講演要旨集

電気化学協会

第50回大会

創立50周年記念大会

1983. 東京

電気化学協会第50回大会

—創立50周年記念大会—

講演要旨集

昭和58年3月29日(火)～31日(木)

東京工業大学大岡山キャンパス

(東京都目黒区大岡山2-12-1)

電気化学協会第50回大会プログラム

1983年3月29日(火)～31日(木)　東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区大岡山2-12-1)

	第1日・3月29日(火) (9:30～18:00)	第2日・3月30日(水) (9:00～12:45)	第3日・3月31日(木) (9:00～16:00)
A会場	エネルギー化学　A103～A110 電池　A111～A133	電池　A201～A215	電池　A301～A317 パネル討論会　A
B会場	光電気化学　B104～B133	光電気化学　B201～B206 パネル討論会　B	金属・無機・有機材料　B301～B309 有機電気化学　B310～B325
C会場	放電化学・高温化学　C103～C108 電気化学反応　C109～C133	電気化学反応　C201～C215	電気化学反応　C301～C306 パネル討論会　C センサ　C316～C325
D会場	腐食・防食・表面処理，電析　D103～D125 パネル討論会　D	電気化学測定法，電気分析化学　D202～D214	生物電気化学　D301～D312 電子材料　D313～D325
E会場	固体化学，界面物理化学　E103～E125 パネル討論会　E	平衡・反応論，電解質，溶融塩　E201～E214	環境化学　E301～E308 工業電解　E309～E325
F会場		各賞表彰・記念講演 第2回加藤記念講演 創立50周年記念式典 (13:30～17:00)	
ミキサー懇親会場	ミキサー (18:00～19:30)	祝賀会(懇親会) (17:30～19:30)	
展示会場	展示会	展示会	展示会

—〈エネルギー化学〉—

第1日・3月29日(火)

【A会場】

(9:30～10:30)

A103. Mg-S-Iサイクルによる熱化学的水素製造—その1 硫酸マグネシウムの熱分解及び生成ガスの分離—(化技研)°熊谷俊弥，岡本千絵，水田　進

A104. Mg-S-Iサイクルによる熱化学的水素製造—その2 実験室規模装置の製作(化技研)°熊谷俊弥，水田　進

A105. Mg-S-Iサイクルによる熱化学的水素製造—その3 実験室規模装置の運転(化技研)熊谷俊弥，°水田　進

A106. 電力とのハイブリッドによる硫黄系熱分解水素製造プロセスにおける効率的電解プロセスの研究(京大工)竹原善一郎，°清水義浩，吉澤四郎

(10:30～11:30)

A107. 金属硫酸塩の熱分解挙動(横浜国大環境研)°西條宏之，田川博章

A108. SPE膜及びその電極接合体の気体透過特性(大工試)°境　哲男，竹中啓恭，川見洋二，鳥養栄一

A109. SPE水電解の性能を律する因子(大工試)°竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二，境　哲男

A110. SPE水電解のテストプラント(大工試)°竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二，境　哲男

—〈電　池〉—

第1日・3月29日(火)

【A会場】

(11:30～12:30)

A111. ガス拡散電極(粉末プレス法，KOH，O_2 Ag-CB)の高電流密度化(山梨大工)本尾　哲，°佐野昭彦，古屋長一

A112. ガス拡散電極(粉末プレス法，KOH，H_2，O_2，Pt-CB)の高電流密度化(山梨大工)本尾　哲，°伊藤　孝，梶谷芳昭，古屋長一

A113. ガス拡散電極(塗布プレス法，KOH，H_2SO_4，O_2，Pt-CB)の高電流密度化(山梨大工)°本尾　哲，藤原一生，古屋長一

A114. ガス拡散電極(塗布プレス法，KOH，H_2SO_4，H_2，Pt-CB)の高電流密度化(山梨大工)本尾　哲，°藤原一生，

古屋長一

（13:30～14:30）

A116. ガス拡散電極（粉末プレス法，H_3PO_4，O_2，Pt-CB）の高電流密度化（山梨大工）本尾　哲，°富川光博，渡辺政広

A117. 燐酸中の白金電極上に於けるCO酸化に対するルテニウムad-atomの影響（山梨大工）渡辺政広，°源島康広，本尾　哲

A118. 燐酸中の白金電極上に於けるCO酸化（山梨大工）渡辺政広，源島康広，°本尾　哲

A119. FEP/SnO_2スパッタリング複合膜のガス選択透過性と電池への応用（東芝総研）°鈴木信和，中村敏昭，今井淳夫，佐藤祐一，高村　勉

（14:30～15:45）

A120. レドックス・フロー型電池の基礎特性について（電総研　荏原製作）°野崎　健，三根孝一，小沢丈夫

A121. 小型レドックス・フロー型電池による充放電実験　第2報 電極材料の表面改質に関する研究（荏原製作所，電総研）°三根孝一，根岸　明，野崎　健，小沢丈夫

A122. レドックス・フロー型電池用電解液モニターの開発（三井造船，電総研）°浜本修，伊沢英孝，野崎健，小沢丈夫

A123. 二次電池電力貯蔵システムのエネルギー・アナリシス（大工試，近畿大教養）°芦村進一，青山政利

A124. 金属クロムを塩酸で溶解した負極液の特性（電総研，荏原製作）°金子浩子，三根孝一，野崎健，小沢丈夫

（15:45～17:00）

A125. リン酸電解質燃料電池ーハイブリッドセルの特性（東芝総研）°上野三司，城上　保

A126. 空冷式リン酸型燃料電池の特性（Ⅳ）（三洋電機中研）酒井貴史，井出正裕，°田島　收，塚本一義，山田　誠

A127. 水素透過法による電極触媒上でのヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構の解析その1（同志社大工）山下正通，°福永孝夫，鈴木信政，竹村英昭

A128. アルカリ水溶液中における$CaMnO_{3-x}$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

A129. $BaBiO_3$を母体としたペロブスカイト型酸化物の電極材質としての特性（鳥取大工）°江坂享男，村尾　修，岩原弘育

（17:00～18:00）

A130. 溶融炭酸塩燃料電池の特性（東芝総研）°瀬田曜一，宗内篤夫，村田謙二

A131. 溶融炭酸塩型燃料電池の研究ーセル特性と運転条件（富士電機総研）仲西恒雄，丸山晋一，°春藤泰之，小知和真一

A132. 溶融炭酸塩燃料電池系のガス電極反応；酸素還元挙動と融体組成の影響（東北大工）°内田　勇，仁科辰夫，松本祐人，外島　忍

A133. 溶融炭酸塩燃料電池系のガス電極反応；酸素還元反応のキネティクス（東北大工）°仁科辰夫，内田　勇，松本祐人，外島　忍

第2日・3月30日(水)

【A　会　場】

（9:00～10:30）

A201. 溶融$AlCl_3$-NaClを用いるNa-S(Ⅳ)電池の性能（京大教養，新日鉄基礎研，テネシー大）片桐　晃，種本　啓，G. Mamantov

A202. Na-S(Ⅳ)電池の正極活物質の挙動（京大教養，新日鉄基礎研，テネシー大）°片桐　晃，種本　啓，G. Mamantov

A203. Na/S(Ⅳ)溶融塩二次電池の起電力と反応機構（九工大）°松永守央，越名　秀，尾上正治，細川邦典

A204. Na/S(Ⅳ)溶融塩二次電池の分極特性（九工大）° 松永守央，北川幸平，細川邦典

A205. $AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/Se(Ⅳ)電池の充放電挙動（九工大）°北川幸平，松永守央，細川邦典

A206. 有限要素法によるNa/S電池の性能解析（日立製作所）°川本広行，波東久光

（10:30～11:30）

A207. Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極の開発第5報ー電極材料の検討（東理大理工）兼田善弘，°小浦延幸

A208. Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発　第6報 Alの溶解機構（東理大理工）°高橋節子，小浦延幸

A209. アルミニウム一次電池の開発　第2報　アルミニウム・アノード合金の設計（千葉大工，住友アルミ製錬，住友化学）°堀　善夫，高尾順三，庄門博志

A210. アルミニウム一次電池の開発　第3報　アノード合金の熱処理（千葉大工，住友アルミ製錬，住友化学）°堀 善夫，高尾順三，庄門博志

（11:30～12:45）

A211. 可溶性Mn塩からの重質$MnCO_3$の合成とその電池グレードMnO_2への酸化（長岡技大，有明高専）田辺伊佐雄，°加藤善二，大槻健彦，宮本信明，城戸英彦

A212. 重質$MnCO_3$の加圧酸化時の生成MnO_2のβ型化の度合とその放電特性に及ぼす影響（長岡技大，有明高専）°田辺伊佐雄，宮本信明，城戸英彦，加藤善二，大槻健彦

A213. $Mn(NO_3)_2$-HNO_3-$NaClO_3$法による重質化CMDのアルカリーMnO_2電池への放電特性（長岡技大，有明高専）田辺伊佐雄，°宮本信明，城戸英彦，加藤善二

A214. MnO_2へのZn^{2+}イオンの吸着（北大工）°田村紘基，佐々木邦道，永山政一

A215. マンガン乾電池及びアルカリ・マンガン乾電池の性能評価試験（大工試）°高橋祥夫，岡崎　進，棚瀬繁雄

第3日・3月31日(木)

【A　会　場】

（9:00～10:00）

A301. 硫酸中における鉛合金腐食層のインピーダンス挙動（松下電器中研）°福永秀美，福田貞夫，高橋勝弘

A302. β-PbO_2膜電極を用いた鉛蓄電池正極活物質の放電反応機構の解析（京大工）竹原善一郎，°金村聖志，吉澤四郎

A303. 硫酸中でのアノード酸化により純鉛上に生成する酸化皮膜のカソード分極挙動（立命館大理工，京大工）°山本善史，黒川芳弘，竹原善一郎，吉澤四郎

A304. 銀一酸化銀電極に関する研究　第6報　銀一酸化銀電極の電極挙動におよぼすKOH電解質溶液の濃度の影響（立命館大理工）°山本善史，池田互隆

（10:00～11:00）

A305. 負極用新種低汞化亜鉛粉の二・三の特性について（三井金属鉱業）宮崎和英，°賀川恵市

A306. 薄膜化した固体電解質高温セルの特性試験装置（東工大総合理工）°山崎陽太郎，金井孝之，並河　建，佐藤　実

A307. 臭化銀を用いた光ガルバニック電池（三重大工）°田島　亨，菅野了次，武田保雄，山本　治

A308. ポリアセチレン/ClO_4^-極への電解液溶媒の影響（豊

田中研）°後藤文夫，阿部勝司，吉田　仰，森本英武

（11：00～12：00）

A309. Li電池用電解液の添加剤効果（電々茨城研）°鳶島真一，山路昭彦

A310. V_6O_{13}のプロピレンカーボネート中の電極挙動（慶大理工）村主欣久，°田中　巧，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

A311. ポリアセチレンへのアニオンドーピング過程の電気化学的検討（早大理工）°鍛代貴志，浜田任司，北山博嗣，逢坂哲弥

A312. フッ素系層間化合物より合成したフッ化黒鉛の放電特性（京大工）渡辺信淳，°萩原理加，守家浩二，中島　剛

（12：00～12：30）

A313. フッ化黒鉛繊維の放電特性（京大工，信州大工）東原秀和，°藤本宏之，遠藤守信，渡辺信淳

A314. 活性炭を正極とするリチウム電池の基礎的研究（山口大工）°高須芳雄，椎木政夫，松田好晴

（13：30～14：00）

A316. 非水系リチウム電池の正極活物質としてのM_2O_5（M＝Nb.V）（岩手大工）熊谷直昭，°石山一郎，丹野和夫

A317. リチウム非水系電池正極活物質二酸化チタン中でのリチウムの拡散機構（京大工）竹原善一郎，西村盾彦，°能間俊之，吉澤四郎

（14：15～16：00）

パネル討論A.
「新しい電池の話題」

―〔光電気化学〕―

第1日・3月29日(火)

【B　会　場】

（9：45～11：00）

B104. 高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体膜によるn-GaAs電極の安定化（理研，コロラド州立大）°金子正夫，山田　瑛，K. Rajeshwar

B105. ビオローゲン誘導体ポリマーで被覆されたp-型シリコン半導体電極による溶存化学種の光電極触媒反応（東京農工大工，理研）°大坂武男，小山　昇，金子正夫，山田　瑛

B106. 寒天固定化葉緑体―メチルビオロゲン系光電池の特性およびビオロゲンポリマーの添加効果（埼玉大工）°岡野光俊，藤井　誠，小林秀彦，飯田武揚，三田村孝

B107. p型GaPおよびポルフィリン膜で被覆したp型GaP電極上でのCOの光電解還元（阪大工）°米山　宏，畑中恒孝，田村英雄

B108. ポルフィリン電極の光電気化学的特性（広島大総合）°播磨　裕，木山篤子，松村雄平，山下和男

（11：00～12：30）

B109. ヘテロポリ酸―色素会合体修飾電極の光応答（東北工大，東北大）°目黒真作，内田勇，板谷謹悟，外島忍，高木修

B110. 電着TiO_2-ポリアクリレート修飾電極の挙動（東北工大，東北大工）°伊勢武一，目黒真作，作間誠司，渡辺秀康，高木　修，外島　忍

B111. 複素環ポリマーの光電極特性（東工大資源研）°井上徹，山瀬利博

B112. 光触媒としてのポリ酸イオンによるアセチレンの水和反応（東工大資源研）山瀬利博，°黒住忠利

B113. 鉄(Ⅲ)―1,2―ジヒドロキシベンゼン―3,5―ジスルホン酸錯体および光触媒によるCOの酸化（山口大工）°小倉興太郎，右田たい子，金子　実，安倍敏章

B114. 半導体粉体上での無機イオンへの放電機構（東大工）°中林誠一郎，藤嶋　昭，本多健一

（13：30～14：30）

B116. ハイドロカーボンの光触媒的酸化反応（分子研）°橋本和仁，川合知二，坂田忠良

B117. 半導体粉末光触媒による水の2段分解（分子研）°川合知二，橋本和仁，坂田忠良

B118. 半導体電極における表面準位のC―V特性に及ぼす影響（九工大）野上暁一

B119. パルスレーザーによる光電極反応の動的研究―WSe_2，PtS_2系（分子研，Hahn Meitner研）°坂田忠良，E. Janata，W. Jaegermann，H. Tributsch

（14：30～15：45）

B120. 光電流―電位特性を用いる半導体のフラットバンド電位の決定（東大生研）會川義寛，°相楽隆正，鋤柄光則

B121. 表面処理による半導体―液体界面容量特性の変化（東大生研）°関根良彦，會川義寛，鋤柄光則

B122. 光燃料電池の概念とその効率（東大生研，東大工，東海大工）°會川義寛，鋤柄光則，本多健一，武田修三郎

B123. BP単結晶電極の光電気化学反応（東大工，電総研）°藤嶋　昭，森田　真，本多健一，熊代幸伸・

B124. リン化ガリウムの光電極特性（豊橋技大，湯浅電池）°立木秀康，増渕和央，小寺嘉秀，鹿毛雅之

（15：45～16：45）

B125. n型TiO_2半導体電極における光カソード効果（東大工，キール大）°中尾正史，R. Schumacher，R. N. Schindler，本多健一

B126. 多結晶TiO_2電極の各種電解液中での光応答（明星大理工）°原田久志，角田健一

B127. TiO_2光アノードによるハロゲンの生成―電極調製条件の影響（名工大）飯田貴也，°広部義夫，池田章一郎，伊藤要

B128. p-GaP電極を用いた炭酸ガスの光電気化学的還元における生成物について（名工大）伊藤　要，°吉田　睦，池田章一郎，飯田貴也

（16：45～18：00）

B129. ZnO光電極によるアルコールの反応（東大工）°季柱性，藤嶋　昭，本多健一

B130. ZnO電極上におけるアルデヒドの光電極反応（名工大，東大工）°加藤民彦，金沢博敬，前川悦朗，藤嶋　昭，本多健一

B131. 光電気化学的水素発生反応の機構―フォトルミネッセンス測定によるアプローチ（北大理，Wisconsin-Madison大）°魚崎浩平，W. S. Hobson，A. B. Ellis

B132. 光フェントン反応4. 反応機構（東北大薬）°藤平正道，湊　信吾，長　哲郎

B133. 金電極から電解液へのPhotohole Emission（東大工）°渡辺　正，鈴木祥生，本多健一

第2日・3月30日(水)

【B　会　場】

（9：00～10：30）

B 201. SnO_2 薄膜電極における Depletive Chemisorption（東工大附属高，東工大工）°中村豊久，春山志郎

B 202. Na_xWO_3 上のアノード表面層の光電気化学的特性（慶大理工）°世界孝二，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

B 203. Fe_2O_3/n-Si電極系での Fe_2O_3 作成条件の光電気化学特性（早大理工）°北山博嗣，江尻清美，弘田成弥，逢坂哲弥

B 204. ホットプレス法による多結晶 MoS_2 電極の作製とその光電気化学的特性（阪大基礎工）°松村道雄，坂井裕一，坪村宏

B 205. 電気泳動析出による CdSe 及び $CdSe_xS_{1-x}$ 薄膜電極の光電気化学特性（岐阜大工）°杉浦　隆，上野康定，箕浦秀樹，立木正泰

B 206. 塩化物溶融塩からの CdSe の電析とその光電極特性（岐阜大工）箕浦秀樹，°根来宝昭，上野康定，立木正泰

（10：45～12：30）

パネル討論 B.

「光電極反応ー研究の現状と可能性」

―〔金属・無機・有機材料〕―

第3日・3月31日（木）

【B　会　場】

（9：00～10：00）

B 301. アルミニウム用溶鉱炉の開発研究（化技研，石川島播磨重工）藤重昌生，横川晴美，氏家誠一，亀山哲也，本江秋弘，福田健三，天野孝一，°土器屋正之

B 302. NiOを含む $PbO-B_2O_3$ 系ガラスの光吸収ー混合アルカリ効果について（長崎大教育，長崎大工）小山田了三，古賀秀人，°小池　隆

B 303. $Si(OC_2H_5)_4$ の加水分解による SiO_2 非晶体の低温合成（関西大工）°門側幸宏，山手　有

B 304. ポリ（1.1′ーフェロセニレン）の電気伝導性，電気化学的挙動，及びメスバウアースペクトル（東工大資源研，東工大総合理工，都立大理）°山本隆一，実近健一，山本明夫，小山　昇，滝沢裕見子，松田博明，片田元巳，本山　泉，佐野博敏

（10：00～11：15）

B 305. 反応性スパッタリングによる SiC の合成（東大工）°五戸康広，岸尾光二，笛木和雄

B 306. 縦型振動式フッ素化装置によるフッ化黒鉛の生成反応（京大工）渡辺信淳，°加藤佐富郎，中島　剛

B 307. 高配向性カーボンファイバーのフッ素化反応とフッ化黒鉛繊維の合成（京大工，信州大工）東原秀和，°角野広平，遠藤守信，渡辺信淳

B 308. CVD法によるタングステン針状結晶の析出（京大工）渡辺信淳，°鄭容宝

B 309. CVD法によるタングステン被膜の生成ー窒素ガスの影響（東邦金属，京大工）°三喜田浩，谷沢和彦，渡辺信淳，鄭容宝

―〔有機電気化学〕―

第3日・3月31日（木）

【B　会　場】

（11：15～12：45）

B 310. 電極反応による不安定窒素種の発生　第8報　アシルヒドラジン類の電解酸化（東工大総合理工）渕上寿雄，°佐藤　隆，野中　勉

B 311. バイオマス関連化合物の電気化学的変換（東工大総合理工，カリフォルニア州立大工）M. M. Baizer，°野中　勉，K. Park，Y. Saito，K. Nobe，吉山明子，関根太郎

B 312. グラファイト陽極を用いたプロピオン酸塩水溶液の陽極反応における硝酸塩添加効果について（東工大総合理工）°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

B 313. 3ーフェニルー2ーシクロヘキセンー1ーオンの電解還元二量化（大分大工）°江頭直義，金枝宏樹，滝田祐作，堀　文昭

B 314. β－ケトスルフィドの電解還元（阪市大工）門　　章，°武藤明徳

B 315. メルカプトヒドロキノンの電解酸化反応（神奈川大工）°古井正信，新井五郎

（13：30～14：45）

B 316. C_1 燃料のアノード酸化反応における電極触媒能の UPD 高揚(2) 電極のラフネスファクターと UPD 効果（横浜国大工）°寺崎　達，神谷信行，高橋正雄

B 317. C_1 燃料のアノード酸化反応における電極触媒能の UPD 高揚(3) 金属イオン，C_1 燃料の吸着と反応（横浜国大工）°神谷信行，寺崎　達，高橋正雄

B 318. 金属/半導体粉末触媒による水の光分解（北大触媒研）°山口経一，佐藤真理

B 319. アレントリカルボニルクロミウム錯体のカチオンラジカル生成及びその分解反応（東北工試，ノルウェー工科大）°池庄司民夫，Vernon D. Parker

B 320. プロピレンカーボネート電解液中での炭酸ガスの電解還元（名工大）°池田章一郎，山内信洋，飯田貴也，伊藤　要

（14：45～16：00）

B 321. SPE法電解によるメトキシ化（京大工）小久見善八，°大橋信一，竹原善一郎，吉沢四郎

B 322. 鉄イオンを保持させたSPE電極の挙動（京大工）小久見善八，°溝江利之，竹原善一郎，吉沢四郎

B 323. 共役系高分子膜の電気化学合成（筑波大物質工学）相澤益男，°渡辺　滋，篠原寛明，白川英樹

B 324. 電解法により生成した有機高分子の研究(I)ポリアニリン電極の電気化学的挙動（広島大工）°木谷　晧，泉　仁子，佐々木和夫

B 325. 電解法により生成した有機高分子の研究(II) ポリアニリンを用いた二次電池（広島大工）°木谷　晧，広本恭之，佐々木和夫

―〔放電化学，高温化学〕―

第1日・3月29日（火）

【C　会　場】

（9：30～10：30）

C 103. 減圧窒素プラズマジェットによるジルコニウムの窒化（青山学院大理工）°笠原綾子，神崎　愷，松本　修

C 104. マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化 II 水素添加効果の検討（青山学院大理工）°渋田見哲夫，神崎　愷，松本　修

C 105. 減圧プラズマアークによる酸化アルミニウムの炭素還元（青山学院大理工）°下田信夫，中　秀康，神崎　愷，松本修

C 106. 水溶液系のグロー放電々解の反応生成物について（青

山学院大理工）°西村則道，神崎　愷，松本　修
（10：30～11：00）

C107. 低圧水素プラズマ中でのホウ素の化学輸送について（東大工）小松正二郎，吉田豊信，°明石和夫

C108. プラズマCVD法と発光分光解析（古河電工中研）°瀬高良司，高橋　宏，佐藤継男，吉田　進

—〔電気化学反応〕—

第1日・3月29日(火)

【C　会　場】

（11：00～12：30）

C109. コバルト—鉄系フェライトのカソード挙動（慶大理工）°高橋　覚，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

C110. ニッケルを固溶したコバルト硫化物の電極挙動（慶大理工）°矢川敦久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

C111　中濃度硫酸水溶液中における軟鉄の自然電位—反応速度曲線（横浜国大工）°宗　　哲，朝倉祝治

C112. 炭素繊維の硝酸溶液中における電極反応挙動（豊橋技大）°前田康久，稲垣道夫

C113. 高濃度りん酸溶液中における銅の分極挙動（三菱電機）松岡宏昌，松永義弘，光本誠一

C114. EDTA錯体からの銅析出反応に対する鉄イオンの触媒作用（日立製作所日立研）°赤星晴夫，村上敬次，和嶋元世
（13：30～14：45）

C116. カリウム吸着の銀水素電極反応に及ぼす影響のESCAによる研究（北大触媒研）山崎忠良

C117. 白金電極におけるアンモニアの挙動，酸化生成物の光感応性（芝浦工大）°岡崎伸光，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

C118. 白金，パラジウム及びロジウムそれぞれのスズ酸化物のXPSによる表面状態の比較とメタノール電解酸化反応に対する触媒活性との相関について（北大触媒研）°荒又明子，豊嶋　勇

C119. 二酸化炭素の各種金属電極上での電解還元（千葉大工）°堀　善夫，七海祥子，鈴木　伸

C120. ニッケル電極における水分子吸着層のハロゲンアニオン，及び有機物吸着に対する影響（北大触媒研）°大森唯義
（14：45～16：00）

C121. 鉄ポルフィリン類のアルカリ溶液中における酸素還元反応に及ぼす影響（早大理工，'日本女子大家政）市野敏弘，°西川雅夫，逢坂哲弥，中村美知子，中村節子

C122. ニッケル電極上のアルカリ溶液中における酸素発生反応のインピーダンス法による解析（早大理工）逢坂哲弥，永瀬幸雄，°谷ツ田雄司，北山博嗣

C123. 交流法による水素電極反応の研究—ヨウ素イオンの反応に及ぼす効果（阪市大工）°市田晴彦，大橋邦夫

C124. PdおよびNi系アモルファス合金上の水素電極反応の素反応解析（北大触媒研，東北大金研）°延与三知夫，山崎忠良，町田憲一，甲斐鎌三，鈴木謙爾

C125. Niベース合金薄膜の水素電極反応特性（北大触媒研，阪大工）°町田憲一，延与三知夫，足立吟也，塩川二朗
（16：00～16：45）

C126. メタノールの陽極酸化条件と生成物（徳島大工）°松井　弘，寺沢敏夫，久野武夫

C127. メタノール酸化における白金電極の被毒（徳島大工）°松井　弘，寺沢敏夫，久野武夫

C128. ヒドラジン及びメチルヒドラジン酸化反応に対する白金電極上のad-atomの効果（山梨大工）本尾　哲，°柴田正美
（16：45～18：00）

C129. エタノール酸化反応に対する白金電極上のad-atomの効果（山梨大工）本尾　哲，°柴田正実

C130. 白金電極上の水素発生反応に及ぼすCd，Hg ad-atomの影響（山梨大工）°古賀靖信，本尾　哲，古屋長一

C131. 白金単結晶(111)，(100)，(110)面のギ酸の電気化学的特性（山梨大工）°古屋長一，本尾　哲

C132. イリジウム単結晶(111)，(100)，(110)面の水素，酸素の電気化学的吸着特性（山梨大工）°古屋長一，本尾　哲

C133. 白金上への一酸化炭素吸着に対するad-atomの影響（山梨大工）°渡辺政広，本尾　哲

第2日・3月30日(水)

【C　会　場】

（9：00～10：15）

C201. 電極被覆レドックス化学種の電子移動反応（東京農工大工，東工大総合理工）金子理人，大坂武男，小山　昇，°佐藤馨一，松田博明

C202. 電極上の高分子電解質被覆膜中への高分子の濃縮と固定（東京農工大工）小山　昇，°大坂武男，山本久生

C203. ビオローゲン高分子被覆回転円板電極による電極触媒反応の定量的評価（東京農工大工，東工大総合理工）°大貫由紀夫，松田博明，太田直樹，大坂武男，小山　昇

C204. ヘテロポリ酸—イオン会合体修飾電極；触媒作用（東北大工，東北工大）°内田　勇，板谷謹悟，目黒真作，外島　忍

C205. ヘテロポリ酸の酸化還元電位の検討（東北大工，東北工大）°板谷謹悟，内田　勇，山本裕朗，目黒真作，外島　忍
（10：15～11：30）

C206. ヘテロポリ酸—ポリエチレングリコール会合体修飾電極；カチオンセンシング効果（東北大工，東北工大）°緋田泰宏，内田　勇，板谷謹悟，目黒真作，外島　忍

C207. ヘテロポリ酸—イオン会合体修飾電極；エレクトロクロミック応答（東北大工，東北工大）内田　勇，°緋田泰宏，山本裕朗，板谷謹悟，目黒真作，外島　忍

C208. Prussian Blues修飾電極；電子移動反応速度（東北大工・理）°板谷謹悟，加藤良清，正司信義，内田　勇，外島　忍

C209. Prussian Blues修飾電極；酸素及びH_2O_2還元触媒（東北大工）°正司信義，板谷謹悟，内田　勇，岩崎高明，外島　忍

C210. プルシアンブルー修飾電極—その組成と酸化還元の機構（第二精工舎，東北大工）°安宅龍明，作原寿彦，薬師寺孚，板谷謹悟，内田　勇，外島　忍
（11：30～12：45）

C211. 電子伝達体固定電極の電極反応（横浜国大工）°小林勝義，仁木克巳

C212. 共役系高分子膜の電気化学ドーピングとスペクトロエレクトロケミストリー（筑波大物質工学）相澤益男，°篠原寛明，渡辺　滋，白川英樹

C213. 電極表面吸着種のラマン散乱(5) Tl，Cd，Pbの Underpotential Depositionによる SERS Quenching効果

の比較検討（東大工）渡辺　正，°川並　修，本多健一

C 214. 白金及びパラジウム電極上でのCO吸着の赤外反射分光法による研究（北大触媒研）国松敬二

C 215. 白金電極上でのギ酸の吸着及び酸化反応の赤外反射分光法による研究（北大触媒研）国松敬二

第3日・3月31日(木)

【C　会　場】

（9：00～10：00）

C 301. メチルアミン中における溶媒和電子の電極反応速度パラメーター（東工大工）°佐藤浩一，播磨　裕，青柳　茂

C 302. フェロセンの酸化及び還元の電極反応速度（東工大総合理工）°佐藤嘉一，佐治哲夫，青柳　茂

C 303. 種々なイオン交換体とカップルしたメチルビオロゲンの電気化学挙動（横浜国大工）°川崎由明，小林勝義，仁木克己

C 304. 水銀電極における亜鉛(Ⅱ)の電極反応に及ぼすアマルガム組成の影響（学習院大理，理研）°高田定樹，松田　清，高橋勝緒，玉虫伶太

（10：00～10：30）

C 305. 電極に吸着した金属錯体の電極反応に対する溶液のpHの影響（東工大総合理工）°大福英治，青木幸一，徳田耕一，松田博明

C 306. 電極反応に及ぼす外部磁場の影響（阪大工）田村英雄，°岩倉千秋，枝元俊之

（10：45～12：30）

パネル討論C.
「電極界面現象の新しいとらえ方」

—〔セ　ン　サ〕—

第3日・3月31日(木)

【C　会　場】

（13：30～14：45）

C 316. 含窒素芳香族化合物電解重合膜とそのイオン選択的透過能（東京農工大工，東工大総合理工）°小山　昇，大坂武男，加藤洋一，大貫由紀夫，松田博明

C 317. ピルビン酸センサを用いたGOT活性の測定（東芝総研，東工大資源研）°野附正子，石森義雄，小山昌夫，軽部征夫，鈴木周一

C 318. グルコースセンサーを用いたホスファターゼ活性の測定（横高研）°水谷文雄，津田圭四郎

C 319. バイオセンサー材料としてのプロテインAの特性（筑波大物質工学）相澤益男，碇山義人，°豊島武博

C 320. 呼吸速度による好気性微生物濃度の測定（横浜国大工，電気化学計器）朝倉祝治，°吉田　聡，江藤幹愛，浅野泰一

（14：45～16：00）

C 321. けい素樹脂を出発原料とするガラス皮膜の感湿特性（三菱電機材料研）°内川英興，宮尾国彦，堀井弘子，加峯茂行，島本幸三

C 322. 感湿素子（その1）マグネシウムフェライトへのアルカリ添加効果（豊田中研）°鈴木俊彦，松井　昇

C 323. アルミナ系焼結体を用いた湿度センサ（愛媛大工）°定岡芳彦，酒井義郎

C 324. アルミニウム陽極酸化膜を用いた湿度センサ孔壁抵抗と凝縮水との関係（愛媛大工）°定岡芳彦，酒井義郎

C 325. プロトン伝導型セラミック湿度センサ（九大総合理工）°清水康博，一ノ瀬治紀，荒井弘通，清山哲郎

—〔腐食・防食，表面処理，電析〕—

第1日・3月29日(火)

【D　会　場】

（9：30～10：15）

D 103. 水素吸着による結晶形態変化の画像解析的研究(1)定電流析出の場合（AHSジャパン，職訓大）°牧野　徹，青柿良一

D 104. 水素吸着による結晶形態変化の画像解析的研究(2)定電位析出の場合（AHSジャパン，職訓大）°牧野　徹，青柿良一

D 105. 非水溶液からのアルミニウムの溶解，析出に伴う電流ー電位曲線（佐賀大理工）°中村博吉，野口英行，芳尾真幸，永松政俊

（10：15～11：15）

D 106. パルス電解法による硫酸亜鉛浴からの亜鉛電析（九工大）°津留　豊，中野二郎，松永守央，細川邦典

D 107. Pb(Ⅱ)-Tl(Ⅰ)混合溶液系からの電析酸化物に関する研究(Ⅱ) $Pb_8Tl_5O_{24}$ の結晶構造解析（東工大総合理工）°酒井政則，関根太郎，山崎陽太郎

D 108. イオン注入により改質したダイヤモンド表層の導電性と電極としての性質（理研，東洋大工）°高橋勝緒，佐藤　進，岩木正哉

D 109. 低融点溶融塩ギ酸アンモニウム浴を使う高融点金属被膜の生成(Ⅲ)（山梨大工，昭和女子大）初鹿敏明，°坂本俊樹，平山成生，鈴木　喬，早川保昌

（11：15～12：30）

D 110. 縮合リン酸の温度依存的性質ー腐食媒質としてのリン酸に関する研究（その1）（東工大総合理工）°佐治　孝，桑　宗彦

D 111. エッチング剤としてのリン酸の作用ー腐食媒質としてのリン酸に関する研究（その2）（東工大総合理工）°佐治　孝秋山明胤，桑　宗彦

D 112. アルカリ溶液中における鉄のアノード挙動（都立大工）°有沢　誠，森　健実

D 113. 陽極溶解形態のディジタルシミュレーション（第2報）電解条件による形態変化（東理大理工，職訓大）°小野寺恭雄，小浦延幸，青柿良一

D 114. 酸性塩化物溶液中でのMoのアノード溶解反応（RRDE）（小山高専）°奥山　優，糸井康彦

（13：30～14：45）

D 116. ベンゾトリアゾール（BTA）添加によるアルカリ溶液中における銅のアノード酸化反応の解析（同志社大工）°山下正通，井上伸也，水田裕志，加藤正実，竹村英昭

D 117. パルス電析による非晶質NiPのアノード溶解（東工大総合理工）°大古殿秀穂，大野　涼，佐治　孝，春山志郎

D 118. RCOOH-R′X混合系による鉄，ステンレス鋼の腐食〔$FeX_2Fe(OCOR)_2]_n$ の単離（東工大資源研）°山本隆一，今泉公夫

D 119. ジメチルホルムアミド中における SS 41 鋼の腐食に対する水の影響（東理大理工）°関根　功，篠田吉央

D 120. 分極抵抗法による流動塩化ナトリウム水溶液中の銅の腐食様態の解析（横浜国大工）朝倉祝治，°中津川勲

（14：45～16：00）

D121. 高純度水中のクーロスタット法測定における電極配置の影響（東芝総研）°鈴木雅行，佐藤祐一

D122. 光音響分光法による鉄不働態皮膜の２層構造の証拠（山口大工，東大工）°小倉興太郎，藤嶋　昭，長江泰雄，森下信也，本多健一

D123. 回転リング・ディスク法による鉄不働態皮膜からの鉄イオンのカソード溶出量測定（北大工）°大塚俊明，新谷一郎，佐藤教男

D124. 鉄酸化物薄膜電極のレジストメトリー（東工大工，東工大付属高）°高野晋一，中村豊久，春山志郎

D125. 鉄不働態皮膜上での電極反応ー交流インピーダンス及び光電気化学的測定（東工大工）°紀平　寛，水流　徹，春山志郎

（16：15～18：00）

パネル討論Ｄ．
「不均一電極の化学」

—〔電気化学測定法，電気分析化学〕—

第２日・３月30日（水）

【Ｄ　会　場】

（9：15～10：15）

D202. 微小円板電極におけるサイクリックボルタンメトリー（東工大総合理工）°秋本浩司，青木幸一，徳田耕一，松田博明

D203. 回転円盤電極の回転周波数変調を用いる対流ボルタンメトリー（東工大総合理工）°榎本憲嗣，青木幸一，徳田耕一，松田博明

D204. 高分子被覆膜電極における電位走査法の理論ー電極反応速度を含む場合（東工大総合理工）°青木幸一，徳田耕一，松田博明

D205. ラプラス変換法による電極反応の解析（東工大工）°水流　徹，小野雅司，春山志郎

（10：15～11：30）

D206. 矩形波分極法による腐食速度の自動測定（横浜国大工）°遠藤一彦，朝倉祝治

D207. コロージオメトリによる中濃度硫酸水溶液濃度の測定（横浜国大工）°和田厚生，朝倉祝治

D208. 光音響法による電極表面プロフィールの測定Ⅱ（九工大）°高上僚一，香月俊幸，松永守央，細川邦典

D209. 背面検出光音響法によるニッケル酸化物被膜の研究Ⅱ（九工大）°高上僚一，林　邦秀，松永守央，細川邦典

D210. 応力測定による固体電極への吸着測定法の検討（東京薬大）°楠　文代，星野浩一，高村喜代子

（11：30～12：30）

D211. アミノ酸ルミノール誘導体の電極反応（京都工芸繊維大）°佐藤昌憲，山田　武，堀川光彦

D212. 油水界面イオン移動混成電位とイオン選択性電極の選択係数（京大農）°垣内　隆，角谷忠昭，千田　貢

D213. ニトロベンゼン水界面におけるイオン移動平衡電位と速度定数の電気化学的測定（京大農）°角谷忠昭，垣内　隆，大堺利行，西脇義憲，千田　貢

D214. 異種溶媒間液間電位差における電解質の役割に関する実験的研究（信州大理）°伊豆津公佑，中村俊夫，後沢尚人

—〔生物電気化学〕—

第３日・３月31日（木）

【Ｄ　会　場】

（9：00～10：00）

D301. 人工神経シナプスーアセチルコリンの電気放出（筑波大物質工学）°相澤益男，篠原寛明，白川英樹

D302. 中　　止

D303. チトクロム c_3 のミクロスコピックな酸化還元電位に及ぼす支持電解質と溶媒の影響（横浜国大工）°小林幸文，小林勝義，仁木克己

D304. グラファイト電極に吸着固定化したグルコースオキシダーゼの酵素活性（京大農）°池田篤治，片所　功，千田　貢

（10：00～11：00）

D305. 銅フタロシアニン固定電極による尿中の変異原の検出（東京農工大工）°友田隆造，松永　是

D306. サイクリックボルタメトリーによる微生物の識別（東京農工大工）°五明秀之，松永　是

D307. 光合成微生物電極の計測への応用：リン酸イオンセンサー（東京農工大工）°布施盛裕，友田隆造，松永　是

D308. バイオアフィニティーセンサーによるビオチンおよびその誘導体の電気化学測定（筑波大物質工学）相澤益男，碇山義人，°古木　真

（11：00～12：00）

D309. 活性化ポリグルタメート膜を用いるハイブリッドバイオセンサー（富士電機総研，東工大資源研）°久保いづみ，大沢久男，軽部征夫，鈴木周一

D310. 多機能脂質センサーの開発（日本電子，東工大資源研）°尾崎悦夫，岡路　真，軽部征夫，鈴木周一

D311. 多機能バイオセンサーによる鮮度の計測（東京水産大，東工大資源研）°渡辺悦生，松岡英明，軽部征夫，鈴木周一

D312. 電気パルスを利用したイムノアッセイ（東工大資源研）°松岡英明，民谷栄一，軽部征夫，鈴木周一

—〔電　子　材　料〕—

第３日・３月31日（木）

【Ｄ　会　場】

（12：00～12：45）

D313. SSD法による In_2Se_3 生成（横浜国大工）°和島峰生，湯田坂雅子，中西和美

D314. SSD・InPにおける不純物酸素の影響（横浜国大工）°岩崎晃嗣，湯田坂雅子，中西和美

D315. In_2Te_3 における pn 接合（横浜国大工）°松浦　淳，湯田坂雅子，中西和美

（13：30～14：00）

D316. In_2Te_3 の接触電位差と光導電性（横浜国大工）°伊藤真澄，湯田坂雅子，中西和美

D317. スプレー法による $CuInS_2$ の膜構造とその光導電性（横浜国大工）°小野五千郎，湯田坂雅子，中西和美

（14：00～15：00）

D318. In_2Se_3 における誘電性有機化合物との複合効果（横浜国大工）°南　直樹，中西和美

D319. インジウムカルコゲン化合物と有機半導体との接合特性（横浜国大工）絹川伸彦，佐藤　浩，湯田坂雅子，中西和美

D320. Zn_3P_2 膜生成における電界効果（横浜国大工）°長谷川光利，湯田坂雅子，中西和美

D321. BP単結晶の作成(Ⅱ)（電総研，法政大工）°熊代幸伸，北井孝幸，三沢俊司，権田俊一

（15:00～16:00）

D322. 高密度光磁気記録用アモルファスGdFe膜のSiO膜による酸化防止（東工大総合理工）°市川義明，山崎陽太郎，並河　健，佐藤　実

D323. 磁気光学効果により生じた微小信号の分離と検出（東工大総合理工）°市川義明，山崎陽太郎，並河　健，佐藤　実

D324. フッ化アルミニウムフタロシアニンの電気的性質（都立大工）°豊田　新，志村美知子，馬場英夫

D325. メタルフリー・フタロシアニン薄膜の導電率の温度依存性と吸着ガスの効果（都立大工）°志村美知子，岸　弘行，馬場英夫

—〔固体化学，界面物理化学〕—

第1日・3月29日(火)

【E　会　場】

（9:30～10:30）

E103. 多価イオン形イオン交換樹脂の表面特性（山梨大工）°鈴木　喬，池田宏佳，三宅通博，初鹿敏明

E104. 孔径改質ゼオライトによるクリプトンの吸脱着特性(Ⅲ)（山梨大工）°三宅通博，小西　享，鈴木　喬，児島弘直

E105. $Ag-RbAg_4I_5$ 系における分極特性について（愛媛大工）°岡田元次，土井嗣裕，酒井義郎

E106. 結晶粒界における物質移動をともなう固相拡散（東工大総合理工）°山崎陽太郎，中村　淳，並河　健，佐藤　実

（10:30～11:30）

E107. 窒化リチウム（Li_3N）固体電解質電池（東芝総研）°真竹　茂，今井淳夫

E108. 塩化鉛(Ⅱ)固体電池のカソード特性（東北工大，東北大工）°新関良夫，板橋俊一，高木　修，外島　忍

E109. CVD法で合成したTiS_2粉末の非化学量論性と電気化学特性（日立製作所中研）°兼堀恵一，宮内克己，工藤徹一，長井　龍

E110. 水酸化アルカリ挿入二硫化ニオブの熱分解反応（青山学院大理工）°神崎　愷，松本　修

（11:30～12:30）

E111. $H_xLi_{3-x}Mo_{12}PO_{40}\cdot nH_2O$（x＝0, 1, 2, 3）固体電解質の結晶水量，安定領域及び導電率（大工試）°荻野　勲，中村　治

E112. $H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$ 固体電解質燃料電池の酸素極用酸化物触媒の検討（大工試）°中村　治，足立正和，荻野　勲

E113. $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ 系の複素インピーダンス（豊田中研）松井　昇

E114. 酸化チタンの焼結と電気電導度（豊田中研）°松井　昇，坂野幸次

（13:30～14:45）

E116. ブロブスカイト型複合酸化物における酸素イオン伝導性（九大総合理工）°荒井弘通，翁長一夫，嘉村章彦，清山哲郎

E117. ビスマスを含む混合導電性複酸化物の酸素イオン導電率（鳥取大工）°江坂享男，宮脇康男，岩原弘育

E118. 酸化ビスマス系厚膜固体電解質における酸素電極反応（室蘭工大）°田辺博義，西畑寿幸，福島清太郎

E119. ジルコニア酸素センサーの応答と電極特性（東大工）°天野耕治，水崎純一郎，山内　繁，笛木和雄

E120. 活性サイトを有するZnOの合成（神戸大工）金治幸雄°出来成人，草野英二

（14:45～16:00）

E121. $ZrO_2-Y_2O_3/Pt(O_2)$ 電極の交流インピーダンス（東工大工）°門馬昭彦，沼田博雄，春山志郎

E122. Ni-X（X＝Al, Si, Ti）固溶合金中の水素の拡散および溶解（長崎大工）°坂本芳一，志水　修，平山憲司，山本武彦

E123. Pd-SnおよびPd-Ru合金中の水素の拡散および溶解（長崎大工）°坂本芳一，梶山義彦，橋本久則，平田　進

E124. 非晶質Pd-Si基合金中の水素拡散の水素濃度依存性（長崎大工，日立中研）坂本芳一，°馬場恒明，小浜良一，高山新司

E125. 金属ジルコニウムの水素吸収熱（京大工・原子エネルギー研）°太田　豊，内藤静雄，端野朝康

（16:15～18:00）

パネル討論E.
「固体電解質の新しい展開」

—〔平衡・反応論，電解質，溶融塩〕—

第2日・3月30日(水)

【E　会　場】

（9:00～10:00）

E201. 1-フェニル-3-ピラゾリジノン及びN,N,N′,N′-テトラメチル-p-フェニレンジアミン-アスコルビン酸溶液中で観察された触媒電流（千葉大工）°小林裕幸，大野隆司，水澤伸也

E202. 電気化学系における不飽和炭化水素の水素化(I)（北大理）°喜多英明，嶋津克明，中島弘司

E203. フェントン試薬による脂肪酸の酸化反応（芝浦工大，奈良高専）°山田隆行，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎，泉生一郎

E204. メチルメルカプトヒドロキノンとキノン類との反応（神奈川大工）°後藤裕明，新井五郎

（10:00～11:30）

E205. ニトロベンゼンアニオンラジカルおよびテトラアルキルアンモニウム塩を含む固体ニトロベンゼンの電気伝導度（東工大工）°竹村博文，菅　耕作，青柳　茂

E206. セミキノンアニオンを含む会合体の形成とそれらの電子移動反応に関するESR研究（東工大総合理工・工）°滝口　剛，菅　耕作，青柳　茂

E207. カチオン性ミセル溶液中のメチルフェロセンの可溶化平衡（東工大工）°星野勝義，大沢康彦，佐治哲夫，青柳　茂

E208. 錯体の構造と反応性との関連に対する一考察（東工大総合理工）大瀧仁志

E209. 非水溶媒中の陽イオンの溶媒和に対するIrving-Williams系列について（北大触媒研）°松田秋八，能登谷玲子

E210. 単原子陽イオンの電子受容能力の評価について（北大触媒研）°能登谷玲子，松田秋八

（11:30～12:30）

E211. $ZnCl_2$-NaCl 溶融塩中における硫黄の電気化学反応（九工大）°尾上正治，松永守央，細川邦典

E212. 溶融フッ化物中の Ni の平衡挙動（京大工）吉澤四郎，伊藤靖彦，°林　秀考，伊藤靖彦

E213. 溶融硫酸塩中における $V_2O_3^{3+}$ イオンの吸収スペクトル（山梨大工）°金子吉一，児島弘直

E214. 塩化物溶融塩中における亜鉛フェライト電極（横浜国大工）°堀内弘志，太田健一郎，高橋正雄

—〔環境化学〕—

第3日・3月31日(木)

【E 会 場】

（9:00～10:00）

E301. 水道水中のトリハロメタンの生成に関する研究（横浜国大環境研）°猪子正憲，小林善男，山田淑美，松野武雄

E302. フライアッシュの計測（横浜国大環境研）°峰岸慎治，村林真行，松野武雄

E303. 酸化還元樹脂（ロイコメチレンブルー・メチレンブルー）による Cr(Ⅵ) イオンから Cr(Ⅲ) イオンへの還元（室蘭工大工）°佐藤忠夫，太刀川哲平

E304. 電解法による写真定着廃液とカラー漂白廃液の同時再生処理（同志社大工）田坂明政，長藤佳夫，°安澤　亨，榎本貴男，葛下友彦，内村光宏

（10:00～11:00）

E305. イオン交換樹脂による大腸菌の殺菌（山梨大，昭和薬大）°鈴木　喬，田村昌宏，青野力三，後藤昭二，田中龍夫

E306. 合成水酸アパタイトによる有害イオンの除去（Ⅶ）（山梨大工，昭和女子大家政）°鈴木　喬，石垣恭市，鮎沢信家，早川保昌

E307. 積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理第4報　銅の析出速度におよぼす電極面の性状変化（北大工）新野祐二，°佐々木健，石川達雄

E308. 硫酸水溶液における窒素酸化物のカソード還元（京大教養）°片桐　晃，額　亨

—〔工業電解〕—

第3日・3月31日(木)

【E 会 場】

（11:00～12:00）

E309. 電気化学プロセスのエネルギー解析（京大工）吉澤四郎，°伊藤靖彦，林　秀考，早藤紀生

E310. 二重電極電解槽による塩化アルミニウム電解プロセスの開発第2報　粉体充てん槽壁の伝熱特性（北大工）°石川達雄，近田昭一，熊取谷昭公

E311. 回転円筒型流動電極による亜鉛精鉱の懸濁電解に関する研究（鈴鹿高専，名大工，ベルリン工科大）°岡部純一，沖　猛雄，Roland Kammel

E312. 熱分解法による酸化イリジウム系電極の製造とその電極特性（埼玉大工，石福金属興業）°野口文雄，松村修一，荒井幸雄，亀ケ谷洋一，飯田武揚，三田村孝

（12:00～12:45）

E313. 酸性硫酸溶液におけるアノード基体の腐食（東大生研）増子　昇，°虫明克彦

E314. $CuSO_4$-H_2SO_4 水溶液中に設置された垂直平板陰極近傍の濃度分布に関する研究－2波長ホログラフィック干渉法の適用（京大工）奥村卓司，°伝宝幸三，福中康博，近藤良夫

E315. 硫化物皮膜上での水素発生反応（宇都宮大工）°松本泰道，清水千城，佐藤栄一

（13:30～14:30）

E316. レーザーラマンスペクトル法を用いたペルオキソ二硫酸生成反応機構の解析（同志社大工）°田坂明政，竹中　豊，坂本英文，藤川寿之

E317. DSA型酸化物電極を用いたクロレート電解における塩素酸イオンの生成反応速度定数（同志社大工）田坂明政，°東城哲朗，賀屋雅詔，奥田茂弘，山内英一，山下正通

E318. 海水電解用電極材料の検討（TDK）°川嶋幸雄，大江一英

E319. 食塩電解用酸素陰極に関する研究（第3報）ペロブスカイト型酸化物触媒を含む炭素電極の検討（九大総合理工）°安藤正美，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

（14:30～16:00）

E320. 硫酸水溶液中における白金電極の損耗－電解温度と硫酸濃度の影響（横浜国大工）錦織滋樹，°太田健一郎，高橋正雄

E321. 硫酸水溶液中における ロジウム電極の損耗（横浜国大工）°苅込時夫，太田健一郎，高橋正雄

E322. 白金族金属のアノード酸化層の生成と消滅にともなう損耗（横浜国大工）高橋正雄

E323. 白金族被覆電極製造のための白金族塩化物の熱分解反応（横浜国大工）°星野謙一，太田健一郎，高橋正雄

E324. 熱分解被覆チタン電極の製造条件と電極特性（横浜国大工）°内田　健，太田健一郎，高橋正雄

E325. イオン交換膜法ソーダ電解カソードにおける鉄の腐食挙動（横浜国大工）若林公宏，°黒瀬茂夫，太田健一郎，高橋正雄

講　演　座　長

講演番号		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場
第1日・3月29日（火）	103			明石和夫 (9:30～10:30)	森　健実 (9:30～10:15)	新関良夫 (9:30～10:30)
	104	竹中啓恭 (9:30～10:30)	井上　徹 (9:45～11:00)			
	105				芳尾真幸 (10:15～11:15)	
	106			松本　修 (10:30～11:00)		水崎純一郎 (10:30～11:30)
	107	水田　進 (10:30～11:30)				
	108				関根　功 (11:15～12:30)	
	109		會川義貴 (11:00～12:30)	逢坂哲弥 (11:00～12:30)		岩原弘育 (11:30～12:30)
	110	佐藤祐一 (11:30～12:30)				
	111					
	112					
	113	野崎　健 (13:30～14:30)	藤嶋　昭 (13:30～14:30)	松井　弘 (13:30～14:45)	小倉興太郎 (13:30～14:45)	中村　治 (13:30～14:45)
	114					
	115					
	116	古屋長一 (14:30～15:45)	野上暁一 (14:30～15:45)	渡辺政広 (14:45～16:00)	奥山　優 (14:45～16:00)	出来成人 (14:45～16:00)
	117					
	118					
	119	内田　勇 (15:45～17:00)	魚崎浩平 (15:45～16:45)	荒又明子 (16:00～16:45)	パネル討論D 春山志郎 (16:15～18:00)	パネル討論E 山本　治 (16:15～18:00)
	120					
	121					
	122		坂田忠良 (16:45～18:00)	延与三知夫 (16:45～18:00)		
	123	片桐　晃 (17:00～18:00)				
第2日・3月30日（水）	201	小浦延幸 (9:00～10:30)	川合知二 (9:00～10:30)	渡辺　正 (9:00～10:15)	朝倉祝治 (9:15～10:15)	渕上寿雄 (9:00～10:00)
	202					
	203					
	204			小山　昇 (10:15～11:30)	角谷忠昭 (10:15～11:30)	藤平正通 (10:00～11:30)
	205	松永守央 (10:30～11:30)	パネル討論B 米山　宏 (10:45～12:30)			
	206					
	207					
	208			板谷謹悟 (11:30～12:45)	高村喜代子 (11:30～12:30)	中島　剛 (11:30～12:30)
	209	小浦延幸 (11:30～12:45)				
	210					
	211					
	212					
	213					
	214					
	215					
第3日・3月31日（木）	301	美浦　隆 (9:00～10:00)	岸尾光二 (9:00～10:00)	徳田耕一 (9:00～10:00)	松永　是 (9:00～10:00)	鈴木　喬 (9:00～10:00)
	302					
	303			高橋勝緒 (10:00～10:30)		
	304					
	305	竹原善一郎 (10:00～11:00)	土器屋正之 (10:00～11:15)		池田篤治 (10:00～11:00)	村林真行 (10:00～11:00)
	306					
	307			パネル討論C 神崎　愷 (10:45～12:30)		
	308				相沢益男 (11:00～12:00)	増子　昇 (11:00～12:00)
	309	山本善史 (11:00～12:00)	小久見善八 (11:15～12:45)			
	310					
	311					
	312				熊代幸伸 (12:00～14:00)	石川達雄 (12:00～12:45)
	313	城上　保 (12:00～14:00)				
	314					
	315					太田健一郎 (13:30～14:30)
	316		野中　勉 (13:30～14:45)	定岡芳彦 (13:30～14:45)	志村美知子 (14:00～15:00)	
	317					
	318					
	319	パネル討論A 高村　勉 (14:14～16:00)				田坂明政 (14:30～16:00)
	320					
	321					
	322		飯田貴也 (14:45～16:00)	水谷文雄 (14:45～16:00)	中西和美 (15:00～16:00)	
	323					
	324					
	325					

A 103～A 133
A 201～A 215
A 301～A 317
パネル討論会

A 会 場

A 103

Mg－S－Iサイクルによる熱化学的水素製造
その1，硫酸マグネシウムの熱分解及び生成ガスの分離

化学技術研究所

熊谷俊弥　岡本千絵　水田進

1　目的　Mg－S－Iサイクルは次式で表わされる。[1)～4)]（文献は続報（その2）参照）

$I_2(c) + SO_2(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{70^\circ C} H_2SO_4(aq) + 2HI(aq)$ ･･･(1－1),

$2MgO(c) + H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \xrightarrow{70^\circ C} MgSO_4(aq) + MgI_2(aq)$ ･･･(1－2),

$MgI_2(aq) \xrightarrow{400^\circ C} MgO(c) + 2HI(g) + nH_2O(g)$ ･･･(2),

$MgSO_4(c) \xrightarrow{995^\circ C} MgO(c) + SO_3(g)$ ･･･(3－1), $SO_3(g) \xrightarrow{995^\circ C} SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ ･･･(3－2),

$2HI(g) \xrightarrow{995^\circ C} H_2(g) + I_2(g)$ ･･･(4).

(i)反応（3-1），（3-2）の種々の条件における転化率の測定をまず行った。次にその生成物であるSO_2－O_2混合ガスからのO_2の分離は，続報（その2）で述べるように前段の反応(4)で生成した混合ガスの急冷により得られるHI－I_2－H_2O溶液を用いて，SO_2のみをI_2と反応させ吸収することにより行われるが，(ii)この反応（1-1）で生成するH_2SO_4－HI混合溶液の濃度が高くなると，本サイクルにとって好ましくない硫黄を生成する副反応が起こり易くなるので，その反応生起条件を求めた。

2　方法と結果　(i)$MgSO_4$：MgI_2＝1：1の混合溶液を石英ボートに採取し，He気流中，500°Cに1h保ち，MgI_2の加水分解により$MgSO_4$－MgO混合物を得た。この混合物を更に995°Cに加熱し，He流量，反応時間を変化させて，$MgSO_4$の分解率を求めた。同時に分解生成ガスをアルカリ洗浄後捕集し，ガスクロにてO_2濃度を求めSO_3分解率をチェックした。995°C保持時間を一定(10min)としてHe流量を変化(0～600cm³/min)させた時，反応前後の$MgSO_4$の重量減少から求めた$MgSO_4$の分解率は12～36%であり，He流量を一定（200 cm³/min）とし，反応時間を変化（5～20min）させた時の分解率は22～43%であった。ガスクロから求めた生成O_2量は，$MgSO_4$の減量とSO_3の平衡分解率から計算した値とほぼ一致した。キャリアガスの使用により，995°Cにおいても40%程度の$MgSO_4$分解率が得られたことから，サイクル全体としてH_2とO_2の生成量をマッチングさせるように，$MgSO_4$分解率をコントロールできることがわかった。

(ii)反応（1-1）で生成する混合酸中のH_2SO_4/HI比は各要素反応の転化率の函数となる。ここでは70°Cにおいて，H_2SO_4/HI比とH^+/H_2O比を変化させて硫黄生成反応の生起条件を求めた所，H^+/H_2O比が大きくなり，H_2SO_4/HI比が小さくなるほど硫黄を生成する反応が起こり易いことが判明した。酸濃度の方が支配的で，H^+/H_2O ＞0.08では硫黄が生成した。次に，硫黄の生成する条件（H^+/H_2O＝0.144，$2H_2SO_4$/HI＝0.4）下にて，副反応の経時変化（0～8h）を追跡した。この時間範囲において，硫黄生成は単調増加傾向を示し，生成したI_2/S比はいずれの時間においてもほぼ3.1であったことから，次式により反応が進行すると推察された：

$6HI(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow S(c) + 3I_2(c) + 4H_2O(l)$ ･･･(5)

T. KUMAGAI, C. OKAMOTO, S. MIZUTA

A 104

Mg－S－Iサイクルによる熱化学的水素製造
その2，実験室規模装置の製作

化学技術研究所

熊谷俊弥　水田進

1 Mg－S－Iサイクルを用いて，1000°C以下で純粋熱化学的方法で水から水素と酸素とを製造する装置を製作した。

2 装置作製にあたり，次の2点を設計の指針とした。(i) 固体を動かさず，流体のみを移動させる。（固体の関与する反応は全て同一の反応容器中で，温度の昇降により行う。）(ii) 反応(4)で生成するH_2－I_2－HI－H_2O混合ガスから急冷法によりH_2を回収し，HI－I_2－H_2O混合溶液を得る。この溶液を用いて後段の反応（3－2）で生成するSO_2－O_2混合ガス中のSO_2を吸収し，O_2を回収する。（二度のガス分離操作を1つの凝縮管を用いて行う。）

3 各段の反応の平衡及び反応速度に関するこれまでの研究に基づいて，水素1ℓ／サイクルの製造を目標に実験室規模装置を試作した（図1）。各反応の設定条件は次の通りである。〔反応／温度(°C)／転化率(%)〕，〔R(1－1)／0~25／~100〕，〔R(1－2)／70／~100〕[5]，〔R(2)／400／95[3,4]〕，〔R(3－1)／995／30〕，〔R(3－2)／995／99〕，〔R(4)／995／31〕。ここに示された転化率を得るため，反応（3－1），(3－2）にはN_2をキャリアガスとして使用する。サイクル全体の収率は0.295（＝0.95×0.31＝0.99×0.30）であるので，理論量の約3倍の物質を循環するものとした。反応装置は，固相反応器A，気体の熱分解反応器B，及び凝縮・吸収によるガス分離反応器Cの3つの部分から成る。反応器A（80mmφ×170mmℓ）は石英製，レツボ炉の昇降により70~995°Cの間で温度を昇降させ反応(1－2)，(2)，(3－1)を行わせる。反応器B（28mmφ×500mmL）は石英製，電気炉により常時995°Cに保持し反応(3－2)及び(4)を行わせる。反応器Cはパイレックス製，内管にテーパをつけたリービッヒ型凝縮管と凝縮生成液中へのガス吹込み部とから成り，HI－I_2－H_2O混合溶液の凝縮による水素の分離，及びこの混合溶液へのSO_2の吸収，即ち反応(1－1)による酸素の分離を行わせる。反応器Cで生成したH_2SO_4－HI混合水溶液はポンプで反応器Aへ循環する。水素及び酸素は濃度計（H_2－熱伝導度型，O_2－ジルコニアセンサー）により連続的に測定する。

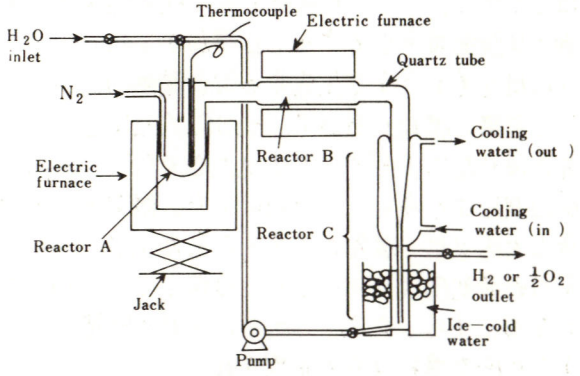


Fig. 1 Experimental Apparatus for Mg－S－I Thermochemical Cycle

文献 1) Japan Pat. 1067586 (1978), 2)第46回電化協年会No A－104 (1979), 3) Chem. Lett., 1982, 81, 4) Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1939 (1982), 5)'82電化合同秋季大会BG－216 (1982).

T. KUMAGAI, S. MIZUTA

A 105

Mg-S-Iサイクルによる熱化学的水素製造 その3，実験室規模装置の運転

化学技術研究所

熊谷俊弥　木田進

1 前報（その2）で製作した連続運転用反応装置を用いてMg-S-Iサイクルを実験室規模で運転し，純粋熱化学的方法で，1000℃以下で水から水素と酸素とを製造した。

2 本装置の運転操作は図2に示すように3段階より成り，水素と酸素とが断続的に交互に生成する。Stage 1 反応器Aには反応(2)及び(3-1)で生成したMgO(+未分解の$MgSO_4$)が入っており，ここに反応(1-1)で生成したH_2SO_4-HI混合水溶液をポンプで導入し，MgOを溶解して$MgSO_4$-MgI_2混合溶液を得る。この間ルツボ炉は下げておく（反応器A内温度～70℃）。Stage 2 ルツボ炉を徐々に上昇させることにより反応器Aを昇温し（70→400℃），水分の蒸発及びMgI_2の加水分解反応を行わせHI-H_2O混合ガスを得る。このうちHIは，常時995°Cに保持した反応器Bを通過する間にその平衡分解率までほぼ分解し，H_2-I_2-HI-H_2O混合ガスとなる。次いでこの混合ガス中のHI，I_2，H_2Oはガス分離器Cにて凝縮し，HI-I_2-H_2O溶液となりH_2が分離される。全ガス流量及び水素濃度を測定し，発生水素量を計算する。Stage 3 ルツボ炉を更に上げることにより反応器Aを昇温し，(→995℃) 水素と酸素の生成量がマッチするように反応(3-1)を行わせる。発生したSO_3ガスは反応管BでSO_2-O_2混合ガスとなり，ガス分離器CのHI-I_2-H_2O溶液中に吹込まれ，SO_2がI_2と反応してH_2SO_4-HI溶液を生成し(反応(1-1))，O_2が分離される。発生酸素量は水素と同様にして計算する。1サイクルで1ℓの水素を製造するように反応物質を仕込み，繰り返し運転を行なった。

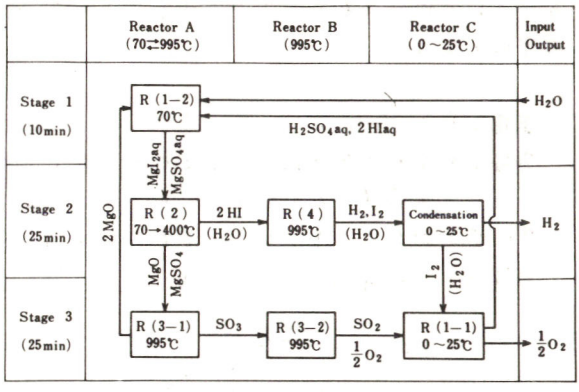
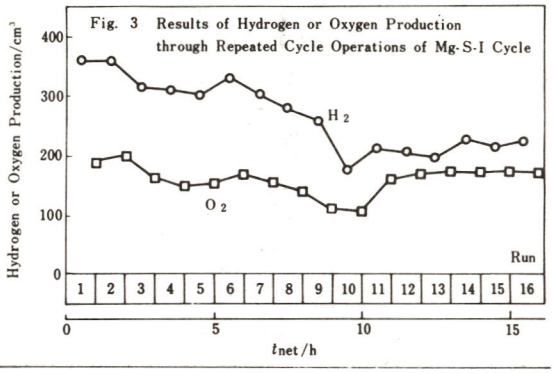


Fig. 2 Material Flow in Mg-S-I Thermochemical Cycle

3 実験結果を図3に示す。1回のサイクルは1れで，全反応物質が反応を行うと共に完全に循環した。合計16サイクル，16れの繰り返し運転を行い，ほぼ定常的に0.3ℓH_2/サイクル，0.15ℓO_2/サイクルの割合で水素と酸素を製造した。RUN10～16における過剰O_2の生成は過剰に仕込んだ$MgSO_4$の分解によるものである。所期の生成速度（1ℓH_2/サイクル）を達成するように最適運転条件を探索中である。



T. KUMAGAI. S. MIZUTA

A 106

電力とのハイブリッドによる硫黄系熱分解水素製造プロセスにおける効率的電解プロセスの研究

京大工　竹原善一郎，°清水義浩，吉澤四郎

目的　電気と熱のエネルギーを併用する京大式ハイブリッド水素製造プロセスの電解部の反応　$2FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow$（電解）……(1)　$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ ……(2) について検討した。電解部で H_2 を得，この反応系で濃縮された硫酸は熱分解部で SO_2 と O_2 に分解される。

方法　Fig1に示す装置を組み立て，電解槽に供給する陽極液の温度，流速が電流と電圧の関係に及ぼす影響について調べた。

結果　Fig2に液温21°Cでの電流と電圧の関係を示す。流速 13 $cm^3 \cdot m^{-1}$，電流0.8Aに対して電圧は1.15Vであり，オーム損は0.25Vであった。Fig2.bには比較のため炭素フェルトに代え黒鉛粒子を充填した場合を示す。SO_2 の直接酸化に比べ，Fe^{2+} イオンの反応率を40%程度にして SO_2 を間接酸化する方法が有利と考えられる。Fig3に反応(1)，(2)を連続的に進めた場合の結果を示す。液温を上げると膜抵抗の減少が期待できるので，約45°Cで電解を行った。この場合未反応の SO_2 が電解槽中に流入しないことが重要である。槽中に流入すると SO_2 がカソードへ拡り，電流効率を下げるだけでなく，交換膜中にイオウが析出し，膜抵抗増大の原因となる。

正極：炭素フェルト
負極：白金粒を無電解メッキで析出させたアニオン交換膜（ネオセプタ　AV-4T）
反応塔内触媒：オキシダント自動分析用活性炭
電解液：1M H_2SO_4（Fe^{2+}, Fe^{3+} を含む）

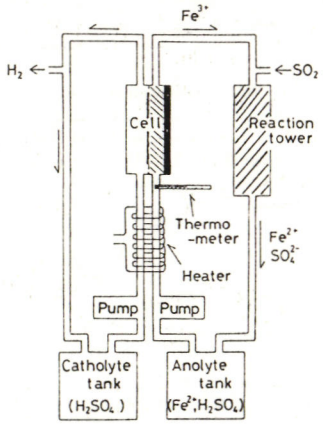
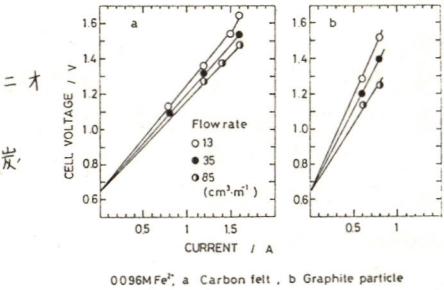


Fig.1　電解部の模式図



0.096M Fe^{2+}; a Carbon felt, b Graphite particle

Fig.2　電流と電圧の関係
（電極面積 16 cm^2）

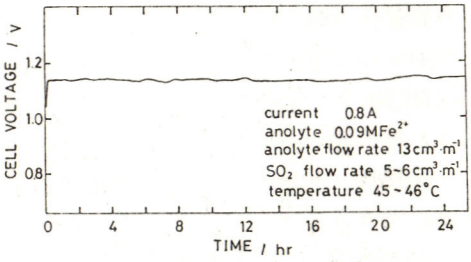


Fig.3　定電流電解時の槽電圧の変化

Z. Takehara, Y. Shimizu, S. Yoshizawa

A 107

金属硫酸塩の熱分解挙動

横浜国立大学環境科学研究センター

○西條宏之　田川博章

〔目的〕水を化学的に分解して水素を製造する多段熱化学分解法において，硫黄を循環物質として使うサイクルは熱力学的に有望である。この反応サイクルでは硫酸の熱分解，あるいは金属硫酸塩の熱分解を酸素発生反応として用いている。本研究では，反応サイクルに組み込むことのできる硫酸塩の探索ならびに三酸化硫黄の熱分解触媒の探索を目的として遷移金属硫酸塩の熱分解について速度論的に検討した。

〔方法〕試料はいずれも関東化学（株）の試薬特級の結晶水を有する金属硫酸塩を用いた。すなわち，II価金属では$MnSO_4 \cdot 5H_2O$，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，$CoSO_4 \cdot 7H_2O$，$NiSO_4 \cdot 7H_2O$，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$を，III価では$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$，$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$，$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$，IV価では$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$，$VOSO_4 \cdot 3H_2O$を用いた。これらの硫酸塩を約300℃で加熱脱水し，粉砕したものを直径7mm・厚さ約2.0mmのペレットに加圧成形して用いた。分解率はCahn電気微量天秤を熱天秤として組み込んだ装置を用いて，重量変化を測定することによって求めた。また反応は全て高純度窒素気流中（流速200 $ml \cdot min^{-1}$）で行った。

〔結果〕金属硫酸塩の熱分解は，一般式で表わすと次式のように進行する。

$$\frac{1}{m}M(m)_2(SO_4)_m \rightarrow \frac{1}{m}M(m)_2O_m + mSO_3 \quad ; \quad SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

（M：金属，m：原子価）……(1)

分解時に試料を急冷してその断面を調べると，生成物と未反応物とが境界をつくり，その境界面がペレットの表面から内部に向ってほぼ等方的に進行してゆくのが各種硫酸塩について見られた。このときの生成層の深さxと分解率αとの関係は，ペレットの直径を2R，厚さを2Hとすると，

$$\alpha = 1 - \{(R-x)^2(H-x)\} / R^2H \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

となる。

硫酸塩の熱分解において，多くの場合，分解速度は界面での分解反応が支配的で，反応時間との関係は，　$x = k_l t$　（k_l：速度定数）……(3)

で示されることがわかった。また，図に示した分解の速度定数の対数と絶対温度の逆数との関係は，いずれも直線関係が成り立つ。図より，$Fe_2(SO_4)_3$や$CuSO_4$は比較的低い温度でも容易に分解することがわかった。

炭酸塩の熱分解では，分解の活性化エネルギーはそのエンタルピー変化にほぼ等しいといわれている。しかし，硫酸塩の分解についての議論はない。本研究において，図に示す直線の傾きから求めた活性化エネルギーは，分解のエンタルピー変化とかなりよく一致することもわかった。

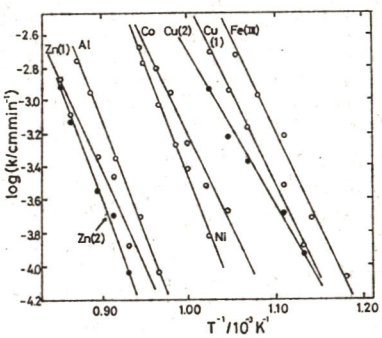


図1．各種硫酸塩の分解速度と温度の関係

H. Saijo　H. Tagawa

A 108

SPE膜及びその電極接合体の気体透過特性

大阪工業技術試験所
°境 哲男，竹中啓恭，川見洋二，鳥養栄一

1、高分子固体電解質(SPE)水電解法においては、カチオン交換膜の両側に直接電極触媒を接合しているため、純水が使用でき、オーム損が小さく、高純度ガスが得られるなど多くの利点を有している。大工試においては独自に開発した化学メッキ法によって電極の接合を行っているが、この接合体を用いる水電解では水素、酸素が膜中を拡散して対極で再結合する反応を含むので、電流効率はそれらのガス透過量に支配される。そこで本研究では、SPE膜及びその接合体について静的方法によるガス透過特性を調べ、膜内におけるガス移動現象について検討した。

2、イオン交換膜としてパーフロロスルホン酸膜(du Pont. ナフィオン117, 125)を用い、これらをオートクレーブ中沸熱処理することによって膜の含水率を調節した。接合体としては100°C水熱処理した膜に貴金属触媒を化学メッキしたものを用いた。気体透過係数の測定は、差圧0～35 atm、温度0～100°Cの範囲において、金属メッシュ上に保持した膜上に透過ガス(He, H_2, O_2)を導入し、透過してくるガスの流量を測定することにより行った。

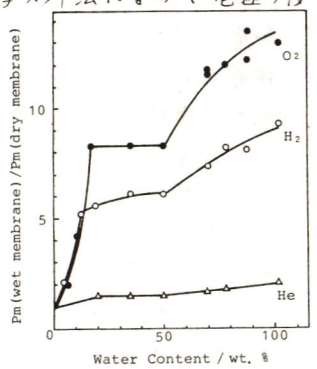


図1、ナフィオン117 (H^+) 膜における含水膜と乾燥膜の透過係数比 Pm(wet)/Pm(dry) と含水率の関係。

3、ナフィオン膜の気体透過係数(Pm)は、乾燥膜、含水膜ともに、膜をはさんでの圧力差に依存せず、またその温度依存性はアレニウス式に従うことから、非多孔質膜において提案されている溶解－拡散機構に基づいて説明できるように思われる。この Pm 値及びその活性化エネルギー(Ep)の含水率依存性を図1及び図2に示すが、H_2 と O_2 については低含水率領域で急激な変化が観測された。これは、透過の機構がテフロン骨格中への溶解－拡散から水中へのそれへと変化するためと考えた。次に、カチオンを H^+ から Na^+, K^+ へと変えると同じ含水率においても Pm 値はかなり減少することがわかった。このことはイオン交換基の周りに形成される水のクラスター(図3)の部分を経てガス移動が起こることを示唆している。また、表面粗化膜の接合体は、平滑膜の接合体より高い電流効率を示すが、その静的ガス透過量はより大きいという結果を得た。これは、実際の電解に際して膜－電極界面で生ずるガス差圧が、その触媒層構造によって異なってくるためと考えられる。

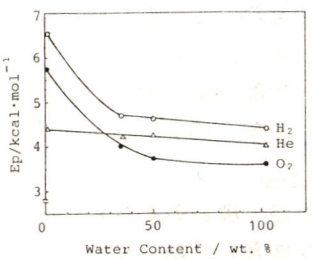


図2、ナフィオン117 (H^+) 膜における透過の活性化エネルギー Ep と含水率の関係。

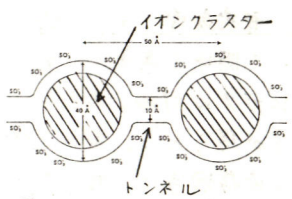


図3、イオン交換膜におけるイオンクラスターモデル。

1) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、境 哲男、第6回ソーダ工業技術討論会講演要旨集，1982，p.17.
T. Sakai, H. Takenaka, Y. Kawami, and E. Torikai.

A 109

SPE水電解の性能を律する因子

(大阪工業技術試験所)

°竹中啓恭, 鳥養栄一, 川見洋二, 境哲男

1. はじめに　SPE水電解の性能は，槽電圧，電流効率，ガス純度，耐久性及び経済性で評価される。演者らはこれらの評価項目に基づき開発を進め，現在では耐久試験，経済性の向上に重点を置いている。今回は過去の基礎的な検討結果から槽電圧，電流効率，ガス純度がどのような因子によって支配されるかについて報告する。

2. 槽電圧を支配する因子　分極特性の測定にはすべてイオン交換膜(Nafion®)に種々の白金族系の電極触媒を接合したものを用いた。

2.1 過電圧　陰極(ex. Pt, Rh)の過電圧は十分低く，陽極過電圧が分極の大きな割合を占める。各陽極の活性序列は，Ir > Ru > Rh > Ru/Pt > Pt > Ru/Pd > Pd となり，IrやRhは安定で高い活性を示す。また，Ru, Pdは単独では陽極溶解され使用できない。さらにIr系触媒について検討した結果，活性序列は IrRu(Co) ≧ IrRu, IrRu(Ni, Fe) ≧ IrRu(Rh, Pt, Pd), Ir(Co), Ir > Ir(Ni), IrRh > Ir(Pd, Pt) となり，IrRu系が高い活性を示す。但し，Ru/Ir比が大きくなると，Ruが溶出するので適当な組成(1 > Ru/Ir)が必要である。過電圧は以上のような触媒の種類の他に，触媒量，触媒層構造にも依存するがその依存性はこれらの順に大きくなる。

2.2 オーム損　SPE電解の場合，電極間にガスが介在しないのでガス抵抗によるオーム損はほとんどなく，高電流密度電解(ex. 100 A/dm²)が可能である。しかし，特徴的な抵抗成分として膜と触媒層(R_{M-E})，触媒層とコレクター(R_{E-C})間の接触抵抗($R_{con.} = R_{M-E} + R_{E-C}$)がある。したがって，SPE水電解のオーム損はこの抵抗と膜抵抗(R_{IEM})及び金属等各部の抵抗($R_{met.}$)からなる。各成分を支配する因子を列挙すると次の通りである。R_{IEM}：膜の種類(膜厚，EW)，前処理(含水率)，膜の汚染(電解過程における水の純度，接合過程) $R_{Met.}$：コレクター及び電解槽の材料と構造，R_{M-E}：接合界面における触媒金属の析出状態，膜の表面処理(粗化) R_{E-C}：触媒層の電導度(厚さ，析出状態)，コレクターと触媒層の接触面積(コレクターメッシュの空隙率，セルの締め付け圧)。$R_{con.}$は触媒層を厚くすれば無視できるが，経済性(触媒量の低減)及び電流効率の点から制約を受け，この意味でコレクター構造も重要である。

3. 電流効率，ガス純度を支配する因子　SPE水電解ではH_2, O_2がそれぞれ対極に向って膜中を透過する現象がみられ，電流効率の低下(%オーダー)の原因となる。一方，透過したガスは対極で再結合して消費されるためにガス純度は高く，特にH_2は99.999%程度の純度が得られる。種々の接合体について測定した結果，温度，電圧などの外的因子を除く主な依存因子は，電流効率：膜の種類，含水率，触媒層構造(疎密)，ガス純度：触媒の種類(O_2側)である。

以上，各種因子を羅列したが，現状的には，膜，触媒電極を選定すると各因子を考慮した接合工程によって性能が決まり，次いでコレクター，水の純度などが重要となる。

H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, T. Sakai

A 110

SPE水電解のテストプラント

(大阪工業技術試験所)

○竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二，境 哲男

1．はじめに　演者らはサンシャイン計画の一環として1974年よりSPE水電解の研究を進めてきた。1981年にはそれ迄の検討結果に基づき実証試験用のテストプラントを試作した。第1号電解槽の運転評価に続いて本年度は角型の第2号電槽について検討したのでその概要を報告する。

2．1号槽　テストプラントの仕様を表1に電槽の構成を表2に示す。本試験の主な目的はそれまでの実験室規模(80mmφ)の性能の確認と電解装置の問題点の抽出であった。1号槽で得られた槽電圧曲線をFig.1に示す。130°C，8kg/cm²，100A/dm²で1セル当りの槽電圧は1.70Vで，実験室規模と比べてオーム損が僅かに高いがほぼ満足すべき結果であった。接合体の作製は還元剤浸漬法によった。10セル間の電圧のバラツキは小さく，接合体作製の再現性及びコレクターと接合体との均一な接触を確認した。試運転中に抽出された装置上の問題点はその後改良し，現在ではほとんどメンテナンスフリーになっている。

Table 1　Specifications of the test plant

Operating temperature	100-150°C
Operating pressure	5-10 Kg/cm²
Current density	100 A/dm²
Hydrogen production capacity	1.3 Nm³/hr
Active cell area	314cm²(200mmφ)
Number of cell units	10

Table 2　Components of the first electrolysis module.

Bipolar collector	Ti plate with channels
Support collector	Porous Ti foil and multi-layer screens
Isolator	PES resin
Gasket	FPM
Membrane-electrode composite	Ir alloy/Nafion125/Pt

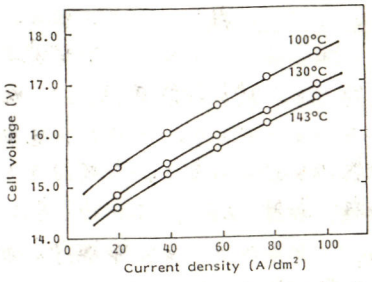


Fig.1　Current density-Cell voltage of Test cell (200mmφ, 10cell)

3．2号槽　電極面積を1号槽の約5倍の1600cm²と大きくし，高価な膜の有効利用も考慮して角型とした。セル数は2セルで水素発生量は1号槽と同じである。なお，この大きさでセル数を増せば数10Nm³/hrの水電解装置に十分対応できると考えている。電槽構成も1号槽とほとんど変らないが，積層スクリーンを1枚のエキスパンドメタルにするなど，電槽の簡略化，経済性に若干考慮を払った。目的には演者らが開発した接合法の大型膜への適用の検討なども含まれる。膜にはNafion 117を用い現在二つの接合体(IrRu//Pt，Rh//Pt)を組み込んでいる。IrRu//Ptの初期性能(200hr後)をFig.2に示す。ガス純度は，水の循環方式，温度，圧力に依存するが，120°C，5kg/cm²，100A/dm²，陽極循環方式で，H_2>99.999%，O_2 99.88%であった。なお，このセルは2月中旬(83)より連続運転に入っている。

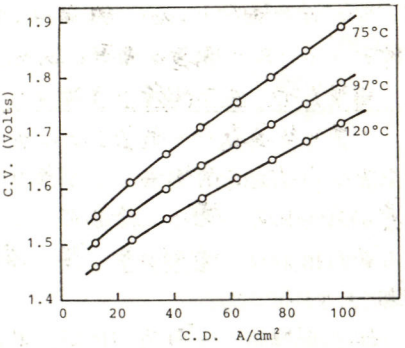


Fig.2　Current density-cell voltage relations for the second test cell (400X400mm).

H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, T. Sakai

A111　ガス拡散電極(粉末プレス法，KOH，O_2 Ag-CB)の高電流密度化

山梨大学工学部　本尾　哲，°佐野昭彦，古屋長一

〔目　的〕前回，白金触媒を使用したアルカリ型燃料電池用酸素極の特性を報告したが，今回は，同じ構造をもつ電極について，より安価な銀を触媒として使用した場合の触媒担持法について検討し，高電流密度化をはかる。

〔方　法〕ガス供給層には Vulcan XC-72R と PTFE からなる粉末を使用した。反応層における触媒担体として Vulcan XC-72R を使用し，銀担持を行った。担持法は表-1に示す①～④の方法を使用した。銀担持 Vulcan XC-72R とガス供給層原料粉末を界面活性剤（TR）または有機溶媒（SN）により液相分散させ，濾過・粉砕した粉末を反応層原料粉末（RLP）とした。以上の粉末を用い，プレス法により電極を作製した。

表－1　銀の担持法

①含浸法	$AgNO_3$ soln. を含浸，熱分解後，還元
②Na_2CO_3 法	$AgNO_3$ soln. に Na_2CO_3 soln. を添加。生成 Ag_2CO_3 を熱分解後，還元
③KOH 法	$AgNO_3$ soln. に KOH soln. を添加。生成 Ag_2O を還元
④イオン交換法	$AgOCOCH_3$ soln. に浸した後，還元

触媒担体の表面改質法

7 mol／l HNO_3 soln. を用い，100 °C，5hr 処理

電解液25%苛性カリ水溶液，半電池試験法により60℃，1atm における酸素極の分極特性（vs. RHE）を測定した。

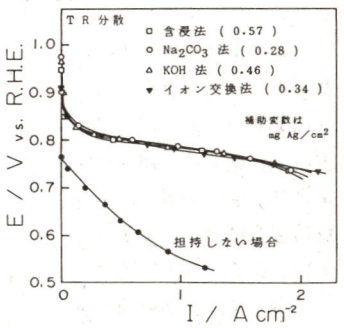
〔結　果〕担持法①により，触媒担体の硝酸による表面改質の効果を調べた。表面改質により，1A／cm^2 の電流密度に於いて90mVの分極の低下が得られたので，以後，表面改質を行ったのちに銀担持を施すことにした。同一担持法により，電極作製時のプレス圧力と特性の関係を 200Kg／cm^2，600Kg／cm^2 について調べた。200Kg／cm^2 がより高い特性を与え，1A／cm^2 の電流密度において75mVの分極の低下が得られた。

以上の結果からプレス圧 200Kg／cm^2 に設定し，プレス温度 360℃，380℃，400℃について表－1 の担持法と特性の関係を調べた。

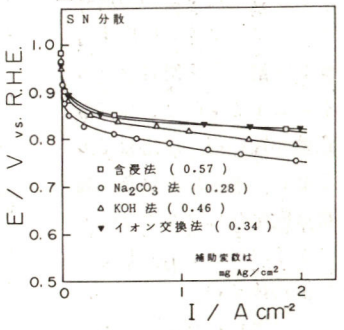
RLP 作製時の分散に TR を使用した場合の結果を図－1 に示す。担持法による特性変化は得られなかった。これは，TR除去（280 ℃）の際における担持銀の凝集に起因するものである。

一方，SNを使用した場合の結果を図－2 に示す。図－1 の TR の場合と比較すると，担持法①，③，④では1A／cm^2 の電流密度において40～60mVの分極の低下が得られた。さらに，担持法による特性変化が得られた。これは銀の分散度の違いを表すものである。①～④の担持法では④が最良の分散度を与え，800mV 分極下における電流密度は3.1A／cm^2，担持量 1mg当りでは9.0Aという高電流密度を得た。これは，前報の白金触媒を使用した場合の特性，1.5A／cm^2（at 800mV RHE，0.56mg Pt ／cm^2）の 2倍以上の値であり，高電流密度化が達成された。

図－1



図－2



S. Motoo, A. Sano, N. Furuya

A112　ガス拡散電極(粉末プレス法，KOH，H_2，O_2，Pt-CB)の高電流密度化

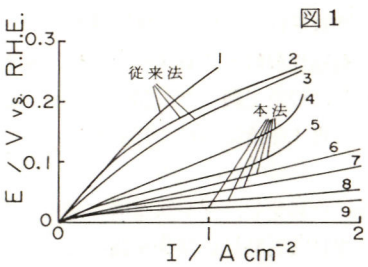
山梨大学工学部　　本尾　哲，°伊藤　孝，梶谷芳昭，古屋長一

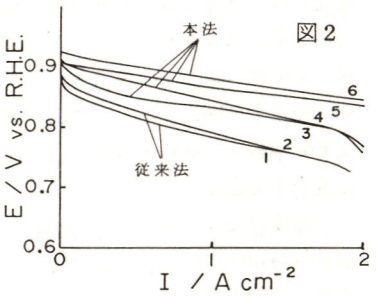
〔目的〕一般にアルカリ型燃料電池では，酸性型のそれに比べて特性が劣るものとされている。酸性型と同程度の特性を持つアルカリ型水素極の作製と，併せてアルカリ型酸素極の特性の改善を目的として本研究をおこなった。本研究室において，硫酸型及びアルカリ型電極の作製に用いた方法は，反応層にガス供給網と電解液網を作るべき二種類の粉末を用いたものである。後者には，ＰＴＦＥを含まないカーボン・ブラックを用いた。今回発表する作製法は，電解液網を作るべき材料にＰＴＦＥを加えたものである。アルカリ性液の特質から，撥水性を強化しガス供給能を増強することにより特性の改善が達せられるものとの考えに基づくものである。

〔方法〕PTFE：電化ブラック＝３：７の粉末を水に高分散させものに，Vulcan XC-72高分散液を加え，更にPTFEの分散液を加えたものを濾過，乾燥，微粉化してガス供給網の原料粉末とした。その他については，講演番号A111 と同じ方法によった。

〔結果〕図１に水素極特性例を示す。図中に従来法によるもの，本法によるものの区別を付した。本法によるものの特性は従来法のそれに比べて著しく改善されている。図２に酸素極特性例を示す。同じく本法によるものは著しく改善されている。表１，２に，水素極特性，酸素極特性を50mV，800mV の電流密度であらわして，まとめた。

図３に従来法および本法の基礎とした考え方を示した。ガス室側からガス供給層を通って反応層に到達した反応物ガスは反応層中のガス供給網を通り反応層全域に供給される。ガス供給網外壁は全面にガス溶解口を有し，そこから溶解した反応ガスはその近傍にある触媒クラスターに達し反応する。ガス溶解口から触媒クラスターに至る溶解ガスの拡散距離が短い程，反応量は多くなる。本法における，高電流密度化はアルカリ性液のクリーピングに対してガス供給能を強化することによって得られたものである。



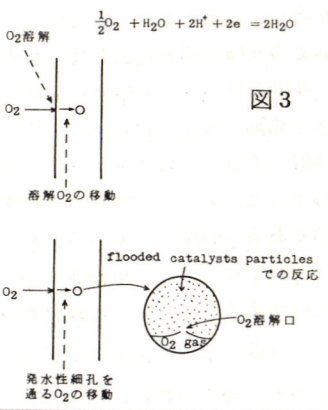


曲線番号	プレス条件 圧力Kg／cm	温度℃	PTFE%	電密50mV A／cm
1	200	380	0	0.18
2	600	380	0	0.15
3	600	320	0	0.23
4	600	340	15	0.49
5	600	310	15	0.68
6	600	320	15	0.91
7	200	390	20	1.09
8	200	320	20	1.80
9	200	380	20	2.50

表　1

曲線番号	プレス条件 圧力Kg／cm	温度℃	PTFE%	電密0.8V A／cm
1	200	320	0	0.65
2	200	380	0	0.86
3	600	380	20	1.80
4	600	390	20	1.80
5	200	380	5	2.38
6	200	380	20	2.79

表　2



S. Motoo, T. Ito, Y. Kajitani, N. Furuya

A113　ガス拡散電極(塗布プレス法，KOH，H_2SO_4，O_2，Pt-CB)の高電流密度化

山梨大学工学部　°本尾　哲，藤原一生，古屋長一

〔目　的〕本研究室では粉末プレス法を用いて酸素電極を作製し，その高電流密度化の可能性を実証して来た。この方法は電極の作製工程数が多く，また反応層の均一な成層に熟練を要し，電極の大型化，大量生産に適していない。その方向への第一段階として分散液の乾燥，微粉化，原料粉末の均一成層を省き，分散液の塗布，乾燥に換えた作製法を用いて高電流密度化を実証することを目的として本研究を行った。

〔方　法〕デンカブラックとPTFEディスパージョン (PD) を原料としてガス供給層原料粉末 (GSP) を作製した。GSP をホットプレスして，厚さ 0.3mmの膜（ガス供給層）とした。反応層は GSP・電解液保持用CB (Vulcan XC 72R) ・ PD を原料とした。これから塗布液を調製し，ガス供給層上に塗布して反応層とし，これを集電網上に載せ，ホットプレスして電極を作製した。電極の特性は，60℃,20 wt%　H_2SO_4 または 25 wt% KOH　中で半電池試験法で測定した。

〔結　果〕反応層の組成が GSPと電解液保持用CBだけの場合は，反応層として十分な強度が得られないことがわかった。そこでさらにPDの添加を行った。最適なPTFE量を調べるため，反応層中の GSPを 30 wt%に一定とし，電解液保持用CB，PD の混合率を変えた。プレス条件は圧力を 600Kg／cm²に一定とし，温度は 370℃，380℃，390℃と変化させた。図１は電解液保持用CBとPTFEの比率と硫酸中での 700mVにおける電流密度との関係である。この図はPTFEがが25～30%で特性の向上が著しいことを示している。図２はカ性カリ中における 850mVでの同様な関係である。カ性カリの場合にはPTFE量が30%で特性の向上がみられる。これらの結果から最適なPTFE量は25～30%であることがわかった。またプレス温度に対しては硫酸，カ性カリ両方について 370℃で高い特性を示すことがわかった。図３の分極曲線は最も高い特性を示した電極のものである。硫酸中では 700mVで 1.0 A／cm²，カ性カリ中では 850mVで2.16 A／cm²の電流密度が得られている。このことから塗布法でも十分に高い特性を持つ電極を作製できることがわかった。

図１

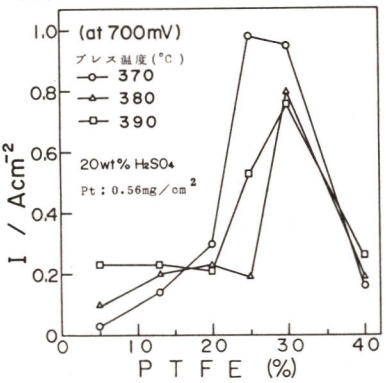


図２

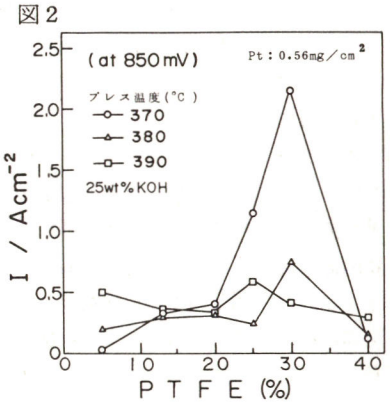
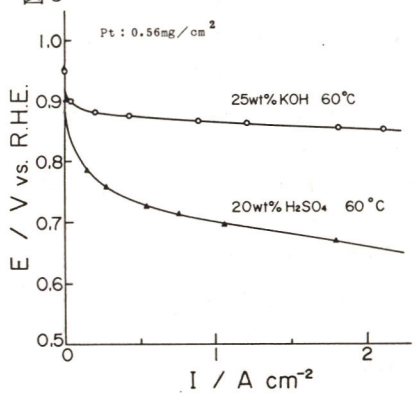


図３



S. Motoo, I. Fujihara, N. Furuya

A114. ガス拡散電極(塗布プレス法，KOH，H_2SO_4，H_2，Pt-CB)の高電流密度化

山梨大学工学部　　本尾　哲，°藤原一生，古屋長一

〔目　的〕講演番号A113で述べているように，電極の大量生産には作製工程の簡略化が必要である。そこで，その一方法として塗布法を用い，工程の簡略化を行った。本研究では水素極特性の向上を目的とした。

〔方　法〕電極作製方法および測定法はA113と同様である。ここでは反応層の作製法についてさらに詳しく述べる。図1にその工程を示した。従来，本研究室で用いている粉末プレス法を左に示した。原料は，電解液保持用CBとしてのVulcan XC 72R，ガス供給網形成用のGSP，および反応層としての強度をもたせるためのPDである。これら原料を図1に示す工程で混合した。混合は超音波ホモジナイザーによった。このようにして作製した塗布液をガス供給層上に塗布し，反応層とした。さらに界面活性剤除去（280 ℃），白金担持（Pt：0.56mg／cm²）を行った。最後にホットプレスにより集電体に圧着し電極とした。

〔結　果〕前ページで述べているが，反応層としての十分な強度を得るためにPDを添加する必要がある。同様に，最適なPTFE量を調べるために，反応層中のGSPを30 wt%に一定とし，電解液保持用CBとPDの混合率を変えた。図2，図3にこの結果を示した。図2の縦軸は硫酸中での25mVにおける水素酸化電流密度である。この図から，硫酸中での水素極特性は，PTFE量の増加につれ除々に向上し，PTFE量30%で最大となることがわかる。プレス温度に対しては390℃で高い特性を示している。図3はカ性カリ中での100mVにおける同様な関係である。カ性カリの場合にはPTFE量30%で著しい特性の向上がみられる。プレス温度に対しては370℃で特性の向上が著しい。この結果から最適PTFE量は，酸，アルカリともに30%であることがわかった。以上の実験において，硫酸中では25mVにおいて最高3.32 A／cm²，カ性カリ中では100mVにおいて1.28 A／cm²の特性が得られた。この値を粉末プレス法の最高値（硫酸中25mVで3.0 A／cm²，カ性カリ中50mVで2.5 A／cm²）と比較すると，硫酸中では同等であるが，カ性カリ中ではかなり劣っている。したがって今後さらにアルカリ中での水素極特性の向上が必要であることがわかった。

図1

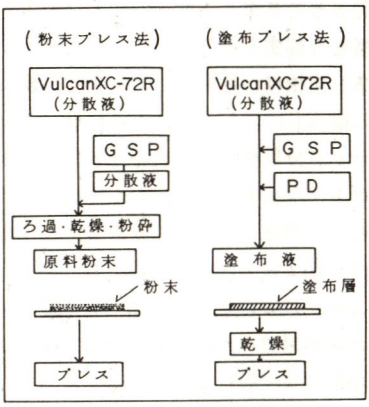


図2

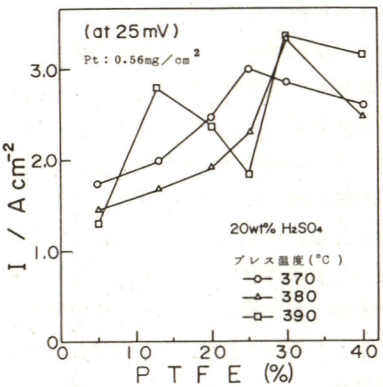
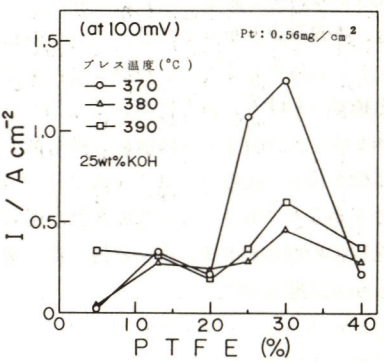


図3



S. Motoo, I. Fujihara, N. Furuya

A116　ガス拡散電極(粉末プレス法，H_3PO_4，O_2，Pt-CB)の高電流密度化

山梨大学工学部　本尾　哲，°富川光博，渡辺政広

〔目的〕燐酸型燃料電池用ガス拡散電極を，二種類の粉末を混合してプレスする方法により製作しその特性を発表してきた。本研究の目的は，工程を簡略化するために，一種類の粉末を用いて同程度の特性をもつ電極を作製することにある。

〔方法〕電極は，集電メッシュを埋め込んだガス供給層の上に反応層原料粉末（以下原料粉末）を均一な厚さに撒布し，これをプレス後加熱して作製した。原料粉末の調製工程図を図1に示す。白金担持カーボンブラック分散液とPTFE分散液をコロイドミルで混合する点が，今迄発表した工程と異なる主な所である。カーボンブラックへの白金担持はコロイド法によった。プレスは室温で行い，360℃迄昇温してシンターした。特性の測定は半電池試験法により行った。温度は190 ℃，燐酸は100 %に濃縮して用いた。

〔結果〕図2にプレス圧の特性に対する影響を示した。白金はカーボンブラックに対して7%，白金担持量，0.56mg /㎠，反応層の厚さは0.14mmの結果である。50kg/㎠の場合が最も良い特性を与えた。反応層の厚さの限界を調べる為，白金を7%担持したカーボンブラックを用い反応層の厚さを変えた電極を作製しその特性を調べた。その結果を図3に示す。プレス圧50kg/㎠，25kg/㎠ の場合にそれぞれ0.14mm，0.07mmで最高の特性を示した。反応層の厚さを一定に保ち，白金濃度を変えて行った実験では，白金量0.2mg /㎠，で，0.7 V で1.82 A/㎠の高電流密度を得た。

表1に従来のデータとの比較を示した。4及び5が今回のものである。

1種類の粉末を用いて二種類の粉末を用いた場合よりも良い特性の電極を得ることが出来ることを実証することが出来た。シンターの過程でPTFEの粒子の一部がシンターしガス供給網を形成するものと思われる。

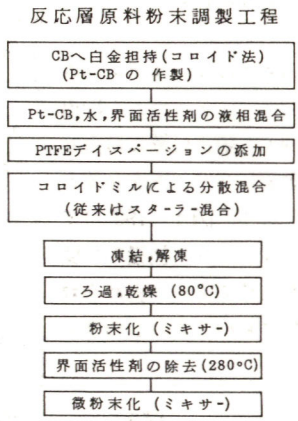


図1

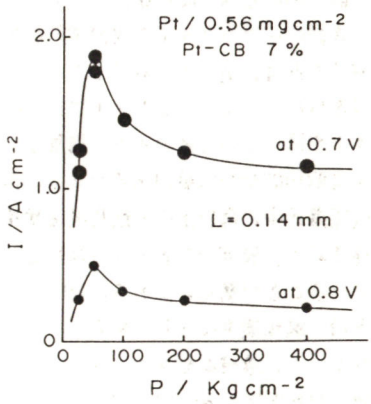


図2

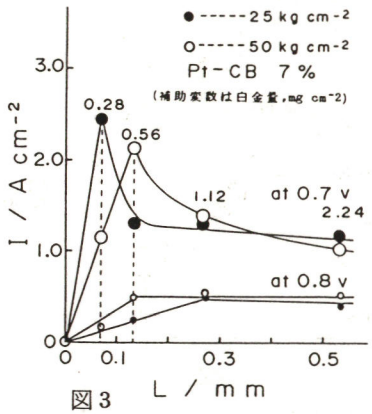


図3

従来のデータとの比較
(白金量 0.35mg cm^{-2}の場合)

		I / A cm^{-2}	
		at 0.8v	at 0.7v
1	Apr. 1982	0.066	0.338
2	UTC 1978	0.078	0.530
3	July 1982	0.156	0.719
4	Jan. 1983	0.501	1.848
5	Feb. 1983	0.424	2.567

表1

S. Motoo, M. Tomikawa, M. Watanabe

A117

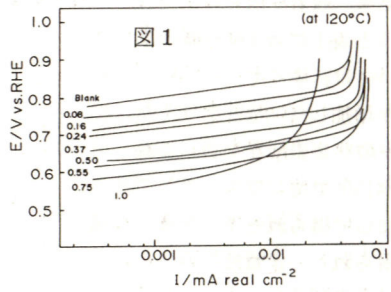
燐酸中の白金電極上におけるCO酸化に対するルテニウムad-atomの影響

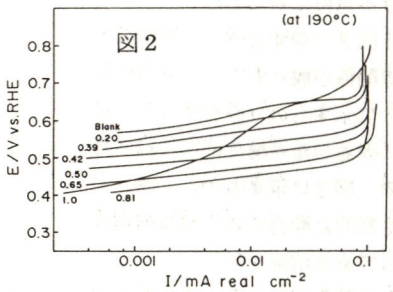
山梨大学工学部　渡辺政広，°源島康広，本尾　哲

〔目的〕燐酸型燃料電池に於ける改質ガスに含まれる一酸化炭素の影響，または燐酸型一酸化炭素燃料電池の可能性等の検討のための基礎研究として，高温燐酸中の白金—ルテニウム系触媒の一酸化炭素酸化に対する電極触媒作用の機構を研究の一端として，一酸化炭素の白金表面への吸着形態を明らかにするために本研究を行った。

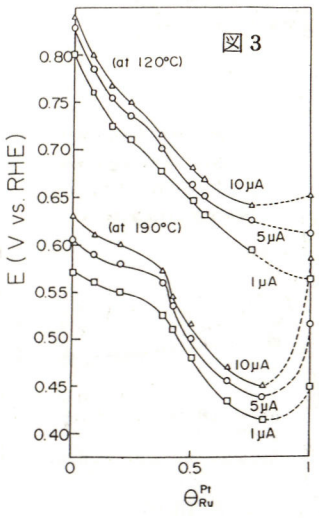
〔方法〕表面組成の決定法，分極特性の測定，電極，測定槽，燐酸の精製も講演番号A118 のものと同じである。ルテニウム被覆率は残留サイト数より求めた。

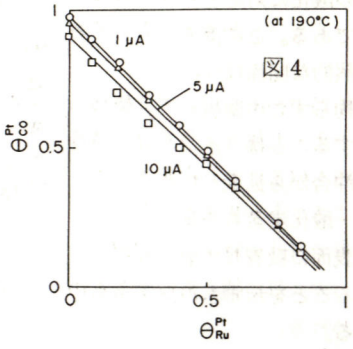
〔結果〕図1及び図2に，それぞれ190 ℃，120 ℃ に於ける分極曲線を示す。ルテニウム被覆率の増加に伴い分極は低下する。極大活性組成において約200mV の分極の低下の差がある。図3に120 ℃，190 ℃における一定電流密度下の電極電位とルテニウム被覆率の関係を示す。被覆率0.5 付近で分極の低下率が大きく変化している。この低下率の差は次記の原因による。





表面におけるサイトの幾何学的配列を考えてみる。ルテニウム原子の占有白金サイト数は1である。従って，ルテニウムの析出の進行にともない白金サイトは孤立してゆく。隣接位置に白金サイトを持たない白金サイトが増加する。吸着に2サイトを必要とするBRIDGE型の吸着出来るサイトが少なくなる。図4に190 ℃で反応進行中の電極上の一酸化炭素被覆率とルテニウム被覆率の関係を示す。表面の白金サイトは殆ど一酸化炭素によって占められていることが明らかである。150 ℃，120℃においても殆どのサイトは一酸化炭素により占められている。講演番号A118 表1は190 ℃においては，BRIDGE 型の吸着が分率0.5 に及んでいることを示している。サイトが殆ど孤立している被覆率0.5 においてもサイトが殆ど一酸化炭素に占められていることはLINEAR型の吸着が大部分を占めることをしめしている。被覆率0.5 に於いて，分極の低下率が大きくなるのは，上記の原因により酸化の容易なLINEAR型の増加によるものである。





M. Watanabe, Y. Genjima, S. Motoo

A118

燐酸中の白金電極上におけるCO酸化

山梨大学工学部　渡辺政広，源島康広，°本尾　哲

〔目的〕燐酸中の白金上に於ける一酸化炭素の酸化については，燐酸型燃料電池に於ける改質ガスにふくまれる一酸化炭素の影響，または，一酸化炭素燃料電池等と関連してその挙動を明らかにする必要がある。本報告では，高温におけるその挙動を調べた結果について報告する。

〔方法〕電極は0.3 mm中の平滑白金線，測定槽は石英ガラスを用いた。電解液は燐酸を前電解で精製した。分極曲線は電位ステップ法で，電位設定後1 分後の値をとった。表面の水素吸着サイト数，一酸化炭素吸着量の測定は三角波電位パルス法によった。電極に三角波電位パルスを加え，その応答電流をトランジエント・メモリーに記憶させ，其の後X－Yプロッターにディスプレーさせた。水素吸着電量，一酸化炭素酸化電量からそれらを求めた。

〔結果〕吸着一酸化炭素酸化電量と残留水素吸着量の関係より吸着一酸化炭素一原子当りのサイト数を求めると表1に示す値が得られる。同表には，BRIDGE型の吸着とLINEAR型吸着の割合をしめした。120 ℃においては，すべてLINEAR型によって占められているが，温度が高くなるに従い，BRIDGE型の占有サイト分率が増加し，190℃においては0.5 に達する。

一酸化炭素酸化の分極特性を図1に示す。温度の上昇に伴い，分極の明らかな低下が見られる。60℃に比べ190 ℃では350mV 近い分極の低下がある。一酸化炭素を飽和吸着した白金電極に三角波電位パルスを印加して得られたi－E曲線を図2にしめす。各温度における一酸化炭素の酸化ピークの電位を，定常法で得られた一定電流における電位に対して盛ると図3に示すように直線関係が成り立つ。図3に示すものは，表面に吸着した一酸化炭素の，図2に示すものは定常的に沖合から拡散して来る溶解一酸化炭素の酸化に対応するものである。この両者に必然的な関係はないにも拘らずこの関係が成立することは，定常的に沖合から拡散して来る一酸化炭素も一旦白金表面に吸着して酸化することを示すものである。

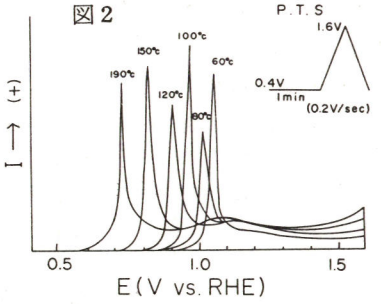


図2

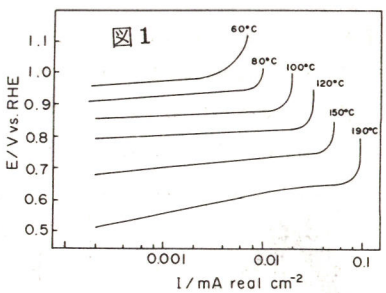


図1

表1

温　度		120°C	150°C	190°C
θ_{co}^{Pt}		0.98	0.98	0.98
Q_{co}/real cm²		4.22×10^{-4}	3.55×10^{-4}	3.15×10^{-4}
$Q_{co}/(_sQ_H-Q_H)$ $=(e/s)$		2.0	1.7	1.5
model	e/s	サイト占有率		
Pt=C=O	2	1.0	0.7	0.5
Pt＼ Pt＞C=O	1	0	0.3	0.5

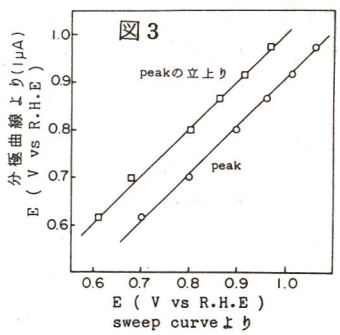


図3

M. Watanabe, Y. Genjima, S. Motoo

A 119

FEP／SnO_2スパッタリング複合膜のガス選択透過性と電池への応用

東芝総合研究所　○鈴木信和　中村敏昭　今井淳夫
佐藤祐一　高村勉

目的　空気金属電池，ガスセンサー等のガス電極を用いるデバイスは，空気中の水蒸気の影響を大きくうけて性能が劣化することが知られている。前報[1]では，水蒸気透過の抑制可能な膜としてFEP／金属酸化物スパッタリング複合膜の基本的特性を示した。本報では，FEP／SnO_2スパッタリング複合膜のガス選択透過性とその機構，及び電池への応用の可能性について検討したので報告する。

方法　実験に用いたガス透過膜は，微細孔を有する多孔性膜上に高周波スパッタリング法を用いてフッ素樹脂（FEP）もしくはSnO_2の薄膜を形成することにより得た。ガス透過性の測定は，酸素ガス透過性にはガスクロ法，水蒸気透過性はJIS法を用いた。

結果　SnO_2スパッタリング薄膜は，多孔性膜上にピンホールのない均質膜として形成され，ガス透過比$O_2/H_2O=4\sim6$とO_2/H_2Oガス選択透過性を示した。また，この薄膜の水蒸気透過性は時間と共に減少し約20時間後に一定値に達した。この時の薄膜のIRスペクトルを測定すると，図1に示すように3400cm^{-1}付近にOH基に基づく吸収が認められ，SnO_2薄膜中の水酸基が増大していることがわかる。図2には酸素透過速度，水蒸気透過速度の温度依存性（アウレニウスプロット）を示した。酸素透過性には温度依存性がないのに対し，水蒸気には依存性があり，活性化エネルギーは6.2 kcal／moleであることから，前者は自由分子流れ，後者は拡散流れであると考えられる。さらに，FEP／SnO_2スパッタリング複合膜は，ガス透過比O_2/H_2Oが数10～100程度の高選択性を示し，この値は，高分子均質膜のガス透過比O_2/H_2O（図3）より数10倍から数100倍大きく，O_2/H_2O選択性に優れた膜であることが明らかになった。また，上記複合膜を用いた電池への応用の可能性についても検討を加えた。

1）鈴木，今井，佐藤，高村，日本化学会第46秋季年会講演予稿集，3K16，p407(1982)

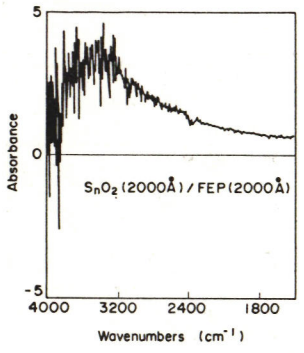


図1　IR Spectrum of FEP/SnO_2 Sputtering Membrane after Storing for 24 hrs at 40℃ and 90% R.H. Chamber

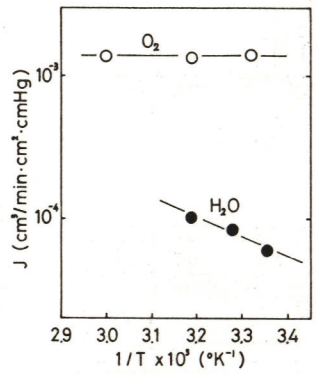


図2　Arrhenius Plots of Gas Permeabilities J_{O_2}, J_{H_2O}, for SnO_2(2000Å) Sputtering Membrane

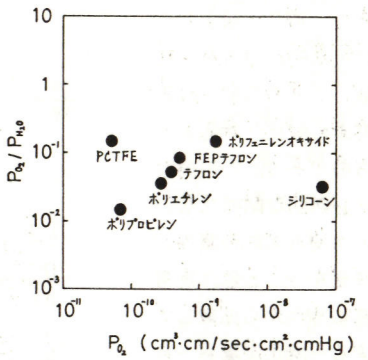


図3　Gas Permeability Ratio (P_{O_2}/P_{H_2O}) of Various Polymer Membranes

N. SUZUKI, T. NAKAMURA, A. IMAI, Y. SATO, T. TAKAMURA

A 120

レドックス・フロー型電池の基礎特性について

電子技術総合研究所 ・ (株)荏原製作所*

○野崎 健 ・ 三根芳一* ・ 小沢丈夫

1 目的　レドックス・フロー型電池は電力系統における電力貯蔵あるいは太陽電池などの自然エネルギーを利用した発電方式の電力貯蔵に適していると考えられている。この場合，充放電エネルギー効率（η_E），出力特性，経済性，寿命，用地面積などの因子が電池の実用化のために重要であり，開発の現時点では電池の内部抵抗の低減が主要な研究開発課題の一つとなっている。とくに負極側の分極が著しく，これは負極液に使用しているクロム（Cr^{3+}，Cr^{2+}）の電極反応速度が遅いためである。クロムイオンの存在状態の検討[1]，電極に用いる炭素繊維材料の電極特性評価と各種材料のスクリーニングについては既に報告した[2]。

この電池では厚さ1mm程度のカーボン布（あるいはフェルト，ニット）内部を電解液がゆっくりと浸透するように流通する形式の電解槽が採用されており，電解槽内での電解質の濃度変化が電池の基礎特性にどのように影響するかを理解し，電池性能の向上を画るために電極面積1 cm^2 の小型電解セル（マイクロセル）を試作，検討したので報告する。

2 方法および結果　現在開発中の電池（1kW級）の運転条件と比較可能で，かつセル内部での濃度変化が無視できる程度に小型な電解セルとして1 cm角のカーボンクロス片を電極とするマイクロセルを試作した。このセルの断面構造，使用材料は実規模の電池と同一とした。カーボンクロスは日本カーボン(株)製 GF-20，隔膜には旭硝子(株) セレミオンCMVを用いた。負極液は試薬塩化第一クロム（和光純薬）を6規定塩酸に溶解して調製した。濃度は0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 mol dm^{-3} とし，チューブポンプで流速を1, 3, 7 ml min^{-1} になるようにセルへ供給した。正極液は既報[2]と同じものを別のポンプで過剰量供給した。

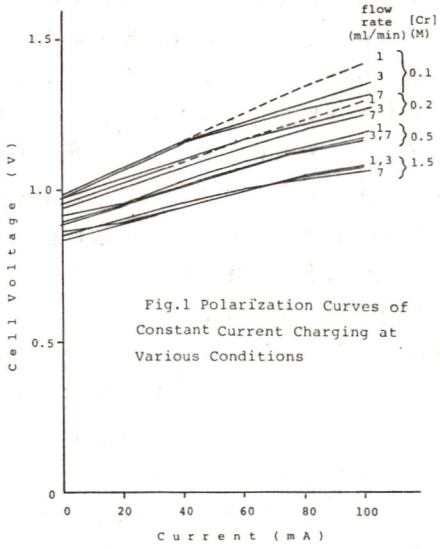


Fig.1 Polarization Curves of Constant Current Charging at Various Conditions

実験結果の一例をFig.1に示す。　図中，破線の部分は給液量が少なく，チューブポンプの脈流の影響が大きく満足すべき測定が行なえなかったことを示している。全体として給液量が大きければ流速は差程影響しないことが判る。なお，分極特性から計算されるセル抵抗率は2～3 Ω cm^2 であり，これは大型のセル・スタックと同程度の値であり，液速も3 ml min^{-1} に対応している。

3 文献

(1) 金子ほか；電気化学協会合同秋季大会（1982年10月），DG-116D

(2) 浜本ほか；第23回電池討論会（1982年11月），B 33

K.Nozaki, K.Mine, T.Ozawa

A 121　小型レドックス・フロー型電池による充放電実験
第二報　電極材料の表面改質に関する研究

(株)荏原製作所*　電子技術総合研究所
○三根孝一*，根岸 明，野崎 健，小沢丈夫

1、目的：電力貯蔵を目的とするレドックス・フロー型電池は腐食性の強い塩酸酸性塩化鉄と塩酸酸性塩化クロムを用いるため、電極に炭素繊維を使用している。我々はレドックス・フロー型電池の開発目標値を満足し得る電極を探索しつつあり、約70種類の炭素繊維を性能評価した。また、入手した炭素繊維の電極性能を改善するために、表面改質の検討を行ない、その一例としてスパッター・エッチング表面改質法による電池性能向上について報告した[1]。炭素表面の改質方法は、このほか各種の薬液処理によっても可能であり、本研究では電極性能の改善を目的に各種の薬液を用いて炭素繊維の室温処理および煮沸処理を行ない電極性能の変化について検討したので報告する。

2、方法：炭素繊維電極（日本カーボン(株) WGP-H，厚さ0.68mm）は、予め純水煮沸およびトリクレン洗浄を行ない乾燥後、次の7種類の薬液（① 7MHNO_3 ② 4MHCl ③ 12% NaClO ④ 0.1MH_2SO_4 性飽和$KMnO_4$ ⑤ 10% H_2O_2 ⑥ 0.1MH_2SO_4 性飽和$K_2Cr_2O_7$ ⑦ フェントン試薬）を用いて次の三通りの操作で処理をした。約3gの炭素繊維を300mlの薬液に室温下で5時間および200時間、煮沸下で2時間浸漬処理したのち、洗浄水の色が無色となるか、簡易pH試験紙でpHが中性となるまで純水洗浄を行なった。また上記④の200時間処理および煮沸処理した炭素繊維は水洗後4MHClで数回洗浄した。煮沸時の蒸発分の補充は、上記④⑥では純水を、その他は初期の組成と同じ薬液を補充した。以上の処理を行なった電極を前報[2]で報告したミニセルを用いて室温で充放電実験を行なった。正，負極液は前報と同様に作製し塩酸濃度を4Mとした。次に電極性能が向上した7MHNO_3煮沸処理電極を40℃で13サイクル充放電を繰返して、電池性能の変化を検討した。

3、結果：(1)電極性能が向上した処理法は7MHNO_3煮沸，0.1MH_2SO_4性飽和$KMnO_4$および$K_2Cr_2O_7$煮沸処理であった（Table-1）。(2) 7MHNO_3煮沸処理電極は、13サイクルの試験で初期性能（セル抵抗1.4Ω·cm²）の低下はなかった。(3)また炭素繊維の薬液処理により、12% NaClOで200時間および煮沸処理で炭素繊維の厚さが約0.4mmに減少した。また$KMnO_4$処理で、4MHCl洗浄を行なう前は0.74mmであったものが洗浄後は0.67mmに厚さが減少した。

Table-1 Efficiency of treated electrode at 40mA/cm² current density

	5hr aged at r.t.		200hr aged at r.t.		2hr boiled	
	C.E.[1] (%)	C.R.[2] (Ω.cm²)	C.E. (%)	C.R. (Ω.cm²)	C.E. (%)	C.R. (Ω.cm²)
7N HNO_3	96.4	6.2	96.6	5.5	96.3	3.3
4N HCl	96.3	7.1	96.8	5.5	97.4	4.9
12% NaClO	93.5	6.7	94.4	8.2	96.7	4.5
satd.$KMnO_4$ in 0.1M H_2SO_4	94.5	3.5	95.0	3.4	95.7	3.4
10% H_2O_2	95.9	8.1	91.5	6.9	95.3	5.4
satd.$K_2Cr_2O_7$ in 0.1M H_2SO_4	94.2	7.3	97.4	6.3	97.1	2.9
Fenton's reagent	94.7	6.4	—	—	—	—

[1] :current efficiency
[2] :cell resistivity

4、引用文献：
(1) A. Negishi et al.：Proc. of 6th Ion Sources and Ion-Assisted Tech., P249 (1982)
(2) 三根ほか：82年電気化学秋季大会要旨集　DG115 (1982)

K.Mine, A.Negishi, K.Nozaki, T.Ozawa

A 122

レドックス・フロー型電池用電解液モニターの開発

三井造船(株)*　　電子技術総合研究所
°浜本修*，伊沢英秀*　　野崎健，小沢丈夫

1. はじめに：　鉄，クロムの塩酸酸性水溶液をそれぞれ正，負極活物質とするレドックス・フロー型二次電池は，現在，kW級システム試験の段階に入り，充放電サイクルを繰返すために必要な各種計装法の開発を行ってきた。今後，電池の開発の進展および寿命試験に向けて，自動運転システムの確立を図ってゆく予定であるが，ここでは計装部の中心となる正，負極液モニターについて検討した結果を報告する。

2. kW級システムの概要とモニターの位置づけ：　Fig.1にkW級電池の電解液ラインシステム図を示す。鉄およびクロムの2価，3価イオン濃度比をモニターすることは，本電池の充電深度などを測定する上で必要である。さらに，充電時に負極では水素ガスが生じ，その結果，正極液が過充電状態になるので，水素ガスなどで正極液を還元すること（リバランシングという）が必要であり，このためにもモニターが必要である。このほか，隔膜を通して両極液が混合して電池容量の低下をもたらすので，これに関するモニターも重要である。

3. 測定方法および結果：

正極液モニター：管内中央に微小の静止炭素棒または金線電極を作用極とし，また管壁に接してコイル状の白金線を対極とするボルタンメトリー検出器を試作した。管内に正極液を流して，電圧を±0.4V程度の範囲で掃引し，還元および酸化方向の拡散電流の比より，正極液中の鉄2価，3価比を良好に求めることができた。

負極液モニター：厚さ0.3mmのフロー型吸光光度セルに負極液を流し，㈱ユニオン技研製瞬間マルチ測光検出器MCPD-200を用いてクロム2価の吸収（750nm）および3価の吸収（430nm，610nm）を測定し，その吸光度比より負極液の充電状態を知ることができた。また，定電位フロークーロメトリーも問題点はあるが，同モニターとして利用できた。

両極液の混合検出：上述のように，本電池は隔膜を通して両極液の活物質が少しずつ互いに混合する。この混合の程度をモニターする場合も上記の鉄，クロムモニターが適切であると判断された。

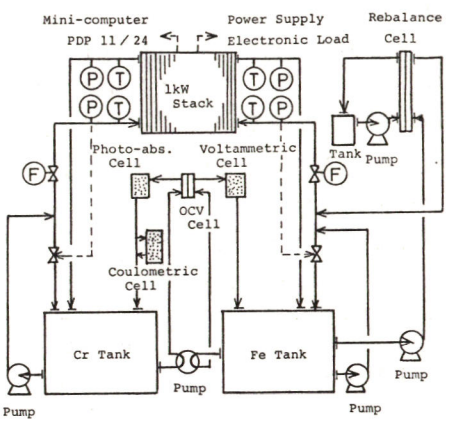


Fig.1 1kW Redox Flow Cell System

O.Hamamoto, H.Izawa, K.Nozaki, T.Ozawa

A 123

二次電池電力貯蔵システムのエネルギー・アナリシス

大阪工業技術試験所　芦村進一
近畿大学教養部　青山政利

目的　各種の財やサービスを，その形成と維持に必要なエネルギーで評価する手法をエネルギー・アナリシスとよぶ。エネルギー産業関連では，原子力発電の実例が多いが，他の新エネルギー源やエネルギー貯蔵システムのそれは少ない。二次電池を用いた電力貯蔵方式は，揚水発電代替として注目されているが，演者らはこれのエネルギー・アナリシスを行ない，その結果と揚水発電のそれとを比較検討した。

方法　電力貯蔵システムの耐用期間中におけるすべてのエネルギー・アウトプットとインプットの比（システム総合効率）をもとめた。

全エネルギー・アウトプット＝ディスチャージ電力量－自家消費分－送電損失分

全エネルギー・インプット＝チャージ電力量＋システム建設・運転・保修などに要するエネルギー

システムの建設エネルギーは，㋑機器・建物用資材加工エネルギー，㋺機器製造時の所用エネルギー，㋩建物建設時の所用エネルギー，㋥機器・資材の輸送エネルギー，から構成されている。㋑と㋺の計算の基礎データは昭和50年度産業連関表を引用し，これから各資材の加工または機器製造のためのエネルギー集中度（kcal/kg）をもとめ，これを用いて算出した。㋩は使用セメント量に比例するものとの仮定から，また㋥は交通機関の輸送重量×距離あたりでもとめた原単位に，交通機関製造時の投入エネルギーを加味したものを用いて，それぞれ算出した（産業連関分析の拡張方式による解析）。

保修は機器類のみに限定し，これの資材加工および製造時に固定されたエネルギー量の5％を，耐用期間中の毎年にわたって計上した。

結果

システム出力：1,000MW，容量：8,000MWh。

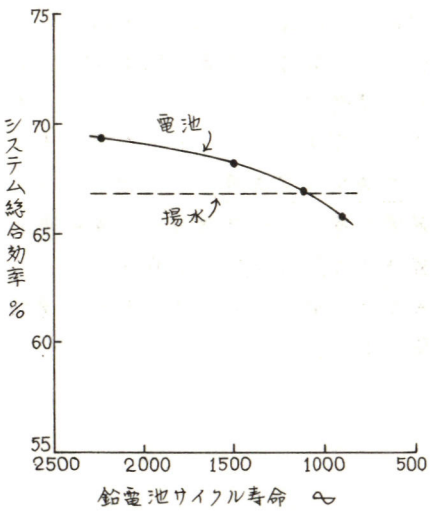
耐用年数：30年，この間計4,500回（年150回）のチャージ／ディスチャージのくり返し。

システム効率：電池（鉛電池使用）75％（目標），揚水70％（実績）。

送電損失分：3％（揚水のみ）。

システム建設・保修用エネルギー（10^{10} kcal）

	電池	揚水
建設エネルギー	568.8	137.0
保修エネルギー	378.8	33.3
（計）	（947.6）	（170.3）
チャージ電力量に対する比率	8.1％	1.4％



S. Ashimura, M. Aoyama

A 124

金属クロムを塩酸で溶解した負極液の特性

電子技術総合研究所，(株)荏原製作所

°金子浩子　三根孝一　野崎健　小沢丈夫

1. 目的：電力貯蔵を目的とするレドックス・フロー型電池には，エネルギー源として，正極液に鉄，負極液にクロムの塩酸水溶液が最適とされている。このうち，正極液の特性はさほど問題ないが，負極液では塩酸濃度により異なる錯イオン種が生成するため，溶液組成のおそい経時変化や充放電特性の変化をもたらすことなどが明らかにされ，さらに，充電した負極液を空気酸化すると電解酸化した場合と異なる錯イオン種を生ずることも報告した[①]。これまで負極液には塩化クロム6水塩結晶（$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$が主成分）の塩酸水溶液を用いてきたが，純度等の観点から金属クロムを塩酸に溶解する方法も有望である。そこで，両者を比較し，負極液作成条件などの指針とするため，吸光分光法，直流ポーラログラフ法により検討した結果を報告する。

2. 実験：昭和化学納入の99.99％金属クロムと2～10 $mol\ dm^{-3}$（M）塩酸水溶液に常温で溶解し，1Mクロム溶液として使用した。

3. 結果：金属クロムを常温，空気中で塩酸に溶解すると，まず2価クロムイオンが生成し，これが酸素で酸化されて3価クロム錯イオンを生ずるが，この溶液について検討した結果は次の通りであった。（1）空気中で2～10M塩酸に金属クロムを溶解した場合のクロム(III)錯イオンのポーラログラムをFig.1に示す。ポーラログラムの第1波は，$[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$の還元波と推定され，第2波は，$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$の還元波である。第1波と第2波の波高比より，各塩酸濃度での各錯イオン種の存在割合が容易に測定できる。（2）空気酸化した溶液のクロム錯イオン種の組成比は，上記の塩化クロム結晶を塩酸溶解後数ケ月以上放置した溶液の組成比に等しい。（3）ポーラログラムによれば，上記の塩化クロム結晶を溶解直後にレドックス・フロー型電池で充放電したあとの負極液の組成は，もとの溶解直後の負極液の組成と差がないのに対し，充電後空気酸化した負極液（塩酸濃度4M以下）は，上記(2)と同様に錯イオン種の組成が変化する。（4）公称純度99.5％の金属クロムを負極液に使用した場合，上記の高純度金属クロムに比べて電極よりの水素発生が多く，電流効率が低下した。（5）Fig.1，n＝4（nは塩酸濃度，(M)を示す）に相当する負極液を75°Cで1時間程度加温したところ，Fig.1，n＝7に相当するポーラログラムが得られ，NASAの報告[②]が確認された。

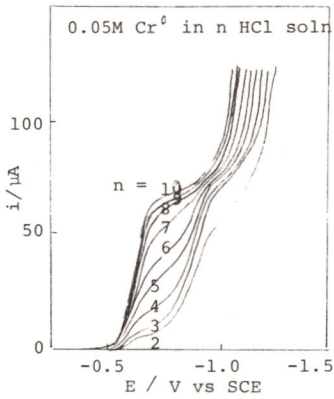


Fig.1 Polarograms of Cr^{3+} soln. from chromium metal

4. 文献：① 金子，三根，野崎，小沢：'82年電気化学合同秋季大会要旨集，DG116

② N.H.Hagedorn, L.H.Thaller : 17th IECEC, p.600 (829103) (1982)

H.Kaneko, K.Mine, K.Nozaki, T.Ozawa

A 125

リン酸電解質燃料電池 ― ハイブリッドセルの特性 ―

東芝総研　　○上野三司，城上保

1) はじめに　　リン酸電解質燃料電池発電プラントは，公害要因が少なく，高い熱効率が期待され，負荷応答性が高いなどの特徴があるので，市街地も含むオンサイト使用の分散設置型発電機として，早期実用化が期待され，ムーンライト計画をはじめとする官民の開発プロジェクトが実施されている。東芝はこの発電システムの開発を強力に推進しているが，この発電システムの心臓部である燃料電池本体につき起電反応を円滑に行わしめるのに必要な諸条件を考察し，ハイブリッド式と称する新規構造のセルを試作し，その特性を評価した。

2) 旧来セルの問題点　　旧来形のセルは，黒鉛繊維を抄紙したカーボンペーパーに，炭素粉担時の白金触媒を塗着した薄型電極を用い，シリコンカーバイド微粉末と濃厚リン酸を混練したペーストを中間に介して正・負二枚の電極をサンドイッチ状に圧着構成されている。このセルの欠点は，起電中にリン酸が反応ガスによりミストとして持去られ，長時間の運転が難しいことがあげられる。一方，改良型と称される薄型電極に比べて厚いリブ付電極を用いるセルは，電極のリブ部が電解液貯蔵庫の役をはたし，マトリックス中に絶えず電解液が補給されるので，セルは長時間安定に作動することができる。しかし，リブ付電極を正極に使用すると，空気の拡散性不良の為，濃度分極による電池性能低下が生ずる。

3) ハイブリッド形セルの構造　　これらの点を勘案し，負極にリブ付電極を，正極に薄形の電極を用いるハイブリッド形セルを試作し，その評価を行った。図1にその構造を示した。上述したようにこの方式においては電解質をマトリックスのみならず，負極のリブ付電極の多孔質部（リザーバ）に保持することができ，電池の長時間の稼動における電解質の体積変化に伴うセル特性の低下が抑制できる。また，薄型電極を正極に使用することにより，酸化剤ガスの濃度分極による性能低下を抑制できる。

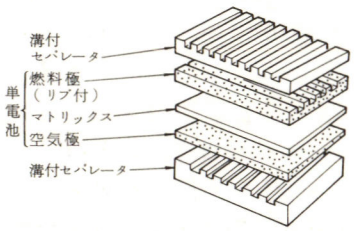


図1　ハイブリッドセルの構造

4) ハイブリッド形セルの性能　　図2に従来形のセル，ハイブリッド形セル，両極ともリブ電極を使用したセルの電流－電圧特性を示した。ハイブリッド形のセルは従来のバイポーラ形のセルとほぼ同等の特性を示した。このように性能においてもすぐれ，かつ電解液を多量に貯蔵した長寿命形のセルを組み立てることができた。今後，長時間作動試験を実施することによりハイブリッド形セルの特徴をさらに明らかにする。

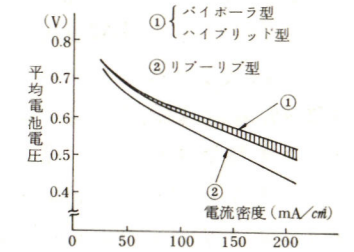


図2　種々の構造のセルの電池特性

M. Ueno , T. Shirogami

A 126

空冷式リン酸型燃料電池の特性（Ⅳ）

三洋電機（株）　中央研究所

酒井　貴史，塚本　一義，井出　正裕，山田　誠，田島　収

1．目　的

空冷式リン酸型燃料電池システムは、電池スタック構成が簡単であるため、他の冷却方式の燃料電池システムと比較して、信頼性が高いといわれている。空冷式燃料電池システムにおいて、安定した電池の作動特性を得るためには、負荷変動に対して電池温度を一定に保つことが重要なポイントであると考えられる。

今回演者らは、空冷式燃料電池において負荷変動に対して安定した作動特性を得ることを目的として、電池温度を一定に保つために供給空気量を制御する方式による制御システム，及びそれにもとづく電池特性の安定性を検討したので報告する。

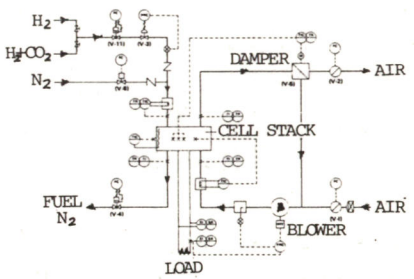
2．方　法

有効電極面積が1,000cm^2、1セルあたりの触媒量が0.7mg／cm^2の電池を34セル積層した定格出力2KWの燃料電池スタックを用いた。電池スタックは空冷用として5セル毎にクーリングプレートを配している。電池の作動は基準電池温度を180℃として、水素－空気系、または疑似改質ガス（H_2：75%，CO_2：25%）－空気系において行なった。

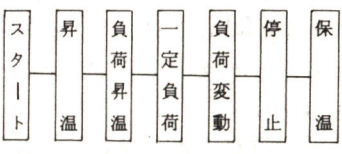
検討用電池システムは、第1図に示す系統で行ない、その作動方法は第2図に示すようなフロチャートにもとづくシーケンスでプログラムコントローラを用いて行なった。

3．結　果

放電負荷変動により電池温度が変化するので、電池温度が一定になるように、供給空気の量と温度の制御を行なった。すなわち、供給空気量の調整はブロアの回転数をインバータを用いて変化させることにより、またその温度調整は、ダンパの角度を変化させ、循環空気量を増減させることにより行なった。その結果、負荷範囲が100%～40%において、急激な負荷変動に対して電池温度を一定に保持する制御システムが可能となり、安定した電池特性を有する空冷式燃料電池システムを得た。又、負荷昇温を行なうことにより電池のスタートアップに要する時間を、従来より短縮することが可能となった。



第1図　燃料電池系統図



第2図　制御フロチャート

T.Sakai, K.Tsukamoto, M.Ide, M.Yamada, O.Tajima

A 127

水素透過法による電極触媒上でのヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構の解析(その1)

同志社大学工学部　山下正通　°福永考夫
鈴木信政　竹村英昭

1．目的：ヒドリドホウ酸ナトリウム($NaBH_4$)はアルカリ水溶液中において安定で、ヒドリドホウ酸イオン(BH_4^-)の酸化における電気化学的電位が低く、その上小さな当量であるので酸素極と組み合わせると有望な燃料電池を形成することが可能であると考えられる。これまで、BH_4^-のアノード酸化反応機構については研究されてきたが、電池として問題となる電極触媒についてはいまだになされていない。そこで我々は種々の金属電極を用い、0.1M-$NaBH_4$を含む5M-NaOH水溶液中にてBH_4^-をアノード酸化させ、その反応に対する金属の触媒作用を、水素透過法を用いることにより検討した。

2．方法：電解液は、支持電解質のNaOH(半井化学特級)を再蒸留水に溶解させ、精秤した$NaBH_4$(半井化学1級)をそのままこれに溶解させて調製した。水素原子透過電極として、形状50×50mm，厚さ2mm，そして電極面積は4.91cm^2(25mmφ)のα-鉄を用い、表面処理の後、片面に触媒金属をメッキし、他方の水素引き抜き面にはニッケルメッキ[1]を施した。今回用いた触媒金属はNi，Pd，Ni-Pd(I)およびNi-Pd(II)で、Niはワット浴，Pdはアミン錯塩浴を使用し、またNi-Pd(I)は塩化物浴から電気メッキによってニッケルとパラジウムを共析させ、一方Ni-Pd(II)はニッケルメッキを施した上にパラジウムを無電解で添付したものである。そして両面にメッキを施した試料を用いて装置に組み立て、水素引き抜き側の電解室に1M-NaOHを入れ、0 V vs. Hg/HgO の電位に設定し、残余電流が一定となった後、触媒側電解室に調製した電解液を入れ、定常法により触媒金属面での電位(E)とアノード電流(Ia)，および水素引き抜き面でのアノード電流(Id)を測定した。なお測定は30℃で行った。

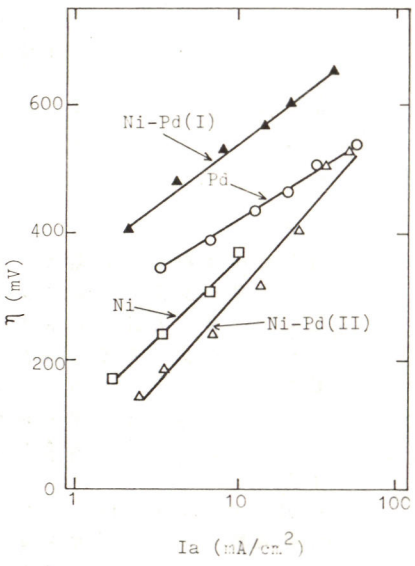


Fig.　Log(Ia) vs. η

3．結果：(1)分極させない状態での各種触媒上での$NaBH_4$添加によるIdの変化は、各電極とも数分後に増加したが、Idの値はNiがもっとも大きく、ついでNi-Pd(II)，Pdそして Ni-Pd(I)の順であった。
(2) η 対 log(Ia) にプロット(Fig.参照)し、交換電流密度を求めたところ、Ni-Pd(II)，Ni，Pdそして Ni-Pd(I)の順に大きかった。

付記　試料を御提供戴いた新日本製鉄(株)基礎研究所に対し感謝の意を表します。

文献 1)吉沢四郎，鶴田秀雄，山川宏二：防食技術，24，511-515(1975).

