

日本化学会第28春季年会 1973年

講演予稿集 II

54.083
141
:1973
:2

〔第 II 分冊〕

建物	教室 番号	会場 番号	4月1日(日)			4月2日(月)			4月3日(火)			4月4日(水)		
			午前	午後	午後	午前	午後	午後	午前	午後	午後	午前	午後	午後
7 号館	7702教室	①	電気化学			環境化学			環境化学			燃焼 防災		
	7703教室	②	分析化学 熱・蛍光X線・原子吸光分析			分析化学 プラズマ 吸光分析 蛍光分析			分析化学 イオン交換 一般分析			分析化学 有機試薬 溶媒抽出 ポログラフィ 電気分析		
	7704教室	③	分析化学 クロマトグラフィ など			分析化学 磁気共鳴 質量分析			分析化学 ガスクロ					
	第3 会議室	④	放射化学 核化学			無機工業化学 酸・アルカリ・肥料・窯業			無機工業化学			ガラス		
科学技術館	第4 会議室	⑤	写真・印刷・ ケイ光体			地球化学 鉱物化学			無機化学 合成、熱分解、抽出					

A講演：講演7分，討論2分
B講演：講演14分，討論5分
(B講演は講演番号右肩に*印を付けてあります)



556/24

目的および方法

目的は、カセイソーダ水溶液中の液体カリウム電極における水素発生反応に対して、電子移動過程の過電圧と、その動力学的法則を明らかにすることにある。

過電圧構成および素反応構成をきめるために、Galvanostatic Transient Method を用いた。その原理は次の通りである。水素発生反応が定常的に進行している電極に対し一定電流変化 Δi を与えたときに得られる過電圧-時間曲線から、 $\ln(-\Delta i / \eta) = t / \tau_1 + \ln C_0$ 、 $\tau_1 = C_0 \cdot \gamma_1$ により、電子移動過程の時定数 τ_1 、反応抵抗 γ_1 、電気二重層容量 C_0 を求め、 $-\eta_{1s} = \int_0^{i_s} \gamma_1 d i_s$ により、電子移動過程の過電圧 η_{1s} と電流密度 i_s との関係を求める¹⁾。

結果および討論

図1に32°Cにおける0.1N NaOHaq. 中の種々の定常状態近傍における $\log(-\Delta i / \eta)$ 対時間曲線の一部を示す。この図から、 C_0 は過電圧によらず一定であり、 τ_1 は過電圧の増加とともに減少することがわかる。 τ_1 および C_0 を用いて得られた γ_1 を i_s に対してプロットしたものを図2に示す。この図の図形積分から、電子移動過程の過電圧変化 $\Delta \eta_{1s}$ を求めた。但し、アルカリ性水溶液中のカリウム電極は $\eta_s = -500$ mV 近傍にカリウムイオン放電による静止電位を与え、平衡水素電極電位を得ることができないため、 $\Delta \eta_{1s}$ の基準を -835 mV においた。図3に $\Delta \eta_{1s}$ を $\log i_s$ に対してプロットしたものを示す。この図には同時に、全反応の分極曲線 $\log i_s - \eta_s$ を示す。これら二つの分極曲線は 120 mV の傾斜をもち、完全に一致していることが明らかになった。このことは、電流密度を増すことによる定常状態の全反応の過電圧の増加は、すべて電子移動過程にかかっていることを示している。すなわち、カセイソーダ水溶液中のカリウム水素電極反応の律速段階は電子移動過程であり、その過電圧は電気二重層の充電によるものであることが結論される。

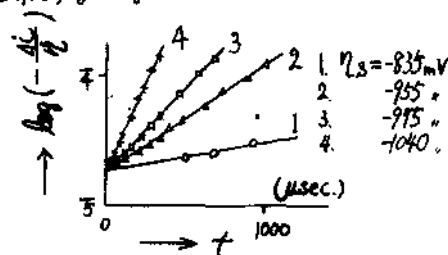
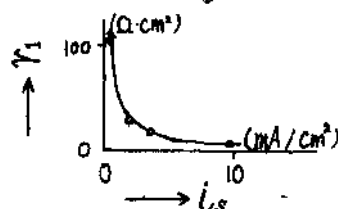
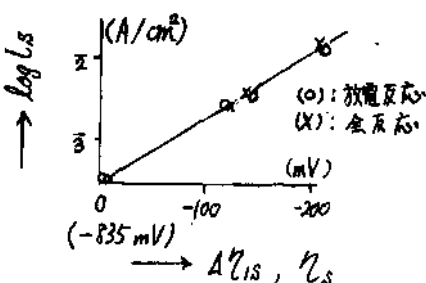
図1 $\log(-\Delta i / \eta) \sim t$ 曲線図2 $\gamma_1 \sim i_s$ 曲線

図3 分極曲線

1) A. Matsuda and R. Notoya, J. Res. Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ. 14, 165 (1966)

くしもとしひろ・まつだあきや

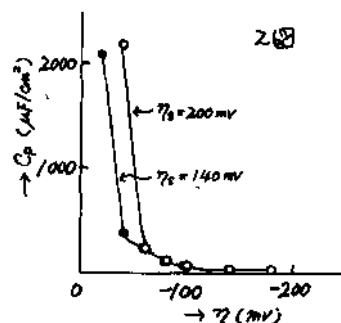
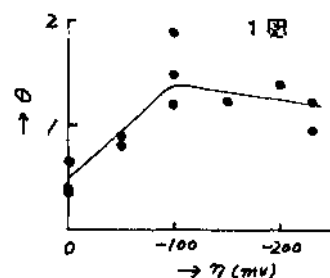
原子吸光分光分析法による水酸化バリウム水溶液中のニッケル水素
電極反応の中間体の決定
(北大融研) 大森唯義

〔目的〕 水酸化バリウム水溶液中のニッケル水素電極反応の中間体は、Galvanostatic transient 法により、バリウム原子であることが結論された。本報は、この中間体と原子吸光分光分析法で決定し、その表面濃度と水素過電圧との関係を明らかにすることを目的とする。

〔方法〕 純度 99.9% のニッケル箔を pH 10.9 の水酸化バリウム溶液に浸し、15 分間一定電流及び一定過電圧で分極したのち、電極を電解セルからとりだし、直ちに水素で飽和した同一濃度の苛性ソーダ溶液に移し、ほぼ同一電流で 5 秒間分極することにより、吸着した中間体を失うことなく電極表面に付いた水酸化バリウム溶液を洗いのぞいた。次に電極を洗きあげ、小さなガラス製容器に移し、約 2N の三回蒸留塩酸を 30 cc 加え、加熱しながら電極表面をとかしだし、バリウムを溶液中へ移し、これを 200 まで濃縮し、溶液中のバリウムの量を原子吸光分光分析器で定量した。用いた水、塩酸、ニッケルのバリウム含有量は、この分光器のバリウム検出限界感度 2 ppm 以下であり、更に、容器からのバリウムのしみだしがないことを確めた。

〔結果〕 バリウム中間体の吸着量の測定は、過電圧 0 mV, -50 mV, -100 mV, -150 mV, -200 mV, -230 mV, で行い、全ての過電圧でバリウムを吸出した。1 図にバリウムの吸着率と過電圧曲線の 1 例を示す。1 図から明らかのように、バリウムは過電圧の増加と共に、-100 mV で吸着率は 1.5 となり、それ以上の過電圧領域ではほぼ一定になる。2 図に過電圧降下曲線から得た微分容量と過電圧曲線を示す。これら二つの図の比較から、バリウム中間体の過電圧依存性は、直接スペクトル法で求めたものと、電気化学的方法で求めたものとがほぼ一致していることがわかる。

