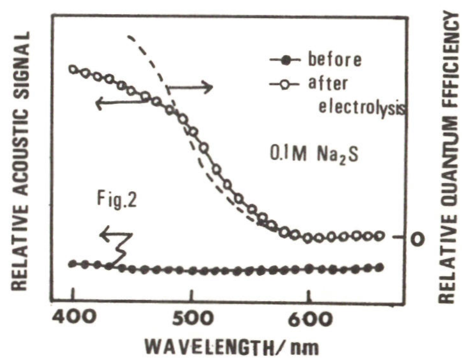
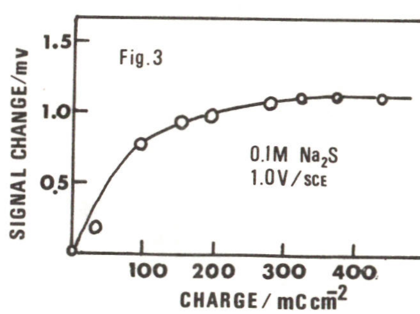


図3に析出に要した電気量と光音響信号の増加　則ちCdS層による光吸収の増加量の関係を示す。この結果から　300mC/cm²程度の電解により入射光をほぼ完全に吸収できるCdS層が形成されることが判る。本研究ではこの他，圧電素子による方式の信号強度，位相特性等の基本特性について検討を行なった。



1) A.Fujishima et al,Chem. Lett., 1979,1063.
2) R.E.Malpas et al, Anal. Chem.,52,109,(1980).

C118

半導体電極表面の特異点の簡単な観測法

東京大学工学部 藤嶋 昭, SRI B. H. Loo, S. R. Morrison

1. 半導体電極を用いる電気化学光電池の実用化のためには，多結晶やアモルファス半導体材料の使用が不可欠である。一方，半導体のほとんどは光電極反応時に不安定で，半導体の溶解反応をおこしやすく，その抑制が種々試みられている。この安定化は多結晶表面のグレイン・バンダリーやディスロケーションなどの均一でないところは，きれいな表面に比べてむずかしいと言われている。電極表面の不均一なところなどは，SEM，オージェなどで観測されているが，一般にはそれほど容易ではない。

本報では，ZnO多結晶電極を選び，Tl^{+}やPb^{2+}を含む電解液中でアノード分極すると，暗所にかかわらず電流が流れ始め，不純物を多く含むところやディスロケーションの部分と思われるところにTl_2O_3等の析出がみられた結果を報告する。

2. ZnO多結晶は特級ZnO粉末を用いてプレス，焼成して作り，as grown結晶面をもつ電極（E1），および焼成後半分に切断した表面のZnO電極（E2）とした。比較のために単結晶ZnO電極（E3）も用いた。電流-電圧曲線は常法による3電極方式で行ない，電解液には硫酸ナトリウム支持塩溶液に，Tl^{+}やPb^{2+}などを添加した。インピーダンス測定，SEM，Auger，ケイ光X線による表面観測も行なった。

3. 図1にはTl^{+}を含まない時のdarkでの電流-電圧曲線を示す。E1でも3V近くまで何ら酸化電流が流れない。図2にはTl^{+}が存在する時の挙動を示すが，この図で明らかなように，単結晶では何ら電流が流れないがE1，E2では1.5V付近から酸化電流が流れ始め，時間とともに，またアノード電位とともに増加した。E1，E2ではアノード方向へスイープ後，ZnO電極表面を観測すると，図3に示すように局所的に褐色のハン点が析出しているのが認められた。析出物がTl_2O_3であることはケイ光X線分析などや，従来の研究[1)]から明らかである。Tl_2O_3が析出したところは不純物を含むところと考え，Augerで分析したがその不純物の同定はできなかったのでごく微量の不純物か，あるいは機械的欠陥等によるものと考えられる。インピーダンス測定から求めたドナー数は$E_1 > E_2 > E_3$であった。意図的に不純物としてFe_2O_3やAl_2O_3を添加して作った多結晶では大きなアノード電流が流れてTl_2O_3析出個所の増加がみられた。半導体表面の特異点上でTl^{+}の酸化が容易におこることによるのであろう。この方法を使えば特異点の位置が簡単に示適できる。

図1 0.2M Na_2SO_4 dark

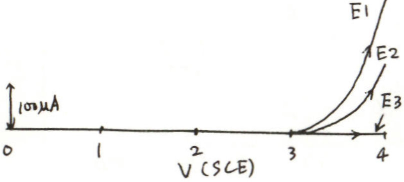
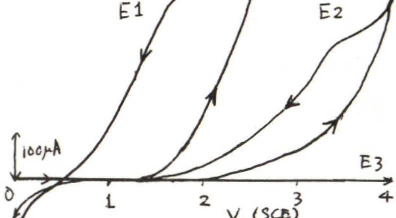
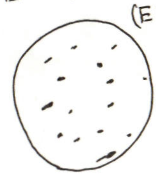


図2 0.01M Tl^{+} dark



1) J. Electrochem. Soc. 127, 1582 (1980)

図3 Tl_2O_3の析出 (E1)



C 119

金属表面に吸着した酸素の光脱離と金属－半導体接合素子の光電気的性質

大阪大学 基礎工学部
藤田佳弘，°外村正一郎，山本直登，坪村 宏

1. 半導体を電解質溶液に接触させると界面に電位障壁が形成され，半導体内部に電位勾配が生ずる。そのために，半導体電極は一般に整流作用や光起電力効果を示すが，その特性を決定するフラットバンドポテンシアルや電位障壁の値は溶液中に溶けている化学物質や光照射によって生ずる表面での反応により影響される場合が多い。半導体と金属との接合界面にも同じように電位障壁が形成されるが，その障壁値も雰囲気成分や光照射により影響されることが期待される。我々は半導体表面に金属薄膜を蒸着した素子を気体検知素子に利用しようとする観点から，金属－半導体接合素子の電気的特性を種々の雰囲気下で測定してきた。その結果，TiO_2やZnOなどの半導体では，界面に形成される電位障壁の値は界面に吸着している酸素の濃度により決定されることを明らかにした*。なお今回は，光照射下での金属－半導体接合素子の挙動と金属膜表面の化学構造変化との関連について詳しく述べる。

2. 還元処理をしたTiO_2単結晶の一方の面にInを蒸着してオーミック接触を得，他の面にAu, Pd, Pt, Niなどの金属を約200Åの厚さに蒸着して素子を作成した(図1)。素子に金属薄膜側より光を照射し，光起電力や光による電流電位(I－U)曲線の変化などを測定した。

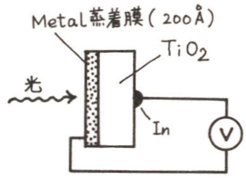


図1. Metal－TiO_2素子略図

3. Au－TiO_2素子の光起電力の時間応答を図2に示す。時間とともに光起電力は減衰する。そして，その減衰は光の強度が強いほど顕著である。また，この光起電力の減衰と同時に素子のI－U曲線は整流作用を示さなくなる。このことからAu－TiO_2界面の電位障壁の値は光照射により減少することがわかる。我々は種々の実験から，この変化はAu表面に吸着していた酸素が光脱離するために生ずると結論した。図3はAu－TiO_2素子の光照射による整流作用消失の程度(順方向バイアス下での電流値の光照射による増加量)を各波長の光で測定した結果で，吸着酸素の光脱離のアクションスペクトルに相当すると思われる。Auに吸着した酸素は600nmより短波長の光で脱離するのがわかる。Auの代わりにPd, Pt, Niを用いて実験した結果，光起電力減衰の程度は金属の種類により大きく異なり，この中ではAuが最も顕著であった。吸着酸素の脱離の機構については吸着酸素が光により直接励起されて脱離すると考えられるが，そのことについても議論する。

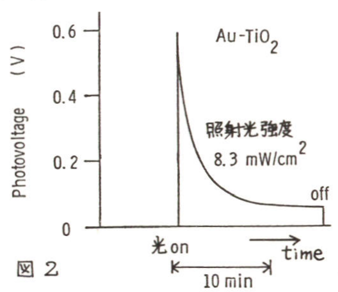


図2

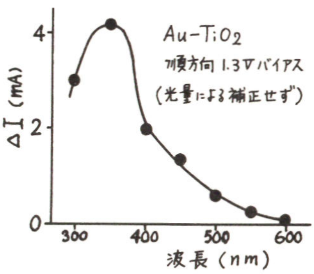


図3 酸素の光脱離のアクションスペクトル

*Surf. Sci., 92, 400 (1980), 日化, No10, 1585 (1980).

C 120

半導体電極における界面準位の緩和過程

九工大 電気　野上暁一

半導体電極の反応速度は，界面準位の存在に大きく左右される。従って，電極の評価に当っては界面準位分布を明らかにする必要がある。先に TiO_2 電極の $C^{-2}-V$ プロットが非線形になる原因とその解釈について報告した[1,2]。TiO_2 のように defect doping によって導電性を与える物質では，表面よりかなり奥まで準位を含む層が存在するとの結論が得られた。C−V測定によって電極を評価する場合，測定周波数を固定して行なうのがこれまでの通例である。しかし界面準位が存在すると，それらに固有の緩和時間のため，容量は測定周波数に依存することになる。界面の緩和過程を含めたC−V特性については，ヘテロ接合電極を想定して理論的モデルを提案している[3,4]。ここでは，厚い界面層をもった半導体電極の緩和過程を含めたC−V特性について報告する。

単位面積当りの表面準位，界面準位の総電荷をそれぞれ Q_{SS}, Q_{IS} とすると

$$Q_{SS} = -q^2\int_0^{V_{SS}-V_S} D_{SS}\,dV_S\,, \qquad qV_{SS} = E_G - \phi_{OS} - \delta_n$$

$$Q_{IS} = -q^2 d\int_0^{V_{IS}-V_S} D_{IS}\,dV_S\,, \qquad qV_{IS} = E_G - \phi_{OI} - \delta_n$$

第一近似として，D_{SS}, D_{IS} を均一と仮定すると，前報[1]の結果が得られる。Fig. 1 はフラットバンド状態から，V_S だけアノーディックにバイアスした状態であり，V_S は

$$V_S = V_1 + V_2 = \frac{qN_2}{2\varepsilon_2}(W-d)^2 + \frac{qN_2}{\varepsilon_1}(W-d)\,d + \frac{d}{2\varepsilon_1}Q_{IS}$$

準位の緩和過程は，次式で特徴づけられる。

$$dQ_{SS}/dt = -(Q_{SS}-Q_{SS0})/\tau_{SS}\,, \qquad dQ_{IS}/dt = -(Q_{IS}-Q_{IS0})/\tau_{IS}$$

小信号解析によって，C−V関係を求めると

$$C = C_0\left(1 - \frac{1}{2C_I}\left(\frac{C_{IS}(0)}{1+\omega^2\tau_{IS}^2} + \frac{C_{IS}(0)}{1+\omega^2\tau_{IS}^2} + \frac{C_{SS}(0)}{1+\omega^2\tau_{SS}^2}\right)\right)$$

$$C_0 = \left\{\left(\frac{d}{\varepsilon_1}\right)^2 + \frac{2}{qN_2\varepsilon_2}\left(V_{SD} - \frac{1}{2C_I}Q_{ISD}\right)\right\}^{-1/2}$$

ここで添字Dは直流成分を表わす。C_0 は高周波極限での系の容量，V_{SD} は直流バイアス電圧である。Fig.2 は 10^{-6} Torr, 870°C で19時間還元した試料の実験結果である。実線は計算結果を表わす。

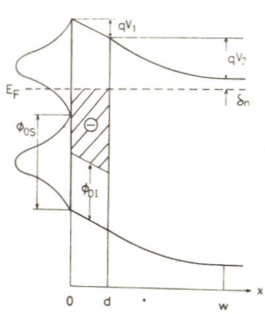


Fig. 1

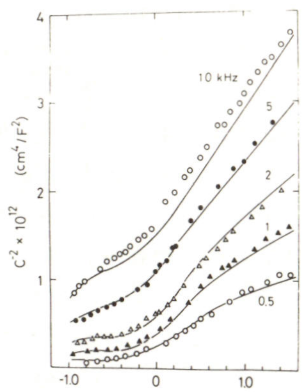


Fig. 2

C201

葉緑体の光誘起電圧と経時変化(I)

名城大学理工学部　河村一，森田慎三
石橋新太郎，縄田正人

1、まえがき　植物の光合成プロセスを利用した電池の提案がなされている[1,2]。筆者らは、そうした電池の試作の予備的実験として、葉緑体やそれに含まれているクロロフィルなどの電気的特性の測定を行っている。

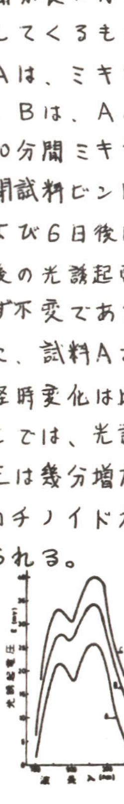
2、実験方法　ほうれん草の葉緑体は次のようにして取り出した。茎を除去したほうれん草を水洗し、小さく千切ってミキサーで破砕した。できた液体は4枚重ね、次いで8枚重ねのガーゼを通して繊維質を除去し、遠心分離器にかけてチラコイド膜系のみの葉緑体標本を得た。吸光度の測定には蒸留水で希釈したものを用いた。光誘起電圧は、ネサガラスを光窓とした箱形セルにチラコイド水溶液を満したものに、Xeランプの光をモノクロメーターで分光したものを当て測定した。

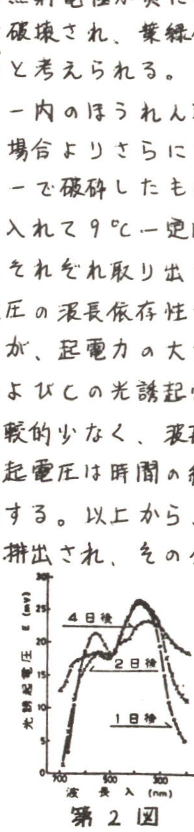
3、実験結果　試料の光誘起電圧の波長依存性は、チラコイド膜の吸光度によく対応したものになっている[3]。光誘起電圧は、光照射面が負になっている。白色光を照射したときの照射時間特性などから空間電荷の存在が推定される。光誘起電圧は、光励起された電子の空間電荷が光照射電極近くに生じ、その拡散によって主照射電極が負に帯電したものと考えられる[4]。葉緑体細胞はミキサーの破砕時間が長いほど破壊され、葉緑体細胞内のクロロフィルやカロチノイドが葉緑体標本に混入してくるものと考えられる。そこでミキサーの破砕時間を変えて光誘起電圧を測定した。Aは、ミキサー内のほうれん草がほぼ流動状態になったときに得られた葉緑体標本である。Bは、Aの場合よりさらに5分間ミキサーで破砕したもの、Cは、Aの場合よりさらに10分間ミキサーで破砕したものである。A，B，Cの方法で得られた葉緑体標本を褐色密閉試料ビンに入れて9℃一定に保たれた冷蔵庫に保管し、試料作成後1日，2日，4日および6日後にそれぞれ取り出して、光誘起電圧の波長依存性を測定した。試料作成後1日後の光誘起電圧の波長依存性を第1図に示す。光誘起電圧の波長依存性は破砕の程度によらず不変であるが、起電力の大きさは破砕時間の増加と共に増加していることが判る。さらに、試料AおよびCの光誘起電圧の経時変化を第2，第3図にそれぞれ示す。試料Aでは経時変化は比較的少なく、波長依存性は時間の経過と共に小さくなっている。他方、試料Cでは、光誘起電圧は時間の経過と共にはじめ急激に減少するが、4日目ぐらいから起電圧は幾分増加する。以上から、ミキサーの破砕によって葉緑体細胞内のクロロフィルやカロチノイドが排出され、その分子数が増加するほど光誘起電圧が増加しているものと考えられる。

参考文献

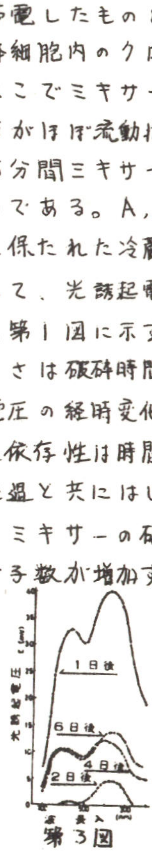
(1) H. Kuhn, D. Mobius, Angew. Chem Int. Ed. 10, 620 (1972).
(2) M. Calvin, Science 184, 375 (1974).
(3) 柴田和雄, 化学総説 12, 45 (1976).
(4) 石橋, 河村, 森田, 縄田, 電気関係学会東海支部連合大会, 64, 53, 10 (1978).

第1図





第2図



第3図

C202

クロロフィル被覆白金電極の光アノードおよび光カソード挙動

大阪府立大学 工学部 ○上原 赫・吉川孝雄・柴田圭介・田中 誠

1．白金電極表面がクロロフィルa（chla）のアセトン溶液から調製したキャスティング膜で被覆された電極は，SCEを対極とする光起電圧測定においては光カソードとして挙動し，正の光起電圧を示すが，白金黒極と短絡すると光アノードとして挙動しアノード電流が観測される[1]。このようなクロロフィルa被覆白金電極の光応答を考察するために，ポテンシオスタットを用いて電位規制下においてアノードおよびカソード両側における光照射の効果をしらべた。また，溶存酸素の影響についても検討した。

2．電極の調製は既報[1]の通りに行なった。ポテンシオスタットは北斗電工ＨＡ３０１型を用い，参照電極として堀場製銀-塩化銀電極を用いた。溶存酸素の影響を除くために，ボンベの窒素はCuカラム（170～200℃）を通すことにより，脱酸素された。測定中はスターラーによるかきまぜを中止した。その他の測定条件は既報[1]に従った。

3．脱酸素された窒素をバブルしながらポテンシオスタットによる電位規制下で測定された電流－電位プロットを図１に示す。+0.3V以上の電位では光アノード電流が得られ，アノード分極とともに光電流 I_p が増大し，+0.8V付近で極大を示した。I_p が極大を示すのはchl aの酸化によると思われる。I_p がやゝ小さいことを除けば既報の湿式光電池系での挙動と全く一致した。また,アノード側での電流は水からの酸素発生によるものと思われる。一方，+0.2V以下のカソード領域においては光カソード電流が観測された。この電流は，水からの水素発生によるものと思われる。溶存酸素が-0.2～-0.6V付近でカソード曲線に影響を与えることを認めたので，chl a極において電位規制下 -0.4V付近で酸素をバブルしたところ，約50μA/cm² の光電流が得られた（図２d）。酸素が電子アクセプターとして働き約100倍に光電流が増感されたと考えられる。

1）上原 赫・吉川孝雄・田中 誠，電気化学協会'80秋季大会講演要旨集 p71(1980)

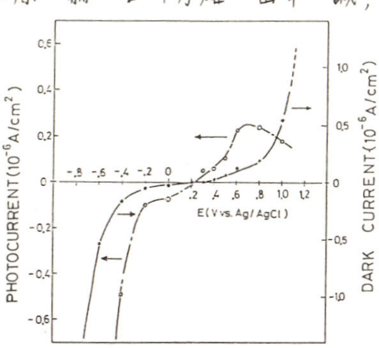


FIG. 1. Photocurrent-Potential Curves of Chl-a film casted on Pt. The solid line shows the dark current.
under potential controlled condition ,
Electrolyte : 1/15 M Phosphate buffer(pH6.98) ,
under bubbling of deoxygenated N_2 ,
Color-Filter glass : IRQ-80+VR-61

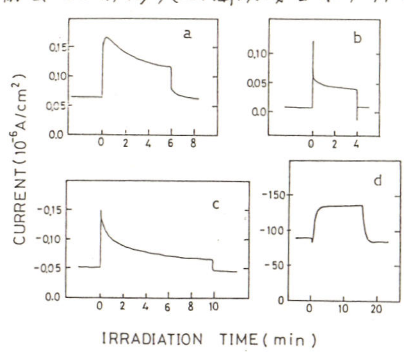


FIG. 2. Pattern of the Photo-Current.
Electrolyte ; 1/15 M Phosphate buffer (PH6.98).
under potential controlled condition
a) c) ; under bubbling of deoxygenated N_2
a) E= +0.5 V , b) E= +0.3 V , c) E= -0.2 V
d) under bubbling of O_2 , E= -0.4 V (vs. Ag AgCl)

C 203

長鎖アルキルメロシアニン被覆電極における会合体バンド形成と光電流増加(II)

繊維高分子材料研
°水谷文雄, 飯島誠一郎, 吉浦昌彦, 津田圭四郎

1. 目的

先に報告[1]した色素の類縁体であるベンズセレナゾリン核を有する長鎖アルキルメロシアニン色素(Fig.1)を、In_2O_3上に蒸着法により薄膜化した色素被覆電極について、色素会合体の形成条件、会合体形成と光電流との関係、さらに色素膜バルクの光電流に及ぼす寄与などについて検討する。

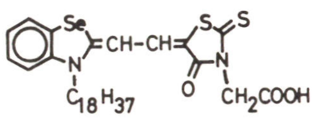


Fig.1 色素構造式

2. 方法

作製した色素被覆電極について、pH=0.4～8.0、イオン強度0.5の電解質溶液中での可視吸収スペクトル、光電流スペクトルなどを測定した。また、電解質処理後、真空中で乾燥した色素膜についてIRスペクトル、螢光スペクトルを測定した。

3. 結果

作製した色素膜は、518mm, 546mmに吸収ピークを示し、pH≦5.5の電解質中では吸収スペクトルは変化しない(Fig.2(a))が、pH>5.5の場合、吸収スペクトルは著しく変化し、625nmに鋭い会合体バンドが形成される(Fig.2(b))。これに伴い、光電流は著しく増加する(Fig.2(c),(d))。会合体バンドに対応したResonance Emissionが観測され、鋭い吸収ピーク形状と共にJ-band類似の性質である[2]。会合体バンドを有する膜を電解質溶液より引き上げ、真空中で乾燥した場合、電解質が揮発性の場合はバンドの強度が低下し、一方、不揮発性電解質処理の場合は、強度低下が認められなかったこと、吸収スペクトル変化が終了するに要する時間は、膜厚が厚い程長いことなどから、会合体バンド形成には、電解質が色素膜中に浸透し、かつ塩が膜中に存在することが重要な因子であることがわかる。また、作製した色素膜およびpH≦5.5の電解質処理を行なった膜は、IRスペクトルを測定すると-COOHの吸収が観測されるものであるが、会合体バンドを呈する膜では、この吸収が消失する。このことは、色素の$-COO^-$ formと電解質との間の何らかの相互作用が会合体形成の要因であることを示唆するものである。上記の通り、色素膜は電解質透過性を有し、このためphotoactive regionは色素膜バルクにも及んでいる。このことは光電流スペクトルに光の照射方向依存性が見られぬこと、また特異な光電流の膜厚依存性が認められること、さらに、光電流の経時変化などからも支持される。

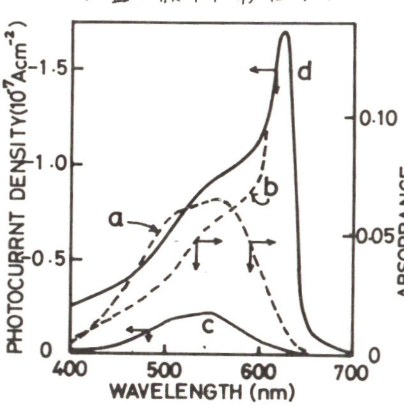


Fig.2 吸収および光電流スペクトル

(a, c: pH=5.0, 2時間後の吸収および光電流スペクトル
b, d: pH=7.0, 〃 〃
光電流スペクトルは0V vs. SCE, 10^{15} photon/s.cm² レベルで測定)

1) 水谷、吉浦、津田、入山; 電化協会'80秋季大会にて発表
K. Iriyama, F. Mizutani, and M. Yoshiura, Chem. Lett. 1980, 1399
2) 飯島、吉浦、水谷、入山、津田; 日化オ43春季大会にて発表予定(1981)

C 204

多核金属錯体形成を利用したメタロクロロフィリン-SnO_2電極の光電気化学的性質

（筑波大物質工学）相澤　益男

1. 金属あるいは半導体表面にクロロフィル被覆膜を形成したいわゆるクロロフィル電極に関する研究は最近著しい進展を遂げた。演者は，天然のクロロフィルのみならず各種金属クロロフィルと液晶との混合薄膜を利用したクロロフィル-液晶電極の研究を行ってきた。研究途上，クロロフィル分子のフィチル基部位は，クロロフィル電極作製上必ずしも必要ではないことが示唆された。そこで本報では，クロロフィルのポルフィリン部位，クロロフィリン，の各種金属誘導体に着目し，これらを用いた光電極の設計を試みた。

クロロフィリンはカルボキシル基をもっているので，共有結合あるいは配位結合による担体への固定化が可能である。本報ではカルボン酸多核金属錯体の形成を利用し，クロロフィリンをSnO_2電極表面に固定化し，その光電気化学的性質を明らかにした。

2. 塩基性硝酸クロム（$Cr(OH)(NO_3)_2$）をミリスチン酸（2：1）とエタノール還流下で反応し，ミリスチン酸クロム錯体を得た。この錯体の水-エタノール溶液でSnO_2面を処理し，加熱して安定な錯体を形成した。さらに還流下でCu-クロロフィリンのメタノール溶液と反応させ，クロロフィリン電極を得た。反応スキームを図1に示す。

3. ミリスチン酸クロム錯体とともにSnO_2面に結合したCuクロロフィリンは，411，636 nmに吸収極大を示した。Cuクロロフィリン-SnO_2電極を0.5Mリン酸緩衝液に浸漬し（pH 6.8），それぞれの設定電位における光電流を測定した。光電流-電位曲線を図2に示す。この電位領域においてはアノード光電流が得られた。さらにこの電極の光電気化学的性質を明らかにするとともに，Feクロロフィリンなどについても同様の検討を行った。

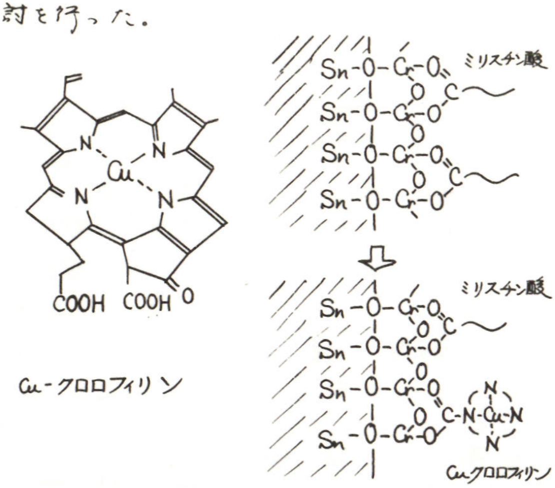


図1　クロロフィリン電極の合成スキーム

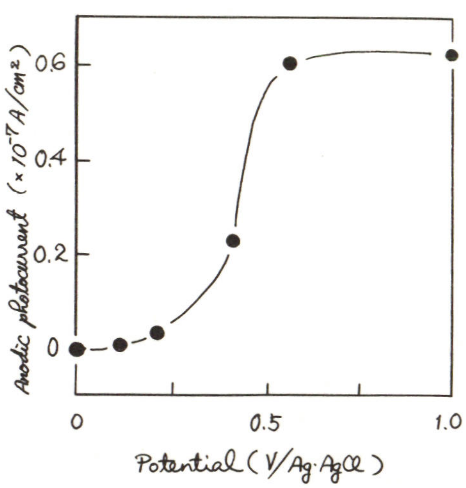


図2　Cuクロロフィリン-SnO_2電極の光電流-電位曲線

C205

キノン類のホトエレクトロキャタリシス

東北大学薬学部

○藤平正道、田崎誠亮、長哲郎

1．先に演者らは電極表面に固定されたキノン類を光照射することにより、アルコールの電気化学的酸化反応が促進されることを見い出した[1]。しかしながらキノン類として2－アミノアントラキノン（図-1,B）を用いたため、化学修飾により固定されたキノンにおいてもおそらく最低励起状態が n,π^* でなく、分子内電荷移動[2]による π,π^* となり、反応性の高い n,π^* 3重項状態の水素引き抜き能を利用した本触媒反応には不利であったと思われる。したがって本研究では分子内電荷移動状態の起りにくいアントラキノンとして2－(N－メチル)アミノメチルアントラキノン（図-1,A）を合成し、グラシーカーボン（GC）上に固定して、先と同様にイソプロパノールの光触媒電極酸化反応を検討した。

2．Aは2－カルボキシアントラキノンを $SOCl_2$ で酸クロリドとして後、メチルアミンと反応させてアミドとなし、ついで $LiAlH_4$ で還元して得た。GCの化学修飾はアミド結合法と塩化シアヌル法によった。比較のため2－アミノアントラキノン化学修飾電極も同一条件下で作成した。

3．図－1にはアミド結合法により固定されたAおよびBによるイソプロパノールの光触媒電極酸化光電流スペクトルを示した。予想どうりBに比しAによる修飾電極においてより高い光触媒活性が認められた。図－1には比較のためAのUV吸収スペクトルも示した。光照射用分光器のスリット巾が広いため光電流ピークはブロードになっているが両スペクトルは良い一致を示している。A，Bの差がキノンの表面濃度の差によらないことは図-2の修飾電極のサイクリックボルタモグラムからも明らかである。

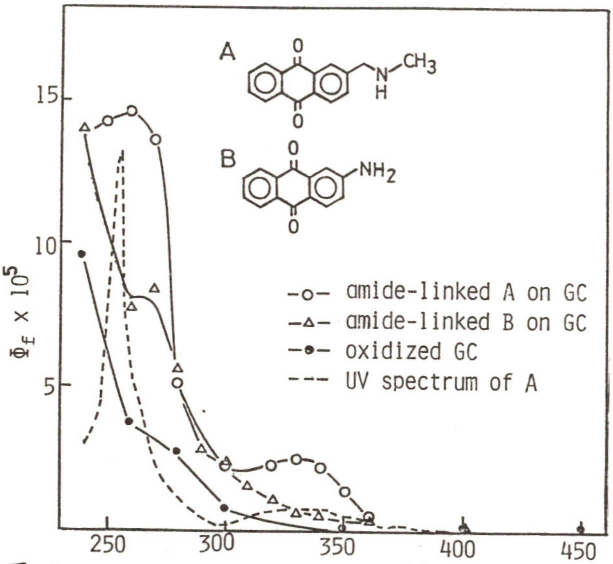


図-1

文献

1) 藤平、田崎、長、電化1980年秋季大会要旨集 p.85.

2) F. Dörr, Z. Elektrochem. 64, 580 (1960).

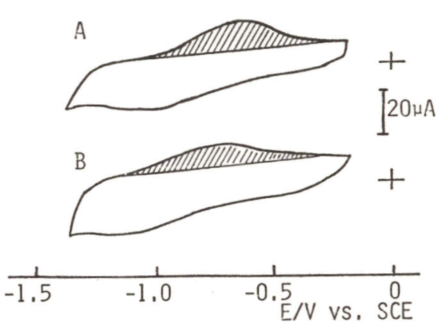


図-2　キノン修飾電極のCV

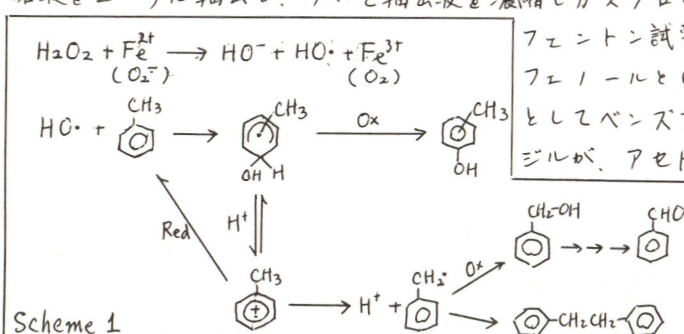
C206

光フェントン型反応 I．ベンゼン、トルエンの酸化

東北大学薬学部
○藤平正道　長哲郎

近年半導体粉末を用いた不均一光合成ならびに光触媒反応の研究が盛んに行なわれている。しかしながらこれまでの光合成反応の例はいずれも、H_2Oの分解反応にみられるように主として光エネルギーの化学エネルギーへの変換であって、水素などのクリーン燃料の製造に目が向けられている。この他より実用的なものとしては、廃水中の有害物質であるシアンイオンや有機物の酸化分解などの研究があるが、いずれにしろ演者らの知る限りにおいてこれまで比較的付加価値の高い化合物の合成を目的とした研究例は見当たらない。一般に付加価値の高い化合物は多数のステップ数を経て合成され、したがってその過程で消費されるエネルギー量も多大である。したがって半導体光触媒を巧みに利用してもし付加価値の高い化合物が一段階で合成されるならば、エネルギー経済的にみても水素などの燃料製造よりもより有効なものと考えられる。本研究においてはこの一例として、ベンゼン、トルエンの酸化反応によるフェノール類、アルデヒド、2量化物の合成を紹介する。

半導体粉末系の光合成反応の欠点はアノード反応とカソード反応が粉末上の近接した距離で起こるため、一方の反応生成物が逆反応により元に戻ってしまうか、あるいは別の化合物になってしまうことである。このような制約があるため合成法としては一般性を失うが、逆にこの特殊性を利用することにより興味ある合成法を展開できる可能性もある。ここに紹介する光フェントン型反応はその一例で、TiO_2を水中で光照射して生成した正孔は水を分解して酸素を発生し、この酸素は励起電子により還元されて過酸化水素となる。もし空気または酸素飽和下で光照射を行なえば、溶存酸素の還元によっても過酸化水素が生成する。この過酸化水素はScheme 1に示すようにFe^{2+}または光によって容易に分解して・OHを生成し、フェントン反応として知られるように種々の有機化合物を酸化してフェノール類、アルデヒト、2量化物を生成する。本実験では半導体粉末触媒として日本アエロジル社製のTiO_2超微粉末1gを蒸留水100mlに添加し、更に基質であるベンゼン、トルエンまたはアセトフェノンを5ml加え、500Wキセノンランプにて10時間、空気中で激しく攪拌しながらパイレックス容器を通じて照射した。生成物の同定、定量は反応後溶液をエーテル抽出し、ついで抽出液を濃縮しガスクロマトグラフィーにより行なった。



Scheme 1

フェントン試薬による反応同様ベンゼンからはフェノールとビフェニルが、トルエンからは主としてベンズアルデヒド、クレゾール、ビベンジルが、アセトフェノンからはヒドロキシアセトフェノン、フェノール、2量化物がそれぞれ得られた。本系ではO_2^-または光がH_2O_2の分解を促進したと思われる。

C 207

可視光に感じる半導体光触媒を用いた水と有機物からの水素発生

(分子科学研究所)○川合知二，橋本和仁，坂田忠良

可視光に感じる粉末半導体光触媒であるCdS, CdSe, GaP, MoS_2 や Si を用いて，光照射により水と有機物からの水素発生を行なわせた。この中で特に可視光(λ>430nm)で反応活性の高いCdS粒子のエネルギー図を図1に，及び，いくつかの有機物と水からの水素発生の結果を表1に示す。アルコール類，炭水化物，アミノ酸などの有機物と水から可視光でH_2発生が起る事が判った。又，CdSは価電子帯の位置が浅いので，TiO_2と較べて酸化力が弱く，TiO_2でH_2発生が可能であったCH_3COOH, P.V.C., P.E. などは分解されないという特徴を持つ。水素発生の容易なエタノールを例にとり，種々の半導体でH_2発生を試みた例を表2に示す。この様に，可視光に感じる種々の半導体粉末でH_2発生が可能である事が判る。この中で，CdS, MoS_2(アルカリ性), WS_2, Fe_3O_4などはかなり定常的にH_2発生がつづいた。SiやCdSeなどの不安定な粉末では初期にH_2発生は多いがまもなく減少していく。又，CdS光触媒において可視光と紫外光のH_2発生への寄与の度合を調べた結果hotなholeの寄与が示唆された。CdS/Pt系では数時間で200mlのフラスコが1気圧のH_2で満ちる。

(表1) 水-有機物-CdS/Pt系のH_2発生 (μmol/10hr)

	Xe full	λ>430
Methanol	1200	480
Ethanol	8300	5100
Sugar*	830	380
Glycine*	2200	1100
CH_3COOH	0	0
Polyvinyl-cloride	0	0
Polyethylene	0	0
none	0	0

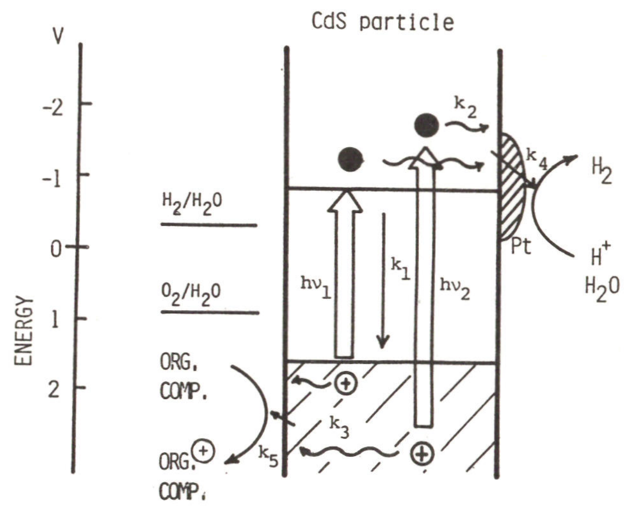
*=basic solution(NaOH)

(表2)

H_2 from Ethanol-H_2O mixture (μmol/10hr,500W Xe)

	Neutral	(NaOH) Basic
SiC/Pt	120	420
(λ>430)	66	290
GaP/Pt	42	28
Si/Pt	69	--
CdTe/Pt	102	24
CdSe/Pt	170	1300
CdS/Pt	8300	12500
TiO_2/Pt	5800	600
MoSe/Pt	380	170
MoS_2/Pt	360	1100
$MoTe_2$/Pt	110	96
Fe_3O_4/Pt	92	180
Fe_2O_3/Pt	30	150
WO_3/Pt	10	--
V_2S_3/Pt	15	500

(図1) CdSのpH5におけるエネルギー図と反応の模式図



C208

WO_3, WS_2, MoS_2 等の半導体粉末の光触媒反応

（分子科学研究所）　°坂田忠良，川合知二，橋本和仁

1. 我々は，粉末TiO_2の表面にPt, Pd, Ni 等の金属やRuO_2を担持することによって，その光触媒活性が増大することを示した。また，バイオマス等種々の有機物を還元剤として水からの水素発生が，かなり効率よく起ることがわかった。そのような有機物の光触媒的分解の過程で，種々の簡単な分子が生成することがわかった。例えば綿（セルロース），さつまいも，グルコースの分解で，エタン，アセトン，アセトアルデヒド，エタノール等が生成する。グリシン等のアミノ酸ではアンモニアの生成がみられる。これは微生物の行ういわゆる発酵に類似した点をもつ。一方，WO_3, MoS_2, Fe_2O_3等の半導体は，伝導帯の位置が低く，水素発生に対し不充分であるが，価電子帯の位置が充分深い（低い）ため酸素発生ができる程酸化能力はある。この様な半導体を有機物の分解に適用することが出来れば水素発生と違った反応が起ることが期待できる。また，TiO_2と違い，可視光も利用できる。このような発想のもとに，いくつかの有機化合物の光触媒反応を検討した。

2. 方法

MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 等の層状半導体，WO_3, Fe_2O_3のような金属酸化物（すべて粉末）の表面にPt等の金属触媒を担持し，光触媒を活性化した。これらの光触媒を水，有機物とともに 280ml フラスコに入れ，脱気後，500 W Xe ランプで光照射した。数時間の光照射後，生成物を質量分析器，スチームガスクロによって分析・定量した。

3. 結果

表1にピルビン酸（$CH_3COCOOH$）の反応に適用した例を示す。この表でもわかるように，TiO_2/Pt では水素が発生するが，伝導帯のエネルギー位置が低い WO_3, Fe_2O_3, MoS_2 等では水素発生が認められない。面白いことにブクブクと発生するのはCO_2であった。TiO_2/Pt でもCO_2発生量に比し，H_2量が〜1/7と小さい。何らかの別反応（還元）が予想されるが，実際にすべての系で，エタノールの生成が認められた。以上の事実は $CH_3COCOOH \rightarrow CH_3CHO + CO_2$ で表わされる脱炭酸とCH_3CHOの還元によるエタノールの生成を仮定すると説明できる。即ち，水素発生以外の還元反応が起っていることがわかった。発酵との関連で興味あるのは，グルコース，でんぷん，セルロース等の炭水化物の分解である。実際に，Fe_2O_3, WO_3, MoS_2等の光触媒で，これらの炭水化物からエタノールが生成することがわかった。これらの反応は光触媒の種類に依存し，アセトン，アセトアルデヒド，プロパノール等の生成もみられることから，有機合成上からも興味深い。

Decomposition of pyruvic acid

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH + H_2O \xrightarrow[\text{phot.cat.}]{h\nu} CO_2\ ,(H_2)$$

phot.cat.	H_2(μmol/10h)	CO_2(μmol/10h)
TiO_2/Pt	330	2440
WO_3/Pt	0	620
Fe_2O_3/Pt	0	590
MoS_2/Pt	0	1150

C 209 TiO₂単結晶上へのパラジウムの光触媒的析出反応の温度依存性

大阪大学工学部

°塩谷英之，米山宏，田村英雄

1．目的 半導体を光触媒に用いる反応は、太陽エネルギー利用と関連して最近関心を集めるようになった。溶液中でのこの種の光誘起不均一反応系には電気化学過程が介在するものがあることは明らかにされたが、触媒物性と反応性とのかかわりについては未だ未解決の問題も多い。その一つとして、触媒の格子欠陥が反応性にどのように影響するかという問題がある。この点についてのアプローチをはかるため、電気化学機構で進むことが知られているTiO_2上へのPdの光メッキ反応について、機械研磨により格子欠陥を生成させた単結晶上へのPdの析出速度を温度の関数として求め、考察を行なった。

2．方法 肉厚1mmの単結晶を種々の温度において水素気流中で還元し、ドナー濃度の異なる試料を調整した。これを0.06μのアルミナもしくはエメリー紙#500で機械研磨し、$H_2SO_4:(NH_4)_2SO_4=1:1$中200°Cで1時間浸漬することによりエッチングを施した。また、エッチングを施さないものも用いた。これら単結晶を溶残酸素を除去した1mM $PdCl_2$に浸漬し、この反応セルを所定温度の水を満たした大型ビーカーに浸し、ここを通して500Wのキセノンランプ光を結晶表面に集光した。

3．結果 0.06μのアルミナで研磨し化学エッチングを施した結晶では、光照射面で酸素の発生，背面の非照射面でPdの析出が主として起る。これに対して#500研磨後エッチングすると、光照射面でほとんどPdの析出が起る。図1は、#500研磨後エッチングした試料でのPdの析出速度の温度依存性を示す。この図には、光照射下での酸素発生反応と暗時でのPd析出反応の分極曲線の交点から求めたPdの析出反応に相当する電流密度も示す。この両者での温度依存性は、傾向として一致している。上記電気化学反応の分極曲線によれば、それらは温度に対して必ずしも単純な依存性を有していないが、35°Cまでは酸素発生反応は温度が上るにつれて低下し、一方，Pdの析出は温度とともに増加する。すなわち、光アノード反応速度は、温度上昇につれ正孔の再結合速度が増すために低下する。0.06μのアルミナで研磨しエッチングを施した試料でキャリア濃度の異なる2種類についてその析出反応を調べると、大きく異なる温度依存性が認められた（図2）。この他のいくつかの例からも光析出反応速度は複雑な温度依存性を示すことが見い出され、研磨により生成する正孔，電子のトラップでのキャリアの再結合と電荷移動速度の温度依存性が複雑に絡み合って、光触媒反応速度は決定されると考えられる。

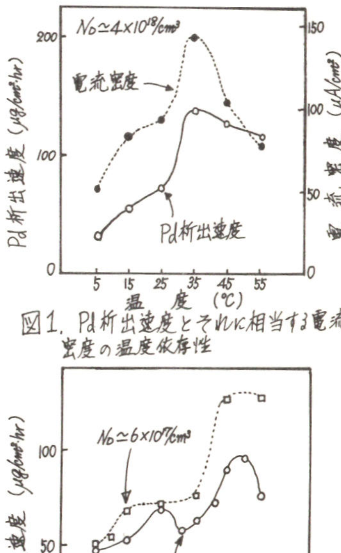


図1．Pd析出速度とそれに相当する電流密度の温度依存性

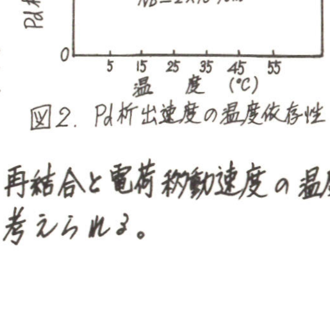


図2．Pd析出速度の温度依存性

C210

色素増感による水素発生と表面修飾による半導体安定化の試み

分子科学研 ○橋本和仁，川合知二，坂田忠良

〈序〉 太陽エネルギー利用で重要な可視光化の方法は大別して次の2つの方法が考えられる。(1) band-gapの小さな半導体を利用する。(2) 半導体粉末と色素を用いた増感法，あるいは色素の光化学反応を利用する。 本発表では後者の方法による水素発生の試みについて報告する。

〈実験〉 水素発生は，グラスフィルター(VY-44)により紫外光を除き，溶液(10ml)に所定の色素(約 $5\times10^{-3}M$)を溶かし，有機物としてトリエタノールアミン(TEOA)，EDTA等を用いた点以外は以前報告した方法とほぼ同様の条件で実験した。又，反応の機構を調べる為 ns パルスレーザーとトランジェントメモリーを用い，光電流の動的挙動を調べた。

〈結果と考察〉 種々の色素－Pt/TiO_2系で水素発生を試みたがフルオレセイン誘導体でかなり効率良く反応が進行した(表)。特に医薬品として良く用いられているマーキュロクロムは電子供与剤としてTEOAを用いた時，初期は260μmol/h (0.14 l/day・10ml soln.) もの水素発生速度を示した。この値は多くの研究報告がある $Ru(bipy)_3Cl_2$－MV－Pt コロイド(EDTA)での最高値にほぼ匹敵する。又，Pt/TiO_2 粉末の代りに白金コロイドを用いた場合も最高150μmol/hの水素発生速度を示し，必ずしも半導体が存在しなくても同様の反応が進行することがわかった。但し，光照射を続けると色素の脱色が進行し，水素発生速度はかなり減少していく。turn over 数，減少の程度は用いる触媒，電子供与剤の種類に著しく依存する。Pt/TiO_2－TEOAの場合 turn-over 数は ≳100 であった。 次に，ZnOを電極として電池を構成し光電流の立ち上がりを調べた所，約80μs とかなり遅く，又，定常光照射後の光電流，光電圧の時間変化が光Galvani電池の場合と同様の挙動を示した。 以上の実験事実はこの水素発生反応が半導体粉末に吸着した色素から半導体へ直接電子移動が起こる通常の意味での色素増感過程によるのと異なり，水溶液中に均一に存在する色素が光励起された後，安定な物質に変化し，白金触媒を経由して H_2O に電子を供給することにより起きることを示唆している。この反応は副反応により色素の分解が起きる等の欠点を持っているが，$Ru(bipy)_3Cl_2$，ポルフィリンを用いた均一系での水素発生反応と比べて (1) 励起色素が長寿命の中間体に変化する為MVのような electron relay を必要としない (2) 金属を含まない有機色素で可能である (3) アルカリ領域で反応が効率良く進行する 等の特徴を持っており，反応機構を明確にすることは新しい水素発生の方法をさぐる手掛りになると考えられる。

Table. Rate of H_2 Production (μmol/h)

dye	initial rate	after 15h irradiation
fluorescein	56	7
dichlorofluorescein	15	13
dibromofluorescein	96	28
mercurochrome	140	---
mercurochrome (*)	260	30

(*) 水素発生速度は用いる Pt/TiO_2 の性質に著しく依存する。最下段は最も性能の良い Pt/TiO_2 を用いた時の値を示している。

C211

色素増感光起電力に与える酸化剤の効果

都立大　工　°赤代清明　志村美知子　馬場英夫

1.目的　SnO_2電極の色素増感光起電力は通常負側への電位シフトとして現われる。ところが、増感色素としてクリスタルバイオレットを用い、液中に酸化剤を添加すると、光起電力が正側へシフトする場合を見い出した。また、n型半導体上での色素増感に酸化剤を添加し効果を上げた例は少ない。そこで、本報告は種々の酸化剤の効果について述べる。

2.実験　半導体電極は市販のn型SnO_2透明薄膜($N_D=2.8\times10^{19}$)を、増感色素はクリスタルバイオレット(Merck社製、以下CVと略す)を、酸化剤はCu^{2+} Fe^{3+} $Fe(CN)_6^{3-}$ $Cr_2O_7^{2-}$ MnO_4^-を、支持電解質はKClを用いた。光源は500W Xenon灯を用い、色ガラスフィルターY-48(東芝)により480nm以下の光を断って試料電極に照射した。溶存酸素の除去にはArを測定の20min前より1ℓ/minでバブルした。試料電極の電位はSCEに対し求め記録計に記録した。電位走査法ボルタンメトリーは電位走引速度10sec/vで測定しXYレコーダーで記録した。

3.結果

光起電力と酸化剤濃度の関係　Fig1はCV濃度に対し、光起電力の酸化剤による変化を示している。$Fe(CN)_6^{3-}$は濃度が10^{-5}M以上の時に、$Cr_2O_7^{2-}$は濃度が$2\cdot10^{-4}$M以上の時に、正の光起電力が生じた。一方、Cu^{2+} Fe^{3+} MnO_4^-は効果が少なく正の光起電力を得るに至らなかった。

サイクリックボルタノグラム　正の光起電力を示す場合(10^{-3}M CV、$5\cdot10^{-3}$M $Fe(CN)_6^{3-}$、$5\cdot10^{-2}$M KCl)のサイクリックボルタノグラム(Fig2)をとると、アノード分極時にも、カソード分極時にも光電流が見い出された。これは吸着CV中の励起電子が電極側へも液中の酸化剤へも移行し得ることを示している。

エネルギー・レベル　酸化剤　色素　半導体のエネルギーレベル的位置関係はFig3の様に考えられる。これより、SnO_2上の吸着色素は励起電子をSnO_2側へも液中の酸化剤へも移行し得ることが説明される。ところが、Cu^{2+}と$Fe(CN)_6^{3-}$ではエネルギーレベルが近いにもかかわらず効果に相違が見られた。

けい光強度　CV濃度10^{-5}Mのけい光強度(励起波長：490nm、けい光ピーク：535nm)を求めるとFig4の様になり、$Fe(CN)_6^{3-}$はけい光強度に影響を与え、Cu^{2+}はほとんど影響を与えていないことが見い出された。このことから、正の光起電力が顕著に生じるには色素と酸化剤との間にinteractionが必要であると考えられる。

Fig 1

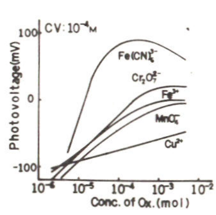


Fig 2

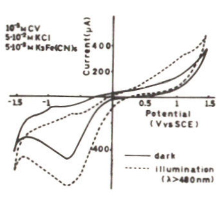


Fig 3

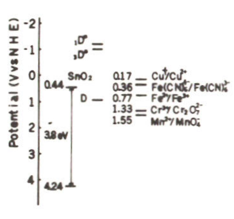
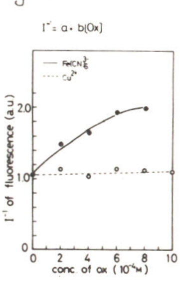


Fig 4



C212

光照射下のp-GaP電極における競争還元反応

神奈川大工*, 東大工**, 東大生研***

°小早川紘一*, 本田武義*, 山辺武郎*, 藤嶋昭**, 妹尾学***

1. さきに演者らは、光照射したp-GaP電極(塩基性溶液中)において、ニトロベンゼンNBがアニオンラジカルRとフェニルヒドロキシルアミンPHAに還元され、これらが生成していた割合は照射光強度とNBの濃度によって変化したことを報告した[1]。本報では、そのメカニズムについて、さらに検討した結果を中心に報告する。

2 回転リング・ディスク電極を使って実験した。電極寸法、実験方法は前報のとおりとした。GaP電極は1M-NaOH(50%メタノール)溶液中でアノード溶解し、光沢表面とした後、王水中で1分間化学研磨した。

3 RとPHAが生成する割合はNBの濃度(光強度一定)や照射光強度(NB濃度一定)によって変化した(図1, 2。0.1M NaOH-0.9M $NaClO_4$-50%メタノール溶液。電位-1.0V。たて軸はRやPHAを生じるために消費された電流を規格化して示した)。NBを加えると光電流が流れ始める電位は、水素発生の場合(フラットバンド状態より0.7V負の電位を与えたとき)より0.15V正の電位であった。光電流が流れ始めた付近の電位における生成物はほとんどRであった。以上の結果は図3のメカニズムによって説明できよう。表面状態の位置はMemmingら[2]の結果を適用した。水素発生の光電流が流れ始める電位の考察[2,3]などから、伝導帯に励起された電子は表面状態にトラップされやすい、すなわち表面状態に移動しやすいと考えられる。この電子を取ることができる物質が溶液中に存在すればこの物質の還元がおこり、電極表面に白金を付けたとき[3]のように0.7Vより小さい印加電圧で光電流が流れるであろう。NBを加えたとき、光電流が流れ始める付近の電位ではほとんどRの生成であったことは、表面状態を経由する電子によってRが生成していることを示唆している。この移動経路で消費される励起電子の割合はNBの濃度に比例して多くなり、その分伝導帯からNBへ移動する電子(PHAの生成)は減るであろう(図1)。NBの濃度が一定のとき、表面状態を経由して流れる励起電子の量にはNBの濃度によって決まる限界量があるから、励起電子が表面状態を経て移動する確率は、光強度が強くなるにしたがって減少し、反対に伝導帯からNBに移動する電子の確率は高くなるであろう(図2)。励起された電子が、このような2つの移動経路を競争して移動し、NBの還元がおこると考えられる。

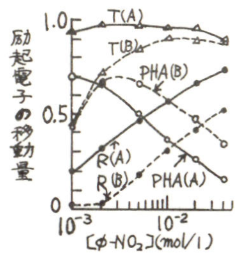


図1 A:GaP光電流(0.44 mA/cm^2)
B: 〃 (4.8 〃)
T=R+PHA

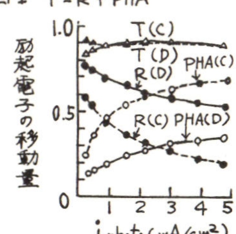


図2 C:[φ-NO_2] 5×10^{-3} mol/l
D: 〃 4×10^{-2} 〃

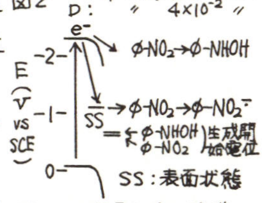


図3 励起電子移動機構

(1) 小早川、山辺、藤嶋、日本化学会第42年会予稿集、p.1226(1980)
(2) R. Memming, et. al., J. Electrochem. Soc., 116, 368(1969)
(3) Y. Nakato, H. Tsubomura, et.al., Ber. Bunsenges. Phys., 80, 1289(1976)

S 2

RECENT ADVANCES IN PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR ENERGY CONVERSION

Mary D. Archer, Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, U.K.

Solar energy is very likely to become an important primary energy source by the end of this century. Direct conversion methods, particularly the production of electricity by means of solid state photovoltaic cells, will probably constitute a significant part of world solar utilization, although thermal conversion is likely to be dominant in the medium term. Electrochemical methods of solar energy utilization produce either electricity or chemicals; the relative merits and drawbacks of these two approaches will be briefly considered.

Materials that are, or might be, capable of the visible light photoelectrolysis or photoassisted electrolysis of water will be discussed, and some recent work in the author's laboratory on various ternary and quaternary oxides, particularly cobalt ferrite, will be described.

Photogalvanic effects and cells will be defined, and the criteria for an efficient photogalvanic cell, based upon a homogeneous reversible photoredox process and at least one selective electrode, will be briefly reviewed. Current work on the thionine-coated electrode will be reported.

An attempt will be made to identify those electrochemical approaches to solar energy conversion that are in the long term most likely to be technically and economically feasible.

