講演要旨集

電気化学協会

1978年・秋季大会

東京

電気化学協会 1978年秋季大会

講 演 要 旨 集

昭和53年10月20日(金),21日(土)

青山学院大学世田谷キャンパス

(東京都世田谷区千歳台6-16-1)

主催 電 気 化 学 協 会

共催 電気化学協会光電気化学懇談会
電気化学協会高温化学研究懇談会

電気化学協会 '78年・秋季大会プログラム

と　き　1978年10月20日(金), 21日(土)　　ところ　青山学院大学理工学部（東京都世田谷区千歳台6-16-1）

	第1日・10月20日（金）(9:00 ～17:00)	第2日・10月21日（土）(9:00 ～17:00)	講演・討論
A 会 場	光電気化学　A 101～A－L	光電気化学　A 201～A 216	20分・5分
B 会 場	電気化学反応　B 101～B 121	電気化学反応　B 201～B 203 工業電解　B 204～B 221	15分・5分
C 会 場	高温電気化学　C－L～C 110 有機電気化学，生物電気化学　C 113～C 121	有機電気化学，生物電気化学　C 203～C 207 金属表面化学　C 208～C 221	15分・5分
D 会 場		非晶質半導体の合成と制御　D 209～D 212	20分・5分

A－L，B－L，C－L，D－L：　セッション　レクチャー　講演時間40分

第1日　10月20日（金）

A 会 場

〔光電気化学〕

座長　米山　宏（9:00～10:40）

A 101.　硫化モリブデン電極の挙動（その1）　都立大工　°安田和弘　志村美知子，馬場英夫

A 102.　金属硫化物半導体電極の光電気化学的研究　岡山大薬，石川島播磨重工　°勝　孝　玉懸敬悦，藤田勇三郎，栗田　学

A 103.　CdS薄膜アノードを用いた湿式太陽電池の諸特性　岐阜大工　°箕浦秀樹，上野康定　立木正泰

A 104.　湿式光電池用負極としての酸化ニオブ*n*型半導体電極の特性　京大工　°竹原善一郎，大寺章夫　吉沢四郎

座長　神谷信行（10:40～12:20）

A 105.　シリコン電極の化学修飾による安定化　阪大工　°村尾洋一　米山　宏，田村英雄

A 106.　種々のドーパントを加えたZnO焼結体電極による光電極効果および色素増感光電流　阪大基礎工，東大工　坪村　宏　°松村道雄，松平繁幸　柳田博明，高田雅介

A 107.　微量の金属を電析した*P*型GaP電極における表面準位生成　阪大工　°内田裕之，米山　宏　田村英雄

A 108.　酸化物－溶融塩（$AlCl_3$＋NaCl）

B 会 場

〔電気化学反応〕

座長　内田　勇（9:00～10:40）

B 101.　低原子価錯体のプロトン付加反応　東工大工　°石田芳弘，佐治哲夫　青柳　茂

B 102.　〔Ru^{III}(Hedta)(H_2O)〕および〔Ru^{II}(Hedta)(H_2O)〕$^-$ の酸解離定数　上智大理工　°清水都夫，佐藤　弦

B 103.　水銀電極上におけるテトラメチルチオ尿素およびテトラメチル尿素の吸着挙動　阪大工　°池田　修　神保裕行，田村英雄

B 104.　グラシーカーボン電極の化学修飾　東北大薬　°藤平正道，福田義久　長　哲郎

B 105.　ステンレス鋼（18-8）の界面ダイナミックインピーダンス法応答　名大工，鈴鹿高専　沖　猛雄　°興戸正純，国枝義彦

座長　美浦　隆（10:40～12:20）

B－L.　混合律速系の解析と反応中間体の活量　北大触媒研　延与三知夫

B 108.　パラジウム水素電極反応の機作と吸収水素量との関係　北大触媒研　°真岡忠則，延与三知夫

B 109.　水素吸蔵性合金－水素系の単極電位　東海大理　若尾慎二郎　島田　紘，°斎藤健一郎

B 110.　水素吸蔵性合金電極の充放電機構　東海大理　若尾慎二郎　島田　紘，°長竹　恵

C 会 場

〔高温電気化学〕

座長　岡田　勲（9:40～11:00）

C－L.　プラズマによる高温安定化合物の生成　青山学院大理工　°松本　修　小沼光晴，神崎　愷

C 105.　高周波磁場結合型アークプラズマを利用する高温冶金反応　東大工　°西村博文，石塚隆一　明石和夫

C 106.　高周波グロー放電による金属の窒化および炭化　青山学院大理工　°小沼光晴　神崎　愷，松本　修

座長　神崎　愷（11:00～12:20）

C 107.　放電酸素中のイオン種の測定とO原子およびO_3生成機構　上智大理工　°小駒益弘，杉光英俊　岡崎幸子，鈴木桃太郎

C 108.　マイクロ波放電による直線状炭素分子の合成　電通大　°坂田　朗，中川直哉

C 109.　溶融アルカリ塩化物への四酸化三鉄の溶解　山梨大工　°児島弘直，金子吉一

C 110.　溶融$LiNO_3$－$NaNO_3$系の内部易動度の濃度および温度依存性　東工大総合理工　°楊　肇政　高木隆三，岡田　勲

〔有機電気化学，生物電気化学〕

座長　松田好晴（14:00～15:40）

A 会 場

界面における光電極反応
東北大工 °漆畑広明, 内田 勇
外島 忍

座長 梅沢喜夫 (13:20～15:00)

A 109. 白金黒化した酸化チタンを触媒とするシアンイオンの光接触酸化
阪大工 °小郷克幸, 米山 宏
田村英雄

A 110. 半導体の光電極反応を応用した画像形成 東大工 °藤嶋 昭
井上 徹, 本多健一

A 111. 半導体の光電気泳動と流体力学的不安定性
東大生研, 広島大総合科学 °高橋 章
会川義寛, 豊島喜則, 鋤柄光則

A 112. 金属電極の光電気化学的挙動
東海大工 °中村賢市郎, 小田扇平
横山正己

座長 鋤柄光則 (15:00～16:30)

A－L. 第2回太陽エネルギーの化学的利用国際会議に出席して
阪大基礎工 坪村 宏

A－L. 第29回国際電気化学会議に出席して 東大工 本多健一

☆

B 会 場

座長 片桐 晃 (13:20～15:00)

B 111. 白金電極におけるエチレンの還元に対するad-atomの効果
山梨大工 °古屋長一, 本尾 哲

B 112. 白金上におけるGe ad-atomのインピーダンス法による研究
山梨大工 古屋長一, °柴田正実
本尾 哲

B 113. 銀上における過酸化水素電極反応 北海道教育大, 北大触媒研・理
°本多正孝, 小寺琢朗, 喜多英明

B 114. テトラシアノエチレン金属錯体ポリマーの導電率とガス吸着の関連性
東北大工 °佐々木英夫, 平塚和也
服部光雄, 大場芳裕, 外島 忍

B 115. テトラシアノエチレン金属錯体ポリマーの電気化学的触媒作用
東北大工 °平塚和也, 佐々木英夫
服部光雄, 大場芳裕, 外島 忍

座長 佐々木英夫 (15:00～17:00)

B 116. 白金ドープ酸化スズ電極の物性と反応活性 北大触媒研 片山明子

B 117. 五酸化バナジウムの電極挙動(12) 慶大工 °佐藤 誠, 美浦 隆
岸 富也, 永井 隆

B 118. 酸化物－溶融塩 ($AlCl_3$+NaCl) 界面におけるフラットバンド電位の pCl^- 依存性 東北大工 °内田 勇
漆畑広明, 外島 忍

B 119. 不働態皮膜上でのレドックス反応とその界面インピーダンス
東工大工 °田村 忍, 水流 徹
春山志郎

B 120. 回転リング－ディスク電極による鉄不働態のカソード還元
東工大工 °藤井栄一郎, 水流 徹
春山志郎

B 121. 酸性飽和硫酸銅溶液中での銅の陽極不働態化
京大工 東 和臣, °倉知三夫

C 会 場

C 113. 酵素免疫センサー
東工大資源研 相沢益男
°守岡 文, 鈴木周一

C 114. アフィニティメンブレンポテンシャル法
東工大資源研 °相沢益男, 鈴木周一

C 115. メトキシフェノールの加水分解反応(I)アセトニトリル中でのバニリンの陽極酸化
熊本大工 安河内一夫, 高尾光則
山口博子, °谷口 功

C 116. 酸性水溶液中でのジアルキルエーテル類の陽極酸化
山形大工 °菅原陸郎, 加藤礼子
佐藤 誠

C 117. ヒドラジン誘導体の電極反応
都立大理 西山幸三郎, °野中建彦
佐藤武雄

座長 東原秀和 (15:40～17:00)

C 118. 1, 2－ジメチルニトロベンゼンの電解還元－主として電極材料の影響について 山口大工, スガイ化学
°松田好晴, 二羽 一, 中川勝太
矢野公孝, 迫田直一

C 119. 銅/水溶液系での炭酸ガスの電解還元 岡山大工 平井竹次
田里伊佐雄, °小槻 勉
矢吹増男, 坪井良二

C 120. 有機電極反応の立体化学的研究(第13報) フェニル酢酸エステルの陽極酸化二量体の立体化学
東工大総合理工 °金綱秀典
野中 勉

C 121. 電極反応による不安定窒素種の発生(第5報)有機N－ハロ化合物の陰極還元 東工大総合理工 °渕上寿雄
野中 勉

☆

第 2 日 10月21日(土)

〔光電気化学〕

座長 相沢益男 (9:00～10:40)

A 201. N_2レーザー励起によるクロロフィルからの電子放出機構
阪大工 °井村 健, 牛田克己
平木昭夫

A 202. クロロフィル累積膜被膜電極調

〔電気化学反応〕

座長 渡辺政広 (9:00～10:00)

B 201. 遷移金属炭化物の電極挙動
青山学院大理工 °神崎 愷
小沼光晴, 松本 修

B 202. タングステンブロンズの電極挙動(9) 慶大工 °西岡朝明

〔有機電気化学, 生物電気化学〕

座長 菅原陸郎 (9:40～11:20)

C 203. 複素環式化合物電析皮膜をもつ白金電極上の電極反応
電通大 °和田節子, 中田和夫

C 204. チトクロムC^3の電極反応
横浜国大工, 静岡大教, 分子研

A 会 場	B 会 場	C 会 場

製法の検討と電極の安定性について
繊高研 入山啓治

A 203. クロロフィルとキノン類との光電極反応
都立大工, 繊高研 °天田正敏
入山啓治, 志村美知子, 馬場英夫
吉浦昌彦, 白木 勝

A 204. 光合成の電気化学的シミュレーション(第4報)非水溶媒中におけるクロロフィルの光電極反応
東大工 °宮坂 力, 渡辺 正
藤嶋 昭, 本多健一

座長 坂田忠良(10:40〜12:20)

A 205. クロロフィル一液晶電極
東工大資源研 °相沢益男
平野盛雄, 鈴木周一

A 206. リポゾーム系における光酸化還元反応と膜を介しての反応の結合
東大生研, 広島大総合科学
栗原和枝, 豊島喜則, °鋤柄光則

A 207. ヒドロゲナーゼとクロロプラスト光化学系を利用する水素発生の試み
静岡大教育, 島根大農 °八木達彦
落合英夫

A 208. 銅フタロシアニン薄膜の光電極反応
都立大工 °土屋達男
志村美知子, 馬場英夫

座長 志村美知子(13:20〜15:00)

A 209. 各種金属ポルフィリン電極による可視光電荷分離とエネルギー変換
東大理 °梅沢喜夫, 山村剛士

A 210. メチルビオロゲンを経た水素発生の新しいモデル
分子科研 川合知二, 谷村克己
°坂田忠良

A 211. ビオロゲンの光化学反応とβ一シクロデキストリ包接体の酸化還元挙動
横浜国大工, 藤沢薬品,
東工大資源研 °神谷信行, 広瀬孝美
大河原信

A 212. ポリモリブデン酸イオンの光電気化学
東工大資源研 °山瀬利博
伊香輪恒男

座長 箕浦秀樹(15:00〜16:40)

A 213. β一ナフトールの光電気化学
東大理, 筑波大 °山村剛士, 徳丸克己,
今成啓子

A 214. オスミウムポリピリジン錯体の励起状態とFe^{3+}の間の電子移動反応
東工大工 °大沢康彦, 青柳 茂

A 215. フェノチアジンを用いた光電池

斎藤 誠, 岸 富也, 永井 隆

B 203. 銅イオン共存下でのシアン化合物イオンの電解酸化生成物
京大工・教養 °吉村精司
片桐 晃, 吉沢四郎

〔工業電解〕

座長 伊藤靖彦(10:00〜11:20)

B 204. 150〜200℃におけるアルミニウムの溶融塩電解精錬
東理大理工 小浦延幸

B 205. 酸化物の融解塩電解法による金属マグネシウムの製造(第1報)
信越化学 °山中義雄, 大久保幸彦
松平 靖, 戸出 孝

B 206. 酸化物の融解塩電解法による金属マグネシウムの製造(第2報)
信越化学 °山中義雄, 大久保幸彦
松平 靖, 戸出 孝

B 207. 酸化物の融解塩電解法による金属マグネシウムの製造(第3報)
信越化学 °山中義雄, 大久保幸彦
松平 靖, 戸出 孝

座長 田坂明政(11:20〜12:20)

B 208. 溶融塩化物電解用不溶性陽極
京大工・教養 吉沢四郎
伊藤靖彦, °内田淳一

B 209. DSA型電極の非水系, とくにKolbe反応への応用
阪大工 °後藤文夫, 岩倉千秋
田村英雄

B 210. 高温水蒸気の工業電解
京大工・教養 吉沢四郎
伊藤靖彦, °海谷英男

座長 小浦延幸(13:20〜15:00)

B 211. ad-atomにより賦活された活性炭担持白金電極の有機燃料酸化特性(2)
山梨大工 °望月雄治
渡辺政広, 本尾 哲

B 212. 原子的分散状態にある白金触媒のAs ad-atomによる活性化一CO酸化に対して
山梨大工 °渡辺政広
柴田正実, 本尾 哲

B 213. 定電位法によるチオ硫酸イオンの電解酸化
同志社大工 °田坂明政
高橋 修, 宮本正司, 羽岡はつみ

B 214. 電解を併用したハイブリッド法水素製造用電解槽の構造とその特性
京大工 竹原善一郎, °浦上 学
吉沢四郎

°仁木克己, 滝沢裕見子, 八木達彦
井口洋夫, 木村啓作

C 205. コルベ電解反応におけるインピーダンスの解析(その2)
東理大理工 °大川秀樹, 関根 功

C 206. ポーラログラフBrdička電流の解析とその応用
京大農 °千田 貢, 池田篤治

C 207. 有機溶媒中におけるHF水素結合錯体
京大工 °東原秀和, 津田光徳
中西浩一郎, 渡辺信淳

〔金属表面化学〕

座長 水流 徹(11:20〜12:20)

C 208. La金属の陽極酸化
阪工大 °西川治良, 南 晋一

C 209. 非水溶媒中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜上への銅電着
近畿大理工 吉村長蔵, °野口駿雄,
三好博之

C 210. Cr(Ⅲ)溶液の電解酸化におけるPbO_2電極の接触作用
関東学院大工 本間英夫
°福岡由郎, 杉田蔵信

座長 本間英夫(13:40〜14:40)

C 211. NaCl水溶液中における銅合金の腐食挙動
兵庫工試 °高谷泰之, 横山 崇

C 212. 水溶液からのMo−鉄族金属合金電着におけるMoの消極作用について
九大工 °赤木 進, 中小路尚匡
秋山徹也, 福島久哲, 東 敬

C 213. 中 止

C 214. ステンレス鋼のすきま腐食におけるMoO_4^{2-}の挙動
山梨大工, 東大工 °初鹿敏明
早川保昌, 久松敬弘

座長 初鹿明敏(14:40〜16:00)

C 215. コバルト電析の形態と電位の経時変化
京大工 吉沢四郎
°吉武 優, 山川宏二

C 216. 電析における結晶形態形成の不安定性理論(Ⅳ)定電流ステップによる非定常拡散中でのマクロ不安定性
職業訓練大 青柿良一, °牧野 徹
小瀬 豊

C 217. ダブルパルス法および交流インピーダンス法による銅の溶解・析出
東工大工 °後藤元晴, 岩下啓司

A　会　場	B　会　場	C　会　場
熊本大工　安河内一夫，油田　亮 山口博子，°谷口　功 A 216.　芳香族化合物の電解化学発光 京都工繊大 °佐藤昌憲 山田　武，大橋賢隆 ☆ ☆	B 215.　水電解水素電極の分極くり返し効果について　小山高専　奥山　優 座長　岩倉千秋（15：00〜17：00） B 216.　重クロム酸カリ溶液中におけるディスク状二重電極の機能解析 北大工 °佐々木健，武田誠一郎 石川達雄 B 217.　銅電解中断後の陰極境界層の消滅　京大工，日本電装 °犬塚昌彦 坪井昭彦，福中康博，近藤良夫 B 218.　金属および金属硫化物の懸濁電解　金材研　亀谷　博 B 219.　濃厚食塩水溶液における β-ZnS 懸濁電解時のアノード・インピーダンスについて 鈴鹿高専，名大工 °国枝義彦 沖　猛雄 B 220.　二次元的に見た充てん複極槽 京大工・教養 °宮崎義憲 片桐　晃，吉沢四郎 B 221.　充てん複極槽における電力効率 京大工・教養 °片桐　晃 宮崎義憲，吉沢四郎	春山志郎 C 218.　無電解ニッケルめっきの初期析出挙動　関東学院大工　本間英夫 °知久昭夫 座長　青柿良一（16：00〜17：00） C 219.　Al および Cu のフッ素化とその ESCA スペクトル 京大工　°山田弘明，渡辺信淳 C 220.　CVD法による鉄鋼上への炭窒化チタンコーティング 千葉工大　峯岸知弘，°寺島慶一 関　稔 C 221.　鉄シアノ錯イオンの光化学分解について 関東学院大工　本間英夫，°阿部裕士 ☆

D　会　場

〔非晶質半導体の合成と制御〕

座長　清水　勇（13：20〜15：00）

D 209.　カルコゲナイトガラスの組成と構造　電総研 °並河　洋，荒井和雄

D 210.　非晶質半導体($Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10})_{1-x}Au_x$ の電気的特性
東海大工 °白石　正，黒須楯生
飯田昌盛

D 211.　グロー放電アモルファス Si の新しい品質評価法
広島大工，広島工大 °広瀬全孝
鈴木　徹，マックスプランク固体研
マルブルグ大 G.H. Döhler，H. Mell

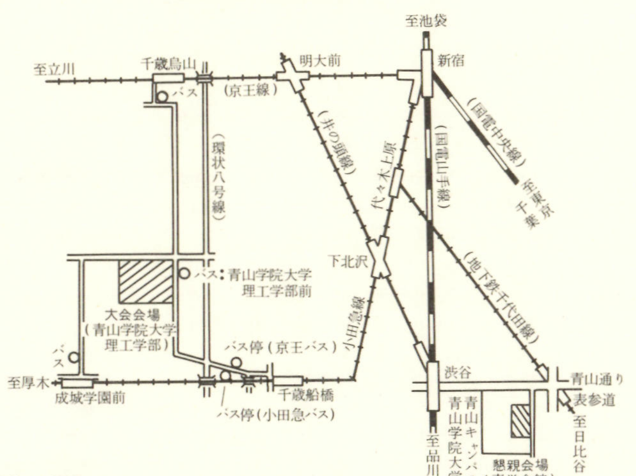
D 212.　Se を主体とする非晶質ヘテロ接合の光起電力特性
阪府大工，阪産大工 °奥田昌宏
松下辰彦，鈴木晶雄，T.T. Nang

座長　並河　洋（15：00〜16：05）

D 213.　カルコゲナイトガラス一有機誘電体界面での光電荷移動
東工大像情報　小門　宏
清水　勇，°石渡辰己

D-L.　炭素，窒素，水素系におけるプラズマの化学　電通大　坂田　朗

会場へのご案内



＜交　通＞

(1)　新宿，渋谷方面から：京王線「千歳烏山」駅下車（新宿から急行，快速で15分）。千歳船橋駅行バスにて「青山学院大学理工学部前」下車（バス5分）。

(2)　小田急，地下鉄千代田線沿線から：小田急線「千歳船橋駅」下車（新宿から各駅停車で20分）千歳烏山駅行（京王バス）又は成城学園前駅行（小田急バス）で「青山学院大学理工学部前」下車（バス5分）。または小田急「成城学園前」駅下車（新宿から急行で15分）「千歳船橋駅行または下本宿行バスで「青山学院大学理工学部前下車」（バス15分）。

(3)　会場から懇親会場へ：「青山学院大学理工学部前からバス（京王または小田急）で「千歳船橋」。小田急線「千歳船橋」より小田急線で「代々木上原」で地下鉄千代田線乗り換え（相互乗入れ）「表参道」下車，徒歩4分。（国鉄渋谷駅から徒歩15分）。

A 101～112
A 201～216

A 会 場

硫化モリブデン電極の挙動（その1）

A101

東京都立大学工学部　安田和弘，志村美知子，馬場英夫

1．目的．電気化学光電池の光電極としては不溶性でかつ太陽光をなるべく広範囲に吸収する半導体が望ましい。しかし，これらの条件を満足する半導体はあまり報告されていない。二硫化モリブデンはすでに報告されている半導体あるいは色素と異なり，d-d遷移による光吸収が700nm付近であり[1]，化学的にも安定である[2]。この点に着目し光電極反応を行なった。また，二硫化モリブデンが層状構造[3]を有することも，電極反応に興味ある現象をもたらすと考えられる。本報告では二硫化モリブデンの層状構造による電極反応について検討した結果をのべる。

2．方法．天然の二硫化モリブデン結晶（Molybdenite. Korea）を（001）面にそって剥離し，トリクロルエチレン，1N HCl，水で洗浄後80°Cで乾燥し，In蒸着によりオーミックコンタクトをとった。これを用いFig-1に示した電極を作製した。電極の表面積は0.1cm²である。電解液はHCl，KCl，NaOHの所定濃度水溶液を用い，白金を対極としSCEを参照電極としてポテンショスタットで電位を規制した。光源は500Wキセノンランプを用い，干渉フィルターを通した光をMoS_2電極表面に照射し光電流を測定した。なお，本研究に用いたMoS_2はn型半導体である。

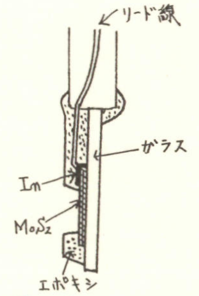


Fig.1. MoS_2 electrode.

3．結果および考察．(1) 0.1N KCl電解液中で測定したMoS_2電極の電位－電流曲線をFig-2に示した。MoS_2半導体電極は他のn型半導体電極と同様にアノード分極下では暗電流がほとんど認められないが，光照射により光電流が認められた。特に+0.3V（vs. SCE）以上では急激な増加を示した。この光電流は光量の増加に伴って大きくなることも確認された。また，光照射効果はカソード分極下でも若干認められた。

MoS_2電極のアノード分極下（+1.0V vs SCE）におけるアクションスペクトルおよびMoS_2の光吸収スペクトル測定の結果をFig-3に示した。MoS_2は700nm以下の光を吸収し，光電流が測定された。しかし，他の半導体電極ではエネルギーギャップに相当する光よりも短波長の光が光電流に作用するのに対し，MoS_2では550～700nmの光のみが作用しており，この波長はMoS_2のd-d遷移に対応する。従って

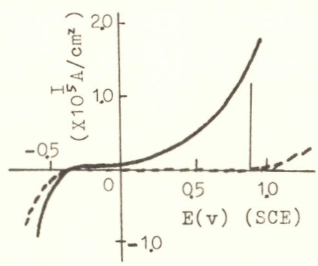


Fig.2. Photo and dark currents. 0.1N KCl

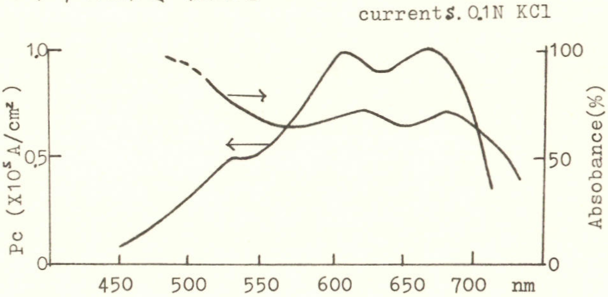


Fig.3. Actionspectrum and absorption spectrum.

MoS_2光電極ではd-d遷移が光電流に寄与していると考えられる。

(2). MoS_2電極を1N.HCl電解液中で−0.6〜+1.0V(vs.SCE)の範囲で電位走査によるサイクリックボルタムメトリーを行うと、Fig-4に示したような電位−電流曲線が得られた。アノード方向への走査で酸化電流のピークが認められ、走査回数の増加とともにピークは増大した。ピークの大きさは電解液の濃度に比例したが、同濃度のKClあるいはNaOH電解液を用いるとHClにくらべピークは小さかった。一方、−0.4V(vs.SCE)以上の範囲で走査したものではこのピークが認められなかった。−0.5V(vs.SCE)以下にみられる急激な還元電流が測定される範囲までの走査によりこの酸化電流のピークが出現した。この還元電流は水素イオンの還元によるものと考えられることより、酸化電流のピークは還元された水素の再酸化によるものと思われる。電位走査のとき、−0.6V(vs.SCE)で数分間電位を静止したのちアノード方向に走査すると、酸化電流は静止時間に比例して増大した。電位静止中における電流−時間の関係はFig-5に示したような曲線が得られ、静止初期にはオーバーシュートがみられた。オーバーシュートは走査をくり返すことにより大きくなったが、その後に測定される定常電流にはほとんど変化がなかった。また、静止時間の増加に伴い、酸化電流のピークも増大した。これらカソード電位における現象は電解液を1N KClにしても認められたがその値は小さかった。

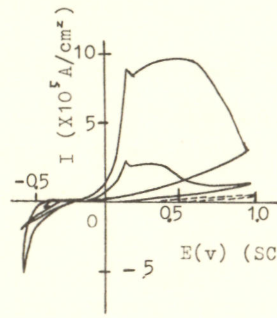


Fig.4. Cyclic voltammetry
1N HCl
—: −0.6〜+1.0 (SCE)
---: −0.4〜+1.0 (SCE)

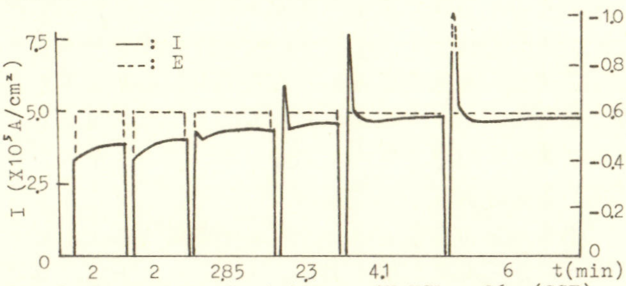


Fig.5. Time-characteristics. 1N HCl −0.6v (SCE)

MoS_2電極を1N HCl電解液中で−0.6V(vs.SCE)の電位に保ち、電極反応後MoS_2の構造変化をX線回折により追跡すると、MoS_2の層状構造が定電位保持時間の増加に伴って無定形へと変化した。また、−0.4V(vs.SCE)に定電位保持したものではこのような構造の変化が認められなかった。いずれの場合もMoS_2電極からの水素発生は認められなかった。

構造変化および電位−電流曲線から得られた結果を考えあわせると、MoS_2をカソード電極として使用すると水素発生がおこらず、水素はMoS_2構造内に吸蔵されてしまうと考えられる。このためMoS_2の構造が破壊され無定形となってしまう。従って−0.5V(vs.SCE)以下で走査したときにみられる酸化電流のピークはMoS_2内に吸蔵された水素の酸化であると考えられる。

(1) J.A.Wilson, A.D.Yotte, Advan. Phys. 18, 193 (1969)

(2) H.Tributsch, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 81, 362 (1977)

(3) R.V.Kasowski, Phys.Rev. Lett. 30, 1175 (1973)

A102

金属硫化物半導体電極の光電気化学的研究

岡山大薬，石川島播磨重工*
○勝　孝，玉懸敬悦，藤田勇三郎，栗田　学*

1. 目的

太陽エネルギーの化学・電気エネルギーへの変換という観点から種々の半導体の光電気化学的性質が研究されている。金属硫化物半導体としてはCdSが最も詳しく研究されているが、我々は今回Ag_2Sをとりあげ、その光電気化学的挙動を検討した。

2. 方法

Ag_2S電極は、銅リード線をハンダ付けした銅板を銀メッキし、Na_2S電解液中で硫化することにより作成した。面積約1 cm^2の測定面以外はエポキシ樹脂で絶縁した。銀メッキ浴は$KAg(CN)_2$浴を用いた。[1] 測定にはH型セルを用い、電解液として0.1M Na_2SO_4水溶液、参照電極・対極には各々、飽和カロメル電極（SCE）、白金網を使用した。光源は1KWプロジェクターランプを用い、色ガラスフィルターを通してセル内のAg_2S電極を照射した。電流・電圧の測定にはポテンショスタット（Hokuto Denko HA-111）及びエレクトロメーター（Hokuto Denko HE-101）を使用した。量子収率の測定には、500Wキセノンランプ光をモノクロメーターを通して用い、その光量決定にはトリオキザレート鉄(Ⅲ)カリウム光量計[2]を使用した。銀イオンの検出定量はローダニン法により行なった。[3]

3. 結果

3-1. Ag_2S電極の光電気化学的挙動

Ag_2S電極の自然電位はチッ素気流下でおよそ−100 mV vs. SCEであり、光照射により負の光電位を与えた。図1に自然電位付近および+200 mV vs. SCEに分極させた時の光電流の経時変化を示した。ON, OFF時のスパイクは光照射により注入されたチャージキャリアによる充放電電流による可能性が考えられる。光照射時の光電流の方向はanodicすなわち電極から水溶液に正孔が移動する方向である。図2にAg_2S電極の電流−電圧曲線を示した。この曲線はstep by stepに電圧を設定し、J_D・J_Pを測定し求めたものである。それぞれの分極下におけるJ_Pの値は光照射後30秒経過した定常値をプロットした。図2からわかるようにアノード分極下では顕著な暗電流の増加が観測された。この時に銀イオンが検出されたが、これはAg_2S電極の溶解が起こったことを示している。

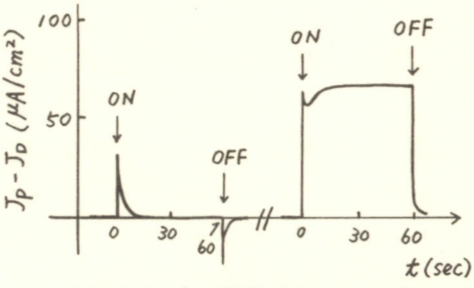


図1　Ag_2S電極の光電流

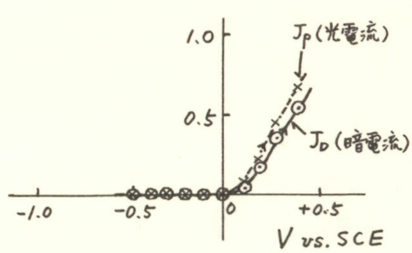


図2　電流−電圧曲線
フィルター：VY42

3-2. $Ag_2S - K_4Fe(CN)_6$ 系

光照射により注入されたチャージキャリアを有効に利用するために、正孔受容体としてハイドロキノン、$K_4Fe(CN)_6$等を系に共存させることを試みた。両者の場合共に比較的大きな光電流を取り出すことができたが、$K_4Fe(CN)_6$添加の方がより顕著であった。図3にAg_2S電極－$K_4Fe(CN)_6$系の電流－電圧曲線を示した。図2の場合と同様step by stepに電圧を設定し測定していったが、図3ではVR64(λ>640nm)のフィルターを使用してある。図3からわかるように、0V vs. SCEでは赤色光でも1 mA/cm^{2}程度の光電流を得ることができた。アノード分極下では暗電流の増加、光電流の減少が観測されたが、これはAg_2Sの溶解により電極が破壊したために光電流が減少したものと考えられる。また、0V vs. SCEでこの系の長時間照射を検討したが、VR64フィルターを通した光でも図4に示したように比較的安定な光電流が長時間得られることがわかった。

次にこの系の光電流量子収率を測定した。図5に示したように400nm～900nmまで10～20%の量子収率が得られることがわかったが、400nm以下では見かけ上光電流量子収率の著しい減少が観測された。いま、本実験条件に対応する$K_4Fe(CN)_6$水溶液の透過率を測定すると図5の破線のようになることから、この減少は$K_4Fe(CN)_6$による遮光効果によるためと考えられる。一方、太陽エネルギーの分布は図6に示したように400nmから1000nm以上までの強いエネルギー分布が認められるが、このエネルギーを$Ag_2S-K_4Fe(CN)_6$系では十分に利用できることがわかった。従って太陽エネルギー利用という観点からすれば、この$Ag_2S-K_4Fe(CN)_6$系は非常によい系であることがわかる。

1) 電気化学便覧 新版 p843.
2) C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London), 220A, 104 ('53).
3) 分析化学便覧 改訂二版 p131.

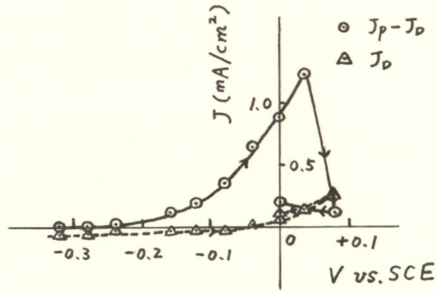


図3 Ag_2S電極－$K_4Fe(CN)_6$系の電流－電圧曲線
フィルター : VR64

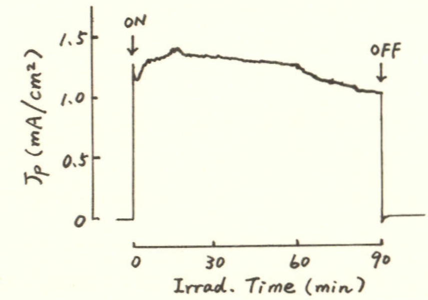


図4 照射時間 vs. Jp (0V vs. SCE)

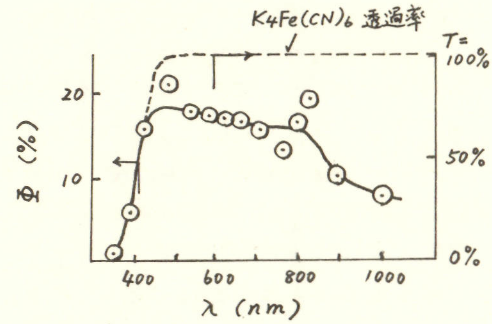


図5 光電流量子収率 (0V vs. SCE)

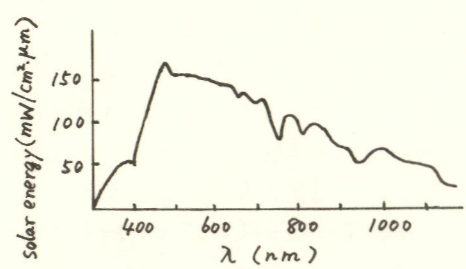


図6 太陽エネルギー分布

A103

CdS薄膜アノードを用いた湿式太陽電池の諸特性

岐阜大学工学部　箕浦秀樹，上野康定，立木正泰

1．演者らは今までS^{2-}/S_x^{2-}レドックス電解液を用いた再生型CdS光電池の研究を行ってきた。この光電池では電解液の光吸収による光エネルギーのロスが問題となるが，これはCdSアノードを薄膜化することにより防止できることをすでに報告した[1]。また，薄膜化すれば，電極抵抗を下げ得るし，大面積のものが容易に，安価に作成できるため，実用的にも意義があると考えられる。今回は，このCdS薄膜アノードを用いた湿式光電池の諸特性を明らかにすると共に，それをさらに改善するために，薄膜中への不純物ドーピングなどを試みたので，それらの膜の電極特性についてもあわせて報告する。

2．CdS薄膜は前に報告したのと同様[1]，0.01M $CdCl_2$と0.01Mチオ尿素を含む水溶液を，340°Cに加熱された透明導電性ガラス（ネサガラス）基板上に間歇的にスプレーすることによって作成した。光感度を高めるために，膜中への不純物のドーピングをも試みたが，それはスプレー溶液中に不純物金属の塩を溶解させることにより行った。さらに，上述のスプレー溶液中に種々の量の$ZnCl_2$を添加することによって$Cd_xZn_{1-x}S$膜をも作成した。これらの膜を電解槽の壁にはりつけ，溶液を通さずに，裏面（ガラス側）より光照射できるようにした。リードは透明導電性膜よりとった。

分極曲線の測定は，対極に白金黒電極，参照電極にSCEを用いた通常の三電極方式にて，電位規制下で行った。光源には500WのXeランプを用い，波長選択はモノクロメータにて行った。光強度の測定にはサーモパイルを用いた。電解液には1M NaOH + 1M Na_2S + 1M S を主として用いた。

3．硫化物水溶液とポリ硫化物水溶液中におけるスプレーCdS薄膜電極の光アノード分極曲線及び光電池用カソードとして用いるPt電極のカソード分極曲線をFig. 1に示す。この結果から，このCdS薄膜の場合には，溶液の光吸収によるロスが全くないため，ポリ硫化物溶液を用いたとき有効に光電池が構成され得ることがわかる。実際に光電池をつくって，その特性を単色光（480nm）照射下で測定した結果の一例をTable 1に示す。なお，このTable中のηやΦmaxを算出する際に用いた入射光強度，フォトン数の値は，ガラス表面における光の反射，透明導電性膜による光の反射，吸収などを補正していないし，またCdS電極表面のroughnessも考慮に入れていない。Table 1からわかるように，η，Φmaxが比較的小さい値となったが，その原因としては，膜

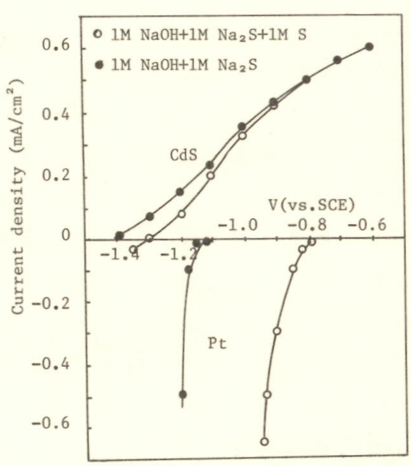


Fig.1 Photoanodic polarization curves of sprayed CdS film electrode and cathodic polarization curves of Pt electrode in sulphide or polysulphide solution

Table 1. The quantum yields and the power conversion efficiencies for the electrochemical photocell, sprayed CdS film/polysulphide electrolyte/Pt, with 480 nm wavelength light

Light intensity ($mW\ cm^{-2}$)	Open-circuit voltage(V_{oc}) (V)	Short-circuit current(I_{sc}) ($\mu A\ cm^{-2}$)	Maximum output power(P_{max}) ($\mu W\ cm^{-2}$)	Fill factor	η* (%)	ϕ^{**}_{max} (%)
0.31	0.30	8.8	1.1	0.42	7.3	0.35
1.29	0.38	42	5.9	0.37	8.4	0.46
2.30	0.42	72	11.7	0.39	8.1	0.51

*Quantum yield for electron flow at short-circuit
**Maximum power conversion efficiency

の光感度の低さが考えられる。具体的には，膜の結晶性の悪さ，不純物の存在などによって再結合中心が多く存在することに起因するものと考えられる。結晶性の改善のため，膜の熱処理を試みたが，顕著な効果はみられなかった。

そこで次に，光感度を高めるために，CdS薄膜中へのアクセプタの添加を試みた。アクセプタとしては種々のものが考えられるが，ここではまずLiをとりあげた。その結果，LiOH を添加したスプレー溶液を用いて作成したCdS薄膜電極は，それを含まない場合に比して，かなり大きな光電流を示すことがわかった。量子収率の波長依存性について，それを比較した結果の一例をFig.2に示す。この場合，480 nm照射下におけるϕ_{max}は2～4％にまで改善された。Li濃度依存性については現在実験中であるが，わずかの量の添加でかなり大きな効果を与えるようである。この原因としては，アクセプタとしてのLiの添加によりキャリア密度が減少するため空間電荷層の厚さが変わること，再結合中心の数が減少すること，増感中心が形成されることなどが考えられる。再結合に関しては，膜中にスプレー溶液からの塩素が入り込んでCdの空孔ができ，それが再結合中心として働くと考えた場合，Li添加によってそのCd空孔が減少することなどが考えられるが，現在まだ検討中である。

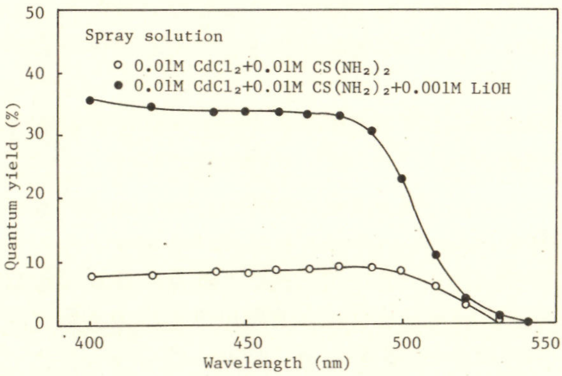


Fig.2 Quantum yield - wavelength curves for the short-circuit current of the electrochemical photocell, sprayed CdS/polysulphide electrolyte/Pt

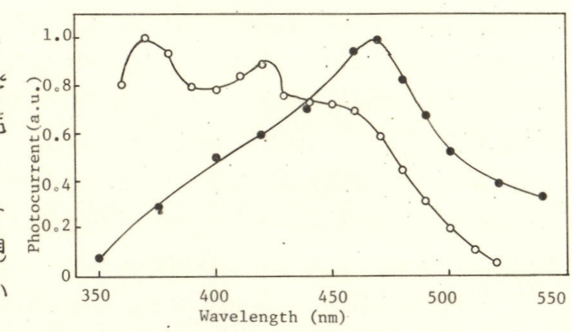


Fig.3 Spectral distribution of anodic photocurrent of sprayed CdS and $Cd_xZn_{1-x}S$ film electrode
Spray solution
● 0.01M $CdCl_2$+0.01M $CS(NH_2)_2$+0.001M LiOH
○ 0.01M $CdCl_2$+0.02M $ZnCl_2$+0.01M $CS(NH_2)_2$

次に$Cd_xZn_{1-x}S$薄膜を作成し，その電極特性を調べた。分極曲線の形状はCdS薄膜と類似し，また光電流のアクションスペクトルはFig.3のようになった。

1) H.Minoura, T.Nakamura, Y.Ueno and M.Tsuiki, Chem.Lett.1977,913.