以上のことから、過電圧の形成はバリウム原子の吸着及び吸収による電極金属の付着速度の減少にもとづくものであることがわかり、100 mV 以上の過電圧でバリウムの量がほぼ一定になることは、前に報告した過電圧に飽和値が存在することを証明するものである。

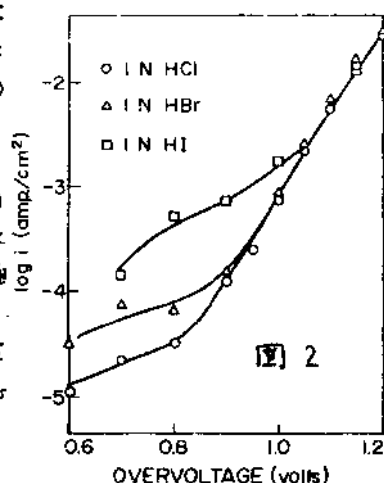
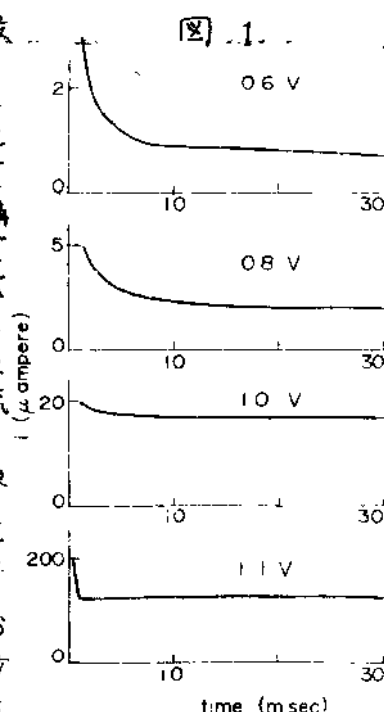


おおむりたよし

電極反応機構の研究においては、従来定常状態を一般に前提としているが、定常、非定常状態を厳密に区別しなければならない反応機構、それを必要としない機構とがある。上記反応の反応機構で前者に属するのが電気化学機構と接触機構であり、後者に属するのは放電機構である。Hg上の反応機構としては電気化学機構と放電機構とが考えられている。前者の場合特定の実験条件の下では非定常状態から定常状態に移る様子を観測することが可能である。それによって反応機構を決定することが出来るばかりでなく、反応特性の知見も得ることが出来ることを計算した。現報は一定電位を与えた時の電流-時間曲線を観測し、反応機構の決定に導いた。

【実験】ポテンチオスタットを用い、 H_2 で飽和した溶液中の滴下電極を試験電極とした。 H_2 滴が成長しはじめてからその後一定過電圧パルスを与え、パルス時間幅内での表面積変化は無視される。温度は $30^\circ C$ であった。

【結果・考察】図1に1N HCl中の様々な過電圧 η における電流-時間、 i vs t 曲線を示した。時間0から7秒まで $\eta=0$ におかれ、7秒で η のパルスを与え、パルスを与えてからの時間 t との関係である。低 η 領域では i は t と共に減少するが高 η 領域では i は t に依存しないことがわかる。この傾向は電気化学機構をもとにした計算結果とよく一致している。パルスを与えたあと、40 msec後の電流値の1N HCl, HBr, 及びHI中の結果を $\log i$ vs η 曲線として図2に示す。低 η 領域では $I^- > Br^- > Cl^-$ の順でdepolarizationが観測されている。HI中の i vs t 曲線は、他の溶液中にくらべてより高い η まで i は t に依存する結果を与えている。これは特異吸着した I^- が電極表面にあるため、 H_2 中間の反応力が小さくなることから推論すると、計算結果と一致し、以上の結果は電位走査法による結果ともよく一致をみる。このことから、反応機構は電気化学機構であると結論される。



1. 重水素トレーサ法により 水素電極反応の各構成素反応の速度を過電圧及水素圧の函数として個々に決定し これらの速度と各素反応に要する過電圧との関係を求めること。

2. 反応系は軽水から調製した電解質溶液 (0.5N NaOH), 重水素を含む水素ガス, 試験電極 (Ni線・表面積約 10^3 cm^2) 及び照合電極, 対極 (いずれも Ni線, 表面積約 10^4 cm^2) からなる。この反応の反応経路は水素については, $\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{H}_2]{\text{H}_2} 2\text{H(a)}$, $\text{H(a)} \xrightleftharpoons[\text{H(a)}]{\text{H(a)}} \text{H}^+ + \text{e}$, である。¹⁾ (H(a) は吸着水素原子, H_2 は素反応の一方向き速度) この系で試験電極を平衡電位より正に分極すると (このとき対極は負の電位になり軽水素ガスのみと発生する) 気相水素ガスの同位元素組成は次式に依り, 2 変化することとが示される。

$$x = x_0 \exp(-\nabla t / \eta_{\text{H}_2}) \quad \dots (1)$$

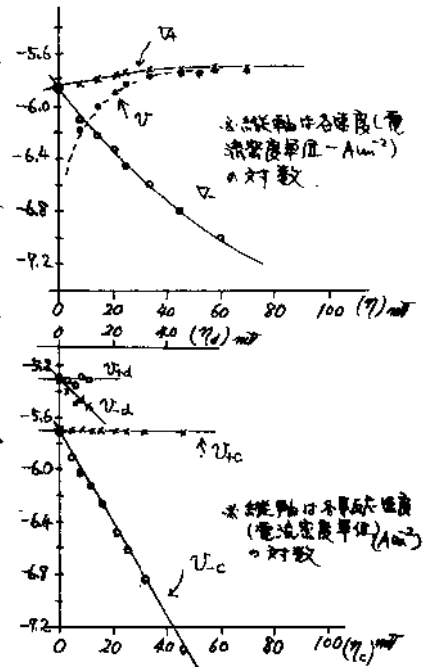
$$\left\{ x^{\text{HD}} / x_0 - 2 + 2\alpha^2 x_0 / (\alpha - 1) (\alpha + \nabla / \nabla_r) \right\} x_0^{-\alpha} \\ = \left\{ x^{\text{HD}} / x - 2 + 2\alpha^2 x / (\alpha - 1) (\alpha + \nabla / \nabla_r) \right\} x^{-\alpha} \quad \dots (2)$$

(x , x^{HD} は水素ガス中の D 原子率, HD 分子率, x_0 , x_0^{HD} はそれらの初期値 ∇ , ∇_r は一方向き正逆の全反応速度, η_{H_2} は水素分子数, t は反応時間)。 $\alpha \equiv 2\eta_c / \eta_d$ は反応前後の水素ガスの同位体組成から決定でき, 更に $\eta_c = \nabla_r(\alpha + 1)$, $\eta_c = \eta_d - \nabla$, $\eta_d = 2\eta_c / \alpha$, $\eta_d = \eta_d - 2\nabla$ の関係から各素反応速度を計算できる。 ∇ は正味の速度 (電解電流値)。水素ガスの同位体組成の決定はガスクロマトグラフで行なう。