M. Yamashita，T. Fukunaga，N. Suzuki，H. Takemura

A 128

アルカリ水溶液中における $CaMnO_{3-x}$ 電極上での酸素カソード還元

山形大学工学部　○松木健三，森　重哉，鎌田　仁

1．目的　酸素欠損を有する $CaMnO_{3-x}$（X＝酸素欠損量）は、アルカリ水溶液中での電気化学的酸素還元に対して活性であることを報告した。本研究では、酸素還元機構を解明するために、回転リングーディスク電極（RRDE）法により検討した。

2．方法　$CaMnO_{3-x}$ は、固溶体炭酸塩を空気中 800～1400℃、15時間加熱後、液体窒素中で急冷することにより合成した。物性値の測定は、X線回折とXPSによった。ディスク電極には $CaMnO_{3-x}$ 粉末を、グラファイトと流動パラフィンとを所定の割合に混合したペーストを、リング電極には金を用いた。電極形状より求めた補促率は 0.37 であった。電解液には、1M NaOH を用いた。

3．結果　$CaMnO_{3-x}$ の抵抗率は 10^2～10^3 Ωcm であるが、熱処理温度が高いほど酸素欠損量は大となり、抵抗率は小さくなった。Fig.1 に、回転数 1000 rpm について得た結果を示した。$CaMnO_{3-x}$ は 1000℃で加熱した試料である。図から、Pt（10%）-グラファイト ＞ $CaMnO_{3-x}$（50%）-グラファイト ＞ グラファイトの順に O_2 還元開始電位が貴となり、カソード電流も大きくなっている。一方、ディスク電極上での O_2 還元過程で生成する H_2O_2 によるリング電流（I_R）の値は、$CaMnO_{3-x}$（50%）-グラファイト系で著しく小さいことがわかる。回転数（ω）を変えて得たRRDEの結果から $I_D/I_R - \omega^{-1/2}$ の関係を求め、$O_2 \xrightarrow{k_1} H_2O$ および $O_2 \xrightarrow{k_2} H_2O_2$ への反応速度定数 k_1, k_2 を求めると、k_1 の値は、Pt黒-グラファイト系＞ $CaMnO_{3-x}$ -グラファイト系であるが、k_1/k_2 の値は逆の結果を得た。これは、$CaMnO_{3-x}$ の H_2O_2 分解に対する電極触媒能が非常に高いため、見掛け上 k_2 の値が小さくなることによるものと考えられる。800℃よりは1000℃で加熱すると、O_2 還元に対する性能は向上するが、1400℃では酸化物自身カソード還元を受けるため、O_2 還元電流に対して無視できないバックグランド電流を与え、H_2O_2 分解能も低下することが認められた。この酸化物は、X線回折によると、同じ立方晶系のペロブスカイト構造を有するが、回折ピークの2θがさらに低角度側にシフトしており、また結晶化度も低下していた。そのため電気化学的に不安定になるものと考えられる。電極触媒が僅かに電気化学的変化をうけると、カソード O_2 還元に影響を与えるが、とくに限界電流領域でその影響が顕著となる。この点に関しては、XPSによる分極前後の状態分析によって検討中である。

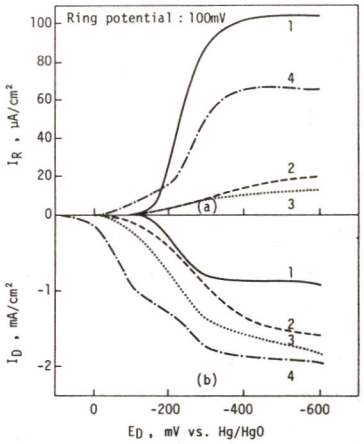


Fig.1 Disk potential (E_D) - disk current (I_D) and ring current (I_R) plots in O_2 saturated 1M NaOH at a rotation rate of 1000 rpm. Sweep rate 5 mV/sec.
1 : Graphite, 2 : Graphite(50%)-$CaMnO_3$(50%),
3 : Graphite(50%)-$CaMnO_{3-x}$(50%),
4 : Graphite(90%)-Pt black(10%)

K. matsuki, K. mori, H. kamada

A 129

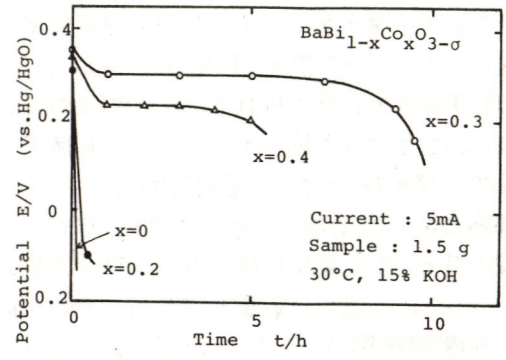
$BaBiO_3$ を母体としたペロブスカイト型酸化物の電極材質としての特性

鳥取大学工学部　°江坂享男，村尾 悟，岩原弘育

1．ランタンコバルタイトのように、価数変化の容易な遷移金属をBサイトに含むペロブスカイト型酸化物は、一般に $ABO_{3-\alpha}$ で表される酸素欠陥を生じた結晶構造をとることが知られている。このような酸化物は、酸化還元触媒及び燃料電池の新しい電極材質として注目されてきた。これは、ホッピングによる高い電子導電性をもつこと、格子中の酸素量が比較的容易に変化しうること、酸素空格子を介して酸化物イオン電導も期待されることなどによる。このように考えれば、上記の酸化物は電池の活物質としても良好な特性をもつことが期待される。演者らは、種々のペロブスカイト型酸化物のアルカリ溶液中での電極材質としての性質を検討したところ、$BaBi_{1-x}Co_xO_{3-\alpha}$ 系固溶体が一次電池の活物質としての特性をもつことがわかったので報告する。

2．酢酸バリウム、酢酸コバルト及び酸化ビスマスを出発原料とした。これらの混合粉末をるつぼで仮焼し有機物を除去した後、一度粉砕し、これを磁製ボートに入れ 750°~ 850°C 2時間空気中で本焼成した。これらはX線回折によってその結晶構造を確かめた。この粉末を、アセチレンブラック、グラファイトと混合し、更に少量の 15% KOH溶液で練り合せ、孔のあるポリエチレン製ホルダーの口紙を敷いた上にこれを詰めた。更にその上からPt板のリードを取り付けたポリエチレン製のふたで圧縮した。この電極を 15% KOH溶液に浸漬して、対極にPt板、照合極に酸化水銀電極を用いて各種条件下での分極を測定した。

3．前項の条件で調製した試料 $BaBi_{1-x}Co_xO_{3-\alpha}$ では、$x=0\sim0.5$ の組成範囲で擬立方晶系のペロブスカイト型構造を示した。これらの焼結体の導電率はxの増大とともに増大し、その値は室温で $10^{-2}\sim10^{-1}\ S\cdot cm^{-1}$ 程度であった。各種組成の試料酸化物で構成した電極は、作成後電解液に浸漬すると 300~370 mV (vs. Hg/HgO) の安定した電位を示した。図には、これらを 5mA定電流で放電方向に通電した際の電位-時間曲線を示した。xが0.2以下の試料では、放電とともに急激な電位降下が始まるが、$x=0.3$ では約7時間にわたって電位の平坦な部分が表れた後、急激に降下した。更にxを大きくした試料では、放電特性は低下した。電圧平坦部の長かった $x=0.3$ の試料について、通電電流、電解液温度あるいは電解液濃度などを変化させた測定を行い、これらと放電電気量との関係を検討した。



T. esaka, O. murao, H. iwahara

A 130

溶融炭酸塩燃料電池の特性

東芝総研　○瀬田曜一，宗内篤夫，村田謙二

1. 目的

溶融炭酸塩燃料電池は，作動温度が600～700°Cと高いため，貴金属触媒を必要とせず，高温の排熱を利用した蒸気タービン発電プラントと組み合わせて高効率の発電を行なうことが可能である。本報では，前報[1]に引き続き電池の作動特性に及ぼすガス組成，ガス利用率の効果をスケールアップした15cm角の単セルを用いて測定した結果について報告する。

2. 実験方法

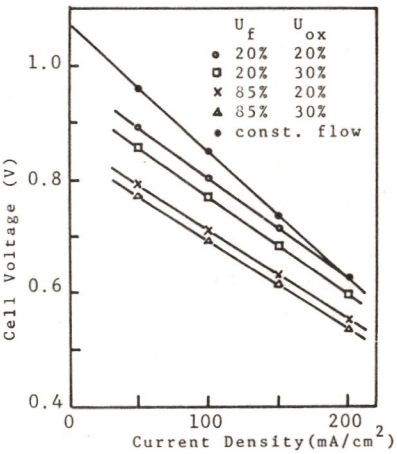
電極は，Ni系の多孔質電極，電解質層には，40w/o γ-$LiAlO_2$ と32w/o K_2CO_3，28w/o Li_2CO_3 の混合粉をプレス成形した。電池特性は，15cm角(有効反応面積=140cm^2)等のボイラープレート型セルホルダーで，常圧，650°Cで測定した。標準ガス条件として，燃料ガスには80 v/o H_2-20 v/o CO_2 を，酸化剤ガスには70 v/o Air-30 v/o CO_2 を用いた。

また，電池の過電圧成分の分離を電流遮断法により試みた。

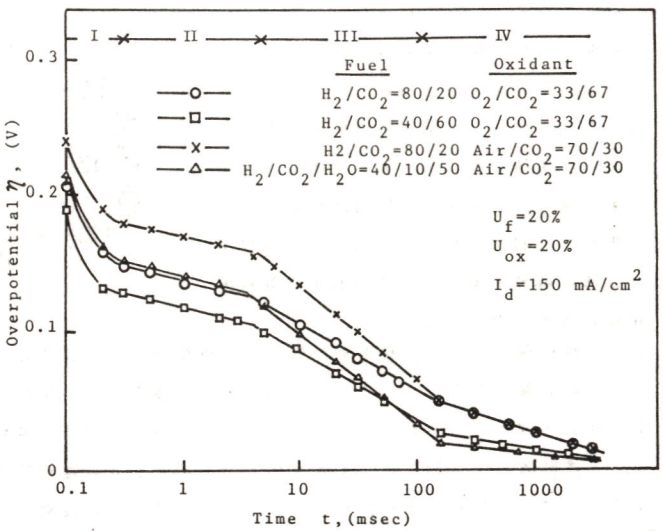
3. 結果

図-1に，15cm角の電池の電流-電圧特性を標準ガス条件で，ガス利用率を変えて測定した結果を示す。ガス利用率を変えても，電流-電圧の傾きは，ほぼ一定で1.75～1.55Ω·cm^2 を示した。

図-2に，電池の過電圧-時間(電流遮断後の経過時間)特性を示す。カソード側のガス組成を変えると領域III，アノード側のガス組成を変えると領域IVの過電圧が変化する。



(図-1) 電流-電圧特性に及ぼすガス利用率の影響



(図-2) 電流遮断後の電圧復帰に及ぼすガス組成の影響

(1) 宗内，瀬田，村田，第23回電池討論会予稿集，P-149 (1982).

A 131

溶融炭酸塩型燃料電池の研究　－セル特性と運転条件について－

富士電機総合研究所　*春藤泰之　丸山晋一　小知和真一　仲西恒雄

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池は，発電効率が高く石炭ガスも利用でき，りん酸型燃料電池の次世代の燃料電池として期待されている。

本研究においては，溶融炭酸塩型燃料電池の電池特性に及ぼす供給ガス組成・ガス利用率の影響について検討した結果を報告する。

2．方法　電極として，ニッケル系多孔質電極を用いた。電解質タイルとしてリチウムアルミネート・炭酸リチウム・炭酸カリウムの粉末を混合し，プレス成型したものを用いた。電池特性は，有効面積１００㎠（１０㎝×１０㎝）を有する単電池で，常圧，６５０℃において測定した。燃料ガス組成は，H_2 又は $H_2 + CO_2$，酸化剤ガス組成は Air＋３０％CO_2 又は O_2 ＋６７％CO_2 とした。

3．結果

3－1 燃料ガス組成・利用率の影響

図１に，燃料ガスのCO_2濃度を変えた場合の電圧特性を示す。CO_2濃度上昇に伴い，電圧は低下している。各電流値に対しても，ほぼ同様の傾向を示している。

燃料ガスは，（１）式に示すシフト反応により反応界面においては，供給ガス組成と異なる組成になっていると考えられる。

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO \quad \cdots (1)$$

界面でのガス組成を供給ガス組成からシフト反応の平衡定数を用いて求め，ネルンストの式に代入して開回路電位を算出した。さらに，電池の抵抗損失等を考慮して求めた電圧値は，実験値と良い相関を示した。

燃料ガス利用率については，利用率の増加に伴い特性が低下し，その割合は高電流密度の方がより小さかった。

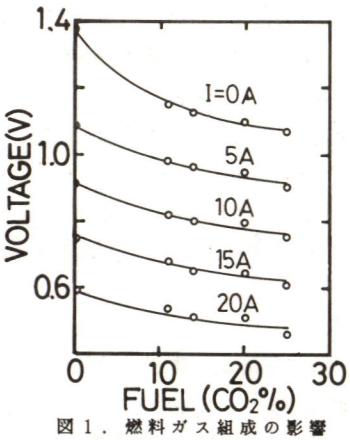


図１．燃料ガス組成の影響

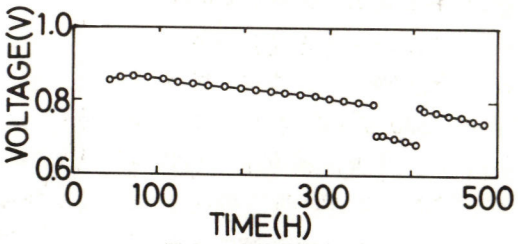


図２．連続放電

3－2 酸化剤ガス組成・利用率の影響　酸化剤ガスの組成は Air＋３０％CO_2 と O_2 ＋６７％CO_2 の２種で測定し，１００mA／㎠で８０mV後者が高い特性を示した。利用率については，１５０mA／㎠で約７０％までほぼ一定で，それ以上になると特性が低下した。

3－3 連続放電　図２に，１５０mA／㎠で約４５０H連続放電した結果を示す。３６０H～４２０Hは，燃料組成をH_2からH_2＋２０％CO_2に変更した。放電開始後約７０Hで電圧値はピークに達し，以後漸減した。これは，電極の酸化及びリチウム化による影響と考えられる。

H. Shundo, S. Maruyama, S. Kochiwa, T. Nakanishi

A 132

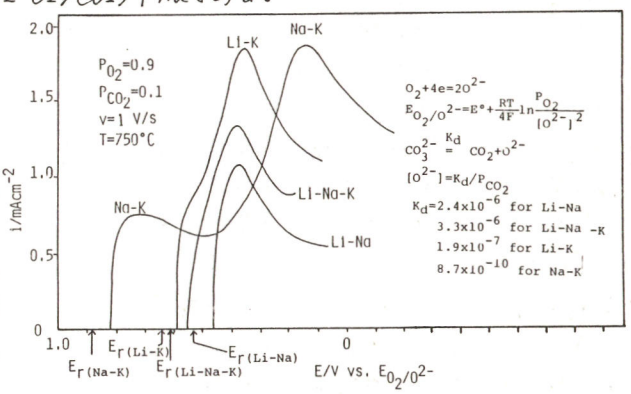
溶融炭酸塩燃料電池系のガス電極反応
酸素還元挙動と融体組成の影響

(東北大・工) 内田 勇°, 仁科辰夫, 松本祐人, 外島忍

1. 目的　DOE計画による溶融炭酸塩燃料電池（MCFC）の融体組成は62 mol% Li_2CO_3/38 mol% K_2CO_3（Li rich eutectic）近傍とされている。しかし，採り得る融体組成としては，アルカリ塩の組合せに限っても4種類（Li/K, Li/Na, Na/K 2成分とLi/Na/K 3成分）ある。本研究では，なぜLi/K組成でなければならないのか（他に選択の余地がないのかどうか）を，酸素還元反応の観点から検討する。その背景は，(i) 酸素ガスの溶解度が融体組成，即ちその酸－塩基度に依存すること，(ii) 酸素電極反応が，この燃料電池系の分極を支配する最も遅い過程と考えられることにある。

2. 方法　融体の精製法，測定セルの構成等については既に報告した[1]。融体組成として，2成分（52Li/48Na, 43Li/57K, 56Na/44K）及び3成分（42.5Li/31.5Na/26K）共晶組成の計4種を用いた。測定温度はすべて750°C，電極には金電極（flag type）を用い，ガス分圧（P_{CO_2}, P_{O_2}）をパラメーターとしてサイクリックボルタムメトリーにより酸素還元反応を検討した。参照極は（1:2 O_2/CO_2）| Auである。

3. 結果　ボルタムグラムから得られる酸素還元波の共通的な特徴を要約すると，(i) 第1波と第2波と2つの還元波が生じる，(ii) 第1波は一定活量型（生成物の活量が一定，即ち平衡電位から一気に立ち上る）で，第2波はポーラログラフィック型，(即ち電解初期には生成物の活量ゼロ）の特徴を示す，(iii) 第1波の現れ方，その重なり合い，ピーク電流の大きさ等はガス分圧と融体組成とに複雑に依存する。その結果の一例を融体組成をパラメータとして図に示した。各融体の参照極電位は系に固有の電位であるから，直接に電位を重ね合わせることはできない。図では，基準電位として$E_{O_2/O^{2-}}$をとり，各融体の酸－塩基平衡（$CO_3^{2-} \overset{Kd}{=} CO_2 + O^{2-}$）の熱力学的平衡定数を用いて各融体の参照極電位を算出している。図中，Erとあるのが参照極電位である。この図より，酸素還元波に及ぼす融体組成の影響を明確に評価することができる。即ち，(i) 系がacidicになる程（$Kd \rightarrow$小），第1波と第2波の分離がよくなり，O_2の溶解度が増加する（$i_p \rightarrow$大），(ii) 電池反応としては交換電流密度の大きい程有利である。この点で，両波共にi_0に大きく寄与するLi/Kが適していることがわかる。



1. 仁科，内田，外島，電化49回大会要旨集 p.116，第16回溶融塩化学討論会要旨集 p.65

I. Uchida, T. Nishina, Y. Matsumoto, S. Toshima

A 133

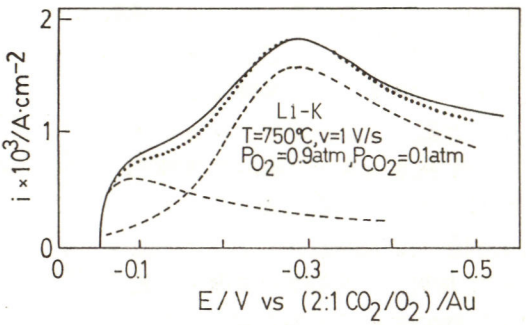
溶融炭酸塩燃料電池系のガス電極反応；酸素還元反応のキネティクス

(東北大・工) 仁科辰夫，内田勇°，松本祐人，外島忍

1. 目的　溶融炭酸塩燃料電池本体の基本設計条件（650℃, Li/K組成など）が酸素還元反応のキネティクスにもとずいて規定されていることは明らかである。この観点から，酸素電極反応の交換電流密度（i_o）を温度，融体組成，電極材料に関して系統的に評価して行くことは，電池の研究開発及び改良上重要である。現在，キネティクスに関する報告はApplebyらのものしか公表されていない。[1] ここでは，i_oの評価法も含めて，各種融体中の酸素還元のキネティクスについての検討結果を報告する。

2. 方法　融体の精製法，融体組成，測定セル等については前と同じである。i_o測定はサイクリックボルタムメトリー（CV）とクーロスタット（CS）法によった。ここで電極は平滑な金電極で，電極表面の二重層容量測定には交流ブリッジを用いた。

3-1. CVの結果　2つの波を生じ，両波が重なり合うことを前報で述べた。第1波を一定拡量型，第2波をポーラログラフィク型として，CVの理論曲線（可逆系）で両波をシュミレートし，合成波の一致を見たのが右図である。これから両波の電子数が$n=2$と求まる。またピーク電位の掃引速度依存性からi_oを算出することが原理的には可能であるが，図のように両波の重なりが顕著な場合には，E_pの微妙な変化を正しく求めることは不可能である。Applebyらはその様な方法でi_oを求めているが，[1] 妥当な手法ではない。ただし，第2波の寄与が無視できる場合，即ちacidicな融体組成かまたはP_{CO_2}の大きい場合にはE_pのv依存性を正しく求め得るからi_oの評価が可能となる。その様な場合についてわれわれの求めたi_o値はApplebyらのそれより約10倍大きかった。



Kinetic parameters of O_2 reduction in (Li-Na)CO_3 at different temperatures. P_{O_2}=0.9, P_{CO_2}=0.1

T°C	C_{dl}(coul) μF/cm^2	C_{dl}(brid) μF/cm^2 0.3KHz	1KHz	3KHz	R_{ac} Ω·cm^2	i_o(n=2) mA/cm^2
750	94(cathode)	193	135	112	1.33	33.2
	93(anode)				1.51	29.1
700	88	128	104	88	2.36	17.8
	86				2.48	16.9
650	88	115	99	93	2.39	16.6
	88				2.97	13.4

3-2. CS法の結果　反応機構の解析には不利であるが，第1波と第2波を込みにしたi_oの直接的評価法として，CS法が最適であると判断した。温度をパラメーターとした時の結果を表に示す。このi_o値はApplebyらの結果よりもやはり10倍以上大きい。

3-3. 反応機構について　分子状酸素の直接還元ではなく，化学反応で生じた過酸化物イオン（$O_2+2CO_3^{2-}=2CO_2+2O_2^{2-}$）又は超酸化物イオン（$O_2+O_2^{2-}=2O_2^-$）を経由するとされている。[1] われわれの結果は過酸化物機構を指示している。

1. A. J. Appleby et al, J. Electroanal. Chem., 112(1980), 71, 83(1977), 309, 53(1974), 105.

T. Nishina, I. Uchida, Y. Matsumoto, S. Toshima

A 201

溶融 $AlCl_3$-NaCl を用いる Na-S(IV) 電池の性能

京都大学教養部　°片桐　晃
新日本製鉄(株)基礎研究所　種本　啓
テネシー大学化学科　Gleb Mamantov

目的　ロードレベリングや電気自動車への応用を目的として種々の電池が研究されているが，ここで述べる Na/β-(又はβ"-)アルミナ／S(IV)($AlCl_3$-NaCl)電池(以下 Na-S(IV) 電池と呼ぶ。)もその1つである。この電池は，溶融塩電池としては比較的低温である180-250°Cで作動し，4.2V という高い起電力を有する。[1] ここでは，この電池の性能および寿命の向上を目指して行った研究の結果について述べる。

方法　Na-S(IV)電池では，正極活物質として $AlCl_3$-NaCl 混合溶融塩に+4価の硫黄化合物である SCl_3AlCl_4 を溶かしたもの，負極活物質として金属ナトリウム，隔膜として Na^+ イオン導電性のβ-又はβ"-アルミナを用いる。全電池反応は(1)式で表される。本研究では，電池容器

$$4Na + SCl_3AlCl_4 + 3AlCl_3 \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftharpoons}} S + 4NaAlCl_4 \qquad (1)$$

として，パイレックスガラス又は316ステンレス鋼を使った。正極，負極の集電体としてらせん状に巻いたタングステン線を主として用いた。正極集電体の表面積を大きくするために Reticulated vitreous carbon (RVC) も使用した。隔膜には主にβ"-アルミナ管(外径10-16 mm)を使用し，電池活物質を導入する前に，水分を除くため，300-450°Cで数日ー数週間真空中に保った。電池の出発物質として，化学的に合成した SCl_3AlCl_4 と酸性($AlCl_3$ の多い) $AlCl_3$-NaCl メルトを使うか(充電状態)，又は元素硫黄と中性(モル比1:1)に近い $AlCl_3$-NaCl メルトを用いた。(放電状態)

結果　電池の充放電曲線の例を図1および2に示す。(いずれもガラス製)図2の例では，RVC の使用により，正極側の分極が非常に小さく，また(1)式の反応に続いて2段目の放電((2)式)が可能であることがわかる。ステンレス製電池についても述べる。

$$2Na + S \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftharpoons}} 2Na^+ + S(-II) \qquad (2)$$

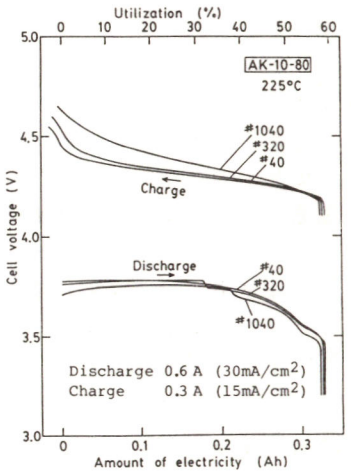


Fig.1 Galvanostatic charge-discharge curves obtained during a cycle-life test.

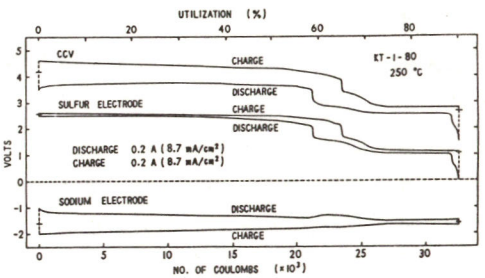


Fig.2 Galvanostatic charge-discharge curves of a cell using RVC as the positive current collector.

文献　1) G. Mamantov, R. Marassi, M. Matsunaga, Y. Ogata, J. P. Wiaux, E. J. Frazer, J. Electrochem. Soc., 127, 2319 (1980).

A. Katagiri, K. Tanemoto, G. Mamantov

A 202

Na-S(IV)電池の正極活物質の挙動

京都大学教養部　°片桐　晃
新日本製鉄(株)基礎研究所　種本　啓
テネシー大学化学科　Gleb Mamantov

目的　Na-S(IV)電池の充放電に伴って，正極活物質中の硫黄種は＋4価から－2価までの種々の酸化状態をとる。このような硫黄種の挙動は，これまで電気化学的方法，ESR法，UV・可視分光法などによって研究されてきた。[1] 本講演では，ラマン分光法によって電池の充放電に伴う硫黄種の変化を調べた結果について述べ，さらに，これまでの研究データに基づいて作成したS-$AlCl_3$-NaCl系の電位-pCl図を紹介する。

方法　ラマン測定用にβ-アルミナ管を隔膜とするパイレックスセルを作り，正極室にSCl_3AlCl_4および$AlCl_3$-NaCl(68.3-31.7 mol %)メルトを入れ，負極室に金属ナトリウムを入れた。ラマンスペクトルの測定には，アルゴンイオンレーザーからの514.5 nm(緑)の光，またはローダミン6G色素レーザーからの587.2 nm(橙)の光を励起光として用いた。

結果　Na-S(IV)電池の種々の放電段階で測定したラマンスペクトルを図1に示す。図中の＋4から＋1までの数字は見掛け上の硫黄の酸化数である。酸化数＋4のスペクトルで明瞭に見られるSCl_3^+のラマンバンドは，放電に伴って次第に消失していくが，＋2の状態でもまだ認められた。＋2の段階でセルを凍結させると，セル内壁に黄色の液体が凝縮し，この液体のラマンスペクトルはS_2Cl_2のものと一致した。酸化数0のスペクトルでは，S_8分子によるラマンバンド(波数149，217，および476 cm^{-1})が観測された。硫黄の負の酸化状態についても，明瞭なスペクトルが得られた。

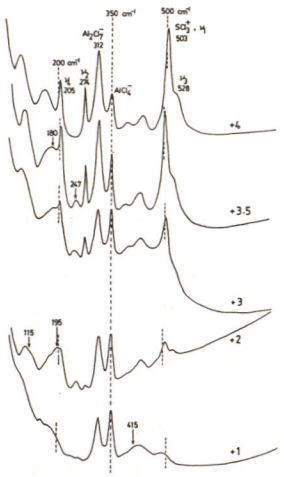


Fig. 1 Raman spectra of the positive mix at different stages of discharge (Temp. 140°C).

溶融$AlCl_3$-NaCl中に存在しうる硫黄種は，電位と酸性度($pCl = -\log[Cl^-]$)に依存する。図2はこれまでの研究データ(主として微分パルスポーラログラフィー)を基にして描いたS-$AlCl_3$-NaCl系の電位-pCl図である。但し，図中の○，△，▽および□の各点は，250°Cで測定された式量電位(molal基準)である。

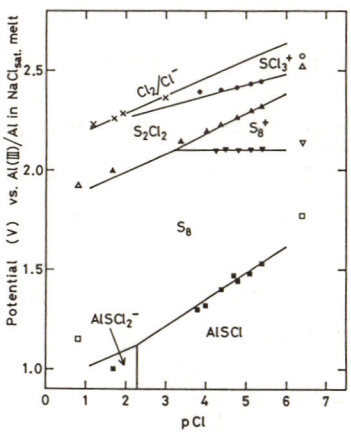


Fig. 2 Potential-pCl diagram for the system S-$AlCl_3$-NaCl at 175°C. (S concn.=10^{-2}molal)

文献　1) 例えば，K.Tanemoto, R.Marassi, C.B.Mamantov, Y.Ogata, M. Matsunaga, J.P.Wiaux, G.Mamantov, J.Electrochem.Soc., 129, 2237 (1982).

A. Katagiri, K. Tanemoto, G. Mamantov

A 203

Na/S(III) 溶融塩二次電池の起電力と反応機構

九州工業大学　°松永守央　越名秀　尾上正治　細川邦典

1．目的　$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/S(III)電池は、4.2Vという高起電力を示す興味深い系である。しかし、この電池を実用化するには、解決すべき課題が多々存在する。本研究では、Na/S(III)電池に関する基礎的知見を得るため、起電力の温度依存性および溶融塩組成依存性について検討し、電池反応機構と反応のΔG, ΔSについて考察した。

2．実験　実験に使用した$AlCl_3$、NaClは所定の方法で充分に精製し、硫黄は市販品(6N)をそのまま使用した。電池セルは、パイレックスガラスで作製し、β-アルミナ（日本特殊陶業社製、Li_2O doped）は使用前に400°Cで真空乾燥した。両極の集電子には、タングステンスパイラルを用い、測定はすべて真空封入したセルを用いて行った。

3．結果　正極溶融塩組成を$AlCl_3$のモル分率が0.4995~0.700の間で変化させ、種々の酸化状態における平衡起電力の組成依存性、温度依存性を検討した。その結果の一例として、175°Cにおける各種酸化状態における起電力の組成依存性をFig. 1に示した。この図では、反応機構を検討するため、酸塩基平衡定数から算出したpCl(=$-\log a_{Cl^-}$)を組成の関数として表わした。また、この平衡起電力のpCl依存性と温度依存性をTable 1にまとめた。硫黄の酸化数が1.5~3におけるpCl勾配は52.5~63.9mVの値を示し、微分パルスポーラログラムのピーク電位の勾配52mVとほぼ一致した値を示した。放電の第一段階の反応は、4価から1価への還元であることが知られているので、本研究の結果から次式の反応（175°Cでの理論値59.3mV）

$$2SCl_3^+ + 4Al_2Cl_7^- + 6e = S_2Cl_2 + 8AlCl_4^- \quad [1]$$

が示唆される。一方、第2段階の放電反応機構は非常に複雑であると報告されている。酸化状態が3/16~1/2における本研究の結果もバラツキの多い値を示しており、さらに詳細な検討が必要であるが、175°Cにおける理論値が89.2mVの[2]式もしくは101.6mVの[3]式が考えられる。

$$2S_2Cl_2 + 3Al_2Cl_7^- + 3e = S_4Cl + 6AlCl_4^- \quad [2]$$

$$4S_2Cl_2 + 8Al_2Cl_7^- + 7e = S_8^+ + 16AlCl_4^- \quad [3]$$

[1]および[3]式を放電の第1、第2段階であると仮定すると、電池反応のΔGはそれぞれ-1067-17.2pCl kJ/mol、-275-8.58pCl kJ/molと算出され、ΔSは31.6±1.30、54.6±5.2J/K·molという値が得られた。

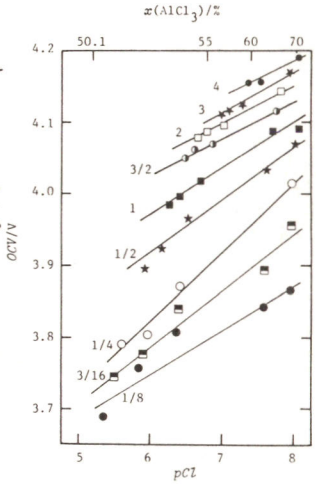


Fig. 1 OCV vs. pCl plots at 175°C. Numbers correspond to the oxidation state of sulfur.

Table 1　Slope for OCV vs. pCl and temperature plots at various oxidation states.

oxidation number of sulfur	slope for OCV vs. pCl (mV/decade)	slope for OCV vs. temp. (10^4V/K)
1/8	62.6	-6.73
3/16	80.1	-6.13
1/4	99.4	-6.20
1/2	78.3	-7.08
1	62.1	-5.90
3/2	52.5	-1.51
2	55.8	-1.13
3	63.9	-0.64
4	52.6	+0.28

M. Matsunaga, H. Koshina, M. Onoue and K. Hosokawa

A 204

Na/S(IV) 溶融塩二次電池の分極特性

九州工業大学

°松永守央　北川幸平　細川邦典

1．目的　Na/S(IV) 電池は、4.2V という高起電力を有するが、充放電時の分極がベータ電池よりも大きいという欠点を有する。電力貯蔵用二次電池として実用化を目指すには、分極値を低減し、エネルギー効率を改良することが不可欠である。本研究では、低分極特性を有する Na/S(IV) を得るための指針並びに改良された電池の特性について報告する。

2．実験　実験に使用した装置は、講演A203と同じである。Li_2O もしくは MgO をドープした2種類のβ"-アルミナ（日本特殊陶業社製、外径14.5mm）を使用した。充放電時の分極の測定は、10ms on－10ms off の定電流連続パルス波を用いて行った。

3．結果　Li_2O をドープしたβ"-アルミナを用いたセルは、MgO をドープしたものを用いた同じ形状のセルよりも低い分極値を示すことが判った。また、同じβ"-アルミナを使用する場合にも、前処理法、特にβ"-アルミナの真空乾燥およびβ"-アルミナとナトリウムとの濡れ性の改良により電池特性は著しく変化することが判明した。さらに、Fig. 1に示すように、セル抵抗は溶融塩組成の影響をうけ、塩基性浴では比較的小さい分極を示すことがわかった。以上の知見より、高性能電池を開発するため、Li_2O をドープしたβ"-アルミナを用い、塩基性浴から充電を開始する実験セルを試作した。このセルの作動する溶融塩組成域は、$AlCl_3$/NaCl モル比が 44/56 ⇄ 82/18 とした。Fig. 2 に、この改良セルで得られた代表的な充放電曲線を示す。このセルでは、180～225°Cにおける分極値が非常に小さく、50mA/cm² 程度で約4Vの放電電圧が得られた。Fig. 3は、充電と放電の電流比が1：2の場合に得られたエネルギー効率と放電電流密度の関係を示す。この図には、600サイクル、16ヶ月間稼動した電池（A-13）における関係も表わしたが、改良された電池（A-31）では、分極特性の向上によりすべての温度域でエネルギー効率が改良され、225°Cでは100mA/cm² で80％のエネルギー効率が得られることが予想される。

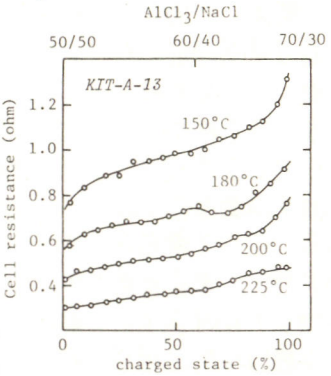


Fig.1 Cell resistance at various charged states.

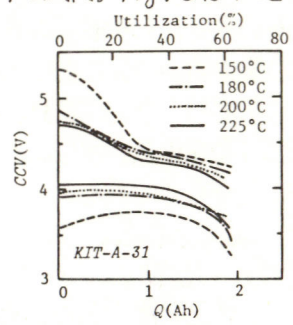


Fig.2 Charge-discharge curves of an improved Na/S(IV) cell. Current, 1 A discharge-0.5 A charge. Area of β"-alumina tube, 22 cm².

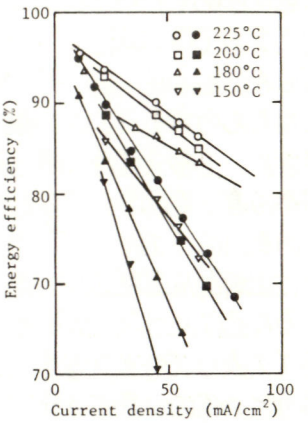


Fig.3 Energy efficiency vs. current density.
○□△▽ A-31, ●■▲▼ A-13

M. Matsunaga, K. Kitagawa and K. Hosokawa

A 205　$AlCl_3$-NaCl 溶融塩を用いる Na/Se(IV) 電池の充放電挙動

九州工業大学　°北川幸平　松永守央　細川邦典

1．目的　Na/S(IV) 電池に関する研究結果から、塩基性の $AlCl_3$-NaCl 溶融塩を用いると分極特性が改善されることが明らかとなった。しかし、SCl_3^+ は酸性浴中でのみ安定であるため、塩基性浴を用いた実験は困難である。一方、$SeCl_4$ は塩基性および酸性の $AlCl_3$-NaCl 中で安定に存在することが知られており、Na/Se(IV) 電池は広い組成域で作動することが期待される。本研究では、Na/Se(IV) 電池の基礎的諸特性について検討した。

2．実験　実験装置および方法はすべて Na/S(IV) 電池に準じた。隔膜には Li_2O をドープしたβ"-アルミナ（日本特殊陶業社、外径14.5mm）を用いた。セレンは、市販の高純度品（6N）を未処理のまま使用した。

3．結果　Na/Se(IV) 電池を塩基性および酸性の $AlCl_3$-NaCl 中で作動させると考えると、例えば $AlCl_3$/NaCl モル比が 70/30 ⇄ 30/70 の間で運転する場合には、正極の活物質当りの理論エネルギー密度は615 wh/kg という高い値となる。そこで、本研究では塩基性および酸性それぞれの組成域で作動する2種類の電池を試作し、その挙動を検討した。金属セレンの完全放電状態から充電を始めると、Se_2Cl_2 と推測される茶褐色のガス発生とともに溶融塩は濃い褐色に変化し、完全充電状態に近づくと透明なオレンジ色になった。この変化は、双方のセルで観察され、4価のセレンが塩基性および酸性浴で安定に存在することが確められた。完全充電時の開回路電圧は、塩基性浴では180~300℃で3.89~3.81V、酸性浴では250℃で4.19Vであることが判明し、起電力の点では Na/S(IV) 電池と同様であることが明らかとなった。$AlCl_3$/NaCl 比が 65/35 ⇄ 45/55 で作動する電池において得られた典型的な充放電曲線を Fig. 1 に示す。この結果から、酸性浴では Na/S(IV) 電池と同様に安定した充放電が可能であることがわかる。一方、NaCl が飽和する組成の溶融塩（塩基性浴）で作動する電池で得られた完全充電状態近傍における分極曲線を Fig. 2 に示す。200℃での比抵抗は6.6Ωcm² 程度という比較的小さい値が得られたが、さらに改良する余地が残されていると考えられる。この塩基性浴で作動する電池では、放電を続けると急激な電圧降下が観察され、正極活物質の利用率は著しく小さかった。この原因は、正極集電子上に固相の NaCl が形成されるためであり、塩基性浴でスムーズな充放電を行うためには、集電子構造の改良が不可欠であるとの結論に達した。

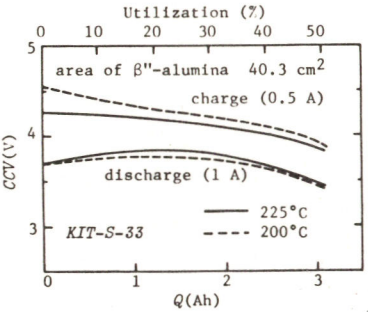


Fig. 1 Charge-discharge curves of a Na/Se(IV) cell.

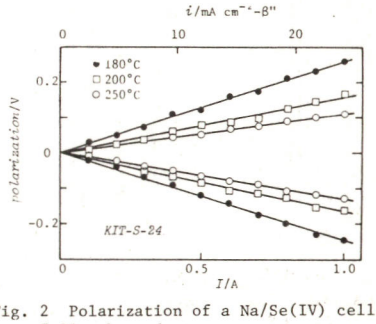


Fig. 2 Polarization of a Na/Se(IV) cell at fully charged state

K. Kitagawa, M. Matsunaga and K. Hosokawa

A 206

有限要素法によるNa/S電池の性能解析（第一報）

日立製作所・日立工場　○川本広行　波東久光

電力貯蔵用にNa/S二次電池が注目されている。この電池の電気的な開発課題として，内部抵抗の低下，固体電解質管の電流密度の均一化等があげられている。このような電池の性能を正確に評価し，最適設計を行うためには，電解質や陽／陰極などを単に集中系として扱うだけでなく，二次元の分布系として抵抗や電流密度分布等を解析・評価することが必要である。

そこで，今回このような解析の第一段階として，有限要素法により電位分布の解析を試みた。図1は計算対象としたNa/S電池の構造図であり，図2はその要素分割図である。なお固定境界条件として，図2に示す陽／陰極容器の位置に100(%)の電位差があるものとした。図3は固体電解質管の端面に注目した軸方向の電位分布の計算結果であり，これからつぎのような知見が得られる。

(1)電解質管の電位分布は陽極杖の端面において急激に変化しており，この部分にクラックが生じやすいという実験結果[1]との相関性を示唆している。

つぎに，図4は図2のA-A′断面における電位分布の計算結果であり，つぎのような知見が得られる。

(2)内部抵抗のほとんどは固体電解質と陽極にある。計算条件にもよるが，特に陽極抵抗は全体の約75%にも及んでおり，この部分の抵抗低下が効率を向上させる上で重要である。

(3)接触抵抗を考慮しない限り，容器と陰極の抵抗は無視しうるほど小さい。

なお，陽極内は電子伝導杖（カーボン）とイオン伝導杖（多硫化ナトリウム）で構成される多成分系[2]であり，今後これらも含めた解析が必要である。

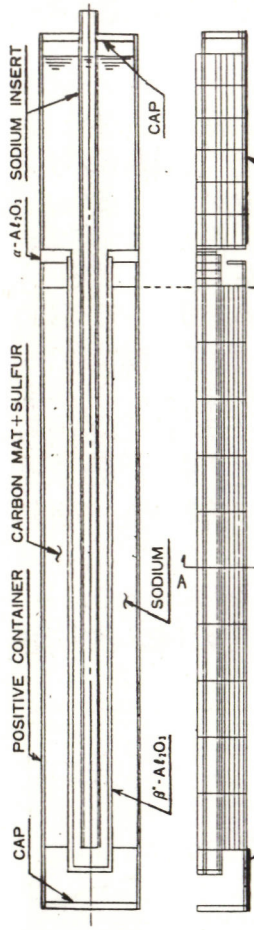


FIG.1 SCHEMATIC DRAWING OF Na/S BATTERY

FIG.2 MESH

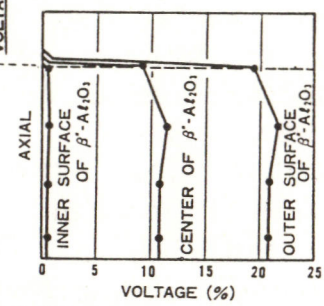


FIG.3 AXIAL POTENTIAL DISTRIBUTION OF β''-Al_2O_3

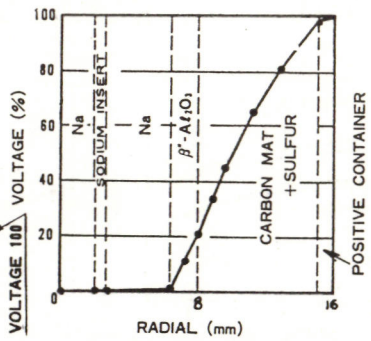


FIG.4 RADIAL POTENTIAL DISTRIBUTION OF CELL (A-A′ SECTION)

(1)岩渕，木村，YUASA-JIHO, 51 (1981), 57.
(2)川本，第23回電池討論会講演要旨集，(1982), 257.

H. Kawamoto, H. Hatoh

A 207

Al／FeS_2型溶融塩二次電池の正極の開発（第5報）
電極材料の検討

東京理科大学理工学部　兼田善弘，小浦延幸

1.目的　新型二次電池の一つとしてAl／FeS_2系溶融塩二次電池を取り上げ、一連の研究を続けてきた。この電池では、正極活物質にFeS_2を用いているなど、特に正極内で腐食性の高い電池環境となっている。そこで本研究では、このような電池環境下でもなお安定に作動する電極保持材、セパレーター等の検討を行なった。

2.方法　電解液はAl置換法により精製した54.5 mol% $AlCl_3$ - 45.5 mol % NaCl二元系溶融塩とした。電極保持材として金属メッシュ、セパレーターとしてセラミックファイバーを用いることとし、溶融塩浴および硫化物添加浴に所定時間浸せきして、その重量減から耐食性を評価し、サイクリックボルタンメトリー、SEM観察等も合わせて行なった。また、比較的安定であった材料については、電池組込みテストも行なった。

3.結果　各金属メッシュの浸せきテストの結果、溶融塩に対して化学的にはNi，Moが比較的安定であった。ボルタンメトリーを行なった所、Moは2 V vs. Al付近まで酸化電流は流れず、非常に安定であった。Ni、Fe、SSは、0.8～1.0 V vs. Al付近に酸化ピークが見られた。また、各金属メッシュの硫化物添加浴に対する化学的安定性を見た所、Fig.1に示すようにMoは安定であり、Niは重量増加を、Fe、SSは溶融塩浴とほぼ同程度の重量減少を示した。この際のX線分析から、NiではNi_3S_2が、MoではわずかにMo_2S_2が同定された。ボルタンメトリーにおいて、Niの場合、各種硫化物のピークが見られたが、その反応は非可逆であった。これらの結果から、Moが電池環境に最も安定であり、Niは溶融塩に対し化学的には安定であることがわかった。しかし、Moは高融点でしかも高価なため、集電体から絶縁されしかも硫化物と隔離されているならば、電極保持材としてはNiが最適であると思われた。一方、セラミックファイバーでは、溶融塩に対しSiO_2布が最も安定であった。SEM観察した所、SiO_2布は浸せき前後で形状にあまり変化は見られなかったが、フェルト類は短繊維の脱落が見られた。しかし、繊維表面は変化しておらず、化学反応は起していないと思われた。また、硫化物添加浴での浸せきテストでも、Fig.2に示すように溶融塩浴とほぼ同様の結果が得られた。これらの結果から、使用したセラミックファイバーは電池環境には安定であると思われた。さらに、Niメッシュと各セラミックファイバーを組込んだ電池を作動させた所、SiO_2布を用いた電池が、40サイクル、約50日間でも安定に作動し、最もよい電池性能を示した。

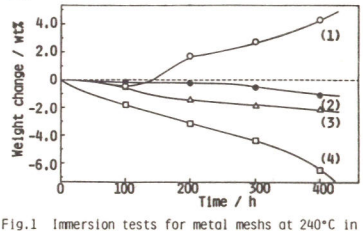


Fig.1 Immersion tests for metal meshs at 240°C in the $AlCl_3$-NaCl melts saturated with FeS.
(1) Ni mesh, (2) Mo mesh, (3) SS mesh, (4) Fe mesh.

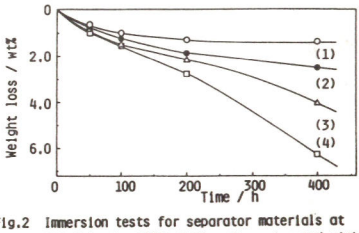


Fig.2 Immersion tests for separator materials at 240°C in the $AlCl_3$-NaCl melts saturated with FeS.
(1) 96%SiO_2 cloth, (2) 52%SiO_2-47%Al_2O_3 fine felt, (3) 52%SiO_2-48%Al_2O_3 fine felt, (4) 48%SiO_2-49%Al_2O_3 fine felt.

Y. kaneda, N. koura

A 208

Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発(第6報) Alの溶解機構

東京理科大学 理工学部　○高橋 節子，小浦 延幸

1. 目的　軽量大容量二次電池を目標に、Al / $AlCl_3$ - NaCl - MCl_x / FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発を続けている。その際、電極反応解析は重要な課題であり、今回は溶解反応に注目して解析を試みた。以前からAlの1価あるいは2価イオンの存在が言われている[1]が、実際には確かめられていない。このような反応中間体を検出することは非常に興味深く、析出反応においてはすでに反応中間体の存在を推定してきた[2]。溶解反応においても反応中間体の存在することが予想されるため、ここではAlの溶解機構をより詳しく調べようとした。

2. 方法　リング・ディスク電極は、Alディスク-グラファイト(G)リング電極(捕捉率0.42)を用い、必要に応じてグラッシーカーボン(GC)ディスク電極のものも使用した。セルは特殊な回転装置付グローブボックス内にセットし、デュアルポテンショガルバノスタット、ファンクションゼネレーター、X-Yレコーダーを組み合わせて測定した。なお、電位はすべてNaCl飽和溶融塩浴中に浸せきしたAl極を基準とした。さらに、クロノポテンショメトリー、クロノアンペロメトリーにより、所定量アノーディック電流を流した後重量測定し、Alの溶解量を求めた。

3. 結果　予備実験としてGC電極によるBackground電流の測定を行ったところ、2.3 V vs. Al付近までほんど電流は流れず、それ以上ではCl_2発生によると思われる電流の立ちあがりが見られた。そこで、Al溶解反応の測定範囲はAlの自然電位から2.3 V vs. Alまでとした。125°CにおけるAl電極のi～E曲線を、回転速度を変化させ測定したところ、i～E曲線はピークを示して一旦電流値が小さくなり、そしてある電位からは一定の電流値を示していた。しかも、ピーク電流i_pは回転速度$\omega^{\frac{1}{2}}$と原点を通る直線関係にあり、拡散律速となっていることを示していた。その溶解反応における中間体をつかまえるために、Gリングの電位をAlの自然電位より貴な電位に設定してみた。Fig.1にGリング電位を0.6 V vs. Alに設定し、Alディスク電位をスィープさせた結果を示したが、Alディスクでアノーディック電流が流れる範囲で、リングではカソーディック電流が流れ、ディスクでピークを示す時にリングにおいてもピークを示した。従って、Alの溶解反応においても反応中間体の存在することが考えられた。

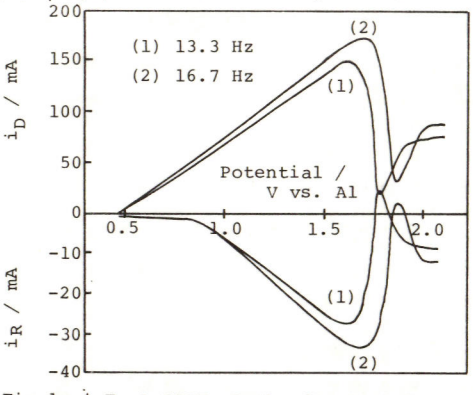


Fig.1 i~E at RRDE. Bath: 60mol%$AlCl_3$-28.4mol%NaCl-11.6mol%KCl; Sweep rate: 100mV/sec; Temp.: 125°C

文献

1) R.J. Gale and R.A. Osteryoung, J.E.S. 121, 983(1974)

2) 高橋節子、小浦延幸，電化 50, 852(1982)

S. Takahashi, N. Koura

A 209　アルミニウム一次電池の開発　第2報

アルミニウム・アノード合金の設計

千葉大学工学部．住友アルミニウム製錬，住友化学

○堀善夫，高尾順三，庄門博志．

アルミニウムは，一次電池用アノードとしていくつかの利点があるが，表面に不働態皮膜を生じやすい一方で水溶液中で腐食しやすいために，実用化は困難と考えられてきた。だが本研究グループは，5ナインアルミニウムを基材として用いたアルミニウム合金が，良好な電極特性を示す可能性のあることを示唆した。[1] そこで本報ではすぐれたアルミニウム合金を探索するために，次の方向で検討を行なった。第1に流電陽極に関する過去の研究から，電位を卑にするためには，Hg, Ga, In, Sn, Biの添加の効果が大きく，またMg, Ba, Zn, Cdも有効とされている。第2に合金の腐食を防ぐためには，腐食反応のカソード反応である水素発生を防ぐ必要がある。そこで添加する元素は，水素過電圧の大きいものが望ましい。第3に合金元素の添加量は，アルミニウムの固溶限以下に保つことが均一組成の合金を与える上で必要である。以上の諸点のほか他毒性を考慮して，本研究ではAl-Zn-Sn系合金をベースして検討した。

[実験方法および結果] 合金試料は，5N純度のアルミニウムを用いて作成した。組成はTable 1の通りである。鋳造した合金塊を研削後次報の如く0.5mmまで圧延し，400°Cで4時間溶体化処理を行なった後，100°Cまで炉冷しその後水焼入れした。合金電極を定電流（10mA/cm²）でアノード酸化させると，電極面から水素の発生が見られるが，その発生量からアルミニウム溶解の電流効率を求めた。電流停止時の水素発生量（1hr, 20hr.）から，短期，長期の腐食速度を求めた。結果をTable 2に示す。これから04, 06, 09合金，すなわちAl-Zn-Sn-Ga-(Bi)系がすぐれていることがわかる。またアルミニウムの純度としては，4ナイン以上が必要であることが明らかである。

1). 堀，高尾，庄門，第23回電池討論会講演要旨集 A19 (1982)

Table 1. 合金組成(分析値)　wt%

合金	成分元素 Zn	Sn	Ga	Bi	In	Mg	Fe	Si	Cu
02	3.0		0.36			≦0.0002		0.001	
03	3.0		0.56			〃		〃	
04	3.0	0.13	0.01	0.07		〃		〃	
06	2.9	0.08	0.01	0.12		〃	0.004	0.003	0.001
07	3.0	0.09	0.01	0.14		〃	0.05	0.05	0.002
08	2.8	0.02			0.03	〃		0.001	
09	2.8	0.09	0.01			〃		〃	
10	2.8	0.09	0.01	0.11		0.005		〃	
11	2.8	0.09				≦0.0002		〃	
12	2.9	0.10		0.11		〃		〃	

全合金に対して　Na ≦ 0.0001

Table 2. 電極特性

合金	通電時電位 V vs SHE	電流損失 %	初期腐食速度 μ·hr⁻¹	長期腐食速度 μ·hr⁻¹
5N-Al	-0.56	12.6	0.071	0.076
02	-0.98	63	18	
03	-0.98	47	37	
04	-0.83	0.33	0.12	0.050
06	-0.82	1.14	0.28	0.053
07	-0.78	25.7	2.37	
08	-0.87	21.7	5.7	
09	-0.84	1.61	0.26	0.135
10	-0.84	0.48	0.15	0.094
11	-0.78	11.7	1.92	0.71
12	-0.78	10.3	1.58	

Y. Hori, J. Takao, H. Shomon

A 210　　アルミニウム一次電池の開発　第3報
アノード合金の熱処理

千葉大学工学部　住友アルミ製錬㈱　住友化学
○堀　善夫　高尾順三　庄門博志

アルミニウムアノードのアノード溶解の電流効率を向上させ，通電停止時の腐食反応を抑制する目的で，熱処理条件を検討した。合金組織は熱処理により著しい変化が起る。一方でアノード溶解時の副反応であり，また腐食反応の局部カソード反応でもある水素発生は，合金組織の均一性によって大きな影響を受けると思われる。本研究のねらいはアルミニウムアノードの適切な熱処理条件を見出し，同時に電極特性と金属組織の関連を見出すことである。

[実験]　前報の04，06合金を鋳造後，インゴット両面を研削し；350～400 °Cで4時間均一化処理を行なった。これを0.5 mmまで冷間圧延したものを，100～600 °Cの所定温度で4時間溶体化処理後100 °Cまで炉冷し，その後水焼入れした。合金試料の電極特性は既報の如く測定した。合金試料を希NaOH液でエッチングした後，エッチ面を写真撮影し1cm角又は2cm角の中に含まれる結晶子の数から平均結晶粒径を求めた。アルカリにおける電気抵抗は，4端子法によりGuildline社製電位差計（Model 9930）を用いて測定した。その際試料は恒温槽中の二重恒温槽に保持した。

[結果]　Fig.1に電極特性を，熱処理（溶体化）温度の関数として示す。溶体化処理温度の上昇と共に，電流損失（＝100－電流効率％），腐食速度ともに低下し，400 °Cで最小となった後顕著な上昇が見られる。一方平均結晶粒径と電気抵抗比の溶体化処理温度による変化（Fig.2）から400 °Cまでの電極特性の向上は，合金中の残留応力と転位の消滅によるものと思われる。だが400 °Cを越えると，再結晶化が進むために結晶子の数が減り粒界の面積が減少する。その結果粒界に偏析する不純物濃度が高くなるので，電極特性が低下するのだと思われる。

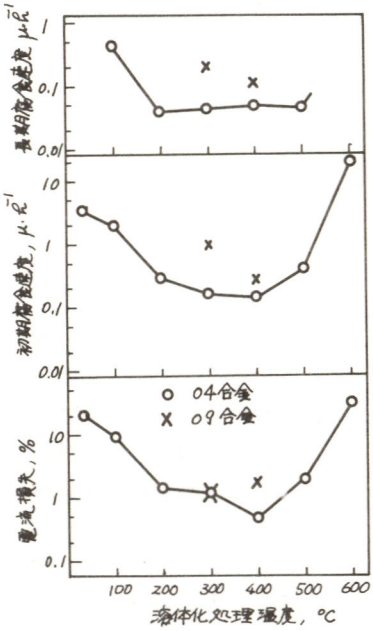


Fig. 1.　1M $AlCl_3$ 水溶液中の電極特性の熱処理温度依存．

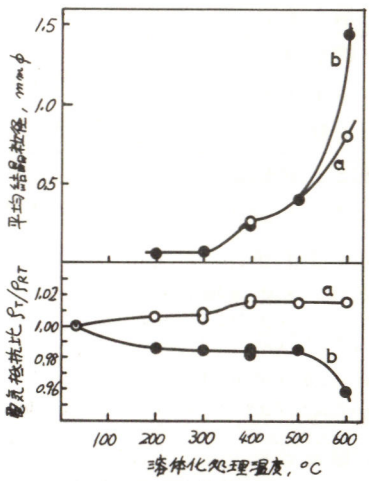


Fig.2.　結晶粒径と電気抵抗比の熱処理温度依存．a：04合金，b：09合金．

Y. Hori, J. Takao, H. Shomon

A 211

可溶性Mn塩からの重質$MnCO_3$の合成とその電池グレードMnO_2への酸化.

長岡技術科学大学. 田辺伊佐雄. 加藤善二, 大槻健彦.
有明工業高等専門学校. 宮本信明, 城戸英彦.

1. 目的：我々は先に、カルバナート法による重質$MnCO_3$を出発物質として、CMDの研究を行って来た。しかしながら、同法による$MnCO_3$の合成は、高濃度のNH_3の取扱い、抽出液の不安定性など問題点も多い。このため本研究では、可溶性Mn塩からの重質$MnCO_3$の合成とその酸化について研究したので、その概要を報告する。

2. 方法：可溶性Mn塩としては$MnSO_4$を用い、炭酸塩としては$(NH_4)_2CO_3$を使用し、反応方式としては、撹拌下で両溶液を平行チャージする方式で検討した。Mn塩溶液にCO_3塩を滴下撹拌する方式では、生成$MnCO_3$は微細粒子となり、極めて軽質となる。本方式で得られた重質$MnCO_3$の酸化については、全圧3～30atm範囲の加圧含湿O_2による酸化方式により、酸化条件と生成酸化物のMnO_2品位並びに、β型化傾向を中心に検討した。

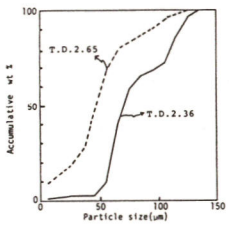


Fig.1 Comparision of size distribution of heavy $MnCO_3$(T.D.2.65) with light $MnCO_3$(T.D. 2.36).

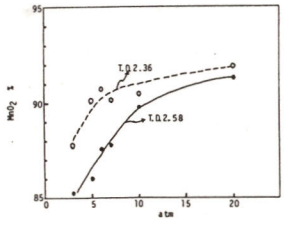


Fig.2 Effect of total pressure on oxidation at 325°C with P_{H_2O} 1 atm for 3 hours.

3. 結果：(1)重質$MnCO_3$の合成：Mn濃度120g/l溶液とほぼ同一モル濃度の$(NH_4)_2CO_3$溶液を2l規模において、撹拌下で平行チャージする方式により、pH 6.8～7.5、反応温度60～90°C、反応時間3時間の条件で、タップ密度2.3～2.4の重質$MnCO_3$が安定して得られた。また撹拌並びに滴下速度を調節することにより、タップ密度2.6前後のより重質の$MnCO_3$が得られた。Fig 1にタップ密度2.36のものと2.65のものの粒度構成を比較して示したが、60～80μmを中心に比較的粒径の大きな粒子に、20μm以下の小粒子が混在することが、生成$MnCO_3$のタップ密度の上昇に有効であることが認められた。

(2)MnO_2への酸化：タップ密度2.36と2.58の重質度の異る$MnCO_3$について、酸化条件とMnO_2到達品位をまず検討した。この結果、Fig 2に示すように、タップ密度2.36の比較的重質度の低い$MnCO_3$は、反応温度325°C、全圧5atm(ゲージ圧)、P_{H_2O}1気圧、反応時間3時間の条件で、MnO_2品位は90～91%に達した。しかしながら、重質度の高いタップ密度2.58のものは、同一条件でMnO_2品位は87～88%にとどまり、MnO_2品位を90～91%とするには、反応圧を高めることが必要であった。しかしながら、いずれも全圧3atmの酸化では、酸化生成物のβ型化は、殆んど認められなかったが、5atmで微度のβ型化が認められ、反応圧の上昇とともにその傾向は強くなることが認められ、β型化の程度を定量的に把握する必要が認められた。

I.tanabe Z.kato T.ohstuki N.miyamoto H.kido

A 212

重質$MnCO_3$の加圧酸化時の生成MnO_2のβ型化の度合とその放電特性に及ぼす影響.

長岡技術科学大学　田辺伊佐雄．加藤善二．大槻健彦.
有明工業高等専門学校．宮本信明．城戸英彦.

1.目的：重質$MnCO_3$の$MnO_2$90～91％への加圧酸化は，生成MnO_2の一部β型化を伴う傾向がある。このβ型化の度合を定量的に把握し，その度合が放電特性に及ぼす影響を把握することは，CMD研究に重要な問題である。このため$MnCO_3$酸化MnO_2中のβ-MnO_2の定量法を検討すると共に，β型化の度合が$ZnCl_2$型及びアルカリ-MnO_2型を対象として放電特性に与える影響について，ある程度の見通を得べく検討した。

2.方法：β-MnO_2生成率の概略定量は，β型化がないと考えられる$MnCO_3$常圧酸化物を酸処理したMnO_2（アモルファス型）と$Mn(NO_3)_2$の加熱分解脱水によって得たβ-MnO_2を，標準試料とし，Mo-K_αによるステップスキャン法により検量線を求めて実施した。β型化率の程度を段階的に変更した試料としては，$MnCO_3$の酸化時の反応圧を変更して得たβ型化率5～20％範囲の生成粗MnO_2を，HNO_3処理して得たCMDを主として用い，一部は粗MnO_2を硝酸塩-$NaClO_3$法により重質化して用い，$ZnCl_2$型を対象とした放電特性を，Dサイズ乾電池を試作して検討した。アルカリ-MnO_2型を対象としては，とくに重質度の高い$MnCO_3$を酸化して得た，β型化率が比較的高い25～40％範囲の粗MnO_2を，とくに重質度を高くし処理し，Dサイズ乾電池を試作して検討した。

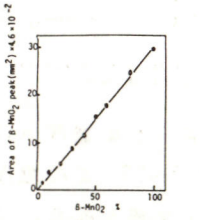


Fig.1 Relation between mix ratio of β-MnO_2 to standard mixture of amorphous MnO_2 with β-MnO_2 and area of the β-MnO_2 peak by step scan method with Mo-K_α

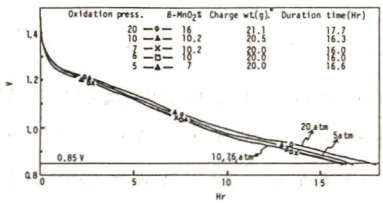


Fig.2 Relation between β-MnO_2 contents in oxidized products(HNO_3 treated) and their 4Ω continuous discharge performance by D-size cells with A.B.12%
* mix level 10 mm from top of can

3.結論：標準試料についての，β-MnO_2ピークの基線上の面積と，β-MnO_2混合率の関係はFig.1に示すように直線関係を示し，β-MnO_2の概略定量は可能との結果を得た。この結果から$MnCO_3$酸化O_2圧が生成MnO_2のβ型化率に与える影響を明にすることが出来た。β型化率が5～16％範囲で段階的に異る粗MnO_2を1N-HNO_3で処理し，おのおの$ZnCl_2$型，Dサイズ電池を試作し，4Ω連続放電を行った結果は，Fig.2のとおりであった。即ち検討したβ型化率16％迄の範囲では，β型化率の上昇がとくに放電障害を与える結果は得られなかった。

また別に行ったとくに重質度の高い$MnCO_3$から，MnO_2β型化率28～38％の粗MnO_2を用い硝酸塩-$NaClO_3$法により，クロレート反応によるMnO_2が全MnO_2に対し約35％と高度の重質化処理を行った試料を合成して，Dサイズ，アルカリ-MnO_2電池を試作し，4Ω連続放電を行いIEC-1及びセデマ社WSと比較した。この結果検討の範囲ではこの程度のβ型化率が，とくに放電障害となることは認められなかった。

I.tanabe Z.kato T.ohtsuki N.miyamoto H.kido

A 213

$Mn(NO_3)_2$-HNO_3-$NaClO_3$法による重質化CMDのアルカリ-MnO_2電池への放電特性

長岡技大，有明高専*　田辺伊佐雄，○宮本信明，城戸英彦*，加藤善二

1　前報に引き続き$Mn(NO_3)_2$-HNO_3-$NaClO_3$法による重質化CMDのアルカリ-MnO_2電池への適合性について検討した。すでに[1]カルバメート法からの$MnSO_4$-H_2SO_4-$NaClO_3$法による重質化CMDの放電特性について報告した。この場合，CMDの分極作用は大きく，強放電特性についてはEMDに比べ劣る結果を示した。本報ではこれを改善するために，カルバメート法よりも重質$MnCO_3$の得られる$MnSO_4$を出発物質とした方法で$MnCO_3$を合成し，また重質化処理法は分極作用の少ない$Mn(NO_3)_2$-HNO_3-$NaClO_3$法を用いた。本法ではタップ密度3.1の重質化CMDが合成可能である。本研究では強放電並びに間欠放電特性について，EMD並びにSedema社のアルカリ電池用CMD"Faradiser WS"と比較検討した。

2　陽極合成の作成はMnO_2と乾燥合剤中12 wt%(基準とする)としたグラファイトを，バインダー(合剤量に対し0.3wt%)を溶かした有機溶媒とともによく混合し，その後加熱し，溶媒を除去し，全圧5ton (1.1ton/cm²)で単一型電池カンに加圧成形した。この場合EMDの53g充填レベル(カンのtopより10mm)を基準充填レベルとし，このCMDの充填レベルを同一にし，JIS法に準じ放電試験を行なった。

3　実験に用いた重質化CMDは前報と同様なものを用い重質化後，HNO_3処理して用いた。Fig.1に各種CMD並びにEMDの4Ω連続放電特性を示した。電解液は35%KOH(ZnO飽和)を用いた。HNO_3クロレート反応単身のものはH_2SO_4クロレート反応単身に比べ分極作用がやや小さく放電特性がすぐれていることが認められた。一方重質化CMDの場合，クロレート反応によるMnO_2の生成比率35%(CR-35)品(タップ密度3.1)は60g以上の充填が可能で保持時間も37.5 hrとEMDよりもかなりすぐれた結果を示した。CR-20は約55gの充填が可能で，EMDよりややすぐれた保持時間が得られた。Faradiser WSは軽質でMnO_2の充填量が小さく，しかも分極作用が本法CMDに比べ大きいことが認められた。Fig.2の2Ωの連続試験の結果を示した。CR-35の場合，EMDとほぼ同じ保持時間を示し，WSよりもかなりすぐれた特性を示した。このCMDは充填性にすぐれているため，グラファイトの比率を16 wt%とした場合についても検討した。4Ω並びに2Ωの連続放電での保持時間はそれぞれ38.7，13.5 hrを示し，EMDよりもすぐれた特性を示した。今までアルカリ電池には使用困難とされていたCMDも本法によればEMDと同等もしくはそれ以上の特性を示すことが認められた。

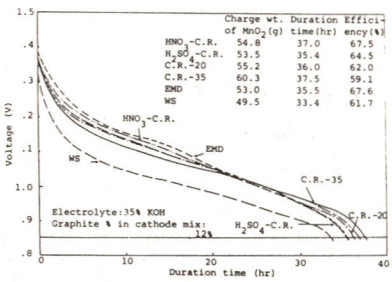


Fig.1 Results of 4-ohm continuous discharge tests by alkaline-MnO_2 battery

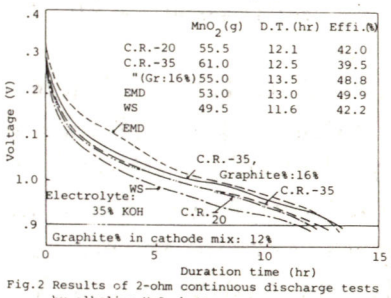


Fig.2 Results of 2-ohm continuous discharge tests by alkaline-MnO_2 battery

1) 田辺，宮本，城戸，加藤，宇野，第22回電池討論会要旨集 A4 P.9(1981)

A 214

MnO_2 への Zn^{2+} イオンの吸着

北海道大学工学部　○田村統基，佐々木邦道，永山政一

1．本研究は電池に用いられる MnO_2 の性質を基礎的に検討するため微酸性～中性水溶液からの Zn^{2+} イオンの吸着挙動を調べたものである。

2．$Zn(NO_3)_2$ を 10^{-5}～10^{-3} M，$NaNO_3$ を 0.1 M の濃度で含む溶液に，MnO_2 (I.C.No.1, BET 表面積 43 m^2/g) を 4 g/dm^3 の割合で加える。初期 pH を設定したのち 25℃で振とうする (12 hr)。平衡到達後の pH を測定するとともに溶液に残存する Zn^{2+} の濃度 $\{Zn^{2+}\}$ を原子吸光法により測定した。Zn^{2+} の添加全濃度を $\{Zn^{2+}\}_T$ とすると，吸着 Zn^{2+} 濃度 $\{Zn^{2+}_{ad}\} = \{Zn^{2+}\}_T - \{Zn^{2+}\}$。吸着量 $\Gamma = \{Zn^{2+}_{ad}\} V/S$。(mol/$m^2$)。ただし V：溶液体積 ($dm^3$)，S：$MnO_2$ 表面積 (m^2)。

3．図1は溶液 pH および $\{Zn^{2+}\}$ による Γ の変化を示す。Γ は pH の高いほど大きく，$\{Zn^{2+}\}$ の増大とともに大きくなる。$\Gamma < 10^{-7}$ mol/m^2 では $\log\Gamma$ vs $\log\{Zn^{2+}\}$ 曲線の傾きは 1 であり Γ は $\{Zn^{2+}\}$ に比例しているが，$\Gamma > 10^{-7}$ mol/m^2 では曲線は頭打ちとなる。

MnO_2 の表面には水和により生じた水酸基 $\equiv MnOH$ が存在するが，さらにこの基の酸塩基反応によって生ずる荷電表面基 ($\equiv MnOH_2^+$ および $\equiv MnO^-$) も存在している。($\equiv MnOH + H^+ \longrightarrow \equiv MnOH_2^+$ および $\equiv MnOH \rightarrow \equiv MnO^- + H^+$)。図2は酸塩基滴定によって求めたこれらの表面サイトの量と pH との関係を示しており，吸着実験の pH (3.5～5.5) では中性のサイトが優勢であることがわかる。

図 1

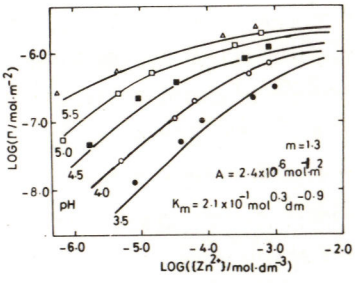
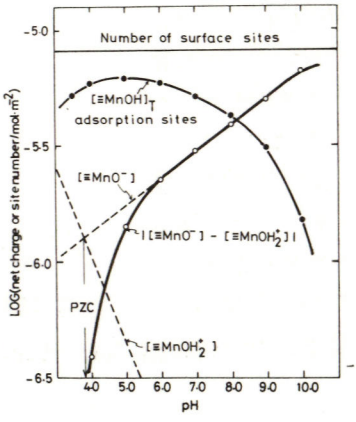


図 2



$$Zn^{2+} + m\equiv MnOH \underset{}{\overset{K_m}{\rightleftharpoons}} (\equiv MnO)_m Zn^{2-m} + mH^+ \qquad (1)$$

$$K_m = \frac{[(\equiv MnO)_m Zn^{2-m}]\{H^+\}^m}{\{Zn^{2+}\}[\equiv MnOH]^m} \cdot \exp\left(A[(\equiv MnO)_m Zn^{2-m}]\right)$$

$$= \frac{\Gamma \cdot \{H^+\}^m}{\{Zn^{2+}\}([\equiv MnOH]_T - m\cdot\Gamma)^m} \cdot \exp(A\cdot\Gamma) \qquad (2)$$

ここで A は定数であり，指数項は先に吸着した化学種が次の吸着を好害する効果を表わしている。実験によって得た $\{H^+\}$，$\{Zn^{2+}\}$，Γ，$[\equiv MnOH]_T$ の関係を満足するような定数 K_m，m，A の値を求めた。$K_m = 2.1\times10^{-1}$ mol$^{0.3}$dm$^{-0.9}$，$m = 1.3$，$A = 2.4\times10^6$ mol^{-1}m^2。図1の曲線はこれら3つの定数を用いて (2) 式によって計算した Γ と $\{Zn^{2+}\}$ および $\{H^+\}$ との関係であり，計算値は実測値とよく一致している。

H. Tamura, K. Sasaki, M. Nagayama

A 215

マンガン乾電池及びアルカリ・マンガン乾電池の性能評価試験

大阪工業技術試験所　　°高橋祥夫，岡崎進，棚瀬繁雄

1. 目的

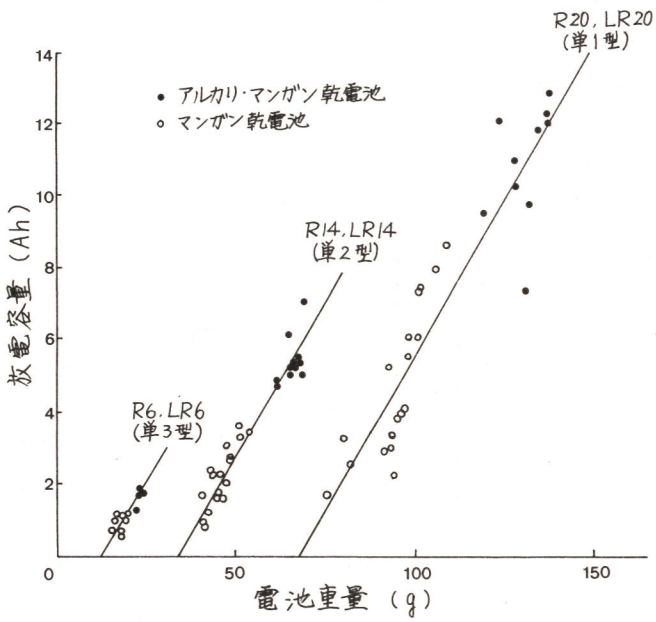
現在，世界の乾電池の年間生産量は，約150億個という莫大な数に達しているが，これらの実際の性能に関するデータの発表は非常に少ない。当所では各国製乾電池の性能到達水準を知ることは有意義であると考え，評価試験を行ったので，その結果を報告する。

2. 方法

各種マンガン及びアルカリ・マンガン乾電池について定電流連続放電試験（R20, LR20：35mA，R14, LR14：25mA，R6, LR6：5mA，6F22：2mA）及び定抵抗間欠放電試験（R20, LR20：2.2Ω，4min/hr，R14, LR14：4.1Ω，10min/day，R6, LR6：4.1Ω，5min/day，6F22：620Ω，2hr/day）を行った。放電終止電圧は6F22以外は0.9Vとし，6F22は5.4Vとした。また試験電池は20±1°Cの空気中に保持した。なお試験に用いた乾電池は日本，米国，英国，西独，ベルギー，イスラエル及び台湾で製造されたものであり，種類はR20：18種，LR20：10種，R14：17種，LR14：11種，R6：14種，LR6：9種，6F22：15種であった（現在試験中の電池を含む）。

3. 結果

図に定電流連続放電試験の結果を示した。電池重量と電池容量とは単1型，単2型及び単3型ともほぼ同一勾配の比例関係を示し，またマンガン乾電池もアルカリ・マンガン乾電池も同一線上に分布する。また定電流連続放電試験（急速放電）の際の放電容量と，定抵抗間欠放電（緩放電）の際の持続時間との間にもほぼ比例関係が認められた。このことは加速試験方法を確立する可能性につながるものと思われる。



定電流連続放電の際の電池重量と放電容量との関係

なお本評価試験は米国電気化学会I.C.Sample Office（Chairman　小沢昭弥氏）の援助を受けて実施したことを記し，謝意を表する。

S. Takahashi, S. Okazaki, S. Tanase

A 301

硫酸中における鉛合金腐食層のインピーダンス挙動

松下電器産業株式会社　中央研究所

°福　永　秀　美、　福　田　貞　夫、　高　橋　勝　弘

目的

表面酸化した状態でのインピーダンスの変化を測定することにより鉛合金の耐食性や酸化物の性状について調べることを目的とした。

方法

鉛合金の酸化物層と内部の金属間での局部反応の挙動を解析する手段として、低周波・高周波数の二点のみでインピーダンスを測定する方法[1]を採用した。

二つの同一合金試料(見かけ表面積０．２５cm^2)を機械研磨し、純鉛板を対極として硫酸中で、１２．５mA／cm^2の定電流で一定時間同時に通電酸化した。つぎに、これらの試料を１５mm間隔で対向させ分極抵抗(Rc)の経時変化を、理研電子(株)製腐食計　ＣＴ－２Ａで測定した。腐食計に使用されている試料への印加電圧は２０mVp－pで０．０１７Hzの低周波と１０KHzの高周波である。また試料極の電位(Ｖs．Hg／Hg_2SO_4)も同時に測定した。

結果

図１に３０％硫酸中で１５時間通電酸化した試料のRcと電位の経時変化の１例を示す。Rcは１時下降し、つぎに緩やかに上昇し最後に急激な上昇を示した。この最後の急上昇の時点は電位の急激な下降時点と一致した。

図２は各種合金を同様に酸化しその１　RcをRcが急激に上昇する時点(t₁)までをプロットしたものである。１／Rcの積分値はPb－Ca０．０８％合金がPb－Ca－Sn合金やPb－Ag合金よりも大きな値を示し、これは硫酸中での通電酸化による腐食減量と傾向が一致した。

さらに、１　Rcのピークまでの時間(tm)に明確な差が見られ、これは酸化物内部の鉛上で硫酸鉛が生成する速度に関係していると考えられる。[2] また、最後のRcの急激な上昇は局部反応により硫酸鉛の結晶成長が進行し、金属面を被覆するためと考えられる。

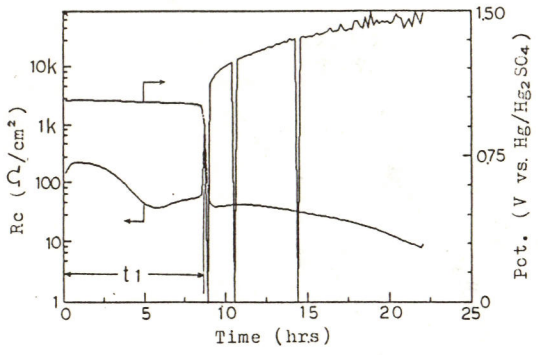


図１．　Rcと電位の経時変化

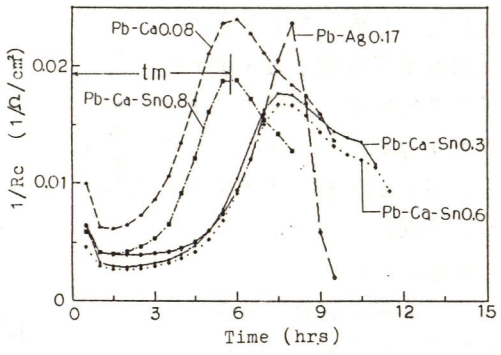


図２．　１／Rcの経時変化

(1)　春山　志朗、　水流　徹：　金属物理セミナー　Vol．４，No．２(１９７９)１００－１０５

(2)　N．A．HAMPSON　and　J．B．LAKEMAN，J．Electroanal．Chem．，１０７(１９８０)１７７－１８８

H．Fukunaga，S．Fukuda，K．Takahashi

A 302

β-PbO_2膜電極を用いた鉛蓄電池正極活物質の放電反応機構の解析

京大工学部　竹原善一郎，○金村聖志，吉澤四郎

1.目　的　PbO_2の硫酸酸性浴中の還元挙動は，鉛蓄電池正極活物質の放電反応として重要である。本研究ではPbO_2の還元挙動を反応中間体に$Pb(OH)_2$とPbO_2との固溶体を考え種々検討した。この固溶体はPbO_2Hなる3価の鉛化合物と考えることができる。また，PbO_2中に水素が溶解することを既に示したが，このことは3価の鉛化合物が中間体として生成することを示唆するものである。この水素の溶解によりPbO_2が低酸化状態になっていると考えられる。さらに，この点をPbO_2膜電極を用いて調べた。

2.方　法　純鉛板厚み約100μmのものを用いて片側から陽極酸化してPbO_2膜電極を作成した。この膜を用いて片側で定電流放電を行ない，その時の左側の電位変化と定電位に保持した時に流れる電流とを測定した。定電流放電は右側から行なった。

3.結　果　Fig.1に定電流還元した時の膜電極の右側(ΔE_p)と左側(ΔE_n)の電位の経時変化を示した。放電するにつれ右側では急激に分極が増加した。左側では右側に比較してゆるやかな電位変化を示した。このことからPbO_2Hが右側からPbO_2全体に均一に広がりPbO_2電極としては，ある還元された状態に到達すると考えられる。分極が安定した時のΔE_pとΔE_nを比較すると$\Delta E_p > \Delta E_n$となった。つまり，実際に放電反応が起こりH⁺イオンが内部に侵入してくる側ではPbO_2自身の電位の低下以外に界面でのインピーダンスが分極(ΔE_p)に含まれることが考えられる。Fig.2に右側で先程と同様に定電流で放電し，左側で一定の電位に保持した時の右側での分極と左側での電流の経時変化を示した。放電の進行につれて左側で酸化電流が流れた。これは(1)式で示される反応の左方向への反応が進行しているためと思われる。

$$PbO_2 \cdot PbO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows PbO_2 \cdot Pb(OH)_2 \quad (1)$$

$PbO_2 \cdot Pb(OH)_2$はPbO_2Hとも書くことができ，3価の鉛化合物がPbO_2の還元反応の中間体として電極と溶液の界面だけでなく，PbO_2電極の固相内部に均一に生成しているものと考えられる。

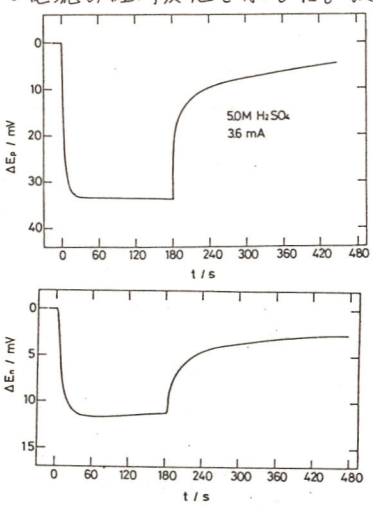


Fig.1　PbO_2還元時の膜電極両側での電位の経時変化

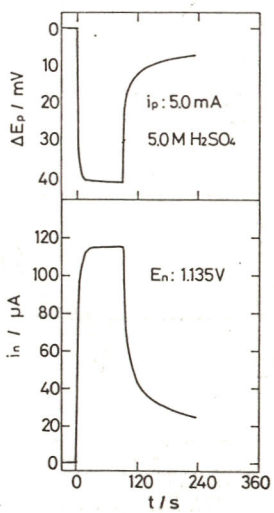


Fig.2　PbO_2還元時の膜電極右側の電位変化(ΔE_p)と左側の電流の経時変化

Z. Takehara, K. Kanamura, S. Yoshizawa.

A 303

硫酸中でのアノード酸化により純鉛上に生成する酸化皮膜のカソード分極挙動

立命館大理工, 京大工 °山本善史, 黒川芳弘, 竹原善一郎, 吉澤四郎

1. 目的　純鉛の硫酸溶液中における酸化・還元挙動を把握することは[1], 鉛蓄電池の充放電反応にたいする基礎研究としての資料, あるいは充放電特性の改善への資料を得ることができる。本報告では, 純鉛上に生成するアノード酸化被膜の構造を, その還元挙動から検討した結果を報告する。

2. 方法　純鉛の裏面をシリコン系ゴム接着剤で塗布した $1\times1\,cm^2$ の平滑鉛電極を目的極とし, $1.5\times1.5\,cm^2$ の平滑白金板を対極に, $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 電極を参照電極に用い, 1M および 5M の硫酸溶液中で, 電位走査電解による電流－電位曲線の測定および各種電位時における電極表面のX線解析, 電子顕微鏡による表面状態の観察等を行なった。

3. 結果　Fig. 1 に示した5M硫酸溶液中では, 還元ボ2ピークは0Vより反転電位を貴側に変化させていくと, 約－1.0V付近で2つのピークとなって現われる。一方, Fig. 2 に示した1M硫酸溶液中では, この還元ボ2ピークは1つのピークとなって現われるが, 反転電位をさらに貴側に移すと, 2つのピークになる徴候を示す。これは, アノード酸化において, より貴な電位での純鉛上に生成した酸化皮膜の状態に起因するものと思われる。

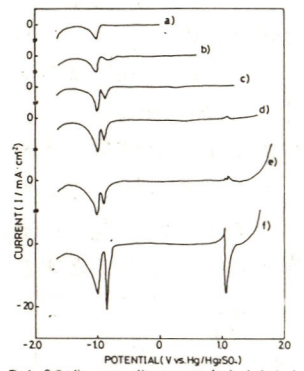


Fig. 1 Cathodic sweep voltammograms for lead electrode in 5M H_2SO_4
Sweep rate: 1 V/min.
Sweeps were reversed at a); 0 V, b); 0.6 V, c); 1.2 V, d); 1.6 V, e); 1.8 V, f); 2.0 V.

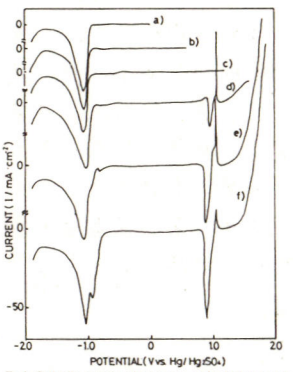


Fig. 2 Cathodic sweep voltammograms for lead electrode in 1M H_2SO_4
Sweep rate: 1 V/min.
Sweeps were reversed at a); 0 V, b); 0.6 V, c); 1.2 V, d); 1.6 V, e); 1.8 V, f); 2.0 V.

Fig. 3 は, 水素発生電位からアノード走査した後, 走査電位領域を0Vから酸素発生の範囲で繰り返し走査した。サイクルを重ねていくと, アノード走査で2つのピークが現われるとともに, カソード走査の還元ボ1ピークは順次生長し, 2つのピークと相関関係が認められた。尚, 約1.0Vな近の変則的な酸化ピークは消滅した。

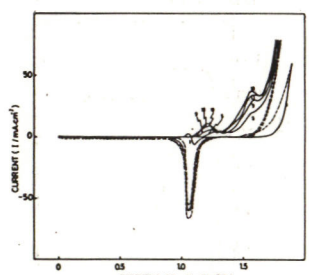


Fig. 3 Cyclic voltammograms for lead electrode in 5M H_2SO_4
Sweep range: 0–1.8 V
Sweep rate: 1 V/min.
—: Anodic sweeps, —: Cathodic sweeps
Numeric: Number of cycles

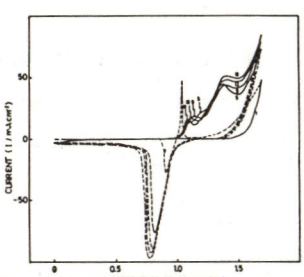


Fig. 4 Cyclic voltammograms for lead electrode in 1M H_2SO_4
Sweep range: 0–1.2 V
Sweep rate: 1 V/min.
—: Anodic sweeps, —: Cathodic sweeps
Numeric: Number of cycles

文献 1) 山本, 小田島, 竹原, 吉澤, 第21回電池討論会講演要旨集, p. 113 (1980).

Y. yamamoto, Y. kurokawa, Z. takehara, S. yoshizawa

A 304

銀－酸化銀電極に関する研究（第6報）
銀－酸化銀電極の電極挙動におよぼすKOH電解質溶液の濃度の影響

立命館大理工 °山本善史，池田宣隆

1. 目的　著者らは前報[1)-4)]において，鉛，タリウム，インジウム，亜鉛，スズ，銅，イットリウム，パラジウム，ニッケル，コバルトなどの金属塩または亜硫酸カリウムを，アルカリ溶液中に添加したときの銀電極の酸化・還元挙動について考察した。

本報告においては，KOH電解質溶液の濃度の影響について検討した。

2. 方法　目的極に1×1 cmの平滑銀電極を，対極には1.5×1.5 cmの平滑白金板を，参照電極にはHg／HgO／4.7N KOH電極を用い，1，2，3，4，4.7，5，6，7，8，9，10 Nの濃度の各KOH電解質溶液について，H型セル中で電位走査電解および定電流電解などを行なった。なお，電位走査速度は2000 mV／min，電流密度は1 mA／cm²でそれぞれ電解した。また，Hg／HgO／4.7N KOH電極とH型セルとの間に塩天ブリッジを使用した。

3. 結果　まず，従来より前報[1)~4)]において一貫して使用してきた4.7N KOH溶液中で，走査電位領域：+0.9 ⇌ −1.6 V で活物質化操作を充分行ない，その定常曲線をFig.1-Cに示した。つぎに，この同一銀電極を1.0N KOH溶液中で充分洗條の後，同一濃度の溶液で電位走査電解を行なったものがFig.1-Aである。このようにして順次高濃度の溶液へと電位走査電解を行なった。尚，この過程での4.7N溶液の曲線は，最初の活物質化後の定常曲線であるFig.1-Cと一致した。これらの結果より，4.7N付近が最も良好で，2.5N溶液でもかなり良好な酸化還元ピークが得られた。低濃度よりもむしろ高濃度側の影響の方が大であった。また，実際にこのシリーズで使用した各濃度の溶液（イオン交換水を使用，25°C）について，比導電率を測定したところ，4.5N溶液迄は上昇し，以後7.5N溶液まで殆んど同一の値を示したのち，下降する曲線が得られた。

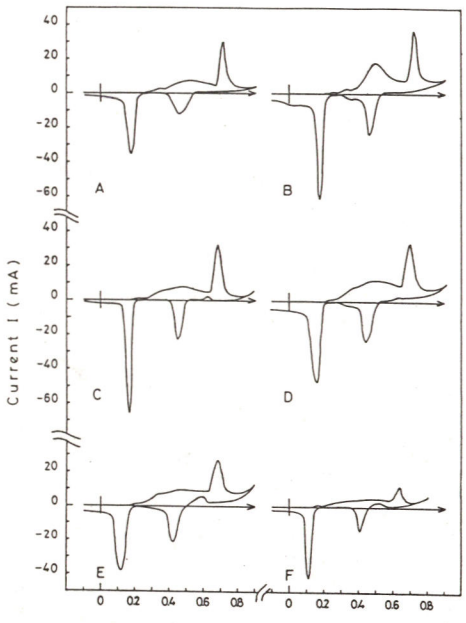


Fig.1 Cyclic voltammograms for silver electrode
A. in 1.0 N KOH solution　B. in 2.5 N KOH sol.
C. in 4.7 N KOH sol.　D. in 5.0 N KOH sol.
E. in 7.5 N KOH sol.　F. in 10.0 N KOH sol.

文献 1) 山本，山下，日化，1978，670.
2) 山本，山下，日化，1979，461.
3) 山本，山下，宮宅，増本，日化，1980，1212.
4) 山本，平松，白砂，日化，1982，1123.

Y. Yamamoto, N. Ikeda

A 305

負極用新種低汞化亜鉛粉の二，三の特性について

三井金属鉱業株式会社
電池材料研究所　　宮崎和英　○賀川恵市

1．目的

アルカリ電池負極材料として、ZnからのH_2ガス発生と不働態化を抑制するため、従来よりZn＋Hg（5～15%）系の汞化亜鉛粉が用いられている。しかし、Hgをそれ以下に低減させたものは未だ実用化されていない。そこで負極としてのZnの特性を低下させることなくこのHgの低減化の極限を追究することを目的として、Zn＋$\sum_{i\geq 1}$ M(i)(i＝In、Pb……)＋Hg(<2%)系を研究中であり、この新種低汞化亜鉛粉の二、三の電池特性について述べる。

2．方法

純度99.99%以上のZnにPb、In及びHgを加えて、Zn－Pb(0.05%)－In(0.02%)－Hg(1.5%)粉〔以下DK試料と記す〕を開発作製した。従来から使用されている高水銀含有亜鉛負極の代表サンプルとして、Zn－Hg(10%)粉と比較しながら、アルカリ水溶液中でのH_2ガス発生、LR6型プロトタイプ電池での放電性能及び内部インピーダンスなどを測定して、その特性を評価した。

3．結果

図1にH_2ガス発生結果、また図2に放電性能及び内部インピーダンスの測定結果を示す。図1よりHg1.5%のDK試料の場合Inの添加はInとHgの協同効果によりH_2ガス発生を著しく抑制していることがわかる。またPbの場合、Hgとの協同効果は顕著に現われないが、長期経過後のH_2ガス発生傾きを小さくしていることがわかる。従ってInとPbの両効果を共有したDK試料は従来品（Hg 10%）に比較し、同等以上のH_2ガス抑制効果を有している。また図2よりDK試料は低Hgにもかかわらず従来品に比較し、放電性能や内部インピーダンスの面でも良好であることがわかる。

以上の如く、低Hg化の場合の問題点と考えられるH_2ガス発生量の増加及び不働態化による電池性能劣化に対し、本研究により作製されたDK試料は良好な性能を示し、そのような問題点を克服することができた。

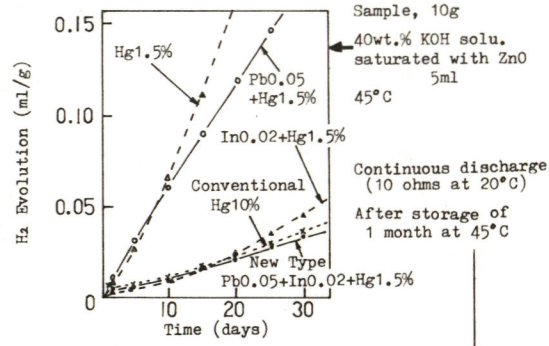


Fig. 1 Typical H_2 Evolution Behavior of Various Amalgamated Zinc Powders

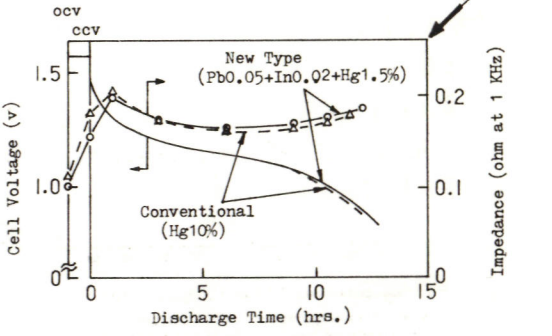


Fig. 2 Typical Alkaline-Mn LR6-size Prototype Test Cell Performance after Storage; New Type and Conventional Amalgamated Zinc Powders

K. Miyazaki　　K. Kagawa

A 306

薄膜化した固体電解質高温セルの特性試験装置

東京工業大学総合理工 °山崎陽太郎，金井孝之，
並河 建，佐藤 実

1. 目的　固体電解質を用いた燃料電池は、将来性の高い化学ー電気エネルギー変換システムであるが，その実現にあたり，電解質の電気抵抗に基づく損失を低減するために，セルを薄膜化することが必要であると思われる。著者らは厚さが約8μmのジルコニア系固体電解質の薄膜を，ニッケル基板上に作成し，基板の一部をエッチング除去することにより，ニッケル基板と一体化した構造を有する薄膜セルを作成してきた[1,2]（図1）。今回は試作したセルの，作動温度における電気的な特性を測定するための装置を設計および製作したのでその概略を報告する。

2. 方法　測定温度は800°Cを上限とした。高温セルの測定装置の設計においては，試料周辺の気密性を保つことが特に重要である。また測定中にセルが破壊した場合，安全のため燃料ガスを速やかに系外へ排気する機能を付加する必要がある。薄膜セルの装着は，セルを保持しているNi板（50×25mm，厚さ1mm）を2個のマコール（ダウコーニング社）製のブロックで挟み，これを酸素および燃料ガスパイプの間に置き，その上から溶融石英のパイプで外力を加える構造とした。シールブロックと，セル基板およびガス供給パイプとの接触面は，機械加工を行い密着性の向上を計ったが，さらに試料の装着時にBNを原料としたセメント（ボロンコートS電気化学工業社製）を塗布し，また測定時には常に供給パイプの両側から外力を加え，セルとシールブロックを押えつけるような構造とし，セルとブロックおよびガス供給パイプとの間の気密性を保つよう考慮した。図2に装置のブロック図を示す。二枚の板上ヒーターの間に酸素および燃料ガス供給パイプを設置し，その間に前述の薄膜セル基板および支持ブロックを配置した。薄膜セルは，イットリウムで安定化したジルコニア（膜厚8μm）を電解質とし，正極および負極には白金および多孔性ニッケル膜を用い，金線（0.2mmφ）を白金ペーストを用いてセルに接着してリードを作り，セル装着後に系外から操作することにより，膜に外力を加えずに測定器端子にリード線を接続できる様考慮した。試験装置の詳細および測定例について報告を行う予定である。

1). 斉藤，山崎，並河，佐藤
電化秋季大会要旨集 P.33(1981)
2). 金井，山崎，並河，佐藤
電化秋季大会要旨集 P.81(1982)

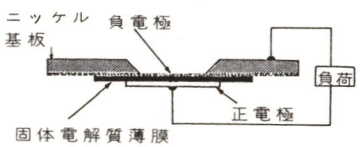


図1　固体電解質薄膜セル

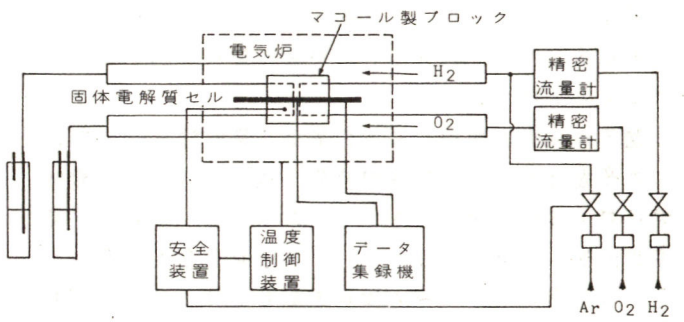


図2　固体電解質薄膜セル特性試験装置

Y. YAMAZAKI, T. KANAI, T. NAMIKAWA, M. SATOU

A 307

臭化銀を用いた光ガルバニック電池

三重大学工学部　°田島享，菅野了次，武田保雄，山本治

〔目的〕　臭化銀はハロゲン化銀中最も感光性の大きな物質であるため、古くから写真感光材料として有用な物質である。ここでは、この臭化銀の光分解を電極物質の生成反応に利用する新しいタイプの光化学電池を作成し、その特性を検討することを目的とした。

〔方法〕　図1に光化学電池の構造を示した。アノードとなる銀板を銀ペーストによってネサガラスに接着し、その後Br_2を飽和させた0.5 M KBr水溶液に半日程浸して銀板表面を臭素化した。カソードにはネサガラス表面にPt-Pd合金を透過性が失われない程度に真空蒸着法によって蒸着したものを用いた。電解液にはKBr飽和水溶液にAgBrを飽和させたものを使用した。スペーサーには0.5mmの厚さのガラスを用い、シールドのためには紫外線硬化型接着剤（ロックタイト#350）を使用した。また増感色素を用いた場合は、銀板上の臭化銀にエタノールに溶かした色素を塗って用いた。この測定用電池の受光面積はおよそ1cm²で、電解液の量は0.05ml程度である。尚、光源にはタングステンーハロゲンランプ（100V-300W）を使用した。

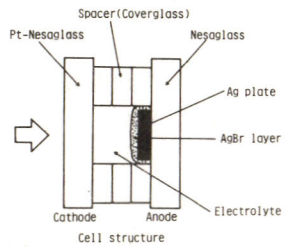


図1．光電池の構造

〔結果〕　この光化学電池の特性は種々の条件によって影響を受けると考えられる。現段階では、カソード側ネサガラス層へのPt-Pd合金の蒸着、臭化銀上へのチオシアニン系色素の塗布、および飽和KBr水溶液を用いた際に最適な特性が得られた。この条件下での典型的な電流-電圧曲線を図2に示した。光電圧は電流密度が0.2 mA/cm²程度まではほぼ直線的に降下する。この直線の傾きから求めた抵抗は、交流で求めた電池の内部抵抗とよく一致することから、抵抗分極によるものと考えられる。

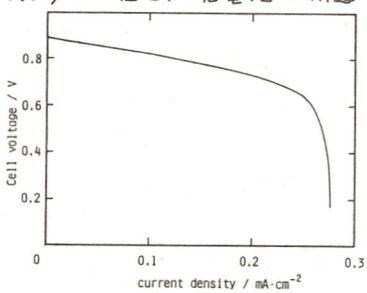


図2．電流-電圧曲線

図3には光照射時からの定電流放電特性を示した。この光電池の寿命は光照射時間に強く依存し、放電時間に対する依存性は小さいことがわかる。これは、臭素が外部へ漏れてしまうことと、増感色素の寿命によるものと思われ、今後の改良を必要とするところである。

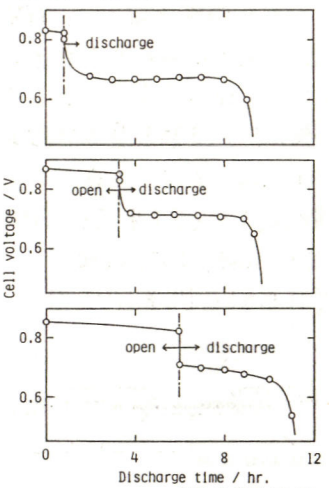


図3．10mA/cm² 定電流放電特性

T. Tajima, R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto

A 308

ポリアセチレン/ClO_4^-極への電解液溶媒の影響

(株)豊田中央研究所
○後藤文夫　阿部勝司　吉田伸　森本英武

1. 目的　プラスチックを電極材料とする新しいタイプの二次電池、ポリアセチレン電池の可能性がA.G. MacDiarmid らによって報告された。[1] この電池の充放電反応はポリアセチレンへの電解質イオンのドーピング/アンドーピング反応であるが、これにはイオンを溶解している電解液溶媒の性質が影響すると考えられる。本研究では電解液溶媒の性質がポリアセチレン/ClO_4^-極特性にどのような影響をおよぼすか検討したので報告する。

2. 方法　電解液溶媒にはモレキュラーシーブスで脱水処理した各種双極性非プロトン溶媒を用いた。これに$LiClO_4$を1 mol/l 溶かして電解液とした。セルはポリアセチレン（cis-rich, 約0.35g/cm³, 0.1×10×10 mm）と、その片面に圧接した白金集電体、セパレータと保液材を兼ねたP.P.不織布および負極Liの集電体とするAl板を重ね合わせる構成とした。尚、測定はAr雰囲気下、室温で行なった。

3. 結果　電解液溶媒によるポリアセチレン/ClO_4^-正極の充放電曲線の違いを図1に示す。プロピレンカーボネート（DN=15.1）あるいはスルホラン（DN=14.8）を溶媒に用いると充放電の電位差が小さく、電気量効率が比較的高い正極特性が得られる。これに対しニトロメタン（DN=2.7）、無水酢酸（DN=10.5）、テトラヒドロフラン（DN=20.0）では充放電の電位差が大きく、電気量効率も小さい。又、電解液溶媒の寿命性能への影響を図2に示した。分極が小さく、電気量効率の高いものほど寿命が長い傾向にある。このような電極特性の違いは電解液溶媒によってClO_4^-のドーピング/アンドーピング反応の容易さが異なることを示しており、溶媒の塩基性（DNが塩基性の強さを表わす[2]）がこれに関与していると思われる。ことに、塩基性が非常に大きいジメチルスルホキシド（DN=29.8）では、ClO_4^-のドーピングが不可能であった。この溶媒中では、ポリアセチレンは酸化還元を受けず、電気化学的に不活性であった。

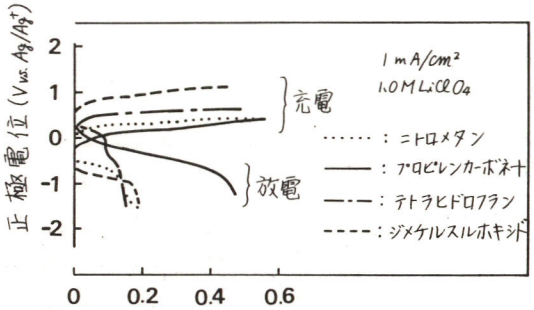


図1　充放電々気量 (mAh)

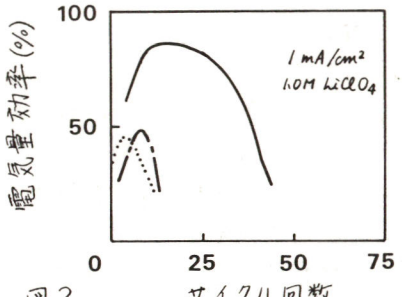


図2　サイクル回数

1) A.G. MacDiarmid ら："The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids," L. Alcacer, Ed., (1979), D. Reidel
2) V. Gutmann："Co-ordination Chemistry in Nonaqueous Solution", (1968), Springer Verlag

F. goto　K. abe　T. yoshida　H. morimoto

A 309

Li電池用電解液の添加剤効果

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所
○鳶島真一，山路昭彦

1)目的 Li電池への適用を目的に導電率及びLiの充放電効率が高い電解液の研究が盛んに行なわれている。本報告では$LiClO_4$－プロピレンカーボネイト（PC）を基礎にLi^+イオンに選択的に溶媒和する各種化合物(CCC)の電解液特性に与える添加効果について報告する。

2)方法 電解液は蒸留溶媒に溶質を溶解させたものを用いた。Liの充放電効率(E_{ff})は作用極としてPt極を，対極及び参照極としてLiを用いたセルを組み，電位変化から充放電電気量を求め式(1)により算出した。イオンの輸率は濃淡セル構成による起電力法より求めた。

$$E_{ff} = Q_s/Q_p \times 100 \quad (\%) \qquad (1)$$

Q_p：Liを析出させるのに要した電気量
Q_s：析出LiをLi^+イオンとして溶解させるのに要した電気量

3)結果 図1(a)に1M$LiClO_4$－PCにエチレンジアミン4酢酸（EDTA）を添加した場合の添加量（$R=\frac{[EDTA]}{[Li^+]}$）とモル当量導電率（Λ）の関係を示す。ΛはR=0.25で極大値を有した。表1に示す様に他の添加剤でも多くの場合，R=1.0で無添加に比して1.2～1.5倍高いΛの飽和値を示した。CCC添加によるΛ向上の機構を検討する為，イオンの輸率(t_0^+)等の電解液パラメータを測定した。結果を表2に示す。12－クラウン－4（CR）及びEDTA添加の場合，t_0^+は向上し，かつストークス半径(r_{so}^+)は減少しておりΛ向上はCCC－Li^+錯体形成によるイオン解離度の向上と実質的なイオン半径の減少によるLi^+イオン移動度の増大によると考えられる。又，n－グライム(n－G)系ではt_0^+は逆に減少しており，これはn－GのClO_4^-への配位あるいはLi^+－n－G錯体のクラスター化によると考えられる。図1(b)に1M$LiClO_4$－PC+EDTA中でのLiの充放電効率（$E_{ff,10}$；10サイクルまでの平均値）とRの関係を示す(5mA/cm², 0.6C/cm²)。EDTA添加により$E_{ff,10}$は向上しR=0.25で極大値（81.5%；無添加の場合67.8%）を示した。これは析出Li近傍でのLi^+－EDTA錯体形成によるPC－Li反応の抑制効果に起因する事が考えられる。表1に添加系のΛ及び$E_{ff,10}$をまとめて示す。n－G系では特性の顕著な向上は見られなかった。

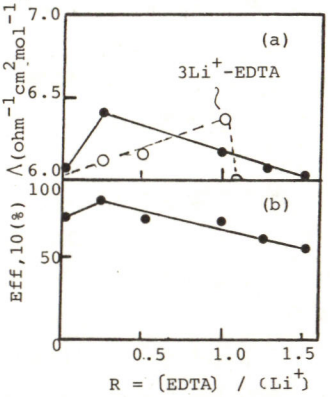


図1. 1M$LiClO_4$－PC+EDTAの電解液特性

表1. 1M$LiClO_4$－PC+CCCの電解液特性

添加剤	Λ ($ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$)	$E_{ff,10}$ a) (%)
EDTA (R=0.25)	6.4	81.5
CR (R=1.0)	7.9	75.8 b)
di-G (R=1.0)	9.0	66.3
tri-G (R=1.0)	8.3	60.3
無添加	6.0	67.8

a) 5mA/cm², 0.6C/cm²
b) 5mA/cm², 0.3C/cm².

表2. 1M$LiClO_4$－PC+CCCの電解液パラメータ

添加剤	Λ_0^+ ($ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$)	t_0^+	r_{so}^+ (Å)
EDTA (R=0.25)	13.5	0.39	1.79
CR (R=1.0)	24.5	0.89	1.41
di-G (R=1.0)	6.4	0.30	5.09
無添加	8.6	0.32	3.71

S.TOBISHIMA, A.YAMAJI

A 310

V_6O_{13} のプロピレンカーボネート中の電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

村主欣久，°田中　巧，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　本研究では，二次電池正極材料として注目されている[1]，13酸化 6バナジウムについて，$LiClO_4$－PC溶液中における放充電挙動の解析などから，リチウムイオンのインターカレーションの過程を明らかにしようと試みた．

2．方法　V_6O_{13} は，メタバナジン酸アンモニウムを熱分解して作成し，X 線回折法によって同定した．この粉末をグラファイトおよび PTFE とともに焼結し，試料電極とした．参照電極および対極は，いづれも金属リチウムとした．モレキュラーシーブによって脱水し，さらに減圧蒸留で精製した PC を溶媒とする 1M $LiClO_4$溶液を電解液とし，定電流放充電時の電位の経時変化などを測定した．すべての実験は，25°C，アルゴンふん囲気下で行なった．

3．結果　図 1 は試料電極の放電特性の典型例を示したものであるが，3 つの電位プラトーが出現し，インターカレーションの過程は 3 段階で進行するものと考えられた．そこで，それぞれの段階における固相内でのリチウムの物質移動速度を比較する一つの手法として，(1)それぞれの段階まで放電する，(2)開回路とし，インターカレートしたリチウムイオンが固相内に均一に分布するまで電位を回復させる，(3)定電位法で充電電流の経時変化を測定する，手順でリチウム溶出時の拡散速度を求めた．この結果，いづれの段階まで放電した場合も，充電電流密度は時間の－0.5 乗と比例して減衰し，拡散支配で充電が進行することがわかった．さらにこれらの結果から，第 n段目の還元生成物中におけるリチウムイオンの拡散定数を D_n とすると，$D_1 > D_2 \fallingdotseq D_3$ なる関係にあるものと推定された．

また，第 1 段階および第 2 段階の放電反応が完了するまでに要する電気量の比は，1 に近い値を示すことがわかったことなどから，それぞれの段階における放電生成物は，特定の組成をもった Li－V－O 系化合物に相当するものと推論された．

一方，それぞれの段階における放電生成物の結晶構造を調べるため，放電後の電極の X線回折パターンを放電前の電極のそれと比較，検討した．これらの結果から，第 1 段階における放電生成物はほぼ V_6O_{13}の面間隔が変化するのみであり，第 2 段階および第 3 段階の生成物は，いづれも，リチウムイオンの侵入によって結晶配列の規則性にみだれを生じた，無定形に近い構造を有するものと考えられた．

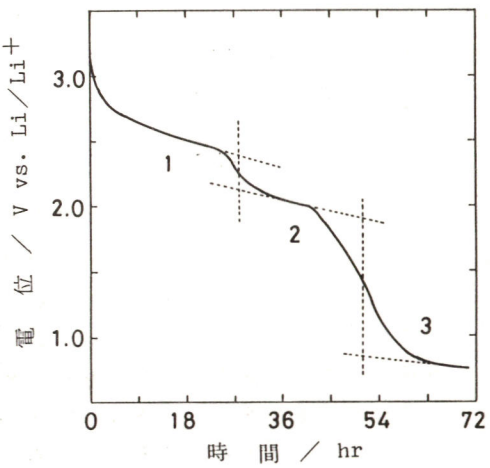


図 1　放電特性 (0.1 mA・cm^{-2})

＜文献＞

1）　D. W. Murphy et al. J. Electrochem. Soc. 128 , 2053 (1981).

Y. Muranushi, T. Tanaka, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

A 311

ポリアセチレンへのアニオン・ドーピング過程の電気化学的検討

早稲田大学理工学部○綿代貴志，浜田任司，北山博嗣，逢坂哲彌

1.目的　高密度電池の電極材料としてポリアセチレンに注目し、カソードとしての充放電特性、即ちアニオンドーピング及び脱ドーピング過程を電気化学的測定法、特にインピーダンス法を用いて検討することを目的とした。

2.方法　白川法にて合成したポリアセチレンフィルムを試料極とし、対極には白金板、参照極にはLi/Li^+を用い、テフロン製のセルにて測定を行なった。電気化学的測定は電位規制法による電流～電位曲線の測定、FFT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。電解液には1M Et_4NClO_4/アセトニトリル(AN)，1M $LiBF_4$/プロピレンカーボネート(Pc)を使用した。

3.結果　上記の溶液中でのポリアセチレン電極の電流～電位曲線をFig.1に示した。これより、アノード電流の立ち上がり電位は、いずれの場合も同様で、ほぼ3.3V付近である。また、アノード電流の高ち上がり方はANの方がPcより大きく、これは溶液の電導度の違いによると考えられる。一方、カソード電流は、それぞれ3.42V(AN)、3.32V(Pc)でピーク値を示している。このことより、電池を構成する際はANの方がPcより有利であると考えられる。Fig.2はPc中でのポリアセチレン電極へのBF_4^-イオンのドーピング過程でのインピーダンス測定の結果である。FFTインピーダンス法を利用しているので、電位走査しながらインピーダンス測定が可能である。インピーダンス軌跡はやや つぶれた半円を示し、等価回路はFig.2中に示したものが適当であると考えられ、みかけ上の反応抵抗Rrの変化は、ドーピング時の反応速度とポリアセチレンの電導性の変化を敏感に示すと考えられる。みかけ上の反応抵抗Rrと電気量Qとの関係をFig.3に示した。これよりRrはドーピングとともに減少し、脱ドーピングとともに増加することがわかる。また、両者が一致しないことより、ある一定量以上の脱ドーピングは容易には行なえないと考えられる。

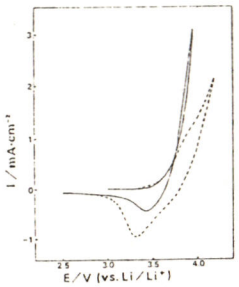


Fig.1 Current-potential curves of $(CH)_x$ electrode at doping-undoping process in various solutions at 1mV/s;
—— : 1M Et_4NClO_4/AN
---- : 1M $LiBF_4$/PC

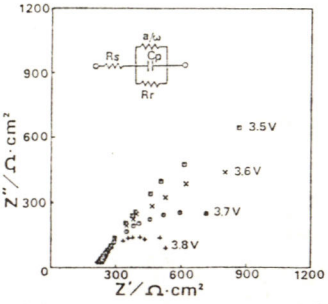


Fig.2 Impedance representations of $(CH)_x$ at anion doping process in 1M $LiBF_4$/PC at 1mV/s.

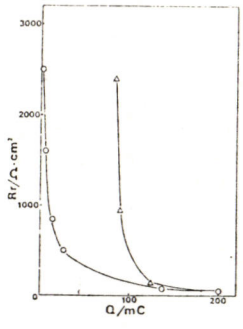


Fig.3 Relationship between resistance component Rr and charge amount Q of $(CH)_x$ at doping-undoping process in 1M $LiBF_4$/PC at 1mV/s;
○ : doping process
△ : undoping process

T.kitai, T.hamada, H.kitayama and T.osaka

A 312

フッ素系層間化合物より合成したフッ化黒鉛の放電特性

京都大学工学部　　渡辺信淳　°萩原理加
守家浩二　中島剛

1.目的　リチウム電池用正極活物質として$(CF)_n$よりも高い放電電位を有する$(C_2F)_n$は，黒鉛フッ素化の際反応速度が遅く，合成には$(CF)_n$の数～数十倍の時間を要する。最近種々の金属フッ化物共存下でのフッ素化により黒鉛層間化合物を合成し，これを経由して短時間で$(C_2F)_n$を合成する方法が示された。[1,2] 本研究ではこれらの$(C_2F)_n$の放電特性を従来法による場合と比較し検討した。また層間化合物経由で$(CF)_n$の合成を試みた。

2.方法　金属フッ化物は比較的層間化合物を作りやすいMgF_2を用いた。まず室温でフッ素とMgF_2の黒鉛層間化合物を合成し，ひき続き一定温度まで昇温して$(C_2F)_n$，$(CF)_n$を合成した。これを正極活物質としてリチウム金属を対極とし，1M-$LiClO_4$-PC 溶液を電解質として定電流放電を行なった。

3.結果　Fig.1はマダガスカル産天然黒鉛を出発炭素材として層間化合物経由で合成した$(C_2F)_n$と従来法による$(C_2F)_n$の0.5mA/cm²定電流放電特性の比較である。放電電位は層間化合物経由の$(C_2F)_n$の方が0.1～0.2V 高くなるが，これはOCVの差がそのまま反映されており，放電過電圧はほぼ等しかった。また放電初期の電位の落ち込みが小さい。石油コークスを出発炭素材とした場合にも同様な傾向が見られたが，フッ素の利用率は従来法による$(C_2F)_n$よりも10%程度低くなった。

Fig.2は$(CF)_n$の場合である。層間化合物経由の$(CF)_n$はフレーク状天然黒鉛を用いて昇温速度を速くした時のみ生成した。昇温速度が遅い場合は$(C_2F)_n$が生成し，熱処理石油コークスのように結晶性が悪く粒径の小さい出発炭素材では昇温速度をあげると分解が起こる。放電特性は従来法によるものに較べて放電電位が0.2～0.3V 高く，OCVはほぼ等しいので，放電過電圧の差が放電電位に反映されていることがわかる。

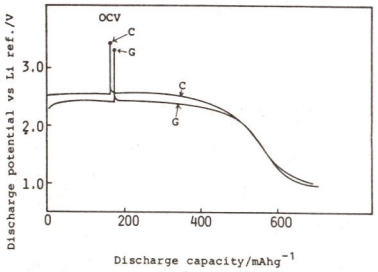


Fig. 1　Discharge characteristics of $(C_2F)_n$ prepared via graphite intercalation compound (0.5mA/cm²)
C: fluorination via $C_xF(MgF_2)_y$ at 337°C
G: fluorination at 350°C

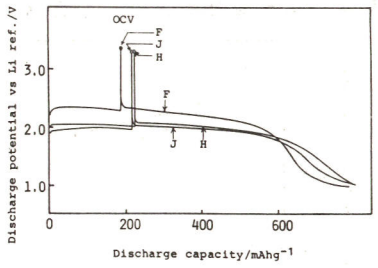


Fig. 2　Discharge characteristics of $(CF)_n$ prepared via graphite intercalation compound (0.5mA/cm²)
F: fluorination via $C_xF(MgF_2)_y$ at 432°C
H: fluorination at 600°C
J: fluorination at 592°C (from exfoliated graphite)

1. T. Nakajima, M. Kawaguchi and N. Watanabe, Z. Naturforsch., Teil B, 36, 1419 (1981).
2. T. Nakajima, M. Kawaguchi and N. Watanabe, Carbon, 20 (4), 287 (1982).

N. Watanabe, R. Hagiwara, K. Moriya, T. Nakajima

A 313

フッ化黒鉛繊維の放電特性

京都大学工学部　東原秀和　°藤本宏之　渡辺信淳
信州大学工学部　遠藤守信

1．目的　高配向性カーボンファイバー（HT－VGCF）は，ベンゼンと水素の混合気相より生成するカーボンファイバーを，2800℃以上の温度で熱処理して得られる黒鉛繊維である。今回，このHT－VGCFを，直接フッ素化することにより，得られる$(C_2F)_n$型フッ化黒鉛繊維のリチウム電池の正極活物質としての性能を評価し，放電反応について考察した。

2．方法　ニッケル製フッ素化装置を用いて，HT－VGCFを種々の温度でフッ素化し，$(C_2F)_n$型フッ化黒鉛繊維を得た。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イト溶液を用い，フッ化黒鉛繊維正極，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。また放電後の電極を取り出し，走査型電子顕微鏡により，電極の構造の変化の様子も観察した。

3．結果　Fig.1は，F/C比が，0.68のフッ化黒鉛繊維，およびマダガスカル産天然黒鉛より合成したF/C比が，0.69のフッ化黒鉛電極の定電流カソード分極実験の結果である。図より明らかなように，天然黒鉛より合成したフッ化黒鉛に比べて，フッ化黒鉛繊維の方が放電電位が高い。これは，両者の過電圧のたきさに線分，差があることにもよるが，主に，後者の開回路電圧が，前者に比べて，約0.1V程高いことによる。フッ化黒鉛繊維のOCVが高いのは，天然黒鉛のフッ素化よりも，より低温でフッ素化できることによると考えられる。Fig.2にF/C比が，それぞれ0.53，0.59，0.83のフッ化黒鉛繊維電極の0.5mA/cm²の定電流放電曲線を示す。フッ化黒鉛繊維は，比較的低温でフッ素化されるため，活性度に差があり，OCVは，3.3～3.5Vの範囲で変化するが，過電圧のたきさは，約0.95Vで一定であった。このことから，放電電位は，OCV値によって決まるので，なるべく低温で，フッ素の活性度が高く，かつフッ素含量の多いフッ化黒鉛繊維を合成するのが有益であるといえる。

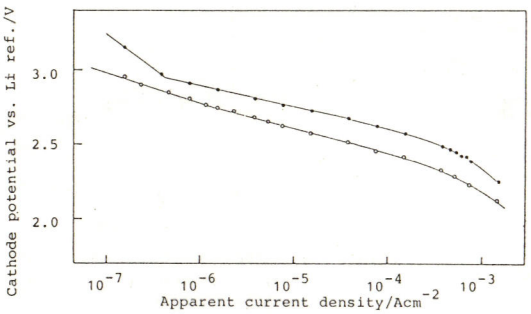


Fig.1 Galvanostatic polarization curve of graphite fluoride
—●—: $CF_{0.68}$ prepared from HT-VGCF
—○—: $CF_{0.69}$ prepared from natural graphite

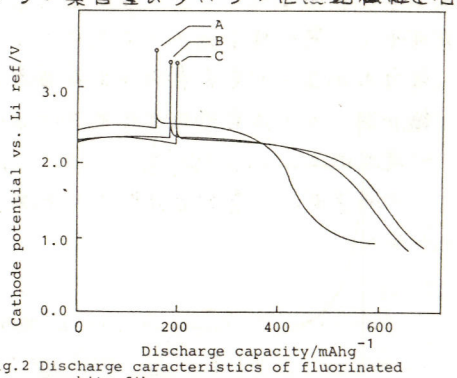


Fig.2 Discharge caracteristics of fluorinated graphite fiber
A: $CF_{0.53}$ prepared at 345°C
B: $CF_{0.59}$ prepared at 374°C
C: $CF_{0.83}$ prepared at 456°C

H. Touhara　H. Fujimoto　M. Endo　N. Watanabe

A 314

活性炭を正極とするリチウム電池の基礎的研究

山口大学工学部　°高須芳雄，椎木政夫，松田好晴

1．目的　層状構造を有する化合物を正極活物質に用いたリチウム電池の研究が、最近さかんに行われており、特に、ポリアセチレン，TiS_2，V_2O_5，活性炭素繊維などが注目されている。本研究ではそれと関連して、黒鉛結晶子（或いはそれに類似の構造）を有する活性炭を取り上げ、リチウム電池の正極活物質としての適合性を検討した。

2．実験方法　市販の活性炭の中で、最も良い放電特性を示したGL-30（ニ村化学工業株式会社，石炭を原料）を取り上げ、その特性について検討した。130℃，6時間真空乾燥したGL-30とポリエチレン（or PTFE）を乳鉢で十分混合した後、4400 kg·cm^{2}で1時間加圧した、直径13mm，厚さ1mmのペレットを試験極とした。対極に白金板、参照極には飽和甘こう電極（SCE）を用いた。放電に先立ち、約30分電解液中に乾燥窒素を通じた後、25℃で実験を行った。

3．実験結果　Fig.1は、前処理した活性炭150mgに、バインダーとして(a)ポリエチレン25mg，或いは(b)PTFE15mgを加えた電極の、PC-DME(1:1)-$LiClO_4$浴中における、0.2mA/0.95cm^{2}の定電流放電特性を示す。どちらの電極も、約80hを過ぎると、かなり長いプラトーがみられる。ポリエチレンを用いた電極では、約300hを過ぎると電位の上昇がみられた。Fig.2は、バインダーにポリエチレンを用いた電極について、(A)放電前，(B)Fig.1曲線(a)の430h放電後の電極の電解液に接する面，(C)リード線に接する面それぞれのX線回折の結果を示す。放電前に比べて放電後では、21°付近のかさ高いピークが小さくなり21.5°にするどいピークが現われた。また45～28°の領域で、するどいピークが現われているのがわかる。これはカソードに一定の規則性が生じたことを示すものであり、リチウムイオンが、活性炭内の黒鉛結晶構造内にインターカレーションしたことを示唆している。尚、活性炭が炭素からのみなり、リチウムイオンのみが侵入すると仮定すると、430hでは炭素1個に対してリチウムが0.26個侵入したことになる。

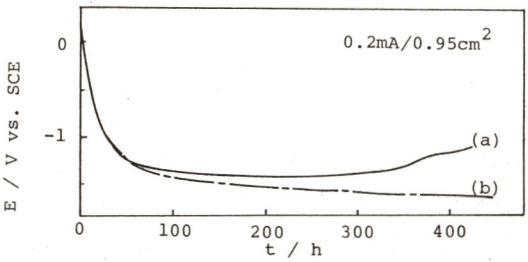


Fig.1 Discharge curves of active carbon electrodes.
Active carbon : 150mg
Binder : (a);polyethylene
(b);PTFE

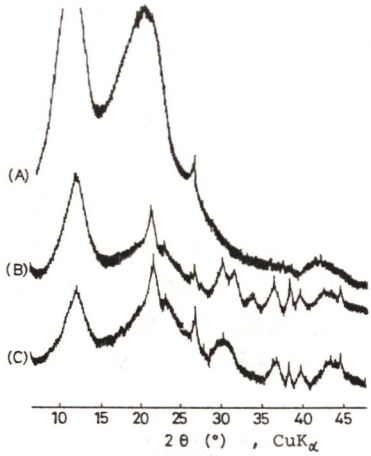


Fig.2 X-ray diffraction spectra of active carbon electrodes.
(A):before discharge.
(B):the side faced to the electrolytic solution.
(C):the side contacted with the Pt lead.

A 316

非水系リチウム電池の正極活物質としての M_2O_5 (M = Nb, V)

岩手大　工学部　熊谷直昭，○石山一郎，丹野和夫

1. 目的　近年、高エネルギー密度をもつ非水系リチウム電池の研究が盛んに行なわれている。演者らはこれまでに M_2O_5 (M=Nb,V) の金属酸化物を正極活物質として用いたときの充放電特性やそれに伴う構造変化等について報告してきた。[1,2] 今回は電解液の溶媒および電解質の陽イオンを変えた場合の放電や充放電挙動、さらにこれらの酸化物正極の電極反応等について検討した結果を報告する。

2. 実験　正極活物質には、金属二オブ粉末を空気中で加熱酸化した T 型の結晶構造をもつ Nb_2O_5 と市販特級試薬の V_2O_5 を用いた。これらを導電剤のグラファイトと混合し、円板状に成型して用いた。Li 負極、Li 参照極は、Li 片を Ni 網に圧着成型したものを用いた。電解液には、プロピレンカーボネイト(PC)、γ-ブチルラクトン(BL)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン(TMS)の 1M 過塩素酸リチウム($LiClO_4$)溶液、$NaClO_4$、過塩素酸テトラ N ブチルアンモニウム($[CH_3(CH_2)_3]_4NClO_4$)の 1M.PC 溶液、$KClO_4$ 飽和 PC 溶液を用いた。

3. 結果と考察　電解液を変えた場合の T-Nb_2O_5 正極の放電曲線を Fig.1 に示す。溶媒を変えてもほとんど同じ放電挙動を示す。0.5 mA/cm² の一定量放電した後、24hr 開回路にして電位測定したところ、各電解液中の OCV はかなり近い値であった。修正ボルン式[3]から求めた Li^+ の溶媒和エネルギーと各溶媒中での酸化物正極の単極電位の関係からは、溶媒和 Li^+ イオンが脱溶媒するのに要するエネルギー分だけ単極電位が低いことが認められた。このことと放電曲線から Nb_2O_5 正極の放電において完全に脱溶媒する過程を含むことが分かった。V_2O_5 正極では (Fig.2)、PC, BL 等では同様な放電挙動を示すが、DMSO は 3V 以上の高い電位が他より早く低下し放電に影響をおぼすことがわかった。電解液の陽イオンを Li^+ から Na^+, K^+, $[CH_3(CH_2)_3N]^+$ に変えると両電極とも著しい容量低下を示し、陽イオンの裸のイオン半径が大きいほど容量が著しく低下することが分かった。これは、金属酸化物格子中への移動がイオン半径が大きい陽イオン程困難になるためである。

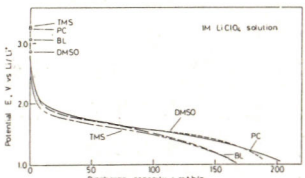


Fig.1 Discharge curves of T-Nb_2O_5 electrode in various electrolytes at a current density of 0.20 mA/cm²

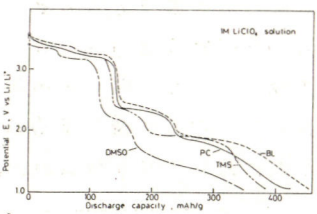


Fig.2 Discharge curves of V_2O_5 electrode in various electrolytes at a current density of 0.20 mA/cm²

T-Nb_2O_5 正極では放電で脱溶媒した裸の Li^+ イオンが、結晶格子内へ単位格子の大きさを変化させずに侵入し、充電で格子の外へ移動する反応であり、次のように示される。$Nb_2O_5 + xLi + xe^- \rightleftarrows Li_xNb_2O_5$ $(0 \leq x \leq 2)$。一方、V_2O_5 正極では放電で PC, DMSO 中で共に Li^+ イオンの侵入により層間隔が拡がることが分かった。電極反応への溶媒の影響についてさらに検討している。

文献 1) N. Kumagai and K. Tanno, DENKI KAGAKU, 50, 704 (1982)　2) N. Kumagai, K. Tanno, N. Nakagima and N. Watanabe, Electrochimica Acta, 28, 17 (1983)　3) 化学総説, 11, 151 (1976).

N. Kumagai, I. Ishiyama, K. Tanno

A317　リチウム非水系電池正極活物質二酸化チタン中でのリチウムの拡散機構

京大 工　竹原善一郎，西村睿彦，○能間俊之，吉澤四郎

1.目 的　現在リチウム電池の正極活物質として、種々の金属酸化物が考えられ、実用化されているものもある。これらの中で、正極活物質に二酸化チタンを用いた場合の放電反応機構は、リチウムイオンのトポ化学的な反応を伴い、後には別の相の生成が起こると考えられている。しかし、律速段階と考えられるリチウムイオンの固相中における拡散機構等については明らかでない部分が多い。そこで二酸化チタン固相中での反応解析を行なう目的で交流法による測定を行った。

2.方 法　二酸化チタンは、チタン板を陽極酸化した後、アルゴン雰囲気で400℃の熱処理を行って作製した。複素平面解析による測定は、作用極にランダムノイズを印加し、得られた信号をシグナルアナライザーによって解析して求めた。放電は、1M $LiClO_4$/γ-BL で行った。

3.結 果　Fig.1に得られた cole-cole プロットを示す。Fig.1(a)は、利用率が1.8%の時で、Fig.1(b)は18.8%の時の結果である。いずれも電荷移動律速を示す半円形が現われず、電荷移動の抵抗は小さいと考えられる。次に反応が拡散支配であると考えた場合には、インピーダンスの周波数依存性は、次のようになる。

$$Z_{real} = R_{sol.} + R_{c.t.} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$Z_{imag} = \sigma\omega^{-1/2} \quad (2)$$

ここで

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{D_O^{1/2}C_O^*} + \frac{1}{D_R^{1/2}C_R^*}\right) \quad (3)$$

(A; 真の反応表面積)

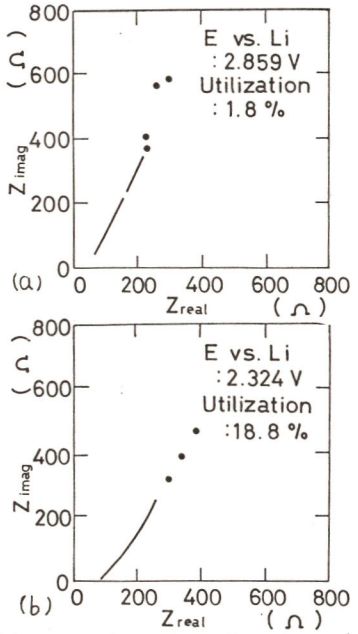


Fig.1　二酸化チタン電極のインピーダンスの cole-cole プロット

Fig.2にインピーダンスの周波数依存性を示す。Z_{real}の傾きは放電進行と共に減少しており、これは(3)式から固相内のリチウムイオン濃度が増加したためと考えられる。また、Z_{imag}に関して直線からのずれが見られ、そのずれが放電進行と共に小さくなる現象については容量成分の寄与が考えられる。

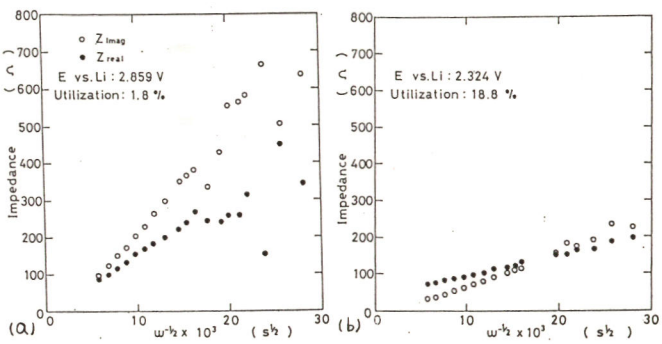


Fig.2　二酸化チタン電極のインピーダンスの周波数依存性

Z. Takehara, T. Nishimura, T. Nohma, S. Yoshizawa

パネル討論 A

「新しい電池の話題」

司会	東芝総研	高村　勉
パネラー	筑波大	相沢益男
	東北大	内田　勇
	京　大	片桐　晃
	京　大	竹原善一郎
	山梨大	渡辺政広

B 104～B 133
B 201～B 206
パネル討論会
B 301～B 325

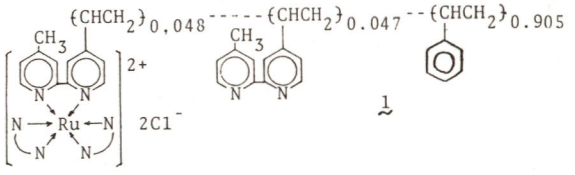
B 会 場

B 104　高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体膜による n-GaAs 電極の安定化

理化学研究所　金子正夫，山田瑛
コロラド州立大学　Krishnan Rajeshwar

1．可視域半導体を水中で用いて可視光エネルギーの変換・蓄積を行なう場合，最重要課題は光劣化に対する安定化である。ポリピロールなどの高分子被膜による半導体光アノードの安定化が報告されてきた[1]。演者らは n-GaAs が高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体膜被覆により，光劣化に対して安定化されることを見出したので報告する。

2．n-GaAs <100> はSiドープ（4.5×10^{16} cm^{-3}）したウェハーを用い，Ge-Au合金でオーミック接触をとり，テフロン被覆銅線を銀エポキシでつけた後，周囲をエポキシ樹脂で固めた。半導体表面々積は 0.09 ~ 0.24 cm^2。3：1：1 の H_2SO_4 / 30% H_2O_2 / H_2O 中で15秒，次で 6M HCl 中で30秒エッチングし，イオン交換水次でアセトンで洗浄し，真空乾燥した。高分子錯体（1）[2]の DMF 溶液（$Ru(bpy)_3^{2+}$ 単位で 1 mM）を 4 μl/cm^2 の割合で半導体表面に均一に拡げ，15 ~ 20分風乾，次で約 50 °C で 1 ~ 2 h 真空乾燥した。色々なレドックス試剤水溶液中で白金を対極とし，ヨウ素ランプ（150 W）で光照射した。



1

3．高分子錯体（1）は水に不溶，有機溶媒に可溶である。半導体の鏡状表面は被膜 1 により薄い褐色となる。修飾 n-GaAs の $Fe^{2+/3+}$ 水溶液中での暗時と光照射下での I-V 特性を Fig. 1 に示した。裸の n-GaAs は光照射下では最初の掃引で激しく光劣化し，安定な光電流は得られない。これに対し修飾 n-GaAs では安定な光電流が観察された。I_3^-/I^- 水溶液中では最も安定化され，24時間にわたって安定な光電流が流れた。S^{2-}/S_x^{2-} 水溶液中の光照射では，裸の n-GaAs では光強度を高めると光アノード溶解に基づくと思われる2段目の波が観察された。しかしながら修飾 n-GaAs ではこのような二段目の応答はみられず，また光電流値は S^{2-}/S_x^{2-} 濃度に対応することから，光を吸収した正孔は被覆膜を介して有効にレドックス試剤に伝達されると考えられる。また短絡光電流（I_{SC}）は光強度に比例することから，膜中での少数キャリヤーの輸送が律速ではない。

$Fe^{2+/3+}$ 水溶液中，70 mW/cm^2 の光照射下で V_{OC} = 1.09 V，I_{SC} = 10.9 mA/cm^2 となり，フィル因子 0.71，光電変換効率 12.0% という良好な特性が得られた。

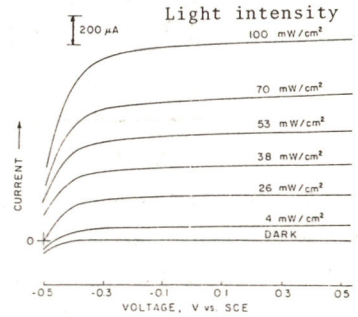


Fig.1 I-V characteristics of polymer coated n-GaAs in contact with $Fe^{2+/3+}$ redox electrolyte (each 0.1 M, pH≈2).

文献）
1）R. Noufi, D. Tench, L. F. Warren, J. Electrochem. Soc., 127, 2310 (1980).
2）M. Kaneko, A. Yamada, E. Tsuchida, Y. Kurimura, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 20, 593 (1982).

Masao Kaneko, Akira Yamada, Krishnan (クリシュナン) Rajeshwar (ラジェシュワー)

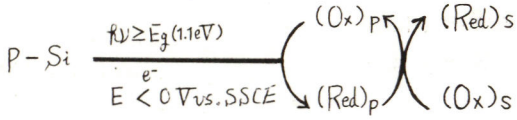
B 105　ビオローゲン誘導体ポリマーで被覆されたP-型シリコン半導体電極による溶存化学種の光電極触媒反応

東京農工大工　○大坂武男，小山昇
理研　金子正夫，山田稜

(目的) 半導体表面をレドックス高分子化合物で修飾することによって，n-型半導体電極において問題となる半導体自身の陽極光分解反応を抑止することが可能であり，また光照射下において半導体表面に固定されたレドックス高分子が熱力学的にネルンスト様式で酸化あるいは還元される場合があり，さらにこれらレドックス高分子被覆膜を媒介として，溶液中のレドックス化学種の酸化あるいは還元反応を熱力学的にネルンスト様式で行なうことも可能である。この報告では，ポリ(ナフチルビオローゲン)(PNV)，ポリ(ネシクルビオローゲン)-ポリ(スチレンスルホン酸)イオンコンプレックス(PXV-PSS)，Ru(II)-ビピリジンポリマーなどのレドックス高分子膜を被覆したP-型およびn-型シリコン半導体電極の光電極反応の概要を述べ，さらにPNVあるいはPXV-PSS被覆P-型シリコン半導体電極を用いることにより，溶液中に存在するレドックス化学種(H^+, Fe^{3+}, $Fe(edta)^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$など)の，熱力学的にネルンスト様式での還元が可能であることを述べる。

(方法) 実験方法および用いた装置は前報[1]と同じである。

(結果) 0.2 M NaClO$_4$溶液中(pH 6)において，PXV-PSS被覆炭素(basal plane pyrolytic graphite)電極では，ビオローゲンの一電子二段階酸化・還元反応に相当するサイクリックボルタモグラムが，−0.51および−0.98 V vs. SSCEに観察された。また，PXV-PSS被覆P-型シリコン半導体電極においては，暗状態下では電流はほとんど流れないが，光照射下ではビオローゲンは0.03 Vおよび−0.4 V vs. SSCEで酸化・還元反応することが明かとなった。このことより，P-型シリコン半導体電極上にPXV-PSSイオンコンプレックスとして固定されたビオローゲン基は光照射下で約400 mVの熱力学的にネルンスト様式で還元されることが明らかとなった。同様の結果はP-型シリコン半導体の表面にシロキサン結合によってビオローゲン誘導体を結合させた場合[2]，およびポリ(ベンジルビオローゲン)被覆P-型シリコン電極の場合にも報告されている[3]。また，PNV被覆シリコン半導体電極においても同様の結果が得られた。さらに，光照射下でのPXV-PSSあるいはPNV被覆P-型シリコン半導体電極においては，H^+イオンおよびいくつかのレドックス化学種の還元反応はレドックスポリマー被覆膜を媒介として熱力学的にネルンスト様式でおこり，この場合の光電極反応の全反応機構は次のように表わすことができることが明らかとなった。



ここで，(Ox)$_P$および(Ox)$_S$はそれぞれPXV-PSS(あるいはPNV)および溶液中のレドックス化学種の酸化体を示し，また(Red)$_P$および(Red)$_S$はそれぞれこれらの還元体に相当する。Ru(II)-ビピリジンポリマーで被覆したn-型およびP-型シリコン半導体電極の光電気化学的挙動もまた検討された。

1) N. Oyama, T. Ohsaka and M. Kato, Polymer Preprints, Japan, 30 (1981) 1532.
2) D. C. Bookbinder and M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5123.
3) H. D. Abruna and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6898.

T. Ohsaka, N. Oyama, M. Kaneko and A. Yamada

B 106

寒天固定化葉緑体－メチルビオロゲン系光電池の特性およびビオロゲンポリマーの添加効果

埼玉大学工学部　○岡野光俊　藤井誠　小林秀彦
飯田武揚　三田村孝

1．目的　近年、ビオロゲン単位を側鎖にもつポリマーの合成および性質が報告されている。[1),2)]この種のビオロゲンポリマーは可逆的酸化還元を行なうこと、また、側鎖に沿って電子を伝達できることが知られている。寒天固定化葉緑体－メチルビオロゲン系光電池において、固定化葉緑体フィルム中にビオロゲンポリマーを添加し、葉緑体から電極へと効率良く電子を移行させることを目的とした。

2．方法　Nishijimaらの方法に従い、図1に示すようなビオロゲンポリマーを合成した。ビオロゲンポリマーを葉緑体と共に寒天中に固定化してその影響をみる際、図2に示す(A),(B)二通りの手順により固定化した。この寒天フィルムを用いて光電池系を組み[3)](ただし、電解液はメチルビオロゲンモノマーを含む)、光電流の大きさをビオロゲンポリマー無添加の場合と比較した。また、葉緑体の活性は、Epelらの方法[4)]により系1活性を、落合らの方法[5)]により系2活性を測定した。

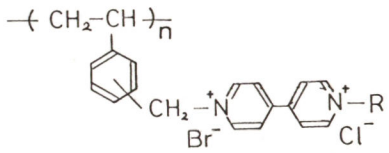


Fig. 1　Viologen Polymer
R: $-CH_3$, $-C_2H_5$

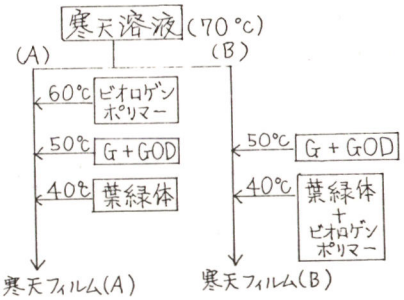


Fig. 2　Immobilization Procedures
G:glucose , GOD:glucose oxidase

3．結果　図1においてRが$-CH_3$であるビオロゲンポリマーを添加したときの結果を表1に示す。A法により添加したときは、無添加の場合の約1.3倍への光電流の増感が観測されるのに対し、B法により添加したときには、光電流は著しく減少し、無添加の場合の0～20％の間の値を示した。この大きな違いが現われる原因を明らかにするために、まず、葉緑体の系1,系2活性を調べた。A法、B法どちらの方法で添加したときも葉緑体の系1,系2活性には大きな差はみられなかった。このことは、B法における光電流の消失または減少の原因が、ビオロゲンポリマーの添加による葉緑体の失活ではないということを示している。詳細については、現在、さらに検討中である。

Table 1　Effects of viologen polymer

	ポリマー無添加	ポリマー添加 A法	ポリマー添加 B法
光電流	100	130	0
系1活性	100	80	90
系2活性	100	95	85

注) 無添加を100とした相対値で示す。

1)T.Nishijima,T.Nagamura and T.Matsuo,J.Poly.Sci.:Polymer Letters Edition,19,65(1981)
2)H.Kamogawa,H.Mizuno,Y.Toda and M.Nanasawa,J.Poly.Sci.:Polymer Chemistry Edition, 17,3149(1979)
3)岡野,飯田,小林,三田村：電気化学協会 1982年・合同秋季大会
4)B.L.Epel and J.Neumann,Biochem.Biophys.Acta.,325,520(1973)
5)H.Shibata and H.Ochiai,Agri.Biol.Chem.,37,471(1973)

Mitsutoshi OKANO, Makoto FUJII, Hidehiko KOBAYASHI, Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

B 107　p型GaPおよびポルフィリン膜で被覆したp型GaP電極上でのCOの光電解還元.