湿式光電池用負極としての酸化ニオブn型半導体電極の特性

A104

京都大学工学部

竹原善一郎，大寺章夫，吉澤四郎

n型半導体である二酸化チタンを負極に，燃料電池用酸素極を正極に，アルカリ水溶液を電解質に用いる電池を組立て，負極を光照射すると，開路電圧約0.5 V，0.25 mA/cm^2 の放電で約0.2 Vの電圧を得る光電池ができることをすでに報告した。この場合，二酸化チタン負極は約410 nm以下の波長の光にのみしか作動しないため，光源に太陽光を用いた場合，その約2.7%が有効に利用されるに過ぎない。負極の光感受性を太陽光の波長領域全域に拡大することにより，電池を媒体とした太陽エネルギーの電気エネルギーへの変換効率を向上させることが期待できる。このような観点より，二酸化チタンに代わる電極として，多くの金属酸化物を探索し，微量不純物を添加した酸化ニオブが太陽光に対し有効に作動することを見出したので報告する。

酸化ニオブはニオブ板（Nb: 98 wt%以上，H: 0.9 wt%，Fe: 0.2 wt%，Ta: 0.1 wt%，N: 0.05 wt%，Ti: 0.03 wt%，C: 0.02 wt%，O: 0.02 wt%）を1N KOH中で陽極酸化するか空気中で2分間種々の温度で酸化し作成した。表面に生成した酸化物層の厚さは0.6～0.8 μで，IMMAによる分析から表面層にFe, Tiが濃縮されている。600°C，800°Cで処理したものはδ-Nb_2O_5と同定されたが，1000°C以上で処理したものはX線回折で同定できなかった。表面に生成した酸化ニオブはアルカリ水溶液中で高い耐食性を示し，極めて安定であった。裏面に銅線を銀ペーストで固定し，さらにエポキシ樹脂で被膜し（電極有効面積0.95 cm^2），隔膜で両極室を分離したH型セルに挿入した。相手極に白金，照合極に酸化第二水銀電極を，電解液に酸素を十分除去した1N KOHを用いた。電極へ500 Wキセノンランプによる全照射あるいはモノクロメーターを通した特定波長の光照射を行ない，種々の電位での光電流，電極の微分容量の測定を行った。

図1にキセノンランプ全照射時の光電流を示す。暗時にはアノード電流は観測されないが，光照射時には−0.7 V付近より電位を正にするとアノード電流が流れ，電極表面でガス発生が観測された。二酸化チタンの場合と同様，酸素が発生しているものと類推される。暗時，光照射時ともに，−1.6 Vより負の電位で大きいカソード電流が観測され，酸化ニオブ電極はn型半導体と類推される。光照下で，電極を+0.7 Vに分極したときのアノード電流の波長依存性を図2に示す。n型Nb_2O_5半導体のバンドギャップは約5.5 eVであるので，理論的には約227 nm以下の波長の光にのみしか作動しないにも拘らず，約430 nm以下の波長の光に対して作動し，さらに，約650 nmおよび約730 nmの波

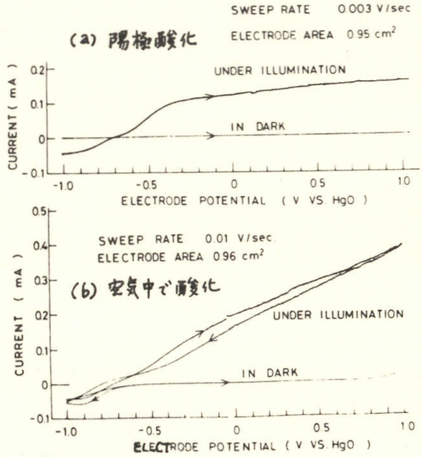


図1 酸化ニオブ上での光電流

長にピークをもつ光電流が観測された。しかし、430〜540 nm の範囲の波長の光に対しては光電流が観測されなかった。この波長域での電解液による光吸収は観測されず、このような現象は電極に特有なものと思われる。比較のために、純ニオブ板(Nb: 99.9 wt% 以上)を酸化処理した極板や Nb_2O_5 粉末を焼結した極板で同様な検討を行なったが、図1, 2に示すような光電流は観測されなかった。1000°C 空気中で処理した極板の種々の電位での光電流の波長依存性を図3に示す。光電流の波長依存性は電位によって変化しない。種々の周波数の交流を重畳し、微分容量を測定し、その結果を Schottky − Mott の関係に整理すると図4が得られ、3つの勾配の異なった直線を示す領域に分かれる。これは、種々のエネルギーのドナーレベルが存在し、電位が正に移るにつれて、より深いレベルが空間電荷層に寄与していくことを示唆する。図4より、ドナー密度の大略の値を知ることができ、電極の処理条件とドナー密度の関係を求めると図5が得られる。全照射時の光電流はドナー密度と相関性があることがわかる。約 5×10^{19} cm^3 のドナー密度をもつ酸化ニオブ電極と二酸化チタン電極とのキセノンランプ全照射時の光電流を比較すると、

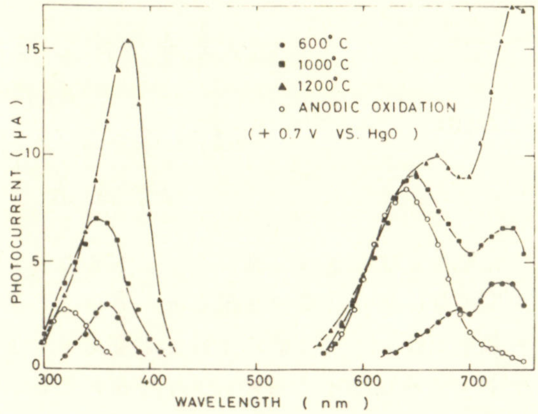


図2 各種酸化ニオブ電極の光電流の波長依存性

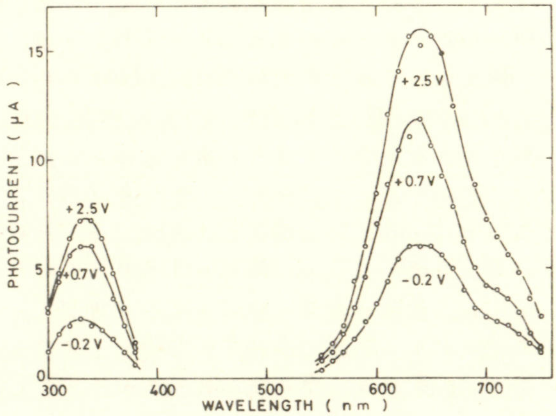


図3 種々の電位における光電流の波長依存性

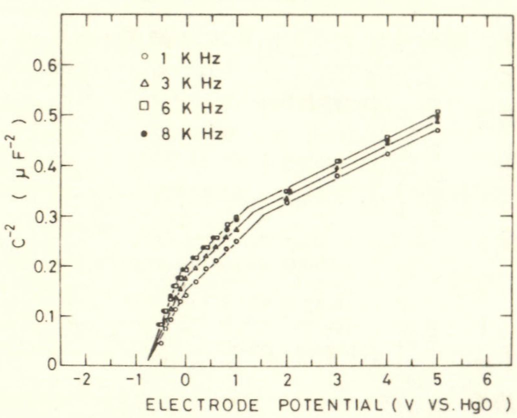


図4 各交流周波数に対するSchottky-Mottの関係

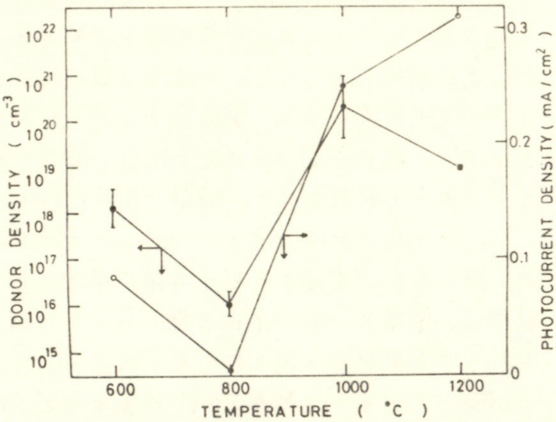


図5 電極作成条件の違いによるドナー密度と光電流の関係

前者は有効波長に対する量子効率が低いため、後者の約1/10である。しかし、太陽光に対しては、現段階でもほぼ同程度であり、将来への期待が大きい。

A105

シリコン電極の化学修飾による安定化

大阪大学工学部　　村尾洋一　米山 宏　田村英雄

1．目的

Siは、価格及び長波長領域のエネルギー利用という観点から、もっとも有効な光半導体材料である。　しかし、水溶液中における半導体電極材料としてこれを用いる場合には、表面にSiO_2絶縁性皮膜の生成が容易に起ることが問題となる。　そこで水溶液中でのSi電極の光電極反応における安定電位領域に関する検討をまず行った。　次に、Siは大気中に放置するだけでも5～10Å程度の酸化物で被覆されることが知られているので、この電極表面をシラノール処理することによる酸化物皮膜の成長抑制について検討した。　その結果、アノード極としては不満足であることが分ったのでポリマーコーティングによる安定化を試みた。　MOS型太陽電池の研究において、酸化物層の厚さを20Å以下におさえることにより、酸化物皮膜の存在は光電変換に必ずしも不利益をもたらさないことが報告されており、この程度の酸化物層の存在は許容されうることが明らかにされている。　したがって、表面修飾自体は光電変換機能を低下させることはないと考えられる。

2．実験

Si電極は、比抵抗0.1～1Ωcm（n型）と1Ωcm（P型）の単結晶の（111）面を用い、脱脂・化学研摩・水洗し、10^{-3}torr下ですみやかに減圧乾燥後、下記に示すような表面処理を施した。

i)化学修飾処理．下に示す反応に従い、電極をトリメチルクロルシラン10wt%のベンゼン溶液中で半日乾留した後、熱ベンゼンで未反応処理剤を除去する為に十数回洗浄した後、10^{-3}torr下でベンゼンを除いた。

$$\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle O}{Si}}-OH+Cl-Si(CH_3)_3 \longrightarrow \overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle O}{Si}}-O-Si(CH_3)_3+HCl$$

ii)高分子膜被覆．各高分子の希薄溶液（ポリエチレンテレフタレートはフェノールと1,1,2,2-テトラクロルエタンとの混合溶液[4:6]、ポリ塩化ビニルはメチルエチルケトン溶液、ポリメチルメタアクリレートならびにポリスチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルハイドロジエンシロキサンらはベンゼン溶液）に電極を一定時間浸漬した後、10^{-3}torrまで減圧乾燥することにより溶媒を除いた。

3．結果

1N Na_2SO_4水溶液中でのn型、P型Si電極の暗時及び光照射時の分極曲線の測定から、Si電極表面は設定した電極電位に応じて図1に示す様な状態をとるものと推定される。　比較の為に図1には熱力学的データに基づく存在状態も示す。Si電極は水溶液中で酸化物皮膜に被われない場合では水素発生が起るが、長時間水素発生を行わせると電極表面は白色化し特性は劣下する。　従って清浄なSi表面を露出しうる様な安定電位領域はない。図2にトリメチルクロルシラン修飾を施したP型

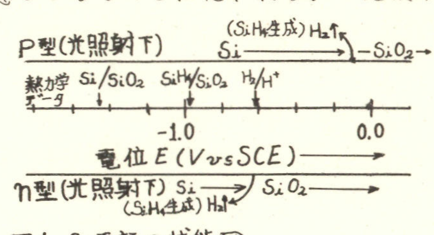


図1. Si電極の状態図

Si電極の1N Na_2SO_4中における電位電流曲線を示す。 化学修飾により水素発生反応が起り難くなることが分る。 それ故化学修飾により許容電位領域を広げる効果があるといえる。なお、トリクロルメチルシラン修飾した電極について同様のことを調べると、この場合トリメチルクロルシラン修飾に比較して若干安定性が悪かった。 このことからメチル基の疎水性が安定なカソード電位範囲の拡張に関連している可能性がある。 図3はこの電極上で$Fe(CN)_6^{3-}$の還元反応を電位走査法により調べたものである。 図1より予想されるように$Fe(CN)_6^{3-}$の還元は、酸化皮膜生成の電位と重っている為化学修飾を施していないと反応電流は走査回数の増加につれて急速に低下することが認められた。(図3B)
これに対して図3Aで示す様に化学修飾を施した電極ではかなり安定な挙動を示した。 また水溶液中にSi電極を一晩浸漬放置すると化学修飾を施していない場合酸化膜形成が起り電極特性は劣下したが、化学修飾したものでは放置前の特性が維持された。

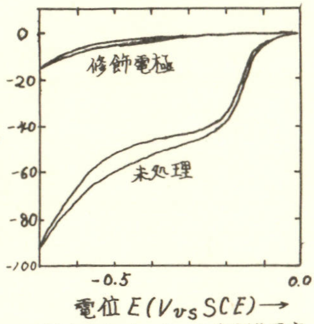


図2. 修飾電極上での水素発生反応

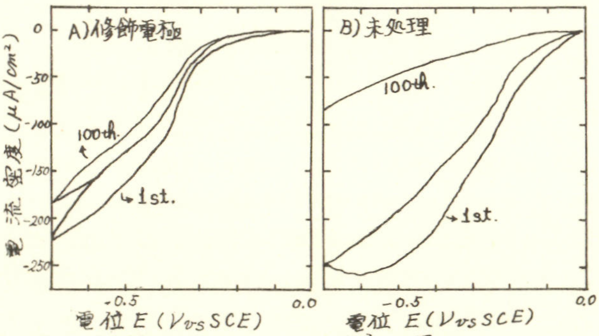


図3. 修飾電極上での$Fe(CN)_6^{3-}$の還元

トリメチルクロルシラン修飾したn型Si電極のアノード特性を調べると電気化学的安定性が悪く修飾しないものと大差の無い結果となった。 このことは、修飾する時の処理時間を長くしても変わらなかった。

そこで高分子膜コーティングによるn型Si電極の安定化を試みた。 図4は種々のポリマーコーティングを施した電極を1N K_2SO_4中でほぼ定常になるまで電位走査を行わせた後、$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$中で電位走査法で測定した分極曲線から、+0.7V vs SCEにおける反応電流を走査回数の関数としてプロットしたものである。

未だ、種々の問題はあるが、いずれの高分子を用いた場合でも、未処理の電極に比較して大きな反応電流を流せるという結果から考えると、ポリマーコーティングにより酸化膜形成が抑制されていると判断されるのでポリマーコーティングによる安定化の試みはなお検討するに値すると思われる。

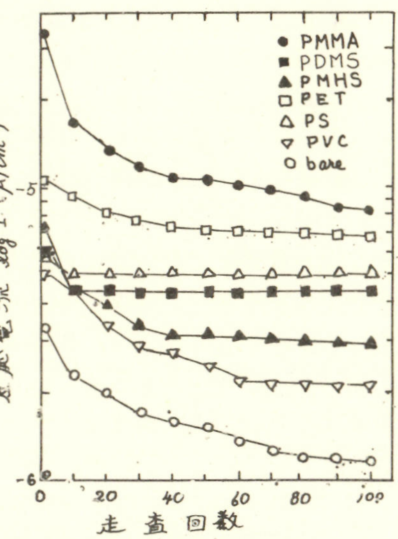


図4. 高分子皮膜処理電極上での$Fe(CN)_6^{4-}$の酸化電流の時間変化

種々のドーパントを加えたZnO焼結体電極による光電極効果及び色素増感光電流

A106

大阪大学基礎工学部　坪村 宏　松村道雄　松平繁幸
東京大学工学部　柳田博明　高田雅介

1．目　的

水溶液中に浸した酸化亜鉛電極にキサンテン系色素などを吸着させて，電極に可視領域の光を照射すると，対極との間に色素によって増感された光電流が流れる。この場合に、ZnO電極の材料として多孔質の焼結体を用いると単結晶などと比べて表面積が大きいために電極上に多量の色素が吸着し，大きな光電流が流れるようになる。多孔質のZnO焼結体を作る方法として，希塩酸で処理をしたZnO粉末を用いたり，焼結温度を調節することによって，かなり良好な電極が得られることをすでに報告した[1]。また，原料となる粉末によっては，そのまま用いても容易に多孔質の電極が得られる場合もあった[2]。しかし，このような方法で得られた多孔質の焼結体の電気抵抗は通常かなり大きく，エネルギー変換装置として用いる場合には電極の内部抵抗が問題となる。そこで，今回，適当なドーパントをZnOに添加することによって，電気抵抗は大きくせずに，しかも多孔質な構造を持ったZnO焼結体を作ることを試みた。

2．方　法

（焼結体の作製及び電気抵抗の測定）ZnO粉末（純度99.99％）を赤外スペクトル用KBr錠剤成形器を用いて加圧成形し，シリコニット横型炉で空気中で焼結した。焼結の温度，時間を変えることによって種々の焼結度（＝見掛け比重／理論比重）を持った試料が得られる。ドーパントとしてAl_2O_3又はLi_2Oを加える場合には，次の手順でドーピング処理を施したZnO粉末を用いて焼結を行なった。所定量の$Al(NO_3)_3$又は$LiNO_3$を蒸留水中に溶解させ，これにZnO粉末を加えて充分に攪拌したのち赤外線ランプを用いて乾燥させる。得られた粉末を瑪瑙乳鉢で粉砕する。次にこれをマッフル炉中で加熱処理（630° 5時間）することによって添加硝酸塩を分解させる。焼結体の電気抵抗は，試料（厚さ0.8～0.9 mm）の両面にインジウムを10mm²の面積で蒸着してオーミック接触をとり，直流的に測定した。

（光電流の測定）ZnO焼結体を電極として，対極（白金）との間に流れる電流を測定する。ZnO電極の電位はポテンショスタットによって，主に0.2 V（vs.SCE）に設定し，電解質溶液としては，0.2 M KNO_3水溶液を用いた。色素増感光電流（i_{dye}）を測定する場合には，色素としてローズベンガルを電解質溶液に加え，分光器を用いて562 nmの光を照射した。ZnOを直接励起して生じる光電流（i_{int}）を測定する場合には360 nmの光を照射した。

3．結果と考察

焼結の条件を変えることによって，異なる焼結度を持った試料が得られるが，ドーパントによっても焼結速度は影響を受ける。Li_2Oを加えると焼結は促進され，一方Al_2O_3を加えると焼結は抑制され多孔質のものができやすくなる（表1）。また焼結体の電気抵抗は，Al_2O_3をドープすることによって焼結度の低いものでもかなり小さくおさえられており，（図1），色素増感光電流を利用した光電池の電極材料としてふさわしい性質を持っている

と言える。Al_2O_3を0.5 mol% ドープした焼結体を電極としてidyeを測定すると図2(a)のように焼結度が60〜75%で最大の電流値を示し，このときの光電流の見掛けの量子収率（＝流れた電子数／照射した光子数）は約22%と大きな値になっている。なお，焼結度が低いときに光電流が小さくなる原因は電極の内部抵抗が大きいためであり，焼結度が高いときに光電流が小さくなるのは，電極上の吸着色素量が減少するためと考えられる。一方，Li_2Oをドープしたときには，焼結体の抵抗は5 MΩ以上になってしまい電極として用いることができない。これらのドーパントによる電極の抵抗に対する影響は，原子価制御理論から説明される。つまり，Al_2O_3をドープして3価のAl^{3+}が2価のZn^{2+}と置換すると電気的中性を保つために自由電子（又はドナー）が形成され抵抗は減少する。またLi_2Oをドープした場合には逆に電子が取り込まれるため抵抗は増大する。

焼結温度	焼結時間	ドーパント	焼結度
800 ℃	5時間	なし	85 %
1000 ℃	〃	〃	96 %
800 ℃	〃	0.5mol% Li_2O_3	89 %
1000 ℃	〃	0.5mol% Al_2O_3	55 %

表1

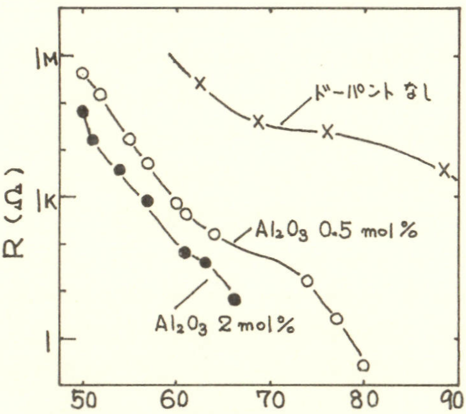


図1

Al_2O_3をドープしていないZnO電極でiintを測定すると焼結度が高いほど光電流は増大する。しかしAl_2O_3を0.5 mol%加えた焼結体を用いると，図2(b)に示されたように光電流は焼結度が60〜75%で最大となった。焼結度が高いときに光電流が減少した原因として次のことが考えられる。①ドナー数が多くなりすぎて，空間電荷層の厚さが光の浸透深さよりも薄くなった。② ZnO中に格子の歪みが生じ自由電子—正孔の再結合が起こりやすくなった。Al_2O_3が添加されたZnO焼結体を高い焼結度で作るためには，高温で長時間焼結せねばならず，そのためこのような試料ではAl_2O_3がZnO内部に多量に固溶することになり，①,②の現象が起こりやすくなると考えられる。なおAl_2O_3を2 mol%添加した場合には，idye, iint ともに焼結度が高くなると著しい減少を示しているが，このような焼結体は灰緑色（通常のZnO焼結体は淡黄色）を示しており，半導体としての性質が通常のZnOとかなり異なったものになっていることが考えられる。

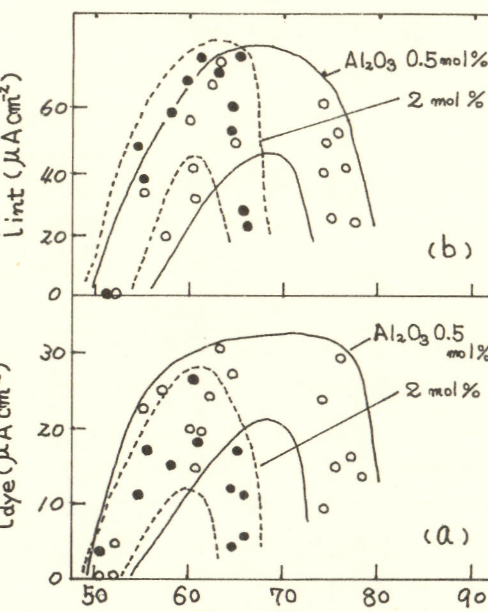


図2

1) 第17回電池討論会要旨集 303B (1976).　2) *Nature*, 261, 402 (1976).

A107

微量の金属を電析したP型GaP電極における表面準位生成

大阪大学 工学部　内田裕之．米山宏．田村英雄

1．目的．最近の研究で、P型GaP電極に、Au．Ag．Cu．Pdなどの金属をモノレイア形成量電析した後、光照射下でカソード分極し、水素発生をおこなうと、600～1200nmの可視、赤外光に対しても 大きな光応答を示すようになることが見出された。[1] これは GaP電極内に水素が吸蔵され、表面準位として働くためであると考えられた。本研究では、電析金属の役割と、生成した表面準位のエネルギーレベルについて検討した。

2．実験．P型GaP単結晶ウェハーを 試験電極として使用した。電極表面への各種金属の電析は、光照射下電位規制でおこない、電極表面のGa原子のサイトを被覆するのに等しい電気量を通電した場合、モノレイア形成量電析したという意味で、この電極を$M(\theta=1)/p\text{-}GaP$とあらわすことにする。電極の固有吸収領域よりも長波長側の光応答を増加させるため、電極に400nmの単色光を照射し 0.5M H_2SO_4中で −1.0V vs SCEに 一定時間カソード分極し、その後暗時電流が一定になるまで、アノード電流が流れない電位と−1.0Vの間で電位走査した。以後、この操作を 活性化処理と呼ぶことにする。スペクトル応答の拡張は、1時間の活性化処理で、ほぼ飽和に達した。その他の詳細は、前報[1]と 同じである。

3．結果．Fig.1に 金属を電析しないp-GaP電極（以下には、p-GaPと略記する）の活性化処理を施さない場合および、活性化処理したAu(θ=1)/p-GaP電極の量子収率スペクトルを示した。GaP のバンドギャップは 2.38eV(～520nm) であるが、p-GaPでは、約800nm(1.55eV)まで微弱な光応答があり、band-surface states遷移によって 生じていると考えられる。したがって 活性化処理したAu(θ=1)/p-GaP電極では、この表面準位の濃度が増加していると判断される。

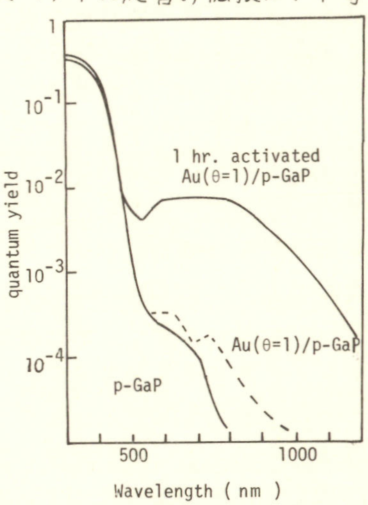


Fig.1 Spectrum of quantum yield

表面準位のエネルギーレベルとして、Fig.2に示すような2つのモデルが考えられる。"model 1"は 電子が価電子帯から表面準位に光励起して反応種に移動するモデルであり、"model 2"は、占有された表面準位から伝導帯に電子が光励起した後、反応種に移動するモデルである。10^{-3}M $K_3Fe(CN)_6$／3M NaOH中で、p-GaP電極の 暗時カソード分極曲線を測定した結果、高度に陰分極した時に水素発生にもとずくトンネル電流が観測された。このトンネル電流は、電極上に金属を電析することや、活性化処理をすることにより、より正な電位から流れはじめることが認められ、このことから、表面準位が トンネ

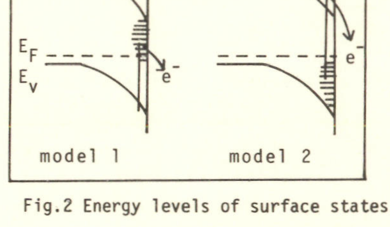


Fig.2 Energy levels of surface states

ル電流に関与していると考えられる。そして、トンネル確率の検討の結果、Fig.2の"model 2"の方が実際の系に適合していることが示唆された。

次に、電析金属の役割、水素吸蔵による活性化のプロセスについて検討した。$M(\theta=1)/p\text{-}GaP$ 電極を 0.5M H_2SO_4中で −0.5V vs SCEにカソード分極し、バンドギャップ遷移よりも長波長の単色光(620nm)を照射し、ロックインアンプにより光電流の時間変化を測定した。水素発生にもとずく微小な光電流は、時間とともに徐々に増加し、電極がゆるやかに活性化されていることを示している。(Fig.3) 620nmの単色光が照射されると、表面準位を介して光電流i_{ill}が流れ(数nA)、この電流によって生成した極微量の水素がGaP内に吸蔵され、それによって表面準位の濃度が高くなり、光電流が増加するという過程のくりかえしで光電流は増加する。

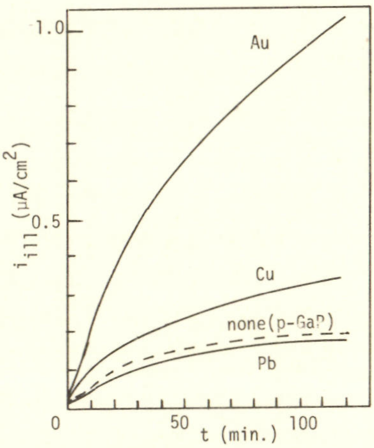


Fig.3 Increase in i_{ill} at 620 nm light with polarization time.

Kazantsevら[2]は、Ge電極の水素化において、電極内に拡散する水素原子の数Nとカソード分極時間tとの間に、$N=\frac{2C_s}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt}$ の関係が成立することを示している。ここで、Dは拡散定数であり、C_sは表面水素濃度である。

いま、GaP電極におけるi_{ill}が表面準位の濃度に比例して増加し、表面準位の生成量が吸蔵水素数に関係していると仮定すると、この場合も、$i_{ill}\propto\frac{2C_s}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt}$ の関係が成立することになる。そこでFig.3の結果をもとに、$M(\theta=1)/p\text{-}GaP$について、i_{ill}と分極時間tの平方根$\sqrt{t}$をプロットしてみると、Fig.4に示すように両者の間に良好な直線性が認められた。Fig.4の結果から、電析金属により、$i_{ill}-\sqrt{t}$ プロットの傾きが異なっていることが認められるが、これは上記の式で勾配を与える$C_s\sqrt{D}$のうち、表面水素濃度項C_sが電析金属の種類により変っていることを反映していると思われる。なぜなら、DはGaP内での水素の拡散定数であり、Mによって変化する根拠がないからである。$i_{ill}-\sqrt{t}$ プロットの傾きと、それぞれの金属の酸性溶液中の水素発生の交換電流密度 $\log i_0$ をプロットした結果、相関関係が見出され、電析金属による活性化度の差は、GaP内への水素供給力の差に起因していると考えることができる。

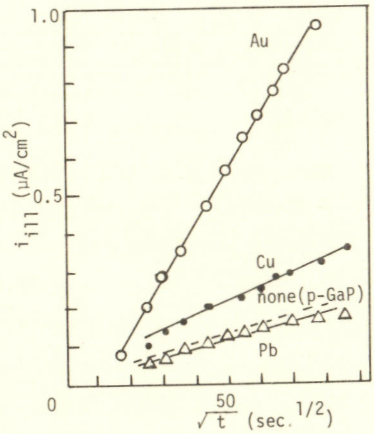


Fig.4 Plots of i_{ill} vs. $\sqrt{t}$

References

1) H.Yoneyama, S.Mayumi, and H.Tamura, J.Electrochem.Soc., 125, 68 (1978)

2) I.A.Kazantsev and I.V.Kudryashov, Soviet Electrochemistry, 12, 1124 (1976)

酸化物-溶融塩（$AlCl_3+NaCl$）界面における光電極反応

A108

東北大学工学部　漆畑広明，内田勇，外島忍

(I)緒言　$AlCl_3+NaCl$等モル混合溶融塩系は比較的低温（156℃）で溶融し完全な非プロトン溶媒である。その観点から従来有機電極反応を検討できる数少ない溶融塩として多くの研究がある。この系のさらに重要な特徴はCl^-イオンドナー，アクセプターの概念から(1)式のような酸塩基平衡が確立していることである。

$$2AlCl_4^- = Al_2Cl_7^- + Cl^- \quad \text{—— (1)}$$

$Na^+AlCl_4^-$は溶媒そのものであり水溶液で考えればH_2Oであり塩基である。$Al_2Cl_7^-$は酸であり水溶液でのH^+に相当しCl^-はOH^-に相当する。(1)式の平衡定数から水のイオン積に相当する$K_m(=[Al_2Cl_7^-]\cdot[Cl^-])$の値が求められ次式の関係が得られる。

$$pK_m = pAl_2Cl_7^- + pCl^- = 5.09 \quad \text{—— (2)} \quad (pCl^- = -\log[Cl^-])$$

そこでpCl^-あるいは$pAl_2Cl_7^-$を使って溶媒の酸塩基度の尺度とする。[1]

従来溶融塩の研究の多くは、上記のような酸塩基平衡に関するもの，あるいは金属の電解浴，溶融塩電池，高温熱媒体，浴の物性，電池反応に関係した研究は多くあるが、これに対し電極界面現象，光化学反応に関する研究は少なく，水溶液中のそれらの研究に比べかなり遅れている。そこで筆者らは，SnO_2，TiO_2など化学的に安定な酸化物半導体電極を使って電極界面現象，および光電解酸化反応の研究を行っている[2]。そこで本発表では，半導体-溶液接合理論を溶融塩中で適用した結果について述べ，次にその結果をもとにして半導体電極による光電解酸化反応について考察する。

(II)方法　**(1)溶媒の精製**　$AlCl_3$を昇華精製後，過剰の$NaCl$と混ぜ溶融し温度を400℃まで上げ微量の有機物を除去すると同時にAl powderを加え還元処理をする。この段階でmeltはwater likeとなる。次にガラスフィルターによりろ過しアンプルに収納する。これを再び溶融し水分除去のためHClガスを吹き込み，最後に99.999% Alコイルをアノード，Al箔をカソードにして定電流(80mA)で3日間以上前電解した。**(2)電極の作製**　(a)SnO_2電極はPyrex glass基板を550°Cに加熱し、ドーパントとして2M% Sbあるいは0.02M% Sbを含む$SnCl_4$の塩酸溶液を吹き付け作製し金ペーストでリードをとった。(b)TiO_2電極は単結晶TiO_2を真空還元し、Inハンダでリードをとった電極と，Ti板をブンゼンバーナーで焼いて多結晶膜を作り真空還元した電極を使った。**(3)電極の表面処理**　電極はすべて，0.3μmのAl_2O_3で研摩し，脱脂，酸洗いを行い蒸留水で煮沸した。**(4)測定**　実験はN_2雰囲気下175℃で行った。分極曲線の測定は参照電極に$NaCl$飽和のmelt中のAl電極，対極はWコイルを使い電位走査法により行った。微分容量の測定は相関法および交流ブリッジにより行った。光源としては，水銀ランプ，キセノンランプを使い，波長特性はモノクロメーターにより調べた。**(5)セル**　セルはパイレックスガラス製を使い，Al蒸着ミラーによって光をあてた。

(Ⅲ) 結果

(1) Background 特性 (dark)

Fig 1に示すのはこの浴中で作用電極として使われているW電極および多結晶SnO_2電極，単結晶TiO_2電極のbackground電流(dark)である。W電極でのアノード側の立ち上りは溶媒の分解である塩素発生である。SnO_2電極での電流の立ち上りも塩素発生であるが，これは空間電荷層を通しての電子トンネリングであると思われる。これに対し単結晶TiO_2電極では塩素発生は起きなくトンネリングが起きにくいことがわかる。

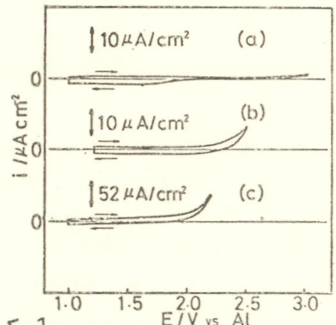


Fig.1 Current-potential curves in $AlCl_3$-NaCl melt at 175°C. (dark) (a) TiO_2 (b) SnO_2 (c) W. pCl=1.1

(2) 界面容量特性

Fig 2.は単結晶TiO_2，多結晶SnO_2電極のMott-Schottkyプロットである。いずれの場合も直線の傾きから求めたキャリヤー濃度は誘電率の温度変化を考慮してほぼ水溶液(1N H_2SO_4)中での値と一致し、フラットバンド電位はpCl=1.1でTiO_2 0.98(V), SnO_2 1.65(V) vs Alであった。またこのフラットバンド電位は、180mV/pCl の割合でアノード側にシフトした。

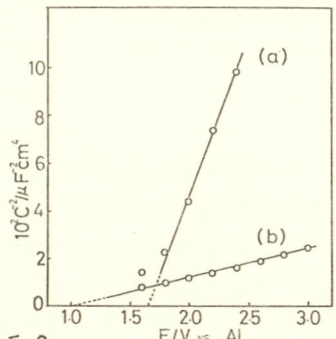


Fig 2 Mott-Schottky plots for (a) SnO_2($n=7.9\times10^{19}$cm), and (b) TiO_2 ($n=6.9\times10^{19}$cm) in $AlCl_3$-NaCl melt at 175°C. pCl=1.1

(3) 光電流特性

以上の結果をもとにして単結晶TiO_2，多結晶SnO_2電極に光照射した。その電流-電位曲線をFig 3に示した。TiO_2電極では光照射によって電流が増加し十分なアノード分極下では飽和する傾向にある。電流の大きさ，照射光の波長に対する電流の依存性は、光源の種類，装置の形状により異なるので，同一条件下で溶融塩のかわりに1N H_2SO_4を入れた場合と比較したが，光電流値，波長特性とも両者中で大きな違いはなかった。電流の立上り電位は(2)で求めたフラットバンド電位よりアノード側であった。また光照射後はカソード走査において生成物の還元ピークが現われた。SnO_2電極では目に見えるほどの電流増加は観測されなかった。

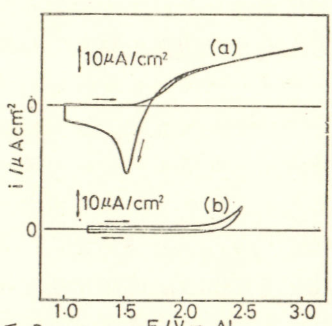


Fig 3. Current-potential curves of (a) TiO_2, and (b) SnO_2 with irradiation of light in $AlCl_3$-NaCl melt at 175°C. pCl=1.1

(4) 生成物の推定

TiO_2電極の電位を3V(vs Al)にセットし，長時間(6時間)光照射するとガス発生が認められた。その後電極を取り出して肉眼で観察した限りでは電極面の変化が認められなかった。またFig 1からわかるように金属電極(W)の場合この電位では塩素発生が起きる。以上のことから光照射による電流増加は塩素イオンの酸化によるものと推定される。

1) L. G. Boxall et al J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 223

2) I. Uchida, H. Urushibata. and S. Toshima J. Electroanal Chem in press.

A109

白金黒化した酸化チタンを触媒とするシアンイオンの光接触酸化

大阪大学工学部　　小郷克幸・米山 宏・田村英雄

1. 目的　近年、多くの研究者によって光半導体触媒に関する研究がなされてきている。数年来、当研究室においてもTiO_2を用いた光触媒作用の電気化学的アプローチを行ない、光触媒反応の中には、電解還元と光増感電解酸化から成る成分プロセスが、いわゆる局部電池を形成している場合のあることを明らかにしてきた。触媒に少量の貴金属などを付与して、触媒活性を高めることは、しばしば行なわれていることであるが、半導体光触媒についてこのことを電気化学的観点からみると表面準位を形成させることに該当する。本研究では、酸化チタン上でのシアンの光触媒酸化反応に対して、白金を表面に付与した時の効果を電気化学的観点から検討する。

2. 方法　TiO_2電極は、ルチル単結晶で（001）面を使用した。白金黒付着は電析法によって行い、付着量はその時の通電気量から見積った。

3. 結果　白金電析量を変化させTiO_2電極の暗時及び光照射時の分極特性の変化を調べた。図1.(a)は、1M KOH ＋0.1M KCN 中での酸素飽和下、暗時酸素還元電流を示す。白金電析量が増加するにしたがって、酸素還元はより正電位側で起こりはじめ、白金電析量が単原子層形成量の50倍（以下には、50モノレイア量と略記する）以上では、ほぼ一定になり、200モノレイア量では、白金電極（図1.(b)）に類似した特性を示した。これは、白金電析量の増加によりTiO_2－Pt相互作用が増大するためと考えられた。図2.は、脱酸素した同溶液中での光照射下のアノード分極曲線を示す。白金電析量が、50モノレイア量以下の場合は、白金を付着しない電極で得られるものとほぼ同じ分極曲線が得られたのに対し、100モノレイア量では、白金を電析させない場合に得られる飽和電流値の2/3、200モノレイア量では、1/3に減少した。以上のことから、白金電析により酸素還元特性が改良されるが、白金電析量が多すぎると光電流が減少することがわかった。酸素還元を利用した局部電池機構によるシアンイオンの酸

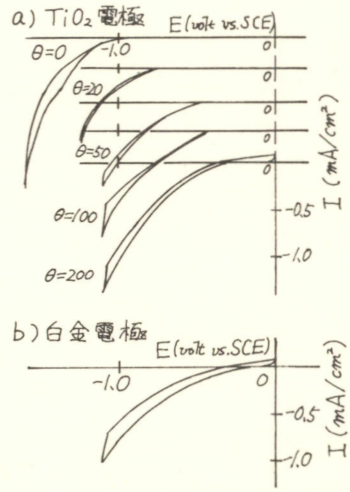


図 1. 各白金電析量でのTiO_2電極(a)と白金電極(b)の酸素飽和条件下での暗時分極曲線 (in 1M KOH +0.1M KCN)

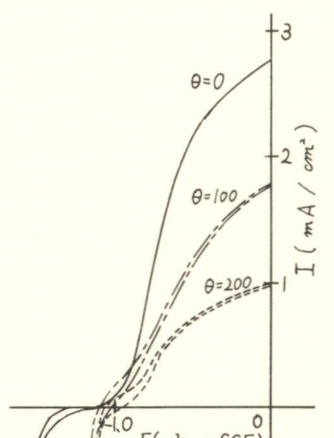


図 2. 各白金電析量での脱酸素条件下 1M KOH+0.1M KCN 中の光電流

化を考えた場合、図1，2から酸素還元が比較的顕著で、アノード光電流の減少が少ないという点で、白金電析量を50モノレイアとした場合最も大きい反応速度を示すものと考えられた。そこで、白金を電析しない TiO_2 と TiO_2－Pt（θ=50）の脱酸素下のアノード光電流と暗時酸素還元電流を定常法により求めた（図3）。その結果、反応速度は50モノレイア量白金電析により、白金を付着させない場合の36倍となることが予想された。しかし、実際にこれらの単結晶を酸素通気下　光照射し CN^- の反応量を調べた結果、予想されたほどの反応量は示さなかった（表1）。この原因の主なものとして、酸素還元特性が時間とともに低下することが判明した。図4.（a）の①→④に示す様に TiO_2－Pt（θ=50）の酸素還元特性は、定常法による還元電流測定を繰り返すことにより低下し、長時間の光照射により著しく低下する。これに対し、白金を付着させない場合には、いくぶん光照射による低下がみられた（⑤→⑥）が、それほど顕著ではなかった。触媒反応前後での TiO_2－Pt（θ=50）の電子顕微鏡による表面観察を行なった結果、明らかに白金の脱落が見られたことから、TiO_2－Pt触媒の酸素還元能の時間による低下には、主にこのことが関与していると判断された。白金脱落防止及び TiO_2－Pt相互作用の増大の目的で、800℃で熱処理したところ、図4.（b）に示す様に酸素還元特性の低下をある程度おさえることができた。触媒として考えた場合、粉末の使用が有利となるが、それについては現在検討中である。

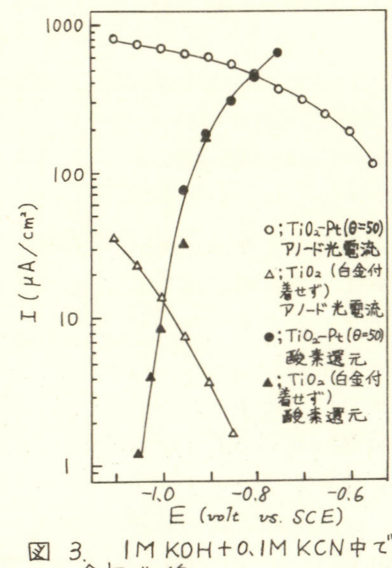


図3.　1M KOH＋0.1M KCN中での分極曲線

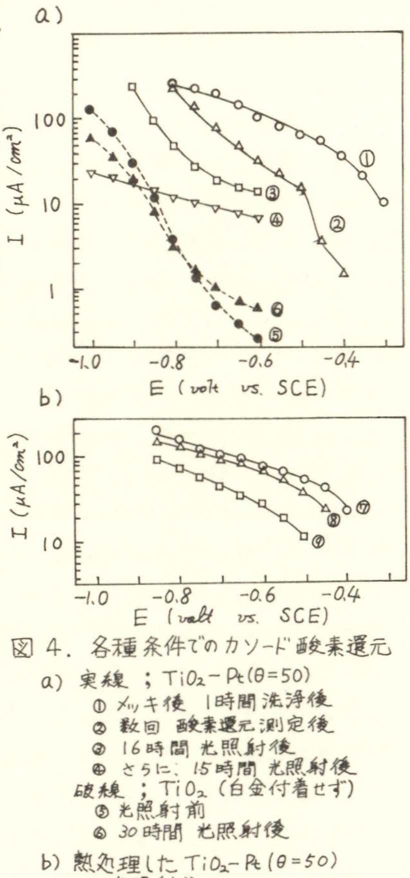


図4．各種条件でのカソード酸素還元

a）実線；TiO_2－Pt（θ=50）
① メッキ後　1時間洗浄後
② 数回　酸素還元測定後
③ 16時間　光照射後
④ さらに、15時間　光照射後
破線；TiO_2（白金付着せず）
⑤ 光照射前
⑥ 30時間　光照射後

b）熱処理した TiO_2－Pt（θ=50）
⑦ 光照射前
⑧ 16時間　光照射後
⑨ さらに、15時間　光照射後

表1．TiO_2単結晶を用いたシアンイオンの光接触酸化

電極	電極面積	液量	時間	初期濃度	最終濃度	反応量	単位面積・時間当たりの反応量（対応する電流値）
TiO_2（白金付着せず）	0.48 cm^2	10 ml	30 hr	3×10^{-3} mole/l	2.68×10^{-3} mole/l	3.2×10^{-6} mole	2.2×10^{-7} mole/cm²·hr（12 μA/cm²）
TiO_2－Pt（θ=50）	0.42 cm^2	10 ml	15 hr	3×10^{-3} mole/l	2.57×10^{-3} mole/l	4.3×10^{-6} mole	6.8×10^{-7} mole/cm²·hr（37 μA/cm²）

半導体の光電極反応を応用した画像形成

A110

藤嶋 昭，井上 徹，本多健一
東京大学 工学部

◀序▶半導体電極の光照射下の電極反応については、太陽エネルギー変換を目的とする電気化学光電池の光電極への応用および光電極反応機構そのものへの興味から，最近数多くの研究がなされ多くの重要な知見が得られてきた。また、物理的情報としての光または電気から画像へのイメージ変換システムとして、光伝導・光化学反応・フォトクロミズム・エレクトロクロミズムやその他にも多くのプロセスがすでに完成実用化されている。演者らは、半導体の光電極反応の一つの応用として光電気化学的画像形成を試みた。[1] つまり、光電極反応を利用し、光エネルギーを化学種の変化として固定し可視画像を形成させた。今回は、画像形成について半導体の光電極反応の観点から検討した。

◀実験方法▶各種形態（単結晶・焼結体・蒸着膜）の半導体材料（TiO_2・$SrTiO_3$・ZnO・GaP）を常法によって電極に作製し、光照射下で電気化学実験を行った。支持電解液は0.2モル Na_2SO_4 水溶液で、光はフィルターを通し半導体の固有吸収光を照射した。

◀結果と考察▶ n型のTiO_2, $SrTiO_3$, ZnO, p型のGaPの支持電解液中における光電極反応はそれぞれ次式で表わされる。TiO_2・$SrTiO_3$電極 $H_2O + 2p^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$ …①; ZnO電極 $ZnO + 2p^+ \rightarrow Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2$ …②; GaP電極 $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ …③。電解液中に適当なRedox剤（例えば $Fe(CN)_6^{3-/4-}$）を添加すると，①,②または③の反応に対して，$Fe(CN)_6^{4-} + p^+ \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$ …④; $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ …⑤の反応が競争的に起る。[2] また、Redox剤として金属イオン（Tl^+, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ag^+）を電解液中に添加した時も、これらのRedox反応が①,②または③のプロセスと競争して起ることが考えられる。つまり、Fig.1に示す様に、これら金属イオンの特定のRedox電位は、半導体電極のバンドギャップ内の電位位置にあり、光生成したキャリヤー（電子，正孔）によって充分酸化または還元され得る電位にある。Fig.2にはTiO_2電極を用い溶液中にTl^+を添加した時の，Fig.3にはp型GaP電極を用い溶液中にAg^+を添加した時のそれぞれ光照射下の電流電位特性を示す。Fig.2で鎖線は反応①に基ずく光電流を示す。Tl^+を添加した時は曲線2に示す様に，フラットバンド電位(E_{fb})より正分極した時光電流が流れると供に電極表面に茶色の画像が形成される。電位走査を反転した時，曲線3に示す様に+0.3〜-0.5V間で還元電流が流れ画像は消失した。約-0.8Vより負の電位では金属Tlの析出が起った。この時の電極反応は次式の様に考えられる。画像形成に対し $2Tl^+ + 3H_2O + 4p^+ \rightarrow Tl_2O_3 + 6H^+$ …⑥，消失に対し

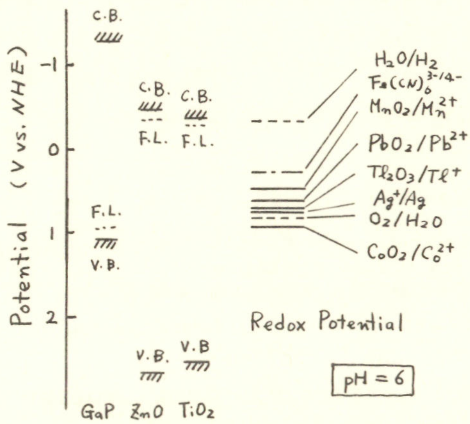


Fig.1. 半導体電極/電解液界面のエネルギー準位相関

$Tl_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2Tl^+ + 3H_2O$ …⑦ 析出は $Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$ …⑧ である。Fig.3に示す様に、p型GaP電極ではカソード光電流が流れると供に $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ …⑨ によって電極表面に銀白色の画像が形成され、アノード分極によって酸化溶出により画像はゆっくりと消失した。ZnO電極においても②の電極溶解反応と競争して画像形成が起った。 以上に示した様に半導体電極反応によって起る画像形成反応は①~③の反応と競争して起る金属イオンの酸化物生成又は金属析出反応であった。また、金属イオンを含む電解液中にさらにもう1種のRedox剤（$Fe(CN)_6^{4-/3-}$）を添加すると、Redox剤のRedox反応が優先的に起り画像形成反応は抑制された。TiO_2電極での画像消去過程について、還元電流のonset電位は各々の系を通して +0.4 V前後であることより、半導体TiO_2の物性（表面準位か何か）が関与しているものと考えられる。Fig.4には画像形成時の光電流の経時変化を示す。画像被膜の成長に従って光電流は減少する。Fig.5には、ZnO電極とPt電極間に1.5V乾電池で電圧印加した時の再生画像形成プロセスの概略を示す。 本系についてまとめると、画像形成は半導体電極の光吸収によって生成した少数キャリヤーの関与した電解反応による可視被膜の形成であり、画像の消去は多数キャリヤーによる被膜の溶出反応であり、本系は再生可能な画像形成プロセスである。 さらに、半導体光電極反応を利用する画像形成の一法として、膜電極を用いる画像形成、発色色素を使用する画像形成についても行った。詳細な光学的・電気化学的特性について現在鋭意検討している。

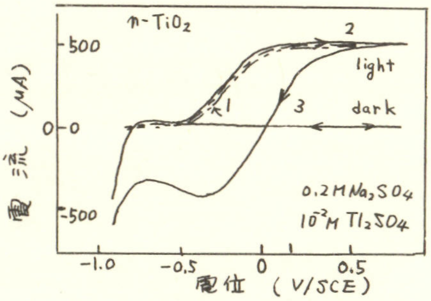


Fig.2. TiO_2光電極の電流電位曲線

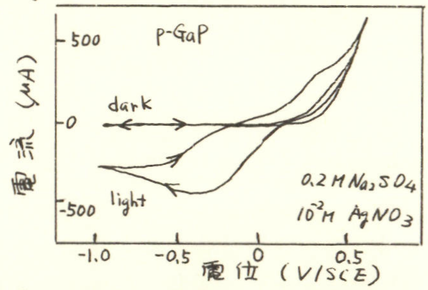


Fig.3 GaP 光電極の電流電位曲線

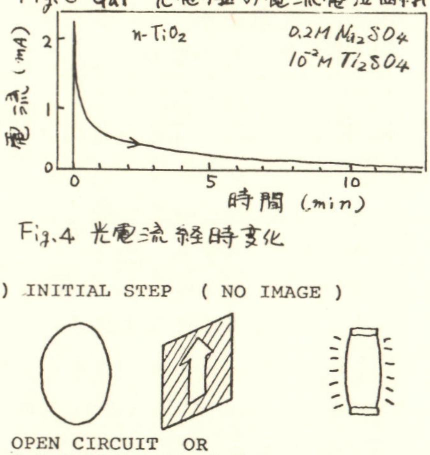


Fig.4 光電流経時変化

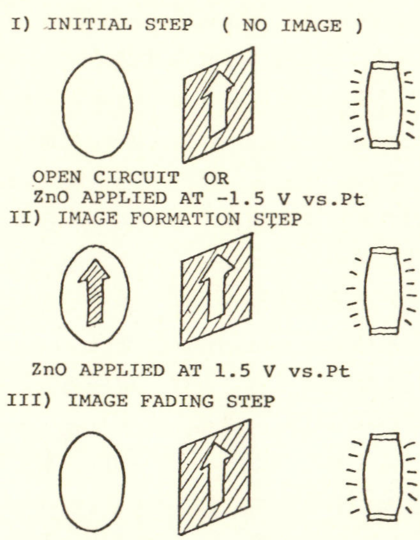


Fig.5 EACH STEP OF THE REPRODUCIBLE PHOTOELECTROCHEMICAL IMAGING (PECI) PROCESS.

1) 日本写真学会,S53,春季大会，井上・他・A-17。
INOUE, FUJISHIMA and HONDA, Chem. Lett., 1197~1200 (1978).
日本写真学会,S53,秋季大会,井上・他.

2) INOUE, WATANABE, FUJISHIMA and HONDA, Chem. Lett., 1073-1076 (1977).
FUJISHIMA, INOUE, WATANABE, and HONDA, Chem Lett., 357-360 (1978).