3. 図1は 12°C , 30 cmHg 水素圧下で行なった実験結果を (1) 式により解析して得た全反応速度を全過電圧 η に対してプロットしたものである。 η が $\sim 50 \text{ mV}$ では逆反応が無視でき, ∇ と ∇_r とは一致し, これは重水素原子が水素電極反応のみにより水溶液中に移行し, 又同位体効果が小さいことを示す。然し正逆速度の対数はいずれも η に対し直線的には変化していない。次に (2) 式により各素反応の速度を個々に決定し, 更に各素反応の過電圧 η_c , η_d を決定,

$$\eta_c = \frac{RT}{2F} \ln \eta_c / \eta_c, \quad \eta_d = \frac{RT}{F} \ln \eta_d / \eta_d$$

により計算して両者をプロットすると図2が得られる。 $\ln \eta_c$, $\ln \eta_d$ 共に η_c に直線的に依存し, その勾配は無限大 (Tafel 係数 $\tau_c \approx 0$) 及び 28 mV ($\tau_c \approx 2$) である。これらの値はこの素反応に Mass Action Law を適用したときの期待される値に近い。又他のシリーズの実験から η_d , η_d に関する同様な値は $\tau_d \approx 0$, $\tau_d \approx 1$ であった。1) 松島, 触媒 14, 111 (1972)

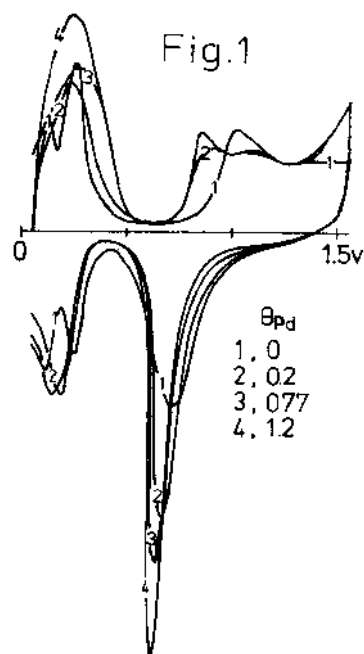


まつしまたつお・えんよみちお

(山梨大工) ○古屋長一・本尾 哲

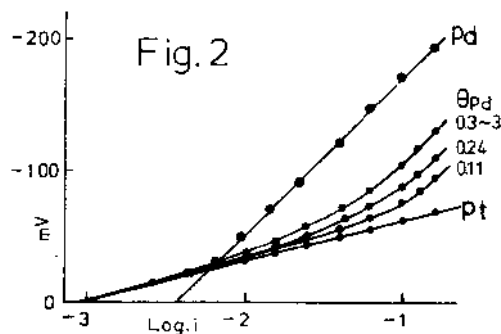
前回¹⁾、金電極上にパラジウムを微量析出させ、その析出状態と、それによらう水素発生反応の活性変化を測定し、パラジウムの水素発生反応の機構について考察した。ここでは白金上に微量パラジウムを析出させた場合について検討した。実験方法は前回¹⁾と同様である。

結果 白金電極上に一定量ずつPdを析出させた後、50～1550 mVまで三角波スイープを行い、酸素波、水素波の測定を行った。Fig. 1に1例を示す。酸素の吸着波(1)、脱着波(2)はともにPd被覆率の増加に従い、初め減少し、その後再び増加し、 $\theta_{Pd} = 1$ 以上で一定な波形となり、Pd単体のものと一致する。酸素脱着波のピーク電位も θ_{Pd} に対して同様な変化をした。 $\theta_{Pd} = 1$ までに酸素波の変化が完了することより、白金表面にPdは均一に析出して行き、白金表面にPdが1原子層析出すれば酸素の吸着、脱着に関してはPd単体と同じ性質を示すことが分かった。水素吸着波は $\theta_{Pd} = 0.3$ で一定となり数原子層以上析出しては変化なく、白金と同様、表面Pd原子に1個早く吸着できる水素があることが分かる。水素酸化波は $\theta_{Pd} = 1$ 以上でも θ_{Pd} とともに増加していることより、表面パラジウム原子に遅く吸着する水素があり、 $\theta_{Pd} = 1$ 以上では内部パラジウム原子への吸着があることが分かる。保持電位を変えこれらの量を測定した結果、表面Pd原子には強結合、弱結合の2つの水素が吸着でき、内部Pd原子には析出層の薄い層は表面層と同数の水素が吸着されることが分かった。種々の被覆率におけるターフェル線をFig. 2に示す。低電流密度領域では θ_{Pd} がかなり大きくなってもbの値は変化が少なく、 $\log b$ の値もPdのそれと等しい。高電流密度領域では $\theta_{Pd} = 0.3$ 位でbの値はPdのものと等しくなる。 $\log b$ は $\theta_{Pd} = 3$ 以上でもPdのそれよりかはるかに小さく、白金バルクの影響を大きくうけていることが分かった。高電流密度領域では表面Pd原子1個に吸着した強、弱2個の水素が再結合して水素発生が起こり、律速段階は吸着の遅い弱結合水素の放電段階であろうと考えられ、このことにより前報で示した様にPd単体についても同様な反応機構であると考えられる。



文献

1) 古屋, 本尾
日化第27秋季
年会, 予稿集
I, P 592 (1972)



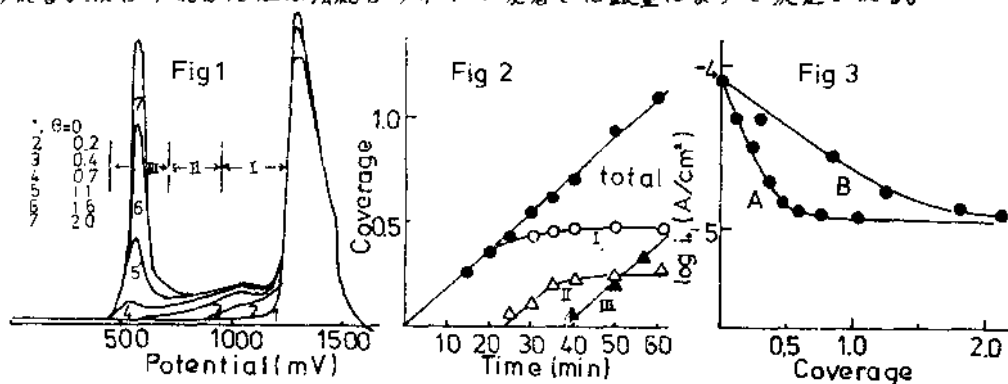
ふるやながかず・もとあさと

(山梨大工) 古尾長一・池田正樹 本尾哲

(目的) 金表面に微量銀が析出することにより水素発生反応に対する活性変化を調べた。

(方法) Ag^+ と約 10^{-4} mol/l 含む 1 N 硫酸中で金電極上に銀を析出させ、被覆率 (θ_{Ag}) を $0 \sim 1$ まで変化させ、その間に分極曲線の測定を行い θ_{Ag} と $\log i_0$ の関係を求めた。また溶出波から析出した銀と金表面との結合状態を調べた。

