講演要旨集

電気化学協会

第 49 回 大 会

1982. 仙　台

電気化学協会第49回大会

講演要旨集

1982年5月24日（月），25日（火），26日（水）

宮城県作並　ホテルグリーン・グリーン

Ⅰ．一般講演

1. 工業物理化学

固体化学 ……C会場
エネルギー化学 ……D会場
センサ ……D会場
平　衡 ……D会場
界面物理化学 ……D会場

2. 電気化学 ── 基礎

電解質……D 会 場
電気化学反応 ……A 会 場
電気化学測定・測定法……A・D会場
有機電気化学 ……A 会 場
生物電気化学 ……A 会 場
光電気化学 ……B 会 場

3. 電気化学 ── 応用

電　　池……B会場
腐食・防食 ……C会場
表面処理 ……C会場
工業電解 ……C会場
電　　析 ……C会場
高温化学・溶融塩……D会場
環境化学 ……D会場

4. 材　　料

電子材料 ……D会場

Ⅱ．第1回加藤記念講演　　E会場

Ⅲ．依頼講演セッション　　E会場

Ⅳ．特別セッション

R＆Dセッション　　A会場
Q＆Aセッション　　A会場

電気化学協会第49回大会プログラム

とき：1982年5月24日(月)，25日(火)，26日(水)　　ところ：宮城県作並 ホテルグリーン・グリーン

	第1日（5月24日）	第2日（5月25日）	第3日（5月26日）
	12:30 — 17:00	8:00 — 17:00	10:00 — 14:00
A会場	電気化学測定 A101—A118	電気化学反応 A201—A228	有機電化 A301—A305 生物電化 A306—A312
B会場	光電気化学 B101—B117	光電気化学 B201—B212 電池 B213—B230	電池 B301—B312
C会場	固体化学 C101—C115	腐食・防食 C201—C209 表面処理 C210—C221 電析 C222—C230	工業電解 C301—C311
D会場	高温・溶融塩 D101—D107 環境化学 D108—D116	電解質 D201—D204 測定法 D205—D210 平衡 D211—D212 エネルギー D213—D218 センサー D219—D224 電子材料 D225—D228	界面物理化学 D301—D306
E会場	依頼講演セッション E101—E104	依頼講演セッション E201—E207	依頼講演セッション E301—E303
A会場	18:00 — 20:45 R＆Dセッション		14:00 — 16:30 Q＆Aセッション
B会場	21:00 — 22:00 ミキサー		
E会場		17:15 — 18:45 各賞表彰・記念講演	8:30 — 10:00 第1回加藤記念講演会
懇親会場		19:00 — 21:00 懇親会	
展示会場	展示会	展示会	展示会

第1日・5月24日(月)

A　会　場

【電気化学測定】

(12:30〜13:30)

座長　能登谷玲子（北大）

A101.　白金電極における水素，酸素の吸，脱着反応に伴うペルチェ熱の測定

東北大教養，長岡技大　°柴田茂雄

角野雅恵，山田明文

A102.　銀水素電極反応に及ぼすNa吸着の影響ーESCAによる吸着量の決定

北大触研　山崎忠良

A103.　アモルファスPd-Zr合金電極上の水素電極反応

北大触研，東北大金研　°延与三知夫，

山崎忠良，鈴木謙爾，甲斐鎌三

A104.　ニッケル電極における水素発生反応のインピーダンスについて

阪市大工　°大橋邦夫，川上池和

(13:30〜14:30)

座長　山田明文（長岡技大）

A105.　フォルムアルデヒドの白金への吸着

山梨大工　°柴田正実，本尾　哲

A106. アンモニアのアノード酸化反応(1)吸着中間体と反応速度
芝浦工大工 °勝田正弘，松本 保，平野克比古
浅見雄作，高木亮一郎

A107. 白金電極上へのメタノール，ギ酸，CO吸着のin-situ赤外反射法による研究
北大触研，Southampton大，Poitiers大 °国松敬二
A.Bewick，B.Beden，C.Lamy

A108. 金及び銀電極上に吸着した水分子層のin-situ赤外反射法による研究
北大触研，Southampton大 °国松敬二，A.Bewick
(14:30〜15:30)
座長 渡辺 正(東大工)

A109. 鉄およびニッケル表面不働態皮膜の複素屈折率スペクトル
北大工 °大塚俊明，安住和久，佐藤教男

A110. ニッケル，銀電極上の水分子吸着と表面構造の関係について 北大触研 大森唯義

A111. ラマン散乱による銀電極上での吸着ピリジンの速度論的研究
立教大理 °池沢泰成，斉藤 宏，渡辺邦治
戸田源治郎

A112. Surface Enhanced Raman Scatteringによる電極表面吸着種のその場測定
東北大工 °大澤雅俊，末高 洽
(15:30〜16:15)
座長 末高 洽(東北大工)

A113. 電極表面吸着種のラマン散乱(2)異種金属イオンの効果
東大工 °渡辺 正，柳原尚史，本多健一

A114. パラジウム電極上における不飽和炭化水素の還元反応 北大理 °嶋津克明，喜多英明

A115. 白金黒付Nafion膜電極の触媒活性(2)，水素，酸素およびオレフィンの反応
室蘭工大，北大理 °富士川計吉，岩崎正之
嶋津克明，喜多英明
(16:15〜17:00)
座長 大橋邦夫(阪市大工)

A116. 孤立オレフィン結合の電解還元に見られる二径路交換反応機構の検討(4)
室蘭工大，北大理 富士川計吉，°林 公隆
嶋津克明，喜多英明

A117. 液体薄層における流体力学的散逸構造のパターン 東大生研 °會川義寛，鋤柄光則

A118. 白金電極でのメタノールの陽極酸化機構
徳島大工 °松井 弘，寺沢敏夫，久野武夫

B 会 場

【光電気化学】

(12:30〜13:30)
座長 野上暁一(九州工大)

B101. 光音響分光法の半導体電極への応用
東大工 益田秀樹，森下真也，°藤嶋 昭
本多健一

B102. 接触角変化から見た光半導体電極表面の検討
名工大，東大工 °加藤民彦，鈴木賢一郎
前川悦朗，藤嶋 昭，本多健一

B103. 半導体光触媒粒子の易動度
東大生研 °會川義寛，鋤柄光則

B104. 酸化チタンの表面準位
東大生研 小林健吉郎，°會川義寛，鋤柄光則
(13:30〜14:30)
座長 鋤柄光則(東大生研)

B105. 半導体電極評価法の問題点，C−V特性の周波数依存性 九工大 野上暁一

B106. アセトニトリル中での酸化亜鉛単結晶電極上でおこる電極反応の速度論的検討
東大工 °中林誠一郎，藤嶋 昭，本多健一

B107. p−GaAs電極における電荷移動反応−ニトロベンゼンなどの還元挙動
神奈川大工，東大工 °小早川紘一，山辺武郎
藤嶋 昭

B108. 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の生成
名工大 °飯田貴也，広部義夫，池田章一郎
伊藤 要
(14:30〜15:30)
座長 竹原善一郎(京大工)

B109. p−GaP光電極によるCO_2の還元生成物 名工大 °伊藤 要，太田宗司
池田章一郎，飯田貴也

B110. RRDEによるTiO_2電極における光酸化反応機構の検討
芝浦工大工 °稲垣勝彦，平野克比古，浅見雄作
高木亮一郎

B111. SPE光電解(I) TiO_2−Pt／SPEの光電気化学特性
北大理 °魚崎浩平，中島弘司，喜多英明

B112. 酸化物半導体電極上での2－プロパノールの電流二倍効果
阪大工 大久保利一，°米山 宏，田村英雄

(15:30～16:45)

座長 米山 宏（阪大工）

B113. 半導体光触媒反応の動的過程(2)
分子科学研 °橋本和仁，川合知二，坂田忠良

B114. 光電気化学反応のアノードとしての金属酸化物の作製条件と電極特性
京大工 竹原善一郎，°齋藤哲一，吉澤四郎

B115. フッ化水素水溶液中におけるn－Siの光電気化学的特性 阪大基礎工 Simon Fraser Univ. °松村道雄，S.Roy Morrison

B116. 真空蒸着および化学蒸着法による酸化鉄－シリコン複合半導体の光電極反応
早大理工 北山博嗣，°江尻清美，松本 聡
逢坂哲弥

B117. 電気泳動析出によるCdSe薄膜を用いた湿式光電池 岐阜大工 °上野康定，杉浦 隆
箕浦秀樹，立木正泰

C 会 場
【固 体 化 学】

(12:30～13:30)

座長 岩原弘育（鳥取大工）

C101. 金属硫酸塩の熱分解反応
横浜国大環境科研 田川博章

C102. $BaCl_2$－AgCl混合系の導電率
東北工大 新関良夫，°小野寺義雄，高木 修

C103. スピネル型ハロゲン化物（$Li_{2-2x}M_{1+x}C\ell_4$）のイオン導電性
三重大工 °菅野了次，高田和明，武田保雄
山本 治

C104. $LiBr \cdot xH_2O$（x～1.2）における高リチウムイオン導電性
Oxford大 °中村 治，J.B.Goodenough

(13:30～14:30)

座長 田川博章（横浜国大）

C105. Li_4GeO_4を母体とした焼結体のリチウムイオン導電性
鳥取大工 °江坂享男，奥山良一，岩原弘育

C106. β－アルミナの電子伝導
東芝総研 °滝川 修，今井淳夫，原田光雄

C107. Ag－$RbAg_4I_5$系における電極と固体電解質の界面特性について
愛媛大工 °岡田元次，土井嗣裕，酒井義郎

C108. Ni－Ti合金中の水素拡散
長崎大工 °坂本芳一，志水 修

(14:30～15:30)

座長 白鳥 一（富山大工）

C109. Ni固溶合金－水素系のα/β相分離のX線的研究
長崎大工 坂本芳一，°平山憲司，志水 修

C110. Pd固溶合金－水素系のα/β相分離のX線的研究
長崎大工 °坂本芳一，湯浅喜義，平田憲司

C111. 高温型プロトン導電性固体電解質を用いた水蒸気濃淡電池の作動特性
鳥取大工 岩原弘育，内田裕之，前田 志

C112. 酸化ビスマス系固体電解質における酸素還元反応
室蘭工大 °西畑寿幸，田辺博義，福島清太郎

(15:30～16:15)

座長 坂本芳一（長崎大工）

C113. ジルコニウムの酸素吸収速度
京大原子エネルギー研 竹内久雄
°内藤静雄，端野朝康

C114. アルカリ溶液中における金属の陽極酸化(3)銀の酸化について－その2
富山大工 °蓮覚寺聖一，白鳥 一

C115. アルカリ溶液中における金属の陽極酸化(4)一般論へのアプローチ
富山大工 °白鳥 一，蓮覚寺聖一

D 会 場
【高温・溶融塩】

(12:30～13:30)

座長 松永守央（九工大）

D101. $A\ell Cl_3$－NaCl混合溶融塩中におけるCuSの溶解度
室蘭工大工 °佐藤忠夫，太刀川哲平

D102. 溶融水酸化物系での金属酸化物の挙動
京大工，京大教養 °林 秀考，鞭 亨
吉澤四郎，伊藤靖彦

D103. 溶融塩系における金属酸化物の電気化学触媒作用
東北大工 °漆畑広明，内田 勇，外島 忍

D104. 溶融LiF—NaF—KF中におけるCr^{3+}の電気化学　三重大工，レンスレア工科大 °横尾俊信 神谷寛一，作花済夫 R.A.Bailey

（13:30～14:15）

座長　伊藤靖彦（京大工）

D105. $ZnCl_2$－$AlCl_3$および$ZnCl_2$－$FeCl_3$溶融塩の電気伝導度　東北大選研 °南條道夫，金井俊治

D106. アセトアミドおよびホルムアミドの電解フッ素化反応　同志社大工　田坂明政，°阪口博昭，伊東秀記 井原仁史，坂喜代憲，山元　司

D107. アミド類の電解フッ素化反応におよぼすLiFの影響　同志社大工 °田坂明政，阪口博昭

【環　境　化　学】

（14:15～15:30）

座長　鈴木　喬（山梨大工）

D108. コローソメトリによるNO_x測定の可能性　横浜国大工　朝倉祝治，°和田厚生

D109. コローソメトリによるオキシダント測定　横浜国大工　朝倉祝治，°和田厚生，堀　雅宏 小林義隆

D110. 液体を用いた移流拡散のシュミレーション—静止系における移流拡散の基礎実験—　横浜国大工 °小谷内雅子，朝倉祝治，三宅敏之

D111. 積層型回転二重電極電解槽における拡散限界電流の検討　北大工 °佐々木　健，千田　稔，石川達雄

（15:30～16:30）

座長　朝倉祝治（横浜国大）

D112. イオン交換法によるめっき排水処理の基礎的研究（第5報）—ヒドロキノン型還元樹脂の特性—　山梨機械金属工指，山梨大工 °鮎沢信家，鈴木　喬

D113. 合成水酸アパタイトによる有害イオンの除去(V)　山梨大工，昭和女子大 °鈴木　喬 初鹿敏明，三宅通博，早川保昌

D114. 葉緑体に対するオゾン被曝の影響(IV)　横浜国大環境研　井上　逸，°村林眞行，松野武雄

D115. 水道水中のトリハロメタンの蒸沸による除去　横浜国大環境研 °猪子正憲 市川はるみ，松野武雄

D116. 循環式電解槽による写真定着廃液の再生処理　同志社大工 °田坂明政，長藤佳夫 宮崎　均

第2日・5月25日(火)

A　会　場

【電気化学反応】

（8:00～9:00）

座長　延与三知夫（北大触研）

A201. ＳＰＥ膜電極上のメタノール電解酸化反応　北大触研 °荒又明子，大西隆一郎 土生哲三

A202. 白金ヒドラジン電極の静止電位と陽極酸化機構　北大触研，北教大釧路，北大理 °小寺琢朗 本多正孝，喜多英明

A203. 炭酸水素イオンの電解還元　千葉大工 °堀　善夫，鈴木　伸

A204. 固体金属電極上での二酸化炭素の電解還元　千葉大工 °堀　善夫，鈴木　伸

（9:00～10:00）

座長　野中　勉（東工大総合理工）

A205. ＳＰＥ膜電極によるＣＯの電解　北大理，北大触研　喜多英明 °中島弘司，荒又明子

A206. 炭酸水素イオンの電解還元(II)種々の金属電極上でのギ酸生成　鳥取大工 °内田裕之，中本和幸，岩井順一，岩原弘育

A207. 有機金属の焼成によって得られた白金—ロジウム合金電極でのギ酸の酸化　東北大教養　柴田茂雄，°角野雅恵

A208. ＳＰＥ電極におけるレドックス系の挙動　京大工　小久見善八，吉田直樹，°溝江利之 吉澤四郎

（10:00～11:00）

座長　喜多英明（北大理）

A209. ポリピロール修飾電極の作製とその性質　熊本大工 °谷口　功，村上哲哉，高宮則生 山口博子，安河内一夫

A210. 合成高分子電極：電解重合ポリピロール膜の電極特性

筑波大物質工 相澤益男，°篠原寛明
渡辺 滋

A211. ポリスチレンスルホン酸とカップルさせた電子伝達体の電気化学的挙動

横浜国大工 °小林勝義，仁木克己

A212. ポリスチレンスルホン酸とカップルさせたメチルビオロゲン固定電極の電極反応および葉緑体電池への応用

横浜国大工，東邦大理 °相楽隆正，小林勝義
仁木克己，岡田光正

(11:00～12:00)

座長 軽部征夫(東工大資源研)

A213. 電極被覆膜の電極触媒作用に対する評価

東京農工大工，東工大総合理工 °小山 昇
松田博明

A214. 混合原子価錯体(プルシアンブルー)(1)その薄膜生長機構

東北大工 °板谷謹悟，内田 勇，安宅龍明
外島 忍

A215. 混合原子価錯体(プルシアンブルー類似体)(2)そのエレクトロクロミズム特性

東北大工 °安宅龍明，板谷謹悟，内田 勇
外島 忍

A216. 混合原子価錯体－Prussian blue(PB)－修飾電極上でのRedox反応

東北大工 °正司信義，板谷謹悟，内田 勇
外島 忍

(13:00～14:00)

座長 小林長夫(東北大薬)

A217. チトクロムC$_3$の酸化還元電位におよぼす温度およびpHの影響

横浜国大工，静岡大教育，分子研 °平田 功
小林勝義，仁木克己，八木達彦，井口洋夫

A218. 金ミニグリッド電極上におけるチトクロム電子伝達体の電気化学的挙動

横浜国大工，静岡大教育 °丹羽一明
小林勝義，仁木克己，八木達彦

A219. 金電極におけるクロロペンタアンミンコバルト(III)の電極反応速度論的パラメーターの測定

東北大教養，長岡技大 柴田茂雄
°山田明文，角野雅恵

A220. アルカリ溶液中の銀上におけるH_2O_2の電気化学的挙動

北海道教育大，北大触研
°本多正孝，小寺琢朗，喜多英明

(14:00～15:00)

座長 逢坂哲弥(早大工)

A221. 炭素電極上の酸素還元反応に与えるヘミンの影響

日本女子大，早大理工 中村節子
°中村美知子，関 実，逢坂哲弥

A222. ニッケルおよびニッケルホウ化物の酸素発生反応の経時変化過程へのＦＦＴインピーダンス法の適用

早大理工 逢坂哲弥，直井勝彦，永瀬幸雄
笠間友博

A223. コバルト系ホウ化物上の酸素発生反応

早大理工 逢坂哲弥，岩瀬嘉男，°市野敏弘
鍛代貴志

A224. アルカリ溶液中の銀電極アノード挙動へのＦＦＴインピーダンス法の適用

早大理工 直井勝彦，°永瀬幸雄，池田由紀子
逢坂哲弥

(15:00～16:00)

座長 谷口 功(熊大工)

A225. 二酸化鉛陽極を用いるヨウ素酸塩の過ヨウ素酸塩への電解酸化

富山大工 西部慶一

A226. リン酸溶液中の鉄イオンの電解

横浜国大工 神谷信行，°三浦 竜，浅野直樹
太田時男

A227. 五酸化バナジウムの電極挙動(17)－電極挙動の異方性－

慶大理工 小松正明，五味靖仁，°美浦 隆
岸 富也，永井 隆

A228. ナトリウムタングステンブロンズの中性水溶液中のアノード挙動

慶大理工 °村主欣久，美浦 隆，岸 富也
永井 隆

B 会 場

【光電気化学】

(8:00～9:00)

座長 藤嶋 昭(東大工)

B201. アルキルチタネートの気相分解による酸化チタン薄膜の作成とその光電気化学反応

岐阜大工 °箕浦秀樹，立木正泰，高橋康隆
小木曽昭文，友田隆造，杉山幸三

B202. 浸漬法によるCdSe薄膜の作成とその光電極特性　岐阜大工 °箕浦秀樹，小林郁典
上野康定，立木正泰

B203. NiO−Ni 複合電極の挙動
東北工大，東北大工 °伊勢武一，目黒真作
菅野宏典，工藤　要，高木　修，外島　忍

B204. ポリピロール電極の光電極反応
東工大資源研 °井上　徹，浅野幸司，山瀬利博

（9:00〜10:00）

座長　箕浦秀樹（岐阜大工）

B205. 高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体修飾カーボン電極の光応答性
理研，東京農工大工 °金子正夫，守谷　敏
山田　瑛，小山　昇，山口秀一郎

B206. 半導体電極表面における増感色素とポテンシャル障壁形成分子
筑波大物質工学　相澤益男，°篠原寛明
渡辺　滋

B207. NESA／H_2PC・PVK／Metalサンドイッチセルの整流特性に及ぼすMetalの効果
都立大工 °志村美知子，馬場英夫

B208. SnO_2 電極でのカソーデックな色素増感挙動
都立大工 °赤代清明，志村美知子，馬場英夫

（10:00〜11:00）

座長　志村美知子（都立大工）

B209. SnO_2 電極における各種金属置換クロロフィルaの分光増感効果
東大工 °渡辺　正，山本雅充，本多健一

B210. 半導体上色素の蛍光消光過程について
東大工 °伊藤公紀，千代川幸雄，本多健一

B211. チラコイド膜−ニトロキシドラジカル系光化学電池
東大教養 °和田　元，森本秀幸，平澤　泠

B212. 電極に吸着したトリスビピリジンルテニウム錯体の電気化学的及び光電気化学的挙動
東工大総合理工 °大福英治，青木幸一
徳田耕一，松田博明

【電　　池】

（11:00〜12:00）

座長　城上　保（東芝総研）

B213. ガス捕集法を併用したヒドラジンのアノード酸化反応機構の解析
同志社大工　田坂明政，°古田常人，井上清孝
田畑登美雄

B214. 気体反応物に用いる新構想電極甲斐Ⅱ型の燐酸中の特性　山梨大工　本尾　哲，
柴田正実，古屋長一 °渡辺政広

B215. 気体反応物に用いる新構想電極甲斐Ⅱ型の硫酸中の特性
山梨大工　本尾　哲，°柴田正実，渡辺政広
古屋長一

B216. クヌンゼン膜中のガス透過速度
山梨大工　古屋長一，°柴田正実，渡辺政広
本尾　哲

（13:00〜14:00）

座長　渡辺政廣（山梨大工）

B217. リン酸形燃料電池の放電特性(Ⅲ)
三菱電機中研　佐藤一直，°荒金　淳
三好英明，平田郁之

B218. 空冷式リン酸マトリックス燃料電池の特性　三洋電機中研　酒井貴史，粂田政男
井出正裕，萩野秀雄

B219. リン酸電解質燃料電池ー燃料ガスリターン流の効果ー　東芝総研 °瀬田曜一
上野三司，村田謙二，城上　保

B220. 鉛蓄電池の充放電条件と寿命(2)陽極活物質の性状変化と放電容量
豊田中研　二宮　清

（14:00〜15:15）

座長　二宮　清（豊田中研）

B221. 据置用鉛蓄電池の定電力による充放電について　大工試 °樋口俊一，棚瀬繁雄
高田怡行，高橋祥夫

B222. 蓄電池のAH充電率とWH充電率との関係について　大工試 °樋口俊一，棚瀬繁雄
高田怡行，高橋祥夫

B223. 有機非水電解液中での炭素繊維正極の充放電特性　山口大工 °松田好晴，森田昌行

B224. リチウム2次電池用カソードとしてのM_2O_5（M＝Nb，V）型酸化物の構造変化
岩手大工 °熊谷直昭，石山一郎，丹野和夫

B225. ウォッチ用リチウム電池の評価法
第二精工舎　鎌田伸男，関屋　孝，原田豊郎
°寺岡甲太

(15:15～16:30)

座長　松田好晴（山口大工）

B226.　キレート剤共存下における Zn 極の挙動
豊田中研 °後藤文夫，小山　亨，吉田　仰
森本英武

B227.　無隔膜 Zn－I_2 二次電池の放電
金沢大工 °今永広人，平木　勉，飯川淑恵
小村照寿

B228.　フッ化黒鉛の組成による放電特性の変化
京大工　渡辺信淳，°萩原理加，熊谷直昭
酒井敏幸，中島　剛

B229.　フッ化黒鉛－リチウム電池における放電反応　京大工 °東原秀和，藤本宏之
渡辺信淳

B230.　Ca－Mn 酸化物電極上での酸素カソード還元　山形大工 °松木健三，森　重哉
鎌田　仁

C　会　場

【腐食・防食】

(8:00～9:00)

座長　杉本克久（東北大工）

C201.　Impedance Study of Passive Iron in Sulfuric Acid Water-Organic Solutions.　モスクワ大，東工大工 °V.A.Safonov
春山志郎

C202.　チャンネル・フロー二重電極による鉄およびクロムのアノード溶解の研究
東工大総合理工 °水流　徹
西村俊弥，青木幸一，春山志郎

C203.　酸性溶液中の不働態遷移領域における Fe－Cr 合金の回転スプリットリング－ディスク電極　小山高専，豊橋技大 °奥山　優
川上正博，伊藤公允

C204.　アルカリ溶液中における鉄のアノード挙動 －Ferrate の生成について－
都立大工 °有沢　誠，森　健実

(9:00～10:15)

座長　馬場宣良（都立大工）

C205.　空気を含む中性溶液中での自然腐食状態における軟鉄の自己分極曲線
横浜国大工　朝倉祝治，加藤謙治，°宗　哲

C206.　不働態化鉄の陰分極によるピット発生(Ⅳ) Cr(Ⅵ)，Mo(Ⅵ)，W(Ⅵ)による促進および抑制効果
山口大工 °小倉興太郎，大浜貴彦，金子　実

C207.　鉄不働態皮膜に吸着した酸素の還元反応
山口大工 °小倉興太郎，田中靖夫，小林雅治

C208.　顕微偏光解析法による多相合金の不働態皮膜の測定
東北大工 °杉本克久，松田史朗

C209.　工業用水腐食性試験方法に関する研究(Ⅰ)
化技研 °中内博二，大里一夫

【表面処理】

(10:15～11:00)

座長　小倉興太郎（山口大工）

C210.　溶融ギ酸アンモニウム浴からのモリブデン被膜の生成
山梨大工，昭和女子大家政 °初鹿敏明
鈴木　喬，早川保昌

C211.　中性リン酸塩溶液中における Aℓ のアノード酸化皮膜の生成挙動に対する溶液濃度および温度の影響
北大工 °高橋英明，広瀬　剛，永山政一

C212.　Aℓ のアノード酸化時に生じる封入電解質アニオンの変質挙動－マロン酸皮膜について－
都立大工 °山本裕三，増田健一，馬場宣良

(11:00～12:00)

座長　瀬尾眞浩（北大工）

C213.　低圧高周波窒素プラズマ中におけるシリコンの窒化挙動
東大工 °高田　亮，明石和夫

C214.　プラズマアーク炉による MoS_2 の熱分解に関する基礎的研究
東北大選研 °三村耕司，南篠道夫

C215.　二酸化スズ被覆シリコン電極の表面状態と，酸素の電解還元反応の関係
信州大工・フロリダ大化 °武井たつ子
H.A.Laitinen

C216.　鉄を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極の表面状態と，酸素の電解還元反応の関係
信州大工・フロリダ大化 °武井たつ子
H.A.Laitinen

(13:00～14:15)

座長　武井たつ子（信州大工）

C217.　鉄電極の電気化学的性質に及ぼすイオン注入の効果(Ⅲ)－Ti^+，Si^+ 注入効果の検討－

埼玉工大，理研 °岡部芳雄
高橋勝緒，岩木正哉

C218. 真空熱処理によるタンタルアノード酸化皮膜の組成変化と電極活性
北大工 °佐近 正，瀬尾眞浩，佐藤教男

C219. 定電位矩形波分極法による分極パラメータのモニタリングの提案
横浜国大工 朝倉祝治，°遠藤一彦

C220. 亜鉛のハロゲン水溶液における電極反応(I)吸着過程におよぼすアニオンの影響
関東学院大工，東北大工 °陣内健一郎
山下嗣人，外島 忍

C221. 亜鉛のハロゲン水溶液における電極反応(II)均一電着性の評価
関東学院大工，東北大工 °山下嗣人
陣内健一郎，外島 忍

【電 析】

(14:15〜15:15)

座長 蛯子栄昉（東北大教養）

C222. 電気透析による化学銅めっき液の再生
日立生研 °菊池 廣，中村健二，岡 齋

C223. 定電流パルス法によるジンケート浴からの亜鉛電析
九工大 °津留 豊，松永守央，細川邦典

C224. 光沢亜鉛めっきにおけるフルフラールの分解
都立大工 °金沢幸雄，森崎重喜
馬場宣良

C225. パルス電解法によるルテニウムの電析
阪府大工 °河嶋康夫，福本幸男，林 忠夫

(15:15〜16:30)

座長 山下嗣人（関東学院大工）

C226. Pb−Tℓ系複合酸化物電析反応に関する研究(I)
東工大総合理工 °酒井政則
関根太郎

C227. 太陽熱選択吸収用黒色クロムーコバルト合金電着
阪府大工 生駒宗久，°林 忠夫

C228. Fe，Niの異常共析と電極近傍のpH変化（その3）陰分極時の電極近傍のpH変化と拡散層構造
東理大理工 安田誠之，°小浦延幸

C229. 電析における形態不安定性ー定電流析出に対する表面拡散効果の検討
職訓大 青柿良一

C230. スズ樹枝晶の成長に及ぼす電解浴特性の影響
埼玉大工 °野口文雄，益城泰雄
飯田武揚，三田村 孝

D 会 場

【電 解 質】

(8:00〜9:00)

座長 細川邦典（九工大）

D201. 水溶液中のオキソニウムイオン，$COC\ell^+$，$COC\ell_4^{2-}$錯体のX線構造解析
東工大総合理工 °大瀧仁志，李 孝光
松本幸英，山口敏男

D202. 単原子陽イオンの水和エネルギーとイオン化ポテンシャルの関係
北大触研 °能登谷玲子，松田秋八

D203. 単原子イオンの溶媒和結合におけるドナーおよびアクセプター性
北大触研 °松田秋八，能登谷玲子

D204. 二，三の溶媒中におけるアルミニウムイオンのポーラログラフ的検討
ソ連科学アカデミー，佐賀大理工 °V.A.Kazakov
中村博吉，芳尾真幸

【測 定 法】

(9:00〜10:00)

座長 大瀧仁志（東工大総合理工）

D205. コローソメトリによる熱濃硫酸の酸化力の評価
横浜国大工 朝倉祝治
°大古殿秀穂

D206. コローソメトリによる亜硝酸塩を含む硫酸溶液の反応性の評価
横浜国大工 朝倉祝治，°大古殿秀穂

D207. 背面検出光音響法によるニッケル酸化物被膜の研究
九工大 °林 邦秀，高上僚一，松永守央
細川邦典

D208. 光音響法による電極表面プロフィールの測定
九工大 °高上僚一，才本恵子
松永守央，細川邦典

(10:00〜11:00)

座長 加藤良清（東北大理）

D209. ダブルポテンシャルステップ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 °朴 相潤，青木幸一
徳田耕一，松田博明

D210. ニトロベンゼン一水界面の分極性とイオン移動の電気化学的研究
京大農 °垣内 隆，角谷忠昭，大堺利行
千田 貢

【平 衡】

D211. WO_3 電極膜の電気化学的挙動 界面抵抗の測定
第二精工舎，東北大工 °垣内宏司，外島 忍
D212. WO_3 電極膜の電気化学的挙動(4)一EMFの測定(II)
第二精工舎，東北大工 °岩佐浩二，杉野谷充
外島 忍

【エネルギー】
(11:00～12:00)
座長 神崎 愷(青山学院大)
D213. S－I系ハイブリッド水素製造法
東大工 °高橋優一，笛木和雄
山内 繁，岸尾光二
D214. 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 °岸尾光二，笛木和雄
山内 繁
D215. $HI-I_2-H_2SO_4-H_2O$ 系からの HI_x の生成 東大工 °山内 繁，笛木和雄
D216. 水溶液系のイオンの規準エクセルギー
東大工 °山内 繁，笛木和雄
(13:00～14:00)
座長 太田建一郎(横浜国大)
D217. 層間挿入反応を利用した熱化学プロセス
青山学院大理工 °神崎 愷，松本 修
D218. 硫黄サイクルによるハイブリッド法水素製造プロセスでの電解過程の検討
京大工 竹原善一郎，野上光造
°清水義浩，吉澤四郎

【センサー】

D219. 単一センサによる流速と濃度の同時測定
横浜国大工 °三宅敏之，朝倉祝治，遠藤一彦
D220. α－Fe_2O_3 焼結体のガス感応特性
松下電器無線研 °中谷吉彦，界 政行
松岡道雄
(14:00～15:00)
座長 山添 昇(九大工)
D221. 電荷パルスによるガラス膜型イオン電極応答の迅速化
東芝総研 °菅野憲一，潟山哲哉，小山昌夫
D222. アルミナーボリア焼結体を用いた湿度センサ 愛媛大工 °定岡芳彦，酒井義郎
D223. α－アルミナ膜による水分検出
愛媛大工 °定岡芳彦，酒井義郎
D224. 非晶質 SiO_2 －金属酸化物系湿度センサ
三菱電機材料研 °内川英興，宮尾国彦
島本幸三

【電子材料】
(15:00～16:00)
座長 山内 繁(東大工)
D225. 塩化ニオブ(V)からの炭化ニオブの合成
埼玉大工 荒川敏彦，神山美英
飯田武揚，°三田村孝
D226. 真空中でのCVDによる窒化ホウ素の析出 日大文理 °中村勝光，吉村 清
D227. 混合液晶の電気光学効果における光透過特性
名城大理工 °河村 一，石橋新太郎
縄田正人
D228. 無電解めっき法による垂直磁気記録媒体
早大理工 日電基盤技研 °逢坂哲弥
笠井直記，小岩一郎，後藤文男
菅沼葉二

第3日・5月26日(水)

A 会 場

【有機電化】
(10:00～11:15)
座長 末永智一(東北大薬)
A301. フェノチアジン系薬物の電極反応
東京薬大 °楠 文代，井上 哲，高村喜代子
A302. フェナシルフェニルスルホキシドの電解還元 阪市大工 °椚 章，国枝紀夫
A303. アセトニトリル中での4－シアノピリジニムイオンの還元二量化速度
熊本大工 °谷口 功，堀川牧夫，山口博子
安河内一夫

A304. 電極反応による不安定窒素種の発生(7) ヒドラジン誘導体の電解反応
東工大総合理工 渕上寿雄，°佐藤 隆
野中 勉，関根太郎

A305. 不飽和二塩基カルボン酸の還元電位に及ぼす電荷分布の影響
東工大総合理工 °藤田玲子，関根太郎

【生 物 電 化】

(11:15～12:00)

座長 高村喜代子（東京薬）

A306. 固定化酵素薄膜電極を用いたグルコースセンサー
松下電器エネルギー変換研 °今井章博
南海史朗，飯島孝志，小川博通

A307. コリン応答性電極の作製と応用
繊高研 °水谷文雄，山下理夫，佐々木寛治
津田圭四郎

A308. 酵素免疫複合体をレセプターに用いたホルモン免疫センサー
筑波大物質工学 °碇山義人，相澤益男

(13:00～14:00)

座長 藤平正道（東北大薬）

A309. ハイブリッド型酵素免疫センサー
筑波大物質工学 相澤益男，°碇山義人
豊島武博

A310. 酵素ー微生物複合型尿素センサーの医療計測への応用
富士電機総研，東工大資源研 °久保いづみ
大澤久男，軽部征夫，鈴木周一

A311. 固定化らん藻を用いる光化学燃料電池システム
東工大資源研 軽部征夫，萱野啓道
°池本尚人，鈴木周一

A312. 微生物識別センサー
東工大資源研 °松岡英明，軽部征夫
グエン・ティ・キム・ニュン，鈴木周一

B 会 場

【電 池】

(10:00～11:00)

座長 小沢昭弥（UCC）

B301. コバルト・ニッケル混合酸化物の電気化学的な製造とアルカリ電池用正極活物質への適用
日本電池 °安田秀雄，岩井克爾

B302. Ni—H_2 電池用水素極用ラネーニッケル電極の特性
関東学院大工 °添田孝一，杉田蔵信

B303. 電解二酸化マンガン（EMD）製造に及ぼす超音波の影響およびその生成EMDの評価 (V)超音波照射時の腹部と節部での影響
同志社大工 °山下正通，竹村英昭，松田 敏

B304. 重質化CMDの放電過電圧
有明高専，長岡技大 °城戸英彦
宮本信明，田辺伊佐雄

(11:00～12:00)

座長 松木健三（山形大工）

B305. 重質化CMDのEMD並びにNMDの併用
長岡技大，有明高専 田辺伊佐雄
宮本信明，城戸英彦

B306. 乾電池用I.C.MnO_2の分極について
I.C.MnO_2 Office 小沢昭弥

B307. 溶融炭酸塩燃料電池系（三成分共晶組成）での酸素還元挙動
東北大工 °仁科辰夫，内田 勇，漆畑広明
外島 忍

B308. 溶融炭酸塩燃料電池の初期特性
東芝総研 °宗内篤夫，村田謙二，城上 保

(13:00～14:00)

座長 山下正通（同志社大工）

B309. β″ーアルミナを用いるNa／S(IV) 溶融塩二次電池の作動特性(II)
九工大 °松永守央，越名 秀，細川邦典

B310. Aℓ／FeS_2型溶融塩二次電池のAℓ極の開発（第3報）Aℓの電極反応
東理大理工 °高橋節子，小浦延幸

B311. $LiC\ell O_4$／PC系におけるポリアセチレン正極の劣化
豊田中研 °阿部勝司，多田雅昭，吉田 仰
森本英武

B312. 金属空気電池用空気極構造要因の検討
電電公社茨城研 °平井敏郎，山路昭彦

C 会 場

【工 業 電 解】

(10:00～11:00)

座長　田坂明政（同志社大工）

C301.　ＳＰＥ水電解用電極に関する研究
日立造船技研 °仲　幸彦，長屋喜一
紙野康美

C302.　二重電極電解槽の作動特性における金属粒子蓄積効果の算定
北大工　岡崎方紀，近田昭一，°石川達雄

C303.　工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第10報）低水素過電圧カソード材料開発に関する基礎的知見（その２）
横浜国大工　若林公宏，°太田健一郎
高橋正雄

C304.　工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第11報）メタノール減極電解用アノード材料の開発（その３）
横浜国大工 °中川善朗，太田健一郎
高橋正雄

(11:00～12:00)

座長　高橋正雄（横浜国大工）

C305.　食塩電解用酸素陰極に関する研究（第２報）
九大総合理工 °三浦則雄，石田　智
山添　昇，清山哲郎

C306.　アルカリ性溶液中におけるＤＳＡ型酸化物電極上での次亜塩素酸イオンの陽極酸化反応
同志社大工　田坂明政，°賀屋雅詔
東城哲朗，中村一郎，山下正通

C307.　ＤＳＡ型酸化物電極を用いたクロレート電解における陽極酸化反応機構の解析
同志社大工　田坂明政，°東城哲朗
賀屋雅詔，山原繁喜，金山治男
山下正通

C308.　レーザーラマンスペクトル法による電解合成ペルオキソ二硫酸の定量分析
同志社大工　田坂明政，°竹中　豊
安沢　亨，松木平伸一

(13:00～13:45)

座長　青柿良一（職訓大）

C309.　モリブデン(Ⅵ)シュウ酸錯体の電解製造と性質
都立大工 °馬場宣良，吉野隆子
時田　稔

C310.　K〔$WO_2(C_2O_4)$〕の合成とこの水溶液よりのエレクトロクロミックなWO_3薄膜の析出
都立大工 °合田拓司，吉野隆子，馬場宣良

C311.　パルス電解における$NaNO_3$溶液中でのＳ４５Ｃ材溶出の電流効率
機械技研 °山本秀夫，近森邦夫
前田龍太郎

D 会 場

【界面物理化学】

(10:00～10:45)

座長　青柳　茂（東工大工）

D301.　水素吸収チタン電極の諸特性と外部因子の検討
製品科研　岡田達弘

D302.　含水酸化鉄とCu(Ⅱ)イオンの共存下におけるFe(Ⅲ)イオンの空気酸化反応
北大工 °田村紘基，佐藤一男，永山政一

D303.　塩基性塩化アルミニウム凝集剤の凝集機構(Ⅰ)
神戸大工　金治幸雄，°出来成人
大西　隆

(10:45～11:30)

座長　會川義寛（東大生研）

D304.　カチオン性ミセル溶液中でのフェロセンの可逆半波電位と可溶化平衡の間の関係
東工大工 °大沢康彦，青柳　茂

D305.　カチオン性ミセル溶液中での５，10－ジメチル－５，10－ジヒドロフェナジン(DMPZ)の電極反応機構
東工大工 °大沢康彦，青柳　茂

D306.　カーボンブラック粒子のｔ－ブタノール－水分散系におけるζ－電位
宇部高専，山口大工 °村田哲雄
三国　彰，松田好晴

依頼講演セッションプログラム　E会場

第1日・5月24日(月)

(12:30～13:30)

E101.　生物電気化学
東工大資源研　軽部征夫
座長　南條道夫(東北大選研)

(13:30～14:30)

E102.　生体計測におけるBioelectrodes
東北大工　松尾正之
座長　仁木栄次(職訓大)

(14:30～15:30)

E103.　アモルファス金属電極
東北大金研　橋本功二
座長　柴田茂雄(東北大教養)

(15:30～16:30)

E104.　DIRECT AND INDIRECT HOLE TRANSFER TO IONS IN SOLUTION
S. Roy Morrison
Energy Research Institute
Simon Fraser University
座長　藤嶋　昭(東大工)

第2日・5月25日(火)

(9:00～10:00)

E201.　工業的製造技術としての有機電解合成
旭化成　磯谷俊郎
座長　関根太郎(東工大総合理工)

(10:00～11:00)

E202.　燃料電池
日立　中島史登
座長　丹野和夫(岩手大工)

(11:00～12:00)

E203.　一次，二次電池の進歩
三洋電機　池田宏之助
座長　田村英雄(阪大工)

(13:00～14:00)

E204.　プラズマの状態と反応―プラズマによる表面処理を中心として
青山学院大理工　松本　修
座長　明石和夫(東大工)

(14:00～15:00)

E205.　電子材料・半導体加工
三菱電機　阿部東彦
座長　西澤潤一(東北大通研)

(15:00～16:00)

E206.　最近の半導体電気化学プロセス
東北大通研　西澤潤一
座長　外島　忍(東北大工)

(16:00～17:00)

E207.　エネルギーシステムの将来と化学プロセス
京大工　吉澤四郎
座長　笛木和雄(東大工)

第3日・5月26日(水)

(10:00～11:00)

E301.　腐食工学における問題点
東工大工　春山志郎
座長　佐藤教男(北大工)

(11:00～12:00)

E302.　機能めっきの進歩
阪府大工　林　　忠夫
座長　内田　勇(東北大工)

(13:00～14:00)

E303.　塩化物電解によるアルミニウム製錬
北大工　石川達雄
座長　高木　修(東北工大)

特別セッションプログラム

I. R＆Dセッション　　A会場　5月24日(月)　18:00～20:45

1. 原子的分散状態にある触媒の触媒活性
　山梨大工　渡　辺　政　廣
2. ガスセンサーの研究開発
　九大総合理工　山　添　　昇
3. 半導体電極と光触媒
　阪大工　米　山　　宏
4. 応用できる光電気化学
　東大工　藤　嶋　　昭
5. 高分子被覆電極の今後の展開
　東農工大工　小　山　　昇
6. 高分子修飾電極による界面電気化学反応の機構
　早大理工　重　原　淳　孝
7. 混合原子価錯体(Prussian blues)修飾電極について
　東北大工　板　谷　謹　悟
8. 化学修飾電極の光電気化学
　東北大薬　藤　平　正　道
9. 電解酸化重合の試み
　早大理工　西　出　宏　之
10. 電極反応を用いる有機合成の新戦略
　大阪市立工業研究所　西　口　郁　三
11. 高温系電気化学
　京大工　伊　藤　靖　彦
12. 電気化学的手法による腐食現象の解明
　東　芝　佐　藤　祐　一

総合司会　長　　哲　郎(東北大薬)

II. Q＆Aセッション　　A会場　5月26日(水)　14:00～16:30

1. 外　島　　忍　(東北大工)
2. 田　村　英　雄　(阪大工)
3. 横　田　範　之　(大阪曹達)
4. 高　橋　樟　彦　(日本重化学工業)
5. 参加者からのQ＆A

総合司会　福　田　雅太郎(松下電器)
　　外　島　　忍(東北大工)

講 演 座 長 一 覧

		A 会 場（一般講演）		B 会 場（一般講演）		C 会 場（一般講演）		D 会 場（一般講演）		E 会 場（依頼講演）
5月24日(月)（第1日目）	101	能登谷玲子 (12:30~13:30)	電気化学測定 A 101 ~ A 118	野上 暁一 (12:30~13:30)	光電気化学 B 101 ~ B 117	岩原 弘育 (12:30~13:30)	固体化学 C 101 ~ C 115	松永 守央 (12:30~13:30)	溶融塩・高温化学 D 101 ~ D 107	101 南條 道夫 (12:30~13:30)
	102									
	103									
	104									
	105	山田 明文 (13:30~14:30)		鋤柄 光則 (13:30~14:30)		田川 博章 (13:30~14:30)		伊藤 靖彦 (13:30~14:15)		102 仁木 栄次 (13:30~14:30)
	106									
	107									
	108							鈴木 喬 (14:15~15:15)	環境化学 D 108 ~ D 116	
	109	渡辺 正 (14:30~15:30)		竹原善一郎 (14:30~15:30)		白鳥 一 (14:30~15:30)				103 柴田 茂雄 (14:30~15:30)
	110									
	111									
	112							朝倉 祝治 (15:15~16:30)		
	113	末高 洽 (15:30~16:15)		米山 宏 (15:30~16:45)		坂本 芳一 (15:30~16:15)				104 藤嶋 昭 (15:30~16:30)
	114									
	115									
	116	大橋 邦夫 (16:15~17:00)								
	117									
	118									
5月25日(火)（第2日目・午前）	201	延与三知夫 (8:00~ 9:00)	電気化学反応 A 201 ~ A 228	藤嶋 昭 (8:00~ 9:00)	光電気化学 B 201 ~ B 212	杉本 克久 (8:00~ 9:00)	窯食・防食 C 201 ~ C 209	細川 邦典 (8:00~ 9:00)	電解質 D 201 ~ D 204	
	202									
	203									
	204									
	205	野中 勉 (9:00~10:00)		箕浦 秀樹 (9:00~10:00)		馬場 宣良 (9:00~10:15)		大滝 仁志 (9:00~10:00)	測定法 D 205 ~ D 210	201 関根 太郎 (9:00~10:00)
	206									
	207									
	208									
	209	喜多 英明 (10:00~11:00)		志村美知子 (10:00~11:00)		小倉興太郎 (10:15~11:00)	表面処理 C 210 ~ C 221	加藤 良清 (10:00~11:00)	平衡 D 211 ~ D 212	202 丹野 和夫 (10:00~11:00)
	210									
	211									
	212									
	213	軽部 征夫 (11:00~12:00)		城上 保 (11:00~12:00)	電池 B 213 ~ B 230	瀬尾 真浩 (11:00~12:00)		神崎 愷 (11:00~12:00)	エネルギー D 213 ~ D 218	203 田村 英雄 (11:00~12:00)
	214									
	215									
	216									

		A 会 場（一般講演）		B 会 場（一般講演）		C 会 場（一般講演）		D 会 場（一般講演）		E 会 場（依頼講演）
5月25日(火)（第2日目・午後）	217	小林 長夫 (13:00～14:00)	電気化学反応 A 201～A 228	渡辺 政廣 (13:00～14:00)	電池 B 213～B 230	武井たつ子 (13:00～14:15)	表面処理 C 210～C 221	太田健一郎 (13:00～14:00)	D エネルギー D 213～D 218	204 明石 和夫 (13:00～14:00)
	218									
	219									
	220									
	221	逢坂 哲彌 (14:00～15:00)		二宮 清 (14:00～15:15)		蛯子 栄昉 (14:15～15:15)	電析 C 222～C 230	山添 舜 (14:00～15:00)	センサー D 219～D 224	205 西澤 潤一 (14:00～15:00)
	222									
	223									
	224									
	225	谷口 功 (15:00～16:00)		松田 好晴 (15:15～16:30)		山下 嗣人 (15:15～16:30)		山内 繁 (15:00～16:00)	電子材料 D 225～D 228	206 外島 忍 (15:00～16:00)
	226									
	227									
	228									
	229									207 笛木 和雄 (16:00～17:00)
	230									
5月26日(水)（第3日目）	301	末永 智一 (10:00～11:15)	有機電化 A 301～A 305	小沢 昭弥 (10:00～11:00)	電池 B 301～B 312	田坂 明政 (10:00～11:00)	工業電解 C 301～C 311	青柳 茂 (10:00～10:45)	界面物理化学 D 301～D 306	301 佐藤 教男 (10:00～11:00)
	302									
	303									
	304									
	305			松木 健三 (11:00～12:00)		高橋 正雄 (11:00～12:00)		會川 義寛 (10:45～11:30)		302 内田 勇 (11:00～12:00)
	306	高村喜代子 (11:15～12:00)								
	307									
	308									
	309		生物電気化学 A 306～A 312							303 高木 修 (13:00～14:00)
	310	藤平 正道 (13:00～14:00)		山下 正通 (13:00～14:00)		青柿 良一 (13:00～13:45)				
	311									
	312									

一般講演セッション

A 101 ～ A 118

A 201 ～ A 228

A 301 ～ A 312

A 会 場

A 101

白金電極における水素，酸素の吸，脱着反応に伴なうペルチエ熱の測定

東北大学教養部・長岡技術科学大学　柴田茂雄・角野雅恵・山田明文

1．目的　白金電極への水素，酸素の電気化学的吸着，脱着については電気化学的方法や光学的手段による数多くの研究が報告されている。しかし熱的な面からの研究は見当らない。今回は0.5 M 硫酸水溶液中で白金黒付白金電極を非定常的に分極したときにみられる過渡的な水素，酸素の吸脱着に伴なうペルチエ熱の変化を測定した。

2．方法　電極一電解液界面に単位の電気量が流れたときに発生する熱量，すなはちペルチエ熱は一般に微弱である。したがってペルチエ熱に原因する電極の温度変化は極めて小さく，これを検出するためには熱容量の小さい高感度の温度センサーを必要とする。過渡現象に伴なうペルチエ熱を測定する場合にはこれに加えて速い温度応答特性も要求される。この条件を満すセンサーとして厚膜型サーミスタを選び感温電極を製作した。すなはち0.7 × 0.7 cm の角形セラミック板に厚膜サーミスタを焼付けその上に試験電極として白金はくを酸化アルミ絶縁薄膜を介して接着した。裏面と周辺部を熱硬化性樹脂で覆ったのち白金の表面に塩化白金酸から白金黒を電着させた。ペルチエ熱によるサーミスタの微小抵抗変化は交流四端子または二端子リニアブリッジにより検出し，これをロックインアンプで増幅したのちペン記録計で記録した。

3．結果　水素電位領域における結果をFig. 1 に示した。電位一電流曲線の二つの電流ピークのうち貴電位側のピークは強く電極に吸着する水素(H_s)に原因し，卑電位側のピークは弱く吸着する水素(H_w) によるものである。同時に記録した△T 曲線は，H_s のペルチエ熱は極めて小さいが，H_w の場合は比較的高い吸着時の発熱，脱着時の吸熱を示している。酸素の場合は吸着脱着いずれの場合も強い発熱を示し，吸着の場合はFig.2 に示したように酸素被膜完成までに二段階の発熱変化を示す。これはPt—O 生成時の発熱量はPt—OH のそれよりも多いことを示している。一方酸素被膜の還元過程では単調な温度上昇を示すのみであるがこれは反応の強い非可逆性に原因するものと思はれる。

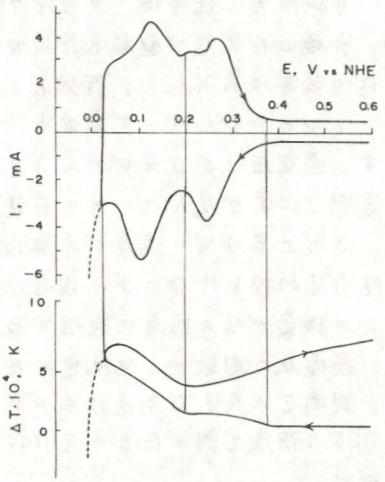


Fig. 1　Cyclic voltammogram (0.02 V to 0.6 V, 100 mV s^{-1}) and temperature change curve of a platinized platinum electrode in 0.5 M H_2SO_4.

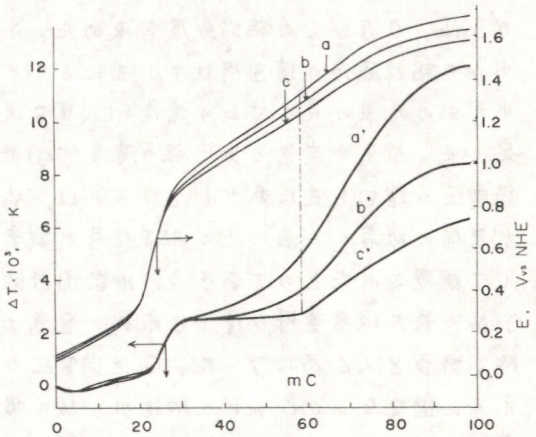


Fig. 2　Anodic charging curves and temperature change curves of a platinized platinum electrode in 0.5 M H_2SO_4.
a,a': 4 mA　b,b': 2 mA　c,c': 1 mA

A 102

銀水素電極反応に及ぼすNa吸着の影響
— ESCAによる吸着量の決定 —

北海道大学触媒研究所　山崎忠良

〔目的〕　カセイソーダ溶液中における銀水素電極反応には，Naの吸着に起因すると思われる現象が観測されている。陰分極中に吸着したNaの吸着量をESCAの装置を用いて測定し，その過電圧依存性からNa吸着の効果を調べることが本実験の目的である。

〔方法〕　希硫酸等で洗浄後，真空中で加熱した銀板を電極として使用した。ターフェル線の測定後，分極した状態で電極を溶液から引き出し，余分な水分をろ紙でとりさって，ESCA(VG社)の装置に装入した。線源としてMgKα(1253.6eV)を主に使用した。

〔結果〕　1Nのカセイソーダ溶液中において陽分極処理を行なった電極のターフェル線を図1に示す。過電圧150mVから300mVの領域に勾配の急激な上昇が見られ，その前後では約120mVである。この上昇はNa^+の濃度が希薄になるに従って減少し，陽分極処理を行なわない場合には非常に小さくなる。この現象がNaの吸着に起因することを確かめるために，過電圧の関数として測定したNaの吸着量を表に示す。観測された主な元素はAg，Na，O，Cであった。微分形でとったNaのAESの強度を銀のAESの強度で割ったものを(1)に示し，銀の3d5/2からの二次電子の強度で割ったものを(2)に示す。

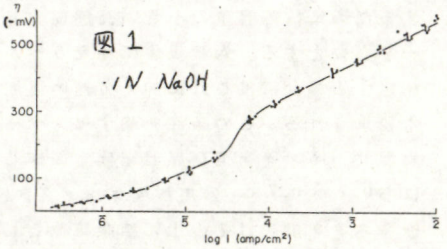


図1
1N NaOH

pre-treatment	(1) $\frac{Na_{AES}}{Ag_{AES}}$	(2) $\frac{Na_{AES}}{Ag_{3d5/2}}$	(3) C_{Na}	(4) C_O	(5) C_C	(6) C_{Ag}
AA, washed	0.074	0.022~0.023	0.098	0.239	0.230	0.433
AA, 230	0.253	0.059	0.227	0.250	0.231	0.292
, Ar	0.058	0.025	0.098	0.155	0.199	0.548
AA, 290	0.444~0.501	0.137~0.150	0.376~0.389	0.211~0.219	0.136~0.138	0.277~0.254
AA, 370	0.542~0.624	0.164~0.187	0.414~0.449	0.203~0.208	0.112~0.128	0.250~0.236
AA, 410	0.679~0.835	0.194~0.220	0.504	0.193	0.104	0.199
ibid, washed	0.062~0.067	0.020	0.085	0.280	0.190	0.445
AA, 520	0.692~1.00	0.197~0.275	0.458~0.532	0.176~0.191	0.111~0.135	0.216~0.175
mean	0.862	0.229	0.500	0.186	0.121	0.193
AA, 650	2.78 ~3.56	0.686~0.734	0.642~0.659	0.155~0.172	0.109~0.128	0.077~0.058
mean	3.10	0.710	0.649	0.166	0.116	0.069
ibid, 160°C	2.06	0.520	0.628	0.161	0.111	0.100
AA, 1020	3.38 ~4.24	1.00 ~1.13	0.731~0.744	0.143~0.156	0.047~0.049	0.071~0.057
mean	3.78		0.738	0.149	0.048	0.065
ibid, 160°C	2.67	0.96	0.711	0.155	0.046	0.088
490	0.305~0.316	0.083~0.087	0.289	0.238	0.174	0.299

Naの吸着量の定量化のために，電子線励起によるAESスペクトルのデータ集(マックガイヤー)から銀の相対感度を1として(2)式からNa，OおよびCの相対感度を求めた。これらの相対感度の値を用いて(1)式によりそれぞれの元素の見かけ上の濃度(C_{Na}等)を決定した。酸素や炭素と共に銀の濃度(C_{Ag})が過電圧の増加と共に減少しているのは，Naが表面に吸着した為に他のAES信号が減衰して観察されたものであろう。指数関数的減衰曲線から，Naの最大吸着量時の厚さを求め，金属ナトリウムの間隔で割ると1.6Åになった。C_{Na}と過電圧の関係を図2に示す。過電圧200mVの附近からNaの吸着量は急激に増加し，ターフェル線の上昇に対応している。陽分極処理を行なわない場合(△印)には，Naの吸着量が少ないこともターフェル線の測定からの予測が正しいことを示している。

$$C_{Na} = \frac{I_{Na}/S_{Na}}{\sum I_a/S_a} \quad \cdots\cdots (1), \qquad S_X = \frac{A+B}{A} \cdot \frac{I_X}{I_S} \quad (\text{for } X_AY_B) \quad \cdots\cdots (2)$$

from McGuire's data, $S_{Na}=0.327$, $S_O=0.251$, $S_C=0.473$ $S_{Ag}=1.00$

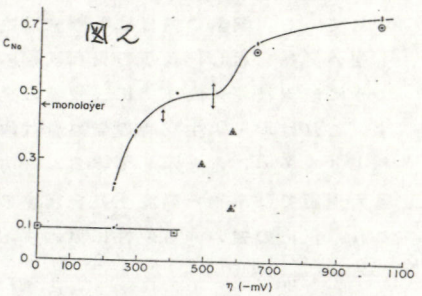


図2

* Auger electron spectroscopy reference manual by Gr. E. McGuire, Plenum press.

A 103

アモルファス Pd-Zr 合金電極上の水素電極反応

北海道大学触媒研究所　延与三知夫・山崎忠良
東北大学金属材料研究所　鈴木謙爾・甲斐鎌三

［目的］非晶質金属はその耐食性，構造の均一性などから電極材料としての利用が注目されている[1]。一方，トランジェント法により水素電極反応（HER）の構成素反応の Kinetics を分離して知ることができる[2]。本研究はこの方法を非晶質 $Pd_{0.35}Zr_{0.65}$ 合金に適用し，その触媒活性を素反応レベルで調べることを目的とした。

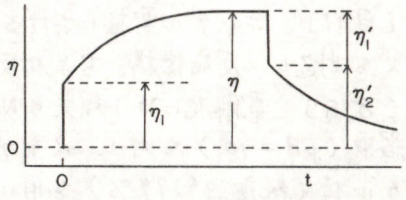


図1. 過電圧トランジェントと成分過電圧

［方法］試料は中 0.8mm 厚さ約 20μ のリボン状のものを用いた。過電圧は常法により 10^{-5}～10^{2} 秒の時間領域で測定した（0.5M H_2SO_4・30°C）。また SEM，XPS 等による表面観測を行なった。

［結果］図1に示した各成分過電圧の測定から，この系の HER は Pd 電極の場合と同じく，Tafel-Volmer 型，$H_2 \xrightleftharpoons{Tafel} 2H(a)$，$H(a)+H_2O \xrightleftharpoons{Volmer} H_3O^+ + e$，であると結論した。$\eta_1$ と $\log i$ (A/m^2 app) との関係を図2に示す。洗滌（アセトン－アルコール）したのみで用いた Pd-Zr 電極の一般的分極特性（curve 0）は Pd 箔電極に似ているが，Volmer 反応に対する触媒活性は約2桁低い。しかし，温クロム酸混液中で約15分処理するとその活性は1桁以上上昇した（curve 1）。熱クロム酸混液で処理すると活性は更に大巾に上昇する（curve 2）。更に HF（~1M/e）により約10秒溶解処理した電極の活性も同程度に高く，その値は通常の Pd 箔よりも約1桁高い。これらの電極による全過電圧 η 及び成分過電圧 η_2'（Tafel 反応に対する活性を示す）の測定結果を図3に示す。未処理電極（0,0'）及び温クロム酸処理（1,1'）は何れも Pd に比べて活性が低いが，2,2' 及び3,3' は活性が高い。又その場合，相対的には，Volmer 反応に対する活性の上昇が Tafel 反応に対するものよりも大巾であった。以上のことから，Pd-Zr は金属 Pd に比べ活性が5～10倍高く，水素発生用電極として有望であると判断された。次に，この活性上昇の原因を知るため SEM，XPS 等による表面観測を行なった。SEM 観測から電極3では明瞭に，電極1,2でもある程度表面が溶解したと判断される。また XPS によれば電極2,3に於ては表面の Pd/Zr 比が電極0,1に比して増加している。このことから未処理電極では表面の Pd 量が少く低活性であるが，上記処理により相対的に Zr が多く取除かれ活性が上昇すると推定される。また，この様にして得られた Pd-Zr 電極の触媒活性が金属 Pd 電極より高いことから，表面構造も活性に寄与しているものと考えられる。

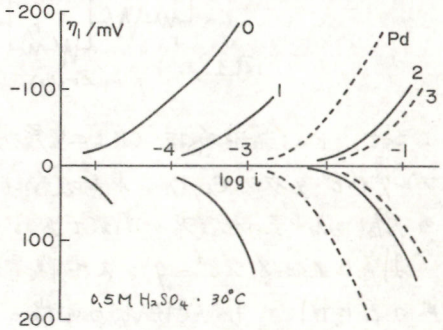


図2. Pd/Zr 及び Pd 電極上の成分過電圧 η_1

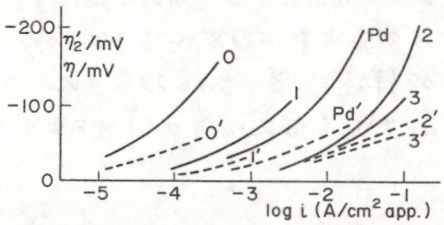


図3. 全過電圧（実線）および成分過電圧 η_2'（点線）

1) 橋本功二・原基・電化 49 (1981) 446, 2) M. Enyo, J. electroan. Ch. 108 (1980) 247

A 104

ニッケル電極における水素発生反応のインピーダンスについて

大阪市立大学 工学部

°大橋邦夫，川上池和

〔目的〕 ニッケル電極における水素電極反応について、電極－溶液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う。

〔方法〕 電解液には1規定のNaOH水溶液、または $Na_2B_4O_7 - NaOH - Na_2SO_4$ 緩衝溶液（pH＝10）を用い、水素ガスを通じ飽和とした。試料極には、直径0.5 cmのニッケル棒（純度99.99%）を用い、対極には円筒状の白金黒付白金極を使用した。インピーダンスの測定には、ロック・イン・アンプ（NF社，LI-574）を用い、周波数1.5 Hz～10 KHzの範囲，温度25°Cで測定を行った。なお、測定に先立ち、ニッケル極は濃硫酸を電解液とし、電解研磨処理を行った。

〔結果〕 水素電極反応の機構として、次の(I)および(II)の二つが考えられている。それぞれについて、反応速度式をもとに、OH^-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および図2に示すような等価回路となる。

$H_2 + 2S^* \rightleftarrows 2\,H_{ad}S^*$ (I-1)　　$H_2 + S^* + OH^- \rightleftarrows H_{ad}S^* + H_2O + e^-$ (II-1)

機構(I)　　機構(II)

$H_{ad}S^* + OH^- \rightleftarrows H_2O + S^* + e^-$ (2)

(S^*: 吸着サイト)

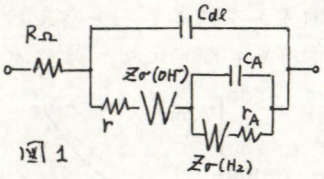


図1

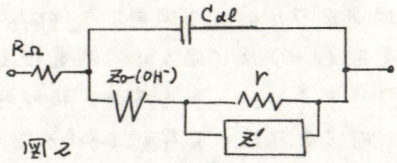


図2

ここで、RΩ：溶液抵抗 Cdl：二重層容量 r：電子移動抵抗 $Z_o(OH^-)$, $Z_o(H_2)$：OH^-およびH_2のワーブルグインピーダンス：C_A, r_A：水素吸着にもとずく容量および抵抗．機構(II)におけるZ'は、周波数、H_2, OH^-の濃度、吸着水素の被覆率の関数である。

測定されたインピーダンスを複素平面にプロットすると、NaOH，緩衝溶液（pH=10）のいずれの系に関しても、円弧状の曲線となる。上記の等価回路にもとずき、周波数1.5 Hz～10 KHzの範囲の測定値について解析を進めた。現在の段階では、反応機構(II)で進むとする方がよいと思われるが、明確に結論するには至っていない。しかし、いずれにせよ、H_2Oから吸着水素$H_{ad}S^*$を生ずる反応(2)の速度が大きく、反応(I-1)，または反応(II-1)が律速段階であると推定され、また、吸着水素の電極表面における濃度も比較的小さい（推定吸着サイトのおよそ1/100程度）と考えられる。

A 105

フォルムアルデヒドの白金への吸着

山梨大学工学部 °柴田正実，本尾 哲

〔目 的〕 硫酸水溶液中における白金電極上でのHCHO酸化反応は、$HCHO \xrightarrow{(1)} C_xHO \xrightarrow{(2)} C_{xx}O \xrightarrow{(3)} C_xOOH \xrightarrow{(4)} CO_2$ 及び(4)と並行した被毒種生成過程からなる。今回はHCHOをほとんど吸着しない金電極上に分散析出させた白金原子へのHCHO吸着とその反応性を調べる。

〔方 法〕 酸化活性は電位ステップ法により、電位設定30秒後の電流値とした。有機種被覆率は白金上の水素脱離波の減少より求めた。

〔結 果〕 図1に Pt-Au(subs)電極の650mVにおける活性値をX_{Pt}に対して丸印で記した。活性は白金分率X_{Pt}に比例せず、これよりも小さな値となる。しかし$X_{Pt}=1$では黒丸で示した白金電極と等しい活性を示す。X_{Pt}に対する吸着サイトの有機種被覆率を三角で示した。有機種被覆率は白金原子の分散度が大になるに従い大きくなる。この被覆率は白金原子当りで示してあるので、孤立白金原子は有機種にほとんど占められている。それにもかかわらず活性との関係で見るとその酸化はほとんど進行しない。吸着有機種の1 site当りの酸化電気量(e/s)をX_{Pt}に対して記すと図2となる。このe/sの値から考えられる吸着種は、$0<X_{Pt}\leq 0.05$ではC_xHO、$0.05<X_{Pt}\leq 0.25$ではC_xHOと$C_{xx}O$ or C_xOOH or $C_{xxx}OH$とが共存、$0.25<X_{Pt}\leq 1.0$では$C_{xx}O$ or C_xOOH or $C_{xxx}OH$である。表面白金原子数の単位当りの活性比とX_{Pt}との関係を図3に示す。破線はすでに報告したギ酸酸化に対する結果である。金上に分散した白金はギ酸酸化に対して活性が大である。従ってHCHO酸化反応においてもギ酸種酸化反応(4)は速く、C_xOOHは酸化されるはずであり、またこの場合には被毒種$C_{xxx}OH$は生成しない。この両種の存在が否定されるとすると$0.25<X_{Pt}<1.0$における吸着種は$C_{xx}O$であると考えられる。同図にHCHO酸化の結果を丸印で示した。白金原子当りの活性比は、X_{Pt}に対し一定値1ではなく、X_{Pt}が小すなわち白金原子の分散度が大になるほど小さくなる。この活性比は$X_{Pt}=0.25, 0.5, 0.75$で三段階に大きく変化している。表面原子配列モデルに基づき解釈すると、これらの分率は吸着サイトに隣接している白金原子数(白金隣接数)が変化する所に相当する。白金隣接数が小さいほど白金原子当りの活性比が小さいことがわかった。

図 1

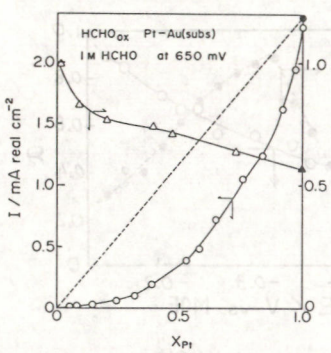


図 2

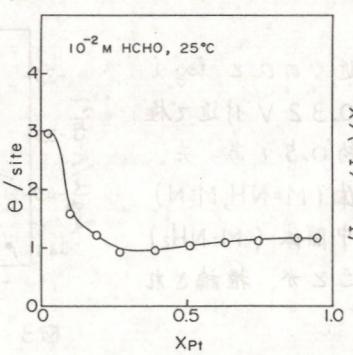
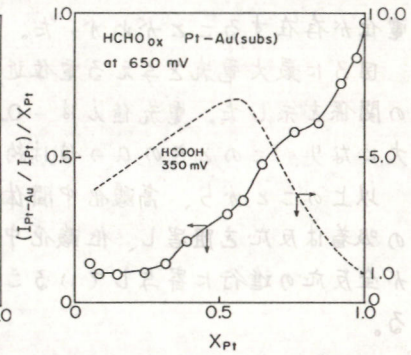


図 3



A 106

アンモニアのアノード酸化反応(I) 吸着中間体と反応速度

芝浦工業大学・工学部
°勝田正弘, 松本保, 平野克比古, 浅見雄作, 高木亮一郎

1. 目的　塩基性アンモニア溶液の白金アノード上のアンモニア酸化反応について、電極上の吸着中間体生成と全反応速度との関係をしらべた。

2. 方法　作用極には白金黒付白金線（表面積約0.1 cm^2）を、対極には白金黒付白金板（1×1 cm^2）を用い、KOH水溶液中で酸化水銀電極（MOE）を参照電極として測定した。アンモニアを酸化して生成した電極上の吸着中間体を、定電位ステップ法により、完全に還元脱着するのに必要な電気量Qを求めた。トランジェント・メモリーにマイコンを接続し積分によりQの値を得た。経過時間の影響を調べ、電位、溶液組成を変えて実験を行なった。活性サイト当り電子数αは(1)式により求められ、被覆率θ（M-NH_2, M=NH, M≡N）とは(2)式の関係にある。

$$\alpha = Q/sQ_H - 1 \qquad (1)$$

$$\alpha = 1\times\theta_{M\text{-}NH_2} + 2\times\theta_{M=NH} + 3\times\theta_{M\equiv N} \qquad (2)$$

3. 結果　還元電気量Qと電流値iの経時変化を図1に示した。Qの値は時間tに対し急速に上昇して、1分程度でほぼ一定値に達した。電流値iはしだいに減少して10分後にほぼ一定値に近づいた。このことから以下の測定では保持時間tを10分とした。

図2に−0.4 Vから0.6 Vの範囲におけるサイト当り電子数αと電流値iの関係を示した。定常状態におけるαの値は電位の上昇とともに増加し、最高3に近い値となり溶液中のアンモニア濃度には依存しないことがわかった。また、電流値iは−0.3 V付近で極大を示し、これ以上電位が上昇すれば電流は急速に減少し、電位に依存せずほぼ一定となる。定常状態でiはN_2生成電流に相当するから、N_2生成反応を極大にする電位が存在することがわかった。

図3に最大電流を与える電位近くのαと$\log i$の関係を示した。電流値iは−0.32 V付近で極大となり、このときのαの値は約0.5であった。

以上のことから、高酸化中間体（M=NH, M≡N）の吸着は反応を阻害し、低酸化中間体（M-NH_2）が全反応の進行に寄与していることが、推論される。

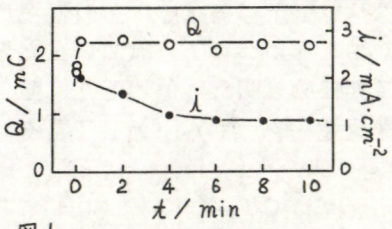


図1
0.3N-NH_3+1N-KOH
−0.35 V vs. MOE

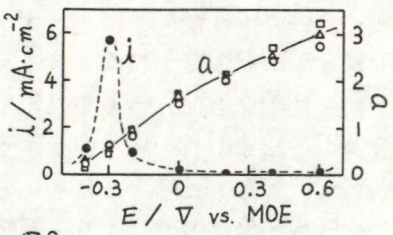


図2
°,•：1N-NH_3+1N-KOH
△：0.1N-NH_3+1N-KOH
□：0.01N-NH_3+1N-KOH

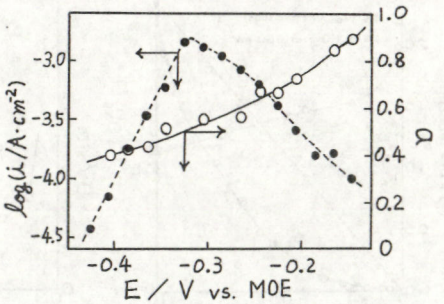


図3
0.3N-NH_3+1N-KOH

A 107

白金電極上のメタノール，ギ酸，CO 吸着の in-situ 赤外反射法による研究

北大触研，Southampton 大，Poitiers 大

○国松敬二，A. Bewick，B. Beden，C. Lamy

1．目的　我々は昨年の年会での報告で，メタノール分子が硫酸溶液中から白金電極上に吸着する際の吸着種は，従来言われていたようなCOHではなく，COであることを赤外分光学的に明らかにした。今回は過塩素酸中での同様な測定を，ギ酸，及びCOとの比較の下に行ない，これら簡単な有機化合物が白金極表面に吸着する際の解離機構を更にしらべることを目的とした。　2．方法　実験方法は，電位の変調を併用した in-situ な赤外鏡面反射法で，表面吸着種が酸化される以前の電位領域で，電位を2つの値の間で一定の周波数（8.5 Hz）により変調し，電位の変調に対応した表面吸着種の赤外吸収スペクトルの変化をロックインアンプにより測定した。セルは，シリコン をIR窓とし，Si／水溶液（1~2 μ）／Pt の三角構造とした。空気／シリコン界面での入射角は約74°，水溶液／Pt 界面での入射角は約45°である。セルからの反射赤外線は，ウインドウと平行に置いたもう一枚のシリコン板により，大部分，入射面に平行な偏光にして，モノクロメータ及び検出器に到達するようにした。　3．結果　図1~3に，メタノール，ギ酸，及びCO（飽和）溶液中で観測された反射吸収スペクトルを示す。これより明らかなように，これら3つの系で観測されたスペクトルは全く同様な特徴を有しており，表面吸着種の構造，及びその吸着状態は同じであることが推論される。この吸着種はCOであり，1850 cm^{-1} 付近の吸収を示すものは，いわゆるbridge型の吸着種，2000~2100 cm^{-1} 付近に正，負の吸収を有するのは linear 型の吸着種である。それは，気相での実験との対比，及び，図2に示されるようにCO飽和水溶液／Pt系でのスペクトルの観測結果から容易に結論される。図1~3における電位変調中は，水素領域から二重層領域にまたがっており，これより，吸着COは，水素領域でも吸着水素とは反応しないで，COとして存在することを示している。また，linear 型とbridge 型のCO種の割合いは，気相実験との対比により，ほぼ同じ位になっていることも結論される。更に，吸収の強度も，気相／金属系での入射角（80~84°）と，本研究における入射角（45°）との差を考慮すると，白金表面でのCO単分子層にほぼ対応することが明らかになった。

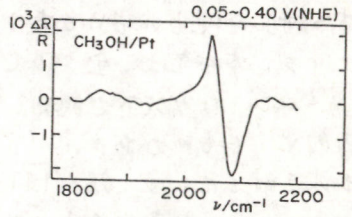


図1．Pt/0.25M CH_3OH，0.5M $HClO_4$ 系の反射吸収スペクトル

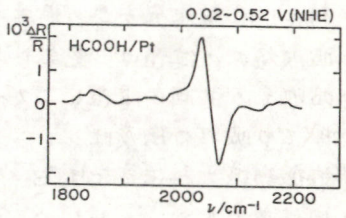


図2．Pt/0.3M HCOOH，0.5M $HClO_4$ 系の反射吸収スペクトル

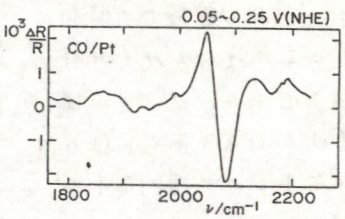


図3．Pt/CO（飽和）0.5M $HClO_4$ 系の反射吸収スペクトル

A 108

金及び銀電極上に吸着した水分子層の in-situ 赤外反射法による研究

北大触研，Southampton 大

○国松敬二，A. Bewick

1．目的　電極表面に吸着した水分子層の構造及びその性質は，二重層理論の中でも特に重要な問題である。Watts-Tobin が水分子の dipole の up-down モデルを提出して以来，Frumkin, Damaskin によるクラスターモデル，Parsons による four state モデルなどの立場から，内部Helmholtz 層の微分容量～電位曲線の形を説明しようという努力がされている。一方，最近，気相/金属系でも，赤外反射法および電子エネルギー損失スペクトル法などにより，吸着水分子層の振動スペクトルを観測し，その構造を明らかにしようとする研究が現われ始めており，二重層理論におけるクラスターモデルとの対比が試みられている。本研究は，金，銀(111)電極上での吸着水分子層の赤外反射吸収スペクトルを in-situ な状況下で観測し，吸着水分子層の性質を赤外分光学的に直接しらべることを目的としたものである。　2．方法　実験方法は，前報と同様に，電位変調を併用した赤外反射法で，金，銀(111)電極系での二重層領域で電位を変調し，そのときの反射吸収スペクトルの変化を水の OH 伸縮振動域及び変角振動域で測定した。

3．結果　図1，2に Au/1M H_2SO_4 系，図3，4に Ag(111)/0.5M Na_2SO_4 系での OH 伸縮および変角振動領域での反射吸収スペクトルの観測結果を示す。これらの結果は一様に，吸着水分子層の赤外吸収スペクトルが電位により変調を受けることを示している。吸収極大の位置は，完全に free な水分子が示す吸収と，bulk の水（水素結合した）の吸収との中間に位置し，スペクトルの形は bulk の水よりもずっと鋭い。また，変角振動域での吸収の強度は，伸縮振動域での強度とほぼ同程度であり，これも bulk の水とは全く異なる。以上の結果より，

1．これら電極上の吸着水分子層は分子状（非解離）である。2．その構造は free な分子と bulk の水分子との中間的なものである。3．したがって，このデータは，吸着水分子層がクラスター状であることを支持する有力な根拠と考えられる，

などが結論される。

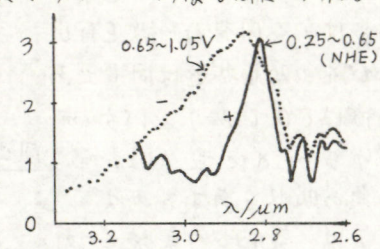


図1．Au/1M H_2SO_4 系の反射吸収スペクトル

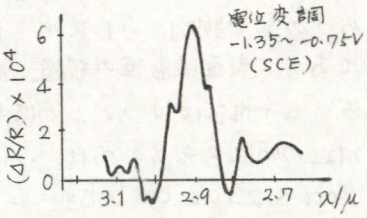


図3．Ag(111)/0.5M Na_2SO_4 系の反射吸収スペクトル

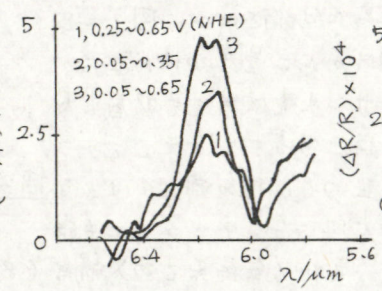


図2．Au/1M H_2SO_4 系の反射吸収スペクトル

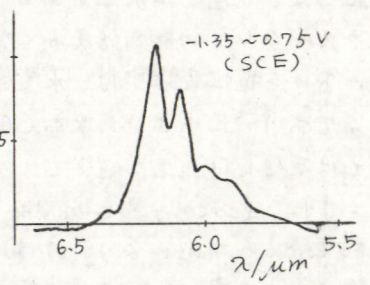


図4．Ag(111)/0.5M Na_2SO_4 系の反射吸収スペクトル

A 109

鉄およびニッケル表面不働態皮膜の複素屈折率スペクトル

北大工　○大塚俊明，安住和久，佐藤教男

1. 目的　水溶液中，アノード分極下で生成する金属電極上の酸化物薄膜の in-situ 測定の1つの手段として，可視偏光の反射強度変化を利用できる。ここでは，3つの偏光状態に対する相対反射強度変化 $\Delta R/R$ を測定する，いわゆる3パラメーター法を用い，Feならびに Ni上に生成するアノード不働態皮膜の可視領域での複素屈折率スペクトルの結果を報告する。

2. 方法　装置は，安定化光源（タングステンランプ）－チョッパー－分光器－偏光子－電気化学光学同時測定セル－検光子－光電子増倍管からなるものである。本実験では，表面皮膜生成に伴なう数%の偏光反射強度変化を問題にするので，装置の安定性に留意し，強度測定装置の時間的変動は1時間で 0.2% 以内である。計算は，皮膜が無いカソード還元面の反射強度 $R(0)$ とアノード酸化後の皮膜で被われた面の反射強度 $R(d)$ を波長ごとに測定して得られた3つの相対反射強度変化，$(\Delta R/R)=\{[R(d)-R(0)]/R(0)\}$ から，皮膜の複素屈折率 $\tilde{n}_2=n_2-k_2 i$ と厚さ d を求めるために，ニュートン・ラプソン法により なされた。ここで計算モデルとしては，皮膜を均一な1層とした3相モデルを用いた。

3. 結果　図1は Feの不働態皮膜の測定結果である。ここで，アノード不働態皮膜は，pH8.4 ホウ酸塩およびpH 3.1 リン酸塩水溶液中で作製された（$E=1.43$ V vs.HESS；pH補正された水素電極照合）。各波長で求められた厚さ d は ±0.3 nm の範囲でばらつくが，平均としては，pH 8.4 で 4.0 nm，pH 3.1 で 2.3 nm である。皮膜が同じアノード過電圧で作製されているので，この厚さの違いは溶液pHの差（加えてホウ酸とリン酸イオンの差）に対応する。皮膜の光学定数に注目すると，屈折率 n_2 は pH 3.1 の方が大きく，消衰率 k_2 はほぼ同じ値を示す。図2は Niの不働態皮膜の測定結果である。皮膜は，pH 8.4 中，不働態電位域の $E=1.14$ V ならびに過不働態電位域の $E=1.64$ V で作製された。ここで注目すべき事は，いわゆる過不働態域で生成する皮膜が非常に小さな n_2 と k_2 を持ち，その厚さが 30 nm 以上にもなることである。この複素屈折率の値は，過不働態皮膜が水を多量に含む酸化物であることを示唆しており，Ni(III) の水酸化物に対応するものであろう。

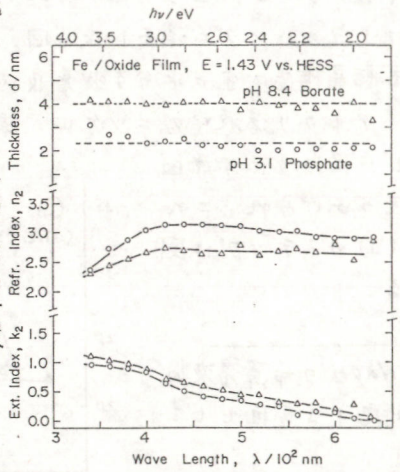


図1　Feの不働態皮膜のスペクトル

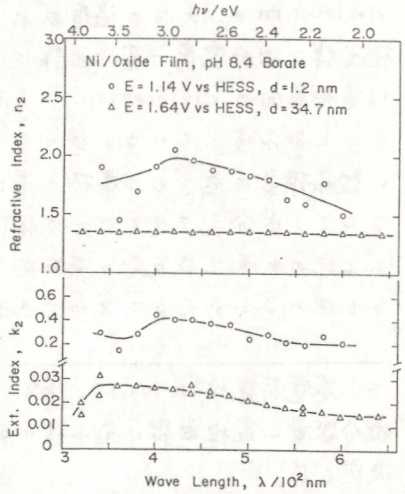


図2　Ni不働態皮膜のスペクトル

A 110

ニッケル，銀電極上の水分子吸着と表面構造の関係について

（北海道大学触媒研究所）　大森唯義

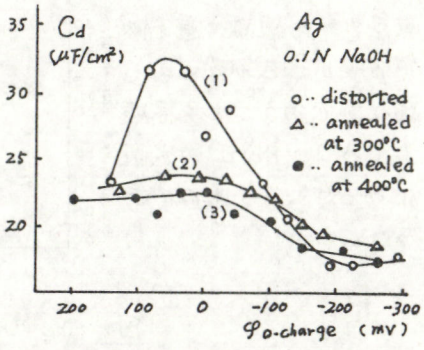
〔目的〕　アルカリ溶液中のニッケル，銀，金－水素電極反応の活性は，電極表面の結晶構造に歪のある（dislocation等）電極で著しく増大すること（10～50倍），及びこの活性化が吸着水素原子の再結合が律速段階である酸性溶液中の金－水素電極反応で認められなかったことから，アルカリ溶液中の水素電極反応は次の素反応でおこることを推論した（日化春季年会発表）。

$Na^+ + e \rightarrow Na(a)$ …(I)　$Na(a) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H(a)$ …(II)　$2H(a) \rightarrow H_2$ …(III)

もし反応がこの機構でおこるなら，活性の著しいちがいは電極表面の結晶構造の歪が水分子の吸着状態を著しく変えていることに起因している可能性がある。このような観点から本研究を試みた。

〔方法〕　結晶構造に歪をもった電極は次の方法で作った。それぞれ 0.25 mmφ，0.2 mmφ のニッケル，銀線を十分洗滌したあと，パイレックスガラスのキャピラリー管に 10^{-6} Torr の真空下で封入した。この封入管をクリスタルカッターで切断し，その断面を用いた。水分子の吸着状態は上記の電極及びその電極を種々の温度で焼鈍した電極で，稠密二重層の微分容量を比較することによって考察した。

〔結果〕　結晶構造に歪をもつ電極は，ニッケル，銀電極とも稠密二重層容量を示す 0.1 N Na_2SO_4 溶液又は 0.1 N NaOH 溶液の微分容量－電位曲線に零電荷電位近傍で明瞭なハンプがみられた。図に銀電極での一例を示す（曲線1）。*) この微分容量－電位曲線はニッケル，銀双方の電極の場合とも，静電気的にのみ電極と相互作用する水分子クラスター層の存在を仮定して理論的に得られた稠密二重層容量－電位曲線と水銀電極でみられるように良く一致した。従って，吾々が観測した微分容量－電位曲線のハンプは電極表面に形成した水分子クラスター層によるものとみなすことができる。この電極をそれぞれの金属の dislocation が消失する温度以上（銀－300°C，ニッケル－700°C）に焼鈍すると，その電極で得た微分容量－電位曲線には上記のハンプが消失した（図，曲線2，3）。このことは電極表面の dislocation による結晶構造の歪が水分子吸着及びクラスター形成を促進することを示唆している。従って，アルカリ溶液中のニッケル，銀，金電極で，表面に著しい結晶構造の歪をもつ電極が著しい活性を示す原因として，水分子クラスターの存在があげられ，これが上記の水素生成反応の素反応（II）のステップに関与していると考えることができる。



*) 零電荷電位は Na_2SO_4 及び NaOH の希薄溶液の微分容量－電位曲線の極小値に対応する電位として決定した。

A 111

ラマン散乱による銀電極上での吸着ピリジンの速度論的研究

立教大学 理学部　池澤泰成　斎藤宏
渡辺邦治　戸田源治郎

〔目的〕 SERSに活性な銀電極に吸着したピリジンの挙動を調べ、吸着の状態について検討した。また電位変化に対する吸着ピリジンのラマン線強度の時間依存性を調べた。

〔方法〕 電位をかけた状態で溶液のピリジン濃度を変化させ、He-Neレーザーを励起光として、ラマンスペクトルを測定した。支持電解質として、0.1M KClを用いた。速度論的取り扱いにおいては、マイコンを用いて、電位制御、データー収集および積算を行なった。

〔結果・考察〕 図1にピリジン溶液中でOxidation-Reduction-Cycle (ORC)を行なった後(•)、およびその後ピリジン濃度を変化させた時(○)の1006 cm^{-1}バンドのラマン強度を示す。点線で示したVan Duyne等の報告[1]とは異なり、ラマン強度は、ORC時のピリジン濃度で決まる。図2にD化ピリジン溶液中でORCを行なった後(a)、およびその後にピリジンを加えた時(b)のラマンスペクトルを示す。この結果から、SERSを示す吸着ピリジンは、溶液中のピリジンと平衡になっていることがわかる。また、ORC後にピリジンを加えると、ピリジン存在下でのORCに比較して、バンド強度が非常に弱くなる。以上の結果からSERSに活性な吸着モデルを推定した。

ORCにより、SERSに活性な吸着サイトが生成するが、このサイトはピリジンが吸着しないと、時間と共に失活する。つまり、ORC時のピリジン濃度によって、SERSに活性なサイト数が決まってしまい、図1に示すように、約5mM以上のピリジン濃度では、飽和吸着になっている。

図3にステップ状の電位変化に対する吸着ピリジンのラマン線強度の時間依存性を示す。この状態ではSERSに活性な吸着サイトが飽和になっているので、この変化は、吸着量の変化とは考えにくい。また電位変化に対して、時間おくれがあるから、このラマン強度変化は、SERS現象自体の電位依存ではなく、吸着ピリジンの状態の変化によると推定した。

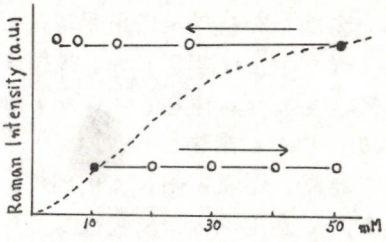


図1 1006 cm^{-1}バンド強度のピリジン濃度依存性(E=−0.6V vs. SCE)

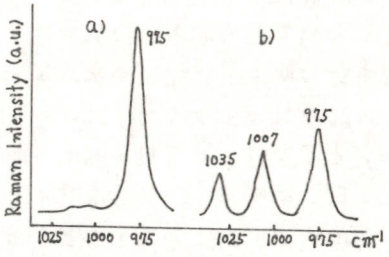


図2 SERスペクトル(E=−0.4V)
a) D化ピリジン　b) a)+ピリジン

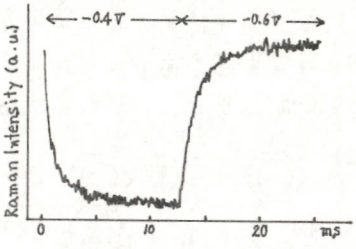


図3 電位変化に対する1006 $^{-1}$バンド強度の時間依存性

1) D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem., 84, 1 (1977).

Y. Ikezawa　H. Saito　K. Watanabe　G. Toda.

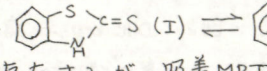
A 112

Surface Enhanced Raman Scattering による電極表面化学種のその場測定

東北大学工学部　大澤雅俊・末高 治

1．目的　特定の金属表面に吸着した分子のラマン散乱強度が異常に大きい現象，Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) により吸着種の振動スペクトルが高感度に測定できる。本研究では金属の腐食抑制剤として知られているメルカプトベンゾチアゾール (MBT) のAgおよびCu電極上への吸着挙動をSERSによって調べ、MBTによる腐食抑制機構を考察する。

2．方法　分極下の作用電極にレーザー光を照射し、back scattering により吸着種のラマンスペクトルを測定した。詳細は既報[1]と同様であるが、今回は電極表面を酸化－還元処理 (ORC) をしない場合についても測定した。電解液は 0.1M Na_2SO_4 + 1×10^{-7} M MBT (水溶液) で、H_2SO_4, NaOH でpHを調整した。

3．結果　溶液のpHによりMBTの溶存状態が  (I) (II) + H^+ (pKa ≈ 8) と変化する。弱酸性溶液中では (I) が存在するが、吸着MBTのスペクトルは (II) とほぼ同じであった。吸着によるこのような構造変化は吸着種と電極表面の強い相互作用の結果と考えられる。(I) ⇌ (II) + H^+ の平衡は吸着種でも成立し、強酸性溶液では (I) の構造の吸着MBTも混在する。スペクトル解析の結果、2つの吸着種ともS(=C)原子で吸着していると考えられる(図1)。電位ステップに対するラマン強度変化の測定によれば、(II) 型吸着種は吸着・脱離とも速いのに対し、(I) 型吸着種は脱離速度が遅いことがわかった。この結果およびスペクトルから (II) 型および (I) 型の吸着MBTは電極表面に対し，それぞれ，イオン性，共有性の結合を形成していると推定される。ハロゲンを含む溶液中では、Cl^-, Br^- の順に (I) 型吸着種の存在比が大きくなる。図2は 0.001M KBr を添加したpH2の溶液中で，ORC処理しないAg電極に吸着したMBTのスペクトルである。＊は (II) 型MBT，それ以外は (I) 型MBTのバンドである。正の表面電荷量が減少する負電位側で (I) 型MBTの吸着量が増加する。したがってハロゲン添加による吸着MBTの (II) → (I) の構造変化は，ハロゲンの特異吸着による表面電荷量の変化と関連していると考えられる。なおORC処理しない電極表面ではハロゲンの添加量が多いとMBTが吸着しにくくなる。これはMBTの腐食抑制効果がハロゲンの添加で低下することと対応している。

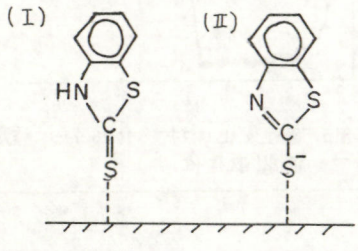
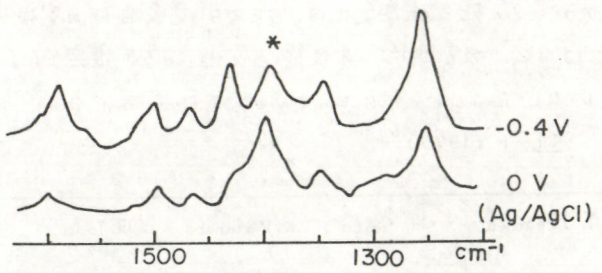


図 1



(1) M. Ohsawa, H. Matsuda and W. Suëtaka, Chem. Phys. Lett., 84 (1981) 163

A 113

電極表面吸着種のラマン散乱 (2) 異種金属イオンの効果

東京大学工学部　渡辺 正・柳原尚史・本多健一

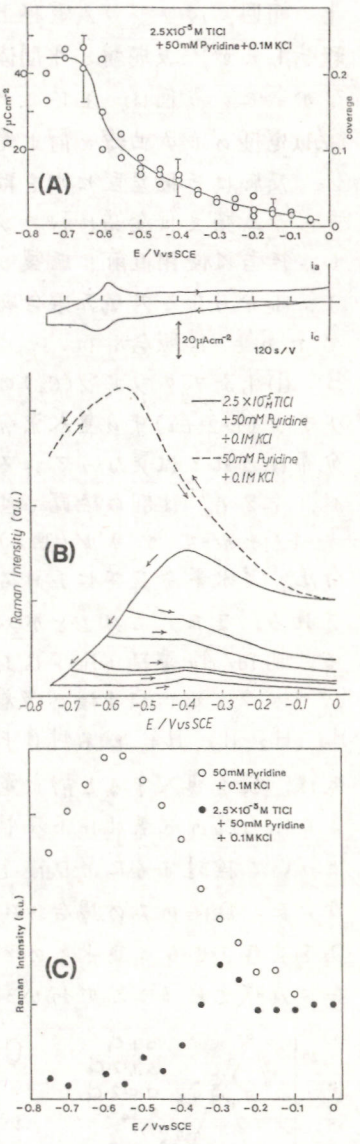
1. Ag/ピリジン系の Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) に対する異種金属イオン析出の効果を調べた。金属イオンとしては，SERS出現電位域で Underpotential Deposition (UPD) を示す Tl^+ および Pb^{2+} を用いた。

2. 使用したラマン測定用電解セルおよび測定装置は前報[1]と同一である。電解液は 50 mM ピリジン + 0.1 M KCl とし，Tl^+ 又は Pb^{2+} を 10^{-4} M 以下の濃度で溶解させた。ピリジンのSERS強度は全対称モード (~1006 cm^{-1}) について測定し，すべてバックグラウンド補正を行なった。

3. Tl^+ (2.5×10^{-5} M) に関する一連の結果を図 (A)~(C) に示す。(A) はUPD域のボルタモグラムおよび各電位に設定した際の表面の Tl 被覆率 (θ) である。UPD完了時に $\theta \simeq 0.2$ となるが，主ピーク (~−0.6 V) よりアノード側でも $\theta < 0.1$ の析出がみられる。(B) は電位掃引に伴うSERS強度の変化で，Tl^+ 無添加では強度は可逆的に変化するが，Tl^+ が共存すると −0.4 V ($\theta \simeq 5\%$) 付近から大きく減少し，しかもTlを再溶解しても強度はほとんど回復しないことを示す。(C) は各電位で得られるSERS強度の定常値であり，(B)と同様 Tl^+ 無添加では電位に対して可逆的に変化するが，Tl^+ 共存下では不可逆的に quench される。$\theta \simeq 5\%$ でSERSはほぼ完全に消失し，再びアノード電位にしても回復しない。$[Tl^+] = 10^{-7}$ M の時，SERS強度は −0.6 V で $t^{-\frac{1}{2}}$ (t: 時間) に従って減少した。

以上の結果より，次のいずれかが示唆される。(1) Ag表面の数%をTlが覆うと，表面の光学定数が大きく変化し，表面 plasmon の damping が促進される。(2) SERS活性サイトはAg表面のピリジンのうち数%程度しかなく，しかも Tl^+ は選択的にこのサイトに析出する。(2)を仮定し，Tl^+ の析出に際して活性サイトが不可逆的に破壊されるとすれば結果が説明できると思われる。

Pb^{2+} のUPDによるSERSの quenching 効果は，Tl^+ の場合よりずっと弱いものであった。



図．Ag/ピリジン系のSERSに対する Tl^+ 電析の効果
(A) UPD領域におけるボルタモグラムと Tl 被覆率
(B) 電位掃引における強度変化
(C) 定常SERS強度の電位依存性

1) 渡辺，柳原，本多，電化 '81 秋季大会 BG107 (浦和)

A 114

パラジウム電極上における不飽和炭化水素の還元反応

北海道大学理学部　○嶋津克明，喜多英明

1. 前回，パラジウム電極上における1,3-ブタジエンとブテンの水素化反応機構について報告したが，[1] 反応物と中間体の吸着状態および吸着水素の役割については明確になっていなかった。今回は，主にこれらの問題を，D_2や吸蔵水素（D_{diss}）による重水素化反応，Pd/Au電極の i-ϕ 曲線と静止電位の測定などにより検討した。

2. 反応は三極室型セルを接続した閉鎖循環系にて室温で行なった。試験電極として平滑パラジウム箔又は金箔にパラジウムを電着させた電極を用いた。前者は陽分極活性化後還元し，後者は使用直前に調製し陽分極なしに使用した。反応ガスは高純度の反応物，D_2（H_2），Heからなる大気圧混合物であり，電解液は 0.5 M D_2SO_4（H_2SO_4）である．電位はすべて r. h. e. に照合した。

3. (i) 1,3-ブタジエン（C_4''）の重水素化反応で生成した1-ブテン（1-C_4'）およびトランス-2-ブテン（t-2-C_4'）中の重水素分布（D分布）は等しく，またシス-2-ブテン（c-2-C_4'）中のD分布はこれとは異なっている（図1）。このことは，前2者は共通の反応経路で生成するが，c-2-C_4' は別の経路で生成することを意味する．夫々の中間体としてシンおよびアンチ-1-メチル-π-アリル（図2）を提案する。(ii) C_4'' と c-2-C_4' の競争水素化反応および等反応物分圧，等水素分圧下における C_4'' と C_4' の静止電位の値から，C_4' に比べ C_4'' の吸着は強いと判断される。また，このことがパラジウム上の C_4'' の水素化において C_4' の選択率が高い原因である。(iii) Pd/Au電極のHe下における i-ϕ 曲線および C_4'' を導入した時の静止電位の挙動から，パラジウム上には4種の吸着水素が存在するものと考えられ，それらを弱吸着水素から H_1, H_2, H_3, H_4 と名付けた。H_1 と H_3 が吸蔵水素と直接に相互変換出来る．0 V に保持した後，C_4'' を導入すると静止電位は H_4 の電位領域迄シフトし一定電位を保つ（図3）。このことより H_4 は C_4'' の水素化に不活性であり，H_2 と H_3 が活性であると結論した。H_1 および吸蔵水素について検討するため D_{diss} と D_2（あるいは H_2）を水素源として，H_1 の電位領域で反応を行なった。D_{diss} のみの場合に比べ，H_2 を共存させると生成物中の重水素のとり込みが減少し，D_2 を共存させると重水素のとり込みが増加した（図4）。即ち，水素ガスの影響が強くD分布に反映されることがわかった。これらをもとに反応機構を議論する。

1) 嶋津，喜多，電化 48回 A104.

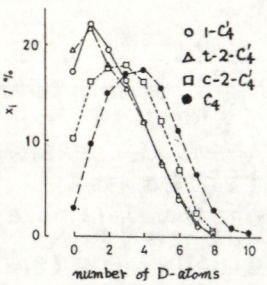


図1. C_4'' 水素化生成物中のD分布

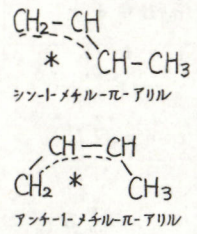


図2. C_4'' の水素化反応の中間体

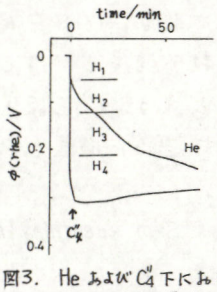


図3. He および C_4'' 下における Pd/Au 電極の静止電位の経時変化

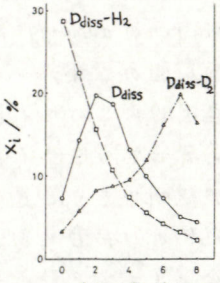


図4. C_4'' から生成した c-2-C_4' 中のD分布

A 115

白金黒付 Nafion膜電極の触媒活性 (2)

水素，酸素 および オレフィン の反応

（室蘭工大，北大理）　富士川計吉，岩崎正之
嶋津克明，喜多英明

1. 固体高分子電解質膜である Nafion（DuPont社商品名）の応用に関する基礎的知見を得るために，前回[1]に続き，膜の片面に白金メッキをした電極上において，標記反応の触媒活性を調べる。

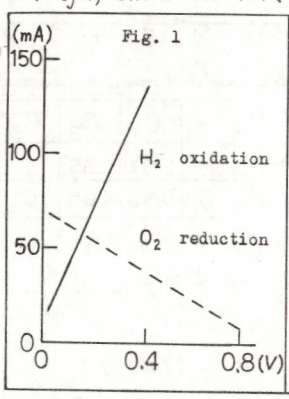
2. Nafion315 膜の片面に塩化白金酸溶液を，他の面に $NaBH_4$ と NaOH 混合溶液を接触させることにより，片面白金膜電極を調整した（竹中，鳥養法[2]）。白金黒の面積は約24 cm^2，全量は約40 mgである。電解を行う場合には，白金側を反応気体に，反対側を対極および参照極と同じ溶液に接触させた。電位は標準水素電極電位に比較した。温度は室温である。

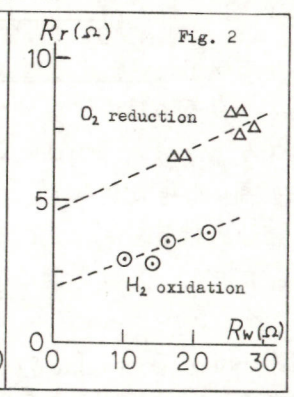
3.(1). 水素の酸化 ── 1気圧の水素の流通下に，水素酸化電流は電位に直線的に依存している（Fig.1）。直線の勾配から見掛の抵抗（R_r）を求めた。R_rはメッキ白金極の抵抗（R_w）が小さいと減ずる（Fig.2）。白金粒子間の接触を良くすることが重要である。R_w の零となる R_rの外挿値は約２Ωとなり，Nafion膜の抵抗値[3]とほぼ一致する。

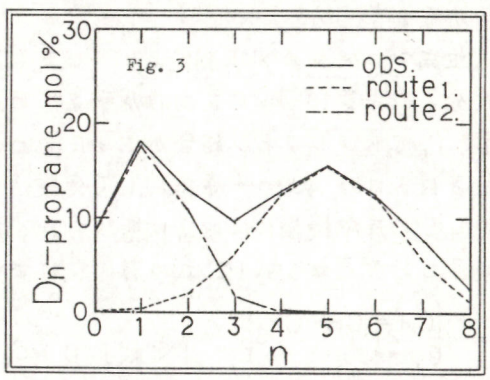
(2). 酸素の還元 ── 電流・電位関係は直線的である。この場合も，水素の酸化と同様に R_rは R_w に依存している。$R_w = 0\ \Omega$ への外挿値は約４Ωである。文献3)の値に近い。一定電位における水の生成量および生成速度の気体流速あるいは酸素圧依存を調べた。

(3). プロピレンの電解還元 ── 平滑白金上でのオレフィン還元は，二つの径路で起ることを既に報告した[4]。すなわち，D_2O ·電解質溶液を用いるなら，生成物のD原子分布に二つのピークが現われ，これらは反応中の水素交換速度に大きな違いのある二つの径路により，生じると説明される。白金膜電極上のプロピレン還元により生成したプロパンのD原子分布には明らかに二つの極大がある（Fig.3）。平滑白金に結論された反応機構の適合性を，膜電極において検討するために，分布のコンピューター，シミュレーションを行った。

[文献] 1). 富士川，三治，喜多，日化北海道支部1982年冬季大会；2). 竹中，鳥養，公開特許公報，昭55-38934；3). 富永，林，湯浅時報，第43号，1頁（昭和51年9月）；4). Fujikawa, Kita, Sato, J.C.S. Faraday Trans. I, 77, 3055 (1981), Kita, Fujikawa, Kubota, Shimazu, Chem. Let. 197 (1979)







A 116

孤立オレフィン結合の電解還元に見られる二径路交換反応機構の検討 (4)

(室蘭工大，北大理)　冨士川 計吉，○林 公隆，嶋津 克明，喜多 英明

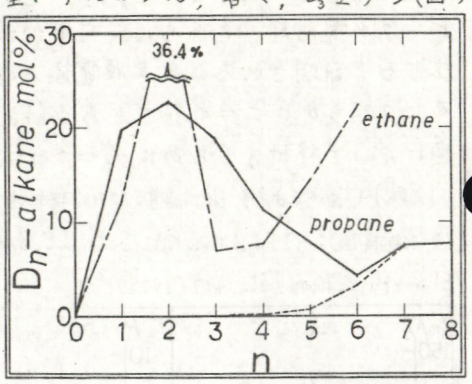
1. 酸性D_2O溶液中，白金電極上のエチレンの還元は，反応中の水素交換速度に大きな差のある二つの径路，すなわち高度交換径路(H.E.)及び低度交換径路(L.E.)，によって起ることを報告した[1]。反応物をプロピレンとした場合，末端メチル基が反応機構に及ぼす影響あるいは炭素位置の異る水素間の交換活性の差などが問題となる。前報[2]に続き，プロピレンの二径路還元機構を検討する。

2. D_2SO_4 のD_2O 溶液中，平滑白金上で，C_3H_6の電解還元及びD_2による開回路還元を行った。電位は可逆水素電極電位基準である。反応は室温で行った。生成物をG.C.及びM.S.により分析した．生成物のNMR 測定を行った。

3. 生成プロパンのD原子分布を図に例示した。エタンの分布(鎖線)と同様，分布に二つの極大があり，二径路還元が起っている。D_8-プロパンに至るH.E.経由の生成物分布はランダム分布計算により推定できる(点線)。この径路の反応機構は次式で表わすことができる。

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \Rightarrow \left[\underset{*}{CH_2}{-}\underset{*}{CH}{-}CH_3\right]_{(I)} \Rightarrow \left[CH_3{-}\underset{*}{CH}{-}CH_3,\ \underset{*}{CH_2}{-}CH_2{-}CH_3\right]_{(II)} \Rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

一方，残りの分布はL.E.経由であり，D_5-プロパンを最も重い生成物としている。エチレン及びイソブテンの還元におけるL.E.経由の，最も重いアルカンは，各々，D_3-エタン(図の鎖線参照)及びD_4-イソブタンであった。重水素の付加で，いずれの分子もDを2個結合し得ることを考慮すると，L.E.において交換可能な水素は，エチレン，プロピレン，及びイソブテンについて，各々，1，3，及び2である。これより，オレフィン結合をもつ炭素に結合した水素に交換活性があり，特にプロピレンとイソブテンについては，その全てが交換に与かると言える。



生成プロパンのNMR測定より，L.E.により生成した分子の炭素について平均D原率を求めると，右表の様になる。ただし，C_1-C_2にオレフィン結合があったものとする。よって，プロピレン分子におけるC_2上の水素が概して交換活性が高いと考えられる。

	C_1	C_2	C_3
H	2.07	0.35	3
D	0.93	1.65	0

L.E.の反応機構には吸着状態において π結合の性質を保っているオレフィンの関与していることが考えられ〔III〕式の様に表わせる。ただし，Xは交換しない水素である。

$$\left[\underset{**}{CH_2}{=}CH{-}CX_3\right]_{(III)}$$

〔文献〕 1) J.C.S. Faraday Trans. I, 77, 3055 (1981)
2) 電化北海道 1982年第8回研究発表会 (1,26 北大)

A 117

液体薄層における流体力学的散逸構造のパターン

東京大学生産技術研究所

○ 會川義寛　　鈴柄光則

支持電解質を加えない誘電性液体の薄層に平行平板電極で電圧を加えると、ある電圧で静止していた液体が対流を始め、しかもその対流が対称性のよい定常パターンをとることは先に報告した[1,2]。このパターンは電極面方向（薄層面方向）に周期的並進対称性を有し平面格子を形成する（図1）。平面格子には、正方格子，六方格子，長方格子，平面波型（一次元格子）等があるが[3]、この対流構造で頻繁に観察されるのは六方格子パターンである[1,4]。

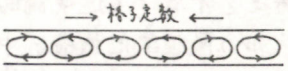


図1. 液体薄層の対流

このパターンは特に液体薄層が無限に広いと近似できる場合に顕著に見られ、セル厚に対しセル面積が十分に大きいことが条件である。これに対し、セル側面の影響が大きいと見られるセル周辺部ではパターンは乱れる。また電圧を十分大きくしたり、セルを細長い形状にすると平面波型（ロール状）のパターンが現れる[1]。またこれらのパターンの格子定数は液体薄層厚に比例する[5]。そこで本発表では、いかなるパターンがどの位の大きさで出現するかを考察する。

［方法］対流による散逸函数（文献2参照）を計算し、これより各パターンの格子定数を求め、パターン間の安定性の比較を行った。

［結果と考察］各対流パターンの流れを図2に、格子定数及び平均散逸函数を表1に示す。この際長方格子は2つの格子定数が等しい時に安定となり結局正方格子に帰着した。得られた格子定数は実験結果[5]とよく一致した。この計算は無限の広さの薄層を仮定しているので、この条件では六方格子パターンが最も出現しやすいことがわかる。しかし六方パターンは互に対称な六つの波数成分より成るので、側面等の境界条件により六つの成分に対する対称性が壊される場合は出現しなくなる。又電圧等が大きくなり流れが十分大きくなると、ひとつの波数成分が他を隷属化[6]させて平面波パターンに転移するものと考えられる。これらのパターンの大きさはまちまちに見えるが、その波数の大きさは皆 $k_c = 2\pi 3^{-1/4}/l$ で同じであることがわかる（l：層厚）。この一致の理由は未だ不明である。

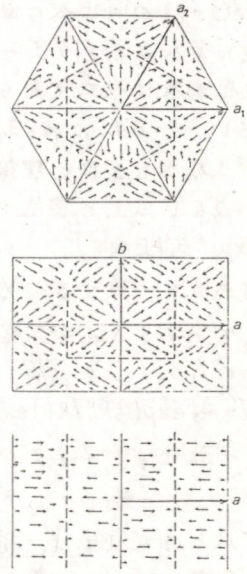


図2. 対流のパターン

Table 1 Lattice constants and mean viscous dissipative functions

	lattice constant (layer thickness unit)	$\langle\Phi\rangle_m$ ($\eta v^2/c^2$ unit)
hexagonal	1.520	7.784
square	1.316	8.547
plane wave	1.316	17.095

［参考文献］1. M. Sukigara et al, Photogr. Sci. Eng., 21, 29 (1977). 2. Y. Aikawa and M. Sukigara et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 654 (1982). 3. 柳川孝幸，群と結晶，共立出版 1974. 4. H. Kostlin and H. Schaper, Phys. Lett., 76A, 455 (1980) 5. Y. Aikawa, A. Takahashi and M. Sukigara, J. Colloid Interface Sci. (in press). 6. H. Haken, Synergetics, Springer, 1978.

A 118

白金電極でのメタノールの陽極酸化機構

徳島大学工学部　○松井 弘、寺沢敏夫、久野武夫

目的　白金電極を用い比較的低電位でメタノールを陽極酸化すると、メタノールから生ずる吸着物（X_{ad}）で白金電極の表面が覆われる。白金電極の場合のデータによると X_{ad} はメタノールの陽極酸化を妨げる触媒毒であると考えられるが、平滑白金電極の場合にはその考えと矛盾する速度論的データも報告されている。本研究では、平滑白金電極でのメタノールの陽極酸化機構の中で果たす X_{ad} の役割を明確にするために、定電位パルス法を用い、メタノールの陽極酸化機構を速度論的にさらに詳しく調べた。

方法　焼きなました白金黒電極（R.f ≒ 5）を作動極とし、0.5 M 硫酸溶液を基礎液とした。メタノールの接触的な反応がメタノールの陽極酸化反応に与える影響を小さくするために、陽極酸化の温度は 0°C とした。

結果　0.01 M ～ 3 M のメタノールを含む液中でメタノールを定電位酸化した時の、典形的な $\theta - \log i/(1-\theta)$ プロットを図1に示す。約 0.35 ～ 0.55 V の電位範囲では、θ と $\log i/(1-\theta)$ の間に次の直線関係が成立した：

$$\theta = a - 0.600 \log i/(1-\theta) \quad (1)$$

a と電位および a とメタノール濃度の対数の間にも直線関係が成立し、メタノールの非定常的な酸化電流は次式で表わすことができた：

$$i = k_1(1-\theta) C^p \exp(-m\theta) \exp(\beta_1 FE/RT) \quad (2)$$

{ただし、$p = 0.92$, $m = 3.84$, $\beta = 0.58$}

この式は、不均一な表面を持つ電極で吸着物が生成される時の理論式とほぼ一致している。

0.6 V 以上の電位での定常電流は、見かけ上、次式で表わすことができた：

$$i = k_2 \theta \exp(\beta_2 FE/RT) \quad (3)$$

この式は、X_{ad} を陽極酸化の中間体であると考えている Breiter らの式と一致する。X_{ad} が本当に陽極酸化の中間体であるかどうかを確かめるため、(2) 式で生ずる X_{ad} が酸化されるモデルを仮定し、数値解析によって $\theta - \log i/(1-\theta)$ プロットのパターンを分析した。その結果、X_{ad} が (3) 式又は Bagotzky らが提案している速度式 $\{i = k_3 \exp(\beta_3 FE/RT) \exp(\beta_4 FE/RT)\}$ で酸化されるモデルでは理論パターンが実測パターンと一致せず、メタノールが X_{ad} を経由しないで酸化されるモデルの理論パターンが実測パターンと一致していた。一方、0.6 V 以上の電位では、初期電流が電位の影響をほとんど受けないという、(2)、(3) 式とは矛盾する結果も認められた。以上、数値解析の結果と初期電流に対する電位の異常効果を考慮に入れると、0.6 V 以上の電位でのメタノール酸化の主反応は、X_{ad} を経由しないで起こるものと推測される。

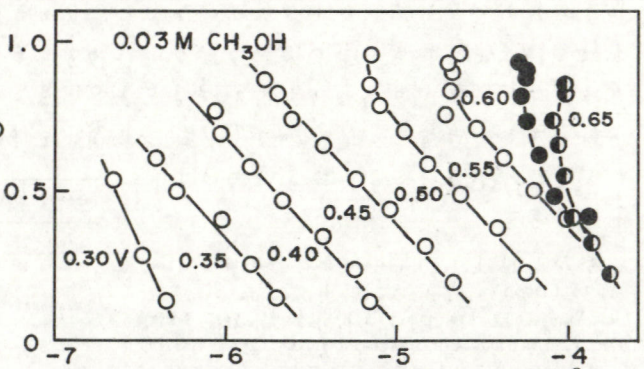


Fig 1

A 201

SPE 膜電極上のメタノール電解酸化反応

(北海道大学触媒研究所)　荒又明子　大西隆一郎　土生哲三

〔緒言〕メタノール燃料電池のアノード反応であるCH_3OH電解酸化反応に対して単独金属電極としては白金が最も高活性であるが，実用電極触媒としては十分ではない。しかし白金を酸化スズに担持したPt-Sn酸化物電極は白金に比べて活性が向上した。この酸化物電極の電気化学的挙動とXPSスペクトルとの結果を比較検討し，酸化スズによる白金のPt^{+4}及びPt^{+2}への凍結安定化がPt-Sn酸化物の高活性発現要因であるとして既に結論している。[1] 本報告では竹中－鳥養法[2]によって高分子電解質膜Nafionに十分付着接触させた白金電極(Pt-SPE)を作成し，SPE matrix 下にある白金のCH_3OH電解酸化反応に対する触媒活性をPtとPt-Sn酸化物電極と比較し，白金電極の触媒作用発現の機構を明らかにすることを目的とする。

〔実験〕Pt-SPE の作成に当り白金イオン還元剤として$NaBH_4$とN_2H_4を用いた。前者による電極をPt-SPE($NaBH_4$)，後者の電極をPt-SPE(N_2H_4)と呼ぶ。膜の一方に0.01M H_2PtCl_6水溶液(43 c.c.)，他方に0.2M$NaBH_4$又は15 %N_2H_4アルカリ水溶液(50 c.c.)を触れさせると白金イオン側に白金が還元析出する(Pt-SPEの作成)。図1の電解セルの組立てでもって電流－電位曲線(i-E)を室温で観測した。

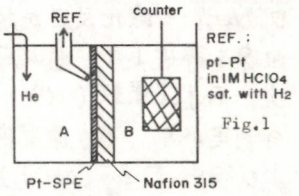


Fig.1

〔結果と考察〕Pt-SPEの表面特性をポテンシャル・スイープ法で観測した(図2)。水素及び酸素の吸着脱離の様子は白金電極と大差ないことを図は示している。すなわちPt-Sn酸化物電極で観測されたPt電極にないピークを与えていない。しかし図2を詳細にみると還元剤の種類により吸着酸素の挙動が異なる。吸着酸素はPt上とPt-SPE(N_2H_4)上でほぼ同一のi-Eを与えるが，Pt-SPE($NaBH_4$)上ではより負電位にまで留まっている。図1A室にCH_3OHを導入し，ポテンシャル・スイープを行なったのが図3である。Pt-SPEは還元剤の種類により異なったi-Eを与えている。そしてそれらi-EはともにPtのi-Eと異なり，正電位における電流の減少度合いはPtに比べて小さい。SPE膜は正電位における電流減少を防ぐ作用をしていることになる。この事実はPt-SPEのPtはSPE matrixの作用を受けていることを示している。一定電位における電流の時間変化はそれぞれの電極で異なっていた。これら結果をPt及びPt-Sn酸化物電極の結果と比較討論する。

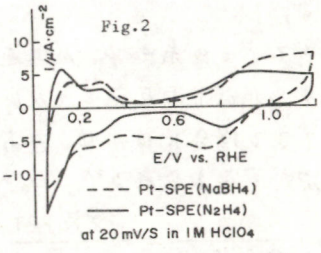


Fig.2

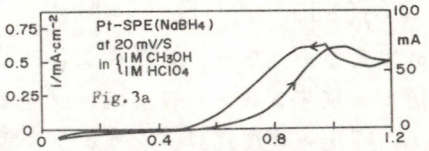


Fig.3a

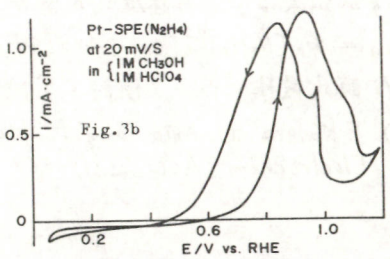


Fig.3b

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

2) 竹中・鳥養，公開特許公報 昭55-38934.

A 202

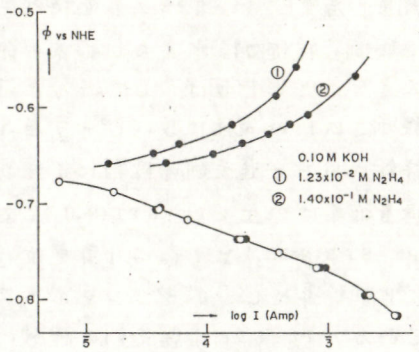
白金ヒドラジン電極の静止電位と陽極酸化機構

北海道大学触媒研究所　小寺琢朗　　北海道教育大学釧路分校　本多正孝
北海道大学理学部　　喜多英明

序論　Pt - N_2H_4電極のアルカリ性溶液における静止電位 ϕ_m は、N_2H_4の酸化（$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$, $E_0 = -1.16$ V）と水素発生（$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$, $E_0 = -0.83$ V）との混成電位とされている。もし、そうであれば、ϕ_m の溶液組成による依存性は、これら両反応の速度論的パラメーターを用いて、定量的に説明されなければならない*)。これを確かめるのが本実験の目的である。

実験　電解セルは、3室よりなるパイレックスガラス製、試験電極は Pt 箔（表面積 2 cm^2）、対極は Pt 黒付け pt 網、照合電極は電解溶液と同じ溶液の可逆水素電極である。溶液組成は、0.1 ～ 1 M KOH, 10^{-3} ～ 10^{-1} M N_2H_4 で変化させた。電流電位曲線（I - φ曲線）は、定電位法により測定したが、この際、電位は必ず ϕ_m より一定電位にセットして定常電流をプロットしたものである。温度は室温、気相は 1 気圧の N_2 である。

結果　先ず、参照極の電位は、N_2H_4 濃度に依存しなかった。試験電極の陰分極において NH_3 の生成が認められなかったことから、定性的には、陰分極では H_2 の発生、陽分極では N_2H_4 の酸化反応が起っていることが分る。分極曲線の一例を図に示す。これらの分極曲線を解析して、両反応の N_2H_4 および OH^- の反応次数（$z^a_{N_2H_4}$, $z^c_{N_2H_4}$, $z^a_{OH^-}$ および $z^c_{OH^-}$）、Tafel係数（α^a および α^c）を決め、また ϕ_m の測定から、その濃度依存性（$\partial\phi_m/\partial \log[N_2H_4]$ および $\partial\phi_m/\partial \log[OH^-]$）を測定した。結果を表に示す。



さて、この系の ϕ_m が上述の両反応で決められており、しかも両反応とも反応律速、かつ逆反応が無視できる場合には、ϕ_m のある物質 X の濃度依存性は次式で与えられる*)。α_a の値は、実験的に求めることが出来なかったが、上式による計算値が実測値と一致するためには、$\alpha_a \fallingdotseq 1$ と推定され N_2H_4 酸化の速度式は、次のように書き表わすことが出来る。この速度式から予想される N_2H_4 酸化機構について検討する。

$$\frac{\partial\phi_m}{\partial \log[X]} = -\frac{2.303RT}{F}\,\frac{z^a_X - z^c_X}{\alpha^a + \alpha^c}$$

$$i_a = k_a[N_2H_4]^{0.5}[OH^-]\exp(\phi F/RT)$$

速度論的パラメーターと ϕ_m の濃度依存性

	N_2H_4 の酸化	H_2 の発生
α	(0.9)	1.3 ± 0.1
$z_{N_2H_4}$	0.50 ± 0.03	0
z_{OH^-}	1.1 ± 0.1	−0.35 ± 0.05
$\partial\phi_m/\partial \log[N_2H_4]$	−14 mV	obs. −(15±2) mV
$\partial\phi_m/\partial \log[OH^-]$	−39 mV	obs. −(40±4) mV

*) T. Kodera, H. Kita and M. Honda
Electrochim. Acta, 17, 1361 (1972).

A 203

炭酸水素イオンの電解還元

千葉大学工学部 ○堀 善夫　　鈴木 伸

岩原らにより，昨年 HCO_3^- の電解還元により蟻酸の生成することが報告された。本報告では HCO_3^- の電解還元の機構について検討した結果を述べる。

[実験] H型電解槽の両極室をカチオン交換膜（セレミオン）で隔離し，Hgをカソードとした。電解液は $NaHCO_3$ 又は $NaHCO_3$-Na_2CO_3 の混合水溶液を用い，精製した N_2 を吹きこみつつ定電位又は定電流で電解し，生成物をクロモトロープ酸法その他の方法で定性分析し過マンガン酸滴定法により定量分析を行なった。

[結果と考察] (1). 蟻酸生成の部分電流 i_c は，電極電位に依存し，限界電流が見られた。

(2). 定電位（5度位補正ずみ）における i_c は，HCO_3^- の濃度に対し直線的に増加する。

(3). 攪拌効果を調べるために，N_2 ガス吹きこみを電解液から上に出して行なった場合と，Hg電極直近で行なった場合を比較したが，そのちがいは見られなかった。従ってここで見られた限界電流は，輸送過程律速の通常の限界電流ではない。

(4). $NaHCO_3$-Na_2CO_3 溶液の pH を変え，定電位での i_c を測定した。$\log i_c$ と pH のプロットは −1.0 の勾配を有する。（図1）

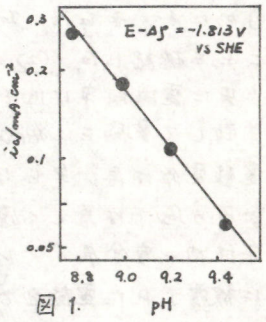


図 1.

(5). 以上より本反応は，先行反応 $HCO_3^- \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} CO_2 + OH^-$ --------①

によって生じた CO_2 が，Hgカソードで還元されると思われる。

そこで電極近傍の反応層で生じた CO_2 が電極まで拡散するとして拡散方程式を解けば，電流密度 i は

$$i = nF\left(v_0 \cdot \bar{C} \cdot D\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 - \frac{C(0)}{\bar{C}}\right) \quad \text{----------②}$$

ここに $v_0 = k_d \cdot a_{HCO_3^-}$ ----------③. $\bar{C}$ は CO_2 の冲合濃度，$C(0)$ は CO_2 の電極面での濃度である。Hg電極での CO_2 の還元速度は，k_r を定数として

$$i = nF k_r \cdot \frac{C(0)}{k_r} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E-\Delta S)\right] = nF\,C(0) \cdot r \quad \text{---------④}$$

$$r \equiv \frac{k_r}{k_r} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E-\Delta S)\right] \quad \text{----------⑤}$$

ただし Henry 則 $C = k \cdot P_{CO_2}$ （k：定数）が成立つとする。

塩液冲合では，反応①は平衡状態にあるから

$$\bar{C} = \frac{k_d}{k_r} \cdot \frac{1}{K_W} \cdot a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} \quad \text{----------⑥}$$ ただし K_W は水のイオン積である。②，④から

$$nF \cdot a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} \cdot \frac{r}{i} = \frac{1}{k_d} \cdot \left(\frac{k_r \cdot K_W}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot r \cdot a_{H^+}^{\frac{1}{2}} + \frac{k_r}{k_d} \cdot K_W \quad \text{-----⑦}$$

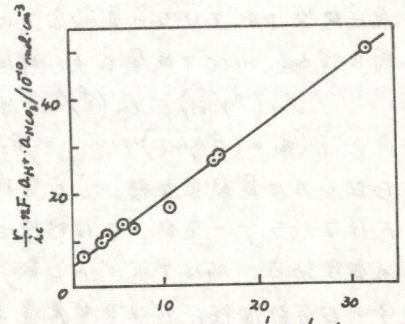


図 2. $a_{H^+}^{\frac{1}{2}} \cdot r/10^{-9}\,mol^{\frac{1}{2}} \cdot cm^{-\frac{1}{2}} \cdot s^{-1}$

r を前報のデータより求め，⑦式左辺を $r \cdot a_{H^+}^{\frac{1}{2}}$ に対してプロットした。（図2）図2の截片の理論値は酸塩基平衡 $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ --------⑧ の平衡定数 K_a から容易に決定でき，$\left(\frac{k_r}{k_d} \cdot K_W\right)_{theor} = \frac{K_a}{k_r} = 4.50 \times 10^{-10}\ mol \cdot cm^{-3}$ となる。一方図2の截片の値は $\left(\frac{k_r}{k_d} \cdot K_W\right)_{obs.} = 4.80 \times 10^{-10}\ mol \cdot cm^{-3}$。両者の一致は良好であり，本モデルの妥当性を示すものと思われる。

1). Y. Hori and S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 660 (1982)

A 204

固体金属電極上での二酸化炭素の電解還元

千葉大学 工学部 ○堀 善夫 鈴木伸

CO_2の電解還元に固体金属電極を用いると，電流効率は次第に低下し，生成するギ酸の濃度は0.01～0.05M程度の一定値を越えることがない。このギ酸生成の飽和濃度は再現性が良くない。また予め飽和濃度相当のギ酸を加えた電解液を用いても，ギ酸濃度の増加が見られる。この点について検討した。

[実験] H型電解槽の両極室をカチオン交換膜で隔離した。電極はInほかの固体金属をポリエステル樹脂に埋め込んで用いた。電極下方から精製したCO_2を吹きこみ，常温で定電流電解を行ない，その間溶液は撹拌した。電解液は$NaHCO_3$, Na_2HPO_4, TEAP水溶液を用いた。予備電解はHgをカソードとして行なった。定性分析はクロモトロプ酸法，定量は過マンガン酸滴定を用いた。

[結果と考察] (1) 実験条件下ではギ酸は分解しないことを熱力学的にも，また Pb, Inほかの金属電極との接触下でも起らないことを確認した。(2) In電極上で電解還元を継続すると，時間と共に電流効率は低下し，電極電位は貴に移行するが，電解を中断して電極を2NHNO$_3$と水とで洗浄すると電流効率は回復し，電極電位は再び卑となる。(図1) (3) 予備電解を行うと電流効率の低下は著しく遅くなる。(4) 以上から，電解液中の微量不純物の重金属イオンが時間と共に電極表面に析出し，重金属に被覆された電極面では水素発生が支配的となり，CO_2は重金属に汚染されていない電極面でのみ還元されると考えると，次式を得る。$HCOO^-$生成量をy，時間をtとすれば，

$$\ln(k_1/k_2) - \ln(k_1/k_2 - y) = k_2 t$$

$$k_1 = (A \cdot i/nF)\cdot\eta, \qquad k_2 = (N_A \cdot \sigma/nF)\cdot i_L$$

ただしAは電極表面積，iは電流密度，nはCO_2還元の電子数，Fはファラデー定数，ηは汚染されていない電極面でのCO_2還元の電流効率，N_Aはアボガドロ数，σは電極に析出した重金属原子の占有断面積，n'は重金属還元の電子数，i_Lは溶液から重金属イオン電析の限界電流である。この式により実験結果を表わせば，図2の如くとなりηと$n'=2$とした時のi_Lが求められる。(5) TEAPを電解液とすると図1のような電流効率の低下や，電極電位の変動は見られない。In電極を用いたとき，TEAP電解液中にCu^{2+}又はFe^{2+}を添加してもCO_2還元の電流効率と電極電位は殆んど経時変化を示さない。CuまたはFeを電極としてTEAP電解液で電解を行うと電流効率は極めて低いことから，TEAPは電極面への重金属析出を抑制する働きがあると思われる。

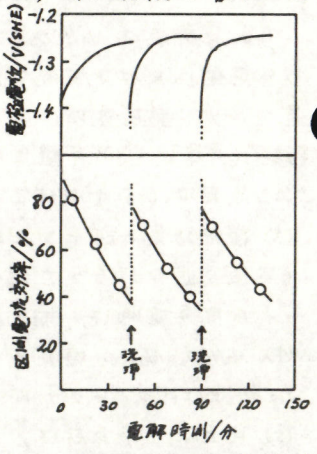


図1. 電極洗浄効果 (In電極)
0.5M Na_2HPO_4 5.5 mA·cm^{-2}

	予備電解 あり	予備電解 なし
η	0.858	0.756
i_L	2.3×10^{-3} A/cm^2	5.7×10^{-3}

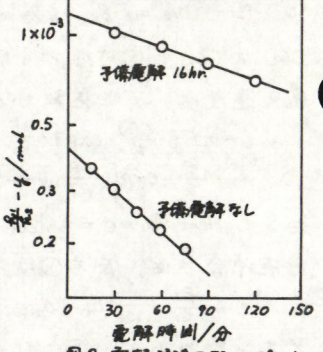


図2. 電極汚染モデルのプロット
0.5M Na_2HPO_4. In電極 5.5 mA/cm^2

A 205

SPE膜電極によるCOの電解

北大　理　　喜多 英明，°中島 弘司
〃　触研　　荒又 明子

1．固体高分子電解質（SPE）膜に金属をメッキして膜電極を作成し，燃料電池の観点よりCOを含む各種ガスをそれに吹きつけ，その電気化学的特性を観察した。

2．試験膜にはNafion 315を使用し，還元剤としてNaBH$_4$溶液を用い透過法[1]で数種の金属を無電解メッキした。この膜電極を図1に示すセルにメッキ面を作業極室に向けて組込み，電位走査および定電位電解を行なった。対極は白金黒付白金箔，参照極は可逆水素電極である。対極室，参照極室には1 M $HClO_4$ 溶液を入れ，作業極室にはH_2，N_2，O_2，COなどのガスを通した。実験はすべて室温で行なった。作業極の見かけの面積は6.3cm^{2}である。

3．(1) SPE膜白金電極に各種ガスを吹きつけた時のボルタモグラムを図2に示した。(a) H_2：酸化・還元とも大きな電流が流れ，直線的な挙動を示す。見かけの抵抗は1.4Ωで，膜抵抗と殆んど一致し，反応は$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$である。(b) N_2：還元側ではH_2の場合と一致するが，酸化側では酸素発生に伴う大きな電流が+1.5V付近より流れ始め，直線的になる。抵抗は約1.8Ωと求められる。反応は$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2\uparrow + 2H^+ + 2e^-$である。(c) O_2：還元側において水生成に伴う大きな電流が0.9Vより負の側で流れ，直線的になる。抵抗はおよそ1.8Ωとなり上記(b)の酸化側と同じ結果になり，反応は$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$である。(d) CO：還元側では$H_2$の場合と一致するが酸化側では+0.8V付近よりCOの酸化（$CO + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + 2H^+ + 2e^-$）による大きな電流が流れ始め，直線的に増加する。通常の水溶液中の酸化では，COの溶解度が小さく，還元電流に限界があるのに対し，膜電極では作業極に溶液を必要としない為上記の様な大電流が流れる。このことは燃料電池の観点から甚だ都合が良い。

3．(2) COの定電位電解の結果を図3に示した。酸化側ではN_2の場合に比べ，COの酸化による定常電流が大きく増加しているのに対し，還元側ではCOによる電極触媒の被毒作用が観測される。

(1) 竹中啓恭，鳥養栄一，公開特許公報 昭55－38934.