半導体の光電気泳動と流体力学的不安定性

A111

東京大学生産技術研究所・ *広島大学総合科学部
高橋 章・會川義寛・*豊島喜則・勅柄光則

<u>目的</u>　絶縁性有機溶剤中に負の表面電荷を持って分散したルチル型酸化チタン粒子（粒径約$1\mu m$．粒子密度$\simeq 10^{11}$個/ml）は2枚の透明電極を有するサンドイッチ・セル中で陽極方向へ電気泳動し、陽極面上で静止する。この状態で陽極面を通して酸化チタンの固有吸収光（$\lambda < 415nm$）を照射すると酸化チタンの電荷は正に反転し、陰極へ向かって泳動を始める。陰極で負電荷を回復した粒子は再び陽極へ向かい、光照射中はこの運動がくり返される。このように光照射によって粒子の電気泳動の方向が変化する現象は光電気泳動と呼ばれる。ある値以上の電場のもとで光電気泳動をおこすとFig.1のような定常的な周期的構造が生ずる。このような周期的構造はTiO_2粒子の運動と流体の運動とが結合することによって生ずる．いわゆる電気流体力学的不安定性に基く散逸構造であると考えてこの現象の解析を試みたので報告する。

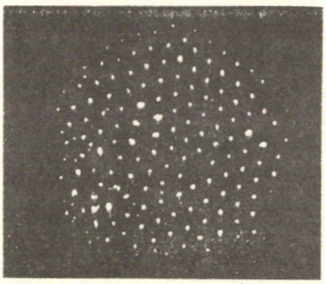


Fig.1　電気流体力学的不安定性による対流構造

<u>方法と結果</u>　Fig.1に示す対流細胞が定常的に維持されるために必要な条件は、系を均質化しようとする力が十分小さいことである。系の均質化は酸化チタン粒子の拡散及び泳動に基く。対流細胞のサイズが流体層の厚み程度であるから、この条件は対流の速さ$v_c \sim \rho_e VL/\eta$が、対流に直交する方向の泳動の速さ$v_p \sim \mu\rho_e L/\epsilon$及び拡散の速さ$v_d \sim D/L$よりも十分大きい事である。ここで$V$は印加電圧、$L$は流体層の厚さ（$L = 75\mu m$）、$\eta$、$\epsilon$は流体の粘度及び誘電率、$\mu$、$D$は粒子のモビリティ及び拡散定数、$\rho_e$は電荷密度である。これより、2つの無次元パラメーター$v_c/v_p \sim \epsilon V/\mu\eta$，及び$v_c/v_d \sim \rho_e VL^2/D\eta$がある臨界値より大きくなることが対流細胞構造を維持するための条件となる。これは系の均一化に粒子の拡散及び泳動のどちらが大きく寄与しているかによっている。そこで粒子の電荷、モビリティ、拡散定数を以下の様に測定してこの機構を明らかにした。電場を加えたセルに光パルスを照射するとFig.2に示す電流が観測される。この特徴は2つの電流極大がみられることにある。電流に極大の現われるのは空間電荷制限電流の特徴である。泳動する粒子群の先端が対極に到達する時間t_m、及び電流極大値I_mは次式で与えられる。

$$t_m = 2(1-e^{-\frac{1}{2}})t_L \qquad (1)$$

$$I_m = \frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}}\epsilon\mu SV^2/L^3 \qquad (2)$$

ここにSは電極面積、$t_L = L^2/\mu V$である。今、最初の電流極大が光パルスによる正荷電粒子の陽極への到達に、第二の電流極大は陰極で負帯電した粒子の陽極への到達に

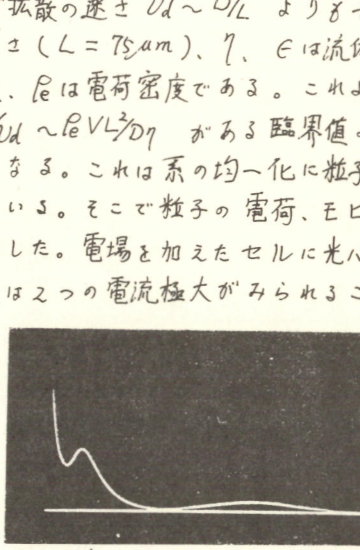


Fig.2. 光パルス照射による過渡電流応答，$V = 200V$

対応していると考えて、t_m^{-1}をVに対してプロットした(Fig. 3)。また印加電圧による電流極大値I_mの変化をFig.4に示す。これらの結果より得られたモビリティ並びにStokes式 $q=6\pi\eta r\mu$ より求めた粒子の電荷qをTable 1に示す。

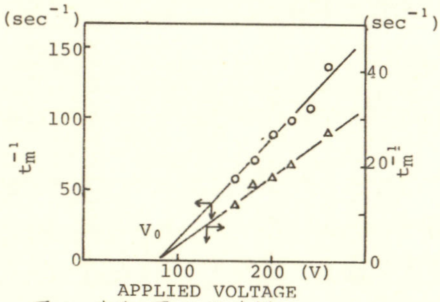


Fig.3. t_m^{-1}の電圧依存性

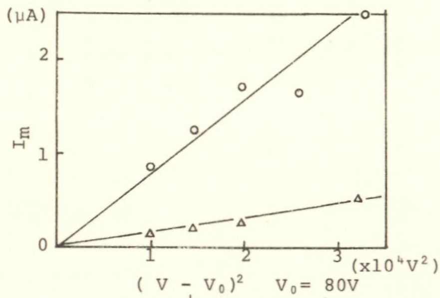


Fig.4 電流極大値I_mのV^2依存性

Table 1. 正負粒子の易動度と電荷量

	μ(cm²/V.sec)	q(coulomb)	q/e
正粒子	3.2x10^{-5}	5.6x10^{-16}	3500
負粒子	0.64x10^{-5}	-1.1x10^{-16}	660

e:電気素量1.6x10^{-19}coulomb

実験によれば、不安定構造出現の臨界電圧は約200Vなので Table.1の値を用いれば $\epsilon V/\mu\eta_p \sim 191$, $\epsilon V/\mu\eta_d \sim 3.2\times10^{11}$ となり、系の均一化に対する拡散の影響は無視できるほど小さいことが結論された。Table 1のデータより粒子の負電荷を正電荷に比べて無視し、流体に非圧縮性を仮定すると次式が成立する。

$$\rho\left\{\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\mathrm{grad})\mathbf{v}\right\}=-\mathrm{grad}\,p+\eta\nabla^2\mathbf{v}+\mathbf{F}$$ [流体の運動方程式]

$$\mathbf{F}=\rho_e\mathbf{E}$$

$$\frac{\partial\rho_e}{\partial t}+\mathrm{div}\,\mathbf{i}=0$$ [電流の連続の式]

$$\mathbf{i}=\mu\rho_e\mathbf{E}$$ (拡散項無視)

ここにρは流体の密度、$\mathbf{v}$は流体の速度ベクトル、pは圧力、$\mathbf{E}$は流体内部の電場ベクトルである。今、各物理量(a)を対流のない初期の値$(\bar{a})$と微小な擾乱$(\hat{a})$との和で表わす$(a=\bar{a}+\hat{a})$。対流のない時には空間電荷制限電流となるので、

$$\bar{\mathbf{E}}=(0,0,E_0)\ ,\qquad \mathbf{i}=(0,0,i)$$
$$\bar{\mathbf{v}}=(\bar{u},\bar{v},\bar{w})=(0,0,0)$$
$$E_0(z)=\left[\frac{2i}{\epsilon\mu}(L-z)\right]^{\frac{1}{2}}\ ,\qquad \rho_e=\left[\frac{i\epsilon}{2\mu(L-z)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

であり、また、$\bar{\mathbf{F}}=\mathrm{grad}\,\bar{p}$なる釣合いが保たれている。擾乱のある状態では、擾乱についての2次の項を無視すれば、流体の運動方程式及び電流の連続の式は $\left[\rho\frac{\partial}{\partial t}-\eta\nabla^2\right]=\nabla^2\hat{F}_z-\frac{\partial}{\partial z}\mathrm{div}\,\mathbf{F}$、及び $\mathrm{div}\left[\mu(\hat{\rho}_e\bar{\mathbf{E}}+\bar{\rho}_e\hat{\mathbf{E}})+\bar{\rho}_e\hat{\mathbf{v}}\right]=-\frac{\partial\hat{\rho}_e}{\partial t}$ となる。ここで溶液内のポテンシャルϕの擾乱$\hat{\phi}$と速度のz成分の擾乱$\hat{w}$に次の形を仮定する。

$$\hat{\phi}=VG(\xi,\zeta)g(\beta)\exp(\omega t)\quad,\qquad(\xi,\zeta,\beta)=(x/L,\,y/L,\,z/L)$$
$$\hat{w}=\frac{\mu V}{L}G(\xi,\zeta)f(\beta)\exp(\omega t)$$
$$\frac{\partial^2G}{\partial\xi^2}+\frac{\partial^2G}{\partial\zeta^2}+\alpha^2G=0$$

これらを上記の擾乱についての式に代入し、$\bar{\rho}_e$, $\bar{\mathbf{E}}$に前に求めた形を代入して整理すると流体、電流それぞれに関して次の2式を得る。

$$\left[\frac{\omega}{P_r}-(D^2-\alpha^2)\right](D^2-\alpha^2)f=-\frac{3}{8}\alpha^2R\left[(1-\beta)^{-\frac{3}{2}}+4(1-\beta)^{\frac{1}{2}}(D^2-\alpha^2)\right]g$$
$$\left[-4(1-\beta)^2(D^2-\alpha^2)D+4(1-\beta)(D^2-\alpha^2)+\frac{8}{3}(1-\beta)^{\frac{3}{2}}\omega(D^2-\alpha^2)+D\right]g=f$$

ここに、$R=\frac{\epsilon V}{\mu\eta}$、$P_r=\frac{\eta}{\rho\mu V}$, $D=\frac{d}{d\beta}=L\frac{d}{dz}$ である。対流細胞構造が定常的に存在する条件$\omega=0$、及びこの2式よりこの系は$R=\epsilon V/\mu\eta$なる無次元パラメータのみに支配されていることがわかった。先の実験よりこの臨界値R_cは191であり、$R>R_c$の時始めて対流細胞構造が出現する。

A112

金属電極の光電気化学的挙動

東海大工. 中村賢市郎.小田扇平.横山正己

1、目的

金属を真空中で、その仕事関数以上のエネルギーを有する光で照射すると、光電子放出を起こすが、溶液中に浸漬された金属の場合にも、光照射により溶媒和電子などを放出して、光電流が観測されることは、Z.A.Roten erg や今井日出夫らにより明らかにされている。従来このための金属電極としては、水銀又は水銀類似の鉛、カドミウム、インジウム、ビスマスのような金属が使用され、化学的安定性の高い白金などは使用されなかった。

本研究では、金属電極として汎用性の高い白金電極の光電気化学的挙動に注目し、その光電気化学的特性を光強度、電極電位、溶液種の影響などから考察を行った。

2、方法

用いた実験装置をFig-1に示す。動作電極に0.785 cm^2の白金板、対電極に5.4 cm^2の白金板、参照電極に飽和甘コウ電極を使用した。定電位法により、ポテンショスタットを用いて電位走査を行い、電位ー電流曲線を測定した。電位走査速度は、8/3 mV/sec で電位走査を繰り返し行い、ポテンシャル曲線が定常になった曲線を測定曲線とした。

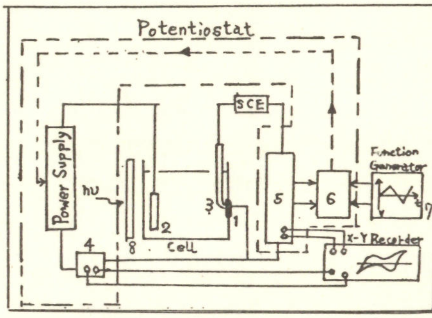


Fig-1. The Experimental Arrangement of The Potentiostatic Method

1. Working Electrode 2. Counter Electrode
3. Luggin Capillary 4. Ammeter 5. Electrometer
6. Differential Detector 7. Function Generator
8. I-R Cut-off Filter

光源には、1 KW－タングステン灯又は、500W－Xe灯を50mmの透過長を有する水でできた赤外カットフィルターを通して使用し、電極として使用した白金板は、重クロム酸混液中に保存したものを10分間蒸留水で超音波洗浄したのち、真空乾燥器で40℃で乾燥させて用いた。

3、結果

一般に金属が真空中でその仕事関数以上の光エネルギーを吸収すれば光電子放出を起す。金属が溶液と接している場合、相界面の障壁を通過又は、越えた放出電子は、溶液中の水分子と一般的には溶媒分子と結合して水和電子あるいは、溶媒和電子を生成する。溶媒和電子生成に関する反応式は、右のように提示される。Mは固体相、Aは溶液相、Sは溶媒和電子と容易に反応する反応種、S'は溶媒和電子による

$$e(M) \rightleftharpoons e(A) \quad (1)$$

$$e(A)+H_2O \rightleftharpoons e^-_{aq}(A) \quad (2)$$

$$e^-_{aq}(A)+S \rightleftharpoons S^- \quad (3)$$

$$S^- \longrightarrow S' \quad (4)$$

$$S^-+H^+ \longrightarrow \frac{1}{2}H_2+S \quad (5)$$

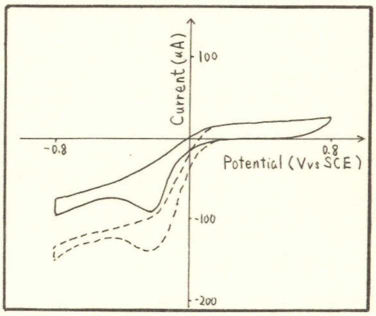


Fig-2 The Cyclic Voltanmetric Curves in Dark and Under Illumination

dash line : under illumination
solid line : in dark

分解生成物を示す。Fig-2は、電極電位変化によるヒステリシス曲線である。これよりカソード分極下において未照射時と光照射時との間に電流差が観察される。これを光電流と定義する。ヒステリシス曲線において、−100mV付近での電流の減少は、白金表面の吸着水素によるものである。又、光照射により電極表面から放出された電子は、溶液内で溶媒和電子となるが、溶液内にこの電子と容易に反応する反応種（捕捉剤）を添加することにより、光電流は増加する。すなわち、捕捉剤濃度を高くするに伴い溶液内のキャリア数（NO_3^-, H^+,その他のイオン,分子等）が増加するため、光電流が増加する。この結果をFig-3に示す。Fig-4は、電極面における光源の光強度（erg/cm^2）を変化させた時の光電流変化を観察したものである。このグラフから光エネルギーが電流に変換される割合を変換効率と言う言葉を用いて表わせば、3×10^{-3} electron/photon である。

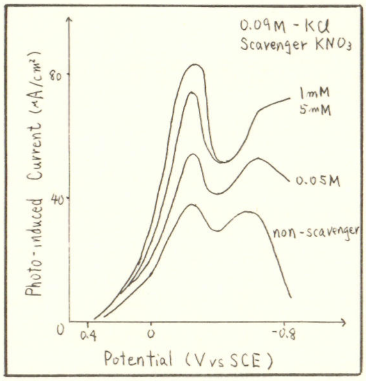


Fig-3. Concentration dependance of the scavenger for the photo-induced current on the electrode potential.

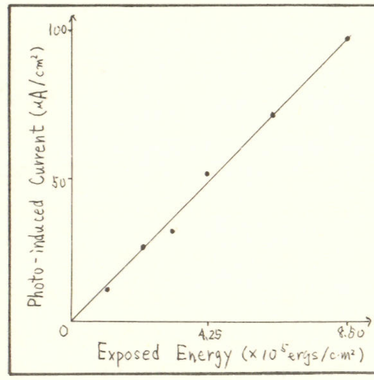


Fig-4 Dependance of the photo-induced current on exposed energy

光電流は、Fig-3で示されたように捕捉剤の添加により増加することが明らかになったが、つぎに光電流の減少がどのような場合に生じるかを検討した。光照射により生成された溶媒和電子は、捕捉剤と反応し最終的に水素イオンと結合し光電流として観察されると考えられる。そのため、H−atomの捕捉剤として良く知られるEthanolを用いてEthanol添加による光電流変化を観察した。Ethanolを溶媒として30％濃度のEthanolに0.09M−KClを支持電解液とし捕捉剤に1mM−KNO_3を使用した。Fig-5に示すように−0.1Vより負側の電極電位において著しい光電流の減少が観察された。これは、Ethanol添加によりアセトアルデヒドを生成し、光電流が減少すると推論される。

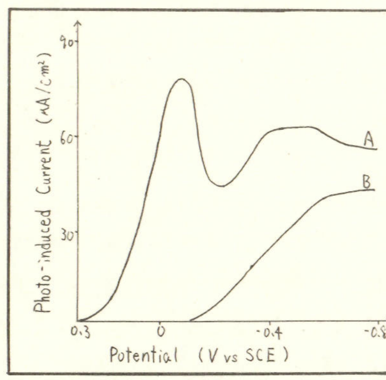


Fig-5 Influence of ethanol on the photo-induced current for 0.09M-KCl solution containing 5mM-KNO_3
A: ip-φ curve in the absence of EtOH
B: ip-φ curve in the presence of EtOH

これらの結果から以下の結論が得られた。白金電極を用いた系では、カソード分極化でのみ光電流が観察され、アノード分極下では観察されない。光電流は、光照射された電極から溶液中への光電子放出によるものであり、最終的に水素ガス生成に伴い観察される。捕捉剤濃度依存性より捕捉剤は、生成された溶媒和電子との反応に寄与する。また、光応答は、波長域が可視域700nm位までにおよぶ。

窒素レーザー励起によるクロロフィルからの電子放出機構

A201

大阪大学工学部　　井村 健，牛田克己，平木昭夫

1. 目的

希薄溶液におけるクロロフィル（Chl）の最低励起一重項状態（S_1）は系間交差により効率よく（約60%の量子収率で）三重項状態（T_1）に変化する。T_1状態のChlはその寿命（～100 μS）の間に二分子間で衝突して電子移動を起しイオン種が生成される。[1]

一方励起光の波長と強度によってはT_1状態を経由しない単純な光イオン化や二個以上の光子を吸収して電子移動反応が起こることが予想される。さらに励起光の強い場合S_1-S_0遷移が誘導放出となりレーザー発振することが認められている。[2]

本予稿ではN_2レーザー（波長337nm＝3.7eV，出力～100kW，パルス巾～20ns）光をChl a分子が吸収して励起状態に上げられた後いかなる挙動を示すか、主としてイオン生成過程に焦点をあてて明らかにすることを目的とした。

2. 方法

Chl aをアセトニトリル，エーテル類などに溶かして（$1\sim2\times10^{-5}$ mol/l）試料とした。

N_2レーザー光（～10^{15} photon/pulse，面積5×20 mm^{2}を石英レンズでしぼって1×5 mm^{2}とした）を照射して生ずる光電流のピーク値の光強度依存性，溶媒効果，蛍光の励起光強度依存性などを調べた。光電流測定用容器は石英角セルにすり合せのついた構造で9 mm間隔の平行電極間に500～1500 Vの電圧をかけた。

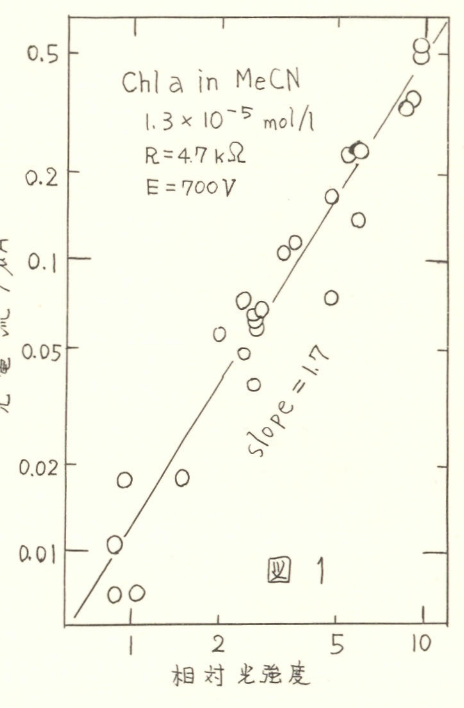


図 1

光強度のやや弱い範囲における光電流の光強度依存性と波長依存性にはフラッシュ光（air gap，電気エネルギー200J，半値巾～5μs）をフィルターで分光して励起光として用いた。

Chl aはカラム精製して可視光吸収でChl b，カロチノイドを含んでいないことを確かめてある。

溶媒はそれぞれ精製し，紫外光吸収と電気伝導度からみて純粋である。

3. 結果

極性溶液中の光電流の一般的な形は、立上りが測定系の時定数（～100ns）より速く，減衰は二次的（時間の逆数に比例，～100μs程度の寿命）であった。さらにO_2を含む溶液においても充分に強い（O_2を除いた場合の1/2）光電流が認められた。なお可視光で励起したときにはT_1を経る電子移動のため，O_2を除去しないと光電流は全

く観測されない。

アセトニトリル，エーテル類，TMS（テトラメチルシラン）中で，光電流のピーク値はかけた電圧に比例し，また光強度の1.5～1.7乗に比例した。図－1に一例を示す。荷電種の生成には二個の光子が関与するものと思われるが，光強度依存性が2乗からずれるのは光吸収に飽和が起っているためであろう。[3] 試料中のChl a分子数は 5×10^{14} 個である。[+)]

さらにN_2レーザーで励起したときの蛍光強度は照射光強度の0.7乗に比例し飽和効果を示した。またフラッシュ光（ピーク波長345nm，半値巾40nm）を照射したとき，光電流は光強度の2.0乗に比例した。この場合光子密度がN_2レーザーに比べて小さいために光吸収には飽和が起らないものと考えられる。

O_2 中でも荷電種が生成することから二光子を吸収するときの中間状態としてT_1よりS_1の可能性が大きい。溶液中のChl aの各状態のエネルギーレベルと寿命を考慮して図2にS_1が才2の光子を吸収するイオン化過程を提案する。

（イオン化収量の波長依存性） 空気を飽和したアセトニトリル溶液にフラッシュ光をcut－off－filterを通して照射し光電流ピーク値の定性的な波長依存性を調べた。試料中のO_2 はT_1の生成を防げ，イオン化はS_1を経由する二光子的なものと直接イオン化に限られている。I_p-S_1（≒3.4eV）以下の光で励起したときイオン収量は極めて小さかった。励起光が約5eV以上からイオン収量が急激に増大し前者の約100倍となった。このときのイオン収量は光強度に比例し，直接イオン化によるものと思われる。

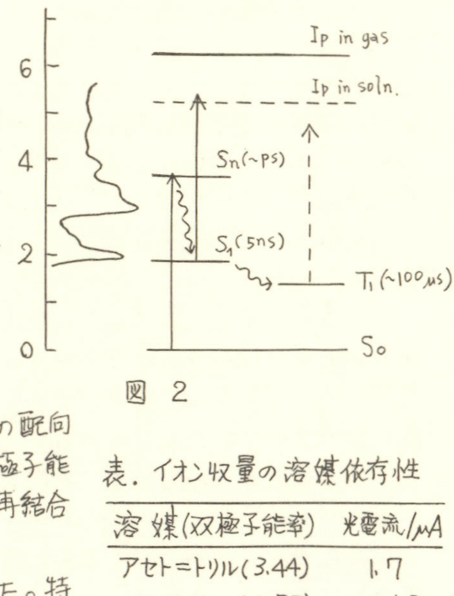


図 2

（溶媒効果） イオン収量の溶媒依存性を表に示す。アセトニトリルとエーテル類の内で，収量は溶媒分子の双極子能率とともに大きくなっている。イオン化準位以上に励起されたChl aが電子を放出してChl a^+ とe^-に分離していく過程に溶媒の配向が影響して収量に差が生じているように見える。双極子能率の小さい溶媒中では生じたChl a^+とe^-がそのまま再結合する割合が大きいであろう。

表．イオン収量の溶媒依存性

溶媒(双極子能率)	光電流/μA
アセトニトリル(3.44)	1.7
THF (1.75)	0.12
エチルエーテル(1.15)	0.02
ジオキサン (0.45)	0.00
TMS (—)	100*
ピリジン (2.37)	0.06**

* 光電流のdecayが極めて速い

** 光強度依存性が1乗

TMSとピリジン中の光電流は特異な挙動を示した。特にピリジン中では光電流は光強度の1乗に比例し，電圧の0.8乗に比例する，ピリジン分子の極性に比べて光電流が小さすぎるなどの事実が見い出された。

+) 試料中で光の照射される体積は $0.05\,cm^3$ であり，光子数は $\sim10^{15}$ 個である。

1） T. Imura 他， Photochem. Photobiol. 22, 129 (1975)

2） J.C. Hindman 他， Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 5 (1977)

3） U. Lachish 他， J. Chem. Phys. 64, 4205 (1976)

A202

クロロフィル累積膜被覆電極の調製法の検討と電極の安定性について

繊維高分子材料研究所
入山啓治

1．一般に，色素被覆電極を採用した光電極反応によって得られるシグナル（光起電力，光電流等）は，被覆される色素の側から考察されると，①試料色素中の本来の不純物又は電極反応中に生成する色素の分解生成物の種類と量，②色素の被覆の状態（被覆膜の厚み及び均一性，被覆膜中での色素分子の配列・配向状態）等の影響を受けることが予想される。これらの点に検討を加えた結果（我々が従来なしてきたクロロフィルの研究の過程で開発された手法を，Biomimetic Photoelectrochemistryの観点から見直し，又光電気化学の方面から要求される色素被覆の形状及びクロロフィルa (Chl-a)分子の分子集合体（単分子膜・累積膜，ミセル等）形成能を勘案し）Chl-a分子等からなるLangmuir-Blodget膜を各種電極板上に累積せしめて調製されるChl-a累積膜被覆電極は，光エネルギーを電気エネルギーに変換する電極形態として優れたものであると結論した。本報告では，Chl-a累積膜被覆電極の調製法及びそれにかかわる基礎的手法について検討を加えたので述べられる。

2．試料Chl-aのカロチノイド等による汚染，ある種のChl-a分解生成物は，Chl-aの赤色部吸収を利用する分光学的手法では，それらの検出はほとんど不可能であった。例えば，カロチノイドはその赤色部に吸収を有さず，然も少量のカロチノイドの全吸収は，Chl-aの吸収によってマスクされてしまい，Chl-aの物理又は物理化学的性質に影響を及ぼすことが認められている。又，通常の実験条件下でしばしば生成するクロロフィルa'（Chl-aのケト－エノール互変異性体又はエピマーであると考えられている）の可視部吸収スペクトルは、Chl-aのそれと全くといってよい程類似している。幸いなことに，クロマトグラフィーの手法によって、これらは互に分離されるので、Chl-aの純度及び化学的安定性の検定には、分光学的手法とともにクロマトグラフィーの手法を併用することが必須と結論された。光電極反応では、クロロフィル分子は光照射されるが，Chl-a分子は光に対して不安定で光酸化をうけ，酸性側ではフェオフィチンaを生じ，O_2の存在下では酸化され，又クロロフィルa'を生成しやすい。ここで述べられた事柄について、我々は、カロチノイドによる試料Chl-aの汚染を未然に防ぐChl-aの分離精製法[1,2]を確立し，本報告で用いられたChl-aはこれらの手法で調製されたものであった。Chl-aの純度及び安定性の検定は，分光学的手法とともに、Chl-aを迅速簡便に定性分析する手法としてシリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) の手法[3]を開発し使用し，10^{-9} gまで定性定量分析，10^{-10}～10^{-11} gまで定性分析する手法として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の手法を開発し[4,5]使用した。これらの分析手法を併用した結果，ベンゼン溶液中である一定時間以上Chl-aを保存すると、保存温度に依存するが，かならずクロロフィルa'の生成が認められた。又水性ベンゼン溶液中では、フェオフィチンaの生成も認められた。一般に，Chl-a分子は溶液中では化学的に不安定で、暗室中ではフェオフィチンaやクロロフィルa'の生成が認められ，光照射されると更に多種のChl-a分解生成物の生成が認められた。極性溶媒中よりか無極性溶媒中の方がChl-a分子はより安

定に存在した。従って Chl-aを電解液中に溶解せしめ光電極反応をなす場合、Chl-aの正しい役割を抽出する上で、実験中の Chl-a分子の安定性を絶えず検定する必要があると結論された。

3．電極に被覆される色素の被覆状態に要求されることは、①均一に塗布された薄膜であること，②薄膜の厚みを調節できること，③薄膜内の分子が互にある種の配列・配向することができ、それらを調節できること，等である。Langmuir-Blodget膜は、これら要求に答えるものであり、Chl-a 分子はこの膜を形成する。[6] 色素被覆膜の物理的状態は、色素中の不純物と同様，光電極反応の内容に影響を及ぼすことが予想されるので、物理的状態のはっきりとした Chl-a 累積膜被覆電極を調製する技術の確立を意図した。Chl-a単分子膜は、暗室中で，10^{-3}−10^{-4}Mクロロフィルベンゼン溶液が、10^{-3}MpH8 リン酸緩衝液上に滴下され調製された場合，物理的に安定であり，単分子膜を構成する Chl-a分子も化学的に安定であることがわかった。Chl-a 分子は一度単分子膜を形成すると、溶液中よりかはるかに安定となり、クロロフィルa'やフェオフィチンa の形成速度は遅くなった。Chl-aとステアリン酸との混合単分子膜を調製しようとしたが、ベンゼンからなる展開溶液中で、Chl-aのフェオフィチン化等がおこっていた。Chl-aとレシチンは、混合単分子膜を形成することがわかった。水面上に拡げられた単分子膜が、固体板上にきちんと積层されてるかどうかの検定は、累積比の測定によってなされた。(この測定についてはすでに報告した。[6,7])。Chl-a累積膜が電極表面を被覆できるかどうかは、　固体表面の性質に強く依存した。同種のものでも被覆されたものとされぬものとがあった。固体板として、ガラス板，石英板，白金板，ガラス板に白金を蒸着したもの，ネサガラス，TiO_2 結晶板，ガラス板に金，アルミニウムを蒸着したもの等が用いられ、2とここで述べられた手法で各種累積膜被覆電極調製を試みた結果，各々条件は異なるがその調製に成功した。

4．こうして調製されたChl-a累積膜をpH4 の水溶液につけ，500Wキセノンランプの白色光を照射しても、少くとも6時間は、Chl-a 分子が化学的に安定であることがわかった。中性付近ではもっと安定であった。Chl-aとレシチンからなる単分子膜で構成される累積膜中のChl-a分子は更に安定であった。酸化剤，還元剤の存在に対しても、溶液中よりかはるかに安定であった。このような性質は、光電極反応をなす場合都合のよいものである。

5．以上，従来我々によってなされたクロロフィルの研究の中で得られた知見を、光電気化学の分野に寄与することを意図してまとめて報告するものである。

(文献) (1)吉浦昌彦，白木勝，入山啓治，天田正敏：日本化学会才38 春季年会口頭発表う論文投稿中.' (2)入山啓治：Biochem. Biophys. Res. Comm., 印刷中．(3)白木勝，吉浦昌彦，入山啓治：Chem. Lett., pp.103 (1978). (4)吉浦昌彦，入山啓治，白木勝：Chem. Lett., pp. 281 (1978). (5)入山啓治，吉浦昌彦，白木勝：J. Chromatogr., 154, 302 (1978)；吉浦昌彦，白木勝，入山啓治：日本化学会才38 秋季年会口頭発表．(6)入山啓治，吉浦昌彦，白木勝，杉道夫，飯島孝：膜，3，256（1978）．(7)入山啓治：日本化学会才38春季年会口頭発表；Photochem. Photobiol., 論文投稿中（内容受理済）.

クロロフィルとキノン類との光電極反応

A203

都立大学工学部，繊維高分子材料研究所* 天田正敏，入山啓治*
志村美知子，馬場英夫，吉浦昌彦*，白木勝*

1、光合成の初期過程で重要な役割を果たしているクロロフィル（Chl）は、近年光エネルギーを電気エネルギーに変換する観点から注目を集めている。光合成の第一過程は、葉緑体中の反応中心クロロフィルの励起により、そこから電子が電子受容性物質（例えばプラストキノン）へ移動する過程とされている。一方in vitroでのChlはその励起状態において電子受容性物質（例えばベンゾキノン）と反応して光酸化され、また電子供与性物質（例えばハイドロキノン）と反応して光還元されることが、ESR，flash photolysis等の実験から明らかにされている。本報告では、このようにChlと電子授受を行なうと推定されるキノン類に着目して、光電変換の観点から、特にクロロフィルa（Chla）を塗布した電極を作成し、その電極とキノン類との反応を光電流、光起電力の測定から検討した。

ところで、in vitroにおけるChl分子は光，熱，酸等により分解することが知られているので、Chlを取り扱う際には、その純度及び安定性を確認する必要がある。しかし分光学的な手法には限界があり、例えばChl aとクロロフィルa'（Chl a'）とを明確に区別することができない。幸いなことにクロマトグラフィーの手法を用いると、このChl aとChl a'とは明確に分離でき、しかもChl aを容易に定性分析できる。そこで本報告では、電極中のChl aの安定性を薄層クロマトグラフィー（TLC）の手法を用いて検討した。

2. ほうれん草からアセトンを用いて抽出し、ジオキサン法(1)によって粗Chlを得た。このようにして得た粗Chlをショ糖カラムにかけ(2)、分離精製し純粋なChl aを得た。吸収スペクトル及びTLC(3)とを併用してChl aの純度を確認した。Chl a被覆電極は、Pt板上にChl aを含むエーテル溶液を塗布し、エーテルを蒸発させて作成した。電解液には、0.2MKClを含むクエン酸−NaH_2PO_4系緩衝液を用い、さらに適当なキノンを加えた。使用したキノンは、ハイドロキノン（H_2Q），p−ベンゾキノン（Q），アントラキノンβスルホン酸ナトリウム（AQ−2SNa）であり、いずれも試薬特級または再結により精製したものを用いた。あらかじめ脱酸素した窒素ガスを電解液に通じ、溶液中の酸素を除去しておいた。対極には白金板を用い、光電流はポテンショスタットによる電位規制下で（vs.SCE）ピコアンメーターを用いて測定した。またopen・circuitの光起電力はエレクトロメーターにより測定した。光源には500Wキセノンランプを用い、色ガラスフィルター（$\lambda >$ 570mm）を通してChl a被覆電極に光照射した。光電流の作用スペクトルの測定の際には、干渉フィルターを用い、単色光を電極面に照射した。毎回実験前及び実験後に、電極中のChl aの安定性をTLCで確認した。

3. 図1にChl a被覆電極を用いた場合の光電流の電位依存性を示す。0V（vs.SCE）付近をピークに、それよりも正負いずれの場合にも光電流の減少が観測された。同様に溶液中にAQ−2SNa（5×10^{-4}M）を加えた場合にも同様な電位依存性を示すが、AQ−2SNaがアクセプターとして有効に働いているため、Chl a被覆電極単独の場合に比べて大

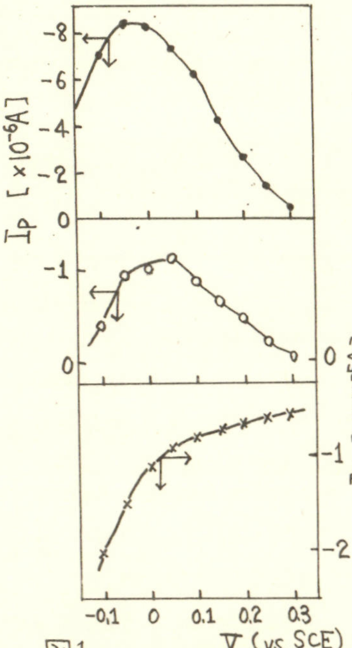


図1.
—○—：光電流
—●—：光電流（AQ−2SNa添加）
—×—：暗電流

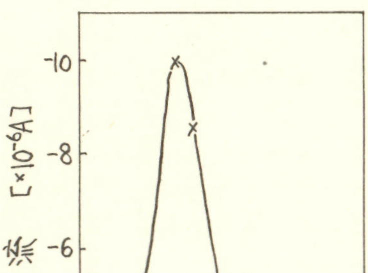


図2.
—○—：添加物なし
—△—：H_2Q（5×10^{-3}M）添加
—×—：AQ−2SNa（5×10^{-4}M）添加

きなカソード光電流が観測された。またH_2Q（5×10^{-3}M）を溶液中に加えた場合、H_2Qがドナーとして働くことが予想されるが、酸性領域ではカソード光電流が観測され、ドナーとしての効果は認められなかった。このことに関しては現在検討中である。一方中性領域ではアノード光電流が観測され、H_2Qがドナーとして作用しているとみられる。図2にはカソード光電流の最大値のpH依存性を示した。図から明らかなように、いずれの場合にもカソード光電流の最大値はpH4付近にピークを示し、Chl a被覆電極の光応答性と良く一致している。pH4以下で光電流の減少が認められるが、これはChl aがフェオフィチンa(Pheo a)に一部変化したことによるものと推定される。Chl a被覆電極中のChl aの安定性をTLCで確認したところ、やはりpH4以下でChl aが一部Pheo aに分解していることが認められた。（表1）またpH4以下での光電流の減少がPheo aによるものであることを確認するためにPheo aを塗布した電極を作成し、その電極の光応答性を調べてみるとアノード光電流が観測され、確かにChl aの分解によるPheo aの生成がカソード光電流減少の原因と結論された。Q（5×10^{-3}M）を溶液中に加えると、やはりカソード光電流が観測されたが、AQ−2SNaほどの効果は認められなかった。ところが、Chla被覆電極中のChlaの安定性をTLCで確めたところ、Chlaのスポットの後に青色のChl a分離生成物と思われるスポットが現われた。これはChl aの酸化生成物と考えられるが詳細は検討中である。

(1) 入山啓治，小倉長雄，高宮篤：J. Biochem., 76, 901 (1974) (2) 吉浦昌彦，白木勝，入山啓治，天田正敏：日本化学会才37春季年会口頭発表 (3) 白木勝，吉浦昌彦，入山啓治：Chem. Letts., 103 (1978)

表1. TLCによる電極中のChl aの定性分析

pH	実験前	実験後	pH	実験前	実験後
12.08	Chl a	Chl a	3.81	Chl a	Chl a, Pheo a
10.20	Chl a	Chl a	3.68	Chl a	Chl a, Pheo a
8.30	Chl a	Chl a	2.68	Chl a	Chl a, Pheo a
7.10	Chl a	Chl a	1.72	Chl a	Chl a, Pheo a
6.08	Chl a	Chl a			
4.89	Chl a	Chl a			

A204

光合成初期過程の電気化学的シミュレーション（オ4報）非水溶媒中におけるクロロフィルaの光電極反応

東京大学工学部　宮坂　力　渡辺　正
藤嶋　昭　本多　健一

1．光合成初期過程の光学系IIは、電気化学的にはChlorophyll a（Chl a）により増感されるphotoanodeとして取り扱える。Chl a photoanodeに関しては既にn型半導体（ZnO，CdS）及び金属電極上にコーティングされたChl a固体層の増感光電流が調べられているが、Chl aの均一溶液の光電極挙動についての報告例は少ない。非水溶媒中のChlの取り扱いは、水溶液系でしばしば問題となるChlのフィオフィチン化（脱Mg）が抑制される他、溶液中の他の色素との相互作用を検討できる上で都合がよい。本報では、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）を溶媒としてChl a溶液のアノード増感光電流を測定し、他の光合成色素とのエネルギー的相互作用についても若干の検討を加えた。

2、Chl aはホウレンソウよりジオキサン法とショ糖カラムクロマトにより抽出した。βカロチン，ハイドロキノン（H_2Q）は市販の特級品を用い、DMFは特級溶媒を脱水して用いた。Chl a DMF溶液は$0.8-0.7\times10^{-4}$Mに調製し、支持塩として過塩素酸ナトリウム0.1M，還元剤としてH_2Qを0－0.02Mの範囲で添加した。PhotoanodeにはSnO_2薄膜透明電極（膜厚2000Å）をセルの窓として用い、白金を対極，Ag wireを参照電極として電極電位をポテンシオスタットにより規制した。電解液は測定を通じN_2をバブルした。500W Xe灯を光源に用い単色光を照射し、前報に従って[1]光電流をピコアンメータ（Keithley,417）によって測定した。

3、Chl a DMF溶液は還元剤H_2Qの無添加及び存在下のいずれの系でもアノード光電流を生じた。H_2Q 0.02Mのもとでの光電流スペクトルをFig.1に示す。光電流は665nm，420-25nmにそれぞれred，blueバンドのピークをもち、その作用スペクトルは溶液の吸収スペクトルに近い。これらの光電流ピークは既に報告したChl a単分子膜[1]における光電流ピーク（675nm，410-15nm）より各バンドで短波長及び長波長シフトしており、Chl aモノマーの光電極反応に由来するものと考えられる。光電流値のblue/redピーク比約1.3はChl a溶液の吸光度比（1.33）とよく一致し、400-10nm及び510-20nmに特性ピークをもたないことからも、電極界面におけるChlのフィオフィチン化はほとんど起こっていないとみられる。665nmにおける光電流値の電極電位依存性を還元剤無添加とH_2Q 0.02M添加の場合について測定した。結果をFig.2に示す。いずれの場合も光電流は－0.1 V vs. Ag wire付近からアノード分極に従って増加し、$[H_2Q]=0$では0.5 V vs. Ag wire，$[H_2Q]=0.02$Mでは0.8 V vs. Ag wire近くでほぼ飽和する傾

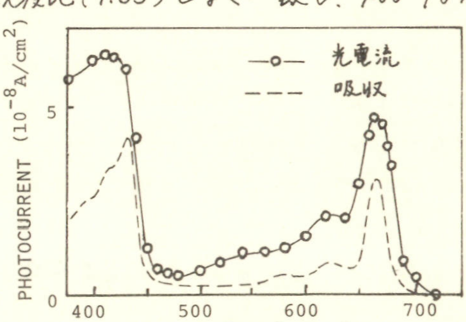


Fig.1　Chl a DMF溶液の光電流スペクトル
E＝0.3 V vs. Ag wire，H_2Q 0.02M

向がみられた。$[H_2Q]=0$ において 0.8 V以上で光電流が減少する傾向を示すのは、暗所でChl a の酸化($E_0=0.6$ V vs. SCE)が始まるためと考えられる。一方、−0.1V 以下でみられたカソード光電流は、他の色素水溶液−SnO_2電極系と同様に溶存O_2及び不純物キノンなど酸化剤の影響によるためとみられ[2]、さらに厳しく脱O_2した条件下で測定を試みている。ここでH_2Qの添加による光電流の増加は、前報と同様に[1]還元剤の強色増感効果(例えば、Chlの光酸化ラジカルをH_2Qが還元する過程など)によると説明できる。光電流のH_2Q濃度依存性を 0.3 V vs. Ag wire で測定した結果、$[H_2Q]\sim3\times10^{-3}$ M付近で、光電流の増大が飽和する傾向を示した。 Red band の光電流値の照射光強度への依存性を $<10^{15}$ photons/s の光量範囲、電位 0.3 V vs. Ag wire, H_2Q 0.02 M の条件下で調べた結果、単調な比例関係が得られず、光量の小さい域で光電流増加の勾配がより大きくなる semilinear な関係が得られた。この原因は結果の再現性の確認と合わせて目下検討中である。

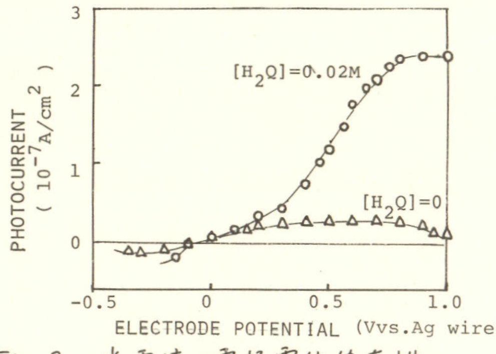


Fig. 2 光電流の電極電位依存性
665 nm 光照射

光合成においてアンテナ色素、特にカロテノイドからChl aへのエネルギー移動は高い効率でおこることが知られている。均一溶液系を利用し、そのシミュレーションとして、Chl a DMF溶液(7×10^{-5}M)にβカロチン(3.3×10^{-5}M)を添加し、光電流測定によりβカロチン−Chl a間のエネルギー移動の有無を確認することを試みた。H_2Q 0.02M の存在下、0.3 V vs. Ag wire のもとでβカロチンは単独ではSnO_2に対し増感光電流を示さなかった。Chl a + βカロチンの混合系では、実測された光電流スペクトルはほとんどChl a単独のそれに近く、わずかに490nm付近にβカロチンに由来するとみられる光電流応答が観測された程度で、βカロチンからChl aへのエネルギー移動はこの場合起こっているとしても効率は小さいと考えられる。ただし、色素濃度が希薄なこと、水及び酸素による影響が無視できないことなどから、目下Chl a濃度のより高い系で効果を検討中である。この他、Chl a の quencher として知られるビタミンK_1の添加効果についても光電流への影響を調べている。

以上述べたChl a DMF溶液のアノード増感光電流の量子効率は、H_2Q無添加の系で最大約5%、H_2Qを添加した系ではその数倍に達すると見積られ、Chl a単分子膜−SnO_2電極で得られた光電流効率[3]に比べると前者の系では十分に大きく、後者の系ではほぼ同じ程度であった。今後、このような非水溶液中のChlの光電極反応を利用して、Chlと水との相互作用及びChl−光合成色素間エネルギー移動の検討などに本実験の展開を期待するものである。

1) 宮坂 他,電化才44回大会要旨集, p28 (1977).
T. Miyasaka, et al., J. Am. Chem. Soc., 100(21) (1978) in press.

2) 渡辺 他, 日化才37回年会要旨集Ⅰ, p139 (1978).

3) 宮坂 他, 日化才37回年会要旨集Ⅰ, p135(1978); 同才38回要旨集, #3D21 (1978).