(結果) 上述の溶液中で金電極を陰分極し、任意時間に $50 \text{ mV} \sim 1700 \text{ mV}$ までの三角スイープを行い、金表面に析出した銀の溶出波を得た。 $T_{\text{Ag}^+} = 55 \text{ min}$ の場合の溶出波を Fig 1 に示した。図に示すように溶出波形を三つの領域 I, II, III に分けた。I は金上に強く吸着した銀、II は弱く吸着した銀、III は金上に析出した銀の上にさらに析出した銀によるものと考えられる。Fig 2 に三種の結合状態の被覆率の時間的变化を示した。I は徐々に増加し $\theta_{\text{Ag}} = 0.5$ で一定となる。II は I が飽和点近くで析出し $\theta_{\text{Ag}} = 0.25$ まで増加するが、その後一定となる。III は II が一定値を示すと現われ時間とともに増大する。全被覆率は I, II, III のそれと同じ傾きをもち時間とともに直線的に増大する。 $T_{\text{Ag}^+} = 15 \text{ min}$ の三つの結合状態における時間と被覆率の場合、 $T_{\text{Ag}^+} = 55 \text{ min}$ の場合と異なり、金上に強く吸着した銀が一定値を取る前に、弱吸着した銀および銀上に析出した銀が生じた。このことより析出速度が小さい場合には、強結合サイトを順次 Ag が埋めていくが、析出速度が大きい場合には、 Ag が強結合サイトを埋めようといううちに弱結合サイトを占める。種々の被覆率のときの水素発生反応のターフェル線から i_0 を求めた。 i_0 は銀が析出してからも変化しないことがわかった。交換電流密度 $\log i_0$ と被覆率の関係を Fig 3 に示した。A および B はそれぞれ $T_{\text{Ag}^+} = 55 \text{ min}$ 、 $T_{\text{Ag}^+} = 15 \text{ min}$ の場合の結果である。A では $\theta_{\text{Ag}} = 0.5$ 、B では $\theta_{\text{Ag}} = 1.5$ まで $\log i_0$ は直線的に減少し、それ以上ではほぼ一定値を示すが、数原子層が析出しただけでは銀そのものの i_0 になりえない。これはバルクの影響が大なためであろう。又、金表面に銀 ($\theta_{\text{Ag}} = 2$) と析出させたのち低電位側より順次銀を溶出させて、被覆率を順次変化させて得た被覆率と $\log i_0$ の関係はほぼ A と同様になった。両者の場合において、金表面は θ_{Ag} の増加とともに強結合サイトから順次占められているものと思われる。強結合サイトは $\theta_{\text{Ag}} = 0.5$ まですべて占められるので活性も $\theta_{\text{Ag}} = 0.5$ まで直線的に減少するものと思われる。換言すれば活性は強結合サイトに吸着した銀量によって決定される。



ふ、るやなががず・いけたまさき・もとあとし

(城西大理)の末岡一生・池田利男

目的: Becquerel効果を生じる最も典型的な化合物であるハロゲン化銀の光起電力が広い電解質濃度範囲でいかなる依存性を示すか、特に報告の無い塩化物、臭化物、ヨウ化物及び硝酸銀の希薄溶液(10^{-3} M以下)中に於るAgCl, AgBr, AgIの濃度依存性の詳しいデータを得る事を本実験の目的とした。

方法: 1cm^2 の銀板に電解法によりハロゲン化銀を電着し電極とした。二本の電極を、電極物質の飽和溶液中に浸し、一方にのみ光を照射できるようにした。この溶液中に一定の濃度の電解質溶液をビュレットで滴下し濃度を変化した。光源には100Wスライド用タンブスデンランプを用い電極から約10cmの場所に固定した。起電力はタケダ理研TR-84B型振動多量電位差計に記録計を接続して読み取った。試薬はすべて市販の特級試薬をそのまま用い、水はイオン交換希釈蒸留水を用いた。測定の際、溶液を室置換したが差異は認められなかったため、以後これを省いた。

結果: 比較的高濃度では大きな依存性は認められなかったが、希薄溶液では光起電力は著しい濃度依存性を示すことが判った。すなわち、AgI/KIaq. soln. / AgI-Ag系: 10^{-4} M以上のKI溶液では光起電力は10数mVで、濃度依存性はほとんど無くすでに報告されているデータと一致した。しかしそれ以下の濃度では、低濃度ほど著しい依存性を示し光起電力は正に非常に大きな値であった。AgBr/KBr aq. soln. / AgBr-Ag系及びAgAgCl/KCl aq. soln. / AgCl-Ag系: 前者は 10^{-4} M以上のKBr濃度、後者は 10^{-3} M以上のKCl濃度では光起電力は各々5~6mV及び2~3mVで濃度依存性はほとんどみられなかった。しかしそれ以下では起電力は小さく各々 5×10^{-3} M及び 5×10^{-4} M付近ではゼロになった。又さらに低濃度では、光起電力は逆に負であり低濃度ほど著しい濃度依存性を示した。AgBr及びAgClについて、K塩の他にLi, NH₄, Ca, Al塩の濃度依存性を同様にして試みた結果、これらの現象はすべて共通であり、起電力がゼロになる点ではハロゲンイオン濃度がおおむね等しい値であることが判った。又溶媒が99%エタノール(EtOH)及び50%EtOHの場合には、一般に水、50%EtOH、99%EtOHの順に光起電力は小さくなるが、同様の傾向が現われ、ゼロになる濃度は、水 $\approx$ 50%EtOH $>$ 99%EtOHの順になった。

AgAgI / AgNO₃ aq. soln. / AgI-Ag系: AgNO₃濃度が 10^{-4} M以上の濃度ではほとんど依存性はみられず約10mVの起電力を生じた。又それ以下の低濃度では薄いほど起電力は大きく、濃度依存性は著しくなった。AgAgBr / AgNO₃ aq. soln. / AgBr-Ag系及びAgAgCl / AgNO₃ aq. soln. / AgCl-Ag系: 両系共、 10^{-4} M付近では数mVの負の起電力を生じ、希薄溶液ほど負に大きく濃度依存性は著しくなったが、前者の依存性は後系よりかなり大きくなった。

以上の現象を応用して、ハロゲンイオンを含んだ溶液にAgNO₃溶液を滴下し、その程度の光起電力を測定した結果、ほとんど等量まで鋭い光起電力のピークを持つ滴定曲線が得られた。この事からかなり希薄のハロゲンイオンの定量が可能であることが期待される。

すえおかなかずお・いけだとしお

ダブルポテンシャルステップ法への応用

(東大生研) 木原哲昭 ○渡辺 正・本多健一

藤谷義信・雄名章二・川井忠彦

前報¹⁾²⁾では一次元および二次元のイオン拡散問題を有限要素法によって解析し、その実用性を検証した。今回は化学反応が付随する電解反応の取り扱いに本法が簡便かつ有効な方法であることを確認したので報告する。

多くの有機電極反応では電解生成物が後続化学反応を受け、いわゆるEC機構となるが、この最も簡単な場合の反応式は次式のようにあらわすことができる。



ここで k は後続一次反応速度定数を意味する。我々が計算の対象としたのは Ox =アゾベンゼン、 Red =ヒドラゾベンゼン、 Z =ベンジジンであるような反応系であり、この系はShain³⁾が、 k の見積りのための有効な方法であるダブルポテンシャルステップ法を用いて実験的研究を行なっている。(原理) Ox を含む電解液に、初めのみ秒単位は Ox の還元が拡散律速となる電位 E_c 、その後は Red の酸化が拡散律速となる電位 E_a を印加すると(図1)、 $t > \tau$ で流れる電流値はおよそ k の関数となる。従って τ を規制すれば、時間-電流曲線の解析により k を見積ることができる。