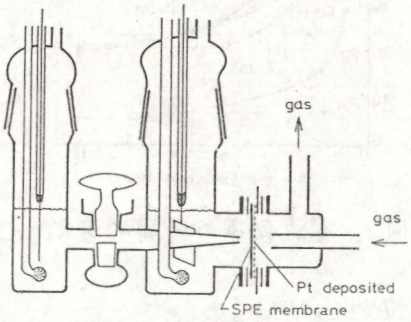


図1

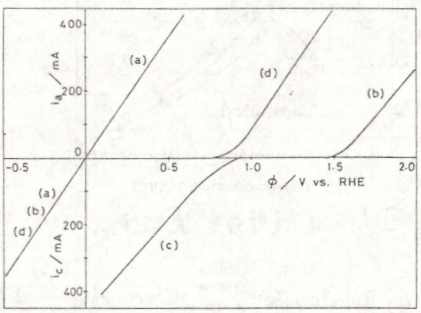


図2

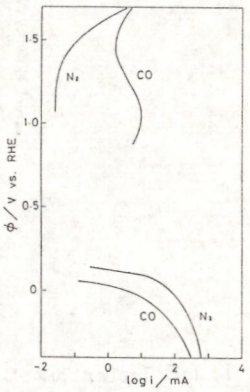


図3

A 206

炭酸水素イオンの電解還元 (II)
種々の金属電極上での ギ酸生成

鳥取大学 工学部　°内田裕之，中本和幸，岩井順一，岩原弘育

1. 目的　近年、CO_2 ガスを電解還元して有用な有機化合物を得る研究が数多くなされているが、電解還元時の活性種は　分子状 CO_2 であり、HCO_3^- 及び CO_3^{2-} ではないと報告されて以来[1]、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。

演者らは先に、従来不活性とされていた炭酸水素イオンの電解還元について研究し、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することを報告した[2]。

本研究では、Pb, Sn, Sn-Hg, Cu-Hg 電極上での、炭酸水素イオンの電解還元を試み、いずれの場合にも　ギ酸生成を確認したので、これについて報告する。

2. 実験　Pyrex製電解セルを用い、カソードには、電解研摩または、その後アマルガム化した各種金属板（面積5~6 cm^2）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　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及び ^1H NMR, GC-MSにより定性分析し、過マンガン酸逆滴定法により定量した。

3. 結果　2M $KHCO_3$ を電解液として、定電流密度で電解を行うと、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の関係を図1に示した。電流効率は前報[2]の Hg 電極より低かったが、その中でも、Sn 電極が比較的効率が高く、これをアマルガム化するとさらに向上し、1 mA/cm^2 で約50%に達した。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に示したように電極の種類及び電流密度によって異なった。このような効率低下の原因について検討した結果、Pb, Cu-Hg電極では電極の劣化が、また、Sn, Sn-Hg電極では　電極の変化よりもむしろ電解液のpH変化が主な原因であることがわかった。

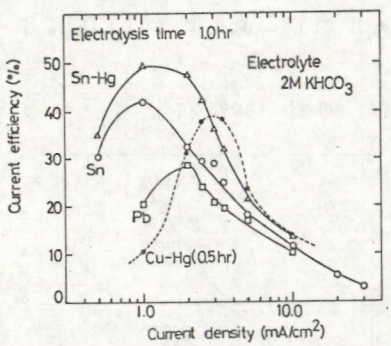


図1　電解時の電流効率

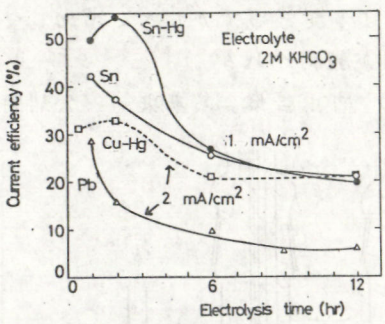


図2. 電流効率の時間的変化

1) T.E. Teeter and P. Van Rysselberghe , J. Chem. Phys., 22, 759 (1954)
2) 岩原弘育，内田裕之，岸上正樹，電気化学協会第48回大会，予稿集P.38 (1981, 横浜)

A 207

有機金属の焼成によって得られた白金ーロジウム合金電極でのギ酸の酸化

東北大学教養部　　柴田茂雄　　角野雅恵

1. 目的　貴金属合金電極は、電極活性の面で電気化学的に非常に興味のあるものである。しかし電極を作製する際、溶解法によって作られたバルクから電極を作ることは線状、あるいは面状いづれの場合も可なりの量の原料を必要とすることから、経済性の面で容易ではない。更に一般に融点が高いことから簡単ではない。我々は、室温で液状をしている有機金属を焼成して合金電極を作ることを試みた。有機金属液体を少量塗布して焼成すると簡単にメタル化することができるという利点から、白金及ロジウムの有機金属液体を混合することによって合金電極を試作し、これを試験電極としてギ酸の酸化を調べた。

2．方法　使用した有機金属はエンゲルハード社製のもので、白金とロジウムの有機金属液を所定の割合でよく混合したものを7mm×7 mm 角のセラミックス板上に塗布し、450° C の温度で分解さそて白金ーロジウム合金電極とした。この電極を、窒素を通じて脱酸素した 0.5 M 硫酸水溶液中で電位掃引法により得た電位ー電流曲線から、Wood 等の報告に従ってロジウム含有率を同定し、また水素吸着の電気量から実表面積を算定した。続いてこの電極を 0.5 M 硫酸＋0.5M ギ酸の電解液中で、電位掃引法により電位ー電流曲線を求めた。掃引速度は 50 mv/s である

3. 結果　白金ーロジウム合金電極を試験電極として 0.5 M 硫酸液中で電位掃引法により酸化還元（0vv ー 1.54 v n．h．d）を繰り辺すとロジウムが溶解して、白金濃度の高い表面へ変化していくことがR．Wood 等によって報告されている。本研究で、0.5 M 硫酸＋0.5 M ギ酸溶液中で酸化還元を繰り返すと、より急速にロジウムが溶解することがわかった。ギ酸中での電位ー電流曲線から得た各電位における電流値を、表面積を考慮して、その電位の活性度としてプロットしたものが右の図である。純白金及び純ロジウム電極においては全般にその活性度は低いが、ロジウム 20 %～30 %濃度の合金電極は高い活性度を示すことがわかった。

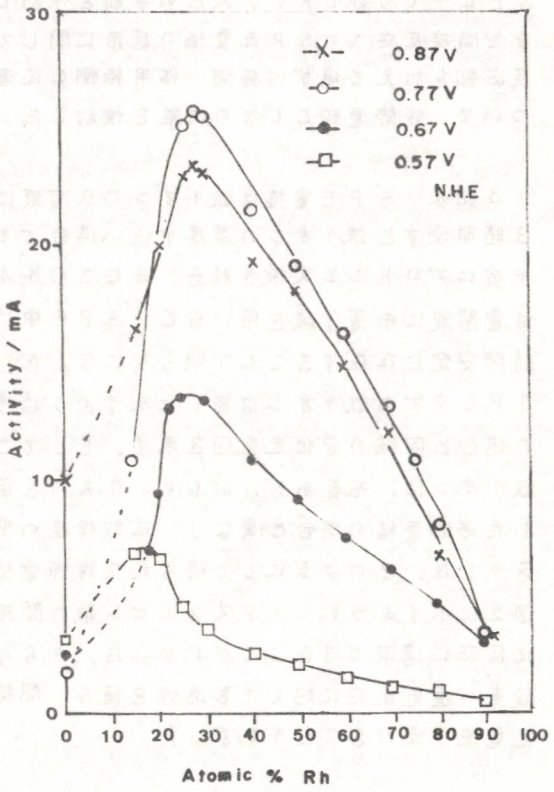


Fig. 1 Dependence of electrocatalitic activity measured potentiostatically for formic acid oxidation on surface composition of Pt—Rh alloy , in 0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH at 25°C.

A 208

SPE電極におけるレドックス系の挙動

京大工学部

小久見善八．吉田直樹．°溝江利え．吉沢四郎

1 目的　SPEと電極金属を結合し一体化したSPE電極は，その構造上電極表面に，高分子被膜が存在する高分子修飾電極と同じ構造を持っている。
したがってSPE電極が修飾電極としての機能を持つことが期待される。
ここではSPEとしてカチオン交換膜であるナフィオンを用い，ナフィオン中にFe^{2+}/Fe^{3+}のレドックス系を保持させ，その挙動を検討した。さらにL-アスコルビン酸の間接酸化，酸素の間接還元への適用を行ない，修飾電極としての可能性を検討した。

2 方法　電極金属には無電解めっきにより析出させた白金，金を用い，SPEには，カチオン交換膜ナフィオンを用いた。ナフィオンに鉄イオンを保持させるのはプロトンとのイオン交換による簡単な方法によった。
電解液に0.025M硫酸を用いて電位走査法によりSPE中での鉄レドックス系の挙動を検討した。また間接反応へのSPE電極の適用に関しては反応物を加える場が対極側，作用極側の両者について，修飾電極としての機能を検討した。

3 結果　SPE電極は鉄イオンの水溶液に約3時間浸すと鉄イオンの濃度が低い場合でも，十分にプロトンと交換される。またこのイオンは電解液に希薄な酸を用いると，SPE中に長時間安定に存在することが明らかになった。
SPE中での鉄イオンは図1に示すように通常の場合と同様の電位走査図を示す。そしてこの鉄イオンは，吸着あるいはレドックス対を固定した修飾電極の場合と異なり，拡散律速の挙動を示した。このようにして得られた修飾電極は図2に示すようにL-アスコルビン酸の間接酸化反応に適用できることがわかった。さらに，酸素の還元反応に対しても活性を持ち，間接還元電流が流れることがわかった。

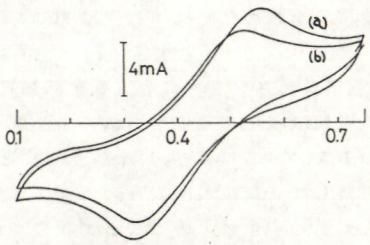


図1　SPE修飾電極の電位走査図
電解液 0.025M 硫酸
走査速度 $10mV \cdot S^{-1}$ vs Ag/AgCl
(a) 1サイクル
(b) 40サイクル

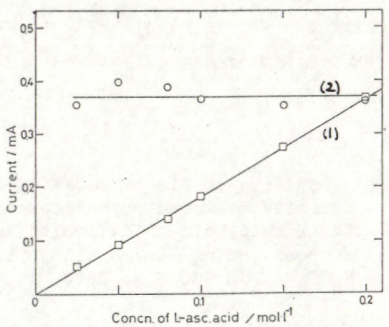


図2　対極側におけるL-アスコルビン酸の酸化電流
(1) 直接酸化電流
(2) 間接酸化電流

A 209

ポリピロール修飾電極の作製とその性質

(熊本大・工) ○谷口 功, 村上哲哉, 高宮則生, 山口博子, 安河内一夫

1. 近年、電導性高分子膜で電極表面を修飾した機能性電極に関する研究が活発に行われている。ポリピロールも、ピロールを電解重合して得られる膜が高い電導性を示すことが明らかになって[1]以来、多くの注目を集めている。本研究では電解重合によって電極表面にポリピロール膜を被覆して得られるポリピロール修飾電極について、その機能の開発の観点から若干の検討を行った。

2. ポリピロール修飾電極は、60 mM ピロールを含む MeCN - 0.1 M Me_4NBF_4 溶液中で 10~20 $\mu A/cm^2$ の電流密度でグラッシーカーボンおよび白金上にポリピロールを電解コートして得た。ポリピロール膜はほぼ4個のピロール環当り1個の BF_4^- が取り込まれた構造になっていることを元素分析、赤外スペクトルの結果から確かめた。

3. グラッシーカーボン(GC)上に約 30 mC/cm^2 の電気量でコートしたポリピロール修飾電極を用いて種々のイオンの濃度による電位応答性を検討した。一価および二価カチオンの中で Cu^{2+} に対しては、10^{-1}~10^{-7} M の濃度範囲で比較的良好なネルンスト応答が認められた(Fig. 1)。この場合、対アニオンを変化させても電位応答に目立った変化がないことから Cu^{2+} に対する応答であると考えられる。裸の GC 電極においても Cu^{2+} 濃度変化に対してある程度の電位応答があるが不安定で直線性にも欠ける。一方、白金上にポリピロールをコートした電極では、電位応答が 10~20 mV/log[Cu^{2+}] と小さい。これは使用した下地電極の大きさ形状等が異ったため表面のポリピロールの膜の状態が異ったためと考えられる。

ポリピロール修飾 GC 電極はまた、pH 2~10 の範囲で pH に対する電位応答を示す(Fig. 2)。しかし本実験で作製した電極では電位勾配は約 -40 mV/pH でネルンスト応答の値より小さくさらに電極作製条件の検討が必要である。この様にまだ問題点が多いがポリピロール修飾電極は作製の容易さ、膜の安定性、高電導性などから今後の検討によっては低インピーダンスのイオンセンサーとしての利用の可能性を有している。

さらに、希釈したニトロ化用混酸で処理したポリピロール修飾電極は、ポリ-p-ニトロスチレン修飾電極[2]と同様、O_2 の還元反応に対する触媒作用も認められた。

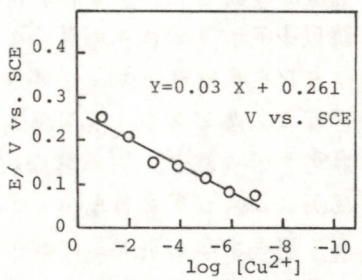


Fig. 1. Nernst response for Cu^{2+}

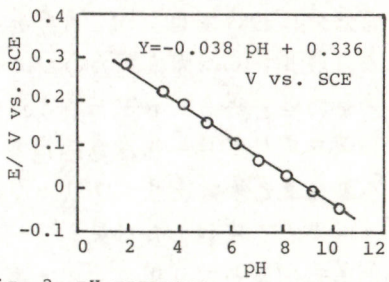


Fig. 2. pH response

References

1) A.F. Diaz and K.K. Kanazawa, J. C. S. Chem. Commn., 1979, 635.

2) M.R. Van Demark and L.L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 100, 3223 (1979).

Isao TANIGUCHI, Tetsuya MURAKAMI, Norio TAKAMIYA, Hiroko YAMAGUCHI, and Kazuo YASUKOUCHI

A 210

合成高分子電極：電解重合ポリピロール膜の電極特性

筑波大学物質工学系　相澤益男，°篠原寛明，渡辺　滋

1．最近、ポリアセチレン，ポリピロールなどのπ電子共役系をもつ合成高分子が新しい電極素材として注目されている。ポリピロールはピロールの電解酸化重合によって調製できるが、電解時にアニオンドーピングが行なわれ、1～100 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ の電導度を示すようになることが報告されている。しかし、ピロールの電解酸化重合特性、およびポリピロールの電極材料としての特性などについてはまだほとんど明らかにされていない。本報においては、ピロールの電解酸化重合特性、ポリピロール膜の電気化学的ドーピング，脱ドーピング特性、およびその電極材料としての特性を明らかにする。

2．あらかじめ酸素除去した種々の濃度のピロールを含む 0.1 M Et_4NClO_4，アセトニトリル溶液中で、Pt電極（$l \fallingdotseq 5\,mm$，$\phi \fallingdotseq 0.5\,mm$）におけるピロールの定電位電解酸化重合によってポリピロール膜を調製した。ポリピロール膜の電気化学的ドーピングおよび脱ドーピングは、0.1 M Et_4NClO_4，アセトニトリル溶液中で行なった。

3．0.1 M Et_4NClO_4，アセトニトリル溶液におけるピロールの酸化波を Fig. 1 に示す。ピロールの酸化波は著しい濃度依存性を示し、たとえば 1 mM ピロールでは約 1.3 V vs. $Ag/AgCl$ に鋭い酸化波、約 1.5 V にブロードな酸化波が認められた。第1波あるいは第2波の電位で定電位電解を行なうと、いずれの電位においてもPt電極表面に黒色のポリピロール膜が生成した。さらに支持電解質の種類，ピロール濃度，H_2O の存在，電解電位などの諸因子がポリピロール膜の生成におよぼす効果についても検討した。

1.5 V 定電解法によって得られたPt表面のポリピロール膜を 0.1 M Et_4NClO_4，アセトニトリル溶液中で、0.5 V vs. $Ag/AgCl$ より正の電位で ClO_4^- ドーピングを行ない、その後負電位方向に電位走査すると脱ドーピングにもとづくカソード電流が得られる。Bu_4NBF_4，アセトニトリル溶液においては、BF_4^- の電気化学的ドーピング，脱ドーピングを行なうことができる。これらの特性を明らかにした。

次にポリピロール膜電極における種々の物質の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーによって検討した結果、フェロセンなどの酸化還元物質がポリピロールと電子授受を行ない得ることが示された。

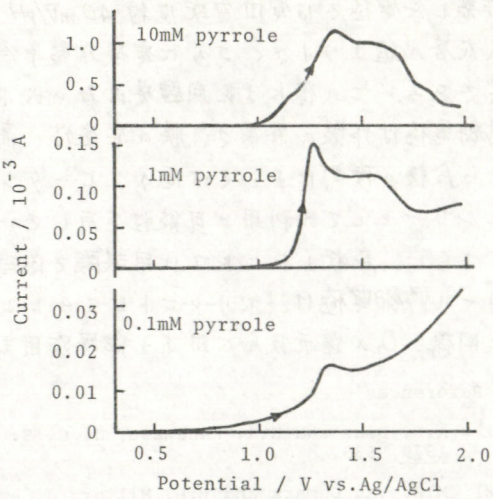


Fig.1 Electrochemical oxidation of pyrrole in 0.1M Et_4NClO_4/CH_3CN on a Pt electrode.

A211

ポリスチレンスルホン酸とカップルさせた電子伝達体の電気化学挙動

横浜国立大学工学部　°小林勝義，仁木克己

（目的）高分子電解質でイオン交換体であるポリスチレンスルホン酸（PSS）と電子伝達体{メチルビオロゲン(MV^{2+})，およびN-メトキシPMS}との錯合体の水溶液中での電気化学挙動については既に報告した。[1] これらの錯合体の研究は生体内の電子伝達体の電気化学挙動のシミュレーションの上で興味があり、また触媒とセンサーの機能を持った酸化還元高分子への応用が期待される。本研究では、MV^{2+}－PSS 錯合体水溶液の粘度、イオン交換性および電極反応の温度、pH依存性について検討し、その電気化学挙動との関連性について報告する。

（方法）平均分子量 25,000、スルホン化度 51.6％のPSS（三菱化成より提供）とMV^{2+}とを種々の割合でリン酸緩衝水溶液とした。電極反応の解析では水銀電極上で各種ポーラログラム、三角波ボルタングラムを測定し、粘度測定はオストワルド粘度計を用い25°Cで行った。カラムイオン交換クロマトグラフィーは強酸性陽イオン交換樹脂（Amberlite CG 120 I型，H型，1.5cm×11cm）を用い、溶離液中のMV^{2+}の定量はUVスペクトルに依った。電極反応の温度、pH依存性を各々20～60°C，リン酸緩衝液pH 4.5～9.2の範囲で調べた。

（結果）リン酸緩衝液 pH 7でのPSS－MV^{2+} 錯合体の電極反応はPSS中に固定されたMV^{2+}の分子数とPSS中に存在するスルホン酸基との比 $[MV^{2+}]/[SO_3^-]_{PSS}$ が 0.25までは吸着挙動のない可逆な一電子過程を示し、同時に還元曲線の解析から $[MV^{2+}]/[SO_3^-]_{PSS}$ の増大につれて限界電流が直線的に増大しかつ $E_{1/2}$ が貴側にシフトする。又パルスポーラログラムのネルンストプロットから得られた反応電子数は約1であり、三角波ボルタングラムのピーク電流は計算値と測定値がよく一致する事からPSS－MV^{2+}錯合体は互いに等価で弱い相互作用を持つ酸化還元活性点を持つと考えられる。[1,2] PSS－リン酸緩衝液の粘度（図1）はMV^{2+}の添加と共に漸減し $[MV^{2+}]/[SO_3^-]_{PSS}$ が0.25付近から粘度の減少割合が小さくなり先の報告[1]とよく対応した。これはMV^{2+}－PSS 錯合体による rigid polymer の形成を示唆する。拡散限界電流の温度依存性より求めた拡散過程の活性化エネルギーは、4.7mM MV^{2+}，0.36mM PSSとの錯合体で各々2.5，3.6 Kcal/molであった。又、MV^{2+}およびMV^{2+}－PSS錯合体の電気化学挙動に対するpH依存性は一部を除きほとんど認められなかった。カラムイオン交換クロマトグラフィーの結果、MV^{2+} およびMV^{2+}－PSS錯合体中のMV^{2+}は、強酸性陽イオン交換樹脂に吸着された。

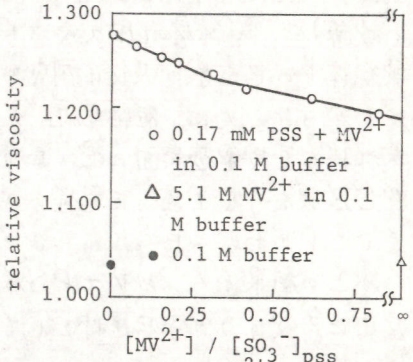


Fig.1 Viscosity of MV^{2+}–PSS complex

（Reference）
1) 小林勝義，仁木克己；*Chemistry letters* 投稿中
2) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, and F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 100, 4248 (1978)

A212　ポリスチレンスルホン酸とカップルさせたメチルビオロゲン固定電極の電極反応および葉緑体電池への応用

横浜国立大学工学部　*東邦大学理学部

○相楽隆正，小林勝義，仁木克己，岡田光正*

1 目的　酸化還元高分子で化学修飾した電極の機能性に注目し，メチルビオロゲン被覆電極が，固定化した電子伝達体として作用することを見出した。

本研究では，ポリスチレンスルホン酸（以下，PSS）にカップルしたメチルビオロゲン（以下，MV^{2+}）を，固体電極上に被覆した電極の挙動と，更に，これに葉緑体を被覆し，この光電気化学的挙動の検討を行なった。

2 実験　MV^{2+}を，平均分子量約7,500のPSSと，当量比；$[MV^{2+}]/[-SO_3^-]=0.27$（1分子のPSSに8.3個のMV^{2+}）でカップルし，炭素電極及びSnO_2 OTE（NESAガラス）上に，ポリビニルアルコール（以下，PVA）を担体として被覆した電極の挙動を，サイクリックボルタンメトリーにより調べた。また，SnO_2 OTE上のMV^{2+}－PSSの被覆膜上に，重ねて葉緑体（*Anabaena Cylindrica cell*）を塗付し，光応答性を調べた。

3 結果　ボルタンメトリー　MV^{2+}－PSS被覆電極のボルタモグラムのピーク電流，ピーク電圧から，膜中のMV^{2+}は拡散律速な電極反応を行うことがわかった。しかし，還元のピーク電位は，Scan rateを大きくするに従って，カソード方向にシフトした。図1は，4.14×10^{-7} mol/cm²のMV^{2+}，スルホン基にして1.53×10^{-6} mol/cm²のPSSをカップルし，PVAと牛血清アルブミンを加えて塗付し，乾燥の後，熱処理した炭素電極のボルタモグラムである。Bは，トリス－NaCl溶液中，Aは，8mMフェリシアン錯体溶液中での測定である。両者の比較から，フェリシアン錯体の還元が，MV^{2+}の還元に共役していることがわかった。

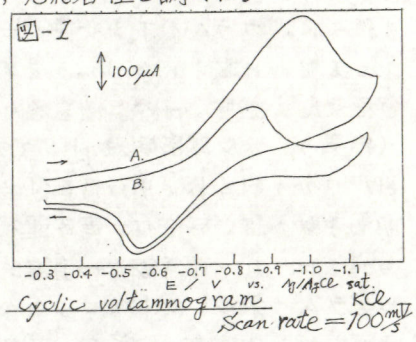


図-1
Cyclic voltammogram
Scan rate = 100 mV/s

光応答性　図2は，SnO_2 OTE上のMV^{2+}－PSS被覆膜上に，更に葉緑体を塗付した電極の作用スペクトル（破線）と，葉緑体のUVスペクトル（実線）である。葉緑体中の色素系の吸収に対応した電流が流れることがわかった。更に，短絡電流，光起電力の測定値から、葉緑体を直接電極表面に塗った電極に比べ，MV^{2+}－PSS膜を介して塗った電極の方が，光増感作用が大きいことがわかった。

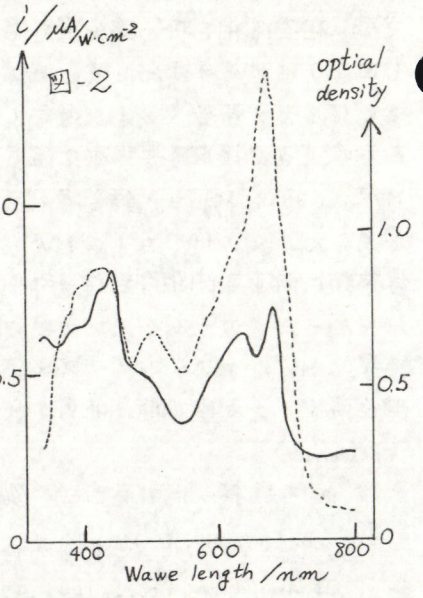


図-2

以上の結果から，MV^{2+}－PSS被覆膜は，酸化還元反応に共役する電子伝達体として作用することが明らかになった。

A 213

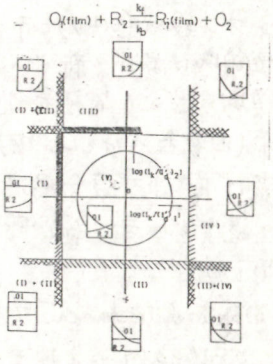
電極被覆膜の電極触媒作用に対する評価

東京農工大学・工学部　○小山昇
東京工業大学・総合理工学研究科　松田博明

1. 目的　高分子被覆電極の電極触媒能を評価するため，いくつかの実際例に基づきながら，回転円板電極を使用して得られる電流－電圧曲線の詳細な解析から，いくつかの酸素分子還元反応に対する電極触媒反応過程を解明した。

2. 実験　電極基体としては，ユニオンカーバイト社のbasal plane pyrolytic graphite（BPG；0.17 cm^2）を用いた。電極被覆膜として次の三種類を使用した。ポリキシリルビオローゲン（PXV）とポリスチレンスルホン酸（PSS）とのコンプレックス膜，PXVとパーフロロスルホン酸であるナフィオンとのコンプレックス膜，およびナフィオン膜中に静電力によって固定したメチルビオローゲン（MV^{2+}）膜を使用した。

3. 結果　膜中での溶存イオン種の濃度分布および膜中における触媒活性種の濃度分布は，定常状態下において，図のように考えることができる。例えば，(I)+(III)の場合は，膜中の触媒活性種のうち溶液との接触面の活性種のみが溶存イオン種の触媒反応に使用されていることを表わす。$Mo(CN)_8^{4-}$や$IrCl_6^{2-}$錯体被覆膜電極のFe^{2+}イオンに対する酸化触媒反応がその例である[1,2]。PXV－PSS被覆膜電極の酸素分子に対する還元触媒反応は，(I)+(II)の場合に相当する反応機構ですすむことがわかった[3]。PXV－PSS被覆膜回転円板電極を使用して得られるボルタモグラムの酸素還元反応に対する半波電位値は，未被覆炭素電極の値と比べ，最大で370 mVも正側であり，酸素の二電子還元反応に対して触媒能を持つ。また限界電流値は両電極から得られた値に差はなく，ビオローゲンのモノカチオンラジカル（$MV^{+\cdot}$）と酸素との間の電子移動反応は，酸素分子の液相からの拡散速度と比べ充分速い。酸素還元反応に対して被覆膜電極で得られる半波電位値と$MV^{2+/+\cdot}$の標準酸化還元電位値との差から，$E_{1/2} = E_f^{\circ\prime} + (RT/F)\ln[1+\{k_f/(k_d)_L\}]$の式を用いて，膜中$MV^{+\cdot}$と酸素との間の標準電子移動反応速度定数をもめることができる。その値は$k_f^{\circ\prime} = 6\times10^8\ cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$であった。PXVとナフィオンおよび$MV^{2+}$とナフィオンとの被覆膜電極においても同様の解析が適用でき，それぞれ9×10^7と$5\times10^7\ cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$という$k_f^{\circ\prime}$の値を得た。ナフィオン被覆膜電極の場合，ボルタモグラムの限界電流値は，電極の回転数を増加させるに従い，未被覆電極のそれと比べ小さくなり，回転数に依存しない表面律速項を反応過程に含むことがわかった。従って，この場合，Levich－Koutecky の逆数プロットにより，電子移動反応速度定数をもめた。こうして，限界電流値の回転数依存性からもめた値は，半波電位値の変化からもめた値と良く一致した。



①. Oyama & Anson, Anal. Chem., 52, 1192-1198 (1980), ②. Oyama, Satoh Matsuda, J. Electroanal. Chem., 115, 149-155 (1980), ③ Oyama et., J. phy. Chem., Submitted

A 214

混合原子価錯体(プルシアンブルー)
(1) その薄膜生長機構

東北大工　°板谷謹悟，内田勇，安宅龍明，外島忍

緒言) 3価の鉄イオン(Fe^{3+})と3価のシアン化鉄イオン($Fe^{III}(CN)_6^{3-}$)を含む混合溶液中で合成されうるPrussian blues (PB) 薄膜中の電子移動反応を種々の観点より検討して来た。[1-4] 一方，上述混合溶液中でのPB電解薄膜生長は，いくつかの点において特異的挙動を示した。例えば，(1)定電流電解中での電極電位は異常に貴である(0.8~0.7 V vs SCE)。[2] (2) PB析出の電流効率は100~130%であり定量的薄膜生長が起る。[1-2] (3)非常に厚い膜(10μm以上)生長が可能である。等々，通常の単純な反応機構では説明出来ない挙動を示す。以上の様な特異的挙動を解明する事を目的としている。

実験) 電極表面の厳しい洗浄は薄膜生長にとって最も重要な点である事を述べているが，電極(Pt, GC, Au)はすべてガラス封入したものであり，SnO_2の場合はストリップそのままを使用した。[2]

結果及び考察)

i) Fe^{3+}-Fe^{III} 混合溶液中のボルタモグラム

Fig. 1には Pt-disk電極上での10mM Fe^{3+}-Fe^{III} (in 0.01M HCl) 中のクロノポテンショメトリーの結果を示す。[2] i_cが50μA/cm²以下では約0.7 Vに電位が固定され，それ以上の電流密度で見られる第2段波(0.4V)を示さない。CV上にも0.8Vから0.4Vの電位領域において新しいwaveを示した。回転デスク上にも同電位領域において，電極表面に析出するPBの量に関係のない一定電流(回転数にほとんど依存しない)が観測された。又，この一定電流はFe^{3+}-Fe^{III}混合溶液中で生成される1-1錯体($Fe^{3+}\cdots Fe^{III}(CN)_6^{3-}$)の濃度の一乗，free Fe^{3+}イオン濃度の1/3乗に比例している事が明らかになった。

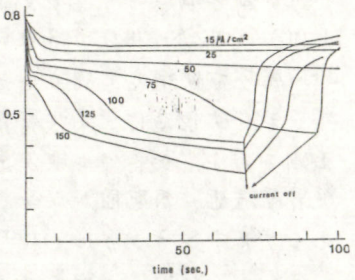


Fig. 1. 10mM Fe^{3+}-Fe^{III} 溶液中のクロノポテンショグラム。[3]

ii) Spectroelectrochemical な検討。

0.8V~0.4Vに出現する新しい還元波によってPB析出が定量的に起る事をin situな吸収スペクトル(SnO_2使用)測定によって示す事が出来た。さらにPB/SnO_2上で無電解により"ある種"の析出が起る事を示す。これがPBではなく，その酸化体(Prussian brown)である事もin situにより判明した。以上よりPB電解析出機構は，電極表面上のPBを化学的にFe^{3+}-Fe^{III}溶液が酸化して新しいPBを析出するという機構がオーに起り，電流は化学反応によって生成したPrussian brownの還元電流であると考えた。

$$PB(\text{on electrode}) + Fe^{3+}\cdots Fe^{III}(CN)_6^{3-} + \tfrac{1}{3}Fe^{3+} \longrightarrow \text{Prussian brown-PB} \quad \cdots(1)$$
$$+ e^- (1\text{電子})$$

文献) [1] K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, S. Toshima, J. Appl. phys., 53, 804 (1982). [2] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, J. Am. Chem. Soc., in press. [3] K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima, J. phys. Chem., accepted. [4] 板谷，内田，外島，"化学"，7月号予定

A 215

混合原子価錯体（プルシアンブルー類似体）（2）そのエレクトロクロミズム特性

°安宅龍明，板谷謹悟，内田勇，外島忍
（東北大学工学部）

〔目的〕 前回，プルシアンブルー（$Fe^{3+}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$）修飾電極は良好なエレクトロクロミズム特性を示すことを報告した。[1] 今回は，プルシアンブルー類似体である下記2つの化合物も同様に薄膜にすることができ，エレクトロクロミズム特性を示すことを報告する。

$Fe^{3+}_4[Ru^{II}(CN)_6]_3$ ：ルテニウム紫（以下RPと略す。）
$Fe^{3+}_4[Os^{II}(CN)_6]_3$ ：（以下OPと略す。）

〔方法〕 プルシアンブルー修飾電極と同様に，$[M^{III}(CN)_6]^{3-}$（$M^{III}=Ru^{III}$ or Os^{III}）とFe^{3+}イオンとを含む溶液に，白金電極またはSnO_2透明電極を浸漬し，これら電極を定電流電解法により陰分極し，プルシアンブルー修飾電極を得る。 得られた電極について，サイクリックボルタンメトリーと吸収スペクトルの測定を行った。

〔結果〕 白金電極に修飾したプルシアンブルーおよびその類似体のサイクリックボルタモグラムをFig. 1に示す。 どの修飾電極においても0.2 V vs. SCE付近にほぼ対称に酸化還元ピークがあり，この部分は，高スピン側の鉄イオンの酸化還元に基づくものである。[1] この部分を第一波と称すれば，0.8 ～ 1.0 V vs. SCE付近に見られる第二波は，シアノ基の窒素側に結合した鉄，ルテニウムおよびオスミウムイオンの酸化還元に基づくものであり，各々ピークの出現位置が異なっている。 また，プルシアンブルーと同様に，0.6 ↔ −0.2 V vs. SCEの定電位パルス駆動で，RPとOP修飾電極は，5 mC/cm² 程度の電荷密度のとき，50 ms 以下の応答および10^4サイクル以上の寿命が得られた。

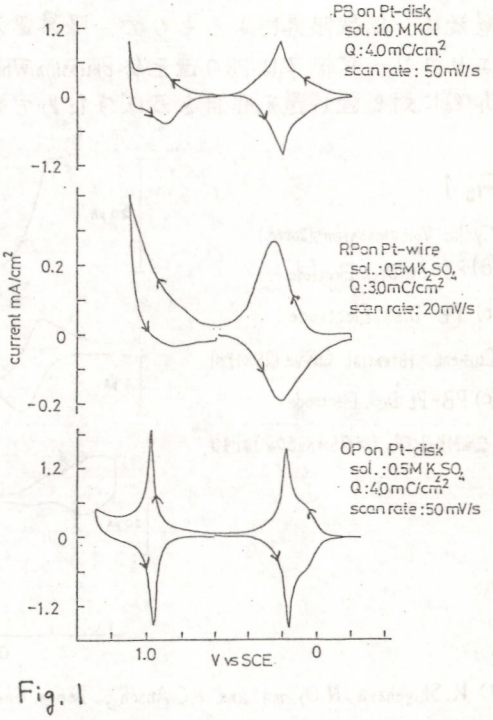


Fig. 1

SnO_2電極上に修飾したプルシアンブルー類似体は，Table 1に示すような吸収ピークを持つ。詳細は当日報告する。

Table 1

	0.6 V 分極時		−0.2 V 分極時
	吸収ピーク	色調	
PB	710 nm	青	可視領域にほとんど吸収なし（透明）。
RP	550	紫	
OP	560	紫	

(1) '81 秋季大会予稿集 P9 ～ 11.

A 216

混合原子価錯体－Prussian Blue(PB)－修飾電極上でのRedox反応

東北大学 工学部

°正司信義，板谷謹悟，内田勇，外島忍

【目的】redox polymer修飾電極のmediation reactionの解析法としてRDEがある[1]。筆者らは，$IrCl_6^{2-}$等のredox剤を含む溶液中でハイスピンFe^{3+}，ロースピンFe^{II} 2種のredox Centerを持つ混合原子価錯体－Prussian Blue (PB)－修飾電極のmediation reactionをRDEを用い調べた[2]。

【方法】PB修飾電極は，20mM $FeCl_3$(pH2.0)と20mM $K_3Fe(CN)_6$ (pH2.0)との等量混合溶液中で，Pt，GC－Disk電極を定電流下(10~20μA/cm²)で還元(5~10mc/cm²)することにより得られる。電極は電解後0.01M HClで洗浄した後，1M KCl (pH4.0)中で電極が安定するまでPotential Scan (+0.6V ~ −0.2V vs SCE)を行う。$IrCl_6^{2-}$溶液は2mM K_2IrCl_6 (in 0.5M K_2SO_4) pH4.0を用いた。

【結果】$IrCl_6^{2-}$溶液中でのPt及びPB修飾Pt電極のサイクリックボルタモグラム，RDEを用いたPB修飾Pt電極のCurrent－Potential CurveをFig.1に示す。PB修飾Pt電極での$IrCl_6^{2-}$の還元波($E_{1/2}$ = 0.78V)はPBの酸化波(0.9V)と重なって現われる。又PBの還元が始まる0.4V付近には肩が見られる。一方RDEではディスク電流i_Dは0.8Vから観測され，0.6V~0.45Vでは限界値に達する。その後PBの還元が始まる0.4Vからi_Dは増加し，0.3Vで再び限界値に達する。このときの限界電流値はベアーPt電極の値とほぼ同じである。0.6V~0.45Vでの限界電流はPB膜中のredox Center Fe^{II}と溶液中の$IrCl_6^{2-}$との電子移動反応律速によるものであり(Fig.2a)このことは限界電流の回転数依存性がKoutecky-Levich式に従うことからも支持される。0.3Vからの限界電流は，拡散限界によるもので，限界電流の回転数依存性はLevichの式に従う。これは0.45Vよりカソード側ではPBの還元体Prussian Whiteが生成し，redox CenterがFe^{II}，Fe^{2+}の2種類になり$IrCl_6^{2-}$に対し強い還元作用を及ぼすためである(Fig.2b)。

Fig. 1

Cyclic Voltammograms(20mV/s)

(a) PB-Pt Disk Electrode

(b) Pt Disk Electrode

Current - Potential Curve (2500rpm)

(c) PB-Pt Disk Electrode

2mM K_2IrCl_6 (in 0.5M K_2SO_4) pH4.0

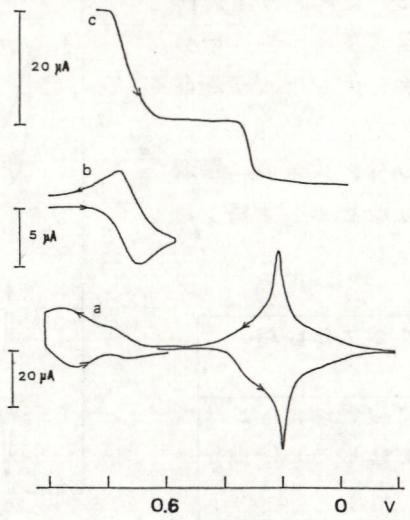
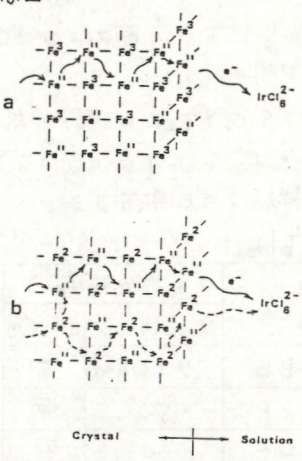


Fig. 2



1) K. Shigehara, N. Oyama and F.C. Anson, Inorg. Chem., 1981, 20, 518-522

2) Kingo Itaya, Isamu Uchida and Shinobu Toshima, J. of Phys. Chem. (accepted)

A 217

チトクロムC₃の酸化還元電位におよぼす温度およびpHの影響

°平田 功，小林勝義，仁木克己（横浜国立大学工学部）
八木達彦（静岡大学教育学部），井口洋夫（分子科学研究所）

（目的） 硫酸還元菌Miyazakiから抽出されたヘムタンパク質であるチトクロムC₃は，硫酸還元菌体内の呼吸系において電子伝達体として働く。電気化学的には水銀電極表面上で可逆的に4段階の電子授受反応を行なうという特異な性質を示す。構造は107個のアミノ酸からなるペプチド鎖の中に -cys-A-B-cys-と -cys-C-D-E-F-cys- の2つの型のアミノ酸配列がそれぞれ2個づつ存在し，4個のヘムに対しシスティン中のイオウ原子がヘムのポルフィリン環にチオエーテル結合をしている。また，ヘム中の鉄原子の第5位および第6位にペプチド鎖中のヒスチジンがそれぞれ配位している。本研究ではチトクロムC₃の4段階の酸化還元反応のそれぞれの酸化還元電位の温度およびpH依存性を測定し考察を行なった。

（実験） 試料のチトクロムC₃をpH 4.38，6.94，9.01の0.03Mリン酸緩衝溶液にそれぞれ 1×10^{-4} M程度の濃度になるように溶かし，0～60°Cの温度範囲で5°Cごとに銀-塩化銀電極を参照電極としてノーマルパルスポーラログラフィー，微分パルスポーラログラフィーを行なった。1個の電子の可逆的な移動が連続的にn回（チトクロムC₃の場合はn=4）行なわれる多段階の酸化還元反応についての電位と電流の関係の理論式に，微分パルスポーラログラムのデータを代入し最小2乗法を用いてそれぞれの酸化還元電位を求定した。

（結果） pH 6.94における4つの酸化還元電位の温度依存性の測定結果をFig.1に示した。室温付近の10～20°Cの間で4つの酸化還元電位の間隔が最も小さくなり，温度が高くなると電位は卑方向に変化していく傾向が見られる。この傾向は他のpHについても同様であった。最も貴な電位から E_1，E_2，E_3，E_4 で4つの酸化還元電位を表わすと，それぞれの温度で E_1-E_3 と E_2-E_4 の値が大きな違いを示していないことがわかる。また，5°C，25°C，50°Cでの酸化還元電位のpH依存性の測定結果をFig.2に示した。これからはpH 7付近での酸化還元電位が他のpH域に比べて最も卑であることがわかった。pHによって鉄原子の第5位および第6位の配位子は変化をするが，このことが酸化還元電位のpH依存性に反映することが期待される。この測定結果はそれに対応していると思われる。

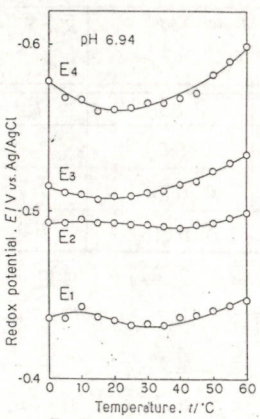


Fig.1

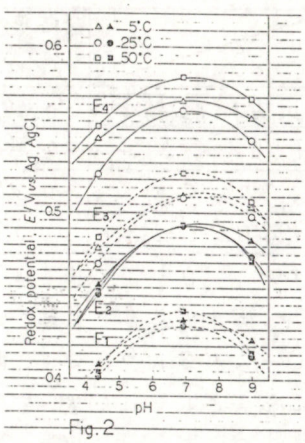


Fig.2

A218

金ミニグリッド電極上におけるチトクロム電子伝達体の電気化学的挙動

丹羽一明．小林勝義．仁木克己（横浜国立大学工学部）
八木達彦（静岡大学教育学部）

（目的） 硫酸還元菌は，嫌気的条件下でSO_4^{2-}，SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$などを還元して生育に必要なエネルギーを得ることができる．硫酸還元菌宮崎には，電子伝達体チトクロムとして，チトクロムC_3，チトクロムC－553，高分子量チトクロムの3種類が見い出されている．本研究では，それらのうち，チトクロムC_3，チトクロムC－553の酸化・還元電位を光透過性電極（OTTLE）を用いて測定を行なった．

（方法） 金のミニ・グリッドを2枚のガラスではさみ，これを作用電極として用いた．また，厚さ0.01cmのテフロン・テープをスペーサーとして用いて，ここに電解用薄層セルを形成した．このセルをテフロン容器上に置いた．溶液は，テフロン容器に入れ，毛細管現象により，薄層セル中へ浸透していった．そして，補助電極と参照電極は，テフロン容器内の溶液中に浸した．これが，OTTLEの概略である．測定は，このセルに電位をかけ，溶液を十分電解し，平衡に達した後，その電位における，還元体（酸化体）の平衡濃度を可視吸収スペクトルにより測定した．なお，光のパスは金のミニグリッド中を通る様設計されてある．また，OTTLE全体を箱の中に置き，この箱へアルゴンガスを通気し，アルゴン雰囲気とした．そして，各平衡電位における酸化・還元体の比を$\log$プロットした．測定試料には，さらにOTTLEの試験として，フェリ・フェロシアン錯体を用い，チトクロムCも測定した．

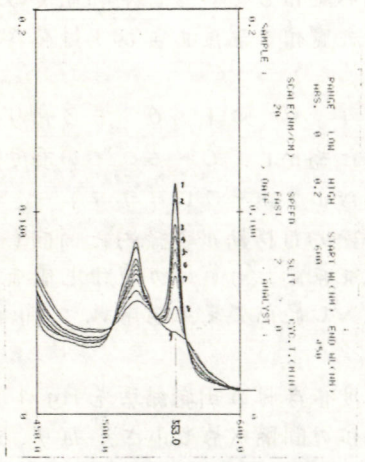


Fig. 1 200μM チトクロムC-553，0.1M NaCl，0.1M 4,4'-ビピリジン，0.1M リン酸バッファー
1) −490 2) −210 3) −190 4) −180
5) −170 6) −160 7) −150 8) −130
9) 150 mV v.s. SHE 加電圧
可視吸収スペクトル．

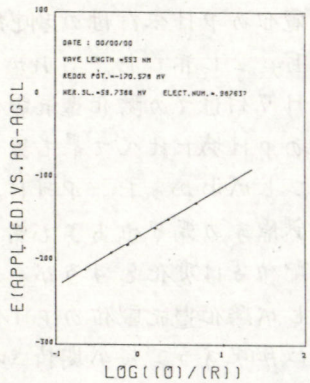


Fig. 2 Fig 1のスペクトルより 加電圧を$\log([O]/[R])$に対してプロット

（結果）

	酸化・還元電位 E'/V v.s. NHE	Nernst Slop RT/nF /V	反応電子数 n
フェリ・フェロシアン錯体	0.443	0.056	1.1
チトクロム C	0.250	0.059	1.0
チトクロム C_3	−0.304	0.082	0.7
チトクロム C-553	0.027	0.060	1.0

フェリ・フェロシアン錯体は，文献値（0.448V）に近い値を得られ，実用的装置であることが確認された．また，チトクロムC－553については，酸化・還元電位は，−0.260Vと報告されていたが，生体機能の点から負方向に過ぎると思われていた．この値は，妥当な値であると思われる．

A 219

金電極におけるクロロペンタアンミンコバルト(Ⅲ)の電極反応速度論的パラメーターの測定

東北大学教養部，長岡技術科学大学工学部
柴田茂雄，山田明丈，角野雅恵

種々のウェルナー型コバルト(Ⅲ)錯体が合成され，滴下水銀電極においてその電極反応が研究されている。しかしながら，Co(Ⅲ)錯体は比較的正の電位領域で還元されるものが多いので，水銀電極での研究は水銀の溶出波にさえぎられ限界がある。本研究のクロロペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯イオンも水銀電極では，次のようなECE機構で進行することが報告されている。[1]

$$[CoCl(NH_3)_5]^{2+} + e \longrightarrow [CoCl(NH_3)_5]^{+} \quad (1)$$

$$[CoCl(NH_3)_5]^{+} + 6\,H_3O^{+} \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^{-} + 5\,NH_4^{+} \quad (2)$$

$$Cl^{-} + Hg \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,Hg_2Cl_2 + e \quad (3)$$

他方，貴金属電極は水素および酸素発生電位の間で不活性電極として働くことが知られている。特に，金電極は水素の吸着が少ないため他の貴金属電極にくらべて二重層電位領域が広いという特徴がある。演者らは$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$錯イオンが金電極のこの電位領域で還元されることを見出したので，この錯イオンの3価から2価への電極反応の速度論的パラメータについて報告する。

高純度金線（純度99.999%）を水素炎処理した後ガラス管に樹脂で封入した平面電極を用いた。電極は、測定直前に0.1 M $HClO_4$ + 0.1 M $NaCl_4$溶液で0.4 Vから+1.1 V(NHE)の間でサイクリックに掃引し活性化を行なった。溶液は3回蒸溜した蒸溜水で調製しできるだけ界面活性剤の混入をさけるようにした。測定は，5，15，25，35および45℃において行ないポテンショスタットを用いて電流－時間曲線を測定し，一定時間における電流－電位の関係を常法に従って解析した。[2] いずれの温度においても電流－電位曲線に対する通常のlog-plotは直線となったが，その傾斜は可逆1電子還元に対するものよりはるかに大きく，電極反応は非可逆であることが判った。活性化処理した電極での電流－時間曲線の再現性は良好であった。得られた電極反応の速度論的パラメータを表に示す。k_c°はSCEの零電位における還元過程の速度定数である。転移係数は0.5近傍の値をとっており，温度によって大きく変化しなかった。電子移動過程の活性化エネルギーは19 kcal/molであり，拡散の活性化エネルギーは4.5 kcal/molであった。電子移動過程の活性化エネルギーは水銀電極における他のコバルト(Ⅲ)－アンミン錯体の活性化エネルギーよりも大きいが，これは電極との活性錯合体の違いによるものと考えられる。

Kinetic parameters of the electrode reaction of one-electron reduction of $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ obtained on activated Au electrodes in 0.1M $HClO_4$ + 0.1M $NaClO_4$

T	k_c°	D	α	$E_{\frac{1}{2}}$
℃	10^2 cm s^{-1}	10^{-6} cm^2 s^{-1}		V vs. SCE
5	0.12	5.19	0.50	0.338
15	0.52	6.88	0.53	0.395
25	1.3	9.13	0.56	0.427
35	4.0	11.7	0.58	0.464
45	8.5	14.4	0.58	0.536

1) A. Yamada, T. Yoshikuni, Y. Kato, N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 942 (1980).
2) A. Yamada, N. Tanaka, Anal. Chem., 45, 167 (1973).

A 220

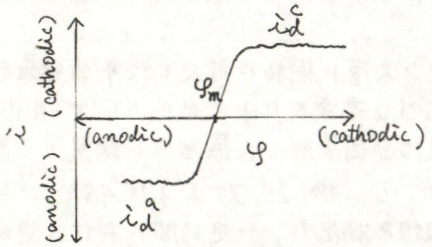
アルカリ溶液中の銀上における H_2O_2 の電気化学的挙動

北海道教育大釧路分校　本多正彦
北大　触媒研究所　小寺琢朗
北大　理学部　喜多英明

1. 目的：アルカリ溶液中での銀上の酸素還元反応では，H_2O_2 を生ずる 2 電子過程と水まで直接還元される 4 電子過程の二つの反応経路があると報告されている。したがって標題の反応機構を求めることは酸素電極反応の詳細を知るのに必要である。他方標題の反応については化学的経路（接触分解）を含むとするものと，電気化学的機構のみから構成されているとする報告がある。本報告は標題について求め，その機構を求めるのを目的とする。

2. 方法：試験電極には Ag 線（表面積 0.1～0.3 cm^2，純度 99.99%），対極に白金箔（ca. 2 cm^2）参照電極に水銀—酸化水銀電極を用い，10^{-3}～1 N KOH（濃度の薄いときは $NaClO_4$ を加えた）の 10^{-3}～0.3 M H_2O_2 溶液を一定流速（ca. 600 ml min^{-1}）の精製 N_2 ガスで攪拌しながら連続三角波の電位走査法により電流—電位の定常曲線を求めた。此の定常曲線の溶液組成依存性を求め，これを解析した。

3. 結果：電極自身の酸化が無視できる電位領域にては下図に示すような電流—電位定常曲線が得られた。静止電位 φ_m の附近では比較的長い直線の i—φ 関係を示し，cathodic 側及び anodic 側に Tafel 直線は得られなかった。φ_m より電位が離れると cathodic 側，anodic 側ともに限界電流が表れ，それの大きさは溶液の攪拌が大きい程大であった。(1) cathodic 限界電流密度 i_d^c は $[KOH]$ 及び $[NaClO_4]$ に無関係に次式で表される。$i_d^c / A\,cm^{-2} = 1.0\,[H_2O_2]_T / M$，ここに $[H_2O_2]_T$ は H_2O_2 の全濃度を表わす。(2) anodic 限界電流密度 i_d^a は ① $[H_2O_2]_T \leqq [KOH]$ のとき，$i_d^a = i_d^c$，② $[H_2O_2]_T > [KOH]$ のとき，$[H_2O_2]_T$ と $[NaClO_4]$ に無関係に，$i_d^a / A\,cm^{-2} = 1.0\,[KOH]/M$，(3) φ_m は $[H_2O_2]_T$ 及び $[NaClO_4]$ に無関係に，$\varphi_m / V = 0.126 - 0.060 \log\{[KOH]/M\}$，（但し $[H_2O_2]_T \leqq [KOH]$ のとき）の関係があった。(4) 反応抵抗については $[H_2O_2]_T \leqq [KOH]$ のとき $[KOH]$ と $[NaClO_4]$ に関係なく，$\log\{(\partial\varphi/\partial i)_{\varphi=\varphi_m} / \Omega cm^2\} = -1.26 - \log\{[H_2O_2]_T/M\}$ の関係がある



図，電流—電位定常曲線模式図

4. 考察：次の機構により実験結果を説明することができる。先ず溶液内部と同じく電極表面上においては電極反応に関係なく，$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons HO_2^- + H_2O$ の平衡が成立している。anodic 反応は HO_2^- イオンが酸化される反応であり，全反応は $HO_2^- + OH^- \longrightarrow O_2 + H_2O + 2e^-$ であり，その構成素反応は，$HO_2^- \overset{r}{\longrightarrow} HO_2(a) + e^-$，$HO_2(a) + OH^- \longrightarrow O_2 + H_2O + e^-$ である。ここに $\overset{r}{\longrightarrow}$ は律速段階を，(a) は吸着状態を示す。cathodic 反応は H_2O_2 分子が還元される反応であって，全反応は $H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$ であり，それの構成素反応は $H_2O_2 + e^- \overset{r}{\longrightarrow} OH(a) + OH^-$，$OH(a) + e^- \longrightarrow OH^-$ である。又，此の機構に基づき実測値を検討すると混成電流は相当大きく，静止電位に電極があるときでも電極表面には H_2O_2 の濃度分極が存在するとせねばならない。

A 221

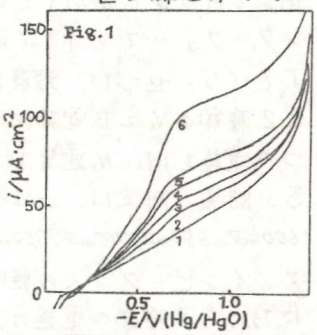
炭素電極上の酸素還元反応に与えるヘミンの影響

日本女子大学，早稲田大学理工学部
中村節子，°中村美知子，関 寛，逢坂哲弥

1．目的　ヘムの酸化型塩酸塩であるヘミンの水銀電極界面での基礎的な電気化学的挙動について報告した[1]が，本報告では，このヘミンのアルカリ溶液中での炭素電極上における酸素還元反応におよぼす影響について検討した。

2．方法　RRDE法を利用し，ディスク極にはパイロリティック，グラッシー，及びアモロファスカーボンを，リング極には白金を使用した。ヘミンは市販品をそのまま用い，測定溶液に溶解した場合，及び濃厚溶液にカーボン極を浸してヘミン吸着層を形成させた場合について検討した。測定溶液は0．2MKOH水溶液，対極は白金，参照極は同一溶液Hg/HgOを使用し，室温にて測定を行った。

3．結果　Fig.1は窒素雰囲気中，RDEカーボン上でのヘミンのi～E曲線を示している。ここではヘミンの濃度に依存した還元電流が見られるが，これはDME上での－0．65V付近より見られるヘミンからヘムへの還元電流に相当している。Fig.2にヘミンが酸素還元反応におよぼす影響をRRDE法により検討した結果を示す。酸素還元反応はカーボン電極上では一段波を示しているが，その限界電流値は白金極で見られる4電子反応（$O_2 \xrightarrow{4e} OH^-$）の半分であるため，この還元電流は酸素から過酸化水素への2電子反応（$O_2 \xrightarrow{2e} HO_2^-$）であることがわかる。これはリング電流が限界電流を示すことからも支持される。一方，ヘミンが溶液中に存在する場合には，酸素還元反応の限界電流値はヘミンが共存しない場合のほぼ2倍の値になっており，またヘミンの低濃度溶液（1.996×10^{-5}M）では2段波を示している。このことよりヘミンは炭素ディスク上で形成される過酸化物をさらに還元し（$HO_2^- \xrightarrow{2e} OH^-$）全体として4電子反応を起こさせていると考えられる。またヘミンが低濃度（1.996×10^{-5}M）である場合のリング電流の形は，ディスク電流の2段目の立ち上がりの電位でピークを示しディスク電流の限界電流を示す電位域ではほぼ0となっている。このことからも反応は過酸化物から完全にOH^-にまで進んでいることが明らかであろう。ヘミンをカーボンに吸着させた場合も溶解した場合と類似した結果を示した。またこのヘミンの触媒作用の起こる電位ではヘミンはヘムに還元しており，このヘムが触媒作用を示すと考えられる。



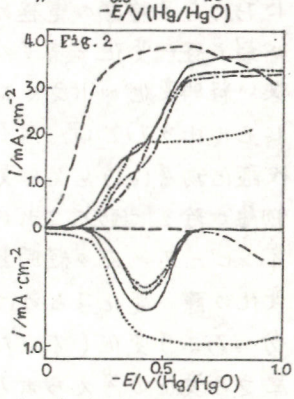


Fig.1　Current-potential curves of hemin on glassy-carbon RDE in 0.2 M KOH at N_2 atmosphere. Rotation speed: 1500rpm, 1: KOH without hemin, 2: 3.98×10^{-5}M, 3: 1.48×10^{-4}M, 4: 2.91×10^{-4}M, 5: 4.76×10^{-4}M, 6: 1.07×10^{-3}M hemin

Fig.2　Effect of hemin in the reduction of oxygen on C-Pt RRDE in 0.2 M KOH at O_2 atmosphere. Rotation speed: 960rpm, (···): KOH without hemin, (-·-): 1.996×10^{-5}M, (-··-): $1.996\times5\times10^{-5}$M hemin, (——): hemin adsorbed on electrode, (– –): KOH without hemin on Pt-Pt

[1] 逢坂他，電気化学，49，642　(1981)

A 222

ニッケルおよびニッケルホウ化物の酸素発生反応の経時的変化過程へのFFTインピーダンス法の適用

早稲田大学 理工学部 逢坂哲弥，直井勝彦，永瀬幸雄，°笠間友博

1．目的 FFTインピーダンス法によると周波数依存性の迅速測定が可能となるが，その代表例として，ニッケル電極の酸素発生反応の経時変化を伴う電極反応インピーダンスの周波数依存性を報告した。[1] 今回は，インピーダンスの経時変化の測定を酸素発生反応に活性を示すニッケルホウ素[2]及びニッケル電極についての酸素発生反応に対して行ない，その結果と活性について比較検討を行うことを目的とした。

2．方法 FFTを用いた周波数解析は，短時間で時間領域測定データを周波数領域に換えることができるが，我々は，すでに平均化を最小限に押さえ多重化の利点を十分に利用できる装置を組み立て迅速測定を行う事に成功している。[3] 装置は，ミニコンをDMAインターフェースを介して高応答ポテントスタットと接続している。セルは，溶液として1NKOH，電極はNi電極と2種類のNixB電極(モル比 Ni:B=3:1及び20:1)の合計3つの電極を用いN2通気下で測定を行った。

3．結果 測定は，−1.22Vで5分間カソード処理をして，600mV，650mV，700mV，750mVの酸素発生時の各電位に設定して，インピーダンスの経時変化を測定した。図1〜3は700mVにおける3種類の電極の測定結果である。インピーダンスが最も経時変化を増すのは，Ni電極でB含有量が増えるに従い経時変化が小さくなっている。これは，NixB電極特にモル比3:1)では，すぐに安定な酸化物が形成されてその後酸化物層はほとんど変化してないが，Ni電極では，酸化物層が除々に形成されかつ酸化物層が変質し，その過程がインピーダンスの経時変化となっている。Ni電極での経時変化の際，変化するのは主として反応抵抗であり，容量成分はあまり変化していない。この結果Niでは，酸化物層の厚さの変化も考えられるが，容量にそれ程変化がみられないことから，ある程度の酸化物層が形成されるとその後は層自身が変化し，例えばNiの高次酸化物層へ変化するため反応抵抗のみが増大すると思われる。一方NixBでは，このように低い電位から酸化物が安定に存在するため酸素発生反応の活性を与えていると考えられる。

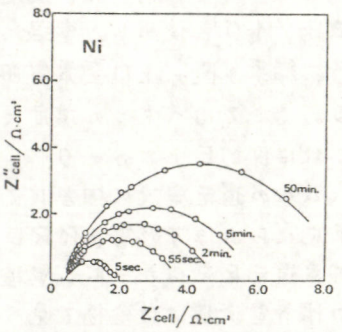


Fig.1 Time variation of oxygen evolution reaction on Ni at 0.7V(Hg/HgO).

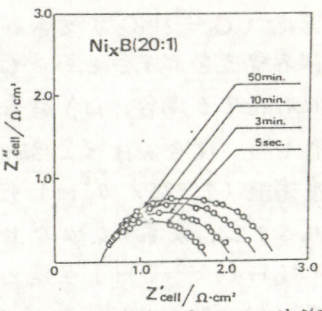


Fig.2 Time variation of oxygen evolution reaction on NixB(20:1) at 0.7V(Hg/HgO).

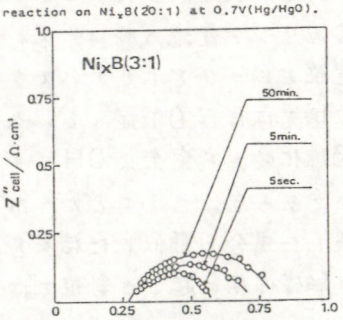


Fig.3 Time variation of oxygen evolution reaction on NixB(3:1) at 0.7V(Hg/HgO).

1)逢坂直井永瀬.電化，50，205(1982) 2) T.Osaka, H.Ishibashi, T.Endo, T.Yoshida Electrochim. Acta. 26, 339 (1981) 3) T.Osaka, K.Naoi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 36 (1982)

A 223

コバルト系ホウ化物上の酸素発生反応

早稲田大学理工学部
逢坂哲弥，岩瀬嘉男，市野敏弘，鍛代貴志

〈1.目的〉非貴金属系材料として酸素発生反応に高い活性を示すコバルト及びコバルト系ホウ化物に注目し、酸素発生反応に対する活性とそれらの物性、特に磁気特性との相関性を検討した。

〈2.方法〉粒径200meshにそろえたCo及び他の遷移金属(Fe, Ni, Mn)との粉末を所定のモル比に混合し、10 ton/cm²で加圧成形した後、Ar中で設定温度にて4時間焼成したものを電極として使用した。物性の測定はX線回折，磁気特性，XPSにより行なった。電気化学的測定は電位規制法によるi~E曲線の測定、定電流クーロメトリー及びインピーダンス法によるインピーダンス測定を行なった。測定溶液はKOH水溶液，参照極は同一溶液のHg/HgO極を使用した。

〈3.結果〉CoにBを混合して焼成することにより6N-KOH水溶液中での酸素発生反応に対する活性の向上がみられ、組成比としてはCo:B=3:1、焼成温度は400~500°Cにおいて活性が最大になることはすでに報告した。[1] Fig1はCo-B系の磁気特性の焼成温度依存性を示している。保磁力(H_c)は300~400°Cで急激に減少し、飽和磁化(σ_s)は400~500°Cでピークを形成している。さらにXPSの測定結果より、Co及びBの光電子ピークも300°Cよりシフトし始めることが確認された。このことより、最も活性の高い焼成温度400~500°Cの試料はCo-B合金が結晶化する前の遷移状態にあると考えられる。飽和磁化σ_sはCo-B系において活性に対応していることが示されている(Fig 1)。従ってσ_sが大きいものが活性が高いと考え、σ_sを上げるためFeを加え、Co-Fe-B合金を焼成したところ，酸素発生反応により高い活性を示した(Fig2)。σ_sは不対電子数を表すボーア磁子数(μ_B)の一次関数であるためFig3の結果が得られた。酸素発生反応において電極表面の酸化物層の形成が大きな役割を果たすが、この不対電子が酸化物層形成の大きな要因となり、活性に寄与していると考えられる。

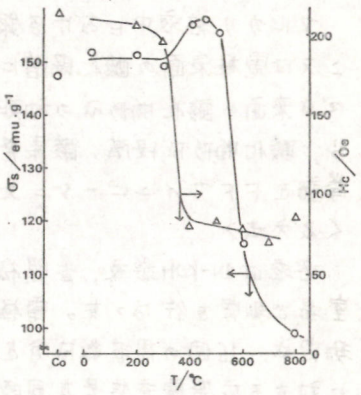


Fig.1 Effect of sintering temperature on magnetic properties of Co-B(3:1)

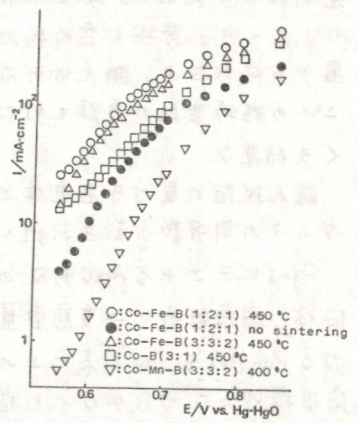


Fig.2 Oxygen evolution reaction on various transition metal borides

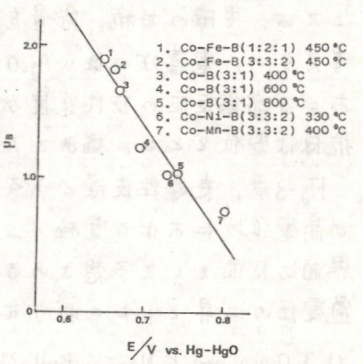


Fig.3 Relationship between μ_B and potential at 0.1 Acm^{-2} of oxygen evolution reaction on transition metal borides

1) T.Osaka, H.Ishibashi, T.Endo and T.Yoshida, E.C.A. 26, 339 (1981).

A 224

アルカリ溶液中の銀電極アノード挙動へのFFTインピーダンス法の適用

早稲田大学 理工学部
直井勝彦，°永瀬幸雄，池田由紀子，逢坂哲弥

〈1.目的〉

アルカリ溶液中における銀電極－溶液界面のインピーダンスは電極表面の酸化段階に密接に関係している。本研究では表面の酸化物形成の初期段階における銀の溶解現象から，酸化物形成段階，酸素発生反応に至るまでのアノード挙動をＦＦＴインピーダンス法[1]を用いて議論する。

〈2.方法〉

溶液は1N-KOH溶液，参照極は同一溶液Hg/HgO電極を用い，室温で測定を行なった。電極インピーダンスの周波数分散測定は，16個の周波数成分を持つ擬似ノイズ（電位信号）に対する応答電流信号を同時にフーリエ変換して得られる伝達関数から求めた。測定周波数帯域は，10Hz～25KHzを用い，フーリエ変換も含め約20secで系の伝達関数を求める事が可能なため，酸化物形成段階における電極インピーダンスの経時変化の追跡も行なった。

〈3.結果〉

酸化段階の異なる各電位で測定した代表的な電極インピーダンスの周波数分散をFig1～3に示す。

Fig-1に示されるAg2O形成の初期段階におけるAgの溶解反応は，溶液抵抗，二重層容量，反応抵抗および拡散項からなるRandlesモデルで表わされ，Ag2O層の形成とともに，反応抵抗Rf≒0 → Rf≠0へと増加していく。

Fig-2のAg2O層の形成が進行した電位での電極インピーダンスは，皮膜の抵抗，容量を考慮した図のモデルが適当と考えられ，電導性の低いAg2O層の成長とともに溶液界面でおこる溶解反応の反応速度が著しく減少するため，反応抵抗Rfは電位とともに極めて大きくなる。

Fig-3は，良導性皮膜であるAgO層が表面に形成された後の高電位域における電極インピーダンスを示したもので，界面の反応として予想される酸素発生反応の反応抵抗Rfが過電圧の上昇とともに減少することが確認される。

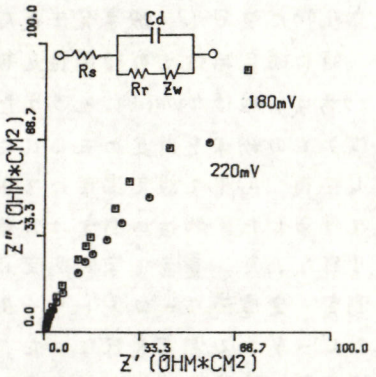


Fig.1 Anodic dissolution of Ag.

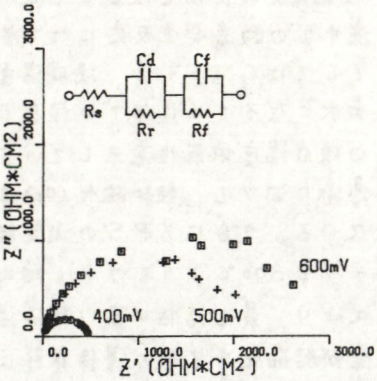


Fig.2 Formation of Ag2O.

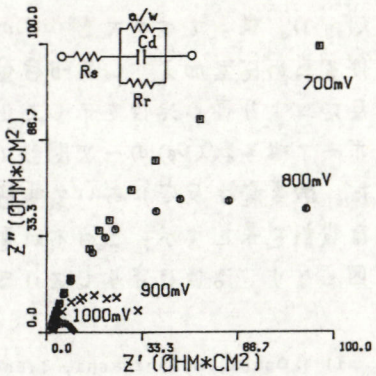


Fig.3 Oxygen evolution reaction on Ag.

1) T.Osaka and K.Naoi, Bull. Chem. Soc. Japan 55, 36 (1982)

A 225

二酸化鉛陽極を用いるヨウ素酸塩の過ヨウ素酸塩への電解酸化

富山大学工学部　西部慶一

1. 目的　ヨウ素酸塩を過ヨウ素酸塩に電解酸化する場合，陽極として二酸化鉛を用いると高い電流効率を示すが，白金やグラファイトでは数パーセントの値しか示さないことは良く知られている。しかし，その電極反応については，充実研究されては来たが，不明な点が多い。そこで，上記反応の経路を推測する目的で，二酸化鉛および白金を用いて陽極挙動を比較検討した。

2. 方法　実験は，隔膜としてガラスフイルターを用いた，ガラス製H型電解セルで行なった。試験極は，白金板および白金板にβ型二酸化鉛を電着させたもの，陰極は板状18－8ステンレスを使用した。　ヨウ素酸ナトリウム濃度，pHなどを種々変えて，陽分極曲線陽極電流効率を求めた。極電位の測定は，直接定常状態法により，飽和カロメル電極を参照して行なった。陽極電流効率は，陽極室から発生する酸素ガス量の測定値から計算した。　以上の電解実験はすべて37.5℃のサーモスタット中で行なった。

3. 結果　陽分極曲線について（Fig.1 参照）

二酸化鉛陽極では，ヨウ素酸ナトリウムのほぼ飽和濃度である 2.43 規定から 0.10規定まで濃度を低下させると，陽極電位は貴の方向に移動し，濃度の依存性を示した。しかし 0.01規定では卑の方向にシフトし，濃度依存性を示さなくなった。

浴のpHを大きくすると，卑の方向にシフトし，pH依存性を示した。

白金陽極では，ヨウ素酸ナトリウムの濃度を変えても，ほとんど等しい電位を示し，濃度依存性は認められなかった。

陽極電流効率について（Fig.2 参照）

Fig. 2 の電流効率は，陰陽両極液各50 cc を，D_a：24 mA·cm^{-2} で 0.6 Ah 電解後の値である。ヨウ素酸ナトリウム濃度は高いが良い効率を示した。また，pHに対して変化があり，極大値の存在が認められた。

以上の結果から，二酸化鉛陽極を用いるヨウ素酸ナトリウムの過ヨウ素酸ナトリウムへの電解酸化反応の活性種は，ヨウ素酸塩イオンと水酸イオンの両者であると推論された。

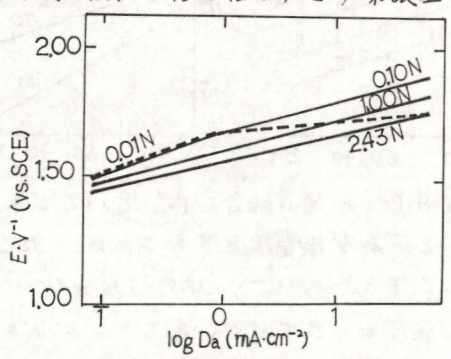


Fig.1 Anodic polarization curves.

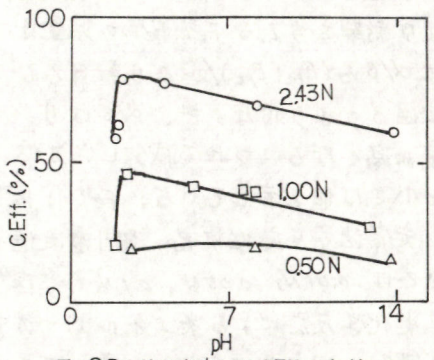


Fig. 2 Relation between C.Eff. and pH.

A 226

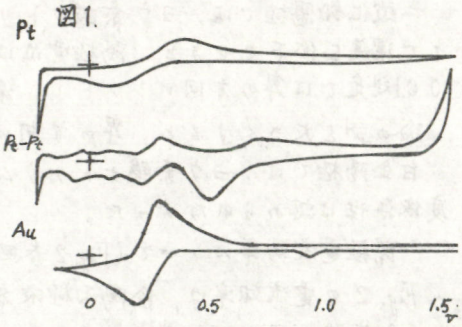
リン酸溶液中の鉄イオンの電解

横浜国立大学工学部　神谷信行、三浦竜、浅野直樹、太田時男

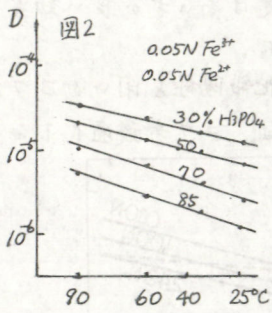
1. リン酸溶液中、ヨウ素と Fe^{2+} の光化学反応（$2Fe^{2+} + I_3^- \xrightarrow{h\nu} 2Fe^{3+} + 3I^-$）を行ない、反応生成物の1つである Fe^{3+} を電解還元しもとの Fe^{2+} にもどしながら（$2Fe^{3+} + 3I^- + H_2O \xrightarrow{電解} 2Fe^{2+} + 2HI + I^- + \frac{1}{2}O_2$）HI を取りだし、分解して H_2 を得る反応を調べてきた。ここでは Fe^{3+}/Fe^{2+} 系の電解基礎データを求めた。（リン酸は高濃度のものが望まれる。）

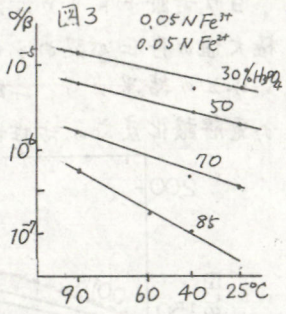
2. Fe^{3+}, Fe^{2+} をとかした種々の濃度のリン酸溶液の電解挙動を通常の電位走査法、定電流法、回転電極で調べた。電極としては Pt, Pt-Pt, Au を用いた。

3. Fe^{3+}, Fe^{2+} のリン酸溶液のボルタングラムを図1に示す。Pt-Pt の場合は Pt-O の生成、還元、水素の吸、脱着波が大きくあらわれ、Fe^{3+}, Fe^{2+} の酸化還元波とかさなる部分が生じ H_3PO_4 濃度が高い時には解析がむずかしくなる。平滑Ptの場合、1N H_2SO_4 中では Pt-O, Had の波が現われるのに H_3PO_4 溶液中ではあらわれず、Fe^{3+}, Fe^{2+} の電解も不可逆的になる。Au 電極の場合はかさなる部分がなくこの種の実験に適していることがわかった。Au は王水処理した後 1N H_2SO_4 中で約100回 O_2, H_2 発生領域までスイープして使用した。



平衡電位から±200 mV にわたり電位走査をくりかえし、定常に達した後 i_p と電位 E_p の関係を調べた。多くの場合 i_{pa}-i_{pc} は可逆の場合の 60mV に近い値を示した。走査速度が 200mV/s 以上になると i_p-p は次第に大きくなった。i_p と $v^{1/2}$ の関係は v=200mV/s までの範囲でほぼ直線となり、この関係から Fe^{3+}, Fe^{2+} の拡散係数を求めた（図2）。i_{pa} と i_{pc} はほぼ同じ値を示し、Fe^{3+}, Fe^{2+} に対する拡散係数はほぼ等しいと思われる。85% H_3PO_4 では 100°C 以上になると、通常の水溶液と同じ 10^{-5} のオーダーになると思われる。





光化学反応におけるエネルギー変換量に大きな影響を与える Fe^{3+}, Fe^{2+} の活量係数の比 α/β を $(E_{pa}+E_{pc})/2$ から計算で求めると図3のようになった。α/β はリン酸濃度が高くなるにつれて減少し、又低温ほど小さな値を示している。Fe^{3+} は Fe^{2+} よりも H_3PO_4 と強い結合を作っていることがわかる。定常法で反応抵抗 R_p, 限界電流値 i_{d+}, i_{d-} を求め交換電流密度を求めた。85% H_3PO_4 で 90° では 0.01N, 0.05N, 0.1N Fe^{3+}, Fe^{2+} に対してそれぞれ 3.5, 32.5, 135 mA/cm² であった。光化学反応による光エネルギーの変換量は温度とともに大きくなることがわかっており、電解も同じ条件で行う必要があるが、以上の結果からこのことは可能である。

A 227

五酸化バナジウムの電極挙動(17) — 電極挙動の異方性

慶應義塾大学 理工学部　　小松 正明，五味 靖仁
○美浦 隆，岸 富也，永井 隆

1. 緒言

五酸化バナジウム（V_2O_5）は近年高エネルギー密度型2次電池の正極活物質としても注目されているが，層状の結晶構造のため（010）面にへき開性を有し，種々の電子物性にも異方性をもつことが知られている．そこで本研究においては，（100），（010）および（001）面の3種の単結晶試料電極を作製し，酸性水溶液中でのカソード還元およびアノード酸化挙動に関する異方性を主として電気化学的測定から明らかにしようと試みた．

2. 実験方法

特級 V_2O_5 粉末試薬を溶融・徐冷して得られた板状単結晶を樹脂うめし，上記3種の試料電極を作製した．電解液は1N硫酸とし，定電流法による分極電位－時間曲線あるいは定電位法による分極電流－時間曲線などをカソードおよびアノード方向について求めた．測定は通常の装置を用いて，25°C，窒素雰囲気下で行なった．

3. 結果および検討

いずれの試料電極の場合もカソードおよびアノード定電流下での分極は時間とともに増大し，反応は何らかの物質移動過程に支配されるものと推測された．そこで，全分極から試料電極内での抵抗分極を差し引いたものを，非定常拡散にともなう分極経時変化の式[1]

$$\eta = (RT/nF)\left[(i/i_0) + (2/nFC\sqrt{\pi D})\,i\sqrt{t}\right] \qquad (1)$$

に従い，$\sqrt{t}$ に対してプロットしたところ図1のように直線関係が成立し，さらにそれらの傾きはほぼ比例することが分った．カソード還元に際しては H^+ イオンが，またアノード酸化に際しては O^{2-} イオンがそれぞれ溶液側から試料結晶内部へ侵入するモデルを想定すると，いずれのイオンの移動に関しても〈010〉方向の拡散が〈100〉あるいは〈001〉方向のそれより遅く，また O^{2-} の拡散が H^+ のそれより遅いものと考えられた．さらにこれらの結果を，定電位分極時の電流減衰や電位走査時のピーク電流の解析結果と比較・検討したところほぼ同様の結論が得られ，へき開面に垂直な〈010〉方向のイオンの移動が他の2方向より困難であることが分った．

さらに，カソード還元後のアノード酸化挙動に関する異方性も同様の手法で解析し，還元時に侵入した H^+ の再脱離過程の検討を試みた．

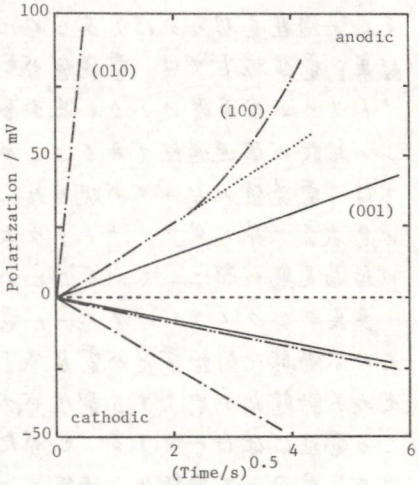


図1　分極の経時変化，±0.5 A·m^{-2}

1) 玉虫伶太，「電気化学」p.246，東京化学同人

A 228

ナトリウムタングステンブロンズの中性水溶液中のアノード挙動

慶應義塾大学理工学部 °村主欣久，芙浦 隆
岸 富也，永井 隆

1. 緒 言

金属導電性のナトリウムタングステンブロンズ（Na_xWO_3）を電極として使用する場合の，ナトリウム成分の選択的な溶解とそれに伴う表面層の形成過程は，pH域，電位域，また測定法の相違によって大きく異なる。特に本研究で取り上げた中性域から弱塩基性域においては，ブロンズ電極のアノード電流－電位曲線に，他のpH域では見られない，電流極大が現われる。本研究では，定電位電解のもとでの電流値の経時変化の解析，並びに金属タングステン電極のアノード電流－電位曲線との比較を通じて，この電流極大現象の解明を試みた。

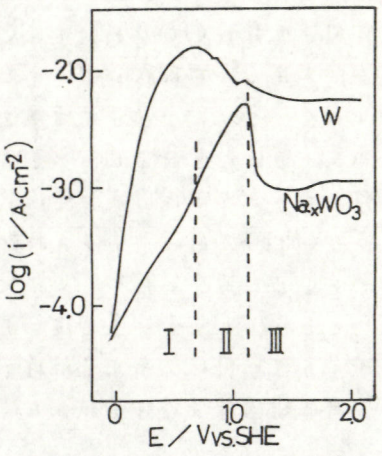
2. 実験方法

ナトリウムタングステンブロンズ電極の中性域から弱塩基性域のアノード電流－電位曲線を測定するとともに，いくつかの電位を設定して定電位電解を行なって，その電流値の経時変化を測定した。さらに，金属タングステン電極に関しても，同様のpH域でアノード電流－電位曲線を測定した。本研究における実験では，溶液側の物質移動の影響を少なくするため，回転ディスク電極を使用した。また，必要に応じてサイクリックボルタンメトリーによる電流－電位曲線を測定した。以上の実験は，全て室温，窒素雰囲気のもとで行ない，電解質溶液にはBritton－Robinson緩衝溶液を，参照電極には銀－塩化銀電極を使用した。

3. 実験結果及び検討

下図に，ナトリウムタングステンブロンズと，金属タングステンの，pH 8におけるアノード電流－電位曲線を示した。ナトリウムタングステンブロンズについて，各電位での反応の過程を明らかにするために行なった定電位電解の結果，電位域Ⅰでは，電流値が単調に減少し，ここではナトリウム含有率の小さい表面層中でのナトリウムイオンの拡散が律速過程であることが判った。また電位域Ⅱでは，電流値のピークが現われ，ナトリウムの溶解速度の急激な上昇に伴う，ナトリウムタングステンブロンズの結晶変態が起こっていることが明らかとなった。

金属タングステンのアノード電流－電位曲線からは，その不働態化開始電位が電位域ⅠとⅡとの境に，さらに，その不働態化が完了する電位がブロンズの不働態化が起こる電位にほぼ一致することが判った。これらのタングステン成分の不働態化の過程との関連性から，ブロンズの電流極大現象を解明した。



anodic i-E curves : pH 8

A 301

フェノチアジン系薬物の電極反応

東京薬科大学 °楠文代, 井上哲, 高村喜代子

1.目的　フェノチアジン誘導体の電極反応は，酸性水溶液中でカチオンラジカル，続いてジカチオンが生成する2段階の1電子酸化反応であることが知られている。本報では，弱酸～中性水溶液中のフェノチアジン系薬物およびそのシクロデキストリン(CyD)包接化合物の電極酸化反応機構を知ることを目的とした。

2.方法　電位走査法により電流－電位(i－E)曲線を測定した。作用電極にはグラシーカーボンを使用し，塩酸クロルプロマジン(CPZ)等13種の薬物とそのCyD共存系を取扱った。

3.結果　CPZのi－E曲線をFig.1(実線)に示す。電解生成物の可視部吸収スペクトルおよび酸性中のi-E曲線との対比から，酸化第1波(O_1)はCPZ^+への酸化，第2波(O_2)はCPZ^{2+}の酸化に相当すると思われる。支持電解質の種類により第2波のE_{p2}は変化する。リン酸緩衝液中では，pHの上昇あるいは$H_2PO_4^-$濃度増加に伴い両波のi_pが増大する。この増大はCs^+共存により抑えられる。定電位電解後の最終生成物はクロルプロマジンスルホキシド(CPZO)であった。以上の結果ならびにCPZ^{2+}の溶液内加水分解反応[1]を考慮すると，次の電極酸化反応機構が妥当と考えられる。

第1波：$CPZ \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} CPZ^+$

$CPZ^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons [CPZ(HPO_4)]^- + H^+$

$[CPZ(HPO_4)]^- + CPZ^+ \rightleftharpoons [CPZ(HPO_4)]^0 + CPZ$

$[CPZ(HPO_4)]^0 + H_2O \longrightarrow CPZO + H_2PO_4^- + H^+$

第2波：$CPZ^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons [CPZ(HPO_4)]^- + H^+$

$[CPZ(HPO_4)]^- \xrightarrow{-e} [CPZ(HPO_4)]^0$

$[CPZ(HPO_4)]^0 + H_2O \longrightarrow CPZO + H_2PO_4^- + H^+$

β-CyD共存系ではCPZのi_pは低下し，E_{p1}は正電位側にシフトした(Fig.1,破線)。一方E_{p2}のシフトはみられない。CPZ^{2+}－CyD共存系のNMR，CDおよびUVスペクトル(強酸性溶液中)の結果をも照合すると，CPZ-CyD包接化合物の酸化によって電極界面に生じたカチオンラジカルは包接されないと思われる。pH変化や$H_2PO_4^-$濃度変化によるi_pへの影響はCPZ単独時と同様であった。以上の結果から，上記と類似の反応機構を提示した。

一連のフェノチアジン系薬物のi-E曲線には，Fig.1および2を典型例とする3つのタイプがみられた。promethazineタイプ以外の薬物には，CyD共存時にi_pの低下とE_{p1}の正電位側へのシフトが観察された。各薬物とCyD包接化合物の生成定数と電位シフトの大きさには相関がみられた。

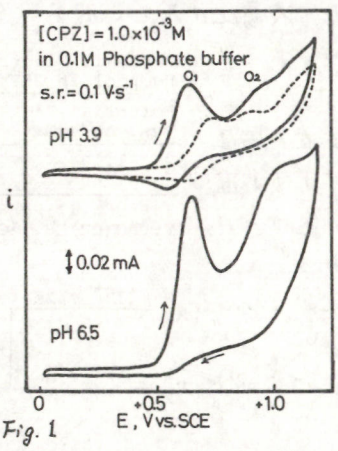


Fig. 1

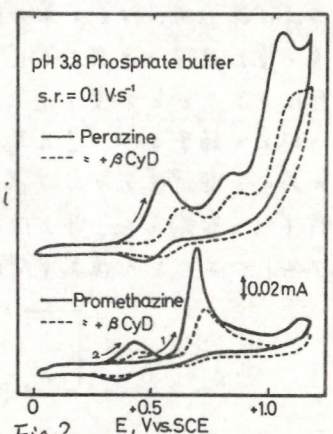


Fig. 2

1) P.H.Sackett and R.L.McCreery, J.Med.Chem., 22, 1447(1979).

A 302

フェナシル フェニル スルホキシドの電解還元

大阪市立大学 工学部　柵　章，国枝紀夫

1) $R\text{-}\overset{*}{S}O\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R' \xrightarrow{\text{Electroreduction}} R\text{-}\overset{*}{S}O\text{-}CH_2\text{-}\overset{*}{C}H(OH)\text{-}R' \xrightarrow{\text{Desulfurization}} CH_3\text{-}\overset{*}{C}H(OH)\text{-}R'$

上記反応のように，スルホキシド基のキラリティによる不斉誘導が可能であるなら，上記の電解還元法は光学活性アルコールの有用な合成法となるであろう。そこで，フェナシルフェニルスルホキシド（1）を合成し，その電解還元を行なった。しかし，目的とした生成物は得られず，カルボニル基の還元の前に $SO\text{-}CH_2$ 基の S－C 結合の切断が起こることを前に報告した[1]。一方，有機硫黄化合物の特性を利用した有機合成では脱硫過程が重要なステップである。それ故，本電解反応のような脱硫反応は興味深い反応である。今回は前回の疑問点について検討した結果を，前回の結果の一部訂正を含めて報告する。

2) 定電位クーロメトリーによる反応電子数は任意の電気量を通電する毎にポーラログラムを測定し，通電量と波高の関係より求めた。電解生成物は常法に従い，クロロホルムで抽出し，分析は主に NMR で行なった。

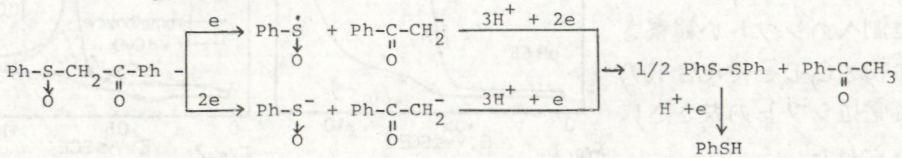
3) pH 7.2 の緩衝溶液中では 1 のポーラログラムは波高比約 2：1 の 2 段波を示した。第 1 波の波高は 4 電子還元に相当し，その半波電位はフェナシルフェニルスルフィド（2）のそれより約 0.28 V 貴であった。第 2 波の半波電位はアセトフェノンのそれと一致した。以上のことは 1 の電解還元は 2 を経由しないことを意味する。マクロ電解の結果（表 1）は第 1 波の電位で S－C 結合の切断が生じていることを示している。第 1 波の電位でのクーロメトリーによる n 値は 25% エタノール緩衝溶液（pH 7）と 95% エタノール緩衝溶液（0.125 M CH_3CO_2Li, 0.08 M CH_3CO_2H, 0.5 M LiCl）ではそれぞれ 3.5 と 4.0 であった。この相違はフェニルジスルフィドは 1 より易還元性であるが，25% エタノール中ではその低溶解度のため，一部はチオフェノールに還元されずに析出することに基因する。第 2 波の電位では $n = 5.6$ が得られた（25% EtOH）。95% エタノール中での 1 のポーラログラムは第 1 波に対する第 2 波の波高比は著しく小さい（約 0.2）2 段波を示した。これは 1 の還元過程には $PhCOCH_2^-$ アニオンが存在することを示唆している。

Table 1. Electroreduction of $Ph\text{-}SO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}Ph$ at Hg pool in 25% ethanol buffer solution of pH 7

Potential, V vs. Ag/AgCl	Product distribution, mole % I	II	III	IV	V
-1.10	18	19	63	-	-
-1.60	26	20	trace	45	9

I: PhSH, II: PhSSPh, III: $Ph\text{-}CO\text{-}CH_3$, IV: $PhCH(OH)CH_3$
V: $PhC(OH)(CH_3)\text{-}C(OH)(CH_3)Ph$

以上の結果より，1 の第 1 波の電位における電解還元反応は次のように進行すると結論した。第 2 波の電位ではアセトフェノンの還元が加わる。



1). 柵，吉川，国枝，日化第44秋季年会講演予稿集 II，特4J06（1981）．

A 303

アセトニトリル中での4-シアノピリジニウムイオンの還元二量化速度

(熊本大・工) ○谷口 功, 堀川牧夫, 山口博子, 安河内一夫

1 ピリジニウムイオン類の還元反応は生体関連物質の還元反応と関連して興味深い。我々は既にアセトニトリル(MeCN)中でのピリジンおよびその類似化合物のプロトン付加体であるピリジニウムイオン類の還元挙動を報告した。[1,2] 本研究ではその一環として水銀陰極上での4-シアノピリジニウムイオン(4-CN-PyH$^+$)の還元二量化反応についてMeCN中で速度論的検討を行った。

2. 速度論的検討は、作用極に吊り下げ水銀電極を用いたサイクリックボルタンメトリー(CV)法によって行った。電位走引速度(Scan rate)は1～10 V s^{-1}でボルタモグラムはディジタルメモリーを用いて測定、記録した。また試料は当該ピリジンの過塩素酸塩として得た。

3. 水銀陰極を用いた場合、MeCN中でCN-Py類, ニコチンアミド, キノリン類, ピリミジン, プリン等のプロトン付加体は還元二量化する[2]が、4-CN-PyH$^+$はこれらの中で比較的二量化速度が遅くCV法で容易に速度論的検討が可能である。4-CN-PyH$^+$はE_{pc} = −0.98 V vs. Ag/0.01M $AgClO_4$に1電子還元ピークを示し、その可逆再酸化波もとらえられる。ピーク電流比i_{pa}/i_{pc}はScan rateの増加とともに増加し(1に近づく)、また同じScan rate下では試料濃度の増下にっれ減少する。これらのCV挙動は可逆1電子還元に後続する二量化反応の存在を支持している。さらに定電位電解生成物のNMR分析から生成物は主に2位で二量化した二量体であることを確認した。種々のScan rate下で測定したi_{pa}/i_{pc}比から常法により試料の還元後続二量化速度定数(k_d)として4.5 ± 1.5 × 10^4 M^{-1} s^{-1} (at 25°C)の値を得た。0～40°Cの範囲で測定したk_dの温度変化から二量化反応の活性化パラメーターを算出した(Table 1)。活性化エンタルピー($\Delta H^{\ddagger}$)は小さく反応はエントロピー($\Delta S^{\ddagger}$)支配であり、ラジカル二量化反応であることを支持している。

本実験で得られた速度定数、活性化パラメーターについて既に知られている関連化合物のそれらと比較して若干の議論を行う。

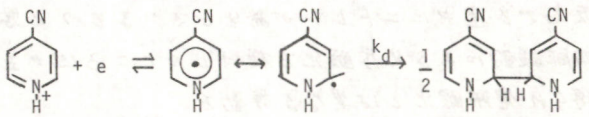


Table 1. Activation parameters for the dimerization

[4-CN-PyH$^+$]	E_a	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta S^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$
mM	kJ/mol	kJ/mol	J/mol·K	kJ/mol
0.5	16.6	13.8	-113	46.4
1.0	16.0	13.8	-112	46.6

$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ at 25 °C

References

1) K. Yasukouchi, I Taniguchi, H. Yamaguchi and M. Shiraishi, J. Electroanal. Chem., 105, 403 (1979).

2) 谷口功, 山口博子, 安河内一夫, 電気化学協会1981年秋季年会 要旨 p76.

Isao TANIGUCHI, Makio HORIKAWA, Hiroko YAMAGUCHI, and Kazuo YASUKOUCHI

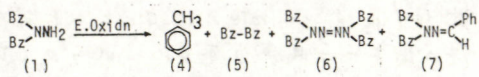
A 304

電極反応による不安定窒素種の発生（第7報）
ヒドラジン誘導体の電解反応

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・電子化学専攻
渕上寿雄　○佐藤隆・野中勉・関根太郎

1．N,N－ジ置換ヒドラジンの化学酸化反応はかなり古くから研究されており，ある種のヒドラジンを酸化すると途中にアミノニトレンが生成することが知られている[1]。一方，電解酸化については10年程前からいくつかの研究がなされているが，主としてN-Nカップリングによるテトラゼン生成に関するものが多く途中にニトレンの発生を示唆した研究例[2,3]はごく僅かである。演者らはこれまで電解反応によるニトレン，ニトレニウムイオンなどの電子欠損活性中間種の発生に関する研究[4]を行なって来たが，今回N,N－ジアラアルキルおよびジアシル置換ヒドラジンの電解酸化を検討し中間体としてアミノニトレンが生成することを確認するとともに多くの興味ある結果が得られたので報告する。

2．ジ置換ヒドラジン類としてN,N－ジベンジルヒドラジン(1)，N-アミノジヒドロインドール(2)，およびN-アミノフタルイミド(3)を選び，隔膜付電解槽を用いてアセトニトリルまたはメタノール中で主として白金陽極により定電位電解を行なった。なお支持電解質としてn-Bu_4NBF_4を用いたが反応の進行に伴い原料ヒドラジンが不活性となるためε-カプロラクタムを添加した。

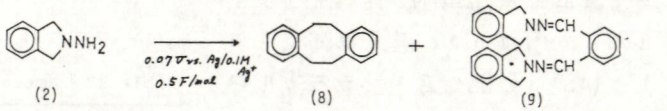


3．表1に(1)の電解結果の一部を示す。主生成物としてヒドラゾン(7)が他にトルエン(4)，ビベンジル(5)およびテトラゼン(6)が得られた。このうち(5)と(7)はアミノニトレンを経て生成することが最近明らかにされていること[5]から本反応でも途中にニトレンが発生しているものと思われる。次に四酢酸鉛による化学酸化を検討したところ(5)が主生成物として得られ電解酸化とは異なる挙動を示した。

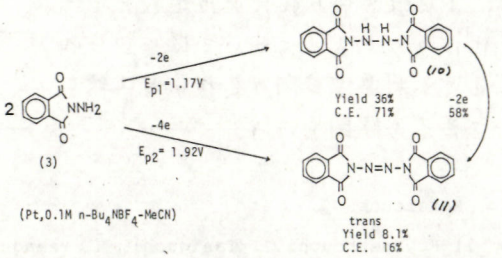
Table 1.

Anode \ Analyte		MeCN	MeOH
	Anode Potential	0.16V	0.16V
	(4)	Yield 0.2 %	0.1 %
	(5)	6.2	11.4
Pt	(6)	10.0	8.8
	(7)	29.3	47.1
	Recovery	28.1	6.1

(2)からはオルトシクロファン(8)が低収率ながら得られ他に複雑な構造をしたヒドラゾン(9)が得られた。本反応で期待されたベンゾシクロブテンは全く得られなかった。



次に(3)の電解酸化について検討したところCVによる2つの酸化波（E_{p1}=1.17V，E_{p2}=1.92V vs. Ag/0.1M Ag^+）を示した。E_{p1}およびE_{p2}で電解を行なったところテトラザン(10)とテトラゼン(11)をそれぞれ与えた。(10)をE_{p2}で電解すると(11)を与えることから(11)は(10)の再酸化により生成することがわかった。なお(10)は不安定でこれまで特殊な酸化剤（PI$(AcO)_2$）によってのみ合成可能な化合物とされていた[6]が電解法が(10)の合成に有用なことが示された。



文献：1) 坂井ら 日化誌，92，1065(1971)　2) G.Cauquis et al. T.L., 2903(1970)　3) 西山ら 電化 '78 秋季大会 要旨集 p-111
4) T.Fuchigami, T.Nonaka et al. J.C.S. Chem. Comm, 951(1976), Chem. Lett, 1087(1977), ibid 1437(1978), 電化，47，627(1979), Bull. Chem. Soc. Jpn, 53, 2080(1980)　5) G.Koga et al. J. Org. Chem., 35, 960(1970)　6) C.W.Rees et al. J.C.S. Chem. Comm., 800 (1971).

A 305

不飽和二塩基カルボン酸の還元電位に及ぼす電荷分布の影響

東工大総合理工

°藤田玲子　　関根太郎

1）目　的

電極反応の立体化学に関する研究は、近年、注目されつつある分野であるが、これらの研究では、マクロ電解を行ない、電解生成物を同定、分析することにより、反応機構の推定を行なっているものが多く見られる。しかしながら、電極反応に及ぼす反応活性種の置換基の効果を検討する際には、還元される物質の立体構造および電子構造をよく検討することが必要である。そこで、本報では、現在まで電解還元機構の解析を行なってきた[1)~4)]不飽和二塩基カルボン酸の還元反応における電極反応活性種の電荷分布と還元電位との関係について、検討を加えることを目的とした。

2）方　法

対象とした不飽和二塩基カルボン酸は、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸、シクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸およびフタル酸の8種である。

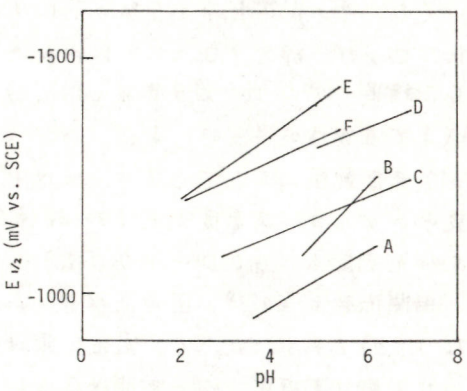
還元電位は、反応活性種が遊離酸であるpH 2 ～ 6の領域での　ポーラログラムの測定により求めた。

また、電荷分布は、分子軌道法（ここでは、ＣＮＤＯ／２法）による計算、およびC^{13}－ＮＭＲの測定から求めた。

3）結　果

まず、8種の不飽和二塩基カルボン酸のＬＵＭＯのエネルギーレベルおよび炭素－炭素二重結合の電荷密度をＣＮＤＯ／２法を用いて計算した。その結果、シス型の不飽和二塩基カルボン酸では、計算により求めたＬＵＭＯのエネルギーレベルと還元電位との間に相関性が得られた。しかしながら、シス－トランス異性体間には、相関性が得られなかった。

そこで、これらシス－トランス異性体間の反応性と還元電位との関係を明らかにするため、C^{13}－ＮＭＲの測定を行なったところ、得られたChemical shift値から、シス－トランス異性体間の還元電位の差を合理的に説明することができた。



Effect of pH on the half-wave potentials of different unsaturated dicarboxylic acids; μ=1.0, 25°C

A: Maleic acid, B: Fumaric acid, C: Citraconic acid,
D: Mesaconic acid, E: Dimethylmaleic acid,
F: Cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid

1) 電気化学協会第46回大会（於大阪）にて発表.
2) 電気化学協会第47回大会（於福岡）にて発表.
3) 電気化学協会 80'秋季大会（於東京）にて発表.
4) 電気化学協会 81'秋季大会（於神戸）にて発表.

A 306

固定化酵素薄膜電極を用いたグルコースセンサー

松下電器産業(株) エネルギー変換研究所

°今井章博　南海史朗　飯島秀志　小川博通

1. 目的

血液中のグルコース濃度は、糖尿病患者の診断指標として重要である。今回、固定化酵素電極を薄膜化して応答速度、感度を向上させ、さらに妨害物質を前電解処理する方法により精度の優れたグルコースセンサーを試作したので、その構成と特性について概要を報告する。

2. 方法

Fig. 1にグルコースセンサーの検出部の概略構造を示す。W_1, W_2は、2枚の多孔質薄膜（ポリカーボネート，10μm厚）上にスパッタリングにより形成された白金電極である。グルコースは，W_1を有する多孔質膜上に固定化されたグルコースオキシダーゼ（GOD）と反応してH_2O_2を生成する。このH_2O_2の酸化電流をW_1により検出してグルコース濃度を求める。血液中のアスコルビン酸等の妨害物質は、W_2により前電解処理して除去した。

3. 結果

上記グルコースセンサーの応答速度は、2～3秒と早く、また、W_1をスパッタ白金層としたことによりGOD固定化膜の背面に白金板を接触させる方式に比べて約5倍の感度を得た。Fig. 2から前電解処理（W_2 = 0.6V vs SCE)によって代表的な妨害物質であるアスコルビン酸をほとんど除去できることがわかる。グルコースと同一濃度のアスコルビン酸が含まれていても、その影響を4～5%以下にすることができた。センサー部をフローセルに組み込んで連続測定した結果、グルコース標準液に対し0.4 M/lの高濃度域まで直線性が得られ、また、180～300検体/時の測定速度範囲においてCV = 1%以下であった。血漿中のグルコース濃度測定（300検体/時，20検体）を分光測定法（GOD－POD法）と比較した結果、相関係数r = 0.998，回帰直線$y = 1.005x + 2.822$となり良好であった。一方、固定化膜は、4℃ pH 5.6のりん酸緩衝液中、約一年間保存後においても約80%以上の活性を維持していた。

終りに、有益な討論や血液サンプルを提供頂いた松下病院臨床検査部、熊田主任に厚く御礼申し上げます。

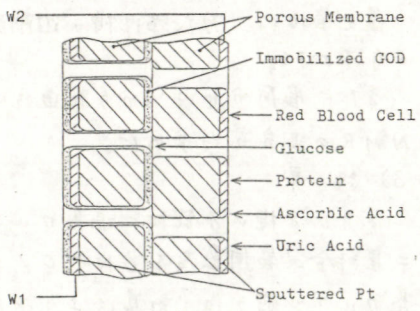


Fig. 1. Schematic representation of the immobilized glucose oxidase membrane electrode

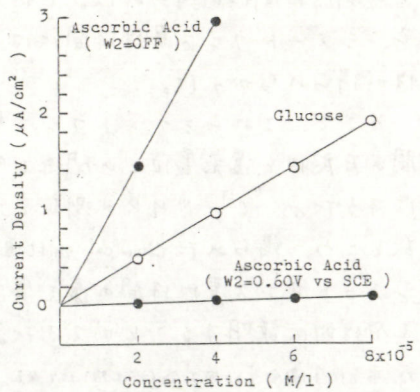


Fig. 2. Response of the glucose electrode (W1) to glucose and to ascorbic acid. Applied potential W1=0.60V vs SCE. 0.2M potassium phosphate buffer, pH 5.6. 25°C

A 307

コリン応答性電極の作製と応用

（繊維高分子材料研究所）

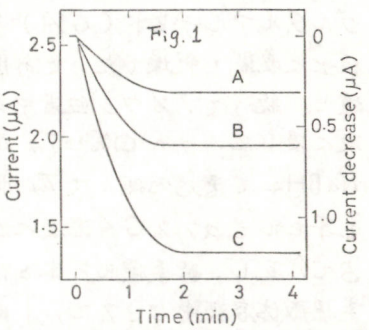
°水谷 文雄，山下 理夫，佐々木 寛治，津田 圭四郎

1．緒言　コリンオキシダーゼ（EC.1.1.3.17）固定化膜を酸素電極と組合せて成る酵素電極はコリンに対しAmperometricな応答を示すことが予測される。そこで，この酵素電極を作製し，コリンの定量を行なうと共に，コリンエステラーゼ（EC.3.1.1.8）活性測定への応用を試みた。

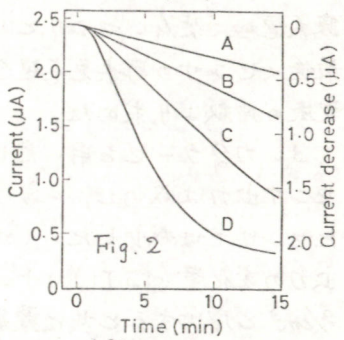
2．方法　酵素電極は既報[1]とほとんど同一の方法により，コリンオキシダーゼ吸着膜を酸素電極（石川製作所；白金極径3mm）上に固定することにより作製した。コリンオキシダーゼおよびコリンオキシダーゼ活性の至適pH付近のpH7.7，0.2Mリン酸緩衝溶液（10ml）にコリンを添加した場合，ならびにアセチルコリン（シグマ）10mMを含む同緩衝溶液（10ml）にコリンエステラーゼ（ヒト血清；シグマ）あるいは血清（凍結乾燥品；ベーリンガー）を添加した時の電極電流の変化を記録した。他の実験条件は既報[1]と同様である。

3．結果

1）コリン添加時の応答…　Fig. 1はA:0.05mM，B:0.10mM，C:0.20mMのコリンを添加した時の電極電流の変化を示す。コリン添加により電流は減少し，約2分後に定常電流を得た。電流減少量とコリン濃度とは2μM－0.3mMの濃度範囲で比例した。



2）コリンエステラーゼ添加時の応答…　Fig. 2はA:5.1I.U./l，B:10.0I.U./l，C:20.5I.U./l，D:51.0I.U./lのコリンエステラーゼを添加したときの電極電流の変化を示す。少なくとも，コリンエステラーゼ添加後2－5分間は，電流は時間の経過に対して一次で減少している。コリンエステラーゼ添加に伴い，溶液中で時間に比例してアセチルコリンの加水分解によりコリン濃度が増加することが，この原因と考えられる。実際，簡便な伝達関数を用いたモデルから，直線応答の存在と，この勾配がコリンエステラーゼ活性に比例することが導出できる。実測の電流減少の直線部勾配とコリンエステラーゼ活性とは0.5－60I.U./lの範囲で比例した。



3）電極の応用・耐久性…　本電極を血清中のコリンエステラーゼ活性測定に応用し，既存の発色法[2]と比較した結果，両者は良い一致を示した。また，1日10回10I.U./lのコリンエステラーゼの添加を毎日くり返した結果，14日以上，電流減少の直線部勾配の値には，ほとんど変化が認められなかった。

ここに示すような酵素電極による酵素活性測定の研究例は少ないが[1,3]，酵素電極の応用として興味あるものと思われる。

1) F. MIZUTANI, K. TSUDA, I. KARUBE, S. SUZUKI, and K. MATSUMOTO, Anal. Chim. Acta., 118, 65 (1980); 2) A. DIETZ, H. M. RUBINSTEIN, and T. LUBRANO, Clin. Chem., 19, 1309 (1973); 3) H. BOOKER and J. HASLAM, Anal. Chem., 46, 1054 (1974).

A 308

酵素免疫複合体をレセプターに用いたホルモン免疫センサー

筑波大学物質工学系　°碇山義人　相澤益男

1．生体の恒常性の維持に重要な役割を果すホルモンや薬物の計測は診断および治療にとって欠くことはできない。ところでホルモンに代表される低分子量生理活性物質は標識剤導入などの化学修飾に伴い，その性質（抗原性や生理活性）が著しく変化するものが少くない。演者らは修飾ホルモンと非修飾ホルモンが抗体に対してわずかに異なった親和性を示すことに着目し，新しいホルモン計測システムを確立することにした。そこでホルモンを化学的に結合した膜表面に酵素標識抗体との酵素免疫複合体を形成し，センサーとした。このセンサーを測定対象のホルモンと接すると，溶液中の非修飾ホルモンによって膜結合酵素免疫複合体は解離し，溶液中に新たな免疫複合体が形成される（図1）。したがって膜結合酵素免疫複合体の残存活性を測定すれば，溶液中のホルモンを定量できる。本報ではホルモンとしてチロキシン（T_4），標識酵素としてカタラーゼあるいはグルコースオキシダーゼを用い，本センサーの特性を明らかにする。

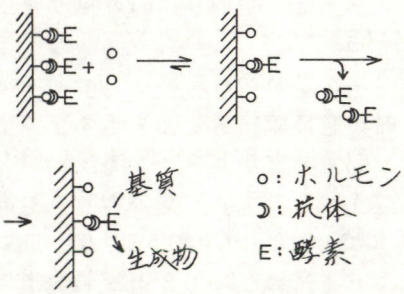


図1　ホルモン免疫センサの原理

2．アセチルセルロースをジクロロメタンに溶かし，1,8－ジアミノ－4－アミノメチルオクタンとグルタルアルデヒド（GA）を添加した後，ガラス板上に展開・乾燥した。この膜を1％GA溶液に浸漬し，続いて1％ウシ血清アルブミン（BSA）溶液に浸した。ついで膜をT_4溶液に浸漬し，最後に$NaBH_4$で還元処理してT_4膜とした。酵素と抗体を等モルで0.1％GA溶液に添加し，30分間カップリングを行った。Sepharose CL－6Bで分画し，酵素標識抗体を得た。T_4膜を酸素電極に装着し，1％BSAを共存する酵素標識体溶液中で37℃，1時間に亘って抗原抗体複合体を形成させた。ついでこの膜を酸素電極に装着しセンサとした。このセンサを測定液に浸し，37℃で1時間静置した。最後にセンサの酵素免疫複合体残存量を，H_2O_2あるいはグルコース添加に伴う酸素還元電流の増減より求めた。

3．カタラーゼを用いたセンサーでは，基質添加に伴いセンサ出力は減少し，一方グルコースオキシダーゼを用いたセンサでは減少した。しかし，いずれの場合でもセンサ出力の変化量（$|\Delta I|$）はチロキシンが10^{-8} g/cm³から10^{-5} g/cm³と増加すると共に顕著に減少した（図2）。従って，修飾ホルモンと非修飾ホルモンのアフィニティの差異を利用してホルモンの計測ができることが示され，ここにバイオアフィニティセンサーの原理を明らかにできた。

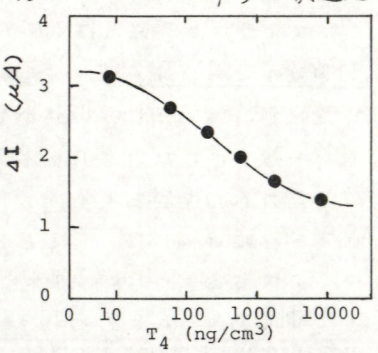


図2　チロキシンの標準曲線

A 309

ハイブリッド型酵素免疫センサー

筑波大物質工学　相澤益男　°碇山義人　豊島武博

1、最近、新しい化学センサー材料に関する研究が重要とされている。演者らは、既に酵素や抗体などの生体関連物質がセンサーの物質識別機能材料であることを明らかにしてきた。さらに酵素は化学増幅機能素子としての機能をもち、酵素の化学増幅機能と抗体の物質識別機能を利用して高感度の免疫センサーを構成できることを示した。ところで、この種の免疫センサーでは抗原あるいは抗体が酵素で標識される。しかし、抗原（あるいは抗体）および酵素とも生体高分子であるため、両者を共有結合させた酵素標識抗体は必ずしも安定ではない。そのうえ、測定対象物質に対応した酵素標識体を調製する必要がある。そこで演者らは、きわめて安定な化合物であるビオチンおよびアビジンで酵素および測定対象物質（抗原）をそれぞれ標識し、両者をアビジン－ビオチンのバイオアフィニティによって結合するFig.1のような測定系を構成した。本報では、この測定系を、インシュリン測定に適用しその特性を明らかにする。

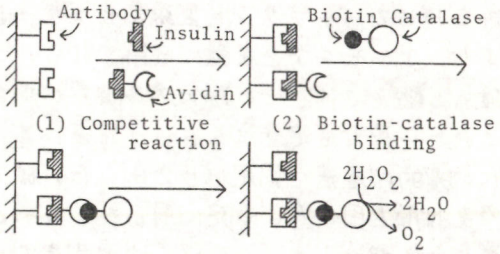


Fig.1 Principle of immunoassay

2、クロロメチル化ポリスチレンのビーズを1,8－ジアミノ－4－アミノメチルオクタン、ついでグルタルアルデヒドで処理して抗体を固定した。インシュリンとカタラーゼをそれぞれアビジンとビオチンでカルボジイミド法によって標識し、Sepharose CL-6B カラムで分画した。測定系は次の通りである。①固相抗体と一定量のアビジン標識インシュリン（100 ng/cm³）を含むインシュリン溶液との反応、②固相抗体とビオチン標識カタラーゼ（160 ng/cm³）との反応、③過酸化水素共存下で酸素センサー（−0.6V v.s. Ag/AgCl）によるカタラーゼ活性の測定。

3、種々の非標識インシュリン濃度において免疫反応およびアビジン－ビオチン反応を行なった後、固相抗体にH_2O_2を添加する（終濃度40 mM）と、酸素センサーの酸素還元電流は顕著に増加し数分後に最大となった。電流変化量とインシュリン濃度との関係をFig.2に示す。すなわち、インシュリン濃度の増加に伴い酸素還元電流が減少し、10～1000 ng/cm³の濃度範囲でインシュリンを測定できることが示された。

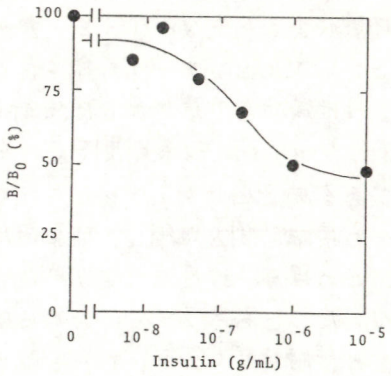


Fig.2 Standard curve for insulin.
Insulin-avidin conjugate: 10^{-7} g/mL.

A 310

尿素センサーの医療計測への応用

富士電機総合研究所　○久保いづみ，大澤久男
東京工業大学資源化学研究所　軽部征夫，鈴木周一

1．目的　尿素の定量は，臨床化学分析における重要な検査項目の1つであり，迅速，正確かつ簡便な尿素の定量法の開発が強く要望されている。演者らは，固定化酵素－微生物複合膜と電気化学デバイスを組み合わせたハイブリッド型センサーの研究を行なってきた。ここでは，ハイブリッド型尿素センサーシステムをさらに改良し，測定の迅速化，簡便化を図ったので報告する。

2．方法　酵素のウレアーゼと，硝化菌をそれぞれ膜に固定化し，これらと酸素電極を組み合わせてハイブリッド型尿素センサーを構成した。試料中の尿素はウレアーゼの作用により，アンモニアと炭酸に分解される。ここで生成したアンモニアは，硝化菌により，硝酸へと酸化され，この際に溶存酸素が消費されるので，この濃度変化を酸素電極で測定し，これから尿素を定量するという原理に基づいている。ウレアーゼは，塩化ビニル多孔性膜に物理的吸着法で固定化して用いた。硝化菌の固定化用担体として，膜厚の異なる3種の多孔性膜を用いた。測定に用いたシステムは，ハイブリッド型尿素センサーと温度維持装置付セル部から成り，バッチ式で測定を行なった。また，オートフロー装置を組み込み，測定後の洗浄を自動的に行なうことができるシステムとした。一回の測定に必要な試料は20 μl，温度35°C，緩衝液はpH8.0のHEPESを用いて実験を行なった。

3．結果　硝化菌の固定化担体として，3種の多孔性膜を選び，これらに硝化菌を固定化し，酸素電極に装着してその特性について検討した。その結果，これらの中で最も膜厚の薄い，ポリカーボネート膜の応答性が優れていた。そこでこの膜を用い，菌体固定化量を変えて，この固定化量と応答性の関係を調べた。固定化量が多くなるほど，試料を注入してから応答が開始するまでの遅延時間が長くなり，応答速度も遅くなった。さらに固定化量を増すと，全く応答を示さなくなった。また測定後の洗浄時間についても，固定化量が少ない方が速やかに洗浄でき，測定に要する時間を短縮できることが明らかになった。しかし菌体量があまり少なくなると，菌体の活性低下が著しく，センサーの寿命が短くなった。そこで，次にセンサーの寿命を長くするために，センサーの保存時の条件について検討した。培地成分を少量添加した緩衝液中にセンサーを浸漬し，十分量の空気を供給することにより，センサーは長期間安定に保存できることがわかった。この測定システムの律速段階である硝化菌によるアンモニアの酸化反応に要する時間を短縮するため，試料液とセンサーの接触時間を短縮し，硝化菌に取り込まれるアンモニアの絶対量を少くすることにした。この場合，速度法により測定を行なうと，短時間で応答を得，洗浄に要する時間も短くなった。このシステムにおける硝化菌の固定化量は10 mg/cm³が至適で，センサーと試料液との接触時間を20秒にしたところ，測定時間は従来の半分以下の3分間に短縮され，尿素10～50 mg/dlの範囲で直線性が得られた。また，10日間安定にセンサーを使用することができた。

A311

固定化らん藻を用いる光化学燃料電池システム

東工大・資源化学研究所
軽部征夫、萱野啓道°、池本尚人、鈴木周一

1. 目的　太陽エネルギーの有効利用を図る手段の一つとして微生物を利用した光エネルギー変換システムが注目されている。演者らは、これまでに固定化微生物を利用した生物化学的エネルギー変換システムに関する一連の研究を行なっている。ここではまず、らん藻を好気性菌と共に固定し、光水素生成反応の効率の向上を図った。さらに、これらの固定化らん藻と好気性菌を用いる光化学燃料電池システムを試作し、その特性について検討した。

2. 方法　らん藻 Anabaena N-7363 を光照射下（3000 lx）、無機塩培地（BG-11 培地，pH=8.0）を用いて、30°C で2週間培養した。培養後、藻体の懸濁液 10 ml と4%寒天溶液 10 ml を混合し、氷冷下のガラス板上に展開してゲル化させた。このらん藻固定化ゲルを 1 mm^3 に細断して用いた。また好気性菌 Bacillus subtilis を30°C で18時間好気的条件下で振とう培養し、対数増殖期に集菌して、洗浄後らん藻と共に懸濁して同様に寒天中に固定化した。固定化らん藻 1 g（乾燥重量 3.3 mg，クロロフィル a 含量 50 μg）または固定化らん藻－好気性菌 1 g をシュレンクフラスコに入れ、これに窒素源を含まない培地 9 ml を加え、フラスコ内の気相をアルゴンに置換した。水素生成量はガスクロマトグラフィーで測定した。生成した水素ガスは図1に示す水素－酸素型湿式燃料電池システム（白金黒アノード 10 cm × 50 cm，多孔性活性炭カソード 7.5 cm × 8.0 cm × 2.5 cm）に移送し、電流に変換した。光応答電流は 3 Ω の定抵抗放電で測定した。

3. 結果　固定化らん藻を用いる光化学燃料電池システムで 20 mA の光応答電流が連続的に得られた。このシステムの単位受光面積あたりの電力は 0.54 mW/m^2 であった。この固定化らん藻による水素生成速度は気相中に5%の酸素が存在すると、アルゴン気相下の約四分の一に低下した。これはニトロゲナーゼ活性が酸素により阻害され、さらにアップテイクヒドロゲナーゼによって水素が酸素と反応して消費されるためと考えられた。そこで、固定化らん藻－好気性菌を用いたところ、固定化らん藻のみの場合に比べて水素生成量が 50 %増加した。これはらん藻の光化学反応に伴って生成する酸素が好気性菌によって消費されたため、固定化らん藻が嫌気的条件下に保持されたためと推察された。この結果から、水素生成反応が酸素により抑制されるのを防ぐことができ、光エネルギー変換システムの効率化を図る見通しを得た。

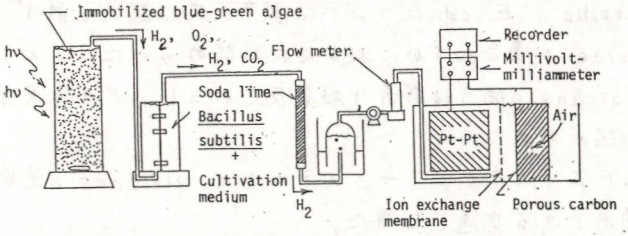


図1　固定化らん藻を用いる光化学燃料電池

A312

微生物識別センサー

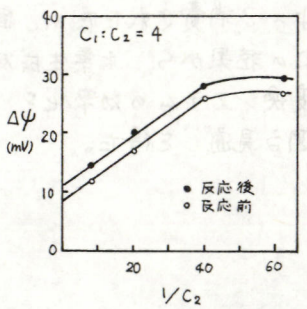
東京工業大学資源化学研究所・○松岡英明・軽部征夫・
グエンティキムニュン・鈴木周一

1．目的：近年抗生物質の多用に伴いCandida症（病原性酵母の一つであるC. albicansが体内で異常増殖した結果生じた種々の疾患）が頻発しており，血液中のC. albicansの検出が重要な検査項目となっている。そこで演者らは抗原抗体反応の原理を利用し，抗体固定化膜と膜電位測定用電極から成る微生物識別センサーシステムを試作し，C. albicansの免疫測定に適用した。

2．方法：トリアセチルセルロース（TAC）250 mg，1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタン（TA）150 μl，グルタルアルデヒド（GA，70%）50 μlを含む塩化メチレン溶液をガラス板上に展開して製膜した。この膜をGA 1%溶液で処理後，抗体（カンジダ同定用因子抗体，ウサギ血清）と反応させて抗体固定化膜を得た。さらに未反応のアルデヒド基を過剰量のグリシンと反応させた。この抗体固定化膜を2室（①および②）型セルの中央に装着して，①，②室に各々32 mM，8 mMのKCl溶液を加え，銀-塩化銀電極で膜電位を測定した。次に①室に菌体懸濁液を入れ，32°Cで30分間反応させた。反応後このセルを十分洗浄して再び①，②室を所定のKCl溶液として膜電位を測定した。さらに，スライドグラス上の菌体懸濁液に抗体溶液を一滴加えて5分間反応させた後，光学顕微鏡（5×40倍）により凝集反応の有無を観察した。

3．結果：因子抗体No 1を固定化した抗体膜を種々の濃度のC. albicans懸濁液と反応させたところ，菌数 1.0×10^{4} ～ 5.0×10^{6} ml^{-1} の範囲で菌数の増加とともに膜電位変化が増加した。この膜電位変化の生成機構を解析したところ，膜の荷電密度の変化に起因するのではなく，イオン透過性の変化によることが推定された。次に抗体固定化膜を酵母の一種であるSaccharomyces cereviciaeと反応させたところ菌数の増加とともに負の方向へ膜電位が変化した。この場合は，膜のイオン透過性のみならず，膜の荷電密度も変化したことが推察された。一方，グラム陽性菌であるBacillus licheniformis，Bacillus subtilisに対しては菌数に依存せず約1 mVの膜電位変化が認められた。これは非特異的吸着によるものと考えられた。またグラム陰性菌であるEscherichia coliに対しては全く膜電位変化が認められなかった。これらの反応を顕微鏡下で観察した結果，B. licheniformis，B. subtilis，E. coliについては凝集反応は認められずS. cerevisiaeの場合わずかに凝集反応が認められた。しかし，C. albicansの場合は顕著な凝集反応が生じ，若干の菌体の収縮も認められた。

以上により，本センサーシステムをC. albicansの免疫測定に適用できる見通しを得た。



C. albicansとの反応前後の膜電位

一般講演セッション

B101 ～ B117

B201 ～ B230

B301 ～ B312

B 会 場

B101

光音響分光法の半導体電極への応用

(東大工) 益田秀樹・森下真也・°藤嶋昭・本多健一

1.目的 固体および固体表面を研究する上で、光音響分光法の応用が関心を持たれている。[1,2] 演者らは、この手法の固液界面への適用、特に電気化学系への応用を既に報告してきた。電気化学系への応用に関し、他の報告例も幾つか知られているが、光音響分光法を固液系へ適用する上での基本的な特性、問題点に関しては、ほとんど考察が行なわれておらず未解決な問題も多い。本研究では、電極系(特に半導体試料を中心とした)に於ける光音響信号の特性について、Rosencwaig-Gersho らの解析[3]を基に考察を行なうことを目的とした。

2.実験 半導体(単結晶 CdS、焼結体 ZnO)を試料とし、マイクロフォンを検出器とする方式の光音響セル(既報 1,2)について、光音響信号の変調周波数依存性、試料表面が接する層の熱物性の影響の変化を測定し、R-G理論に基づく解析結果との比較を行なった。更に、電気化学反応により電極表面の光学的変化が生ずる系($ZnO-Pb^{2+}$)に関し、光音響信号の変化を測定し、析出層(PbO_2)と信号変化量との関係を検討した。

3.結果・考察 a.音響信号の試料厚依存 図-1にR-G理論を固液系に置き換え、断続的な光照射にともなう交流的な温度変化の振巾をCdS(厚さ 0.5 mm)について計算した結果を示す。実験的に見積もられた値と比較し、厚さ方向の減衰、表面が電極に接した場合と溶液に接した場合の比など良い一致を示した。(表-1)

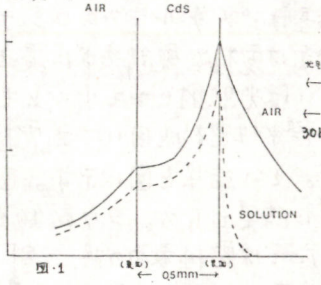


図-1

表-1	計算	実測
温度振幅 裏/表	0.41	0.43
温度振幅 溶液/空気	0.81	0.87

b.変調周波数依存性 図-2に変調周波数に対する信号強度の依存性を示す。信号強度は、測定範囲内では、$f^{-2.2}$ を示し、高い変調周波数領域では、減衰が著しいことが判った。図-1,2の結果から、固液系の基本特性を、R-G理論により解釈できると考えることができた。

c.析出層厚に対する音響信号の変化

厚さ l の光吸収性の層の析出に対する光音響信号の変化として、次式が成立すると考えた。P_l[厚さ l の信号強度]$=KI_0(1-e^{-\alpha l})$ ここで、K:定数、I_0:入射光強度、α:吸光係数、l:[析出層厚]。更に層が厚くなり光の完全吸収が起こる場合は、P_s[飽和時の信号]$=KI_0$。

$\ln[P_s-P_l]$ を l に対しプロットした結果(図-3)は良い直線を与え、層の析出に伴う信号変化は、Beerの法則を基に解釈できると結論付けられる。

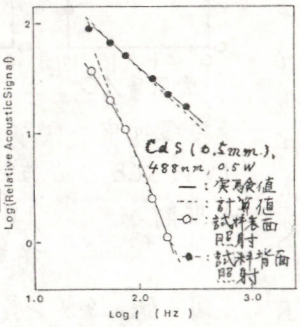


図2 光音響信号の変調周波数依存性

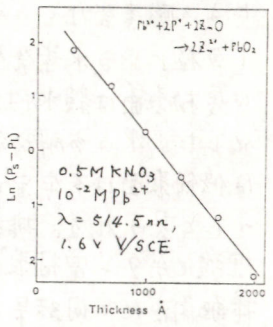


図3 層の厚さに対する音響シグナルの相対変化

1) A. Fujishima, H. Masuda and K. Honda, Anal. Chem., 52, 682 (1980)
2) H. Masuda, S. Morishita, A. Fujishima and K. Honda, J. Electroanal. Chem. 121, 363 (1981)
3) A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys., 47, 64 (1976)

B 102

接触角変化から見た光半導体電極表面の検討

(名工大)°加藤民彦,鈴木賢一郎,前川悦朗,(東工)藤嶋昭,本多健一

1．目的　前回，酸化チタン電極表面の親水性または疎水性を水の接触角で示し，排気処理した疎水性の表面は水を分解すると親水性になることを報告した[1]。電極表面の接触角の測定は電極反応の機構を知る一つの方法になると考えて今回の実験を行なった。

2．方法　酸化チタンはチタン板を都市ガスの炎で焼いて作った。この酸化チタンの表面をジメチルジクロロシランで修飾した電極を用いた。電解はポテンシオスタットによる3電極方式で行なった。照射光源に500W超高圧水銀灯を使った。反応後水洗し室温で乾燥した電極表面の微量の水滴の接触角を協和科学製接触角計で測定した。

3．結果　用いた酸化チタンの修飾前の表面は水の接触角が0に近く，水酸基でおおわれているものと考えられた。これを光アノードとして水を分解したものの表面も親水性であった。この酸化チタン表面をジメチルジクロロシランのベンゼン溶液で処理[2]し，十分にベンゼンで洗浄後の表面は疎水性で接触角はほぼ90°であった。酸化チタンの表面の水酸基はジメチルジクロロシランと反応して修飾されたものと見られた。この修飾表面の接触角は電極を電解液中に浸せきさせたまま，開回路状態で電解をおこさないまま，放置あるいは光照射しても少くとも30分までは接触角は変化せず，ほぼ90°を保った。次いでこの撥水性電極を用いて光電極反応やカソード反応させたときの接触角の経時変化を測定した。その結果を図に示す。図中○は前回報告した真空処理で撥水性にした酸化チタンを用いた結果である。ヨウ化物イオンの光アノード酸化とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンの還元反応では電極表面の接触角の変化はなく修飾表面は保持されることがわかった。一方，支持塩水溶液中の光アノード反応による酸素発生とカソード分極による水素発生では電極表面は親水性に変化した。水の分解反応では修飾表面は不安定であったと見られる。排気処理酸化チタン電極表面の接触角変化と同結果であった。

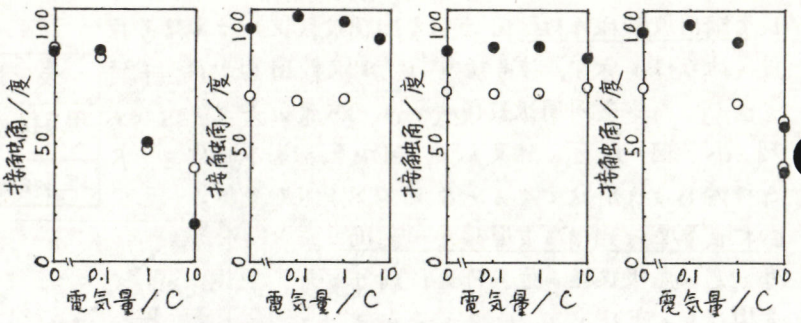


図　酸化チタン電極表面の水の接触角の変化
○：排気処理，●：$>Si(CH_3)_2$ 修飾

1) 加藤，鈴木，前川，藤嶋，本多，1981年秋季大会発表
2) H.O.Finklea and R.W.Murray, J.Phys.Chem.83,353(1979)

B 103

半導体光触媒粒子の易動度

東京大学生産技術研究所

○會川義寛　鋤柄光則

[目的] 白金担持酸化チタン粒子（Pt/TiO_2）がBardにより1978年に光触媒として発表されて以来[1]、半導体光触媒を用いた数多くの研究が行なわれている[2]。この触媒の光生成正孔の酸化力は極めて強く、アルコール，カルボン酸のみならず、微生物では分解が難しいとされるベンゼン，トルエン等の芳香族化合物をも容易に酸化分解することが知られている[3]。またこの光触媒による酸化には、正孔が有機物を直接酸化する場合と、一旦水を酸化してOHラジカルを作りこのOHラジカルが有機物を酸化する場合との二つの場合がある[4]。エタノール，メタノール，蟻酸等が前者であり[5]、ベンゼン，トルエン，酢酸等が後者である[3,4,6]様である。また半導体光触媒粒子は半導体電極と異なり、その電位が浮遊しており、またその容量も小さいため光触媒反応による粒子電荷の変化により大きくその電位が変化し[7]、半導体電極に於ては観察されない所謂微粒子効果が存在することも明らかになっている[8]。そこで本研究ではベンゼン，トルエンとの光触媒反応による触媒粒子の電荷の変化をその易動度により測定[9]し、水の影響を調べた。

[方法] 触媒粒子は還元処理したアナターゼ型TiO_2粒子及びこれをBardの方法[1]で白金化したPt/TiO_2粒子とを用いた。易動度測定は半行電極セルを用いる方法[9]で行った。分散媒に用いたベンゼン及びトルエンは、ナトリウム還流により脱水したものと、水との撹拌により水飽和させたものとの二種類を比較した。

[結果] 暗状態に於る触媒粒子の易動度及び電荷を表1に示す。TiO_2がn型であることに対応して粒子は分散媒中で正の電荷を持っている。TiO_2粒子は光照射によりその電荷が負にシフトした（表2. Pt/TiO_2粒子はその変化が十分でなく測定できなかった）。これはPtがなければ正孔の反応が電子に較べて圧倒的に速いことを意味し、還元側が律速になっていることを示している。また水を含む場合は含まない場合に較べて粒子電荷の負へのシフトが約2倍となっている。これは正孔が極めてすみやかに（ベンゼン，トルエンと較べて）水を酸化してOHラジカルを作り[10]これが容易にベンゼン，トルエンを酸化する、と考えることにより理解できる。

Table 1　The charge and mobility of TiO_2 and Pt/TiO_2 particle in the dark

Particle	Dispersing media	Mobility [$cm^2/V\cdot sec$]	Charge [q/e]
TiO_2	Benzene	2.00×10^{-5}	154
	Benzene w/H_2O	7.60×10^{-5}	598
	Toluene	4.68×10^{-5}	323
	Toluene w/H_2O	1.31×10^{-4}	904
Pt/TiO_2	Benzene	3.44×10^{-5}	265
	Benzene w/H_2O	3.33×10^{-5}	256
	Toluene	5.00×10^{-5}	345
	Toluene w/H_2O	7.20×10^{-5}	497
TiO_2	Benzene w/H_2O	7.60×10^{-5}	598
	Benzene w/1N NaOH	5.90×10^{-5}	454
	Benzene w/1N HCl	6.08×10^{-5}	468
	Benzene + Ethanol (9 : 1)	6.00×10^{-5}	498

Table 2　Change in charge of TiO_2 particle by illumination

Particle	Dispersing media	Mobility [$cm^2/V\cdot sec$]	Carge [q/e]	Charge change by illumination [$\Delta q/e$]
TiO_2	Benzene	-5.80×10^{-5}	- 447	- 601
	Benzene w/H_2O	-7.32×10^{-5}	- 564	-1162
	Toluene	-5.50×10^{-5}	- 380	- 703
	Toluene w/H_2O	-6.20×10^{-5}	- 428	-1332
	Benzene w/1N NaOH	-9.07×10^{-5}	- 698	-1152
	Benzene w/1N HCl	-6.96×10^{-5}	- 536	-1004

[参考文献] 1. A.J. Bard etal, J. Am. Chem. Soc., 100, 4317, 2239, 5985 (1978). 2. T. Sakata and T. Kawai, Chem. Phys. Lett., 80, 341 (1981); H. Miyama and N. Fujii etal, ibid., 74, 523 (1980); T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, Nature, 277, 637 (1979). 3. I. Izumi etal., J. Phys. Chem., 84, 3207 (1980). 4. M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 666 (1982). 5. Y. Aikawa and M. Sukigara (manuscript in preparation). 6. 佐藤真理, 日化45春年会, 3X36, 1982. 7. A. J. Bard etal. J. Am. Chem. Soc., 103, 3456 (1981). 8. M. Gratzel etal., ibid. 4685 (1981); 坂田忠良, 日化44秋年会, 3W03, 1981. 9. 會川義寛 鋤柄光則, 電化, 50, 167 (1982). 10. A. J. Bard etal. J. Phys. Chem., 83, 3146 (1979).