A205 クロロフィル-液晶電極

東工大資源研・ 相沢益男・平野盛雄・鈴木周一

1、光合成の機構に着目して，クロロフィルを光電気化学系に導入する研究が数多く行なわれているが，クロロフィルのエネルギー伝達を効率的に行ない，安定性を向上することが重要な課題とされている。演者らは，光合成が行なわれるシラコイド膜が液晶状態であることを考慮して，クロロフィル分子を液晶薄膜中に固定化し，光電気化学反応を行なうこととした。そこで金属電極をクロロフィル-液晶薄膜で被覆し，この電極をクロロフィル-液晶電極と称することとした。クロロフィル-液晶電極は，所期の通り光応答を示し，しかもクロロフィル/液晶の比に依存して光応答性が著しく変化することが見出された。また液晶膜中のクロロフィルは，酸性水溶液に接した状態においても長時間安定であることが明らかにされた。本報においては，クロロフィルの光応答性におよぼす液晶の効果を中心に，クロロフィル-液晶電極の特性を述べる。

2．クロロフィルはホウレン草から常法に従って抽出し，石油エーテル溶液として冷暗所（約4℃）に保存した。液晶としては，N-（p-メトキシベンジリデン）-p'-ブチルアニリン（MBBA），4'-ヘプチル-4-シアノビフェニル（HCB）およびコレステリルオレート（COL）を用いた。それぞれの液晶をベンゼンに溶解し所定の濃度の溶液とした。クロロフィル溶液と液晶溶液を混合し，クロロフィル/液晶のモル比が異なる溶液を調製した。これらの溶液を白金板（2×4 cm^2）に滴下展開し，風乾して薄膜とし，クロロフィル液晶電極とした。使用した液晶に対応して，クロロフィル-液晶電極をE（MgChl-MBBA），E（MgChl-HCB），E（MgChl-COL）と略記する。なお液晶を含まないクロロフィル電極をE（MgChl）と表わす。

3．クロロフィルおよびMBBAをそれぞれ 1.4×10^{-8} mole/cm^2，4.2×10^{-8} mole/cm^2 含むE（MgChl-MBBA）の光電位を，pH3.5 のM/30酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液中で測定した。E（MgChl-MBBA）の暗電位は+100 mV vs SCEであった。電極面に可視光を照射すると，電極電位は約20 mV貴に変化した。光を遮断し電極電位が元の暗電位に戻った後，再び光照射すると約60 mVの光電位が発生した。同様に3回目の光照射によって約110 mVの光電位が得られた。更に光の遮断，照射を繰り返しても光電位はほぼ定常であった。この様な現象はE（MgChl-HCB）およびE（MgChl-COL）においても認められたが，液晶を含まないE（MgChl）については認められなかった。

光電位の発生におよぼす各種液晶の効果を検討したところ，MBBAは著しく光電位を増大するが，HCBおよびCOLはむしろ光電位を抑制することが示された。しかもE（MgChl-MBBA）の光電位発生速度は，E（MgChl-HCB），E（MgChl-COL），E（MgChl）に比べてきわめて大きい。すなわちMBBAはMgChlの光電位を増大し，光応答を促進する効果を示した。

E（MgChl-MBBA）の光電位および光応答速度は，クロロフィル/MBBAモル比、

およびpHなどに依存して顕著に変化した。MBBAのモル比を増大すると光電位，応答速度ともに増大した。ただし，クロロフィル：MBBA＝1：3で最大となり，それ以上にMBBAが増大すると，むしろ光応答性が抑制された。以後の実験においては，クロロフィル：MBBA＝1：3のE（MgChl－MBBA）を用いることとした。E（MgChl－MBBA）の光電位は，中性領域で小さく，酸性領域で非常に大きくなることが認められた。とくにpH 3～3.5できわめて大きな光電位が得られた。通常このような酸性条件下では，Mg^{2+}がポルフィリン環から解離するとされているが，MBBA薄膜に固定されたクロロフィルは10時間以上も安定であることが示された。

MBBAはサーモトロピック液晶であり，20－47℃で液晶相を形成するとされている。E（MgChl－MBBA）の光応答性を種々の温度で検討したところ，約47℃以上ではMgChl－MBBA薄膜が不安定となり，膜を形成し得ないこと，および20℃以下においては光応答性が著しく抑制されることがわかった。したがって以上の光応答性の促進効果は液晶状態のMBBAによって発現されているものと考えられる。

光照射下における定電位電気化学反応によってE（MgChl－MBBA）から水素発生が促進されること，およびMgChl－MBBA膜中のクロロフィルの分子状態についても述べる。

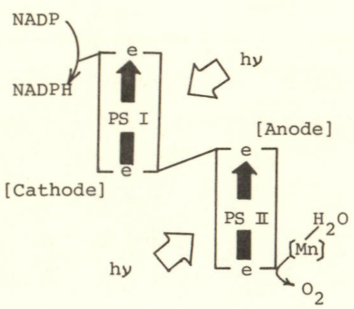
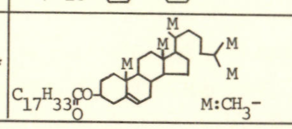


図1

	Chemical structure	M.W.	Mesomorphic R. (°C)
MBBA*	$CH_3O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_4H_9$	267	20-47
HCB**	$C_7H_{15}-C_6H_4-C_6H_4-CN$	277	28-42
COL***		650	17-51

*   MBBA:N-(p-Methoxybenzylidene)-p'-butylaniline
** HCB :4'-Heptyl-4-cyanobiphenyl
*** COL :Cholesteryl oleate

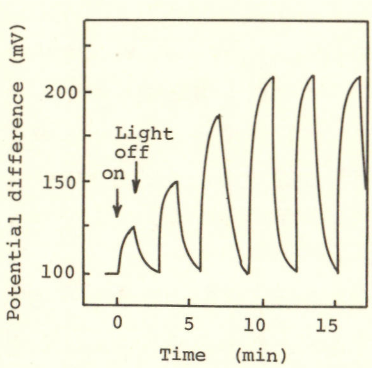


図2

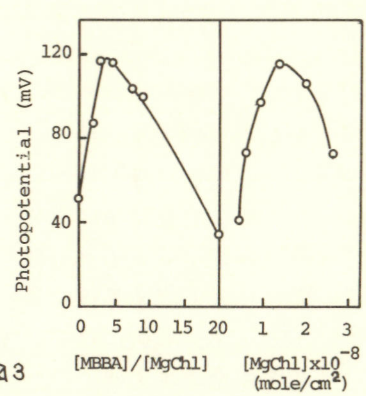


図3

文献）

1） M.Aizawa, N.Suzuki, F.Takahashi, S.Suzuki, J.Solid-Phase Biochem. 2 111 (1977)

2） M.Aizawa, N.Suzuki, M.Hirano, S.Suzuki, Electrochim. Acta 23 (11) (1978)

A206

リポゾーム系での光酸化還元反応と膜を介しての反応の結合

東京大学生産技術研究所、*広島大学総合科学部
栗原和枝、*豊島喜則、鋤柄光則

1. 目的

膜系を用いて光エネルギーを化学エネルギーへ変換し、その有効利用を図るための基礎的知見を得る目的で、クロロフィルa(Chl)を含む脂質二分子膜リポゾーム系の光応答性を調べた。我々は既に上記の系を用いてChlによる膜界面でのCu^{2+}の光還元反応を測定し、反応が膜を隔てて存在する還元剤(アスコルビン酸)によって促進されることを示し、反応の現象論的な速度解析を行った。[1] さらに膜を介しての反応の結合機構を明らかにするために$K_3Fe(CN)_6$の光還元反応を測定し、プロトンキャリアである carbonylcyanide m-chlorophenyl hydrazone (CCCP)の影響および反応に共役するプロトン輸送について得た結果を報告する。

2. 方法

$K_3Fe(CN)_6$の還元；ホウレン草より抽出・精製したChlと卵黄レシチンの混合物を、1.0 M TrisCl, 0.1 M KCl (pH 7.5)中で超音波処理してリポゾームを作成した後、分散液をSephadex G50カラムに通して試料とした。光源にはXeランプ(500W)を用い、DY-49、IRカットフィルターおよび水槽を通して光照射し、リポゾーム外液中に加えた$K_3Fe(CN)_6$の光還元をイオン選択性電極で測定した。溶媒はすべてAr飽和し、操作はAr雰囲気下で行った。

プロトン輸送；上記と同様にして0.01 Mリン酸緩衝液、0.1 M KCl (pH 7.0)中でリポゾームを作成し、Sephadex G50カラムで外液を0.1 M KCl, 10^{-4} M $K_3Fe(CN)_6$に置換し、外液中のpH変化をガラス電極で測定した。

3. 結果

代表的な結果をFig. 1に示す。図は$Fe(CN)_6^{3-}$の濃度変化の対数を時間に対してプロットしたものである。光照射すると$Fe(CN)_6^{3-}$の還元が観測され、その還元速度は膜中にCCCPを加えると増加した。反応の作用スペクトルはリポゾーム中のChlの吸収スペクトルにほぼ一致し、反応に伴うChlの吸光度変化は$Fe(CN)_6^{3-}$の還元量の10^{-2}程度で十分に少ないことを確認した。また同じ系でChlカチオンラジカルのESRシグナル($g=2.0028$, $\Delta H_{pp}=7.5$ gauss)がCCCPの有無にかかわら

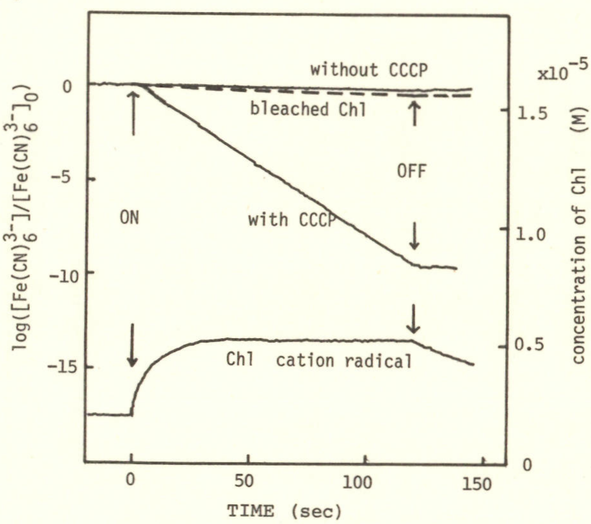


Fig. 1 $[Fe(CN)_6^{3-}]_0 = 2\times10^{-4}$ M

ず光照射時に観測された。その生成の時間変化をFig.1にあわせて示す。これは$Fe(CN)_6^{3-}$の還元の第1段階がChlカチオンラジカルの生成であることを意味している。また還元速度の初期値の光強度依存性をFig.2に表わす。

Fig.3に$Fe(CN)_6^{3-}$の還元速度の初期値および還元量を、系に加えたCCCP濃度に対してプロットした。CCCP濃度を大きくすると、還元速度はある濃度から急激に上昇し、ある濃度以上で一定になる。同様な系での光照射時の外液中のpH変化をFig.4に示す。CCCPが存在すると外液中のプロトン濃度の増加がみられる。この変化は外液中のプロトン濃度があらかじめ内腔液中よりも高くしてあることを考慮すると単純なH^+イオンの拡散過程とはみなしえず、膜の両界面で起る光酸化還元反応に基づく内側から外側への電子移動に伴って外側へのプロトン輸送が起るものと考えられる。

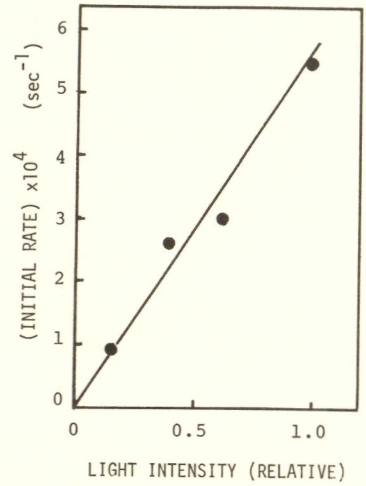


Fig. 2

以上の結果からCu^{2+}−アスコルビン酸の場合[1]と同様に次のような反応機構が考えられる。

$$Chl \xrightarrow{h\nu} Chl^* \qquad (1)$$

$$Chl^* \xrightarrow{k_1} Chl \qquad (2)$$

$$(Chl^*)_o + Fe(III) \xrightarrow{k_2} (Chl^{+\cdot})_o + Fe(II) \qquad (3)$$

$$(Chl^+)_o + Fe(II) \xrightarrow{k_3} (Chl)_o + Fe(III) \qquad (4)$$

$$(Chl^{+\cdot})_o + (Red)_i \xrightarrow{k_4} (Chl)_o + (Ox)_i \qquad (5)$$

$$(H^+)_i \longrightarrow (H^+)_o$$

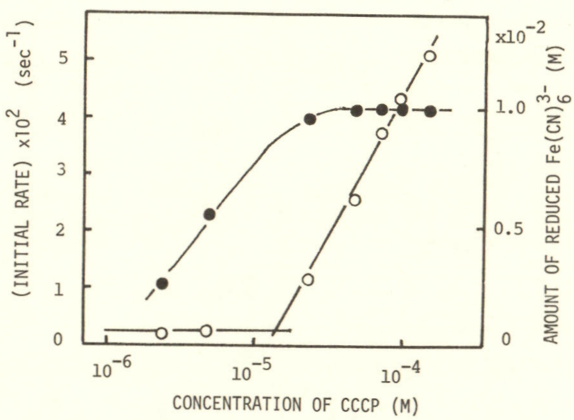


Fig. 3

(ここでFe(III)は$Fe(CN)_6^{3-}$を、添字i, oはリポゾームの内, 外を表わす)

$Fe(CN)_6^{3-}$の還元の場合、リポゾームの内側に特別な還元剤(Red)を加えていない場合にも反応は進行する。このことは水がRed.として作用している可能性を示すものと考える。

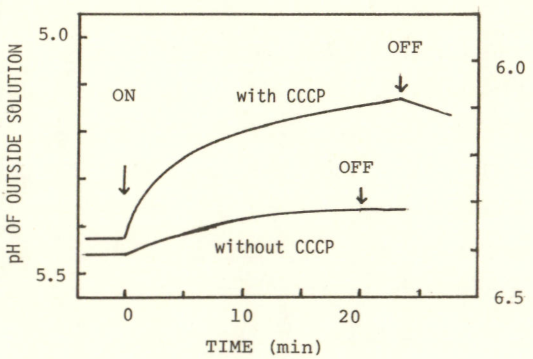


Fig. 4

文献

1) K. Kurihara, Y. Toyoshima, M. Sukigara, 6th International Biophysics Congress, V-3-(510), (1978). ; BBA投稿中.

ヒドロゲナーゼとクロロプラスト光化学系を利用する水素発生の試み

A207

静岡大学教育学部　八木達彦　・　島根大学農学部　落合英夫

(1) 目的　化石燃料の大量消費にともない、大気汚染が進行し、また資源の枯渇も心配されはじめた。そこで新しい"クリーンエネルギー"の必用性が強調されはじめた。水素は、燃焼すれば水だけを生じるので、汚染の心配のない無公害エネルギー源として脚光をあびている。そこで、効率よく水素をつくりだす手段を開発して、将来のエネルギー危機にそなえるための研究が必用である。現在、無尽蔵の太陽エネルギーを化学エネルギーに変換するプロセスを大規模に行なつているのは緑色植物だけであるが、種種の制御調節のため転換効率の画期的向上は期待できない。また、光合成産物には可食部も少なく、工業エネルギー源でもない。そこで、太陽光を利用した効果的な水素生産システムの開発が望まれる。

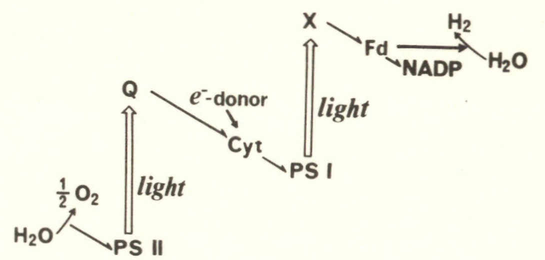


図 1　光水素発生系における電子の流れ

Gaffron and Rubin (1942)は、ある種の緑藻に光を照射すると水素を発生することを発見した。Gaffron, Healey, Stuartらの研究で、この現象は緑藻中の光化学系とヒドロゲナーゼの組合せ(図 1)によることが明らかとなつた。ここで、電子が水から供給されれば"biophotolysis of water"が達成される。またはシステインなどの有機物が電子を供給しても水素の光による発生がみられる。単離した葉緑体の光化学系とバクテリヤのヒドロゲナーゼより光水素発生系を再構成し、効率よい水素生産システムを確立することが本研究の目的である。

(2) 方法　ヒドロゲナーゼ(hydrogen : ferricytochrome c_3 oxidoreductase, EC 1.12.2.1)はD. vulgarisより精製した(Yagi et al. 1976 J. Biochem. 79, 661-71)。　タイプCクロロプラストはHall (1972 Nature, New Biology 235, 125-6)の方法で調製し、そのクロロフイル含量はMac Kinney (1941 JBC 140, 315-22)の方法で比色定量した。ヒドロゲナーゼ活性は酵素電池法(Yagi et al. 1975 J. Biochem. 78, 443-54)で定量した。クロロプラストの光化学系 I (PS I)はEpel and Newmann (1973)法を改良し、溶存酸素計で測定、またPS II活性は2,6-ジクロロフエノールインドフエノールの光還元で測定した(Ochiai et al. 1978 Agr. Biol. Chem. 42, 683-5)。光リン酸化活性はAsada (1972 Anal. Biochem. 48, 311-5)の方法によつて測定した。

(3) 結果　A) ヒドロゲナーゼの固定化　アクリルアミド(750 mg)、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(40 mg)、ヒドロゲナーゼ(200 units)、シトクロム c_3 (28 nmol)を含む 0.014 M リン酸緩衝液(pH 7.0, 5.0 ml)に、25 % グルタルアルデヒド(1.0 ml)、5 % N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(0.5 ml)、1 % ペルオキソ二硫酸アンモニウム(0.5 ml)をこの順に加え

表 1　固定化ヒドロゲナーゼの再使用活性(%)

1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
100	112	91	68	116	66

る。この混液をストローに吸い上げてゲル化を待つ。ゲルを押出して 70 mg のゲル片に切り、緩衝液中に保存すると、60日以上も活性を保持した。また表 1 に示すように、数回の再使用でも失活しなかつた。

B) 葉緑体の固定化　まずポリアクリルアミドによる固定化を試みたが、ゲル化のさいのラジカル反応で PS IIが完全に失活した。ポリビニルアルコール(PVA)による方法を用いた。PVAはスクロースと同様にクロロプラストを安定化することを確かめた。そこで、クロロプラスト(クロロフイル含量2 mg)とウシ血清アルブミン10 mg を含む Tris-NaCl 緩衝液(pH 7.2, 5.0 ml)と 18 % PVAの Tris-Na Cl 溶液5.0 gを混ぜガラスプレート上で真空乾燥すると不溶性フイルムが得られた。このクロロプラストフイルムはPS I, IIの両活性をほとんど完全に保持していた。7週間保存後の活性は、PS I で 80 %、PS IIで 60 % であつた。

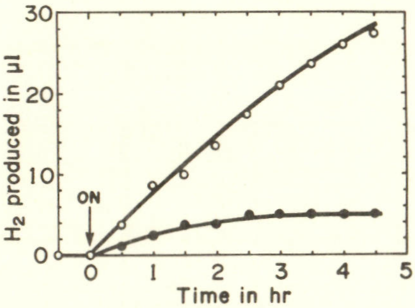


図 2　クロロプラスト・ヒドロゲナーゼ系による光水素発生。○:ヒドロゲナーゼ添加、●:ヒドロゲナーゼ無添加

C) 固定化クロロプラストとヒドロゲナーゼによる光水素発生　ワールブルグマノメーターのフラスコにアスコルビン酸 6 μmol、ジクロロフエノールインドフエノール 75 nmol、メチルビオロゲン 12 μmol、DCMU 30 nmol、グルコース 20 μmol、グルコースオキシダーゼ 10 units、固定化クロロプラスト(クロロフイル 3 mg 相当)とヒドロゲナーゼ 40 units を 0.02Mの Tris-Na Cl 緩衝液 (pH 7.2, 3.0 ml)に入れ、25°Cで嫌気的にインキユベートした(Rao et al. 1976 Biochem. Biophys. Res. Commun. 68, 21-8の条件)。光を照射すると図 2 に示すように 4 時間以上も水素を発生しつづけた。これより、本実験条件下で電子が PS Iを経てヒドロゲナーゼ系に与えられていることがわかる。しかし、この系ではO_2をトラップしなければ還元形の電子キャリアー分子が再酸化されるため水素発生がつづかない。酵素電池を利用して酸素発生系と水素発生系の分離を試みた。

D) 酵素電池を利用した酸素発生系と水素発生系の分離　この原理を図 3 に示す。ここで、クロロプラストのかわりに亜鉛板より電子を供給すればヒドロゲナーゼの作用でカソードより水素が発生することはすでに確かめられている(Yagi 1976 Proc. Nat. Acad. Sci. 73, 2947-9)。そこで、固定化クロロプラストが光照射でアノードとして作用するかどうかを調べた。クロロプラストフイルムにAuを真空蒸着して電極をつくつた。この電極で電池を組立て光照射したところ、数 μA のアノード電流が発生した。現在のところ、このアノード電流を水素発生に結びつけるには至らないが、光を電流に変換する効率を高めることで可視光による水素発生は可能であろう。この点について研究を進めている。

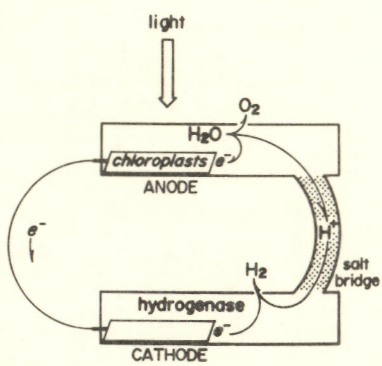


図 3　酸素発生系と水素発生系の電気化学的分離

A208

銅フタロシアニン薄膜の光電極反応

東京都立大学工学部　土屋達男・志村美知子・馬場英夫

1.目的　電気化学光電池は光エネルギーを電気エネルギー，化学エネルギーへ変換する有効な手段であり、現在まで種々の研究が行なわれている。本報告は、電気化学光電池の光電極として半導体薄膜上および金属基板上に真空蒸着法により銅フタロシアニン薄膜を形成したものを用い、その光電気化学的挙動、特に銅フタロシアニン/電解質界面の電荷移動について検討を行なった結果について述べる。近年、光合成におけるクロロフィルの電子伝達過程に関連して、ポルフィリン化合物中での光による電荷分離挙動に多くの関心が寄せられている。銅フタロシアニンはクロロフィルと類似構造であり、しかも化学的に安定であることから、ポルフィリン系化合物の光電気化学的挙動を検討するのに適していると思われる。

2.実験　銅フタロシアニンは昇華精製を行ない、発光分光分析により極微量のSi，Fe，Ni以外の不純物を含まないことを確認した後使用した。半導体薄膜（SnO_2，In_2O_3）金属（Pt）上に銅フタロシアニンを真空蒸着（$5\sim7\times10^{-5}$ Torr）して電極とした。SnO_2，In_2O_3の場合、電極は電解セルの窓枠に貼りつけ、半導体－銅フタロシアニン－電解液の順に光が通るようにした。電解質は0.2 mol/l硫酸ナトリウム（クエン酸－リン酸二水素ナトリウム緩衝液を用いてPHを6～7に調整）を用いた。測定中、液はマグネチックスターラーで常にかくはんし、また脱酸素乾燥窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した。白金を対極としてSCEを参照電極としてポテンショスタットにより銅フタロシアニン電極を分極した。電流はエレクトロニックピコアンメーターで測定し、ペンレコーダーで記録した。光源には500Wキセノンランプを用い、色ガラスフィルター（$\lambda>480$ nm）を通して照射した。光電流の作用スペクトル（光量子数一定）は、干渉フィルターで分光して測定した。光量子数はサーモパイルにより光強度を測定することにより求めた。酸化剤・還元剤には、フェリシアン化カリウム－フェロシアン化カリウム，p－ベンゾキノン－ハイドロキノン（それぞれ10^{-2} mol/l）を用いた。

3.結果　まず銅フタロシアニンの安定性は次のようであることを確認した。熱により分解しない（昇華精製，真空蒸着により分解しないことを元素分析により確認した。）、水に不溶である、光により分解しない（長時間光照射後の吸収スペクトルは光照射前と同じであり、長時間光照射によって光電流は一定で減少しなかった）したがって銅フタロシアニンは、安定性という点からは電気化学光電池の光電極として用いることに適している。光電流の作用スペクトルは、銅フタロシアニン薄膜の吸収スペクトルと対応していた。このことから光電流は銅フタロシアニンが励起することにより生じると考えられる。Fig 1に示すようにPt，In_2O_3基板ではカソード光電流のみみられ、SnO_2基板では－0.05V（vs.SCE）より卑な電極電位ではカソード光電流が、貴な電極電位ではアノード光電流がみられた。しかし、いずれの場合も光電流は小さかった。これは銅フタロシアニン薄膜

/電解質界面で、電荷移動があまり行なわれないためと考えられる。そこで次に銅フタロシアニン/電解質界面で、電荷移動を促進させるため電解液中に電子ドナー、電子アクセプターとなるものを添加した場合について検討した。Fig.2に電極電位−0.1V(vs.SCE)の時の溶存酸素の効果を示す。窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した場合光電流は小さかったが、溶存酸素を除去しない場合には大きなカソード光電流がみられた。これは酸素が電子アクセプターとして働くため銅フタロシアニンから溶液へ電子が移動するためである。酸化剤としてフェリシアン化カリウム、還元剤としてフェロシアン化カリウムを添加した時の光電流−電極電位関係をFig.3に示す。フェリシアン化カリウムを添加した場合+0.4V(vs.SCE)より卑な電極電位でカソード光電流がみられた。フェロシアン化カリウムを添加した場合+0.2V(vs.SCE)より貴な電極電位でアノード光電流がみられた。光照射することにより銅フタロシアニンが励起状態(CuPc*)になり、電荷分離($CuPc^+$ $CuPc^-$)が起こるため、銅フタロシアニンは電子アクセプター，電子ドナー両方の働きをすると考えられる。酸化剤としてp−ベンゾキノン，還元剤としてハイドロキノンを添加した場合も、Fig.4に示したように、フェリシアン化カリウム，フェロシアン化カリウムの場合と同様の挙動であった。しかし、ハイドロキノン添加の場合−0.05V(vs.SCE)より卑な電極電位ではカソード光電流，p−ベンゾキノン添加の場合+0.15V(vs.SCE)より貴な電極電位でアノード光電流がみられた。光電流量子収率は銅フタロシアニン薄膜の厚さによって違ってくるが、O.D.0.624(620nm)，ハイドロキノン10^{-2} mol/l添加，620nm光照射による量子収率は約1%であった。銅フタロシアニン薄膜の厚さを薄くする、銅フタロシアニンと電荷移動を起こしやすい他の適当なレドックス系を用いることなどにより量子収率は増加するであろう。

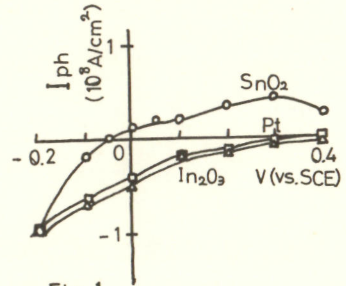


Fig.1

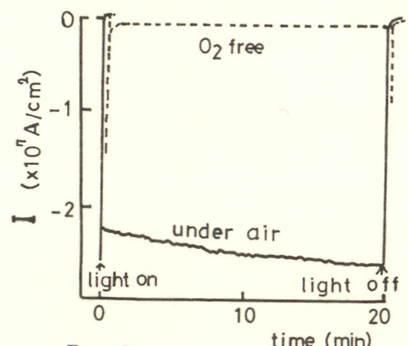


Fig. 2

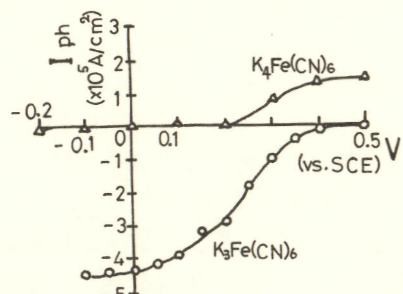


Fig.3

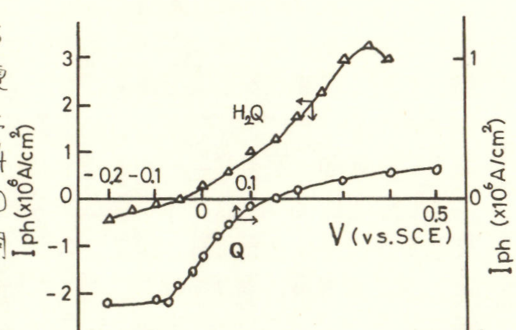


Fig.4

A209 各種金属ポルフィリン電極による可視光電荷分離とエネルギー変換

東京大学理学部化学教室 梅澤喜夫，山村剛士

1.目的 太陽エネルギーの変換と光合成初期過程の研究の上で可視光により効率よく電荷分離を行う系を開発することはきわめて重要である。又燃料電池への応用上、酸素還元の電極触媒を開発することは同じく最も重要である。これらのいずれにも関係して、我々は各種金属ポルフィリン電極を開発評価している。本報では金属ポルフィリンの表面活性化がポルフィリン電極の安定化（データの定量性，電極の寿命など）に大きく寄与することを述べ，その応用についても言及する。

2.方法 用いた化合物は meso-tetrakis-(4-methylpyridinium)porphine-magnesium-tetrakis tetraphenylborate-tetrahydrate, $MgMe_4PyP(B\phi_4)_4 4H_2O$, 及びそのフリーベース, H_2Me_4PyP-$(B\phi_4)_4 4H_2O$, meso-tetrakis-(4-N-stearylpyridinium)porphine metal tetraiodide-monohydrate, $MSt_4PyPI_4H_2O$ (M = Mg(II), Mn(III), Co(II), Zn(II), Cu(II) and 2H)(Fig. 1). これらの化合物は文献に詳しい(1). 典型的な実験では，約1 x 10^{15} 分子が $0.2\ cm^2$ の白金電極上に乗るようにこれらの化合物のアセトニトリル溶液 ($MgMe_4PyP(BO_4)_4 4H_2O$ 及び H_2Me_4PyP-($BO_4)_4 4H_2O$ の場合) 及びメタノール/クロロホルム混合溶媒溶液 (1 : 2 vol. %, $MSt_4PyPI_4H_2O$ の場合) 5 x 10^{-4} M/l のそれぞれを10 μl ずつ塗布乾燥した。この様にして作成した Pt-$MgMe_4PyP(B\phi_4)_4$, Pt-$H_2Me_4PyP(B\phi_4)_4$ および Pt-MSt_4PyPI_4 電極を 0.1 M tetraethylammonium perchlorate(TEAP) 水溶液に浸した。この溶液はアルゴンガスにより，通常の実験の場合には，0.15 ppm 以下の O_2 濃度まで脱気した。参照電極は飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。対極は白金コイルを用いた。光電流は PAR potentiostat Model173 と picoammeter Model TR-8651（タケダ理研）を用いて測定した。光源は 750 W のタングステンランプを用いた。光電流の作用スペクトルはモノクロメータ (Bansch & Lomb Co, Model 338607) 及び干渉フィルター（光伸光学）を用いて測定した。光源のスペクトル分布及び電極表面の実際の光強度は浜松テレビ製のシリコン光電池を用いて測定した。

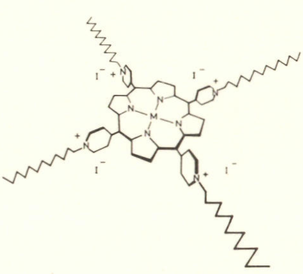


Fig. 1 MSt_4PyPI_4 の構造

3.結果 図2に Pt-$MgMe_4PyP(B\phi_4)_4$ と Pt-$H_2Me_4PyP(B\phi_4)_4$ 電極による定常光電流のpH及び加電圧依存性を示す。この図から明らかな様に光電流/加電圧曲線は必ずしも再現性が良くなく，これはこれらのポルフィリンがわずかながら溶液中に溶解していくことに原因がある。この現象は我々が安定な湿式光電池を作ったり，又ポルフィリン電極の界面で起っている基礎的過程を定量的に追跡するのに重大な欠陥となる。そこでこの問題を克服するためには扱うポルフィリンを表面活性化して，電極表面上にきわ

めて安定に固定化するのが良いと思われる。そこで図1に示す界面活性金属ポルフィリンを同様に電極表面に固定化して光電気化学の挙動をしらべたのが図3である。図2のそれと比較して 光電流/加電圧曲線の再現性は満足できるものであり、この場合はポルフィリンの溶出は無視でき、電極の安定性がはるかに良くなったことがわかる。こうして作製した電極につき、その"化学"と触媒への応用 につき講演する。

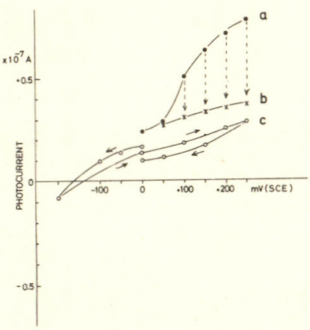


Fig. 2. 光電流/加電圧曲線の履歴現象.

a. 新しいPt-$MgMe_4PyP(B\Phi_4)_4$電極, 0Vよりスタート。pH = 10.28.

b. Pt-$MgMe_4PyP(B\Phi_4)_4$電極を−250mVで2時間照射後 0Vからスタート。電極上のポルフィリンの溶出により光電流がdecayした様子が実線矢印で示してある。pH = 10.28.

c. Pt-$H_2MePyP(B\Phi_4)_4$電極, pH = 7.50.

曲線a, b, cはそれぞれ一つの電極により測定した。各点における定常光電流を測定するのに約15min.かかる。測定温度は20±0.5°C, 白色光を用いた。0.1M TEAP電解液には酸化剤も還元剤も入っていない。

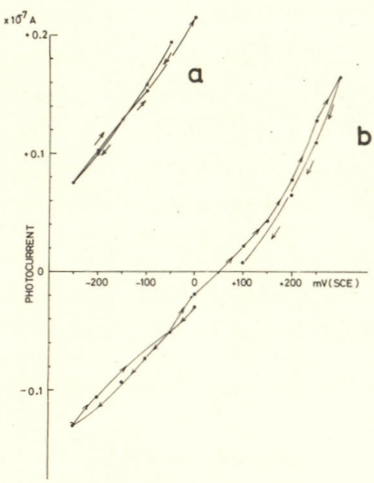


Fig. 3. Pt-$MgSt_4PyPI_4$電極による光電流/加電圧曲線.

pHはカーブa, bにつきそれぞれ10.32, 4.12に調節してある。カーブa, bをともに1つの電極により測定した。光電流の一点を測定するのには約15min.かかるのでカーブa, bの全体を完成するのには約7時間かかった。他の測定条件はFig. 2のそれに同じ.

(1) T. Yamamura, Chem. Lett., 773 (1977).

A210　　メチルビオロゲンを経た水素発生の新しいモデル

分子科学研究所　　川合知二，谷村克己，坂田忠良

1. 目的

水の光分解は太陽エネルギー変換の大きな目的の一つである。この反応は水の酸化によるO_2発生と，還元によるH_2発生の二つに分けて考えることができる。とくに水素は燃料としての利用価値から興味ある物質である。我々は，光電極反応による水の還元にとくに注目し，メチルビオロゲン（$H_3C-N^+\langle\ \rangle-\langle\ \rangle N^+-CH_3$）と触媒を介在させることによって，中性領域でも容易に水素を発生させることを見いだした。またZn-テトラフェニルポルフィリン等の有機半導体電極を使った水素発生の可能性についても述べる。

2. 方法

次のような光化学電池を組みたてた。

タイプⅠ：〈TiO_2 ‖ 0.2N NaOH｜リン酸緩衝液(pH 6)，MV^{2+}(10^{-2}M)‖Metal〉

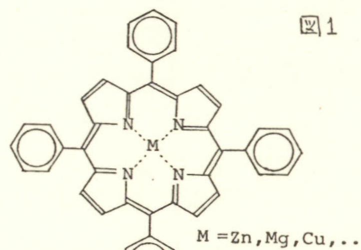
metal = Pt，Au

タイプⅡ：〈ZnTPP/Pt ‖ 0.1N KCl，MV^{2+}｜Fe^{2+} ‖Pt〉

MV^{2+}：メチルビオロゲン

セルは，酸素を除くため脱気した。水素の発生量は水マノメーターによって測定した。触媒としては，アルミナ小球の上に担持したPt，Pd微粒子を用いた。Zn-テトラフェニルポルフィリン（ZnTPP）は，金属基板上に蒸着し，膜厚はSloan膜厚計で決めた。

図1



金属テトラフェニルポルフィリン

3. 結果と考察

タイプⅠのセルのTiO_2電極を光照射すると，TiO_2極からO_2の発生がみられた。（本多・藤嶋効果）。対極（Au）では水素発生は観測されず，メチルビオロゲン（MV^{2+}）の還元によって，約十分後に液は暗青色に変化した。全体の反応は

$$H_2O + 2MV^{2+} \xrightarrow{h\nu} 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2MV^{+\cdot} \quad \cdots\cdots (1)$$

であり，標準自由エネルギーの増加は$\Delta G^\circ = 3.34eV$である（∵ $MV^{2+}/MV^{+\cdot}$の標準酸化還元電位は$-0.44V$）。これは水の分解による自由エネルギー変化より0.88eV大きい。またMV^{2+}の還元速度は，金属基板にほとんど依存しなかった。水素発生が著しい基板金属依存性を示すのと対照的である。セルⅠにMV^{2+}を加えないとき，光電流は著しく小さい（～7μA）が，MV^{2+}存在下では～100μAの大きさであった。ところで$MV^{2+}/MV^{+\cdot}$の

redox potential は −0.44V であるから，$MV^{+\cdot}$を利用した水素発生は原理的に可能である。即ち

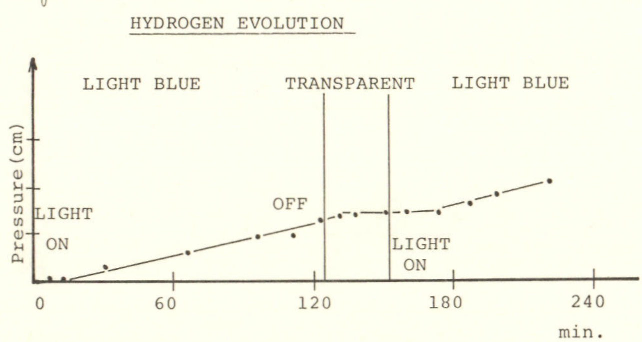
$$MV^{+\cdot} + H^{+} \xrightarrow{k} MV^{2+} + \frac{1}{2}H_2, \qquad \cdots\cdots (2)$$

$$\Delta G^{\circ} = -0.44\,eV$$

しかし，この反応速度は非常に小さく，$MV^{+\cdot}$が多量に存在しても(2)の反応は通常の条件では起らない。我々はアルミナ球に担持したPt，Pd等の微粒子触媒を$MV^{+\cdot}$の溶液（(1)の光電極反応で生成した）に加えることによって，(2)式のkを増大させ，水素発生に成功した。水素発生のもようをFig. 2に示す。

我々は金属（Pt，Au等）上に形成されたZn・TPP薄膜（200〜500Å）光電池の研究を行って来た。[1] その際，この光電極はp-型半導体的な振舞いをし，光照射によってMV^{2+}を還元することがわかった。現在のところ，光電流が小さい（〜10^{-6} A/cm²）ので，水素発生を確認するに至っていないが，このような有機物を用いても上記の方法で，水素を発生できる可能性がある。

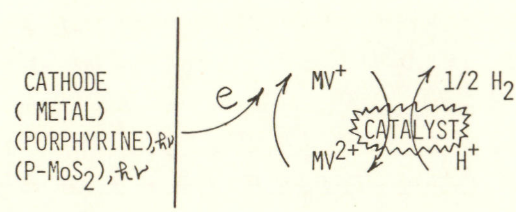
Fig. 2



この方法の利点としては，

1) 中性水溶液でもH_2発生が容易に起る。
2) 触媒を導入することによって水素をほしいときに発生させることができる。即ち MV^{2+}の還元体（$MV^{+\cdot}$）を生成させた時点で光エネルギーは化学的に変換されたといってもよく，$MV^{+\cdot}$を多量に含んだ水溶液を保存し，欲しい時に触媒を加えれば水素が発生する。
3) 水素発生に対して，PtやPd電極のようなものを使わないで，均一触媒で行うこともできる（触媒の表面積の拡大）。

Fig. 3



文献

1) T. Kawai, K. Tanimura, and T. Sakata, Chem. Phys. Lett., 56, 541(1968)

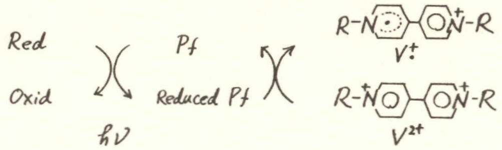
A211

ビオロゲンの光化学反応とβ-シクロデキストリン包接体の酸化還元挙動

横浜国大工 神谷信行, 藤沢薬品 広瀬孝美
東工大資源研 大河原 信

1. 目的

ビオロゲンは酸化還元電位が低く(下図 R=Me のとき $E°=-0.446$ V vs. SCE)、空気中では酸化体(V^{2+})として得られ、可視、近紫外に吸収がないため可視光では光還元できないが、プロフラビン(Pf)のような増感剤を加えることにより容易に還元することができ



る。この際還元剤(Red)としてはチオフェノールや3級アミンのような弱い還元剤が有効で、この光化学反応をとおしてビオロゲンは1電子還元されてV^{+}になる。電解還元や、化学的な方法で2電子還元することができるが、空気によって容易に酸化されるため取扱いはむつかしい。著者らはβ-シクロデキストリン(β-CD)が還元体を包接し、安定化することを見いだしたので、光化学反応と、酸化還元挙動を調べることを目的とした。

2. 実験

ビオロゲンの電解還元には水銀電極を用い、アノードとの間を塩橋で結び甘汞電極に対して −0.5 ~ −1.0 V で還元した。還元されたビオロゲン溶液はポリエチレンチューブをとおして分光光度計へ導き、1mm厚さのフローセルをとおして吸光度を調べた。光照射には1 KW キセノンランプを光源として、試料溶液を 20ml 試験管に入れて照射した。白金電極と甘汞電極をそう入して溶液の電位を調べ、又溶液の一部を上記同様分光光度計へ導き分析した。

3. 結果

電解還元とスペクトル変化

ビオロゲンのうちベンジルビオロゲン(BV^{2+})は電解還元の際、還元電位を −0.9 V vs. SCE より卑にすると2電子還元され、固体を生ずるが、β-CD 存在下では空気中でも比較的安定にとりだせることがわかった。この固体はESR シグナルを示し、元素分析の結果から1電子還元体に相当する値が得られ、きわめて不安定なものと考えられていたラジカルBV^{+}がβ-CD によって包接され安定化されていることがわかった。

ビオロゲンの電解生成物のスペクトルを Fig. 1 に示した。溶媒として水, 水-アセトニトリルを使用しているため、水に不溶の2電子還元体のスペクトルは観測されず、スペクトルは1電子還元体によるものである。水中では 550, 600nm 付近にピークをもつスペクトルが得られ、BV^{+}がダイマー$(BV^{+})_2$を作っていることを示している。水-アセトニトリル、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)溶液、さらにβ-CDを含む水溶液中では 550nm のダイ

マーの吸収が減少し、これら溶液中ではモノマー体が安定化されていることがわかる。

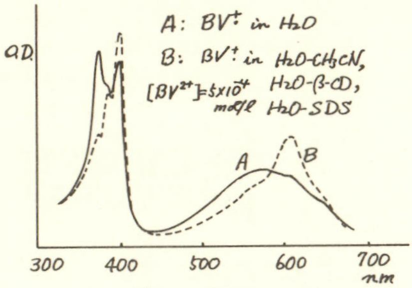


Fig.1. 電解生成物のスペクトル

光照射による電位変化とスペクトル変化

ビオロゲンにチオフェノール，トリエタノールアミン（TEA）を加えて光照射を行うとFig.2に示すように電位変化がみられ、液もわずかに青くなってくるがスペクトルにあらわれるほどではなかった。光照射をとめると電位はもとにもどり、このくりかえしは可逆的と認められた。β-CDを加えると電位はいくぶん貴にずれるだけでBV^{+}の色は見られなかった。次にV^{2+}-Red.の系に増感剤としてPfをV^{2+}に対して1/10モル等量加えたところ光化学反応は著しく促進され、ビオロゲンラジカルのグリーンの色を示し、電位も大きくシフトした。

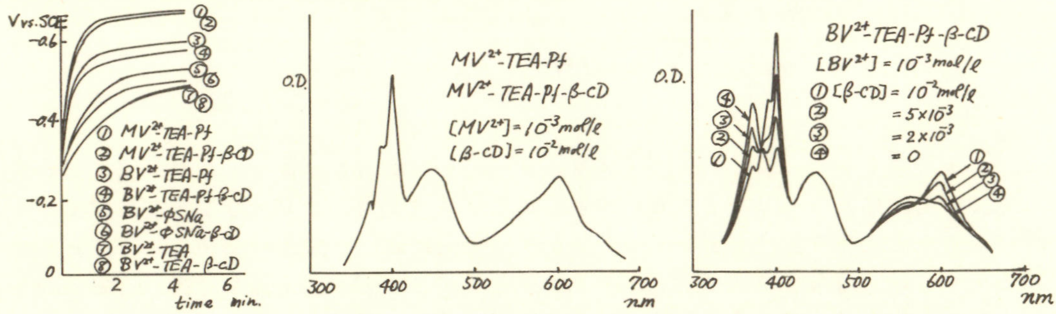


Fig.2. 光照射による電位変化(左)、スペクトル変化(中.右).

トした。BV^{2+}の場合、β-CDを含まなければ、そのスペクトルは電解の時と同様（445nmの吸収はPfによる）ダイマーの成分が多いが、β-CDを加えることにより、ダイマーが減少してモノマーの吸収が増えている。MV^{2+}の場合はβ-CD無添加の時でもすでにダイマー成分がなく、β-CD添加の効果はほとんど見られない。一方電位変化についてはBV^{2+}の系にβ-CDを添加していくにつれて電位変化は小さくなり、到達電位が貴になる。MV^{2+}の系でもβ-CD添加による効果は見られるがその値は前者（約30mV）にくらべて小さい（約10mV）。NMRの測定によると、D_2O中BV^{2+}はβ-CDに包接されることが示されており、包接により、ダイマーがとかれて、電位変化に大きな影響を与えたものと思われる。MV^{2+}は包接によるNMRスペクトル変化はみとめられないが、MV^{+}は包接の可能性も考えられる。ポーラログラムはBV^{2+}にβ-CDを添加するにつれて第2波以後の電位が貴にシフトし、不可逆波に変化している（Fig.3）。

BV^{2+}のようにN置換基が大きく、疎水性のものはその還元体BV^{+}が2量化しやすいが、β-CDのようなホスト化合物により疎水性基がとり込まれて会合が解かれ、安定化される。一方MV^{2+}のようにN-置換基が小さいものはその還元体は比較的会合しにくく、又置換基が小さいためにβ-CDに包接されることもなく、β-CDの添加の効果は少ない。

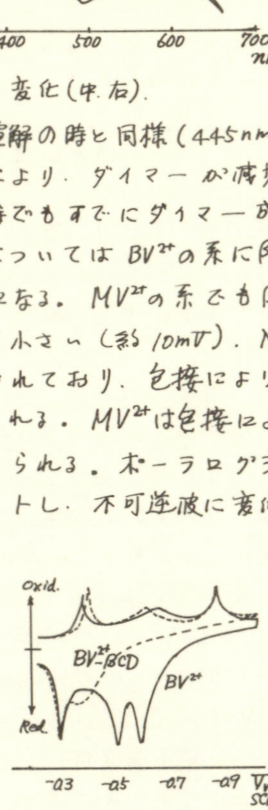


Fig. 3. BV^{2+}のポーラログラム

Cf. T. Hirose, N. Kamiya, and M. Okawara, Chem. Letters, submitted.