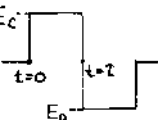


図1. 印加電位

〔有限要素法計算手順の概略〕 Ox 、 Red の濃度を各々 $C_o(x,t)$ 、 $C_r(x,t)$ と置き、半無限平面拡散を仮定する。空間を要素(図2)に分割し、時間増分 Δt を有限量 Δt で置きかえて、拡散方程式

$$\partial C_o(x,t)/\partial t = D_o \partial^2 C_o(x,t)/\partial x^2 \quad \& \quad \partial C_r(x,t)/\partial t = D_r \partial^2 C_r(x,t)/\partial x^2 - k C_r(x,t)$$

を前報の如くマトリックス方程式に書き直す。その場合、課せら

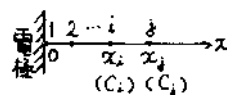


図2. 要素分割

れるべき境界条件が自動的に満たされるようにあることができる。

これを解いて $C_o(x,t)$ および $C_r(x,t)$ を算出し、電流を

$$i(t) = nFAD_o [\partial C_o(x,t) / \partial x]_{x=0} \quad (0 \leq t \leq \tau)$$

$$i(t) = -nFAD_r [\partial C_r(x,t) / \partial x]_{x=0} \quad (t > \tau)$$

によって計算する。そうすればこの計算解と実験値とを比較して後続一次反応速度定数の評価が可能となる。図3はその一例で、実験曲線と計算曲線の良好な一致が認められる。

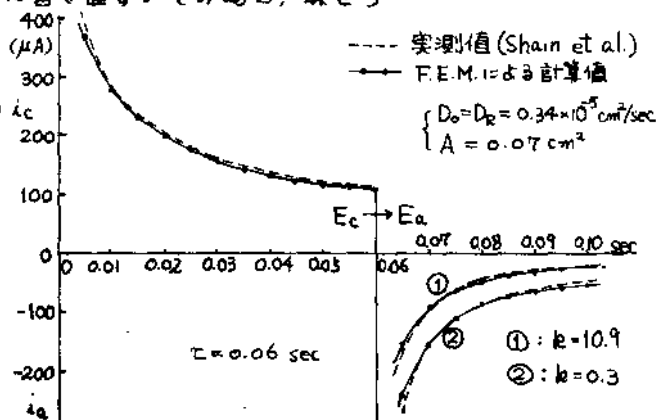


図3. 電解電流-時間曲線(実験値と計算値)

1)木原・渡辺・本多・藤谷・川井, 電化39大会 A-38, 47年3月(東京)。

2)木原・渡辺・本多・藤谷・雄名・川井, 日化27年会 581, 47年10月(名古屋)。

3)W.M. Schwarz, I. Shain, J. Phys. Chem., 69 30 (1965)。

きはらてつあき・わたなべただし・ほんだけんいち・ふじたによしのぶ・しいなしよじ
かわいただひこ

(横国大工) ○朝倉祝治 松野武雄

〔目的〕 従来、金属の高電流密度における陽極溶解に関する反応機構の基礎的研究は、その複雑さと液抵抗による現象の隠蔽などのために比較的少ない。本研究では、比較的単純な反応機構をもつと考えられる Zn の塩化銅溶液中における陽極溶解を例にとり、その反応機構をポテンシャルパルス法を用いて解析することを目的とした。

〔実験方法〕 0.01Mの $ZnCl_2$ を含む1MのKCl溶液をHClによりpH3に調整し、高純度窒素で脱酸素して電解液とした。 Zn 電極材(純度99.99%)をガラス管にワックスを用いて封じ、その先端を研摩して5mm²の面が露出するようにした。電解電流は、ファンクション・ジェネレーターとポテンシオスタットにより与え、応答電流はシンクロスコープで記録した。また温度は25±1℃に保った。

〔実験結果〕 (1) 定常分極曲線: 数mA/cm²以下の電流密度においては分極電位 E_p と電流 i_a の間には、 $i_{a,ss} = i_a \{ \exp(\frac{2FE_p}{RT}) - 1 \}^{-1}$ (1) の関係があり、高電流密度では E_p と $i_{a,ss}$ は直線の関係を示す。ここに $i_{a,ss} = 0.76 \text{ mA/cm}^2$ である。(2) ポテンシャル・ステップに対する応答: 小さい陽分極電位のステップを平衡状態にある系に加えると、電流 i は時間 t とステップ電位 E について、 K を定数として、 $i = K \cdot i_{a,ss} \{ \exp(\frac{2FE}{RT}) - 1 \}$ の関係が得られた。(3) 短いポテンシャル・パルスに対する応答: 1msec. のポテンシャル・パルスを0.1sec. ごとに、定常的に陽分極している系に加える。換流率が提案した方法により液抵抗と含まない陽分極時の電極電位 E_p を求め、 $i_{a,ss}$ との関係をプロットすると、200mA/cm²程度まで(1)式に従い、それ以上では電流は大きくなる。

(4) 定常的に陽分極している系に陰分極パルスを加えた場合: 陽分極して定常状態にある系に陰分極方向のポテンシャルパルスを加えるとはじめ還元電流が流れある時間 t と免れでゼロに近づく。電流が殆んどゼロになったまでの電流量 Q を電流値の積分から求め、定常陽分極電流との関係を表めると $i_{a,ss}$ が小さい時は、 $Q \propto i_{a,ss}$ (2)、 $i_{a,ss}$ が大きくなると Q の飽和値を Q_0 として、 $(Q_0 - Q) \propto 1/i_{a,ss}$ が得られた。

〔考察〕 活性化過電圧が無視されるとし、拡散と移動が反応を支配するとして解析する。分極可小さい範囲では Zn^{2+} の濃度が小さいので泳動の効果は小さいとして、拡散が支配的になると、定常状態は、 $i_{a,ss} = zFAC\delta^{-1} \{ \exp(\frac{2FE_p}{RT}) - 1 \}^{-1}$ (3) 由定常状態は、 $i = zFAC\delta^{-1} \{ \exp(\frac{2FE}{RT}) - 1 \}^{-1}$ (4) が得られ各々実験結果(1)式、(2)式を説明できる。ここに δ は拡散層の厚み C は Zn^{2+} の沖合濃度である。また Q は拡散層中に存在する Zn^{2+} をすべて還元するに必要な電流量と仮定すると、 $Q = zFAC\delta + i_{a,ss}\delta$ (5) が得られ、 $zFAC\delta \ll i_{a,ss}\delta$ であるから(3)式が説明できた。高電流密度においては、泳動が支配的な層と拡散が支配的な層があると仮定すると、 $Q = zFAC\delta(\delta - FDC/i_{a,ss})$ がみえ(4)式が得られる。但し $Q_0 = zFAC\delta$ である。各々の実験から得られる拡散層の厚みは、大略一致した。