C215

GaPの光電気化学反応

豊橋技科大　増渕和央，小寺嘉秀，立木秀康

1. 目的

GaPは赤及び緑のLEDとして利用されているが，GaPは間接遷移型半導体であるため，発光は不純物準位を介する遷移によって生ずる．これを逆に考えると，バンド幅程度のエネルギーの光を照射した場合には，励起は不純物準位を介して生ずる事になり，不純物の種類を変えれば励起のされ方が異なるであろうと思われる．本研究では，このような考えに基づき，ドーパントの異なったp-型GaP単結晶を陰極として，単色光の照射下で水電解を行なって電流-電位曲線の波長依存性を測定し，ドーパントの差異による効果について検討した．

2. 方法

用いた電極はLED基板として市販されているGaP単結晶であり，LEDとした場合にはPure Green, Green, Redと呼ばれる3種で，そのp-型層にドープされた不純物は，それぞれ，Znのみ，ZnとN，ZnとOである．銅線をGaPのp-型層にIn融着してリード線を出した後，溶液と接する面以外をエポキシ系樹脂で絶縁して電極とした．光源に500W Xeショートアークランプを用い，モノクロメータを通して電極に照射した．電解は，2M-KOH水溶液中で，自然電位よりカソーディックな領域について，SCE参照極，白金黒対極を接続したポテンショスタットを用いた通常の電位規制法によって行なった．

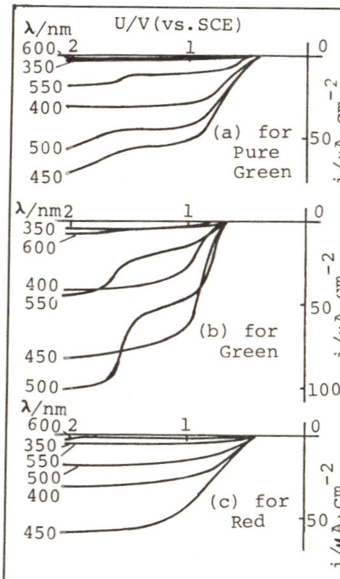
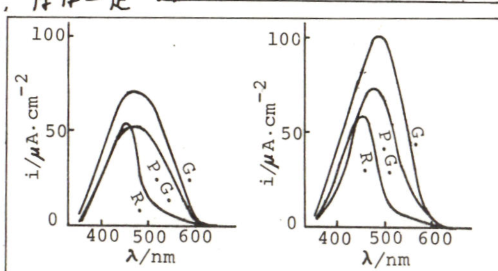


Fig.1 Cd-potential curves for three differently doped p-type GaP electrodes.

3. 結果

各試料に対する電流-電位曲線をFig.1(a)~(c)に示す．Fig.1(b)のGreenでは500nm以上の長波長光の照射時に，-1.5V~-1.6V(vs. SCE)の電位で光電流に変化が見られたが，これについては現在検討中である．光電流が電位によらず，ほぼ一定となる領域の代表として，-1.2Vと-2.0V(vs. SCE)とを選び，この時の光電流を波長に対してプロットすると，各々，Fig.2(a)及びFig.2(b)の様になる．これを見るとRedに比べてGreenやPure Greenの方がより長波長まで光電流が見られる事がわかる．この結果からGaPにおいてはドーパントによる光電気化学反応に対する影響がある事が確かめられた．



(a) at U=-1.2V(vs.SCE)　(b) at U=-2.0V

Fig.2 Relation between cd and wave length.

C 216

P型 GaPの光電流－電位特性

北海道大学理学部　魚崎浩平，喜多英明

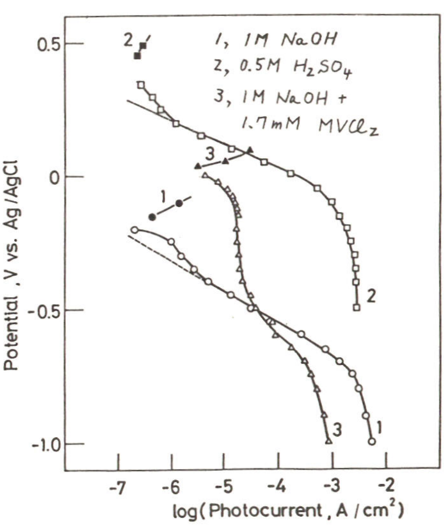
1. 目的　P型GaPは数少ない安定な光陰極として詳細な検討が行なわれており，容量測定で決定したフラットバンドポテンシャル，V_{fb}，と光電流開始電位との間に大きな差がある事が報告されている。本研究では光電流－電位特性を測定し，主として低バイアス時の光電極挙動を検討した。

2. 方法　Znをドープした単結晶P型GaP（キャリア濃度$6.7\times10^{17}cm^{-3}$）の(111)面を電極面として用いた。電極は実験前にHNO_3-HCl (1:1) 溶液でエッチングした。500 Wキセノンランプを光源として用いIRA-20(東芝)フィルターを光源とセルの間に置き熱線および330 nm以下の光をカットした。定電位で光を照射し，光照射下の定常電流と照射前の電流との差を光電流とした。

3. 結果　全測定条件下で光電流が観測され，その符号の逆転が見られた（図参照）。今まで酸化光電流について報告はないがこれは酸化光電流が観測される領域ではGaPの酸化溶解に伴なう大きな酸化暗電流が流れている為一般に用いられるスイープ法では観測されなかったものと思われる。光電流の符号の逆転する電位（Potential of Zero Photocurrent，V_{zp}，と呼ぶ）はButlerらの報告したi_{ph}^2-V関係から求めた光電流開始電位よりは大巾に正に移動しているがV_{fb}には一致していない。メチルビオローゲンを添加すると光電流－電位関係は大巾に変化しV_{zp}はV_{fb}とほぼ一致する。一般にV_{fb}では半導体内で電場が0である為電荷分離が効率的に起らず光電流は観測されないと考えられているが光電流が(1)式で与えられる事を考えるとホールの拡散距離が大きく価電子帯での酸化反応が表面

$$i_{ph}=|i_{ph,a}|-|i_{ph,c}|\propto|C_R(P_s^*-P_s)W(E_v)G_R(E_v)|-|C_O(n_s^*-n_s)W(E_c)G_O(E_c)| \qquad (1)$$

再結合反応および価電子帯での還元反応より速い場合V_{fb}で酸化光電流が観測される事となり同様にV_{fb}で還元光電流が観測され得る場合もあり得る。この場合酸化暗電流がV_{fb}より負の電位で観測されている事からV_{fb}で酸化反応が還元反応よりも速く，酸化光電流が観測されたものと思われる。メチルビオローゲンの還元反応が水素発生反応よりも速い為にメチルビオローゲンの添加によりV_{zp}が正に移動したと考えられる。右図に示す様に$i_{ph}-V$関係は中間電位領域でTafel式に従っており高バイアスおよび低バイアス時Tafel式からはずれているが高バイアス時のずれは光電子の供給が律速となる為であり，低バイアス時のずれは価電子帯のホールの関与する暗反応による酸化生成物の還元に伴なう光電流の寄与によるものである。



C217　クラウンエーテルを含むアルカリ性水溶液中における p型GaP光電極上での炭酸ガス還元

大阪大學工学部 ○谷口靖彦，米山宏，田村英雄

1．目的　本会80年秋季大会で、演者らはp型GaP電極を用いて0.1M Li_2CO_3水溶液中で、炭酸ガスを還元する際、クラウンエーテルを存在させると電流効率が向上する事を報告した。そこで、炭酸ガス還元の第1ステップである炭酸ガス分子のイオン化の過程についての知見を得る為、引き続き研究を行った結果、支持電解質であるLi^+がp-GaP電極表面に析出し、クラウンエーテルの特徴の1つである疎水性の為に、電極表面に還元析出したLiが水の攻撃による酸化から保護され、炭酸ガス分子のイオン化の確率が高くなる事がわかった。

2．実験　試験電極にはp-GaP単結晶のウェハーの(111)面を用い、In-Zn合金によりリード線と接触を保ち、ガラスホルダーにエポキシ樹脂で封込した。実験前に王水に浸漬、脱イオン水で洗浄した。電解液には0.1M Li_2CO_3, 0.2M LiOH, 0.2M KOHの各水溶液を使用，15-クラウン-5，18-クラウン-6は試薬特級を用いた。実験中は、水蒸気を飽和させた炭酸ガス、又は、脱酸素したチッ素ガスを吹き込んだ。光源には500W水銀ランプを用い、370nmより短い光はカットした。

3．結果　クラウンエーテルが0.1M Li_2CO_3水溶液中に共存すると、HCOOH, HCHO, CH_3OHの生成に効果が認められたが、この効果を現わす原因を調べる為に、-1.50V(vs.SCE)のカソード分極下で一定電気量のカソード光電流を流した直後にアノード方向に電位走査を行い、電極表面に生成している還元体の酸化電流を測定した。電解液に0.2M LiOH，及びこれに15-クラウン-5を添加した溶液について i-v カーブを測定した結果、アノードピークが見られ、このピークは15-クラウン-5濃度とカソード通電量に伴い大きくなる事が分った。図上積分より求めたアノードピークの電気量と、カソード通電量との関係を図1に示す。電解液に0.1M $(NH_4)_2SO_4$, 0.2M KOH を用いた場合、図1の様な関係は得られず、これらの結果からLi^+はunderpotential depositionによりGaP表面に析出し吸蔵されている事が示唆される。電極表面に析出したLi種により、炭酸ガス分子がイオン化されるとすれば、金属Liと接触した時、アニオンラジカルが生成するはずである。そこで、炭酸プロピレンに炭酸ガスを吹き込み、金属Liを加えアニオンラジカルの吸収ピークを測定した。その結果を図2に示す。265nmに見られる吸収ピークは$CO_2^{\bar{\cdot}}$のσ^*←n遷移による吸収ピークと一致し、次の(1)~(4)式の過程で反応が進むと推定できる。また、HCHO生成に対しても次の(5)，(6)式の可能性が考えられる。

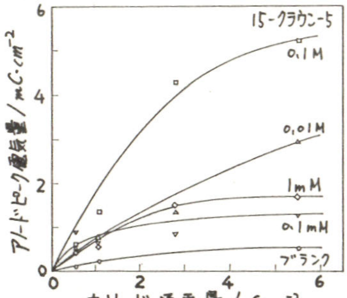


図1．カソード通電量に対するアノードピーク電気量の依存性

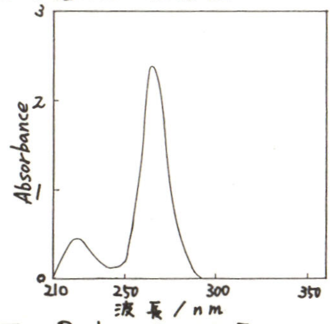


図2．Pc中における$CO_2^{\bar{\cdot}}$の波長－吸光度スペクトル

$Li^+ + e_{cb} \rightarrow Li$（光増感過程）…(1)　　$HCOO^- + H^+ \rightarrow HCOOH$ …(4)

$Li + CO_2 \rightarrow Li^+ + CO_2^{\bar{\cdot}}$ …(2)　　$HCOOH + 2Li \rightarrow HCHO + Li_2O$ …(5)

$H^+ + e + CO_2^{\bar{\cdot}} \rightarrow HCOO^-$ …(3)　　$Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$ …(6)

C218

光電気化学反応を利用する電池の工学的研究

京都大学工学部　○S.K.Bahador，横山宏幸
竹原善一郎，吉澤四郎

光電気化学反応を利用し，太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する電池では，電極の安定性，高いエネルギー変換効率，大きい出力密度が要求される。これら観点より電池を製作するための条件について検討した。

太陽光は，広い波長分布を示すため，種々の波長に対し有効に働く反応系を複合利用することにより，その変換効率の向上を計ることができる。光化学反応をする溶液系を電池活物質に選ぶことにより，理論的には大きい変換効率が期待できるが，反応系，生成系物質の分離がむつかしく，電池電圧，電流効率両面での改善が必要となる。光電極反応を利用すれば，正，負両極活物質の分離は容易になる。n型半導体電極を負極に用い，光照射により酸素発生を行う電池では，正極に，燃料電池の酸素極あるいは Fe^{2+}/Fe^{3+} の酸化還元電極を用いることができる。光照射面と相手極に対する面とが異なるため，電池の出力密度を上げるためには，電池構造に工夫が必要となる。負極には，広いpH範囲の電解液に安定な TiO_2，Nb_2O_5，WO_3 を Ti，Nb・W の網電極上に被覆して用いることができる。

500Wキセノンランプ照射で得られる光電流の電位依存性を図1に示す。Nb_2O_5 は TiO_2 と同様，380nm以下の波長の光にしか応答しないが，600nmより長波長の光の重畳により，図2に示すように，量子収率が向上する。WO_3 は図3に示すように，長波長の光に感受する。これらの複合電極を用い，さらに，物理電池の導入によって，バイアスをかけると，太陽エネルギーに対し，高いエネルギー変換効率をもつ電池をつくることができる。このような手段を用いた電池の形状とエネルギー変換効率について討論する。

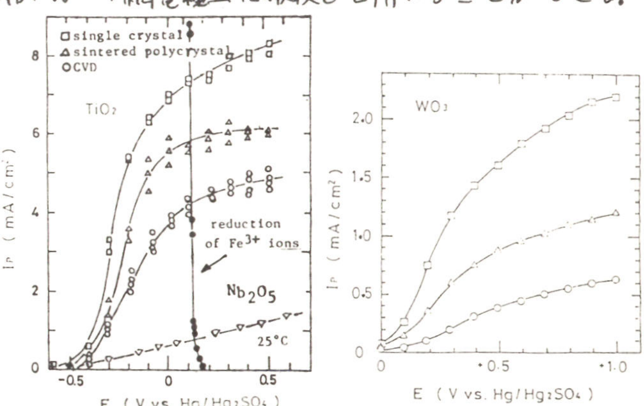


図1 種々の金属酸化物電極上での光電流の電位依存性

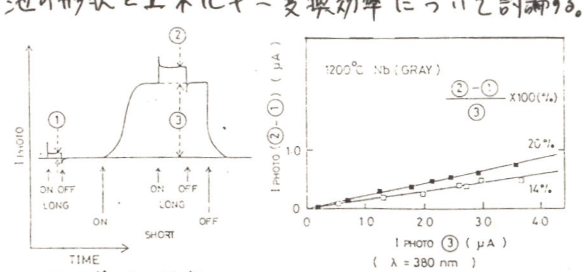


図2 Nb_2O_5 電極への 380nm の光へ 600nm より長波長の光を重畳したときの効果

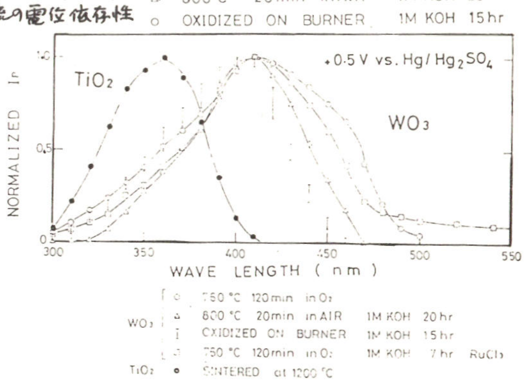


図3 TiO_2 電極および WO_3 電極上で流れる光電流の波長依存性

C219

TiO_2電極上における水と他の電気化学活性種の競争酸化率に関する理論的考察

大阪大学工学部　○小林哲彦，米山宏，田村英雄

1. 目的　n型半導体電極における光酸化電流の立ち上がりは、溶液中に含まれる電気化学活性種により異なる場合のある事が　報告されている。この原因の一つとして　電気化学活性種の反応性の相異による影響が考えられている。そこで本研究では、光照射したTiO_2電極上で　水と競争して酸化される他の電気化学活性種の反応性と、光電流電位曲線との関係を、光生成したチャージキャリアーの表面再結合モデルを用いて定量的に検討した。

2. 方法　電流電位曲線の測定には、ルチル単結晶の回転ディスク電極を用いた。電気化学活性種の競争酸化率の測定には、$Pt-TiO_2$回転リングディスク電極法（ＲＲＤＥ法）を用いた。回転数は1000 rpmとした。電解液は0.5 M K_2SO_4 を用い、電気化学活性種として $K_4Fe(CN)_6$，KI，KBr 及び KClを　それぞれ所定の濃度添加して用いた。

3. 結果　図1にTiO_2電極電解液界面におけるチャージキャリアーの流れの概念図を示す。ここで、界面では表面準位を経る表面再結合と光酸化反応とが競争的に起こっている場合を仮定した。この時の光酸化電流J_p^{ct}は、次式で表わされる。ここでJ_pは、価電子帯より表面準位に流れ込む正孔流、k_{rec}は表面準位中の正孔と伝導帯電子との再結合に関する速度定数、n_s^cは伝導帯電子の表面濃度、K_{ct}は光酸化反応のみかけの速度定数である。

$$J_p^{ct} = J_p / [(k_{rec}\, n_s^c / K_{ct}) + 1] \qquad (1)$$

電極上で電気化学活性種Xの酸化と水の酸化とが競争的に起っている場合には、その競争酸化率Φを速度定数に関する因子k_{rec}/K_{ct}を用いて表わす事が可能である。

$$\Phi_{calcd} = \left[1 - \frac{k_{rec} / (K_{ct\text{-}H_2O} + K_{ct\text{-}X})}{k_{rec} / K_{ct\text{-}H_2O}}\right] \times 100 \qquad (2)$$

図2にTiO_2電極の電流電位曲線に及ぼす電気化学活性種（0.01M）添加の影響を示す。式(1)においてJ_p及びn_s^cは電位の関数として算出可能で、種々のk_{rec}/K_{ct}を仮定すると　それに応じた電流電位曲線を描く事ができる。そして　これと実験的に求まる曲線とが最もよく重なる様にする事で　最適のk_{rec}/K_{ct}が得られる。この様にして図2をもとに種々の溶液中でのk_{rec}/K_{ct}を求め、式(2)より競争酸化率を算出したところ、ＲＲＤＥ法により実験的に求まった競争酸化率と　良い一致が得られた。（図3）

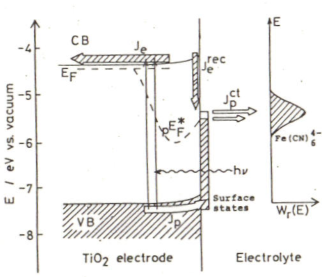


図1　電荷移動モデル

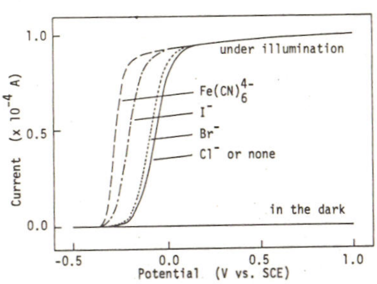


図2　電流電位曲線

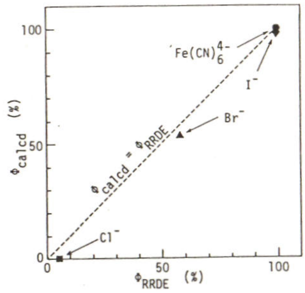


図3　競争酸化率の比較

C220

貴金属をドープした多結晶TiO_2の光電気化学特性

宇都宮大学 工学部 ○清水千城 松本泰道 佐藤栄一

1. 我々は、Ti板上に3d遷移金属をドープして作製した二酸化チタン電極が、可視光領域にわたってアノード、カソード光応答を示すことを報告した。[1)2)] これらの結果は、貴金属をドープすることによっても興味ある特性が得られることを暗示している。本研究では、Ti板上に貴金属を塗布し、熱分解して作製した電極について、その光電気化学特性を求めドープした貴金属の影響を検討した。

2. Ti板は、純度99.6%のものを使用した。貴金属塩としては、塩化物(Ru,Rh)を用い、Pt,Auの場合には、それぞれH_2PtCl_6, $HAuCl_4$を用いた。Ti板は、エメリー研磨後、アセトン脱脂して使用した。各種貴金属塩水溶液をTi板上に5回塗布し、400℃で焼成する。この操作を5回繰り返した後、500℃あるいは600℃で最後の熱処理を1時間行なう。電解液は1MKOH、参照電極はHg/HgOを用い、石英H型セルを電解槽として使用した。光源としては、500W Xeランプを用い、光電流のスペクトル特性測定には、プリズムモノクロメーターを使用した。

3. Fig.1に定電位のもと(0V vs. Hg/HgO)で測定したAuドープ電極の光電流のスペクトル特性を示す。この電極では、600nm付近の領域に、はっきりした光電流のピークが現われる。Pt,Ru,Rhをドープした電極においても可視光応答が見られたが、Auをドープした電極程大きくはなかった。これらの可視光応答は、ドープした金属による新しいバンドが、TiO_2のπ^* conduction bandの下に形成されたことによると考えられる。Fig.2には、PtとRuを混合してドープした電極の組成と、その電極に320nmの単色光を照射したときに生ずるカソード光電流値(−0.8V vs. Hg/HgO)の関係を示している。

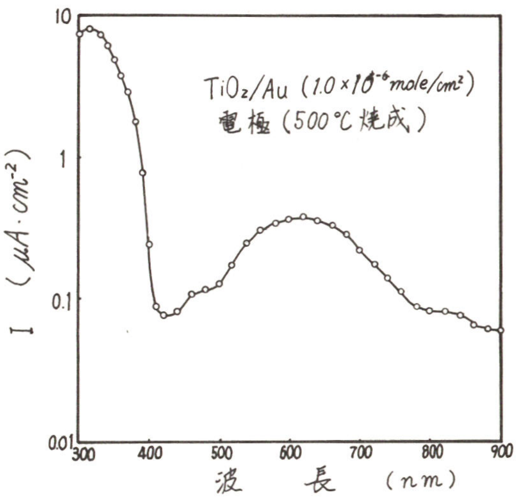


Fig.1 光電流のスペクトル特性

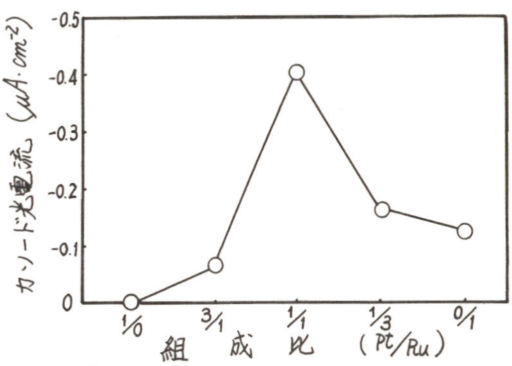


Fig.2 TiO_2/Pt,Ru (1.0×10^{-8} mole/cm², 500℃) 電極のカソード光電流の変化

1) Y.Matsumoto, J.Kurimoto, Y.Amagasaki, E.Sato, J. Electrochem. Soc., 127, 1148 (1980)
2) Y.Matsumoto, J.Kurimoto, T.Shimizu, E.Sato, ibid., in press

C 221　半導体アノードを用いた光電気化学的分解によるハロゲン化物からのハロゲンの生成

名古屋工業大学　○飯田貴也，宮地幸夫，広部義夫，池田章一郎，伊藤　要

1. 目的　酸化チタンアノードと燃料電池用酸素ガス電極を組み合せて電池を構成すれば，外部からの電気エネルギーを用いることなく，ハロゲン化物の光電気化学的分解によりハロゲンを生成させうることについてはすでに報告した。その際ハロゲンの生成と水の分解による酸素の生成の割合は，電極の作製条件，電解質の種類および濃度などの作動条件により異なることを明らかにした。今回は酸化チタンアノード（TiO_2アノード）の代りに酸化タングステンアノード（WO_3アノード）およびチタン酸ストロンチウムアノード（$SrTiO_3$アノード）を用いた時の挙動について若干の知見を得たので報告する。

2. 方法　1）電極の作製　a）WO_3アノードは市販W板を電解研磨後，空気中で600℃，800℃，1000℃で1時間酸化させて作製した。（以下W600，W800，W1000と略す）　b）$SrTiO_3$アノードは$SrTiO_3$単結晶のウェハーを水素気流中1000℃で4時間還元した（必要に応じ還元前に溶融NaOHでエッチングした）。　2）電解セル　アノード室とカソード室は陽イオン交換膜で隔離した。カソードには燃料電池用酸素ガス電極を用い，カソード液として10^{-2}N NaOHを使用した。照合電極としては飽和KCl銀塩化銀電極を使用し，光源には500Wキセノンランプを使用した。　3）生成ハロゲンの定量　ヨウ素法で行った。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）<u>WO_3アノード</u>　10^{-2}N HClを含む5M NaClについての分極曲線を測定すると光アノード電流は0.1V(vs. Ag／AgCl／satd. KCl,以下同じ）附近から流れ始めた。1Vの時の電流の大きさはW800＞W600＞W1000の順であった。塩素生成の電流効率は電位とともに増加し，1VでW600が50%，W800が70%，W1000が55%程度であった。電極の色はW600が濃青色，W800がうぐいす色，W1000が黄色であり，またW600が$W_{18}O_{49}$～$W_{20}O_{58}$，W800とW1000がWO_3と見られるX線パターンを示した。これらはすべてEg約2.8eVに相当するスペクトルとEg約2.5eVに相当するスペクトルの重なったアクションスペクトルを示したが，W800では後者のものの割合が最も多くなっていた。塩素生成の電流効率の高いW800の主成分は若干の酸素イオン空格子をもつWO_3であり，更にはこれがEg2.5eVに相当するスペクトル特性を示すものと考えられる。WO_3アノードはTiO_2アノードに比べて長波長の光を利用できる。その反面光アノード電流の立ち上り電位が0.1V附近であるので酸素ガス電極と電池を構成するのは難しいが，ある程度外部からバイアス電圧をかけるとTiO_2アノードと同程度に使用できるであろう。　b）<u>$SrTiO_3$アノード</u>　10^{-2}N HClを含む5M NaClについて分極曲線をとると光アノード電流は－0.4V附近から流れ始めた。塩素生成の電流効率は0Vではほぼ0であり，1Vでも30%程度であった。エッチング処理をした電極ははじめ大きな光電流が流れたが，使用していると光電流が小さくなっていった。電子顕微鏡観察によると表面に腐食が見られ，電極が劣化したためと思われる。電池を構成すると電流はTiO_2アノードに比べ多く流れるが，塩素の生成は見られなかった。しかし臭化物やヨウ化物については電池を構成した場合，臭素やヨウ素の生成が見られ，電極の劣化もほとんどなかった。

C 222

酸化チタン電極上での水，メタノール等の光アノード反応

大阪大学 基礎工学部　松村道雄，光田憲朗，山田雅人，坪村宏

〈序〉TiO_2の電極や、そのサスペンジョンに光照射することによって，水・メタノール等が分解される現象は太陽エネルギー利用の観点から注目されている。しかし，反応過程等については不明な点が多い。今回，我々は次の点を問題とし，実験的に検討を行なった。①水の分解はアルカリ性溶液中で起こりやすい。②サスペンジョン系におけるメタノール等の反応収率は，水の反応と比べて非常に高い。③メタノール等による電流倍増効果は酸性溶液中でのみ起こる。

〈実験〉TiO_2電極は単結晶（中住クリスタル）を真空または水素気流中で加熱還元処理を施したものを用いた。電気化学的測定は，ポテンショスタットを用い，ＳＣＥに対して電位設定した。液中の溶存酸素は，高純度窒素ガスをバブリングして取り除いた。

〈結果と考察〉電解質水溶液中でアノード分極したTiO_2電極に光照射した後，カソード方向に電位を掃引すると二つのカソード電流のピークが見られる[1]（図1，P_1およびP_2）。これらのピークは，光照射によってTiO_2電極上に生成した電子アクセプターが伝導帯から電子を受けとることによると考えられる。P_1については，その位置がフラットバンド電位（U_{fb}）よりも貴な電位にあることから，U_{fb}近くの電位での光電流に対して大きな影響を与えると予想される。事実，P_1および光電流の立ち上がり電位（U_0）を種々のＰＨの溶液中で測定すると，U_0はP_1と平行に変化することが見出された。また，ＰＨが大きくなると，U_0とP_1は共にU_{fb}に近づき，このことがアルカリ性溶液中での水の分解収率が高い原因であると考えられる。一方，メタノールや種々の還元剤を溶液に加えた場合には，P_1が著しく弱められるために，U_0がU_{fb}に近づき，U_{fb}付近での光電流が増大することがわかった。サスペンジョン系においてメタノール等の反応の収率が高いのは，このことによると考えられる。なお，P_1については，種々の還元剤や酸化剤の影響や，光電流のアクションスペクトルの測定結果より，電極表面に生成した水の分解の中間体によるものと考えられる。

P_2は，P_1と比べて現象がやや複雑で，中性溶液中で長時間光照射すると増大してくるが，酸性溶液中に浸しておくと徐々に元に戻る。このことは，TiO_2の表面構造が光照射や酸によって変化することを示唆している。なお，メタノール等による電流倍増効果は強酸性溶液のようにP_2が小さい条件でのみ見られ，大きなP_2が存在する場合にはメタノールが反応しても電流倍増効果は見られない。これは，P_2（一部P_1）がメタノール等から放出される二番目の電子を受けとり，直接伝導帯に注入されるのを妨げるためと考えられる。

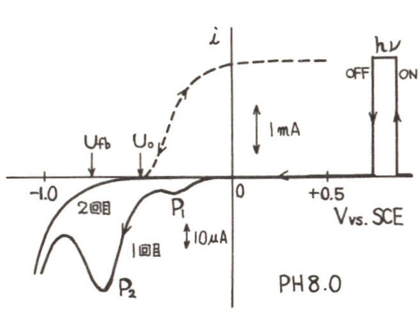


図1．TiO_2電極のi–V曲線
--- 光照射しながら測定
—— 光照射後カソード方向へ掃引

1) R.H.Wilson, J. Electrochem. Soc., 127, 228 ('80)

C223 種々のn型半導体上の"表面に捕捉されたホール"(surface-trapped hole)と光アノード反応の機構

阪大基礎工 ○津村 顕，中戸義禮，坪村 宏

1. 半導体を用いた湿式光電池は、太陽エネルギー利用の観点から注目されている。われわれは、これまでn-GaP電極の光電気化学的性質を詳しく調べ、いろいろな光アノード過程の前駆体として"表面捕捉ホール"と呼ぶべきものが存在するという考えを提出した。また、表面捕捉ホールがある程度化学的に安定であれば、この酸化還元電位より少し負の酸化還元電位をもつ酸化還元系を用いることにより、安定で高効率の湿式光電池が得られ、このときの光電圧は以前に提唱された熱力学的分解電位をもとにしたものより大きいことを示した。今回は、他のn型半導体について研究を行い、上の結論の一般性を検討した。

2. 電解発光は、0.25m Jovin-Yvon分光器、HTV R316光電子増倍管（－20°Cに冷却）を用いて測定した。ホール注入のための酸化剤として、$Fe(CN)_6^{3-}$や$S_2O_8^{2-}$（電極表面で還元されて強力な酸化剤SO_4^-を生じる）を用いた。

3. 電解発光は、上記の酸化剤を含む溶液中で電極をカソード分極すると観測されるが、そのスペクトルは一般に、表面からの発光のみならず半導体内部の発光中心からの発光をも含むことがわかった。両者は、電解発光の電位依存性や電極に光を照射したときの発光の励起波長依存性、電位依存性を詳しく調べることにより分離できた。このようにして表面からの発光とされたもののスペクトルを図1に示す。どの半導体でも禁制帯幅(E_g)より少し低エネルギー側にbroadな発光を示すことがわかる。GaPとの類推から、これらは表面捕捉ホールと伝導帯の電子との再結合発光であると考えられる（ただし、TiO_2では二つの発光帯があり、低エネルギー側のものは酸素発生反応の中間体に関係したものと考えている）。この考えによれば、発光スペクトルから表面捕捉ホールのエネルギーの分布，W_h，を知ることができる。図2に、このようにして推定したW_hを示す。また、図2のηは、本多らにより報告されたある酸化還元系を含む溶液中での全アノード反応のうち電子移動反応のおこる割合を示す。W_hが分布する領域の近くでηが0から1にかわることがわかるが、これはGaPについて得られた結論が一般に成立することを示すものと思われる。半導体のちがいによる差は、表面捕捉ホールの安定性の差によるものと思われる。

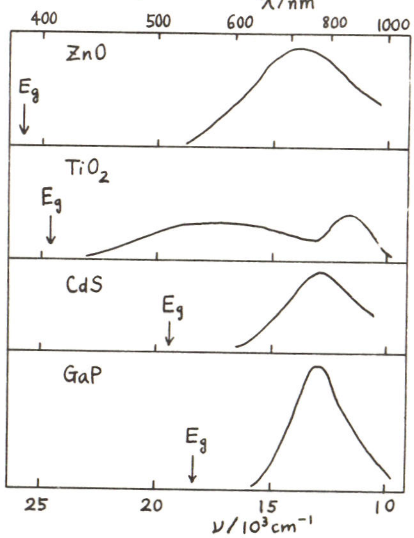


図1 各種n型半導体の電解発光(pH 6.0)

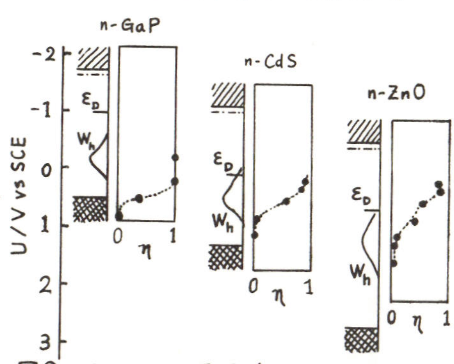


図2. W_hとηの関係（一つの●が一つの酸化還元系に対応）．ε_D：熱力学的分解電位

C 224

炭酸プロピレン溶液中でのTiO_2-Ni複合電極の挙動

東北工業大学, 東北大学工学部　○伊勢武一, 大沼広志, 木村克則
目黒真作, 高木 修, 外島 忍

分散めっき法によるTiO_2-Ni複合電極は、CdS-Ni電極と同様、エネルギー変換電池用電極として有用とみなされるが、酸性溶液中でのマトリックス金属の溶解はCdS-Niと同様である。本実験では水の含有量4 mmol～80 mmol/lの炭酸プロピレン溶液中でのTiO_2-Ni複合電極の挙動を単結晶TiO_2電極と比較しながらその特性を調べた。

ルチル型TiO_2粉体を分散したワット浴から、Ni板上に3～5 A/dm^2, 68～70°Cでめっきし、これを10^{-5} Torr, 900°Cで15分間TiO_2を部分的還元したものを複合電極とした。溶液は市販の炭酸プロピレンを350°Cで24時間乾燥したモレキュラーシーブに5分間接触させて脱水した。電解質Et_4NClO_4, Et_4NIなどは35°C, 10 Torr.で24時間以上乾燥して用いた。セルは室温の暗箱中に置きキセノンランプにより光照射を行ない、スペクトル測定にはモノクロメータを用いた。光起電力、光電流の測定にはポテンシオスタットを、電極の容量測定にはブリッジと加電圧装置との組合せを用いた。さらに対極はPt網、照合電極はHg/Hg_2Cl_2, Cl^-である。

光照射時の自然電位の変化（以下これを光起電力E_{photo}と示す）を図1に示す。複合電極のE_{photo}はpH13の水溶液のそれとほぼ同じであるのに対して、単結晶TiO_2の自然電位はかなり大きな卑の電位となり、E_{photo}は小さい。また、光照射下と遮光下における両電極の電位規制下E－i曲線は図2のようになり、複合電極の方が大きい光電流を示し、ヒステリシスもむしろ小さい。図3には大きな溶液抵抗4～10×10^{2}Ωと直列の半導体内空間電荷層容量を想定した$1/C_s^2$－E plotを示してあるが、図2から予想されるフラットバンド電位-0.9～-0.7V (vs. Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-)を指すような直線は得られない。この原因は半導体内部よりはむしろ溶液側にあるものと考えられる。また光電流に対応する反応は他の複合電極と同様O_2/OH^-, Ni^{2+}/Niそれに添加されたI_2/I^-の酸化還元系であるが、1.5V以上貴な電位においてはこのうちの$Ni+2p \rightarrow Ni^{2+}$の反応速度が大きくなり、電極は破壊される。

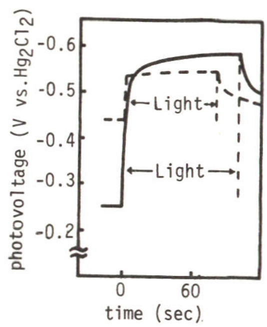


Fig.1 Photovoltage vs. time in 0.1M Et_4NClO_4 and 0.02M Et_4NI pc solution.
- - - - TiO_2 single crystal electrode
—— TiO_2-Ni electrode

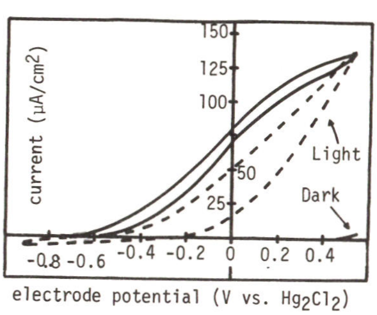


Fig.2 Cyclicvoltammogram for TiO_2-Ni and TiO_2 single crystal electrode in 0.1M Et_4NClO_4 and 0.02M Et_4NI pc solution.
- - - - TiO_2 single crystal electrode
—— TiO_2-Ni electrode

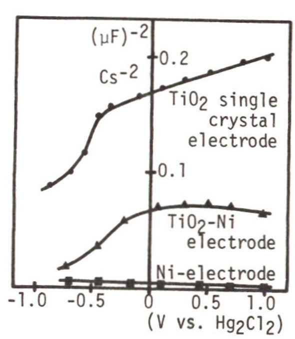


Fig.3 $1/Cs^2$ - E plots for TiO_2 single crystal, TiO_2-Ni and Ni electrode in 0.1M Et_4NClO_4 pc solution.

C225 酸化亜鉛光アノード上における酢酸塩の光電解反応

名工大 °加藤民彦，井上秀夫，加藤芳光，前川悦朗
東大工 藤嶋 昭，本多健一

1．筆者らは焼結体ZnO光アノード上の$HCOO^-$の反応で，Morrisonらが提唱した電流2倍効果の機構[1]とは異る電流増加の機構[2]を提出した。Morrisonの機構では電流倍増とともにZn^{2+}の溶出はおさえられるとされている。筆者らの観測では光アノード反応にともない電流のほぼ2倍増加とZn^{2+}が電流効率約50%，CO_2も約50%の効率で生成した。なおZn^{2+}が溶出するにもかかわらずO_2は発生しなかった。これらの結果から全反応式は

$$ZnO + 2p^+ + 2HCOO^- \rightarrow Zn^{2+} + H_2O + 2CO_2 + 2e^-$$

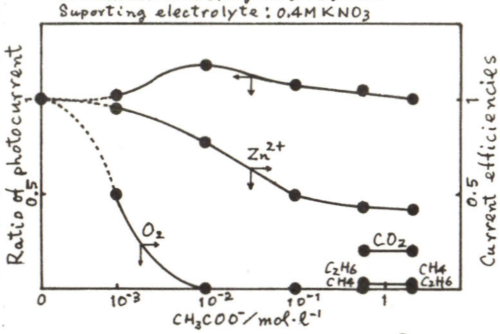
とする機構を考えた。

今回は焼結体ZnO光アノード上のCH_3COO^-の反応について光電流を測定し，溶出するZn^{2+}，発生するO_2，CO_2，CH_4，C_2H_6などを定量してそれらの電流効率からその反応機構を明らかにしようとした。

2．焼結体ZnO電極は通常の方法で作成した。用いたZnOは市販の試薬特級の粉末である。加圧成型は0.5t/cm²，焼結は空気中，1300°C，3時間で行った。電極面はNo.1000紙やすりで研摩し，6M HClでエッチングした。導線はIn·Ga合金を塗ってオーミック接触をとったところにAgペーストで接続した。エポキシ樹脂で電極面のほかを覆って絶縁した。対極には平滑Pt板を用い，KNO_3寒天橋で連絡した。参照電極にSCEを用いてポテンシオスタットで電位を規制した。光源は500W超高圧Hg灯を用い，フィルターをかけて360±30nmの波長の光を電極に照射した。支持塩にはKNO_3を用いた。

3．+1.0V vs. SCEでの光電解反応の電流比や，Zn^{2+}，O_2，CO_2，CH_4，C_2H_6などの電流効率とCH_3COO^-の濃度との関係を図に示した。光電流の増加はCH_3COO^-の濃度0.01M付近で極大になり約1.2倍になった。0.01Mまでは濃度とともに光電流が増加するのは$HCOO^-$の場合と同様であるが，それ以上の濃度では電流は減少し2Mで1.0倍になった。2Mでは電流効率43%でZn^{2+}が溶出し，O_2発生は0%，CO_2は21%で生成している。しかしCH_4とC_2H_6の生成は2%と3%であった。Zn^{2+}が溶出しO_2は発生しないことは$HCOO^-$の場合と同様であるが，電流の増加はなくZn^{2+}が43%の効率で溶出していること，CO_2が発生し小量であるがCH_4とC_2H_6が検出されたことから考えると，正孔は$HCOO^-$の場合に考えたZnOの酸素にトラップされてその酸素がCH_3COO^-を酸化する径路と，直接CH_3COO^-を酸化してCO_2を生じCH_4とC_2H_6が生成する径路の双方で反応しているとみられる。

Fig. Photoelectrolysis of CH_3COO^- on ZnO photoanode
Applied potential: +1.0V vs. SCE
Irradiation wavelength: 360±30nm
Suporting electrolyte: 0.4M KNO_3



1) W. P. Gomes, T. Freund, S. R. Morrison, J. Electrochem. Soc., 115, 818 (1968)
2) 藤嶋，加藤，前川，本多，電化 投稿中

C 226

半導体タングステンブロンズの光電気化学特性

慶応義塾大学工学部 °中山俊夫，伊熊覚，後藤博
岸富也，永井隆

〈目的〉 光電気化学で扱う半導体／電解液界面は，いわゆるdirty surfaceであり，そこで起こる電荷移行過程は，固体の表面の状態を抜きにして考えることはできない。特に，禁制帯内に局在準位が形成されると，界面電荷移行特性が大きく変化する可能性がある。例えば，TiO_2や$SrTiO_3$等の半導体電極の高い酸素発生効率は，禁制帯内の表面準位が重要な役割を果たしているという指摘がある。そこで，本研究では半導体電極としてタングステンブロンズをとりあげ，種々の方法で導入される表面準位のエネルギー位置や電荷移行過程において示す特性について検討した。

〈方法〉 半導体電極には，溶融塩電解法により合成した，単結晶Li_xWO_3（単結晶電極）および金属Na_xWO_3の陽極酸化被膜（表面層電極），さらに表面層電極についてはその表面を電気化学的に処理したものを用い，これらについて比較検討した。表面準位の評価方法としては，表面状態容量分布，表面準位を介するトンネル電流，光電流のスペクトル分布，少数キャリアの緩和過程等について測定を行なった。

〈結果〉 Fig.1には，単結晶電極と表面層電極の表面状態容量分布を比較して示した。この図で見られるように，表面層電極では伝導帯下端に密度の高い表面状態が存在することが明らかになった。このような表面状態は，陽極酸化被膜形成時に生じる結晶格子の周期性の乱れによって導入されるものと推測される。また，表面層電極を電気化学的に処理し，格子内に水素原子を侵入させたり，金属イオンを吸着させた場合には，それぞれの表面準位が形成されることが認められた。Fig.2には，光照射時と遮断時の光電流の上昇，減衰過程の時定数を電極電位に対して示した。図に見られるように，ある特定の電位で時定数が大きく変化することが明らかになり，さらに前述の処理を行なうと，それぞれに対応して新たな電位で時定数が変化することが確認された。このような現象は，表面準位を介する電荷移行，或いは表面再結合によって説明されるものと考えられた。

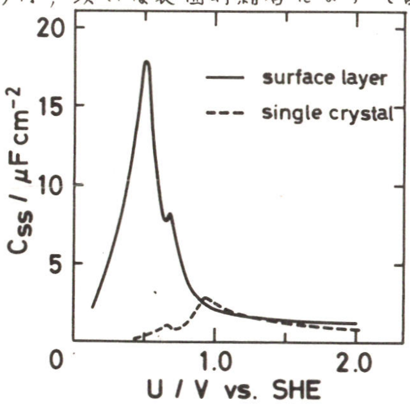


Fig.1 Potential distribution of surface state capacitance

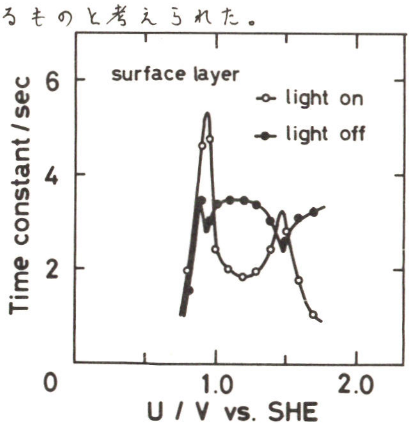


Fig.2 Potential dependence of transient photoresponse

C 227

硫化銀電極における光電気化学反応

大阪市立大学　工学部

藤本 実，櫛 章

1. 太陽エネルギーの電気エネルギーへの変換効率はバンドギャップ1.6ｅＶ付近の半導体で最大になるといわれている。その値に近いバンドギャップを有するAg_2S半導体（～1.2ｅＶ）について、その電極における光電気化学反応を検討した。

2. 5mmφの銀棒を断面が電極面となるようにテフロン管に封入し、Na_2S水溶液中で陽極酸化してAg_2S電極を調製した。光源には５００ＷＸｅランプを用いた。

3. 陽極酸化で調製したAg_2S電極の１ＭNaＯＨ水溶液中でのｉ－Ｖ曲線への断続光照射の影響は図ａに示すように、アノード光電流は－０.３５Ｖvs.Hg/HgＯ付近より観測され、－０.１２Ｖにピークを示した。光の断続によるアノードとカソードスパイクは空間電荷層の充放電に基く。このことは、おおよそAg_2S電極の光起電位に相当する10mＶの電位を電位掃引下の電極系に重畳したときのｉ－Ｖ曲線（図ｂ）より示される。－０.１６Ｖでの定電位電解を光照射下で行ない、その間の酸化電気量と引き続いて実施したカソード掃引下のAg_2Sの還元電気量とから光酸化電気量の分だけ還元電気量が減少していることがわかった。大きな電極面積（７.１cm^2）を有するAg_2S電極を別に調製し、その電極を用いて、光分解生成物と思われるAg^+とＳとの分析を種々の方法で実施したが、それらの量は光酸化電気量の数％以下であった。また、光照射中、作用極からのガスの発生も認められなかった。したがって、光電流の原因は、$Ag_2S + 2p^+ \rightarrow 2Ag^+ + S$のような光分解によるものではなくて、$Ag_2S$が他の生成物への光酸化に基くものと思われる。

アルコール、有機酸塩、アミンを添加しても光電流の増加は観測されなかった。しかし、アセトンを添加すると、図ｃに示すように、光電流の増加が起こり、＋０.０８Ｖに光電流のピークが観測された。この光電流は、アセトン濃度の増加とともに増大し、5 mol dm^{-3}で飽和に達した。アセトン存在下で同様に光照射下での定電位電解（＋０.１０Ｖ）を行ない、ついでAg_2Sの還元電気量を測定した。その結果は、Ag_2Sの還元電気量は、光照射時間に無関係であることを示し、アセトンの添加はAg_2S電極を安定化させることがわかった。このことは、ｉ－ｔ曲線からも支持された。また、このアノード光電流はｐＨの減少とともに減少し、ｐＨ７付近ではアノード光電流の増加は観測されなかった。

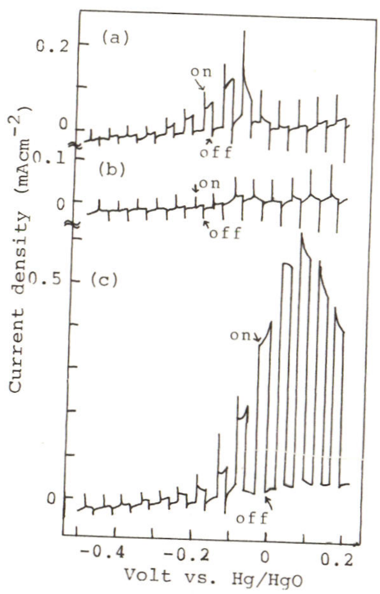


Fig. Current-potential dependence scan rate 5mVs^{-1}, (a) 1 M NaOH, light manually chopped; (b) 1 M NaOH, 10 mV anodic potential pulse superimposed on the linear potential ramp; (c) 1 M NaOH + 1 M acetone, light manually chopped

C228　　螢光を伴う半導体電極の光電流・温度変化・螢光強度の関係

東京大学 工学部
前田康久，鈴木祥生，藤嶋 昭，本多健一

[目的] 光照射によって螢光を生ずる半導体電極を用いて光電極反応時における光電流，電極表面の温度変化および螢光強度の変化を測定し，それぞれの方法で光電流の量子効率を求め比較検討した。

[方法] ZnO 粉末を希薄な $Cu(NO_3)_2$ 水溶液と混ぜ 150 kg/cm² にて加圧成形し，1300°C で 3 時間焼結することによりCuの含有量に応じて螢光量の異なる ZnO 多結晶が得られた。Cu 2.5×10^{-3} %（重量%）の場合，螢光量子収率 1% となりこれを主に用いて電極とした。螢光の電位設定下における変化は螢燐光測定装置（日立 MPF－4）内にセルをセットして行なった。温度変化は電極表面に接合させたサーミスターにより検出した。通常の量子効率を求めるには $K_3Fe(C_2O_4)_3$ を用いた化学光量計によった。

[結果] 図1 に ZnO（Cu 2.5×10^{-3}%）電極の光電流，螢光強度および温度変化をまとめて表わした。光電流は −0.3 V（vs. SCE）から流れ始め 2 V 付近で飽和に達した。螢光強度は −0.3 V よりアノード分極し光電流が流れるとともに減少するのがみられ光電流と逆の関係になることがわかった。これは光励起によって生じた電子-正孔の分離（光電流）と再結合（螢光）が競争的におこっていることを意味する。ここで開回路における螢光強度を ϕ_0，ある電位における螢光強度を ϕ とすれば無輻射遷移と輻射遷移再結合過程の割合が電位によらず一定であれば，$\frac{\phi_0-\phi}{\phi_0}$ は光電流の量子効率に相当すると考えられる。図1 の 3 V における $\frac{\phi_0-\phi}{\phi_0}$ として 0.77を得た。また化学光量計により入射光子数を求め，それと光電流値から計算した量子効率は 0.80であった。一方，温度変化はほぼ 2 V からアノード分極とともに直線的に増加した。

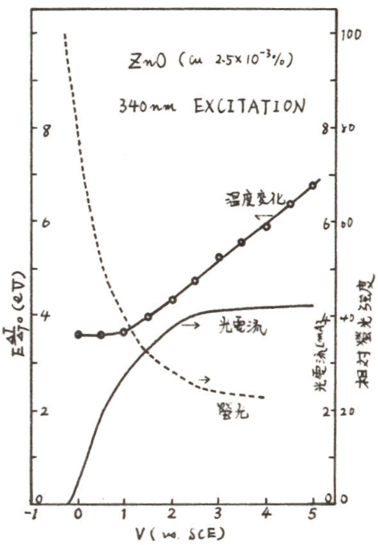


図1. 光電流・温度変化・螢光強度の関係

すでに報告した様に再結合が無輻射遷移でおこれば温度変化を [eV] で表わした時の直線プロットの傾きは量子効率に相当する。本実験で用いた電極は螢光を伴うが，螢光量子収率は小さく（1% 以下），再結合の大部分は無輻射過程であるので温度変化の直線プロットの傾きはほぼ量子効率に等しいと考えられ，事実図1での傾きは 0.80 となり前述の 2つの値とほぼ一致した。また表1 は 4 種類の電極に対して，螢光強度の変化（$\frac{\phi_0-\phi}{\phi_0}$），化学光量計，温度変化の傾きのそれぞれの方法で求めた光電流の量子効率を表わしたもので，いずれの場合もよい一致を示した。これより螢光強度変化の測定は，光電流の量子効率を決定する上で有用であることが判明した。

表1. 量子効率の比較

電極	A	B	C	D
螢光測定	0.81	0.77	0.66	0.06
化学光量計	0.80	0.80	0.63	0.02
温度測定	0.80	0.80	0.65	0.00

A: Cu 5×10^{-3}%　　C: Cu 2.5×10^{-3}%
B: Cu 2.5×10^{-3}%　　D: Cu 5×10^{-2}%

D101 ~ D118

D201 ~ D228

S 1

D 会 場

D101

FFTを利用したオンラインインピーダンス法の白金極上の水素電極反応への応用

早稲田大学理工学部

逢坂哲弥，直井勝彦，永瀬幸雄，坂本泰弘

〈1. 目的〉 高速フーリエ変換を利用した周波数分散測定法は、広く利用され、この方法によれば、時間関数としての励起信号に対する電気化学的測定系の応答をフーリエ変換する事により、系の伝達関数を数秒で測定する事が、可能になる。この方法は、従来のアナログ測定法とは、比較にならない程、高速な測定が可能であり、基本的なシステムは、すでに報告した[1]。ここでは、このシステムによる誤差および、とくに固体電極系への応用を試み、白金および金極上の水素電極反応の解析結果を報告する。

〈2. 方法〉

励起信号としては、逆フーリエ変換によりディジタル的に合成した白色擬似ノイズをインターフェイス，LPF（Low Pass Filter）を介してアナログ信号として用いた。この励起信号の印加と、電極系からの応答信号のサンプリングを同時にタスクレベルで機動させ測定を行なった。

さらに、サンプル後の両信号をフーリエ変換する事により、それぞれの周波数スペクトルから伝達関数を求め、測定系の周波数分散を得た。ソフトウェア的には、すべての周波数域の測定が、可能であるが、実際には、ポテンショスタットの周波数応答性が、上限を決定し、可能な周波数帯域は、5 Hz ～ 5 kHz である事が解った。

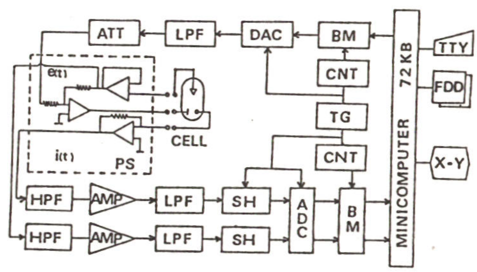


Fig.1 Instrument diagram

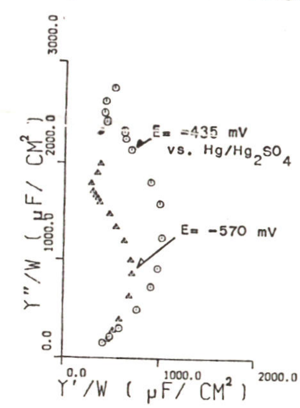


Fig.2 Complex capacitance profile on Pt in 1N H_2SO_4

〈3. 結果〉

負荷のそれ程大きくないダミーセルに対する誤差は、ほぼ、数%以内におさまるが、とくに低周波，高周波域で、誤差が、大きくなるため、周波数帯域を3つに分けて測定した。また、白金極上の吸着水素のVolmer反応に対する複素平面表示（Fig. 2）では吸着容量の存在が、わかり、低周波域で、Warburg項の影響が明らかであった。金極上での水素発生反応の複素インピーダンス表示（Fig 3）からは、単純な半円が得られた。これは、反応抵抗と二重層容量，溶液抵抗の単純な組み合わせとして説明が可能であった。

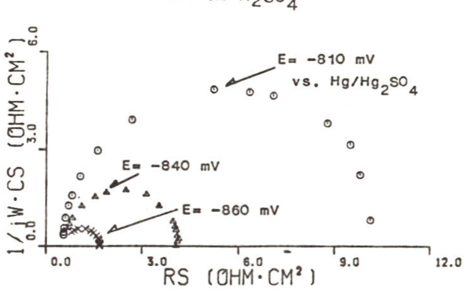


Fig.3 Cell impedance on Au in 1N H_2SO_4

(1) 逢坂，直井，古田 Rev. of Polarography 26 81 (1980)

D102

交流法による電解質水溶液のホール電圧の測定(Ⅲ) 水酸化物水溶液

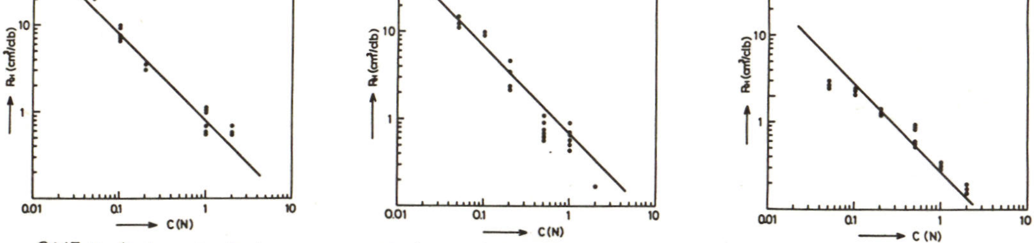
静岡大学工業短期大学部　　萩田正巳　安田俊一

目的：これまでに我々は$NaCl$水溶液にはじまり，塩素イオンを有する電解質水溶液KCl，$LiCl$，HCl水溶液のホール電圧を二周波交流法により測定してきた。これらの測定より導き出されたホール係数R_H，ホール移動度μ_Hの大きさは，いずれの水溶液の場合も，イオンの濃度から算出される値よりもかなり大きな値のR_H，μ_Hであった。今回は水素イオンH^+と同様に異常伝導を起すと言われている水素イオンOH^-を有する電解質水溶液について，これまでの実験と対応するよう$NaCl$に対して$NaOH$，標準溶液として用いられるKClに対してKOH，原子半径は小さいがストークス半径の大きなLi^+を含む$LiOH$の水溶液について，ホール電圧を測定し，ホール係数などを求め検討したので報告する。