A212　　ポリモリブデン酸イオンの光電気化学

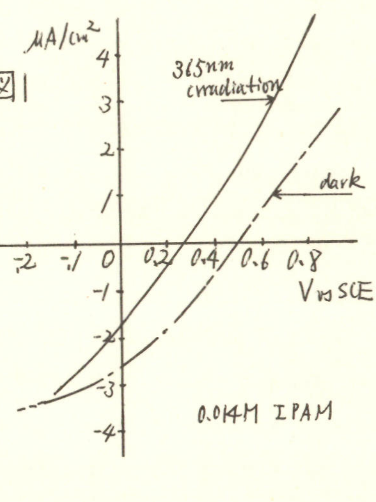
東京工業大学資源化学研究所　山瀬利博　伊香輪恒男

1.　無色のポリモリブデン酸アルキルアンモニウム塩は、固体、水溶液の状態でUV（$\lambda \leq 400nm$）照射により、Mo^{5+}に還元され定常状態においてこれらはそれぞれ400〜500nm、600〜750nmに吸収をもって発色する。[1) さらに、固体状態で$Mo^{6+} \to Mo^{5+}$の過程は分子内の1つのO_h siteの$Mo=O$ C−T励起によって引き起こされ、NH^+あるいはH_2Oから$Mo-O$へのproton transferを含むことが、単結晶を用いたESRの研究から指摘されてきた。[2) 水溶液においてこの種のポリモリブデン酸イオンは、光ガルバニ効果を示すことが見い出され、flash光分解等でえられた水溶液中での光還元に関する知見と合わせて、光電気化学挙動を検討することを目的とした。

2.　ポリモリブデン酸アルキルアンモニウム塩としては、Hexakis(isopropylammonium) Heptamolybdate trihydrate（IPAMと略す）を既報[1)に従って合成し、構造はX線結晶解析によった。電解質としては、通常1M $NaClO_4$を用いH_2SO_4、$NaOH$を滴下することによりpH調整を行った。光源は、500W-Xe-lampあるいは500W-Hg-lampを用い、ガラスフィルターまたは、分光器との組合わせにより単色光あるいはUV光をとり出した。照射光は電極に垂直に電解セル底面を通して照射され、試料をN_2 purgeすることにより、酸素の影響をとり除いた。電極としては、20 mm^2の円板状Pt電極を用い濃硝酸に約10分浸漬後十分水で洗浄後、1M $NaClO_4$を含む水溶液でcyclic voltametryを行い、一定の波形がえられた後測定した。電流−電圧曲線は通常のpotentiostat法によった。

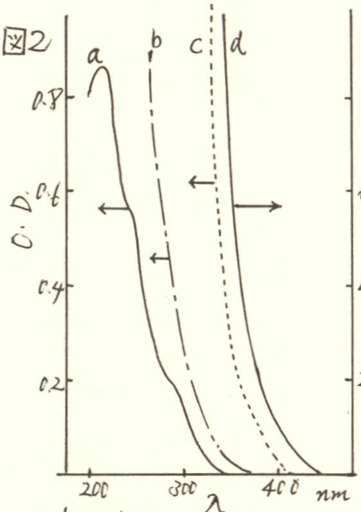
3.　図1に1M $NaClO_4$, 0.014M IPAMを含む試料液の印加電圧（U_{SCE}）に対する暗電流、光電流の変化が示されている。$U_{SCE}=-0.3V$で光アノード電流はほとんど消失し、U_{SCE}の増加（$U \leq 0.9V$）と共に光電流は増加する。光電流の時間変化に関しては、ほぼ光照射後2分以内で定常値に達した。光照射後の光電流の減衰は光強度に強く依存し、光強度の増加と共にアノード電極付近に730nmに吸収極大をもつblue speciesが生成され、光電流の暗減衰速度は小さくなる。IPAMの代わりに$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$を用いた場合光電流はほとんど観測され

図1



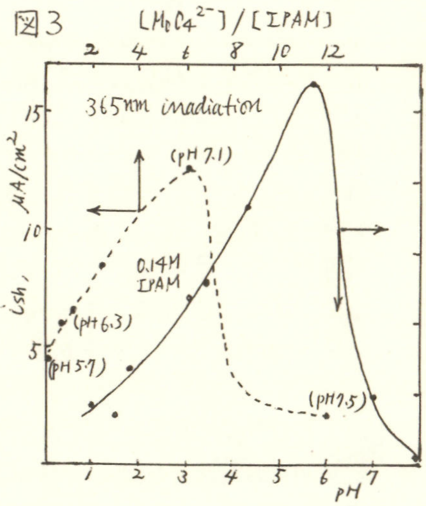
なかった。光電流のaction spectrumとポリモリブデン酸イオンの吸収スペクトルを図2に示した。アノード，カソード共に、Pt電極を用いて短絡―光アノード電流（ish）を、開放光起電力（Voc）をSCEに対してそれぞれ求めたとき、pH6でish，Vocいずれも IPAM濃度の増加と共に増加し、0.085M以上の濃度でほぼ一定値（$i_{sh} \approx 4.8 \mu A/cm^2$，$V_{oc} \approx -0.29V$ vs SCE，（暗所での平衡電位は+0.25 vs SCE））を与えた。N_2 purgeの代わりにO_2 purgeした場合ish，Voc共に減少した。ishのほぼ1次の光強度依存性から電極への電子移動は一電子過程と考えられた。IPAMは水溶液中で $Mo_8O_{26}^{4-} \underset{pH2\sim3}{\rightleftarrows} Mo_7O_{24}^{6-} \underset{pH7}{\rightleftarrows} MoO_4^{2-}$ の平衡があるものと考えられ、光還元は$Mo_7O_{24}^{6-}$のMo-center（O_h）で起こることがわかっている。そこで光ガルバニ効果を示すspeciesを調べるため図3に暗所での平衡電位に対する光定常状態での光起電力$(\Delta V)_{oc}$のpH依存性、光アノード電流ishのNa_2MoO_4濃度依存性をそれぞれ示す。MoO_4^{2-}が加えられない系においては$(\Delta V)_{oc}$はpH6にその極大値を示し、pH>6では急激に減少する。一方MoO_4^{2-}を加えた系においてishはpH7を与える$[Na_2MoO_4]/[IPAM]=5.8$で極大値を示す。水溶液中における blue speciesに対応するMo^{5+}生成の量子収率はIPAMの濃度と共に増加（0.03→0.70）しpH6で極大値を示し、MoO_4^{2-}の添加においては$[Na_2MoO_4]/[IPAM]=6$（pH7）のとき極大値0.86を示す事とishのアクションスペクトルとIPAMの吸収スペクトルとの対応性とを考え合わせてポリモリブデン酸イオンの光ガルバニ効果は$Mo_7O_{24}^{6-}$の光吸収に依って生じたMo^{5+}からの電子放出による事が明らかとなった。

図2



d=0.1mm
[IPAM], a; 1.75×10^{-3}M, b; 7×10^{-3}M, c,d; 1.4×10^{-2}M,

図3



すでにflash光分解の結果からIPAMの光還元過程は少なくともI（$\lambda_{max}<400nm$）、II（$\lambda_{max}\approx500nm$）、III（$\lambda_{max}\approx730nm$）の3種の還元体からなる（$\mathrm{I} \xrightarrow[sec^{-1}]{k=8.1\times10^{3}} \mathrm{II} \xrightarrow[sec^{-1}]{k=1.5\times10^{-1}} \mathrm{III}$）ことが知られている。最終生成物であるIIIの電極近傍での蓄積はish，Vocの不可逆性をもたらすことからIIIによる放電の可能性は除外されたがIorIIのいずれがアノード電流に関与するのか現在不明である。又I，II，IIIいずれも$IrCl_6^{4-}$によってMo^{6+}に酸化される事が見い出されこの酸化剤の存在下で、少なくとも2時間の光照射中IIIの生成が抑制されほとんど一定値の$i_{sh}\approx1.2\mu A$（0.014M IPAM，1M $NaClO_4$）が与えられた。

1) T. Yamase and T. Ikawa, Bull. Chem. Soc. Japan. 50, 746 (1977)
2) T. Yamase, J. Chem. Soc. Dalton 283 (1978)

β-ナフトールの光電極反応

A213

東京大学理学部　山村剛士
筑波大学化学系　今成啓子，徳丸克己

【序】 第37日本化学会春季年会で、我々は、光励起β-ナフトール水溶液の電極反応について報告した。今回更に光起電力等のデータを補足し、先の結果と併わせて、現象論的解釈を試みた。

［実験］ 光化学的half-cellとして、β-ナフトール-電解質溶液によく研磨した白金板を浸したものを用いた。白金板は石英の窓に密着させ、この窓をとおして400W水銀ランプで照射した。対極は、SCE、又は、白金線である。

［方法］ 一般的に言って、光励起化学種は、ドナー又はアクセプターとしての能力が、基底状態のものより優れており、電荷移動錯体形成や、酸化還元反応に対して活性になる。電極反応に関しては、従来、励起種と金属電極の間で、Förster タイプのエネルギー移動か、或いは速い電子移動による失活が効いて、光電流の観測は難しいものとされて来た。然しながら、電極反応により生じたカチオンラジカル、又は、アニオンラジカル、が、後続反応等により、電極表面から失なわれるなら、光電流が観測され得るはずである。実際清浄な条件で測定を行うと、多くの化合物で、10^{-8} A程度以下の光電流を検出できる。このような、金属電極-光励起種光電極反応を研究する上で、β-ナフトール水溶液は、優れた系を提供する。β-ナフトールは励起状態で、解離平衡

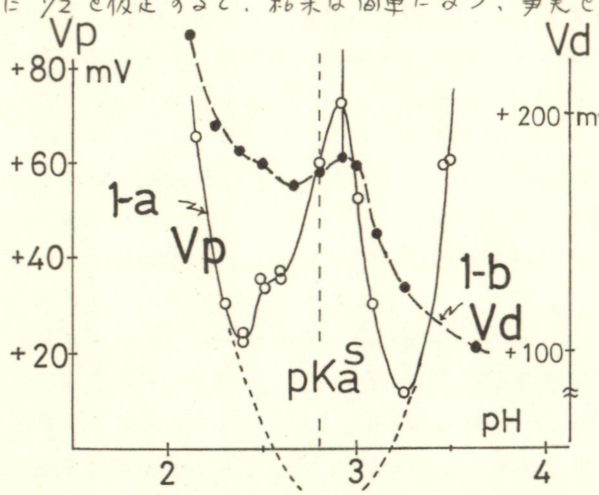
$$\beta\text{-NpOH}^* + H_2O \rightleftarrows \beta\text{-NpO}^{-*} + H_3O^+$$

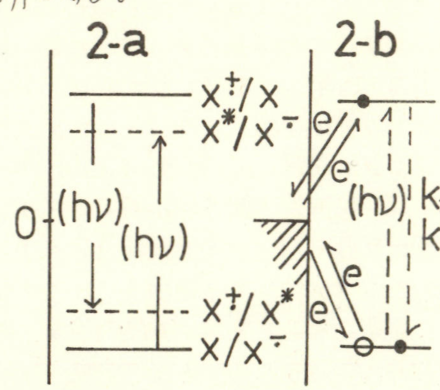
を生じ、その解離平衡定数、pK_a^S（一重項），pK_a^T（三重項）は基底状態のそれと異っている。従って、電解液のpHを変化させることにより、pK_a^S や pK_a^T における上記の解離平衡を反映させる事が出来、この点が、光電極反応を考察する上で大きな助けとなる。

［結果］ 対極をSCEとする場合（タイプI）と、白金線とする場合（タイプII）とを比較した。いずれの場合も、光電流は、光量及びβ-NpOH濃度に比例するので、電極反応には、二光子過程やexcimer形成は関与しておらず、一分子の励起種と金属電極の間の直接的な電子のやりとりが動因の一つであることがわかる。又、電極反応後のラジカルイオンの電極表面からのロスも、ラジカルイオン同士の二分子会合等に基くものではなく、ラジカル濃度に比例していることがわかる。少くとも、タイプIIのセルの場合、光電流はKCl（電解質）濃度に比例しており、観測されるanodic currentがβ-NpOHカチオンラジカルとCl^-の間の後続反応によるものであることが推定される。又、拡散による、ラジカルカチオンの電極面からのロスは無い。従って、タイプIのセル及びタイプIIのセルで観測される光電流のpH依存性は、確かにβ-NpOHの励起一重項や励起三重項のものに対応しているわけである。実際、タイプIのセルで見られる pH≅2.9 付近における光電流値の変化、及びタイプIIのセルにおける、pH≅2.9，pH≅7.8 における変化は、別法による $pK_a^S=2.8$（蛍光スペクトル），$pK_a^T=7.8\sim8.1$（閃光光分解）

によく対応している。タイプⅠのセルでは、三重項励起種の解離平衡は観測できない。又、タイプⅡのセルに比較して、光電流値が、約100倍と大きい。対極の違いによるこれらの差は、光電極における電子移動反応速度の違いに帰因できる。タイプⅠのセルでは、励起種⇄金属⇄基底種の電子移動反応が速く、その為、ラジカルイオンも生成し易いが、一重項の失活も速い。この二つのセルの電子移動反応速度の違いは、対極における電子移動反応を含む、反応の自由エネルギー差の大小の問題、及び電極電位の平衡電位からのズレの問題として把握されねばならない。励起種の仮想的な酸化電位は、$E_{ox} - h\nu/F$、還元電位は、$E_{red} + h\nu/F$ となるので、対極をSCEとする場合、殆んどの化合物の励起種は自発的に酸化還元反応を行う事になる。一方、タイプⅡのセルでは、(電極電位がどうあれ)明極で生ずる anodic current の電子により、対極側で同一基底種の還元が進行する場合は、原系と生成系の自由エネルギー差は、$h\nu - F(-E_{ox} + E_{red}) \lesssim 5\,kcal/mol$ と小さくなってしまう。従って、自発的に電極反応が進行する速度が遅くなる。

タイプⅠのセルでは、光起電効果の面からも、pKa^{s} の観測が可能である(図1-a)。奇妙な事に、酸性側の光起電力の方向は anodic になっており、これは short circuit 条件の場合(cathodic)と逆になっている。一方、図1-bに見るように、光照射のない時でも、pKa^{s} 点付近を中心に微妙な変化が観測される。同様の変化は、暗電流の測定に際しても見られたものであり、結局、内部ヘルムホルツ面近傍に存在するβ-ナフトールと金属の間には、HOMO及びLUMOを通して、不断の電子交換が存在する事がわかる。図2は、その様子を示したものであり、図中の諸過程によって、一重項励起種が、熱的に生成することになる。金属中、高い運動エネルギーをもったフェルミ電子(ホール)ガスの影響も考えられる。光起電力は、これら諸過程に加わえて、光照射による励起種の生成と分子内における失活過程、及び後続反応等々が絡み合った新しい定常状態を、Open Circuit 条件下で実現した際表われる、電極電位の変位としてとらえられるべきであって、Nernst の式は適用し得ない。一例として、後続反応によるオキオンラジカルの消費をとおして、anodic current が流れる場合の、光起電力-光強度依存性を、速度式をたてて扱ってみた。移動係数は、基底状態と励起状態に関して二種類必要とするが、共に 1/2 を仮定すると、結果は簡単になり、事実を説明し得る。





A214

オスミウムポリピリジン錯体の励起状態とFe^{3+}の間の電子移動反応

東京工業大学工学部　大沢康彦，青柳茂

目的；　本研究は、電子励起状態の消光反応における電子移動機構の存在を証明し、この機構による反応の速度定数を決定し、しかも発光しない励起状態の検出およびその励起状態の寿命の推定が可能な電気化学的方法を確立することを目的とする。本実験ではオスミウムのポリピリジン錯体の励起状態$^*OsL_3^{2+}$と3価の鉄イオンFe^{3+}の間の反応をとりあげ、昨年のポーラログラフ討論会において発表した方法[a]について検討し、得られた結果について考察する。

方法；　測定装置および測定方法[a]の詳細については省略する。解析法については、下記の(5)式の反応をも考慮に入れた一般的なものを以下に示す。OsL_3^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, を含む硫酸酸性水溶液にフラッシュを照射すると溶液内では次のような反応がおこる可能性がある。

$$OsL_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} {}^*OsL_3^{2+} \quad (1)$$
$$^*OsL_3^{2+} \xrightarrow{k_0} OsL_3^{2+} \quad (2)$$
$$^*OsL_3^{2+} + Fe^{3+} \xrightarrow{k_{el}} OsL_3^{3+} + Fe^{2+} \quad (3)$$
$$^*OsL_3^{2+} + Fe^{3+} \xrightarrow{k_{en}} OsL_3^{2+} + {}^*Fe^{3+} \quad (4)$$
$$OsL_3^{2+} + {}^*Fe^{3+} \xrightarrow{k_{el}'} OsL_3^{3+} + Fe^{2+} \quad (5)$$
$$^*Fe^{3+} \xrightarrow{k_0'} Fe^{3+} \quad (6)$$
$$OsL_3^{3+} + Fe^{2+} \xrightarrow{k_t} OsL_3^{2+} + Fe^{3+} \quad (7)$$

また、$Fe^{2+/3+}$の式量標準電位に保たれた動作電極では次の反応がおこると考えられる。

$$OsL_3^{3+} + e^- \longrightarrow OsL_3^{2+} \quad (8)$$
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \quad (9)$$

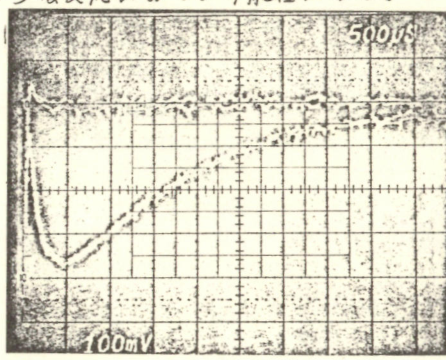


Fig.1. A typical oscilloscope tracing for current vs. time curve. $Os(phen)_3^{2+}$ in 0.5 M H_2SO_4 at 20 C, $[Fe^{3+}]$ = $[Fe^{2+}]$ = 30 Mm, $[Os(phen)_3^{2+}]$ = 0.15 mM.

ここで、$^*OsL_3^{2+}$を一種の反応性中間体と考えると、フラッシュ照射直後のOsL_3^{3+}の濃度C^0は次のように表わされる。

$$C^0 = \frac{\{k_{el} + k_{en}k_{el}'[OsL_3^{2+}]/(k_0' + k_{el}'[OsL_3^{2+}])\}[Fe^{3+}]}{k_0 + (k_{el} + k_{en})[Fe^{3+}]} I_0 \quad (10)$$

この式でI_0は1 dm^3の溶液中での有効吸収光量子数を表わす。また、(7)式の反応は$[OsL_3^{3+}] \ll [Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$という条件からOsL_3^{3+}について擬一次反応とみなせる。(8)式の反応については設定された電位では十分拡散律速であり、(9)式の反応はこの条件下では(8)式とくらべて無視できる。これらの条件のもとに拡散方程式を解いて電流を求め、その対数をとって整理すると次のようになる。

$$\log(it^{1/2}) = \log\lambda - (k_t[Fe^{2+}]/2.303)t \quad (11)$$

ここで $\lambda = nFAD^{1/2}\pi^{-1/2}C^0$ である。この式によって$\log(it^{1/2})$ vs. t プロットの切片からλが，傾きから$k_t[Fe^{2+}]$がそれぞれ求まる。また，(10)と(11)式からλと$[Fe^{3+}]$の間の関係は次のようになる。

$$\lambda^{-1} = \frac{k_q / nFAD^{1/2}\pi^{-1/2} K_0}{k_{el} + k_{em} k_{el}'[OsL_3^{2+}]/(k_0' + k_{el}'[OsL_3^{2+}])} + \frac{k_0 / nFAD^{1/2}\pi^{-1/2} K_0}{k_{el} + k_{em} k_{el}'[OsL_3^{2+}]/(k_0' + k_{el}[OsL_3^{2+}])}[Fe^{3+}]^{-1} \quad (12)$$

ここで，$k_q = k_{el} + k_{em}$ である。この式から λ^{-1} vs. $[Fe^{3+}]^{-1}$ のプロットの切片をその傾きで割るとStern−Volmer定数K_{sv}が得られ，k_0がわかればk_qが決定できる。この実験では，(5)式の反応の寄与は小さいとみなせるので$k_{el}=0$として解析を行った。

結果； OsL_3^{2+}を代表して$Os(phen)_3^{2+}$について観測された電流の時間変化の例をFig. 1に示した。このような電流を測定することによって$\log(it^{1/2})$ vs. tプロットを行い，さらに，$k_t[Fe^{2+}]$ vs. $[Fe^{2+}]$プロット，λ^{-1} vs. $[Fe^{3+}]^{-1}$プロットを行って得られたk_t, k_qの値とサイクリックボルタメトリーによって得られた$OsL_3^{2+/3+}$の半波電位と励起状態の寿命τ_0の文献値をまとめてTable. 1に示した。本方法の特徴から，測定されたk_qがk_{em}を含んでいる可能性があるが，(12)式からわかるように電極面積A，有効吸収光量子数K_0をみつもることによってk_{em}とk_{el}を分離できるはずである。また，本研究では解析のとき省略したが，一般的な(10)式からわかるように(5)式のC°に対する寄与を判定することが可能である。そしてこの方法は原理的に数nsec以上の寿命をもった励起状態が存在すれば発光の有無にかかわらずK_{sv}を求めることができ，これとMarcusの理論[b]によってその寿命を推定できる。

TABLE 1, HALF-WAVE POTENTIALS OF $OsL_3^{2+/3+}$, THE RATE CONSTANTS FOR THE QUENCHING OF $*OsL_3^{2+}$ BY Fe^{3+} AND THE RATE CONSTANTS FOR THE REDUCTION OF OsL_3^{3+} BY Fe^{2+} IN 0.5 M H_2SO_4 AT ROOM TEMPERATUER

Complex	$E_{1/2}$[c]/V	$k_t/M^{-1}s^{-1}$	τ_0/ns	$k_q/M^{-1}s^{-1}$
$Os(bpy)_3^{2+}$	0.58	1.4×10^4 (1.35×10^4)[d]	(19)[e]	5.5×10^9
$Os(phen)_3^{2+}$	0.58	1.1×10^4	(84)[f]	4.0×10^9
$Os(5\text{-dmbpy})_3^{2+}$	0.49	1.0×10^3	(--)	K_{sv}= 238 M^{-1}
$Os(5\text{-Cl-phen})_3^{2+}$	0.69	7.0×10^4	(78)[f]	3.2×10^9

REFERENCES

a Y. Ohsawa and S. Aoyagui, Rev. Polarogr. (Kyoto), 26, 95 (1977).

b R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 43, 679 (1965).

c $E_{1/2}$ vs.SCE

d B. M. Gordon et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 2016 (1961).

e C-T. Lin and N. Sutin, J. Phys. Chem., 80, 97 (1976).

f V. Balzani et al., Topics in Current Chemistry, 75, 1 (1978).

フェノチアジンを用いた光電池

A215

熊本大学工学部　安河内一夫, 油田亮,
山口博子, 谷口功.

1. 近年、光(特に太陽)エネルギーを電気エネルギーに変換する光電池の開発が重要な課題になっている。この光電池には大別して2つのタイプがある。1つは電極自体の光励起を利用する方法で、近年半導体電極を用いた数多くの研究が報告されている。[1] 今1つは光照射によって溶液中の物質を励起させ、これを媒体としてエネルギー変換する方法でチオニンを用いた光電池が古くから知られている。後者は前者より原理的に簡単で特殊な電極が不要なことなどから、安価な電池となり得る可能性を持っており、最近再び注目されてきた。[2] しかしこの種の電池の開発を目的とした研究は極めて少なく実用化の可能性の有無も不明である。一方、光化学的に励起されて安定なラジカルを生成する有機化合物は数多く知られている。もしこのラジカルが電極上でもとの分子に可逆的に戻るならば、適当な対極と組み合わせて電池を構成することが可能である。ここではアセトニトリル(MeCN)溶液中でフェノチアジン(PTZ)を用いて上述の方法による電池を作製した結果を報告する。

2. UV光源として超高圧水銀灯(ウシオ HB-250B)を用い、集光レンズで平行光線としてセルに照射した。太陽光の照射は屋外で直射日光によった。測定セルは、H型ガラスセルで陽極室(約40ml)及び陰極室の間をガラス製隔膜で仕切られている。電極は白金, 亜鉛とも3×3 cm^2 の平板である。電流は光電池に直列に接続した抵抗を通して取り出した。この電流及びセル電圧(起電力)は入力抵抗10MΩの記録計に直接入力して記録した。PTZのカチオンラジカル($PTZ^{+\cdot}$)濃度の測定には、515nm での吸光度($\varepsilon=6918$[3])を用いた。

3. MeCN中でのPTZのサイクリックボルタモグラムは、2つの1電子酸化波を示す(Fig. 1)。この第1波のすぐ後で電位を折り返すと $i_{pc}/i_{pa} \simeq 1$ の極めて可逆度の高い波が得られる。第1波での定電位電解によって溶液は暗黄色, さらに褐色となり、可視スペクトルからこの生成物が $PTZ^{+\cdot}$ であることを確かめた。$PTZ^{+\cdot}$ はMeCN中で安定で数日放置しても全く消失しない。$PTZ^{+\cdot}$ はPTZの太陽光またはUV光照射によっても生じ、その生成速度はPTZ濃度の他, H^+濃度($HClO_4$を添加)にも依存し、見かけの生成速度はPTZ, H^+濃度に対してそれぞれ約1/3、2/3次であった。これらの予備的知見から以下の電池の構成においては、5mM PTZ, 25mM $HClO_4$, 0.1M $NaClO_4$(支持塩)を含むMeCN溶液を用いた。電極はPTZを含む溶液中に白金を、また対極には、種々の金属を検討した結果 i)電池の起電力を増加させるために酸化還元電位の低いもの, ii)実用性の観点から安価であること、などを考慮して亜鉛を用いた。

隔膜を有するH型セルを用いて光照射すると、開回路電圧約1.2V が得られ、太陽光照射時には最大約1mA の電流が定常的に得られた。さらに電流値を増加させる

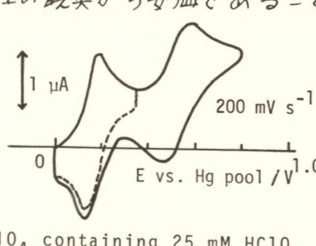


Fig. 1. Cyclic voltammogram of 5 mM PTZ in MeCN/0.1 M $NaClO_4$ containing 25 mM $HClO_4$.

と電池の電圧降下が大きく100Ωの抵抗を用いた場合、0.3Vまで下がった。同時に溶液組成も変化しやがてラジカルが消失して本研究目的の電池としての機能を示さなくなった。UV光照射においても同様に、5kΩの抵抗で0.25mAの電流が連続して50時間以上得られた。抵抗が3kΩ以下になると太陽光の1kΩ以下の抵抗の場合と同様、電圧降下が生じ溶液中から序々にラジカルが消滅した。種々の条件下における起電力の時間変化をFig. 2に示す。未照射の場合またはPTZを含まない場合は電流を定常的に取り出すことはできず起電力が急速に低下することから、この光電池がPTZ^{+}を媒体として機能していることが確かめられた。この光電池の電極反応は次式で表わされる。

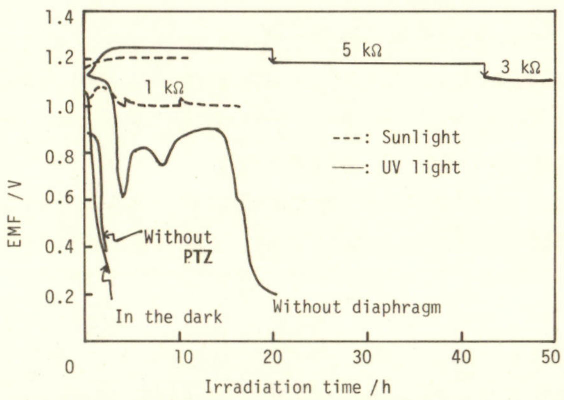


Fig. 2. Variations of photo-voltage with irradiation time.
10 kΩ resistance was used unless otherwise noticed on the curves.

Pt極(陽極): $PTZ^{+} + e \rightarrow PTZ$ (1)

溶液中: $PTZ \xrightarrow{h\nu} PTZ^{+}$ (2)

Zn極(陰極): $\frac{1}{2}Zn \rightarrow \frac{1}{2}Zn^{2+} + e$ (3)

全電池反応:

$$PTZ^{+} + \frac{1}{2}Zn \rightarrow PTZ + \frac{1}{2}Zn^{2+}. \quad (4)$$

開回路電圧1.2Vは(1)式及び(3)式の反応の電極電位差とよく一致した。定常状態では、太陽光及びUV光によるPTZ^{+}生成速度(Eq. 2)に見合うだけの逆反応(Eq. 1)速度に当る電流がこの電池の最大電流となる。UV光照射時の見かけのPTZ^{+}生成速度から算出した最大電流は、本実験条件下で約0.3mAである。本実験で得られた電流(0.25mA)はこれとよく一致し光化学的に生じたラジカルは効果的にエネルギー変換に使用されている。さらに光電池セルの構造の改良、溶液条件の最適化などによって大電流を取り出すことが可能であろう。

一方、無隔膜セルを用いて同様の実験を行なったところ、起電力の安定性も悪く、10kΩの抵抗に対して数時間でラジカルが消失し、15時間程で起電力の急速な低下がみられる。また起電力も隔膜セルを用いた場合より低く(Fig. 2)、溶液は褐色から赤紫色を経て、やがて緑色へと変化した。このことは、光照射によって生じたPTZ^{+}がZn極で消失することを示している。従って無隔膜セルではこの光電池は十分に機能し得ない。

この電池の性能の向上及び電池の寿命に直接関わるラジカル消失機構の詳細は検討中である。また、10-フェニルフェノチアジン-Zn系を用いても同様に光電池が構成され、PTZの場合とほぼ同様の結果を得た。このように光化学的に生成したラジカルはエネルギー変換体として利用できることが明らかになった。

1) H. Gerisher, J. Electroanal. Chem., 58, 263(1975), and references cited therein.
2) P. A. Rock, Ed., "Special Topics in Electrochemistry," Elsevier Scientific Publ., Amsterdam (1977), p.44.
3) P. Hansen and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1973, 264.

芳香族化合物の電解化学発光

A216

京都工芸繊維大学・繊維学部
佐藤昌憲，山田 武，大橋賢隆

1. 目 的

現代の電気化学において電流と電位以外の各種の物理量を観測して反応機構を解析したり，あるいはエネルギー変換の手段として電気と光の相関々係を研究することは重要な課題の一つである．

ここで報告する電解化学発光（以下ECLと略称）も上記の二つの観点から検討することが可能であるが，演者らは主として前者の興味から各種の芳香族化合物のECLについて検討を続けている．その中でも，特に物理化学的には単独成分の発光が理論上からも興味が持たれるが，一方電気分析化学的には混合成分中の目的物質の選択的定量などが，これからの問題である．

現在までこのような種類の検討はほとんど他の研究者によっても行なわれていない．演者らは混合系のうちでも芳香族化合物に焦点を置いて検討しているが，それは多くの化合物が蛍光性であるため蛍光スペクトルが重なり，特定の物質を予備的な分離を行なわずに定量を行なうことは困難なためである．これに反し，ECLでは加電圧範囲の選択や，電極に印加する電圧の周波数を外部的に制御できるので，蛍光スペクトルの場合に不可能であった選択性の向上について一つの解決方法になると期待される．

2. 方 法

ここでは加電圧範囲のかなり広い領域について使用可能なアセトニトリルを溶媒とし，また0.1Mの四級アンモニウム過塩素酸塩を支持電解質とした． ECL測定用の電極は白金線（直径0.5mm，長さ1cm）であるが，これはモノクロメーターのスリットの形状を考えて決めた．電解セルは目的に応じて窒素ガス通気で除酸素した場合と，油拡散ポンプを持つ真空ラインに接続して高度の脱気を行なった場合とがある．スペクトルの測定にはフォトマルチプライヤーの出力をロックインアンプに接続し，電極への加電圧周波数（約200Hz以下）にロックすることにより雑音を効率よく除去した．

3. 結 果

本報告では二成分混合系の例として① 9,10－ジシアノアントラセン（DCAと略称）と9,10－ジn－プロピルアントラセン（DPrAと略称）の組合せ，及び② DCAとテトラセンの組合せについて説明する．

それぞれの化合物の酸化電位と還元電位は表1に示してあるが，①の場合にはDCAの還元電位とDPrAの酸化電位の間の電圧を印加するとECLが生じ，そのスペクトルは図1(B)となり図1(A)に示すDCAの蛍光スペクトルに一致した．すなわち混合溶液の蛍光スペクトルは図1(A)の実線のように両成分の重なったものになるにもかかわらず，その溶液の

ECLはDCA単独の蛍光スペクトルと等しい. また②の場合にはDCAの還元電位とテトラセンの酸化電位の間の電圧を印加するとECLが発生するが, そのスペクトルは図1(C)に示すようにテトラセン単独の蛍光スペクトルに等しい.

以上二つの場合についての結果を考察すると, それぞれ単独成分の試料によるECLを発生させるのに必要な電圧(一重項エネルギーに相当)より少ない電圧でECLが観測されていることになるので, この場合には直接ラジカルカチオンとラジカルアニオンの衝突により一重項励起分子が生成するのではなくて, 三重項・三重項会合消滅反応により一重項励起分子が生成すると考える方が妥当である. しかも①, ②いずれの場合にも元の化合物の三重項エネルギーの小さい方の分子による発光が観測されていることも推論を裏付けている.

表1. 化合物の酸化還元電位とエネルギー

化合物	酸化電位 (V vs Ag)	還元電位 (V vs Ag)	一重項エネルギー (eV)	三重項エネルギー (eV)	備考
DCA	1.98*	−0.84	2.86	1.78*	*推定値
DPrA	1.14	−1.97	3.06	1.84	
テトラセン	1.02	−1.55	2.60	1.28**	**文献値

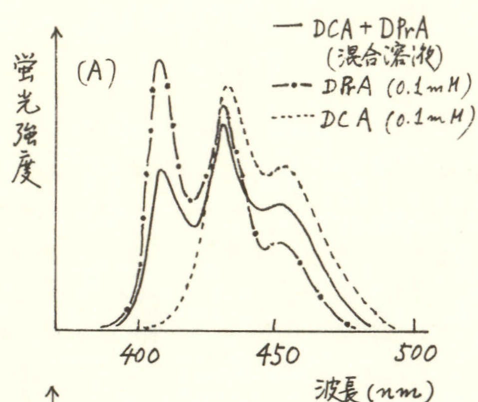
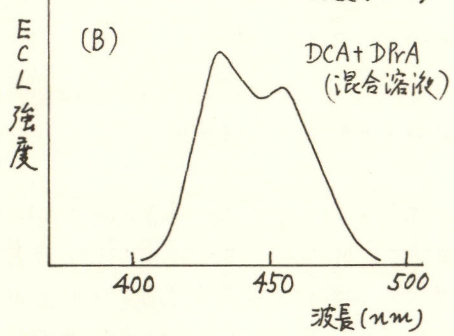
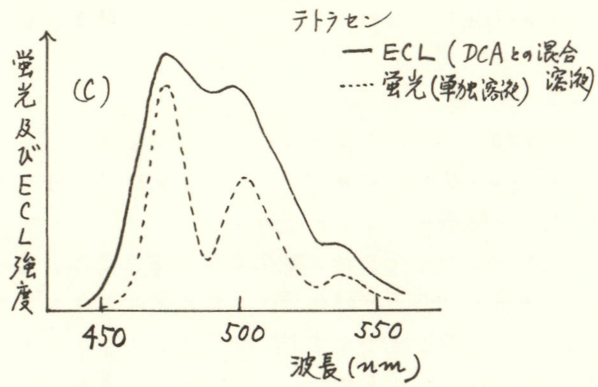


図1. 蛍光及びECLスペクトル
(縦軸は任意尺度)
A：蛍光スペクトル
B：ECLスペクトル
C：テトラセンの蛍光及びECLスペクトル
(溶媒：アセトニトリル
支持電解質：0.1M − TBAP)





B 101～121, B－L
B 201～221

B 会場

B101　　低原子価錯体のプロトン付加反応

東京工業大学工学部　　石田芳弘, 佐治哲夫, 青柳茂

〔目的〕当研究室において既に報告したように 鉄の低原子価ビピリジン錯体は配位子のπ*軌道に電子が入る。そこで $FeL_2(CN)_2$, $FeL_3(ClO_4)_2$ (L = 2,2'-bipyridine) とその配位子を用い、その還元体のプロトン付加反応を調べた。そしてプロトン付加反応に対する中心金属の触媒効果を電気化学的に調べた。またその反応速度定数のイオン化ポテンシャル(I_p)及び局在化エネルギー(LまたはL^-)依存性をLCAO-SCF法による計算結果を基にして検討した。

〔実験〕プロトンドナーとしてヒドロキノンを用いた。速度定数はプロトン付加反応によるポーラログラムの半波電位($E_{1/2}$)のシフト[1]または拡散限界電流の比[2]より求めた。I_p, L, L^-はHanazakiらの方法[3]に従って計算した。測定は密閉H型セルを用い、温度25℃に保った室内で行った。溶媒はDMF, 支持塩は0.1M TBAPを使った。

〔結果〕電極反応はECE機構により進行するものと仮定した。Table 1.に配位子とその鉄(II)錯体の還元半波電位, プロトン付加反応の速度定数(k), イオン化ポテンシャル, 局在化エネルギーを示す。反応は、今回のLCAO-SCF法による計算より、電荷密度の一番高い4位でそれぞれ起こるとみなした。配位子が中心金属に配位することにより、I_p, L, L^-は増加する。芳香族炭化水素のアニオンラジカルのプロトン付加反応において その速度定数の対数とπ電子エネルギー($I_p + L(L^-)$)は直線関係にあると考えられる。[4] しかしながら今回の系では直線関係は得られなかった。これは溶媒和エネルギーを無視したためと思われる。一般に$E_{1/2}$とI_pの関係は次式によって表わされる。$E^{ox}_{1/2} = I_p + \Delta E_{sol} + const.$ (ΔE_{sol}: 溶媒和エネルギー変化) ΔE_{sol}を一定とすると$E^{ox}_{1/2}$とI_pには直線関係が得られると考えられるが、今回得られなかった。今、E_{sol}がBorn式に従うと考えると、0/-1系, +2/+1系で ΔE_{sol}の値はそれぞれ $Ne^2(1-1/D_s)/2r$, $-3Ne^2(1-1/D_s)/2r$ と表わせる。従って配位子, ジシアノ錯体とトリス錯体の系では溶媒和エネルギー変化を無視できない。$\log k$と($I_p + \Delta E_{sol} + L$)または($I_p + \Delta E_{sol} + L^-$)に対応した($E_{1/2} + L$)または($E_{1/2} + L^-$)のプロットを取ると良い直線関係が得られた。従って配位子が中心金属に配位することによりイオン化ポテンシャルと局在化エネルギーが増加するため反応速度が遅くなると考えられる。

Table 1.

	$E^{ox}_{1/2}$ /V vs.SCE	k /$M^{-1}s^{-1}$	I_p /eV	L /eV	L^- /eV
$bipy^{-1}$	-2.150	2.7×10^9	0.986	1.200	0.426
cis-$Fe(bipy)_2(CN)_2^{-1}$	-1.624	6.7	2.305	2.016	1.278
$Fe(bipy)_3^{+1}$	-1.315	≈0.7	8.049	1.970	1.295

bipy=2,2'-bipyridine

1) H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 56, 165 (1974)
2) R. S. Nicholson, J. M. Wilson and M.L. Olmsted, Anal. Chem., 38, 542 (1966)
3) I. Hanazaki, F. Hanazaki and S. Nagakura, J. Chem. Phys., 50, 265 (1969)
4) S. Hayano and M. Fujihira, Bulletin. Chem. Soc. Jap., 44, 2046 (1971)

B102

$[Ru^{III}(Hedta)(H_2O)]$ および $[Ru^{II}(Hedta)(H_2O)]^-$ の酸解離定数

上智大学理工学部　清水都夫・佐藤弦

電極反応において，反応生成物が酸解離反応を起す場合には，その解離定数を知る必要がおこる[1]。このような場合，酸化体と還元体との酸解離定数の比は，電極反応が可逆であれば半波電位（$E_{1/2}$）の水素イオン濃度依存性よりもとめることができる[2]。

$Ru^{III}(Hedta)(H_2O)$ の還元波の $E_{1/2}$ の pH_c*) 依存性は Fig. 1 の如くなった。この結果は，pH_c < 1.8（この範囲では別な反応が考えられている）を除けば，次のような4つの化学種が平衡にある系を考えることにより説明できる。

$$\begin{array}{ccc} Ru^{III}(Hedta)(H_2O) & \overset{E^{\ominus}}{\Longleftrightarrow} & Ru^{II}(Hedta)(H_2O)^- \\ K_O \downarrow\uparrow H^+ & & K_R \downarrow\uparrow H^+ \\ Ru^{III}(edta)(H_2O) & & Ru^{II}(edta)(H_2O)^{2-} \end{array}$$

，$E^{\ominus}$：平衡電位

ここで，酸化体，還元体の平均拡散係数の比（$\bar{D}_R/\bar{D}_O$）が$[H^+]$に依存しないとすれば，

$$E_{1/2}([H^+]) - E_{1/2}(0) = \frac{RT}{nF}\ln\frac{1+[H^+]/K_R}{1+[H^+]/K_O}$$

となる。ここで，$E_{1/2}([H^+])$ はある$[H^+]$における $E_{1/2}$ を表わし，$E_{1/2}(0)$ は$[H^+]$が非常に小さくなった時に得られる一定値である。上式の左辺は実験的に得られる。右辺の K_O には $Ru^{III}(Hedta)(H_2O)$ の pH 滴定よりもとめた値を代入してカーブフィッティングより K_R をもとめた。これらの値は，Table 1 に示されている。

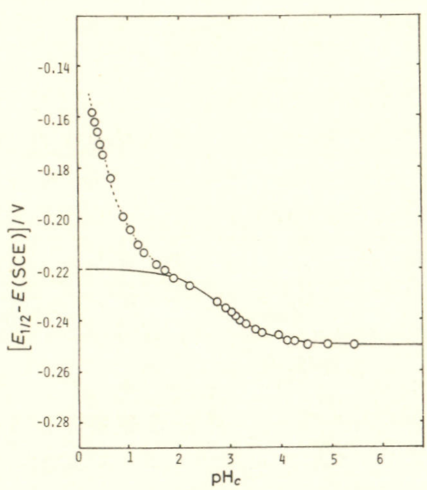


Fig. 1. pH_c-dependence of $E_{1/2}$
1 mol m^{-3} $[Ru^{III}(Hedta)(H_2O)]$,
ionic strength = 0.5 mol dm^{-3}, 25 °C.
Solid line is the best-fit curve for
1.8 < pH_c < 5.5.

Table 1 Acid-dissociation constants
(ionic strength = 0.5 mol dm^{-3}, 25 °C)
$K_X = [H^+][X]/[HX]$

symbol	X	K_X/mol dm^{-3}
K_O	$[Ru^{III}(edta)(H_2O)]^-$	2.22×10^{-3}
K_R	$[Ru^{II}(edta)(H_2O)]^{2-}$	6.92×10^{-4}

*) $pH_c = -\log([H^+]/\text{mol dm}^{-3})$

1) K. Shimizu, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2921(1977).
2) K. Shimizu et al., ibid., 47, 1651(1974).

B103

水銀電極上におけるテトラメチルチオ尿素およびテトラメチル尿素の吸着挙動

大阪大学工学部　池田修　神保裕行　田村英雄

1．目的　　イオウ原子を含んだチオ尿素，チオフェンはその特異な吸着挙動から吸着が電極との共有結合（部分的電荷移動）を通して起ると考えられた。しかしながら，通常の有機化合物の電極上への吸着の駆動力は疎水性と極性とであり，共有結合の可能性については幾分疑問が持たれる。そこで，疎水性のメチル基の導入が吸着挙動にどのように影響するかをテトラメチルチオ尿素（TMTU）について調べた。また，比較のため構造，性質のよく似たテトラメチル尿素（TMU）についてもその吸着挙動を調べた。

2．方法　　支持電解質溶液として0.5 M NaF水溶液を用い，試料溶液を調製した。これらの溶液について微分容量－電位曲線，PZCおよびPZCにおける界面張力を測定し，その結果を電子計算機で処理することにより吸着に関する種々のパラメーター（表面過剰量Γ，表面電荷密度σ，被覆率が0及び1での内部二重層容量C_0, C_1など）を求めた。

3．結果　　チオ尿素[1]，尿素[2]の吸着挙動はParsons等によって詳しく調べられ，チオ尿素はイオウ原子が電極面上にあるように>C=S軸を垂直にして吸着し，尿素は酸素原子が電極面上にあるように>C=O軸を約30°傾けて吸着するとされている。図1はPZCの濃度依存性を示したもので，TMTUとTMUとでその挙動が全く異っていることが分る。TMTU，TMUは共に3～4 Debyeの大きな永久双極子モーメントを持ち，負極はそれぞれイオウ原子，酸素原子上にある。PZCの移動($\Delta E_{\sigma=0}$)は分子の極性に基づくことを考慮すれば，TMTUはチオ尿素と同様に双極子の負極を，TMUは尿素と異なり双極子の正極を電極面上に向けて吸着していると考えられる。メチル基の導入によってTMUはその配向が尿素と逆転し，メチル基の疎水効果が吸着挙動を支配している。TMTUではこのような効果が認められず，電極とイオウ原子との間に何らかの強い相互作用の働いていることが再確認された。図2はΓとσの関係を示したものである。TMTUはσ>0の領域で強い吸着性を示し，吸着が最大となる電荷(σ_{max})は+∞にあると推定される。このσ_{max}は次式で表わされ，分極率の大きな化合物ではC_1が大きくなり，$C_0 \fallingdotseq C_1$の時には$\sigma_{max}=+\infty$と

$$\sigma_{max} = -\Delta E_{\sigma=0} C_1 C_0/(C_0 - C_1)$$

なる。それ故，>C=S結合の大きな分極率がTMTUの吸着挙動を支配していると考えられた。

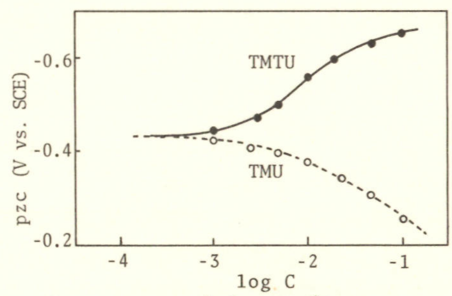


図1．PZCの濃度による変化

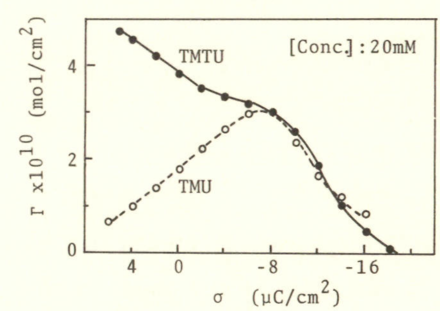


図2．Γのσに対する依存性

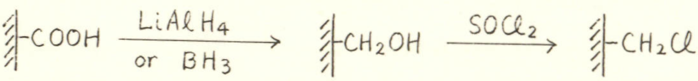
文献
1) R. Parsons, Proc. Roy. Soc., 261A, 79 (1961).
2) R. Parsons et al, J. Electroanal. Chem., 62, 151 (1975).

グラシーカーボン電極の化学修飾

B104

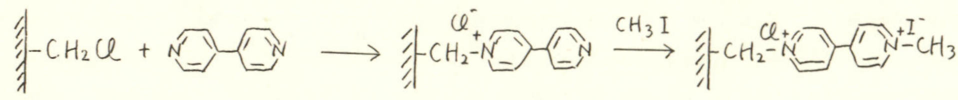
東北大学薬学部　藤平正道　福田義久．長　哲郎

〈目的〉グラシーカーボンの化学修飾に関してはこれまで、空気酸化により導入されたカルボキシル基とアミンとの反応、湿式酸化により導入された表面の含酸素官能基の種々の還元剤による湿式還元、還元生成物である表面水酸基のジニトロ塩化ベンゾイルとの反応を利用した電気化学的定量、ニトロ化によるニトロ基の導入とその還元による表面アミノ基の生成等、基礎的検討を行なってきた。これらの表面官能基はアミド結合、エステル結合、エーテル結合により他の化合物を固定するのに利用されてきたが、本実験では次式に示すようなグラシーカーボン表面の酸化生成物であるカルボキシル基を$LiAlH_4$またはジボランで還元して生成するアルコール性水酸基を更に塩化チオニル処理して得られる表面塩化物を利用する化学修飾法としてピリジン類の4級化による固定法およびグリニャール試薬との反応による炭素－炭素結合による固定法を検討した。



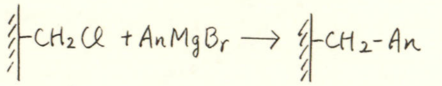
(1)

〈方法と結果〉東海カーボン製グラシーカーボン（GC－30S）を前報[1]と同様に研磨した後、$KMnO_4$により酸化し、更に$LiAlH_4$あるいはジボランにより還元した。還元されたグラシーカーボンは塩化チオニルとの反応により塩化物となし、速やかに4級化反応あるいはグリニャール反応に供した。4級化反応の例としては次式に示すように表面塩化物をジピリジンと反応させ、ついでヨウ化メチルと反応させてメチルビオローゲン類似の化合物を表面に固定した。グリニャール反応は、予め脱水THF中で臭化アントラセンと



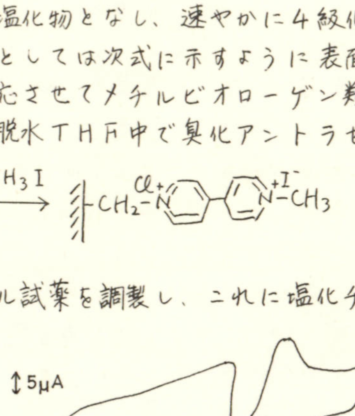
(2)

マグネシウムとからヨウ素の活性化によりグニリャール試薬を調製し、これに塩化チオニル処理した電極を加えて行なった。表面でのグリニャール反応を次式に示す。



(3)

表面反応の確認はESCAとサイクリックボルタンメトリー（図－1）によった。



図－1．a．アントラセン修飾電極，b．ビオローゲン修飾電極のサイクリックボルタモグラム．

1). M. Fujihira, A. Tamura, T. Osa, *Chem. Lett.* 1977, 361；藤平．福田．長．電化第45回大会予稿集，p.32（1978）.