あさくさしゆくじ, まつのたけお

(日本女子大・早大理工)中村節子, 渡辺慶子, 村井泰子, 逢坂哲弥

1. フェナジン類のポーログラフィ的還元反応の機構についてはすでに検討を行なってきたが^{1,2)}今回は、水溶液系におけるフェナジン類(フェナジンおよびニュートラルレッド)の吸着現象に着目し、主に界面微分容量測定から考察を行なった。

2. 試料極として滴下水銀極を用い、界面微分容量測定は交流フリッジにより周波数1 KHzで行なった。滴下時間測定は、交流フリッジにユニバーサルカウンタを組み合わせて行なった。ポーログラフは柳本P8型を用いた。溶液は主に1 N硫酸および1 N硫酸ソーダを用い、フェナジンの場合は10%エタノール溶液とした。

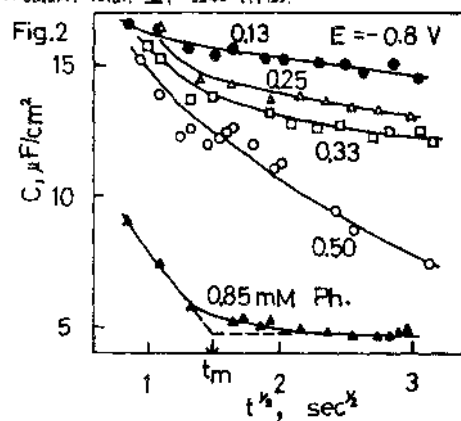
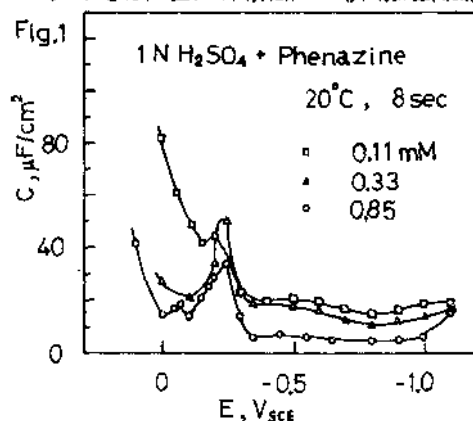
3. フェナジンおよびニュートラルレッドは、ポーログラフィ的還元反応を起し、ジヒドロ体へと変化するが、その交流ポーログラム上に反応ピーク以外のピークのみみられるため、電極表面にフェナジン類が吸着する事予想される。Fig. 1に1 N硫酸中のフェナジンの微分容量-電位曲線(C-E)を代表例として示した。-0.25 V_{sc}付近の反応ピークの前後で微分容量の低下のみみられ、フェナジンが界面に吸着する事を示している。中性溶液においても同様な傾向のみみられる。Fig. 2はE = -0.8 V_{sc}における微分容量-時間の2分の1乗関係(C-t^{1/2})であるが、低濃度域ではCはt^{1/2}に従って減少している。このようなCのt^{1/2}に対する直線的低下は、吸着が拡散律速の場合のKoryta式とFranklin-parallelコンテンツサモデルの組み合わせにより説明される^{3,4)} [C = C₀ - 0.736 D^{1/2} Γ_m a^{1/2}, C₀: 吸着物無添加時のC (μF/cm²), D: 拡散係数 (cm²/sec), Γ_m: 最大吸着表面濃度 (mol/cm²), a: 吸着物濃度 (mol/cm³), t: (sec)] ただし吸着力大きく、拡散係数小さい高分子の場合⁵⁾と比較すると、完全な拡散律速ならば幾分ずれてC-t^{1/2}の直線域のみはなくなっている。ニュートラルレッドはフェナジンに比して、Dが大きく、C-t^{1/2}の直線域はフェナジンより大きい。Fig. 2中に示した吸着平衡達成時間t_mと濃度の関係は比較的直線性を示し、上述の関係を近似的に満足している。このt_m値をKoryta式に適用して、最大吸着表面濃度Γ_mを求めることを行なった。

1) 中村, 吉田, 電化, 39, 502 (1972).

2) T. Yoshida, T. Ohsaka, S. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 326 (1972).

3) 中村, 吉田, 電化, 40, 714 (1972).

4) T. Yoshida, T. Ohsaka, H. Suzuki, ibid., 45, 3245 (1972).



ななむらせつこ・わたなべけいこ・さくらいやすこ・おおさなてつや

アフリロニトリルの電解還元・酸化

(東大工)吉沢四郎・松原三千郎 ○辻利夫

小川忠生・竹原喜一郎

1. 二次元不均一反応である電極反応を三次元化し、電解槽容量を増大させることを目的として、白金黒を用いた懸濁液循環型電極によるKolbe電解反応について前に報告した。この系では粒子表面に生成する酸化物被膜のために、期待したような電解槽容量の増大が見られなかった。そこで酸化物被膜の生成しない還元反応に注目し、アフリロニトリルの電解水素二量化によるアジポニトリルの生成反応へのこの電解装置の適用の可能性を、主として電流増加率・電流効率・反応選択率の面から検討した。

2. 電極は陰極を流動電極とし、*current feeder* としては15 *mesh* の電解鉛網を、懸濁粒子には60~120 *mesh* の電解鉛を、表面酸化物を除くため1N塩酸中で十分に還元して使用した。陽極には白金網を用いた。両極液の混合を防ぐためアニオン交換膜を隔膜として使用した。電解液にはカトリエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム50%水溶液にアフリロニトリルを飽和させたものを用いた。装置は前報と同様のものを使用した。電位は飽和カロメル基準で測定した。生成物の定性・定量はBaizerらの方法と同様にして、ガスフロマトグラフを用いて行った。

3. i) 鉛粒子を懸濁させることにより、*current feeder* に流れる電流は図に示すように著しく増加し、またその増加量は懸濁粒子の量が多いほど大きくなる。

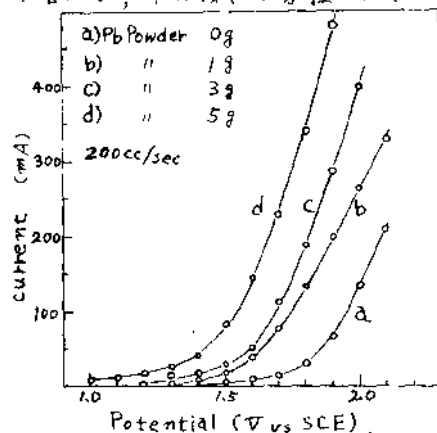
ii) 懸濁量が一定の時、電流値は流速に比例して増大し、その傾きは分極が大きくなるほど小さくなる。

iii) 一定電位で電流値は経時変化を示し、時間の経過と共に増大する傾向にあり、前報におけるKolbe電解反応の場合と逆の結果が得られた。

iv) アジポニトリル生成の電流効率は、Baizerらの静止電極を使用した結果と比較して低下するが、プロピオニトリルなどの副反応生成物は増加するということはなく、反応の選択率は変化しない。電流効率の低下は懸濁粒子の前処理が十分に行われず、酸化状態のものが残存し、これが*current feeder* で還元されるためである。このため電流の経時変化が前報の陽極酸化反応の場合と逆になるものと考えられる。

v) 以上の結果から、このアフリロニトリルの系に懸濁液循環型電極を用いることにより、反応の選択率などを変えずに電解槽容量を増大させることができる。懸濁液循環型電極を有機化合物の還元反応に適用することにより、交換電流密度の小さい有機電極反応の電解槽容量を増大させることが期待できる。