大阪大学工学部　°米山宏, 畑中恒芳, 田村英雄

1. 目的　金属電極を用いる水溶液系で電解還元によってCOをHCHO, CH_3OH, CH_4などに転換することは容易ではないが, p-型GaP光カソードを用いれば高いエネルギーを有する電子が低準準に生成するので状況が若干変ることが期待される.

2. 実験　p型GaP電極は既報の手順により調製した. 電極表面へのポルフィリンの塗布はクロロホルムに溶かした溶液を塗りつけ乾燥することにより行なった. 付着力の強化とポルフィリン膜の導電性の向上を目的として, ポルフィリンを塗布したGaPをAr中500°Cで10分間加熱処理したものも電極に用いた.

3. 結果　p-GaP電極を用い, 0.5mA cm^{-2}の定電流下で行った電解結果を表1に示す. この表には金属電極を用いた場合, およびCOのメタノール転化触媒として知られるRhをGaP上に光メッキした電極での電解結果も示す. いずれの場合も主反応は水素発生反応であるが, GaPおよびRh/GaPではCOがCH_4にまで還元されるものの反応における選択性に乏しいという半導体電極の特徴が現われている. p-GaPをポルフィリンで被覆した電極で得られた結果を表2に示す. 鉄テトラフェニルポルフィリン(FeTPP)で被覆した電極では, 50%以上の電流効率でCH_3OHが生成するが, 塗布している FeTPP 膜が脱落しやすく, また膜の抵抗が大きく電圧損失が大きい. これらの点を改善するために加熱処理を行ったところ, 電流-電位特性はかなり良くなり, 水素を酸化させながらCOをCH_3OHに還元する光電池が組み立てられる可能性が生まれてきた. 加熱処理してもCH_3OH生成の電流効率はあまり影響をうけない(表2).

Table 1. The current efficiency for the formation of products

Electrode	Electrolyte	Current efficiency HCHO	CH_3OH	CH_4	E at -0.5 mA cm^{-2} (vs RHE)
Pt	0.5 M H_2SO_4	0.1	0.3	0.0	ca. -0.1
Rh	0.5 M H_2SO_4	0.8	4.1	0.0	ca. -0.2
Zn	1 M KOH	0.1	0.0	0.0	ca. -0.9
p-GaP	0.5 M H_2SO_4	3.1	3.2	1.8	ca. +0.5
Rh/p-GaP*	0.5 M H_2SO_4	4.9	6.3	2.1	ca. +0.25

The amount of deposited Rh : 1×10^{-7} mol cm^{-2}.

Table 2. The current efficiency[1)]

Electrode[2)]	Current efficiency HCHO	CH_3OH	CH_4	E at -0.5 mA cm^{-2} (V vs RHE)
TPP/p-GaP	4.2	10.5	0.9	ca. 0
CoTPP/p-GaP	1.6	34.7	0.1	ca. -0.1
FeTPP/p-GaP	4.0	58.0	0.2	ca. 0.
FeTPP/Pt	2.4	15.6	0.0	ca. -0.3
FeTPP*/p-GaP[3)]	4.5	55.6	0.1	ca. +0.3

1) The electrolyte used : 0.5 M H_2SO_4
2) The amount of porphyrins coated : 5×10^{-7} mol cm^{-2}
3) FeTPP/GaP was heat-treated in Ar at 500 °C for 10 min

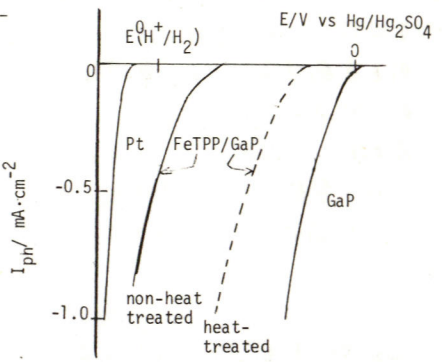


Fig. 1. i/v curves of several electrodes

H. Yoneyama, N. Hatanaka, H. Tamura

B 108

ポルフィリン電極の光電気化学的特性

広島大学総合科学部

播磨 裕，木山 篤子，松村 雄平，小下 和男

1．目的　演者等は太陽エネルギー変換の一素材としてポルフィリンを取りあげ、光アノードおよび光カソード材料としての可能性を検討してきた。また、最近酸化インジウムスズ（ITO）を基板に用いたITO/ポルフィリン電極では光照射の方向により、光アノードおよび光カソードとして機能することを見出した。[1] 本研究ではITO/ポルフィリン電極のこの様な興味ある挙動を理解することを目的として、ポルフィリン膜のソーレ帯に相当する波長の光の照射を溶液側から、もしくはITO側から行ない、光電流（i_p）－電位（E）曲線を測定した結果をもとに、検討を加えた。

2．実験　ITO膜（～100 nm），ポルフィリン膜（～200 nm）はそれぞれ、直流スパッタ法，真空蒸着法により作成した。光源には500 W Xe ランプを用い、干渉フィルターによって単色光（430 nm）とし、電極を照射した。測定は三電極系により行なった。

3．結果　測定結果の一部をFig. 1 に示す。要点をまとめると次の様になる。　①適当なアクセプター（O_2, $Fe(CN)_6^{3-}$, p-ベンゾキノン 等）を加え、溶液側から光照射を行なった場合にはca. +0.5 Vより負の電位で光還元電流が観測される。　②ITO側から光照射した際にはアクセプターの有無によらず、−0.5 ～ +1.0 V の範囲で光電流は流れない。　③適当なドナー（$Fe(CN)_6^{4-}$ 等）を加え、溶液側から光照射した場合にも②と同様に光電流は流れない。　④しかしながらITO側からの光照射により、0 V 近傍から光酸化電流が観測される。

また、溶液中に $Fe(CN)_6^{3-}$ または $Fe(CN)_6^{4-}$ を加え、ITO/ポルフィリン電極の暗時における i－E 曲線を測定したところ、−0.5 V 付近から還元電流が観測される一方、+1.2 V 迄酸化電流は観測できなかった。暗時における、この様な特性はポルフィリン固体膜がp型半導体とする説に一見反するかに見えるが、そうではなく、ITO/ポルフィリン界面での整流作用を考慮することにより説明できる。Fig.2 に両バイアス下におけるITO/ポルフィリン/溶液のバンド構造を示す。また、同図により①～④に要約したITO/ポルフィリン電極の光電気化学的特性をほぼ合理的に説明することができた。

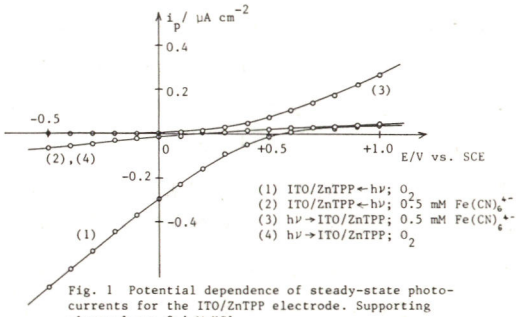


Fig. 1 Potential dependence of steady-state photocurrents for the ITO/ZnTPP electrode. Supporting electrolyte: 0.1 M KCl.

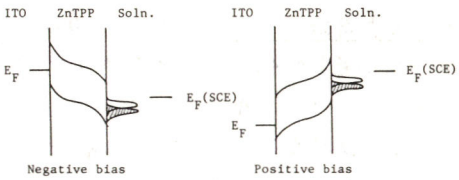


Fig. 2 Band models of ITO/ZnTPP/soln. at positive and negative bias.

1)　小下、松村．電気化学協会 '82 秋期大会，C212.

Y. Harima, A. Kiyama, Y. Matsumura, K. Yamashita

B 109

ヘテロポリ酸-色素会合体修飾電極の光応答

(東北工大・東北大工) °目黒真作, 内田勇, 板谷謹悟, 外島忠, 高木修

1. ヘテロポリ酸アニオンは種々の塩基性有機物カチオンと会合体を作る. われわれはこれらの会合体による修飾電極の研究を手がけているが, ここでは塩基性色素とヘテロポリ酸会合体で修飾したGCとSnO_2電極についてのCVとSnO_2修飾電極への光照射を行なったときの挙動を調べたのでその結果を報告する.

2. 塩基性色素としては, 0.4~0.8V(vs.SCE)の範囲に少なくとも一つの$E_{\frac{1}{2}}$をもつトリフェニルメタン系のマラカイトグリーン, クリスタルバイオレット, フクシン, メチルバイオレットなど, ヘテロポリ酸は12-モリブドリン酸と12-タングストリン酸である. 両者の10^{-3}M溶液を酸性(pH≒0.5)で混合して得られた沈殿を減圧乾燥し, DMFまたはアセトン溶液として基板に塗布乾燥して修飾電極とした. 500W Xeランプによる照射または遮光下での修飾SnO_2のCVをGCまたはPtの場合と比較した. また定電位下で単色光照射時の光電流i_pを測定し, 光電流の作用スペクトルをとって色素溶液の吸収スペクトルと比較した.

3. (1) CV 会合体修飾のSnO_2とGCまたはPtとも類似した挙動を示す(図1(a),(b)). 修飾物成分溶液の両電極(非修飾)上でのCVもこれに類似する. 断続的光照射による光電流の方向と大きさは, 電位掃引の方向と速さによって1~数10$\mu A/cm^2$の範囲で遮光下のCVに加算された形になるが, SnO_2基板の特性に大きく支配される.

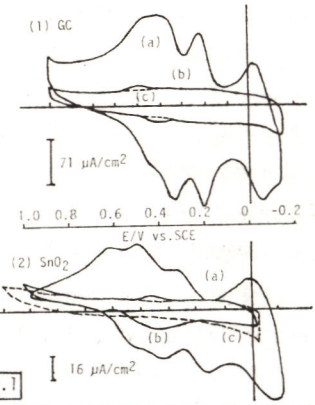


Fig.1 CV of GC(1) and SnO_2(2) modified electrodes with malachite green-HPA in 1N H_2SO_4; (a) PMoA-MG, (b) PWA-MG and (c) unmodified. v = 50 mV/s.

(2) 光電流スペクトル +0.5V(vs.SCE)における定常光電流の作用スペクトルは, 色素溶液の吸収スペクトルと大差なく, i_pは1~数10 mA/cm^2となる(図2). そしてPWAとの会合体ではアノードi_p, PMoAとの会合体修飾ではカソードi_pを示す傾向がある.

(3) カソード光電流の溶存酸素依存性 +0.2V(vs.SCE)より卑の電位範囲では, 光照射時, 遮光時ともにカソード電流を示すが, N_2通気下では両者とも溶液の撹拌によって増大する傾向を示し, さらにO_2通気の場合は非修飾SnO_2では暗電流光電流ともに100倍前後となる.

(4) 色素溶液中での非修飾SnO_2電極の光電流 この場合はPMoA-色素修飾SnO_2の光電流と同様に +0.5V(vs.SCE)においてカソード電流を示す.

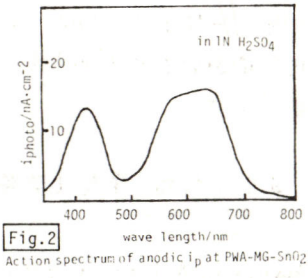


Fig.2 Action spectrum of anodic i_p at PWA-MG-SnO_2.

以上の諸結果より, ヘテロポリ酸は単なる色素固定剤としてだけではなく, 酸化剤としての作用が光電流の方向と大きさに影響をおぼしているものと考えられる.

S.Meguro, I.Uchida, K.Itaya, S.Toshima, O.Takagi

B 110

電着 TiO_2 - ポリアクリレート修飾電極の挙動

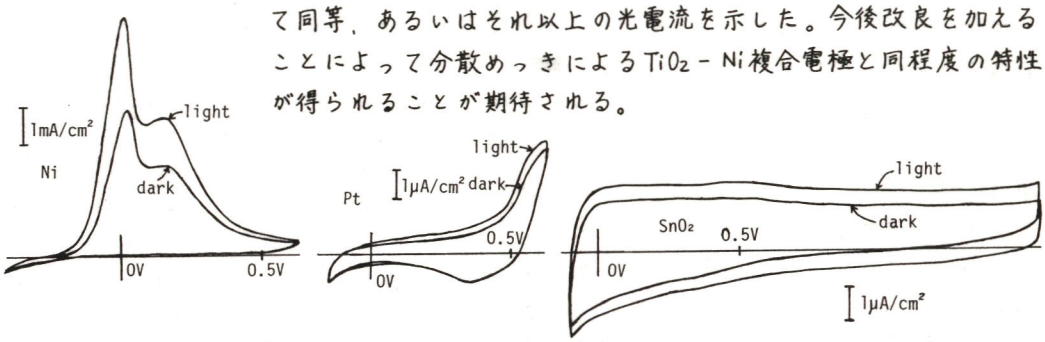
東北工業大学，東北大学工学部　°伊勢武一，目黒真作，作間誠司
渡辺秀康，高木修，外島忍

著者らはこれまで、感光性半導体電極として、分散めっき法による複合電極に関する研究を進めてきた。一方、TiO_2-ポリアクリレートの電着塗装被膜を一種の修飾電極と考え、Ni，Pt，SnO_2 上にこれを電着した電極の電気化学的測定を行ったのでその結果を報告する。

Niは 7×35mm，Ptは約 0.2 cm^2 の円板，SnO_2 はNiと同程度の大きさのパイレックスガラスにスプレー法で作ったものを使用した。あらかじめ 900°C，10^{-5} torr で10時間部分還元した市販のルチル型 TiO_2 約 0.5g をポリアクリル酸とポリアクリル酸エチルの混合溶液 50ml中で約1時間撹拌した後、印加電圧+15Vで電着した。基板がNiの場合は電極として使用する部分を除いてエポキシ樹脂でシールした。測定は室温中の暗箱にセルを置いて行い，光照射には 500W Xeランプを用いた。電解質溶液は pH=0.5 の硫酸溶液、対極はPt板、照合電極は $Ag/AgCl,Cl^-$ である。尚、市販の TiO_2 の他に導電性粉末 W-10（三菱金属より提供，TiO_2 Sb_2O_3，SnO_2 の混合物）も電着して同様の測定を行い，比較検討をしてみた。

TiO_2 - Ni系の光起電力は高々数mVであったが，光電流は 0.2～0.4 mA/cm^2 と分散めっきしたものに比べて2～100倍も大きいものが得られた。これは電着塗膜の絶縁性に反して $Ni \rightarrow Ni^{2+}$ の反応が顕著であるためと思われる。電解質溶液に還元剤として I^-，Fe^{2+} を加えた場合，I^- 添加時はこれまでと同様 I_2 析出による呈色が効率を下げているようである。一方，Fe^{2+} 添加ではその濃度の増加と共に光電流も上昇傾向を示した。また基板が SnO_2 の場合，電着塗膜表面に直接光照射するよりも裏面から照射した方が約2倍の光電流を示した。TiO_2 と SnO_2 の接触面への光の透過量が影響しているものと思われる。下図は基板がNi，Pt，SnO_2 の場合のサイクリックボルタモグラムを暗時と光照射時についてそれぞれ示してある。Pt，SnO_2 では光電流は 1 $\mu A/cm^2$ 以下であるのに対し，Niの場合は基板の酸化ピークが表われており，暗電流も大きいものの光電流も 1 mA/cm^2 以上を示し，1000倍以上の値を示した。

この電着 TiO_2 - Ni系電極は光応答が現段階では若干遅いが，W-10を使った場合と比べて同等，あるいはそれ以上の光電流を示した。今後改良を加えることによって分散めっきによる TiO_2 - Ni複合電極と同程度の特性が得られることが期待される。



Voltammetric curves of TiO_2 electro deposited electrodes for Ni,Pt and SnO_2 in H_2SO_4 solution(pH=0.5), scan rate ; 30mV/sec. (0V vs. Ag/AgCl,Cl^-)

B. Ise, S. Meguro, S. Sakuma, S. Watanabe, O. Takagi, S. Toshima

B111

複素環ポリマーの光電極特性

東工大 資源研　井上徹，山瀬利博

1．目的　ピロールの電解重合によって合成したポリピロールは導電性があり，電極材料，感光性半導体としての特性を有していることを報告した。[1] 今回は種々の複素環化合物の電解酸化により導電性ポリマーを合成し，その電極特性，光電極特性を調べた。

2　方法　前報[1]と同様に非水溶液中で電解しポリマーを作成し，電極挙動を調べた。

3．結果　モノマーを含む溶液中で電解酸化を行うことによって重合により薄膜の合成を試みた。図1にはポリメチルピロールの電解合成における電流電位曲線を示す。メチルピロールは約0.85 V より重合開始し，0.45 V付近にアニオンのドーピング電位を持つ。表1に各種複素環のポリマーの特性を示す。⑴～⑺のポリマ薄膜は導電性電極として使用した場合，フェロセン，H_2Q，MV^{2+}，I^-，Fe^{2+} などの酸化還元反応を行うことができた。

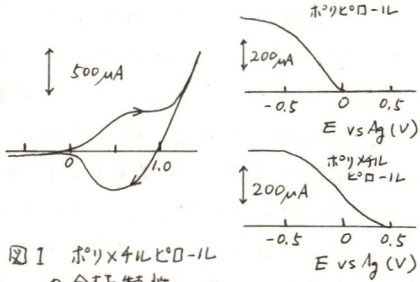


図1　ポリメチルピロールの分極特性
0.1M TBAP, AN

図2 光電流の分極特性

複素環ポリマーはドーピングを制御することによって，p型半導体として作用し光カソード電流が観測された。図2にはポリピロール，ポリメチルピロール電極の光電流-電位特性を示す。ポリピロールでは 0.0 V，ポリメチルピロールでは 0.3 V よりカソード分極条件で還元電流が現れた。

図3にはポリピロール，ポリメチルピロール電極上での光カソード電流の作用スペクトルを示す。ドーピングした酸化型ポリマーは長波長側に吸収を示すが，光電流は約550 nm より短波長側の還元型ポリマーの光吸収によって光応答を示す。

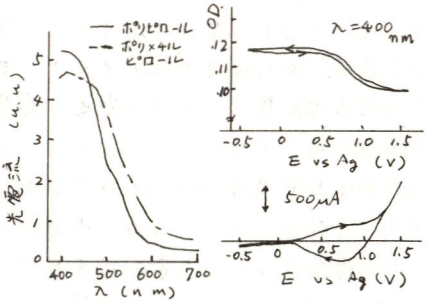


図3．光電流作用スペクトル

図4．OD_{400} vs E，i vs E 特性

これらのポリマーはドーピングによって導電性，吸収特性および光電特性が変わるが，これはドーパントのポリマーへの出入りによってポリマー構造の変化により吸収特性が変わるためと考えられる。概してこれらのポリマーはドーピングにより導電性を増し長波長側に吸収を持ち，脱ドーパントにより半導性を帯び短波長側に吸収を持つようになる。

表1．種々の複素環ポリマの電極特性

複素環	E_{pa}	ドーピング電位	色 ox	色 Red	光電流立上り電位
①ピロール	0.83	0.15	blue	yellow	0.0
②メチルピロール	0.85	0.50	blue	yellow	0.3
③フラン	1.8		black	brown	
④チオフェン	2.0		blue		
⑤インドール	0.9	0.75	green		0.8
⑥ゲオブフェン	1.2	0.90			
⑦ピロリン	2.2	1.7 1.1	brown.		

1) S57. 電化大会春. B204.,
S58. 日化大会春 3Q
Bull Chem Soc. Jpn. 56(4) 1983
T. Inoue , T. Yamase

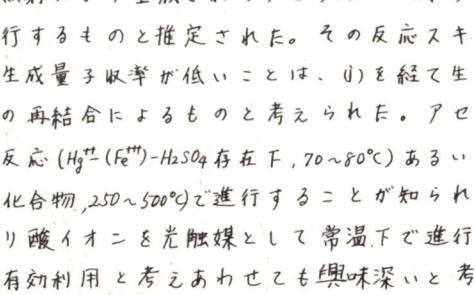
B112　光触媒としてのポリ酸イオンによるアセチレンの水和反応

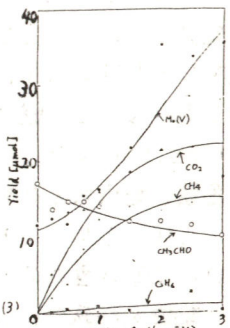
東工大資源研
山瀬利博，黒住忠利

1．アルキルアンモニウムイオンや酢酸存在下で，Mo，W等のポリ酸イオンへの光照射により，ポリ酸イオンは還元され，水は·OHに酸化される。この場合，アルキルアンモニウムイオンや酢酸は，水とポリ酸イオンとの光酸化還元反応における電子伝達剤として作用するが，一部は酸化される。[1,2] 今回，アセチレン存在下でも，同様の現象が認められ，アセチレンはポリ酸イオンにより触媒的に水和されて，相当量のアセトアルデヒドを与えることが明らかになったので報告する。

2．アセチレン(42mM)飽和の13.7mM $Na_6Mo_7O_{24}$水溶液に，100W高圧水銀燈の>330nm光(ポリ酸のみが吸収)を照射した。光照射後の溶液中のMo(V)の定量は，$KMnO_4$滴定，アセトアルデヒドの同定，定量は，蒸留後，GC-MSと酢酸銅-ミュウ酸ヒドラジド法により行った。

3．アセチレン存在下で，ポリモリブデン酸は，光照射によりMo(V)の青色種(λ_{max}=740nm, λ_{sh}=620nm)に還元され，アセトアルデヒドが得られた。しかし，glycolaldehyde, glyoxalの生成はみられなかった。313nm光におけるMo(V)，アセトアルデヒドの生成量子収率(pH4～5で最大値)は，pH 5で $\phi_{Mo(V)}$ 1.4×10^{-2}, ϕ_{CH_3CHO} 1.3×10^{-2} (2.4×10^{16} photons/s)であり，Mo(V)の生成量子収率は，アルキルアンモニウムイオン，あるいは酢酸存在下での値に比べて，約1/10と小さい。図1に，アセチレン飽和下の系に種々の濃度の酢酸を添加した場合の生成量の変化を示した。図から明らかなように，酢酸の濃度の増加とともに，アセトアルデヒドの生成はquenchingされた。このことは，Mo(VI)→Mo(V)の反応において，アセチレンが酢酸と同一のメカニズムでポリ酸イオンの光反応に関与しているためと考えられた。酢酸系での光反応機構[2]，不安定中間体の検索実験，量子収率の相対的比較の結果から，アセチレン系でのポリ酸イオンの光反応は，光照射により生成されるアセチレンとポリ酸イオン還元サイト[3]との電荷移動錯体(i)を経て進行するものと推定された。その反応スキームを下に示した。Mo(V)の生成量子収率が低いことは，(i)を経て生成された·CH=CHOHとMo(V)(ii)との再結合によるものと考えられた。アセチレンの水和反応は，液相反応(Hg^{++}-(Fe^{+++})-H_2SO_4存在下，70～80°C)あるいは固体触媒(りん酸系，Zn，Cd化合物，250～500°C)で進行することが知られてきたが，本研究のように，ポリ酸イオンを光触媒として常温下で進行する事実は，水からの·OHの有効利用と考えあわせても興味深いと考える。





[図] C_2H_2-$Mo_7O_{24}^{6-}$光反応におけるCH_3COOH/CH_3COONaの効果
sat. acetylene (42mM)
13.7mM $Mo_7O_{24}^{6-}$, 5hr.
>330nm, pH 5.0

1) T. Yamase, R. Sasaki, T. Ikawa, J. Chem. Soc. Dalton, 628(1981)., 2) T. Yamase, T. Kurozumi, J. Chem. Soc. Dalton, to be published (1983)., 3) T. Yamase, J. Chem. Soc. Dalton, 1987 (1982).

T. Yamase, T. Kurozumi

B113　鉄(Ⅲ)-1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸錯体および光触媒によるCOの酸化

（山口大 工）°小倉興太郎，右田たい子，金子 実，安倍敏章

（目的）CO酸化の均一触媒反応はwater gas shift反応あるいはビタミンB_{12a}の還元におけるような生化学的反応において研究されている。我々はCOの光陽極酸化における均一触媒系について研究したので、ここにその結果を報告する。

（方法）使用した触媒は1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホナト鉄(Ⅲ)錯体である。この錯体は酸性、中性、アルカリ性溶液において、それぞれ1:1、2:1、3:1（配位子：中心金属）を形成する。溶液は0.1 M硝酸塩で、NaOHあるいはHNO_3を添加して所定のpHに調製した。この溶液を1 lの貯液槽に入れ、一定流速のCOを1時間通じ、COを金属キレートに捕捉させた。さらに、高純度窒素ガスを通じ、溶液に溶解しているfreeのCOを追い出した。この溶液の20 mlを電解槽に入れ、石英窓より光を照射して、n型半導体CdSを陽極、白金を陰極、カロメル電極を参照電極として電解を行なった。照射光はXeランプ（500W）で色ガラスおよび干渉フィルターを用いて一定波長の光とした。CdSは粉末をプレス、焼結したもので、前処理は通常の方法によって行なった。生成したCO_2は水酸化バリウム溶液を吸収剤として定量分析した。また、溶液の吸収スペクトルは日立ダブルビーム分光光度計を用いて測定した。

（結果）450 nmの光をCdS電極に照射して1 Vに1時間分極して生成したCO_2の量を定量した結果をFig.1に示す。金属キレートの存在しない場合ではpH＜5でCO_2の生成はほとんど無視できる。しかし、金属キレートの存在する溶液ではpH＜5においてCO_2が観測され、pH=3.5付近で極大を示し、3.5＜pH＜7.0で減少している。pH＞7.0でCO_2の量は再び増大している。pH<5でCO酸化に使用した溶液を高温でCO_2を追い出し、再びCOを通じ、光アノード酸化を行なったところ前回と同程度のCO_2が観測された。この結果とFig.1を合せて考えるとpH<5.0において金属キレートは明らかにCO酸化において触媒として作用している。この錯体の作用機構としてはHarknessらが$Hg(II)$によるCOの酸化において提案している中心金属と配位水との間へのCOの挿入する機構を考えることができる。この機構によれば3.5<pH<7.0におけるCO₂の量の減少は2:1、3:1錯体の安定化に伴なう配位水の減少によって説明される。アルカリ性側におけるCO_2の増大は金属キレートの触媒作用を経由しないfreeに溶解しているCOの光電気化学的酸化あるいは光照射下における金属キレートによる化学的酸化によるものである。

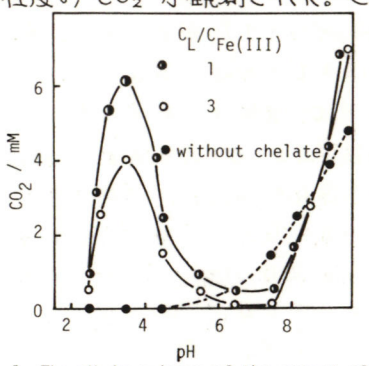


Fig. 1, The pH dependence of the amount of CO_2 produced in the solution with and without 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulphonato(L)iron(Ⅲ) complex. $C_{Fe(III)}$: 0.05 mM; Anodizing potential: 1 V; time: 1 hour; wave length: 450 nm.

K. Ogura, T. Migita, M. Kaneko, T. Abe

B 114

半導体粉体上での無機イオンへの放電機構

東京理工学部　中林誠一郎　藤嶋昭　本多健一

1. 目的　半導体粉体や半導体コロイド上でおこる光触媒過程は、近年数多くの反応が検討され、研究例の多い分野であるが、その反応機構については未だに、未知の問題も多い。本報では、白金で担持した酸化チタン粉体上でおこる光還元過程について、担持された白金の果たす役割を中心に検討を加えた。

2. 実験　実験に使用した Pt/TiO_2 は、市買の TiO_2 粉末、或いは、Grätzel の方法によって作った TiO_2 コロイド上に、光電析法により Pt を電着させて調整した。この様にして作った Pt/TiO_2 を充分に水洗、および真空乾燥し、D_2O/H_2O 50:50 の混合液中に分散させ、250 W 高圧水銀灯により励起し、発生した水素ガスを質量分析して、D^+ および H^+ への放電分率を調べた。

3. 結果と考察

Table 1.

No	水素 Gas / μmol	H/D ratio
1	9.2	5.71
2	+ 16.2	5.20
3	+ 8.3	5.54
4	+ 7.5	5.00
5	+ 10.2	5.37
6	+ 5.0	5.00

Pt/TiO_2 上での D^+ および H^+ への放電割合は、Table 1 のように、約 60 μMol の水素ガス発生にわたって、H/D ≒ 5.3 の値を得た。

一方、水素電極反応の電気化学的な研究から、銀、白金、ニッケル など、水素過電圧の小さい電極上での H/D 選択率は、5～7 であり、水銀、スズ、のような水素過電圧の大きい電極上での H/D 選択率は約 3 であることが知られている。(1) このことは、低過電圧電極上では、放電の Primary Process で生ずる水素原子の電極表面での吸着エネルギーが大きく、このために、$(H)/(H)>O\cdots D^{\oplus}$, $(H)/(H)>O\cdots H^{\oplus}$ の零点エネルギーの差が、陽子、重陽子への放電の活性化エネルギーを変化させるために起こるとされている。(2) また、TiO_2 電極上で、電気化学的に水素発生をおこなわせ、この時の H/D 選択率を同様の方法で調べたところ、高過電圧型の電極に近い 3.3±0.2 という結果を得た。以上の結果を考え合わせると、Pt/TiO_2 上での水素発生は、Pt 上で、水素原子の吸着エネルギーが大きいために、放電の活性化エネルギーが TiO_2 表面と比べて小さくなり、その結果、水素イオンへの放電は、おもに Pt 上で進行していることが、明らかになった。　以上の結果は、触媒表面、或いは、電極表面と、放電化学種の吸着相互作用が大きな役割を果たしている、内圏性の高い反応の場合にあてはめて考えることができるが、外圏性の高い MV^{2+} などへの放電も、Pt/TiO_2 表面では促進されることが知られている。(3) 発表では、この種の反応で果たす Pt の役割も含めて議論を進める。

(ref)　(1) H. F. Walton et al. Trans. Faraady Soc., 34, 436 (1938)
(2). R. R. Dogonaze, A. M. kuznetsov, V. G. Levich, Electrochim Acta 13, 1025 (1968) (3) Grätzel etal,

Seiichiro Nakabayashi.　Akira Fujishima.　Kenichi Honda

B116

ハイドロカーボンの光触媒酸化反応

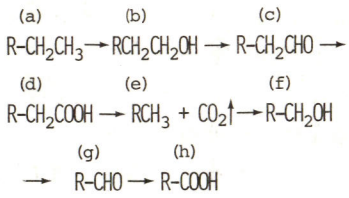
分子科学研　°橋本和仁，川合知二，坂田忠良

〈序〉 以前我々は石炭，オイルサンド等天然に存在する高分子化合物が半導体光触媒反応により分解される事を報告した。これら化石燃料はいくつかの芳香族化合物が直鎖炭化水素，又は酸で結合した形の基本構造を持っている。そこでこれらの高分子化合物が分解されていく反応のモデル系として，直鎖炭化水素，酸，芳香族化合物の光触媒分解反応（酸化反応）機構を電子受容剤存在下で調べた。

〈実験〉 光触媒として主に酸化チタン粉末（0.3g. Ptは担持していない），反応を促進させる為に電子受容体として銀イオン（Ag_2SO_4 0.5～2 m mol），反応物質（1～10 m mol）加えた中性の水（25 ml）を脱気し光照射（1 kW Xe ランプ）を行ない質量分析器，スチームガスクロマトグラフ，液体クロマトグラフで定性，定量分析を行なった。

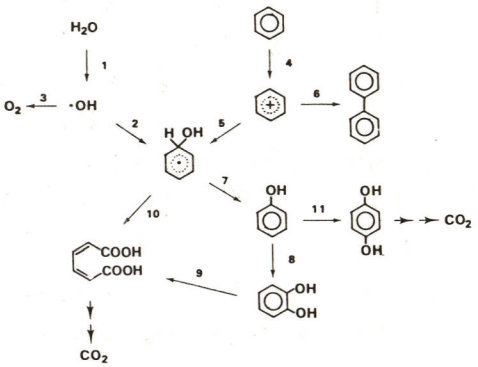
〈結果と考察〉 電子受容体として通常は酸素が使われるが反応機構を調べる上では次の理由からAg^+の方が適当であると考えられる。(a) O_2の場合には生成したO_2^-が酸化反応に寄与し，反応を複雑にする可能性がある。(b) 既知量のAg^+を用いる事により酸化反応に使われた正孔数を知る事が出来る。 (1) 直鎖炭化水素，酸 ･･･ 直鎖炭化水素をPt/TiO_2触媒下で水と反応させるとCO_2とH_2が反応の初期段階から$CO_2 : H_2 = 1 : 3$で生成する事から図1の反応機構を推定し，以前報告した。Ag^+存在下で$R = C_3H_7$の場合の溶液中生成物を調べるとエタノール，メタノール，アセトアルデヒド，酢酸等の生成が認められた。又，$R = C_2H_5$の酸(d)を分解するとCO_2(3.6 mL)に対し(e)；1.7 m mol，(f)；75 μmol，(g)；10 μmol，(h) 34 μmolが生成物として得られた。･OHは末端の炭素のみでなく，鎖の中間炭素にも付加しアルコール生成が起きていると考えられるが，基本的には同様の反応になると考えられる。

図1



(2) 芳香族化合物 ･･･ 最も基本的な物質ベンゼンの酸化は･OHによる付加が反応の第一段階でフェノールを生成し，さらに酸化されてCO_2が発生すると考えられている。今回の実験で水の存在しない純ベンゼンの系でもビフェニルが生成する事等の結果から正孔による直接酸化も競争反応としてかなり起こっている事。又，ベンゼン，フェノール，カテコール等の分解の生成物CO_2発生速度等からの考察により，フェノールを経由しないベンゼン環の開裂によるムコン酸生成の経路が存在する事等について報告する。

図2



K. HASHIMOTO, T. KAWAI, T. SAKATA

B117 半導体粉末光触媒による水の2段分解

(分子研) ○川合知二, 橋本和仁, 坂田忠良

光触媒による水の分解には, ① H_2, O_2 を同時発生させる, ②適当な酸化剤, 還元剤と組み合わせて H_2 発生又は O_2 発生の一方だけを行なわせ これらの2つの系を組み合わせる, 方法が考えられる. 特に後者は植物の光合成系(PS II, I)に類似したシステムである. 今まで, 酸化剤, 還元剤として 不可逆に分解するものを用いれば 光触媒において水からの H_2 又は O_2 発生が容易であることが明らかにされてきた. 可逆的な還元剤との組み合わせでは H_2 発生は難かしかった. 本報告では, 可逆的な系である $Fe(CN)_6^{4-}$ と GaP 粉末で H_2 発生, $Fe(CN)_6^{3-}$ と WO_3 との組み合わせで O_2 発生が可能である事について述べる.

(結果) 表1に白金担持粉末光触媒(GaP/Pt, CdS/Pt)といくつかの電子供与体との組み合わせによる水からの水素発生を示す. これよりメタノール, EDTA, アスコルビン酸など不可逆に分解する電子供与体の場合は H_2 発生が効率良く起るが, Fe^{2+} の場合は H_2 発生はほとんど起らない. 又, 不可逆系で, CdS/Pt と較べて GaP/Pt の活性は低い. これは GaP の価電帯が CdS より浅く酸化力が劣ることが1つの原因と考えられる. しかし $Fe(CN)_6^{4-}$ を還元剤として用いた場合, CdS では H_2 発生はほとんど無いが GaP/Pt 系では, H_2 発生が起る. この現象は, 1つは redox 系の donor 準位と GaP 価電子帯のレベルマッチング で解釈する事ができる. 又, $Fe(CN)_6^{4-}$ の濃度依存性の飽和傾向から表面への吸着の効果も考えられる. 量子効率は1%程度である.

WO_3 光触媒による酸素発生については Krasnovskii の先駆的研究の他 いくつかの報告がある. 表2に $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe_2(SO_4)_3$, Ag_2SO_4 を用いた O_2 発生率を示す. いづれの場合も O_2 発生は見られたが, redox 準位の より positive な Fe^{3+} の方が $Fe(CN)_6^{3-}$ より O_2 と多く発生する. 又 Ag^+ の様に不可逆的に WO_3 上に析出して電子を奪う系は O_2 発生率が高い.

この様に 同一の可逆系 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ を用いて H_2, O_2 ともに発生する事ができた. この反応は可視光で駆動される.

表1

H_2 production from water with CdS/Pt and GaP/Pt powders in the presence of electron donors(μmol/10hours)

Electron donor	CdS/Pt Xe-full	CdS/Pt λ>430	GaP/Pt Xe-full	GaP/Pt λ>430
None	1	0	4	0
$Fe(SO_4)$	29	6	26	8
$Fe(CN)_6^{4-}$	1	0	190	86
Methanol	420	120	50	15
EDTA	3300	1100	770	430
Asc. acid	5900	1300	280	90

表2

O_2 production with WO_3 powder in the presence of electron acceptor.(μmol/10hours)

Electron acceptor	Xe-full	λ>430
None	0	0
$Fe(CN)_6^{3-}$	23	5
$Fe_2(SO_4)_3$	336	72
Ag_2SO_4	1200	240

Tomoji KAWAI, Kazuhito HASHIMOTO, Tadayoshi SAKATA

B118　半導体電極における表面準位のC-V特性に及ぼす影響

九州工大 電気　野上暁一

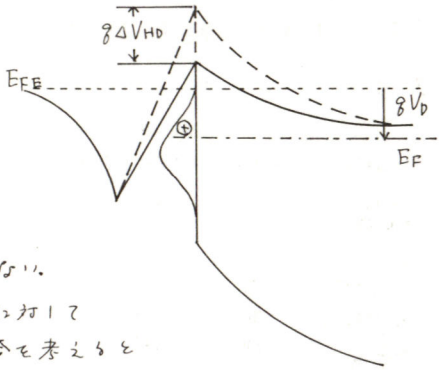
半導体電極の電荷移動過程には表面準位が重要な役割を演じているといわれている。しかしながら，その評価法は確立されておらず，$C^{-2}-V$プロットの周波数分散から推測できる程度である。重要な半導体電極の評価法の一つであるC-V測定にしても，溶液-ショットキー（ES）障壁の特殊性は無視されて，金属-ショットキー障壁（M-S）の理論を借用しているにすぎない。ES障壁におけるヘルムホルツ層の存在はM-S障壁とは決定的に異なる。容量という概念からは，半導体の空乏層容量C_{sc}と直列にはいるヘルムホルツ層容量C_Hの寄与は無視できる。しかし表面準位のエネルギー分布を知るためには，外部より直流バイアスを印加して，フェルミ準位をエネルギーscaleとでscanしてやらなければならないが，その結果生じる界面電荷の再分布によって内部の電位分布は変化するはずである。

半導体の表面準位が半導体バルクのフェルミ準位E_Fと平衡にあるとすると，アノードバイアスV_Dの増加に伴なう表面電荷変動ΔQ_Sは正となる。このΔQ_Sに発する電気力線は電解液と半導体バルクの双方に向かい，界面での電位分布を変化させる。バルク方向に向かう電気力線の比率をγとすると，ヘルムホルツ層と半導体の電位変化ΔV_HとΔV_{sc}はそれぞれ$\Delta V_H=(1-\gamma)\Delta Q_S/C_H$，$\Delta V_{sc}=\gamma\Delta Q_S/C_{sc}$となる。通常行なわれているようにGouy層の電位変化を無視するとFig.1から明らかなように，電解液と半導体のフェルミ準位は，外部バイアスによって$E_{FE}-E_F=\beta V_D$に固定されねばならないので，$\Delta V_H=\Delta V_{sc}$となる。即ち表面における半導体のバンド端E_C, E_Vは外部バイアスによってfloatすることになる。E_CとE_Vが外部バイアスに依存せず，fixされているとする従来のMSモデルに基づくC-V関係とは明らかに異なる。（以下添字Dは直流成分を意味する）

$$\Delta V_{HD}=\frac{(1-\gamma)\Delta Q_S}{C_H}=\frac{\beta}{C_H+C_{sc}}\int_0^{\beta(V_D-\Delta V_{HD})} D_s\,dV_D \quad : \quad \gamma=\frac{C_{sc}}{C_H+C_{sc}} \cdots(1)$$

仮に表面準位のエネルギー分布を切一とすると

$$\Delta V_{HD}=\frac{C_s(0)}{C_H+C_{sc}+C_s(0)}V_D \quad : \quad C_s(0)=\beta^2 D_s \cdots(2)$$



空乏層の幅W_Dは

$$V_{fb}+V_D-\Delta V_{HD}=\frac{\beta N}{2\varepsilon}W_D^2 \cdots(3)$$

$$\therefore \frac{1}{C^2}=\frac{2}{\beta N\varepsilon}\left(V_{fb}+\frac{C_H+C_{sc}}{C_H+C_{sc}+C_s(0)}V_D\right) \cdots(4)$$

$C^{-2}-V_D$プロットの傾きは$2/\beta N\varepsilon$を正確には反映しない。

$D_s=10^{14}\,cm^{-2}/eV$とすると$C_s(0)=16\,\mu F/cm^2$となりC_Hに対して簡単に無視できる量ではない。表面準位の周波数応答を考えると$C^{-2}-V_D$関係は更に複雑になる。

B119　パルスレーザーによる光電極反応の動的研究 ——— WSe_2, PtS_2 系

分子科学研究所, Hahn Meitner Institute*
°坂田 忠良, E.Janata*, W.Jaegermann* and H.Tributsch*

1. 目的　半導体-電解質溶液界面での光起電力効果は本質的に動的過程からなっている。即ち 1)半導体による光吸収, 2)空間電荷層での電子-正孔の分離 3)その再結合 4) 半導体電極表面での電子あるいは正孔のトラッピング, 5) 電極界面での電子移動反応等である。我々はとくに 5) の過程に興味をもち, その直接観測を目的として以下の実験を行った。

2. 実験　実験手段としてはナノ秒のレーザーパルス（ルビーレーザー, 694nm (1.78eV), ~20n sec）を半導体電極に照射し, バンドギャップ励起によって生じた過渡光電流の時間変化, 光強度依存性, 電極電位依存性, 酸化還元剤の効果をみた。用いた半導体は主として, WSe_2 と PtS_2 であった。どちらもn型の半導体であり, 層状化合物である。電極表面はファンデアワールス面である。WSe_2 は光溶解との関連において, PtS_2 は水の酸化による O_2 発生の問題と関連した知見を得ることを目的とした。

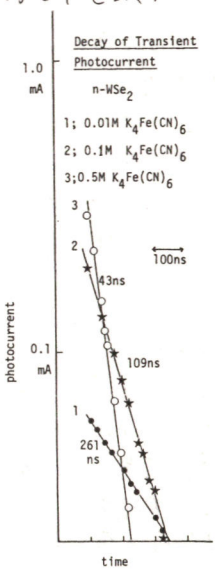


図 1.

3. 結果　A) WSe_2 (E_g = 1.2 eV) ——— レーザーパルス照射によって生じる光電流はアノード光電流であり, 立ち上がりはほぼレーザー光に追随するが, その減衰は, 数10nsから μsec の領域で, 電位と redox 剤に依存する。Na_2SO_4 溶液中では光溶解がおこる。興味あるのは, EDTA は光溶解の光電流を著しく減少させることである。これに KI あるいは $K_4Fe(CN)_6$ を加えると著しく光電流強度が増すと共に減衰がはやくなる。図1に例を示す。この原因としては 1)電子移動反応 2) フラットバンドの移動が考えられる。

B) PtS_2 (E_g = 0.95 eV) ——— この半導体は可視および近赤外光で O_2 を発生できる点で特異的である。図2に中性領域でのこの電極の i-V 曲線を示す。ただし縦軸の光電流は過渡光電流のピーク値を示してある。1.2V vs SCE 附近で時間とともに光電流が減少した。光電流の減衰は少くとも2成分よりなり, 1.2V vs SCE 以上では非常におそくなる。これらの現象は表面の化学変化や O_2 発生のステップと関係していることが推論される。

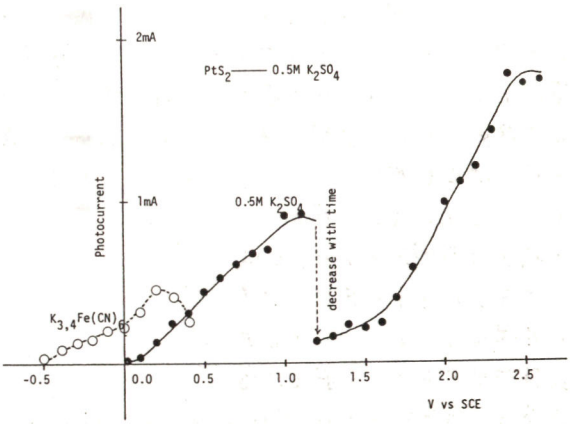


図 2.

T.SAKATA, E.JANATA, W.JAEGERMANN AND H.TRIBUTSCH

B 120　光電流－電位特性を用いる半導体のフラットバンド電位の決定

東大生研
會川義寛，°相樂隆正，鍬柄光則

1. 目的　半導体／溶液接合の特性を決定する重要なパラメータである半導体のフラットバンド電位(V_{fb})を求める方法として，現在，所謂Mott-Schottky plot及び，光電流立ち上がり電位から求める方法が一般的である。しかし，Mott-Schottky plotは，ドーパントの分布や璃細な表面処理により，非直線性や大きな周波数分散を示し，解析が複雑である。又，後者は任意性が大きい。そこで我々は，半導体／溶液界面に光照射したときの電流過渡特性を調べることにより求めた光電流－電位特性を用いてその評価を行った。

2. 方法　n型半導体／水溶液界面に於て，半導体中で光生成した正孔の表面へのFluxが表面再結合に消費されず，かつ溶液種への移動が十分速いと仮定すると，光電流iは，

$$i(V) = eI\eta(V),\quad \eta = 1 - \frac{\exp(-L_n/L_p)}{1+L_n/L_p} \cdots\cdots (1)$$

で与えられ，$L_n \ll L_p$なる半導体に於ては，

$$[\log_e(1-\eta)]^2 = \frac{2\varepsilon}{eN_D L_p^2}(V - V_{fb}) \cdots\cdots (2)$$

となる。一方，半導体電極電位Vを設定して光をon-offしたときの光電流は，n-TiO_2に於ては，Fig. 1のようになった。ここで，$\eta = i_p(V)/i_p^{saturated}$として上式の評価を行い，これまでの諸方法と比較した。

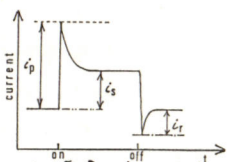


fig 1. 電流の光 on-off 特性

3. 結果及び考察　n-TiO_2／水溶液(pH=11.5)界面でのi_p，i_s，i_rの電極電位による変化をFig. 2に示す。この図でi_sの変化は，50mV/sで電位掃引したときの光電流特性に等しかった。電流差$\Delta i = i_p - i_s$は，定常状態における光生成正孔の表面再結合に対応するものであり，電位を十分正にとれば消失した。又，i_rとΔiとは比例した(Fig. 3)。よって，(1)式におけるiとしてはi_pを用いて(2)式によるプロットを行った(Fig. 4)。結果は2本の直線となり，その切片を各々V_1，V_2とすると，これらはpHにより移動したが，直線の傾きはpHに依らず一定であった。この値を開放光電位V_{oc}とともにFig. 5に示す。これらは常に，$V_1 < V_{oc} < V_2$の関係を保ち，その傾きは59mV/pHである。(2)式によるプロットが何故に2本の直線になるかについては現在検討中である。

有益な討論を頂いたGE社のR. H. Wilson博士に感謝する。

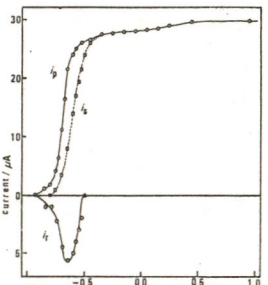


Fig. 2　i_p，i_s，i_rの電極電位による変化

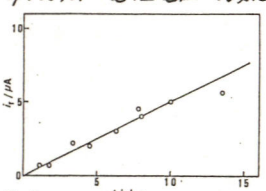


Fig. 3　i_rとΔiとの関係

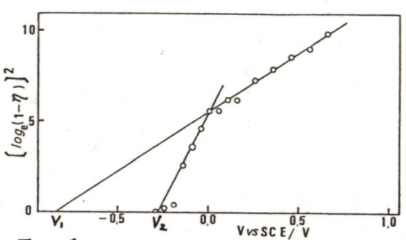


Fig. 4　(2)式によるプロット

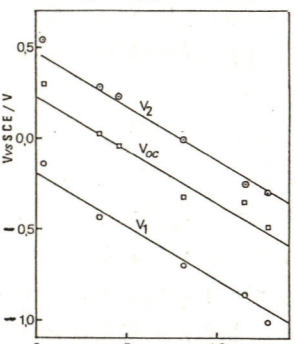


Fig. 5　各電位のpHによる変化

Y. Hikawa, T. Sagara and M. Sukigara

B 121

表面処理による半導体-液体界面容量特性の変化

東大生研　○関根良彦，會川義寛，鯨柄光則

半導体電極の容量や光電流等の特性が電極表面の処理の仕方により大きく変化することが近年明らかになりつつある。さらに界面のMott-Schottkyプロットも一般に単純な直線にならぬのみならず複雑な周波数分散を示す。これが単なるエッヂ効果でなく表面の状態に基づく本質的なものであることは、表面処理により分散状態が変化することからも明らかである。本発表では表面準位等の容量特性への影響及び表面処理によるその変化について報告する。

［実験］半導体としてn型 SnO_2（Sbドープ（$N_D = 3.1\times10^{20}cm^{-3}$）及び0空孔ドープ（$N_D = 8.3\times10^{18}cm^{-3}$））を用い、電解液としては水溶液（0.5M KNO_3, 0.25M HNO_3）を用いた。この半導体と液体の接合部の電気的測定は半導体側を作用電極として通常の三極セル方式を用いた。参照電極はSCE対極は白金である。いづれも測定はO_2を除いた窒素雰囲気下で行なった。

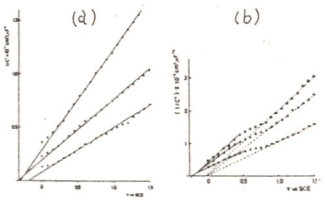


Fig.1. SnO_2のMott-Schottkyプロット

［結果と考察］界面の容量のMott-Schottkyプロットを Fig.1 に示す。この図においてSbドープのSnO_2はほぼ直線となり、そのフラットバンド電位は−0.2V vs. SCEであった（Fig.1a）。これに対し0空孔ドープのSnO_2は、$V < 0.6$ V と $V > 0.9$ V とでは互いに平行な二本の直線となった（Fig.1b）。そのシフト幅ΔVは約0.3Vである。$V < 0.6$ Vの領域の直線はSbドープのSnO_2の場合と同様にそのV軸切片は約−0.2Vである。以上の結果より0空孔ドープのSnO_2は$V_{ss} = 0.75$ V vs SCEに表面準位が存在することがわかる。この表面準位によるシフトΔVは、$\Delta V = N_{ss} e l_H / \varepsilon_H$であるから、これより$N_{ss} = 5.6\times10^{13}cm^{-2}$と見積られる（Fig.2）。次にこの$SnO_2$を110°Cで24時間空気中で熱処理すると、その電極としての容量はC^{-2}ではなくC^{-1}が電極電位Vに対して直線となった（Fig.3）。これはドナー密度が表面からの距離の逆数に比例することを示している。しかしV=0.75Vでのシフトは変化せず表面準位の消失はない。またこれに対応し界面のアドミッタンスはFig.4aからbへと変化した。図中の半円と虚軸に平行な直線とは表面準位に対応するが、アドミッタンス線図より表面の変化が視覚化されることがわかる。

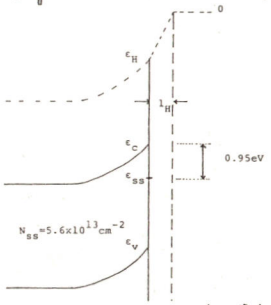


Fig.2 SnO_2（0ドープ）の表面準位

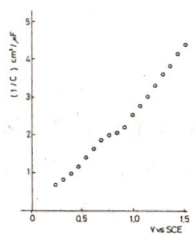
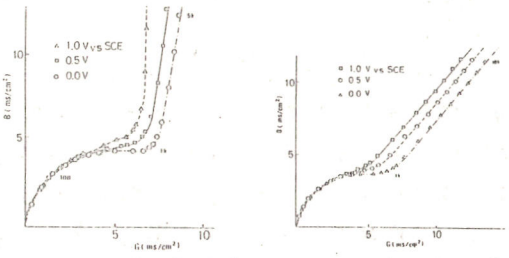


Fig.3. SnO_2のC^{-1} vs Vプロット（熱処理後）



a）熱処理前　　b）熱処理後

Fig4. SnO_2のアドミッタンス線図

Y. Sekine, Y. Aikawa and M. Sukigara

B 122

光燃料電池の概念とその効率

東大生研、東大工、東海大工
°會川義寛、鈴木柄光則、本多健一、武田修三郎

半導体/液体界面を用いるデバイスは、半導体/金属及び半導体/半導体接合に較べてその接合の作り方が極めて容易であるが、さらに接合の一方が溶液であるため溶液側に例えばエネルギーの高い物質(燃料)等を溶解することができる。一方有機燃料は元来燃料がエネルギーを貯蔵する為の物質形態であるためその酸化に対する活性化エネルギーが大きく常温でエネルギーを放出し難いが、近年 Pt/TiO_2 粒子を光触媒として用いる研究で光生成正孔により容易に炭酸ガスまで酸化されることが明らかになった。これらを鑑み、光と燃料のエネルギーを同時に電気エネルギーに変換する装置を考案した。

[光燃料電池に用いる有機燃料] 水溶液系の光電極反応において光生成正孔により酸化される有機物には、正孔により直接酸化される直接酸化型有機物(エタノール、メタノール、蟻酸等)と、正孔が水を酸化してOHラジカルを作りこれが有機物を酸化する方が容易な間接化型有機物(ベンゼン、トルエン、酢酸等)とがある。この直接酸化型有機物はその第一酸化電位 V_1 が第二酸化電位 V_2 よりも正($V_2 < V_1$)であるものが多く、電流二倍剤として知られている。例えばエタノールでは $V_1 = 1.26V$, $V_2 = -0.94V$ (vs. NHE)であり、その平均値 0.16V は $V^{\circ}_{EtOH/CH_3CHO} = 0.192V$ にほぼ等しく、酸化準位はその上下に約 1eV 分裂している。光燃料電池は有機燃料のこの様な特徴を利用する。

[光燃料電池の構成と効率] 燃料分子($V_1 = -\varepsilon_1/e > V_2 = -\varepsilon_2/e$)とn型半導体(伝導帯端 ε_c、価電子帯端 ε_v)電極とを組み合わせて図1に示す光燃料電池を構成する。半導体電極に光生成した正孔で燃料を酸化し、対極の酸素電極との間に電流を取り出すものである。このときの燃料分子のエネルギーは $E_{燃料} = 2\left(\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} - \varepsilon_0\right)$ であり($\varepsilon_0 = \varepsilon^{\circ}_{O_2/H_2O} = -eV^{\circ}_{O_2/H_2O}$)、使用する光子の最小エネルギーは $E_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ である。光強度 I が十分大きいときの開放光起電力は $V_{oc} = V^{\circ}_{O_2/H_2O} - V_{fb}$、短絡状態で空間電荷層が十分大きく光生成正孔が効率よく界面に達すれば短絡光電流は $i_{sc} = eI(1+f)$ であり、これより最大電力は $W_m = \eta i_{sc} V_{oc}$ (η は充分因子)、最小投入エネルギーは $W_i = I(E_g + E_{燃料})$ となり、その効率は

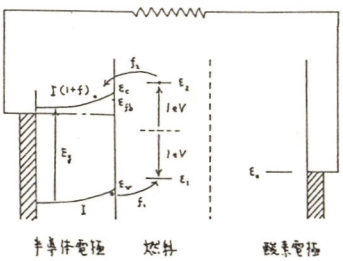


図1. 光燃料電池の概念図

$$\eta = W_m/W_i = \eta(1+f)\,\frac{\varepsilon_{fb} - \varepsilon_0}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) + (\varepsilon_c - \varepsilon_2) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_v)}$$

となる。ここでもし半導体と燃料分子の整合がうまくとれ、$\varepsilon_2 \approx \varepsilon_c$, $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_v$ かつ $\varepsilon_{fb} \approx \varepsilon_c$ であるとすると $\eta = \frac{1}{2}\eta(1+f)$ となる。f は燃料分子の半導体表面吸着被覆率に強く依存するが、その濃度が十分大きければ1に近づく。この場合の効率は $\eta = \eta$ であり、この電池が本質的に光エネルギーと燃料エネルギーとを同時に電気エネルギーに変換しており、光電池と燃料電池の性質を併せもった光燃料電池として作動していることがわかる。

Y. Aikawa, M. Sukigara, K. Honda and S. Takeda

B 123

BP単結晶電極の光電気化学反応

東京大学工学部　°藤嶋昭　森田真　本多健一
電子技術総合研究所　熊代幸伸

［目的］Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体であるリン化ホウ素（BP）は、高融点（~3000℃）で、p，n両性の高温半導体に属する。本研究では、このBP半導体電極の光電気化学的挙動を調べた。

［方法］高圧フラックス法によって作成されたBP単結晶[1]の一面をインジウム-ガリウム合金でオーミックを保って導線につなぎ、半導体電極（電極表面積 0.05 cm^2 程度）とした。作用極にはPt板、参照極は飽和甘コウ電極(SCE)とし、水溶液系を用いた。光源には500W Xe灯を使った。

［結果］Fig.1にBP電極の電流電位特性を示す。電極特性はp型を示し、カソード光電流が0.4V(vs.SCE)付近から流れ始め、−0.5Vで1mA（電流密度20 mA/cm）程度で、−0.8V付近から飽和に向かった。半導体表面から水素が発生するのが確認された。光電流の立ち上がりに難があるものの、白金電極に比して0.7V程度容易に水素を発生させることができた。Fig.2に酸性溶液中、−1.0Vに分極したときの光電流の波長依存性を示す。600nmの光にも十分に感応するほど感光域は広く、バンド幅 $E_g \simeq 2.1$eV が得られた。また、見かけの光電流量子効率は、設定電位−0.9Vで、照射波長400nmの場合30%、500nmで20%であった。0.1M H_2SO_4溶液中で0.5Vに電位を設定して光電流の経時変化を調べたところ、光電流は10時間ほぼ安定して流れた。(Fig.3)

最近、水素を直接発生できることを理由にp-InP, p-WSe_2などの研究が活発になってきてはいるものの、p型半導体電極はn型のそれに比べて種類が少なく、その点からもp型リン化ホウ素は新しい光カソード材料として期待できる。

1) 熊代幸伸、電化1982年秋季大会講演要旨集

A. Fujishima　M. Morita　K. Honda　Y. Kumashiro

Fig. 1 Current vs. potential curves

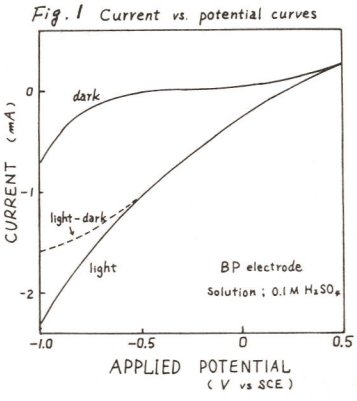
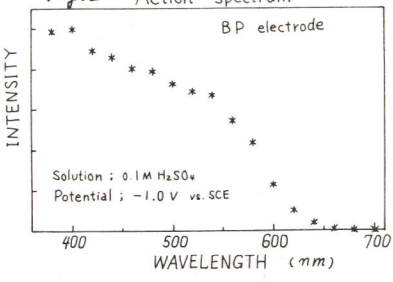


Fig. 2 Action spectrum



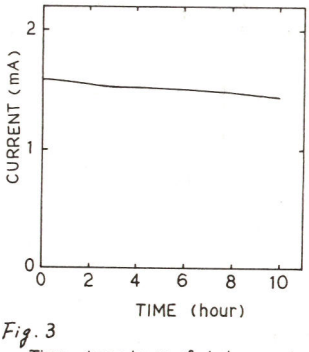


Fig. 3
Time - dependence of photocurrent
BP electrode Solution ; 0.1M H_2SO_4
Applied voltage ; −0.5 V (vs. SCE)

B 124

リン化ガリウムの光電極特性

(豊橋技大, *湯浅電池) °立木秀康, *増渕和央, 小寺嘉秀, 鹿毛雅之

【1.目的】リン化ガリウム単結晶を空気中に放置すると単結晶表面に酸化膜が生成し、これがリン化ガリウムの光電極特性に影響を及ぼすことが考えられる。そこで本研究ではリン化ガリウム単結晶の表面に酸化膜を生成させ、これが光電極特性に及ぼす影響について検討を行なった。

【2.方法】P型リン化ガリウム単結晶を長期間空気中に放置すること、または空気中で200～400℃に1時間加熱することにより酸化膜を形成させた。(111)面上に生成した膜についてアルゴンイオンビームによるエッチングを行ない、深さ方向に対する元素の分布をAuger電子スペクトルを用いて測定した。さらに酸化膜を形成したリン化ガリウムをカソードとして光電極特性を求めた。電解液には2MKOH水溶液を用い、500Wキセノンランプの光を単色器により分光して光源とした。

【3.結果】酸化膜のAuger電子スペクトルでは、膜の表面に炭素, 酸素及びガリウムが検出され、リンは検出されなかった(Fig.1)。この結果より膜の表面に酸化ガリウムが生成し、同時に炭素化合物が含まれていると考えられる。また、エッチングを行なった結果から、深さ方向に対しては各元素はFig.2に示すように分布していることがわかった。一方、光電流の照射光に対する波長依存性については、酸化膜による影響は認められなかった。なお、生成した酸化膜はアノード電流を流すことにより溶解除去されることが示された。

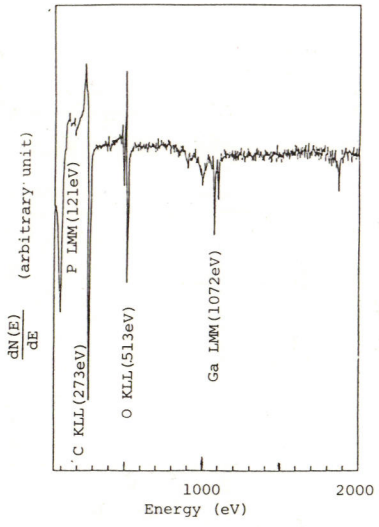


Fig.1 Auger-electron spectrum of the surface of the single-crystalline GaP which had been exposed to air for a long time.

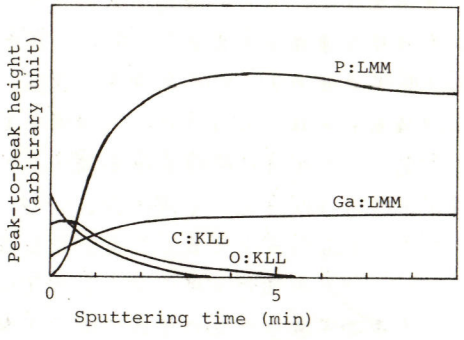


Fig.2 Depth profile of the oxide layer. Sputtering conditions: $P_{Ar}=8\times10^{-3}$Pa, accelaration; 1KV, 10mA.

H. tsuiki, K. masubuchi, Y. kotera and M. kage

B125

n型 TiO_2 半導体電極における光カソード効果

東京大学工学部・中尾正史・本多健一，Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel・R. Schumacher・R.N. Schindler

1. n型 TiO_2 電極で観測される カソード光電流を半導体-金属接合に注目して考察した。

2. Ti上に約2μmスパッタリング蒸着した多結晶 TiO_2 を真空還元したもの（TiO_2/Ti），及び同様に還元した単結晶にPtを蒸着したもの（TiO_2/Pt）を電極として使用した。光電気化学測定は通常の方法で行った。0.5 M Na_2SO_4 溶液を電解質溶液として常用した。光はチョップされ，電解質溶液の側から半導体に照射された。

3. TiO_2/Ti 電極の光応答はそのドナー濃度（N_D）により変化し，$N_D < 10^{17}cm^{-3}$ の試料に対して，カソード光電流が観測された。図1に $N_D = 4\cdot10^{16}cm^{-3}$ の試料で得られた各分極下での光電流スペクトルを示す。0V及び −0.5 V vs. SCE の分極下ではスペクトル中に短波長側でアノード光電流，長波長側でカソード光電流が観測されるという奇妙な現象が現れた。石英上にスパッタリングした TiO_2 の吸収スペクトルより，400 nm付近の光は十分に試料を通過できることがわかった。そこで内部，とりわけ $Ti-TiO_2$ の接合部で光吸収の際起こっていることを TiO_2/Pt 電極を使って検討した。つまり半導体-金属接合部にポテンシャル障壁を作り，その光応答を調べた。

TiO_2/Pt 電極はn型半導体電極の特性を示し，その光電流スペクトルは図2で見られるように TiO_2/Ti 電極で得られた結果とかなり類似したものとなった。この試料の N_D は約 $1\times10^{16}cm^{-3}$ である。また単結晶の吸収スペクトルより，420 nm付近の光は容易に $Pt-TiO_2$ 界面まで達している。この両電極の光電流測定結果の類似点を考慮して，図3に電子エネルギーモデル図を提案した。$Ti-TiO_2$ 接合部にポテンシャル障壁が描かれている。

図3(b)の状態に光照射が行なわれる場合，短波長の光は TiO_2 の溶液との接触側でほぼ吸収され，空間電荷層での電荷分離の結果アノード光電流を発生させる。他方長波長の光は Ti との接触側まで達し，そこに形成された空間電荷層のために電荷分離は溶液側の場合とは逆に進行し，カソード光電流が発生する。伝導帯中の励起電子がそれぞれの接触界面にできた障壁を通過できるとすると，図3(b)付近の分極状態ではアノード，カソード光電流がスペクトル上に現れると予想され，それは図1，2に実際に観測された。半導体電極反応において金属との接合に気をつける必要のあることを示唆した。

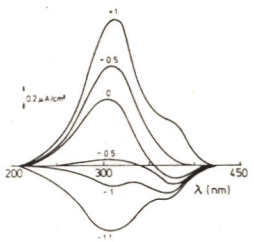


図1 TiO_2/Ti 電極の光電流スペクトル

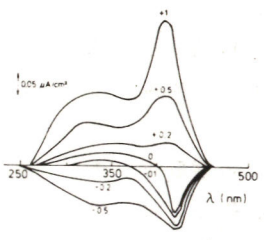


図2 TiO_2/Pt 電極の光電流スペクトル

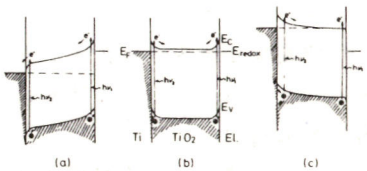


図3 電子エネルギーモデル図，$Ti|TiO_2|$電解質溶液系．(a) アノード分極．(b) 平衡状態 (c) カソード分極．$h\nu_1 > h\nu_2$ すなわち $\lambda_2 > \lambda_1$.

B 126

多結晶 TiO_2 電極の各種電解液中での光応答

明星大学・理工学部　原田久志，角田健一

1. 目的　TiO_2 電極は非常に安定な光応答電極として，各種電解液中で用いられている。今回，演者らは Ti 板をプロパンガスバーナーで加熱作製した多結晶 TiO_2 電極と各種の電解液中で光照射し，それらの電解液の濃度を変化させ，その時の光電流を観察した。特に，光電流の立ち上がりから飽和安定電流に達するまでの「光電流立ち上がり角度」の濃度依存性について測定し，電極表面での電子－正孔再結合と正孔によるイオン種の酸化とについて，電解液側から知見が得られるかどうかを検討した。

2. 実験方法　多結晶 TiO_2 電極は，Ti 板（ヤマウロコ金属 JIS 1級 30×15×0.1mm）を前処理（アセトン脱脂，硝酸洗滌，フッ酸エッチング）後，プロパンガスバーナーで加熱作製した。電解槽にはパイレックスビーカー（200mℓ）を用い，光源には 500 W超高圧水銀灯（ウシオ USH-500-DO）を使用した。電流－電圧曲線の作製は，ポテンショガルバノスタット（日厚計測 DPGS-2，ポテンシャルスイーパー NPS-2）を X,Y レコーダー（理化電機 BW-201）に接続し，三電極方式（対極平滑白金板，参照電極 SCE）で行なった。電圧掃引速度は 5mV/sec とした。

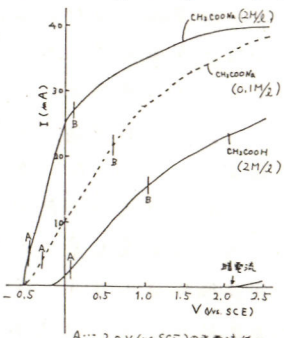
電解液として用いた試薬はすべて市販特級品であり，そのまま純水に溶解して使用した。

3. 結果　右図のI－V曲線を見ると，CH_3COOH の方は印加電圧が高くても光電流が小さく，又光電流立ち上がり角度も電圧軸に対して鋭角になっていることがわかる。一方，同じ濃度で解離度の大きい CH_3COONa の場合，立ち上がり角度，飽和光電流共に良好である。CH_3COONa の濃度を下げると，飽和光電流も若干減少するが，立ち上がり角度が大きく変化した。印加電圧小の場合，電子－正孔再結合が盛んにおこる事が予想される。再結合速度が各濃度で一定とすると，濃度低下に伴って，再結合と競争関係にある，正孔によるイオン種の酸化の割合が減少していることになる。

光電流立ち上がり角度のおり方としては様々な方法が考えられるが，今回は図の各曲線上で示したA～B間の電圧値で示すこととした。

この値を使って，各電解液のそれぞれの濃度における光電流の立ち上がりを表わしたのが右表である。いずれの電解液も濃度が低下するに従い，勾配がゆるやか（電圧軸に対して鋭角）になっていることがわかる。

図　各電解液中での光電流－電圧曲線



A…2.0 V (vs SCE) の光電流値の10分の1まで記録した時の電圧
B…同じく10分の7の時の電圧

表　各電解液中での光電流立上がりの濃度依存性

Electrolyte	Concentration (M/ℓ)	A* (V)	B* (V)	B − A
NaCl	2.0	−0.10	0.30	0.40
	1.0	−0.09	0.33	0.42
	0.5	−0.05	0.39	0.44
	0.25	−0.04	0.47	0.51
	0.1	0.00	0.74	0.74
	0.05	0.08	1.10	1.02
CH_3COONa	2.0	−0.35	0.15	0.50
	1.0	−0.34	0.18	0.52
	0.5	−0.32	0.25	0.57
	0.25	−0.27	0.43	0.70
	0.10	−0.22	0.65	0.87
CH_3COOH	2.0	0.01	1.02	1.01
	1.0	0.00	1.10	1.10
	0.5	0.09	1.23	1.14
	0.25	0.08	1.29	1.21
	0.1	0.10	1.33	1.23

*--- See the Caption in Figure.

Hisashi Harada, Kenichi Tsunoda

B127　　TiO_2光アノードによるハロゲンの生成 ── 電極調製条件の影響

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　　チタン板を加熱酸化し，さらに還元して調製した多結晶酸化チタン光アノードを用いて，ハロゲン化物水溶液の光電気化学的分解によりハロゲンを生成させる際，その電極の酸化条件及び還元条件が光アノード電流，オンセット電位，ハロゲン生成の電流効率などに大きな影響を及ぼすことについては，すでに報告した。今回はこのように調製された多結晶酸化チタンについてエッチング処理などを行ない，その調製処理条件が塩素生成電流効率などの電極特性に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2．方法　　1）多結晶酸化チタン光アノードの調製

光アノードA；市販Ti板(厚さ1㎜)をエメリーペーパー1500番で研磨後，空気中850℃で10分間酸化し，160℃の濃硫酸中で1～20分間エッチングして調製した。

光アノードB；市販Ti板を上記と同様に研磨後，空気中850℃で10分間酸化し，さらに水素気流中760℃で1時間還元した(最も塩素生成電流効率の高かった還元条件)後，160℃の濃硫酸中で1～20分間エッチングして調製した。

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，アノード電解液には$10^{-2}N$HClを含む5NNaClを用いた。照合電極として飽和KCl銀塩化銀電極を使用し，光源には500Wキセノンランプを使用した。ヨウ素法により生成塩素を定量し，流れた電気量より理論塩素生成量を計算して，これに対する割合を塩素生成電流効率とした。

3．結果

光アノードAの場合；光アノード電流はエッチング処理の時間が長くなるにつれ増大した。塩素生成電流効率はエッチング処理により増大を示し，還元処理を施さない場合でも塩素をある程度まで効率よく生成させることが可能であった。また塩素生成電流効率の高くなった電極のアクションスペクトルの長波長端は，エッチング前に比べわずかではあるが，長波長側へシフトしており，光アノード電流のオンセット電位も，エッチングによって卑側へシフトした。さらにMott－Schottky plotsをとると，エッチング処理につれて直線の傾きが小さくなり，ドナー密度が相対的に大きくなった。

光アノードBの場合；光アノード電流はエッチング時間が短い場合にはあまり変化がなかったが，長くなるとかなり減少した。塩素生成電流効率については，エッチング処理による変化は小さく，わずかに減少した。アクションスペクトルの長波長端の長波長側へのシフトは見られなかった。光アノード電流のオンセット電位はエッチング処理時間が長くなるにつれて貴側へシフトした。さらにMott－Schottky plotsをとると，エッチング処理に伴う直線の傾きの明確な変化はみられなかった。

T．Iida，Y．Hirobe，S．Ikeda，K．Ito

B128　p-GaP電極を用いた炭酸ガスの光電気化学的還元による生成物について

名古屋工業大学 合成化学科
伊藤　要，吉田　睦，池田章一郎，飯田貴也

1．目的　　p-GaPを光カソードとするCO_2の光電気化学的還元生成物としてギ酸，ホルムアルデヒド，メタノールの生成が報告されている[1)2)]。しかし，その空試験およびセル構成材料の光分解について詳細な検討を行った結果，その生成物はギ酸のみであるとの知見を得たので報告する。

2．方法　　使用した電解槽は石英ガラス製の窓を持つ，自作のテフロン製のセルで，セパレーターとしてイオン交換膜（ナフィオン）を用い，光カソードは1 cm²のp-GaPを埋め込み用エポキシ樹脂で固定したものを，アノードには白金電極，照合電極にはAg／AgCl／飽和KCl電極をそれぞれ使用した。また電解液はLi_2CO_3，TEAP〔$(C_2H_5)_4NClO_4$〕，TEABr〔$(C_2H_5)_4NBr$〕，TBABr〔$(n\text{-}C_4H_9)_4NBr$〕，15-Crown-5の各々0.1M水溶液を使用し，光源として300Wキセノンランプ（バリアン製）を用いた。また，この際の生成物の同定定量は，Shodex HC-125Sをカラム充填剤とした高速液体クロマトグラフィー，及びG-Oカラムを用いたスチームクロマトグラフィーを用いて分析した。

3．結果　　1）Li_2CO_3とTEAPを電解液として，CO_2の代わりにN_2をバブリングして光電解すると，ギ酸，メタノール，シュウ酸，グリコール酸，アセトアルデヒド，エタノール等，CO_2バブリングのときと同様の生成物を確認した。2）これらの生成物はセルの構成材料の光分解によるものであろうと推定されるので，埋め込み用エポキシ樹脂に光照射した所，ギ酸，シュウ酸，グリコール酸が生成した。3）次に電解液を石英管中に入れ光照射したところ，四級アンモニウム塩は光分解してアセトアルデヒドを生成する事，クラウンエーテルはギ酸，メタノール，シュウ酸他，種々の物質に光分解する事がわかった。4）これらの分解は，キセノンランプの主に紫外部の光によると思われるので，東芝製のUV-37フィルターをつけ，370 nm以下の光をカットして電解液に照射した所，TEAPの光分解は無くなったが，クラウンエーテルは，まだギ酸，シュウ酸に分解した。5）次に上記の電解セル中に，エポキシ樹脂部を白金板で遮光した電極を入れ，フィルターを通した光を照射した所，クラウンエーテルを使用した場合はまだギ酸，シュウ酸を生成したが，四級アンモニウム塩の場合は分解生成物が見られなくなった。6）この条件を用い，四級アンモニウム塩を電解液として，CO_2の光電気化学的還元を行った所，得られた生成物はギ酸のみで，その電流効率は1.6％であった。このような結果は著者らが別に研究を進めているCO_2の電気化学的還元において，水溶液を電解液とした場合には，その生成物はほとんどギ酸のみである　と言う結果と符合するものである[3)4)]。但し，その場合の電流効率は80～90％に達する場合もあるので，光電解還元の場合にも更に電流効率を増大しうるであろう。

文献

1）M.Halmann；*Nature*，**275**　115　（1978）
2）Y.Taniguchi，H.Yoneyama，H.Tamura；*Bull.Chem.Soc.Jpn.*，**55**　2034　（1982）
3）伊藤　要，池田章一郎，岡部益夫；電気化学　**48**　247.（1980）
4）伊藤　要，池田章一郎，飯田貴也，丹羽　洋；電気化学　**49**　106　（1981）

K.Ito，M.Yoshida，S.Ikeda，T.Iida

B 129

ZnO 光電極による アルコールの反応

東京大学 工学部 (°韓国 漢陽大学校 工学大学)
°李 柱性, 藤嶋 昭, 本多 健一

〔目的〕: アノード分極下でのZnO電極に光をあてるとメチルアルコール などが酸化され水ることが知られている。特にMorrisonらは電流2倍効果現象としてこの酸化反応を観察した。しかし今だ, 電流2倍効果の機構において不明の点も多い。例えば伝導帯に電子を放出できる中間体の同定やZnO溶解反応の関与の仕方などが未解決である。そこで本研究ではZnO多結晶を用い, いろいろのアルコールを添加したときの光電流の大きさ, pHの影響などを調べ, 生成物の分析をRRDE, ガスクロ, マススペクトロスコピーなどによっておこない反応機構の確立をめざした。

〔方法〕: 市販特級ZnO粉末を加圧成型し, 1300°Cで3時間空気中で焼結した焼結体多結晶ZnO電極を用い, 電解液のpH変化による各種アルコールの電流-電位曲線を三電極方式で測定した。またZnO光電極のpHの影響を回転リングディスク電極を用い測定した。用いたディスク電極には多結晶ZnOを, リング電極には金-アマルガムを用いた。光源に500W超高圧水銀灯を用いガラスフィルターを使って波長360±30 nm光をZnO電極に照射した。電解生成物の一部はガスクロマトグラフィーにより分析し, また微量生成物の分析は質量分析法によった。

〔結果〕: 図1にメタノールを添加したときの代表的電流-電位曲線を示す. pHが中性に近い支持塩(0.2M Na_2SO_4)水溶液のときにはメタノール添加による光電流の増加の割合が少さいが, 溶液がアルカリ性になるとほぼ完全な電流2倍効果がみられた。このpHの効果を含めたいろいろのアルコール類の添加効果を図2に示す。メタノールにおいて光電流増加が最も著しかったが, エタノール, 1-プロピールアルコール, 2-プロピールアルコール, エチレングリコール, プロピレングリコール, アリルアルコールでも電流増加がみられた。いずれもアルカリ性の方が光電流が大きかった。RRDEによる測定から中性溶液ではアルコール存在下でもZnOの溶解がおこっているが, アルカリではこの光溶解がおさえられることもわかった。反応機構の確立のために, ガスクロマトグラフィー, マススペクトロスコピーによって生成物の分析をおこなっている。

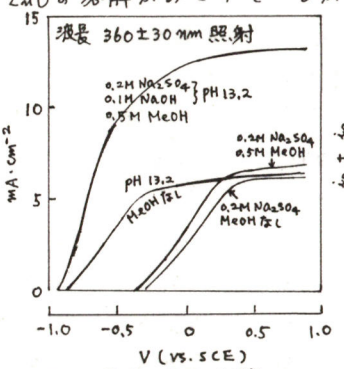


図1. 電流-電位曲線

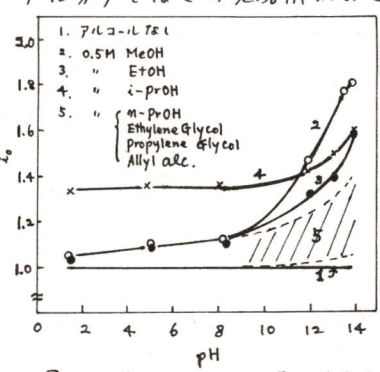


図2. pHによるアルコール類の光電流比。+1.0 V (vs. SCE) 光照射時

J-S. LEE, A. FUJISHIMA, K. HONDA

B 130

ZnO電極上におけるアルデヒドの光電極反応

名古屋工業大学　加藤民秀，金沢博敬，前川悦朗
東京大学工学部　藤嶋昭，本多健一

1．アルコールからアルデヒド，カルボン酸を経て二酸化炭素に至る有機酸化反応は半導体光アノード上で電流二倍効果を示すものが多い。演者らはこれまでZnO光アノード上における水溶液中のギ酸塩，または，中性支持電解質水溶液中のアルコールの反応を調べ，ZnO自身の分解反応が組み込まれたアノード反応であることを報告してきた。ここではアルデヒドのZnO光半導体上での反応を電解液中の溶存酸素量の変化や亜鉛イオンの生成に着目して調べ，アルデヒドの酸化反応の電流二倍効果の機構を研究した。

2．ZnO電極は，市販特級ZnO粉末を $4 t cm^{-2}$ の圧力で成型し，空気中／300°Cで3時間加熱して得た多結晶焼結体を用いて，In-Ga合金でオーム接触をとる通常の方法で作成した。面積2.27 cm^2 であった。光源に500W超高圧水銀灯を用い，フィルターでカットして波長360±30 nmの光を照射した。電解液中の溶存酸素を酸素電極で観測した。亜鉛イオンは比色法で分析した。

3．市販特級ホルムアルデヒド（36%水溶液）を用い，ZnO電極の電流－電位曲線を測定して図1に示した。ホルムアルデヒドの濃度が0.05 M以上で飽和電流が一定になり，ホール反応光電流の約1/2倍になった。定電位（1V vs. SCE）光アノード反応を行ない，電解液中の亜鉛イオンの生成量と電流効率，溶存酸素の変化を表1に示した。光電流はほぼ一定であった。亜鉛イオンの生成量は全通電量に対する電流効率として100%以上になり，その値はホルムアルデヒドの濃度に比例して増加した。ホルムアルデヒド水溶液によってZnOが一部化学溶解したものと考えられるので，光アノード反応では全通電量に対し100%の効率で亜鉛イオンが生成する反応が組み込まれたホルムアルデヒドの酸化反応が進行したと考えられる。溶存酸素はアルデヒドの光酸化反応生成物によって消費されるらしく，減少する傾向がみられた。

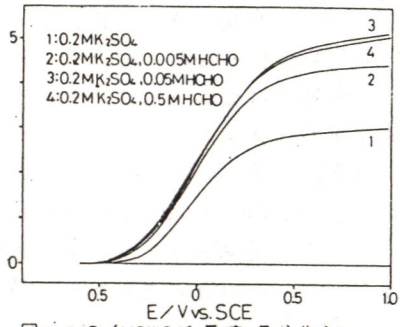


図1 ZnO／HCHO系電流－電位曲線

表1．ZnO／HCHO系光アノード反応　　電位：1V vs. SCE，支持塩：0.2M K_2SO_4

HCHO	電流／mA cm^2 始 — 終	時間／min	通電量／C	Zn^{2+} 生成量／mol	Zn^{2+} 電流効率／%	溶存酸素
0M	2.84 — 2.85	10	4.17	2.17×10^{-5}	100	増加
0.05M	5.15 — 4.85	60	39.5	2.35×10^{-4}	115	減少
0.5	4.98 — 4.80	30	20.2	1.26×10^{-4}	120	減少
1M	5.29 — 5.11	30	21.0	1.42×10^{-4}	130	減少
2M	5.11 — 4.80	30	19.8	1.44×10^{-4}	141	減少

T. Kato, H. Kanazawa, E. Maekawa, A. Fujishima, K. Honda

B131

光電気化学的水素発生反応の機構 - フォトルミネッセンス測定によるアプローチ

北海道大学 理学部　魚崎浩平
University of Wisconsin-Madison　W. S. Hobson, A. B. Ellis

1 目的　P型半導体上での光電気化学的水素発生反応は太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換を目的とする湿式光電池の重要な要素反応である。一般にこの反応は電位をフラットバンドポテンシャルよりも大巾に負に分極しなければ進行せず，電極の表面処理により特性の向上が図られている。本反応の機構を種々のアプローチで検討する事は今後の効率向上に重要な情報を与えるものと期待される。本研究ではフォトルミネッセンス(PL)測定が本反応の機構解明に有効な手段である事をp-InP およびp-GaAsでの結果に基づいて示す。

2 方法　用いた半導体は Varian Associates 社製のZnをドープ（キャリア濃度～3.4x $10^{17}cm^{-3}$）したp-InP 単結晶およびCdをドープ（キャリヤ濃度 2.3x $10^{17}cm^{-3}$）したp-GaAs単結晶である。いずれの場合もオーミック接触はIn-Zn合金でとり，$HCl-HNO_3$（1:1容積比）でエッチングを行なった。励起は Coherent Radiation CR12 Arイオンレーザ（457.9 nm および 514.5 nm）あるいはCRモデル80 He-Ne レーザ（632.8 nm）で行なった。

3 結果　P型InPは陰分極下光照射すると一部還元的に分解する事が知られているがここでも図1の光電流ー電位曲線にヒステリシスが見られ，また生成Inの酸化に伴なうピークも観測された。光電流は-0.8V付近から急激に増加してあり -0.8Vでの量子収率は0.01であった。n型II-VI化合物半導体のカルコゲナイド溶液中での測定によれば量子収率，Φ_x，とPL強度の開回路，Φ_{r_0}，と閉回路，Φ_r，の値との間に $\Phi_x = 1-(\Phi_r/\Phi_{r_0})$ の関係が存在する[1]。しかし -0.8Vでの $1-(\Phi_r/\Phi_{r_0})$ は0.18であり Φ_x に比較して非常に大きい。またp-InPを $RuCl_3$ の0.01M水溶液に浸漬後測定すると光電流は-0.5V付近から増加し -0.8Vでの Φ_x は0.63であった。しかし $1-(\Phi_r/\Phi_{r_0})$ は未処理の場合とそれ程大きな差はなかった。また Ru^{III} 処理によりヒステリシスはなくなり，電極の安定性は大巾に向上した。以上の結果より光励起された電子は半導体内部では殆んど再結合せず表面に到達し水と反応して吸着水素となりPLの消光が起こり，Ruといった水素発生触媒が存在しない場合は吸着水素が正孔と反応して消失する為光電流に寄与しないという機構が考えられる。p-GaAsについてもほぼ同様の結果が得られた。

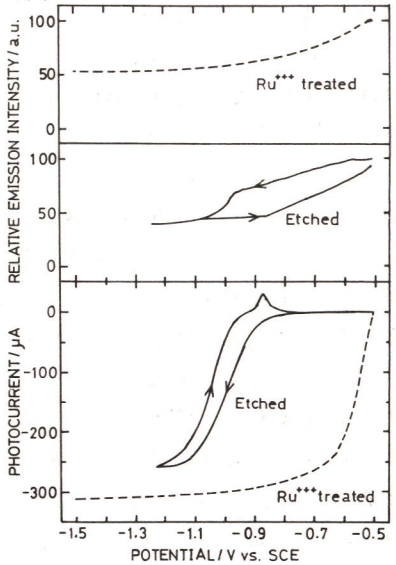


図1. エッチング処理および Ru^{III} 処理 p-InPの1M NaOH溶液中での光電流および PL強度の電位依存性

(1) B.R.Karas et al., J.E.C.S., 127, 1144 (1980)

K. UOSAKI, W. S. HOBSON, A. B. ELLIS

B 132

光フェントン反応 4. 反応機構

東北大学薬学部 ○藤平正道、湊 信吾、長 哲郎

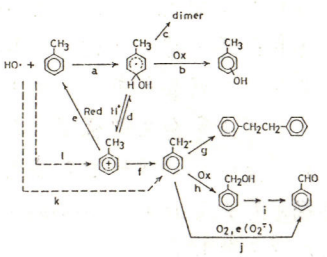
1. 目的 O_2共存下でのTiO_2粉末懸濁水溶液中の芳香族炭化水素の光酸化反応は、その生成物分布がフェントン試薬によるそれと類似していることから、我々はこれを光フェントン反応と名づけた。[1-6] しかしここで重要な役割をはたしていると思われるHO・の生成経路については、水またはHO⁻の正孔による酸化によるものか、溶存O_2の還元生成物H_2O_2の分解によるものかが明らかではなかった。そこで本研究では添加物によりこれらの可能性の一方を完全に除外し、トルエンの酸化を例にいずれによるかを明らかにしようと試みた。

2. 実験 TiO_2は和光純薬特級試薬をそのまま使用した。その他は前報どおりである。

3. 結果

1). 正孔による酸化 トルエンの酸化はHO・によるものと、正孔により直接カチオンラジカルを生ずる反応とが並行していると考えられるが、ここではこの問題にあまり立ち入らないことにする。H_2O_2の生成を除外するために窒素下での反応を試みた。励起電子のアクセプターとしてAg^+, Hg^+, Fe^{3+}, Cu^{2+}を用いた。Fe^{3+}以外の金属イオンでは、いずれの場合にも還元反応によってTiO_2粉末上に対応する金属が析出した。Fe^{3+}の場合には、還元によりFe^{2+}が生ずるはずであるが、少量の金属の析出も認められた。金属イオンの濃度により、生成量、生成物分布が変化した。Fe^{3+}, Cu^{2+}では、金属イオン濃度1～100 mMの範囲で、比較的効率良く酸化生成物が得られた。ただしFe^{3+}の方が、濃度の増大に伴う総生成物量の低下が急であった。Hg^+, Ag^+では収率が低い。これらのイオンは電子受容体としてのみならず、Scheme 1に示した酸化剤Oxとしても作用しており、濃度変化により生成物分布もscheme 1の機構から予想されるように変化した。Oxとしての作用はFe^{3+}に比べ、Cu^{2+}の方が有効であった。

2). H_2O_2による酸化 正孔による酸化経路を絶つために、正孔のアクセプターとしてトルエンの他にシュウ酸を添加した。シュウ酸が共存するとトルエンが正孔経路で酸化されないことは、上記1)の実験で効率良く酸化生成物を与えた系にシュウ酸を加えただけでまったく生成物が得られなくなることにより確かめられた。このような系に酸素を吹き込むと酸化生成物が得られることから、H_2O_2経由でも酸化が進行していることが明らかとなった。特にFe^{3+}の共存により生成量は著しく増大した。これは還元されたFe^{2+}がH_2O_2からHO・の生成を促進したためと解釈される。



Scheme 1.

文献 1) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Nature, 293, 206 (1981).
2) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Chem. Lett., 1981, 1053
3) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, J. Electroanal. Chem., 126, 277 (1981)
4) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 666 (1982).

M. FUJIHIRA, S. MINATO and T. OSA

B 133

金電極から電解液への Photohole Emission

(東京大学工学部) 渡辺 正・鈴木祥生・本多健一

1. 以前の測定により，光照射Au電極から電解質水溶液への Photohole Emission (PPE) が示唆され，水の「正孔受容準位」として -9.3 eV vs. vac. が得られた。今回はこの準位が $H_2O + h^+ \rightarrow H_2O^+$ のようなプロセスに対応することを pH 依存性により確かめ，さらに他の溶媒中にもこの種の準位が存在するか否かを検討した。

2. 99.99 % のAuディスクを電極とし，光子エネルギー ε_p を固定してアノード光電流 i_p の電位依存性をロックインアンプで測定した。対極（兼参照極）として，水溶液では水素電極を，非水溶液では Ag/Ag^+(0.01M) を用い，後者についてはフェロセンを基準として NHE に換算した。真空準位への換算は 0.0 V vs. NHE = -4.7 eV vs. vac. を用いて行なった。

3. 図1に水溶液における典型的な観測結果を示す。Fowler プロット ($i_p^{0.5}$ vs. E) の直線部分の外挿により求まる閾値電位を $E_t(1)$，i_p がこの直線から外れて急増する電位を $E_t(2)$ と呼ぶ。$E_t(2)$ は酸化皮膜生成開始電位にほぼ一致し，pH に対して直線的に変化する(図2)。他方 $E_t(1)$ は pH によらず，ε_p のみによってシフトする。従って E < $E_t(2)$ における光電流の原因として，H^+ の関与する酸化反応（例えば $H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + OH$ ： E° = +2.85 V vs. NHE）は除外できる。$E_t(1)$ と ε_p との相関を図3(黒丸)に示す。白丸は以前の結果[1]（E を固定して光子エネルギー閾値を測定）であり，両者はよく一致する。直線部分から，水中の正孔受容準位として -9.3 eV vs. vac. が得られる。これと「準自由電子の準位」 -1.2 ± 0.1 eV vs. vac. との差は約8eVであり，水の紫外吸収端 (~7.5 eV) に近い。液体の水にバンドモデルが適用できるとすれば，これら3個の数字はそれぞれ価電子帯上端，伝導帯下端，禁制帯幅に相当するものとみなされる。

非水溶媒 CH_3OH についても一連の測定を行なった結果，ε_p 差約2eVの範囲にわたって図3と同様の直線関係がみられ，正孔受容準位として -7.55 eV vs. vac. を得た。これと準自由電子レベル (-0.5 eV vs. vac.) との差は，液体 CH_3OH の紫外吸収端 (6.8 eV 強) によく合う。

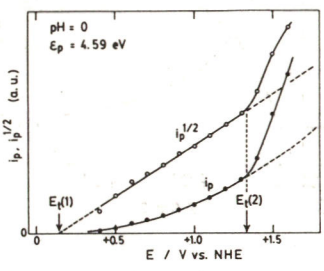


図1. アノード光電流とその閾値電位 $E_t(1)$, $E_t(2)$

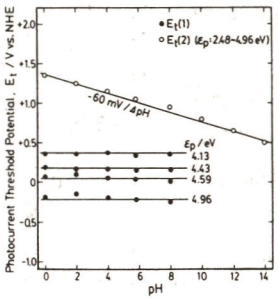


図2. 閾値電位の pH 依存性

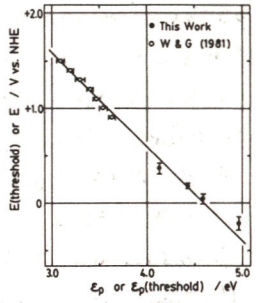


図3. 閾値電位 $E_t(1)$ と光子エネルギー ε_p との相関

1) T. Watanabe and H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., 122, 73 (1981).

T. Watanabe, S. Suzuki, K. Honda

B 201

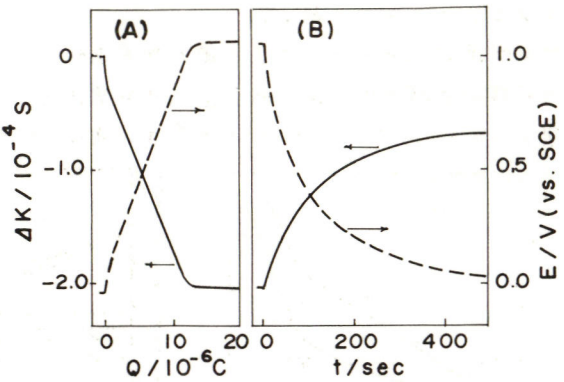
SnO_2 薄膜電極における Depletive Chemisorption

東京工業大学工学部附属工業高等学校　中村豊久
東京工業大学工学部金属工学科　春山志郎

1. 目的　高温の酸素雰囲気中においては、半導体の表面に酸素が吸着し、いわゆる Depletive chemisorption [1)2)] により、コンダクタンスが変化する現象が知られている。本研究では、レジストメトリーにより、同様な研究が SnO_2 薄膜電極について観察されることを示し、その定量的関係を明らかにする。

2. 実験方法　$SnCl_2$ 溶液に 0.1 モル% の Sb を溶解し、スプレー法により、25×12mm のガラス板上に SnO_2 薄膜を生成し、その長方向の両端にリード線をつけ電極とした。溶液は、pH 8.39 のホウ砂系緩衝溶液を脱酸素して用いた。定電流で分極し、その時の電位および薄膜電極のコンダクタンス変化を同時測定した。[3)]

3. 結果　SnO_2 薄膜電極を $5\times10^{-7}A/cm^2$ の定電流でアノード分極すると、図(A)のように通過電気量 $12\times10^{-6}C/cm^2$ で酸素発生電位に達し、コンダクタンスも停滞する。図(A)のように、停滞電気量に達するまでは、電位およびコンダクタンスの変化は、通過電気量に比例し、$\Delta E \propto \Delta Q$, $\Delta K \propto \Delta' Q$ が成立する。停滞電位以上では、SnO_2 薄膜に蓄えられる電気量は、$12\times10^{-6}C/cm^2$ である事が還元電気量からわかる。この値を用いて、ポアソンの方程式からドナー濃度を計算すると $7.3\times10^{24}/m^3$ であった。アノード分極後、開回路にした時の電位および、コンダクタンス変化を図(B)に示す。これを半対数グラフで整理すると、$d(\Delta E)/dt = a\exp(-b\Delta E)$, $d(\Delta K)/dt = a'\exp(-b'\Delta K)$ となり、また還元電気量を調べたところ、$d\beta/dt = a''\exp(-b''\beta)$ となった。この関係は固体への吸着速度式である Elovich の式である。したがって、アノード分極により吸着した酸素は、開回路条件で、Elovich の式に従い脱離していくことが分る。これらのことから、アノード分極により、SnO_2 電極表面には Depletive chemisorption layer が形成されることがわかった。



(A) Change in conductance and potential of SnO_2 film electrode during anodic polarization at $5\times10^{-7}A/cm^2$.
(B) Open-circuit decays of conductance and potential of SnO_2 film electrode after anodic polarization.

1) V. K. Hauffe, and H. J. Engell, Zeit. Elektrochem. 56 366 (1952)
2) P. B. Weisz, J. Chem. Phys. 21, 1531 (1953)
3) T. Nakamura, S. Haruyama Bull. Chem. Soc. Jpn, 52, 3253, (1979)

T. Nakamura, and S. Haruyama.

B 202

Na_xWO_3 上のアノード表面層の光電気化学的特性

慶應義塾大学　理工学部

°世界孝二，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　ナトリウムタングステンブロンズ Na_xWO_3 ($0<x<1$) は非化学量論的酸化物で，$x = 0.25$ 付近を境界として物性が変化することが知られており，x の大きい金属導電性ブロンズをアノード酸化すると，Naの溶出が起こり，x の小さい n型半導体ブロンズが表面に生成することをすでに報告した[1]．本研究ではさらに，半導体表面層を表面に形成させた電極（以下，表面層電極とよぶ）の光照射下のアノード挙動に関して，表面層形成時の諸条件の影響を中心に検討した．

2．方法　溶融塩電解還元法で金属導電性ブロンズ単結晶を合成し，0.001 ～ 1.5N 硫酸水溶液中で，1.5 ～ 3.0V で酸化して表面層電極を作製した．キセノンランプ光を断続照射しながら，1N 硫酸水溶液中で表面層電極のアノード分極電流を電位走査法で測定し，光照射下と光遮断下との電流の差を光電流 i_l とした．

3．結果　光アノード特性の一例として，1N硫酸中で種々の電位で 60 min 定電位酸化した表面層電極の光電流－電位曲線を図 **1** に示した．図に見られるように，酸化電位が高いほど，表面層電極の光電流が大きくなることがわかった．これは，酸化電位の上昇にともなう酸化電気量の増加から，ナトリウム溶出量の増加により，より厚い半導体表面層が形成されているためと推定された．定電位酸化法による表面層形成時のアノード電流は，硫酸濃度が高い場合，時間とともにほぼ単調に減少した．さらにこのときには，i と $t^{-0.5}$ との間に直線関係が成立することがわかり，ナトリウム溶出反応は表面層中における Na^+ イオンの拡散支配で進行しているものと考えられた．硫酸濃度が低い場合には，酸化電流の減衰は必ずしも単調ではなかった．

光電流は，表面層形成時の酸化時間に対して 60 min 付近までは増加を示したが，それ以上ではほぼ飽和する傾向にあった．また，酸化電位が 2.5V 付近の場合，硫酸濃度の上昇にしたがい光電流が増加したが，より高い酸化電位ではこの傾向にしたがわない結果も得られ，複雑であった．

さらに，光照射下の全電流に対する光電流の割合に関しても，光アノード特性の一つとして検討を行なった．

なお，いくつかの典型的な表面層形成条件の場合については，得られた表面層に対して電子顕微鏡観察も行なった．

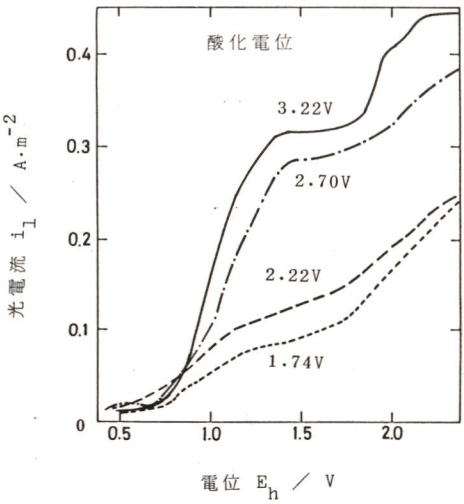


図 **1**　光電流－電位曲線の典型例

＜文献＞

1) 斎藤，岸，永井，電気化学　47，298 (1979)

K. Sekai, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

B 203　　Fe_2O_3／n－Si電極系でのFe_2O_3作成条件の光電気化学特性への影響

早稲田大学理工学部 ○北山博嗣，江尻清美，弘田成弥，逢坂哲彌

1.目的　光アノード電極としてn-Si上に耐蝕性に優れたFe_2O_3を保護膜としたヘテロ接合電極のα-Fe_2O_3膜の作製条件をパラメータとした場合の光電気化学特性を求めることを目的とした。

2.方法　電極材料は抵抗率0.85~1.15Ωcmのn-Si単結晶を用い，Fe_2O_3/n-Si形成は，1) n-Si単結晶上に，Fe膜を真空蒸着し0.1Torrの酸素雰囲気中，400℃で30~120分熱酸化させる方法，2)反応蒸着により，7×10^{-4}Torrの酸素雰囲気中で直接形成させる方法により行なった。表面へのPd付与は真空蒸着により行なった。また，光電流の測定は，500Wキセノンランプを光源として用いて行なった。

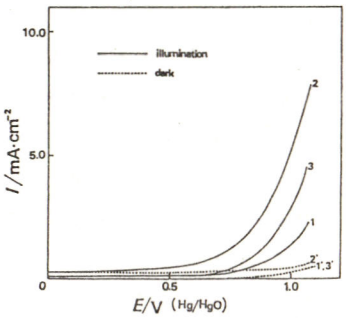


Fig.1 Current potential curves for Fe_2O_3/n-Si electrodes in 0.2 M KOH at 0.1 $Vsec^{-1}$. Fe_2O_3 films were prepared by thermal oxidation of evaporated Fe films at 400°C for various oxidation time, 1: 30 min, 2: 60 min, 3: 120 min.

3.結果　Fig.1はFe膜の熱酸化時間を変化させた場合のFe_2O_3/n-Si電極に対する代表的な光電流電位曲線である。光電流は酸化時間に影響を受け60分酸化のものが最大値を示した。30分熱酸化のものは，シート抵抗値はn-Siより小さく，Fe膜はほとんど酸化されていない。60分，120分のものは高いシート抵抗値を示し，酸化の進行がみられる。これらの酸化状態を検討するため，XPS測定を行なった。Fig.2にFe_2O_3/n-Siの$Fe\,2p_{3/2}$ピークの化学シフトを示した。a)はFe膜を30分熱酸化した試料である。スパッタ時間に対して化学シフトの減少がみられることより，Fe_2O_3膜の酸化は一様でなく，膜の内部ではFeO，Fe_3O_4など酸化数の低い酸化物が混在していると考えられる。b)はスパッタ時間15分における熱酸化時間と化学シフトの関係を示した。反応蒸着試料では完全なFe_2O_3で予想される4.1eVより小さな値を示し，若干酸素が欠乏していると考えられる。また，熱酸化試料では，最も高いシート抵抗値を示した120分酸化のもので，完全にFe_2O_3が形成されていると考えられる。Fig.3はこの60分熱酸化したFe_2O_3/n-SiにPdを100Å付与した電極の光電流特性である。飽和光電流は，Pdを付与しない電極に比べ，2倍以上になり，光電流特性の向上がみられた。

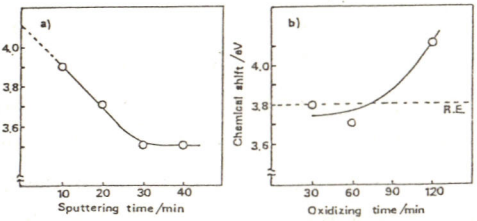


Fig.2 Chemical shifts of Fe $2p_{3/2}$ peak in XPS spectra for Fe_2O_3/n-Si samples
a) relationship between chemical shifts and sputtering time of 30 min oxidized sample.
b) relationship between chemical shifts and oxidation time.

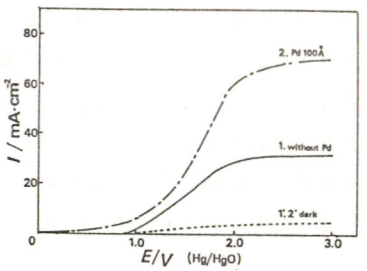


Fig.3 Current-potential curves for Pd-evaporated Fe_2O_3/n-Si electrodes in 0.2 M KOH at 0.1 V sec^{-1}. 1: without Pd, and 2: Pd 100 A, under illumination. 1, 2: in dark condition

H.kitayama, K.ejiri, N.hirota and T.osaka

B 204

ホットプレス法による多結晶 MoS_2 電極の作製とその光電気化学的特性

阪大・基礎工　○松村道雄，坂井裕一，坪村　宏

〈目的〉　WSe_2, $MoSe_2$ などの層状構造を持つ半導体は湿式光電池の電極として安定であり，また太陽光エネルギー変換効率が高いことから注目されている。しかし，高効率の光電池は非常に小さな単結晶のファンデルワールス面を用いて測定されたもので，実用化を考える場合には多結晶材料の電極を開発することが重要な問題となる。我々はホットプレス（加圧焼結）法によりこれらの焼結体を作製しその電極特性を調べている。

〈実験〉　市販の MoS_2 粉末を 350 kg cm^{-2} で加圧しながら窒素気流中 1200 °C で 7 時間加熱しディスク状の焼結体を得た。これに種々の処理を施した後 In-Ga 合金でオーミック接触をとり電極とした。光電池特性は白金対極を用い 1M KI，5 mM I_2 水溶液中で測定した。

〈結果〉　種々の原料粉末を用いて焼結体を作ったがキシダ化学製（99.5％）から得られたものは内部に部分的な結晶化が進みやすいことがわかった（図1の黒い部分が結晶）。この結晶部分のファンデルワールス面はほとんど全て焼結時の加圧方向（焼結体表面と垂直方向）と同一面上にある。このような焼結体はn型の性質を持ち，結晶化の起こっていないものよりも優れた電極特性を示すことからこの焼結体について詳しく調べた。

焼結体を割った時に断面に現われる結晶部分（ファンデルワールス面）を用いて電極とすると，報告されている n-MoS_2 単結晶電極とほとんど同じ特性を示すことがわかった。しかし，この方法では単結晶電極と同様に表面積が小さな電極しか作ることができない。

一方，焼結体表面をそのまま利用した電極の光電池特性はあまり良くない（図2破線）。これは結晶化の進んでいない部分（図1の白い部分）で電子・正孔の再結合が起こりやすく，また暗電流も流れやすいことによると考えられる。そこで表面に現われているこのような部分をできるだけ取り除くために CrO_3 水溶液でエッチング処理をした。さらにこれを 1000°C で約1分間空気酸化して表面層を除去した。これらの結果光電流は2倍以上に増大した。また，H_2S をバブリングした水溶液中で電極をアノード処理すると暗電流が減少することもわかった。これらの処理を施した電極による太陽光エネルギー変換効率は 0.6％（図2実線），650 nm 以下の波長の光に対する光電流の量子収率は約 45 ％であった。得られた効率はまだ低いが，以上の結果は層状化合物の多結晶材料を用いることによっても性能の良い湿式光電池が得られる可能性を示している。

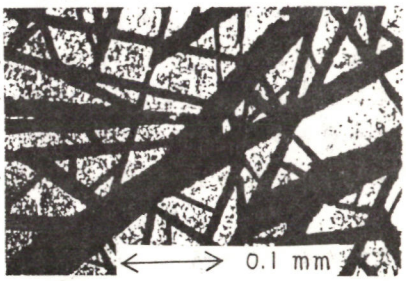


図1 MoS_2 焼結体の顕微鏡写真

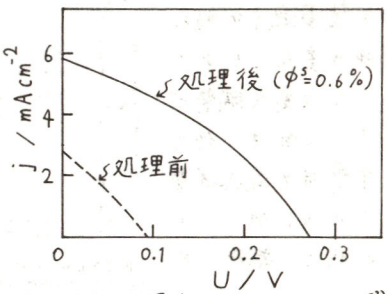


図2 擬似太陽光（AM 1, 100 mW cm^{-2}）照射下での光電池特性

Michio Matsumura, Yu-ichi Sakai, Hiroshi Tsubomura

B 205　電気泳動析出による CdSe 及び $CdSe_xS_{1-x}$ 薄膜電極の光電気化学特性

岐阜大学工学部　杉浦 隆，上野 康定，箕浦 秀樹，立木 正泰

1．目的　演者らは、すでに、電気泳動析出法によるネサガラス基板上への CdS 及び CdSe 薄膜の作成条件ならびに、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について報告してきた。今回は、この方法により作成した CdSe 及び $CdSe_xS_{1-x}$ 薄膜の表面及び断面の形態とその光電気化学特性について検討した。

2．方法　CdSe 微粉末又は、CdSe と CdS 混合微粉末の所定量を、10^{-4} 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、300～400V の DC 電圧を数分間印加して、ネサガラス基板上に CdSe 薄膜及び $CdSe_xS_{1-x}$ 薄膜を形成した。この薄膜を窒素気流中 550～700℃で熱処理した後、電極として用いた。これらの電極の光電気化学特性を、主に多硫化物電解液中で、裏面照射型セルを用いて測定した。

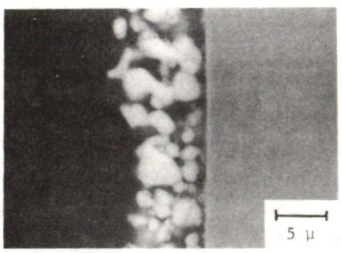


Fig.1 SEM photograph of the cross-section of electrophoretically deposited CdSe film

3．結果　Fig. 1 に、650℃で熱処理した電気泳動析出 CdSe 薄膜断面の SEM 像を示す。これより、熱処理後も析出粒子間にかなりのすき間が残っているのがわかる。この薄膜を電極として裏面照射型の湿式光電池に用いると、電解液がこのすき間を通って侵入しネサガラス面に近いところで光アノード反応が起り、電子と正孔の分離が高効率で行われると考えられる。それゆえ、光電流は、みかけの膜厚に依存しない。Fig. 2 に、裏面照射型セルで測定した単色光照射（He－Ne レーザー：632.8nm）に対する電池特性を示す。このときの量子収率は、0.7であった。また、5 / mW/cm² の白色光照射（ハロゲンランプ）に対するエネルギー変換効率は、最高 6.3 % に達した。Fig. 3 には、$CdSe_xS_{1-x}$ 薄膜電極のアクションスペクトルを示す。この種の混晶半導体の禁制帯値が x の値により変化しているのがわかる。この組成比は、膜作成時の懸濁液中の組成比を変化させることで任意に調整でき、これは、他の半導体の混晶薄膜の作成に対しても応用が、期待できる。

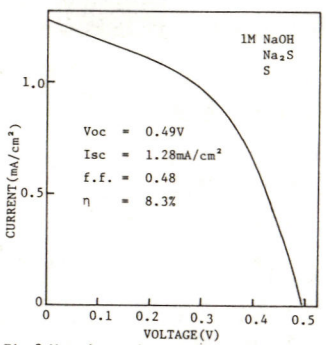


Fig.2 Monochromatic current-voltage curve for electrophoretically deposited CdSe film photoanode, 632.8nm light, 3.6mW/cm²

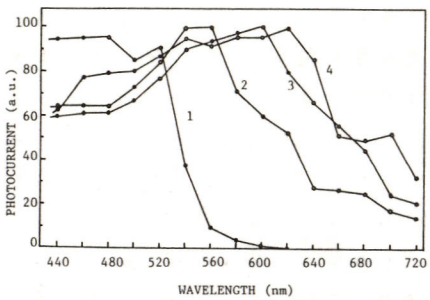


Fig.3 Action spectra for electrophoretically deposited $CdSe_xS_{1-x}$ film photoanode
(1) x=0 (2) x=0.3 (3) x=0.5 (4) x=0.7

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

B 206

塩化物溶融塩からのCdSeの電析とその光電極特性

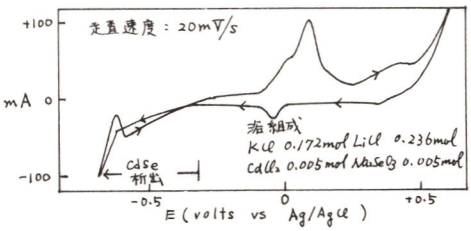
岐阜大学工学部　箕浦秀樹　°根来宏昭　上野庸定　立木正泰

1. 目的　湿式光電池用アノード材料として用いるCdSe薄膜の作成に関しては，今まで種々な方法が試みられてきたが，溶融塩電解法によるものはほとんど報告されていない。そこで，本研究では，この方法により得られた薄膜の組成，モルフォロジー及び光電気化学特性をその析出条件（主に，析出電位，溶融塩組成）と対応させて検討することを目的とした。

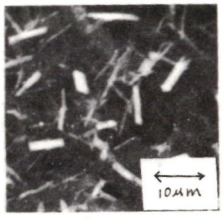
2. 方法　共晶組成のKCl－LiCl系に，Cd源として$CdCl_2$，Se源としてNa_2SeO_3またはSeO_2を加え，電解は脱湿したN_2ガス雰囲気中450°Cで行った。電析基板及び対極には黒鉛板を用い，また参照電極にはAg/AgCl極を用いた。

3. 結果．CdSeの析出は，図1に示すように－0.3V vs. Ag/AgCl付近より始まり，電位を卑方向に走査するにつれて，そのカソード電流は除々に増加した後，支持塩中におけるCdの酸化還元電位に相当する－0.6V vs Ag/AgCl付近より急激な増加を示した。また，析出物の化学組成は，析出電位－0.4～－0.6V vs Ag/AgClにおいては（領域A）化学量論組成に近いCdSeであり，－0.6V vs Ag/AgClより卑な析出電位においては（領域B）CdSeとCdOが共存するものとなった。この結果，領域AにおいてはCdの析出電位が貴方向にシフトして化学量論組成のCdSeを形成することが明らかとなった。図2には領域A及びBで析出した薄膜の結晶生長初期段階のSEM像写真を示した。これより，結晶の形態は明らかに異なり，領域Aにおいては単結晶と思われる小さな結晶が見られた。ところが，Na_2SeO_3の代わりにSeO_2を用いた場合には，上記の領域Bにおいてもその析出物はX線回折からみる限りCdSeのみであり，領域AにおいてはCdSeとSeが共存するものとなった。

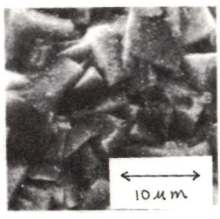
次に，これらの膜を電極として硫化物水溶液中における分極曲線を求めたところ，CdSeと少量のCdOとが共存する膜においては，暗状態下では良好な整流性を示し，最大の光電流が得られた。また，光電流の量子効率を測定したところ，400～700nmの範囲にわたって80～90%に達することがわかった。しかし，硫化物水溶液中における光電流の立ち上がり電位は約－1.2V vs SCEと単結晶などと比較してかなり貴であったため，飽和$ZnCl_2$，$AlCl_3$，$CrCl_3$水溶液に電極を数秒間浸し，分極曲線を求めたところ，光電流の立ち上がり電位は，0.05Vほど卑方向にシフトした。



図－1　Cyclic voltammogram



領域A
（0.74 c/cm²）



領域B
（3.08 c/cm²）

図－2　SEM　Photographs

H. Minoura, T. Negoro　Y. Ueno　M. Tsuiki

パ　ネ　ル　討　論　B

「光電極反応－研究の現状と可能性」

司会　阪大　米山　宏

パネラー　東大　會川義寛

北大　魚崎浩平

分子研　坂田忠良

東大　藤嶋昭

東北大　藤平正道

B 301

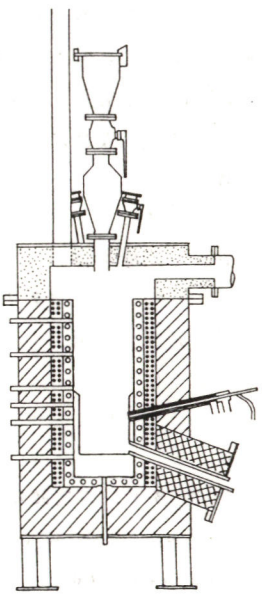
アルミニウム用溶鉱炉の開発研究

化技研　藤重昌生，横川晴美，亀山哲也，氏家誠一，本江秋弘，
福田健三，○土器屋正之
石川島播磨重工　天野孝一

1．緒言　　溶鉱炉によるアルミニウム新製錬法は，COガスとアルミニウム合金を併産することによってエネルギー原単位を低減しようとする方法である。炭素の燃焼熱のうちの約70%がCOガス中に保持され，残余によって，アルミナの直接炭素還元が進行する。従来電炉還元によるAl－Si合金とその精製法についての研究例は多く，もし溶鉱炉によってもAl－Si合金を製造しうるならば，粗合金を精製しうる可能性は十分ありうる。しかしながら，溶鉱炉のような多量のCO流通下では，溶鉱炉が成立しうるか否か疑問が多い。アルミナ－シリカ系原料のルツボ試験及び高温CO流通下での電炉還元試験を行ったところ，シリカ共存下では，Al_2O等の発生がいちじるしく，Al－Si系では溶鉱炉還元は困難であり，Al－Fe系原料では精製工程の成否は別にして，溶鉱炉還元については十分可能性があるとの見通しを得た。本報告ではボーキサイト－鉄－コークスを団鉱とし，酸素送風によって図に示した小型試験炉を操業した結果について報告する。

2．実験方法　　銅製水冷ランス三本より，室温酸素90～270 l/minで送風した。コークス／団鉱比は2.5～5とした。原料ボーキサイトはアルミナ54.7；酸化鉄12.7；シリカ5.5；TiO_2 2.7%のもので，団鉱組成は，Al／Fe＝1；4；7（原子比）とし，コークス粉をボーキサイトに対し，約30%混合し2～3 cmφに成形した。団鉱をさらに，コークス粉及びコールタールで厚さ約5 mm被覆したものも用いた。コークス粉量はボーキサイトに対し0.8～1.2（重量比）であった。

3．結果及考察　　コークス燃焼における予熱段階ですでに多量のダストが発生し，このものはシリカである。さらに団鉱を装荷するとダスト中のアルミナ分が増加する。またひんぱんに棚の生成消失が繰り返される。棚の生成を抑制するには，送風量を抑えるか十分予熱する必要がある。生成粗合金中のAl金属量は原料中のAl量に比較してきわめて少く，Feに対し，10～30%にすぎない。Al／Fe比を1に増加しても収率向上はわずかである。CO_2を10%混合し，燃焼域温度を2400℃から2200℃に減少させてもAl／Fe比は50～70%に増加するのみである。この理由は酸素燃焼域以外の温度が2000℃以下であるため，酸素分圧の高い燃焼域で還元が進行するためであり，間接的には炉規模が小さく，熱損失により炉芯部の温度を2000℃以上に出来ないからであることが明らかにされた。



M.FUJISHIGE, H.YOKOKAWA, T.KAMEYAMA, S.UJIIE, A.MOTOE, K.FUKUDA, K.AMANO, M.DOKIYA

B 302

NiOを含むPbO−B_2O_3系ガラスの光吸収
―混合アルカリ効果について―

（長崎大学教育学部）　小山田　了　三
（長崎大学　工学部）　古　賀　秀　人，°小　池　　隆

1. 目　的

ガラス中に添加された遷移金属は，酸素イオンによつて配位された錯体を形成していると考えられる。[1] そのため酸素イオンの配位状態の変化によつて遷移金属イオンのバンド状態に変化が生じることが予想され，これを示唆する光吸収スペクトルを測定することにより，これら配位子の状態，広くはガラス構造に関する知見を得ることができる。

そこで本研究では PbO−B_2O_3 系ガラスをマトリックスとし，アルカリ金属酸化物 K_2O 及び Na_2O を混合し，これに添加した Ni^{2+} イオンの光吸収スペクトルを測定し，混合アルカリ化によるガラスの構造変化を明らかにしようとした。

2. 方　法

ガラス原料として試薬特級 Pb_3O_4，H_3BO_3，NiO（以上は片山化学製），K_2CO_3（半井化学製）及び Na_2CO_3（石津製薬製）を用いた。ガラスの組成範囲は $76(PbO\cdot 2B_2O_3)+XK_2O+(24-X)Na_2O$+0.5wt%NiO とした。これらをよく混合して白金るつぼ中に入れ，920°Cで約3時間保持した後，ステンレス板上に流し出して急冷しガラス板とした。これを両面研磨し，厚さ約2mmの試料とした。

光吸収スペクトルは，日本分光製 UVIDEC−420型及び590型を用い 320～2500nm（4000～31300cm^{-1}）の範囲で測定した。

3. 結　果

マトリックス及びこれにNiOを添加したガラスの光吸収スペクトルを図1に示した。NiOを添加したガラスでは主に酸素6配位の Ni^{2+} によるものと思われる[2]スペクトルが得られ，これは低波数側から ν_1，ν_2 及び ν_3 の3個の独立した吸収帯から成っている。

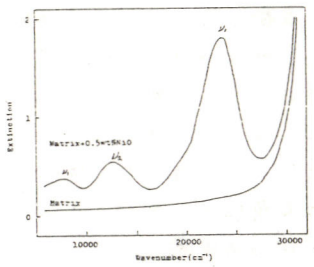


Fig.1. Absorption spectra of Matrix and Matrix+0.5wt% NiO glasses.

混合アルカリガラスの ν_1，ν_2 及び ν_3 ピーク波数の変化を図2に示した。図より3個のピークはアルカリ含有比の変化に伴い，ゆるやかな曲線を描いてシフトしている。

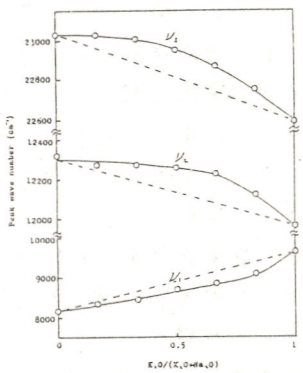


Fig.2. Variation of the peak wave number of Ni^{2+} absorption for $76(PbO\cdot 2B_2O_3)+XK_2O+(24-X)Na_2O$ glasses.

これらのピーク波数より，配位子場の強さを示す10Dq，及び Ni^{2+} におけるd電子間のクーロン相互作用（反発エネルギー）を示すBの値を算出し，本系ガラスの混合アルカリ化による構造変化について考察を行う。

文　献

1) 作花済夫，西雪敏紀，窯協，88，151−158（1980）
2) R. Juza, H. Siedel, K. Tiedeman, Aegew. Chem. Internat. Ed. 5, 85−94（1966）

R.Oyamada, H.Koga, T.Koike,

B 303

$Si(OC_2H_5)_4$の加水分解によるSiO_2非晶体の低温合成

関西大学工学部　　°門側幸宏，山手 有

1．$Si(OC_2H_5)_4$の加水分解によるゲルから、SiO_2非晶体を低温で作成できる。しかし、これまで得られている結果は、ゲル化に比較的長時間を必要とし、また、乾燥および熱処理過程が複雑で、実用的な観点からすると、必ずしも十分とはいえない。本研究は、ゾルーゲル反応におけるゲル化時間をできるだけ短縮すること、およびゲルを非晶体へ変える際の熱処理条件を確立することを目的として、$Si(OC_2H_5)_4$を室温および70℃で加水分解して得たゲルを室温で乾燥し、種々の熱処理条件の下で加熱することによって、SiO_2非晶体を作成する可能性について検討した。

2．原料には和光純薬製珪酸エチル（$Si(OC_2H_5)_4$）を用いた．溶液の組成は表1のとおりである。ゲル化反応は、所定量の$Si(OC_2H_5)_4$と水（H_2O）を200 ml三角フラスコ（室温の場合）および200~300 mlビーカー（70℃の場合）に入れ、触媒として塩酸（水とHClからなる）を加え、三角フラスコはアルミ箔で密封し、2時間（70℃の場合には30～120分間）撹拌混合した。溶液は適当なビーカーまたはシャーレに移し、アルミ箔で密封して、室温で加水分解を行わせた。

3．室温で調製した溶液のゲル化時間を表1に示した．ゲル化時間は、確認した時点におけるもので、正確には多少短いものもあると思われる。溶液2の場合、エタノール10 mlで希釈し、60℃で2時間撹拌混合して、室温に放置した場合、ゲル化に要した時間は、約456時間であった。このように、溶媒としてエタノールを加えると、ゲル化時間が、エタノールを加えない場合より長いので、本研究の場合、すべてエタノールは加えなかった。溶液3の場合、塩酸の量を増やすと、かえってゲル化時間が長くなるので、すべて一定量の塩酸を用いた。また、溶液3の場合、70℃で45分以上加熱すると、すべて均一な透明溶液となった。そして90分間加熱した場合には、加熱の終了と同時にゲル化した。室温で45日間乾燥した溶液3のゲルを室温から360℃まで15℃/minで加熱し、そしてその温度に140分間保持した後、600℃まで25℃/minで加熱し、そしてその温度に180分間保持して得た透明な塊状物のX線回折図を石英ガラス（市販の石英管）のそれと比較して図1に示した。これより、透明な塊状物は、SiO_2非晶体であることが明らかである。

表1. $Si(OC_2H_5)_4$の溶液組成とゲル化時間

溶液	組成（モル比） $Si(OC_2H_5)_4$	H_2O	ゲル化時間（h）
1	0.0135	1	598
2	0.0270	1	161
3	0.0405	1	139
4	0.0541	1	163
5	0.0676	1	113
6	0.0806	1	141
7	0.0943	1	164
8	0.1075	1	163
9	0.1220	1	140
10	0.1351	1	137

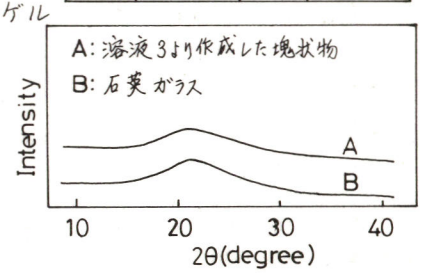


図1．塊状物および石英ガラスのX線回折

Y. kadogawa , T. yamate

B 304　　ポリ(1,1'-フェロセニレン)の電気伝導性，電気化学的挙動，及びメスバウアースペクトル

東京工業大学資源化学研究所　山本隆一，東近健一，山本明夫
東京工業大学総合理工学研究科　小山昇*，瀧沢裕見子，松田博明（*現東京農工大工学部）
東京都立大学理学部　片田元己，本山泉，佐野博敏

1　フェロセンが1,1'-位で結合した繰返し単位を持ちポリマー主鎖がフェロセン単位で構成されているポリ(1,1'-フェロセニレン) $+CpFeCp\frac{}{n}$ ($Cp=\pi-C_5H_4$)に関する研究例は，側鎖にフェロセニル基を有するポリ(ビニルフェロセン)の研究例にくらべて少ない。今回，我々は新しく合成された結晶性ポリ(1,1'-フェロセニレン) **1**[1]およびその電子受容体EAとの付加体について，電気伝導性，電気化学的挙動，メスバウアースペクトルを調べたので報告する。

2,3　図1にポリ(1,1'-フェロセニレン) **1** のサイクリックボルタモグラムを，図2に **1** 及びそのTCNQ付加体のメスバウアースペクトルを，また図3に **1** と各種電子受容体EAとの付加体の電気伝導度を示す。TCNQ, TCNE, DDQ, p-CAはそれぞれテトラシアノキノジメタン，テトラシアノエチレン，ジクロロジシアノ-p-キノン，p-クロロアニルを表わす。これらの測定結果及び粉末X線測定データーから以下の事が分った。

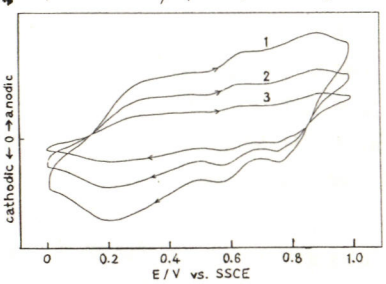


図1. **1** の0.2M Bu_4NBF_4-CH_2Cl_2中でのサイクリックボルタモグラム

1) **1** が部分的に酸化された場合，主鎖を構成するフェロセニレン単位間で速い電子交換が起こり，Fe(II)とFe(III)がある程度平均化された状態が生じていると考えられる。このためサイクリックボルタモグラムにはいくつかのピークがみられ，TCNQ付加体の301Kにおけるメスバウアースペクトルでは Fe(II)とFe(III)の吸収が平均化されたピークを示す。

2) **1** 及びTCNQ付加体の粉末X線回折パターンにおいては結晶性回折線が見られるが，他のEA付加体は非晶質である。

3) **1** とEAの付加体はポリ(ビニルフェロセン)及びすでに報告されている非晶性ポリ(1,1'-フェロセニレン)とEAの付加体にくらべ 10^3-10^6 倍大きな電気伝導度を示す。

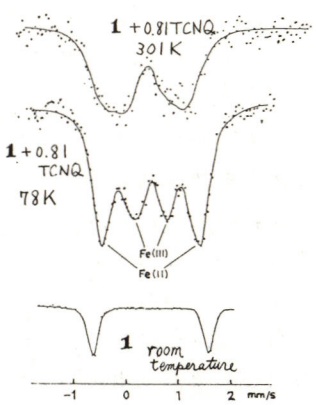


図2　**1** 及びTCNQ付加体のメスバウアースペクトル

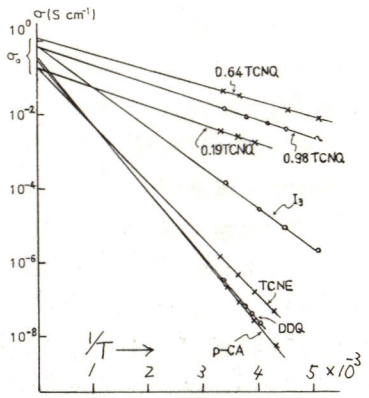


図3　**1** とEAの付加体の電気伝導度

文献 1) Polym. J. 13, 255 (1981); Inorg. Chim. Acta, in press.
T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, N. Oyama, Y. Takizawa, H. Matsuda, M. Katada, I. Motoyama, H. Sano

B 305

反応性スパッタリングによるSiCの合成

東京大学工学部

五戸康広　岸尾光二　笛木和雄

1．目的　結晶質SiCの低温合成条件の探索、及び、アモルファスSiCの組成、物性の製作条件による制御の可能性を検討することを目的とし、反応性スパッタリング法による薄膜合成を試みた。

2．方法　装置は、日本真空製の高周波スパッタリング装置SBR-1104を改造して用いた。ターゲットはSiウェハー、ガスはArとCH_4を所定の比に混合して使用した。基板は石英ガラスとSiウェハーを用い、Ta板で作製したヒーターで加熱した。基板温度、CH_4分圧等の製作パラメーターを変化させて膜を作製し、膜厚は干渉顕微鏡を用い、SiとCの組成はSiCの単結晶を標準試料としてEPMAによりそれぞれ求めた。またX線回折による同定、SEM観察、Si-C伸縮振動による吸収に着目してのIR測定、UV-VISからのバンドギャップE_gの測定、電気抵抗率ρの測定を行なった。

3．結果　(i)結晶質SiC　基板温度を800℃以上にするとX線回折によるピークが現われ膜の結晶化が起こることがわかる。基板温度1050℃で、全圧20mTorrの条件では、CH_4分圧が6mTorrのときにほぼ1：1組成のSiCができ、X線回折の結果もSiCのピークのみが観測された。それ以外のCH_4分圧では、SiあるいはCが過剰となり、SiCとそれらとの混合物となる。

(ii)アモルファスSiC（$Si_{1-x}C_x$）　基板温度650℃以下で得られるアモルファスSiCは、IR測定の結果から、基板温度の上昇に伴って膜中に多くのSi-C結合が形成されることがわかった。C組成xはCH_4分圧に大きく依存し、基板温度650℃、全圧20mTorr、CH_4分圧が9mTorr付近で1：1の組成をもつ。堆積速度は全圧に対して極大をもつ依存性を示し、RFパワーに対しては直線的な増加を示す。バンドギャップE_gはC組成xに対して極大をもち、また基板温度の上昇によりやや低下する。抵抗率ρは基板温度が650℃の場合、Fig.1に示すように、xの増加に従って急激に低下した。xの増加によって膜中にグラファイト的なCの結合が増加して、それがE_gを低下させ、また電気伝導に寄与してρを低下させるものと考えられる。以上の結果から、反応性スパッタリング法によるSiCの合成において、CH_4分圧等の製作条件により組成xを変化させ、それによって抵抗率等の物性を制御することが可能であると結論した。

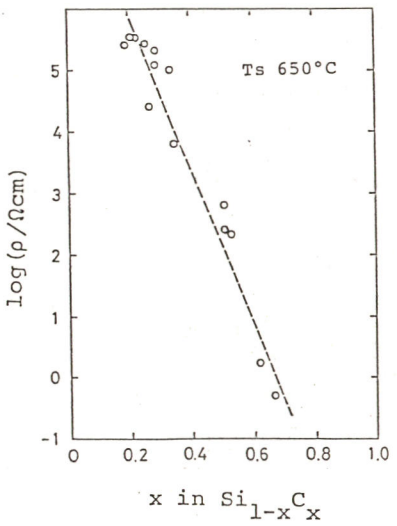


Fig.1　Resistivity of a-SiC

Y.Goto , K.Kishio , K.Fueki

B 306

縦型振動式フッ素化装置によるフッ化黒鉛の生成反応

京都大学工学部　　渡辺信淳，°加藤佐富郎，中島 剛

〔目的〕 フッ素と炭素の反応により合成されるフッ化黒鉛には、現在 $(CF)_n$ 及び $(C_2F)_n$ が知られており、それぞれフッ素と炭素が共有結合した安定な化合物である。しかし、フッ化黒鉛の生成収率は、フッ素化反応中の不均化反応により生成物が分解するため反応温度及び出発炭素材に大きく影響される。本研究では、新しく縦型振動式フッ素化装置を試作し、炭素材料とフッ素の高温反応について検討した。

〔方法〕 出発炭素材として天然黒鉛、石油コークスを用い、反応温度・時間を変えてフッ素化を行ない、フッ化黒鉛の合成量、F分析より生成収率を求め、X線回折測定により、結晶性の評価を行なった。同時に、炭素材のフッ素化反応時において新しく見出された白色粉末状副生成物の構造をX線回折、ESCA、IR測定等により解析した。

〔結果〕 フッ化黒鉛の生成収率は出発炭素材及び温度、時間などの反応条件に依存する。Fig. 1 に示すように天然黒鉛では反応時間が増えるにつれ、また反応温度 500°C 付近から収率低下が起こる。一方、熱処理していない石油コークスでは 300°C 付近から著しく収率が低下した。Fig. 2 に反応温度を変えて合成したフッ化黒鉛のX線回折、F分析測定結果を示した。結晶性の優れた天然黒鉛では、600°C 付近では $(CF)_n$ が、400°C 付近では $(C_2F)_n$ が生成するため、層間距離 d_{001} は $(C_2F)_n$ の約 9 Å から $(CF)_n$ の約 6 Å に連続的に変化した。さらに下図のように化学分析から得られる F/C と反応の重量増加から得られる F/C が 500°C 付近からずれ、収率低下がこの差に対応している。生成収率が低下する温度域では反応時間が増えるにつれ生成フッ化黒鉛の結晶性が向上し、分解・再フッ素化過程が起こることが明らかとなった。この場合、ガス状フルオロカーボンが生成することが知られているが、本研究では白色粉末状パーフルオロカーボン化合物が生成することが見出された。この化合物は昇華性を有し、分子量 800 ～ 2000 程度のフッ化黒鉛構造をもった分子性結晶であることがわかった。

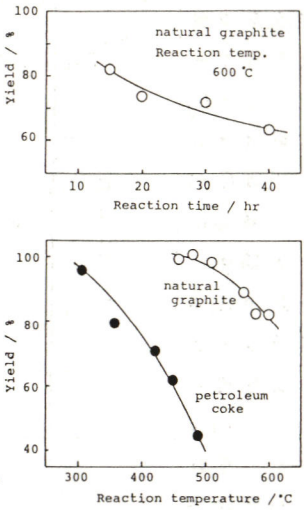


Fig.1 Dependence of yield of graphite fluoride on reaction time and reaction temperature

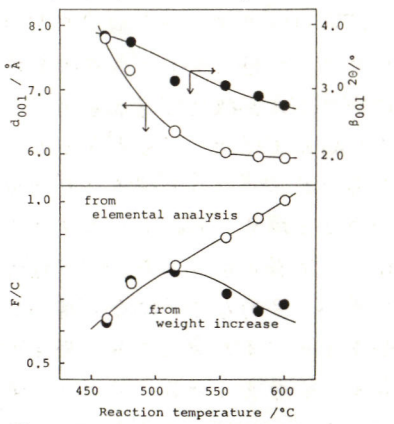


Fig.2 Dependence of crystallinity and composition of graphite fluoride on reaction temperature

Carbon material ; natural graphite (61～74μm)

N. Watanabe , S. Kato , T. Nakajima

B 307

高配向性カーボンファイバーのフッ素化反応とフッ化黒鉛繊維の合成

京都大学工学部　東原秀和　°角野広平　渡辺信淳
信州大学工学部　遠藤守信

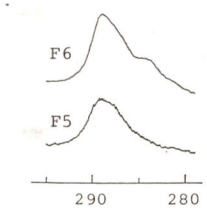
1.目的　出発炭素材の結晶子の大きさとその配向性は、黒鉛層間化合物の生成反応や結晶構造、物性に大きな影響をおよぼす。ベンゼンと水素の混合気相より生成するカーボンファイバーを熱処理して得られる黒鉛繊維(HT-VGCF)は、繊維軸方向に炭素平面が配向した独特の構造(年輪構造)と高い配向性をもつ新しい炭素材である。このHT-VGCFの低温でのフッ素化反応と、生成するフッ化黒鉛繊維について報告する。

2.方法　HT-VGCF(直径～10μm、La～500Å)をニッケル製フッ素化装置を用いてバッチ式で反応させた。フッ素圧は760±5Torr、反応温度は±5°Cに制御した。生成物を元素分析、X線回折、走査型電子顕微鏡、ESCAで調べた。

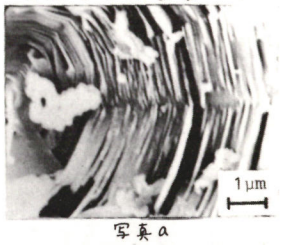
3.結果　表に反応条件とX線回折の結果をフレーク状天然黒鉛(NG)、HOPGを出発炭素材にした時の結果と共に示す。HT-VGCFは、天然黒鉛、HOPGに比べてフッ素化されやすく、345°Cから375°Cのような低温でも約50時間以内に反応が進み、未反応黒鉛のX線回折ピークは消失する(F6、F7)。しかしF5にみられるように、更に長時間反応を続けた場合、F/Cが増大していることと、ESCAスペクトルの黒鉛C_{1s}(284.2eV)ピークの相対強度より(図参照)、F6、F7のような反応条件下では、黒鉛組織は残らないものの、X線に対して非干渉性の炭素質が残留する。この意味でHT-VGCFとフッ素との反応は均一に進むものと思われる。

写真aはF7のSEM像である。反応後も繊維形態は破壊されず、年輪構造もよく保持されている。断面の放射状の断層線はフッ素化反応による層間隔の膨張を緩和するために入ったもので、更に大きな応力がかかるとクラックになる。未反応黒鉛の残っているF8のSEM像(写真b)に見られる年輪構造の乱れは、フッ素化された部分と未反応黒鉛の部分が、不均一に存在するためで、この温度では反応は均一に進まないことを示している。

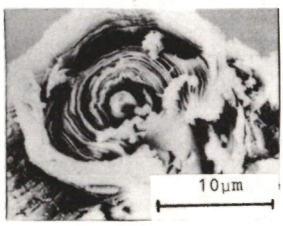
生成物	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	F/C	未反応黒鉛	d(001) (Å)
F5	369	97	0.68	ナシ	8.7
F6	374	50	0.59	ナシ	8.9
F7	345	46.7	0.53	ナシ	8.8
F8	309	142	0.24	アリ	8.3
NG-F1 ~2mm角 厚さ≈10μm	380	145	0.51	アリ	9.3
HOPG-F1 ~5mm角 厚さ≈10μm	380	145	0.53	アリ	9.0



C_{1s} ESCA spectra



写真a



写真b

このようにHT-VGCFは、他の黒鉛材料に比べて低温、短時間でフッ素化され、繊維形態、年輪構造をよく保持した、単一ステージの$(C_2F)_n$型フッ化黒鉛繊維を生成し、フッ化黒鉛の物性を応用する際の新しい素材と考えることができる。

H. Touhara　K. Kadono　M. Endo　N. Watanabe

B 308

CVD法によるタングステン針状結晶の析出

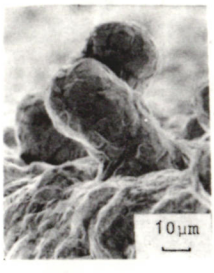
京都大学工学部　渡辺信淳・°鄭容宝

1. CVD法により六フッ化タングステンを300°C以上で水素還元することにより、タングステン被膜が生成する。また、得られるタングステンの、構造・形態（薄膜・針状・粉体など）は、生成する際の反応条件により影響を受ける。我々は、比較的低温領域（300～700°C）でタングステン被膜を生成した。今回、高温領域にてタングステンの針状結晶を得たので、報告する。

2. 実験に用いた装置は、前報[1]と同様のものを用いた。六フッ化タングステンは、高純度のものをそのまま用い、約40°Cに保った恒温槽中より反応管に導いた。水素およびアルゴンは、超高純度のものを脱湿後用いた。基板は、アルミニウム（99.9%）、タングステン、等方性黒鉛IG-11を1200番エメリーペーパーで研摩し、脱脂後用いた。反応は、上部より、タングステン線でつるされた基板を、外部炉より所定の温度に設定後、大気圧下、ガスフロー法により行った。

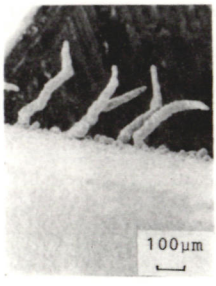
3. 前報[2]にて、六フッ化タングステンを高温で水素還元すると、核生長速度が速くなり、得られる被膜も、110面に配向したピラミッド状の被膜が得られた。基板に、タングステン・等方性黒鉛を用いた場合で、反応温度、ガスモル比を変化させ、結晶の形態を調べた。反応温度が、高温になるほど、樹枝状結晶から針状結晶へと変化した。図に示したのは、樹枝状結晶と針状結晶の代表的な例を示した。針状結晶の場合、反応温度 980°C、ガスモル比、H_2/WF_6 1、反応時間30分で、約250 μmのものが得られ角ばった面をもつものが得られた。樹枝状結晶の場合は、全体に生長速度がおそく、面配向もっていない。しかし、アルミニウムを基板とした場合、反応温度 650～700°Cにおいて樹枝状結晶が得られ、またその内部は、空洞をもったものが得られた。このことは、まだよくわかっていないが、基板により生成機構がちがうことが示唆される。また、ガスの流れに対する基板の位置も大きな影響を受ける事がわかった。ガスの流れに対して直角方向に基板を置いた場合の方が、針状結晶が生成しやすかった。

Fig.