B105　　ステンレス鋼（18－8）の界面ダイナミックインピーダンス法応答

名古屋大学工学部　興戸正純
鈴鹿工業高等専門学校　国枝義彦
名古屋大学工学部　沖　猛雄

１．目的：　電極界面に微小交流電圧を重畳すると、界面の構成因子すなわち、電気的等価要素により交流電流は、交流電圧との間にある位相差を生じる。　そこで、重畳交流電流及び位相差から直接に複素アドミッタンス$\dot{Y}$（$=1/R_p+j\omega C_p$）の抵抗成分（$1/R_p$）と容量成分（ωC_p）を測定することにより、電極界面の様子を検討することができる。　ステンレス鋼のアノード分極下における不働態化挙動については多くの研究がなされているがしかし、ステンレス鋼と水溶液との界面構造は非常に複雑であるために不十分な点が多い。　そこで本研究では、アノード分極下における分極曲線の測定と同時に、ステンレス電極界面のアドミッタンスをダイナミックに測定し、電位変化に伴なう電極界面の反応をCl^-イオン添加の場合も含め検討した。

２．方法：電解槽は１ℓのビーカーを用い、恒温槽中に25℃で保持した。　電解質溶液としてNa_2SO_4を用い、ハロゲン化物として$NaCl$を混入した。　試料電極はステンレス鋼（18－8など各種）の１cm²片を用い、裏面にリード線を接いで樹脂内にうめこんだ後、0.05μのアルミナでバフ研摩した。　対極は白金を用い、溶液はマグネットスターラによって常に一定条件下で攪拌した。　直流電位はサイクリック・ボルタメトリーにより参照電極（Hg/Hg_2SO_4）に対して-1.0^V～$+1.0^V$間で分極した。重畳交流電圧は正弦波交流を用い試料電極系辺において5mVp-pとなるように設定し、周波数は主に1.5KHzを用いた。　直流電位スウィープ速度は5mV/secとした。

３．結果：図にCl^-イオンが入った場合と無い場合における分極曲線とアドミッタンスの抵抗成分（$1/R_p$），容量成分（ωC_p）（周波数1.5KHz）の代表的な関係を示す。Cl^-イオンが無く孔食の起こらない場合、$1/R_p$, ωC_pは不働態形成に伴ない減少し、皮膜の厚さを増大させることを示す。二次不働態領域初期において$1/R_p$, ωC_pは増大を示し、一端減少した後、酸素発生に伴ない著しい増大を示す。

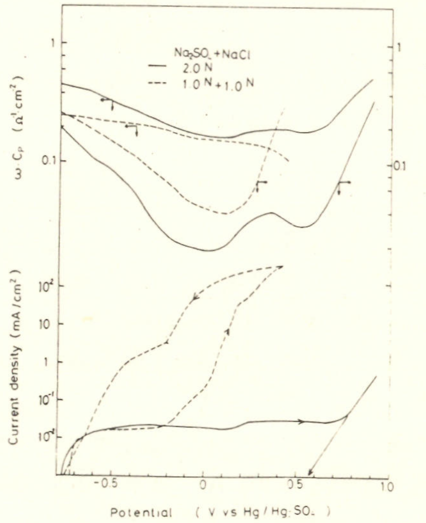


図　18－8ステンレス鋼の分極曲線と複素アドミッタンス．

Cl^-イオンが存在する場合、直流電流は不働態電位領域において著しく増大して孔食が発生していることを示している。　この孔食のできる場合には電位反転後の電流は、反転以前の同電位の電流値に比べて大きく、電流降下は孔食の発生する電位より卑な電位側である。　その場合R_p，ωC_pは孔食の発生に伴なって減少することが示された。

B－L

混合律速系の解析と反応中間体の活量

北海道大学触媒研究所　延与三知夫

はじめに

「反応機構を明らかにする」と我々が言うとき、その内容はほゞ、① 反応経路、すなわち全反応を構成している素反応群を決め、次いで ② 律速段階を決める、というものであろう。所で、"律速素反応"の意味については研究者間で充分一致した了解はないように演者には思われる。大まかに別けるとそれは (a) 全反応の Kinetics がその素反応によっておゝむね決められるようなもの、及び (b) それに加えて、それ以外の各素反応は準平衡にあると近似できるようなもの、である。これらは単に程度の違いにすぎないとも言えるが、実際には後述のように大きな違いをもたらす。

以下では、先ず (b) の"準平衡"の近似は成り立ちにくいということを述べ、次にそのような仮定を除いて、もっと一般的な解析を行う。又、反応中間体の活量を定量的に考察する。

混合律速

(A). 律速素反応は多くの場合存在するか？

上述 (b) の根拠としてよく引用されるのは Arrhenius 式, $k = A\exp(-\Delta H^*/RT)$, により「個々の素反応間の ΔH^* (活性化熱) の僅かの違いが速度定数 k に大きな違いをもたらす」という考えである。しかしこれには反論があり得る。① 多くの例で ΔH^* と A との間には "compensation effect" があり、ΔH^* が大きいものは A も大きい。② 各素反応の交換速度の比が大きくても (例えば 10^3)、全反応の自由エネルギー変化 (親和力), $-\Delta G$, が大きい場合には遅い方の素反応に準平衡を仮定することは許されない (後述)。

以上のことから、反応の速度や機構を一般的に扱う場合、(b) のような律速素反応があるとする仮定は安全ではない。

(B). 水素電極反応での実例[1)]

各素反応の速度は例えば同位体トレーサー法によりかなり詳しく知ることができる。種々の金属上での重水素―水間の交換反応の実験によれば、水素電極反応の反応経路はいわゆる Tafel-Volmer 型

$$H_2 \xrightleftharpoons{i_{0T}} 2H(a),\quad H(a) \xrightleftharpoons{i_{0V}} H^+ + e \qquad (1)$$

であり、両素反応の交換電流密度の比、$m_0 \equiv i_{0V}/i_{0T}$ はしばしば1の桁の値をとる。m_0 の値と、同時に得られた化学量数との関係は図1のようになり, Ni, Rh などでは、律速素反応と呼べるものはない。Pt での値 $m_0 \simeq 10\sim30$ も充分大きいとは言えない。

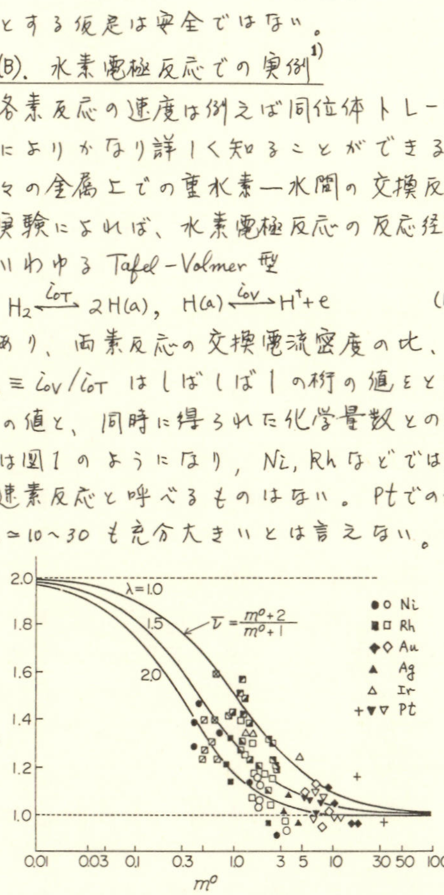


図1. 水素電極反応の m_0 と化学量数との関係[1)]

混合律速系の解析 (定常反応)

(A). 基本式

全反応が直列のいくつかの素反応により構成されている場合、$-\Delta G$ は

$$-\Delta G = -\sum^{s} \nu_s \Delta g_s \qquad (2)$$

と与えられる。Δg_s は素反応 s の自由エネルギー変化, ν_s はその素反応の化学量数である。各素反応の正、逆方向の速度に対し

$$v_{+s}/v_{-s} = \exp(-\Delta g_s/RT) \quad (3)$$

の関係がある。又、定常反応において全反応の正味の速度 V に対し次式が成り立つ。

$$V = V_+ - V_- = (v_{+s} - v_{-s})/\nu_s \quad (4)$$

(B). 各素反応への親和力(過電圧)の分配

(1)式の反応経路を例にとり、$\Delta g_T/\Delta g_V \equiv m$, 過電圧を $\eta(=-\Delta G/nF)$ で表わすと

$$\Delta g_T = -\frac{2mF\eta}{m+2}, \quad \Delta g_V = -\frac{2F\eta}{m+2} \quad (5)$$

の関係がある。又、Volmer反応の遷移係数を α とすると、(4)式から出発して次式

$$\Xi Q^{\Delta\lambda}\left\{e^{\frac{mf\eta}{m+2}} - e^{-\frac{mf\eta}{m+2}}\right\} = m_0 e^{\alpha f\eta}\left\{1 - e^{-\frac{2f\eta}{m+2}}\right\} \quad (6)$$

が得られる。こゝで Ξ, Q は H(a) の吸着率 θ の函数で $\theta_0 \ll 1$ のときは 1 に近い(以下、そう近似する)。(6)式から得られた m と η との関係の数例を図2に示す[2]。これによれば、① m_0 が 10^2 程度の大きさであっても $|\eta|$ が大きくなると m は 1 の桁の大きさになる。すなわち親和力の分布は次第に平等になる。② このため η が大きいとき、両素反応とも (3)式により準平衡ではなくなる。

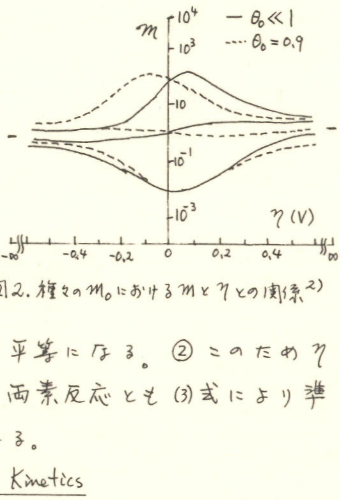


図2. 種々の m_0 における m と η との関係[2]

(C). 全反応の Kinetics

こうして η が大きく、各素反応が不可逆になっても、全反応の Kinetics は実際上、前段の素反応の性質によって決まる。すなわち前段の素反応が律速的であるように見える。従って、そのような観測結果が得られても、(後段の)素反応が準平衡にあるとすることは必ずしも許されない。

(D). 反応中間体の活量

上記の例で、反応中間体 H(a) の活量 a_H は次式で与えられる。

$$\tilde{\gamma}_H \equiv a_H/a_{H,eq} = \exp\{-mf\eta/(m+2)\} \quad (7)$$

上で見たように η が大きいとき m は 1 に近づく傾向があるので、$\tilde{\gamma}_H$ は通常 Nernst 式からの計算値より低いことになる。

有機物の電解還元など、a_H により反応条件が決まると見られる場合は (7)式を考察の基礎として用いることができる。又、添加物の電解還元への効果なども、それが各素反応速度にどのような影響を与えるかという観点から (7)式を用いて考察を進めることができよう。

(E). 水素過電圧に等価な水素圧

水素過電圧を Nernst 型の式で水素圧に変換し、その値によって例えば陰極の還元力を表すのは一般には正しくない。水素過電圧に等価な仮想的な水素圧 $\overline{P_{H_2}}$ は次式で与えられる。

$$\ln \overline{P_{H_2}}/1\mathrm{atm} = 2\ln\tilde{\gamma}_H = \exp\{-2mf\eta/(m+2)\} \quad (8)$$

(8)式は例えば Pd を陰分極したとき吸収する水素量を測定して検証することができよう。

まとめ

ある素反応を律速的であるとし、他の各素反応は準平衡にあるとする"律速素反応の近似"は、電極反応のように大きな親和力を与え得る系では期待し難い。むしろ多くの場合、親和力は各素反応にやゝ平等に分配され、どの素反応も可逆性を失う可能性が大きい。しかしその場合でも、全反応の Kinetics は、ある(前段の)素反応から期待されるものに近いことが多い。これらは混合律速系として一般的に取扱われるべきものであり、それによって反応中間体の活量を定量的に考察することが可能になる。

1) 松島・延与. Electrochim. Acta, 19, 117, 125, 131 (1974).
延与. Modern Aspects of Electrochemistry, No.11, 251 (1975).

2) 延与. Electrochim. Acta, 18, 155, 163 (1973).

B108　　# Pd水素電極反応の機構と吸収水素量の関係

北海道大学 触媒研究所　真田忠則，延与三知夫

<u>目的</u>　Pd上の水素過電圧と吸収水素量との間の関係を調べ，水素過電圧に等価な水素圧を求める。それらの関係から水素電極反応の機構についても考察する。

<u>方法</u>　厚さ約10μ，みかけの表面積2cm²(0.2×5cm)のPd箔を試験電極とし，対極は別室においたPt網電極を用いた。セルの主室の上に1ccのピペットを水平に取り付け，電流遮断後の発生水素量を測り，それと過電圧η及びその成分η_2'(後述)との関係を求めた。

<u>結果及び考察</u>　Pd電極を定電流で陰分極した時，及び電流遮断後の過電圧は図1のように変化する。η_1'はVolmer反応($H(a) \rightarrow H^+ + e$)による電極の二重層容量の放電によるものであり，次の緩慢にdecayする成分η_2'はTafel反応($2H(a) \rightarrow H_2$)に対する親和力に相当することは前回報告した。[1] 又，溶液中への種々の添加物がそれぞれの素反応に及ぼす効果や，それらが電極金属への水素吸収に果す役割についても考察した。

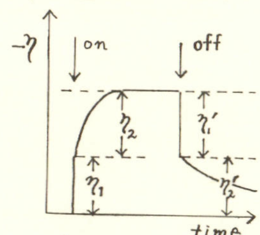


図1

今回は以上の結論を確かめるべく，吸収水素量とηとの関係を測定した。図2に結果を示す。基準点の平衡電位における吸収量は文献値H/Pd = 0.69を用いた。右側の縦軸は気相系でのPd中への水素吸収に関する文献値を用いてH/Pdの値に対応する水素圧に換算したものである。また横軸をηの代わりにη_2'に対してプロットしなおしたものが図3である。先に我々は水素電極反応の機構により，この水素圧とηの関係が大きく異なり，また素反応速度の比によっても定量的に異なることを示した。[2] それによればここに得られた結果は，Pd上の水素電極反応の機構がVolmer-Tafel型であることを示す。さらに両素反応速度の比$m_0 \equiv i_{0V}/i_{0T}$は約1.2と得られる。これは分極挙動から求まるm_0の値とほぼ一致する。次にη_2'を増加させることが知られているチオ尿素を系に添加すると図2のように同じηでの吸収水素量は増加するが，これを同じη_2'で比較すると(図3)添加前と後の値はほとんど一致する。このことからη_2'がPd中への水素吸収量を決定しているという考えが支持される。

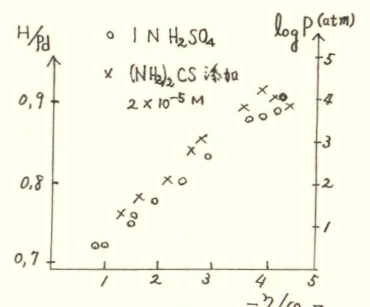


図2

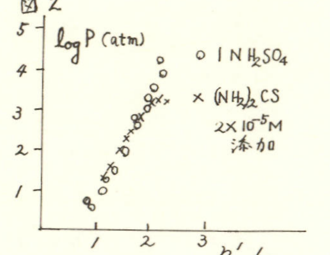


図3

1) 真田，延与　電気化学協会45回大会講演要旨集　P25 (1978)
2) M. Enyo　Electrochimica Acta 18 155, 163 (1973)

水素吸蔵性合金－水素系の単極電位

B109

東海大理 若尾慎二郎 島田 紘 °斉藤健一郎

1. 水素吸蔵能を有する$LaNi_5$, $MmNi_5$, $LaNi_4Cu$等の金属間化合物について、電気化学的方法で水素化した時の水素吸蔵量と単極電位の関係から、金属の水素化の熱力学的諸量を求めることを目的とした。

2. $LaNi_5$等の金属間化合物は水素脆性が大きく、板状、線状では測定できない。そこで金属粉体に4.5wt%のポリエチレン粉末を加え、加圧成型して焼結を行い電極とした。$LaNi_5$, $MmNi_5$は平衡水素圧が常温で2atm以上であり、開放下では吸蔵水素量が少ないため、系内を約45kg/cm²の水素雰囲気にして、充電及び放電によって合金の吸蔵水素量を制御できるようにした。測定は、初めに1N-KOH電解液中で、過酸化ニッケル極を対極としてほぼ到達しうる極限まで電解により水素化し、開路で水素濃度が均一となるまで放置し、その後10～3 mAで所定時間放電させ、開路にして、平衡に到達した時の電位を求めた。この操作をくり返し、各水素組成での単極電位を求めた。水素組成は電極に使用した全金属量と放電々気量より求めた。参照電極は飽和カロメル電極を用い、系内に組み込んだ。また比較のため、電極試料及び粉体試料について気－固反応によって等温線を求めた。

3. G-st.を用いての10mA定電流放電の電位－時間の関係は、25℃以下ではH放電以外の電気化学反応は認められない。この事から測定した電位は吸蔵水素量によるものと見なせる。$LaNi_5$の25℃における電位－組成曲線(Fig.1)では、$H/LaNi_5$が1.0までは金属相、1.0～4.8が二相共存領域、4.8以上が水素化物相で、又吸蔵し得る最大組成は5.0である事を示している。この結果は、ポリエチレンを混ぜて焼結した試料の気－固反応で求めた平衡等温線の結果と一致する。しかし、試料として粉体を用いた気－固反応による結果と比べると、H組成で0.5程度低組成側にシフトしている。この原因はポリエチレン被覆された粉体の存在が考えられ、水素組成の決定に問題を残す。45kg/cm²の気相水素から電解液に溶け込んだ水素の電極への吸蔵の影響は、H-freeの電極を水素圧30kg/cm²、常温で24時間保持したとき、吸蔵量は$H/LaNi_5$で0.02～0.07程度であることから、この測定時間内では無視できる。$MmNi_5$, $LaNi_4Cu$についても同様の実験を行った。えられた結果を表に示した。

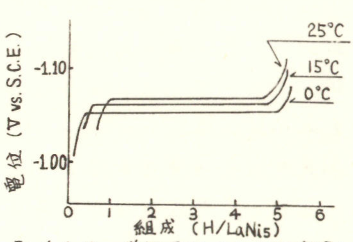


Fig.1 $LaNi_5$の単極電位 (1N-KOH溶液)

試料	実測値		文献値	
	ΔH (kcal/mol H_2)	ΔS (cal/deg·mol H_2)	ΔH (kcal/mol H_2)	ΔS (cal/deg·mol H_2)
$LaNi_5$	−7.2	−25.7	1) −7.2	−26.0
$MmNi_5$	−6.6	−25.4	2) −6.8	−27.3
$LaNi_4Cu$	−6.7	−24.0	3) −8.1	−27.1

(但し、$LaNi_4Cu$は開放下での測定値)

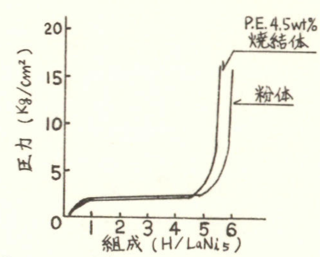


Fig.2 $LaNi_5$の脱蔵平衡等温線 (25℃)

1) H.H.Van Mal, K.H.J.Buschow and A.R.Miedema, J. Less-Common Metals, 35, 65, (1974)
2) 黄, 多田, 渡辺, 藤田, 東海大学産業科学研究所所報, 5, 1, (1976)
3) D.M.Gruen and M.Mendelsohn, J. Less-Common Metals, 55, 149, (1977)

水素吸蔵性合金電極の充放電機構

B110

東海大理　若尾慎二郎　長竹 恵　島田 紘

1. 水素吸蔵能をもつ$LaNi_5$，Ti-Ni系の合金は，アルカリ水溶液中でカソード処理によって水素を吸蔵し，又それを電気化学的に放出することができる。本研究はこの充放電時の電位の変化を測定し，機構について検討した。

2. $LaNi_5$電極は，$LaNi_5$粉末にグラファイト(24.0 wt%)，銅粉(48.1 wt%)，ポリエチレン(3.8 wt%)の粉体を加え，径13mmの円形ペレットに成型し，それを160℃排気下で1時間焼結して作った。電解液は1N-KOH及びKODを用いた。電位測定の参照電極は酸化第二水銀極，又充放電時の対極には白金あるいは過酸化ニッケル極を用いた。

3. $H/LaNi_5$が0.3以下(0°C)の金属相からの充放電と開路後の電位の経時変化を図1に示す。充電時の電位は，より卑の方に放物線的に変化する。その後，開路にすると放物線的に平衡電位に近ずく。放電時においては，電位は逆で，充電の場合と対照的である。いずれの場合も電位変化量すなわち過電圧は充放電々流密度によって増大する。このような電位変化は濃度分極によることを示し，二酸化マンガンや水酸化ニッケル電極内のH^+の拡散の遅れにより生じる濃度分極と類似している。これより本反応の律速段階はHの$LaNi_5$金属内での拡散と考えられる。図2に示した金属相と水素化物相の二相共存領域からは，金属相の場合に比べ，電位変化が早く，すぐにフラットになる。これは水素組成が高いことによる相異と思われる。しかし，この程度の電位変化速度では電荷移動過程律速とは考えられない。従ってこの領域でもHの金属内拡散が律速と考えられる。電解液に1N-KOD重水溶液を用いた測定結果(図3)は，Dの金属内拡散定数がHより小さいことで説明できる。Ti-Ni系の混合組成$TiNi_{0.54}Ni^{*}_{0.09}$ (Ni^{*}は$Ni(COO)_2$)で示される焼結体については，この場合も$LaNi_5$と同様Hの金属内拡散が律速と考えられる。更にそれぞれの場合について，充放電後の開路時の電位変化を一次元拡散モデルで導かれた理論式[1)]にあてはめると，

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln\left[\frac{A}{\sqrt{t - t_0 + \tau} - \sqrt{t} + \sqrt{t_0}} - 1\right]$$

(A: 定数，t: 開路後の時間，t_0: E_0と同電位を示す充放電時間
τ: 充放電時間)

拡散速度の速い$LaNi_5$の軽水中の場合はあてはまらないが，拡散速度が遅い$LaNi_5$の重水中の場合や，Ti-Ni系の場合にはほぼ一致した。

1). A.Era et al., Electrochimica Acta, 12, 1199 (1967)

図1. $H/LaNi_5 < 0.1$ (0°C, 1N-KOH)

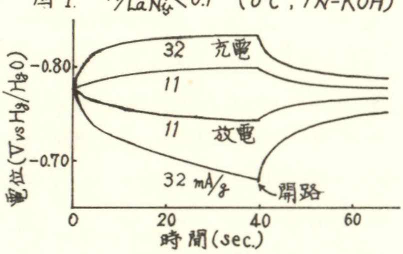


図2 $LaNi_5H_{2.7}$ (0°C, 1N-KOH)

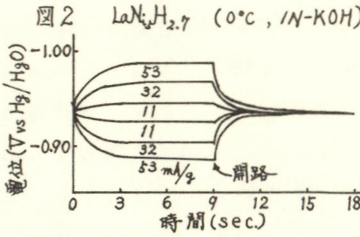
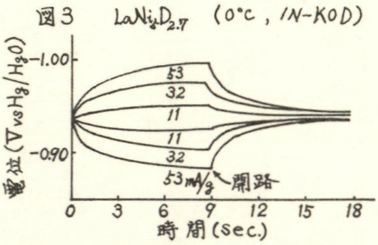


図3 $LaNi_5D_{2.7}$ (0°C, 1N-KOD)



B111

白金電極におけるエチレンの還元に対するad-atomの効果

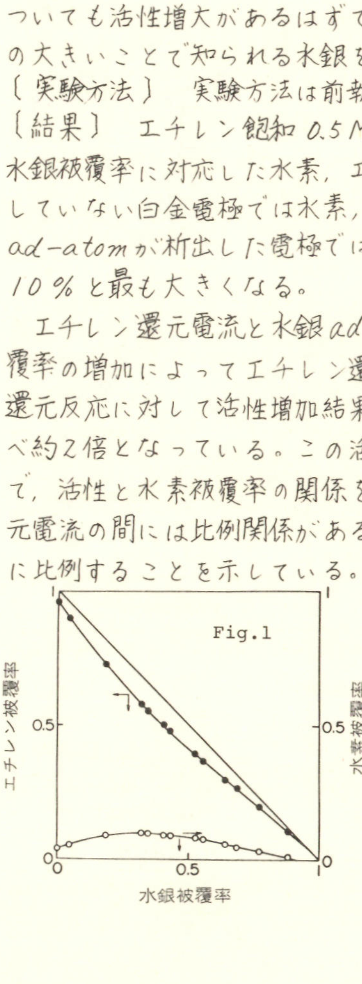
山梨大学工学部　古屋長一，本尾 哲

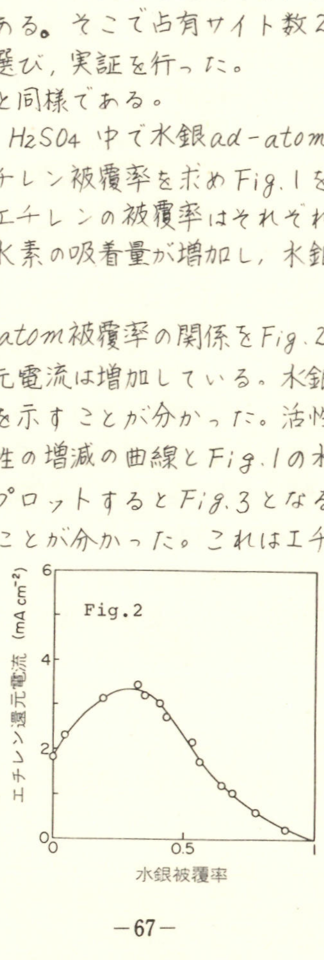
〔目的〕　エチレンの還元反応に対する白金電極へのad-atomの効果は，ヒ素ad-atomにみられるようなad-atom上への酸素吸着による有機物の酸化反応への活性増大機構とは異なり，以下に示すようなad-atomによる幾何学的なエチレン吸着への疎外作用によるものであることをCu, Ag, As, Se ad-atomの場合の結果から結論した。　白金電極ではエチレンにほぼ全面が被われており，水素の吸着律速である。白金電極にad-atomを析出させると，分散析出するので，1個のad-atomの析出によって1個のエチレン吸着サイトがうばわれ，そのためad-atomとエチレンの占有サイト数の差だけ水素吸着サイトが増加し，エチレン還元反応の律速反応である水素吸着反応が増大する。そのためエチレンの占有サイト数と大きく異なる、占有サイト数1のCu, Agでは活性増加，エチレンの占有サイト数とほぼ同じ占有サイト数2.5，2.4のAs, Seでは活性低下を示す。もし，この結論が正しければ全てのad-atomに対して適用でき，占有サイト数2のad-atomについても活性増大があるはずである。そこで占有サイト数2のad-atomとして被毒作用の大きいことで知られる水銀を選び，実証を行った。

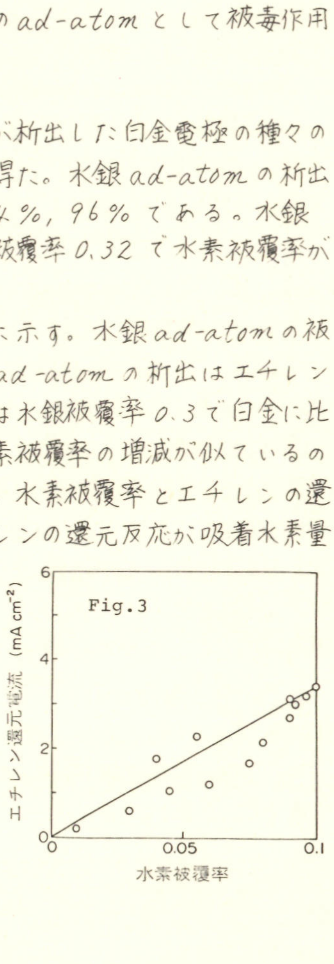
〔実験方法〕　実験方法は前報と同様である。

〔結果〕　エチレン飽和0.5M H_2SO_4中で水銀ad-atomが析出した白金電極の種々の水銀被覆率に対応した水素，エチレン被覆率を求めFig.1を得た。水銀ad-atomの析出していない白金電極では水素，エチレンの被覆率はそれぞれ4%，96%である。水銀ad-atomが析出した電極では水素の吸着量が増加し，水銀被覆率0.32で水素被覆率が10%と最も大きくなる。

エチレン還元電流と水銀ad-atom被覆率の関係をFig.2に示す。水銀ad-atomの被覆率の増加によってエチレン還元電流は増加している。水銀ad-atomの析出はエチレン還元反応に対して活性増加結果を示すことが分かった。活性は水銀被覆率0.3で白金に比べ約2倍となっている。この活性の増減の曲線とFig.1の水素被覆率の増減が似ているので，活性と水素被覆率の関係をプロットするとFig.3となる。水素被覆率とエチレンの還元電流の間には比例関係があることが分かった。これはエチレンの還元反応が吸着水素量に比例することを示している。







B112

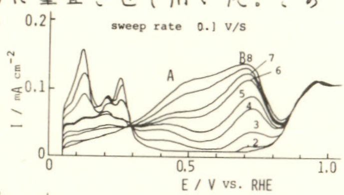
白金上におけるGe ad-atomのインピーダンス法による研究

山梨大工　古屋長一，柴田正実，本尾哲

目的：Pt上のGe ad-atomが低電位領域(0.12〜0.7v(RHE))において酸素を吸着することをパルス法により、すでに明らかにした。今まで主として、この量的因子について調べてきたのに対し、今回はインピーダンス法を用いることにより、Ge ad-atomの酸素吸着の性質を明らかにする。

方法：5×10^{-6}M GeO_2－0.5M H_2SO_4水溶液中にて、0.05v (vs. RHE)でPt上にGe原子を電析させた。その析出率D_{Ge}は、パルス法により、Ge溶出波から求めた。このようにして調製した種々のD_{Ge}をもつPt電極について、インピーダンス法により、C_s及びR_sを測定した。なお測定には、5mv p-pの交流（周波数 2〜1k Hz)を三角波スイープ(0.02〜0.1v/sec)に重畳させて用いた。この電位走査の際、0.05〜0.55 vの電位範囲ではPt上のGe吸着原子数の変化はわずかしか見られなかった。

図1



結果：種々の析出率でGe原子を吸着させたPt電極のi－E曲線を図1に示す。図中のピークAはGe ad-atomによる酸素吸着波であり、ピークBは、O-Ge-Pt(subs)+O ⟶ GeO_2+Pt(subs)なるGe溶出波であることをすでに明らかにした。

図2

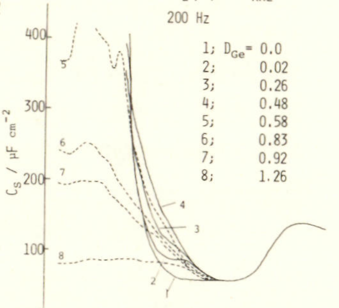
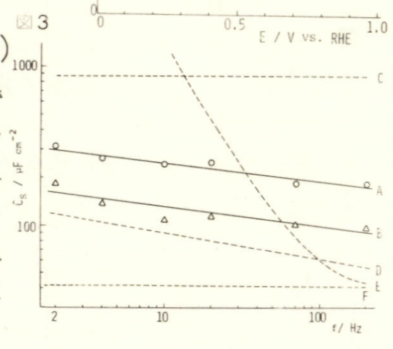


図2に、この時の微分容量C_s－E曲線を示す。約0.3〜0.6vの電位範囲で微分容量C_sの増加がみられる。これは図1のピークAの電位と一致することから、Ge ad-atom上の酸素吸脱着によるものと思われる。この電位範囲におけるC_sは、D_{Ge}=0〜0.5（実線で示した）で、Ge析出量とともに増加するが、D_{Ge}=0.5以上（破線で示した）では逆に減少し、D_{Ge}=1.0〜1.2でほぼ一定値となる。

図3



A: Ge ad-atom(D_{Ge}=0.5)上の酸素吸脱着(0.4v)
B: Ge ad-atom(D_{Ge}=1.0)上の酸素吸脱着(0.4v)
C: Pt(subs)　水素波領域 (0.26v)
D: Pt(subs)　酸素波領域 (0.9v)
E: Pt(subs)　酸素発生領域(1.9v)
F: Pt(subs)　二重層領域 (0.65v)

図3にC_sの周波数依存性を示す。水素吸脱着反応（図中C)及び二重層充放電過程(F)では、測定周波数範囲においてC_sの周波数依存性がほとんどないのに対し、酸素吸脱着反応(D)、特に不可逆過程である酸素発生反応(E)では、強い周波数依存性を示す。次に白金上の酸素吸脱着(D)とGe ad-atom (D_{Ge}=0.5)上の酸素吸脱着(A)を比較すると、後者のほうが、より周波数依存性が小さい。換言すると、後者は測定周波数範囲内の交流分極に対して、より可逆的であるといえる。また、図2でD_{Ge}=0〜0.5におけるC_sの増加、D_{Ge}=0.5以上におけるC_sの減少を示したが、この両者の周波数依存性に対する差異は、図3中(A).(B)に示すようにほとんど見られなかった。

B113

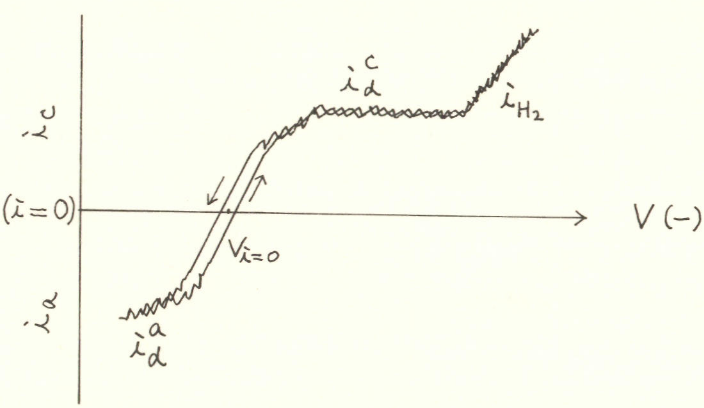
銀上における過酸化水素電極反応

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

<u>目的</u>　酸中におけるAg上のH_2O_2の電気化学的挙動についてすでに報告した。(第43・45回大会)。引き続きアルカリ性溶液中での挙動について報告する。

<u>方法</u>　電解液はKOH水溶液(0.01～1.0M)であって，希薄な場合は$NaClO_4$ (1M)により電導性を良くした。試験電極はAg線(直径1mm，表面積0.2～0.5cm^2，純度99.99%)をエメリー紙で研摩後，ベンゼン，メチルアルコール，電導度水の順に洗滌して用いた。対極は白金板，参照電極はHg－HgOである。参照電極の電位は対極の白金を用いて作った水素電極を基準として測定した。電位はすべて標準水素電極尺度により表してある。試験電極と対極は同室であって，参照電極室とは閉じたコックを経て液絡してある。精製窒素ガスで溶液を攪拌しながら連続三角波による電位走査法を用いて室温で実験を行なった。得られた典型的な定常的電流－電位波形の模式図を図に示す。一度陰極方向へ走査後は定常波形を得た。

<u>結果</u>　(1)電流が零となる電位は図に示すように走査方向により異なる。その平均値を$V_{i=0}$とすると，$[H_2O_2]=10^{-3}$～2×10^{-1}Mの範囲で次式が成立した。$V_{i=0}=0.12-0.060\cdot pH$ (単位volt)。$V_{i=0}$は三角波電位の振巾，走査速度にほぼ無関係である。なお分極停止直後の静止電位はほぼ$V_{i=0}$に等しいが時間経過とともに緩かに負電位方向へ移動する。(2)限界陰極電流密度i_d^cは$[H_2O_2]$に比例し，$[OH^-]$に無関係であり，かつその値は酸中における値に一致した。よってi_d^cはH_2O_2の拡散電流密度である。一方限界陽極電流密度i_d^aはAgの陽極酸化反応が重なるため複雑であるが，正側の折返し電位を適当にとると，$[OH^-]>[H_2O_2]$のときはH_2O_2の拡散電流に等しく，逆の条件下では$[H_2O_2]<0.1M$のとき，OH^-の拡散電流に等しかった。(3)図に示すように$V_{i=0}$附近に走査方向により異なる位置の平行なV－i直線部分が得られた。直線部分の範囲は$[H_2O_2]$の増加とともに大きくなる。直線部分から求めた抵抗，$(\partial V/\partial i)$をRとし，溶液抵抗をR_sとすると，反応抵抗は$R-R_s$で表される。此の$R-R_s$は$[OH^-]>[H_2O_2]$の条件下で，$[H_2O_2]$に比例した。又$[H_2O_2]\gtrsim[OH^-]$のときは，図のI_{H_2}直線部分(H_2発生反応が行なわれ抵抗性過電圧が優勢)から求めた抵抗をR'とすると(H_2O_2が含まれてないときは$R'=R_s$)，$R-R'$が$[H_2O_2]$に比例した。



テトラシアノエチレン金属錯体ポリマーの導電率とガス吸着の関連性

B114

東北大・工学部
佐々木英夫，平塚和也，服部光雄，大場芳裕，外島忍

緒言〕 近年，電気化学的触媒としてフタロシアニンやポルフィリンを始めとする種々の有機金属錯体が注目されている。 これは燃料電池等への応用面のみならず，電極と触媒との相互作用に関する基礎的な側面にも多くの示唆的なものが含まれているためで，今後の新しい電極材料への重要な一翼を担うものと期待される。 著者らは最近，炭酸ガス還元への有効な触媒探索の過程で，金属テトラシアノエチレンポリマー（PTCNE-Me）が酸素還元に有効な触媒として働く（Cu電極に対して0.1～0.2V 過電圧を減少）ことを見つけた。しかし，その触媒作用については未だ不明な点が多く，PTCNE-Me 自体の物性面でのより多くの情報を必要としている。 このため，本研究ではその基礎的なデータを得るために気相中でのガス吸着の様子を電気抵抗の測定から追跡することにした。

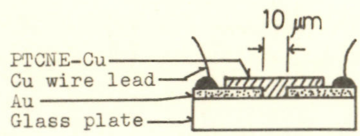


Fig.1 Schematic representation of PTCNE-Cu element.

実験方法〕 測定に供した試料の構造をFig.1に示す。顕微鏡用のスライドガラス上にリード用の金を約10μmの間隙をつけて蒸着した。その上にさらに銅を蒸着し，これを気相反応によりテトラシアノ化してPTCNE-Cu薄膜を作った。蒸着は膜が金属本来の反射を示して不透明になる点で止めた。膜抵抗の温度およびガス導入による変化は直流法により，オームの法則に基づいて測定した。

結果と考察〕 膜抵抗は印加電圧が0～3Vの範囲でオーミックであり，交流の周波数依存性もほとんど見られなかった。Fig.2 に膜抵抗の温度依存性の一例を示す。 酸素の導入によって抵抗値が変化し，$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/2kT)$ に基づいて69°Cで求めた活性化エネルギーは0.12eVから0.19eVへと変化している。 また，抵抗の酸素圧依存性を見ると69°Cで $R \propto P_{O_2}^{-0.01}$ となった。 しかしこれらの値は膜の作製条件にかなり依存し，より正確な反応温度と時間の制御が必要であった。 熱起電力の測定からこの膜はP型導電を示すことが分った。 したがって69°Cでの酸素導入による抵抗値の減少は吸着酸素への電子移動によって生じるホールの生成によって説明される。 しかし酸素導入によって活性化エネルギーが増加する理由は不明であり，一般的な現象として知られている活性化エネルギーと導電率との対応性に反している。 その点さらにガスの種類や金属を変化させ検討してゆく予定である。

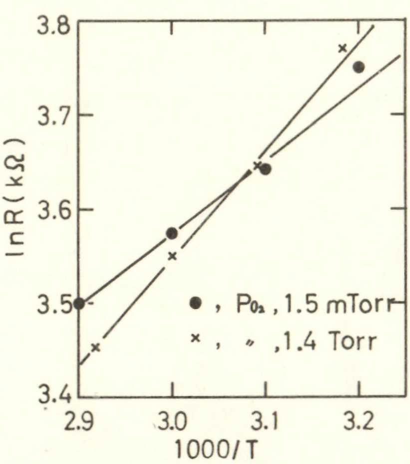


Fig.2 Temperature dependence of the resistance of PTCNE-Cu film

B115

テトラシアノエチレン金属錯体ポリマーの電気化学的触媒作用

東北大工．平塚和也，佐々木英夫，服部光雄．大場芳裕．外島忍

〔目的〕電極の化学修飾法とその触媒作用が近年盛んに研究されているが，その一方法として演者らはテトラシアノエチレン（TCNE）によって金属表面を直接高分子錯体化できることに着目し，この高分子金属錯体膜を電極面として用いたときの物性とその触媒作用を報告する。ポリテトラシアノエチレン金属錯体（PTCNE）は電極触媒として知られるフタロシアニンと類似の構造をもち，高い導電性を有する有機半導体でもあり，高分子化による活性の増大と同時に半導体性による光触媒作用をも期待できる。本報では主に銅，ニッケル，鉄のPTCNE電極上での酸素還元反応について検討した。

〔方法〕電極表面を鏡面研磨し真空乾燥後，水素雰囲気下，350°cで1日加熱した後，TCNEとともにガラスアンプル中に封入し，真空下で加熱し気相反応によりPTCNE膜を合成した。合成はきわめて簡便である。

〔結果と考察〕電解液に浸漬しただけのPTCNE－Cu電極は下地の銅の酸化電流が観測されず，表面は完全にPTCNE-Cu膜に被われており，半導体的挙動を示す。この完全に被覆されている電極は酸素の通気によって明らかに還元電流が増加するが，膜が厚い場合には裸の銅に比べその電流値ははるかに小さい。単に膜のiRが大きいために触媒活性が相殺されているためであると考えられるが，p型半導体の空乏層領域という解釈もできる。この不活性な電極を水素発生電位に保持しているとしだいに電流が増加し，サイクリックボルタムグラムには銅の酸化・還元に対応するピークが現われてくる。Fig. 1に250°c 24分間反応させたPTCNE-Cuを－1.3Vに20分間分極した後の酸素還元に対する活性を示す。裸の銅に比べ過電圧は150～200mV低下しているが，拡散支配域では膜のiRのため電流値は減少している。活性は酸素還元を12時間行なった後も保たれている。このような活性化は，カソード分極によって生じたピンホール状の下地銅表面で電子移動がおこり，PTCNE-Cu層が酸素の吸着と中間生成物である過酸化水素の分解を促進するためと考えられる。

PTCNE－Niでも電荷移動域では裸のNiに比べ，電流値が増加する。またPTCNE－FeはiRが大きく，PTCNE－Cuに比べ活性は低いが，裸のFeはこの電位域で溶解，不動態化がおこるので，これに比べれば活性化されている。さらに卑な金属でも表面のPTCNE化によってアノード領域にも使用可能になる点が注目される。

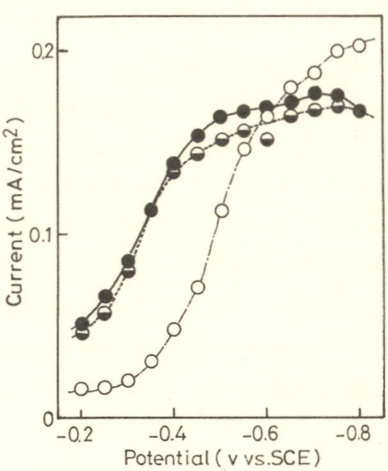
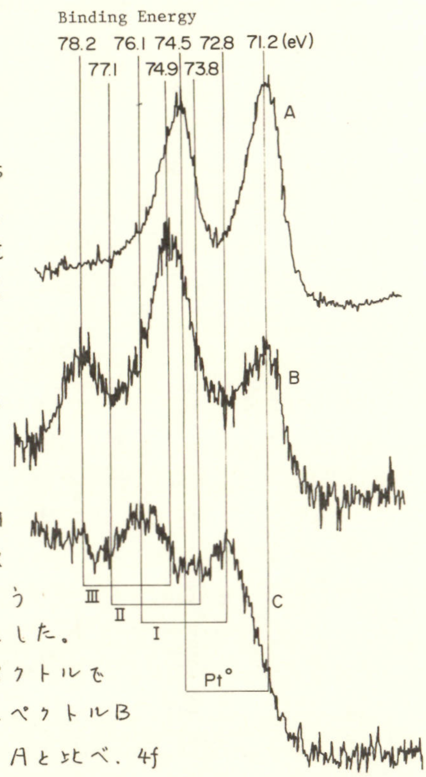


Fig.1 Electrocatalytic effect of PTCNE-Cu on oxygen reduction in phosphate buffer solution(pH,7.0). ○,Cu; ◒,PTCNE-Cu; ●,PTCNE-Cu,after oxygen reduction at -0.7V for 12 hrs.

白金ドープ酸化スズ電極の物性と反応活性

B116

北海道大学触媒研究所　　片山　明子



〔目的〕 メタノールの電解酸化反応に対して、白金より高い活性を示すPt-Sn電極の表面組成をXPSで調べ、スズはSnO_2型、白金はPt^0, Pt^{+2}, 及びPt^{+4}型になっていることが報告されている[1]。我々は、白金ドープ酸化スズ($Pt-SnO_2$)電極もPt-Sn電極と同様に、白金より高い活性を示すことを報告しているが、本報告では、$Pt-SnO_2$の表面組成をXPSで調べ、その物性を明らかにし、$Pt-SnO_2$の反応活性に対する知見を得ることを目的としている。

〔方法〕 $SnCl_4$(含$SbCl_3$)と$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$の各種混合比のエタノール溶液を550～600℃に熱しておいたPyrex・ガラス板にふきつけて$Pt-SnO_2$を作成した。これをC_2H_5OHで洗滌後、XPSに入れ測定は4×10^{-9}～8×10^{-10} Torr室温で行なった。

〔結果〕 3.7及び16 atom% $Pt-SnO_2$電極上の1N H_2SO_4中のCH_3OH酸化反応速度は、0.6V vs. R.H.E.において、Pt電極よりPt原子当りそれぞれ50及び20倍速いことを観測した。このような電極特性を示す$Pt-SnO_2$のPt4f XPSスペクトルを図示した。スペクトルAは$Pt-SnO_2$と同じ条件で作成した白金のスペクトルである。これは金属白金のスペクトルと一致している。スペクトルBとCはそれぞれ16及び3.7 atom% $Pt-SnO_2$のXPSである。Aと比べ、4f電子の結合エネルギーの大きい白金の存在することがわかる。BとCをスペクトル分析すると、図に示すような4つの二重線スペクトルに分解される。こゝでⅢはPtO_2のスペクトルと一致する。ⅡはPtOのスペクトルで上図スペクトルに対する寄与は小さい。Ⅰについては、Pt^0のsatellite, PtO_{ads}及び$Pt(OH)_2$[2]とする意見がある。我々の結果からは、Ⅰを$Pt(OH)_2$とするのが妥当と推測する。Sn3d電子のXPSについては0～16 atom% $Pt-SnO_2$でPtの導入による変化はなくSnO_2のスペクトルであった。$Pt-SnO_2$のスズ及び白金のXPSの結果はPt-Snの表面組成と一致していた。メタノール酸化反応に対してPt-Sn電極が高い活性を示す理由として、白金がイオンとして存在すること、Sn^{+2}/Sn^{+4}又は$Sn/Sn^{+2}, Sn^{+4}$のレドックス反応によることなどが指摘されているが、我々の結果から、$Pt-SnO_2$又はPt-Snの高い反応活性の第一義的要因は、SnO_2によってイオン状態に安定化された白金の存在することによるだろうと考えられる。

1). M. R. Andrew, J. S. Drury, B. D. McNicol, C. Pinnington, and R. T. Short, J. Appl. Electrochem., 6, 99 (1976).

2). G. C. Allen, P. M. Tucker, A. Capon, and R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 50, 335 (1974).

五酸化バナジウムの電極挙動（12）

－中性および塩基性電解質溶液中における電極挙動－

B117

慶應義塾大学工学部　　佐藤誠，美浦隆，岸富也，永井隆

1．n型酸化物半導体である五酸化バナジウム（V_2O_5）の酸性水溶液中における種々の電極挙動については，すでに報告した。[1)2)3)] 本研究においては，pH6～pH12 の電解質溶液中における V_2O_5 の電極挙動を，光しゃ断下および光照射下について解析し，酸性域での知見と比較，検討を行なった。

2．V_2O_5 試料電極については特級 V_2O_5 を，また $Li_xV_2O_5$ 試料電極については特級 V_2O_5 とバナジン酸リチウム（$LiVO_3$）との混合物を，それぞれ溶融，徐冷し，得られた単結晶のへき開性を有する(010)面を電極として用いた。電解質水溶液には緩衝溶液を用いた。アノード分極曲線は通常の電位走査法で求めた。光アノード分極曲線では，電極表面に入射する高圧水銀ランプ光を断続させ，暗電流に重畳する電流を光電流とした。フラットバンド電位 E_{fb} はロックインアンプによる界面微分容量の測定から求めた。

3．酸性域では，試料電極の E_{fb} および開回路電位 E_{oc} は，pH の上昇に従って，いずれも約 60 mV/pH の傾きで低下したのに対し，pH6～12の範囲での E_{fb} は右図のように pH にほぼ独立であった。一方 E_{oc} は pH の上昇とともに低下した。このことより開回路時における空間電荷層の電位降下は pH の上昇とともに大きくなることが予想された。

試料電極のアノード分極曲線において，その暗電流は，pH の上昇とともに増加した。また光照射下のアノード分極曲線の，水電解による酸素発生反応の立ち上がり電位は pH には独立で，酸性域と同様，E_{fb} とほぼ一致することが分かった。なおこの曲線には，水電解による酸素発生反応の立ち上がり電位より低電位側に，酸性域では見られなかった電流プラトーが出現することが見い出された。

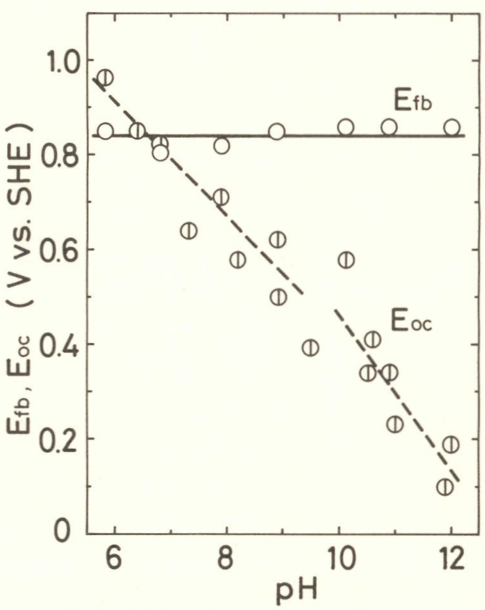


Fig.　フラットバンド電位 E_{fb} および開回路電位 E_{oc} の pH 依存性
（試料電極：V_2O_5）

〈参考文献〉

1) 瀧清隆，岸富也，永井隆，電化，40，216（1972）

2) 美浦隆，岸富也，永井隆，ibid，43，589（1975）

3) 美浦隆，別所研二，玉木昭平，岸富也，永井隆，ibid，45，641，（1977）

B118 酸化物-溶融塩($AlCl_3$+NaCl)界面におけるフラットバンド電位のpCl$^-$依存性

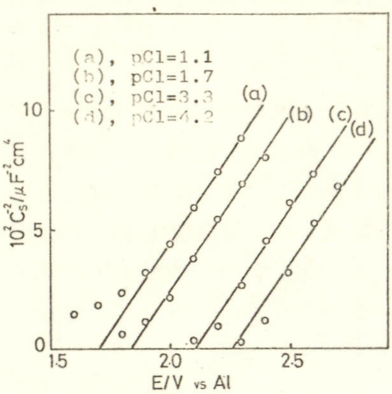
東北大学工学部
内田勇，漆畑広明，外島忍

1 目的　溶融塩溶媒内の電極界面現象の研究は，水溶液内のそれにくらべて極めて少い。これは溶融塩溶媒自体がイオン強度の高いイオン融体であるため，拡散二重層の理論を基礎とするGrahame-Parsons流の取扱いが困難なためである。これに対して，半導体電極上での測定容量値は溶液(溶融塩)側の電気二重層のそれではなく，電極内部の空間電荷層容量であるから，半導体-溶液接合の理論は溶媒の種類に関係なくあてはめ得るであろう。半導体電極のフラットバンド電位のシフトから，電極表面へのイオンの吸着挙動を評価する手法は水溶液系ではよく用いられてきている。

$AlCl_3$+NaCl 等モル混合溶融塩は，酸-塩基平衡関係の確立している数少い溶媒の1つである(1)。　$2AlCl_4^- = Al_2Cl_7^- + Cl^-$,　$K_m = 1.06\times10^{-7}$ at 175°C
即ち，$Na^+AlCl_4^-$が支持塩兼溶媒であり，溶媒の塩基度はpCl$^-$($=-\log a_{Cl^-}$)を尺度として表現される。これは水溶液系におけるpHの概念と類似である。

われわれは溶融塩系の電極界面現象を検討する目的で，当溶媒中でのSnO_2，TiO_2半導体電極の微分容量の測定をpCl$^-$をパラメーターとして行った(2)。各電極のフラットバンド電位(E_{fb})がpCl$^-$に依存して変化する事実から，oxide上へのCl$^-$の特異吸着を考察する。

2 方法　SnO_2電極としてPyrex棒上にスプレー法で形成させた多結晶膜を，TiO_2電極には単結晶板を用いた。$AlCl_3$+NaCl溶媒の精製は昇華法-Al置換法-前電解法を組合せておこなった。電極及びセルの構造，溶媒精製などの詳細は既に報告した(2)。微分容量の測定は相関法によりおこなった。実験はすべて175°C，N_2雰囲気下でおこない，pCl$^-$の調整はAlの定電流電解によった。電位はすべて，NaCl飽和の$AlCl_3$+NaCl(pCl$^-$=1.1)中のAl電極を基準とした。



3 結果　右図にSnO_2電極($N_D=7.9\times10^{19}\ cm^{-3}$)のMott-Schottkyプロット($1/C^2$ vs. E)をpCl$^-$をパラメーターとして示した。TiO_2も同様の挙動を示し，E_{fb}のpCl依存性は180 mV/pCl($=2\times2.3kT/e$)で，水溶液系でのpH依存性($2.3kT/e$)の2倍であった。

$AlCl_3$+NaCl溶融塩は完全に無水状態にあるので，表面水酸基の解離平衡にもとずくE_{fb}の変化は考えられず，Cl$^-$イオンの特異吸着による酸化物表面の電位分布の変化に，その原因が帰せられる。

(1) L.G.Boxall, H.L.Jones and R.A.Osteryound, J.Electrochem.Soc., 120(1973)223.
(2) I. Uchida, H.Urushibata and S. Toshima, J.Electroanal.Chem., in press.