B 104

酸化チタンの表面準位

東京大学生産技術研究所
小林健吉郎　○會川義寛　鋤柄先則

[目的] 1980年のBard, Wrightonによる Fermi Level Pinningの報告[1]以来、半導体－液体接合に於ても表面準位が界面両側でのエネルギー相関、電荷の移動に対して極めて本質的な役割を果たしていることが明らかになりつつある[2]。しかしながら多くの研究は観察される現象を説明するのに表面準位が不可欠である、というものであり、表面準位自身を直接測定した報告は未だない様に見受けられる。表面準位はそのエネルギー及び密度で特徴づけられるが、その生成する起因により真因性及び外因性とに分類される。真因性にはTamm準位[3]及びShockley準位[4]があり、外因性には欠陥準位、吸着準位[5]がある。半導体－液体界面に於ては真因性表面準位は一般に消滅すると考えられ、この違い表面準位の溶液との相互作用による消滅が、一般の周波数領域における Mott-Schottky プロットのよい直線性の一因となっている。ところがこの測定周波数を十分に下げていくと表面準位に基く容量が測定できることがわかった。よって本研究は、容量測定による表面準位の直接測定法の確立及びその酸化還元反応機構考察等への応用を目的とした。

[方法] 表面準位のエネルギーをε_s、表面密度をN_sとすれば、この準位の電荷Q_sの変化は

$$dQ_s = -e N_s\, df(\varepsilon_s - \varepsilon_F) = -e N_s\, df(\varepsilon_s + eV)$$

である。ここでfはFermi函数 $f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/kT)+1]^{-1}$ であり、Vは半導体電極電位である。よって表面準位の容量C_{ss}は

$$C_{ss} = dQ_s/dV = \frac{e^2}{kT} N_s\, f(\varepsilon_s + eV) f(-\varepsilon_s - eV)$$

となる。これは $V = -\varepsilon_s/e$ でピーク値 $e^2N_s/4kT$ をとる曲線であり、これよりε_s, N_sが容易に得られる。またこの測定の周波数分散より表面準位の緩和時間が得られる。

[結果] ルチル型TiO_2単結晶（$N_D = 3\times10^{19}\,cm^{-3}$）と 0.5M KNO_3 水溶液との接合でのフラットバンド電位は $V_{fb} = -0.45$ V vs SCE であった。$m^*_e = 40m$[6]より伝導帯底は $V_c = -0.6$ V vs SCE と見積られる。測定した表面準位容量を図1に示す。これより $V_{s1}\,(=\varepsilon_{s1}/e) = -0.1$ V vs SCE, $N_{s1} = 2\times10^{13}\,cm^{-2}$ が得られた。この準位は空気中 200°C で10時間程熱したTiO_2に現われるもので E_g 以上の光照射により不可逆的に消滅する。よってこの準位は O_2^- ではないかと考えている。また紫外光照射により新たに $V_{s2} = 0.3$ V vs SCE に表面準位が生ずることもわかった。

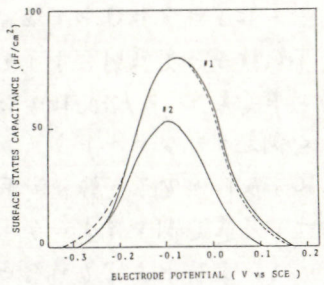


図1. 表面準位容量

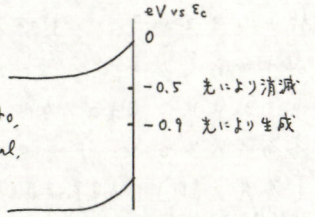


図2. 表面準位のエネルギー

[参考文献] 1. A.J. Bard and M.S. Wrighton etal, J. Am. Chem. Soc., 102, 3671 (1980); A.J. Bard etal, Faraday Disc. Chem. Soc., 70, 19 (1980). 2. Y. Nakato, A. Tsumura and H. Tsubomura, J. Electrochem. Soc., 128, 1300 (1981); A.J. Bard etal, J. Electrochem. Soc., 128, 1045, 1055 (1981). 3. I.E. Tamm, Z. Phys., 76, 849 (1932). 4. W. Shockley, Phys. Rev., 56, 317 (1939). 5. J. Bardeen, Surface Sci., 2, 381 (1964). 6. J.A. Marley and R.C. Docherty, Phys. Rev., A140, 304 (1965).

B 105

半導体電極評価法の問題点
C－V 特性の周波数依存性

九州工業大学 電気　　野上暁一

1. 目的　モット・ショットキープロットの周波数依存性の原因として，誘電率の周波数依存性と表面準位の緩和過程が上げられているが，バルクのフェルミ準位より下に位置する"深い準位"も原因となることを示す．

2. 方法　フラットバンド状態では中性である深い準位が，アノードバイアスが深くなると共にイオン化を始め，これが測定周波数に追従できれば，ある電位を境に容量が変化する。この場合のC－V関係を理論的に検討した．

3. 結果　低周波極限と高周波極限での系の容量を C_0, C_∞ とすれば，(任意の周波数における)系の容量 C は

$$C = \frac{C_0 + C_\infty \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1) \qquad \frac{1}{C_0^2} = \frac{2}{q N^S \varepsilon (1+\alpha)} \left(V_D - \frac{\alpha}{1+\alpha} V_0 \right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_\infty} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \sqrt{\frac{2}{q N^S \varepsilon} V_0} + \frac{1}{C_0} \quad (3) \qquad \alpha = N^D / N^S = \text{深い準位の密度}/\text{浅い準位の密度} \quad (4)$$

ここで，深い準位の位置 E_D を特徴づける電位 V_0 は

$$V_0 = (E_D - \delta)/q \quad (5) \qquad (\delta \text{ はバルクのフェルミ準位の伝導帯の底より測ったエネルギー})$$

Fig. 1 は E_D がほぼフェルミ準位と一致する場合の C^{-2}－V プロットで $\alpha = 10$ の場合である。見かけ上の折れ曲がり電位が存在するが，これは E_D についての知見を与えない。$\omega\tau = 0$ での傾きから $N^S(1+\alpha)$ が推定できるが，周波数が高くなるとドーピング量に関する知見は得られない。Fig. 2 は同じく $\alpha = 3$ の場合である。結論として，深い準位をもつ電極をC－V測定から評価するには，極めて低い測定周波数を用いる必要がある．準位が深くなると，場合によっては，1 Hz でも高周波極限になるので注意が必要である。

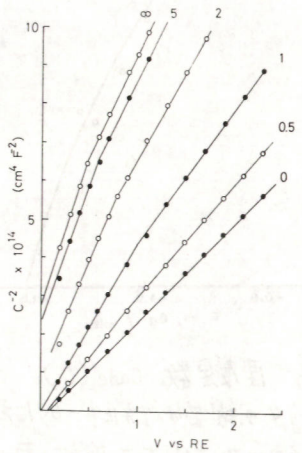


Fig. 1.　浅い準位に比べ，深い準位の濃度が大きい場合

Fig. 1
$E_D = 0.3$ eV,　$\delta = 0.2$ eV
$N^S = 1 \times 10^{15}$　$N^D = 1 \times 10^{16}$
$\varepsilon = 50\,\varepsilon_0$

Fig. 2
$E_D = 0.3$ eV　$\delta = 0.2$ eV
$N^S = 1 \times 10^{15}$　$N^D = 3 \times 10^{15}$
$\varepsilon = 10\,\varepsilon_0$

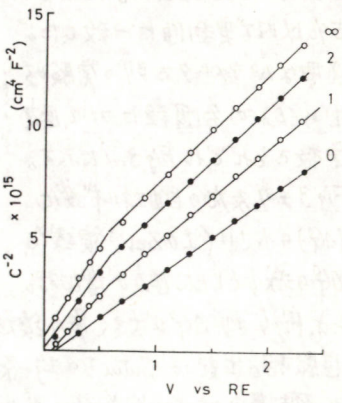


Fig. 2　深い準位の濃度が比較的少ない

B 106

アセトニトリル中での酸化亜鉛単結晶電極上でおこる電極反応の速度論的検討

東京大学工学部　　°中林誠一郎，藤嶋昭，本多健一

1. 半導体電極反応の速度過程に着目して研究をおこなった。

2. 使用した酸化亜鉛は，Prof. T. Highlandより譲り受けた針状単結晶である。電気化学測定は，通常の方法に従がった。電流の時間変化は，8 bit 4 K Word の Digital Memory で記録した。

3. 実験では，9,10-diphenyl anthracene (DPA) を電極反応種に選んだ。Fig.1.では，(A)にDPAの白金電極上での挙動，(B)に酸化亜鉛上でのアニオンラジカルの生成，(C)には，あらかじめ電極近傍に存在するカチオンラジカルの還元挙動を示す。

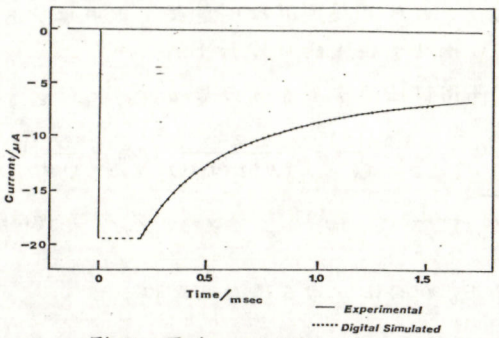


Fig 2. 電流・時間曲線

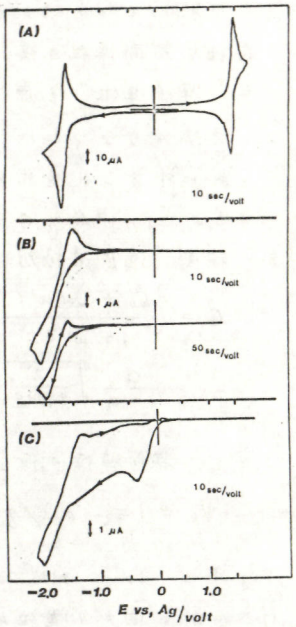


Fig.1 サイクリックボルタムグラム

ここでカチオンラジカルを還元消滅すれば(C)は(B)を再生する。さらに，(B)に於いてピークセパレーションが走引速度により変化することから，この過程はQuasi-Reversibleである。一方，(C)に示すカチオンラジカルの還元は，酸化亜鉛の禁制帯の存在により完全に非可逆である。以上の条件からポテンシャルステップによる電流時間関係を整理した。[1] Fig 2に実測値と解析結果の一例を示す。解析には，Levenberg-Marquardtの方法[2]によりBasicプログラム[3]を組みパーソナルコンピューターで処理した。結果は，5%以内で実測値に一致した。必要なパラメータを別の実験から求め(B)，(C)各過程について，速度定数をそれぞれFig 3，4に示す。Fig 3より反応の自由エネルギー変化(ΔG^0)の小さい(± 0.2eV)領域では，ΔG^0の減少とともに速度が増加する。

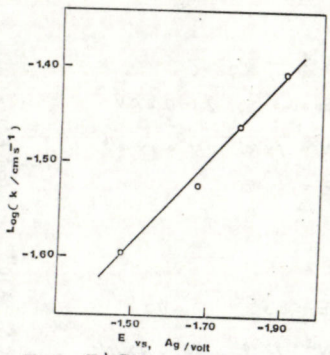


Fig3 速度定数，Case (B)

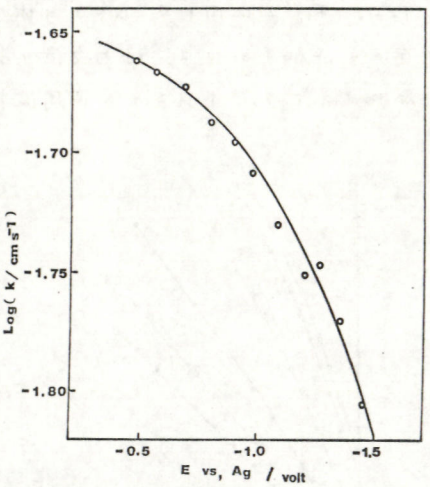


Fig.4. 速度定数，Case (C)

一方，Fig 4より，ΔG^0が大きく負の領域では，(−2〜−3eV)この傾向は，逆転する。上記は，Sutinらの均一系での実験結果[4]と定性的に一致する。Fig.4.の結果は，エネルギー的に考えて，禁制帯内の大きい半導体の光反応速度過程のModelと考えられるが，詳細については，なを検討を要する。

[Ref] (1) D.D.Macdonald, "Transient Techniques in Electro Chem"; Plenum, New York (1977) (2) K. Levenberg, Quart App l Math 2 164 (1944)
(3) 刀根薫 "Basic", 培風館 (1981) (4) N. Sutin. JACS 99 241 (1977)

B 107

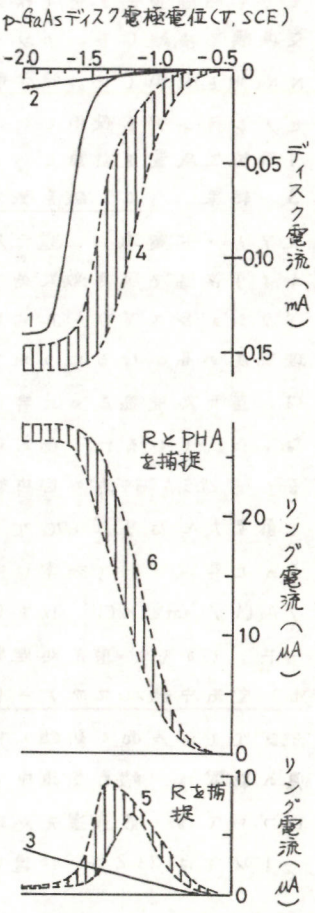
p-GaAs電極における電荷移動反応 ── ニトロベンゼンなどの還元挙動

神奈川大学工学部　小早川紘一　山辺武郎
東京大学工学部　藤嶋昭

1　演者らは、前に光照射下のp-GaP電極におけるニトロベンゼン（NB）の還元挙動を報告した。還元機構を明確にするためには、他の半導体電極における知見も必要と考えられることから、p-GaAs電極におけるNBの還元挙動を中心に検討した。

2　前報と同様に実験は回転リング・ディスク電極法によって行なった。p-GaAs単結晶（三菱モンサント化成、Znドープ、キャリヤー密度$1.6\times10^{17}\ cm^{-3}$、（100）面）を円板状に加工してディスク電極とした。GaAs電極は0.3μmアルミナで研磨後、2%臭素-メタノール溶液でエッチングした。支持電解質溶液は$0.1\ mol\ dm^{-3}$ NaOH（$0.4\ mol\ dm^{-3}$ $NaClO_4$を含む）50%メタノール溶液であった。

3　支持電解質溶液中では曲線1の光電流－電位曲線であった。暗電流は流れなかった。NB電解液中の挙動。暗所において還元電流が観測された（曲線2）。反応生成物はほとんどNBのアニオンラジカル（R、）/電子還元生成物であった（曲線3）。フェニルヒドロキシルアミン（PHA，4電子還元生成物）も微かに生成していた。光照射下では，NB濃度を濃くするにしたがって大きな光電流が流れ、例えば$1\times10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$では約3倍の電流が流れた（電位－2V対SCE）。ところが，光照射下の電位走査を行なった直後に暗所の電位走査を行なったところ、曲線2より大きな暗還元電流が流れた。電位を－0.6Vにして暗所に電極を放置しておくと曲線2に戻った。断続光を照射すると曲線4～6の結果が得られた。各曲線のハッチ部分が光効果の部分である。電極電位が卑になるほど光効果によらない還元電流が増加していることが判る（曲線4）。この還元電流でRとPHAが生成している（曲線6と曲線5の差がPHA検出リング電流）。リング電極の応答がディスク断続光反応に追従していなかったのでRとPHAの割合については正確なことは言えないが、この光効果によらないRとPHAの生成状況は金属電極におけるNBの還元のときのRとPHAの生成状況とかなり似ている。光電極反応によってもRとPHAが生成した。－1.5Vより卑の電位における曲線4の光電流は曲線1より小さくなっている。ひじょうに複雑な光電極反応が起こっていることが示されている。詳しいことは現在検討している。



B108

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の生成

名古屋工業大学　合成化学科

飯田貴也，広部義夫，池田章一郎，伊藤要

1. 目的　酸化チタン光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しうることについてはすでに報告した。今回は金属チタン板を加熱酸化し、さらにこれを還元することによって作製された多結晶酸化チタン光アノードを用い、塩素生成の電流効率に及ぼす電極作成条件の影響などについて報告する。

2. 方法　1）多結晶酸化チタン電極の作製　a）酸素気流中酸化；市販Ti板（厚さ1mm）をエメリーペーパー1500番で研磨後、酸素気流中670～850 °Cで20分間酸化し、さらに水素気流中400～850 °Cで1時間還元させて作製した。　b）空気中酸化；市販Ti板を上記と同様に研磨後、空気中760～950 °Cで10分間酸化しさらに水素気流中400～950 °Cで1時間還元させて作製した。　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500 Wキセノンランプを使用した。　3）生成塩素の定量；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塩素生成の電流効率とした。

3. 結果　a）酸素気流中酸化光アノード　10^{-2} M HClを含む5 M NaClを用いたときの光アノード電流は、還元処理温度が高くなるにつれて増加し、670 °Cで最大値となり、それより高温では急激に低下した。光アノード電流のオンセット電位は卑側へシフトした。アクションスペクトルはEg約3.0 eVに相当する420 nm付近から短波長側に見られ、還元処理温度が高くなるにつれて、ピークは短波長側へシフトした。電極表面のX線解析によれば、還元処理温度の上昇にともない、$2\theta = 27.5°$付近の回折線の巾は狭くなり強度は大となった。しかるに、他の回折線は小さくなっていった。還元処理温度が800 °C付近を越えると、27.5°付近の回折線も小さくなった。塩素生成の電流効率は、酸化処理温度760 °Cで最も大となり、670 °Cまたは850 °Cではいずれも低下した。還元処理温度については、その上昇につれて効率は増大し、760 °Cで還元処理した電極では、印加電圧0 V（vs. Ag / AgCl / sat'd KCl　以下同じ）のとき50.4 %、印加電圧1 Vでは66.9 %の最大値になった。しかし、還元処理温度をさらに高くすると効率は急激に低下した。

b）空気中酸化光アノード　760 °Cで酸化処理してもほとんど表面が酸化されず、また950 °Cでは表面が剥離した。したがって850 °Cで10分間酸化した。この場合の還元処理温度の影響は、酸素気流中で酸化した場合とほぼ同様の傾向を示した。塩素生成の電流効率については、最適還元処理温度である760 °Cで還元した場合、印加電圧0 Vでは58.0 %、1 Vでは73.2 %に達した。

B 109

p－GaP光電極によるCO_2の還元生成物

名古屋工業大学合成化学科

伊藤　要，太田宗司，池田章一郎，飯田貴也

1 目的　CO_2の電気化学的還元により有機化合物を得ようとする試みはエネルギー問題，環境問題等の点からも極めて興味深いテーマである。著者らは従来からPb，In，Sn，Cd等の金属電極を用い，CO_2の電解還元について検討して来た。本報はその一つとしてp-GaPを光カソードとして用い，CO_2の光電気化学還元について検当する。

2 方法　電解槽には，石英ガラス製の窓と，イオン交換膜の隔膜をもち，反応生成物の分析を容易にするため，極く少量の電解液（カソード液5㎖，アノード液10㎖）で実験できるように特別に設計し，自作したテフロン製セルを使用した。光カソードにはp-GaP単結晶ウエハー（住友電工（株）製）から調整した作動面積約1㎠のものを，アノードにはPt電極，照合電極にはAg／AgCl／飽和KCl電極をそれぞれ使用した。また，電解液にはLi_2CO_3，15-Crown-5，TEAP〔$(C_2H_5)_4NClO_4$〕，TEABr〔$(C_2H_5)_4NBr$〕，TBABr〔$(n-C_4H_9)_4NBr$〕の各々0.1M水溶液を使用した。CO_2の光電解還元実験はカソード室にCO_2を流通して飽和し，300Wキセノンランプ（バリアン社製）で照射しつつ，ポテンシオスタットで一定電位に設定して行った。その際の反応生成物の同定定量にはShodexHC-125Sをカラム充填剤とした高速液体クロマトグラフ，および，PorapakQをカラム充填剤としたガスクロマトグラフを使用した。

3 結果　CO_2の光電気化学的還元において報告されている生成物は研究者により異っている。それは分析方法に依存しているものと考えられる。すなわち，高速液体クロマトグラフィーではギ酸，シュウ酸などのカルボン酸の定量は10^{-4}M程度の濃度まで可能であるが，同程度の微量のアルコール，アルデヒド類の定量は困難である。本報では生成物の分析をガスクロマトグラフィーでも行い，メチルアルコール，エチルアルコール，アセトアルデヒドなども反応生成物として同定定量した。表**1**は各実験条件での反応生成物を両分析法で分析した結果をまとめたものである。この表からアルコール，アルデヒド類の生成はクラウンエーテルを支持電解質とした場合の特別の生成物ではなく第四級アルキルアンモニウム塩を使用した場合にも生成することが解るであろう。

Table 1 Photoelectrochemical reduction products of CO_2 on p-GaP electrode when 500 coulomb was passed at -1.5 V vs. Ag/AgCl electrode

electrolyte	amount of product /10^{-7}mol (current efficiency /%)					
	oxalic acid	formic acid	glycolic acid	methyl alcohol	ethyl alcohol	acet-aldehyde
0.1M Li_2CO_3	trace	40 (0.15)	50 (0.58)	2 (0.02)	trace	0.05 (0.01)
0.1M Li_2CO_3+ 0.1M 15-crown5	trace	135 (0.52)	trace	5 (0.06)	1.3 (0.03)	3.5 (0.07)
0.1M TEAP	3 (0.01)	100 (0.39)	30 (0.35)	2 (0.02)	trace	1.65 (0.03)
0.1M TEABr	5 (0.02)	100 (0.39)	50 (0.58)	5 (0.05)	1.4 (0.04)	4.1 (0.08)
0.1M TBABr	trace	140 (0.54)	trace	trace	trace	0.7 (0.01)

Kaname ITO, Soji OHTA, Shoichiro IKEDA, Takaya IIDA

B 110

RRDEによるTiO_2電極における光酸化反応機構の検討

芝浦工業大学工学部
°稲垣勝彦，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

1．目的．ギ酸水溶液のTiO_2電極による光アノード酸化反応について，Dutoit らは，H^+及びCO_2が生成され，そして，酸性溶液では電流二倍効果があらわれることを報告している。[1] また，この電極上での水の光アノード酸化によってO_2が生成され，その中間体として$OH^\cdot$が考えられている。ギ酸の光分解反応に，この$OH^\cdot$が関与していると考えられる。しかし，その反応機構は，明らかにされていない。そこで，本研究ではギ酸の光分解の反応機構を解明するために，回転リングーディスク電極（RRDE）を用いて，水の酸化生成物の捕捉率に及ぼす回転速度，濃度，pHの影響について検討した。

2．方法．ディスク電極には，単結晶TiO_2(rutile)を水素気流下，750°Cで30分間加熱したものを，リング電極には白金を用いた。(r_1= 2.82mm，r_2= 3.45mm，r_3= 4.55mm) 捕捉率の電極形状より求めた計算値N_0は0.38，フェリシアンイオンの還元より求めた値は0.34であった。光源は500W-H_gランプを，参照電極には飽和カロメル電極を使用した。RRDE装置は，日厚計測社製である。実験は，すべて，N_2飽和状態下で行なった。

3．結果．<1>TiO_2ディスク電極で水を光分解した場合，リング側でその酸化生成物を捕えた。Pt電極上における酸素の還元は，不純物や表面状態の影響を受けやすい。そのためかN_0に近い捕捉率が求められないことが多い。[2] そこで，これらの点を注意して，アルカリ(pH 12.8)及び酸性(pH1.3)水溶液中で測定された捕捉率 $N = I_R(photo)/I_D(photo)$ を飽和光電流$I_D(photo)$の関数としてFig.1に示した。Fig.1より，I_Dが低いときは，N_0に近い値が得られるが，I_Dが増加するとNの値が減少する。この原因として，高いI_Dに伴って生じるO_2気泡による乱流の発生などが考えられる。従って，N_0に近い値を得るためには，ディスク光電流があまり大きくないことも必要であることがわかった。<2>Fig.2に0.1N-KOH中にギ酸ナトリウムを添加した水溶液に対する$1/N$とωの関係を示した。リング電極上では，ギ酸の酸化生成物は検出できなかった。Pt電極上で溶存酸素還元に及ぼすギ酸イオンの影響も調べたが，影響は認められなかった。Fig.2において，O_2の捕捉率に及ぼすギ酸イオンの影響は，高濃度，高い回転速度においてのみ現われることがわかる。このことは，アルカリ性において，TiO_2上では，ギ酸イオン存在下でもOH^-の酸化によるO_2発生がかなり起こっていることを示している。

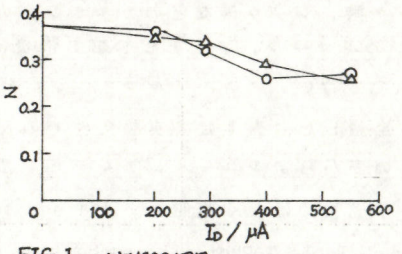


FIG. 1. ω=1000 rpm.
○: 0.1N-H_2SO_4 [E_R=−0.2V vs. SCE, E_D=+1.2V vs. SCE
△: 0.1N-KOH [E_R=−0.8V vs. SCE, E_D=+0.3V vs. SCE

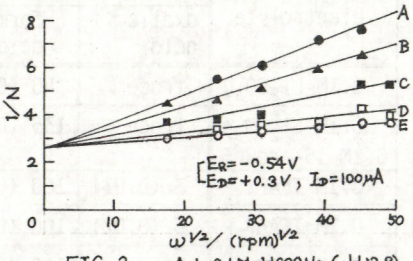


FIG. 2
A: 0.1M-HCOONa (pH 12.8)
B: 0.05M-HCOONa
C: 0.02M-HCOONa
D: 0.01M-HCOONa
E: 0.1N-KOH

1) E.C.Dutoit et al., Ber. Bunsenges., 80, 1285 (1976)
2) 森崎，矢沢，電気化学協会'81秋季大会講演要旨集 P181 (1981)

B111

SPE 光電解(I) TiO_2-Pt/SPE の光電気化学特性

北海道大学 理学部　○魚崎浩平, 中島弘司, 喜多英明

1. 目的　光電気化学的あるいは光触媒的水分解による水素製造は太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換法として注目を集めている。両法は各々長所, 欠点を持っている。前者では電解質が必要であり, 後者では水素と酸素が混合して得られる事等が欠点である。一方SPE（固体高分子電解質）を用いる水電解では電解質が不要である. したがってSPEに半導体を着ける事により電解質フリーでしかも水素と酸素が分離して得られる, つまり光電気化学法と光触媒法の両者の長所を生かしたシステム（SPE光電解装置）が得られるものと考えられる（Fig.1）。本研究では TiO_2-Pt/SPE の光電気化学特性について報告する.

2. 方法　Nafion 315（カチオン交換膜）をSPEとしその上に $NaBH_4$ を用いた無電解メッキによりPtを析出させた。[1] TiO_2粉末を懸濁した蒸留水にPt面を接触させた後70℃で1晩乾燥した。この処理により殆んどの TiO_2 粉末は剥離するが一部はPt上に留まる。[2] この様にして作製した電極（TiO_2-Pt/SPE）を作用極とした。500W キセノンランプを光源としIRA-20 フィルターあるいはモノクロメータを通して TiO_2-Pt 面を照射した。

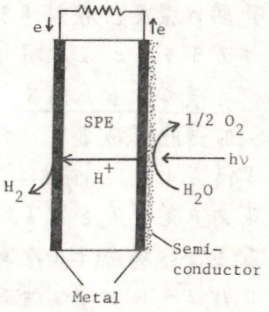


Fig.1 SPE Pnotoelectro-chemical Cell

3. 結果　0.5M 硫酸中のサイクリックボルタモグラムより白金の大部分は露出してあり, 一部 TiO_2 にあおわれている事が判明した。TiO_2-Pt 面を光照射すると開回路電位は負に移動しそのアクションスペクトルはこの光起電力が TiO_2 の光吸収に起因するものである事を示している。またこれらの結果は TiO_2/Pt 粉末に光照射した時の電位挙動に類似している。[3] 電位規制下で照射すると酸化光電流が観測された。光電流の電位依存性をFig.2 に示した。TiO_2電極の場合と同様電位を正にするにつれ光電流は増加するが1M NaOH中では0V, 0.5M H_2SO_4 中では0.7V（vs Ag/AgCl）でピークを示し減少し極小値を経て再び増加する。ピーク電位がいずれの場合も白金の酸化物形成の電位とほぼ一致している事からピークを示す理由は TiO_2/Pt 界面の電位分布が変化する為と考えられる。光電流は TiO_2 電極に比して小さいが(1) TiO_2 粉体の処理条件 (2) TiO_2 の付着方法 (3) 基質金属等を最適化する事により増加する事が期待される。TiO_2-Pt 面の反対側にPtを無電解メッキで析出させて作った電解質フリーの TiO_2-Pt/SPE/Pt における予備的な検討結果も併せて報告する。

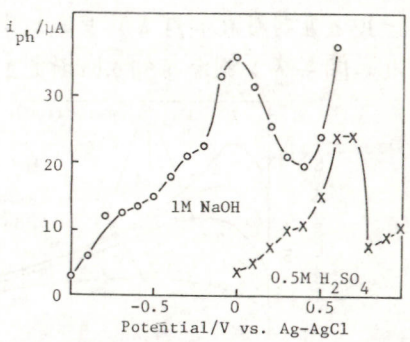


Fig.2 i_{ph}-V relations of TiO_2-Pt/SPE

(1) 竹中, 馬養, 特開昭 55-38934 (1980)

(2) R.S.Davidson, et al., J.C.S.Faraday I, 75, 2507 (1975)

(3) K.Uosaki and H.Kita, J.Electrochem. Soc., accepted (1982)

B112

酸化物半導体電極上での2-プロパノールの電流二倍効果

大阪大学工学部 大久保利一，°米山宏，田村英雄

目的. 2-プロパノールはCurrent doubling機構によって酸化される。水溶液中におけるCurrent doubling agentsの水との競走酸化反応率γは，それが存在する場合としない場合とで測定した飽和光電流から求められる。$\gamma=(i_D-i_{H_2O})/i_{H_2O}$ (i_D: doubling agent存在下，i_{H_2O}: 非存在下で求めた光電流)。これまでγを求めることからCurrent doubling agentsの反応性の評価が行なわれたりしている。本研究は2-プロパノールを対象として，その酸化反応機構を広範囲の濃度で検討する目的で行なったが，その結果，電流値の計測から競走反応率の評価はできないことが明らかになった。

方法ならびに結果. 半導体電極として単結晶のTiO_2, $SrTiO_3$, α-Fe_2O_3焼結体，ならびにWO_3 SnO_2薄膜電極を用いた。ここではTiO_2に関する結果を示すが他の半導体でも類似した結果が得られた。Fig.1には，2-プロパノールのモル分率の関数として4種の異なる光強度下で求めた光電流を示す。2-プロパノールのモル分率が小さい時は，光電流はアルコールが存在しない場合(モル分率がゼロ)よりも大きくなるが，モル分率が増すと光電流は減少し，2-プロパノール100%の溶液では水溶液よりも光電流が小さい。Fig. 2には定電位電解によって得られたアセトンの定量から求めた2-プロパノールの水に対する競走酸化率を示す。両図を対応させることから，モル分率の大きい領域では光電流から求まる見かけ上のγ値が負になるにもかかわらず，2-プロパノールが優先して酸化されることが分る。それゆえ，光電流の計測から競走酸化率を推定することはできない。このようなことは，2-プロパノールが水に比べて酸化に対する反応性が劣っていることによってもたらされている。それゆえ，比較的低いモル分率下で認められるアルコール存在下での光電流の増大はアルコール分子の直接酸化によるものとは考え難い。すなわち，水含有量が多い時は水の酸化中間体である$\cdot OH$がアルコール分子の酸化に関与してdoublingを起すと考えられる。$H_2O+p^+ \rightarrow \cdot OH+H^+$ $(CH_3)_2CHOH+\cdot OH \rightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH+H_2O$, $(CH_3)_2\dot{C}OH \rightarrow (CH_3)_2CO+H^++e^-$。高いモル分率の領域では当然のことながらアルコール分子の直接酸化を受ける割合が増す。競走酸化反応に対して簡単なモデルを立て理論解析を行なったところ，水の見かけの酸化速度定数は2-プロパノールの直接酸化に対するものよりも2倍以上大きく，生成した$\cdot OH$が2-プロパノールの酸化に関与する割合は約0.6と推定された。

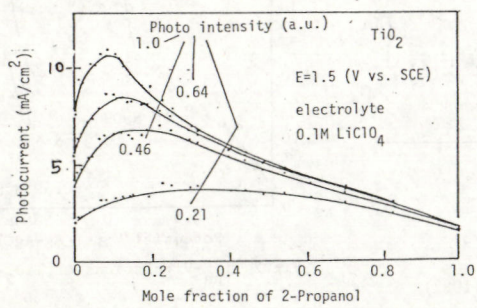


Fig.1

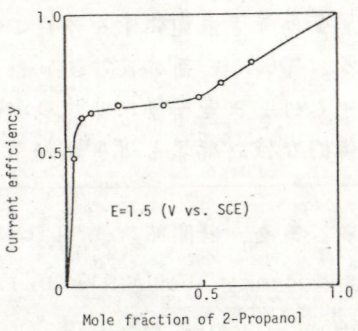


Fig.2

B113

半導体光触媒反応の動的過程 (2)

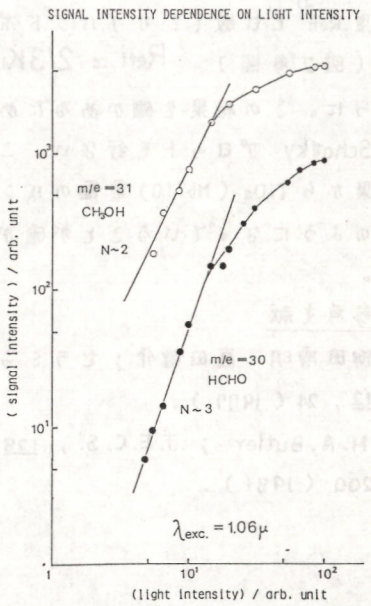
分子科学研　○橋本　和仁，川合　知二，坂田　忠良

〈序〉 超高真空技術とパルスレーザー，パルス分子線を組みあわせることにより半導体粉末光触媒反応が 10^{-5} 秒の時間領域で追跡可能であることを前回報告した。この方法では半導体表面での反応物質や反応生成物の温度分布状態を知ることができ，さらに不安定中間生成物を直接検出できる可能性がある。又，これらの光強度依存性も直接知ることができる。今回はこの問題と関連して，赤外レーザー (1.06μm) 光励起による反応機構についてあわせて報告する。

〈実験〉 光源として N_2 レーザーの他に Quantel 社製 Nd 秒 YAG レーザー基本波 (1.06 μm) を使用した。さらに前回報告時から次の2点を改良した。(1) パルスビーム挿入部を差動排気することにより真空チェンバー内を 1×10^{-8} torr 以下の真空に保つことを可能にした。(2) チャンネルトロン (質量分析器) からの信号をパルスカウンティング法を用いて積算することにより微弱信号の Time of flight (飛行時間シグナル) を観測できる様にした。

〈結果〉 Pt/TiO_2 粉末光触媒上のメタノール－水の系に赤外光照射した場合も半導体のバンドギャップ励起の時と同様にホルムアルデヒドの信号が得られた。表面でのボルツマン分布を仮定し，TOF の波形解析を行なう事によりホルムアルデヒドはほぼ室温付近の並進エネルギーを持っていることがわかった。さらに信号強度 (生成量) は光強度の3次に比例した。1.06μm 光の3光子励起に対応するエネルギーは 3.5 eV であり TiO_2 のバンドギャップ (3.0 eV) 以上のエネルギーとなる。これらの結果からホルムアルデヒドは固体表面での熱反応，あるいは反応物の多光子励起による反応生成物とは異なり，半導体の3光子励起による励起電子－正孔生成による酸化還元反応生成物の一つと考えられる。又，この場合も N_2 レーザー励起の場合と同様に還元生成物である水素分子は同じ時間領域には観測されない。水素発生は定常光照射による気相メタノール－水の光触媒反応で効率良く生成することを考慮するとこの結果は水素発生反応が極めて遅いことをホしていると考えられる。水素生成は Pt 上で起こる"暗反応"であり，酸化反応 (光反応) に比べ遅いのは興味深い。

さらに酢酸の分解 (光 Kolbe 反応) 等についても報告する予定である。



B 114

光電気化学反応のアノードとしての金属酸化物の作製条件と電極特性

京都大学 工学部

竹原善一郎，°斎藤哲一，吉沢四郎

1．目的　従来の光化学セルに用いられる半導体電極には，高価で，しかも厳しい作製条件下で作られた単結晶が用いられる場合が多い。ここでは，原子価制御理論により，TiO_2粉末に異種酸化物粉末を混合し焼結しただけの電極を用い，その特性を調べた。

2．方法　TiO_2粉末と異種酸化物粉末を金属原子が目的の比率（1mol%）になるように混合した後，Ar気流中1200℃で2時間予備加熱した。これを再度粉砕混合した後，ペレットに成形し，Ar気流中1250℃で5時間焼結したものを電極として使用した。なお，焼結体の細孔中への電解質の侵入を防ぐためパラフィン処理も行なった[1]。測定には，対極にPt板，電解質に0.5M H_2SO_4 を使用した。

3．結果　添加物としてそれぞれNb，W，Moを用いたもののうちNbを用いたもの〔以下TiO_2（Nb，1.0）と示す〕が800℃，5時間水素還元した単結晶に匹敵するだけの光電流を得られることがわかった。また電極の安定性に関してはパラフィン処理をしたものの方が長時間安定な光照射時の電流を示すことがわかり，未処理のものの$i-V$特性が実験前後で大きく異なっていることから，電極の劣化防止に役立つことが確かめられた。

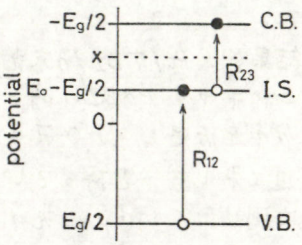


図1　2ステップモデル

また，すぐれた$i-V$特性を示すTiO_2（Nb，1.0）電極についてアクションスペクトルを測定して得られた結果を，図1に示すような2ステップ過程を用いて求めた励起有効速度Reff[2]と比較し，サブバンドポテンシャルE_oを求めた。（図2参照）　$R_{eff} = 2/3K_{12}[h\nu - (E_g - E_o)]^{3/2}$

さらに，この結果を確かめるために，Mott-Schottky プロットを行ない，これらの結果からTiO_2（Nb，1.0）電極のバンドが図2のようになっていることが確かめられた。

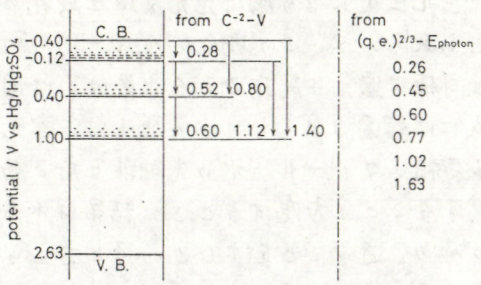


図2　TiO_2（Nb，1.0）のバンドモデル

4．参考文献

1) 柳田博明・高田雅介；セラミックス，12，24（1977）．

2) M. A. Butler ; J. E. C. S., 128, 200（1981）．

B115

フッ化水素水溶液中における n-Si の光電気化学的特性

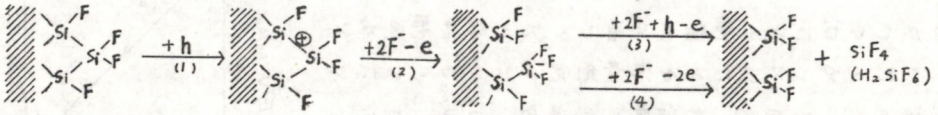
大阪大学基礎工学部　°松村道雄
Simon Fraser Univ.　S. Roy Morrison

1．目的　ふつうの電解質溶液中で n-Si 電極に光照射してアノード光電流が流れると、表面に絶縁性の酸化物膜（SiO_2）が形成されるために光電流は減衰する。フッ化水素溶液中では酸化物膜が溶解するため，安定に光電流が流れるとともに，電極特性に対する溶液の効果が顕著に現われることが期待される。

2．方法　(100)面を持った n-Si 単結晶を電極とした。電気化学的測定は，SCE を参照極とし，ポテンショスタットにより電位制御して行なった。

3．結果　低濃度の HF 溶液中　フェロシアン化物，ヨウ化物などの還元剤は n-Si 電極をある程度安定化するが完全でないために光電流は徐々に減衰する。このような溶液にフッ化水素を加えると光電流が安定に流れることを期待したが，フッ化水素濃度が低い場合には予想に反して，光電流はフッ化水素を加えない場合よりも速く減衰することが見出だされた。この原因として，酸化物膜中に取り込まれたフッ素イオンが Si/SiO_2 界面において，正孔による酸化物膜生成反応に対して触媒的に働くものと考えている。

高濃度の HF 溶液中　溶液中の HF 濃度がある程度より高濃度になると酸化物膜の溶解が速くなるために定常的に光電流が流れるようになる。この電流値はフッ化水素濃度とともに増大するがやがて飽和に達する。このような条件下で測定した光電流の量子収率を図1に示した。量子収率は光強度に依存し，光強度が $5\times10^{-6}\ W cm^{-2}$ 以下では 400% 近く，$5\times10^{-4}\ W cm^{-2}$ 以上では 200% に近い値となった。このように高い量子収率は電極上で次のようなアノード反応が起こっていると考えて説明できる。



ここで h は光照射によって生成した正孔，e は反応にともない伝導帯に注入された電子を示す。反応 (2) は正孔による，電流二倍機構を伴った Si-Si 結合の開裂と Si-F 結合の形成を，(3) は (1)→(2) と同様の機構による表面 Si 原子の溶解を，そして (4) は電子注入を伴った暗反応による表面 Si 原子の溶解を意味している。なお，$-Si\overset{F}{\underset{F}{}}$ 構造を持った表面 Si 原子は $>Si\overset{F}{\underset{F}{}}$ などと比較して立体障害やエントロピー効果によって暗反応による溶解が起こりやすくなっていると考えられる。反応が (1)→(2)→(4) と進むと，一つの正孔によって3つの電子が注入され電流4倍効果が起こり，光強度が強いと正孔数が多いため (1)→(2)→(3) の過程が支配的になり電流二倍効果が観測されることになる。

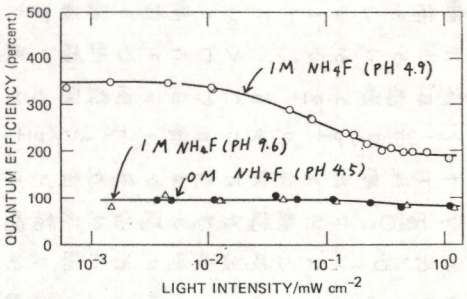


図1　光電流の量子収率　U = 1.0V (SCE)

B116

真空蒸着および化学蒸着法による酸化鉄ーシリコン複合半導体の光電極反応

早大理工　北山博嗣・江尻清美・松本　聡・逢坂哲弥

［目的］湿式太陽電池において、バンドギャップの小さな半導体は太陽スペクトルを広くカバーしているが、耐蝕性に難点がある。本研究では、この点を改善すべく酸化物であるα-Fe_2O_3被膜を化学蒸着法（CVD）および真空蒸着法によりP-Si，n-Siの表面に形成させ、その光電気化学特性の検討を行なった。

［方法］半導体基板として（100）面でカットしたn-SiおよびP-Siウェハーを用い、それぞれの試料の表面にα-Fe_2O_3被膜をCVD法および真空蒸着法により形成させた。すべての測定は、支持電解質として二回蒸留水で調製した1M KClおよび1M KOHを用い、N_2雰囲気中で行なった。光源としては500Wキセノンランプを用い、波長はフィルターにて調整した。

［結果］n-Si，P-Si上にα-Fe_2O_3を真空蒸着法により被覆した電極の光電流特性をFig-1に示す。α-Fe_2O_3/n-Si電極の場合は、n型半導体の特徴であるアノード光電流がみられ、この光電流は真空蒸着による電極の方がCVDによる電極より大きな値が得られた。α-Fe_2O_3/P-Si電極は、水の酸化によるアノード光電流とHイオンの還元にともなうカソード光電流が観察された。特にカソード光電流については真空蒸着による電極の方がCVDによる電極より著しく大きな光電流がみられた。インピーダンス法による容量測定よりフラットバンド電位を求めると、α-Fe_2O_3を被覆した場合、フラットバンド電位はn-Si基板では貴にシフトし、P-Si基板では卑にシフトした。シフトの割合は真空蒸着による電極の方がCVDによる電極の場合よりやや大きい。Fig-2は真空蒸着法による電極のフラットバンド電位の溶液pHに対する依存性を示したものである。CVDによる電極と同様にフラットバンド電位は溶液のpHに対しほぼ直線関係を示し、その傾きは-25～-35 mV/pHであり通常の59mV/pHの約1/2であった。アノード光電流の波長に対する依存性から、α-Fe_2O_3/n-Si電極、α-Fe_2O_3/P-Si電極双方の場合で単結晶α-Fe_2O_3の吸収端である550mmより長波長側で光応答があり、有効波長領域の拡大がみられた。また、α-Fe_2O_3/P-Si電極のアノード光電流は特異性をもち、電位走査の開始電位による依存性がみられた。

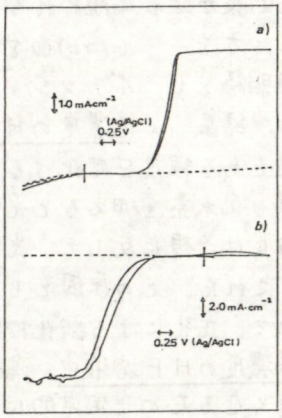


Fig.1 Cyclic voltammograms in 1.0M KCl a) for Fe_2O_3/n-Si b) for Fe_2O_3/p-Si (0.09 um, reactive-evaporated)

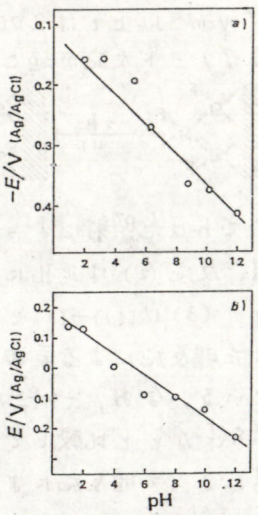


Fig.2 pH dependece of flat band potentials in 1.0M KCl a) Fe_2O_3/n-Si b) Fe_2O_3/p-Si (0.09 um, reactive-evaporated)

B117

電気泳動析出によるCdSe薄膜を用いた湿式光電池

岐阜大学工学部　上野康定，杉浦　隆，箕浦秀樹，立木正泰

1　目的　電気泳動析出法は，迅速，かつ，簡便に無機固体被膜を得る方法の1つで，演者らは，すでに，この方法によるネサガラス基板上へのCdS及びCdSe薄膜の作成ならびに，これらの薄膜を湿式光電池の光アノードに利用した結果を報告してきた。今回は，腐食剤による被膜表面のエッチング処理にも十分適応できる密着性のよい膜面を得ることを目的とし，$ZnCl_2$ を添加した懸濁液から析出させたCdSe薄膜を光アノードに用いて，膜面の性状とその電気化学特性を調べた。

2　方法　CdSe微粉末の所定量を 10^{-5}～10^{-2} Mの $ZnCl_2$ を含むプロピレンカーボネート中に分散し，ネサガラス基板をアノード，白金板対極をカソードとしてこの中に挿入し，400VのDC電圧を1～5分間印加して，ネサガラス基板上にCdSe薄膜を形成した。この膜面上に，必要に応じて粘結剤として0.5 M－$ZnCl_2$ 溶液を含浸し，赤外線照射下で乾燥後，チッ素気流中400～650℃で焼結し，余分の $ZnCl_2$ を揮発させた。このようにして得た試片を用いて光アノードを作製し，光電気化学測定に供した。

3　結果　10^{-4} Mの $ZnCl_2$ を含む懸濁液からは，均一なCdSe薄膜が析出し，さらに，膜中に $ZnCl_2$ を含浸して熱処理すると密着性のよい強固な膜が得られた。Fig．1に，650℃で熱処理したCdSe薄膜電極を用い，裏面照射型セルで測定した短絡電流密度と膜厚との関係を示す。膜面を0.5%　Br_2－CH_3OH 溶液中で5～6秒間エッチングすると，短絡電流密度は増加するが，膜厚には依存しないことがわかる。これは，析出粒子が焼結後も積重なった状態で残り，それらの間を電解液が侵入して，ネサガラス面に近いところで光アノード反応が起るためと考えられる。Fig．2には，量子収率の波長依存性を示す。400 nmから禁制帯幅に近い700 nm付近まで0.6以上の値が得られている。なお，56 mW/cm^2 の白色光照射に対するエネルギー変換効率は，最高3.1%に達した。

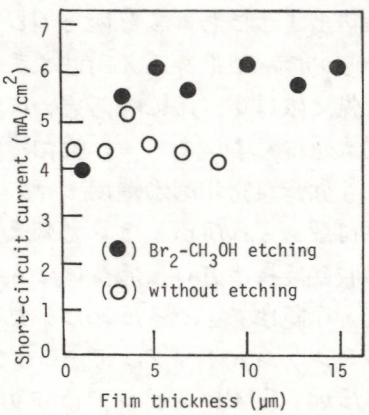


Fig.1 Short-circuit current for thickness of CdSe film photoanode

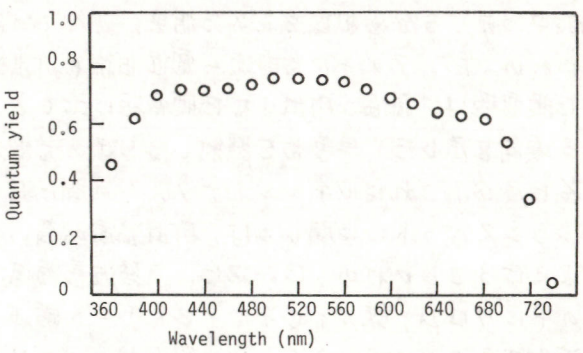


Fig.2 Spectral response for electrophoretically deposited CdSe film photoanode

Y. Ueno, T. Sugiura, H. Minoura and M. Tsuiki

B201

アルキルチタネートの気相分解による酸化チタン薄膜の作成とその光電気化学反応

岐阜大学工学部　葛西秀樹，立木正泰，高橋康隆，小木曽昭文，
反田隆造，杉山幸三

1．目的　アルキルチタネート錯体の熱分解を利用して得られる TiO_2 薄膜の電気的性質及び光電気化学的性質を，その作成条件と対応させて検討する。

2．方法　N_2 を輸送ガスとして，エチル，イソプロピル及びn-ブチルチタネート錯体を輸送し，主として O_2 存在下で熱分解反応を起こさせ，ガラス，チタン板またはアルミニウム板上に析出させた。析出物の同定はX線回折により行った。この膜を電極として光電極特性の測定を行ったが，それには通常の方法によった。

3　結果　すべての錯体が350℃以上で分解し，TiO_2 を析出した。最大析出温度は分解条件により異なるが，ほぼ400～450℃である。析出速度は錯体の気相濃度に比例した。析出した TiO_2 の結晶形（ルチル，アナタス）は析出条件，特に原料錯体の構造と析出温度に強く依存し，たとえばエチルチタネートを用いたときには450～500℃より低い温度で主としてルチルが析出するが，500℃以上ではアナタスのみが得られる。n-ブチルチタネートからもルチルが析出するが，100％ルチルの膜を得ることは困難である。イソプロピルチタネートを用いたときには，特殊な場合を除いてすべての条件下でアナタスのみが析出した。また，基板の種類，気相の線速も結晶形に影響を与えることもわかった。

次に，エチルチタネートを原料としてガラス上に析出させた膜の電気抵抗を測定したところ，400～440℃と比較的低温で析出させた膜の方が抵抗低く，光照射してもその変化はわずかであるのに対して，470～500℃と高温で析出させた膜の方は高抵抗であるが，光照射により著しく低くなるという傾向を示した。雰囲気ガスの種類は抵抗値，特に光照射下での抵抗値に大きな影響を与えるのみならず，光照射時，遮光時の応答速度にも影響を与え，H_2，N_2，Ar中では非常にゆっくりとした変化を示すのに対し，O_2 中ではそれよりかなり速かった。

エチルチタネートを原料錯体として Ti 板あるいは Al 板に析出させたものを電極として，水溶液中における分極曲線を求めた結果，すべての膜が典型的なn型半導体の特性を示すことがわかった。アノード光電流－電位曲線も析出温度に強く依存し，比較的低温で析出させた膜電極は，高温で析出させた膜電極に比して，光電流値は大きいものの，飽和特性は劣る傾向を示した。単色光を照射したときの光電流の量子効率は飽和電流領域で70～80％に及び，これはルチルとアナタスとの間に大きな差は認められなかった。光電流のアクションスペクトルに関しては，析出温度が高いと，吸収端波長に近い長波長域での応答がよくなることがわかった。次に，応答波長領域の拡大の可能性をさぐるために，原料錯体の中にクロム，鉄のアセチルアセトナート錯体，アルミニウムのイソプロポキシド錯体を添加することによって Cr，Fe，Al のドーピングを試みたが，Fe のドーピングにより吸収端波長に近い波長領域における量子効率の改善がみられた程度で，現在まだ長波長側への拡大には成功していない。

B 202

浸漬法によるCdSe薄膜の作成とその光電極特性

岐阜大学工学部　芳浦秀樹，小林郁男，上野康定，立木正泰

1．目的　演者らは今まで各種方法で，湿式太陽電池用アノードとして用いる化合物半導体の作成を試みてきた。今回，SeO_2を含む硫酸酸性溶液中にCd板を浸すだけでCdSe膜がかなり厚く形成されることを見出したので，この方法を便宜上，浸漬法と呼び，その膜の形成機構及びそれの光電極特性について報告する。

2．方法　Cd板としては主に純度99.999%で厚さ1mmのものを使用した。得られたCdSe膜電極の光電極特性の測定は，主に硫化物溶液中で，通常の方法により行った。

3．結果　SeO_2を含む硫酸酸性水溶液中にCd板を浸漬すると，直ちに膜が形成されて表面が黒くなり，その膜は浸漬時間と共に厚くなる。この膜はX線回折などによりCdSeと同定された。膜表面のモルフォロジーや膜の成長速度は，浸漬溶液の組成に加えて，Cd基板の表面状態に強く依存した。Cd板の一部，特にエッチの部分にはしばしば赤いSeの析出が認められた。これらの点を考慮に入れると，この膜の生成は，Cdの溶解を局部アノード反応，SeO_2（水溶液中ではH_2SeO_3）のH_2SeあるいはSeへの還元を局部カソード反応とする局部電池機構によるものと推測される。Fig.1には，30分間浸漬して作成したCd/CdSe膜断面のSEM像及びX線マイクロアナライザーによるCd及びSeの分布を示す。これにみられるように，外部から何ら エネルギーを加えていないにもかかわらず，膜の成長はかなり速い。

況に，こうして得られたCd/CdSe膜を，何ら処理を加えずに電極として硫化物溶液中における分極曲線を求めたところ，暗状態では良好な整流性を示し，光照射下でのみ顕著なアノード電流が流れるという典型的なn型半導体電極の特性を示した。Fig.2には光電流量子効率の波長依存性を示すが，量子効率の絶対値は作成条件によりかなり異なると共に，照射光強度依存性をも示した。又この図は，光応答特性が短波長領域でかなりフラットであることに加えて，CdSeの禁制帯幅1.7eVに相当する約740nmよりかなり長波長側に拡大されていることを示している。しかし，この電極の硫化物溶液中における光電流の立ちあがり電位が約−1.1V vs SCEと，単結晶などに比してかなり貴であることなどによって，電池構成した場合のエネルギー変換効率は，白色光に対してまだ1%に満たないが，従来報告されてきたCdSe電極の中で作成が最も容易であり，大面積のものも容易にできるという利点は大変興味深い。なお，短絡電流4mA/cm²で10時間作動させても，膜のはく離はみられず，光電流の減衰もほとんど観察されなかった。

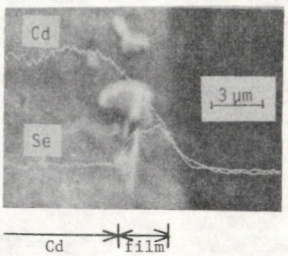


Fig.1 X-ray microanalysis of the cross-section of Cd/film

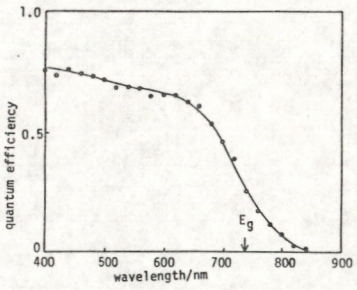


Fig.2 Quantum efficiency - wavelength plots for a dip-grown CdSe electrode at 0 V vs SCE in a sulfide solution

B203

NiO-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，目黒真作，菅野宏典
工藤　要，高木　修，外島　忍

著者らはこれまで感光性半導体電極として著しく得やすい分散メッキ法による TiO_2-Ni等の複合電極の研究を続けてきた。これらはN型半導体的性質を示すが、本研究ではP型半導体的性質を有するNiO-Ni複合電極の光電気化学的挙動を調べた。

ワット浴でNi板上に3~5 A/dm^2，68~70℃でニッケルメッキし、これを空気中で700℃前後で15分加熱処理してNiO-Ni複合電極を作製した。測定はセルを室温中の暗箱に置き、500W Xeランプで光照射を行い、スペクトル測定にはモノクロメータを、光起電力（暗時自然電位と光照射時の自然電位の差、以下 E_{photo}）、光電流（以下 i_{photo}）の測定にはポテンショスタットを、容量および抵抗の測定にはブリッジを用いた。対極はPt網またはPt板、照合電極は $Ag/AgCl,Cl^-$ である。

走査電子顕微鏡による電極表面の観測からメッキにより表面積が著しく増加し、また加熱処理温度700℃を境にして表面の状態が大きく変化を示す（図1）。表面に生成する酸化物をそのままで同定することは不可能であったが、Ni粉末を同様の加熱処理したもののX線スペクトルから電極にこの性質を与えるものはNiOであると予想される。図2に溶液のpHに対する E_{photo} と i_{photo} のグラフを示してあるが、4.82pHで E_{photo} の最大値が得られ約210mVであった、また-0.5V電位規制下における i_{photo} は1.6~5.8pHの範囲で約4 $\mu A/cm^2$ 程度が得られ、pHが大きくなるにつれて減少する傾向がみられた。作用スペクトルは290~300nmの紫外部に光応答を示した。還元剤として O_2，I_2，CO_2，$Fe(CN)_6^{3-}$ の添加により i_{photo} の増加がみられた。Motto-Schottkyプロットから得られた E_{fb} のpHに対するプロットは、理論上の勾配である約60mV/pHとほぼ同等の勾配が得られた。

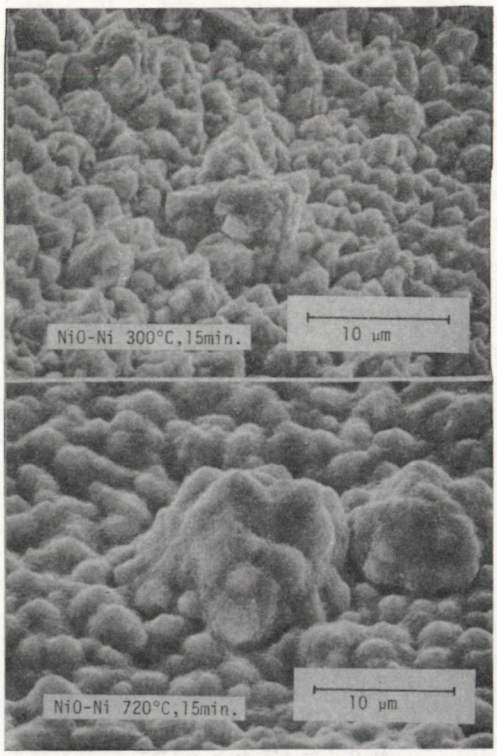


Fig.1 SEM of NiO-Ni electrode surfaces at 3000X

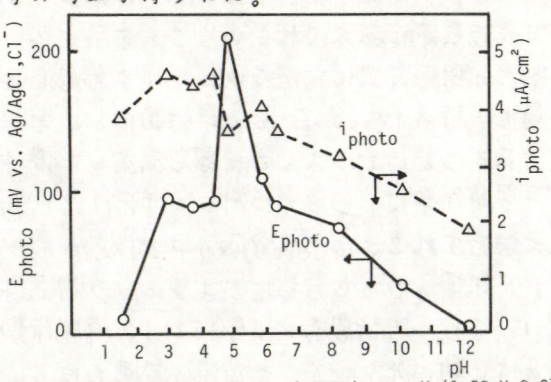


Fig.2 E_{photo} and i_{photo}(-0.5V) vs. pH (1.58pH:0.01M HNO_3, 2.96-6.11pH:0.02M CH_3COOH+0.02M CH_3COONa,8.22-10.21 pH:0.02M CH_3COOH+0.02M NaOH, 12.1pH:0.01M NaOH)

B 204

ポリピロール電極の光電極反応

東工大 資源研　井上徹，浅野幸司，山瀬利博

序

最近 ポリアセチレン $(CH)_x$ やポリピロール $(Pyr)_x$ などの合成金属が注目され、これらの合成や物性に関して盛んに研究が行われている。$(CH)_x$ および $(Pyr)_x$ は電気伝導性が良好で、かつドーピングによって任意に制御できるので電極材料としても使用されている。本研究ではピロールを電解酸化重合によって電極上に $(Pyr)_x$ の薄膜を形成させたポリピロール電極を作成し、この光電気化学的特性を調べた。

実験

基板電極としては平滑白金，SnO_2 電極を使用した。$(Pyr)_x$ 薄膜の作成は 0.1 M ピロールと 0.1 M TBAP を含むアセトニトリル溶液中で ①サイクリックボルタム法（−0.5 ～ 1.0 V/Ag），②一定電位法（1.0 V/Ag）で電解酸化を行い基板電極上に形成した。光電気化学特性は通常の方法で測定した。

結果および考察

Fig. 1 にはピロールの酸化重合時の電流電位特性を示す。最初に電位を +1.2 V/Ag にすることによってピロールのカチオンラジカルが生成し、この後の酸化によって重合が進む。重合時のピロールの酸化還元は準可逆的な特性を示す。膜が厚くなるにつれて電流は減少する。Fig. 2 には $(Pyr)_x$ 電極上での $Cu^{2+/+}$ の酸化還元特性を示す。可逆的な波形が得られることより、この $(Pyr)_x$ 電極は伝導性の良い電極と言える。$Cu^{2+/+}$ の他にフェロセン，ニトロベンゼン，酸素，$Fe^{3+/2+}$ なども $(Pyr)_x$ 上で酸化還元反応を起す。

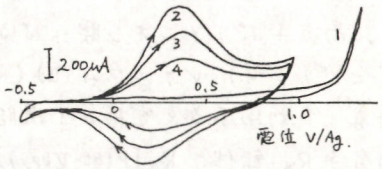


Fig. 1. ピロール酸化重合時の電流電位特性．番号はスキャン順位．

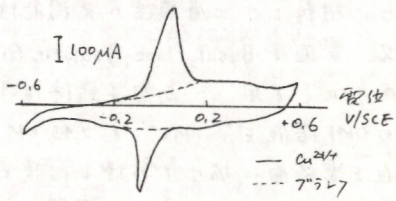


Fig. 2 $Cu^{2+/+}$ の酸化還元特性．
5 mM $Cu^{2+/+}$, 0.1 M $NaClO_4$ aq. soln.

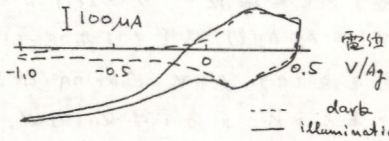


Fig. 3. 光照射下での電流電位特性．
0.1 M TBAP in acetonitrile.

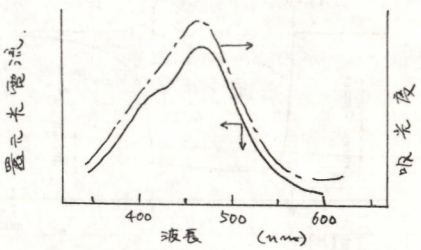


Fig. 4. 還元光電流の作用スペクトル．

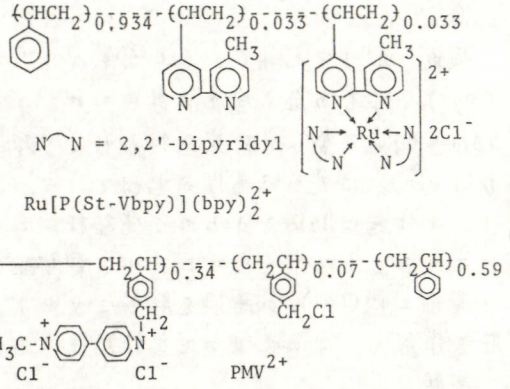
Fig. 3 には光照射時の電流電位特性を示す。カソード分極下で還元光電流が現れる。これより $(Pyr)_x$ 電極は p 型の半導体電極になっていると言える。還元光電流は光強度に比例して増加する。また、光電流はほぼ定常的に流れ、1 時間程度安定である。Fig. 4 には還元光電流の作用スペクトルを示す。作用スペクトルは還元状態の $(Pyr)_x$ の吸収スペクトルとほぼ一致する。550 nm より短波長で光電流が現れることより、$(Pyr)_x$ の E_g は約 2.2 eV とみなせる。ドープした ClO_4 の Soliton 効果により $(Pyr)_x$ の半導体性が出現したと見なせる。

B205

高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体修飾カーボン電極の光応答性

(理化学研究所) °金子正夫, 守谷敏, 山田瑛
(東京農工大・工学部) 小山昇, 山口秀一郎

1. 高分子ポリアニオン膜によるトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)($Ru(bpy)_3^{2+}$)の吸着[1]を利用すると電極が光機能化できる[2]. 高分子Ru錯体; $Ru[P(St\text{-}Vbpy)](bpy)_2^{2+}$ の被膜を用いてカーボン電極に光応答性を付与し, また高分子メチルビオロゲン; PMV^{2+} 膜をさらに被覆して二層構造の光機能性電極とした.



2. 電極は Basal Plane Pyrolytic Graphite (BPG; 0.17 cm^2) を用い, 高分子錯体は 1 mM (Ru単位) のDMF溶液を, PMV^{2+} は 2.45 mM の MeOH 溶液を電極面に拡げて乾燥し被膜とした. 光照射は可視光 (400~800nm, 500Wキセノン) によった.

3. 高分子Ru錯体膜被覆電極は水中で Ru^{2+}/Ru^{3+} の酸化還元波を示した. またこの被覆電極は MV^{2+} 水溶液中で MV^{2+}/MV^{+} に対応する酸化還元波を示した. 高分子Ru錯体被覆電極を MV^{2+} 水溶液中で光照射すると光電流が生じた. 光電流の方向は電極電位に依存し, 0.4 V (vs. Ag-Ag(l)) 以下ではカソード光電流 (e.g. -0.3 V で 97 nA/cm^2) が, 0.4 V 以上ではアノード光電流 (e.g. 0.8 V で 64 nA/cm^2) が得られた. MV^{2+} は高分子被膜中に浸透して光反応すると考えられ, 前者では Ru(III) が, 後者では MV^{+} が電極反応すると説明される. PMV^{2+} を高分子Ru錯体膜の上に被覆して二層構造の被覆電極として水中で光照射すると光電流が得られ (Fig. 1, Table 1), カソード光電流はこれら成分を混合して被覆した電極系の場合より約4倍高かった (-0.2 V で).

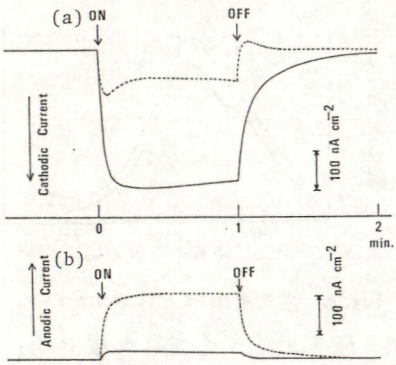


Fig. Photocurrent responsed to ON and OFF of irradiation on the $Ru[P(St\text{-}Vbpy)](bpy)_2^{2+}$ and PMV^{2+} coated eelctrode at the potential of (a) -0.2 V, and (b) 0.7 V.
——; Bilayer coating
---; Mixture coating

(文献) (1) 小山, 下村, 重原, Anson, Electroanal. Chem. 112, 271 ('80).
(2) 金子, 守谷, 山田, 第30回高分子年会, 414 ('81), Makromol. Chem. (印刷中).

Table Bilayer modification composed of polymeric $Ru(bpy)_3^{2+}$ and MV^{2+}.

	Bilayer		Mixed monolayer
	P[Ru(St-Vbpy)](bpy)$_2^{2+}$ |	PMV^{2+}	P[Ru(St-Vbpy)](bpy)$_2^{2+}$ + PMV^{2+}
Appl. pot. (V vs. Ag-AgCl)	Photocurrent (nA/cm^2)		
-0.2	238		59
0.2	72		13
0.7	- 12		-159

$Ru[P(St\text{-}Vbpy)](bpy)_2^{2+}$; Ru 1 mM, 2 µl coated; Ru 11.8 nmol/cm^2

B 206

半導体電極表面における増感色素とポテンシャル障壁形成分子

筑波大学物質工学系　相澤 益男, °篠原 寛明, 渡辺 滋

1、半導体電極の色素増感は様々な色素について報告され、高効率光電荷分離を行なう色素分子配列が重要な課題とされている。演者らは、隣接色素分子間相互作用と光電荷分離との関係に着目し、増感色素分子間にポテンシャルバリアと成り得る分子を介在させる分子設計を行なった。既に、Cuクロロフィリン(*CuChln*)をカルボン酸多核金属錯体形成法により SnO_2 電極に結合し、n-SnO_2 を光増感できることを示した。本報では、SnO_2 電極表面の*CuChln*分子間にバリア分子として脂肪鎖あるいは高分子が介在する効果を検討した。

2、*CuChln*/SnO_2 電極は、次の3種の方法により調製した。(1)カルボン酸多核金属錯体形成法：SnO_2 透明電極をミリスチン酸クロム錯体の水・エタノール溶液に浸漬後、直ちに取出して80～100°Cで熱処理した。次いでこの電極を*CuChln*メタノール溶液中で還流し、ミリスチン酸と*CuChln*を置換した。(2)電着法：*CuChln*のメタノール溶液中で、SnO_2 をアノードとして定電圧をかけ、*CuChln*を電着した。(3)高分子被覆膜法：キトサンのホルムアミド溶液に*CuChln*を溶かし SnO_2 電極に滴下展開後、乾燥して高分子膜を形成した。

3、1mMアスコルビン酸(pH 6.8)を電解液とした場合、上記の3種類の方法で調製した*CuChln*/SnO_2 電極は、すべてアノード光電流を示した。光電流作用スペクトルの結果から、*CuChln*は SnO_2 を増感することが明らかとなった。脂肪鎖/*CuChln*モル比の異なる種々のカルボン酸多核金属錯体形成法*CuChln*/SnO_2 電極については、0.1 V vs. Ag/AgCl，600nm光照射における光電流の量子収率を Fig.1 に示す。*CuChln*分子間にバリア分子が存在するときに光量子収率が最大となった。さらに、3種の電極の光量子収率を比較し Table 1 に示す。その結果、高分子被覆膜法*CuChln*/SnO_2 電極が最もすぐれた量子収率を示した。これらの結果から、光電荷分離に及ぼすバリア分子の効果とバリア分子を用いて色素増感電極を設計する有効性が示された。

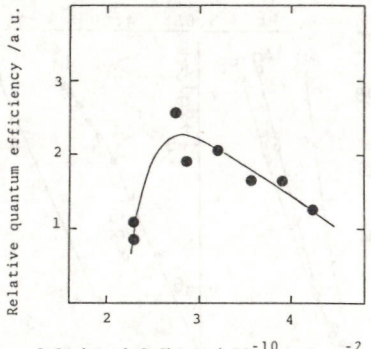


Fig.1 Quantum efficiency at various amounts of SnO_2-bound CuChln.

Table 1 Quantum efficiencies of various CuChln/SnO_2OTE.

Preparation method	Metal chelating	Electro-deposition	Polymer coating
Postulated scheme of CuChln/SnO_2 surface	SnO_2 CuChln Fatty acid		Chitosan
SnO_2-bound CuChln ($x10^{-10}$ molcm^{-2})	2.74	6.64	7.2
Photocurrent ($x10^{-8}$ Acm^{-2})	0.98	1.3	6.2
Relative quantum efficiency(a.u.)	1.8	1.0	4.3

B 207

NESA/H_2PC·PVK/Metal サンドイッチセルの整流特性と金属電極の効果

都立大 工　○志村美知子　馬場 英夫

1 緒言

メタルフリー・フタロシアニン（以下 H_2PC と略記する）の α-form は p型半導体的な振舞いをし Fermi準位は 5 eV 付近にあると推定されている。そのため Schottky barrier を形成するには Al などの仕事関数の小さい金属が用いられている。しかし仕事関数の小さい金属による光半透過性の薄膜は空気中でことごとく酸化物に変化してしまい整流特性がしだいに失われていく。これは H_2PC に対して酸化型の dopant を用いようとする場合に大きな問題となる。一方，演者等は前報[1]のように α-H_2PC と Au との接合面に整流性のあることを見出した。本報告は仕事関数の異なる種々の金属を用い α-H_2PC / Metal 界面での barrier 形成に与える金属種の効果について検討した結果を述べる。

2 実験

α-H_2PC は市販の H_2PC を濃硫酸中より冷蒸留水中に取って再結晶させることによって得た。α-H_2PC 微粒子はポリビニルカルバゾール液に分散させて（H_2PC 40 wt%）滴下乾燥により膜とした。基板には NESA ガラス（松崎真空製 SnO_2）を用いた。α-H_2PC·PVK 膜上に金属薄膜を真空蒸着または ion spattering によってとりつけた。用いた金属は In, Ag, Au, Pt など。セルは脱気した系（約 10^{-2} Torr）において約 20°C にてエレクトロメーター（タケダ理研製 TR-8651）により V-I_{dark} 関係，$V_{oc,ph}$，$I_{sc,ph}$ を測定した。照射光は λ>480nm.

3 結果

In 薄膜を真空蒸着法によって接合させた NESA/α-H_2PC·PVK / In セルについては V-I_{dark} 曲線は In を⊖に分極した場合に順方向となる整流挙動を示した（Fig. 1）。I_{dark} は順方向に関しては V のほぼ 3 乗に比例し，H_2PC 蒸着膜を用いた Al/ H_2PC / Au セル[2]の結果に一致した（Fig. 3）。Ag, Au, Pt 薄膜をそれぞれ ion spattering によりとりつけた場合にも整流性のある V - I_{dark} 曲線が得られた（Fig. 2）。この場合には仕事関数の相違（Table 1）にほとんど無関係であった。光半透過性の金属薄膜は欠陥の多い状態にあり，金属個有の仕事関数が適応できない状態にあると考えられる。

Table 1. work function

	ϕ_{exp}[3] (eV)	Φ (eV)
Ag	4.26	3.67 - 4.73
Au	5.1	4.86 - 4.92
In	4.12	
Pt	5.65	4.09 - 6.35

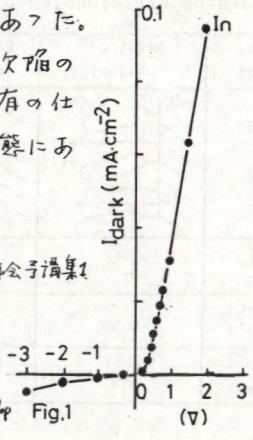


Fig.1

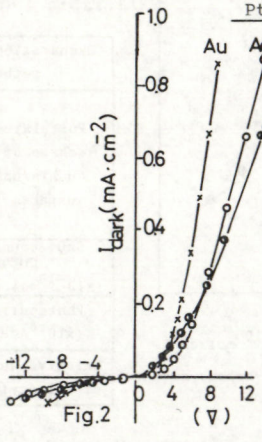


Fig.2

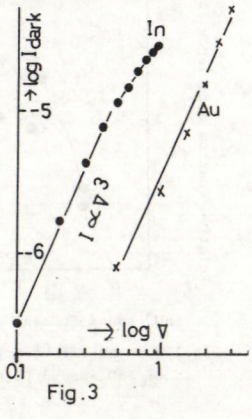


Fig.3

文献
1) 志村，馬場，日化誌 第45回春季会予講集1 P.561 (1982)
2) Fu-Ren Fan, R. Faulkner J.Chem. Phys. 69, 3334 (1978)
3) H.B.Michaelson, IMB J. Res. Develop 22, 72 (1978)

B208

SnO_2電極でのカソーディックな色素増感挙動

都立大工 °赤代清明　志村美知子　鳥場英夫

1 目的 前報[1]にひき続き、SnO_2電極上でのカソーディックな色素増感挙について報告する。前報では増感色素としてクリスタルバイオレットを用い、液中に種々の酸化剤を添加しその効果を検討した。ここでは酸化剤に$Cr_2O_7^{2-}$を選び、種々の増感色素との関係を検討した。

2. 実験 半導体は市販のSnO_2透明薄膜($N_D=2.8\times10^{19}$)を、増感色素はローダミンB(略RhB)クリスタルバイオレット(略CV)，メチルバイオレットB(略MVB)，マラカイトグリーン(略MG)，パラローズアニリン(略PA)、酸化剤は$Cr_2O_7^{2-}$を、支持電解質は0.1M KClを用いた。光源は500Wキセノン灯で、色ガラスフィルターY-48(東芝)により480mm以下の光を断って試料電極の背面より照射した。溶存酸素の除去はArでバブルした。試料電極の電位、電流－電位曲線は常法に従って測定した。SnO_2への色素の吸着量は、SnO_2粉末を色素溶液へ入れ、23°Cで2日間暗所に放置し、吸光度の変化から類推した。

3. 結果

光起電力と酸化剤濃度の関係　MVB濃度$2\cdot10^{-5}$M～$2\cdot10^{-4}$Mに対し、光起電力の$Cr_2O_7^{2-}$の濃度による変化をFig 1に示す。この系では色素濃度が増えるにつれ、光起電力が正側へシフトしやすくなっている。同様な傾向は、他の増感色素を用いた場合にも観察された。しかし、MVB程検着ではなかった。

電流－電位曲線　正の光起電力を示す場合(10^{-4}M MVB，$5\cdot10^{-4}$M $Cr_2O_7^{2-}$，0.1M KCl)の電流-電位曲線をFig 2に示す。λ>480mmの光照射時にはカソード光電流が流れている。このことから、光励起色素→酸化剤への電子移動が起きやすいことが分る。

カソード光電流の作用スペクトル　カソード光電流の作用スペクトル(10^{-4}M MVB、$5\cdot10^{-4}$M $Cr_2O_7^{2-}$ 0.1M KCl，+175mV vs SCE)をFig 3に示す。ピーク位置は560mmで、色素は会合状態にあり、この状態ではカソード光電流が生じやすいと考えられる。

SnO_2粉末への色素の吸着　Fig 4にSnO_2粉末への色素の吸着を示す。この結果は、MVBがカソーディックな色素増感挙動を顕著に示すことと一致する。つまり吸着量とカソーディックな色素増感挙動との対応が考えられる。

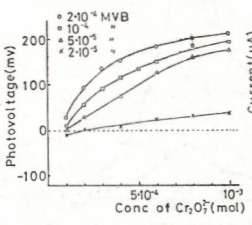


Fig 1

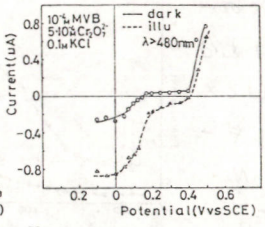


Fig 2

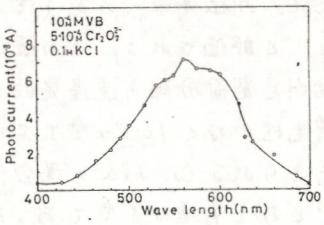


Fig 3

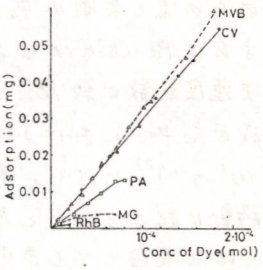


Fig 4

1) 赤代・志村・鳥場　電気化学学会講演要旨集 (1981年春)

B 209

SnO_2 電極における各種金属置換クロロフィル a の分光増感効果

東京大学工学部　渡辺 正・山本雅充・本多健一

1. 界面における光電荷分離効率を左右する因子を明らかにし，kinetics に関する知見を得ることを目的として，一連の金属置換クロロフィル a（Me-Chl a）単分子膜による SnO_2 電極の分光増感光電流を測定した。

2. 約10種の Me-Chl a を既報[1]に従って合成・精製した。単分子膜は Langmuir-Blodgett 法で作成し，表面濃度はレシチンを用いて制御した。0.1 M の hydroquinone を含むリン酸緩衝液（pH 6.86）中，+0.05 V vs. SCE において光電流 i_p を測定した。i_p 値はすべて光強度と吸光係数について補正した。

3. i_p スペクトルの例を図1に示す。各々3～4回の測定の平均値で，誤差は最大20％であった。ピークにおける i_p 量子効率（ϕ_s）は，Mg-，Pd-，Cu-Chl a でそれぞれ 0.05，0.28，0.24 となった。これは酸化還元レベルの序列とは全く相関をもたず，膜内のエネルギー移動消光が重要な因子であることを示唆する。表面濃度を下げるにつれて Mg-Chl a の ϕ_s 値は約 0.3 まで増大するが，Pd- 及び Cu-Chl a ではほぼ一定であった。この他，Ag-，Mn-，Ni-Chl a では $\phi_s = 0$ となり，速い分子内消光経路の存在が示唆される。

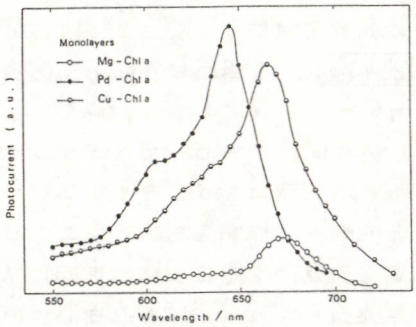


図1. Mg-，Pd- および Cu-Chl a 単分子膜被覆 SnO_2 電極における i_p スペクトル（吸収光量補正済）

非増感性 Ni-Chl a を共存させた混合単分子膜で，大きな消光効果がみられた（図2，3）。二次元平面内の Förster 型エネルギー移動の表式により，時間平均したエネルギー移動速度定数は，Mg⟿Ni-Chl a と Pd⟿Ni-Chl a についてそれぞれ 3×10^{12}，$5\times10^{12}\ s^{-1}$ と見積られた。これらの値と実測の ϕ_s 値とを用いると，励起 Mg-Chl a または Pd-Chl a から SnO_2 の伝導帯への電子注入の一次速度定数が約 $10^{11}\ s^{-1}$ と評価される。この値は光合成反応中心における初期光電荷分離の速度定数（$1.2\times10^{11}\ s^{-1}$）[2]に近い。蛍光性がなく Förster 型エネルギー移動が起こらないと考えられる Cu-Chl a の場合，Ni-Chl a を混合しても予想どおり ϕ_s 値は不変であった。

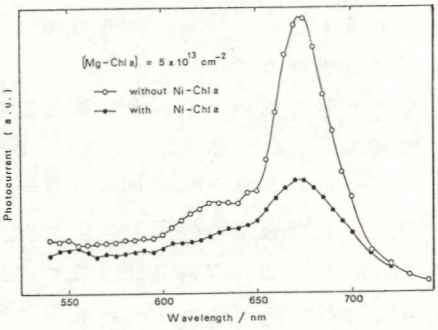


図2. Mg-Chl a 増感光電流に対する Ni-Chl a の添加効果

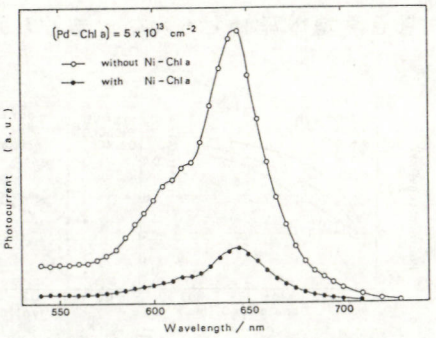


図3. Pd-Chl a 増感光電流に対する Ni-Chl a の添加効果

1) 鈴木，渡辺，本多，日化第45春季年会 3X11（1982，東京）

2) J. M. Fenton et al., FEBS Lett., 100, 1 (1979)

B210

半導体上色素の螢光消光過程について

東京大学工学部　　○伊藤公紀，千代川幸雄，本多健一

序　半導体上の吸着色素は、写真系における分光増感作用、光電エネルギー変換における感光波長域拡大、また生体系における光合成の初期過程との関連から注目されてきたが、固体表面上色素のキャラクタリゼーションは充分行われていない。本研究では高感度で測定可能な色素の螢光に着目し、表面色素間、色素固体間相互作用、特に螢光の消光過程についての知見を得、固体表面上色素の光電気化学的挙動を理解することを目的とした。

実験　色素としては主にローダミンB（RhB）、固体試料としてはガラス板及びSnO_2蒸着ガラス板を用いた。種々の濃度の溶液から固体表面に吸着させた色素の吸収スペクトル、螢光スペクトルを測定した。またAl_2O_3などの粉末固体試料に吸着させた色素の螢光寿命もあわせて測定した。

結果及び考察　ガラス及びSnO_2上へのRhBの吸着はLangmuir型であった。吸光度（Ab.）<0.01では単分子層吸着であると思われる。図1にSnO_2上RhBの螢光及び励起ピーク波長のAb.依存性を示す。励起波長変化は小さいが、螢光波長は大きく変化した。このことは螢光に関与する吸収が強んど色素モノマーのものであること、励起状態色素とまわりの基底状態色素との相互作用がかなり大きいこと（平均分子間距離13Åで~0.1 eV, roughness factor：2）を示す。Ab.増加に伴い螢光の長波長成分，長寿命成分が見られることなどから、ゆるいエキサイマーの形成も考えられる。Al_2O_3粉末上RhBの螢光寿命は3.5 nsであった。H_2O（1.54 ns）、EtOH（2.43 ns）と比べて長くなっている。図2に螢光強度（I_{fl}）のAb.依存性を示す。Ab.の小さい領域では$I_{fl} \propto Ab.$である。SnO_2上ではガラス上に比べてI_{fl}が小さく、ピークが高Ab.側にある。このようなI_{fl}のAb.依存性は次のi)，ii)の過程によって説明される。i) $2M \rightleftarrows D$によって形成される非螢光性ダイマーへのエネルギー移動による螢光消光、ii) 励起色素からSnO_2への電子注入による螢光消光。i)，ii)を考慮して得た理論曲線を図3実線で示す。Ab.<0.01で実験値は理論曲線とよく一致した。Kの値より溶液に比べてダイマー形成は極めて少ないと言える。SnO_2による電子移動消光率~0.7、電子注入速度~$7\times10^8\ s^{-1}$を得た。分光増感量子収率は~0.2であり、改善の余地があると思われる。

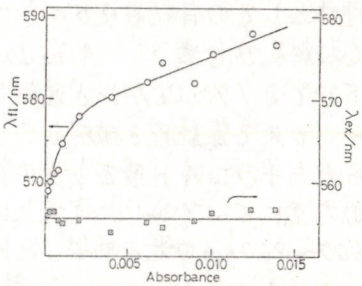


図1. 螢光波長○，螢光励起波長□の表面色素濃度依存性．

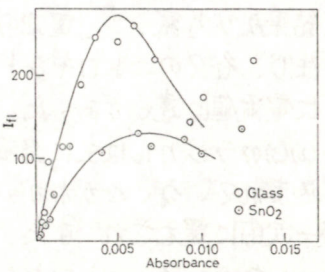


図2. 螢光強度の表面色素濃度依存性
○：ガラス上　○：SnO_2上

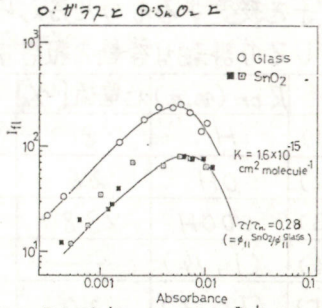


図3. 螢光強度の表面色素濃度依存性
——：理論曲線（膜厚距離：50Å）

B211

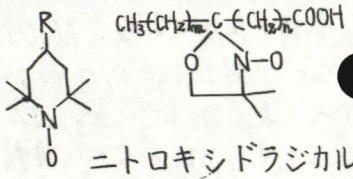
チラコイド膜－ニトロキシドラジカル系光化学電池

東京大学教養学部化学，°和田 元，森本秀幸，平澤 泠

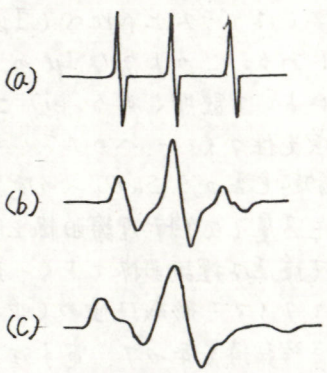
〈目的〉 植物の太陽エネルギー変換の場であるチラコイド膜を用いた光化学電池が、多数報告されている。その基本原理は、光化学系Ⅰ，Ⅱと呼ばれる二段階の光励起プロセスによって膜中を輸送された電子の金属または半導体電極への移行を利用したものである。このチラコイド膜から電極への電子移行をスムースに行なうには、電子伝達体を介在させる必要があり、現在メチルビオロゲンなどが使用されている。一方、ニトロキシドラジカルは、メチルビオロゲンと同程度の酸化還元電位をもち、電子伝達体として働きうる。そこで、我々は、ラン藻 *A. nidulans* から調整したチラコイド膜を SnO_2 電極上に固定し、電子伝達体として種々のニトロキシドラジカルを用いて光化学電池を構成し、その電子伝達体としての有効性及びニトロキシドラジカルの存在位置による光電流への影響を調べた。

〈材料及び方法〉 *A. nidulans* の培養は、Kratz and Myers C 培地中、白色光連続照射下28℃で1% CO_2/Air を通気して行なった。実験には、対数増殖期のものを用い、フレンチプレスで藻細胞を破砕し、ショ糖密度勾配遠心法によってチラコイド膜を分離した。得られたチラコイド膜を少量の Buffer に懸濁し、ニトロキシドラジカルを加えた後、落合らの方法によって SnO_2 電極上に固定した。対極として白金黒を用いて光化学電池を構成し、600～800nmの光を照射した時の光電流及び光起電力を測定した。また、ニトロキシドラジカルを加えたチラコイド膜懸濁液のＥＳＲスペクトル及びその変化から、ラジカルの存在位置及び光照射時におけるラジカルの酸化還元挙動を調べた。

〈結果及び考察〉 電池の光応答は、チラコイド膜光化学系に由来する光アノード電流が生じ、各々のニトロキシドラジカルについて表に示したように電流値に違いがあった。また、ＥＳＲスペクトルより、(1)(2)(3)のラジカルは主に溶液中に存在し、(4)(5)は、膜中に取り込まれていることがわかった。ラジカルは、明時において擬一次的に還元され、また、DCMUによってそれが阻害された。したがって、ニトロキシドラジカルは、光化学系Ⅰから電子を授受するものと考えられる。各ラジカルの電子伝達体としての詳細な挙動を報告する。



ニトロキシドラジカル



ＥＳＲスペクトル

	R or (m,n)	光電流[nA/cm²]	ＥＳＲ	ラベル位置	k[S^{-1}]×10^8
(1)	H	8	(a)	溶液中	11
(2)	OH	26	(a)	溶液中	3.2
(3)	COOH	138	(a)	溶液中	0.5
(4)	(1,14)	——	(b)	膜中	1.3
(5)	(12,3)	20	(c)	膜中	1.1

表

B212

電極に吸着したトリスビピリジンルテニウム錯体の電気化学的及び光電気化学的挙動

東工大総合理工　○大福英治，青木幸一，徳田耕一，松田博明

(1) 目的　光エネルギー変換に関連して，最近注目されているRu錯体の界面活性な誘導体 $Ru(II)(bpy)_2(ndbpy)$，(bpy = 2,2'-bipyridine, ndbpy = 4,4'-dinonadecyl-2,2'-bipyridine) を用い，この錯体がそれ自身で単分子膜を形成することを利用して，電極上に単分子層状に吸着させ，その電極過程及び光電気化学的特性を明らかにすることを目的とした。

(2) 実験　錯体は，S. J. Valentyらの方法により合成した。作用電極は SnO_2 透明電極を用いた。そのドナー密度及びフラットバンド電位はMott-Schottkyプロットより，それぞれ，約 10^{20} cm^{-3}，-0.4 V vs. SCE (0.18 mol dm^{-3} H_2SO_4 中) と求められた。電極上への単分子膜の調製は，Langmuir-Blodgett法により行った。支持電解質は，ほとんどの場合，0.18 mol dm^{-3} 硫酸を用いた。錯体の表面濃度はサイクリックボルタモグラムの電流値を図積分することにより $\Gamma_T = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} と見積もられた。

(3) 結果　図1に暗時における $Ru(II)/(III)$ のサイクリックボルタモグラムが示してある。ピークセパレーションは約 (15 ± 5) mV で，溶液の攪拌がその形状に影響を及ぼさず，電極活性物質が電極表面に固定されている系に特徴的な挙動を示した。また，ピークより正側の電位で，一定の酸化電流が流れていることがわかる。この酸化電流は，Ru(III)が溶媒の水により還元されRu(II)を生ずることに起因すると考えられ，次の機構を仮定した。

$$Ru(II) \rightleftharpoons Ru(III) + e \quad (1), \qquad Ru(III) \xrightarrow[H_2O]{k} Ru(II) \quad (2)$$

図1の光照射下での挙動は，見かけ上反応(2)の反応速度が暗時にくらべ大きくなっているように見える。図2に，光照射下での各電位での経時特性が示してある。この図から，光照射下での電流は，光照射後すぐ減少する成分と，ゆっくり増加しやがて定常になる2つの成分から成っていると考えられる。図3には，電極電位1.4 V vs. SCEでの光電流とRu(III)の吸収スペクトルが示してある。両者には良い類似性があり，以上のことを検討した結果これまであまり注目されていなかった，Ru(III)の光励起体が光電流に寄与していることを確認した。

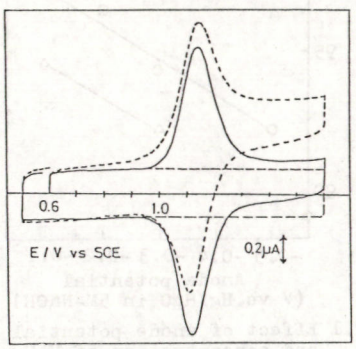


Fig. 1. Cyclic voltammograms for Ru(II/III) couple adsorbed on SnO_2 electrode.
———: in the dark, – – –: under illumination (400～750 nm), ———: residual current
potential sweep rate: 55 mV s^{-1}

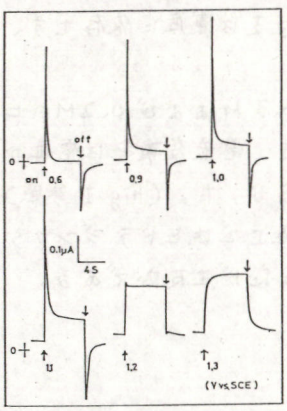


Fig. 2. Current responses under potentiostatic conditions to on and off of the illumination (400 - 750 nm)

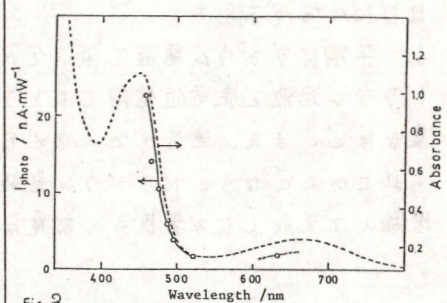


Fig. 3
Absorption spectrum of Ru(III) and the steady state photocurrents at 1.4 V vs. SCE

B213

ガス捕集法を併用したヒドラジンのアノード酸化反応機構の解析

同志社大学工学部　田坂明政，°古田常人
井上清孝，田畑登美雄

1　目的　アルカリ性電解液中でのヒドラジンのアノード酸化反応において、直接放電反応に加えてヒドラジンから脱離して生成した水素原子の放電反応が競争的におこるといわれている。そこで、ガス捕集法を併用していずれの反応が支配的であるかを検討した。

2　方法　5M-NaOH溶液に市販の100%ヒドラジンヒドラートを加えて電解液を調製し、定電位法によりアノード分極曲線を求めた。作用極はパラジウムを添付した焼結多孔質ニッケル、焼結多孔質ニッケルおよび平滑パラジウム板を用いた。ついで、定電位電解し、電解液、電極表面および陽極ガスを分析してアノード酸化生成物を同定した。定電位電解後、ヨードメトリーでヒドラジン酸化量を定量し、ヒドラジン酸化量に対する取り出された電気量の比としての電流変換率を求めた。また、同時に陽極ガスを捕集し、ヒドラジン酸化量と陽極ガス中の水素量および電気量の和との間の物質収支を求めた。なお、対極にはニッケル板、参照電極には酸化第二水銀電極を用い、メタアクリル酸樹脂製の電解槽および参照電極室は恒温槽にて30°Cに保った。

3　結果　得られた結果を要約すると次のとおりである。

1) パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極を用いたアノード分極曲線において、-0.60V付近および-0.20V付近に2つのアノード電流ピークが観察された。一方、焼結多孔質ニッケル電極では前者のみ、平滑パラジウム電極では後者のみであった。

2) 種々の電位で定電位電解した後、電解液をレーザラマン分光分析法により分析したところ、電解液中に残存するヒドラジンの酸化物は検出されなかった。

3) -0.60Vで定電位電解後、電極表面のESCAスペクトルを測定したところ、電極表面に窒素化合物は認められなかった。

4) 種々の電位で電解中の陽極ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、窒素のみならず水素も存在していた。

5) いずれの電位においても物質収支は濃度に依存せず、ほぼ100%であった。

6) 平滑パラジウム電極を用いて0.3Mおよび0.2Mのヒドラジン溶液を定電位電解したとき、電流変換率は電位が貴なほど、また、濃度が低いほど良かった。(Fig.1参照)

以上のことから、パラジウム電極上ではヒドラジンから脱離して生成した水素原子の放電反応が主反応である。

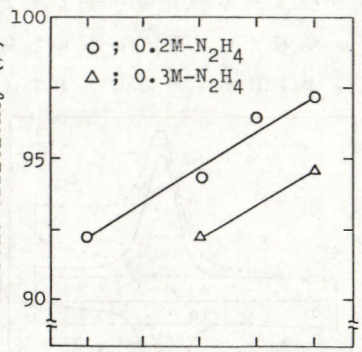


Fig.1 Effect of anode potential and concentration of N_2H_4 on the current efficiency on Pd-plate electrode

B214

気体反応物に用いる新構想電極甲斐II型の燐酸中の特性

山梨大学工学部　本尾　哲，柴田正実
古屋長一，°渡辺政広

1. 目的　リン酸型燃料電池の高出力密度化の限界を探るために、活性層構造に関して検討した。リン酸電解液は、硫酸電解液の場合などと異なり、実用温度領域で、電極を濡らす強い性質を示す。そこで活性層設計に当って、活性層内における面方向のガス供給が十分に行われ、かつそこには反応の場となる無数の細孔が存在するような電極構造を作ることを意図した。図1にその モデルを示した。

2. 実験方法　活性層をその機能から次の二つに分けた。一つは反応の起こる細孔部分に反応ガスを供給するガス供給網（GSNW）と、他はこの細孔と電解液バルクを結ぶ液絡網（LNW）である。前者の構成材料には、撥水化処理した後に白金触媒約 5.3 w% 担持させたカーボンブラック（GSP）を用いた。この撥水化処理にはポリフロンディスパージョン（PD）溶液（CB/PD = 4/6）を使った。他方 LNW には撥水化処理を施さないCB（LSP）を用いた。GSPとLSPの混合物を、B216 で述べる集電網つきガス供給層上に付け、焼成して電極とした。この過程で電極の層構造を均質化するため、冷間プレスを行った。活性層の白金の担持量は 0.56 mg/cm² である。電極の1気圧の水素、酸素の酸化、還元に対する分極特性を、190°C の濃厚リン酸中で半電池試験した。

3. 結果　電極製造行程での冷間プレスにおいて、プレス圧力の増加により限界電流密度が減少し、約 200 kg/cm² ～600 kg/cm² でほぼ一定値を示した。約 200 kg/cm² の加圧で電極層は均質となるものと考え、この条件下で製造条件の検討を行った。図2に電極焼成温度と酸素極特性の関係を示す。約 330 ～370°C の領域で最大活性値を示すことがわかった。370°C以上の加熱ではガスの吹き抜けが起こる。図3には 360°C で焼成して作った電極の水素極及び酸素極の特性を示した。GSP/LSP 比を変えた場合両極特性において 9/1 組成において電流が最大となっている。水素極特性は電極の電気抵抗支配で 1.0 A/cm² において約 20 mV である。この特性は十分期待値を満足するものである。酸素極では 0.7 V において約 530 mA/cm² の電流密度が得られた。本電極作成方法で得られた電極はいずれも 0.7 V における電流値がほぼ限界電流の 50% を示すことが分かった。従って GSNW の改良をしてガス供給能を増すことにより 1 A/cm² 以上の電流密度が得られることが容易に期待される。触媒の分散度を改善することにより更に特性改善が可能である。

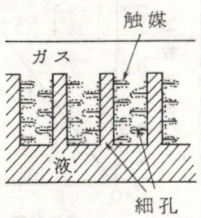
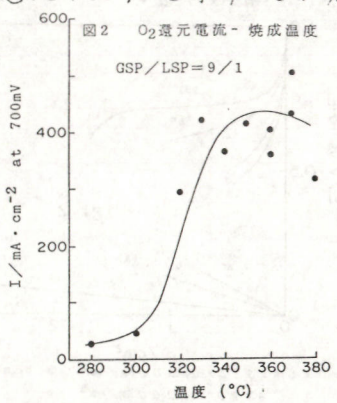
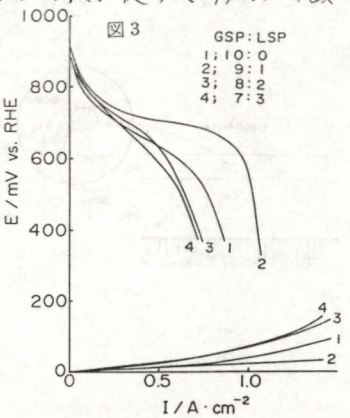


図1





B215

気体反応物に用いる新構想電極甲斐II型の硫酸中の特性

山梨大学工学部　本尾　哲，°柴田正実
渡辺政広，古屋長一

〔目　的〕移動用電力源としての燃料電池は高出力密度であることが必要である。それに用いる目的で標記の電極構造（図１）を考案した。本研究は、その要素をなす活性層の研究である。出力密度の高い活性層を得ることを目的とした。その方針としては、活性層全体に亘って①ガス供給網（GSNW）、②電解液網（LNW）、③その中における担持触媒の分散④集電網（ENW）をつくり出すこととした。

〔方　法〕PTFEとCBからなる粉末（GSP）を調整し、これに白金を担持したカーボンブラック（Pt-CB）を混合し、これをプレスして活性層（AL）をつくった。GSPはGSNW①を、Pt-CBはLNW②、担持触媒は③を構成し、GSNWおよびLNW中のカーボンブラックはENW④を構成する。ガス供給層はB216に述べるものを用いた。電極面積は12.56 cm^2（40 mmφ）である。使用白金量は0.56 mg/cm^2とし、20%硫酸中60°C、1 atmの水素および酸素について半電池試験を行った。

〔結　果〕前述した設計思想による活性層とそれによらない活性層の出力の比較を図2に示す。GSPに白金を担持したもの（a）、Pt-CBのもの（b）を比較のために示した。GSP：CB-Pt＝3：7（c）、1：9（d）の水素極（A）酸素極（B）特性を示す。活性層全体に亘ってGSNWとLNWが存在し、三次元構造がつくられることにより、電流出力は著しく増加することが明らかとなった。GSNWとLNWの比率を変化させた場合、水素極ではGSNWの割合0.2～0.3で2.5 A/cm^2（at 100 mV R.H.E.）という電流密度が得られた。しかしながら酸素極についてはGSNWの割合0.1で0.25 A/cm^2（at 700 mV R.H.E.）であった。そこで、プレス条件の加熱温度について最適条件を調べた。GSNWの割合0.6について調べた結果、加熱温度370°Cの条件で1.38 A/cm^2（at 700 mV R.H.E.）の電流密度を得た。Fig.2に分極特性を示した。以上の結果へ最良値を用いて電池を組んだとするとFig.3のようになる。高出力密度化の初期段階で650 mVの電圧で0.8 W/cm^2の高出力密度電池が可能であることが示された。出力密度およびPt-g/kwは更に向上させうる見込であるが、その結果は次回に報告する。

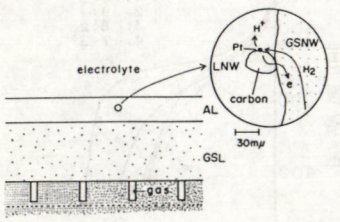


Fig. 1

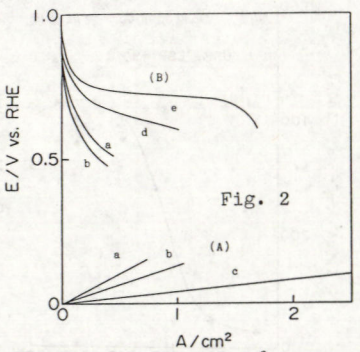


Fig. 2

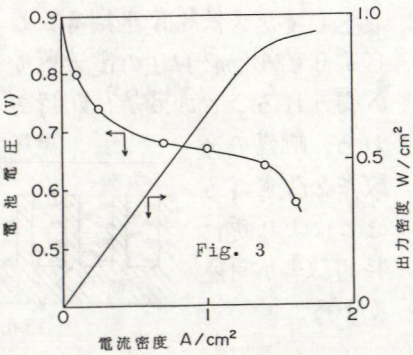


Fig. 3

プレス条件：350°C、200Kg/cm² ・a、b、c、d
370°C、200Kg/cm² ・e

B216

クヌンゼン膜中のガス透過速度

山梨大学工学部　古屋長一，柴田正実
渡辺政広，本尾　哲

〔目　的〕　反応層とガス供給層を有する燃料電池用のガス供給層はガス透過能，電子伝導性，撥水性，耐薬品性がそれぞれ大きく，さらに機械的強度のある膜となる必要がある。このガス供給層として、Budevski，Iliev らが報告しているクヌンゼン拡散膜を再現し、優れた性能をもつガス供給層をつくり、そのガス供給能を調べることを目的として本研究を行った。

〔実験方法〕クヌンゼン膜はカーボンブラック（デンカブラック）とＰＴＦＥディスパージョン（ダイキン工業のＤ１）を用いた。カーボンブラック（ＣＢ）とＰＴＦＥディスパージョンを種々の比率で混合し、それぞれの原料粉を得た。原料粉を金型に入れ、350℃、200kg/cm²でプレスを行い、厚さ約1mm、径40mmのディスク状の膜を作った。ガス透過能はFig.1a、およびbの装置で測定した。電極の抵抗は四端子法で厚さおよび面方向を測定した。

〔実験結果〕ＣＢ：ＰＴＦＥ比が8：2～4：6の膜はFig.1aの装置でシリンダー中に水素、外は空気とした場合、ピストンは移動し、導入した水素量の1/4のところで止った。この結果から、これらの膜はクヌンゼン膜であることがわかった。さらに水銀圧入法により細孔分布を測定した結果、0.1μm以下の細孔が50％以上であることからも確認された。Fig.2に大気中への水素の透過速度を示した。気孔率を算出した結果、ＰＴＦＥ量が多くなるほど気孔率は小さくなり、それとともにガス透過能も低下することがわかった。差圧下でのガス透過能をＣＢ：ＰＴＦＥ＝7：3の膜について、Fig.1bの装置で測定した結果をFig.3に示した。差圧が大きく、膜厚が薄いほどガス透過能が大きくなることがわかった。これらの膜の抵抗値は厚さ方向が0.3～0.6Ω·cm、面方向はそれよりも小さいことがわかった。以上の結果より、これらの膜をガス供給層として用いた場合、数A/cm²以上の高出力密度の燃料電池が可能であることがわかった。

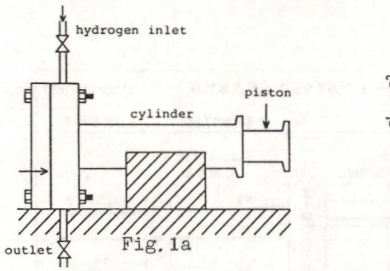


Fig. 1a

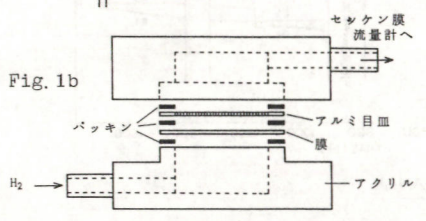


Fig. 1b

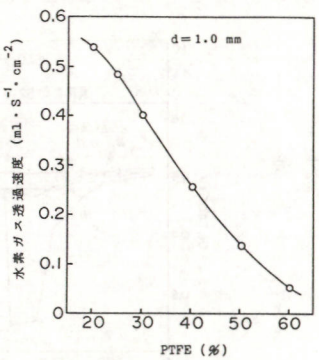


Fig. 2

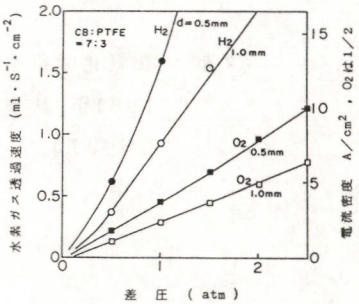


Fig. 3

B217

リン酸形燃料電池の放電特性(3)

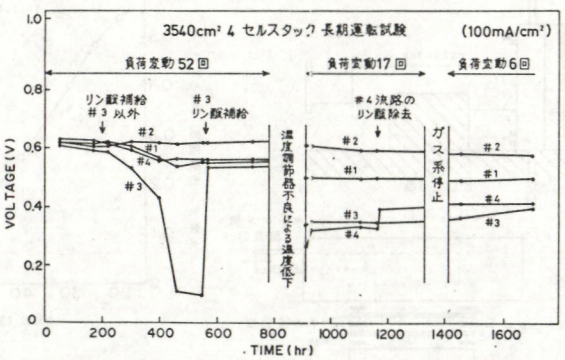
三菱電機(株)中央研究所　佐藤一直　○荒金　淳
三好英明　平田郁之

（目的）リン酸形燃料電池の大容量化にともない，有効電極面積の大きな電極が要求される。MW級の発電システムには，60 cm～1 m角程度の電極面積を有する電池が必要とされている。今回実用規模のサイズを有する電池として，有効電極面積3540 cm²の4セルスタックを製作し，長期運転を行い，その放電特性を検討したので報告する。

（方法）電池を長期運転する場合，電池の特性はリン酸の挙動に大きく影響される。そして，筆者らは第2報でリン酸補給機能をもつリザーバの効果を小形セルで確認している。今回は，リザーバを設けた有効電極面積3540 cm²の大形4セルスタックを用いて長期運転を行い，リン酸の挙動と電池特性との関係を考察した。負荷変動・温度変化を繰り返すと，リン酸の消失が促進されるため，その補給を外部からリザーバ内にできるように電池構造を工夫した。

（結果）電池特性の経時変化の概略を図に示す。連続運転時の負荷は100mA/cm²で，動作温度は180℃である。4セルのうち，#1，#2，#4セルに200時間でリン酸を補給した。その結果リン酸を補給しなかった#3セルは，負荷変動によって大きな特性低下が生じた。550時間後，#3セルにリン酸を補給するとセルの特性は回復したが，元の特性には復帰しなかった。一方，200時間でリン酸補給を行ったセルの特性低下は小さく，#2セルの特性はほとんど低下せず，構造上リン酸の補給しにくい#1，#4セルでも，10%程度の特性低下であった。さらに1000時間経過後，負荷変動を繰り返したが，4セルとも特性の低下はあまり生じなかった。また，780時間後，温度調節器の故障で温度の降下があり運転を中断し，900時間後に運転を再開したが，下部の#3，#4セルの特性の著しい低下が生じた。運転休止中の流路のつまりが原因と考えられる。

以上まとめると，これら一連の長期運転試験から，電池特性はリン酸の挙動に大きく影響され，特に初期の段階で充分なリン酸が確保されていることが必要であり，運転中のリン酸補給については適切な時期のあることがわかった。



文献　電気化学協会
1981年 秋季大会
CG 215

K. SATO　J. ARAKANE　H. MIYOSHI　I. HIRATA

B218

空冷式リン酸マトリックス燃料電池の特性(II)

三洋電機(株) 中央研究所

酒井貴史, 桑田政男, 井出正裕, 萩野秀雄

1. 目的

省エネルギー, 環境問題より燃料電池は注目を得, 各方面で活発に開発が進められている。演者らは空冷式マトリックス燃料電池において, 電池性能におよぼす諸因子について検討してきた。本報告では空冷式における冷却効果が, 電池温度および, 放電特性におよぼす影響について述べる。

2. 方法

1) 電極: カーボン粉末に担持された触媒層と, 導電性カーボンペーパとの二層構造とした。触媒量は単位セルあたり 0.7 mg/cm² とした。

2) 電解質: シリコンカーバイドを主成分とした繊維状マトリックスに 98 % の濃リン酸を含浸した。

3) 電池: 作用面積は 1,000 cm² とし, カーボン製バイポーラプレートを用いて必要セル数の積層を行った。電池は水素-空気系とし, 作動温度は約 180 ℃ とした。この電池を用いて温度分布および, 放電特性等の測定を行った。

3. 結果

1) 単電池における温度分布

電池における反応ガスの供給は, 水素ガス, 空気が互に直交する形となっているが, 供給量が少ない場合には, 電池高温部分が反応ガス入口側にかたよる傾向を示し, 逆に反応ガス量が多くなるにしたがい, 電池高温部分は, 反応ガス出口側にかたよる傾向を示した。

2) 積層電池における温度分布

積層電池においては, 単電池に比較して電池内温度分布が不均一になる傾向を示した。この温度分布を均一化する目的で, 積層電池内に冷却用カーボンプレートを数セル毎に用いる構成とした(図-1, 図-2)。このプレートは反応空気に比較して多量の空気を流して冷却する構造である。この構成の電池においては電池内の温度分布が良好になるとともに, 各電池間の温度差が小さくなる傾向を示した。また積層電池の空気入口と出口の温度差を 30℃ 以内に保つことができ電池特性に対して良い効果を示した。

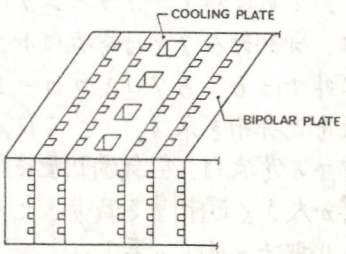


図-1 冷却方式概念

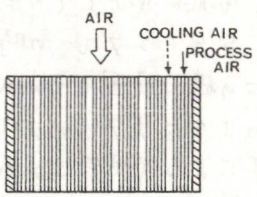


図-2 積層構成

B219

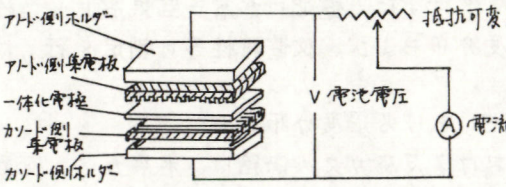
リン酸電解質燃料電池 ——燃料ガスリターン流の効果——

東芝総合研究所　○瀬田曜一　上野三司
村田謙二　城上保

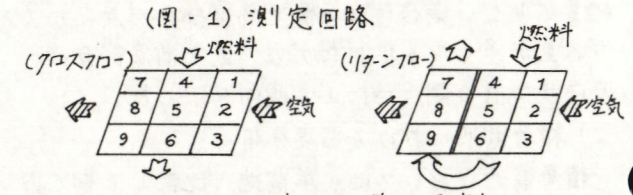
1. 目的　リン酸電解質燃料電池の燃料極～空気極間の差圧の減少，ガス流速の均一化，温度分布の均一化および空間効率向上を目的としてアノード側の一部を仕切り燃料ガスをリターンさせる方法がある。本報では9分割した実サイズのリン酸電解質燃料電池単セルを使用して燃料ガスをクロスフローとした時とリターンフローとした時の燃料電池特性におよぼす影響および電極内各分割部分の電流分布について検討した。

2. 方法　使用した単セルはアノード，カソードおよび電解質を一体化したもので形状は，600mm×700mmである。単セルは，片面にガス供給路を設けたグラファイト集電板(カソード側集電板を9分割)間にはさみ一定圧力でプレスした。燃料ガスのリターンは，ガス供給用マニホールド内に仕切りを設けて行なった。電池のI-V特性測定は，単セルと直列に接続された抵抗可変器を使用して定抵抗放電で行なった。(図-1)。

3. 結果　クロスフローとリターンフローの場合のガスの流れおよび単セルの分割状態を図2に示す。表1に両フローの時，測定した単セル内の各分割電流の総電流に対する割合を，ガス過剰量に対して示す。クロスフローにした時は，電流分布は，大きくなく空気，燃料の過剰量の電流分布におよぼす影響も小さい。これに対し，リターンフローの時は，分割部分7では電流は小さく，7以外ではむしろクロスフローより均一な電流分布を示す。さらに分割部分7での電流は，空気過剰量に対する影響が大きく過剰量を減少させることにより電流の低下が著しい。このことから，クロスフローの時はガスの出口側程，電流が低下しその影響範囲も広いが，リターンフローの時は，燃料ガス出口の狭い範囲で電流低下が起こる。このようにリターンフローでは，電流低下による電池特性の低下を電極内の狭い範囲にとどめる。しかし，今回の実験では，トータルの利用率の差は明らかにはならなかった。



(図-1) 測定回路



(図-2) ガス流および単セル分割

電極	クロスフロー									電極	リターンフロー								
空気 燃料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	空気 燃料	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.7 / 1.8	11.2	10.2	9.3	10.8	12.3	12.4	9.9	12.3	13.3	2.9 / 1.9	12.0	11.3	11.8	9.9	12.3	12.8	7.5	11.3	11.2
3.0 / 2.3	11.2	10.2	9.4	10.9	12.5	12.5	9.9	12.6	14.4	2.7 / 2.1	11.6	11.6	11.9	10.1	12.5	12.3	7.3	11.4	10.8
2.9 / 2.6	11.4	10.4	9.6	10.9	12.7	12.7	9.5	12.7	9.6	2.8 / 2.5	11.2	11.9	12.1	10.2	12.6	12.0	7.7	11.8	12.2
2.7 / 1.8	11.3	10.3	9.6	10.7	12.5	12.5	9.2	12.5	12.4	2.3 / 1.8	12.0	12.0	12.3	9.9	12.6	12.7	6.4	10.8	10.8
2.3 / 2.6	11.4	10.4	9.7	10.7	12.6	12.7	9.2	12.6	10.3	2.2 / 2.4	11.7	12.4	12.5	10.0	12.9	12.6	6.2	11.0	10.2
2.3 / 2.1	11.5	10.6	9.9	10.7	12.9	12.9	8.9	12.8	9.3	2.3 / 2.2	11.2	13.1	13.2	10.2	13.4	12.2	6.3	11.1	9.9
3.4 / 1.8	10.9	9.9	9.1	10.8	12.2	12.2	10.3	12.6	11.6	3.2 / 1.7	11.3	10.8	11.0	10.0	11.9	12.4	8.5	11.6	12.1
3.7 / 2.7	10.9	9.9	9.2	10.9	12.2	12.2	10.5	12.7	11.2	3.3 / 2.4	11.2	10.7	10.9	10.1	12.0	12.2	8.7	11.8	11.9
3.4 / 2.1	11.1	10.1	9.4	10.8	12.4	12.5	10.1	12.7	10.4	3.4 / 2.1	11.0	10.9	11.1	10.2	12.0	12.3	9.0	12.0	11.5

(表-1) 電流分布 (%)　(空気，燃料：過剰量)

B220

鉛蓄電池の充放電条件と寿命
その2　陽極活物質の性状変化と放電容量

株式会社豊田中央研究所
二宮　清

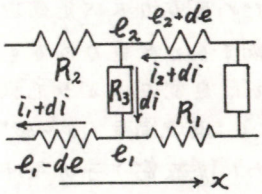
1. まえがき

自動車用鉛蓄電池の充放電サイクル試験の進行に伴う放電容量の低下は，放電時に反応した陽極活物質が次の充電のとき，完全に原状に回復しなかつたことによる残留変化 $\Delta\varepsilon$ の累積結果に帰因すると仮定すれば，放電容量が初期容量の一定割合に低下するまでの充放電回数Nと，活物質に累積した残留変化量 ε との間には，$\varepsilon = f(AN^{a})$ なる関係が成立することを報告した(1)。累積した陽極活物質の性状変化のうち，放電容量の低下に最も大きく影響する因子について検討を行なつた。

2. 陽極活物質の性状変化と放電容量

充放電サイクルに伴う活物質の性状変化に関する研究報告は多い(2)。放電容量の低下に影響する陽極活物質の性状として，1）活物質の構造変化，2）PbO_2 粒子径の増大，3）PbO_2 粒子の結合力低下，4）PbO_2 の結晶化。などが明らかにされてきた。

(1) 陽極活物質の電気抵抗。　活物質細孔内の等価電気回路を考えるとき，活物質の性状変化との関連は主として次のようになろう。R_1：電解液の抵抗。性状変化1），2）が関連。R_2：細孔壁活物質の抵抗。性状変化3），2）。R_3：細孔壁界面のインピーダンス。性状変化4），2）。活物質の多孔度はサイクル試験の初期に急激に増大する。細孔が均等に分布しているとすれば，多孔度の増大に伴う活物質中の電解液増量による電気抵抗の増加は20%程度になる。



サイクル試験と共に増加する電気抵抗は，活物質の膨潤による PbO_2 粒子の結合力低下，粒子径の増大が主な原因であろう。よつて，細孔内での放電は主として細孔壁抵抗 R_2 に支配され，試験の進行に伴う容量低下は陽極活物質の電気抵抗の増加が大きく影響している。

(2) 陽極活物質の多孔度および孔径分布。　試験の進行と共に多孔度は増大し，また孔径分布は孔径の大きい方に移行する。活物質中の電解液の拡散はむしろ容易となる傾向になり，放電容量の低下を細孔中の電解液の拡散現象で説明することは困難である。

(3) PbO_2 粒子の結晶性。　PbO_2(110) 面の回析線の半価巾は試験の初期に急激に小さくなるが，中期以降の変化は極めて少なく，放電容量の低下とは対応していない。

3. おわりに

充放電サイクル試験の進行に伴う放電容量の低下は，主として陽極活物質の膨潤に帰因する PbO_2 粒子間の電気抵抗の増大によることを述べた。この膨潤現象については次の機会に報告したい。

1）　二宮：第22回電池討論会予稿集　P47（1981，11月）
2）　高橋，坪田，米津：GS News　39 no. 1 P7, no. 2 P15（1980）
　　河野，三根　ら　：湯浅時報　no. 39 P56, no. 40 P26（1973），no. 44 P32（1977）

B221

据置用鉛蓄電池の定電力による充放電について

大阪工業技術試験所　樋口俊一，棚瀬繁雄
高田怡行，高橋祥夫

1. 目的　最近，発電所の電力負荷調整用に新しい蓄電池の開発が盛んになってきた。電力貯蔵用に用いる電池の充放電は電力基準で行い，電力量を測定することが電池のユーザ側から望まれている。ところが蓄電池の充放電は特殊な場合を除いてこれまでは電流基準で電気量を測定して行われてきたので，電力基準で充放電を行ったデータはほとんどない。本報では電力基準による充放電を種々の条件で行い，寿命試験や加速試験等を行う場合の資料を蓄積することを目的に鉛蓄電池を用いて実験を行った。

2. 方法　試験電池には市販のクラッド式据置用鉛蓄電池CS－60－6型（60Ah，6V），6個を用いた。電池は恒温水槽あるいは恒温油槽中に入れ，環境温度を設定温度±1℃に保った。電池の充放電は試作した定電力用充放電試験装置を用いた。本装置は定電力及び定電流による充放電が可能で最大充電電流20A，電力300W，最大放電電流30A，電力300Wで，電流及び電力の設定精度は最大値の±0.5％以内である。充放電のAH，WH値及び充放電終了直前の電圧値は時刻と共にプリンタによって印字される。

3. 結果　定電力による充放電を行うと電気化学反応において重要な因子である電圧と電流値の変化が生じる（図1）が定電流による充放電の場合は電圧値の変化のみが生じる。このため定電力及び定電流による8時間率の充放電にもとづく放電電気量及び放電電力量を比較すると定電力の方が定電流による充放電よりも少し大きくなることがわかった(表1)。本報では定電力による充放電を充電率（100～200％），放電電力（20～50W），充電電力（20～100W），環境温度（5～65℃），充放電モード（8時間充電－8時間放電及び放電終止電圧を定めた充放電）等の条件を変えて行った結果について報告する。また比較のため一部の条件では定電流による充放電も行った。

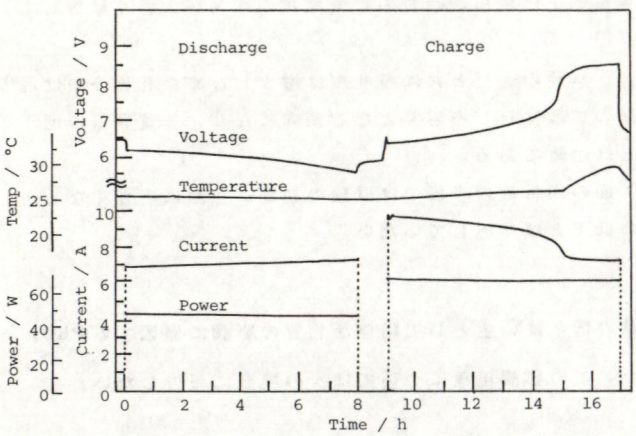


図1．定電力による充放電パターン，
電池：CS－60－6，放電電力：40W，充電電力：60W

表1．8時間率で定電流及び定電力放電を行った場合の放電電気量及び放電電力量

充電条件：定電流7A，充電量：放電電気量の150％
放電条件：放電終止電圧 5.3V（1.77 V/セル）

モード ＼ 放電量	電気量(AH)	電力量(WH)
定電流(7.5A)	60.8	365
定電力(46.5W)	62.6	372

B222

蓄電池のAH充電率とWH充電率との関係について

大阪工業技術試験所　樋口俊一，棚瀬繁雄
高田怡行，高橋祥夫

1. 目的　電力基準で蓄電池の充放電を行う場合，これまで行われてきた電流基準による充放電のデータと比較し，それを利用するためにAH充電率とWH充電率との関係を調べておくことは重要である。ここで充電率とは放電量に対する充電量の比であり，電気量効率あるいは電力量効率（エネルギー効率）の逆数である。本報では据置用鉛蓄電池のみならず電気自動車用に開発された鉛電池，鉄－ニッケル電池，鉄－空気電池，亜鉛－空気電池等についてもこの関係を検討した。

2. 方法　定電力及び定電流による充放電は前報と同じ充放電試験装置を用いて行った。据置用鉛電池には市販のクラッド式CS－60－6型（60Ah，6V）を用いた。電気自動車用電池については，昭和46～51年度に行われた通産省の大型プロジェクト「電気自動車の開発」でつくられた電池の電気量及び電力量効率の試験結果[1]からAH充電率及びWH充電率とを算出した。

3. 結果　図1は定電力で充放電を行った場合AH充電率とWH充電率との間には直線関係があることを示している。この図からこれまでの定電流による充放電データのAH充電率に対応する条件で定電力による充放電を行うためにはWH充電率をいくらにすればよいかがわかる。この関係は環境温度，放電電力が変っても直線になり，勾配は温度の上昇と共に大きくなり，放電電力の増大と共に小さくなることがわかった。定電流による充放電で下限電圧を決めて充放電を行った場合もこの直線関係が成立し，その勾配は定電力の充放電の場合の電流値あるいは環境温度が似ているとほぼ同じ値になった。また電気自動車用に開発された鉄－ニッケル電池の場合，直線の勾配は鉛電池の場合とほぼ等しいが亜鉛－空気及び鉄－空気電池とは異った勾配を示した（図2）。

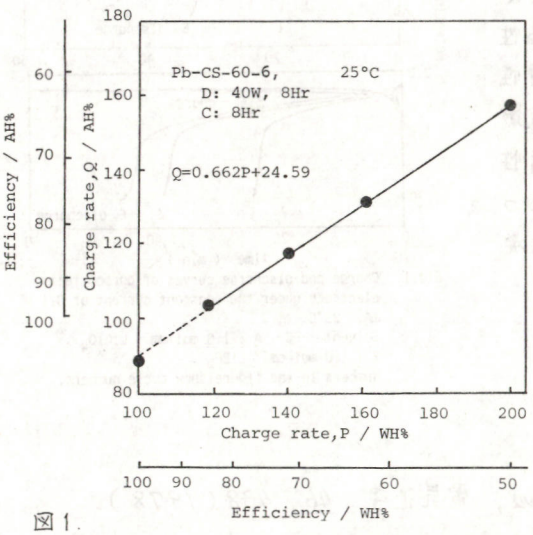


図1.

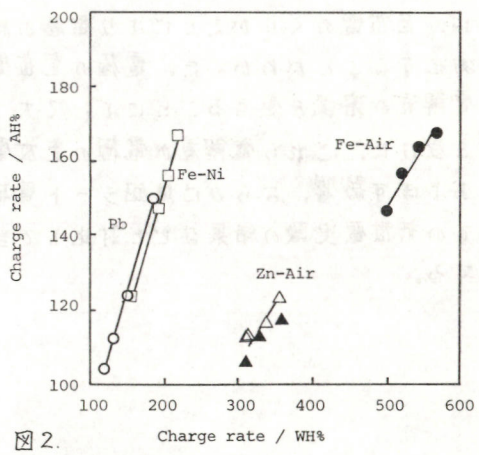


図2.