反応温度　800°C

H_2/WF_6　1



反応温度　980°C

H_2/WF_6　1

1) 渡辺信淳・鄭容宝. 電気化学 Vol.49.784(1981)
2) 渡辺信淳・鄭容宝 電気化学予稿集 '82秋季大会 P P74.

Nobuatsu WATANABE , Yong-bo CHONG

B 309

CVD 法によるタングステン被膜の生成 - 窒素ガスの影響 -

(東邦金属㈱) ○三喜田 清．谷沢和彦．
(京大.工) 渡辺信淳．鄭 容望．

目的

タングステンは金属の中で最も融点が高く，蒸気圧が低く，かつ熱膨張係数が小さいなど種々の特長を有しているので電子材料などに多く使用されている．しかし，加工性が悪いためにパイプや異形物を得る事が非常に困難である．

近年，これを克服する手法としてタングステンCVD法が利用されている．

我々は，低温において，六弗化タングステンの水素還元時に窒素ガスを添加すると，窒素ガス無添加で得られる被膜より，ち密で硬質な被膜が生成することを見い出した．

本研究では窒素ガスを添加した場合の被膜の構造について検討した．

方法

縦型のCVD装置を用い，基材の加熱は外部から，反応管を加熱する間接加熱方式によった．反応系内の圧力は1気圧とし，基材をその先端に取付けた基材支持棒を反応管下方より挿入した．原料は，ボンベを約20℃に保った恒温槽に入れた高純度六弗化タングステンと，市販の高純度水素および高純度窒素を用いた．

基材には表面をエメリーペーパー1000番で研摩した単方性黒鉛(1/16×10×50 mm)を用いた．

得られた被膜の厚さは非破壊式膜厚計により，硬度は微小硬度計で測定し，さらに，被膜の表面状態，結晶構造は走査型電子顕微鏡，X線回折および光電子分光法(ESCA)により窒素ガス無添加のタングステン被膜と比較検討した．

結果

反応温度450℃，反応時間10分で1.3 μmの被膜を得ることができた．

この反応条件で，窒素ガス添加量を変化させたときのメッキ速度，表面アラサ，硬度を下表に示す．この様にして得られた被膜は窒素ガス無添加で得られた被膜に較べて，はるかに硬度が高く，しかも，ち密な表面であった．

例えば，窒素ガス無添加によって得られた被膜の硬度は約600 mHvであるのに対し，本研究の最も好ましい条件では，1100～1200 mHvの硬度が得られた．

これは，X線回折および，ESCA測定の結果から判断して，窒素がタングステン結晶格子内に侵入し，結晶格子を歪ませるためではないかと思われる．

Sample No	Addition Gas (ml/min)	Deposition rate (μm/min)	Roughness (μRz)	Hardness (mHv)
1	-	1.15	1.4	516
2	N_2 : 500	1.48	0.4	1120
3	N_2 : 1000	1.31	0.6	1180
4	N_2 : 3000	1.11	0.7	1150
5	Ar : 500	1.14	1.3	514
6	Ar : 1000	0.98	1.6	>36
7	Ar : 3000	0.99	1.4	440

(H. mikita : K. tanigawa : N. watanabe : Y. zei .)

B 310

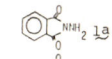
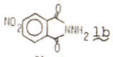
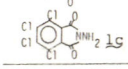
電極反応による不安定窒素種の発生（第8報）
アシルヒドラジン類の電解酸化

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

1、演者らは、N,N-ジ置換ヒドラジンの電解酸化反応を検討し、中間体としてアミノニトレンが生成することを確認し先に報告した[1]。本研究ではアシルヒドラジン類の電解酸化によるN,N-カップリング反応について検討を行なった。

2、N-アミノフタルイミド類(1a～1c)とN-アミノフフタルイミド(1d)および$R_2NNHCOR'$型の三置換ヒドラジン(2)についてアセトニトリルを溶媒として白金陽極を用い、CV測定、定電位電解を行なった。

Table.1 Anodic Oxidation Potential of 1

	Ep_1	Ep_2	Ep_3
 1a	0.99	1.68	2.02
 1b	1.20	1.75	2.28
 1c	1.31	—	2.24

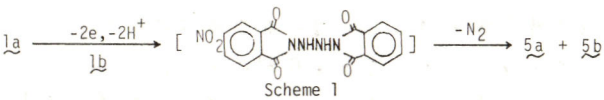
1= 4mM,0.1M TEAP/MeCN,S.R.=300mV/s,V vs.Ag/Ag$^+$

3、1はCVに3つの酸化波を示した。Table 1に示すように、Ep_1は1のベンゼン環の電子吸引基の効果により1a→1cの順に、より貴な電位にシフトしたが、Ep_2, Ep_3ではそのような傾向はみられなかった。系に$HClO_4$を加えて酸性にすると、Ep_1が消失しEp_2とEp_3は変化しなかった。さらに1のN,N-カップリング生成物であるテトラザン(3)およびテトラゼン(4)のEpの比較から、第2波(Ep_2)は1のプロトン付加体と3の両者の酸化に基づくものでありEp_3は4の再酸化に相当することが分った。Table 2に示すように第1波の電位での電解では1aから3a, 4a, フタルイミド(5a)が、1bからは4bと5bがそれぞれ得られた。3は一般に不安定であり分解して5を与えることが知られているので5は電解中に一旦生成した3から生じたものと考えられる。第2波での電解でも4の他に5が生成していることと1b共存下で1aのみが酸化される電位で電解を行なっても5bが生成する(Scheme1)ことから1はScheme2に示すようにアミノニトレン(6)を経てN,N-カップリング生成物を与えたものと推定した。つぎに2の電解酸化について検討した。(Scheme 3)。予想に反し2aは2bよりも酸化されにくいこと、生成物としてテトラザン(7)が得られ7は2と同様出発ヒドラジンより難酸化性であることが分かった。

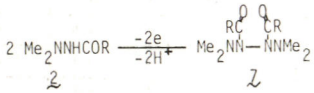
Table.2 Electrochemical Oxidation of 1

Hydrazine	Anode Potential (vs.Ag/Ag$^+$)	Electricity passed (C)	Product yield(%) (Current efficiency) 3	4	5	Recovery of 1 (%)
1a	1.3	193	6(9)	27(66)	12(15)	23
	1.8	217	0	25(55)	13(15)	56
1b	1.3	197	0	21(51)	24(29)	28
	2.0	241	0	32(64)	21(21)	16

1=2.5×10^{-3}mol, Anolyte=0.4M $LiClO_4$/MeCN, 0°C

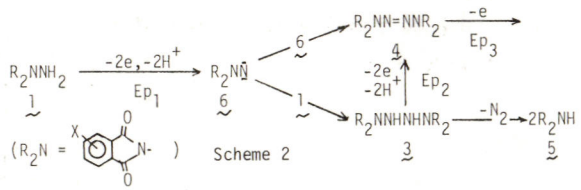


Scheme 1



2a:R=Me
2b:R=Ph

Scheme 3



Scheme 2

1) 渕上,佐藤,野中,関根 電化1982年年会要旨 p52. 電化誌 51, No1 in press.

T.Fuchigami, T.Sato, T.Nonaka

B 311

バイオマス関連化合物の電気化学的変換

東京工業大学大学院総合理工学研究科：野中 勉・吉山明子・関根太郎
University of California, Los Angeles: M. M. Baizer. K. Park. Y. Saito. K. Nobe

1．有機炭素資源は非再生産性の石油・石炭と再生産性のバイオマス（動植物体）とに大別されるが，前者はその枯渇が懸念され，後者は必ずしも効率的に利用されているとは言い難い．このような観点から本研究は電解反応を主要なプロセスとするバイオマス関連化合物の有用物質への効率的な変換技術を開拓するための基礎を築こうとするものである．

2．バイオマスは動物体および植物体であるが，産量や未利用度を考慮して植物体を対象とすることとした．また，植物体の主構成成分はセルロースとリグニンであるが，いずれも他の有機炭素資源の多くと同様に高分子物質であり溶媒とくに水に不溶である．電解反応を円滑に行なうためには基質は電解液に可溶でなければならない．可溶化は化学反応，熱反応，生物反応などによる低分子化（Degradation）により行なわれるので，まずこの分野の文献情報調査（直接調査並び米国エネルギー省および太陽エネルギー研究所の調査報告書）を行なった．つぎに効率的な電解合成という観点から二元電解合成（Paired Electrosynthesis）法を適用して陰陽両極反応をともに利用することを着想した．

3．以上に加えて，目的電解反応生起の条件，予想生成物の有用性等について詳細な予備的検討を行なった結果として，セルロースから誘導されるいくつかの低分子化合物が対象出発原料として選定された．

一例をあげると，セルロースの加水分解により得られるキシロースは醗酵法により容易に2,3－ブタンジオールに変換されるが，このものの用途がない．そこで2,3－ブタンジオールを出発原料とするつぎの3つの二元電解合成プロセスに検討を加えた結果，(a)は実用化の可能性あり，(b)は陰陽両極反応個々については大きな問題はないが二元電解合成法の適用に困難が予想され，(c)は二元電解合成法の適用実験を実施してはいないが実用化の可能性あり，との判定がなされた．

(a) $CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow{-2e} CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{O}{C}\text{-}CH_3 \xrightarrow{2e} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{O}{C}\text{-}CH_3$ (product)

(b) $2\ CH_3CHO \xleftarrow{-2e} \underset{(product)}{CH_3\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_3} \xrightarrow{4e} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$ (product)

(c) $CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow{-2e} \underset{(product)}{\frac{2}{3}\ CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{O}{C}\text{-}CH_3} + \frac{1}{3}\ CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{O}{C}\text{-}CH_3 \xrightarrow{2e} \underset{(product)}{\frac{1}{3}\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$

2,3－ブタンジオール以外の出発原料を用いる電解としては，グルコースからのグルコン酸（酸化生成物）とソルビトール（還元生成物）の同時合成，フルフラールからの2－フランカルボン酸（酸化生成物）と1,2－ジ－2－フリルエチレングリコール（還元生成物）の同時合成が二元電解合成法により行なわれた．

T. nonaka, A. yoshiyama, T. sekine, M. M. baizer, K. park, Y. saito, K. nobe

B 312

グラファイト陽極を用いたプロピオン酸塩水溶液の陽極反応における硝酸塩添加効果について

東京工業大学 総合理工学研究科 電子化学専攻

○佐藤 秀行、佐藤 則雄、関根 太郎

（目的）白金陽極を用いて硝酸塩を含むプロピオン酸塩水溶液を電解酸化すると、条件によっては硝酸エステルガ生成することについては、前報[1]で報告した。本報では、プロピオン酸塩水溶液の陽極反応において白金陽極と類似の挙動を示す人造黒鉛陽極[2]を用い、同電解液中に硝酸塩を添加することにより硝酸エステルガ生成することを確かめるとともに、白金陽極の場合と比較し両者の陽極反応について検討を加えた結果について報告する。

（方法）陽極に人造黒鉛、陰極に平滑白金板を用い、1.35～1.75 V vs. SCE の電位域において25±1℃で定電位電解を行なった。電解セルは隔膜付H型セル、参照電極は飽和カロメル電極を用いた。生成物の定量はガスクロマトグラフ法によった。

（結果）2M プロピオン酸塩水溶液、0.5M硝酸塩水溶液、およびこれらの混合塩水溶液中で人造黒鉛陽極を用いた陽分極曲線を、Fig. 1 にそれぞれ①②③として示す。人造黒鉛陽極による定電位電解結果の1例を Table 1 に示す。なお、対比のため白金陽極を用いたほぼ同じ電流密度を示す電位での定電位電解結果を同表中に併記した。

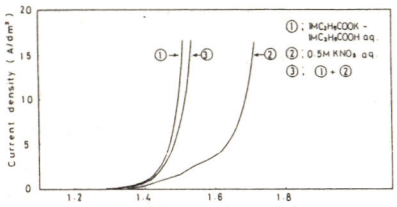


Fig 1: Current-potential curves at graphite anode

Table1: Controlled potential electrolysis

Anode	C	C	Pt''
Concentration* of NO_3^- (M)	0	0.5	0.5
Anode potential (V vs.SCE)	1.65	1.65	2.08
Average current density (A/dm^2)	90.5	16.3	19.6
Amount of electricity(mF)	40.0	31.1	40.0
Products	Yield (mmol/F)		
CO_2	490	279	404
C_2H_4	331	83	149
$C_2H_5COOC_2H_5$	66	13	26
C_2H_5OH	81	26	84
CH_3CHO	0	2	28
O_2	11	33	13
CO	0	6	0
$C_2H_5ONO_2$		35	76
$O_2NOC_2H_4ONO_2$		5	6
$O_2NOC_4H_8ONO_2$		0	26

* in $1MC_2H_5COOK$-$1MC_2H_5COOH$ aq.

人造黒鉛陽極の場合、プロピオン酸塩水溶液の電解では主としてプロピオン酸アニオンの放電を前提とした生成物 CO_2、C_2H_4、C_2H_5OH、$C_2H_5COOC_2H_5$ ガ生成するガ、これに硝酸塩を添加した系では、約1.6 V vs. SCE より貴な電位域でこれらの生成量ガ著しく減少し、$C_2H_5ONO_2$ の生成の他 O_2 の生成量ガ増大するとともに $O_2NOC_2H_4ONO_2$ ガ生成することガ示された。

これら各生成物の生成量の電位依存性ガら、人造黒鉛陽極の場合にも白金陽極の場合同様に NO_3^- の放電により生成した・NO_3 の反応に基づく生成物ガ得られたガ、白金陽極の場合とは異なり $O_2NOC_4H_8ONO_2$ の生成は全く認められなかった。

なお、二酸化鉛陽極を用いた場合には同様電解条件下で硝酸エステルは全く得られないことガ確かめられたガ、ここでは詳細は略省する。

(1) 佐藤、佐藤、関根、電気化学協会秋季大会(1981)

(2) 千田、関根、電気化学 38, 130 (1970)

H. Sato , N. Sato , T. Sekine

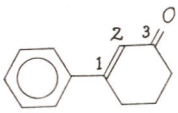
B313　3-フェニル-2-シクロヘキセン-1-オンの電解還元二量化

大分大学工学部　°江頭直義，金枝宏樹，滝田祐作
堀　文昭

1．目的　α,β-不飽和カルボニル化合物を非水溶媒中で電解還元すると、そのアニオンラジカルは反応活性であるため、ポリマーを形成する傾向がある。これを防ぐために rigid conformation を有する表題化合物（PCH）を取り上げ、電解生成物を調べ、選択率におよぼす Li^+ イオンおよび水の効果を検討した。

2．方法　溶媒および支持電解質はそれぞれ DMF，TBAI を用いた。サイクリックボルタンメトリーは作用極，対極および参照電極として吊り下げ水銀電極，水銀プールおよび SCE を使用した。定電位電解では、作用極および対極として水銀プールおよび白金板を使用した。電解終了後、陰極液を濃縮し、エーテルで抽出し、カラムクロマトグラフ（SiO_2，ヘキサン／エーテル＝5/95）を用いて生成物を分離した。生成物の定量は HPLC で行った。

3．結果　PCH のボルタモグラムは2段波（−1.80 V，−2.20 V）を示し、第1波は1電子可逆過程である。第1波において Li^+ イオンを添加すると、その増加に伴い酸化波高は減少し、後続反応の促進が認められた。(Fig. 1)　水を添加しても同様なボルタモグラムの変化が得られた。続いて、後続反応を調べるために、各添加物存在下における第1波電位で定電位電解を行った。その結果を Table 1 に示す。これより、いずれも3種類の二量体が高収率で生成していることから、後続反応は二量化であることが確められた。これは PCH の構造によりポリマー化が阻害されたためと思われる。



PCH

Li^+ イオン添加の主生成物は (B) であり、これはアニオンラジカルのイオン対を経由して生成したと考えられる。一方、水添加の主生成物は (C) であり、アニオンラジカルのプロトン付加体を経由して生成したと推定される。(A) はいずれの場合も少量しか生成しなかった。

Table 1. 二量体の収率および選択率

添加物	転化率 (%)	二量体の選択率 (%) A (1-1')	B (1-3')	C (3-3')	マスバランス (%)
Li^+	96	28	69	5.3	89
[LiI]/[PCH]=2	96	2.4	97	0.5	78
H_2O 50%	98	18	11	71	86
	99	9.5	9.5	81	78

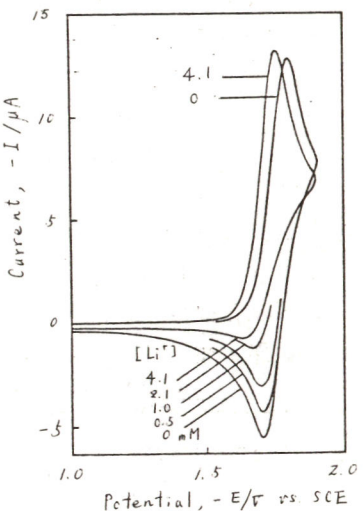


Fig. 1　Li^+ イオン添加効果

N. Egashira, H. Kanaeda, Y. Takita, F. Hori

B 314

β－ケトスルフィドの電解還元

大阪市立大学　工学部　○桐　章，武藤明徳

1. 近年硫黄化合物を利用した有機合成が発展し、脱硫反応はその中の1つのプロセスとして重要である。本研究では有機硫黄化合物の電気化学的脱硫反応に関する研究の一環として右に示す3種類のβ－ケトスルフィドの電気化学的挙動を、ポーラログラフィー、サイクリックボルタムメトリーの方法によって調べた。

$Ar\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5$

1, $Ar = p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$

2, $Ar = p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$

3, $Ar = C_6H_5$

Fig. β-Keto sulfides.

2. β－ケトスルフィドは相当するチオラートとω－ハロゲン化アセトフェノンより合成し、NMR，IRより同定した。電解生成物はエタノール緩衝溶液中で電解したときは常法に従いクロロホルムで抽出し、無水アセトニトリル中での場合は溶媒を減圧留去後、飽和食塩水を加えエーテルで抽出した。生成物の分析は薄層クロマトグラフィー、NMR、IRで実施し、反応電子数nは出発物質の第1波の波高と通電量の関係より求めた。

3. 化合物**1**～**3**のポーラログラムは2段波を示し、全ての系において各々の置換基は両波の半波電位および限界電流の挙動にほとんど影響しなかった。例えば**1**の場合、40%エタノール緩衝溶液中における第1波と第2波の半波電位は各々 −1.33 V，−1.59 V（SCE基準）で、その波高比は約1：1だった。95%エタノール緩衝溶液中では第2波は極めて小さくなった。無水アセトニトリル中では第1波と第2波の半波電位は各々−2.03 V，−2.40 V（Ag/Ag^+電極基準）でその波高比は約1：1だった。この系にフェノールを添加すると第2波の半波電位はより貴にシフトし、第1波と第2波の波高比はスルフィドと等モルのフェノール共存下では約2：1となった。なお、いずれの場合も、第2波の挙動はアセトフェノンのそれと一致した。第1波でのクーロメトリーの結果は表に示すようにフェノール無添加の無水アセトニトリル中ではn＝1を、それ以外の条件ではn＝2を示した。第1波での定電位マクロ電解の結果を表に示す。いずれの場合もアセトフェノン、チオールおよびジスルフィドが得られた。ジスルフィドはβ－ケトスルフィドより易還元であることとチオールは特に非水溶媒中で容易に空気酸化することから、得られたジスルフィドはチオールの空気酸化によると結論される。以上の結果よりβ－ケトスルフィドの電解還元においては第1波でS－C結合が切断し、アセトフェノンとチオールを与え、第2波ではアセトフェノンの還元が起こることがわかった。

Table. Controlled potential electrolyses of β-keto sulfides.

Substrate	Solvent	Cathode	Phenol/substrate initial molar ratio	n F/mol	Products(mol%) $PhCOCH_3$	ArSH	ArSSAr	Yield of acetophenone(%)
1	95%EtOH	Hg	0	1.9	50	50	—	66
	40%EtOH	Hg	0	2.0	57	41	2	66
	MeCN	Hg	0	1.0	58	19	23	58
	MeCN	Hg	2.6	2.0	64	12	24	59
	MeCN	Pt	2.5	2.1	71	—	29	76
2	MeCN	Hg	2.7	2.0	71		29	57
3	MeCN	Hg	2.3	1.8	61	7	32	67

A.Kunugi　A.Mutō

B 315

メルカプトヒドロキノンの電解酸化反応

神奈川大学工学部　　°古井正信　新井五郎

1）目的　メルカプトヒドロキノン（MH_2Q）の電解酸化重合により、スルフィド結合をもつ高分子を電極表面に作成し、その物性を検討する。

2）実験　MH_2Q を Britton－Robinson 緩衝液（20％EtOH）中に溶解し、N_2 ガスで脱酸素した後、N_2 気流中で室温のもとで、グラッシーカーボン電極（直径3mm）を用いて、電解酸化を行ない、電解時間と重合量との関係および、反応溶液の pH，電解電圧の影響をしらべた。なお、重合体は不純物を取り除くため、2日間EtOH中に放置した後、Britton－Robinson 緩衝液（$4 \leq pH \leq 8$）中でその物性を調べた。

3）結果　図1は MH_2Q の場合、サイクリックボルタモグラムのサイクル数が増すごとに i_p^a，i_p^c が増加し、スルフィド結合による重合が進行していることを示している。また、グラッシーカーボン電極を使用しているため、初期の電解酸化過程では、電極のC原子とS原子とのC－S結合を生じるものと考えられる。したがって電解進行に伴う電極表面の重合反応は、図2に示すごとく進行するであろう。図3－1は Britton－Robinson 緩衝液（20％EtOH）中で MH_2Q（1×10^{-2} mol/l）を＋0.6V（vs.SCE）で2時間電解酸化した後のキノン環構造数（QU）と電解溶液の pH との関係を示す。なお、スルフィド結合のスルホキシドへの酸化を防止するため、設定電位を＋0.6Vでおこなった。また、pH が高くなると重合体のQU数が増すことが認められるが、溶液中での MH_2Q の安定性（図3－2に示すように、中性～アルカリ性域では MH_2Q の自動酸化がおこる）から、Britton－Robinson 緩衝液（20％EtOH，pH 5.3）中で電解（2時間，＋0.6V vs. SCE）した重合体（$P_{5.3}$）についてその物性を検討した。図4，図5は、電位走査速度の平方根 $\sqrt{v}$ に対する i_p^a と i_p^c との関係を示した。

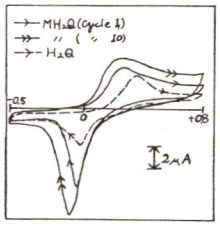


図1. サイクリックボルタモグラム

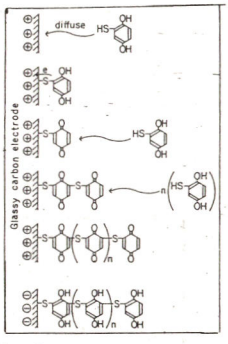


図2. 電解重合過程のモデル

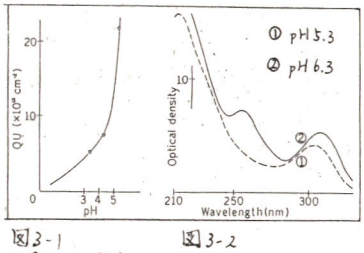


図3-1 QUのpH依存性

図3-2 MH_2Q の自動酸化

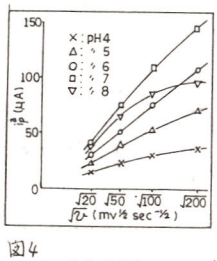


図4

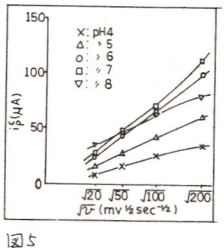


図5

電位走査速度に対する i_p^a および i_p^c の変化

M. Furui　　G. Arai

B 316　　C_1燃料のアノード酸化反応における電極触媒能の UPD 高揚
（2） 電極のラフネスファクターと UPD 効果

横浜国立大学 工学部　　○寺崎 達、神谷 信行、高橋 正雄

目 的　C_1燃料とくにギ酸の酸性溶液でのアノード酸化が Pb^{2+} のUPD (Under Potential Deposition) で高揚する現象（電気化学協会 第23回電池討論会、昭和57年11月11日、横浜）をアノードとしての白金電極表面のラフネスファクター（RF)との関連から検討し、電極触媒被毒機構解明の一助とする。

方法　流体力学的条件をも規制したボルタングラムを求めて現象を解明するため、直径6mm の白金円板の回転電極を用い、白金黒の電析量を規制して RF を変えた電極を調製、RFは水素吸着電気量で求めた。

結果　図1は平滑白金（Pt）、白金黒（Pt−Pt）電極でのボルタングラムを示す。0vから1.5vまでの範囲ではアノード方向走査で2つ、カソード方向に1つの酸化電流を示し、それぞれ i_{p1}, i_{p2}, i_{p3} とするとPt電極では Pb^{2+} イオンの添加によって i_{p1} の増加が著しく30倍にもおよぶがPt−Ptではその増加はそれほど顕著ではなく、回転数の増加で電流は増加するので、その電流は物質移行によっても抑制されていることを知る。0.6vで定電位電解を行うと Pb^{2+} 添加で、Ptでは i_{p1}, i_{p3} ともに時間とともにその電流値は急激に減少する、Pt−Ptでは i_{p1} は初期の電流は小さいが時間の経過による電流の減少は少ない、それに対して i_{p3} は Pb^{2+} の添加により初期過程で電流の増加がみられ、その後ゆっくりと減少した。初期の電流値の増加は高電位で表面上の吸着物（C化合物、Pb_{ad}）が除かれた後、0.6vでゆっくりと Pb_{ad} が生成し、ギ酸の酸化に寄与しているいるものとみえる。アノード方向とカソード方向の両方向から走査し0.6vで電位を保持した後に電位を0.04vまで高速度で戻してからアノード走査した時の i_{p1} はPt、Pt−Ptともにカソード方向から走査した時に大きな電流値が得られ、保持時間が30秒程度で i_{p1} は最大に達した。Pt−Ptでは i_{p1} は定常的なボルタングラムの i_{p3} よりも大きい値を示し、0.6vでそれを維持する特異性を示した。アノード走査で0.6vに保持した時に得られる i_{p1} は時間経過とともに少しずつ増加が見られた。このことは電極上に吸着したCを含む被毒物がゆっくりと酸化され、再び Pb_{ad} の吸着による触媒作用が現われるためと考えられる。図2 a)、b) にRFを種々変えた電極について、アノード方向およびカソード方向の両走査を行って0.6vに保持した場合の Pb^{2+} の無添加に対する添加時の電流値の比 i_{Pb}/i_0 を示した。平滑白金電極では電解時間の経過とともに電流値の減少は著しいが、白金黒にしてRFを増大させるとその変化な小さくなる。i_{Pb}/i_0 はRFの増大につれて大きくなるが最大があり、以後減少する。

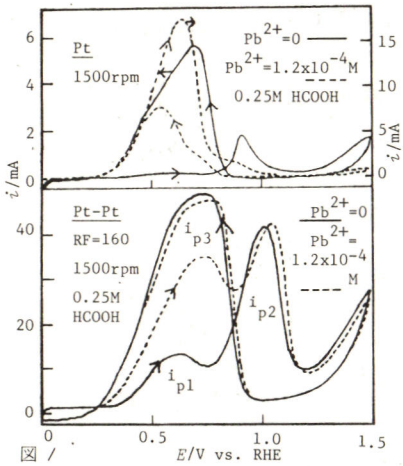


図 1

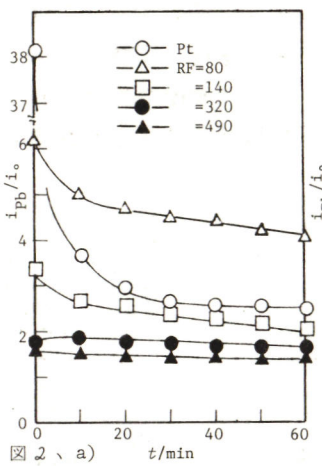


図 2、a)

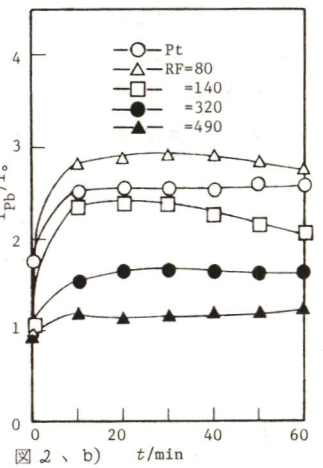


図 2、b)

T. Terasaki, N. Kamiya, M. Takahashi

B 317

C_1燃料のアノード酸化反応における電極触媒能の UPD 高揚
(3) 金属イオン、C_1燃料の吸着と反応

横浜国立大学 工学部　○神谷 信行、寺崎 達、高橋 正雄

目的　白金電極を用いての C_1化合物、特にギ酸のアノード酸化反応に対して、ある種の金属イオンの添加が効果的であるが、その現象自体の詳細、作用機構などには未解決の部分が多い。ここでは UPD による電極触媒の活性点の保護と酸化反応での反応中間体である C_1 酸化物による自己被毒を明らかにする。

方法　主として以下に示すような電位走査を北斗電工(株)製、任意関数発生器HB－105により行った。電位はすべて RHE に照合しRHE基準で示すが、まず、0～1.5vの範囲を0.2v/sの電位速度で15回三角波走査してから、アノード方向あるいはカソード方向に走査して所定の電位に至り、電位を保持する。次に10v/sで0.2vまで、さらに0.5v/sで0.04vまで走査して水素吸着電気量を求めた。つづいて0.2v/sでアノード走査を行いアノード酸化特性を調らべた。水素吸着電気量に見合う電流値 iから被覆率 を $\theta = (i_0 - i) / i_0$ より求めた。i_0 は基礎液中での値である。

結果　図1は平滑白金電極に対する Pb^{2+} の被覆率を電位を変えて示した。アノード方向への走査では保持時間 (h.t.) 0秒では0.7vもの貴な電位でも0.6以上の被覆率を示すが、時間の経過とともに減少して、約30秒で平衡吸着率に達する。逆のカソード走査では被覆率はどの電位でも低いが、短時間のうちは増加し、アノード方向の走査の場合とおなじ平衡吸着率に達した。ギ酸のアノード酸化に対する Pb^{2+} の影響をみれば、図2、3は白金黒付き白金電極について、電位を0.6vに保持した後の吸着率と、0.04vまで高速度で電位を戻した後にアノード走査して得られる i_{p1}（前報参照）の関係を示している。アノード方向への走査では Pb^{2+} の添加、無添加ともに電極表面におけるギ酸の被覆率は大きく、i_{p1} はともに小さいが、Pb^{2+} を添加すると保持時間とともに電流値は増加し、電極を被毒させる中間酸化生成物の酸化による除去と Pb_{ad} の生成が効果的に働いていることを示している。カソード走査では、すでに高電位領域で触媒毒は酸化され電極表面は清浄化されており、その面は Pb_{ad} が徐々に着くために、Pb^{2+} 添加では短時間で大きな酸化電流を示すものと考えられる。同様のことをギ酸にかえてメタノールについて行ったが、Pb^{2+} 添加の効果はほとんどみられず、メタノール酸化における電極触媒を被毒する中間生成物はギ酸を酸化する場合のそれとは異なるものと考えられる。鉛以外の他の金属イオンの場合にも UPD吸着を起こす電位と C_1化合物がアノード酸化される電位とが重なる場合に触媒作用の高揚が期待される。

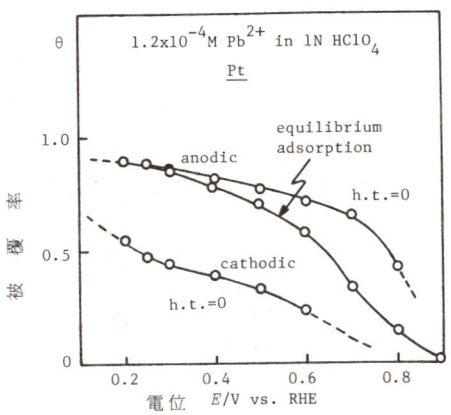


図1　電極表面の被覆率と電位の関係

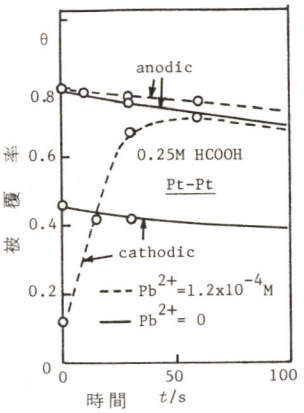


図2　保持時間と被覆率との関係

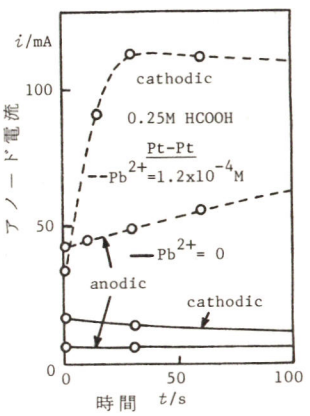


図3　保持時間と i_{p1} との関係

N. Kamiya, T. Terasaki, M. Takahashi

B 318

金属/半導体粉末触媒による水の光分解

北海道大学触媒研究所
○山口経一，佐藤真理

1）目的　金属を担持した半導体粉末による水の光分解についての報告は多い。しかし、その活性は同じ種類の半導体と金属を用いていても報告により非常に異なる。また生成するH_2とO_2が化学量論を満足しない報告も多く、真に水の分解のみが起こっているのか疑わしいものも少なくない。我々は生成するH_2とO_2が化学量論比を満たす条件下で気相の水の光分解を行ない、光触媒活性が半導体や金属の種類、金属の担持法によってどのように異なるかを調べた。

2）実験　半導体はTiO_2、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、CdSについて調べた。このうち酸化物は電気伝導性を高めるため700℃で6時間水素還元した。半導体への金属の担持法は光電着法、$NaBH_4$還元法、HCOONa還元法、含浸－H_2還元法によった。石英製の反応器に触媒0.3gを入れ、10 wt%相当のNaOHで被覆した後、容積207 mlの閉鎖循環系にとりつけ、真空排気した後、水を導入した。光源は500W超高圧水銀灯を用い、熱線除去のためフィルターを使用した。気体の生成量は質量分析計によって決定された。反応器は水浴に浸された。

3）結果　用いた半導体のうち活性があったのはTiO_2および$SrTiO_3$のみであった。光照射後しばらくは、O_2はH_2の半分以下の量しか生成しないが、やがて化学量論比を満たす。また活性は上昇し、一定水準に達する。金属の担持法による触媒活性の差はあまりないが、化学量論比が早く満たされるという点で光電着法によるものは優れている。光電着法によって調製した触媒で得られた結果を表に示す。水素生成速度は反応初期の値である。TiO_2にはアナターゼ型とルチル型の2つの結晶型があり、前者の方が活性が高い。これはアナターゼの伝導帯エネルギーがルチルのそれより負であるためと考えられる。同じアナターゼでもメーカによって活性が数倍異なる。これは結晶成長度、粒径、不純物等の影響によると思われる。$SrTiO_3$はバンド構造がアナターゼ型のTiO_2と似ており、半導体光電極では外部印加電圧なしで水の光分解が可能であることから高い活性が予想されたが、結果はルチル型のTiO_2並みであった。これは$SrTiO_3$粉末からSrが溶出することによって表面組成が変わるためかもしれない。金属の種類によっても活性は大きく異なる。担持された金属は水素発生の触媒として働くと考えられるので、水素電極としてしばしば高い活性を示すRh、Pt、Pdは光触媒においても高い活性を示すと予想されたが、Pdは PtやRhにくらべ活性が低かった。また、金属表面上でのみ起こると考えられる逆反応の活性はPdが最も高いことから、光触媒の活性は金属の活性だけでなく、被毒への耐性や金属の担持効果等の影響も考えなければならないと思われる。

表　Rate of H_2 evolution (μmol/h)

Semiconductor		Metal	Rh	Pt	Pd
TiO_2	a.	MCB	449*	284*	
		Merck		198*	
		Kanto	132	56*	5'
	r.	Furuuchi		15'	
		Kishida		20*	
$SrTiO_3$		Furuuchi	22'	13	

MCB：Matheson Coleman & Bell
r.：ルチル型　a.：アナターゼ型
金属の担持量　2 wt%（＊1 wt%）
#：化学量論比に達しるかた値を表わす。

Keiichi Yamaguchi , Shinri Sato

B 319

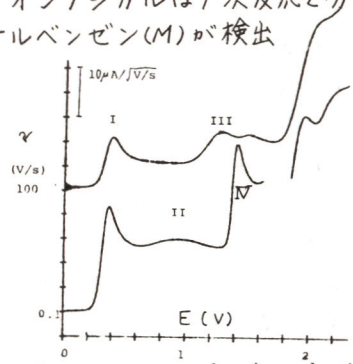
アレントリカルボニルクロミウム錯体のカチオンラジカル生成及びその分解反応

池庄司 民夫 （東北工業技術試験所）
Vernon D. Parker （ノルウェー工科大学）

有機金属錯体の電極反応においては、フェロセンのように安定なイオンを生成するもの、あるいは不安定なイオンを経て分解生成物を与えるものと種々ある。これらの反応機構、生成するイオンの寿命等を決定する因子を知るために、はじめメチル置換したベンゼントリカルボニルクロミウム（$PhCr(CO)_3$）について、主に微分サイクリック・ボルタメトリー（DCV）法により、その電極酸化反応を研究した。

方法　主な条件…溶媒：アセトニトリル，支持塩：Bu_4NBF_4 0.1 M，参照電極：Ag/Ag^+（アセトニトリル中），作用電極：白金（1φ），雰囲気：窒素，温度：25 °C，錯体濃度：2.0 mM。錯体は対応するメチル置換ベンゼンと$Cr(CO)_6$をジグライム中で還流して合成した。DCV測定では、掃引速度（ν）における酸化及び還元電流の微分ピークの比Ri'を測定し、Ri'-νプロットより$Ri'=0.5$になるν（$=\nu_{\frac{1}{2}}$）を求めた。

結果・考察　典型的なボルタグラムを図に示す。第1酸化波(I)は速い掃引速度で1電子可逆波であり、遅い領域でピーク電流（$i_p/\sqrt{\nu}$）が2倍になることから、ECEh機構が推定された。$\nu_{\frac{1}{2}}$が錯体濃度0.5～2.0 mMで一定なので、生成したカチオンラジカルは1次反応で分解する。マクロ電解により一酸化炭素及び親分子であるメチルベンゼン(M)が検出されたので、反応機構が次のように推定された。



$MCr(CO)_3 - e^- \rightleftarrows MCr(CO)_3^{\ddagger}$ (Wave I) E

$MCr(CO)_3^{\ddagger} \rightarrow M + Cr(CO)_n^+ + (3-n)CO$ C

$Cr(CO)_n^+ + MCr(CO)_3^{\ddagger} \rightarrow Cr(CO)_m^{2+} + MCr(CO)_3 + (n-m)CO$ E_h

$MCr(CO)_3^{\ddagger} - e^- \rightarrow MCr(CO)_3^{2+}$ (Wave III)

$MCr(CO)_3^{2+} \rightarrow$ Products

$M - e^- \rightarrow$ Products of M^+ (Wave IV)

化学反応(C)の速度定数k_fは$\nu_{\frac{1}{2}}$より求まる。ECEhであるから、$k_f=1.284(\nu_{\frac{1}{2}}/T)$と表わせる。温度Tを-10～25°Cに変えて$\nu_{\frac{1}{2}}$を求め、アレニウスプロットより活性化エネルギー（Ea）及び活性化エントロピー（$\Delta S^{\ddagger}$）を計算した。以上の結果及び第1波の可逆酸化電位(Erev)を表に示した。メチル置換基の数が増加すると酸化電位が下がり、カチオンラジカルも安定化することがわかる。これはメチル基の電子押し出し効果として理解できる。しかし、メチル置換ベンゼンの異性体すべてに対する測定結果によると、メチル基の位置により酸化電位は大きく変化しないが、動力学パラメーターは大きく影響され立体効果がある。

Number of methyl	E_{rev}/mV	k_{298} /s^{-1}	E_a/kcal mol^{-1}	$-\Delta S^{\ddagger}$/cal $K^{-1}mol^{-1}$
0	493	2500(400)	7.8(0.5)	19(3)
1	441	1280(140)	8.7(0.6)	17(3)
2	403	212(4)	10.2(0.2)	15.8(0.6)
3	402	17.2(1.1)	14.1(0.5)	7.6(1.7)
4	342	6.5(0.3)	14.4(0.6)	9.6(2.0)
5	317	0.46(0.04)	16.0(1.5)	5(5)
6	281	0.046(0.019)	17.6(6.3)	5(20)

T. Ikeshoji and V. D. Parker

B 320

プロピレンカーボネート電解液中での炭酸ガスの電解還元

名古屋工業大学合成化学科

池田章一郎，山内信洋，飯田貴也，伊藤　要

1．目的　各種金属電極を用いた水溶液中での炭酸ガスの電解還元生成物が，加圧下でも主としてギ酸であるのに対して，非プロトン性溶媒としてジメチルスルホキシド（DMSO）やプロピレンカーボネート（PC）を用い，テトラアルキルアンモニウム塩を支持電解質とした場合には，シュウ酸をはじめとする炭素数２～４の各種カルボン酸を生成し，電極金属の種類によりこれら有機酸生成の電流効率が大きく異なり，また，かなりの一酸化炭素の生成も確認された。[1] 今回は電解液中の生成物の分析に加えて気体成分の分析も行うため，常圧下でPC中での炭酸ガスの電解還元を行い，その生成物の違いについて，さらに詳細な検討を行った。

2．方法　カソードにはPb，Zn，Sn，In，Au，Pt，Pt-Pt，Ag，Cdを，またアノードには平滑Pt板を使用した。電解用セルはカソード室を陽イオン交換膜で仕切ったテフロン製セルであり，電解液には0.1Mの過塩素酸テトラエチルアンモニウム（TEAP）のPC溶液をそれぞれ10 *ml* ずつ用い，常圧で炭酸ガスを吹き込み飽和させた後，閉回路としてローラーポンプで気体（63 *ml*）を電解液へ循環させた。基準電極はPC電解液を用いたAg／AgCl電極を使用したが，この電極の電位は-0.12 V *vs.* SCEであった。電位電流曲線は電位走査法によって得た。また各電位で定電位電解を行い，電解還元生成物の分析は高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーにより行った。

3．結果　通電量200 Cにおける炭酸ガスの電解還元生成物は，どの電極の場合もシュウ酸，グリオキシル酸，グリコール酸，ギ酸及び一酸化炭素であり，全体の電流効率はある電位で極大を示した。これは極大を示す電位以外ではPCの還元反応が起こる割合が多くなる為であることがブランクテストから判った。生成物の組成は電極金属によって大きく異なり，Pb電極ではシュウ酸を選択的に生成したのに対して，Au，Sn電極では一酸化炭素を選択的に生成した。また，In，Ag電極では貴な電位で一酸化炭素を多く生成しAu，Sn電極と似ているが，卑な電位ではグリオキシル酸生成の割合が多くなった。またPt，Pt-Pt電極ではシュウ酸の生成量が多くPt電極と似ているが，電位によってはグリオキシル酸や一酸化炭素の生成量が多くなった。Zn電極はシュウ酸，グリオキシル酸，一酸化炭素の生成量が多く，またCd電極ではグリオキシル酸，一酸化炭素の生成量が多いなど，Pb電極とAu，Sn電極とのほぼ中間の性質を示した。ZnとCdの場合にはシュウ酸が卑な電位で多いのに対して一酸化炭素は貴な電位で多く生成し，グリオキシル酸は-2.6 V付近で極大を示した。またPt電極の場合は貴な電位でかなり水素発生を伴ない，且つ酒石酸も生成するなど他の電極とは異なった結果を示した。電解液中の水分の増加はギ酸生成量の増大をもたらし，加圧による効果は生成物の種類には影響せず，その電流効率をより卑電位まで高める働きを示した。

文献

1) K．ITO，S．IKEDA，T．IIDA，A．NOMURA；*DENKI KAGAKU*，**50** 463（1982）

S．Ikeda，N．Yamauchi，T．Iida，K．Ito

B 321

SPE法電解によるメトキシ化

京都大学工学部　小久見善八，°大橋信一，竹原善一郎，吉沢四郎

1 目的　SPE法電解は通常の電解法に比べて、支持電解質が必要でない、溶媒の選択範囲が広くなる、電解後の後処理が容易になる、槽電圧が低くなる、電解槽がコンパクトになるといった優れた点が期待できる。これまでいくつかの反応系に適用しその可能性を明らかにしてきた。[1] 本研究においてはフラン化合物をメタノール中で酸化して得られる工業的に見て非常に有用な中間体である2,5-ジメトキシ化フラン化合物の合成過程にSPE法電解を適用しその可能性を検討した。反応にはもっとも簡単な化合物であるフランのジメトキシ化を選んだ。[2]

2 方法　背面透過法による無電解メッキで両面に白金を結合させたSPE電極を備えたFig.1に示すような電解槽を用いた。SPE材料としてはパーフルオロ系のイオン交換膜Nafion®415を用いた。
定電流電解を行ない、電流値、電解液組成の電流効率に及ぼす影響とこの系でのSPE電極の安定性を調べた。またフランを気化させ、気体として反応させることを試みた。
生成物の分析はガスクロマトグラフィーで行なった。

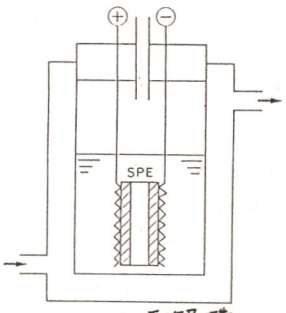


Fig. 1 電解槽

3 結果　電流効率は電流値とフランの濃度に依存しないが電解液中に水の濃度が高くなると減少するという結果が得られた。またNH_4Brを支持電解質とした通常の電解法における結果86％に比べて低かったが電解液の組成を種々変えることにより80％近くまで高めることができた。作製したSPE電極は数十時間安定であった。
フランを気化させ、直接反応させても生成物が得られたが、溶液中で反応させる場合に比べ電流効率は低くまた槽電圧は不安定であった。

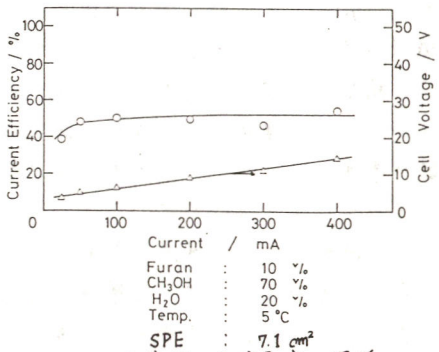


Fig. 2 電流値と電流効率の関係

参考文献
1 Z. Ogumi, K. Nishio, S. Yoshizawa　Electrochim. Acta. 26 1799 (1981)
吉沢、小久見、西尾、山下　電気化学47回大会講演要旨集 p30 (1981)
吉沢、小久見、西尾、山下、大橋　第3回エレクトロオーガニックケミストリー討論会講演要旨集 p53 (1982)
吉沢、小久見、大橋　電気化学秋季大会講演要旨集 p64 (1982)
2 "Electroorganic Chemistry"　庄野、長、本多 編　化学増刊86　化学同人
Z. Ogumi, S. Okashi, Z. Takehara, S. Yoshizawa

B 322

鉄イオンを保持させたSPE電極の挙動

京都大学 工学部　小久見善八，°溝江利之，竹原善一郎，吉沢四郎

1 目的　SPEと電極金属を結合させ一体化したSPE電極に保持させた鉄レドックス系が電気化学的触媒作用を示し，SPE電極が修飾電極として機能することを前に示した[1]。今回，同様に鉄イオンを保持させたSPE電極を用いて，対極室内のL-アスコルビン酸の間接酸化反応を行なった時の定常状態における膜内の濃度プロフィールおよびSPE電極の寿命について検討した結果を報告する。

2 方法　SPEにはカチオン交換膜 Nafion 120，125 を用いて，その片面に無電解めっき法により白金を析出させた。膜内にはイオン交換により鉄イオンを保持させた。対極室液にL-アスコルビン酸を含む 0.025 M 硫酸を用い，白金を結合しない面のみがその電解液に接するようにして定電位電解を行ない，その時の電流値を記録した。またSPE電極の鉄イオン量の変化を測定するため，電解液中に溶出した鉄イオン量を比色法により定量した。

3 結果　鉄イオンを保持させたSPE電極で定電位電解を行なうと，定常状態では溶液側からアスコルビン酸が，電極側から Fe^{3+} イオンが膜内を拡散し，膜内で出合う。両者の反応は十分速い[2]ので膜内の薄い反応層で両者の拡散がつりあうモデルが考えられる。(図1) このモデルから予想される電流値と測定値は一致しモデルが正しいことがわかった。

この結果から膜内では大部分が鉄イオンの拡散層となっており，膜側からの間接反応では鉄イオンの拡散が律速となっていることが明らかとなった。クロノアンペロメトリーによっても上のモデルが正しいことが確認された。膜厚は薄い方が大きい間接電流を得ることができたが，電解液に溶出した鉄イオンの量から，SPE内の鉄イオン濃度の減少は膜厚の厚い Nafion 120 の方が少なく，より長時間安定した間接酸化電流を得られることが明らかとなった。(図2)

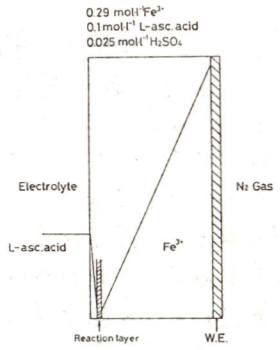


図1 濃度プロフィールモデル

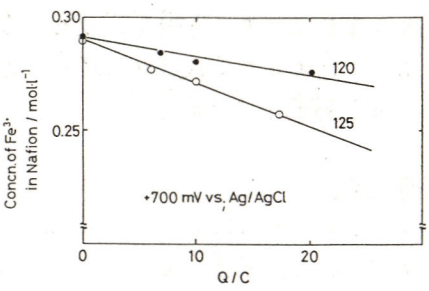


図2 SPE中の鉄イオン量の変化

1) 小久見，吉田，溝江，吉沢．電気化学 49回大会講演要旨集 P28 (1982).
2) M.M.Taqui Khan and A.E.Martell, J.Am.Chem.Soc., 89, 4176 (1967).

Z. Ogumi, T. Mizoe, Z. Takehara, S. Yoshizawa

B 323

共役系高分子膜の電気化学合成

筑波大物質工学
相澤益男, °渡辺 滋, 篠原寛明, 白川英樹

1. 最近高分子薄膜の電気化学的合成法が電子機能材料の薄膜作成法として注目されている。電解酸化重合法はその代表例である。従来電解酸化重合はリビングカチオンにより進行する例がほとんどであった。電気化学反応は重合開始に関連するだけであった。一方ピロールの電解酸化重合は、電解生成したカチオンラジカル間のカップリングで進むことが示された。しかも重合物は電極表面に薄膜を生成するため、電位および通電量などによって薄膜生成プロセスの制御を行ない易い。本研究では、π電子共役系高分子膜の電気化学合成法の確立を目的として、サイクリックボルタムメトリーによってチオフェンおよびフランの電解酸化重合プロセスの電極反応を明らかにすることとした。

2. サイクリックボルタムメトリーなどの電気化学測定は常法に従って行なった。支持電解質は Et_4NClO_4 などのアルキルアンモニウム塩、溶媒はアセトニトリル(AN)など、作用極は Pt または In_2O_3 OTE を用いた。$Ag/AgCl$ 電極に照合して電位を測定した。

3. 10mM チオフェン、0.1 M Et_4NClO_4, AN における Pt 極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。アノード電流のピーク電流 i_p は電位走査速度 v の $1/2$ 乗に比例して増大し、ピーク電位 E_p はひとともに正方向に移動した。またアノード電流の立上がり電位約 1.7 V vs. $Ag/AgCl$ より正の電位領域でポリチエニレン薄膜が生成し、しかも1電子反応であることが認められた。10mM フランについてのサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に併せて示す。チオフェンとほぼ同様の結果である。これらのサイクリックボルタモグラムはチオフェンおよびフランの電解酸化重合が次のような EC 機構で進むことを示している。EC 機構のサ

$$M \rightleftharpoons M^{\cdot+} + e \qquad (M はモノマー)$$

$$x M^{\cdot+} \xrightarrow{k} -(M)_{2x}-$$

イクリックボルタモグラムは $\lambda = k(RT/nF)/v$ の値に依存して著しく変動する[1]。波形解析の結果、フランの重合は λ が大きく、k の大きいキネティックプロセスであり、一方チオフェンの重合における k はフランに比べて小さく、中間的キネティックプロセスであることが明らかとなった。

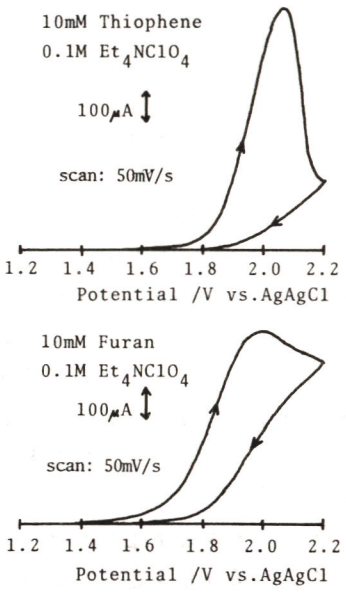


Fig.1 Cyclic voltammograms for thiophene and furan.

1) R.S.Nicholson, I.Shain, Anal.Chem., 36 706 (1964)

M. aizawa, S. watanabe, H. shinohara, H. shirakawa

B324　電解法により生成した有機高分子の研究(I)ポリアニリン電極の電気化学的挙動

(広島大学工学部)　○木谷 晧・泉 仁子・佐々木和夫

1．電気化学的方法により生成する伝導性有機高分子は種々の可能性を有する新材料として興味が持たれ、特にポリピロールについては広汎な研究が行なわれている。ポリアニリンは、ポリピロールに比較して、空気中での安定性や還元したポリマーの伝導性等の点で長所を有する。[1] しかしながらポリアニリン膜の性質については、光半導体電極の保護膜としての応用以外には報告がなく、詳細は知られていない。[2] 本報では、ポリアニリン膜を利用する際に必要な基礎的性質を知る事を目的として、ポリアニリンフィルム電極の電気化学的挙動を検討した結果を報告する。

2．ポリアニリン膜は、−0.2 V ～ 0.8 V (vs SCE) の間の電位走査あるいは 0.9 ～ 1.2 V での定電位酸化により、白金線 (ϕ=1 mm, S = 0.3 cm^2) 上に形成させた。溶液は 100 mM のアニリンを含む 0.1 M の硫酸あるいは 0.2 M 過塩素酸を用いた。フィルム電極の電気化学的挙動はサイクリックボルタンメトリーおよびポテンシャルステップ法を用いて水溶液中あるいはアセトニトリル中で検討した。

3．硫酸中で生成させたポリアニリン膜の 0.1 M 硫酸中でのサイクリックボルタモグラムは既報の通り −0.2 V から 0.8 V の間で 3 個のピーク対を示す。ピーク電流値は走査速度に比例するが、電気量は走査速度にかかわらず一定である。また酸化と還元の電気量は等しい。このような膜の酸化還元反応はポリピロールにおいて提案されているのと同じくアニオンのドーピングおよび脱ドーピングに対応すると考えられる。フィルムの還元に伴なってアニオンの放出がおこる事は、バリウムイオンを含む塩酸中での膜の還元に伴う硫酸バリウムの白沈の生成、および試料の元素分析により確認した。

溶液の pH を 3 に増加させると膜の酸化還元の電気量は減少し、pH 4 においてはほとんどピークは観測されない。膜の酸化還元波が観測されない pH 領域では、溶液中に添加したフェリシアンイオンの酸化還元ピークも観測されず、膜の伝導性が消失した。アセトニトリル中でのポリアリニン膜のボルタモグラムには非常にブロードな 1 対の酸化還元ピークが観測されるが、pH 6 の水溶液に一定時間浸した後の電極においては膜自身および添加したフェロセンの酸化還元波のいずれも観測されなかった。このような膜の伝導性の pH 依存性には、ポリアニリンの窒素原子のプロトン付加が関与していると考えられる。

生成した膜を 0.1 M 硫酸中で 1.2 V に保持しておくと、時間の経過と共に膜の酸化還元の電気量が減少し、かつ溶液中のフェリシアンイオンのピークも観測されない。しかし、1.2 V の定電位で生成させた膜は伝導性を有する。以上のように、高電位に長時間保持しておくと膜はゆっくりと破壊されてゆき伝導性を失なうが、その原因については現段階では明らかでない。

1) A. F. Diaz, J. A. Logan, J. Electroanal. Chem., 111, 111 (1980)

2) R. Noufi, A. J. Nozik, J. White, L. F. Warren, J. Electrochem. Soc., 129, 2261 (1982)

A. Kitani, J. Izumi, K. Sasaki

B 325　電解法により生成した有機高分子の研究(II)ポリアニリンを用いた二次電池

（広島大学工学部）　○木谷　晧・広本恭之・佐々木和夫

1．ポリアニリン膜の応用の1例として、ドープしたポリアニリンをカソード活物質に用いた二次電池について検討した。電気化学的にドープした有機高分子の電池活物質としての応用についてはすでにポリアセチレンおよびポリフェニレンについて報告されているが、[1,2] ポリアニリンも同様に軽量・高エネルギー密度の二次電池の活物質として用い得ると期待される。本報では、白金板上にポリアニリンの厚い膜を生成させる際の電気化学的挙動とともに、得られた膜を活物質とする電池の特性について検討した結果を報告する。

2．ポリアニリン膜は－0.2 Vから 0.8 Vの間で電位走査をくり返す方法により白金板（2×2 cm）上に生成させた。ドーパントを過塩素酸イオンとする場合には 0.1 Mアニリン／0.2 M $HClO_4$ 溶液を、硫酸イオンとする場合には 0.1 Mアニリン／0.1 M H_2SO_4 を用いた。比較のため、1.2 Vでの定電位酸化により得られた粉末状のポリアニリンをペレット状に成型したものも用いた。過塩素酸イオンをドープした膜についてはリチウムを負極とし1 M $LiClO_4$／プロピレンカーボネイトを電解質とする非水溶媒電池を、硫酸イオンをドープした膜については亜鉛を負極とし1 M硫酸亜鉛水溶液を電解質とする電池を組み特性を検討した。

3．過塩素酸浴からポリアニリン膜を電位走査法により生成させる場合、膜のドーピングに伴う電気量は時間の経過と共に最初直線的に増加した後、一定値に収束する傾向が見られた。硫酸浴を用いた場合にも類似の挙動が観測されたが、初期の直線部分の勾配即ち膜の生長速度は硫酸中の方が大であった。しかしながらいずれの場合にも電池の放電容量は、電位走査法より求めた電気量より大であり、初期の直線部分を外挿した程度の電気量が得られた。これ等の結果は、膜の厚さが一定量以上であると用いた走査速度（0.1 vs^{-1}）ではアニオンの出入りが完全には行なわれないためであると考えられる。

生成したポリアニリン膜（7.3 mg）を用いたリチウム電池の定負荷放電曲線は初期電圧 3.6 Vの平坦な特性を示した。得られたエネルギー密度は、カットオフ電圧を 2.65 Vにした場合 220 wh/kg であり、ポリアセチレンを用いたリチウム電池と同程度であった。充電電気量を一定として20回の充放電サイクルをくり返した所、電池特性の劣下は全く認められず、二次電池として使用可能であった。充放電サイクルの平均のクーロン効率は95％、エネルギー効率は89％であった。

亜鉛を負極とする水溶液系電池も同様に二次電池となり得る。初期電圧は 1.35 Vでありエネルギー密度は 57 wh/kg であった。水溶液系電池においてはポリアニリンの伝導性を保つため溶液のpHを2としており、現段階では注水型の電池としてしか用い得ない。

1) K. Kaneto, M. Maxfield, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, J. C. S. Faraday Trans. I, 78, 3417 (1982)

2) L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, J. M. Sowa, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Bughman, J. C. S. Chem. Commun., 1982, 361

A. Kitani, Y. Hiromoto, K. Sasaki

C 103～C 133
C 201～C 215
C 301～C 306
パネル討論会
C 316～C 325

C 会 場

C 103

減圧窒素プラズマジェットによるジルコニウムの窒化

青山学院大学 理工学部　笠原綾子, 神崎 愷
松本 修

1. 目的　我々はすでに減圧窒素プラズマジェットによる金属の窒化法として、圧力約200 Torrにおいてアルゴンに窒素または窒素および水素を加えて発生したプラズマジェットによりチタンの窒化を試みた[1]。今回は同条件においてジルコニウムの窒化を行なった。

2. 方法　先に報告した[1]と同様の装置を用いて、出力1.5kW(19V,80A)~2.0kW(20V,100A)で発生したアルゴン－窒素(10:0.3)またはアルゴン－窒素－水素(10:0.3:0.2)プラズマジェットによりジルコニウムの窒化を行なった。所定時間の窒化後、試料の単位面積当りの重量増加を測定した。X線回折ならびにESCAスペクトル測定により生成物を同定した。生成物の性質としてビッカース硬さおよび電気抵抗の温度変化を測定した。発光分光分析によりプラズマ中の種を同定した。

3. 結果　プラズマ照射時の試料表面温度は、1100~1300℃であった。窒化前後の重量変化による窒化反応の速度論的検討から、反応はほぼ放物線則に従って進行し、得られた放物線速度定数10^{1}~10^{3} $g^2cm^{-4}s^{-1}$は、チタンの窒化の際の値とほぼ同様であり、低圧高周波放電プラズマにおける値[2]の約100倍であった。水素の添加により速度定数は約10倍となり、その効果はチタンの場合より大であった。窒化時間30秒において、いずれの生成物中にもZrNの生成が認められ、時間の経過とともに増加した。アルゴン－窒素プラズマではZrO$_2$の生成も認められ、試料表面は青紫色となった。水素を添加したものは黄金色となった。ESCAスペクトルより、両生成物中にZr－Nの結合の他にZr－Oの結合が見い出され、アルゴン－窒素プラズマによる生成物中には、N－Oの結合に基づくと思われるN1sのピークが認められた。四端子法により試料表面の電気抵抗の温度変化を測定した結果、プラズマに水素を短時間添加した生成物ほど高い超伝導転移温度を示し、11.0Kが最大であった。長時間の窒化生成物では、9.5K前後の値を示し、アルゴン－窒素プラズマによるものより、水素を添加したものの方がやや高い値を示した。試料表面のビッカース硬さは、800~1000 kg/mm^2であったが、表面を研磨した後に得られた値は、試料断面の硬さの分布から求められた外挿値にほぼ対応し、1000~1600 kg/mm^2であった。チタンの場合に見られた水素の添加による著しい硬さの増加は見い出されなかった。

発光分光分析の結果、アルゴン－窒素プラズマ中には、アルゴン原子の他に励起された窒素分子、窒素分子イオン、窒素原子および一酸化窒素の存在が確認された。水素を添加したプラズマ中には、窒素分子、窒素分子イオン、窒素原子、窒素水素分子および水素原子の存在が確認された。チタンの場合と同様、プラズマ中の種の相違が、反応速度や生成物の性質に違いをもたらしていると考えられる。

文献　1) 速水, 神崎, 松本, 電気化学協会第48回大会講演要旨集, P71(1981).
2) M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less-Common Met., 55, 97(1977).

A. Kasahara, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

C104

マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化
II. 水素添加効果の検討

青山学院大学理工学部　渋田見哲夫，神崎愷
松本修

1 目的　我々はこれまでにラジオ波放電プラズマを用いた金属の窒化を行なって来た[1),2)]。その結果チタンの窒化においては10%の水素の添加が反応速度を数倍にすることを見い出した。今回はさらに周波数の高いマイクロ波放電プラズマを用いてチタンの窒化を行ない水素添加の効果を重量増加，生成物の同定およびプラズマ診断より検討した。

2 実験　20×10×1 mm^3 のチタン板（純度99.5%）を試料とし，放電部分に相当する導波管中心およびアフターグロー部分に相当する中心から15cm の位置に置いた。後者を電気炉を用いて700°Cに加熱した。マイクロ波電力はアイソレーターおよびワットメーターを備えた方形導波管により，導波管に取り付けた放電管に移送した。窒素および窒素－水素（9:1）プラズマを発生させ試料を窒化し　あわせてプラズマ診断を行なった[3)]。

3 結果　放電部分およびアフターグロー部分において試料は窒化され，重量増加は前者においてほぼ放物線則に従い後者においてほぼ直線則に従った。速度定数はそれぞれ1.6×10^{-10} $g^2cm^{-4}s^{-1}$，2.6×10^{-8} $gcm^{-2}s^{-1}$であった。窒素－水素プラズマにおいても同様の傾向が示されるが，その速度定数はそれぞれ2.8×10^{-10} $g^2cm^{-4}s^{-1}$，3.3×10^{-8} $gcm^{-2}s^{-1}$であった。

X線回折による結果，いづれのプラズマにおいても放電部分では窒化時間6分ですでにTiN，Ti_2N が同定されたが，アフターグロー部分では窒化時間60分でもTi_2Nの生成が同定されたのみであり，水素添加による生成物の変化は認められなかった。ESCAスペクトルの測定の結果，いづれの生成物においてもTi-NおよびTi-Oの結合に基づくピークが認められ，窒素－水素プラズマにおいては上記の他にN-Hの結合に基づくピークが認められた。

発光分光分析により同定された500～200 nmにおける遷移は窒素プラズマの放電部分においてN_2，N_2^+，NO，Si に基づくスペクトルが認められた。アフターグロー部分でもスペクトル強度は1/100 以下に減少し，N_2，N_2^+ に基づくスペクトルのみが認められた。窒素-水素プラズマにおいてはいづれの位置においても上記の他にHおよびNH に基づくスペクトルが強く観察され，N_2^+ に基づくスペクトルはほとんど消失した。帯頭スペクトル強度比より算出したN_2の振動温度は窒素プラズマにおいて 3000～7000Kであり，窒素－水素プラズマにおいては2000～4000 Kであった。複探針法により電子エネルギーおよびイオン密度を算出した結果，いづれの場合にもアフターグロー部分に比して放電部分の方が大であり，導波管中心からの距離の増加に共い著しく減少した。水素の添加により電子エネルギーは減少する傾向を示すが，イオン密度はほとんど変化を示さなかった。

文献　1) M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145(1977).
2) O. Matsumoto, M. Konuma and Y. Kanzaki, ibid. 84, 157(1982).
3) 渋田見，神崎，松本，電気化学協会 1982年 合同秋季大会講演要旨集，P211.

T. Shibutami, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

C105

減圧プラズマアークによる酸化アルミニウムの炭素還元

青山学院大学 理工学部　下田信夫，中秀康
神崎愷，松本修

1. 目的 酸化アルミニウムの炭素還元においてアルミニウムはアルミニウム蒸気または亜酸化物として蒸発して損失の原因となる。酸化アルミニウム－炭素系の反応による気体生成物の同定および熱力学的検討により，酸化アルミニウムの炭素還元における反応を推定することを目的として本研究を行なった。

2. 方法 Al_2O_3－黒鉛混合タブレットを減圧下(炉内圧力 10Torr)において発生したアルゴンプラズマアークによって加熱し，発生した気体種をプラズマの発光分光分析および質量分析により同定し，水冷陽極上に析出した粉末をX線回折および化学分析によって同定した。

3. 結果 プラズマによって加熱されているタブレット表面温度は約2000°Cであり，約10分の加熱によって気体の発生ならびに陽極上への粉末の析出が認められた。陽極上に析出した粉末はX線回折および化学分析の結果，少量の炭素，Al_4C_3およびアルミニウム酸化炭化物を含むアルミニウムおよびα-Al_2O_3混合物であった。発光分光分析によってプラズマ中に存在する種は主としてアルミニウム原子であり，その他少量のAlO，COならびにC_2が認められた。質量分析によっては上記の他にAl_2Oの存在が確認された。上記の同定された種の量はAl_2O_3に対する炭素の混合比の相異によってやや異なった。熱力学的検討の結果，Al_2O_3に炭素を加えることによって約2000°K以上で還元反応が進行し，アルミニウムおよびアルミニウム亜酸化物が生成されることが予測され，実験結果はこれを裏付けている。

以上を総合するとAl_2O_3－炭素混合系の加熱の際には次のような反応スキームが推測される。

Al_2O_3－炭素混合タブレット上 (2300K)

$$Al_2O_3(l) + C(s) \longrightarrow AlO(g) + CO(g)$$
$$Al_2O_3(l) + 2C(s) \longrightarrow Al_2O(g) + 2CO(g)$$
$$Al_2O_3(l) + 3C(s) \longrightarrow 2Al(g) + 3CO(g)$$

プラズマアーク中 (10000K)

$$AlO(g) \longrightarrow Al(g) + O(g)$$
$$Al_2O(g) \longrightarrow Al(g) + AlO(g)$$
$$Al_2O(g) \longrightarrow 2Al(g) + O(g)$$

水冷陽極上 (900K)

$$Al(g) \longrightarrow Al(s)$$
$$3AlO(g) \longrightarrow Al(s) + Al_2O_3(s)$$
$$3Al_2O(g) \longrightarrow 4Al(g) + Al_2O_3(s)$$

N. Shimoda, H. Naka, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

C 106

水溶液系のグロー放電電解の反応生成物について

青山学院大学 理工学部　西村則道, 神崎 愷, 松本 修

目的　水溶液系のグロー放電電解の生成物に及ぼす主な要因として基質濃度、セル内圧力がある。一方気体雰囲気にもわずかながら影響されるが、詳しい研究はほとんど行なわれていない。本研究はこの気体雰囲気の効果について調べることを目的とする。

実験　気相中のアノード電極をタングステン棒とし、電解液は硫酸水溶液、硫酸鉄(II)、硫酸セリウム(III)、硫酸タリウム(I)（全て硫酸水溶液）を用い、気体をアルゴン、ヘリウム窒素、空気、酸素と変えてグロー放電電解を行い、生成物の収率（G(X), 通過した電子の当量数あたり生成物(X)の当量数）を化学分析により求めた。実験条件はセル内圧力 50 mmHg 電流 100 mA とし、その際の印加電圧は約 550 V であった。

結果　放電開始直後の放電部の様子は気体の種類により異なり、更に放電が続き液温が上がると気体の種類に依らずほぼ同じであるようにみえた。硫酸水溶液における初期生成物は OH ラジカルと考えられており、最終的な反応生成物は過酸化水素、ペルオキソ一硫酸、ペルオキソ二硫酸が考えられる。図1に硫酸水溶液における各気体雰囲気下での生成物の収率を示す。ペルオキソ二硫酸は実験誤差範囲内で決定できなかった。次に基質を含む硫酸水溶液における生成物の収率を図2に示す。図1,図2より、ヘリウムを除き酸素分圧の上昇に伴い $G(H_2O_2)$, $G(Fe^{3+})$ は増加し、逆に $G(Ce^{4+})$, $G(Tl^{3+})$ は減少した。この変化は酸素が存在すると放電中生成した H ラジカルと次の反応

$$\cdot H + O_2 \longrightarrow \cdot HO_2 \quad (1) \qquad 2 \cdot HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2)$$

が起こり HO_2 ラジカル、過酸化水素の収率が増加することを考慮することにより解釈できる。ペルオキソ一硫酸の収率についても酸素分圧の効果がみられたが、この原因は明らかではない。ヘリウム雰囲気においては、電解質溶液の種類に依らず他の不活性なアルゴン、窒素雰囲気に比べ収率が大きくなった。これは、ヘリウム雰囲気において、電流密度、陰極降下が他の雰囲気と異なる為に、酸化反応に大きく寄与する OH ラジカルの初期収率が他の雰囲気に比べ大きいことに起因することが考えられる。

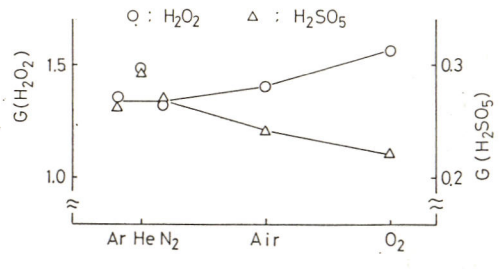


図 1

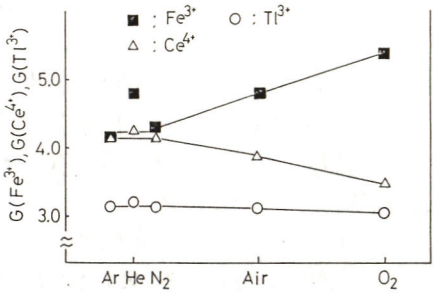


図 2

N. Nishimura, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

C107　低圧水素プラズマ中でのホウ素の化学輸送について

東京大学工学部　小松正二郎，吉田豊信，°明石和夫

1. 目的

低圧気体の放電により得られる非平衡状態のプラズマは，気体温度は低いにもかかわらず活性な化学種に富み反応性が高いので，一見平衡論的に不可能に近い反応の進行が認められる事例があり注目されている。本研究では，その一例として固体ホウ素と水素の反応系を選び，低圧水素の高周波誘導放電プラズマを利用した。反応の進行は以前に筆者らが確認しているので，ここではプラズマ内に存在する化学種の質量分析による同定と，プラズマ下部の基板上への被膜堆積の条件の選定，堆積膜の成分の分析を重点的に行なうこととした。

2. 方法

実験装置の概略を図1に示す。水冷の二重石英管内（内径45 mm）に直径5～10mmの固体ホウ素粒子（純度99.9%）10個をMoの極細線により吊り下げ，水素を導入し圧力を0.05～0.8 Torrの範囲で一定に保ち，グロー放電（E-Discharge）又はアーク状放電（H-Discharge）を発生させる。ほとんどの実験において，コイル電流45～52A，電源プレート電圧1.5～4.0 KV，プレート電流0.8～1.5Aの範囲である。熱電対とマイクロヒータを内蔵した石英基板ホルダー上にP型シリコンウエハを置き，室温から500°Cの範囲で温度制御し位置を調節しつつウェハ上に被膜を成長させる。同時にステンレス鋼製オリフィスを介して系内の気体を四重極質量分析計内に導き化学種を同定する。膜の成長速度を微量天秤で推定し，ついで膜の赤外分光分析とオージェ分光分析を行なう。

3. 結果

水素のみの放電で質量分析計のイオン源を作動させず，直接基板近傍のイオン種を検出すると，グロー状からアーク状放電に遷移する入力条件下で，H^+のフラックスが不連続的に上昇した。固体ホウ素源の存在下のグロー放電ではボランは検出されず基板上に被膜の成長もないが，アーク放電では両者とも確認できた。このことからIon-assisted Processの進行が予想される。ボランとしてはBH_2, B_5H_{11}, B_6H_{10}, B_6H_{12}, B_9H_{11}, B_9H_{15}, B_8H_{14}, $B_{10}H_{14}$などが検出された。入力，基板温度にもよるが，圧力0.2 Torr前後で膜の成長速度は最大値をホした（約6000 Å/h）。基板温度が高いとホウ素膜は気相中のH_2O, O_2により酸化され，低いと膜中にB－H結合が残る。あらかじめ反応管内壁をホウ素で被覆しておけば，膜中へのSiの混入は防止できた。ホウ素粒子のかわりに市販のホウ素繊維を用いたときも，表面状態の微視的観察から水素プラズマの化学的作用を確認できた。

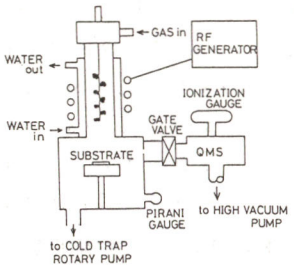


図1．プラズマ反応装置

S. Komatsu, T. Yoshida, K. Akashi

C 108

プラズマＣＶＤ法と発光分光解析

古河電気工業株式会社

○瀬高良司，高橋　宏，佐藤継男，吉田　進

（目的）　我々は、光ファイバの製造技術として、プラズマＣＶＤ法を検討している。従来の熱ＣＶＤ法に比べた場合、原料収率の向上、熱力学的に分解しにくい材料の添加、揮発性の高い材料の添加が期待できる。使用する原料は、酸化物ガラスを合成するためのものがほとんどであるが、プラズマＣＶＤ法では、放電の発生、維持を容易にするために、Arを添加することがある[1]。しかしArは、酸化物ガラスの生成には直接関与せず、本来の目的からすれば不必要な気体である。本研究では、Arの必要性について、発光分光法によるプラズマ診断を踏まえて、検討を行なつた。

（方法）　放電プラズマの生成には245 GHzのマイクロ波発振機（出力：350W）を用い、プラズマの発生部 すなわちキャビティを石英ガラス管（内径：8mm，外径：10 mm，長さ：1ｍ）の長手方向に、5ｍ/minの速度で移動させ、原料として$SiCl_4$, $GeCl_4$, BCl_3, O_2, Arのそれぞれいくつかを、組合せて供給し、酸化物ガラスを堆積させた。加熱炉は、堆積ガラス層をアニールするためのもので、約1150 ℃に温度設定した。堆積終了後、石英ガラス管を取りはずし、酸水素火炎により強熱中実化しガラス母材とし、その状態を観察した。一方堆積中は、図1に示される系にてプラズマの状態を観測した。

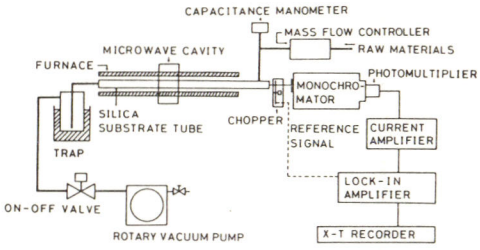


図 1.　装置の概略

（結果）　$SiCl_4$－$GeCl_4$－O_2－Ar 組成では、母材中に多くの泡が存在し、ファイバ化できなかつた。しかし、この組成にBCl_3を加えたところ、発泡は皆無になり、図2に示される特性のファイバが得られた。スペクトルとしてはBCl_3を添加したときに、Si，O_2^+，O^+のピークが小さかつた。次に$SiCl_4$－$GeCl_4$－O_2組成で合成したら、発泡は観察されなかつた。Arを添加した場合と比較して、Si，O_2^+，O^+のピークが小さくなつた。Arの添加は、原料気体の励起状態を高める働きがあるが、光ファイバ母材の合成では、かえつて悪いほうに作用するようで、発泡を招きやすいと考えられる。

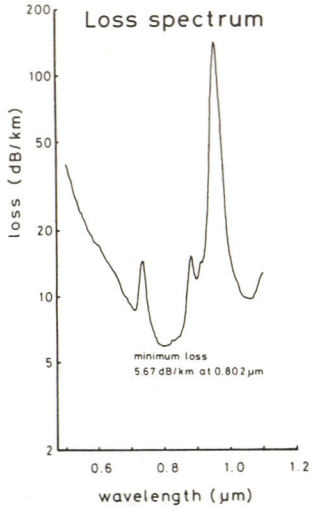


図 2.　ファイバの損失特性

本研究は、通産省工業技術院大型プロジェクト「光応用計測制御システム」の一環としてなされた。

1) D. Kupper, et al, J. Electrochem. Soc., 123, 1079 (1976)

R. SETAKA, H. TAKAHASHI, T. SATO, S. YOSHIDA

C 109

コバルト － 鉄系フェライトのカソード挙動

慶應義塾大学　理工学部

°高橋　覚，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

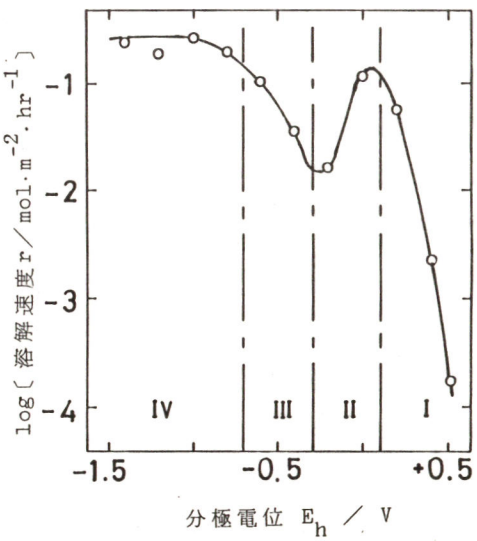
1．目的　　耐食性電極材料として注目されているマグネタイトの 2価の鉄を他の 2価の金属で置換したフェライトの，溶解性を明らかにする目的で，本研究においては，鉄－コバルト系フェライトを電極材料に用いて，鉄－ニッケル系フェライトと比較しながらカソード挙動を究明した．

2．方法　　試料電極として組成の異なるいくつかの鉄－コバルト系フェライト焼結体（$Co_xFe_{3-x}O_4$，x ＝0.16～0.87）を，溶液にはBritton－Robinson 緩衝溶液（pH 2～12）を用いて，カソード分極下の溶液の pH や電極組成の電気化学特性に対する影響を調べた．

3．結果　　酸性溶液でのカソード電流－電位曲線は 0 V 付近に電流極大をもち，電流密度は pH とともに減少した．これに対し，pH 8 以上の塩基性溶液では電流極大は現われず，電流密度の pH 依存性は小さかった．電流－電位曲線に対する電極組成の影響は，pHが低いほど大きかった．ここでは，pH 2 の溶液中の挙動を検討した．

定電位分極下で一定時間内に溶出した鉄の溶解量より求めた平均溶解速度r と電位の関係を下図に示す．溶解速度と電位の関係は電極組成に依らずほぼ同一で，電流－電位曲線と形状がほぼ一致した．そこで溶解速度の増減から，図に示したように電位域を設定し，それぞれの電位域における電極反応を検討した．

定電位下での金属成分の溶解量と外部回路に流れた電気量の関係から，電位域 I ～ III では溶解反応が主反応であり，電位域 IV では水素発生反応が主反応であると推定された．電位域 I とII における定電位下での電流密度は，時間の－0.5 乗とともに直線的に減少し，電流密度は電極組成に対し，組成 x の増加とともに減少する．すなわち，溶解速度はコバルトの含有率とともに減少する．電位域 IIIにおいては，電流密度は時間の 0.5乗とともに直線的に減少した．電流密度の時間 0 への補外値は還元反応の速度定数に比例すると考えられ，この値は組成x の増加とともに減少する傾向を示すが，x＝0.4付近で急激に上昇する．電位域 IV においては，電流密度i と時間t の間に log（i／t）と t^2 とが直線となる関係が成り立つ．この関係から，鉄あるいはコバルトの析出反応とそれを核とした水素発生反応を想定することができる．この関係から得られる水素発生速度と電極組成の関係は，電位域 IIIにおけると同様に，組成 x＝0.4 付近で急激な変化を示した．これらの結果から，カソード挙動への組成x の影響を明らかにした．



S. Takahashi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

C 110

ニッケルを固溶したコバルト硫化物の電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

°矢川敦久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　遷移金属硫化物の電気化学的性質については，金属導電性をもつ組成比1の化合物，NiS，CoS，FeS のアノードおよびカソード挙動を中心に検討してきた[1)]．本研究においては，CoS のコバルトの一部をニッケルで置換した $Ni_xCo_{1-x}S$について，アノード挙動への置換の影響を調べ，硫化コバルトのアノード溶解反応について，基礎的知見を得ることを目的とした．

2．方法　　試料電極には，99.99% のニッケル，コバルトおよびイオウを所定の割合に混合し，真空石英封管中で固気反応，溶融して得られたインゴット状のものを用いた．試料の X線回折により単相であることを確認した．試料の組成は仕込み組成で，$Ni_xCo_{1-x}S$ なる式で xを 0 ～ 0.07とした．溶液には，塩酸溶液（pH 1.1）および Britton－Robinson緩衝溶液（pH 3.3）を用いた．電気化学的測定は定電位下で行ない，溶解したニッケルおよびコバルトは原子吸光法によって定量した．測定はすべて 25°C，窒素雰囲気下で行なった．

3．結果　　アノード電流密度－電位の関係から，アノード酸化反応は主に2段階で進行し，それぞれの反応は，卑な電位から式(1)，(2)で示される[1)]．このいづれの反応の速度も電極組成の影響を受ける．

$$CoS = Co^{2+} + S + 2e \qquad (1)$$

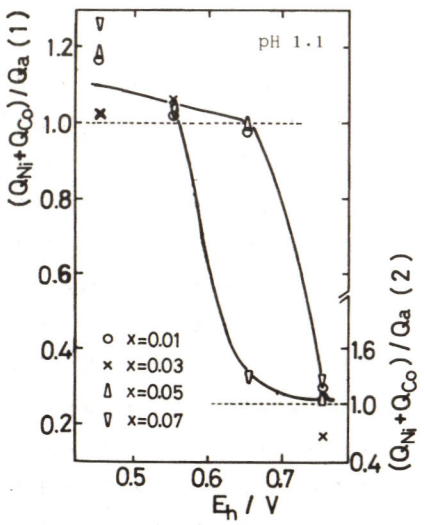
$$CoS + 4H_2O = Co^{2+} + HSO_4^- + 7H^+ + 8e \qquad (2)$$

このことから，電流密度－電位曲線の第1段の限界電流密度域と第2段の Tafel域について，それぞれ定電位下で，主に電流密度の経時変化，溶解量の測定から，溶解反応に対する組成の影響を検討した．

式(1)の反応が主反応である場合は，金属成分について，コバルトに比べてニッケル成分が選択的に溶解し，これに対し式(2)の反応が主反応の場合には，選択溶解性は小さかった．このことから，式(1)の反応は金属イオンの，式(2)の反応は硫化物イオンの脱離を律速として進行しているものと推測された．

式(1)，(2)の反応速度はともに，ニッケルの置換率x とともに増大するが，右の図に示した金属成分の溶解量とその間のアノード電気量との関係から，式(1)から式(2)の反応への移行が，x の増大とともにより卑な電位でおこることがわかった．

これらの結果に基づいて，硫化コバルトのアノード溶解反応の機構を明らかにした．



＜文献＞

1) 花田，岸，永井，電気化学 49 ，712，723 （1981）

A. Yakawa, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

C111

中濃度硫酸水溶液中における軟鉄の自然電位-反応速度曲線

横浜国立大学　工学部　　°宗　哲，朝倉祝治

1．緒　言

複合電極反応系は，複数個の反応が併発し，しかも常に非平衡な状態にあり，外部からは直接観測できないファラデー電流が電極内部を流れている。従って，反応の様子を直接観察することは，むずかしい。本研究では，外部電流が流れていない場合の中濃度硫酸水溶液における鉄の溶解速度を水素発生速度から求め，自然電位と比較したところ興味ある知見が得られたので報告する。

2．実験方法

電極は，SS-41軟鉄板である。1000番までのエメリー紙で研磨後，50°C 1M硫酸で5秒間エッチングしてから実験に供した。不要部分は，エナメルまたはパラフィンで覆った。水素発生速度から鉄の溶解速度の時間変化を追跡し，同時に飽和甘コウ電極基準として自然電位を測定した。測定温度は，25°Cである。

3．結　果

図1に，電極の重量減少量から求めた平均の溶解速度と平均の水素発生速度の関係を示す。この図から，水素発生速度から鉄の溶解速度を追跡してよいことがわかる。

図2に，鉄の自然電位と溶解速度の対数との関係を示す。硫酸濃度が0.05M以下の場合は，電位が貴になるとともに溶解速度が増加し，カソード復極が起こる。しかし，0.5～5Mの範囲では，溶解速度は，硫酸濃度とともに急激に増加するが，自然電位は－475 mV（vs. SCE）で一定となった。さらに硫酸濃度が高くなると，自然電位は貴になるが，溶解速度は低下した。これは，反応生成物として硫化鉄(II)が電極表面に析出し，アノード反応を抑制するためと考えられる。

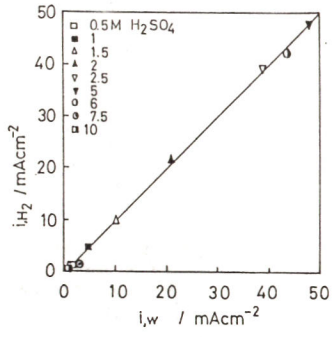


Fig.1 Relation between avarage reaction rate from hydrogen revolution rate and from weight loss

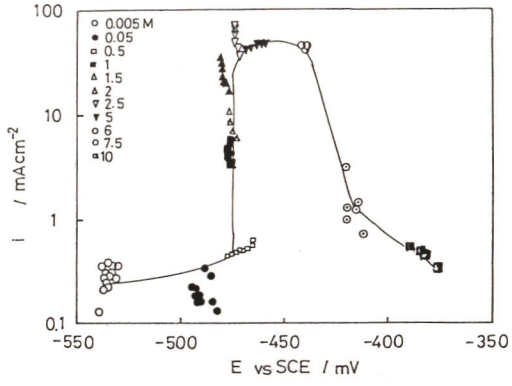


Fig.2 Dependence of reaction rate on potential in sulferic acid

T. soh , S. asakura

C 112

炭素繊維の硝酸溶液中における電極反応挙動

（豊橋技科大）°前田康久，稲垣道夫

1. 目的　水溶液中における炭素電極のアノード反応として，酸素発生以外に，表面酸化物（官能基）の生成，黒鉛電極と硫酸などの酸との層間化合物生成反応が知られている。本研究では炭素繊維を電極試料とし，用いる繊維の加熱処理温度の相違に注目して，硝酸溶液中での分極挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　作用極の炭素繊維はPAN系およびピッチ系繊維を用い，白金を対極，飽和カロメル電極を参照極としたサイクリックボルタメトリー法を用いた。

3. 結果　図1にPAN系炭素繊維の2種類（3000°Cの加熱処理および未処理のもの）につき7M硝酸水溶液中での電位－電流曲線を示した。いずれの電極も+0.80Vより卑な電位にてカソード電流が流れるが，これは $2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O_4(g) + 2H_2O$ なる反応が起こっているものと思われる。3000°Cの加熱処理した炭素繊維電極では，+1.30～1.35V，+1.20～1.25Vにそれぞれアノード，カソードピークがみられたが，加熱処理をしていない繊維ではこれらのピークはみられず，作用極を白金とした場合も同様にアノード，カソードピークともに観測されなかった。アノードピークに対応するものとして表面酸化物の生成，酸素の吸着，および NO_3^- イオンのインターカレーションが考えられる。ピッチ系炭素繊維において，1800°Cの加熱処理したものではこれらのピークはみられないが，2100°Cの加熱処理したものでは観測された。炭素材料は2000°C以上の加熱によって黒鉛化がおこることから，1.3Vおよび1.2V付近のアノード，カソードピークは NO_3^- イオンのインターカレーションおよびディインターカレーションに対応する可能性が強いと思われる。図2に+1.0Vから+1.5Vまでのサイクリックボルタモグラムを示した。膨張黒鉛（天然黒鉛を硫酸で膨張させたもの）を加圧しシート状にした電極を用いた場合も，+1.30V付近にアノードピークがみられ，このピーク電流値と電位走査速度の平方根はほぼ直線関係をなし拡散律速であることが示されたが，繊維ではピーク電流値と走査速度の平方根の直線関係は得られなかった。

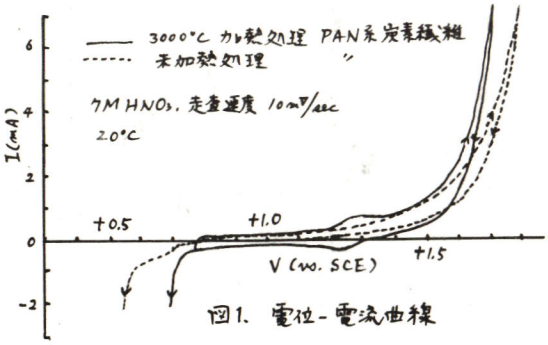


図1. 電位－電流曲線

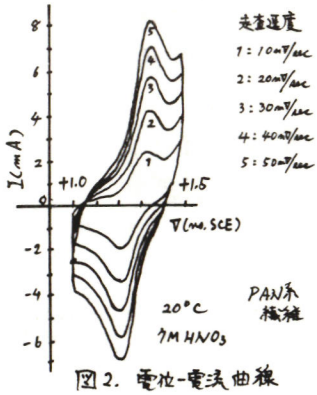


図2. 電位－電流曲線

Y. maeda　M. inagaki

C 113

高濃度りん酸溶液中における銅の分極挙動

三菱電機㈱材料研究所　松岡宏昌，光本誠一，松永義弘

1．目　的　　りん酸中での銅の腐食について基礎的に検討するために、銅の分極特性を測定した。りん酸単独およびこれに銅イオンまたは塩素イオンを添加した条件で実験を行い、これらの共存状態での分極挙動を調べた。この分極挙動から銅の腐食性について考察するとともに、りん酸中での溶存イオンの活量係数，錯イオン形成反応についても検討した。

2．方　法　　分極測定用試料としてはタフピッチ銅（JIS記号 C 1100P）を使用し、板を10×10㎜に切り出して、リード線を取り付けたあと、10×10㎜の面を残し絶縁被覆して使用した。前処理として、アセトン脱脂後、測定直前に5%硝酸および水で洗浄し、試験液に浸漬、測定した。電位測定には照合電極として、飽和カロメル電極（SCE）を用い、飽和したKCl：寒天による塩橋により試験液と連絡し、試験液へのKCl混入を防止するため中間に溶液槽を設け、これに試験液を満すとともに、同じ液で分極測定用電解セルとこの槽を連絡した。分極測定には次の2つの方法を用いた。(i)定電流をパルス的に流す（2～3 sec）方法、(ii)ポテンシオスタットにより電位走査する方法（走査速度100 mV/min）。試験液には市販の特級オルトりん酸を使用し最高85%の濃度の液に、りん酸銅［$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$］を添加して実験を行なった。また、塩化物としては、濃塩酸を添加して、この影響を調べた。

3．結　果　　銅イオンを含むりん酸中での銅の平衡電極電位は、活量係数を1として計算した値とほぼ一致し、Cu^{2+}の濃度増加とともに電位は貴となる。Cl^-を添加すると、図1に示すように、低電流域では、銅の電位が著しく低下する。また、限界電流域がみとめられる。りん酸中でのイオンの拡散に関連する現象として、このような曲線が得られたものと推察される。このような分極挙動については不明な点も残されているが、錯塩（$CuCl_2^-$）の生成を考えると、ある程度理解され、高濃度りん酸中ではCl^-の活量係数が著しく増大すると推察される。

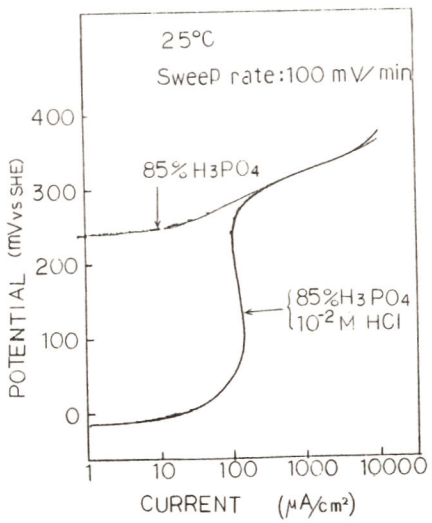


図1．りん酸中での銅のアノード分極

H. matuoka　S. mitumoto　Y. matunaga

C 114

EDTA錯体からの銅析出反応に対する鉄イオンの触媒作用

日立製作所　日立研究所　　赤星　晴夫　村上　敢次　和嶋　元世

1. 緒言　　EDTA（エチレンジアミン四酢酸）は，キレート試薬として良く知られており，種々の金属のキレート滴定，マスキング剤等分析用途にも広く使用されている。しかし，その金属錯体からの電析反応については，必ずしも十分明らかにされていない。演者らは，アルカリ性水溶液中におけるEDTA銅錯体からの銅の電析反応について検討した結果，微量の鉄イオンの共存によって，析出過電圧が大きく減少することを見出したので，その詳細について報告する。

2. 方法　　三極式ガラスセルを用い，電位規制電位掃引法により，分極曲線を測定した。指示電極には，ガラス封入白金ディスク電極（5 mmφ）に，酸性硫酸銅溶液中で厚さ5 μm（2.66c）銅を電着し，銅電極として使用した。実験はアルゴン雰囲気で行った。

3. 結果　　EDTA銅錯体からの銅出反応の平衡電位は，錯体の生成定数（$\log K = 18.8$）から，−0.5 V（vs SCE）付近と予想される。しかし，実際に電流が大きく立ち上がるのは，−1.2 V付近からであり，EDTA錯体からの銅析出過電圧はかなり大きい。

同じ溶液中に，2×10^{-5} M程度の微量の鉄イオンを添加すると，−0.8 V付近に大きなプレピークを生ずる。（図）プレピークの領域で電位掃引を繰り返した後，酸性溶液中で電極上の析出銅をアノード溶解して電極作製時の電着電気量と比較し，このプレピークにおいても，95 %以上の電流効率で金属銅が析出していることを確認した。一方，銅イオンを含まないEDTA溶液中では，鉄イオンを添加しても，プレピークに対応する還元波は全く観測されない。従って，このプレークは，添加した鉄イオンの関与する触媒作用によって，銅析出過電圧が引き下げられて生じたものと考えられる。また，掃引開始前に，電位をプレピークより正側に保って放置すると，プレピークの領域で繰り返し掃引を行った場合に較べ，プレピーク電流値は，数倍以上増加した。この場合，鉄イオン濃度が高い程，短時間の放置で大きく電流が増加した。以上の結果から，電極上に吸着した鉄イオンもしくは鉄化合物が，銅析出に対し触媒能を示す一方，プレピークの銅析出により失活するモデルを考えた。アノード側放置によるプレピーク電流値の増加は，沖合からの拡散による鉄イオンの補給によるものであろう。

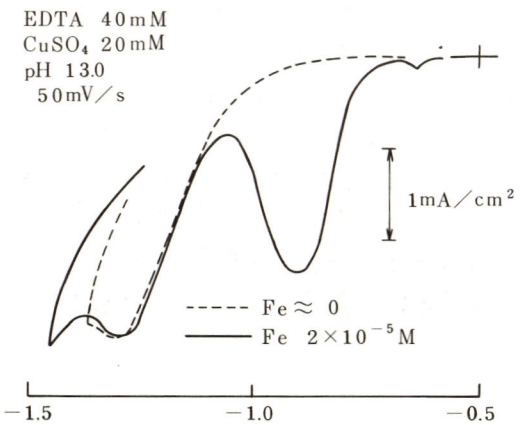


図　銅析出反応の分極曲線

H.Akahoshi, K.Murakami, M.Wajima

C 116

カリウム吸着の銀水素電極反応に及ぼす影響のESCAによる研究

北海道大学触媒研究所　山崎忠良

〔目的〕　ナトリウム吸着の銀水素電極反応に及ぼす影響について，ESCAの装置を用いて調らべた結果を昨年の年会で報告した[1]が，カセイカリ溶液中で同様の実験を行ない，カリウム吸着の銀水素電極反応に及ぼす影響を調らべることが本研究の目的である。

〔方法〕　ベンゼン，希硫酸等で洗條した銀板を電極として使用した。定電流法でターフェル線を測定した後，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の装置に装入し，X線光電子スペクトル(XPS)とX線励起によるAugerスペクトル(AES)を測定した。線源としてMg Kα(1253.6eV)を主に使用した。

〔結果〕　1Mのカセイカリ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。カセイソーダ溶液中におけるターフェル線の様な勾配の急激な上昇は見られず，勾配約115 mVの直線が得られた。これはカリウムが吸着せず，又ターフェル線に影響を与えていないことを示している。このことを確かめるために，色々な過電圧で引き出した電極を用いてXPSとAESを測定した。得られたそれぞれの強度を用いて(1)式からカリウムの吸着量を求めた結果を図2に示す。

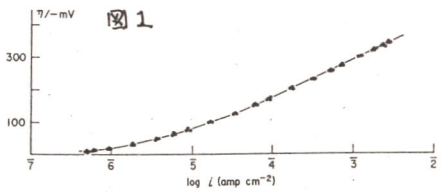
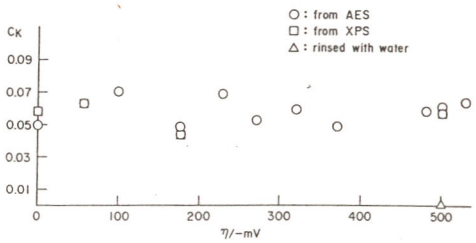


図1

$$C_K = \frac{I_K/S_K}{(\Sigma I_a/S_a)} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここでSはそれぞれの信号の相対感度である。AESの相対感度はMcGuireのデータ集から計算した。(S_O=0.377, S_C=0.473, S_K=1.27, S_{Ag}=1.00) XPSの相対感度はΦのデータ集の値を用いた。(S_O=0.63, S_C=0.205, S_K=0.55, S_{Ag}=2.25)　AESを用いた吸着量(○)とXPSを用いた吸着量(□)がよく一致していることがわかった。得られたカリウムの量は過電圧に依存せずに非常に少なかった。この量は少量の溶液が電極に残り，カリウムの相対感度が大きい為に検出されたものと考える。電極を溶液から引き出した後水洗した電極でカリウムが検出されなかったのは，カリウムがナトリウムとは異なって電極の内部に拡散しないことを示している。カリウムが吸着しないか又は非常に少ないという結論はカリウムの熱力学的な平衡電位及びKolbによるunderpotential shift[3]を考慮すると妥当な結果である。



1) 山崎 忠良，電気化学協会第49回大会，予稿集 P.4 (1982，作並)
2) Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy by C.D. Wagner et al, published Perkin Elmer
3) Physical and Electrochemical Properties of Metal Monolayers on Metalic Substrates by D.M. Kolb Adv. in Electrochem. Vol 11

T. yamazaki

C 117　白金電極におけるアンモニアの挙動
——酸化生成物の光感応性

芝浦工業大学工学部
°岡崎伸光，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

(1)目的：塩基性アンモニア水溶液の白金電極によるアノード酸化において電極表面に生成する窒素水素化合物[1]の光感応性を、光電流および光電圧の測定に基づいて調べた。

(2)方法：電極には1×1 cm² 平滑白金板を、支持電解質には1M-水酸化カリウムを用い、アンモニア濃度は全て0.3Mとした。光源にはキセノンランプを用い、光の波長範囲はガラスフィルターにより変えた。定電位における光電流（光照射に基づく電流変化）の測定に先だち、電極電位は図1-(a)に示すように変化させた。

(3)結果：光照射により図1-(b)に示すように、光照射後ただちに変化するカソード光電流（i_{ph}^{-}）と、その後ゆっくりと変化し定常となるアノード光電流（i_{ph}^{+}）が認められた。アンモニアがない場合このような光電流は見られなかった。各保持電位(Ej)における暗電流(i_d)と、光電流(i_{ph})の関係を図2に示した。暗電流，アノード光電流はともに-0.3Vでピークとなり、両者の保持電位に対する関係には類似性が見られた。またアノード光電流は赤外領域の光照射によっても認められた。したがって、アノード光電流は光照射にともなう熱により暗時での反応が促進される結果生じるものと考えられる。保持電位-0.2Vにおけるカソード光電流の波長への依存性を図3に示した。650nm以下の光照射によってのみカソード光電流が認められることから、この電流は光化学電流と考えられる。電極電位0.6Vにおいて10分間保持させた後、回路を開いて10分間放置してから光照射すると、+15mV (vs. counter electrode) の光電圧が認められた。光電圧も650nm以下の光照射によってのみ認められた。以上の結果から、電極電位0.6Vにおいて電極表面に生成した窒素水素化合物は光感応性をもつことがわかった。電極電位0Vにおいて電極表面に窒素水素化合物を生成させた後、保持電位-0.2Vにおける測定ではカソード光電流は認められなかった。

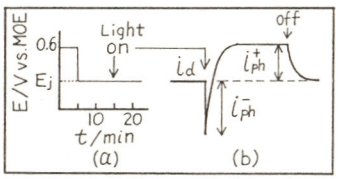


図1. (a)電位設定，光照射の時間プログラム
(b)代表的な光電流の経時変化

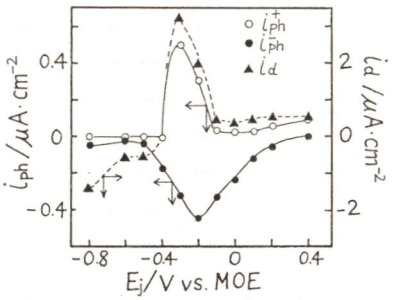


図2. 各保持電位における i_{ph}, i_d

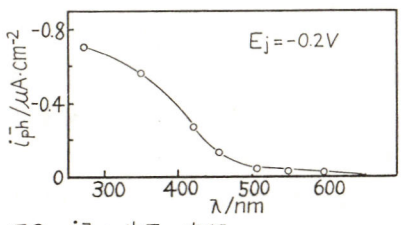


図3　i_{ph}^{-} と波長の関係

1) 勝田、松本、平野、浅見、高木，電気化学協会第49回大会講演要旨集，8，(1982)

N.Okazaki, K.Hirano, Y.Asami, R.Takagi

C118　白金、パラジウム及びロジウムそれぞれのスズ酸化物のXPSによる表面状態の比較とメタノール電解酸化反応に対する触媒活性との相関について

北海道大学触媒研究所
○荒又明子・豊嶋勇

［緒言］　白金属金属はメタノール電解酸化反応のよい電極触媒でその触媒活性はPt > Pd > Rh > Irと報告されている。しかし、一番活性であるPtも時間と共に活性は1/100以上も低下する。だが、白金－スズ酸化物では、白金の触媒活性の持続性が観測された。これに反し、パラジウム－スズ酸化物では、触媒活性の向上がみられなかった。本報告では、ロジウムを酸化スズに担持し、その上でのメタノール電解酸化反応を調らべると共に、XPSによって、表面の化学組成を調べ、既報の結果と共に比較検討した。

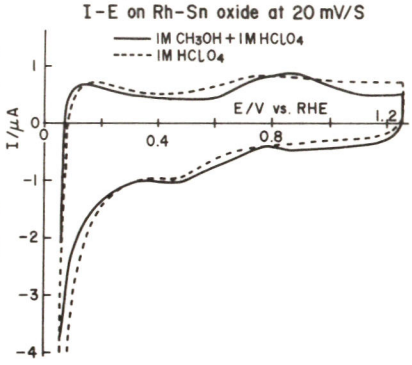
［実験］　NESAガラスをガラス表面に作成するための溶液中に、白金属金属(M)塩化物を混入してM－Sn酸化物を作成した。この溶液をふきつける際にガラスは空気中550～600°Cに熱してある。作成M－Sn酸化物を電極用に使用したもの及び不使用のもの共にそのXPSを観測した。電極反応はポテンシオスタティックに室温で測定した。参照極は水素飽和溶液中の白金黒で、テスト極はHe飽和溶液中に置いた。

［結果及び考察］　Rh－Sn酸化物、Rh－線、Rh(SnO_2なし)のRh3d電子のXPSスペクトルからRhの化学組成を決めた結果を各種Pt及びPdの結果と共に表に示した。白金金属の有無と種類によりSn3d電子スペクトルが変化することはなくSn(IV)のみであった。しかし、SnO_2によりPt, Pd, 及びRhの状態は各様に変化していることが表から読みとることが出来る。電極として使用後の化学組成をみると、RhとPdではRh(III)又はPd(0)のみとSnO_2の作用は正反対であるが一種類の原子価状態に押し込められている。これに反して、活性の持続性を有するPt－Sn oxideにおいては、Pt(0), Pt(II)及びPt(IV)と種々の原子価状態を取り得ることを示している。

Rh－Sn酸化物(E)*	Rh_2O_3, $Rh(ClO_4)_3$***
Rh－線及びRh(SnO_2なし)	Rh^0, Rh_2O_3
Pt－Sn酸化物(E及びEなし)*	Pt^0, $Pt(OH)_2$, PtO, PtO_2
Pt(SnO_2なし)及びPt箔	Pt^0, $Pt(OH)_2$
Pd－Sn酸化物(E)*	Pd^0
Pd－Sn酸化物(Eなし)*	PdO
Pd(SnO_2なし)	PdO, $Pd(OH)_4$
Pd箔	Pd^0, $Pd(OH)_4$

*E：電極として使用後スペクトルを取った。Eなし：アルコールで洗條したのみ。**電解液は1M $HClO_4$.

図にRh－Sn酸化物上のメタノール電解酸化反応の様子をポテンシャルスイープ法で調べた結果を示す。メタノール有無によって電流－電位曲線に大きな変化がない。Rh上では$HClO_4$中においてメタノール電解電流が十分流れる。以上及び既報の結果から、次のように述べうる。M^0とM^{+n}が共に表面に安定であると、M^0/M^{+n}というredoxカップル反応がメタノールの酸化反応に伴って有効に作用し、その電極の触媒活性は持続する。



あらまた　あきこ、　とよしま　いさむ

C 119

二酸化炭素の各種金属電極上での電解還元

千葉大学工学部
○堀 善夫，七海祥子，鈴木伸

二酸化炭素の電解還元を高い電流効率，低い過電圧，かつ還元生成物の選択性を向上させるために，電極触媒探索の基礎的検討を行なった。本報告では各種金属を電極として用いた際の電流効率，電極電位ならびに還元生成物について述べる。

［実験］ 電極として用いた金属は，Zn, Pb, In, Sn, Hg, Au, Cu, Ti, Ni, Pt, Fe, Al である。これらのうち，Zn, Pb, In, Sn は5ナインの試薬を溶融し，約3 cm^2 のボタン状に凝固させたものをポリエステル樹脂に埋め込み，#2000エメリー紙まで研磨した後，アセトン脱脂した。その後 $2N HNO_3$ と蒸留水で洗浄した。Ti (99.9%), Ni (99.9%), Cu (99.99%) は市販のシートを用い，Al (5ナイン)はインゴットから切り出して上に準じた方法で用いた。電解液は 0.5M $KHCO_3$, 0.1M $(C_2H_5)_4NClO_4$ を用い，電解に先立って 2×2 cm^2 の Pt 黒電極で，精製 N_2 気流中で予備電解した。電解はカチオン交換膜で両極室を分離したH型セルを用いた。電解中精製した CO_2 を下方よりバブルし，スターラーで撹拌した。定電流で (5.5 mA/cm^2) で電解し，電位は Ag/AgCl 電極で測定した。液抵抗補償装置により IR 降下の補正を行なった。電解生成物は，主にギ酸またはシュウ酸であるが，これらの総量を過マンガン酸滴定法により求めた。さらにギ酸およびホルムアルデヒドの定性，定量分析は，クロモトロープ酸を用いて吸光光度法により；シュウ酸はオキサミド法で定性，また Mg で還元して生じたグリコール酸を吸光光度法で定量した。

［結果］ CO_2 還元の電流効率を過マンガン酸滴定法で求め，これを電極電位の関数として Fig. 1 に示した。電位とはほぼ無関係に電極金属が2群に分れることが明らかである。$(C_2H_5)_4NClO_4$ 電解液では，H_2 発生が阻害されるために，電位は卑となり電流効率の若干の上昇が見られるが顕著ではない。Fig. 2 に $KHCO_3$ 溶液での電解の電流効率を酸性水溶液中での水素発生反応の交換電流[1]に対して示した。これによれば，CO_2 電解還元は，喜多のsp金属で起りやすく，d金属で起りにくいことが見られるが，なお検討が必要である。

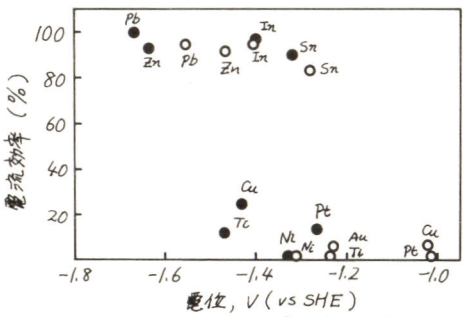


Fig. 1. 各金属電極上での CO_2 還元電流効率と電位の関係 (電流密度 5.5 mA·cm^{-2})
○ 0.5M $KHCO_3$, ● 0.1M $(C_2H_5)_4ClO_4$

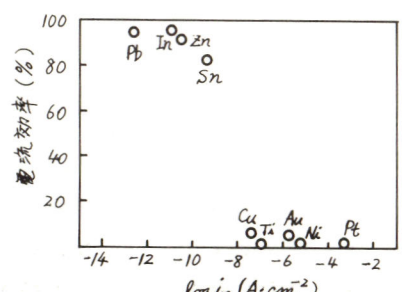


Fig. 2. 0.5M $KHCO_3$ 水溶液中の CO_2 還元電流効率と酸性水溶液中の水素電極反応交換電流.

1). H. Kita, J. Electrochem. Soc., 113, 1095 (1966)

Y. Hori, S. Nanaumi, S. Suzuki

C 120

ニッケル電極における水分子吸着層のハロゲンアニオン，及び有機物吸着に対する影響

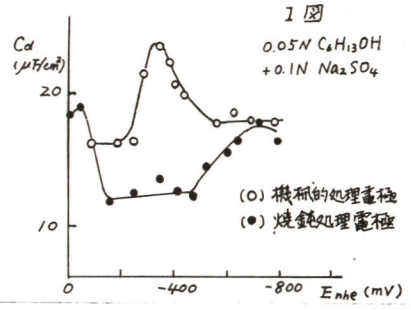
（北海道大学触媒研究所）　大森　唯義

〔目的〕 機械的に処理したニッケル電極は十分焼鈍処理を行った電極や一般に行われている方法で化学処理した電極に比べ，ずっと大きな水分子吸着性をもっている。その原因は、前者の電極が結晶構造に転位による歪みを著しくもっており，その歪んだサイトが水分子吸着に対して活性なためと思われる。この水分子の吸着特性のちがいがハロゲンイオンや有機化合物の吸着に関してどのようなちがいを示すかを調べることは，水分子の吸着性質を知るうえで有意義であり，そのような観点から研究を行った。

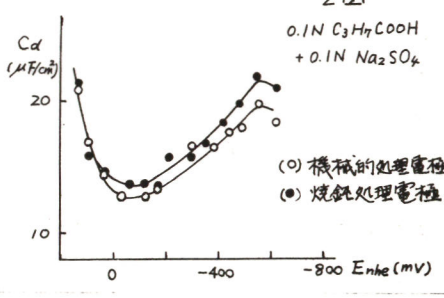
〔方法〕 機械的に処理した電極は、化学的方法で十分洗滌したニッケル線をパイレックスガラス中に真空下で封入し，クリスタルカッターで切断し，得られた断面を石英のすりガラスで研磨して作った。焼鈍処理した電極は，前記の電極をヘリウム気相中で 700℃で一時間焼鈍して作った。ハロゲンイオン，有機化合物の吸着特性を調べるために，*Galvanostatic transient* 法で電気二重層の微分容量をそれぞれの系で測定した。吸着測定の対象として，ハロゲンでは沃素，臭素イオン，有機化合物ではアセトニトリル，アルコール類，アセトン，酪酸，チオ尿素をとりあげた。

〔結果〕 上記物質の特異吸着があるかないかは，これらの物質を添加した溶液でとった微分容量－電位曲線を，硫酸ナトリウム溶液でとった曲線と対比することによって判定した。アセトニトリルを加えた溶液は，機械処理電極，焼鈍電極とも全測定電位領域で何ら特異吸着が認められなかった。ハロゲンイオン，アルコール類を添加した溶液は，機械処理電極では特異吸着が認められなかったが，焼鈍電極では前者が零電荷電位より正の電位領域，後者は零電荷電位にまたがる中間電位領域で，特異吸着を示す微分容量の著しい低下を観測した（1図）。酪酸，アセトン，チオ尿素を加えた溶液では双方の電極とも微分容量曲線に特異吸着を示す極小がみられ，電極によるちがいが全く認められなかった（2図）。従って，機械的に処理した電極に吸着した水分子は，水銀電極の場合に比べ，結合が強く，ハロゲンイオンやアルコール類では置換されないこと。しかし、より結合力が強いアセトン，酪酸，チオ尿素等では水分子がこれらの分子とおきかわることが明らかとなった。

1図



2図



C 121

鉄ポルフィリン類のアルカリ溶液中における酸素還元反応に及ぼす影響

早稲田大学理工学部　市野敏弘，西川雅夫，逢坂哲彌

日本女子大学　　中村美知子，中村節子

1. 目的　燃料電池の安価で高活性な酸素電極触媒として可能性のある金属ポルフィリン類錯体の中から鉄錯体の iron tetrasulfophenyl porphine (FeTPPS), iron tetracarboxyphenyl-porphine (FeTCPP), iron phtalocyanine (FePc), および hemin を取り上げ，その酸素還元反応に与える影響を比較検討することを目的とした。

2. 方法　作用電極は glassy-carbon (G.C) および pylolytic carbon (P.C) を用いた。溶液は 0.2 M KOH 水溶液にて，室温で測定を行った。ポルフィリン類は測定溶液に溶解させるが，あるいは作用電極に吸着させて測定した。電気化学的測定は電位規制法によるi－E曲線の測定およびRRDE法により行った。

3. 結果　Fig 1 に代表的な酸素還元反応の反応機構を示す。Fig 2 はRRDE法による酸素還元反応の測定結果を示している。この図よりポルフィリン類が酸素還元反応に対して触媒効果を持つことがわかる。不活性な G.C 上では HO_2^- で反応が止まる一方，ポルフィリン類では中間体の HO_2^- がさらに還元されて OH^- を生成している。また FePc においては初期電位では4電子反応(k_1)により，OH^- まで直接還元されており，電位が卑になるにつれ HO_2^- を中間体として生成する反応も並行しておこっていることが認められた。

反応が O_2 分圧に1次反応であるならば観測される限界電流 (i_{lim}) の逆数は次式で表わされる。

$$1/i_{lim} = 1/i_K + 1/i_{lev}, \quad i_{lev} = 0.62nAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^b\omega^{1/2}$$

$E_D = -0.3 \sim -0.5$ [V] で観測される K_2 に対応する i_{lim} (Fig 4a) と，$E_D = -0.64 \sim -0.85$ [V] で観測される $K_2 + K_3$ に対応する i_{lim} (Fig 4b)) のそれぞれについて i_{lim} と $\omega^{-1/2}$ (ω は電極回転速度) の関係を求めた結果，i_{lim} と $\omega^{-1/2}$ に直線関係がみられた。K_1 反応が並行して起こっている FePc は i_{lim} 軸切片が0となり，それ以外のものは切片が0とならない。従って FePc 以外では K_2 反応に対応する i_{lim} は電荷移動を含まない素反応が律速段階となっていると考えられる。

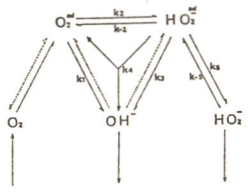


Fig.1 Reaction scheme for O_2 reduction reaction.

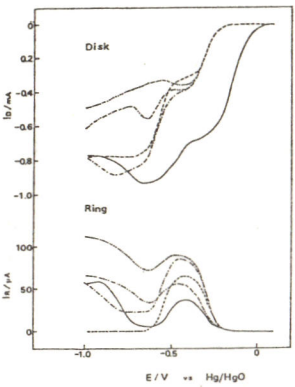


Fig.2 Comparison of RRDE results, 10 mV/s, 960 rpm.
——: ad.FePc, ---: ad.Hemin, -·-: FeTPPS soln, ---: FeTCPP soln, ·····: bare G.C.

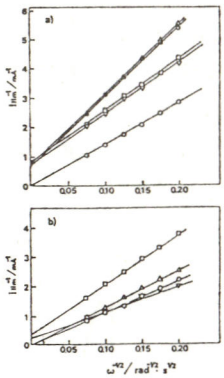


Fig.3 Kouteckt-Levich plots for O_2 reduction at a) E_D=-0.30 -0.50V and b) -0.64 -0.85V.
o: FePc, Δ: Hemin, ▽: FeTPPS, □: FeTCPP, ●: G.C.

T.ichino, M.nishikawa, T.osaka, M.nakamura and S.nakamura

C122

ニッケル電極上のアルカリ溶液中に於ける酸素発生反応のインピーダンス法による解析

早稲田大学理工学部　遠坂哲彌，永瀬幸雄，○谷ッ田雄司，北山博嗣

1.目的　水電解用アノード材料としてのニッケル電極の酸素発生反応の経時変化に注目し，酸素発生領域における酸化皮膜の変質について，FFTインピーダンス法を利用して解析した。

2.方法　ニッケルは，表面をアルミナでバフ研摩後カソード還元処理を−1.30V(Hg-HgO)で5分間行った。溶液は1M KOH溶液，参照極は同一溶液Hg-HgO電極を用い，精製Arガスで脱酸素後室温で測定を行った。FFTインピーダンス法は，既報のとおりである。[1]

3.結果　アルカリ溶液中のニッケル電極の酸素発生反応は，時間とともに抑制されるが，電極を0.6Vより卑な電位にもどすと活性が回復することが知られている。[2] この代表的な現象をFig.1に示す。酸素発生電位(0.75V, 1.0V)でアノード処理した電極は，高過電圧領域になるにつれ酸素発生電流値が低下している。この劣化したニッケル電極を電位0.6Vにもどし，2時間保持すると再び活性が回復することが認められる。次にアノード酸化処理を加えた電極の酸素発生電位(0.75V)での電流密度一時間曲線を，Fig.2a)に示す。0.6Vでアノード処理した電極は，酸素発生に対し活性が高いことが認められる。Fig.2b)は，各時間ごとのインピーダンス測定の一例である。図中に酸素発生反応の等価回路を示すが，溶液抵抗Rs，反応抵抗Rr，容量Cp及び緩和時間を補正する$\omega\tau$項を考慮した回路で説明が可能である。[3] Fig.3は，等価回路におけるRrとCp成分の経時変化を示したものである。活性の回復は，表面が電気伝導性の高いNi^{2+}の多い皮膜に変質したと考えられ，それより高次の酸化物が活性を低下させていると思われる。反応抵抗Rrの増加は，酸素発生反応の抑制が時間とともに生じていることを示している。またCp値は，酸素発生の活性が高い時に大きくなっており，吸着中間体あるいは表面改質の結果を示していると考えられる。このように酸素発生の活性変化が擬似容量Cpで追跡が可能であり，Cpの内容をさらに解析することにより活性変化因子がより明確になると考えられる。

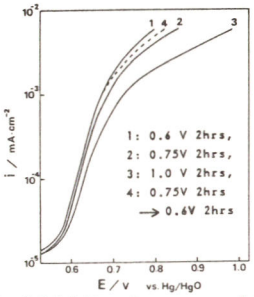


Fig.1 Tafel lines for oxygen evolution reaction on various pretreated nickel electrodes in 1M KOH at 0.5mV/s.

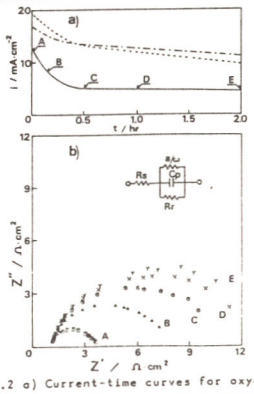


Fig.2 a) Current-time curves for oxygen evolution reaction on various pretreated nickel electrodes in 1M KOH at 0.75V;
——— Freshly polished electrode,
----- 0.6V 2hrs, —·—·—0.6V 10hrs
b) Time variation of impedance frequency dispersion on freshly polished electrode; A: 1min, B: 7min, C:30min, D: 1 hr, E: 2hrs

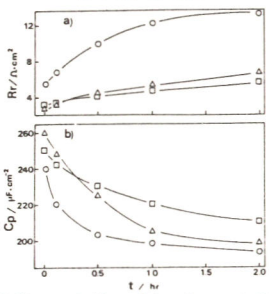


Fig.3 Time variation of impedance components a) Rr and b) Cp, in equivalent circuit as shown in Fig.2;
○: Freshly polished electrode,
△: 0.6V 2hrs, □: 0.6V 10hrs

1) T.Osaka and K.Naoi, Bull.Chem.Soc.Japan,55,36(1982).
2) P.W.Lu and S.Srinivasan, J.Electrochem.Soc,125,1416(1978).
3) S.Iseki,K.Ohashi and S.Nagaura, Electrochem.Acta,17,2249(1972).

T.osaka, Y.nagase, Y.yatsuda and H.kitayama

C 123　　交流法による水素電極反応の研究

—ヨウ素イオンの反応に及ぼす効果

大阪市立大学工学部

°市田晴彦，大橋邦夫

1．目的

白金電極における水素電極反応に対し、電解液にヨウ素イオンを添加した場合にどのような効果が現われるかを、電極／溶液界面のインピーダンスを測定することにより検討した。

2．方法

特級$HClO_4$またはH_2SO_4を3回蒸留水により希釈し、1N溶液とし、測定に先立ち、30～50時間の前電解処理を行った。特級KIを3回蒸留水に溶解し、この溶液を電解液に添加した。試験電極は、直径0.5mmの白金線の一端をガラス管に封入したものであり、測定用電解液の一部を使用し、電流1mA、1分間のカソード分極の後、5分間アノード分極を行ってから測定セルに挿入した。ロックイン・アンプ（N F製）を用い、周波数 3Hz～40KHzの範囲、温度25°Cでインピーダンスの測定を行った。

3．結果

1N—$HClO_4$溶液において測定されたインピーダンスと周波数の関係を、図に示した。電解液中のヨウ素イオン濃度が増加するにしたがって、インピーダンスは増加している。

白金電極では、水素電極反応は Volmer—Tafel 機構で進行する。この機構に対する速度式をもとに、界面インピーダンスの理論式を導出し、ヨウ素イオン添加時の各測定値を用いて、界面電気二重層容量（Cdl）、反応(1)の交換速度（v_0）反応(2)の交換電流（i_0）、電極表面の水素吸着サイト濃度（As_0）をそれぞれ算出した。

これら、Cdl, As_0, v_0, i_0のいずれの値も、電解液中のヨウ素イオンの濃度が増加するにしたがって減少した。

これは測定前の電極のアノード分極処理によって活性化された白金表面に、ヨウ素イオンが吸着し、水素吸着サイトが減少するためi_0が減じ、反応(2)による吸着水素の結合もまた阻害されv_0が小さくなると考えられる。

Volmer - Tafel mechanism

$$H_2 + 2S^* \underset{}{\overset{v_0}{\rightleftharpoons}} 2HadS^* \quad \cdots (1)$$

$$HadS^* \overset{i_0}{\rightleftharpoons} H^+ + S^* + e^- \quad \cdots (2)$$

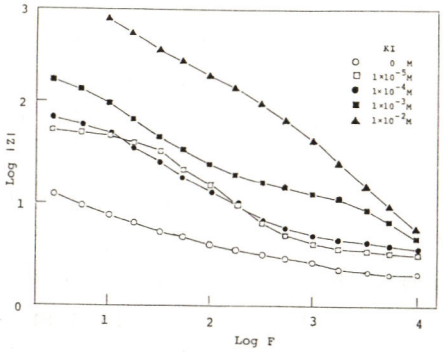


Fig.　Bode plots

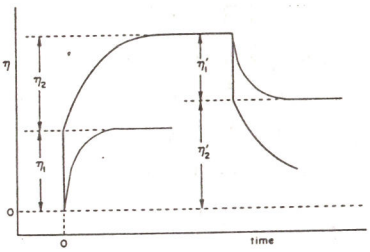
H. ichida　K. ohashi

C 124

Pdおよび Ni系アモルファス合金上の水素電極反応の素反応解析

北海道大学触媒研究所 °延与三知夫　山崎忠良，町田憲一
東北大学金属材料研究所 甲斐鎌三　鈴木謙爾

1. 目的・方法　既報[1]のように、電解質水溶液中の Pd箔電極を定電流で陰(陽)分極したときの過電圧トランジエントは、明瞭に分離された2つの過電圧成分を示す(右図)。これらの過電圧成分の特徴から、Pd上の水素電極反応は Tafel-Volmer型, $H_2 \longleftrightarrow 2H(a)$, $H(a)+OH^- \longleftrightarrow H_2O+e$, であることが結論され、更に上昇曲線上の η_1 からは Volmer反応の Kinetics を，下降曲線上の η_2' からは Tafel反応の Kinetics を，更に η_1', η_2' からは定常分極時における全過電圧 η の両素反応への分配を知ることができる。これによって Pd上の水素電極反応の素反応構成は種々の電極系のうち最も良く理解されたものとなった。本報告では同様に水素吸蔵能の大きい Pd，Ni系アモルファス合金（急冷法で作成）にこの方法を適用した結果について述べる。



過電圧の上昇・降下曲線

2. 結果　Pd-Zr系アモルファス合金電極（0.5M H_2SO_4中）は Pdと同様な分極特性を示す。(下表)。主な結果は①この合金ははじめ Zr-richな表面層（ZrO_2）でおおわれていて触媒活性は低い。②酸(特にHF)処理によって ZrO_2層を取除くと表面は Pd-richな組成になり、触媒活性は純Pdと同程度もしくはそれ以上になる。③過電圧成分の分離が可能で、それらはこの反応が Tafel-Volmer型であることを示す。④Pdでは i_{0V} が i_{0T} より約1桁大きいが、より高活性な Pd-Zrではその比が更に大きい（約1.5桁）。

Ni-Ti系アモルファス合金電極（1M NaOH中）は類似の酸処理により極めて大きな（$\sim 10^2$）roughness factor (r.f.) を持ち、Pd並みに高活性な電極（Raney Ni状電極）が得られる（単位実面積あたりでは純Ni程度）。η_1, η_2' も分離観測でき、素反応解析が可能であった（下表）。次に Ni-Zr系アモルファス合金でも同様に高活性な電極が得られたが、過電圧成分の分離は困難であった（水素の吸収速度が充分速くはないためと考えられる）。下表には全反応の i_0 のみを示す。これらの Ni系アモルファス合金は共に高い電極触媒活性を持ち、アルカリ電解用陰極として有望である。

Exchange c.d's, of the elementary steps and of the overall HER on amorphous Pd and Ni alloy electrodes after HF-treatment (30°C, i's in A cm^{-2}, true)

Composition	r.f.	i_{0V}	i_{0T}	i_0
$Pd_{0.35}Zr_{0.65}$	5.5	40 ·10^{-3}	1.0·10^{-3}	1.0·10^{-3}
(Pd foil)	2.6	2.5 〃	0.2 〃	0.2 〃
$Ni_{0.27}Ti_{0.73}$	128	6.4·10^{-6}	7.2·10^{-6}	3.8·10^{-6}
$Ni_{0.33}Ti_{0.67}$	261	5.0 〃	3.7 〃	2.2 〃
$Ni_{0.40}Ti_{0.60}$	117	11.0 〃	6.3 〃	4.0 〃
$Ni_{0.25}Zr_{0.75}$	278	----	----	1.5·10^{-6}
$Ni_{0.33}Zr_{0.67}$	228	----	----	2.4 〃
$Ni_{0.50}Zr_{0.50}$	156	----	----	3.3 〃

上記の全電極系を通して、Volmer反応の特徴（全分極域で kinetics が Volmer式に従う）及び Tafel反応の特徴（吸着水素原子の治量に関して2次反応）が明瞭に見られ、併せてこれらが混合律速系であることが示された。

1) M. Enyo, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 75.

M. Enyo, T. Yamazaki, K. Machida, K. Kai, K. Suzuki

C 125

Niベース合金薄膜の水素電極反応特性

北海道大学触媒研究所　○町田憲一，延与三知夫
大阪大学工学部　足立吟也，塩川二朗

1. 目的　適当な水素吸収量と吸収，放出速度を有する金属あるいは合金上の水素電極反応は前の講演で述べた様に，トランジェント法により各反応素過程に分離し反応の詳細を明らかにする事が出来る。そこで演者らは，水素吸蔵媒体として注目されているLaNi5およびNi-Ti合金の蒸着膜（測定にはfoilあるいは薄膜状のものが都合が良い）を作製し，その水素電極反応特性を明らかにしたので報告する。

2. 実験　LaNi5およびNi-Ti合金薄膜はTa基板上に原料合金粉末（LaNi5，三徳金属工業）をフラッシュ法[1]で，あるいは各成分金属（Ti,Ni）を共蒸着する事により作製し，Ta線でリードを取り電極とした。合金薄膜の膜厚（1000～2000Å）はスローン製デジタル膜厚計（DTM-200）を用いてモニターした。なお蒸着時の真空度は10^{-4}～10^{-5} Torrであった。次に試料の電極特性は1M NaOH水溶液中，15～60℃で定電流トランジェント法を用いて調べた。また合金薄膜の組成およびその表面状態は，蛍光X線，XPS等の分析装置を用いて検討した。

3. 結果　a) LaNi5　過電圧の上昇曲線，下降曲線には明瞭な停留域が存在し，水素電極反応の各素反応に対応する過電圧成分，η_1'およびη_2'，を分離して観測出来た。またη_1およびη_2'のTafel曲線の勾配はおよそ120ならびに30mVとなり，これらの過電圧成分はVolmerおよびTafelの各素反応にそれぞれ対応するとの結論を得た。表1にLaNi5薄膜の電極特性，すなわち各素反応および全反応の交換電流密度を純Ni試料の結果と併せて示す。これら薄膜試料は高い電極触媒活性を示すが，Roughness factorが50～60程度と純Ni wireに比べ1桁程大きいため，実表面積当りの交換電流密度i_0は10^{-6} A·cm^{-2}程度である。i_0が純Ni試料の値に近い事および薄膜表面のLaが水酸化物あるいは酸化物として存在する（XPSで確認）事などから，この合金薄膜の電極触媒活性は主としてNiに起因するものと考えられる。　b) Ni-Ti合金　この合金系でもNi含有量の多い組成域で，VolmerおよびTafelの各素反応に分離可能である事がわかった。表2にその電極特性を要約する。この場合も試料のi_0は純Niの値に近く，電極触媒活性はNiに起因するものと思われる。

両電極系を通してi_{0V}とi_{0T}は同程度の大きさを持ち，Ni上の水素電極反応は混合律速的である事が明らかになった。

Table 1. Kinetic Parameters of the Hydrogen Evolution Reaction on Some Ni-Based Cathodes in 1M NaOH Solution at 30°C

Sample	Thickness (Å)	Roughness factor	i_{0V} (A·cm^{-2})	i_{0T} (A·cm^{-2})	i_0 (A·cm^{-2})
			×10^{-6}	×10^{-6}	×10^{-6}
$LaNi_5$	2000	52	3.22	1.39	1.02
	2000	63	3.86	1.35	1.26
Ni	1000	59			1.20
Ni(wire)	—	6			0.91

Table 2. Kinetic Parameters of the Hydrogen Evolution Reaction on Evaporated Film Cathodes of Ni-Ti Alloys in 1M NaOH Solution at 30°C

Composition	Thickness (Å)	Roughness factor	i_{0V} (A·cm^{-2})	i_{0T} (A·cm^{-2})	i_0 (A·cm^{-2})
			×10^{-6}	×10^{-6}	×10^{-6}
$Ni_{0.11}Ti_{0.89}$	2000	9	—	—	2.96
$Ni_{0.50}Ti_{0.50}$	1500	6	2.46	1.86	1.11
$Ni_{0.76}Ti_{0.24}$	1500	16	2.76	2.31	1.42

1) G. Adachi, K. Niki, and J. Shiokawa, J. Less-Common Met., 81, 345 (1981).