不働態皮膜上でのレドックス反応とその界面インピーダンス

B119

東京工業大学 工学部
田村 忍，木流 徹，春山志郎

〔目的〕 不働態皮膜の性質については，多くの研究がなされてきたが，本研究では，Feなどの不働態について，皮膜上で反応がある場合とない場合の交流応答および分極曲線より，皮膜の電気的性質および電極界面の性質を調べる。

〔実験方法〕 試料は，Fe, Fe-5%Cr, Fe-20%Cr, Pt, Ni, Crである。FeとNiは電解研摩し，Fe-CrとCrはエミリー研摩したものを用いた。電解液はpH 8.39に調整したホウ酸ホウ砂混合液と，それに$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$を添加したものを使用し，いずれも精製$N_2$ガスにより48h以上脱酸素した。前処理としてCrはpH 3で定電流還元，その他はpH8.39で−1.2V，10分間の定電位還元を行なった。30分の定電位酸化後，その設定電位に±5mVの交流電圧を重畳し，試料極の交流電位および電流を2chオシロスコープ，トランジェントレコーダ，ペンレコーダに記録し，振巾比および位相差を求めた。また酸化還元系については交流法測定の後，定常分極曲線も求めた。

〔実験結果および考察〕 Fig.1は，酸化還元系を含む時の各金属の分極曲線であるが，それぞれの金属で交換電流に大きな差があることがわかる。NiとCrに関しては，反応が速いため拡散律速になり，その交換電流密度は測定できない。

FeとFe-Crの低周波にみられる大きなインピーダンスは，それをredox反応の反応抵抗と仮定して交換電流密度を求めると，Fig.1から求まる交換電流密度とよく一致し，予想される濃度依存性もよく一致した。

Fig.2は，Niの酸化還元系におけるインピーダンス軌跡図である。低周波数では位相差が45度に近しているので拡散によるインピーダンスが見られ，高周波数では半円となり，その直径（反応抵抗）よりredox反応の交換電流密度が求まる。

また今回の実験で，不働態皮膜が電気伝導性がよく，皮膜による電圧降下はほとんどないことがわかった。その理由として，先ずFig.1においてFeとFe-CrはTafelの関係をよく満足しており，NiとCrは分極すると非常に大きな電流が流れる。これらはいずれも皮膜には大きな電圧降下がないことを示している。さらに低周波数で得られる大きなインピーダンスは，反応物質濃度に応じて低下し，交換電流密度とよい対応を示すことから，皮膜の抵抗ではないといえる。

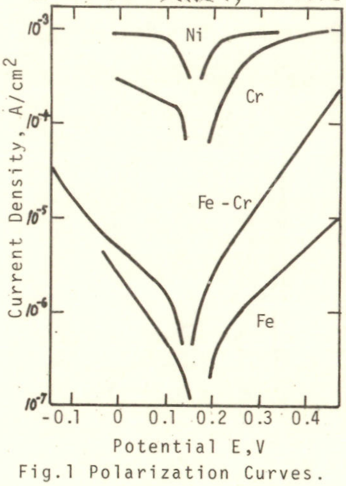


Fig.1 Polarization Curves.

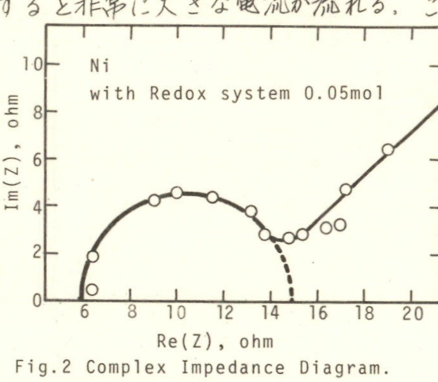


Fig.2 Complex Impedance Diagram.

B120

回転リング・ディスク電極による鉄不働態のカソード還元

東京工業大学 工学部

藤井栄一郎、水流　徹、春山志郎

〔目的〕　中性溶液中における鉄不働態皮膜の生成機構および皮膜構造についての研究は様々な方法で行なわれてきたが、それぞれ得られた結果・解釈は異っている。本研究ではPt-PtまたはPt-Feからなるリング・ディスク電極を用いることにより、カソード還元の際に溶け出すFe^{2+}イオンの同時分析を行ない、その結果から皮膜構造、および不働態化について検討する。

〔実験方法〕　Pt-FeおよびPt-Feリング・ディスク電極の半径および補捉率は別表の通りである。Feディスク電極は純鉄棒を950℃、3hr水素気流中で焼鈍したものを使用した。電極面はPt-Ptではバフ研摩後、酸洗、脱脂、Pt-Feでは同じくバフ研摩後、脱脂した。電解液は0.15N-H_3BO_3と0.15N-$Na_2B_4O_7$の混合液でpH8.39を標準とし、用途により混合比を変えpHを調整した。実験中は酸素の浸入を防ぐため10cmH_2Oになるように、精製N_2ガスをセルに流し加圧した。またリングはFe^{2+}の検出のため$Fe^{2+} \to Fe^{3+}$の反応が起こる電位に設定した。

〔実験結果〕　Pt-Ptを用いて；10^{-4}~10^{-5}M程度のFe^{2+}を含むpH5~7の溶液中でPtディスク電極を0.5V(vs.SCE)の定電位で30分間酸化し、γ-FeOOHを析出させる。その後速かにFe^{2+}を含まないpH8.54の溶液と交換し、定電流カソード還元を行なった。そのときのディスク電位、リング電流をFig.1に示す。ディスク電位の停滞に対応しリング電流が観察され、その電流値から皮膜は効率100%でFe^{2+}に還元されることがわかる。

Pt-Feを用いて；Feディスク電極を酸化電位および時間を変えて酸化し、その後定電流でカソード還元したときのディスク電位、リング電流の変化の一例をFig.2に示す。リング電流はFig.1の場合と同様にγ-Fe_2O_3の還元溶解に対応してピークを示し、Fe_3O_4の還元でも観察される。これよりFe_3O_4の一部はFe^{2+}として溶け出していることがわかる。Fe_3O_4の還元機構は溶液のpHに対して弱い依存性を示した。またこれらの挙動は酸化電位および酸化時間に強く依存する。active-passive transitionの電位域ではFe^{2+}がrichな沈殿皮膜であり、貴な電位になるに従ってγ-Fe_2O_3、Fe_3O_4の二層からなる皮膜になってゆく。不働態皮膜の形成過程は酸化初期に沈殿皮膜ができ、時間と共に各電位に対応した組成に移行してゆくことがわかる。

Table

	Pt-Pt	Pt-Fe
r_1	2.98	4.46
r_2	3.44	5.95
r_3	4.48	8.00
N	0.386	0.387

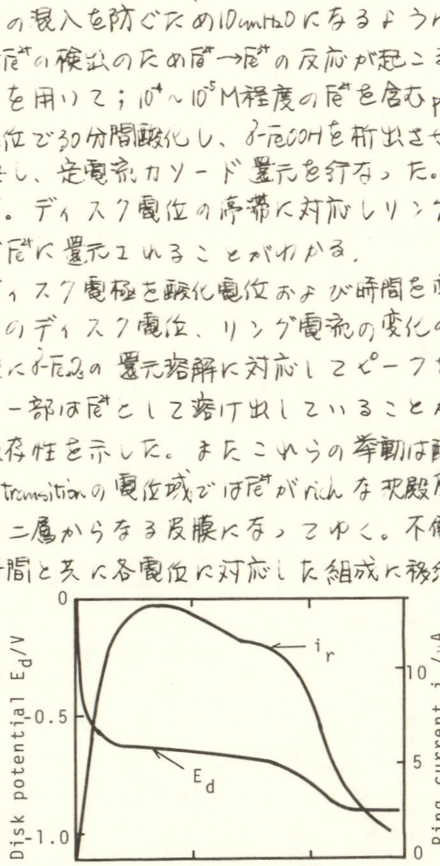


Fig.1 Cathodic reduction curve of γ-FeOOH on Pt.

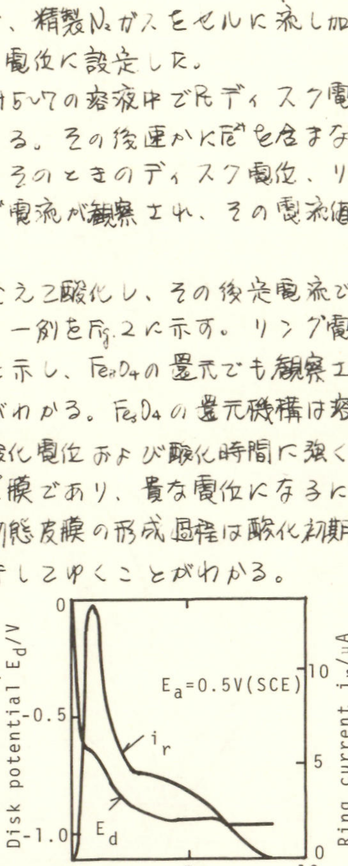


Fig.2 Cathodic reduction curve of Fe.

B121

酸性飽和硫酸銅溶液中での銅の陽極不働態化

京都大学工学部

東 和臣，倉知 三夫

1．目的

陽極溶解時における金属相と水溶液界面に生ずる電極反応を基礎的に究明するため，硫酸酸性飽和硫酸銅溶液を用いて，拡散，対流等の影響を可及的に抑制した条件下で，電位走査法により銅電解を行ない，陽極溶解時の分極曲線の解析を行なった。

2．方法

銅イオン濃度 0.5 mol/l，硫酸イオン濃度 4.0 mol/l の 30°C における硫酸銅飽和溶液を電解液として用いた。

Cu 99.96% の棒銅を直径 11.5 mmφ × 10mm の円柱状に切断し，エポキシ樹脂に埋込み，電極面積 1.0 cm^2 の試料陽極を作成した。これを同一内径の円柱状電解セルの底部に水平に固定し，上部の圧延銅板陰極と対するように配置した。電位測定用ルジン管には，硫酸カリウムを飽和させた寒天をつめ，ルジン管先端が陽極面に軽く接するように固定した。照合電極には硫酸水銀電極を用いた。この電極の電位は 30°C で $E_h = 0.649\,V$ である。

電解セルを 30°C の恒温槽中に水平に設置し，ポテンショスタット，電位走査装置および電量計を用いて，種々の電位走査速度において陽分極を行ない，分極曲線ならびに通電量の時間的変化を測定記録した。なお試料陽極とルジン管との間のオーム抵抗は 0.0323 Ω で本測定には満足しうる値であった。

3．結果

①各一定走査速度で得られる陽分極曲線は，電位が貴となるとともに $\eta = 0.074 + 0.04 \log i$ なる Tafel 関係に従って電流密度は増加する。限界電位（E_{Tafel}）に至ると，この関係からずれ始め，電流密度は最大値に達した後，急激に減少し，不働態化が完了する。

Tafel 関係に従う間に電解を中止した場合には，陽極表面は全面腐食面となっているが，電流密度最大付近では硫酸銅結晶の析出が認められ，不働態化後は陽極全面が硫酸銅結晶で覆われている。

②限界電位（E_{Tafel}）およびこの電位に達するまでの通電量（Q_{Tafel}）と走査速度（SR）との関係は，夫々，$E_{Tafel} - 0.293 = 0.011 \times (SR)^{0.43}$，および $Q_{Tafel} = 2.18 \times (SR)^{-0.43}$ なる実験式で示すことができ，この両者の関係から，$(E_{Tafel} - 0.293) \times Q_{Tafel} = 0.024$ なる関係を得る。

③また，不働態化するまでに流れた通電量（Q_{pass}）と E_{Tafel} との関係は電位に依存するが，$Q_{pass} - Q_{Tafel}$ は電位に依存しない。

これらの事実から，硫酸酸性飽和硫酸銅溶液中での銅の陽極溶解は，全反応として $Cu = Cu^{++} + 2e^-$ として溶出し，銅－溶液界面で，過飽和濃度層を形成し，一定過飽和濃度に達したとき硫酸銅結晶が晶出し始め，陽極表面全面を被覆するに至って不働態化が完了する。また不働態化開始までの銅の溶出反応は Tafel の関係に従い，その間の溶出量は E_{Tafel} の電位に依存し，一種のコンデンサー的性質を示すことが明らかとなった。

B201

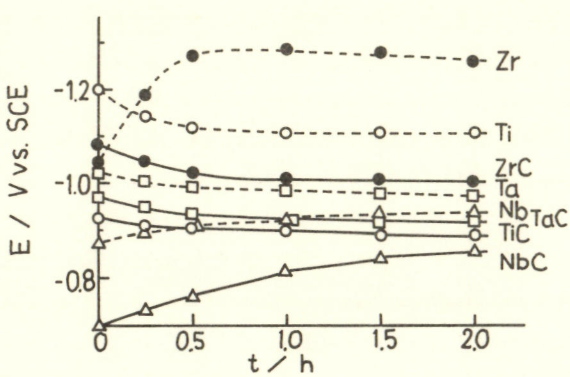
遷移金属炭化物の電極挙動

青山学院大学理工学部
神崎愷．小沼光晴．松本修

1.目的　チタン，ジルコニウムのような遷移金属の炭化物は母体の金属に較べ耐酸性が著しく高いことは良く知られている。しかもその耐酸性が金属のような酸化物形成による不働態化を通してでなく，電導度の高い炭化物のままで得られるという特徴を有している。このような炭化物の性質に注目し，さらに電極触媒的な見地からこれらを水素発生用電極として利用することは興味深い。一般的な傾向として炭化物はもとの金属より水素過電圧が低下することがすでに確かめられている。本研究はこれら遷移金属炭化物の水素電極反応について，これらが表面にあらわな不働態酸化皮膜を形成しないということに着目し，水素電極反応の速度と表面状態との関係を検討することを目的とした。

2.方法　試料としては炭化チタン，炭化ジルコニウム，炭化ニオブ，炭化タンタルおよびそれらの母体である金属を用いた。これらの炭化物は金属酸化物の粉末と黒鉛粉末の混合物をプラズマアーク炉中で加熱溶融することにより合成した。また比較のため金属板を黒鉛粉末中で加熱することにより表面を炭化した試料も作成した。電解液は全て1N硫酸溶液を用いた。表面状態の検討はX線回折，電子線回折，ESCAスペクトルにより行なった。

3.結果　水素過電圧の値は定常状態においていずれも炭化物の方が100～200mV低い値を示した。またこの双方を同じ電解液中で陽分極し，表面に酸化物不働態化皮膜を形成させた試料はいずれももとのものよりかなり大きい水素過電圧の値を示した。Tafelのb-係数は炭化物の方が一般に僅か大きい値を示した。定電流電解をした場合の過電圧の経時変化を図に示した。炭化物においては炭化ニオブを除いていずれも時間とともに過電圧は減少した。これらの炭化物の場合電解生成物には水素の他に少量のメタンが検出された。またX線回折による格子定数は電解の進行に伴い減少し炭素がぬけたことを示した。ニオブおよび炭化ニオブはいずれも電解後表面に干渉色が現われ，格子定数は増大した。チタンおよびタンタルにおいては水素過電圧は時間とともに減少しており，格子定数は電解後増大した。これは水素が吸蔵されたことを示していると思われる。ジルコニウムの場合の水素過電圧の増大はESCAスペクトルの解析から電解中の表面酸化物の蓄積によるものと推察された。以上によりこれら遷移金属においては水素過電圧は炭化物の方が低いこと，および脱炭素により過電圧がさらに減少することが明らかとなった。



B202

タングステンブロンズの電極挙動（9）
―半導体表面層の形成過程と電気化学的特性―

慶應義塾大学工学部　西岡朝明，斎藤誠，岸富也，永井隆

目的　金属電導性Na_xWO_3電極を酸性水溶液中でアノード分極すると、電極表面からNaが溶出し、表面にはn型半導体が形成されるが、こうした表面層の形成機構を解明すること、及び表面層の物性を求めることが、電極反応を推論することや電極材料の安定性を考える上で重要と思われるので、これらについて検討した。

方法　試料はNa_2WO_4とWO_3の混合溶融塩の電解還元により、種々のNa含有率の単結晶を合成した。電極にはそれらの結晶の(100)面を使用し、表面は鏡面研磨した。溶液は硝酸水溶液、及び硝酸－硝酸カリウム系水溶液で種々のpHに調整し、大気開放下、25±1°Cで用いた。定電位分極時の暗電流、及び光電流の経時変化を測定するとともに、溶液中へ溶出したNa$^+$イオン量を炎光分析法により求めた。光照射の光源にはキセノンランプを用い、また単色光は色ガラスフィルターと干渉フィルターの組み合わせにより得た。

結果　金属電導性$Na_{0.8}WO_3$電極を0.5M HNO_3水溶液中において、2.24V(SHE)で定電位アノード分極したときの電流の経時変化、及びこの経時変化の途中で光をパルス照射したときの光電流の変化を下図に示した。その結果、これらの経時変化は二つの領域に分けることができたが、(II)の領域における光電流の増加はNaの溶出量から求められる表面層の厚さの増加に対応していることが判った。表面層生成に対するアノード電位依存性は、(I)領域では認められず、(II)領域では電位の増加に伴い表面層が厚くなることなどがわかった。その他の結果も含めて、(I)領域ではアノード分極のごく初期を除いて表面層は成長せず、暗電流は主として水酸イオンの酸化によるものであること、(II)領域では電極表面層の変化に伴ってNaが再び溶出し始め、表面層が成長するものと推論した。一方、生成した半導体表面層の諸物性を光電気化学的に検討した結果、禁制帯幅が2.7eVであり、フラットバンド電位E_{fb}はpHとE_{fb}/V vs.SHE=0.86－0.06pHの関係にあることなどを明らかにし、またこれらの物性に対する電極組成xの影響も検討した。以上のことから電極表面層の成長はその構造的変化を伴って起こり、Na_xWO_3電極上での反応はこうした表面を介して起こることが明らかとなった。

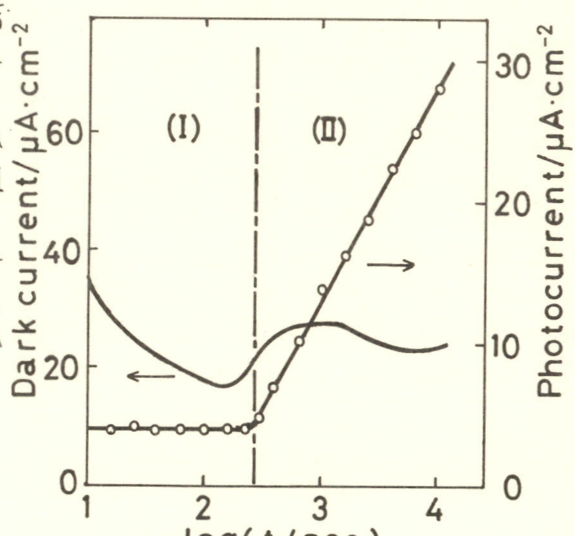


Fig. 光電流と暗電流の経時変化

銅イオン共存下でのシアン化物イオンの電解酸化生成物

B203

京都大学工学部 吉村精司 京都大学教養部 片桐晃 京都大学工学部 吉沢四郎

1．シアン化物イオン（CN^-）を陽極酸化する際，銅イオンを加えると，酸素発生より非常に卑な電位でCN^-を酸化できること，および(1)式に従ってまずジシアンが生じ，生じた

$$2CN^- \longrightarrow (CN)_2 + 2e^- \quad (1)$$

ジシアンが加水分解して最終生成物が生じることを報告した[1]。ここでは，CN^-あるいは生成物の濃度と消費された電気量の関係，および定性，定量試験の結果を用いて，銅イオンが共存する場合の生成物について検討した。

2．作用電極には6 cm^2の白金平板電極を，基準電極には飽和カロメル電極を，対極には白金線電極を用いた。陽極室には，全シアン濃度0.1 M，全銅(I)濃度10^{-3}Mおよび種々の支持電解質を含む溶液94 mlを加えた。電解は25°Cでマグネチックスターラーでかきまぜながら，主に定電位で行なった。CN^-の定量はピリジン－ピラゾロン法で，アンモニア（NH_3）の定量はネスラー法で行なった。シアン酸イオン（OCN^-）の定性，定量にはレーザーラマン分光器を用いた。

3．支持電解質に1 M水酸化カリウム（pH 14），0.1 M硫酸カリウム（pH 11.8）を用いたアルカリ性溶液中で，CN^-は1分子当り2電子を放出して分解した。また、分解したCN^-と等モルのOCN^-が検出された。これらのことから，CN^-は(1), (2)式に従って，分解した

$$(CN)_2 + 2OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O \quad (2)$$

CN^-と等モルのOCN^-になると考えられる。定電流（200 mA）で十分長い時間（約12時間）電解を行なった場合も，分解したCN^-と等モルのOCN^-が定量されたことから、OCN^-はこれ以上酸化されないことがわかった。

弱アルカリ性の炭酸塩緩衝溶液（pH 9.3）中で，CN^-は1分子当り2電子を放出して分解した。CN^-を殆ど完全に分解すると，分解したCN^-とほぼ等モル（0.096M）のNH_3が検出された。これらのことから，CN^-は(1), (3)式に従って、分解したCN^-と等モルのNH_3と炭酸

$$(CN)_2 + 3H_2O \longrightarrow CN^- + NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ \quad (3)$$

イオンになると考えられる。

弱酸性のリン酸塩緩衝溶液（pH 6.1，5.1）中で，CN^-は1分子当り1電子を放出して分解した。同時に白色沈殿が生じた。赤外スペクトル，および元素分析（Found：C, 27.1；H, 4.5；O, 36.6；N, 30.2 %. Calcd for $C_2H_4O_2N_2$：C, 27.6；H, 4.6；O, 36.3；N, 31.8 %.）の結果から，白色沈殿物はオキサミドであることがわかった。ジエチルエーテルで連続抽出（約10時間）して，オキサミドの収率をその重量（85 mg）から求めると20 %となった。オキサミドは(4)式に従って生じると考えられ

$$(CN)_2 + 2H_2O \longrightarrow (H_2NCO)_2 \quad (4)$$

る。他の種々の支持電解質を用いて，CN^-の反応電子数および生成物のpH，支持電解質依存性を調べた。

1) 吉村，片桐，吉沢，電気化学協会第44回大会講演，B314（1977）.

B204

150～200℃におけるアルミニウムの溶融塩電解精錬

東京理科大学理工学部・小浦延幸

1. 目　的

アルミニウム製錬工業は代表的なエネルギー多消費型であり、この解決が強く望まれている。本研究では、$AlCl_3$－NaCl(又はKCl)系溶融塩を用いることにより、比較的低温(150～200℃)でアルミニウム電解を行なうことを目的に、とくにその陰分極挙動を中心に、検討を行なった。

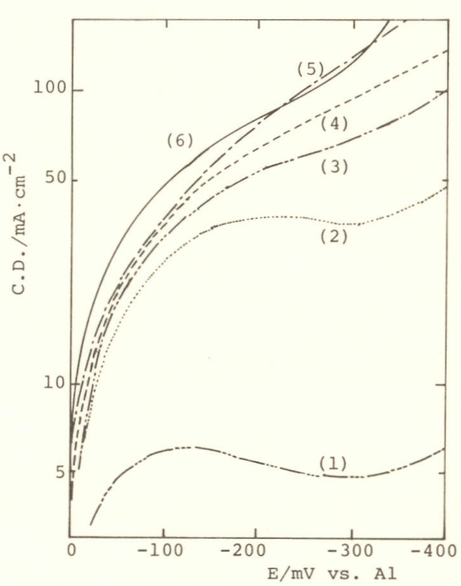
2. 方　法

各塩は180℃で一昼夜乾燥(又は80℃で真空乾燥)したが、とくに$AlCl_3$については、ドライボックス中で微粉砕後10時間真空乾燥を行ない、所定量のNaCl又はKCl、ならびに純Al線を添加後、150℃でN_2を通気させつつ30時間処理して、精製溶融塩を得た。

分極曲線の測定は180℃で定電位法で行ない、電位スイープ速度は20 min/V としたが、測定中N_2ガスを通気した。陰陽両極ならびに参照極は高純度Alを用いた。また、電着状態の良否判定は、写真撮影で行なった。

3. 結　果

(1) 分極曲線 ― 溶融塩は54.5%$AlCl_3$－45.5%NaCl系ならびに60.0%$AlCl_3$－14.0%KCl－26.0%NaCl系とし、これらに$CuCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_2$, $PbCl_2$各々を0, 0.05, 0.1, 0.5%添加した浴について、陰・陽分極曲線の測定を行なった。(陰分極曲線の一部を、下図に示す。)無添加の場合、$AlCl_3$－NaCl系(曲線(2))では－0.15V(35 mA/cm²)附近から、$AlCl_3$－KCl－NaCl系(曲線(1))では－0.10V(6 mA/cm²)附近から顕著な不働態化の傾向が現われた。これらに各塩を加えた場合、例えば$AlCl_3$－NaCl系に0.1%の$PbCl_2$(曲線(3))、$SnCl_2$(曲線(4))、$CuCl_2$(曲線(5))、$FeCl_3$(曲線(6))を加えた場合、不働態化の傾向は見られなくなり、また、この順で分極曲線は高電流密度側にずれた。添加量については、0.1%以上加えた方が良く、$FeCl_3$では0.5%加えるとさらにその効果は顕著であった。なお、陽分極曲線には、0.50V, 500 mA/cm²までには不働態化の傾向は現われなかった。



(2) 電着状態 ― $AlCl_3$－NaCl系の場合、無添加浴では1 mA/cm²を越えるとデンドライト析出となったが、$FeCl_3$, $CuCl_2$添加では10 mA/cm²まで、$PbCl_2$, $SnCl_2$では20 mA/cm²まではデンドライト析出は認められず、添加量は0.1%が最適であった。$AlCl_3$－KCl－NaCl系もほぼ同様であった。

酸化物の融解塩電解法による金属マグネシウムの製造
(第1報)

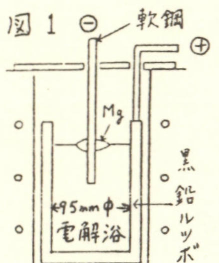
B205

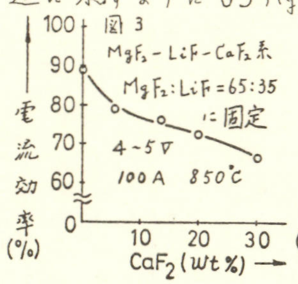
信越化学工業株式会社　山中義雄　大久保章彦
松平靖　戸出孝

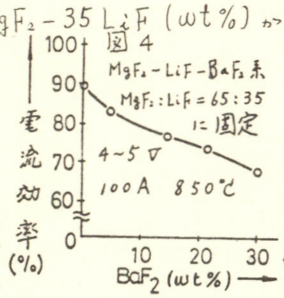
〔目的〕MgOの融解塩電解法によるMgメタルの製造研究は，Hall-HéroultのAl電解の成功に刺戟されて1920年代迄盛んに行われたが，MgOの電解に適する浴が発見されなかったことが主因で，いづれも好結果が得られず，1925年に準工業的規模のテストがAmerican Magnesium Co.で行われたが，電流効率50%，エネルギー効率10%の低成績に止まり，MgOの電解は工業的に成立し得ないとの結論から，この方法の再検討は以後全くなされていない。発表者等は各種の金属の融解塩電解を検討中，ある限られた電解浴を用い，適切な電解条件を設定すれば，Al電解並の低電圧，高電流効率で，MgOの電解によるMgの製造が可能であることを見出した。第1報では，基礎的諸因子並に最適電解条件の検討結果について報告する。〔方法〕図1に示す100A規模の電解装置を使用した。陽極に炭素ルツボ，陰極に軟鋼棒を用い，外熱により浴温の維持を図った。電解操作としては，黒鉛ルツボ内で電解浴約2kgを溶解し，所定温度に達したのち，一定の直流電圧を印加し，同時に一定量のMgOを継続的に浴中にフィードしながら電解を行った。浴面上の陰極周辺に電析し集積したMgメタルを定時的に捕集し，計量して電解成績の判定基準とした。電流効率は以下の計算により求めた。

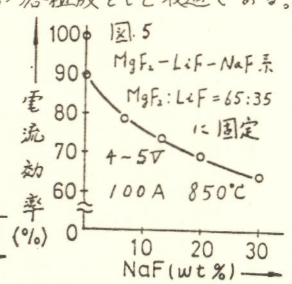
$$電流効率(\%) = \frac{採取したMgメタル量}{電解に要したAh \times Ah当りの理論メタル析出量} \times 100$$

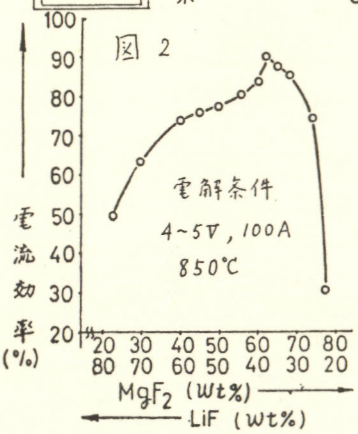
〔結果〕図2～7迄に示すように65MgF_2-35LiF (wt%)が浴組成として最適である。

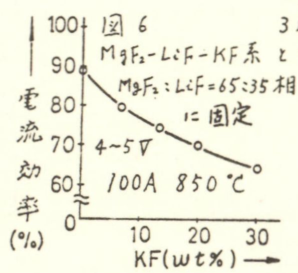
図1


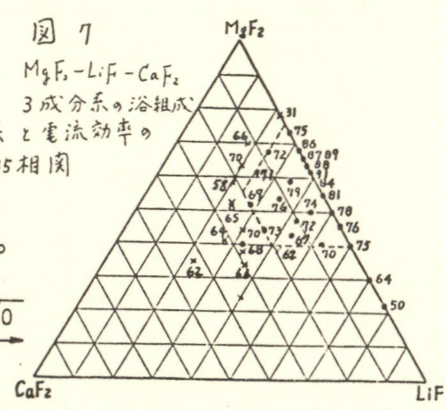












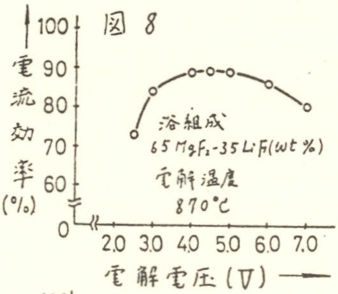
酸化物の融解塩電解法による金属マグネシウムの製造（第2報）

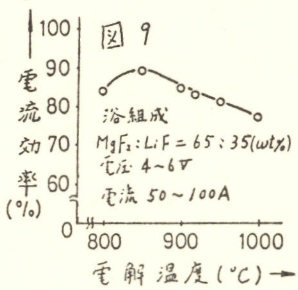
B206

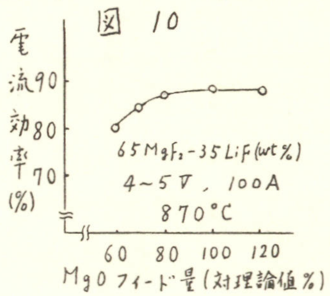
信越化学工業株式会社　山中義雄、大久保章彦
松平靖　戸出孝

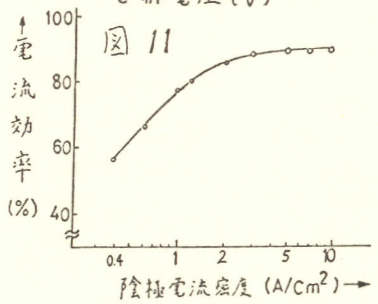
〔目的〕第1報に引続き未検討の電解諸因子について、最適条件を求めた。又電解条件と得られるMgの純度との相関についても種々検討を加えた。本報ではこれらの一連の結果について報告する〔方法〕一部のテストを除いて、第1報の方法、装置に準じた。

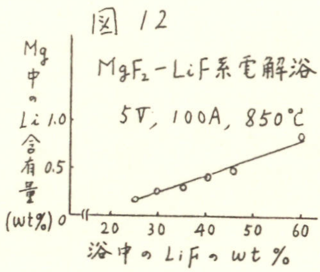
〔結果〕電解電圧、電解温度、MgOフィード量と電流効率の相関を図8、9、10に示す。それぞれについて、最適値が求められた。図11に陰極電流密度と電流効率の相関を示したが本法の場合、他の電解（Al電解等）に比べて電流効率がより強く陰極電流密度に依存することが特徴的で、85%以上の電流効率をうるためには、3〜4A以上の陰極電流密度を必要とする。図12〜15迄に電解浴組成並に電解温度と生成Mgメタル中への浴成分金属の混入量との相関を示した。更に、Li混入量の限界を確認するため、$Mg + 2LiF \rightleftharpoons MgF_2 + 2Li$ の平衡について検討した結果が、図16で、Li量を図の平衡値以下にすることは困難である。

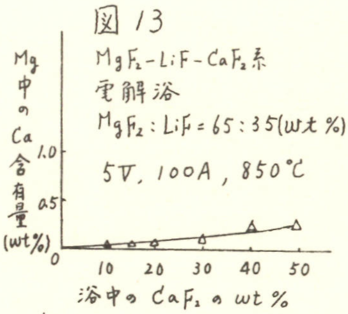


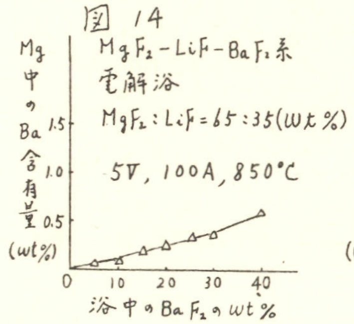


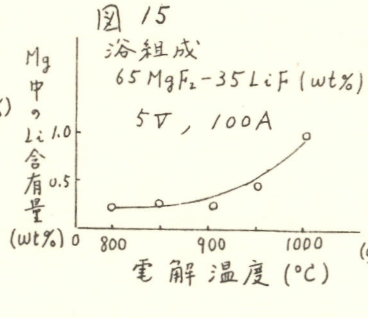


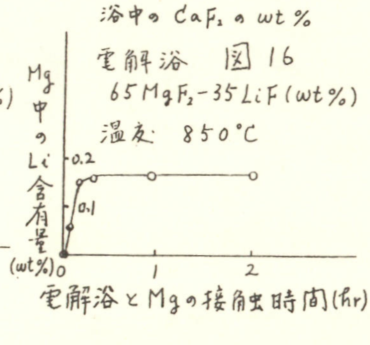












酸化物の融解塩電解法による金属マグネシウムの製造
(第3報)

B207

信越化学工業株式会社　山中義雄、大久保幸彦
松平靖　戸出孝

〔目的〕第1,2報で得られた最適電解条件下での電解成績を工業的規模で実現することを目的として、一連の装置的検討を加えた。先ず、500A規模の電解装置を製作し、長時間の連続電解を行って、操業成績を把握し、基ソ試験の結果と対比した。更に長期連続操業が可能な生産装置として、どのようなタイプの電解装置が適切であるかについて、デスクプランニングを行った。最后に本法の経済性について、他法とのコスト比較をも含めて、試算を行った。〔方法〕500A規模の電解装置の構造を図17に示す。電解操作は100A規模の場合とほゞ同様である。電解槽の内張りと、陰極、陽極間の隔壁にはアルミナレンガを使用した。陰極は、陰極電流密度を5A/cm²とし、かつ、電流分布のかたよりを少くするため、図17-3のように、くし歯状のものを用いた。電解条件は、本法の最適条件に合致するように設定した。

〔結果〕i) 500A規模の360hrに亘る連続電解の成績は、電解電圧4.5V、電流500Aの操業条件で、全平均値で87%の電流効率が得られた。ii) 工業的規模の装置を想定して、デスクプランニングを行った結果図18に示すような構造(Dowの電解装置に類似)のものが適切と判断した。iii) 本法の経済性について、一応実現可能と思われる前提条件(MgO歩留98%、カーボン原単位0.53、浴損失50kg/Mgトン、電流効率85%、電力単価10円/kwH、その他はAl電解を参考)を設定して、コスト試算を行った結果、総原価44万円/tの結果を得た。1968年の時点で、他法とのコスト比較をすると、図19のようになる。

図17-1

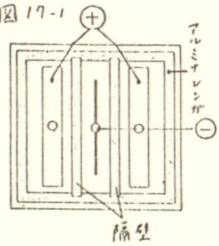
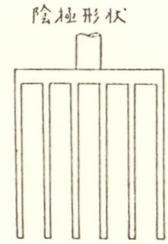


図17-3 陰極形状



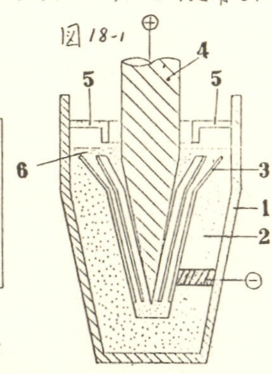
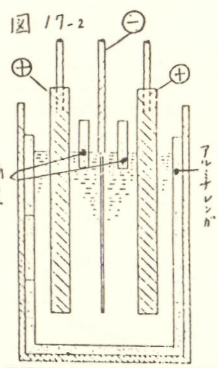
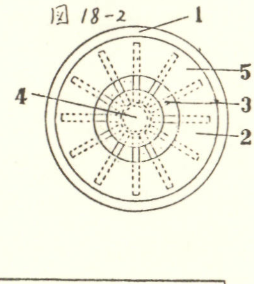
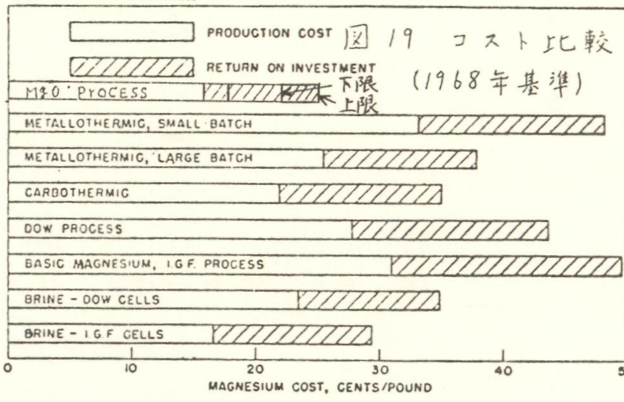


図17-2



1 電解槽ケース、
2 アルミナレンガ
3 陰極、
4 陽極、
5 カバー樋、(Mg.ノワルガイド)
6 融解塩浴。





B208

溶融塩化物電解用不溶性陽極

京都大学工学部 吉沢四郎 京都大学教養部 伊藤靖彦 京都大学工学部 内田淳一

目的 著者等は、金属の電解採取、電解精製、或はまた新しい電解プロセス等に溶融塩を用いる場合の不溶性陽極の可能性について検討を加えてきた。[1,2] 特に、比較的低温の塩化物浴として $NaCl-ZnCl_2$（共融組成）を用い、イリジウム酸化物の陽極挙動について実験を行ったが、これらを工業的に利用する上において、溶媒中の"oxide anion"の挙動を解明することがきわめて重要であることが判った。本発表では特にこの様な観点から検討した結果を報告する。

方法 電解浴は共融組成の $NaCl-ZnCl_2$（モル比4：6）混合溶融塩を用い、操作温度は350°Cである。なお、電解浴はあらかじめ塩化水素ガスを流して脱水し、これをアルゴンガスで置換した後、さらに約10時予備電解を行なったものを使用した。

酸素イオン／酸素ガス系の平衡電位は、図1のような酸素イオン導電性ジルコニア及び、酸化イリジウムを用いて測定した。酸素イオン濃度は、酸化バリウムを加えて調整し、酸素分圧は空気または、酸素ガスを用いて一定とした。 耐食性等の電解実験では、陽極：$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$、陰極：$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$（$Sn$ liq）の反応を行なわせた。試料には0.5mm径のイリジウム線、または、塩化イリジウムを400°C～500°Cで基体上に熱分解法によりコーティングした酸化物を用いた。なお、参照極には、Zn/Zn^{2+}亜鉛板電極または、Na/Na^+電極を用いた。

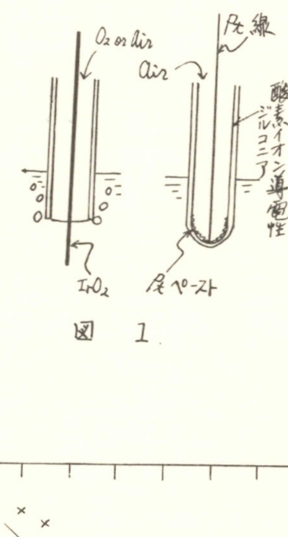


図 1

結果 図2は、イリジウム線上に酸化イリジウムをコーティングした電極を用いて測定した酸素イオン／酸素ガス系の平衡電位である。この直線を $\log[O^{2-}]=0$ に外挿することにより、次の値を得る。

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln PO_2/[O^{2-}]^2 \qquad (PO_2 = 1)$$
$$= 3.37 - 0.0603 \log[O^{2-}] \qquad (vs\ Na/Na^+)$$

本発表では、酸素イオン濃度による電極の安定性の検討と、そのコントロール等について述べる。

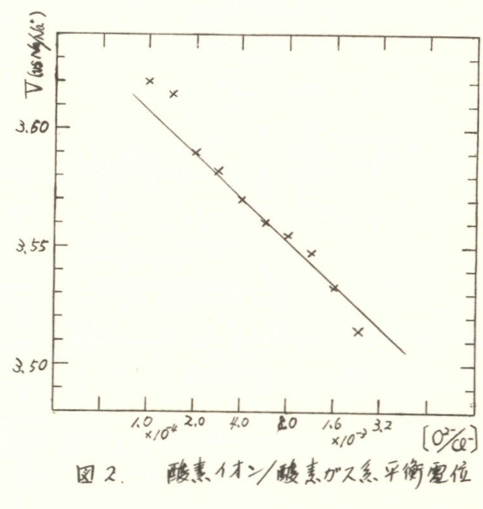


図2. 酸素イオン／酸素ガス系平衡電位

1). 第11回溶融塩化学討論会講演要旨集（'77）
2). 電気化学協会第45回大会講演要旨集（'78）

B209

DSA型電極の非水系，とくにKolbe反応への応用

大阪大学工学部　後藤文夫，岩倉千秋，田村英雄

目的　近年DSAと呼ばれる不溶性陽極が食塩電解工業において多用されるようになった。演者らはこのタイプの電極を水電解、過硫酸塩の製造，鉛蓄電池正極グリッド等へ応用する研究を行なっているが，本研究ではその一環として非水系で使用した場合の問題点を明らかにする目的で，特にKolbe反応を対象に検討したものである。

方法　DSA型電極は研摩したチタン板上に各種金属塩類水溶液を塗布し、熱分解することによって作製した。電解液には主として2M酢酸カリウムを含む氷酢酸溶液を使用した。酢酸カリウムは150°Cで真空乾燥し、氷酢酸は五酸化リンで脱水後蒸留して使用した。電位はSCEに対して測定し、電流規制における実験ではインターラプター法によりオーム損を補正した。定電位電解して得たガス、溶液生成物はガスクロで同定、定量した。また、様々な電解系でチタン基板の安定性を検討し、溶解チタンをUVで定量した。実験は五酸化リンの入ったドライボックス中にて乾燥窒素ガスを流しながら室温で行なった。

結果　種々の電解液中においてTi/RuOxのアノード分極に対する安定性を調べた結果、表面のRuOx層は安定であるが，表1に示すようにほとんどの場合基板のチタンがアノード溶解することがわかった。チタン基板の溶解性はチタンの不働態化に関係付けられ，特に，0.1M TEABF$_4$/CH$_3$OHや0.5M LiClO$_4$/CH$_3$CN(1.8V)では溶解が激しく，1.0M CH$_3$COONa/CH$_3$COOHや2.0M CH$_3$COOK/CH$_3$COOHではごく微量であった。2.0M CH$_3$COOK/CH$_3$COOHにおけるPt，Ti/RuOxおよびTi/RhOx上での電解生成物(ガス成分)と電流効率を表2に示す。Kolbe反応生成物であるC$_2$H$_6$とCO$_2$の電流効率はいずれの電極上においても高アノード電位ではほぼ100%であり，それらの比は1対2であった。しかし，低アノード電位ではCH$_4$の生成が顕著となり，ガス生成の効率が低下した。このことは，Ti/RuOxを用いて1.8Vで電解し，その溶解生成物を分析した結果，CH$_3$COOCH$_3$の生成が起っているためであることがわかった。種々のDSA型電極を用いた定電流電解(50mA/cm^2)時における電極電位を金属ギ酸塩生成エネルギー(金属酢酸塩生成エネルギーと対応関係があると考えられる)に対してプロットすると，ほぼ直線関係が得られた。このことはアノードTafel勾配が約0.12Vであったことなどから，Kolbe反応の律速段階が最初のCH$_3$COO$^-$の放電であると考えれば，説明される。

Table 1　Anodic dissolution of titanium at Ti/RuO$_x$

Electrolyte	Potential V vs SCE	No.coulombs C/24hrs	Conc. mol/l	C.E. %
0.5M LiClO$_4$/CH$_3$OH	1.3	1200	10^{-4}	0.5-1
0.5M LiClO$_4$/CH$_3$CN	1.5	4.2	10^{-5}	2-3
0.5M LiClO$_4$/CH$_3$CN	1.8	850	high	high
0.5M LiNO$_3$/CH$_3$OH	1.3	3200	10^{-2}	1-2
0.1M TEABF$_4$/CH$_3$OH	1.3	880	10^{-2}	4-5
0.1M CH$_3$COONa/CH$_3$OH	1.3	360	10^{-3}	1-2
1.0M CH$_3$COONa/CH$_3$COOH	1.3	2.5	$<10^{-5}$	--
2.0M CH$_3$COOK/CH$_3$COOH	2.0	1900	10^{-5}	0.03-0.05

Table 2　Quantitative analyses of gaseous products

Electrode	Potential(iR corr.) V vs SCE	C.D. mA/cm^2	C.E. % C$_2$H$_6$	CO$_2$	CH$_4$
Pt	2.4(2.02-2.03)	53-54	100-	98-100	--
Ti/RuO$_x$	2.2(1.90-1.92)	46-50	100-	100-	--
	2.0(1.88-1.90)	12-14	72-76	97-100	5
	1.8(1.78)	2.0-2.6	27-33	36-42	11-14
Ti/RhO$_x$	2.2(1.92-1.98)	40-50	86-94	100-	--
	2.0(1.92-1.94)	11-15	39-43	42-45	3-4

B210

高温水蒸気の工業電解

京都大学工学部 吉沢四郎　京都大学教養部 伊藤靖彦　京都大学工学部 海谷英男

1 目的

溶融苛性ソーダを電解質とする高温水蒸気電解法が他の水電解法に比べ優れた特性を示すことはすでに報告した。[1,2] 電解槽の熱バランス計算あるいはより詳細な電極反応の考察を行なうためには溶融苛性ソーダ中の水の挙動を詳しく知る必要がある。ここではこの目的のために行なった溶融苛性ソーダ中の水の溶解度測定，水の拡散係数測定についての結果を報告する。