1) 日本産業技術振興協会「電気自動車の研究開発」(1977)
大工試報告 No.354 (1979)

B223

有機非水電解液中での炭素繊維正極の充放電特性

山口大学工学部

○松田好晴，森田昌行

1. 目的　リチウム電池の正極として層状物質を用いると２次電池用の電極として用いることの可能性があると言われている。これまでにも，プロピレンカーボネート（PC）に$LiClO_4$を溶解させた電解液に浸された層状構造をもつ黒鉛電極の充放電特性が報告されている[1]。本研究では正極として表面積の大きい炭素繊維よりなる電極をとり上げ，各種の溶媒と電解質塩から調製した電解液中での充放電特性を調べた。

2. 方法　炭素繊維（フエルト）は日本カーボン製 CF-25A を用いた。これを 12.5 mm の円板状に切りとり（重量約40mg），白金よりなる集電板をそなえたテフロン製のホールダーに組み入れた後，あらかじめ調製した電解液に浸せきして充放電特性その他の電気化学的な測定をした。電極の見かけ有効面積は 0.50 cm^2 であった。実験は 25℃ で行った。

3. 結果　電解液の溶媒に PC を用い，1 M $LiClO_4$，1 M $LiBF_4$ および 1 M $LiPF_6$ を溶解させた電解液中で 0.1 mA の電流で充放電を行った。実験結果を図１に示す。この結果下式の充放電が可能なことがわかった。

$$l\,C + ClO_4^- \rightleftharpoons C_lClO_4 + e^- \quad (1)$$

$$m\,C + BF_4^- \rightleftharpoons C_mBF_4 + e^- \quad (2)$$

$$n\,C + PF_6^- \rightleftharpoons C_nPF_6 + e^- \quad (3)$$

充放電の特性は溶質に$LiPF_6$を用いた場合が最もすぐれており，$LiBF_4$ の場合がこれに次ぐ特性を示した。

X線回折による電極の構造についての検討によれば，充放電のくりかえしにより電極の結晶性が劣化することがわかった。電極の充放電特性は電解液の溶媒を変えることによって大きな影響を受けた。これら電解液が電極の充放電特性におよぼす影響，ならびに黒鉛シート電極についての充放電実験の結果などと対比して当日発表する。

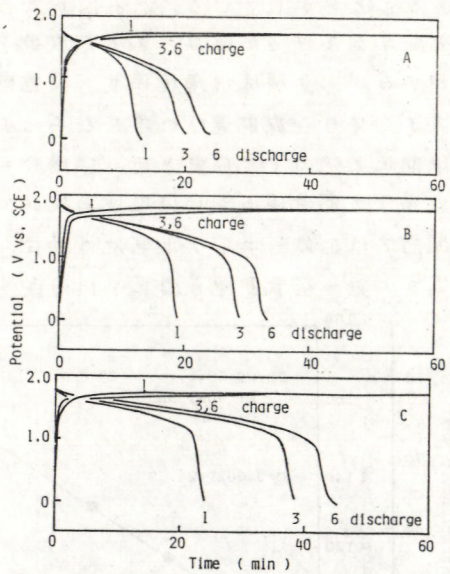


Fig.1. Charge and discharge curves of carbon felt electrode under the constant current of 0.1 mA, 25°C.
Solvent : PC , A : 1.0 mol·dm^{-3} $LiClO_4$,
B : 1.0 mol·dm^{-3} $LiBF_4$,
Numbers in the figure show cycle numbers.

1) T. Ohzuku , Z. Takehara , S. Yoshizawa , 電気化学 46, 438 (1978).

B 224

リチウム2次電池用カソードとしての M_2O_5 (M=Nb,V) 型酸化物の構造変化

岩手大学 工学部　°熊谷 直昭　石山 一郎　丹野 和夫

1. 目的　近年，リチウム電池は高エネルギー密度を持つことで注目されているが，その2次電池についての研究も最近活発に行なわれている。本報告は，リチウム2次電池のカソード物質としての T-Nb_2O_5 及び V_2O_5 電極の充放電に伴う構造変化を検討したものである。

2. 方法　カソード活物質の Nb_2O_5 は，Nb粉末を空気中で350℃で2時間，ついで500℃で1時間加熱して合成した T-Nb_2O_5 である。V_2O_5 は市販の特級試薬を乾燥して用いた。これらの酸化物を導電剤のグラファイトと混合，成型して得られた電極を1M $LiClO_4$ - プロピレンカーボネート(PC)を電解液，対極にLiを用いて放電や充電を行なった。充放電後の酸化物電極はPCで洗浄後，80℃で真空乾燥した後ESCAスペクトル及びX線回折測定などを行なった。

3. 結果　酸化物電極の放電曲線から，Nb_2O_5 は1段階，V_2O_5 は2段階の放電反応を示した。これらの酸化物のESCAスペクトルから(Fig. 1と2)，Nb_{3d} および V_{2p} ピークは放電とともに0.5~1.0eV程度低いエネルギー位置にシフトする。これらの充放電後のピークは再び放電前の位置にみられる。また，これらの O_{1s} ピークは放電とともに2.5~2.8eV高いeV位置にシフトする。この充電後は V_2O_5 では元のeV位置にピークがみられるが，Nb_2O_5 では元の位置には戻らない。これらの放電生成物の Li_{1s} ピークは56eVに観察され，Li_2O の Li_{1s} ピーク(54.8eV)より高いエネルギー位置にみられた。これらの結果から，放電で Nb^{5+} や V^{5+} は還元され，また酸化物相内に入った Li^+ と酸化物の O^{2-} との間の化学結合は Li_2O のそれよりイオン的であるとみられる。X線回折からは，Nb_2O_5 は放電で回折角には変化はみられないが，(110),(111),(310)面などの特定面の回折強度が顕著に低下することが観察された。これから放電で Nb_2O_5 のNbや Oの原子配列の無秩序化が起こることが認められた。一方 V_2O_5 は，第1段の放電域での充放電により層間隔を与えるb軸に沿って可逆的な変化を示し，第2段ではその不可逆的な変化を示し，格子配列が大きく歪むことが認められた。

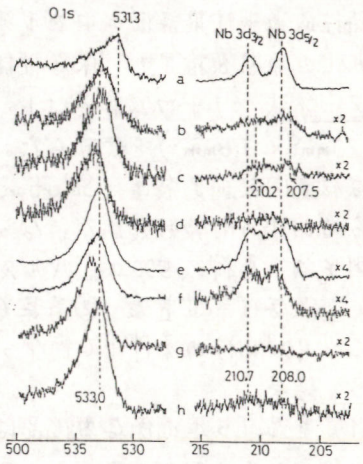


Fig. 1　ESCA spectra of T-Nb_2O_5 cathode discharged and recharged to various capacities
(a) : before discharge (b) : 0.30 eq/M discharge (ground) (c) : 0.80 eq/M discharge (ground) (d) 1.8 eq/M discharge (ground) (e) : charge after 0.80 eq/M discharge (f) : charge after 1.6 eq/M discharge (g) : 10th discharge with 1.2 eq/M (h) : 10th charge with 1.2 eq/M

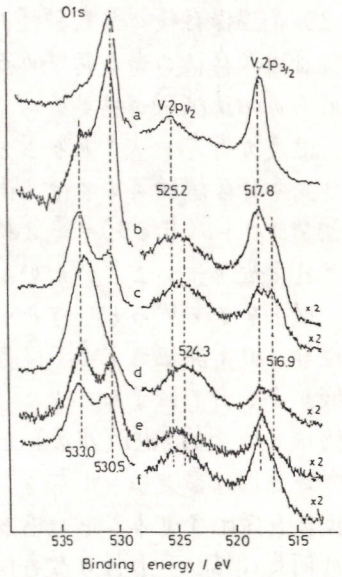


Fig. 2　ESCA spectra of V_2O_5 cathode discharged and recharged to various capacities
(a) : befor discharge (b) : 0.60 eq/M discharge (c) : 1.0 eq/M discharge (d) : 1.6 eq/M discharge (e) : charge after 1.0 eq/M discharge (f) : charge after 1.7 eq/M discharge

B225

ウォッチ用リチウム電池の評価法

(株)第二精工舎　鎌田伸男，関屋孝，原田豊郎，寺岡甲太

1．目的　ウォッチ用リチウム電池は保存性能、中でも低温下でのパルス閉路電圧の保存特性が電池性能評価の中で重要である。本研究では複素インピーダンス法を導入して経時劣化の原因を推定し、保存性能の最適な加速評価法を検討した。

2．方法　リチウム電池はLi/MnO_2系のコイン型（20mm$^{\phi}$×1.6mm^{t}）を使用した。インピーダンスの測定は伝達関数測定装置（Solartron 1170）により100kHzから0.01Hzの周波数領域で行なった。パルス閉路電圧の測定は、負荷：500Ω，パルス幅：5秒，温度：−10℃，保存は、①室温、②高温（60℃）、③高温高湿（60℃、90%RH）の条件下で行なった。

3．結果

1）室温1.5年の保存劣化品は高周波数領域の半円弧が増大しているが、オーミック抵抗および低周波数領域での変化は小さい（Fig 1）。この結果は保存劣化は主に、リチウム負極のインピーダンスの増加によるものであり、負極界面が何等かの抵抗性被膜でおおわれるためにひき起こされるものと考えられる。

2）高温保存後の電気特性の経時劣化は小さいが、高温高湿保存後の電気特性の劣化は大きい（Fig 2）。これらの加速試験の結果から、保存劣化は外部要因、特に湿度の寄与が大であることがわかる。

3）各保存試験の中では、高温高湿加速試験の複素平面プロット（Fig 3）や電気特性が長期の室温保存後のそれと最も近いことがわかった。

以上をまとめると、ウォッチ用リチウム電池の保存性能の加速評価法としては高温高湿（60℃，90%）試験がよくあてはまること。リチウム電池の保存経時劣化は主に外的要因（水分）に起因していること。なおその原因は電池シール部を介して水分が浸入し、負極抵抗を増加させることにあると推定される。保存性能の向上にはシール性の改善向上が必要と考える。

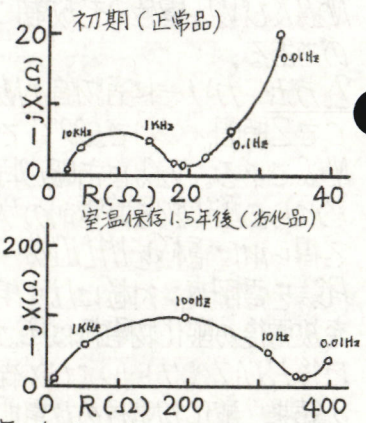


Fig 1. 保存前後の複素平面プロット

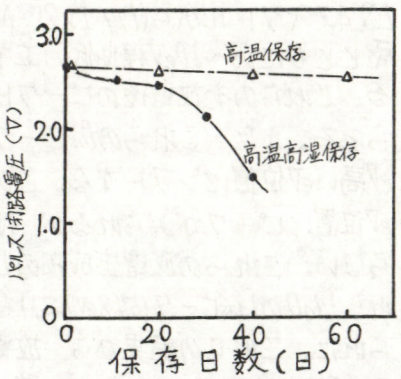


Fig 2　加速試験による電気特性の経時変化

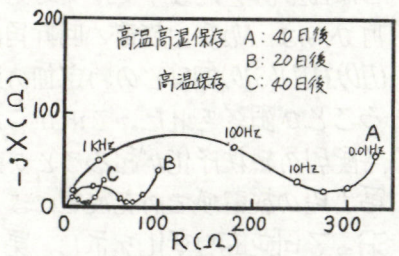


Fig 3　保存後の複素平面プロット

B226

キレート剤共存下における Zn 極の挙動

(株)豊田中央研究所

後藤文夫，小山亨，吉田仰，森本英武

1．目的　Zn極はコスト面、エネルギ面で有望なアルカリ蓄電池用負極であるが、サイクル寿命が短かい。これは放電生成物の溶解度が大きいため再析出点が移動し、微視的にも巨視的にも電極の変形が生ずるためといわれている。そこで従来から、添加剤によってZnイオンを電極内に捕捉し、寿命性能を向上させる工夫がなされている。本発表ではキレート剤が金属イオンとキレート化合物を形成することに着目し、キレート剤の一種であるフェニルフルオロン(PF)のZnイオン捕捉能を調べ、これをZn極に添加した時の効果について検討した。

2．方法　PFのZnイオン捕捉能を調べるため、ZnOを溶解した3MKOH水溶液にPF粉末を添加し、上澄液のZnイオン濃度を原子吸光分析法によって分析するとともに、生成した沈殿物（捕捉生成物）の酸化・還元性をサイクリックボルタンメトリにより調べた。また、活物質にPFを20 wt%添加したペースト式Zn極を作製し、定電流・電気量規制下で充放電した時の劣化状態をPFを加えていない電極の場合と比較検討した。

3．結果　図1にZnイオンを溶かしたアルカリ水溶液にPF粉末を添加した時のZnイオンの減少率を示した。縦軸に示した減少率はPF添加前に溶液中に溶解していた総Znイオン数に対するZnイオン数の割合を表わしており、PFによるZnイオン捕捉効果の大きさを反映している。捕捉効果はPFを飽和量（約80mg/50cc）以上添加した時現れ、PFを飽和量の20倍量添加した時、0.025M溶液中のZnイオンを約90%捕捉できた。

図2実線は捕捉生成物から作った電極を試料極としてサイクリックボルタンメトリを行なった時の結果で、点線はPFのみで作った対照用ブランク電極の結果である。捕捉生成物で作った電極では、カソード走査後のアノード走査で酸化波が見られ、PFで作った電極にはこの現象が見られなかった。このことから酸化波は捕捉されたZnイオンが還元された後酸化されることを示すと思われる。

PFを添加したZn極とNi極とを組み合せ充放電試験を行なった結果、PFが捕捉効果により Zn極の寿命性能を向上させることを認めた。

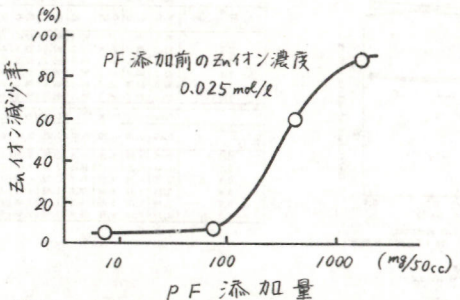


図1．PF添加によるZnイオン減少率の変化

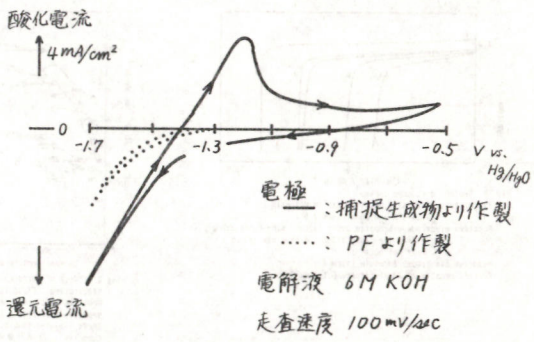


図2．捕捉生成物の酸化・還元性

B227

無隔膜 Zn－I_2 二次電池の放電

金沢大学工学部　°今永広人，平木 勉，飯川淑恵，
小村照寿

［目的］ Zn－ハロゲン電池はエネルギー貯蔵用、ロードレベリング用として注目されているが、隔膜型のものは隔膜の性能と経済性が問題点となっている。この種の電池を無隔膜で充、放電すると、負極でハロゲンの還元反応が起り電池の容量は低下するが、負極／正極の面積比 S_-/S_+ を小さく、負極電流密度 j_- を高くとればこの副反応を抑制できると期待される。本研究では S_-/S_+ 値を変えて Zn－I_2 電池を放電し、電池の容量と活物質利用率におよぼす正極材質、電解液組成、pH、かくはん、などの影響を調べ、無隔膜化の可能性を検討した。

［方法］ 正極材質の検討を除き、すべてガラスビーカー中に設置した円筒状白金網正極の中心部に棒状亜鉛負極を配置し、I_2－KI 水溶液およびこれに $ZnCl_2$、NH_4Cl を含む水溶液を電解液として電池を組立て定電流放電を試みた。定電流放電装置と電圧レコーダーを用いて放電電圧が急降下するまでの経時変化を記録し、この間の Zn 減量を秤って電池の平均放電電圧 $\overline{Va}$、Ah 容量、Wh 容量、活物質利用率を求めた。

［結果］ Fig.1 に正極に黒鉛と白金を用いた場合の放電曲線を示す。黒鉛より白金が、また面積の大きいものほど Ah 容量が大きく $\overline{Va}$ も高い。Fig.2 に種々の S_-/S_+ 値に対する j_-－容量、j_-－活物質利用率の関係を示した。期待したように S_-/S_+ 値が小さく j_- が大きいほど放電容量、活物質利用率が高くなるが、j_- が大き過ぎると電池の内部抵抗 r_i による電圧降下が大きく、Ah 容量、Wh 容量、I_2 利用率がそれぞれ極大値をもつことがわかった。これら極大値に相当する j_- 値は I_2 濃度に依なする（Table 1）。$ZnCl_2$ の添加で Zn 利用率は高くなるが $\overline{Va}$ は低下する。KI 濃度の低下で r_i は増大するが NH_4Cl の添加で r_i を減少させ $\overline{Va}$ を高くすることができる。pH 1～5 の範囲で放電特性はほとんど変らず、液をかくはんしなければ I_2 の利用率は低下する。本実験を通じ無隔膜 Zn－I_2 電池は両極面積比と放電電流密度を考慮すれば良い放電特性を示すことがわかった。I_2 濃度が 0.4 M まで検討したが、より高濃度電池では高い放電容量が得られるものと予想される。

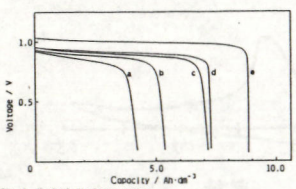


Fig. 1. Typical discharge curves
Electrolyte: 0.2M KI-5.0M KI-2.0X10⁻³M HCl soln.
(25±1°C , 0.05dm³ , pH=2.5)
Positive electrode: a•Graphnite plate 2X2cm , b•Pt plate 2X2cm ,
c•Graphnite plate 3X3cm , d•Pt plate 3X3 cm ,
e•Pt net 40cm² .
Negative electrode: Zn plate 1X1cm .
Current density at Zn electrode: 0.1kA·cm⁻² .

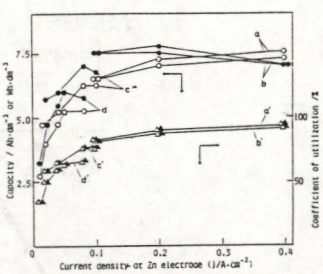


Fig.2 Effect of surface area ratio of both electrodes
Electrolyte : 0.15M I_2-5.0M KI soln. (DM 1.5, 25°C, 0.04dm³)
Positive electrode : Pt net 50cm²
Negative electrode : Zn stick l=10cm²
Zn/Pt : a,a'=1/100, b,b'=1/50, c,c'=1/10, d,d'=1/5
Capacity : ○ Ah, ● Wh
Coefficient of utilization : △ I_2, ▲ Zn

Table 1 0.05-0.40M I_2-5.0M KI soln., 0.025dm²
+ Pt net 56cm², - Zn stick 0.5cm²

Conc. of I_2 (M) / C.D. at Zn (A·cm⁻²)	Coeff. of utilization for I_2 / %				Coeff. of utilization for Zn / %			
	0.05	0.10	0.20	0.40	0.05	0.10	0.20	0.40
0.1	91.6	86.2	77.4	63.4	93.3	87.7	78.0	64.0
0.2	91.2	88.7	85.4	75.2	97.5	92.5	87.3	76.7
0.4	87.9	90.4	90.3	84.5	96.7	96.5	92.8	85.9
0.6	85.8	89.8	92.2	87.5	98.3	97.6	96.1	90.3
0.8	80.0	87.8	89.6	88.1	99.4	98.4	96.2	92.6
1.0	76.0	84.7	89.4	88.9	98.7	98.3	96.8	93.0

Conc. of I_2 (M) / C.D. at Zn (A·cm⁻²)	Capacity / Ah·cm⁻²				Capacity / Wh·cm⁻³			
	0.05	0.10	0.20	0.40	0.05	0.10	0.20	0.40
0.1	2.45	4.62	8.29	13.6	2.76	5.29	9.42	15.4
0.2	2.44	4.75	9.16	14.5	2.61	5.13	9.38	16.2
0.4	2.36	4.84	9.67	16.7	2.22	4.63	9.30	17.3
0.6	2.24	4.81	9.88	17.6	1.88	4.12	7.86	17.0
0.8	2.14	4.70	9.60	18.0	1.56	3.48	6.92	16.3
1.0	2.04	4.52	9.58	18.6	1.30	2.46	5.88	14.8

B228

フッ化黒鉛の組成による放電特性の変化

京都大学工学部　渡辺信淳　°萩原理加
熊谷直昭　酒井敏幸
中島剛

〔目的〕リチウム電池用高エネルギー密度正極活物質であるフッ化黒鉛は$(C_2F)_n$および$(CF)_n$の2種が存在するが，フッ素化条件をかえることにより中間領域の種々のF/C比を持つものが得られる。今回F/C比の異なるいくつかのフッ化黒鉛を合成し，その放電特性を調べた。

〔方法〕マダガスカル産天然黒鉛を温度をかえてフッ素化し，種々のF/C比を持つフッ化黒鉛を得た。電解液として1M過塩素酸リチウムープロピレンカーボネート溶液を用い，フッ化黒鉛正極およびリチウム負極を組み合わせ，リチウム参照極で正極電位をモニターしながら放電を行なった。また$(C_2F)_n$と$(CF)_n$を物理的に混合して正極を作成し同様の実験を行ない比較した。

〔結果〕Fig. 1にF/C比の異なるフッ化黒鉛極の0.5 mA/cm²の定電流放電曲線を示す。またFig. 2に$CF_{0.62}$と$CF_{1.00}$の混合電極の同じ電流密度における定電流放電曲線を示す。いずれもプロピレンカーボネートの還元電位である1 Vに落ちる点までの利用率は100%近い値を示したが，両者の放電はあきらかに異なり，前者ではF/C比が増加するにつれて放電電位が1.99 Vから2.34 Vに増加し，平坦な放電電位を示すのに対し，後者ではまず2.20～2.30 Vの平坦電位を示し次に1.95～2.05 Vまで電位が降下し第2の平坦部分が現われる。放電生成物のX線回折により，前者は粒子中の$(C_2F)_n$と$(CF)_n$が同時に放電しているのに対して，後者ではまず$(C_2F)_n$が選択的に放電し，次に$(CF)_n$の放電が起こることがわかった。さらにF/C比の異なるフッ化黒鉛極の定電流カソード分極曲線をとり比較検討を試みた。

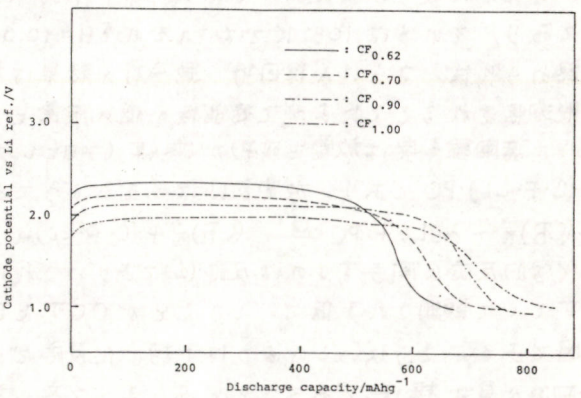


Fig. 1　Discharge characteristics of graphite fluoride with various compositions ($0.5mA/cm^2$)

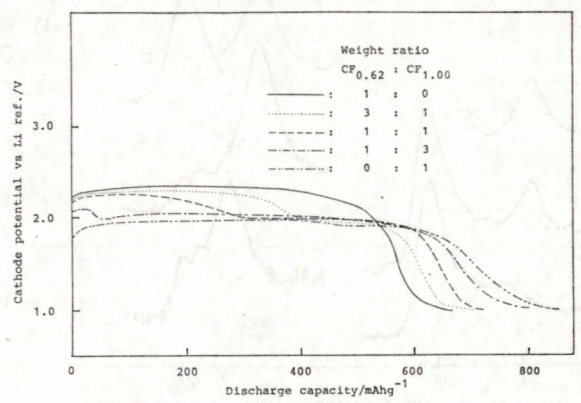


Fig. 2　Discharge characteristics of mixtures of $CF_{0.62}$ and $CF_{1.00}$ ($0.5mA/cm^2$)

B 229

フッ化黒鉛-リチウム電池における放電反応

京都大学工学部　東原秀和，藤本宏之，渡辺信淳

1．目的。フッ化黒鉛-リチウム電池における放電反応機構を明らかにすることを目的とした一連の研究の一環として，放電反応生成物の解析を行なった結果について報告する。

2．実験方法。マダガスカル産天然黒鉛（280~840 μm）を所定の反応条件で直接フッ素化して得られた$(CF)_n$，$(C_2F)_n$を正極活物質として用いた。純粋な放電生成物を調製するために，導電剤や粘結剤を用いない新たな構成による電池を試作し，定電流放電させた各種放電生成物についてX線回折，ESCA，NMR，熱分析によって解析した。

3．結果と考察。Fig.1に放電生成物のESCAスペクトル測定結果の一部を示す。C_{1s}，F_{1s}いずれのスペクトルにおいてもC-FとC-C共有結合，C-F共有結合とLiFイオン結合の中間の結合エネルギーに新らたなピークが観測された。Fig.2の^{19}F NMR吸収線スペクトルの結果は293 Kにおいて線幅$\delta H = 7.8$，1.9 Gaussの二つの吸収線からなる事を示しており，それらは105 Kではそれぞれ$\delta H = 10.0$，2.9 Gaussと広がって，線幅の先鋭化が認められた。さらにX線回折，熱分析の結果は放電生成物が溶媒和されて安定に存在し，脱溶媒されることによって結晶性の低い炭素とLiFに分解することを明らかにした。これらの諸実験事実は放電生成物が溶媒（プロピレンカーボネート，PC）和された三元系の中間生成物$(C\cdot F\cdot Li)\cdot PC$であり，放電反応はつぎのようであることを意味している。

$$(CF)_n + mLi + PC \xrightarrow{(1)} (CF)_n + (C\cdot F\cdot Li)_m\cdot PC \xrightarrow{(2)} (CF)_n + mC + mLiF + PC$$

電気化学的反応に関与するのは反応(1)であり，これに伴なう自由エネルギー変化が電池のOCVとして観測される値で，このことがOCVと理論起電力との間に大きな差を与える主要因である。さらに，このような不均一化反応で，かつ放電生成物の導電性が高いことが，活物質が層状構造であることとあいまって高い放電電位と平坦性，高い利用率を示すことになるものと考えられる。このような放電反応機構は放電反応の熱力学的研究から得られた結果[1]とも良く合致する。

1). K. UENO, N. WATANABE, T. NAKAJIMA, J. Fluorine Chem., 19, 323 (1982).

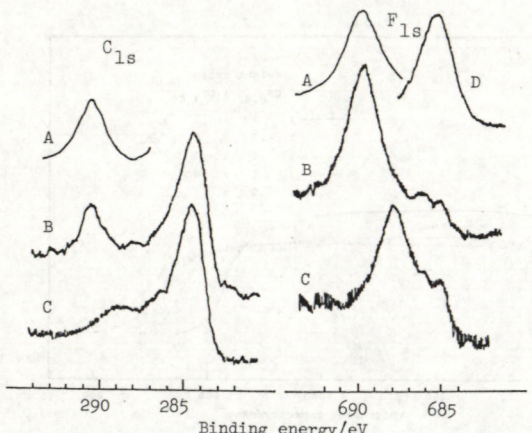


Fig 1. ESCA spectra of discharged (CF)n. A: (CF)n, B: 30 %, C: 90 % discharged product, D: LiF.

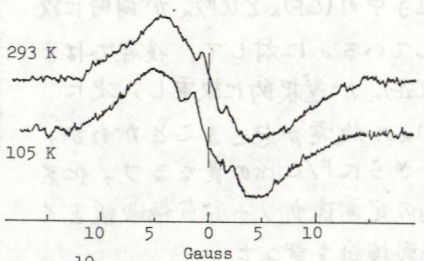


Fig. 2. ^{19}F NMR differential absorption spectra of 90 % discharged $(C_2F)_n$.

B 230

Ca-Mn 酸化物電極上での酸素カソード還元

山形大工　○松木健三，森　重哉，鎌田　仁

目的　Ca-Mn-O系の混合酸化物は電気的，磁気的に興味ある物質であり，これまで多くの研究がなされている。本研究ではこれらの酸化物を電極として，アルカリ水溶液中での酸素還元を速度論的に検討し，電極触媒活性と物性との関係について考察する。

方法　Ca(II),Mn(II)の硝酸塩水溶液から共沈法により炭酸塩とし，混合比，焼成温度，冷却速度などを変えて目的物を得た。得られた粉末試料を，グラファイト，流動パラフィンと所定の割合に混合しペーストディスク電極を作成した。電解液として1M NaOHを用い，25°Cで回転リング・ディスク電極法により分極曲線を求めた。

結果　得られた酸化物はCa_2MnO_3を除きペロブスカイトの構造であった。Fig.1に測定した分極曲線から求めたディスク電流I_Dの逆数と回転数ωの1/2乗との関係を示した。図から，各電位で直線関係が成立し，勾配がほぼ等しいことがわかる。ここで検討した他の酸化物についても同様であった。したがって反応は各酸化物について，溶存酸素に対して一次反応である。Fig.2に回転数1000 rpmにおけるディスク電極上での酸素還元のTafelプロットを示した。図から直線の勾配はグラファイト，$CaMnO_3$(除冷)を除きほぼ同じであり，見かけの交換電流密度は$CaMnO_3$(徐冷)(50%) < $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (50%) < $CaMnO_3$(急冷)(50%) < Pt黒(10%)の順に大きくなっていることがわかる。またカソード分極曲線から得られた限界電流値についても同様の傾向を示した。Ca-Mn-O系酸化物の中では$CaMnO_3$が最も活性で，特に1000°C，空気中で加熱後ただちに液体窒素中で冷却した試料$CaMnO_3$(急冷)は，活性度に著しい増加が認められた。これは試料のX線回折や熱重量分析から，高温時に生成した$CaMnO_{3-x}$の酸素欠損Xが，急冷することによりそのまま保たれ，それが構造の変化をもたらす。そのために酸素に対する電極触媒活性が増加したものと考えられる。

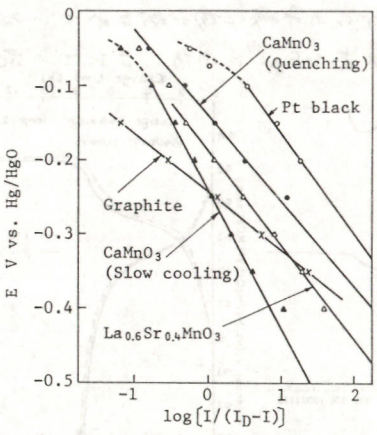


Fig.2　Tafel plot obtained from rotating disk data

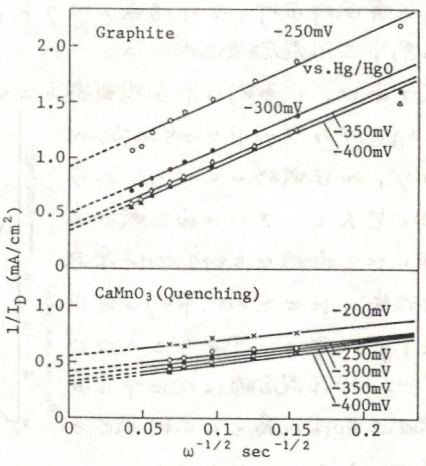


Fig.1　$1/I_D$ vs. $\omega^{-1/2}$ plots for the reduction of O_2

B301

コバルト・ニッケル混合酸化物の電気化学的な製造とアルカリ蓄池用正極活物質への適用

日本電池(株) 安田秀雄，岩井克爾

1．目的

ニッケル・カドミウム電池の水酸化ニッケル正極板の製造方法の一つに電気化学的な方法がある。この方法は硝酸ニッケル水溶液の浴中でニッケル基板等の活物質支持体を陰分極させると，支持体近傍の浴液のpHが変化して水酸化ニッケルが沈殿するという原理を利用したものである。われわれは，この電気化学的な方法によって水酸化ニッケル正極板を製造する実験をおこなっていたところ，コバルトを含んだ浴液を用いて80℃以上の高温下で通電すると，対極のニッケル板表面が酸化をうけて薄片が生成し，剥離するという現象が連続しておこることを認めた。この生成物はニッケル酸化物を主体とするものではなく，コバルトを主成分とする物質である。本研究は，このコバルト・ニッケル混合酸化物の性状とアルカリ蓄池用正極活物質として使用した場合の特質を検討したものである。

2．方法

コバルト・ニッケル混合酸化物を電気化学的に製造する条件はつぎのとおりである。

陽極として大きさが50×50×0.4(mm)の平滑ニッケル板2枚を，陰極として大きさが50×50×2(mm)の焼結式ニッケル基板を用いた。浴液としては{1.8M $Ni(NO_3)_2$ + 0.2M $Co(NO_3)_2$}および{3M $Ni(NO_3)_2$ + 0.3M $Co(NO_3)_2$}の組成のものを用い，液量は1300mlとした。電流の大きさは2Aおよび5Aとし，浴温度は80～100℃とした。また浴液のpHは通電前に1となるように希硝酸で調整し，通電中はスターラーで撹拌し，精製水を滴下注入して液面が一定となるようにした。

3．結果

前項の条件で，電気化学的に製造したコバルト・ニッケル混合酸化物を湯洗，乾燥したのち，X線回折分析，赤外吸収スペクトル分析，示差熱分析および示熱重量分析によって調べた結果，この混合酸化物には，コバルトおよびニッケルの水酸化物が含まれているものと推定された。代表的な示差熱曲線および示熱重量減少曲線をFig.1に示す。またこの混合酸化物0.3gにグラファイトを5wt%添加したのち，加圧成形してから，ニッケル網で包んで，さらに加圧成形して製作した正極板を5.8M KOH水溶液中で充放電したときの代表的な電位特性をFig.2に示す。図からこのコバルト・ニッケル混合酸化物はアルカリ電池用正極活物質として利用できる可能性のあることがわかる。

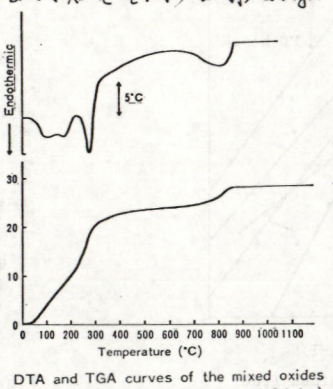


Fig.1 DTA and TGA curves of the mixed oxides in N_2 atmosphere (heating rate: 10°C/min.)

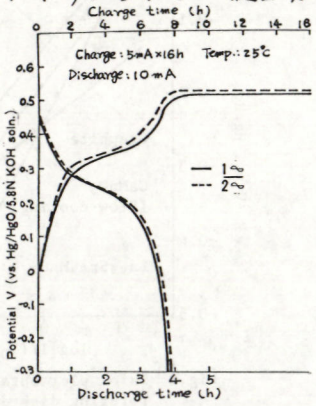


Fig2 Charge and discharge characteristics

B302

$Ni-H_2$ 電池用水素極用ラネーニッケル電極の特性

関東学院大学工学部　○添田孝一　杉田蔵信

1. 目的　水素吸蔵性ラネーニッケル電極を水素極とする $Ni-H_2$ 電池の研究の一環として、ラネーニッケル電極の水素吸蔵特性ならびに電池特性を検討した。

2. 方法　ラネーニッケル電極は展開活性化処理を施したラネーニッケルを徐々に酸化させた粉末にカーボニルニッケルと結合剤を加えて混合し、得られた粉末17.7gにニッケルネットをはさみ1 ton/cm² の圧で所定温度の熱プレスを行った後、2.5×3.0 cm² に切断して作製した。水素吸蔵特性に関しては2種類の試料について行った。まずSmialowski[1]の報告をもとに銅板（2.5×3.0 cm²）にニッケルを電着した電極の陰分極による吸蔵水素量と電極電位の関係を実験的に求めた。次にラネーニッケル電極について同様な操作を行い、電極電位とその吸蔵水素量との関係を検討するとともに、ラネーニッケル電極を大電流で陰分極した後KOH中で放電することによってその放電容量から吸蔵水素量を求めることを試みた。電池特性は対極に大容量の焼結ニッケル電極を用いて、6N KOH中で0.1Aの電流での充放電特性及び密閉水素雰囲気中で種々の電流での充放電特性について検討した。

3. 結果　水素吸蔵特性　Smialowskiの報告をもとに銅板にニッケルを電着した電極を二酸化セレン0.005 g/ℓを含む1N H_2SO_4 中で陰分極後、0.1N H_2SO_4 及び0.1N KOH中に放置した場合、解離水素量、電極電位共に良い再現性を示し陰分極による吸蔵水素量は最大で $NiH_{0.73}$ となった。これより電位測定によって吸蔵水素量を知ることが可能である。しかしラネーニッケル電極について同様な操作を行った結果、両者の関係を得ることは困難であった。ラネーニッケル電極をアルカリ中で大電流で陰分極した後放電した場合の容量と充電回数の関係をFig.1に示す。陰分極による吸蔵水素量は最大で $NiH_{0.31}$ となった。電池特性　陰分極したラネーニッケル電極を用いて電池を組み6N KOH中で充放電を行った結果、幾分減少する傾向はあるが0.425 Ahの容量、つまり $NiH_{0.22}$ の充放電可能な吸蔵水素量を得た。またこの電池を密閉水素雰囲気中で放電電流を変えて放電を行った結果の一例をFig.2に示す。本図よりこの容量が水素極支配であることが明らかである。

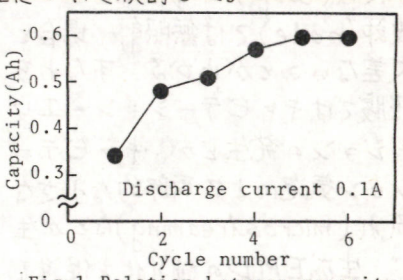


Fig.1 Relation between capacity and cycle number

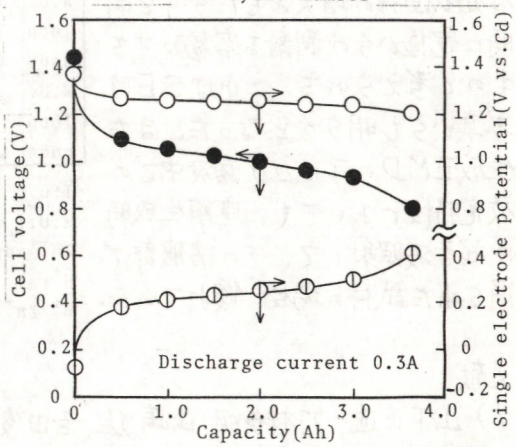


Fig.2 Cell voltage and single electrode potentials of the Ni—H_2 cell
● Cell voltage
○ Ni-electrode potential vs.Cd
⊖ H_2-electrode potential vs.Cd

1) Z.Szklarska-Smialowska;M.Smialowski,J.Electrochem.Soc.,110,444(1963)

B303 電解二酸化マンガン（ＥＭＤ）製造に及ぼす超音波の影響およびその生成ＥＭＤの評価(Ⅴ) 超音波照射時の腹部と節部での影響

同志社大工○山下正通，竹村英昭，松田　敏

1. 前報[1]に引き続いて、フェライト電極を用い　電解二酸化マンガン（ＥＭＤ）に及ぼす超音波の影響として、その製造時における超音波の腹部と節部での効果を調べ，その生成ＥＭＤの評価をアルカリ電解液中での放電特性と表面積（ＺＩＡ法）を比較して行った。

2. ＥＭＤ製造装置と生成ＥＭＤの放電セルは前報[2]と同じものを用い、表面積の測定はＺＩＡ（Zinc Ion Adsorption）法[3]で行った。さらに　超音波照射時の波腹と波節を確認するため　アルミニウム箔を電解液中の電極設定位置につるして超音波を照射し、その箔面でのキャビテーション・エロージョンによるピット発生分布から振動節点を推定した。また、各部位において生成したＥＭＤのＳＥＭを比較し　その析出状態を検討した。

3. ＺＩＡ法による表面積の測定結果を表1に示した。これより、ＥＭＤ製造時の超音波照射の影響は波腹(loop)の場合に著しく、波節(node)では無照射の場合と大差ないことがわかる。すなわち波腹ではキャビテーション・エロージョンの発生とか、キャビテーション気泡による局部的な小さな流れ(microstreaming)などが生じ、生成ＥＭＤの細孔化を促進し有効表面積の増大をもたらすと同時に電極からの剥離を容易にするものと考えられる。これはＳＥＭ写真からも明らかとなった。また生成ＥＭＤのアルカリ溶液中での放電特性においても、電解生成時に超音波照射して、その波腹部で得られた試料の場合に優れていた。

Table 1　Zn^{++}ads and H^{+}rel values of EMD

	C.D. (A/dm²)	ZIA (m²/g)	Zn^{++}ads (10^{-4}mol/g)	H^{+}rel (10^{-4}mol/g)	H^{+}/Zn^{++}
I.C.	——	46.34	3.29	6.54	1.99
W.U.	1.0	29.15	2.07	4.58	2.21
loop	1.0	37.32	2.65	5.52	2.08
node	1.0	29.58	2.10	4.72	2.25
W.U.	1.5	35.49	2.52	5.30	2.10
loop	1.5	45.35	3.22	6.42	1.99
node	1.5	37.61	2.67	5.52	2.07
W.U.	2.0	28.87	2.05	4.56	2.22
loop	2.0	35.35	2.51	5.24	2.09
node	2.0	33.66	2.39	5.08	2.13
W.U.	2.5	28.59	2.03	4.48	2.21
loop	2.5	31.28	2.22	4.90	2.21
node	2.5	28.31	2.01	4.52	2.25
W.U.	3.0	33.80	2.40	5.12	2.13
loop	3.0	36.90	2.62	5.54	2.11
node	3.0	33.94	2.41	5.22	2.17

I.C.: I.C.sample No.1.
W.U.: without ultrasonic irradiation.
Zn^{++}ads : the zinc adsorption.
H^{+}rel : the released hydrogen ion.
H^{+}/Zn^{++} : molar ratio of H^{+}rel/Zn^{++}ads.

文献

1) 山下正通，竹村英昭，山崎猛，吉田俊児，電気化学協会第48回大会要旨集 p.223 (1981).
2) M.Yamashita,H.Takemura,M.Kubokawa,"Manganese Dioxide Symposium Vol.2,Tokyo,1980" Ed. & Compil. B.Schumm,Jr.,H.Joseph,A.Kozawa(I.C.MnO_2 Sample Office,Cleveland,1981)pp.278-289.
3) 小沢昭弥，高井雄，化学工業(3) 90，(5) 104 (1976).

B304

重質化CMDの放電過電圧

有明高専，長岡技大* 城戸英彦，○宮本信明，田辺伊佐雄*

1.目的：前報までに電池用重質化CMDの合成及び湿電池並びに試作乾電池による放電特性を検討し，クロレート反応（重質化処理法）による生成MnO_2の全MnO_2に対する生成比率22～23%のものが最適重質化品であることを述べた。本報ではこの重質化CMDの間欠放電特性との関連について検討するため弱放電に相当する2mA定電流による湿電池放電特性をEMDと対比して検討した。

2.実験方法：陽極合剤はMnO_2 0.30g，グラファイト0.3gの混合物とし，陰極はZn板を用いた。放電電流は2mAとし，1日7時間放電，17時間休止を繰り返して行なった。電解液は100mlとし，撹拌し，放電開始前と放電休止前に一定量採取し，溶出Mn^{2+}量を原子吸光分析法で測定した。電位測定はSCE（飽和甘汞電極）を対照電極とし，陽極電位をレコーダーに記録して行なった。

3.結果：Fig.1に最適重質化CMDとEMDの32% $ZnCl_2$，1% NH_4Cl溶液での湿電池試験の結果を示した。このCMDのSCEに対する0.1V（Mn_2O_3のポテンシャル）までの保持時間は67.5hrs（放電容量：135mA-h）と高い値を示し(1)式からの放電効率は159%を示した。一方EMDは保持時間40.3hrs，効率97%であった。

$$Mn^{4+}+e^- \rightarrow Mn^{3+} \cdots(1) \qquad Mn^{4+}+2e^- \rightarrow Mn^{2+} \cdots(2)$$

このことはEMDの放電は(1)式だけで考えられるが，このCMDの場合，(2)式の反応が(1)式の反応に随伴して起こっていると考えられる。次にこの放電反応を明らかにするためにMn^{2+}の溶出を測定し，(2)式の反応比率(ε)を求めた。その結果をFig.2に示した。CMDはEMDに比べε値が高く，しかも放電時間に対しほぼ一定値を示した。一方EMDのε値は放電初期においてはかなり低いが，放電時間とともに上昇する傾向を示した。つまりCMDの場合，放電時間にかかわらず，(2)式の反応が(1)式の反応に随伴して起こっていることが認められた。また開路時と閉路時のMn^{2+}の溶出量の比率に関しては，CMDは閉路時にMn^{2+}の溶出が多く，しかも放電時間に対し，ほぼ一定値を示した。一方EMDは放電時間とともに閉路時での溶出が少なくなることが認められた。以上よりこのCMDは$ZnCl_2$型電解液において，閉路時に(2)式の反応が(1)式の反応に随伴して起こり，(1)式をベースとした放電効率が100%を越え，EMDよりすぐれた放電特性を示すことがわかった。続報で実用電池でのこの現象について述べる。

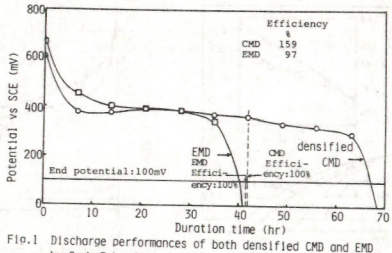


Fig.1 Discharge performances of both densified CMD and EMD by 2mA 7 hrs/day wetting cell tests
Electrolyte: 32% $ZnCl_2$ and 1% NH_4Cl

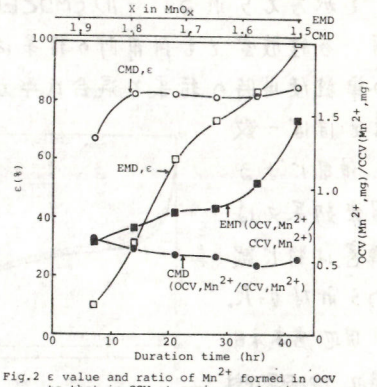


Fig.2 ε value and ratio of Mn^{2+} formed in OCV to that in CCV at various reduction stages in 32% $ZnCl_2$ and 1% NH_4Cl solution for both densified CMD and EMD

B305

重質化CMDのEMD並びにNMDの併用

長岡技大，有明高専* 田辺伊佐雄，宮本信明，○城戸英彦*

1.目的：前報に引き続き最適重質化CMDの$ZnCl_2$型Dサイズ試作電池へのEMD並びにNMDとの併用について間欠放電特性を中心に検討し，この併用による放電特性への相乗効果もしくは障害の有無を明らかにした。さらにこの重質化CMDの場合，弱放電において前報の(2)式の反応が(1)式の反応と随伴して起こる可能性があるため湿電池放電特性との関連についても合せて検討した。

2.実験方法：前報[1]に準じ，MnO_2の充填量：24.0g，アセチレンブラック(A.B.) 12wt.%とし，全圧50kgで成形し，JIS法に準じて行なった。電解液としては32% $ZnCl_2$，1% NH_4Cl溶液を用いた。CMDとEMD並びにNMDとの併用ではCMD 100，75，50，25，0%の5段階について行なった。

3.結果：i) CMD並びにEMD単独比較 a)重負荷放電特性－2Ω連続並びに間欠放電ではこのCMDの保持時間はEMDにかなり近接した値を示したが，このCMDの放電効率はEMDに比べ低い値を示した。4Ω連続放電ではこのCMDの保持時間はEMDより少差ながら優れた値を示し，効率もほぼ同じ値を示した。一方4Ω間欠放電ではFig.1に示したように，CMDの保持時間は23.6hrs，効率91%を示し，EMDのそれらの値よりも大幅にすぐれた値を示した。b)軽負荷での間欠放電特性－Fig.2に25Ω間欠放電の結果を示した。このCMDの保持時間は158 hrs，前報(1)式ベースでの放電効率は112.7%を与え，EMDのそれらの値に比べ大幅に高い値を示した。このことより，この重質化CMDの場合，前報(1)式の反応に(2)式の反応が随伴して放電反応が起きていることが示された。次にA.B.の配合比率によるこの放電反応への影響について検討した。Fig.3にA.B. 10%，12%とした40Ω間欠放電の結果を示した。このCMDのA.B. 12%の場合，放電効率は114.7%を示したが，A.B.10%の場合の効率は99%に止まった。このことからA.B.配合比率は(2)式の推進に重要な影響を与えることが考えられる。 ii) CMDとEMDの併用 各種放電とも併用時の結果はそれらの単独使用時の結果と混合比率からの計算とほぼ一致し，併用による相乗効果又は障害は特に認められなかった。

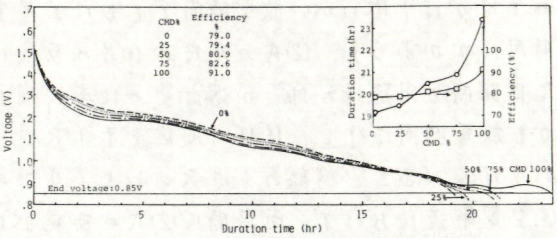


Fig.1 Discharge performances of densified CMD and mixture of the CMD and EMD on 4-ohm 30 min/day intermittent discharge

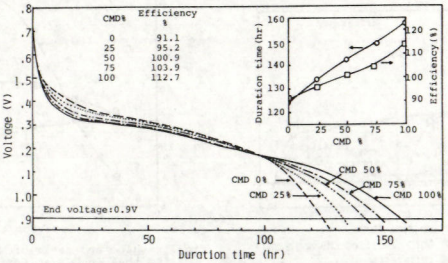


Fig.2 Discharge performances of densified CMD and mixture of the CMD and EMD on 25-ohm 4 hrs/day intermittent discharge

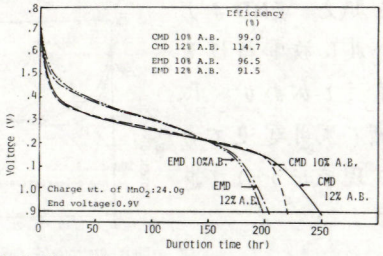


Fig.3 Effects of A.B. content for 40-ohm 4 hrs/day discharge test of densified CMD and EMD
Electrolyte: 32% $ZnCl_2$ and 1% NH_4Cl

1) 田辺，宮本，永田，渡辺，第22回電池討論会要旨集 P.5(1981)

B306

国際共通 MnO_2 試料の分極と $\eta_c(\Delta pH)$ の推定

The I.C. MnO_2 Sample Office

小沢昭弥

1. 目的　本報告では、10種類の国際共通 MnO_2 試料の分極データ[1,4]を、これらの MnO_2 の細孔構造と関係づけて考察し、新しいデーターの整理法を提出する。そしてこの整理法により、細孔中の pH 変化による分極、$\eta_c(\Delta pH)$ が推定できること、および CMD は EMD よりも、この $\eta_c(\Delta pH)$ が著しく小さい点で特色があることについてのべる。

2. 実験　分極測定方法は、前報[2,3]に記されているので、要点のみをのべる。100 mg の MnO_2 試料に十分な導電剤（炭素物末）と十分な電解液を混合し、これを室温用プラスチックセルに入れて 1.0 mA の定電流で、数時間連続放電した時点で、IR 降下を補正して CCV（閉路電圧）を測定する。そのあと十数時間、開路にした時点で OCV（開路電圧を測定する。測定は、9M KOH 溶液と 25% $ZnCl_2$ + 5% NH_4Cl 溶液中で行った。その結果を図1, 2に示す。CCV と OCV の差が分極である。

3. 結果　このような放電における MnO_2 の分極は　電荷移動過程における分極 η_a と固相中のプロトンの拡散のおくれによる分極 $\eta_c(H^+, solid)$, と細孔中の pH 変化による $\eta_c(\Delta pH)$ からできている。要するに全分極は $\eta_T = \eta_a + \eta_c(H^+, solid) + \eta_c(\Delta pH)$。9M KOH は、その中の OH^- または H^+ が多少増減しても pH に変化が生じないと考えてよいので、9M KOH 溶液中の $\eta_c(\Delta pH)$ は無視することにすると、η_T (KOH) と η_T (25% $ZnCl_2$ + 5% NH_4Cl) の差は、25% $ZnCl_2$ + 5% NH_4Cl 溶液中の細孔中の $\eta_c(\Delta pH)$ と考えてよい。これを表1に示す。

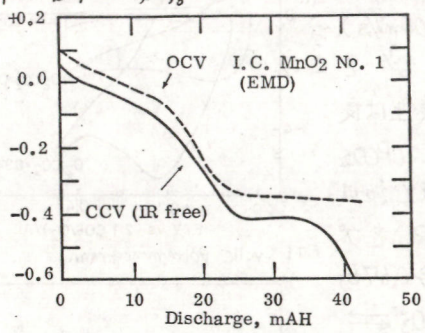


Fig. 1. Discharge Curves in 9M KOH Solution

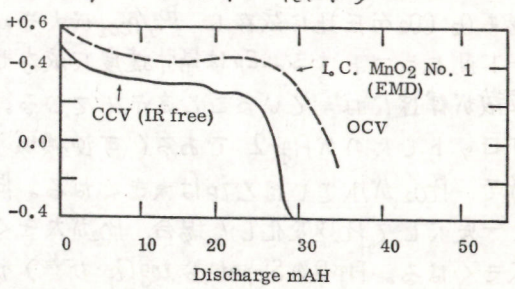


Fig. 2. Discharge Curves in 25% $ZnCl_2$ + 5% NH4Cl Solution (pH 4.5 to 5.5)

表1

I.C.MnO$_2$		(a) 9 MKOH	(b) 25%ZnCl$_2$ + 5 %NH$_4$Cl	$\eta_c(\Delta pH)$ (b)−(c)
No. 1	EMD (Ti)	52mV	127 mV	75 mV
2	EMD (Pb)	53	93	40
3	EMD (C)	48	86	38
4	EMD	54	112	58
5	CMD	101	97	−4
7	天然MnO$_2$	188	188	0
8	CMD	90	95	5
9	EMD (粗)	54	96	42
10	EMD	52	93	41

測定は 100mg のサンプルを約25%（7 mAh）だけ放電した点で、1 mA/100mg の定電流で7時間連続に放電し定常状態になったときの分極値である。

(a) 9 MKOH中で測定したもので、溶液のpH 変化はないので主としてプロトンの固相拡散のおくれによる分極

(b) プロトンの固相拡散のおくれによる分極と細孔中のpH 変化による分極の合計

(b)−(c) 細孔中のpH 上昇による分極と考えてよいもの

1. A. Kozawa, Power Sources 7, 485 (1979)

2. A. Kozawa and R.A. Powers, Electrochem. Tech. 5, 535 (1967)

3. 小沢昭弥　二酸化マンガンと電池 p75 (1971) 乾電池工業会

4. 小沢 昭弥　電池技術 p25 (1981) 電気化学協会 電池技術委員会.

B307

溶融炭酸塩(三成分共晶組成, 750°C)での酸素還元挙動

東北大学工学部 °仁科辰夫, 内田勇, 漆畑広明, 外島忍

〈目的〉三成分共晶組成の溶融炭酸塩(43.5 Li+31.5 Na+25.0 K (m%) CO_3, mp=397°C) 中での酸素還元反応についての検討をサイクリックボルタムメトリーにより行った。低温側(500~650°C)では O_2 の溶解度が低く、手法的にむずかしいため、温度を750°Cにし、Meltの精製法も改良して、O_2還元波の O_2, CO_2 分圧依存性を検討した。

〈方法〉Meltは、試薬(市販の特級無水物)を所定のモル比に混合し、120°Cオーブン中で24時間以上乾燥後、高純度 Al_2O_3 ルツボ(デグッサ AL-23)に入れ、透明石英ガラス製セルコンテナーにセットし、350°C で12時間真空乾燥後、dry CO_2 下500°C で溶融し、徐々に真空に引いて700°C 2Torr の状態を12時間以上続け、dry CO_2 を bubbling して精製した。参照電極には Au|0.33 O_2:0.67 CO_2 ガス電極を使用し、各種ガス組成に於るAuフラッグ電極(A=0.637(cm^2))の挙動を電位規制法により測定し、x-yレコーダで記録した。

〈結果〉これまでのT=500~650°C での実験では、ガスの溶解度が小さいこと、Meltの精製(特に脱水)が不十分だったことにより、O_2還元波の検出が困難だった。T=750°C では O_2 溶解度も大きく、Meltの精製も上記手法により十分行なわれ、O_2還元波が明確に観測された。Fig-1 に cyclic voltammogram を示す。Pure CO_2 下での back ground は小さく、二重層容量の充電に近い形となっている。O_2還元波はガス組成の変化によってEpが変化し、波形も O_2:CO_2 分圧比に依存し、P_{O_2}/P_{CO_2} が大きいほどEpはカソード側にシフトする。Epは掃引速度に依存せず(~500mV/s)、拡散が律速になっていることを示している。ip vs $v^{1/2}$ をプロットしたのがFig-2 である(可逆領域)。直線性は良好で、P_{CO_2} が小さいほどipは大きくなる。同様にして P_{CO_2} を一定にして P_{O_2} を変化した場合、P_{O_2} が大きくなるほどipは大きくなる。Fig-2 の Slope から $\log(ip \cdot v^{-1/2})$ vs $\log(P_i)$ をプロットして反応次数を求めると、$CO_2 \Rightarrow -0.45$, $O_2 \Rightarrow 0.676$ になった。従って、拡散種として O_2^- イオン($3O_2 + 2CO_3^{2-} \rightleftarrows 4O_2^- + 2CO_2$)が考えられる。[1] また、波の形から単純な Constant Activity Case を仮定して n を求めると、$n \leq 1$ となり、Polarographic Case を仮定して n を求めると $n=3 \longrightarrow 2$ とガス組成によって変化してしまうことから、この系での O_2還元反応はかなり複雑なようである。

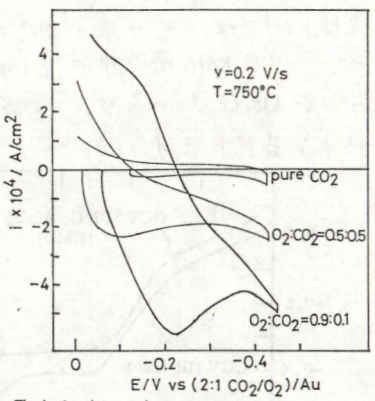


Fig-1 Cyclic voltammogram

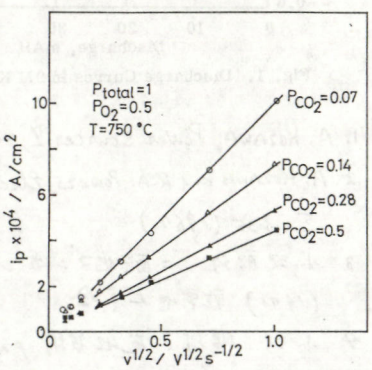


Fig-2. ip vs $v^{1/2}$ plots

〈参考文献〉

A.J.Appleby and S.B.Nicholson, J. Electroanal. Chem., 83, 309 (1977)

B308

溶融炭酸塩燃料電池の初期特性

東芝総研　○宗内篤夫　村田譜二
城上保

1) 目的

溶融炭酸塩を電解質とする燃料電池は、リン酸電解質燃料電池に比べ次のような利点が期待されている。　①白金のような貴金属の触媒を必要としない。　②燃料に水素のみならず一酸化炭素（CO）も利用できる。
③高温（600～700℃）の排熱を利用して蒸気タービンによる発電が可能である。
本報では、溶融炭酸塩電池の作動特性を検討するための第一段階として、初期作動特性を測定した結果を報告する。

2) 実験方法

電極はニッケル系の多孔質電極を用い，電解質層としてはγ-$LiAlO_2$（40）とK_2CO_3（32）Li_2CO_3（28）を混合し480℃，300 Kg/cm²の条件でホットプレスした薄板を用いた。電池特性は有効面積10cm²を有するボイラープレート型のセルにこれらの要素を組み込み，炭酸塩が十分溶融する650℃にて測定した。
燃料ガスは、H_2(80)-CO_2（20）酸化剤は、O_2(33)-CO_2(67)を用いた。

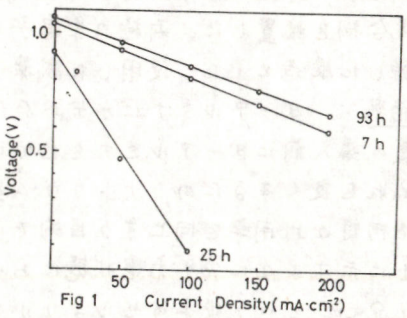


Fig 1

3) 結果

Fig 1に代表的な電流－電圧特性を示す。電流－電圧特性は直線になっており，抵抗分極支配であることが判る。又作動時間により特性は変化している。Fig 2に電流－電圧特性の傾きから求めた内部抵抗の時間変化を示す。作動のごく初期ではいさく，20時間程度で最大となり，60時間後には再び小さくなった。

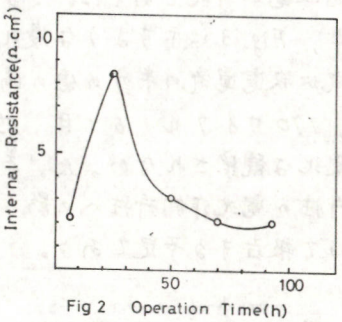


Fig 2

所定時間作動した後、セルを分解してカソード電極を取り出しSEM写真観察、X線回折分析を行なったところ、多孔質ニッケル電極は最初酸化物になり、続いて溶融塩中のリチウムがP型半導体である酸化ニッケル格子に置換したことが確かめられた。以上より、カソード電極は作動初期には電導性の小さい酸化ニッケルとなり、100時間程度ではリチウム（Li^+）が酸化ニッケルに取り込まれ電導性が増したことが推察できる。

B309

β″-アルミナを用いるNa/S(Ⅳ)溶融塩二次電池の作動特性(Ⅱ)

九州工業大学　°松永守央，越名秀，細川邦典

1．目的　$AlCl_3$-NaCl 溶融塩を用いるNa/S(Ⅳ)電池は，4.7Vという高起電力を有することが知られている。本研究では，この電池をエネルギーの貯蔵に用いる可能性を検討するため，種々の改良を加え，その作動特性に関する基礎的知見を得た。

2．方法　実験に用いたセルはパイレックスガラスで作製し，β″-アルミナ管（日本特殊陶業社製，外径14.5㎜ および23㎜，肉厚1～1.5㎜）の内側にナトリウム，外側に溶融塩混合物を配置した。両極の集電子にはタングステンスパイラルを用い，両極室は完全に分離した構造とした。使用した試薬は，すべて所定の方法により充分に精製した。

3．結果　β″-アルミナに水分が存在すると分極が増大するとの結果が得られたため，活物質の導入前にβ″-アルミナを充分に真空乾燥した。また，ナトリウムとβ″-アルミナ間のぬれを良くするため，ナトリウム導入後，2日間350℃にセルを保持した。さらに，正極活物質の利用率を向上する目的で，正極集電子を二重スパイラルにした。その結果，Fig. 1に示すように70%充電状態における分極抵抗が，225℃ではβ″-アルミナ断面積当り9.7Ω·cm²という従来のセルより小さい値が得られた。しかし，比抵抗から算出されるβ″-アルミナの抵抗は225℃で約1Ω·cm²であることから，β″-アルミナ以外の原因，すなわち溶融塩の抵抗，β″-アルミナと両極室間の界面抵抗等が影響しているものと推測される。Fig. 2には8Ah容量のセルで得られた種々の温度における充放電曲線を示す。温度の低下につれて分極は大きくなるが，150℃程度の低温度域でも固相の形成は生じず，安定な充放電が可能であった。さらに，70mA/cm²-β″程度の電流密度でもスムーズな充放電ができ，Fig. 3に示すような優れた特性が得られることを実証できた。なお，Fig. 3は充電電流が放電電流の半分の値の場合に得られた特性を示した。ここに示した8Ahのセルでは，170サイクル，6ヶ月，55Ah/cm²-β″の稼動実績が得られ，その間に顕著な作動特性の変化は観察されなかった。本報告では，さらに高容量の電池の作動特性とβ″-アルミナの特性の電池作動特性への影響について報告する予定である。

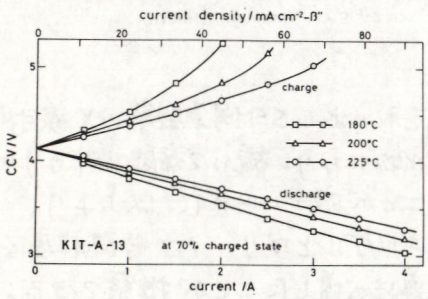


Fig.1 Current dependence of the CCV at three temperature. 70% charged state.

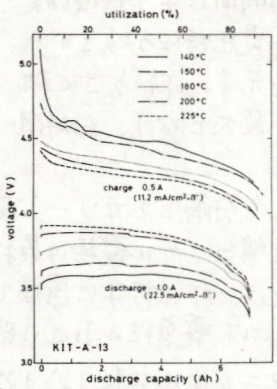


Fig.2 Galvanostatic charge-discharge curves.

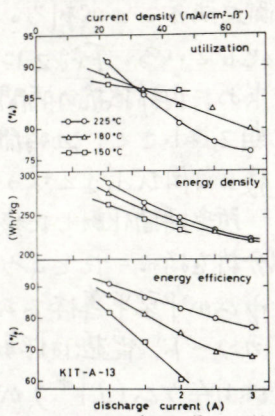


Fig.3 Dependence of various characteristics on current density.

B310

Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発(第3報) Alの電極反応

東京理科大学 理工学部　　○高橋節子・小浦延幸

1. 目的

エネルギー貯蔵用ならびに電気自動車用としての Al / $AlCl_3$ - NaCl - MCl_x / FeS_2 型溶融塩二次電池の開発を目指し、一連の研究を続けている。今回は、Al極改良の基礎的知見を得る目的で、Al極の電極反応の解析を試みた。

2. 方法

電解液はグローブボックス中で調製し、Al置換法で精製した。試験極は静止系の場合、99.99 % Al板を用い、回転系の場合、Glassy Carbon を用いたが、リング・ディスクおよびディスク電極の絶縁はテフロン収縮チューブで行った。参照極、対極には99.99 % Al棒を用いたが、対極の表面積は試験極の10倍程度とした。測定は、ポテンショスタット、ファンクションゼネレーター、X-Yレコーダーの組み合わせで行った。

3. 結果

溶融塩中のAl極の挙動について、まず、分極曲線のTafel勾配から電荷移動反応の律速段階を求めた。溶融塩中のAlイオンは塩素イオンとの錯イオンを形成しているともいわれているが、ここでは裸のイオンとして取り扱い、しかもoverallな反応は $Al^{3+}+3e \rightleftharpoons Al$ で、化学量論数 ν は1として取り扱った。可能な電荷移動反応は、$Al^{3+}+3e \rightleftharpoons Al$；$Al^{3+}+e \rightleftharpoons Al^{2+}+e \rightleftharpoons Al^{+}+e \rightleftharpoons Al$；$Al^{3+}+e \rightleftharpoons Al^{2+}+2e \rightleftharpoons Al$；$Al^{3+}+2e \rightleftharpoons Al^{+}+e \rightleftharpoons Al$ の4通りが考えられ、律速段階としては6種類が考えられる。一例として、60 mol% $AlCl_3$ 浴におけるそれぞれの温度に対する分極曲線から求めた各電気化学パラメーターと、これらをもとに6種類の反応について算出したαの値をTableに示した。このようにして、αの値が0.5付近であることを判断基準として検討した結果、溶解反応では $Al \rightarrow Al^{+}+e$ なる反応が、析出反応では $Al^{3+}+e \rightarrow Al^{2+}$ なる反応が律速段階であると考えられた。しかし、Al^{2+} あるいは Al^{+} のような中間体の存在し得ることも考えられたため、回転リング・ディスク電極を使用した解析も同時に試みた。

溶解反応については、Glassy Carbon のディスク電極上にAlを析出させた後、溶解反応の解析を行った。リング電極電位を種々変化させ測定したが、例えばディスク電位 100 mV vs. Al 付近においてアノーディック電流が流れるとともに、リング電位 0 mV vs. Al のリング電極にカソーディック電流が流れ、$Al \rightarrow Al^{3+}$ に中間体の存在する可能性が示唆された。

Table Electrochemical parameters. Bath: 60mol% AlCl3-28.44mol% NaCl-11.56mol% KCl

Rate-determining-step	Slope $k+(1-\alpha)z$	Value of α 423(°K)	473(°K)	523(°K)	573(°K)
		0.471	0.473	0.455	0.489
$Al^{+}+e \rightarrow Al$	$3-\alpha$	2.529	2.563	2.545	2.511
$Al^{2+}+e \rightarrow Al^{+}$	$2-\alpha$	1.529	1.563	1.545	1.511
$Al^{3+}+e \rightarrow Al^{2+}$	$1-\alpha$	0.529	0.563	0.545	0.511
$Al^{2+}+2e \rightarrow Al$	$3-2\alpha$	1.265	1.282	1.273	1.256
$Al^{3+}+3e \rightarrow Al$	$3-3\alpha$	0.843	0.854	0.845	0.837
$Al^{3+}+2e \rightarrow Al^{+}$	$2-2\alpha$	0.765	0.782	0.773	0.756

Rate-determining-step	Slope $z\alpha-1$	Value of α 423(°K)	473(°K)	523(°K)	573(°K)
		0.620	0.633	0.681	0.628
$Al \rightarrow Al^{+}+e$	α	0.620	0.633	0.681	0.628
$Al^{+} \rightarrow Al^{2+}+e$	$\alpha+1$	-0.380	-0.367	-0.319	-0.372
$Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}+e$	$\alpha+2$	-1.380	-1.367	-1.319	-1.372
$Al \rightarrow Al^{2+}+2e$	2α	0.310	0.317	0.341	0.314
$Al \rightarrow Al^{3+}+3e$	3α	0.207	0.211	0.227	0.209
$Al^{+} \rightarrow Al^{3+}+2e$	$2\alpha+1$	-0.190	-0.184	-0.160	-0.186

B311

$LiClO_4$/PC系におけるポリアセチレン正極の劣化

(株)豊田中央研究所

阿部勝司．多田雅昭．吉田 仰．森本英武

1. 緒言　ポリアセチレンフィルムへの有機電解質の電解ドーピングによる新しい二次電池の可能性がA.G. MacDiarmidらによって見い出された[1]。しかし、実用電池となるには充放電寿命あるいはクーロン効率などの点で解決されなければならない多くの問題を残している。本研究ではClO_4イオンをドーパントとした場合のポリアセチレン正極の過充電劣化について報告する。

2. 実験方法　図1に充放電試験セルを示した。電解液にはモレキュラーシーブで脱水処理した1M-$LiClO_4$/プロピレンカーボネート溶液を用いた。ポリアセチレンはcis-richで　寸法は0.1×10×10mmである。充放電の電流は1mA/cm²の一定とし、充電終止は電気量で、放電終止は電位(−1.5V vs. Ag/Ag^+)で規制した。なお、測定はアルゴン雰囲気、室温で行った。

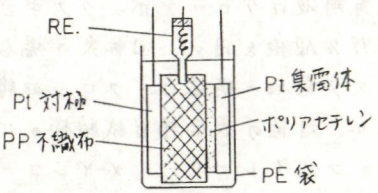


図1.

3. 結果　図2にポリアセチレン単位重量当りの充電電気量に対する充電電位、放電電気量、およびクーロン効率の変化を示した。充電電位には3つの平坦部が認められる。+0.3Vまでの第1の電位域では主にClO_4^-のポリアセチレンへのドーピング反応が起きていることがわかる。第2の電位域では充放電のクーロン効率が直線的に低下しており、非可逆反応が起きている。第3の電位域である+1.8VはClO_4^-の分解電位に相当している。

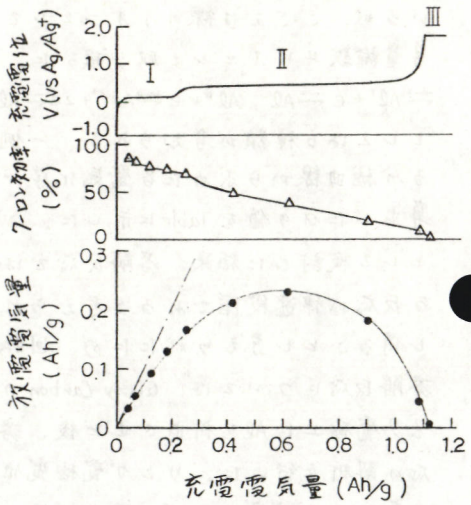


図2.

一方、第1の電位域である0.2 AH/g以下の定電気量充電で充放電を繰り返した場合にもクーロン効率が90%以下であるため、累積過充電量に対して各サイクルの充電末電位は図2の電位変化と同様の変化をし、0.9〜1.0 AH/gになった時点で充放電が不可能になった。この様な結果から、各サイクルでの充電電気量の一部がポリアセチレンの破壊に使われ、この分だけクーロン効率が低くなっていると考えられた。また、第2の電位域でのポリアセチレンを分析したところ、過電電気量の増加に伴い、結晶性の低下、膨潤、塩素の蓄積、重量増加など顕著な変化が認められた。

[1] A.G. MacDiarmid et al., Paper Presented at the International Conference on Low Dimentional Synthetic Metals, Hensingor Denmark 10〜15 August 1980.

B312

金属空気電池用空気極構造要因の検討

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所
°平井敏郎，山路昭彦

1．緒言　金属空気電池用空気極の構成法と特性の関係を明確にするため，種々の構成材料割合から成る空気極を作製し検討を行なった。

2．実験方法　空気極は，炭素材料，テフロン及びNi網から構成し，炭素材料比表面積の特性に及ぼす影響とテフロン含量の特性に及ぼす影響を検討した。分極特性は，IN KOH中で平衡電位から6mV/secの電位掃引により測定した。また，酸素ガスの透過速度は，それぞれ0.5，1 kg/cm²のガス圧下で電極を透過する酸素ガスの体積を測定して評価した。

3．結果　空気極を構成する炭素材料の比表面積と分極特性の関係を図1に示す。（テフロンは炭素系材料表面に対し1.25×10⁻³g/m²の割合で加えて空気極を構成している。）炭素材料表面積が300 m²/gまでは比表面積に比例して電流密度が増大しているが，300m²/gを越えると比表面積の影響が小さくなっている。

一方，酸素ガスの透過速度と炭素材料の比表面積との関係を図2に示す。炭素材料の比表面積が増加するにつれてガス透過速度は減少し，300 m²/g以上でほぼ一定となる。分極特性とガス透過速度の結果から判断すると，良好な空気極特性を有するためには，少なくとも比表面積が300 m²/gの炭素材料を用いて空気極を構成する必要がある。また，キャピラリーモデルを用いて細孔の最適状態を検討した。

同様に，テフロン含量と分極特性，ガス透過速度の関係も検討した。その結果，テフロン含量の増加とともに分極特性は悪くなり，逆にガス透過速度は小さくなり耐漏液性は向上する。テフロン量は，6×10⁻⁴ g/(炭素材料m²)が最適と判断される。これについても，キャピラリーモデルを用いて電極構造と特性の関係を検討した。

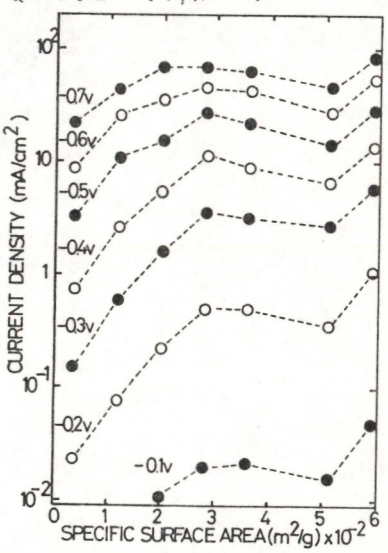


Fig. 1. Effecs of carbon surface area on polarization.

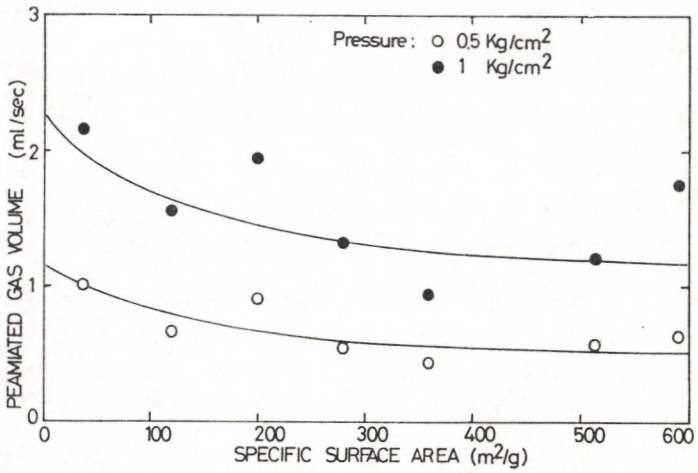


Fig.2. Rates of O_2 gas permeation.

一般講演セッション

C 101 ～ C 115
C 201 ～ C 230
C 301 ～ C 311

C 会 場

C 101

金属硫酸塩の熱分解反応

横浜国立大学環境科学研究センター　田川博章

［目的］　金属硫酸塩の熱分解反応は硫酸塩を酸化物に変えるプロセスとして重要であるが，水を化学的に分解して水素を製造する，いわゆる熱化学法サイクルにおいて利用することができる。硫黄を循環物質として使う反応サイクルは熱力学的に有望であるが，このサイクルでは硫酸の熱分解か，あるいは硫酸塩の熱分解が酸素発生反応として用いられる。硫酸の熱分解には触媒を必要とするが，この触媒には酸化・還元触媒としての機能と硫黄酸化物との親和性が必要になる。かような観点から遷移金属を中心とした金属硫酸塩の熱分解の熱力学と反応挙動を調べた。

［方法］　試料はいずれも関東化学（株）の試薬特級の硫酸塩を用いた。すなわち $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ である。これらの硫酸塩は乳鉢中で200メッシュ以下に粉砕した。重量変化の測定にはCahn電気微量天秤を熱天秤として組込んだ装置を用いて，熱重量測定法によって分解反応を調べた。約200 mgの試料を白金ルツボ（直径10 mm，高さ5 mm）に入れ，空気または窒素中（流速：100 ml/分）にて室温から1000°Cまで2または5°C/分　の速度で加熱した。

［結果］　硫酸塩は熱分解によって金属酸化物と三酸化硫黄になる。そこで分解圧を求めるために次の金属の硫酸塩の分解ギブスエネルギー変化を計算した：マグネシウム，クロム，マンガン，鉄，コバルト，ニッケル，銅，亜鉛，アルミニウム。その結果は分解のエントロピー変化はいずれの反応でも約45 kcal/mol，エンタルピー変化は2価金属では60 kcal/mol，3価金属では約46 kcal/molであって，分解ギブスエネルギーは金属の原子価状態に依存することがわかる。

硫酸塩の熱分解を熱重量測定法によって調べると，加熱と同時に重量減少が起り結晶水がまず失われる。温度の上昇とともに無水の硫酸塩は分解を始め，分解率は単調に増加するが，セリウムと銅では反応は2段に分れる。分解のしやすさの尺度の1つは反応開始温度である。3価金属のクロム，鉄，アルミニウムでは500～600°Cの間にあり，2価のコバルト，ニッケル，亜鉛は600～700°Cの間にある。4価のセリウムは380°Cであった。

硫酸塩の熱分解において熱力学量との対応を求めるには，分解開始温度を用いるのが適当と思われる。熱分解が重量変化として検知できるのは分解圧が 10^{-4} atm の近傍になったときである。この見地から分解開始温度（2°C/分での値）と分解ギブスエネルギー変化から求めた $P_{SO_3} = 10^{-4}$ atmの温度との関係を調べると，両者がほぼ等しいことがわかった。この結果は硫酸の熱分解触媒の探索にも，熱化学法サイクルの反応の探索にも熱力学量を指標に使うことが可能であることを示す。

C 102

$BaCl_2$ — AgCl 混合系の導電率

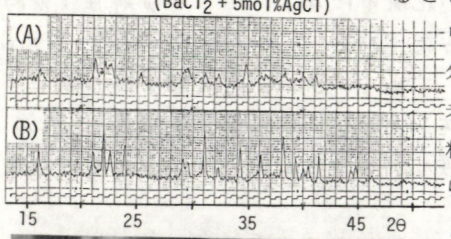
東北工業大学　新関良夫，○小野寺義雄，高木　修

1．塩化バリウム（$BaCl_2$，m.p. 962°）は，$PbCl_2$ と同様，Cl^- 輸率1の固体電解質であるが，その導電率に関する報告は比較的少ない。演者らの測定によれば $BaCl_2$ に AgCl を数モル%添加したとき，425°付近に10倍以上の導電率の急増が見られ，$10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ のオーダーに達する。この現象およびその状態での電解質としての応用可能性には興味がもたれる。

2．$BaCl_2$ + 数mol% AgCl の粉末をこれまで通りの方法[1]で加圧成型した。黒鉛を真空蒸着して電極とし，導電率は窒素やアルゴン気流中で，10KHz交流ブリッジ法で測定した。導電率の立ち上り前後の二つの試料について，X線回析パターンと走査型電子顕微鏡写真をとり再結晶化の程度や粒界の状態などを調べた。この試料の熱的性質を，示差熱や熱天秤で常温より700°まで調べた。イオン輸率は，濃淡電池法で求めた。

3．導電率測定の一部を Fig.1 に示した。300°～450°の温度範囲で，10^{-4} ～ $10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ のオーダーまで，約100倍の変化を示し，特に430°付近での急増が目立った。それより高温においては，殆んど増加せず，逆に約600°よりも高温になると著しい減少を示した。一度減少すると，昇・降温を繰り返してもより低い値を示すのみであった。430°付近で示差熱曲線に吸熱ピークが見られ，それより高温では，若干の重量減をすることが熱天秤の測定で分った。この原因については検討中である。180°，2時間乾燥の試料(A)と455°，10分保持の試料(B)とのX線回析図で（Fig. 2）では，後者の方がピークが鋭く，再結晶化が示唆され，同じ試料のSEM（Fig. 3）からこのことが判明した。これらのことから，430°付近での導電率の急増は，$BaCl_2$ と AgCl の共融による粒界での液相の発生に起因すると推定されるが，試料の変形はごくわずかで，約440°に30時間保持しても高い導電率が維持されたことから，この応用には興味がもたれる。イオン輸率は350°で1.0であったが，420°以上では，濃淡電池の起電力が理論値の約2倍にも達し，輸率の測定は難しかった。

Fig.2 X ray Diffraction Pattern ($BaCl_2$ + 5mol%AgCl)



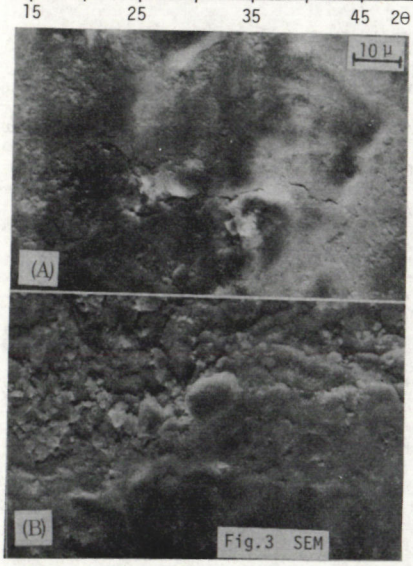


Fig.3 SEM

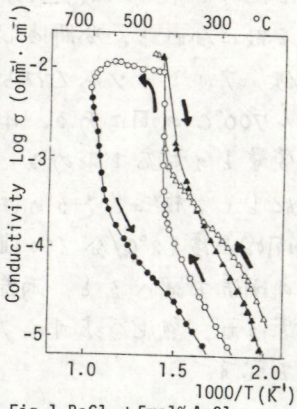


Fig.1 $BaCl_2$ + 5mol% AgCl

Sample (1), Sample (2)

Heating: —○— —△—

Cooling: —●— —▲—

1）高木，新関，小野寺，佐々木，村上，電化第43回大会講演要旨集 P. 146（1976）.

C 103

スピネル型ハロゲン化物 ($Li_{2-2x}M_{1+x}Cl_4$) のイオン導電性

三重大学 工学部　°菅野 了次, 高田 和明, 武田 保雄, 山本 治

［目的］ リチウムイオン導電性固体電解質として $LiCl-MCl_2$ 系に存在する化合物 Li_2MCl_4 ($M = Mg, Mn, Fe, Cd$) は逆スピネル型構造を持ち、高いイオン導電性を示すことが知られている。またこの化合物には、$Li_{2-2x}M_{1+x}Cl_4$ の組成で表わされる固溶領域が存在すると報告されている。[1] 本研究では、Mg, Mn, Cd の化合物についてその固溶領域を決定しさらにその固溶体の導電率測定を行った。

［方法］ 脱水をした出発物質 $LiCl$, MCl_2 ($M = Mg, Mn, Cd$) を所定のモル比に混合し、ペレットにしたものをパイレックス管に真空封入し、400°C で約1週間反応させ試料を得た。この操作は、乾燥させた不活性ガスを満たしたグローボックス中で行った。試料の同定には、X線粉末回折とDTAを用い、格子定数の測定にはSiを内部標準としてディフラクトメータ法で行なった。導電率の測定は、試料を 160 MPa で加圧成型したペレットに金を蒸着させ、乾燥 Ar gas 中で行なった。室温から500°C付近の温度範囲で、複素インピーダンスプロットから導電率の値を求めた。

［結果］ 格子定数の測定から $Li_{2-2x}M_{1+x}Cl_4$ ($M = Mg, Mn, Cd$) の固溶領域を決定した。図1に Mn の化合物を示した。Mn^{2+} イオンの増加に伴ない格子定数は減少し、室温では $0 \leq X \leq 0.25$ で固溶領域の存在が認められた。また Mg, Cd の化合物においても同様に格子定数は減少しそれぞれ $0 \leq X \leq 0.20$, $0 \leq X \leq 0.05$ の固溶領域が存在した。これは M^{2+} イオンがリチウムイオンの位置に入り込み、電気的中性を保つために生ずるリチウムイオンの欠陥によるものと考えられる。$Li_{2-2x}Mn_{1+x}Cl_4$ 系の温度に対する導電率変化を図2に示す。固溶体の導電率は、化学量論比の化合物より増加し固溶限界付近で最も高い導電率を示す。また Mg, Cd の化合物においても固溶限界付近で最も高い導電率を示した。

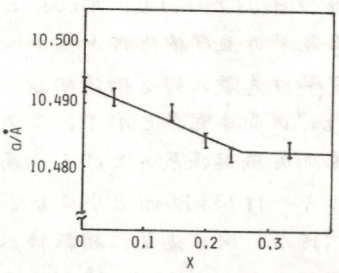


図1 $Li_{2-2x}Mn_{1+x}Cl_4$ の X に対する格子定数変化

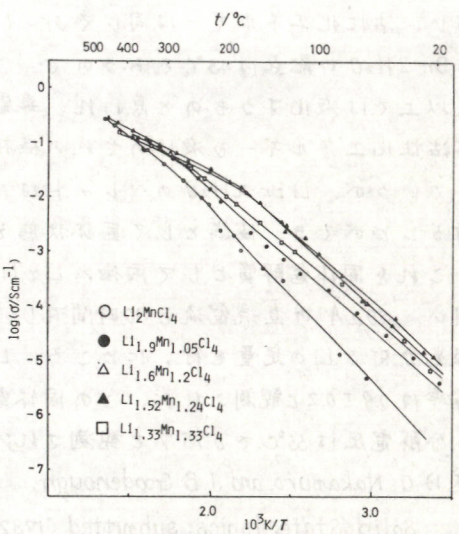


図2 $Li_{2-2x}Mn_{1+x}Cl_4$ の導電率

1) R. Kanno, Y. Takeda, and O. Yamamoto
Mat. Res. Bull. 16 999-1005 (1981)

C 104

$LiBr \cdot xH_2O$ ($x \sim 1.2$) における高リチウムイオン導電性

Oxford 大学　中村 治　J. B. Goodenough

目的：1971年 Schlaikjer と Liang が、Al_2O_3 粒子を加えることにより LiI の Li^+ 導電率が増大する現象を見つけて以来実験と理論の両面からこの系に興味が持たれている。この導電率増大のメカニズムとして Al_2O_3 表面の付着水による高導電性の $LiI \cdot H_2O$ の生成が提唱されていたが、演者らは $LiBr \cdot H_2O$ に Al_2O_3 を加えた場合にも導電率増大を観測し、別のモデルを提唱した[1]。さらに、$LiBr \cdot H_2O$ と $LiBr \cdot 2H_2O$ の二相混合物に対する Al_2O_3 添加による導電率増大について検討したところ、以下に示す結果を得たので報告する。

方法：LiBr 水溶液に Al_2O_3 を分散させたものを 120°C で乾燥し、スラーリーにした。その後、室温で一週間デシケータで乾燥させ、得られた試料粉末を 2000 kg/cm² の圧力で 7mmφ のペレットとし導電率の測定に供した。両電極には鱗片状黒鉛を用いた。導電率測定には Hewlet－Packard 社製 4800 A ベクトルインピーダンスメータを用いた。

結果：$LiBr \cdot xH_2O$ ($x \sim 1.2$) 及び Al_2O_3 を添加した試料の導電率の温度依存性を図1に示す。43°C で導電率は急激に約2桁増加し、130°C で 10^{-1} mho cm^{-1} の高導電率を示す。この値はリチウム塩添加有機溶媒系のそれより高く、活性化エネルギーは 13 kJ/mol と小さい。Al_2O_3 を添加した場合、同じ温度に相転移が観測された。高温相における Al_2O_3 添加による導電率増大の程度は、$LiBr \cdot H_2O$ の場合に比べると少ない。活性化エネルギーは同じであった。

$LiBr \cdot 2H_2O$ の融点は 43°C であるので、この温度以上では液化するものと思われ、導電率及び活性化エネルギーも液体のそれの様相を呈しているが、$LiBr \cdot xH_2O$ のペレットは 100°C で折ることができ、依然として固体状態を保つ。これを固体電解質として両極に Li_xTiS_2 を用い、50μA の直流電流を30時間流し、原子吸光分析で Li の定量を行ったところ、Li^+ の輸率は 0.9±0.2 と観測された。この固体電解質の分解電圧は 55°C で 0.75 V と観測された。

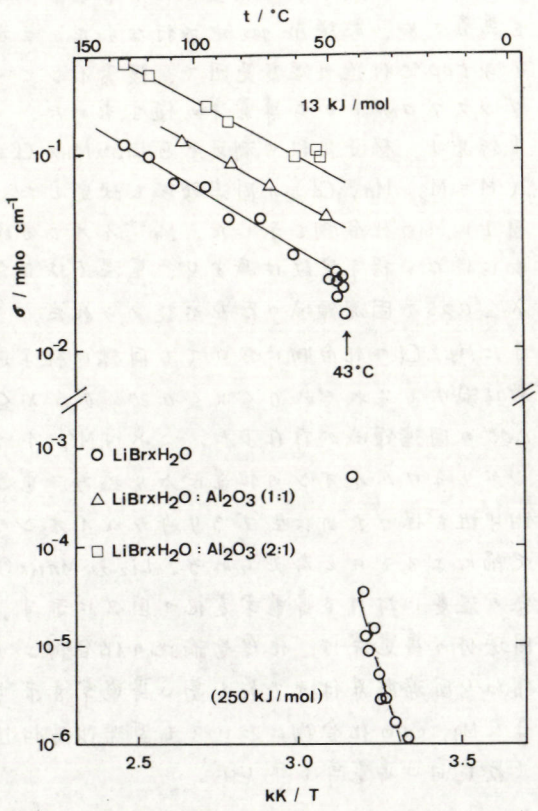


図1　$LiBr \cdot xH_2O$ Al_2O_3 系の導電率の温度依存性。Al_2O_3 の粒子径は 1.0μm。

文献 1) O. Nakamura and J. B. Goodenough, Solid State Ionics, submitted (1982).

C 105

Li_4GeO_4を母体とした焼結体のリチウムイオン導電性

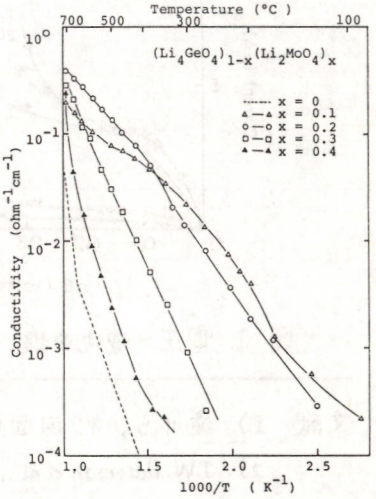
鳥取大学 工学部

°江坂享男、奥山良一、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、リチウム電池用電解質として有望であり、その探索が各方面で行なわれている。以前演者らは、Li_4SiO_4にLi_3AsO_4、Li_2SeO_4などを添加して生成したα-Li_3PO_4型結晶相中に、高いリチウムイオン導電性を見い出し報告した。今回は、Li_4GeO_4を母体とし、これに各種の酸素酸リチウムを添加した系について検討したところ、Li_2MoO_4およびLi_3AsO_4を添加した系では、比較的高いリチウムイオン導電性の存在が明らかになったので報告する。

2．原料として、Li_2CO_3，GeO_2と、実験室で合成したLi_3AsO_4，Li_2MoO_4などを用いた。これらを所定の比に混合した粉末を600°～1200°Cで4時間程焼成した後、粉砕して2 ton/cm²で加圧成形し、再度同条件で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（CuK_α線）で同定した。また、柱状試料にグラファイト電極を塗り付け、交流ブリッジで導電率を測定すると共に、起電力法などによりイオン導電の検討を行った。

3．図1に、代表例としてLi_4GeO_4-Li_2MoO_4系焼結体の10 KHz交流ブリッジで測定した導電率のアレニウスプロットを示した。Li_4GeO_4の導電率は非常に低いが、Li_2MoO_4を添加するとその値は増大し、10～20 mol％付近の組成で最大を示した。各組成試料のX線回折結果から、この組成では高いリチウムイオン導電性を示すリシコン（$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$）の結晶相に対応したα-Li_3PO_4型の構造をとることがわかった。Li_2WO_4やLi_3AsO_4などを添加した系でもα型結晶の生成が認められ、この相の導電率は比較的高かった。これらの試料焼結体を電解質として、アノードに金属リチウム、カソードに金属酸化物を取り付けたリチウム電池を構成し、その起電力を測定した。この場合、室温から高温に到るまで、自由エンタルピーの変化から計算される値に一致する起電力を示した。また



この電池からは、交流ブリッジで測定した抵抗値にほぼ見合う電流を取り出すことができた。このことは、試料がリチウムイオン導電体であることを示すものである。次にα型結晶相をもつ各種酸素酸リチウムの導電率と、その式量当りのリチウム数、酸素酸イオン半径との関係を検討した。その結果、各2成分系の平均酸素酸イオン半径が大きくなるにしたがって、低温領域での導電率が大きくなり、導電の活性化エネルギーは小さくなる傾向を示すことがわかった。これらの傾向は、イオン半径が大きいほど構造中の空き間が大きくなり、リチウムイオンが動き易くなるため生じるものと考えられた。

C 106

β-アルミナの電子伝導

東芝総研　滝川　修，今井淳夫，原田光雄

[1] はじめに　β－アルミナはNa/S電池用電解質として開発が進められている。他の応用例として我々がすでに報告したナトリウム蒸気圧センサがある。[1] これはFBRカバーガス中のNa濃度測定を目的とするもので、センサはNa濃淡電池の起電力を出力とする。センサ出力は広い濃度範囲でNernst式と一致しているが、低濃度ではずれている。このずれの一原因としてβ－アルミナの電子伝導が考えられる。今回直流分極法により電子及びホールの導電率を求めた。

[2] 実験方法　セル：低濃度 Na/β－アルミナ/liq Na に直流電圧を印加した。βアルミナの組成は $1.6\,Na_2O \cdot 11Al_2O_3 \cdot 0.7\,MgO$ であった。電極面積は1.3 cm²。

[3] 結果　図1に電圧－電流曲線を示す。ΔEは印加電圧から起電力を差引いたものである。$ILF/RTA\{1-\exp(-\Delta EF/RT)\}$ vs. $\exp(\Delta EF/RT)$ プロットから電子導電率 σ_e、ホール導電率 σ_h が求る[2]（Iは電流、Lは長さ、Aは面積である）。図2はこのようにして求めた σ_e と σ_h のアーレニウスプロットである。傾きから活性化エネルギーは電子伝導に対し 0.8 eV、ホール伝導に対し 0.6 eV が求った。電子導電率とその活性化エネルギーを Weber の値[3] と比較すると、活性化エネルギーは同程度であるが導電率は我々の値の方が約5倍大きい。この差は組成のちがいによると思われる。（Weber は $Na_2O \cdot 8Al_2O_3$ について測定した。）

[4] 結論　導電率と活性化エネルギーが電子、ホールに対しそれぞれ求まった。ただし導電率は低くセンサ出力のNernst式からのずれの原因とはならない。

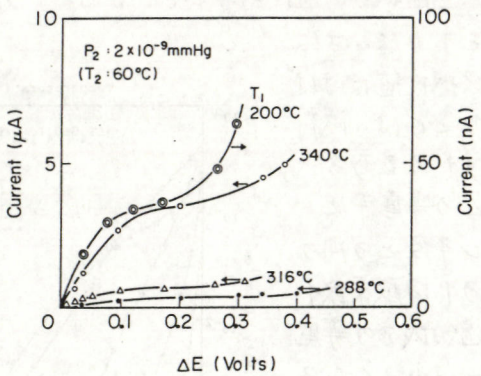


図 1 電圧－電流曲線

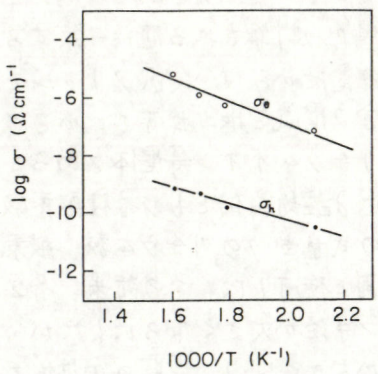


図 2 アーレニウスプロット

文献 1) 滝川ら，第7回固体イオニクス討論会予稿集 A－105（1979）
2) J.W. Patterson et al., J. Electrochem. Soc., 114, 752 (1967)
3) N. Weber, Energy Conversion, 14, 1 (1974)

C 107

$Ag-RbAg_4I_5$ 系における電極と固体電解質の界面特性について

愛媛大学工学部　°岡田元次、土井嗣裕、酒井義郎

目的）イオン電導性固体電解質と金属電極の界面の電気的特性については、これまで主として交流インピーダンス法による解析がなされてきた。今回は $Ag/RbAg_4I_5$ について、定電流パルス法を用いて電位の過渡曲線を測定し、界面特性を調べるとともに、交流インピーダンス法による測定の結果と比較検討した。

方法）$RbAg_4I_5$ 試料は RbI と AgI を1：4に混合し、焼結、粉砕、焼鈍して調製し、2 ton/cm² で加圧成型（直径 7mm、厚み 2mm）した。電極は、(1) 銀粉末を加圧成型した後試料に圧着したもの、(2) 中間に銀粉と試料を1：1に混合し挿入したもの、(3) 銀を真空蒸着したものを用いた。また、試料中に細い銀線を埋めこみ参照電極とし、真空中で測定した。直流での測定は、定電流パルスを印加し、電位の変化をトランジェントレコーダで記録した。交流法による測定では、シンクロスコープを用いて、印加電圧に対する電流の振巾と位相差からインピーダンスを求めた。

結果）(1) の電極を用いた場合の 30°C における直流過渡特性と交流インピーダンスの値について、それぞれ図1、2に示す。図中の (a)、(b) はそれぞれ、試料調製直後と48時間後の値である。

図1 (a) の充電曲線の変化部分から得た時定数は 0～0.1 mS では 39 μS、0.1～0.6 mS の範囲では 111 μS であり、等価並列容量は 4.8 μF であった。また48時間後の (b) では高い過電圧を示し、時定数は 43 μS、等価容量は 0.87 μF となった。この (b) の状態は 2.6 mA/cm²、2.5 min 程度の通電によって最初の (a) の状態への回復が少しみられた。この経時変化は、図2の Cole-Cole Plot においても認められ、(a) では Warburg 型の成分に加えて、0.04 μF 程度の容量成分があるのに対して、(b) では容量成分が明瞭でなくなっている。直流測定において、(2) の電極では時定数の分散があり、等価容量も大きくなっている。また、(3) の電極では単一の時定数を持つのに対し、交流測定の結果では Warburg 型の成分が大部分を占めていた。

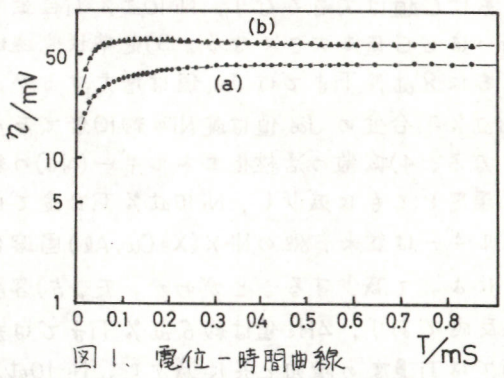


図1、電位－時間曲線

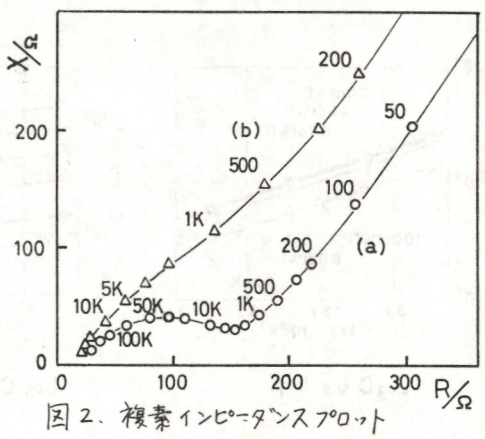


図2、複素インピーダンスプロット

C 108

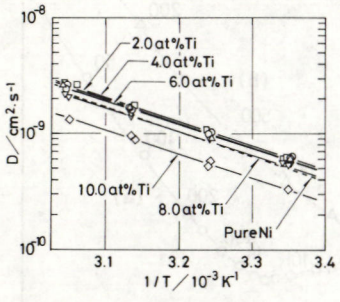
Ni-Ti合金中の水素拡散

長崎大学工学部　坂本芳一，志水　修

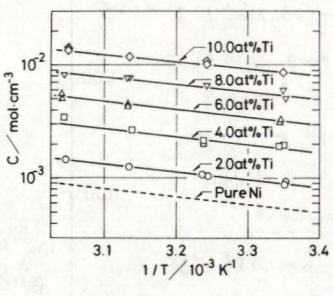
1. 目的　Ni側Ni-Ti固溶合金中の水素の拡散および溶解挙動の組成，温度依存性を電気化学的透過法を用いて検討した。

2. 方法　1)試料：市販のNi(99.95mass%)およびスポンジTi(99.5mass%以上)を用いて，アルゴン雰囲気中でアーク溶解して調製した。組成はNi-2~10at%TiのNi-Ti固溶合金である。厚さ70~100μmの範囲に圧延し，次いで温度850°C，2h真空焼鈍を行なった。なお試片は水素透過実験直前に化学研磨を行ない，陽極面には0.2μmのPdメッキを施した。2)水素透過測定条件：電気化学的透過法の測定条件は次のとうりである。陰極液；0.32N-H_2SO_4 + 2.5mg/l·H_2SeO_3，陽極液；0.1N-NaOH，陽極設定電位；-480mV v.s. S.C.E.，陰極電流密度；10mA/cm²，測定温度；25~55°C。

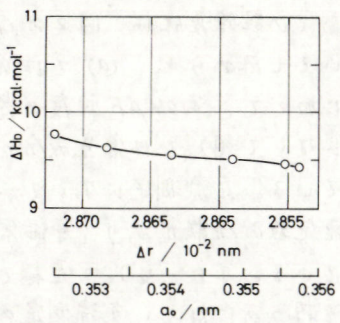
3. 結果　1)拡散係数(D)：同一温度では，Ti濃度の増加とともにD値はわずかに増大し，約4at%Tiで極大値を示す。10at%Ti合金では純NiよりD値は小さくなる。同一組成では温度が高くなるにつれてD値も大きくなる。2)溶解量(C)：同一温度ではTi濃度の増加とともにC値は大きくなり，Ni-10at%Ti合金では純Niの約15倍になる。同一組成では温度が高いほどC値も大きくなる。3)定常状態透過電流密度(J_∞)：同一温度ではTi濃度の増加とともに8at%TiまではJ_∞値は増大するが，Ni-8~10at%Ti合金ではほぼ一定となる。Ni-8at%Ti合金のJ_∞値は純Niの約10倍である。同一組成では温度が高いほどJ_∞値は大きくなる。4)拡散の活性化エネルギー(ΔH_D)の組成依存性：ΔH_D値は純Niの約9.8kcal/molからTi濃度とともに減少し，Ni-10at%Ti合金では約9.4kcal/molとなる。従って拡散の活性化エネルギーは従来，他のNi-X(X=Cu, Al)固溶合金についてわかっているように格子定数の増大によって減少することがわかった。5)溶解熱(ΔH_C)の組成依存性：水素の溶解，吸蔵は吸熱反応であり，ΔH_C値は約6at%Tiまでは約3.3kcal/molでほぼ一定であるが，Ni-6~10at%TiではTi濃度の増加と共に減少し，Ni-10at%Ti合金で約2.8kcal/molとなる。



Log D v.s. 1/T



Log C v.s. 1/T



ΔH_D v.s. a_0, Δr

C 109

Ni固溶合金－水素系の α/β 相分離の X 線的研究

長崎大学工学部　坂本芳一，平山憲司，志水修

1　目的：Ni側 Ni－X（X＝Cu, Fe, Al, Si, Ti）固溶合金の室温における水素の溶解，吸蔵挙動を調べるために電解的に水素吸蔵させたNi固溶合金の α/β 相分離について X 線的研究を行なった。

2　方法：1)試料の調製；所定組成の Ni－X 合金（X＝Cu, Fe, Al, Si, Ti）はすべてアルゴンガス雰囲気中で非消耗アーク溶解法で作製し，厚さ 50～100 μm に圧延した。さらに 850 °C 2 hr 真空焼鈍して試片とした。2)水素吸蔵：電解液として 1N-H_2SO_4 + 20 mg/ℓ H_2SeO_3 を用いて陰極電流密度 i_c = 100～250 mA/cm², 温度 25±1 °C で行なった。なお陽極には Pt 板を用いた。吸蔵時間は試行錯誤法で X 線回折のピーク強度が α 相と β 相で大約同じになるようにした。吸蔵後試料は水素の脱離を抑制するためにキシレン溶液中に浸漬して被毒した。3) X 線回折条件；対陰極 CuKα，Ni フィルターを用いた。格子定数の算出は Nelson-Riley 関数で行なった。

3　結果：1)水素無吸蔵の Ni 固溶合金の格子定数 a_{ss} は Cu, Fe, Al, Ti では溶質原子濃度の増加とともに増大し，特に Ti は著しい。一方 Si の場合は溶質原子濃度とともに減少する。2)水素濃度の低い α 相と水素濃度の高い β 水素化物相の 2 相共存領域（$\alpha_{max} + \beta_{min}$）は Ni－Cu 合金では 50 at% Cu まで減少するが臨界点は存在せず，純 Cu まで続くものと思われる。それゆえ Ni－H 系だけでなく Cu－H 系でも α/β 2 相領域の存在が考えられ，Cu 水素化物は fcc 構造をとると推定される。また 60 at% Cu 以上の β 水素化物相は非常に不安定で，しかも α 相の格子定数 $a_{\alpha max}$ と水素無吸蔵試片の格子定数 a_{ss} との差は非常に小さい。次に Ni－Fe 合金では約 26 at% Fe で α＋β 2 相領域は消失し，また Ni－Al 合金では約 12.5 at% Al，Ni－Si 合金では約 12.5 at% Si，Ni－Ti 合金では約 10.5 at% Ti で α/β 2 相領域が消失する。3)Baranowski らが示した $\Delta\nabla$ vs，n(H/Me) の関係を用いて Ni－(固溶原子)－H 3 元系状態図を作製した。図 1 に示す。β_{min} 相の格子定数 $a_{\beta min}$ と a_{ss} との差 $\Delta a_{\beta min}$ を価電子濃度 $C_s V_s$ に対してプロットした結果を図 2 に示す。ここで価電子数は Cu＝1，Fe＝2，Al＝3，Si，Ti＝4 と仮定した。同図より β_{min} 相の格子拡大は電子濃度と関係があることがわかる。5)Ni－H 系の α_{max} 相と β_{min} 相の微視的格子歪を調べた結果，β_{min} 相の微視的格子歪の方が α_{max} 相のそれよりも大きいことがわかった。

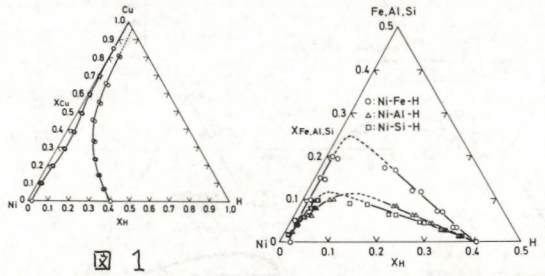


図 1

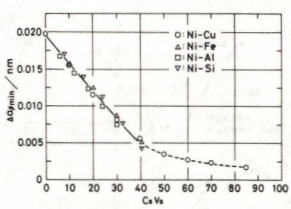


図 2

C 110

Pd固溶合金-水素系のα/β相分離のX線的研究

長岡大学工学部　坂东芳一，湯浅喜義，平山憲司

1．目的：電解水素吸蔵法によって得たPd固溶合金(Pd-X，(X=Ag，Au，Cu，Ni，Fe，Y，Ce，V))－水素系のα/β相分離の研究を室温でX線回折により格子定数を測定して行なった。

2．方法：1)試料；所定の組成をもつPd側Pd-X (X=Ag，Au，Cu，Ni，Fe，Y，Ce，V)固溶合金箔(厚さ50～100 μm)で，温度850 °C，2 h 真空焼鈍して用いた。2)水素吸蔵；電解液 500 $mol \cdot m^{-3}$ H_2SO_4 + 20×10^{-3} $kg \cdot m^{-3}$ H_2SeO_3，温度298±K，陰極電流密度 $i_c = 50 \sim 300$ $A \cdot m^{-2}$ でα相とβ相のX線回折線強度が大約同じになるように所定時間，電解吸蔵した。吸蔵後直ちに水素の放出を防ぐためにキシレン溶液中に浸漬して用いた。X線回折条件；対陰極 CuKα，フィルター Niのディフラクトメーターを使用した。格子定数はNelson-Riley 関数によって算出した。

3．結果：1)水素無吸蔵試片の格子定数(a_{ss})は添加元素 Ag，Au，Y および Ceの場合はそれらの濃度の増加とともに増大し，特にY，Ce元素は少量添加で著しい。添加元素 Cu，Ni，Fe，Vの場合は逆に減少する。2)純Pd-H系のα相の格子定数は $a_{\alpha max} = 0.3895 \pm 0.0001$ nm であり，β_{min}相のそれは $a_{\beta min} = 0.4025 \pm 0.0001$ nm であった。Pd-Ag-H系の臨界組成は約 $C_{crit} = 28$ at% Ag，Pd-Au-H系のそれは約 $C_{crit} = 21$ at% Au，Pd-Cu-H系では約 $C_{crit} = 33$ at% Cu，Pd-Ni-H系では臨界組成は存在せず全域にわたってα/β 2相領域を示す。純Ni－H系のα相の格子定数は $a_{\alpha max} = 0.3532 \pm 0.0001$ nm，β_{min}相のそれは $a_{\beta min} = 0.3724 \pm 0.0002$ nm であった。Pd-Fe-H系では臨界組成は約12.4 at% Fe，Pd-Y-H系では $C_{crit} = 8$ at% Y，Pd-Ce-H系では $C_{crit} = 6.5$ at% Ce，Pd-V-H系では $C_{crit} = 6.7$ at% V であった。3)温度298±1 Kにおける Pd-X-H系の状態図を Baranowski らの ΔV vs. n (H/Me) の関係を用いて作成した結果を図1に示す。4)β_{min}相の生成と固溶合金の電子濃度($C_s\nabla_s$)との関係を調べた結果を図2に $\Delta a_{\beta min}$ ($= a_{\beta min} - a_{ss}$) vs. $C_s\nabla_s$ のプロットで示す。ここで価電子数 ∇_s は Ag，Au，Cu = 1，Fe，Y = 3，Ce = 4，V = 5 と仮定した。Pd-Au および Pd-Ce合金の高い溶質濃度の部分を除けば $\Delta a_{\beta min}$ vs. $C_s\nabla_s$ との間に比較的良好な直線関係がある。5)純Pd-H系のα相，β_{min} の2相の微視的格子歪をX線回折線の半価中の変化から調べた結果，β_{min}相はα相よりも可成り大きい微視的格子歪を有していることがわかった。

図1

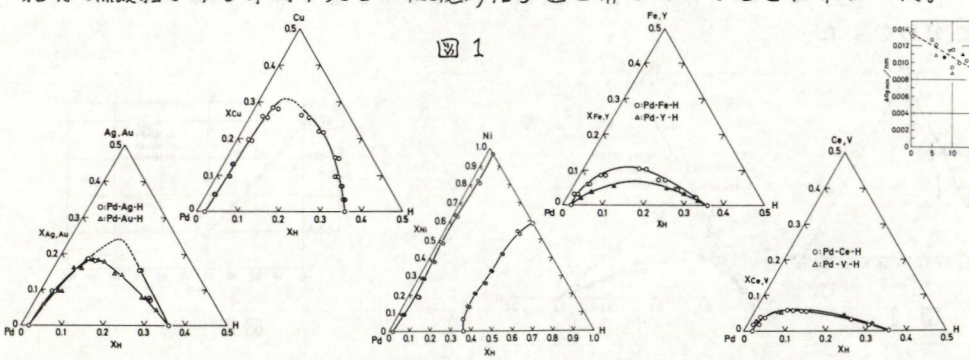
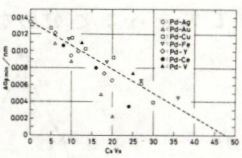


図2



C 111

高温型プロトン導電性固体電解質を用いた水蒸気濃淡電池の作動特性

鳥取大学　工学部

○岩原弘育，内田裕之，前田志

1．目　的　近年、演者らは、$SrCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ ($M=Yb, Sc, Y, Mg$ など, $x=0.05\sim0.10$)組成の焼結体が、高温で水素または水蒸気の存在下でプロトン導電性を示すことを見出した。そして、このプロトン導電性固体を隔壁としてその両側に水蒸気分圧差をつけると起電力を生じ、水蒸気によるガス濃淡電池が形成されることを示した。このような水蒸気濃淡電池という概念（図1）はこれまで演者ら以外に報告がないので、本研究では、この概念の妥当性を実験的に確かめるとともに、このような電池の作動特性と作動機構について検討することを目的とした。

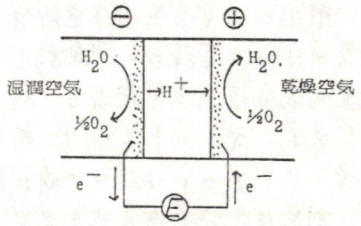


図1　水蒸気濃淡電池の作動原理
（プロトン導電体の場合）

2．実験方法　$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ 組成の緻密な薄い円盤状試料焼結体（径 12 mm, 厚さ 0.5 mm）の両面に多孔性白金電極を取付け、これを隔壁とした次のようなガス電池を構成し、

gas I, Pt | $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ | Pt, gas II

gas I および gas II として水蒸気分圧の異なる各種のガスを導入して、その際生じる起電力ならびに電池の作動特性を検討した。

3．結果および考察　図2に乾燥空気と湿潤空気を用いた水蒸気濃淡電池の作動特性の一例を示した。この電池からは定常的な電流を取出すことができ、分極の主因は隔壁のオーム抵抗によるもので、電極反応自体は比較的円滑に進行しうることがわかった。アノード反応種として、気相中の水蒸気が熱解離して生じた水素も考えられるが、この電池から取出しうる電流値は熱解離平衡にある水素分圧から計算される限界電流値よりはるかに大きく、電極反応種は水分子自体であることを示唆していた。

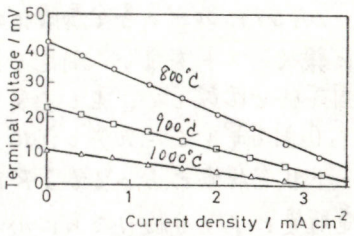


図2　水蒸気濃淡電池の作動特性
gas I ：湿潤空気（$P_{H_2O}=17.5$ torr）
gas II ：乾燥空気（P_2O_5 で乾燥）

このような水蒸気濃淡電池の概念は、酸化物イオン導電性固体電解質を使用した場合にも成立する。ただし、この場合には水素ガスの存在が必要条件で、その作動原理は図3のようになる。これを確かめるために、安定化ジルコニア $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ 焼結体を隔壁としたガス電池を組立て、各々の極に湿潤水素と乾燥水素を導入したところ、理論値に近い安定な起電力が得られ、これらの水蒸気濃淡電池の概念が妥当なものであることを示していた。

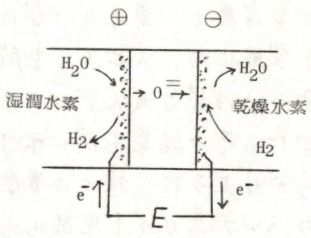


図3　水蒸気濃淡電池の作動原理
（酸化物イオン導電体の場合）

文献　1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda : Solid State Ionics 3/4, 359 (1981)

2) 内田裕之，岩原弘育，前田志　第21回電池討論会講演要旨集 P.95 (1980)

C 112

酸化ビスマス系固体電解質における酸素電極反応

室蘭工業大学　°西畑寿幸，田辺博義，福島清太郎

〈目　的〉

固体電解質には、種々の導電性に関する報告がなされているが、固体電解質－電極界面が反応において、重要な因子となっていることもある。本研究では、酸素イオン導電性に優れたBi_2O_3を用いて、その組成及び電極の種類を換えて、酸素還元反応の電気化学的特性を検討した。

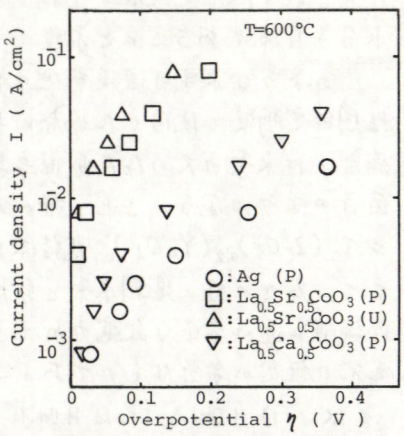
〈方　法〉

酸化ビスマス系固体電解質は、次の手順で作製した。市販の金属ビスマス(99.999%)を濃HNO_3で溶解し、蒸発乾固させる。これに所定量の金属酸化物(Y_2O_3, Er_2O_3, Nb_2O_5)を湿式混合後、蒸発乾固し、粉末状にして400°Cで5時間熱処理した。それを1 ton/cm²でプレスし、ペレットを作り、所定温度で10時間空気中で焼結後、一定の厚さの試料とし、銀ペーストあるいは種々の酸化物等を焼付けて、試験極とした。

測定は、二電極方式を用い、所定温度にて定電流パルス法で行った。尚、対極（銀ペースト）と参照電極は共通にし、試験極はそれに対し、面積を小さくした。

〈結　果〉

Bi_2O_3に20%の各金属酸化物を固溶させた固体電解質系における分極特性をまず試験極に銀ペーストを用い、測定を行った。Y_2O_3固溶体が各温度において、Er_2O_3固溶体，Nb_2O_5固溶体と比較して、著しく良かった。さらにY_2O_3固溶体の分極に及ぼす影響をみるため、Y_2O_3固溶量を5～30%と変化させた結果、20≒23＞25＞30＞15＞10≒5%となった。ペレット状電解質においてもIR降下の占める割合は、比較的小さく、薄膜にした場合には、電解質による分極はさらに小さくなり、電極－電解質界面における分極特性がより重要となってくる。そこで、電極(i)/$(Bi_2O_3)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2}$系の界面状態を電極の種類を換えることにより、特性の変化を検討した。試験極として、銀ペーストの他に、銀スパッタ、白金板、電解質がO^{2-}導電であることも考慮し、電子及びO^{2-}の混合導電を示すペロブスカイト型酸化物，スピネル型酸化物をペーストとしたもの(P)、あるいは超音波スプレー法にて付着焼付けたもの(U)を用いた。その結果を図に示す。酸素還元特性は、図から明らかなように、種々の貴金属系電極より、$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$のペロブスカイト型酸化物電極で、著しく良好であった。その中でも、ペースト状にして電解質に付けたものより、電解質と密着性の良い超音波スプレー法で付けた電極の方が、良かった。尚，電解質のIR降下の補正をして、検討した。



図－各電極の分極に及ぼす影響

C 113

ジルコニウムの酸素吸収速度

京都大学原子エネルギー研究所
竹内久雄，°内藤静雄，端野朝康

1　目的

ジルコニウムは酸素と容易に反応し安定な酸化物を作る。室温，大気圧程度の酸素吸収過程ではジルコニウム表面に酸化被膜が形成されるが，高温，低酸素圧の吸収過程では，ジルコニウム中の酸素拡散速度が大きいため，酸化被膜が形成されない場合が考えられる。本報告では酸素吸収に伴う相変化が比較的簡単と思われるα-ジルコニウムの酸素吸収速度を測定することにより，表面酸化被膜の形成の有無を各種の酸素圧について調べ，酸素吸収機構を推定することを目的とする。

2　方法

酸素吸収速度はジルコニウム試料にかかる酸素圧が一定となるように制御しつつ，既知の体積の容器中に貯えられた酸素を供給し，その圧力変化を測定することと，酸素吸収に伴うジルコニウムの電気抵抗の変化を測定することにより調べた。また表面の酸化被膜の形成の有無をみるため，ジルコニウムからの熱放射率（黒体輻射に対する輻射の割合）の変化も同時に測定し，最後にX線回折によりその有無を確認した。

3　結果

線状ジルコニウム(99.99%)の800°C，酸素圧10^{-3}~10^{-7} Torrでの結果を示す。酸素吸収量の，酸素供給量の測定から求めた時間変化は，10^{-6} Torr以下のとき，又は10^{-5} Torr以上でも時間が余り経過していないときには，時間に比例し，10^{-4} Torrで時間が充分経過した後には時間の$\frac{1}{2}$乗に比例した。酸素吸収に伴う電気抵抗の変化も大体同じ結果になった。熱放射率は，10^{-7} Torrでは絶対値も小さく時間変化もほとんどないが，酸素圧が増加するに伴い絶対値が増加し，初期の時間変化も大きくなり，10^{-3} Torrでは酸素吸収開始後すぐに1に近ずき以後一定になった。使用後の試料をX線回折により調べ，10^{-6} Torr以下ではα-ジルコニウムのみ，10^{-5} Torr以上では表面付近には酸化物，内部にはα-ジルコニウムの存在することを確かめた。以上のことを考慮して，ジルコニウムの酸素吸収速度は表面に衝突する酸素分子数と酸素が入れる表面近くの場所の数，ジルコニウム中の酸素原子の拡散速度により決まると仮定した。表面を通過する酸素の流束を境界条件とし，酸化物層の存在も考慮した拡散方程式を数値計算し，酸素吸収量の実験結果と比較した。低酸素圧での吸収速度は酸素分子の衝突回数により決まり，酸素圧が増加するに従い酸素の入る場所の数の影響も出てくるが表面の影響は次第に減少し，酸化物層，α-ジルコニウム中の拡散が支配的となり，吸収量は時間の$\frac{1}{2}$乗に比例するようになった。この計算結果によるジルコニウム中の酸素濃度分布を用いて計算した電気抵抗の変化と実験による電気抵抗の変化は，酸素濃度と抵抗の不確かさの程度で一致した。また計算による表面の酸素濃度と熱放射率には，酸化被膜が形成されていないと思われる場合には，一次の関係のあることがわかった。以上のことから上に仮定した酸素吸収機構は本実験に対しては適当であると考えられる。

C 114　アルカリ溶液中における金属の陽極酸化

(3) 銀の酸化について －その2

富山大学工学部工業化学科

°蓮覚寺聖一，白鳥 一

1．目的

銀の陽極酸化によって生ずる酸化物は陽分極初期に Ag_2O が，後に AgO が生成することはあきらかであるがより以上の酸化物 Ag_2O_3 が生成するか否かは従来より議論の別れるところであった。そこで陽極酸化物に Ag_2O_3 が存在するのか否かをX線回折法，電気化学的手法によって追求する。またXPS法によって比較的短時間分極した試料に生成した酸化物中に酸素濃度勾配があることを前回報告したが，さらに陽分極して酸素発生に至るまでの生成酸化物中の酸素濃度勾配の様子を明らかにする。

2．方法

電解液は2回蒸留水に特級KOHを溶かし1Nとし，前電解後使用した。銀電極は純度99.99％で片面1 cm^2 の円形とし，天然砥石，アルミナ，ろ紙で順次磨いた。陽分極時の極電位の時間変化は電解液を入れたビーカーの中心に銀極を入れ，その両側等距離にビーズ状（φ3）白金対極を配置して電流線分布が均一になるよう留意し，Pd-H合金補助電極と対照して極電位を記録計で測定した。X線回折法，XPS法に供した試料は電解液より電極を取出し，蒸留水で洗浄後真空デシケーターに入れ，すみやかに測定に供した。酸素過電圧測定は電流線分布が均一になるよう，かつ汚染されることの無いよう留意した特殊密閉セルを用い，Pd-H合金電極を補助電極として直接法により求めた。

3．結果

前回の報告では銀極の陽分極時の時間的変化曲線とX線パターンからは Ag_2O_3 を生じた兆候は得られなかったが，酸素過電圧の Tafel plot に過電圧が stepwise に変化する領域があり，この電流密度以上において Ag_2O_3 の生成の兆候を示すかも知れないとしたが，Tafel plot の際の電流密度を up 方向に採った後，down 方向に推移させたときの Data を比較検討した結果，current down の場合は stepwise に変化する挙動は見られず，一定の傾きの Tafel 直線が得られたことから，up の際に随所に見られた過電圧の変動は単に電極表面積（effective area）の急激な変化に起因するのであって Ag_2O_3 の存在を示唆するものではない。また陽分極時間の増加につれて銀極面上の酸化物をX線回折法によって調べるとまず Ag_2O のパターン，ついで AgO のパターンがあらわれてその強度は増す。すなわち単に AgO の polycrystalline structure が増加するのみで AgO 以外の回折パターンは見られず，従来取沙汰されて来た Ag_2O_3 の生成は疑問である。

C 115

アルカリ溶液中における金属の陽極酸化
(4) 一般論へのアプローチ

富山大学工学部工業化学科
○白鳥 一，蓮覚寺 聖一

一般に金属を陽分極した場合，先ず金属の酸化が起こり，ついで酸素電位を経て酸素が発生に至ることについては周知のところであり，従来この最終的な酸素発生反応の reaction path として

$$OH^- \rightarrow OH_{ad} + e^-, \quad OH_{ad} + OH_{ad} \rightarrow O_{ad} + H_2O, \quad O_{ad} + O_{ad} \rightarrow O_2$$

が取沙汰されて来たことも事実である。しかしながらこれと金属の oxidation との関係，さらにはその初期の nucleation，生成物の growth については極めて不明瞭であるばかりでなく，上記 mechanism による限りこれらの説明は困難である。この生成物についても金属によっては hydroxide → perhydroxide の経路を経るもの，hydroxide を生じた後 substrate に oxide を生じて dual layer を生じるもの，oxide のみを生じるものがあり，さらには例外として palladium 金属のように酸素が発生後低 field では何らの生成物も生じないが，特定の field を越えると oxide を生成するものもあることは云うまでもない。

演者らは複雑なこれらの酸化現象を網羅して説明することの出来る，換言すれば陽極酸化の一般論化に近ずくことをねらって

① 金属の蒸発熱およびその酸化物の生成熱と単極電位との相関関係。
② anode に掛かる external energy，
（両極が分担する external energy の関係式の提案）。
③ oxide growth と oxygen evolution reaction の mechanism。

の3点から exploration を押し進め，新たなる mechanism の発掘に至ったので提案報告する。

C 201

Impedance Study of Passive Iron in Sulfuric Acid-Water-Organic Solutions

Moscow State University V.A. Safonov
Tokyo Institute of Technology S. Haruyama

The role of water molecules in the passivation of metals has been one of the basic problems in the theory of passivity. In order to pursue this problem, the anodic behavior of metals was sometimes studied in organic media containing small amount of water, mainly using potentiodynamic method.[1] It was claimed from the results that Fe, Ni and many other metals were passivated only in the presence of water, although there is still considerable lack in experimental evidence. In this paper, the anodic behavior of iron has been studied in dimethyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) that have high electrochemical stability and relevant physicochemical properties, utilizing impedance,[2] potentiostatic transient, and open-circuit decay methods.

Pure iron wire (99.998%) was used as working electrode. Potential was referred to Ag/AgCl(sat. KCl) electrode via a salt bridge of saturated K_2SO_4. Impedance measurements were made in the frequency range between 5×10^{-3} and 10^5 Hz.

Examples of i-E curves are shown in Figs. 1 and 2. As can be seen in the figures, the passive region of iron in DMF becomes more narrow with decreasing water content. On the other hand, the width of passive region in DMSO is not affected by water content in the region between 1 and 10 %. It must be also noted that the passivity of iron in DMSO is more stable than that in DMF solutions. The difference in the stability is attributable to the difference in solubility of the passive film in the respective solutions.

The impedance diagrams (Bode diagrams) of iron in passive region are shown in Fig. 3. It is found that the impedance behavior shown in Fig.3 is well represented by the equivalent circuit shown in Fig.3-a. The parameters of the equivalent circuit were calculated from the impedance data at various experimental conditions. The result can be well explained by assuming the presence of very thin semiconductive film on otherwise conductive passive film. It is highly probable that the composition of the passive film formed on iron in water-organic media is similar to that formed in borate buffer solution.

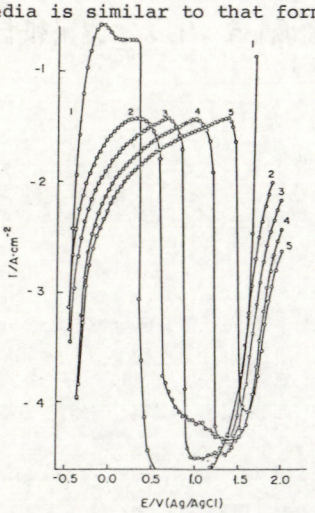


Fig.1 i-E curves of Fe in 1N-H_2SO_4 DMF-H_2O. H_2O(vol%):1-100; 2-30; 3-10; 4-3; 5-1.

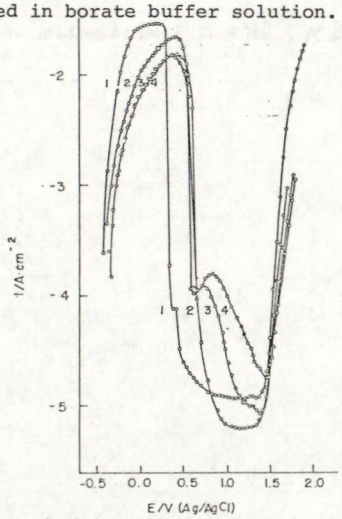


Fig.2 i-E curves of Fe in 1N-H_2SO_4-DMSO-H_2O. H_2O(vol%): 1-30; 2-10; 3-3; 4-1.

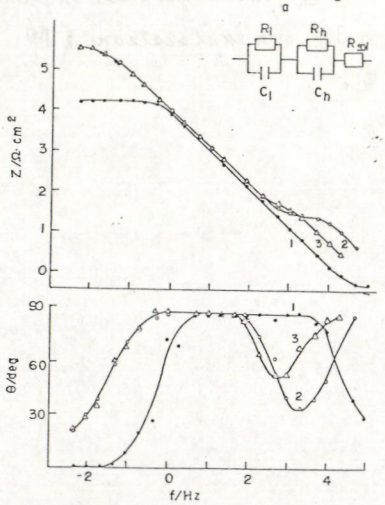


Fig.3 Impedance diagrams of passive Fe in 1N-H_2SO_4-DMSO-H_2O. H_2O(vol%):1-100; 2-30; 3-3 .

1) K.Schwabe,S.Hermann & W.Oelssner,"Passivity of Metals", R.P.Frankenthal & J.Kruger, Eds., The Electrochemical Society, Inc., 1978, p.413.
2) S.Haruyama & T.Tsuru, ibid., p.564.

C 202

チャンネル・フロー二重電極による鉄およびクロムのアノード溶解の研究

東京工業大学工学部・総合理工

°水流　徹，西村俊弥，青木幸一，春山志郎

「目　的」　金属・合金のアノード溶解，腐食，不働態については，従来種々の研究法が提案され，多くの研究がなされており，著者らも回転リング・デイスク電極(RRDE)により鉄のアノード溶解および不働態について報告してきた。しかし，RRDEでは溶出イオンの蓄積による汚染，可動部からの雑音，電極作製の困難さなどの問題点があった。一方，チャンネル・フロー電極(CFE)は，これらの難点のない方法で，すでにAoki, Tokuda, Matsudaにより理論的解析と電極反応研究への応用がなされている。

本報告はCFEにより酸性溶液中での鉄のアノード溶解機構およびクロムのアノード挙動を調べたものである。

「方　法」　CFEはFig.1に示す二重電極で，上流側のWEに純Feまたは純Crを，CEにはAuを使用した。電極面積はともに1.0×4.0mm^{2}で，ギャップは0.1mm，流路断面は0.6×8.0mm^{2}である。平均流速は5～350 cm/secの範囲に設定できる。溶液は精製N_2ガスで脱酸素したH_2SO_4—Na_2SO_4混合液で，電位はAg/AgCl (KCl sat)を基準とした。

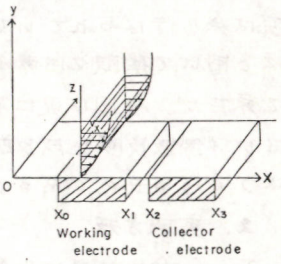


Fig.1　Scheme of Channel Flow Double Electrode System

「結　果」　Fig.2はpH 2.0での鉄の活性溶解域の分極曲線である。溶出するFe^{2+}量I_{diss}はCEを$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$の電位に分極し$I_{diss} = I_c/N$ (N:捕促率)から求めたもので，腐食電流はTafel外挿法とよく一致しているのがわかる。

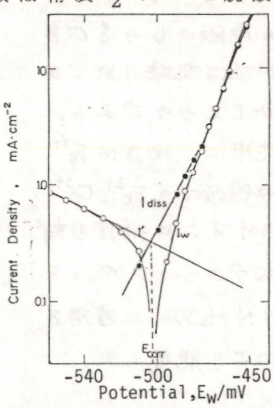


Fig.2　Anodic Polarization Curve of Fe (pH 2.0)

鉄のアノード溶解には$FeOH_{ad}$を吸着中間体とした機構が提唱されているが，その量などについてはほとんど報告されていない。Fig.3に示すように，WEに定電流ステップを与えると吸着量Qに相当するI_cの遅れが観察される。この方法により吸着量の電位，pH依存性を調べた。

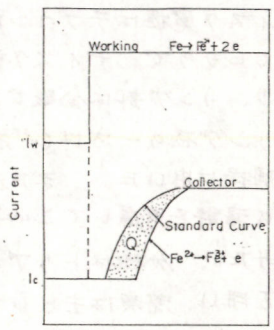


Fig.3　Shceme of Collector Current Response. Q Corresponds the Amount of Intermediate Adsorbed.