実験方法：測定試料は，イオン交換水の蒸留したものに特級試薬を調合し，0.05～2Nの濃度範囲の試料を用意した。これを結晶化ガラス(マコール，ゼロジュラ)で作ったセルに封入する。ホール効果を生ずる溝部分の厚さは約200μmである。電極は一般に白金電極を用いるが，場合によっては，雑音電圧の少ない点で銀電極がすぐれている。雑音と変動の多い電解質水溶液中から0.1～1μVの微小なホール電圧を検出するには，従来からの直流法では極めて困難であるので，二周波交流法を用いる。これは60Hzの交流磁界に71Hzの試料電流を流し，131Hzのホール電圧を検出する方法のものである。131Hzのホール信号電圧は雑音の中に埋もれているので，各種フィルタ，選択増幅器など電子回路を十分駆使して，ホール電圧を検出した。

結果：この二周波交流法により，0.1～10μVオーダの極微小なホール電圧を測定することができた。メータレコーダに描かせた磁界依存性のグラフの傾斜よりホール係数R_Hが求まる。0.05～2Nまで濃度を変えて測定したホール係数を下図に示す。この測定結果は，モル濃度から算出される値よりも約2桁ほど大きく表われている。これは前回報告した塩素イオン系のホール係数の場合と同じ傾向にある。このホール係数と導電率とから求まるホール移動度μ_Hも，従来から化学的に測定されている各イオンの移動度の大きさよりも，OH^-イオンも含めて，2桁以上大きな値となっている。

萩田，安田　電化第47回大会　P50 (1980)，電化'80秋季大会　P11



OH^-を有する水溶液のホール係数の濃度依存性

D103

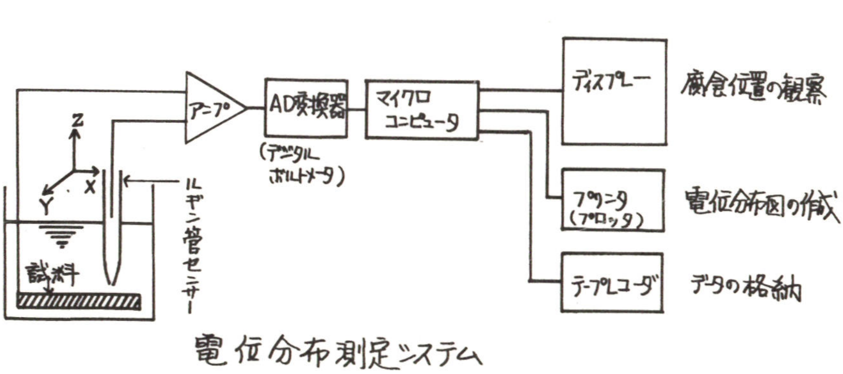
電位分布測定システムの開発

秋田大学鉱山学部　金児紘征
理化学研究所　松田清，玉虫伶太

1．目的　金属を電解質溶液中に浸漬すると，種々の原因により局部電池が生成して腐食が進行する場合が多い。したがって，腐食金属表面の電位分布を時々刻々に測定すれば，測定電位の高低から直接に腐食位置を検出することができ，さらに腐食状況の変化を観察することができるものと思われる。このような観点から，試料面の電位分布を迅速かつ詳細に測定し，刻々の電位分布図を作成する技術を開発したので，その結果を検討する。

2．方法　電位分布測定システムを下図に示す。この測定システムは電位分布測定部と電位分布図作成部からなり，平面試料面上の2次元電位分布図をオンラインで作成，解析するためのものである。電位分布測定部はルギン管駆動部，変位測定部，電位測定部からなる。毛細ルギン管が上下(Z)には手動，前後(X)，左右(Y)にはシンクロナスモータで微動できるようになっており，X方向へ掃引した後にY方向へ微動し，再びX方向へ掃引する操作を繰り返して試料面上を掃引する。X，Y変位は直結しているポテンショメータの抵抗変化，またはルギン管の掃引時間を測定する方法で求める。測定電位はインピーダンス変換器を経由して増巾し，AD変換した後にマイクロコンピュータに入力する。電位分布図作成部はマイクロコンピュータ，ディスプレー，プリンタ，テープレコーダからなる。マイクロコンピュータからの指令にもとずいて一定時間間隔でデータをとりこみ，測定位置，測定電位を記載した表を作成する。測定電位を適当な電位間隔で分割して文字を対応させ所定の座標位置にプリンタ（またはプロッター）で打ちだす。同一文字部分をたどることにより等電位線図を作図する。同時に，電位の高低を輝度に変換しディスプレー上で濃淡像を表示する。コンピュータの処理速度を増すため，一部機械語を用いてプログラムを作成した。

3．結果　この測定システムを用い，銅－亜鉛ガルバニ対の腐食およびアルミニウムの孔食にともなう電位分布図を作成した。その結果，位置分解能0.1mm，電位分解能100 μV で刻々の電位分布図を作成することができた。試料面上の腐食位置と電位分布図のアノードの対応はきわめてよく，このことはこの測定システムが腐食モニターとしてきわめて有効であることを示している。



電位分布測定システム

D104

有限要素法の電気化学の問題への応用

東京工業大学 総合理工学研究科
下司辰郎　松田博明

目的）有限要素法（ＦＥＭ）は、偏微分方程式で記述される現象を計算機で近似的に解く方法として，近年構造力学のみならず電磁気学、伝熱論、流体力学、量子力学等理工学の広い分野で目覚ましい発展を遂げている。電気化学への応用も既にいくつか行なわれている。電気化学反応系におけるイオン移動現象は、松田、Newman の提案したように、電位論の問題と物質移動の問題との２つの極限に分けられるが、多くの場合解析解を得ることが困難であると思われる。演者らは最近これらの問題の１つである電極電位測定用のLuggin-Haber毛細管近傍の電位電流分布を、電位論の立場からＦＥＭにより計算し、溶液抵抗の見積り、真の過電圧と測定過電圧の差について報告した。

ここではもう１つの極限である物質移動の問題として、非一次元拡散を例にとり、クロノアンペロメトリー，クロノポテンショメトリー及びファラデーインピーダンス測定法に関するＦＥＭの定式化を示す。さらに実際の計算の精度，効率上重要な因子であるフラックス、全電流の評価，空間の分割、時間方向の繰り返し計算の回数及び特異点の取扱い等に関して、以前から電気化学反応系の数値解析に広く用いられてきた有限差分法との比較を行なう。その結果有限要素法は、特に非一次元問題に対しきわめて効率が良く有力であることが明らかとなった。

結果）表は単一微少静止円板電極におけるクロノアンペロメトリーの拡散電流・時間曲線に対して、Heinzeによる ＡＤＩ法の有限差分法（電極面に接する溶液空間を75～300個の要素で分割）の計算結果[1]と、図１のように電極面に接する溶液空間を５個の要素で分割した場合の、ＦＥＭで得られた計算結果との比較をしている。ＦＥＭでの分割数が有限差分法のそれよりはるかに少ないにもかかわらず、両者は良く一致した。またファラデーインピーダンス測定法に関して導いたＦＥＭを、部分的に被覆されたモデル電極の単位セル[2]に対し図２のような分割を用いて適用したときに得られた R_d（拡散抵抗）、C_d（拡散容量）の数値解（実線）及び近似解[3]（点線）を図３に示した。なお図１，図２で特異点に接する２つの要素は、ともに特異アイソパラメトリック要素を使用した。

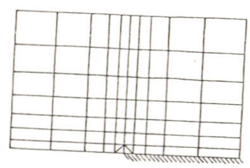


Fig.1


Fig.2

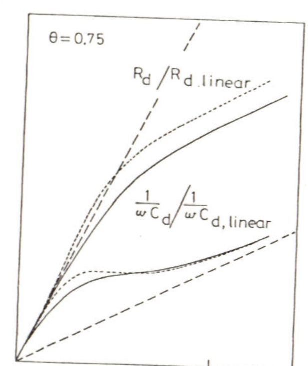


Fig.3

Table

ICASE	$\frac{\sqrt{Dt}}{b}$	I_{FEM}	I_{HEINZE}
10	0.0134	0.264	0.262
50	0.0300	0.280	0.278
200	0.0600	0.306	0.306
356	0.0801	0.325	0.325
556	0.100	0.345	0.345

1). Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84 (1980) 785.
2). J. Electroanal. Chem., 89 (1978) 247.
3). J. Electroanal. Chem., 102 (1979) 41.

D105

V型電極を用いたボルタンメトリー

東京工業大学　総合理工学研究科

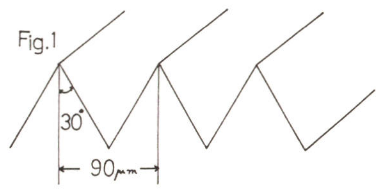
下司辰郎，錦善則，松田博明

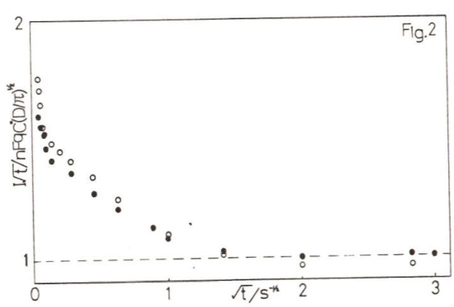
目的）　速い電極反応過程の速度論に関する定量的なデータを得るための研究がこの20年間急速に発展してきた。電極反応現象は電極と電解質の界面で起きる不均一反応であるから、電極表面状態の影響を受けるのは当然である。電解開始後の比較的短い時間帯で拡散電流に強く影響を与える因子に電極の不均一性および凹凸がある。これらの電極表面の形態による効果を電極反応速度のような反応律速な因子から分離することは，与えられた電極の形状に対するモデル計算を基にしてのみ行なうことができる。本研究は，表面粗さの物質移動過程への影響を評価することを目的として，V型のくり返しのあるモデル電極を用いたクロノアンペロメトリー，クロノポテンショメトリー，ファラデー・インピーダンス測定法について，実験的，理論的に検討した。

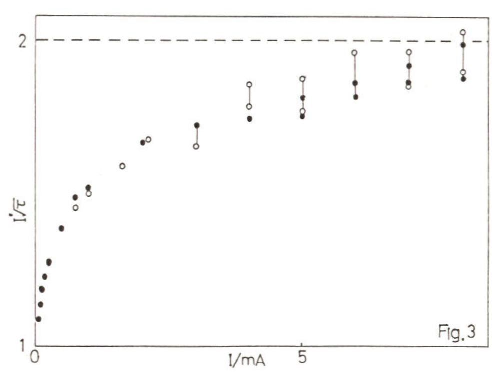
方法）　できるだけ同じ形状の凹凸表面を得るため，機械加工で作った図1のような母試料表面のレプリカをアセチルセルローズフィルムを用いて作り，そのレプリカフィルム上に金を約1000Åの厚さにイオンスパッタすることにより，V型のくり返しのあるモデル電極を作製した。クロノアンペロメトリーの電流—時間曲線，クロノポテンショメトリーの電流—遷移時間，ファラデー・インピダンス測定法の角周波数ωと拡散抵抗と拡散容量の関係を測定した。また，有限要素法を用いて，それぞれの測定法のモデル電極表面への拡散過程を数値計算した。

結果）　図2，図3にそれぞれクロノアンペロメトリー，クロノポテンショメトリーの測定結果を示す。両測定とも電極活性化学種は5mMフェリシアンイオンで，支持塩は0.5MのK_2SO_4を用いた。両図より，電解時間の短いとき，真の電極面積に，また，電解時間の経過とともに，みかけの電極面積に近づくことが示されており，このことは，実際のモデル電極の粗さ因子が巨視的にほぼ2であることと対応している。

Fig.1







D106

電位走査法による水銀中の金属の拡散係数の測定

東京工業大学 大学院総合理工学研究科　徳田耕一，榎本憲嗣

<u>はじめに</u>　吊下げ水銀電極(HMDE)を用いる，金属イオンの還元によるアマルガム生成およびその再酸化による溶解過程についてのサイクリックボルタンメトリーにおいて，酸化ピーク電流 i_p^a の還元ピーク電流 i_p^c に対する比は次式で与えられることを先に提出した。

$$-\frac{i_p^a}{i_p^c} = 1.000 + 4.130\left(\frac{D_O}{cm^2 s^{-1}}\right)^{0.172}\left(\frac{D_R}{cm^2 s^{-1}}\right)^{0.465}\left(\frac{r_0}{cm}\right)^{-1.273}\left(\frac{[RT/nFv]}{s}\right)^{0.637}\left\{\frac{nF}{RT}(E_p^c-E_\lambda)\right\}^{0.719}$$

この式は可逆である反応 $M^{n+}+ne \rightleftharpoons M(Hg)$ に対して得た近似式で，D_O は M^{n+} の拡散係数，D_R は金属Mの Hg 中の拡散係数，r_0 は HMDE の半径，v は電位走査速度，E_p^c，E_λ はそれぞれ還元ピーク電位および走査方向折返し電位であり，R，F および T は通常の意味をもつ。$D_O RT/nFvr_0^2$ および $D_R RT/nFvr_0^2$ が 0.0002 と 0.04 との間にあり，$E_{1/2}^r-14RT/nF \le E_\lambda \le E_{1/2}^r-6RT/nF$ のとき，この式は最大相対誤差2.5%以内で成立する。水銀中の金属の拡散係数の測定に対するこの式の適用性について，カドミウムを用いて検討した。

<u>実験</u>　理論式の導出における条件である球拡散をできるだけ満足するように，先端を細く引延ばした毛細管をもつ三菱化成製HMDEを用い，1.0 mol dm^{-3} KCl，KNO_3 および $NaClO_4$ をそれぞれ支持塩として 1.0 mmol dm^{-3} Cd(II)水溶液のサイクリックボルタモグラムを，電位走査速度 v および折返し電位 E_λ を変えて，25°Cで測定した。

<u>結果および考察</u>　一例として，KCl支持塩中において，r_0 および v を一定にしたとき得られたピーク電流値の比と $[(2F/RT)(E_p^c-E_\lambda)]^{0.719}$ との関係，およびその勾配の値と $[(RT/2Fv)/s]^{0.637}$ との関係を Fig. 1 および 2 に示す。いずれも理論式から予想される直線関係を満足しており，式の妥当性を証明している。KCl，KNO_3 および $NaClO_4$ 溶液でポテンシャルステップ法により求めたCd(II)の拡散係数値，$(10^6 D_{Cd(II)}/cm^2 s^{-1} =)$ 8.11，7.79 および 7.5 を用いると，水銀中の Cd の拡散係数値 $10^5 D_{Cd}/cm^2 s^{-1}$ として，それぞれ 1.24，1.21 および 1.25 のほぼ一致した値を得た。本方法は折返し電位を変えるという比較的簡単な操作で水銀中の金属の拡散係数を求めることができることに特徴があり，電極反応が可逆として取扱える Cu，Pb，Tl およびアルカリ金属についての測定への適用が可能であると思われる。

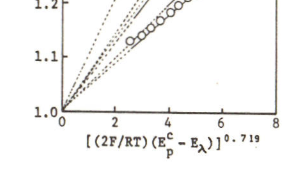


Fig. 1　ピーク電流比の折返し電位に対する依存性
$r_0 = 4.62\times10^{-2}$ cm
v/mV s^{-1}：(■)24，(△)30，(●)35，(□)50，(▲)60，(○)80

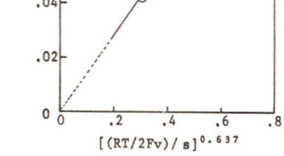


Fig. 2　Fig. 1の勾配の電位走査速度に対する依存性

D 107 ディジタルフーリエ積分技術を用いた複素抵抗量測定について

電電公社武蔵野研究所
○矢野総一 宮田恵守

1 イオン、電子の緩和現象をとらえる複素抵抗量測定法は皮膜で覆われた金属電極界面構造をあきらかにするために利用される。この測定法では雑音・誘導除去にハード面から工夫をこらした機構がもうけられていたが、情報理論に立脚したFFTのソフト技術がとり入れられている。

複素抵抗量測定における装置性能は以下に記述するポイントに着目して、NF回路設計ブロックのfrequency response analyzerを選び、半導体から金属にわたる電極界面の複素抵抗量の周波数特性を検討した。なお環境として砂地とした場合についても検討した。

(イ)雑音の除去 ；入力A.D.出力D.A共に16bit、ディジタルフーリエ積分計算は32bitとしたソフト技術で伝達関数の周波数特性を得る。

(ロ)位相の分解能向上 ；一般には雑音を出力(発振)として用いるが、正弦波(0.1mHz～10kHz)の発振出力とする方法を採用した。

(イ)、(ロ)の改善により、入力チャンネルを2として、その比で60dBと、有効数字3桁まで保証できる。

(ハ)非定常の測定可能 ；本来、周波数のスイープ機能を有しており、周波数範囲によっては、10分程度で測定が完了して、経時特性を追うことが可能である。

(ニ)複素抵抗量の範囲 ；測定法そのものが伝達関数法にもとずいているので、基準実抵抗値の10^2倍から10^{-1}倍までの範囲までカバーできる。したがって、砂地等の環境の場合には基準抵抗の選択という方法で測定が可能となる。

2 装置構成およびその電気化学系における諸量を得るもとになる複素抵抗量測定手続は以下に記述する。

(イ)装置構成 ；電気化学セル－frequency response analyzerを端末とするミニコンピュータの制御、演算(電気化学系における諸量)、画像端末への出力機能より成る。

(ロ)複素抵抗量測定 ；発振出力10mV(p-p)、最大電流は10μA(p-p)、におさまるように、して、基準実抵抗値をR_{st}とすれば、複素抵抗量、$Z=Z'+jZ''$は[測定値は振巾R(dB表示)、位相角θ(度表示)] $Z'=R_{st}\exp(-\frac{R}{20})\cos\theta - R_{st}$, $Z''=R_{st}\exp(-\frac{R}{20})\sin\theta$ から算出される。

3. 上述の機能を有する装置を用いて、Au, Pt系(5M/l H_2SO_4 対極Pt)での電極電位ー複素抵抗量の周波数特性，自然浸漬電位における Zn の複素抵抗量の周波数特性等を測定して、ランドレスモデルにおける拡散挙動を検討した。

D108　　鉛金属界面皮膜内でのイオン拡散挙動について

電電公社武蔵野研究所
°宮田恵守，矢野総一，市村雅弘

1. 大気開放下中性溶液中で生成する鉛界面皮膜構造に対する陰イオン（Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-）依存性を知るために、自然浸漬状態での界面複素インピーダンスの経時変化を測定し、この結果から鉛界面皮膜内でのイオンの拡散挙動について検討した。

2. 試料とした鉛は純度99.9999%であり、ナイフで切開して新生面を得た。溶液としては$NaCl$, Na_2SO_4, $NaHCO_3$ のそれぞれ1mol/l及び0.1mol/l溶液を用い、この溶液中での界面の複素インピーダンスを、液温22°Cの下で浸漬開始より経時的に測定した。複素インピーダンスの測定条件は、交流電圧10mV(p-p)をかけ、最大電流は10μA(p-p)に収まるように調整した。測定周波数は10kHz～10mHzの範囲である。10kHz～10mHzまでの周波数スキャンには15分程度の時間を要するが、この時間内では表面状態の変化は小さいものと仮定して解析を行なった。

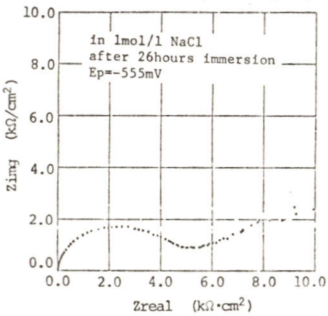


Fig. 1

3. 各溶液中で見られる複素インピーダンスの、代表的なcole-coleプロットをFig1～3に示す。

(i) $NaCl$溶液中(Fig1)では複素インピーダンスは基本的に界面2重層及び活性溶解による項とWarburgインピーダンスによる項から成っており、浸漬時間、濃度が変化してもインピーダンスの絶対値が変化するだけでこの傾向に変わりはない。拡散による項が優勢になるのは500mHz以下である。

(ii) Na_2SO_4溶液中(Fig2)でも基本的には$NaCl$中と同様であるが浸漬時間、濃度による変化はほとんど認められない。拡散による寄与が大きく50Hz以下ではきれいな直線関係を示す。

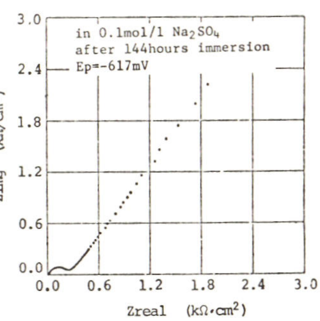


Fig. 2

(iii) $NaHCO_3$溶液中(Fig3-1～3)においては経時変化が大きく浸漬後4時間位までは誘導性の成分を持つが、29時間経過した試料では認められず界面の構造が変化したものと考えられる。以上の詳細については講演会で報告する。

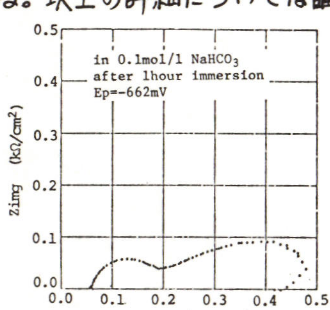


Fig. 3-1

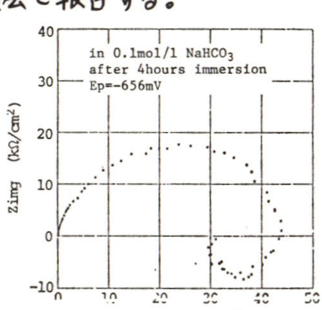


Fig. 3-2

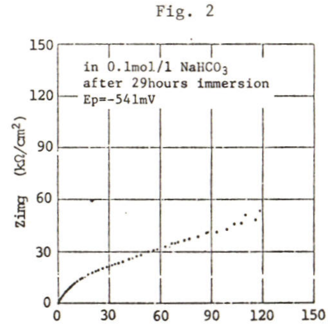


Fig. 3-3

D109 高純度水中における鉄の分極曲線と液抵抗誤差の自動補正

東方技研 呂 秋成 肥後覚

〔目的〕高純度水のように導電率の低い溶液中で分極特性を測定する場合、照合電極と試料極間の抵抗誤差（IRドロップ）は非常に大きくなるので、真の分極値を出すためIR誤差を高精度で測定して除去補正する必要がある。分極中の電極の液抵抗誤差を自動的に高精度で測定補正する新しい測定法を開発したので、その方法および結果について報告する。

〔方法〕1. 定電流パルス法 電極の等価回路を図1に示す。R_Sが未補正液抵抗である。定電流パルスに対する電極の電位応答は $E=E_{DC}+IR_S+IR_F(1-e^{-T})$ となる。Tは時定数$\tau=R_FC$で規格化された時間$T=t/R_FC$である。電極の電解電流の上に定電流パルスを重畳させると電極電位の応答は図2のようになる。各パルスの中点A（1/4周期）、B（3/4周期）の電位E_AおよびE_Bを直流分を除去して同期整流法（ロックイン）で測定する。図2より$E_A=IR_S+IR_F(1-e^{-T})$、$E_B=IR_F[(1-e^{-2T})-(1-e^{-T})]$ となる。従って$E_A-E_B=IR_S+IR_FT^2$ よりIR_Sの近似値が求まる。$IR_FT^2=\varepsilon$は電位の直線近似による誤差である。パルス周期を0.4τ以下に選べば$T^2\leqq 0.01$となり約1%以下の誤差で測定が可能になる。ノイズを除き精度を高めるためIR測定をmsオーダーで1000回行い、その積算平均値をとる。

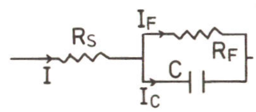


図1 等価回路

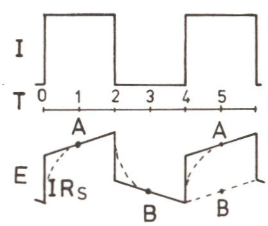


図2 電位応答

2. 定電位パルス法 図1の電極に定電位パルスを与えると電流応答は $I=I_C+I_F=\frac{E}{R_S}e^{-T}+\frac{E}{R_S+R_F}(1-e^{-T})$ となる。Tは時定数$\tau=(R_S/\!/R_F)\cdot C$で規格化された時間$T=t/\tau$である。$T=0$の電流値からR_Sが求まるが実用上不可能に近い。そこでパルス応答電流を定常分I_Sとトランジェント分I_tに分離すると$I=I_S+ke^{-T}=I_S+I_t$となる。ここで$I_S=E(R_F+R_S)$、$k=I_S(R_F/R_S)$である。電極の分極電位の上に微小電位パルスE（0.2〜20mV p-p）を重畳させると電流応答は図4のようになる。各パルスの中点A、Bの電流値を同期整流法で測定してI_A-I_Bを求める。$I_A=I_S+ke^{-T}$ $I_B=k(e^{-2T}-e^{-T})$となる。従って$I_A-I_B=E/R_S-kT^2$が得られこれよりR_Sの近似値が求まる。パルス周期を0.4τ以下に選べば$T\leqq 0.01$となり、約1%の誤差でR_Sの測定が可能になる。このようにして得られたE/R_Sは自動的に割算、乗算、最後に引算を経て真の電極電位が出力される。

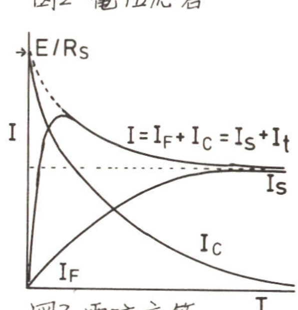


図3 電流応答

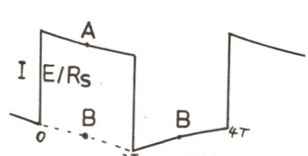


図4. $I_A-I_B=E/R_S-\varepsilon$

〔結果〕高純度水中における鉄合金の分極曲線測定に適用した結果高い精度で液抵抗の補正ができた。高電解中液抵抗値の変動は，自動測定自動補正に支障がなかった。

D110

硝酸塩－硫酸混合溶液のコローソメトリー（3）

横浜国立大学工学部 ○武田周一 前原孝史 朝倉祝治

〔目的〕 硝酸塩を含む硫酸水溶液の持つ"実効的な"酸化力は，硝酸塩のみの水溶液と比較して，非常に大きい。この現象がコローソメトリーにより測定できることは，これまでの報告で述べた。また，その際，酸化力の増価は一様ではなく，硫酸濃度により不規則に変化することが認められている。コローソメトリーとは，金属の腐食速度により，金属周囲の環境に関する情報を得ることを意味する。今回は，上記の混合溶液において温度及び硝酸塩濃度を変化させ，その際の酸化力の変化をコローソメトリーにより追跡した結果を報告する。

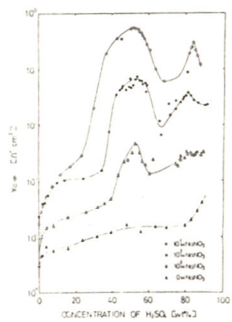


Fig.1 $NaNO_3$濃度とY_{CORR}

〔方法〕 試料溶液中の溶存酸素を窒素により十分に除去した後，銅試片を浸漬させる。次に，銅試片と白金対極の間に矩形波定電流を印加し，銅試片を微小分極させる。その電位応答から分極抵抗を求め，腐食速度を評価して，その値を混合溶液の酸化力の指標とした。

〔結果〕 混合溶液の硝酸塩濃度を変化させた際の結果をFig.1に示す。硝酸ナトリウム濃度が変化しても，酸化力の硫酸濃度に対する依存性はほぼ同じである。次に，硫酸濃度を55wt%及び85wt%に固定し，硝酸ナトリウム濃度を変化させて，酸化力を測定した結果をFig.2及びFig.3に示す。両者とも，硝酸ナトリウム濃度10^{-4} mol/l以上では，硝酸ナトリウム濃度と酸化力は線型な関係を示している。これは，Fig.1から推測できる硝酸ナトリウム濃度に対する酸化力の硫酸依存性の線型性を裏づけている。また，この関係を利用し，コローソメトリーにより，硝酸ナトリウム濃度の定量を行なうことも可能と思われる。

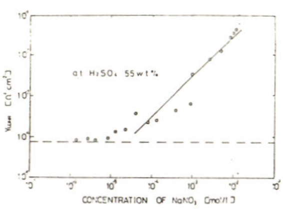


Fig.2 $NaNO_3$濃度とY_{CORR} (55wt%)

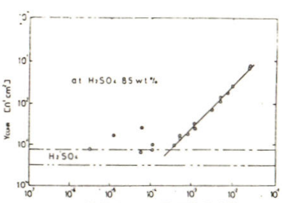


Fig.3 $NaNO_3$濃度とY_{CORR} (85wt%)

混合溶液を温度変化させた際の酸化力の測定結果をFig.4に示す。縦軸には，酸化力の指標Y_{CORR}の対数を取ったもの，横軸には絶対温度Tの逆数をとった。これから，Y_{CORR}の値により，銅試片と混合溶液の間で生じる反応の見かけの活性化エネルギーを評価すると，硫酸濃度55wt%では7.8 kcal，硫酸濃度85wt%では5.5kcalと異なり，この領域では異なる種による反応が進行するという，従来の知見とも一致している。

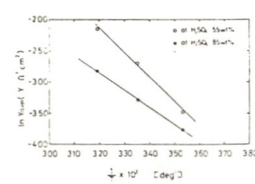


Fig.4 Y_{CORR}の温度変化

D111　コローソメトリーによる重クロム酸塩を含む硫酸溶液の酸化力の評価

横浜国立大学工学部　°武田周一　朝倉祝治

〔目的〕　重クロム酸塩を硫酸溶液に溶かした，いわゆるクロム混酸は，ガラス器具の洗浄によく用いられる。この溶液に対する研究は従来から行なわれているが，実際にこの溶液の持つ酸化力を評価したものはない。当研究室では，以前から，金属の腐食速度の測定から，金属試片の周囲の環境に関する情報を得る方法をコローソメトリーと呼び，その研究を行なっている。そこで，本研究は，コローソメトリーにより，クロム混酸の"実効的な"酸化力を評価する実験を行なった。

〔方法〕"実効的な"酸化力の評価は，重クロム酸ナトリウムを硫酸に溶かして作製したクロム混酸中に銅試片を浸漬させ，その腐食速度を測定して行なった。即ち，腐食速度が大きい程，酸化力も大きいものと評価した。腐食速度の測定には分極抵抗法を用いて行なった。

〔結果〕　クロム混酸中に浸漬した銅試片の分極抵抗値の逆数，即ち腐食速度に比例する値である Y_{CORR} を測定した結果をFig.1及びFig.2に示す。横軸には硫酸濃度を取った。クロム混酸の酸化力は硫酸濃度により変動するのが認められる。酸化力は硫酸濃度45wt%で極大となり，硫酸濃度80wt%で極小となる。これは，重クロム酸ナトリウムの濃度によらず，一定である。従来の研究によれば，低pHにおいて

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

の平衡が成り立つ。従って，水素イオン濃度の増加に従い，重クロム酸イオンが増加する。硫酸濃度45wt%における極大は，この化学種の存在に相当するものと考えられる。また，硫酸濃度が増加し続けると，

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2CrO_3 + H_2O$$

の反応により，無水クロム酸が生成する。さらに，水素イオン濃度が増加すれば，三クロム酸あるいは四クロム酸が生じる。このために，硫酸濃度80wt%で再び酸化力が増加するものと考えられる。

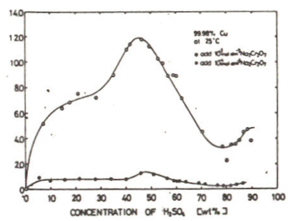


Fig.1　$10^{-3}M$ $Na_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ における Y_{CORR}

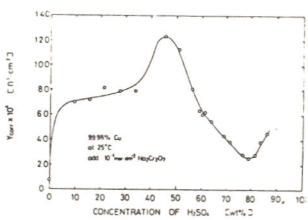


Fig.2　$10^{-1}M$ $Na_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ における Y_{CORR}

D112

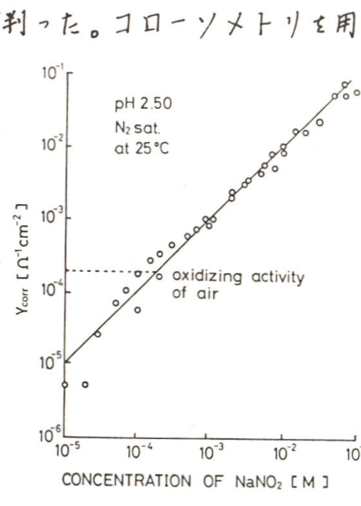
亜硝酸塩水溶液のコローソメトリによる研究

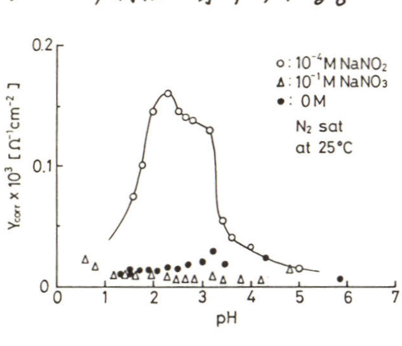
横浜国立大学工学部　○前原孝史，朝倉祝治

1. 目的　亜硝酸塩は生体に対して有害な作用を及ぼすといわれている。そこで、本研究では生体に対する有害性を酸化力の面から検討するため、亜硝酸塩水溶液の酸化力を銅に対する腐食作用より評価した。さらに、コローソメトリによる亜硝酸塩の分析の可能性についても検討した。

2. 方法　試料金属として純度99.98%の無酸素銅を用い、その腐食速度を矩形波分極法より求めた分極コンダクタンスY_{corr}で評価した。なお、水溶液のpHの調整は硫酸または水酸化ナトリウムを用いて行なった。

3. 結果　前年度本会で発表したように、ボルタンメトリから亜硝酸塩水溶液中の酸化性物質を検出することはできなかった。しかし、コローソメトリより亜硝酸塩の酸性水溶液は酸化力を有することが見い出された。Fig. 1 に示すように、pH 2.5 で亜硝酸塩水溶液中における銅の腐食速度は極大値を示した。これに比べて硝酸塩水溶液は銅に対してほとんど腐食作用を示さなかった。亜硝酸塩水溶液が酸性で強い腐食作用を示すのは、水素イオンとの反応により亜硝酸を生成するためと考えられる。また、腐食速度がpH 2.5で極大値を示すのは、亜硝酸の分解により亜硝酸が減少するためではないことが種々の実験より結論された。銅に対する亜硝酸塩の腐食作用を空気のそれと比較するとFig. 2 のようになる。これより、水溶液中において空気の酸化力と等しい酸化力を有する亜硝酸塩の濃度を評価でき、pH 1~5の水溶液中では空気の酸化力が10^{-4} M程度の亜硝酸塩の酸化力に相等すると考えられる。また、pHを2.50に保った水溶液中で銅の腐食速度と亜硝酸塩濃度の間にはFig. 3 のように10^{-5}~10^{-1} Mの範囲で良い直線性が得られた。したがって、銅の腐食速度から亜硝酸塩濃度を評価することも充分可能であることが判った。コローソメトリを用いて分析を行なう場合、分極コンダクタンス測定が簡便に連続的に行なえるだけでなく腐食減量より積算値が求められるという利点が挙げられる。





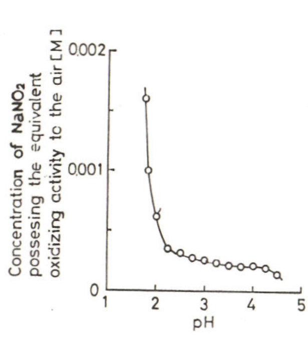


Fig. 1　亜硝酸塩および硝酸塩の水溶液中における銅の分極コンダクタンス

Fig. 2　水溶液中において空気と同等の酸化力を有する亜硝酸塩の濃度

Fig. 3　銅の分極コンダクタンスと亜硝酸塩濃度の関係

D113

中心金属置換クロロフィルa類の分光電気化学特性

東京大学工学部　渡辺 正・小尾直紀・本多健一

1 目的　光合成の光反応に関与するクロロフィル(Chl)類はすべてMg錯体であるが，他と比べてMg錯体がどのような特徴を持つかを，各種金属(Me)-Chl aの酸化還元電位，吸収発光特性，酸化還元に付随する吸収スペクトル変化の測定により比較検討した。

2 方法　Me-Chl aは今井らの方法[1]に準じて合成し，TLCで純度80%以上と判断されるものを電気化学測定に供した。酸化還元電位の測定は常法により，電位はフェロセンを基準物質としてSCEに換算した。酸化還元に伴うスペクトル変化の測定には，Pt網を作用極とした凍結排気のできる光透過型薄層セル（液層厚160μ）を用いた。

3 結果　Me-Chl aは，Me＝Cd^{2+}, Sn^{4+}の場合は合成不能，またMe＝Ni^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, VO^{2+}では合成が確認できなかったが，Me＝Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}, Ag^{2+}, Hg^{2+}について良好な生成物を得た。これらは1段ないし2段の可逆な酸化還元波を与え，結果をまとめて図1に示す。E_1^{red}とE_1^{ox}については，Me-TPPまたはMe-OEPの報告値と良い相関がある。励起時の電子放出準位にほぼ対応するE_1^{red}値は，Chl aとZn-Chl aで最も卑である。図でChl aからPd-Chl aまでの錯体（Type I）では，酸化・還元とも1段目と2段目の電位差（ΔE）が0.3～0.4 V程度であり，Me-ポルフィリン類について集積されている知見を援用すると，これは配位子のクロリン環の電子授受を反映すると考えられる。またこの錯体群では，E_1^{red}とE_1^{ox}が中心金属の電気陰性度とよく相関する。他方，Ag-とCo-Chl a（Type II）ではΔEが0.6～0.8 Vと大きく，中心金属イオンの酸化還元が示唆される。この差異を，電解時の吸収スペクトル変化から検討した。Type Iの錯体では，酸化・還元に際してQ帯，Soret帯とも吸収強度が大きく低下し，500nm付近の吸光度が増加した。これに対してType IIのCo-Chl aの一電子酸化・還元では，主吸収帯の強度はむしろ増大し，若干の波長シフトはあるがスペクトル全体の形状はあまり変化しない。この挙動はCo^{2+}の酸化還元を反映するものと推定した。なお二電子還元においてはType Iに似た吸収変化がみられる。

Me-Chl aのQ帯のピークはHg錯体で最も長波長にあり，Chl aがこれに次ぐ。また蛍光強度はChl a ≃ Zn-Chl a > Pheo a ≫ Pd-Chl aの順で，Me＝Cu^{2+}, Co^{2+}, Ag^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}については全く蛍光がみられない。

以上より，励起時の還元力，吸収波長域の広さ，三重項の生成しにくさ等の点でMg錯体が他のMe-Chl aに比べて有利であると定性的に結論できよう。

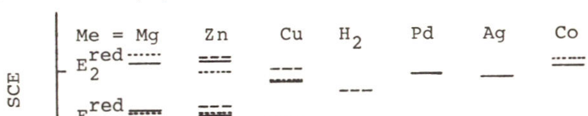


Fig.1. Redox Potentials of Me-Chl a's in DMF (—), Butyronitrile (--------), and Acetonitrile (———).

1) 今井他，電化第47回大会(1980) D227

D114

mediatorで被覆したカーボン電極における ヘムタンパクの電極反応

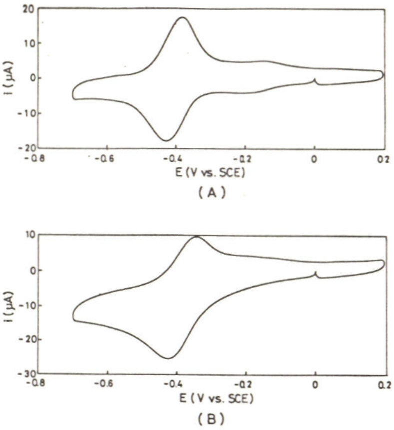
横浜国立大学工学部　小川義明、仁木克己

〈目的〉　裸の電極上でのチトクロムCの電極反応は不可逆である。しかしながら、スズをドープした酸化インジウム電極や4,4′-ビピリジンで修飾した金電極上では、チトクロムCは可逆的な電子移動を示すと報告されている。Ansonらは大環状化合物がstress-annealed pyrolytic graphite電極上に強く吸着することを示した。本研究ではこの性質に着目し、種々の色素のstress-annealed pyrolytic graphite電極上への固定化を試み、固定化した物質の電気化学的挙動及びこれらの電極上でのチトクロムCの電極反応を検討することを目的とした。

〈方法〉　用いた色素は1-methoxy-5-methylphenazinium methylsulfate (1-methoxy PMS)、4,4′-ビピリジン、2,2′-ビピリジン、メチルビオロゲンである。これらの物質の希薄溶液に電極を浸漬し、不可逆吸着によって色素を電極上に固定化させた。すべての測定は⅓Mリン酸緩衝溶液(pH7.0)を支持電解質、参照電極にSCE、25℃で行なった。固定化の有無及びチトクロムCの電極反応をサイクリックボルタンメトリーで検討した。

〈結果〉　1-methoxy PMSの+0.2〜-0.7Vのボルタモグラムは、-0.15Vを中心とした非対称のピークと-0.40Vを中心とした対称形の波の2対のピークを示した。1-methoxy PMSで修飾した電極によるボルタモグラムは中心電位-0.40Vに吸着ピークが観測される。このピーク電流は数回測定しても一定しており、1-methoxy PMSが完全に電極上に固定化されたことを示している。4,4′-ビピリジンで修飾した電極による緩衝溶液中でのボルタモグラムには-1.04Vに還元ピークが現われる。このピークは4,4′-ビピリジン溶液中で観測したものと一致しており、固定化されたことがわかった。同様な挙動が2,2′-ビピリジンについても認められた。

4,4′-ビピリジンで修飾した電極によるチトクロムC溶液のサイクリックボルタンメトリーでは、4,4′-ビピリジンの吸着ピークの他に-0.43VにチトクロムCの還元ピークが現われる。また1-methoxy PMS修飾電極の場合には、4,4′-ビピリジン修飾電極の時と同じ電位に、1-methoxy PMS吸着ピークに重畳した形でチトクロムCの還元ピークおよび酸化ピークが現われる。固定化した1-methoxy PMSは、stress-annealed pyrolytic graphite電極とチトクロムCとの間の電子授受に関してmediatorとして働くことがわかった。尚、2,2′-ビピリジンおよびメチルビオロゲンを吸着させた電極の場合は明確な結果が得られなかった。



Cyclic voltammograms of 1/3M phosphate buffer(A) and of 1mM cytochrome c in 1/3M phosphate buffer(B), at 1-methoxy PMS modified stress-anneald pyrolytic graphite electrode. scan rate 150 mV·s^{-1}.

D 115　生体関連物質固定化粒子の荷電変化と電気泳動速度

東芝総合研究所　小山昌夫　佐藤祐一
東工大資源化学研究所　鈴木周一
筑波大物質工学系　相沢益男

目的　最近酵素あるいは抗体等の優れた分子識別機能を利用して新しい計測システムを開発する研究が活発に行われている。既に演者らは応答速度の非常に速い酵素センサーを開発し、血清測定システムに導入した[1]。次いで、抗体固定化高分子微粒子の抗原抗体反応前後における荷電変化に着目した新しい免疫測定法の可能性を提案した[2]。ところで、抗体固定化粒子の荷電変化は電気泳動法によって容易に測定できることは前報で明らかにした。本報では等電点の異るタンパク質を高分子微粒子表面に固定化しそれぞれの電気泳動速度におよぼすpHの効果から、粒子表面タンパク質の荷電層の特性を明らかにした。

方法　カルボキシル基を有する高分子微粒子(-COOH基含量2×10^{-2}meq/g wet粒子)をpH3のHCl溶液に分散後、1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンおよび1-シクロヘキシル-3-(2-モルフォリノエチル)カルボジイミドメソ-P-トルエンスルフォネートを加え、室温で反応させた。この粒子をさらにグルタルアルデヒド溶液(pH7.6)中で処理した後、pH7.6の緩衝液中に溶解させた抗ヒト血清アルブミン(AHSA)、ヒト血清アルブミン(HSA)、ウシ血清アルブミン(BSA)または、リゾチーム(Lysz)と接触させ固定化を行なった。高分子微粒子上への各タンパク質の固定化量はそれぞれAHSA 3.6, HSA 14.7, BSA 11.8, Lysz 10.2 (mg/g wet粒子)であった。電気泳動速度測定は石英セル(内側 70×23×1mm)を用い、白金極間に5.3V/cmの直流を印加し室温においてpH5-10の緩衝液中で行なった。

結果　種々のタンパク質固定化粒子の電気泳動速度のpH変化による結果を図1に示す。固定化担体に用いた高分子微粒子(-COOH含有)はpH5~10で⊕極に泳動し、このpH領域では負に荷電していることが明らかである。一方、共有結合によって表面にタンパク質を固定化した粒子は著しく異なる泳動特性を示した。タンパク質固定化粒子の泳動は、低いpH領域では⊖極方向であるが、あるpH以上では⊕極方向となった。粒子の泳動方向の逆転が起るpHと固定化されたタンパク質固有の等電点との関係を調べると、図2の様な直線関係が得られた。以上の結果にもとづき、タンパク質固定化粒子の荷電特性を解析するとともに、免疫測定法を構成する基礎的知見を得ることができた。

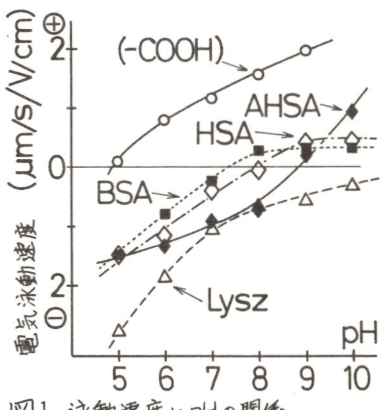


図1　泳動速度とpHの関係

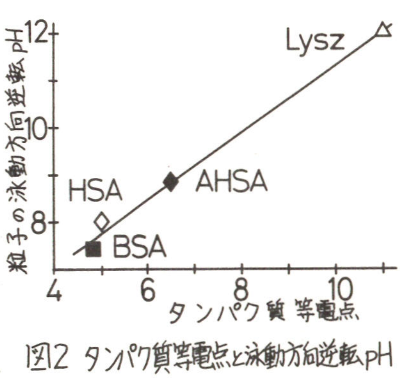


図2　タンパク質等電点と泳動方向逆転pH

1) M.KOYAMA,Y.SATO,M.AIZAWA and S.SUZUKI, Anal.Chim.Acta 116, 307 (1980)

2) 小山、佐藤、相沢、鈴木　日本化学会第42年会(仙台)予稿集II P388(1980)
電気化学協会秋季大会予稿集、P135(1980)

D116　カエルの表皮を用いるナトリウムイオンセンサ

東京工業大学・資源化学研究所

○軽部征夫，岡田正，鈴木周一

1．目的　演者らは酵素や微生物などを用いる生物電気化学センサに関する一連の研究を行なっている。[1,2] 今回は、生体膜の有する特定物質の識別機能に着目し、ナトリウムイオン輸送機能をもつカエルの表皮を用いた新しいナトリウムイオン計測システムを考えるに至った。

2．方法　カエルとして、アマガエル(*Hyla arborea japonica*)を用いて、常法により表皮をはく離し、生理的食塩水(0.75% NaCl)で十分洗浄し、冷所(5℃)に保存した。この生体膜を孔径8 mmのH型ガラスセルの中間に装着した。両室に各々所定濃度のKCl溶液4 mlを加えた。膜電位の測定は、2本の銀－塩化銀電極を用い、これを両室に挿入し、エレクトロメーターを用いて行なった。なお、測定中は試料液を20℃に保ち、撹拌下(300 r.p.m.)で実験を行なった。

3．結果　このセルの左室に16 mM KCl溶液を、右室に32 mM KCl溶液を入れ、カエルの表皮の外面を左室に内面側を右室になるように装着し膜電位を測定したところ、膜電位は12.3 mVであった。次に左室に10 mM NaClを添加したところ負方向に4 mV変化した。このシステムのNaClに対する応答性を図-1に示す。この電位変化は、添加するNaCl濃度に依存し、それぞれ20秒以内に定常電位が得られ、きわめて短時間でナトリウムイオン濃度を測定することができた。このシステムで測定可能なナトリウムイオンの濃度範囲は、0-15 mMであった。ナトリウムイオンに対する応答性は、KCl溶液の濃度差が、それぞれ16と32 mMの場合が最適であった。また測定の最適条件について検討したところ、pH 7.0まではpHの上昇とともに応答電位が大きくなったが、pH 7.0以上では、急激に応答電位差の減少が認められた。カエルの上皮を用いるナトリウムイオン計測は、重金属イオン(Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+})によって阻害されるが、10 mMのメルカプトエタノールを試料液中に添加するとナトリウムイオン輸送機能が回復することが認められた。このシステムは、ナトリウムイオンの測定に繰り返し使用できることが示された。なお、0.05%グルタルアルデヒドで上皮を処理(20℃　10分)すると、このシステムの再使用性を向上させることが可能であった。本研究により生体膜及び生体組織を用いる新しい組織センサの開発が可能であることが示された。

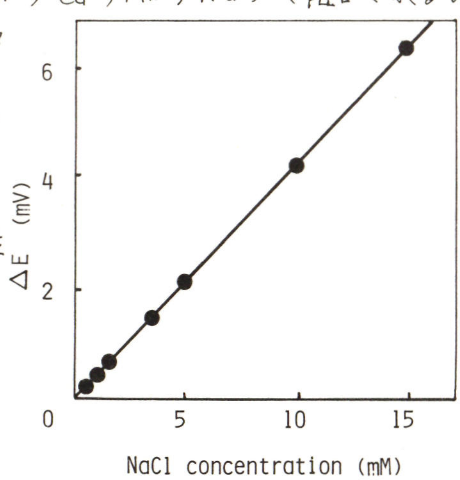


Figure 1. Calibration plots for the sensor

1. I.Karube, I.Hara, I.Sato and S.Suzuki, Anal.Chim.Acta, 106, 243(1979)
2. I.Karube, S.Mituda and S.Suzuki, Eur.J.Appl.Microbiol.Biotechnol., 7, 343(1979)

D 117

固定化藻類を用いた光化学電池

東京工業大学 資源化学研究所　○萱野啓道，松永是，軽部征夫，鈴木周一

1．演者らは，固定化微生物を用いる光化学燃料電池に関する一連の研究を行なっている。すでに，固定化葉緑体－水素産生菌を用いる電池[1]，固定化らん藻を用いる電池[2]について報告した。今回は，固定化葉緑体の代わりに固定化緑藻を用い，これを固定化水素産生菌，湿式水素－酸素型燃料電池と組み合わせ固定化微生物を用いる光化学燃料電池の安定化を試みた。

2．リン酸緩衝液（pH 8.0，0.1 M）5 ml に十分洗浄した緑藻 Chlorella vulgaris 142 mg dry cell（全クロロフィル含量 2.5 mg）を懸濁させ，50°C の寒天溶液 5 ml と混合したのち急冷して固定化緑藻ゲルを調製した。同様の方法で水素産生菌 Clostridium butyricum（2 g wet cell）も固定化した。これらのゲルをそれぞれ 2 mm 角に細断し，固定化緑藻ゲルと固定化水素産生菌ゲルを別々のリアクターに入れた。また，白金黒アノード（10 cm × 50 cm），多孔性炭素カソード（150 cm^3）およびアニオン交換膜からなる水素－酸素型燃料電池を製作し，カソード室には空気を移送した。このシステムにおいて，800 μM の NADP と 10 mM の $NaHCO_3$ を含有する 0.1 M リン酸緩衝液（pH 8.0）を固定化緑藻リアクター，固定化水素産生菌リアクター，燃料電池のアノード室（気密性）の順にポンプで連続的に移送するとともに窒素ガスで系内の溶存酸素を除去した。また，固定化緑藻リアクター内に窒素を移送し生成する酸素を除去した。このリアクターに光を照射し，燃料電池で得られる光応答電流を測定した。

3．Ch. vulgaris は光照射下，緩衝液中で酸素を生成するとともに NADP を還元して NADPH とした。さらに，Cl. butyricum のヒドロゲナーゼの作用で NADPH から水素を生成した。そこでこれらの系を組み合わせて，固定化 Ch. vulgaris（全クロロフィル含量 0.125 mg）－NADP－Cl. butyricum（湿菌体 5 mg）系に 3000 lux の光を照射したところ，図1に示すように 0.29－1.34 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot (mg 全クロロフィル)^{-1}$ の水素が 6 日間にわたり連続的に生成した。一方，これらのうちのいずれかを欠く系では水素の生成がほとんど認められなかった。

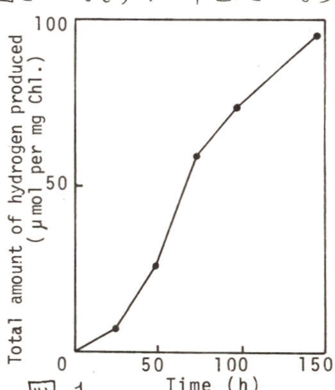


図 1.

このように，固定化 Ch. vulgaris－NADP－Cl. butyricum 系が光エネルギーを利用し，水を電子供与体として水素を生成し得ることが明らかとなったので，生成する水素を湿式水素－酸素型燃料電池に適用した。約 0.1 mA の光応答電流が 7 日間にわたって得られた。

すなわち固定化緑藻－NADP－Cl. butyricum を用いる新しい光エネルギー変換システムを確立することができた。

1) H. Kayano, T. Matsunaga, I. Karube, and S. Suzuki, Biotechnol. Bioeng.（in press）

2) H. Kayano, I. Karube, T. Matsunaga, S. Suzuki, and O. Nakayama, Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.（in press）

D118

免疫センサー：抗体膜における特異吸着と非特異吸着

(筑波大物質工学)○相澤益男，(東工大資源研)市村裕・鈴木周一

1. 抗体のすぐれた分子識別機能を利用したバイオセンサーは，免疫センサー（Immunosensor）と呼ばれ，選択的超微量計測用デバイスとして注目されている。とくに酵素の化学増巾機能を併せて利用した免疫センサー（酵素免疫センサー）は，非常に高感度の計測を行えることが示されている。

ところで免疫センサーには抗体を固定化した膜が用いられるが，センサーの検出感度および選択性は，この膜の特性に著しく影響される。抗体は本来対応する抗原を識別し，選択的に複合体を形成するが，抗体膜における非特異吸着の効果を無視することができない。本報では，酵素免疫センサの抗体膜における非特異吸着を検討し，その抑制方法を示す。

2. 抗体膜は，トリアセチルセルロース，1，8－ジアミノ－4－アミノメチルオクタン，グルタルアルデヒドのジクロロメタン溶液をガラス板に展開・乾燥した膜担体を，グルタルアルデヒドで処理後，抗体溶液に浸漬して調製した。抗体の酵素標識はグルタルアルデヒド法によって行った。酵素免疫センサーは，既報の通り[1]，クラーク型膜式酸素電極の酸素透過性膜に抗体膜を密着する方式でつくられた。なお標識酵素はカタラーゼである。

3. サンドウィッチ法酵素免疫測定においては，抗体膜と被測定抗原を反応させ，次いで酵素標識抗体との反応を行う。ここで酵素標識抗体が非特異的に抗体膜に吸着すれば，測定値に著しい影響をおよぼす。事実，ヒトIgG抗体固定化膜にはカタラーゼ標識抗体の非特異的吸着が認められた。抗体膜における非特異吸着には種々の要因が考えられるので，それぞれについて検討した。まず抗体膜の未反応アルデヒドを，$NaBH_4$で還元するか，エタノールアミンあるいはグリシンなどで処理したが，酵素標識抗体の吸着を抑制することはできなかった。次いで抗体膜に吸着し得る血清タンパク質を徹底的に吸着させ，酵素標識抗体の吸着を抑制させようと考えた。ウシ血清アルブミン（BSA）およびウサギ正常血清と種々の条件で抗体膜を処理した結果，酵素標識抗体の吸着は顕著に減少した。さらに反応後の抗体膜の洗浄効果が著しいことが認められ，表に示すように5% NaCl 洗浄によってもっとも良い結果が得られた。以上の方法によって，非特異吸着を抑制することができた。

表　抗体膜における酵素抗体の非特異吸着

抗体膜の前処理および洗浄法		相対的非特異吸着量
前処理なし		100%
10% BSA*, 1/10ウサギ正常血清 前処理,	50mMリン酸緩衝液洗浄	20－25%
〃	1% Tween 80*2 洗浄	20－25%
〃	1% NaCl 洗浄	15－20%
〃	5% NaCl 洗浄	5－10%

* BSA：ウシ血清アルブミン，*2 Tween 80：界面活性剤

1) M. Aizawa, A. Morioka, S. Suzuki, Anal. Chim. Acta, 115 (1980) 61－67.