K. Machida, M. Enyo, G. Adachi, J. Shiokawa

C 126

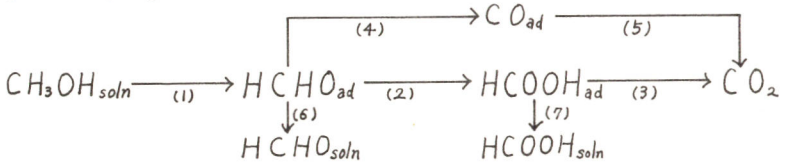
メタノールの陽極酸化条件と生成物

徳島大学工学部 ○松井 弘、寺沢敏夫、久野武夫

目的 メタノールを陽極酸化するとホルムアルデヒド、ギ酸、二酸化炭素の生ずることが知られているが、それらの生成に対する電流効率の値は研究者によって大巾に異なる。この違いは酸化条件の相違に基づくと思われるので、明確な条件のもとでのホルムアルデヒドとギ酸の生成に対する電流効率（以下それぞれη_{HCHO}、η_{HCOOH}とする）を調べ、メタノール酸化の機構を検討した。

方法 作動極として真表面積が約2.58 m^2の白金黒つき網電極を用い、基礎液として0.5M硫酸溶液約150 mlを用いた。メタノールを清浄化した電極で定電位酸化した後、ホルムアルデヒドはクロモトロープ酸を用いる比色法で、ギ酸はブチルエステル化した後ガスクロマトグラフ法で定量した。

結果 η_{HCHO}とη_{HCOOH}与える影響の最も大きな因子は、メタノール濃度と電位であった。0.4V以下の電位では、3M以下のいずれのメタノール濃度の場合にもη_{HCHO}とη_{HCOOH}はそれぞれ約3％以下であった。0.5V以上の電位では、メタノール濃度の増加とともにそれらの値が増加し、電位による大きな影響は認められなかった。酸化時間の影響は、電極の表面被覆率がほぼ1に近い0.6V以下の電位では認められたが、それ以外の電位では認められなかった。また、溶液を撹拌するとη_{HCHO}が増加することから、脱離し易い中間体として$HCHO_{ad}$が存在すると推測される。0.5V以上の電位で1M以上のメタノール濃度の場合には、η_{HCHO}とη_{HCOOH}の和が約20％以上となること、および電極表面がCO_{ad}で覆われること（前回報告）から、メタノールは次のシーケンスに従って酸化されると考えられる。



0.4V以下の電位では、反応(2)と(6)よりも反応(4)が速いためにη_{HCHO}とη_{HCOOH}の値が小さくなると思われる。

一方、基礎液中、1.4Vで2分かけて作った電極の表面酸化物上でメタノールを接触的に酸化する場合にも、ホルムアルデヒドとギ酸が検出された。それらの量を電気量に換算して収率を計算すると、ホルムアルデヒドの収率は、陽極酸化の場合と同様、メタノール濃度の増加とともに増加した。接触的な酸化の場合には、上の(1)、(2)、(3)のシーケンスでメタノールが酸化されるので、表面酸化物に対するメタノールとホルムアルデヒドとの反応速度の比によってホルムアルデヒドの収率が決まると考えられる。この考えを陽極酸化の場合に適用すると、メタノールの脱水素の速度と水の放電速度との比によってη_{HCHO}が決定されることになる。

H. Matsui, T. Terazawa, T. Hisano

C 127

メタノール酸化における白金電極の被毒

徳島大学工学部 ○松井 弘、寺沢敏夫、久野武夫

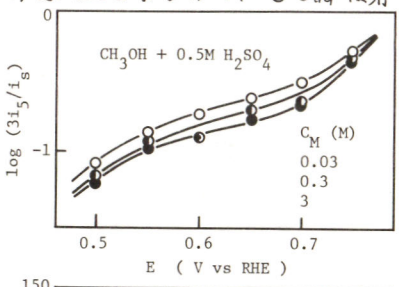
目的　エタノール酸化における白金電極は、二つの素因によって被毒する。一つは、吸着サイトをブロックする第一種素因であり、他は、二重層効果を持つ第二種素因である。これらの素因物質は、いずれも、エタノールの酸化中にエタノール自身から生ずる。本研究は、メタノールの酸化中に生ずる CO_{ad}、ホルムアルデヒド、ギ酸、二酸化炭素がメタノールの酸化速度に与える影響を調べることによって、白金電極被毒の原因を検討した。

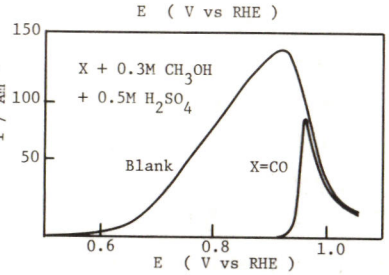
方法　CO_{ad} の影響は、その酸化電流密度 (i_5) とメタノールの定常酸化電流密度 (i_s) の比に基づいて決定し、その他の物質の影響は、それを添加することによる電流変化に基づいて決定した。基礎液として 0°C の 0.5 M 硫酸溶液を用いた。

結果　CO_{ad} が生じている白金黒つき網電極 (真表面積約 3.5 m²) を洗浄した後、準定常的 (約 1.1 mV/sec) な電位走査法を用い基礎液中で酸化すると、約 0.91 ～ 0.50 の表面被覆率の範囲で、電流密度、電位および表面被覆率の間に次式の関係が成立した。

$$E = 1.06 + 0.068 \log (i_5/\theta) \qquad (1)$$

メタノールを定常酸化している時の CO_{ad} の酸化電流密度は、粗面 Pt 極 ($R_f \fallingdotseq 5$) を用いて表面被覆率を測定し、その値を (1) 式の θ に代入することによって求めた。一分子のメタノールと CO_{ad} が二酸化炭素に酸化される時に放出する電子数はそれぞれ 6 と 2 であることから、メタノールの定常酸化における CO_{ad} の影響は、$3i_5/i_s$ を用いて評価することができる。図 1 によると、0.03 ～ 3 M のいずれのメタノール濃度においても、約 0.65 V 以下の電位では $3i_5/i_s$ の値が 1/5 以下であり、CO_{ad} は第一種素因であると考えられる。約 0.75 V 以上の電位では、外挿によるとその値が 1/2 以上となるので、CO_{ad} は第一種素因とはなり得ない。しかし、溶液中に多量の一酸化炭素が共存すれば、高電位でも CO_{ad} が第一種素因となる (図 2)。この結果は、一酸化炭素の吸着速度が大きいために電極表面がほぼ完全に CO_{ad} で覆われるためであると考えられる。





二酸化炭素とホルムアルデヒドの場合にはメタノールの酸化速度に対する影響はほとんど認められなかった。ギ酸の場合には、約 0.65 V 以下の電位では全酸化電流が増加し、その電位をこえると逆に減少した。低電位における酸化電流の増加の原因はギ酸がメタノールより酸化され易いことにあり、高電位ではギ酸が第二種素因物質となっていると思われる。

H. Matsui , T. Terazawa , T. Hisano

C128　ヒドラジン及びメチルヒドラジン酸化反応に対する白金電極上のad-atomの効果

山梨大学工学部　　本尾　哲，°柴田正実

〔目　的〕水素，酸素，一酸化炭素，また C，H，O原子からなる簡単な有機化合物の酸化，還元反応に対する ad-atomの効果を調べてきた。H_2を除き，COと簡単なC,H,O 化合物の酸化反応に対してSn ad-atomは賦活効果大であることを明らかにした。

今回は分子中に N原子を含むチッ素化合物の酸化反応に対してSn ad-atom及び他の ad-atomがどのような効果を示すかを調べる。測定対象化合物として，H，N化合物のヒドラジン（HZ），C，H，N化合物のメチルヒドラジン（MH）を選んだ。

〔方　法〕0.05M NH_2NH_2 ・H_2SO_4 を含む高純度0.5M硫酸水溶液（40℃）中において白金電極及び各種（Cu，Ag，Hg，Tl，Ge，Sn，Pb，As，Sb，Bi，Se，Te，Ru）ad-atom を任意被覆率に析出させた白金電極の活性を測定した。電位ステップ法により，電位設定30秒後の酸化電流値を活性値とした。MH酸化に対しても 0.1M CH_3NHNH_2 ・H_2SO_4 を含む電解液中でHZの場合と同様に測定した。

〔結　果〕図1 にHZ酸化に対するSn（破線）及び他の ad-atom（実線）の効果を示す。250mV（RHE）における白金電極の活性値に対するad-atom を析出させた白金電極の活性値の比（活性比）を被覆率に対して盛った。Sn ad-atom の被覆率に対する活性比は 1以下であり単調に直線的に減少する。他の ad-atomについても同様である。白金電極上におけるHZ酸化に対して，ad-atom はいずれも反応を抑制する効果のあることがわかった。

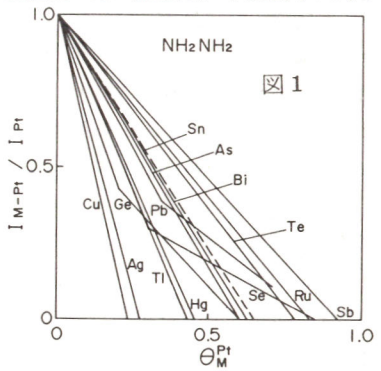
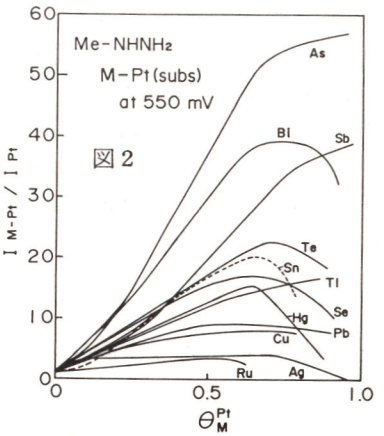


図2 にMHの結果（550mV RHE）を図1 と同様に盛った。Sn ad-atomの活性比は 1以上であり，被覆率の増加とともに活性比は増大し，被覆率0.7 で最大活性比20をとる。As，Sb，Tl ad-atomを除き，他の ad-atomでも被覆率 0.6～0.8 で最大活性比となる。白金電極上におけるMH酸化反応に対して，ad-atom はいずれも賦活効果があることがわかった。中でも，V族のAs，Sb，Bi ad-atomの賦活効果は大で，これらを被覆することにより最大40～55倍活性が増大する。



以上，N，H化合物のHZ酸化に対しては，H_2酸化と同様，Sn ad-atomの賦活効果がないが，炭素原子を含む C，H，N化合物のMH酸化に対しては，簡単な C，H，O化合物と同様，Sn ad-atomの賦活効果があることがわかった。Sn ad-atomは，炭素原子を含む化合物の酸化に対し，有効であると考えられる。また，HZでは ad-atomのすべてが負効果であるのに対し，H原子一コを CH_3基で置換したMHは，ad-atom すべてが正効果である。置換基の違いにより，ad-atom の効果が全く逆であることは興味深い。

S. Motoo, M. Shibata

C 129

エタノール酸化反応に対する白金電極上のad-atomの効果

山梨大学工学部　　本尾　哲，°柴田正実

〔目　的〕CO及び簡単な有機化合物の電解酸化に対する ad-atom の効果を調べた結果，反応物により，賦活効果の大きい ad-atom が異なることがわかった。そこで，このような ad-atomの効果の違いが何に起因するかを明らかにするために，まず「反応物の分子構造及び官能基の種類，数により，ad-atom の効果に違いが見られる。」という仮説を立て，これに注目して調べている。前回ではエチレングリコールの結果を報告した。今回はエタノール酸化について報告する。

〔方　法〕 1M C_2H_5OHを含む高純度0.5M硫酸水溶液中において講演番号C128 と同様に測定した。

〔結　果〕図1 にSn ad-atomの効果を示す。電位400mV における活性値をスズ被覆率に対して盛った。スズ被覆により活性は増大し，被覆率0.55で最大となり，ついで減少する。白金電極に対し，活性は最大11倍増大する。また，Ru，Ge ad-atomにおいても賦活効果が見られるが，活性の増大は 2倍に満たない。

図2 にその他の ad-atomの結果を示す。活性比を表面白金原子数に対する ad-atom析出原子数の比で盛った。Cu，Ag，Tl，Hg，Pb，As，Sb，Bi，Se，Te ad-atomについては ad-atomの析出により，直線的に活性が減少する。補外するとAsを除き白金表面原子に対する ad-atomが 0.1～0.2 で白金電極は失活する。エタノール，エチレングリコール，メタノール酸化に対する ad-atomの効果をまとめ，表1 に示す。○印は賦活効果が大，△印は賦活効果が小で 2～1 倍，X印は ad-atomにより活性が減少することを示す。Ru，Ge，Sn，As，Sb（酸素を吸着するad-atom ）では，反応物により，賦活効果のある場合とない場合がある。その他の酸素を吸着しないad-atom ではこれらの反応物のすべてに対し，賦活効果がない。メタノール酸化に対し，酸素を吸着するad-atom すべてが賦活効果があるが，炭素鎖が 1つ増えたエタノールでは，Ru，Ge，Sn ad-atomの 3種である。また，エタノールはOH基を 1つもっているが，OH基を 2つもつエチレングリコールでは，賦活効果のあるのはSn ad-atomのみである。以上のように，炭素鎖の長さ及びOH基の数と，賦活効果のある ad-atomとは関連があると考えられる。

図1

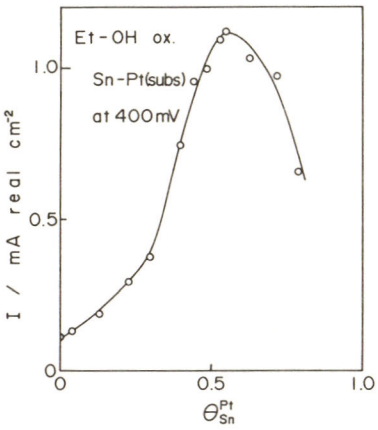


図2

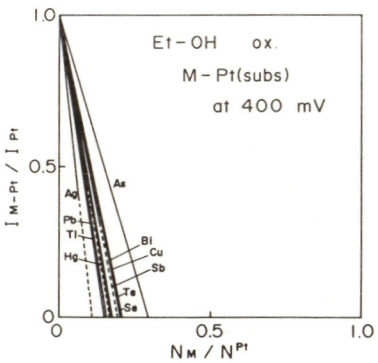


表1

	Et－OH CH_3CH_2-OH (at 400mV)	E G CH_2-CH_2 OH OH (at 450 mV)	Me－OH CH_3-OH (at 550 mV)
Ru	△	X	○
Ge	△	X	△
Sn	○	○	○
As	X	X	△
Sb	X	X	△
その他	X	X	X

S. Motoo, M. Shibata

C130　白金電極上の水素発生反応に及ぼす Cd，Hg ad-atomの影響

山梨大学工学部　°古賀靖信，本尾　哲，古屋長一

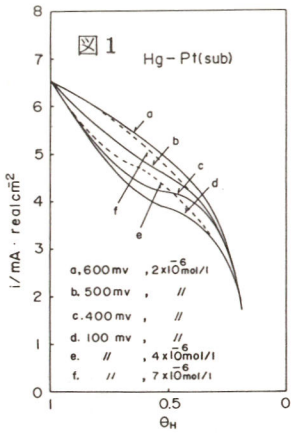
〔目　的〕IIb 族のアマルガム生成する水銀，生成しないカドミウム ad-atomの白金上における水素発生反応への影響の相違を知ることを目的として本研究を行った。

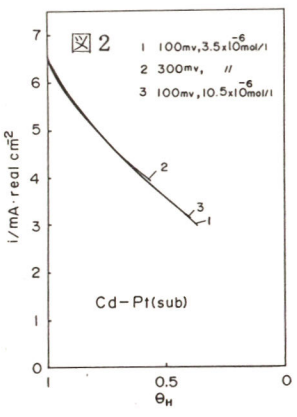
〔方　法〕高純度0.5M硫酸溶液（25℃）にHgまたはCdを添加し（10-5～10-6 mol／l），析出時間，析出電位を変え，Pt表面上にHg，Cd ad-atomを析出させた。その後，0.05V から1.6V（RHE）の三角スイープ（13.6 V／s）を行い，表面組成を決定した。水素発生電流は 0～-50mV まで 5mV間隔で電位ステップ法により測定した。

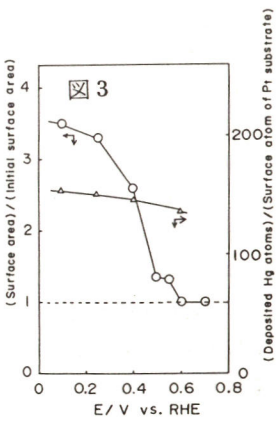
〔結　果〕-20mV における水素発生電流（以下活性と略記）とΘH との関係を図1，2に示す。Hg，Cdの Pt表面被覆により活性はΘH の減少とともに減少する。Hgの場合は析出電位が貴になる程，濃度が高くなる程，ΘH の減少にともなう活性の減少が小さくなるが，Cdではそれらに対する依存性がない。

ほぼ一定量の水銀を析出させた後，溶解せしめ，その表面積の変化率をしらべた結果を図3に示す。600mV より卑な電位では，Hgの析出量は殆ど変わらないにも拘わらず，表面積の増加がある。また，この増加は析出電位が卑になる程大きい。水銀は白金内部へ拡散しアマルガムを生成する。水銀の溶出により残留した白金原子は表面に再析出し，表面積の増加を齎すものである。　一方において，600mV より貴なる電位では表面積の増加は起こっていない。このことより，水銀の内部拡散によるアマルガム生成は起こらないことが分かる。この電位領域では，水銀原子は白金表面にAd-atom として留まる。　これに対し，カドミウムの場合は表面積の増加が起こらず，Cdは析出しても白金内部へ拡散は起こらないことが分かる。

水銀，カドミウム Ad-atomの吸着には最近接した2サイトが必要である。表面に水銀，カドミウム Ad-atomを均一に分布してゆくと，ある被覆率で空サイトも最近接した2サイトとして分布する。水素発生反応がatom-atom stepを経て進行するためには最近接した2サイトを必要とする。水銀，カドミウム原子が白金表面にAd-atom として留まる場合にはatom-atom stepを経て水素発生反応が進行することが可能である。水銀が白金内部へ拡散し，表面にも白金原子と混在する場合には　最近接2サイトの要請はない。従って，ある被覆率で，白金空サイトは孤立する。atom-atom stepを経て水素発生反応が進行することは不可能になる。このようにして，アマルガム生成する水銀と生成しないカドミウムの相違が生ずる。







Y. Koga, M. Motoo, N. Furuya

C 131

白金単結晶(111)，(100)，(110)面のギ酸の電気化学的特性

山梨大学工学部　°古屋長一，本尾　哲

〔目　的〕さきに，白金単結晶面上でのギ酸酸化反応を Sweep法で検討した。触媒毒の生成速度が大いので，Sweep 法では電位走査中に被毒種の蓄積が起こり，清浄表面の波形は得られない。今回は，準定常法，及び次項に述べる方法による清浄面の分極曲線から，各基本的低指数面の主酸化反応，触媒毒生成反応に対する活性を調べ，サイトの幾何学的配列と各反応速度の関係を明らかにする目的で本研究を行った。

〔方　法〕白金の（111）（100）（110）の各面を各実験前に1200℃，5秒間アニール，水素気流冷却して実験に供した。準定常法では，測定電位領域（0.1 —1.0V）0.05 V刻みに順次電位ステップ，各電位に2 秒間保持後，電流を測定した。測定は電位上昇方向，下降方向について行った。各電位毎に前記アニールを行った試料をdip 直後及び2分後の電流を測定し，清浄表面の分極曲線を求めた。

〔結　果〕図1に電位上昇させて得た分極曲線を示す。活性順位は（111）＞（110）＞（100）である。電位降下させた場合の活性順位は0.35V まで（100）＞（111）＞（110），0.3Vより卑な電位では（111）＞（110）＞（100）となる。図2に清浄表面の分極曲線（i）を示す。500mV 以下の電位ではクリーンな表面では（100）≧（111）＞（110）であり，i_2 はdip 2分後の分極曲線を示す。被毒種の蓄積により電流は低下するが，その程度は面に依存する。i_2/i は各面の被毒されやすさを示す。これを図3に示す。被毒種のできやすさは（100）＞（110）＞（111）である。被毒種のできやすさは300mV 以下では（100）＞（111）＞（110），500 ～ 350mV では（100）＞（110）＞（111）となり，（100）が被毒種が最もできやすく，（111）が最もできにくいことが分かった。

清浄表面の測定結果から，最も活性な面は（100）であり，（111）がややこれに劣り，（110）は著しく劣る。然しながら，（100）は最も被毒され易い。そのため定常的な活性順位は（111）＞（110）＞（100）である。（100）面は主酸化反応にも，被毒種生成反応にも最も高い活性を示すが，被毒種生成反応の進行により速やかに被毒種に覆われ主酸化反応に対する活性を失う。サイトの幾何学的配列の両反応速度に対する影響は著しく大きい。

図1

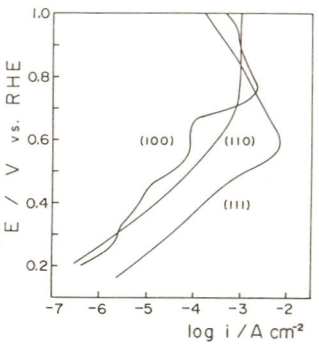


図2

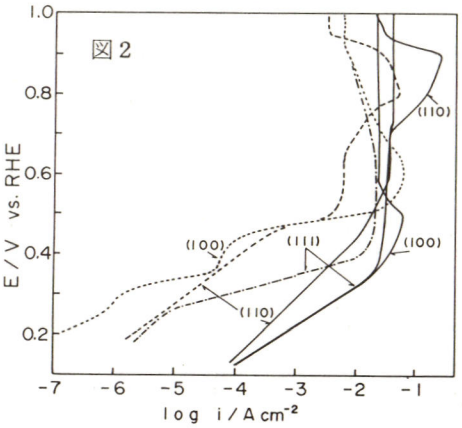
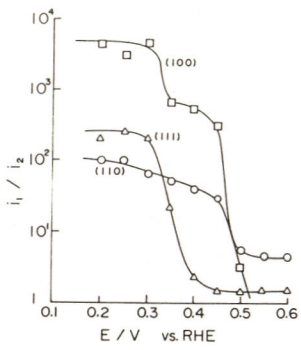


図3



N. Furuya, S. Motoo

C 132

イリジウム単結晶(111)，(100)，(110)面の水素，酸素の電気化学的吸着特性

山梨大学工学部　°古屋長一，本尾　哲

〔目的〕白金について，図1に示したような水素吸着波型がClavilier によつて始めて報告され，古屋，ら，Reillyらにより確認され，引続き詳細な研究が行われている。これらの吸着波型は原子的尺度で平滑な面，即ち，それぞれの真の網面に対する水素の吸着状態に対応するものである。これらの吸着状態は網面の幾何学的サイト配列に固有なものであるが，それ以外の要因は明らかでない。これらと対比すべき白金以外の金属の真の網面に対応する水素吸着波型が得られるならば，この要因を解明する手掛かりが得られるものと思われる。本研究は，イリヂウムの真の単結晶網面に対応する水素吸着波型を得ることを目的として行った。

〔方法〕ガス炎によって，イリヂウム線を溶融，結晶化させ3mmφの球状単結晶を得た。方位決定，面出し後，ラッピング，ポリシングを行い鏡面をえた。ガス炎でアニールし，表面加工層を再結晶せしめ単結晶面を得た。dipping 法で試料を保持してI-E 曲線の測定を行った。Sweep rateは 50mV ／s，電解液は0.5 M 硫酸，測定温度は20℃である。各実験前電極はガス炎でアニールし水素気流中で冷却した。測定セルはヘリウム雰囲気にした。

〔結果〕イリヂウム（111）（100）（110）面のI-E 曲線を図2－4に示した。（111）（図2）の水素吸着領域は，イリヂウムでは0.1V，白金では0.5Vまでである。イリヂウムでは水素吸着エネルギーは著しく小さいが，酸素の吸着開始電位は両者とも，他の面に比べて著しく貴である。酸素の（111）面への潜り込みは困難である。（100）（図3）面の水素吸着は特徴的な波型を与える。大別して0.1，0.28，0.31 Vにピークにピークをもつ。後の二つは。白金（100）のそれはこれ程鋭くない。酸素の吸着は0.6，0.7V 付近にあるが吸着量は少なく，白金に比べてこの面への酸素の吸着は難しい。

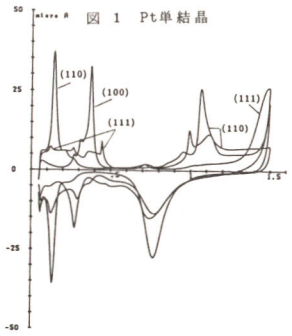


図 1　Pt単結晶

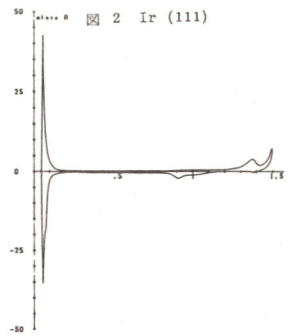


図 2　Ir (111)

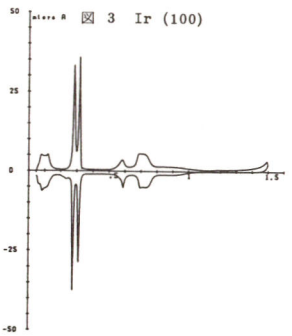


図 3　Ir (100)

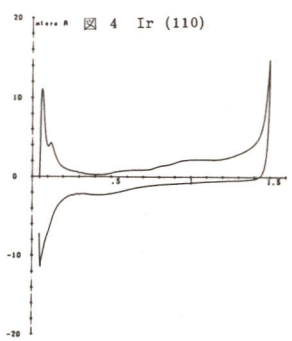


図 4　Ir (110)

イリヂウム（110）（図4）は0.2 V より，卑な電位で水素が吸着し，大小二つのピークを与える。白金（110）と類似している。酸素吸着は三つの面のうちで最も容易に起こり，その波形も白金のそれと類似している。以上，イリヂウム（110）単結晶上の水素，酸素の吸着特性は，網面上の原子配列が同じであるにも拘わらず白金単結晶網面上のそれと著しく異なっていることを明らかにした。

N. Furuya, S. Motoo

C133　白金上への一酸化炭素吸着に対するad-atomの影響

山梨大学工学部　°渡辺政広，本尾　哲

〔目的〕白金表面における一酸化炭素の吸着形態には，BRIDGE型（B型）とLINEAR型（L型）がある。表面に存在するB型とL型の分率をサイト占有率と呼ぶと，これは吸着電位領域，一酸化炭素分圧などによって変化する。白金表面にAd-atom が存在する場合に，その存在が残余の吸着サイトに吸着する一酸化炭素のサイト占有率に与える影響を明らかにする目的をもって本研究を行った。

〔方法〕サイト占有率は，三角波電位パルス法による一酸化炭素の酸化電量と残留白金サイト数の測定値から（e／s）を求め，それから計算した。表面積と一酸化炭素の吸着形態の一定化のため精製 0.5M H_2SO_4 soln. 中で電位パルス（0.05～1.6V，15V／s）を30秒間加えた。一酸化炭素の吸着電位は0.40 V.RHEである。

〔結果〕一酸化炭素の分圧のサイト占有率に与える影響を表1に示す。B型のサイト占有率は低分圧のときに高い。1気圧ではL型のそれが1になる。一酸化炭素の分圧が1気圧であっても，Ad-atom が表面に存在すると，B型が著しく増加する。

表　1

分圧 (atm)		0,0028	0,05	1,0
θ_{CO}^{Pt}		1,00	1,00	1,00
$Q_{CO}/(_SQ_H - Q_H)$ = (e／s)		1,48	1,70	2,00
サイト占有率	(L)	0,48	0,70	1,00
	(B)	0,52	0,30	0,00

Ad-atom が存在する場合の，サイト占有率とAd-atom 被覆率の関係を図1に示す。0から1の領域ではB型も共存する。被覆率とともにB型によるサイト占有率が増加し，極大を経て減少する。極大をとる被覆率は，Ad-atom 種によって異なる。B型サイト占有率が極大になるAd-atom 被覆率はAd-atomのSが小なる程大きい（Sは1個のAd-atom が占める白金サイト数）。銅，銀，錫，砒素，硫黄，セレン，ビスマス，のSは，それぞれ，1.0，1.1，2.0，2.5，2.0，2.4，3.0，である。表面サイトはAd-atom により，小集団に分割される。小集団の含むサイト数は，理想的な場合にはSに等しい。一方B型，L型の占めるサイト数はそれぞれ1，2である。図1の結果は，例外はあるが，銅，銀に見られるように，小集団の含むサイト数が小さい表面でB型の増加が著しい傾向を示している。

図2に，一酸化炭素の分圧を変えた場合の結果を，As ad-atomについて示す。分圧の低下によって，B型の増加する点はAd-atom の存在しない場合と同じである。

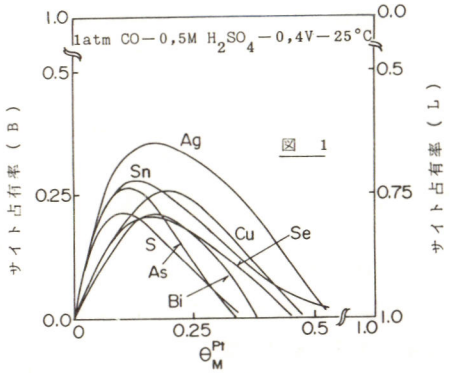


図　1

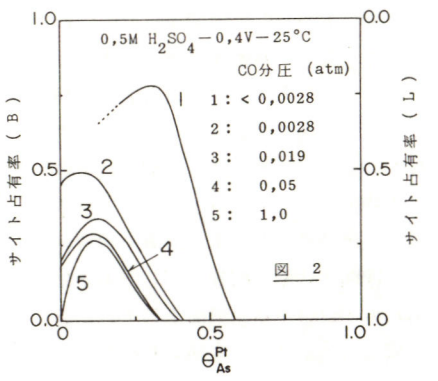


図　2

M. Watanabe, S. Motoo

C 201

電極被覆レドックス化学種の電子移動反応

東農工大工　金子理人　大坂武男　小山昇
東工大総合理工　°佐藤馨一　松田博明

1 目的　近年、高分子被覆電極における電子移動反応に関する研究は実験的側面から数多く行なわれるようになってきた。[1)2)] しかしながら膜中および電極/膜界面における電子移動反応の定量的取り扱いに関する研究は数少ない。[3)4)5)] 本研究では先の学会[3)]で報告した事実を踏まえ、ノーマルパルス測定法を使用し、プロトン付加したポリビニルピリジン（PVP）-$Fe(CN)_6^{4-/3-}$被覆電極とPVP-$Fe(CN)_5^{4-/3-}$錯体被覆電極に関する電子移動の挙動を調べ、膜中および電極/膜界面の電子移動に関する速度論的パラメータを決定する。

2 実験　basal plane pyrolytic graphite（BPG）（電極面積 = 0.17 cm^2）電極の作製法は既報の通りに行なった。[6)] このBPG電極への高分子化合物の被覆法は次の2通りの方法によった。　i) PVPのメタノール溶液の既知量数 μl をBPG電極表面上に塗布乾燥し、この被覆膜へ金属錯体を静電的結合によって結合させる方法（静電結合）[7)]（PVP－$Fe(CN)_6^{4-/3-}$系）。ii) あらかじめPVP溶液（ピリジン基はプロトン付加していない。）と金属錯体を溶かし作製した高分子錯体（PVP-$Fe(CN)_5^{4-/3-}$系）の溶液をBPG電極表面上に塗布乾燥する方法（配位結合）[7)]。他の条件は先の学会で報告した通りである。[3)]

3 結果　測定されたノーマルパルスボルタングラム（NPV）の限界電流値のサンプリングタイム依存性の解析から、膜中における電子移動の見かけの拡散係数 D_{app} が求められた。D_{app} vs. Γ_M/Γ_{PVP}（Γ_Mは膜中に挿入された金属錯体の濃度。Γ_{PVP}は電極表面に被覆されたPVPの量。）のプロットを図に示す。PVP-$Fe(CN)_6^{4-/3-}$系の場合、D_{app} の値は Γ_M/Γ_{PVP} の値が5%以上ではほぼ一定値を示し、それ以下では Γ_M/Γ_{PVP} の値が小さくなるにつれて増加する。これは Γ_M/Γ_{PVP} の値が小さくなるにつれて $Fe(CN)_6^{3-}$（あるいは $Fe(CN)_6^{4-}$）と高分子との静電的 cross-linking の程度が小さくなり、$Fe(CN)_6^{3-}$（あるいは $Fe(CN)_6^{4-}$）自身の物理的移動がしやすくなるためと考えられる。他方、PVP-$Fe(CN)_5^{4-/3-}$系の場合には、$Fe(CN)_5^{2-}$（あるいは $Fe(CN)_5^{3-}$）は配位結合によってPVPに固定されているので、Γ_M/Γ_{PVP} の値が小さくなっても D_{app} の値は増加せず、むしろ減少する傾向がみられた。さらにNPVの電流－電位曲線のサンプリングタイム依存性を解析することにより、電極/膜界面における電子移動反応の速度論的パラメータ（標準電極反応速度定数 k^0 および移動係数 α）が求められた。k^0 と α の値は Γ_M/Γ_{PVP} が減少するにつれて増加することが判った。

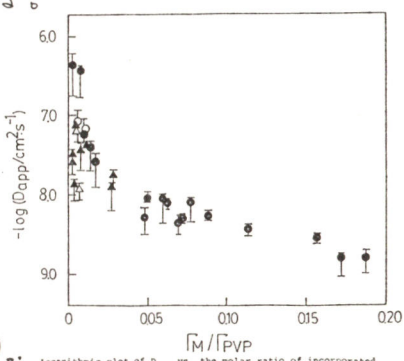


Fig. Logarithmic plot of D_{app} vs. the molar ratio of incorporated electroactive species to the protonated or unprotonated pyridine group of PVP, Γ_M/Γ_{PVP}. Electroactive species incorporated: (●) $Fe(CN)_6^{3-}$; (○) $Fe(CN)_6^{4-}$; (▲) $Fe(CN)_5^{2-}$ group; (△) $Fe(CN)_5^{3-}$ group. Supporting electrolyte: 0.2 M CF_3COONa-CF_3COOH (pH 1.5 for $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ system and pH 3.0 for PVP[$Fe(CN)_5$]n system). Γ_{PVP}: 4.6×10^{-7} mole cm^{-2}

1) 小山昇，高分子錯体 アニュアルレビュー P4 (1982).
2) 小山昇，高分子，32 96 (1983).
3) 佐藤馨一，山口孝一郎，松田博明，金子理人 小山昇，電化1982 秋季大会 B101 (東京)
4) K. Sato, S. Yamaguchi, H. Matsuda, T. Ohsaka, N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. submitted (1983).
5) N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato, H. Matsuda, J. Am. Chem. Soc. in press (1983).
6) N. Oyama, F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 101 3450 (1979).
7) N. Oyama, F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 102 2417 (1980).
8) N. Oyama, F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 101 739 (1979).

M. KANEKO, T. OHSAKA, N. OYAMA, K. SATO, H. MATSUDA

C 202

電極上の高分子電解質被覆膜中への高分子の濃縮と固定

東京農工大・工　小山昇，°大坂武男，山本久生

（目的）高分子電解質膜を電極表面上に被覆し，さらにこの膜中へレドックス化学種を静電的結合によって集積・固定し，電極に種々の機能性を持たせる研究が最近活発に行なわれてきている。これまで，このような高分子電解質膜へ集積・固定されたレドックス化学種としては，たとえば $Fe(CN)_6^{3-}$，$Ru(bpy)_3^{2+}$，ビオローゲンモノマーのような比較的に小さいイオン種がほとんどであった。しかしながら電気化学的に活性なレドックスポリマーをこの高分子膜中へ集積・固定することができれば，従来の修飾電極の適用範囲をさらに拡張することになり，新らたな電極の機能化が期待できる。この報告では電極表面上に被覆されたナフィオン膜へビオローゲンポリマー（poly(4-MV^{2+})，分子量9900）および Ru(II)-ビピリジンポリマー（Ru(poly(St-Vbpy))$(bpy)_2^{2+}$，分子量2900）[1]の集積・固定について述べる。

（方法）レドックスポリマーの合成および電気化学的測定方法は前報[1]と同じである。

（結果）Fig.1A はDMSO溶液（1.8×10^{-3}M poly(4-MV^{2+})，0.2M $NaClO_4$）中において，ナフィオン被覆炭素電極（$\Gamma_{Nafion}=1.3\times10^{-6}$ gcm^{-2}）で得られた poly(4-MV^{2+}) の酸化・還元反応に対するサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。ピーク電流は電位の走引回数とともに増加し，約30分後に最大値に達しそれ以後は一定である。未修飾電極での CV（Fig.1B）のピーク電流と比較して被覆電極でのそれは約3倍大きい。このときのナフィオン膜中での poly(4-MV^{2+}) の濃度は 7.5×10^{-3}M であり，溶液中の濃度（1.8×10^{-3}M）よりも大きい。これらの結果は poly(4-MV^{2+}) がナフィオン膜へ集積・固定されたことを示している。Fig.1A で用いた電極をDMSO溶液（0.2M $NaClO_4$）へ移した場合（Fig.1C），ピーク電流は最初の5分間はすばやく減少するが以後はほとんど変わらない。また Fig.1A の電極を水溶液（0.2M $NaClO_4$）へ移した場合（Fig.1D）には，10時間後でも poly(4-MV^{2+}) はナフィオン膜からほとんど逃げ出さず安定に固定されていることがわかった。Ru(II)-ビピリジンポリマーにおいても上と同様の結果が得られた。さらに，poly(4-MV^{2+}) のDMSO溶液中および ナフィオン膜内での濃度平衡分布が調べられた。また，比較的に小さいイオンのナフィオン膜中への集積・固定とレドックスポリマーのそれとの比較がなされた。

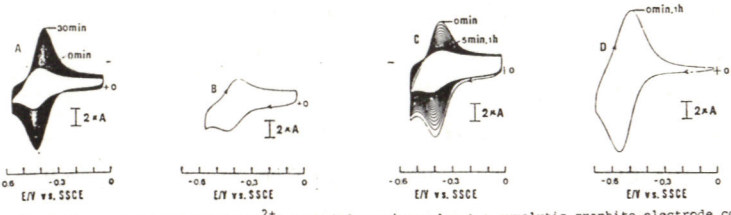


Fig.1A Cyclic voltammograms for poly(4-MV^{2+}) recorded continuously at a pyrolytic graphite electrode coated with Nafion of $\Gamma_{Nafion}=1.3\times10^{-4}$gcm^{-2} in a DMSO solution of 1.8×10^{-3}M of viologen unit as poly(4-MV^{2+});B Cyclic voltammogram obtained at an uncoated graphite electrode in the same solution as used in A;C Cyclic voltammograms obtained when the electrode used in A was washed with a supporting electrolyte solution and replaced in a DMSO solution;D Cyclic voltammograms obtained when the electrode used in A was washed and transferred to an aqueous solution(pH 3.0).Immersion time is indicated on the voltammograms.Supporting electrolyte:0.2M $NaClO_4$. Scan rate: 100 mVs^{-1}.

1) N. Oyama, S. Yamaguchi, M. Kaneko and A. Yamada, J. Electroanal. Chem., 139(1982) 215; M. Kaneko, A. Yamada, N. Oyama and S. Yamaguchi, Mat. Res. mal. Chem. Rapid Commun., 3(1982) 769.

N. Oyama, T. Ohsaka and H. Yamamoto

C 203

ビオローゲン高分子被覆回転円板電極による電極触媒反応の定量的評価

東農工大工　大貫由紀夫　松田博明　太田直樹
大坂武男　小山昇

1．目的　高分子被覆電極による電極触媒反応の機構解明には、定常状態下での理論的取り扱いが可能である回転円板電極で得られる電流-電位曲線の解析が有用である。ただし、この場合膜内での触媒化学種と基質との濃度分布を系統的に考慮することが必要であるので、本研究ではいくつかの実際例に基づき、濃度分布を考慮し、これらの電極のもつ電極触媒能の定量的評価法の確立を行った。

2．実験　電極には、面積 0.17 cm^2 のユニオンカーバイト社製 Basal Plane Pyrolytic Graphite (BPG) 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)との高分子錯体膜、PXV とナフィオン(NAF)との高分子錯体膜およびメチルビオローゲン(MV)と NAF との錯体膜を電極被覆膜として使用した。

3．結果　高分子膜被覆電極における電極触媒反応機構は、反応の律速過程の違いに基づいて区別できる。溶液中での基質の拡散速度の他に、膜内の触媒化学種間の電子移動のみかけの拡散速度、基質の膜内での拡散速度および触媒化学種と基質の電子交換反応速度が律速過程の因子となる。これらの相対的な大きさによって、触媒化学種と基質の膜内での濃度分布は図1のようになると考えることができる。[1~5] 各々の濃度分布により、得られる電流-電位曲線の関係式は簡素化できるので、実際に観測される電流-電位曲線を解析し、測定系は図1のどの場合に相当するかを帰属した。また電極の回転数に対する限界電流値や半波電位依存性から触媒活性点と基質との間の電子移動速度定数を求めた。

PXV-NAF 被覆回転電極による酸素分子に対する還元触媒反応では、濃度分布は図の(I)+(II)に対応し、被覆膜内の触媒化学種全てが反応に関与していることがわかった。[6] この場合、限界電流密度は Koutecky-Levich 式に従うので、表面律速項からビオローゲンと酸素との間の標準電子移動反応速度定数(k_f°)を求めた。その値は $k_f^\circ = 1\times10^8\ cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$ であった。また、半波電位値($E_{1/2}$)とビオローゲンの標準酸化還元電位値(E_1°)との差から、$E_{1/2} = E_1^\circ + (RT/F)\ln[1+\{i_k/(i_d)_a\}]$ の式を用いて k_f° の値を求めることもできた。PXV-PSS および MV-NAF 被覆電極についても同様の解析が適用できる。次に、PXV-PSS 被覆電極による $Fe(edta)^-$ イオンの還元触媒反応では、反応機構は被覆膜量(Γ_{MV})によって異なる。[7] $\Gamma_{MV} < 3\times10^{-8}\ mol\ cm^{-2}$ の場合、表面律速項は Γ_{MV} に依存せず、濃度分布は図の(I)+(III)に相当した。この場合、反応は膜/溶液界面近傍で起こり、その付近の触媒化学種のみが反応に関与している。速度定数 k_f° の値は、$2\times10^9\ cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$ であった。$\Gamma_{MV} \geq 3\times10^{-8}\ mol\ cm^{-2}$ の領域では、表面律速項は Γ_{MV}^{-1} に比例し、基質濃度に依存しない。この場合、膜内での触媒化学種のみかけの拡散過程が律速過程となり、濃度分布は図の(II)+(IV)に対応する。表面律速項からビオローゲンの膜内でのみかけの拡散係数の値が求まり、その値は、$D'_{MV} = 1.5\times10^{-9}\ cm^2\ s^{-1}$ であり、クロノクーロメトリーによる測定結果と一致した。

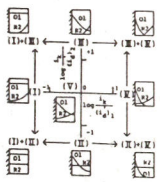


Fig. 1
Concentration profiles of R1 and O2 at anodic limiting current conditions as a function of the ratio of limiting current densities given by the three rate-controlling processes: catalytic reaction, electron "diffusion", and substrate diffusion in the film.

(1) 第50回電気化学協会秋季大会予稿集（1982年10月東京大学）
(2) 小山昇，大貫由紀夫，大坂武男，松田博明：日本化学会誌，印刷中（1983）
(3) C.P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchiat and J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 131, 1 (1982)
(4) C.P. Andrieux and J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 134, 163 (1982)
(5) C.P. Andrieux and J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 141, 1 (1982)
(6) N. Oyama, N. Oki, H. Ohno, Y. Ohnuki, H. Matsuda and E. Tsuchida, J. Phys. Chem., in press (1982)
(7) 小山昇，太田直樹，大貫由紀夫，佐藤馨一，松田博明：日本化学会誌，印刷中(1983)

Y.OHNUKI, H.MATSUDA, N.OHTA, T.OHSAKA, N.OYAMA

C 204

ヘテロポリ酸－イオン会合体修飾電極；触媒作用

(東北大・工) 内田 勇°, 板谷謹悟, 外島 忍
(東北工大) 目黒 真作

1. 目的　ヘテロポリ酸（HPA）は均一液相系の酸化触媒として興味ある対象である。Matveev による[1]，最も単純な触媒反応のスキームは，HPA + Red ⟶ HPB + Ox (I)　HPB + O_2 ⟶ HPA + H_2O (II) となり，(II) においてHPAの還元体であるHPB（ヘテロポリブルー）の酸素による再酸化が含まれる。即ち，HPBは酸素還元力を有する，或は，HPAは酸素還元のメディエーターたり得ることを意味する。Red. としてオレフィン，アルデヒド，アルコール等が挙げられるが，通常 (I) を促進するため Pd(II) 触媒が共存する。

このような触媒化学への興味から，われわれは不溶性のHPA化合物を電極表面に固定したHPA－イオン会合体修飾電極の研究を行っている。ここでは，反応スキーム中，最も遅い過程である (II) に関して，溶液中HPA及び修飾HPAの酸素還元触媒作用についての結果を報告する。

2. 方法　HPAとして12－シリーズのもの，市販品3種（$H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$），合成品として8種（$H_4SiMo_{12}O_{40}$, $H_{3+i}PV_iMo_{12-i}O_{40}$ ($i=1,2,3$), $H_{3+i}PV_{12-i}W_{12-i}O_{40}$ ($i=1,2,4,6$)）を用いた。Soluble HPA 系では，約0.5mMのHPA / 0.5M H_2SO_4 中に酸素ガスを吹込み，ボルタムメトリーによりメディエーター効果を調べた。HPA修飾電極系では，ビピリジン及び1.10－フェナントロリンとのHPA会合体をGC電極上に塗布・乾燥させて修飾電極とした[2]。また上記リガンドとの錯形成反応を利用して，修飾電極中にCu(II), 及びCo(II)を導入した。

3. 結果　(i) Soluble HPA系；ボルタムメトリックには，酸素還元に対する有意性を認めることはできなかった。即ち常温での過程 (II) は非常に遅く，通常の電気化学的な測定手段ではHPBによる接触波を捕えることができない。(ii) HPA修飾電極系；HPAの表面活量の大きい修飾電極では，O_2 還元に対するmediationが期待されたが，単なるHPA－会合体修飾電極では有意性ある i/E 曲線を与えなかった。(i)と同様に，HPB自身の酸素還元活性は低い。これに対して，Cu(II)を導入したフェナントロリンとのHPA－会合体電極では，顕著な酸素還元活性を認めた。その結果を右図に示す。HPA（この場合，12－モリブドリン酸）の第3還元波の立ち上りで，酸素還元が突出して起ることがわかる。図中点線は N_2 雰囲気中での修飾電極の挙動を示す。

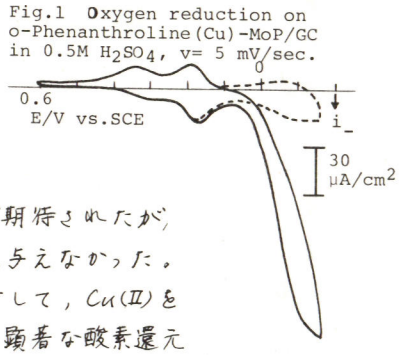


Fig.1 Oxygen reduction on o-Phenanthroline(Cu)-MoP/GC in 0.5M H_2SO_4, v= 5 mV/sec.

1. K. I. Matveev and V. Kozhevnikov, Kinet. Katal. 21,1189(1980)
2. 内田，板谷，外島 '82電気化学秋季大会要旨集 P177 (1982)

I. Uchida, K. Itaya, S. Toshima, S. Meguro

C 205

ヘテロポリ酸の酸化還元電位の検討

（東北大工・東北工大）°板谷 謹悟，内田 勇，山本 松朗
目黒 真作，外島 忍

1. 目的

内田等によるヘテロポリ酸修飾電極の開発は[1]，ヘテロポリ酸の触媒化学上での重要性，あるいは混合原子価多核錯体としての興味からであるが，電子移動反応系としては，ヘテロポリ酸自身，非常に興味ある重要な系であるものと思われる。[4] Fig.1には12-モリブドリン酸イオン（$PMo_{12}O_{40}^{3-}$）の構造を示した。P原子（5価）はMo_{12}が作るケージ中心に位置し，各Mo原子はO原子による8面体中心に位置する。同一の構造を有するヘテロポリ酸には$PW_{12}O_{40}^{3-}$，$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$，$SiW_{12}O_{40}^{4-}$等があり，8面体中心に位置するMoあるいはWは等価と考えられる。さらに$PV_iMo_{12-i}O_{40}$（$i=1,2,3$）あるいは$PV_iW_{12-i}O_{40}$（$i=1,2,4,6$）ではMo (or W) 中心がVに置換しており，置換位置によっては，V_i（$i=1\sim6$）は等価である。

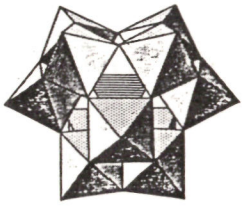


Fig.1. $PMo_{12}O_{40}^{3-}$の構造

すなわち，等価な酸化還元中心を有する分子イオン系であり，逐次電子移動反応（Successive electron transfer Reactions）として考察しなければならない。[2,3]

2. 方法

CVおよびパルスポーラロにより0.5M H_2SO_4あるいはジオキサン/H_2SO_4混合溶媒中で検討した。

3. 結果

3-1；$PV_iW_{12-i}O_{40}$（$i=1,2,4,6$）系　Fig.2には$PW_{12}O_{40}^{3-}$の0.5M H_2SO_4中のCVを示した。0V，-0.27V vs SCEは1電子波である。1波と2波が270mVと大きく離れている事は電子反発エネルギーが分子内的である。通常の多核錯体の場合より大きい。Fig.3には$i=1,2,4$の場合のCVを示した。$i=1$ではΔE_pは60mVであり，一電子V中心の還元であり，$i=2$ではΔE_p 120mV，$i=4$で120mVとなっている。V置換の場合はほぼ同電位に酸化還元が出現し，相互作用のない逐次電子移動となっている。すなわち，V核の電子移動反応は分子間的に行われていると見る事が出来る。

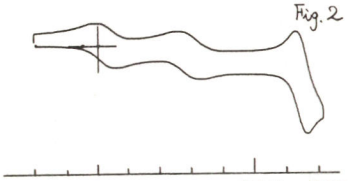


Fig.2

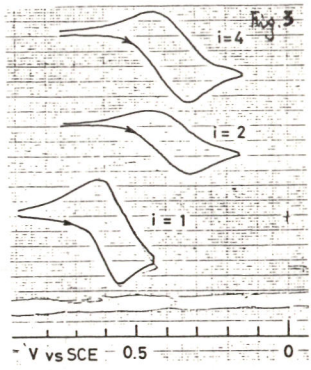


Fig.3

3-2；他の系　Moの類似体についても検討している。

文献；[1]内田，板谷，目黒，"日化秋期大会（新潟）(1982) 予稿集" 371 (1982). [2] Flanagan, et.al., J.Am.Chem.Soc., 100, 4248 (1978). [3] Itaya, et.al., Z.Phy.Chem., 112, 1 (1978). [4] Tanaka, et.al., Inorg.Chem., 21, 1662 (1982).

K. Itaya, I. Uchida, H. Yamamoto, S. Meguro and S. Toshima

C 206　　ヘテロポリ酸－ポリエチレングリコール会合体修飾電極：
カチオンセンシング効果

（東北大工，東北工大）

°緋田泰宏，内田勇，板谷謹悟，目黒貞作，外島忍

1．目的　前回、我々はヘテロポリ酸(HPA)－ポリエチレングリコール(PEG)のイオン会合体を用いた修飾電極が酸性水溶液中で安定にRedoxを行い、またある一部のカチオンについて応答性があることを報告した。[1] ここでは その応答性～カチオンセンシング効果のメカニズムの解明を目的とし、前回のアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンから、遷移金属、その他の金属イオン、第4級アンモニウムイオンまで拡張して調べた。また、3元系のHPAも用いて検討を加えた。

2．方法　各種のHPAとPEGとのイオン会合体による修飾電極は前回の方法で得られた。HPAには主に市販の$PMo_{12}O_{40}$(MoP)を使用し、その他のHPAには当研究室で合成した$PVMo_{11}O_{40}$、$PV_2Mo_{10}O_{40}$、$PV_3Mo_9O_{40}$を用いた。測定は 種々のカチオンを共存させた酸性水溶液中におけるこれらの電極のRedoxをサイクリックボルタメトリ法(CV)で行なわれた。

3．結果と考察　ここでカチオン応答とは次の現象を言う。①酸性水溶液中で電極のRedoxを行なわせた場合、MoPの3つの酸化還元ピークが現われる。そこにカチオンを加えると、ピーク電流値がCV曲線上で減少し、著しいものは消失する。②そのカチオンを含まない酸性水溶液に電極を戻すと初期のCV曲線にもどり、繰り返しの使用に耐える。③一部のカチオンに特有な現象である。この現象を示すカチオンのスクリーニングテストをした結果を表に示す。最も顕著な応答性が見られたカチオンはTl^+でそのCV曲線を図に示す。実線は初期のCV曲線で、破線はTl^+イオンを加えた場合である。表に掲げたカチオンの中に遷移元素が含まれてないことが興味深い。次に他のHPA、特にP.V.Moの3元系のHPAについて実験を行った結果、同様のカチオン応答がみられた。

ピーク電流の減少はHPAのRedoxに伴うイオンによ電荷のコンペンセイトが十分に行なわれなくなるため起こると考えており、そのイオンとしてはプロトンが掲げられる。一方、PEGはクラウンエーテル類似のカチオン捕捉作用を持つことが知られている。例えばKとPEGとの錯体は単離されており、その結晶解析からPEGはダブルヘリックス構造をとりその中心にKが取り込まれると言われている。恐らくPEGに取り込まれたカチオンはプロトン伝導を妨害するようなコンフォメーションにPEGを変化させるものと考えられる。

Table　Cation Effect

inorganic	K^+, Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}, Hg^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}, NH_4^+
organic	$N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_3H_7)_4^+$

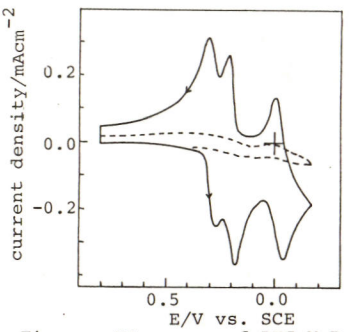


Figure　CV-curves of PEG-MoP electrode in 1MHNO$_3$
dashed line:0.01MTlCl in 1MHNO$_3$
scan rate:20mVs^{-1}

参考文献

1）内田，緋田，板谷，外島，'82年電気化学会同秋季大会要旨集，B118(1982)
Y. Akeda, I. Uchida, K. Itaya, S. Meguro, S. Toshima

C 207

ヘテロポリ酸－イオン会合体修飾電極；エレクトロクロミック応答

(東北大・工) 内田 勇°, 緋田 泰宏, 山本 裕朗, 板谷 謹悟, 外島 忍
(東北工大) 目黒 真作

1. 目的　ヘテロポリ酸（HPA）の還元体であるヘテロポリブルー（HPB）は，古来，有名な青色呈色試薬であり，現在でもP，As 等の比色定量に用いられている。HPAの酸化還元反応は一般に可逆であり，エレクトロクロミック素子（ECD）材料としては適している。また，HPAの構成原子を変えることにより，酸化還元電位及び消色－着色時の色をある程度選ぶことも可能であるなどの利点も有する。しかし，HPAそのものは水に極めて易溶であるため，これを電極表面に固定し，かつ修飾膜中でのレドックス伝導がスムーズに進行するように設計する必要がある。

われわれは，HPAとPEG（ポリエチレングリコール）の不溶性会合体を被覆した修飾電極が安定で可逆なレドックス挙動を示すことを報告した[1]。PEGはレドックス中心であるHPAのマトリックスであると同時に，それ自身がカチオン伝導体（この場合，プロトン）である。従って，着色体と電解質とが一体化したセミソリッドステート型のECD構成が可能である。この様な観点から行ったHPA－PEG会合体修飾電極のエレクトロクロミック応答について報告する。

2. 方法　HPAとして，主として12－モリブドリン酸（$H_3PMo_{12}O_{40}$）を用いた。PEG（分子量，2万）との会合体形成と修飾法については既に報告した[1]。ECDセルは2枚のネサ硝子で会合体を挟みこんだソリッドステート型と，ネサ硝子上にスピン塗布して，酸性溶液中に浸漬したウエット型の2種で，コントラストと応答性の向上のために導電性粉体（Sb－doped SnO_2, 0.1μm～）を適宜混入した。

3. 結果　Fig. 1 に電位掃引時のCVを示す。各ピーク毎に2電子ずつ入る可逆系で，カソード掃引で青に発色する。Fig. 2 は電位ステップ（+1V⇄0V vs. SCE）に対する電流と相対透過強度（O.D）の応答である。いずれもウエットセルでの結果で，Fig. 2 の電極は導電性粉体を混入してある。今のところ，応答速度の遅いこと，くり返し動作で消色が不完全になる等の問題があり，デバイスとしては更に検討すべき点が多々ある。

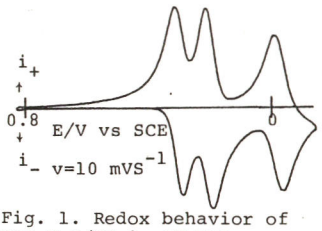


Fig. 1. Redox behavior of PEG-MoP/GC in 1M HNO_3.

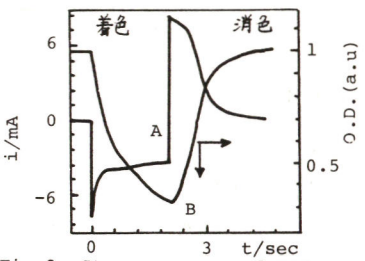


Fig.2 Step response of PEG-MoP coated SnO_2 in 1M HNO_3.

A; current, B; optical density

1. 内田，緋田，板谷，外島，'82 電気化学秋季大会要旨集，P.179（1982）

I. Uchida, Y. Akeda, K. Itaya, H. Yamamoto, S. Toshima, S. Meguro

C 208

Prussian Blues 修飾電極；電子移動反応速度

(東北大工・理) °板谷 謹悟，加藤 良清，正司 信義
内田 勇，外島 忍

1. 目的

演者等は近年，混合原子価多核錯体の代表的無機結晶であるPrussian blues (PB) 及び類似体の合成法，ならびに，それらのキャラクタリゼーションを行って来た[1]。PB結晶における構造上の特徴は，径が約3.2~3.5 Åなる細穴を有している点であり，この事が結晶を構成している鉄イオンの電子移動反応に必要な対イオンの移動を可能にしている。さらに，細穴径はかなり厳密であり，イオン種によってはほぼ完全にブロックされ，明確なゼオライト性を示す[2]。以上の様な性質を基礎にして，ここではPB中の高スピン鉄イオンに関する結晶中での電子移動反応を検討した。

2. 方法

ガラス封入Ptディスク電極上にPBの薄膜を電解合成し，ポテンシャルステップ法により検討した。PAR Model 173 ポテンショスタット，Nicolet Model 4094 デジタルオシロスコープ及びHewlett-Packard Model HP-85 マイクロコンピューターによりデーターを解析した。

3. 結果

Fig. 1 には 1M KCl 中でのCVを示した。+0.2 V vs SCE の非常に対象性の高い波は，PB中の高スピン鉄 ($Fe^{3+/2+}$) による所の電子移動反応に対応し，次式の様に対カチオンの出入りを伴う。

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O + 4e^- + 4K^+ \rightleftharpoons K_4^+Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$$

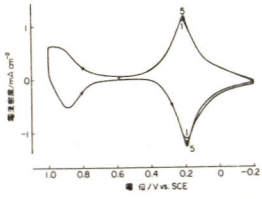


Fig. 1. PB修飾Pt のCV

Fig. 2 には電荷量として 10 mC/cm² なるPB の −0.2 V から +0.6 V へのステップ応答と，半無限拡散から計算される各拡散定数に対応する理論曲線を示した。これから，電子移動反応の拡散定数は約 1×10^{-8} cm²/s となり，固体中としては非常に速い事になる。半減期は約 12 ms であった。ここで求められる拡散定数は，考え方によってはK⁺イオンの拡散とも考えられるので，電解合成されるPBが多結晶体である事を考慮すると，溶液中のK⁺の拡散とあまり変化がないと思われる。

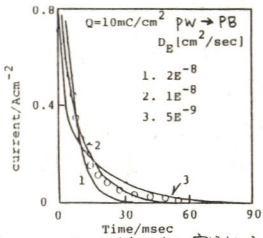


Fig. 2 理論(−)と実測(○)

Fig. 3 には同一試料の +0.6 V から −0.2 V への応答を示した。この場合には，10 ms程度の時間領域にショルダーが明確に出現した。K⁺以外の NH_4^+，Cs^+，Rb^+ 中での同様な検討を行った。

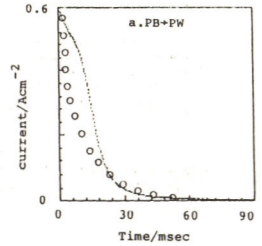


Fig. 3 理論($D=10^{-8}$)と実測(○)

文献) 1) 板谷，内田，外島，"化学"，37，601 (1982).
2) K. Itaya, et. al., J. Am. Chem. Soc., 104, 4767 (1982).

K. Itaya, Y. Kato, Y. Shoji, I. Uchida and S. Tosnima

C 209

Prussian Blues 修飾電極；酸素及び H_2O_2 還元触媒

(東北大工) °正司信義，板谷謹悟，内田勇，岩崎高明，外島忍

[目的] 前回 Prussian Blue (PB) が酸素還元触媒として有効であることを報告した。* PB修飾電極による O_2 還元はPB膜表面だけでなくゼオライト構造を有するPB膜内でも反応が行なわれるという特色を有する。今回は O_2 還元に加え、H_2O_2 還元に対するPBの触媒活性を調べると共にその反応機構についても検討を加えた。

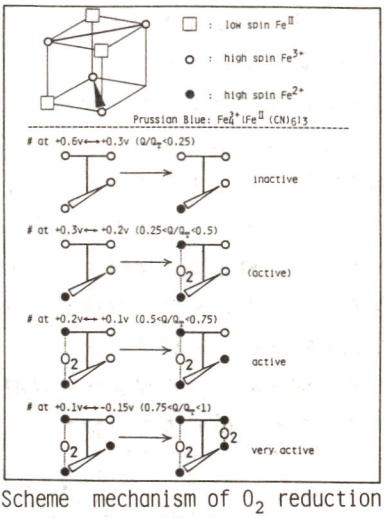
[方法] PB-GC修飾電極 20mM $Fe(ClO_4)_3$ (0.02M HCl 溶液)，20mM $K_3Fe(CN)_6$ の等量混合溶液中でGC電極を 2 $\mu A/cm^2$ の定電流下で電解還元し、GC電極表面にPBの薄膜を成膜させる。成膜後、電極を 0.01M HCl で十分洗浄し、安定なサイクリックボルタモグラムが得られるまで 1M KCl (pH 3.0) 中で電位掃引 (+0.6V ～ −0.2V vs SCE) を繰り返した。PB量は −0.2V ～ +0.6V でのサイクリックボルタモグラムを積分して求めた。

測定 支持電解質には 1M KCl，0.5M K_2SO_4 を用いそれぞれ HCl，H_2SO_4 で pH を調整した。実験はRDE，RRDEによる定常状態下での電流－電位曲線の測定を行なった。電位はすべてSCE基準である。

[結果] O_2 還元 PB修飾電極は O_2 還元に対し高い活性を示し、しかもその反応は4電子還元であることを前回報告した。Koutecky-Levich 式による計算から反応速度定数として $k_{O_2} = 1.5 \times 10^2$ [1/sec·M] の値が得られた。

H_2O_2 還元 PB修飾電極は H_2O_2 の還元に対しても高い活性を示した。Koutecky-Levich 式によりその反応速度定数を求めたところ $k_{H_2O_2} = 2 \times 10^6$ [1/sec·M] という大きい値を得た。

反応機構の検討 O_2 還元，H_2O_2 還元ともPBのハイスピン鉄の還元が終わる −0.15V で限界電流に達する。又、H_2O_2 の還元がPBのハイスピン鉄の還元が始まる +0.6V から始まるのに対し、O_2 還元は +0.3V まで分極しなければ反応は始まらない。PBの還元されたハイスピン鉄によって反応が行なわれることは明らかであるが、その機構は O_2，H_2O_2 により異なる。H_2O_2 還元では還元されたハイスピン鉄の量に比例して電流値が増加することから、還元されたハイスピン鉄と H_2O_2 とが 1:1 で反応していると考えられるが、O_2 還元では25%のハイスピン鉄が還元されてから反応が始まることからSchemeに示した様に還元状態にある2つのハイスピン鉄に O_2 が両側からはさまれた形で反応が行なわれるものと考えられる。



Scheme mechanism of O_2 reduction at PB-GC electrode

* 正司信義，板谷謹悟，内田勇，外島忍，"82，電化秋季大会講演要旨集 P169

N.Shouji , K.Itaya , I.Uchida , T.Iwasaki , S.Toshima

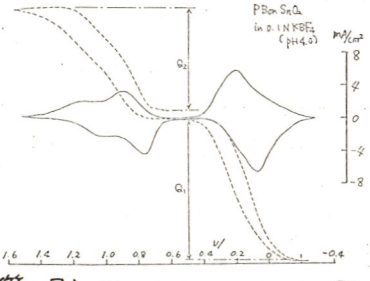
C 210

プルシアンブルー修飾電極 ― その組成と酸化還元の機構

(第二精工舎, 東北大工) ○安宅龍明, 作原芳彦, 薬師寺孚
板谷謹悟, 内田勇, 外島忍

(目的): プルシアンブルー修飾電極の酸化還元の挙動は, その組成が"可溶性プルシアンブルー ($KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$)"であるか"不溶性プルシアンブルー ($Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$)"であるかによって大きく異なる。 その第一点は, プルシアンブルーが酸化される場合, 前者ではカチオンが被膜内より排出される反応となるのに対し, 後者ではアニオンが被膜内に電荷補償のために注入される反応となることが予想される。 その第二点目は, プルシアンブルーが還元されるのに要する電荷と酸化されるときに要する電荷との比が異なるということである。 ここでは, プルシアンブルー修飾電極の電気化学的挙動と原子吸光法, 螢光X線分析法を用いた被膜の組成分析の結果を合わせ, その酸化還元の機構を考察する。

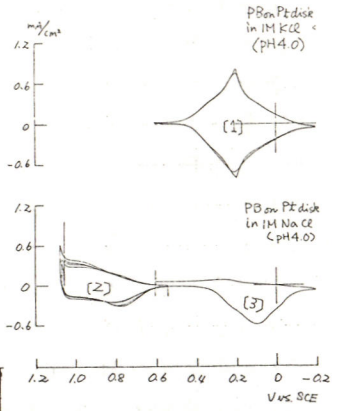
また, プルシアンブルーが酸化還元を受ける際, 被膜内に出入するイオンが水和されているか, そうでないかを知ることはプルシアンブルー修飾電極を応用するときの電解質の選択にとって重要となる。 そこで, プルシアンブルーの酸化還元に伴う被膜の重量変化を"in Situ"な方法で測定した。



(第1図) プルシアンブルーの酸化還元波と電気量の積分。

(方法):
(1)被膜の製法―前々回の発表と同様な電解成膜法。
(2)電気化学的測定法―サイクリックボルタモグラムを用いた電気量の測定と酸化波に対するアニオンの効果。
(3)分析法―原子吸光法と螢光X線分析法による成膜直後と酸化還元反応を数サイクル行った後のFe, K, Clの分析。
(4)電気化学的重量分析―ポテンシオスタットとマイクロバランスを連動した"in Situ"な重量分析。

(結果): 第1図と第1表より, その電気化学的挙動は"不溶性プルシアンブルー"のそれを強く示唆している。 また, 第二表より成膜直後の被膜はKイオンを含まぬが, 酸化還元を数サイクル行った後の被膜内には, Kイオンが検出され螢光X線分析法による結果では, KとほぼFe等量のClが検出された。 以上の結果より, 成膜直後の被膜は$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$とすることができるが, 酸化還元を数サイクル行うと, $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xKCl$。



(第2図) 酸化還元に対する電解質の効果

(第1表) Q_1 と Q_2 の比較

	実測値	計算値 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ とした場合	計算値 $KFeFe(CN)_6$ とした場合
Q_2/Q_1	0.744	$\frac{3}{4}=0.75$	$\frac{1}{1}=1.0$

(第2表) 原子吸光分析 単位 μg/mC

	成膜直後	数サイクル後
Fe	1.02	1.01
K	0.06	0.30

T. Ataka, T. Sakuhara, M. Yakushiji, K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima

C211　　電子伝達体固定電極の電極反応

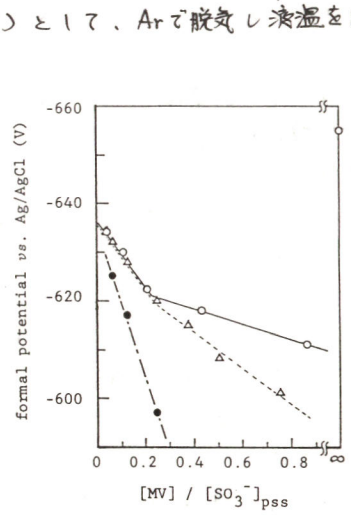
横浜国立大学工学部
°小林勝義・仁木克己

1.〔目的〕　人工の水溶性高分子で強酸性陽イオン交換体であるポリスチレンスルホン酸（PSS）は人工の電子伝達体であるメチルビオロゲン（MV）と水溶液中でカップルして、触媒機能を持った新しい酸化還元高分子として働く事、[1] および、これを mediator として固定した光透過性電極上に更にらん藻を固定した光アノードの優れた性能について既に報告した。[2] ここでは高分子被膜中および電極と高分子被膜界面での電荷移動反応について報告する。

2.〔方法〕　最初に水溶液中での挙動を調べるために、平均分子量 7500、スルホン化度（D_S）73.4%のポリスチレンスルホン酸ナトリウムと MV を種々の割合で調整し、0.1 M リン酸緩衝水溶液とした。水銀滴下電極および吊下水銀滴電極を用いて三角波ボルタンメトリー、各種直流ポーラログラフィー、位相弁別型交流ポーラログラフィーを行った。次に種々の濃度および $[MV]/[SO_3^-]_{pss}$ 比の PSS－MV 錯合体をポリビニールアルコールおよび牛血清アルブミンと共に溶解した高分子水溶液をスピンコーティング法にて basal plane pyrolytic graphite 上に被覆後、加熱処理して安定な電極を得た。被膜の状態および膜厚は走査型電子顕微鏡で観測し、電気化学挙動は上記電気化学測定法に加えて potential step 法を用いた。電解液は 0.1 M リン酸緩衝水溶液（pH 7）として、Ar で脱気し液温を 10 ～50°C と変化させた。

3.〔結果〕　PSS－MV 錯合体は水溶液中で、PSS の種類，平均分子量，スルホン化度の違いによらず、前報[1] と同様の挙動を示した。即ち PSS 中に固定された MV は等価で弱い相互作用を持つ電気化学活性点として働き、PSS－MV ポリマーは可逆で一電子反応を行う。また、その半波電位は $[MV]/[SO_3^-]_{pss}$ が 0.25 以下の場合、そのモル比によって決定される。（図）

高分子被膜中に固定された PSS－MV の三角波ボルタングラムは見掛け上拡散律速な挙動を示し、各陽極の電流ピークの中間電位は水溶液中での挙動と同様に、$[MV]/[SO_3^-]_{pss}$ の増加と共に貴側にシフトした。この事は高分子被覆電極の mediator としての能力が制御できる事を示唆している。



Formal potentials and mole ratio of $[MV] / [SO_3^-]_{pss}$.

○—○ PSS-Na (MW= 7500, Ds=73.4%), in bulk solution
△···△ PSS-NH_4 (MW=25000, Ds=51.6%), in bulk solution
●—●—● PSS-Na (MW= 7500, Ds=73.4%), in polymer film

1) K. Kobayashi and K. Niki, Chem. Lett. 1982, 829.
2) K. Kobayashi 他, Chem. Lett. 1983, 373.

K. Kobayashi, K. Niki

C212

共役系高分子膜の電気化学ドーピングとスペクトロエレクトロケミストリー

筑波大物質工学
相澤益男, ○篠原寛明, 渡辺 滋, 白川英樹

1. π電子共役系高分子膜の電気化学ドーピングプロセスの機構解明は、これら高分子膜をプラスチックバッテリーやエレクトロクロミック表示素子などへ応用する研究とも関連して重要視されている。一方、種々の修飾電極の電気化学キャラクタリゼーションが進展し、電極表面に固定された単分子層あるいは多分子層の電子物動プロセスがしだいに明らかになってきた。ポリアセチレンあるいはポリピロール膜などは、電気化学ドーピングにともないエレクトロクロミズムを示す。したがってスペクトロエレクトロケミストリーの方法は電気化学ドーピングプロセスの機構解明にきわめて有力であると考えられる。ところで高分子膜が厚い場合には、ドーピングプロセスの電気化学キャラクタリゼーションが非常に難しくなる。本報では、数分子層程度の超薄膜から数μm程度の厚膜について、ボルタンメトリーおよび分光電気化学測定を行ない、ポリアセチレンおよびポリピロール膜の電気化学ドーピング機構を明らかにすることとした。

2. 既報[1]の通り、ポリアセチレン(PA)膜はZiegler-Natta触媒法, ポリピロール(PP)膜は電解酸化重合法によって合成した。分光電気化学測定にはPt OTE表面に形成した高分子膜を用いた。電気化学測定および分光電気化学測定は常法に従って行なった。

3. 0.1 M Bu_4NClO_4, CH_3CN 溶液中のPA膜およびPP膜をドーピング電位に設定し、吸収スペクトル測定を行なうと、$PA^+ClO_4^-$, $PP^+ClO_4^-$ の近赤外部吸収が認められる。PPのスペクトルをFig.1に示す。これらのスペクトル解析からドーピングのエネルギー準位を推定することができた。さらに分光測定に連動してサイクリックボルタンメトリーを行ない、電気化学ドーピングサイクルプロセスを詳細に検討した。

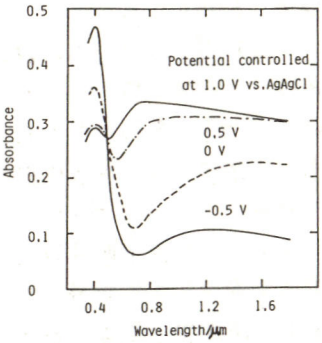


Fig.1 Absorption spectra of polypyrrole in 0.1M Bu_4NClO_4, CH_3CN.

表面固定濃度Γ'が$2.4\times10^{-9}\sim3.8\times10^{-7}$ mol pyrrole·cm^{-2}の種々のPP膜についてサイクリックボルタンメトリーを行なった。その結果、$\Gamma'=2.4\times10^{-9}\sim2.5\times10^{-7}$ mol·cm^{-2}の範囲ではドーピング電流ピークi_pが電位走査速度vに比例するが、$\Gamma'>2.5\times10^{-7}$ mol·cm^{-2}ではi_pは$v^{1/2}$に比例して変化することが明らかとなった。このことは$\Gamma'=2.5\times10^{-7}$ mol·cm^{-2}程度の膜厚になると、拡散プロセスが顕著となることを示唆している。以上の結果をもとに、膜内の拡散プロセスを電荷物動およびドーパント物動の見地から考慮し、電気化学ドーピング機構を考察した。

1) M.Aizawa, H.Shinohara, H.Shirakawa, Polymer Preprints, Japan, 31 2815 (1982)

M.aizawa, H.shinohara, S.watanabe, H.shirakawa

C 213　電極表面吸着種のラマン散乱 (5)

Tl, Cd, Pb の Underpotential Deposition による SERS Quenching 効果の比較検討

(東京大学工学部) 渡辺 正・川並 修・本多健一

1. Ag電極/ピリジン系における「SERS活性サイト」に関する知見を得ることを目的として，SERS出現中のAg表面に Tl, Cd, Pb を Underpotential Deposition (UPD)させ，SERS強度に及ぼす効果を比較検討した。

2. JASCO R-800 を用い，514.5 nm (≃100 mW)を励起光として主にピリジンの全対称モード (1007 cm^{-1})の強度を測定した。電解質は KCl (0.1 M) であり，異種金属イオンの濃度はすべて 2.5×10^{-5} M とした。UPDによる表面被覆率 θ_{Me} の電位依存性は，stripping 法により予め測定した。

3. ①異種金属イオンを含まない場合のSERS強度は，測定電位域 (-0.2 ~ -0.7 V vs. SCE) で時間的に一定であった。UPDの起こる条件下でのみ Quenching がみられた。

②図1の例でわかるように，Quenchingは長時間にわたって進行する。観測された減衰曲線は，「SERS活性サイト」の2段階の破壊 ($A + Me \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} X$，ここに Me：UPDにより付着した金属原子，B：新たな活性サイト，X：SERS不活性なサイト) を仮定して得られる散乱強度 $I(t)$ の理論式

$$I(t)/I(0) = e^{-t/\tau_1} + \frac{\alpha\tau_2}{\tau_2-\tau_1}\left(e^{-t/\tau_2} - e^{-t/\tau_1}\right)$$

によく合わせることができる。但し (Bの散乱効率) $= \alpha \times$ (Aの散乱効率) とした。τ_1 と τ_2 がいずれも Me の種類に依存し，また τ_1 が θ_{Me} に依存すること (図2) よりこのスキームが支持される。

③UPD完了後，長時間 (2400 s) を経たのちの Quenching 効率 (QE) は定常的被覆率 θ_{Me} にくらべ著しく大きい。例えば Tl の場合，θ_{Tl} = 2~3 % で QE ≃ 100 % となる。従って，吸着全ピリジン分子のうち「活性サイト」は 1 % 程度と考えられる。

④Cd の場合，UPDのない電位 (-0.2 V) でのSERS強度は，一度UPD (= Quenching) を行なったのち再びこの電位に戻すと，強度減衰が主に第1段階 ($A + Cd \rightarrow B$) の時間内でおおよそ 100 % 回復し，第2段階 ($B \rightarrow X$) を経たのちでは部分的にしか回復しない (図3)。Tl と Pb ではこのような回復はほとんどなく，活性サイトの不可逆的破壊が示唆される。

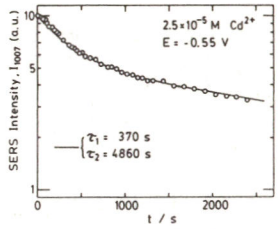


図1. Cd の UPD (θ≃10%) による SERS 強度の経時減衰

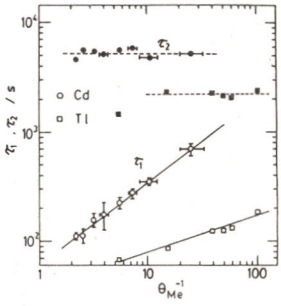


図2. Cd と Tl の UPD による SERS 減衰時定数 τ_1 と τ_2 の θ_{Me} 依存性

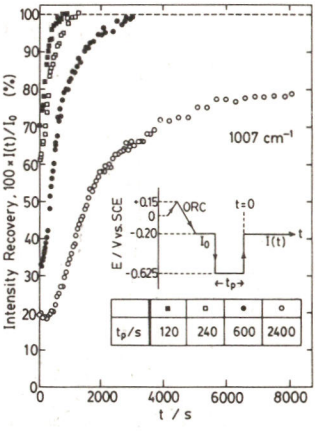


図3. Cd の stripping による SERS 強度の回復挙動

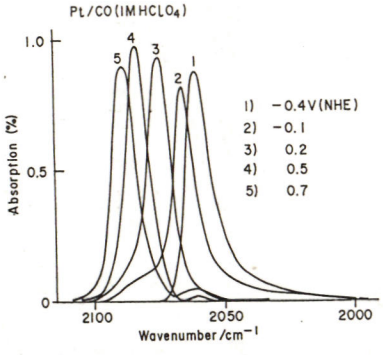
T. Watanabe, O. Kawanami, K. Honda

C214　白金及びパラジウム電極上でのCO吸着の赤外反射分光法による研究

(北大触媒研) 国松敬二

1．目的：白金電極上でのCO吸着についてはメタノールより出発した場合について詳細な結果を既に報告した。本研究ではCOで飽和した1Mの過塩素酸中からの平滑白金及びパラジウム電極上へのCO吸着を赤外反射分光法によりしらべ、吸着種の同定、吸着COの赤外吸収スペクトルの電位依存性などを明らかにすることを目的とした。パラジウムについては気相での研究により、Bridge型のCOが主吸着種であることが知られているので、両電極についてのdataを比較検討することは興味深い。　2．方法：実験方法は、電位変調法及び電位掃査法[1]を併用したin-situな赤外反射分光法によった。　3．結果：図1，2に白金及びパラジウム電極上で観測された吸着COの赤外反射吸収スペクトルの電位依存性を示す。白金上でのスペクトルはLinear型の吸着COに対応している。また、1800～2000 cm^{-1}にBridge型のCOのスペクトルが観測されるが、その強度は極めて弱い。一方、パラジウム電極上では、1900～2000 cm^{-1}に主吸着種であるBridge型のCOが強い吸収スペクトルを与える。その強度は、2000～2100 cm^{-1}にスペクトルを与えるLinear型COの約5倍である。吸着COは、図1，2より明らかなように、スペクトルを測定した高速の電位掃査下（10～14 $V\cdot sec^{-1}$）では、充分な負電位側でも電極表面に存在し、スペクトルの吸収極大の位置は低波数側にシフトする。Linear型COについては、白金及びパラジウム電極に対して各々30 cm^{-1}/Volt，48 cm^{-1}/Voltの割合でシフトする。一方、パラジウム上でのBridge型COについてはシフトは電位に対して直線的ではなく、−0.5 Vと0.9 V(NHE)の範囲で63 cm^{-1}である。また、スペクトルの積分強度は、白金上の主吸着種であるLinear型COについては、正電位側でわずかに減少するのに対し、パラジウム上の主吸着種であるBridge型のCOのそれはほぼ直線的に減少する。

1) K. Kunimatsu, J. Electroanal. Chem., 140 (1982) 205



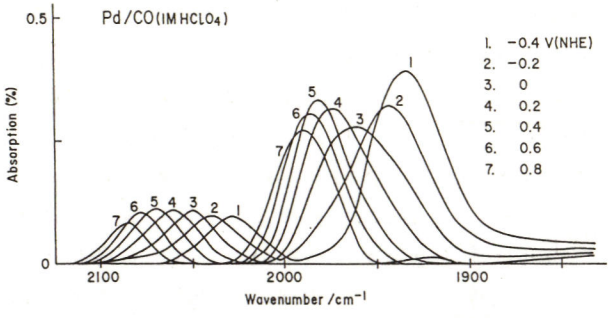


図1．Pt/CO系の赤外反射吸収スペクトル，図2．Pd/CO系の赤外反射吸収スペクトル

C215

白金電極上でのギ酸の吸着及び酸化反応の赤外反射分光法による研究

(北大触媒研) 国松敏二

1．目的：白金電極上でのメタノールの解離吸着により生成する主吸着種がCOであることは既に報告した。本研究では、メタノールと同様古くから研究されてきたギ酸についてその吸着種の同定を行ない、同時に、吸着種の挙動の電位依存性をしらべ、ギ酸の酸化反応の機構との関連性などをしらべることを目的とした。 2．実験方法：方法は前報と同様であるので省略する。試料溶液は0.5M H_2SO_4 + 1M HCOOHで、ギ酸は、白金極の電位を水素領域に設定した後セルに加えられた。 3．結果：白金極は、最初、窒素を飽和した0.5M硫酸中で電位掃査法により酸化・還元処理された。次いで電位を水素領域(0.3あるいは0.1V(NHE))に設定し、ギ酸をセルに加え、窒素により溶液を撹拌後直ちに電位変調法により、ギ酸導入の結果生成した吸着種の赤外反射吸収スペクトルを観測した。電位の変調は、0.3Vあるいは0.1V(NHE)よりも負の方向に行ない、ギ酸の酸化反応による寄与が無視できるようにした。得られた結果を図1に示す。図1は、ギ酸導入の際の白金極の電位が0.1V(NHE)の場合で、これより明らかなように、ギ酸は水素領域で解離し、Linear型のCOを生成する。同様な結果はギ酸導入の際の白金極の電位を0.3V(NHE)にした場合にも得られた。一方、2000 cm^{-1} 以下の低波数領域には極めて弱いBridge型COのスペクトルも観測される。したがって、ギ酸の解離吸着の主生成物はLinear型のCOであると結論される。次いで、電位変調巾を次第に増大させ、スペクトルの電位依存性をしらべた。結果を図2に示す。これより、スペクトルの強度は最初変調巾の増大と共に増加し、0.7~0.8V(NHE)付近から酸化反応によりCOが白金極表面から取り除かれるため減少し始める。これらの結果より、Linear型の吸着COは、水素領域から0.7~0.8V(NHE)にわたって電極表面に高吸着率で存在している、と結論される。

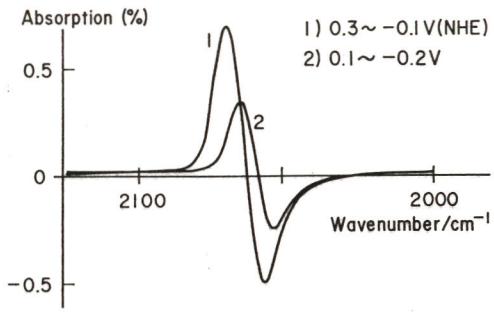


図1．ギ酸解離吸着種の電位変調赤外反射吸収スペクトル

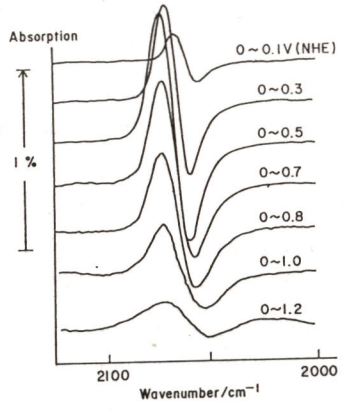


図2．電位変調スペクトルの電位依存性

C301　メチルアミン中における溶媒和電子の電極反応速度パラメーター

東京工業大学 工学部
佐藤浩一、播磨 裕、青柳 茂

1．目的　我々の最近の研究によりメチルアミン中における溶媒和電子種の溶液内化学平衡が明らかにされた[1]。本報告では、これを基礎にメチルアミン中における溶媒和電子の電極反応速度パラメーターを定電流ダブルパルス法(GDP法)によって求めることを目的とする。

2．方法　KOH及びLiで脱水、脱酸素したメチルアミンを用い、高度に乾燥した0.5 M KIを支持塩とし、高真空下で溶液を調整した。動作電極にはタングステン電極及び白金電極を用い、溶媒和電子は電解によって生成した。測定は−50°Cで行った。

3．結果　メチルアミン中の溶媒和電子種、すなわち、フリーな溶媒和電子 e_s^-、K^+とのイオン対 $(K^+\cdot e_s^-)$、カリウムアニオン K^-、は次のような平衡にある。

$$e_s^- + K^+ \rightleftarrows (K^+\cdot e_s^-) \quad (1) \qquad\qquad (K^+\cdot e_s^-) + e_s^- \rightleftarrows K^- \quad (2)$$

左式(1)の一電子化学種間の反応は電位ステップ法で測定できないほど速いが、右式(2)の反応は遅く二電子化学種であるK^-の解離速度定数は$405\ s^{-1}$であることが知られている[1]。これに対しGDP法の観測時間は$<10^{-5}$Sであり十分短いので、GDP法で観測される化学種は一電子化学種のみと考えられる。図1にGDP法より求めた溶媒和電子濃度c_1と電位走査法におけるピーク電流i_{pa}との関係を示す。電位走査法の観測時間は十分に長いのでi_{pa}は全溶媒和電子種濃度に比例する。実線はi_{pa}を一電子化学種による寄与と二電子化学種による寄与の和と仮定し生成定数から求めた理論曲線である。実験値とよく一致していることからGDP法で問題となる溶媒和電子濃度c_1は一電子化学種濃度であると確認される。図2はGDP法によって求められた交換電流密度i_0をc_1に対してプロットしたものである。物動係数αは0.60、c_1=1mMにおけるi_0は200mA cm^{-2}と決定された。これを通常の酸化還元系の標準速度定数に換算すると約0.1 cm s^{-1}となる。この値は先に報告された液体アンモニア中の値、約0.2 cm s^{-1}と同程度であり[2]、測定温度の違いを考慮すると、これまでにGDP法によって測定された最も高速な電極反応の部類に属する。

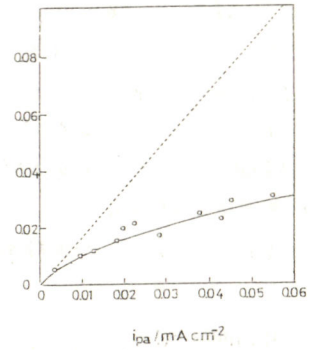


図1

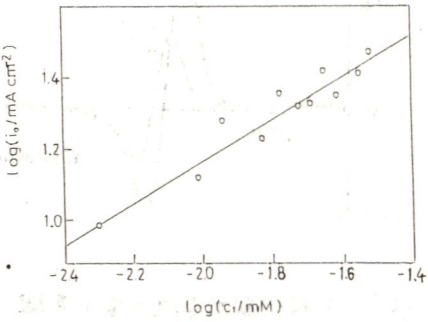


図2

1) Y. Harima, H. Kurihara, Y. Nishiki, S. Aoyagui, K. Tokuda and H. Matsuda, Can. J. Chem., 60, 445 (1982).
2) Y. Harima and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 137, 171 (1982).

H. sato, Y. harima, S. aoyagui

C 302

フェロセンの酸化及び還元の電極反応速度

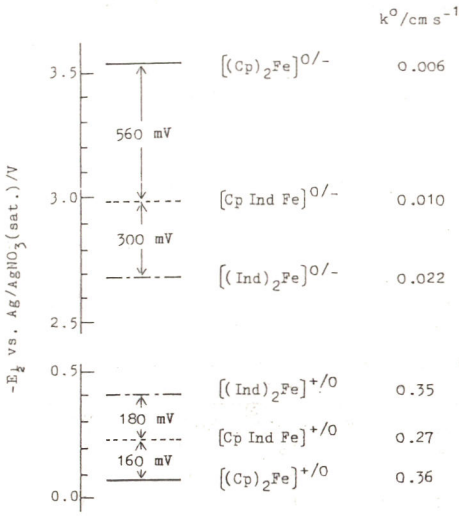
東京工業大学大学院総合理工学研究科

佐藤嘉一，佐治哲夫，青柳茂

1 目的 電子移動前後の分子構造の大きな変化が小さな標準速度定数 k^0 の原因と見做し得るような電極反応が幾例か報告されている。最近、我々はフェロセン $[(Cp)_2Fe]$ (Cp=シクロペンタジエニル)，フェロセニウム $[(Cp)_2Fe]^+$ の酸化還元系の k^0 値に比べ、$[(Cp)_2Fe]^{0/-}$ 系のそれがはるかに小さい事実を見出し、同様な説明の可能性を示唆した。[1] 本研究では3種のフェロセン誘導体 $[(Cp)_2Fe]$, $[Cp\,Ind\,Fe]$ (Ind=インデニル) 及び $[(Ind)_2Fe]$ につき、還元過程の k^0 値と酸化過程のそれの間の差異を、アニオン－カチオン間の分子構造の違いとの関係において検討する。

2 実験 N,Nジメチルホルムアミド(DMF)，アセトニトリル(AN)及び1,2ジメトキシエタン(DMeE)を溶媒として、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持塩として用いた。錯体の半波電位と還元反応の k^0 値はサイクリックボルタンメトリーにより、また酸化反応の k^0 値は定電流ダブルパルス法により決定した。動作電極には白金球電極を、参照電極は $Ag/AgNO_3$ を使用した。測定はすべて −30℃で行なった。

3 結果 3種の錯体の酸化過程のサイクリックボルタンモグラムはすべて一電子可逆な過程のものであるのに対し、還元過程のピーク間隔は可逆過程のそれより広く、一電子準可逆であることを示している。図にDMeE中での半波電位と間隔及び k^0 値を示す。酸化過程の k^0 値はほぼ 0.3 $cm\,s^{-1}$ で錯体によらず一定であるのに対し、還元過程の k^0 値ははるかに小さく、またInd基の数の増加に従い増大する。このことは反応の前後における分子構造の違い、つまりMarcus-Hush理論における内殻の再配列エネルギー(λ_i)の大小に帰することができる。MO計算によると、フェロセンの酸化及び還元に関与する軌道、即ちHOMO及びLUMOはそれぞれσ性 π性であり、このことは図のような錯体間の半波電位差と矛盾しない。また還元過程の k^0 値が小さいのはアニオンの構造に歪みがあるためと考えられ、Ind基の数が増加するとアニオンの電荷分布が配位子の方に広がり分子構造のゆがみが減少するため、k^0 値が $[(Cp)_2Fe]^{0/-}$, $[Cp\,Ind\,Fe]^{0/-}$, $[(Ind)_2Fe]^{0/-}$ の順になるものと説明される。



1) N. Ito, T. Saji and S. Aoyagui, J. Organometal. Chem., in press.

Y. sato, T. saji, S aoyagui

C 303　種々なイオン交換体とカップルしたメチルビオロゲンの電気化学挙動

横浜国大 工
川崎由明，小林勝義，仁木克己

〔目的〕　電子伝達体であるメチルビオロゲンを高分子電解質でかつ強酸性陽イオン交換体ポリスチレンスルホン酸(PSS)に固定化した酸化還元ポリマーの0.1Mリン酸緩衝溶液中での電気化学挙動について、これまで研究してきた。そこで、本研究では、弱酸性陽イオン交換体ポリアクリル酸ナトリウム(NaPA)、及びポリビニル硫酸カリウム(PVSK)を基質として、PSS-MV^{2+}と同様な実験を行ない、PSS-MV^{2+}の電極反応と比較し、高分子電解質とMV^{2+}との間に働く相互作用を検討することを目的とした。

〔方法〕　NaPA-MV^{2+}酸化還元ポリマーについては、pH依存性を調べるため、pHを4.6, 7.0, 8.7, 12.0と変化させ　各種ポーラログラフィー、及び三角波ボルタンメトリーを測定した。pH 7.0では、ポリマー濃度を一定にし、MV^{2+}濃度を変化させ、同様の測定を行なった。

PVSK-MV^{2+}酸化還元ポリマーについては　pH 7.0において測定を行なった。これらの測定は、298 Kで行ない、作用電極としてDME及びHMDEを用いた。

〔結果〕　フリーのMV^{2+}の電極反応のpH依存性は、Table 1(a)よりほとんどないと云える。そこへ、0.06 mMのNaPAを添加するとTable 1(b)に示すような結果となった。Table 1 (a), (b)の拡散係数を比較してみると、pH 4.6では両者の値はほぼ等しい。しかし、pHが高くなると、NaPA-MV^{2+}酸化還元ポリマーの拡散係数は著しく減少している。つまり、pH 4.6では、MV^{2+}分子はNaPA分子にカップルできず、pHが高くなるとポリアクリル酸の解離が起こり、MV^{2+}分子はNaPA分子にカップルできるようになると云える。次に、Table 2について検討してみると、PSS-MV^{2+}酸化還元ポリマーのデータとよく対応している。従って、NaPA-MV^{2+}酸化還元ポリマーは、PSS-MV^{2+}酸化還元ポリマーと同様に、互いに等価で、弱い相互作用を持つ酸化還元活性点をもっていると云える。ところで、PVSK-MV^{2+}の場合、拡散係数は$1.6 \sim 2.7 \times 10^{-6}\ cm^2 s^{-1}$であり、$MV^{2+}$分子はPVSK分子にカップルしていると充分考えられる。従って、MV^{2+}-高分子電解質の酸化還元ポリマーの形成には、静電気的な力によるところが多いと考えられる。

Table 1

a) Electrochemical behavior of free MV^{2+} at various pH.

pH	MV^{2+}/mM	$-E_{1/2}$/mV[a]	$D_{ox}/10^{-6}cm^2s^{-1}$	n_{ap}
4.6	4.5	645	5.2	0.7
7.0	4.2	643	5.3	0.9
8.7	4.7	638	4.0	0.8
12.0	3.8	634	5.7	0.9

b) Electrochemical behavior of MV^{2+} coupled with NaPA at various pH.

pH	MV^{2+}/mM	$-E_{1/2}$/mV[a]	$D_{ox}/10^{-6}cm^2s^{-1}$	n_{ap}
4.6	3.9	654	5.7	1.1
7.0	5.2	646	3.3	1.2
8.7	4.8	655	2.1	1.2
12.0	3.9	667	1.8	1.1

a)　vs. Ag/AgCl

Table 2
Electrochemical behavior of MV^{2+} coupled with NaPA

MV^{2+}/mM	n_p	$I_{NPP}/\mu A$	$D_{ox}/10^{-6}cm^2s^{-1}$	$-E_{1/2}$/mV[a]	n_{ap}
21.76	362.9	67.0	4.0	636	1.2
10.88	181.5	30.8	3.3	646	1.2
5.44	90.7	14.5	2.9	651	1.1
2.77	45.4	7.1	2.8	655	1.1
1.36	22.7	3.6	2.8	660	1.0

a)　vs. Ag/AgCl

Y. Kawasaki, K. Kobayashi, K. Niki

C 304　　水銀電極における亜鉛(II)の電極反応に及ぼすアマルガム組成の影響

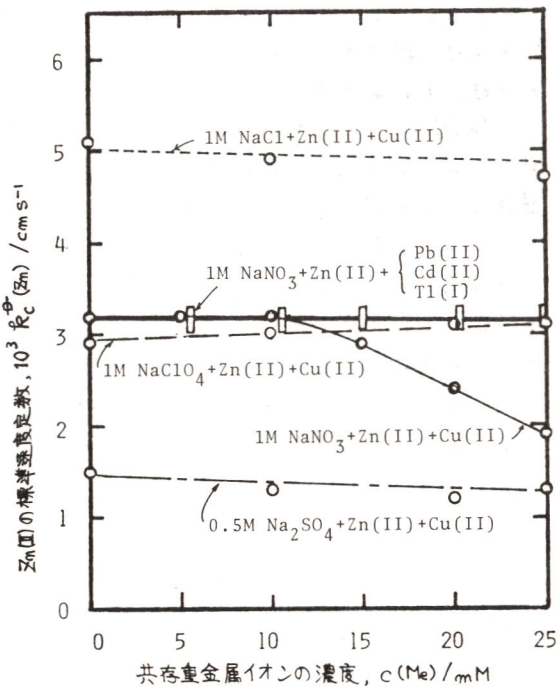
学習院大学理学部*，理化学研究所**
高田定樹*，松田清**，高橋勝緒**，玉虫伶太**

（はじめに）電極反応速度パラメーターに及ぼす電極の組成変化の影響について検討した。滴下水銀電極（DME）をアマルガム化して組成変化を行ない，電極反応，$Zn(II) + 2e \rightleftharpoons Zn(Hg)$，の反応速度パラメータを測定した。

（実　験）電極反応速度パラメータは，矩形波ポーラログラフ法[1]による測定から松田の解析式[2]を用いて決定した。DMEのアマルガム化は，Zn(II)より正の電位で還元する重金属イオンをZn(II)と共に試料溶液に共存させることにより行った。この方法によりDME中にCu-，Tl-，Cd-，Pb-アマルガムを形成させ，アマルガム中の重金属濃度の変化は，試料溶液中の共存重金属イオンの濃度を変化させることにより行った。

（結　果）右図は，1M $NaNO_3$，1M $NaClO_4$，0.5M Na_2SO_4，および1M NaClを支持電解質として測定したZn(II)の標準速度定数，$k^{\circ}_c(Zn)$，と共存重金属イオン濃度，c(Me)，の関係を示したものである。いずれの場合も$k^{\circ}_c(Zn)$は，c(Me)にほとんど依存しない。このことは，DME中のアマルガム組成の変化が$k^{\circ}_c(Zn)$にほとんど影響を及ぼさないことを示している。ここで，支持電解質の違いによる$k^{\circ}_c(Zn)$の違いは，溶液中のZn(II)の溶存状態の相違によるものであり，アマルガム組成の変化に伴う$k^{\circ}_c(Zn)$の変化が溶存状態の違いによる$k^{\circ}_c(Zn)$の変化にくらべて著るしく小さいことがわかる。また，硝酸塩系において，DMEをCd-，Tl-，あるいは，Pb-アマルガム化した系においても同様な結果が得られ（図中□印），$k^{\circ}_c(Zn)$に及ぼすアマルガム化の影響は認められない。また，物動係数，α_c，についても変化は小さかった。従って，DMEのアマルガム化による電極組成変化は，電極反応速度パラメータには，ほとんど影響を及ぼさないと結論された。

なお，Cu(II) + 1M $NaNO_3$系における$k^{\circ}_c(Zn)$の変化の原因については，検討中である。



共存重金属イオンの濃度，c(Me) と Zn(II) の標準速度定数，$k^{\circ}_c(Zn)$の関係。（25°C）
Zn(II)の濃度，2mM ： 滴下時間，4 s

1) R. Tamamushi and K. Matsuda, J. Electroanal. chem., 80, 201 (1977).

2) H. Matsuda, Z. Elektrochem., 62, 977 (1958).

S.Takata, K.Matsuda, K.Takahashi, R.Tamamushi

C 305

電極に吸着した金属錯体の電極反応に対する溶液のPHの影響

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 前報[1]で、電極上に単分子層状に吸着したポリピリジン金属錯体の電極反応を、酸性溶液中で解析した結果を報告したが、今回は、その電極過程に及ぼす溶液のPHの影響について検討することを目的とした。

（2） 実験 使用した錯体は、配位子の1つに直鎖のアルキル基を導入した、トリスビピリジンオスミウム錯体の界面活性な誘導体、$Os(II)(bpy)(ndbpy)$, (bpy=2,2′-bipyridine , ndbpy=4,4′-dinonadecyl-2,2′-bipyridine) である。作用電極は前報[1]と同様 SnO_2 透明電極を用いた。錯体の表面濃度 Γ は約 1.1×10^{-10} mol cm^{-2} であった。緩衝液は、酢酸 Buffer 、リン酸 Buffer 、アンモニア Buffer を用いた。

（3） 結果 図1に $Os(III)/(II)$ のサイクリックボルタモグラムの例が示してある。ピークセパレーションは約25 mVで、溶液の撹拌がその形状に影響を及ぼさないこと、Diffusion tail が見られないことなど、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、酸性溶液中では見られないが、溶液がアルカリ性になるにつれて増加し、$Os(III)$ が溶媒の水により還元され、$Os(II)$ 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。

$$Os(II) \rightleftharpoons Os(III) + e \qquad (1) \qquad Os(III) \xrightarrow[H_2O]{fe} Os(II) \qquad (2)$$

図2にピーク電流値の掃引速度依存性が各PHに対して示してある。ピーク電流値は、掃引速度 200 mV s^{-1} 程度までほぼ直線性を示すが、その傾きは単純可逆系に対して期待される値より小さかった。更に掃引速度が大きくなると直線からずれはじめ、PH値が大きいほどピークは低くなり、波がブロードになった。以上より、上記の反応に、吸着種間の相互作用を考慮したLavironの取扱い[2]を適用し、サイクリックボルタモグラムのシミュレーションを行い、速度論的パラメーターと相互作用のパラメーターを決定した。その結果、相互作用のパラメーターはPHの変化とともに変わるが、fe^0, 及び α はそれぞれ 19 s^{-1}, 0.5 でほぼ一定であった。

(1) 大福ら, 電化 1982年 秋季大会要旨集 C201 (1982, 東京)
(2) E. Laviron et.al., J. Electroanal. Chem., 115 (1980) 65.

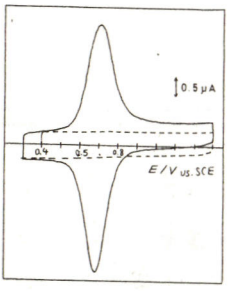


Fig. 1 Sweep rate = 111 mV s^{-1}, PH=7.16

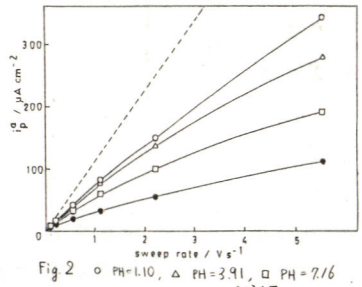


Fig. 2 ○ PH=1.10, △ PH=3.91, □ PH=7.16
● PH=8.86, ---- for $i_p = \frac{n^2F^2A\Gamma}{4RT}\cdot v$

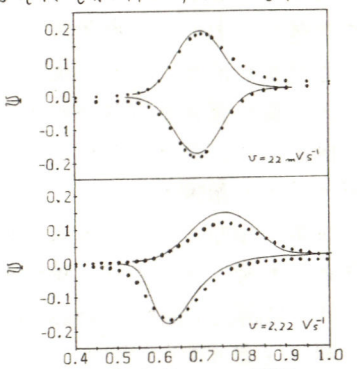


Fig. 3 ··· Experimental, — Theoretical, PH=7.16

H.Daifuku, K.Aoki, K.Tokuda, H.Matsuda

C 306

電極反応に及ぼす外部磁場の影響

大阪大学工学部　田村英雄，○岩倉千秋，枝元俊之

目的　演者らは先にスピネル型フェライト薄膜電極の磁性と酸素過電圧の間に相関性があることを見い出した[1]が，電極反応は外部磁場によっても影響されうることが考えられ，[2] 電解時における物質移動速度に及ぼす磁場の影響についてはすでにかなり多くの報告が見られる．[3] 本研究では種々の電極反応に及ぼす外部磁場の影響を，特に比較的弱い磁場の存在下で，検討した．

実験　本研究では，中心部で700~750Gの強さを持つ馬蹄形磁石（ALCOMAX Ⅲ）あるいは10,500 Gまで掃引できるESR用電磁石を用いて，外部から電解系に磁場を加えた．使用した電解系の一例をFig.1に示す．磁力線が試験極に常に平行となるよう磁石をセットしたが，以下では磁石の向きをFig.1のようにセットしたときN/S方向と呼び，逆の向きにセットしたときS/N方向と呼ぶことにする．大部分の実験においては片面をダイフロイルでシールした白金板（1cm×1cm）を試験極に使用した．電気化学的測定は電位規制法により室温で行なった．

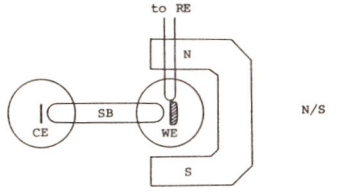


Fig.1
Schematic drawing of the experimental cell assembly
WE : working electrode　SB : salt bridge
CE : counter electrode　N,S : magnetic pole
RE : reference electrode

結果および考察　結果の一例として$Fe(CN)_6^{4-}$を0.5V対SCEでアノード酸化したときの電流の経時変化をFig.2に示す．片面前向き電極すなわち有効表面が対極方向に向いている電極ではN/S方向のときに電流の顕著な増大が見られ，S/N方向のときは電流はむしろ減少している．同様の傾向は$Fe(CN)_6^{3-}$のカソード還元や1M KCl中でのCl_2のアノード発生などでも認められた．他方，Fe^{2+}/Fe^{3+}, Ni/Ni^{2+}, Cu/Cu^{2+}などの酸化還元反応では逆にS/N方向のとき電流のより顕著な増大が観測された．さらに，Fig.1とは異なり，電極を上下に配置した電解セル中で検討した結果，同一電極反応であっても試験極を上側にした場合と下側にした場合で電流値に差異が認められること，一般に電流値が小さい側に試験極を配置したとき磁場による効果が大きいこと，などが明らかとなった．電極近傍での反応種の拡散しやすい方向（比重差などによる）を考慮し，MHD効果と併わせて，結果の説明を試みた．

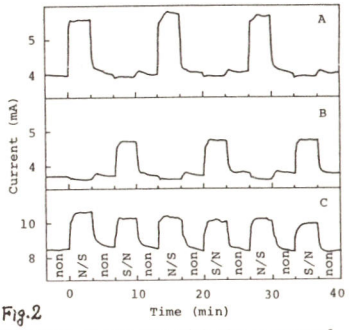


Fig.2
Variation of currents with the passage of time for $Fe(CN)_6^{4-}$ oxidation at 0.5V vs. SCE in 1M KCl + 0.1M $K_4Fe(CN)_6$
A : forward-facing Pt electrode
B : backward-facing Pt electrode
C : both-sided Pt electrode

文献　1) 岩倉，面岡，田村，電化，49，535(1981)；日化，1982，1136，1284.　2) E.J.Kelly, J.Electrochem.Soc., 124, 987(1977).
3) たとえば，R.Aogaki, K.Fueki, T.Mukaibo, Denki Kagaku, 43, 504, 509(1975).

H. Tamura, C. Iwakura, T. Edamoto

パネル討論 C

「電極界面現象の新しいとらえ方」

司会	青山学院大	神崎 愷
パネラー	東北大	板谷謹悟
	東京農工大	小山 昇
	東京薬大	楠 文代
	北大	国松敬二
	東工大	徳田耕一
	山梨大	古屋長一

C 316

含窒素芳香族化合物電解重合膜とそのイオン選択的透過能

東農工大工　°小山　昇　大坂武男　加藤洋一
東工大総合理工　大貫由紀夫　松田博明

1．目的　含窒素芳香族およびヒドロキシ芳香族化合物の電解重合膜被覆白金電極がpHセンサーとして応用できることを報告してきた[1~4]。特に、前者の電解重合膜は、溶存イオン種の膜透過に対してより高い選択性をもっている[5]。このような特性が、溶存イオン種を含む溶液中でのpHに対する起電力応答を可能にする。本研究では、種々の膜被覆電極を用いて、溶存イオン種の膜透過能の違いによる起電力応答を比較，検討した。

2．実験　フェノール、アニリン、1,2－ジアミノベンゼンおよび4,4′－ジアミノジフェニルエーテルの電解重合膜被覆電極は、前報に従って作製した[2]。

3．結果　電解重合膜被覆電極を用いた溶液のpHに対する起電力応答は、種々の雰囲気下（例えば、N_2、H_2、O_2、空気）で傾きが59 mV/pHの直線関係を示した。また、試料溶液に遷移金属イオンが混入している場合にも安定な起電力応答が得られた。図1に一例として水素ガス雰囲気下でのポリ（4,4′－ジアミノジフェニルエーテル）（PDD五）膜およびポリ（フェノール）（PPO）膜被覆電極による溶液のpHおよびpH一定条件下でのFe^{2+}アコイオン濃度に対する起電力応答を比較して示した。一般に溶液が2種以上の電極活性種を含む場合には、未被覆電極で観測される起電力は、これらのイオン種の混成電圧となる。これに対して、特にPDD五膜被覆電極では、起電力応答がFe^{2+}アコイオンの濃度に依存せず、試料溶液のpH値に対応した一定の値を示した。PPO膜被覆電極においても、起電力は50 mMのFe^{2+}アコイオン濃度まで一定であった。PDD五とPPO膜被覆電極によるFe^{2+}アコイオン濃度に対する起電力応答の相異は、このイオンの膜透過能の違いによると考えられる。いくつかの溶存イオン種の膜透過能を回転円板電極を用いた対流ボルタンメトリーにより評価し、その結果を表1にまとめた。イオン種の透過性は膜の種類によって異なり、また、各々の膜に対してイオン種の膜透過能は、イオン種のストークス半径から説明できる。

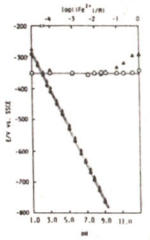


Figure 1. Potential response of polymer coated platinum electrodes with changes in the concentration of Fe^{2+} ion in 0.2M sodium citrate-citric acid buffer solution (pH=2.2) under hydrogen atmosphere. (▼, ○): at a PDD-coated electrode. (▲, △): at a PPO-coated electrode. The concentration of Fe^{2+} ion was kept at 10mM in (○) and (△). (●) and (▲) show the potential response of PDD- and PPO-coated platinum electrodes with changes in pH in the absence of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions.

Table 1

Ion-selective permeability of films prepared by electrochemical oxidation of phenol, a [illegible] aromatic compounds[a]

Film	Dissolved redox species							
	K^+ reduction	Br^- oxidation	$Fe(CN)_6^{3-}$ reduction	Fe^{2+} oxidation	Fe^{3+} reduction	Cr^{3+} reduction	[illegible] oxidation	[illegible] reduction
Poly(phenol)[b]	0.74	0.49	-	0.17	-	-	-	-
Poly(aniline)[c]	0.38	0.84	-	0.18	-	-	-	-
Poly(4,4′-diamino-diphenyl ether)[d]	0.82	0.86	-	-	-	-	-	-
Poly(1,2-diamino-benzene)[e]	0.76	0.16	-	-	-	-	-	-
Stokes radius/Å[f]	-	1.18	2.73	3.43	4.56	4.11	-	-

[a] Ratio of i_{lim}^{film} to i_{lim}^{bare} at rotation rate of 470 rpm, where i_{lim}^{film} and i_{lim}^{bare} are the limiting currents obtained with polymer-coated and bare rotating disk electrodes, respectively. [illegible] $i_{lim}^{film}/i_{lim}^{bare}$ is below 0.0001.

[b] Thickness of the film is 300±50 Å.

[c] Thickness of the film is 190±50 Å.

[d] Thickness of the film is 190±50 Å.

[e] Thickness of the film is below 100 Å.

[f] Values calculated by using eqn. (3).

(1) 第40回電気化学協会秋季大会予稿集（1981年10月埼玉大学）
(2) 第30回高分子討論会予稿集（1981年10月東京農工大学）
(3) 小山昇，下村猛，牛沢典彦，松田博明：ポーラログラフ討論会，27，102（1981）
(4) N. Oyama, T. Shimomura and H. Matsuda, Anal. Chem., submitted (1982)
(5) Y. Ohnuki, T. Ohsaka, H. Matsuda and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., submitted (1982)

N.OYAMA, T.OHSAKA, Y.KATOU, Y.OHNUKI, H.MATSUDA

C317　　ピルビン酸センサを用いたＧＯＴ活性の測定

東京芝浦電気(株) 総合研究所：野附正子・石森義雄・小山昌夫
東京工業大学　資源化学研究所：軽部征夫・鈴木周一

1．目　的　　演者らは、固定化酵素と電気化学デバイスとを組み合わせた各種バイオセンサを開発し、これを医療計測に応用する一連の研究を行なっている。ここでは、ピルビン酸センサを　心筋梗塞・肝機能障害の指標であるグルタミン酸オキサル酢酸トランスアミナーゼ（ＧＯＴ）活性測定に応用した。

2．方　法　　コラーゲン膜中に包括した固定化ピルビン酸オキシダーゼ膜を酸素電極に装着し　その表面をアセテルセルロース製非対称限外沪過膜で被覆して　ピルビン酸センサを作製した。オキサル酢酸脱炭酸酵素（ＯＡＣ）は、多孔性アミノプロピルガラス粒子（80~120メッシュ）上に　グルタルアルデヒドを用いて固定化し、カラム(3㎜φ×3㎝)に充填した。ＧＯＴ活性は　図１のフローシステムを用いて次のように測定した。0.2Ｍ Ｌ-アスパラギン酸と0.02Ｍ α-ケトグルタル酸を　0.1Ｍ KH_2PO_4-NaOH緩衝液(pH 7.5)に溶解させて調製した基質溶液(0.5㎖)とＧＯＴ試料溶液(0.5㎖)を反応槽内で　37℃,10分間反応させた。反応液の一部(50μl)を経時的に本センサシステムに注入し、酵素反応に伴って生成するオキサル酢酸を　固定化ＯＡＣカラムによりピルビン酸に変換し、これをピルビン酸センサで測定した。

3．結　果　　本センサシステムの至適pHは7.5、至適温度は37℃であった。本センサはピルビン酸に対しては、0.05~2㎜Ｍの濃度範囲で酸素電極の電流減少値との間に直線性が得られた（測定時間:3~4分間）。0.5㎜Ｍのピルビン酸溶液(100μl)を繰り返し注入して再現性を検討したところ、26回の測定でCV:2.2%と良好な結果が得られ、又本センサは11日間にわたり応答出力の低下はほとんど認められなかった。一方オキサル酢酸に対しては、0.1~2㎜Ｍの濃度範囲で酸素電極の電流減少値との間に直線性が得られ　本システムでオキサル酢酸を定量できることがわかった。そこで本センサシステムをＧＯＴ活性測定に適用したところ、50~1000IU/ℓの範囲で測定可能であることが明らかになった。さらに50~500IU/ℓでは従来法(比色法)と良好な相関性(相関係数:0.971)が得られ(図2)、本センサシステムの実用性のあることが考えられた。

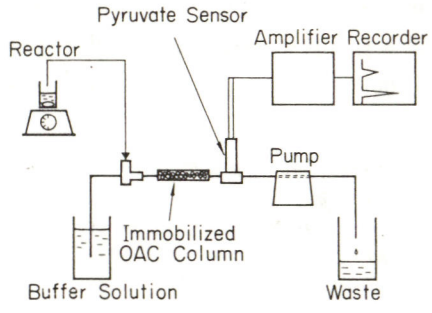


図１　ＧＯＴ活性測定センサシステム

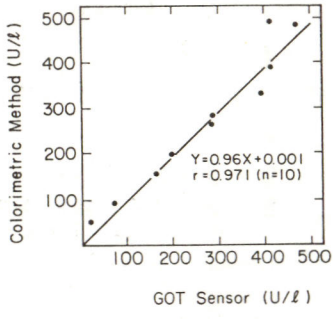


図２　センサ法と比色法の相関性

M.Notsuki　Y.Ishimori　M.Koyama　I.Karube　S.Suzuki

C 318

グルコースセンサーを用いたホスファターゼ活性の測定

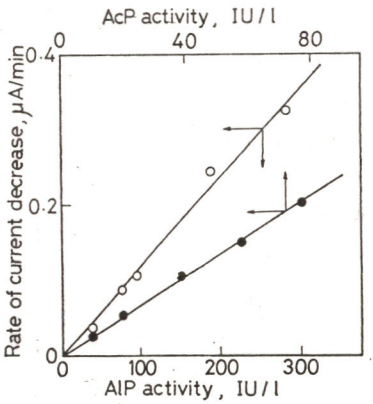
繊維高分子材料研究所

○水谷文雄，津田圭四郎

1．緒言……ホスファターゼは、オルソリン酸モノエステルを加水分解する酵素であり、至適pHが9-10のアルカリ性ホスファターゼ（AlP）と、5付近の酸性ホスファターゼ(AcP)とに大別されるが、いずれも臨床方面などから興味が持たれている。そこで、既に報告している酵素電極を用いたRate assayの手法[1]を、AlPおよびAcPの活性測定に応用することを試みた。すなわち、AlPあるいはAcPの基質としてグルコース-6-リン酸（G-6-P）を用い、加水分解によるグルコースの生成速度をグルコースセンサーにより検出するのが測定原理である。

2．実験……グルコースオキシダーゼ（500 IU）を感光性ポリマー膜[2]（2×3 cm²）中に包括固定化し、これをクラーク式酸素電極上に固定した。緩衝溶液組成は、AlP，AcP活性測定用として、それぞれ0.05Mトリス-HCl（pH 8.1）および0.05M酢酸-酢酸カリウム（pH 5.0）とした。その他の装置、条件は前報[1]と同様である。

3．結果……作製したグルコースセンサーは、少なくとも4.0-9.0のpH領域で、濃度0-1.1 mMのグルコースを定量し得るものであった。またグルコース定量に要する100％応答時間は約20 sであった。センサーの電流減少Δi(μA)と、グルコース濃度C(mM)との関係は、pH 8.1で$\Delta i = 2.60\,C$，pH 5.0で$\Delta i = 2.74\,C$であった。G-6-Pを含む緩衝溶液（pH 8.1および5.0）中に、それぞれAlPあるいはAcPを添加した場合、電流は、酵素添加後、少なくとも20 s-3 minの間は、予期通り[1]時間と共に直線的に減少した。なお、AlPおよびAcPの、このRate assayに最適なG-6-P濃度は、それぞれ5 mMおよび20 mM付近であった。最適G-6-P濃度下での電流減少速度（$\Delta i/\Delta t$ (μA/min)；20 s-3 minでの平均値）とAlPおよびAcP活性との関係を調べた結果を右図に示す。図から明らかな通り、AlPについて$\Delta i/\Delta t = 1.18\times10^{-3}\,a$（a；活性，I.U./l），AcPについて$\Delta i/\Delta t = 2.66\times10^{-3}\,a$の関係を得る。前報[1]の解析結果から、最適条件下で酵素活性測定が行い得れば、$\Delta i/\Delta t$の値は、AlP，AcPについて、それぞれ$2.60\times10^{-3}a$，$2.74\times10^{-3}a$となるはずであるが、実測値は、特にAlPについては、この値より、かなり小さい。この原因としては(1) G-6-Pがこれらの酵素について必ずしも好適な基質でないこと、(2) AlPについては、pH，bufferの選択が好適でないこと、などが考えられるが、グルコースセンサーは長寿命（本センサーで3ヶ月以上）で使用しやすいことから、本法の改良、利用が期待されるものと思われる。



(文献) 1) F. Mizutani, K. Sasaki, Y. Shimura, Anal. Chem., 55, 35 (1983) など 2) K. Ichimura, S. Watanabe, J. Polym. Sci., A-1, 18, 891 (1980)

FUMIO MIZUTANI, KEISHIRO TSUDA

C 319

バイオセンサー材料としてのプロティンAの特性

筑波大 物質工学　相澤益男，碇山義人，°豊島武博

1．プロティンAはヒト免疫グロブリンG（IgG）のFc部位を認識する非常に安定な微生物産生タンパク質である。本研究はプロティンAをIgG認識能をもつバイオセンサー材料に導入し、その特性を明らかにすることを目的としている。既にStaphylococcus aureus菌体表面にプロティンAが存在することに着目し、St. aureus菌体結合膜をIgG[1]およびリンパ球（B細胞）[2]センサーに適用し得ることを示した。本報では演者らの提案しているバイオアフィニティーセンサーの原理を、IgGのような高分子の測定系に適用することを目的として、プロティンAを共有結合した高分子膜を使って、IgG認識のバイオアフィニティセンサーを構成した。

2．（a）高分子膜はセルローストリアセタート、グルタルアルデヒド、1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンをジクロロメタンに溶解、ガラス板上で展開・乾燥して調製した。この膜をグルタルアルデヒド溶液と反応後、プロティンA溶液に浸漬して膜表面にプロティンAを結合した。さらに牛血清アルブミンを膜表面に結合したものをプロティンA結合膜とした。（b）プロティンA結合膜にカタラーゼ標識ヒトIgGを結合したものをIgG認識膜として、バイオアフィニティーセンサーを構成した。膜に結合したカタラーゼ標識IgGの量はクラーク型酸素電極の出力から求められる。プロティンA結合膜は測定対象のヒトIgGに接すると膜表面からカタラーゼ標識IgGを遊離し、溶液中のIgGを交換・結合する。残存標識酵素量からIgG量を求めることができる。

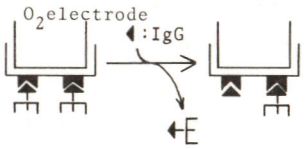


Fig.1 Principle of IgG Sensing.
▮:Protein A
←E:Catalase-labeled IgG

3．膜結合プロティンAは標識IgGと複合体を形成することが示された。複合体形成の諸条件を検討し、カタラーゼ標識IgG濃度 7.7×10^{-5} g/cm³，35°C，1時間の反応で複合体形成を行うこととした。この複合体が 10^{-4} g/cm³ のIgGと35°Cで1時間接触すると、標識IgGは膜から脱離し、カタラーゼのH_2O_2分解活性に伴う酸素還元電流はFig.2のように変化した。溶液中のIgG濃度の増加に伴いセンサー出力の変化量が減少した。この条件では 10^{-5}～10^{-3} g/cm³のIgG濃度範囲でセンサー出力の変化が認められた。複合体を形成する標識IgG量が減少すると、IgG検出濃度範囲が低濃度側に移行するが、バイオアフィニティーセンサー方式で高分子を超高感度に測定することは難しいようである。

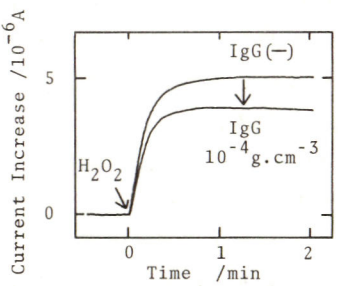


Fig.2 Response Curve of IgG Sensor.

1）相澤益男・碇山義人・豊島武博　日本化学会第46秋季年会予稿集、P360（1982）
2）相澤益男・碇山義人・豊島武博　電気化学協会第2回化学センサー研究発表会、P42（1982）

M. AIZAWA, Y. IKARIYAMA, T. TOYOSHIMA

C 320

呼吸速度による好気性微生物濃度の測定

横浜国立大学工学部　朝倉祝治　°吉田聡
電気化学計器株式会社　江藤幹愛　浅野泰一

1. 緒言　微生物を工業プロセスに利用する場合、微生物濃度は重要なパラメータである。本研究では、活性汚泥に基質を添加した際の呼吸速度から、活性汚泥溶液のMLSSを迅速に測定できることを見い出した。

2. 実験方法　実験には、人工下水であるコーンスティープリカー（CSL）で馴養された活性汚泥を使用した。この汚泥にCSLを適量添加し、下水試験法に従い、DOメーターで呼吸速度を測定した。実験はすべて25°Cで行なった。また、微生物濃度は、乾燥重量法によるMLSSで表わした。

3. 結果と考察

1) 呼吸速度の飽和値を用いたMLSSの測定

微生物の増殖モデルであるMonod式は、基質濃度Sが飽和定数K_Sに比べて十分大きい場合、次式のようになる。

$$r_{sub.} = -X_0^{-1}[\dot{D}O]_{sub.} = K_1 \quad (一定) \qquad (1)$$

$r_{sub.}$：基質分解に伴う単位微生物当りの呼吸速度
$-[\dot{D}O]_{sub.}$：基質分解に伴う溶存酸素減少速度
X_0：実験開始時の微生物濃度

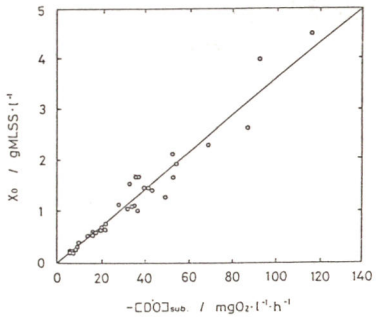


Fig. 1　Relation between X_0 and $-[\dot{D}O]_{sub.}$

実験の結果、CSL馴養汚泥に比較的多量のCSLを添加した場合の呼吸速度$r_{sub.}$は、(1)式から予想される通り、時間に対して一定であった。また、この飽和状態にある溶存酸素減少速度$-[\dot{D}O]_{sub.}$とMLSSの関係をプロットしたところ、Fig.1に示すように、両者は比例した。すなわち、基質濃度によらず、$K_1 = 27.8$ ($mgO_2/gMLSS \cdot h$) として(1)式が成立し、溶存酸素減少速度$-[\dot{D}O]_{sub.}$を測定すれば、MLSSを迅速に求めることができる。

2) 時定数を用いたMLSSの測定

Monod式を用いると、基質濃度Sが飽和定数K_Sに比べて十分小さい場合、次式を導くことができる。

$$r_{sub.} = r_0 \exp(-K_2 \cdot X_0 \cdot t) \qquad (2)$$

t：時間、r_0：$t=0$における$r_{sub.}$、K_2：定数

実験の結果、CSL馴養汚泥に少量のCSLを添加した場合の呼吸速度$r_{sub.}$は、(2)式から予想される通り、指数関数に従って低下することを見い出した。(2)式の時定数をτとすれば、

$$\tau = K_3 \cdot X_0^{-1} \qquad K_3 = K_2^{-1} \ (定数) \qquad (3)$$

が成り立つ。そこで、呼吸速度変化の時定数τとMLSSの逆数との関係をプロットしたところ、Fig.2に示すように両者は比例した。すなわち、基質濃度によらず、$K_3 = 0.20$ ($gMLSS \cdot h/l$) として(3)式が成立し、時定数τを測定すれば、MLSSを求めることができる。

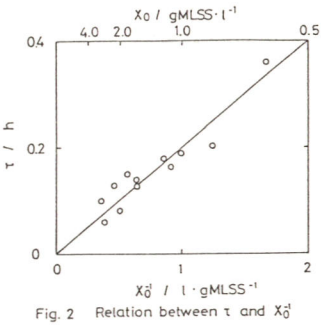


Fig. 2　Relation between τ and X_0^{-1}

S.Asakura, S.Yoshida, M.Etoh, Y.Asano

C 321

けい素樹脂を出発原料とするガラス皮膜の感湿特性

三菱電機(株)材料研究所

内川英興，宮尾国彦，堀井弘子，加峯茂行，島本幸三

1.目的　従来より研究中の非晶質SiO_2－金属酸化物系湿度センサ[1)2)]の低抵抗化を目的として、アルカリ炭酸塩の添加により感湿部をガラス化し、この湿度検知機能について検討した。

2.方法　出発原料として、メチルフェニルシリコーン初期重合体と金属酸化物および炭酸ナトリウムを用いた。十分に混練後、RuO_2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50μmの皮膜を塗布した。皮膜硬化後、800℃,2時間の焼成をし、約1時間で室温まで冷却して感湿皮膜とした。炭酸ナトリウム無添加のものと比較しながら、膜質分析および感湿特性とその経時変化を中心に検討した。

3.結果および考察　原料の焼成温度によるIRスペクトルの相違をFig.1に、また800℃焼成物のX線回折パターンをFig.2に示す。得られた皮膜は透明なガラス質であり、SEMによる表面観察では、微細なクラックと細孔を有していることがわかった。XMAによる表面元素分析では、Naがほぼ均一に分散されており、これらのクラック，細孔，Naが水蒸気の吸脱着に関与するものと考えられる。

Fig.3の感湿特性ならびにその経時変化では、点線で示した無添加のもの[1)2)]と比べると、初期において抵抗値が約1桁低下し、実験室内放置6か月後には特性曲線がわずかに低抵抗側へシフトした。このシフトは無添加のものとは逆の傾向にあり、Na^+の安定な水和によるものと考えられる。水蒸気の吸脱着応答速度は、Fig.4からわかるように、無添加のもの[1)2)]よりもかなり遅くなった。

以上の結果から、本ガラス皮膜の水蒸気吸着下における導電キャリアは、従来のものの水和H^+[2)]から水和Na^+に変化していると考えられる。また、本ガラス皮膜中にはけい素樹脂の焼成残渣である炭素質分[2)]が開塞されており、N_2ガス中での焼成によってこの含有量を増加させると、抵抗値および感度の低下と分極の減少が見られた。

1).内川,宮尾,島本，電気化学協会第49回大会予稿P222(1982)

2).内川,宮尾,島本，応用物理，vol 52，No.8 掲載予定．

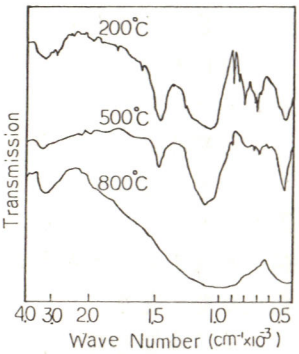


Fig.1 Infrared spectra.

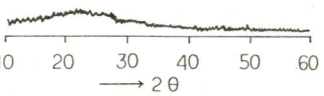


Fig.2 X-ray diffraction patterns.

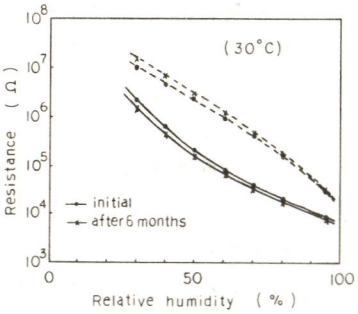


Fig.3 Humidity-resistance characteristics and their changes with time.

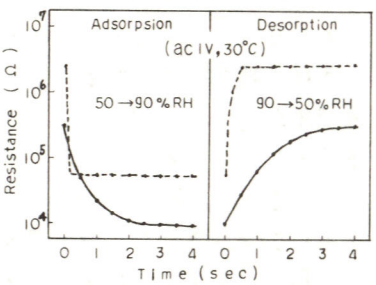


Fig.4 Speed of responce in water adsorption and desorption.

Fusaoki Uchikawa , Kunihiko Miyao , Hiroko Horii , Shigeyuki Kaho and Kozo Shimamoto

C 322

感湿素子(その1)マグネシウムフェライトへのアルカリ添加効果

豊田中研 °鈴木俊彦、松井昇

1．目的　セラミック湿度センサー用材料としてスピネル型酸化物$MgFe_2O_4$および$ZnFe_2O_4$に注目した。この酸化物からなる焼結体は、測定容易な抵抗値をもつが感湿感度は悪い。しかし、これに微量のアルカリを添加したものは感度が著しく改善されることを見出した。今回は$MgFe_2O_4$へのアルカリ添加効果について報告する。

2．方法　原料粉末として酸化物および炭酸塩を選び通常の方法により直径11mm、厚さ1～2mmのディスク状焼結体を調製した。この焼結体両面に多孔性RuO_2電極を焼き付けた後、測定用リード線を取り付けた。以上の方法で作製した素子を恒温恒湿槽に収め槽内の相対湿度を段階的に変化させ、各湿度における素子の抵抗値をブリッジで測定した。なお測定周波数は1kHzとした。また、これとは別にSEMによる焼結体断面と表面の性状観察、X線回析による生成物の同定および水銀圧入式ポロシメーターによる細孔分布測定も実施した。

3．結果　図1に示した様に20～90%の相対湿度変化に対する$MgFe_2O_4$の抵抗値変化は、1桁以下である。これに対して、アルカリを添加した焼結体の感湿特性は著しく改善され、20～90%RHで2～3桁の抵抗変化を示す。特にアルカリがNaとKの場合には抵抗値の対数は相対湿度に対してほぼ直線的に変化しヒステリシスも小さい。しかし、アルカリ添加量を増すにつれ抵抗値の対数は直線的な変化を示さず、しかも抵抗－湿度特性にヒステリシスが現われてくる。アルカリ量の異なる素子の感湿特性を調べた結果、アルカリ添加量はMgOの5mol%以下が適当であった。特にMgOの2mol%のKを添加した素子は安定な初期特性を示すことがわかった。この素子と$MgFe_2O_4$焼結体の破断面をSEMで観察したところ、$MgFe_2O_4$には粒成長が認められ2～5μmの大きさの粒子が多いが、Kを添加した素子は1μm以下の微細粒子の集合体となっていた。また図2に示した細孔分布測定結果から、アルカリ添加した素子の細孔の大きさは無添加素子よりも小さく、平均2000Åの細孔が多い。以上述べた様に、$MgFe_2O_4$へのアルカリ添加は粒子の大きさや細孔分布を変化させるとともに感湿特性を改善することがわかった。

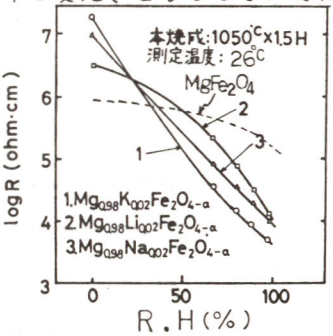


図1.
アルカリ添加効果

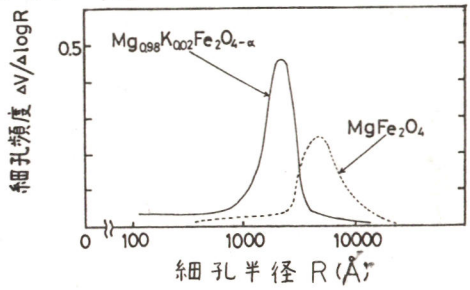


図2. 細孔分布測定結果

T. Suzuki , N. Matsui

C 323　　アルミナ系焼結体を用いた湿度センサ

愛媛大工　○定岡芳彦，酒井義郎

1. アルミナおよびアルミナ－ボリア焼結体を用いた湿度センサの感湿能と水分吸着量，細孔分布，細孔状態との関連性について述べる。

2. 原料として，粒度 300 mesh の活性アルミナおよび硝酸アルミニウムを熱分解して得た粒度 500 mesh 以下のアルミナを用いた。アルミナ－ボリアは B_2O_3 換算で 15 wt% となるようホウ酸を水とともにアルミナに加え，120°c 20h 以上の熱処理により得た。焼結体は，これらの所定量を加圧成型（200 kg/cm²）したのち，1000°c 3h の熱処理を酸素気流中でおこなって得た。素子は，焼結体を切り出し，両面に酸化ルテニウムペーストを塗布し，850°c 30 min の焼付をおこなって作製した。インピーダンス測定は電圧降下法でおこなった。調湿はキャリアガスに空気を用い，分流式精密湿度発生装置を使用した。吸着量の測定には，素子と同じ方法で得た焼結体を用いた。細孔分布は，水銀圧入法により測定し，細孔半径 10^{-6} cm 以下の孔に対する空隙率は，真比重，見掛比重を用いて計算により見積った。

3. 細孔分布および見掛比重の結果から試算される各領域での空隙率，表面積の値を表1に示す。なお表中 A，AB はアルミナ，アルミナ－ボリアを意味し，300，500 は原料アルミナの粒度である。この結果，全空隙率については，試料間の差異は余りないが，細孔半径 10^{-6} cm 以下の細孔の存在率は粒径の小さなアルミナを用いた A500，AB500 の方が A300，AB 300 よりかなり高くなっており，これに対応して水を吸着質として求めた表面積 S_{H_2O} の値も大きいことが判る。また，RH＝90% での吸着水分量は A500，AB500 の方がかなり多くなっている。インピーダンスから求められた吸着水の抵抗成分（R_1）は，図1に示すように，被覆率（θ）＞2 の吸着層形成に関与する吸着水分量に反比例するが，抵抗値は吸着水分量の多い AB500，A500 の方がかなり高くなっている。これは入口細孔の存在率，細孔の曲り（tortuosity）が粒度の小さな原料から得た焼結体の方が大きいことで説明され，入口細孔の存在は感湿特性の素子厚みの影響からも推定される。なお，ホウ素の導入は経時変化を小さくする。

	S_{H_2O} cm²/cm³	S_1 ($10^{-6}<r<10^{-5}$) cm²/cm³	S_2 ($r>10^{-5}$) cm²/cm³	S_3 ($r<10^{-6}$) cm²/cm³	V_1 ($10^{-6}<r<10^{-5}$) cm³/cm³	V_2 ($r>10^{-5}$) cm³/cm³	V_3 ($r<10^{-6}$) cm³/cm³	V_{H_2O} (RH=90) g/cm³	V_{effect} (RH=90) g/cm³
AB300	1.6×10^5	2.6×10^5	7×10^3	≈0	0.30	0.23	0.031	0.025	0.025
A 300	2.5×10^5	2.6×10^5	6.7×10^3	≈0	0.35	0.25	0.012	0.024	0.024
A 500	4.1×10^5	1.2×10^5	1.6×10^4	2.7×10^5	0.13	0.27	0.055	0.067	0.011
AB 500	3.1×10^5	1.8×10^3	1.9×10^4	2.9×10^5	0.03	0.32	0.165	0.048	0.00055

S 表面積　V 空隙率　V_{H_2O} 吸着水分量　V_{effect} R_1 に関与する吸着水分量

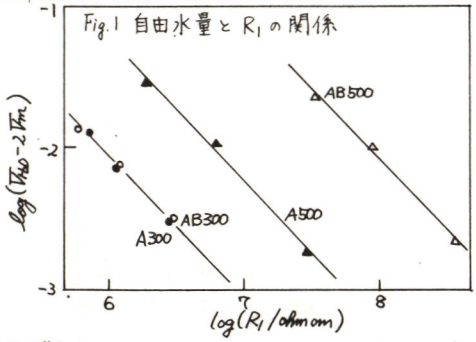


Fig. 1 自由水量と R_1 の関係

さだおか　よしひこ，さかい　よしろう

C 324　　アルミニウム陽極酸化膜を用いた湿度センサ
孔壁抵抗と疑縮水との関係

愛媛大工　○定岡芳彦，酒井義郎

1. 近年，多孔性酸化物を用いた湿度センサの研究が活発となりかなり報告がみられる。しかしながら，感湿能と水分吸着量との関係については未だ不明確な点がある。

今回，感湿特性と吸着水分量との相関性を明確にするため，最大細孔半径が 2×10^{-6} cm 以下でありかなり細孔径のそろった電極間方向に形成された入口細孔をもつアルミニウム陽極酸化膜について検討した。

2. 陽極酸化膜は，硫酸浴を用い，定電流法（$10\,mA/cm^2$）で作製した。インピーダンスの測定は周波数 10^2-10^4 Hz でおこなった。調湿は，減圧可能な槽への水蒸気の導入，排気もしくは各種飽和塩を用いる方法でおこなった。水分吸着量，水銀圧入法による細孔分布の決定は，逆電解法で得た完全皮膜を用いておこなった。

3. 得られた皮膜は，複合皮膜であり，孔壁吸着水の抵抗（R_H），孔底部の抵抗（R_2），容量（C_2），バルクの抵抗（R_0），容量（C_0）の成分でインピーダンスは表現される（Fig. 1）。このうち，C_0，R_0 成分は RH≈0 での結果より求められ，R_H，R_2，C_2 成分は各湿度におけるインピーダンスの周波数特性から求められる。このうち，吸着水により変化する R_H 成分と吸着水分量との関係を Fig. 2 に示す。全吸着水分量と R_H の間には単純な関係はみられないが，被覆率（θ）＞2 の吸着層形成に関与している吸着水分量と R_H との間には反比例関係が認められ，この関係から吸着水の比抵抗は 3.2×10^4 ohm·cm となった。この皮膜の細孔分布は，Fig. 3 に示した。細孔半径は 10^{-6} cm ～ 2×10^{-6} cm であり，かなり均一な孔からなっている（平均細孔半径 1.25×10^{-6} cm）。

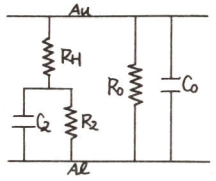


Fig. 1　等価回路

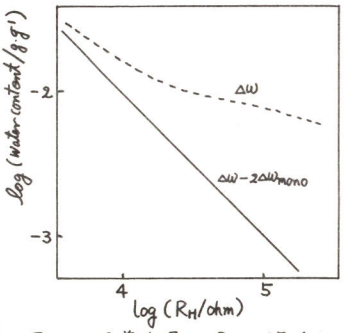


Fig. 2　吸着水量と R_H の関係

Table I. Pore Volume and Water Content

RH	r_{max}	V_{Hg}	V_{H_2O}
	Å	cm^3/g	g/g
90	105	0.01	0.030
92	133	0.035	0.036
95	217	0.064	0.060
100	—	0.064	—

r_{max} : Kelvin radius
V_{Hg} : Hg penetration porosimetry
V_{H_2O} : Water content

ここで，Kelvin の式を用いて各湿度における毛細管疑縮がおこる最大半径を求め，それに対する累積細孔体積，水の吸着量を表1に示した。両者の間にはかなりよい一致がみられる。これらのことから高湿度領域での孔壁抵抗は，疑縮水量（θ＞2）に反比例することが結論される。

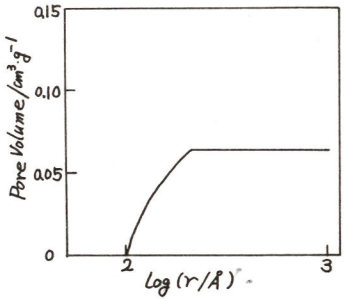


Fig. 3　細孔分布

さだおか　よしひこ，さかい　よしろう

C 325

プロトン伝導型セラミック湿度センサ

九州大学大学院総合理工学研究科
○清水康博　一ノ瀬治紀　荒井弘通　清山哲郎

1.目的　セラミック湿度センサの感湿機構には、物理吸着した水のH^+伝導を利用するタイプと、水の化学吸着による半導体の電子伝導度変化を利用するタイプがある。本研究では前者のタイプについて、セラミックの粒子、粒界、細孔径分布などの微細構造と感湿特性の関係を解明し、優れた感湿特性をもつ湿度センサの設計指針を得ることを目的とした。

2.方法　セラミック湿度センサ材料としてスピネル型酸化物を中心に検索した。試料を加圧成型し、焼結後電極を焼き付け素子とした。感湿特性と応答特性は交流定電圧法で測定した。走査電顕観察、細孔径分布及び表面積の測定結果より、素子の微細構造及びP_2O_5, B_2O_3の添加が感湿特性、応答特性におぼす影響について検討した。

3.結果　1000℃,5h焼結した$MgAl_2O_4$素子の低湿度領域(0～30% R.H.)でのインピーダンス値は、素子自身絶縁体であるためと物理吸着水量が少ないため非常に大きく測定は難しい。しかしインピーダンス値は湿度とともに急激に変化するため測定精度は高い(Fig.1)。1300℃,5h焼結素子ではインピーダンス値の変化は小さくなるが、応答時間は5minから3minと改善された。水銀圧入法で両素子の細孔径分布を測定したが顕著な相違は認められなかった。300A以下の細孔径分布をN_2吸着法により測定すると、1000℃焼結素子は1300℃焼結素子に比べて300A以下の細孔容積が約20倍であった。20℃において相対湿度が10～90%と変化すると、直径10～300Aの細孔で毛細管凝縮が起こる。このことが両素子の感湿特性、応答特性に影響を及ぼしていると考えられる。$MgAl_2O_4$素子と同様に絶縁体である$BaAl_2O_4$素子にP_2O_5, B_2O_3を添加すると感湿特性は改善された(Fig.1)。P_2O_5+B_2O_3添加素子では無添加素子に比べて同一湿度でのインピーダンス値は1～3桁小さくなり、インピーダンス変化量も大きくなった。さらに、低湿度領域での測定の容易さの観点から遷移金属を用いた$MgFe_2O_4$素子について検討した。この素子は焼結温度を高くすると粒子間の接触抵抗が減少し、低湿度領域でのインピーダンス値は小さくなり、またインピーダンス変化量も減少する。しかし1100℃,3h焼結素子ではインピーダンス変化量は約2桁で、しかも応答速度は約15秒と大変速い。この素子の300A以下の細孔容積は$MgAl_2O_4$素子に比べて1/10と小さいため応答速度が改善されたと考えられる。今後この素子について機械的強度を増すために試料調製法を検討する。以上の様に、湿度変化に伴うインピーダンス変化を大きくするには、300A以下の細孔容積を大きくし、しかも分布は均等な方が望ましい。しかし小さな細孔があまり多量に存在すると応答は水分子の細孔内拡散のため遅くなる。従って、細孔径分布は感湿特性と応答特性の両面からの制御が必要である。

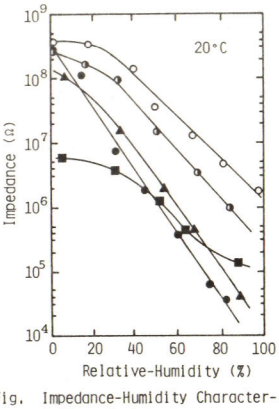


Fig. Impedance-Humidity Characteristics of elements
▲: $MgAl_2O_4$ 1000°C, 5h
○: $BaAl_2O_4$ 1400°C, 1 min
◑: $BaAl_2O_4$ + P_2O_5 1400°C, 1 min
●: $BaAl_2O_4$ + P_2O_5, B_2O_3 1300°C, 1h
■: $MgFe_2O_4$ 1100°C, 3h

Y. simizu　H. ichinose　H. arai　T. seiyama

D103～D125

パネル討論会

D202～D214

D301～D325

D 会 場

D103

水素吸着による結晶形態変化の画像解析的研究(1)
定電流析出の場合

AHSジャパン　荻野　徹
職業訓練大学校化学系　青柿　良一

目的）電極上への水素吸着は電気化学の基礎及び応用上極めて重要な現象である。従来，白金などの不活性電極に対しては種々の研究があるが電極自身が反応に参加する活性電極についての研究は少ない。ところで金属イオンの定電流析出においては電極表面近傍のイオン濃度の低下とともに過電圧が増大し水素発生電位に達すると水素発生を伴う電析が進行する。このとき，結晶粒の著しい微細化と高い成長速度により粉末状結晶が成長する。そこで演者らが開発した画像解析に基づく電極表面の新しい測定法(1)を用いて活性表面上での水素吸着効果を定量的に測定した結果，水素吸着による表面エネルギー及びadatomの表面拡散における著しい変化を見出したので報告する。

方法）電析実験は$AgClO_4$+1M$HClO_4$水溶液中でAg電極にAgを析出させた。電析後，SEMによる電表面観察及び写真撮影を行い画像解析機によって析出粒子の粒度分布を求めた。

結果）図1は比較的高い電流密度で水素発生を伴う析出を行って得られた電極表面上の結晶粒のSEM写真である。水素発生がわずかである条件下の場合と比較すると結晶粒径がかなり小さくなることが分ったのでSEM写真を画像解析機にかけることにより，その平均粒径と標準偏差値を求めあらかじめ求めておいた理論計算値と比較した。水素吸着の度合いを変化させるために同一電流密度で溶液イオン濃度を変化させた実験を行ったところ図2,3のような結果が得られた。即ち，図2に示すように表面エネルギーは高濃度側でバルク濃度の3/2乗に比例して変化するが低い濃度側では突然0.96 Jm^{-2}の値に移行して一定となる。又図3に示すようにadatom濃度と表面拡散係数の積$D_{ad}C^*_{ad}$の変化も高濃度側では一定値1.3×10^{-15}をとるが表面エネルギーの変化をおこす濃度においては急激により低い値1.0×10^{-16}への移行をおこす。低濃度側で水素発生がより著しくなることを考えるとこれらの結果はH_2吸着により表面拡散が1桁ほど阻害されかつ表面エネルギーがかなり高くなることを示していると言える。

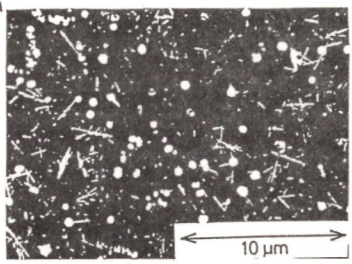


図1. 電極表面のSEM写真
$C^*_{(z=\infty)}=56.8\ mol/m^3$, $J_g^*=-300\ Am^{-2}$

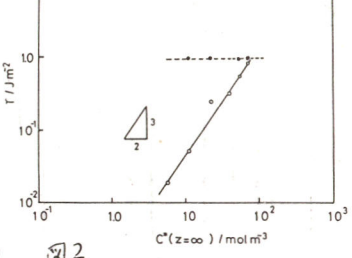


図2. Γ－$C^*_{(z=\infty)}$プロット
$J_g^*=-100\ Am^{-2}$, $t=6.0s$

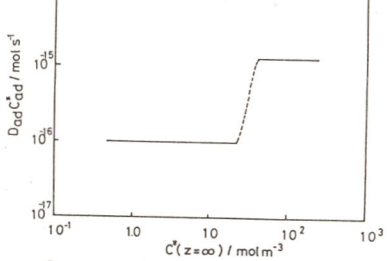


図3. $D_{ad}C^*_{ad}-C^*_{(z=\infty)}$プロット
$J_g^*=-100Am^{-2}$, $t=6.0s$

・T. MAKINO, R-AOGAKI (1) 電気化学. 1983. 1.