Fig.4は CrのWEを活性溶解域に保持し，CEを電位走査した時の電流～電位曲線で，$Cr \rightarrow Cr^{2+}$により溶解していることがわかる。また，活性溶解がpH依存しないこと，過不働態溶解は6価酸化物の化学溶解であることなどがわかった。

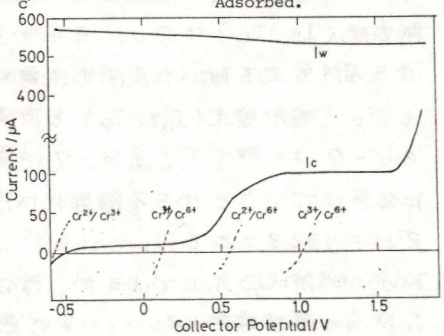


Fig.4　Current-Potential curve of the Collector Electrode. WE(Cr) was Polarized at Active Region.

C 203

酸性溶液中の不働態遷移領域におけるFe-Cr合金の回転スプリット・リング-ディスク電極

小山工業高等専門学校　奥山　優
豊橋技術科学大学　川上正博、伊藤公允

1. 目的

不働態化遷移状態は不働態皮膜の生成と溶解が同時に進行している過程であり、古くから不働態化メカニズムをめぐって活発な議論が行なわれたが、実験的な証明が充分とは云えず不明な点が少なくない。　特に合金は成分の複雑さから不働態遷移領域での詳細な研究は余り行なわれていない。　著者らはこれまで回転スプリット・リング-ディスク電極法を用いて硫酸々性溶液中の活性溶解領域におけるFe-Cr合金のアノード溶解挙動を調べて来たが、今回は更に不働態化遷移領域での溶解に応用し、Fe、Cr成分の溶解電流の分離及び不働態皮膜生成反応電流の分離を行なって不働態化過程に関する定量的な検討を試みようとするものである。

2. 実験方法

Fe-Cr合金試料はCr重量%として2.5～30%の8種類のものを用いた。　リング・ディスク電極はテフロン製の市販のものを改良したもので、ディスク試料極は交換可能であり、リング部は金製で二分したものである。リング極の一方はCr^{2+}捕捉用に、他方はFe^{2+}捕捉に用いた。　また遷移領域でのFe^{3+}、Cr^{3+}の溶解を考慮してこれ等のイオンの捕捉も試みた。　分極はトリプルポテンショスタットを用い、溶液は主として1N H_2SO_4水溶液を用いた。　溶液はArガスにより脱気した。

3. 結果

図は17.5wt.%Cr合金を1N H_2SO_4溶液中でスウィープ分極した時の分極曲線とFeとCr部分溶解電流(I_{Fe}、I_{Cr})で示し、またアノード電流から溶解電流を除いた皮膜形成電流(I_f)を示した。　溶解電流(I_{Fe}及びI_{Cr})と皮膜形成電流のピークは一致せず、各ピークは電極回転数に依存しないことから不働態化は皮膜形成反応により起こることを示している。　図(B)はCr成分の溶解比を示しているが、活性領域ではCr成分の選択溶解が起っているが、遷移領域では逆に減少している。　このことはCr成分の皮膜形成反応が不働態化の引き金となっていると考えられる。

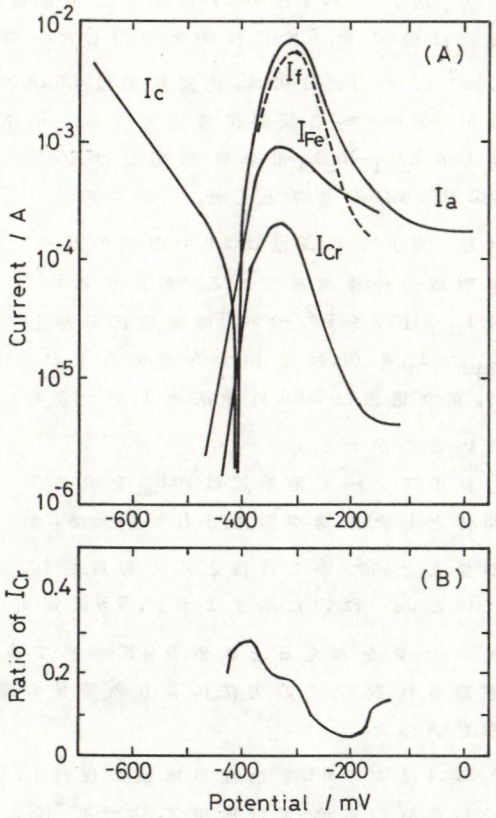


Fig. Potential-dynamic polarization curve of Fe-17.5%Cr in 1N H_2SO_4 and its constituting currents(A) and dissolution ratio of Cr component(B)

C 204

アルカリ溶液中での鉄のアノード挙動 ～Ferrate(Ⅵ)の生成について～

東京都立大学工学部

°有沢 誠　　森 健児

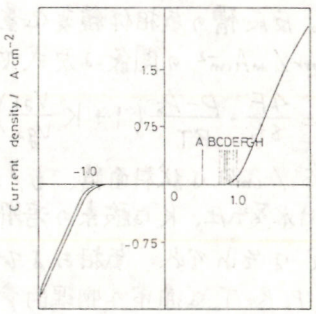
1. 目的

鉄はアルカリ溶液中では一般に安定であるが、高濃度アルカリ水溶液中でアノード分極すると、FeO_4^{2-}（Ferrate(Ⅵ)）となって溶解することが知られている。しかしその詳細なメカニズムについては不明である。そこで本研究では、主にアルカリ水溶液中での鉄のアノード分極時における6価の溶解現象について検討した。

2. 方法

1) 分極測定：アノードに鉄、カソードに白金、照合電極に酸化水銀電極、電解液に水酸化ナトリウム水溶液を使用した。またセルはアノード室とカソード室を焼結ガラスで分離し、電解液は窒素で測定前に脱酸素した。電解温度（0～50℃）・濃度（0.1～15M）を変えて、鉄のアルカリ水溶液中における分極特性を測定した。

2) UV測定によるFerrate(Ⅵ)の生成量の測定；Ferrate(Ⅵ)の生成量に対する電解条件（電解温度・濃度・電流密度）及び塩化ナトリウムの電解液への添加の影響を、吸光度測定（500 nm[1]）により調べた。



Polarization curve of iron in alkaline solution at 25°C (10M NaOH)

Fig. 1

3. 結果

本実験の条件では分極曲線は全てFig. 1で示される形となった。（10M NaOH 25℃）また文献[2]に報告されているような高温・高濃度アルカリ水溶液中にみられる鉄のアノード分極時のFerrate(Ⅵ)の溶解領域は見られなかった。自然電極電位・酸素発生電位は温度・濃度の増加とともに負に移動した。

次にFig. 2にFerrate(Ⅵ)溶液のUVスペクトルを示す。Ferrate(Ⅵ)は500 nm付近にブロードな特性吸収帯を示す（文献[1]）。Ferrate(Ⅵ)の生成量は、電流密度・温度・濃度に強く依存する。高電流密度・高濃度になるほどその生成量は増加し、また温度は25℃付近で最大値をとる傾向であった。

塩化ナトリウムの電解液への添加の影響は25℃においては認められなかったが、75℃では顕著に認められ、Ferrate(Ⅵ)の生成は検出することができなかった。

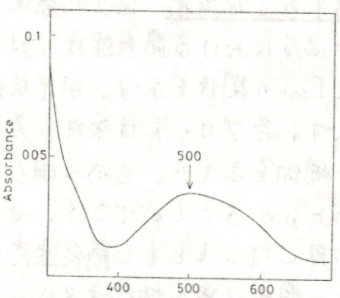


Fig. 2 UV spectrum of ferrate

1) A. S. Venkatadri, W. F. Wagner, and H. H. Bauer, Anal. Chem., 43, 1115 (1971).

2) J. W. Mellor, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol XIII, p. 929, Longmans, Green and Company, London, New York, Toronto (1934).

C 205

空気を含む中性溶液中での自然腐食状態における軟鉄の自己分極曲線

横浜国立大学 工学部　朝倉祝治、加藤謙治、○宗　哲

1. 緒　言　非緩衝中性水溶液に浸漬した軟鉄の腐食電位は時間とともに卑に移行し、腐食速度も変化する。従来、腐食速度の変化を実時間で追跡し、電位との関係を調べた研究は多くは見られない。[1] 演者等は、腐食速度を気相体積検知法によって酸素消費速度の測定から実時間で追跡し、腐食電位との関係を調べた。その結果、自然腐状態における軟鉄の腐食電位－腐食電流曲線を得ることができたので報告する。

2. 実験方法　試料として、一般構造用鋼板 SS-41 を 1000 番までのエメリー紙で研磨したものを用いた。特級試薬の塩化ナトリウムを蒸留水に溶解して 0～10 wt% としたものを腐食溶液とした。酸素消費速度の測定装置を図1に示す。反応槽の気相体積変化量 $\Delta V/ml$ と腐食速度 $i_{corr}/mA\,cm^{-2}$ の関係は次式で与えられる。

$$i_{corr}=\frac{4F}{St}\cdot\frac{P-P_s}{RT}\left(1+K\frac{V_{g1}}{V_{g2}}\right)\left(1+\frac{V_{g1}}{V_{g2}}\right)\Delta V$$

但し、S/cm^2 は試料面積、t/sec は測定時間間隔、P_s は水蒸気圧、K は酸素の溶解平衡定数である。V_g、V_l はそれぞれ、気相および液相の体積である。F、P、R、T は通常の物理的意味を有する。腐食電位は飽和甘こう電極基準で測定した。

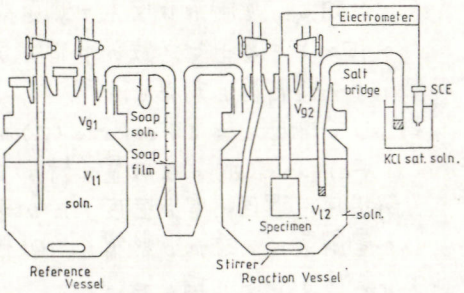


Fig. 1 Volumetric System of Measuring Oxygen Consumption Rate

3. 結果および考察　図2に塩化ナトリウム濃度 0～10 wt% における腐食速度の対数 $\log i_{corr}$ と腐食電位 E_{corr} の関係を示す。図中矢印は、時間の経過を示す。各プロットは条件の差異に関わらず、同一の傾向を示した。図から明らかなように2つの領域に分けることができる。すなわち、第1に電位が卑になるとともに腐食速度が増加する領域。第2に、電位は卑に移行するが、腐食速度は一定となる領域である。中性溶液中において、腐食速度は酸素の拡散が律速であるといわれている。しかし、第1の領域では限界拡散電流に達しておらず、アノード面積の増大に伴なって腐食速度が増加したと考えられる。これに対し、第2の領域はアノード面積は十分大きく、酸素の拡散に支配されるカソード反応が律速となっている領域である。腐食速度は拡散律速による一定値をとるが、アノード面積の増大に伴い電位は卑に移行する。

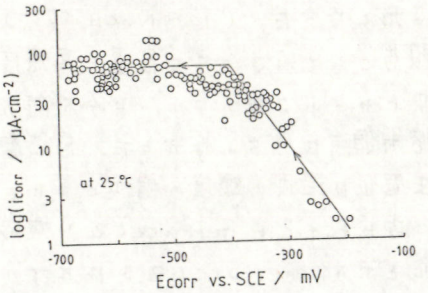


Fig. 2 log i_{corr} - Ecorr curve

参考文献　1) 久松敬弘、増子　昇；防食技術、18、399 (1969)

C 206

不働態化鉄の陰分極によるピット発生〔IV〕.
Cr(VI), Mo(VI), W(VI)による促進および抑制効果

山口大・工　°小倉興太郎，大浜貴芳，金子実

（目的）不働態化した鉄はハロゲンイオンの存在において陰分極することによってもピットを発生する[1]。本研究ではこの条件で種々の濃度のCr(VI), Mo(VI), W(VI)の添加においてピット発生を抑制する場合と逆に促進する場合を見い出したのでここに報告する。

（方法）鉄試料（純度 99.9 %，表面積約 7 cm²）は機械的研磨，脱脂，電解研磨を行ない表面を十分に洗浄した後、定電流法で陰極還元することによって前処理を行った。鉄の不働態化は pH 8.4 のリン酸－ホウ砂緩衝液中において走査速度 67 mV／min で＋0.6 Vまで掃引してこの電位に 30 分間維持することによって一定の皮膜を形成した。不働態化した鉄は一定濃度の塩素イオンおよびCr(VI), Mo(VI), あるいはW(VI)を添加した溶液中で電位走査還元あるいは定電流還元することによってピットの発生を観察した。溶液はすべて精製した高純度窒素ガスによって脱気した。実験はすべて窒素雰囲気中で行った。対極には白金板を用いて、測定した電位はすべて飽和カロメル電極電位基準である。

（結果）Fig. 1 は種々の濃度のCr(VI)と［Cl^-］= 0.1 Mを含む溶液（pH 7.0）における不働態化鉄の陰分極曲線である。この図において 0.05 Mより低濃度ではピットが発生し、逆に 0.05 Mより高濃度ではピット発生は停止した。このことは図に見られる様に分極曲線にも特徴的な変化をもたらした。すなわち、低濃度においては分極初期からアノード電流が流れ、1つあるいは2つのアードピークを経て水素発生にもとずくカソード電流が流れる。一方、高濃度においては分極初期においてカソード電流が流れ、1つのピークを経て、水素発生へと至る。陰分極におけるピット発生は既に報告[1]している様に、地の鉄のアノード溶解と皮膜のカソード溶解のカップリングによって支配される。従がって、低濃度のCr(VI)の存在においてはクロムの還元によってアノード溶解を促進し、その濃度の増加とともにピット発生を容易にした。高濃度のCr(VI)の存在においては鉄は化学的に再不働態化し、カソード電流は皮膜上における単なるクロムの還元反応によるものである。このために高濃度においてはピットを生じない。一方、Mo(VI)においては濃度の増加とともにピット発生を抑制し、Cr(VI)の様な低濃度における促進効果は見られなかった。しかし、W(VI)の添加の場合にはピット発生を常に促進した。

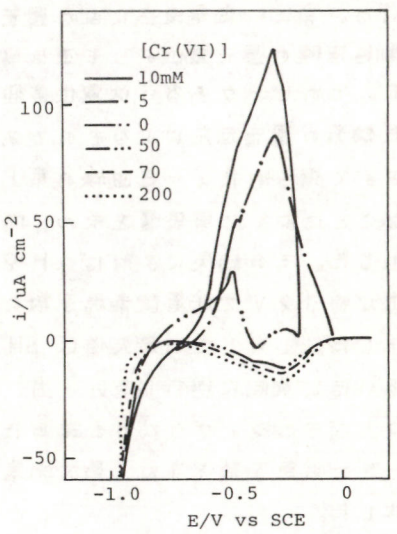


Fig. 1, Potentiodynamic polarization curves of passive iron in solutions with various concentrations of Cr(VI). [Cl^-]: 0.1 M, pH 7.0.

Reference 1) K. Ogura and T. Ohama, Corrosion, 37, 569 (1981).

C 207

鉄不働態皮膜に吸着した酸素の還元反応

山口大・工　°小倉興太郎，田中靖夫，小林雅治

（目的）　著者らは鉄不働態皮膜の還元機構について研究して来たが[1]、今回、皮膜生成電位を更に貴にすることにより皮膜上に酸素が吸着し、これは電気化学的に皮膜の還元電位よりもかなり正側で還元されることを見い出したのでその結果について報告する。

（方法）鉄試料は 99.9 %で、前処理として機械的研磨、脱脂、電解研磨を行った後、リン酸－ホウ砂溶液（pH 8.4）中で定電流還元（14 μA/cm²）を行った。試料の不働態化は同溶液中で走査速度 42 mV/min で＋0.4 V まで掃引し、酸化時間が 30 分になるまでこの電位を維持した。それから、種々の pH（4.0 ～ 8.0）のリン酸二ナトリウム－クエン酸緩衝液と交換し、更に再酸化して、0.8 V ～ 1.5 V の電位範囲にまで分極して酸化時間を 30 分とした。その後、再び溶液をリン酸－ホウ砂溶液（pH 8.4）と交換して電位走査法および定電流法で還元した。実験はすべて窒素雰囲気中で行ない、電位は飽和カロメル電極電位基準である。

（結果）Fig. 1 は種々の電位で酸化した試料の電位走査法による還元曲線を示す。この図においては－0.1 V（ピークⅠ）と－0.55 V（ピークⅡ）に還元ピークが現われている。従来の研究[2]によれば第２番目のピークは不働態皮膜の還元によるものである。第１番目のピークは酸化電位が＋1.2 V で最大となり、この電位よりも正においても負においても減少している。また、定電流法による還元曲線においても不働態皮膜の還元電位よりも正な電位に停留が見られた。このピークあるいは電位停留は皮膜上に吸着した酸素の還元反応によるものである。電位走査法によって得られた i－E 曲線の第１ピークを図積分することによって電気量を求め、吸着酸素原子数を算出した。その結果によれば pH 8.0 において酸化電位が約 1.2 V で吸着酸素原子数の最大値（1.2×10^{15}）を示した。しかしこの最大値は pH に依存し、pH が低いほど貴側に移行した。一方、定電流法によるクロノポテンショグラムから求めた結果もほぼ 10^{15} オーダーの原子数を与え、最大吸着原子数は pH に依存した。

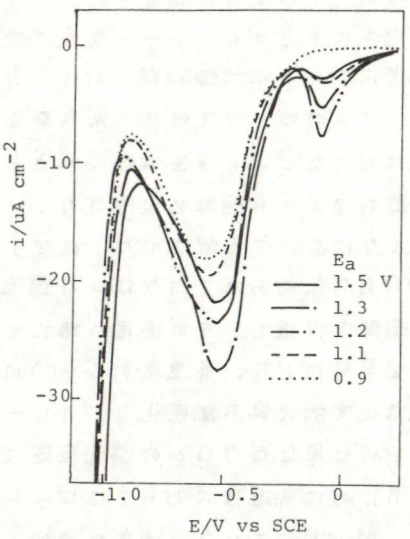


Fig. 1, Cathodic polarization curves of iron anodized at various potentials. Sweep rate: 4.2 mV/s, pH: 8.0.

Reference
1) K. Ogura and Y. Miwa, J. Electroanal. Chem., 130, 189 (1981).
2) K. Ogura and K. Sato, Electrochimica Acta, 25, 857 (1980).

C 208

顕微エリプソメトリーによる2相ステンレス鋼の不働態皮膜の解析

東北大学工学部　松田史朗，杉本克久

1．目的：2相ステンレス鋼のような多相合金の耐食性を検討する場合，合金を構成する直径数十 μm の微細な結晶粒上に生成した不働態皮膜の性状を各相ごとに区別して解析することは極めて重要なことと考えられる。本研究では，このような微小領域に生成する不働態皮膜の厚さと光学定数のその場測定が可能な顕微エリプソメータを開発し，これを用いて2相ステンレス鋼のα相およびγ相の各相粒子上に中性溶液中で生成する不働態皮膜の厚さと光学定数を解析することを目的とした。

2．方法：試作した顕微エリプソメータの概略を図1に示す。本装置の光学系の基本構成は通常の消光型エリプソメータと同様であるが，偏光反射像の高倍率拡大のために2種類のレンズ群を有しているのが特徴である。本装置では視野制限絞りを用いることにより直径 10 μm の微小領域の測定が可能である。

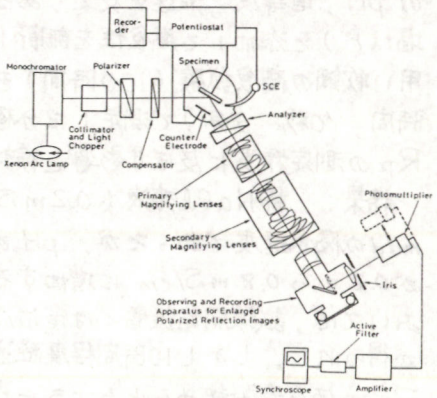


図1．顕微エリプソメータの概略図

3．結果：図2に本研究で用いた 22Cr-10Ni 鋼の組織写真を示す。顕微エリプソメータによる不働態皮膜の測定は，図中に示したように互に隣接するα相粒子（$\alpha_1 \sim \alpha_3$）およびγ相粒子（$\gamma_1 \sim \gamma_3$）をそれぞれ3個づつ，計6個の結晶粒について行なった。これらの粒子の化学組成をXMAで分析した結果，α相では Cr：25%，Ni：8.5%，γ相では Cr：21%，Ni：12% であり，同じ相の粒子間にはほとんど組成差はないことが分った。

図3に pH 6.0 の 1.0 $kmol \cdot m^{-3}$ Na_2SO_4 中でαおよびγ各相粒子上に生成する皮膜の厚さの解析結果を示す。図中には 0.5V(vs.SCE) で生成した不働態皮膜および 1.1V (vs. SCE) で生成した過不働態皮膜についての結果を示したが，いずれの電位においてもα相粒子上に生成する皮膜は，γ相粒子上に生成する皮膜より厚くなる傾向がある。この原因は，α；γ各相粒子間のNi含有量の差によるものと考えられる。また同じ相の粒子間にも膜厚の差があるのは，各粒子ごとに結晶方位が異なることなどの原因が考えられる。

Grain	γ-1	α-1	γ-2	α-2	γ-3	α-3
Cr (mass%)	21.0	25.3	20.8	25.2	20.9	25.1
Ni (mass%)	11.9	8.7	11.9	8.5	11.7	8.5

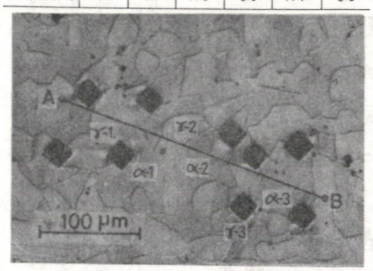


図2．22Cr-10Ni鋼の組織写真
$\alpha_1 \sim \alpha_3$：α相粒子
$\gamma_1 \sim \gamma_3$：γ相粒子

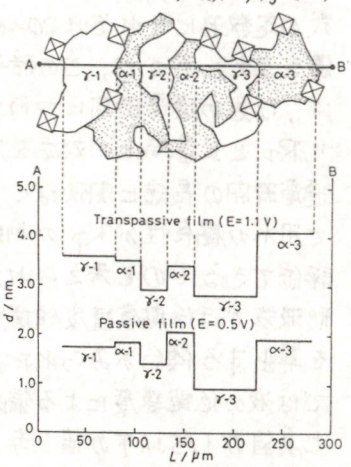


図3．α相粒子（$\alpha_1 \sim \alpha_2$）およびγ相粒子（$\gamma_1 \sim \gamma_3$）上に生成する皮膜の厚さ

S. Matsuda, K. Sugimoto

C 209

工業用水腐食性試験方法に関する研究（I）

化学技術研究所　○中内博二，大里一夫

目的：重量減法に基づくため迅速性を欠く現行JIS規格（K-0100）を補完して工業用水の腐食性を瞬時測定する方法を確立することを目的として，分極抵抗法などを腐食性測定に適用する際の問題点を検討する。

方法：回流腐食試験装置（液量100ℓ，50°C）を用い，稀NaCl溶液，人工工業用水（NaCl，$NaHCO_3$，$CaCl_2$，$MgSO_4$，Na_2SiO_3など約150ppmの塩を含む）のpH，電導度，流速を変え，あるいは腐食抑制剤（亜硝酸塩，ポリリン酸塩，クロム酸塩など）を添加して腐食性を調節した試料水中において，二，三の形状の測定プローブを用い軟鋼の腐食試験（100時間）を行った。矩形波法（0.01～30 Hz）及び直流法（通電時間，10秒～5分）で測定した分極抵抗（Rp）と重量減結果を比較し，種々の条件がRpの測定精度に及ぼす影響を検討した。

結果：稀NaCl溶液（0.2mS）のpHが6～8.5のとき，重量減結果では約1,000 mddの腐食速度であったが，pHが5に低下すると約2,000 mddに増大した。また電導度が0.2から0.8 mS/cmに増加すると腐食速度は約1.5倍に増大した。一方Rpの測定においては，試験開始後暫くは電位応答は比較的速やかで，1分以内の通電で△Eの定常値が得られた。しかし10時間程度経過後からは電位応答が緩やかとなり，通電時間によりRpの値に差が認められるようになった。腐食抑制剤の添加で腐食速度を100 mdd以下に低下させた場合も電位応答は緩やかで，△Eの定常値を得るためには1～5分の通電が必要であった。直流法で測定した1/Rpの経時変化の時間積分値と重量減の関係は図に示すように，3種の通電時間ごとにそれぞれ一つの直線で示された。この直線群はStern式の定数Bにそれぞれ20～62mVの範囲の値を与えたもので，この結果，この環境では，任意の通電時間について関係曲線によりRpと重量減との対応を定めておけば，通電時間の長短に関係なく，同程度の精度で用水の腐食性がRpの測定により迅速に評価できるものと考えられた。しかし，矩形波法では低腐食速度領域で過大な重量減を算出する傾向がみられた。またこの環境では液の低電導度による偏差を補正しないと真値の1/5以下の値を与えることがあり，液抵抗補正は必要であった。

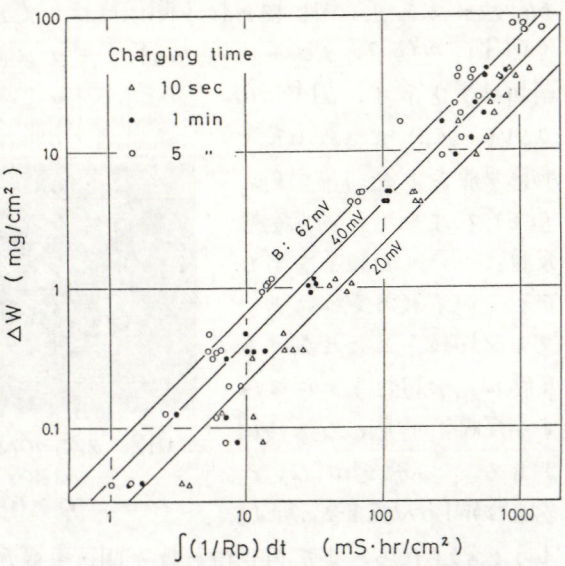


図1　1/Rpの積分値と重量減の関係

C 210

溶融ギ酸アンモニウム浴からのモリブデン被膜の生成

山梨大学工学部　　南鹿敏明・鈴木喬
昭和女子大学　　早川保昌

1) 我々は先に低融点溶融塩であるギ酸アンモニウムが酸化モリブデンを溶解することを報告した。今回は酸化モリブデンを溶解させた溶融ギ酸アンモニウム浴とそのモデル浴から、低温において電解により耐食性の優れた金属モリブデン被膜を得ることを目的として、電解条件と被膜の性質について検討した。

2) 2・1　溶解量の測定

デシケーター中で十分乾燥させたギ酸アンモニウムを120°C、4時間加熱し、溶融した浴(A)、その分解生成物であるホルムアミド浴(B)、(A)のモデル系であるホルムアミド+ギ酸アンモニウム浴(C)に対する酸化モリブデンと比較のためにモリブデン酸ナトリウム(Na_2MoO_4)とモリブデン酸アンモニウム($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$)の溶解量をキレート滴定で求めた。また浴中のモリブデンの溶存状態を吸収スペクトルの測定から調べた。

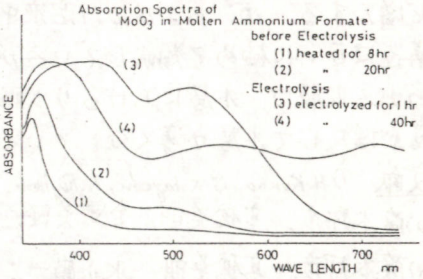
2・2　電解実験

白金板を対極として、50°C, 60°Cの酸化モリブデンを溶解した浴において電解条件を変えてモリブデンを銅板上に電析させた。銅板はエメリペーパー1200番で研磨し、脱脂後、片面(2×2 cm)を残して絶縁塗料で被覆した。また銅板は実験の直前に酸洗いして用いた。

得られたモリブデン被膜の電析状態をSEM、X線回析、EPMA、ESCA等によって調べた。さらにポテンショオスタットを用いてNaCl水溶液中での分極挙動を調べた。電析前後の浴の吸収スペクトルの変化を自記分光々度計で測定した。

3) 3・1　20°C、4時間加熱した浴に対する酸化モリブデンの溶解度は(B)浴>(C)浴>(A)浴の順に減少した。また同一浴における溶解度は$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ > Na_2MoO_4 > MoO_3 の順であった。この時(A)浴の吸収スペクトルの測定から280 nmと480 nm付近に吸収ピークを持つMo(III)が認められた。他の浴においてはMo(V)の吸収スペクトルが得られた。

3・2　モリブデンの金属被膜は(A)浴において、浴濃度(Mo濃度)2g/100ml, 浴温40~60°C, 電流密度20~70A/dm², 極間距離4~6 cmの電解条件で、従来のものより長時間の加熱溶融あるいは電解によって再現性の良い電析が可能となった。加熱により浴の色は無色透明→黄→橙→赤と変化し、この時の可視吸収スペクトルの変化を図に示す。他の(B)浴(C)浴と加熱が不十分な場合には黒色の電析物のみで、しばらく通電して浴が赤色を呈さなければ光沢のある金属被膜は得られない。被膜が再現性よく得られる浴の色は暗緑色で、Mo(III)の存在が認められた。銅板の一部が溶解していたが、電析面は厚さ10μm位の金属モリブデンの緻密な被膜であった。しかしESCA等の結果からバルクのものとは多少異なる状態であることがわかった。NaCl水溶液中の電析被膜は銅とモリブデンの中間の分極挙動を示す。



C211

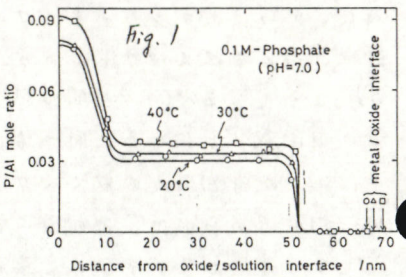
中性リン酸塩溶液中におけるAlのアノード酸化皮膜の生成挙動に対する溶液濃度および温度の影響

北海道大学工学部　°高橋英明，広瀬剛　永山政一

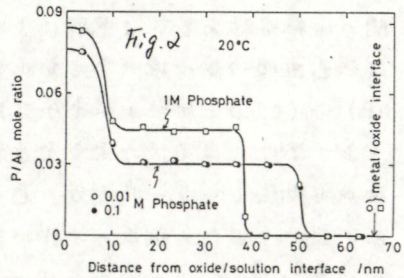
目的　我々は従来の研究において，中性リン酸塩溶液中で生成したAlのアノード酸化皮膜に含まれるリン酸イオンの分布を測定し，皮膜はリン酸イオンを含む外層とリン酸イオンを含まない内層からなることを見出した[1]。またこの皮膜の化学構造に対するアノード酸化のさいの電位，電流密度および溶液pHの影響について調べ，報告した[2,3]。

本研究においては，皮膜内のリン酸イオンの分布が，アノード酸化のさいの溶液濃度および温度によってどのように変化するかを調べ，皮膜生成機構に検討を加えた。

実験　試料：99.99%Al板を電解研磨後，試料表面の薄い皮膜をH_3PO_4/CrO_3溶液中で溶解除去した。アノード酸化：10^{-2}, 10^{-1}, 1.0M-$H_3PO_4/(NH_4)_3PO_4$ 溶液(pH=7.0, 20, 30および40°C)中，i_a=1.0mA/cm^2 を与えてアノード電位が50.0V(vs.SCE)に到達するまで行なった。アノード酸化後，通過電気量から全酸化Al量W_aを，オキシン塩抽出法により溶出Alイオン量W_dを求めた。皮膜中に含まれる全Al量W^0_{ox}は$(W_a - W_d)$で得られる。　皮膜の化学溶解：皮膜化成試料を2M-H_2SO_4溶液(60°C)中に浸漬して皮膜の化学溶解を行ない，皮膜の電気容量(C_f)および溶出リン酸イオン量(W_p)の時間t_dによる変化を追跡するとともに，皮膜構造の変化を電顕観察した。　リン酸イオンの分布の決定：皮膜の化学溶解のさい，皮膜は外表面から溶解して均一に薄くなるが，$1/C_f$は皮膜厚δに比例するので，$1/C_f$ vs. t_dからδ vs. t_dの関係が得られる。そこでδ vs. t_dとW_p vs. t_d曲線とを比較することにより$(\Delta W_p/\Delta\delta)$ vs. δ曲線が得られ，また皮膜内にAlイオンが均一に存在すると仮定すると$(\Delta W_p/\Delta W_{ox})$ vs. δ曲線すなわちリン酸イオン濃度の皮膜の深さ方向における分布が求められる。



結果　図1は0.1M-リン酸塩溶液中，種々の温度で得られた皮膜におけるリン酸イオンの分布を示している。皮膜はいずれの場合にもリン酸イオンの比較的多い最外層，定常値を示す外層およびリン酸イオンを含まない内層からなることがわかる。外層の厚さは温度に依存しないが，内層の厚さおよび外層におけるリン酸イオン濃度は，温度が高いほど増大する。10^{-2}および10^{-1}M溶液中で生成する皮膜の化学構造は互いに極めて類似しているが，1.0M溶液において得られる皮膜は，外層におけるリン酸イオン濃度が高く，内層が増大して外層が薄くなっていることがわかる(図2)。



文献　1) H. Konno, S. Kobayashi, K. Fujimoto, H. Takahashi & M. Nagayama: Proc. of Interfinish 80. 28p. 1980 Kyoto
2) 藤本邦彦，高橋英明，金野英隆，永山政一：才61回金属表面技術協会講演会要旨集54p.
3) 藤本邦彦，高橋英明，永山政一：才63回金属表面技術協会講演会要旨集 94p

C212

Alのアノード酸化時に生じる封入電解質アニオンの変質挙動
―マロン酸皮膜について―

東京都立大学工学部　°山本裕三，増田健一，馬場宣良

1）目的　Alのアノード酸化皮膜内には通常数％～十数％の電解質アニオンが封入されている[1]。この封入アニオンは皮膜の物理的・化学的特性に大きな影響を与えるため封入アニオンの挙動を知ることは重要であるが，その詳細は不明な点が多い。演者らは前報で[2)3)]シュウ酸・マロン酸などの有機酸水溶液でのアノード酸化皮膜の場合，封入された有機酸アニオンは電解中，炭素化初期類似の変質をうけていることを指摘した。本報では，マロン酸化成皮膜について封入アニオンを高速液体クロマトグラフィーにより実際に抽出分離し，その変質挙動を検討した。

2）実験　電解研摩した99.99％Al板を用い，0.5Mマロン酸水溶液中にて電流密度15 mA/cm²，浴温25°Cで2時間(50μm)アノード酸化した。皮膜はく離後，5％酢酸水溶液に皮膜を溶解し，濃縮操作をへて高速液体クロマトグラフィー(日立638型，日立カスタムイオン交換樹脂，0.5％リン酸緩衝溶媒)にて封入アニオンを抽出分離し，UV・けい光スペクトルおよびMSスペクトルにより検討した。

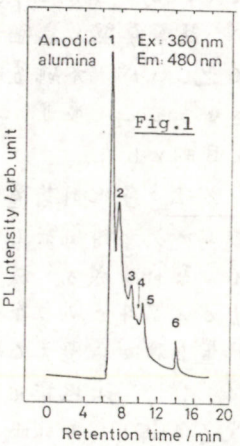


Fig.1

3）結果　得られた酸化皮膜は茶褐色の自然発色を呈し，また黄緑色のフォトルミネッセンス(PL)を示す。これらの特性は封入された有機酸アニオンに起因することが知られている[3)]。図1にPLをモニターとした場合の分離例を示す。皮膜中のPL成分は6成分に分離している。各分離成分のUVスペクトルを図2に示す。これよりPL成分は①②③と④⑤⑥の二種類に大別される。前者は230～250 nmに極大吸収(λmax)を有し，350 nm付近にショルダーをもち可視部に裾を引くスペクトルを示す。よって発色成分は①②③の成分によることがわかる。後者は200～205 nmにλmaxをもち，可視部には吸収をもたない。各分離成分の分子量を知るため，分離液を濃縮後MSスペクトルを測定した。400°C加熱下においても分離成分のものと考えられる親ピークは検出されず，封入アニオンは気化しがたい物質に変化しているものと考えられる。現在分離物の同定には成功していない。以上封入されたマロン酸イオンは上述の電解条件下で少なくとも6種類の化学状態に転換されることが明らかとなった。

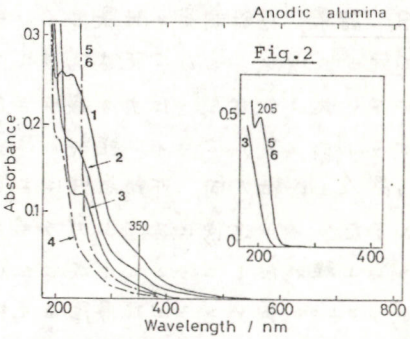


Fig.2

References
1) J.W.Diggle, J.C.Downie & G.W.Goulding
Chem.Rev., 69, 365(1969)
2) Y.Yamamoto, N.Baba & S.Tajima
Nature, 289, 572(1981)
3) 山本，馬場，田島，日化・7月号(1982)印刷予定

(謝辞) 高速液体クロマト測定にご協力いただいた(株)日製産業に感謝する。

C213

低圧高周波窒素プラズマ中におけるシリコンの窒化挙動

東京大学工学部　高田　亮　吉田豊信
明石和夫

1. 目的. シリコンウエハ表面に窒化ケイ素膜を成長させる方法としては、SiH_4 と NH_3 を用いるプラズマ CVD が、通常の CVD よりも低温で窒化膜の堆積反応を進行させることができる点ですぐれているが、膜の特性や界面状態はかならずしも良好ではない。直接熱窒化では過去のほとんどの実験で、不純物として酸素を含む厚さ 10 nm 以下の極薄膜しか得られていない。しかしそれでも絶縁破壊電圧などの特性は、酸化膜に比肩しうるといわれている。Ion Implantation 法では、純度の高い 100 nm 程度の窒化膜が得られているが、超高真空と高価な装置が必要である。プラズマ窒化法に関する過去の実験例はきわめて乏しいが、本研究は谷口ら[1]の手法を発展させ化学量論的組成に近い窒化ケイ素膜を成長させること、並びに探針法によるプラズマ診断結果と対応させて窒化の機構を探ることを目的とした。

2. 方法. 窒化用装置は、ガス供給・精製（脱水、脱酸）系、石英反応管（内径 0.035m、長さ 1m）、排気系（油回転ポンプ）、トラップ、高周波電源（13.56 MHz）、LC 結合器、コイル系から成る。放電気体には純窒素および窒素－ヘリウムを用い、圧力 ～10^2 Pa、入力 0～740W の条件で高周波誘導放電を発生させシリコンウエハ（0.01×0.02～0.025 m）の位置を種々に変えて窒化を行なった。このウエハには P 型と N 型、面指数が（100）と（111）、比抵抗 0.5～16 Ω·cm のものを用いた。膜の組成や構造は、オージェ電子分光（AES）、赤外吸光、エリプソメトリー、X 線回折により評価し、C－V 特性、耐酸化性も検討した。

3. 結果. 探針測定の結果コイル端部直下の反応管内部では半径方向に大きな浮動電位の勾配が出現し、この勾配はプラズマの高周波電場の強度を反映していると考えられ、管壁に向い大きくなる。圧力の減少または高周波入力の増加は電場を大きくする。電子温度（5～15 eV）はコイル端部の位置で、やはり管壁に向って高くなり、電子密度は 10^{15}～10^{16} /m³ で軸方向、作動条件によらずほぼ一定で、管壁に向い抛物線的に減少する。このようなコイル近傍におけるプラズマの不均一性が窒化に影響してくる。コイル端から 0.02 m 以上離れたところでは生成した膜の厚さは 10 nm 以下で薄いが均一である。この距離が 0.02 m のところでは膜厚は半径方向にほぼ均一で、試料を反応管中心軸に垂直に置くことにより、均一な 10～100 nm の膜が成長する。さらにコイル端に近い位置では、数時間で 1 μm 近い厚膜が得られるが、不均一である。AES の半定量化法によれば、膜の組成は $Si_{0.4}N_{0.5}O_{0.1}$ に相当し、深さ方向に一定である。赤外吸光の結果、Si－N の Streching, Bending に相当する 840 cm⁻¹, 480 cm⁻¹ 付近に幅広のピークが検出された。エリプソメータで測定した膜の屈折率は 2.0～2.3、X 線回折ではシリコン以外の回折線は認められなかった。10 nm 以下の膜でも乾燥 O_2, 1000°C, 2 時間の酸化処理に十分な耐性を示した。

4. 文献　1) 谷口, 明石：電気化学協会秋季大会講演要旨集（1980）. A108.

C 214

プラズマアーク炉による MoS_2 の熱分解に関する基礎的研究

東北大学選鉱製錬研究所　三村耕司
南條道夫

1．目的：　MoS_2 を高温減圧下で直接熱分解し、金属Moを製造する試みは幾つか報告されている。今回は輝水鉛精鉱(molybdenite)の熱分解反応 [$MoS_2(l) \rightarrow Mo + S_2(g)$, or $2/3\ Mo_2S_3(l) \rightarrow 4/3\ Mo + S_2(g)$] をArプラズマアークの高温下で行い、塊状の金属Moを得ると共に、さらに一連の操作として、Ar-H_2プラズマアーク下にて再度加熱溶融処理を行い、高温での水素による脱硫、脱酸等の効果により、純Mo生成の可能性を検討した。

2．方法：　Fig.1 に本実験の工程図を示す。先ず輝水鉛精鉱(MoS_2:92.3%, SiO_2:5%) 10 g をブリケットとし、焼成後プラズマアーク炉に装入し、下記の2段階の反応に供した。

第1段階では、Arプラズマアーク下でブリケットを2200～2500℃に加熱・溶融し、熱分解反応によりMo生成物を得た。第2段階では、第1段階で得られた生成物を、Ar-H_2 (0, 10, 20%) プラズマアーク下、2700～3000℃にて再度加熱溶融し、ボタン状のMo生成物を得た。各条件で得られた生成物については化学分析，X線回折および硬度測定等を行った。

3．結果：　MoS_2 の熱分解反応は、本実験で用いた高温下では平衡論的見地から、より迅速に反応が進行すると期待される。事実、第1段階でブリケットを加熱・融体化、と同時に熱分解により生成するS蒸気が融体表面から気泡として連続的に放出され、8分を過ぎる頃にはその気泡の発生も見られなくなった。なお、反応初期の生成物にはMo, Mo_2S_3 と共に Mo_3S_4 の存在もX線回折により確認された。また原料に多く含まれる SiO_2 の一部は、反応初期にガラス質粒状の形で生成物上に凝集し、容易に除去された。反応時間10分で得られた生成物の分析値を、Table 1, Run 1 に示すが、すでに99%Mo程度に達している。

次に、第2段階を経て得られた生成物の分析値をTable 1, Run 2 に示すが、S, C, O, N の値は各々 50ppm 以下にまで低減した。また、作動ガスの水素量を増すことで、脱硫，脱酸速度の増加も認められた。この第2段階での反応を幾つか推定すれば、$S(in\ Mo) + H_2 \rightarrow H_2S\uparrow$，$O(in\ Mo) + H_2 \rightarrow H_2O\uparrow$，および $C(in\ Mo) + O(in\ Mo) \rightarrow CO\uparrow$，等が考えられ、さらに原子状に解離した水素の寄与も考えられる。

以上、小規模実験ではあるが、輝水鉛精鉱から直接、金属Moが得られ、そのMoの収率は94%以上であった。

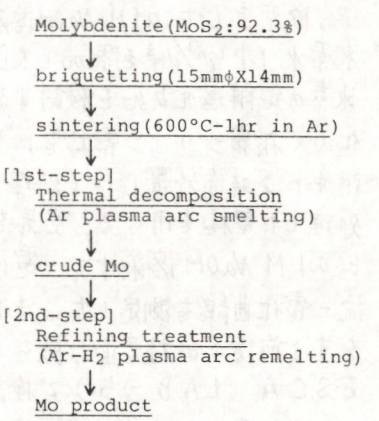


Fig.1　Flow sheet of the process

Table 1　Typical analyses of impurities in Mo-product

sample No.	1st-step (Ar) time	2nd-step (Ar-10%H_2) time	weight loss (%)	element (mass%)								
				S	O	C	N	Si	Al	Fe	Cu	Zn
Run 1	10 min.		43～45	<1.0	0.1～0.2	0.05～0.10	≤0.025	—	—	≤0.05	<0.001	<0.002
Run 2	10 min.	10 min.	44～47	<0.002	0.002～0.005	0.003～0.004	0.002～0.004	<0.005	<0.004	≤0.01	<0.0005	<0.002

C215

二酸化スズ被覆シリコン電極の表面状態と，酸素の電解還元反応の関係

信州大学 工学部　武井たつ子
フロリダ大学化学科　H.A. Laitinen

1　目的　アルカリ溶液中の酸素の電解還元反応は，二酸化スズ被覆シリコン電極上で2電子還元反応であった。また，アルカリ溶液に添加された過酸化水素，および，アルカリ溶液中の酸素が電解還元されて生成する過酸化水素は二酸化スズ被覆シリコン電極の表面で接触的に自己分解して酸素を供給することが明らかになった。しかし，過酸化水素が酸素を供給するさいに，電極表面の二酸化スズは何の影響も受けなかったのであろうか。そして，二酸化スズ被覆シリコン電極で測定した電流－電位曲線に現われた酸素還元電流のピークが，白金電極の場合に比べてブロードであったのはなぜだったのであろうか。これらの疑問を解明することにより，アルカリ溶液中の二酸化スズ被覆シリコン電極表面で起こる酸素の電解還元反応の機構を一層明確にすることを目的とした。

2　方法　二酸化スズ被覆シリコン電極を3%の過酸化水素水（0.5 cm^3）を添加した 0.1M NaOH 溶液（10 cm^3）中で浸漬処理（A，B）した。処理Aは，電極を溶液中に室温で60時間浸漬した。処理Bは，電極を約90℃に保った溶液中で1時間，ついで室温に保って12時間浸漬した。また，脱空気した 0.1M NaOH溶液に30%の過酸化水素水 1.1 cm^3/dm^3 を添加した溶液中で，過酸化水素の電解還元反応を検討するのに用いた二酸化スズ被覆シリコン電極を，そのままその測定液中に2時間放置した（処理C）。このように処理した電極を用いて，空気を飽和または除いた 0.1M NaOH溶液中で，電位走査法により電流－電位曲線を測定した。また，これらの処理をする前後の電極表面状態をESCA（ULVAC社 ESCA LAB－5）で検討した。

3　結果　処理（A,B,C）により電極表面は Sn^{2+} が増加し，Sn^{4+} が減少した（図1，図2）。過酸化水素は自己分解するさいに電極表面を還元し，電極表面では $Sn^{4+} \rightleftarrows Sn^{3+} \rightleftarrows Sn^{2+}$ の平衡関係が成立っていると推定される。酸素還元電位より負な電位にすると，電極自身が還元された。

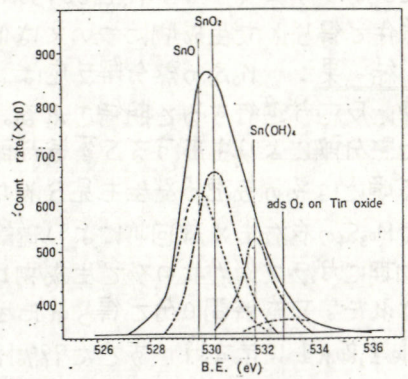


図1　O1s XPS スペクトル（処理前）

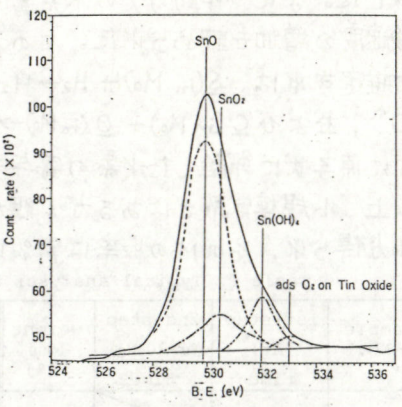


図2　O1s XPS スペクトル（A処理後）

C216

鉄を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極の表面状態と，酸素の電解還元反応の関係

信州大学 工学部　武井たつ子
フロリダ大学化学科　H. A. Laitinen

1 目的　アルカリ溶液中の酸素の電解還元反応は，二酸化スズ被覆シリコン電極上で2電子還元反応であったが，この電極に鉄を被覆するとその被覆量によって酸素還元反応の電子数が影響を受けた。この原因を電極表面状態の変化によるのであろうと推定したが，本研究ではこの点を解明するとともに，酸素の電解還元反応をより正確に理解することを目的とした。

2 方法　アルカリ溶液中の酸素および過酸化水素の電解還元に使用したまたは使用前の，鉄を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極の表面をESCAで検討した。また，その使用前後の電極を用いて，脱空気したアルカリ溶液中で電流－電位曲線を測定した。

3 結果　二酸化スズ被覆シリコン電極に多量の鉄を被覆すると，その鉄は主に Fe^{3+} の状態で存在している（図1）。しかし，この電極をアルカリ溶液中で酸素および過酸化水素の電解還元に使用後は，Fe^{2+} の状態で存在する鉄が増加しており（図2），Fe^{0} も観察された（図3）。したがって，この電極表面には，$Sn^{4+} \rightleftarrows Sn^{3+} \rightleftarrows Sn^{2+}$，$Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Sn^{3+}$，および $Fe^{2+} + Sn^{2+} \rightleftarrows Fe^{0} + Sn^{4+}$ の平衡関係が存在する部分があるものと推定される。二酸化スズ被覆シリコン電極上で酸素が還元される電位よりも貴な電位で電極表面の Sn^{3+} は Sn^{2+} に還元され，さらに貴な電位で電極表面の Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元された。

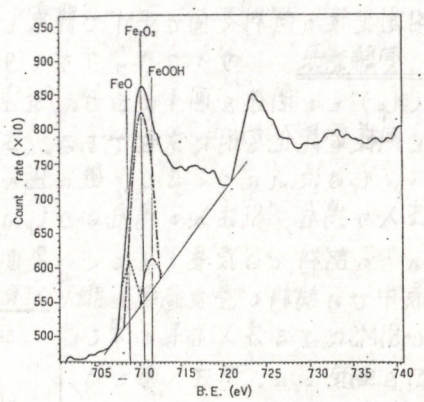


図1 Fe 2p3/2 XPSスペクトル（使用前）

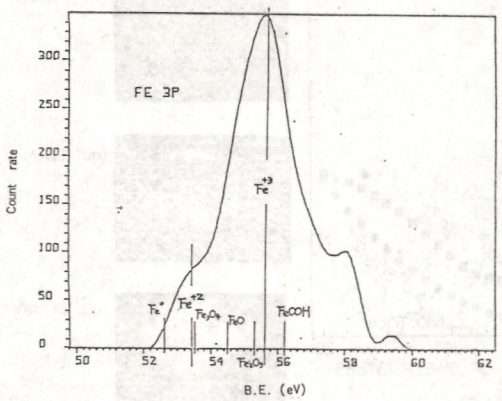


図3 Fe 3p XPSスペクトル（使用後）

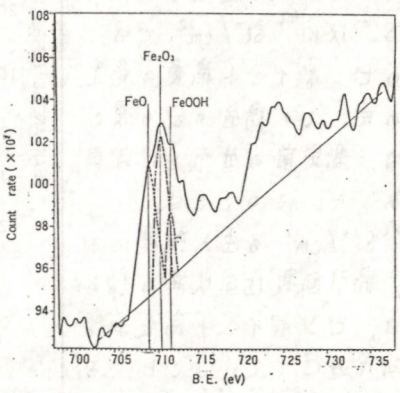


図2 Fe 2p3/2 XPSスペクトル（使用後）

C217

鉄電極の電気化学的性質に及ぼすイオン注入の効果(III)
—— Ti^+, Si^+ 注入効果の検討 ——

岡部 芳雄・高橋 勝緒・岩木 正哉
（埼玉工業大学）　（理化学研究所）

1. はじめに　これまで，私達はCrを中心にNi, Cu, Zn, O等を純鉄中へイオン注入し，鉄表層の電気化学的性質に寄与する注入効果を，弱酸性電解質溶液中で検討してきた。今回SiやTiを注入した鉄の電気化学的性質を調べ，また，電気化学的測定後，試料表面の浸食過程をSEMおよびSIMSにより測定したので報告する。

2. 実験　純度99.9%の純鉄に，^{28}Siおよび^{48}Tiを150 keVのイオンエネルギで室温注入し，試料を作製した。イオンビーム電流密度はSi^+で約0.2 $\mu A/cm^2$, Ti^+は約1 $\mu A/cm^2$であった。電解質溶液として0.5 M酢酸緩衝溶液を用い，注入試料のサイクリックボルタモグラムを測定した。このボルタモグラムにおける鉄のアノード溶解電流に着目し，掃引回数とピークアノード電流との関係から，注入試料の電気化学的性質を評価した。電気化学的測定後の試料表面をSEMで観察し，SIMSにより注入元素の深さ分布を調べた。

3. 実験結果　サイクリックボルタモグラムから得られた掃引回数とピークアノード電流(i_p)との関係を図1に示す。Si注入において，低注入量（1×10^{16} ions/cm^2以下）では，鉄と同様電気化学的に活性である。注入量が増加し，1×10^{17} ions/cm^2では，掃引初期において，i_pは流れにくくなり，鉄に比べi_pの値は約1桁小さく，電気化学的不活性を示した。Ti注入の場合，Si注入の場合よりi_pはさらに小さく，著しく不活性であることが分った。これらの試料では浸食されにくい表面が形成されていると思われる。測定に用いた電解質溶液中での試料の浸食過程を調べるため，電気化学的測定後，試料のSEM観察（図2参照）およびSIMSによる注入元素の深さ分布を測定した。低注入量では，全面に渡り均一な孔食腐食を受けている。黒く写っている部分が深くまで腐食が進行した痕跡である。1×10^{17} Si^+/cm^2では，少数のピンポイント腐食の発生を認めた。この場合のSiの深さ分布は，測定前の分布とほぼ同じであった。このことは，1×10^{17} Si^+/cm^2の注入試料において，掃引回数15回以降のi_pの増加は，ピンポイント腐食が深さ方向に進行していること，およびピンポイントの発生に対応していると思われる。

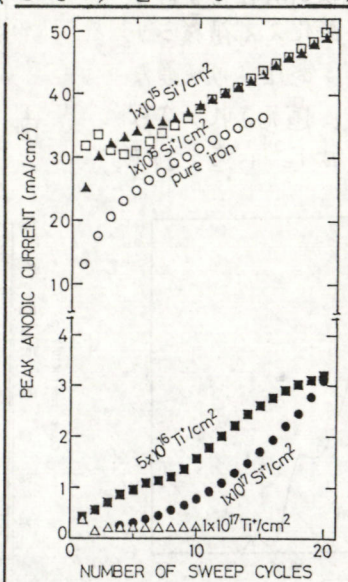


図1. 注入試料のピークアノード電流-掃引回数特性

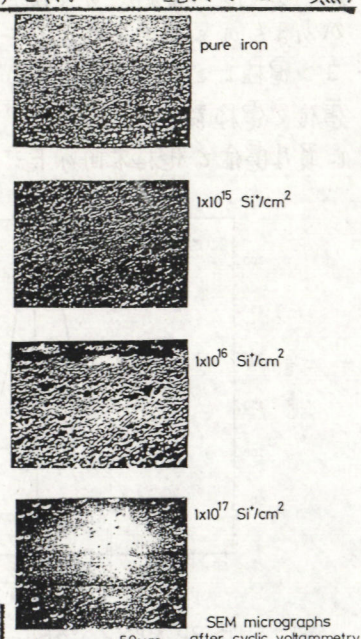


図2. SEM写真

C218

真空熱処理によるタンタルアノード酸化皮膜の組成変化と電極活性

北海道大学工学部
°佐近正，瀬尾眞浩，佐藤教男

目的　タンタルのアノード酸化皮膜は絶縁体的性質を有するが、真空熱処理により酸素欠陥が生成し、n型半導体的性質を示すようになると予想される。本研究では、真空熱処理による皮膜の組成および電極活性の変化を調べた。

方法　タンタルを、0.1 M硝酸水溶液中において60 Vまで定電流（2 A·m^{-2}）アノード酸化した後、773Kあるいは723K、7×10^{-3} Paで5h真空熱処理した。真空熱処理された皮膜を、0.1 Mフェリシアン／0.1 Mフェロシアン化カリウムを含むpH 8.42のホウ酸塩緩衝溶液中において、定電位で1h再アノード酸化した。その後、再アノード酸化皮膜上での酸化還元電流を動電位法により測定した。また、pH 8.42のホウ酸塩緩衝溶液中において真空熱処理皮膜を1h再アノード酸化した後、交流インピーダンス法により皮膜電気容量の電極電位依存性を測定した。皮膜深さ方向の組成分析にはAuger電子分光法を、皮膜最表面の状態分析にはX線電子分光法を使用した。

結果　フェロシアン／フェリシアンイオンを含む水溶液中において、773Kで真空熱処理した皮膜電極を分極した結果を図1に示す。アノード酸化皮膜では酸化還元電流が流れず、皮膜は絶縁体であることがわかった。773Kの真空熱処理皮膜では、白金に比較して交換電流密度は2オーダー以上小さいが、酸化還元電流が観察され、皮膜が絶縁体的性質から半導体的性質に変化していることがわかった。酸化還元電流は、再アノード酸化電位ϕ_{Re}の上昇にともない減少する。これは、真空熱処理皮膜の最外層が再アノード酸化により、酸素欠陥（ドナー）密度の小さな層へ変質するためと考えられる。一方、723Kの真空熱処理皮膜では、773Kの真空熱処理皮膜に比較して酸化還元電流が約3オーダー小さくなる（図2）。真空熱処理皮膜の電気容量は再アノード酸化電位の上昇にともない減少する。また、皮膜電気容量のSchottky-Mott plotは2つの直線部分から成る。このことは、皮膜がドナー密度の異なる2層構造をとることを示唆する。そこで、皮膜がドナー密度の異なる2層構造をとるものと仮定し、電気容量のSchottky-Mott plotから表面再アノード酸化層の厚さとドナー密度および下地半導体層のドナー密度を求めた。さらに皮膜内の電位分布を算出し、図1および図2の分極挙動の説明を試みた。

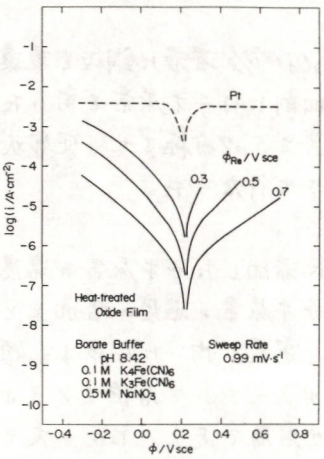


図1　真空熱処理(773K)皮膜の電極活性

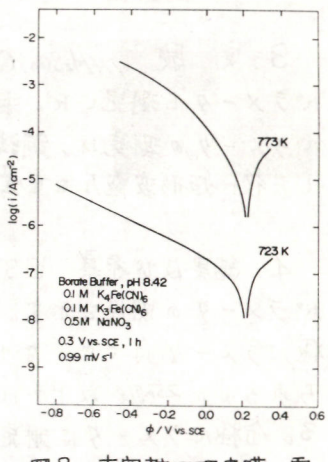


図2　真空熱処理皮膜の電極活性に対する熱処理温度の効果

C219

定電位矩形波分極法による分極パラメータのモニタリングの提案

横浜国立大学 工学部　　朝倉祝治　○遠藤一彦

1. 緒言　電気メッキやカソード防食を行なう際には電流の分布が問題となる。特に電気メッキでは，電流効率が電流密度に依存しない条件下では，均一電着性は電流の分布により決定される。本研究は，電流の分布に影響を与える分極パラメータを求めることにより，電流分布の状態を評価することを目的とした。

2. 理論　定電位分極されている電極の等価回路を図1に示す。R_Sは液抵抗，Cは二重層容量である。定常状態にある系に図2上図に示す矩形波電圧を重畳すると，系に流れる電流は図2の下図のようになる。今，

$$R_c = \left(\partial\eta_s / \partial I\right)_{I=I_0} \qquad (1)$$

とおくと，図2に示された記号を用いて

$$R_S = \frac{2e_{pp}}{i_{pp} + i_{ss}} \qquad (2)$$

$$R_c = \left(\frac{e_{pp}}{i_{ss}}\right)\frac{i_{pp} - i_{ss}}{i_{pp} + i_{ss}} \qquad (3)$$

で与えられる。従って分極パラメータJは

$$J = \kappa\frac{\partial\eta_s}{\partial i} = J_0\frac{R_c}{R_S} = J_0\left(\frac{i_{pp}}{i_{ss}} - 1\right) \qquad (4)$$

となり，応答電流のピーク・ピーク値と定常値から容易に求められる。ただしκは導電率，J_0は電極の形状により定まる定数で，矩形電解槽においては電極間距離lとなる。

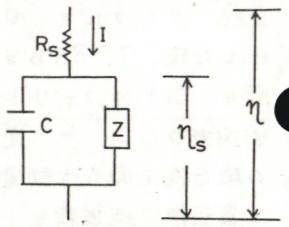


Fig.1 An Electrical Equivalent of Electrode

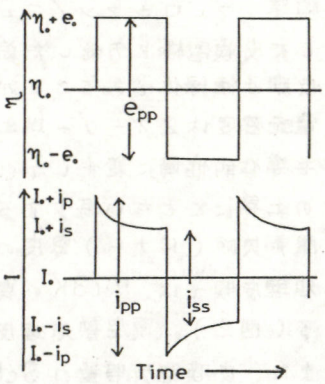


Fig.2 Applied Square Wave Potential and Responding Current Perturbations

3. 実験　1N H_2SO_4, $CuSO_4$ 187g/l 溶液に銅板を浸漬し分極パラメータを測定した。添加剤にはチオ尿素を用いた。分極パラメータの測定は，銅試片を5mV分極させ，定常状態に達した後に矩形波電圧を重畳させ行なった。

4. 結果及び考察　図3に添加したチオ尿素の濃度と分極パラメータの関係を示す。チオ尿素の濃度の増加とともに分極パラメータは大きくなり，電流が均一に分布する傾向が見られるが，25mg/l 以上ではかえって小さな値をとるようになる。分極パラメータは測定が容易であり，セルの大きさ形状に依存しないので，均一電着性の評価には有効と思われる。また任意のハーリングセルにおけるThrowing Powerに変換可能である。

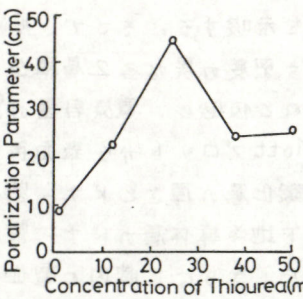


Fig.3 Variation of Polarization Parameter with Thiourea Concentration

C 220

亜鉛のハロゲン水溶液における電極反応
(I)吸着過程におよぼすアニオンの影響

関東学院大工,東北大工,°陣内健一郎,山下嗣人,外島忍

1．目的

亜鉛のハロゲン水溶液における電極反応は，主に$ZnCl_2$－NH_4Cl系について研究され，Epelboinらによるインピーダンス解析によれば，析出過程においてZn^+_{ads}，H_{ads}，及びZnA_{ads}(A:アニオン)の吸着過程を含む自己触媒段階が報告されている。[1] 一方，亜鉛の電極反応の速度論的パラメータは溶液中のアニオン種に著しく影響される。そこで本研究においては，アニオン種の吸着過程に注目し，$ZnCl_2$，$ZnBr_2$，及び$ZnSO_4$水溶液における電極反応を，これらアニオン種を含む支持電解質濃度をパラメータとしてインピーダンス軌跡と速度論的パラメータの相関関係より検討した。

2．実験方法

電解液として1 molkg^{-1} $ZnCl_2$，$ZnBr_2$，及び$ZnSO_4$＋x molkg^{-1}支持電解質を用いた。界面インピーダンス法は，作用極(99.999％Zn)を$\pm 3\times10^{-2}$V以内で定電位電解した後，p-p 1×10^{-2}Vの正弦波交流電圧を重畳し界面アドミッタンスを測定，インピーダンスに変換し，Cole-Cole plotより解析した。

3．結果

カソード析出過程における，支持電解質(S.E.)を含まないインピーダンス軌跡(A)と含む場合(B)，及び容量性半円の直径より求めた亜鉛の電荷移動抵抗Rcを図-1に示す。(A)において各アニオンの違いにより誘導性半円(吸着過程)，及びRcは異なる。これらの系にS.E.を用いてアニオン濃度を増加させると(B)，吸着過程が変化し，ハロゲン系ではRcがある濃度まで減少する。すなわち，この吸着過程及びRcの減少はハロゲンX⁻の界面濃度の変化によるものと推測し，吸着過程として次式を仮定した。

$$Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^+_{ads} \qquad Zn^+_{ads} + e \rightarrow Zn \quad \text{——(1)}$$

$$Zn^+_{ads} + X^-_{ads} \rightleftarrows (ZnX)_{ads} \quad \text{——(2)}$$

$$(ZnX_{ads}) + e \rightarrow Zn + X^-_{ads} \quad \text{——(3)}$$

S.E.濃度の増加はX^-_{ads}吸着濃度を変化させ，(2)と(3)式を促進し，結果として亜鉛の電荷移動反応($Zn^{2+}+2e \rightleftarrows Zn$)を促進(Rcの減少)するものと思われる。以上の結果より，アニオン種は電荷移動の吸着過程に影響を与え，これに基づく速度論的パラメータの変化が認められた。

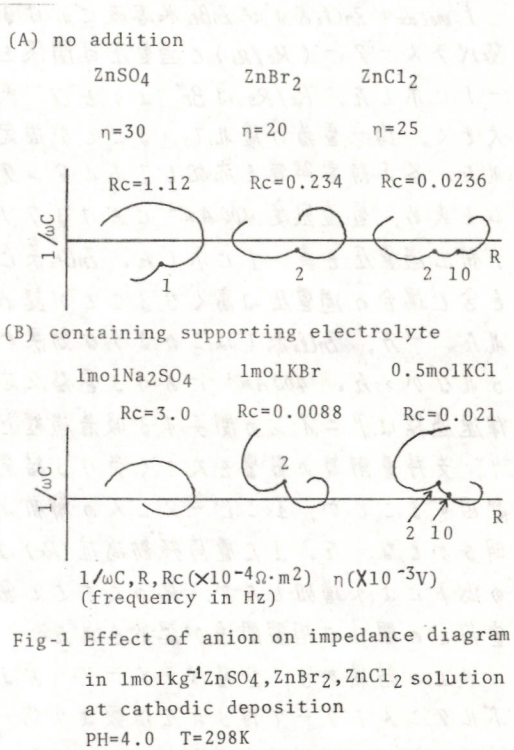


Fig-1 Effect of anion on impedance diagram in 1mol$kg^{-1}$$ZnSO_4$,$ZnBr_2$,$ZnCl_2$ solution at cathodic deposition
PH=4.0 T=298K

1) I.Epelboin,M.Ksouri and R.Wiart J.Electrochem.Soc 122(1975)1206

C221

亜鉛のハロゲン水溶液における電極反応-(II) 均一電着性の評価

関東学院大工，東北大工　°山下嗣人，陣内健一郎，外島　忍

1. 目　的

近年，電力貯蔵用新型電池のひとつとして，亜鉛-ハロゲン電池の開発が望まれている。この電池は工ネルギー密度の高い特徴をもっているが，充放電時に浴組成が変化するのでこれらの条件下における亜鉛の均一電着性を調査する必要がある。演者らは電極反応の解析に関する研究を実施しているが，この過程で得られる電荷移動および溶液抵抗より，均一電着性の評価を行なったので報告する。

2. 方　法

電解液は各種支持電解質（K^+, Na^+, NH_4^+, Cl^-, Br^-）を含む 0.5～3.0 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ および $ZnBr_2$ 水溶液（pH 1～4）で，温度は 298～323 K とした。電極は 99.999%電解亜鉛板または 99.99%圧延亜鉛板を用いた。位相検波法によって得られたインピーダンス軌跡を解析して電荷移動抵抗（R_c）および溶液抵抗（R_s）を求め，分極パラメーター（R_c/R_s）より，均一電着性を考察した。さらにボルタンメトリー法および電析結晶からも検討した。

3. 結　果

1 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ および $ZnBr_2$ 水溶液における分極パラメーター（R_c/R_s）と過電圧の関係を図-1に示した。R_c/R_s は Br^- よりも Cl^- 系で大きく，均一電着の優れていることが推定された。各支持電解質を添加してボルタングラムを求め，電流密度 400 A m^{-2} における カソード析出過電圧を表-1に示した。$ZnBr_2$ 系に Cl^- を含む場合の過電圧は高くなることが認められた。一方，$ZnCl_2$ 系ではこのような効果が得られなかった。400 A m^{-2} における電極反応の律速過程は アニオンの関与する吸着過程にあり，支持電解質の影響を大きく受ける結果に起因することが，インピーダンスの解析より明らかとなった。また電荷移動抵抗（R_c）は pH の低下により増加したが，R_c の大きさと密晶電析との間には相関関係が認められた。

以上の結果から，分極パラメーターおよびボルタンメトリーで得られた情報より均一電着性の評価が可能であった。

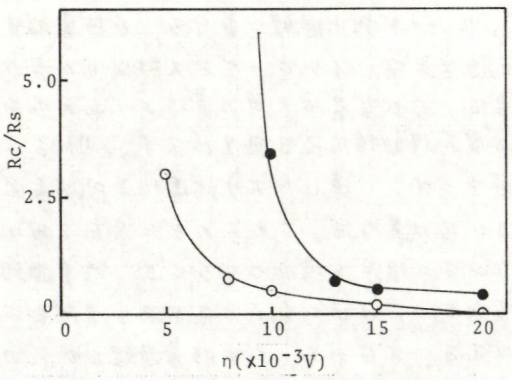


Fig-1 Rc/Rs-η in 1mol dm^{-3} $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ at cathodic deposition
PH=4.0　T=298 K
○: $ZnBr_2$　　●: $ZnCl_2$

Tab1-1 cathodic overvoltage of j=400Am^{-2} in cyclic voltammetry
η(x10^{-3}V), PH=2.5, T=298 K

	——	KCl	NaCl	NH_4Cl	KBr	NaBr
$ZnCl_2$	33.4	27.0	20.3	25.6	18.7	19.5
$ZnBr_2$	20.0	30.6	27.8	22.4	16.8	14.5

C 222

電気透析による化学銅めっき液の再生

日立製作所 生産技術研究所

菊池廣，中村健二，岡齊

1. 目的　化学銅めっきはめっき反応で液組成が変動し[1]，めっき液が短時間に劣化する。近年，本めっき液は数1000ℓの大規模に使用されるようになり，各種のめっき特性を安定化し，長期間，使用可能とするために，組成．濃度を定常状態に保つことが必須となった。そこで，めっき反応で副成し，液に蓄積するイオン Na^+, $HCOO^-$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} のみを液中から蓄積量に応じて排除する，電気透析を用いためっき液再生について検討した。

2. 方法　実験に用いた化学銅めっき液はEDTA(enta)をキレート剤とし，液中のイオン量は液体クロマトグラフで分析した。電気透析実験には旭硝子製 Du-Ob型（有効膜面積 2.09dm^2, 透析室9室）透析槽と同社製イオン交換膜CMV，AMVを用い，各イオンの選択透過係数を $HCOO^-$ を基準として求めた[2]。液再生の効果は，容量20ℓの連続めっき装置，液主成分濃度を自動管理する装置および上記電気透析装置を組合せた化学銅めっきシステムを用いて，めっき特性の追求より求めた。

3. 結果　化学銅めっき液には補給，生成，分解，吸収などにより，上記4種のイオンが蓄積する。それらの濃度増加は図1のようで，単位時間当りの蓄積モル比は $HCOO^-$: SO_4^{2-} : CO_3^{2-} = 1 : 0.3 : 0.07 となることが判った。そこで，アニオン交換膜として上記AMVにおける選択透過係数を求めた結果，$HCOO^-$: 1.00(基準)，SO_4^{2-} : 1.06，CO_3^{2-} : 0.48 に対し Cu(II)enta^{2-} : 0.08 となり，必須成分 Cu(II) enta^{2-} より各種蓄積イオンの透析が優先することを見出し，電気透析による液再生の可能性を得た。上記の化学銅めっきシステムを用いて再生実験を試みた。液再生では図2に示すごとく蓄積イオンが排除できることを確認した。次いで，システムを連続稼動した結果，液再生しないと約60hで各種めっき特性が低下するのに対し，500h以上安定しためっき特性が得られた。さらに，本実験の結果，実用システムにおける化学銅めっきの物質収支を明らかにした。

1) J.A. Debrita, IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol., No3, 384 (1980)

2) 田中良修，電気化学，42 (11)，572 (1974)

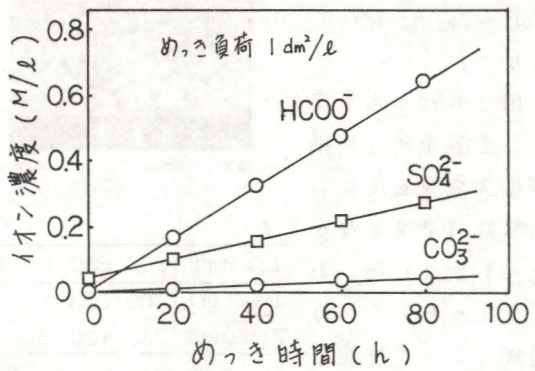


図1 めっき中のイオン濃度の変化

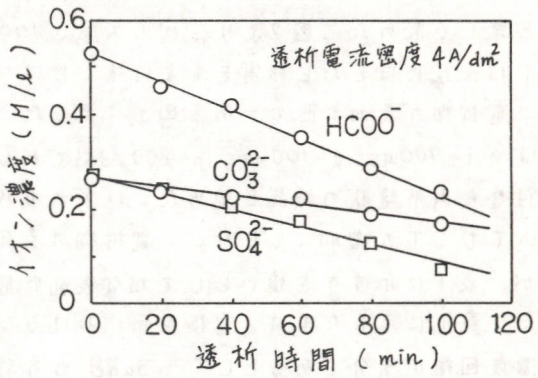


図2. 電気透析におけるイオン濃度の変化

C223

定電流パルス法によるジンケート浴からの亜鉛電析

九州工業大学 °津留 豊，松永守央，細川邦典

1) 目的

パルス長さ数十μS～数百μS程度の高電流密度（200～3000 Adm^{-2}）パルスを用い、パルスパラメータ（パルス長さ(T)，周期(θ)，パルス電流密度(i_p)）の電流効率および、電析物の表面形態におよぼす影響について調べる。

2) 実験方法

電解液には、低濃度ジンケート浴（0.12M ZnO + 2.5M NaOH）を、窒素ガスにより脱酸素して用いた。試験極には、市販の純度99.9%の亜鉛板を、20%硫酸浴中において電解研摩したものを用い、対極は、試験極に比較して100倍以上の表面積をもつ亜鉛板とした。パルス電源には、8Ωの純抵抗負荷において、30Aまでの立上り時間が1μS以内のものを用いた。電析物の表面形態の観察は、走査型電子顕微鏡によった。

3) 結果

パルスパラメータ（T，θ，i_p）は電流効率および、電析表面形態に大きな影響をおよぼした。ここでは、T，i_pの電流効率および、電析物の表面形態におよぼす影響について紹介する。図·1は、i_p= 200，500，1000 Adm^{-2}の各々について、電流効率におよぼすTの影響を示した。いずれの電流密度においても、Tの増加にともない電流効率は減少した。また、i_pの大きい場合ほど、電流効率の減少は著しいものとなった。図·1の結果をもとに、亜鉛電析の部分電流密度(i_{Zn})とTの関係としてまとめ図·2に示した。ただし、i_{Zn}は、パルス平均電流密度に電流効率を乗じて求めた。図·2より、パルス長さ100μS～1mSにおいて、Tは、i_{Zn}にほとんど影響をおよぼすことはなかった。

電析物の表面形態の一例を図·3に示した。図·3のパルス条件は、T= 700μS，θ= 100mS，i_p= 200 Adm^2である。亜鉛電析に特徴的な六角平盤状の結晶を認めた。いずれのパルス電流密度においても、Tの増加にともない、電析物の表面形態は平滑となるが、表·1に示すTを境いとして粗な表面形態へと変化した。また、表·1に示したTは、電極表面におけるジンケートイオンの濃度回復が十分であるとして、Sandの方程式によって計算した遷移時間(τ)に近いものとなった。

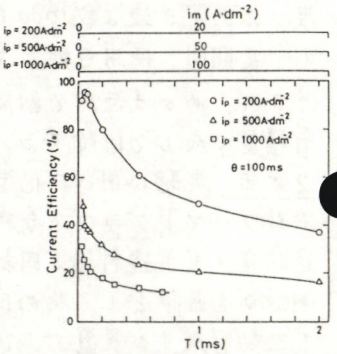


図 1. 電流効率に及ぼすパルス電流密度とパルス長さの影響

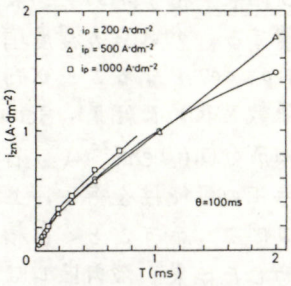


図 2. 亜鉛電析の部分電流密度のパルス長さ依存性

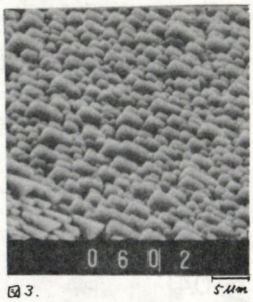


図 3.

表·1

i_p(A·dm²)	200	500	1000
Texp.(μs)	700	200	–
τcal.(μs)	780	120	30

ただし，θ = 100 ms

C 224

光沢亜鉛めっきにおけるフルフラールの分解

東京都立大学工学部 °金沢幸雄 森崎重七 馬場宣良

1. 目的

フルフラールを硫酸亜鉛めっき浴に添加することにより良好な光沢を得ることができる。しかし、フルフラールは電解中に分解又は変質し、その光沢能を比較的短時間に失う。本研究ではUVスペクトルによりフルフラールの電解中の変化を追跡した。さらに電解生成物の同定を試みた。

2. 方法

電解液の組成をTableに示した。この電解液をpH2.4に調製後フルフラール(1mℓ/ℓ)を加え、アノードに亜鉛板、カソードに鉄板を用いて電解を行なった。電解中電解液を少量分取しUVスペクトルを測定した。

Table

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	300 g/l
$Al_2(SO_4) \cdot 16\sim18H_2O$	30 g/l
H_3BO_3	30 g/l
NaCl	15 g/l

電解生成物を同定するためフルフラールの添加量を20mℓ/ℓに増し、上記の条件で電解を行なった。UVスペクトルによりフルフラールがほぼ消失したことを確認後、電解液を口過し、エチルエーテルを用いて電解生成物を抽出した。Na_2SO_4を用いて乾燥後エーテルを除去して得られた物質をKBr法を用いてIRスペクトルを測定した。

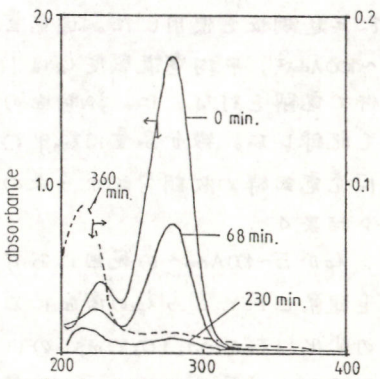


Fig-1

3. 結果

Fig-1に電解による電解液のUVスペクトルの経時変化及び6時間電解後のUVスペクトルを示した。電解前のUVスペクトルにはフルフラールによる277nmと227nmの2つの吸収があり電解とともに2つの吸収は減少する。また6時間後では277nmの吸収はほとんど消失し、227nmの吸収は減少しながらシフトした。フルフラールの添加量を増した場合のUVスペクトルの経時変化も同様であった。Fig-2に抽出物のIRスペクトルを示した。3400cm^{-1}, 1500cm^{-1}, 1150cm^{-1}, 1010cm^{-1}, 880cm^{-1}, 820cm^{-1}, 750cm^{-1}, 600cm^{-1}附近の吸収はフルフリルアルコールの吸収と一致した。またフルフリルアルコールのUVスペクトルはFig-1の破線とほぼ一致する、したがって、電解生成物の1つとしてフルフリルアルコールまたはそれと類似の構造を持つ物質が考えられる。

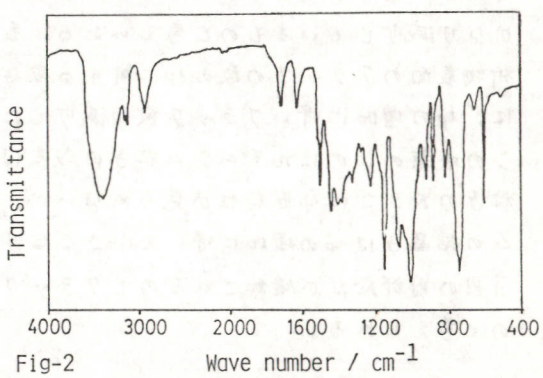


Fig-2

C 225

パルス電解法によるルテニウムの電析

大阪府立大学工学部

°河嶋康夫，福本幸男，林忠夫

▷目的◁

定電流パルス法による電析ではパルス電流密度 i_p を増加させると過電圧もそれに伴って上昇し結晶核の数が増加するため電析物の粒子が微細化すると報告されている。また電流を中断した際の電析物からの不純物の脱着により物性の向上が期待できる。本実験では電子工業の金の代用として注目されるルテニウムの特性改善を目的として電析物の表面状態におよぼすパルス電解の影響を電位変化と微分容量に関連づけて検討した。

▷方法◁

めっき浴は $K_3[Ru_2N(H_2O)_2Cl_8]$ (Ru: 10 g/ℓ) を 0.75 M NaH_2PO_4 — 0.75M Na_3PO_4 溶液に溶解させて作製した。セルには二室電解そうを使用し、有害な RuO_4 の発生を防ぐためアノード室は陽イオン交換膜で分離した。アノード電解液には 0.75M NaH_2PO_4 — 0.75M Na_3PO_4 の緩衝液を用いた。アノードには網状の白金を、カソードには片面をエポキシ樹脂でおおった圧延銅板を使用した。通電量は1クーロン（厚さ約1 μm）とし、パルス電流密度 i_p は5～100 Adm^{-2}，平均電流密度 i_a は1 Adm^{-2}，パルス時間 t_{on} は 0.1～10 ms，浴温 70℃，撹拌なしの条件で電解を行なった。試料極の電位変化は浴中の白金極を照合極とし、シンクロスコープで記録した。微分容量は t_{on} 中の電位—時間曲線が定常に達したときの電位減衰曲線あるいは充電曲線の初期勾配から求めた。電析物の形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

▷結果◁

i_p が 5～100 Adm^{-2} の範囲における電析物の表面変化を観察したところ i_p の増加にともなう粒子の大きさの変化は t_{on} が 0.1, 1.0, 10 ms のいずれの場合においてもほとんど見られなかった。電位はいずれの場合も i_p が増加するにしたがって上昇し、結晶核の数が増すことを予想させる。微分容量は図1のように i_p の全範囲にわたって 40 $\mu F cm^{-2}$ 以下の小さな値を示しており、電極表面上にアニオンが吸着して表面積がかなり減少しているものと考えられる。表1には電析物表面のクラックの数の i_p に対する依存性を示した。i_p の増加に伴いクラック数は減少した。アニオンの吸着のためにルテニウム粒子の成長は抑制され、粒子の大きさに i_p 依存性が見られないが、ルテニウムの結晶子は i_p の増加に伴って小さくなり、結晶格子内の内部応力が緩和されるのでクラックが減るものと考えられる。

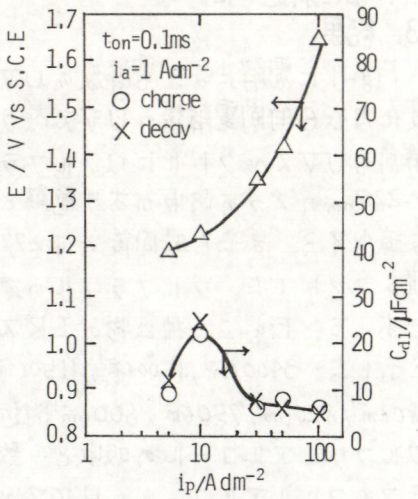


図1 i_p-E，i_p-C_{dl}

表1 クラックの数の i_p 依存性

i_p /Adm^{-2}	5	10	30	50	100
クラックの数 (個/mm)	16.7	14.1	10.2	2.9	1.5

C 226

Pb－Tl 系複合酸化物電析反応に関する研究（I）

東京工業大学大学院総合理工学研究科 電子化学専攻

酒井 政則，関根 太郎

目的．先に演者らは Pb(II) から PbO_2 への陽極反応と同様，低原子価の金属イオンの陽極酸化反応により高原子価の金属酸化物が得られる Tl(I) から Tl_2O_3 への陽極酸化反応機構について報告した。[1] Pb(II)，Tl(I) それぞれを含むアルカリ性溶液中で測定したそれぞれの陽極酸化反応に対応する陽分極曲線は図1中の曲線 a，c に示すように半波電位において数百 mV の違いがあるが，Pb(II)，Tl(I) 混合溶液では或る濃度比で曲線 b に示すような単一波となる条件が存在する事が見い出された。そこで本報では主として Pb(II)，Tl(I) 混合溶液の陽分極曲線が単一波となる Pb(II)，Tl(I) の濃度比の溶液から得られる電着酸化物の組成に関し，得られた知見について報告する。

方法．電解質溶液中の Pb(II)，Tl(I) の濃度比の調整は硝酸鉛，硝酸タリウムを用いて行ない，支持塩として 1.0 M 水酸化ナトリウムを使用した。定電位電解電位は 0.20 E/V vs. SCE とした。電着基板として白金電極（2 cm × 3 cm）を作用電極とした。電解槽は作用極室容量約 300 cm^3 を用いた。作用極室，対極室，塩橋は全て同一の液組成とし，25°C，攪拌状況下にて電着した。得られた酸化物は水洗後，デシケーター中で一昼夜減圧乾燥，秤量後，6 M 硝酸中で還元溶解の後さらに Tl(III) を Tl(I) とし試料溶液とした。Pb(II)，Tl(I) の定量はポーラログラフ法によった。ポーラログラムの測定は 20 回前後行ない，酸素は電着酸化物重量から Pb，Tl の重量を差し引く事により求めた。電着物の表面観察は SEM を用いて行なった。なお，分析値の取り扱いについては分析手順を定式化し，測定精度，分析結果の信頼度などについて十分な検討を行なった。

結果．図2中の曲線 a は [Pb(II)]:[Tl(I)] を種々変化させた電解より得られた電着酸化物の分析結果であり，濃度比（モル分率）の変化に伴ない電着酸化物内の Pb，Tl の組成がほぼ連続的に変化してゆく事が明らかとなった。特に電解質中の Pb のモル分率が 0.6 から 0.8 付近においてはゆるやかなプラトー領域が見られる。この領域は図1に示すように単一波に近い波が観測される濃度比の領域であり，ここにおける電着酸化物は X 線回折，組成分析結果などより従来の Pb，Tl の酸化物 PbO_2，Tl_2O_3 等とは異なる組成，結晶構造を有する複合酸化物であると考えられた。この事はまた Pb(II)，Tl(I) の電解酸化反応がそれぞれ独立に進行し，電着酸化物組成が PbO_2，Tl_2O_3 を構成単位とすると仮定して計算により求めた Pb，Tl の組成比を示す図2の曲線 b と実測値との大きな差からも説明出来た。

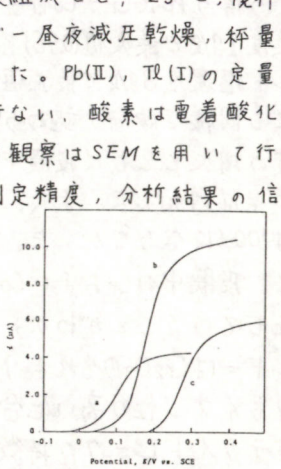


Fig.1 Current potential curves at 1.0M NaOH.

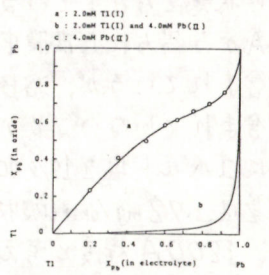


Fig.2 The influence of the mole fraction of Pb in electrolyte on that of Pb in oxide.

1). 電気化学協会春季大会（1981）にて発表．電気化学印刷中．

C 227

太陽熱選択吸収用黒色Cr-Co合金電着

大阪府立大学工学部　生駒宗久，林　忠夫

目的　太陽熱選択吸収皮膜の開発を目的として、毒性の少ない3価クロム浴を用い光学特性の優れた黒色Cr－Co合金皮膜を与える浴組成，電解条件を確立し、さらに、得られた皮膜の組成，光学特性ならびに耐熱性を調べ、太陽熱選択吸収皮膜としての可能性を検討した。また、ＥＳＣＡにより黒色皮膜中のCrおよびCoの状態分析を行った。

方法　黒色めっき浴の組成を表１に示した。陰極にはNiめっき(厚さ12.5μm)した圧延銅板を用い、陽極には炭素板を使用した。可視域での単色光反射率は分光光度計により測定し、太陽からの放射エネルギー(AM2)に対する吸収率を計算により求めた。放射率の測定にはＡＥＲＤ放射率計を用いた。合金組成は原子吸光法により決定した。ＥＳＣＡスペクトルは入射Ｘ線としてAlKαを用いて測定した。

Table 1 Composition of black Cr-Co alloy baths

Composition	Bath A	Bath B
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	0.4M	0.2M
HCOONa	1M	---
CH_3COONa	0.3M	---
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	---	0.4M
H_3BO_3	---	0.5M
NH_4Cl	2M	1.5M
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0--10g/l	0--4g/l

結果　図１には、Cr－Co合金めっき皮膜の光学特性に及ぼす浴中のコバルト塩濃度の影響を示した。浴Ａから得られたCr－Co合金皮膜の吸収率はコバルト塩濃度1g/lで最大値(0.96)を示し、また、放射率はコバルト塩濃度3g/lで最大値(0.35)を示した。浴Ｂについても同様な傾向が認められた。浴中のコバルト塩濃度の増大とともに皮膜中のCr含有率は減少し、Co含有率は増加した。また、皮膜中のCrとCo含有率の和は100%にならなかった。ＥＳＣＡスペクトルによると、皮膜中のCrおよびCoは大部分酸化物の状態で存在していることがわかった。皮膜中のCrの結合エネルギーはCr_2O_3のそれよりも大きいことより、Cr_2O_3よりもイオン性の高い化合物であると考えられる。Coはサテライトピークの特徴から、おそらく２価の酸化物の状態で存在しているものと考えられる。また、浴Ａから得られた皮膜中には金属状態のCrおよびCoが含まれているが、浴Ｂからのものは金属状態のCrが含まれていないことがわかった。

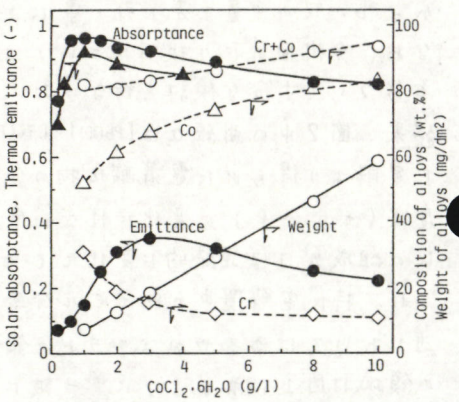


Fig.1 Effect of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ concentration in the baths on optical properties, composition and weight of alloys
●;Bath A (pH3, 30°C, 20 A/dm², 2 min)
▲;Bath B (pH1, 30°C, 40 A/dm², 2 min)

浴Ａにコバルト塩を1g/l加えた浴から得られた皮膜の重量は、7.2mg/dm²(吸収率0.96，放射率0.15)であることから、黒色Cr－Co合金皮膜の厚さは、1200Å程度と考えられる(図1)。また、図１に示した放射率の増大は、皮膜厚さの増加によるものと思われる。

コバルト塩を3g/l含む浴Ａからめっき時間45秒で得られた皮膜を空気中，150℃で52時間加熱した場合、吸収率は0.94，放射率は0.08となり光学特性は向上することがわかった。

C 228

Fe, Niの異常共析と電極近傍のpH変化（その3） 陰分極時の電極近傍のpH変化と拡散層構造

東京理科大学理工学部　安田誠え，○小浦延幸

1. 目的　これまでの一連の研究において、陰分極時の電極近傍のpH上昇が、Fe、Niの異常共析の主因となっていることを明らかにしてきた[1]。今回は、この陰分極時電極近傍のpHが上昇する際の拡散層構造を解析することを目的に、電解時の拡散層中のpH勾配を極微小Sb電極等を用いて実測するとともに、コンピューターによるディジタルシミュレーションをも試みた。なお、拡散層中にSb電極のような拡散の障害となるような領域が存在する場合についても、理論的解析を試みた。

2. 方法　微小Sb電極の作製方法等は前報に述べたとうりであるが、障害物等の影響を見る際の極微小Sb電極には、0.2 mmφのものも作製した。測定液は0.75 M Na_2SO_4溶液とし、H_2SO_4でpH調整した。Sb電極を模した障害物としては、各種Pyrexガラス棒を用いた。なお、拡散現象を数値化してコンピューターによりシミュレーションしたが、電極の中心から外周方向に100、沖合方向に20のボックスをとり、垂直方向のみの一次元、外周方向をも含む二次元の拡散を考え、$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$なる平衡、すなわち$C_H \cdot C_{OH} = K_w$が各ボックス中で常に成り立つものとして処理した。なお、電極面のH^+イオン濃度は、Dahms式[1]から算出して用いた。

3. 結果　(イ) H_2Oの放電が生じないような、電極近傍のpHがあまり上昇しない条件下では、H^+イオンの拡散層構造は直線的な濃度勾配となった。　(ロ) 電極近傍のpHがアルカリ域まで上昇するような条件下では、例えばFig.1に示すように、H^+イオンの拡散層構造は低H^+イオン濃度域の広い、特有な構造となった。　(ハ) この拡散層構造の変化は、OH^-イオンの拡散をも考慮したディジタルシミュレーションにより、例えばFig.2に示すようにほぼ正確に表現できた。すなわち、上に示す(ロ)のごとき現象は、OH^-イオンの拡散がH^+イオンの拡散に比べて十分大きなものとなったときにその寄与が現れてき、そのために生ずるものと考えられた。　(ニ) 拡散層中に拡散を妨げるような障害物が存在する場合、その陰の部分のH^+イオン濃度は、より減少することも分った。

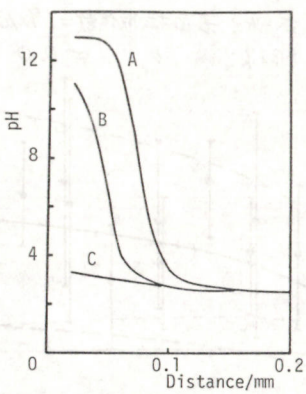


Fig.1 The pH near cathode potentiostated at various potentials in a solution of pH 2.5. A:-1700, B:-1500, C:-1200 mV vs.SCE.

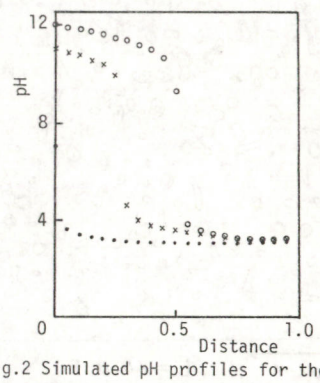


Fig.2 Simulated pH profiles for the bulk pH of 3.0 at various surface pHs. The diffusion layer thickness is normalized.

参考文献

1) 小浦、電化、47、738(1979)；小浦、安田、電化、49、371(1981)

C 229

電析における形態不安定性 —— 定電流析出に対する表面拡散効果の検討

職業訓練大学校 化学系, 青柿良一

1. 目的 拡散律速状態で電析を行わせるとしばしば電極面に不規則な形態を持った微結晶が多数析出してくることが知られている。この現象は溶液中の析出イオン種の物質移動に伴う不安定性により引き起こされるとの立場から演者らは非定常析出に伴う時間と粒径の間の関係式を導き、それをもとに実測された粒度分布の時間変化や電位依存性について定量的検討を行ってきた。その結果、結晶形態は結晶表面の性質特に表面エネルギーと吸着種の表面拡散に大きく依存しており定電位析出の場合においては低過電圧側で表面エネルギーの値に又高過電圧側では表面拡散係数の値に強く影響されることがわかった。一方、定電流析出においてはその形態は主として表面エネルギーの値にのみ依存していると考えられていたが、表面拡散の効果も無視できないことが確実となってきた。そこでこの面からの検討を理論的および実験的に行ったのでその結果を発表する。

2. 実験・結果 実験は銀板上への銀の析出を過塩素酸浴で行った。所定の時間析出させた試料をSEM写真にとり、それをもとに画像解析により微細結晶の粒径分布を求めた。一方計算機により定電流非定常析出の場合の表面形態の時間変化の様子を主に吸着種の表面拡散係数を変化させて求め両者を比較した。図1は計算機による結晶面の等高線図であり、この図より粒度分布が計算される。図2は計算結果と実測値の比較を行った例である。この図に示されるように表面拡散を考慮する場合となし場合では、平均粒径やその標準偏差に非常に大きな差が生じることがわかった。さらにこの結果から表面エネルギーの値として 0.55 $mol\,m^{-3}$, 表面拡散係数として $1.6\times10^{-10}\,m^2\,s^{-1}$ の値が求まった。

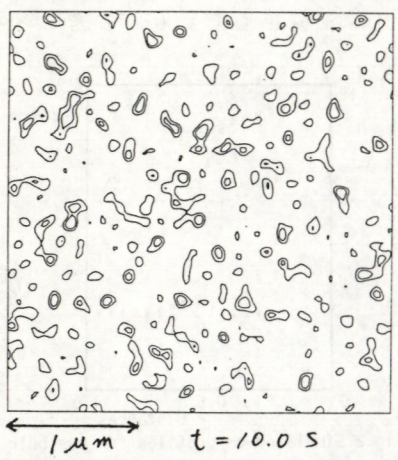


Fig. 1 計算機出力による銀微粒子の析出形態 (5.68 $mol\,m^{-3}$, $-10\,A\,m^{-2}$)

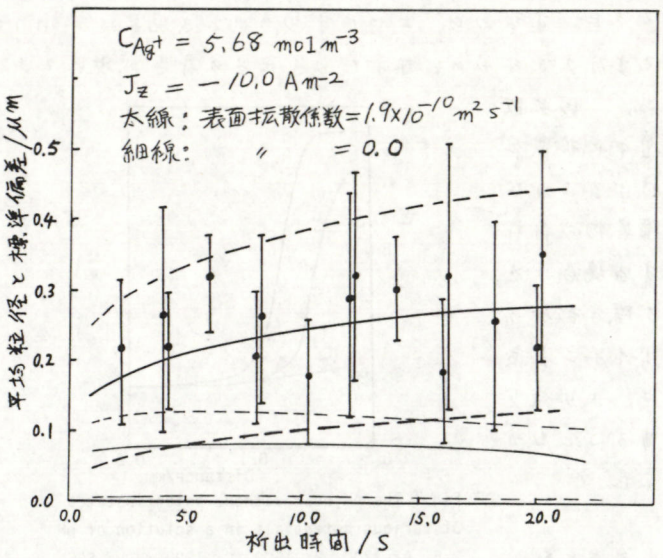


Fig. 2 定電流析出の時間－粒径曲線 (実線：平均粒径 点線：誤差限界

C 230

スズ樹枝晶の成長に及ぼす電解浴特性の影響

埼玉大学工学部 ○野口文雄 益城泰雄 飯田武揚 三田村孝

(目的) 樹枝晶の成長速度は過電圧に対して指数関数依存性をもつことを前回報告した[1]。今回は電解浴の特性値として交換電流密度(i_0)、拡散限界電流密度(i_L)および浴温度を取りあげ、これらと樹枝晶成長との相関関係を調べる。

(方法) 樹枝晶の発生し易い浴でターフェルプロットからi_0を求める方法を取ると、ターフェル領域が明確でなく、困難な場合が多い。そこで、定常陰分極曲線をよく表す次式に電位走査法による分極曲線から測定したi_Lを代入して、実測分極曲線の計算機によるシミュレーションを行ってi_0を求めた。

$$i = i_0 \left[\exp\{ \alpha z F\eta / RT \} - (1 - i/i_L) \exp\{ -(1-\alpha) z F\eta / RT \} \right]$$

i：電流密度 ,α ：移動係数,z：イオンの価数,F：ファラデー定数,R：気体定数,η ：過電圧

素地電極としてスズ電極(面積 $1.77 \times 10^{-2}\ cm^2$)とスズアマルガム電極(面積 $0.353\ cm^2$)の二種類のものを用いた。前報と同様な溝型セルを用いて全電気量が400 mC に達するまで定電位電解を行い樹枝晶を電析させ、樹枝晶の発生するまでの時間(t)および成長速度(dy/dt)を測定した。

(結果) 分極曲線をシミュレートした結果、計算値は実測値と良い一致を示した(図1)。浴温度の上昇に伴ってi_Lはi_0よりも急速に増加し、高温の浴ほどi_Lとi_0の差が大きくなり、樹枝晶の成長に際しては高温のものほど沿面成長が著しくなる傾向を示した。スズ電極を用いて2価のスズ浴と4価のスズ浴のi_0とi_Lをそれぞれ求めた結果、4価のスズ浴は2価のスズ浴と比較してi_0が小さくi_Lが大きいという特徴を示した(表1)。樹枝晶の発生するまでは平滑電着が起こり、これに消費される電気量(Q)は過電圧の増加によって減少した。4価のスズ浴のQとtは2価のスズ浴に比較してそれぞれ約10倍ほどの大きい値を示しており、樹枝晶の成長速度も著しく小さくなった(表1)。このことから樹枝晶の成長し易い浴は、大きなi_0と小さなi_Lを示す浴であり、平滑電着はこれと逆な特性を有する浴で起こることが分った。

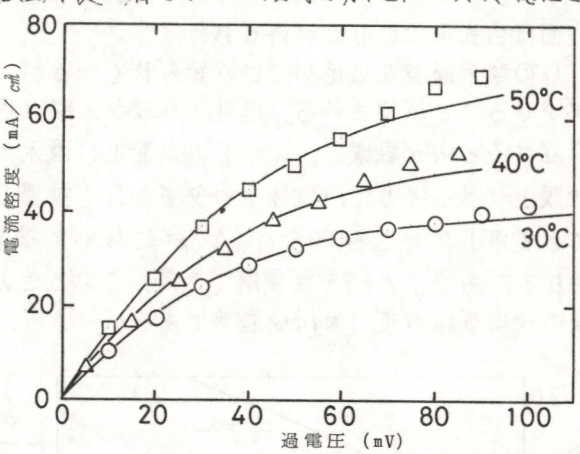


図1 0.2M $SnCl_2$ + 1M HCl 浴のカソード分極曲線(スズアマルガム電極) ○△□: 実測値 実線: 計算値

表1

電解浴	i_0(mA/cm²)	i_L(mA/cm²)	Q(mC/cm²)	t(s)	dy/dt(μm/s)
0.2M $SnCl_2$ + 1M HCl	28.3	62.3	1358	10	17.9
0.2M $SnCl_4$ + 1M HCl	9.14	93.8	12900	130	0.5

過電圧 80 mV , 浴温度 28℃,スズ電極

1) 電化 1981年 秋季大会 要旨集 P93

C 301

SPE水電解用電極に関する研究

日立造船(株) 技術研究所

°仲 幸彦，長屋喜一，紙野康美

1) SPE (Solid Polymer Electrolyte) を用いた水電解による水素生成は，高電流密度においても低い槽電圧で運転できることが知られている。製作する際の主要な技術であるイオン交換膜への電極接合法の1つに化学メッキによる方法がある。この方法によると高活性の電極を接合することが可能であるが，接合強度やコスト面で問題がある。本研究においてこれらの点に関して2,3の知見を得たので報告する。

2) イオン交換膜はDuPont社のNafion125を直径40mmの円形に切り，前処理後直径30mmの部分に電極を接合した。みかけの表面積は約7cm²である。メッキ条件の例を表に示す。

3) Nafion 125は母材がテフロン類であるため表面は疎水性で，還元剤にヒドラジンを用いた場合，発生する窒素の気泡が膜に付着し試薬の拡散が阻害されメッキにムラが生じる。強制循環による泡の除去を行うと，流れの不均一のため一様なものができない。そこで界面活性剤を添加してメッキしたところ，0.05％程度から気泡はすみやかに膜面から除去された。特にABS洗剤を用いた場合には，さらに添加することによってメッキの接合強度が向上し，メッキ液の損失も少なくなり，良好なメッキが得られる効果があった。これは過剰の界面活性剤によるミセルの形成が，塩化白金酸イオン等の膜内への浸透性を向上させるためと考えられる。この方法で作製した電極は，外面が鏡面状またはにぶい金属光沢，内面は白金黒状のものが得られた。

Irの酸素過電圧は低いことが知られているが，Ptよりもさらに高価であるためこれを低減させることが望まれる。塩化イリジウム酸は通常ヒドラジンでは還元されないが，Ptが存在するとPtが触媒となってその表面上に還元されることを見い出した。そこであらかじめ膜上にメッキしたPt電極上に少量のI_rを被覆しこれをアノードとし，Ptを力ソードとして水電解したところ，95°C 1A/cm² において被覆していないものに比べて槽電圧の低下が約0.3V あり，1.69Vで電解できた。このときの電流電圧特性を図に示した。現在の白金族の使用量は片面1mg/cm²程度であるが，さらに低減は可能であると考えられる。

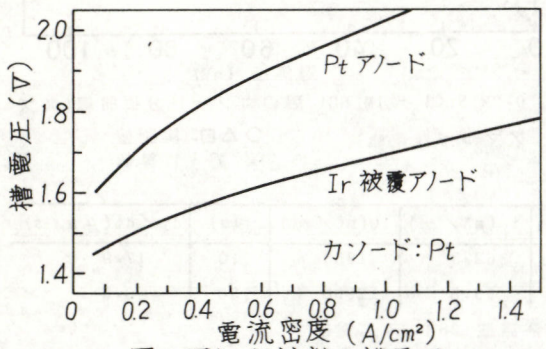


図 アノード材料と槽電圧

表 メッキ液の組成 (Pt 1 mg/cm²)

上相 (メッキ面側)	3.5 ml 中	
	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0.5 %
	$N_2H_4 \cdot 2HCl$	2 %
	C_{12}-ABS	1 %
	クエン酸ナトリウム	2 %
	NaOH	(pH 6)
下相	NaOH	0.02 %
	C_{12} ABS	0.3 %

＊ メッキ槽は，恒温槽に入れ 50°C とした。
下相は，30 ml/min で流通した。

C 302

二重電極電解槽の作動特性における金属粒子蓄積効果の算定

北海道大学工学部　　岡崎方紀、近田昭一、○石川達雄

〖目　的〗　塩化物溶融塩からの溶融アルミニウムの電解採取において、漏斗積層型二重電極電解槽に通電を開始すると、各区画のカソード機能面に生成するアルミニウム粒子の径は、時間の経過とともに増大する。このアルミニウム粒子は、ある臨界大きさまで成長しては中心孔へ落下し、また成長する、をくりかえしながら、全体としてはある定常状態に到達する。この定常電解時におけるカソード面上のアルミニウム粒子の存在は、その区画における極間距離を実質的に減少させたことに相当する。この極間距離減少分を定量的に確定しうるならば、槽設計時点から、作動中の電流電圧特性をより正確に予測しうるばかりでなく、作動中の槽管理に際しても重要な情報となりうる。本報においては、二重電極電解槽の作動中における電流電圧特性を解析することにより、カソード機能面上に蓄積・停滞しうる定常的な金属粒子厚さの算定を試みた。

〖方　法〗　以下の1)、2)式に示すように、金属粒子がほとんど存在しない場合の電極間浴抵抗R_E°なる槽特性値と、金属粒子が存在する場合の抵抗R_E^iなる値が確定できると、3)式により、金属粒子の電流電圧特性におよぼす効果を算出することができる。

本実験においては、約5時間の定常電解実験を行い、カソード面に生成した金属粒子を人為的に除去し、槽の状態が安定したと思われる15～30分後の測定値を基点として、以後30分毎に2～2.5時間にわたって、槽作動中におけるカソード面上への金属粒子蓄積効果を追跡した。

当面の目的であるℓ_Cなる値を算定するには、以下の手順が必要である。

$$R_E^\circ = \frac{n(\ell_E^\circ + \ell_A)}{\kappa^\circ \cdot S_E^\circ} \quad \cdots\cdots\cdots 1) \qquad R_E^i = \frac{n(\ell_E^\circ + \ell_A - \ell_C)}{\kappa^i \cdot S_E^\circ} \quad \cdots\cdots\cdots 2)$$

ここで、nは区画数、ℓ_E°は設計時の各区画における電極間距離

ℓ_Aは各区画のアノード面における塩素発生による極間距離増大分※

ℓ_Cは各区画のカソード面における生成金属粒子停滞による極間距離減少分

S_E°は平均電極面積、κは電解浴の比電導度

式1)、2)を変形すると　$\ell_C = \left(1 - \frac{R_E^i \cdot \kappa^i}{R_E^\circ \cdot \kappa^\circ}\right)\cdot(\ell_E^\circ + \ell_A)$ ····· 3)、が得られる。

なお、κ、ℓ_Aの値は、浴中塩化アルミニウム濃度に依存する。

〖結　果〗　区画数：n＝5、電極間距離：ℓ_E°＝15～25 mmの電解槽を設計し、平均外径約61 mmの電極を使用し、NaCl～$MgCl_2$（3：1）を溶媒塩として、750°Cの一定温度で実験を行った。その結果、塩化アルミニウム濃度約10 mol%以下の濃度域においては、電解時間の経過とともに析出金属粒子径は増大するが、定常状態においては、極間距離減少寄与分ℓ_C＝約3 mmと、設計時の極間距離ℓ_E°に関せずほぼ一定であるという結果が得られた。

※ 電気化学協会第48回大会講演要旨集　B221、P 92

C 303

工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第10報）
低水素過電圧カソード材料開発に関する基礎的知見（その2）

横浜国立大学工学部　若林公宏，○太田健一郎，高橋正雄

（目的）

水溶液電解における水素発生反応は水電解、塩素アルカリ電解に共通に用いられているが、そこで用いられる材料は、鉄ないしはニッケルである。前報（第48回大会）においては鉄、ニッケルの両者で過電圧に大きな違いがない事を報告した。本報告ではこの内、鉄についてより詳細な検討を行う事を目的とした。

（実験）

実験は3M NaOH水溶液、80° Cで行なった。用いたNaOHはイオン交換膜法により作られた高純度の30%水溶液を、イオン交換、蒸留のプロセスを経た純水で希釈して得た。このNaOH原液中に含まれる鉄分は0．03ppm以下である。セルは全てアクリル製とし、参照電極としては反応溶液と同一条件の液中にある水素電極（RHE）を用いた。反応中はセル中に窒素ガスを吹き込み、脱酸素を行い、スターラーによりかくはんを行った。用いた鉄は、英国Koch—Light社製、純度99.998%、直径1mmの線で、これをテフロン熱収縮チューブで幾何面積0.5cm^{2}に規制して試料とした。測定は定電位で行い、液抵抗は東方技研製2022型液抵抗補正装置で補正した。

（結果）

図1には電位382mVV.S.RHEに保持した時の電流値の時間変化を示す。実線は低過電圧（低電流）側から382mVに設定した時、破線は高過電圧（高電流）側から設定した時の変化を示す。両者はほぼ一致しているのが判るが、この一致した値をその過電圧に設定した時の平衡電流値とした。図2にはこのようにして求めた過電圧ηと電流密度iとの関係を示す。この図より領域が3つに分れるのが判る。η＜300mVの低過電圧領域（I）でここでのTafelこう配は110mV／decadeとなった。η＞350mvの高過電圧領域（III）ではTafelこう配は150mV／decadeである。IIの領域は遷移領域と考えられ、測定に際しても310～330mVの間では定常値を得るのに24時間以上の長時間を要した。

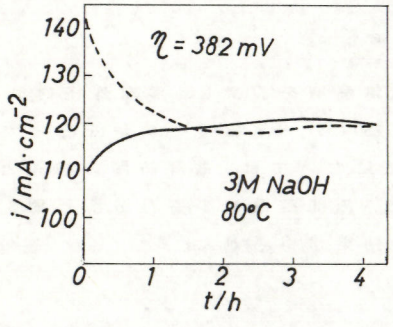


図1　電流の時間変化

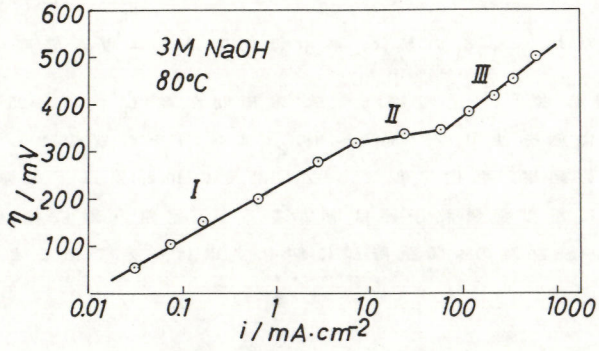


図2　Tafel プロット

C 304

工業電解用電極の改良に関する基礎的研究（第11報）
メタノール減極電解用アノード材料の開発（その3）

横浜国立大学工学部　°中川善朗，太田健一郎，高橋正雄

硫酸系亜鉛電解あるいはメタノール一空気系燃料電池のアノード反応におけるメタノールの電気化学的酸化はメタノールの化学的エネルギーを有効利用しようとするものである。この実現はメタノール酸化の有効な6電子反応が起こる触媒活性の高い、耐被毒性のある電極材料の開発にかかっている。本研究ではその基礎研究として、メタノールアノード酸化反応機構解明のためにC_1燃料の酸化生成物の分析を、主にCO_2について行なった。

実験に用いた電極は、幾何面積5cm^{2}の1mmφ白金線上に充分の白金黒をメッキしたものである。生成するCO_2は注射器で採取し、キャリヤーガスN_2に対する濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した。充てんカラムにはポラパックQを用いた。硫酸酸性中でのC_1燃料、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールを定電流酸化した時のCO_2濃度の時間変化をそれぞれ図1～3に示す。縦軸には、CO_2生成をギ酸では2電子反応、ホルムアルデヒドでは4電子反応、メタノールでは6電子反応とした時のCO_2生成による電流I_{CO_2}が示されている。ギ酸の場合、酸素発生のない低い電位ではCO_2はアノード酸化における唯一の生成物で図1では、反応開始約50分以後、全電流Iに対してI_{CO_2}/I ＝100%の値を示している。反応初期のCO_2濃度の立ち上がりは、CO_2の溶液への溶解と考えられる。この立ち上がりは、分析されるCO_2濃度及び電解セルの体積に依存し、また反応終了後に分析されるCO_2濃度曲線と一致する。図2と3に示すホルムアルデヒドとメタノールの酸化では、CO_2の発生は長時間にわたり少しずつ増加し、容易に定常的な値を得ることはできなかった。これは、酸化中間生成物であるギ酸あるいはホルムアルデヒドの逐次酸化によるものであると考えられ、少量のギ酸あるいはホルムアルデヒドを反応前に添加しておくことにより、I_{CO_2}/Iは見かけ上ほぼ100%に近い値が得られた。

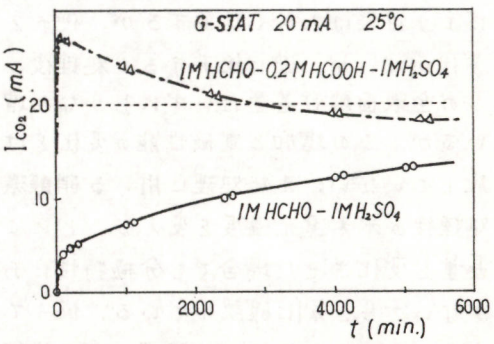


図2.　ホルムアルデヒドの酸化

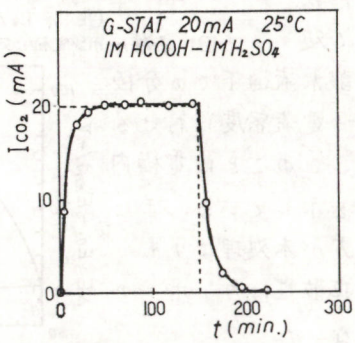


図1.　ギ酸の酸化

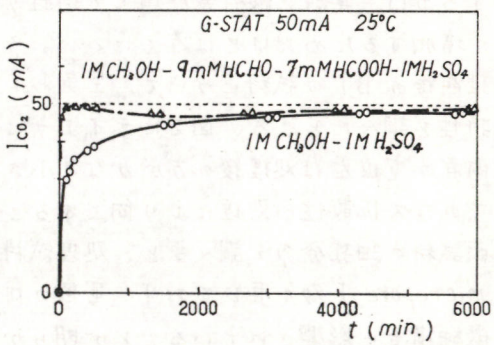


図3.　メタノールの酸化

C 305

食塩電解用酸素陰極に関する研究（第2報）

九州大学大学院総合理工学研究科
○三浦則雄・石田　智・山添　舜・清山哲郎

1. 目的　酸素還元陰極を食塩電解に用いることにより大幅な槽電圧の低下が可能である。我々は、"イオン交換法"により銀を高分散担持したカーボン電極が食塩電解用として高性能を示すこと，また、この際に行うカーボンの硝酸酸化処理により電極性能が大きく向上することを見出している。[1)2)] 本報告では特に後者の処理効果についてより詳細な検討を行い、電極担体用として優れたカーボンの特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験　カーボンとしては、表面積の異なる3種のカーボンブラック，B1（128 m^2/g），B2（74），B3（650），およびグラファイト，G1（6）を用いた。テフロン結合型電極の作製法および構造は前報[2)]と同様である。陰極特性は 9 mol/dm^3 NaOH 中，80 °C において酸素または空気流通下でフローティング法により測定した。カーボンの酸化処理は、主に 95 °C，7 mol/dm^3 の硝酸中で5時間行った。表面酸性基量はアルカリ吸着法により、表面積および細孔分布は N_2 の吸着等温線より求めた。またカーボンの構造はX線回折法により調べた。

3. 結果　図1に種々のカーボンの電極性能を硝酸処理前後で比較して示した。表面積が中程度で結晶性の良くない B1，B2 においては処理により性能は大きく向上するが、他の2つでは変化がないか、逆に低下する。処理後のカーボンの全表面酸性基量はいずれもかなり増加しているが、この増加と電極性能の変化とは直接対応していない。また処理に用いる硝酸濃度や、処理後の水素還元温度を変えることにより酸性基量を変化させた場合でも分極特性にあまり差がないことを別に確認している。従って、一部のカーボンにおいてだけ処理により性能が向上するのは、単純に酸性基が増して活性サイト数が増加するためだけとは考えにくい。そこで処理前後の B1 の試料について、空気および酸素流通下での分極特性を調べたところ、図2に示すように同一電流密度における両者の電位差は処理後の方がかなり小さく、このことは電極内でのガス拡散性が処理により向上することを示している。また両試料の細孔分布を調べると、処理試料の方が未処理よりも micropore を多く有しており、電極のガス拡散性はカーボンの微細構造に影響されていることが明らかとなった。

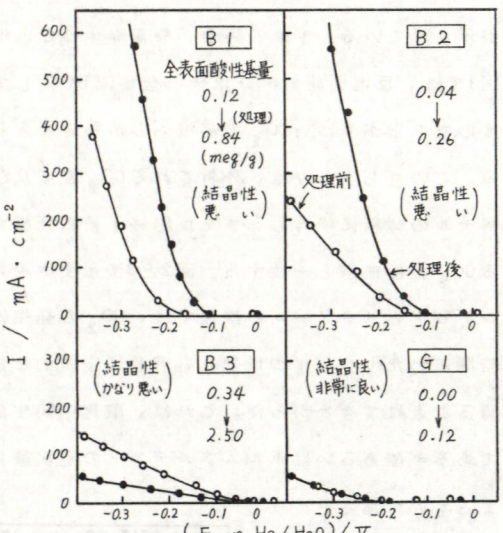


図1. 各種カーボン電極に対する硝酸酸化効果

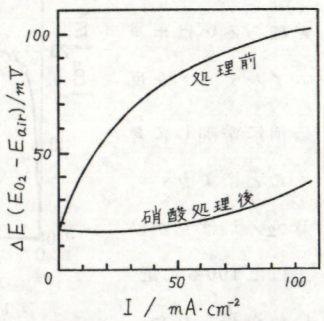


図2 分極特性に及ぼす硝酸処理効果

1) N. Miura et al., Chem. Lett., 1981, 1279.　2) 三浦ら，日化，1982，732.