S 1 IMMUNOASSAY BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Kenneth Wehmeyer, H. Brian Halsall, and William R. Heineman

Department of Chemistry, University of Cincinnati
Cincinnati, Ohio 45221, U.S.A.

An immunoassay technique using voltammetry as the method of detection has been demonstrated. The voltammetric immunoassay (VIA) is based on the competition of antigen with electrochemically labelled antigen for binding sites on a selective antibody. To demonstrate the technique estriol was chosen as a model system and was labelled in the 2 and 4 positions with nitro groups. Differential pulse polarography (DPP) showed estriol to be electroinactive in the potential range -0.10 V to -1.00 V vs. Ag/AgCl. At similar concentrations (μM), 2,4-dinitroestriol was electroactive, with a wave centered at -0.550 V vs. Ag/AgCl. The peak current was linear with concentration over the range 0.17 μg/ml to 4 μg/ml. The addition of aliquots of α-estriol IgG reduced peak current for the reduction of dinitroestriol proportionately, indicating binding of the ligand to specific antibody (Figure I). Subsequent addition of unlabelled estriol resulted in incremental increases in peak reduction current indicating competitive and reversible binding of the two ligands for the antibody. No reactions were seen with nonspecific IgG. A plot of peak current vs. concentration of unlabelled estriol was linear over the range .75 μg/ml to 6 μg/ml (Figure II). A particular advantage of the method is that quantitative analysis does not require separation of bound from free antigen, since the bound antigen does not give a reduction signal in the potential range used.

Figure I

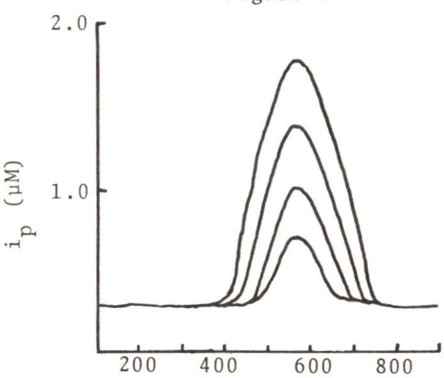
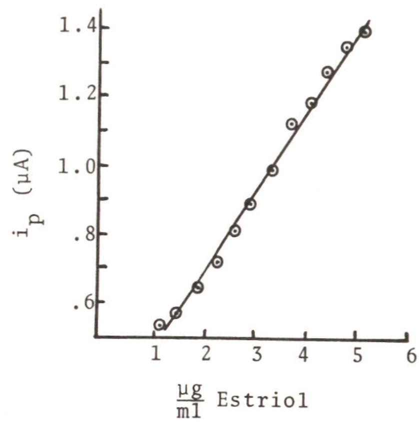


Figure II



D201

電気化学リアクターのエネルギー解析

(京都大学工学部) 吉澤四郎，○F.R. Foulkes (京都大学教養部) 伊藤靖彦

1. 目的

工業電解槽や大型電池などの電気化学リアクター中でのエネルギー流れを詳細に把握することは，リアクター内部での温度制御やエネルギー変換効率の向上といった観点からきわめて重要である。たとえば，生産性の向上をはかるあまりに電流密度を極端に大きくすると，ジュール熱などの放散が追いつかなくなって，電極，電解液，隔膜などでの温度上昇がはげしくなり，電槽材料の破損や電解液の沸騰などといったトラブルにもつながりかねない。また，逆に，電極反応自体が吸熱をともなって進行するような場合には，適切な熱供給に対する配慮を怠ると，電極近傍で温度が下り，端子電圧が増大したり，あるいは特に溶融塩系のような場合には，浴の凝固を引き起こす，といったこともあり得る。これらの因子のからみ合いを明確に把握，表現して，リアクター中でのエネルギー流れを定量化していけば温度制御の基礎が得られるばかりでなく，エネルギー変換効率向上もこれをもとにしてその方策を講じることができる。

2. 方法

非平衡熱力学の助けを借りて定常通電時における温度分布をあらわす基礎方程式を導き，これに単極反応ペルチェ熱の概念を組合せて，リアクター中のエネルギー流れについての解を得る。その結果を 2，3 の実例にあてはめて解析を試みる。

3. 結果

定常通電時における温度分布は次の方程式であらわされる。

$$\nabla(k\nabla T) + \rho i^2 - i\chi\nabla T = 0$$

但し， i ： 電流密度 [$A\cdot cm^{-2}$]　　k ： 熱伝導率 [$J\cdot cm^{-1}\cdot sec^{-1}\cdot K^{-1}$]

ρ ： 比抵抗 [$\Omega\,cm$]　　χ ： Thomson 係数 [$V\cdot K^{-1}$]

これを長さ $2l$ の一次元リアクターに適用してみると，陰極および陽極での熱の出入りは次式であたえられる。(詳細については発表の際に述べる予定である。)

$$\begin{cases} X_l^{\swarrow} = \frac{i}{F}\Psi_l^{\swarrow} - \eta_l i - \rho i^2 l & \text{(陰極)} \\ X_{-l}^{\swarrow} = \frac{i}{F}\Psi_{-l}^{\swarrow} - \eta_{-l} i - \rho i^2 l & \text{(陽極)} \end{cases}$$

D 202　鉄イオンの酸化還元系を含む電気、熱併用ハイブリッド法水電解水素製造プロセスの研究

京都大学工学部

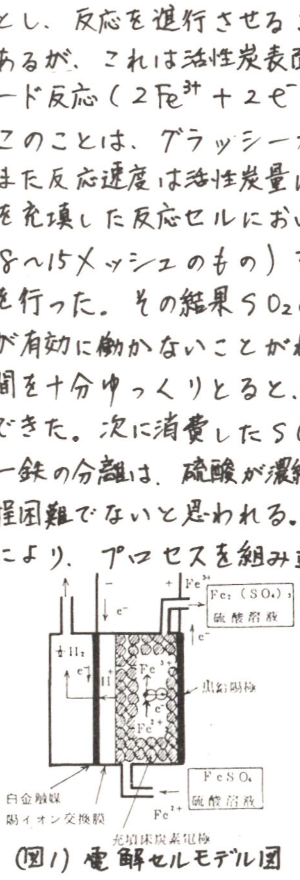
竹原善一郎，°野上光造，吉澤四郎

＜目的＞

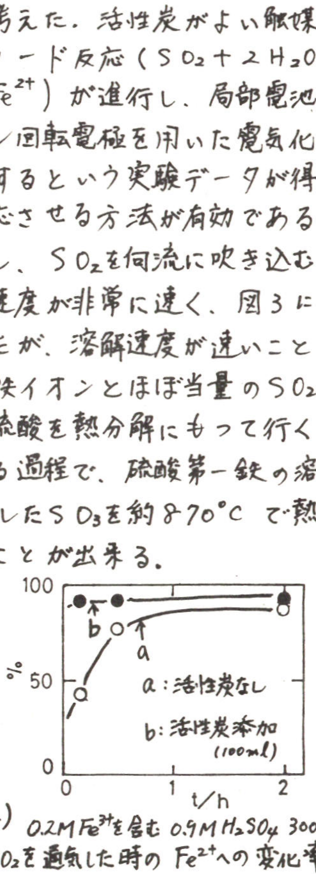
電気と熱のエネルギーを併用利用し、効率よくこれらのエネルギーを水素の形態で貯蔵する目的で、900°Cの熱エネルギーが利用できることを念頭に置き、鉄の酸化還元系を、電解の陽極反応に導入したハイブリッドプロセスを検討した。すなわち、電解槽で硫酸第一鉄水溶液から水素と硫酸第二鉄水溶液を得、後者をSO_2で還元し、生成した硫酸を、SO_3の熱分解により、SO_2と酸素に戻す各過程を考察した。

＜結果＞

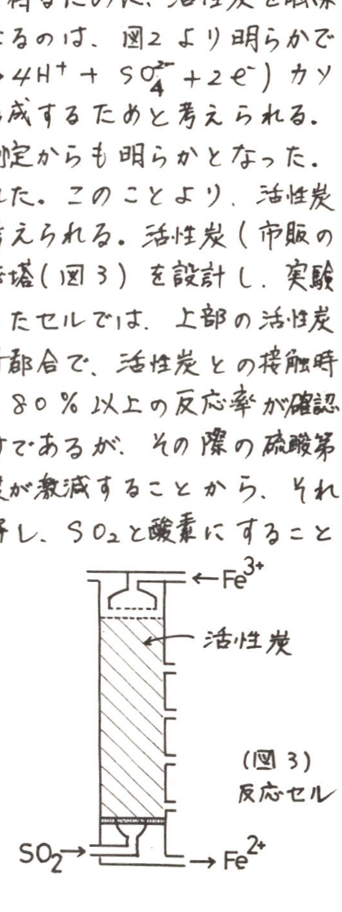
電解については、陰極、陽極、それぞれの研究から、陰極にはイオン交換膜上に白金黒を無電解メッキしたものを用い、陽極にはグラファイト充填床電極を用いて、電解液を下から上に流す方法が最適であると思われる。(図1) 次に、3価鉄イオンをSO_2で還元する反応について検討した。この反応は熱力学的に、十分進行するものと考えられるが、高い反応率を 速い反応速度、すなわち、電解速度に見合う速度で得るために、活性炭を触媒とし、反応を進行させることを考えた。活性炭がよい触媒となるのは、図2より明らかであるが、これは活性炭表面でアノード反応（$SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$）カソード反応（$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}$）が進行し、局部電池を形成するためと考えられる。このことは、グラッシーカーボン回転電極を用いた電気化学測定からも明らかとなった。また反応速度は活性炭量に比例するという実験データが得られた。このことより、活性炭を充填した反応セルにおいて反応させる方法が有効であると考えられる。活性炭（市販の8～15メッシュのもの）を充填し、SO_2を向流に吹き込む反応塔(図3) を設計し、実験を行った。その結果SO_2の溶解速度が非常に速く、図3に示したセルでは、上部の活性炭が有効に働かないことがわかったが、溶解速度が速いことは好都合で、活性炭との接触時間を十分ゆっくりとると、3価鉄イオンとほぼ当量のSO_2で、80％以上の反応率が確認できた。次に消費したSO_2分の硫酸を熱分解にもって行くわけであるが、その際の硫酸第一鉄の分離は、硫酸が濃縮される過程で、硫酸第一鉄の溶解度が激減することから、それ程困難でないと思われる。留出したSO_3を約870°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出来る。



(図1) 電解セルモデル図



(図2) 0.2M Fe^{3+}を含む 0.9M H_2SO_4 300ml 中へSO_2を通気した時の Fe^{2+}への変化率



(図3) 反応セル

D 203

銅を用いた水分解水素製造ハイブリッド・サイクル

東京大学工学部　○押尾憲一，水崎純一郎，山内繁，笛木和雄

1）目的　熱化学水素製造法の1つにGA法があるが，このサイクルではHIとH_2SO_4の分離及びHIを分解してH_2とI_2を得るプロセスが困難なポイントとなっている。そこで私たちはこの点を解決する"Cuを用いたハイブリッド・サイクル"を提案してその可能性を実証する

2）方法　HIとH_2SO_4の混酸中でI^-とだけ反応するものとしてはCu，Hg，Ag等が挙げられるが，環境保全，工業材料という観点からしてCuを選びサイクルを構成した。

$$
\begin{cases}
(1) & 2H_2O + SO_2 + I_2 \longrightarrow 2HI + H_2SO_4 \\
(2) & 2HI + 2Cu \xrightarrow{(H_2SO_4)} 2CuI + H_2 \\
(3) & 2CuI \xrightarrow{\Delta E} 2Cu + I_2 \\
(4) & H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2
\end{cases}
$$

反応(2)は次の様な2つの反応から成立しているので，理論的には電池が構成できることになる。　E/mV vs NHE

$$
\begin{cases}
(a) & Cu + I^- \longrightarrow CuI + e \quad -185.2 \\
(b) & H^+ + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 \quad 0
\end{cases}
$$

(3)はCuIの溶融塩電解である。私たちは反応(2)を電気化学反応としてとらえ，アノード反応(a)に着目して定電位電解法を中心に反応の解析をすすめた。HI，H_2SO_4の試薬は市販特級のものを，CuはJIS規格の一般的なものを用いた。参照電極はSCEを，対極としてはPt板を用いた。電解槽は塩化ビニル製である。

3）結果　2 mol/l HI + 1 mol/l H_2SO_4の混酸溶液中で定電位電解を行ない，得られたi_{anode} − E 分極曲線の経時変化を図1に示す。電位が−30 mV以上ではCu表面には白色沈殿状のCuIが生成する。これはCu表面には非密着性で，水で容易に流し落とせ，下からは金属光沢をもった銅表面が現われる。このサンプルを再び電解すると前回と同じ電流の経時変化を観測できる。このことからCu表面にジェット水流等を吹きつけ，CuI沈殿を除去し，拡散層を薄くすれば大電流が得られることになる。実際，E = −9 mV vs NHE で，電流密度 230 mA/cm² を得た。生成物はX線回折の結果，γ-CuIであることがわかった。
CuIの溶融塩電解の結果は図2に示す。

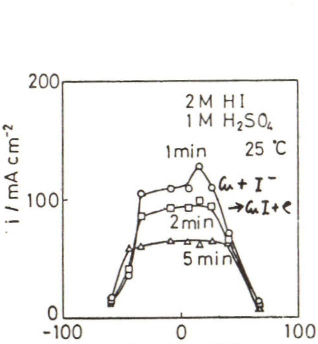


図1

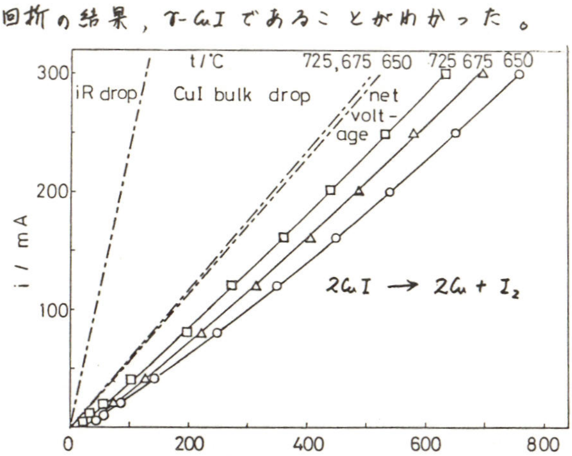


図2

D 204

リン酸中での光化学反応による HI の生成

横浜国立大学・工学部　神谷信行，南部博昭，浅野直樹
太田時男

1. 目的

熱化学法で水を分解して水素と酸素を得る方法の1つとして，先に硫酸水溶液中での Fe^{2+} − I_2 系光化学反応を用いたシステムについて調べてきたが，HI をできるだけ水分の少い状態で得るために市販濃リン酸中での反応について調べた。$Fe_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 + \frac{3}{2}I_2 \longrightarrow 3FePO_4 + 3HI$　(1)，$3FePO_4 + 3H_2O \longrightarrow Fe_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 + \frac{3}{2}O_2$　(2)，$3HI \longrightarrow \frac{3}{2}H_2 + \frac{3}{2}I_2$　(3)

2. 実験

市販85%リン酸中に I_2，$Fe_3(PO_4)_2$ を溶解し，厚さ1mmの石英製フローセルに入れ，光照射を行ない，石英セルを通過した光を分光分析し，I_2 の定量を行い，光化学反応の反応速度，反応率を求めた。光源としては1KWキセノンランプを用い，フレネルレンズを使って集光し，光強度を1W/cm²〜3W/cm² まで変化させた。

3. 結果

$FeSO_4$ と I_2 を混合し，リン酸とともにトラップ付ガラス管に入れ，光を照射しながら加熱すると，I_2 は次第に反応し，一部は昇華し，HI とともにトラップされる。反応液は次第に無色になり，Fe^{3+} が生成された。HI の量は Fe^{3+} に対して約1/5で，この場合，生成した HI の一部は SO_4^{2-} と反応して S や他のものになっていると思われる。$FeSO_4$ の反応率は65%で，加える I_2 を増加すればほぼ100%進むものと思われる。$FeSO_4$ のかわりに $Fe_3(PO_4)_2$ を使用した場合は反応がかなり遅くなるが，HI の生成と Fe^{3+} は定量的に進んで，反応に対する温度の影響，光強度の影響を図1，2に示した。硫酸溶液の場合と同様，温度上昇とともに初期反応速度は大きくなるが，反応が定常状態に達する時の反応率は低くなる。これは(1)の反応の逆反応が温度上昇にともない大きくなるためで，光化学反応の活性化エネルギーは約7kcal/mol となっている。光強度の上昇にともない，反応速度，反応率とも大きくなっており，光化学反応速度におよぼす光強度の影響は1次に比例している。Fe^{3+}/Fe^{2+}，I_3^-/I^- の E_0 はそれぞれ 0.400V vs NHE，0.230V で光化学反応により約8〜10 kcal/mol の変化が期待される。又リン酸中での Fe^{3+}/Fe^{2+} 電極反応は可逆的で速く進行するため HI の生成は I_2 の供給，Fe^{3+} の還元を連続的に行うことにより容易に行われるものと思われる。

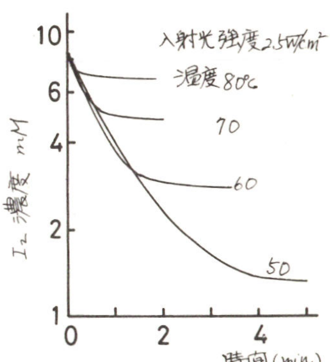


図1 光化学反応に対する温度の影響

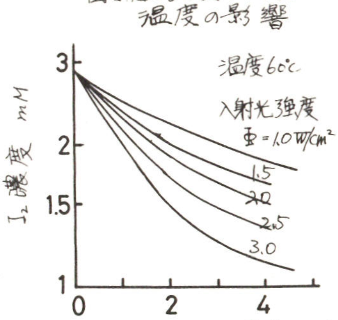


図2 光強度の影響

D205

$LaNi_5$蒸着膜－水素系の電気的性質

大阪大学工学部　°仁木憲一，足立吟也，塩川二朗

1．目的．近年、$LaNi_5H_x$を始めとする金属水素化物は、新しい水素貯蔵材料・エネルギー変換材料として注目され、それに関して多くの研究報告が行なわれている。しかし、これまではバルクの性質のみが注目され、薄膜化の試みはなされなかった。この薄膜化を行なうことによってバルクでは測定できなかった種々の性質が明らかになると思われる。本研究は、このような合金の薄膜を作製し、水素の吸収・脱離過程における電気抵抗の変化からその機構を明らかにすることを目的とする。

2．方法．フラッシュ蒸発による真空蒸着法を用い、$LaNi_5$を石英板上に蒸着した。直流四端子法によって、種々の水素雰囲気下（Vacuum ～ H_2 25 atm）における蒸着膜の電気抵抗の変化を測定した。

3．結果．水素加圧・真空排気によって$LaNi_5$蒸着膜の水素の吸収・脱離をくり返して膜の活性化を行なった後、水素の吸収・脱離過程における電気抵抗の変化を測定した。Fig．に、50℃において水素加圧（25 atm）・真空排気を行なった時の、蒸着膜の電気抵抗の経時変化を示す。膜の電気抵抗は、水素吸収過程においては、一旦増加した後、急激に減少し、また脱離過程においては、一旦減少した後、除々に増加した。このことより、$LaNi_5$蒸着膜の水素の吸収過程として次のような段階が考えられる。まず第一段階として、水素分子が解離し、水素アニオン(H^-)として溶解する。このとき金属中の伝導電子が奪われ、電気抵抗が増加する。次に第二段階として、溶解した水素アニオンと金属によって、良伝導性の金属水素化物が生成し、電気抵抗が減少する。水素脱離過程においては、溶解している水素アニオンが水素分子となって速やかに脱離し、その際伝導電子が増えるため電気抵抗が減少する。つづいて金属水素化物を形成していた水素が脱離し、電気抵抗は逆に増加するものと考えられる。

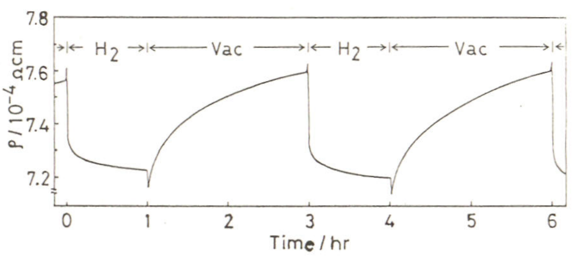


Fig. Effect of hydrogen absorption and desorption on electrical resistivity of $LaNi_5$ evaporated film at 50°C.

これらの$LaNi_5$蒸着膜の性質は薄膜特有のもので、$LaNi_5$金属バルクとは一部異なる。金属バルクは水素の吸収・脱離をくり返すとしだいに微粉化するが、これらの蒸着膜は、膜厚の大きいものを除いて、水素の吸収・脱離をくり返しても全く破壊されず、もとの形状を保っていた。水素の吸収・脱離（特に脱離）の速度はバルクに比べると遅く、また$LaNi_5$金属の圧力－組成等温線図に見られるような平衡水素圧（プラトー領域）は観測されなかった。

D206

非晶質シリコンの電解析出（II）

三重大・工　山本治　○武田保雄　菅野了次　沖林勝司

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非晶質シリコンは重要な位置を占めてきている。我々は、この非晶質シリコンを非水溶媒より電解析出によって得る研究を行ってきた。前回、エチルシリケート－酢酸溶液からの析出について報告した。今回、ケイフッ化アンモニウム（$(NH_4)_2SiF_6$）－ホルムアミド溶液から非晶質シリコンが析出するのを見い出し、その析出条件について検討した。

2．実験方法、黒鉛棒又はPt板をアノード、Ni板（表面積2.3cm²、厚さ0.1mm）をカソードに用いた。照合電極にAg－AgCl電極を随時使用した。電解液は、蒸留したホルムアミド（$HCONH_2$）にケイフッ化アンモニウム（$(NH_4)_2SiF_6$）を種々の比に混合したものを使用した。電流密度0.4mA～150mA、室温から75℃、30分～数時間の条件で電解を行った。マイクロ天秤より重量変化を測定し、数種の試料につき分析電顕による観測を行った。

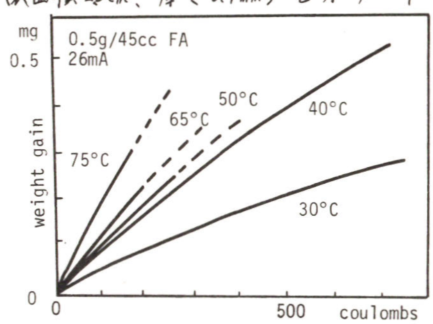


図1：析出における温度依存性

3．実験結果、$(NH_4)_2SiF_6$ 0.1g～2.0gを45cc $HCONH_2$に溶解させ上記の条件で電解を行うと、ブルーの膜がNi上に析出した。分析電顕及び赤外スペクトルの測定よりSiが析出している事があきらかとなった。図1には、析出量の温度依存性を示す。一例として図のような条件を示したが、他の濃度、電流密度においても似た傾向を示す。温度の高い程効率はよいが、50℃以上ではシリカゲルが析出したり、剥離したりする。40℃あたりで一番良いブルーの膜の析出を得た。濃度依存性を測定した場合、高濃度程よい効率を示すが、シリカゲルの析出がみられる様になる。（図2）、電流密度を変化させた場合を図3に示す。いずれの場合もSiの析出がみられるが、高い電流値では、表面の均一な膜が得られなかった。しかし、いずれの場合も、析出量が0.6mg以上（0.6μmの膜厚に対応）になるとSi膜が変色し良好な膜は得られなかった。

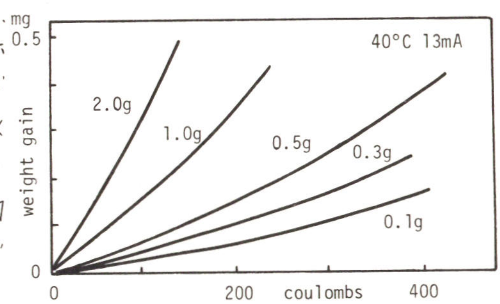


図2：析出における濃度依存性

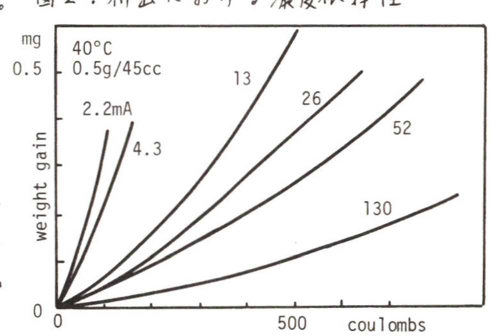


図3：析出における電流依存性

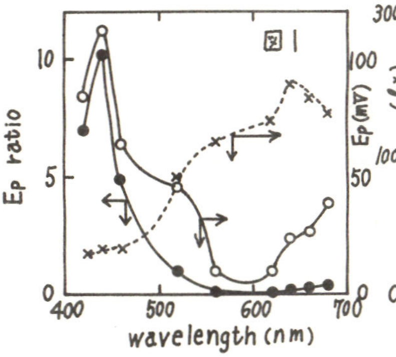
D 207　　　　クロロフィル電極を用いたサンドイッチ型湿式光電池

宇都宮大学工学部

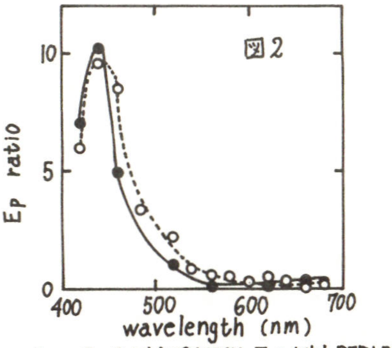
高橋不二雄，小森哲夫，佐藤健一，高石豊

目的．白金板にクロロフィルとリボフラビン四酪酸（ＲＴＢ）を被覆したサンドイッチ型光電池に光照射すると，電位が増加することは既に前大会で報告した。本報では，電極上にＲＴＢを使用した場合の波長特性について検討した。又電池特性の向上を期待して電解液中のレドックス化合物の検討，さらに電極上に被覆するアイリスキノン（ＩＱ）にかわってユビキノン（ＵＱ）やビタミンK_1（VK_1）を用いて光電圧，光電流を測定した。

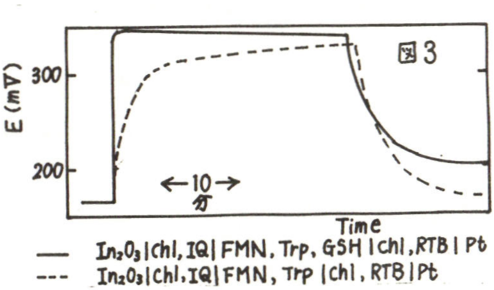
方法．電極は前報と同様５％SnO_2を含むIn_2O_3をガラス板に蒸着した$2^{cm}\times4^{cm}$の透明電極とＰｔ板を使用した。透明電極側には，0.03 μmol/cm²のクロロフィルにＩＱ，ＵＱ，VK_1等の混合物を被覆し，Ｐｔ板に等モルのクロロフィルとＲＴＢの混合物を被覆した。$2^{cm}\times2^{cm}$のパラフィルム（厚さ0.13 mm）の中央を$1^{cm}\times1^{cm}$の大きさに切り抜いたものを一方の電極板上に敷く。そこへ電解液を滴下，もう一枚の電極板を重ね合わせてサンドイッチ型光電池を組立てた。420 nm～680 nmの干渉フィルターを使用して光応答における波長特性を検討した。



結果．クロロフィルとＲＴＢ混合系をＰｔ板に被覆し，ＦＭＮを含有する電解液を用いた電池系に種々の干渉フィルターを通して光照射した。光電圧が実験範囲内では照度に比例することが確められている。又各干渉フィルターの透過光量は異なる。そこで各波長の単色光による光電圧の実測値をその時の照度によって換算し，波長特性を求めたのが図１である。図２は同様にして得られたクロロフィル系とクロロフィル－ＲＴＢ系について比較し，ＲＴＢの役割を検討した。450 nm付近で光電圧が増加していることから，電極上でＲＴＢが光励起してクロロフィルと相互作用すると解釈できる。



電解液にグルタチオン還元型(ＧＳＨ)があると図３の様に反応速度が速くなった。これはＦＭＮの一部がＧＳＨと反応して還元型となるため電子伝達がスムーズになるからであろう。ＩＱの替りにVK_1，ＵＱを使用した系では最大光電圧235，233 mVであった。



D 208

ⅣA族遷移金属の水素吸収熱

京都大学原子エネルギー研究所
太田　豊，内藤静雄，場野朝康

○目的　一般に水素ー遷移金属系の圧力ー水素濃度等温曲線はプラトーを有する独特な形を示す。我々は遷移金属中の水素と金属原子との力学的相互作用に注目し水素ー遷移金属系の理論状態方程式を導き，これを多段プラトーを持ち系の一般型である水素ージルコニウム系に適用してプラトーの再現に成功した。しかしこの際，実験等温曲線と理論等温曲線との間に無視し難い定量的な不一致が見い出された。理論式中のパラメータの値は実験等温曲線の特別な点から決定され系によって一定値であるとしたが，パラメータは本来系の種々の物理量を表わし，当然水素濃度あるいは温度により変化する量である。理論等温曲線を正確に求めるために，パラメータの値の水素濃度および温度による変化を正確に知る必要が生じた。パラメータの殆どは直接には測定されず二次的に決定しなければならない。この目的で先ず，金属の水素吸収熱の水素濃度および温度による変化を測定した。金属として水素ー遷移金属系の一般型であり水素吸収に伴い結晶格子型が変わるⅣA族遷移金属のうちチタンとジルコニウムを用いた。

○方法　測定は断熱を利用した装置を用いて行なわれた。試料を一定温度に制御し，これに水素を定量づつ吸収させその都度吸収熱を測定し，水素濃度と水素吸収熱との関係を求めた。制御温度を変え測定を繰り返した。測定は装置の信頼性の点から973K－1173Kの温度範囲，低水素濃度領域に限られた。試料は純度99.5%のスポンジチタンおよび同じ純度のスポンジジルコニウムが用いられた。チタン・ジルコニウムは共に酸素を吸収し易く水素吸収熱に大きな影響を与えるので，測定装置は酸素の混入を極力排するよう工夫した。試料の酸化状態は試料自身の相転移温度を調べることで確かめ，酸素の影響が無視できるもののみを用いた。

○結果　ここでは水素吸収熱の定性的な測定結果のみを示す。チタン・ジルコニウムは同様な傾向を持ち，金属自身の相転移温度以下では，

1. α相領域では水素吸収は発熱反応であるが，吸収熱は水素濃度が増加するにつれて減少する。この結果は試料が相転移を起こさないよう注意深く行なっても変わらなかった。
2. α＋β二相共存領域では水素吸収熱は小さく，α相からα＋β相へ移る濃度においては吸熱的となる場合も認められる。
3. β相領域では発熱反応であり，吸収熱の増加の割合は水素濃度が大きくなるにつれて小さくなるが吸収熱が水素濃度の増加と共に大きくなる。

金属自身の相転移温度以上では，上記の3.と同じ結果が得られる。

D209

アルカリ土類金属のチタン酸塩の生成反応

横浜国立大学環境科学研究センター　田川博章，○木村公明，小林信幸
日本原子力研究所　大内金二，室村忠純，藤野威男

目的　チタン酸バリウム$BaTiO_3$は強誘電体として知られている。またチタン酸ストロンチウム$SrTiO_3$は核燃料廃棄物に含まれる^{90}Srの固化処理の形態として注目されている。本研究はこれらのアルカリ土類金属（Ba，Ca，Sr）の炭酸塩，硝酸塩，水酸化物と含水酸化チタン$TiO_2 \cdot H_2O$との反応をTG，X線回折により調べ、各々の出発物質による$TiO_2 \cdot H_2O$との化学反応性の違いを比較検討した。

方法　アルカリ土類金属塩と含水酸化チタンをモル比1:1で混合し、直径7mm厚さ約5mmの円筒形ペレットに加圧成型したものをTG用の試料とした。これを100ml/分の空気気流中で室温から1000℃まで加熱した。昇温速度は5℃/分とした。熱天秤にはCahn 2000自動電気天秤を用いた。またX線回折により反応中、反応後の生成物を同定した。

結果　$TiO_2 \cdot H_2O$の相変化：含水酸化チタンのみの加熱では330℃付近で脱水が完了してアナターゼ型の酸化チタンになり、800℃付近からルチル型への相転位が起こり始める。

Sr系：$SrCO_3$との反応は360℃で脱水がほぼ終了し、860℃からTiO_2との反応が始まる。そして1000℃にて一定温度となってから75分後に反応が終了した。$Sr(NO_3)_2$との反応は280℃で脱水が終了し、TiO_2との反応は520℃から急激に進み680℃で終了した。$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$との反応は、緩やかな脱水に続いてTiO_2との反応が始まり、720℃から激しく反応が進み950℃で終了した。

Ba系：$BaCO_3$との反応は300℃で脱水が終了し、800℃からTiO_2との反応が始まり1000℃にて一定温度となった後35分で反応が終了した。$Ba(NO_3)_2$との反応は290℃で脱水が終了し、TiO_2との反応は530℃から急激に進み670℃で終了した。$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$との反応は、脱水に続いて緩やかに反応が始まり960℃で終了した。

Ca系：$CaCO_3$との反応は360℃で脱水が終了し、560℃からTiO_2との反応が急激に進み850℃で終了した。$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$との反応は300℃で脱水が終了し、510℃からTiO_2との反応が急激に進み590℃で終了した。$Ca(OH)_2$との反応は370℃で脱水が終了し、570℃から急激にTiO_2との反応が進み850℃で終了した。

アルカリ土類金属塩の反応挙動を比較するために、図1に硝酸塩と含水酸化チタンとの反応のTG曲線を示す。

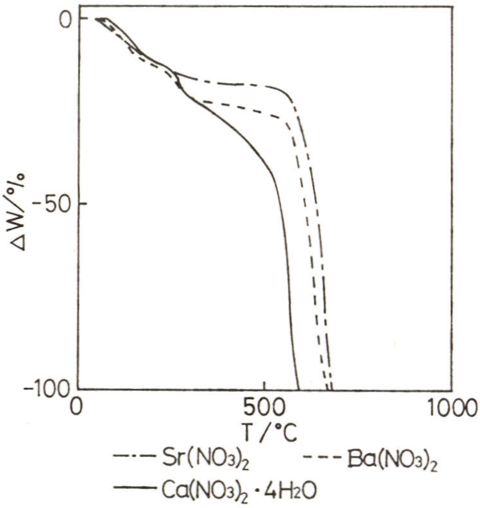


図1　硝酸塩と$TiO_2 \cdot H_2O$の反応のTG曲線

D210

遷移金属ニカルコゲン化物のアルカリ金属挿入化合物

青山学院大学理工学部　小倉新一、神崎愷

松本修

1．目的　層状構造をもつ黒鉛や遷移金属ニカルコゲン化物はその層間に種種の金属を挿入しいわゆる層間挿入化合物を生成することが知られている。これらの挿入化合物はもとの層状化合物に対し電気伝導度の増大や異方性の減少などを伴い、中には超伝導性を示すものもあり現在物性面で多くの研究が行なわれている。層状化合物の中で遷移金属ニカルコゲン化物はその構造が似ているにもかかわらず絶縁体から良導体にわたる多様性を示し、それは層間挿入反応によりさらに多様性を増す非常に興味ある化合物である。本研究はそれらのうち絶縁体から半導体に属するIV属遷移金属カルコゲン化物のアルカリ金属挿入化合物を合成しそれらの物性について若干の検討を加えたものである。

2．実験　遷移金属ニカルコゲン化物として一層構造を持ち絶縁体に近いZrS_2および$ZrSe_2$を取りあげた。ZrS_2は市販品を、$ZrSe_2$はそれぞれの元素を真空中で加熱することにより合成したものを用いた。アルカリ金属の挿入はアルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs）のリン酸ヘキサメチルトリアミド（HMPA）溶液を用い、挿入反応および諸測定はすべて高真空下で行なった。生成物はデバイシェラーカメラを用いたX線回折により同定した。ESRの測定はXバンドにより行ない、Knight Shiftの測定は300 MHz広帯域NMR測定器により行なった。

表．挿入化合物のX線回折結果およびESR測定結果

	d(Å)	Δd(Å)	g	ΔH(G)
ZrS_2	5.83	-	-	-
-Li	6.1	0.3	2.014	1.2
-Na	6.6	0.8	2.015 ?	1.6 500
-K	7.8	2.0	2.011	2.5
-Rb	8.2	2.4	2.011	?
-Cs	8.4	2.6	?	?
$ZrSe_2$	6.14	-	-	-
-Li	6.6	0.5	2.010 1.993	0.01* 0.8
-Na	7.1	1.0	2.011 2.011	1.0 17.5
-K	7.8	1.7	2.012 1.961	8.0 70
-Rb	8.2	2.1	2.010 1.985	16.0 55
-Cs	8.6	2.5	2.009 1.992	22 105

*: a = 0.06 Gauss

3．結果　約3時間試料を過剰量のアルカリ金属溶液と接触させ挿入反応がほぼ飽和に達した挿入化合物のX線回折結果を表に示す。面間隔の延び（Δd）は液体アンモニア法により合成したものと良い一致を示した。ZrS_2および$ZrSe_2$のアルカリ金属挿入化合物はいずれもその伝導性が著しく増大し金属性を示すようになる。これは共有結合的に結びついている金属・カルコゲンの層が形成する空のd_{z^2}バンドにアルカリ金属のs電子が移動することにより説明されている。ZrS_2のナトリウム挿入化合物のESRスペクトルにおいてはこの伝導バンドの電子に対応する広い吸収とアルカリ金属に局在する電子の狭い吸収が観測されこの仮説を支持している。一方$ZrSe_2$のリチウム挿入化合物においてリチウム核との超微細相互作用を示す極めて線巾の狭い吸収が得られた。この結合定数からリチウム核上の電荷密度を計算すると約0.5%となり上記の伝導度の結果と良い一致を示している。一方Knight Shiftの測定結果によるとアルカリ金属から遷移金属-カルコゲン層への電荷の移動は99%以上と見積られ、両者の間で良い一致が見られた。

D211

遷移金属二カルコゲン化物のアルカリ金属水酸化物挿入化合物における水和反応

青山学院大学理工学部　渡辺訓江，神崎愷，松本修
日本ブルカー株式会社　戸井田良晴

1．目的　層状構造をもつ遷移金属二カルコゲン化物は、金属原子や無機、有機化合物と反応し、層間挿入化合物を形成することが知られている。TaS_2 や NbS_2 にアルカリ、アルカリ土類金属水酸化物を挿入したものは、同時に多量の水分子が挿入しており、それが結晶構造の変化に大きく寄与していると報告されている。本研究は、アルカリ金属水酸化物挿入化合物における水和状態を明らかにすることを目的としている。

2．実験　2H-TaS_2，2H-$NbSe_2$ へのアルカリ金属水酸化物の挿入反応は、それぞれの水酸化物の水溶液中でカルコゲン化物を撹拌する方法と、アルカリ金属挿入化合物を水で処理する方法により行なった。合成した挿入化合物はX線回折により同定し、層間のアルカリ金属は炎光分光分析、水分子は熱重量分析により定量した。さらに示差熱分析及びNMR法により水和状態を観察した。

3．結果　格子定数cはアルカリ金属挿入化合物においては、アルカリ金属の原子半径の増大に伴ない増大したが、アルカリ金属水酸化物挿入化合物においては約24Å と約18Åの2つのグループに分類された。LiOH，NaOH 挿入化合物は、加熱あるいは乾燥により24Åから18Åに変化した。熱分析と高温X線回折の結果より、いずれの挿入化合物も層間の水分子と水酸化物イオンは熱により段階的に脱離し、200℃で恒量となることが明らかになった。アルカリ金属と水分子を定量することにより求めた挿入化合物の組成を表1に示す。この結果は24Åのグループは18Åのグループの3倍以上の水分子を吸蔵していることを示している。挿入されたイオンと水分子の数を合計すると24Åのグループは約2、18Åのグループは約1となる。層間に挿入されたものが存在可能なsiteの数はカルコゲン化物1に対して1であることから、前者においては層間のイオンと水分子は2層に配列し、後者においては1層に配列していると推測される。NMRのスペクトルは 24Åのグループ（NaOHとLiOH），18Åのグループ（NaOH とKOH）においてそれぞれ類似した結果を示し、いずれも3種類の吸収が観測された。従って、層間の水和状態はアルカリ金属イオン（およびカルコゲン化物）の種類には依存せず、格子定数cの値のみに依存することが明らかになった。さらに線巾を解析した結果、24Åの挿入化合物においては分子内の双極子相互作用が観測され、水分子は自由に回転していると考えられる。また18Åの挿入化合物においては分子内双極子相互作用が観測されなかったことから、水分子はかなり格子に束縛された状態であると推測された。

表1．挿入化合物の分析結果

Composition	H_2O/AOH	$A^+ + OH^- + H_2O$	c(Å)
$(LiOH)_{0.34}(H_2O)_{1.47}TaS_2$	4.32	2.15	23.8
$(NaOH)_{0.29}(H_2O)_{1.66}TaS_2$	5.69	2.23	23.8
$(KOH)_{0.33}(H_2O)_{0.48}TaS_2$	1.45	1.14	18.0
$(RbOH)_{0.30}(H_2O)_{0.46}TaS_2$	1.53	1.06	18.5
$(CsOH)_{0.27}(H_2O)_{0.42}TaS_2$	1.56	0.96	18.6
$(LiOH)_{0.23}(H_2O)_{1.26}NbSe_2$	5.48	1.72	24.8

A:alkali metal

D212　固体膜型イオン選択性電極活物質のクーロンタイトレーションと電極電位

名古屋工業大学　合成化学科
○池田章一郎，安藤　司，飯田貴也，伊藤　要

1) 目的　固体膜型イオン選択性電極の活物質は，目的とする金属と銀のカルコゲン化物からなるものが多いが，その応答機構やカルコゲン化銀の役割は明確でない。そこで，演者らは，銀イオン電極活物質中の銀イオン活量($a_{Ag^+,a}$) を固体電解質を用いたクーロンタイトレーション(以下 CT と略す)により規定し，それらの各種銀イオン濃度の溶液中での電極電位を測定し，$a_{Ag^+,a}$ のイオン電極応答特性に及ぼす影響を調べてきた. α-Ag_2Se型固溶体を活物質に用いた場合については既に報告した[1]ので，今回は Ag_2S に関して得られた結果を，前者と比較しながら報告する。

2) 方法　Ag_2Sは銀粉末と硫黄とを2：1モル比に混合し，48時間420℃で減圧封管中で反応させた後，さらに硫黄を小試験管に入れて封管の一方に置き，48時間420℃で再処理し，化学量論比を調整した。粉砕後，270メッシュ以下のものを厚さ0.5～0.8㎜，径13㎜の円板に5t/㎠で加圧成型した。固体電解質には常法で合成したAgIを用い，自作のテフロン製ホルダーに入れ，Ag_2Sの$\beta \rightleftharpoons \alpha$相転移温度(176℃)を考慮して，$\alpha$相を示す190℃と$\beta$相を示す160℃の二点で，$N_2$雰囲気中でCTを行った。CTに先立ち，化学量論組成を得るために，Pt/Ag_2S/AgI/Agセルの電圧　ΔEが0.0mVになるように1μA以下の電流で通電した後，40～120μAの定電流でCTを行った。両温度でのCT直後のセル電圧をそれぞれΔE^h_α 及びΔE^h_β とし，セルを室温にまで冷却した時の電圧をΔE^l とした。セルを分解し，Ag_2S板を取出し，グラファイトペースト(ドータイトSH3A)を用いてPt線リードを接続し，エポキシ樹脂で作用面以外を絶縁し，イオン電極を作成した。イオン電極の電位は25℃でKNO_3でイオン強度を0.1に保った各濃度の$AgNO_3$水溶液中で常法により測定した。

3) 結果　190℃及び160℃でのCT曲線(ΔE vs $\Delta\gamma$)をα-Ag_2Se型固溶体のそれと共に図　に示した。Ag_2Sは190℃での場合には，α-Ag_2Se型固溶体と類似の曲線を示したが，160℃での場合には，両者と全く異なる挙動を示した。このことはα-Ag_2S, α-Ag_2Seでは，活物質中の銀イオン活量が，CTにより最初から連続的に一様に減少させることができるのに対し，β-Ag_2Sではそれが困難であり，かなり$\Delta\gamma$を変化させた時急激なΔEの変化を生じる。これは，別の相の出現を意味するものであろう。また，Ag_2Sの場合には高温から室温まで冷却すると，$\Delta E^h_{\alpha\ or\ \beta} \lesssim 190$ mV の場合には，ΔE^lはどちらもかなり低下し，約-0.1～-10mVの値を示した。しかし $\Delta E^h_{\alpha\ or\ \beta} = 210$ mVの場合には冷却してもΔEは保持され，$\Delta E^l_\alpha = 189$ mV, $\Delta E^l_\beta = 173$ mV となった。しかし160℃(β型)では，ΔEの保持性は悪く時間的な低下が観察された。イオン電極としての応答特性は，Ag_2Sの場合には，いずれの温度におけるものでも，10^{-1}～10^{-6} M $AgNO_{3\,aq}$に対しネルンスト応答を示したが，ΔE^l_αが保持された活物質を用いた電極($\Delta E^h_\alpha = 210$ mV)では，各測定電位は$\Delta E^h_\alpha = 0$ のものより約180mV貴側に平行移動し，溶液の銀イオン活量$a_{Ag^+,s} = 1$に外挿した電位$E_{\Delta E}$も，Ag/Ag^+標準電極電位より約180mV貴となった。従って，Ag_2Sの場合にもα-Ag_2Se型固溶体の場合と同様に，活物質にPtリードを接続してイオン電極を作成した場合には，$E_{\Delta E} = E^0 + \Delta E^l$ で表わされ，活物質中の銀イオン活量$a_{Ag^+,a}$ ($\Delta E = -(RT/F)\ln a_{Ag^+,a}$) がイオン電極電位に対し重要な意味を持つことが示唆される。

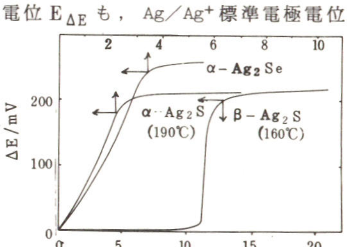


図　クーロンタイトレーション曲線

1)安藤,松田,池田,飯田,伊藤,第11回中化連,1A03,予稿集p.3 (1980)

D213

直流分極セルを用いた固体電解質の化学拡散係数の測定法

東大工　佐々木淳　水崎純一郎
山内繁　笛木和雄

目的　直流分極法による固体電解質の化学拡散係数の測定は、重量測定等によっては検出不可能な僅かな不定比性をもつ化合物の不定比性などを推定する手段として使用されてきた。Fig 1に臭化銀を例にとり直流分極セルを示した。臭化銀は臭素ポテンシャルの低い時若干の銀過剰を示し、$Ag_{1+\delta}Br$ と表わされる。直流分極の定常状態においては、Fig 1に示す様に、印加電圧 E に依存した δ の分布をとる。化学拡散係数 $\tilde{D}$ は、何らかの形で δ の分布に変化を加え、その時の δ の緩和から計算される。手法として、印加電圧のステップ変化に対する電流応答の測定（過渡電流法）及び試料中に挿入したプローベの電位応答の測定（中間プローベ法）によるものと、定常状態後、開回路にして、その時のセル電圧の減衰の測定（開回路法）によるものに大別される。本研究においては、種々の形状のセルを用い、上記手法の有効性について検討を加える事を目的とした。

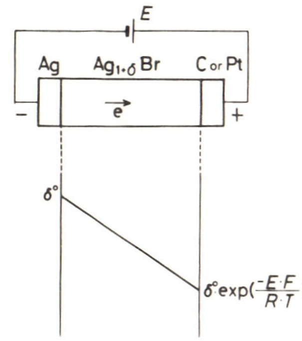


Fig 1. 直流分極の原理図

方法　Fig. 2に用いたセルの形状を示す。A-typeセルは、カーボンをinert極として密封したもの、B-typeセルは、本研究において改良したPtをinert極として密封したもの、C-typeセルは従来使用されてきたinert極を密封していないものである。固体電解質として臭化銀を用い、325℃から400℃の間で測定を行なった。

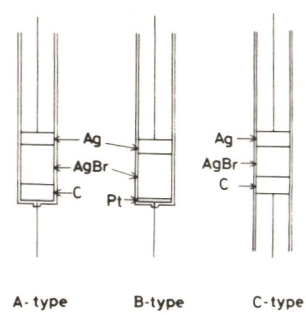


Fig 2. 種々の直流分極セル

結果　中間プローベ法及び開回路法の結果はD-214に述べる。ここでは過渡電流法の結果を示す。過渡電流の変化から、化学拡散係数 $\tilde{D}$ が求まる。次式は十分大きな時間 t に対する拡散方程式の解である。

$$\frac{i(t)-i(E_2)}{i(E_2)-i(E_1)} = 2\exp(-\tilde{D}\pi^2 t/l^2) \qquad (1)$$

ここで $i(t)$ は、電位ステップ後 t における電流密度、$i(E_1)$、$i(E_2)$ は、電位ステップ前後の定常電流、l は AgBr の厚さを表わす。Fig 3に上式の対数プロットを示す。B-typeセルでは AgBr の電解電流を防ぐ事ができるため、$\tilde{D}$ は約 $2.4\times10^{-4}\ cm^2\cdot s^{-1}$（400℃）という、開回路法の結果（D-214）と近い値が得られたが、C-typeセルでは、電解電流が防げず、Fig 3の様に、解析不能で $\tilde{D}$ は求められなかった。

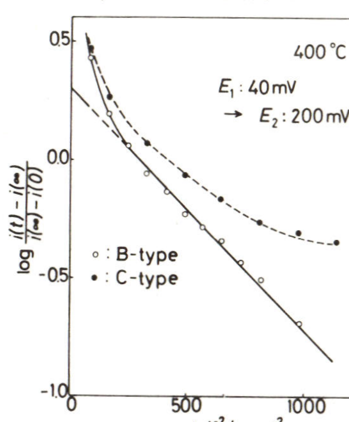


Fig. 3.　Eq (1) の対数プロット

D214

直流分極セルを用いた開回路電位緩和法によるAgBrの化学拡散係数の測定

東大工　　佐々木　淳　　水崎　純一郎
　　　　　山内　繁　　　笛木　和雄

目的　D-213に述べた様に固体電解質の化学拡散係数の測定には直流分極セルを用いた開回路電位の緩和を測定する事によって求める事ができる。開回路法によると、緩和中外部回路を通って電流は流れられないため、緩和はイオンと電子の随伴的拡散となる。従って厳密に化学拡散として扱える。しかし、この手法を用いる場合、inert極における電解生成物の吸蔵や反応が存在してはならない。そこで、本研究においては、D-213のFig 2のB-typeセルを用いて開回路測定を行ない，又、電位ステップ－中間プローベ法も行ない化学拡散係数を求める事を目的とした。

方法　D-213のFig 1の様なセルを構成し、セル全体が定常状態に達した後回路を開いて、その時のセルの開回路電位の減衰を記録した。測定は325℃から400℃の間で行なった。

結果　Fig 1にA-typeセル及びB-typeセル（D-213）を用いた時の開回路電位の時間に対する減衰を示す。Ptをinert極としたB-typeセルでは緩和がはやく、又再現性も良いのに対し、A-typeセルでは緩和が遅く、再現性も乏しい。本研究においては印加電圧は臭化銀全体がn-typeとなる様に印加電圧を小さくとっている。従って、化学緩和は $Ag_{1+\delta}Br$ の δ の緩和を測定している事になる。拡散方程式を解くと、十分大きな時間tに対して

$$\frac{\delta^{\circ}-\delta(l,t)}{\delta^{\circ}-\delta(l,0)}=\frac{8}{\pi^2}\exp\left(-\frac{\tilde{D}\pi^2 t}{4l^2}\right) \qquad (1)$$

が成りたつ。ここで δ° はAgと平衡な臭化銀中の δ を、$\delta(l,t)$ は時間tにおける臭化銀|inert極界面の臭化銀中の δ を，$\tilde{D}$ はn-type AgBr中の化学拡散係数を表わす。

$$\delta(l,t)=\delta^{\circ}\exp\left(-E(l,t)F/RT\right) \qquad (2)$$

を用いて，Eq.(1)の両辺の対数をプロットすると直線の傾きから $\tilde{D}$ が求まる。Fig 2にプロットを示す。A-typeセルでは直線部分が得られなかった。Fig.3に $\tilde{D}$ のアレニウス・プロットを示す。開回路法と電位ステップ－中間プローベ法の結果は極めてよい一致を示した。しかし、A-typeセルでは，開回路法によっては正しい $\tilde{D}$ が求められなかった。

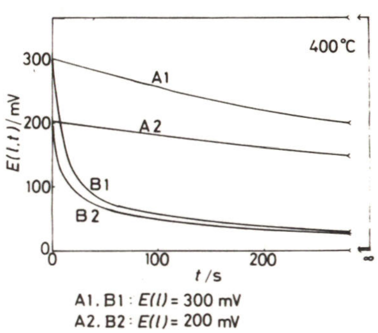


Fig 1.　開回路電位の緩和

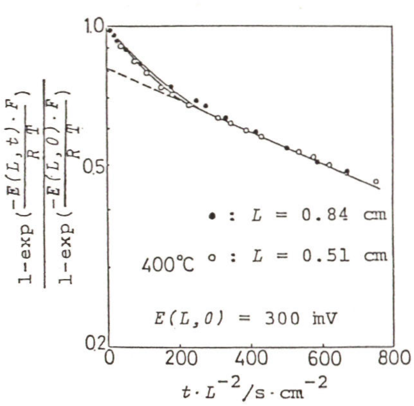


Fig 2.　Eq.(2)の対数プロット（B-typeセル）

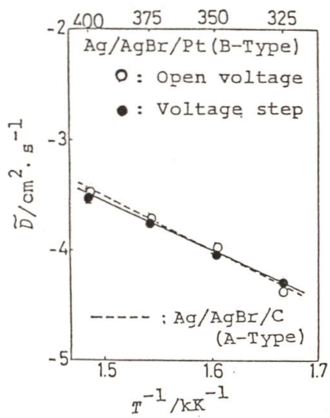


Fig 3.　$\tilde{D}$ のアレニウス・プロット

D215

塩化鉛(II)－塩化銅(I)系焼結体の導電率

東北工業大学　°新関良夫，小野寺義雄，高木修

1．塩化鉛(II)(m.p. 501°)に種々の濃度で塩化銅(I)(m.p. 422°)を添加したときの導電率の変化を調べ，これまで測定された各種一価金属塩化物添加の場合と比較した。

2．所定量の塩化鉛(II)と塩化銅(I)とを粉砕混合し，3t/cm² の圧で厚さ約3mm直径10mmのタブレットに加圧成型し，その両面に黒鉛電極をぬり共晶点付近で抵抗値がほゞ一定になるまで焼成した。抵抗は80°～450°の温度範囲で毎分3°～7°で連続的に昇降温しながら10KHz交流ブリッジ法で測定した。示差熱分析により熱的性質も調べた。塩化銅(I)は水分や酸素により酸化され易いので焼成や測定はアルゴン気流中で行った。塩化銅(I)は特級塩化第二銅二水塩から亜硫酸ナトリウムで還元する方法で作った。

3．塩化銅(I)の添加量が0.01から0.1モル%と増加するに従い導電率も増加した。1.0モル%添加の場合0.1モル%添加に比べ導電率は小さかった。しかし，これらの場合導電率温度曲線の形は類似していることがわかる。10モル%添加すると曲線はむしろ純粋な塩化銅(I)の曲線に類似し，導電率は高温領域ではかなり増大するが低温領域では逆に減少した。(Fig.1)。0.01～0.1モル%塩化銅(I)添加の場合の導電率の増加は原子価制御理論から考えられる塩化物イオン空孔の増加によるものと推定される。塩化銅(I)添加によって得られる導電率の極大値が純粋な塩化鉛(II)の約15倍程度で，塩化カリウム添加の場合[*1]の100倍にはるかに及ばないのは，Cu^{+}イオンの結晶学的イオン半径が0.96ÅでPb^{2+}イオンの1.24Åとかなり差があるためと考えられる。つまり，塩化銅(I)の塩化鉛(II)への固溶化が比較的起こりにくく塩化物イオンの生成濃度が小さいためと推定される。塩化鉛(II)に各種塩化物を1モル%添加した場合の導電率温度曲線をFig.2に示した。塩化カリウム添加の効果に比べ，塩化銅(I)の添加効果はかなり小さいことがわかる。1モル%以上の添加による効果は，カチオン半径のみならず，個々の添加物の化学的性質も考慮する必要があると思われる。

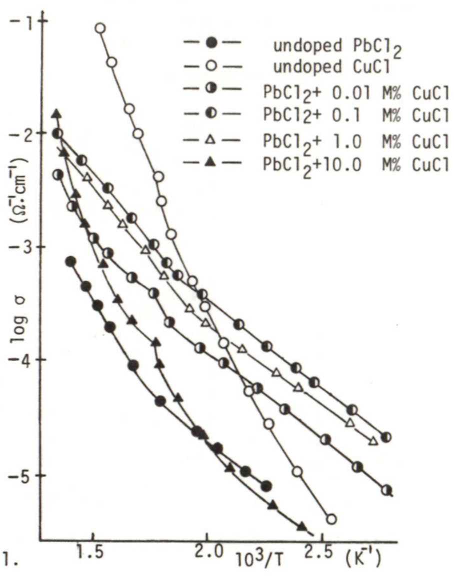


Fig.1.