D104

水素吸着による結晶形態変化の画像解析的研究（2）
定電位析出の場合

AHS ジャパン　°牧野 徹
職業訓練大学校 化学系　青柿 良一

目的）定電流電析において水素発生に伴う水素吸着が析出結晶粒におよぼす効果を定量的に検討できることが分った。活性電極上で析出金属イオンと水素の発生が競合して起るとき，特に水素発生が著しい条件下では水素吸着により電極表面のadatomの表面拡散が大きく阻害されから，表面エネルギーが高くなるという結論が得られた。このとき電極表面の表面物理パラメーターは溶液のイオン濃度，電流密度に依存しない一定値をとることが分った。そこで本発表では，上述の性質が電位規制した場合も見出されるかを調べたところ同様の結果が得られたので一部報告する。

方法）実験方法は定電流析出の場合と同じく，$AgClO_4$ + $1M\,HClO_4$ 水溶液中での Ag 極への Ag 析出を行って画像解析機を使い粒度分布を求めた。

結果）図1は水素発生を伴う電位で電析させたときに得られた電極表面のSEM写真である。水素発生のない条件下で見られた丸味を帯びた方位のもたない結晶粒と異なり，定電流析出の場合と良く似た形状の結晶粒が析出していることが分る。このように水素吸着があるときに定電位，定電流析出とも出現する結晶粒の形状に差異はみとめられなかったので水素吸着があるときの定電流析出実験で得られたadatomの拡散係数，表面エネルギーを使って，定電位電析によって求まった結晶粒径の時間変化を調べると図2のようになった。図中の曲線2が水素吸着がある場合の理論曲線である。実験データの理論値との良い一致から，定電位電析の場合も水素吸着があるときには定電流電析の解析で求まった表面物理パラメーター値を共有することが分る。さらに同一溶液濃度中で過電圧を変化させても図3のように水素吸着効果が顕著に現われる過電圧値で結晶粒径が急激に減少するものの，粒径は維持される。

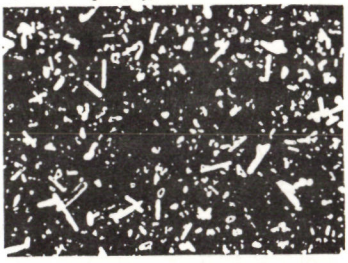


図1. 電極表面のSEM写真
$C_{Ag^+}=56.8\,mol/m^3$, $H^*=-0.8\,V$

以上まとめると，水素吸着を伴う電析では溶液濃度，過電圧，電流密度などうず一定の表面物理パラメーターを有することが分った。

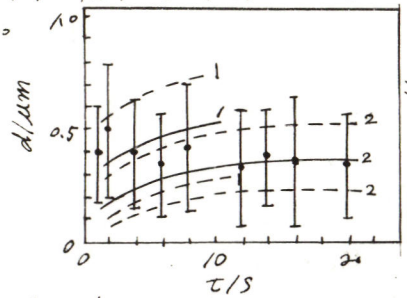


図2. d-t プロット
$C_{Ag^+}=56.8\,mol/m^3$, $H^*=-0.8\,V$

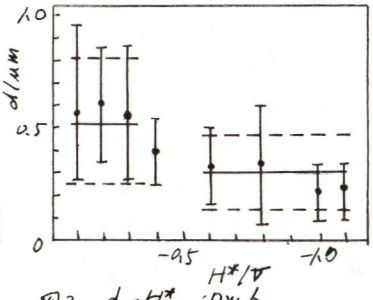


図3. d-H* プロット
$C_{Ag^+}=56.8\,mol/m^3$ $t=10S$

°T. MAKINO, R. AOSAKI

D105

非水溶液からのアルミニウムの溶解析出に伴う電流－電位曲線

佐賀大・理工　○中村博吉，野口英行，芳尾真幸，永松政俊

1．$AlCl_3-LiAlH_4$ を溶質とするAl電析浴は溶媒としてのテトラヒドロフラン(THF)にベンゼン(B_z)を加える事により，溶存錯体の溶解度の上昇が可能となり，高濃度の $AlCl_3$ が使用できる。本研究ではこの室温前後で融解する一種の溶融塩浴である本浴[1]の電流－電位曲線を電位走査法およびカレントインタラプター法で測定し，過電圧の大きい Tafel 領域における電析機構について考察した。全Al濃度 15 モル%，$[THF]/[Al]_t=5$ 一定として，$[AlCl_3]/[LiAlH_4]=3, 5, 7.5, 10$ および $[AlCl_3]/[LiAlH_4]=5$ 一定で，$[THF]/[Al]_t=2, 3, 5$ の浴組成の i－V 曲線をAlメッキした Pt 線を参照電極として測定した。測定温度は 30°C。

2．Fig.1 に走査速度 2 s/V（走査範囲 ±200 mV）の場合の i－V 曲線を示した。カソード分極曲線は過電圧の大きい部分で $\log i$ に比例し，この範囲では電荷移動過程が律速であろう。しかしアノード分極曲線は THF 濃度が大の場合，極大ピークを示した。これは THF 濃度増大とともに陽極からの溶出錯体の溶解が順調でないためと推察した。Tafel の関係式をアノード，カソードで示す $[THF]/[Al]_t=2$ の組成の浴の分極曲線を Fig.2 に示す。浴組成により若干異なるが，$\eta-\log i$ の傾きは，陰，陽両極とも 200 mV 前後であり，これはボルマー式 $i=i_0[\exp(\alpha_a F\eta/RT)-\exp(-\alpha_c F\eta/RT)]$，$\alpha_a+\alpha_c=n/\nu$ において，ν が異常に大きい事を意味する。そこでアノード，カソード両過程で律速過程が異なると仮定して説明した。[2] 即ち $Al^{\bullet}\rightarrow Al^{+}$ を溶解の，$Al^{3+}\rightarrow Al^{2+}$ を析出の律速段階とすればよは次式で示される。

$$i=3i'_{0,1}\exp[(1-\beta_1)F\eta/RT]-3i'_{0,3}\exp[-\beta_3 F\eta/RT]$$

図より $(1-\beta_1)$，$\beta_3=0.29\sim0.30$，$i'_{0,1}=0.7\sim1.3$，$i'_{0,3}=0.1\sim1.4$ mA/cm² の範囲にあった。交換電流密度は THF 濃度増大とともに減少し，$LiAlH_4$ 濃度増大とともに増大した。インタラプター法による分極曲線もほぼ同じ結果を示したが，$[THF]/[B_z]=2$，カソード曲線において，他と等しいように若干平行移動した曲線が得られた。これについては一定電位印加後の電流－時間曲線から考察した。

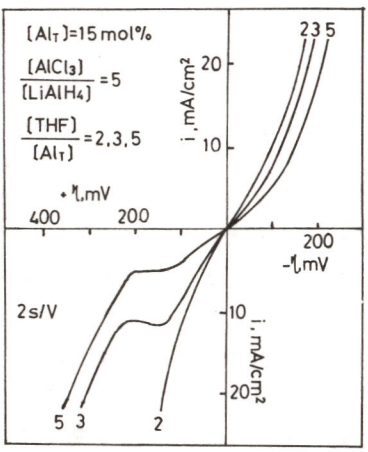


Fig. 1

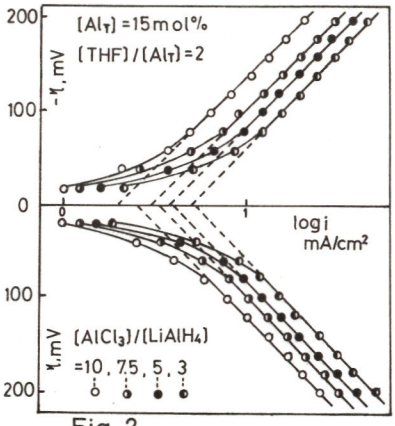


Fig. 2

1) 芳尾ら，電気化学 49，794 (1981)
2) 野口ら，電気化学 51 (No1) 投稿中 (1983)

H. NAKAMURA, H. NOGUCHI, M. YOSHIO, M. NAGAMATSU

D106

パルス電解法による硫酸亜鉛浴からの亜鉛電析

九州工業大学　○津留 豊，中野二郎，松永守央，細川邦典

1 目的

パルス長さ数十μs～数msの高電流密度（2～30 Acm^{-2}）パルス電源を用い、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)）浴のpHおよび硫酸イオン濃度の電流効率，電析物の表面形態に及ぼす影響について検討した。

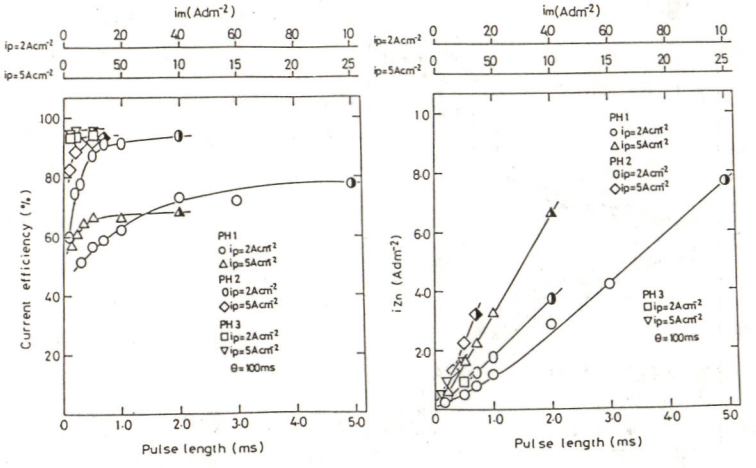
2 実験方法

電解液は硫酸亜鉛浴（0.37M $ZnSO_4$ - 0.59M Na_2SO_4）とし浴のpHは硫酸により調整した。なお、電解は全て窒素ガスにより脱酸素した後行った。試験極は市販の亜鉛板，あるいは単結晶亜鉛板を20%硫酸浴中において電解研摩して用いた。対極は試験極に比べ100倍以上の表面積をもつ亜鉛板、あるいは白金網とした。電析物の表面形態および結晶構造は、それぞれ走査型電子顕微鏡およびX線回折装置により測定した。

3 結果

パルスパラメータ（T，θ，i_p）浴のpHおよび硫酸イオン濃度は、電流効率および電析物の表面形態に大きな影響を及ぼした。ここでは、T，i_p，浴のpHの電流効率に及ぼす影響について紹介する。Fig.1はi_p=2，5Acm^{-2}，pH=1，2，3の各々の場合について、電流効率へのTの影響を示した。浴pHおよびTの増加にともなう電流効率の増加は、パルスoff-timeにおける電析亜鉛の化学溶解に関係するものと考えられ、また、i_pの増加にともなう電流効率の減少は、パルスon-timeにおける電極電位が水素発生の電位に達したことによった。

Fig.1の結果をもとに、亜鉛電析のための部分電流密度(i_{Zn})とTの関係にまとめFig.2に示した。ただし，i_{Zn}はパルス平均電流密度(i_m)に電流効率を乗じ求めたもので、半黒ぬきは電析表面が半光沢になったことを表している。Fig.2より亜鉛電析のための部分電流密度は、Tの増加とともに増し、また、平滑な亜鉛電析を得るi_{Zn}はpHの減少にともない増加することが分かる。とくに、pH1の場合i_{Zn}は6～7Adm^{-2}の値に達した。この値は、直流電析における亜鉛イオンの拡散限界電流密度に近いものであった。



Y. Tsuru , G. Nakano , M. Matsunaga , K. Hosokawa

D107　Pb(II)-Tl(I) 混合溶液系からの電析酸化物に関する研究(II)
$Pb_8Tl_5O_{24}$ の結晶構造解析

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，山崎陽太郎

〔目的〕 著者らは低原子価の鉛，タリウムイオンの共存する溶液の電解酸化を行なえば，ある電着条件下において従来それぞれの低原子価イオンを単独に含む溶液から陽極上に析出する α-PbO_2, Tl_2O_3 などとは全く異なるX線回折図形を与える酸化物が陽極上に析出することを前報[1]で述べた。本報[2]においては主として以下に示す電着条件下において得られた電析酸化物の結晶構造を明らかにする目的で行なった研究の結果を報告する。

〔方法〕 電解液には硝酸鉛，硝酸タリウムを含む水溶液中に水酸化ナトリウムを加えて塩基性とした溶液を使用し，それぞれの濃度は $[Pb^{2+}]=60\,mM$, $[Tl^{+}]=30\,mM$, $[OH^{-}]=1M$ とした。液温 25°C，一定撹拌条件下で陽極電位を 0.20 V vs. SCE に設定して定電位電解を行ない，平滑白金板上に酸化物を電析させた。陽極室容積約 460 cm^3，陰極室容積約 200 cm^3 × 2(本) とした。得られた電析酸化物の組成分析は次の方法によった。電析酸化物を 6 M硝酸中で定電流電解により還元溶解させた後溶液のサンプリングを行ない，1 M 水酸化ナトリウム溶液中でポーラログラフ法により Pb(II), Tl(I) の同時定量を行なった。分析結果の信頼度を高めるため，1つの電析酸化物については勿論同一電着条件下において得られた電析酸化物についても十分な繰り返し実験を行なった。この酸化物の TG, DTG, DTA の測定により 300°C まで全く重量減がなかったことから，酸化物中の酸素の量は酸化物重量から鉛，タリウムの重量を差し引くことにより求めた。電着酸化物のX線回折(CuKα)はディフラクトメーター法によった。測定試料には電極基板よりはがした酸化物をめのう乳鉢で 300～400 メッシュに粉砕したものを用いた。

Table I. Analytical values of lead, thallium, and oxygen

	M.P.V.[a]	E.M.S.[b]	R.E.(%)[c]
Lead	7.94	±0.06	0.8
Thallium	5.00	±0.03	0.6
Oxygen	24	±1	4

a): Most probable values of lead, thallium, and oxygen.
b): Errors mean square for M.P.V..
c): Relative errors.

Table II. X-ray powder diffraction data for the electrodeposited oxide

hkl	d_{obsd}	d_{calcd}[a]	I/I_1
111	3.078	3.079	100
200	2.665	2.667	28
220	1.886	1.886	30
311	1.608	1.608	25
222	1.540	1.540	8
400	1.333	1.333	3
331	1.224	1.224	8
420	1.193	1.193	5
422	1.089	1.089	5
511,333	1.026	1.026	5
440	0.943	0.943	1
531	0.902	0.902	5
600,442	0.889	0.889	3
620	0.844	0.843	2

a): Calculated on the basis of the lattice constant a=5.333Å.

〔結果〕 電析酸化物の組成分析結果を TableI に，X線回折図形の指数づけを行なった結果を TableII に示す。TableII より得られた酸化物は fcc 単一相で格子定数は a=5.333Å と決定された。TableI に示された分析結果と格子定数，密度測定の結果より，本電析酸化物の空間群を $Fm3m$，すなわちホタル石型であると仮定し温度因子，尺度因子の補正を Wilson plot を用いて行なった結果 $\Sigma||F_{obs}|-|F_{calc}||/\Sigma|F_{obs}|=0.059$ となった。この事から本電析酸化物がホタル石型構造をしていることが明らかとなった。酸化物組成は TableI より $Pb_8Tl_5O_{24}$ と示唆されるが電荷のバランスの点のみから言えば $Pb_8Tl_5O_{23}(OH)$ の方が一見妥当性があるように見える。しかし本研究における酸素の分析精度(2.2%)，相対誤差(4%)を考慮すればこの点についての詳細な検討は困難であると考え言及しないこととした。

1) 電気化学協会 #49回大会にて発表　2) J. Electrochem. Soc. 投稿中.

M. Sakai, T. Sekine, Y. Yamazaki

D108

イオン注入により改質したダイヤモンド表層の導電性と電極としての性質

高橋勝緒*, 佐藤 進**, 岩木正哉*

* 理化学研究所, ** 東洋大学工学部

電気的不導体であるダイヤモンドにイオン注入することにより，表層が導体化することが見いだされている。[1] この導体化は，主にイオン注入に伴う表層のアモルファス化に起因する。本研究では，注入量を 10^{15}～10^{17} ions cm^{-2} とし，種々のイオンを注入したダイヤモンドについて，表層のアモルファス化の状態をRutherford後方散乱スペクトル法(RBS)で調べ，表層の導電性とアモルファス化の関係を実験的に調べることを目的とした。また表層の導体化による帯電防止効果や，電気化学分析用指示電極としての性質など，表層の機能化およびその応用の可能性を検討した。

図1は種々のイオンを注入したダイヤモンドのシート抵抗(正方形平面に規格化した抵抗値)を4探針抵抗率測定法により測定した結果を示す。いずれのイオン種においても，約 1×10^{16} ions cm^{-2} 以上の注入量でシート抵抗値はほぼ一定となる飽和現象を示した。この注入量では，ダイヤモンド表層はかなり黒色化しており，またRBSの結果から，表層の原子配列はランダム化していることがわかった。このランダム層の厚さは，注入イオンの最大濃度深さ(平均投射飛程)の約1.8倍となることが見いだされた。この厚さとシート抵抗値から抵抗率(単位立方体当り)を算出すると，気体元素(Ar, O, N)の注入層の飽和抵抗率はほぼ一定値を示した。この値は通常のグラシーカーボン(GC)における抵抗率とほぼ一致し，表層がGCと類似の導電機構を持つことを示唆している。

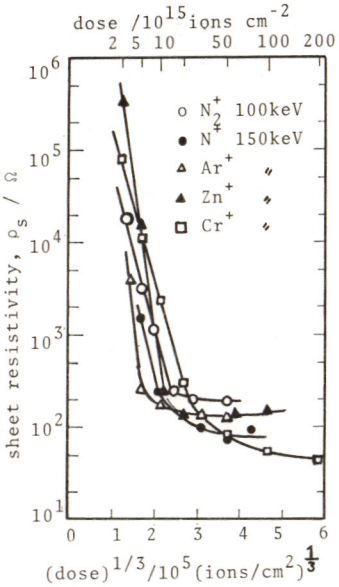


図1 イオン注入したダイヤモンド表層のシート抵抗と注入量の関係

Znまたは Ar注入によって得られた導電性表層を持つダイヤモンドを指示電極として測定したボルタモグラムの一例を図2に示す。Zn注入ダイヤモンド(Dia-Zn)において，広い分極性電位領域と低い残余電流が観測された。また，$Fe(II) \rightleftarrows Fe(III)+e$, や $Cd(II)+2e \rightleftarrows Cd$ の電極反応が，GCに比べ良好に測定できることが見いだされた。

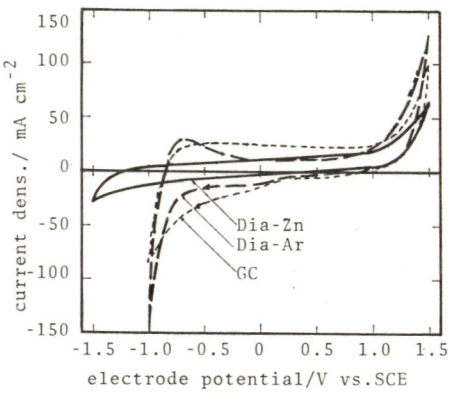


図2 Zn- および Ar-注入したダイヤモンドを指示電極として，0.1M Na_2SO_4 水溶液中で測定したボルタモグラム
(掃引速度 50mV s^{-1}, 測定温度 25 °C)

1) M. Iwaki et al., 3rd Conf. on IBMM, Grenoble 1982.

K. Takahashi, S. Sato, M. Iwaki

D 109

低融点溶融塩ギ酸アンモニウム浴を使う高融点金属被膜の生成（Ⅲ）

山梨大学工学部応用化学科　初鹿敏明，°坂本俊樹，
平山成生，鈴木　喬
昭和女子大学家政学部　早川保昌

1．我々はこれまでに，低融点溶融塩であるギ酸アンモニウム（$HCOONH_4$）および関連溶媒中への各種金属酸化物の溶解特性を，種々検討してきた。今回は三酸化モリブデン（MoO_3），三酸化クロム（CrO_3）をこれら溶媒中へ溶解させ，電析により，金属状のモリブデンとクロムの被膜を得る条件と，得られた被膜の特性を検討することを目的とした。

2．ギ酸アンモニウムを主体とした種々の浴にMoO_3とCrO_3を溶解させ，電流密度，温度等を種々変化させて金属状のMoとCrの電析する条件を検討した。得られた電析膜の状態をＥＰＭＡとＥＳＣＡ，およびポテンショスタットを用いての5% NaCl水溶液中での分極挙動を調べる事により種々検討した。

3．三酸化モリブデンは$HCOONH_4$の分解生成物であるホルムアミド（$HCONH_2$）によく溶解することが判明した（17.58/100 ml）ので$HCONH_2$に$HCOONH_4$を溶解させた浴を主に電析用に使用した。表1，2に金属状のモリブデンとクロムの被膜の得られる条件を示した。得られた電析膜をＥＰＭＡ，ＥＳＣＡで調べたところ，クロム，モリブデンとも表面は含水酸化物層，基板に近い付近では金属状の構造をもつことが判明した。またクロムとモリブデンの同時電析被膜ではクロムが大部分を占めるということより，析出しやすいクロムにモリブデンが誘起されて合金を形成したものと考えられる。次に，図1に示すように，分極曲線の測定の結果から，銅板上に電析させた合金被膜は銅板，モリブデン板と比較して，モリブデン板の挙動に類似しており，少量のモリブデンの存在でも効果は十分に得られることが明らかとなった。

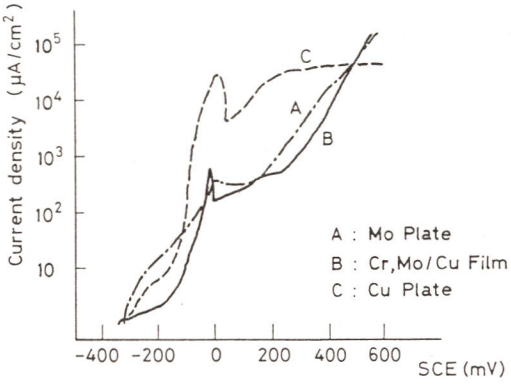
Table 1
Optimum condition
for chromium electrodeposition

$HCONH_2$	(l)	1
$HCOONH_4$	(g/l)	200
CrO_3	(g/l)	120
Current density	(A/dm^2)	15 ~ 20
Temperature	(°C)	40 ~ 60

Table 2
Optimum condition
for molybdenum electrodeposition

$HCONH_2$	(l)	1
MoO_3	(g/l)	120
Current density	(A/dm^2)	40 ~ 60
Temperature	(°C)	120

Fig 1



Polarization curves
in 5% NaCl solution at 30 °C

T. Hatsushika, T. Sakamoto, S. Hirayama, T. Suzuki, Y. Hayakawa

D110　縮合リン酸の温度依存的性質 ―腐食媒質としてのリン酸に関する研究（その1）

（東京工業大学 総合理工）°佐治 孝，桑宗彦

1 目的　縮合リン酸（以下CPAと記す）の密度，粘度，電導度を測定し，これらの温度依存性や，CPA濃度との関係に注目して，CPAの液体特性を調べた。

2 方法　市販の85% H_3PO_4 を加熱脱水，P_2O_5 添加などにより P_2O_5 60～85%の試薬を調製した。測定法は電解質水溶液に対して用いられる通常の方法に準じたが，測定温度範囲（25～200°C）の高温域におけるCPAの腐食性に留意し，装置材料には白金，石英ガラス，ガラス状カーボンなどを用いた。

3 結果と考察　1) 密度　密度 ρ は，P_2O_5 濃度 C 温度 t の関数として次式で表わされた。

$$\rho = 0.0169\,C - (11.1 - 0.053\,C)\times 10^{-4}\,t + 0.658 \pm 0.002$$

ただし $t \leq 200°C$，$66 < C < 85\%$ である。また密度の温度係数と濃度との関係を図1に示す。従来の分析化学的研究によれば，極大値（P_2O_5 66%）付近からオルトリン酸の脱水縮合により2リン酸が生成される。

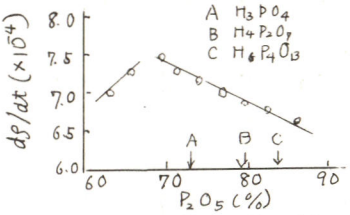


図1　CPAの密度の温度係数と濃度との関係

2) 粘度　測定結果の一部を図2に示す。粘度の増加は P_2O_5 72%（化学量論組成は100% H_3PO_4）付近から著しい。これは縮合種の生成と関係するものであろう。Eyringによると，流動に必要な活性化エネルギーは，次のように与えられる。$\Delta E_{vis} = 2.3\,R\{d\ln\eta/d(1/T)\}$ この値（Kcal）を実験結果から求めると，例えば，P_2O_5 72% CPAでは，8.7（<40°C）6.0（70~100°C）4.4（130~170°C）となる。このように温度の上昇とともに ΔE_{vis} が減少する現象は，高次会合性の液体である純水の場合にも認められている。これから推して，CPAは水素結合性の会合液体と考えられ，極めて高い粘度やその温度依存性が理解されやすい。また，CPAの濃度増加により，次第に縮合化が進み，分子間結合を増すが，分子間結合は減少する結果，$d\rho/dt$ が減少する（図1）と解釈できる。

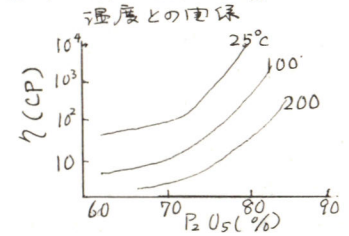


図2　CPAの粘度と温度，濃度との関係

3) 電導度　測定結果の一部を図3に示す。ほぼ純リン酸と見做される P_2O_5 72.4%の方が，100% H_2SO_4 よりも高粘性であるにもかかわらず，その Λ 値が数倍も高いことは，CPA中の電導の異常性（プロトン電導）を示唆している。すなわち縮合種の間にプロトン移動が行われ，その結果イオン解離が可能となり，これらの理由によってCPAが高い電導性を示すと考えられる。

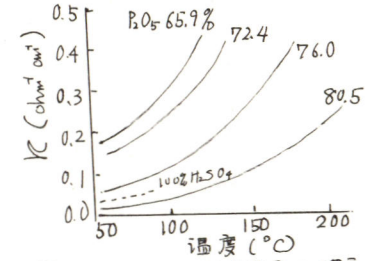


図3　CPAの比導電率と濃度，温度との関係

T. Saji, M. Kuwa

D111　エッチング剤としてのリン酸の作用－腐食媒質としての
リン酸に関する研究（その2）

（東京工業大学，総合理工）°佐治 彰，秋山明胤，桑宗彦

1. 目的　高濃度のリン酸は，難溶性物質を溶解や解砕する能力をもち，エッチング剤として有用である。この観点から，本報告では縮合種を含むリン酸の腐食媒質としての作用，素材因子との関連について調べた。

2 方法　P_2O_5 60％以上の濃度のリン酸の加熱浴中に，各種金属材料を浸漬し，自然腐食量を重量法により求めた。また腐食媒質と同一の濃度，温度のリン酸を電解液として組立てた水素電極を照合電極に使用して，自然腐食電位を測定した。

3 結果　1) 自然腐食特性　単体金属の場合：Fe, Co, Ni は 100°C 以下で十分腐食可能であるが，Cr は 100°C 以上 Cu, Ta は 200°C 以上，Mo, W では 250°C 以上が必要である。

合金の場合：オーステナイトステンレス系では，Mo, Cu を含む Sus 35, NAS 305 は腐食困難であるが，この2元素を含まない 18/8 (Moなし)，NAS 204X (Cuなし) の腐食は容易であった（図1参照）

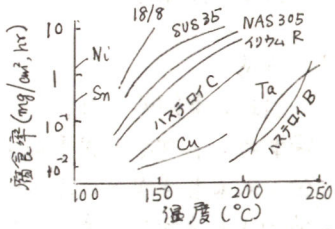


図1　各種金属，合金の腐食率と温度との関係（P_2O_5 73％ リン酸中）

ニッケル基合金についても，Mo 含有量が減少するに従って，すなわち，ハステロイ B, 同 C，イリウム R の順に腐食が容易となる。このようにリン酸中の合金の腐食性が特定成分の有無により大きく左右される事実は興味深い。

なお，リン酸濃度の増加は，一般に腐食能を低下させる。

2) 自然電極電位　一例を図2に示す。これから，実測値が水素極より貴な Ni, Co, Fe および 120°C 以上の Cr では，水素ガスを発生して溶解した。これに対し，水素極より貴な Mo, W, Cu では溶解が起らない。このような方法は高濃度リン酸中における金属材料の腐食の可能性を予測するに役立つものと考えられる。

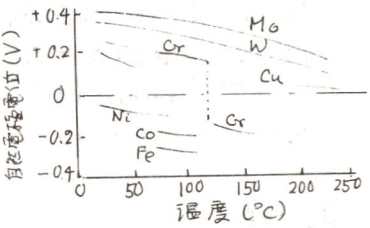


図2　各種金属の自然電極電位と温度との関係

3) ケイ酸塩ガラス　試料中の SiO_2 含有量が多いほど，腐食が困難となり，腐食率の対数と SiO_2％ との間に直線性が認められた。また溶解に必要な見かけの活性化エネルギーを計算すると，20～23 Kcal の値が得られ，この値は本試薬の粘度測定から求めた拡散の活性化エネルギーの値よりも，はるかに大きく，化学反応の活性化エネルギーと見做された。ケイ酸塩ガラスの基本構造である SiO_4 四面体構造中の SiO_4 基が，リン酸中の PO_4 基で置換され，その浸食層が崩壊するものと推測した。

これまでの研究から，本試薬は非酸化性の強プロトン酸であり，導電性も高いため良好な腐食媒質であるが，低温度では粘度高く腐食反応が拡散律速となりやすい。しかし温度上昇は粘度を低下させて，腐食反応の進行を容易にするものと考えられる。

T. Saji, A. Akiyama, M. Kuwa

D112

アルカリ溶液中における鉄のアノード挙動

東京都立大学工学部　　森　健男　°有沢　誠

1. 目的

鉄はアルカリ溶液中でアノード分極すると、電解条件によりferrate（Ⅵ）（FeO_4^{2-}）となり溶解することが知られているが、その詳細については解明されていない。前回はferrate（Ⅵ）の生成量に対する、電流密度・アルカリ濃度・温度の影響について報告した。今回はferrate（Ⅵ）の生成電流効率に対する、電位・温度・溶媒の影響について調べた結果を報告する。

2. 方法

試料に電解鉄（99.8％）、対極に白金、参照電極には酸化水銀電極を使用した。電位は全て水素基準電位に改めた。電解液には10N NaOH水溶液及び種々の割合で混合した水－エタノールの1.5N NaOH溶液を用いた。

各生成量については、電解生成物をferrate（Ⅵ）・Fe（Ⅲ）・O_2のみと考え、次の方法により求めた。

ferrate（Ⅵ）⟶ 吸光度（500nm）

Fe（Ⅲ）＝溶出した全鉄（$KMnO_4$ 滴定）－ferrate（Ⅵ）

O_2％＝100％－（ferrate（Ⅵ）＋Fe（Ⅲ））％

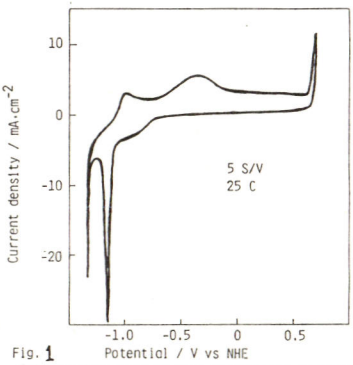


Fig. 1　Polarization curve of iron in alkaline solution.

3. 結果

Fig. 1に10N NaOH水溶液中での鉄の分極曲線を示す。ferrate（Ⅵ）生成によるピーク及び電流変化は観察されなかったが、O_2発生とほぼ同時にferrate（Ⅵ）が生成した。

Fig. 2にferrate（Ⅵ）の生成電流効率を示す。ferrate（Ⅵ）の生成効率は25Cでは0.65V付近にピークがあり、25C以下では貴に25C以上では卑にシフトした。

またエタノール溶液中ではferrate（Ⅵ）の生成は確認できなかった。

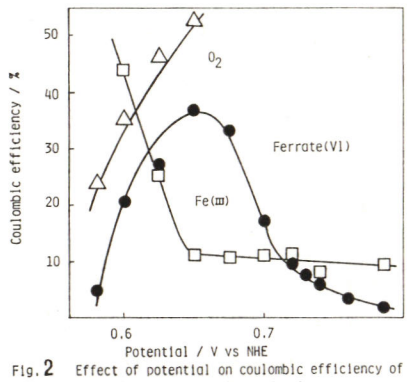


Fig. 2　Effect of potential on coulombic efficiency of ferrate(Ⅵ), Fe(Ⅲ) and O_2 production

D113　陽極溶解形態のディジタルシミュレーション
(第2報) 電解条件による形態変化

東京理科大学理工学部　°小野寺恭雄，小浦延幸
職業訓練大学校 化学系　青柿良一

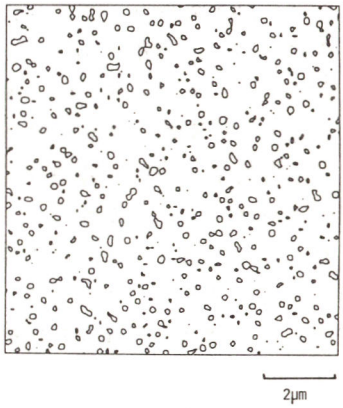
1. 目的　ClO_4^-を含む水溶液中でAlを陽極溶解すると、種々特異なエッチング形態が現われるが、この形態は電解条件によって変化する。そこで、各種条件下での陽極溶解形態に関する理論式を誘導し、コンピューターシミュレーションを行なって、ピット形態を予測しようとした。これによって、未知条件におけるピット形態の予測も可能となるであろう。
2. 方法　コンピューターシミュレーションの結果は等高線図、断面図として出力し、ピット径、深さ、分散の度合が判別できるようにした。これを実際の実験結果と対応させ、ピット形態を比較検討した。なお、計算機は東京大学大型計算機センターのものを用いた。
3. 結果　溶解イオン等の拡散方程式と、電極表面からの物質移動がゆらぎによって変動することをもとに、陽極溶解に関する理論式を誘導した。その基本式は下のようである。

$$P=\frac{\Omega D_{m-}\left[L_{m-}\left\{C^*_{-}(\beta=z^*)G+RT/z_mF-\theta_2/\theta_1\right\}-\Omega\gamma C^*_m(\beta=z^*)k/z_mF\right]k}{z_mFD_{m-}/\theta_1+D_{m-}RTC^*_m(\beta=z^*)k/\alpha_mJ^*_\beta+GC^*_m(\beta=z^*)k/P_{m-}+k(RT/z_mF-\theta_2/\theta_1)/P_{m-}}$$

$$G=(\partial E^*/\partial C^*_-)_{\beta=z^*}\quad,\quad \theta_1=z_mF^2(z_mU_m-z_-U_-)\quad,\quad \theta_2=z_mF(D_m-D_-)$$

$$P_{m-}=(k^2+P/D_{m-})^{1/2}\quad,\quad D_{m-}=(z_mU_mD_--z_-U_-D_m)/(z_mU_m-z_-U_-)$$

ここでΩは電極金属のモル容積、γは表面エネルギー、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、J^*_βは電流密度、Rは気体定数、αは透過係数、Dは拡散係数、Lは濃度勾配、kは波数；zはイオンの価数、Uは易動度、E^*は表面過電圧、Cは濃度、βは深さ方向の座標を示している。また添字mは金属、−は溶液中のアニオンを表わしている。なお、波長$\lambda=2\pi/k$で、したがってλはピット径に関する変数であり、Pは溶解速度に関する変数であるといえる。この式を用いてシミュレーションを行なった結果の1例として、90°C、0.2 Acm^{-2}、10 secの場合の等高線図を右に示した。実際のエッチングにおいては、25°Cではピット径が数μmないし10数μmであったものが90°Cでは0.5μmないし1.5μmと約1/10になっていた。また、ピット形態はどの条件においても四角であった。一方、シミュレーションの場合、ピット径、ピット形態に関してはこれら実際の結果と非常に良く一致したものとなった。



Simulated contour line plotting for the Al etched at 90°C.
C.D.: 0.2 Acm^{-2}, Time: 10 sec

Y. Onodera, N. Koura, R. Aogaki

D 114

酸性塩化物溶液中でのMoの溶解反応（RRDE）

小山工業高等専門学校　奥山 優、糸井康彦

モリブデンは耐食合金材料の耐ピット性能を向上させる成分として実用上欠くべからざる材料である。しかしそのアノード挙動については多くの研究があるが、多種類の酸化物が存在するなど反応の複雑さの為にその効果のメカニズムについては必ずしも明らかとなってはいない。本研究はその基礎的研究の一環としてモリブデンの酸性塩化物溶液中でのアノード挙動を回転リング－ディスク電極（RRDE）を用いて調べ、特に溶解挙動を中心にpH依存性、塩素イオン濃度依存性等について検討を行なった。

実験方法

純モリブデン径3mmの円筒形に成形し、ディスク電極とした。リング電極には金を用いた。溶液は塩酸と塩化ナトリウムによりpH 0.4～3.0、塩素イオン濃度1～4 mol/lを含む溶液を調整した。Mo電極はエメリー研磨（#1500）、脱脂後充分陰極還元し、アノード方向に電位スウィープまたは定電位分極を行なった。捕捉率や捕捉反応を検討する為に化学分析によるMoイオンの定量を行なった。照合電極はSCE、実験温度は20±1°Cである。

実験結果

Fig.1は1NHCl溶液中でMoディスクを電位スウィープした時のディスクアノード電流と応答リング電流（E_r=−0.3V）を示した図である。Moの溶解は0.2V付近で起るが、捕捉率（$-I_r/I_d$）は非常に小さく大部分は皮膜生成によることがわかる。またリング電流はディスク電流に比例しているが、このことは皮膜生成反応と溶解反応が何らかの関係を有することを意味する。Fig.2はpH 1.0における塩素イオン濃度によるリング電流の変化を示した図である。明らかに塩素イオン濃度が増加すると溶解電流は貴側へとシフトして行く、リング捕捉電位からはアノード溶解はMo^{6+}で起るか、塩素イオン濃度依存性から塩素イオン錯体の可能性を示唆しているものと考えられる。

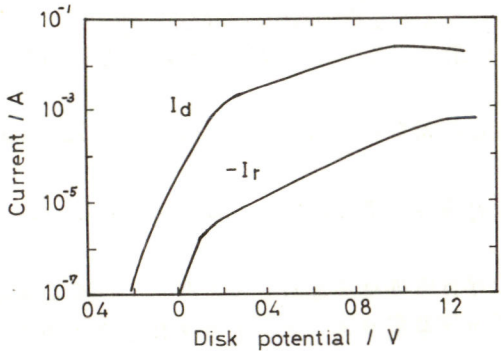


Fig. 1 Anodic polarization curve of Mo disk and responding ring current in 1 NHCl

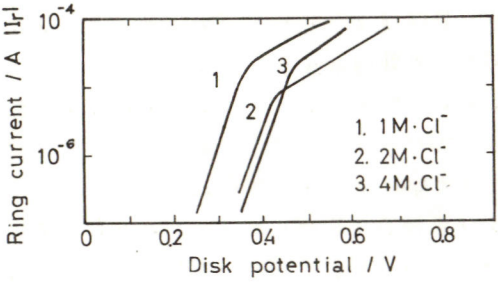


Fig 2 Effect of Cl concentration on ring current (i.e. dissolution current of Mo)

M. Okuyama, Y. Itoi

D116　ベンゾトリアゾール(BTA)添加によるアルカリ溶液中における銅のアノード酸化反応の解析

同志社大工　○山下正通，井上伸也，水田裕志，加藤正実，竹村英昭

1．目的：BTA（1,2,3-benzotriazole）は中性および弱アルカリ性溶液中における銅の腐食に対して極めて優れたインヒビターであることが知られている。そこで，アルカリ溶液中におけるBTA添加による銅のアノード酸化時の保護被膜生成の過程をin situエリプソメトリーおよび回転リング・ディスク電極(RRDE)法にて解析することにした。

2．方法：エリプソメーターは島津製Model EP 10を用いた。光源には波長5461Åの単色光を用い，定常およびクロノエリプソメトリーで被膜厚の測定を行った。RRDE，デュアルポテンショスタットはいずれも日厚計測製RRDE 1，DPGS 5を用い，中間生成物の捕集効率を求めた。電極の前処理としては試料の銅電極表面を酸化クロム粉末を用いバフ研磨後，アルコール脱脂，超音波洗浄を行った。エリプソメトリーの測定に際しては試料をさらに－0.7V（vs. Hg/HgO）で20分間定電位還元したものを光学基準面に設定したのちアノード酸化を行った。

3．結果：0.1N-KOH中において30 $\mu A/cm^2$で定電流酸化した場合の銅電極表面の被膜厚の変化をFig.1に示す。さらに，BTAを0.01M添加した場合の被膜厚の変化をFig.2に示す。以上より，BTA無添加の場合には被膜厚は30Å付近で一時停滞し，さらに酸化を続けると再び被膜厚は増加した。一方，BTAを添加した場合には約50Åで被膜厚の増加は停止した。なお，1N-KOH中での測定では検出光の変動が激しいため被膜厚の算出は困難であった。また，1N-KOH中にBTAを添加した場合には被膜厚は連続的に成長し，その被膜はコロイド状を示した。これらの結果はRRDE法の知見により裏付けることができた。すなわち，アルカリ溶液中での銅のアノード酸化反応は$Cu(OH)_4^{2-}$による拡散が支配的であり，これにBTAを添加すれば0.1N-KOHの場合には電極表面上にCu_2Oを介してBTA－Cu(I)被膜の形成が，また，1N-KOH中ではリング電極上で定常に達する電流値が観測されることにより，これら拡散種と生成種との競争反応を起こすものと考えられる。以上の結果より，BTAの銅の腐食抑制効果は0.1N-KOHよりも1N-KOH中における方が劣ることがわかった。

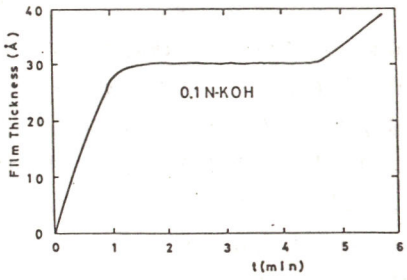


Fig.1

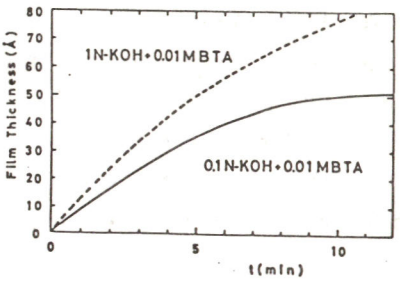


Fig.2

D117

パルス電析による非晶質NiPのアノード溶解

東京工業大学総合理工学研究科　°大古殿 秀穂，大野 湶
佐治 孝，春山 志郎

1.目 的　パルス電解は、結晶微細化，表面平滑化等の目的で近年多方面に利用され始めているが、NiP合金作成に利用した例[1]は少ない。NiP合金は、Pの含有量の増加に伴い非晶質となることが知られている。本報告では、パルス電解によって作成したNiP合金の非晶質度と、そのアノード溶解挙動を調べ、耐食性のある材料としての可能性について考察した。

2.実験方法　めっき浴組成は、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 240g/ℓ, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45g/ℓ, H_3BO_3 30g/ℓのWatt浴を基本浴とし、10g/ℓのH_3PO_3を加えた。陰極基板にはステンレス鋼板を用い、基板面積4cm², 45°C，緩やかな撹拌条件下で、平均電流密度20mA/cm²の直流電解，或は、パルス電解を60分行った。パルス電解の条件は、on-timeを1msとし、off-timeを変化させた。電着物試料を基板から約1cm²採取し、X線回折，電位走査法による分極測定，定電流アノード溶解及びその際のNi^{2+}の化学分析等を行い、その特性を調べた。

3.結 果　表1に、めっき膜の結晶性をX線回折により調べた結果(Ni(111)に対応)を示す。off-timeの変化に伴い結晶性が大きく変化し、duty比20%のとき非晶質性が最も強く表われている。図1に、1NH_2SO_4中での分極測定の結果を示す。Pを含んだ試料はいずれもNiが示すような不働態化は示さず、表1に示した非晶質性の程度が増加するに従い、アノード分極の際の電流値が減少している。耐食性が最もよいと思われる，duty比20%の試料について、定電流アノード溶解(10mA/cm²)による溶解種の分析結果を図2に示す。溶解初期ではNiの選択溶解が見られ、その後、組成比に近い割合で溶解が進行するものと推測される。

Table 1 Intensity of X-ray diffraction of Ni and NiP films

Duty cycle (%)	Intensity at 2θ=44.5°
100 (D.C.)*	27.1
100 (D.C.)	2.5
50	2.1
20	1.0
2	15.8

* Watt's bath only

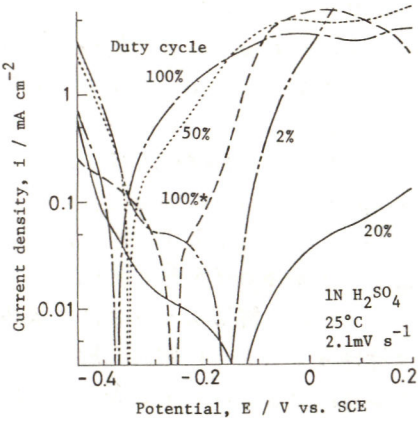


Fig.1 Polarization curves of Ni and NiP alloys plated by different pulse conditions
* Watt's bath only

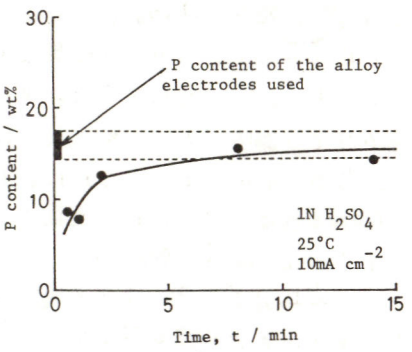


Fig.2 Change in the dissolution ratio $\left(\frac{[P]}{[Ni]+[P]}\right)$ during anodic dissolution of NiP electrode

(参考文献)

1) D.S.Lashmore and J.F.Weinroth, Plating 69(8) 72 (1982)

H.Ofuruton, I.Ohno, T.Saji, S.Haruyama

D 118　　$RCOOH-R'X$ 混合系による金属，ステンレス鋼の腐食
$[FeX_2Fe(OCOR)_2]_n$ の単離

東京工業大学資源化学研究所　山本隆一・今泉公夫

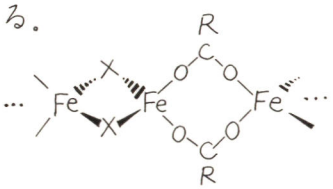
1　近年カルボン酸（RCOOH），有機ハロゲン化物（R'X）の混合物を反応系に含む化学プロセスが多く開発され，この混合系による鉄，ステンレス鋼の腐食が問題となっている。本研究では，この混合系による鉄，ステンレス鋼の200°C付近における腐食によって表面上に生成する結晶の単離，同定を行ない，併せてこの腐食反応を解析することを目的とする。

2　反応管中に試験金属片及びRCOOH，R'Xを加えて加熱する。反応後，表面に生成した結晶をかき落し，アセトンで洗浄する。結晶の重量，試験金属片の重量減少より反応率を求める。結晶は，元素分析，IR，磁化率，化学反応性等により同定した。

3　$C_6H_5COOH-R'X$（$R'=C_2H_5, C_4H_9, c\text{-}C_6H_{11}$ 等）の混合系との反応により $[FeX_2Fe(OCOC_6H_5)_2]_n$ 1a（X=Br），1b（X=Cl），1c（X=I）を得た。また $RCOOH-C_2H_5Br$ 混合系との反応により $[FeBr_2Fe(OCOR)_2]_n$ 2（$R=C_6H_5CH=CH$），3（$R=C_6H_5\text{-}p\text{-}CH_3$），4（$R=C_6H_5CH_2$）を得た。分析値等をTableに示す。Table中に示す磁化率，IRスペクトルにおける吸収位置，及び錯体がほとんどの溶媒に不溶であることから，これらの鉄錯体は下に示すようにRCOO，Xが橋かけして生成した多核構造をとっているものと考えられる。

Table　Analytical Data and Properties of $[FeX_2Fe(OCOR)_2]_n$

Compound	Dp (°C)	μ_{eff} (B.M.)	Analytical Data C	H	X	IR Data ν(COO) cm^{-1}	
1a	425	4.82	32.5 (32.7)	1.9 (2.0)	31.4 (31.1)	1540,	1390
1b	435	4.98	40.0 (39.6)	2.5 (2.4)	16 9 (16.7)	1540,	1410
1c	390	4.99	27.4 (27.7)	1.4 (1.6)	42.9 (42.7)	1530	1370
2	388	5.15	37.7 (38.2)	2.4 (2.5)	27.5 (28.2)	1540	1400
3	430	4.90	34.7 (35.5)	2.6 (2.6)	30.5 (29.5)	1540	1380
4	250	5.26	35.1 (35.5)	2.7 (2.6)	30.4 (29.5)	1620	1390



また，上記鉄錯体の生成反応においては同時にエステルRCOOR'及びH_2が生成し，錯体とRCOOR'，H_2の生成量の関係から本腐食反応は

$$2Fe+4RCOOH+2R'X \longrightarrow \frac{1}{n}[FeX_2Fe(OCOR)_2]_n+2RCOOR'+2H_2$$

と表わされることが分った。

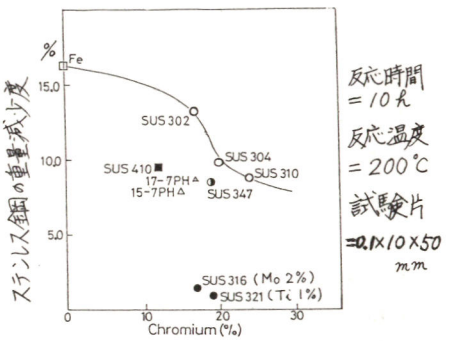


図1. 各種ステンレス鋼の腐食

図1に各種ステンレス鋼を用いた時の腐食反応の速度の変化を示す。Mo及びTiを含むステンレス鋼においては，腐食反応速度の著しい減少がみられる。

T. Yamamoto, K. Imaizumi

D 119

ジメチルホルムアミド中におけるSS 41鋼の腐食に対する水の影響

東京理科大学 理工学部 ○関根 功, 篠田吉央

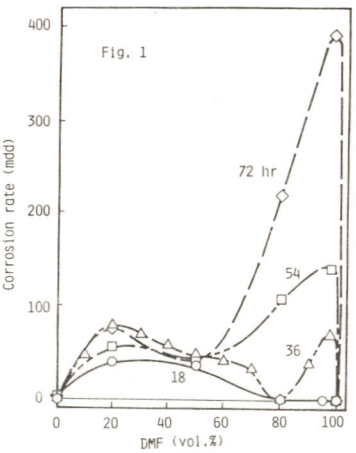
1. ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）は化学工業上重要な溶剤であり，この純品中での鋼材の腐食は問題にならない。しかし水が混入すると腐食が起こり，その影響は未だ不明であり，それらについての詳しい報告は極めて少ない。そこで本研究ではＤＭＦへの水添加の影響を腐食重量減，分極曲線を測定し，試料溶液をも分析して詳細に検討した。

2. ＤＭＦは乾燥剤としてモレキュラーシーブ４Ａを加え，12時間撹拌後上澄み液を20 Torrで減圧蒸留した。ＤＭＦ濃度は0～100 vol.%まで変化させた。腐食重量減試験は沸点で行なった。試験後の試料液をガスクロマトグラフで分析した。分極曲線は，支持電解質として過塩素酸リチウムと硝酸ナトリウムをそれぞれ0.1 mol/l 加え，−1.0 V vs. SCE で還元後，電位走査法（50 mV/min）により室温で測定した。

3. 高温腐食重量減より腐食速度(Fig.1)はＤＭＦ濃度20%でわずかな極大を，95%で最大値を示したが，100%では腐食しなかった。また腐食速度は時間に依存し，長時間になるほど特にＤＭＦ高濃度域で急激に増加した。ＤＭＦは水の存在下で次式のような加水分解反応

$$(CH_3)_2NCOH \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2NH + HCOOH$$

が起こり，この反応生成物であるギ酸が腐食を促進すると思われる。ＤＭＦ80～95%では加水分解反応が進み易く，ギ酸も多く生成することがわかった(Fig.2)。また溶液の沸点（Table 1）は80%以上では50%以下の溶液より10℃以上も高く，反応温度が高いことも腐食を進ませる一因だと考えた。非水の100%では沸点が50℃以上高いものの加水分解が進まないために，腐食速度が小さくなったと思われる。ガスクロマトグラフによる溶液の分析では，ＤＭＦ濃度に対するギ酸生成量と腐食速度は比較的良い相関を示した。重量減試験よりＤＭＦ50%以下の溶液では試験片表面にFe_3O_4と思われる黒色皮膜が観測された。しかし，分極曲線では50%までは不動態域が認められず，ＤＭＦの高濃度域ほど不動態域が現われ，腐食電流密度も減少し，重量減試験とは良い対応が見られなかった。これは分極曲線の測定が室温であったのに対し，重量減は高温で行なったため加水分解がかなり促進されたこと，また支持電解質の影響もあると思われた。



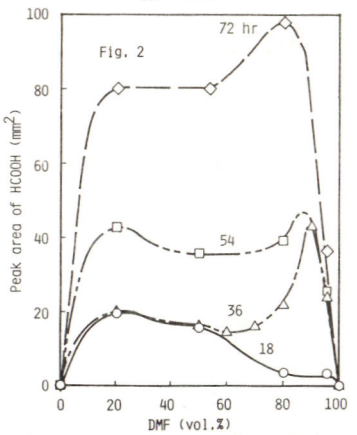


Table 1 Boiling point of DMF solutions

Concentration (%)	0	20	50	80	90	95	100
Boiling point (℃)	100	103	105	113	121	130	153

I. Sekine, Y. Shinoda

D 120

分極抵抗法による流動塩化ナトリウム水溶液中の銅の腐食様態の解析

横浜国立大学 工学部　朝倉祝治 ○中津川 勲

1．目　的　銅は塩化物イオンを含む流動水中で激しく腐食することが知られている。本研究では分極抵抗法によって流動塩化ナトリウム水溶液中における銅の腐食様態を実時間で追跡し，腐食機構と流速の関係などについて検討した。

2．方　法　純度99.96％無酸素型銅板を1000番までのエメリー紙研磨および10％硝酸浸漬1分間の表面処理した後内径20mmの塩化ビニル管内壁に固定し，ポンプで3wt％塩化ナトリウム水溶液を循環させた。腐食電位および矩型波分極法により分極コンダクタンスを測定した。また，試験後の試片の重量減少より平均の腐食速度を求めた。

3．結　果　図1に40℃，平均流速を0～218 cm·s⁻¹に変えた場合の平均の腐食速度 $\overline{i_{corr}}$ と平均の分極コンダクタンス $\overline{\gamma_{corr}}$ の関係を示す。両者は傾き12 mVで対応し，分極コンダクタンスの測定から腐食速度を評価できることがわかる。図2に分極コンダクタンスの経時変化を示す。流速が増加すると分極コンダクタンスも増大する。これは銅の溶解反応が拡散律速であることがわかる。分極曲線および $\overline{i_{corr}}$ と $\overline{\gamma_{corr}}$ の関係を考慮すると，アノード反応 $Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e$ が拡散律速，酸素のカソード還元反応が表面反応律速であることが導かれる。図3に分極コンダクタンスと腐食電位の時間軌跡の様子を示す。流速の大きさにより腐食状態は2つに分かれる。流速が4 cm·s⁻¹以下であればプロットは時間の経過と共に左上に移行し，不働態化することが予想される。流速が48 cm·s⁻¹以上ではプロットは最初右上に移動後再び下降して一定の値を示す。これは活性溶解に対応していると思われる。試験後の試片の表面状態はこれらの予想とよく一致していた。このように腐食電位と分極コンダクタンスの時間軌跡は腐食様態の追跡方法として興味深い。

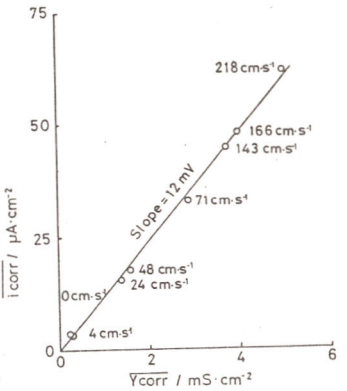


図1　$\overline{i_{corr}}$ と $\overline{\gamma_{corr}}$ の関係

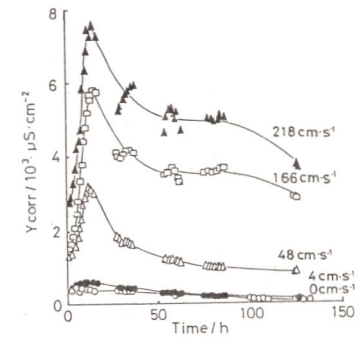


図2　分極コンダクタンスの経時変化

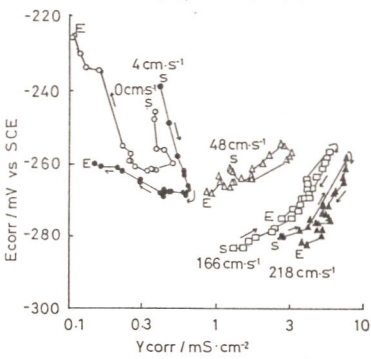


図3　腐食電位と分極コンダクタンスの時間軌跡

S.Asakura , I.Nakatsugawa

D 121

高純度水中のクーロスタット法測定における電極配置の影響

東芝総合研究所　○鈴木雅行　佐藤祐一

1. 目的　電気化学的な腐食モニタリングでは同種金属を試験極，対極，参照極にし，これらを1本のプローブにまとめて測定に使用するが，プローブの形状によって測定結果の異る例がある。クーロスタット法においても高純度水中で同様の現象が認められることがある。その原因として，測定の際に金属参照極への電流のまわり込みとそれによる参照極の分極の発生が考えられるので，その可能性を検討した。

2. 方法　ガラスセルに各種形状のプローブを設置し，測定を行なった。用いたプローブは同一面上に3電極が配置された「平面型」と，3本の丸棒電極が突き出した「突き出し型」である。各々について，3電極が正三角形の頂点に配置されたプローブ（三角状）と，一列に並べられたプローブ（列状）のほか，平面型についてはさらに同心円状に配置されたプローブを用いた。電極材質はいずれも炭素鋼である。3電極を適宜，試験極（WE），対極（CE）および参照極（RE）としてクーロスタット法の測定を行なったほか，飽和甘コウ電極（SCE）を基準としてREの電位変化を測定した。試験水には主にイオン交換水（0.5μS/cm）を用いた。また，REへの電流のまわり込みの確認のため，2つの電極間に通電した時に，その近傍に配置した別の2本の電極間に流れる電流の測定を行なった。

3. 結果　クーロスタット減衰曲線（WEのREに対する電位変化）が電極位置関係によって大きく変化したのは，同心円状平面型と列状突き出し型プローブであった。SCEを基準としてこれらのプローブのREに相当する電極の電位変化を測定したところ，いずれもWEへの電荷供給によって分極が生じた（Fig.1）。一方，三角状電極配列ではREの分極はわずかであった（Fig.1，曲線5）。このREの分極の原因はWEにCEを介して電荷を供給する際，REを通過する電流経路が形成されるためと考えられる。そこで，2本の銅電極間に電流を流し，この近傍に別の2本の銅電極（R_1およびR_2）を置いてその間の電流を測定した。その結果，通電用の2電極を結ぶ線上にR_1とR_2を配置した時に最も大きな電流が観測され，この線上からずれると電流は小さくなった。これは，プローブで測定したREの分極（Fig.1）の傾向と一致する。1本の電極（RE）を電流が通過する場合は電流の流入面積と流出面積が必らずしも同一でなく，電極の分極特性もアノード方向とカソード方向で非対称であると考えられるので，いずれかの方向に分極を引き起すものと考えられる。

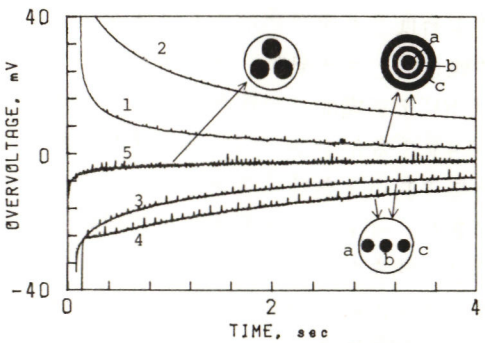


Fig.1 各種プローブにおける電荷供給後の炭素鋼参照極の分極

1.同心円状プローブ（WE：a，CE：c，RE：b），2.同（WE：b，CE：c，RE：a），3.列状プローブ（WE：b，CE：c，RE：a），4.同（WE：a，CE：c，RE：b），5.三角状プローブ

イオン交換水（0.5μS/cm），充電電圧50V，充電遮断電圧10V

M. Suzuki , Y. Sato

D 122

光音響分光法による鉄不働態皮膜の２層構造の証拠

（山口大 工）°小倉興太郎
（東大 工）藤嶋昭，長江泰雄，森下信也，本多健一

（目的）最近、光学的手法と電気化学的手法を併用して、鉄不働態皮膜の構造に関する研究が多数なされている。例えば、Bockris(1975)らはＡＥＳ法による結果から５ゲル状の水酸化鉄であると主張している。Cahan（1982）らによれば、鉄不働態皮膜は絶縁性の Ferric Oxyhydroxide である。しかし、我々は光音響分光法と電気化学的手法を同時に適用することにより、鉄不働態皮膜は従来仮定されていた２層構造（γFe_2O_3 / Fe_3O_4）であるという実験的証拠を得たのでここに報告する。

（方法）純鉄を試料として、圧電子素子を検出器とする方式の光音響セルを用いた。照射光は 80Hz で chop した 514.5 nm のアルゴンイオンレーザー光である。電解液は各 pH の 0.1 M リン酸－ホウ砂緩衝液で脱気したものである。実験は電位走査法による鉄試料の酸化、還元あるいは定電流法による不働態皮膜の還元および不働態化した鉄の自然放置について行ない、それぞれの場合において同時に音響シグナルを測定した。

（結果）図１は pH 8.0 の溶液における電流－電位曲線および音響シグナル－電位曲線を示す。図において曲線ａは－0.4 V で、曲線ｂは０V で、曲線Ｃは＋0.8 V で電位走査を反転させたものである。それぞれの場合に対応して音響シグナル－電位曲線をａ′、ｂ′、Ｃ′に示す。曲線ａとａ′を対比すると －0.8 V からアノード電流が流れ始める。これに対応して音響シグナルの増加が見られる。この増加は電極表面の光吸収の増加によるものである。電位走査を反転させると －0.9 V で音響シグナルは減少し始め、－1.2 V で完全にもとにもどっている。このことは －0.8 V で鉄表面に皮膜が生成することを意味する。従来の電気化学的データーによればこの電位範囲で生成する皮膜は Fe_3O_4 である。曲線Ｃとｃ′を比較すると音響シグナルは -0.8V から +0.8V まで増加している。しかし、その増加率は約 -0.4V で変化している。+0.8V で反転して、カソード分極において音響シグナルは -0.4V までほとんど一定である。-0.6 ～ -0.9 V で再び一定となり、-0.9 V から減少が始まる。このことは電気化学的データーと対比すると －0.8 V で生成した Fe_3O_4 の上に -0.4 V で Fe_2O_3 が生成することを示唆するものである。音響シグナル－還元電気量、音響シグナル－開回路時間曲線の結果も２層構造を支持するものであった。

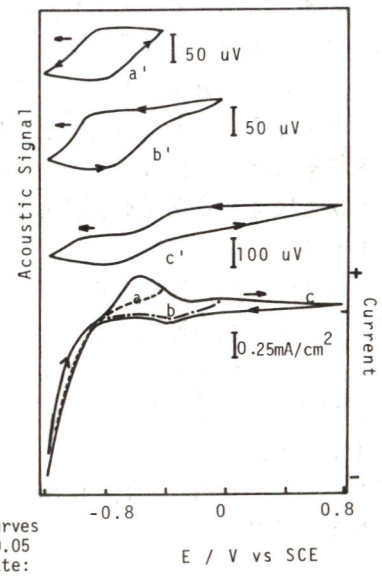


Fig. 1, Photoacoustic signal - potential and current -potential curves of the iron electrode in the 0.1 M potassium phosphate + 0.05 M sodium borate solution of pH 8.0. Potential scanning rate: 100 s/V; wave length: 514.5 nm.

K. Ogura, A. Fujishima, Y. Nagae, N. Morishita, K. Honda

D 123

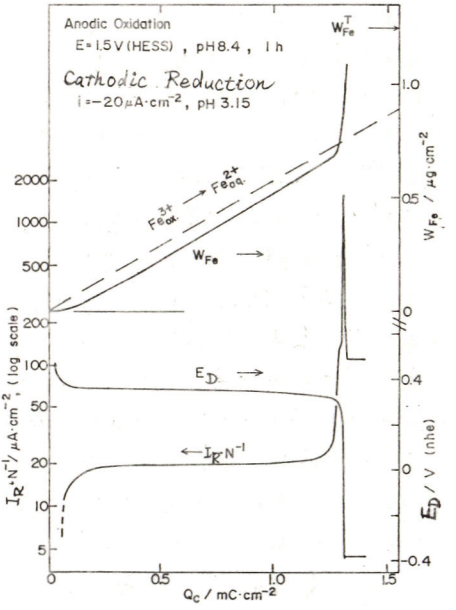
回転リング・ディスク法による鉄不働態皮膜からの鉄イオンのカソード溶出量測定

（北大・工）　大塚俊明，新谷一郎，佐藤教男

1. 目的　鉄不働態皮膜の研究法の1つとして，定電流カソード還元時の不働態皮膜からの溶出鉄イオン量測定が使われている[1]。本実験では，この鉄イオン溶出量の連続測定を目的として，鉄ディスクからの溶出 Fe(II) イオンを白金リングで酸化して，鉄イオン溶出速度を測定した。ここでは，不働態皮膜の酸性水溶液中での還元挙動を報告する。

2. 実験　Pt-リング・Fe ディスク回転電極を使用した。ディスクの直径，リングの内径，外径はそれぞれ 0.58 cm，0.63 cm，0.83 cm であり，リングの補集率は $N = 0.41$ である。電解溶液は，脱酸素された pH 8.42 のホウ酸塩，ならびに pH 3.15 および pH 2.32 のリン酸塩水溶液である。実験温度は 25°C である。

3. 結果　図は pH 8.42 ホウ酸塩水溶液中，1.50 V (vs HESS) で一定電位酸化して得られた鉄不働態皮膜を pH 3.15 リン酸塩水溶液中で 20 $\mu A\,cm^{-2}$ のカソード電流で還元した時の結果である。ここで，白金リング電極の電位は，$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$ の反応がリング上で拡散支配となる $E_R = 1.03$ V (vs. SHE) に設定した。図には，鉄ディスク電極からの Fe^{2+} 溶出電流に対応する $i(Fe^{2+}) = -(i_R / N)$，同電極の電位 E_D，ならびに $i(Fe^{2+})$ の積分量から計算される溶出鉄量 W_{Fe} が示されている。図から，初期における鉄イオン溶出がない第一段階，電位が一定電位を示し，$Fe^{3+}_{oxide} + e \longrightarrow Fe^{2+}_{aq.}$ の反応が 100 % の電流効率で起きている第二段階，電位が急激に低下し，多量の Fe^{2+} が一度に溶出する第三段階の3つの反応段階があることがわかる。アノード酸化電気量から推定される皮膜内全鉄量 W_{Fe}^{T} と皮膜から溶出した測定鉄量 W_{Fe} を比較すると，電位が急激に低下する第三段階で全皮膜が溶出し終っていることが認められる。



図．鉄不働態皮膜の還元時の鉄溶出の速度，電位および鉄溶出量。

同様の測定が，種々の酸化電位で作成された皮膜について，還元電流ならびに溶液 pH をパラメーターとしてなされた。これらの結果をもとに，鉄不働態皮膜の還元反応および皮膜の構造について考察する。

文献　1) 西村，工藤，佐藤，電気化学，44，518 (1976)

T. Ohtsuka, I. Shintani, and N. Sato

D 124

鉄酸化物薄膜電極のレジストメトリー

東京工業大学　工学部　高野　晋一　　春山　志郎
東京工業大学付属高校　　中村　豊久

1．目的　鉄酸化物薄膜電極を用いて、レジストメトリーならびにインピーダンス測定を行ない、その結果に基いて鉄不働態機構を考察した。

2．方法　試料は規定酸素分圧下で純鉄板を気相酸化することにより得た。測定は中性溶液下で鉄酸化物を鉄不働態電位に30分保持した後、定電流カソード還元する間の電極電位と抵抗の変化を連続的に記録した。インピーダンス法は鉄酸化物を10分間定電位分極後FRAにより100kHzから10mHzの周波数範囲を自動掃引し、位相差とインピーダンスを求めた。

3．結果　Fig－1に代表的なコンダクタンスと電位の変化、並びに化学分析より求めた溶出鉄イオン量を示す。領域Ⅰaでは100%の電流効率でγ-Fe_2O_3の還元溶解が起きている。領域Ⅰbでは溶出鉄イオン量は変化せず、コンダクタンスの変化からγ-Fe_2O_3から低次の酸化物への固相還元が進行しているものと思われる。領域ⅡではFe_3O_4の還元溶解と鉄への析出が起きている。$Fe_{1-x}O$も同様な挙動を示し、鉄不働態について得られたコンダクタンス変化との対応もよい。カソード還元、アノード酸化に要した電気量から計算した皮膜厚は、酸化条件が同じならばいずれもよく一致する。Fig－2にインピーダンス測定の結果を示す。高周波側の容量成分は0．5～1．5 $\mu F/cm^2$の値を示し、Mott－Schottkyの電位依存は示さなかった。低周波側の容量成分は浸漬電位より卑な電位では100 $\mu F/cm^2$以上になり、逆に貴な側では約20 $\mu F/cm^2$の一定値をとる。1kHz付近の抵抗成分は全電位域で100 $\Omega \cdot cm^2$で一定である。この結果に基いて、鉄不働機構について考察する。

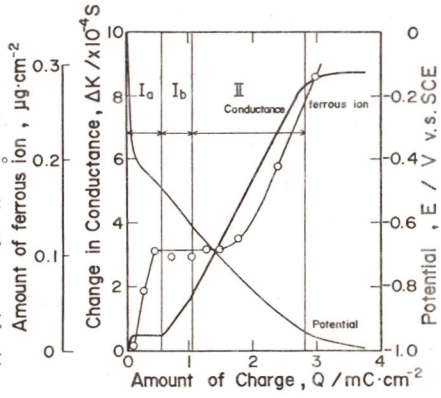


Fig-1. Change in conductance and potential of Fe_3O_4 during galvanostatic reduction with 10 μA/cm².
(pH 8.39 borate solution)

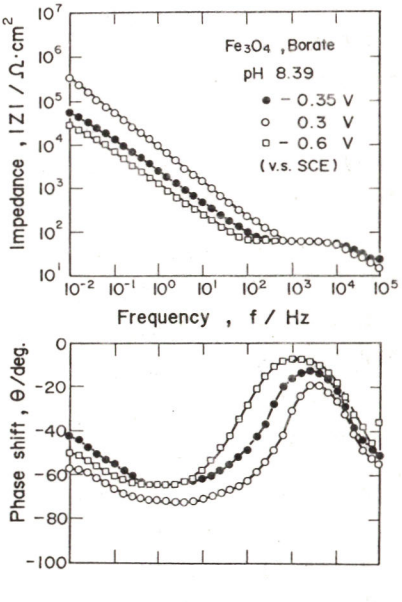


Fig-2. Bode diagram of Fe_3O_4 at -0.6V, -0.35V and 0.3V in borate solution at pH 8.39.

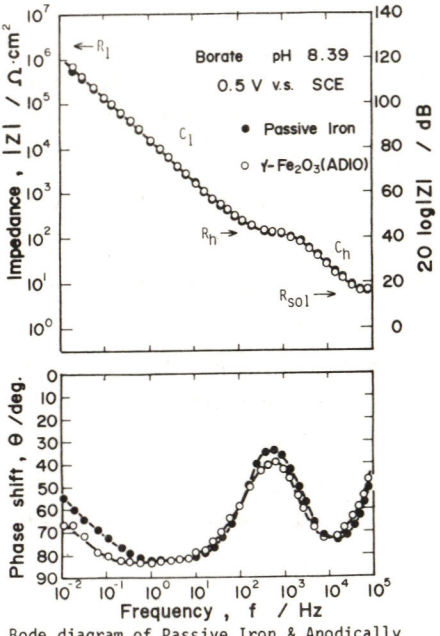
D125　　鉄不働態皮膜上での電極反応
——交流インピーダンス および 光電気化学的測定——

東京工業大学金属工学科　　○紀平寛，水流徹，春山志郎

1．目的　鉄不働態皮膜は一般に外層に γ-Fe_2O_3，内層に Fe_3O_4 という2層構造をとり，外層の γ-Fe_2O_3 はn型半導体的性質を有することが知られている。内層の Fe_3O_4 は非常に電導性がよく，そこにはほとんど電場がかからないことは多くの研究者の合意するところであるが，外層の γ-Fe_2O_3 に関しては γ-Fe_2O_3 層全体に非常に強い電場がかかる（空間電荷層が生ずる）という説と，ほとんど電場がかからないという説に2分される。そこで本報告では純鉄板上に作成した2価の鉄イオンのアノード酸化電着物皮膜（外層の γ-Fe_2O_3 を厚くしたもの，以下"電着膜"と略称する）と不働態化した純鉄を電極として用い，インピーダンス測定やそれに及ぼす光照射の影響を調べ，γ-Fe_2O_3 層内部の電場やsurface stateについて検討することを目的とした。

2．方法　インピーダンス測定はポテンショスタットに接続された周波数応答解析器（FRA，NF回路製 S-5720）によって行った。光照射は250Wの水銀ランプを光源とし熱線除去フィルタを介して行った。電解液は脱気したホウ酸-ホウ砂緩衝溶液，あるいはそれに種々の化学種を添加したものを使用した。実験は全て窒素ガス雰囲気中で行い，参照極にはSCEを用いた。γ-Fe_2O_3 層厚さは定電流カソード還元法により算出した。

3．結果　pH 8.39のホウ酸-ホウ砂緩衝溶液中で0.5V(vs.SCE)における γ-Fe_2O_3 層厚さ20Åの鉄不働態皮膜と466Åの電着膜のインピーダンスダイヤグラムを右下図に示す。図より両者が完全に一致していることがわかり，γ-Fe_2O_3 層には強い電場がかかっていないことを示唆している。また，この図より抵抗成分として $R_{sol.}$（非補償分の溶液抵抗），R_h，R_l，容量成分として C_h，C_l が求まる。これらのインピーダンスパラメータの電位，pH，溶液内化学種，光照射などの依存性を調べ，等価回路の検討を行った結果，R_l は直流分極時に観測される電流密度に対応する反応抵抗，C_h は電気二重層容量，R_h および C_l は γ-Fe_2O_3 のsurface stateによる抵抗と微分容量であることが判明した。これは，酸化皮膜の抵抗値が $R_{sol.}$ 以下であることを意味し，酸化皮膜内部にかかる電場はごくわずかで，酸化皮膜と溶液との界面でのみ大きな電位降下が生じていることになる。



Bode diagram of Passive Iron & Anodically Deposited Iron Oxide in pH8.39 borate buffer solution at 0.5V(vs.SCE.) Thicknesses of γ-Fe_2O_3 layer are 20Å and 466Å respectively.

H.Kihira , T.Tsuru , S.Haruyama

パネル討論 D

「不均一電極の化学」

司会　東工大　春山志郎

パネラー　東工大　大瀧仁志

北大　佐藤教男

東工大　松田博明

D 202

微小円板電極におけるサイクリックボルタンメトリー

東工大総合理工 °秋本浩司, 青木幸一, 徳田耕一, 松田博明

目的

近年，微小電極を生体組織内に挿入し，生体内物質を直接電気化学的に測定する方法が研究されている。 しかし，従来の研究では，測定量である電流と注目している物質の濃度との関係が経験的に求められているだけで，その基礎的研究はほとんど行われていない。

本研究では，微小電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを取り上げ，電流とそれを律速する因子，例えば，濃度，拡散係数，測定時間等との関係について検討を行う。

方法

静止微小円板電極に関する拡散方程式を解き，電流と表面濃度との関係を求め，それを電位走査法に応用し，電流電位曲線のための解析式を得た。それを数値計算した結果，最大電流 I_{max} は，近似式

$$I_{max}/4nFC^{\circ}Da = 0.34e^{-0.66\sqrt{P}} + 0.66 - 0.13e^{-11/\sqrt{P}} + 0.351\sqrt{P}\ ,\ P = nFa^2v/RTD$$

で表わされることがわかった。上式の実験的検証として，白金線を用いた微小円板電極を作用極とし，フェロシアン化カリウム水溶液でサイクリックボルタンメトリーを行い，得られた電流電位曲線から電流に対する濃度，電位走査速度，拡散係数，電極の大きさ等の依存性を調べた。

結果

図1は，直径54.4μmの白金線を用いた微小円板電極において0.5M KClを含む5.10mMフェロシアン化カリウム水溶液で得られたサイクリックボルタモグラムである。電位走査速度が速い場合(v=200mV/s)電流電位曲線は明確なピークを示すが，遅い場合(v=20mV/s)拡散がほぼ定常状態に近づくのでピークは不明瞭となる。 近似式の両辺をPで割ると，その左辺は既知量となるから，逆関数を求めることによってPの値が求まる。このPの電位走査速度vとの依存性を示したのが図2である。図2の直線の傾きから拡散係数Dが求められる。

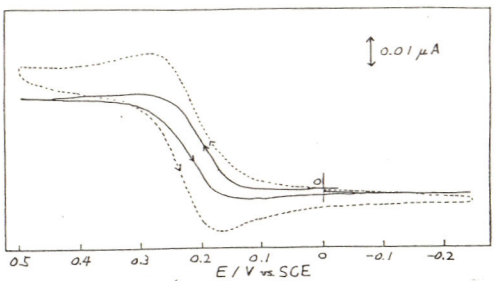


図1 白金微小円板電極における0.5M塩化カリウムを含む5.10mMフェロシアン化カリウム水溶液で得られたサイクリックボルタモグラム
電位走査速度 ——: 20mV/s, ------: 200mV/s

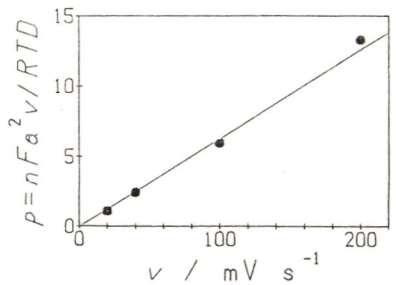


図2 Pのvへの依存性

K. akimoto K. aoki K. tokuda H. matsuda

D203　回転円盤電極の回転周波数変調を用いる対流ボルタンメトリー

東工大・総合理工　°榎本寛嗣，青木幸一，徳田耕一，松田博明

1.目的　回転円盤電極測定法のひとつで、一定回転数の周りで正弦波を重ね合わせた形で回転数の変調を行い、対応する変調電流成分を測定する方法はSinusoidal hydrodynamic voltammetryと呼ばれている。測定される変調電流成分は、電極の回転数の変化による対流拡散の変化に依存した成分のみからなる。したがって電極表面反応による電流と拡散による電流とを分離でき、固体電極上での電極反応を調べる上で、また分析への応用の面で非常に有用であることが期待される。本研究では接触電流を生じる場合について理論的および実験的検討を行ってみた。

2.方法　先ず電極の回転速度ωを(1)式に示す形で制御することのできる回転円盤電極測定装置を作製し、その動作について検討を行った。

$$\omega^{1/2} = \omega_0^{1/2} + \Delta\omega^{1/2}\cos\sigma t = \omega_0^{1/2}(1+\varepsilon\cos\omega_0 p t), \quad \varepsilon = \Delta\omega^{1/2}/\omega_0^{1/2}, \quad p = \sigma/\omega_0 \qquad — (1)$$

ここで、ω_0は中心回転速度，$\Delta\omega$は回転速度変調の振幅，σは変調の周波数である。このとき得られる電流は、直流電流成分 $i_{\omega_0}(=0.620\,nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^*\omega_0^{1/2})$，振幅$\Delta i$と位相差$\phi$とで与えられるが、これにグリシン pH緩衝剤中でアスコルビン酸が共存する場合のフェロシアンイオンの電極反応系を適用した。

$$i = i_{\omega_0} + \Delta i\cos(\sigma t - \phi) \qquad — (2)$$

3.結果　図1は $O + ne \longrightarrow R$，$R \xrightarrow{k_f} O$ の反応を考え、(1)式に従って制御された場合について拡散方程式を解き、3つのパラメータ $S_c(=\nu/D)$，P，$\chi(=\sigma/\omega_0)$を用いて変調電流成分Δiを数値計算した1例である。図2は試料溶液を変調を加えて測定した場合の対流ボルタモグラムで、ロックインアンプを通して変調電流成分も同時に記録したものである。図3は同じ溶液を用い、モーターへの印加電圧を連続的に走査した場合の回転数の平方根に対して電流をプロットしたものである。図4は実験データを実際に解析した1例であり、理論と比較することにより反応速度定数k_fを決定した。

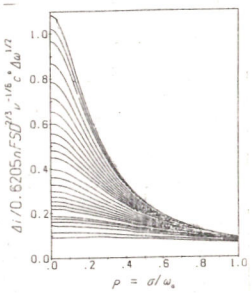


図1 ΔiのPへの依存性

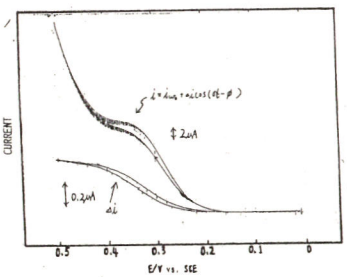


図2 アスコルビン酸共存下のフェロシアンイオンの対流ボルタモグラム

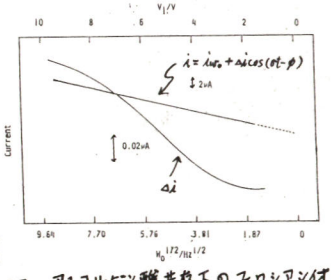


図3 アスコルビン酸共存下のフェロシアンイオンでの電流-$\omega^{1/2}$依存性

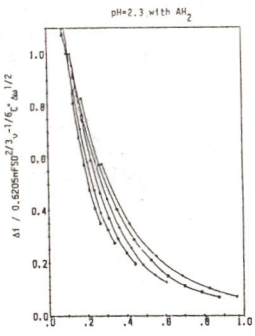


図4 ΔiのPへの依存性(実験値)

N. enomoto　K. aoki　K. tokuda　H. matsuda

D 204

高分子被覆膜電極における電位走査法の理論—電極反応速度を含む場合

東京工業大学 大学院 総合理工学研究科

青木幸一、徳田耕一、松田博明

1. 目的　高分子被覆膜電極における膜内の電荷移動過程は、有限領域における拡散として取り扱うことができる。昨年秋季大会では、有限領域における拡散によって支配された電位走査ボルタモグラムの理論式を導き、ピーク電流およびピーク電位の膜厚、電位走査速度に対する依存性を述べたが、本報告ではさらに電極反応速度をも考慮し、ピーク電流およびピーク電位が電極反応速度パラメータと有限拡散パラメータにより、どのように変化するのか検討することを目的とする。

2. 方法　Butler－Volmer 式に従う電極反応を考える。酸化体と還元体との拡散係数は等しい値、Dとする。反応種は高分子膜と溶液との界面を通過しないものとする。以上の仮定のもとに、Fickの第二法則に従う拡散式を解き、その表面濃度と電流との関係を Butler 式に代入すれば、電流に関する積分方程式が得られる。電位走査のための条件、$E-E^{0\prime}=E_i+vt$（v：電位走査速度、E_i：初期電位）を用いて積分方程式を数値解法すると、2つのパラメータ、すなわち反応速度パラメータ、$\Lambda=k^{0\prime}\sqrt{RT/nFDv}$ および有限拡散パラメータ、$w=nFd^2v/RTD$（d：膜厚）に依存する電流電位曲線が得られた。

3. 結果　数値計算したボルタモグラムを図1に示す。図1のAは半無限拡散のボルタモグラムを表し、Dは表面波を表す。$\Lambda=20$ に対する波は可逆波を表し、$\Lambda=0.07$、$\Lambda=0.02$ に対する波は完全非可逆波を示す。可逆性または非可逆性は Λ と w との組合せによる。図2にボルタモグラムが可逆波、準可逆波、完全非可逆波となる Λ と w の領域を示した。完全非可逆波のピーク電流は次の近似式で表されることがわかった。

$$i_p=0.496\,nFc^*\tanh\left[0.742\sqrt{(1-\alpha)w}+0.015(1-\alpha)w\right]$$　（酸化電流を正とする）

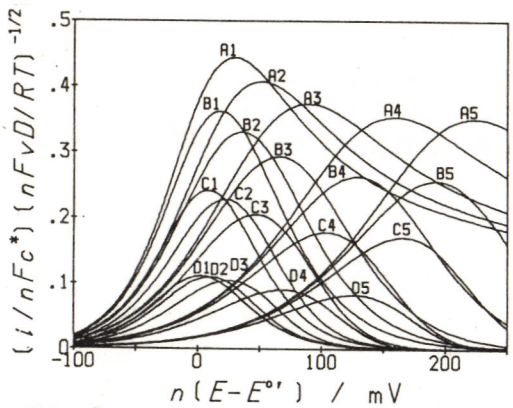


図1. 理論計算によるボルタモグラム。$w=$ A: 50, B: 3., C: 1., D: 0.2.
$\Lambda=$ 1: 20., 2: 1., 3: 0.3, 4: 0.07, 5: 0.02.

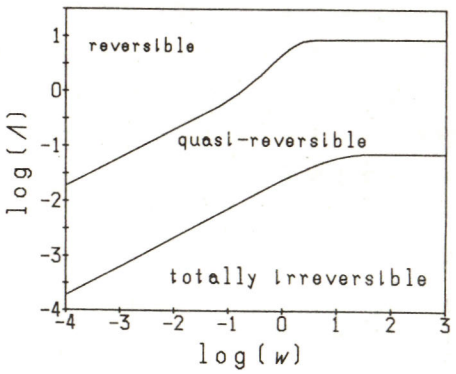


図2　可逆波、準可逆波、完全非可逆波となる Λ と w の領域。$\alpha=0.5$ とした。

K. aoki, K. tokuda, H. matsuda

D 205

ラプラス変換法による電極反応の解析

東京工業大学 工学部

°水流 徹, 小野雅司, 春山志郎

「目的」 非定常法による電極反応の解析は，これまで多くの方法が提案され，交流法，種々のパルス法，ステップ法などによる研究が行われてきた。しかし多くの場合単純化された電極反応が中心で，腐食系のように複雑な系への適用は困難であった。これらの腐食系について筆者らは，交流インピーダンスを広い周波数範囲（1mHz～数十kHz）で測定し解析を行ってきたが，測定に長時間を要し，系の速い変化を追跡することはできなかった。そこで，系に任意波形の外乱を与え過渡応答を測定し，入出力のラプラス変換比から周波数領域における系の伝達関数（インピーダンス）を計算し，短時間の測定で系のインピーダンス特性を得ることを目的として次の実験を行った。

「実験方法」 入・出力が$i(t), o(t)$のとき，系の伝達関数Gは

$$G(s)=\frac{\int_0^\infty o(t)\,e^{-st}\,dt}{\int_0^\infty i(t)\,e^{-st}\,dt}\quad,\quad G(j\omega)=\frac{\sum_{n=1}^{\infty} o(t_n)\,\Delta t_n \arg(-\omega t_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} i(t_n)\,\Delta t_n \arg(-\omega t_n)}$$

で表わされ，$o(t)$が電位，$i(t)$が電流のとき$G(j\omega)$はインピーダンス関数となる。それ故各時間t_nにおける$o(t)$と$i(t)$を測定し上記の計算をすればよい。本実験では，低周波数域の計算ができるように，初期の時間間隔を2μs，その後10μs，100μs，……，100msと10倍づつの間隔で任意の数だけ測定できるようにトランジエントコンバータを制御し，データをパーソナルコンピューターに転送・演算を行った。また交流法による参照測定は周波数応答解析器（NF回路 S5720）によった。

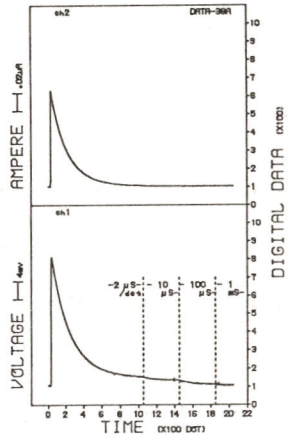


Fig.1 Current and potential transient.

「結果」 図1は0.01N HCl溶液中で腐食している軟鋼にクーロスタティック・パルスを印加したときの電位（ch 1）と電流（ch 2）の応答である。溶液抵抗が大きく電流波形はδ関数からかなりずれているのがわかる。図2はラプラス変換によりインピーダンスの周波数特性になおしたもの（□,＊）と交流法による測定結果（●,♦）を示した。図2より約10kHz以上では特に位相差に誤差を生じているが，それ以下では交流法の結果と極めてよい一致をしているのがわかる。

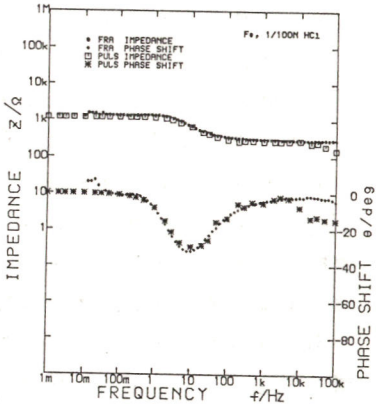


Fig.2 Impedance diagram calculated by Laplace transform analysis and measured by frequency response analyer

本方法での測定，データ転送時間は1分以内であり，これにより経時変化の極めて速い系のインピーダンス変化の追跡や理想波形でない定電流，定電位応答を解析しインピーダンス特性を求められるようになった。

Tooru TSURU, Masashi ONO, Shiro HARUYAMA

D 206

矩形波分極法による腐食速度の自動測定

横浜国立大学工学部　○遠藤一彦・朝倉祝治

1. 緒言

筆者等はこれまで種々な系において矩形波電流分極法の適用性を検討し，腐食速度の算出を試みてきた。一般に腐食モニタリングを行なう場合には，長時間にわたり連続的に測定する必要がある。したがって得られるデータの量も膨大となり，その処理方法も重要な問題である。そこで本研究では，これらの問題を解決するために，汎用のパーソナルコンピューターを用いた腐食速度自動測定システムの開発を試みた。

2. 矩形波分極法の原理

図1で示される腐食系に振幅I_0の矩形波電流を印加すると，電位応答のピーク・ピーク値$\Delta E_{P\text{-}P}$は，

$$\Delta E_{P\text{-}P} = 2I_0R\tanh\left(\frac{1}{4fCR}\right) + 2I_0R_s \qquad (1)$$

となる。ここでfは矩形波電流の周波数である。(1)式で，周波数が十分に高い場合には

$$\lim_{f\to\infty}\Delta E_{P\text{-}P} = 2I_0R_s \qquad (2)$$

となり，これより溶液の抵抗が求まる。また，周波数が十分に低い場合には，

$$\lim_{f\to 0}\Delta E_{P\text{-}P} = 2I_0(R+R_s) \qquad (3)$$

となり，腐食系の全抵抗が求まる。また，これらの差をとることにより分極抵抗Rを求めることができる。得られた分極抵抗から腐食速度は(4)式により計算される。

$$i_{corr} = \frac{K}{R} \quad (K: const) \qquad (4)$$

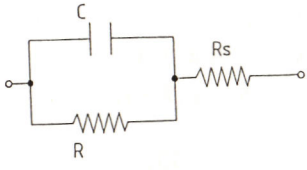


図1. 腐食系の電気的等価回路

3. 腐食モニタリングシステムの概要

システムの概要を図2に示す。Function Generator から矩形波電圧を発生しGalvanostatにより定電流化され腐食系に印加される。矩形波の周波数fおよび振幅I_0は全てコンピューターからの指示により行なわれる。一方，腐食系の電気的応答は，A/D Converterによりデジタル化されコンピューター内部のメモリーに転送される。転送されたデータは，演算処理され外部出力機器に出力される。

本システムでは，矩形波電流分極法の他，直線分極法，ターフェル外挿法，分極曲線の測定など各種電気化学測定が，キーボード操作だけにより行なえることを目的としている。

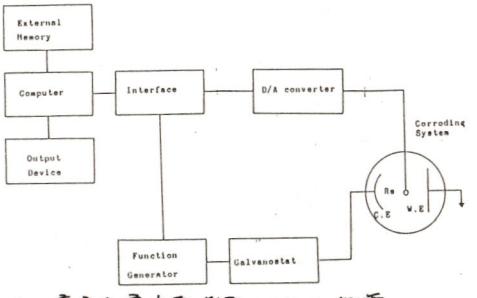


図2. 腐食速度自動測定システムの概要

K.Endo, S.Asakura

D 207

コロージオメトリによる中濃度硫酸水溶液濃度の測定

横浜国立大学工学部　○和田厚生・朝倉祝治

1. 緒言

演者らは、自然溶解している金属を電極として、溶液の濃度等を求める方法をコロージオメトリと名付け研究を行なっている。本報告では、蓄電池等に用いられている中濃度硫酸水溶液の測定の可能性を検討した。その結果、3 wt%から70 wt%までの硫酸溶液中で、硫酸濃度と銅の分極コンダクタンスが一価関数として対応すること，0 wt%から50 wt%までの硫酸溶液中で、硫酸濃度の対数と銅の自然電位の間に線形の関係があることが明らかとなり、本手法が中濃度硫酸溶液の迅速濃度計測法として有用と思われる。

2. 方法

銅試片には、99.96%の無酸素型銅を用いた。腐食電位E_{corr}は飽和甘こう電極に対して測定し、分極コンダクタンスY_{corr}は、矩形波定電流分極抵抗法により求めた。

3. 結果・考察

図1に空気を含む硫酸溶液に自然浸漬した銅の腐食電位E_{corr}と硫酸濃度の関係を示した。50 wt%までの硫酸溶液中で、

$$E_{corr} = -22 - 90 \log([H_2SO_4]/wt\%) \quad (mV) \quad (1)$$

の関係が得られた。次に、図2に銅の分極コンダクタンスY_{corr}と硫酸濃度の関係を示した。70 wt%までの硫酸溶液中で、

$$Y_{corr} = 6.6\times10^{-4} - 9.4\times10^{-6}([H_2SO_4]/wt\%) \quad (S\cdot cm^{-2}) \quad (2)$$

となる。(1)式，(2)式の関係の時間的なドリフトは小さい。また、銅表面で生じている銅の溶解反応は表面反応律速であるため[1]撹拌の影響は少ない。さらに、銅電極の抵抗は最大20 $k\Omega\cdot cm^2$程度である。このような諸性質は、センサーとして望ましいものと考えられる。

一方、銅電極は溶解しているが、その反応速度は約10 $\mu A/cm^2$と小さい。むしろ、表面が更新しているために、異物の付着が抑制されるものと考えられる。

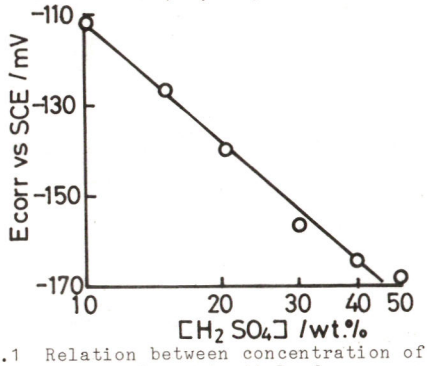


Fig.1 Relation between concentration of H_2SO_4 and corrosion potential of copper

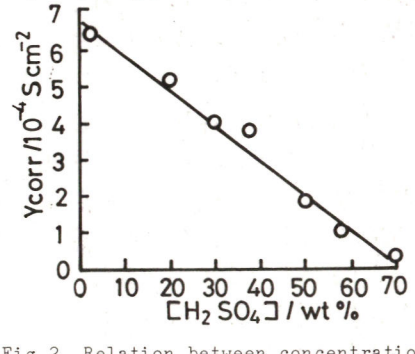


Fig.2 Relation between concentration of H_2SO_4 and polarization conductance of copper

1) 朝倉，和田，電気化学，50，848 (1982)

A. Wada　S. Asakura

D 208

光音響法による電極表面プロフィールの測定 II

九州工業大学 °高上優一、香月俊幸、松永守央、細川邦典

1. 目的　光音響分光法（PAS）の応用分野の一つに、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。前報ではPAMのin situな測定を行うために、背面検出光音響法を提案し、この方法により、電極表面に付けた溝の検出が可能であることを明らかにした。今回は、溝の深さを変えることによりこの方法による検出限界を見い出すとともに、電極の背面に存在する溝をも検出できたので報告する。

2. 方法　試料は、厚さ0.1, 0.2 mm のニッケル板の一部をシールした後、この基板にニッケルメッキを行い、その後シールを取ることにより、幅、深さ一定の溝を付けたものを用いた。光源は、He-Neガスレーザーであり、その光線をレンズで直径約0.2mm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　Fig.1に、光の照射面側(A)に溝を向けた場合の深さ0.15mm の溝付近の音響シグナルの変化を示す。溝の位置はすべてx=2.3~2.9mm であり、各変調周波数において、溝のエッジの部分と音響シグナルのピーク位置はよく一致している。さらに 変調周波数15Hz、40Hzの場合は、溝のエッジに近づくにつれ音響シグナルのゆるやかな増加がみられるが、80Hz 以上では、溝のエッジの部分で音響シグナルは急激に増大している。これは、変調周波数80Hzの場合のニッケルの熱拡散長が約0.3mmであるため、15Hz、40Hzの場合は、熱の二次元的伝導が無視できなくなるためと考えられる。また、溝が光の照射面側にある場合は、溝の深さ0.01mmの場合まで同様な音響シグナルの変化が検出できた。Fig.2に光の照射面と反対側に溝を向けた場合の溝付近の音響シグナルの変化を示す。この場合も、Fig.1と同様に溝のエッジの部分と音響シグナルのピーク位置はよく一致している。これより、背面検出光音響法により、固体内部の傷が検出できることがわかった。さらに、背面検出光音響法の理論式により、溝の深さが予測できることが明らかとなった。

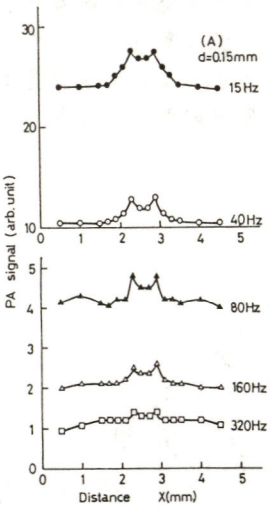


Fig. 1

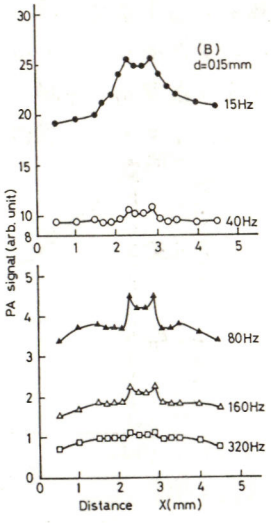


Fig. 2

R.Takaue, T.Katsuki, M.Matsunaga and K.Hosokawa

D 209

背面検出光音響法によるニッケル酸化物皮膜の研究 II

九州工業大学　°高上條一、林 和秀、松永守央、細川邦典

1、目的　光音響分光法が電極－電解液界面の in situ な測定に応用できることが、いくつかの系について報告されている。前報では、PAS を in situ に測定する方法として背面検出光音響法を提案し、その理論解析と共に、ニッケル酸化物皮膜の PA スペクトルが、この方法で測定可能であることを示した。今回は、ニッケル板上にカソード析出させた皮膜に関するさらに詳細な検討とこのカソード皮膜を電気化学的に酸化して得られる皮膜の PA スペクトルについて報告する。

2、方法　試料は、電解研摩したニッケル板上に、0.1N 硝酸ニッケル溶液を用いて、電流密度 0.1 Adm^{-2} で Cathodic Deposition により作成した。in situ な測定では、溶液による光の吸収をさけるため、溶液を 1N KOH 溶液に変えて PA スペクトルを測定した。

3、結果　カソード皮膜の 1N KOH 溶液中での PA スペクトルを Fig. 1 に示す。400nm 付近のピークの存在よりこの皮膜は $Ni(OH)_2$ であることがわかった。また、音響シグナルの強度は、析出時間の増加と共に増大していることがわかる。この結果は、皮膜厚さの増加と共に音響シグナルが強くなるという理論解析の結果と良く一致する。次に、このカソード皮膜を 1N KOH 溶液中で +330mV vs SCE で一定時間定電位酸化した後、溶液から取り出し測定した PA スペクトルを Fig. 2 に示す。約 10 時間酸化した後の PA スペクトルが(1)である。400nm および 650nm 付近のピークより、$Ni(OH)_2$ の存在が認められ、また、酸化途中であることがわかる。約 50 時間酸化後の皮膜(2)は、$Ni(OH)_2$ の存在は認められず完全に酸化が行われたことを示している。この酸化物は、可視光の領域に特徴的なピークを持っておらず、この波長範囲では同定が不可能である。この酸化物の PA スペクトルを紫外域で測定したものが、Fig. 3 である。この図には、NiOOH、Ni_2O_3 の標準試料の PA スペクトルも示している。ピーク波長はすべて約 250 nm であるが、ピークの形状より、この酸化物皮膜は、NiOOH であると推定できる。さらに、背面検出光音響法の理論的解析についても報告する。

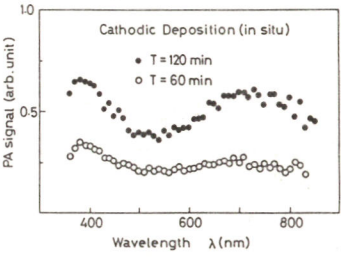


Fig. 1

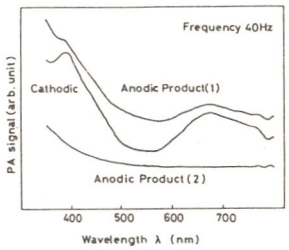


Fig. 2

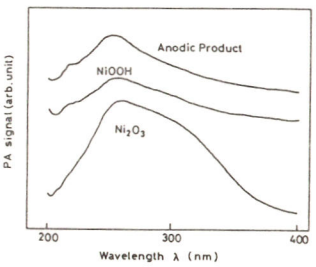


Fig. 3

R.Takaue, K.Hayashi, M.Matsunaga and K.Hosokawa

D210

応力測定による固体電極への吸着測定法の検討

東京薬科大　　°楠 文代, 星野浩一, 高村喜代子

1. 目的　固体電極の応力を捕える試みは，既にGokhshteinやBardらにより報告されている．しかしながら，実験上の問題点ゆえにいまだ測定法として確立していない．本研究では，圧電素子を用いた電極の応力測定が，固体電極への吸着測定法として利用できるか否かを検討した．

2. 実験　装置のブロックダイアグラムを図1に示す．電解は扶桑製作所製位相弁別型交流ポーラログラフにより行なった．作用電極には，厚さ約0.035mmのAu箔を圧電素子（東北金属社製ネペックN-21，10mmφ，厚さ3mm)上に絶縁膜を介して接着したものを用い，図2のような構造のシールドをほどこした．圧電素子の出力から，NF回路ブロック社製オートフェーズ・ロックイン・アンプにより出力強度の絶対値|A|および位相を得，これらとサセプタンスおよびコンダクタンスを同時に測定した．

3. 結果と考察　0.1M $NaClO_4$ 溶液中，周波数70Hz，振幅10mVrpmの交流波を重畳しながら-1.1Vより5mV·s^{-1}の走査速度で正電位方向に掃引してAu電極に加電位した．テトラブチルアンモニウムイオンの吸着における微分容量(C_s)および|A|の電位依存性を図3に示す．支持電解質溶液のみの場合に比して，-0.5Vより正電位側では吸着によるC_sの低下がみられ，同時に|A|の増大がみられる．また-0.65V付近のテンサメトリーピークの出現に対応して，|A|にも谷を生ずる．|A|の大きさ，ならびに|A|の増減の形状はともに周波数に大きく依存し，低周波数ほど|A|の変化が大であった．交流波の振幅を変えた場合，C_sには大きな変化が認められないが，|A|は振幅に比例して増大した．同様な結果は，Br^-の吸着およびアデニンの吸着についても得られ，微分容量曲線と|A|－電位曲線はきわめてよい対応を示した．

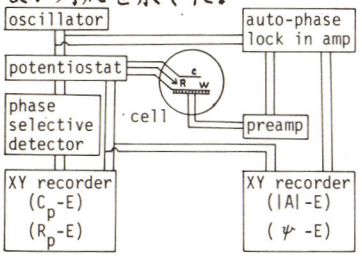


図1 応力測定装置のブロックダイアグラム

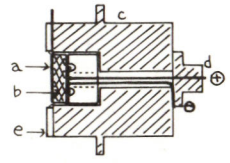


図2 作用電極の構成
a Au箔　e ゴムリング
b 圧電素子
c 真鍮
d BNCコネクター

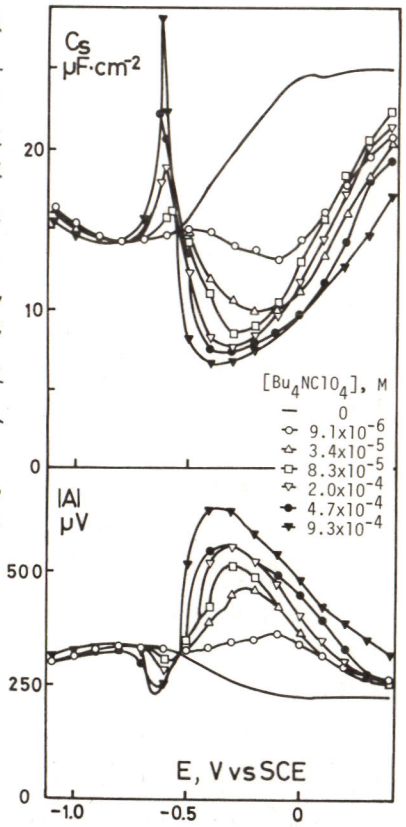


図3 微分容量および|A|の電位依存性

F. Kusu, K. Hoshino, K. Takamura

D211

アミノ酸ルミノール誘導体の電極反応

(京都工芸繊維大学・繊維学部) 佐藤昌憲, 山田 武, 堀川光彦

1. ルミノール(5アミノ-2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)がアルカリ性水溶液中で非可逆的な電解酸化を受け, その際, 化学発光を伴うことはすでにKuwanaらにより報告されている.

演者らはアミノ酸やオリゴペプチドの新らしい定量法の一つとして, それらをルミノール誘導体としたものについて化学発光を測定する方法を検討しつつあるが, その一環としてそれら誘導体の電気化学的挙動について新らしい知見を得たので報告する.

2. あらかじめジアゾ化したルミノールを各種のアミノ酸と反応させ誘導体を合成し, 吸収スペクトルにより生成を確認した. 化合物の電気化学的挙動は主として0.1M-炭酸ナトリウム水溶液中でのサイクリックボルタンメトリーにより検討した. 指示電極は白金またはグラッシーカーボンである. またミクロ電解セルを用いるフローインジェクション法を利用して電解電流, 発光強度の測定も行なった.

3. 通常の約20種のL-アミノ酸誘導体について酸化電位を測定したところ, ルミノール自体の酸化電位よりも約0.4V正側に酸化波が認められた. その過程は全く非可逆的であり, 掃位方向を逆にしても再還元波は全く生じない. 典型的な例としてL-アラニン誘導体の場合を図1に示してある. なお図のBは電位掃引の第1回目のものであるが掃引をくり返すと電流値はいちじるしく減少し, 試料をとり替えても電極表面を研磨しなおさないと元どうりの電流値には戻らないことから, 電極表面に酸化生成物が付着することも考えられる.

なおアミノ酸のうちでそれ自体が電解酸化波を示すチロシンやトリプトファンについてはルミノール誘導体の酸化電位とほぼ接近しているため反応機構が不明である. これらの酸化に際しては化学発光を伴わないことから他のアミノ酸誘導体とは機構が異なっているものと考えられる.

フローインジェクション法により電解電流と化学発光強度の相関性を検討したところ, 発光強度は化合物の種類によりかなり差があることが明らかになった. 発光強度の強いものはグルタミン, アスパラギン, アルギニンなどであり, 逆にバリン, グリシン, プロリンなどは極めて弱かった.

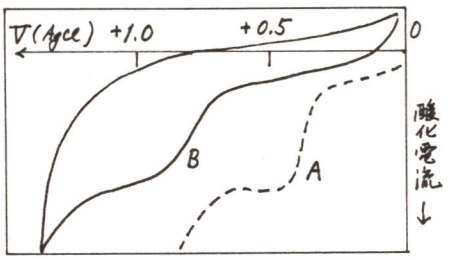


図1. ルミノール及びアミノ酸誘導体のサイクリックボルタモグラム
A: ルミノール
B: Lアラニン・ルミノール誘導体 (2.5×10^{-3} M/l)
支持電解質: 0.1M-炭酸ナトリウム

M. SATO, T. YAMADA, M. HORIKAWA

D212

油水界面イオン移動混成電位とイオン選択性電極の選択係数

京都大学 農学部
垣内 隆　角谷忠昭　千田貢

1、目的　油水界面イオン移動混成電位の考え方をもちいて、二、三の型のイオン交換液膜型イオン選択性電極について、電位と選択係数の理論を導き、その実験的検討を行う。

2、理論　K_1, K_3, A_1 (oil) / K_2, K_3, K_4, A_2 (water) なる油水界面を考える。ここに、K_i と A_i はそれぞれ一価のカチオンとアニオンである。K_1A_1 と K_2A_2 が、それぞれ油相と水相において支持電解質として働き、K_3 と K_4 だけが界面を通って移動しうるとき、この界面は、目的イオン K_3 とイオン交換体 A_1 を含む液膜と、目的イオン K_3 と妨害イオン K_4 を含む被験液との界面と見ることができる。正味のイオン移動電流が零のとき、この界面の示す電位は K_3 と K_4 のイオン移動過程が関与するイオン移動混成電位 φ_{mix} となり、イオン移動反応が可逆であり、イオン会合がないとすると、φ_{mix} と選択係数 K^{pot} は、次式で与えられる。

$$\varphi_{mix} = \Delta\varphi^{o}_{K_3} + (RT/F)\ln J$$

$$K^{pot} = ({}^{b}C^{w}_{K_3}/{}^{b}C^{w}_{K_4})({}^{b}C^{o}_{K_3}/{}^{b}C^{w}_{K_3} - J)/J$$

ここに、

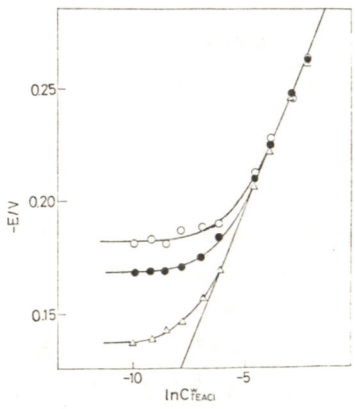
$$J = \left\{-(A+B\xi)+\left[(A+B\xi)^2+C\xi\right]^{1/2}\right\}/2$$

$$A = \left[(D^{w}_{K_4}/D^{o}_{K_3})^{1/2}({}^{b}C^{w}_{K_4}/{}^{b}C^{w}_{K_3}) - {}^{b}C^{o}_{K_3}/{}^{b}C^{w}_{K_3}\right]/\left[1+(D^{w}_{K_4}/D^{w}_{K_3})^{1/2}({}^{b}C^{w}_{K_4}/{}^{b}C^{w}_{K_3})\right]$$

$$B = (D^{w}_{K_4}/D^{o}_{K_4})^{1/2}/\left[1+(D^{w}_{K_4}/D^{w}_{K_3})^{1/2}({}^{b}C^{w}_{K_4}/{}^{b}C^{w}_{K_3})\right]$$

$$C = 4B({}^{b}C^{o}_{K_3}/{}^{b}C^{w}_{K_3})$$

$$\xi = \exp\left[\frac{F}{RT}(\Delta\varphi^{o}_{K_4} - \Delta\varphi^{o}_{K_3})\right]$$



$\Delta\varphi^{o}_{j}$ は、j イオンの標準イオン移動電位、D^{o}_{j}, D^{w}_{j} は、j イオンの油相、水相中での拡散係数、${}^{b}C^{o}_{j}$, ${}^{b}C^{w}_{j}$ は、j イオンの油相、水相中でのバルク濃度である。K^{pot} は、イオン種と溶媒によって決まる $\Delta\varphi^{o}$ と拡散係数だけでなく、実験条件に依存する濃度比 ${}^{b}C^{w}_{K_4}/{}^{b}C^{w}_{K_3}$, ${}^{b}C^{o}_{K_3}/{}^{b}C^{w}_{K_3}$ にも依存することがわかる。支持電解質が水相のみにしか存在しない系についても同様の式を導くことができる。この場合、油相中に生じる拡散電位も考慮しなければならない。

3、結果　油相にニトロベンゼンを用い、K_1 = テトラヘキシルアンモニウム, $K_2 = Li^+$, K_3 = テトラエチルアンモニウム, K_4 = トリメチルプロピルアンモニウム, A_1 = テトラフェニルボレート, $A_2 = SO_4^{2-}$ として、K_4 濃度一定 (△: 1mM, ●: 5mM, ○: 10mM) の時、K_3 濃度を変えてEMFを測定した結果を図に示す。図中の実線は、$\Delta\varphi^{o}$ と拡散係数に、油水界面イオン移動ポーラログラフィーによる値を用いて、上の式より計算した理論曲線であり、実測値と良く一致している。上の式から予想されるように、K^{pot} の実験値は K_4 濃度が大きいほど小さかった。妨害イオンがアニオンの場合、油相中に支持電解質が存在しない系についても同様に実験を行い、理論との良い一致をみた。従って、$\Delta\varphi^{o}$, 拡散係数を知れば、液膜型イオン電極の挙動を定量的に予測できる。

Takashi KAKIUCHI, Tadaaki KAKUTANI, Mitsugi SENDA

D213　　ニトロベンゼン/水界面におけるイオン移動平衡電位と速度定数の電気化学的測定

京都大学 農学部

角谷忠昭 垣内 隆 大堺利行 西脇義憲 千田貢

互いに混り合わない電解質溶液間の界面，即ち油水界面での電荷（イオン・電子）移動反応の電気化学的研究は、種々の分析化学的応用の面ばかりでなく，液膜型イオン選択性電極の選択性，イオン溶媒抽出機構や，また生体膜およびそのモデル系での反応の理解に重要な知見を与えるものとしても期待される。本研究では，いくつかの電気化学測定法（クロノアンペロメトリ，サイクリックボルタメトリ，位相選択交流ボルタメトリ）を用いて，ニトロベンゼン(NB)|水(W)界面でのテトラメチルアンモニウム(TMA^+)イオンの移動反応を研究し，その標準イオン移動電位および速度定数を決定した。

電気化学測定は，次の電池系で行った。クロノアンペロメトリ，サイクリックボルタメトリの測定では，界面電位差は参照電極RE1およびRE2を用いて四電極式ポテンショスタットで規制した。交流ボルタメトリの測定は、二電極（RE1，RE2）系で行われた。この場合，RE1とRE2間の溶液抵抗はリニアブリッジを用いて正確に測定し，その値をポジティブフィードバック回路を用いて補償した。直流加電圧（掃引速度 $5\ mV\ s^{-1}$）に重畳した交流加電圧の振幅および周波数は，それぞれ 5 mV(p-p) および 10～100Hz であった。

(RE2) Ag|AgCl | 0.1 M TBACl(W)| 0.1 M TBATPB(NB)|(0.15-2) mM TMACl + 0.1 M LiCl(W)|AgCl|Ag (RE1)

クロノアンペロメトリ，サイクリックボルタメトリ法によって測定したTMA^+イオンの移動反応の結果は，いずれの場合も，可逆波の理論でよく説明され，また，これらの方法で与えられた可逆半波電位 $E_{1/2}^t$ は，互いによく一致した：$E_{1/2}^t = 0.32$ V。可逆半波電位より標準イオン移動電位を決定した。位相選択交流ボルタメトリ法によってTMA^+イオンのニトロベンゼン/水界面での移動反応の速度定数を測定した。交流ボルタモグラムのピーク電位は，real成分，imaginary成分とも，0.32Vで，可逆半波電位と一致した。イオン移動インピーダンス（$Y_s - j\frac{1}{\omega C_s}$）は，交流電流から直流加電圧の函数として求めた。$Y_s$ および $1/\omega C_s$ を $\omega^{-1/2}$（ω：角周波数）に対してプロットすると，いずれも直線関係が与られ，その傾斜は一致した。この傾斜より求めたTMA^+イオンの水相での拡散係数は，$1.3\times10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$ となり，クロノアンペロメトリ，サイクリックボルタメトリ法によって得られた値とよく一致した。界面イオン移動反応の速度定数は，電流 i に対して，一次の速度式 $i = zF(\vec{k}C^W - \overleftarrow{k}C^{NB})$ を仮定し，各直流加電圧においてイオン移動インピーダンスより計算した。ここで，$\vec{k}$ および $\overleftarrow{k}$ は，それぞれW相からNB相，およびNB相からW相方向の界面イオン移動反応の速度定数である。ピーク電位での速度定数 $\vec{k}$ は，TMA^+イオン濃度が、0.15，0.3，0.5 mMの時，それぞれ，$(9.6\pm2.7)\times10^{-2}$，$(9.3\pm0.8)\times10^{-2}$，$(7.2\pm0.9)\times10^{-2}\ cm\ s^{-1}$ であった。以上の結果から，これらの電気化学的測定法は，油水界面イオン移動反応の平衡論的ならびに速度論的研究において，有効な方法であることがわかった。

T. Kakutani, T. Kakiuchi, T. Osakai, Y. Nishiwaki, M. Senda

D214

異種溶媒間液間電位差における電解質の役割に関する実験的研究

信州大学理学部　伊豆津公佑・中村俊夫・後沢尚人

1．目的　異種溶媒間液間電位差の決定因子に関する知見を得るために，セル1の塩橋溶媒S_3および電解質MXを種々変化させて起電力を測定し，液絡に存在する電解質の役割について検討した。

Ag|0.005M $AgClO_4$, 0.005M Et_4NClO_4 (S_1)|0.001M Et_4NClO_4 (S_1)|$_{J1}$0.1 or 0.05M MX (S_3)|$_{J2}$

0.001M Et_4NClO_4 (S_2)|0.005M Et_4NClO_4, 0.005M $AgClO_4$ (S_2)|Ag ------ Cell 1

2．方法　測定装置および方法は前報[1]のものと同様である。

3．結果　1) セル1でS_3を変化させる場合に起きる起電力変化は，もしMXの構成イオンが関係する溶媒中で強く溶媒和しなければ，MXの種類に関係なく同じように起きる。即ち，MXとして用いる電解質をEt_4NClO_4を基準にして，カチオンはMe_4N^+からHex_4N^+，アニオンはCl^-からPic^-，BPh_4^-のように大きく変化させても，溶媒S_3による起電力変化（S_1, S_2の組合せによって5 mV～100 mV）は殆ど同じで，演者らはこの起電力変化が液絡J_1, J_2における液間電位差の溶媒－溶媒間相互作用による成分の変化の和に相当すると考えている[1]。しかし，MXがアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンのように溶媒和し易いイオンを含む場合にはS_3による起電力変化の様子は上記の場合と異なるようになる。そこでこれらの金属イオンにクリプタンド（Kryptofix-222）を加えて錯形成して，溶媒和しにくい大きなカチオンとし，S_3による起電力変化について検討した。その結果，Table 1に示すようにMX = Et_4NClO_4の場合と非常に近い挙動を示すようになった。このことは異種溶媒間液間電位差には電解質の種類に無関係な成分が存在するという考えを強く支持するものである。

2) セル1で塩橋電解質MXに混合電解質を用いた場合には，起電力は混合電解質のモル分率と殆ど直線的に変化することが多く，各イオンはそれぞれ独立に液間電位差に寄与しているものと思われる。

3) 異種溶媒間液間電位差には液絡の両側の溶媒中でのイオンの溶媒和の相違に起因する成分が含まれており，セル1でS_1, S_2, S_3の組合せに対してMXを変化させ，起電力を測定する実験からも定性的にはこのことが確められた。しかし定量的な検討は今後の問題である。

Table 1. Slopes of the emf-change of Cell 1 with S_3 for MX = 0.05M $M(ClO_4)_n$ and 0.05M $M(ClO_4)_n$ + Kryptofix-222.

S_2	M^{n+}	Slopes* $M(ClO_4)_n$	$M(ClO_4)_n$ + Kry
H_2O	Na^+	1.93	1.04
	K^+	--	1.02
	Sr^{2+}	2.22	1.23
	Ba^{2+}	2.16	1.18
MeOH	Na^+	1.60	1.00
NMP	Na^+	1.70	0.95

* 1.00 for MX = Et_4NClO_4.

1) K. Izutsu, T. Nakamura, I. Takeuchi, N. Karasawa, J. Electroanal. Chem., in press.

K. Izutsu, T. Nakamura, N. Gozawa

D 301

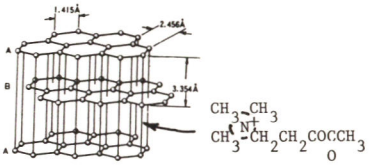
人工神経シナプス - アセチルコリンの電気放出

筑波大学物質工学系 ○相澤益男・篠原寛明・白川英樹

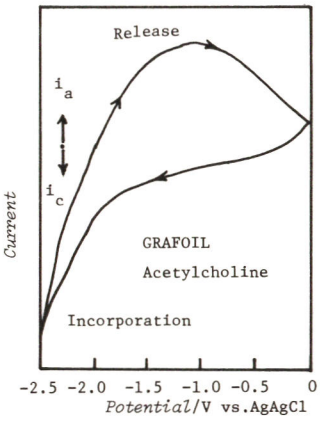
1. chemical communication は生体内情報伝達の最大の特長である。chemical communication においては，情報は分子に蓄積され，分子をキャリアとして運ばれる。生体内には非常に数多くの情報分子（分子言語）がある。これら情報分子を利用して chemical communication を実現することは，バイオエレクトロニクスの重要な目標である。

生体内 chemical communication の代表例は神経シナプスである。神経細胞の軸索突起末端は，20～30 nm の間隙をおいて他の神経細胞体に連なる。一方の神経細胞にインパルスが到達すると，小胞に内包された神経伝達物質（トランスミッタ）が放出され，他の細胞まで拡散し，新たなインパルスを誘起する。つまり神経シナプスでは電気刺激によって，情報分子が放出される。本研究は chemical communication 実現の第一歩として，電気刺激によって神経トランスミッタであるアセチルコリンを放出できる人工神経シナプスの構成を目的としている。情報分子の電気放出デバイスは種々考えられるが，本報では層状化合物の利用を試みた。

2. 層状化合物として Union Carbide 社製 GRAFOIL® を用いた。層間隔（d=8.354Å）にアセチルコリンが入り込めるように，層垂直面を溶液に接触させ，背面からリードを取出し，溶液接触面以外はすべて絶縁被覆した。



3. GRAFOIL にアセチルコリンが電気化学的に挿入され，さらに放出されることを，サイクリックボルタンメトリーで確かめた。サイクリックボルタモグラムのカソード電流はアセチルコリンの挿入に起因し，アノード電流は放出による。この電流-電位曲線から，GRAFOIL の電位を -2.0 より負にすれば，層間隔にアセチルコリンを不動化できることが示された。またアセチルコリンの放出電位は -1.5～-0.5 V vs. AgAgCl が適切であると判断された。



アセチルコリン溶液中で GRAFOIL の電位を -2.5 V vs. AgAgCl に設定し，アセチルコリンを層間隔に不動化した。情報分子が蓄積された状態である。この GRAFOIL に種々の時間幅の電圧パルスを印加した。このパルスを刺激として，GRAFOIL からアセチルコリンが放出され，情報分子の電気放出を行ない得ることが示された。

M.Aizawa, H.Shinohara, and H.Shirakawa

D 302　　中　　止

D 303

チトクロム c_3 のミクロスコピックな酸化還元電位に及ぼす支持電解質と溶媒の影響

横浜国立大学・工学部

○小林幸丈，小林勝義，仁木克己

〔目的〕 チトクロムc_3は，1分子中に4個の酸化還元活性点を含む分子量13,995の多核ヘムタンパク質である。当研究室における今までの研究では，4個のヘム核の還元過程を次のような4段階の1電子過程であると考えた。各段階の濃度をC_iで表わすと，

$$C_0 \underset{E_1^\circ}{\overset{e}{\rightleftarrows}} C_1 \underset{E_2^\circ}{\overset{e}{\rightleftarrows}} C_2 \underset{E_3^\circ}{\overset{e}{\rightleftarrows}} C_3 \underset{E_4^\circ}{\overset{e}{\rightleftarrows}} C_4$$

しかしこの場合，例えばC_1の状態には$R_1O_2O_3O_4$, $O_1R_2O_3O_4$, $O_1O_2R_3O_4$, $O_1O_2O_3R_4$ の4つが含まれる。(O_i, R_iはそれぞれ酸化状態，還元状態にある活性点iを示す。) 従って実験から得られる$E_1^\circ \sim E_4^\circ$は，巨視的なものであって，ヘム核の真の性質を示す微視的な酸化還元電位e_i°とは異なっている。本研究では，各ヘム核の微視的なe_i°を決定することにより，X線構造解析から得られた分子構造をもとにして，各活性点の性質を明らかにすることを目的とした。

〔方法〕 0.03Mリン酸緩衝液(pH4.5~9.4)及び各種ハロゲンイオン溶液(0.03Mリン酸緩衝液pH7.0，イオン強度0.1)中に，0.1mM程度チトクロムc_3を溶かし測定した示差パルスポーラログラムの解析から巨視的な4つのE_i°を得た。

また，溶媒の影響をみるために，重水中(0.03Mリン酸緩衝液，pD7.1)でも同様の測定により4つのE_i°を得た。

〔結果と考察〕 Fig.1に各種ハロゲンイオンを添加した場合の巨視的E_i°の測定値を示した。一方，0.03Mリン酸緩衝液(pH7)中における巨視的E_i°の測定値から，各活性点が非等価で互いに相互作用がないという仮定のもとに計算により求めた微視的e_i°を，Fig.2に示した。

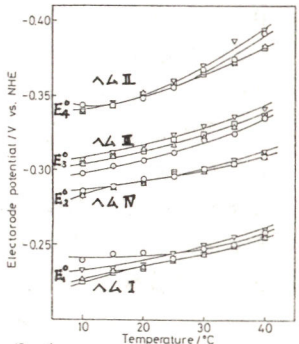


Fig. 1 Macroscopic redox potentials of cytochrome c_3 at pH 7.0: (○), F^- ; (△), Cl^- ; (▽), Br^- ; (□), Phosphate buffer

計算から，e_1°及びe_2°に相当するヘムは非等価で相互作用は無視できると考えられ，このうちヘムの露出度の大きいヘムIIIが最も卑なe_2°に対応づけられる。

e_3°, e_4°に対応するヘムは，45℃以下でアトラクティブな相互作用をもつことが明らかとなった。構造上ヘムIII，IVは似ており，また相互作用の存在する可能性も強く，これらに帰属できると思われる。

ハロゲンイオン添加の影響は，Fig.1よりE_1°及びE_3°に現われているが，ヘムに配位するヒスチジンのイミダゾールの窒素に水素結合している水分子はヘムIに1つ，ヘムIIIに2つであり，この点も以上の推論を支持する。

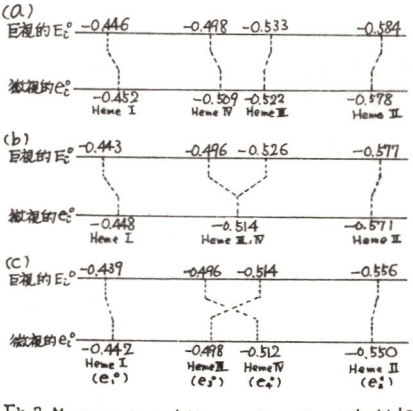


Fig.2 Macroscopic and Microscopic redox potentials of cytochrome c_3 in 0.03M phosphate buffer (pH 7.1) at (a) 55°C, (b) 50°C, (c) 25°C (vs. Ag/AgCl/satd. KCl)

Y. kobayashi K. kobayashi K. niki

D 304

グラファイト電極に吸着固定化したグルコースオキシダーゼの酵素活性

京都大学農学部　°池田篤治，片所功，千田貢

1. 酸化還元酵素を固定化した電極におけるエレクトロカタリシスについて、メディエーターを溶液内に存在させた場合について検討を行なった。

2. 酵素は、その酵素反応機構が比較的よく研究されているグルコースオキシダーゼ（GOD）〔EC 1.1.3.4. *Aspergillus niger*〕を用いた。酵素の電極への固定化は、単分子層程度の固定化を期待して吸着法を用いた。電極としてはグラファイト（Poco社 DFP3-2）を用いた。電極に固定化されたGODの酵素活性は、この電極をグルコース（S）溶液（pH 5.0，空気飽和）中に入れた時に生成する H_2O_2 を発色法によって定量することによって求めた。こうして作成した電極を用いて、ベンゾキノン（BQ）等、いくつかのメディエーターを溶液内に存在させた場合についてエレクトロカタリシス実験を行なった。基礎液としては、通常pH5.0の酢酸緩衝溶液を用い、測定温度は25°Cとした。

3. 除酸素した基礎液中BQ存在下でSを添加すると、上記GOD固定化電極において、BQのこの電極での酸化還元電位（+0.17 V vs SCE）より正の電位において、アノーディック定常電流（I_S）が観察された。I_S の大きさは、電極を回転もしくは溶液をかくはんしてもほとんど変化しなかった。この結果は、S，BQともに、この実験条件下では、その電極界面での濃度分極が無視できる程度であることを示している。I_S の値はBQ濃度一定のもとでS濃度とともに増加しある飽和値に近づく。またS濃度一定のもとでBQ濃度とともに増加し一定値に近づく。結果を次の式

$$I_S = I_S^{lim} / \left[1 + (K_1/[S]) + (K_2/[BQ]) \right] \qquad (1)$$

に従って解析した。(1)式で I_S^{lim} は最大電流，K_1，K_2 はSおよびBQのミカエリス定数で表1に示すような値を得た。GODの溶液中での反応の場合には、対応する K_1，K_2 の値はそれぞれ73 mM，0.42 mMと求められた。その他、反応のpH依存性、温度依存性等の実験結果から、ここで固定化されたGODは溶液内でのGOD反応と同様の酵素反応特性を有することが示された。BQ以外のいくつかの化合物についてもメディエーターとしての機能が認められた。表1にBQ，トルキノン（TQ），2,6-ジクロロフェノールインドフェノール（DCIP），およびp-ブロモサリチル酸（DBIA）を用いた場合の結果を示した。キノン類とインドフェノール類の I_S^{lim}，K_1 値には明らかなちがいがみられる。

表 1

メディエーター	I_S^{lim} / nA	K_1 / mM	K_2 / mM
BQ	26×10^2	62	0.11
TQ	23×10^2	64	0.39
DCIP	57	25	0.12
DBIA	59	28	0.56

T. IKEDA, I. KATASHO, M. SENDA

D 305

銅フタロシアニン固定電極による尿中の変異原の検出

東京農工大・工　°友田隆造，松永是

1．発がん物質と変異原の相関性は高く，微生物の変異を利用したAmes test は発がん物質の一次スクリーニングに広く用いられてきた。しかし，この方法は操作が繁雑で，結果が得られるまで1～2日という長時間培養が必要であった。銅フタロシアニンはベンゾ(α)ピレン，Trp-P-1 などの多環性変異原と特異的に吸着することが知られている。本研究では銅フタロシアニン固定電極を作製し，変異原と銅フタロシアニンの疎水的複合体形成をアンペロメトリックに検出することを試みた。さらに，この銅フタロシアニン固定電極を実際の喫煙者の尿中の変異原の検出へ応用し，従来のAmes testと比較した。

2．銅フタロシアニン固定膜は88mgのニトロセルロース，2mgの銅フタロシアニンを3mlのアセトンに溶解した後，ガラス板上にキャスティングすることにより調製した。この銅フタロシアニン固定膜（膜厚5μm）を酸素電極の酸素透過性テフロン膜上に装着し，銅フタロシアニン固定電極とした。この銅フタロシアニン固定電極の過酸化水素分解活性を変異原と銅フタロシアニンの複合体形成の指標とした。すなわち，銅フタロシアニンの触媒作用により過酸化水素が分解して生成する酸素量はベンゾピレンなどの変異原が存在すると減少する。これを酸素電極で測定した。測定は，pH7の0.1M リン酸緩衝液2.0mlに固定電極を挿入し，0.98M過酸化水素水を加えると電流が増加した。この電流が一定になったところで種々の有機化合物を加え，電流の減少値を測定した。

3．まず銅フタロシアニン固定電極の過酸化水素分解活性について検討した。固定膜の銅フタロシアニン含量は23mg/gニトロセルロースが最適であった。過酸化水素濃度の増加とともに電流値は増加し，電流値は過酸化水素0.98Mでほぼ一定になったので，以後の実験では0.98Mの過酸化水素存在下で行った。そこで，この銅フタロシアニン固定電極の過酸化水素分解活性におよぼす種々の有機化合物の影響を調べた。メタノール，エタノール，エーテルの直鎖状化合物，及びシクロヘキサン，テトラヒドロフランの飽和環状化合物に対して応答は認められなかった。芳香族化合物であるベンゼン，ピリジンでは非常にわずかな電流減少しか得られなかった。一方，多環性化合物のベンゾ(α)ピレン，Trp-P-1，ナフタレンなどについては大きな電流減少が得られ，ベンゾ(α)ピレンでは0～0.6mM，ナフタレンでは0～0.2Mの範囲で試料濃度と電流減少値の間に直線関係が成立した。これら多環性化合物の中には非常に多くの重要な発がん物質が含まれていることが知られている。したがって，この銅フタロシアニン固定電極を用いることにより，これらの化合物を含む尿や食品の変異原性を推定できる。銅フタロシアニン電極により喫煙者および非喫煙者の尿中の変異原の検出を行い，Ames testの結果と比較したところ両者の間には相関性が認められた。

R. Tomoda, T. Matsunaga

D 306

サイクリックボルタメトリーによる微生物の識別

東京農工大・工　　°五明秀元，松永是

1．従来，微生物の分類，識別は熟練した技術と長時間煩雑な操作を必要とした。たとえばグラム陽性菌とグラム陰性菌の識別はグラム染色により行われていた。これは細胞壁の構造の差異を染色によって区別するもので煩雑な操作により行われる。この他，変異株の識別は栄養要求性にもとづくコロニー法で行わねばならず多くの困難を伴う。演者は酵母（Saccharomyces cerevisiae）の懸濁液に対してサイクリックボルタメトリーを適用すると特異なピーク電流が得られることを明らかにした。ここでは，サイクリックボルタメトリーのピーク電位から微生物の識別，特にグラム陽性，陰性の分類や変異株の識別を試みた。

2．対数期に集菌した Saccharomyces cerevisiae を 0.1 M リン酸緩衝液（pH 7.0）に懸濁し，任意の濃度の微生物懸濁液を調製した。この微生物懸濁液 15 ml をH型セルに入れ，作用電極として BPG（Basal Plane Pyrolytic Graphite，0.17 cm^2）を用いサイクリックボルタメトリーにより i-E 曲線を求めた。同様にして Candida albicans，Bacillus subtilis，Escherichia coli，Lactobacillus fermentum，Leuconostoc mesenteroides，Salmonella typhimurium TA 98 および TA 100 についてもそれぞれ i-E 曲線を求めた．

3．S. cerevisiae の懸濁液についてサイクリックボルタメトリーを行ったところ 0.75 V（vs. SSCE）に特異的な電流のピークが得られた。このピーク電流は死細胞や電極表面をメンブランフィルターで覆った場合には得られなかった。従って，このピーク電流は生細胞が電極に接触するとき得られることが明らかになった。ピーク電流値と細胞濃度の関係を調べたところ，10^6～10^9 $cell \cdot ml^{-1}$ の間に直線関係が成り立った。そこで，この S. cerevisiae のプロトプラストを調製し，サイクリックボルタメトリーを行ったところ，ピーク電流は得られなくなった。このことは細胞壁が電流生成には重要な役割を果していることが明らかになった。そこで，この方法をグラム陽性，陰性の細胞壁構造の異なる菌に適用した。その結果，グラム陽性菌である B. subtilis，Lact. fermentum，Leu. mesenteroides は 0.65～0.80 V の間にピーク電流が得られ，グラム陰性菌の E. coli は 0.85 V でピーク電流が得られた。従って，この方法によりグラム陽性菌とグラム陰性菌の識別に適用できることが示唆された。次に S. typhimurium TA 98 と TA 100 の変異前後のサイクリックボルタメトリーを行ったところヒスチジン要求株（his^-）は TA 98，TA 100 いずれの場合もピーク電流の得られる電位は 0.90 V 付近であったが，復帰変異株（his^+）は TA 98 は 0.70 V，TA 100 は 0.60 V といずれも低い電位でピーク電流が得られた。これらの結果から，この方法が変異識別にも応用できることが示唆された。

H. Gomyo，T. Matsunaga

D 307

光合成微生物電極の計測への応用：リン酸イオンセンサー

東京農工大・工　　°布施盛裕，友田隆造，松永是

1．湖沼や海域の富栄養化の防止のためにはリン酸化合物の除去が必要とされている。このためにはリン酸イオンの測定が極めて重要である。リン酸イオンの従来の測定法としてはモリブデンブルー法があるが、時間と手間がかかり新しい迅速かつ簡便なリン酸イオンの測定法の開発が望まれている。演者らは，光合成微生物と電気化学デバイスからなる光合成微生物電極を開発し，光合成微生物の光応答などの基礎的性質の解明に利用すると同時にこれを計測に応用する一連の研究を行っている。今回は，緑藻（Chlorella vulgaris）及び藍藻（Nostoc sp.，Gloeocapsa sp.）固定化膜と酸素電極からなる光合成微生物電極を構成し、これらをリン酸イオンの測定に応用した。

2．緑藻（C. vulgaris）は改良MC培地で33℃，光照射下で14日間好気培養した後，2 mlをリン酸イオンを除いた培地50 mlに植菌し24時間好気培養した。藍藻（Nostoc sp.，Gloeocapsa sp.）はA－N培地で30℃，光照射下で7日間好気培養した。酵母（Saccharomyces cerevisiae）はYPD培地で培養した。これら菌体1 mg－2 mg（乾重量）相当をメンブランフィルター（ニトロセルロース，孔径 0.45 μm，直径 25 mm，厚さ 150 μm）上に滴下後，吸引して吸着固定化し光合成微生物膜を調製した。この固定化微生物膜を酸素電極に装着し光合成微生物電極とした。この電極をpH 7.2 の Tris 塩酸緩衝液に浸漬し，電流値が定常になったところでリン酸イオンを含む試料液を加え電流減少値を測定した。測定は光照射下または暗所中33℃で行った。

3．リン酸イオン測定用微生物電極はリン酸イオン存在下で光合成微生物膜により，消費または生成する酸素を酸素電極で検出することを基本原理としている。まず C. vulgaris 電極のリン酸イオンに対する応答について検討した。暗所中で C. vulgaris 電極に1 mMのリン酸イオンを加えると，電流はただちに減少し，約5分後に定常電流が得られた。このとき，電流減少値は 3.5 μA であった。暗所中においては，C. vulgaris 電極はリン酸イオン以外に，グルコース，ピルビン酸，コハク酸などにも応答した。一方，光照射下でリン酸イオンを加えると逆に電流値はただちに上昇し，同じく約5分後に定常電流が得られた。電流増加値は 1.5 μA と暗所下よりも応答は小さかったが，他の有機物に対しては全く応答せず，リン酸イオンに対する選択性は極めて良かった。次に Nostoc 電極及び Gloeocapsa 電極について暗所中及び光照射下でリン酸イオンに対する応答を調べたところ，C. vulgaris 電極と同様の応答が得られたが，いずれもその値は小さかった。一方，光合成微生物以外では酵母 S. cerevisiae 電極を用いたが，リン酸イオンに対して応答は得られなかった。以上の結果から C. vulgaris 電極がリン酸イオンの測定には最適であることが明らかになった。そこで，最適条件下（pH 7.0，33℃）でリン酸イオン濃度と電流減少値の関係を調べたところ 0～5 mM の濃度範囲で両者の間に直線関係が得られた。

M. Fuse，R. Tomoda，T. Matsunaga

D308　バイオアフィニティーセンサーによるビオチンおよびその誘導体の電気化学測定

筑波大物質工学　相澤益男　碇山義人　°古木真

1．演者らは、生理活性物質とその類似物質が結合タンパク質に対して示す親和性の違いを利用したバイオアフィニティーセンサーを提案した*。その一例として、ビオチンの類似物質である4-ヒドロオキシアゾベンゼン安息香酸（ＨＡＢＡ）と結合タンパク質アビジンとの分子複合体をセンサーの分子識別部位に用いたバイオアフィニティーセンサーによって、ビオチンを計測できることを示した。本報では、このバイオアフィニティーセンサーはビオチンの代替物質として培養液に添加されるデチオビオチンにも応答し、デチオビオチン計測に適用し得ることを明らかにする。

2．高分子膜上にＨＡＢＡを共有結合し、カタラーゼで標識したアビジンと共存させ、膜上にアビジン・ＨＡＢＡ複合体を35℃において所定時間形成させた。つぎにこの膜をクラーク型酸素電極に装着してセンサーを構成した後、デチオビオチン溶液に35℃において所定時間浸漬した。センサーに残存するカタラーゼ標識アビジンを過酸化水素添加に伴なう酸素還元電流の変化から測定し、センサー出力とデチオビオチン濃度との関係を求めた。

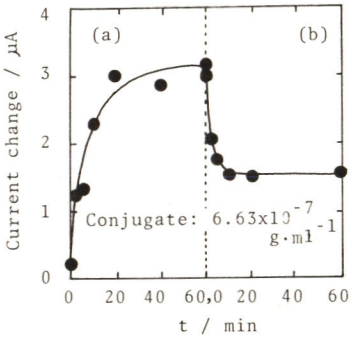


図1．アビジン・HABA複合体の形成(a)とデチオビオチンによる解離(b)