C 306

アルカリ性溶液中におけるDSA型酸化物電極上での次亜塩素酸イオンの陽極酸化反応

同志社大学工学部　田坂明政、°賀屋雅詔、東城哲朗、中村一郎、山下正通

1. 目的

種々のＤＳＡ型酸化物電極を用い、1M－NaOH水溶液中にてClO^-およびClO_2^-をアノード酸化させ、反応生成物を定量分析することにより、ClO^-のアノード酸化過程を解析することを目的とした。

2. 方法

電解槽は、塩化ビニル製で、Teflonパッキングにて保持された陽イオン交換膜(Nafion® 315)を設け、ClO^-および反応生成物の陰極室への流入を防いだ。アノードとしては、熱分解法にて作製したTi/RuO_2電極、Ti/IrO_2電極およびTi/PdO電極を用いた。アノード分極曲線は、1M－NaOH水溶液に、市販のNaClOおよび$NaClO_2$を所定量溶かし、定電位法にて求めた。つぎに、1M－NaOH水溶液中で種々の濃度比($C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$)に調製したClO^-－ClO_2^-系溶液を定電位電解し、各オキシダント(ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-)濃度の経時変化を追跡した。この際、ClO^-およびClO_2^-濃度は、U.V.スペクトル法にて、また最終生成物のClO_3^-濃度については、過マンガン酸カリウム法にて求めた全オキシダント濃度(ClO_3^-換算)より、U.V.スペクトル法にて求めた$[ClO^-+ClO_2^-]$濃度(ClO_3^-換算)を差し引くことにより決定した。なお、電解槽および参照電極室は、恒温槽にて30°Cに保持した。

3. 結果

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1)ClO^-のアノード分極曲線は、Ti/RuO_2電極およびTi/IrO_2電極では、0.6V付近より、またTi/PdO電極においては、0.65V付近より電流値の増大がみられた。

(2)濃度比($C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$)が約0.5, 0.3, 0.1のClO^-－ClO_2^-系溶液を、Ti/RuO_2電極およびTi/IrO_2電極では0.65V, Ti/PdO電極では0.7Vにて定電位電解を行なった結果、いずれの場合も濃度比は約0.1となった。(Fig. 1)

(3)通電せずに30°Cで自然放置した場合、ClO^-およびClO_2^-濃度はほとんど変化しなかった。

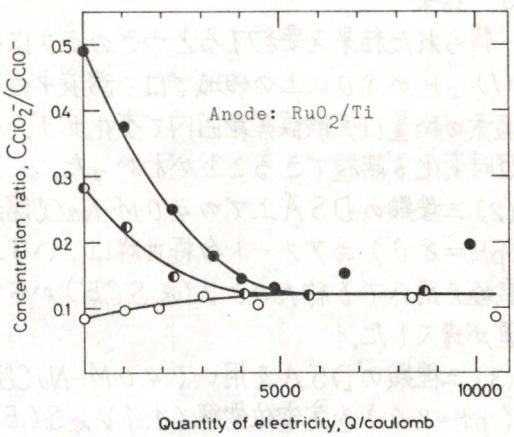


Fig.1 Relationship between concentration ratio (ClO_2^- to ClO^-) and quantity of electricity
electrolysis at 0.65V(vs. Hg/HgO in 1M-NaOH) and 30 C

最後に、本研究を進めるに当たり懇切なる御討論を頂きました同志社大学工学部清水登教授に心より感謝いたします。

C 307

DSA型酸化物電極を用いたクロレート電解における陽極酸化反応機構の解析

同志社大学 工学部　田坂明政、°東城哲朗、賀屋雅詔
山原繁喜、金山治男、山下正通

1. 目的

現在、工業的には陽極にDSAを用い、電解温度55°～90°C、電解液pH 6.0～8.0の条件下でクロレート電解が行なわれている。C306において、アルカリ溶液中におけるDSA上でのClO^-のアノード酸化反応過程は$ClO^- \rightarrow ClO_2^- \rightarrow ClO_3^-$の一次逐次反応で進行していることを報告したが、このことをクロレート電解の条件下で検討することを本研究の目的とした。ただし、HClOとClO^-の溶液内化学反応によるClO_3^-生成反応速度を低下させるために電解温度は30°Cとした。

2. 方法

電解液は市販のNaCl（半井化学、特級）を蒸留水に溶かして調製した。電解装置および電解槽はC306と同じものを使用し、電解槽には隔膜として陽イオン交換膜(Nafion® 315)を設けた。陽極にはTi基板上に熱分解法によりRuO_2, IrO_2およびPdOを被覆した三種類のDSAを、陰極には面積の十分大きな白金板を用いた。参照電極には飽和カロメル電極(S.C.E.)を用い、電解槽および参照電極室は恒温槽にて30°Cに保った。つぎに、pHスタットにより陽極室溶液のpHを8.0に保ちつつ、定電位法により4.0M-NaCl溶液のアノード分極曲線を求めた。さらに、同一条件で4.0M－NaCl溶液を定電位電解し、一定電気量を通電するたびに陽極室溶液を採取し、U.V.スペクトル法によりClO^-およびClO_2^-濃度を、また、過マンガン酸カリウム滴定法によりClO_3^-濃度を決定した。

3. 結果

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) pHが8.0以上の領域では、溶液中の有効塩素の総量は実験誤差範囲内で変化せず、その経時変化も無視できることがわかった。

(2) 三種類のDSA上での4.0M-NaCl溶液(pH＝8.0)のアノード分極曲線は、いずれの電極を用いても約1.05 V (vs. S.C.E.)から電流値が増大した。

(3) 三種類のDSAを用いて4.0M-NaCl溶液(pH=8.0)を定電位電解(1.1 V vs. S.C.E.)したところ、いずれの場合もClO_2^-が生成しており、定常状態に達すると濃度比$C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$は一定値(約0.15)になった。(Fig.1参照)

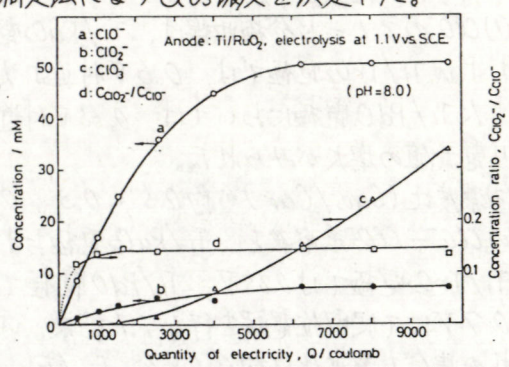


Fig.1 Variation of ClO^-, ClO_2^- and ClO_3^- concentration and that of concentration ratio (ClO_2^- to ClO^-) with quantity of electricity during electrolysis of 4.0M-NaCl solution at 1.1V (vs. S.C.E.) on Ti/RuO_2 anode and 30°C

(4) X線回折により求めた三種類のDSAのRuO_2, IrO_2およびPdOに帰属される回折線は電解前後で変化しなかった。

最後に本研究を進めるに当たり懇切なる御討論を頂きました同志社大学工学部清水潑教授に心より感謝いたします。

C 308

レーザーラマンスペクトル法による電解合成ペルオキソ二硫酸の定量分析

同志社大学工　田坂　明政，°竹中　豊，安沢　亨，松木平　伸一

1．目的　硫酸系水溶液を電解酸化すると酸化剤として有用なペルオキソ二硫酸が得られるが，その生成反応機構にはまだ定説がない。これはSO_4^{2-}，HSO_4^-，$S_2O_8^{2-}$の定量分析に確固たる手法がなかったことが一因であると考えられるが，レーザーラマンスペクトル法の開発により，これらのイオンの同時定量が可能となった。ここでは作成したSO_4^{2-}—$S_2O_8^{2-}$系およびHSO_4^-—$S_2O_8^{2-}$系の検量線を用いて，3M-$(NH_4)_2SO_4$溶液および2M-H_2SO_4—2M-$(NH_4)_2SO_4$溶液を電解したときのイオン種の変化を定量的に解析することを目的とした。

2．方法　$(NH_4)_2SO_4$および$(NH_4)_2S_2O_8$を用いて種々の濃度比の共存溶液を調製し，これらのラマンスペクトルのバンドの強度比よりSO_4^{2-}—$S_2O_8^{2-}$系の検量線を作成した。同様に，2M-H_2SO_4—2M-$(NH_4)_2SO_4$溶液に所定量の$(NH_4)_2S_2O_8$を溶解させ，HSO_4^-—$S_2O_8^{2-}$系の検量線も作成した。ただし，試薬はいずれも半井化学特級を用いた。ついで，パイレックス製H型セル中で，3M-$(NH_4)_2SO_4$溶液または2M-H_2SO_4—2M-$(NH_4)_2SO_4$溶液を約0°C，1A/cm²で定電流電解した。この際，陽極には白金板を用いた。電解前後の溶液のラマンスペクトルを測定し，$KMnO_4$滴定法で$S_2O_8^{2-}$を定量した。両者の結果に検量線を適用し，SO_4^{2-}およびHSO_4^-を定量した。さらに，$S_2O_8^{2-}$分解反応についても検討した。なお，ラマンスペクトルの測定はすべて室温（約25°C）にて行った。分光分析計にはJEOLレーザーラマン分光計（JRS—S1），光源にはSPECTRA—PHYSICS アルゴンイオンレーザー（4880Å，2W，MODEL 164）を用いた。

3．結果

1）SO_4^{2-}—$S_2O_8^{2-}$系の検量線は，傾き1.60の原点を通る直線として得られた。一方，HSO_4^-—$S_2O_8^{2-}$系の検量線は，傾き7.67，切片0.03の直線として得られた。

2）3M-$(NH_4)_2SO_4$溶液の電解前後のラマンスペクトルを測定したところ，HSO_4^-は認められなかった。

3）2M-H_2SO_4—2M-$(NH_4)_2SO_4$溶液では，電解しても濃度比$[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$は変わることなくほぼ一定であった。また，イオウ原子の数に注目して物質収支を計算したところ97%以上だった。

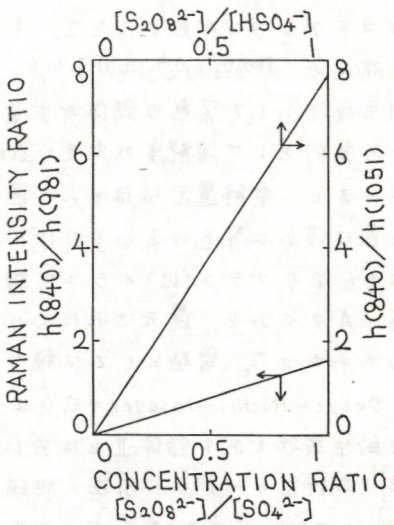


Fig.1 Working lines of SO_4^{2-}—$S_2O_8^{2-}$ and HSO_4^-—$S_2O_8^{2-}$

C 309

モリブデン(V)シュウ酸錯体の電解製造と性質

東京都立大学 工学部 工業化学科
○馬場宣良・吉野隆子・時田穣

目的 遷移金属 Moおよび Wのシュウ酸錯体は labileで、その水溶液からは容易にこれら金属の酸化物が析出する。シュウ酸根が還元性であるため析出物は一部低原子価状態又は混合原子価状態をとることが多い。われわれは先にタングステンのシュウ酸錯体水溶液の分解により、エレクトロクロミックな WO_{3-x} 膜を得たので[1]、本報告では WO_3 薄膜に共析するとEC特性が向上すると言われている MoO_3 を得るために、モリブデン(V)のシュウ酸錯体を電解還元法により合成する方法について述べる。

方法 カチオン交換樹脂を用いて二室に分けたH型セルのアノード室にはシュウ酸の飽和水溶液を入れ、カソード室には6個の原料錯体(Fig. 1)水溶液を入れる。鉛を電極とし 60~80°C, D_K 40~60 $A \cdot m^{-2}$ で電解還元した。得られた赤褐色の溶液はロータリーエバポレーターで減圧濃縮後、ゲルクロマトグラフ, Sephadex G-15 を通して分離を行ない、目的生成物を得た。

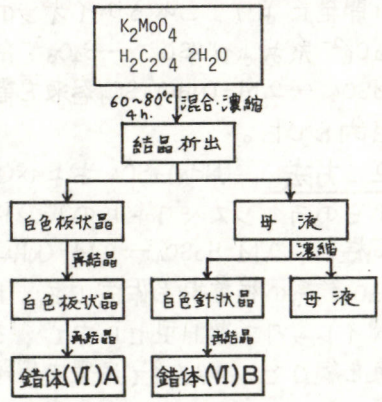


Fig. 1 原料の調製法

結果 電解還元で得られる目的生成物の同定は、UV, IRおよび元素分析によって行なった[2,3]。原料として溶解度が小さい complex(VI)A を用いると電解還元は順調に進行する。ゲルクロマトグラフで分離したとき、主生成物は赤褐色の $K_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$ であり、副生成物として紫色の錯体が少量できる。一方原料として溶解度の大きい Complex(VI)Bを用いると、電解還元はほとんど進行せず、溶液の色は僅かに紫色に変わるだけである。この事からモリブデン(VI)のシュウ酸錯体には還元され易いAタイプと、還元されにくいBタイプとあることがわかった。電極としては種々の金属を試みたが、鉛が最も適していることがわかった。Debye-Hückel-Onsagerの式による当量導電率の濃度依存性の測定から、原料の錯体Aと目的生成物である錯体IIとは共に1-2型電解質であることがわかった。

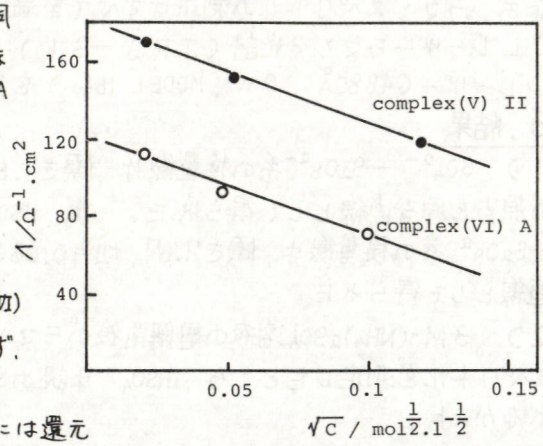


Fig. 2. 当量導電率の濃度依存性

謝辞 本研究の一部は財団法人旭硝子工業技術奨励会の援助による。付記して深謝する。

文献
1) 吉野隆子・馬場宣良; 第40回応用物理学会学術講演会要旨集 2P-E-16 (1979)
2) P.C. H. Mitchell; J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1967, (1964)
3) F.A. Cotton and S. M. Morehause; Inorg. Chem., 4, No.10, 1377 (1965)

C310

$K[WO_2(C_2O_4)]$の合成とその水溶液よりのエレクトロクロミックなWO_3薄膜の析出

東京都立大学　工学部　工業化学科
○合田拓司，吉野隆子，馬場宣良

1. 目的

タングステンのオキザラート錯体が水溶液中で分解して非化学量論的なWO_3を析出する性質を利用し，浸漬法によって大面積のエレクトロクロミック表示素子（以下EC素子と略す）を作成することを目的とした。本報ではタングステンオキザラート錯体の電解合成条件の決定とネサガラス上への浸漬法によるWO_3薄膜の析出条件を検討した。

2. 方法

タングステンのオキザラート錯体の合成はカチオン交換樹脂を隔膜とした二室電解槽を用い，カソード室にはタングステン酸カリウムとシュウ酸の混合水溶液を入れ，アノード室には飽和シュウ酸水溶液を入れて電解還元した。アノードにグラファイト，カソードに鉛を用い，浴温60～80℃，40 A·m^{-2}で理論電気量の2～4倍電解還元した。得られた錯体水溶液中にネサガラスを浸漬し，1～2日大気中に放置してWO_3薄膜を析出させた。これを300℃で1～2時間熱処理してEC素子とし，5wt%硫酸水溶液中で分極して着消色特性を調べた。

3. 結果

タングステン酸カリウムとシュウ酸の混合モル比を種々変えて検討した結果，K_2WO_4：$H_2C_2O_4$＝2：5の電解生成物を用いるとネサガラス上へのWO_3の析出量が最も多いことがわかった。また電解時間は理論電気量の3倍程度還元した錯体水溶液が最適であった。Fig.1に上述の最適条件で得た錯体水溶液の透過UVスペクトルを示す。この錯体水溶液は260nm，290nm，440nm，750nm付近に吸収を示し，青色を呈する化合物である。この錯体水溶液を用いてネサガラス上に析出をおこない，熱処理後，EC特性を検討した。Fig.2に着色時（青）と消色時（半透明）の透過可視スペクトルを示す。着色時と消色時のスペクトル形状の変化はほとんどないが強度は大きく変化している。応答速度は瞬時に着消色しはじめるが，均一に着消色するには1秒前後要する。この結果，浸漬法によるEC素子の作成は有望であることがわかった。

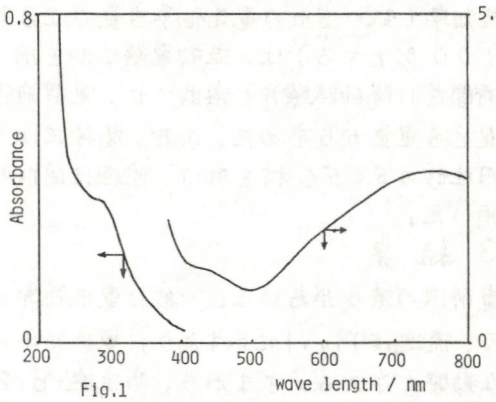


Fig.1

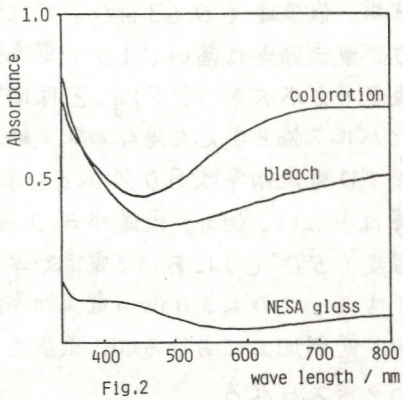


Fig.2

C311

パルス電解における$NaNO_3$溶液中での S45C材溶出の電流効率

機械技術研究所

○山本秀夫，近森邦夫，前田龍太郎

1．目　的

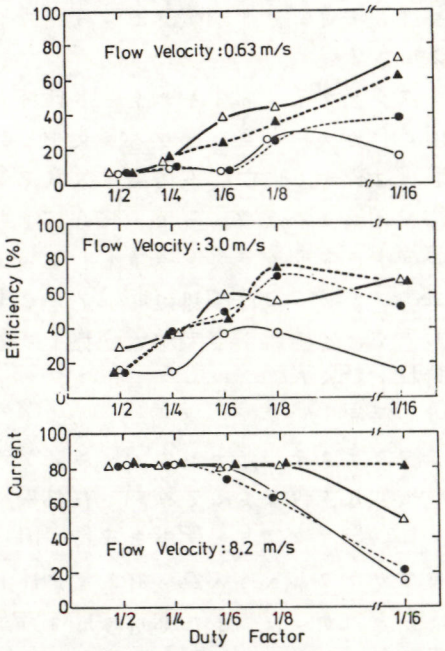
演者らは従来の電解加工を応用したワイヤカット電解加工法について，現在は加工速度の向上を最大の研究目標としている。そこで，この研究開発の一環として，パルス電流による電解加工機構を調べる目的で，電解溶出する金属の電流効率に及ぼす諸因子につき検討した。本報告では，電解液の濃度，温度，流速および電解電流のパルス幅，衝撃係数の影響を調べた。

2　方　法

電解液は硝酸ナトリウム水溶液を用い，その濃度：300 g/dm³，温度：30°C，流速：8.2 m/sを標準的な実験条件とした。パルス電流には0.2~2.0 msの4種類のパルス幅を用いて，衝撃係数を1/2~1/16に変化させ，電流密度は約100 A/cm²とした。電流効率（鉄の溶出の電気化学当量0.289 mg/Cを100％とする）は，流動電解セルを用いて，一定時間だけ陽極試験片を溶出させ，電解前後の重量変化と通電量から求めた。なお，陽極には5Φ×7mmの円柱形のS45C材を用い，陰極は同形状の白金を用いた。

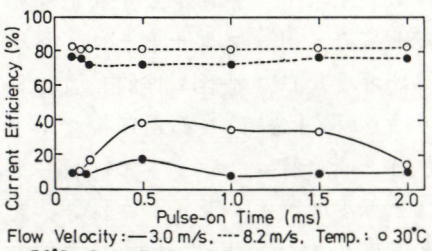
3　結　果

電解液の濃度が高いほど一般に電流効率は大きくなる。流速はFig.1に示すように電流効率に対し複雑な影響を与える。すなわち，高流速（8.2 m/s）においては衝撃係数が大きい時に電流効率は高値を示すが，低流速（0.63 m/s）では衝撃係数が小さい方が電流効率は高い。しかし電流効率の絶対値は高流速の方が大きい。Fig.2は衝撃係数を一定にしてパルス幅を変えた場合の測定結果を示す。高流速下では電流効率は80％以上を示し，液温上昇の影響は少ない。他方，流速が3.0 m/sになると，高温度（50°C）において電流効率は10％前後に低下する。このような低い電流効率は実際のワイヤカット電解加工における加工速度を制限する要因の一つと考えられる。



Pulse-on Time: o—o 0.2 ms, ●---● 0.5 ms, △—△ 1.0 ms, ▲---▲ 2.0 ms,

Fig.1 Effect of electrolyte velocity on current efficiency at various duty factors



Flow Velocity: —3.0 m/s, ---- 8.2 m/s, Temp.: o 30°C ● 50°C, Duty Factor: 1/2

Fig.2 Effect of pulse-on time on current efficiency

一般講演セッション

D101 ～ D116

D201 ～ D228

D301 ～ D306

D　会　場

D 101

$AlCl_3$-NaCl混合溶融塩中における CuS の溶解度

室蘭工業大学工学部　°佐藤忠夫，太刀川哲平

（目的）筆者らは前報[1]において $AlCl_3$～NaCl 系溶融塩中への FeS，CoS，NiS の溶解について報告した。それによると溶解度は溶融塩中の $AlCl_3$ の濃度が高くなるほど増大する。また，温度が上昇するにつれて溶解度は増加するが，さらに高温になると却って減少するという現象が認められた。今回は CuS の溶解度について報告する。

（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 および 1000 Kg/cm² の荷重で円柱状に成形した CuS 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 CuS 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溶封する。このアンプルを加熱炉中で毎分30回，上下角約5°のシーソー運動させ，溶媒溶融塩と CuS タブレットが十分撹拌するようにした。溶融塩中への CuS の溶解量はアンプルの枝管に採取した混合塩中の銅を硫化銅分離容量法にて定量して決定した。

（結果）Fig. 1 に CuS 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 CuS の溶解度は FeS，CoS，NiS の場合と同様に $AlCl_3$ 50 mol % における溶解度は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。一方，濃度と溶解度の関係は複雑である。$AlCl_3$ 50 mol % の溶媒の場合は，温度の上昇とともに溶解度は増加する。$AlCl_3$ 55 mol % の場合は逆に温度の低い場合の方が高い溶解度を示した。$AlCl_3$ 60 mol % 以上の溶媒に対して，溶解度は 260°C 付近において極大を示した。硫化銅を飽和溶解して凝固した塩の色彩は $AlCl_3$ 70 mol % の場合をのぞいて茶褐色を呈していた。また CuS の溶解量が増加するにつれてその色彩が濃くなった。$AlCl_3$ 70 mol % の場合は，いずれの温度の資料においても黒褐色であった。また凝固した塩の X 線回折結果は $AlCl_3$ が消費され AlSCl が生成していることを示していた。溶解反応に関しては $CuCl_2$ が X 線的に確認されてはいないけれども FeS，CoS の場合より類推して，主な反応は $CuS + AlCl_3 = CuCl_2 + AlSCl$ と思われる。

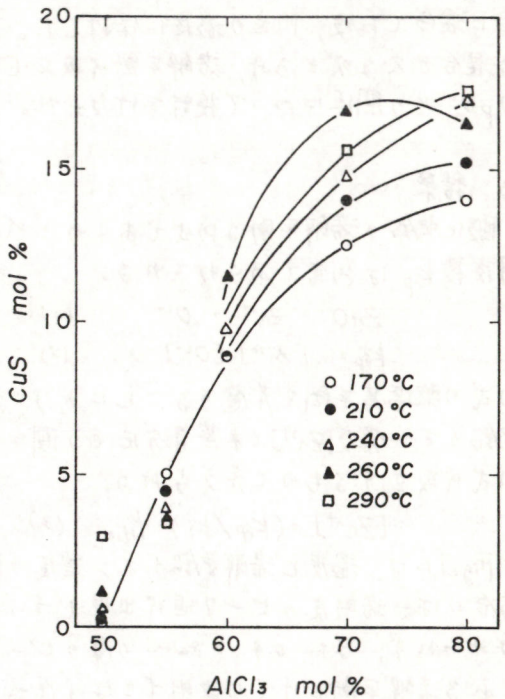


Fig. 1　CuS の溶解度と溶媒組成の関係

1）佐藤，石川，太刀川，電気化学協会第十七回大会（名古屋）講演要旨集 P.67

D 102

溶融水酸化物系での金属酸化物の挙動

林 秀考（京都大学工学部），鞭 巧（京都大学教養部）
伊藤靖彦（京都大学工学部），吉澤四郎（京都大学工学部）

1．目的

溶融水酸化物系においては，酸化物イオン O^{2-} の受容・供与にもとづいた次式に示す酸塩基平衡が成立し，系の塩基度（$pO^{2-} \equiv -\log[O^{2-}]$）は，系と接する雰囲気の水蒸気分圧によって，かなり大きく変化させることが可能である。*)

$$2OH^- \underset{K_1}{\rightleftharpoons} H_2O + O^{2-} \qquad (1)$$

$$K_1 = P_{H_2O} \cdot [O^{2-}] \qquad (1')$$

一方，この系における酸化物の溶解度は，pO^{2-} と密接な関連があるため，その溶解挙動について明らかにすることは，比較的低温域での酸化物単結晶の作成の可能性追求という点からも興味深いと考えられる。本報告においては，573K～723K の NaOH-ZnO 系における酸化亜鉛の挙動を酸塩基特性の温度依存性と関連づけて検討を行なった結果について発表する。

2．方法

試薬特級の酸化亜鉛と水酸化ナトリウムを，溶融状態において酸化亜鉛が過剰となる割合に混合した後，所定の温度に保持した。この中に，分圧比が一定のアルゴンと水蒸気の混合ガスを吹き込み，溶解平衡が成立した後に上澄みを一部秤取し，溶解 Zn^{2+} の量と系の pO^{2-} との関係について検討を行なった。

3．結果

酸化亜鉛の溶解平衡は(2)式であらわされ，溶解度積 K_{sp} は(3)式であらわされる。

$$ZnO = Zn^{2+} + O^{2-} \qquad (2)$$

$$K_{sp} = [Zn^{2+}] \cdot [O^{2-}] \qquad (3')$$

(1)式の酸塩基平衡を考慮することにより，溶解亜鉛イオン濃度 $[Zn^{2+}]$ と水蒸気分圧との間には，(3)式が成立するものと考えられる。

$$[Zn^{2+}] = (K_{sp}/K_1) \cdot P_{H_2O} \qquad (3)$$

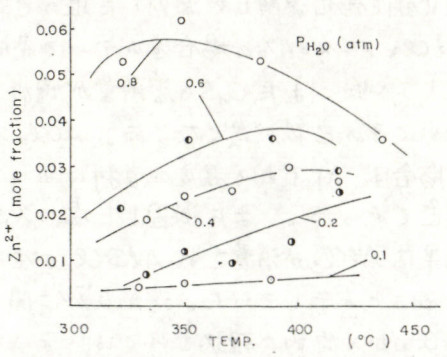


Fig. 1 亜鉛イオン濃度の温度依存性

Fig. 1には，温度と溶解亜鉛イオン濃度の関係を示したが，水蒸気分圧が，0.4～0.8atm の場合には，溶解度のピーク値が出現している。しかし，0.1atm，0.2atm のときにはピークはみられず，また，0.4～0.8atm の際のピークを示す温度が一定でないことなど，(3)式であらされる溶解平衡だけでは説明できない点があり，ZnO_2^{2-} などの錯体形成も考えられる。

*H. Hayashi, Y. Ito and S. Yoshizawa : J. Electroanal. Chem. 124 (1981) 229

D 103

溶融塩系における金属酸化物の電気化学触媒作用

(東北大学工学部) ○漆畑広明　内田勇　外島忍

〈緒言〉 溶融塩溶媒は、動作温度が高温であり、腐食性も高い事から、使用可能な電極材料には種々の制限があった。例えば、塩化物系におけるアノード電極材料は、炭素質の材料に限定されている。電気化学的研究において、電極は注目する現象に対し、最も的確な情報を与えてくれる機能を要求される。この様な観点の基に、著者らは、今日まで未知の部分が多かった溶融塩系での電気化学触媒反応を検討するために、金属酸化物の持つ電気化学触媒能という機能を利用して研究を進めてきた。今までの発表では、主に、$AlCl_3$-NaCl溶融塩系における塩素電極反応に対する、金属酸化物電極の電気化学触媒作用について報告してきたが、今回の発表では、硝酸塩、炭酸塩中での炭酸イオン(CO_3^{2-})の電解酸化反応に対する検討結果を、塩化物系の結果と対応させながら、総括的に報告する。

〈実験〉 $AlCl_3$-NaCl溶融塩溶媒は、昇華法と前電解により精製した。$NaNO_3-KNO_3$系は、特級試薬を秤量混合し、乾燥した後に、N_2雰囲気下、250℃で溶融し、乾燥チッ素ガスを12時間以上吹き込み精製した。$Li_2CO_3-K_2CO_3-Na_2CO_3$系も、硝酸塩系と同様、秤量乾燥後、500℃炭酸ガス雰囲気下で溶融し、乾燥炭酸ガスをやはり12時間以上吹き込んで精製した。金属酸化物電極は、パイレックス基板(SnO_2-coated)、または金ホイル上に熱分解法により成膜化されたものを使用した。

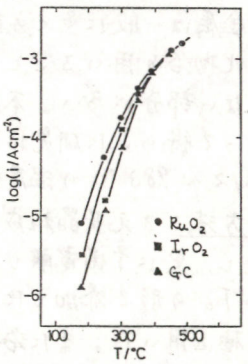


Fig 1-a 塩素発生電流の温度依存性 (E=2.15 V vs. Al)

〈結果〉 $AlCl_3$-NaCl (175℃)系の塩素電極反応に対し、$LaNiO_3$, Co_3O_4, RuO_2などを含む、15種類の金属酸化物電極のうちM-Cl結合の弱い貴金属酸化物の活性が高った。特に、RuO_2, IrO_2, Rh_2O_3の三種類の電極は、塩素発生に対する触媒活性と安定性の両面で優れた特性を示した。

一方、溶融硝酸塩、炭酸塩中におけるCO_3^{2-}イオンの酸化反応に対しても金属酸化物は、有効な電極触媒として動作した。この場合、M-O結合の強い酸化物ほど活性が高った。

この様に、溶融塩中においても金属酸化物の持つ電気化学触媒能は重要であるが、この効果は、温度の上昇によりどの様に影響されるであろうか。Fig 1-a, bに塩素発生とCO_3^{2-}イオンの電解酸化反応の電流を温度の関数として測定した結果を示した。塩素発生反応に対しては、400℃以上の高温では触媒活性の差が消失してしまう。一方、CO_3^{2-}イオンの電解酸化では、500℃においても明らかな活性の差が現われている。

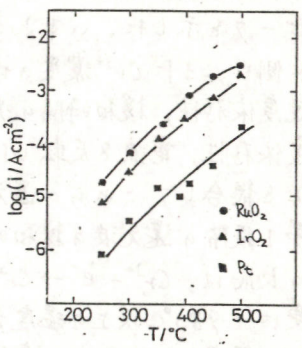


Fig 1-b CO_3^{2-}イオン酸化電流の温度依存性 (E=-0.15 V vs. 1m $Ag(I)/Ag$)

D 104　溶融 LiF-NaF-KF(FLINAK)中での Cr の電気化学的挙動

横尾俊信*, 神谷寛一*, 作花清夫*, R.A. Bailey**
*:三重大学 工学部
**: Department of Chemistry, Rensslaer Polytechnic Institute, U.S.A.

1. 目的：耐火金属は融点が高いばかりでなく，化学的耐蝕性，耐摩耗性に優れた特性を有する。一般にこれらの金属は高価であるので特殊な用途を除いてバルク全体を純金属で作ることはコスト的に難しい場合が多いので，表面層だけをこれらの金属で被覆（メッキ）することができれば非常に好都合である。しかしながら，Crを除いてこれらの耐火金属は水溶液電解によってメッキすることができないので，非水溶媒（溶融塩，有機溶媒）を用いる必要がある。またCrの水溶液メッキの場合でも，内部歪のため厚いメッキを得ることは難しい。一方，溶融塩を溶媒とした溶融塩電解メッキでは，高温で反応が行われる，水素化物の生成を伴わないなどの理由で内部歪が少なく，純金属に近い硬度をもった極めて厚い（～5mm）メッキ層が得られることが知られている。溶融塩を電解浴に用いた耐火金属のメッキに関する研究は多くの研究者によってなされているが，高温での反応である，耐火金属は一般に多くの酸化状態をとり得る，溶媒として分解電圧は大きいが腐蝕性の強い弗化物浴を用いることが多いなどのため，電気化学的酸化，還元機構に関して解明されていない部分が多い。本研究では，サイクリックボルタメトリとクロノポテンショメトリによって得られた研究結果に基づき，溶融FLINAK中でのCr^{3+}の電気化学的還元挙動を612～983 °Cの温度範囲で調べた。

2. 方法：3元共晶組成に調合した弗化物粉末試料を真空乾燥炉で十分乾燥した後，溶融沪過し，更に予備電解して微量不純物を除去したものを電解浴として使用した。Cr^{3+}はK_3CrF_6の形で添加した。いずれの測定でも，指示電極には白金線，対極にはガラス状炭素電極を用いた。また浴抵抗の影響を除くために，白金板の擬参照電極を採用した。

3. 結果：サイクリックポテンショグラムおよびクロノポテンショグラムから，Cr^{3+}の還元および還元生成物の再酸化過程が2段階で起こることが認められた。第1段階の還元波は，低温側，低走査速度では明瞭なピークを示さないが，高温側，高走査速度では明瞭なピークを示した。いずれの還元波においても，ピーク電位は走査速度の増加と共にカソード側に，またCr^{3+}濃度の増加と共にアノード側に変位した。更に，ピーク電流密度の走査速度依存性，緩和時間の濃度あるいは電流密度依存性，2つの還元波の緩和時間の比の温度依存性，電流を反転した場合の還元波と再酸化波の緩和時間の比の温度依存性の結果などを総合し，これらの還元段階は共に擬可逆的反応律速であることを見い出した。また，第1段階の還元波の緩和時間に対する第2段階のそれの比は8に近いことから，第1段階の反応は，$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$，第2段階の反応は，$Cr^{2+} \rightarrow 2e^- \rightarrow Cr$にそれぞれ帰属された。更に，983°C以上の温度では，第1段階の還元生成物は可溶であるが，893°C以下の温度では不溶であることが実験結果から推論されたが，これは実際の電解実験で観察された結果と符合した。即ち，低温の電解では，デンドライト状の金属が塩中に析出するが，高温では比較的平滑なCrメッキが得られた。

D 105

$ZnCl_2$-$AlCl_3$ および $ZnCl_2$-$FeCl_3$ 溶融塩の電気伝導度

東北大学選鉱製錬研究所 (SENKEN)○南條道夫 金井俊治

1．目　的：　$ZnCl_2$ は Zn の溶融塩電解採取，二次 Al の置換フラックスとして重要であり，亜鉛精鉱からの塩化製錬の報告がある[1]。また物性も興味あり，$ZnCl_2$ 融体の電導度，粘性，拡散係数，ラマン分光などにより分子会合が指摘され，特異な溶融塩として網目構造を有すると言われる SiO_2，GeO_2，B_2O_3，BeF_2 などと比較されている[2,3]。しかし最近，中性子回折により $ZnCl_2$ 融体の部分構造が報告され[4]，Zn^{2+} と Cl^- からなる単純なイオン性融体とした。本研究では $ZnCl_2$ に Cl^- イオンアクセプターとして $AlCl_3$ あるいは $FeCl_3$ を添加し，$ZnCl_2$ 融体の電導度を測定し各2元系の融体のイオン性について検討したので報告する。

2．方　法：　電導度は W 電極を持つキャピラリ型のセル（セル定数 $\sim 10^4$ m^{-1}）を用い，試料を真空封入し，交流ブリッジ法により求めた[5]。測定温度域決定のため DTA 法により各2元系の状態図を作製した。各系とも大きな過冷現象が観察された。

3．結　果：　Fig.1 に $ZnCl_2$-$FeCl_3$ 系，Fig.2 に $ZnCl_2$-$AlCl_3$ 系の各組成における比電導度の温度依存性を示す。両系とも温度上昇と共に急激に比電導度は増加し，高温になるに従って増加率が増しており，$ZnCl_2$-$PbCl_2$ 系[2]とは異なった温度依存性を示した。

また，Fig.3 に比電導度の組成依存性を示したが，$ZnCl_2$-$AlCl_3$ 系では比電導度は極大値を取り，非イオン性融体の混合により，よりイオン性の大きい融体が生成している。

温度上昇による比電導の増加はイオンの運動エネルギーの増加による易動度の増加，会合分子種のイオン解離および負の効果としてモル体積の増加による単位体積当りのイオン数の減少が寄与するが本2元系では組成依存性からも，$ZnCl_2$ の網目構造が Cl^- アクセプターの $AlCl_3$，$FeCl_3$ によって分割イオン化され，Zn^{2+} イオンが $ZnCl_2$ 単独の場合に比較し，より移動しやすくなったためと考えられ，中性子回折結果の示す $ZnCl_2$ が Zn^{2+} と Cl^- とからなる単純なイオン性融体ではないと推定した。

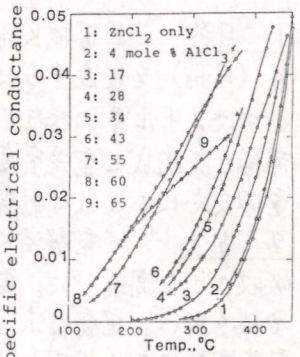


Fig.1 Temp. dependence of κ in $ZnCl_2$-$AlCl_3$

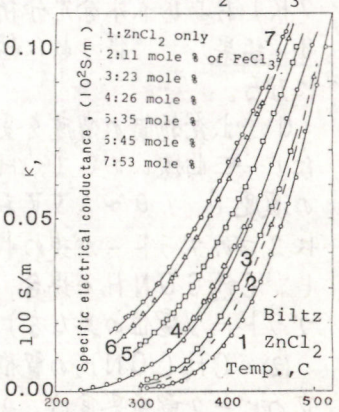


Fig.2 Temp. dependence of κ in $ZnCl_2$-$FeCl_3$

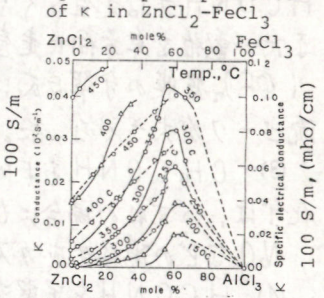


Fig.3 Conductance isotherms of $ZnCl_2$-MCl_3

——：M= Al，----：M= Fe

文献　1) F.P. Haver, et al.: "Recovery of zinc from chloride by fused salt electrolysis", Bureau of Mines RI 8133 (1976). 2) 梅津，石井，沢田，江島：金属学会誌 37 (1973), 997. 3) D.E. Irish, T.F. Young: J. Chem. Phys. 43 (1965), 1765. 4) S. Biggin, J.E. Enderby: J. Phys. C., 14 (1981), 703. 5) 浦本，金井，南條，伊藤，谷内：選研彙報 37 (1981), 73.

D 106

アセトアミドおよびホルムアミドの電解フッ素化反応

同志社大学工学部　田坂明政，°阪口博昭，伊東秀記
井原仁史，坂喜代憲，山元　司

1　目的　　溶融KH_2F_3電解浴中で炭素を陽極に用いた電解フッ素化により三フッ化窒素（NF_3）を製造するための基礎研究として，アセトアミド（CH_3CONH_2）のほかに分子中にメチル基の存在しないホルムアミド（$HCONH_2$）を出発物質に選んだ。生成する陽極ガス組成と電流密度（i）－電位（E）曲線の比較より両出発物質が本系中での炭素電極反応におよぼす影響を検討した。

2　方法　　電解浴KH_2F_3は，酸性フッ化カリウム（KHF_2）に高純度の無水フッ酸を吸収させて調製した。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i－E曲線を求めた。また，定電流電解により生成される陽極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にて分析・同定した。

3　結果　　得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 出発物質の濃度を変えて定電流法により求めたi－E曲線において，$HCONH_2$の場合，すべての濃度で，1.0～1.5Vおよび3.5～5.0Vの付近に２つのプラトーが現われた（Fig. 1参照）のに対し，CH_3CONH_2の場合，2.5 mol%以上では１つのプラトー（電位の卑な方）しか現われなかった。

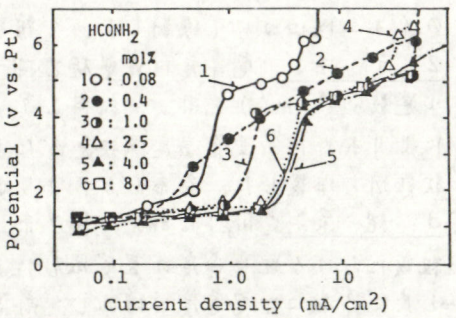


Fig.1 Galvanostatic polarization curves in KH_2F_3-$HCONH_2$ system

(2) CH_3CONH_2の電位走査法による4.0～7.5Vのピーク電流密度は，２回目以降小さくなった。$HCONH_2$では走査をくり返すごとに大きくなり，また，電位を卑方向に走査した場合，炭素電極上の$(CF)_n$皮膜の分解反応によるものとおもわれる電流ピークが大きくなった。

(3) CH_3CONH_2および$HCONH_2$の電解フッ素化では，いずれの場合にもCF_4，NF_3，CO_2，C_2F_6，N_2Oなどの陽極生成ガスが得られた。

(4) $HCONH_2$を定電流電解すると2.3 mol%，4.9 mA/cm²のときに，NF_3が４３%にも達し，また，電解初期からNF_3が生成された。（Fig. 2参照）

(5) 本系におけるフッ素化反応も$(CF)_n$－I皮膜上に生成したフッ素ラジカルが，両出発物質をフッ素化する反応機構であるとおもわれる。

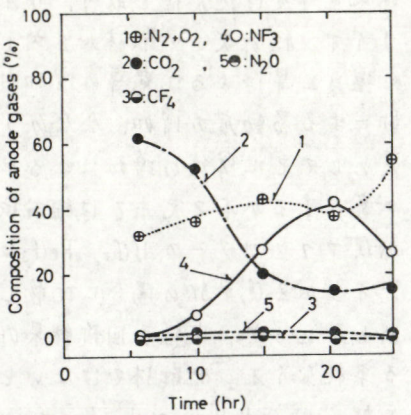


Fig.2 Composition of anode gases as a function of time
2.3mol% $HCONH_2$,
3.7-4.5V, 4.9mA/cm²

D 107

アミド類の電解フッ素化反応におよぼすLiF添加の影響

同志社大学工学部
°田坂明政，阪口博昭

1. 目的　フッ素電解あるいは炭素陽極を用いたフッ素化電解においては陽極効果がしばしば発生し，高価な電気エネルギーの損失となる．陽極効果を抑制するにはLiFの添加が効果的であるが，一方，ジシアンジアミドやアセトアミドの電解フッ素化においてはフッ化物の電流効率が低下してしまう．そこで，フッ素化電解における陽極効果発生と炭素電極あるいは電解浴の表面張力の関係を明らかにし，電極反応におよぼすLiF添加の影響を検討した．

2. 方法　電位走査法，定電位法および定電流法により電流密度(i)－電位(E)曲線を求め，比較しながら検討した．

3. 結果　得られた結果を要約すると次のとおりである．

1) 溶融KH_2F_3浴中でのHFの表面張力を部分モル自由エネルギーの考え方を導入して求めると，γ_{HF} = 11.5 dyn/cm となった．(Fig. 1参照)

2) 表面張力 γ = 10.1 dyn/cm (at 0°C) の無水HF浴中で炭素電極（グラッシーカーボン）を求いてi－E曲線を求めたところ，電流密度 0.1 A/cm² で陽極効果が発生した．(Fig. 2参照)

3) 溶融KH_2F_3－$RCONH_2$系浴についても，LiFの添加は陽極効果抑制の効果があることがわかった．(Table 1 参照)

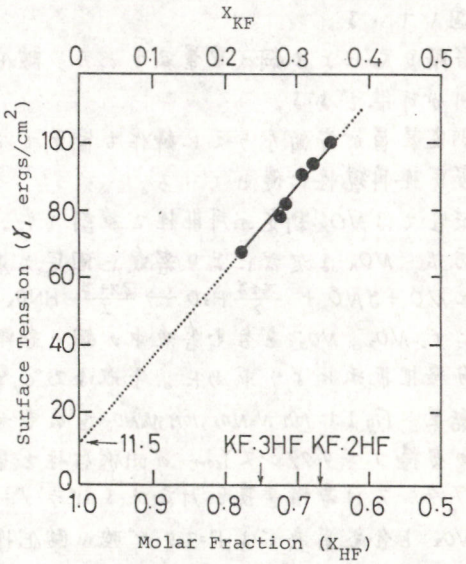


Fig. 1 Relationship between surface tension of molten KF-HF system and molar fraction. (田坂・渡辺；溶融塩討論会(#15回)にて発表)

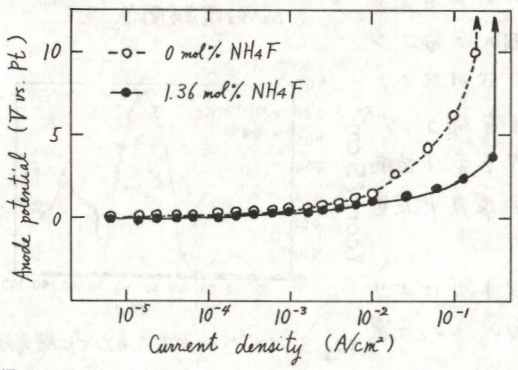


Fig. 2 i-E curves in AHF-NH_4F system by galvanostatic method.

Table 1 Effect of additives on critical current density in KH_2F_3-25mol% CH_3CONH_2 system

LiF(wt%)	C.D.(mA/cm²)	D.T.(hr)	Q.E.(C)
no addition	3.00	3.00	30600
	3.28	198. <	214000<
	3.83	2.85	32800
	5.41	89.7 <	161000<
	5.99	1.60	2880
	20.4	1.00	5760
1.0	5.66	95.7 <	172000<
	5.99	95.4 <	171000<
	20.4	41.1 <	236000<

C.D.: current density
D.T.: duration time
Q.E.: quantity of electricity
< : no occurrence of anode effect

D 108

コローソメトリによるNO_x測定の可能性

横浜国立大学工学部　朝倉祝治，°和田厚生

1.目的．窒素酸化物は溶液に溶解して金属の酸化反応を促進する。この性質を用いた新しい大気汚染物質の定量法を検討した。この手法をコローソメトリとよぶ。この方法は化学センサーとして次のような特徴をそなえている。

①広い濃度範囲の化学種を検知することができる。
②電気的な信号を利用しているため、連続自動計測や制御に適している。
③溶解反応による銅の重量減少から、酸化性物質の積算計測が可能である。
④測定装置が安価なうえに操作も簡単である。
⑤安定性・再現性に優れている。

本報告ではNO_x測定の可能性を検討した。

2.方法．NO_xは次式により溶液に固定される。

$$xNO + yNO_2 + \frac{x+y}{2}H_2O \longrightarrow \frac{3x+y}{2}HNO_2 + \frac{y-x}{2}HNO_3 \quad (1)$$

そこで、NO_2^-, NO_3^-を含む溶液中の銅の溶解速度を矩形波定電流分極抵抗法により求めた。溶液は25°C，窒素飽和とした。

3.結果．Fig.1に$10^{-2}M$ $NaNO_2$，$10^{-2}M$ $NaNO_3$を含む水溶液に浸漬した銅の分極コンダクタンスY_{corr}のpH依存性を示した。分極コンダクタンスは溶解速度と対応するパラメーターである。$NaNO_2$を含む溶液ではpH=3.5で強い酸化性をもつことがわかる。一方、$NaNO_3$を含む溶液は酸化性を示さなかった。すなわち、NO_2^-を選択的に検出することができる。Fig2にpHを固定したときの$NaNO_2$濃度と分極コンダクタンスの関係を示した。$10^{-6}M$の低濃度まで検出可能であることがわかる。次に、$10^{-2}M$ $NaNO_3$を含む硫酸溶液中の銅の分極コンダクタンスの硫酸濃度依存性をFig3に示した。55 wt.%および85 wt.%でピークが見られる。このピークでの分極コンダクタンスの値は$NaNO_3$濃度に比例する。ピークを示す硫酸濃度の溶液を吸収溶液に用いることによりNO_3^-濃度が定量可能である。

以上のように、NO_2^-およびNO_3^-をコローソメトリによりそれぞれ検出することができた。(1)式によりNO, NO_2の濃度を知ることができる。

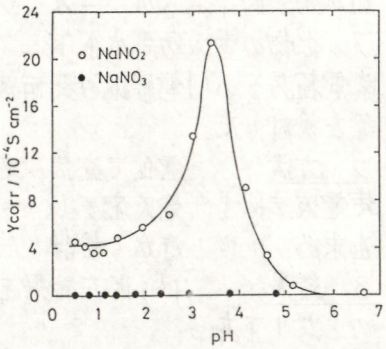


Fig 1. $10^{-2}M NaNO_2$, $10^{-2}M NaNO_3$を含む溶液中の銅のY_{corr}のpH依存性.

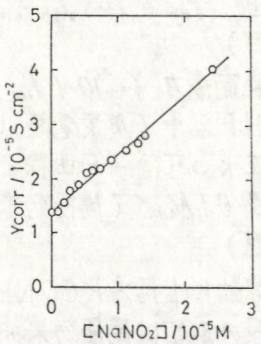


Fig. 2. pH=3.5の溶液中の銅のY_{corr}と$NaNO_2$濃度の関係.

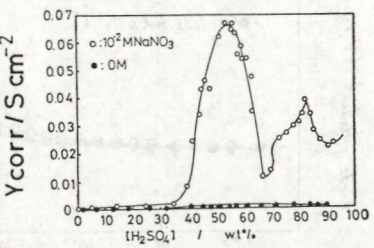


Fig. 3 $10^{-2}M NaNO_3$を含む硫酸溶液中の銅のY_{corr}の硫酸濃度依存性.

D 109

コローソメトリによる オキシダント測定

横浜国立大学工学部 朝倉祝治,°和田厚生,堀 雅宏,小林義隆

1.目的 コローソメトリによる簡便な大気中のオキシダント濃度の定量法の検討を行った。吸収液に中性KI溶液を用い、浸漬した銅試片の溶解速度から大気中のオキシダント濃度を求めた。

2.方法 オキシダントの主成分であるオゾンは、中性KI溶液に次の反応により固定される。

$$O_3 + 3I^- + H_2O \longrightarrow O_2 + I_3^- + 2OH^- \quad (1)$$

I_3^-は銅の酸化反応を促すので、吸収液に浸漬した銅の溶解速度からI_3^-濃度の定量を行った。銅の溶解速度は矩形波定電流分極抵抗法により求めた。サンプリングは10cm³中性KI溶液に大気を2 dm³/min の流速で通気して行った。SO_2等の還元性物質の影響はCrO_3含浸沪紙を使用することにより除いた。オキシダント濃度は1時間値として表記した。

3.結果 Fig.1に分極コンダクタンスY_{corr}とI_3^-濃度の関係を示した。I_3^-濃度はI_2の添加量から求めた。pH調整には酢酸またはリン酸塩を用いた。分極コンダクタンスは反応速度と比例関係にあるパラメーターであり、

$$Y_{corr} \fallingdotseq 0.9\times10^{-4} + 4[I_3^-] \quad S\cdot cm^{-2} \quad (2)$$

が成り立つ。この関係はpHに依存せず、吸収液に適当なpHの溶液を用いることができる。次に、Fig.2に2月9日，横国大安全工学科5階建屋上におけるコローソメトリによるオキシダント濃度の測定結果を示した。同時に環境基準標準法に基ずく352nmの波長を用いた比色法によるオキシダント濃度を示した。両者は同様の傾向を示した。約10ppbから40ppbのオキシダントが存在していたことになる。Fig.3に比色法とコローソメトリの両測定法による測定値の比較を行った。傾き1で対応する。以上のようにコローソメトリにより大気中のオキシダントの定量が可能である。検出下限界は約10ppbで比色法と同程度である。

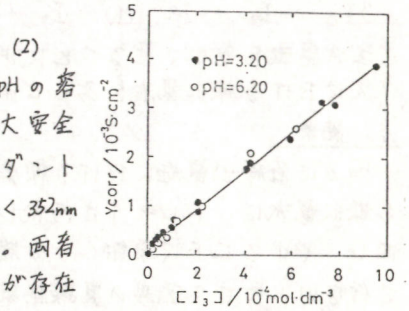


Fig 1. I_3^-濃度と銅の分極コンダクタンスの関係

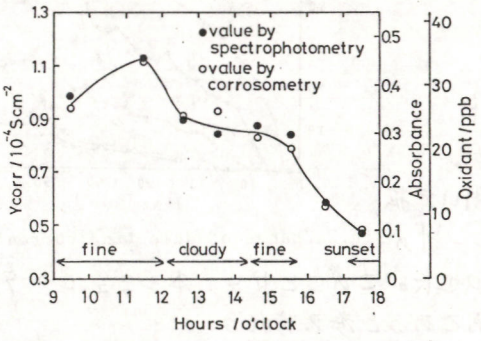


Fig.2 昭和57年2月9日のオキシダント濃度の変化

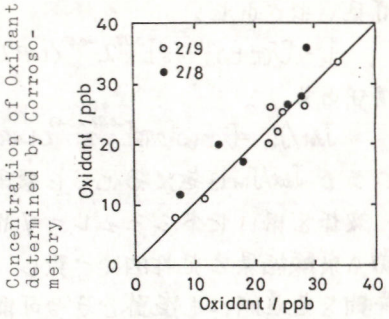


Fig 3 コローソメトリと比色法による測定値の比較

D 110

液体を用いた物流拡散のシミュレーション ― 静止系における物流拡散の基礎実験 ―

横浜国大工学部 ○小谷内雅子，朝倉祝治，三宅敏之

1．目的

筆者等はこれまで．液体を媒体としてトレーサの発生及び検出に電気化学反応を用いた物流拡散現象の新しいシミュレータを提案し．実際の系をかなりよくシミュレートできることを明らかにした。本報告は．室内におけるガス漏洩を想定して静止系における物流拡散現象について基礎的な知見を得ることを目的とした。

2．方法

Fig.1 に装置図を示す。(1)式に示す反応により得られるヨウ素イオンをトレーサとし．物流拡散してきたトレーサを(2)式に示す反応により電流として検出した。

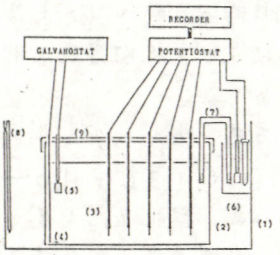


Fig.1 Apparatus of Experiment

$3I^- \rightarrow I_3^- + 2e$ (1)　$I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ (2)

注入電流を変化させることによりトレーサの発生フラックスを変化させ．各発生フラックスにおける検出電流を25℃で水面で測定した。

3．結果

Fig.2 に各検出電極における検出電流の経時変化の一例を示す。いずれの測定点においても検出電流は．トレーサが物流してくるまではゼロ，物流してきてからは初め直線的に増加し．やがて上下に変動しつつ増加するという結果が得られた。ここで破線は．CO_2 を用いて行なわれたガス漏洩の実験結果の一例であり*)．液体を用いた本実験結果と定性的に一致する。従って．本シミュレータにおいても気体の物流拡散の模擬実験が可能であると考えられる。

実験結果より．検出電流は次式で与えられることが見い出された。

$$i = U(t-t_0)\{23.8 I^{0.28} \chi^{-0.43} (1.49 \chi^{-0.48} \sqrt{E} - 1)\}$$

すなわち．

$$J_{dot}/J_{in} = U(t-t_0)\{0.075 I^{-0.72} \chi^{-0.43} (1.49 \chi^{-0.48} \sqrt{E} - 1)\}$$

ここで J_{dot}/J_{in} は無次元化した濃度に相当する。

液体を用いた本シミュレータが．気体を用いた拡散の実験結果と定性的に一致し．しかもトレーサの挙動を定量的にも追跡できる可能性が見い出せた。このことから．本シミュレータは気体の物流拡散の新しいシミュレータとして有用であると考えられる。

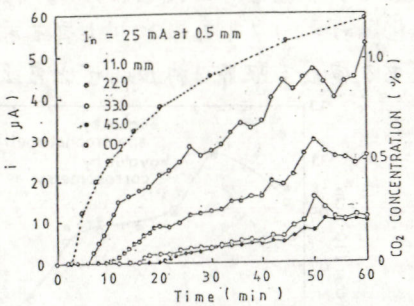


Fig.2 Change of detecting current with time.

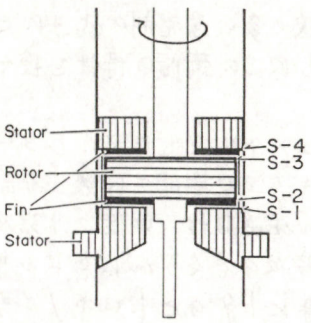
*)高圧ガス協会，LPガス拡散基礎実験（S 56. 2. 3，S 54. 8）

D111

積層型回転二重電極電解槽における拡散限界電流の検討

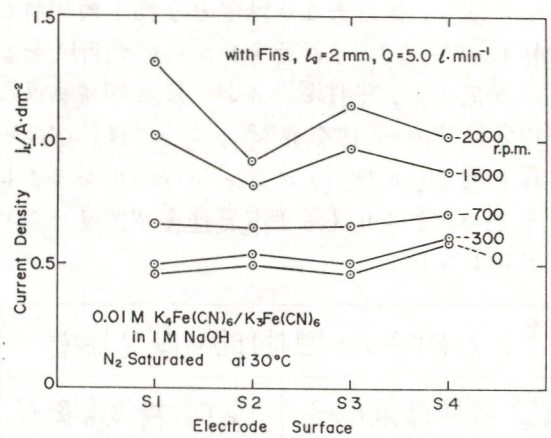
北海道大学工学部　○佐々木 健、千田 稔、石川 達雄

（目　的）　積層型回転二重電極電解槽では、積層された電極が一段おきに回転し、溶液はら旋を描きながら流れ、物質移動が促進される。この様な複雑な流れと相まって、実用的には極間を半径に比して極端に小さくできないことから、電解槽の各部分における流れの様子は簡単に予想できず、拡散限界電流値の知見は得られていない。本研究は、この種の電解槽の設計の基礎的知見を得るために、モデル溶液を用いて、電解槽内の各部分における拡散限界電流値の電極回転数依存性、溶液流量依存性を調べたものである。



（方　法）　実験に用いた電解槽は、左図の如く、1個のローター（半径 r_0 = 26.8 mm）と上下に配した2個のステーター（r_0 = 28 mm）からなり、積層型回転二重電極電解槽の1構成単位からなる。図の様に電極の各試験面をS1～S4と名ずけた。なお、S2、S4面には高さ2mmのアクリル製フィン4枚を取付けてあり、比較のためにフィンの付与されていない系についても検討した。電極は試験面にニッケルメッキを施したグラファイト製であって、1000番エメリー紙で研磨し、実験に供した。なお、極間（ℓ_g）は1mmから3mmの間で変化させ、回転数（ω）は0～2000 r.p.m.、溶液流量（Q）は0～10 $\ell \cdot min^{-1}$ の範囲で変化させた。モデル溶液としては、0.01Mフエロシャン化カリ/フエリシャン化カリ含有1M水酸化ナトリウム溶液を用いた。すべての測定は、窒素ガス飽和下、30 °C でおこなった。

（結　果）　フエリシャンイオンの還元反応の分極曲線には、およそ0 mVから800 mV (vs. Ag/AgCl electrode) にわたり電流の停滞が明りょうに現われ、フエリシャンイオンの拡散限界電流値（j_L）を決定することができる。S2、S4面にフインの付与された系では、フインのない場合に比較して、フインに対向するS1、S3面でj_Lに対するωの効果は飛躍的に顕著となり、大きなj_Lを与えた。Q = 5 $\ell \cdot min^{-1}$ の場合を例にとり、各電極面におけるj_Lのω依存性を左図に示す。なお、S2、S4面でωの効果は抑制される傾向を示す。　上述のことは、S1、S3面をカソードとして機能させることによって、希薄廃水からの重金属イオンの回収の際に、フインが極めて有効であることを示している。S1、S3面でQ = 0において、j_Lはそれぞれωのほぼ0.8乗、および0.7乗で表わされる。しかし、流れ（Q）の存在する場合には、Qとωのj_Lに対する効果が干渉し合い、j_Lを単純にωとQのべき関数で表現しえない。



D112　イオン交換法によるめっき排水処理の基礎的研究（第5報）
— ヒドロキノン型還元樹脂の特性 —

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

Ⅰ、目的、現在も依然としてクロム酸含有排水の処理は酸性溶液(PH2.5以下)中でクロム酸を3価のクロム陽イオンに還元し、後アルカリ、凝集剤を添加する中和沈殿法が最も多く利用されている。そしてクロム酸の還元過程では排水中のクロム酸量に対し安全性を考慮して理論量よりもかなり多量(時には数倍)の還元剤が投入されている。ところがこの還元剤は水質総量規制によって新たに規制されたCOD負荷の要因となるものであり、同時に排水中の塩濃度を増加させ問題となる。そこで我々はこれら問題の多い還元剤の代りにヒドロキノン型樹脂を使用することを考え、これを合成するとともにこの樹脂の特性を種々検討する中で前述の問題に対処することを目的とした。

Ⅱ、方法、塩化エチレン溶液中で塩化亜鉛を触媒としてクロロメチル化したスチレン-ジビニルベンゼン共重合体にヒドロキノンを反応させ、ヒドロキノン型樹脂を作製した。そしてCr^{6+}として40ppm、80ppm、の濃度の1N硫酸酸性、0.1N硫酸酸性、中性の水溶液、ならびに0.1N硝酸酸性ホルムアミド溶液、中性ホルムアミド溶液の各々50mlにヒドロキノン型樹脂1gを添加し、バッチ法でCr^{6+}の還元性を検討した。また1gのヒドロキノン型樹脂を1N硫酸酸性水溶液に添加してCe^{4+}, $Cr_2O_7^{2-}$を含む1N硫酸酸性標準水溶液で電位差滴定を行ない、ヒドロキノン型樹脂の還元容量を測定した。

Ⅲ、結果、表1に1N、0.1N、中性水溶液におけるCr^{6+}の還元挙動を示した。この表から明らかな如く還元速度は溶液の酸濃度が高い程大きいことが解る。このことはCrO_4^{2-}($Cr_2O_7^{2-}$)の酸化反応が、

$$2CrO_4^{2-} + 16H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 8H_2O,$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

ならびに、$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Sigma[Cr_2O_7^{2-}]\Sigma[H^+]^{14}}{\Sigma[Cr^{3+}]^2}$ によって示されることからH^+濃度が極めて大きな影響力を持つことからも伺えることである。また表1の結果から約1時間程で表2に示したヒドロキノン型樹脂の還元容量(約1.3×10^{-4}eg/g)にまで達することが判明した。さらにホルムアミド溶液系ではCr^{6+}として40ppm濃度のうち中性溶液で30分後に10ppm還元され、0.1N硝酸溶液(PH計でPH5.5を示す)では10分後11ppm, 15分後18ppm, 30分後約40ppm程が還元された。このことからホルムアミド系では水系よりも若干還元速度が大きいことがわかった。

表1、各水溶液における残存Cr^{6+}濃度
ヒドロキノン型樹脂 1g添加

時間	1N H_2SO_4溶液		0.1N H_2SO_4溶液		中性溶液	
	40ppm	80ppm	40ppm	80ppm	40ppm	80ppm
30分	0.25 ppm	25.8 ppm	3.10 ppm	41.3 ppm	33 ppm	95 ppm
60分	0.2 ppm	17.2 ppm	0.2 ppm	31 ppm	31 ppm	68 ppm

表2、ヒドロキノン型樹脂の還元容量

Ce^{4+}標準溶液による	$Cr_2O_7^{2-}$標準溶液による
1.26×10^{-4}eg/g	1.40×10^{-4}eg/g

D 113

合成水酸アパタイトによる有害イオンの除去 (V)

山梨大学工学部　°鈴木 喬，初鹿敏明，三宅通博
昭和女子大学家政学部　早川保昌

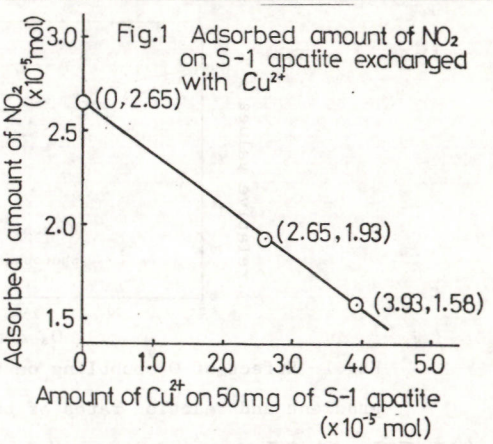
1．我々は以前から合成アパタイト，特に合成水酸アパタイト〔$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$〕の吸着特性を種々の角度から検討している。前回の大会で有害イオンである鉛イオン（Pb^{2+}）が水酸アパタイト中のCa^{2+}イオンと陽イオン交換反応によってきわめて良く除去されることを指摘した。今回はこの興味ある現象をより詳細に検討すると共に触媒・吸着剤としての水酸アパタイトの利用面に通ずると期待される銅イオン（Cu^{2+}），コバルトイオン（Co^{2+}），マンガンイオン（Mn^{2+}）等の吸着特性を種々検討することを目的とした。

2．各種濃度（100～1000 ppm）のPb^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}等の水溶液と各種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EDTAキレート滴定法，イオン電極法により行なった。各イオンの取り込み前後の水酸アパタイトの構造変化は粉末X線回折法により検討した。また各イオンの取り込み反応の反応熱を直接測定して種々検討した。さらにCu^{2+}を取り込んだ水酸アパタイトに対するNO_2の吸着特性をパーミュエーションチューブを利用した流通法により検討した。

3．Table 1にバッジ法で100 ppmのPb^{2+}水溶液400 cm^3から各種合成水酸アパタイト1g中に除去されるPb^{2+}の挙動を整理して示した。表より明らかなごとく，Pb^{2+}/Ca^{2+}のモル比がほぼ1：1である事，クロマト用に特別に調整された粒状のアパタイトであるS－2では除去率が46%と低い事等が判明した。このS－2は表面積が11.4 (m^2/g) と他の系に比較して小さい事が除去率に影響していると思われるが，クロマト用の充てん剤として圧力をかける必要がなく手軽に利用できる利点はあると考えられる。他のCu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}系での挙動も表1と類似であり，除去率はS-4 > S-3 > S-1 > S-2の順であった。またイオン種による除去のされ易さの順は，$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} \fallingdotseq Co^{2+}$であった。このようなイオンの種類による選択性は各イオンの半径と電気陰性度を考慮する事により説明可能である。さらにFig. 1よりS-1のCa^{2+}をCu^{2+}で交換していくとNO_2の吸着特性に大きな影響を与える事が判明したが，この事実はアパタイトの表面改質の可能性を示唆しており興味深い。

Table　Removal of Pb^{2+} from 100 PPM solutions on various apatites at 20°C

measured value \ sample	S-1	S-2	S-3	S-4
Pb^{2+} mg/400 cm^3 ($\times10^{-4}$ mol)	34.2 (1.65)	17.5 (0.84)	39.9 (1.93)	39.9 (1.93)
Ca^{2+} mg/400 cm^3 ($\times10^{-4}$ mol)	6.6 (1.65)	3.3 (0.82)	7.7 (1.92)	7.8 (1.94)
Pb^{2+} : Ca^{2+} molar ratios	1 : 1	1 : 0.98	1 : 1	1 : 1
removal ratios of Pb^{2+} (%)	89	45	100	100



D114

葉緑体に対するオゾン被曝の影響

横浜国立大学 環境科学研究センター

井上 勉、村林真行、松野武雄

〔目 的〕 前報*までにオゾンが植物体に作用する場合、葉緑体の種々の働き（活性）に影響を与えることが明らかになった。しかし植物体から単離した葉緑体懸濁液にオゾンを含む空気をバブリングする際に、葉緑体が不安定で、空気そのもののバブリングによって活性に影響が出てしまい、長時間のバブリング実験は困難であった。そこで本研究では、葉緑体をバブリングに対して安定化することを試みた。さらに、安定化した葉緑体を用いて葉緑体活性に対するオゾンバブリングの影響を求め、オゾンによる阻害の作用機構を明らかにすることを目的とした。

〔実 験〕 葉緑体はホウレンソウ（パイオニア種）のタイプCのものを用いた。安定化には、葉緑体懸濁液に10%のポリビニルアルコール（PVA：重合度500）を添加した。葉緑体活性としては、光化学系I活性、光化学系II活性、光化学系全体活性、光リン酸化反応活性、およびプロトン勾配の変化を種々のオゾン濃度について測定した。光化学系活性は酸素電極法により測定し、プロトン勾配および光リン酸化反応活性はpH電極法により測定した。

〔結 果〕 PVAを添加した葉緑体は、各反応活性とも60分間の空気のバブリングに対して安定化し、かつ各反応活性もPVA無添加のものとほとんど変らなかった。このことから、比較的稀薄なオゾン濃度の空気を長時間(≈60分間)バブリングさせて実験を行うことが可能となった。PVA無添加の場合*と比較して、実験条件（オゾン濃度範囲および時間）が大きく異なるにもかかわらず、得られた結果はかなり傾向が近く、光化学系IIの阻害率が光化学系Iの阻害率より大きく、またオゾンが電子伝達反応阻害剤として働いていることが示された。さらに、プロトン勾配と光リン酸化反応活性阻害率が電子伝達反応活性阻害率より大きい点も共通であった。従ってオゾンは光リン酸化反応そのものの阻害剤ともなっていることが明らかになった。

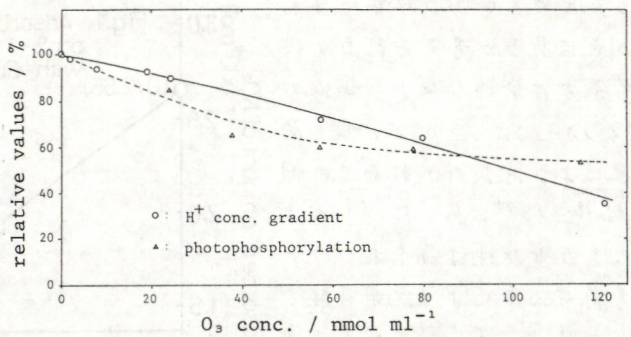


Fig.1 Effect of O_3 bubbling on the relative values of the H^+ concentration gradient and reaction rates of the photophosphorylation of the chloroplast

*鈴木信市、村林真行、松野武雄：電気化学協会第48会大会講演要旨集 B101 (1981)

D 115

水道水中のトリハロメタンの煮沸による除去

横浜国大環境研　猪子正憲°，市川はるみ，松野武雄

目的　現在水道水中に含まれるトリクロロメタン，ブロモジクロロメタン，ジブロモクロロメタン等のトリハロメタンについては，発がん性の面から多くの関心が払われている。これ等トリハロメタンの除去及び減少方法については，種々の考え方があるが，なかでも水道水中のトリハロメタンの加熱による除去については，基礎研究が余りないことから，40℃から80℃までの加熱温度を対象として，水中のトリハロメタンの蒸発除去速度を検討することが，本研究の目的である。

実験　あらかじめ所定の温度に設定した恒温水槽中に，蒸留水500 mlを入れたトールビーカー（高さ200 mm，断面積43.6 cm²）を浸漬し，かくはんプロペラ（128 r.p.m）を回転させながら，トールビーカ中の液温が所定の温度に達した後，トリハロメタン水溶液を添加し液中のトリハロメタン濃度を400～500 ppmに調整した。30分毎にマイクロシリンジで溶液10 μlを採取し，ガスクロマトグラフに注入し液中に残留しているトリハロメタン濃度を測定した。

結果及び考察　実験結果に適合する蒸発除去速度式を検討した結果，液中のトリハロメタンの蒸発速度は，(1)式で表せることが判った。

$$\ln \frac{C_L}{C_0} = \frac{k\{\exp.(at)-1\}}{ah_0} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

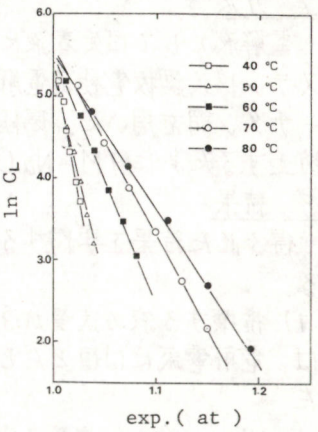


Fig.1 The decreasing rate of trichloromethane concn. in water

C_L：時間 t における液中のトリハロメタン濃度，C_0：t = 0 における液中のトリハロメタン濃度，k：トリハロメタンの蒸発に関する物質移動係数（mm/h）

a：水の蒸発による液面低下係数（h^{-1}），h_0：t = 0 における液面の高さ（mm）

実験結果について，$\ln C_L$ と exp.(at) をプロットして得られた直線の勾配から k を求めた。Fig.1 に $CHCl_3$ の例を，またトリハロメタンの各温度における k の値を Table 1 に示す。Table 1 に示した k の対数値と 1/T は良い直線関係を示し，その勾配から求めたトリハロメタンの蒸発の活性化エネルギーを Table 2 に示した。

以上の結果をもとに種々の考察を行なった。

Table 1　k of trihalomethane at various temperatures　(mm/h)

	40 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃
$CHCl_3$	70.2	87.3	104.9	137.1	174.2
$CHCl_2Br$	55.5	79.6	99.1	113.9	125.6
$CHClBr_2$	63.9	86.8	103.4	111.4	123.5
$CHBr_3$	69.7	84.7	111.3	127.1	150.3

Table 2 Evaporation activation energy of various reagents from water (40-80 ℃)

	Energy (KJ/mol)
$CHCl_3$	20.7
$CHCl_2Br$	13.4
$CHClBr_2$	16.5
$CHBr_3$	15.5

D 116

循環式電解槽による写真定着廃液の再生処理

同志社大学工学部

°田坂明政，長藤佳夫，宮崎 均

1. 目的　実際の現像システムの中に定着液再生用処理装置を組み込むためには銀イオン濃度を $1\,g/dm^3$ 以下にしなければならず，その際，銀イオンの拡散を促進させることが重要な課題となっている。そこで，発表者らはよりコンパクトであり，しかも，電解電流を増大させることのできる液循環型の電解槽を設計し，電解操作時の最適条件を検討した。

2. 方法

電解液としては定着液に AgBr を溶かして $2.0\,g/dm^3$ $-Ag^+$ に調製したものを用い，18-8 ステンレス鋼板電極で電解した。隔膜としてナフィオンを，また対極である陽極には白金-チタン網を用いた。陽極液としては，酸素発生電位が低く，しかも，定着液の酸分解を防止するために 1M-NaOH を用いた。

3. 結果

得られた結果を要約すると次のとおりである。

1) 循環する液の流量が $3.2\,dm^3/min$ 以上では，電解電流にはほとんど影響を与えなかった。

2) $4.2\,dm^3/min$ の流量で液を循環させながら槽電圧を規制して電解を行った場合，槽電圧が 1.8 V までは結晶性の銀が電流効率よく回収された（Table 1 参照）。

3) 同じ流量で定電流電解を行った場合，銀濃度が $2.0\,g/dm^3$ の場合では $0.6\,A/cm^2$ 以上，$1.0\,g/dm^3$ では $0.4\,A/cm^2$ 以上になると槽電圧が約 1.8 V をこえ，電析物の一部が黒変した（Fig. 1 参照）。

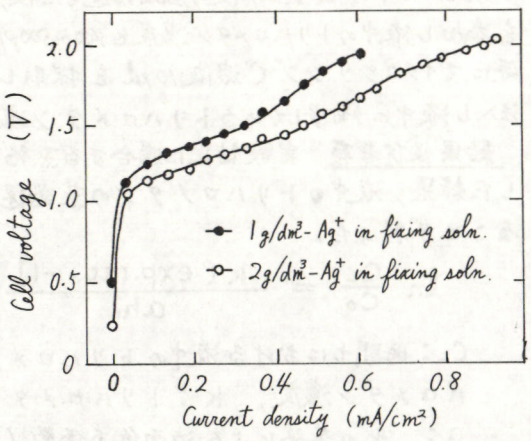


Fig. 1 Relation between cathodic current density and cell voltage obtained by galvanostatic method (flow rate; 4.2 dm³/min.).

Table 1 Electrolytic conditions and results.

Cell Voltage (V)	Duration (h)	Weight of Deposit (g)	Quantity of Electricity (Coul.)	Yield (%)	Flow Rate (dm³/min)	Deposit		Over-voltage (Ia + Ic1)
						Color	Figuration	
1.7	11.5	4.88	4473	97.6	3.24	Ivory	Crystal	1.12 V
	11.8	4.86	4473	97.2	6.36	Ivory	Crystal	1.12 V
1.8	7.8	4.86	4473	97.2	3.24	Ivory	Crystal	1.21 V
	8.7	4.88	4473	97.6	6.36	Ivory	Crystal	1.21 V
1.9	6.6	4.90	4473	98.0	3.24	Black	Powder	1.30 V
	6.3	4.86	4473	97.2	6.36	Black	Powder	1.30 V

D201

水溶液中のオキソニウムイオン，$CoCl^+$，$CoCl_4^{2-}$ 錯体のX線構造解析

○大瀧仁志，李孝光，松本幸英，山口敏男
（東京工業大学大学院総合理工学研究科）

1. 目的　オキソニウムイオン H_3O^+ の水和数 $H_3O(H_2O)_n^+$ については，熱力学的手法，NMR，圧縮率，結晶のX線回折などの測定から $n=0\sim3$ という値が報告されている。一方中性子回折法による研究では，H_3O^+ イオンの水和数は4であることが報告されている。このようにいろいろな方法から得られた H_3O^+ イオンの水和数はまだよい一致を見ていない。H_3O^+ イオンはその中の水素原子を通じて3個の水分子と水素結合をすることが期待されるが，酸素原子がさらに1個の水分子と相互作用をもち得るので，H_3O^+ イオン1個あたり4個の水分子が水和する可能性もある。

また，コバルト(II)イオンは塩化物イオンが共存すると，溶液中で $CoCl_n^{(2-n)+}$ 錯体を形成するが，これらの錯イオンの構造についてはその詳細はまだよく知られていない。本研究ではX線回折法により；塩酸水溶液中の水和 H_3O^+，ならびに $CoCl^+$，$CoCl_4^{2-}$ イオンの構造を決定した。

2. 方法　用いた試料の組成は表1に示してある。これまで報告されている生成定数の値から考察すると，試料Aには主として Co^{2+} と $CoCl^+$ とが含まれている。また試料BとCの中のコバルト(II)イオンは殆どすべて $CoCl_4^{2-}$ として存在すると考えられる。試料AとBにはリチウムイオンが含まれているが，試料Cには多量のオキソニウムイオンが存在している。測定は日本電子製θ－θ型X線回折装置を用いて行った。回折データーは動径分布関数法と強度比較法により解析した。

表1. 試料溶液の組成 (g-atom dm^{-3})

	A	B	C
Co	2.133	0.6129	0.5235
Cl	7.200	13.57	11.02
Li	2.902	12.28	―
O	49.38	39.35	42.92
H	98.79	78.76	95.81
Cl/Co	3.38	22.1	21.1

3. 結果　表2に本研究で得た各イオンの構造パラメーターを示す。$H_3O(H_2O)_n^+$ の構造に関しては，3種類の構造モデルを仮定し最小自乗法による最適化を行った。その結果から H_3O^+ イオンは2.44Åの結合距離に3個の水分子と，それよりも長い分子間距離(2.90Å)に1個の水分子をもつことが結論された。この水和構造はGrahnによる分子軌道法から計算された結果とよく一致している。試料Aに生成している $CoCl^+$ 錯体は1個の Cl^- イオンと5個の水分子をもつ八面体構造であり，Co-Cl結合距離は2.35Åであった。また試料BとCに存在する $CoCl_4^{2-}$ 錯体は正四面体構造をもち，Co-Cl 結合距離は2.29Åであった。$CoCl^+$ 中の $Co\text{-}OH_2$ 距離は $Co(OH_2)_6^{2+}$ 中の値(2.08Å)より大きい。また Cl^- イオンの水和数は塩酸中の方がLiCl溶液中より明らかに小さい。

表2. 溶液中の化学種の構造パラメーター

Interaction	Parameter		A	B	C	
$CoCl^+$	Co - Cl	r/Å	2.35			
		$b/Å^2$	0.006			
		n	1.0			
	Co - O	r/Å	2.14			
		$b/Å^2$	0.006			
		n	5.0			
$CoCl_4^{2-}$	Co - Cl	r/Å		2.29	2.29	
		$b/Å^2$		0.002	0.003	
		n		4.0	4.0	
$Cl(H_2O)_n^-$	Cl - O	r/Å	3.19	3.19	3.13	
		n	6.0	6.1	5.0	
$H_3O(H_2O)_n^+$	O - O	r/Å			2.44	2.90
		n			3.0	1.0

D202

単原子陽イオンの水和エネルギーとイオン化ポテンシャルの関係

北海道大学触媒研究所　能登谷玲子　松田秋八

目的；単原子陽イオンの溶媒和エネルギーとイオン化ポテンシャルの間には3本の直線で表わされる関係が存在することが明らかになった。陽イオンはこの関係から三群に分類される。この関係から溶媒和エネルギーの化学部分を決定し、この分類の性質を明らかにするのが目的である。

方法；単原子イオン(i)の実水和エネルギー($\bar{\alpha}_i^\circ$)は，化学エネルギー(α_i°)と水の表面電位χによって表わされる：

$$\bar{\alpha}_i^\circ = \alpha_i^\circ - z_i F\chi , \qquad (1)$$

ここにz_iはイオンiの原子価である。今，イオンjを基準とする水和エネルギーの相対値a_{ij}は次式によって定義される：

$$a_{ij} \equiv \frac{\bar{\alpha}_i^\circ}{z_i} - \frac{\bar{\alpha}_j^\circ}{z_j} = \frac{\alpha_i^\circ}{z_i} - \frac{\alpha_j^\circ}{z_j} . \qquad (2)$$

a_{ij}は，また，次式によりiおよびjイオンと，それぞれの単体M_iとM_jの間の電極反応の標準電位E_i°およびE_j°を用いてきめることが出来る：

$$a_{ij} = \Delta\mathcal{F}_i^\circ/z_i - \Delta\mathcal{F}_j^\circ/z_j - F(E_i^\circ - E_j^\circ) \qquad (3)$$

ここに$\Delta\mathcal{F}^\circ$はMからの気相のイオンの形成の自由エネルギーである。

結果；70種の単原子陽イオンのa_{ij}をそれぞれのイオン化ポテンシャル(I_i/z_i)に対してプロットしたところ，a，bおよびcの3本の直線に載ることが明らかになった（図1）。そして，これらの直線によって分けられたイオン群について、いくつかの共通の分類基準を見出すことが出来る（表1）。まず、外核電子の配置について，a-グループは希ガス型であり（例外，Tl^{2+}—$3d^2$，V^{2+}—$3d^3$，Nb^{3+}—$4d^2$），b-グループはd電子を4～10個保有し，C-グループは$5d^{10}4f^{14}$をもつ。水和現象においてd電子の数が基準となることは，錯体化学におけるIrving-Williams系列における効果と同様のものとして理解することが出来る。さらに，E_i°の値，気相原子の水溶液中でのイオン化エネルギーにより，陽イオンは同様に分けられる。

a，bおよびCグループは周期律表中の位置により明確に区分される。さらに，これらa，bおよびCグループの陽イオンは，錯体化学におけるHard and Soft Acids and Basesの概念による酸の分類に相当していることが明らかになった。

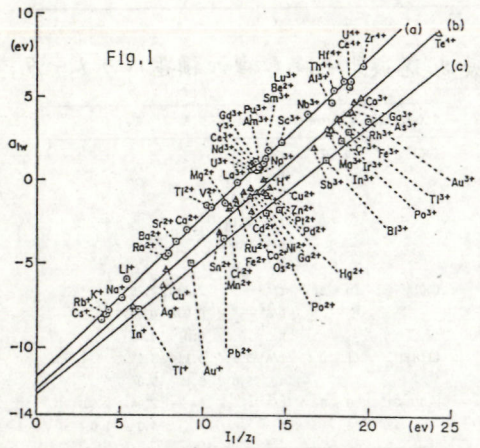


Table I

Criterion	Group-(a)	(b)	(c)
1. Electronic configu.	rare gas type (X)	$X+d^{4-10}$	$X+5d^{10}4f^{14}$
2. E_i° vs. NHE	<-1.0 V	>-1.0 V	>-1.0 V
3. Ionization energy in aq. medium	negative	positive	positive
4. Periodic table	IA-VA	VIA-VIB	IB-VIB in 6-period
5. HSAB-concept	hard	medium	soft

D203

単原子陽イオンの溶媒和結合におけるドナー・アクセプター性

北海道大学触媒研究所　松田秋八
能登谷玲子

目　的　　単独イオンの溶媒和エネルギーの決定には種々の困難がともない，実験的にも理論的にも，まだ最終的な同意がえられていない。本研究の目的は，単原子陽イオンの化学的自由エネルギーの値を経験則にもとづいてきめ，溶媒和結合の強さが，溶媒のドナー数とイオンのアクセプター数の積で表されることを示し，イオン化ポテンシャルがその結合に本質的な役割を演ずることを示すことにある。

方　法　　イオンiの溶媒和の標準自由エネルギー $\alpha^{\circ}_{i,s}$ をプロトンのそれに比較した値 $a_{i,s} = (\alpha^{\circ}_{i,s}/z_i) - \alpha^{\circ}_{H^+,s}$ は，そのイオンの標準起電力から求めることができる。ここに，sは溶媒，z_i は原子価を表す。$a_{i,s}$ 対 $a_{i,w}$（wは水），$a_{i,s}$ 対 I_i/z_i（I_i はイオン化ポテンシャル，講演202参照）の直線性を示す経験則にもとづき［1］，超熱力学的仮定の助けを借りて $\alpha^{\circ}_{i,s}$ の値をきめた。$\alpha^{\circ}_{i,s}$ はV. Gutmann［2］の提出したドナー数 D_n とよい直線関係を示し，その経験則をもとに，溶媒のドナー数およびイオンのアクセプター数の絶対値をきめた。

結　果　　$\alpha^{\circ}_{i,s}$ に対し，次の三つの経験則がえられた：

（Ⅰ）　任意のイオン－溶媒の対に対し，　$\alpha^{\circ}_{i,s} = \beta_s \alpha^{\circ}_{i,w}$ ----結合の同一性，

（Ⅱ）　任意の溶媒に対し，I_i との関係は次の三群にわかれる（講演202参照）：

（a）グループ（稀ガス型，ランタニド，アクチニド　イオン）に対し：　$\alpha^{\circ}_{i,s} = \beta'_s I_i/z_i$，

（b）グループ（d－電子3コ以上）および

（c）グループ（$5d^{10}+4f^{14}$ 型）に対し：

$\alpha^{\circ}_{i,s} = (\beta'_s I_i/z_i) - \Delta_s$，

たゞし，定数 β'_s，Δ_s が（b）と（c）で異なる，

（Ⅲ）　一連の非水溶媒中の任意のイオンに対し：

$\beta_s = \sigma_s/\sigma_w$，　　$\sigma_s = D_n + 8.83$, eV.

経験則ⅠとⅡの間には　$\beta'_s = \beta'_w \beta_s$　なる関係がある。以上の経験則から次の関係がえられる：

$\alpha^{\circ}_{i,s} = z_i \gamma_i \sigma_s$.

ここに，γ_i および σ_s は絶対的な尺度で表したイオンのアクセプター数および溶媒のドナー数である。単原子陽イオンの γ_i の値を表に示す。

Absolute Acceptor Number γ_i of Ions

Ion	γ_i	Ion	γ_i	Ion	γ_i
H^+	1.206	Ga^{3+}	1.687	As^{3+}	1.623
Li^+	0.587	In^+	0.424	Sb^{3+}	1.401
Na^+	0.480	In^{3+}	1.493	Bi^{3+}	1.327
K^+	0.404	Tl^+	0.411	V^{2+}	1.029
Rb^+	0.377	Tl^{3+}	1.500	Nb^{3+}	1.617
Cs^+	0.344	Sc^{3+}	1.437	Te^{4+}	2.119
Cu^+	0.667	Y^{3+}	1.309	Po^{2+}	0.997
Cu^{2+}	1.155	La^{3+}	1.188	Po^{3+}	1.451
Ag^+	0.572	Ce^{3+}	1.299	Cr^{2+}	1.038
Au^+	0.689	Ce^{4+}	1.779	Cr^{3+}	1.588
Au^{3+}	1.568	Nd^{3+}	1.277	Mn^{2+}	1.018
Be^{2+}	1.331	Sm^{3+}	1.302	Fe^{2+}	1.055
Mg^{2+}	1.060	Gd^{3+}	1.316	Fe^{3+}	1.582
Ca^{2+}	0.883	Lu^{3+}	1.390	Ru^{2+}	1.077
Sr^{2+}	0.817	Th^{4+}	1.761	Os^{2+}	1.096
Ba^{2+}	0.747	U^{3+}	1.271	Co^{2+}	1.121
Ra^{2+}	0.732	U^{4+}	1.815	Co^{3+}	1.714
Zn^{2+}	1.119	Sn^{2+}	0.876	Rh^{3+}	1.619
Cd^{2+}	1.003	Pb^{2+}	0.841	Ni^{2+}	1.147
Hg^{2+}	1.017	Ti^{2+}	1.048	Pd^{2+}	1.098
Al^{3+}	1.683	Zr^{4+}	1.908	Pt^{2+}	1.118
Ga^{2+}	1.122	Hf^{4+}	1.818	Si^{4+}	2.542

文　献

［1］ A. Matsuda & R. Notoya, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 29, 151 (1981).

［2］ V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions," Prenum Press, 1978.

D204

二，三の溶媒中におけるアルミニウムイオンのポーラログラフ的検討

ソ連科学アカデミー*，佐賀大理工
V. A. KAZAKOV*，中村博吉，芳尾真幸

1. 非水溶媒からのAlの電析反応には主としベンゼン系，エーテル系溶媒が使われている．Alの電析反応に関する基礎的知見を得るため，種々の溶媒中におけるAlのポーラログラフ波とドナー数(DN)，アクセプター数(AN)との関連について検討した。

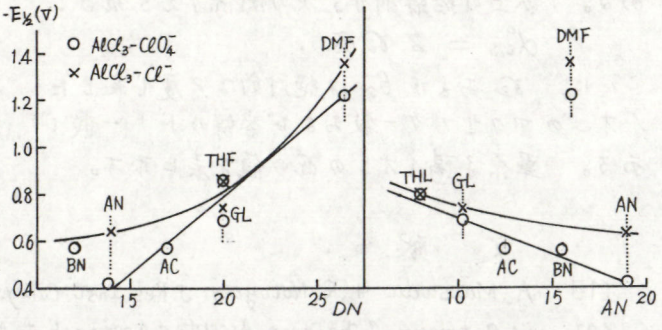
2. 支持塩には主として第4級アンモニウム塩を用いたが，18-クラウン-6(CR)を用いてK^+塩が溶解可能となったので，CR錯体が支持塩として使用可能かも検討した。電位はビスジフェニルクロム(I)(BDCI)を基準として求め，異なる溶媒間の電位を比較した。

3. アセトニトリル(AN)中のAlの還元波は不可逆性を示した．種々の支持塩中におけるAlの半波電位$E_{1/2}$を表に示す。$Al(ClO_4)_3$溶液にCl^-イオンを添加するとポーラログラムは二段波を示し，ついで大量のCl^-を添加すると再び一段波を示し，表のCl^-塩支持塩中の$AlCl_3$の$E_{1/2}$と同じ電位を示す．これは溶液中のAlの溶存状態の相異に基ずくと考えられる．またAN中の値はGALOVA ら[1]の結果とも比較した。

AN，DMF，THF，グライム(GL)，アセトン(AC)中における$AlCl_3$（ClO_4^-塩およびCl^-塩支持塩中）の$E_{1/2}$とDN，ANとの関係を図に示した．$AlCl_3$-ClO_4^-系では$E_{1/2}$はDN増大とともに卑に移動し，Alへの溶媒和が電位に大きく影響することを示唆する。しかし$AlCl_3$-Cl^-系ではDN 20以下では$E_{1/2}$に大きな相異はなく，陰イオン種$AlCl_4^-$への溶媒和は大きくない。一方，$AlCl_3$-ClO_4^-系の$E_{1/2}$はAN増大とともに貴に移動する。これはAlが還元される際，脱離する配位子への溶媒和が$E_{1/2}$に関連していると考えられる．$AlCl_3$-Cl^-系の半波電位はDNの大きいDMFの場合プロットからはずれるが，これはAl^{3+}への溶媒和のためであろう。DN 20以下の溶媒中では，$E_{1/2}$はほぼ一定値を示す。

Polarographic characteristics in AN

compound	support	$-E_{1/2}$ (SCE)	$-E_{1/2}$ (BDCI)
$AlCl_3$	TEAP	1.15 V	0.42
$AlCl_3$	TEACl	1.37	0.64
$AlCl_3$	TBAP	1.16	0.43
$AlCl_3$	TEAP + CR	1.15	0.42
$AlCl_3$	$KClO_4$ + CR	1.18	0.45
$AlCl_3$	KNO_3 + CR	1.53	0.80
$Al(ClO_4)_3$	TBAP	1.38	0.65
BDCI	TBAP	0.73	0



Al電析可能な溶媒は，ANは種々の値をとりDNは20以下である。Al電析可能なエーテル系溶媒中におけるAlのカチオン種，アニオン種の$E_{1/2}$はほぼ同じであるがこれが普遍的かはさらに検討する必要がある。

1) M. GALOVA ら, chem. zvesti, 29 273 (1975), Zb. Ved. Pr. Vys. SK. Tech. Kosiciach, 147 (1977)

D 205

コローソメトリによる熱濃硫酸の酸化力の評価

横浜国立大学工学部　　朝倉 祝治
°大古殿 秀穂

1. 目 的

熱濃硫酸は、強力な酸化剤として多方面で用いられているが、その酸化力を定量的に評価した研究はほとんどない。本研究は、すでに、酸化力の評価法として、いくつかの試みが報告されているコローソメトリを、熱濃硫酸に適用したものである。

2. 方 法

硫酸溶液を、窒素で十分に脱気した後、純度99.8%以上の銅試片を浸漬し、矩形波定電流分極法により、分極抵抗の逆数である分極コンダクタンスを、いろいろな温度および濃度について測定した。

3. 結 果

種々の濃度の硫酸における分極コンダクタンス Y_p の Arrhenius プロットを図1に示す。温度上昇に伴う分極コンダクタンスの変化に3種の型のあることがわかる。①室温付近から急上昇するもの、②ある温度から上で急上昇するもの、③急上昇の見られないもの、の3種である。第1の型は、濃度が80 wt%より大きい硫酸について見られ、温度依存性が大きく、反応性の大きな領域である。第2の型は、50 wt%および80 wt%で見られ、約80°C以上で反応性が急激に増大している。第3の型は、60 wt%および50 wt%より小さい硫酸に見られ、反応性に乏しい領域である。なお、図1から見かけの活性化エネルギーを計算すると、傾きの急な直線から約70 kJ mol^{-1}、緩やかな直線から約10 kJ mol^{-1}が得られる。

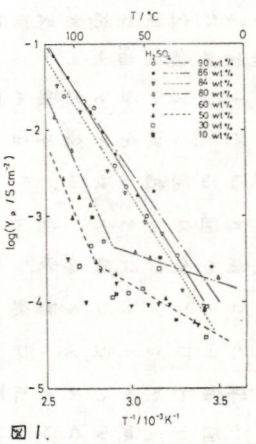


図1.

図2には、25°Cおよび90°Cにおいて、硫酸濃度を変化させた際の分極コンダクタンスの変化を示す。図1に示した傾向が、かなり明瞭に示されており、濃度が80 wt%より大きい硫酸は、極めて大きな反応性（酸化力）を有することがわかる。

これらの分極コンダクタンスの挙動は、硫酸分子の濃度変化と一致しており、熱濃硫酸の酸化力が、硫酸分子によるものであることを推察させる。

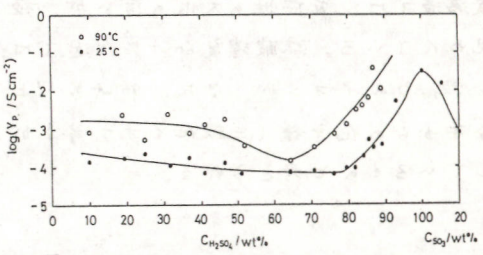


図2.

D206

コロージョメトリによる亜硝酸塩を含む硫酸溶液の反応性の評価

横浜国立大学工学部　　朝倉　祝治
°大古殿　秀穂

1. 目　的　　酸素酸の塩は、酸との混合により反応性の増大を示すことが知られている。本研究では、亜硝酸塩の硫酸溶液の酸化反応性を、エタノールと混合した際の発熱速度から調べ、また、その結果とコロージョメトリの結果との対応を試みた。

2. 方　法　　発熱速度測定は、0.1 mol dm^{-3} の亜硝酸ナトリウムを含む硫酸溶液50cm^3に、エタノール0.1cm^3を加えた際の温度変化を、サーミスタ温度計で測定することにより行なった。

コロージョメトリは、0.001 mol dm^{-3} の亜硝酸ナトリウムを含む硫酸溶液を窒素で十分脱気した後、純度99.96%の銅試片を浸漬し、矩形波定電流分極法により、分極抵抗の逆数である分極コンダクタンスを測定することにより行なった。

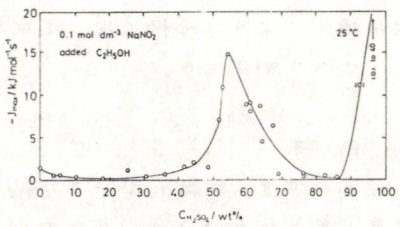


図1.　(○)：0.001 mol dm^{-3} $NaNO_2$

3. 結　果　　発熱速度測定の結果から、最大発熱速度 $-J_{max}$ を読み取ったものを図1に示す。硫酸濃度60 wt%付近に極大が存在し、90 wt%以上では、反応性が急激に増大している。

コロージョメトリの結果を図2に示す。分極コンダクタンス Y_p の変化の様子は、図1の発熱速度測定の結果とほぼ同様である。

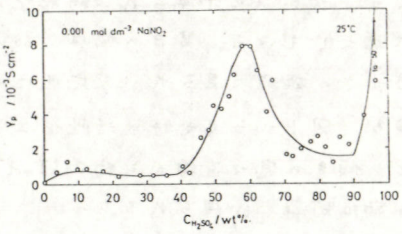


図2.

図1と図2とから、図3を得る。図3において、亜硝酸塩を含む硫酸溶液に対する発熱速度測定の結果とコロージョメトリの結果とが、よい直線関係を示しており、コロージョメトリを用いて、この溶液の反応性を評価できることの可能性が、明らかになった。

図1、図2に見られるように、亜硝酸塩を含む硫酸溶液では、反応性の大小の違いが、極めて明確に現われている。硫酸濃度60 wt%付近では、ニトロアシディウムイオンが、また、90 wt%以上では、硫酸分子からの化学種（三酸化イオウ等）が反応に関与しているものと考えられる。

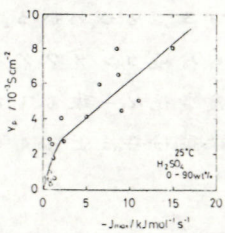


図3.

D207

背面検出光音響法によるニッケル酸化物被膜の研究

九州工業大学

°林 邦秀，高上僚一，松永守央，細川邦典

1 目的　光音響分光法(PAS)が電極－電解液界面のin-situ観測に応用できることが、いくつか報告されている。本研究では、アルカリ蓄電池の正極活物質として重要なニッケル酸化物および水酸化物を、背面検出光音響法を用いてPAスペクトルを測定し、通常のPASで得た結果との比較検討を行う。同時にRosencwaing-Gershoの理論を背面検出法に拡張し、この理論に基づいてニッケル酸化物または水酸化物被膜の同定とPAシグナルの厚さ依存性について検討する。

2 方法　酸化物（水酸化物）被膜を、硫酸ニッケル溶液（0.1N $NiSO_4$, 0.1N NaAc, 0.001N KOH）と0.1N硝酸ニッケル溶液を用いてニッケル電極上にそれぞれAnodic DepositionまたはCathodic Depositionにより作成した。電解研摩したニッケル板上に、時間を変えてAnodic Depositionさせた後電極を溶液から取り出し、背面検出法を用いてそれぞれのPAスペクトルを測定した。一方Cathodic Depositionによる電極は溶液から取り出すと生成物が剥離するため、この剥離した生成物を通常のPASでPAスペクトルを測定し、市販のNiOと実験室で調製した$Ni(OH)_2$のPAスペクトルと比較した。

3 結果　Cathodic Depositionによる生成物と、市販のNiO，調製した$Ni(OH)_2$のPAスペクトルをFig1に示す。スペクトルの形から、剥離した生成物は$Ni(OH)_2$と推定できる。このようにPASを用いると、生成物を高感度で同定することが可能である。背面検出法を用いて測定したAnodic Depositionによる電極と、電解研摩を行ったニッケルのPAスペクトルをFig2に示す。ニッケルのPAスペクトルは、背面検出法による理論曲線（破線）とよく一致している。Anodic Depositionさせた電極のPAスペクトルは電析時間の増加とともにシグナルの相対強度が増加している。また640nm付近にピークがみられ、電極背面からもPASによって被膜の検出が可能であることがわかった。さらにCathodic Depositionさせた電極のPAスペクトルを、溶液中で背面から測定したものを報告する予定である。

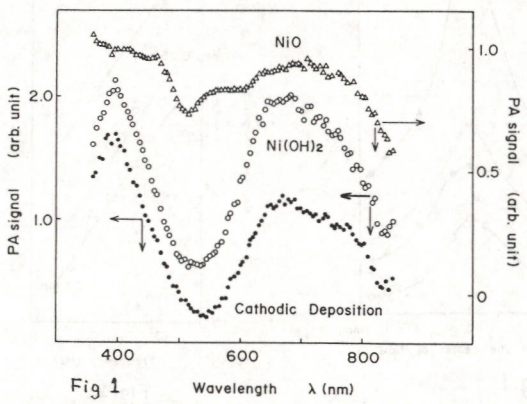


Fig 1

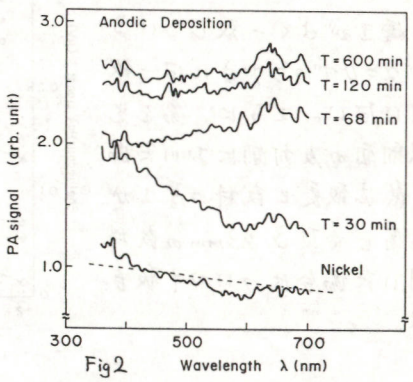


Fig2

D208

光音響法による電極表面プロフィールの測定

九州工業大学　　°高上馨一，林恵子，松永宗央，細川邦典

1.目的　近年，光音響分光法の研究が多くなされるようになり，その応用分野が広がっている。その1つとして，光音響効果を利用して固体の表面および内部状態を研究する，PAM (Photoacoustic Microscope)がある。しかしながら，通常のPAMでは，*in situ* な状態で電極表面のプロフィールを測定することは困難な場合が多い。そこで，本研究では，背面検出光音響法を用い，電極表面状態を測定し，その可能性について検討した。

2.方法　試料として，厚さ 0.1mm および 0.3mm のニッケル板に傷を入れた後，燐酸で電解研摩したものを用いた。光源は，He-Ne レーザーであり，その光線をレンズで，直径約 0.6mm のスポットに集光した。表面走査は，PAセルをXYZステージ上に取り付け，試料面をレーザー光に対して移動させることにより行った。

3.結果　通常の光音響法においては，Rosencwaig-Gersho による理論で，ほとんどの実験結果を説明できることが知られている。そこで，この理論を背面検出の場合へ拡張して，音響シグナルの強度および位相変化を表わす次式を得た。[1]

$$\theta = \{2(g+r_s)+(r_s-1)(g-1)\exp(-\sigma_s l_s-\beta l_s)-(r_s+1)(g+1)\exp(\sigma_s l_s-\beta l_s)\}W \times\{(g+1)^2\exp(\sigma_s l_s)-(g-1)^2\exp(-\sigma_s l_s)\}^{-1} \quad (1)$$

厚さ 0.1mm の試料を用い，傷をレーザー照射面に向け，傷の位置 ($x=0$) 付近約 4mm を走査した時の音響シグナルの変化を Fig.1 に示す。音響シグナルのピーク位置と傷の位置はよく一致しており，背面検出法により金属表面のプロフィールを測定できることがわかる。また，Fig.1 には，音響シグナルの入射光の変調周波数依存性も示しているが，変調周波数を変化してもピーク位置，ピークの形状は，ほとんど変化しないことがわかる。Fig.2 は Fig.1 の $x=0$ (ピーク位置,○) と $x=-2$ (平滑な位置,△) での音響シグナルと変調周波数を対数プロットしたものである。実線は，(1)式において，l_s をそれぞれ，0.1, 0.05, 0.01mm と仮定した時の理論線である。$x=2$ でのシグナルは，理論線と傾きがよく一致しているが，$x=0$ でのシグナルは一致していない。さらに，傷を光の照射面の反対側においた場合，熱拡散長と試料の厚さがほぼ等しくなる 0.3mm の試料を用いた場合についても報告する。

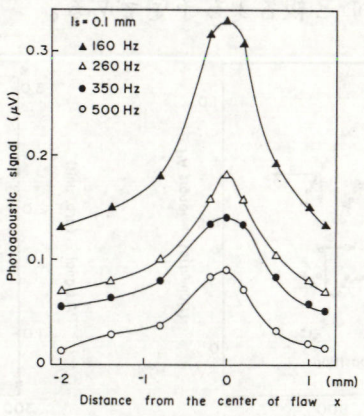


Fig.1

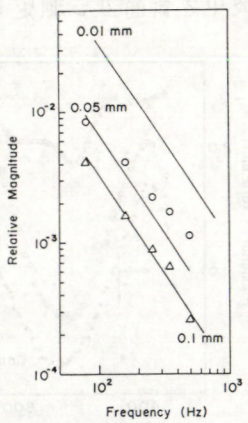


Fig.2

1) 高上，林，松永，細川　'81物理学会秋の分科会，2，376 (3p-NM-5).

D209

ダブルポテンシャルステップ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
朴 相潤、青木幸一、徳田耕一、松田博明

【目的】水銀中の金属の拡散係数を測定する方法のひとつとして、吊下げ水銀電極（HMDE）におけるダブルポテンシャルステップを用いる方法がある。この方法は、電極反応種の可逆性にかかわらず、拡散係数を求めることが可能であるという特長をもつ。本研究では、その手法を確立することを目的とする。

【理論】電極反応 $M^{n+} + ne(Hg) \rightleftarrows M(Hg)$ において、電位を拡散律速となるよう充分カソード側にステップさせ、τ 秒後にアノード側にステップさせる条件のもとで球面拡散式を解き、アノード電流 i_a をイオンの溶液中における拡散係数 D_o、アマルガム金属の拡散係数 D_R、HMDEの半径 r_o、アノード電解時間 t' および カソード電解時間 τ 等の関数として求めた。i_a の t' および D_R/D_o に対する変化を図1に示す。この図より、$i_a\sqrt{t'}$ と $\sqrt{t'}$ のプロットにおいて、小さな $\sqrt{t'}$ の値ではほぼ直線になることがわかる。その $\sqrt{t'} \longrightarrow 0$ への外そう値 f は

$$f = \frac{1}{g}\left\{(1+g)e^{g^2\theta}(1+\mathrm{erf}\sqrt{g^2\theta}) - 1\right\}, \qquad g = \sqrt{D_R/D_o}, \quad \theta = D_o\tau/r_o^2$$

となり、その逆関数 g は、次のアルゴリズム

$$g_{n+1} = g_n - \frac{\{(1+g_n)h_n - 1 - g_n f\}g_n}{\{2g_n^2\theta(1+g_n)-1\}h_n + (2/\sqrt{\pi})\sqrt{\theta}(1+g_n)g_n e^{-g_n^2\theta} + 1}, \qquad n = 0, 1, 2, \cdots, \quad g_0 = 1$$
$$h_n = e^{g_n^2\theta}(1+\mathrm{erf}\, g_n\sqrt{\theta})$$

によって表わされる繰返し計算で算出できる。したがってカソード電流から求めた D_o とアノード電流から算出したものから、D_R が求まる。$D_o\tau/r_o^2$ の大きな値となる条件が望ましいが、一般には $r_o = 0.45 \sim 0.5$ mm、$\tau = 5 \sim 10$ 秒、$t' = \sim 3$ 秒 が適切である。

【実験と結果】3 mM の Pb^{2+} を含む $NaNO_3$ 1M溶液を用い、三菱化成製吊下げ電極を用いた。電位ステップによる応答をメモリーオシロスコープで記録した。電流測定直後、水銀滴を取り出し乾燥後、秤量した。HMDEは振動に敏感なため、振動吸収板の上に置いた。温度は 25±0.2°C である。得られた $i_a\sqrt{t'} - \sqrt{t'}$ のプロット（図2）より、$D_R = (1.17 \pm 0.10) \times 10^{-9}$ $m^2 s^{-1}$ が得られた。

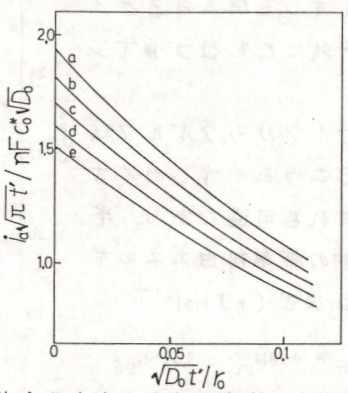


Fig.1 Variations of theoretically calculated values of $i_a\sqrt{\pi t'}/nFc_o^*\sqrt{D_o}$ with $\sqrt{D_o t'}/r_o^2$ for $D_o\tau/r_o^2$ = 0.06 and $\sqrt{D_R/D_o}$ = (a):1.4, (b):1.2, (c):1.0, (d):0.8, and (e):0.6.

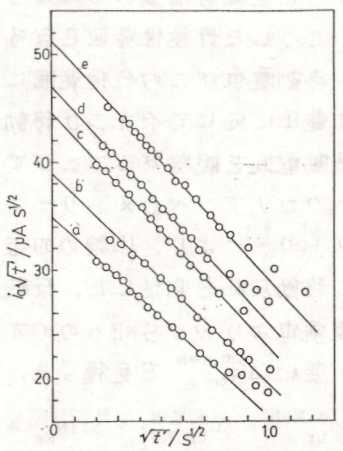


Fig.2. Plots of experimental values of $i_a\sqrt{t'}$ vs. $\sqrt{t'}$ at the HMDE with radii (a):0.450, (b):0.459, (c):0.472, (d):0.483, and (e):0.495 mm. Plots b,c,d, and e are shifted upward by 2, 4, 6, and 8, respectively.

D210

ニトロベンゼン－水界面の分極性とイオン移動の電気化学的研究

京都大学 農学部

垣内 隆　角谷忠昭　大堺利行　千田貢

塩化リチウム水溶液(W)とtetrabutylammonium tetraphenylborate (TBATPB)のニトロベンゼン溶液(NB)との界面の分極性について検討し、界面の電気二重層構造を調べた。もちいた電池系は

Ag	AgCl	x M TBACl (w)	y M TBATPB (NB)	z M LiCl (w)	AgCl	Ag

である。右側のNB/W界面が注目している分極性界面である。電解質溶上電極をもちい、四電極式ポテンショスタットで界面の電位を規制しながら直流ポーラログラムを記録した(図1)。0.1 M LiCl, 0.1 M TBATPBの場合、0.22 Vから0.42 Vの範囲で電流密度は、0.6 $\mu A\ cm^{-2}$であり、界面が分極性であることを示している。より正側と負側での電流の増加は、それぞれTPB^-, TBA^+イオンのNB側からW側へのイオンの移動によるものである。図1の破線は、これらのイオンの標準移動電位をもちいて求めた計算曲線であり、実験値とよく一致する。分極領域での電流－時間曲線は典型的な充電電流の波形をしめした。

滴下時間法により電気毛管曲線を測定した。曲線は放物線形であり(図2)、べつに求めた微分容量測定の結果とよく一致した。種々の電解質濃度での電気毛管曲線を理想分極性油水界面の熱力学に従って解析した。結果はNB側、W側ともにGouy－Chapman理論でよく説明され測定した電位、電解質濃度の範囲では、両相ともにイオンの特異吸着はないものと考えられる。

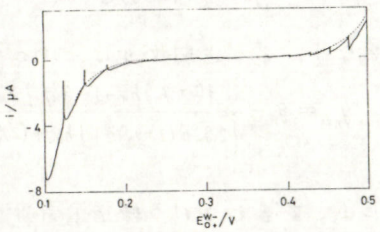


Fig.1 D.C.Polarogram for 0.1 M LiCl in water and 0.1 M TBATPB in nitrobenzene at 25°C

こうした分極性界面をなす二相のいずれかに標準イオン移動電位がこの分極範囲にあるイオンを導入すると、加電圧に応じてイオンが移動し、それにともなうイオン移動電流を観察することができる。

クロノアンペロメトリーおよびサイクリックボルタムメトリーにより、15種の四級アンモニウムイオンのイオン移動反応を測定した。反応はいずれも可逆であり、半波電位よりWからNBへのイオン移動の標準自由エネルギー変化$\Delta G^{\ominus,W\to N}_{tr}$を見積った。結果は次式(kJ mol^{-1})

$$\Delta G^{\ominus,W\to N}_{tr} = \Delta G^{\ominus,W\to N}_{tr,NH_4^+} - 5.1N_{Me} - 7.2N_{Et} - 9.8N_{Pr} - 13.5N_{Bu}$$

でよく記述される。ここでN_{Me}, N_{Et}, N_{Pr}, N_{Bu}は、メチル、エチル、n－プロピル、n－ブチル基の数である。

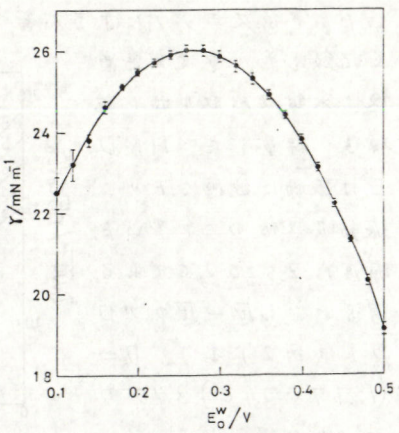


Fig.2 Electrocapillary curve for 0.1 M LiCl in water and 0.1 M TBATPB in nitrobenzene at 25 °C

D211

WO_3電極膜の電気化学的挙動(3) －界面抵抗の測定－

第二精工舎：垣内宏司
東北大工学部：外島忍

［目的］ エレクトロクロミックWO_3膜について、前回、電荷転送のシミュレーションを行うことにより、膜内の拡散係数を求めることができることを示した。今回は、膜の応答を決めているもう一つの要因である界面抵抗を、交流インピーダンスの測定により求めた。さらにインピーダンスの低周波数における挙動から膜の物理量をいくつか測定できたのでこれらについて報告する。

［方法］ 測定は、2つのWO_3膜について同じ電荷量を注入しておき、その間に微小な交流を印加して、インピーダンスの実数部と虚数部をロックインアンプによって分離するという方法で行った。尚、電解質は1M $LiClO_4$ in PCを用いた。

［結果］ 測定した抵抗値を式$R = RT/eJ_0$に基づいて、交換電流密度J_0に変換し、図1に示した。抵抗は、注入電荷量に依存し、特に蒸着膜においてそれが著しい。注入電荷量がある程度以下になると急激に抵抗が増大し（J_0が減少し）注入電荷量が零になると抵抗は6 mC/cm^2程度注入時のそれの10倍以上になってくる。この原因は、膜の電子伝導性に起因すると思われる。即ち、膜の電子伝導性は、陽イオンの注入量に著しく影響され、注入量の少い領域では抵抗が急激に増大するということになると考えられる。このことから膜を駆動する場合の問題点が、着色するときに生じることがわかる。つまり消色膜を着色する場合には、膜 大きな過電圧がかかるため膜の寿命に悪い影響を与える可能性があることが考えられる。一方、結晶化した膜については、注入電荷量に抵抗があまり依存せず、かつその抵抗値は、蒸着膜のそれと比べて遜色のないものである。これから、結晶化した膜の応答は専ら膜内の陽イオンの拡散によっていることがわかる。また、インピーダンスの低周波数領域の挙動から、膜の微分容量が、さらにこの微分容量から拡散係数が測定できた（図2）が、この点については、当日詳述する。

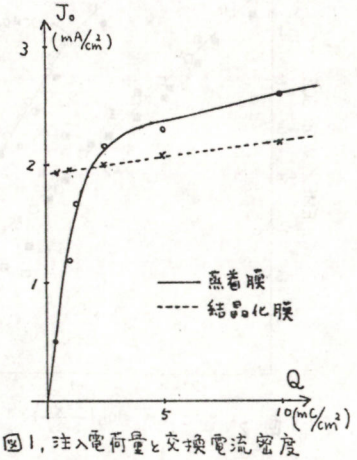


図1，注入電荷量と交換電流密度

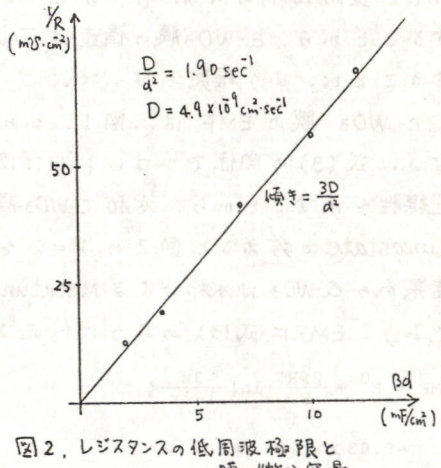


図2，レジスタンスの低周波極限と膜の微分容量

D212

WO_3電極膜の電気化学的挙動(4)　EMFの測定(II)

第二精工舎　○岩佐浩二，杉野谷充
東北大工学部　外島忍

1．目的　前報[1]で，WO_3電極を$LiClO_4$/PC電解液中で還元したときのEMF測定から，WO_3蒸着膜をTrimer，W_3O_9より成る均一固相系として，次式で理解できることを示した。

$$\frac{1}{\nu}W_3O_9 + \frac{1}{\nu}3xM^+ + \frac{1}{\nu}3xe^- = \frac{1}{\nu}M^+_{3x}W_3O_9e^-_{3x} \quad \cdots(1)$$

$$EMF = E^0 + \frac{2\nu RT}{F}\ln\left[\frac{3(x+x_0)}{1-3(x+x_0)}\right] \quad \cdots(2)$$

$$0 \le x \le 0.3-x_0 \ , \ x_0=0.01 \ , \ \nu=3.7$$

その後の実験により，EMFの式(2)は，式(3)を用いる方が良いと結論されたので報告する。

2．方法　3種の膜厚について，蒸着ままの膜(a-WO_3)と，蒸着後350°C 5hrsの熱処理を行い更にRH 95% 40°C雰囲気で水和した膜(c-WO_3)を用い，1M-$LiClO_4$/PCおよび1N-H_2SO_4電解液中でEMFを測定した。

3．結果

(1) 測定結果を式(2)でプロットすると図1．が得られた。反応式(1)のM^+が，H^+でもLi^+でも式(2)が成立することから，a-WO_3膜の構造はTrimerを基本とすることが，より確実となった。

(2) c-WO_3膜のEMFは，図1．から式(2)に従わない。式(3)の関係でプロットした図2．では良い直線性を示すことから，水和c-WO_3膜の構造をMetatungstateと考えると図2の$\nu=2$を説明でき，この結果からa-WO_3は水和によるMetatungstateを含んでおり，EMFは式(3)のように修正された。

$$EMF = E^0 + \frac{2\nu RT}{F}\ln\left[\frac{3x}{1-3x}\right] \quad \cdots(3)$$

$-0.03 \ge x \ge 0$　のとき　$\nu=2$

$-0.03 \le x < 0.3$ のとき　$\nu=3.7$

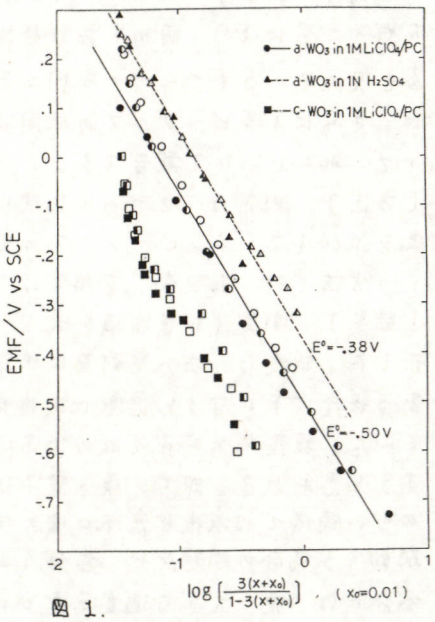


図1.

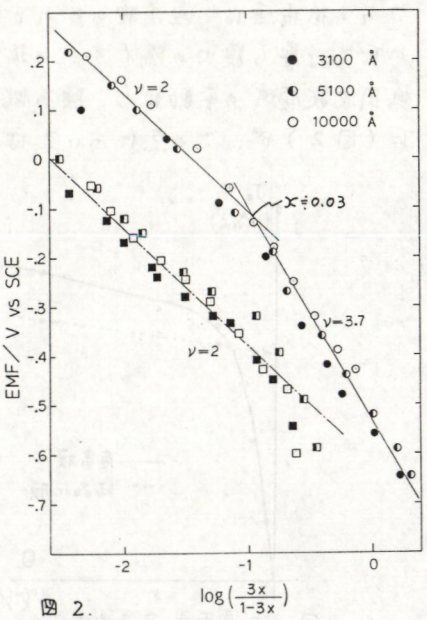


図2.

Ref.(1) '81 秋季大会予稿集　p.57

D213

S-I系ハイブリッド水素製造法

東京大学工学部

高橋俊一　笛木和雄　山内繁　岸尾光二

Ⅰ．目的　Westinghouse社の水素製造サイクルにおける、$SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2$……(1)なる電解反応について、硫酸濃度50 w/o (7.1M)付近で　少量添加したHIが触媒作用を示し　過電圧を下げる、という報告がある。本研究では　反応(1)へのHIの添加効果を　硫酸の広濃度領域にわたって検討した。

Ⅱ．方法　電解槽は　アクリル製流動式セルを用い、ナフィオン膜によりアノード室とカソード室を分離した。電極は　白金黒/白金（表面積6 cm^2）、アノード側参照電極には硫酸第一水銀電極を使用した。電解液としては　硫酸、ヨウ化水素酸各濃度の溶液を調製し、アノード側溶液にSO_2を吹き込み飽和させ、各室に30 l/hr（電極表面線速度5 cm/sec)で循環供給した。電解は　定電位法によって行なった。

Ⅲ．結果　本研究の代表的な結果である　硫酸濃度2M及び5Mの場合を　図1～2に示す。得られる定常電流密度は硫酸濃度の増加と共に減少するが、各濃度におけるTafel直線的挙動を示す領域では、HI 0.001Mの添加によってほぼ1桁、0.01Mで2桁上昇する事がわかる。反応(1)の理論電解電圧は小さいが、アノード反応の過電圧が大きいという欠点を持つ。一方、$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$ …(2)なる反応は速やかに進行する事が知られており、これより　(1)の系にわずかのI⁻イオンを添加した場合　電極上で$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$なる反応が起こり、生成した$I_2$が反応(2)によってI⁻に戻る、即ち$I_2$⇔I⁻の可逆系が反応(1)に対して触媒作用を示し　過電圧を下げる、と考えられる。このように　HIの触媒作用は　硫酸の広濃度領域(2M～10M)において明らかに見られる。但し、硫酸濃度が大きくなるにつれて　HIがI_2の形に酸化されるためHIの形で存在しにくくなり、電極の状態も不安定になってくるようである。

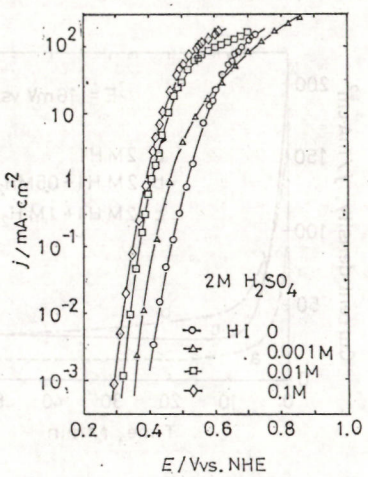


図1　2M硫酸中の電極電位－電流密度

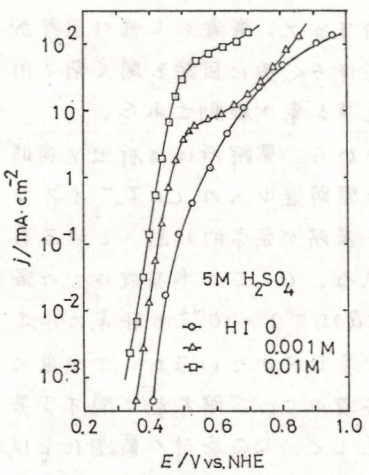


図2　5M硫酸中の電極電位－電流密度

D214

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　岸尾光二，笛木和雄，山内繁

1．目的　水の多段熱分解法による水素の製造法としてGA社の提案する硫黄－ヨウ素系サイクルでは、SO_2をI_2, H_2Oに反応させて得られる混酸（$2HI + H_2SO_4$）の分離濃縮および後続ステップであるHIの熱分解の低反応率などが問題点として挙げられる。演者らは、この混酸中でCuをアノード電解し、

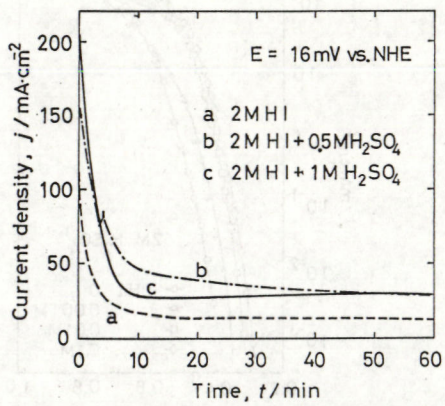
$$2Cu + 2HI(aq.) \longrightarrow 2CuI(s) + H_2(g) \quad \cdots\cdots (1)$$

の反応により水素の発生とヨウ化水素の分離を行ない、得られたCuIを溶融塩電解によりCuとI_2として回収するという、ハイブリッドサイクルを提案しているが、反応(1)についてさらに実験的検討を加えたので報告する。

2．方法　電解は、電解液流動式のアクリル製セルにより行なった。試験極には面積約5 cm^2の銅板、対極として同サイズの白金黒／白金板を3 mmの距離に平行に配置し、両極間に電解液を流通させた。試験極の中心に穴を開け、塩橋を通してSCEに接続するルギン管を裏面より設置し、定電位電解を行なった。

3．結果　Cu/CuI/I^-の標準単極電位は－185 mV (vs. NHE)であり、反応(1)はCuを水素電極電位付近に分極する事により十分な速度で進行すると考えられる。＋16 mV (vs. NHE)において、硫酸濃度を変化させた2MHI溶液での測定結果を図に示す。いずれの溶液においても、初期に得られる電流密度は大きいが、時間と共に減衰し定常値に近づく事がわかる。時間と共に速やかに電流密度が減少するのは、反応により生成したCuIがCu表面を被膜状におおい、I^-の補給を阻止するものと思われる。しかし長時間電解を続けると電流値が一定となる事から、CuI被膜の厚さも定常値に達すると考えられる。一方、電解電流が定常に達した後、回路を開き電解を一時休止しその後再び同条件で通電を開始すると、電流の大幅な回復があらわれ、しばらく後に回路を開く前と同じ定常値に達する事が観測された。

これらの事から、電解時には析出と同時に、CuIの電解液中へのCuI_2^-イオンなどの形での溶解が定常的に起っているものと考えられる。CuIの水溶液中での溶解度積は$[Cu^+][I^-] \approx 10^{-12}$と非常に小さく難溶性塩と考えられているが、$I^-$濃度の大きな濃厚溶液中での溶解挙動に関する基礎データは乏しく、反応条件の最適化をはかるためには詳細な検討が必要である。



定電位電解電流の時間変化

D215

$HI-I_2-H_2SO_4-H_2O$系からのHI_xの生成

東京大学工学部　山内　繁・笛木和雄

1. 目的　熱化学法によって水から水素を製造するに際して，$2H_2O + xI_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI_x$によって生成する$HI_x$による分離プロセスを利用することがGAより提案されている．HI_xの重液相は，SO_2の存在しない$HI-I_2-H_2SO_4-H_2O$の四元系においても生成することと，その条件，生成したHI_xの性質について報告する．

2. 方法　HI水溶液にI_2を加え，更に濃硫酸を加えることによって重液相の析出を調べた．重液の分析は，チオ硫酸ナトリウムによるI_2の滴定，KOHによる中和滴定，エオシンを指示薬とした$AgNO_3$による全ヨウ素の滴定によって，HI_xの濃度，xの値を定め，H^+の過剰量から硫酸濃度を推定し，残りを水の濃度とした．

3. 結果　HI水溶液にI_2，H_2SO_4を加えてゆくと，ⓐ均一な水溶液相の生成．ⓑHI_xの重液相が生成する．ⓒ激しく反応して固相のI_2を分離する．の三つの場合が観察された．これらの出現した領域を図1，図2に要ったHI濃度の場合について示した．HI濃度が0.4 mol/kg H_2Oの場合にはHI_xの出現は観測されなかった．

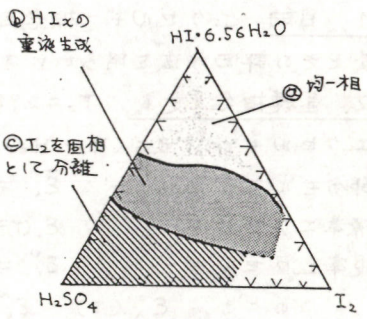


図1．HI_xの生成域(a)

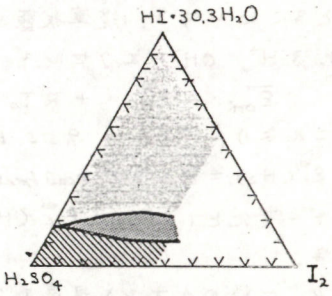


図2．HI_xの生成域(b)

常温で生成したHI_x相の中には数%程度の硫酸と，20～30%程度の水を含んでいる．xの値は，HIとI_2の仕込み量から計算して得た値よりも大きかった．

I_2を多量に含む系の場合には，重液相は固体I_2と共存している．この状態で反応容器の温度を変化させると，図3白丸印のようにxの値は増大し，硫酸濃度は低下した．一方，I_2の仕込み量が少く，固体I_2が析出していない場合，図3白三角のようにxの値は温度とともにわずかに増大するが，冷却してもはじめの値には戻らない．(図3.黒三角)これより，HIの硫酸による不可逆的酸化反応がこの場合に重要な役割を果していることがわかる．なお，重液相からの脱水を種々試みたが，固体I_2を析出し，無水のHI_xは生成しなかった．

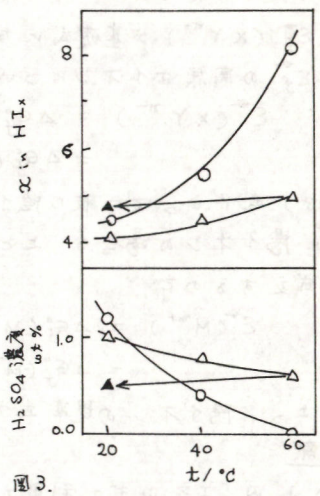


図3.
重液相の温度に対する依存

D216

水溶液系のイオンの規準エクセルギー

東京大学工学部　山内 繁・笛木和雄

1. 目的　エクセルギー概念を水溶液系に拡張するためにイオンの規準エクセルギーの定義とその評価方法を明らかにする。

2. 基礎概念と定義　$T_0 = 298.15\ K$, $P_0 = 1\ atm$ として以下の基礎概念を用いる[1]。

エクセルギー：$\varepsilon = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$　(1)

部分モルエクセルギー：$\bar{\varepsilon}_i = \left(\partial \varepsilon / \partial n_i\right)_{P,T,n_{j\neq i}} = \varepsilon_i^\circ + RT_0 \ln a_i + \bar{h}_i(1 - T_0/T)$　(2)

標準エクセルギー：$\varepsilon_i^\circ(T) = \bar{\varepsilon}_i(P = P_0, T, x_i = 1)$　(3) or $\varepsilon_i^\circ = \lim_{m_i \to 0}(\bar{\varepsilon}_i - RT_0 \ln m_i)$　(4)

規準エクセルギー：$\varepsilon_i^{\circ\!\!\circ} = \varepsilon_i^\circ(T_0)$　(5)

このとき，$\varepsilon_i^\circ(T) = \varepsilon_i^{\circ\!\!\circ} + [H(T,P_0) - H(T_0,P_0)] - T_0[S(T,P_0) - S(T_0,P_0)]$　(6)

$\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(M_m X_x) = \Delta G_f^\circ(T_0, M_m X_x) - m\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(M) - x\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(X)$　(7)

3. イオンの規準エクセルギー　水溶液系の標準状態には，高橋[2]に従って，中性の水をとることにする。規準状態の考え方からも発すれば，25°C における pH 7 の水中に含まれる H^+, OH^- のエクセルギーはともにゼロとなる。すなわち，

$$\bar{\varepsilon}_{OH^-} = \varepsilon_{OH^-}^{\circ\!\!\circ} + RT_0 \ln 10^{-7} = 0, \quad \bar{\varepsilon}_{H^+} = \varepsilon_{H^+}^{\circ\!\!\circ} + RT_0 \ln 10^{-7} = 0$$

これより，$\varepsilon_{OH^-}^{\circ\!\!\circ} = 9.55\ kcal/mol$, $\varepsilon_{H^+}^{\circ\!\!\circ} = 9.55\ kcal$ となる。また，$\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(H_2O) = 0$, $\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(H_2) = 56.22\ kcal/mol$, $\frac{1}{2}\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(O_2) = 0.47\ kcal/mol$[1] を用いると，生成エクセルギー変化としては，$\Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(H^+) = -18.56\ kcal/mol$, $\Delta\varepsilon_{OH^-}^{\circ\!\!\circ} = -19.03\ kcal/mol$ となる。

4. 一般のイオンの規準エクセルギー　(i) 陰イオンの場合：通常の水溶液系の熱力学の慣行によれば，$\Delta G_f^\circ(H^+) = 0$ を仮定しているので，$\Delta G_f^\circ(X Y^{n-})$ は $\Delta G_f^\circ(H_n X Y)$ の値から定められている。$T = T_0$ においては，$\Delta G_f^\circ(X Y^{n-}) = \Delta G_f^\circ(H_n X Y) = n\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(H^+) + \Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(X Y^{n-})$ が基礎式になる。($\Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(H^+)$, $\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(H^+)$ のいずれもゼロでないために，$\Delta G_f^\circ = \Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}$ の関係はイオンについては成立しない) これより，

$$\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(X Y^{n-}) = \Delta G_f^\circ(X Y^{n-}) + \varepsilon^{\circ\!\!\circ}(X) + \varepsilon^{\circ\!\!\circ}(Y) - n\,\Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(H^+)$$
$$= \Delta G_f^\circ(X Y^{n-}) + \varepsilon^{\circ\!\!\circ}(X) + \varepsilon^{\circ\!\!\circ}(Y) + 18.56\,n\ \ kcal/mol. \quad (8)$$

(8) 式によって一般の陰イオンの規準エクセルギーが定まる。

(ii) 陽イオンの場合：上と同様に，$\Delta G_f^\circ(M^{m+}) + m\Delta G_f^\circ(OH^-) = \Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(M^{m+}) + m\Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(OH^-)$ が成立するので，

$$\varepsilon^{\circ\!\!\circ}(M^{m+}) = \Delta G_f^\circ(M^{m+}) + \varepsilon^{\circ\!\!\circ}(M) + m[\Delta G_f^\circ(OH^-) - \Delta\varepsilon_f^{\circ\!\!\circ}(OH^-)]$$
$$= \Delta G_f^\circ(M^{m+}) + \varepsilon^{\circ\!\!\circ}(M) - 18.56\,m \quad (9)$$

によって陽イオンの規準エクセルギーを定めることができる。

文献

1) 山内，「エネルギー利用工学」第2章 (1980)，熊谷エネルギー講座第6巻および山内，省エネルギー，31 (1)，P. 43 (1982)．　2) 高橋正雄．ソーダと塩素，32 43 (1981)

D217

層間挿入反応を利用した熱化学プロセス

青山学院大学理工学部

神崎愷、松本修

1. 目的　遷移金属ニカルコゲン化物は一般に層状構造をもつものが多く中でもⅣ～Ⅵ属遷移金属ニカルコゲン化物はその典型であり多くの興味ある化学反応を引き起す。その一つはいわゆるインターカレーション化合物の生成であり、無機物から高分子量の有機化合物に至る多くの化合物をその層間に挿入することができる。これらのうちⅥ属遷移金属のニカルコゲン化物はアルカリ金属およびアルカリ土類金属水酸化物を挿入することができそのとき同時に多量の水分子を挿入することが知られている。これら水酸化物挿入化合物は比較的低温で熱分解反応を起し金属挿入化合物へ転移する。本研究はこの低温での金属化合物への転移反応を水分解反応のプロセスに応用することを目的としたものである。

2. 方法　遷移金属ニカルコゲン化物としては二硫化タンタルを用いた。挿入化合物としては水酸化物挿入化合物を出発物質とする方法（アルカリ金属水酸化物水溶液との直接反応により合成）、および金属挿入化合物（アルカリ金属－有機溶媒溶液との反応により合成）から出発する二つの方法を用いた。熱分解反応は示差熱分析、熱重量分析および高温X線を用いて検討を行なった。

3. 結果　高温X線による研究ではアルカリ金属水酸化物挿入化合物はリチウムからセシウムに至るまでいずれも200°C以下で対応するアルカリ金属挿入化合物へ転移することが明らかになった。この結果を表1に示す。この c 軸値は挿入化合物の分解（酸化）温度である400～500°C付近まで変化はなかった。一方DTAおよびTGによる分析では150°C付近の発熱反応による大きな極大と対応する重量変化がX線回折の結果と対応しており、この両者はいずれも水酸化物挿入化合物の金属挿入化合物への変化を示していると考えられる。一方これらの反応は熱的に可逆であり、低温にもどすと速かにもとの水酸化物挿入化合物にもどった。真空中では低温にしても金属挿入化合物の c 軸値は保持された。これらの結果を反応式で示すと次のようになる。

$$(M^{A}OH)_x M^{T}X_2 \xrightarrow{\text{Heat}} M^{A}_x M^{T}X_2 + \frac{x}{4}O_2 + \frac{x}{2}H_2O$$

$$M^{A}_x M^{T}X_2 + x\,H_2O \xrightarrow{\text{R.T.}} (M^{A}OH)_x M^{T}X_2 + \frac{x}{2}H_2$$

（M^{A}はアルカリ金属、M^{T}は遷移金属）　この反応は低温での単一プロセスでの水の熱分解反応を示唆するものである。現在のところ金属挿入化合物を出発物質とする反応で数%の効率で水素発生が認められたが詳細な反応機構については現在検討中の段階である。

表1. 挿入化合物の c 軸値および転移温度

Intercalates	c_{RT}/Å	$c_{200°C}$/Å	$c_{M_xTaS_2}$/Å*	Tr./°C
TaS_2	12.1	12.1	-	-
$(LiOH)_x \cdot TaS_2$	23.8	12.8	12.8	150～190
$(NaOH)_x \cdot TaS_2$	23.8	14.4	14.4	150～170
$(KOH)_x \cdot TaS_2$	18.0	16.2	16.2	160～175
$(RbOH)_x \cdot TaS_2$	18.5	17.0	16.7	150～170
$(CsOH)_x \cdot TaS_2$	18.6	17.7	17.2	160～180

* アルカリ金属挿入化合物の c 軸値

D218

硫黄サイクルによるハイブリッド法水素製造プロセスでの電解過程の検討

京都大学　工学部

竹原善一郎，野上光造，°清水義浩，吉沢四郎

目的　核熱や太陽熱やオフ時の余剰電力を併用活用し水を分解し，これらのエネルギーを水素に変換し化学エネルギーとして貯蔵するプロセスとして硫酸第一鉄を含む硫酸の電解と生成物の熱分解反応を併用するサイクルを考案した。 $2FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2$ ……(1)（$2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^-$ アノード反応，$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ カソード反応） $Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ ……(2)， $H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ……(3)， (1)式の電解反応をベンチスケールの電解槽を用いて実証試験をし，実用化のための検討を行った。

方法　2価鉄イオンの酸化をアノード反応とした硫酸の電解をベンチスケールで行った。アノードには黒鉛粒子を充填した流動床電極を用い，カソードにはアニオン交換膜（ネオセプタAV4T）上に白金を無電解メッキしたSPE電極を用いた。図1のように5個のユニットセルを縦方向に直列に接続し，充填床有効深さを1cm，8～10メッシュの黒鉛粒子を充填した。空げき率は40％であった。アノード室に2価鉄イオンを含む硫酸を，カソード室に硫酸をそれぞれ下から一定流量で流し，電流－電圧特性と電解槽の縦方向の電流分布を測定した。

結果　それぞれ設定した条件での全電流と電解電圧の関係を図2に示す。図2中の点線はカレントインタラプタ法により測定した電解時のiR－降下を電解開始電圧に加算したものである。この電解槽において40mA/cm²（全電流3.2A）で通電したとき，端子電圧1Vで電解可能なことがわかった。また(2)式の反応は活性炭充填塔で常温で進行する。(3)式の反応は850℃で進行する。(2)式の反応後，溶液中に含まれる鉄イオンは，その溶解度が硫酸濃度の増加とともに減少することから分離でき，(3)式の反応の操作へ供することができる。以上より (1)，(2)および(3)式の反応を組み合わせたサイクルにより，電気エネルギーを有効に水素エネルギーにかえる可能性が見い出された。

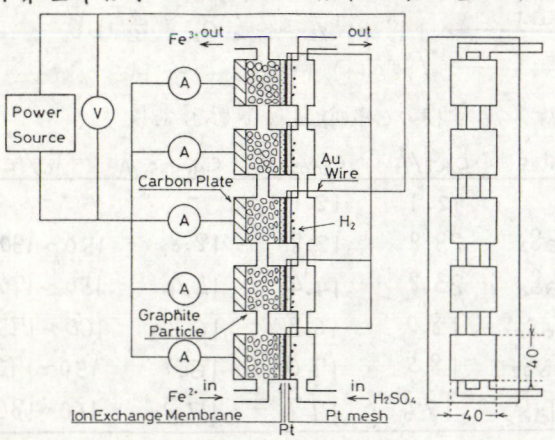


図1　実験装置

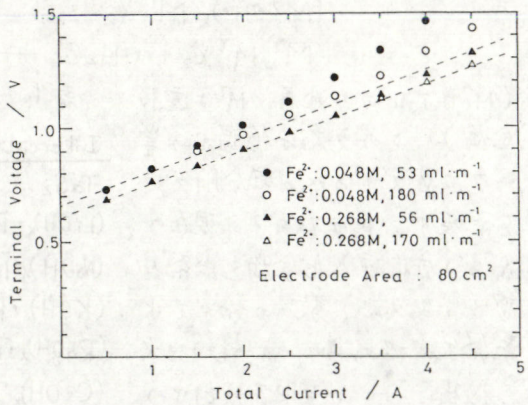


図2　電解槽の電流と電圧の関係

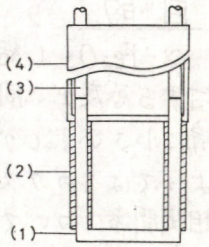
D219

単一センサによる流速と濃度の同時測定

横浜国立大学工学部○三宅敏之，朝倉祝治，遠藤一彦

1．目的

演者等はこれまで限界拡散電流を利用した流速センサによって，流速，濃度及び流れの方向の測定が可能であり，しかも流速と流れの方向は同時に求められることを明らかにした．しかし流速と濃度を同時に測定することは困難であった．本研究では，センサに矩形波電圧を印加し，センサの電位を周期的に変化させることにより単一センサで，流速一濃度の同時測定を試みた．



(1) Pt
(2) Enamel
(3) Lead
(4) Glass tube

Fig.1 センサ

2．方法

センサの形状をFig.1に示す．0.5Mの KI 溶液に微量の I_2 を加えた I_3^-/I^- 系における電位電流曲線はFig.2のようになる．電位領域A及びBにおいては，それぞれ $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ (1)，$3I^- - 2e \rightarrow I_3^-$ (2) の反応が起こり，I_3^- 及び I^- の対流拡散が律速となっている．このとき流れる電流は $i_{Red} = K\nu^{\alpha}[I_3]^{\beta}$，$i_{ox} = K'\nu^{\alpha}[I^-]^{\beta}$ で表わされる．ここで K, K', α, β はセンサに固有の定数である．従って i_{ox} を測定すれば流速 ν が求まり，さらに i_{Red} を測定し，先に得られた流速 ν と組み合わせれば，トレーサの濃度 $[I_3^-]$ が求まる．本実験では，センサに0.1Hzの矩形波電圧を印加し，(1)及び(2)の反応を交互に起こさせ，i_{Red} 及び i_{ox} を測定して流速と濃度を求めた．

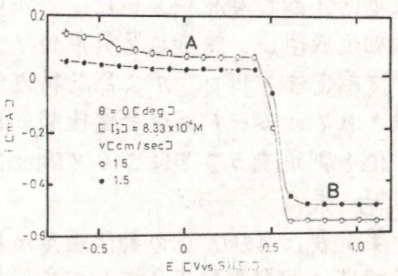


Fig.2 電位－電流曲線

3．結果

印加した電圧に対する典型的な応答電流をFig.3に示す．応答電流が定常値に達するまで2～3秒かかるため，0.1Hz以下の周波数の矩形波が適当である．この場合5秒毎にFig.3 印加矩形波電圧と電流応答流速と濃度を交互に測定することが可能である．従って測定周期を考慮した上で，同所的な流速と濃度が測定可能であるというセンサの特性をいかせば，流速計として様々な分野での適用が可能であると思われる．

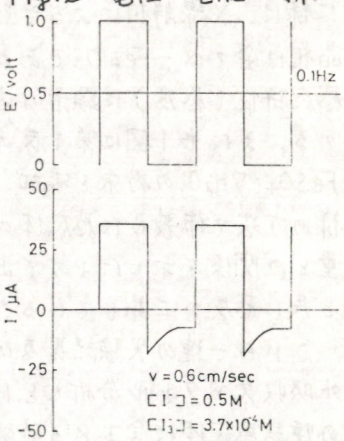


Fig.3 印加矩形波電圧と電流応答

D220

α－Fe_2O_3 焼結体のガス感応特性

松下電器産業(株) 無線研究所

中谷吉彦　界政行　松岡道雄

目的

α-Fe_2O_3（結晶構造：コランダム型）は、それ自身では可燃性ガス（還元性ガス）に対する感度が、同じ酸化第二鉄でも結晶構造の異るγ-Fe_2O_3（スピネル型）に比べて極端に小さい。しかし、α-Fe_2O_3粉体を調製する段階での出発原料塩の種類、処理条件によってはこのガス感応特性を顕著に増大し得ることが明らかになった。ここではこれらの相関関係について検討、考察した結果の概要を報告することにする。

方法

種々の鉄塩の水溶液からアンモニアの滴下によって得られる沈殿物を乾燥、熱処理して調製したもの、あるいは一般の市販試薬を、それぞれ感応体の出発原料とした。これらの原料粉末を加圧成型し、焼成（空気中にて600°C-1hr.）して感応体を得た。ガス感応特性は感応体に埋設されている一対の白金電極間の電気抵抗値の変化を測定することによって調べた。

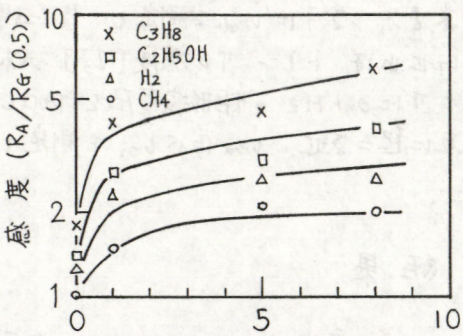
第1表　出発原料とガス感応特性との関係

	出発原料	R_A (kΩ)	感度 $R_A/R_G(0.5)$			
			CH_4	C_3H_8	H_2	C_2H_5OH
(A)	$FeCl_3$-$6H_2O$	78	0.86	0.42	0.57	1.0
(B)	$Fe(NO_3)_3$-$9H_2O$	502	0.97	1.1	0.98	1.2
(C)	$FeSO_4$-$7H_2O$	1300	3.1	12	6.4	8.7
(D)	$Fe(SO_4)_3$-$(NH_4)_2SO_4$-$24H_2O$	4050	3.0	11	6.8	8.8
(E)	Fe_2O_3(市販試薬)	1260	1.0	1.7	1.2	1.4

R_A ：通常の空気中での抵抗値
$R_G(0.5)$：0.5vol.%のガスを含む空気中での抵抗値

結果

第1表に400°Cの動作温度におけるガス感応特性の出発原料依存性を示す。表から明らかな様に、X線解析によるそれぞれの感応体の結晶相は全てα-Fe_2O_3であるにも拘らず、ガス感応特性（感度）に顕著な違いがあることがわかる。また第1図は第1表の(E)の原料粉末に、$FeSO_4$-$7H_2O$の粉末を添加、混合し、上記と同様の方法で作製した感応体の特性と、この添加量との関係を示したものである。添加量の増加と共に感度が上昇していることがわかる。



第1図　$FeSO_4$-$7H_2O$の添加効果

これら一連の実験結果及びTG-DTA、赤外吸収スペクトル分析などにより、α-Fe_2O_3の焼結感応体に含まれる硫酸イオンの存在、及びその量が、この感応体のガス感応特性に支配的な役割を果していることが明らかになった。すなわち、硫酸イオンがα-Fe_2O_3の焼結微粒子上における種々のガス吸着現象、あるいはミクロな酸化還元現象を著しく促進させるのに不可欠な要因であることがわかった。これは今後、ガス感応機構の解明などに貴重な示唆を与えるものと期待される。

D221

電荷パルスによるガラス膜型イオン電極応答の迅速化

東芝総合研究所 °菅野寛一, 潟山哲哉, 小山昌夫

1. 目的

水素イオン濃度やナトリウムイオン濃度の測定にガラス膜型イオン選択性電極が用いられているが, これらガラス膜型電極は安定で長寿命である反面, 応答時間が遅く一定電位を示すまでに数秒から数10秒もの時間を要している。したがって, ガラス膜型イオン選択性電極を何らかの方法で応答時間を促進させて用いることができれば長寿命であるだけにその価値は大きいと考えられる。

本研究では測定の際, ガラス膜型電極に微少量の電荷を付与したときの応答時間の変化を追跡し, 電荷付与により電極応答を促進することが可能か否かを調べた。

2. 方法

ナトリウムイオン選択性電極としてはA社製の小型（5mmφ）ガラス膜型電極, また, 水素イオン選択性電極としてはB社製のガラス膜型電極を用いた。測定の際の参照電極としてはOrion製90-01型を用い, 微少量の電荷付与の際には白金板を対極として用いた。被測定液にイオン選択性電極を浸漬したときの電位変化を電荷パルスを付与した場合と付与しなかった場合についてそれぞれ記録し, 電位応答の差を比較した。図1には測定系のブロック図を示した。

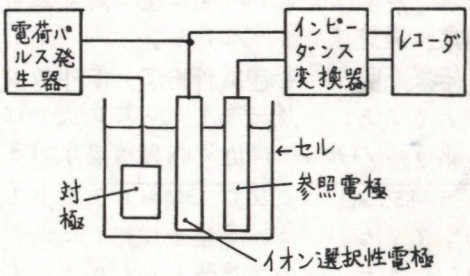


図1. 測定系

3. 結果

ナトリウムイオン選択性電極の場合, 10^{-4}M NaCl 中に電極を浸したときの応答時間は自然の状態では10～15秒であり, 電極は徐々に電位平衡値 −55mV に近づいていった。これに対し, 電極を浸漬すると同時に +4.7nC の電荷を与えた場合には1秒以内に −55mV を示すことが判った。また, 水素イオン電極の場合も単に電極を被測定液に浸漬するだけでは15秒～1分であった応答時間が5～7nCの電荷の付与により1秒程度まで促進されることが判った。図2には一例としてナトリウムイオン選択性電極の応答曲線を示す。

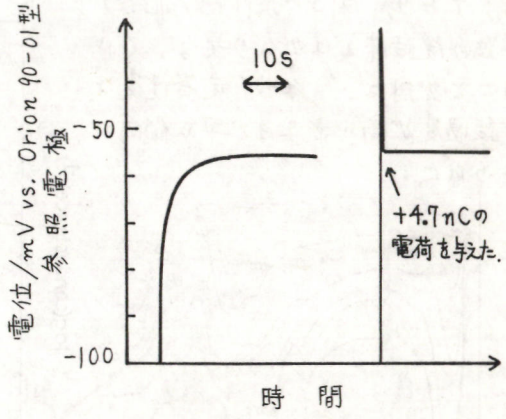


図2. ナトリウムイオン選択性電極の応答

D222

アルミナ-ボリア焼結体を用いた湿度センサ

愛媛大学工学部　定岡芳彦，酒井義郎

序　アルミナ焼結体は，化学的，物理的に安定であり近年開発が要望されている湿度センサの材料として有望な一つである。　しかしながら，アルミナ単独の焼結体は，安定化のため処理温度を高くすると，全湿度領域で電気伝導度が低下するため，電導度変化から湿度を検出しようとする場合，回路的に困難となる。　今回，この対湿度特性を改良することを目的とし，比較的低い温度でアルミナと反応するホウ酸をドーピングし焼結体を作製したところ，特に高湿度領域での感湿能が向上し，加えて焼結温度を高くすると，アルミナとは逆にその電導度は増大する傾向がみられたので報告する。

実験　アルミナ原料は，活性アルミナ(300メッシュ)を用いた。　アルミナ-ボリア混合物は，アルミナにB_2O_3換算で15 wt%となるようホウ酸を水と共に加え120℃ 20時間の熱処理により得た。　焼結体は，これを加圧成型したのち，所定の温度3時間の熱処理により得た。　素子はこれの両面に金を真空蒸着(4×4 mm²)し電極とする方法で作製した。　電導度測定は直流法でおこなった。

結果　図1に各種試料粉末の赤外吸収スペクトルを示した。　これは空気中で測定したものである。　焼結温度800℃以上ではホウ酸の残存B-O-Hの吸収(3200 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹)はみられず，1630 cm⁻¹付近の物理吸着水の変角振動も認められない。　更にB-Oの伸縮振動である1450 cm⁻¹の吸収は1300 cm⁻¹にシフトし，Al-O-Hによるであろう3400 cm⁻¹付近の吸収も弱くなっている。　この高温で焼結した試料は安定であり加湿してもB-OHの吸収はみられない。　また，1000℃で焼結したものではDTAにおいても明確な吸熱ピークは室温－1100℃の領域で認められない。　一方，感湿特性は図2に示す如くであり，いずれの焼結体においても$\log \propto P/P_0$なる関係がみられ，その勾配は焼結温度を高くして得た素子ほど急となっており，図3に示したアルミナ単独の焼結体とはかなり異なっていることが判る。　なお，応答速度は焼結温度が高い素子ほど早い傾向がみられた。

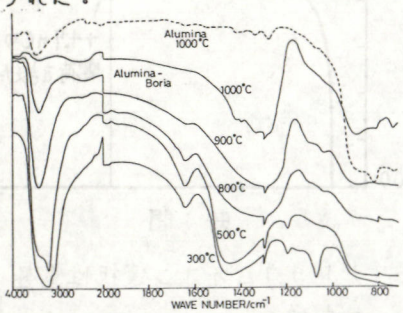


図1 焼結体粉末の赤外吸収スペクトル

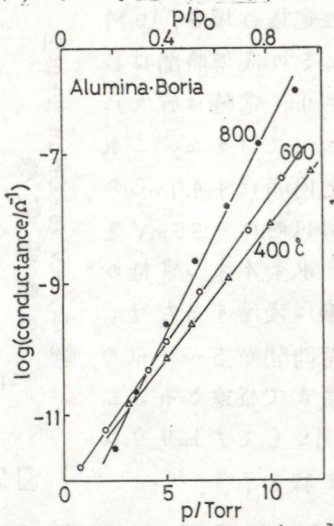


図2 感湿特性(数字は焼結温度)

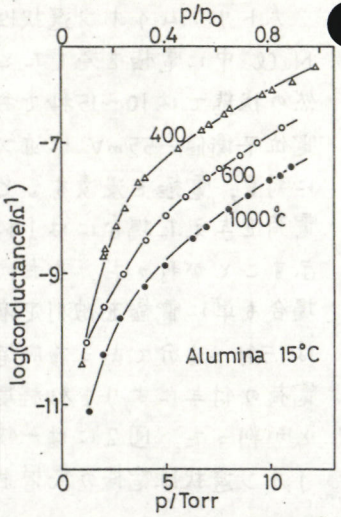


図3 感湿特性(数字は焼結温度)

D 223

α-アルミナ膜による水分検出

愛媛大学工学部　定岡芳彦　酒井義郎

序　多孔質アルミニウム陽極酸化膜の電気的性質は水分の吸脱着に対し可逆的に変化する。また，膜は通常の焼結法でつくられるペレットにくらべると非常に薄いため応答性の優れたセンサーとなることが期待される。今回，溶融塩浴を用いて作製した多孔質αアルミナ膜の性状およびセンサーとしての可能性について述べる。

実験方法　通常の前処理を施した高純度アルミニウム(99.99%)を，重硫酸ナトリウムと重硫酸カリウムの1:1混合物を化成液とし，190～200℃にて陽極酸化した。化成は定電流法でおこない陰極にはチタンを用いた。化成膜は水洗後，乾燥し，皮膜の上部に0.16 cm²の面積で金を真空蒸着し電極とした。なお，下部電極には下地アルミニウムを用いた。素子の電気的性質は電圧降下法により測定した。印加周波数は1 kHzである。赤外吸収スペクトル；IR測定に用いた試料は，前述の方法で作製した皮膜を硫酸浴を用いた逆電解法により下地アルミニウムからハク離することにより得た。

結果と考察　図1には酸化膜の形成過程を示した。定電流法で化成すると初期に緻密な酸化層が形成され(1)が，化成と共に初期形成膜が破壊され(2)，底部に多孔質層が形成されていくのが判る(3)。また，この層の孔径は化成時間と共に大きくなっており，この変化は最終化成電圧と相関している(4～5)。この酸化層はX線回折図からγ層を幾分含んだ型構造となることが判った。図2には，いくつかの条件で化成した膜におけるアドミッタンスの湿度依存性を示した。電流密度を高くして作製した膜程低湿度領域における感湿能は低下し，かつ全域にわたってアドミッタンスは低下することが判る。応答速度についてはかなり早いことを確認した。これは，図3のIRの結果からも判るように物理吸着水の吸脱着が室温においても容易におこることによる。なお，低湿度ふん囲気でのIRの結果は，物理吸着水はほとんど存在しないことを示唆している。

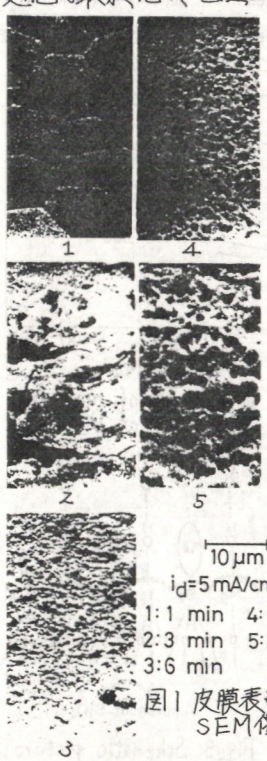


図1 皮膜表面のSEM像

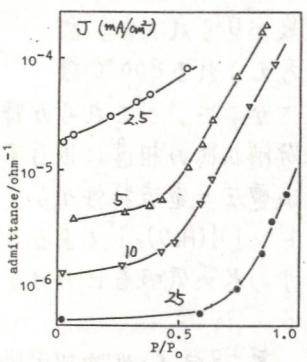


図2 感湿特性(数字は化成時の電流密度)

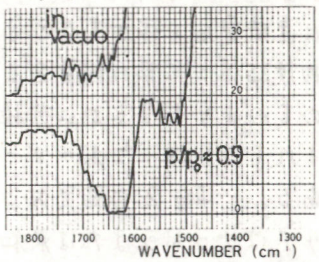


図3 赤外吸収スペクトル(室温)

D224

非晶質SiO_2－金属酸化物系湿度センサ

三菱電機(株)材料研究所

内川英興，宮尾国彦，島本幸三

1.目的　シリコーンポリマーの焼成分解残留物であるX線的に非晶質なSiO_2と金属酸化物との複合皮膜を有する湿度センサ[1]の感湿機能について検討したので報告する。

2.方法　出発原料として、シリコーン初期重合体と全重量の約40%のシリカ，TiO_2 および MgO を用いた。十分に混練後、Pt-Pd 系くし形電極を形成したアルミナ基板をディッピングし、約 50 μm の皮膜を付着させた。皮膜硬化後、500 °C，2時間の焼成を行なって感湿皮膜とし、感湿特性，ヒステリシス，応答速度，温度の影響および経時変化を測定した。また、800 °C で焼成したものと比較しながら表面特性をも検討した。

3.結果および考察　感湿特性の 30 ⇄ 95 % RHにおけるヒステリシスは ±5% 程度であり、20～50 °C までの温度依存性は ±5% RH/10°C 以下であった。応答速度は 5→50% RH で約10秒，95→50% RH で約25秒であり、水蒸気の吸着・脱着とも速いことがわかった。感湿特性の経時変化（室内放置7か月後）は、Fig.1からわかるように800 °C 焼成のものと比べて非常に小さく、とくに高湿度側ではほとんど変化がなかった。

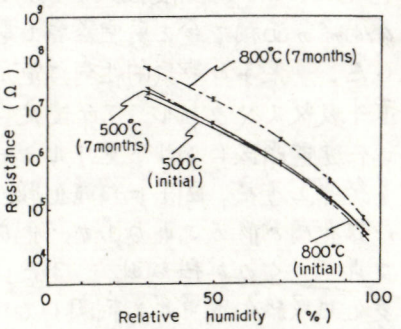


Fig.1 Changes of humidity-resistance characteristics with time.