*1 (文献) 新関他，電気化学 47，178 (1979).

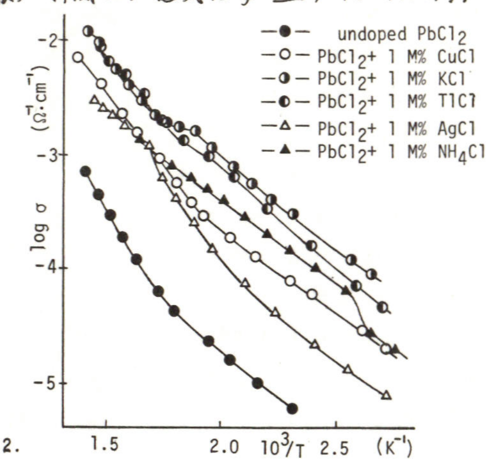


Fig.2.

D216

$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ におけるTi置換効果の検討

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所
大塚秀昭，山路昭彦

1. 目的　近年，高エネルギー密度の固体電池への応用等の観点から，Liイオン導電性の固体電解質が注目されている。特に，$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$は，高いLiイオン導電性を示すことが知られ，非常に興味を集めている。しかしながら，室温における導電率は，まだ小さく，更に導電率の増大が望まれている。そこで，$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$の導電率の増大をねらいとして，三次元網目構造のフレームワークを構成しているGeの一部をTiで置換することを試み，その導電性への影響を調べた。

2. 実験方法　Li_2CO_3，ZnO，GeO_2，及びTiO_2を，秤量式$Li_{14}Zn(Ge_{1-x}Ti_xO_4)_4$に基づいて，$0 \leqq x \leqq 0.3$の範囲で秤量し，混合した後，850～1000℃の温度で焼成した。これを粉砕し，1000 kg/cm²のプレス圧で12mmφに成形した後，1100℃で，4時間，空気中で焼成した。ホットプレス法による試料は，仮焼成の後，アルミナ型中で，900℃の温度で，600 kg/cm²のプレス圧で，2時間焼成することにより作製した。

導電率の測定は，焼結体から5×5×4 (mm)程度の大きさの直方体を切り出し，その2面に電極付けを行い，交流二端子法により行った。測定器として，ベクトルインピーダンスメータを用い，複素インピーダンス法により導電率を求めた。

3. 実験結果　作製試料を，粉末X線回折法により相同定を行った結果，10 mol%以下の置換では，$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$と同じ構造の単相が得られた。

導電率の測定は，通常の磁器焼成法により作製した試料，及び，ホットプレス法により作製した試料を用いた。ホットプレス法による試料の導電率の測定結果を図に示す。無置換の試料に比べ，1～5 mol% Tiで置換することにより導電率が増大する。図から明らかなように，室温付近では，5 mol%置換の試料の方が導電率が大きいが，約150℃以上の温度範囲で，3 mol%置換の試料の導電率が最も大きくなる。300℃における導電率は，無置換の試料の1.2×10^{-3} (℧/cm)に比べて，3 mol% Ti置換試料は，1.7×10^{-2} (℧/cm)で，10倍以上の大きさになる。

Ti置換に伴う格子定数の変化と導電率の関係を検討している。

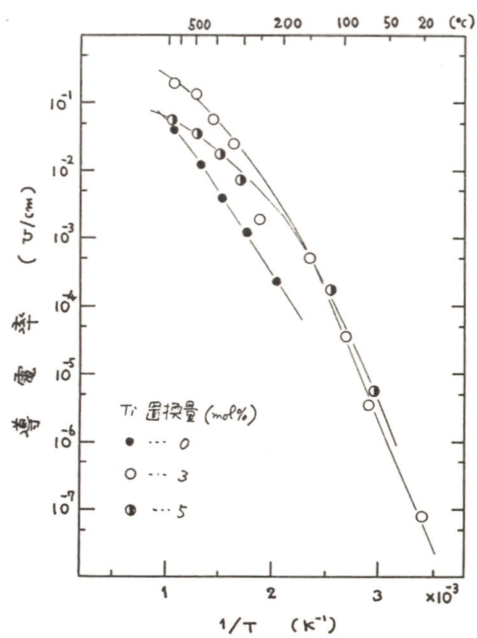


図　$Li_{14}Zn(Ge_{1-x}Ti_xO_4)_4$の導電率

D217 　尿素－pトルエンスルホン酸－硫酸系固体電解質におけるプロトン輸送路

東工大工 　加賀英一・○小門 宏

1 緒言 　表題のプロトン導電体は 1：0.9：0.3 ～ 1：1：0.1 のモル組成比において低い比抵抗（＜ 10^5 ohm·cm）と低い湿度依存性（R.H. 20～100％で抵抗変化 1けた以内）を合わせ持つ。[1] 本報では、X線回折（粉末）と比抵抗の温度依存性の測定結果からプロトン輸送路が尿素（Uと略記）とp-トルエンスルホン酸（Tと略記）の 1：1 塩の結晶に存在することを示す。

2 結果と考察 　Cu Kα線を線源（36 kV, 14mA）として、粉末試料の回折パターンを観察した。Table I に示す各組成物のパターンを各構成成分（U, T, UT, US, U_2S, ただし、Sは硫酸）のパターンと比較した。存在が確認された結晶成分に＊印を付してある。

(1) U－T 2成分系では、UT塩および余剰成分が結晶化している。

(2) 3成分系では、UT塩が優先的に結晶化し、余剰のUは USまたは U_2S として結晶化することがある。両者が共存する例はない。

(3) 1：0.4：0.5の系はU過剰で USまたは U_2S が予想されるにもかかわらず、観測されない。上記組成物は異常に高い比抵抗を示した系である。[1]

以上の結果から、UT の生成後、残余のUとSができるだけ塩形成に使われると仮定して構成成分を予測したのが Table I の数値である。

TABLE I 　Observed Crystalline Components

Composition U / T / S	Salts UT	US	$US_{0.5}$	U	T
1.0/1.2/0	*1				*0.2
1.2/1.0/0	*1			*0.2	
1.0/0.2/1.0	*0.2	*0.8			
1.0/1.0/0.2	*1				
1.0/1.0/0.1	*1				
1.0/0.9/0.3	*0.9	0.1			
1.0/0.8/0.4	*0.8	*0.2			
1.0/0.5/0.1	*0.5		0.2	*0.3	
1.0/0.5/0.2	*0.5		*0.4	0.1	
1.0/0.5/0.3	*0.5	0.1	*0.4		
1.0/0.5/0.4	*0.5	*0.3	0.2		
1.0/0.5/0.5	*0.5	*0.5			
1.0/0.4/0.5	*0.4	0.4	0.2		
1.0/0.3/0.5	*0.3	(*)0.3	0.4		
1.0/0.2/0.5	*0.2	0.2	*0.6		
1.0/0.1/0.5	*0.1	0.1	*0.8		
1.0/0/0.75		*0.5	0.5		

加圧成形試料に交流（50Hz, 0.5V）を印加し 265～395Kで比抵抗を測定し、活性化エネルギーを求めた結果が Table II である。

U：T＝1：1.2の試料は、Tの融点 96°C で活性化エネルギーが変化し、高温側で最適組成物のものと一致する。

TABLE II 　Activation Energies for ρ_{AC}

Composition U / T / S	Activation Energy (Kcal/mole)	Specific Resistivity (Ωcm, 25°C)
1.0/1.2/0	12 (T<96°C) 7.9 (T>96°C)	$4.4 \cdot 10^6$
1.0/1.0/0.1	8.2	$1.1 \cdot 10^5$
1.0/0.9/0.3	8.0	$2.2 \cdot 10^4$
1.0/0/1.0	15 ⋆	$1.6 \cdot 10^5$
1.0/0/0.5	24 ⋆	$1.6 \cdot 10^5$
1.0/0.5/0.3	15 ⋆	$3.3 \cdot 10^5$
1.0/0.2/0.5	20 ⋆	$1.0 \cdot 10^7$
1.0/0.5/0.5	8.1	$1.4 \cdot 10^5$

(Temperature range: ⋆ -8～60°C, otherwise -8～120°C)

上の結果より、尿素－pトルエンスルホン酸の 1：1 塩の結晶は活性化エネルギーが約 8 kcal/mole のすぐれたプロトン輸送路を形成し、そこにプロトンがイオン状に存在する系で湿度依存性の比較的低い固体電解質が得られると考えている。

1) 加賀英一、小門 宏、電化誌 48 240 (1980)

D218

$H_3(Mo,W)_{12}PO_{40}\cdot nH_2O$ (n=29, 13)の導電率と安定温湿度領域

大阪工業技術試験所　中村 治，○荻野 勲，児玉皓雄

〔目的〕 著者らは，これまでにモリブドリン酸（MPA29）及びタングストリン酸（WPA29）結晶が室温で高いプロトン導電性を示すことを見いだし，それを固体電解質に適用する方法について検討してきた。今回は，両者の混晶 $H_3(Mo,W)_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$（MWPA29）を作り，プロトン導電率と安定温湿度領域をMPA29，WPA29単味の場合と比較検討した。（簡略記号のうち29は水和量を表す）

〔実験〕 混晶の単結晶はMPA及びWPAの式量の明らかな29水和物を所定の比で混合し，その飽和溶液から冷却法によって作製した。脱水量，DTAの測定にはこの単結晶を粉末にしたものを用い，導電率の測定はこの粉末を1000kg/cm²の圧力でペレットにしたものに黒鉛粉末を圧着して行った。Mo及びWの定量は蛍光分析法によって行った。

〔結果〕 MPA29とWPA29の混合物の飽和溶液の温度を下げるとMPA29よりうすい黄色の単結晶が得られた。蛍光X線での定量の結果，化学式は $H_3Mo_{5.28}W_{6.72}PO_{40}\cdot 29H_2O$ であることがわかった。粉末X線回折では，試料の操作中の脱水による変質のため，混晶の確証は得られなかった。DTA曲線は特徴ある二段の脱水曲線を与えた。MWPA29の一段目の脱水ピークは約100°Cに観測されMPA29，WPA29のそれと一致した。二段目の脱水はMPA29，WPA29の中間温度（145°C）で起こる。さらに昇温し全部の結晶水を脱水させることによって，今回合成した混晶もまた29水和物であることがわかった。

MPA29，WPA29の場合と同様の方法によって単結晶を作り，それを粉末にした試料の脱水量から，安定に存在する水和相の検討を行った。その結果，29水和物，13水和物の相が確認されたがMPA18またはWPA20及びWPA6に相当する水和相は観測されなかった。さらに種々の温湿度条件下での脱水量を詳細に調べ，それぞれの水和相の安定温湿度領域を明らかにした。得られた相図はタングストリン酸よりもモリブドリン酸のそれに近いパターンを示した。

この安定温湿度領域内でMWPA29及びMWPA13の導電率を測定した。その温度依存性を図に示す。両者ともMPA29とWPA29及びMPA13とWPA13のそれに比べ著しい違いは認められなかった。

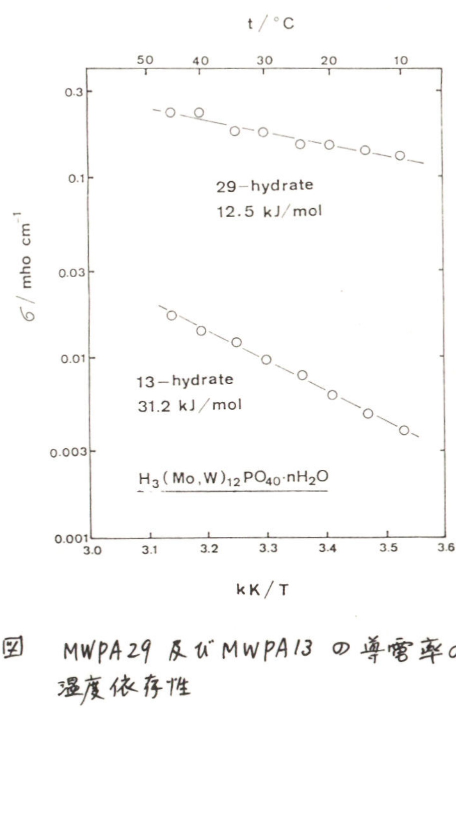


図　MWPA29及びMWPA13の導電率の温度依存性

D219

セレンまたはテルルを含む酸素酸リチウム系焼結体のイオン導電性

鳥取大学工学部
○江坂享男　田中邦一　岩原弘育

1. 高いリチウムイオン導電性を示す固体電解質は、高出力高エネルギー密度リチウム電池用電解質として有望であり、その探索が精力的に行なわれている。演者らは、各種酸素酸リチウム系焼結体のイオン導電性について検討を行なってあり、これまでにヒ酸リチウム系焼結体に Li-β-アルミナ、リシコンに優る高リチウムイオン導電性を示す結晶相が存在することを見出した[1]。今回これに引き続き、SeまたはTeなどの6族元素の酸素酸リチウムを含む焼結体の導電性について検討したので報告する。

2) 実験室で合成した Li_2SeO_4 および Li_2TeO_4 と他の酸素酸塩を所定の組成比に混合し、600～900°Cにて予備焼成した後、粉砕して 2ton/cm² で板状または柱状に加圧成形し、再び同温度で8時間程焼成して得られた焼結体を試料とした。これらの結晶相はX線回折(CuKα線)を用いて同定した。この試料に銀電極を取り付け、10 KHz交流ブリッジで導電率を測定すると共に、起電力法、電解法によりイオン導電の検討を行なった。

3 Li_2SeO_4 に $CaSeO_4$, $SrSeO_4$ などのカチオンの異なるセレン酸塩を添加した系では、導電率の増大は観察されなかったが、他の酸素酸リチウムと組み合わせた系では、一般にそれらの構成成分のみより導電率が高くなった。また同様に Li_2TeO_4 に種々の酸素酸塩を添加した系の導電率を測定したが、このテルルを含む場合はセレンを含む系の様な著しい導電率の増大を示す系は見い出せなかった。図1に特に高い導電性を示した $(Li_4SiO_4)_{1-x}(Li_2SeO_4)_x$ 系焼結体の代表的組成試料の導電率をアレニウスプロットの形で示した。Li_4SiO_4 及び Li_2SeO_4 の導電率は低いが、両者を組合せ焼成するとその値は増大し、$x=0.2$ で最大となった。各組成のX線回折図を調べたところ、この組成では先に報告した Li_3AsO_4-Li_4SiO_4 系[1]の高リチウムイオン導電相にほぼ一致する回折図を示すことがわかった。この焼結体を電解質とした酸素ガス濃淡電池を構成したところ、理論値に近い起電力を生じ導電がイオンによるものであることを示唆した。また空気中にて Tubandt 法電解を行なったところ、通電電気量にほぼ対応した重量変化がみられ、またカソード側電解質に電極界面に酸化リチウムの生成が観察された。以上の結果から、これらの焼結体はリチウムイオン導電体であることが確認できた。またこのものを電解質として金属リチウム及び V_2O_5 を活物質とした小型電池を構成したところ、安定な作動特性を得ることができた。

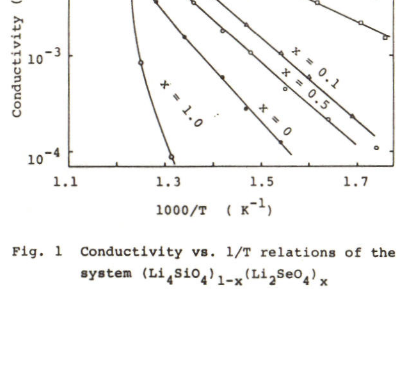


Fig. 1 Conductivity vs. 1/T relations of the system $(Li_4SiO_4)_{1-x}(Li_2SeO_4)_x$

文献1) 岩原　小林、江坂
第20回電池討論会予稿集 P144 (1980)

D220

ペロブスカイト型ハロゲン化物のイオン導電性

（東大工）荒井公康，水崎純一郎，笛木和雄

1．目的　陰イオンが比較的動き易いと考えられる化合物の結晶構造の一つにペロブスカイト構造，ABX_3，がある。酸素イオン導電体となるペロブスカイト型酸化物は既にいくつか報告されている。最近，星埜等は詳細な中性子線回折に依りペロブスカイト構造をもつ $CsPbCl_3$ 及び $CsPbBr_3$ のハロゲンイオンは格子点を中心に異常に大きな非調和振動を示すことを見出し，これらの化合物が高いハロゲンイオン導電性を示す可能性を示唆した。本研究は $CsPbCl_3$, $CsPbBr_3$, $KMnCl_3$, $CsSnCl_3$ 等ペロブスカイト型ハロゲン化物のイオン導電特性を調べ，これらの物質の固体電解質としての可能性を探ることを目的とする。

2．方法　試料には市販金属塩化物（純度99.9%以上）を所定比に混合，熔融後，ブリッジマン法により単結晶化したものを用い，この結晶から切り出した直径10mm，厚さ2〜7mmのペレットを測定に供した。導電率は交流インピーダンス法（5Hz〜20KHz）により100〜600℃の間で測定した。電極にはカーボン粉と試料粉末の混合物を加圧成形したペレットを主に用いた。$CsPbCl_3$ 及び $CsPbBr_3$ については固体電池

$$\oplus\ Pb\,/\,PbX_2\,/\,CsPbX_3(\mathrm{I})\,/\,CsPbX_3(\mathrm{II})\,/\,AgX\,/\,AgI\,/\,Ag\ \ominus \quad \cdots\cdots \quad (\mathrm{I})$$

を組み通電前後の各ペレットの重量変化から導電担体を確認した。$KMnCl_3$ 及び $CsPbCl_3$ については固体電池　$Pb\cdot PbCl_3\,/\,$試料$\,/\,Ag\cdot AgCl$　…… (II)
の起電力から，また $CsPbBr_3$ 及び $CsSnCl_3$ についてはイオンブロッキング法を応用することによりイオン輸率の測定を試みた。

3．結果　導電率測定結果を図1に示す。図中に併せて示した $PbCl_2$, $PbBr_2$, $SnCl_2$ はいずれも塩化鉛型構造をとり，従来から代表的ハロゲンイオン導電体として知られていたものである。

(I)のセルによる測定の結果，通電後 PbX_2 の重量増加，AgX の重量減少が認められ導電担体が主に X^- イオンであることが確認された。(II)のセルによる測定結果から $KMnCl_3$ のイオン輸率は0.98，$CsPbCl_3$ では0.9以上，またイオンブロッキング法により $CsPbBr_3$ のイオン輸率は0.95以上，$CsSnCl_3$ では0.9以上であることが確認された。

本研究によりペロブスカイト型ハロゲン化物は塩化鉛型構造のものと匹敵するハロゲンイオン導電体であること，融点が高い為広い温度域での応用が可能であることが明かになった。

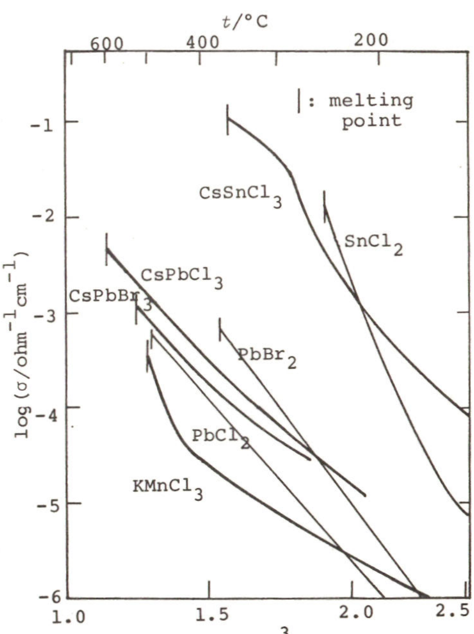


図.1. 導電率のアルレニウスプロット

D221

3価および4価の遷移金属をドープしたCaS系固溶体のイオン伝導性

大阪大学工学部 ○佐藤峰夫, 今中信人, 足立吟也, 塩川二朗

1. 最近, CaSが高温においてCa^{2+}イオン伝導体となることが見い出され, これを硫化物系に対する固体電解質として用いて熱力学的諸量を求めようとする試みが行なわれている。従来, CaSのイオン伝導性を高めるために原子価の異なるカチオンをドープすることが行なわれてきたが, 本研究では3価および4価の遷移金属, たとえばLa, Y, Ti, Zrなどを同時にドープした三成分系固溶体に注目し, 固体電池法あるいはH_2−H_2S気相平衡法を用いてそのイオン伝導性を検討した。

2. CaSは$CaSO_4\cdot2H_2O$をH_2S気流中で700°C, 2時間および1000°C, 5時間加熱することにより得た。電解質試料の合成は, まず所定量のCaSと各遷移金属硫化物をメノウ乳鉢中で粉砕混合し, 200kg/cm²の圧力でペレット状に成形し, このペレットをアルミナボート内でH_2S中, 1000°Cで3時間加熱することにより行なった。なお合成に際しては試料の酸化を防ぐためペレットをCaS粉末で覆った。固体電池法による起電力測定は主に次のごとき構成をもつセルについて行なった。Pt|Cu,Cu_2S|電解質|FeS,Fe|Pt。また電解質の電導度は複素インピーダンス法を用いて温度およびイオウ圧の関数として求めた。イオウ分圧の制御はH_2とH_2Sの混合比を変化させることにより行なった。

3. 本研究で用いたドーピング剤は4価カチオンとしてTi, Zr, Nb, Mo, Ta, およびW, 3価カチオンとしてYおよびLaを用いた。起電力測定を行なった結果, CaS−La_2S_3−ZrS_2系の固体電解質が最っも有効であることがわかった。図1にこの系における起電力と温度との関係を示す。異種カチオンをドープしない純粋なCaSにおいてはほとんど起電力が生じないが, カチオンをドープすることにより起電力が生じ, その際3価と4価のカチオンを同時に導入することにより, さらに大きな起電力を生ずることがわかる。CaS−La_2S_3−TiS_2系においても同様の傾向が見られたが, この系においては電解質中へ電極材料のCu^+が拡散し, 起電力がしだいに低下した。図2にCaS−La_2S_3二成分系電解質の電気伝導度のイオウ分圧依存性を示す。イオウ分圧が10^{-6}−10^{-5} atm以下で試料は電子伝導型の挙動を示すが, それ以上の圧下では電導度がイオウ分圧にほぼ依存しないイオン伝導領域となっている。電子伝導領域においては電導度とイオウ分圧との関係から, 試料とイオウ分子とは次の平衡関係をとるものと推察された。

$$S_S \rightleftarrows \tfrac{1}{2}S_2 + V_S^{\cdot} + e'$$

CaS−La_2S_3−ZrS_2三成分系に対しても同様な電導度測定を行ない, 二成分系との比較検討を行なった。

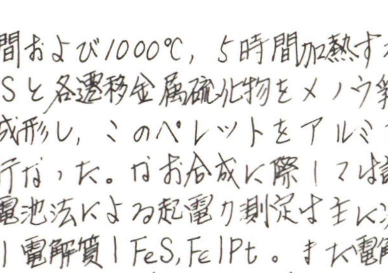


Fig. 1. Temperature dependence of EMF for various solid electrolytes.

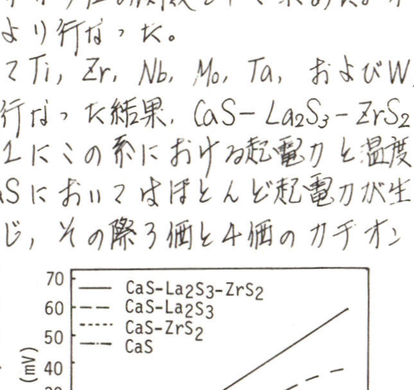


Fig. 2. Variation of electrical conductivity of CaS-La_2S_3 with sulfur pressure.

D222

Li_3N-LiI系化合物のLi^+伝導性

(株)日立製作所中央研究所　○大林秀仁・工藤徹一
日立マクセル(株)技術研究所　後藤明・長井龍

1. 目的　室温付近において高Li^+伝導を示す固体電解質の探索は近年とくに活発となり，LiNaβアルミナ[1]，Li_3N[2]，Li_3N-LiX（X:ハロゲン）[3]等の系において比較的高いLi^+伝導を示す化合物が見出されている。しかし，これらを全固体電池等に応用する場合，イオン伝導の異方性，低分解電圧等の課題解決が必要である。本報告はLi_3N-LiI系におけるLi_5NI_2（立方晶）の陰イオン配置が，高Ag^+伝導体であるα-AgIと酷似していることに注目し，この系の組成とLi^+伝導率との関係を検討した。本報告は新Li^+伝導材料開発を目的とした一連の研究の基礎を提供する。

2. 方法　試料はLi_3N（三津和，99%），LiI（柳島，GR）を所定量秤取し，混合後10^8 Paで加圧成型し，乾燥N_2中で400〜500℃，20〜30時間熱処理して合成した。合成試料の同定は粉末X線回折（Debye-Scherrer）法によった。インピダンス測定には$10^{\phi}\times 2^{t}$ mmの焼結体を用い，試料両面にLiを蒸着した。発振器及び位相利得計にはそれぞれYHP 3325A，3375Aを用いた。周波数範囲は10Hz〜1MHz，印加電圧は100 mV_{pp}を用いた。

3. 結果　Li_5NI_2の結晶構造[4]を図1に示す。陰イオンの区別をしないと，(b)に示すように，これはα-AgIのI^-と同様の配置をしている。又，(a)で斜線付丸で示したサイトの1/4は空格子点となっており，残り3/4は$2I^-+N^{3-}$が不規則に占めている。組成が化学量論値からずれた場合の電荷補償はこの空格子点の占有又はI^-とN^{3-}の占有割合の変化でおこなわれるものと考えられ，これに伴い単位胞当りのLi^+数が変化する。xLi_3N-$(1-x)$LiIのxの変化により図2に示す伝導率変化がみられた。X線回折の結果，$0.27\leq x\leq 0.39$でLi_5NI_2型が安定であった。イオン半径が0.22 nm（I^-），0.14 nm（N^{3-}）と非常に異るイオンを有し，このような広い組成範囲において安定であることは，I^-，N^{3-}以外にもこの構造を保持しながら陰イオン置換が可能なことを示唆しており，この手法によってさらに高Li^+伝導体が得られるものと考えられる。

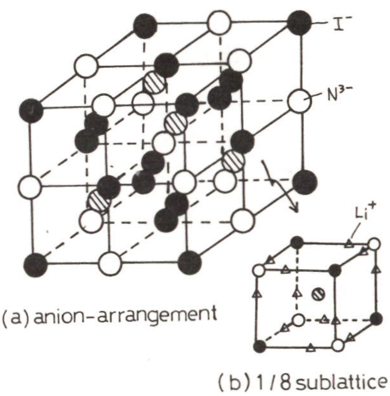


図1　Li_5NI_2の結晶構造

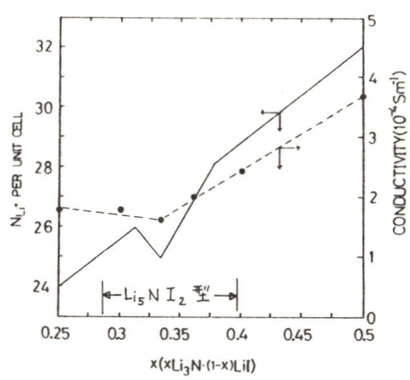


図2　Li_3N-LiIのLi^+伝導率とLi^+数の組成依存性

4. 参考文献
1) W.L.Roth et al., Science, 196, 1334 (1977). 2) A.Rabenau et al, J.Less Comm. Metals, 50, 155 (1976). 3) P.Hartwig et al., Proc. Int. Conf. Fast Ion Trans. in Solid, Elec. & Electrolyte" p.487 (Lake Geneva, 1979.5). 4) H.Sattlegger et al., Naturwiss., 22, 534 (1964).

D 223

酸素センサー低温作動性におよぼす貴金属電極の影響について

(大阪大学工学部) 荒川剛, 斎藤彰, 足立吟也, 塩川二朗

1. 目的　安定化ジルコニアに代表される酸素イオン伝導性固体電解質は，燃焼管理用，溶融金属中の酸素センサとして注目を浴びている。実用面における酸素センサでは，電極のはたす役割は大きく，特に白金電極についてはかなり多くの研究がある。本報告では，酸素センサの低温作動性におよぼす貴金属電極の影響について検討した結果を述べる。

2. 方法　一端を閉じた安定化ジルコニア管（長さ30cm，外径15mm，内径10mm）の閉じた端部の内外を25mmにわたってPtをはじめとする貴金属で塗布しその両面を電極とした。例えば白金多孔質電極は，白金微粉末をエタノールと界面活性剤との混合液でペースト状にしたものを塗布し，常温で乾燥後，空気中で約1000°Cにて6時間焼結を行なったものである。外部の電極にはリード線として白金線を巻きつけPt−Pt·Rh熱電対もいっしょに取り付けた。内部は白金線を焼き付けた白金板を石英棒を介してバネで押しつけた。なおこのPtリード線のみを取り付けた場合を点電極とした。このセンサ部を図1に示すように石英管の中にセットする。P_1を除湿した大気にさらし，P_2はO_2（8.8 torr）とし，この間に生じる起電力（emf）を温度を変えて測定することにより貴金属電極の性能を比較した。

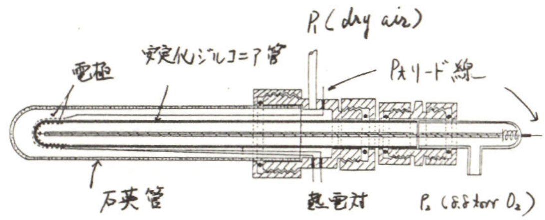


図1.　実験装置

3. 結果　図2に貴金属電極を用いた電解質のemfの温度依存性を示す。実線は$\bar{t}_i=1$と仮定した時の次式で得られる理論値である。

$$E=\bar{t}_i\,\frac{RT}{4F}\log\frac{P_1O_2}{P_2O_2} \qquad (1)$$

セル1，5，6（白金点電極の場合）に比べ貴金属を塗布したものはいずれも作動温度が低温側にシフトすることがわかった。特にAg電極の場合，セル4では理論emf値と一致を示す温度は340°Cとなり著しく低温側にシフトした。ところでAu電極のものはAg電極より理論emfと一致する温度が少し高いが時間と共に劣化することがわかった（セル3）。Ag電極の場合，固体電解質がちがっても理論emf値と一致する温度は著しく低いことがわかった（セル7，8）。

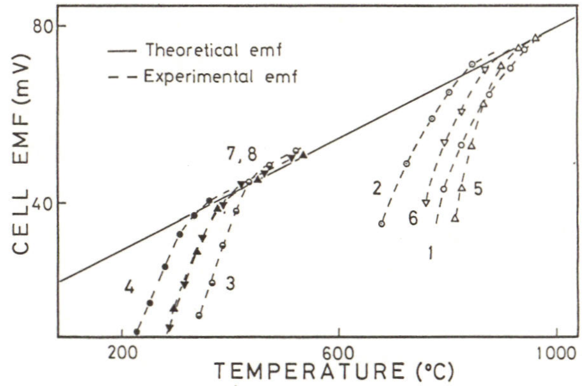


図2　各種固体電解質セルによる起電力

$M\|ZrO_2-Y_2O_3\|M$	$M\|ZrO_2-CaO\|M$	$M\|ZrO_2-MgO\|M$
1.　Pt 点電極	5.　Pt 点電極	7.　Pt 点電極
2.　Pt 電極	6.　Ag 電極	8.　Ag 電極
3.　Au 電極		
4.　Ag 電極		

D224

プロトン導電性固体電解質を用いた湿度センサ

鳥取大学工学部

内田裕之，○近藤純二，岩原弘育

1．緒　言　演者らは先に、$SrCeO_3$を母体とした酸化物焼結体$SrCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$（M=Yb、Sc、Mgなど）が高温で水素を含む雰囲気中でプロトン導電性を有することを見出した[1]。また、このものを電解質隔壁として、ガス電池を構成し、両極室に水蒸気分圧の異なったガスを導入すると、その水蒸気分圧差に応じた起電力を発生し、一種の水蒸気濃淡電池を構成しうることを報告した[2]。今回はこの電池を応用し、従来の抵抗式とは異なったガルバニ電池式湿度センサを試作し、その特性を検討した結果、このセンサは高温使用が可能で、信頼性、応答性がともに良好な特性を示したので、これについて報告する。

2．実　験　試料焼結体の調製法は先に報告したもの[2]と同じである。実験に使用したセンサの構造を図1に示した。直径約12mm厚さ0.5～1.0mmの円板状試料焼結体を電解質隔壁とし、その両面中央部約0.5cm²に白金ペーストを焼き付けて電極とした。この試料を無機系接着剤により磁製管に接着し、これを外部ヒーターにより一定温度に保った。センサは容量約1lのガラス容器にセットし、容器底部に純水を入れ、その水温を変化させることにより容器内の湿度を変化させた。この際のセンサの起電力応答をレコーダーにより記録した。また、基準ガスとしてP_{H_2O} = 4.58 Torrの空気を内部電極室に通じたが、基準ガスを通じずに、内部にモレキュラシーブを充填し密閉したセンサについても実験した。

3．実験結果　試料焼結体を電解質とした水蒸気濃淡電池は、600℃以上の高温では安定に作動することが既に確認されているが[2]、図1に示したセンサをより低温で作動させたところ、300℃まで安定な応答を示すことがわかった。図2は、$SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$を電解質隔壁とし、基準ガスとして$P_{H_2O}$ = 4.58 Torrの空気を通じたセンサの400℃における湿度変化に対する起電力応答を示した。x = 0.05の時には直線性が良く、その値も理論値（破線）とよく一致した。また、応答速度も数秒以内で非常に早く、応答の再現性も優れていた。このセンサの応答に及ぼす各種不純ガスの影響について検討した結果、水蒸気存在下ではCO_2、ブタンなどは妨害ガスとならないことがわかった。

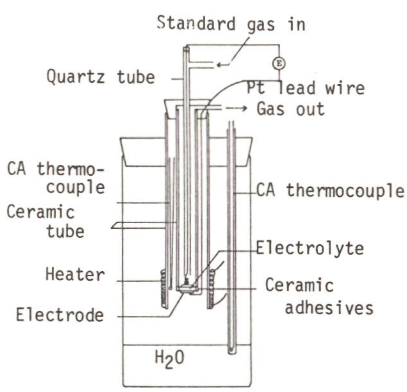


図1　湿度センサの構造

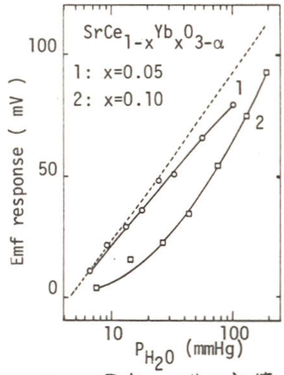


図2．湿度センサの応答

文　献

1)岩原弘育、江頭孝男、沖野貴司、宮沢洋明、第20回電池討論会(名古屋)予稿集 P.127 (1979)
2)内田裕之、岩原弘育、前田 志、第21回電池討論会(岡山)予稿集 P.85 (1980)

D 225

セラミック湿度センサに関する研究

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻
清水康博，荒井弘通，清山哲郎

〔目的〕　セラミック湿度センサ材料として、金属酸化物を中心に材料を検索し、水の吸着脱離によるプロトンの移動と焼結体の微細構造などの電気伝導度に及ぼす影響を調べた。水の吸着状態を赤外吸収法より調べた結果から、セラミック湿度センサの機構を検討した。

〔方法〕　ゼオライト、$MgO-Al_2O_3$、$MgFe_2O_4$にメチルセルロースまたはポリエチレングリコールを添加して、加圧成型によりディスクにした後焼結した。焼結体は、X線回折法で構造解析、BET法で表面積、走査電顕で微細構造を調べた。ディスクの片面上に金属マスクを置き、その上から金を蒸着した「くし型電極」の方法と、焼結体の両面にRuO_2ペーストを塗布して加熱する方法により、センサ素子を製作した。種々の塩類の過飽和溶液を用いて、所定の湿度雰囲気を得た。素子の抵抗は、素子と基準抵抗を直列につなぎ、その両端に一定の交流電圧を印加し、基準抵抗の端子電圧の変化から求めた。

〔結果及び考察〕　NaY型ゼオライト素子は、赤外吸収と電気抵抗の同時測定の結果、室温では低湿度でもかなり物理吸着水がある。真空排気してもδ_{HOH}の強い吸収が残っていたが、抵抗値は大きく変化した。直流電圧を印加すると分極現象が見られ、電気伝導は表面のH^+もしくはH_3O^+キャリヤーによるイオン伝導機構と考えられる。通常の製法による$MgO-Al_2O_3$素子は絶縁体であるが、$(iso-C_3H_7O)_3Al$から作ったアルミナを用い$MgO-Al_2O_3$を多孔質体にすると、絶縁性が低下し比較的大きな感湿性が得られる。しかし、表面積が大きく（$43m^2/g$）、高湿度から低湿度（水の脱離）への応答に5分以上も要する。応答を速くするために高温で焼結すると、表面積が$20m^2/g$に小さくなるとともに、水の物理吸着量は減少し、抵抗の測定限界能（15MΩ）を越え、湿度変化による抵抗の変化は測定不能になる（Fig.1）。一方$MgFe_2O_4$素子では、焼結の温度及び時間を適当に選ぶと、抵抗値は実測可能な値になり、感湿性もかなり良く、応答も約15秒と極めて良い。とくにFig.2に示すように、焼結温度により粒子の成長と微細構造の変化が大きく、感湿特性に及ぼす影響は大きい。したがって、$MgFe_2O_4$では粒径の均一化、加圧成型条件、焼結条件などを考慮して粒子成長を制御すると、良いセンサ素子を作製できる。

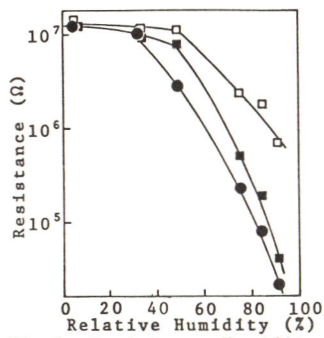


Fig.1 Resistance-Humidity characteristics of MgO-Al_2O_3 elements (30°C)

●-● MgO:Al_2O_3 1:1 1000°C,5hr $43m^2/g$
■-■ MgO:Al_2O_3 1.1:1 1000°C,5hr $41m^2/g$
□-□ MgO:Al_2O_3 1.1:1 1300°C,5hr $21m^2/g$

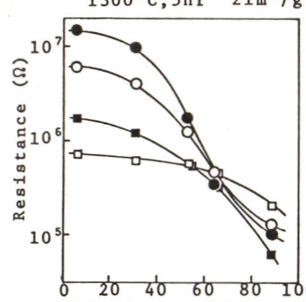


Fig.2 Resistance-Humidity characteristics of $MgFe_2O_4$ elements(20°C)

●-● 1000°C,3hr
○-○ 1100°C,3hr
■-■ 1200°C,3hr
□-□ 1300°C,3hr

D226

アルミニウム陽極酸化膜の感湿特性

愛媛大学工学部　　○定岡芳彦，岡田元次，酒井義郎

1. 目的　アルミニウム陽極酸化膜は，水分を可逆的に吸着する性質をもっている。水分の吸脱着は膜の電気的性質に変化を伴なうため，湿度センサとしての利用が考えられる。　今回，硫酸化成膜における電気的性質への水分の影響について検討した。

2. 方法　高純度アルミニウムはくを，洗浄，脱脂（10％NaOH），電解研摩（過塩素酸，無水酢酸の混合液，1:7）した後，定電流下で陽極酸化（5wt％硫酸浴）した。　化成後は蒸留水で洗浄した後，デシケータ（シリカゲル）中で乾燥し[*1]，その後N_2ふん囲気中200℃で熱処理した。　素子は，下部電極にアルミニウム基板を用い，上部電極には金の蒸着膜を用いサンドイッチ型とした。　電気的測定には万能ブリッジ（YHP製モデル4255A）を使用した（f＝1kHz）。　水分吸着に伴なう重量変化およびIR吸収変化の測定には完全皮膜を用いた。　なお，ふん囲気の湿度調節には各種塩類の飽和水溶液およびシリカゲルを使用した。

3. 結果　相対湿度（P/P_0）0における容量は陽極酸化中の通電量に反比例し，$P/P_0 \approx 1$における容量および抵抗値は陽極酸化における最終化成電圧（V_f）にそれぞれ反比例，比例する。硫酸化成膜は複合皮膜であり，孔の電気的等価回路を図-1で近似すれば等価容量（C_p）は次式で与えられる。

$$C_p - C_0 = \frac{C_2 R_2^2}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 C_2^2 R_2^2} \qquad (1)$$

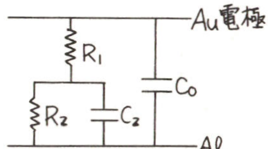


図-1 等価回路

R_1；孔壁の抵抗，C_0；アルミナの容量

R_2；孔底の抵抗，C_2；孔底の容量

式(1)におけるC_2，R_2成分は孔底に形成されている緻密なバリア層に対応するものであり，バリア層のC_2，R_2成分は吸湿に対し不感と考えられる（バリア層しか形成しないホウ酸アンモニウム化成膜のC_2，R_2成分は湿度による変化が非常に小さい）ので容量の湿度変化はR_1成分の変化にもとづくことが推定される。　上述の結果から，C_2，R_2成分を$P/P_0 \approx 1$におけるC_p，R_pで近似し，C_0成分を$P/P_0 = 0$における容量で近似すると式(1)から各相対湿度におけるR_1成分を見積ることができる。　図-2にはR_1の湿度に対する変化を示した（なお，それぞれの近似は数値的に妥当であることを確認している）。　この結果，R_1成分は湿度に対し指数関数的な変化をすることが結論された。　なお，この領域内では水分吸着量と相対湿度との間にはFreundlich式が成立（n＝1.4）しており，$P/P_0 = 0$においても物理吸着水がかなり存在していることをIR吸収から確認した。

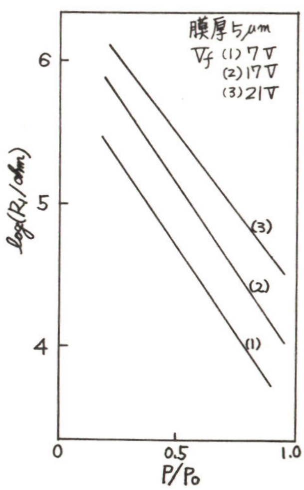


図-2 R_1成分の湿度による変化

*1，空気中加熱乾燥をおこなうと容量変化は小さくなる。

D 227

アルミニウム陽極酸化皮膜の感湿特性に及ぼす化成条件の影響について

新居浜高専工化 ○桑田茂樹，杉本栄佑
愛媛大工 定岡芳彦，酒井義郎

1．目的　アルミニウムを適当な酸性水溶液中で陽極酸化すると、その表面にポーラス層とバリヤ層を有するアルミナ複合皮膜を形成し、このポーラス層は、水分の吸脱着により抵抗値や電気容量が変わることはよく知られている。本研究は、この感湿特性に及ぼす、皮膜化成時の電解液の種類、濃度、温度、および化成電圧の影響について検討するものである。

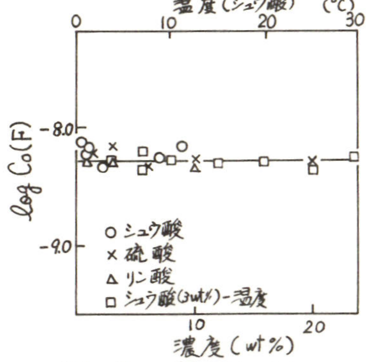


図1．Coの濃度(温度)依存性

2．方法　Al板（20×50×0.1^{mm}，99.99%）を脱脂、化学研磨した後、定電流電解により陽極酸化した。水洗、熱処理を施した皮膜の表面にAu（電極）を薄く蒸着し、サンドウィッチ型の素子を作成した。素子の電気容量は、25°C、相対湿度0～100%の雰囲気中において、L.C.R.－万能ブリッジによって測定した。

3．結果　皮膜厚さが一定（電流密度、化成電圧が一定）の素子において、相対湿度0%の電気容量（C_0）と化成浴の濃度（温度）の関係を図1に示した。C_0は化成浴の種類（シュウ酸、硫酸、リン酸）やその濃度、温度にはよらず、ほゞ一定値を示し、皮膜の厚さのみに依存するものと思われる。図2には、相対湿度100%における電気容量（C_1）と化成電圧（V_f）の逆数の関係を示した。C_1も化成浴の種類にはよらず、V_fに反比例する。これは、バリヤ層の厚さが化成電圧に比例することと相対湿度100%においては、吸着した水分子のため、ポーラス層の表面抵抗は非常に小さくなり、電気容量はバリヤ層に依存するためと思われる。

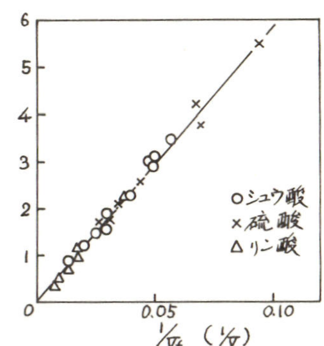


図2．C_1の化成電圧依存性

図3は、各電解液より得た皮膜厚さおよび化成電圧（バリヤ層厚さ）の等しい素子における、湿度依存性を示したものである。硫酸浴により化成した皮膜がもっとも低湿度側で急激な電気容量の増加を示し、リン酸浴によるものは、高湿度においてのみ電気容量変化をする。この湿度増加に伴う電気容量変化は、ポーラス層の表面抵抗（プロトン濃度）の変化によるもので、電解液の種類による特性のちがいは、皮膜中の不純物によるものと思われる。ここで、各皮膜における電解液の残留量が一定であるとすれば、プロトン放出能は硫酸、シュウ酸、リン酸の順で、図3における傾向とよく一致している。

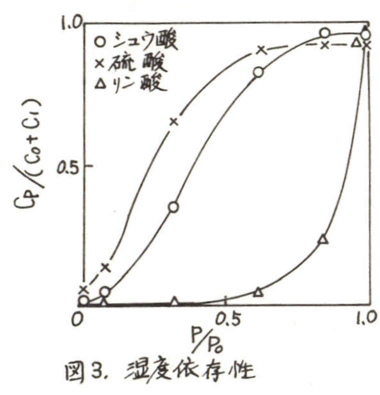


図3．湿度依存性

D228

電気化学的流速センサ

横浜国立大学工学部　○三宅敏之　朝倉祝治

1. 目的

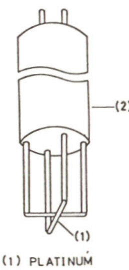


図1　センサ

演者等はこれまで電気化学的流速センサを開発してきた。これを用いると流速だけではなく、トレーサの濃度の測定も可能であり、さらに2本のセンサを組み合わせれば流れの方向をもとらえられることを明らかにしてきた。本報告では演者等が試作した2次元流の測定が可能なセンサを用いて物体周辺の流れの測定を行なった結果について述べる。

2. 方法

試作したセンサの形状を図1に示す。これは直径0.3mmの白金線を2本直角に組み合わせたものである。トレーサとして0.5MのKI溶液に微量のヨウ素を溶解させて生成したI_3^-イオンを用い、各々の白金線において定電位電解し、このとき

$$I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$$

の反応により流れる電流を測定した。対極には白金平板電極、参照電極にはKCl飽和の銀－塩化銀電極を用いた。

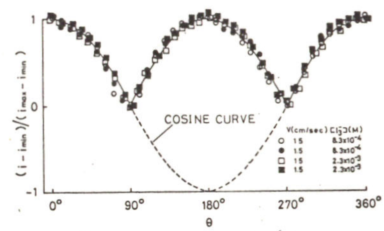


図2.　センサの指向性

3. 結果

検出電流とセンサの流れに対する角度θの間には図2のような関係があり、検出電流は次のように表わされる。

$$i = KV^{\alpha}[I_3^-]^{\beta}(\cos\theta + m)$$

ここで、α, β, K, mはセンサに固有な定数、Vは流速である。従って図1に示したセンサの流れに対する角度を変えて、各々の白金線からの検出電流i_1及びi_2をプロットすれば図3に示すような図が描ける。円弧の大きさと流速及び円弧上の点と流れの方向が対応していることから、任意の測定点に対応するグラフ上の位置から流速と流向を知ることができる。図4には本センサを用いて測定した一様流の中に角柱を置いたときの流れの様子を示す。これより本センサによれば流速をベクトル量として求められることが明らかとなった。

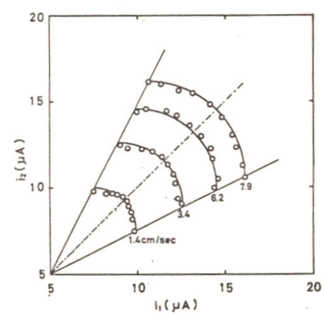


図3.　流速流向測定用ノモグラフ

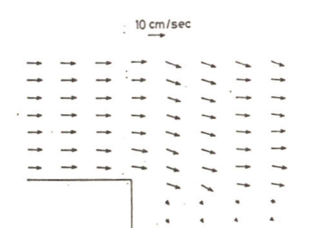


図4.　物体周辺の流れの様子

E101 ～ E120

E201 ～ E228

E 会 場

E 101 溶融炭酸塩燃料電池の研究(I)

$LiAlO_2$の合成とタイル化

東北大学工学部 ○内田勇，池政弘，外島忍

1．目的 溶融炭酸塩燃料電池（MCFC）は第二世代の燃料電池として，米国を中心に開発が進められている。MCFCの工学的中心課題の一つは高温（650°C），強塩基性の融体を保持・寸法安定化する構造体（タイル）の開発にある。ここでは構造体材料の$LiAlO_2$の合成と，これを用いた電解質タイルについての二，三の基礎的検討結果を報告する。

2．方法 $LiAlO_2$の合成 合成法は1）炭酸塩混合法，2）水スラリー法，3）溶融塩化物法の三つに大別されるが，ここでは2）の方法を採った。$\alpha-Al_2O_3$（和光特級）と$LiOH$の所量混合物をスラリー化し，加温（60°C）・混合（5 hr）して$LiOH$をAl_2O_3中に含浸させた。これを真空乾燥後，粉砕し300～750°C間の種々温度で2 hr焼成（空気中）した。生成物の同定はX線回折（XRD）により，粒子形状の観察は電子顕微鏡（SEM）によった。また反応過程の追跡には，熱重量分析（TGA）と示差熱分析（DTA）を用いた。

タイル化 融体担持構造体には 1）セラミックスの多孔性焼結体（マトリックス又はセラミックディスク型と呼ばれる）と，2）ペースト状構造体の二つがあり，後者が通常電解質タイルと呼ばれる。ここでは2）を中心に検討した。合成した$\gamma-LiAlO_2$（650°C焼成サンプル）を三成分共晶体（43.5 Li_2CO_3 − 31.5 Na_2CO_3 − 25.0 K_2CO_3 / mol %，mp = 397°C）と重量比4：6の割合で混合し，初めに600 Kg/cm²でコールドプレスする。次にダイス温度を385～390°C（炭酸塩融点の10～15°C下）に上昇させホットプレスを行った。ダイスには直径10 mmと15 mmの二種類を用い，タイル厚さは2～3 mmとした。ホットプレス時に於るプレス圧（50～400 Kg/cm²）とプレス時間をパラメーターとして試料を作り，これらをMCFCの動作温度である650°Cまで加熱した時のタイルの形状変化を観察した。

3．結果 (1) TGA測定から，合成反応（$Al_2O_3 + 2LiOH \rightarrow 2LiAlO_2 + H_2O$）は400°Cから開始し，600°Cでほぼ完了することがわかった。 (2) XRDによれば，300°Cでは$LiAlO_2$は全く生成せず，450°Cでは主生成物は$\beta-LiAlO_2$で，未反応アルミナがかなり残存していた。500°Cではアルミナは減少するが，β−体が主である。600°Cでは残存アルミナのピークは消失し，$\gamma-LiAlO_2$の量が増してくる。650°Cではγ−体が主生成物となり，750°Cでは完全にγ−体に転化した。 (3) SEM観察によれば，粒子形状は塊状（clump）であり，粒子径は1～5 μm程度であった。 (4) タイルの熱レオロジー的挙動はプレス圧，プレス時間，プレス温度に敏感であった。コールドプレス試料は，プレス圧を充分に大きく（～10 t/cm²）しても，融点以上（400～450°C）で著しい塑性流動を示しプレス時の形状を保持しなかった。ホットプレス試料（～400 Kg/cm²）も5 min程度のプレス時間では塑性流動を示し，形がくずれてしまうが，200 Kg/cm²以上，30～40 minのプレス試料は650°Cに保持しても流動することなくプレス形状を保った。

E 102

Al/FeS_2系溶融塩二次電池の正極反応

東京理科大学理工学部　　井上利弘，小浦延幸

1．目的　電力貯蔵用ならびに電気自動車用高エネルギー密度二次電池の開発を目的として、Al/$AlCl_3$-NaCl/FeS_2系溶融塩二次電池をとりあげ、その性能向上をめざし、種々の検討を行なってきている。[1] 本報告では、その正極であるFeS_2極の充放電反応について検討を加えた。

2．方法　Al置換法および予備電解法によって精製した$AlCl_3$-NaCl（54.5m/o－45.5m/o）混合溶融塩を電解質とした。負極は99.5％のAl板、正極はMoメッシュを集電体とし、－325メッシュのFeS_2をSiO_2クロスで包み、その上をNiメッシュで覆ったものとした。なお、正極には導電剤としてグラファイトを添加し、Ar雰囲気グローブボックス中で作製した。電池の作動温度は240°Cとし、パイレックス試験管（60φ）中で定電流（10mA/cm^2）で充放電させた。ボルタンメトリーの対極、参照極は99.99％Alとし、参照極はガラスフィルターでしきった。また、作用極はガラスフィルターを応用したパウダー電極とした。

3．結果　Al/FeS_2系二次電池は、Fig.1の充放電曲線およびFig.2のサイクリックボルタムモグラムに示すような充放電挙動を示し、1.4～1.5V付近の高電圧部と1V付近の低電圧部の二段の放電曲線、ならびにそれぞれに対応する1.3V付近と1.7V付近の二段の充電曲線が観察された。充放電の各段階におけるX線分析から、放電時の正極においては、高電圧部終了時には$Fe_{1-x}S$（$0<x<0.5$）、低電圧部終了時にはFeSとAl_2S_3がそれぞれ生成しているのが認められた。また、これらの知見をもとに、低電圧部終了時にはFeSとAl_2S_3が生成しているものとして、未充電状態のAl/(FeS＋Al_2S_3)電池を作動させてみたところ、その充放電挙動がFeS_2正極の場合とほぼ同様であったこと、さらには、正極の金属組織分析、ボルタンメトリー、EMF測定の結果などをも考え合わせ、正極充放電反応を次のように推測した。放電時には、FeS_2は$Fe_{1-x}S$組成をもつFe-Al-S錯化合物形態の固相中間体を経由し、ついでFeSとAl_2S_3とを生成する二段反応をおこす。その際、高電圧部、低電圧部共に電荷一個ずつが消費され、全体で硫黄一原子が反応に関与する。また、充電時にはこれらの逆反応が進行する。

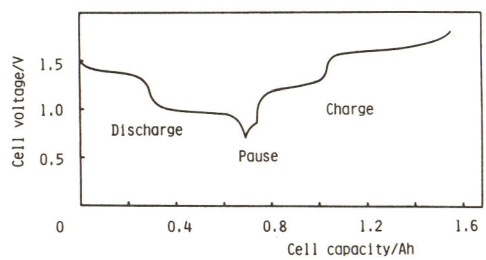


Fig. 1　Typical discharge-charge curve for the Al/FeS_2 cell at 240°C and 10mA/cm^2.