3．ＨＡＢＡ固定化膜を35℃において標識アビジン溶液に浸漬し、膜に結合する標識酵素量の経時変化を測定した。その結果を図1(a)に示す。すなわち膜表面でのアビジン・ＨＡＢＡ複合体の形成反応は約1時間で飽和した。つぎに1時間複合体形成を行なった膜を酸素電極に装着し、デチオビオチン溶液（1×10^{-5} g·ml^{-1}）に浸漬して、センサーに残存する標識アビジンの活性を測定した。図1(b)は、デチオビオチンによって膜表面の標識アビジンがすみやかに溶液中に遊離することを示している。また、センサーの分子複合体の解離は、デチオビオチン濃度に依存して変化した（図2）。以上の結果から、アビジン・ＨＡＢＡ複合体（$K_a=1.7\times10^5$ M^{-1}）を分子識別部位に用いたバイオアフィニティーセンサーによって、アビジンと強い複合体を形成するビオチン（$K_a=10^{15}$ M^{-1}）のみならず、デチオビオチン（$K_a=2\times10^{12}$ M^{-1}）も測定できることが判明した。

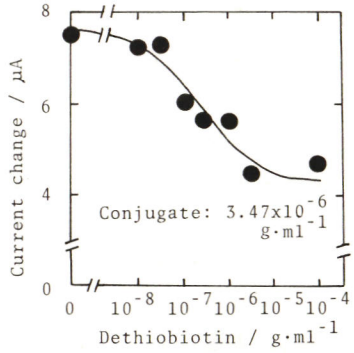


図2．デチオビオチンの測定曲線

*) 碇山義人，相澤益男，古木真，日本化学会第46秋季年会予稿集（1982）p959.
M. aizawa　Y. ikariyama　M. furuki

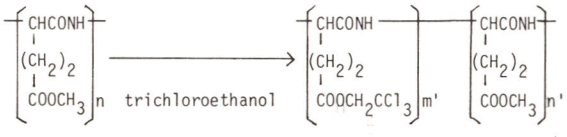
D 309

活性化ポリグルタメート膜を用いるハイブリッドバイオセンサー

富士電機 総合研究所　°久保いづみ，大澤久男
東工大 資源化学研究所　軽部征夫，鈴木周一

1．目的　演者らは，ハイブリッドバイオセンサーに関する一連の研究を行なっており，バイオセンサーに用いる種々の生体触媒固定化用の担体を開発してきた。バイオセンサーの特性は固定化酵素の活性や固定化担体の特性に左右されるため，より優れた固定化担体及び酵素の固定化法が要望されている。そこで高活性な固定化酵素を調製できる担体として，活性化ポリグルタメートを開発し，これにウレアーゼを固定化した。これを硝化菌固定化膜とハイブリッド化させて尿素センサーを構成し，その特性について検討したのでここに報告する。

2．方法　活性化ポリグルタメートは，polymethyl-L-glutamate（PMG）のメチル基をトリクロルエタノールでエステル交換して得た。エステル交換反応には15時間を要し，この時の交換率は62%であった。活性化ポリグルタメートのトリクロルエチル化された部位は容易にアミノ基と反応することを利用し，トリクロルエチルエステルと酵素中のアミノ基を直接反応させた。すなわち，活性化ポリグルタメートをジメチルスルホキシド溶液中でウレアーゼと反応させ，ガラス板上に展開後浸式法により製膜した。



PMG　　活性化ポリグルタメート

このようにして得られたウレアーゼ固定化膜と硝化菌固定化膜をハイブリッド化し酸素電極に装着し，ハイブリッド型尿素センサーを構成した。また他の担体にウレアーゼを固定化した場合と比較するため，トリアミン膜，多孔性ポリ塩化ビニル膜，アミノ化ポリグルタメート膜にもウレアーゼを固定化し，同様にして尿素センサーを構成した。これらのセンサーの諸特性からそれぞれのウレアーゼ膜の性質を検討した。

3．結果　活性化ポリグルタメート膜を用いた尿素センサーで尿素を測定したところ，尿素試料を注入後約90秒で電極電流値は極小に達し，1試料の測定は5分間で完了した。電流減少値と尿素濃度の間には2.5～25mg/dlの範囲で直線関係が認められた（図1）。次に他の担体にウレアーゼを固定化した場合と比較したところ，検出感度は活性化ポリグルタメートが最も高いことが明らかになった。さらに活性化ポリグルタメート膜を用いたセンサーは選択性，安定性ともに良好であることが確められた。

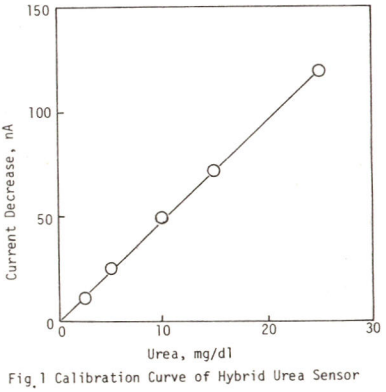


Fig.1 Calibration Curve of Hybrid Urea Sensor

I. Kubo, H. Osawa, I. Karube, and S. Suzuki

D310

多機能脂質センサーの開発

°尾崎悦夫、岡路真（日本電子株式会社）
軽部征夫、鈴木周一（東京工業大学資源化学研究所）

1. 目的：固定化酵素による血中脂質の分析は、脂質との酵素反応が起こりにくいという問題があり一般に難かしいとされている。一方センサーは試料前処理を必要とせず簡便に分析値を知りうるデバイスであり、医療計測分野での開発が注目されている。もう一つのセンサーで複数の成分を分析できれば化学物質分析の簡便化迅速化が可能となる。そこでアンペロメトリックに中性脂質とリン脂質を計測できる多機能脂質センサーの開発を試みた。

2. 方法：中性脂質及びリン脂質は各々次のような酵素反応を利用して計測される。

$$\text{Triglyceride} + 3H_2O \xrightarrow{\text{Lipoprotein lipase}} \text{Glycerol} + 3\text{Fatty acid}$$

$$\text{Glycerol} + O_2 \xrightarrow{\text{Glycerol oxidase}} \text{Glyceraldehyde} + H_2O_2$$

$$\text{Phosphatidyl choline} + H_2O \xrightarrow{\text{Phospholipase D}} \text{Phosphatidic acid} + \text{Choline}$$

$$\text{Choline} + H_2O + 2O_2 \xrightarrow{\text{Choline oxidase}} \text{Betaine} + 2H_2O_2$$

各々の反応で基質量に比例して酸素を消費するので、酸素電極を用いれば各脂質を測定することが可能である。本研究ではこれらの固定化酵素膜と酸素電極とを組み合わせてセンサーを構成し測定を行なった。

3. 結果：中性脂質センサー及びリン脂質センサーを作成し、その特性について検討した。分析条件を表に示す。それぞれのセンサーで得られた検量線を図1，2に示す。500 mg/dl までの濃度範囲で測定可能であることがわかる。再現性は各々5回の測定で CV 3.5%, 1.7% であった。

表 分析条件

緩衝液：0.025M PH8.0 リン酸緩衝液 5 ml
温度：30 °C
サンプル：コントロール血清
SV：50 or 25 μl

二種類の酵素ハイブリッド膜を用いるセンサーの多機能化を試みた。各酵素膜の間に膜を挿入し、この膜中での酸素と基質の拡散速度の違いから、センサーに選択性を持たせることが原理的に可能である。本研究ではいくつかの膜についてこの検討を行なった。

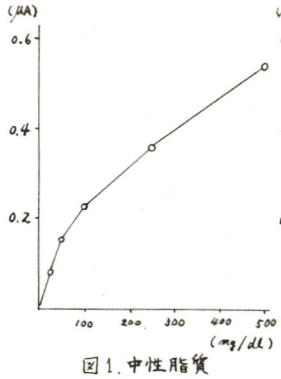


図1. 中性脂質

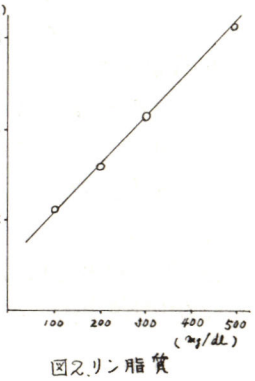


図2. リン脂質

E. Ozaki, M. Okazi, I. Karube, S. Suzuki

D311

多機能バイオセンサーによる鮮度の計測

°渡辺悦生(東京水産大学), 松岡英明,
軽部征夫, 鈴木周一(東京工業大学資源化学研究所)

1. 目的：最近，魚の鮮度の簡単，迅速な測定法の開発が強く要望されている。演者らは魚肉の鮮度低下にともないイノシン-5'-モノホスフェート(IMP)が減少し，イノシン(HxR)およびヒポキサンチン(Hx)が増加することを明らかにした。そこで新しい鮮度指標としKIを提案し

$$K_I = \frac{Hx + HxR}{IMP + Hx + HxR} \times 100$$

KI値を計測するためのHxセンサー，HxRセンサーおよびIMPセンサーを開発してきた。しかしながらKI値を計測するためには三本の酵素電極を必要とし，測定操作も煩雑であった。そこで，これら三成分の計測を一本の電極で行なおうと考えた。すなわち三種類の酵素を利用した多機能酵素センサー（固定化5'-ヌクレオチダーゼ(nt)，ヌクレオチドホスホリラーゼ(n_p)，およびキサンチンオキシダーゼ(X_o)含有膜と酸素電極から構成されている）を製作し，この特性について検討した。このセンサーにIMP, HxR, Hxの混合物を適用した場合にはそれぞれを個別に計測することはできない。

$$IMP \xrightarrow[nt]{} HxR \xrightarrow[n_p]{Pi} Hx \xrightarrow[X_o]{O_2} \text{uric acid} \quad \cdots (1)$$

しかしこれら三成分をカラムクロマトグラフィーの原理で分離し，センサーに移送すると三成分を含有する試料中からそれぞれを個別に定量することが可能になる。実際に三成分を分離計測するための諸条件について検討し，さらにこのセンサーシステムで得られたKI値と常法で測定したそれとを比較検討した。

2. 方法および結果：本装置は先端に注射針を装着したイオン交換樹脂カラム（長さ2cm, 内径0.5cm, Dowex 1×2 Cl⁻型）を多機能酵素センサーから構成されている。まず，0.05Mトリス-塩酸緩衝液を15 mL min⁻¹の流速センサーシステムに移送する。出力電流値が定常になったところで魚肉抽出液をシステムに直接注入すると出力電流値の極小値(A)が得られる。次に試料の吸着したカラムをシステムに適用し，これに0.05Mリン酸緩衝液を1 mL min⁻¹の流速で移送する。再び出力電流値が定常になったところで0.1Mリン酸緩衝液(0.07M KCl)を移送すると，出力電流値の極小値(B)が得られる。さらに0.25Mリン酸緩衝液(0.25M KCl)を移送すると，出力電流の極小値(C)が得られる。ここで得られたA, BおよびCはそれぞれHx+IMP, Hx+HxRおよびIMP量に相当することがわかった。したがってHx, HxRおよびIMP量は次式により求めることができる。ただしk_1～k_5はそれぞれの検量線の傾きを表わす。

$$IMP = C/k_5, \quad Hx = A/k_1 - k_2/k_1 IMP, \quad HxR = B/k_4 - k_3/k_4 Hx$$

実際に試料中のIMP, HxRおよびHx量は多機能センサーシステムとイオン交換樹脂カラムを用いることにより，Hx+IMP, Hx+HxRおよびIMPの三区画として分離計測できた。(試料の分析は約20分間であった)。本システムでスズキ，サバ，アジ，ハマチ，タイおよびカレイのKI値を測定したところ，常法で測定した値と非常によく一致した。

E. Watanabe, H. Matsuoka, I. Karube and S. Suzuki

D 312

電気パルスを利用したイムノアッセイ

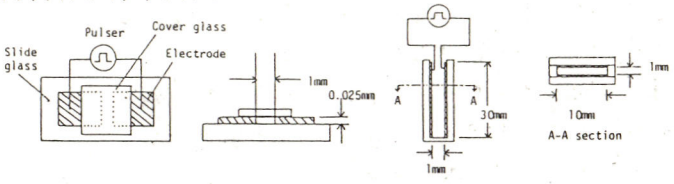
東京工業大学資源化学研究所・°松岡英明，民谷栄一，
軽部征夫，鈴木周一

1．目的：抗原抗体反応は反応特異性が極めて高く、これを利用したイムノアッセイは血清中の各種タンパク質、微生物、細胞などの測定に広く応用されている。このイムノアッセイの最も簡便かつ実用的な方法は、抗原抗体反応に伴う凝集反応を追跡する方法である。本研究は、細胞や微生物などに電気パルスを与えると凝集する現象を利用して、病原性酵母の一種である *Candida albicans* のイムノアッセイの迅速化を図ったものである。

2．方法および結果：*C. albicans* 懸濁液（4×10^{7} cells·ml^{-1}）一滴をスリット型リアクター（図1-(A)）に滴下し、顕微鏡下で電気パルスをかけたところ細胞が直鎖状に結合した。電気パルスを停止すると結合体は分散した。これに対して、*C. albicans* の抗体共存下で電気パルスをかけた場合は、電気パルス停止後も、直鎖状の結合体が認められた。これは電場下での免疫反応によって生じた結合体と考えられた。そこで顕微鏡写真を解析して、次式により凝集率（Coagulation ratio；CR）を算出した。

$$CR=\frac{\sum_{n=2} N_n}{\sum_{n=1} N_n}$$ ，但し N_n は n 個の細胞からなる結合体の個数）

凝集率に及す電気パルスの諸条件を検討した結果、パルス幅20μsec、パルス周波数8KHz，パルス高さ1KV·cm^{-1}が最適であった。次にスリット型リアクター（図1-(B)）に所定濃度の *C. albicans* 懸濁液100μlおよび40μlの抗体（IgGフラクション）を加えて混合後、ただちに上記最適条件で電気パルスをかけた。一定時間(t)後に電気パルスを停止し、リアクター内の懸濁液一滴を分取し、これの顕微鏡写真（5枚）を撮影した。これらの画像を解析し、上式に従ってCRを求めた。図2に示すように、電気パルス下の反応時間の増加とともにCRが増大し、5分で50％となった。これに対して電気パルスをかけなかった場合、および電気パルスのみで抗体を加えなかった場合はCRは20分後でも10～20％であった。以上の結果、電気パルスを利用することによって *C. albicans* の免疫反応を促進できることが明らかとなり、迅速イムノアッセイの基礎的資料が得られた。



(A) Slit reactor　　(B) Cuvette reactor

図1. 電気パルスを利用したイムノアッセイ用リアクター

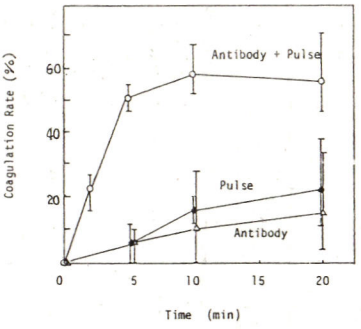


図2. 電気パルスによる免疫凝集反応の促進効果

H. Matsuoka , E. Tamiya , I. Karube , S. Suzuki

D313

SSD法による In_2Se_3 生成

横浜国立大学工学部　和島峰生，湯田坂雅子，中西和美

1．目的　化合物半導体 In_2Se_3 はエネルギーギャップが 1.3 eV 付近の値であり，可視光領域の光電変換材料として有効な利用が考えられる。しかし融点が 1163 K と高く，構成元素の蒸気圧が大きく異なるため，純度の高い結晶の生成は困難な点が多い。化合物結晶生成法の一つであるSSD（合成溶融拡散）法は，化合物の融点以下で結晶成長を行うことが可能であり高圧反応容器も必要とせず純度の高い結晶を得られる特長を有する。本研究では，In_2Se_3 の生成にSSD法を用いその熱理因子と得られた結晶の半導体特性とについて調べた。

2．方法　In_2Se_3 結晶作成原料には市販 6N In 及び 5N の Se を用いた。結晶成長には縦型電気炉を用い，石英管に封入した上部 In 融解るつぼ底部を 800℃，下部 Se 部分を 670℃ として一定時間前記の温度で反応させた。反応完了後，アニール温度まで電気炉の温度を一定速度で降下させ，所定の温度で 50 時間保った後 In_2Se_3 が生成した封入石英管を氷水中にて急冷した。実験に使用した電気炉の概略と，その温度分布を図.1に示す。このようにして得られた結晶のX線回折，導電率の温度依存性，ホール電圧ならびに分光感度の測定を行い，結晶構造と半導体の電気的性質を調べた。なお測定用電導端子金属には In を用いた。

3．結果　SSD法で得られた結晶は，反応後のアニール温度の相異によってα，α+γおよびγの In_2Se_3 となった。暗導電率は室温においてα-In_2Se_3では 10^{-2}～10^{1} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，γ-In_2Seでは 10^{-8}～10^{-7} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度である。α-In_2Se_3 のホール移動度は 40～120 $cm^2/V\cdot sec$ のn型導電性を示し，アニール温度の高いほどホール移動度の値は大きくなる。この結果を図2に示す。分光感度測定より得られたバンドギャップはα-In_2Se_3 1.16 eV，γ-In_2Se_3 1.17 eV であり，光電流 I_p と暗電流 I_D との比で表した光感度 I_p/I_D はγ-In_2Se_3 が大きな値を示した。導電率の温度依存性から 0.3 および 0.7 eV に不純物レベルが認められる。

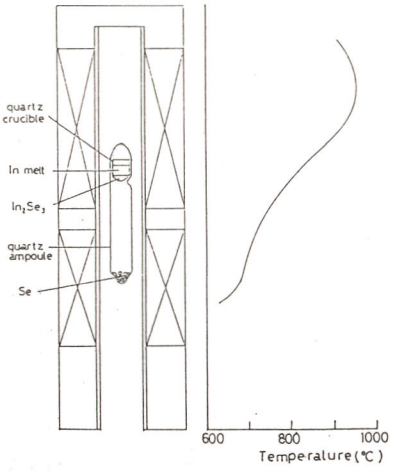


図1 SSD法装置略図と温度分布

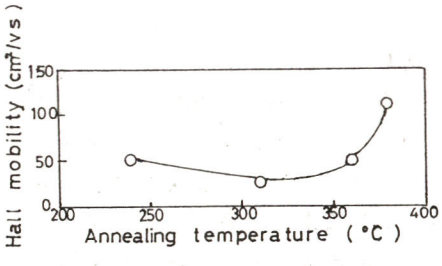


図2 ホール移動度とアニール温度

M. Washima, M. Yudasaka, K. Nakanishi

D 314

SSD·InPにおける不純物酸素の影響

横浜国立大学工学部　岩崎見嗣，湯田坂雅子，中西和美

1．目的　光通信に用いられる石英ファイバーは、1.0～1.7μm の波長の光に対して最も損失が少ない。この波長領域に適合するレーザーダイオードInGaAsP/InPの組み立てには大面積、高純度のInP結晶が必要とされている。結晶成長法の一つであるSSD（合成溶融拡散）法は比較的低い温度で結晶を成長させるため、格子欠陥や反応容器からの汚染の少ない高純度結晶が得られることが期待できる。本研究ではSSD法によってInP結晶成長を行い、成長速度の因子となる融液温度、温度勾配ならびに雰囲気酸素圧が結晶の半導体特性に及ぼす影響について検討した。

2．方法　InP結晶の成長には、純度6Nのインと赤リンを使用した。アンプルを融液温度とリンの蒸気圧を制御できる縦型電気炉内にセットし、るつぼ下端の雰囲気温度 800～1000℃、温度勾配 5～30℃/cm の間に設定した。リンの温度は 460℃（1気圧）とした。上記の条件で210時間一定に保ち結晶を成長させた。また、封入時のアンプル内の圧力は 10^{-5} Torr 空気、10^{-5}～1 Torr 酸素とした。

3．結果　温度勾配とホール移動度、キャリア密度の関係は図1のようになった。この傾向は組成的過冷却状態の存在と関係していると思われる。成長温度を変化させたときの結果を図2に示す。温度を高くするに従ってキャリア密度を減少させる不純物準位が形成されたものと思われる。酸素圧による効果を図3に示す。これらの結晶は成長温度 900℃、温度勾配 15℃/cm で作成したものである。C-V 測定の結果、酸素圧の増加に伴って浅いドナー濃度が増加した。酸素をドープしていない試料では格子欠陥によると思われる 0.42eV のトラップが検出された。酸素圧 0.1 Torr の試料では新たに酸素によるものと思われる 0.60eV のトラップが検出された。成長温度 1000℃の試料でも同じものと思われるトラップが検出された。このトラップがキャリア密度を減少させるものと思われる。また酸素は状態によって浅いドナーと深いトラップを形成するものと思われる。

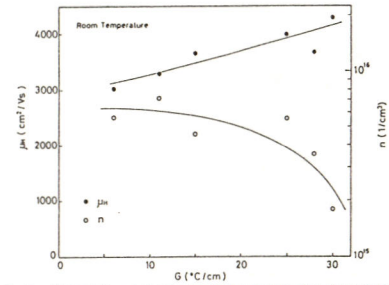


Fig. 1　Hall mobility and carrier concentration as a function of temperature gradient (T_s=900°C)

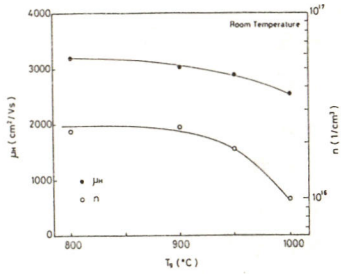


Fig. 2　Hall mobility and carrier concentration as a function of growth temperature (G=20°C/cm)

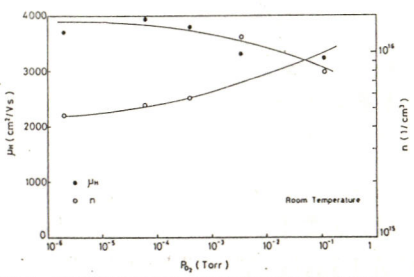


Fig. 3　Hall mobility and carrier concentration as a function of oxygen pressure (T_s=900°C, G=15°C/cm)

K. Iwasaki, M. Yudasaka, K. Nakanishi

D315

In_2Te_3 における pn 接合

横浜国立大学工学部　松浦淳，湯田坂雅子，中西和美

1．目的　カルコゲン化物には，Cd の化合物にみられるように光導電性を有するものが多くある．イオン性から金属性，共有性の影響が大きくなる S，Se，Te 化合物に従ってエネルギーギャップが小さくなり n型から P型の電導型と変化するなど一連の性質を示すことが多い。顕著な半導体特性を示す Cd の化合物に比較して公害要因の少ない In の化合物にも，これらカルコゲン化物のバンドギャップの値が可視から近赤外領域にあることから同様な性質が期待できる．本研究では，エネルギーギャップ 1.2 eV で p型を示す In_2Te_3 に対して同族の Se 化物による n型との接合を蒸着膜ならびに粒界を含む系で作り，それらの界面の性質を検討することを目的とする。

2．方法　試料基盤の In_2Te_3 薄膜は，市販の純度 5N In_2Te_3 を蒸発原料として真空蒸着により作成し，電気炉中で熱処理して得たものである。真空蒸着は真空度 2×10^{-5} Torr，蒸着基板温度約 160°C として蒸着速度を変えて行った。得られた蒸着膜の熱処理はパイレックス管中に封入，$10^{-2}\sim10^{-1}$ Torr Te 雰囲気となるようにして 410°C で 4 時間行った。接合セルは，上述の In_2Te_3 薄膜上に In_2Se_3 を真空蒸着して得た。電極は In_2Te_3 側はネサガラス，In_2Se_3 側は In とした。同時に蒸発源試料 In_2Te_3 を十分粉砕，3 ton/cm² でペレット状にしたものを基盤とし上部に同様な手段で In_2Se_3 層を形成した粒界を含む pn 接合も調製した。電極はオーム性接合を示す Au と In をそれぞれ In_2Te_3 と In_2Se 側に蒸着した。このようにして得られた接合セルの電気的性質を調べた。

3．結果　In_2Te_3 蒸着膜の X線回折像は，蒸着速度ならびに下地基板温度を変えて得られた膜のいずれも変りなく，図1に示す結果を得た。f.c.c. In_2Te_3 の（440）面の成長がみられるが，In，Te，InTe ならびに In_3Te_4 の種々な面のピークと同時に所属不明のピークも認められる。これらの蒸着膜を低い Te 蒸気圧雰囲気で熱処理することで，図2に示すような X線回折像が得られる。これは Zaslavskii 等[1]が報告しているものと一致し，格子定数 18.5 Å の f.c.c In_2Te_3 であり（333）面の成長がみられる。この熱処理により導電率 σ は 10^{0} から 10^{-5} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 程度に減少し，エネルギーギャップも大きな値を示した。本研究の pn ヘテロ接合は，いずれの場合も界面での拡散電流が大きな因子を示す。

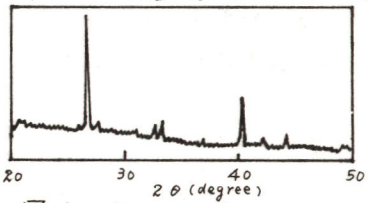


図1　熱処理前

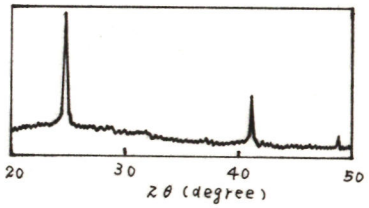


図2　熱処理後
X線回折像

1) A.I.Zaslavskii, V.M.Sergeeva., Soviet Phys. - Solid State 2, 2556 (1961)

A. Matsuura,　M. Yudasaka,　K. Nakanishi

D316

In_2Te_3 の接触電位差と光導電性

横浜国立大学工学部　伊藤真澄，湯田坂雅子，中西和美

1．目的　半導体表面が関係する現象は非常に多く，表面電気伝導，表面再結合，表面電位などがある。これらの現象は，外部雰囲気の変化，熱的，化学的表面処理によって大きく変化する。表面の伝導，再結合は表面電位によって基本的に記述することが可能である。この表面電位は，外因的な表面準位と半導体との間の電子の分配の変化によって決まる。一方，半導体の用途によっては考えられる多結晶体もしくは粉末圧縮型の半導体では，その電気的特性は接触粒界によって大きく左右されている。本研究では，光電変換素子に利用が期待されている In_2Te_3 の外因的表面現象とその光導電性について，酸素圧変化による接触電位差と光電流を調べて明らかにすることを目的とする。

2．方法　測定試料は純度 5N の In_2Te_3 を十分粉砕，35mg を直径 5.0mm，厚さ 0.4mm のペレット状に圧縮成型して作製した。電極端子にはオーム性接触が得られた金を真空蒸した。試料は真空鐘内に装着後，Ar 0.1 Torr 雰囲気で 110℃，1 時間加熱排気を行った。その後，酸素を順次 0.1 ～ 20 Torr 導入し，暗電流および光電流を測定した。また酸素雰囲気変化に伴う表面電位の変化を金との接触電位差として Kelvin 法を用いて測定した。

3．結果　暗導電率 σ と酸素圧 P_{O_2} の関係は，$\sigma \propto P_{O_2}^{\frac{1}{n}}$，$n = 30 \sim 80$ である。光電流 ΔI_p と酸素圧の関係は，$\Delta I_p \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{n}}$　$n=7$ で表わされた。これらの結果から，表面電位 ϕ_s に対して導電率および光電流 ΔI_p をプロットしたのが図1である。光電流の減衰曲線は酸素吸着によってその型が変る。図2に示すように酸素吸着前は，減衰が速い変化分と遅い変化分との二段になっている。酸素吸着に伴い，減衰が速くなり，遅い部分は消えている。光電流の変化は，表面再結合速度が表面準位とフェルミ準位の相対位置で決まるため，酸素吸着による表面電位の変化から説明できる。導電率の変化についても，表面電位の変化によって考察できる。

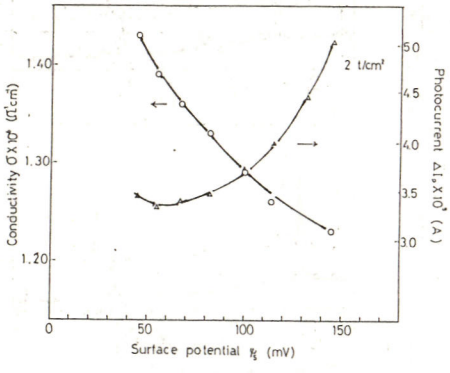


図1．酸素雰囲気の導電率，光電流と表面電位

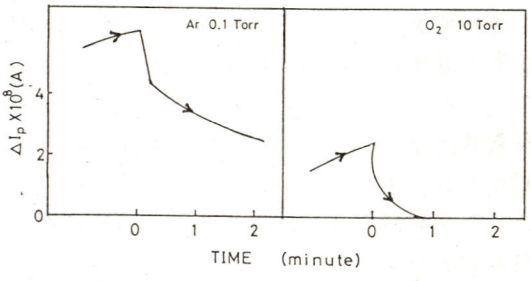


図2　光電流減衰曲線

M. Ito, M. Yudasaka, K. Nakanishi

D317

スプレー法による$CuInS_2$の膜構造とその光導電性

横浜国立大学工学部　小野五千郎，湯田坂雅子，中西和美

1．目　的　三元化合物半導体の中でも、カルコパイライト型－$CuInS_2$はエネルギーギャップが1.55eV付近にあり、地上における光電変換に最適の値に近いこと、またP、n型の両方を作ることが可能であり、理論効率も28%と高いことなどから太陽電池の応用に関心がもたれている。本研究では、光電変換素子としての$CuInS_2$膜を、工業的にも経済的にも安価で大量生産の可能なスプレー法によって作成し、作成因子と生成膜の構造、電気的・光学的特性を明らかにすることを目的とした。

2．方　法　$CuInS_2$スプレー膜の生成原料として、Cuの成分物質は塩化第二銅、Inの成分物質は塩化インジウム、そしてSの成分物質は千オ尿素を使用し、これらの試薬をそれぞれ蒸留水に溶かし1/100モル/ℓの溶液とした。この溶液をコンプレッサー圧;3 kg/cm²，で直径1mmのスプレーノズルから、1ml/minの速さでパイレックス基板上に噴霧し、薄膜を作成した。作成条件として、ガラス基板温度を200°～400°Cに変化させ、またスプレー溶液比Cu：In：Sを1：1：1～1：1：4の範囲とした。得られた膜のX線回折、吸光分析、走査電子顕微鏡による構造、組成、表面の検討と電気的・光学的特性との関係について調べた。

3．結　果　スプレー溶液Cu：In：Sの比を1：1：2～1：1：4で作成した膜は、目的とする$CuInS_2$が生成していた。しかし、Cu：In：Sを1：1：1で作成した膜は、Cu，In，NH_4，SO_4根を含んだ化合物の膜になった。また、基板温度の高いほど生成膜の結晶化が進み，(112)面の成長が大きいことがみられた。走査電子顕微鏡写真では、基板温度300°CでCu：In：Sの比を変えた場合に表面状態が異なっていた。組成比1：1：1で作成した膜の表面状態は凸凹が激しく、組成比1：1：2～1：1：4で作成した膜の表面状態は平滑であり、Sの比を増した1：1：3～1：1：4の膜は、平滑な面の上に白い斑点がみえた。この様な膜の電気的特性を調べたところ、伝導タイプは、Cu：In：Sの比が1：1：2でn型を示し、1：1：3～1：1：4ではP型を示した。導電率の温度依存性から得られたエネルギーギャップは、作成条件を変えることによって、0.3～1.5eVの間で変化した。ホール移動度は1 cm²/V.secで、アニールすることによって4 cm²/V.secと増加した。光学的特性では、近紫外～800nmの間で光感度を示し、分光感度は基板温度の低い方が高い値を示した。また，S中でのアニールによって分光域が狭まり、かつ鋭い光感度を示すようになる。

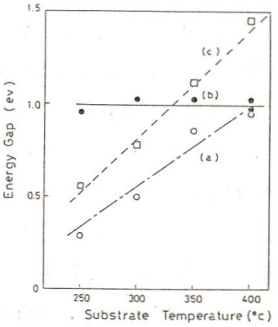


Fig. Energy gap as a function of substrate temperature
conditions : Cu:In:S (a) 1:1:2
(b) 1:1:3
(c) 1:1:4

I. ono　M. yudasaka　K. nakanishi

D318

In_2Se_3 における誘電性有機化合物との複合効果

横浜国立大学 工学部　南 直樹，中西 和美

1．目的　半導体粉末の集合体は表面の割合が極めて大きく、太陽電池のような機能を持たせるには表面再結合が大きく、あまり適していない。しかし粉末は容易につくられ、安価であり、形状も自由にできるので、光センサーなどには充分利用できると考えられる。半導体粉末を圧縮成型した物（ペレット）の焼結体はバリスタとして用いられている。この場合、障壁電圧を決定するものは界面準位による電位障壁である。このような障壁をもつ厚さ一定の平板状ペレットの表裏に透明電極を付け、光を片側からのみ照射すれば、光起電力が得られると考えられる。そこでこの点と誘電性高分子であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合した場合の影響について検討した。

2．方法　半導体としてはⅢ－Ⅵ化合物であるセレン化インジウム（In_2Se_3）のγ相を用いた。これはn形半導体である。これをめのう乳鉢で充分微細な粉末（直径約5μm）として $5.1\times10^3\ kg/cm^2$ の圧力で圧縮しペレットとした。形状は直径5mm、厚さ0.4mmの円板とした。この両面にインジウム、アルミニウム等を光透過電極として真空蒸着し、さらに端子用金属も同様につけた。光透過電極の面積は $6.4\ mm^2$ とした。測定は試料をアルゴン置換雰囲気中に置いて行った。PVDFの添加はジメチルスルホアミドを溶媒とした溶液中にIn_2Se_3を混合し、その後溶媒を減圧除去し、再び粉末する事により行った。測定温度は20℃とした。

3．結果　暗時の電流電圧特性は図1のようになった。障壁電位以上の低電圧部では粒子間のトンネル電流の特性を示し、高電圧部ではバルク抵抗により電流が決定されていると考えられる。その低電圧部分は $I=V^2\exp(-b/V)$ の関係式により図2の直線部分で示されている。PVDFの含有量は重量パーセント（wt.%）で示し、その分率による導電率σの変化を表1に示した。次に光照射した場合、700mmの光励起では開放起電圧（V_{OC}）及び短絡電流（I_{SC}）はPVDFの添加の割合に対し表1に示したようになった。光照射の場合、照射側が常に負電位を示す事から、照射側のn形粒子の1～2層程度で生成した電子－正孔が界面準位による電位障壁で分離され、光照射側へ電子が流れ、第2層以後の側へ正孔がトンネルしていく事により説明されると考えられる。またPVDFの添加による絶縁層の存在の為、交換電流が減少し、I_{SC}が減少し、V_{OC}が増加すると考えられる。

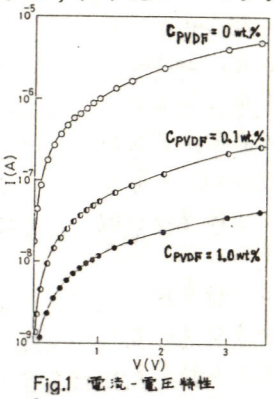


Fig.1 電流－電圧特性

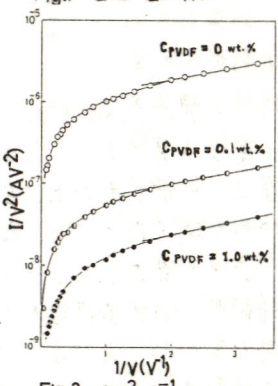


Fig.2 I/V^2-V^{-1}

TABLE. I　セル特性

PVDF Wt.%	V_{OC}(mV)	I_{SC}(nA)	σX10⁹(Ω⁻¹cm⁻¹)
0	11.8	5.95	338
0.1	46.9	2.83	16.0
1	47.2	0.79	2.97

N．Minami，K．Nakanishi

D319

インジウムカルコゲン化合物と有機半導体の接合特性

横浜国立大学工学部　絹川伸彦，佐藤　浩，湯田坂雅子，中西和美

1. 目的　有機物を金属や半導体と接合させ、太陽電池や光電素子として使用する試みがなされてきている。その際に生じる問題の1つとして有機物と金属や半導体の接合界面の様子の不明な点があげられる。本研究では、近年、電子材料として再び注目されてきたカルコゲン系化合物半導体と、有機物のなかでも非常によくその性質が知られているアントラセンを選び、両者を接合させその電気的特性を調べ、接合界面の様子を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　カルコゲン化合物として純度5Nのα-In_2Se_3の粉末を直径5mm、かさ密度2.9g/cm³の円板状に圧縮したものと、膜厚0.5~1μのIn_2Te_3薄膜（作成法はD315参照）を用いた。In_2Se_3はn型、In_2Te_3はP型であり、エネルギーギャップは約1.2eVの半導体である。電極はInおよびAuを表面の様子が鋭敏に反映されるようにサンプルの片面に蒸着した。各々の表面にアントラセンを真空度~10^{-5}Torrで蒸着した。アントラセンは市販品を化学的及び約100回の帯溶融法で精製したもので、リン光寿命は数msecであった。

3. 結果　図1に真空中またはAr中で測定した暗導電率σ_dの温度依存性を示した。In_2Se_3、In_2Te_3ともにアントラセン付着により低温ではσ_dが減少し、室温付近では差が小さくなっている。In_2Te_3薄膜の光電流の時間変化を測定した結果を表1に示した。これは、空気中、室温にて測定した結果である。アントラセン付着により、光電流が増加し、時定数が小さくなっている。500nm、1500nmの光を使っても同様の結果が得られた。

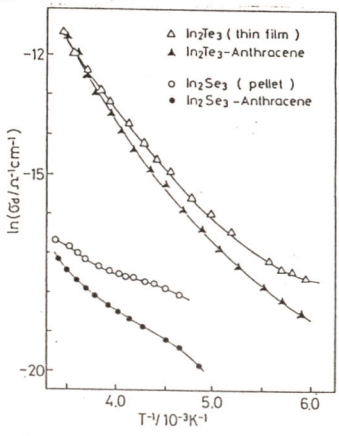


図1　Dark conductivity as a function of reciprocal of temperature

表1

励起光波長 1000 nm	光電流の減衰時間 t/sec	光電流 i/A
アントラセン蒸着前	34.4	2.45×10^{-11}
アントラセン蒸着後	5.40	4.05×10^{-11}

〔備考〕
1. 光電流の減衰時間tは、光電流の80%減衰時の値で示した。
2. 測定に使用した試料の膜厚
In_2Te_3 3400 Å
アントラセン 4900 Å

上記の結果は、表面の吸着物質（酸素や水）やアントラセンによりひきおこされたIn_2Se_3、In_2Te_3の表面電位の変化によるものと推察される。空気中に放置したIn_2Se_3やIn_2Te_3の表面電位は大きな負の値をとっていると考えられる。[1] これをふまえて図1をみると、アントラセンは表面電位を正の方向に働かす作用を持つと考えられる。またその効果は小さく、室温付近では熱励起されたキャリアーに打ち消されるほどであることがわかる。表1にみられる光導電性の増感効果と時定数の短縮化の原因については検討中である。

1) 本会D316。中西，小野塚，電気化学 49，787(1981)。

＊リン光寿命の測定をして下さいました横浜国大、八木幹雄先生に感謝致します。

N. Kinukawa , H. Sato , M. Yudasaka , K. Nakanishi

D 320

Zn_3P_2 膜生成における電界効果

横浜国立大学工学部　長谷川光利，湯田坂雅子，中西和美

1．目的　リン化亜鉛 Zn_3P_2 は，直接遷移で 1.5 eV 付近の値のエネルギーギャップをもっている．かつ，原料は地上に豊富にあることから，低価格で高い効率の太陽電池材料となることが考えられる。しかし，蒸気圧の大きいリンを組成に含んでいるため光電変換素子として，特性の安定な薄膜生成が困難である。本研究では化成性に富んだ膜形成法であるイオンプレーティング法を用いて，Zn_3P_2 膜生成を行い，膜形成時の雰囲気電界と生成膜の光電変換特性との関係について基礎的検討を行った。

2．方法　Zn_3P_2 膜生成には，真空雰囲気中に設けた小容積空間を有するシリンダー内部で電界を印加できるようにしたイオンプレーティング装置を用いた。蒸発源には純度 5N の Zn_3P_2 多結晶を用い，研摩ガラス板を蒸着下地板とした。膜生成はシリンダー外部の雰囲気真空度 2×10^{-5} Torr，下地ガラス板温度 180℃，蒸着粒子飛翔直線距離約 6 cm と一定条件でクヌーセンるつぼ温度 600℃ から蒸発する空間に 0～2 kV の電界を印加して行った。このようにして，得られた膜の室温における暗導電率，暗導電率の温度依存性，分光感度，可視・近赤外吸収および X 線回折を行った。

3．結果　得られた Zn_3P_2 膜の暗導電率は，膜形成時の印加電圧による変化はほとんどみられず 10^{-8}～10^{-6} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ の程度である。暗導電率の温度依存性から 1.1，0.8，0.6 ならびに 0.45 eV の不純物準位が認められる．この値も印加電圧によらずほぼ一定の値である。光学吸収より得られたバンドギャップの値は，ほぼ 1.5 eV である．この値は印加電圧によらないが，分光感度曲線は印加電圧の増加に伴ってわずかながら，光感度領域が短波長側に移行する傾向がみられる．この結果を図1に示す．

生成膜の結晶性は予備実験の結果，一定温度以上の下地基板上でないと結晶化がみられないが 180℃ の一定温度で印加電圧の増大によって正方晶 Zn_3P_2 の（220）（004）面，（224）（400）面 の成長がみられる。図2にX線回折の一部を示す。

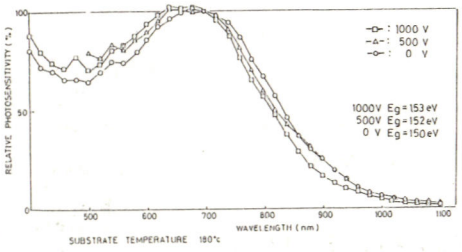


図1　分光感度曲線

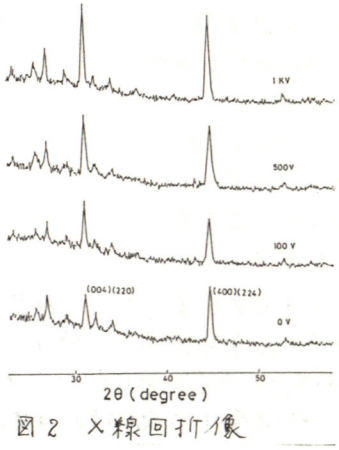


図2　X線回折像

M. Hasegawa, M. Yudasaka, K. Nakanishi

D 321

BP単結晶の作成(II)

電子技術総合研究所，法政大学(工)*

熊代幸伸，北井孝幸，三沢俊司，権田俊一

1. 演者らはIII-V族化合物半導体でしかも高温半導体であるBPの機能材料としての用途の開発を進めるべく，その単結晶の作成を行なっている．前回の予備実験では高圧フラックス法でバルクのBP単結晶が育成できることがわかった．本回は前回[1]の結果を参考にして，析出の少ない大きな単結晶を育成した結果を報告する．併せて，CVDによる成長の途中経過も報告する．

2. 高圧フラックス法はADL社製多目的結晶炉(400 kH_3, 50KW)を利用するものである．今回はCu_3Pフラックスに限定して，原料挿入量もBP 1.5g, Cu_3P 35gを1単位として，混合ペレット状に圧粉体として，4単位量を内径4cm，高さ6cmのグラファイトるつぼに入れる．さらに上方を高温に，下方を少し低くなるようにセットし，その温度差をできるだけ小さくするためにふたをする．1300°C，Ar-P_2ふん囲気で，10および18気圧に1日保持し，1.5-2日かけて室温まで徐冷を行なった．メルトの重量は原料挿入量に対し，10気圧では46.6g減少するが，18気圧では22g減少となり，圧力と共にメルトの蒸発がかなり抑えられる．メルトをHF-HNO_3中で溶解してBP結晶をとり出した．一方CVD法では水素希釈したPH_3 (5%) 0.5ℓ/分，B_2H_6 (1%) 20cc/分をキャリアガスとして水素(リサーチ用) 3ℓ/分を流し，高周波加熱によりSiCでコートしたグラファイト支持板上のSi(100)上に950°Cでエピタキシャル成長させた．

3. 高圧フラックス法で得られた結晶の特徴としては，るつぼの下方に大きな赤色単結晶のかたまりとして成長している．これらのかたまりから，ラウエ写真では双晶による二重のスポットがみられるが，大きな単結晶がとり出せた．これまで報告されているBP単結晶のうちで最も大きい．エッチング写真からも双晶やステップの存在は明らかにできる．育成ふん囲気圧が高い方がBPの収量も多く，$B_{13}P_2$の析出が少なく，リンの含有量が多い．格子定数は$a_0=4.539$Åで文献値との一致はいい．螢光X線分析から結晶中へのCu_3Pの含有は前回の実験より少ない．カソードルミネッセンスによると680nm付近にピークは存在するが，弱い赤色発光しか示さなかった．このことと前回[2]の結果から考えると，このピークはCu_3Pに由来するものと言える．半導体特性を調べると，P型半導体で抵抗率2.04 Ω·cm，ホール係数 3.22 cm^3/Coul，担体濃度 2.0×10^{18} cm^{-3}，易動度 2.0 $cm^2/s\cdot V$が得られた．抵抗率の温度変化をみると，温度と共に増加し，その活性化エネルギーは77-100 Kで0.009eV，200-300 Kで0.25eVである．

一方CVD装置では成長時間に依存した膜厚の薄片がSi(100)上にエピタキシャル成長する．Si上では干渉色を呈する．HF-HNO_3中でSiを溶解すると，黄褐色のBP薄片単結晶が得られ，へき開方向にわれやすく取扱いには注意を要する．

文献) 熊代，三沢，権田：1982年電化合同秋季大会要旨集 p.73．電化 51 (1983) 印刷中

Y. Kumashiro, T. Kitai, S. Misawa, S. Gonda

D 322

高密度光磁気記録用アモルファスGdFe膜のSiO膜による酸化防止

東工大 総合理工　　°市川 義明，山崎 陽太郎，並河 建，佐藤 実

目的　高密度光磁気記録媒体，転写媒体および磁気センサとしての応用が期待されているGdFeアモルファス薄膜は，膜中のGdが酸化されやすく，膜酸化の進行に伴い，磁気特性が急速に劣化する。そこで本研究では，GdFe膜上に保護膜としてSiO膜を蒸着し，この膜の酸化防止効果を調べた。今回は特にGdFe/SiO二層膜およびSiO/GdFe/SiO三層膜を作成し，これらの膜の酸化の進行状況について比較検討を行った。

実験　本研究では，真空を破らずにSiO，GdおよびFeの三種の蒸着が行える真空蒸着装置を用いて試料薄膜を作成した。ここでGdFe薄膜は，しゃへい板を有する二元蒸着法(1)により作成した。蒸発源としては純度99.9％のGd，FeおよびSiO原料を用い，基板はガラス基板(76×26×1mm)で，GdFeおよびSiOの蒸着中には基板の水冷を行った。膜作成プロセスとしては，まず系内の圧力が5×10^{-6}Torr以下に達した後，200℃で系内のベーキングを6時間行い，自然放冷の後，作成膜の種類に応じて順次，SiO，GdFeの蒸着を行った。作成した薄膜の膜厚は多重反射干渉計により測定し，磁区パターンの観察にはFaraday効果を用いた。

結果　作成したGdFe膜の膜厚はおよそ2000Åであった。まず始めにSiO酸化防止膜を持たないGdFe膜のみの場合には，膜を大気中に取り出すと，ただちに補償壁の両側からヒビ割れ状の模様が広がり，およそ40分で磁区パターンが消失した(図1(b))。次にGdFe/SiO二層膜の場合には，膜面にピンホールが出現しこのピンホールの面積が次第に増すことにより約10日で磁区パターンが消失した(図1(C))。最後にGdFe膜の両面にSiOをコートしたSiO/GdFe/SiO三層膜の場合には，膜は最も酸化されにくく，ピンホールの発生量も少なく，およそ40日程膜面に変化を伴わずに磁区観察が可能であった(図1(d))。酸化防止膜としてのSiO膜について，膜厚を変えた場合の酸化の進行状況についても発表を行う。

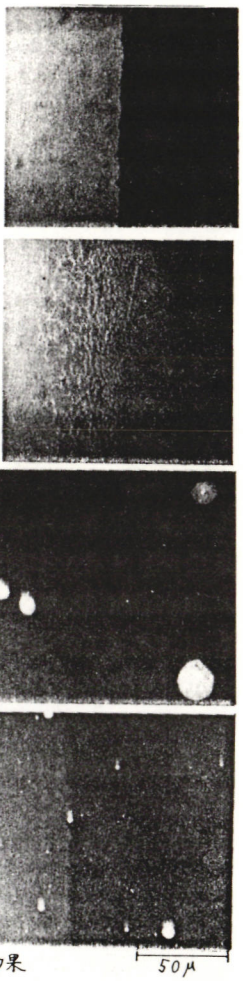


図1. 保護膜としてのSiO膜の酸化防止効果

(1) 市川，山崎，佐藤；電子通信学会論文誌，J65-C，No.6，417 (1982).

Y.Ichikawa, Y.Yamazaki, T.Namikawa, M.Satou

D 323

磁気光学効果により生じた微小信号の分離と検出

東工大総合理工　　°市川義明，山崎陽太郎，並河建，佐藤実

目的　近年高密度に記録された垂直磁気記録媒体中における情報を磁気光学的に読み出す技術の開発が盛んになった。しかし磁区パターンはコントラストが低いために，検出された信号には不用な信号成分が多く含まれる。本研究ではこの点に着目し，不用信号除去のための差動増幅器を製作し，アモルファスGdFe垂直磁化膜を用いて，磁区パターンのコントラストのみに起因する信号成分を分離検出した。

原理　フォトダイオードにより得られた信号には，(1)バックグラウンドなどの平均光に対応する直流成分，(2)磁区パターンのコントラストに対応する信号成分，(3)光源の光量変動に対応する交流成分が含まれている。そこで目的の信号成分(2)を得るために，図1に示す信号増幅器を製作した。この図で(a)はフォトダイオード(I)で検出した信号全体の増幅，(b)は定電圧供給部でこれら二つからの電圧の差動を取ることにより，(1)の直流成分が除去できる(c)。(d)は(3)の変動成分を除去するために，フォトダイオード(II)で測定したreference信号をフォトダイオード(I)の信号から差し引く回路であり，これにより，磁区のコントラストの変化にもとづく信号のみを検出することができる。

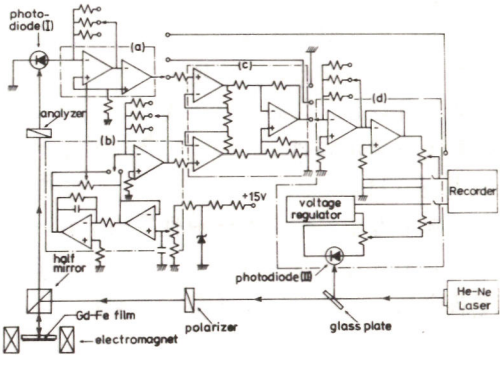
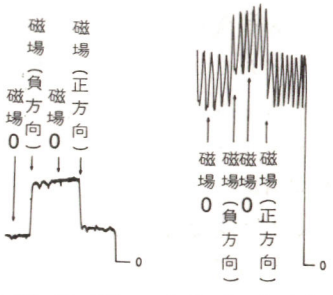


図1. 磁気光学効果により得られた微小信号を分離するための差動増幅器.

実験　試料薄膜として二元蒸着法によりGdFe薄膜(*)を作成し，polar Kerr効果を用いて基板側から磁区観察を行った。光源として0.5mWのHe-Neレーザーを用いた。垂直磁場印加用の電磁石は，最大1.5kOeまでの磁場を2mmの間隙に発生させることができる。光電変換素子(図1の(I)(II))としてBS-142(シャープ)フォトダイオードを使用した。

結果　作成したGdFe膜から得られた信号はS/Nが大きく，解析に十分なKerr出力を示した(図2)。この測定法の利点は，(i)いろいろな光電変換素子の使用が可能，(ii)不用成分となる交流および直流信号の除去が可能，(iii)opアンプ回路を用いているために，比較的安定な信号電圧を取り出すことができる，などである。測定した信号から得られたGdFe膜の磁気光学特性についても発表を行う。



(a)補正後の信号　(b)フォトダイオードの出力

図2　信号波形の比較

(*) 市川，山崎，佐藤；電子通信学会論文誌，J65-C，No.6，417 (1982).

Y.Ichikawa, Y.Yamazaki, T.Namikawa, M.Satou

D 324

フッ化アルミニウムフタロシアニンの電気的性質

東京都立大学工学部
○豊田 新，志村美知子，馬場英夫

目的　低コストの太陽電池の材料として大量生産の可能な有機物半導体が有望視されている。それらのうちメタルフリーフタロシアニン（H_2Pc）は結晶形によっては導電性が優れているが，それらの結晶形は不安定で容易に絶縁体化してしまう。そこで今回，安定で導電性のよいフタロシアニン錯体としてフッ化アルミニウムフタロシアニン（AlPcF）を合成し，その太陽電池への応用を検討した。

方法　フタロニトリルと塩化アルミニウムとの加熱反応によりAlPcClを合成し，加水分解してAlPcOH·H_2Oとし，フッ化水素酸と反応させてAlPcFを合成した。サンドイッチセルはFig. 1に示すようにガラス基板上に金属とAlPcFを交互に蒸着することによって作製した。

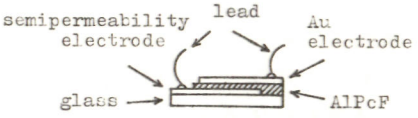


Fig.1 The structure of the sandwich cell

結果　合成されたAlPcFは重合した特殊な構造を持ち，十分安定で導電性も比較的優れている。また熱起電力の測定においてP型半導体としての伝導形を示した。

サンドイッチセルの半透過性電極としては，Al, In, Sn, Zn等を用いた。Fig. 2は半透過性電極としてSnを持つセルの電流－電圧特性で，優れた整流性を示している。電圧はAu電極に対して印加した値を示し，Au電極側が正のときに順方向となる。他の半透過性電極を持つサンドイッチセルも同じような整流特性を示した。この整流特性は半透過性電極金属とAlPcFとの界面にできたショットキーバリヤーによると考えられる。

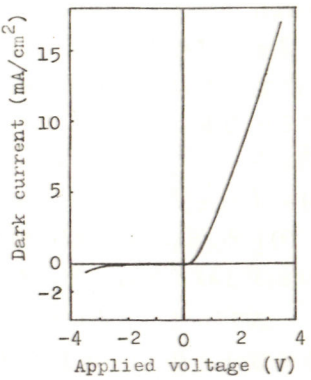


Fig.2 J-V characteristics of Sn/AlPcF/Au cell

セルの光応答性は非常に良好で，電流，電圧とも光照射と同時に立ち上がり一定となる。Fig. 3はSn/AlPcF/Auセルの両電極に負荷抵抗をつなぎ，その抵抗値を変化させていったときの光電流－光起電力特性である。光源は500Wキセノンランプを用い，Y48カットフィルターおよび水フィルターを透過させてセルに照射した。開回路光起電力320mV，短絡光電流32μAが得られ，また斜線部の面積はセルの電気出力を示し，変換効率は約0.4％である。これは実用性の点から見ると大きな値ではないが，さらにサンドイッチセルに改良を加えることにより効率をいっそう高めることができると考えられる。

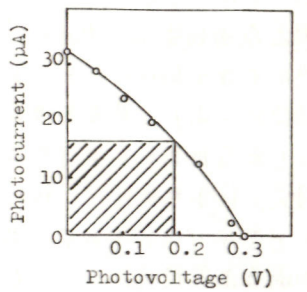


Fig.3 J-V characteristics of the photovoltaic cell

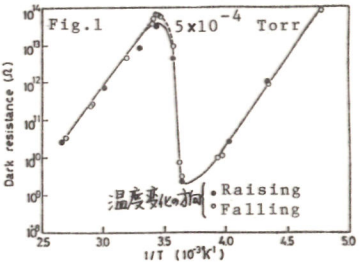
A.Toyoda, M.Shimura, H.Baba

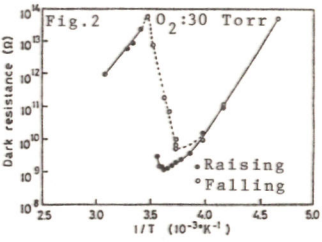
D 325　メタルフリー・フタロシアニン薄膜の導電率の温度依存性と吸着ガスの効果

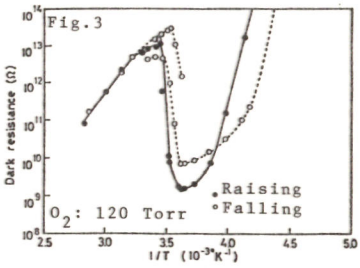
東京都立大　工，°志村 美知子，岸 弘行，馬場 英夫

1．メタルフリー・フタロシアニン（以下H_2PCと略す）の導電率は結晶形によってはかなりよいもの（α-, α-form）もあるが，熱によって容易に他の導電率の低い結晶形（β-形）へと変化する。ここではH_2PC蒸着膜の抵抗に関して基礎データを集め，ガス吸着による導電率の改良を試みた。吸着ガスとしてはまずO_2を用いた。

2．H_2PC蒸着膜の作製　蒸着源としてはEastman Kodak製のH_2PC（β-form），基板にはスライドガラスを用い，1×10^{-5} Torr，360 °Cにて真空蒸着を行なった。膜厚約14000A（顕微干渉計による）．得られた蒸着膜上にAu電極を2mm間隔にてスパッタ法により取りつけた。　膜抵抗の測定法　上記試料を測定容器内に入れ，5.0×10^{-4} Torrに脱気した後恒温槽中で暗抵抗をエレクトロメーター（タケダ理研製TR-8651）により測定し記録計に記録した。O_2を導入する際には，一旦5.0×10^{-4} Torrに脱気した後，真空ライン中のAg_2Oを熱分解させ発生するO_2をLiq. N_2 trapを通して精製し所定量を測定容器内に導いた。　ESR測定　β-H_2PC粒子を室温，空気中で常法により測定した。







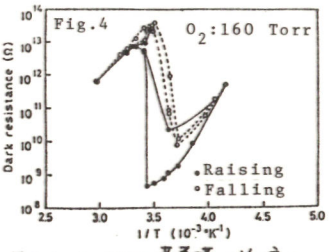


Fig.1~4, H_2PC蒸着膜の抵抗の温度変化．

3．①H_2PC膜抵抗の温度変化　5.0×10^{-4} torrにおける膜抵抗は約273～293 Kの間で急激な変化を示した。約290Kにて極大，約273～276 Kにて極小で，両者の差は4桁あった。約290 K以上での1/Tに対する勾配から求めた暗電導の活性化エネルギーは約1.74 eVであった。これは蒸着膜の吸収端から求まる値にほぼ一致し，暗電導の律速は$E_V \rightarrow E_C$の熱励起にあると考えられた。

②吸着O_2の効果　ESRにより，β-H_2PC粒子からはO_2^-によると思われるシグナル（$g=2.002_6$）が得られた。O_2導入後の膜抵抗はFig. 2～4のようになった。5.0×10^{-4} torrにおいてみられなかったヒステリシスがあるが，273～293 Kの間で極大，極小を生ずる点等は脱気下と本質的に相違がなかった。ヒステリシスの原因は，O_2が膜内に拡散することと関係があるように思われた。このような条件下では約1 hr後に定常値に達するが，そのまま測定を続けるとゆっくりとした変化があり（約200 hr後も一定にならず）こうした事がヒステリシスの原因となっている。

M.Shimura, H.Kishi, H.Baba

E 103～E 125

パネル討論会

E 201～E 214

E 301～E 325

E 会場

E 103

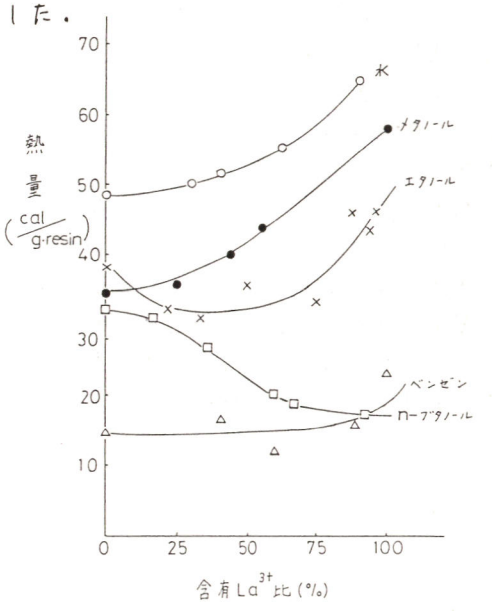
多価イオン形イオン交換樹脂の表面特性

山梨大学工学部応用化学科　○鈴木　喬，池田宏佳
三宅通博，初鹿敏明

1．近年，イオン交換樹脂，特にH^+形イオン交換樹脂は酸触媒として利用されているがその表面特性は十分解明されているとは言えない。本研究はイオン交換樹脂の触媒作用を理解する上での基礎的情報を得るためLa^{3+}イオンにより表面改質したイオン交換樹脂の表面特性を主に湿潤熱測定により種々検討する事を目的とした。

2．H^+形およびNa^+形イオン交換樹脂中のH^+，Na^+をLa^{3+}で交換する事により各種割合のH^+～La^{3+}形およびNa^+～La^{3+}形イオン交換樹脂を作成し，それら樹脂をガラスアンプルにつめ常温および120°C，10^{-5}mmHgの真空度下で4時間処理後，微少熱量計（MPC-11，東京理工製）にセットし，水，エタノール，ベンゼン等への湿潤熱を25°Cで測定した。また各種樹脂のDSC，TG測定により脱水挙動を検討した。

3．図にH^+形イオン交換樹脂のH^+を種々の割合にLa^{3+}で交換した樹脂の水，ベンゼン等の各種溶媒に対する湿潤熱を示した。図より水，メタノールに対する湿潤熱はLa^{3+}比が増加するにつれて増加しているがn-ブタノールに対する湿潤熱は逆に減少している事，またエタノールに対するそれは中間的な挙動を示す事が判明した。一般に水，メタノール，エタノール，n-ブタノールの順に親油性が増大する事が知られているので，H^+～La^{3+}系のような親水性の表面を持つ樹脂に対しては水，メタノール等の極性溶媒はよく吸着し，そのため湿潤熱の値が大きくなったと考えられるが，La^{3+}比が増加してゆき60％を越えるあたりから湿潤熱の傾きが急に大きくなる現象は，3価という多価のLa^{3+}イオンが樹脂表面の3ヶのSO_3^-イオンと均等に相互作用をしているのではなく，2個のSO_3^-イオンと強い相互作用を持つ，すなわちLa^{3+}イオンは樹脂表面で偏在しておりそのため表面静電場が増加した事に起因すると考えられる。n-ブタノールの右下りの現象は，La^{3+}比が増加するにつれ，n-ブタノールのOH基と親和力のある樹脂表面のH^+の割合が減少する事と，表面静電場の増加はn-ブタノールのような疎水性の強い物質にはあまり影響を与えない事のためと考えられる。以上のような多価イオンが偏在するという考え方は非極性溶媒であるベンゼンに対する湿潤熱の値がLa^{3+}比に無関係にほぼ一定である事からも支持され，樹脂を触媒として利用する際に重要な指針を与えるものと思われる。　T. suzuki, H. ikeda, M. miyake, T. katsushika



E 104

孔径改質ゼオライトによるクリプトンの吸脱着特性（Ⅲ）

山梨大学工学部　°三宅通博，小西亨，鈴木喬，児島弘直

〔目的〕　放射性廃棄物である^{85}Krを捕集固定化する手段としては、ゼオライト封入法、高圧シリンダー法等がある。本研究では、3A、4A、5A型ゼオライト及び4AのNa^+とRb^+とを交換した孔径改質ゼオライト（Rb型）中にKrを高温高圧下で封入し、その安定性を検討した。

〔方法〕　3A、4A、5A及びRb型ゼオライトにオートクレーブでKrを封入し、各々の試料からのKrの脱蔵挙動をガスクロ、TG、DSCにより分析した。

〔結果〕　Krの包蔵量は、4A＞3A＞Rb＞5A型の順となった。図-1，2，3に夫々ガスクロ、TG、DSCにより分析した結果を示す。3A型では、室温で既に少量のKrが脱蔵しており、150と430°C付近でKrの脱蔵量が最大となった。4A型では、室温でKrが3A型以上に脱蔵しており、150、270°C付近でKrの脱蔵量が最大となった。Rb型では、室温、150°C付近で極少量のKrが脱蔵し、その量は630°C付近で最大となった。5A型では、Krは室温で脱蔵せず、330と620°C付近で最も多く脱蔵した。TG曲線は、3A、4A、Rb型では2段階の減量を示し、5A型では単調減量を示した。DSC曲線には、3A型では160と420°C、4A型では150と290°C、Rb型では160と630°C、5A型では190°C付近に吸熱ピークが存在した。3Aと4A型の150°C付近の吸熱ピークは水＋Kr、Rbと5A型の160，190°Cのピークは殆んど水の脱蔵に基づき、3A，4A、Rb型の高温側のピークはKrのみの脱蔵に基づくと考えられる。DSC曲線より、Krの脱蔵熱は約10 KJ/mol，水の脱蔵熱は25～30 KJ/molと見積られた。

室温でのKrの脱蔵量はRb型が最も少なく、脱蔵温度はRb型が最も高い。これは、Rb型のケージの有効径が3A型より狭くなったためであると解釈される。放射性廃棄物である^{85}Krを包蔵する場合、^{85}Krの崩壊熱により、ゼオライトは約150°Cに達することもあるので、検討したゼオライトの内では、^{85}Krの安定な包蔵にはRb型が最も適していると結論される。

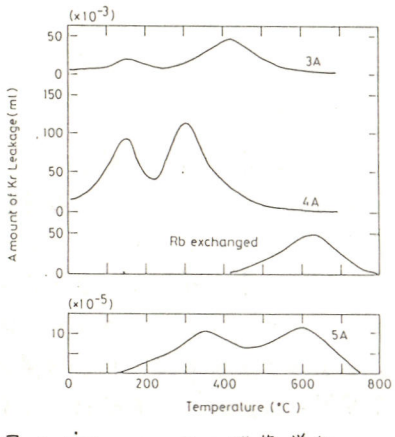


図-1 ガスクロによるKrの脱蔵挙動

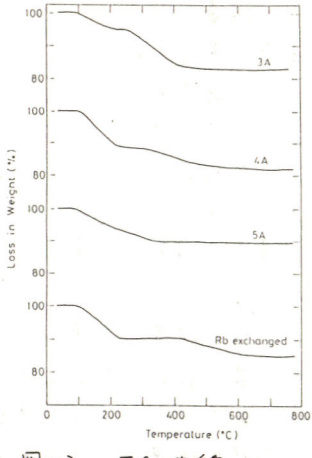


図-2　TG曲線

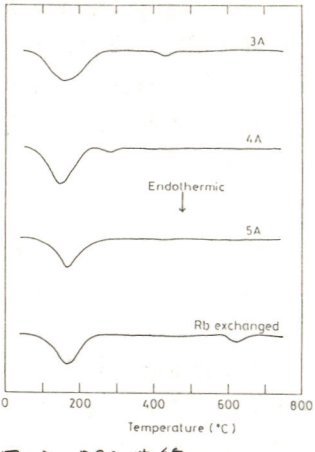


図-3　DSC曲線

M. miyake, T. konishi, T. suzuki, H. kojima

E 105

$Ag-RbAg_4I_5$ 系における分極特性について

愛媛大学工学部 °岡田元次 土井嗣裕 酒井義郎

目的）銀イオン伝導性固体電解質 $RbAg_4I_5$ と金属電極との界面インピーダンスについて、すでに報告したが、今回は定電流パルス法を用いて、電位の過渡曲線を測定し、各電流密度におけるカソードとアノード分極特性を求めた。

方法）$RbAg_4I_5$ 試料は前回と同様の方法で作成し、直径7mm 厚さ2mm に加圧成型したのち、次の4種類の電極を付けた。(1) 銀粉末を加圧成型し試料に圧着、(2) 中間に銀粉末と試料を1:1重量比に混合したものを挿入、(3) 銀を真空蒸着、(4) 金を真空蒸着したものをそれぞれ電極とした。また、試料中に細い銀線を埋めこんで参照電極とし、測定は真空中30°Cで行った。

結果）(3) と (4) の蒸着電極の場合の、通電開始 10～100ms 後の過電圧の電流密度依存性を図1に示す。電流の対数値と過電圧は直線関係を示し、放電過程における過電圧を含んでいる。(1)、(2) の電極についてもほぼ同様の結果が得られた。(3) の銀蒸着電極ではアノードとカソード特性が一致することから可逆性が良いことがわかる。(4) の金蒸着電極ではアノード分極はかなり小さいが、数100ms 経過後は、アノード電位の急激な増大が認められた。また、カソード分極は (3) に較べて大きくなっている。次に、界面状態について、図2中の等価回路を仮定し、電位の過渡曲線からそれぞれのパラメータを計算によって求めた。カソードおよびアノード分極における R_1 と R_2 の値をそれぞれ図2、3に示す。(3)(4) の電極について、R_2 の値は電流値に反比例しており、両電流方向でほぼ同じ値を示すことから、平衡状態からのイオンの拡散層形成過程に対応すると考えられる。また、R_1 については (4) では傾きが−2 付近の値を示し、値は電極の種類によって大きく異なっており、電極と固体電解質界面での放電および結晶成長過程に対応していると考えられる。

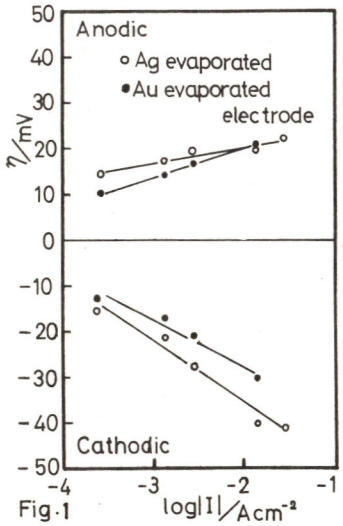


Fig.1

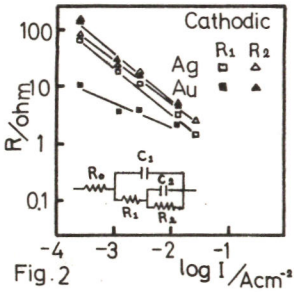


Fig.2

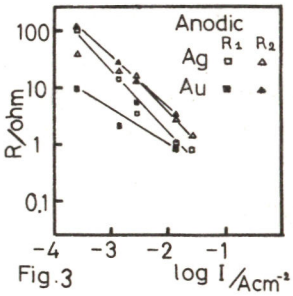


Fig.3

G. Okada T. Doi Y. Sakai

E 106

結晶粒界における物質移動をともなう固相拡散

東工大 総合理工　　°山崎 陽太郎　中村 淳
並河 建　佐藤 実

〔目的〕 物質移動の定量的理解が必要とされる、薄膜中の固相拡散について、その取り扱いを検討し、従来の報告[1]で仮定されている、膜表面に対して垂直な粒界に加え、膜面に平行な粒界も考慮した、Cross Grain-Boundary 薄膜モデルを用いて、分岐のある粒界を含めた複雑な系の数値解析を行ない、膜中濃度分布を得ることを目的とした。

〔方法〕 図1に示す薄膜モデルを考えると、各粒の内部では $\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right)$

粒界内では幅方向への濃度勾配がないとすれば、粒内への拡散流を考慮して、垂直粒界内では

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D'\frac{\partial^2 C'}{\partial y^2} + D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{GB}$$

平行粒界内では、

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D'\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} + D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right)_{GB}$$

また、粒界の分岐点では

$$\left(\frac{\partial C'}{\partial t}\right)_{jct} = D'\left(\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C'}{\partial y^2}\right)_{jct}$$

（但し、C, D, C', D' はそれぞれ粒内及び粒界における濃度及び拡散係数である。）

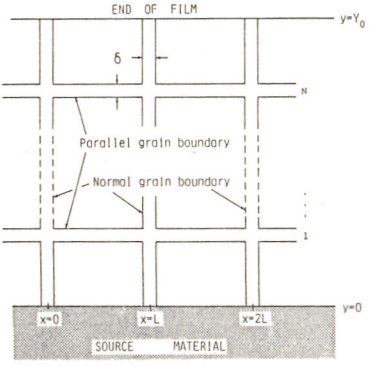


図1. Cross Grain-Boundary 薄膜モデル

これらの方程式をいくつかの初期、及び境界条件のもとで、有限差分法を用い、計算を行なった。

〔結果〕 図2に n=9 の場合の膜中濃度分布の計算結果を三次元的に示す。これは、拡散過程初期における、$D'/D = 10^4$ についての結果である。この結果より、薄膜表面、垂直粒界、及び平行粒界それぞれからの拡散の寄与による効果が、定量的に示された。この他、実際に測定される実験値との比較が可能な平均濃度分布、さらに、表面における拡散源の有限性を考慮した結果などについて発表する予定である。

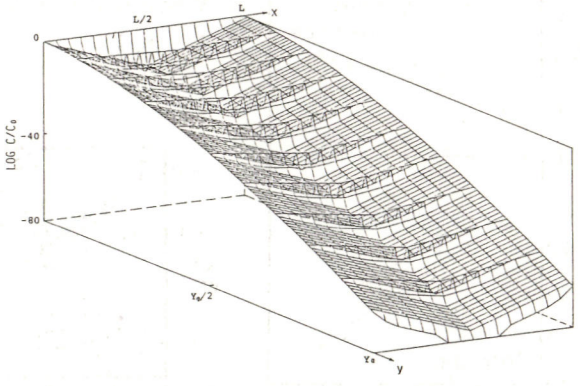


図2. 膜中濃度分布 ($\sqrt{Dt} = 0.03\ Y_0$)

1) J. C. Fisher, J. Appl. Phys., 22. 74 (1951) ほか。

Y. Yamazaki, J. Nakamura, T. Namikawa, M. Satou

E 107

窒化リチウム（Li_3N）固体電解質電池

東芝総合研究所　○真竹　茂　今井淳夫

1.〈目的〉 固体電解質電池は高信頼性長寿命の電池として期待されている。Li_3Nは優れたLi^+イオン導電体として知られているが，従来電池として使用された報告はない。報告者らは種々の正極活物質について実際にLi_3Nを用いた電池を試作し，Li_3Nの電池への適用の可能性について調べた。

2.〈実験方法〉 電池は多種類の正極活物質(X)を簡単にテスト出来，正極活物質と固体電解質の接触をよくすることから粉体の積層加圧型とした。正極活物質(X)は粉体をそのまま或は鉛粉を添加して使用した。試作はAr雰囲気中で銅箔／Li／Li_3N／X／銅箔と順次重ねて金型に入れ3t／cm^2で加圧しペレット形電池Fig.1を得た。放電試験前に電池電圧を内部抵抗100MΩの電圧計で測定し，ついでAC1KHzで電池内部抵抗を測定した。放電試験は1MΩの定抵抗を接続して行なった。測定は全て25℃で行なった。なおLi_3N粉末の成形圧と密度及び抵抗の関係を予め調べ電池成形圧を決定した。

3.〈結果及び考察〉 多結晶Li_3Nのマイクロビッカースの硬度は40～50と比較的柔らかい値を示し，3t／cm^2の成形圧で外形と重量から算出した密度は単結晶の値の約82％とかなりよく圧縮されている。しかし抵抗率は$10^6\Omega$-cmと単結晶の1000倍であった。Tabに代表的な活物質(X)の開路電圧と交流抵抗の値を示す。多くの電池では交流抵抗の殆んどがLi_3Nの抵抗である。Fig.2に1MΩ負荷の放電電圧 時間特性を示す。沃化物とW,Moのカルコゲン化物が電圧平坦性に優れていた。この結果とPbI_2での20μA放電の結果から電圧降下にはLi_3Nの抵抗以外の分極がむしろ大きいことがわかった。

4.〈結論〉 Li_3Nは活物質(X)によっては固体電解質電池として使用できる可能性が充分ある。

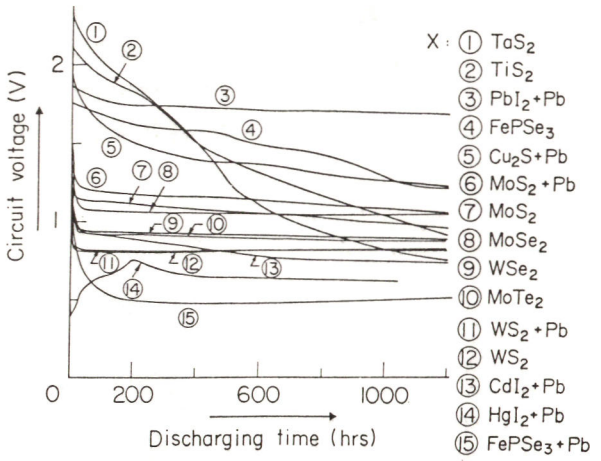


Fig. 2　Discharge test results　1 MΩ load for Li／Li_3N／X.

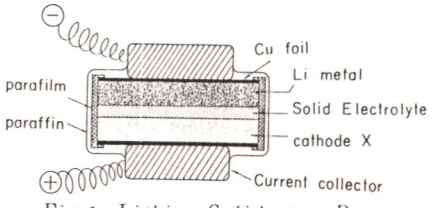


Fig.1　Lithium Solid state Battery

Cathode materials	Cell resistances (1 kHz) (ohm)	O.C.V. (V)
PbI_2 Pb	8～40K	1.83
CdI_2 Pb	～250K	1.46
$FePSe_3$	13K	1.76
Cu_2S Pb	30K	1.93
MoS_2	12K	1.25
TiS_2	18K	1.81
TaS_2	11K	2.2
WSe_2	19K	1.38
$MoSe_2$	9.6K	1.59

Tab. AC resistance & O.C.V of test cells.

S. MATAKE,　A. IMAI ,

E 108

塩化鉛(II)固体電池のカソード特性

東北工業大学　新関良夫，板橋俊一，高木修
東北大学工学部　外島忍

1．塩化鉛(II)固体電池（アノードに白金黒，カソードに黒鉛）を，H_2 (+HCl)-Cl_2 ガス系で作動させたとき，約300°以上ではアノード分極が，また200°付近ではカソード分極の方が，より大きくなることが分った。今回は，カソードとして黒鉛と鉄を同時蒸着させ，200°付近でのカソード分極に対する鉄添加の効果を調べた。

2．使用した電池および作動の方法は，これ*)までと同様である。分極は定電圧および定電流方式をとり，アノードとカソードの分極は Fig.3 に見られるような，対称的に作られた4つの電極を用いて求めた。カソード側の不分極参照電極と作動電極間の電圧変化量から，両側の参照電極間の電圧変化量の半分を補正値として差し引きカソード分極とした。アノード分極も同様にして求めた。カソードは黒鉛と所定量の鉄を真空蒸着して作り，約200°，塩素ガスで鉄を十分塩素化した後測定に供した。カソードには25% 塩素(75%窒素)ガスを，アノードには，白金黒電極の場合水素（20%塩化水素）ガス，また，鉛電極の場合は鉛そのものを活物質として用いた。ガスの流速は，約150 cc/min とした。

3．Fig.1 から，鉄の添加によって，アノードとカソード分極の差が著しく減少すること，すなわち，カソード分極が著しく減少することが分る。Fig.2 から，鉄の添加量とともにある程度までカソード分極の減少効果が増すことが分る。実験後，鉄添加のカソードを SEM で調べてみたところ，被膜のやぶれや再結晶化した物質などが見られた。また，X線反射強度パターンをとってみたところ，塩化鉄(III)のものと見られるごく小さなピークは見られたものの確認は難しかった。電極部より黒鉛を取り除いたところ，電解質の表面が褐色を呈し塩化鉄(III)の存在が示唆された。放電電流や端子電圧は，塩素ガス流速により敏感に変化した。電極反応へ，塩化鉄(II)，(III)の酸化還元系が関与しているものと，以上のことから推定される。

*) 文献）第8回固体イオニクス討論会講演要旨集 A 103.

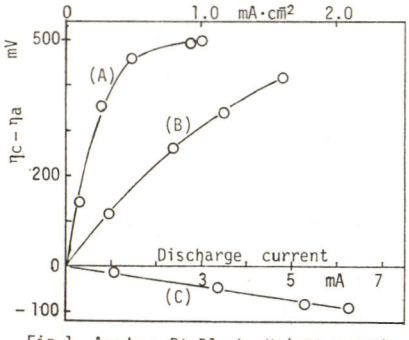


Fig.1 Anode : Pt-Black, H_2(+20 % HCl)
Cathode : Graphite + Fe , Cl_2(25%)
(A) : 0 g·cm²
(B) : 3.2×10^{-5} g·cm²
(C) : 2.7×10^{-4} g·cm²
Temp. 203°±2°C

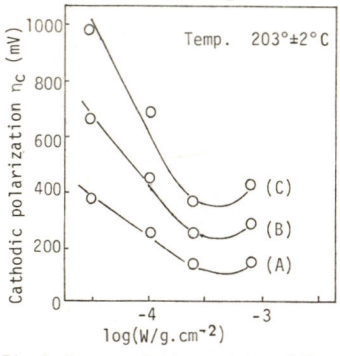
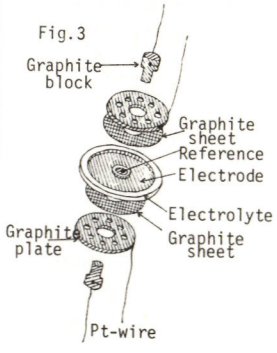


Fig.2 Vacuum plating weight of Fe
Discharge current (mA·cm²)
(A) 0.5, (B) 1.0, (C) 1.5
Anode : Pb metal
Cathode : Graphite + Fe, Cl_2 (25%)



Yoshio Niizeki, Syunichi Itabashi, Osamu Takagi, Shinobu Toshima

E 109

CVD法で合成したTiS_2粉末の非化学量論性と電気化学特性

日立製作所中央研究所

兼堀　恵一，宮内　克己，長井　龍，工藤　徹一

1.目的　TiS_2は良好な混合導電体であり，リチウム二次電池正極材料として有望と考えられている。その組成は一般には非化学量論組成，$Ti_{1+x}S_2$となっており，Ti金属とイオウとの反応で合成した$Ti_{1+x}S_2$については x の変化による電気化学特性の変化がすでに調べられている。本報告では$TiCl_4$とH_2SをソースガスとするCVD法で$Ti_{1+x}S_2$を合成し，CVD条件の非化学量論性に対する影響，および，非化学量論性の電気化学特性に対する影響をあわせて検討した。

2.方法　$Ti_{1+x}S_2$合成条件の範囲は，反応温度；350～750 ℃，$TiCl_4$濃度；0.08～1.1 %，H_2S濃度；2.0～7.0 %である。合成した$Ti_{1+x}S_2$にテフロン粉末を10wt%添加し3.3 t/cm²で成形したディスクを正極に用い，1M·$LiClO_4$－プロピレンカーボネート溶液を電解液，Liフォイルを負極および参照極に用いたモデル電池を作成し，放電特性とLi^+の化学拡散係数を測定した。組成分析は熱てんびんを用いて酸化減量を測定することにより算出した。

3.結果　$H_2S/TiCl_4$濃度比をTiS_2に対応する反応量論比2.0とし，反応温度を350，500，650，750 ℃としてCVDを行なった。得られた主反応生成物のX線回折パターンはいずれも六方晶系TiS_2と一致した。これらのうちでは650 ℃で合成したものが最も良い放電特性を示したが，放電利用率は52 %と低かった。これはソースガスにおいて$Ti/S = 1/2.0$として合成したにもかかわらず組成が$Ti_{1.11}S_2$と化学量論組成から大きくずれていたためと考え，650 ℃において$H_2S/TiCl_4$濃度比を変化させた。その結果，Fig.1のように，$H_2S/TiCl_4$濃度比を大きくすると化学量論組成に近づき，$H_2S/TiCl_4$濃度比＝20では$Ti_{1.01}S_2$が得られた。放電曲線はFig.2に示すように化学量論組成に近い$Ti_{1+x}S_2$が良好であった。また，$Ti_{1.01}S_2$と$Ti_{1.11}S_2$のディスクのみかけのLi^+の化学拡散係数を，これらで粉末形状がほぼ同一であると仮定して求めると前者は後者の約2倍であった。これらの傾向はTi金属とイオウとの反応で得られた$Ti_{1+x}S_2$についての結果と一致するが，しかし，xの影響は弱くなっている。これはTi金属とイオウとの反応で得られた$Ti_{1+x}S_2$粉末では粒子が大きいため拡散距離が長くなりxの影響が大きくあらわれたものと推定された。

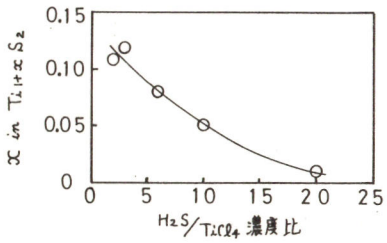


Fig.1　$H_2S/TiCl_4$濃度比の非化学量論性への影響

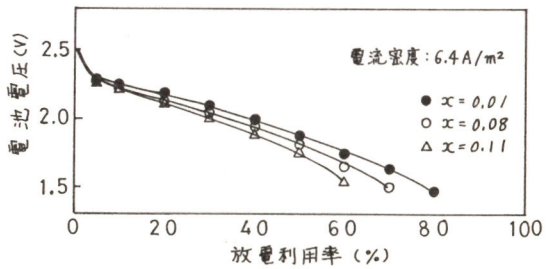


Fig.2　非化学量論性の放電特性への影響

K. Kanehori, K. Miyauchi, R. Nagai, T. Kudo

E 110

水酸化アルカリ挿入二硫化ニオブの熱分解反応

青山学院大学理工学部

°神崎 愷、松本 修

1.目 的　典型的な層状構造をもつ二層構造二硫化ニオブと二硫化タンタルはアルカリ金属水酸化物と容易に反応し層間挿入化合物を作る。本研究は二硫化ニオブの水酸化物挿入化合物の熱分解反応を調べ，挿入された水酸化物および同時に挿入される水分子の挙動を明らかにしようとするものである。

2.方 法　二層構造二硫化ニオブはニオブ粉末および硫黄から合成した。挿入反応は各アルカリ金属（Li, Na, K, Rb, Cs）水酸化物の水溶液中に二硫化ニオブの粉末を入れ，撹拌することにより行なった。生成物の熱分解反応は示差熱分析（DTA），熱重量分析（TG）および高温X線回折により解析を行なった。

3.結 果　合成したアルカリ金属水酸化物挿入化合物の面間隔の延びを表の左端に示す。この延びはLiOHとNaOH（≃ 11.5 Å）およびKOH, RbOH, CsOH（≃ 9.0 Å）の2つのグループに分かれることがわかる。DTAおよびTG曲線もこの2つのグループに分類することができ両者のDTA曲線はいずれも50~80°Cおよび150°C付近に大きな吸熱のピークを示した。この中間点（約100°C）および2番目のピークを越えた230°Cでの面間隔を表に示す。LiOH, NaOH挿入化合物では第一の吸熱ピークを越えると面間隔に大きな減少が見られ，これはTG曲線の急な減少と対応して多量の水分子の放出を示している。一方KOH, RbOH, CsOHでは大きな変化は見られなかった。230°Cでの面間隔は表の右端に示した。対応するアルカリ金属挿入化合物と良く一致しており，この温度では水酸化物挿入化合物は対応する金属化合物に変化したことを示唆している。230°Cまで加熱した試料を空気中で冷却したものは室温のもの（LiOHとNaOHでは乾燥時の試料）と良く対応し可逆的な変化を示したが，これを真空中で冷却したときは面間隔の変化は見られなかった。このことから我々はこれら水酸化物挿入化合物の熱分解反応を右に示すような可逆的な反応であると推定した。

M: Li,Na ($d \simeq 11.5$ Å)　　M: Li,Na,K,Rb,Cs ($d \simeq 9.0$ Å)

$$\underline{(MOH)_x(H_2O)_yNbS_2} \xrightarrow{50-100^\circ C} \underline{(MOH)_x(H_2O)_{y-z}NbS_2} + zH_2O$$

$$\underline{(MOH)_x(H_2O)_{y-z}NbS_2} \xrightarrow{150^\circ C} \underline{M_xNbS_2} + x/4O_2 + (y-z+x/2)H_2O$$

表. 面間隔の温度変化（ ）：真空中で冷却）

d (Å)	RT	100°C	230°C	230° → RT	Metal Int.
NbS_2	6.0	-	-	-	-
-LiOH	11.5	8.6	6.4	8.7 (6.4)	6.7
-NaOH	11.7	8.8	6.7	9.0 (7.3)	7.3
-KOH	8.9	8.9	8.2	9.0 (8.1)	8.1
-RbOH	9.1	8.9	8.5	9.1 (8.4)	8.2
-CsOH	9.3	9.1	8.9	9.4 (8.7)	8.5

Y. KANZAKI, O. MATSUMOTO

E 111　$H_xLi_{3-x}Mo_{12}PO_{40}\cdot nH_2O$ ($x=0,1,2,3$) 固体電解質の結晶水量，安定領域及び導電率

大阪工業技術試験所　○荻野 勲，中村 治

1．目　的　　著者らは，これまでにモリブドリン酸及びタングストリン酸結晶の水素一酸素燃料電池の固体電解質への適用性について報告してきた。今回はモリブドリン酸の3個の水素イオンのうちいくつかをリチウムイオンに置換した塩について，結晶水量とそれらの安定湿度領域を検討し，また，結晶水量に対する導電率の依存性をモリブドリン酸の場合と比較検討した。

2．方　法　　冷却法によって得たモリブドリン酸29水和物の単結晶を水に溶かし，これに所定量の水酸化リチウムを加えて蒸発法によってリチウム塩の結晶を得た。リチウム含有量はこの結晶の水溶液を用い原子吸光法により測定した。導電率はこれらの粉末を1000kg/cm²で加圧したペレットに電極として黒鉛粉末を圧着し，電流パルス法によって測定した。

3．結　果　　モリブドリン酸中の1～3個の水素イオンをリチウムイオンと置換した三種の試料を調製した。これらの組成，リチウム含有量，結晶水量，導電率を表に示す。リチウムの含有量（原子比）は計算値にほぼ近い値であった。熱重量分析（TG）より求めた式量当りの結晶水量はいずれも27～28と大きな値を示す。示差熱分析（DTA）では二段の脱水曲線が得られ，第二段目の脱水温度がリチウムの多いほど高い。これはリチウムに配位している結晶水がより安定になるためであろう。

所定の湿度に保ち試料重量が恒量になったときの脱水量から安定水和相を求めた。これを結晶水量の湿度依存性として図に示した。中間及び低湿度領域にも安定水和相が存在することが分かり，モリブドリン酸の場合と同じような傾向を示すが，各水和相の安定湿度領域は $x\fallingdotseq1$ の化合物 高湿度側，$x\fallingdotseq2$ の化合物の低湿度側が若干広くなることが認められた。また，結晶水量が多いほど導電率は高く，リチウム含有量が多いほど導電率は低いということが分かった。

表．各種モリブドリン酸リチウムのリチウム含有量，結晶水量及び導電率

	Li 含有量 (at.%) 計算	Li 含有量 (at.%) 実測	結晶水量 (実測) (H_2O)	導電率 (mho cm^{-1}) (25℃)
$Li_3Mo_{12}PO_{40}\cdot27H_2O$	0.90	0.81	27.1	0.025
$HLi_2Mo_{12}PO_{40}\cdot28H_2O$	0.60	0.56	27.7	0.049
$H_2LiMo_{12}PO_{40}\cdot28H_2O$	0.30	0.27	28.2	0.136
$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot29H_2O$			28.6	0.18

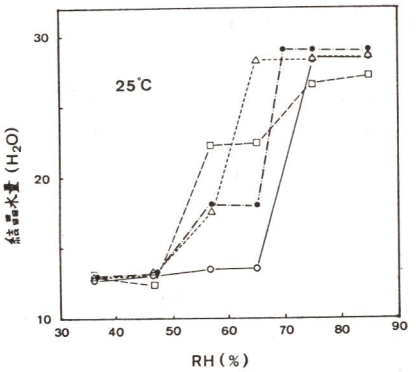


図　結晶水量の湿度依存性

□：$Li_3Mo_{12}PO_{40}\cdot27H_2O$　△：$HLi_2Mo_{12}PO_{40}\cdot28H_2O$

○：$H_2LiMo_{12}PO_{40}\cdot28H_2O$　●：$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot29H_2O$

I. Ogino , O. Nakamura

E 112　$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$ 固体電解質燃料電池の酸素極用酸化物触媒の検討

大阪工業技術試験所　°中村 治，足立正和，荻野 勲

〔目的〕モリブドリン酸（$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$）結晶を固体電解質とする、水素－酸素燃料電池において、これまで両極の触媒として白金黒を用いて来たが、コスト面及び資源面から言って、白金に代わる触媒が望まれている。この燃料電池では特に、水素極触媒より酸素極触媒の探索が急務である。[1] 一方、酸素過剰型不定比酸化物は良好な酸化触媒となる可能性を持っている。今回は酸素極の触媒探索の指針を得る目的でこれを第1段階の対象としてその可能性をさぐった。

〔実験〕実験の対象とした酸化物は Cr_2O_3, CoO, NiO, Cu_2O, SnO, PbO, の6種で、市販の試薬及び新たに調製したものを用いた。以前に報告した方法[1]により白金黒を水素極触媒に用い、被検酸化物と黒鉛粉末の混合物を酸素極として、1000 kg/cm² の圧で同時成形した。PAR社製 Model 173 を用い、定電流放電を行い、端子電圧が反転しない最大電流密度（MCD）を触媒活性の尺度とした。光音響スペクトルは EDT Research 社製 OAS400 を用いて測定した。

〔結果〕上記の燃料電池において、酸素極触媒として白金黒を用いた場合の MCD は 100 mA/cm² であった。これに対して Cu_2O(A)〔$Cu(CH_3COO)_2$ を 80°C でヒドラジン還元したもの〕, Cu_2O(B)〔$Cu(CH_3COO)_2$ を室温でヒドラジン還元したもの〕及び Cu_2O(S)〔半井化学製化学用試薬〕の MCD はそれぞれ 38, 50, 31 mA/cm² であり、白金黒に近い性能を示したが他の5種の酸化物の触媒活性はわずかであった。粉末X線回折パターンの（111）回折ピークの線幅は Cu_2O(B) > Cu_2O(A) > Cu_2O(S) の順であり、結晶化度の悪いものほど活性が高いことがわかった。図1に3種の Cu_2O の光音響スペクトルを示す。Cu_2O(S) は 600 nm 付近に吸収端を持つが Cu_2O(A) 及び Cu_2O(B) は明らかな吸収端を示さない。このことは励起状態に分布を持ち可視部全域にわたり光の吸収が起こっていると考えられ、これは結晶化度の悪さとも密接に関係し、触媒活性の順位によく対応している。いずれの Cu_2O もモリブドリン酸結晶との反応は認められなかったが、モリブドリン酸水溶液とは反応し、モリブデンブルーを生成する。従って、得られた電流は Cu(I)→Cu(II) の酸化電流が寄与している可能性は否定できないので、Cu_2O を直ちに白金黒に置き換えることはできないが、本研究では端初の探索の目的を明らかにするとともに今後、より安定で高活性を持つ Cu_2O 系複合酸化物への期待を示唆した。

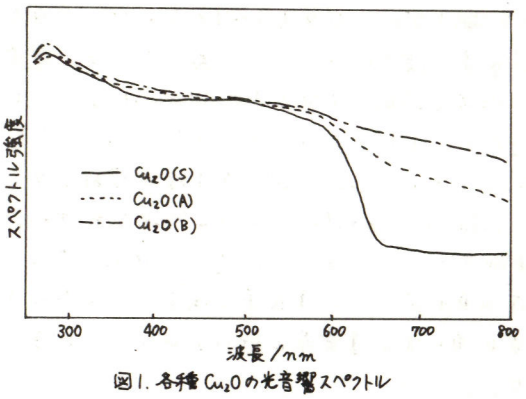


図1. 各種 Cu_2O の光音響スペクトル

〔文献〕1) O. Nakamura et al, Salid State Ionics, 6, 337 (1982).

O. Nakamura, M. Adachi, I. Ogino

E 113

$ZrO_2 - Y_2O_3 - Fe_2O_3$ 系の複素インピーダンス

(株)豊田中央研究所　松井　昇

1、固体電解質型燃料電池や酸素濃度計に関連して、イットリア安定化ジルコニアにつき多くの研究がなされている。このような材料調製に当っては通常、焼結促進剤の添加が行なわれているが、ZrO_2およびY_2O_3以外の第三成分を加えた場合、焼結体の電気的性質は無添加のものと比べて異なってくる[1]。しかしながら安定化ジルコニアに第三成分を加えた効果を調べた報告は比較的少ない。そこで実用的な面[2]からも関心がもたれ、これまでに高温での電導度について報告[3]のあるFe_2O_3を添加した場合について、複素インピーダンス法を用いてその電気的性質を調べた。

2、組成が$[(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}]_{1-x}(Fe_2O_3)_x$、$[x=0.01、0.02、0.03]$なるディスク状試料を1400℃で焼結した。この試料についてX線回折、密度測定およびSEM観察を行なった。電導度測定はディスクの両面に白金ペーストを800℃で焼きつけて電極を形成した試料について行なった。複素インピーダンス測定は位相敏感検波器を用いて5Hzから100kHzの周波数範囲で行なった。

3、Fe_2O_3を添加した試料はいずれもCubic相のみの回折線が得られ、格子定数はFe_2O_3量の増加と共に直線的に減少した。3モル%のFe_2O_3を添加したものは、密度も$\fallingdotseq 6.36\ g/cm^3$と高い値が得られ、$Fe_2O_3$が焼結促進剤の役割りもはたしていると考えられる。

図1に550℃での複素インピーダンスの測定結果を示した。得られた半円の高周波数側および低周波数側について横軸上に外挿した値をR_∞、R_iとしこれより求めた比抵抗をρ_∞およびρ_iとする。温度を変えて得られた値をアレニウスプロットしたのが図2である。ρ_∞の値はFe_2O_3の添加量を変えてもほとんど同じ値を示した。一方、ρ_iの値はFe_2O_3の添加量によって異なり、3モル%添加の場合に比抵抗が最も小さくなった。

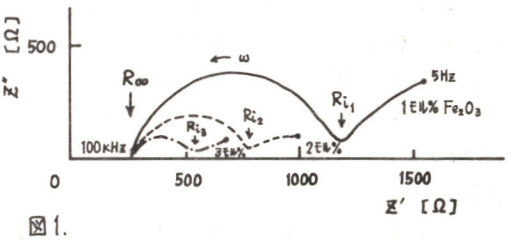


図1.

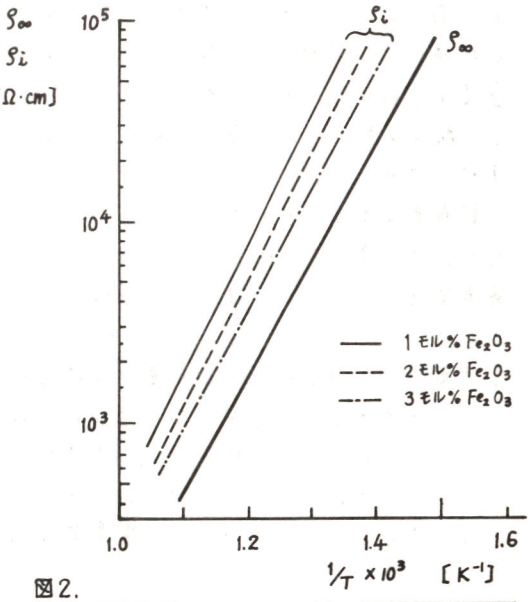


図2.

1) N. Matsui, Surface Science, 86 353 (1979)
2) D.S. Howarth and R.V. Wilhelm, Jr. SAE Paper 780212
3) 高橋、鈴木、吉田, 電気化学, 38 (1) 51 (1970)

N. matsui

E 114

酸化チタンの焼結と電気電導度

(株)豊田中央研究所　°松井 昇、坂野 幸次

1、酸化チタンの電気的特性については単結晶を用いた高温（900℃以上）での報告が多く、焼結体について500℃前後の特性に注目したものは少ない。これは比較的電導度が低く、雰囲気依存性が大きいなどの理由によるものと思われる。しかし、最近になって酸素分圧依存性を利用したセンサやNa-S電池のコレクタなど焼結体に対する関心も深くなってきた。そこで、これまでに電導度の向上が認められている5価金属酸化物（Ta_2O_5、Nb_2O_5）を添加した酸化チタンの焼結体を調製し、主として500℃前後の電導度を調べた。

2、試薬のTiO_2、Ta_2O_5およびNb_2O_5を表1の各組成になるように秤量後、ボールミルにより24時間湿式混合、乾燥したものを出発原料とした。この粉末をディスク状にラバープレス成形して表面研磨後、電気炉中1400℃、2時間焼成した。得られた焼結体について見掛け密度、X線回折およびSEM観察を行なった。電導度測定用試料は両面に白金ペーストを塗布、乾燥後850℃で加熱して電極を形成した。測定は鍾形のホルダに装着して200～800℃の温度範囲にわたり、交流ブリッジ（1kHz）により行なった。測定雰囲気はすべて空気中である。

表1.

添加物＼モル%	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5
Ta_2O_5	○	○		○		○
Nb_2O_5	○		○		○	

3、いずれもよく焼きしまった焼結体が得られ、Ta_2O_5添加のものは見掛け密度も添加量の増加と共に増加した。Nb_2O_5添加のものの密度は添加量にほとんど依存しなかった。格子定数は両者とも添加量の増加にともないわずかに増加した。

電導度はすべて無添加のものに比べて高くなり、添加量の多いものでは2桁から3桁の電導度増加があった。ほとんどの組成についてアレニウスプロットは200～400℃を境にして高温部と低温部の傾きが異なる特性を示した。各温度での電導度とTa_2O_5添加量の関係を図1にまとめて示した。Nb_2O_5の場合も同様の傾向を示すが0.5モル%添加のほうが1.0モル%添加の場合よりわずかに電導度が高くなった。

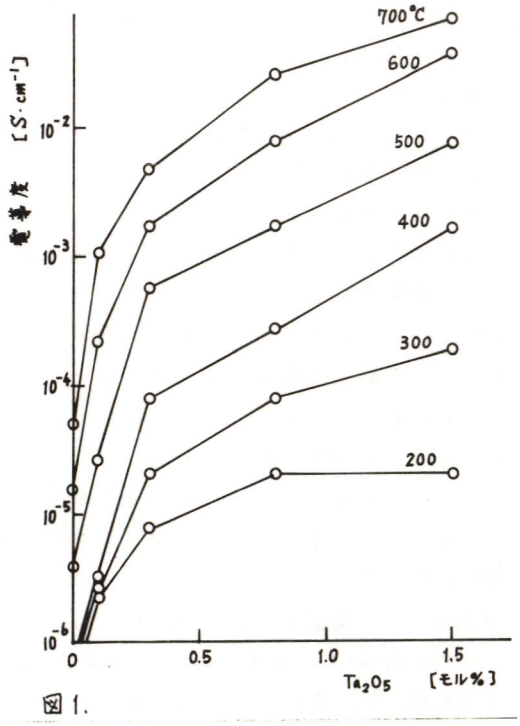


図1.

N. matsui , K. banno

E 116

ペロブスカイト型複合酸化物における酸素イオン伝導性

九州大学大学院 総合理工学研究科

○荒井弘通 翁長一夫 嘉村章彦 清山哲郎

1.目的 セラミックスにおけるイオン伝導性は粒界に大きく影響を受けると考えられる。しかし電子伝導を伴うイオン導電体では粒子及び粒界のイオン及び電子伝導性を調べた例は少ない。ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)のAサイトヌはBサイトを低原子価カチオンで置換固溶すると酸素空孔が生成し、酸素イオン伝導性が生ずるものがある。本研究ではペロブスカイト型酸化物の導電率の酸素分圧依存性を調べ、粒子及び粒界の酸素イオン及び電子伝導のインピーダンス値を分離測定して、粒子と粒界におけるイオン伝導性の違いを検討した。

2.方法 ペロブスカイト型酸化物の試料として、$LaAlO_3$系、$MZrO_3$系(Mはアルカリ土類)を主に用い、そのAサイト、BサイトをMg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Al^{3+}等で置換した。$LaAlO_3$系は出発原料に硝酸塩を用い、他は酸化物、炭酸塩を湿式混合、焼成、1500℃、20hr 焼結して試料とした。イオン輸率は濃淡電池の起電力及び導電率の酸素分圧依存性から求めた。ベクトルインピーダンスメーターでインピーダンスを測定し、コールコールプロット法により粒子及び粒界の抵抗を分離した。酸素分圧はN_2/O_2混合ガス及び酸素イオンポンプを用いて10^{0}~10^{-15}atmの範囲で制御した。

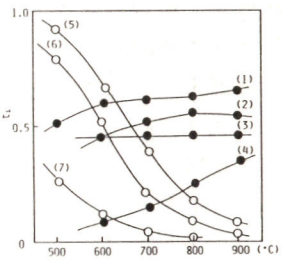


Fig.1 t_i vs T

(1). $La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\alpha}$
(2). $La_{0.8}Ca_{0.2}Al_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\alpha}$
(3). $La_{0.8}Ca_{0.2}AlO_{3-\alpha}$ (4). $La_{0.8}Sr_{0.2}AlO_{3-\alpha}$
(5). $CaZr_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\alpha}$ (6). $SrZr_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\alpha}$
(7). $BaZr_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\alpha}$

3.結果 Fig.1に示すように、$MZrO_3$系のt_iは800℃以上では非常に小さいが、低温になるに伴い増大する傾向があり、(5), (6)は600℃以下ではイオン伝導支配となった。600℃における(6)の粒子及び粒界導電率の酸素分圧依存性を調べると、10^{-5}atm以下では導電率は変化せず一定でイオン伝導領域であり、10^{-5}atm以上では導電率は1/4~1/6の傾きで増加しP型領域であることがわかった(Fig.2)。酸素イオン伝導の活性化エネルギーとt_iは粒子よりも粒界の方が大きかった。次に粒子及び粒界伝導の温度依存性を調べた。$SrZr_{1-z}Al_zO_{3-\alpha}$では600℃におけるP型領域及びイオン伝導領域ともに粒子と粒界が区別されて2つの円弧が現われるが、900℃になるとFig.3のようにP型領域では1個の円弧しか現われないがイオン伝導領域では粒子と粒界による2個の円弧が分離して現われる。これは高温になるとイオン伝導は粒子と粒界の間に大きな差が現われるが、ホール伝導にはこの差が見られないためと思われる。

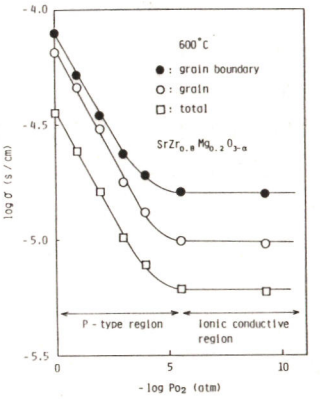


Fig. log σ vs -log Po_2 plots for $SrZr_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\alpha}$

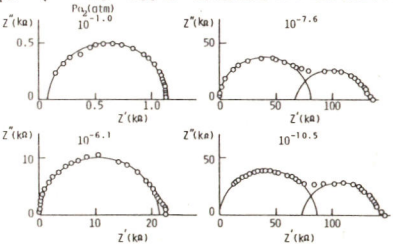


Fig. Complex impedance plots of $SrZr_{0.85}Al_{0.15}O_{3-\alpha}$ at various oxygen partial pressure (900°C)

H. arai K. onaga A. kamura T. seiyama

E 117

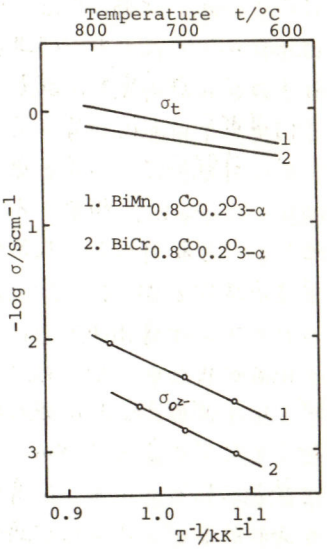
ビスマスを含む混合導電性複酸化物の酸素イオン導電率

鳥取大学工学部　°江坂享男，宮脇康男，岩原弘育

1. 高電子導電性に加えて高酸素イオン導電性をもつすいわゆる混合導電体は、燃料電池の電極材や酸素ガス抽出用透過膜などへの応用が考えられる。演者らはこれまでに、$SrMnO_{3-\alpha}$ のカチオンの一部を他の元素でおきかえた高電子導電性ペロブスカイト型酸化物焼結体が、高い酸素イオン導電性を示す混合導電体であることを報告した。今回は、Bi_2O_3 を母体とした焼結体に高酸素イオン導電性を示すものがあることに着目し、Biを含む各種の電子導電性酸化物の酸素イオン導電性について、通電の際の酸素イオンの移動により発生する酸素ガス量を測定する方法で検討した。

2. $BiMnO_{3-\alpha}$, $BaBiO_{3-\alpha}$ などを母体とし、これらにコバルトを添加固溶させたペロブスカイト型酸化物を合成し、その焼結体を試料とした。導電性の検討には、まず試料を電解質とした酸素ガス濃淡電池を構成し起電力を測定した。この方法で酸素イオン導導が認められない場合には、$Ar+O_2$, Ag/試料焼結体/純酸素イオン導電体/Ag, air のセルを用いた。このセルに通電した際アノード側に発生する酸素ガスによる $Ar+O_2$ 気流中の酸素分圧変化を、酸素メーターの起電力変化として読みとり、これを試料中の酸素イオン電流に換算して酸素イオン導電率と計算した。全導電率は直流四端子法で測定した。

3. 得られた焼結体は一般に高い電子導電性を示したため、通常の酸素ガス濃淡電池法では起電力が生じなかった。またこれに直流を印加しても、酸素イオン導電による酸素ガスの発生は認められなかった。そこで純酸素イオン導電体を試料に密着させ、電子電流を一部分ブロックできる上記セルを構成し通電したところ、$BiMnO_{3-\alpha}$ 系などの試料については全電流(i)と直線関係にある酸素イオン電流($i_{O^{2-}}$)が測定され、これらの焼結体は酸素イオン導電性を有することがわかった。このセルで通電時におけるセル中の導電種の流れを電気化学ポテンシャルの概念を用いて考えると、試料中の酸素イオン導電率($\sigma_{O^{2-}}$)と酸素イオン電流($i_{O^{2-}}$)の間には次の関係が成立する。$\sigma_{O^{2-}}=(L/S)\{di_{O^{2-}}/d(E-iR)\}$, ここでLは試料の厚さ、Sは試料の断面積、Eはセルの端子電圧、Rは純酸素イオン導電体の抵抗である。各試料について実測から得られた $i_{O^{2-}}$ と $E-iR$ との関係から $\sigma_{O^{2-}}$ を求め、これを全導電率と比較した。このうち代表的なものを図に示したが、これらの試料は電子導電性とともに、比較的高い酸素イオン導電性をもつことがわかった。



T. esaka, Y. miyawaki, H. iwahara

E 118

酸化ビスマス系厚膜固体電解質における酸素電極反応

室蘭工業大学　°田辺博義，西畑寿幸，福島清太郎

〈目　的〉　酸素イオン導電性に優れた酸化ビスマス系固体電解質において、添加物の種類及びその量を変化させた系の酸素還元特性について調べ、23% Y_2O_3 固溶体が良い特性を示すことを確認した。そこで、本研究では、これらの結果を考慮し、ペレット状固体電解質を膜化することを試み、酸素電極特性を検討した。

〈方　法〉　固体電解質の厚膜化は、超音波スプレーによる熱分解法を用いた。硝酸ビスマス及び硝酸イットリウムを所定濃度で混合し、0.5N硝酸水溶液に溶解させたものを超音波スプレーで霧化し、空気を搬送ガスとして、250°Cに保持された鏡面状の基板にスプレーした。電解質が所定の厚さ(約30μm)についた後、更に600°Cに昇温して焼付けた。尚、厚膜化した電解質をつける基板は、焼結させた $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ ペロブスカイト型酸化物ペレット及び銀を用いた。

測定は、定電流法を用い、所定温度における酸素電極特性を把握し、インピーダンス測定により、界面状態も併せ検討した。また、試料電解質の結晶構造は、X線回折(CuKα線)により同定した。

〈結　果〉　図に、銀を試験極とし、各温度における厚膜固体電解質とペレット状固体電解質(厚さ2.5mm)の酸素還元特性の結果を示す。各温度における分極測定は、電位－インピーダンスの結果を考慮し、試料に影響を及ぼさない領域まで行った。厚膜固体電解質の酸素還元特性は、ペレット状固体電解質と比較して、分極時に測定値が定常となる時間が短く、分極特性が良好で、200°Cの低温においてもペレット状固体電解質の600°Cと比べて特性が良かった。厚膜固体電解質は、明確な結晶構造を持たないのに対し、ペレット状固体電解質は、明確な構造を有しており、両者が電極間で形成する界面構造は、異なっていると考えられる。複素インピーダンスプロットから、600°Cにおいて、厚膜固体電解質は、不完全ではあるが、実軸上から中心がはずれたほぼ半円弧状を示すが、ペレット状固体電解質は、直線的な挙動を示し、拡散による分極の影響が大きいと考えられる。ペロブスカイト型酸化物電極においても、やはり厚膜化した系の特性は良好で、所定温度におけるペレット状固体電解質とは異なるインピーダンス挙動を示した。一方、この二種の電極／厚膜固体電解質系における電位－インピーダンス挙動は、ペロブスカイト系と銀系とは異なる結果を示し、酸化物電極材料の混合導電という物性が、その特性に大きく寄与しているものと思われる。

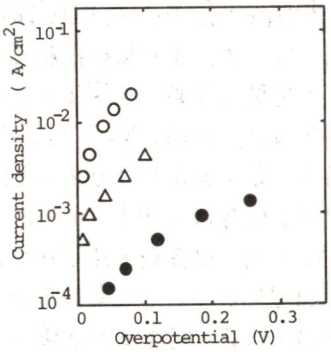


図　カソード分極特性(試験極:銀)
膜{○: 400°C, △: 200°C}, ペレット{●: 400°C}

H.TANABE, T.NISHIHATA, S.FUKUSHIMA

E 119

ジルコニア酸素センサーの応答と電極特性

東京大学工学部　天野耕治　水崎純一郎
山内繁　笛木和雄

1. 目的　ジルコニア酸素センサーの低温（500°C以下）における電極反応解析を目的として、酸素分圧ステップに対する起電力の時間応答を反応速度式の形式で定式化することを試みたので、ここに報告する。

2. 方法　電解質 $ZrO_2 \cdot 8^m\%\ Y_2O_3$ のペレット（10mmφ×3mm）に白金ペーストを電極として焼き付けたものの片側に被検ガス、他片側に基準ガス（air または1% O_2 標準ガス）を流してセンサーを構成し、被検ガスの p_{O_2} を 10^{-4}, 10^{-2}, 1 atm と急激に変えた時の電位応答をエレクトロメータで測定した。

3. 結果　p_{O_2} ステップに対する電位応答の一例を図1に示す。センサの起電力は、2つの Pt/ZrO_2 界面におけるジルコニア内の酸素活量 a_O の比として、

$$EF = \frac{RT}{2} \ln\left(\frac{a_O}{a_{O(ref)}}\right) \quad (1)$$

より与えられる。基準極側の $a_{O(ref)}$ は一定に保たれているので、センサーの起電力変化は、被検極側での a_O の変化に対応し、次式により da_O/dt が求まる。

$$da_O/dt = \frac{2F}{RT} \cdot a_O \cdot dE/dt \quad (2)$$

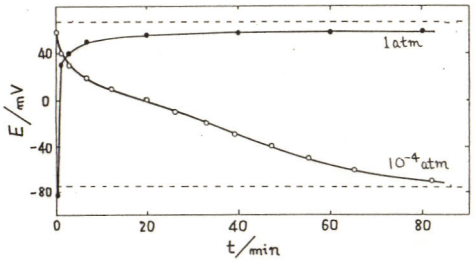


図1　p_{O_2} ステップに対する起電力応答（460°C, ref.gas = 1% O_2）破線は理論起電力を示す。

da_O/dt を算出し、a_O に対してプロットしたものを図2に示す。固体表面反応に関する小林－Wagner[1]の取り扱いを準用して、速度式

$$da_O/dt = k(a_O^m p_{O_2}^p - a_O^n p_{O_2}^q) \quad (3)$$

（m, n, p, q は反応機構等によって定まる定数）を用いて図2のデータの整理を行ない、p=1, q=0, m=−1, n=1 を得た。$k' = k a_O^m$ 及び $k'' = k a_O^n$ の a_O に対する依存性を図3に示す。一般に、m, n, p, q は電極の性状及び電解質の表面処理等によっても異なるが、反応速度式は(3)式の形で表わせ得るということがわかった。

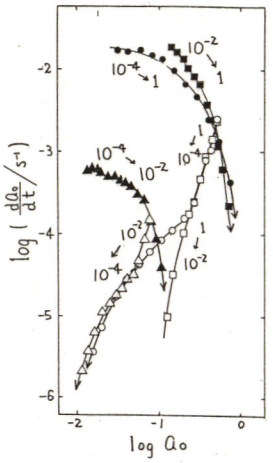


図2　da_O/dt vs a_O (460°C)　図中の数字は変化させた p_{O_2}/atm を示す。

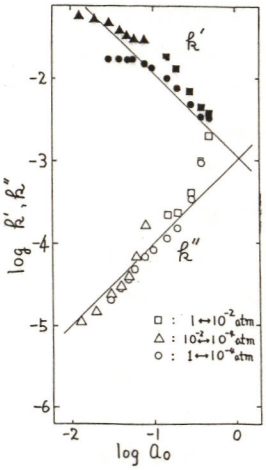


図3　図2より求めた k', k'' vs a_O　($k' = k a_O^m$, $k'' = k a_O^n$)

1) H. Kobayashi, C. Wagner, J. Chem. Phys., 26, 1609 (1957).

K. Amano, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki

E 120

活性サイトを有するZnOの合成

(神戸大工) 金治幸雄, 出来成人, 草野英二

1) 著者らは, $Ti^{3+}-H_2O_2$系の反応によりラジカルを生成させ, 各種金属酸化物上に固定させることを試み, その最適反応条件等について報告してきた。[1)]

今回は, それらの研究の一環として, $ZnO-H_2O_2$系反応によりZnO_2を得, その熱分解生成物中にZn^+を容易に固定する方法を見い出し, その生成条件について検討を加えた。

2) 0.2 mol/lの$Zn(NO_3)_2$, $(NH_4)_2CO_3$水溶液を反応させ, 塩基性炭酸亜鉛を得, 沪過, 水洗後, 電気炉中で熱分解しZnOとした。得られたZnO 0.05 molを, 種々の濃度のH_2O_2水溶液200 mlに浸漬し, 30℃にて, 所定の時間撹拌することにより反応させた。反応終了後, 生成した沈殿を, 沪過, 水洗後, デシケーター中で1週間乾燥させ, 試料に供した。

この試料を, 種々の温度で1時間焼成した後, ESR, X線回折測定, 組成分析により検討を加えた。ESR強度は, Mn^{2+}マーカーとの相対強度で表わした。X線回折線の線巾よりSherrerの式を用いて, 結晶子の大きさも求めた。

3) 反応生成物は, $g=2.003, 2.009, 2.051$のESRシグナルを与えた。このシグナルは, Iyengerら[2)]がO_2^-と帰属したESRシグナルのg値と一致した。O_2^-量(ESRのシグナル強度)は, H_2O_2濃度3 mol/lまで濃度と共に増大し, ほぼ一定となった。X線回折では, H_2O_2濃度0.4 mol/l以上で, ZnO_2に基づく回折線が認められ, 4 mol/l以上では, 原料のZnOの回折線が認められなくなった。この試料を, 種々の温度で焼成した結果, 180℃以上の温度でO_2^-に基づくESRシグナルは, 消滅した。一方, 200℃以上の温度では, 新らたな, $g=1.96$ (Zn^+に帰属された。)のESRシグナルが現われた。このシグナル強度は, H_2O_2濃度, 焼成温度により大きく変化した。Fig. 1にH_2O_2濃度とシグナル強度, 結晶子の大きさとの関係をプロットした。(350℃にて焼成) H_2O_2濃度3 mol/l付近で最大値を示した。焼成温度によるシグナルの強度変化も顕著で, 350℃で極大値を示し, 450℃付近で極小, さらに600℃付近で極大となった。この低温側の極大と高温側の極大におけるZn^+の生成機構は, 異なっているものと考えられ, 低温側の極大には, ZnO_2量, O_2^-量が大きく関係することが明らかとなった。

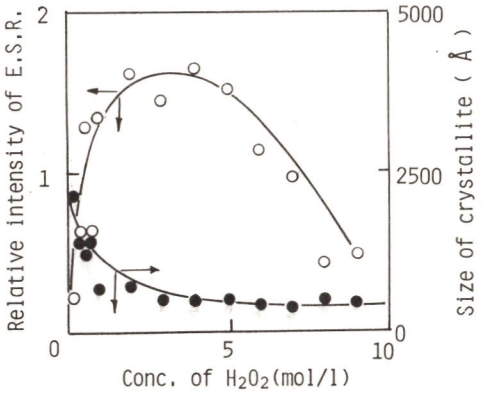


Fig. 1. Effect of the concentration of H_2O_2 on E.S.R. intensity of Zn^+ and size of crystallite.

1) 金治, 出来, 佐野, 出来, 電気化学, 46, 499 ('78), 2) Iyenger et al. J. Phy. Chem. 25, 349 ('71)

Y. Kanaji, S. Deki, E. Kusano

E 121　$ZrO_2-Y_2O_3/Pt(O_2)$電極の交流インピーダンス

東京工業大学工学部　門馬昭彦，沼田博雄，春山志郎

1、目的　安定化されたジルコニア固体電解質は、広い温度範囲、酸素分圧で高い酸素イオン伝導性を示すことから、現在、広く酸素センサーや燃料電池の電解質として用いられている。本研究では、イットリアで安定化したジルコニアを用いて比較的高温における電極/電解質のインピーダンスの周波数応答を観測することによって、この系に含まれる諸過程を検討し、合わせてY_2O_3のドープ量がこれらに及ぼす影響を考察することを目的とする。

2、方法　試料には市販のZrO_2-8mol%Y_2O_3の一端閉管を切り出して用いた他に、本実験室で焼結したディスク状のペレットを用いた（組成は4，8，10，21mol%Y_2O_3）。測定は、700℃～1000℃の範囲で行い、酸素分圧の調整は、酸素とアルゴンを混合することによって行った。交流インピーダンスの測定は主に周波数応答分析器(FRA)を用い、測定周波数は1mHzから100KHzの間で、2つの同一電極による2極式で行った。電極には、電解質との接触部分の形態をそろえるために点接触電極を用いた。これは、白金線(金線)の先端を溶かし、直径1.4mm程の球を作り、これを試料の上下あるいは左右に対称になるように接触させ、100～300g程の荷重をかけて測定を行った。

3、結果　8mol%Y_2O_3で白金、金電極において観測されたインピーダンスを温度の逆数、酸素分圧に対してプロットした図を右に示す。図中においてR_bは、高周波側で観測されるインピーダンスで活性化エネルギーは電極の種類に依存せず(16～21kcal/mol)、P_{O_2}依存性もないことから電解質内部のインピーダンスであると考えられる。電極の種類によって、P_{O_2}依存性が顕著な違いを示すR_hは、低周波側で観測されるインピーダンスで、電極/電解質/気相の3相界面において起る酸素の酸化、還元反応に対応するものである。Fig.1は$P_{O_2}=1$におけるものであるが、白金、金の両電極においてもR_hは同様の活性化エネルギーを持つことがわかる。また、どちらの電極においても低P_{O_2}と高P_{O_2}とでは、R_hのP_{O_2}依存性が異なるが、これは酸素の酸化還元反応の律速段階の変化、あるいは反応過程の変化に対応しているものと考えられる。図中に示したC_{dl}は電極と電解質との接触面積に密接な関係を持つことから、この2相界面に形成される二重層容量であると考えられるが、これは温度の低下に伴ってわずかに減少する傾向があるものののP_{O_2}依存性はほとんどない。

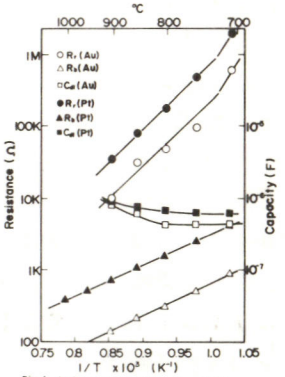


Fig.1 Arrhenius plots of R_b, R_h and C_{dl}.

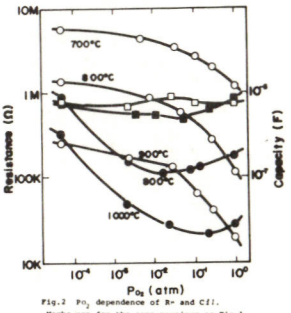


Fig.2 P_{O_2} dependence of R_b and C_{dl}.
Marks are for the same meanings as Fig.1.

A. momma　H. numata　S. haruyama

E 122

Ni-X(X=Al, Si, Ti)固溶合金中の水素の拡散および溶解

長崎大学 工学部 坂本芳一, 志水 修, 平山憲司, 山本武彦

I. 目的 Ni-X(X=Al, Si, Ti)固溶合金中の水素の拡散および溶解挙動を, 室温付近で電気化学的透過法を用いて検討した。

II. 方法 1)試料は市販のNi(99.95 mass%), Al(99.99 mass%), Si(99.999 mass%)およびTi(99.5 mass%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。組成は溶質原子濃度2~10 at%Al, Si, Tiを含むNi固溶合金である。厚さ50~100 μmに圧延し, 温度850°C, 2h真空焼鈍を行なった。2)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 + 2.5 mg/l-H_2SeO_3, 陽極液; 0.1N-NaOH, 陽極設定電位; -480 mV vs S.C.E., 陰極電流密度; 10 mA/cm², 測定温度; 25~60°C。

III. 結果 1)拡散係数(D)は同一温度の場合Ni-Al, Si合金では溶質原子濃度の増加と共に徐々に減少するが, Ni-Ti合金ではTi濃度の増加と共に約4 at%Tiまで増大して極大を示し, 約10 at% Ti合金でのD値は純Niより小さくなる。拡散の活性化エネルギー(ΔH_D)は純Niでは約9.8 kcal/molであり, Ni-Al, Ti合金ではAl, Ti濃度と共に減少する。しかしNi-Si合金ではSi濃度と共に増大する傾向にある。(図-1) ΔH_D値は合金の格子定数の変化に関連づけられ, 水素の有効原子半径と拡散路の通移点にあたる格子間空隙の差"Δr"を考えるとNi-Al, Ti合金はAl, Ti濃度と共に格子定数は増大するのでΔr値は減少し, Ni-Si合金では格子定数は減少するのでΔr値は大きくなる。このΔr値とΔH_D値の関係は図-2に示すようにΔr値が小さくなるにつれてΔH_D値も減少しており, 拡散が容易になることがわかる。このことよりΔH_Dの変化は格子定数で定性的に説明できる。2)溶解量(C)は同一温度ではいずれの合金においても溶質原子濃度の増加と共に増大しており, Ni-Al合金はNi-Si, Ti合金よりも若干大きくなる。また溶解, 吸蔵はいずれの合金も吸熱反応である。純Niでは溶解熱(ΔH_C)は約3.3 kcal/molであり, 溶質原子濃度と共に減少し, 10 at% Tiでは約2.8 kcal/mol, 10 at% Alで約2.3 kcal/mol, Ni-Si合金ではΔH_C値は急激に減少し, 約10 at%Si合金で約0.2 kcal/molとなる。(図-3)

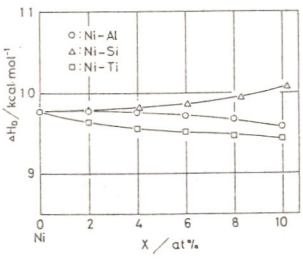


図-1 ΔH_D vs X

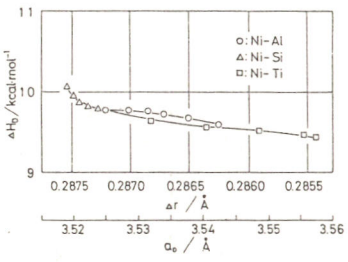


図-2 ΔH_D vs Δr

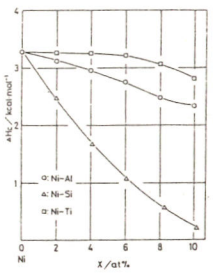


図-3 ΔH_C vs X

Y. sakamoto, O. shimizu, K. hirayama, T. yamamoto

E 123

Pd-Sn および Pd-Ru 合金中の水素の拡散および溶解

長崎大学工学部　坂本芳一，梶山義彦，橋本久則，平田 進

1. 目的　Pd側Pd-Snおよび Pd-Ru合金中の水素の拡散および溶解挙動の組成ならびに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Pd(99.98 wt%)，Sn(99.999 wt%) および Ru(99.95 wt%) を用いてアルゴン気雰囲気中で非消耗アーク溶解法で作製した。組成は Pd-3~15 at% Sn および Pd-2.5~7.5 at% Ru 合金である。厚さ 40~90 μm に圧延し，さらに温度 1123 K，7.2 ks 真空焼鈍を行なった。なお水素透過実験直前に試料を化学研磨して用いた。2)水素透過測定条件；陰極液：0.16 kmol·m^{-3} H_2SO_4 + 2.5×10^{-3} kg·m^{-3} H_2SeO_3，陽極液：0.1 kmol·m^{-3} NaOH，i_C = 10 A·m^{-2}，陽極設定電位：−175 mV vs. S.C.E.，測定温度範囲：282~334 K。3)水素吸蔵による α/β 相分離の測定条件；電解法により水素吸蔵を行ない α_{max} 相と β_{min} 相の X 線回折強度が大約同じになるようにして測定した。

3. 結果　X線回折の結果 Pd-Sn 合金および Pd-2.5 at% Ru 合金はすべて fcc 構造であり，3.75 at% Ru 以上の Pd-Ru 合金では β-Ru(hcp) が共存していた。1) Pd-Sn 合金；a)拡散係数(D)は同一温度では Sn 濃度とともに約 9 at% Sn まで緩々かに減少し，以後速々かに減少し，15 at% Sn 合金では純 Pd より約2桁小さい。拡散の活性化エネルギー (ΔH_D) は約 5 at% Sn 合金で極小値をとるまで減少し，以後逆に増大する。b)水素の溶解量(C)は同一温度では約 3 at% Sn 合金で極小値をとるまで減少し，その後逆に増大し，15 at% Sn 合金では純 Pd より約2桁大きい。また同一組成では温度が高いほど C 値は小さい。溶解熱 (ΔH_C) は純 Pd から 15 at% Sn まで単調に減少し発熱溶解が増大する。c) α/β 相分離の臨界組成は約 9.1 at% Sn で格子定数は a_{crit} = 0.3957 nm である。2) Pd-Ru 合金；a) D 値は同一温度では 7.5 at% Ru まで緩々かに減少しており，ΔH_D 値は約 2.5 at% Ru 合金で極大値を示し，以後緩々かに減少する。b) C 値は同一温度では約 3.75 at% Ru 合金で極小値を示し，以後逆に増大する。同一組成では温度が高いほど C 値は小さい。ΔH_C 値は約 3.75 at% Ru 濃度で極小値を示し，以後 Ru 濃度とともに増大する。c)全組成にわたり α 相と β 相は共存し，臨界組成は存在しない。

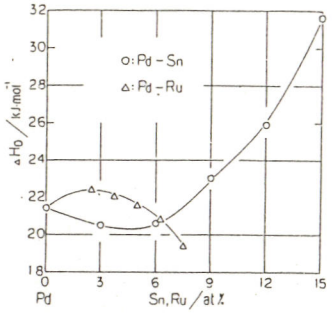


Fig.1 ΔH_D vs. Sn,Ru content.

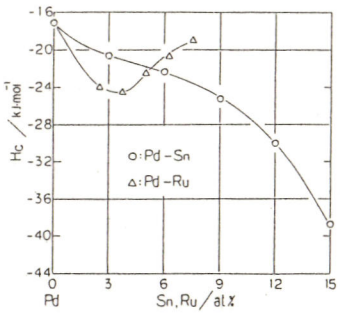


Fig.2 ΔH_C vs. Sn,Ru content.

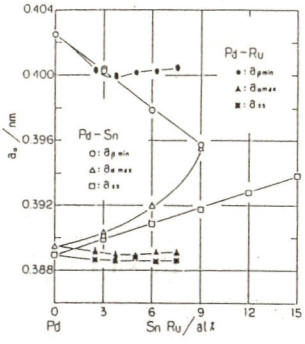


Fig.3 a_o vs. Sn,Ru content.

Y.sakamoto , Y.kajiyama , H.hashimoto , S.hirata

E 124

非晶質Pd-Si基合金中の水素拡散の水素濃度依存性

(長崎大工，日立中研) 坂本芳一，馬場恒明，小浜良一，高山新司

1. 目的　非晶質$Pd_{73.8}X_{8.2}Si_{18}$（X＝Ag，Cu，Ni，Fe，Cr）合金中の水素の拡散係数および溶解吸蔵量を電気化学的透過法を用いて測定し，拡散係数の水素濃度依存性を，陰極電位の測定から評価した化学ポテンシャル勾配を用いて考察した。

2. 方法　試料は片ロール急冷法によって作成した幅約10 mm，厚さ約30 μmのリボン状であり，その合金組成は原子%で$Pd_{73.8}X_{8.2}Si_{18}$（X＝Ag，Cu，Ni，Fe，Cr）である。試料をエメリー紙0/4で研磨後，超音波洗浄し，脱脂後用いた。水素透過速度の測定条件；陰極液：0.32 N-H_2SO_4 + 2.5 mg/ℓ H_2SeO_3，陽極液：0.1 N NaOH，陽極設定電位：0 mV vs SCE，測定温度：28±1°C，陰極電流密度(i_c)：5～20 A m^{-2}。拡散係数(D)および陰極表面直下の水素濃度(C)は$\log(\sqrt{t}\cdot J_t)$ vs. $1/t$の関係から求めた。陰極電位測定は水素透過実験と同一条件で行なった。

3. 結果　1)拡散係数Dはいずれの試料もD～$i_c^{0.4\sim0.5}$の関係でi_c値の増加とともに増加し，添加元素Xによる差異は小さい。2)陰極表面直下の水素の溶解吸蔵量Cは約C～$i_c^{0.5\sim0.6}$の関係でi_c値の増加とともに増加し，拡散係数と同様にXによる差異は小さい。3)いずれの非晶質合金中の拡散係数も陰極表面直下の水素濃度の増大とともに増加し，Ag，Cu，Niでは約D～$C^{0.6\sim0.8}$，Fe，Crでは約D～$C^{0.9\sim1.1}$の関係でC値とともに増加した。(Figs. 1, 2) この現象は水素のトラップ作用による理想的溶解からの偏倚に起因しているものと考え，化学ポテンシャル勾配下での水素の流束から見掛けの拡散係数を求めると，それは次式となる。

$$D_a = D\left(1+\frac{d\ln\gamma}{d\ln C}\right) \quad \cdots(1)$$

D_a：見掛けの拡散係数　D：理想的溶解における拡散係数
γ：活量係数　　C：溶解吸蔵量

(1)式の右辺( )内は水素透過実験における陰極電位から評価することができる。陰極電位測定より求めた$d(E_o-E)/d\ln C$値を実測のD値とC値との関係図にプロットし，その合致性から実測のD値の濃度依存性を評価した。Figs 1, 2に$d(E_o-E)/d\ln C$値を実線および破線で示した。実測のD値がC値とともに増大する結果がこの考察によって定性的に説明できる。

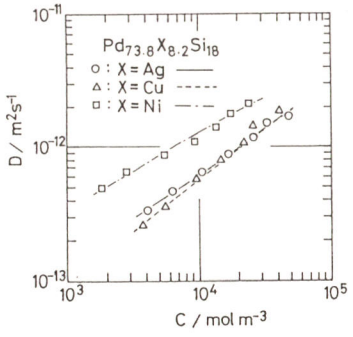


Fig 1

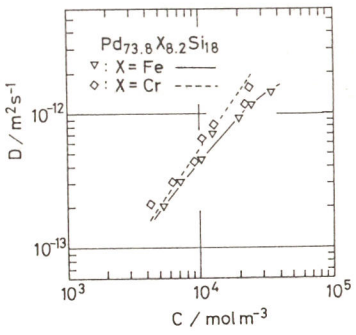


Fig 2

Y. sakamoto, K. baba, R. obama, S. takayama

E 125

金属ジルコニウムの水素吸収熱

○太田 豊（京都大学 工学部 工業化学教室）
内藤 静雄，塩野 朝康（京都大学 原子エネルギー研究所）

遷移金属は一般に水素との反応性に富み水素をよく吸収する。水素－遷移金属系の熱力学的研究は，従来専ら，系の圧力－濃度状態曲線を用いて行われて来た。これは

$$\frac{1}{2}RT\log P = \Delta H - T\Delta S$$

なる関係式が基礎となっている。ここでPは金属に平衡な水素ガス圧，ΔH, ΔSは各々水素の溶解エンタルピーと溶解エントロピーであり，温度に依存しない量である。我々は先に水素－遷移金属系の一般型と考えられる水素－ジルコニウム系について系の特徴，即ち圧力－濃度状態曲線が二つのプラトーを有しまた温度により水素吸収に伴う金属母体の相変化のパターンが変わる，をよく再現する圧力－濃度理論状態方程式を求めた。（第47回大会において報告） この理論状態方程式は複雑な形をしており上式のように簡単な項にパラメータを分離できないことが分かった。また理論状態方程式に用いた熱力学パラメータ（金属中の水素のポテンシャルエネルギーおよび金属内部における水素－水素相互作用エネルギー）はこの方程式が系の特徴を再現する上で特に重要なパラメータであることが明らかになった。これらのことからジルコニウムの水素吸収熱を直接に測定することは，水素－ジルコニウム系のみならず水素－遷移金属系の研究において重要であると考えられる。

ジルコニウムの水素吸収熱の測定は，断熱比熱測定装置と超高真空装置を組み合わせたものを用いて行った。試料は速い水素吸収速度が得られるように純度99.5%のスポンジジルコニウムを使用した。今回の測定は温度600～1100°C，水素圧0～500 torrの金属の母体がαおよびβ相である領域において行われた。各温度で金属に水素を少量づつ吸収させることにより，金属中の水素濃度と微分水素吸収熱の関係が得られた。この測定結果は水素－水素相互作用の存在を裏づけるものであった。さらにこのデータを基にして金属内部における水素の状態を明らかにするために

1) phonon induced H-H indirect interaction による Ha self-energy
2) electron 〃 〃
3) Hの電子状態

について検討を加えた。

Y. ohta , S. naito , T. hashino

パネル討論 E

「固体電解質の新しい展開」

司会	三重大	山本　治
パネラー	東芝総研	今井淳夫
	鳥取大	岩原弘育
	東理大	桑野　潤
	名　大	桑原勝美
	大工試	中村　治
	東工大	水谷惟恭

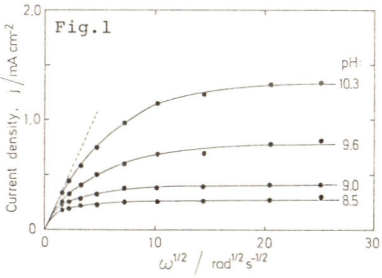
E 201　1-フェニル-3-ピラゾリジノン ―― 及び N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン ―― アスコルビン酸溶液中で観察された触媒電流

千葉大学工学部　小林裕幸　大野隆司　水澤伸也

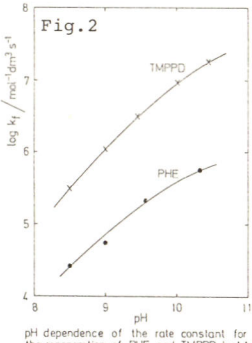
1. 写真現像液で、アスコルビン酸(AA)を安定なラジカルを生成する還元剤(現像主薬)と同時に用いると非常に大きな現像速度が得られる。そしてこの機構として、AAによるこのラジカルの還元再生が提案されている。そこで安定なラジカルを生成する還元剤のAA溶液中での陽極過程において触媒電流が観察されることが期待される。本研究ではこの還元剤に1-フェニル-3-ピラゾリジノン(PHE)及び N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(TMPPD)を用い、触媒電流の観察を試み、両者の結果を比較検討した。

2. 測定はすべて回転ディスク金電極を作用電極として用い、窒素ふん囲気下、25°Cで行われた。触媒電流はいくつかの条件を満たせば簡単な式で表わされる[1]が、このなかに、再生する方の種(ここではAA)が電極不活性であるという条件がある。そこで本協会誌に既に報告した方法[2]により、作用電極はPHE, TMPPDに対しては活性であるが、AAに対しては不活性であるという性質を持つように前処理された。

3. PHE, TMPPD共にAA溶液中ではそれのみのときよりもずっと大きな陽極電流が観察された。限界電流のPHE又はTMPPD濃度、そしてAA濃度への依存性から、観察された電流が触媒電流であることが確認された。Fig. 1にPHE-AA系の限界電流の電極回転速度への依存性をpHをパラメーターとして示した。いずれのpHにおいても回転速度の大きい域では触媒反応が律速となって依存性を示さないが、小さい域ではどのカーブもAAの2電子酸化を想定してLevichの式から得られた直線(-----)にのっており、この回転速度域ではAAの反応尽への拡散によって電流が支配されていることがわかった。TMPPD-AA系でも同様のことが観察された。触媒電流より計算されたPHE及びTMPPDのAAによる再生反応の速度定数k_fのpH依存性をFig. 2に示した。両者共にpHが大きくなるにつれてk_fは増大した。各pHにおける、PHE及びTMPPDのそれらのラジカルへの酸化の半波電位とAAのデヒドロアスコルビン酸への酸化の半波電位との差を求め、それとk_fとの相関関係を調べたが、TMPPDの場合については、その差が大きくなるほどk_fが増大したが、PHEの場合については、その相関関係は全くみられなかった。



Rotation rate dependence of the catalytic wave height at different pH-values. $C_{PHE} = 1.4 \times 10^{-4}$M, $C_{AA} = 2.5 \times 10^{-3}$M. ····· According to the Levich eq. for the oxidation of AA as n=2.



pH dependence of the rate constant for the regeneration of PHE and TMPPD by AA

1. J.Koutecky and V.G.Levich, Zh.Fiz.Khim., 32, 1565(1958).

2. H.Kobayashi, T.Ohno and S.Mizusawa, Denki Kagaku, 50, 928(1982).

H.Kobayashi, T.Ohno, S.Mizusawa

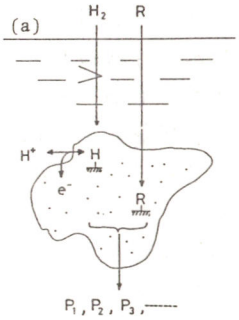
E 202

電気化学系における不飽和炭化水素の水素化
I－高不飽和炭化水素－白金系

北海道大学理学部　喜多英明，嶋津克明，中島弘司

1．目的　各種不飽和炭化水素の水素化を電気化学系で行なわしめ，その反応機構を明らかにするとともに，各種触媒の比較検討を行なうことを目的とする。

今回は，白金触媒に限定し，モノオレフィンを除く高不飽和度炭化水素の水素化について，従来の報告をまとめて述べる。



2．方法

(α)　溶存水素による水素化（右図α），Pt箔，Pt/C 粉体

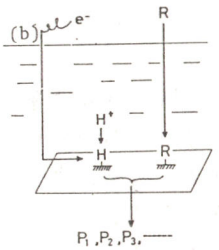
(β)　電解還元（右図β）　Pt電極，白金黒付Pt電極

反応物：　$CH_2=CHCH=CH_2$　$(1,3\text{-}C_4'')$

$CH_2=C=CHCH_3$　$(1,2\text{-}C_4'')$

$CH\equiv CH$　(C_2'')

$CH_3\cdot C\equiv C\cdot CH_3$　(C_4'')



溶液：主に 0.5M D_2SO_4　　反応ガス：R + He + (D_2)，1気圧

分析：ガスクロマトグラフおよび質量分析計

3．結果

i)　方法(α)および(β)は同一の結果を与える。

ii)　2番目に安定な吸着水素が反応に関与。

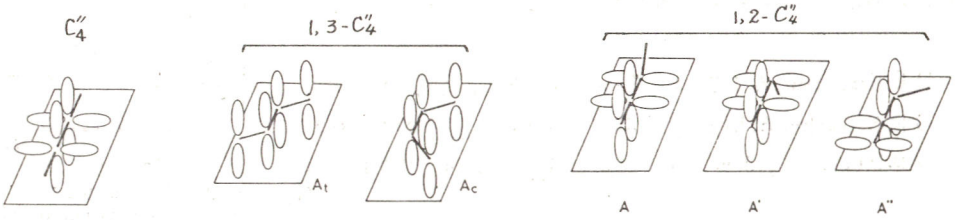
iii)　この水素は H(α)　$H^+ + e^-$ によって常に溶液のH^+と平衡にある。

iv)　測定結果は次のようにまとめられる。

	速度	生成物分布	重水素化
H領域	方法(α)：H_2拡散律速 方法(β)：Tafel 線	部分水素化物と完全水素化物	反応物の構造と密接な関係があり同位元素の多重交換が遅い
R領域	方法(α)：R拡散律速 方法(β)：限界電流	完全水素化物*	単純重水素化が支配的

*) アルカリ中で，1,3-C_4'' は部分水素化物のみ与える

v)　上記の結果にもとずき反応機構を下記に示す反応物の構造を考慮して検討する。



H. KITA, K. SHIMAZU, H. NAKAJIMA

E 203　フェントン試薬による脂肪酸の酸化反応

芝浦工業大学工学部，*奈良高等工業専門学校
°山田隆行，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎，*泉生一郎

1. 目的　Pt/TiO_2 粉末触媒を用いて酢酸を光分解すると，CH_4 が生成することが Bard 等により報告されている[1,2]。この photo-Kolbe 反応では TiO_2 表面上に生じた ·OH が反応に関与していると考えられている。そこで本実験では ·OH 源として Fenton 試薬を選び，主として酢酸の分解機構を考察することを目的とした。なお Fenton 試薬には次なる反応で ·OH を生成するものを用いた。$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ (1)　Fenton 試薬による酢酸の反応では，コハク酸が合成されるが[3]　気体生成物に関しては報告はない。

2. 方法　300 ml 三角フラスコに脂肪酸を含む硫酸酸性溶液を約 250 ml 取り 90 分間 He を通じて液中の溶存酸素と気相の空気を置換させた。次に 31%-H_2O_2 を 5 ml シリンジより逐次的 (0.012 ml) に滴下して反応を開始した。生成気体は気体捕集ビンに集め，ガスクロマトグラフにより分析を行なった。

3. 結果及び考察

表-1 に各脂肪酸についての生成気体の成分を示す。酢酸からの気体主生成物は CO_2 と CH_4 であり，他に微量の C_2H_6, CO が検出された。図-1 に 0.3 mol dm^{-3} 酢酸，10 mmol dm^{-3} $FeSO_4$，30 mmol dm^{-3} H_2SO_4 系における CH_4 と CO_2 の生成状態を示す。図-2 は 0.3 mol dm^{-3} 酢酸の 30 mmol dm^{-3} 硫酸溶液において，Fe^{2+} の濃度による CH_4 の収量に及ぼす影響を示した。この場合 Fe^{2+} と Fe^{3+} の濃度の和は 10 mmol dm^{-3} に保った。明らかに Fe^{2+} の濃度が減少すると CH_4 の収量が減少することがわかる。このことから，(1) 式で生成した ·OH が関与していることが明らかであり，photo-Kolbe 反応との類似性が認められた。

図-2 より，$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$ (2) で生成する $HO_2\cdot$ は CH_4 生成に関与していないことがわかる。

表-1. 生成気体の成分

試料	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	CO	CO_2
ギ酸	—	—	—	—	○
酢酸	○	○	—	○	○
プロピオン酸	○	○	○	○	○
コハク酸	—	—	—	○	○

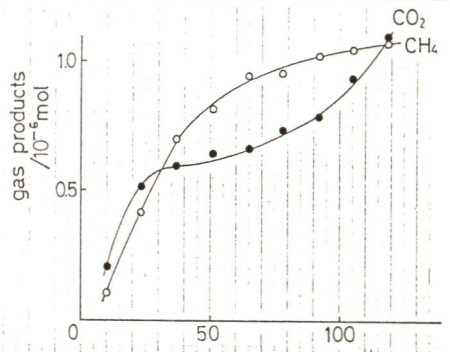


Fig.1 : Time dependence of the yields of gas products.