経時変化が小さい理由を明らかにするために、赤外吸収スペクトル，水滴の接触角，物理吸着水の加熱脱着特性の各測定ならびに導電キャリアについて調べた。その結果、経時変化に大きな影響を及ぼすとされている表面水酸基濃度が経時的に増加しにくく，表面は優れた撥水性を有し、かつ低温での加熱によって物理吸着水が脱離し易いことがわかった。また、Fig.2のように直流電圧を印加すると分極現象が見られたが、酸化物焼結体と同様の性質をもつと考えられる800 °C 焼成のものよりもはるかに分極は小さかった。これらの特性は、いずれもシリコーンポリマーの熱分解状態の相違に依存するものである。Fig.2 の結果および直流電圧－電流特性から、導電キャリアはプロトンまたは水和プロトン $[H(H_2O)_n]^+$ であると考えられる。以上の結果から、本センサの水蒸気吸着における概念的モデルを Fig.3 のように想定した。

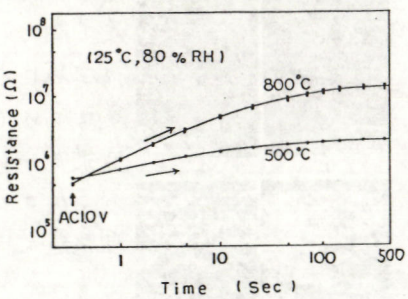


Fig.2 Time dependence of resistance at DC 1.0 V.

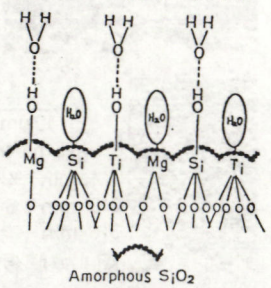


Fig.3 Schematic picture.

1). 内川英興，宮尾国彦，島本幸三，第29回応用物理学関係連合講演会予稿集 p836 (1982).

D225

塩化ニオブ(V)からの炭化ニオブの合成

埼玉大学工学部　荒川敏彦，神山美英，飯田武揚，○三田村孝

1. 目的　ハロゲン化物法による非酸化物セラミック粉末調製の基礎的研究の一環として、還元金属にAlとZnを用い、塩化ニオブ(V)と炭素との反応により炭化ニオブを合成するさいの反応条件および反応過程におよぼす還元金属の影響を検討した。

2. 方法　試料に用いた $NbCl_5$，C（活性炭），Alおよび Znは、いずれも市販の高純度のもので、粒度は200メッシュ以下に調整した。あらかじめ N_2 置換したグローブボックス中で $NbCl_5$：Al：C = 3：5：3（モル比）および $NbCl_5$：Zn：C = 2：5：2（モル比）の割合で十分に混合した粉末混合物を約0.5g精秤して用いた。反応は、主として200 cm³/min の精製したArガス流通下，100～1100℃の各温度，5～360 min の各時間で行い，重量変化，反応生成物，結晶子径などにおよぼす反応条件の影響を熱重量分析，ケイ素を内部標準としたX線回折試験，化学分析等により調べた。

3. 結果と考察　2時間の定温反応によるX線回折試験の結果，$NbCl_5$－Al－C系では約180℃付近でAlの還元により $NbCl_4$，さらに $NbCl_3$ が，300℃付近でNbが生成した。このさい、遊離したClはAlと反応して $AlCl_3$ となり昇華して系外に除去される。約400℃で炭化反応が進行し Nb_2C を経由して NbCが生成した。NbCは1100℃でほぼ単相となったがAlが残留することが分った。一方，$NbCl_5$－Zn－C系では低温域で $NbCl_5$ の昇華が優先するが，900℃以上では NbC 単相となりZnは全く検出されなかった。

Fig.1 に900℃で得られた生成物のX線回折図を示す。この温度で(A)のAl系では未知物質と金属Nbの回折線がみられるのに対して，(B)のZnの系では NbC 単相で結晶性もよいことが分る。Fig.2 に NbC結晶子径の反応温度との関係を示す。結晶粒子は反応温度の上昇に伴なって増大しているが，$NbCl_5$－Zn－C系では $NbCl_5$－Al－C系より結晶子の成長が進行し，特に，1000℃までに著るしい。これは，Alの系は残留するAlが炭化反応を抑制することを示唆している。Znの系では高純度のNbC粉末がより低温で合成できることからこの炭化反応ではAlより有利であることが明らかとなった。

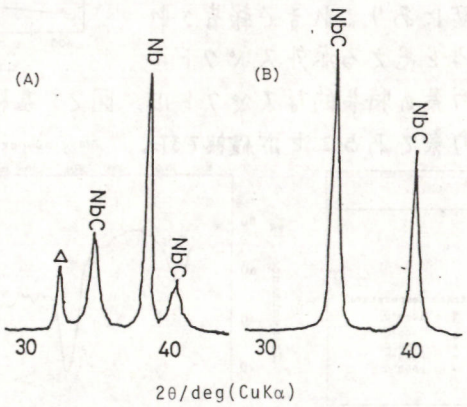


Fig.1 X-ray diffraction patterns of products (900°C, 2hr)
(A) $NbCl_5$-Al-C system (B) $NbCl_5$-Zn-C

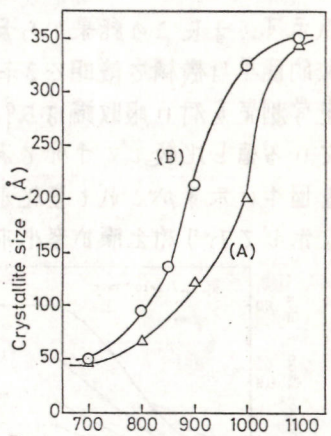


Fig.2 Effect of reaction temperature on crystallite of NbC.
Reaction time : 2hr
(A) $NbCl_5$-Al-C system
(B) $NbCl_5$-Zn-C system

D226

真空中でのCVDによる窒化ホウ素の析出

日大文理　中村勝光　吉村清

目的　近年Silicon deviceの高密度化に供って超LSIの研究が盛んになり，X線リソグラフィが注目されるに至って窒化ホウ素の化学的安定性と高い光学，X線透過性が注目されマスク支持材料として期待されている。本研究ではこの窒化ホウ素を新しい方法で析出させることができたので報告する。

方法　この方法は2つの点でこれまでに報告されている窒化ホウ素析出方法と異っている。一つは原料として用いたホウ素源が水素化ホウ素の中でも分子量の大きいデカボラン（$B_{10}H_{14}$）であること，他に析出を10^{-3} Torr以下の真空中で行ったことである。実験は図1に示す析出装置を10^{-7} Torr程度に排気した後，デカボランとアンモニアガスをバリアブルリークを通して所定の圧力導入する。基板はヒーターとなるタングステン板に密着固定し，これに通電することにより加熱した。測温は熱電対と光高温計を用いた。析出時間は加熱している間とし，析出条件により30～180分であった。

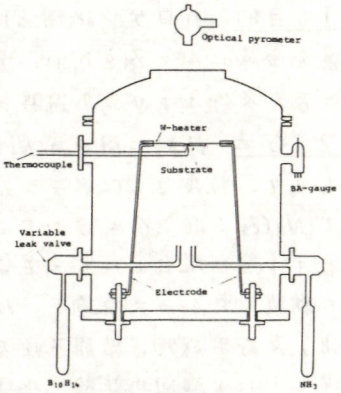


図1　析出装置

結果　析出した膜はX線回折の結果非晶質であったが，EPMAとESCAによる分析の結果ホウ素と窒素より成っていることが確認でき特にEPMAの結果から析出条件のデカボランとアンモニアの分圧比が組成に与える影響，基板温度が組成にどのように影響するかが解かり，この結果を図2，3にそれぞれ示す。またこの結果から反応機構を考察してみると比較的簡単な機構で説明できた。また析出膜の物性として光学測定を行い吸収端は5.9eVにあり，これまで報告されている値と比較して十分であると思える赤外スペクトルを図4に示すがこれも窒化ホウ素の特長的なスペクトルを示しており析出膜が窒化ホウ素であることが確認できた。

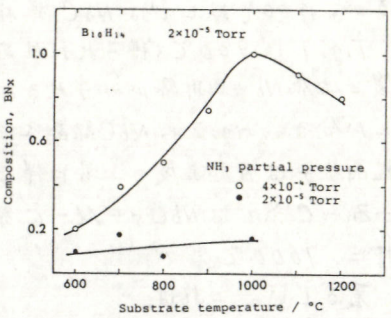


図2　基板温度と組成との関係

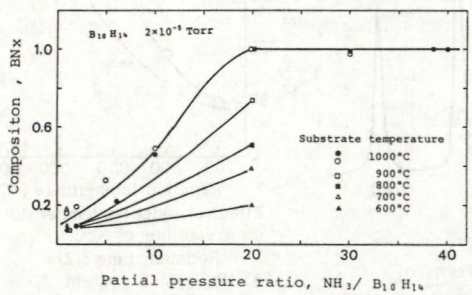


図3　$NH_3/B_{10}H_{14}$ と組成との関係

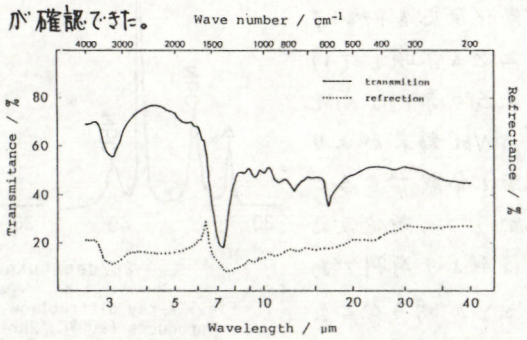


図4　赤外スペクトル

D227

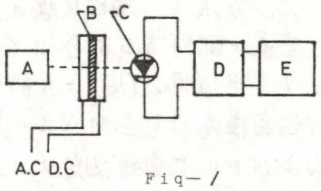
混合液晶の電気光学効果における光透過特性

名城大理工　河村　一・石橋新太郎・緋田正人

1）〔目的〕 筆者らは、負の誘電異方性を持つネマティック液晶（MBBA・EBBA）の導電機構について検討を行なってきた。ネマティック液晶に直流電圧を印加した時と、種々の周波数における交流電圧を印加した時の導電特性について比較をした。猶今回は新しい液晶試料（合成直後の比較的純粋なもの）と古い液晶試料（経時変化のため劣化したもの）の比較検討すべく実験を行なったのでその結果について報告する。

2）〔方法〕 試料として負の誘電異方をもつネマティック液晶ＭＢＢＡ－ＥＢＢＡの溶液を６：４の比率で合成および精製した。このような混合率の液晶相の温度範囲は－１５ ℃～７９ ℃であった。

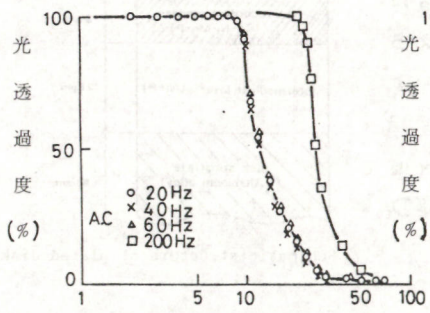
このような混合液晶を、ネサガラスを電極としたセルに注入した。なおこの時の電極間距離はスペーサー（PET）の膜厚に等しく、２５μmと５０μm一定あり、注入液面積は１㎠であった。測定温度は室温（ほぼ２５ ℃）一定とし、測定回路はFiq・１に示す。同図において、測定用光源としA・He－Neガスレーザーを用いた。受光部には、C・フォトダイオード（NEC－LSD３９B）用い、出力の測定には、D・デジタルメモリーを使用し、透過光量の変化をペンレコーダー・Eにて記録させた。印加電圧としては直流電圧と交流電圧を持い、交流印加時の周波数は２０Hz～1KHzの範囲で変化させた。



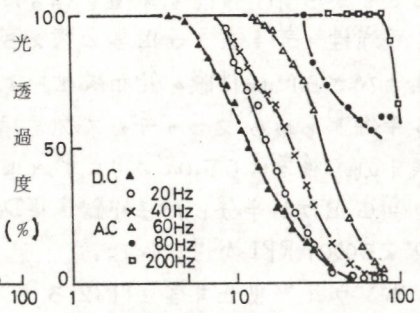
Fiq－１

3）〔結果〕 新しい液晶試料と古い液晶試料との比較、Fiq－２は電極セル表面が無処理のものに交流電圧を印加した時の電圧－光透過度特性を示したものである。（古い液晶）とまた古い液晶は約１年間保存し、経時変化したと思れる液晶。と、Fiq－３・合成直後の新しい液晶による特性を示したものである。Fiq－２・Fiq－３を比較すると、明らかに異なることがわかる。そこでこの２っの特性より、しきい値電圧（Vth）を求め、周波数としきい値電圧とに書き直し、古い液晶と新しい液晶を比較したものである（Fiq－４）。同図において、Vthが急激に増加しはじめる臨界周波数（fc）を求めると、新しい液晶ではfcは８０Hzであるのに対し、古い液晶のfcは約２００Hzとなり、２．５倍高くなることがわかる。

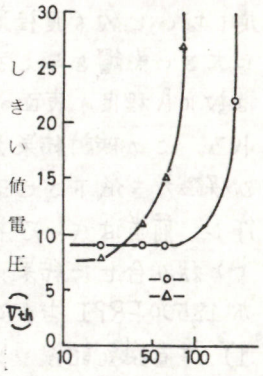
この原因について、電極セル内に注入された液晶が、不純物の添加（水分その他化学変化）により、古い液晶と新しい液晶試料の導電率∂は古い試料では約２．０１×１０$^{-7}$（℧・m^{-1}）にたいし、新しい試料の導電率は８．７４×１０$^{-8}$（℧・m^{-1}）となり、古い試料の導電率は新しい試料の２．３倍である。このように導電率が増加するために臨界周波数が高くなったものと考えられる。



Fiq－2　印加電圧（V）



Fiq－3　印加電圧（V）



Fiq－4　周波数f（Hz）

D228

無電解めっき法による垂直磁気記録媒体

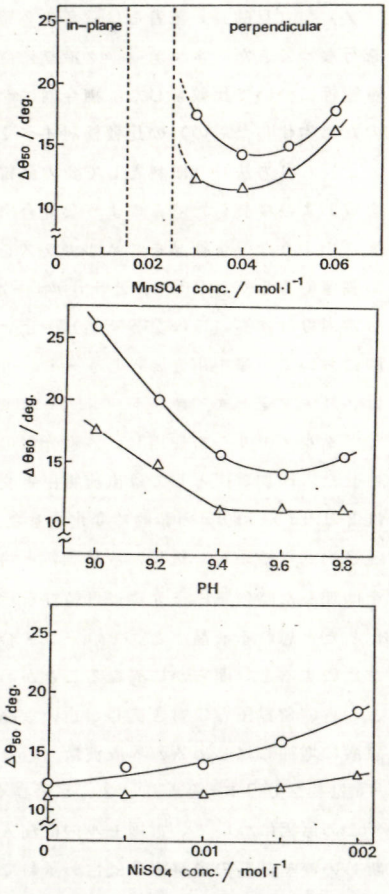
（早稲田大学理工学部・*日本電気(株)基盤技術研究所）

°逢坂哲彌，笠井直記，小岩一郎，*後藤文男，*菅沼葉二

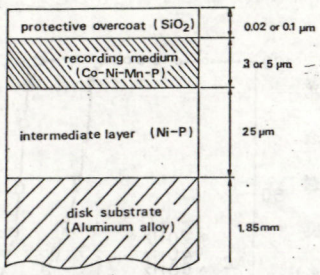
1．目的　近年，高記録密度の記録方式として垂直磁気記録方式が注目され，東北大学での垂直磁気記録シンポジウムでは多くの研究成果が発表されている。[1] 我々は，湿式の無電解めっき法により，この方式のための垂直磁気記録媒体を作成するために，皮膜の結晶配向性をロッキング曲線より検討し，さらに試作ディスクによる記録再生試験を行うことを目的とした。

2．方法　磁性皮膜のhcp結晶構造のC軸が基板面に垂直に配向する割合は（002）面のロッキング曲線ピークの半値幅$\Delta\theta_{50}$より評価した。また皮膜の断面方向の結晶構造はSEMにより観察した。磁気特性はVSMおよびトルク曲線測定より決定した。基板にはCuおよびNi-Pを用いた。下図に示すようなディスクを最適浴より作成し，試録再生試験はリングヘッドとのくみあわせで行った。

3．結果　我々がとりくんできた湿式法による垂直記録媒体の試みに関する経緯はすでに報告したが，[2,3] 浴中の$MnSO_4$，$NiSO_4$濃度およびPHが磁性膜の垂直配向性に大きい影響を与える。従ってこれら因子の$\Delta\theta_{50}$への影響を検討した結果，右図の結果を得，すでに報告した磁気特性と良い相関性が得られている。ここで明らかなようにNi-P基板の方がCu基板より良好な結果を与えている。最適条件下では$\Delta\theta_{50}$が約10度程度となるが，再現性を考慮しないと約6度程度の値も得られる。基板の差が$\Delta\theta_{50}$に大きい影響を与えることから10度以下の値を得るには数10Å程度の表面の平滑性の差も大きい因子と考えられる。この検討結果およびさらに磁性膜の飽和磁化および保磁力を低下させる条件[4]とから2つのディスクを試作し，前者はギャップ長1μm，後者は0.5μmのリングヘッドと組み合せた結果，再生出力が半分となる記録密度D_{50}が18,500FRPIおよび25,000FRPIが得られた。



Effects of three main factors on $\Delta\theta_{50}$ of plated films. o: Cu substrate
Δ: Ni-P substrate



Schimatic structure of plated disk

1) "垂直磁気記録シンポジウム" 東北大学（1982.3）.
2) 後藤，逢坂他，上記シンポジウム論文集（1982.3）P.197~205，3) 逢坂，後藤他，電化49，792（1981），4) 逢坂，後藤他，金表65講演大会，（1982）P.136.

D301

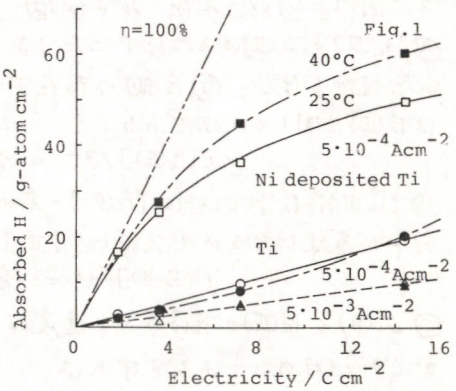
水素吸収チタン電極の諸特性と外部因子の検討

製品科学研究所　岡田達弘

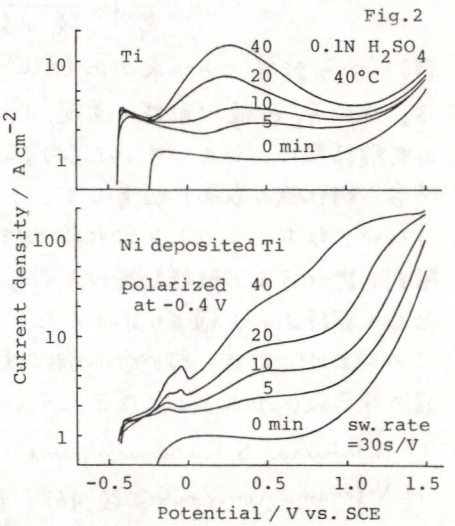
1. 目的　チタンは水素を吸収し易い金属として知られており，酸溶液中においてカソード分極することにより水素化物が形成されるが，表面反応律速のため水素吸収の電流効率は低い。これまでチタン表面を種々の金属で被覆熱処理しカソード分極による水素吸収特性を調べた結果，Ni 被覆により初期の水素吸収速度は著しく高められることがわかった。本研究ではチタンに Ni 被覆処理を施した試料を中心に，溶液の温度および カソード分極時間が水素吸収量や分極特性に及ぼす影響について調べ，未処理チタンに対する特性向上につき検討することとした。

2. 方法　板状チタンをエメリー紙で研磨し，脱脂後 Ni を電析により被覆した後真空中 700°C 1 時間の熱処理を行なった。なお，一部の試料は Ni 電析前に Au または Pt を被覆した。これらを電極とし，窒素置換した 25°C または 40°C の 0.1N H_2SO_4 中において定電流でカソード分極した後吸収水素量を測定した。また種々の電位でカソード分極後アノード方向に電位走査し，電流-電位曲線を描かせ比較するとともに定常分極曲線との対応を調べた。

3. 結果　未処理チタンでは吸収水素量は分極時間と比例関係を示し，水素吸収は表面反応律速であった。また分極電流を増すと水素吸収の電流効率は低下したが温度の影響は顕著ではなかった。これらの結果は電極上に放電吸着した水素原子が結合して水素ガスとなるかチタン中に吸収されるかの2つの並列反応経路をとるとし，また従来指摘されたようにチタン表面の酸化物が水素吸収に対するバリアー層になるとして説明される。未処理チタンでは水素吸収の電流効率は高々10数%であったのに対し Ni 被覆試料では初期の電流効率は90%以上となり，分極時間とともに水素吸収量は放物線則に従う傾向を示した。また温度の影響も現われ，チタン中への水素の拡散が水素吸収過程の律速段階であることを示した（図1）。



電位走査による電流-電位曲線は電極表面の吸着水素およびチタン水素化物の酸化反応による電流ピークを生じ，分極電位が負になるに従い未処理のチタンと Ni 被覆試料との差異が顕著となった（図2）。



D302　含水酸化鉄とCu(II)イオンの共存下における Fe(II)イオンの空気酸化反応

北海道大学工学部

°田村紘基，佐藤一男，永山政一

1．水中の Fe(II)イオンの空気酸化反応は含水酸化鉄によって促進されるが，これは含水酸化鉄の表面に Fe(II)が吸着し，吸着化学種を経由して反応が進行するためである[1]。一方，Cu(II)イオンはこの反応の均一触媒として知られている。本研究では，含水酸化鉄と Cu(II)イオンの共存下における Fe(II)イオンの空気酸化挙動について調べた。

2．含水酸化鉄の調製　0.10 M $NaClO_4$ - 0.01 M $NaHCO_3$ 溶液(25°C)に Fe(II)(ClO_4塩)を 0～30 mg/l の濃度で加え，O_2 - CO_2 混合ガスを吹き込んで溶液の pH を 7.0 に保つ。1時間ですべての Fe(II)が酸化され，含水酸化鉄の懸濁液がえられる。空気酸化速度の測定　上記懸濁液の pH を 6～7 の間の種々の一定値に調節し直し，Cu(II)(ClO_4塩)を 0～10^{-2} mg/l の濃度で加えたのち，Fe(II)を 3 mg/l の濃度で加える。未反応の Fe(II)濃度を 1,10-フェナンスロリン法により時間の関数として追跡する。

3．図は，(イ)触媒不在　および　(ロ) 含水酸化鉄(Fe(III)と略)(○印)　(ハ) Cu(II)(△)，あるいは　(ニ) Fe(III)+Cu(II)(●)の存在下における Fe(II)濃度の時間変化を示す。(イ)の場合には反応はほとんど進行しない。(ロ) Fe(III)の存在下では $\log[Fe(II)]$ は時間とともに直線的に低下し，反応は Fe(II)に関して1次である。

$$-d[Fe(II)]/dt = k_1[Fe(II)] \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

(ハ) Cu(II)存在下では $\log[Fe(II)]$ - time の関係は下に凸の曲線であるが，$1/[Fe(II)] - t$ プロットが直線になるので反応は $[Fe(II)]$ に関して2次である。

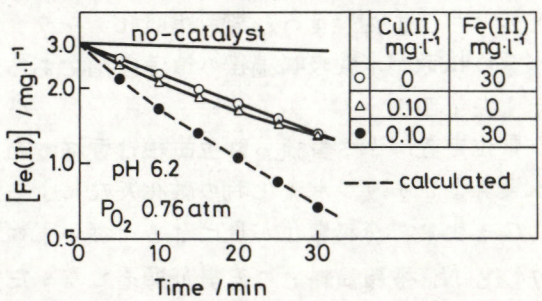
$$-d[Fe(II)]/dt = k_2[Fe(II)]^2 \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

(ニ) Cu(II)と Fe(III)が共存すると速度はそれぞれが単独に存在する場合よりも速い。その速度が(1)と(2)の和であるとすれば，$-d[Fe(II)]/dt = k_1[Fe(II)] + k_2[Fe(II)]^2 \cdots\cdots (3)$

(3)式の積分により

$$\frac{1}{k_1}\ln\frac{[Fe(III)]_0(k_1+k_2[Fe(II)])}{(k_1+k_2[Fe(II)]_0)[Fe(II)]} = t \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

(4)式から計算により求めた $[Fe(II)] - t$ 関係(破線)は実測結果(●)とよく一致している。k_1, k_2 の値は触媒の濃度，溶液の pH により変化するが，条件を変えて得た9通りの実験結果についていずれも(4)式により説明できることを確めた。Cu(II)イオンの一部は含水酸化鉄の表面に吸着しているが，その活性は溶液中に存在する Cu(II)のものとかわらない。なお，Cu(II)を含水酸化鉄の調製前に添加すると触媒効果はそれらの和として期待される値より小さくなった。このことは Cu(II)の一部が含水酸化鉄の構造の中に取込まれることを示している。



1) H. Tamura, S. Kawamura, and M. Nagayama, Corrosion Sci. 20, 963 (1980).

D303

塩基性塩化アルミニウム凝集剤の凝集機構(I)

神戸工　金治幸雄，出来成人，大西隆

1) 塩基性塩化アルミニウム（Basic Aluminium Chloride，以下B.A.C.と略す。）は，$AlCl_3$ の加水分解生成物で，$[Al_m(OH)_n(H_2O)_x]Cl_{3m-n}$ の組成式で一般に表わされるポリカチオン（Al 多核錯体）である。このポリカチオンは，高い価数を有し，大きな凝集力をもつため，工業的には，浄水剤として広く利用されている。著者らは，B.A.C.の合成条件の構造に及ぼす影響について検討を加えてきたが，今回は，合成条件の相違による凝集力への効果についての検討を試みた。

2) 試料のB.A.C.溶液は，種々の濃度の $AlCl_3$ 水溶液に，Al^{3+}/Cl^- 当量比が，2，4，6となるように金属Alを水銀添加加熱還流法で溶解させることにより合成した。合成したB.A.C.水溶液については，粘度，電気伝導度の測定を行ない，一部試料については，細管式等速電気泳動分析も試みた。得られたB.A.C.水溶液を二回蒸留水により種々の濃度に希釈し，ハロゲン化銀コロイドを用いて凝集実験を行った。凝集量は，濁度測定により評価した。Zeta電位の測定は，顕微鏡電気泳動法により移動度をもとめ，Smoluchowskiの式を用いて算出した。

3) 電気伝導度，粘度，細管式等速電気泳動分析により，B.A.C.の錯体構造は，合成条件により異なり，Al^{3+}/Cl^- 比が大きいほどB.A.C.のAl多核錯体含有率は大きく，低濃度の $AlCl_3$ 溶液から合成したB.A.C.ほどAl多核錯体の平均重合度は小さくなることが明らかとなった。凝集においては，$AlCl_3$ とB.A.C.の挙動が大きく異なることが明らかとなった。（Fig.1，2）$AlCl_3$ 系においては，pAl=4.5で濁度が急激に増加し，凝集が起り，Zeta電位も凝集領域でゼロに近づいた。一方，B.A.C.では，$AlCl_3$ に比較して，C.C.C.が相当低いだけでなく，濁度曲線が極大値をもち，Zeta電位は臨界凝集点で急激に変化し，電荷の逆転が見られた。またB.A.C.のC.C.C.は，$AlCl_3$ とは異なり，合成条件，pH，コロイド粒径の影響を強く受けることが明らかとなった。

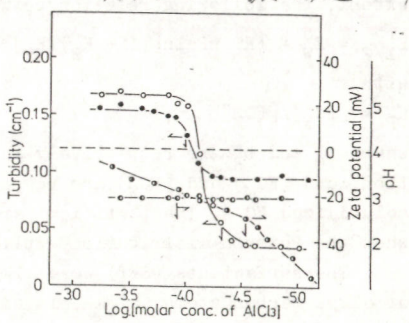


Fig. 1 Coagulation, zeta potential, and pH curves of a negative AgBr sol in presence of various amounts of $AlCl_3$.
-o-: Turbidity AgBr sol in statu nascendi
-●-: Turbidity aged AgBr sol
-o-: Zeta potential, -o-: pH

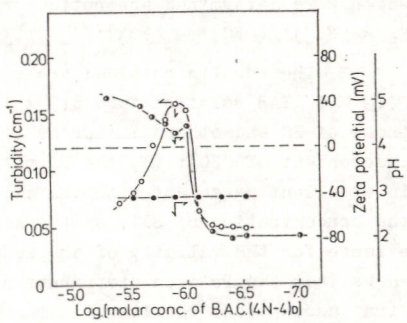


Fig. 2 Coagulation, zeta potential, and pH curves of a negative AgBr sol in presence of various amounts of B.A.C.(4N-4)b.
-o-: Turbidity, -●-: Zeta potential, -●-: pH

D 304

REVERSIBLE HALF-WAVE POTENTIAL OF FERROCENE$^{+/0}$ IN CATIONIC MICELLAR SOLUTION IN RELATION TO MICELLE-SOLUBILIZATION EQUILIBRIUM

Yasuhiko OHSAWA and °Shigeru AOYAGUI

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. It is surprising to see that electrochemical techniques have rarely been used in studying micelle-solubilized substances, since they are expected to give significant information on some aspects of micellar solutions, e.g. micelle-solubilization equilibrium and micellar catalysis. It is likely that previous workers have reached no clear-cut conclusions on account of the complexity of the micellar solution system. Exceptional are the observation of diffusion-controlled current in the polarographic reduction of micelle-solubilized dye molecules and reversible cyclic voltammograms of ferrocene in micellar solutions. This and the following reports (D 305) aim at the establishment of the basic concept of the electrode reaction of the micelle-solubilized substance, by studying it from the thermosynamic and kinetic points of view. This report deals with the relation between the reversible half-wave potential ($E^r_{1/2}$) of $FC^{+/0}$ (FC = ferrocene) in cationic micellar solution and the formal potential of this system in water (E^o_W).

2. If it is assumed that the Poisson distribution prevails in the micelle-solubilization equilibrium, namely if the presence of a solubilized molecule in a micelle does not affect the solubilization of further molecules, and if FC^+ interacts with micelles to no appreciable extent, the following relation between $E^r_{1/2}$ and E^o_W can be written:

$$E^r_{1/2} = E^o_W + (RT/nF)\ln[(1 + K_R)/K_R] - (RT/nF)\ln(D_O/D_R)^{1/2} \quad (1)$$

with

$$K_R = [FC_W]/[FC_M] \quad (2)$$

where D_O and D_R are respectively the diffusion coefficients of FC^+ and FC in micellar solution, and $[FC_M]$ and $[FC_W]$ are respectively the concentrations of micelle-solubilized and not-solubilized FC's. The partition parameter K_R should be independent of these concentrations, when the Poisson distribution applies to the FC/micellar solution system.

The surfactants (SFT) were alkyltrimethylammonium bromides (C_nTAB) with n, the number of alkyl carbon atoms, of 12, 14 and 16, and cetylpyridinium chloride (CPC) as well. The base electrolyte was aqueous 0.2 M Li_2SO_4. Micellar solutions of FC^+ were prepared by the controlled-potential electrolysis of FC solutions. The $E^r_{1/2}$, D_O and D_R values were determined by cyclic voltammetry with a platinum spherical electrode. Since the values for $[FC_W]$ and $[FC_M]$ were not experimentally obtainable, the K_R value was determined on the basis of the following equation by using the solubilities of FC in water ($[FC_W]^*$) and in micellar solution ($[FC]^*$), which were determined absorptiometrically:

$$K_R = [FC_W]^*/([FC]^* - [FC_W]^*) \quad (3)$$

3. The results obtained are summarized in three aspects: (1) The D_O values in 0.1 M and 0.19 M C_{12}TAB solutions are 6.7×10^{-6} and 6.0×10^{-6} $cm^2\ s^{-1}$ respectively, values close to those of FC and other similar substances in water; (2) the K_R values at the same [SFT] are independent of [FC]; (3) the E^o_W values calculated from eqn. (1), 0.162 ± 0.003 V vs. SCE, are in excellent agreement with the experimental value, and they depend on none of the kind or the concentration of SFT, or the kind of the counter-anions either. The first finding may be evience for the validity of the second assumption in deriving eqn. (1). The second finding shows that the Poisson distribution applies to the present systems, in accordance with the first assumption. The last finding leads to the conclusions that eqn. (1) is valid and it forms a basis of a voltammetric approach for understanding the micelle-solubilization equilibrium and, furthermore, a basis of a novel method for determining the formal potential of water-insoluble substances.

D 305

ELECTRODE REACTION MECHANISM OF 5,10-DIMETHYL-5,10-DIHYDROPHENAZINE$^{+/0}$ IN CATIONIC MICELLAR SOLUTION

Yasuhiko OHSAWA and °Shigeru AOYAGUI

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. This report aims at the elucidation of the mechanism of the electrode reaction of micelle-solubilized substances, by referring to the micelle-solubilization equilibrium discussed in D 304. It deals with the electrode oxidation of 5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazine (DMPZ) solubilized in cationic micellar solutions of alkyltrimethylammonium bromide (C_nTAB).

2. The experimental techniques employed are absorptiometry to determined the solubility and, in turn, the partition parameter K_R of DMPZ, cyclic voltammetry and chronoamperometry with a spherical platinum electrode. The supporting electrolyte was aqueous 0.2 M Li_2SO_4.

3. The results of absorptiometry and cyclic voltammetry with low scan rates are similar to those of $FC^{+/0}$ reported in D 304, and lead to the conclusions: DMPZ is solubilized in micelles, while $DMPZ^+$ is not; the DMPZ/C_nTAB systems obey the Poisson distribution; the formal potential of $DMPZ^{+/0}$ in water (E_W^o) is 0.041 ± 0.010 V vs. SCE. It should be noted that DMPZ is so poorly soluble in water that the experimental determination of E_W^o has never been attempted. Cyclic voltammograms at higher scan rates, however, suggest that the oxidation of DMPZ should be preceded by a sort of chemical process, probably the exit process of DMPZ from micelles.

When the solubilization equilibrium of DMPZ obeys the Poisson distribution, it is represented by the following equation characterized by a first-order rate constant k_f and a second order rate constant k_{bO}: $M(DMPZ)_m \rightleftharpoons M(DMPZ)_{m-1} + DMPZ$, where M denotes a micelle and m the number of DMPZ molecules in a micelle. Under the circumstances, the total micelle concentration $[M]_t = \sum_{m=0}^{\infty}[M(DMPZ)_m]$ is constant anywhere at any time, and hence $k_{bO}[M]_t$ forms a pseudo-first-order rate constant. Consequently, if DMPZ's in micelles as a whole are considered as a single species, and if it is assumed that the only electroactive reductant is DMPZ in water, the electrode reaction of our present concern is reduced to that of an ordinary species, preceded by first-order forward and backward reactions. The following analytical equation in chronoamperometry for such an electrode process can be written after Koutecky-Matsuda-Oldham:

$$(D_R/D_{RM})(D_{RW}/D_{RM})^{1/2}(K_R k_f)^{1/2} t^{1/2} = (3^{1/2}/4)(1.75 + (i/i_d)^2)^{1/2}(i/i_d)/(1 - i/i_d)^{1/2} \qquad (1)$$

where D_{RM} and D_{RW} are respectively the diffusion coefficients of $M(DMPZ)_m$ and DMPZ in water, and i_d is the diffusion-controlled current density that would be realized in the absence of coupled chemical reactions. The experimental values for the right hand side of eqn. (1) (λ) are plotted against $t^{1/2}$ in Fig. 1. Each set of experimental points lies approximately on a straight line intersecting the origin, in accordance with eqn. (1). This finding supports the proposed mechanism: DMPZ is oxidized after leaving the micelle with an exit rate constant of k_f. The k_f values at 25°C, ~10^4 s^{-1}(C_{12}TAB), 4 x 10^3 s^{-1}(C_{14}TAB) and 1 x 10^3 s^{-1} (C_{16}TAB), were determined from the slopes of the straight lines.

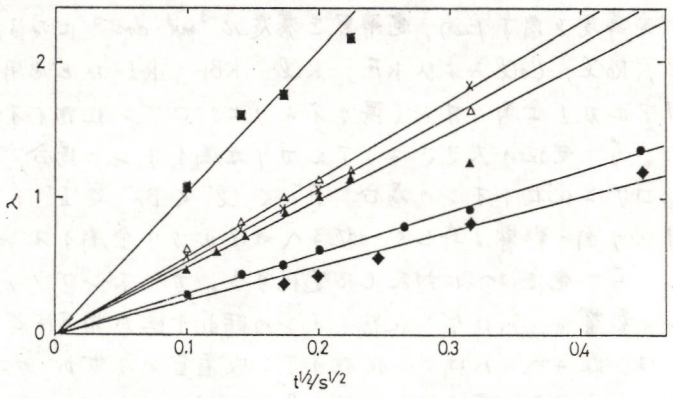


Fig. 1. Plots of λ vs. $t^{\frac{1}{2}}$ for (■) 0.5 mM DMPZ with 0.10 M C_{12}TAB, (△) 2.0 mM DMPZ with 0.10 M C_{14}TAB, (×) 2.8 mM DMPZ with 0.14 M C_{14}TAB, (▲) 0.52 mM DMPZ with 0.10 M C_{14}TAB, (●) 0.50 mM DMPZ with 0.19 M C_{14}TAB, and (◆) 0.50 mM DMPZ with 0.10 M C_{16}TAB.

D306

カーボンブラック粒子の t-ブタノール－水分散系におけるζ－電位

宇部高専，山口大工　°村田哲雄，三国彰，松田好晴

（目的）　カーボンブラック粒子の水溶液分散系におけるζ－電位の成因は，電気泳動法では粒子 Stern 層（固定層）の表面電荷密度の大きさと，すべり面の位置が同時に関係する。非水溶液分散系に，水溶液分散系でのζ－電位の成因機構が，適用できるか否かを検討するため，t-ブタノール水溶液を用いてζ－電位の実験を行なった。

（方法）　試料はカラー用カーボンブラックと，原試料を表面処理したものである。分散媒は各濃度（重量%）ブタノール水溶液に，電解質（1－1価型）を一定濃度に溶解して用いた。ζ－電位の測定は電気泳動法で移動度（u）を測定し，Hückel の式 $\zeta = 6\pi\eta u/D$ からζ－電位の値（ζ）を求めた（η：粘度，D：誘電率）。測定温度は 25.0 ± 0.1°C である。測定したζ－電位は負値であるが，その大小は絶対値について示した。

（結果）　ブタノール水溶液（含 KCl 10^{-3} mol·dm^{-3}）中でのカーボンブラック試料のζ－電位は，ブタノール濃度が 20% で極大を示した。また表面酸性基（·COOH, ·OH）が多い試料ほどζ－電位は大きくなった。この現象は，分散粒子の表面電荷密度（σ）とすべり面の影響および表面酸性基の反応性などから考察できる。KCl の電離は，ブタノール濃度が増すにつれて抑制され，更に3重および4重イオン対などが生成し，σはブタノール濃度とともに減少するであろう。粒子 Stern 層のσの大きさとブタノール濃度との関係は，ブタノール濃度 20% でσの極大を示した（ζ－電位 vs ブタノール濃度の関係と同様）。このように，σの大きさが直接，ζ－電位の値を支配するようである。

ブタノール水溶液（含 KCl）において，ブタノール濃度を一定で，KCl 濃度を変化させると，KCl 濃度が増せばζ－電位は減少した。σと KCl 濃度との関係は，正の相関を示した。この場合，すべり面の影響が大きく現われ，特に拡散2重層内に存在する K^+ の影響を受けるようである。

本実験では，ブタノール水溶液の電導度を増すため，電解質を濃度 10^{-3} mol·dm^{-3} になるように加えた。電解質は LiCl, KCl, RbCl, CsCl および KF, KCl, KBr, KI などを用いた。すなわち，ζ－電位に及ぼすアルカリ金属イオン（陽イオン）とハロゲン化物イオン（陰イオン）との影響を考察した。ζ－電位の大きさは，アルカリ金属イオンの場合，$Li^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ の順で，ハロゲン化物イオンの場合，$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ の順となった。陽イオンの結果は，すべり面の影響は等しく，粒子へのアルカリ金属イオン吸着量の多少がσの大きさを支配し，ζ－電位はσに対応して変化する。カーボンブラック粒子のζ－電位に及ぼす陰イオンの影響は，ハロゲン化物イオンの結晶半径が増すほどζ－電位は大きくなった。等濃度では，粒子へのハロゲン化物イオン吸着量の多少が，σの大きさを決める。すべり面はブタノール分子が大きいことと，各ハロゲン化カリウムとも拡散2重層内には K^+ が等量存在するので，Stern 層表面から等しい位置にあるであろう。この結果，σの大きさがζ－電位の値を支配することになる。

依頼講演セッション

E101 ～ E104
E201 ～ E207
D301 ～ E303

E 会 場

E 101

生物電気化学

東京工業大学 資源化学研究所　　軽部 征夫

1. はじめに

生物電気化学現象として生体内エネルギー変換，生体膜のイオン透過，興奮，神経伝導，受容器官など多くの現象が知られている。演者らは応用生物化学の立場から，生物機能の電気化学的応用に関する一連の研究を行なっている。ここでは，酵素や微生物などの生体触媒を特定の化学物質の識別に利用したバイオセンサーと，バイオマスや光エネルギーを利用して生物化学プロセスで水素を生成させ，これを電気エネルギーに変換する微生物電池など，生物と電気化学の接点について演者らの研究を中心に述べる。

2. バイオセンサー

生体内においては，極めて複雑な反応が，酵素の触媒作用で効率的に進められている。この酵素は特定の物質とのみ選択的に反応するので，この酵素反応に関与する化学物質を電気化学的方法で測定することにより，選択的に特定の物質を測定するセンサーを製作することができる。すなわち酵素固定化膜と酸素電極，過酸化水素電極，pH 電極などの電気化学デバイスと組み合せてセンサーシステムを構成する。すでに各種酵素センサーが開発されており，アルコース，しょ糖，尿素，尿酸などを計測するセンサーは既に実用化され，臨床化学や食品などの分析分野で利用されている。また新しい酵素センサーの応用として最近注目されているのは，硝化菌固定化膜と酵素固定化膜を組み合せたハイブリッド型バイオセンサーによるクレアチニン，尿素の計測，乳酸オキシダーゼと固定化乳酸菌を用いる血液中の微量のアミノ酸（フェニルアラニン，ロイシンなど）の測定，ピルビン酸センサーを用いる血清中のグルタミン酸－ピルビン酸トランスアミナーゼ（GPT）や乳酸デヒドロゲナーゼ（LDH）などの酵素活性の計測，肉類の鮮度を測定するマルチ型酵素センサーの開発などである。すでに報告されている酵素センサーの特性をまとめて表1に示す。

酵素の代りに微生物を利用する発想から考案されたのが，微生物センサーである。この微生物センサーは酵素センサーと同様に，微生物固定化膜と電気化学デバイスから構成される。この微生物センサーを原理的に分類すると，微生物の呼吸活性を指標とするものと，微生物の代謝する電極活物質（たとえば水素，ギ酸，還元型の補酵素など）を指標とするものになる。ここでは変異原物質の計測用微生物センサについて述べる。

発がん物質は一般に突然変異原性を有しているため，微生物の変異原性を調べることにより，発がん物質の一次スクリーニングを行なうことが可能である。変異原物質の多くは，DNA に損傷を与えることが知られている。ところで，大腸菌（*Escherichia coli*）の溶原ファージは DNA に損傷を与える物質によって誘発されることが知られている。このようなファージの誘発能を指標として変異原性を測定する方法は Induction test と呼ばれている。しかしこの方法は，測定に繁雑な操作と長時間を要する問題点がある。そこで λ ファージと

表1 酵素センサの特性

センサ	酵素	固定化法	電気化学デバイス	安定性(日)	応答時間(分)	測定範囲(mg/l)
グルコース	グルコースオキシダーゼ	共有結合法	酸素電極	100	1/6	$1\sim5\times10^2$
エタノール	アルコールオキシダーゼ	架橋化法	酸素電極	120	1/2	$5\sim10^3$
ピルビン酸	ピルビン酸オキシダーゼ	吸着法	酸素電極	10	2	$10\sim10^3$
尿酸	ウリカーゼ	架橋化法	酸素電極	120	1/2	10×10^3
L-アミノ酸	L-アミノ酸オキシダーゼ	共有結合法	アンモニアガス電極	70	—	$5\sim10^3$
L-グルタミン	グルタミナーゼ	吸着法	アンモニアイオン電極	2	1	$10\sim10^4$
L-グルタミン酸	グルタメートデヒドロゲナーゼ	吸着法	アンモニアイオン電極	2	1	$10\sim10^4$
L-アスパラギン	アスパラギナーゼ	包括法	アンモニアイオン電極	30	1	$5\sim10^3$
L-チロシン	L-チロシンデカルボキシラーゼ	吸着法	炭酸ガス電極	20	1~2	$10\sim10^4$
L-リジン	L-リジンカルボキシラーゼ アミンオキシダーゼ	架橋化法	酸素電極	—	1~2	$10^3\sim10^4$
L-アルギニン	L-アルギニンデカルボキシラーゼ アミンオキシダーゼ	架橋化法	酸素電極	—	1~2	$10^3\sim10^4$
L-フェニルアラニン	L-フェニルアラニンアンモニアリアーゼ	—	アンモニアガス電極	—	10	$5\sim10^2$
L-メチオニン	L-メチオニンアンモニアリアーゼ	架橋化法	アンモニアガス電極	90	1~2	$1\sim10^3$
尿素	ウレアーゼ	架橋化法	アンモニアガス電極	60	1~2	$10\sim10^3$
コレステロール	コレステロールエステラーゼ	共有結合法	白金電極	30	3	$10\sim5\times10^3$
中性脂質	リパーゼ	共有結合法	pH電極	14	4	$5\sim5\times10$
リン脂質	ホスホリパーゼ	共有結合法	白金電極	30	2	$10^3\sim5\times10^3$
モノアミン	モノアミンオキシダーゼ	包括法	酸素電極	7以上	4	$10\sim10^2$
ペニシリン	ペニシリナーゼ	包括法	pH電極	7~14	0.5~2	$10\sim10^3$

って溶原化されたE. coli (GY 5027) 固定化膜を酸素電極の先端に装着した微生物電極を構成し，これを変異原の一次スクリーニングに適用することにした。この電極を培地中に挿入し電流値が定常になった後，少量のジメチルスルホキシド溶液に溶解させたAF-2〔2-(2-フリル)-3-(5-ニトロフリル) アクリルアミド〕を培地中に加えたところ，約2時間後に電流値が増加し始めた。一方非溶原菌のGY 5026株を固定化した微生物電極では，電流値の変化は認められなかった。変異原物質によってGY 5027のDNAが損傷を受けると，RecAタンパク質が活性化されてファージのリプレッサーを分解する。その結果，活性化されたファージが宿主E. coli中で増殖し，宿主を溶菌させて死滅させる。その結果呼吸活性が減少し，酸素電極の出力電流値が増加したものと考えられた。一方ファージのDNAを持たない非溶原菌では溶菌は起こらず，呼吸活性には変化がなかったためと考えられた。さらにこのシステムを用いてマイトマイシンC，4NQO (4-ニトロキノリン-N-オキシド)，MNNG (N-メチル-N'-ニトロ-N-ニトロソグアニジン) などの変異原性が同様に検知できることが示された。このセンサーは微生物数をその呼吸活性から測定することを基本原理としており，使用した電気化学デバイスは酸素電極のみである。

以上のセンサーと全く同様の原理とデバイスを用いてグルコース，炭化糖，エタノール，メタノール，アンモニア，抗生物質，メタン，アミノ酸，ビタミン，酢酸，ギ酸，微生物菌数，NOx，亜硝酸，BODなどを計測するセンサーも開発されている。すでに報告されている微生物センサーの特性をまとめて表2に示す。微生物センサーは長期間の安定性に優れており，酢酸，エタノール，アンモニア，グルタミン酸，微生物菌数などを計測するセンサーは，すでに実用化されて発酵プロセスや環境計測に利用されている。

2. 微生物電池

微生物電池とは微生物の作用を利用して電気化学的に活性な燃料を生産し，これを電極

表2 微生物センサの特性

センサ	微生物	固定化法	電気化学デバイス	安定法（日）	応答時間（分）	測定範囲（mg/l）
グルコース	*P. fluorescens*	包括法	酸素電極	14以上	10	5~2×10
資化糖	*B. lactofermentum*	吸着法	酸素電極	20	10	20~2×10²
メタノール	未固定菌	〃	酸素電極	30	10	5~2×10
エタノール	*T. brassicae*	〃	酸素電極	30	10	5~3×10
酢酸	*T. brassicae*	〃	酸素電極	20	10	10~10²
ギ酸	*C. butyricum*	包括法	燃料電池	30	30	1~3×10²
グルタミン酸	*E. coli*	吸着法	炭酸ガス電極	20	5	10~8×10²
リジン	*E. coli*	〃	炭酸ガス電極	14以上	5	10~10³
グルタミン	*S. fiava*	〃	アンモニアガス電極	14以上	5	20~10³
アルギニン	*S. faecium*	〃	アンモニアガス電極	20	10	10~170
アスパラギン酸	*B. cacaveris*	〃	アンモニアガス電極	10	5	5×10⁻¹~90
アンモニア	硝化菌	〃	酸素電極	20	5	5~45
ナイスタチン	*S. cerevisiae*	〃	酸素電極	—	60	1~8×10²
ニコチン酸	*L. arabinosus*	包括法	pH電極	30	60	10⁻²~5
ビタミンB	(*L. fermenti*)	—	燃料電池	60	360	10⁻³~10⁻²
セファロスポリン	*C. freundi*	包括法	pH電極	7以上	10	10²~5×10²
BOD	*T. cutaneum*	〃	酸素電極	30	10	5~3×10
菌数	—	—	燃料電池	60	15	10⁶~10⁷（個/ml）

で反応させるものである。微生物の生産する燃料の中で最も電極における反応性の高いものは水素である。ここではバイオマス（地球上に存在する全ての生物有機体を指すが，主に植物がその対象となっている）および光エネルギーを利用して水素を生産する微生物を利用した電池について述べる。

藤巻らは固定化微生物を用いる種々の電池を試作したが，いずれも出力は低かった。そこで水素生産反応槽と燃料電池（水素－酸素型）を分離した微生物電池システムを考えるに至った（図－1）。このシステムは，固定化微生物を用いる水素生産反応槽（1lの小型

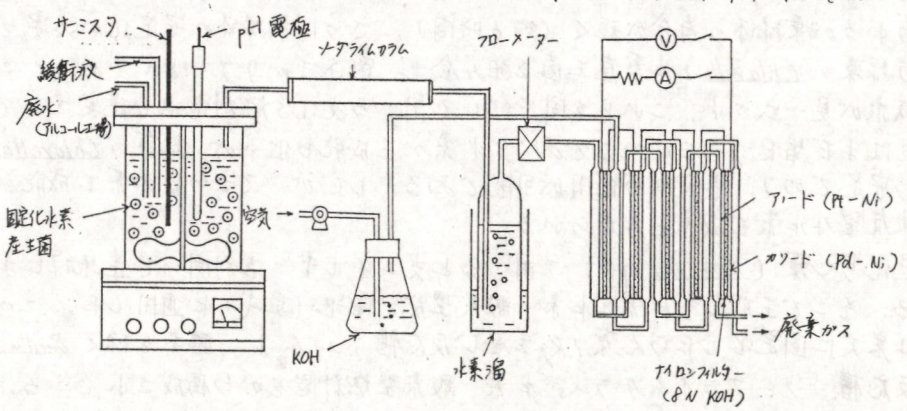


図1　微生物電池

微生物培養槽），微生物によって生産される炭酸ガスを除くソーダライムを充填したカラム，水素溜，および5個の水素－酸素型燃料電池から構成されている。ここで用いた水素－酸素燃料電池は白金黒－ニッケル網をアノードとしパラジウム黒－ニッケル網をカソードとするもので，両極は濃水酸化カリウムを含有するナイロン製の隔膜で分離されている。水素生成反応槽にはアセチルセルロースフィルターに固定化した水素産生菌2Kg（湿重量）を充填した。この反応槽にアルコール工場廃水（BOD 60,000 ppm）を流速10ml/minで連続的に移送したところ，40ml/minの速度で水素が生産されることが明らかとなった。そこでこの水素を燃料電池のアノード室にポンプで連続的に移送し，カソード室には空気を120ml/minの流速で移送した。その結果0.8Aの電流が7日間に渡って連続的に得られた。この際の5個の水素－酸素型燃料電池の端子電圧（合計）は，2.2Vであった。さらに現在200lの反応槽を試作して出力10~15Wの微生物電池を試作中である。このように固定化微生物を用いる電池は一歩実用に近づいた。これをさらにスケールアップするに

はさらに微生物の水素生成能を向上させる必要がある。このためには，遺伝子工学を利用して水素生成能を改良する必要があり，この研究を現在進めている．

また固定化葉緑体（葉の中で光合成を行なっているオルガネラ）と固定化水素産生菌を組み合せ，電子運搬体としてフェレドキシンを用いると光水素生成が可能である．そこで，このシステムを用いる光化学電池の原理が提案された．すなわち固定化葉緑体中の光化学系Ⅰ，Ⅱを利用して水を分解し，この電子をフェレドキシンを介して固定化水素産生菌の菌体中のヒドロゲナーゼに運搬し，水素を生成させ，この水素を燃料電池に適用しようとするものである．したがってこの電池システムは固定化葉緑体リアクター，固定化水素産生菌リアクター，水素－酸素型燃料電池から構成される。このシステムにフェレドキシンを連続的に循環させ，固定化葉緑体に光を照射するとフェレドキシンが還元される．これを固定化水素産生菌を含有するリアクターに移送すると，ここでフェレドキシンは酸化されて水素が生成する．水素と酸化型フェレドキシンは電池のアノード室に移送され，水素は電極で反応し電流が得られる．酸化型フェレドキシンは，再び固定化葉緑体リアクターにもどり光照射下で還元される．実際このシステムに光を照射すると1～2mAの電流が得られるが葉緑体の寿命が短く（約6時間），さらに葉緑体の安定化が必要である．

一方緑藻の*Chlorella*と水素産生菌を組み合せ，電子キャリアーとしてNADPを用いる水素生成系が見い出され，これらを固定化して用いる光化学燃料電池も提案されている．この研究はまだ緒についたばかりであり，水素の生成能も低いが，緑藻の*Chlorella*はらん藻よりも安定であり，長期間の使用が可能である。したがってさらに水素生成能が向上すれば将来有望な水素生成系と考えられる。

固定化らん藻（*Anabaena* sp.）を用いると光エネルギーを利用して連続的に水素を生産できる．そこで生成した水素を水素－酸素型燃料電池（湿式）に適用した．この電池システムは寒天に固定化したらん藻1Kgを含む反応槽（20ℓ），酸素を除く*Bacillus subtilis*含有反応槽，ソーダライムカラム，水素－酸素型燃料電池から構成されている．水素生産反応槽に蛍光灯を挿入し，光を照射したところ（20,000 ルックス），水素，酸素，炭酸ガスが生成した．この混合ガスを*Bacillus subtilis*を含有する反応槽に導入し，酸素のみを除去した．さらにこれをソーダライムカラムを通すと水素のみが得られたので，この水素を白金黒－白金アノード，炭素カソードから成る燃料電池に移送した．この電池システムで約20mAの電流が5日間に渡って連続的に得られた（この際の端子電圧は250mVであった）．このように光と固定化らん藻を利用して電気エネルギーを連続的に長期にわたって得られることがわかったが，まだ出力が低い．しかしこの系は，生物化学プロセスを利用した光水素生産システムとしては最も有望視されており，水素生成能の高いらん藻の検索とその育種により将来実用化が期待できる．

E 102

生体計測における Bioelectrodes について

松尾 正之 （東北大学 工学部）

§1 序

生体内で発生する電気現象，すなわち脳波（ＥＥＧ）や心電図（ＥＣＧ）などの生体電気現象を計測するためには，生体に直接電極を装着し，これを増幅器の入力端子に接続して目的とする生体電気信号を誘導する。このような電極を生体用電極または単に電極というが，最近は"bioelectrode"ともいうようになった。Bioelectrodeはガルバニーによって生体電気現象が発見（1791年）された時から問題として研究されてきたものであり，極めて古い歴史がある。

生体は電解液で満たされているから，生体中の電気現象を電極を介して外部に誘導する場合は，電解液中の電気的なキャリアであるイオンと，電極側のキャリアである電子との間での電荷の授受が行われるわけで，電極と電解液との界面における電気化学的な現象を理解することがきわめて重要である。電極－電解液間には電極電位が存在し，これは電位決定イオンと呼ばれる特定のイオンの濃度によって決定される。一般に，生体電気現象の計測の場合，この電位の不安定性が雑音の原因となり，この対策が重要となる。

しかし一方では，この現象を積極的に利用すれば，逆に電極電位から液中の特定のイオン種の濃度を計測することも可能であり，このような目的で作られた電極は，イオン選択性電極またはイオンセンサと呼ばれる。このように，誘導電極として不安定性の原因となる電極界面現象を利用していろいろなセンサを実現することができるが，これらも同様に生体用電極と呼ばれることもある。本稿では，誘導電極としてのみならず，センサとしての生体用電極について最近の動向を述べることにする。

§2 生体用電極の特徴と必要条件

2.1 界面現象の主な事項

生体用電極を理解するためには電解液－金属（または絶縁物など）の界面現象を知る必要がある。しかしこれらの現象の詳細は専門書にゆずり，ここでは考慮さるべき基本的事項のみ列挙する。なお電解質としての生体は略生理食塩水（0.9%）で代表できるので，界面現象としては主として生理食塩水中の電極の動作を考えればよい。

1）静止電位（休止電位）

2）分極特性 …… 分極性電極，不分極性電極

3）電極インピーダンス …… 電極抵抗，二重層容量，拡り抵抗

4）電極雑音 …… 熱雑音，電気化学的雑音，流動電位など

なお参考のため金属電極の特性例を図1～3に示す。

2.2 誘導電極としての必要条件

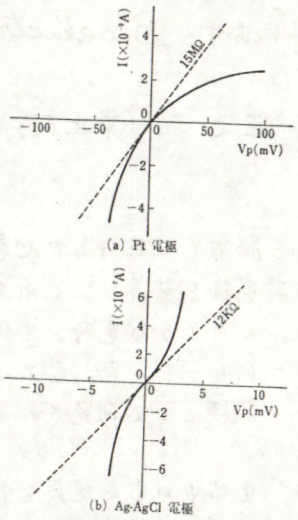
1）静止電位が小さく，かつ時間的温度的に安定であること。普通分極性電極より不分

極性電極がこの点ですぐれている。（例 Ag-AgCl 電極）

2) 静止電位のばらつきが少ないこと。このためには電極として異種金属の組み合わせを用いることを避け，必ず同種類の金属を用いるべきである。

3) 電極から雑音電圧を発生しないこと。このためには不分極性電圧を時間的機械的に安定化して用いるのがよい。固定法（接着法）も大きな問題となる。

4) 電極インピーダンスZが小さいこと，電極インピーダンスが大きいと商用電源の妨害を受けやすい。



(a) Pt 電極

(b) Ag-AgCl 電極

図1 金属電極の微小電流領域における分極特性例
(pH=7.0, 0.9% NaCl, 電極面積 S≃0.16 cm²)

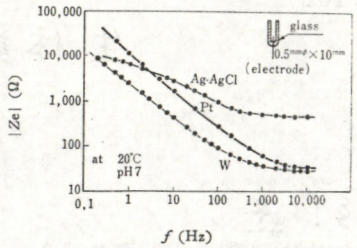
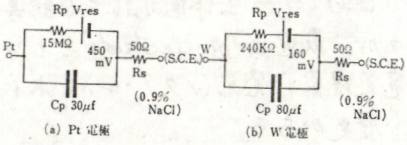


図2 各種金属電極インピーダンス特性
(寸法 S≃0.16 cm², 測定電圧 5～10 mV$_{p-p}$, 0.9% NaCl)



(a) Pt 電極　(b) W 電極

図3 金属電極の超低周波帯における電極界面インピーダンスの等価回路例
(pH=7.0, 0.9% NaCl, 電極面積 S≃0.16 cm²
C_p：重層容量，V_{res}：S.C.E. に対する静止電位
R_p：電極抵抗，R_s電極の拡り抵抗
S.C.E.：飽和カロメル電極)

なおこの他に，誘導電極としては生理学的な面で長時間使用しても無害であること，着脱容易であること，あるいは心理学的な面で生体に苦痛を与えぬことなどの条件が必要である。

2.3 センサとして利用できる界面現象

1) 静止電位……イオンセンサなど
2) 分極特性……クラーク形 pO_2 センサなど
3) 電極インピーダンス……組織内血液含有量測定，など
4) 流動電位……ガラス微小電極による圧測定など　　その他

§3 生体電気現象と誘導電極の種類

表1は，現在主に用いられている誘導電極と代表的な生体電気現象である。

3.1 表面電極

体表に張り付ける表面電極は比較的大きな面積のものが用いられており，その装着の仕方などの点で多くの改良や工夫がなされてい

表1 代表的な誘導電極と生体電気現象

誘導電極	生体電気現象	周波数 (Hz)	電圧 (V)	誘導部位
表面電極（主に金属板電極）	脳波 (EEG)	0.5～60	10^{-6}～3×10^{-4}	頭皮上
	心電図 (ECG)	0.1～200	10^{-3}	四肢および胸部
	皮膚電気反射 (PGP)	0.03～10	10^{-4}～10^{-3}	手掌
	（表面）筋電図 (EMG)	5～1k	10^{-5}～10^{-2}	体表（筋肉上）
皮下電極，微小電極（針電極 ファインワイヤ電極 金属微小電極）	筋活動電位	5～5k	10^{-5}～10^{-2}	筋肉内
	神経活動電位	500～10k	10^{-4}～10^{-1}	脳内，細胞外
細胞内誘導用微小電極（ガラス微小電極）	神経細胞膜電位（静止電位，活動電位）	DC～10k	10^{-2}～10^{-1}	細胞内

る．主に銀などの金属板が使用され皮膚との接触をよくするためペーストを介して張り付ける．その装着法には，ゴムバンドで固定するもの，粘着テープの付いたもの，吸盤の付いたものなどがある．特に体を動かす場合には，動きによるアーチファクトを生じやすいためその対策が重要となる．アーチファクトの生じないように工夫された表面電極の例を図4に示す．

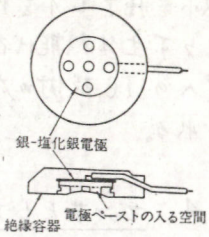


図4 Recessed electrode (Kahn's electrode[21])

また蛋白質の一種であるコラーゲンは皮膚および水に対する親和性抱水性などがよいことに着目して表面電極として用いることも試みられている．

一方絶縁物を直接生体に張り付け，生体から交流信号を誘導することが可能である．これを絶縁物電極といい，電極の静止電位は無関係となり，かつペーストの乾燥など問題にならぬため長期モニタ用電極として有利である．絶縁物としてはチタン酸バリウム磁器，SiO_2膜などが用いられる．

3.2 皮下電極と微小電極

1) 皮下電極： 筋肉中の筋活動電位や脳内の神経インパルスを誘導するため，生体中に刺入する皮下電極が用いられる．

筋活動電位を導出するには，注射針内に絶縁された線を埋め込み 先端を露出させた同心形針電極が用いられる．また筋収縮に対し，機械的にも電気的にも安定なように25μmφぐらいの細い線を筋肉中に刺入するファインワイヤ電極が用いられる．電極を筋肉中に装着するには，注射針を用いて先端をかぎ形に曲げた線状の電極を必要な深さに刺入したのち，注射針のみを抜く方法が用いられる．

脳の内部から神経インパルスを誘導するには，深い部分に刺入できるdepth electrodeと呼ばれる電極が用いられる．これは先端以外を絶縁した100μmφぐらいの複数のステンレス線を束ね，刺入しやすくしたもので，先端の電極部分は深さ方向に適当な間隔で配置され，異なった深さから電位を誘導できるようになっている．

2) 微小電極： 神経や筋細胞の活動電位を誘導するため，先端が細く組織に損傷を与えずに単一の細胞の内外に刺入できる微小電極が用いられる．これには金属微小電極のほかにガラス微小電極が用いられる．表2にこれらの微小電極の特徴を比較した．

3) 多重電極： 複数の金属電極を用いて，近接した神経細胞群から同時に神経インパルスを誘導するため，多重微小電極が用いられる．1例として図5にこのような目的でIC技術を用い，フォトリソグラフィなどの微細加工技術により製作したIC化多重電極を示す．この電極の特長は，間隔などを自由に設定し

表2 微小電極の諸特性

		金属微小電極	硝子微小電極
材料		タングステン，金，白金(白金黒)など	パイプ状のパイレックス硝子など
構造		電解または機械研磨などにより先端を 1～10μ に加工 先端をのこし他は絶縁	加熱しひきちぎる 先端 0.5μ 位まで加工可能 内部に 3MKCl 液を満し，Ag-AgCl 電極などを用いてリード線につなぐ
生理食塩水中	電極電位 (SCE 基準)	比較的大，数百mV 不安定の場合もある	比較的小，−10mV 位 液間電位差の他，硝子組成や溶液の pH による硝子表面電位が関係する
	電極インピーダンス	◦先端二重層によるインピーダンスが支配的したがって低周波で大，高周波で小となる ◦インピーダンスは $1/\sqrt{\omega}$ に比例する容量 C_t と抵抗 R_t の並列回路で近似できる 〔例〕 1KHz における値 電極面積 50μ^2 の白金 7MΩ 電極面積 20μ^2 の白金黒 0.2MΩ	◦先端の溶液抵抗が支配的，したがって周波数には無関係である．ただし先端分布容量（刺入距離に依存）の効果は無視できない 〔例〕 直径 0.5μ のものを2mm 刺入した場合 電極抵抗 10MΩ 電極容量 2pf
	雑音	小	大
神経細胞	静止電位測定	電極電位が大きいため測定困難	測定容易
	活動電位測定	電極インピーダンスが低いので，高入力インピーダンスの増幅器は不必要	高入力インピーダンスの負性容量増幅器が必要

た微小電極アレイを作ることができることである。電極のみならず生体機能代行を目的とした生体内埋め込み用電子装置へのIC技術の応用は将来大いに発展するものと期待される。

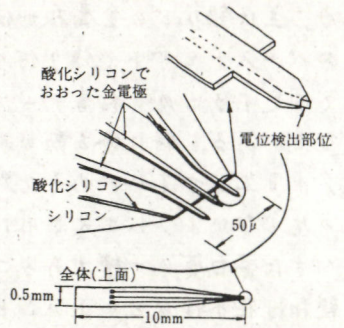


図5 IC化した多重微小電極 (K.D.Wise)

§4 センサとしての生体用電極

すでに述べたように電極の界面現象を利用していろいろなセンサができる。ガラス電極を用いたPH計は界面電位を用いた代表的なセンサの例である。またPt電極の分極特性を用いるクラーク形酸素電極もよく用いられる。

このほか電極表面に酵素などを固定して、グルコースや尿素などを検出する酵素電極も開発されているが、これについては別途文献を参考にされたい。

ここでは特徴のある1,2の例をのべたい。

4.1 硝子微小電極を用いたマイクロ圧センサ

圧力によって微小電極の先端の抵抗が変ること、または先端に流動電位が発生することを用い、μmの桁のマイクロ圧センサが実現できる。これによって微小血管内の血圧測定などが可能であるが、機械的強度に難点がある。

4.2 ISFET

電極を小形にして微小電極とすると電極インピーダンスが大きくなり、高入力抵抗増幅器が必要となる。この問題を解決する新しい電極として、筆者らは半導体の電界効果を用い、電位検出と同時にインピーダンス変換を行う能動形電極について研究を行っている。これは絶縁ゲート形電界効果トランジスタ(MOSFET)のゲート金属(Al)の代わりに直接電解液をつけ、電解液の電位でFETのチャネルの電流を制御するものであり、これによって液中の電位を検出でき、誘導電極として用いることができる。

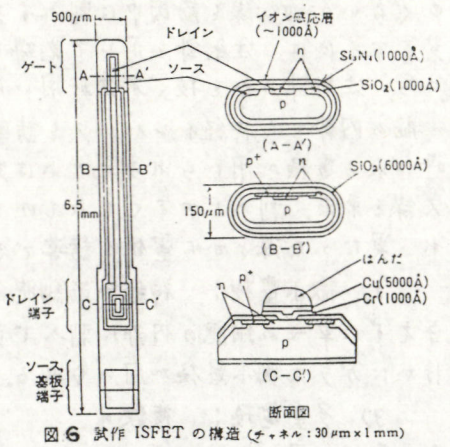


図6 試作 ISFET の構造 (チャネル: 30μm×1mm)

一方、ゲート絶縁膜と電解液との界面では、ガラス電極などと同様に、液中の特定のイオン濃度に対応した界面電位が生じる。基準電極を用い電解液の電位を固定すれば、この界面電位を測定でき、したがって液中のイオン濃度を知ることができる。特定のイオンに対する選択性はゲート絶縁膜表面の組成できまる。このデバイスはISFET(Ion Sensitive FET)と呼ばれる。ISFETは小形化に有利であり、さらに多種類のイオンを同時に検出できるように多重化することも容易であり、応答速度も速い。図6は試作ISFETの構造を示す。

§5 結言

生体計測における電極は古くかつ新しい問題であり、常に時代と共に新たな展開が期待されよう。多くの理工学、医学の分野の研究者の密接な協力を望む次第である。 以上

E 103

アモルファス金属電極

東北大学金属材料研究所　°橋本功二　原基
川嶋朝日　浅見勝彦

1. はじめに

アモルファス金属は、10^6 K/sec 程度の高速で溶融状態から急冷することによって作られる原子配列に長周期の規則性をもたない金属である。これは化学的立場からみてきわめて興味深い新材料である。アモルファス構造は熱力学的には準安定であるが、結晶粒界、転位、積層欠陥のような結晶状態に基づく欠陥を含んでいない。その上、溶融状態からの超急冷は、冷却の間に固相内拡散の暇を与えないため、徐冷や熱処理の際、固相内拡散によって生じやすい第二相、介在物、偏析などもアモルファス金属には存在しない。したがって、アモルファス金属は、電極反応のような表面が関係する特性に関して、化学的に均一な理想的金属と見なすことができる。

一方、アモルファス金属は、少なくとも2成分以上からなる多成分合金であって、アモルファス構造を安定にするために、20原子パーセント程度というような多量の半金属元素を含んでいるものが多い。このような複雑な組成、とりわけ、多量の半金属元素を含んでいることは、これらの化学的挙動に大きな影響をおよぼしている。

アモルファス金属は機械的性質も優れているため、複雑な組成の合金が均一な一相構造となり、高い機械的強度を備えていることは、特定の化学的性質を備えた材料を得るという目的にかなった材料と見なされる。

2. 塩化ナトリウム水溶液電解用アノード

塩化ナトリウム水溶液の電解の際、アノード上では塩素発生反応とともに酸素発生反応がおこる。したがってアノード材料は、高い酸化性条件の高温濃厚NaCl水溶液中発生期の塩素に暴されるという激しい腐食性条件に耐え、塩素発生反応には高い電極触媒能をもつが、塩素発生反応より低い平衡電位の酸素発生反応に対しては、不活性でなければならない。このような環境に耐える結晶質金属として考慮の対象になるのは、白金族金属しかない。白金族の中では、Pdが食塩水中でのガス発生にはきわめて活性であるが、酸素発生には不活性である。しかし、Pdは高温濃厚NaCl水溶液中で耐食性がきわめて低い。一方、アモルファス合金の中にはきわめて高い耐食性をもつものがあり、この特性は塩化物環境でも例外でない。また多くのPd合金が液体急冷法で容易にアモルファスとなる。したがって、Pdの優れたアノード特性を生かし、アモルファス合金とすることによって耐食性を改善することを試みた。

アモルファスPd-19P合金は結晶質の金属Pdと同様に高温濃度NaCl水溶液中で、活性溶解するが、これにRh, Ir, Ptなどを添加すると溶解電流が減少し、一定量以上の添加によって自己不働態化し、約1.0V (SCE) 以上の電位では、ガス発生による電流密度の増大が認められる。これらの合金は、塩素ガス発生電位領域に分極すると、不働態皮膜を生じて腐食が抑制され、この不働態皮膜上で塩素ガスを発生する。

塩素ガス発生電位領域において、これらの合金から発生するガス中に含まれる酸素量の大小を想定するために、同じpH 4、80 °C の 4 M NaCl および 1 M Na_2SO_4 溶液中で定電位分極曲線を測定し、これを用いて 1.15 V の電位における電流密度を推定した結果を表1に示す。

表1、1.15 V(SCE)における各種電極の電流密度

Electrode	Current Density / $A \cdot m^{-2}$	
	4M NaCl	1M Na_2SO_4
Amorphous Alloy		
$Pd_{41}Ir_{40}P_{19}$	2000	5
$Pd_{46}Ir_{30}Ti_5P_{19}$	3000	2
$Pd_{41}Ir_{30}Ti_{10}P_{19}$	1500	5
$Pd_{46}Ir_{30}Rh_5P_{19}$	700	4
$Pd_{41}Ir_{30}Rh_{10}P_{19}$	260	8
$Pd_{46}Ir_{30}Pt_5P_{19}$	860	17
$Pd_{41}Ir_{30}Pt_{10}P_{19}$	500	11
$Pd_{41}Ir_{30}Ru_{10}P_{19}$	2200	28
Graphite	41	20
RuO_2/Ti	1800	340

同一の金属を電極として用い、同じ電位に分極してもこれら2つの溶液中では不働態皮膜が異なるために、両溶液中で同じ速度で酸素が発生することは期待できないが、これら2つの溶液中で測定される電流密度の差から、これらのアモルファス金属が、高い塩素ガス発生能をもち、しかも発生するガスに混入する酸素の割合が著しく低いと推定される。

前述のように、ガス発生は不働態皮膜上でおこり、ガス発生状態における耐食性は、不働態皮膜の保護性に起因する。X線光電子分光法を用いた表面皮膜の解析結果によればアモルファスPd-P系合金が、高温濃厚食塩水中でアノード分極によって不働態化するのは、これらの合金に添加したチタン、ジルコニウム、ロジウム、イリジウム、白金などの陽イオンが著しく濃縮した不働態皮膜が生成することによることが明らかとなった。

これらアモルファス合金上における塩素発生反応はいずれも、放電反応と吸着塩素の電気化学的脱離反応の組み合せで進行し電気化学的脱離反応が律速反応である。また、塩素発生の活性点は、不働態皮膜中に含まれる白金族イオンと推定されるが白金族イオンの種類によって塩素発生触媒能は著しく異なる。またX線光電子分光法を用いた研究によれば、電極として使用した合金上にはかなり塩素ガスが付着しており、塩素ガスが合金表面から離れやすい合金ほど塩素ガス発生能が高いことが判明した。

3、メタノール系燃料電池用燃料極

メタノール燃料電池の電解質は強酸あるいは強アルカリであって、燃料極はメタノールの酸化に対し高い触媒活性を備えかつ強酸あるいは強アルカリに侵されない耐食性を保有する必要がある。

アモルファス金属は、組成を変化することによっていろいろな化学的特性をもつものがえられるのでこれを燃料極として用いることを試みた。しかし作製したままのアモルファス金属-半金属合金は、メタノールを酸化する電極触媒能が、白金黒(Pt/Pt)に比べて、きわめて低いため表面を活性化することを試みた。

表面活性化は、アモルファス合金に亜鉛を電気メッキし、次いで200-300 °C程度のアモルファス合金が結晶化しない温度で熱処理して亜鉛を合金内に拡散浸透させ、これを例えば80 °C の 6 N KOH というような高温濃厚アルカリ中に浸漬して亜鉛を浸出させ、合金の表面積を増大させることによる。

種々の元素を添加したアモルファス合金を作製し、表面活性化処理を施したのち、その

活性を比較すると図1の例のように、白金黒より優れたメタノール酸化特性を持つ合金がいくつか得られた。また長時間の使用実験では、白金黒の活性が低下するのに対し、表面活性化処理を施したアモルファス合金の活性はほとんど低下せず、高くかつ安定な電極触媒活性を備えていることが判明した。

尚、表面活性化処理は、結晶質金属にも施こすことができるが、表面活性化処理を施したパラジウムは、同じく表面活性化処理を施したPd-19P合金のメタノール酸化触媒活性におよばない。一般に、結晶質金属に表面活性化処理を施こすと、亜鉛は粒界を優先浸透するために、その後亜鉛を浸出させると粒界が脆化し、表面活性化の実があがらない。これに対しアモルファス合金は、原子配列に長周期の規則性をもたず、極言すれば、結晶質金属の粒界のみからなるような構造のために、亜鉛が均一に拡散浸透し活性化処理が容易に行える。

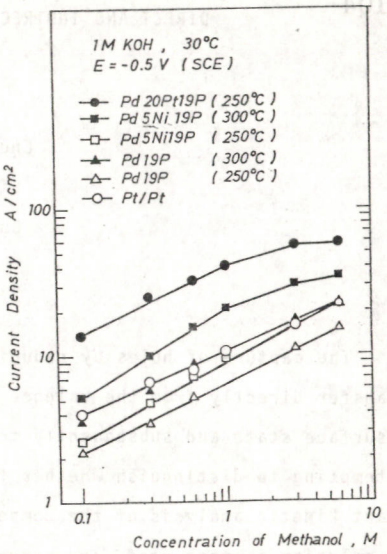


図1　30°Cの1MKOH + CH_3OH 中－0.5V (SCE)に分極した表面活性化アモルファスパラジウム基合金と白金黒のメタノールを酸化する速度におよぼすメタノールの濃度の効果

4. おわりに

アモルファス合金は、これまで研究されたことがない新しい材料であって、従来知られている結晶質合金とは異なる化学的性質を示すものが多数ある。とくに電極材料の研究はまだ始まったばかりである。アモルファス構造　そのものが電極として高い活性を発揮する上で、どれ程有効かはまだ明らかでない。しかし、少なくとも、結晶質合金では安定な単相にならないため、実用に供する材料として顧みられなかった複雑な組成の合金が、化学的に均一な単相として得られることは、未知の化学的特性を見出しうる可能性を秘め、何とも魅力的な材料である。

E 104

DIRECT AND INDIRECT HOLE TRANSFER TO IONS IN SOLUTION

S. Roy Morrison
Energy Research Institute
Simon Fraser University
Burnaby, B. C. V5A 1S6
Canada

The capture of holes by reducing agents can be dominantly either direct, with hole transfer directly from the valence band, or indirect, with the hole captured first by a surface state and subsequently transferring to the ion. Three cases are discussed attempting to distinguish whether for each case the process is direct or indirect. An exact kinetic analysis of the competition between corrosion and the oxidation of an ion in solution is presented, and comparison of the theory with the results of Gomes and his coworkers suggests that direct capture dominates for hole capture by Fe^{2+}(EDTA) from GaP and InP. An analysis of the competition between recombination and hole capture by Fe^{2+} (aquo) on silicon, and the comparison with experiment, suggests that hole capture is direct in this case also. On the other hand, observations of hole capture by a selection of ions leads to the conclusion that hole capture from ZnO is dominantly indirect. It is suggested that a surface film may favor direct hole capture and may be the reason for the observed direct capture on GaP, InP, and Si. On the other hand, the energy level of the surface state may be important in determining whether the hole capture will be direct or indirect. Because the surface state on ZnO will be related to a peroxide-like group, there may be high densities of trapped holes and this will favor indirect capture.

E201

工業的製造技術としての有機電解合成

旭化成　延岡技術開発部　　磯谷俊郎

1. はじめに

有機電解合成の歴史は大変古く、1849年のKolbe反応で知られる脂肪酸ナトリウムの脱炭酸二量化反応はあまりにも有名である。その後多くの研究がなされ、工業化された例としてはグルコン酸、ソルビット、コハク酸、四エチル鉛、ペルフルオロ化合物などがあげられるが、本格的な工業化には長い年月を要した。アクリロニトリルの電解還元二量化によるアジポニトリルの工業的製造を1965年にモンサント社が、また1971年に異なる技術で旭化成が実施したことを契機として、"古くて新しい"有機電解合成が工業的に有力な手段として広く認識されるようになった。

工業化を検討中または工業化された有機電解合成の例はかなりの数にのぼるが、具体的な例としてアクリロニトリルの電解還元二量化によるアジポニトリルの製造の例からみた有機電解合成の特徴を他の製造法との比較により考えてみる。

2. 有機電解合成法の特徴

アジポニトリルはヘキサメチレンジアミンに水素化されて用いられるナイロン66の中間原料である。ナイロン66は合成繊維の中で最も歴史の古いものであるが、最近エンジニアリングプラスチックとしての用途も拡大してきている。その製造方法は出発原料をアクリロニトリル、ブタジエン、アジピン酸とする三つのプロセスに分けられる。

(1) アクリロニトリルの電解還元二量化法

現在旭化成で工業的に実施しているプロセスについて述べる。このプロセスは陽イオン交換膜によって陽極室と陰極室に隔離された電解槽を用いてアジポニトリルが製造される。電解槽は陽極、陰極および陽イオン交換膜からなっており、陰極室にはアクリロニトリル、アジポニトリルおよび電解支持塩を含む水溶液を、陽極室には稀硫酸を通しながら電解すると、陰極でアクリロニトリルの還元二量化によりアジポニトリルが生成する。この際陰極で還元反応のために消費されるH⁺は陽イオン交換膜を通して陽極室から供給される。一方陽極側では膜を通して陰極側に移る水と陽極で酸素発生に消費される水を補うために水が補給される。

電解還元反応を水素発生を抑制してアクリロニトリルの二量化を有利に行わせるためには、二量化に要する電位よりも高い水素過電圧を有する陰極が必要であり、実用的には鉛が使用される。さらに陰極液に電導性を付与するためとアジポニトリルの反応収率を高めるために電解支持塩として第四級アンモニウム塩が必要である。

陽イオン交換膜にはイオン選択透過性、電気抵抗などの膜自体の特性の他に、陽極液の酸化雰囲気下で化学的耐性があり、陰極液と接して膨潤、収縮の寸法変化を生ぜず、長時間連続運転に耐える機械的強度の大きいことが必要とされる。実用的にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスルホン化物がガラス織布で補強されて使用される。

実際の工業装置では複極形の電解槽が使用されている。　この電解二量化法でモンサントは溶液法、旭化成はエマルジョン法と区別される。

(2) 有機電解合成法と他の方法との比較

一般に製造コストからみて、アジピン酸を原料とする方法が最も高く、アクリロニトリルとブタジエンを原料とする方法がほぼ同じと言われている。　製造コストの比較は重要であるが、立地条件、原料価格、用役の入手の難易等によって変わり、特に一時的な原料供給のアンバランスな時は適切な比較が困難である。　これに代る一つの評価方法としてグロスエネルギーという考え方で比較してみる。[1]

グロスエネルギーとはある生産システムを考えたとき、ここで消費される原料、燃料用役を含むすべてのエネルギーを製品の単位重量当りに換算したものである。　従ってグロスエネルギー自体は理論的に計算されるものでなく、あくまで想定した生産システムの現在の実力として考えられるものである。　すなわちグロスエネルギーは原料、副原料等のインプットエネルギーに、これを目的とする製品へ変換するコンバーションエネルギーを加え、副産品をバイプロダクトエネルギーとして控除し、製品の単位重量当りのエネルギーとして表示したものである。

前述の三種の製造プロセスをグロスエネルギーにより比較すると下表のようになる。

この計算において、アクリロニトリル法は旭化成の方法であり、アジピン酸法およびブタジエン法の原材料および用役の原単位は各種の文献および情報から推定した。

この表からアクリロニトリルを用いる有機電解法は現状プロセスの中で最もグロスエネルギーが小さく、省エネルギープロセスであると言える。　電解法は電気を一種の原料として使用するということからエネルギー多消費的なイメージを持易いが、現実にはそれほどエネルギーを消費していない。　用役のグロスエネルギーはブタジエン法よりも少く、原料のグロスエネルギーは最も少い。

出発原料 ＼ グロスエネルギー Kcal/Kg	原　料	用　役	合　計
アクリロニトリル	21,300	14,500	35,800
ブタジエン	31,800	15,800	47,600
アジピン酸	43,200	6,000	49,200

3、有機電解合成法の工業化のためのポイント

いくつかの要因があるがここでは電解槽、電解成績の長期安定化、隔膜をとりあげる。

(1) 電解槽

有機電解合成の工業化にとって最も重要な点は電解槽をその反応にとって最適に設計製作することである。　従来目的によって多種多様な電解槽が設計製作されてきた。　近年、耐食性材料、プラスチック類、イオン交換膜、加工技術、メッキ技術等の周辺技術の進展はあったものの未だ改良の余地は多々あると思われる。

電解槽としては長期間の運転に耐えうる変形の生じない化学的劣化を受けない構造と材質の選定が大事である。　電極形状は通常平板、多孔板または網状で垂直または水平に配置され、複数個の電極枠がフィルタープレス状に組込まれる。　電極間隔はできるだけ狭く保持され、その間を均一な電解液流速が保たれるよう設計される。　電解槽は目的に

応じて複極形式または単極形式が採用されるが、電極更新の容易化および漏洩電流の抑制などに配慮することも極めて重要である。

(2) 電解成績の長期安定化

実験室段階で技術確立された有機電解反応がスケールアップして全体プロセスとして長時間の運転を行うと、経時的に電解成績が悪化する現象はほとんどの場合起り得る問題である。　その原因には種々考えられ、電解槽の変形による流速の不均一、電極組織の変化、電極表面への異物の付着、電解液中への異物の蓄積などが複雑に絡みあって生ずることが経験されている。　長時間安定運転を維持させるためには次のような操作が有効である。

- 電解液の全系または一部を連続あるいは間欠的に精製する。
- 一定期間毎に電極および電解槽内を機械的、電気的または化学的に洗浄する。
- 極面洗浄能を有する電極反応に不活性な溶媒を電解液に添加する。

(3) 隔膜

有機電解反応は隔膜を使用せずに行われることもあるが、陰陽両極液、発生ガスの混合防止の目的で隔膜、特にイオン交換膜を用いる例が多い。

このイオン交換膜に要求される性質として低電気抵抗、溶媒非透過性、透過イオンの高選択性など膜本来の特性に加えて、使用条件下で物理的化学的に安定であることが極めて重要である。

4、有機電解合成の将来への期待

一般に有機電解合成法の長所短所について次のように言われている。

（長所）1. 常温常圧の穏和な反応条件である。
2. 反応の開始・停止および制御が容易である。
3. 電子の授受を直接行うので酸化剤、還元剤などの反応試剤を必要としない。

（短所）1. 適切な電解槽の設計が必要。
2. 電解設備等の設置が必要。
3. 反応の範囲が電極表面に支配される。

このような長所短所をそれぞれ有する有機電解合成ではあるが、近年の社会的な背景として公害、オイルショック、エネルギーの高騰、資源の有限性等は化学工業に多くの試練を与え、製造技術の見直しを余儀なくされた。　この期待に応える可能性を持った有力な一手段として有機電解合成が見直されている。

有機電解反応が間接電解、無隔膜電解に関する研究が多くなりつつあり、先に述べたアジポニトリルもいずれ無隔膜化、電極反応の触媒特性の改良によって、より一層電解エネルギーの消費が少く、かつ高選択率での製造が可能になるものと思われる。

これからの化学工業がより付加価値の高い物質、より高機能を持つ物質を高度の技術で作り出すという目標に向って質的な転換を計らなければならないとすれば、有機電解合成の今後の発展とその役割が大いに期待される。

1) PETROTECH, 2, 248 (1979).

E202

燃　料　電　池

(株)日立製作所日立研究所　　中　島　史　登

燃料電池は，その長い研究の歴史にもかかわらず，未だ本格的な実用段階には至っていない。しかし最近になって，この燃料電池に対する開発の気運が，急速に増大してきた。

ふり返ってみると1950年代のBaconらの研究が，現在の開発の大きな推進力になったといえる。彼らの中温高圧アルカリ電解液型燃料電池，及びそれに用いた焼結2層電極の技術を導入したアメリカのUT社（United Technologies社）は，これによってApollo宇宙船用電源としての燃料電池を開発し，次いで民生用への転換を目的としてリン酸型燃料電池の開発に向った。

宇宙船用電源としての適用は，燃料電池発展の幕開きであった。1960年代にNASA（アメリカ航空宇宙局）によって，燃料電池がGemini，Apollo両宇宙船に搭載され，さらに最近，スペースシャトルのColumbia号にも使用されて話題を呼んだ。

これら特殊用途への適用の段階を経た燃料電池は今，新しい実用化展開の時期を迎えようとしている。それは，石油危機以来，エネルギー資源の高効率利用，及び省エネルギーに対する要求が強まる中で，高効率発電機としての燃料電池への期待が大になったためである。この種の目的のために，主として第1世代燃料電池とよばれるリン酸型と第2世代燃料電池とよばれる溶融炭酸塩型の開発が大規模に推進されている。アメリカではUT社等がDOE（Department of Energy）やEPRI（Electric Power Research Institute）の援助のもとに多額の資金を投入してこの二つの型の開発をはかっており，特にリン酸型については出力1MWの発電装置の試験運転を終了，現在4.5MWの発電装置を試作していて，この装置をConsolidated Edison社がNew YorkのManhattanに，東京電力（株）が千葉県市原市にそれぞれ設置し，実機テストに入ろうとしている。

我国では通産省工業技術院が，昭和56年度からムーンライト計画の中で電力用燃料電池の開発を推進しつつあり，110億円を投入する6年間の実施計画が設定されている。

このように開発が急速に進められつつあるが，実用化のためには多くの技術的課題を解決しなければならない。以下，燃料電池について，それらに重点を置いて説明する。

燃料電池は，燃料や酸化剤をイオンの形に変えて反応させ，その化学エネルギーを直接電力に変える発電装置であり，使用する燃料，酸化剤，運転温度などによって多くの種類にわけられている。

表1　燃料電池の種類

一般的呼び名	燃　料	酸化剤	電解質	運転温度	予想される用途
リン酸型	化石燃料改質ガス	空　気	リン酸	約 200℃	分散発電所
溶融炭酸塩型	〃	〃	炭酸リチウム，炭酸カリウム等	約 650℃	分散発電所，中央発電所
固体電解質型	〃	〃	ジルコニア等	約1000℃	中央発電所
低温水素酸素型	純水素	純酸素	苛性カリ	常　温	水素エネルギー時代の発電装置
ヒドラジン空気型	ヒドラジン	空　気	〃	〃	特殊用（非常用予備電源，軍用移動電源）
メタノール空気型	メタノール	〃	硫　酸	〃	可搬移動電源

それらのうちの代表的なものを表1に示す。これらの燃料電池はいずれも，電池本体とそれに付属するいくつかの周辺機器からなる。その一般的な構成を図1に示す。図は化石燃料を原燃料とする場合であり，燃料を反応しやすい水素含有ガスに変える燃料改質装置，電池本体で発生する直流の電力を交流に変換するインバータ，及び総合熱効率を上げるための廃熱回収系装置，さらにこれらを効率良く安全に作動させるための各種制御装置からなる。

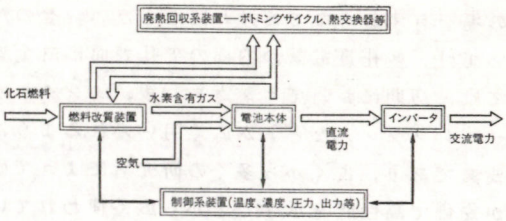


図1　燃料電池の構成

電池本体は多数の単位電池（セル）を積み重ねた電池スタックからなる。その断面モデルを図2に示す。大出力の発電をするときは，この電池スタックを多数並べて電気的に接続して電池本体とする。この電池スタックを構成する単位電池を図3に示す。単位電池は電解質，及びそれをはさむ一対の電極，及び単位電池間を隔離するセパレータからなる。電極の一方がアノード（燃料極）であり，他方がカソード（酸化剤極）である。

燃料電池の反応の形態は，電解質の種類によって異なる。リン酸などの酸性電解液を用いるものでは水素イオンが電荷担体となる。

$$\begin{cases} H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- & (\text{アノード}) \\ 2H^+ + 1/2\,O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O & (\text{カソード}) \end{cases}$$

アルカリ性電解液では水酸イオンが移動する。

$$\begin{cases} H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- & (\text{アノード}) \\ 1/2\,O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- & (\text{カソード}) \end{cases}$$

溶融炭酸塩型の電荷担体は炭酸イオンである。

$$\begin{cases} H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^- & (\text{アノード}) \\ 1/2\,O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-} & (\text{カソード}) \end{cases}$$

固体電解質型では酸素イオンが直接移動する。

$$\begin{cases} H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- & (\text{アノード}) \\ \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} & (\text{カソード}) \end{cases}$$

いずれにしても高いイオン電導性が要求される。最近高イオン導電性を有する新しい電解液としてtrifluoro-methane sulfonic acid (CF_3SO_3H) やtetrafluoro-ethane disulfonic acid ($CF_2SO_3H)_2$ の使用が検討されている。

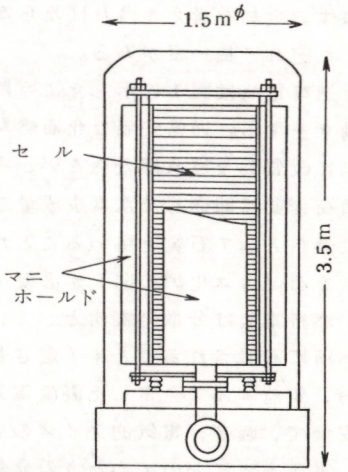


図2　電池スタック（数100kW）

電解質が液体である場合，電解質の外部への流出，電極やセパレータ内への流入，蒸発等による逸散などが起きやすい。電解質を電池内に安定に保持する技術の開発も重要な課題である。リン酸型の場合シリコンカーバイドやフッ素樹脂の粉末を混合するなどの方法で，また溶融炭酸塩型の場合はリチウムアルミネートの粉末を混合するなどの方法で，電解質の固定化がはかられているが，未だ充分とはいえない。

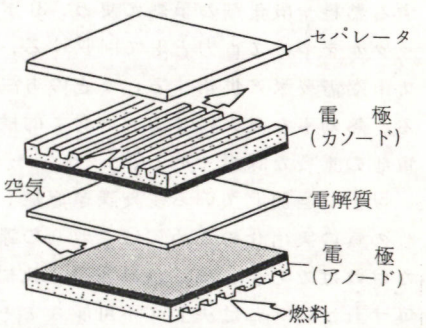


図3　単位電池の構成

電極は多孔質の導電体であり，かつ電解質に対して安

定でなければならず，そして何よりも，電極反応を進行させ大電流密度での発電を可能にする反応の場を有するものでなければならない。そのため高温で運転する溶融炭酸塩型と固体電解質型を除いては，多孔質電極の内部の空孔表面に白金等の触媒を添加しておく。触媒を加える電極基体としては，初期においてニッケル，銀，タンタルなどが用いられたが，最近は炭素（グラファイト，カーボンブラックなど）が広く用いられるようになった。電極の触媒は電池性能を左右する重要構成要素であり，古くから多くの研究者によって研究されてきた。アルカリ電解質型ではニッケルや銀が安価で高性能を示すことから広く使われている。酸性電解質型にはこれらの金属は活性と耐蝕性の点で不充分で用いることができず，もっぱら白金のみが使われる。ただし白金は高価であるため，炭素担体上に分散添加して使っており，白金の均一微細分散技術の開発が重要な課題になっている。炭素粉末上に担持させた白金微粒子の電子顕微鏡写真の一例を図4に示す。この他白金量低減では性能向上のために，白金と他の金属との合金触媒の検討も進められている。

単位電池を区切るセパレータも重要な構成要素である。高い導電性とガス不透過性が要求される。現在炭素板が使われており，これを安価に製造することが課題の一つになっている。

電池本体から電気エネルギーを取り出すときは，電池自体の内部抵抗等によって発熱する。通常電池本体は５０～６０％程度の熱効率で運転されるから，発電量と同程度の熱が発生する。電池本体から排出される燃料，及び酸化剤廃ガスで持ち去られる熱もあるが，それだけでは足りず，電池本体の冷却を考えなければならない。冷却方式としては空冷，水冷，有機溶媒による冷却等があり，それぞれ一長一短がある。

燃料電池は図1に示したように，電池本体に各種付属装置を組合わせて初めて発電装置としての働きをする。通常安価な化石燃料を使用することになるから，燃料を電気化学的に反応しやすい水素に改質しなければならない。そのために高効率でコンパクトな燃料改質装置が必要である。また負荷変動に即応して水素生成量を制御できる改質装置が望まれている。なお，溶融炭酸塩型の場合は燃料として石炭を用いることが予定されている。したがってこの場合は燃料電池との組合せが可能な石炭ガス化炉の開発が必要である。

燃料電池は分散発電所として，またはより小規模なオンサイト発電設備として，末端需要家に近い所に設置されることも予定されている。この場合需要家に交流電力を供給しなければならないから，電池本体で発電した直流電力を交流電力に変換するインバータが必要となる。変換効率が高く安価で，騒音，電気的ノイズの少ないインバータの開発も重要な課題である。

電池本体においてかなりの発熱があることを先に記した。この熱を有効に使うことが燃料電池全体としての熱効率を上げるうえで重要である。熱を1)燃料改質装置に与える，2)電池本体に供給する燃料や酸化剤の予熱に使う，3)ボトミングサイクルをつけて電力として回収する，4)温湯として末端需要家に供給する，などの方法が考えられる。熱効率を最大にするシステム的検討が，燃料電池の重要な課題である。

以上，当面している主な課題を記した。燃料電池の真の実用化のためにはこれらの課題を解決しなければならず，多くの研究者，技術者が力を結集すれば，それは決して不可能なことではないと考える。

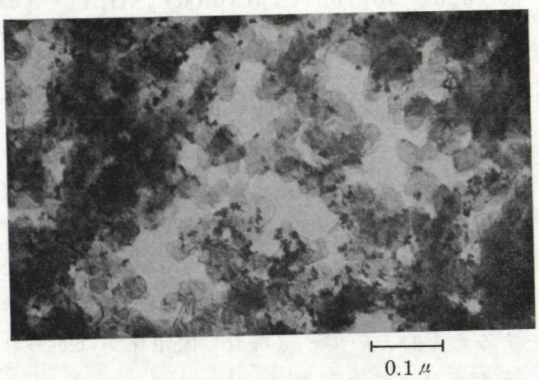


図4　白金の電子顕微鏡写真

E 203

一次・二次電池の進歩

三洋電機株式会社 技術本部 塩屋研究所
池田 宏之助

1. はじめに.

電池は、文明社会の発展と共に発達してきた。これを電池の歴史よりみると、Leclanché Planté, Edison, Jungner 以来、120～130年を経て、現在の乾電池、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池へと、改良・進歩してきた。近年になり、周辺技術の発展、用途面からの展開とその要求により、電池も大きく発展し、従来の電池特性の向上、また新しい多くの電池が出現してきた。

これら電池開発の加速要因は種々あるが、特に最近においては、生活形態の変化、および社会情勢の変化による所が大きい。即ち、我々の生活は、エレクトロニクス、メカニクスの急速な発展によるこの情報化社会において、常に何らかのエネルギーソースを携帯する必要性、欲望等を生じており、益々小型・軽量の高エネルギー密度電池が求められている。また一方、エネルギー問題より 電力事業用としての発電装置、あるいは電力貯蔵用電池が、より大型かつ高効率なものとして求められている。

これらいわゆる新型電池の他にも、従来からの各種一次・二次電池も、それぞれの特徴に合ったニーズにより根強い需要があり、またその特性も向上しつつある。

図1に1980年度における世界の電池の生産高を、用途・種類別に示した。

これによると、世界での生産高は、2兆4332億円(自由世界)である。日本は、この中で、12.1%:2935億円を占めている。

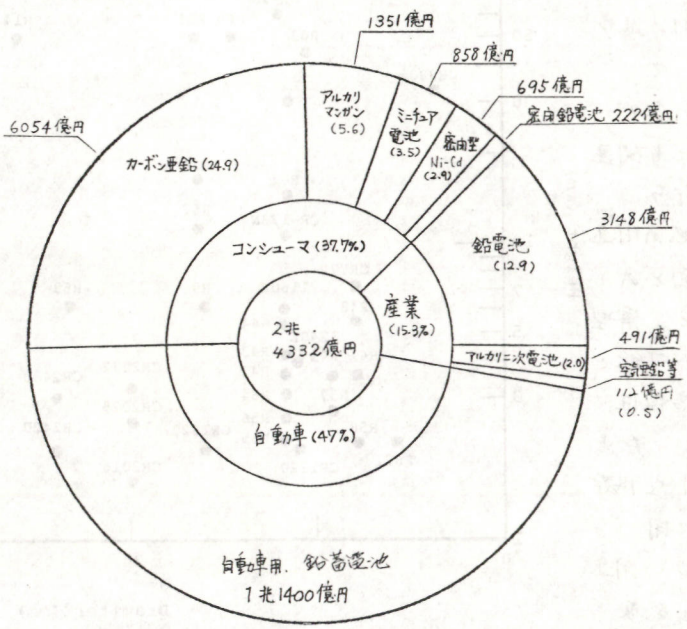
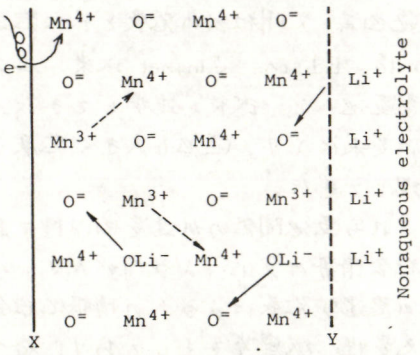


図1. 世界の電池生産高: 用途、種類別 (1ドル/¥220)

2. 一次電池

一次電池の発展は、マンガン乾電池の高性能化、各種アルカリ電池の開発、およびリチウム電池の出現に代表される。マンガン乾電池は、Gassner らによる乾電池化以来特性的には、正極活物質に関する改良・進歩が大きく寄与した。まず正極についてみれば天然二酸化マンガンから化学マンガン・電解二酸化マンガンの使用、さらには二酸化マンガンの処理法、改質などがある。また銀電池においては、正極活物質の Ag_2O から、$Ag_2O + AgO$ の混合活物質による高性能化等がある。次に電解質については、乾電池においては、塩化亜鉛を主とするものなどがある。また負極については、亜鉛板より亜鉛絞り缶の出現、亜鉛材質の向上、さらに構造面でみるならば、ペースト式より、ペーパーライニド式へと様々な点より高性能化が計られている。さらに電解液のアルカリ系への移行で、アルカリ一次電池の出現となり、水銀電池、酸化銀電池、アルカリマンガン電池が開発普及してきた。その他構造面の改良と相まって、封口技術の進歩も電池の進歩に寄与する所が大きい。最近の進歩としては、非水系電解液によるリチウム電池の出現が大きい。リチウム電池は、5～6年前より実用化が始まり、急速に普及しつつあるものである。これは主にエレクトロニクス技術の進歩と変化によって、急激に用途が広がってきたことにも関連している。即ち、リチウム電池の用途面と、特性面との関係をみると、薄型化、小型化が可能で経済性、高信頼性、長寿命化といった点より、各種小型携帯用電源として用いられ、近年新しい用途へと、次々と発展している。



Schematic presentation of the solid phase (Mn^{4+}—Mn^{3+}—$O^{=}$—OLi^{-}) during the discharge of MnO_2. The arrows show the directions of movement of the electrons and lithium ions:—lithium ion movement; ----electron movement; X; MnO_2-electronic conductor interface; Y, MnO_2-solution interface.

図2. MnO_2/Li電池の反応モデル

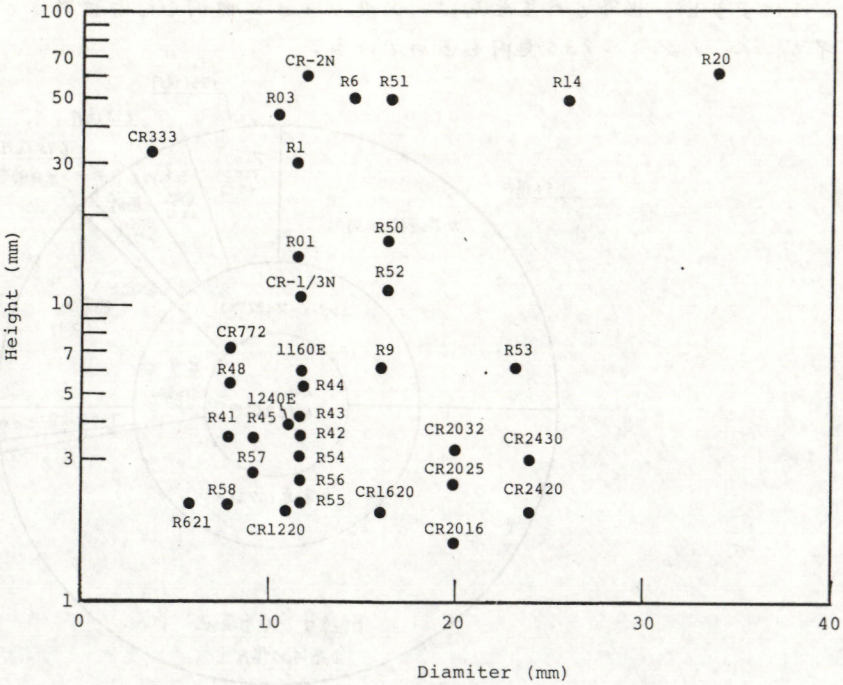


図3. 各種小型電池のサイズ

図2に、リチウム電池の代表例として、MnO_2/Li電池の研究開発により見い出された新しい電池の反応系を図示した。また図3には、特に近年、需要の高まっている、各種小型電池のサイズを示した。

次に、各種一次電池を、要求面および用途別に大別すると、次のようになる。

(1)マイクロエレクトロニクス機器用　(2)エレクトロニクス機器用

(3)メカトロニクス機器用　(4)メドトロニクス機器用

(5)メカニクス機器用

一次電池は、これらの分野に対応して、中広く進歩してきた。

3．二次電池

エレクトロニクスの進展により、大電流使用並びに携帯用電源として使用頻度の高い機器にも使用され、一次電池同様、マイクロエレクトロニクス機器から、メカニクス機器まで、中広く普及している。

また一方では、二次電池の主役とも言える自動車始動用電源としての鉛蓄電池の普及は言うまでもない。現用の二次電池は、大きく分けて、鉛蓄電池と、アルカリ蓄電池に分けられる。鉛蓄電池は、エネルギー貯蔵用、自動車用として用いられており、Planté以来、種々の改良が進められており、正極板、グリッドの改良、負極の改良、またコストと適正寿命との関連など、中広く行なわれている。近年最も大きな進歩としては、鉛蓄電池の密閉化技術の開発と普及がある。次にアルカリ蓄電池は、Jungner，Edisonの発明以来、主としてニッケル－カドミウム蓄電池が広く民生用に発展してきた。この電池における大きな変化としては、正極・負極共、チューブラ式およびポケット式電極の改良・さらに焼結式電極の開発による高性能化、また薄型電極の完成から、完全密閉型ニッケル－カドミウム蓄電池の開発による種々の電気・電子機器のコードレス化への寄与などが大きく挙げられる。以上の従来電池については、各種蓄電池の小型化、高性能化、無保守化、コストダウン等の技術において二次電池の進歩として大きい。図4には、鉛蓄電池を例として、性能の向上、未来予測をデータ的に示した。その他の電池としては、一部ではあるが、銀電池の改良も行なわれている。さらに、モータリゼーションの進展と逆に、公害の点よりも自動車動力源としての新型電池の開発も行なわれている。従来電池の改良の他、リチウム系二次電池などの開発されつつある。エネルギー問題としての用途面から新型電池をみると、ロードレベリング用電池など、今までにない用途として、研究開発が進められ、新しい需要分野に答えるべく開発努力がなされている。周辺技術の進歩も含めた、今後の技術進歩により、二次電池としても、従来の概念から大きく体質の変わる分野への発展が望まれている。これらの点についても、電池の種類と用途、実用化されているものと、開発段階、研究段階にあるもの等について現況を述べる。

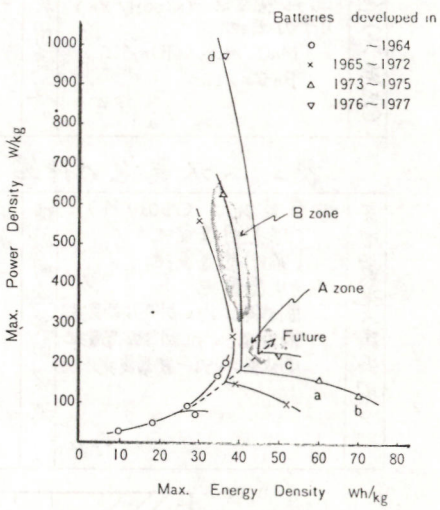


図4．鉛蓄電池の発展
（高坂による）

表1、2に、それぞれ、一次電池、二次電池の分類表を示した。また図5には、各種電池系の理論エネルギー密度と電池の可逆電位、電気化学当量との関係を示した。この図と現在の進歩からみて、理想的な高エネルギー密度・高出力の一次・二次電池の開発の実用化が進みつつあると考えられる。

表1. 一次電池の種類

実用化電池(民生用)	マンガン乾電池 (MnO_2/Zn) アルカリマンガン乾電池 (MnO_2/Zn) 水銀電池 (HgO/Zn) 酸化銀電池 (Ag_2O,AgO/Zn) 空気-亜鉛電池 (Air/Zn) 塩化銀電池 (AgCl/Mg) ニッケル亜鉛電池 (NiOOH/Zn) リチウム電池 MnO_2/Li, $(CF)_n$/Li FeSx/Li など	特殊用途実用電池	注水型電池 リチウム電池 $SOCl_2$/Li SO_2/Li Ag_2CrO_4/Li V_2O_5/Li, H_2O/Li 固体電解質電池 $P_2VP \cdot nI_2$/Li $PbI_2 \cdot PbS$/Li など	研究開発段階の電池	リチウム電池 Bi_2O_3 or $Bi_2Pb_2O_5$/Li CuO/Li, CuS/Li. 高伝導性固体電解質電池 光電気化学電池 生化学電池 など

表2. 二次電池の種類

実用電池(民生用)	鉛蓄電池 (PbO_2/Pb) 据置用蓄電池 密閉型蓄電池 アルカリ蓄電池 開放型ニッケルカドミウム蓄電池 密閉型ニッケルカドミウム蓄電池 開放型ニッケル-鉄蓄電池 など	特殊用途実用電池	銀-亜鉛蓄電池 (Ag_2O/Zn) 銀-カドミウム蓄電池 (Ag_2O/Cd) ニッケル-水素電池 (NiOOH/H_2) など	研究開発段階の電池	銀-水素電池 (Ag_2O/H_2) ニッケル亜鉛電池 (NiOOH/Zn) 空気-亜鉛電池 (air/Zn) 空気-鉄電池 (air/Fe) 空気-アルミ電池 (air/Al) 密閉型銀-亜鉛電池 亜鉛-塩素電池 (Cl$_2$/Zn) 亜鉛-臭素電池 (Br_2/Zn) ナトリウム硫黄電池 (Na/S) リチウム電池 常温型・高温型 レドックス系電池 など

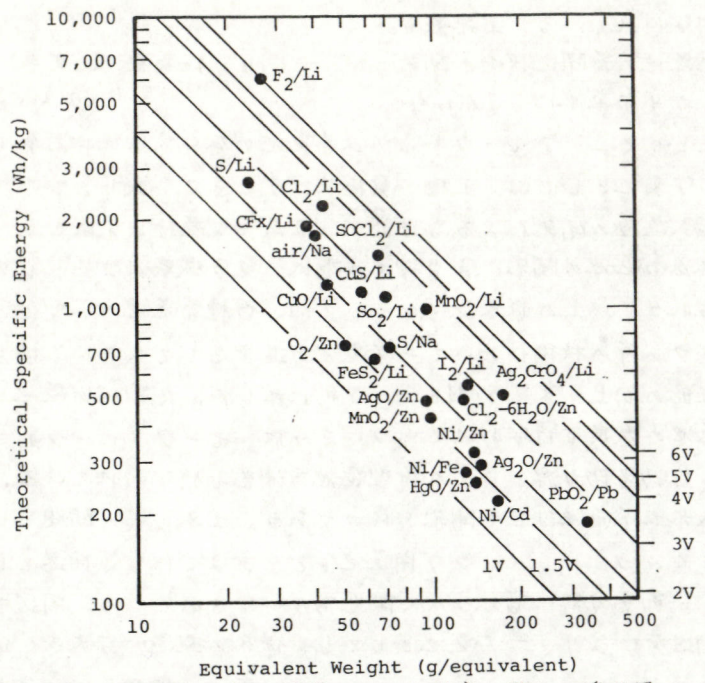


図5. 各種電池系の理論エネルギー密度と電気化学当量

(Originated by YAO)

E 204

プラズマの状態と反応 ー プラズマによる表面処理を中心として ー

青山学院大学 理工学部　　松本 修

1. はじめに

半導体集積回路製造プロセスへの応用に見られるようにプラズマと固体表面との反応に関する応用技術の発展は著しいものがある。しかしながら，プラズマ化学反応に関してはいまだブラックボックスである部分が多い。その解決のために近年，種々の測定法を用いたプラズマ診断がなされ，プラズマの状態の解明が試みられている。またプラズマと固体表面との相互作用に関してもプラズマおよび固体表面の相方からのアプローチがなされるようになってきている。ここでは窒素プラズマによる金属の表面窒化を例としてプラズマと固体表面の反応を主としてプラズマの面より検討する。

2. プラズマの生成

プラズマの発生には通常放電が用いられている。電場の中において自由電子はエネルギーを電場より受けてこのエネルギーを中性の分子や原子等との衝突によって失う。衝突が弾性衝突であれば中性粒子の運動エネルギーが高められるが，非弾性衝突の場合には中性粒子の内部エネルギーが高められ，分子の励起，解離およびイオン化が起る。放電によって生成されるプラズマの平均電子エネルギーは数eV，電子密度は 10^9–$10^{11}\,cm^{-3}$ で特徴づけられている。プラズマ中の電子のエネルギーがMaxwell分布にしたがうとすればエネルギーεをもつ電子の存在比 $f(\varepsilon)$ は図1のように与えられる。図中の $\bar{\varepsilon}$ は電子の平均エネルギーで電気的探針法によって求められる値である。$\bar{\varepsilon}$ に比してかなり高いエネルギーを有する電子も存在し，$\bar{\varepsilon}$ は数eVであっても ε は10eV以上の電子も存在する。したがってこれらの電子の衝突によって分子の励起，イオン化ならびに原子への解離が起り，プラズマ状態においては多くの活性種が存在することとなる。

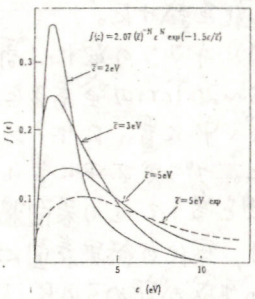


図1. プラズマ中の電子のエネルギー分布

3. プラズマの診断

プラズマ中の種の同定およびエネルギーの測定は種々の方法でなされている。通常プラズマ状態の測定には分光法，質量分析法，電気的探針法等が用いられている。これらをプラズマ診断と呼んでいるが，1つの診断法によってプラズマ状態のすべてを知ることはできず，種々の診断法を併用することによってプラズマの状態が明らかになってくる。

4. プラズマと固体の反応

プラズマと固体の関与する反応としては次のようなものがある。

$$A(s) + B(g) \longrightarrow C(g) \qquad (1)$$

$$A(g) + B(g) \longrightarrow C(g) + D(g) \qquad (2)$$

$$A(s) + B(g) \longrightarrow C(s) \qquad (3)$$

(1)で示される反応は固体と気体の反応によって新たに気体が生成される反応であって化学蒸着と呼ばれる。具体例としてはシリコンのCF_4プラズマによるエッチングがあげられる。(2)で示される反応は2種以上の気体の反応によって固体を析出するもので化学析出(CVD)と呼ばれる。具体例としてはプラズマ状態におけるSiH_4とNH_3の反応によるSi_3N_4薄膜の生成があげられる。(3)で示される反応は固体と気体との反応によって固体表面に新たな化合物が生成されて固体表面の性質が変化するものである。具体例としては金属のイオン窒化，陽極酸化等があげられる。これらの中で我々の行なっているプラズマによる金属の表面窒化を例にあげてプラズマの状態と反応について検討する。

5. 高周波放電プラズマによる金属の窒化とプラズマの状態

図2に示す誘導結合方式による13.56 MHzの高周波放電によって発生した窒素または窒素－水素プラズマによって金属の窒化を試みた。

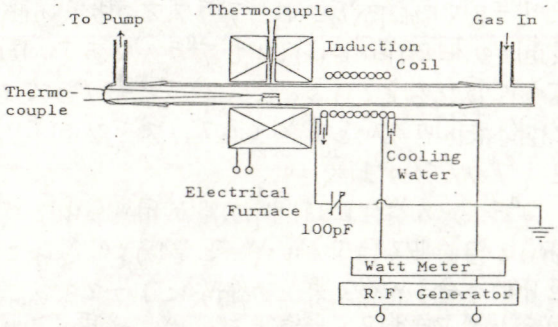


図2 高周波放電による金属の窒化装置

(1) チタンの窒化[1]：高周波放電を用いて5～20 Torrの窒素または窒素－水素プラズマ中に置いたチタンの表面窒化を試みた。プラズマ中に置いたチタンは誘導加熱を受けてその表面温度は約900℃であり，窒化の結果表面に約10 μmのTiN層の生成が認められた。チタンの窒化速度を反応による重量増加によって求めた結果，窒素，窒素－水素いづれのプラズマの場合にも反応は初期には直線則にしたがって進行し，ついで放物線則にしたがうことが見出された。窒素に水素を添加することによって窒化速度が大きくなることが見出された。

(2) シリコンの窒化[2]：シリコンウェファーを窒素または窒素－水素プラズマ中に置き，外部加熱法を併用して約800°Cに加熱して窒化した。窒素のみのプラズマによってはウェファー表面は酸化されたが窒素に水素を添加することによって数時間の窒化によって厚さ数百Åの窒化物層を得た。

(3) プラズマ診断による検討[2),3)]：発生したプラズマの発光分光分析の結果を表1にまとめて示す。窒素プラズマの発光スペクトル中にはN_2およびN_2^+が認められ，さらにNOおよびSiの存在も確認された。一方，窒素－水素プラズマの発光スペクトルにおいてはN_2^+が減少し，NHが生成されていることが確認された。NOおよびSiは確認されなかった。質量分析によっても発光分光分析によると同様の種が確認された。

表1. プラズマの発光中に見出された電子遷移

Plasma gas	Observed transition from 7000 to 2000 Å	
Nitrogen	N_2, $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	Δv = 3, 4 (v'=13)
	N_2, $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	Δv = -7 - +3 (v'=11)
	N_2, $D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$	Δv = -4 - -1 (v'=4)
	N_2^+, $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	Δv = -2 - +2 (v'=4)
	N_2^+, $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$	Δv = -2 - +2 (v'=7)
	NO, $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	Δv = -5 - +2 (v'=6)
	Si	
Nitrogen-Hydrogen (4:1)	N_2, $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	Δv = -7 - +3 (v'=11)
	N_2, $D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$	Δv = -4 - -1 (v'=4)
	N_2^+, $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	Δv = 0 (0-0, 1-1)
	NH, $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$	Δv = 0 (0-0, 1-1)
	N, 2P-2S°	
	H, H_α, H_β, H_γ	

複探針法によればプラズマ中の電子のエネルギー(kTe)は約10eV，イオン密度(n_i)は10^9-10^{10} cm^{-3}のオーダーであり，プラズマの浮遊電位(V_f)は−40～−50 Vと見積もられた。イオン密度よりプラズマ中の種のイオン化度は$10^{-8}-10^{-7}$と見積もられ，窒化反応には主として中性種が寄与していると推測される。窒素プラズマ中にNOやSiが認められることから，窒素プラズマ中のN_2^+が加速され，石英管壁を衝撃してSiO_2のスパッタリングが生ずると推測される。窒素に水素を添加するとNHが生成されてN_2^+が減少し，スパッタリングが抑制されてチタンやシリコンの窒化が促進されると推測される。

6. マイクロ波放電によるチタンの窒化とプラズマの状態[4]

図3に示す2.45 GHzのマイクロ波放電による窒化装置を用いて発生した窒素プラズマによってチタンを窒化した。導波管中央部およびアフターグロー中のいづれにおいてもチタンは窒化され，Ti$_2$NおよびTiNが生成された。

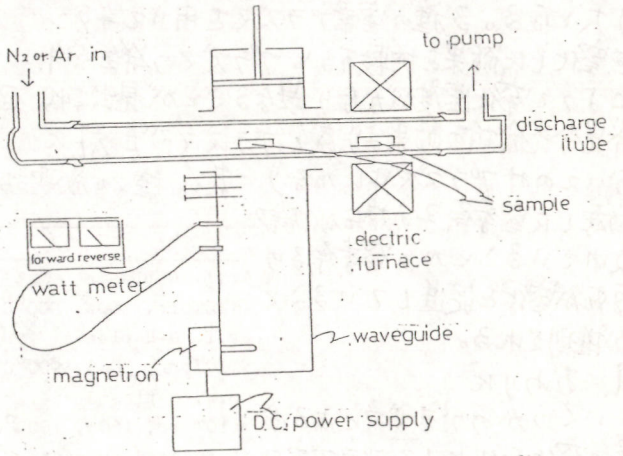


図3. マイクロ波放電による金属の窒化装置

発光分光分析の結果，窒素プラズマ中にはN_2およびN_2^+の存在が認められた。スペクトル強度は導波管中央部においては大であり，アフターグロー部分においてはかなり弱くなる。複探針法によれば電子のエネルギーは放電管中の位置によってあまり大きな変化を示さないが，イオン密度は導波管より離れるにしたがって著しく減少し，放電部分とアフターグロー部分ではおよそ1000：1の比率であった。

7. 減圧プラズマジェットによるチタンの窒化ならびにプラズマの状態[5]

減圧プラズマジェットによるチタンの窒化装置を図4に示す。圧力約190 Torrにおいてアルゴン−窒素またはアルゴン−窒素−水素プラズマによってチタンを窒化した。短時間の窒化によって厚さ10 μm以上のTiN層の生成が認められた。水素添加の効果はそれほど大きくなかった。

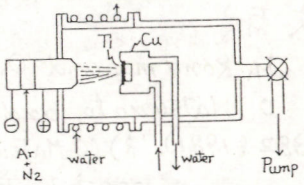


図4. 減圧プラズマジェットによる金属の窒化装置

発光分光分析の結果，アルゴン−窒素プラズマ中にはN_2，N_2^+のほかにNの存在が，アルゴン−窒素−水素プラズマ中には上記の種のほかにNHの存在が認められた。

8. プラズマの状態と窒化速度との相関性

高周波放電，マイクロ波放電および減圧プラズマジェットによって種々の金属を窒化し，その窒化速度を比較した。金属の重量増加が生成された膜厚に比例するとすれば，窒化の速度式は$(\Delta W)^2+A\Delta W=B(t+\tau)$で示される。[6] ここで$t$が小の場合には$\Delta W=B/A(t+\tau)$で示される直線則が，$t$が大である場合には$(\Delta W)^2=Bt$で示される放物線則

が成立する。一例として高周波放電によるチタンの窒化の際の重量増加と時間の関係を図5に示す。反応時間の短い場合には直線則に従い，1時間以上の窒化においては放物線則に従う。

種々の窒化法によってチタンを窒化した際の速度定数を表2に示す。高周波放電およびマイクロ波放電においては速度定数にほとんど差がないが減圧プラズマジェットの場合には速度定数がかなり大となる。3種の窒素プラズマを用いてチタンを窒化した結果を比較するとプラズマの発生条件によって窒化速度がかなり異なることが見出され，発光分光分析の結果より減圧プラズマジェットにおいてのみプラズマ中にかなり励起した窒素原子の存在が確認されていることから窒素原子の存在が窒化を促進していることが推測される。

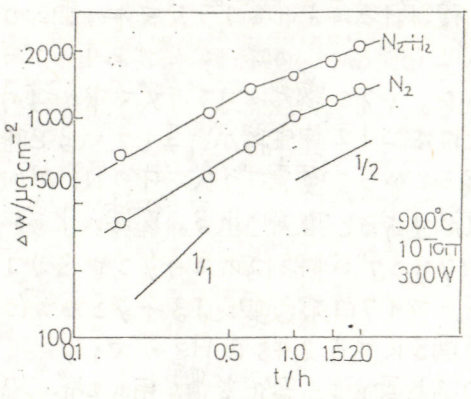


図5. チタンの窒化における重量増加と時間の関係（高周波放電）

表2. 種々の放電法によるチタンの窒化速度定数

	B/A(g cm^{-2}s^{-1})	B(g^{2}cm^{-4}s^{-1})
r.f. N plasma (10Torr, 300W, 900°C)	2.3 x 10^{-7}	2.5 x 10^{-11}
r.f. N-H plasma (10Torr, 300W, 900°C)	4.0 x 10^{-7}	1.0 x 10^{-10}
m.w. N plasma (10Torr, 150W, 1000°C)	4.6 x 10^{-7}	4.4 x 10^{-11}
N reduced pressure P.J. (190Torr, 2kW, 1100°C)	4.0 x 10^{-4}	1.6 x 10^{-9}
N-H reduced pressure P.J. (190Torr, 2kW, 1100°C)	----------	1.4 x 10^{-9}

4. おわりに

いくつかのプラズマによる金属の窒化を例にしてプラズマの状態と反応について検討した。プラズマによる他の表面処理への応用においても発光分光法や質量分析法を用いての種の同定によって反応機構の解明が試みられており[7),8)]，さらに探針法による電子エネルギーの測定やイオン密度の算出によるイオンの効果に関する報告[9)]も見られるようになってきており，プラズマ状態と反応との関連性が明らかにされつつある。

文献

1) M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145 (1977).
2) O. Matsumoto and Y. Yatsuda, Proc. 5th Int. Symp. Plasma Chemistry P.382 (1981). 3) O. Matsumoto, M. Konuma and Y. Kanzaki, J. Less-Common Met. in press. 4) 日高康子，卒業論文，青山学院大学 (1982). 5) 松本修，速水英治，神崎愷，電気化学協会 第48回大会要旨集，p.71 (1981). 6) B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965). 7) エッチングに関しては例えば H. F. Winter, J. W. Coburn and E. Kay, J. Appl. Phys. 48, 4973 (1977). 8) CVDに関しては例えば M. Konuma, Y. Kanzaki and O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 75, 1 (1980). 9) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata, Jap. J. Appl. Phys. 16, 1979 (1977).