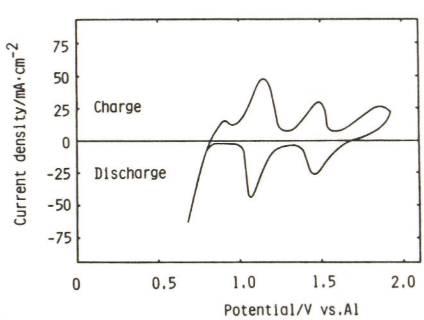


Fig. 2　Typical cyclic voltammogram for the FeS_2 electrode at 240°C.　0.2mV/sec

1) 小浦，井上，電化，49，71（1981）

E 103

有機溶媒系電解液を使用したAl/FeS_2型二次電池

東京理科大学理工学部　高橋節子　小浦延幸

1. 目的　Alを負極とする大容量二次電池として、有機系電解液を用いた電池の開発を試みた。まず、Alの電着に使用されている有機電解液を二次電池に応用し、さらに、他の有機一次電池に使用されている溶媒についても可能性を検討した。

2. 方法　Alは99.99％の棒状のものを用いた。電解液の調製はすべてN_2雰囲気グローブボックス中で行ったが、とくにTHF（テトラヒドロフラン）系については、まず、THF－$LiAlH_4$を6時間、70°Cで還流し、予め$AlCl_3$を溶かしたTHF中に徐々にそれを加えた（ドライアイス－メタノールで冷却）。PC（プロピレンカーボネート）系については、PCを減圧蒸留し、それに各々の塩を加えた（ドライアイス－メタノールで冷却）。これらを用いてパイレックス試験管（φ60）中にセルを組みたて、充放電特性を見た。さらに、Al極及びFeS_2極の挙動についての知見を得るため分極測定を行うとともに、各々の電解液の導電率も測定した。

3. 結果　1）放電特性　種々の電解液についての放電曲線のいくつかを図1・2に示した。LPC系においては、1V付近のプラトーが出ているが、容量はあまり延びなかった。THF系においては、$[AlCl_3]/[LiAlH_4]=1$では非常に高い2.5Vもの電圧がでているが、$[AlCl_3]/[LiAlH_4]=5$ではみられない。これは液中に存在するイオン種のちがいによるものではないかと考えられる。PC系においては、$AlCl_3$を加えると電池としてうまく作動せず、この系は不適であると思われ、THF－PC系においても、混合溶媒で導電率は高くなるが電池としては今のところ良い結果は得られていない。トリグライム系においては、予備的に3.0～2.5Vという高電圧が得られたが、さらに検討を続けている。2）分極測定及びサイクリックボルタンメトリー　THF系、PC系の場合、FeS_2極には2つのピークが現れ二段反応を予想させ、また、自然電位からすぐに反応のおこることから、この極の作動にはほぼ問題のないことがわかった。Al極については、電解液により分極の程度に大きな差が現れ、例えばPC系の場合、$AlCl_3$を加えると明らかに限界電流値が小さくなり、電池として作動しにくいことを裏づけていた。

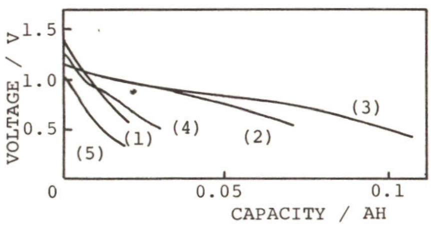


Fig.1 Discharge curves for (A) 63mol% $AlCl_3$+37mol% LPC bath or (B) (A)+sat. toluene bath. (1) bath B, 50°C, FeS_2 5g+C 3g; (2) bath B, 60°C, FeS_2 5g+C 3g; (3) bath B, 100°C, FeS_2 5g+C 3g; (4) bath A, 125°C, FeS_2 10g; (5) bath B, 100°C, FeS_2 10g. C.D. : 3mA/cm^2

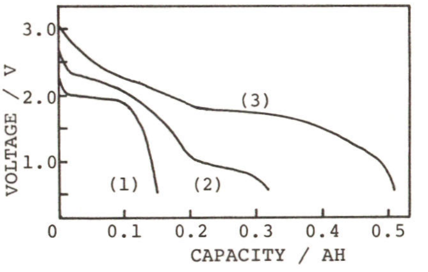


Fig.2 Discharge curves. (1) PC + 1M $LiClO_4$ bath, 25°C, FeS_2 5g + vit.C; (2) THF + 0.5M $AlCl_3$ + 0.5M $LiAlH_4$ bath, 25°C, FeS_2 5g + C 3g; (3) bath 2, 25°C, FeS_2 5g + C 3g + vit.C. C.D. : 10 mA/cm^2

E 104　　有機電解質中におけるリチウム―アルミニウム負極の充放電特性

大阪工業技術試験所　高田怡行

目的）有機電解質二次電池用負極としてのリチウム―アルミニウム合金はリチウムに比較して，電位では0.3V程度貴であるが，充放電のくり返しでは期待される。Li－Al負極の充放電の分極特性およびくり返し特性について，二，三の知見を得たので報告する。

方法）有機電解質は蒸留精製したプロピレンカーボネイト（PC）に溶質として真空乾燥した$LiClO_4$（1M/l）あるいはLiI（0.5M/l）を溶解したものである。アルミニウム片（純度99.99%，厚さ0.05cm）をエメリー紙で研磨し，1～2cm^2の反応部を残し，リード部分をテフロンテープで被覆し，Liをカソード析出させLi－Alを得た。試験極にはAlの他に，比較のために銅基板を用い，照合極および対極には同じ電解質中のLi線を使用して，定電流法により，カソード充電―アノード放電挙動について調べた。また充放電のくり返し後のAl基板のX線回折図あるいは基板の重量変化を求めた。測定温度は25℃である。

結果）1M$LiClO_4$－PCおよび0.5MLiI－PC中におけるAlとCu基板上のLiの充放電分極曲線には合金化に基づく差異が見られた。Li－Al負極の放電分極は充電後放置時間の経過と共にやや大きくなった。これはLiのLi－Al内部への拡散によるものであると推察される。アノードストリッピング法により求めたCu基板上の充電―放電の電気量効率は放置時間と共に著しく低下したが，Alでは数日間中の変化は小さく，溶質LiIではほとんど変化は認められなかった（図1．2mA/cm^2充電，1mA/cm^2放電，充電量5C/cm^2）。充電後および充放電のくり返し（充電量10C/cm^2）後のAl基板のX線回折図を図2に示す。Li量が大きくなるに従ってLi－Al(β)の回折線は大きくなる傾向があったが，Li－AlおよびAlの各面の回折線の位置の変化は見られなかった。次に，充放電をくり返し，充分に放電した後，水中に浸せきし，未放電のLiを溶解除去したAl基板の重量測定の結果を図3に示す。充電電気量が小さく，放電分極が1V（vs. Li/Li^+）以下の充放電のくり返しでは100サイクル以上においても，重量変化はほとんど見られないが，放電電位が2V以上に達する放電を伴うと徐々にAlのアノード溶解によると考えられる重量減を示した。充電量を増加させると，Al基板はもろくなり，このような水中浸せき法で求めた重量減は著しいという結果が得られた。

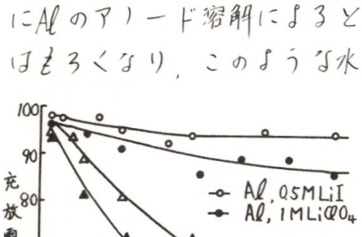


図1．Liの充放電電気量効率と放置時間の関係（PC溶媒）

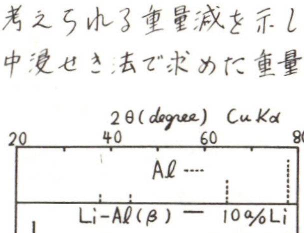


図2．Li－AlのX線回折図

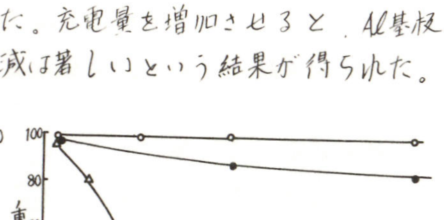


図3．サイクル数とアルミニウム基板の重量変化の関係（0.5MLiI－PC）
充放電電流 2mA/cm^2

E 105

燃料電池用電解質マトリックス

東芝総研　○宗内篤夫　上野三司
村田謙二　城上 保

1　目的　リン酸電解質燃料電池ではマトリックスに担持された電解質が使用されておりこのマトリックス層の特性が電池特性，寿命の重要な要因となっている。従来Ta_2O_5やZrO_2のクロス，フェノール樹脂不織布が使用されてきたが，これらに対する十分なデータはない。本報では2〜3種のマトリックスを試作し比較検討を試みた。

2　方法　試料はポリエステル不織布，フェノール不織布，ZrO_2，SiCを5wt%のポリテトラフルオロエチレンと混練後シート展開したもの，電極間でSiCとリン酸の混練物を加圧成型したものを用いた。湿潤性は密閉容器でリン酸のはい上りを測定して求め，泡圧力，イオン抵抗は既報[1]の方法によって求めた。電池特性は270 cm^2の面積を有するバイポーラ型燃料電池を組立て測定した。

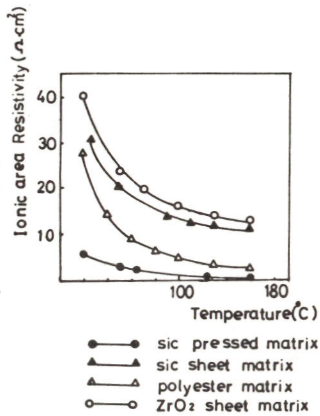


FiG 1

3　結果　燃料電池用マトリックスの具備すべき特性として化学安定性，湿潤性，反応ガスの交差を防止する目安として，泡圧力，イオン導電性がある。燃料電池を長期間（約5年）運転するためには電池作動条件下で安定なマトリックス材料を使用しなくてはならない。本報はZrO_2シート，SiCシート，フェノール樹脂不織布，ポリエステル不織布を作動条件下（濃厚リン酸，190℃）に200時間浸漬評価した。湿潤性はマトリックスが保持することができるリン酸量の目安となるものである。フェノール不織布，ポリエステル不織布が良好な結果を示した。燃料電池は空気と燃料の交差を阻止する必要がある。この目安となるものが泡圧力である。混練された材料を使用したSiCシート，ZrO_2シート，SiCを狭みこんだものはクロス状になった不織布より大きい値を示した。Fig 1に各温度での面積抵抗を示す。ポリエステル不織布，SiCを狭み込んだマトリックスは150℃で室温値より10倍小さくなったが，ZrO_2，SiCシートは2〜3倍小さくなったにすぎなかった。リン酸保持量の相違によるものと思われる。FiG 2にこれらマトリックスを用いた場合の電池特性を示す。湿潤性が悪くイオン抵抗の大きいSiCシートはIR lossが大きく特性は悪い。テトロン不織布，SiCを狭み込んだマトリックスは良い特性を示した。

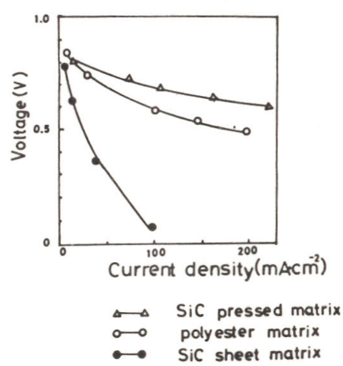


FiG 2

1) 上野，宗内，村田，城上，　第21回電池討論会要旨集，　P110 (1980)

E 106

リン酸電解質燃料電池特性に及ぼす諸因子の検討(I)

東芝総研 ○上野三司，宗内篤夫
村田謙二，城上保

目的)

リン酸を電解質とする燃料電池は、化石燃料を改質して得た水素を炭酸ガス混在のまま使用出来、さらには、酸化剤として空気をそのまま使用出来ることから、比較的大容量の発電装置として期待されている。

演者等は、リン酸を電解質とするマトリックス型燃料電池の具体的知見を得るため その出力特性に及ぼす諸因子につき検討した。 本報告では、使用ガス供給量 組成、温度等の影響につき述べる。

方法)

1) 電極：カーボンに担持された触媒を導電性カーボンペーパーに付与し、不活性ガス中で、320～340℃の温度で熱処理した。 2) 濃厚リン酸を含浸したシリコンカーバイドマトリックスを使用した。 3) 電池構成： 電極有効面積 270 cm^2 でバイポーラ型インタコネクターを介して数セル積層し、各種条件下での出力特性測定に供した。

結果)

1) 燃料ガス供給量の出力特性に及ぼす影響： 燃料電池のエネルギー効率や運転モードを決める上で、重要な、燃料の供給量と端子電圧について検討した。燃料ガスとして水素、酸化剤ガスとして酸素を用いて定電流160 mA/cm^2, 150℃で測定した。Fig. 1に水素供給量と各セルの平均端子電圧との関係を示すように、理論必要量の1.2倍以上の水素ガスが供給されてはじめて安定した出力特性が得られることが分かる。

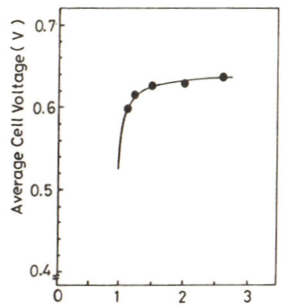


Fig.1 No.of Stoich of H_2

2) 酸化剤ガス供給量の出力特性に及ぼす影響：Fig. 2に酸化剤ガスとして、純酸素及び空気を使用した場合のガス供給量と端子電圧との関係を示す。

燃料ガスの場合に比較して、安定した特性を得るためには、いずれのガスに於いても、多量のガス供給を必要とし、酸素ガスで理論必要量の4倍以上、空気で約3倍以上のガス供給が必要なことが観察された。 又、酸化剤ガスとして空気を用いると酸素ガスを使用した場合に比較して、80～90 mVの電圧低下が認められた。 この事は、カソードで、酸素ガスの拡散が困難であることを示しており、出力特性を向上させる上で、酸素ガス拡散を促進するような電極を作成する必要があることを示唆している。

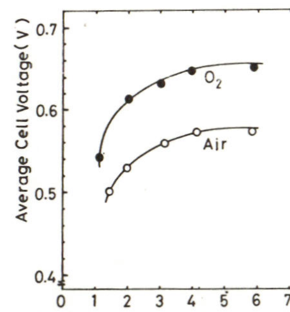


Fig.2 No. of Stoich of Oxidant

E 107

リン酸型燃料電池の放電特性(I)

三菱電機(株) 中研　　佐藤一直, 三好英明, 細川純一, 平田郁之

1. 目的　最近 良好な環境保全性と高いエネルギー変換効率が期待できる発電方式として、燃料電池発電システムが注目されている。今回、筆者らは500W級リン酸型燃料電池発電システムを試作したが、その放電特性を測定したので、その結果を報告する。

2. 方法　電極はカーボンペーパーを基材とし、その上に触媒を塗布した後、加熱焼結して作成した。触媒はカーボン粉末に白金およびルテニウムを担持したものを使用し、撥水処理はPTFEを用いて行なった。得られた電極の放電特性は半電池または単電池に組みあげて測定した。このときの電解質としては98%リン酸を用いた。参照電極には銀-塩化銀電極を使用した。燃料としてはH_2またはCH_4からの改質ガスを使用し、酸化剤としてはO_2または空気を用いた。500W級燃料電池は有効電極面積100cm^2の単電池を20個積層した集合電池を5個直列に接続して構成した。

3. 結果　ほぼ大気圧の反応ガスを供給し、140℃で動作させたときの単電池の電流密度-電圧曲線および電流密度-電位曲線を、それぞれ図1，図2に示した。このとき用いた改質ガスの組成はH_2 80%，CO 2%，CO_2 18%である。図からわかるようにO_2から空気へ、またはH_2から改質ガスへと供給ガスを変えると出力特性が悪くなっている。O_2から空気へ変えると電流密度にあまり依存せず、ほぼ100mV低下している。一方、H_2から改質ガスへ変えると電流密度に比例して出力電圧が低下した。

図3には、500W級燃料電池の出力特性を示した。直流の定格出力としては10A，60Vを設定したが、これを越える出力が得られた。

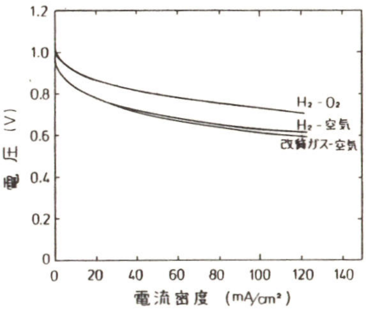


図1　単電池の電流密度-電圧特性

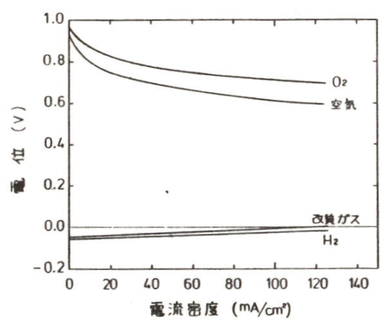


図2　単電池の電流密度-電位特性

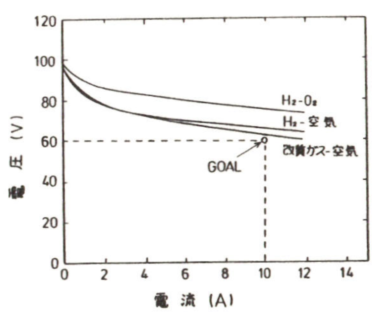


図3　500W級燃料電池の出力特性

E 108

希土酸化物類のカソード特性

山口大学工学部　°高須芳雄・山下勝己・松田好晴

1. 既に種々の酸化物が、リチウム非水電池用正極活物質として利用或いは提案されているが、希土酸化物類の適用性を系統的に検討した例はない。本研究では、主として軽希土の酸化物を中心にそれらのカソード特性を調べると共に、比較的良好な放電特性を示した酸化プラセオジムと酸化テルビウムの格子酸素の量とカソード特性との関連性について検討した。

2. La_2O_3, CeO_2, $PrO_{1.83}$ (Pr_6O_{11}), Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, $TbO_{1.81}$ ($Tb_{11}O_{20}$) などの希土酸化物は、市販のもの(99.9%)を塩酸で溶解し、これにシュウ酸飽和水溶液を加え、沈殿したシュウ酸塩を沪過、乾燥後、大気中800℃にて4h焼成したものである。$PrO_{1.67}$, $TbO_{1.72}$, $TbO_{1.48}$ は、Pr_6O_{11}, および $Tb_{11}O_{20}$ を真空中で加熱処理する事により調製し、PrO_2 は、Pr_6O_{11} を750℃にて真空排気処理後、300℃にて400 Torr の O_2 を導入し調製した。これらの酸化物296mgをグラファイト粉末80mg、アセチレンブラック4mg、ポリエチレン粉末20mgと混合し、400 kg/cm^2 の圧力で円盤状(13 mmφ)に成形した。これをテフロン製フレームに装着(みかけ有効表面積0.95cm^2)し、カソードとした。アノードには2×3 cmの白金板を、参照極にはS.C.E.を用いた。電解液には1.0 mol/l $LiClO_4$ を含むプロピレンカーボネート(PC)および1,2-ジメトキシエタン(DME)を1:1(体積比)に混合したものを用いた。実験は全て25℃にて行った。

3. まず、800℃にて焼成した一連の希土酸化物の連続放電特性を図1に示す。これは、PC-DME混合系溶液についての結果であるが、これらは全てPC単独系溶液のものより、はるかに良好な特性を示した。図にみられるように、実験したものの中では $PrO_{1.83}$ と $TbO_{1.81}$、および Eu_2O_3 がすぐれた放電特性を示している。但し Eu_2O_3 は連続放電時の電位が −1.4V (vs. S.C.E.)と、やや低い値である。次に酸化プラセオジムと酸化テルビウムにつき、上述の熱処理等で格子酸素量の異なったものを調製し、それぞれの放電特性をしらべた(図2)。(なお、格子酸素の脱離、吸収の挙動は別途、昇温脱離法、X線回折法、熱重量分析法等により詳細に調べた) これらの熱処理では表面積の変化は事実上無視出来るのにたいし、放電特性は格子酸素量の多いもの程すぐれている。酸化プラセオジムは Pr_6O_{11} が通常得られ、その形で広くしられているが、酸素富化処理により PrO_2 とすることにより良い放電特性を得るという事実は興味深い。

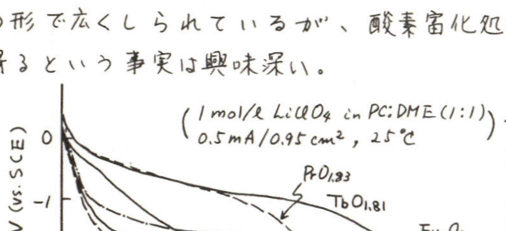


図1. 希土酸化物類のカソード連続放電特性

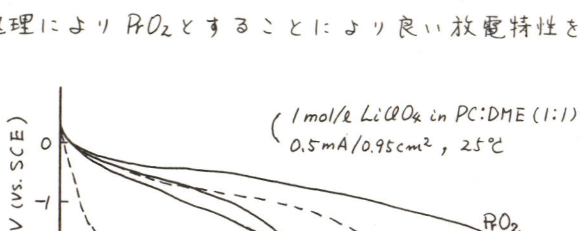


図2. PrO_x と TbO_y のカソード連続放電特性

E 109

銀·ニッケル複合酸化物の正極活物質としての特性

東芝レイ·オ·バック株式会社
菊地泰三郎，青木良康，平塚和也°

緒言）Ag_2Oは一次電池用正極活物質として優れた特性をもっているが非常に高価であるため．容量当りの低コスト化の手段として他の金属酸化物，例えばMnO_2，$NiOOH$等をAg_2Oに混合して用いる方法が提案されている。しかし放電電位の異なる2種以上の酸化物を混合した正極を用いる電池では，放電曲線に多段の平坦電圧部分が現われるので，放電特性の面からは望ましい方法とはいえない。そこで．単に異なる酸化物を混合するのではなく，同一結晶格子内に異種の金属イオンを含む銀との複合酸化物のカソード挙動に着目し．ここでは容量当りのAg使用量を半減できる可能性のある$Ag(I)Ni(III)O_2$について．その正極活物質に関する諸特性を検討した。

2.方法）$AgNiO_2$はBityutskii[1)2)]らの方法を応用して合成した。$Ni(OH)_2$を熱濃KOH水溶液中でBr_2酸化して得られた$KNiO_2$を$AgNO_3$水溶液中で反応させることにより$AgNiO_2$を得た。これを蒸留水で洗浄後，80°cで20hr乾燥したものを標準試料とした。カソード放電試験は30% KOH水溶液中，25°c定電流下で行った。

3.結果）X線回折分析より得られた試料を同定した。Bityutskiiらの報告した格子定数[2)] $a=2.94$，$b=18.52$ Å，六方晶形を用いると，得られた回折ピークは$d=6.28$ Å(003)，3.06(006)，2.47(102)，2.26(105)，1.72(108)，1.47(110)，1.32(116)，1.26(202)にそれぞれ帰属された。熱重量分析より．45～200°cの間に脱水によると考えられる3～4%の重量減少がみられ，350～380°cより高温で約6%の重量減少を伴う$AgNiO_2$の分解反応が観測された。30% KOH水溶液に対する室温での溶解度は$Ag \simeq 1.5\times10^{-4}$ M，Niは10^{-6} M以下であった。粉体成形した$AgNiO_2$は約5.7 g/cm³の密度をもち，25°cで$1.5\sim1.9\times10^2$ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$の良い導電性を示した。30% KOH水溶液中での静止電位は0.28 V vs. HgO/Hgで，アルカリ側ほど卑へシフトした。導電剤を含有しない$AgNiO_2$成形ペレットをカソード放電したところ．3 mA/cm²のときで0.1 V付近に平坦性の良い電位を保ち，244 mAh/gの放電容量が得られた。$AgNiO_2$ m.w.=198.58として1.81 F/molに相当する。乾燥した状態での放電生成物も良い導電性を示し，X線回折分析より生成物としてAgと$Ni(OH)_2$を確認した。放電による成形試料の体積膨張は10～20%であった。

以上の結果から．アルカリ中での$AgNiO_2$のカソード反応は．

$$AgNiO_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Ag + Ni(OH)_2 + 2OH^- \qquad (1)$$

のように推定される。結晶構造から計算される密度は7.19 g/cm³であり．(1)の反応の理論容量は270 mAh/g，1941 mAh/cm³となる。

1) P. N. Bityutskii and V. I. Khitrova, Kristallografiya, 13, 53 (1968).
2). P. N. Bityuskii and V. I. Khitrova, Zh. Strukt. Khim., 9, 1034 (1968).

E 110

ヨウ素一高分子複合体を陽極とする電池の作製

東京工業大学資源化学研究所
山本隆一

1　ヨウ素は大きな電気陰性度を有するため，潜在的には電池の陽極素材として使用可能な元素であると考えられる。しかし，ヨウ素は高い電気抵抗を有し，しかも加工性，機械的強度の点で劣る物質であるために，これを用いる電池についてはあまり研究が行なわれていない。一方，最近ある種のヨウ素一高分子付加体が電気伝導度を有することが報告されている。そこで，本研究ではこの報告に基づき，電気伝導性を有し加工性に優れたヨウ素一高分子付加体を陽極として用いて新しい型の電池を作製したので報告する。[1)]

2　ポリマーとヨウ素をめのう乳鉢ですりつぶし混合する。得られた粉末をIR成型器を用い600 Kg/cm^2 の圧力下で成型しペレット（ϕ=10mm）を作る。このペレットと金属板を電解質溶液中につけ（各々の電極の表面積≒0.5 cm^2），両者を接続した時に得られる起電力と電流を求める。

3　各種の電極，電解質の組合せの下で得られる電池の起電力，電流値を下表に示す。ポリ（N－ビニルカルバゾール），ポリ（ビニルアルコール），ポリ（N－ビニルピロリドン），ポリ（2，5－チエニレン），ポリ（2－ビニルピリジン）等のヨウ素保持力を有するポリマーとヨウ素の付加体はいずれも電池の陽極材として使用可能であることが分る。陰極としてZn，Mgを用いた場合には，初期起電力として0.9－1.4Vの値が得られるが，起電力はヨウ素の消費に伴い減少する。たとえば，ポリ（N－ビニルカルバゾール）15mgとヨウ素7mg（5.5×10^{-5}mol）から成る複合体を用いた場合には，電圧，電流は初期値（1.2V，1.2mA）から1時間後には0.6V，0.5mAへと減少する。

本研究で用いた系は，二次電池へと応用することができる。たとえば，ポリ（2，5－チエニレン）を陽極としMg板を陰極として用いてMgI_2水溶液の電気分解を行なうと，ヨウ素が陽極に析出し，ポリマー中に取り込まれる。このようにして得られた二次電池は1.5Vの起電力を示した。

表1．ヨウ素一高分子複合体を陽極とする電池

担持ポリマー	ヨウ素wt%	陰極	電解質(M)	初期起電力(V)	初期電流値(mA)
ポリ(N-ビニルカルバゾール)	32	Zn	ZnI_2(0.06)	1.2	1.2
ポリ(ビニルアルコール)*	50	Zn	ZnI_2(0.23)	1.3	2.0
ポリ(ビニルアルコール)*	50	Zn	NaCl(0.08)	1.3	2.0
ポリ(ビニルアルコール)*	50	Mg	MgI_2(0.07)	1.2	1.8
ポリ(N-ビニルピロリドン)*	18	Zn	ZnI_2(0.03)	1.3	3.0
ポリ(N-ビニルピロリドン)*	18	Zn	NaCl(0.35)	0.9	1.0
ポリ(2,5-チエニレン)	34	Zn	ZnI_2(0.06)	1.4	1.5
ポリ(2,5-チエニレン)	34	Zn	NaCl(0.35)	1.3	1.3
ポリ(2,5-チエニレン)	34	Zn	KCl(0.32)	1.3	1.3

* 電極として用いるには不溶化処理が必要

1）T. Yamamoto, J. Chem. Soc. Chem. Comm., in press

E111

空気極金属酸化物触媒の検討

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所
○平井敏郎，山木準一，山路昭彦

1. 緒言 空気電池用空気極の特性向上のため，触媒として各種金属バナジン酸塩を調製し，その触媒効果を調べた。

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（図1）の分極曲線から行なった。反応機構の検討のため分極のTafel slopeの他，平衡電位の酸素分圧依存性とH_2O_2の分解速度の測定を行なった。電解液は1N KOH，参照電極はSCEを用いている。H_2O_2分解速度は1N KOH 50ml中に3wt% H_2O_2 0.5mlと検討物質0.05gを加え一定速度で攪拌しながら発生するO_2の体積から求めた。

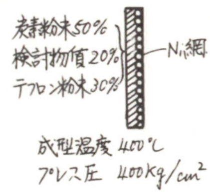


図1. 分極測定用空気極

3. 結果 分極特性を図2に示す。$Na_{1.0}V_2O_5$, $Li_{0.6}V_2O_5$, $Ni_2V_2O_7$, $Co_2V_2O_7$の場合，1～10 mA/cm²で電位が貴であり良好な効果を示した。

表1に各物質の触媒効果を示す。$Ni_2V_2O_7$の場合平衡電位の酸素分圧依存性から求めた関与電子数が4であり，またH_2O_2分解速度から求めた中間体分解速度定数kが余り大きくないにもかかわらずTafel slopeは−0.048と小さくなっている。これらの点を考えると，$Ni_2V_2O_7$では，O_2が直接OH^-にまで還元される4電子反応を選択することが示唆される。$Co_2V_2O_7$では関与電子数が2でありTafel slopeも小さい。この場合は，kが大きいことから中間体を経過する反応において中間体の分解が促進されていると考えられる。

触媒効果において，4電子反応の選択性と中間体経過の反応における中間体の分解促進が関係していることが示された。

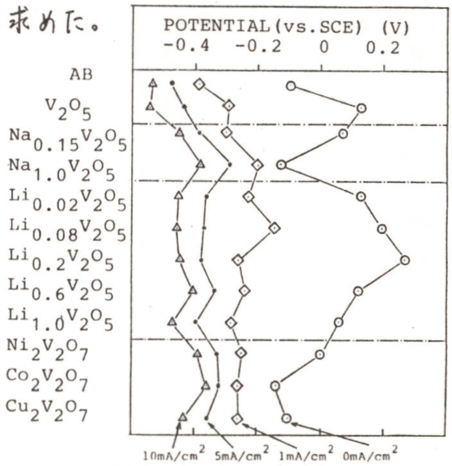


図2. 各種検討物質の分極特性

表1. 各種検討物質の触媒効果

Catalyst	n #	Cathodic Tafel slope $-b_c$ (V/decade)	HO_2^- decomposition rate constant k (g^{-1} sec^{-1})
AB	–	0.092	9.64×10^{-4}
V_2O_5	–	0.232	1.17×10^{-3}
$Na_{0.15}V_2O_5$	–	0.110	3.42×10^{-3}
$Na_{1.0}V_2O_5$	2.7	0.132	1.67×10^{-3}
$Li_{0.02}V_2O_5$	–	0.144	1.29×10^{-3}
$Li_{0.08}V_2O_5$	–	0.244	9.59×10^{-4}
$Li_{0.2}V_2O_5$	–	0.164	2.00×10^{-3}
$Li_{0.6}V_2O_5$	2.4	0.118	3.64×10^{-3}
$Li_{1.0}V_2O_5$	–	0.150	1.09×10^{-3}
$Ni_2V_2O_7$	4.1	0.048	5.39×10^{-3}
$Co_2V_2O_7$	2.0	0.048	1.13×10^{-2}
$Cu_2V_2O_7$	2.5	0.104	7.88×10^{-3}

#; Estimated electron number of O_2 reduction process.

E 112

パーフロロ化合物を含む空気電極の電気化学的挙動

東芝総合研究所
○鈴木信和，中村敏昭，佐藤祐一，高村 勉

目的　空気金属電池，燃料電池などの空気電極には、電極特性を高めるために従来から白金，銀等の貴金属や各種金属酸化物・複合酸化物等の酸素還元触媒が検討されてきた。本研究では、空気電極の特性を高めるもう一つの方法として、酸素の電気化学的還元反応が起こる反応点での酸素分圧を増大させるために，近年，人工血液の主成分として注目を集めているパーフロロ化合物を空気電極に含有させ、その電気化学的特性を検討した。

方法　実験に用いた空気電極は、まず活性炭をパーフロロ化合物を含む各種有機溶媒で吸着処理した後熱処理して吸着処理活性炭とし、次にＰＴＦＥを結着剤としてシート化後これを用いて空気電極を作製することにより得た。　空気電極の電極特性評価は、上記電極を ⊕ Pt／2NKOH電解液／空気電極（空気）⊖ の系にし、照合電極にはD.H.E.を用いて、定常状態の電流電位曲線を測定することにより行った。

結果　アルカリ電解液中における酸素の電気化学的還元反応は、次式によって表わされる。　$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$　この反応式における酸素量を増大させ酸素還元反応を促進させることを目的として、空気電極中で酸素還元反応が生ずる反応点の酸素濃度を増大させるため、電極に酸素溶解能の大きなパーフロロ化合物を含有させた。　パーフロロ化合物，パーフロロトリ－n－ブチルアミン（FC－43）の溶媒として、種々の物質が考えられるが、Fig.1に示すようにフッ素系溶媒ダイフロイル®#1中にパーフロロ化合物を含有させた溶液で吸着処理した場合に最も大きな酸素還元電流が得られた。　次に、空気電極中における酸素還元反応に対するパーフロロ化合物の効果を明らかにするために、フッ素溶媒中のパーフロロ化合物濃度を変えて空気電極中に含有させ、各々の電極特性を測定した。　Fig.2にフッ素系溶媒中のパーフロロ化合物濃度を変えた時の空気電極の電流密度を示した。
図より、含有させるパーフロロ化合物量には最適値が存在し、またフッ素系溶媒のみを含有した時よりも電流密度が大きくなることがわかる。　フッ素系溶媒，パーフロロ化合物が酸素濃度増大に寄与していると考えられる電流値は、電極作動時の酸素分圧に応じて変化するので、この効果は電極作製時に取り込まれた初期酸素濃度の増大による一時的なものではない。　また、空気電極中におけるパーフロロ化合物の効果として、その本来的な性質である酸素キャリアとして働いているか否かにつき検討中である。

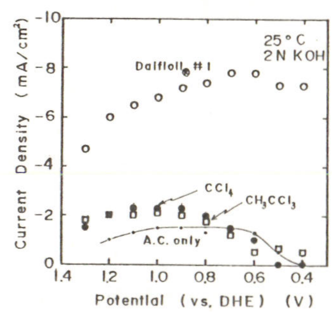


Fig.1 Effect of organic solvent on the current-potential curves of air electrodes.

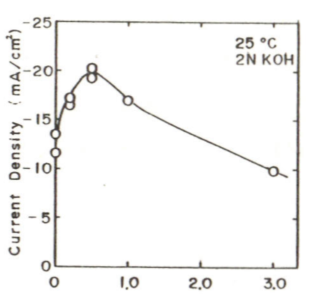


Fig.2 The concentration effect of FC-43 in Daifloil®#1 on the current density of air electrodes.

E 113

臭化亜鉛水溶液における亜鉛の電気化学的挙動

関東学院大学工学部　山下嗣人，°八田典行

1．目　的

亜鉛－臭素電池は理論エネルギー密度が高く，常温で作動でき取り扱いの良さおよび資源的にも豊富であることから，電力貯蔵用電池のひとつとしてその開発が期待されている。しかし，亜鉛の樹枝状析出および臭素による亜鉛の自己放電が問題であり，また充放電にともない浴組成が変化することも上記現象をさらに複雑にしている。本研究においては臭化亜鉛水溶液における亜鉛析出・溶解の最適な浴組成を均一電着性から検討する。

2．方　法

溶液はKCl（0.25～2 mol）を含む0.5～3.0 mol/l $ZnBr_2$水溶液（pH；1～4）で，温度は25～55℃とした。電極には99.99％圧延亜鉛板を用いた。まず休止電位を求め，この近傍における分極特性を調べ，つぎにH型および通常のセルを用い，10～50 mA/cm² の電流密度で100 coul./cm² 通電し，過電圧，pHおよび電析状態と$ZnBr_2$濃度の関係を明らかにした。

3．結　果

亜鉛の休止電位は浸漬初期に若干貴となって定常値に達した。この電位を亜鉛イオンの活量に対してプロットすると，ネルンスト式がほぼ満足された。分極曲線の解析から，析出反応は過電圧15 mV，溶解反応は10 mVで急激に起こり，両反応ともに臭化亜鉛濃度の増加とともに小さな過電圧で起こることが認められた。

実用電池のシステムで充電を行なうと，亜鉛イオン濃度は減少し，pHは逆に上昇して電析形態に悪影響を与える。過電圧およびpH変化は臭化亜鉛の希薄溶液で大きく，1 mol/l 以上の濃度では減少した。図1は過電圧およびpH変化におよぼすKClの影響を示した。KClの存在は亜鉛電着の均一電着性および浴の安定性を高めていることが理解される。なおpHの低い系はさらにすぐれていることが電析結晶からも確認された。

臭化亜鉛水溶液における亜鉛の析出過程は過電圧9 mV以上で電荷移動過程が律速であった。溶解過程は過電圧7 mV以上で1および2種類の吸着を含む電荷移動過程が律速であった。析出および溶解の反応速度は臭化亜鉛濃度の増加とともに増加した。

$ZnBr_2$水溶液における亜鉛のふるまいはかなりactive[1)]であり；Zn－Br_2電池の浴組成としてはKClを含む濃厚臭化亜鉛水溶液が最適であった。

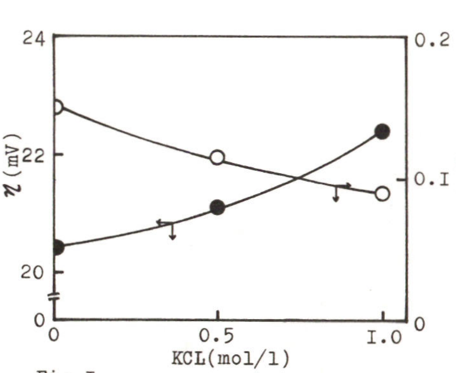


Fig.I

1) 山下，外島，日本化学会第42秋季年会要旨，P.32（1980）

E 114

Li電池用芳香族ニトロ化合物カソードの検討

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所

鷲島真一，山木準一，山路昭彦

1)目的　Li非水溶媒電池は小型高エネルギ密度電池として期待され，近年盛んに研究されている。その電池特性は正極活物質に大きく左右される事から各種の正極材料についての特性が検討されている。有機正極活物質は軽量でLiとの反応性に富む物質が多くLi電池を作製した場合に特性の優れた電池の実現が期待される。本報告ではLi電池の正極活物質として芳香族ニトロ化合物を用いた場合の特性について検討した結果について報告する。

2)方法　電解液として蒸留脱水した1N $LiClO_4$/プロピレンカーボネイトを用いて，実験用セルを作製し，0.32mA/cm²の定電流放電試験を行なった。正極合剤は正極活物質を真空乾燥した後，同様の乾燥処理したアセチレンブラックを電解液で混練して用いた。セルの作製および測定はアルゴンガス雰囲気下でドライボックス中で行なった。

3)結果　芳香族ニトロ化合物を正極活物質として用いた場合の放電特性を表1にまとめて示した。又，放電曲線の一例を図1に示した。これらの化合物は高いエネルギ密度を示し，その中でも2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン(TNF)は，2030 Wh/kg の最も高いエネルギ密度を示した。電気化学反応は，まず一電子還元によりラジカルアニオンを形成し，さらにLiと反応すると考えられ，1V終止電圧での放電容量から算出した関与電子数は2~12e^-と多い。TNFは2電子還元までは可逆反応を行なう事が知られており，充放電サイクル試験を行なったところ，50Ah/kg（0.7e^-に相当する容量）で500回以上，100Ah/kg（1.4e^-）で250回以上の良好な充放電特性を示した。以上の様に芳香族ニトロ化合物はLi電池用正極材料として有望である事が判った。

正極活物質	放電容量(Ah/kg)	エネルギ密度(Wh/kg)	平均起電力(V)	関与電子数
2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン	1050	2030	1.9	12.3
ニトラミン	930	1990	2.1	4.8
o-ニトロベンゾニトリル	280	610	2.2	1.7
m-ニトロベンゾニトリル	810	1760	2.2	4.0
p-ニトロベンゾニトリル	580	1230	2.1	2.8
p-ニトロベンゾフェノン	670	1290	1.9	3.7
p-ニトロベンゾイルクロライド	530	1210	2.3	3.7
m-ニトロベンゾイルクロライド	400	890	2.2	6.7
4-(p-ニトロベンジル)ピリジン	460	1120	2.4	2.9
ニトロベンゾトリアゾール	570	1210	2.1	2.2

（正極合剤：正極活物質0.05g＋アセチレンブラック0.05g
表中の数値は，1V終止電圧における正極活物質重量あたりの値）

表1　芳香族ニトロ化合物の放電特性

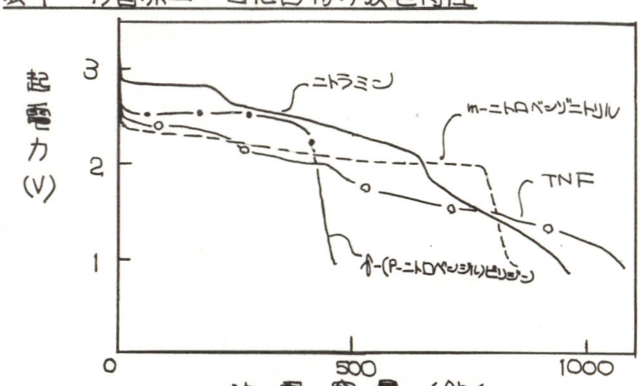


図1　芳香族ニトロ化合物の放電曲線

E116

二次電池用リチウム負極の充放電特性に及ぼす金属基体の影響

山口大工　松田好晴，森田昌行　勝間秀憲

<u>目的</u>　有機電解質溶液を用いるリチウム電池の二次電池化において，リチウム負極の充放電効率を高めることが一つの課題となっている。この観点から，本研究では数種の金属を負極基体として用い，プロピレンカーボネート（PC）溶液中でのリチウム極の充放電特性を比較検討した。

<u>方法</u>　電解液には，主として，1 $mol\,dm^{-3}$ の過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を溶解したPCを用いた。これらはそれぞれ通常の方法で精製および乾燥して使用した。基体金属として用いたZn，Al，NiおよびCuなどは円板状（直径12.5 mm）で，研磨処理とアセトン中での超音波洗浄の後，テフロン製ホルダーに装着して測定に供した（有効表面積 0.95 cm^2）。対極には白金板，参照極にはSCEを使用し，0.1 mAの定電流で充放電をくり返すことにより負極特性を検討した。また，サイクリックボルタンメトリーを用いて基体金属上での充放電挙動を比較した。

<u>結果</u>　充放電特性の一例として，図1に1時間の充電の後 −1.0 V（vs SCE）まで放電するという操作を4回くり返した後の電位－時間曲線を示す。基体としてNiやCuを使用したときは放電初期には比較的卑な電位を示すが，放電の効率は非常に低い。一方，ZnやAlを基体に用いたときは，放電時の電位はいくらか貴方向に移行するが，充放電効率はかなり向上する。また，電解液を 1 $mol\,dm^{-3}$ $LiBF_4$ のPC溶液に代えた結果，充放電特性にアニオンが影響を与えることが明らかとなった。Al基体は電解液中の水分や基体の前処理などに影響されやすいのに対し，Zn基体ではそれらの影響は小さく，ZnがAlよりも優れた基体になり得ることが見出された。図2にはZnおよびAl基体のボルタモグラムを示す。Znの −2.1 V付近のアノードピークとAlの −2.3 V付近のピークはいずれもLi合金からのLiの溶出によるものである。充放電の効率にはこのようなLiと基体金属との合金形成が関係していることがわかった。

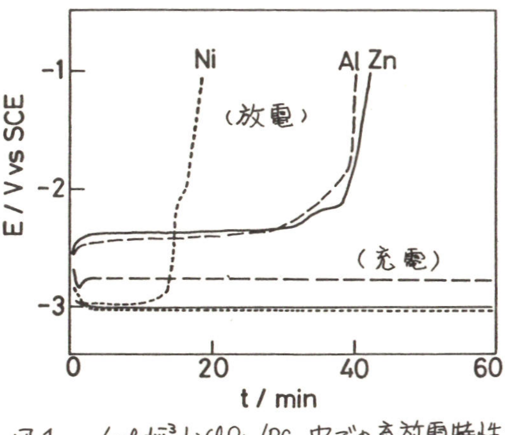


図1.　1 $mol\,dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC 中での充放電特性（25°C）

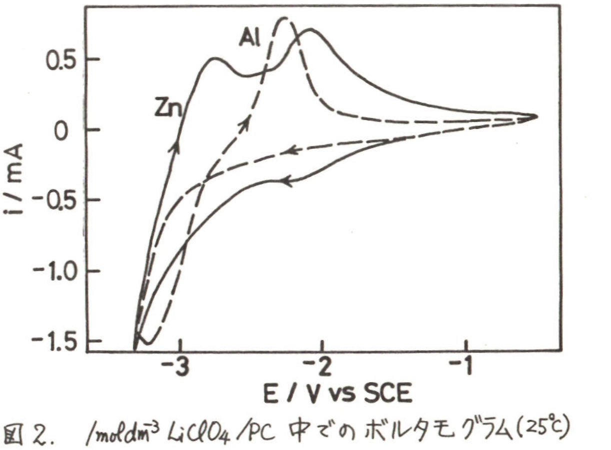


図2.　1 $mol\,dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC 中でのボルタモグラム（25°C）

E 117

$Li/Cu_2V_2O_7$ 電池の検討

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所
°櫻井庸司　山木準一　山路昭彦

1. 緒言　近年、リチウムを負極とする高エネルギー密度非水溶媒系リチウム電池の開発・研究が盛んに行われている。本報告では、正極活物質として $Cu_2V_2O_7$ を用い、定電流充放電等により $Li/Cu_2V_2O_7$ 電池特性の検討を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法　図1に示す構成から成る実験用テストセルを用いて電池特性を測定した。電解液には真空蒸溜した後モレキュラーシーブスで脱水した $1N$-$LiClO_4$/PC溶液(水分含有量50 ppm)を用いた。正極活物質である $Cu_2V_2O_7$ は、CuOと V_2O_5 の混合物を大気中で630℃, 24時間焼成して作製した。X線粉末回折法により α-$Cu_2V_2O_7$ と同定された。この活物質粉末(平均粒径2.3 μm)とアセチレンブラック(導電剤)及びテフロン(結着剤)を擂潰機により混合し、正極容器のNi網に圧着成形して20φ, 1 mm^t のペレット状正極とした。セルの作製及び測定は、全てアルゴンを満たしたドライボックス中で行った。

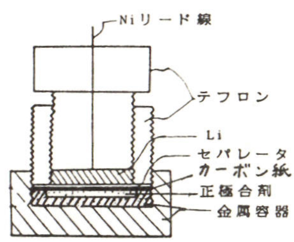


図1　実験用テストセル

3. 実験結果　正極活物質混合比を変えて20φ, 1 mm^t, 0.5 g の正極ペレットを作製し、定電流で放電試験を行った。その結果を図2に示す。α-$Cu_2V_2O_7$ の活物質重量当りの容量密度は放電電流密度0.32 mA/cm^2 で約400 AH/kg(1V終止)であり、正極合剤当りの容量密度は約250 AH/kgであった。終止電圧1V迄の関与電子数は約5であった。正極活物質混合量を増大すると活物質利用率が低下し、容量が伸びなくなってしまう事がわかり、活物質を有効に利用し、且、大容量を得るという見地からすれば、活物質混合比としては80〜90%が妥当である事がわかった。図3に充放電特性の一例を示す。これは活物質混合比72%の正極合剤(0.5g)を用いて、電流密度0.16 mA/cm^2, 10%の充放電深さ(5電子を100%として計算)で定電流充放電を行った特性である。充放電は1サイクル約2日であり、この場合充電電圧の上限は約3.7Vで一定しており、α-$Cu_2V_2O_7$ はリチウム二次電池用正極活物質として有望な材料であると考えられる。

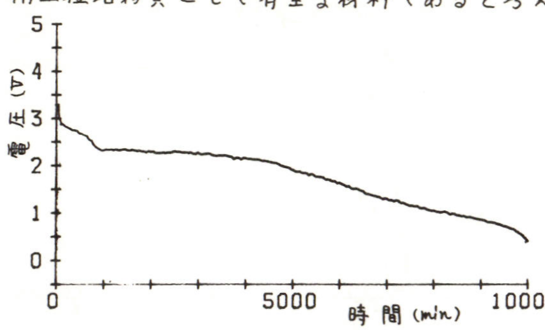


図2　α-$Cu_2V_2O_7$ の放電特性

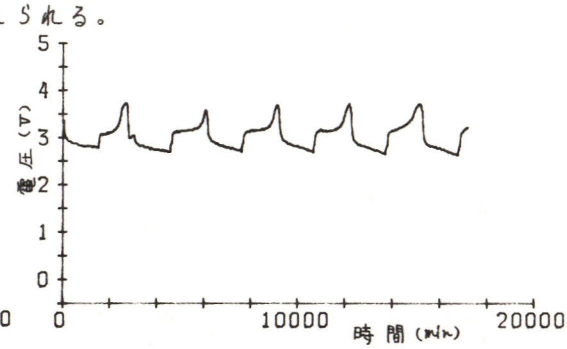


図3　α-$Cu_2V_2O_7$ の充放電特性

E 118

新型フッ化黒鉛 $(C_2F)_n$―リチウム電池の放電特性について (II)

京都大学工学部 ○泉谷敬次郎, 上野和夫, 渡辺信淳

1. 目的　非水溶媒リチウム電池の正極活物質として $(CF)_n$ はエネルギー密度が大きく, かつ安定な放電電位を示し, すでに実用化されている。新型フッ化黒鉛 $(C_2F)_n$ は $(CF)_n$ に比べて高い起電力及び高い放電電位を示し, リチウム電池の新しい正極活物質としての応用が期待される。しかしながら, このように $(C_2F)_n$ が優れた放電特性を示す原因についての研究は少なく　未だ明確にされていない。そこで, $(C_2F)_n$ の電極挙動について　$(CF)_n$ および $(C_2F)_n$ を600℃ F_2 中で熱処理したものと比較し検討した。

2. 方法　実験に用いた $(C_2F)_n$, $(CF)_n$ はそれぞれ出発炭素材として天然黒鉛を400℃, F_2 760Torrで約1週間, 600℃ F_2 flowで約1日フッ素化したものを用いた。カソードは活物質に電導剤としてアセチレンブラックを　成形剤としてポリエチレンを25%づつ加え混合したのち, 圧縮成形し, ペレットとした。アノードにはリチウム金属をニッケルメッシュにプレスしたものを, 参照極にはリチウム金属をセルのルギン毛管にセットした。電解液は通常の方法で乾燥した1M $LiClO_4$/プロピレンカーボネイト溶液を用いた。尚, 電池実験は全て高純度アルゴンガスで置換したドライボックス内で行なった。

3. 結果　$(C_2F)_n$ の開回路電位(O.C.V.)は3.4Vであり $(CF)_n$ よりも0.4V高い値を示した。この $(C_2F)_n$ を F_2 中600℃で熱処理するともとの黒色から白色になりO.C.V.は0.2V低下した。E.S.R.測定より $(C_2F)_n$ は多量の不対電子をもっており, そのため高いO.C.V.を示すものと考えられる。又, $(C_2F)_n$ は $(CF)_n$ よりも過電圧が小さく　その相違を検討するため開回路による電位の回復現象に着目した。
フッ化黒鉛―リチウム電池において, 開回路による電位の回復がゆるやかなことより　放電に伴なう過電圧は Li^+ の固相内拡散による拡散過電圧に支配されると考え, 一次元半無限拡散の条件の下で電位―時間曲線の解析を行なった。その結果 $(CF)_n$ に比べ　$(C_2F)_n$ において Li^+ が固相内をより拡散しやすく, 拡散の活性化エネルギーが小さいことがわかった。$(C_2F)_n$ の他の出発炭素材として2700℃で処理した石油コークスを用いたが, 天然黒鉛から生成したものと同様　優れた放電特性を示した。

Table　Comparison of $\sqrt{D}/\phi$ of $(C_2F)_n$, $(CF)_n$ and heat-treated $(C_2F)_n$.

graphite fluoride	$\sqrt{D}/\phi$ ($min^{1/2}$)
$(C_2F)_n$	6.50
$(CF)_n$	3.02
H.T. $(C_2F)_n$	4.10

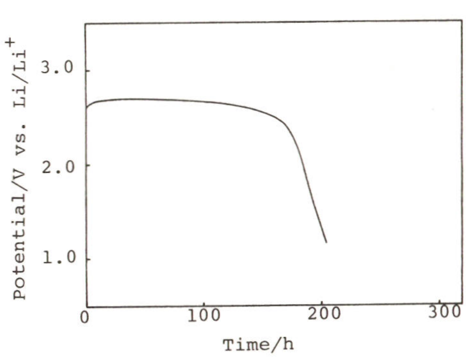


Fig.　Galvanostatic discharge curve of $(C_2F)_n$ prepared from petroleum cokes (treated at 2700°C). ($I = 80\ \mu A/cm^2$)

E 119

リチウム非水系小型電池正極活物質の放電反応に及ぼす電解質溶媒の影響

京都大学　工学部

竹原善一郎，○西村盾彦，牧野一郎，中満和弘，吉沢四郎

1、目的

リチウム非水系小型電池に対して、種々の金属酸化物が正極活物質として用いられている。アナターゼ型TiO_2に対しては、Li^+イオンが格子を広げながらTiO_2結晶中に侵入し、その拡散過程が律速であると考えられているが[1]、その活性度に対する溶媒の効果を考察し、併せてMnO_2に対するバナジウムの添加の効果を検討した。

2、方法

図1、に示すようなセルを用い、0.5 mA/cm² の定電流密度で放電実験を行った。合剤組成は活物質 80wt%、アセチレンブラック 15wt%、ポリエチレン粉末 5wt% である。成型は 160°C で減圧加熱乾燥後、3.3 t/cm² の圧力で行った。溶媒は市販品を蒸留後、$LiClO_4$ (1 mol/l) を溶解させて使用した。また、X線回折は Co-Kα 線を用いた。

3、結果

図2、にアナターゼ型TiO_2の放電曲線を示す。表1、より溶媒が最も伝導度の高いジメチルホルムアルデヒドの時に最も活性度が高いと予想されるが、実際にはプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトンの時に活性度が高く、特にγ-ブチロラクトンの場合、終止電圧 0.5V で 120% 近い利用率を示している。

また、TiO_2の面間隔の広がりを見ると(図3)、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアルデヒドに対しては広がり方は同じであるが、γ-ブチロラクトンに対しては広がり方が小さく、従ってLi^+イオンが結晶中を拡散しやすく活性度が大きいことを示唆している。

また、γ-MnO_2にバナジウムを添加し、350～500°C の熱処理を加えると活性化されたMnO_2を得ることができた。

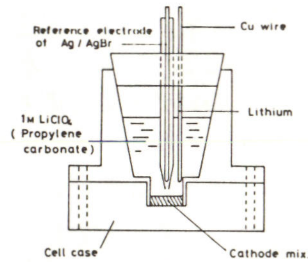


図1.

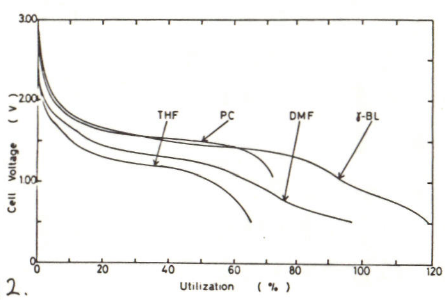


図2.