1) M. Baizer ; J. Electrochem. Soc., 111, 215 (1964)



よしざわしろう・まっばらみちろう・つじとしお・おくみぜんばち・たけはらせんいちろう

1 水溶液中でHgをカソードにしてCO₂を電気化学的に還元した場合、100%の電流効率でギ酸が生成されることが知られている。若くは、¹⁾前報で水素還元電位の比較的高いCd, Zn, Pb, Sn, InをカソードにしてCO₂を電解還元し、ギ酸が生成されることが見出した。本研究では最も効率の良かったInを使用して、電解液中の陽イオンの影響について検討した。

2 電解液としてLi₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃の0.1N水溶液を用いた。純度99.999%のIn電極は表面をナイフで切り、アセトンで脱脂してから、0.1N Li₂CO₃水溶液中、窒素ガス雰囲気下でカソードとして予備電解してから使用した。電解槽はH型のものを使用し、中央に陽イオン交換膜(旭硝子製セリオンCMV)の隔膜を設け、カソード液とアノード液が混合しないようにした。CO₂は硫酸バナジウムの硫酸系溶液を通して酸素を除去した。温度は25°Cで行なった。

3 ギ酸生成の電流効率に対する電解液中の陽イオンの影響は図1に示されるようになった。この図より高電流密度領域ではLiイオンが最もすぐれていることがわかる。一般に電流密度が大きくなるに従って電流効率は低下するが、これはCO₂の還元反応と同時に水素ガス発生反応がしだいに激しく起こるようになるためであろう。次に塩基とCO₂ガスをバブリングした時の電流-電位曲線は図2に示すようになった。この図より水素ガス発生反応に相当するN₂ガスの場合の電流-電位曲線はCO₂ガスの場合のものよりそれそれ率な方に移動しており陽イオンの影響はかなり大きい。CO₂ガスの場合の電流-電位曲線は陽イオンの種類とは無関係にほぼ一致していることがわかる。

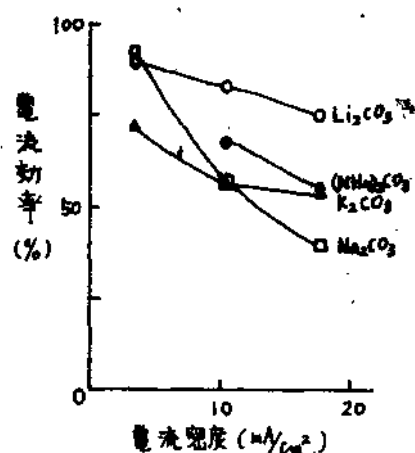


図1 ギ酸生成の電流効率

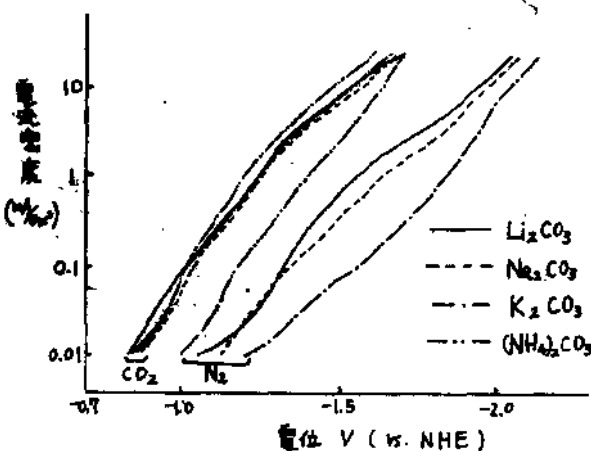


図2 電流-電位曲線

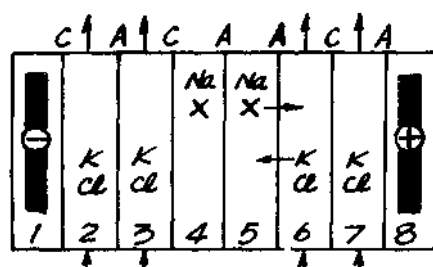
文献 1) 伊藤, 村田, 日本化学会第27秋季年会講演予稿集I, 593 (1972)

いとうかなめ・むらたとしお

(原路工大) ○竹谷彰二・堂野礼三・白子忠男・高嶋田郎

1. 有機電解質の分離、濃縮、精製などに、イオン交換膜を利用する場合の基礎研究の一つとして、前報(文26春巻年企端漢子福衆II, p.624)につづき、本報では、各種脂肪族カルボン酸塩についての電解を行ない、カルボン酸イオンの陰イオン交換膜に対する透過性を比較検討した。

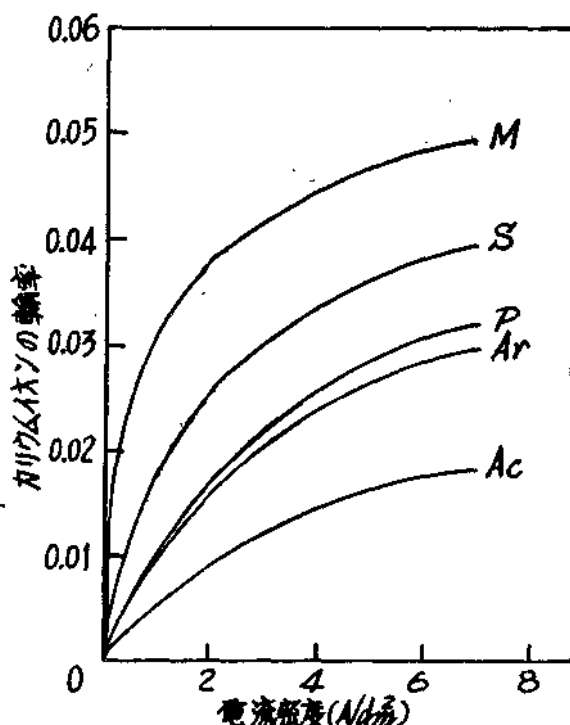
2. 実験に用いた装置は、8室からなる小型電解槽で、陽イオン交換膜(C)および陰イオン交換膜(A)を図のように配置し、2, 3, 6, 7の各室には1 mol の塩化カリウム溶液を一室当り約 700 ml/min (30°C) の速さで約 20 L を循環して流し、4 および 5 の両室には1 mol の脂肪酸族カルボン酸ナトリウム溶液(XNa)の一定量を入れて静置し、0~7 A/dm² の電流強度で通電しを行ない、6 室から陰イオン交換膜を透過して5 室に入ってきたカリウムイオンを蛍光分析により定量してその効率を求め、このか



メカルボン酸イオンの透過性を同一条件下と比較検討した。用いた膜は、橋山電達製の Neosepta CL-2.5T および AV-4T である。試料は、酢酸(Ac)、プロピオン酸(P)、アクリル酸(Ar)

コハク酸(S), マレイン酸(M)などの
ナトリウム塩である。

ろ。その結果、これらの脂肪酸カルボン酸イオンが陰イオン交換膜を通り易いのは、図のように酢酸、アクリル酸、プロピオン酸、コハク酸、マレイン酸であった。さらに前者らは、低級の一価脂肪酸のナトリウム塩については、分子量の増加とともに透過性が減ずることを認め、イオンの大きさの影響を論じた。ここからは、二重結合による構造的な差異はあまりないが、二重結合は飽和と不飽和の透過性に差のあることがわかった。これらの原因は分子構造上の差異によることを考察した。