E 205

電子材料・半導体加工

三菱電機㈱LSI研究所 阿部東彦

1. はじめに

半導体集積回路，特にSiを基板としたデバイス，集積回路は，"産業の原油"或は"産業のこめ"と呼ばれ，全ての産業用，民生用機器，システの性能，機能を規定する中核部品ないし中枢的"システム"としての地位を占めるに至った。

電子デバイスは，"情報を処理"するものであり，当然，情報の処理速度及び情報の処理量が問題となる。情報の処理速度の向上に及ぼす要因は多々あるが，図1に示したように

(a) 材料，例えば，Siを固定した場合，デバイス構造，回路方式の工夫

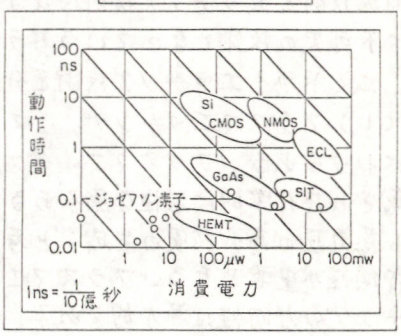
(b) 類似のデバイス構造でも，材料を変えること，例えば，Si→GaAs

(c) デバイスの動作原理が異なり，それに伴い基本材料を変える，或は構造を変える．例えば，ジョセフソン，HEMT．

等によって情報の処理速度を大巾に向上させることができる。

図1

高性能素子の比較

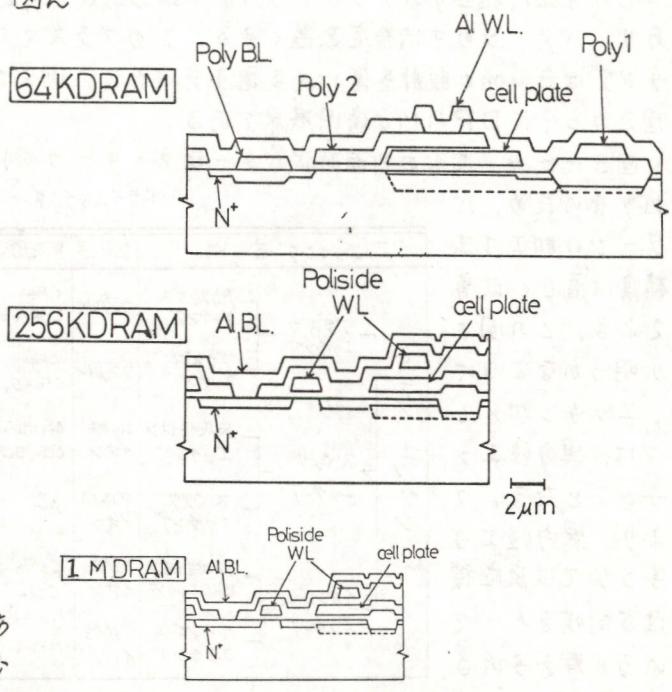


一方，情報の処理量の増大は"時代の要請"であり，コンピュータの大型化，超大型化はこの要請に合致したものである。デバイスレベルでみると，この情報量の増大は集積度，つまり1チップに組込まれた素子数の増大に対応する。

集積度の向上が最も顕著に現われるのが，シリコン集積回路（IC）であり，ICの中でも，コンピュータの主記憶素子であるダイナミックモスメモリ（DRAMと呼ばれる）とよばれるデバイスである。

集積度の向上の方法はいろいろあるが，最も一般的な方法は比例縮少

図2



法（Scaling）である。この方法は，（a）平面内のパターンの幾何学的寸法を縮小することにより，組込む基本素子のサイズを小さくして，素子の集積密度を向上させる，（b）上記（a）の平面パターン寸法の縮小に比例させて，膜厚等の断面寸法を縮小する，という2つの工程からなりたっている．

この比例縮小法により作成するMOSDRAMの例を図2に示す。超LSIの入口といわれる64KDRAMは3μm寸法で構成されている。集積度4倍の256Kは2μmのパターンが基本となる。さらに，64KDRAMの16倍の集積度の1MビットDRAMは1μmレベルのパターンを必要とする。このような高集積化に必須の技術が各種電子材料の微細加工である。

2 微細加工

微細加工技術は各種の要素技術からなりたっているが，大別すると感光性樹脂パターン形成技術とエッチング技術になる。ここでは，エッチング技術のうち微細パターンの形成に不可欠の技術となっているドライエッチング技術についてのべる。

広くドライエッチング技術を分類すると表1のようになる。エッチングモードとしては（1）プラズマエッチング，（2）スパッタエッチング，（3）イオンビームエッチングにわけられる。プラズマエッチングの基本反応は，"グロー放電によってプラズマ中に生成された化学的に活性な原子あるいは分子と固体表面との化学反応による揮発性物質ないし蒸気圧の高い物質の生成"と考えられる。微細加工の精度という面からはエッチングの方向性が重要となる。プラズマエッチングの反応種は，下のようなラジカルであり，エッチングの方向性は等方的である．このため，エッチング（図3）パターンの断面形状は図3のようになる。つまり，$\overline{OB}=R=D$の寸法に相当するアンダーカットが原理的に不可避であり，パターンの寸法精度を悪くする。このプラズマエッチングは3μmの設計基準による電子デバイス，例えば（図4）図2の64KDRAMが適用限界である。

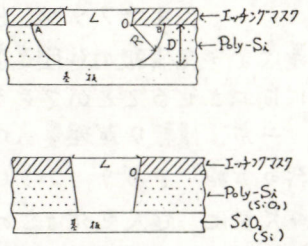


図3に比べ，図4の断面形状パターはアンダーカットが少ないため，パターンの加工寸法精度は著しく改善される。この図より明らかなように，エッチングとしては，異方性エッチングとなる。つまり，異方性エッチングでは反応種は方向性をもっていると考えられる。

ドライエッチングの分類

エッチングモード			反応種	反応ガス	エッチング材料	方向性	選択性	反応機構	装置
ドライエッチング	プラズマエッチング	励起ガスエッチング	ラジカル	CF_4 CF_4+O_2	Si, Si_3N_4 Poly-Si	等方性	大	化学反応	エッチトンネル マイクロ波励起
		プラズマエッチング	ラジカル	CF_4 CF_4+O_2	Si, Si_3N_4 Poly-Si	等方性	大	化学反応	バレル型
	スパッタエッチング	反応性イオンエッチング	活性イオン	CF_4+H_2, C_2F_6 CCl_4, BCl_3	SiO_2, PSG Al, Al Si	異方性	中	物理/化学反応	平行平板型
		スパッタエッチング	不活性イオン	Ar	SiO_2	異方性	小	物理反応	平行平板型
	イオンビームエッチング	反応性イオンビームエッチング	活性イオン	C_2F_6 CCl_4	SiO_2 Al Si Cu	異方性	中	物理/化学反応	イオンガン
		イオンビームエッチング	不活性イオン	Ar	SiO_2	異方性	小	物理反応	イオンガン

一般に，反応性イオン，例えばCF_3^+が主な反応種と考えられている。反応性イオンを用いた異方性エッチングは図5のような平行平板型装置が用いられる。この装置では，陽極と陰極がチャンバ内に配置され，陽極或は陰極結合で高周波電力が給電される。試料は陰極電極上に置かれる。当然，プラズマは両電極間に発生する．この方法で異方性エッチングが生ずるメカニズムは図6に示したものと考えられる．つまり，CF_3^+のような反応性イオンが，図5に示した平行平板電極近傍に発生したとする．電極近傍にイオンシースが自然に出来ているため電極表面に置かれた試料表面に電位勾配が生じ，静電界が生じ，プラズマ中から進行してきたCF_3^+は電界によって加速される．これによって，CF_3^+は方向性をもつことになる。通常，反応性イオンエッチングで用いられる放電条件では，電位は，数十V～数百Vである．この値は，ガス圧力，高周波電力，周波数，電極材料，電極温度等によって変化する．

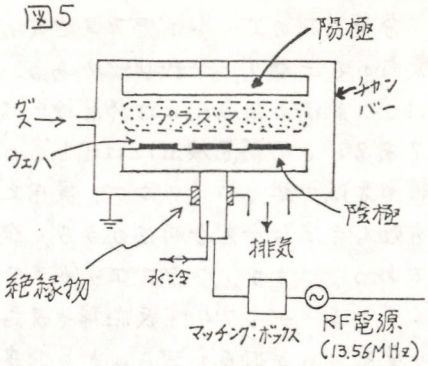


図5

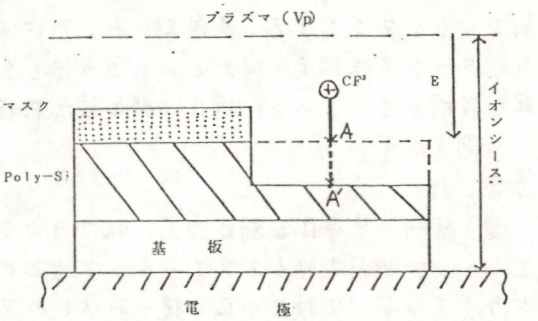


図6

加速されたCF_3^+は一定の運動エネルギーをもって基板表面Aと衝突する．衝突後，図7のような反応プロセスによってエッチングが進行すると思われる．これは表1に示したように，物理／化学複合反応である。この複合反応モデルの実証データの一例が図8である。$^{19}F^+$による反応率と^{20}Neによる反応率の比較から，物理反応と化学反応の反応への寄与がはっきりわけられている。

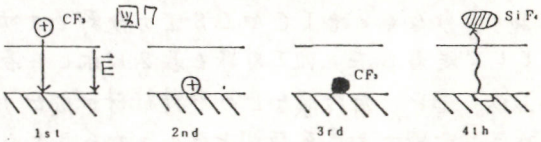


図7

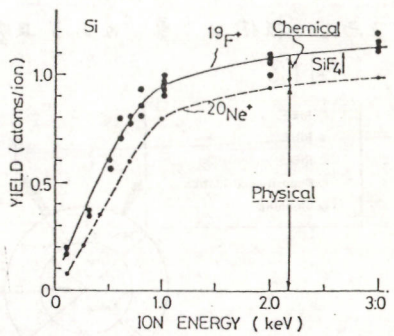


図8

さて，異方性エッチングの程度を示す量の一つは図9に示したパターンシフト量である。この量はアンダーカットの大小を示す。この図9から，図6での電位に対応する自己バイアス電圧の増大によりパターンシフト量が小さくなり，異方性の強いエッチングが生じることがわかる。この図では，パラメータの一つとして電極間隔を変化させてある。電極間隔が小さくなるにつれ，自己バイアスも大きくなる。

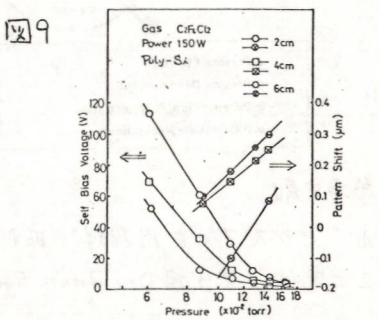


図9

各種材料のエッチングプロセスの制御には反応のモニタリングが必要である．特に，プロセス制御の自動化には終点検出法が不可欠である．この終点検出には図10のような各種の方法が知られているが，実用上もっとも有効な方法は分光分析法のうち，発光分析法である．つまり，プラズエッチングや反応性イオンエッチングの主反応種や反応生成物より発光される特有の波長の光の強度変化等を検知して反応の進行を知る．この方法は，過剰エッチングをおさえ，最適エッチングによるパターン寸法精度の向上という点からも重要な技術となっている．図11に終点検出特性の一例を示す．

図10

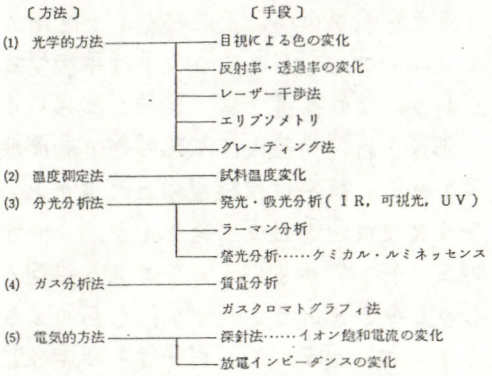
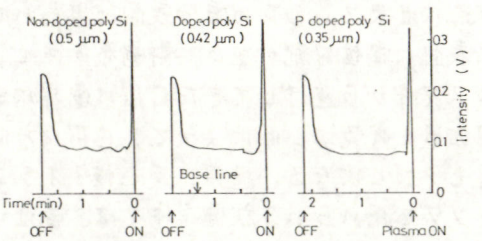


図11



3 まとめ

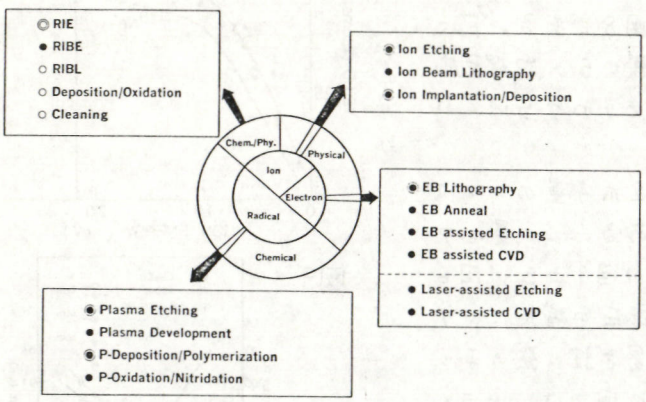
電子材料，半導体材料の加工にはプラズマエッチングや反応性イオンエッチングなどのドライエッチング技術が広く使われはじめており，少なくともICやLSIの分野では必要不可欠の技術として定着した．加工対象も表2に示した各種材料以外にも In_2O_3，InP，有機膜などの各種材料が広がりつつあり，いろいろな分野でも基本技術となりつつあるように思われる．

最後に，プラズマ技術のポテンシャルを図12にまとめた．プラズマ技術は"要"のある技術といえる．

表2

材料	プラズマの反応
Si	CF_4, CF_4+O_2 CCl_2F_2
poly-Si	CF_4, CF_4+O_2, CF_4+N_2
Si_3N_4	CF_4, CF_4+O_2
SiO_2	CF_4, CF_4+O_2, CCl_2F_2 C_3F_8, C_4F_8, CF_4+H_2
Mo	CF_4, CF_4+O_2
W	CF_4, CF_4+O_2
Au	$C_2Cl_2F_4$
Pt	CF_4+O_2, $C_2Cl_2F_4+O_2$ $C_2Cl_3F_3+O_2$
Ti	CF_4, CF_4+O_2
Cr	Cl_2, CCl_4, CCl_4+Ar
Cr_2O_3	Cl_2+Ar, CCl_4+Ar
Al	CCl_4, CCl_4+Ar BCl_3
GaAs	CCl_2F_2

図12



参考文献

1. "プラズマの応用物理" 昭和56年度シンポジウム（応用物理学会関西支部）
2. 三宅他：第3回 Dry Process Symposium '81

E 206

最近の半導体電気化学プロセス

西澤　潤一
東北大学電気通信研究所

半導体の分野で電気化学的な手法が採り入れられたのは可成古く，合金型のトランジスタつまり最初に工業化されたとえってよいトランジスタの表面をエッチするのに電気分解が行われた。[1] 続いて，今でいうエレクトロエピタキシィつまり，結晶成長中に電流を流して不純物の含有量を制御するという技術で[2]その機構として溶融相の中で不純物がイオン伝導をするために起こる現象であるとする[3]考えと固液界面のペルチエ効果のために成長速度が変り正常偏析からずれるため[3]とする考えかたがあった。

最近になって，いわゆる放電化学が大中にとり入れられるようになり，水を使えないところが公害問題から特に注目を集めたといわれるが，水が付着した表面は不安定なことはよく知られていながら，処理に水溶液や純水を使うという甚だ矛盾したプロセスであった訳で，一気に水から脱却することが試みられるに至った。

それはかりではなく放電などでえっても数ボルトの電圧など全く小さな電圧と考えられているのに，電子やイオンを数ボルトで加速させるとそのエネルギーは数万度に加熱されたときの平均エネルギーに等しい。つまり放電化学は超高温化学に対応する。しかも，適当な方法例えば質量分析，スタルクやゼーマン多重極の技術などを駆使すれば特定のイオンだけを抽出して供給することができる。[4]

このエネルギーは運動エネルギーだけに限定されるものではなく，イオン化エネルギーも大凡同じようなエネルギーである。

このような，高く且きれいな活性粒子をフーバーの空中窒素の固定の成功のあと余り利用しなかったことは理解に苦しむ。放電化学を区別すると合成堆積と分解除去があり，粒子の運動エネルギーを利用するスパッタ法とラディカルの反応を利用するプラズマ化学，イオンの反応を利用するイオン化学があり，これらが各々単独或いは重畳して起こる。これからは成る可く分解して各々の量が調節できるようにしなければならないであろう。

次に，これらの物理化学量の測定についてのべたい。現象の解明・プロセスの制御の何れからえっても，各場所での物理化学量の把握は不可欠である。

探針法は，[5] 負電圧を加えた電極にとび込んでくる電子は，負電圧の大きさをますと指数関数的にへる，つまり，マックスウエル・ボルツマン統計であることを利用して電子の温度を測ることと，すべての電子が電極にとび込める，つまり周辺との電位差がなくなったところで電子電流が一応飽和することから逆に，飽和する電位から放電空間の電位を知ることで二つの量を知ることができる。

次に，放電空間で電離したイオンと電子などが再結合して発光する。この発光スペクトラム[6]を測定する。但し，可視光域では主に原子の種類が分るだけで，肝腎の分子やそのイオンの種類を知ることができないので，モニタ用などに利用が限られる。

赤外分光[7]は分子の種類の推定がつけられる。吸収分光は光励起反応を起こす可能

性もあるが，感度が高い。筆者らは一ヶ所からガスを吸い取って分光するサンプリング法と，直接反応管に赤外線ビームを通して吸収を調べる直接法を組み合わせて使っているが，前者は温度が下がってしまう欠点がある。後者は全光路の平均値となる。質量分析器を使うのも大凡前者に近い測定になる。

この方法に組み合わせて使うのが，注入法[7]である。つまり，大概安定化したところで気体をノズルから注入して成分の変化の様子を見るので，擾動法とも云うべきであろう。

フレオンガスを使ったエッチの実験で，CF_3が主要な反応種であると云われてきたが，実測では認めることが出来なかった。また，エッチ々堆積基板に直流電圧を加えてエッチ速度々分子種の分布変化を見れば電荷を持った反応種の役割を推定することができる。

スペクトルの強度は厳格には該当物質の密度だけできまるのではなく，励起状態の確率からきまるから，各性種の分離も将来可能になることであろう。[8]

最後に，光化学反応の利用についてのべると，シリコンの析出については紫外線が晶質の向上に効果があった。[9] しかし，分解・吸着・泳動・再分解などの各プロセスについて各々有効な波長がある筈である。これらの発見と個別制御が可能となれば，本来的な制御になる。場合によれば，低温での品位の高い結晶の育成すら可能になることであろう。更に各国の発表になる成分ガスを交互に流し込んで吸着層反応を起こさせるALエピタキシイと呼ばれ，機構の解明のみならず，原子層単位の精度（AA）が期待できると考えられる。

参考文献

(1) W.H. Bardeen & C.G.B. Garrett ; BSTJ 34 p.129 (1955)

(2) 渡辺・西澤・枝本；昭和30年電気三学会連合大会予稿 No.184（昭和30年10月）

L. Jastrzebski, H.C. Gatos & A.F. Witt ; J. of Electrochemical Society 123 pp.1121-1122 (1976)

(3) A.F. Witt & H.C. Gatos ; J. of Electrochemical Soc. 116 p 511 (1969), M. kumagawa et al ibid 120 p.583 (1973)

(4) 西澤 ; 特許出願51-4469（昭和51年1月16日）

堀池 ; 日本特許出願53-14361（昭和53年2月10日）

三宅 ; JJAP 20 p.411 (1981)

(5) 川本・橋本哲一；第25回応用物理学会大会予稿 p.246（昭和53年5月）

西澤・奥野；電気四学会連合大会講演予稿 NO.84 p.3-9（昭和53年）

西澤；特許出願51-4469（昭和51年1月16日）

(6) W.K. Harshberger, R.A. Porter ; Solid State Technology p.99 (April, 1978)

(7) J. Nishizawa & H. Nihira ; J. Crystal Growth 45 p.82 (1978)

(8) J. Nishizawa & N. Hayasaka ; The 1st Symposium on Dry Processing (Oct. 1979)

(9) M. kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki & J. Nishizawa ; Epitaxial Growth with Light Imadiation JJAP 7 pp. 1332-1341 (1968)

J. of Electrochemical Society 117 p.907 (1970)

E207

エネルギーシステムの将来と化学プロセス

京都大学 工学部　吉澤四郎

種々の類型：

図の中で化学反応が関与するプロセスを大別すると，

1) 反応熱（エンタルピーの変化）を利用するプロセス

i) 熱エネルギー —(吸熱化学反応)→ 貯蔵 —(発熱化学反応)→ 熱エネルギー

2) 電池を媒体とするプロセス

ii) 電気エネルギー —(充電)→ 貯蔵（電池）—(放電)→ 電気エネルギー

iii) 熱エネルギー —(熱化学分解)→ 貯蔵（電池）—(放電)→ 電気エネルギー

iv) 光エネルギー —(光化学，光電極反応)→ 貯蔵（電池）—(放電)→ 電気エネルギー

v) 生物エネルギー —(発酵反応など)→ 貯蔵（電池）—(放電)→ 電気エネルギー

3) 水素を媒体とするプロセス

vi) 電気，熱，光，生物エネルギー（単独または複合）—(水の分解反応)→ 貯蔵（水素，酸素）—(燃焼，燃料電池)→ 熱，機械あるいは電気エネルギー

vii) 水素 —(水素化反応)→ 貯蔵（金属水素化物）—(脱水素反応)→ 水素

4) その他

viii) 水素以外の化学物質を媒体

例 二酸化炭素 —(電気エネルギー)→ 貯蔵（有機酸，アルコールなど）—(燃焼，燃料電池)→ 熱，電気などのエネルギー

ix) 物理エネルギーの貯蔵

例 混合エネルギー（河川水と海水）—(電池の中で混合)→ 電気エネルギー

x) エネルギー回収型プロセス（電池型反応の装置）

例 原料 —(電気化学反応)→ 製品と電気エネルギー

xi) 石炭のガス化，液化反応〔3）で生成した水素の利用〕

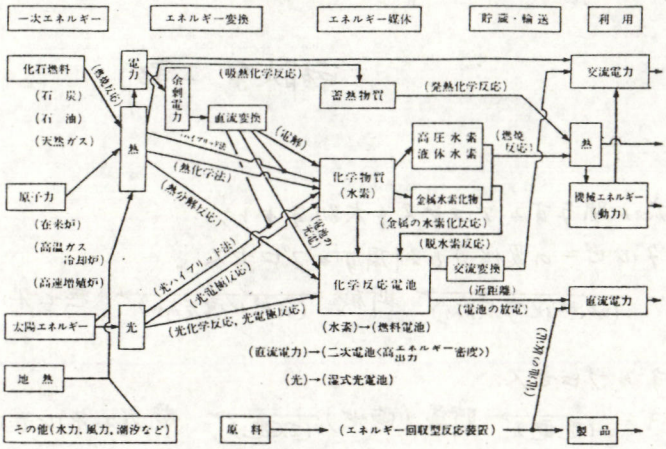


図　化学反応を利用したエネルギー有効利用システム

1. 反応熱を利用するプロセス
   ケミカル・ヒートパイプ
   ケミカル・ヒートポンプ

2. 電池を媒体とするプロセス
   二次電池の利用
   電池による熱エネルギーの貯蔵
   電池による光エネルギーの貯蔵
   エネルギー差を利用した変換

3. 水素を媒体とするプロセス
   水の電気分解
   水の熱分解
   水の光分解
   生態系の利用による水の分解

4. エネルギー回収型プロセス

E301

腐食工学における問題点

東京工業大学工学部・春山志郎

腐食工学は，電気化学の分野の中では恐らくめっきなど表面処理と並んで，もっともその実務に携わっている技術者の多い分野であろう。腐食は，材料と環境の協同現象であり，工業の発展は新しい腐食形態を生み，またその解決法にも材料的対策と臨床的な解決法があるので，その研究は多岐にわたり，腐食に関する論文は恐らく年間数千報にも達すると思われる。そのため腐食工学の問題点も立場により異なり，とくに大学における研究者と現場技術者の間には問題意識に大きな差がある。また，学問としての腐食工学についても，他の分野におけると同様に，本質的でない理由による流行があり，問題点を不明瞭にしている。現在では，均一腐食の防食については材料的にも，臨床的にも殆んど解決しており，問題となっている腐食はすきま腐食，孔食，応力腐食割れ，水素ぜい化などの局部腐食である。不均一系に弱い電気化学は手法としては，腐食の分野で広く用いられているが，その寄与は以前に比し小さくなっている。本講では，それらにあまり囚われず，腐食に関連する諸現象の問題点について電気化学的立場から述べる。

1. 金属のアノード溶解

金属／電解質界面では，電気二重層が形成され電荷移動反応（アノード溶解）を加速する電場を提供する。アノード溶解は金属イオンの溶媒和反応であるから，溶媒種は可逆電位ならびに反応速度に影響を与える。

鉄など幾つかの金属のアノード溶解速度は，pHの増加により加速されることが知られている。これは水酸基を含む中間体（例えば $Fe(OH)_{ad}$ ）を経由して反応が進行することによると説明されている。しかし，その定性的あるいは定量的検討は殆んど行われていない。アノード溶解に対するアニオンの効果は極めて複雑であるが，塩素イオンを除いては定量的データに乏しい。アニオン効果の機作については次のような説がある。a)特異吸着説，b) ligant bridge 説 c)錯体生成説，d)後続反応説，e)活性点被毒説，f)中間体生成説。例えば，低濃度の Cl^- による鉄のアノード溶解抑制はe)で，高濃度の Cl^- による加速はd)で説明されている。

これまでのアノード溶解の研究は，ほとんどが古典的定常分極曲線の方法によっており，またこの反応では Tafel 域が狭いので，その解析にはあいまいな点が多い。

アノード溶解における転位などのきれいな欠陥の役割については，低過電圧における電析理論で詳しく論じられている。粒界などきたない欠陥では，むしろ不純物などの偏析による効果がより支配的であろう。低転位材料は別として，実用材料では機械加工の効果もそれほど大きいものではない。残留応力によるアノード溶解の加速も，一般には過大評価されているといってよい。

合金のアノード溶解では，一般に卑成分が選択溶解し，表面に卑成分の欠乏層が形成される。その後は濃縮された成分のアノード溶解特性に従い，bulk 組成で溶解が進行する。

例えば，低クロム－鉄合金のアノード溶解は鉄と極めて類似しており，水酸基により加速されるが，10％ Cr 以上では純Crと同様に pH の影響を受けず，Crの表面濃縮層の存在を示している．均一アノード溶解に関する限り，不純物，介在物の存在は，それらが表面に蓄積しない限り，その影響は小さい．

2. 不動態

鉄基合金の場合は，実用上不動態で使われるので，アノード溶解はむしろ不動態の前駆過程として重要である．pH の増加は，不動態化の交流ピークを下げ，Flade 電位を貴に，また不動態保持電流を低下させる．電流ピーク近傍では電極は恐らくアニオンを含む水酸化沈でん物皮膜で覆われており，ピーク電流は，皮膜の溶解拡散に律速された皮膜の溶解による．それ故，pH およびアニオンの不動態化に及ぼす効果は，オ1近似としては，その金属の水酸化物あるいは塩の溶解(速)度できまる．それ故，単純には水酸化物の溶解積の小さい金属（例えばクロム）の不動態化物性が優れていると言える．合金の場合，不動態化に先立って，単な成分の選択溶解が起こる．その溶解成分が沈でん皮膜を作り易いものであれば，その皮膜が溶解を抑制し，電位を引き上げ，不動態化を促進する．その場合初期沈でん皮膜は皮膜内に濃縮される．Fe-Cr 合金における Cr の役割は，そのようなものであると思われる．

不動態皮膜は沈でん膜を至由して形成されるので，一般には水，アニオンを含む不晶質皮膜で，基体とのエピタキシーはない．しかし，鉄ひげ結晶では孔食は起こりにくく，加工することにより孔食電位が卑になる．一方，非晶質合金で孔食が起こりにくいことが知られている．

3. 金属材料の自己修復性と局部腐食

金属材料の耐食性は，不動態皮膜が破壊された時，短時間で沈でん皮膜を形成し，不動態皮膜に転化する修復能力に基づく．ステンレス鋼の主成分である Cr の水酸化物は，溶解度が小さく，優れた皮膜修復能を持っている．しかし，この優れた皮膜修復能は局部腐食の起こる条件においては，逆に作用する．

局部腐食の起こる条件では，一般に腐食部位に溶液を閉じ込めておくようなすきまが存在し，外部表面と巨視的局部電池を形成する．すきま内では腐食生成物である金属イオンは加水分解し，pH は低下し，塩素イオンが濃縮するので，再不動態化は起こらず激しい腐食が進行する．

腐食生成物の加水分解によるすきま内の pH 低下は金属水酸化物の溶解度によって異なり，Cr は他の金属に比し，pH 低下効果が大きく，極めて少ない腐食量で pH を3以下に下げることが分る．

すなわち，局部腐食を起こし易い金属材料の性質とは，本質的には耐食性合金に強い皮膜修復能を与える性質と同一のものである．この矛盾を解決して耐局部腐食合金開発のための指導原理を見出すことが，現在腐食工学者に与えられている大きな課題であろう．

E302

機能めっきの進歩

大阪市立大学工学部　林　忠夫

はじめに

エレクトロニクスを中心とした新しい技術の発展によって，めっき皮膜も多様化が進み，従来の装飾および防食めっきとはちがった皮膜の機能的特性が要求されるようになり，電気めっきあるいは無電解めっき皮膜が新しい機能材料として注目されるようになった。

このようなめっき皮膜をその機能的因子に基づいて分類すると右表のようになる。

FUNCTIONAL PLATINGS

Mechanical	1) Wear and abrasion resistant Coatings	Hard Cr, Ni-P, Ni-SiC, Ni-BN, Co-Cr_3C_2, Ni-B_4C, Ni-P-SiC
	2) Self lubricating coatings	Ni-MoS_2, Ni-(CF)n, Ag-Cd Sn-Pb, Cu-Graphite, Ni-PTFE
	3) Industrial Ni and Fe plating	Heavy Ni, Hard Fe
	4) Dispersion hardened alloy deposits	Ni-Al_2O_3, Ni-TiO_2, Fe-Al_2O_3, Ni-Cr
	5) Electroforming	Cu, Ni, Al, W, Mo, TiB_2, Ni-Fe-Co
Electrical	6) Conductive films	Plastic platings Printed circuit board
	7) Electric contacts	Au, Au-Co, Au-Ni, Au-TiC, Au-WC, Ag-Cu, Sn-Ni
	8) Electric resistant films	Ni-P, Ni-B, Ni-Co-B, Ni-Mo-B, Ni-Mo-P
	9) Solder coatings	Sn, Sn-Pb, In
	10) Super conductor	Nb, Nb_3-Zr, Pb-Bi
Magnetic	11) Soft magnetic films	Ni-Fe (permalloy), Ni-Fe-Co
	12) Hard magnetic films	Co-P, Ni-Co-P, Co-Fe-P
Chemical	13) Corrosion resistant coatings	a) Zn, Cd, Pb, Zn alloys b) Cr-Ni-Fe, Sn-Ni c) Pt, Ir, Os, Ta, Nb, W
	14) Dispersion coatings	Zn-epoxy resin, Zn-SB co-polymer
	15) Electrode materials	Ni-TiO_2, Ni-ZrO_2, Ni-S, Ni-B, Ni-P, Pt on Ta
Optical	16) Decorative coatings	Cu-Ni-Cr, Sn-Ni, Sn-Co, Au, Au alloys
	17) Colored metal plating	Ni-fluorescent pigments, Color chrome
	18) Photoactive films	CdS, Si, Ge, Cd-Te
Thermal	19) Solar selective coatings	Black Cr, Black Ni, Black Cr-Co, Black Electroless Ni
	20) Heat resistant coatings	Cr-Ni, Ni-W, Co-W, Ni-Mo, Co-Mo, Cr-Ni-Fe

機能めっきの種類

1. 耐摩耗性，耐摩擦性めっき皮膜

工業用クロムめっき以外に，最近各種の金属酸化物，炭化物，ケイ化物などを分散剤とした分散めっきが耐摩耗性皮膜として各種の機械部品に用いられている。とくに，Ni-SiC分散めっきは高速度浴が開発され，ワット浴にSiC 200g/lを加え，流速50-80 cm/s，90-100 A/dm²でアルミシリンダー上にNi-SiC (2.3%)の分散めっきが行われている。また，Nikasil法では80A/dm²で，16μm/minのめっき速度が得られている。Bristol Aerojet社で開発された$Co-Cr_3C_2$分散めっきは高温（400-600°C）で耐摩耗性がよく，航空機部品などに用いられている。

Ni-PあるいはNi-Bをマトリックスとし，SiC，B_4C，TiO_2，Al_2O_3，ダイヤモンドなどを分散剤とした無電解法による分散めっき皮膜も耐摩耗性，耐摩擦性にすぐれている。

2. 潤滑性めっき皮膜

分散剤の自己潤滑性を利用したNi-MoS_2，Ni-(CF)n，Cu-グラファイト，Ni-BNなどの分散めっきが注目されている。とくに，固体潤滑剤としての(CF)nを用いた分散めっきは，耐摩擦性にすぐれ，軽荷重の摺動部品に用いられている。また，新しく開発されたハード

タイプの Ni-(CF)n 分散めっきはカタサ 500-600 Hv (100g荷重) で潤滑性もよく，高荷重の摺動部品にも適用できるといわれる。なお，四フッ化エチレン（テフロン）のすぐれた摩擦特性，潤滑性を利用した Ni-テフロン (10-15% 含有) 分散めっきはカタサ 500-600Hv で，撥水，撥油性がよいのでプラスチック射出成型用の金型に使用され，めっき面を仕上げ研磨することにより各種のロールに適用されている。

3. 分散強化合金めっき

分散強化合金めっきとしては $Cu-Al_2O_3$, $Ni-Al_2O_3$, $Co-Al_2O_3$, Co-SiC, Pb-WC など非常に多くの分散めっきについてめっき皮膜の物性（カタサ，引張り強さ，降伏強さ）が検討されており，電解条件によって分散めっき皮膜の特性が著しく変化することが認められている。

4. 導電性めっき皮膜

4.1 プラスチックめっき　ABS樹脂上への導電性めっきとしては無電解銅めっき，無電解ニッケルめっきが広く用いられているが，めっき皮膜の内部応力，膨脹係数の相違による素材との密着性が重要な課題となっている。

4.2 プリント回路基板へのめっき　プリント基板へのスルホールめっきは基板への導電性付与という点で最も重要な工程となっており，通常無電解銅めっきを行ったのちピロリン酸銅めっきあるいは硫酸銅めっきが行われている。最近では有資源の立場から銅張り積層板を使用せずに Additive 方式によるプリント基板の製造が検討されている。

4.3 導波管の製造　導波管の製造には Cu, Ag あるいは Al が電気めっきにより用いられているが，導波管の精度を上げる目的で線膨脹係数の非常に小さいスーパーインバー合金めっき (Fe 65%, Ni 30%, Co 5%) が用いられている。

5. 抵抗体皮膜

Ni-P および Ni-B あるいは Ni-Co-B 無電解めっき皮膜は P および B の含有量によって皮膜の抵抗値が異なり，抵抗体としての利用が考えられる。すでに，Ni-P (約10%) 皮膜はセラミックス上にめっきしたものがカーボン抵抗の代わりに用いられており，また電子機器の小型化にともなって抵抗回路がプリント基板に汎用いられている。このような無電解ニッケル皮膜は他の金属元素の添加によってその特性値が変化することが認められている。

6. 電気接点用めっき皮膜

通常の電気接点には Pd, Rh, Sn-Ni などのめっき皮膜が用いられているが，Pt は有機皮膜をつくりやすく，Ag はさびやすく，また，Au は耐摩耗性が悪い。しかし，Cu, Ni または Co を少量含む Au めっきは電気的特性がよく，耐食性もすぐれているので各種の電気接点に用いられている。また，Au-TiC および Au-WC などの分散めっきはカタサ，強度，耐摩耗性が平滑な Au めっきよりすぐれているので，すべり面をもつ各種の電気接点に利用されている。

7. はんだ用めっき皮膜

Sn および Sn-Pb めっきはプリント回路基板の製造工程においてエッチングレジスト用めっきとして用いられるが，はんだ付け性を利用した電子部品への利用が多い。とくに，最近ではスズウィスカーの発生を防止する目的で Sn-Pb 合金めっきが用いられている。

8. 磁性合金めっき皮膜

磁性合金めっきはその特性として

a) Soft magnetic film と

b) Hard magnetic material があり，前者は20-50 Oeの保磁力をもつNi-Fe (80-20) 合金めっき (パーマロイ) および Fe-Ni (97-3) などがある。後者は200 Oe以上の保磁力を有し，コンピュータ，音声および映像の記録用に用いられ，Co-P, Ni-Co, Ni-Co-P などの合金めっき皮膜が用いられている。代表的なめっき皮膜の磁気特性を表1に示した。

表1　めっき金属および合金の磁気特性

金属または合金	めっき浴	保磁力 (Oe)	角型比 (Br/Bm比)
Co	塩化物浴または硫酸塩浴 pH＜2（20または25℃）	8～25	0.57～0.88
Co	同上，pH＞4.5（40または90℃）	600～1200	—
Co-Ni (3-18%Ni)	塩化物，硫酸塩，スルファミン酸塩	50～140	0.32～0.65
Co-Ni (21-35%Ni)	同上	100～500	0.7～1.0
Co-Ni-P (19%Ni-2%P)	硫酸塩浴	1750	—
Co-Ni-P (15Ni, ＜2%P)*	アルカリ性クエン酸浴	1400～2000	—
Co-P (3%P)	リン酸塩-亜リン酸塩-酒石酸浴 (75℃)	1200～1400	—
Co-P (1-1.5%P)*	硫酸塩浴 (92℃)	1～11	0.93～1.0
Co-P (5-5.8%P)*	同上（50℃）	1000～2100	—
Fe	塩化物浴	15～40	—
Fe-Ni (3-5%Ni)	同上	1～10	0.8～0.95
Ni	硫酸塩-塩化物浴	40～120	0.65
Ni-Co-P (2-7%P)*	アルカリ性浴	0.14～4.5	0.1～0.5
Ni-Fe (15-25%Fe)	硫酸塩またはスルファミン酸浴	1～5	＞0.85
Ni-P (3-6%P)*	アルカリ性浴	10～80	＜0.1
Ni-P (7-18%P)*	同上	2max	0.4～0.7

＊ 無電解めっき皮膜　他かはすべて電気めっき皮膜。

9. 耐食性皮膜

防食用めっき皮膜としてはすでに古くから Zn, Cd, Pb, Sn-Pb などが工業的に広く用いられているが，最近，自動車用の防錆鋼板として各種の新しい亜鉛めっき鋼板が検討されており，耐食性とともに，溶接性，塗装性，加工性などが課題となっている。

亜鉛めっき鋼板の塗装性を向上させ，耐食性をよくするために亜鉛めっき中に有機高分子粒子を共析させた分散めっきが開発されており，分散粒子として，エポキシ樹脂，スチレン・ブタジエン共重合体，フェノール樹脂などが用いられている。

10. 電極材料

工業電解用あるいは燃料電池用電極材料としてはいろいろのものがあるが，不活性電極上に比較的うすい触媒活性な金属，合金あるいは分散めっきによる金属皮膜を作製することによって，目的のカソード反応あるいはアノード反応に対し触媒活性の高い電極をつくる試みがなされている。ヒドラジン一酸素燃料電池のアノードとして，Ni-P, Ni-B, Ni-Co-B などの無電解めっき皮膜の触媒活性について検討されており，水電解用電極として Ni-S, Ni-B, Ni-TiO_2, Ni-ZrO_2 などの分散めっき電極の特性が調べられている。

11. Photoactive Films

光電変換素子に用いる面積の広い n型，p型半導体薄膜の経済的な作製法が要望されているが，気相からの析出法に代わって電着法，無電解めっき法が検討されている。とくに電気めっき法は薄膜の厚さ，組成のコントロールが容易で，化合物半導体の製法への適用が注目されている。電着法によって検討されたものとしては Cd-Te, Ga-As, Bi-Se などがあり，無電解法によるものとしては Pb-Hg-S 系半導体の析出がある。

12. カラーめっき

金属マトリックス中に有機螢光顔料を分散共析させ，顔料の色調と金属マトリックスの色とで合成される各種のカラーめっきが開発された。たとえば，分散粒子として，レモンイエロー，オレンジ，ピンク あるいはレッドなどの有機螢光顔料（シンロイヒカラーFS，大日本塗料－シンロイヒ(株)，平均粒径 3.5-4.5 μm）を用いニッケルをマトリックス

とした分散めっきは螢光粒子の表面占有率が約80%に達し，螢光性カラーめっきとしてユニークな色調が得られている。なお，螢光粒子の脱落を防ぎ，カラーめっきとしての特徴を生かすために，最終仕上げとして分散めっき上にNi，Crあるいは Au などのめっきを 0.2－5 μm 行うことにより金属螢光板としての特性が認められている。

13. 太陽熱選択吸収皮膜

太陽熱選択吸収皮膜としてはすでに，黒色ニッケルめっき，黒色クロムめっき，黒色スズ-Coめっき，亜鉛めっきの黒色クロメート処理，無電解ニッケルめっきの化成処理などが検討されているが，めっき皮膜の耐食性，光学特性などを考慮すると ニッケルめっき上の黒色クロムめっきが最良のシステムと考えられる。最近，3価クロムめっき浴を用いる黒色 Cr-Co 合金めっきが開発され，その選択吸収特性も黒色クロムめっきとほぼ同じものが得られている。なお，集光性の太陽熱選択吸収皮膜としては Co_3O_4 を主成分とする黒色めっき皮膜について検討されている。

14. 耐熱性めっき皮膜

W-Ni，W-Co，Mo-Ni，Mo-Fe などの合金めっきは耐熱性めっき皮膜として検討されているが，3価クロムめっき浴を用いる Cr-Fe，Cr-Ni および Cr-Ni-Fe 合金めっきについての特性も検討されている。

耐熱金属（W，Ta，Mo，ZrB_2，TaB_2 など）の電着については融解塩浴を用いる電鋳技術が開発されている。

むすび

機能めっきとしてすでに実用化されているもの，また，研究段階にあるものについてその大要を述べたが，今後さらに新しい金属，合金めっきが機能めっきとして利用されるものと考えられる。とくに，新しい組成の合金めっきならびに各種の機能材料の組合せによる分散めっきの発展が期待される。

なお，文献については最近10年間の文献が次のテキストに集録されているのでご参照いただければ幸です。

1) 川崎，林ほか共著“実用電気めっき”日刊工業新聞社（1980）
2) 電気化学の最近の進歩（第22回電気化学セミナー）電気化学協会関西支部（1981）

E303

塩化物溶融塩電解によるアルミニウム製錬

北海道大学工学部　　石川達雄

1. 緒　言

現行のアルミニウム製錬法は広知のように、フッ化ナトリウムとフッ化アルミニウムとの混合溶融塩を溶媒として、アルミナを原料とした溶融塩電解採取であって、溶融状態のアルミニウム・プールがカソードを形成し、自焼成あるいは既焼成の炭素質電極がアノードとして、発生した酸素と結合しながら、炭酸ガスになって順次消耗している。代表的な工業電解槽における諸条件としては、操業温度1000°C、極間距離40 mm、電流密度0.7A/cm²、槽電圧4V、印加電流10数万A、槽当り日産0.8～1t、電力原単位14000 KWh/t−Alなどが上げられる。最後の二者に注目して、我国の年間アルミニウム需要量100万t以上の現状を考えるならば、そのために、如何に多量の電気エネルギーを必要とし、如何に多数の電解槽が稼動しなければならないか自明である。なお、電力多消費産業なるがために、安易な地金総輸入論議が出没するけれども、論外ではなかろうか。

バイヤー法によるボーキサイトからのアルミナ製造ならびに、上記のホール・エルー法によるアルミニウムの電解採取から成る現行の製錬法は、過去において多数提案、開発され、試験的な操業までなされた他の方法に譲ることなく、誕生以来90有余年の間、唯一の工業的プロセスとしての座を保持して来たものといえる。その栄光の座を維持するための技術的努力は、標題で知られる新製錬法の出現により、一段と進められたけれども、その成果が技術的限界に近づくにつれ、改めて、不連続性を秘めた新製錬法への期待が高まりつつある。しかし、待つだけでは実現は程遠いものである。

標題におけるアルミニウム製錬の内容を、通常のように、電解採取と電解精製とに区別し、また、塩化アルミニウム含有塩化物溶融塩を、その含有濃度あるいは、実用温度域に注目して、低温高濃度系と高温低濃度系に分けるならば、その対象として4通りのプロセスを考えるべきであろう。しかし、本講においては、数年来、著者の研究室で行ったものに限定し、低温高濃度系の電解精製ならびに高温低濃度系の電解採取について、将来の電解技術開発を夢みた実験室的アプローチの一端を紹介するとともに、それらの将来性と内在する問題点にも触れる予定である。

2. 低温高濃度系におけるアルミニウムの電解精製

塩化アルミニウム～塩化ナトリウム2元系の、温度−組成状態図に代表されるように、塩化アルミニウム50モル%以上含有するならば、150°C程度の温度で溶融状態となり、典型的な低温溶融塩として注目される。この系をアルミニウムの電解精製における電解浴として利用し、低温操業という特点を最大限に活かそうとする場合には、通常の溶融塩電解と比較して、低温であるがための反応速度上の制約ばかりでなく、少なくとも以下三つの問題点を克服しなければならない。即ち、その第一は、塩化アルミニウムの湿分との反応性に基因する溶融塩精製の必要性と、その後の保守対策に関するものである。たとえ、昇華精製した塩化アルミニウムならびに十分乾燥させた塩化ナトリウムから調製したとしても、通常、黒かっ色、不透明な液体しか得られず、含有水分の除去以外に、容器壁から溶出

した微量鉄成分など、何らかの不純物除去方策を講じなければならない。その第二は、固体状態での金属析出を伴なうカソードに関するものである。この系からの固体アルミニウム析出物は、直接電析域において樹枝状形態を、間接電析域において海綿状形態を呈しながら成長し、その先端における成長速度は予想以上に大である。従って、アノードとの短絡は時間の問題であるとともに、カソード面からハク落した電析物は、電解浴中を沈降することなく、微細粒子となって浮遊・懸濁し、その捕集・分離には困難を極める。このため、何らかの電析形体の改善策が必要となる。第三には、アルミニウム粗合金の選択溶出を伴うアノードに関する問題点である。通常、粗合金中のシリコン、鉄などの不純物は、その含有率に応じて、過共晶あるいは金属間化合物の形で存在する。従って、アルミニウム成分のアノード溶解は、これらの相を介して進行することになり、アノード溶解性の増大と経時的維持とは、この系におけるアルミニウム粗合金の電解精製の成否を決定する重要因子といえる。

著者らは、上述それぞれの課題につき、各種の工夫を試みながら実験的に検討し、以下に要約する対応策を一応確立できた。即ち、i)．塩化アルミニウム含有の低温塩化物溶融塩の精製に当っては、従来から高純度アルミニウム片接触により、200°C以下、数日間静置するガルバニー置換法がある。この処理温度を300°C以上に上げるとともに、自然対流促進型容器を用いて、溶融塩調製後、数時間で無色透明の電解浴を得ることが可能となった。なお、精製処理後の残余電流は、200°Cで0.2 mA／cm² 以下、400°Cでも1.5 mA／cm² 程度に抑えられる。ii)．カソードにおける固体アルミニウムの電析形態の改善に関しては、それが流動条件下で大きく変化することに着目し、回転カソード法を採用して、広範な回転数、種々の析出電位において、電析物の成長過程を浴外に取り出すことなく観察した。その結果、カソード面が約0.5 m／sec以上の線速度で流動しているならば、静止条件下の樹枝状、海綿状形態は、いずれもよりち密なものとなり、また、機械的にハク離できるので、浴中で容易に捕集しうることが確められた。なお、上述の流動を与えることは、カソード過電位の低下に極めて有効であって、200°Cの直接電析域でも0.5 A／cm² 程度の電流を維持できる。iii)．ボーキサイトの直接還元により得られる粗合金を想定して、シリコンおよび鉄を、最大40%含む各種のアルミニウム合金を溶製し、電解精製のための許容アノード電位を確定するとともに、この電位域における粗合金のアノード溶解電流、ならびに、その経時変化を追跡した。電流値は、その通電量に依存して大幅に低下し、定常的には0.05 A／cm² 以下になる。この実験事実は、上記粗合金の電解精製において、カソード面積に対し、10数倍のアノード面積が必要であって、実現不可能であることを意味する。これの対応策として、アノード粗合金の溶製凝固時に十分な徐冷操作を行うならば、定常電流値を3～5倍に増大しうることを実証した。この事実は、前記の電解精製が、2倍程度のアノード面積比で可能であることを示したものといえる。

上述のように、塩化アルミニウム50モル%以上含む低温塩化物溶融塩を電解浴としたアルミニウム粗合金の電解精製は、一応、実現可能な段階にあるといえるけれども、工業的観点からすれば、如何にち密な電析物であっても、なお見かけ比重の小なることが、その後の取り扱いを困難にし、限行のホール・エルー法の代替には、将来とも成り得ないように思われる。

3. 高温低濃度系からの溶融アルミニウムの電解採取

現行のホール・エルー法と比較して、塩化アルミニウムを原料とする高温塩化物電解法の最大の特徴は、700°C程度まで操業温度を大幅に低下しうる点、ならびに、アノードの塩素発生反応によっては炭素質電極の消耗が無視しうる点である。この高温塩化物電解法に関する実験的基礎研究は、従来、独、米、豪などの各国研究機関でなされ、著者の研究室においても、基礎実験に着手していた。しかし、これらいずれの研究も、槽内に1組のアノードとカソードとを配した通常のシングル区画電解槽を用いたものであって、その結果を含め、それほど注目されなかったのである。

このような経過の中で、1973年1月アルコア社による新製錬法の公開を契機に、標記の系からの電解採取が改めて注目されるようになったのは、それなりの画期的内容を有していたからであろう。即ち、水平積層型二重電極電解槽の出現は、現行のアルミニウム電解槽しいては一般の電解槽がそうであるような平面的反応器から、立体的電解槽への一大変革に加えて、電解槽の大型化と極間距離の短縮をはばんできた、アルミニウム・プールカソードからの解放を意味するものであった。さらに、槽内部構造についても、マルチ区画の各電極間へ電解浴が均等に循環するように、それら出入口寸法に規則性をもたせてある点、あるいは、浴循環方向を規定するため、各二重電極のアノード機能面に塩素ガス排出用の誘導みぞを附してある点など、合理的な設計上の配慮がなされている。なお、槽内二重電極の水平配置の制約から、反応工学的にみて唯一の懸念は、浴循環路の一部において、カソード生成物であるアルミニウム粒子が、アノード生成物である塩素気泡ならびに電解浴循環の上昇流に逆らって、最終的には槽底部に落下しなければならない点であって、その間における再塩素化反応の可能性を残し、さらに、浴中浮遊金属粒子の存在は、アノード機能面における金属粒子の電気化学的溶解の可能性も秘めている。

著者らは、標記の系に対する基礎研究に際し、特に、槽内へ供給する塩化アルミニウム，生成する塩素ガス、およびアルミニウム融体の電解槽内における流動効果を特に配慮して、シングル区画の傾斜型電解槽を作製し、電解実験を行って来た。これらの基礎的知見と経験を基にして、前記アルコア電解槽における反応工学上の懸念の解消に努め、各二重電極面を傾斜させたことを特徴とする漏斗積層型構造に到達したのである。即ち、当面の系の電解反応に対して、同一通電量に伴う生成塩素ガス量と析出アルミニウム量、両者の容積量は、この温度域において予想以上に大きく異なる。また、これら両反応生成物の電解浴との比重差に注目するならば、この両者は本来分離する特性を有しているのである。従って、二重電極の形状を漏斗状にして、その内面をカソードに、その外面をアノードに機能させるならば、生成アルミニウム融体は中心孔に集まりながら降下し、大容量の塩素気泡は、円周方向に拡がりながら上昇する。このような複数個の二重電極を、槽壁との間に所定の周辺部間隙を保持するように、また、相互に適当な極間距離を保持するよう、最上位の端子アノードと最下位の端子カソードとの間に積層させ、通電するならば、槽壁との周辺部には、塩素ガス揚力効果による電解浴の上昇流が生じ、中心部には逆に、アルミニウム粒子の底部への落下と、上部から各電極間への塩化アルミニウムの供給を助長する電解浴の下降流が形成され、結果として、両反応生成物の通路は、周辺部と中心部とに分離されるのである。なお、各二重電極における中心降下孔の断面積ならびに周辺上昇部の断面積は、電解浴が電極反応面へ均等に循環するよう、上下位置で、等差級数的な関係を満す必要がある。

前述の漏斗積層型二重電極電解槽を用いた電解採取実験において、電極形状の如何は塩素気泡上昇路、アルミニウム粒子の降下孔、電解浴循環の良否を規制するばかりでなく、実際の槽電圧、二重電極電解槽に特有な槽効率などを大きく変化させる。そこで、まず、適正な電解槽設計基準を確定するとともに、運転の難易度あるいは所要電力などの観点から、電極形状、漏斗面傾斜角および電極間距離の効果に着目して、それぞれ電解実験を重ねた。たとえば、電極形状の変遷を顧りみるに、各種のフランジ切込型を経て、平滑フランジ・周辺部切除の最終形状が確定され、それらの積層方式に関しても、アルミナ・シースによるものから、三脚型積層へと変化があった。一方、それらと平行して、電解浴に関しても、塩化ナトリウムに加える溶媒塩種として、取り扱い易い等モルの塩化カリウムから、高電流効率をもたらす塩化マグネシウムへと変遷し、これらにつき、浴中塩化アルミニウム濃度依存性を知る必要もあった。

これらの実験的研究は、9A、4区画の第1号電解槽から、70A、10区画の電解槽の現在まで、電解槽容量として約8倍、電解能力としては約20倍の進展拡大がなされている。その間を顧りみると、実験遂行上の本当の困難は、上述の電極あるいは電解槽本体に関連した部分ではなく、塩化アルミニウム原料の供給系、塩素ガスの排出系など、附帯的装置類に関する問題点解決と、電解始動手順、定常電解移行手順、あるいは、実験終了後の浴排出手順など、周辺技術の模索とその確立にあったように思われる。なお、実験室規模でのこれら問題点に関しては、現在の所、いずれも一応の解決策が得られている。

以下に、著者の研究室で行った電解実験につき、代表的な電解条件、ならびに通常得られる実験結果を列記してみよう。漏斗積層型10区画二重電極電解槽、平均電極面積70 cm^2、極間距離15 mm、設計時槽効率90％、電流密度1.0 A／cm^2、温度750°C、電解浴：数モル％ $AlCl_3$ 含有 $NaCl \sim MgCl_2$ 混合溶融塩、定常電解5時間、総括電流効率71％、区画当り浴電圧2.5 V、電力原単位約10,000 KWh／t、アルミニウム純度99.9％以上。なお、極間距離、ならびに電流密度を更に小さくした場合の最小原単位の記録値8,600 KWh／t。

4. 今後の研究課題と工業化のための問題点

大学実験室内での許容限度に近い上記の電解槽といえども、その結果を将来有り得る工業電解槽へ適用するためには、スケール効果を解明できるシュミレーション因子を確定しておかねばならない。著者が提案した槽効率もその一つといえる。当面の二重電極電解槽の場合には、通常の電極面積に関する横方向のスケール効果の他に、電極厚さと極間距離に関し、縦方向のそれも考慮する必要があろう。さらに、工業的な電解槽に展開していくためには、槽壁材料および構造に関する基礎的知見が要望されるし、長期連続運転に伴う諸材料の耐浴性、浴中不純物、あるいは揮発物の蓄積効果に関するものも必要であろう。

5. 結　言

以上、高温低濃度系からの電解採取に関する実験的検討は、その初期段階における本邦への特許出願というアルコア・ショックに誘発されたある使命感が、大きな駆動力になったとはいえ、アルミニウム製錬業界のみならず、我が国の将来にとっても、省電力型新製錬法の開発は緊急課題である。基礎研究の推進に激励、援助を頂戴した関係各位に対し、深く謝意を表するとともに、アルミニウム金属が、より大切に活用されることを祈念する次第である。

R＆Dセッション

A　会　場

R・D 1

原子状分散状態にある触媒の触媒活性

山梨大学工学部　渡辺政広

貴金属触媒は古くから優れた触媒として種々の触媒反応に利用されてきた。しかし高価で資源的にも少ないため、これに代る安価な触媒の探索に多くの努力が払われてきた。しかしながら、燐酸型燃料電池用触媒に代表される如く、非常に過激な条件に耐え、しかも高活性な触媒となると、今なお貴金属触媒が必要である。

〝貴金属触媒の画期的節減手段はないものだろうか〟

この問いかけに対する身近なアプローチは触媒の比表面積すなわち分散度を大きくすることであろう。分散の極限は、ユニットセルあるいは原子状分散原子である。図1に白金の粒子径と分散度の関係を示した。もし上述の如き高分散触媒がバルクを有する触媒と本質的に変らないものとすると、50Å 直径の触媒量の1/5で同等の活性が得られ、触媒の著しい節減が画れるはずである。このような高分散触媒の触媒活性に関して検討してきた。

触媒節減への第二のアプローチは、異なる貴金属、あるいは卑金属との合金化であろう。従来多くの触媒反応で、合金化により数桁の活性増大を得た例は、枚挙に暇がない。もし合金触媒が、原子状分散状態にあっても、その触媒活性を失なわないことが明らかにされるならば、極めて少量の触媒で高活性触媒能を得る可能性が出来る。それにより、より一層の触媒の節減が計れるであろう。この観点に立って、バルク合金触媒と単原子層合金触媒の活性についても検討してきた。

図2に、モデル担体として金電極を用いた分散白金触媒の蟻酸および一酸化炭素に対する酸化活性を示した。$\theta_{Pt}=1$ すなわち担体表面に一原子層分散した白金の活性が、バルクを有する白金のそれと、ほとんど一致することが実証された。パラジウム触媒による一酸化炭素酸化反応に対しても同様のことが示された。一原子層以下の分散において、少ない触媒量にもかかわらず、数倍大きな極大活性値が得られることがわかった。これは白金と担体との協力作用によるもので、単原子層合金の可能性を示唆するきわめて興味深い結果である。

図1

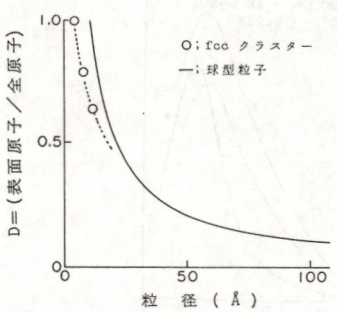


図2

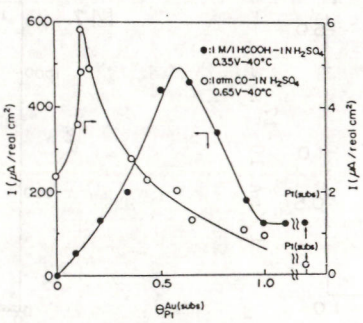


図3

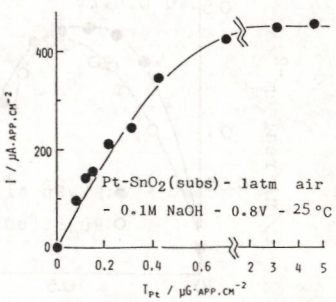


図3には、化学吸着法により、SnO_2 表面に原子状に分散させた白金の酸素還元活性を示した。担持量の増大と共に活性は増大し、約一原子層（～1μg/app. cm²）以上で一定値を示した。この値はバルク白金の活性値に等しいことが確められた。上述のような分散触媒の種々の反応種に対する反応活性のみならず、吸着能に関しても、高分散 Pt, Pd, Rh, Ir がそれらのバルク白金と同等の吸着能を示すことが確かめられた。

ある電極の表面に一原子層以下の異種原子を析出させた電極は、一原子層合金電極と見なし得る。図4～6に一原子層合金と、それに対応する合金黒電極の組成と、メタノール酸化活性の関係を示した。それらの組成－活性の関係は、きわめてよく一致し、合金触媒において、バルクは不要であることが証明された。またこの結果は、*Underpotential Deposition*（U. P. D.）法による簡便な新触媒探索の道を教えてくれた。

U. P. D. 法によって得られた新触媒の一例として、蟻酸酸化に対する Pt－Bi 系触媒の活性を図7に示した。F_{enh} は、*Bi ad-atom* によって Pt の活性が何倍増大されたかを示す。また X_{Bi}^{Pt} は Pt 原子の *Bi ad-atom* による被覆率を示す。曲線1～3はそれぞれ、白金電極、金電極に分散させた白金（$X_{Pt}=0.66$）、および金で一部の表面原子をつぶした白金電極（$X_{Pt}=0.70$）に対応する。極大活性組成では、約1000倍の活性増大が得られることがわかった。このような単原子合金を用いることにより、触媒の著しい節減が可能なことは明らかである。

上述のような手法で今後とも新触媒の探索を続けると共に種々の安価な担体上に、これらの触媒を安定に分散させる方法について検討していく考えである。

図4

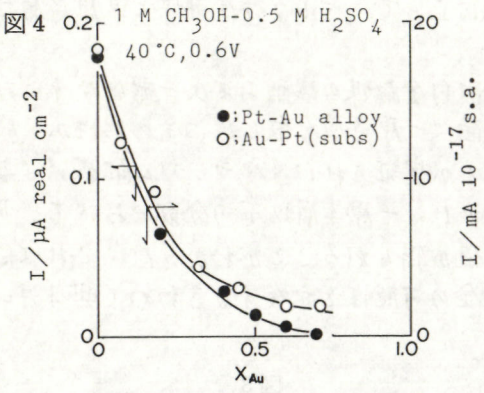


図5

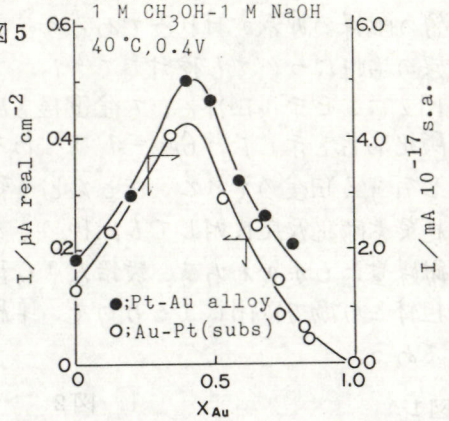


図6

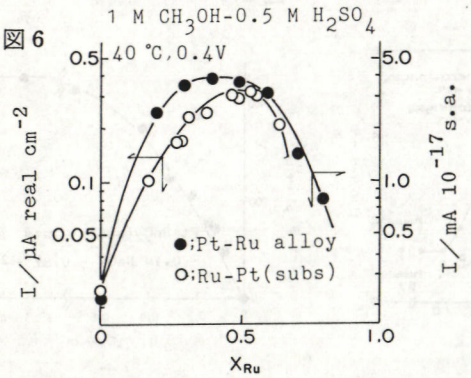
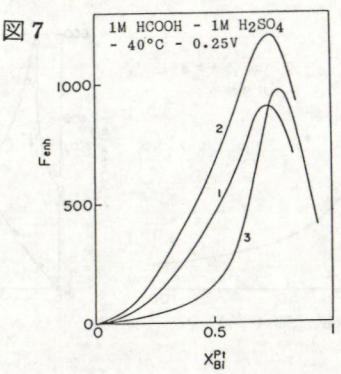


図7



R・D 2

ガスセンサーの研究開発

九州大学大学院総合理工学研究科
山添　昇

最近化学センサーへの関心が強まっているが、基礎、応用両面においてさらに研究すべき点が少なくない。半導体ガスセンサーおよび固体電解質センサーに関連する若干の問題点について触れたい。

1. 半導体ガスセンサーへの選択性の賦与　被検ガスが多様化するにつれて特定のガスにのみ感応するセンサー開発への要望が強まっている。これに対しては、特定ガスの増感と、妨害ガスの無害化の2つの方向からの検討が大切であろう。前者に対しては適当な増感剤を用いることが考えられる。実際増感剤によりガスの増感効果が異なっており、増感剤と温度を適当に選べばかなりの程度のガス選択性を賦与できる。このような増感効果の発現機構については、まだよく判っていない部分が多く、今後の解明が待たれる。一方、例えば CH_4 のようにガスによっては顕著な増感効果が望めない場合もある。このような場合には、妨害ガスの無害化の方向が有力になると期待される。例えば素子を複層化し外層で妨害ガス（アルコールなど）を燃焼除去するなどである。半導体ガスセンサーの今後の発展の方向として、ガス器具の不完全燃焼防止や火災報知器への応用が考えられるが、この点からもガス選択性の改善が重要であろう。

2. 固体電解質可燃性ガスセンサー　固体電解質センサーは、従来専ら O_2, ハロゲン, 含酸素化合物ガス用として研究されているが、可燃性ガスにも用いられる可能性がある。図1は、安定化ジルコニアセンサーに空気で希釈した可燃ガス（基準ガス空気）を流したときの起電力である。燃焼による酸素分圧の低下から期待されるよりはるかに大きな起電力が得られることが注目される。起電力はガスの種類，電極によって大きく変わり、低温度側で増大する傾向にあり（図2）、電極に金属酸化物を添加すると起電力はさらに増大する。この場合に測定される起電力は混成電位によるものと考えられる。電極を工夫すれば新しい型のガスセンサーとして開発の可能性がある。

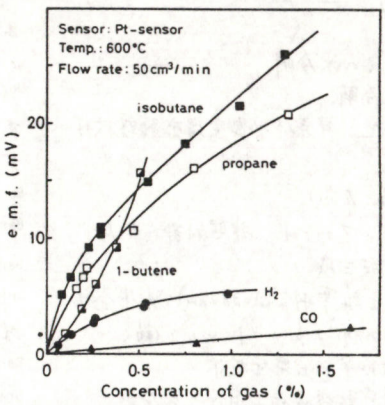


Fig. 1 The dependence of electromotive force on gas concentration

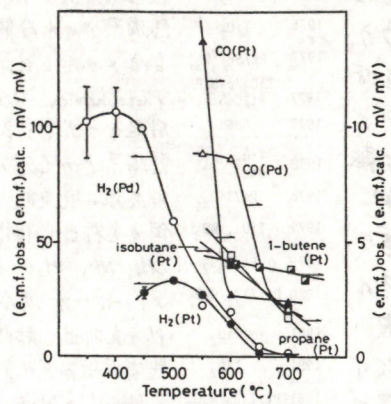


Fig. 2 The dependence of responce on temperature
Gas concentration: 0.5%

R・D 3

半導体電極と光触媒

大阪大学工学部　　末山　宏

半導体の光電気化学は，無機化学，物理化学の中で過去10年間にもっとも進歩した分野のひとつである。とくに，光触媒系は最近急速に進展してきた(C&EN, Nov. 16 (1981), p.42)。電気化学をベースにしたこれまでの主な成果をまとめると次の事があげられる(下表参照)

1. 半導体光触媒機作は電気化学機構(電気化学光電池機構)によることが明確になった。
2. 触媒の作用面がマクロスケールでは明らかになった。
3. 光触媒活性が電極触媒の担持により大幅に増大することが判明した。
4. 半導体が色素増感触媒機作を有することが判明した。
5. 太陽エネルギー利用に関連して興味あるいくつかの反応が呈示された。

このような全般に立ってこれからの課題について考えると次のことがあろう。

1. 半導体表面の活性因子と電極触媒担持効果についてミクロスケールでの解明
2. 高い量子収率を達成するための触媒デザインとそのルールの確立
3. 可視光応答触媒の開発
4. 真に意義ある反応系の開拓と高エネルギー利用率の達成
5. 半導体電極の分散系についての特性解明(光コロイド化学の確立?)

過去10年間に光触媒に関する研究は，半導体電極を基にした"電気化学主導"で進められてきた。逆に言えば，半導体光電気化学が発達したことにより半導体光触媒の分野も拓けてきた。それゆえ，今後も電気化学が光触媒の分野で重要な位置を占めることに変りがないであろうが，上記の課題を打開して行くためには，コロイド化学，触媒化学，固体化学，固体物理学などの幅広い知識の融合がこれまで以上に必要となろう。このことをなすのは"言うが易く行いは難し"であるが，光触媒の電気化学は，その苦しさに報いてくれるだけの魅力に富む分野と思う。

年代	触媒	事項	
1966	ZnO	有機の脱炭酸反応における触媒の容量計測，Current doubling.	Morrison ら
1968	TiO_2	水の光増感電解酸化	本多，藤嶋ら
1972	TiO_2	メチレンブルーの還元，O_2計測からの電気化学的機構の提唱	末山，田村ら
1974	TiO_2	Pdの塩水溶液からのPdの光析出，〃	Memming ら
1975	TiO_2	懸濁系での水分解	末山，田村ら
1977	$Pt/SrTiO_3$	白金メッキした単結晶を用いての水分解	Wrighton ら
1977	TiO_2/p-GaP Pt/CdS	Photochemical diode による水分解	Nozik
1977	CdS	励起ローダミンBの脱エチル化，半導体の色素増感触媒機作	本多，渡辺ら
1978	TiO_2, SiC etc.	懸濁系でのCO_2の光触媒還元	本多，藤嶋ら
1978	Pt/TiO_2	酢酸塩の脱炭酸（Photo-Kolbe 反応）	Bard ら
1979	TiO_2, WO_3	銅の光析出，触媒の光照射部：アノード，非照射部：カソード，	Bard ら
1979	Pt/TiO_2	CH_4, NH_3, H_2O からのアミノ酸生成	Bard ら
1980	$Pt/TiO_2/RuO_2$	メタノール－水混合溶液から量子効率44%(λ=380nm)で水素発生	川合，坂田
1981	TiO_2	Pdの光析出，触媒の光照射部の傷がカソードとして働く	末山，田村ら
1981	TiO_2	懸濁粒子の光照射によるエネルギー上昇を提示	Bard，金川ら
1981	$Pt/TiO_2/RuO_2$	$Ru(bpy)_3^{2+}$の励起による色素増感触媒過程を用いた水分解	Gratzel ら
1981	$Pt/TiO_2/RuO_2$	ゾル状触媒で量子効率30%(λ=310nm)で水分解	Gratzel ら
1981	TiO_2	光フェントン型反応，トルエン→ベンズアルデヒドetc.，Cu^{2+}存在下量子収率5%	長，藤平ら

R・D 4

応用できる光電気化学

東京大学　工学部　　藤嶋　昭

1. 半導体電極，半導体粉末あるいはクロロフィルや色素などを受光体として酸化還元反応を起こす光電気化学の研究が近年増加してきている。ここでは溶液と接する半導体表面の持つ特徴と，応用が可能な事項について述べてみたい。

2. 半導体表面の持つ特徴的機能

A）高い反応性　光励起された半導体表面では，n型では価電子帯の正孔が，p型半導体では伝導帯の電子が特徴ある反応を開始することが多い。n型半導体の場合の正孔がいかに反応性，つまり酸化力を持っているかはTiO_2の場合について図1において説明できる。励起正孔は＋3V以上の非常に強い酸化力を持っている。

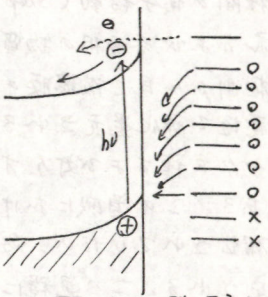


図1 正孔の強い反応性

B）効率的表面整流性　半導体を溶液につけただけでも表面へのイオンや分子の吸着によって，電位勾配を持つ空間電荷層ができる。外部から印加する電位差はほとんどこの空間電荷層に加わる。この電位勾配が存在することによって半導体表面に光励起で生じた光電荷が効率的に分離されるし，又溶液側から注入される電荷も再結合することなく移行される（図1参照）。各種半導体の光応答性はこの効果に基いているし，クロロフィル被覆SnO_2透明電極の働きもその一つの例である。

C）キャリヤーの中継点　光酸化還元反応を起こすために図2に示すように，半導体の伝導帯を使って行なわせると効率的に行く例がある。一種の触媒作用とみることができる。

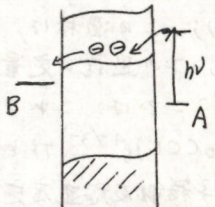


図2 キャリヤーの中継

D）バンドエッジの固定とバンドギャップの存在　酸化物半導体ではpH，硫化物ではS^{2-}等でバンドエッジが少しは移動するが，一般的に言えば外部からの印加電圧によってもバンドエッジは固定されている。又，バンドギャップがあることも反応を特徴づけている。

3. 応用できる分野（それぞれ2の各項に主に対応）

A）高い反応性を利用しての新しい反応の可能性：新しい有機合成反応が起こること，カルボン酸などもCO_2まで完全燃焼できること，有害物質の除去など。

B）整流性の利用：高い効率の湿式光電池，光合成初期過程のシミュレーション，生物電気化学反応と関連させてのシミュレーション，写真の分光増感現象の機構解明など。

C）中継点としての利用：Ru錯体による水の光分解，新しい光酸化還元反応系の構築，ハロゲン化銀での分光増感機構解明など。

D）電荷移動理論との関連：金属－溶液界面で起こる電荷移動反応の理論を，さらに広い電位範囲で検討，トンネル反応の検討など。

R・D 5

高分子被覆電極の電極/膜界面における電子移動反応の問題点

東京農工大学・工学部　　小山昇

高分子被覆電極における電極反応は，次の三つの過程に分けられる．（図1参照）(1) 電極と電極/膜界面のレドックス活性種との間の電子移動（Step 1），(2) 膜中のレドックス活性種間の電子移動（Step 2），(3) 膜と溶液界面での電子交換反応および溶液相の物質移動（Step 3）。

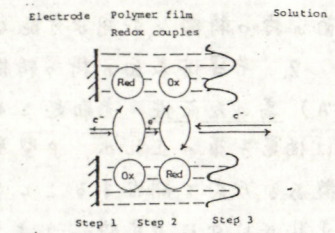


Fig.1　Schematic depiction of the oxidation-reduction of redox species in films on the electrode surface.

(1)；電極側から見て被覆膜の第一番目にあたるレドックス活性種が電極で酸化還元される．この界面付近に電位がかかり，レドックス種および対イオン等により二重層が形成されるはずである。この領域における電子移動反応過程に関するモデルは確立されていない．多くの場合，電極反応は非常に速いと仮定される．この過程における電子移動反応の測定には，高速電極反応の測定に用いられるガルバノスタティックダブルパルス法，クーロスタティックパルス法，ノーマルパルス法，AC 法などが適用可能である。

(2)；被覆膜中の電子の輸送は，一般には，電子伝導とイオン伝導の両方の輸送を考えることができる。両輸送機構とも Fick の拡散則で取扱うことが可能である．しかし高分子膜の種類によっては，拡散則に従わない例もある。膜は有限な厚さなので，時間とともに，半無限拡散から有限拡散の両過程が考慮されなければならない。

(3)；この過程は，電極反応の速度を高めようとする研究（電極触媒）において重要であり，この過程の定量的な取り扱いのために回転円板被覆電極を用いるのが有効である。

ここでは，これまでほとんど研究が行なわれてこなかった Step 1 について記述する。$Mo(CCN)_8^{4-/3-}$ などを挿入したポリビニルピリジン（PVP）被覆膜と電極との界面における電子移動反応速度定数が，高速のサイクリックボルタンメトリー，ノーマルパルスポーラログラフ法，ガルバノスタティックダブルパルス法によって測定された．ノーマルパルスポーラログラムは図2に示すようにS字曲線が得られた。波形解析の結果，電極反応速度定数 $k^0 = 9.5 \times 10^{-4}$ cm s^{-1}，$\alpha = 0.5$ が得られた．ガルバノスタティックダブルパルス法（GDP）で得られた k^0 は，ノーマルパルスポーラログラフ法（NPP）の値とよく一致した．しかしながら，GDP で得られた Step 2 の D_{app} の値は，NPP と比べ 10^{-3} も小さい．また，GDP で見積った二重層の容量は，インピーダンス測定で求めた値（$C_{dl} = 10 \sim 20\ \mu$F cm^{-2}）よりも約 1/5 も小さな値である。GDP では，τ（ポーパルス）$= 1 \sim 10\ \mu$s，$D_{app} = 10^{-12}$ cm^2 s^{-1} であるので，拡散層の厚さは，0.1 ～ 0.3 Å となる。一方，二重層の厚さは水溶液系では，約 10 Å 程度であるので，この拡散層の厚さがいかに薄いかがわかる。

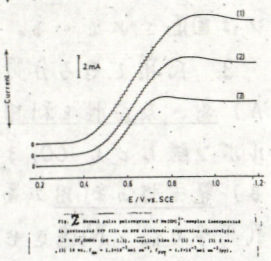


Fig. 2

R・D 6

高分子修飾電極による界面電気化学反応の機構

早稲田大学理工学部　重原淳孝

1. 電極表面に触媒単位を固定する手法の一つに高分子膜の利用がある。高分子の特徴を生かすと，i) 触媒単位の溶解性を任意に変えて電極表面に固定できる，ii) 高分子膜はいわゆる多孔質であるから基質の膜内拡散が起り，厚みを利用できるので単層吸着系と比べて効率増加が望める，iii) 同一連鎖に複数種の触媒単位を固定した協奏ないし協同的機能電極が可能である，iv) iii)の理由により，あるいは触媒単位が高密度固定されているため基質選択性，反応選択性が望める，など応用範囲が広い。本稿では，このような多孔性高分子被覆電極の溶存基質との電子移動反応における機構を解析してみたい。

2. 多孔性高分子膜では，液相基質の膜内拡散を考慮する必要がある。J. M. Saveant ら[1,2]は，RDVにおける反応形式を図1のように11通りの場合に分けて考察した。ここでは，そのうち R，R+S，SR の三系を取り上げる。小山，Anson は[3] PVP-$IrCl_6^{2-/3-}$ / Fe^{2+} (PVP: ポリ-4-ビニルピリジン) 系で図2のような RDV 二段波を観測しており，これは図1の R ないし R+S 系に相当する。そこで著者ら[4]は触媒単位の膜中濃度を制御して，R，R+S

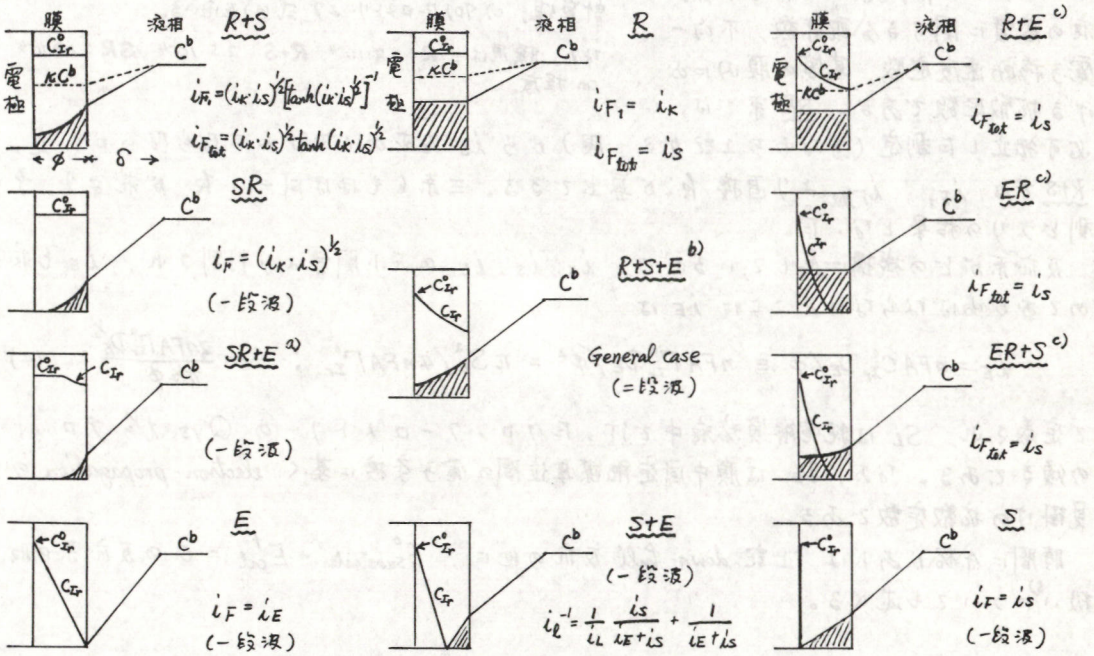


図1. RDV における反応形式。略号は2頁目本文参照。$i_\ell^{-1} = i_L^{-1} + i_F^{-1}$ の i_ℓ^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ 逆数プロットにおいて，a) Non-linear，b) 二段波双方とも Non-linear，c) 第一波 Non-linear。R：electron-transfer Reaction limited，S：Substrate-penetration limited，E：Electron-propagation limited. この図は，2段波のとき第一プラト-電位（図2 E_1）での状態を示してある。

SR の三系を得，逆数プロットの切片より i_{L_1}, $i_{L_{tot}}$ を求めて解析を行った。結果を表1に示す。PVP-$Co(CN)_6^{3-}$ とあるのは触媒ダミー系で，相当する PVP-$IrCl_6$ と同じ膜厚になるよう作成してあり，溶存 Fe^{2+} の膜中拡散を評価できる。ここに各固有電流は (1)～(3) 式で

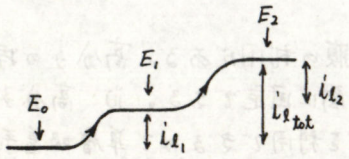


図2　二段波出現の場合の RDV。i_{L_1} は触媒反応，i_{L_2} は無触媒反応。

$$i_L = nFA C^b D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (1)$$

$$i_K = nFA \Gamma^\circ_{Ir} \kappa C^b \cdot k_f \quad (2)$$

$$i_S = nFA \kappa D_S C^b / \phi \quad (3)$$

示され，κ, k_f, D_S はそれぞれ膜/液の基質に関する分配係数，不均一電子移動速度定数，基質の膜内における拡散定数である。SR 系では，必ず独立した測定（すなわち上記ダミー膜）から i_S を求めておかねばならないが，R，R+S では i_{F_1}, $i_{F_{tot}}$ より直接 k_f が算出できる。三系ともほぼ同一の k_f が求まり，予測どうりの結果となった。

表1　RDV 逆数プロットより求めた各固有電流

電極系	$10^9 \Gamma^\circ_{Ir}$ (mol/cm²)	i_F (mA/cm²)	i_S (mA/cm²)	i_E c) (mA/cm²)	i_K (mA/cm²)	$K \cdot k_f$ (L/mol·s)
R	4.2	3.3 (1st) 18.5 (tot)	19.4 a) 18.5 b)	25.5	3.3 b)	$1.0_2 \cdot 10^3$
R+S	9.4	7.7 (1st) 17.5 (tot)	18.0 a) 18.2 b)	46.6	7.3 b)	$1.0_1 \cdot 10^3$
SR	21	8.7₁ (single wave)	5.0_4 a)	128	14.7 b)	$9.0_7 \cdot 10^2$

$C^b_{Fe^{2+}} = 8.0\,mM$, pH 1.0 0.1 M NaTFA～0.1 M HTFA

$\Gamma_{PVP} = 4.7 \cdot 10^{-7}$ mol/cm²

a)～c) 本文参照，a) ダミー膜での測定より，b) i_{F_1}, $i_{F_{tot}}$ からの計算値，c) クロノクーロメトリーより式(4)を用いる。

なお，膜厚は，R：$2.8 \cdot 10^{-4}$，R+S：$2.5 \cdot 10^{-4}$，SR：$1.8 \cdot 10^{-4}$ cm 程度。

反応系がどの機構に属しているかは，i_K, i_S, i_E の大小関係より判別され，i_E も求めておかねばならない。ここに i_E は

$$i_E = nFA C^\circ_{Ir} D_E / \phi \equiv nFA \Gamma^\circ_{Ir} D_E / \phi^2 = \pi S_\ell^2 / 4nFA\Gamma^\circ_{Ir} \;;\; S_\ell = \frac{2nFA\Gamma^\circ_{Ir} D_E^{1/2}}{\pi^{1/2}\phi} \quad (4)$$

で定義され，S_ℓ は純電解質溶液中で行ったクロノクーロメトリーの Q vs. $t^{1/2}$ プロットの傾きである。なお，D_E は膜中固定触媒単位間の電子交換に基く electron-propagation の見掛けの拡散定数である。

時間に余裕があれば，上記 down-hill 反応の他に，$E^\circ_{substrate} - E^f_{cat} = 0$ の反応系の取扱い[5]についても述べる。

文献）

1) C. P. Andreux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem. 131, 1 (1982)

2) ibid., submitted (1982)

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

4) K. Shigehara, F. C. Anson, to be submitted

5) ibid., submitted in J. Electroanal. Chem. (1982)

R・D 7

混合原子価錯体(prussian blues)修飾電極について

東北大工　　板谷　謹悟

1) 緒言

非常に古くから知られている青色顔料であるPrussian blues(以下PB)は工業材料として重要であるばかりではなく，自然界に広く存在する混合原子価錯体の代表的化合物であり原子価に関する測定法が開発されるつど議論されて来たものであり，その結晶構造は格子定数が約10.2Åの面心立方体で，Fe^{3+}(高スピン鉄イオン)とFe^{II}(低スピン鉄イオン)が交互にCN基により連結したものである(Fig 1)。[1,2] 濃青色の原因は隣接する2種の原子価間電荷移動吸収によるものである事も明らかになっている。[3] しかし，研究の対象になったPB試料はコロイド粒子であり，その化学組成，結晶構造，吸収係数等の議論の中で不明な点も多かった。Neff等によって示されたPB薄膜中の電子移動反応が契機となり，[4,5] 我々の最近の研究により，その実体が明らかになるにつれ，PB結晶のもっている特異な反応場が，修飾電極が目標とする一つの形式を示している様に思われる。すなわち，PB結晶が細穴約3.2Åのゼオライトである事が明確になり，しかも，電子移動反応(多電子後続反応)にとって立体的に制御された場(sub unit cell中の鉄イオンの配置)を与えるであろうと思われるからである。高度に選択される反応が可能である。

ここでは我々が中心に進めた結果をまとめてみた。

2) 研究結果

2-1) PB薄膜の電解合成[6-8]；Fe^{3+}イオンと$Fe^{II}(CN)_6^{3-}$イオンを含む溶液中で作用極をカソードにすると，ある一定の条件下では電流効率上定量的にPBが電極表面に生長する。この時の電極表面は非常に清浄でなければいけない。薄膜生長は膜厚の影響を受けなく非常に厚い膜としても合成可能である。

2-2) PB薄膜中の電子移動反応[8]；Fig. 2に0.5M K_2SO_4中のPB修飾SnO_2の分極曲線を示す。0.2V対SCE近傍に出現する対象性の高い波は，PB中の高スピン鉄イオン(N原子に配位)であり，1V近傍の2段波は低スピン鉄イオンの電子移動反応と考えられる。

2-3) in situ Mössbauer測定[9]；上述の解釈，すなわち，0.2Vの波が高スピン側の鉄イオンによるものであるとの直接的証明を定電位下で測定されたMössbauerスペクトルより得た。$^{57}Fe^{3+}$(93%)の溶液から合成されたPB薄膜電極の0.6Vでの MössbauerはFe^{3+}であり，-0.2VではFe^{2+}からのものであった。又，吸収強度から電子移動反応は定量的しかも可逆的である事がわかった。

2-4) PBの組成[8]；PBの電子構造は上述の様に高スピン側の鉄イオンが3価であり，低スピン側が2価であるが，その化学組成は長い論争があり，極く最近でもLudi等により検討されている問題である。[2] Fig. 2に示したクーロメトリーの結果はPBがいわゆる"water insoluble PB"の組成(1格子中$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$)である事を直接示すものであ

る。合成されるPB薄膜の元素分析からも K^+ は検出されず，"water soluble PB" として考えられていた組成（1格子中 $K_4^+Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_4$）ではないと考えられた。

2-5) in situ 吸収スペクトル測定[9,10]；PB修飾 SnO_2 によりPB，その還元体である Prussian White，あるいはその酸化体（Berlin green）の吸収スペクトル及び吸収係数を求めた。完全酸化されたPBの吸収は，Berlin greenの名に示す様なgreenには吸収帯を示さずbrown色であった。この brown色こそ，長い間期待されていた $Fe_4^{3+}[Fe^{III}(CN)_6]_3$ の吸収である事が示された。すなわち Berlin green とは単なる部分酸化を受けたPBである。

2-6) その他（Mediated 反応，半導体電極上のPBの挙動）；PB修飾電極上での Mediated 反応をRDEにより検討した。[11] TiO_2 電極上でのPBの挙動が調べられた。[12]

2-7) PB analog の検討[13]；Kuwana等は Cu^{2+} - $Fe^{III}(CN)_6$ の薄膜中の電子移動反応を示した。我々も $Fe_4^{3+}[Ru^{II}(CN)_6]_3$，$Fe_4^{3+}[Os^{II}(CN)_6]_3$ 等の薄膜合成に成功しており，PBとの対比の中で興味ある結果を得た。

2-8) PBの触媒性；立体的及び電子的に特異な反応場を与える事が予想されるので，種々の反応が検討の対象になっている。

2-9) PBのエレクトロクロミズム（EC）素子への応用[6,14]；PBは青色（700nm吸収ピーク）であり，その還元体（Prussian white）は完全に透明であり，この変化は100mS以下の速い応答を示す。反応は可逆的であり非常に安定であり現在までの約 $5\sim6\times10^6$ サイクルを薄膜の劣化なしに通過しており WO_3 より安定である事が判明した。EC素子材料として最も有望となっている。[14,15]

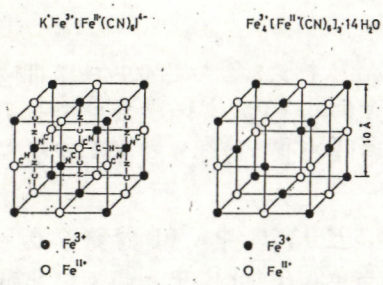


Fig.1. PBの結晶構造[1,2]

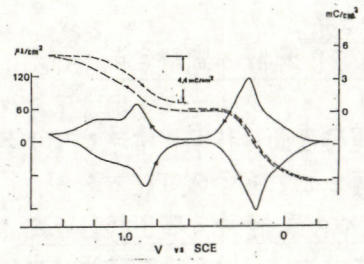


Fig.2 PB修飾 SnO_2 の 0.5M K_2SO_4 中（PH4.0）でのCV（$v=5mV/s$）とクーロメトリー。[12]

文献；1) Robin, Day ; Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1967, 10, 247. 2) Ludi, Güdel, Struct. Bonding (Berlin), 1973, 14, 1. 3) Robin, Inorg. Chem., 1962, 1, 337. 4) Neff, J. Electrochem. Soc., 1978, 125, 886. 5) Ellis, Eckhoff, Neff, J. phys. Chem., 1981, 85, 1225. 6) Itaya, Shibayama, Akahoshi, Toshima, J. Appl. Phys., 1982, 53, 804. 7) Itaya, Akahoshi, Toshima, J. Electrochem. Soc., in press. 8) Itaya, Ataka, Toshima, J. Am. Chem. Soc., in press. 9) Itaya, Ataka, Toshima, Shinohara, J. phys. Chem., in press. 10) Itaya, Uchida, Ataka, Ito, Matsuda, Inorg. Chem (1982) submitted. 11) Itaya, Uchida, Toshima, J. phys. Chem. accepted. 12) Itaya, Uchida, Toshima, De La Rue, J. phys. Chem. submitted 13) Itaya, Ataka, Toshima, J. Am. Chem. Soc., accepted. 14) 板谷寛，内田，外島，"電気化学" in press. 15) 板谷，内田，外島，"化学"（総説）7月号掲．

R・D 8

化学修飾電極の光電気化学

東北大学薬学部　藤平正道

色素を電極表面に固定した場合、この色素を光励起すると励起色素と電極との間に電子等の授受が起こり、外部回路に光電流が観測される。この現象は、特に半導体電極－溶液界面の吸着色素分子については1960年代よりGerischer, Hauffeらに研究されており、色素増感光電流または分光増感光電流などと呼称されている。ここでは吸着色素の代りに化学結合により固定された色素について光電流の量子収率におよぼす諸因子について考察する。図1には増感剤(S)層をはさんでドナー(D)とアクセプター(A)が空間的に分離されているいくつかの例を示した。aは脂質二分子膜またはリポソーム系を模式的に表わして

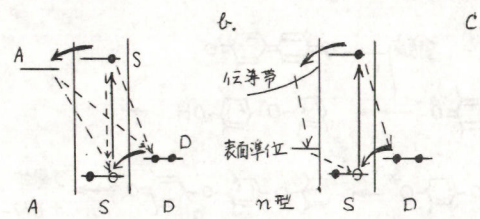


図1. AISID型光ポンプと半導体電極の色素増感

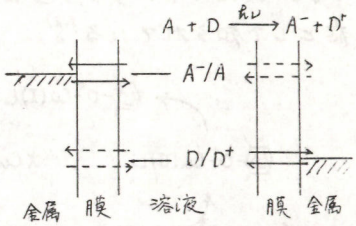


図2. レドックス対選択膜電極

いるが、n型あるいはp型半導体－溶液界面での色素増感効果はa, cのようにA, Dをn型, p型半導体に置き換えればよい。このような光ポンプ機構を効率よく作動させるためには⋯→で示された過程をできるだけ抑え、⟶の過程を促進させればよい。電極が半導体である場合には空間電荷層の存在がこれらの一部を助けている。しかしこのような整流作用はS|D, S|A界面での光化学反応の結果生じるA⁻やD⁺の界面での電気二重

$D + S^* \longrightarrow D^+ + S^-$ (S|D界面)、　$A + S^* \longrightarrow A^- + S^+$ (S|A界面)

層による静電相互作用あるいは疎水性相互作用の変化によっても促進される。このような観点に立った増感剤層のデザインは化学修飾電極の興味ある課題の一つである。また励起色素からの電子または正孔の注入過程は励起色素自身の失活過程と競争するので速い程よいが、化学修飾電極における色素と電極との結合距離とこれらの過程の速度との関係も化学修飾電極設計上の重要な因子となる。[1]

また光ガルバニー電池においては、図2に示したように溶液内での光化学反応の結果生じたA⁻またはD⁺のうちの一方が選択的に電極と電子授受をするならば光起電力は増大するはずである。このように溶液中に2種のレドックス対が存在する場合に一方のレドックス対とのみ選択的に反応するように電極表面をデザインすることも化学修飾により可能である。さらにAを金属または炭素などの電極表面に固定したとき、A*の電極による消光とDとの競争反応も興味深い。[2] この他半導体湿式光電池の半導体電極の腐食防止も化学修飾電極の応用の重要な分野である。[1]

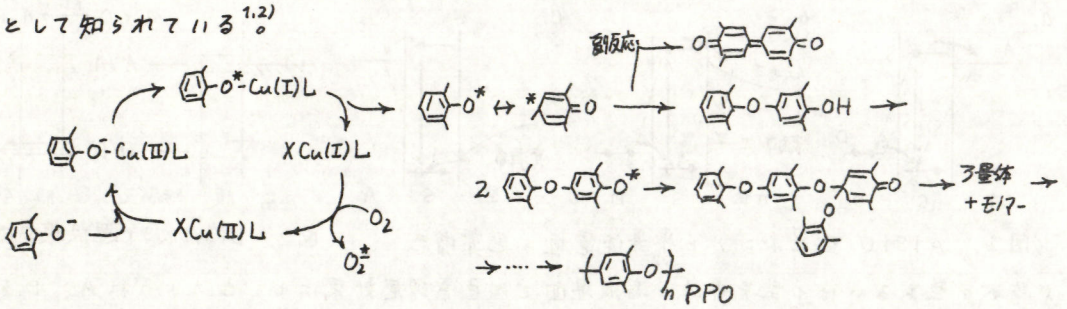
文献　1) 電化, 49, 390 (1981); J. Electroanal. Chem., 119, 379 (1981)　2) J. Electroanal. Chem., submitted.

R・D 9

電解酸化重合の試み

早稲田大学 理工学部　西出 宏之

ポリ(2,6-ジメチルフェノール)(PPO)は強靭な耐熱性のポリマーで，エンジニアリングプラスチックとして有望なノリル(PPOとポリスチレンのブレンド)とあわせて，年間生産量は国内だけでも 7,000トンを越えるようになっている。PPOは室温，大気下 銅錯体触媒を用いて均一溶液系で合成されている。この反応で フェノールは(その他 アニリン，チオール誘導体，アセチレンなど易動性水素をもつ化合物一般に) 金属錯体に配位して 一電子酸化を受け，ラジカル同士のカップリング反応をおこし，これを繰り返すことによってポリマーへと生長する。酸化カップリング重合と呼ばれ，錯体触媒が巧みに高分子合成にとり入れられた反応として知られている[1,2]。



この重合反応は陽極酸化によっても生起し，特にフェノール誘導体，芳香族アミンを電解重合し，金属表面上に一様で強固な薄膜を作製する方法は，被覆膜電極の特性から最近関心をあつめている。しかし，この電解重合をポリマーを量的に連続的に合成する一手法として展開する試みは古くGEの特許[3]があるものの，その後の報告はなされていない。そこで，2,6-ジメチルフェノールの電解酸化重合を再評価してみた。例えば，CH_2Cl_2-CH_3OH溶媒中，支持塩 Et_4NClO_4，白金電極，電流密度 20mA/cm² にて 収率80%以上，分子量約1万のPPOが得られた。重合にはいくつかの問題点があげられる。(i) PPOの電極表面への析出，不動化 一 溶媒の選択，(ii) 過電圧，低い電流効率，(iii) ビフェノキノンを生成する副反応(系の撹拌により10倍以上)の抑制，(iv) PPO分子量の向上 一 数万以上。

この電解重合は銅ピリジン錯体をメディエータとしても進行する。さらに高分子ピリジン銅錯体で修飾した電極を用いると，隔膜無しでの電解，ビフェノキノン副生の禁止，PPOの電極表面析出の防止，が期待できそうである。酸化カップリング重合の課題は，2,6-ジメチルフェノールに限定されたモノマー種の拡張にある。単なるフェノールまたはクレゾールから高分子量ポリフェニレンオキシドの生成，アミノ基，カルボキシル基などを置換基として有するフェノールの選択重合，などが可能となれば，新しい高分子材料の出現につながり興味は大きい。

1) E. Tsuchida, H. Nishide, Adv. Polymer Sci., 24, 1-87 (1977). 2) 西出，工田，化学増刊，77，163-182 (1978), 3) U.S. Patent 3335075 (1964)

R・D10

電極反応を用いる有機合成の新戦略

大阪市立工業研究所　　西口郁三

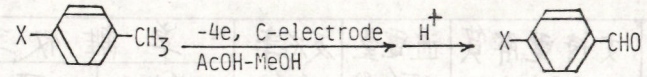
1。はじめに

有機合成の新手法としての有機電極反応は，従来の化学的手段に比べて多くの重要な特長や特異性を有しているため，多方面からの注目や期待を集めている。工業プロセスへの応用，発展も活発に検討され，既に数例の反応については企業化が成功している。特に無公害性をはじめとするすぐれた特長のため，来たるべき資源，エネルギー有限時代の化学工業，とりわけ医薬，農薬，香料，電導材料などの有用機能性材料の製造工業にとっては，最も有望な製造プロセスの一つとしての熱い関心と大きな期待の対象となっている。本講では，有機合成および化学工業においてこのような位置付けにある有機電極反応の特長を顕著にあらわす一例として，著者らが最近開発したパラ置換トルエン類の陽極酸化による置換ベンズアルデヒド類の合成およびフェノール類の陽極酸化によるハイドロキノンモノメチルエーテル類の合成についてのべる。

2。置換ベンズアルデヒド類の合成

芳香環上に種々の置換基をもつ芳香族アルデヒド類には，医薬，農薬，香料，食品添加物，染顔料などのファインケミカルズの中間原料として幅広い用途と大きな需要をもつ数多くの重要な有機材料が含まれている。従来個々の化合物について種々の製造方法が知られているが一般的には，収率・選択性および操作の煩雑さや原材料の価格などの点において，それぞれに大きな問題をかかえている。

本研究では，いかなる重金属塩も共存させずにパラ置換トルエン(**1**)を，それぞれ適宜な支持電解質を含む酢酸－メタノール混合溶媒中で直接的に陽極酸化することにより，一段階でかつ高選択的にパラ置換ベンズアルデヒド(**2**)を収率よく製造する実用的手法を開発した。芳香環上の置換基および反応条件によって若干量の対応するベンジルメチルエーテル(**3**)又はカルボン酸エステル(**4**)が得られた。代表的な結果を次に示す。

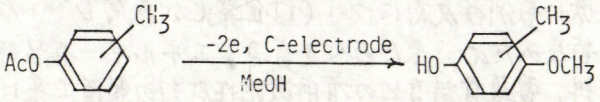


(**1**)　　(**2**)

置換基	支持電解質	通電量 (F/mol)	単離収率(%)		
			2	**3**	**4**
CH_3	$NaBF_4$	4.6	86	—	—
CH_3	Et_4NOTs	4.6	82	—	—
$CH(CH_3)_2$	$NaBF_4$	6.0	74	—	8
$CH(CH_3)_2$	Et_4NOTs	6.0	87	—	4
Cl	$NaBF_4$	8.0	78	5	—

Cl	Et_4NOTs	8.0	46	19	—
OAc	$NaBF_4$	8.0	72	1	—
OAc	Et_4NOTs	8.0	39	25	—
OCH_3	Et_4NOTs	4.0	78	—	2
OCH_3	KF	6.0	3	—	80

さらに対応するオルトおよびメタ置換体の陽極酸化では，興味深いことにパラ置換体とは全く異なり，側鎖酸化よりむしろ核置換の方が優先的に起こることを見出した。

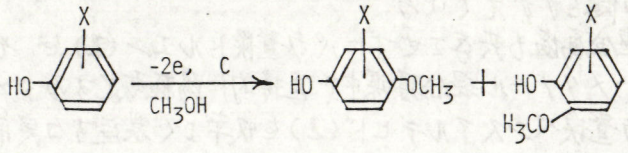


ortho isomer Y: 42%
meta isomer Y: 32%

3。ハイドロキノンモノメチルエーテル類の合成

ハイドロキノンモノメチルエーテル類は高付加価値をもつ機能性有機物質の重要な合成中間体として，幅広い用途と大きな需要を有している。しかし従来の多くの合成法ではハイドロキノン類やベンゾキノン類より誘導されており，経済上の不利益や反応操作の繁雑さなどの問題が未解決である。

本研究においては，種々の置換基をもつフェノール類(**5**)をメタノール中にて，酸類または$NaBF_4$などの支持電解質を用いて無隔膜セルにて陽極酸化することにより，ハイドロキノンモノメチルエーテル(**6**)を容易に得る手法を見出した。環上の置換基の種類や反応条件によっては，若干量のカテコールモノメチルエーテル類(**7**)が副生する。



Major　　Minor

(**5**)　　(**6**)　　(**7**)

置換基 X	支持電解質 (g/ℓ)	通電量 (F/mol)	反応率 (%)	単離収率*	
				6	**7**
2-CH_3	H_2SO_4 (6.3)	6.0	89	60	3
2-$CH_2CH{=}CH_2$	H_2SO_4 (3.7)	8.0	97	36	6
2-C_6H_5	H_2SO_4 (3.7)	8.0	79	80	0
3,5-$(CH_3)_2$	$NaBF_4$ (12.5)	8.0	98	56	0
2,6-$(CH_3)_2$	H_2SO_4 (3.7)	8.0	73	47	0
2.6-$[(CH_3)_3C]_2$	H_2SO_4 (3.7)	4.0	74	79	0
3-Cl	$NaBF_4$ (25.0)	8.0	88	64	9

*消費された出発原料に対する収率

R・D11

高温系電気化学

京都大学工学部　伊藤靖彦

本稿では，工学的な観点から高温系の電気化学をとりあげる．すなわち，電気化学反応を利用することによって目的とする物質を得たり，電気エネルギーをとり出したり，あるいは測定・制御をおこなったりする操作が重要な役割を果すプロセスのうち，対象とする温度範囲がたとえば250°C以上である場合についての研究を中心に述べることにする．

このような分野での研究開発をすすめる場合，その視点は研究者各人によって多種多様であろうが，ここでは筆者らが最近すすめてきた研究の具体例を，視点別に整理し，紹介させていただくことで責を果したい．したがって，本稿が高温系電気化学の総論ではなく，きわめて限られた一断面をとらえているにすぎないことをあらかじめおことわりしておきたい．

1．二，三の新しいプロセス

(1) 高温水蒸気電解
（溶融水酸化物中に水蒸気を吹き込みつつ電解し，水素と酸素を得る．）

(2) β-アルミナ隔膜を用いる，食塩からの塩素とナトリウム(カセイソーダ)の電解製造
（陰極液に溶融カセイソーダ，陽極液に食塩を含む混合溶融塩，隔膜にβ-アルミナ固体電解質を用いて，陰極室に水蒸気を供給しながら電解するとカセイソーダが得られる．）

(3) 硫化ソーダからの，金属ナトリウム（あるいはカセイソーダ）と硫黄の回収
（排煙脱硫，重油脱硫などから副生する硫化ソーダを，上と類似の原理で電解．）

(4) エネルギー貯蔵用二次電池
（Li合金負極，Na-O_2電池など．）

2．プロセス開発に必要な基礎データの集積

(1) 安定化ジルコニアセンサーを用いた，溶融塩系での酸化物イオンの挙動の解明
（溶融塩原子炉，核融合炉，伝熱媒体，蓄熱媒体などの開発に関連して，構造材料と溶融塩の共存性の検討，精製・再処理プロセスの開発などに必要．）

(2) 電気化学リアクターのエネルギー解析・熱収支解析
（電池，燃料電池，電解槽など，すべての電気化学リアクターについて，その設計，運転条件の設定などに必要．）

上に述べた例は，いずれも，ニードへの対応という立場からすすめている研究であるが，一方，シードの発掘という立場からも次のような研究をおこなっている。

3．高温化学反応，電気化学反応の研究

(1) 溶融塩を反応媒体として利用した，酸化物結晶の合成
（pO^{2-} 制御による ZnO 結晶の合成など。）

(2) 熱起電力の測定
（エネルギー変換プロセスへの展開の可能性，温度差原量移行現象の解明など。）

その他，ニード面からの視点としては，既存プロセスの改良，研究開発途上で出会う未知の現象の解明などが重要であろうし，また，シード面からの視点としては，高温プロセス用機能材料としての溶融塩，固体電解質の基礎的性質の研究や，高温プロセス用構造材料としてのニューセラミクス，新合金の研究なども重要である。事実，このような立場からの研究も行われてはいる。しかし，この分野の研究には，高度な技術の他に，時間・労力，費用が要求され，研究遂行上の困難も多い。今後この方面に若手研究者・技術者の興味がむけられ，研究者層の厚みが増していく中で，情報交換や協力研究を通じて新しい展開が見出されることを期待したい。

R・D12

電気化学的手法による腐食現象の解明

東京芝浦電気(株) 総合研究所　佐藤祐一

金属の腐食現象は電気化学反応が主体であることが多く，そのメカニズム解明には電気化学的計測が重要な寄与をする。ここでは水中の腐食現象について，主に我々のすすめているいくつかの内容について紹介させていただく。

1　高抵抗溶液中の腐食速度測定　クーロスタット法の応用[1,2]

電気化学計測では注目する電気化学反応とは無関係の電解質を加えて溶液抵抗をできるだけ低下させ，iR降下にもとづく測定誤差を少なくすることが原則である。ところが，腐食計測では電解質を添加すると腐食速度が変化し，そのメカニズムさえ変化するのが普通である。そのため，水道水，工業用水，あるいはイオン交換水等の低伝導度水中での腐食測定は困難なことが多い。このような系に対し，クーロスタット法の適用は非常に有効であり，ほぼ水の限界に近い 10^{-7}～10^{-8} μS/cm といった低伝導度水中でも腐食速度の測定が可能である。本法では水中金属の電気二重層(Cd)に微小電荷を瞬時に与え，惹起した電位が元の電位に戻る過程を過電圧(η)－時間(t)として記録，解析し，分極抵抗(Rp，腐食速度に反比例)を求める。したがって，η-t測定過程では対極と基準極の間で電流を流さずに済むので高抵抗系での測定が可能となる。最近ではマイコンの活用によりデータの自動解析，連続無人計測も可能となり，プラント類の腐食モニタリングが実施されようとしている(図1)。その他本法は防食剤の選定，防食塗料評価，無電解メッキ速度追跡等への応用が可能である。本法は腐食系をCd，Rp並列の模擬回路とみなすことによって成り立っており，腐食速度のオーダ推定で十分な場合はよいが，より複雑な系に対しては新しい解析方法が必要であり，今後の課題である。

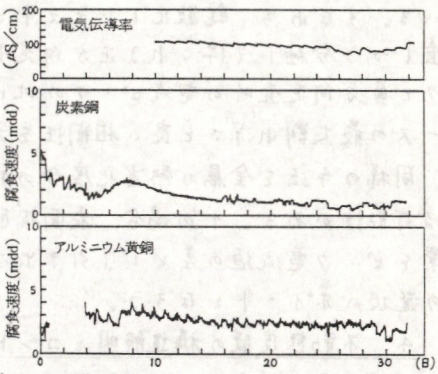


図1　開放循環系での電気伝導率と腐食速度の経時変化

2　腐食形態の判定

腐食速度を求める場合は全面，均一に腐食が進行すると仮定するのが普通である。しかし，現実の腐食は孔食，隙間腐食，応力腐食割れ等の局部腐食によって金属がおかされ，事故に連る場合が大部分である。そのため，局部腐食の形態とその速度が非破壊的に判れば非常に有効である。電気化学計測のみでは困難と思われるが，二，三の試みをのべる。

i)クーロスタット法

本法ではRpの他，Cdが求まるので，これらを見較べることによって，或る程度腐食形態を推定できることがある。例えばステンレス孔では，Rpが大(腐食速度小)で，Cdは数10 μF/cm² の場合が普通であるが，Rpのみ小の場合は孔食が進行しており，みかけのCd値が大(数1000 μF/cm²)，かつRpが小の場合には隙間腐食の発生していることが多い。しか

し，これらを明瞭に判定するためには，多くのデータ蓄積が必要である。

ii) ノイズ測定[3]

腐食にともなって発生する電気化学ノイズを測定することにより，金属の表面状態，特に局部腐食の発生を検知できる可能性がある。測定の対象としては腐食電位のゆらぎと電位規制下の電流のゆらぎがあり，金属表面状態のコントロールのし易さという点では後者が有利である。しかし，電流のゆらぎは非常に微弱であるため，ポテンショスタットの雑音レベルを低くする必要があり，測定には細心の注意を要する。図2はステンレス孔についての電流ノイズの測定例である。このままでは両者にほとんど差がないが，周波数解析を行ないスペクトル図を作成すると孔食発生がある場合には，低周波域でノイズの強度が大となり，著しい差の生じることが判った(図3)。孔食は不動態皮膜が破れることによって発生するが，皮膜が強固なほどノイズ強度は微弱のようである。

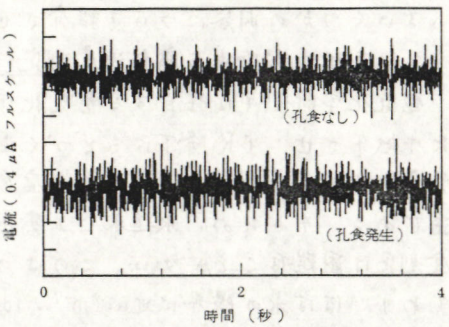


図2　孔食の有無によるステンレス鋼の電流ノイズの変化

3 鋭敏化ステンレス鋼のSCC感受性予測－電位走査法

高温水中の304鋼の粒界応力腐食割れ(IGSCC)はクロム欠乏層の生成に起因する鋭敏化が主要因子の一つとされている。IGSCC感受性の予測法としてEPR(Electrochemical potentiokinetic Reactivation)法が知られている。すなわち，鋭敏化したテストピースを電位走査しつつ分極して得られる正方向走査時の電流ピークと負方向走査時の電流ピークの比はそのテストピースの最大割れ深さと良い相関性を示す。[4]

同様の手法を金属の熱劣化度合の推定に応用できる可能性がある。その場合，表面状態のわずかな差異をピーク電流値の差として引き出すために電解液の選択がポイントとなろう。

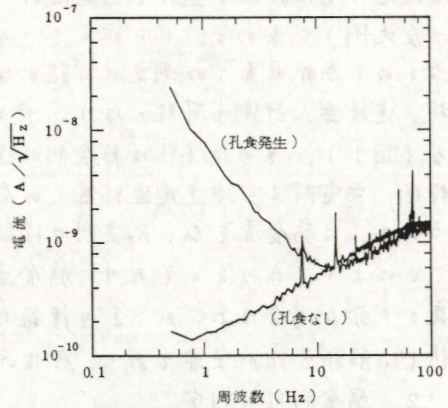


図3　孔食発生に伴うステンレス鋼電流ノイズのスペクトル変化

4 不動態皮膜の構造解明とコントロール

各種金属の耐食性には不動態皮膜が重要な役割を演じている。その構造と機能を解明することはより安価な合金，あるいは防食技術を開発する際非常に有効であり，電気化学的手法と同時にエリプソメトリー等他の物理的計測法の併用が威力を発揮する。

電池では作動時，亜鉛，リチウム等の溶解が進行する。電流を長時間にわたり，取り出せるか否かはそれらの表面に生成する不動態皮膜の性質に左右される。作動時に不動態が消失し，保管時には生成して自己放電を防ぐような電解液の検討が懸命に続けられている。

文献 1) K. Kanno, M. Suzuki, Y. Sato, J. Electrochemical. Soc., 125, 1389 (1978). 2) 佐藤祐一，日本金属学会会報，印刷中，3) 鈴木雅行，佐藤祐一，杉田徹，第28回腐食防食討論会予稿集，p51 (1981). 4) 明石正恒，阿部和治，防食技術，30，230 (1981).

Q & A セッション

A　会　場

(II). Q & A (Question and Answer) Session.

総合司会: 福田 雅大郎 (松下電器)
外島　忍 (東北大.工)

趣旨

本大会は従来の大会とやや趣を異にするために、4つの特長を持たせました。(会誌3月号展望参照) このセッションは、その第4番目の特長に応えるものとして、「いまだに、こんなことがわかっていない。」の表題の下で、質問と回答を行なうものです。

Meeting というものは、もともと新発見や新知見の被露の場であることは間違いないのですが、互いに意見を交換し合い、わからないことを率直に話し合える場でもなければならないと思います。学会においても研究発表会から討論会へ、そして懇話会への推移が見られますが、このセッションもそれを目指したものです。

話題の提供者として、学界から2名、業界から2名を選び、シナリオなしに広く会員に呼びかけ、自由な討論をお願いすることになりました。質問と回答という堅苦しい表題にしてしまいましたが、回答になるかならないかわからないような私見もどしどし出して頂きたいと思います。

4人の提供者から出された原稿をそのまま載せましたのでご覧下さい。実りある meeting にしたいと思いますので御協力下さい。(外島　忍)

1、話題提供者　　外島　忍(東北大、工)

主として基礎電気化学の立場から、私自身の「いまだにこんなことがわかっていない」事柄を次に記述しました。御教示なり、御意見を頂ければ有難い。

1、イオンの活量係数の数値について

Lewis Randall
Debye Hückel - Kieland　)のいづれを使ったらよいか？

これらの数値が掲載されている著書が少い理由は？

2、電位と電流密度について

a、電位電流の振動現象に関連して、電位の強さ(?)あるいは安定度(?)のようなものがないだろうか？

b、電位の精度はどの位か？(ジョセフソン効果による電圧標準は 10^{-6}V から 10^{-9}V まで上っているのに)

c、不均質体での測定値の意味は？　分布系の代表電位と局部電流密度はどのようなものか？

d. 負の過電圧は存在しないか？

3. 界面電気二重層について
   a. 時間の関数としてのとらえ方は？
   b. 電着塗装時に現われるインダクタンス成分は？

4. 電極反応速度について
   a. 単純塩についての総括的な物質移動の簡潔な解き方は？
   b. 通過係数αと1-αの意義は？（ダブルモードは）
   c. 表面の不均一性の顧慮をどのような形で？
   d. 添加剤の効果の一般的な説明は？
   e. 多孔質電極の模型化は？（充満電極とガス電極）

5. 基礎電気化学と工業電気化学の接点
   Electrochemical Engineering.

2. 話題提供者　　田村　英雄（大阪大、工）

電極触媒の活性評価に関する基本的事項に未解決の問題が多々ある。即ち電極界面における特異吸着現象の本質とその定量的な測定法、さらに電極触媒の活性そのものの評価法と、その場合に基礎となる真の電極表面積の測定法など、これらについて考えてみたい。

3. 話題提供者　　横田 篤之（大阪曹達）

ソーダ電解事業は基礎化学産業として、古い歴史を持ち、製法も多くの変遷を経てまいりましたが、現在D法（隔膜法）による生産が過半数を占めております。今回のQ&Aでは電気化学の分野であるソーダD法電解に関して、製造現場からのQ&Aを取り上げてみたいと思う。我々が日常のくらしにおいても、よく気をつけてみると解からない事が多いが、現場において、作業がさほど疑問なくシンプルな指示書に従って実施出来るようになっている。現場の技術者はそれぞれの経験を基にし、各自なりに　アスベスト隔膜に関しての見解をもたれているように思う。未だ、合成繊維隔膜が実用化されず、天然のアスベストが使われているのは、D法電解に対してすばらしい特性を具えているからである。D法の技術をはじめて習得するのは比較的難しく、アスベスト隔膜のいろいろな疑問に相遇する。

D法を解説した書“Chlorine”の中にも膜に対するpHの影響とか、self regulation, simple filterの機能ではないかなど、いくつかの解説がされているが、なお多くの疑問は明らかにされない。アスベスト隔膜に関するいくつかの疑問点をQ&Aとして取り扱う。

4. 話題提供者　　高橋 樟彦（日本重化学）

質問事項（材料面から見た乾電池工業上の諸問題）

(1). 二酸化マンガン（X線的に約30種あり、そのうち電池に好適のもの、γ、δ、ε、σ）

・EMDについて

$MnSO_4$ soln高温水溶液電解　DA, 0.7～1.2A/dm², $MnSO_4$ 1～1.2mol/l
温度90°C以上.（普通95°C）

電解後液（$MnSO_4$ 1/3～2/3 mol, H_2SO_4 2/3～1/3 mol）

析出EMD、γ-MnO_2含水物（hydrous ramsdellite）、微結晶、板状.

有離水分（free water）

構造水（constitutional water）{◎結合水（bound water）120～350°C脱離
格子水（lattice water）350～750°C脱離

結晶格子内でH^+またはOH^-として存在し電池放電（還元）反応では、プロトン（H^+）の移動の役割をはたす。

カチオン吸着能、弱酸性、緩衝能をもつ、構造水を脱離させぬような乾燥法が大切である。

Q1. 350~400℃に加熱脱水したEMDはアルカリ電池、ルクランシエ電池には分極が大きく不適である。(γ→β化)
Li-MnO_2電池に適する。Li電池用EMDには、脱水するほかにγ→β化をさせないことが可能か。(Li^+がH^+と同じく放電で格子内に移動するというが?活性の保持法?)

Q2. EMDの(+)極には、Pb, C, Ti極などが用いられているが、電極の相違によって析出MnO_2の構造に相異ありや?

Q3. $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnClO_4$水溶液を用いて高温(90~95℃)、高電流密度(D_A 2.5~4A/dm^2)で電着させたEMDは、高活性、高密度、繊維状(電着電極面に垂直10~15mm長)のものが得られ、学術上興味がもたれている。何故に結晶析出状態が異なるのか?

Q4. Mn鉱のH_2SO_4浸出液中の重金属不純物除去に対して
(1). CaO添加によるFe^{3+}の除去($Fe(OH)_3$. pH 5.5以上)
(2). Mo, Sb, As, Ni, Pb, Co, Cu etc の硫化物としての除去、pHと沈殿生成状態、条件が異なる。
(3). CaOを中和沈殿剤として用いたとき、sol'n中$CaSO_4$が飽和するが、低温(冬期)で結晶析出、また、(−)極上に固着析出する以上のトラブル除去法?

Q5. 電解液中に原鉱から溶出するK^+が多いとMnO_2析出物中に混入し、α化(cryptomellane)の混ったもの、すなわち活性度の低いものが出来る。
K^+の除去法、(例)Fe^{+++}を加え(pH 1~2)
Jarosite(ヂャロン石)として除去する。(Zn精錬法の応用)
($Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O + 2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2Fe_3(SO_4)_4(OH)_2 + 5H_2SO_4$
酸性領域で安定、変温K^+, Na^+, NH_4^+)
さらにMnO(green鉱)or CaOにて有離H_2SO_4を中和除去する。
($K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$) 脱カリ法(UK pat. GB 2051023)〔UCC社インド工場提案〕があるが。
K^+のほかNa^+もα化(manjiroite)するが如何?

Q6. BET(または小沢法〔ZIA法〕)と減極能との相関はないというが(福田雅太郎)再検討?
EMD中にclosed poreの存在の提称(小沢)あり、粉砕法、中和処理などによる影響を研究し、放電特性との相関をしらべる必要?

(2). 合剤(MnO_2+Acetylene Black(or graphite)+練合液(例. 25% $ZnCl_2$+5% NH_4Cl水溶液)

Q7. 混合、連続均等化(drymixingとWetmixing)如何にすればよいか?

Q8. 円筒形乾電池の場合の炭素棒と合剤との密着性はどうして測定すればよいか?

Q9. 合剤の粘弾性測定？

(3). 亜鉛負極（ルクランシエ乾電池：Zn板または円筒状に加工した缶が用いられる。加工法は、impact Extrusion または deep drawing. 通常下記組成にてPbとCdが添加される。（固溶体））

	Pb	Cd
Zn plate	0.1~0.6%	0~0.3%
Zn drawn can	0.01~0.1	0.05~0.07
Zn extruded can	0.1~1	0 - 0.06

電解液：｛ルクランシエ電解液、$ZnCl_2$ 5~20%、NH_4Cl 35~55%
塩化亜鉛電解液、$ZnCl_2$ 15~40%、NH_4Cl 0~10%
アルカリ乾電池：Zn粒（40~200 mesh）噴霧法により電解Znを加工。
電解液：ZnOを飽和させた30~45% KOH.　（成形または無成形，または，ゲル状にて使用）
〃　30 % NaOH.

Q10. 積層電池の場合、Zn板表面に密着したプラスチック炭素膜との間の酸化不働態化の防止策としての表面加工法？

Q11. Zn板、缶に対する腐食抑制剤（Inhibitor）としてHgアマルガム（Hg添加は通常0.02~0.1%、Zn）を用いないもの、Bi, In, Tlなどの添加による水素過電圧を高める方法の系統的な研究？（酸性、中性、アルカリ性電解液に対して。）

Q12. Zn粒に対するHg添加量の低減対策.（Q11と同様）？

Q13. Znゲル（Zn粒にCMC（約2%）、poly Na-acrylate, acrylamideなど添加してゲル化）粉体相互の分散体粒子（colloid ion電導体）での密着させない方が放電容量が大きいものが得られるのは何故か？（図-4）（図-5）（図-6）（図-7）

（参照）亜鉛極と腐食に関する諸問題について、高橋樟彦、防食技術、23 557（1974）.

Q14. Znの腐食溶解による shape change、樹枝状析出の防止策？（Znを二次電池用としての電極に使用。）

Q15. 電解液のクリープ防止対策、機構の究明？（電解液の漏液防止）

(4). 炭素剤（電子伝導を司る（a）炭素棒、(b)合剤用炭素粉末(1)アセチレンブラック (2)黒鉛 (3)コークカーボン (c)空気電池用活性炭（多孔性触媒））

Q16. 生成原料の差異にもとづく炭素材の構造差異（鉱状、層状、多孔性など）が電池の機能に対してどのように影響を及ぼすか。（電子伝導、イオン伝導、電解液保持性、さらに多孔性触媒｛（ガスのイオン化促進）、（撥水性の長期保持）｝作用など極めて多岐に亘る諸問題についての究明？

(参照) 炭素と乾電池について. 高橋輝彦. Progress in Batteries and solar cells vol.3 (1980) 140, 炭素 (1979) 23.

(5). セパレーター　電解液保持 (Webril、Woven, non Woven)
機能、(1)短絡防止 (Znの denderite growth)　(2)イオン通路. 放電生成物の拡散を易くする。(3)屈曲性.
隔膜 (Barrier)、要求性能 (1)耐酸化性、(2)耐液性耐熱性、(3)易湿潤性、(4)低インピーダンス、(5)機械的強度 (拡張力)、(6)親水性か疎水性か.
(例)、PP. PE. セロファン、ナイロン、PV (microporous). テフロン、アクリル酸塩などの複合膜。
Qn. 膜の孔の均等性、大きさをどのようにして保持させるか測定法?

展示業者リスト

イーグル商事株式会社

〒162 東京都新宿区戸山町43
TEL 03-203-9376

株式会社　エヌエフ回路設計ブロック

〒223 横浜市港北区綱島東6－3－20
TEL 045-542-0411

株式会社　小島製作所

〒610-03 京都府綴喜郡田辺町草内当ノ木1－3
TEL 07746-2-4411

有限会社　日厚計測

〒243 神奈川県厚木市緑ケ丘2－10－4
TEL 0462-24-3328

北斗電工株式会社

〒152 東京都目黒区碑文谷4－22－13
TEL 03-712-4157

株式会社　星理科学器械

〒980 仙台市大町二丁目11－14
TEL 0222-25-8586

第49回大会実行委員会

実行委員長	外島　忍	（東北大）
会場宿泊小委員長	高木　修	（東北工大）
プログラム企画小委員長	長　哲郎	（東北大）
本部側委員	大滝仁志	（東工大）

実行委員	伊勢武一	（東北工大）	杉本克久	（東北大）
	板橋英善	（宮教大）	丹野和夫	（岩手大）
	板谷謹悟	（東北大）	南條道夫	（東北大）
	内田　勇	（〃）	新関良夫	（東北工大）
	蛯子栄昉	（〃）	橋本功二	（東北大）
	小野寺義雄	（東北工大）	藤平正道	（〃）
	加藤良清	（東北大）	松木健三	（山形大）
	川嶋朝日	（〃）	末永智一	（東北大）
	小林長夫	（〃）	目黒真作	（東北工大）
	柴田茂雄	（〃）	吉田旺弘	（〃）

4,500円　送料400円

昭和57年5月1日印刷
昭和57年5月20日発行

編集　電気化学協会第49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　㈲土井企画社　電話　02237-8-1353


The Electrochemical Society of Japan