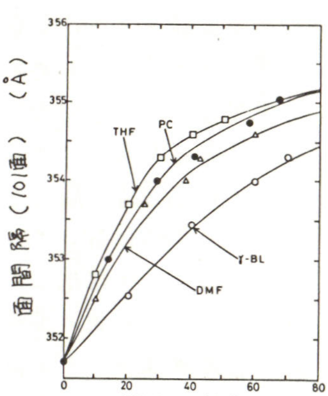


図3、

表1、溶媒の比伝導度　($\Omega^{-1}cm^{-1}$)

ジメチルホルムアルデヒド (DMF)	2.31×10^{-2}
γ-ブチロラクトン (γ-BL)	1.07×10^{-2}
プロピレンカーボネート (PC)	0.73×10^{-2}
テトラヒドロフラン (THF)	0.32×10^{-2}

参考文献

1). 竹原等、第21回電池討論会講演要旨集 P43.

E 120

Li電池正極構成法に関する一考察

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所
°山木準一　山路昭彦

1. 目的　我々はフタロシアニンの正極活物質特性について検討を加え、正極反応はLiのフタロシアニン層間へのインターカーレーションであると予想している。本報告においては、フタロシアニンのような、放電反応によってLiが活物質中を拡散し、しかも電子の供給が導電体粉を通してのみ行われる正極活物質に関して、その正極構成法と活物質の放電容量の関係を、簡単なモデルにより計算した結果について述べる。

2. 正極のモデルと計算結果　正極活物質の利用率は、(a)電解液中のLi^+の拡散と、(b)活物質中のLi^+の拡散　によって支配され、これら拡散の遅れが利用率の低下につながるものとした。(a)については、毛管モデルにより電極を近似し、毛管の本数により空隙率の効果を導入した。(b)については活物質を球とみなす方法を用いた。導電体粉の効果は、単層の導電体粉が活物質球表面をおおうものとし、導電体粉の添加量増大につれて活物質球が小さくなることにより導入した。(a)(b)いずれのモデルにおいても、拡散方程式を無次元化量におきかえて解いた。反応にともなう電解液の流れは、近似的に無視できるものとした。

(a) 電解液中のLi^+の拡散　定電流放電を想定し、毛管には一定速度でLi^+が供給され、毛管壁より一定速度でLi^+が消費されるものとした。電極表面から厚み方向に座標xをとると、xが大きくなるにつれてLi^+の濃度は低下し、電気化学反応が進みにくくなる。また、放電時間の経過とともに、同様な現象が生じ、急激に電圧が低下する。この電圧低下までの無次元化された時間をT_{LC}とすると、図1および(1)式の関係が得られる。C_sは無次元化された

$$C_s=\{C_{L0}-C_L(x,0)\}D_L FP/(i/S)lB_2 \text{------} \quad (1)$$

Li^+濃度とみなせる。従って活物質容量X_c(Ah/kg)は(2)式で表わせる。

$$X_c=(i/S)lT_{LC}/\rho_c D_L V_c \text{--------} \quad (2)$$

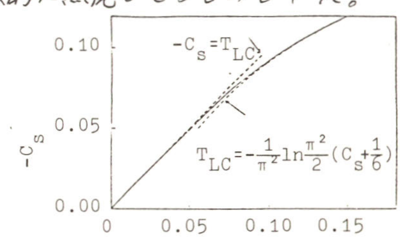


図1

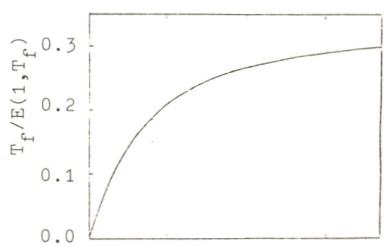


図2

(b) 活物質中のLi^+の拡散　活物質表面のLi^+濃度がC_fになったとき放電終了とみなすと、放電終了までの時間T_f（無次元化量）が図2，(3)式のように求まり、活物質容量が(4)式で与えられ、(2)式と(4)式の小さい方の値が最終的な容量となる。これらの式から得られた活物質容量と空隙率や電流密度依存性は実験値の傾向をうまく説明することができた。

$$E(1,T_f)=C_f FB_1 lV_A^2 D/12b^2 V_c(i/S) \text{-------} \quad (3)$$

$$X_c=(3C_f FB_1/\rho_c)\{T_f/E(1,T_f)\} \text{----------} \quad (4)$$

〈記号〉　i：電流，S：電極面積，l：電極厚さ，ρ_c：活物質密度，D_L：電解液中のLi^+拡散係数，V_c：活物質の体積分率，V_A：導電体粉の体積分率，P：空隙の体積分率，Cの添え字L：電解液中のLi^+濃度，C_{L0}：終止濃度，$C_L(x,0)$：初期濃度，B_1：定数，B_2：定数，D：活物質中のLi拡散係数，b：導体粉の半径

E201

軽加圧O_2処理MnO_2のクロレート処理重質化の度合と放電特性の関係及び、使用A.B.の重質化CMDへの適合性について($ZnCl_2$型対象)

有明工業高等専門学校
○田辺伊佐雄、宮本信明、永田良一、渡辺徹

1.目的：前報に引続きchlorate法による重質化の度合と放電特性の関係を検討し、最適重質品を得る条件を求め、この最適重質化品への適合電解液組成、及び適合A.B.について検討し、これらの最適条件で、$ZnCl_2$型乾電池を対象として各種放電特性を明らかにしようとした。

2.実験方法：前報に準じCMD充填量を24g基準で、単一型乾電池を50kgで成形し、JIS法により、2Ω、4Ω連続及び間欠放電、20Ω、40Ω間欠放電を中心に実験した。

Table 1 Densified CMD by chlorate reaction

NO	MnO_2%	MnO_2 by chlorate reaction %	H.I.	B.D. g/ml	T.D. g/ml	True.D. g/ml	Water adosorp.%	Ion exchange cap. Zn^{2+}x10^{-5}mol/g	Surf.A. m^2/g
1	92.4	12.2	58.6	1.74	2.07	4.74	27.5	45.3	54.6
2	92.2	20.47	57.9	1.92	2.25	4.71	24.5	42.5	48.5
3	92.3	22.05	57.5	2.00	2.30	4.70	22.8	39.7	44.1
4	92.3	24.59	56.5	2.06	2.42	4.65	20.2	38.0	39.2

3.結果：1)軽加圧Wet-O_2で91%への富化品は効率よく重質化され、chlorate反応でのMnO_2生成比率22%で、タップ密度2.30となり、充填性はEMDに遜色のない結果となり、吸液量もEMDに近接した。2)本反応による生成MnO_2比22%で充填性と放電効率から最適放電特性を示し、4Ω連続放電ではEMDに遜色のない結果となり、2Ω連続及び間欠放電でもEMDに対比し得る結果を得た。3)この最適重質化品への最適電解液組成範囲は、$ZnCl_2$ 28～33%、NH_4Cl 2～0%で、$ZnCl_2$ 32%、NH_4Cl 1%が最適であった。4)chlorate反応によるMnO_2生成比22%品は、4Ω、10Ω、20Ω、40Ω各間欠放電に対して、充分EMDと同一か、すぐれた結果を示した。又このCMDの真密度は4.74でEMDの4.44より大であった。

Table 2 The A.B. used for experiments

Compressed vol.	1/1	1/2	1/3	1/4
HCl adosorp.% (by J.I.S)	16.1	15.0	14.2	13.5
Surf.A. m^2/g	76.2	72.0	69.7	67.4
Diameter of particle μm	40	40	40	40
B.D. g/ml	0.037	0.078	0.102	0.127

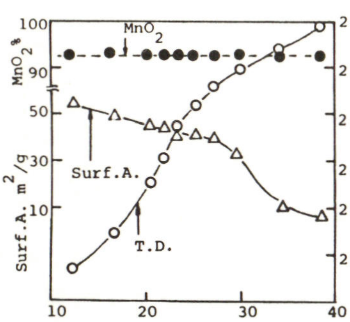


Fig.1 Densifying effect of CMD by chlorate reaction

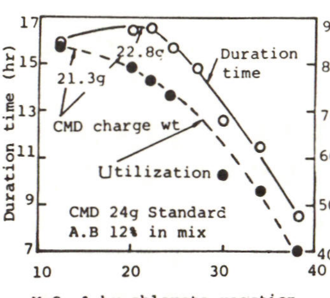


Fig.2 Relation between MnO_2 ratio by chlorate reaction and discharge utilization in 4 continuous discharge (elecrolytic solution: $ZnCl_2$ 31%, NH_4Cl 1%)

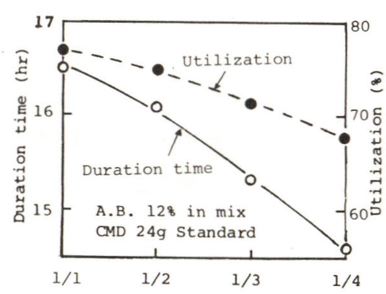


Fig.3 Relation between A.B. compression ratio and utilization of CMD in 4 continuous discharge (electrolytic solution: $ZnCl_2$ 32%, NH_4Cl 1%)

E 202

CMDのクロレート法による重質化の程度とその脱水物のLi-Mn電池えの適合性

有明高専　田辺伊佐雄，°宮本信明，永田良一，渡辺徹

1.目的：Chlorate法で重質化の度合を変更したCMDを，前報で試みたO_2気流中で脱水し，脱水物のLi-Mn電池としての放電特性から，Li-Mn電池用としての最適重質化条件を求めた。この結果，最適重質化脱水物はEMDの脱水物より重質であり，EMD脱水物と同一厚味に成形すれば約6.5%同一配合でMnO_2量を増加し得る為，その効果について検討し，併せて最適合剤配合についても検討した。

2.実験方法：CMDの脱水はO_2雰囲気で380°C一定で行い，最適重質程度の決定は，前報と同一試験方法で，0.1mA/cm²の放電条件で検討し，成形は500kg/cm²で行なった。また最適重質化品を用い，同一厚味の範囲で合剤配合も併せて検討した。セルの型式は前報で示したコイン型である。

3.実験結果：1).Fig.1に示すように，Chlorate反応によるMnO_2生成比率が22%品脱水物のタップ密度は，EMD脱水物2.20に対し2.22であるが，同一配合での条件でプレス性がよく，結果的に同一配合で約6.5%多量の合剤を同一厚味で成形する事が出来た。2).Fig2に示すように，この最重質化品脱水物は，EMD air及びO_2雰囲気，同一条件での脱水物に対し，同一配合，同一MnO_2量の条件で，0.1mA/cm²放電試験の結果，それぞれ8%及び3.5%長い保持時間を示し，合剤を6.5%増加し，EMD脱水物と同一厚味とした場合は，EMD air及O_2雰囲気脱水品の同一厚味の合剤に比し，それぞれ約15%及び10%の保持時間の延長が認められた。3).Chlorate反応によるMnO_2生成比が0~22%範囲では，その脱水品の放電効率は殆んど変化はなかったが，23%以上では，急激に放電効率は低下した。4).最適重質化脱水品による合剤配合の検討の結果，グラファイト及びA.B.の若干の増加は効果があるが，1M $LiClO_4$電解液には改善の余地を認めなかった。5).最適重質化脱水品を用い，0.05mA/cm²及び0.025mA/cm²などの弱放電についても検討し，良好な結果を得た。

Table 1 The dehydrates(in O_2 atmosphere for 4hrs at 380°C) of densified CMD by chlorate reaction

No.	MnO_2% by chlorate reaction	MnO_2 %	H.I.	T.D g/cm³	remained water at 110°C(%)
1	12.2	93.2	47.6	1.94	0.56
2	20.47	93.1	47.7	2.12	0.52
3	22.05	93.7	47.6	2.22	0.53
4	24.59	93.5	46.4	2.25	0.53
5	27.54	94.1	39.4	2.35	0.57
EMD	----	95.7	37.3	2.20	0.50

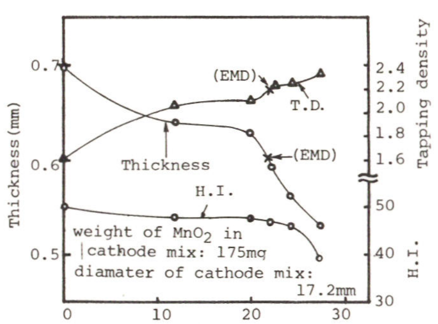


Fig.1 Effects of MnO_2 ratio by chlorate reaction for properties of dehydrates (MnO_2:graphite:A.B.:teflon powder= 70%:7.5%:7.5%:15%)

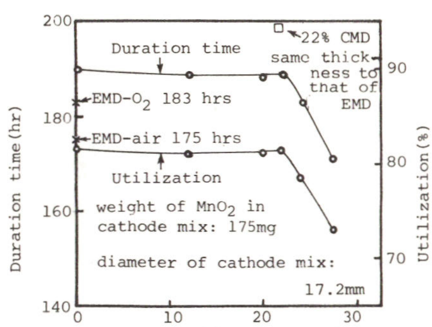


Fig.2 Effects of MnO_2 ratio by chlorate reaction for discharge duration time and utilization(0.1mA/cm²) (MnO_2:graphite:A.B.:teflon powder= 70%:7.5%:7.5%:15%)

E 203

銀電極におよぼす各種金属添加物の影響（第5報）

立命館大理工 ○山本善史，厚東 総

1. 目的 著者らは前報[1)〜4)]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，ニッケル，コバルト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[1)〜4)]に引きつづき銀活物質の容量増加を目的として，アルカリ溶液中にマンガン化合物を添加したときの効果，およびそのときの銀電極の酸化・還元挙動について報告する。

2. 方法 目的極に1×1cmの平滑銀電極を，対極には1.5×1.5cmの平滑白金板を，参照電極には$Hg/HgO/4.7N\ KOH$電極を用い，4.7N KOH溶液中にマンガン化合物を添加し，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 mV/min，電流密度は1 mA/cm^{2}でそれぞれ電解した。添加物質の濃度は，1×10^{-3} mol/l(4.7N KOH)溶液とした。また，種々の条件下での電解酸化・還元時における銀電極の電極表面状態などを観察する目的で，電子顕微鏡による検討も試みた。

3. 結果 基準無添加溶液（4.7N KOH）中で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，この同一の銀電極を用いて，溶液のみ各添加物質1×10^{-3} mol/l(4.7N KOH)溶液と交換したときの定常曲線を各図の破線で示した。Fig. 1に示したI−E曲線によると，基準無添加溶液中の場合に比べ，酸化第1・第2および還元第1・第2のすべてのピークが増大し，とくに酸化第1および還元第2ピークの増大が極めて顕著であった。また，Fig. 2に示したE−T曲線によると，同様に基準無添加溶液中の場合に比べ，充電第1・第2段階および放電第1・第2段階のいずれもが，破線では顕著に遅れ，銀活物質の顕著な容量増加が認められた。I−E曲線における傾向と同様放電第2段の容量増加が著しい。

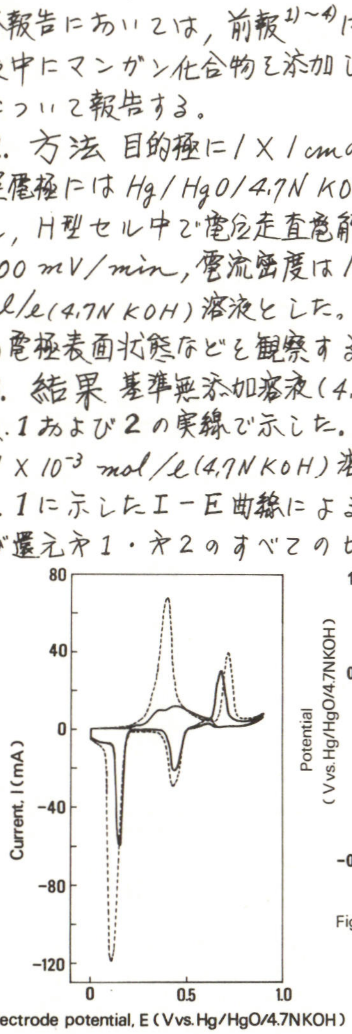


Fig.1 I−E curves of silver electrode (Manganese)

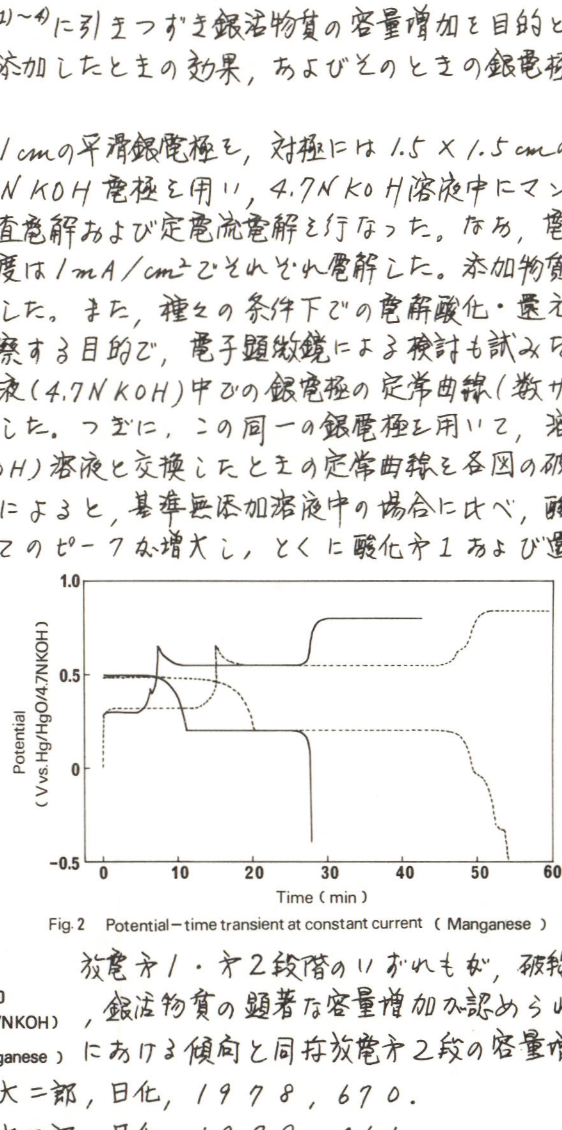


Fig. 2 Potential−time transient at constant current (Manganese)

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，日化，1980，1212.
4) 山本善史，平松恭輔，白砂哲治，電化第47回大会講演要旨集，1980.

E 204

フェライト電極による電解二酸化マンガン（ＥＭＤ）に及ぼす超音波の影響およびその生成ＥＭＤの評価（Ⅳ）

同志社大工 ○山下正通・竹村英昭
山崎　猛・吉田俊児

1．前報[1]に引き続いて，フェライト電極を用い　超音波照射下で製造された電解二酸化マンガン（ＥＭＤ）のアルカリ溶液中で固有の放電特性を求め，その生成ＥＭＤに及ぼす超音波の影響を調べ，国際共通試料（ＩＣMnO_2）の場合と比較検討することを目的とした。とくに　本報では，電解析出時のＥＭＤに及ぼす超音波の効果を　生成ＥＭＤの表面積と有効酸素量の測定を行うことにより検討を重ねた。

2．表面積の測定はＺＩＡ（Zinc Ion Adsorption）法[2]で行い，Monosorb 法の測定値[3]と比較した。また，有効酸素量は蓚酸法で求めた。なお，ＥＭＤ製造装置と生成ＥＭＤの放電セルは前報[4]と同様のものを用いた。

3．超音波（28kHz）照射の有無による生成ＥＭＤのＺＩＡ法測定結果を表１に示す。ここで，Zn^{2+}_{ads}はＥＭＤに吸着されたZn^{2+}イオンの量で，$H^+_{rel.}$は放出されたH^+イオンの量で，モル比はH^+_{rel}/Zn^{2+}_{ads}を意味する。表１から明らかなように超音波を照射することにより生成ＥＭＤの表面積は増加することがわかる。また，超音波照射時に自然剥離したものの割合を表２に示す。これより，剥離率は$2A/dm^2$前後で最大になることがわかる。なお，有効酸素量の測定結果から超音波照射による影響は殆んど認められなかった。さらに，生成ＥＭＤの固有の放電特性について検討した結果，電解製造時に超音波を照射した場合には無照射のものに比べてその特性のすぐれていることがわかった。これは，超音波照射により，電解生成ＥＭＤの活物質としての有効表面積が増大したことによるものと考えられる。しかし，幾何学的表面積はMonosorb法の測定値[3]および走査型電子顕微鏡写真からも明らかなように超音波照射した場合には見掛けの表面積は減少しているように思われる。このことから，超音波照射による効果はＥＭＤの内部構造に変化を与えているものと推定される。

表１　ＺＩＡ法による表面積

電解条件	表面積 m^2/g	Zn^{2+}_{ads}, mol/g	H^+_{rel} mol/g	モル比
$1.0A/dm^2$ 無照射	65.28	4.66×10^{-4}	11.01×10^{-4}	2.36
照射	81.83	5.85	12.57	2.32
$1.5A/dm^2$ 無照射	82.71	5.91	14.46	2.45
照射	87.57	6.26	15.14	2.42
$2.0A/dm^2$ 無照射	74.90	5.35	12.36	2.31
照射	83.16	5.94	14.37	2.42

表２　超音波照射によるＥＭＤの剥離率

電解条件	剥離率　%				
電流密度 A/dm^2	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
超音波無照射	0	0	6.2	6.1	4.8
28kHz 照射	30.1	55.3	89.6	75.0	23.2

1）山下正通，竹村英昭，山崎　猛，吉田俊児，第21回電池討論会講演要旨集 p.56（1980）．
2）小沢昭弥，高井　雄，化学工業 27, 314（1976）．
3）山下正通，竹村英昭，高瀬基彰，土肥邦彦，第20回電池討論会講演要旨集 p.1（1979）．
4）山下正通，竹村英昭，土肥邦彦，犬飼秀城，道園紳行，電気化学協会第47回大会学術講演要旨集 p.216（1980）．

E 205

鉛蓄電池正負両極放電時に生成する硫酸鉛の物理化学的性質の比較

京都大学 工学部
竹原善一郎，○金村聖志，吉沢四郎

1.目 的

鉛蓄電池の放電時に生成する硫酸鉛は両極においてその生成過程にかなりの相違がある。これらの硫酸鉛はともに溶解－析出機構で生成するが，それらの溶解過程および析出過程は異なる。このことが両極で生成する硫酸鉛の相違の理由と考えられる。それぞれの硫酸鉛は、正極では活物質の脱落に，負極ではサルフェーションにつながると考えられる。本研究では，両極の放電反応機構を考えることにより両極に生成する硫酸鉛の物理化学的性質を比較する。

2.方 法

回転リングディスク電極を主に用いて実験を行なった。ディスク電極には鉛板(Pb)と硫酸中で鉛板を陽極酸化して作成した二酸化鉛(β-PbO_2)を用いた。リング電極には鉛板(Pb)を用いた。参照極には硫酸第一水銀を用いた。実験はアルゴンで脱気して行なった。また，生成物の同定などにX線回折,電子顕微鏡写真を用いた。

3.結 果

鉛の放電反応は初期において溶解種であるPb^{2+}の拡散過程を律速として進み，そして電極表面上でPb^{2+}が過飽和になると硫酸鉛の鉛表面への析出が始まる。一方，二酸化鉛の放電反応では溶解過程は固相内での3価の鉛の不均化反応で進行する。次にPb^{2+}が鉛の場合と同様に二酸化鉛表面上で過飽和となり硫酸鉛が析出する。つまり鉛,二酸化鉛の放電反応はともに溶解－析出機構で進む。このことは，図1,2のリング電流値から計算されるディスク電極表面上のPb^{2+}の濃度($C_{Pb^{2+}}$)からわかる。リング電流の定常部分から求められる値は鉛の場合$C_{Pb^{2+}}=1.4\times10^{-4}M$で二酸化鉛の場合$C_{Pb^{2+}}=3.0\times10^{-4}M$である。1N H_2SO_4中でのPb^{2+}の溶解量は$2.2\times10^{-5}M$でこれに比べて大きく上述の溶解 析出機構が確かめられた。ところが鉛と二酸化鉛の$C_{Pb^{2+}}$は異なり二酸化鉛の$C_{Pb^{2+}}$が大きいことがわかる。これが析出する硫酸鉛の物理化学的性質に関係してくると思われる。そこで本研究では両極から生成する硫酸鉛についてその生成過程を考えながらそれらの相違について検討した。

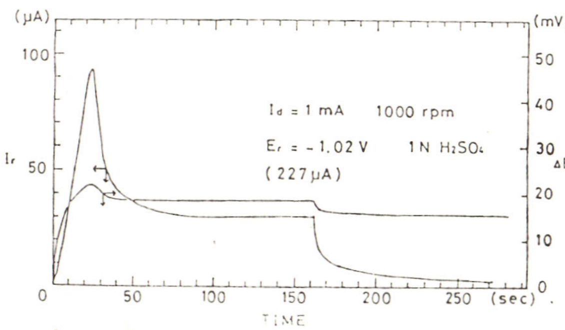


図1 定電流放電時のリング電流とディスク電位の経時変化
(ディスク：β-PbO_2)

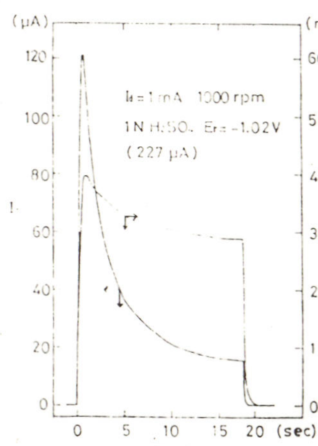


図2 定電流放電時のリング電流とディスク電位の経時変化
(ディスク：Pb)

E 206

銅-亜鉛ガルバニックカップルを用いた局所腐食状態の検知に関するシミュレーション

横浜国立大学 工学部　○朝倉祝治　遠藤一彦　美田邦彦

1. 目的

実環境において，腐食が局所的に進行すると材料，装置の著しい劣化が起こり，重大な事故につながることがある。本研究は銅-亜鉛ガルバニックカップルを用いて人為的に局所腐食状態をつくり出し，この系に電極の配置を考慮して局所的な分極情報を得ることの可能性を検討した。

2. 方法

銅板を35cm×22cmの大きさに切り，中心に直径8mmの円柱状亜鉛をはめ込んで無抵抗電流計を介して短絡させ，pH 2〜3の硫酸溶液中に浸漬した。点状対極，参照電極として，はり金を外径4mmのガラス管で被覆し先端部のみを露出させたものを用いた。実験は，まず点状対極，参照電極をある位置に設定して矩形波定電流を印加し，その電位応答を測定した。分極抵抗の電位応答成分ΔE_cを求める周波数として0.01Hzを用いた。この際，1KHzの電位応答ΔE_sより液抵抗の電位応答成分を補正した。また，無抵抗電流計により腐食電流I_{corr}を測定した。

3. 結果

図1に対極,参照電極の位置と電位応答の関係を示す。アノード溶解と水素発生反応が起こっている領域ではΔE_cは小さな値をとっている。亜鉛より3cm離れた地点でピークを生ずるが，この領域は酸素還元反応が集中的に起こっているものと考えられる。

図2,3に銅板のかわりにステンレス板を用いて同様な測定を行なった結果を示す。この場合はピークは見られなかった。またpHが低くなると，カソード反応が起る領域は広がることが分かる。また，いずれの場合も液抵抗の電位応答成分ΔE_sは電極の位置によらず一定値をとった。

以上の結果より，電極の配置を考慮し分極抵抗法を適用することにより，局所的な分極情報の導出が可能であることが見い出された。

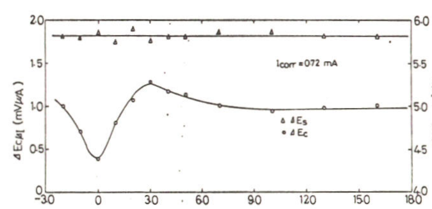


図1. 電極-亜鉛間距離と電位応答の関係

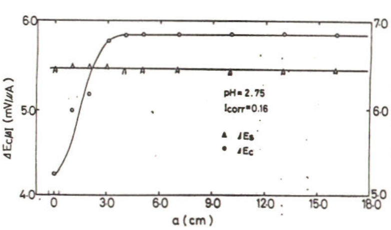


図2. 電極-亜鉛間距離と電位応答の関係

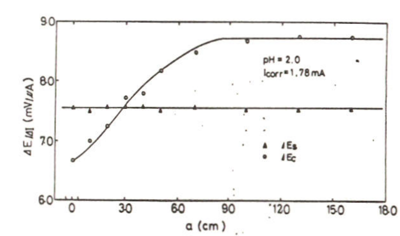


図3. 電極-亜鉛間距離と電位応答の関係

E 207

分極抵抗法による迷走電流および防食電流の評価

横浜国立大学工学部　○美田邦彦　朝倉祝治

1．目的　地下埋設導管などの腐食では、迷走電流が大きな役割を果たしている場合が多い。本研究では迷走電流あるいは防食電流のような外部電流が加わっている埋設金属に分極抵抗法を適用したときの、理論的な検討と実験による検証を行ない、埋設体に流れる外部電流値を求める方法について考察を行なった。

2．方法　1対のアノード，カソード両反応が共に活性化支配，またはカソード反応が拡散支配の場合について（以後、前者を単に活性化支配、後者を拡散支配と呼ぶ）、外部定常電流が流れている系に対して複合電極反応論を適用し、分極コンダクタンス（分極抵抗の逆数）、外部電流及び腐食速度の関係を導いた。また、実際に種々の濃度の溶液中に浸漬した軟鉄について、外部電流と分極コンダクタンスの関係を求めた。すなわち軟鉄試料を溶液中に浸漬して5～6時間放置し、分極抵抗が安定した状態で、直流定電流による分極を開始する。これに矩形波定電流を重畳して得られた電位応答から分極コンダクタンスを求めた。この際、1kHzの矩形波に対する電位応答から求めた液抵抗の補正を行なった。

3．結果　活性化支配の場合、各反応の逆反応を無視すると、分極コンダクタンスY_pと外部電流i_sの間には $Y_p = Y_{corr}\left(1+\frac{2.3}{\beta_c}\frac{i_s}{Y_p}\right)^{-\frac{\beta_a}{\beta_a+\beta_c}}\left(1-\frac{2.3}{\beta_a}\frac{i_s}{Y_p}\right)^{-\frac{\beta_c}{\beta_a+\beta_c}}$ ……(1) の関係が成り立つ。Y_{corr}は自然腐食状態における分極コンダクタンス、β_a, β_cはそれぞれアノード反応及びカソード反応のターフェル勾配である。(1)式で表わされる曲線は漸近線 $Y_p=\frac{2.3}{\beta_a}i_s$ …(2)，$Y_p=-\frac{2.3}{\beta_c}i_s$ …(3)をもつ、下に凸の曲線である。一方、拡散支配の場合，$Y_p=\frac{2.3}{\beta_a}(i_s+i_L)$ …(4) となる。i_Lは限界拡散電流密度であり、Y_pとi_sは直線関係となる。Fig.1に25°C、脱気した0.3N硫酸溶液中に軟鉄を浸漬して得られたi_sとY_pの関係を示す。漸近線の勾配からターフェル勾配を求めると$\beta_a \simeq 135$, $\beta_c \simeq 128 mV$となった。Fig.2に25°C、空気飽和した1wt%塩化ナトリウム溶液中に軟鉄を浸漬して得られたi_sとY_pの関係を示す。自然腐食状態の近傍では両者の間には直線関係が見い出される。カソード分極時にY_pが増加しているのは、水素発生反応によるものと思われる。実際に埋設金属体に流れている未知の外部電流$i_{s,0}$を測定するためには金属に既知の直流電流Δi_sとそれに重畳させた矩形波電流を印加しながらY_pを測定し，Δi_sとY_pの関係を求めれば良い。活性化支配の場合(2)(3)式の二つの漸近線の交点から、拡散支配の場合i_Lの値を用いて$i_s=0$の点が判る。従って$i_s=0$の点に達するのに要したΔi_sについて $i_s = i_{s,0}+\Delta i_s = 0$ …(5)から、$i_{s,0}=-\Delta i_s$により、元の状態での外部電流値$i_{s,0}$を求めることができる。

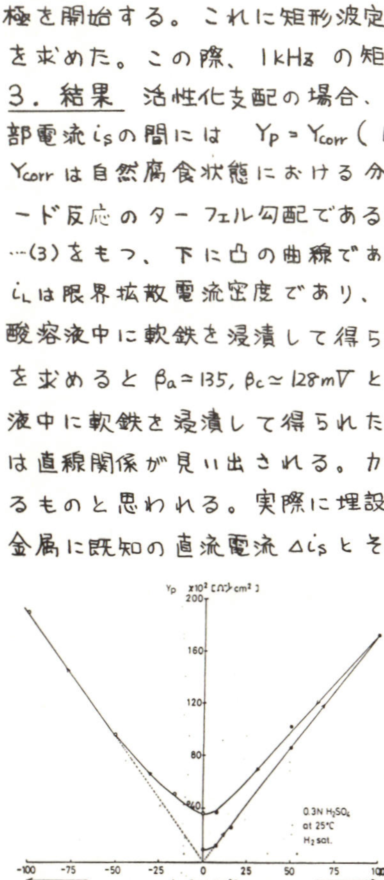


Fig.1

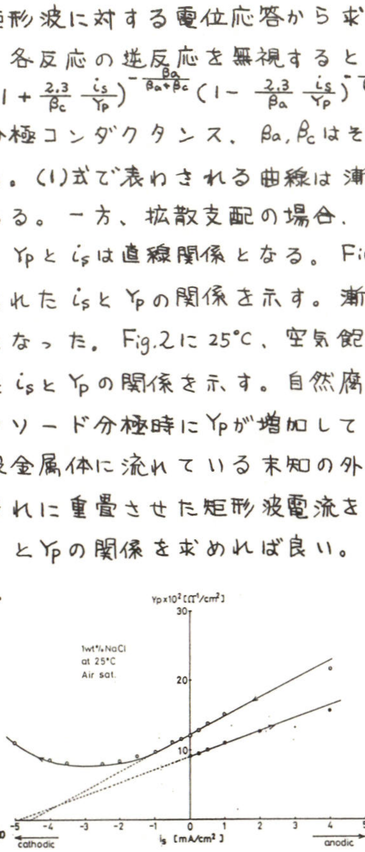


Fig.2

E 208

模擬石油タンク底板の腐食状態の評価に対する分極抵抗法の適用

横浜国立大学 工学部 ○加藤 謙治 朝倉 祝治
美田 邦彦 遠藤 一彦

[目的] 実装置に対する腐食モニタリング手法の確立が急務となりつつあるが、固定された金属構造物に対する分極抵抗法の適用例は数少ない。本研究ではサンドベッド上に設置した模擬石油タンクに対して、矩形波定電流分極抵抗法によるモニタリング法の適用性を検討するための一連の実験を行なった。

[方法] タンク底板には直径1.6mのSS41鋼板を用い2基設置した。タンク内部には水を入れ実際の稼動温度(60°C)に加温した。環境の差異を検討するために、サンドベッドはCl^-イオン濃度約7 ppm.と約500 ppm.,水分は共に約10 wt%とした。分極抵抗の測定には矩形波定電流を用い、電気化学的パラメータ測定を行なうために、図1に示すように各電極をサンドベッド内に埋設した。

[結果] 2基のタンク(サンドベッドCl^-イオン濃度約7 ppm.及び500 ppm.)について、分極抵抗と砂の抵抗の時間変化を図2に示す。但し、抵抗値は、電流が底面全体に一様に分布しているものと仮定して算出しているためかなり大きな値となっている。しかし、0～170日目のプロットは安定しており、塩分濃度の高い方が分極抵抗が小さいこと、昇温(約70日目以降)と共に分極抵抗が低下すること、それに対応して砂の抵抗も低下すること等従来の知見と一致した結果が得られた。設置後約170日目に、底板の腐食状況を観察するためにタンク全体を持ち上げ、底板表面に付着した砂を除去した。約250日以降、プロットの散逸が著しいが、上記の操作によるものと思われる。本実験結果より、実環境中の金属物体に対し、分極抵抗の測定が可能であることが見い出されたが、実際の運用に際しては、分極抵抗から腐食速度を求める係数や電流密度分布等について、実験に基づく基礎解析が不可欠であることが明らかとなった。

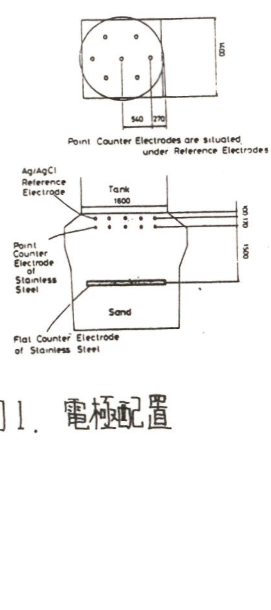


図1. 電極配置

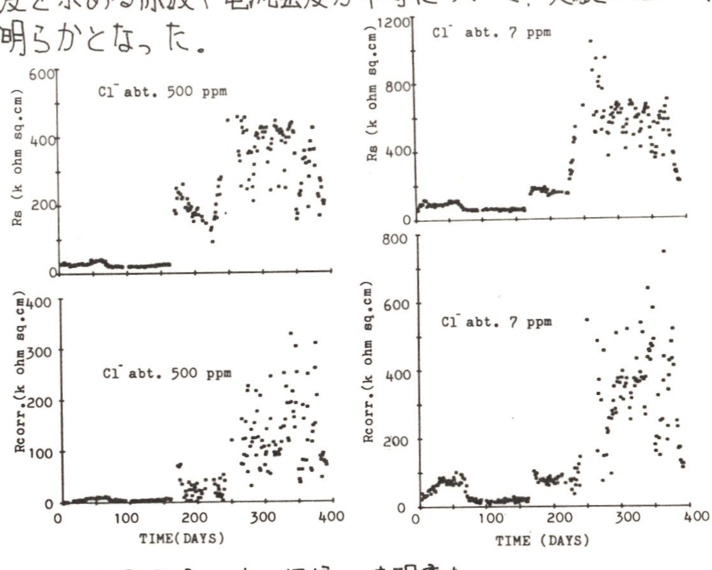


図2. 分極抵抗・砂の抵抗の時間変化

E 209

高温中性水溶液中におけるAlの腐食抑制（第3報）
腐食抑制能と電気化学的パラメーター

東京理科大学理工学部　岩野直人・小浦延幸

1.目的　高温中性水溶液中でのAlの腐食抑制剤として、良好な結果を示したS-O(POEソルビタンモノオレエート)[1]の、腐食抑制能とTafel Slope等電気化学的パラメーターとの相関を調べるため、分極抵抗測定ならびにインピーダンス測定を試みた。

2.方法　分極抵抗測定は、エッチング箔(99.8%Al, 大きさ2x5cm, 真の表面積800cm^2)を試験極とし、使用直前に希薄リン酸で表面洗浄、水洗後、水ーエチレングリコールーアジピン酸アンモニウム溶液(以後Nilと略す)、あるいは、腐食抑制剤を0.1〜5Wt.%添加した液に浸漬し、Ptを参照極として浸漬電位から電位走査した。分極曲線ならびに分極抵抗(Rp)からコンピューター解析によってTafel Slope(ba, bc), 腐食速度(Icorr)を同時決定した。インピーダンス測定は、プレーン箔(99.8%Al, 0.5×0.5cm)を試験極とし、分極抵抗測定と同一のCellを用いて、PSDならびにリサージュ法により行ない、Cole-Coleプロットして二重層容量を算出した。

3.結果　95°CにおけるRpの経時変化をFig.1に示した。Nilの場合、浸漬一時間近に最小値が見られ、その後は時間とともに増加する。これに対し、ソルビトール1Wt.%添加では、Nilの10倍ほどで、殆んど一定値を示す。またS-O 1Wt.%添加では、ソルビトールよりさらに大きく、Nilの約100倍であり、時間とともに増加していた。Tafel Slopeは、例えば95°C Nilの浸漬30分後では、ba=120mV, bc=750mVであるのに対し、ソルビトールの浸漬60分後では、ba=160mV, bc=180mV, S-Oの浸漬120分後では、ba=70mV, bc=70mVと求まり、bcに大きな変化がみられた。これらTafel Slopeと分極抵抗から腐食速度を算出すると、Fig.2のように得られ、腐食速度はS-O添加によって1000分の1以下に抑えられることを知った。次に、S-Oの腐食抑制能については、得られたbcがNilよりずっと小さいことから、S-Oの吸着による影響が考えられた。そこで、インピーダンス測定を行なって二重層容量(Cdl)の変化をみたが、一般に10μF/cm^{2}以上といわれるCdlが、例えばS-O 1Wt.%添加により3〜5μF/cm^{2}と明らかに減少し、S-Oの腐食抑制能はS-Oの吸着によることが推測された。

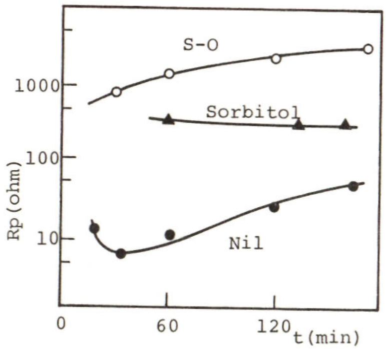


Fig.1 Polarization resistance vs. corrosion time

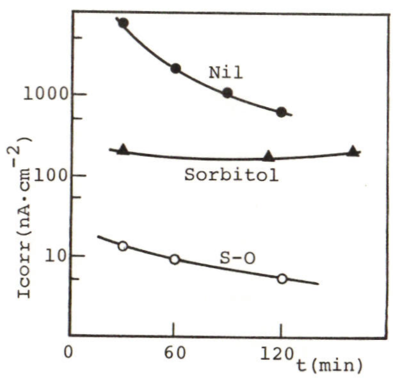


Fig.2 Corrosion current vs. corrosion time

1) 小浦延幸, 岩野直人, 電気化学, 48, 505(1980)

E 210　　不働態化鉄の陰分極によるピット発生(Ⅲ)

EDTAによる促進作用

山口大工　小倉興太郎　°大浜貴彦　武居典之

(目的)不働態化鉄はハロゲンイオンの存在で陰分極においてもピットの発生することを報告した[1]。本研究ではEDTAを添加した場合、ある条件においてピット促進作用の効果を見い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0.1Mリン酸カリ－0.05M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0.6V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、EDTA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陰分極した。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)EDTAがピット発生を促進するか否かは、その濃度とPHに依存した。ピット促進効果は低濃度、低PHほど大きく、分極後すぐにアノード電流ピークP_{a1}(－0.20V～－0.26V)、P_{a2}(－0.38V付近)が観測された。図1にはEDTAの存在しないときP_{a1}が観測されピット発生が起こる条件(塩素イオン濃度0.05M)で種々の濃度のEDTAを添加した場合のi－E曲線である。図に見られるように、P_{a1}はEDTAの濃度の増加とともに大きくなっている。ピット発生はEDTAの濃度の増加とともに促進された。しかしEDTA濃度7mM以上では、分極後ただちにカソード電流(P_{c1})が観測されその後P_{a1}とP_{a2}が見られEDTA濃度を増すとP_{a1}, P_{a2}電流値が増大するにもかかわらずピット発生は起こらなくなった。すなわち、EDTAによるピット発生の促進作用は(塩素イオンの濃度に依存するが)低濃度に大きく高濃度においてはむしろ抑制効果があった。定電流還元においてはいずれの条件においてもピット発生は観察されなかった。したがってEDTA存在におけるピット発生は皮膜の還元溶解と密接な関係がある。つまり、EDTAが低濃度においては皮膜の還元溶解を促進し、ピット発生を促がした。しかし、EDTAが高濃度においては逆に皮膜の還元反応が抑えられるためにピットの発生は抑制された。

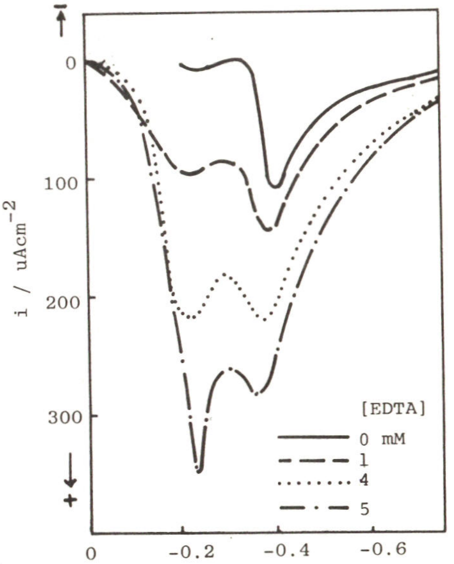


Fig. 1, Potentiodynamic polarization curves of passive iron at [Cl$^-$]:0.05 M and pH: 6.4. Scanning rate: 67 mV/min.

Reference

1) K. Ogura and N. Takesue, Corrosion, 36, 487 (1980).

E 211

カソーディックおよびアノーディックストリッピング法による鉄皮膜中の鉄の定量

山口大工 ○小倉興太郎 三輪康夫 中沢茂

(目的) HMDEにおいて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ディックストリッピング法により、鉄不働態皮膜の還元溶解した鉄イオンおよび鉄の酸化過程において溶出した鉄イオンを定量し、皮膜の還元機構および生成機構について考察した。

(方法) アノーディックストリッピング法において鉄濃度はFe^{3+}とPb−EDTA錯体との交換反応で生じたPb^{2+}から間接的に決定される。Fe^{2+}は交換反応が困難なため、本実験では、H_2O_2を加え蒸発乾固することによって酸化した。検量線はFe^{2+}を用い、交換反応で生じたPb^{2+}から作成した。皮膜の還元および鉄の酸化において溶出した鉄イオン濃度は交換反応で生じたPb^{2+}から検量線により算出した。鉄試料(純度99.9%)は機械的研磨、脱脂、通常の条件での電解研磨、定電流還元等の前処理をした。試料の不働態皮膜の生成はリン酸−ホウ砂緩衝液(pH8.5)中で定電位(0.8V)法で30分間酸化して行なった。この操作後種々のpHの緩衝液中で定電流還元し溶液を採取した。又、別の実験として試料を種々の電位で30分間酸化し、溶出鉄イオン濃度を定量した。溶液は精製高純度窒素で十分脱気し、窒素雰囲気中で測定し、電位はSCE基準である。

(結果) 図1に試料を各々pHの緩衝液中で種々の電位で一定時間酸化した時、溶出鉄イオン濃度と酸化電位との関係を示した。この結果より、皮膜の生成反応はまず鉄が溶解し、溶出鉄イオンが水分子と反応して鉄酸化物を形成することが分る。図2は各酸化電位(−0.2, 0.3, 0.8 v)で形成した皮膜を定電流還元し、各還元電位に達するまでに溶出した鉄イオン濃度を還元電気量に対してプロットしたものである。同じ勾配をもつ直線関係が得られ、この勾配から溶出鉄イオンに対する関与電子数のモル比が2であることが分った。これらの結果に基づいて鉄皮膜の還元機構を論じた。

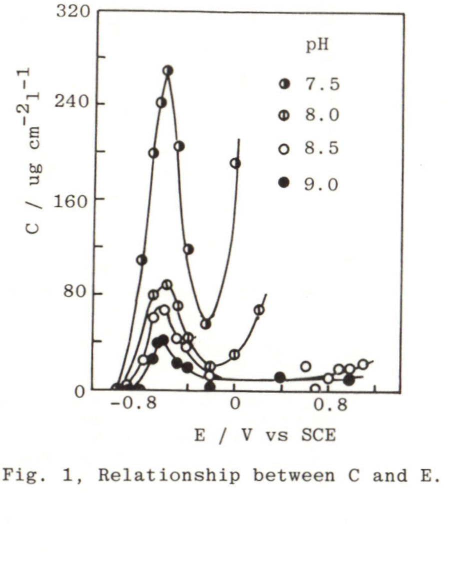


Fig. 1, Relationship between C and E.

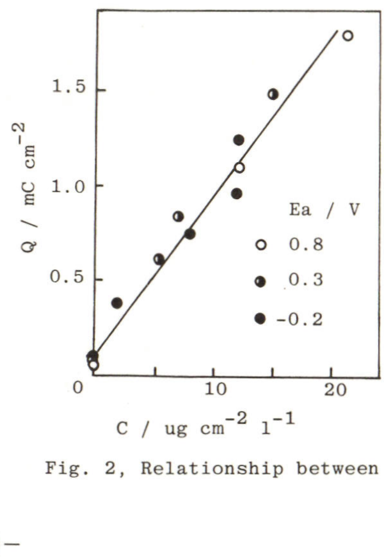


Fig. 2, Relationship between Q and C.