たけたにしようじ・どうのれいどう・はくしただお・たかしましろう

(阪市大工) 清水俊文, 矢西秀夫, 洪 彦欽, 柳 尊,

長浦辰男

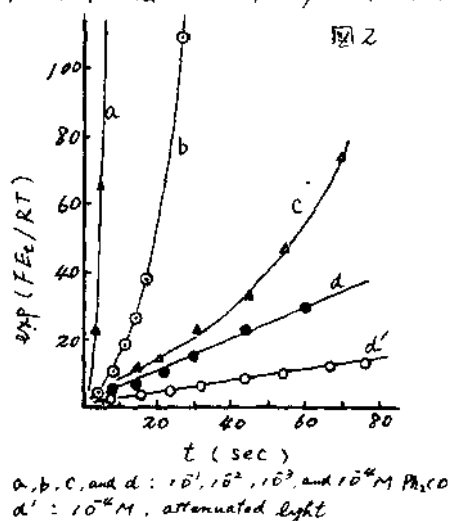
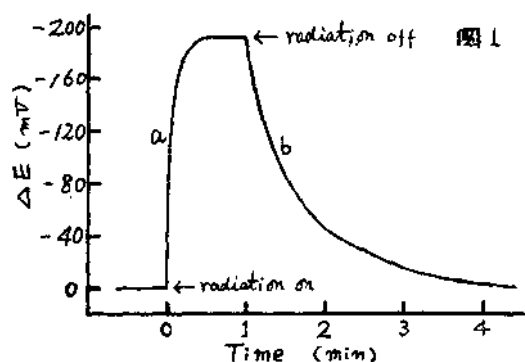
1 光照射下での有機化合物の電極反応の研究の一環として、光起電反応の研究をおこなった。本研究では対象にベンゾフェノン/エタノール系を選び、光透過電極を用いて電極側および溶液側から光照射した場合の電位-時間曲線を種々の条件で測定し、その曲線の解析より光起電反応の機構を考察した。

2 作用極には石英板にスパッタ法で白金をつけた白金膜透過電極を、参照極には銀・塩化銀電極を、光源には500 Wキセノンランプを用いた。ベンゾフェノンの光起電効果の測定は溶液に支持電解質を加えていらないで振動容量型電位差計とレコーダでおこなった。全ての測定は窒素ガスで十分脱気後実施した。

3 透過電極を通して溶液中に光を照射した場合の電位-時間曲線は図1の曲線aに示すように短時間で定常値に達し、その値はベンゾフェノン濃度と光強度に依存した。光照射を止めると電位は図1の曲線bのように減衰した。ベンゾフェノン/アルコール系の光照射によるピナコールの生成はケチルラジカルの生成を経由する機構で説明されている。電位決定段階が、 $\text{Ph}_2\text{COH} \rightleftharpoons \text{Ph}_2\text{CO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ であるとするれば作用極の電位はネルンスト式よりベンゾフェノンとケチルラジカルの濃度比によって決定されるであろう。したがって、光を切った後の電位変化はベンゾフェノンの界面濃度が一定であれば界面のケチルラジカル濃度の変化で表わされる。ケチルラジカルが、 $2\text{Ph}_2\text{COH} \rightarrow (\text{Ph}_2\text{COH})_2 \cdots (2)$ でのみ消失するとすれば、電位の時間変化は次式で表わされる。

$$\exp(FE_t/RT) = K \exp(FE_s/RT) (\frac{1}{2} + E_0 t) \cdots (2)$$

ここで E_t は時間 t における電位、 E_0 は光を切った前の定常電位、 K は定数、 a はケチルラジカルの初濃度である。 $\exp(FE_t/RT)$ と t のプロットは図2に示すようにベンゾフェノン濃度が低い場合および光強度が弱い場合には直線関係が得られる。直線から求めれば化学反応とは無関係に生ずるケチルラジカルの界面濃度の減少によるものと考えられる。



しおずとしゆき・おおにしひでお・こうきさん・くねぎあきち・ながうらしげお

銅塩存在下における *m*-ニトロアニリンの陽極酸化反応
(佐々木 昭・文野森幸成・佐々木 和夫)

1 有機電極反応は電位を規正することにより、反応に選択性を持たせることのできるものと考えられているが、実際にはその様な例はむしろまれである。電極電位以外に反応を支配する要因として、電極材料、支持電解質等種々考えられるが、著者等は溶液中に金属イオンを添加して、反応種の存在状態を変化させることによる電極反応の選択性の向上を試みた。即ち、添加した金属イオンと有機化合物(反応中間体の場合もある)が錯体を形成することにより、遊離した状態とは全く異なった反応を行なわせようとするもので、すでに1-フェニルアゾ-2-ナフチルアミンの電解酸化において、酢酸銅を共存させる事により、選択的にトリアゾール環が生成する事を報告した¹⁾。今回はその続報として *m*-ニトロアニリン(NA)の陽極酸化反応に及ぼす銅塩の効果を検討した。

2 動作電極には白金、参照電極にはアセトニトリル、支持電解質としては過塩素酸ナトリウムを用い、回転電極によるポーラログラム、静止電極によるサイクリックボルタメトリーにより基礎的挙動を調べた。又、定電位マクロ電解を行ない、生成物は紫外・可視スペクトル、滴下水銀電極によるポーラログラム等により検討した。

3 回転電極によるポーラログラムは $E_{1/2} = 1.24 \text{ V vs SCE}$ の一段波を示した。酢酸銅を添加すると液高は増大したが、電位の移行は見られなかった。紫外・可視スペクトルにおいても、銅塩の添加により吸収波長は変化しない事からみても、前報¹⁾の場合とは異なり、NAと酢酸銅は錯体は形成していないと思われる。NAの濃度を一定にして酢酸銅の濃度を変化させた場合、NAの液高は酢酸銅がNAの15倍量までは直線的に増加するが、それ以上では一定値となる。又、この場合の液高は無添加の時の液高の倍であり、同一条件下でのハイドロキノン²⁾の酸化波との液高の比較から2電子反応であると考えられる。サイクリックボルタメグラムは二段の酸化波を示し、走査速度とピーク電流との関係からオー液は拡散律速である。8V~15Vの間で繰り返し電位走査を行なっても、酸化波に対する還元ピークは得られなかった。銅塩を添加すると、オー液の液高が増大した他は挙動に差異はみられなかった。

1.42VでNAの定電位マクロ電解を行なうと、溶液は赤色に変化した。電極に黒色のポリマー状のものが附着し、電流は急激に減衰した。電解後の紫外・可視スペクトルは電解前のものとほとんど一致し、酢酸銅を共存させて同様に電解を行なった場合は、急激な電流の減衰は起らず、通過電流量より反応電子数を求めると2に近い値となった。滴下水銀電極によるポーラログラムからNAは電解液中には残存せず、紫外スペクトルからも紫外部に新しいピークは見られた。以上の結果より、酢酸銅の有無により反応経路(生成物)が異なる事は明らかであり、これは中間生成物と銅塩との相互作用が影響するものと思われる。

1) 佐々木・松本・木谷, 日本化学会誌, 1039 (1972)

さきにあきら・ぶんのもりゆきなり・ささきかずあ