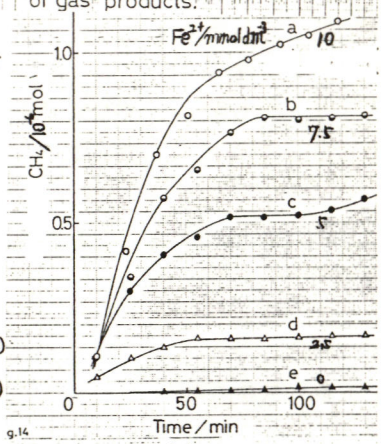


Fig.2 : Effect of Fe(II) on the CH_4 yields in the presence of Fe(III).

1) B. Kraeutler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 5985 (1978)
2) B. Kraeutler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 2239 (1978)
3) D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 80, 2864 (1957).

T. Yamada, K. Hirano, Y. Asami, R. Takagi, I. Izumi

E 204

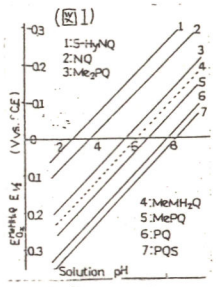
メチルメルカプトヒドロキノンとキノン類との反応

神奈川大学 工学部　○後藤 裕明　新井 五郎

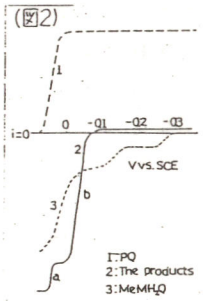
1.) 目的　キノン類（Q類）とチオール類との反応に関する研究は、これまで数多くの反応系でなされ、付加反応　置換反応　酸化還元反応の生起例が報告されている。演者らは、チオール類としてメチルメルカプトヒドロキノン（$MeMH_2Q$）を用い、キノン類としてp-ベンゾキノン（PQ）　2-メチル-p-ベンゾキノン（MePQ）　2.5-ジメチル-p-ベンゾキノン（Me_2PQ）　p-ベンゾキノンスルホナート（PQS）　1.4-ナフトキノン（NQ）　5-ヒドロキシ-1.4-ナフトキノン（5-H_yNQ）を用いて、両者間に生じる反応種を両者の酸化還元電位を比較することにより、検討した。

2.) 方法　等モルの$MeMH_2Q$とキノン類を十分に窒素を通じて溶存酸素を除去したBritton-Robinson緩衝液（20%EtOH）中でさらに窒素を通じながら、20℃で反応させ、その反応生成物は主にポーラログラフ式、UVスペクトル法を用いて、同定および定量した。

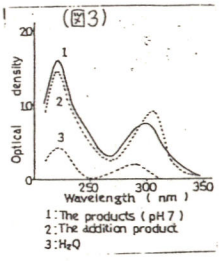
3.) 結果、考察　図1は、$MeMH_2Q$の酸化電位（$E_{ox}^{MeMH_2Q}$）とQ類の半波電位（$E_{1/2}^{Q}$）のpH変化を示したものである。図2は、ΔE（$=E_{1/2}^{Q}-E_{ox}^{MeMH_2Q}$）＞0の反応系であるPQについてpH7での反応前後のポーラログラムを示した。実線は反応後のポーラログラムであるが、a波はその$E_{1/2}$が$E_{1/2}^{PQ}$と同じであることから還元体H_2Qによる波であり、b波は付加体による波である。図3は、その時のUVスペクトルおよびPQ-$MeMH_2Q$の付加体（標準物質）、H_2QのUVスペクトルを示す。付加体の吸収は304nmであるが、反応後の吸収は299nmにあり、H_2Qの生成が認められる。これらのことから、ΔE＞0のPQ-$MeMH_2Q$反応系は、付加反応と酸化還元反応が競合すると判断できる。図4は、その反応種選択率のpH依存性を示す。一方、ΔE＜0の反応系においては、酸化還元反応が起こらず、また付加反応もその反応速度は比較的おそく、中間体が安定に存在しうることが認められた。さらに反応速度のpH依存性などの動力学的な検討を加えた。



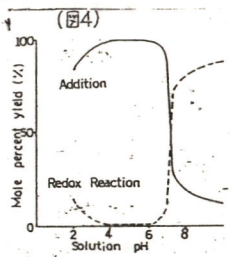
(図1) Q類の酸化還元電位とMeMH2Qの酸化電位



(図2) 反応後のポーラログラム



(図3) 反応後のUVスペクトル(実線)



(図4) PQ-MeMH2Q系での反応種選択率

H. Goto　　G. Arai

E 205　ニトロベンゼンアニオンラジカルおよびテトラアルキルアンモニウム塩を含む固体ニトロベンゼンの電気伝導度

東京工業大学 工学部　°竹村博文，菅耕作，青柳茂

〔目的〕 電子交換速度の大きい酸化還元系を含む溶液では、電子交換が電気伝導に寄与し得ることが指摘されている。しかし、溶液中では、イオンの移動速度が大きいためにこのような寄与の検出は一般に困難である。そこで、相対的に電子交換速度を大きくし、イオンの移動速度を小さくする目的で、溶媒自身が電子交換反応を行なうニトロベンゼン（NB）中にニトロベンゼンアニオンラジカル（$NB^{\cdot-}$）を含んだ溶液を凍結し、その固体状態における電気伝導度の測定を行なったので、その結果を報告する。

〔方法〕 精製したニトロベンゼンに支持塩として所定の濃度の過塩素酸テトラブチルアンモニウム（TBAP）を溶かした溶液を電解還元してニトロベンゼンアニオンラジカルを生成し、電解に消費した電気量から損失がないものとしてラジカル濃度を決定し、これを試料溶液とした。ジュワービン型恒温槽中に液体窒素で冷却したエタノールを冷媒として入れ、白金円板電極を用いた伝導率測定セルをその中に沈めて、よく脱気した試料溶液を凍結し、インピーダンスブリッジを用いて抵抗の測定を行ない、伝導率を求めた。

〔結果〕 Fig. 1 は支持塩であるTBAPの濃度が異なる溶液を固体化した試料についてアニオンラジカルを含まない場合の伝導率の温度依存性を示している。伝導率は −6.5°C 以下では支持塩濃度に依存しなかった。Fig. 2 は 0.10 M TBAP 溶液中に濃度の異なるニトロベンゼンアニオンラジカルを含む溶液を固体化した試料の伝導率の温度依存性を示している。少量のアニオンラジカルが存在することによって伝導率は非常に大きくなり、アニオンラジカルの濃度が高い程、伝導率は大きくなっている。しかし、伝導率とラジカル濃度の間には必ずしも比例関係が成立していない。他の支持塩濃度の溶液でも同じ傾向が見られた。アニオンラジカルを含まない試料の伝導率が電解質濃度に依存しないのに、少量のアニオンラジカルを含む試料の伝導率がそれを含まないものに比べて非常に大きいというこの結果は、この系の電荷輸送機構がイオン伝導ではなく電子伝導であるとして説明される。以上の結果をふまえ、本研究の系の電気伝導機構について考察し、溶液中と固体中での電子交換反応速度の比較検討を行なう。

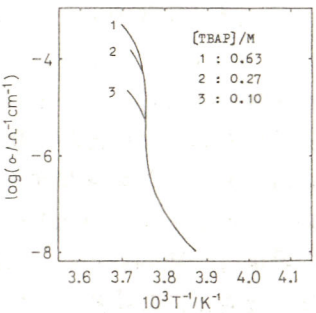


Fig. 1. Temperature dependence of electric conductivity of NB containing (1) 0.63 M, (2) 0.27 M and (3) 0.10 M TBAP.

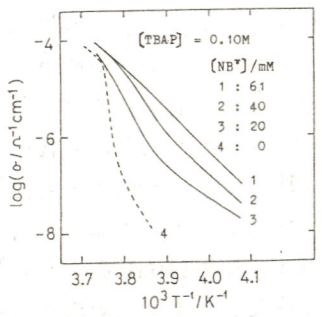


Fig. 2. Temperature dependence of electric conductivity of NB containing 0.10 M TBAP and (1) 61 mM, (2) 40 mM, (3) 20 mM and (4) 0 mM $NB^{\cdot-}$.

Hirofumi Takemura, Kosaku Suga, Shigeru Aoyagui

E 206

セミキノンアニオンを含む会合体の形成とそれらの電子交換反応に関するESR研究

東京工業大学 総合理工学研究科　滝口 剛
同　工学部　菅 耕作
同　総合理工学研究科　青柳 茂

1、目的　溶液内における芳香族化合物とそのアニオンラジカルとの間の会合体に関しては、これまでキノン類についてその存在の可能性を示唆した報告がいくつか知られているが、実際に存在を確認した例はない。著者等は(2,2,2)クリプタンド(CRP)を含む低温のTHF溶液中で、キノン分子とそのアニオンラジカルとの間の会合体が形成されていることの可能性を強く支持するESRスペクトルを得たので報告する。更に、イオン対及びトリプルイオンを形成したキノンアニオンの中性分子との間の電子交換反応速度定数の値を報告し、それらの比較、検討を行う。

2、方法　キノンアニオンは、THF中でアントラセンアニオンにより還元して調製した。ESRスペクトルの測定中における試薬の添加は全て真空中で行った。

3、結果　2,5-ジ-t-ブチルベンゾキノンアニオン(2,5-DBBQ$^-$)のNa^+とのイオン対にCRPを添加し、更に中性分子を添加していった場合の-50°Cにおけるスペクトルを図1に示す。強度の等しいほぼ等間隔の4本のピークから成るシグナルが新たに出現しており、添加した中性分子の濃度と共にその強度が増大し、逆に元のスペクトルの強度が減少している。この新しいシグナルの強度は温度が低い程強く、温度の上下に伴い可逆的に変化した。p-ベンゾキノン(BQ)及びジュロキノン(DQ)のアニオンの場合についても、CRP及び中性分子の存在下でやはり新しいシグナルが観測され、同様の挙動を示した。観測された新しいシグナルは、全てのキノンについて、一つの分子上のプロトンの半分の数のプロトンを持ち　結合定数の値の比がほぼ2に等しい等価な水素原子二組による超微細構造として理解できた。また、会合体がキノン分子とキノンアニオン一分子づつから成るとして　会合体の生成定数を求めたところ、添加した中性分子の濃度によらずほぼ一定であった。以上の結果からCRPが存在するTHF中でキノンとそのアニオン間で会合反応が起こっていることが確認できた。キノンアニオンがイオン対及びトリプルイオンを形成した場合の中性分子との間の電子交換反応の速度定数の値を表1に示す。この表から見られる大きな特徴は、トリプルイオンの電子交換速度が　同じアニオンと同じ陽イオンのイオン対のものよりも遅いことである。この特徴とその他の傾向は　電子交換反応における活性錯合体の構造の違いから説明される。

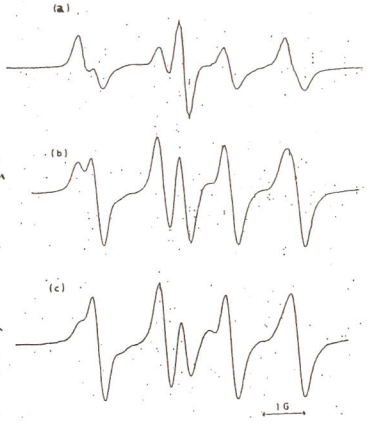


Fig. 1. ESR spectra of 2,5-DBBQ$^-$·Na^+ in THF at -50°C containing 3.0 mM of CRP and (a) 0.3, (b) 17.1 and (c) 32.7 mM of 2,5-DBBQ.

Table 1. Rate constant (k) at 25°C and activation parameters of electron exchange reaction between quinone and quinone anion in the form of ion pair or triple ion.

Ion aggregates	k x 10^8 /l mol^{-1} s^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$ /kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$ /J mol^{-1} deg^{-1}
BQ$^-$·Na_2^{2+}	3.0	17	14	-10
BQ$^-$·K_2^{2+}	5.3	15	6.2	-30
DQ$^-$·Na^+	4.0	16	8.0	-26
DQ$^-$·Na_2^{2+}	0.90	20	13	-23
DQ$^-$·K^+	9.4	14	14	0
DQ$^-$·K_2^{2+}	4.4	16	13	-11
2,5-DBBQ$^-$·Na^+	0.62	21	16	-19
2,5-DBBQ$^-$·Na_2^{2+}	~0.01	~ 30		
2,5-DBBQ$^-$·K^+	1.3	19	13	-20
2,5-DBBQ$^-$·K_2^{2+}	0.48	22	~10	-30 ~ -40
2,6-DBBQ$^-$·Na^+	0.43 [a]	21		
2,6-DBBQ$^-$·K^+	2.4	18	14	-12

[a] At 0°C.

Tsuyoshi Takiguchi　Kosaku Suga　Shigeru Aoyagui

E 207

カチオン性ミセル溶液中のメチルフェロセン可溶化平衡

東京工業大学工学部

°星野勝義　大沢康彦　佐治哲夫　青柳茂

目的. ミセル内環境についての研究は多いが、ミセルを「油滴」[1]と見るか、「水～炭化水素の混合相」[2]と見るかは未だ意見の分かれるところである。我々はH_2OとO_2により分解を受ける化学種メチルフェロセン(MeFC)がミセル相内で安定に存在できるか否かを観察することにより、ミセルの保護作用について検討し、さらにフェロセン(FC)のミセル可溶化平衡に及ぼすアルキル基導入の効果についても検討することによりミセル可溶化に関する知見を得ようとした。

方法. 界面活性剤として、n-dodecyltrimethylammoniumbromide($C_{12}TAB$)を用いた。分解反応の測定には紫外分光法を電極反応の検討にはサイクリックボルタンメトリーを用いた。

結果. Fig1に0.2 M Li_2SO_4を含むMeFC飽和水溶液の吸収スペクトルを示す。①はO_2導入前であり、O_2を導入しなければこのスペクトルには何ら変化が見られないが、O_2を導入すると②~⑥に示す様な経時変化が見られる。なおO_2の存在下でも有機溶媒中ではスペクトルの変化は見られない。次にMeFCミセル溶液にO_2を導入し、攪拌したが4h以上スペクトルに変化が見られなかった。これはMeFCと水分子を少なくとも分解反応が起こらない距離に隔てる保護作用がミセルのアルキル鎖にあることを示す。次に化学種Rの分配パラメーターK_Rを次式で定義する[3]と、0.1 M $C_{12}TAB$溶液のFCとMeFCのK_Rとして、それぞれ2.7×10^{-2}, 1.2×10^{-2}を得る。これは可溶化物にメチル基を導入することによって

$$K_R = \frac{\text{水相のR濃度}[R_W]}{\text{ミセル相のR濃度}[R_M]}$$

その疎水性が増大し、ミセル溶液内平衡$R_W + micelle \rightleftarrows R_M$が右辺へ移行したためと考えられる。我々は、中性分子(R)だけがミセルに可溶化され、そのカチオン(R^+)は可溶化されないと仮定して次式を導いた。

$$E_{1/2} = E_0^W + \frac{RT}{nF}\ln\frac{1+K_R}{K_R} - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}}$$

この式で$E_{1/2}$はミセル溶液中でのRの半波電位、E_0^Wは水溶液中でのRの式量標準電位、D_O, D_Rはそれぞれミセル溶液中でのR^+とRの拡散係数である。MeFCの場合について Table.1の値を用いて、上式からE_0^Wを算出すると126 mV vs. SCEとなりTable.1の実測値122 mV vs. SCEと良く一致する。これは、上記の仮定の正当性を示すものである。

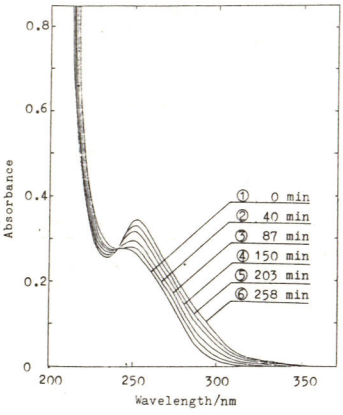


Fig 1. MeFC飽和水溶液の吸収スペクトル(25°C)

Surfactant	Complex	D/cm^2s^{-1}	$E_{1/2}{}^a$/mV
0.1 M $C_{12}TAB$	MeFC	1.5×10^{-6} (D_R)	208
0.1 M $C_{12}TAB$	$MeFC^+$	7.1×10^{-6} (D_O)	195
—	MeFC	6.6×10^{-6} (D_{RW})	122

[a] Vs. SCE.

Table 1. ミセル及び水溶液中でのcomplexの拡散係数Dと半波電位$E_{1/2}$. (25°C)

1. D. Stiger, J. Phys. Chem., 78, 2480 (1974)
2. F. M. Menger and B. J. Boyer, J. Am. Chem. Soc., 102, 5936 (1980)
3. Y. Ohsawa and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 136, 353 (1982)

K. hoshino　Y. ohsawa　T. saji　S. aoyagui

E 208　　錯体の構造と反応性との関連に対する一考察

東京工業大学大学院総合理工学研究科
大瀧 仁志

1．目的．例として二価遷移金属のグリシナトおよびエチレンジアミン錯体の生成反応における平衡と反応速度をとりあげ，これらに関する熱力学的諸量を構造化学的データに基づいて統一的に解釈することを試みる。

2．方法．熱力学的データは一部を除いて当研究室においてpH測定ならびにカロリメトリーにより測定されたものである。反応速度定数は文献によった。構造化学的データは溶液のX線回折法により得られたものである（温度はいずれも25°C）。

3．結果．$Ni(gly)_n(H_2O)_{6-2n}^{(2-n)+}$ 錯体の構造と反応に関する諸量を表1に示した。この錯体はすべて（$n=1\sim3$）八面体六配位構造をとる。配位する gly^- の数が増すにつれて $Ni-OH_2$ 結合が長くなり，水分子は gly^- と置換されやすくなる。n が大きくなるにつれて ΔH_n° がより大きな負の値をとる傾向をよく説明することができる。水2分子と gly^- 1分子との置換に際してはグリシンイオンと金属イオンの結合のほうがイオン－水分子結合より強いが，溶液中で自由に振舞っていたグリシンが錯体内圏に固定され，水2分子が溶液中に放出される際の自由度の獲得とを比較すると，$Ni-OH_2$ 結合が強固なうちは後者の効果が上まわる（ΔS° が正）が，$Ni-OH_2$ 結合が伸びてゆるむにつれてむしろ前者の効果が大きくなり，ΔS° の値はかえって負になる。グリシンイオンが配位するとそれが増すにつれて $Ni-^-OCO-$ の結合距離は短くなり，一方 $Ni-NH_2-$ 結合は長くなる。

表1．水和ニッケル(II)およびニッケル(II)－グリシン錯体の構造パラメータと反応の熱力学的諸量（25°C）．

Complex	r_{M-L} / Å	$\log(K_n / M^{-1})$ (μ = 0,1)	ΔG_n° / kJ mol^{-1} (μ = 0.1)	ΔH_n° / kJ mol^{-1} (μ = 0.1)	ΔS_n° / J K^{-1} mol^{-1} (μ = 0.1)	$\log(k_f / M^{-1}s^{-1})$ (μ = 0.3)
$Ni(H_2O)_6^{2+}$	2.04 ($Ni-OH_2$)	-	-	-	-	4.4*
$Ni(H_2O)_4gly^{2+}$	2.08 ($Ni-OH_2$) 2.09 ($Ni-O$) 2.09 ($Ni-N$)	5.78	-33.0	-18.0	50	4.3_4
$Ni(H_2O)_2gly_2$ **	2.10 ($Ni-OH_2$) 2.06 ($Ni-O$) 2.08 ($Ni-N$)	4.80	-27.4	-19.7	25	-
$Nigly_3^-$	2.03 ($Ni-O$) 2.14 ($Ni-N$)	3.42	-19.5	-24.3	-17	-

* Rate constant for the ligand substitution reaction; s^{-1} unit.
** Solid state.

同様の考察は Ni^{2+}－エチレンジアミン，Zn^{2+}－エチレンジアミン錯体などについても行うことができる。

3．またハロゲン化物錯体の生成定数に及ぼす溶媒効果に関しても構造化学的データから考察することができる。

E 209　非水溶媒中の陽イオンの溶媒和に対するIrving-Williams系列について

北海道大学触媒研究所　○松田秋八・能登谷玲子

目的.

金属イオン錯体のスペクトルにおける軌道分裂や，安定度定数に対するIrving－Williams順序の説明にみられるように，イオン－配位子間の静電的相互作用にもとづく配位子場安定化エネルギー（LFSE）は，錯結合の相対関係をよく説明できることが知られている。しかし，これは全結合エネルギーの5～10％にすぎない。本研究の目的は，単原子イオンの溶媒和結合および気体状2原子分子の単結合に共通して存在する法則性にもとづき，それらの結合の本性は電子授受の相互作用により説明できることを示すことにある。

方法.

イオンの溶媒和結合の扱い方についてはすでに述べてあるので（本年会E210），ここでは，気相中の二原子分子MX（金属ハロゲン化物）の扱い方を述べる。MXの結合エネルギーD'(MX)（気相中のイオン状態M^+およびX^-に参照）を次式により算出：$D'(MX) = D(MX) + I_i - A$，ここに，D(MX)は通常の結合エネルギー，I_iは金属原子のイオン化エネルギー，Aはハロゲン原子の電子親和力である。X＝F，Cl，Br，Iについて，D'(MX)とD'(MCl)およびD'(MX)とI_iの比較を行う。又$d^0 \sim d^{10}$の1価，2価，3価のイオンについて，先に定義したイオンの電子受容能力ε_iを比較する。

結果.

溶媒和結合および単結合について次の結果をえた：

（1）溶媒和結合，$\alpha^{\circ}_{i,S} = \beta_S \alpha^{\circ}_{i,w}$，$\alpha^{\circ}_{i,S} = \varepsilon_i \rho_S^{(a)}$，ここに，$\alpha^{\circ}_{i,S}$はイオンiの溶媒Sにおける標準溶媒和自由エネルギー，β_Sおよび$\rho_S^{(a)}$は溶媒に特有な定数でGutmannのDonor Numberの絶対値δ_Sと次の関係にある，$\beta_S = \delta_S/\delta_w = \rho_S^{(a)}/\rho_w^{(a)}$。wは水を意味する。

（2）単結合，$D'(MX) = \beta_X D'(MCl)$，$D'(MX) = \varepsilon_i \rho_X^{(a)}$，ここに$\beta_X$，$\rho_X^{(a)}$はハロゲンイオン$X^-$に特有な定数である。ここに，$\varepsilon_i$は溶媒和結合および単結合に共通したイオンiに特有な定数で，イオン化エネルギーによって次のように表される：

$\varepsilon_i = I_i/z_i$（hard ion），0.936（$I_i/z_i - 0.93$）eV（Intermediate ion），0.862（$I_i/z_i - 1.42$）eV（Soft ion）．又$\beta_X = \rho_X^{(a)}/\rho_{Cl}^{(a)}$．

（3）ε_iについて，2価，3価の金属イオンに対してIrving-Williams順序は存在するが1価イオンについしは存在しない。

以上の結果から，両結合ともに電子授受性が重要な意義をもち，LFSEは相対的な性質には特徴が反映するが，結合の本性は軌道相互作用により論じられるべきと思われる。

A. Matsuda，R. Notoya

E 210

単原子陽イオンの電子受容能力の評価について

北海道大学触媒研究所 ○能登谷玲子、松田秋八

目的。 水および種々の非水溶媒中の単原子カチオンの溶媒和現象は、溶媒からカチオンへの電子授受説によって説明されている。 V. Gutmann は溶媒の電子授与能力を熱力学的方法により定量化し、Donnor Number と名付け、溶媒和エネルギーとの関連性を示した。 一方、カチオンの電子受容能力については、明確な定量的扱いはなされていない。

我々は、溶媒和エネルギーと気相におけるカチオンのイオン化エネルギーの関係からカチオンの電子受容能力をイオンに特有な値として決定し、この値が、溶媒中の溶媒和や錯体形成においてのみならず、気相の分子の結合や触媒としての金属酸化物中における各カチオンの特性を示していることを明らかにする。

方法。 周期律表上の大部分のカチオンについて、既に決定されている溶媒和エネルギーの化学部分 $\alpha^{\circ}_{i,S}$ をイオン化エネルギー I_i と比較し、次の結果を得た。 溶媒Sは15種。

結果。① $\alpha^{\circ}_{i,S}$ と I_i の間には、(a), (b) および (c) の3本の直線関係が示され、これらの直線により、カチオンはそれぞれ、(a)−、(b)− および (c)−group に分類される;

$$\alpha^{\circ}_{i,S}/z_i = \rho_S^{(a)}\cdot(I_i/z_i) \qquad (1a)$$

、

$$\alpha^{\circ}_{i,S}/z_i = \rho_S^{(b)\text{ or }(c)}\cdot(I_i/z_i) - \Delta_S^{(b)\text{ or }(c)} \qquad (1b)\text{ or }(1c)$$

、ここに、z_i はカチオンの原子価、I_i は、第1から第3番目までのイオン化エネルギーの統和、また $\Delta_S^{(b)\text{ or }(c)}$ は、それぞれ微小項である。 直線の傾斜 $\rho_S^{(a),(b),(c)}$ はそれぞれ1に近く、また互の比率 $\rho_S^{(a)} : \rho_S^{(b)} : \rho_S^{(c)}$ は一定であることがわかった。 このことから $\rho_S^{(a)}$ をその溶媒Sの電子授与性とした。

② 次に $\alpha^{\circ}_{i,S}$ と $\rho_S^{(a)}$ とが比例関係にあることを見出した。

$$\alpha^{\circ}_{i,S}/z_i = \rho_S^{(a)}\cdot\varepsilon_i \qquad (2)$$

、

ここに ε_i はカチオンに特有な値であり、カチオンの電子受容性を表す。 ε_i は (1) 式に基くと、次のような式で表わすことが出来る;

(a)−group に対して、 $\varepsilon_i = I_i/z_i$ (3a)

(b)−, (c)−group に対して、 $\varepsilon_i = \dfrac{\rho_S^{(b)\text{ or }(c)}}{\rho_S^{(a)}}\left(\dfrac{I_i}{z_i} - \dfrac{\Delta_S^{(b)\text{ or }(c)}}{\rho_S^{(b)\text{ or }(c)}}\right)$ (3b)、(3c) 。

それぞれの ρ_S および Δ_S の値を用いて、(3b) および (3c) 式の $\rho_S^{(b)\text{ or }(c)}/\rho_S^{(a)}$ および $\Delta_S^{(b)\text{ or }(c)}/\rho_S^{(b)\text{ or }(c)}$ を決定した。 それらは、溶媒の種類によらず一定の値を示し、これらを用いて (3b), (3c) 式を書換えると、

(b)−group に対して $\varepsilon_i = 0.936\left[(I_i/z_i) - 0.39\right]$ eV (3b′)

(c)−group に対して $\varepsilon_i = 0.862\left[(I_i/z_i) - 1.42\right]$ eV (3c′)

となり、(a), (b) および (c)−group のいづれのカチオンに対しても、ε_i はカチオンの特性のみを示す値であることが示された。

③ Gutmann の Donor Number の絶対値は、既に $\delta_S = DN + 8.83$ eV として決定されているが、δ_S は $(\rho_S^{(a)}/\rho_W^{(a)})\cdot\delta_W$ であることがわかり、$\rho_S^{(a)}$ と関係づけられる (Wは水を表わす)。

R. Notoya, A. Matsuda.

E 211

$ZnCl_2$-NaCl 溶融塩中における硫黄の電気化学反応

九州工業大学　°尾上 正治，松永 守央，細川 邦典

1．目的．　Na / X型溶融塩二次電池は，正極に種々の溶融塩系を用いることが可能であるという特徴をもつ有望な電池である．我々は，$AlCl_3$-NaCl中のカルコゲンカチオンを正極に用いる電池について系統的な研究を行っているが，これらの活物質は溶融塩の塩基度により反応機構が変化するという興味ある性質を示す．本研究では，$AlCl_3$系と同様に酸性の溶融塩である$ZnCl_2$-NaCl中における硫黄の電気化学的酸化反応について検討した．

2．方法　実験には所定の方法により充分に精製した$ZnCl_2$-NaCl（65.7/34.3 mol%）を用いた．試験極には，W，Pt，グラシーカーボン（GC）ミクロ電極，対極にはWスパイラル極，照合極にはNa_2ZnCl_4が飽和した浴中に浸漬したZn線を用いた．測定はすべて真空封入したセル中で行い，測定時は，疑似照合極としてPt flag電極を用いた．

3．結果　Fig. 1 に 10.3 mmolal のSを溶解した浴中で得られた電位走査曲線を示す．測定した電位域では，GC極で見られるように二段階の酸化反応が存在する．これは，微分パルスポーラログラフィーによっても確められた．第一段の反応に対する各電極における電位走査曲線の結果は，i_{pc}/i_{pa}の値が1以上であり，E_{pa}が走査速度とともにわずかにアノード方向に変化することを示し，第一段の反応は，単純な一次反応ではないと推定された．Fig. 2 は，1 sおよび5 sのクロノアンペノグラムから作製したポーラログラムである．GC電極における二つの波に対する限界電流の比は，ほぼ1：1であることが判明した．さらに，Fig. 3に示したように第一および第二段階の波に対する$\log i/(i_d-i)$，$\log i^2/(i_d-i)$と電位のプロットが直線関係を示し，その勾配から第一波の反応電子数は，約2，第二波の反応電子数は2～3という値が得られた．以上の結果より，$S_2 \rightarrow S_2^{2+} \rightarrow 2S^{2+}$ もしくは $2S_2 \rightarrow S_4^{2+} \rightarrow 2S_2^{2+}$ の反応機構が推定された．本報告では，さらにクーロメトリー，ポテンショメトリーなどの結果についても報告し，反応機構の解析を行う予定である．

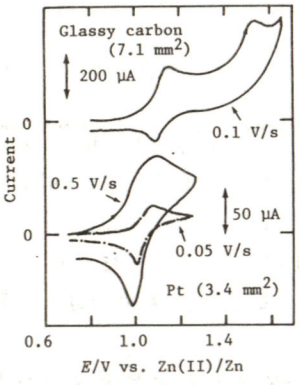


Fig.1 Cyclic voltammograms at 300°C. Conc. of S, 10.3 x 10^{-2} molal.

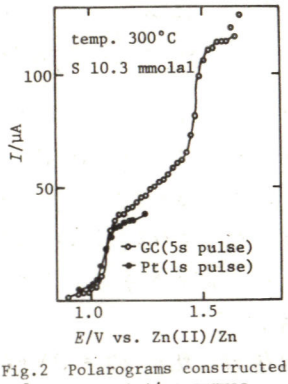


Fig.2 Polarograms constructed from current time curves.

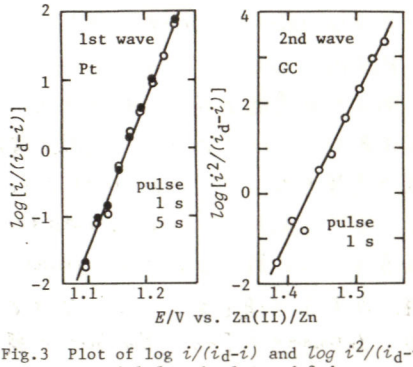


Fig.3 Plot of log $i/(i_d-i)$ and log $i^2/(i_d-i)$ vs. potential for the 1st and 2nd waves.

M. Onoue, M. Matsunaga and K. Hosokawa

E 212

溶融フッ化物中のNiの平衡挙動

吉澤四郎*, 伊藤靖彦**, ○林 秀考*, 伊藤靖彦*

* 京都大学工学部工業化学教室　** 京都大学工学部原子核工学教室

1. 目的

溶融フッ化物を用いた種々のプロセスの実用化のためには, 1)金属材料の平衡挙動の解明と耐食材料開発のための指針確立, 2)系の不純物濃度の監視とその制御, などが必要不可欠であるが, 熱力学的に明確な意味を持つ基準電極を用いた電気化学測定によって, これらの課題の解決に役立つ情報を得ることが可能となる。 ここでは, 溶融フッ化物系での基準電極確立を目的として, 550°Cの LiF-KF中のNi電極について検討を加えた結果について報告する。

2. 方法

図1に, 実験に使用したNi電極の断面図を示した。 側壁に, 溶融塩バルクと導通をとるためピンホールをあけたアルミナタンマン管中に, NiF_2 あるいは複合フッ化物を充てんし, Ni線でリードをとって電極として使用した。 ステンレス棒上に金属リチウムを電析させてリチウム電極を作成し, この電極に対するNi電極電位の経時変化を記録した。 複合フッ化物は, LiF, KF, NiF_2 を種々の割合で混合した後, 550°C で4時間, アルゴン気流中で焼成して得た。 生成物は, X線回折法で同定した。

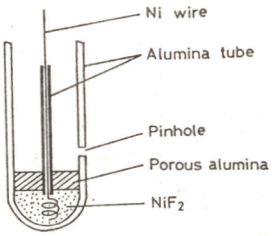


図1　Ni極の断面図

3. 結果

図2は, Ni電極電位の経時変化を示したものである。 初期に示す電位は, Li電極に対して約2.05Vであり, 熱化学データより算出される Ni/NiF_2 極の電位 2.81V よりもかなり卑な値を示している。 NiF_2 のかわりに複合フッ化物を充てんした場合にも, ほぼ同様な初期電位を示したことから, 電位決定反応は, Niと NiF_2 の平衡反応: $NiF_2 + 2e^- = Ni + 2F^-$ ではなく, 複合フッ化物, 例えば K_2NiF_4, の関与する次のような反応によるものと考えられる。

$$K_2NiF_4 + 2e^- = Ni + 2F^- + 2KF$$

図2の最終電位は, 約1.7Vで, この系における Ni/NiO 電極の平衡電位に近いことから, 経時変化の現象は, 浴中の O^{2-} が K_2NiF_4 と反応して NiO を生成することに対応するものと考えられる。

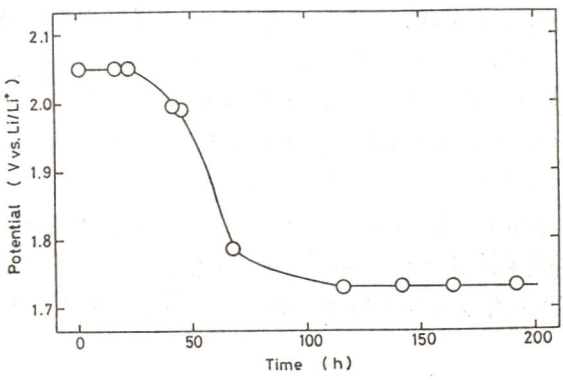


図2　Ni極電位の経時変化

S. Yoshizawa*, Y. Ito**, H. Hayashi*, Y. Itoh*

E 213　溶融硫酸塩中における $V_2O_3^{3+}$ イオンの吸収スペクトル

山梨大学工学部　○金子吉一　児島弘直

1．目的　溶融硫酸塩中での五酸化バナジウムの電解によってリチウムバナジウムブロンズの合成を行うために溶融硫酸塩中の塩基度とバナジウムイオン溶存状態の関係について検討した。

2．方法　溶融硫酸塩としては融点が約520℃である Li_2SO_4(78mol%)−K_2SO_4(13.5 mol%)−Na_2SO_4(8.5mol%)の混合アルカリ硫酸塩を用いた。塩基度の測定は次のような電池を構成し，その起電力より求める方法によった。

$$Pt(O_2)\,|\,ZrO_2(O^{2-})\,|\,M_2SO_4\text{mix.}-V_2O_5\,|\,\text{mullite}\,|\,M_2SO_4\text{mix.}-Ag_2SO_4 : Ag$$

酸化物イオン伝導体のジルコニア固体電解質には厚さ1mmの内径8mmのイットリア(Y_2O_3)8%を含むジルコニア管を用い，ナトリウムイオン伝導体としては不純物として Na_2O を含有するムライトを用いた。上記の電池の起電力は次のような反応にもとずくものとみなされ酸化ナトリウムの活量($pO^{2-}=-\log a_{Na_2O}$)は(2)式によって求めた。

$$Na_2O + Ag_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2Ag + 1/2O_2 \qquad (1)$$

$$pO^{2-} = -\log a_{Na_2O} = \frac{620.8 - E(mV)}{81.63} \qquad (2)$$

酸化バナジウムを溶解する溶融混合硫酸塩中の塩基度を Na_2O_2 と $Na_2S_2O_7$ の添加によって変化させ，起電力測定後，その溶中にアルミナ棒を挿入し，急冷固化させたペレット状の試料を採取した。その試料について，固体状態と溶融状態で吸収スペクトルを測定し，バナジウムイオンの溶存状態について検討した。

3．結果　上記の電池の pO^{2-} の変化は Na_2O_2 添加によって1.38まで塩基度が上昇し，$Na_2S_2O_7$ の添加によって SO_2 雰囲気で11.04まで酸性側に変化した。その塩基度の変化に伴って，酸化バナジウムを溶解する溶融硫酸塩の色は塩基性側ではうすい黄色であるが，塩基度が減少すると黄緑から青緑に変化し，次第に青色が増加する傾向が認められた。

pO^{2-} が10.6以上では3価のバナジウムイオンのd→d遷移に帰属される585nmに吸収帯が現れ，pO^{2-} が8.5以下の塩基性側では VO_2^+ の5価のバナジウムイオンの電荷移動に帰属される385nm付近の吸収強度が著しく増大する。このことから，VO^{2+} の4価のバナジウムイオンは pO^{2-} が10.6と8.5の間で安定であるとみなされ，pO^{2-} が9.4において測定された430nm，670nm，750nmおよび875nmに吸収帯を持つ吸収スペクトルは，既に報告[1]されている過塩素酸水溶中での $V_2O_3^{3+}$ イオンの吸収スペクトルともよく類似していることから，次のような反応による混合原子価のバナジウム錯イオンの生成によるものと考えられる。

$$VO^{2+} + VO_2^+ = V_2O_3^{3+} \qquad (3)$$

1) P. Blanc, C. Madic, and J. P. Launay, Inorg. Chem. 21, 2923(1982).

Y. Kaneko, H. Kojima

E 214　　塩化物溶融塩中における亜鉛フエライト電極

横浜国立大学 工学部　　○堀内 弘志、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　塩化物溶融塩系での塩素のアノード発生反応はナトリウム、マグネシウムさらに近年、再び関心が向けられたアルミニウムなどの電解採取プロセスの対極の反応として重要であり、人造黒鉛が優れた唯一のアノード材料である。しかし、溶融塩中に水分や硫酸塩、オキシ塩化物などの塩基性不純物があると酸化消耗して電極原単位の増大とともに複極式では安定操業がおびやかされる重大な欠点があるので電解浴の管理が重要となる。塩基との共存性のよい酸化物系アノード材料が開発されれば操業の自由度は向上されるので種々探究の結果、高ニッケルフエライトを見出した（日化、1982, 107 (1982)）。これに続き亜鉛フエライトの特性を工業電解に有用な700°C の高温特性をもあわせ検討した。

方法　試料は TDK（株）製でZnO とFe_2O_3 とを混合し高温で反応させ、粉砕、焼結させた $Zn_xFe_{3-x}O_4$ において x=0.16～1.00、径6mm、20mmの丸棒、700°Cまでの測定のため測定槽関係をバイコールにした以外は前報のとおりであり、高温の導電率はアルゴンふん囲気中、直流四端子法で測定した。

結果　塩化リチウム－塩化カリウム共晶溶融塩中において、アルカリ金属のカソード析出と塩素のアノード発生のおこらない電位範囲を0.1v/s で三角波電位走査を行い試料のフエライトの酸化還元による電流を観測してその安定性を判定すれば図1である。ZnO 分の少い x=0.16、0.33では電極の酸化と還元の電流は大きく不溶性とはいえない。しかし、ZnO を増せば安定となり x>0.53 の高亜鉛フエライトではこの電流は小さく、サイクルの繰返しでさらに小さくなる。図2は x=1.00 の電極の電位走査サイクルの繰返しで定常になった場合のボルタングラムの温度依存を示している。500°C までの電流は非常に小さく優れた安定性を示すが、600°C ではやや大きく、700°C ではフエライト電極の酸化と還元の反応の現れである大きいアノード電流とカソード電流がみられるようになってその安定性は急激に劣化している。図3はこれらの試料のアルゴンふん囲気中での導電率の温度特性を示している。室温で0.01～10S/cmであるが、この温度範囲では0.75～70S/cm となる。電気化学的な安定性のよい高亜鉛フエライトほど導電率は低下しており、合目的な両立が果せないのと導電率が高いものでも金属のそれとは比較にならぬ本質的な問題を踏まえ、さらに優れた組成の探究とともに構造上、複合技術上の問題解決が必要である。

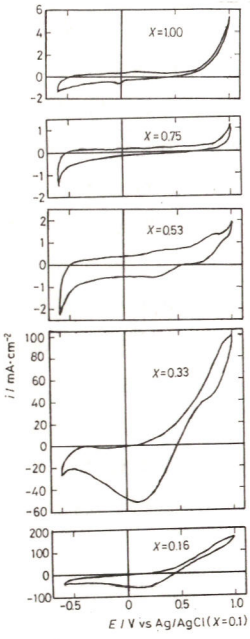


図1　450°Cにおける組成依存

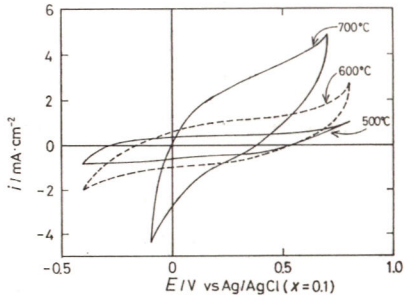


図2　Zn Fe_2O_4 のサイクリックボルタングラムの温度特性

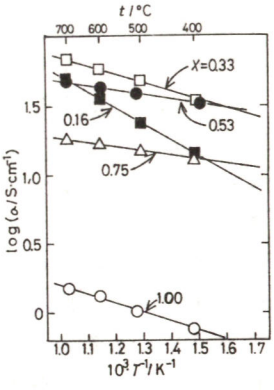


図3　導電率の温度依存性

H. Horiuchi, K. Ota, M. Takahashi

E 301

水道水中のトリハロメタンの生成に関する研究

横浜国大 環境研
猪子正憲°、小林善男、山田淑美、松野武雄

〔目的〕 水道水中に発がん物質であるトリハロメタンが含まれる原因は、原水中のフミン質と殺菌用塩素との反応によるとされているが、その反応過程については不明な点が多い。また浄水場の殺菌工程で塩素のかわりに次亜塩素酸が用いられることもあるが、塩素源の異なることにより、トリハロメタンの生成機構に違いがあるか否かについても不明である。そこでこれらのことを明らかにする目的で、下記の項目について実験検討を行なった。(1)塩素源の違いによる $CHCl_3$ 生成濃度の経時変化の検討 (2) $CHCl_3$ 生成の経時変化に及ぼす NaClO、フミン酸及びフルボ酸初濃度の影響 (3) NaClO によるフミン酸分解生成物の検討。なお、フミン酸(HA)及びフルボ酸(FA)の濃度はTOCで表示した。

〔実験〕 (1)市販フミン酸(15.7ppm)と NaClO (12.2ppm) あるいは Cl_2 (11.1ppm) とを pH7、25°Cで反応させ、生成した $CHCl_3$ 濃度の経時変化を求めた。(2)種々の濃度の市販HA あるいは河川底質土より得たHA及びFA (1～80ppm)と NaClO (10～50ppm)とを(1)と同条件下で反応させ、生成したトリクロルメタン濃度の経時変化を求めた。(3)市販HA(17.4g)と NaClO (8784ppm) を pH7の緩衝溶液中(250ml)で5分間反応させ、反応生成物を $n\text{-}C_5H_{12}$ あるいは CH_2Cl_2 (各250ml)で抽出し、N_2ガスを通じ約200倍に濃縮した。濃縮物をキャピラリーカラムを備えたGC-MS・EI及びCIを用いて測定した。

〔結果及び考察〕 (1)市販HA と NaClO あるいは Cl_2 の両反応ともきわめて速く、生成した $CHCl_3$ は3分以後は一定濃度であった。(2)種々の濃度の市販HA (1～80ppm)と一定濃度の NaClO (10ppm)による $CHCl_3$ 生成の経時変化においても、生成曲線は(1)と同様の傾向を示した。生成した $CHCl_3$ 濃度とHA初濃度を考察した場合、生成した $CHCl_3$ 濃度は HA初濃度5ppmのときに最高値(103ppb)を示し、HA初濃度を5ppm以上にしても $CHCl_3$ の生成は増加せず減少した。このことは、この反応において $CHCl_3$ が生成する際に、まずHAの種々な反応活性点を NaClO が攻撃し、そこで生成した中間生成物にさらに NaClO が反応して生成することを示唆している。(3)逆に、HA初濃度を一定(20ppm)にし、NaClO初濃度(10～50ppm)に設定した場合、NaClO初濃度に対する $CHCl_3$ 濃度も増加し、反応終了時における生成した $CHCl_3$ 濃度と NaClO初濃度との間には比例関係が認められた。(4)河川底質土から得たHA及びFAについて NaClO と反応させた結果、定性的には(2)及び(3)と同様の傾向を示した。同一初濃度の NaClO と同一 HA濃度FA濃度を比較した場合、底質土より得たFAが最も高く、以下市販のHA、河川底質土より得たFAの順になった。(5) $n\text{-}C_5H_{12}$ 抽出物中には、直鎖の炭化水素及びその塩素置換体が検出され、CH_2Cl_2 抽出物からはそれらに加えて塩素化フェノール、フェナンスレンの誘導体など21種類の化合物が検出された。このような化合物が検出されたことは、(2)で述べたHAからの $CHCl_3$ の生成機構が妥当であることを裏付けている。

M. Inoko, Y. Kobayashi, Y. Yamada & T. Matsuno

E 302

フライアッシュの計測

横浜国立大学 環境科学研究センター

°峰岸 慎治、村林 眞行、松野 武雄

1、目的　将来、石炭利用の増加が予測されている。そこで、これに伴い発生するフライアッシュの利用・処分方法、環境に対する影響が問題となってくる。特に、火力発電所に於けるボイラーの燃焼温度を、NO_x 発生量抑制の目的で～1,600°Cから～1,400°Cへと低下させた為に未燃焼炭素分が増えて、外観が黒色を帯び、有効利用法の一つであるセメントの混和材として利用した際に、コンクリートの強度が充分に得られないという欠点が生じてきた。本研究は、これら問題点解決の基礎知識を得る為に、フライアッシュの物理的・化学的特性を調べることを目的とする。

2、方法　試料として、(A)国内火力発電所、(B)米国NBS-1633aの2種を用いた。Aは燃焼温度が～1,400°Cと比較的低いもので、Bに比べ外観がやや黒色を帯びている。各々の試料について20～180μm迄のものはふるいにより振動・音波を併用して、20μm以下は画像解析装置を用いて、粒度分布の測定を行なった。また分級した各粒分について、熱天秤による強熱減量から未燃焼炭素量を求め、さらに分級した主な粒分について、光学顕微鏡およびSEMによる形態観察を行なった。

3、結果　ふるいによる粒度分布測定の結果は図.1に示すように40μm以下の粒子が多く、画像解析装置による20μm以下の分布では1～5μmの粒子が非常に多く、その多くが球状粒子であることがわかった。未燃焼炭素量は、(A)4.5%、(B)3.1%でありAについて各粒度別に求めたところ図.2のように、大きい粒子での炭素量の増加が著しかった。150μm以上の大型粒子を光学顕微鏡により観察したところ、非常に不均質ではあるが、大きく分けて次の5種類を見出した。(a)乳白色～透明な球形、(b)灰色無定形、(c)白色岩石状、(d)黒色無定形、(e)黒色球形。光学顕微鏡により透明度・色彩が、SEMにより微細構造が良く識別でき、特に未燃焼炭素と思われる黒色粒子の形状が明らかになった。さらに強熱減量測定時の800°C加熱後の試料を比較したところ、試料A・B共に粒径の小さい方が赤色を帯び、粒径が大きくなるにつれ灰黒色を帯びる傾向が見られ、粒径により組成に差のあることが示唆された。また光学顕微鏡観察により色彩的に明瞭な差を見出した。

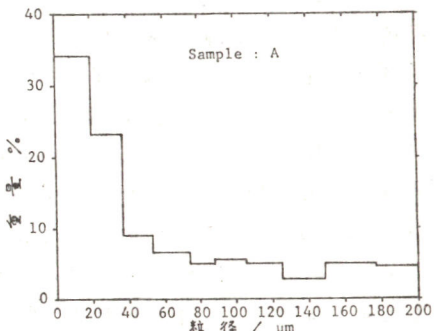


図1. ふるいによる粒度分布(積算)

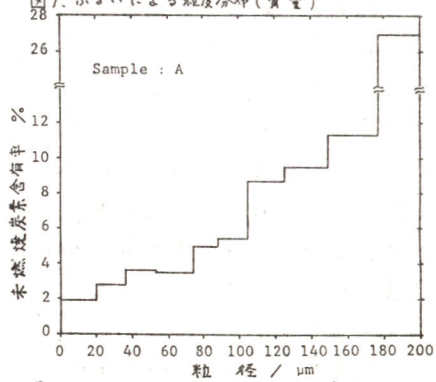


図2. 熱天秤により求めた未燃焼炭素量の分布

S. Minegishi, M. Murabayashi, T. Matsuno

E 303

酸化還元樹脂(ロイコメチレンブルー・メチレンブルー)によるCr(Ⅵ)イオンからCr(Ⅲ)イオンへの還元

室蘭工業大学 工学部　佐藤忠夫，太刀川哲平

1．目的；　酸化還元樹脂は固体でかつ水に不溶であり，イオン交換樹脂が溶液中のイオンと交換反応を行うのと同様に，水溶液中でその系を汚染せずに酸化剤あるいは還元剤として化学量論的に酸化あるいは還元反応を行うものである。この樹脂には大別して2つの型がある。第1の型はイオン交換樹脂に酸化あるいは還元反応を行う(イオン)を保持させたものである。第2の型は有機高分子化合物に酸化還元を行う基を保持させたものである。本研究では第2の型に分類されるロイコメチレンブルー・メチレンブルー樹脂を合成し，それを用いて6価クロムから3価クロムへ還元する場合の基礎的諸条件を検討し，また還元過程を反応速度論的に考察しようとするものである。

2．実験方法；　1)樹脂の合成および予備処理　所定量のレゾルシン，メチレンブルーおよびホルムアルデヒドの混合物を約80℃にて撹拌し，NaOH 溶液を加えると合成が開始する，混合液が凝固し反応が完了するまで加熱および撹拌を続ける。冷却後，粉砕しふるい分けて粒度を揃え，エチルアルコールで過剰のメチレンブルーを抽出除去する。このようにして合成した樹脂を $HCl+H_2O_2$ 溶液で酸化させ，次に $NH_4OH+Na_2S_2O_4$ 溶液で還元基を保持させた後，過剰の還元剤を水洗除去して実験に供した。

2)還元容量の測定　予備処理済の樹脂を所定濃度の H_2SO_4 溶液中に移し，これに樹脂のもつ還元容量より明らかに過剰と思われる量の Cr^{6+} を含む $K_2Cr_2O_7$ 溶液を添加し撹拌する。所定の時間経過後，未還元の Cr^{6+} 量を分析して還元容量を求めた。

3)還元速度の測定　2)で求めた還元容量の数%以下の Cr^{6+} 量を含む $K_2Cr_2O_7$ 溶液を所定濃度の H_2SO_4 溶液に加える。この溶液中に撹拌しながら予備処理済の樹脂を H_2SO_4 溶液とともに流し込む。この時点から所定の時間ごとに一定量ずつ分取し，分取液中の未還元の Cr^{6+} を定量する。また必要に応じて分取液中の H^+ 濃度も定量した。

3．結果；　得られた結果を要約するとつぎのとうりである。

1)還元容量(単位重量当り)は樹脂の粒度が細いほど大きく，樹脂の表面積に依存した。

2)還元容量は H_2SO_4 濃度が低いほど大きくなる傾向を示した。

3)還元反応次数は $[Cr_2O_7^{2-}]$ 濃度に関し一次であった。

4)還元反応速度は樹脂が細粒ほど大きく，樹脂の表面積に依存した。

5)還元反応速度は H_2SO_4 濃度が高いほど大きい値を示した。

6)還元反応速度は溶液の撹拌速度にはあまり依存しなかった。

7)還元反応の活性化エネルギーは約20 kJであった。

8)還元反応の進行にともなう $[H^+]$ の減少量に対する $[Cr_2O_7^{2-}]$ の減少量の割合は Cr^{6+} の初期濃度と H_2SO_4 の初期濃度の比によって大きく変化した。

T. Sato and T. Tachikawa

E 304

電解法による写真定着廃液とカラー漂白廃液の同時再生処理

同志社大学工学部　田坂明政，長藤佳夫，°安澤　亨，榎本貴男，
葛下友彦，内村光宏，

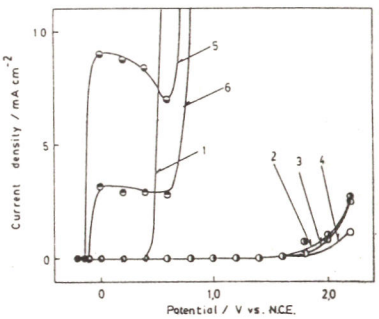
1　目的　　前回の報告では　定着廃液の再生処理の際，その酸分解を防止するために1M-NaOHを陽極液に用いた。しかし，この場合，陽極反応はO_2発生である。そこで，陽極電流の有効利用および槽電圧の低下という観点から，今回は，Fe(Ⅲ)EDTAを含む漂白廃液を陽極液に用い，定着廃液と漂白廃液の同時再生処理について検討した。

2　方法　　漂白液に$FeSO_4$とEDTA-4Naを溶かしてFe(Ⅲ)·EDTAのモル分率が24%(0.06M)になるように調製したものを陽極液とした。また，1M-NaOHを陰極液とし，陽極と陰極にはいずれも白金板を用いた。さらに，1N-甘汞電極(N.C.E)を照合電極に用い，定電位法にてアノード分極曲線を求めた。この際，電解槽および照合電極室は恒温槽で30°Cに保った。ついで，同時再生処理の場合には，上記の漂白液を陽極液とし，定着液にAgBrを溶かし2.0g/dm³-Ag^+になるように調製したものを陰極液に用いた。また，白金ーチタン網および18-8ステンレス鋼板を，それぞれ，陽極と陰極に用い，両液をスターラーで撹拌しながら電解した。なお，いずれの場合にも，隔膜としてナフィオン425を用いた。

3　結果　　今回，得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)　漂白液成分であるNH_3aqとFe(Ⅲ)·EDTAaqのアノード分極曲線においては，O_2発生まで電流はほとんど見られなかったが，KBrの場合は0.8V付近からBr_2生成による急激な電流の上昇が認められた。また，Fe(Ⅱ)·EDTAを含む漂白液の場合には，0V付近からFe(Ⅱ)·EDTAによる一定した酸化電流が認められた。(Fig.1参照)

(2)　定着廃液と漂白廃液の同時再生処理を定電流電解で行った場合，電流値が50mA (j_a:1.47mAcm⁻², j_c:1.25mAcm⁻²)以下では，電解前後における両液のpH変化はほとんどなかった。さらに，銀の収率と鉄(Ⅱ)錯体の酸化率もほぼ100%であった。(Table1参照)



1,● 50g/dm -KBr
2,◑ 0,25M-Na_2SO_4
3,◐ 0,25M-EDTA NaFe
4,○ 6cm³/dm -NH_3aq(28%)

	EDTA-4Na (dm^{-3}) $FeSO_4$7aq	EDTA NaFe	NH_3aq	KBr
5,◒	, 0,06M	0,19M	6cm³	50g
6,◓	, 0,02M	0,23M	6cm³	50g

Fig.1　Effect of EDTA-Fe(Ⅱ)-concentration and additive on anodic polarization curves by potentiostatic method at 30 C.

Table 1 Effect of current on pH and yield of silver or rate of oxidation of Fe(Ⅱ)-EDTA, in catholyte on 18-8 stainless steel electrode and in anolyte on Pt-Ti net electrode, respectively.
Anolyte is photographic bleaching solution containig Fe(Ⅱ)-EDTA.
Catholyte is fixing solution containig 2g/dm³-Ag^+.

Current (mA)	pH of catholyte before	pH of catholyte after	pH of anolyte before	pH of anolyte after	Duration (h)	Tempgrature (°C)	Yield of silver (%)	Rate of oxidation of Fe(Ⅱ)-EDTA (%)	Ohmic drop (V)
35	4.1	4.0	5.8	5.9	3.03	25	98.1	121.4	0.610
40	4.0	4.0	5.9	5.9	2.73	24	99.7	124.0	0.697
45	4.3	4.3	5.9	5.9	2.48	26	98.0	92.8	0.784
50	4.0	4.0	5.8	6.0	2.22	24	101.8	113.4	0.871
55	4.0	3.9	5.9	6.0	1.95	25	83.7	87.6	0.958

A.tasaka , Y.nagafuji, T.yasuzawa, T.enomoto , T,kuzushita, M,uchimura

E 305

イオン交換樹脂による大腸菌の殺菌

山梨大学工学部応用化学科　○鈴木　喬，田村昌宏
山梨大学工学部発酵化学研究施設　青野力三，後藤昭二
昭和薬科大学　田中龍夫

1．水道水の殺菌に使用されている塩素が水中の有機物と反応し，発がん性物質トリハロメタンを生成する事が指摘されて以来，塩素殺菌法に代る安全な殺菌法が強く望まれている。

本報告は，H^+形およびOH^-形イオン交換樹脂によって大腸菌を殺菌する，すなわち樹脂表面に濃厚に存在すると考えられているH^+，OH^-イオンを最大限に活用して殺菌しようとするものである。

2．ポアサイズの異なる各種イオン交換樹脂を定法によりコンディショニングし，H^+，OH^-形，あるいは比較のためにNa^+，Cl^-形等に変換した。供試菌はE. coli K12 W3110を用い，これをnutrient brothで37°C，18時間培養し，集菌後無菌水で10^8～10^4 cells/mlの濃度の細胞懸濁液とした。これら懸濁液を各種イオン形イオン交換樹脂を充てんしたカラムに通し，流出液中の生菌数をnutrient agarを用いる平板培養法により37°C，24時間培養後のコロニー数より求め，種々殺菌効果を検討した。

3．各種イオン形イオン交換樹脂2gあるいは0.5gを充てんしたカラムに流速2ml/minで菌懸濁液（10^5 or 10^8 cells/ml）を通しその殺菌効果を流出液10mlおよび50ml後の菌の生菌率を求める事により表に示した。表よりIRA-938のOH^-形が樹脂量0.5gと少ないにもかかわらず50ml流出後でもその生菌率が2%と小さく殺菌効果のある事が判明した。この樹脂は孔径2.5～23μmの大孔径を有する超MR型陰イオン交換樹脂であり，1μm程度の大腸菌が十分入り得る孔があるので単なる孔中への吸着除去という事も考え得るが，同一条件でのCl^-形では生菌率が20%と高くなっている事，また樹脂中でのOH^-イオンの濃度は6N程度の濃厚な状態にあると考えられている事より単なる吸着ではなく殺菌されているものと思われる。H^+形樹脂の場合はいずれの系でも菌濃度が10^5 cells/mlと小さく，樹脂量が2gと多いのにもかかわらず流出液10mlですでに生菌率30%と有意な殺菌効果が認められなかった。この結果はいずれの樹脂にもIRA-938のような大孔径が存在しないため菌が十分に樹脂中の濃厚なH^+イオンと作用できなかったためと考えられる。今後大孔径の陽イオン交換樹脂ができれば十分殺菌可能であると思われる。　T. suzuki, M. tamura, R. aono, S. goto, T. tanaka

樹脂の種類	樹脂のイオン形	樹脂量 (g)	供試菌濃度 (cells/ml)	流出液量 (ml)	生菌率 (%)
アンバーリスト15	H^+	2.0	10^5	10	30
XT-1009	H^+	2.0	10^5	10	30
XT-1009	Na^+	2.0	10^5	10	30
TAS 3-3	H^+	2.0	10^5	10	50
TAS 3-3	Na^+	2.0	10^5	10	30
アンバーリスト A-26	OH^-	2.0	10^6	10	20
IRA-938	OH^-	0.5	10^8	50	2
IRA-938	Cl^-	0.5	10^8	50	20
IRA-938	I^-	0.5	10^6	50	15
キノン型樹脂		2	10^5	50	20

E 306

合成水酸アパタイトによる有害イオンの除去（VII）

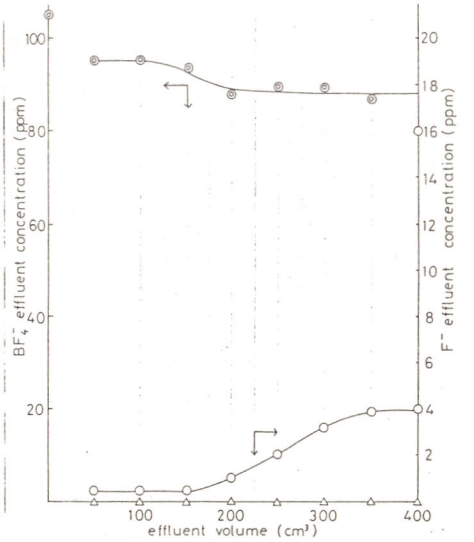
山梨大学工学部応用化学科　°鈴木　喬，石垣恭市
山梨県機械金属工業指導所　鮎沢信衆
昭和女子大学家政学部　早川保昌

1．我々は以前から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。その結果Cd^{2+}，Cu^{2+}などの2価の陽イオンがアパタイト中のカルシウムイオン（Ca^{2+}）と常温で陽イオン交換反応をする事，またその交換反応にはイオンの種類による選択性がある事などの重要な知見を得ている。今報告ではこれまでに得られた結果を基に有害イオンとして悪名高い鉛イオン（Pb^{2+}）の除去挙動を詳細に検討する，すなわち水溶液および非水溶液中のPb^{2+}と合成水酸アパタイトの反応特性をバッヂ法ならびにカラム法で検討すると共にホウフッ化鉛を主体とする実際のメッキ排水中からのPb^{2+}の除去挙動を検討する事を目的とした。

2．各種濃度（100～5000 ppm）のPb^{2+}の水溶液およびホルムアミド（$HCONH_2$）を主体とする非水溶液とS-4，(S-2)と名ずけられた代表的な合成水酸アパタイトの反応特性をバッヂ法ならびに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，原子吸光分光法により行なった。Pb^{2+}の取り込み前後の水酸アパタイトの構造変化は粉末X線法により検討した。

3．表にPb^{2+}の除去挙動に対する共存陽イオンの影響を検討するためにPb^{2+}とMn^{2+}の各種濃度の混合水溶液400 cm^3中からバッヂ法で1 gのS-4への各イオンの除去率（20°C，2時間後）を示した。表よりPb^{2+}はMn^{2+}の存在に関係なく単独系の場合と同様100％除去される事が判明した。この結果は種々の陽イオンを含む排水中からPb^{2+}を選択的に除去できる可能性を示唆している。次に図に実際に使用されているハンダメッキ浴の排水（Pb^{2+} 190ppm，BF_4^- 104 ppm，F^- 16 ppm）400 cm^3を1 gのS-4を充てんしたカラム法で処理した結果を示した。図よりPb^{2+}は共存陰イオンに関係なく完全に除去される事，共存陰イオンのうちF^-イオンは比較的よく除去される事が判明した。この結果はアパタイトが陰イオンの除去剤としても利用できる事を示している。また$HCONH_2$を主体とした非水溶液中からもPb^{2+}は絶対量は水系より少ない（gあたり55 mgのPb^{2+}）がよく除去される事も判明した。

measured value \ ionic species	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}
original concentration (ppm)	100	100	100	200	100	500	200	100	200	200	200	500
removal ratio (%)	100	11	100	6.6	100	4.5	100	1.5	100	0.6	100	0.3
removal ratio of single Mn^{2+} system (%)		25		17		10		25		17		10



T. suzuki, K. ishigaki, N. suzawa, Y. hayakawa

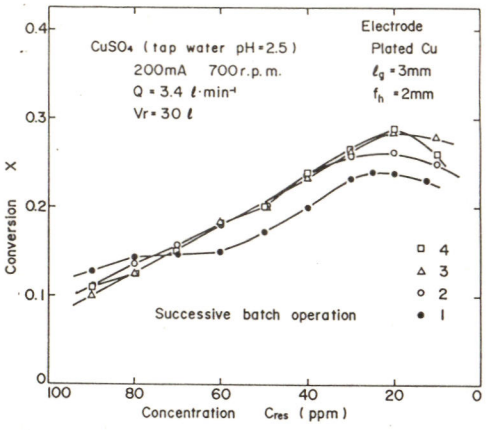
E 307　積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理
第 4 報　銅の析出速度におよぼす電極面の性状変化

北海道大学工学部　新野祐二、○佐々木健、石川達雄

〖目　的〗　著者等は、希薄溶液から重金属を能率よく回収するための電解槽として、いわゆる、積層型回転二重電極電解槽を考案し、その性能の評価と共に改良に努めてきている。この電解槽では、海綿状に析出した銅を、対向する電極面上のヒレによってかき落すことによって、電解の進行と共に連続的に粉体として回収できる。本報告では、電析速度に対する電極面上の銅の析出層の影響を調べた。

〖方　法〗　直径 60 mm の静止電極 6 個および直径 54 mm の回転電極 5 個をスペーサにより交互に積層させ、最上段、最下段の静止電極にリード線をとりつけ、電極が一段おきに回転し、二重電極機能となる電解槽を構成する。各々の電極の下面には、アクリル製のヒレがとりつけてあり、静止電極に対して、対向する回転電極のヒレにより、回転電極に対して、対向する静止電極のヒレにより溶液を激しく撹拌し、析出銅をかき落す。電極はグラファイト製であり、極間 (ℓ_g) は 3 mm、ヒレの高さ (f_h) は 2 または 3 mm、電極回転数 (ω) 700 r.p.m、溶液流量 (Q) 3.4 $\ell \cdot min^{-1}$ である。銅濃度 100 ppm あるいは 20 ppm の硫酸銅溶液 30 ℓ を、回分式で連続的に電解し、電極面上に析出銅層を十分に形成させた場合、および 3 mm のヒレを用い析出層の形成を妨げた場合の電解をおこない、析出銅層の電解速度におよぼす効果を、濃度の経時変化および電解槽を一度通過する時に析出する銅の割合(変換率 x)によって調べた。

〖結　果〗　p^H の低い希薄硫酸銅溶液を電解する場合、グラファイト電極をそのまま使用すると再現性の良い結果が得られないため、カソード面に銅メッキを施して用いた。また、500 ppm 溶液から低電流密度で銅を平滑に析出させるとこのメッキ面と同様な結果が得られることを確かめた。著者等は、モデル溶液としてフエリシヤン化カリ溶液を用いた拡散限界電流値の測定により、f_h が大きく、ヒレが対向する電極面に近ければ撹拌効果が高く、拡散限界電流値も高くなることを見い出している。しかし、希薄硫酸銅溶液の電解にあたっては、ヒレを電極面に接する程近ずけ電解すると、電解速度は著じるしく低下する。



また、析出銅層上で得られる分極曲線は、それのない場合に比較して高い電流値を示す。これらのことは、析出層により電極表面が粗になり、電極の回転による撹拌効果が高められること、および電極面積の増大に起因するものと思われる。図に、100 ppm から 10 ppm まで電解した後に、析出銅層をそのままにして、回分式に電解を継続した時の濃度に対する x を示した。図から電解の繰り返しに従い x が増大し一定値に近ずくことから、析出銅層が 2 回目でほぼ完成されるものと思われる。

Y. Shinno , T. Sasaki , T. Ishikawa

E 308

硫酸水溶液における窒素酸化物のカソード還元

京都大学教養部　°片桐　晃，鞭　亨

目的　窒素酸化物の化学的，電気化学的挙動を明らかにすることは，脱硝プロセスその他の化学プロセスに関する課題である。我々はこれまで一酸化窒素(NO)や亜硝酸の電気化学的挙動を研究してきたが，[1]硫酸水溶液におけるNOやニトロシル鉄(II)イオン($Fe(NO)^{2+}$)のカソード反応については，再現性のあるデータを得ることができず，明解な結論を得ることができなかった。そこで，これらの反応について知るために，本研究ではヒドロキシルアミンを含む硫酸水溶液でのNOおよび$Fe(NO)^{2+}$のカソード還元について調べたので，その結果を報告する。

方法　試験電極には回転平滑白金円板電極($0.5\,cm^2$)を，照合電極には硫酸ナトリウム飽和水銀電極を用いた。電解液として，4M硫酸に0.1M硫酸ヒドロキシルアミンを加えたもの，およびこれに0.1M硫酸ナトリウム鉄をさらに加えた溶液を用い，測定に先立ってNOガスを飽和させた。電流-電位曲線の測定は電位走査法によった。測定は室温(約18°C)で行った。

結果　ヒドロキシルアミンを含む硫酸にNOを飽和した溶液での回転白金電極で測定した電流-電位曲線を図1に示す(曲線a, a')。2段の波が観測され，以前の実験でしばしば見られた亜硝酸からNOへの還元に対応する波は観測されなかった。不純物であるNO_2から生じる亜硝酸はヒドロキシルアミンと反応して，無くなるものと思われる。電位E=-0.25Vでの電流と$\sqrt{\omega}$の関係は，拡散律速の場合にほぼ対応した(図2;a, a')。電解液に硫酸ナトリウム鉄を含ませた場合には，NOを吹込むと$Fe(NO)^{2+}$が生成するが，この場合カソード電流は大きく増加した。(図1;b, b')このことは既に知られているように$Fe^{2+} + NO \rightleftarrows Fe(NO)^{2+}$の反応が速いことと対応している。しかし，図2に示すように電流-$\sqrt{\omega}$曲線は原点を通る直線とはならず，しかも電位走査の方向によって違った。このことから，この反応には電極表面状態に依存する因子が含まれるものと思われる。

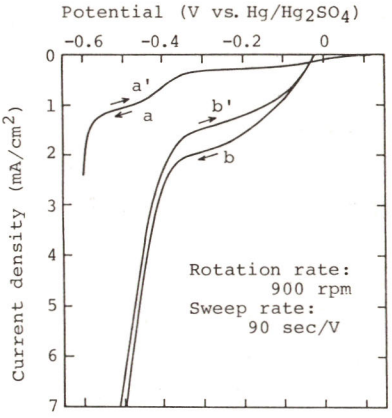


Fig.1 Cathodic reduction of NO

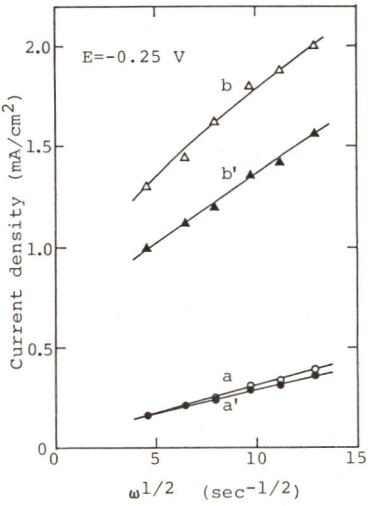


Fig.2 Current density-$\omega^{1/2}$ curves

文献　1)小久見・前田・吉沢・片桐，電気化学，1981年秋季大会発表，BG117.

A. Katagiri, T. Muchi

E 309

電気化学プロセスのエネルギー解析

(京都大学工学部) 吉澤四郎°伊藤靖彦, 林 秀考, 早藤紀生

1. 目的

電気化学リアクターにおいて，吸熱反応の起る電極部に適切な供給がなければ温度低下をきたし，オーム損や過電圧の増大，すなわちエネルギー効率の低下が生じる。逆に，単極反応ペルチェ熱やジュール熱，過電圧による発熱に対する考慮を怠ると，電極，電解浴，隔膜などで温度上昇が顕著となり，材料の耐用温度を超えてしまったり電解浴の沸騰をひきおこす。これら諸現象を整理し，相互の関係を明らかにするためには，リアクター内のエネルギー流れを定量的に把握する一般的な手法の確立が望まれる。

このような観点から演者らは，まず定常作動時のリアクター内のエネルギー流れについての解析法を検討し，これに必要な二，三の基礎方程式を導いている。

本報告では，ここで得られている基礎方程式の適用例として，演者らが開発研究をすすめている「βアルミナ法溶融食塩電解」の単極反応熱収支，ならびにβアルミナ隔膜内の温度分布に関する検討結果について述べる。

2. 方法

電解質内のエネルギー流れを一次元とすると，定常作動時の電解質内の温度分布方程式は(1)式となる。

$$k\frac{d^2T}{dx^2} + \rho i^2 - iX\frac{dT}{dx} + \frac{dk}{dT}\left(\frac{dT}{dx}\right)^2 = 0 \qquad (1)$$

また，電解質両端で必要な供給熱量 $X_C^{\leftarrow}$, $X_A^{\leftarrow}$ は，電解質厚さを $2l$ とすると，(2), (3)式であたえられる。

$$X_C^{\leftarrow} = i\pi_C^{\leftarrow} - \eta_C i + k\left(\frac{dT}{dx}\right)_{+l} \qquad (2), \qquad X_A^{\leftarrow} = i\pi_A^{\leftarrow} - \eta_A i - k\left(\frac{dT}{dx}\right)_{-l} \qquad (3)$$

ここで，k は熱伝導度，ρ は比抵抗，X は修正トムソン係数である。$\pi_C^{\leftarrow}$, $\pi_A^{\leftarrow}$ はそれぞれカソード，アノードにおける単極反応ペルチェ熱であり，熱起電力法による間接測定，あるいは電解力ロリメータによる直接測定によってその値を知ることができる。

3. 結果

Na / β-アルミナ / NaCl-$ZnCl_2$ / Carbon / Cl_2 であらわされる電解槽によって陰極でナトリウム，陽極で塩素を得る場合，陰極では 1C 当り 0.03 J の発熱，陽極では 1C 当り 0.645 J の吸熱が単極反応ペルチェ熱として生ずることを，熱起電力法ならびに電解力ロリメータ法の双方で確めた。また，この間βアルミナ中に生ずる温度分布については，1mm 厚みのβアルミナに $2A/cm^2$ 程度の電流が流れる場合，隔膜の中央部と両端部の温度差はたかだか 10度以下であるとの結論を得た。

S. Yoshizawa, Y. Ito, H. Hayashi, N. Hayafuji

E 310

二重電極電解槽による塩化アルミニウム電解プロセスの開発
第2報、粉体充てん槽壁の伝熱特性

北海道大学工学部　○石川達雄、近田昭一、熊取谷昭公

1・目　的

塩化アルミニウム含有塩化物溶融塩からの溶融アルミニウムの電解採取を、省電力型の工業電解プロセスにまで発展させるためには、二重電極電解槽方式を採ることが前提となる。著者らが従来から行なってきた実験室規模の電解実験においては、電解浴の浸透しない石英ガラス管を容器とした外熱方式なので、電解槽の槽壁に関わる問題は少なかった。一方、内熱方式の工業的電解槽にあっては、槽壁部分が操業温度と室温との温度差を支える。この場合、多孔質の槽壁内部には、その温度に応じて電解浴が浸み込むのである。　本報は、新型式の槽壁構造として推唱しうる各種粉体の充てん層につき、電解浴の浸透がある場合、ならびに、無い場合の熱伝達係数を確定しようとしたものである。これらの値を用いて、任意厚さの粉体充てん槽壁につき、最終的な浴浸透厚さを予想する事は内熱式電解槽の熱収支、および、電解浴所要量算定の基礎を与えるばかりでなく、特に二重電極電解槽にあっては、槽壁の電導関与に起因する槽効率低下を評価するのに、不可欠といえる。

2・方　法

槽壁を構成する粉体としての塩化ナトリウム、オリビン砂、サンデーアルミナならびに直径2mmのアルミナ焼結球を、一辺7cm、高さ23cmの正方形角柱の外側に、厚さ5cmになるよう充てんし、上下中間位置に10本のC.A.熱電対（直径0.3mm）を配した実験装置を作製した。上記の正方形角柱は、板厚10mmのCIレンガ製であって、その中心に最大容量1.6KWのヒーターが直径27mmの石英管内に配置され、その底部には、撹拌用ガス導入管が、温度制御用熱電対とともに配されている。アルミナ粉体の場合、充てん厚さを7.5、10cmと変えた。

まず、角柱内部を750℃に保持して、10本の熱電対起電力を追跡する。全体が定常伝熱状態になり、夫々の値が一定になった時点で、ヒーターの電流、電圧およびオン・オフ時間比を確定する。温度上昇後10数時間を要する。次いで、電解浴として予じめ溶融した25m%$MgCl_2$～NaCl混合溶媒塩を、角柱内に注入し、その後、浴レベルが一定になるよう固体塩を適時添加しながら、定常伝熱状態になるまで続ける。約10時間後、夫々の熱電対起電力が一定になったのを確認し、再び、ヒーターに関する計測を行なう。この間、上下温度差を解消するため、浴撹拌用窒素ガスを導入し続けた。角柱伝熱モデルを用いて、充てん層内の温度分布より、浴浸透有無に対応する各種粉体充てん層の熱伝達係数を算出した。

3・結　果

充てん層厚さに依存しない各種粉体の熱伝達係数（Kcal/m・hr・℃）、ならびに、電解浴浸透時のそれを確定した。例えば、0.2のアルミナ粉体は、浴浸透時には1.1まで上昇する。

なお、上記の粉体充てん槽壁構造は、従来のレンガ積み方式の変型であるけれども、耐浴性内壁材料の節約ばかりでなく、構築の容易さから、他の塩化物溶融塩電解にも適する。

T. Ishikawa ,　S. Konda ,　A. Kumatoritani

E 311

回転円筒型流動電極による亜鉛精鉱の懸濁電解に関する研究

鈴鹿工業高等専門学校 金属工学科　岡部純一
名古屋大学工学部　沖猛雄　ベルリン工科大学　Roland Kammel

1. 目的　亜鉛の新しい湿式製錬法として硫化亜鉛精鉱からの直接懸濁電解法は，実用化が可能となれば省エネルギー化，効率改善および環境問題を解決する上での利点は大きいが，そのためにはまず浸出時に生じる液中不純物をいかに処理するか，またにいかにして陰極，陽極反応のバランスをとり効率を向上させるかが当面する課題である。そこで本研究では，これまでに得た懸濁した亜鉛精鉱のアノード溶解特性，回転円筒型流動電極のカソード析出特性のデータに基いて，浸出槽，浄液槽，電解槽からなる連続電解処理システムを実験室規模で構成し，純度よくしかも効率よく亜鉛採取を行なうための最適条件を明らかにする目的で種々の検討を行なった。

2. 方法　本法の特徴はFig. 1に示したように懸濁させた亜鉛精鉱を酸化浸出する浸出槽，不純物を置換除去する浄液槽，亜鉛を採取するために新しく開発した回転円筒型流動電極と浸出時に還元された酸化還元剤を再酸化するための不溶性アノードからなる電解槽を直列に配置し，電解液を循環させながら連続的に浸出と電解採取を行なうことである。従って電解液と浸出液は共通であり，本実験では酸化剤としてFe^{3+}/Fe^{2+}，MnO_4^-/MnO_2，MnO_2/Mn^{2+}系を添加した硫酸酸性溶液及び濃厚食塩水を用い，電流効率，単体イオウの生成率，析出亜鉛の純度等に及ぼす種々の反応条件，操作条件の影響につき検討した。

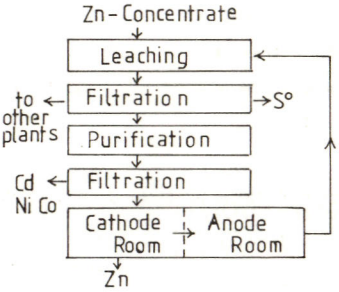


Fig.1 Block Flowsheet of Electrolysis Process

3. 結果　全体の反応効率はカソードでの亜鉛回収の効率，アノードでの酸化還元剤の酸化効率，浸出槽での単体イオウ(S°)生成型での反応速度により決定されるので，それぞれの反応をバランスよく進行させる条件を選ぶ必要がある。Fig. 2は結果の一例で，酸化剤として$KMnO_4$ 10 g/lを添加した硫酸酸性の硫酸亜鉛溶液中で電解を行なった結果である。液温の上昇はZn採取，S°生成どちらの電流効率も大きくなるが，pHの効果は逆になる。Zn採取の電流効率，エネルギー効率は回転円筒型電極の使用により低下させずに連続電解が可能であった。S°の生成は酸化剤にFe^{3+}を用いた時60%まで上昇出来たが，析出した亜鉛の純度は99.9%程度になった。MnO_2については十分な検討はしていないがS°生成率50%の結果が得られた。

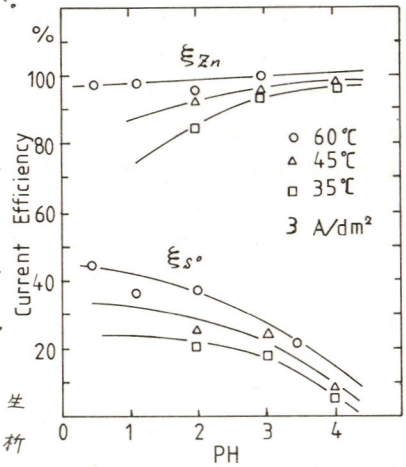


Fig. 2 酸化剤として$KMnO_4$を加えた硫酸溶液中での電解時の電流効率のpH，温度に対する変化

J. Okabe, T. Oki, R. Kammel

E 312

熱分解法による酸化イリジウム系電極の製造とその電極特性

埼玉大学工学部　○野口文雄　松村修一　飯田武揚　三田村孝
石福金属興業研究部　荒井幸雄　亀ケ谷洋一

1 目的　湿式排煙脱硫装置の芒硝電解用アノードとして、硫酸に対する耐久性が強く、しかも酸素過電圧の小さい酸化イリジウム系チタン電極の開発を目的とした。

2 方法　塩化イリジウム酸ブタノール溶液に種々の金属塩化物を混合し、熱分解法によりイリジウム複合酸化物被覆チタン電極を製造した。これら電極を 4M H_2SO_4 溶液中で電流密度 4A/cm² の条件で電解し、消耗加速試験を行い、電極寿命に及ぼす各種金属塩化物の添加効果を調べた。優れた耐久性を示す電極について、カレントインタラプター法により酸素発生領域におけるアノード分極曲線を希硫酸中で測定し、同じ焼成条件の酸化イリジウムチタン電極(IrO_2/Ti)と比較した。また、ケイ光X線分析装置およびEPMAを用いて電極の表面分析を行い、電極寿命の延びる原因について検討を加えた。

3 結果　Co, Mn, Pdを塩化物として添加すると、IrO_2/Ti電極に対してそれぞれ、12.5 倍、6.5倍、4.5 倍も電極寿命が延びることを発見し、その際の添加金属のIrに対するモル比が簡単な整数比となることがわかった(Fig.1)。最も電極寿命が延びたイリジウム－コバルト複合酸化物被覆チタン電極(Ir-CoOx/Ti)およびIrO_2/Ti 電極のターフェル直線から、約 40mV もIr-Co Ox/Ti 電極の過電圧が低くなっていることがわかった(Fig. 2)。またケイ光X線分析により、IrO_2/Ti 電極およびIr-Co Ox/Ti 電極上の酸化物としてのIrとCoの消耗量経時変化を測定したところ(Fig. 3)、Ir-Co Ox/Ti電極のIr消耗速度は IrO_2/Ti の1/6になっていることがわかり、一方 IrO_2 の有効利用率は2.6倍になることがわかった。このことから電極寿命の延びる原因は、Coの添加により酸化物層とチタン板との密着性および酸化物層の耐食性が向上し、これによって電極上の IrO_2 の消耗速度の減少および有効利用率の増加が起ったためではないかと推察した。

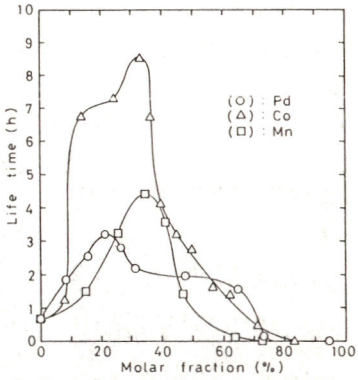


Fig.1 Plots of life time against the molar fraction of Pd, Mn and Co.

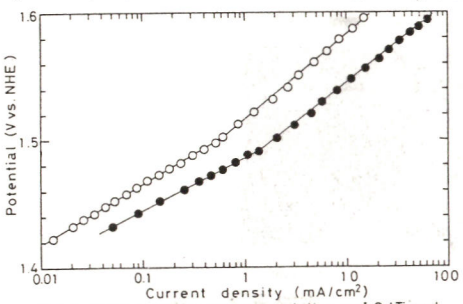


Fig.2 Tafel plots for oxygen evolution on IrO_2/Ti and Ir-CoOx/Ti electrodes in O_2 saturated 1M H_2SO_4 solution at 50°C. (○) IrO_2/Ti electrode (●) Ir-CoOx/Ti electrode Treating temperature and time : 500°C, 10min.

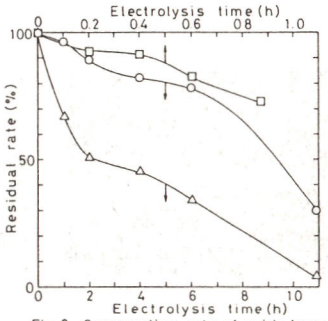


Fig.3 Consumption rate of oxide layer on various Ti DSA. (○) IrO_2 on Ir-CoOx/Ti (△) CoOx on Ir-CoOx/Ti (□) IrO_2 on IrO_2/Ti

F. Noguchi, S. Matsumura, T. Iida, T. Mitamura, Y. Arai, Y. Kamegaya

E 313

酸性硫酸溶液における不溶性アノード基体の腐食

東京大学生産技術研究所　増子 昇，虫明克彦

1. 目的　電解プロセスの電解電圧を下げることは，エネルギー変換効率わずか35%という発電電力を大量に使用している電解工業にとって省エネルギーを実現する唯一の方法である。硫酸酸性浴による工業的亜鉛電解採取を考えれば，酸素発生反応による現行鉛アノードは，理論分解電圧1.23 Vに過電圧0.7 Vが加算されて電位1.93 Vで運転されている。アノード電位の低減には，低酸素過電圧電極の作製や電極反応に復極剤を用い平衡電位を下げる方法がある。これらアノード反応を首尾よく進行させるには電極触媒の開発を行なわねばならないが，本研究はメタノール復極剤を用いる硫酸酸性亜鉛電解浴における Ti 基体の耐食性について検討したので結果を報告する。

2. 方法および結果　触媒物質として Pt を熱分解法で被覆した Ti 電極の表面および断面の走査型電顕写真を図1，2に示す。Pt～Ti 間に数μm幅の間隙が存在する。電解の結果，劣化・過電しなくなった電極表面写真が図3，4である。図5は図中に示す各電極を硫酸溶液中で+700 mV RHE に保持した時の電流変化である。電流最大となる時間と白金溶液(濃度4.7 mg Pt/ml)塗布回数の関係を図6に示す。実験条件の範囲において両者間に直線関係が存在する。



図1．Ti-Pt 電極表面
(六塩化白金酸 n-ブタノール溶液)

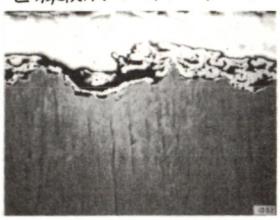


図2．Ti-Pt 電極断面
(六塩化白金酸ローズマリー油溶液)



図3．劣化した電極表面
(1.3M H_2SO_4, 24h 時間, 100 mA/cm^2)

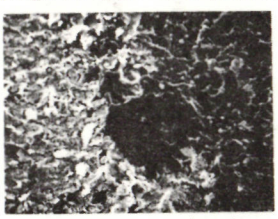


図4　劣化した電極表面
(1.3M H_2SO_4+1M CH_3OH, 200 mA/cm^2)

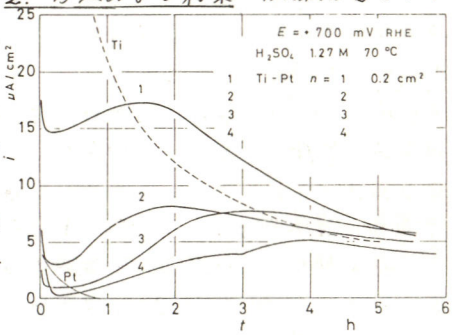


図5．電極電位を+700 mV RHE に保持したときのアノード電流の変化

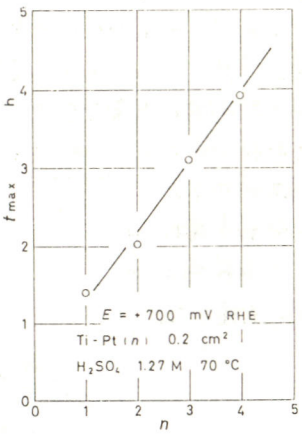


図6．図5において電流最大となる電解時間と白金溶液塗布回数の関係

N. Masuko , K. Mushiake

E 314　$CuSO_4$-H_2SO_4水溶液中に設置された垂直平板陰極近傍の濃度分布に関する研究 — 2波長ホログラフィック干渉法の適用

京都大学工学部　奥村卓司　伝宝幸三
福中康博　近藤良夫

1. 目的：前報[1]では垂直平板陰極表面に沿って発達する自然対流をともなう境界層内のイオンの物動速度に及ぼす支持電解質の影響を検討するため速度分布の測定を行い、支持電解質として添加したH_2SO_4の影響を示す因子fを導入し境界層理論に基づく解析を行った。本研究では干渉法によりCu^{2+}イオンおよびH^+イオンの濃度分布を測定することとした。

2. 方法：垂直平板陰極近傍に形成されるCu^{2+}イオンおよびH^+イオンの濃度分布の測定には2波長ホログラフィック干渉法を利用した。すなわち、波長488 nmのArレーザーおよび633 nmのHe-Neレーザーを光源とするホログラフィック干渉法により、境界層内の屈折率分布を両波長で同時に測定し、液の屈折率と溶質濃度の回帰式からCu^{2+}イオンおよびH^+イオンの濃度分布がそれぞれ求められる。電解液は前報[1]と同様0.05 M $CuSO_4$水溶液および0.05 M $CuSO_4$ - 1.85 M H_2SO_4水溶液である。また、他の実験条件も前報[1]と同一とした。

3. 結果：Cu^{2+}イオンの濃度分布の一例を図1.に示した。$CuSO_4$-H_2SO_4水溶液中の濃度分布と$CuSO_4$水溶液中のそれとを比較すると、同一の電流密度と測定位置においては、H_2SO_4を添加すると陰極表面の濃度勾配が大きくなることがわかる。H_2SO_4を添加すると電解液の電気伝導度が上昇して電位勾配は低下し泳動の効果が著しく抑制されるので、同一の電析速度を維持するためにはその減少分が拡散によって補われなければならず、そのためCu^{2+}イオンの濃度勾配が大きくなると考えられる。

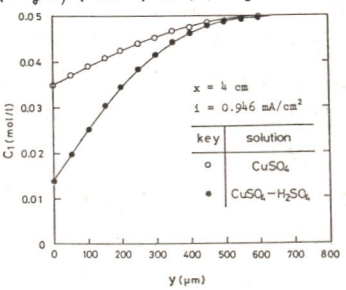


図1. Cu^{2+}イオンの濃度分布

また、$CuSO_4$-H_2SO_4水溶液中では、陰極近傍にCu^{2+}イオンの濃度分布に加えてH^+イオンの濃度分布も同時に形成される。得られたH^+イオンの濃度分布の一例を図2に示した。H^+イオンの濃度は電解液本体から陰極へ向かって単調に増加し、陰極面と電解液本体との間の濃度差は電流密度が高いほど増加していることがわかる。

得られたCu^{2+}イオンおよびH^+イオンの濃度分布に境界層理論を適用し、支持電解質の影響を示す因子fを導入すると陰極電流密度分布が一様であるという条件下では理論と実験結果との間に良い一致が認められた。

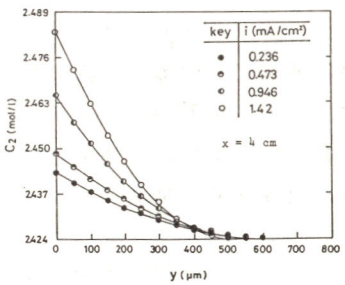


図2. H^+イオンの濃度分布

1)：伝宝，小松原，福中，近藤：電気化学会関秋季大会講演要旨集，p.65 (1982).

T. Okumura, K. Denpo, Y. Fukunaka, Y. Kondo

E 315　　硫化物皮膜上での水素発生反応

宇都宮大工　°松本泰道・清水千城・佐藤栄一

1　ソーダ電解工業において陰極過電圧の低減は重要な課題の1つである。陰極として硫化物やイオウを含有する金属が優れていることは既に知られている。しかしながら前者の電極はカソード溶解するし，後者の電極は作成方法が比較的おつかしい。本研究では作成が容易なように金属を硫化水素中で処理し，生じた硫化物皮膜のカソード特性および水素発生反応に対する触媒作用について検討している。また電極の表面積を増大させるために金属塩を熱分解し，これを同様に硫化水素中で処理する方法も用いている。

2　金属板として，ニッケル，鉄，ニッケル鉄合金，ニッケルコバルト合金，コバルト鉄合金を用いた。また40%開孔率のニッケルメッシュも用いている。これを硫化水素気流中で200℃～300℃で熱処理した。得られた皮膜は硫化物であることをX線分析で確認した。またこれらの金属板に硝酸塩を塗布，熱分解したものを硫化水素中200℃～300℃で熱処理したものも電極とした。電解液は1M NaOHまたは10wt% NaOH水溶液を用い，照合電極として酸化水銀電極を用いた。

3　1M-NaOH中での水素発生反応の分極曲線から金属上ではそのターフェルスロープが約120 mV/decadeであるのに対して，硫化物上では約60mV/decadeであった。また硫化物電極上での一定電位における電流値のpH依存性から，硫化物上での水素発生反応機構は金属と異なり，電気化学的機構であることが推定された。また図1は70℃，10% NaOH中，30A/dm²の定電流密度における過電圧の時間変化を示している。用いた電極は上記したニッケルメッシュである。硫化することにより過電圧が著しく減少していることが分かる。また硫化した電極は初期にS^{2-}イオンが溶解するが，これなわずかであった。しかし，2～3時間後はまったく溶解しない。この状態ではイオウの含有量の著しく少ない，硫化物が形成されていると思われるが，この状態の硫化物はもはや溶解することはない。触媒作用に電極中のS^{2-}イオンが重要に働いていると考えられるが，同時にこの種の電極は実用性が高いといえよう。

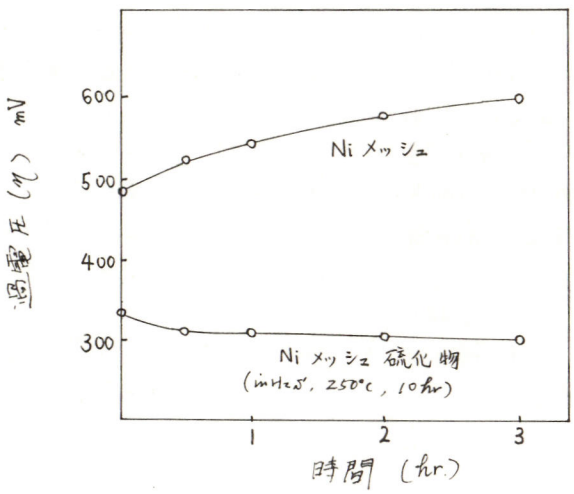


図1　ニッケルメッシュの水素過電圧の時間変化

Y. Matsumoto, T. Shimizu, E. Sato

E 316

レーザーラマンスペクトル法を用いたペルオキソ二硫酸生成反応機構の解析

同志社大学工学部　°田坂　明政，竹中　豊，坂本　英文，藤川　寿え

1．目的　ペルオキソ二硫酸イオン［$S_2O_8^{2-}$］の生成反応機構を調べるために，3M－$(NH_4)_2SO_4$ 溶液および2M－$(NH_4)_2SO_4$ ＋1M－H_2SO_4 混合溶液を電解し，溶液組成と $S_2O_8^{2-}$ の電流効率の関係から，SO_4^{2-} の反応速度定数 k_1 と HSO_4^- の反応速度定数 k_2 の大きさを比較検討した。

2．方法　ガラスフィルター隔膜付パイレックス製H型セル中で，3M－$(NH_4)_2SO_4$ 溶液または2M－$(NH_4)_2SO_4$ ＋1M－H_2SO_4 混合溶液を，それぞれ，2℃および3℃に保ち，いずれも1A・cm^{-2} 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，$KMnO_4$ 滴定法で得られた値からヨードメトリーで得られた値を差引くことによって $S_2O_8^{2-}$ を定量した。両者の結果に前回報告した検量線を適用し，SO_4^{2-} および HSO_4^- を定量した。なお，ラマンスペクトルの測定はすべて室温（約25℃）にて行った。

3．結果　得られた結果を要約すると次のようになる。

1）3M－$(NH_4)_2SO_4$ 溶液を電解した場合，$S_2O_8^{2-}$ 生成反応において SO_4^{2-} が反応種であることがわかった。また，この際，SO_4^{2-} の反応速度定数 k_1 は 4.8×10^{-6}（$dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$）となった。

2）3M－$(NH_4)_2SO_4$ 溶液を電解した場合の方が2M－$(NH_4)_2SO_4$ ＋1M－H_2SO_4 混合溶液を電解した場合に比べて $S_2O_8^{2-}$ の電流効率が大きかった。

3）2M－$(NH_4)_2SO_4$ ＋1M－H_2SO_4 混合溶液を電解した場合，$S_2O_8^{2-}$ 生成反応において SO_4^{2-} および HSO_4^- の両イオンが反応種となることがわかった。

4）$S_2O_8^{2-}$ 生成反応において SO_4^{2-} の反応速度定数 k_1 の方が HSO_4^- の反応速度定数 k_2 よりも大きかった。

5）本実験中，いずれの場合にもカロー酸イオン［HSO_5^-］の生成量は少なく，$S_2O_8^{2-}$ の加水分解反応は無視した。

Table 1　Effect of quantity of electricity on pH , volume and the composition of the anolyte after electrolysis of 3M-$(NH_4)_2SO_4$ at 3°C

Quantity of electricity (X 10^4C)	Duration (h)	SO_4^{2-} (M)	HSO_4^- (M)	$S_2O_8^{2-}$ (M)	HSO_5^- (M)	pH	Current efficiency (%)
0	0	2.87	trace	0	0	5.26	0
1	2.78	2.73	trace	0.25	0.01	2.55	63.7
2	5.56	2.36	trace	0.45	-	8.44	56.9
3	8.33	2.04	trace	0.59	0.01	8.77	50.1
4	11.11	1.91	trace	0.70	0.01	8.91	44.6

Table 2　Effect of quantity of electricity on pH , volume and the composition of the anolyte after electrolysis of 2M-$(NH_4)_2SO_4$ + 1M-H_2SO_4 at 2°C

Quantity of electricity (X 10^4C)	Duration (h)	SO_4^{2-} (M)	HSO_4^- (M)	$S_2O_8^{2-}$ (M)	HSO_5^- (M)	pH	Current efficiency (%)
0	0	1.27	1.89	0	0	0.55	0
1	2.78	1.14	1.86	0.18	0.01	0.41	45.9
2	5.56	0.98	1.81	0.35	0.02	0.38	43.9
3	8.33	0.91	1.74	0.47	0.02	0.42	39.3
4	11.11	0.87	1.54	0.58	0.03	0.47	36.7

A．Tasaka，Y．Takenaka，E．Sakamoto，T．Fujikawa

E 317　DSA型酸化物電極を用いたクロレート電解における塩素酸イオンの生成反応速度定数

同志社大 工　田坂明政、°東城哲朗、賀屋雅詔、奥田茂弘、山内英一、山下正通

1. 目的

クロレート電解の条件下において溶液内反応と競争的に電気化学反応による ClO_3^- 生成反応が進行していることを前回報告した。そこで、本実験では、両反応における ClO_3^- 生成反応速度定数の温度依存性を調べ、比較的高い温度における ClO_3^- 生成反応を解析した。

2. 方法

pHスタットにより陽極液のpHを7.0, 8.0または9.0に保持しながらTi/RuO_2電極を用いて4.0 M-NaCl溶液を1.1 V (vs. SCE) の設定電位で電解した。一定時間ごとに陽極液を一定量採取し、その一部は紫外吸収スペクトル法により ClO^-, ClO_2^- および $HClO$ 濃度を決定するために用い、残りは過マンガン酸カリウム滴定法により ClO_3^- 濃度を決定するのに用いた。なお、電解槽は恒温槽にて30°, 40°または50°Cに保った。

3. 結果

1) 4.0 M-NaCl溶液の定電位電解においては、いづれのpHまたは温度においても陽極生成物である ClO^-, ClO_2^- および $HClO$ は約30時間後に定常濃度となった。また、各中間体が定常濃度に達した後、ClO_3^- 濃度は直線的に増加した。

2) クロレート生成速度は③式のように電気化学反応(①式)と溶液内化学反応(②式)のそれぞれの反応速度の線型結合で表わされる。そこで、結果1)より求まる定常値を③式に代入して得られた k_2 および k_3 を未知数とする3つの連立方程式を解くと、各温度における反応速度定数はTable 1に示したような値となった。なお、k_1 に関しては①式に定常状態法を適用し④式より求めた。

(電気化学反応)　$ClO^- \xrightarrow[2e^-]{k_1} ClO_2^- \xrightarrow[2e^-]{k_2} ClO_3^-$　①

(溶液内化学反応)　$2HClO + ClO^- \xrightarrow{k_3} ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-$　②

ここで、k_1, k_2 および k_3 は①および②式における反応速度定数を示している。

$$dC_{ClO_3^-}/dt = k_2 C_{ClO_2^-} + k_3 C_{HClO}^2 C_{ClO^-} \quad ③ \qquad k_1 = (C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-})k_2 \quad ④$$

3) k_2 および k_3 に関してアレニウスプロットにより求めた活性化エネルギーはそれぞれ k_2: 9.6 Kcal mol^{-1} および k_3: 13.2 Kcal mol^{-1} となった。

4) 電気化学反応による ClO_3^- 生成速度対全クロレート生成速度の比の値は、いづれの温度においても、pHが低下するにしたがって減少したが、pH=7.0では50°Cにおいてもなお約0.5となった。

Table 1　Rate constant of chlorate formation reaction at 30°C, 40°C and 50°C

rate constant \ temperature	30°C	40°C	50°C
k_1 (h^{-1})	3.1×10^{-2}	5.1×10^{-2}	6.4×10^{-2}
k_2 (h^{-1})	2.4×10^{-1}	7.2×10^{-1}	13.3×10^{-1}
k_3 ($l^2 mol^{-2} h^{-1}$)	1.4×10^{2}	3.8×10^{2}	5.4×10^{2}

k_1, k_2; rate constant for eq. ①　k_3; rate constant for eq. ②

最後に本研究を進めるに当たり、ご懇切なるご討論を頂きました同志社大学工学部清水澄教授に心より感謝いたします。

A. Tasaka, T. Tojo, M. Kaya, S. Okuda, E. Yamauchi, M. Yamashita

E 318

海水電解用電極材料の検討

TDK（株） 開発研究所　　川嶋幸雄．大江一英

1．火力発電所、浄水場などにおいてオンサイトで次亜塩素酸を製造するため海水あるいは塩水の直接電解が近年注目されている。ところが、これらは希薄食塩水の無隔膜電解であり、塩水も30℃以下とソーダ電解とは大きく異なるため、チタンを基体として貴金属をコーティングしたコーティングタイプ電極についてはこれら塩水濃度、塩水温度の影響を検討した知見が少ない。そこで代表的なPdO系、RuO_2系、IrO_2系のコーティングタイプ電極ならびに白金メッキチタン電極について検討を行なった。

2．試料はルテニウム、パラジウム、イリジウム、白金などの貴金属塩を有機溶媒に溶解させて作ったコーティング液を清浄なチタン板に塗布したのち、管状炉の中で熱分解して作製した。分極特性は食塩水溶液ならびに食塩と過塩素酸ナトリウムの水溶液を用いて電位走査法にて測定した。電流効率は円筒形のセルを用いて、食塩水を電解し、発生した活性塩素の濃度をヨウ素滴定にて測定して求めた。

3．貴金属塩を熱分解して作成したコーティングタイプ電極と白金メッキ電極を食塩水中で分極測定を行ない分極電位と食塩濃度との関係をFig.1に示した。コーティングタイプ電極の分極電位は白金メッキ電極よりも低く、特にPdO系電極は低い。また各電極の電流効率はPdO系電極が一番高く、次にRuO_2系、Pt-Ir系合金、IrO_2系電極の順であり、白金メッキ電極が一番低い。これは食塩電解用電極で示唆しているように、塩素過電圧が低く、酸素過電圧が高い電極触媒能を有するPdO系電極などは電流効率は高いと考えられる。

さらに塩水の温度と分極電位ならびに電流効率の関係を検討した。その結果、分極電位は、各電極とも 0.5M NaCl + 2.5M $NaClO_4$水溶液においては塩水温度による影響は小さかった。しかしFig.2に示したように0.5M NaCl、5℃、無撹拌の条件では、電流効率の高いPdO系、RuO_2系などの電極は、$10\ A/dm^2$前後で電流が抑制される。しかし電流効率の低い、酸素発生の起きやすい白金メッキ、IrO_2、Pt-Ir合金電極などは、この電流抑制はゆるやかで大きい電流が流れるが、その大きいアノード電流は酸素発生を含み塩素の発生速度は小さく、効率は低い。これらの現象には低温における塩素水和物の電極表面への析出も関連する。

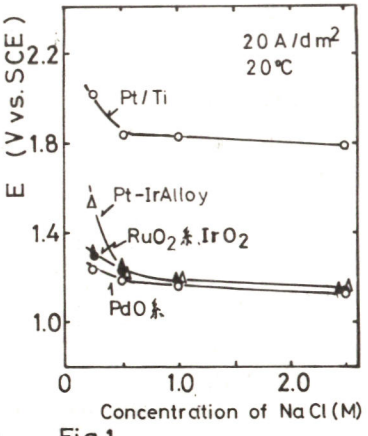


Fig.1

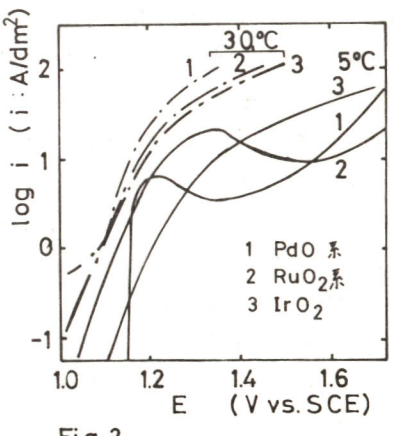


Fig. 2

Y. Kawashima, K. Ohe

E 319　　食塩電解用酸素陰極に関する研究（第3報）
ペロブスカイト型酸化物触媒を含む炭素電極の検討

九州大学大学院総合理工学研究科
°安藤 正美・三浦 則雄・山添 曻・清山 哲郎

1. 目的　食塩電解プロセスにおいて従来の水素発生陰極の代わりに酸素還元陰極を用いることにより、大幅な槽電圧の低減が可能であり省エネルギー化が期待できる。本研究では実際の食塩電解条件下でも使用可能な酸素陰極の開発を目指し、種々のペロブスカイト型酸化物触媒を含む炭素電極の陰極特性、及びそれら触媒の作用機構の検討を行った。

2. 方法　ペロブスカイト型酸化物は酢酸塩、硝酸塩を出発原料として、空気中、850℃、10時間焼成することにより調製した。これを、炭素粉末及びテフロン懸濁液と混練してペースト状にしたものをNi網に塗布した後、300℃で熱処理することによりガス拡散型電極を作製した。陰極特性は9M-NaOH中、80℃において酸素流通下でフローティング法により測定した。また、同条件下での各酸化物のH_2O_2分解能を酸素発生速度より求めた。

3. 結果　酸化物触媒の添加量は約20wt%が最適であり、これ以上添加すると電極抵抗の増加のため高電流密度での性能が低下した。種々のペロブスカイト型酸化物のうち、まず、$LaMO_3$系（M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni）について検討したところ図1に示すようにM=Coの場合の電極性能が最も良かった。$LaCoO_3$についてLaの一部をアルカリ土類金属（Ca, Sr, Ba）で置換したところ、Sr, Ca置換の場合には電極性能は向上したがBaでは逆に低下した。さらに、Srの置換量を変えた場合には$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$の時に最も高活性であることがわかった。この場合、図1に示すように300 mA/cm²の高電流密度においても、酸素の4電子還元の平衡電位に対する過電圧は約0.44 Vであり比較的有望な値を示した。また、$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$でも同様な高い性能が得られた。

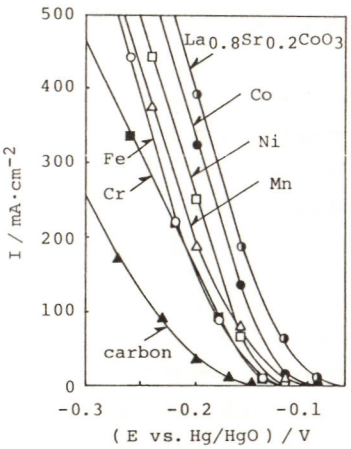


図1. $LaMO_3$系酸化物触媒を用いた電極の分極特性

ところで、炭素電極上ではO_2の2電子還元によりHO_2^-が生成するが、添加した酸化物触媒はこれをOH^-まで分解する働きがあると考えられる。各酸化物のH_2O_2分解能（k_w）と1 mA/cm²での電位との関係を調べたところ、図2に示すように両者には、おおまかな対応は見られたが完全な相関はなかった。このことは$LaMnO_3$及び$LaCoO_3$系酸化物上においてはHO_2^-の分解だけではなく、O_2のOH^-への直接4電子還元が同時に進行している可能性があること、及び、$SrCoO_{2.5}$, $LaNiO_3$等では粒径が大きいため炭素粉末中での分散性が悪いことを示している。

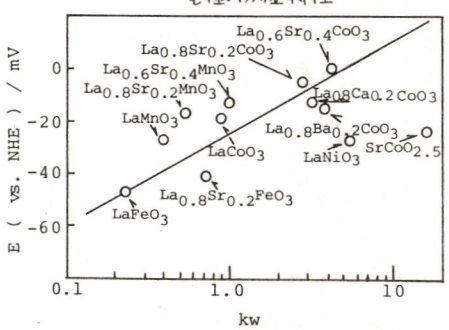


図2. 各酸化物のH_2O_2分解能と1 mA/cm²での電極電位との関係（k_w[s⁻¹·g⁻¹]：H_2O_2分解反応の速度定数）

M.Ando, N.Miura, N.Yamazoe, T.Seiyama

E 320

硫酸水溶液中における白金電極の損耗 － 電解温度と硫酸濃度の影響

横浜国立大学 工学部　錦織 滋樹、○太田 健一郎、高橋 正雄

目的　不溶性電極の代表である白金のアノード損耗に関する基本的な知見を集積するための第一歩として前報（'82 電気化学合同秋季大会、DG 107、昭和57年10月18日、東京）では1M 硫酸溶液、40°C での酸素発生における純白金線のアノード損耗速度 V_c ($\mu g\ h^{-1} cm^{-2}$) を測定し、V_c と酸素発生の電解電流密度 i_o との関係を明らかにして、V_cはi_oに比例して増大する1次の関係にあること、i_oとアノード電位 Eとの関係を求めて、V_c～i_oの関係を E～V_cの関係としてみると E～log V_cは直線関係にあるところから白金の損耗はアノード電位の上昇で指数関数的に増大する現象であることを示した。続く本報は白金のアノード損耗に関する電解温度と硫酸濃度の影響を明らかにして、さらに現象の理解を深めようとした。

方法　直径0.3 mm の白金線、表面積1 cm^2 を試料として、設定された条件で酸素発生の電解を行い、電解前後の重量減少をセミミクロ天びんでひょう量する方法で詳細は前報に記載されている。

結果　図1は、1M 硫酸中、1 A cm^{-2} の電流密度で酸素発生を行った場合の白金電極の重量減少と電解時間の関係を電解温度を10°～70°C に変えて測定した結果を示している。各直線の傾きに相当する白金のアノード損耗速度 V_c は電解温度の上昇で増大する。また、60°～70°C では電解時間の経過とともに損耗量の増大は頭打ちとなり損耗速度は次第に減少しているがその内容を究明するまでには至らない。酸素発生の電解電流密度を一定とした白金アノードの損耗速度が電解温度の上昇で増大することは、一見至極あたりまえのこととうけとめられる。しかし、アノード電位を一定にした場合の損耗速度は温度上昇で増大することは当然であっても、電流密度一定下での温度上昇は、電位を低下させる効果もあるので、温度上昇によるこれらの正、反の両効果を精算した結果が一定電流密度電解条件下での電極損耗に対する温度の影響となる。図2は1と2A cm^{-2}の電解における電極損耗速度 V_c と電解温度 T の関係を log V_c～1/T プロットで示してみたが、これら両者ともにほぼ等しい傾きの直線となっている。この傾きを換算すれば28 kJ mol^{-1}に相当するものとなる。図3は、40°C、1 A cm^{-2} 電解における電極損耗の硫酸濃度の影響を示している、1M から5M への濃度の上昇は損耗速度に影響がみられないのに、1M から0.5～0.2M への硫酸濃度の低下は損耗速度を著しく低下させている。硫酸濃度の影響は水素イオン（酸性度）と硫酸アニオンの濃度による効果となり損耗現象の本質に触れるところである。

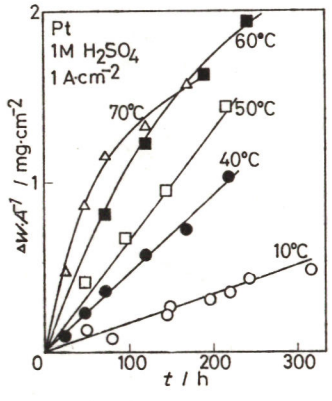


図1 電解時間と重量減少の関係

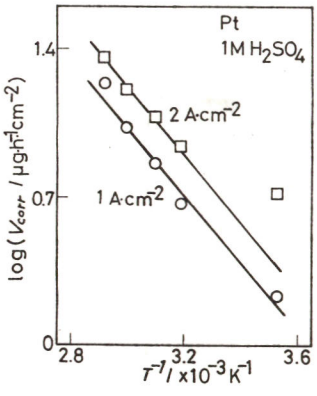


図2 log V_c～1/T プロット

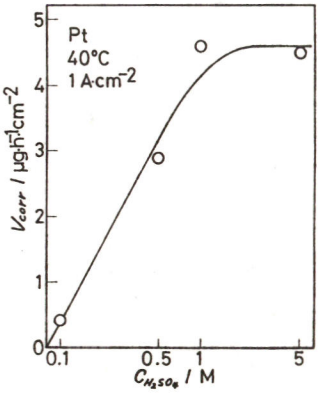


図3 損耗速度と硫酸濃度の関係

S.Nishigori , K. Ota , M. Takahashi

E 321

硫酸水溶液中におけるロジウム電極の損耗

横浜国立大学 工学部　○苅込 時夫、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　アノードとして電解すれば自然に生成する表面酸化層の優れた保護性により、白金、イリジウムとロジウムだけは白金族の中でも金属の状態で不溶性のアノードとなる。しかし、これらの3者にはそれぞれの特徴があり、それを発揮させる応用には確かな基礎的知見の集積が必要である。前報（'82 電気化学合同秋季大会、DG 107、108、昭和57年10月18日、東京）の白金とイリジウムに続き、酸素発生アノードとした場合のロジウムの損耗速度を明らかにし、3者の特性の比較からその特徴をとらえようとした。

方法　Johnson Matthey社製の直径0.5mmのロジウム線、表面積 / cm^2 を試料として、設定された条件で酸素発生の電解を行い、電解前後の重量減少をセミミクロ天びんでひょう量する前報記載の方法による。

結果　前報では、熱王水に不溶なイリジウムが冷王水にも溶ける白金の1/100倍以上のアノード損耗を示したが、イリジウム同様の熱王水不溶のロジウムの1M硫酸溶液中での酸素発生アノードとした場合の損耗速度 V_c ($\mu g/cm^2h$) を酸素発生の電流密度 i_o と電解温度を変えて図1に示した。40°C、1A/cm^2 で3者を比較すれば、白金は5で最も耐食性があり、イリジウムは700であったがロジウムは110で白金の20倍の損耗を示している。また、酸素発生の電解電流密度をおなじにして損耗速度の電解温度依存をみれば、白金は温度の上昇で損耗が増大するのにイリジウムでは減少する結果を得ているが、ロジウムも白金とは異なりイリジウム型の温度上昇で損耗軽減型となっている。酸素発生の電解電流密度の変化にともなう損耗速度の変化、V_c ～ i_oは白金では、V_cがi_oの1次であって、イリジウムは5°C で1.6次、40°Cで1.9次、80°Cでは2.2次とここにも白金と大きく異なる特性を示したが、ロジウムのそれは、5°C で1.5次、40°Cでは1.8次、80°Cで2.8次である。また、V_c を i_oで除した 電極の損耗原単位 U_c ($\mu g/Ah$) に換算して点線で結果を示した。電流密度の1次以上に損耗速度が大きくなるほど損耗原単位は大きくなり、電解仕事量あたりの電極の損耗量が大きくなる。ロジウム電極で各条件下の酸素発生（電流密度の増大で）を進行させるために維持される電極電位 E （RHE基準）を仲介として実測結果の V_c ～ i_o 関係をE～i_o と E～V_cの関係にして示せば図2である。両者ともに半対数プロットが直線となり、アノード電位を等しくしてくらべれば、電解温度の上昇で損耗速度は増大し極めて常識的な現象であることが明らかとなる。電極のアノード損耗に間接的に影響する電解電流密度を変数とすることは実用の上からは有用な整理と表現の方法であっても電解反応と損耗反応の両者を含むプロセスの総括を表示するので複雑な挙動となる。

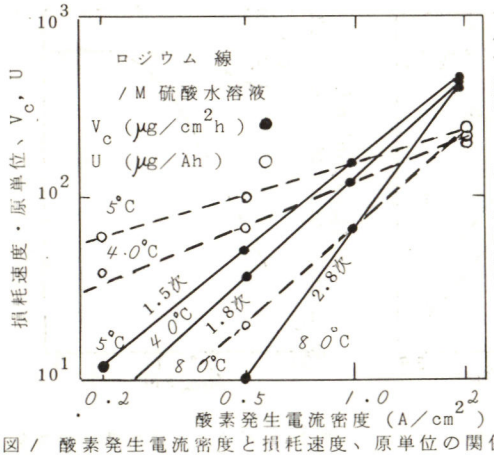


図1　酸素発生電流密度と損耗速度、原単位の関係

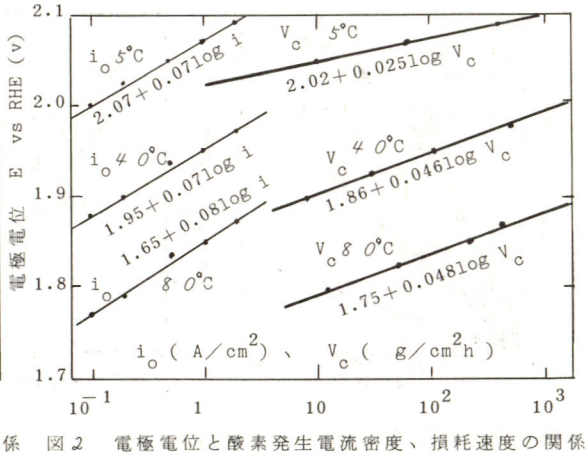


図2　電極電位と酸素発生電流密度、損耗速度の関係

T. Karikomi, K. Ota ,M. Takahashi

E 322

白金族金属のアノード酸化層の生成と消滅にともなう損耗

横浜国立大学 工学部　　高橋 正雄

目的　白金族の中で白金、イリジウムとロジウムだけは金属のままでも酸素や塩素発生のアノードとしての耐久性があるが、これは電解中に自然に生成する表面酸化層の優れた保護性による。この点が劣るルテニウムやパラジウムでは安定な酸化層を予め人為的に調製して初めて不溶性が賦与される。この重要な白金族のアノード酸化層の保護性を迅速に判定する方法を検討し、各金属の損耗の特徴を明らかにする。

方法　アノード酸化層の生成と消滅を繰返して重量減少をみればよい。その生成と消滅は電位規正と電流規正の2法で行える。本研究では、酸素や塩素をほとんど発生しない電位の＋1.4v（以下すべて vs RHE)までで酸化層を生成させ直に電位を Pt と Ir では＋0.3v、Rh では＋0.1v まで降下させる三角波走査と1A/cm^2の電流密度ではげしく酸素を発生させるのと−0.2A/cm^2の還元電流の印加を交互に繰返す方形波電解の2法を試みた。R.Woodらは三角波走査を40mv/s のおそい電位速度で行ったため1サイクルの損耗が10^{-9}g/cm^2ということもあり、ひよう量可能な減量を得るのに数拾時間を要した（J.electroanal.Chem.35,209 (1972)）。この2500倍の100v/s の速度をとって1時間で拾数万サイクルを実現しひよう量可能となる。方形波電解も50Hzとし18万回/h の繰返しとなる。

結果　図1は三角波走査における白金のボルタングラムで、通常のおそい走査とおなじような酸化層の生成のアノード電流とその還元のカソード電流がみられ、2×11ms で1サイクルであるから 1時間の走査で1.64×10^5 サイクル、10^{-4}g の損耗を実現する。1M 硫酸中のこの挙動は塩素イオンをわずか添加すると点線のように、酸化層の生成は抑制され、塩素イオンの強い吸着を示している。この場合の各金属の損耗速度、V_c (μg/cm^2h) を1A/cm^2 での直流電解にくらべて表1に示すが、直流で最も小さい損耗速度の5を示した白金は三角波走査ではこの40倍の200、塩素イオン添加で200倍の1000にもなり、その酸化層の保護性は優れていても繰返しには弱い。直流時の700で最も損耗のはげしいイリジウムは三角波走査では全く損耗せず塩素イオン添加も全く影響がない。ロジウムの三角波走査では塩素イオンの添加が却って損耗をやわらげている。1A/cm^2のはげしい電解と還元を繰返す方形波電解での損耗は白金が最も大きく Ah あたりの損耗は直流電解の2千倍にもなるのに、ロジウムとイリジウムではほとんど損耗しない予想外の結果となっているがロジウム酸化層の卑な還元電位による。このような各金属の様々な特徴は、直流電解での損耗の電解電流密度依存性とともに各電極の損耗現象の本質につながるもので、その究明手段として極めて有用である。

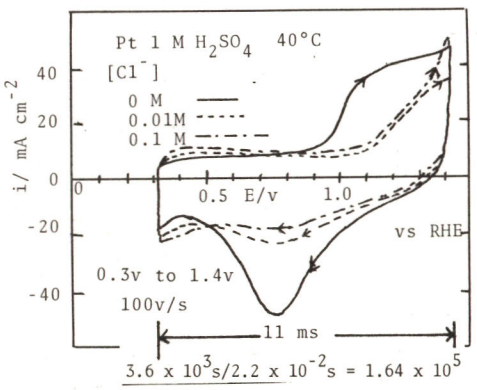


図1　速い三角波走査における白金のボルタングラム

表1　各種電解波形における白金族金属の損耗速度 V_c (μg/cm^2 h)、40°C　1M 硫酸

白金族金属	※1 直流	※2 三角波	※3 同左Cl添加	※4 方形波
白金	5	200	1000	5000
イリジウム	700	<10	<10	10
ロジウム	100	3000	2000	10

※1　1A/cm^2での直流電解
※2　+1.4～0.3 (0.1),100v/s、※3　10^{-2}M Cl^-添加
※4　+1A/cm^2 10ms,−0.2A/cm^2 10ms

M. Takahashi

E 323　白金族被覆電極製造のための白金族塩化物の熱分解反応

横浜国立大学 工学部　○星野 謙一、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　酸化ルテニウム系複合酸化物をチタニウム電極基体の表面に、熱分解反応により数ミクロンの厚さ被覆した DSA の商標でよばれる材料がソーダ電解技術の革新をもたらしてより、この手法による各種白金族金属と合金およびこれらの酸化物被覆電極を海水電解、硫酸系電解などへの改良電極とする開発が活発に進められている。この新電極製造プロセスの核心は各種白金族化合物の熱分解で、昇温速度を含む温度、酸化性と不活性,還元性のふん囲気、溶媒効果などの合目的な制御である。これらの基礎的知見の充分な支援を頼らずに技術開発は競って進められ技術が先行しているが、これを固めておく事は必ず役立つ。

方法　白金族（Ru、Rh、Pd、Ir、Pt）塩化物の熱分解過程を熱重量法で検討するため、真空理工(株)製 TGD－5000RH 高速示差熱天びんに石英硝子セルを用いて行った。白金族塩化物は特級試薬で、採取量は２０～８０mg、そのままかブタノールなどの有機溶媒に溶かした状態を、空気またはアルゴンを１８０cm^3/分の流速で測定系内に流して行った。また、熱分析によって得られた生成物は X線回折により確認した。

結果　図１～３はそれぞれ塩化白金酸(IV)、塩化イリジウム酸(IV)、塩化ロジウム(III) とこれらのブタノール溶液の空気中における熱重量曲線(TG)を示す。昇温速度はすべて5℃/分である。ブタノール溶液の TG は室温から５℃/分で１００℃まで上げて保持し過剰の溶媒を揮発させ重量減少が見られなくなるのを待って再び昇温したものである。図１より塩化白金は温度上昇とともに分解して白金が得られれること、図２、３からはイリジウムとロジウムにあっては塩化物の分解でそれぞれの酸化物が直接得られることが明らかとなった。ブタノールを溶媒とした場合は、酸化性ふん囲気での分解にもかかわらず一度は金属となり、その後酸化されるものとみえる。ロジウムの場合、４７０℃で分解保持した試料は X線回折から大部分は金属であった。ブタノールの溶媒効果は、各塩化物の分解温度を白金で約１５０℃、イリジウムで約４００℃、ロジウムで約３５０℃だけ低下させる。アルゴンふん囲気での TG はイリジウム、ロジウムともに分解生成物は各金属であることを示した。ルテニウムとパラジウムの塩化物についても同様な測定を行ったが空気中の熱分解では、ルテニウムは酸化物となり溶媒により分解温度が低下する公知の結果を追試し、その酸化物は１０００℃ まではほとんど分解せず金属とはならないが、パラジウムでは熱分解で酸化物とはなるものの８３０℃ぐらいから分解して金属になってしまう結果となり、酸化物の安定領域はルテニウムにくらべて狭いので、金属を含まぬ安定な酸化パラジウム被覆を行うには工夫を必要とする。

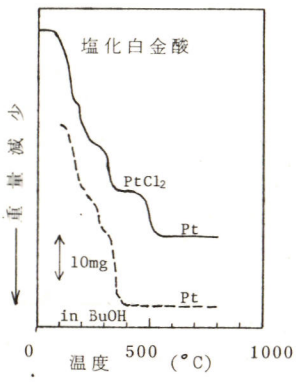


図１ 塩化白金酸の TG 曲線

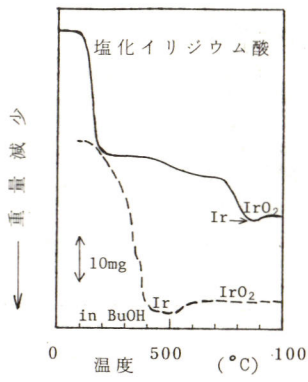


図２ 塩化イリジウム酸の TG 曲線

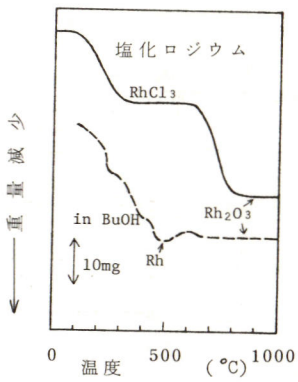


図３ 塩化ロジウムの TG 曲線

K. Hoshino, K. Ota, M. Takahashi

E 324

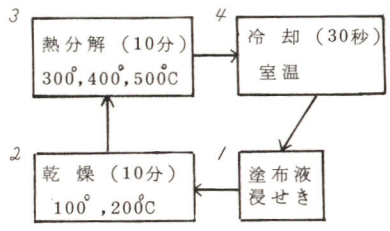
熱分解被覆チタン電極の製造条件と電極特性

横浜国立大学 工学部　○内田 健、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　電極基体チタニウムの表面に熱分解で酸化ルテニウム系複合酸化物を被覆した塩素発生用電極はDSA の商標のもと工業電気化学における今世紀最高の発明として不滅である。ソーダ電解の理想アノードではあるが、これ以外には役立たぬ単能な材料であるため、海水電解、硫酸電解など各用途別の高性能電極の開発が DSAの偉業にならいその手法を活用して進められている。本研究の目標もここにあり、実験室的な電極試作と性能評価を行うための各種装置の整備を行って、最も初歩的な白金被覆電極から始めた。

方法　電極基体表面への白金族塩類溶液の塗布、溶媒の揮発乾燥、熱分解反応被覆、冷却の1サイクルをチエインコンベアーによる移動で自動的に行う金属電極製造装置（勝川工業（株））を試作した。図1に示すように、乾燥と熱分解の各炉の温度、浸せき塗布と冷却を含む各段の保持時間が任意に設定でき予め設定された回数の被覆を繰返して停止する。シュウ酸エッチングした1.6mm径のチタニウム線を基体とし、塩化白金酸のブタノール溶液（Pt 50mg／ml）を塗布液とし、乾燥温度を100°、200°C、熱分解温度300°、400°、500°C にかえ各10分間の被覆を10回繰返し、最後に熱分解温度かそれ以上の温度で1時間だけ熱処理を行つて各条件の電極を試作した。それらの性能評価は、テフロン熱収縮チューブで約0.5 cm^2だけ正確に露出させた電極について、1M 硫酸、25°C での以下の各試験を行った。三角波ボルタングラムの吸着酸素の還元電気量から有効表面積の見積りとラフネスファクターの算出、10～1mA での電流規制下の酸素過電圧特性の測定、1A／cm^2 での酸素発生電解使用下の寿命試験。第二精工社製 SFT－156ケイ光 X線微小部膜厚計による測定と溶出白金の分析から白金の損耗特性を知る。

結果　図2は300°C熱分解の電極における最後の1時間熱処理の温度がそれらの（有効表面積／見掛面積）と寿命への影響を示している。これらの電極は約2 mg／cm^2の白金担持量であって、この電解条件での白金の損耗速度からみて約30日が理論寿命となるので500°C熱処理の電極はこれに近い。寿命は電解電圧の許容を越える上昇で判定するが、熱処理温度の低い、短期間に寿命のつきた電極には残存白金膜厚が認められ基体との接合部の劣化を示している。電極の製造条件によりその有効表面積に数倍のちがいがあり、これは見掛け表面積あたりの電流密度をおなじくしての過電圧に約100mvのちがいをもたらす。図3は各種電極の過電圧をそれぞれの有効表面積あたりの電流密度に換算したターフエルプロットであって、ほぼ同一のターフエル線にのっており、表面積の大小はあっても白金としての質的な差異はない。



10サイクル後、熱処理、1時間
300°,400°,500°C

図1 熱分解被覆電極製造プロセス

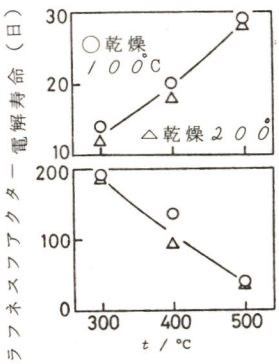


図2 熱処理温度の有効表面積と電解寿命への影響

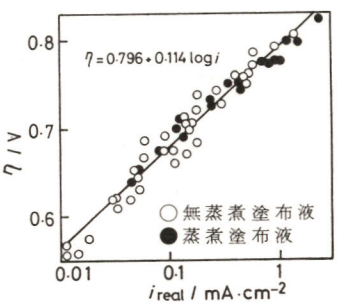


図3 各種製造条件の電極の酸素過電圧特性、有効表面積あたりの電流密度で表示

K. Uchida, K. Ota, M. Takahashi

E 325　イオン交換膜法ソーダ電解カソードにおける鉄の腐食挙動

横浜国立大学 工学部　若林公宏、○黒瀬茂夫、太田健一郎、高橋正雄

目的　Nafionの出現が契機となったソーダ電解用高性能イオン交換膜の開発は、従来のろ隔膜法（D法）では原理的に不可能であった食塩を含まないアルカリを高濃度で採取することを可能とし密隔膜法であるイオン交換膜法（IEM法）を完成させた。本研究は従来のD法の条件下においてはカソード関連の鉄系材料が示したアルカリとの優れた共存性がIEM法のアルカリ濃度の上昇によりどの様になるかを検討した。

方法　Johnson Matthey 社製の99.99%、5mm径 の純鉄棒を試料とし、テフロン熱収縮チューブで被覆し表面積を5 cm^2とした。鉄の含有0.02 ppm以下の 水酸化ナトリウム溶液を用い、アクリル製測定槽、窒素吹込み脱酸素、所定温度で試料を浸せき、溶出した鉄はオルトフエナントロリン比色法で分析定量した。試料の電位の測定と人為的な規制のために、同一の溶液と温度の水素電極を照合電極、白金を対極とし、自然浸せき条件下の腐食電位および各種の電位規制下の溶解挙動がとらえられるようにした。

結果　IEM 法条件の代表として1 0M 水酸化ナトリウム溶液中での鉄の溶出挙動を図1に示す。80°～50°C において、試料を浸せき、予め−500mv vs RHE に30分間保持して表面を還元して、定電位装置から開放する。以後、時間経過とともに溶液の鉄濃度は上昇を続け、試料からの溶出の進行を示している。腐食電位は高温が卑で、時間とともにわずかに卑に移行する。この結果から鉄の腐食量を見積れば、溶液量は500 mlであり、水酸化鉄などとして試料に付着している部分を無視して、10M、80°C、20時間で0.27 mg／cm^2となり、図のこう配より計算すれば29 mg／dm^2day となる。以後、20時間浸せきの腐食量 △W／A（mg／cm^2）で示せば、図2はアルカリ濃度を D法の3M およびそれ以下にした場合の結果を示しアルカリ濃度の影響を明らかにした。腐食速度の増大と腐食電位の卑方向への移行が対応していることは、水素発生の局部カソード反応と注目の鉄のアノード溶出の局部アノード反応とからなる腐食系において、アルカリ濃度の上昇がアノード溶出の分極特性に影響しないとすれば、腐食速度の増大は腐食電位を貴にずらさねばならぬ、結果は卑にずれるところからアルカリ濃度の上昇がアノード分極曲線を卑にずらしたこととなる。図3は−150～+100mvの範囲の各電位に人為的に保持した場合を示したが、−100mv以下の電位に保てば「防食域」、+50mv以上で「不働態域」に入ることが溶出量から明らかとなる。本実験結果だけからの考察として、100mvの水素過電圧が行き渡れば鉄はほぼ完全に電気防食されること、低水素過電圧高性能カソードの活性を長期間維持する為に必要な諸条件が明らかとなる。

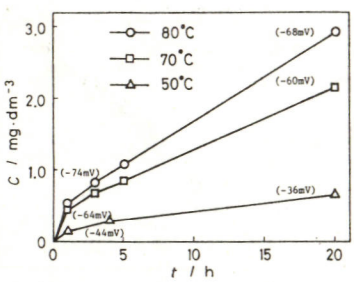


図1　10M水酸化ナトリウム溶液中への浸せき時間と溶液中の鉄濃度との関係、（）内数字は浸せき中の鉄の電位を示す

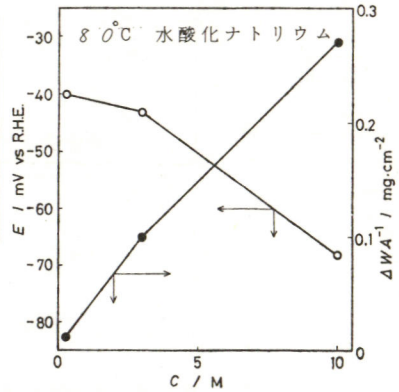


図2　電位と腐食量の濃度による変化

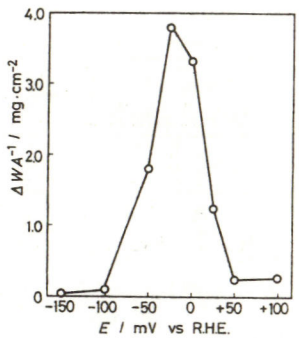


図3　鉄の電位とその腐食量との関係、10M, 80°C

K. Wakabayashi, S. Kurose, K. Ota, M. Takahashi

有限会社　日 厚 計 測

回転リング・ディスク電極装置

そ　の　他

神奈川県厚木市緑ケ丘 2-10-4
〒243
電話 0462-24-3328

株式会社　平間理化研究所

自動滴定装置 ART－3

メッキ液コントローラ PPC－1

化研液コントローラ PPC－3B

川崎市中原区田尻町 31
〒211
電話 044-511-6315

株式会社　扶 桑 製 作 所

定電位電解装置

そ　の　他

川崎市高津区子母口 438
〒213
電話 044-755-3541

北斗電工株式会社

ポテンショスタット
関数発生器
電池充放電装置
その他

東京都目黒区碑文谷4-22-13
〒152
電話03-716-3235

株式会社　マルトー

ダイヤラップ研磨システム
マルトースライサー
その他

東京都文京区湯島1-1-10
かくたビル
〒113
電話03-251-0727

株式会社　柳本製作所

ポーラログラフィックアナライザ　P－1100
同上用記録計　WX－4421
〃　スタンド　P－100ST
} 一式

京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612
電話075-611-4311

第50回大会実行委員会 （敬称略，五十音順）

委員長　青柳　茂

委　員

青木幸一	秋山明胤	石黒慎一	市川英一
大瀧仁志	大野　潦	岡田　勲	小原聖事
軽部征夫	河村和孝	神崎　愷	小浦延幸
小門　宏	佐伯雄造	佐治　孝	佐治哲夫
佐藤則雄	佐藤　実	菅　耕作	鋤柄光則
鈴木周一	関根太郎	高木隆三	高橋勝緒
高村　勉	水流　徹	徳田耕一	並河　建
仁木克己	沼田博雄	野中　勉	春山志郎
渕上寿雄	松岡英明	松崎綱子	松田博明
山内　繁	山口敏男	山崎陽太郎	吉山明子

電気化学協会第50回大会講演要旨集

5,000円　送料400円

昭和58年3月11日印刷
昭和58年3月25日発行

編　集　電気化学協会第50回大会実行委員会

発　行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人　電気化学協会
〒100 電話　03-214-6001，6002
振替口座　東京55579番

印　刷　研友社　東京都文京区湯島2-27-7
電話　03-831-8833


The Electrochemical Society of Japan