E 212　　ニッケル-パラジウム合金めっきによる高張力鋼の水素透過法の評価（I）

同志社大工 ○山下正通・竹村英昭
青江朗義・村上修治

1．金属材料の腐食環境下での水素脆性に関する電気化学的測定法について，従来から多くの研究がなされてきており，とくに 水素透過法による鉄鋼中の水素溶解量とその拡散定数を求める方法に関心がもたれている。本報では 片面透過法より 水素引き抜き側にニッケル・パラジウム合金めっきを施した高張力鋼中の水素溶解量とその拡散定数を求め，従来の片面透過法でのパラジウムあるいはニッケル単味のめっきを施した場合の値と比較検討することを目的とした。

2．Ni-Pd合金めっき浴組成として，$PdCl_2$ 32g/l，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 110g/l，NH_4Cl 25g/l をアンモニア水でpH 9にしたものを用い，めっき条件として，室温で 8mA/cm² および 12mA/cm² でそれぞれ 7min および 3min 間通電して密着性のよいものを得た。各単味めっきは常法に従った。用いた鋼種はHT-60,70,80で，それぞれ浸漬用（1×10×50mm）と引張り試験用（定格）に加工した。なお，片面透過法の実験，解析は常法[1)]に従った。

3．Ni-Pd合金めっき法での水素引き抜き検出感度は0.01μg/gで，ニッケルめっき法[1)]と同程度であることが確かめられた。なお，パラジウムめっきの場合は検出可能な最小水素量は0.1μg/g で，文献値[2)]ともよい一致をみた。

表1にNi-Pd合金めっきでの水素濃度増加に伴う透過速度の増加（build up法）および水素減少に伴う透過速度の減少（decay法）の解析で得られた拡散定数D と水素溶解量 C_0 を示した。

表1 各種高張力鋼（Ni-Pd合金めっき法）の比較

鋼種（HT）	60			70			80		
水素透過速度条件	decay	build up	平均	decay	build up	平均	decay	build up	平均
D［cm²/sec］×10⁶	4.92	4.36	4.64	3.09	2.98	3.04	1.38	1.24	1.31
C_0［g-atom/cm³］×10⁶	1.08	1.58	1.33	7.77	7.80	7.79	10.1	10.9	10.5

表2にNi-Pd，Pd および Ni の各種めっき高張力鋼で得られたDと C_0 の平均値の比較を示した。

以上の結果，Ni-Pd合金めっき法は，高張力鋼の鋼種の差異に基づく水素透過量を定量的に検出しうることを可能にしたものと考えられる。

表2 各種めっき法の比較（HT70）

めっきの種類	Pd	Ni	Ni-Pd
D［cm²/sec］×10⁶	4.87	2.23	3.04
C_0［g-atom/cm³］×10⁶	4.68	3.76	7.79

本実験を行うに当り，種々ご援助を賜わった京都大学工学部吉沢研究室の山川宏二博士に謝意を表するとともに，試料を賜わった川崎重工業（株）に感謝致します。

文献

1）吉沢四郎，山川宏二，防食技術 24，365（1975）． 2）W. Beck, J.O'M. Bockris, M.A. Genshaw, P.K. Subramanyan, Met. Trans. 2，881（1971）．

E 213

アルミニウム表面皮膜の変質に関する研究

兵庫県工試　°高谷泰之，加藤敏春
昭和アルミニウム　礒山永三，内山利光，新井浩三

1．目的

Alは純水中に浸せきされると，全面腐食を起こして表面に水和酸化物を形成することが知られている。けれども，その腐食の初期では水和酸化物の生成が極微量のため，その過程はいまだ明らかでない点が多い。そこで，30～100℃の純水中におけるAlの腐食現象を電気化学的挙動と関連づけ，初期過程の一知見を得ようとした。

2．方法

Al試料は純度99.99％の箔20×50×0.1^{mm}を用い，NaOH－HNO_3 前処理を行った。浸せき試験は脱イオン水（比抵抗 $1\times10^6\Omega$cm以上）中で水温30，60，95℃で行った。浸せきした試料のアノード分極特性は，電解液として3％酒石酸アンモニウム水溶液（30℃）を用い，電位走査速度6 V$\min^{-1}$で自然電極電位からアノード分極して測定した。さらに，300℃×6 hrs空気中で加熱して表面に酸化皮膜を形成させた試料についても実験を行った。

3．結果

純水中（60℃）に前浸せきしたAlの電解液中におけるアノード分極特性を図1に示した。前浸せきしないAlの分極曲線は図1aに示され，アノード電流は0 V（vs.Ag/AgCl）より流れ始め0.25 Vで電流ピークAが観察される。前浸せき時間が長くなると，電解液中での自然電極電位は卑となり，分極曲線は0 Vまでのアノード電流の増大が示されて（ピークB），ピークAが減少する。前浸せき2時間でアノード電流は自然電極電位から観察され，ピークAは消失して約0.2 mA/cm²の一定な電流値を示す（図1d）。図2にはピークBに関する酸化電気量Q_B（斜線部），ピークAの酸化電気量Q_AとQ_Bの和をそれぞれ示した。前浸せきによるQ_Bの増加傾向が示され，前浸せき1時間まで総酸化電気量（Q_T）は一定値を示し，その後増大して2時間で再び一定値となった。また，前浸せき水温30℃では4日，95℃では10分で酸化電気量は一定値となった。この結果は，Alの純水中における腐食挙動について界面での吸着，不均一な反応および腐食生成物の成長などの過程を暗示すると考えられた。

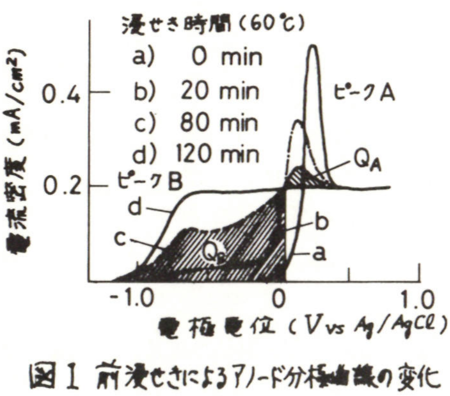


図1 前浸せきによるアノード分極曲線の変化

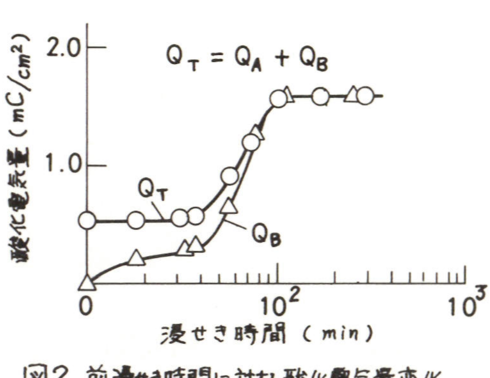


図2 前浸せき時間に対する酸化電気量変化

E 214

鉄およびニッケル界面皮膜内でのイオン拡散におよぼすクロムイオンの役割

電電公社武蔵野研究所　矢野総一

1. 皮膜で覆われた鉄およびニッケルの界面構造をあきらかにするため、強酸状態における界面皮膜の複素抵抗量の周波数特性におよぼすクロムイオン($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-})の影響を検討した。

2 実験に使用した鉄およびニッケルの純度は99.999%である。自然浸漬を開始する直前に0.5M/L H_2SO_4水溶液に1時間静置(室温18°C)してから、0.1M/L K_2CrO_4 pH=1.3, 0.1M/L K_2CrO_4 pH=11.7 (H_2SO_4およびKCHでpHを調整した。)の溶液に浸漬した。浸漬時の溶液の温度は15°C~18°Cである(大気開放のもとで)。

各試料(大略1cm²の面積)の自然浸漬電位および界面皮膜の複素抵抗量の周波数特性の経時変化を22°Cまで大気開放下で測定した。

同種材質の電極を対向させ、正弦波発振出力10mV(p-p), 最大電流10μA(p-p)に対する応答特性をfrequency response analyzer (16 bit AD, 16 bit DA, 32 bitのデイジタルフーリエ積分計算)を用いて測定した。得られた複素抵抗量の$\omega^{-\frac{1}{2}}$特性(ω:角速度), Cole-Coleプロットの結果より界面構造について議論した。スイープする周波数範囲は10^5Hzから10^{-3}Hzまでである。スイープは高周波側より開始した。スイープ時間,ミニコンでの制御演算時間を含めて、大略15分を費した。この時間内では界面の皮膜構造は変化しないと仮定した。

3 鉄およびニッケルについて大気開放下自然浸漬電位にある界面皮膜の複素抵抗量の経時特性を測定して、$\omega^{-\frac{1}{2}}$特性、Cole-Coleプロットにより、クロムイオン(CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$)の影響を以下に記述する。

鉄系；自然浸漬電位(0.5M/L H_2SO_4, 電極電位 −0.57V v.s. S.C.E)では一成分による拡散層(時定数 $\frac{1}{50}$秒)が形成している。0.1M/L K_2CrO_4 pH=1.3 電極電位 −0.55V v.s. S.C.E の48時間経過では二成分による拡散層と脱離反応を伴う吸着層の形成が認められる。さらに72時間後には二成分による明確な拡散層(時定数 $\frac{3}{40}$秒, $\frac{1}{10}$秒)が認められる。一方0.1M/L K_2CrO_4 pH=11.7 電極電位 −0.59V ~ −0.54V v.s. S.C.E の初期状態から48時間後の電極電位 −0.24V v.s. S.C.E の状態でも吸着層を形成している。

ニッケル系；自然浸漬電位(0.5M/L H_2SO_4, 電極電位 −0.24V v.s. S.C.E)では一成分による拡散層の形成と脱離反応を伴う吸着層(時定数 $\frac{1}{5}$秒, $\frac{1000}{35}$秒)が認められる。24時間後の0.1M/L K_2CrO_4 pH=1.3, 電極電位 −0.19V v.s. S.C.E では一成分による拡散層(時定数 $\frac{1}{2}$秒)が認められる。45時間後では二成分による拡散層(時定数 $\frac{1}{10}$秒, $\frac{1000}{7}$秒)が認められるようになる。一方 0.1M/L K_2CrO_4 pH=11.7 電極電位 −0.24V v.s. S.C.E では48時間後でも吸着層を形成している。

複素抵抗量は鉄にくらべてニッケルの場合には1桁大きい。鉄およびニッケルの強酸性下における界面膜の挙動は非定常であるので Warburg複素抵抗の評価を含めて、さらに検討している。

E 215　　リング・ディスク電極による酸性リン酸塩溶液中の鉄不働態の非定常溶解

北海道大学工学部　○大塚俊明，新谷一郎，佐藤教男

1. 目的　不働態化された鉄は，酸性溶液中，非定常状態において，皮膜成長と同時に皮膜の溶解が起き，全アノード電流 i_a は2つの部分電流の和となる；$i_a = i_{form} + i_{corr}$。ここで i_{form} は皮膜成長電流，i_{corr} は皮膜溶解電流である。i_{form} と i_{corr} は表面酸化物皮膜と電解質溶液間の界面電位差 $\varepsilon_{2,3}$ に依存する界面電荷移動反応であり，それぞれTafelの関係が成立する[1)2)]。本研究では回転鉄ディスク・白金リング電極を用い，非定常下における i_{form} と i_{corr} の両者を算出し，非定常溶解および皮膜成長について調べた。

2. 実験　ディスクの直径，リングの内径，外径はそれぞれ0.31cm，0.40cm，0.60cmであり，捕集率はAlberyらの計算式[3)]よりN=0.35となる。用いた電解質溶液は0.15モルリン酸−リン酸ナトリウム混合液である。回転数は500〜4000rpmの範囲で測定したが，回転数の影響が無かったもので，ここでは2000rpmの結果を示す。

3. 結果　図1は，酸性溶液中，一定電位で定常不働態状態に達した鉄ディスクに一定アノード電流20μAを加えた時のFe(III)の溶解速度の増加に対応して測定された白金リング電流変化 Δi_r（$E_{ring} = -0.24$ V vs NHE，$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$）および鉄ディスク電極の電位をプロットしたものである。ここで $\Delta i_r = (N/3)\,i_{corr}$ の関係となる。図の点線は加えた電流がすべて $Fe(III)_{aq}$ の形で溶解するとして計算されるリング電流である。図からわかるように，加えた電流の一部は皮膜成長に使われ，それ故鉄ディスク電位は直線的に増加してゆく。電位が定常に達っしている領域では酸素発生に電流は使われており，リング電流として大きな酸素の還元電流が観測される。pHの増加は皮膜成長域でのリング電流を小さくする。つまり，非定常溶解電流は小さくなり，皮膜成長電流が大きくなる。ここで皮膜成長電流を $i_{form} = i_a - i_{corr}$ として種々の条件で求め，$\log i_{form}$ vs $\log i_{corr}$ の形で整理すると図2が得られる。図2の結果は，皮膜成長反応と皮膜溶解反応のターフェル係数の比は $(\alpha_f/\alpha_c) = 1.5$，$(\partial i_{form}/\partial pH)_{i_{corr}} = 1$ となることを示している。最終的に次の実験式が求められた。

$$i_{corr} = i^{\circ}_{corr}\,\exp\{(0.84F/RT)(\varepsilon_{2,3} - \varepsilon^{\circ}_{2,3})\}$$

$$i_{form} = i^{\circ}_{form}\,a_{H^+}^{-1}\,\exp\{(1.26F/RT)\cdot(\varepsilon_{2,3} - \varepsilon^{\circ}_{2,3})\}$$

ここで，$\varepsilon^{\circ}_{2,3}$ は定常状態，つまり皮膜成長反応が平衡となっている時の界面電位差である。

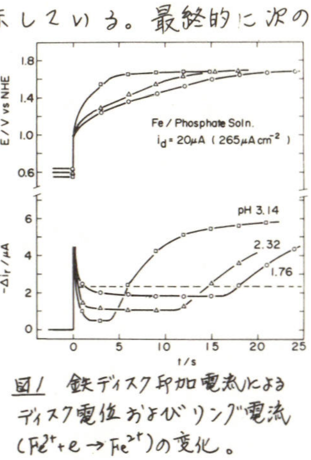


図1　鉄ディスク印加電流によるディスク電位およびリング電流（$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$）の変化。

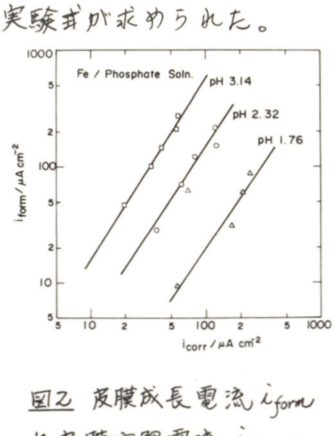


図2　皮膜成長電流 i_{form} と皮膜溶解電流 i_{corr} の関係。

文献　1) K. J. Vetter and F. Gorn, Electrochim. Acta, 18, 321 (1973)　2) K. E. Heusler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 1197 (1968)　3) M. J. Albery and M. L. Hitchman, "Ring-Disc Electrode," Oxford Univ. Press, London, p.17 (1971)

E 216

回転スプリット・リングーディスク電極によるCr, Fe-30%Cr合金の活性アノード溶解の研究

豊橋技術科学大学 ○奥山 優、川上正博、伊藤公允

1 緒言　酸性溶液におけるCr及びFe−Cr合金のアノード溶解挙動はかなりの領域まで水素発生反応が混成する為に、真のアノード分極曲線が得難く、未だ良く知られていないのが現状である。本研究では回転スプリット・リング−ディスク電極を用いて、硫酸々性中のFe−Cr合金のアノード溶解機構を明らかにすることを目的としているが、本報告では純Crを用い、化学分析を併用し、Cr溶解イオンの捕捉条件を確立し、Cr溶解挙動を検討した。更に、Fe−30%Cr合金に応用して部分溶解電流の分離を行ない、アノード溶解挙動の検討を試みた。

2 実験方法　試料には電解Cr及び真空溶解したFe−30%Cr合金を3mmφの円筒状に削りディスク電極とした。リング部は金で二分し、異なる電位を印加した。溶液にはpH0.38〜3の硫酸々性溶液を用いた。分極はトリプルポテンシオスタットを用い、ディスク電極は主として電位スウィープ法を用い(0.3V/min)、三つの電流を三ペンレコーダにより記録した。ディスク電極は先ず陰分極してから、貴方向にsweepした。実験開始前及び実験中はArガスを通じ脱酸素した。必要に応じ溶解したFe及びCrイオンは実験終了後、吸光分析によって定量を行なった。

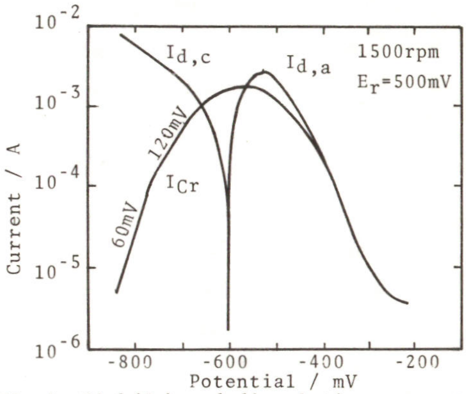


Fig.1　Disk(I_d) and dissolution current (I_{Cr}) obtained by RSRDE of Cr in 1N-H_2SO_4

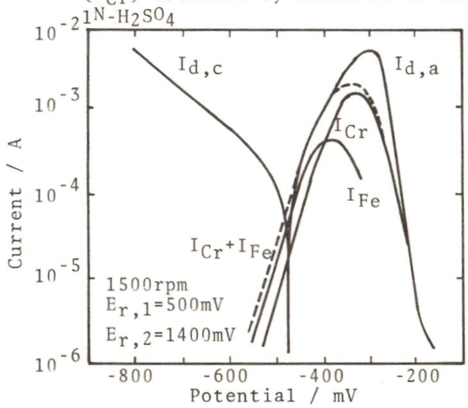


Fig.2　Disk(I_d) and partial dissolution currents obtained by RSRDE of Fe-30%Cr alloy in 1N-H_2SO_4

3 実験結果　純Crに関する実験結果から、Crは2価で溶解し、水素発生が起っているにも拘らず$Cr^{2+} \to Cr^{3+} + e$によりCr^{2+}のみが捕捉されること、捕捉率は理論値より小さく約1/5であるが、pH依存性はなく一定値となり、リング−ディスク電極が本研究に有効であることがわかった。またFeイオンの捕捉電位に較べ遥かに卑であることから、Cr^{2+}捕捉電位とFe^{2+}及びCr^{2+}を同時に捕捉する電位に設定することにより、FeとCr溶解の部分電流に分離することができた。Fig1には純Crのディスク電流とリング電流から求めた溶解電流を示した。Fig.2にはFe−30%Cr合金の場合のディスク電流と各Fe、Cr成分の部分溶解電流及びその合成電流を示してある。30%Cr合金では、Cr成分は純Crの溶解電位から予想されるより遥かに貴な電位で溶解し、Fe−Ni合金に比較して選択溶解が起り難いことを示している。

E217

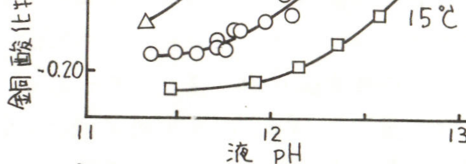
化学銅めっき液主成分濃度の自動計測と制御

日立製作所　生産技術研究所
○岡　齊，中村　健二，菊池　廣，宮沢　修

1. 目的　化学銅めっきでは主成分のCu^{2+}，HCHO，OH^-がめっき反応によって消費されるので，これら主成分濃度が常に一定となるように管理する必要がある。これを手分析，手補給で管理すると，分析から補給までの無駄時間が長いので，管理精度±20～40%にも及ぶ。したがって自動的に分析し，自動的に補給する自動化装置が必要となる。従来の装置[1),2)]はめっき液による検出電極の劣化により長時間の連続分析が困難であった。我々は液pHを長時間，安定に検出する銅酸化物電極，他の成分については高感度な電位差滴定法を適用した自動検出装置を開発したので，得られた結果について報告する。

2. 方法　自動管理に用いためっき装置は次のようである。めっき槽はパイレックス製で，容量7ℓのめっき液を循環ポンプによって5μmフィルターを通して循環した。チューブポンプを用いて，毎時45mℓの流速でめっき液と滴定液をサンプリングし，検出装置内で，各成分濃度を電位変化として検出後，制御装置に入力し，設定値と比較判断の後，補給装置の電磁弁を駆動して液循環系路に補給液を注入した。

3. 結果　化学銅めっき液（pH: 12.0～12.5）のpH測定には，ガラス電極に代わる，劣化を生じることの無い電極について種々検討した。その結果，99.9%以上の純金属銅を酸化処理して作製した銅酸化物電極が有効であることを見出した。この電極による液pH－電位関係曲線は下図のようで，pH: 11.5以上で液pHを電位変化として検出できることが判った。Cu^{2+}濃度の検出には遊離EDTAをCu^{2+}溶液で逆滴定する方法に着目し，HCℓ－HCOONaからなる緩衝剤を用いて，高感度な電位差滴定を可能とした。HCHO濃度の検出はNa_2SO_3の付加反応の後，未反応Na_2SO_3をヨウ素滴定する電位差滴定法を見出した。前記の銅酸化物電極を用いた液pHの検出，電位差滴定法によるCu^{2+}，HCHO濃度の検出方法を組み合せ，一台の多連チューブポンプで，めっき液と滴定液を等量にサンプリングして混合後，各成分濃度を，直接，電位変化として検出する自動検出装置を開発した。ON-OFF動作による制御装置を組み合せ，連続100時間の自動管理の結果，pH: ±0.05，Cu^{2+}: $\pm 2.0\times10^{-3}$，HCHO: $\pm 3.3\times10^{-3}$ mol/ℓ の精度を得た。さらに，めっき負荷と消費量の関係から，化学銅めっき反応がCu^{2+} : HCHO : OH^- = 1 : 2 : 4 のモル比からなることを明らかにし，全反応を実証した。



銅酸化物電極によるpHの検出

1) J.F. DEBRITA, IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, NO.3, 384 (1980)
2) Y. OKINAKA, Western Electric Engineer, NO.4, 79 (1978)

E 218　　化学除染法の研究（I）

カソード分極下における鉄酸化物の溶解

日立製作所日立研究所　古谷保正，比良康夫，湊 昭
日立エンジニアリング　澄田修生
日立製作所日立工場　伊藤久雄

1. 目的　　pHが中性に近い錯化剤溶液を用い，母材の電位をカソード防食電位以下に保持できれば，腐食の少ない除染が可能である。そのような除染法開発の一環として，錯化剤溶液中におけるFe_3O_4の電気化学特性を調べた。

2、方法　　市販のFe_3O_4粉末試薬を12Φ×1mmに加圧成型し，Arガス中1,150°Cで30min焼成した。これにリード線を取りつけ，1cm²を露出させて残りの部分を樹脂でおおい試料電極とした。

分極特性の測定は試料電極と白金の対極を錯化剤溶液に浸漬し，Arガスを吹込みながらポテンシオスタットにより自然電位からまず卑な方向に，ついで貴の方向に電位を掃引し，電流を測定した。更に，カソード分極下におけるFe_3O_4の溶解量を測定するため，試料電極を各種の電位に保持し，30min後の溶液中のFe^{++}イオン濃度を測定した。

3. 結果　　Fe_3O_4の分極曲線の一例としてシュウ酸アンモニウム溶液中における分極曲線をFig.1に示す。自然電位より卑な方向に分極すると−0.4V付近でゆるやかなピークを示した後，再度電流は増加する。−1.5Vから貴の方向に戻すと自然電位に戻る前に電流は反転してアノード電流が流れ，−0.6V付近でピークを示す。このような曲線の形はpHや錯化剤の種類によって変わる。即ち，錯化力が弱いと−0.4Vでのカソード電流のピークは低下する。pHが低いと貴の方向に戻したときの電流の反転が見られなくなる。

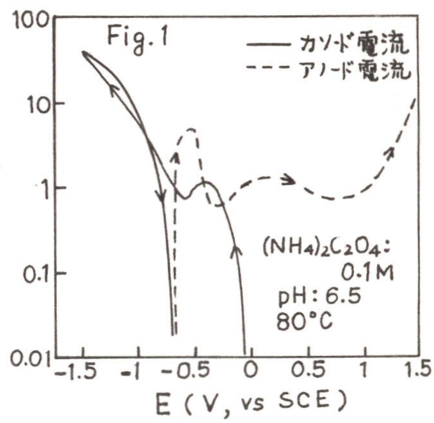
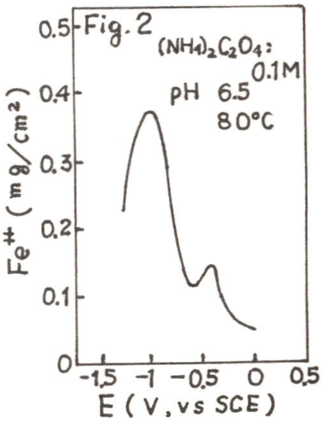


Fig.2にシュウ酸アンモニウム溶液中でFe_3O_4を各電位に保持したときの溶解量を示す。電位を卑の電位に維持することにより溶解量は増加するが，−0.4V及び−1.0V付近でピークが見られる。−0.4VにおけるピークはFig 1の−0.4Vにおけるピークに対応している。−1.0Vにおけるピークはこれ以下ではFe_3O_4の一部が金属鉄にまで還元されるため溶解速度が低下するためである。Fig 1の貴の方向に戻したときの電流の反転は還元された金属鉄のアノード溶解電流に相当する。したがって，除染時に母材の電位を電流が反転する電位以下に維持できれば，母材の腐食を防止でき，かつFe_3O_4の溶解速度を十分大きく保つことが可能である。



E219

化学除染法の研究(Ⅱ)
電解還元した除染液による鉄酸化物の溶解

日立製作所日立研究所 比良康夫, 古谷保正, 湊昭
日立エンジニアリング 澄田修生
日立製作所日立工場 伊藤久雄

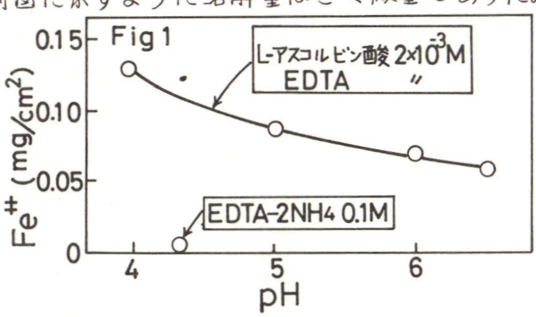
1. 目的 前報[1]において、鉄酸化物の溶解は還元反応により促進されることを報告した。そこで、適当な酸化還元系を用いて、溶液側から電子を注入することにより酸化物を還元する方法を取り上げ、酸化物の溶解に及ぼす酸化還元電位の影響を調べた。

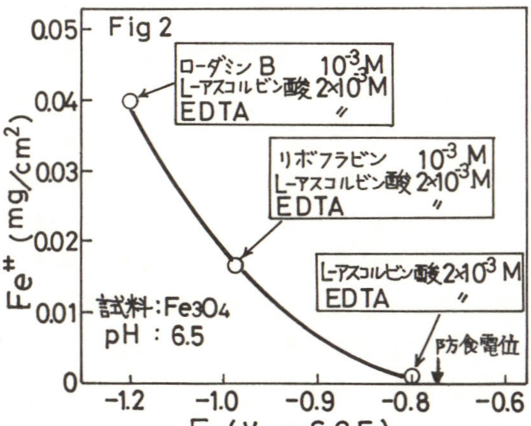
2. 方法 酸化物としてFe_3O_4とα-Fe_2O_3を選び, 前報と同様にして試料を作成した。但し、Fe_3O_4はArガス中、1,150°Cで30min, α-Fe_2O_3は大気中, 1,200°Cで1hr焼結した。

還元剤としてL-アスコルビン酸、リボフラビン及びローダミンBを、またキレート剤としてEDTAを用いた。網状の白金を用いて、これらの還元剤をカソード還元することにより酸化還元電位を制御した。次に、カソード還元した溶液を別の溶解専用のセルに流量2ml/minで循環させた。なお、セルは80°Cに加熱した。全体の溶液量は400mlとし、このセルの中に酸化物試料を浸漬した。30min後に液中の鉄イオン濃度を原子吸光法で定量し、溶解量を求めた。

3. 結果 2×10^{-3}MのL-アスコルビン酸と2×10^{-3}MのEDTA溶液をカソード電解(電解電流150mA)し、このなかでα-Fe_2O_3を溶解させた。Fig.1に示すように弱酸性域における溶解量に対して、中性域でも溶解量はあまり低下しなかった。比較のために0.1MのEDTA-2NH_4水溶液中での溶解量を測定したところ同図に示すように溶解量はごく微量であった。これより還元剤が溶解に対して重要であることがわかる。なお、既存のシュウ酸ベースの除染液やクエン酸2アンモニウムの0.1M以上の高濃度な液を使用したときの溶解量よりもFig.1に示した溶解量の方が多かった。

前記のEDTAとL-アスコルビン酸の溶液に、更に10^{-4}MのローダミンBまたはリボフラビンを加えてカソード電解した溶液を用い、Fe_3O_4の溶解量と電位との関係を求めた。Fig.2にpH 6.5における結果を示す。ここに示す電位は炭素鋼の自然電位である。自然電位が卑の方向にシフトするとともに溶解量は増加した。特に、炭素鋼のカソード防食電位より卑の電位域で溶解量が増加することがわかる。このように、適切な酸化還元系を用いると、材料の腐食を軽減して除染することが可能となる。





1) 古谷ほか: 本大会, 講演No. E218

E 220

無電解銅メッキ浴の分極挙動

東京工業大学大学院総合理工学研究科　鈴木真澄，大野湶
東京工業大学工学部　春山志郎

（目的）　前報*)にひきつづき，ホルムアルデヒドを還元剤としEDTAを錯化剤とする無電解銅メッキ浴を用いて，無電解メッキしつつある電極の交流インピーダンス，メッキ速度およびメッキ電位におよぼす各反応種濃度の影響を，分極曲線とともに検討し，この無電解メッキが混成電位説にしたがった電気化学的反応であることを示すとともに，メッキ電位における２つの部分反応の律速過程を明らかにすることを目的とした。

（方法）　測定はすべて25°C攪拌脱酸素なしで行なった。分極曲線は表面積1 cm^2の白金板電極をあらかじめ銅メッキして試料極とし，1.8 $mV \cdot sec^{-1}$の電位走査によって測定した。交流インピーダンスは上と同様の試料極2枚を1 cmの距離に対向させて浸漬し，両電極間に$V_{p\text{-}p}$ 5mVの正弦波交流電圧をかけ，0.01～10 kHzの広い周波数域で，電圧と電流の直接波形観測により測定した。また，平均メッキ速度を重量法によって測定した。

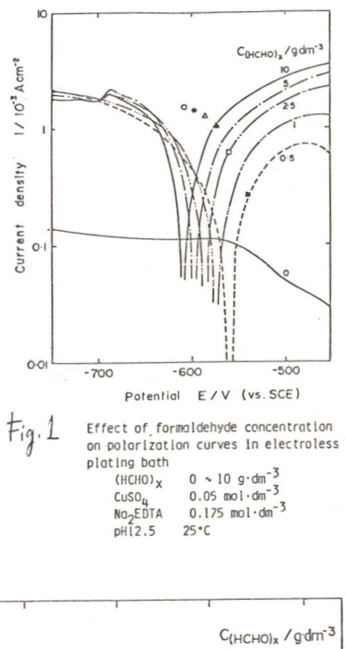


Fig. 1　Effect of formaldehyde concentration on polarization curves in electroless plating bath
(HCHO)x　0 ~ 10 $g \cdot dm^{-3}$
$CuSO_4$　0.05 $mol \cdot dm^{-3}$
Na_2EDTA　0.175 $mol \cdot dm^{-3}$
pH12.5　25°C

（結果）　図1および2は無電解メッキ浴において全銅イオン濃度を一定にし，還元剤濃度を変化させた時の銅電極の分極曲線およびインピーダンス特性である。図1におけるプロットは重量法により求めた平均メッキ速度を分極曲線上のメッキ電位に対して置いたもので，これらを結んだものは部分カソード分極曲線に相当し，還元剤を除いた浴で求めた部分分極曲線より実情に近いものである。ここで還元剤の濃度が大きくなるとメッキ電位における部分カソード反応は電荷移動とともに拡散によっても律速されることが予想される。実際に図2に示すようにメッキ電位における電極系のインピーダンスは低周波数域でそのような拡散の寄与を示した。

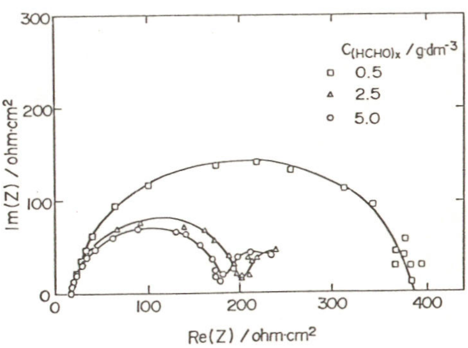


Fig. 2　Cole-Cole plots of impedance of copper in electroless plating bath
$CuSO_4$　0.01 $mol \cdot dm^{-3}$
Na_2EDTA　0.175 $mol \cdot dm^{-3}$
(HCHO)x　0.5 ~ 5.0 $g \cdot dm^{-3}$

　このようにして，この無電解メッキは電気化学的機構によるものであり，通常の高pHでは，還元剤濃度が大きく全銅イオン濃度が小さい程，部分カソード反応における銅イオン種の拡散がメッキ反応の律速に関与し，pHが低い程，部分アノード反応における反応種の拡散がメッキ反応の律速に関与することを確認した。

*）鈴木，大野，春山，電気化学協会第47回大会講演予稿集，A230（1980）

E221

クロム及び酸素をイオン注入した鉄の注入元素分布と電気化学的性質

岡部 芳雄*・高橋 勝緒・岩木 正哉
（理化学研究所・埼玉工業大学*）

はじめに ステンレス鋼の耐食性において，クロム及びクロム酸化物の存在が重要な役割を果していることが知られている。そこで，酸素およびクロムのイオン注入により，純鉄表面を物理的に修飾し，その表面層の電気化学的性質と注入元素分布の関連を調べた。

実験 母材試料として純度約99.9％の市販の純鉄を用い，$^{32}O_2^+$ と $^{52}Cr^+$ を単独および二重注入した。作製した試料を表1にまとめる。試料にイオン注入したクロムの分布は二次イオン質量分析法により測定した。各試料について，pH5酢酸緩衝溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定し，電気化学的性質の相違を調べた。

表1．種々測定試料の注入条件

SPECIMENS	1ST IMPLANTATION	2ND IMPLANTATION
A(pure iron)	—	—
B	5×10^{16} O_2^+/cm^2	—
C	3×10^{16} Cr^+/cm^2	—
D	5×10^{15} O_2^+/cm^2	3×10^{16} Cr^+/cm^2
E	5×10^{16} O_2^+/cm^2	3×10^{16} Cr^+/cm^2

O_2^+ impla.; 100 keV, Cr^+ impla.; 150 keV.

結果 図1はボルタモグラムにおいて，鉄のアノード溶解に相当するアノード電流のピーク値，I_p，を電位掃引回数，N_c，に対しプロットしたものである。酸素注入した試料，B，は未処理試料，A，と比較し，I_p-N_c特性に若干の差が見られる程度で，著しい差は認められなかった。一方，クロム注入試料，C，は，幾分か不活性な特性を示した。[1,2]

酸素を注入した後クロムを注入した試料，D・E，のI_p-N_c特性を比較すると，酸素の注入量の効果が明らかに認められる。クロムを注入した後酸素を注入した場合，クロムの注入分布が酸素の注入により著しい変化を受けることが知られている。[3] しかしながら，測定に用いた試料，D・E，では，クロムの分布はほぼガウス分布に近く，酸素の存在による分布への影響は認められなかった。従って，図1に示した酸素とクロムの二重注入試料，D・E，の電気化学的性質の相違は，注入したクロムの分布によるものではなく，酸素とクロムの相互作用に起因するものと思われる。

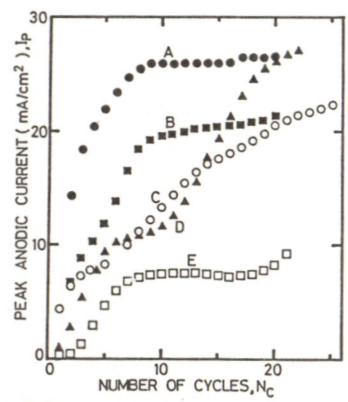


図1．種々注入試料のI_p-N_c特性

謝辞 本研究の試料作製にあたり，佐藤進君，松永吉弘君に協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

〈参考文献〉

1）Y. Okabe et al.; Surf. Sci. 86 (1979) 257.
2）K. Takahashi et al.; to be published in Nucl. Instrum. and Methods.
3）Y. Okabe et al.; to be published in Nucl. Instrum. and Methods.

E 222　無電解溶融塩法による鉄鋼上へのTiCコーティング（第6報）

均一で緻密なコーティング

流山東高校　中台文夫

東京理科大学理工学部　小浦延幸

1.目的　これまでの一連の研究において、無電解溶融塩法による鉄鋼上へのTiCコーティングの手法を確立してきた。そこで今回は、均一で緻密なコーティングを得べく、各種条件下で実験を試み、Cyclic Voltammography、X線回折、硬度測定等によって各条件件の評価を行なった。

2.方法　試料片は約8×20×5mmとし、エメリー紙で#1200まで研摩後、洗浄、脱脂を行なった。また、コーティング処理は立型シリコニット炉を用い、気密なステンレス保護管中にφ50×200mmのステンレスルツボをセットし、塩（$BaCl_2\cdot2KCl+K_2TiF_6$ に10gのチタンスポンジを添加）約200gを入れ、真空ポンプで脱気後、Ar雰囲気中で処理した。処理後Ar雰囲気中で急冷し、十分に洗浄後、重量、硬度、X線回折、2N硫酸酸性溶液を用いたVoltammogramの測定、表面、断面の顕微鏡観察等を行なった。処理条件は、850°～1050°Cの温度変化及び、950°CにおけるK_2TiF_6量0～7mol%の組成変化とした。

3.結果　処理温度の検討は、850°、900°、950°、1000°、1050°Cの5点とし、95mol% $BaCl_2\cdot2KCl$＋5mol% K_2TiF_6＋チタンスポンジ10gなる浴組成で行なった。重量増加、硬度、X線回折の結果を表1に示した。硬度については950°、1000°Cで良好な値を示し、X線回折においてもTiCのピークのみが得られた。Voltammographyの結果は、900°、950°CではFeの溶解のない良好な曲線（図1）を示したが、1000°Cでは特異な分極曲線を示し、1050°CではFeの溶解を示した。これは1050°Cで得られるTiCがポーラスなためと考えられた。

そこで浴組成による影響を検討するため、処理温度を950°C一定とし、K_2TiF_6量を0～7mol%まで変化させた。結果の一部を表2に示した。硬度的には2～5mol%で硬度$3000\times10^3 g\ mm^{-2}$を越える良好な値を示し、またX線回折においてもTiCのピークのみであった。Voltammogramには1～7mol%総てにおいて、Feの溶解はみられなかったが、特に4～7mol%で図1のような良好な分極曲線が得られた。

処理温度 °C	重量増加 $\times10^{-3}g\ cm^{-2}$	硬度 $\times10^3 g\ mm^{-2}$	層厚 $\times10^{-3}mm$	X線回折
850	0.5	400～700	0.7	(TiC), Fe
900	2.1	1000～1600	3.5	TiC, Fe
950	4.1	3000～3800	8.5	TiC
1000	6.4	4000～4300	12.5	TiC
1050	7.1	1600～3500	13.0	TiC

表1 温度変化（1時間処理）

K_2TiF_6量 mol %	重量増加 $\times10^{-3}g\ cm^{-2}$	硬度 $\times10^3 g\ mm^{-2}$	層厚 $\times10^{-3}mm$	X線回折
1	4.0	1700～3400	8.0	TiC
3	4.5	3300～4400	8.5	TiC
5	4.1	3000～3800	8.5	TiC
7	3.1	1700～3300	7.0	TiC, (Fe)

表2 浴組成変化（1時間処理）

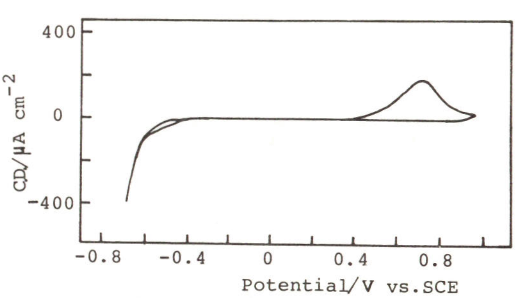


図1 Cyclic Voltammogram

E 223

無電解Ni-B合金の耐食性および皮膜特性

大阪府立大学工学部 ○松岡政夫，林忠夫

1. 目 的

無電解法によって得られるNi-B皮膜の特性は皮膜中のB含有率および安定剤として使用される重金属の共析によって著しく変化すると考えられる。本研究ではジメチルアミンボラン(DMAB)を還元剤とする無電解ニッケルめっき浴において硝酸タリウムを安定剤として使用したときに得られるNi-B皮膜の耐食性ならびに硬さ，比抵抗および結晶構造などの皮膜特性について検討を行った。

2. 方 法

めっき素地には塩化パラジウムによる活性化処理を施した10 cm^2 の銅板あるいは白金板を使用し，Table 1 に示した各種の条件でNi-B皮膜を作製した。析出速度はめっき前後の重量変化から求め，皮膜中のホウ素およびタリウムはそれぞれ，マンニットアルカリ法およびポーラログラフィー法によって定量した。また，Ni-B皮膜のX線解析にはCo Kα線を使用した。耐食性については0.5 M H_2SO_4溶液中におけるNi-B皮膜の重量減および分極曲線から評価し，硬さおよび比抵抗の測定にはビッカース微小硬度計(島津製作所)およびダブルブリッジ(横河電機製作所)をそれぞれ使用した。

3. 結 果

Fig.1に示したようにNi-B皮膜のTl含有率はめっき浴中の$TlNO_3$濃度に比例して直線的に増加し，かくはんによる影響を受けることからTlの共析は拡散支配によるものと考えられる。一方，B含有率はTlの共析によって著しく減少するため，Tl+Bの含有率は$TlNO_3$濃度が0.3 g/dm^3付近で最小(10 at.%)となり，この組成のNi-B皮膜は0.5 M H_2SO_4中において最も優れた耐食性を示すことが明らかとなった。

Table I

Solution composition and conditions

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.08 M
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	0.40 M
$TlNO_3$	0 - 0.5 g/dm^3
DMAB	2 - 4 g/dm^3
pH	4.5 - 6.5
Temp.	50 - 70 °C

Ni-B皮膜は析出したままの状態では非晶質でTlを含まないときにはその硬さは570 Hvであるが，400℃で1時間熱処理を行うとNi_3Bの生成に伴う析出硬化によって硬さは1300 Hvまで増加した。しかし，Tl含有率が増加するとBの共析量が減少し，析出硬化よりも再結晶の影響が顕著となるため，Tl含有率の増加に伴ってNi-B皮膜の硬さは次第に減少した。

Ni-B皮膜の比抵抗は析出したままの状態ではB+Tlの含有率に依存して80~250 μΩ·cmの値を示すが，400℃で熱処理するとNi₃Bの生成および再結晶により比抵抗は20 μΩ·cmまで減少することがわかった。

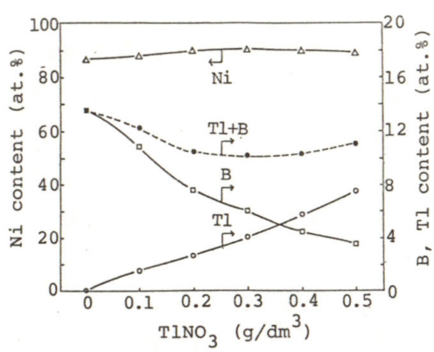


Fig.1 Effect of $TlNO_3$ concentration on the composition of nickel alloy coatings

E 224

金属イオンを組み込ませた結晶性アルミナの電解合成

日本大学　理工学部　　山田　翠
都立工業技術センター　　三田　郁夫

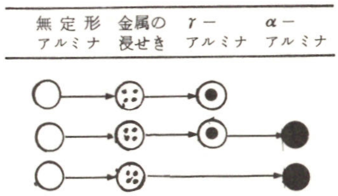
1. 目　的

Alの酸性浴アノード酸化皮膜は、無定形アルミナであり、炭酸ナトリウム浴又は溶融塩浴を用い、高電圧で火花放電させつゝ電解すると、γ [1] 又はα−アルミナ [2] 皮膜が化成できる。これらの結晶性アルミナは、無定形アルミナにくらべて優れた性状を有するので、これらの皮膜中に金属イオンを組み込ませることができれば、新規な用途も一層期待される。そこで、金属イオンを組み込ませた結晶性アルミナの電解合成に関する研究を行つた。

2. 方　法

99.99％Al板（40×25×0.5㎜）は常法に従い脱脂後使用した。一次アノード酸化：15 vol％H_2SO_4、25℃、0.5〜8.0 A／dm² d.c.，4〜68分、金属の沈着：浸せき法および電着法。二次アノード酸化：Na_2CO_3 2M／l、30〜50℃、10〜20 A／dm² d.c., 3〜5分。$NaHSO_4$：NH_4HSO_4（モル比1：1.15）、170℃、1.0 A／dm² d.c.，10分。測定事項：色調、ケイ光、X線回折、IR、UV、ESR、SEM。

表1　浸せき法で金属を沈着した皮膜のγ又はα−アルミナ化



3. 結　果

3.1　浸せき法：表1の工程で金属イオンを孔中に吸着させ、二次アノード酸化してγ又はα−アルミナに転移した。表2に、得られたα−アルミナ皮膜の色調とケイ光を示す。金属イオン種により異なる色調を呈するが、Crのみは赤紫色でケイ光は鮮やかな深紅色を呈した。

表2　浸せき法で金属を沈着したα−アルミナ皮膜の色調とケイ光

無機化合物	色　調	ケイ光
$(NH_4)_2CrO_4$	ごくうすい赤紫	赤
$Fe(C_2O_4)_3K_2C_2O_4$	ねずみ色	暗い紫
$AgNO_3$+ $(NH_4)_2S$	カーキ	暗い紫
$Pb(AC)_2$+Na_2SO_4	うすい明るい灰色	さえた紫
$Co(AC)_2$+ $KMnO_4$	うすい明るい灰色	暗い紫

3.2　電着法：表3の無機化合物を含有する浴で一次アノード酸化した後、γまたはα化した皮膜は、含有金属特有の色調を示した。

表3　電着法で金属を沈着した結晶性アルミナの色調

無機化合物	γ-アルミナ皮膜	α-アルミナ皮膜
$(NH_4)_2CrO_4$	セピア	赤紫色
$(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$	ねずみ色	−
$NiSO_4$+H_3BO_3	−	明るい灰色
H_2SeO_4	−	オリーブドラブ
$CuSO_4$+ NH_2SO_3H	−	明るい灰色

3.3　ルビー皮膜の性状：表2のCrを含有させたα−アルミナ皮膜は、ベルヌーイ法により合成したルビーと同様の光学的性質（UV，ケイ光）を有しており、X線回折は、α−アルミナに微量のγ−アルミナが混在していた。[3]

1)　三田，山田，第56回金属表面技術学術講演会要旨集A6　（1977）.
2)　S.Tajima, M.Soda, T.Mori, N.Baba, Electrochim. Acta, 1, 205 (1959).
3)　I. Mita, M. Yamada, Chem. Letters, 123 (1981).

E 225

真空熱処理タンタルアノード酸化皮膜の組成と反応性

北海道大学工学部　佐近 正, ○瀬尾 眞浩, 大塚 俊明, 佐藤 教男

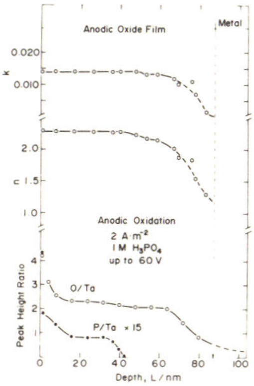


Fig.1

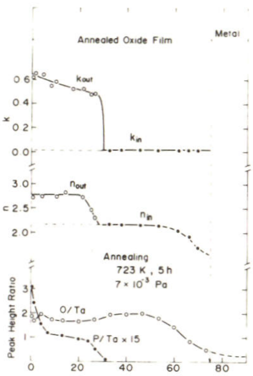


Fig.2

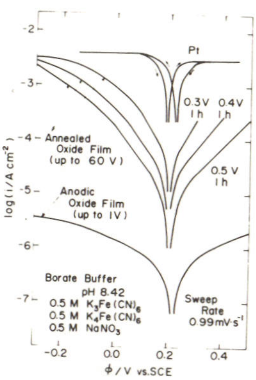


Fig.3

目的　タンタルのアノード酸化皮膜は誘電体的性質を有しているが、これを真空中で熱処理すると酸素欠陥が生じ、その結果皮膜が半導体的性質を示すようになるものと予想される。本研究ではまず皮膜厚さ方向の組成分布および光学定数分布が真空熱処理によりどのように変化するかを調べ、さらに真空熱処理皮膜電極上での酸化還元反応速度を調べた。

方法　純度99.97%のTa板を$1 mol·dm^{-3}$のリン酸水溶液中において$2 A·m^{-2}$の定電流密度でアノード酸化した。熱処理は723K、$7×10^{-3}$ Paで5h行なった。皮膜厚さ方向の組成分布の測定にはオージェ電子分光法とアルゴンイオンスパッタ法を併用した。また弗酸水溶液（25g NH_4F/100 cm^3 48%HF）中に皮膜を浸積溶解し、皮膜厚および皮膜光学定数の時間変化を追跡することにより、厚さ方向の光学定数分布を求めた。皮膜厚および光学定数の測定には多入射角エリプソメトリーを用いた。皮膜上での酸化還元反応の測定には精製窒素ガスにより完全に脱気した等モルのフェロシアン/フェリシアン化カリウムを含むpH8.42のホウ酸塩緩衝溶液を用い、動電位法により皮膜の分極挙動を調べた。

結果　Fig.1に示すように、アノード酸化皮膜はリンを含む外層とリンを含まない内層とから成っている。皮膜の屈折率nおよび減衰率kは外層と内層でわずかに異なるが、顕著な差はない。この皮膜を真空熱処理すると、Fig.2に示すように皮膜外層で酸素が抜け、外層の屈折率および減衰率が増大する。これに対して皮膜内層の組成分布および光学定数は熱処理の前後であまり変化していない。Fig.3にはフェリシアン/フェロシアンイオンを含む溶液中における皮膜の分極挙動を示す。60Vまで化成したアノード酸化皮膜上では酸化還元電流はほとんど観察されず、皮膜が絶縁体でであることを示した。しかし同じ電圧まで化成した熱処理皮膜上では、交換電流密度は白金に比較して約2オーダー小さいが酸化還元電流が観察され、皮膜が電子伝導性に変化していることがわかった。熱処理皮膜上での酸化還元の交換電流密度は、自然浸積よりアノード側で1h保持した電位の増大にともない減少する。これは再アノード酸化により皮膜最外層が絶縁体皮膜へ変質するためと考えられる。

E 226

六フッ化モリブデン(MoF_6)の水素還元によるモリブデン被膜の生成

京都大学 工学部　渡辺信淳・○鄭容宝

1) 目的　高融点金属の一つであるモリブデンは、材料として使用する場合，高純度で複雑な成型体をつくることが困難である。これを克服する一つの方途として，CVD(Chemical Vapor Deposition)を利用する方法がある。福富ら[1]は，バナジウム金属に耐食性を加味するために、五塩化モリブデンよりモリブデン被膜を得ている。しかし、塩化物の水素還元ではその反応温度が非常に高いため，基板の物性を大きく変化させるという欠点がある。本研究では、低温においてち密でピンホールのない高純度金属モリブデン被膜を得るために、六フッ化モリブデンを水素還元し，反応条件による被膜の性質におよぼす種々の因子について検討した。

2) 実験　実験に用いた六フッ化モリブデンは関東電化(株)製高純度のものを用い，ボンベごと恒温槽に入れ約30℃に保った。水素は市販の高純度のものを、モレキュラーシーブにより脱湿して用いた。加熱方法としては、基板そのものを直接加熱する内熱式(図1)のものと，外部より加熱するものの二通りを用いた。基板は東洋炭素(株)製等方性黒鉛IG−11をエメリーペーパーで1200番で研摩したものを用いた。得られた試料の厚さはマイクロメーターで測定し、さらに，X線回折，走査型電子顕微鏡により結晶構造と表面状態を検討した。

3) 結果　析出速度におよぼす大きな因子は、反応温度，ガス流量(線流速)およびガスモル比である。図2は各反応温度と析出量の関係で時間とともに析出量は直線的に増加している。この反応では，ガス流量は析出速度に殆ど影響をあたえなかった。この事実は、界面への反応ガスの移動が律速ではなく、反応界面での化学反応が律速であることを示すものであろう。ガスモル比とモリブデンの析出速度との関係は、水素量が多くなるにつれて析出速度は速くなるが，V_{H_2}/V_{MoF_6}が約6に達するとそれ以上水素量を増加させても析出速度は上昇しない。反応開始温度は約380℃より始まるが、X線回折，SEM写真の結果では，550〜650℃のものは結晶がもっとも発達しており，表面状態もち密でピンホールも殆どみられなかった。しかし、750℃以上では，表面は粗になりピンホールも認められいわゆるデンドライトが生成した。

1) M.FUKUTOMI,M.OKADA and R.WATANABE, J.Less-Common Metals, 48 (1976) 65-77

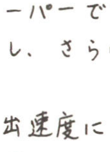


Fig. 1 Internal heating sample holder

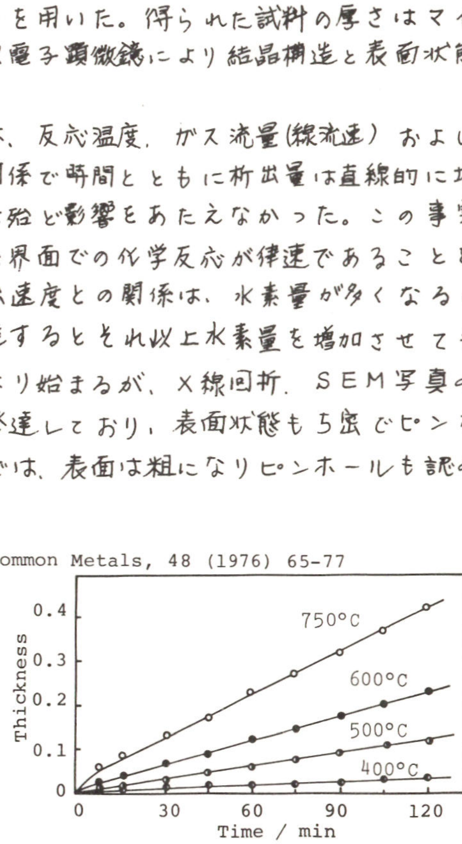


Fig. 2 Relation between the thickness of the coatings and the deposition time H_2 / MoF_6 mole ratio 7

E 227

電着Pd/Niおよび電着Cu/Ni積層箔中の水素拡散

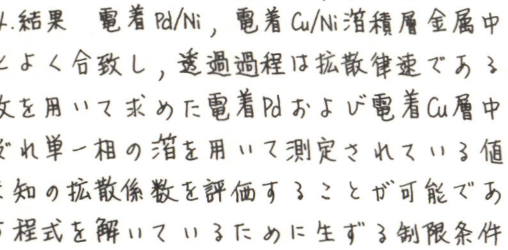
長崎大学工学部　坂本芳一，中道雄二

1. 目的　一方の相中の水素の拡散係数が既知である2相積層合体金属中の水素透過速度の測定から，他方の相の未知の水素の拡散係数の評価法を電着Pd/Ni箔積層および電着Cu/Ni箔積層について電気化学的透過法を用いて検討した。

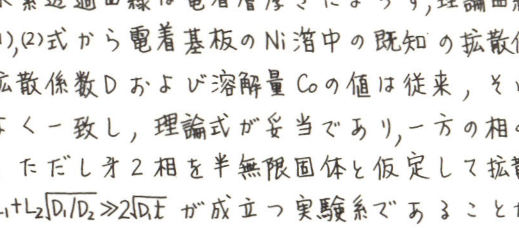
2. 方法　1) 電着基板：市販の厚さ30μmの純Ni箔で，温度850℃，2h真空中で焼鈍。2) 電着条件：a) Pd電着；電着浴：日進化成(株)製のPDP-S-20浴，陽極：純Pd板，浴温：29±1℃，陰極電流密度 $i_c=5$ mA/cm²，電着厚さ：3.2〜25.3μm の範囲。b) Cu電着：ピロリン酸銅浴（$Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$：94 g/l，$K_4P_2O_7$：340 g/l，P比＝7.2，アンモニア水：2.5 ml/l，pH＝8.5），陽極：純Cu板，浴温：58±1℃，$i_c=40$ mA/cm²，電着厚さ：6.5〜27.5μm。いずれも温度130℃，24h脱水素処理。c) 水素透過条件：電着Pd/Ni積層；温度29±1℃，Ni側から水素導入。電着Cu/Ni積層；温度42±1℃，Cu側から水素導入。いずれの場合も陰極液：0.1N H_2SO_4＋10 mg/l H_2SeO_3，陽極液：0.1N NaOH，陰極電流密度 $i_c=1.0$ mA/cm²，陽極設定電位：−175 mV vs. SCE。

3. 解析法　2相積層金属層の才1相側から水素を導入した場合の才1相の初期，境界条件；$t\leq 0: -L_1\leq x\leq 0,\ C_1=0$，$t>0: x=-L_1;\ C_1=C_0$，$x=0: C_1=C_2,\ D_1(\partial C_1/\partial x)_{L_1=0}=D_2(\partial C_2/\partial x)_{L_2=0}$，才2相では $t\leq 0: 0\leq x\leq L_2,\ C_2=0$，$t>0: x=0;\ C_1=C_2,\ D_1(\partial C_1/\partial x)_{L_1=0}=D_2(\partial C_2/\partial x)_{L_2=0}$，$x=L_2;\ C_2=0$。ここで才2相を仮想的に半無限固体としてFickの才2法則を解き，一方，この2相積層金属相を単一相とみなして同様に拡散方程式を解いて，$J_t=-FD_2(\partial C_2/\partial x)_{x=L_2}$ を得る。これら両者の対応関係から $(L_1/\sqrt{D_1}+L_2/\sqrt{D_2})=L_{comp}/\sqrt{D_{comp}}$ —(1)，$C_0\sqrt{D_1D_2}/(\sqrt{D_1}+\sqrt{D_2})=C_{comp}\cdot\sqrt{D_{comp}}$ —(2) を得る。ここで $L_{comp}=L_1+L_2$，D_{comp}，C_{comp}：積層金属を単一相とみなした時の拡散係数，溶解量。

4. 結果　電着Pd/Ni，電着Cu/Ni箔積層金属中の水素透過曲線は電着層厚さによらず，理論曲線とよく合致し，透過過程は拡散律速である。(1)，(2)式から電着基板のNi箔中の既知の拡散係数を用いて求めた電着Pdおよび電着Cu層中の拡散係数Dおよび溶解量 C_0 の値は従来，それぞれ単一相の箔を用いて測定されている値とよく一致し，理論式が妥当であり，一方の相の未知の拡散係数を評価することが可能である。ただし才2相を半無限固体と仮定して拡散方程式を解いているために生ずる制限条件，$L_1+L_2\sqrt{D_1/D_2}\gg 2\sqrt{D_1 t}$ が成立つ実験系であることが必要である。



電着Pd/Ni箔積層中の D_{comp} vs. L_{Pd}/L_{comp}



電着Cu/Ni箔積層中の D_{comp} vs. L_{Cu}/L_{comp}

E 228

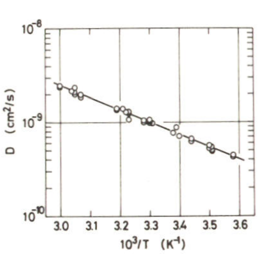
室温付近における白金および銅中の水素拡散

長崎大学工学部　坂東芳一，蒲原 敬，高尾慶蔵

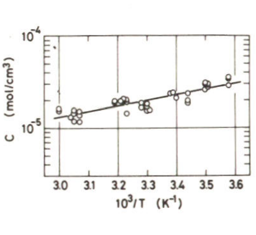
1. 目的　室温付近における白金および銅中の水素の拡散係数および溶解量を電気化学的透過電流法を用いて測定し，従来気相法によって高温度で測定されている値と比較検討した。

2. 方法　1) 試料，a) Pt；純度99.9wt%，厚さ32~37μmの箔で，温度850℃，2h真空焼鈍。b) Cu；純度99.9wt%，厚さ20~30μmの箔で，i) 冷延のまま（受入れのまま），ii) 温度750℃，1h真空焼鈍。 2) 水素透過測定条件，a) Pt；陰極液：0.5N H_2SO_4 + 5 mg/l H_2SeO_3，陽極液：0.1N NaOH，陽極設定電位：-100 mV vs. SCE，陰極電流密度(i_c)依存性の実験では温度36±1℃で，i_c=0.5~20 mA/cm²。温度依存性の実験ではi_c=5.0 mA/cm²で，温度6~60℃。b) Cu；陰極液：0.1N H_2SO_4 + 10 mg/l H_2SeO_3，陽極液：0.1NaOH，陽極設定電位：-175 mV vs. SCE，温度依存性の実験ではi_c=1.0 mA/cm²，温度19~63℃。

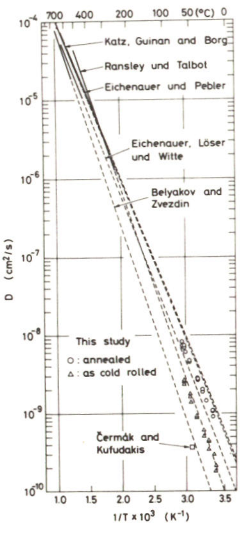
3. 結果　a) Pt；1) 拡散係数(D)，溶解量(C)におよぼすi_c値の影響；低いi_c値ではD値は若干小さいが，i_c=2.5 mA/cm²以上では大約一定で，$D=9.0\times10^{-10}\sim1.2\times10^{-9}$ cm²/s (36±1℃)を示す。C値はi_c値に依存せず，$C=(1.6\sim2.4)\times10^{-5}$ mol/cm³である。透過効率(J_∞/i_c)は大約 $J_\infty/i_c \propto i_c^{-0.8\sim-0.9}$ の関係で減少する。 2) D, C値の温度依存性：D値は$D=(2.05\pm0.20)\times10^{-5}\exp(-5970\pm160\,(cal/mol)/RT)$ (cm²/s)で表わされ，活性化エネルギーはGileadiらの値よりも小さく，Ebisuzakiらの値によく一致する。しかし振動項は本測定値の方が約2桁小さい。C値は$C=(2.21\pm0.63)\times10^{-7}\exp(2710\pm170\,(cal/mol)/RT)$ (mol/cm³)で表わされ，水素の溶解は発熱反応である。b) Cu：1) Dの温度依存性は焼鈍材では$D=(3.69\pm0.64)\times10^{-3}\exp(-8800\pm110\,(cal/mol)/RT)$ (cm²/s)，冷延材では$D=(4.96\pm1.70)\times10^{-3}\exp(-9690\pm210\,(cal/mol)/RT)$ (cm²/s)で表わされる。前者はEichenauerらの値とKatzらの値のほぼ中間にあり，冷延材はRansley-Talbotの値に近似している。一方，溶解量の温度依存式は焼鈍材では$C=(2.24\pm0.93)\times10^{-4}\exp(-2660\pm240\,(cal/mol)/RT)$ (mol/cm³)，冷延材では$C=(4.29\pm2.11)\times10^{-6}\exp(40\pm305\,(cal/mol)/RT)$ (mol/cm³)で表わされ，冷延材は転位などの格子欠陥におけるトラップ作用のため発熱溶解反応となり，しかも溶解量が大きい。



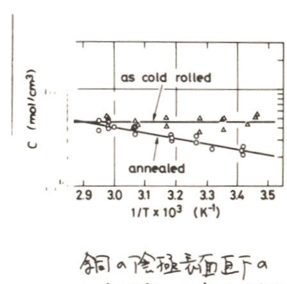
白金中の水素の拡散係数(D)の温度依存性



白金の陰極表面直下の水素濃度(C)の温度依存性



銅中の水素の拡散係数(D)の温度依存性



銅の陰極表面直下の水素濃度(C)の温度依存性

✲ 広告掲載会社 ✲

（五十音順）

✲ 主な展示品目 ✲

（会社　五十音順）

第 48 回大会実行委員会

電気化学協会第48回大会講演要旨集

4,500円　送料 400円

昭和 56 年 3 月 15 日印刷
昭和 56 年 3 月 25 日発行

編　集　電気化学協会第 48 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

The Electrochemical Society of Japan