2. 方法

水蒸気の溶解度測定は，一定の水蒸気分圧をもったアルゴン－水蒸気混合ガスと平衡状態にある溶融苛性ソーダ中の水分を乾燥アルゴンガスで除去し、水分を塩化カルシウム乾燥管で捕集定量することによって行った。また浴中に残存する水分は電解により除去，定量し、他に行った種々のブランクテストの結果とともに測定値の補正を行った。測定は，336～440℃の温度範囲で，水蒸気分圧は，0.11～0.79 (atm) である。以上の結果から水蒸気の苛性ソーダ浴に対するヘンリー定数，溶解熱を求めた。(Fig.1)(Fig.2)。水の拡散係数の測定は，クロノポテンショメトリー法によって行った。作動極は白金を用い、ナトリウム参照極に対する電位変化を測定した。

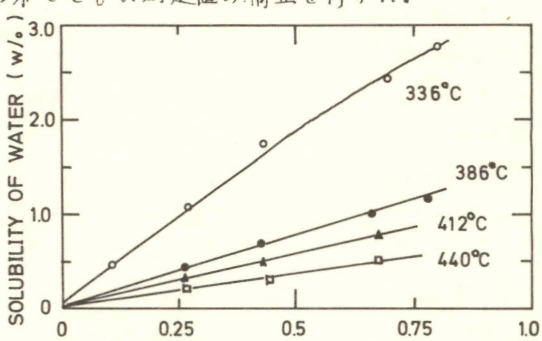


Fig.1

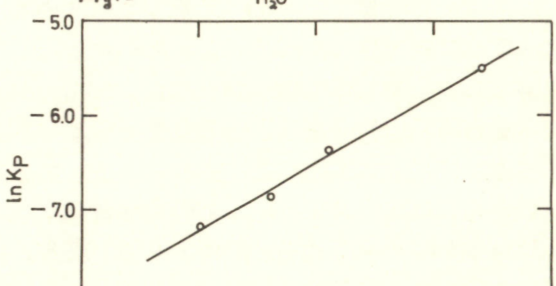


Fig. 2

3. 結果

水蒸気溶解量 C_d (mol/cm^3)，水蒸気分圧 P (atm)，ヘンリー定数 K_p，温度 T の間には以下の式のような関係があり、

$$K_p = C_d / P$$

$$d(\ln K_p) / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R$$

水蒸気の溶解熱 ΔH° が Fig2 から求められる。

$$\Delta H^\circ = -14.3 \ \mathrm{kcal/mol}$$

本発表では，以上の実験をさらに詳しく述べるとともにクロノポテンショメトリーによる溶融苛性ソーダ中の水の拡散係数測定の結果も示す。

1) 吉沢四郎，伊藤靖彦，海谷英男，第11回溶融塩化学討論会要旨集，P73，(1977)
2) 吉沢四郎，伊藤靖彦，海谷英男，電化第45回大会講演要旨集，P208，(1978)

B211

ad-atomにより賦活された活性炭担持白金電極の有機燃料酸化特性(2)

山梨大工　望月雄治　渡辺政広　本尾哲

目的

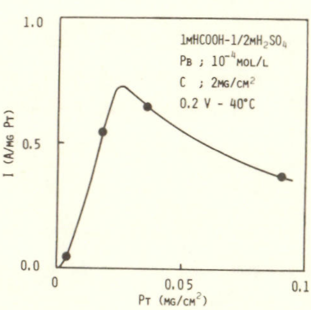
活性炭担持白金触媒に対するad-atomの効果が平滑白金電極に対するものと同じ効果を得られるかどうかを調べるために研究を行なって来たが、今回は後述の表面に、少量の白金を分散析出させた活性炭電極を作製し、Pt-Pb, Sn系を取り上げて、ギ酸酸化に対するad-atomの影響、さらに実用的見地から白金重量当りの電流出力を評価する。

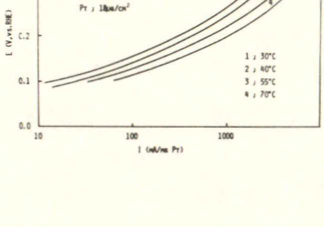
方法

0.5 mm φの黒鉛棒に薄層の活性炭（250メッシュ以下）を、ピッチをバインダーとして圧着、焼成して活性炭電極を作製した。白金は塩化白金酸水溶液を含浸、空気中で加熱分解することにより担体上に分散析出させた。ad-atomの電着は、10^{-4} M Pb(II), Sn(II)の硫酸水溶液中で行なった。電極の活性測定は半電池試験により行ない、電位設定2分後の電流値をその活性値とした。溶液は1 M HCOOH－1/2 M H_2SO_4－40°Cを用い、電位は、同一水溶液中の水素電極（R.H.E.）を基準とした。

結果

担体量を一定とし、ad-atomのない状態で白金の析出量を変えギ酸酸化に対する活性を測定したところ、析出量の増加に伴い、白金重量当りの電流値は減少する傾向があった。さらに、上記の電極にad-atomを析出させ、白金量と賦活効果の関係を検討した。ad-atomを析出する際、各白金量に対し、各々ある析出時間で極大活性を示した。Pb ad-atomに対して、0.2V－40°Cにおける極大活性値と白金量の関係を図に示す。白金量25μg/cm²で最もよい活性を示し、ad-atomのない状態で18 mA/cm²であったのに対し、賦活後600 mA/cm²と著しく活性が増加した。25μg/cm²以下では白金自体の活性は高いが賦活効果が少ないため活性は低くなっている。Sn ad-atomに対しては、十分な賦活効果が得られなかった。これらの極大活性値はさらに温度を上げることにより増加が期待される。温度による活性変化を図に示す。15°Cの温度上昇で活性は約1.5倍上がり70°C－0.2Vでは、白金1mg当り1A程度の電流を取り出す事が可能である。（なお、表面積は50 cm²程度）



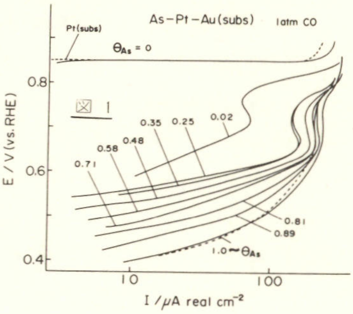


B212　原子分散状態にある白金触媒のAs ad-atomによる活性化
ー CO酸化に対して

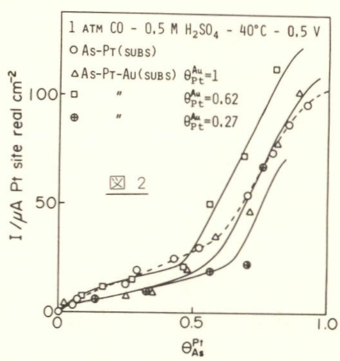
山梨大学工学部　渡辺政広・柴田正実・本尾 哲

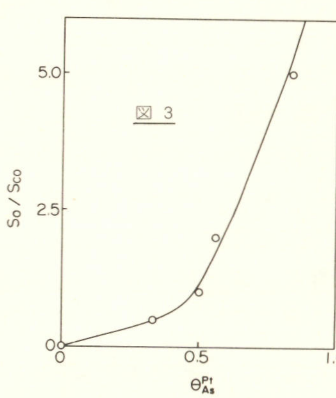
（目的）　バルクを持つPt，Pd等の表面に一原子層以下のad−atomを付けると種々の燃料酸化活性が著しく増加されることを明らかにしてきた。次に不活性担体に担持された、原子分散状態にあるPt，Pdにおいても上記のad-atom効果が現われるか否かという点を検討し、Bi−PtのHCOOH酸化，Sn−Pt、As−PdのCO酸化に対して、バルクを有する場合と同様の効果の有ることを明らかにした。今回As−Pt触媒のCO酸化反応に関してもバルク触媒との比較を行い単原子層触媒の可能性を検討する。

（実験方法）　白金が原子的尺度で分散析出し、かつそれ自体不活性な金を担体に用いた。金線に電析された白金の被覆率（θ^{Au}_{Pt}）は、析出白金による水素吸着量を電位掃査法で測定して求めた。As ad-atomは、それがPtサイトにのみ析出する電位0.5V（vs. RHE）において、亜砒酸硫酸水溶液より電析させて得られた。As析出によって水素原子を吸着し得ないPtサイトの全Ptサイトに対する割合をもって、As被覆率（θ^{Pt}_{As}）とした。



（結果）　図1に示す如く、$\theta^{Au}_{Pt}=1$の電極はバルクを持つ白金電極のCO酸化の分極特性と一致し、バルクの種類は触媒活性に何ら関与しないことがわかる。分散白金にAs ad-atomを付けた時の分極特性を同図に示した。As ad-atomの増加により分極は著しく減少する。ad-atom効果が最大となる時のバルクPt電極の特性も点線で示した。分散、バルク両白金に対するad-atom効果が等しいことが確められた。図2にθ^{Au}_{Pt}の異なる電極のPtサイト当りの活性とθ^{Pt}_{As}の関係を整理した。θ^{Pt}_{As}の増加に比例して活性は増加し、$\theta^{Pt}_{As}\approx 0.5$においてその増加率は更に増すことがわかる。既に明らかにした如くAsに占められたPtサイトは酸素供与サイト、それ以外はCO吸着サイトとなる。今、担体の(111)面に$\theta^{Au}_{Pt}=1$析出したPtを考え、Asに占められたPt数（S_O）と、それに隣接するPt数（S_{CO}）の比を求めθ^{Pt}_{As}との関係を図3に示した。図2の活性−θ^{Pt}_{As}の関係とよく対応し，酸素供与作用が大きい程活性増大効果が大きいことがわかる。





不活性担体に担持された単原子層の高活性触媒の作製が可能であることを、前報同様ここで取り上げた系からも明らかにできた。

定電位法によるチオ硫酸イオンの電解酸化

B213

同志社大工　田坂明政、高橋　修
羽岡はつみ、宮本正司

1）目的　前回報告したチオ硫酸イオンのアノード酸化反応機構をさらに詳しく追求するために、酸素バブリングによる酸化反応を調べるとともに、定電位電解を行って電気量と生成物およびpHの関係を求め、アノード酸化反応と並行しておこる溶液内での酸分解反応についても検討した。

2）方法　チオ硫酸ナトリウム溶液を定電位電解し、レザーラマンスペクトル法を用いて電解生成物の定性定量分析を行った。ここで、陽極としては白金（20×30 mm）を、参照電極として1規定甘汞電極を使用した。また、チオ硫酸ナトリウム溶液のPHを希HClを用いていろいろと変化させ、溶液の安定性におよぼすpHの影響を求めた。さらに、チオ硫酸ナトリウムおよび四チオン酸ナトリウム溶液に酸素をバブリングし、溶液の安定性におよぼす溶存酸素の影響も調べた。なお、分光分析計としては日本電子社製のラマン分光光度計（JRS-S1型）を、光源としては2Wのアルゴンイオンレザー（4880Å）を用いた。

3）結果　得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1)　レザーラマンスペクトルより、チオ硫酸イオンのアノード酸化物は、四チオン酸イオン、硫酸イオン、イオウの他に、三チオン酸イオンの生成が確認された。

(2)　電位の比較的卑な領域（0.75～0.85V付近）において、通電量が少いとSO_4^{2-}は確認されなかったが、2000クーロン以上では、しばしば、SO_4^{2-}の生成が確認された。

(3)　電解後の溶液のpHはいずれも電解前（pH＝ca. 7）よりは酸側へシフトしているが、必ずしも通電量には依存しなかった。特に、長時間電解した場合、pHはあまり酸側へシフトしておらず、しかも、$S_2O_3^{2-}$の残量は計算値と実測値のあいだに大きな差を生じた。

(4)　チオ硫酸ナトリウム溶液はpHが5以下では白濁が生じ、3.7以下では$S_4O_6^{2-}$の生成が確認された。したがって、PHが5以下になると$S_2O_3^{2-}$は酸分解しはじめ、3.7以下になるとはげしく酸分解して水素イオンを消費するために、pHが中性側へもどるものとおもわれる。

(5)　酸素バブリングした場合、$S_2O_3^{2-}$は白金板の存否にかかわらず、二昼夜バブリングしても白濁しなかった。一方、$S_4O_6^{2-}$は一昼夜のバブリングで白濁し、$S_4O_6^{2-}$の電解酸化生成物と同じものが確認された。このことは、$S_2O_3^{2-}$が放電して$S_4O_6^{2-}$が生成し、生成した$S_4O_6^{2-}$は、H_2OあるいはOH^-が放電して生成した吸着酸素ラジカルによりさらに酸化され、$S_3O_6^{2-}$、SO_3^{2-}を経てSO_4^{2-}およびイオウを生成するという反応機構の妥当性を裏付けよう。また、電解酸化が進行するにつれて溶液のpHが酸側にシフトし、PHが3.7以下でははげしい酸分解反応により$S_2O_3^{2-}$が$S_4O_6^{2-}$となる反応が並行して生じ、溶液のPHが中性側にもどることによりこの分解反応は停止するであろう。

B214

電解を併用したハイブリッド法
水素製造用電解槽の構造とその特性

京都大学工学部
竹原善一郎　浦上学　吉澤四郎

1．目的

将来のエネルギー問題を考える時、一次エネルギー源としての核エネルギー、太陽エネルギー、地熱などの有効活用、さらに利用に時間的変動のある電気エネルギーの有効利用が重要となる。そのためこれらのエネルギーを有効に利用し得る形に変換．貯蔵するプロセスを考える必要がある。本研究ではこれらエネルギーを用いて水を分解し．水素の形態でエネルギー貯蔵を計るプロセス．すなわち鉄のレドックス系水溶液の電解により陰極で水素を製造し．陽極生成物を光や熱のエネルギーで元に戻すプロセスを新しく提案した。本報告では．このプロセスの電解系について検討した結果を報告する。

2．実験

図1のようなセルを用い．陽極室，陰極室の間をH^+イオン透過性のイオン交換膜でしきり．陽極室には．$FeSO_4$を含む1N H_2SO_4を流し．陰極室には．1N H_2SO_4を入れ電解した。陰極室では水素発生が．陽極室で第1鉄イオンの酸化反応がおこる。この陽極室には表面を一部黒鉛化したカーボン粒を充填し充填床電極とした。ルギン管とプローブを用い床内での電位分布を測定した。またこれを模擬するため，内径5mmの円管を陽極として．液組成　流速と管内での電位分布を測定した。

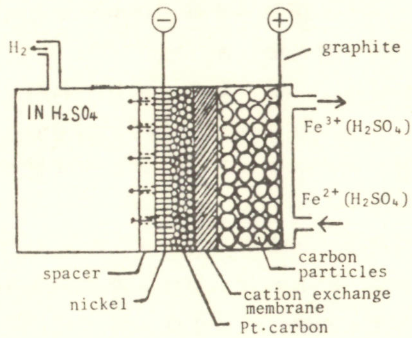
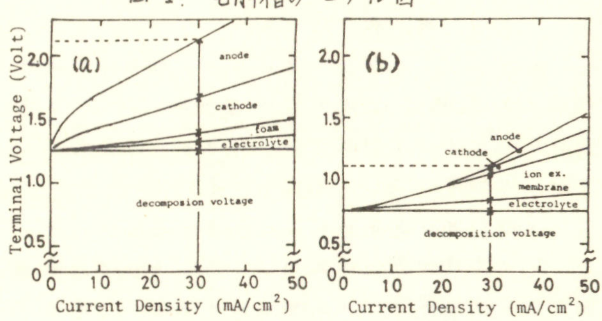


図1．電解槽のモデル図



(a)　直接電解　　　30mA/cm²　2.0V
(b)　$FeSO_4$ aq.の電解　　30mA/cm²　1.1V

図2　電解槽中での電圧収支

3．結果

図2は図1の電解槽中での電解電圧の内訳を示したもので．旧来の水電解に比べ本方法は．かなり低い電圧で電解を進めることができた。イオン交換膜の抵抗を減じ．陽極室内での反応分布を均一にすることによりさらに電圧の低減をはかることができる。陽極室床内での反応は、相手極近くにかたよる傾向があり、床の深さを増やしても効果的でない。つまり液組成，液流速に応じ床の有効深さが、決まることがわかった。

B215

水電解水素電極の分極くり返し効果について

小山工業高等専門学校　奥山　優

1. 目　的

水電解による水素製造法は現状では工業的に殆んど注目されていないが、将来の余剰電力の蓄積などの一方法として、また電極材料の他の電解反応への応用など可能性が存在すると考え、従来知られている水素電極材料の他に新たにNbをとり上げてその水素電極能を調べて来た。その実験結果からアルカリ性溶液中で電位スウィープによる分極のくり返しを行なうと、くり返しにつれて電流密度がかなり増大し、平滑ニッケル電極の値へと次第に近づくことを認めた。この場合くり返し分極により電極表面が次第に変化し、ハイドライドの生成が認められた。そこで本報告では分極くり返しによる電流密度の増加と表面ハイドライド層の生成との間の関係を明らかにすることを目的とし、他の多くの金属についても同様な実験を行なってその定量的関係を求めた。

2. 実験方法

Nbを含む20種の金属を用いて試料とした。電極は表面積がほゞ0.05 cm² となる様に作製し、エメリー紙(1500)で研磨し、トリクロルエチレンで脱脂した。電解液には1 N KOH水溶液を用いた。電解液は電解槽導入後あらかじめ水素ガスにより脱気されて実験に用いられた。電位スウィープはまず浸漬電位から卑方向に行ない、電位が−2.0 Vまでで折返し、貴方向へ＋1.0 Vまで行なった。さらに卑方向に折返して再度くり返した。第一回目と第二回目の卑方向への分極曲線の比較をもってくり返しの効果とした。実験後の試料についてはX線回折によりハイドライドの同定と定量を行なった。また表面積は交流ブリッジ法によって測定し、表面積の変化を求めた。

3. 実験結果

1、電位スウィープによるくり返し効果は電流の増加するⅤa族、変化しないⅧ族等、減少する非金属グループに大別できた。その分極曲線のくり返しの効果についてFig. 1に示した。

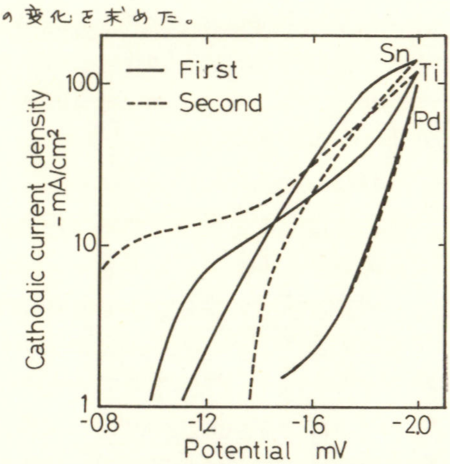


Fig 1 Typical cathodic potential-sweep polarization curves

2、X線回折の結果からいくつかの金属でハイドライドの生成が認められた。特に電流増加が観測されたグループでは水素吸蔵率は高く、電流増加とハイドライドの生成とが対応していることを示している。

3、電極の表面積測定では、水素吸蔵した金属表面の表面積増加は大きく、Nbで約4倍に達した。しかし電流増加率は5.6 (1.6 Vで)であり、表面積増加のみで全てを説明できない。このことについては更に検討を加えた。

B216

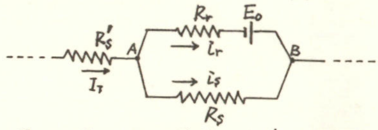
重クロム酸カリ溶液中におけるディスク状二重電極の機能解析

北大工学部　佐々木 健，武田誠一郎，石川達雄

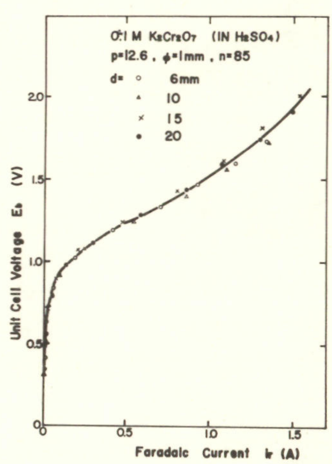
目的　我々は二重電極機能の各種電解槽を作成し，その有効性を検討してきた。本発表では、ディスク状モデル電極に適合する等価回路を描き、印加電流、バイパス抵抗などの二重電極機能におよぼす効果を検討した。

方法　ディスク状グラファイトに各種細孔（$\phi = 1 \sim 9.2\ mm$，$n = 1 \sim 85$コ）をあけ、電極とし、これら5コの電極とテフロンリング（スペーサとして使用）、を交互に積み重ね上下を端電極ではさみ電解槽を構成した。またグラファイトディスクを上下に分割した電極を作成して、二重電極通過電流の直接測定をおこなった。二重電極の両端に生ずる電圧を知るために、電極の上下にルギンキャピラリーを導入して電位を測定した。溶液は、硫酸々性重クロム酸カリ溶液を循環させながら用いた。

結果・考察　二重電極通過電流(i_r)の印加電流(I_T)に対する割合を電極効率(η_{el})で表示する。η_{el} は I_T と共に単調に増大する。また電極の孔径に依存せず、細孔の総面積の電極面積に占める割合（P）の増大と共に減少する。一方同一のPの場合には、電極厚さ(d)の増大と共に増大する。そして $P=12.6$，$d=20\,mm$ の電極と $p=6.3$ $d=10\,mm$ の電極とは同一の η_{el} を与える。すなわち溶液のバイパス抵抗が等しい電極では等しい η_{el} を与える。これらの結果から二重電極一ヶ当り左記のような等価回路を描くことができる。ここで点A，Bは電極近傍の溶液側の点であり，E_0：分解電圧，R_r：反応抵抗，R_s：バイパス抵抗，R_s'：電極間溶液抵抗，i_s：バイパス電流である。



点A，Bの電位差E_bとi_rとの関係は、端電極の分極曲線と一致した。また図に示すように、各種厚さの電極に対する$E_b \sim i_r$はdに依存せずすべて同一の曲線を与える。このことは、カソードおよびアノード反応に対して端電極と二重電極面は同等の性質を示すと云える。それと共に分割電極によって二重電極通過電流が正しく測定されていることをも示している。低電流領域のカソードおよびアノード電極電位の差から，E_0は約300 mVと決定できた。R_rは$E_b \sim i_r$曲線の接線で与えられ，図の様にi_rの増大と共に減少してゆくが1Aを越えるとカソード側に拡散過電圧が生じるために増大を示すようになる。このようにR_rがi_rの関数であるため、等価回路による各種効率の決定は困難であるが、定性的に電流効率はI_Tの増大，R_sの増大と共に増大し、電圧効率は全く逆の傾向を示す。電力効率はR_sの増大と共に増大し、R_sが与えられるとあるI_Tで極大値をもつ。しかし、これらの選択にあたって、発生ガスの流出、電解セルの単位体積あたり、および時間あたりの反応量などを考慮しなければならない。



B217

銅電解中断後の陰極境界層の消滅

京都大学工学部　大塚昌彦, 福中康博, 近藤良夫
日本電装(株)　坪井昭彦

1.目的　電極近傍における自然対流の挙動の解明は、電解工学の立場から極めて重要である。従来行なわれた多くの研究は、いずれも定常状態に関するもので、非定常状態の自然対流を扱ったものは少ない。近年、銅電解工程の生産性向上のため、PR電解が実施されており、非定常状態における自然対流の挙動の解明は、工業的にも重要と考えられる。ここでは前報[1,2]に続いて電解中断後の自然対流消滅過程について検討した。

2.方法　巾6cm、高さ19cm、厚さ6mmのガラス製電解槽中に5mm角の電極を垂直に取付ける。両極の下端から3cmないし17cmの部分を残して、他の部分は全て絶縁した。0.6M $CuSO_4$水溶液を槽内に放置静止させた後、一定電流密度で約10分間電解し定常状態を確認した後、電流を切断して陰極近傍の濃度分布と自然対流の速度分布の経時変化を測定した。濃度分布はホログラフィック干渉法により、また、速度分布は約10μのコロホニウム懸濁粒子の運動を撮影することにより測定した。初期条件として電流密度0.5～4.0 mA/cm²を、また陰極下端からの高さ1～8cmを選んで測定を行なった。

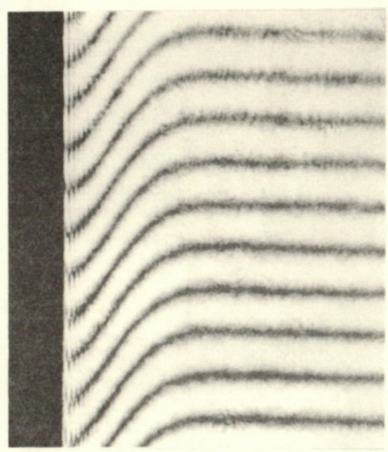


図1　電解中断後60秒における陰極境界層の屈折率分布(x=4cm, i=2mA/cm²)

3.結果　電解中断後の濃度分布は電解中と異なり、図1に示すように陰極表面において、$\left.\frac{\partial c}{\partial y}\right|_{y=0}=0$が成立する。また拡散層厚さは、電解中断後約6分経過して自然対流がほぼ消滅するまで若干増加の傾向はあるが、ほぼ一定値を保つ。陰極表面と電解液本体との間の濃度差ΔCの減少速度は陰極の下端に近いほど、また電流密度が高いほど大きい。約100秒後には電流密度の違いによるΔCの差は消滅して、その後は徐々にゼロに接近する。これらの濃度分布曲線を正規確率紙にプロットすると良い直線性が認められる。この標準偏差σは時間とともに増加する傾向が見られた。一方自然対流の速度分布にはIbl[3]の実験式が適用される。自然対流の最大速度U_mは時間とともに減少するが、上記のΔCと同様、電流密度によるU_mの差は約100秒で消滅する。また陰極面とU_mの位置との間の距離δは時間とともにわずか増加する傾向があるが、ほぼ一定値を保つ。

1) H. Urano and Y. Kondo, Denki Kagaku, 46, 330 (1978)
2) H. Tsukada and Y. Kondo, Denki Kagaku, 46, 337 (1978)
3) N. Ibl and R. H. Müller, J. Electrochem. Soc., 105, 346 (1958)

B218

金属および金属硫化物の懸濁電解

金属材料技術研究所　亀谷 博

金属および金属硫化物の懸濁電解は，単に金属製錬のみでなく廃水処理，その他への応用が可能である。これに関する著者等の研究を統括的にまとめ，あわせて2，3の陰極反応について説明する。

［統括］　金属／金属硫化物／硫黄懸濁系の電解に関する主な要因および陽極／陰極反応を次表にまとめた。

	金属	金属硫化物	硫黄
電導度 Ʊ/cm	Cu: 6×10^5,～ Hg: 10^4	Cu_2S: 10^2, Ni_3S_2: 10^1, PbS: 10^{-1}, ZnS: 10^{-8}	10^{-23}
粒子径 mm	2 ～ 10^{-1}	10^{-1} ～ 10^{-3}	10^{-1} ～ 10^{-2}
懸濁濃度 g/cm³	～4	～0.2	～0.2
表面積 cm²/cm³	15 ～ 300	20 ～ 2000	60 ～ 600
懸濁法	←A— —B— 10^{-1}mm → Stock 領域 —C— —D— A:回転槽，B:振動床，C:流動床，D:攪拌槽		
交換電流密度 A/cm²	Cu: 10^{-5}	PbS: 10^{-5}(?)	—
隔膜電流密度 A/cm²	0.2 ～ 1	0.1 ～ 0.5	～0.1
陽極反応	(1a) $M^0 = M^{2+} + 2e$	(2a) $MS = M^{2+} + S^0 + 2e$	(3a) $S^0 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$
陰極反応	(1c) $M^{2+} + 2e = M^0$	(2c) $M^{2+} + S^0 + 2e = MS$ (4) $MS + 2H^+ + 2e = M^0 + H_2S$	(5) $S^0 + 2H^+ + 2e = H_2S$

金属製錬では，電解精製＝(1a)／(1c)，採取＝(1c)，硫化物（鉱）の直接電解＝(2a)／(1c)が主であるが，(4)も応用可能である。無電源電解は，正極系(1c)と負極系(3a型)を組合せて両極を短絡したものである。廃水処理には従来の(1c)の他に，(2c)や(5)：H_2S発生－硫化物沈澱法も応用可能である。

［Cu^{2+}－S^0懸濁系の電解（陰極還元）］　酸性 5 g/l Cu^{2+} 溶液に200 g/l の S^0 を懸濁させて陰極系（1.5 l, Ti陰極）とし，稀硫酸の陽極と組合せて電解すると，(2c)の陰極反応により S^0 粒子表面に CuS が析出し，容易に 1 ppm 以下に下げることができる。S^0 が過剰のまゝ更に電解を続けると，(5)の陰極反応により H_2S が発生する。（CuS:触媒）．他方，過剰の S^0 がない CuS のみの懸濁系を同じように電解すると(4)型の2段反応，

$2CuS + 2H^+ + 2e = Cu_2S + H_2S$ …(6)，　$Cu_2S + 2H^+ + 2e = 2Cu^0 + H_2S$ …(7)

により Cu^0（微粉）が生成する。陰極系の懸濁電位（Pt-SCE）の測定により，(2c)～(7)の陰極反応の判別，制禦が可能である。結果をまとめて次に示す。

反応		(2c)	(5)	(6)	(7)
槽電流	A	1 ～ 4	1 ～ 3，5 ～ 15	5	5
陰極電流効率	%	93	78，60 ～ 51	72	13

隔膜：イオン交換膜
面積：1.5 dm²

B219

濃厚食塩水溶液におけるβ−ZnS懸濁電解時のアノード・インピーダンスについて

鈴鹿工業高等専門学校　国枝 義彦
名古屋大学 工学部　沖 猛雄

1．目的：湿式製錬における金属硫化鉱の直接浸出の一方法としての懸濁電解法は，電極室に硫化鉱を懸濁し，電極界面の電気化学反応を利用して浸出を企てるものである。一般に硫化鉱の水溶液中への浸出形態は，(1)硫化水素発生型，(2)単体イオウ生成型，(3)硫酸根生成型の3種類に大別される。硫化亜鉛は絶縁体に近く，直接電極とすることができない。本方法では中性附近の電解液を用いることにより，鉄などの不純物金属イオンを溶出させることなく亜鉛を溶出させる。又，濃厚食塩水溶液を用い，陽極に生成する塩素生成物を利用して単体イオウ生成型で浸出させると同時に，カソードで亜鉛の電解採取を企てるものである。そこで本報告では，アノード分極挙動の測定，定電流電解による溶出亜鉛量，陽極電位，バルクの電位，および陽極界面インピーダンス挙動を測定し，陽極反応および硫化亜鉛の浸出反応機構について検討した。

2．実験：硫化亜鉛は化学試薬 β−ZnS を用いた。電解槽には1ℓビーカーを用い，懸濁β−ZnSが陰極室に混入しないように，陰極室は塩ビ製の筒に多くの穴を開け，周囲を沪布で覆って分離した。電極はいずれも白金線，電解質水溶液は，5M，0.1 M NaClを用い，pH調節はHCl，NaOHにより，pH 5.5で行なった。界面インピーダンス測定は，浮遊容量消去のためのワーグナー接地回路を組込んだウィーンブリッジにより，定電位下で行なった。浸出亜鉛量は，EDTA容量法によった。

3．結果：食塩水溶液におけるアノード反応；陽極で塩素が発生し，この塩素は水溶液のpHに依存した状態で加水分解し，次亜塩素酸を生成し，更にこれは解離する。NaCl濃度が大きい程アノード分極は小さくなる。界面インピーダンス軌跡は円弧に近い軌跡を示した。0.1 M NaClにおける周波数無限大容量は電位の上昇と伴に減少した。5 M NaClにおいては1.8 V以上で大きくなった。これは酸素発生に伴う ClO_3^- 生成が関与してくるためと思われる。β−ZnSの懸濁アノード電解；β−ZnSの懸濁量を増大させる程，また温度が高い程アノード分極は小さくなる。5 M NaCl水溶液中でのβ−ZnSの電解浸出反応はS^0生成反応が主反応である。図1に示されるように電位が低い時は，円弧に近い軌跡を示すが，電位が高く酸素発生が関与してくると拡散も関連した軌跡を示した。

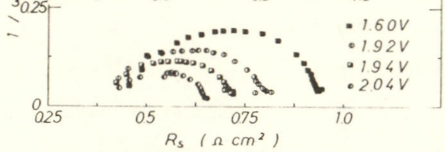


図1　5 M NaCl (at 30°C) におけるβ−ZnS懸濁アノード電解時のPt陽極の複素インピーダンスプロット図

B220

二次元的に見た充てん複極槽

京都大学工学部 宮崎義憲 京都大学教養部 片桐晃 京都大学工学部 吉沢四郎

1．充填複極槽は主電極間に導電性粒子を充填し，両極間に比較的高い電圧を印加することによって充填粒子上で電極反応を行わせるので，有効電極面積が大きくなり，単位セルが小さくなる。そのため，反応物質の濃度が低く物質移動が問題となる場合や，電解質濃度が低くオーム損失が問題となる場合の電解に適している。充填複極槽を効率よく使うためには，電解槽の特性とそれに影響を及ぼす因子との間の関係を把握する必要がある。本研究では，電解槽内の電流分布が不均一であることによって槽特性が影響を受けることを，充填複極槽を二次元的に見ることにより考察した。

2．①しきい電圧V_0(V)以下では電極反応が起らず，V_0以上では拡散限界電流が流れ，②粒子上でのアノード部，およびカソード部の電極面積が等しく，③着目している反応は電流効率100％で起り，④粒子の接触部を電子伝導性電流は流れず，⑤円筒形の粒子が正方格子点上に規則配置していると仮定した。②，⑤の仮定による対称性から，アナコンペーパーを図1の形に切り，四分円部分を九等分し，その各部分に①の条件を満足する電子回路を接続し，平均電場E(V/cm)，四分円の半径r(cm)(単位セルの大きさa(cm)を一定とした)，しきい電圧V_0，拡散限界電流密度i_α(mA/cm)を変数として二次元的なシミュレーションを行い，有効電極面積，電解電流，全電流を測定した。

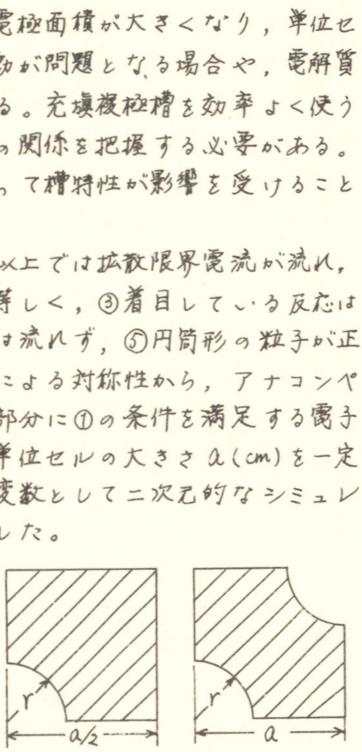


図 1

3．溶液部内の電位分布を測定した結果，一次元モデルによる均一な電位分布からのずれを生ずることが明らかとなった。充填複極槽の特性値として電力効率η_pを選んだ。η_pは(単位面積当りの電解電流)×V_0／(単位面積当りの消費電力)で与えられる。この特性値に影響を及ぼす因子として，r，V_0，i_α，Eを選んだ。r，i_αが大きくなるにつれて，またV_0が小さくなるにつれてη_pは大きくなった。Eに関しては，図2に示すようにη_pが最大となるような最適値の存在することがわかった。i_αとV_0は電解する対象が決まると自然に決まるもので，電解するにあたっては他の因子を操作する必要がある。rについては，単位セル内で最大となるように充填する必要がある。また単位セルの大きさは，電解槽単位面積当りの電解電流を決めることにより，Eの最適値とともに決められる。本研究においては，V_0はその本来的な意味のほかに溶液抵抗と界面抵抗の相対的な大きさ関係を表わす。その結果から，充填複極槽は溶液抵抗が大きくなるほど効率よく動作することが明らかとなった。

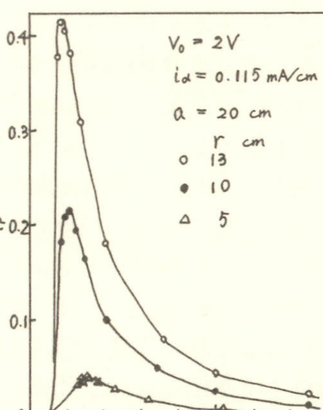


図 2

B221

充てん複極槽における電力効率

京大教養 片桐 晃，京大工 宮崎義憲，吉沢四郎

1．充填複極槽は，電解槽容積を3次元的に利用することにより有効電極面積を極めて大きくできるため，反応物濃度の小さい場合にも適用できる。また，単位セルの大きさが小さいため，電解伝導度の小さい溶液でも，オーム損による電力損失を比較的小さくすることができる。我々は，重金属やシアン化物イオンを含む廃水の電解処理に充填複極槽を適用し，この電解槽の特性値として，電解槽単位体積当りの電解反応速度（Space time yield）および電力効率を考えるべきことを述べた。[1] 本研究では，充填複極槽を最適化するために，どのような因子を考え，どのような方法をとればよいかを考察した。

2．充填複極槽の理論的取扱いに際して，Fleischmannらに従い，①溶液中の電場 E（$V\cdot m^{-1}$）は一定であり，②しきい電圧 V_0（V）以下では反応が起らず，V_0以上では拡散限界電流が流れると仮定した。さらに，③粒子は直径 d（m）の球状で，立方格子の位置に充填され，④粒子間の接触点での電子伝導性電流は零，⑤着目している反応の局部的な電流効率は100％（副反応は起らない），⑥溶液中を流れる電流 I_S の断面積は一定と仮定した。

3．溶液中に $E > V_0/d$ であるような電場Eをかけると，粒子は複極性電極となり，粒子間に電解電流 I_F が流れる。（図1）電場を大きくすると I_Fは増加するが，溶液中のby-pass電流 I_S も増加する。Space time yield Y_{ST}（$kg\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$）は電解槽単位体積当りの電解電流 J（$A\cdot m^{-3}$）（これはかつて「電流濃度」と呼ばれた概念である。）と，目的とする物質の電気化学当量 ε（$kg\cdot C^{-1}$）の積で表わされる。電解槽単位体積当りの消費電力を P（$W\cdot m^{-3}$）とすれば，電力効率は $\eta_P = JV_0/P$ で定義される。すなわち，$\eta_P=1$ は，V_0の電圧で，電流効率100％で電解が行なわれた場合に相当する。溶液組成およびV_0が与えられた条件では，η_Pを粒径dと電場Eの関数として表わすことができる。さらにdを固定すれば，η_Pが最大となるような最適電場が定まる。しかし一般の電解操作ではY_{ST}が設定されるのが普通である。Y_{ST}がパラメータとして与えられると，dとEは独立変数ではなくなり，η_Pが最大となるような最適粒径および電場が一義的に決定される。Y_{ST}に相当する無次元量αと最適条件でのη_{Pmax}の関係を図2に示す。但し，$\alpha = Y_{ST} \times \{(4-\pi)V_0/(\pi^2 \rho i_d^2 \varepsilon)\}$，ここで$\rho$は溶液の抵抗率（$\Omega\cdot m$），$i_d$は拡散限界電流密度（$A\cdot m^{-2}$）である。さらに，平行平板電極から成る通常の電解槽と比べると，溶液の抵抗が大きい場合に，充填複極槽が有利になることがわかる。

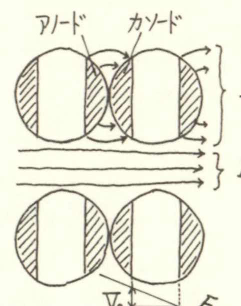
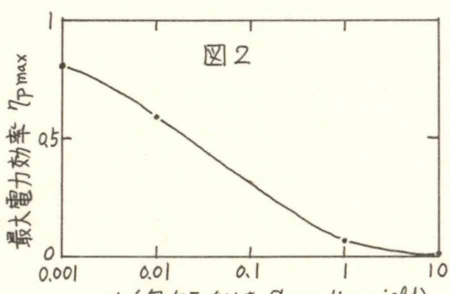


図1



1）吉沢他，日化 1977，19；1978，1144.

C 105～121, C－L
C 203～221

C　会　場

C－L

プラズマによる高温安定化合物の生成

青山学院大学理工学部　　松本修，小沼光晴，神崎愷

1. 目的

本研究において用いたプラズマは気体圧力1 atm，Tg とTe がともに数千度にある熱プラズマである。熱プラズマの応用分野としては熱移動(加熱，溶融等)，物質移動(化学反応)および運動量の移動(粉体の加速等)があげられる。本研究は上記の応用分野を組み合せた方法としてプラズマアークおよびプラズマジェットを用いて炭化物，ホウ化物および窒化物の加熱，急冷を行ない，高温安定化合物を生成するものである。とりあげた系はW−C，Mo−BおよびTa−N であり，それぞれにおける高温安定相，立方晶β-WC_{1-x}，六方晶MoB_2および立方晶δ-TaNは狭い組成および温度範囲において存在し，それらの系の高温からの急冷によって凍結される。この中でδ-TaN はTa_2Nへ急速に分解するため窒素の高圧下における加熱が必要である。上記の高温安定相はいずれも超伝導性を示すことから，得られた生成物の超伝導臨界温度(Tc)を生成物評価のパラメーターとして用いることが出来る。本研究は上記の系の室温における安定相の主としてプラズマアーク炉による合成およびそのプラズマジェット炉による加熱急冷による高温安定相の生成ならびに生成物の組成および構造と性質(主としてTc)の関係について検討したものである。

2. 方法

室温で安定なそれぞれの相，六方晶WC，菱面体晶Mo_2B_5および六方晶ε-TaNはそれぞれ次の方法によって生成した。六方晶WC はWO_3と炭素の混合物のアルゴンプラズマアークによる加熱，菱面体晶Mo_2B_5はモリブデンとホウ素の混合物のアルゴンプラズマアークによる加熱，六方晶ε-TaNはタンタルの窒素雰囲気における加熱。これらは44 μm以下に粉砕後，プラズマジェット中に供給して加熱，急冷して高温安定相を凍結した。化学分析およびX線回折によって生成物の組成および構造を決定し，自己インダクタンスブリッジ(SIB)とゲルマニウム温度計を用いてTcをもとめた。

3. 結果

(1) W−C系[1)]：WO_3と黒鉛粉末を所定の割合に混合してアルゴンプラズマアークを用いて約3000℃で反応させた生成物はほぼ化学量論組成の六方晶WC であった。これを粉砕してアルゴンをキャリヤーガスとしてアルゴンプラズマジェット中に供給して加熱，急冷した結果，生成物中に立方晶β-WC_{1-x}の存在が認められた。生成したβ-WC_{1-x}の格子定数は4.25Åで文献値とほぼ一致した。Tc測定の結果，六方晶WCは4.2 Kまで超伝導を示さなかったがβ-WC_{1-x}を含む生成物は6.9 KのTcを示した。またW−C系にWより原子半径の大きいTi，Zr，Hf等を少量添加することによってプラズマアーク加熱のみによって超伝導性の立方晶固溶体を生成することが出来た[2)]。(Fig.1)

(2) Mo−B系[3)]：モリブデンとホウ素粉末を所定の割合に混合してアルゴンプラズマアークを用いて約3000℃において反応させた生成物は菱面体晶Mo_2B_5であった。これを粉

砕してアルゴンをキャリヤーガスとしてアルゴンプラズマジェット中に供給して加熱，急冷した生成物はほぼ六方晶MoB_2であり，その単一相は$MoB_{2.0}$〜$MoB_{2.3}$の範囲であった。六方晶MoB_2の格子定数はホウ素含有率の増加とともに増加する傾向にあった。六方晶の単一相における生成物はいずれも超伝導体であり，ホウ素含有率の増加とともにTcの上昇する傾向が認められ$MoB_{2.3}$のTcは7.0 Kであった。一方菱面体晶Mo_2B_5は4.2 Kまで超伝導を示さなかった。Mo－B系に少量のZrを添加することによってプラズマアークによる加熱のみによって8.3 KのTcを示す六方晶固溶体を生成することが出来た。(Fig.2)

(3) Ta－N系[4]：タンタル粉末を窒素雰囲気中，1300°Cにおいて30時間加熱した生成物はほぼ化学量論組成の六方晶TaNであった。これを粉砕してアルゴンをキャリヤーガスとしてアルゴンまたはアルゴン－窒素プラズマジェット中に供給して加熱，急冷した生成物中に立方晶δ-TaNの存在が認められた。この際，プラズマジェット中の窒素の混合比が生成物に影響を与えることが見出された。六方晶TaNは4.2 Kまで超伝導を示さなかったがアルゴンプラズマジェットによる加熱急冷生成物は7.0 KのTcを示し，プラズマジェットに窒素を混合することによってTcが8.3 Kの生成物が得られた。(Fig.3) 生成物中に存在するδ-TaNの窒素含有率はプラズマへの窒素の混合によって増加し，窒素含有率の増加とともにTcが上昇する傾向が認められた。化学量論組成のδ-TaNへのTcの外挿値は約9 Kであった。

以上の三例のようにプラズマジェットによる加熱，急冷によって高温安定化合物を容易に生成することが可能となった。とくにTa－N系においては常圧下の反応でδ-TaNの生成が可能となった。

1) O. Matsumoto, Y. Mitarai, Denki Kagaku 44, 815 (1976). 2) O. Matsumoto, et al., High Temp. Sci. 9, 27 (1977). 3) O. Matsumoto, et al., High Temp. Sci. in press. 4) O. Matsumoto, M. Konuma, Y. Kanzaki, J. Less-Common Metals 60, 147 (1978).

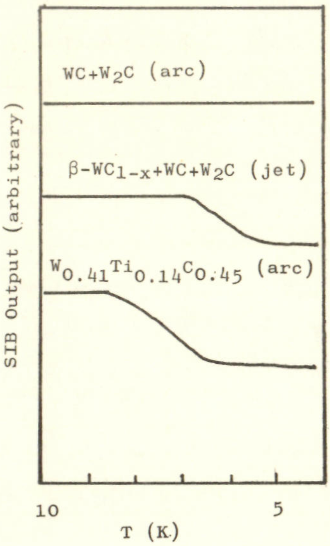


Fig. 1

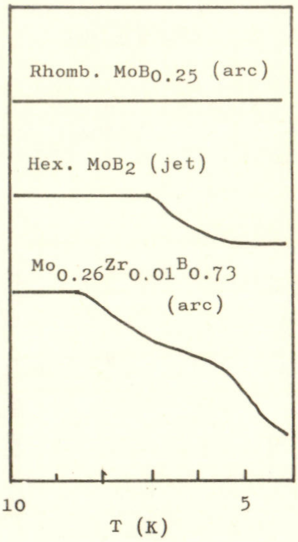


Fig. 2

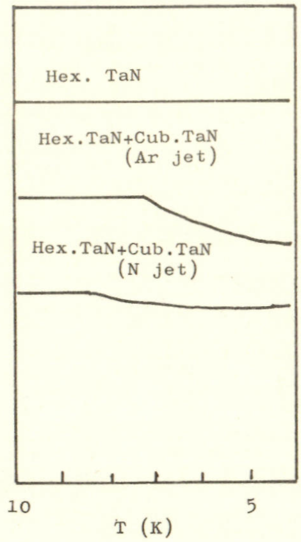


Fig. 3

C105　高周波磁場結合型アークプラズマを利用する高温冶金反応

東京大学工学部　西村博文，石塚隆一，明石和夫

1）目的　直流アークプラズマと高周波誘導プラズマを結合させた実験はVermeulen[1]により初めて行なわれたが、これを用いた冶金的な応用例については皆無である。

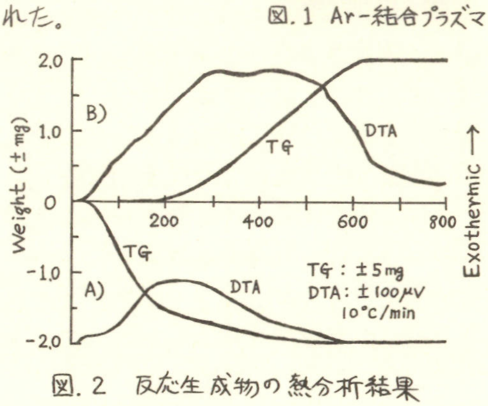
本研究では、この様な高周波磁場結合アークプラズマ（以下、結合プラズマと略記）を形成させる条件並びにその特性を調べ、一つの応用の試みとして$TiCl_4$と$Ar-H_2$混合ガスとの高温反応について検討を行なった。

2）方法　結合プラズマ発生装置は、二重の透明石英管（内管58mmφ×380mm，外管64mmφ×330mm）による管壁水冷の密閉式で、試料供給口はアークプラズマトーチノズルの先端に約1.5mmの小孔を数ケ持つ特殊な石英リングを使用した。アークおよび高周波電源の最大出力はいずれも10KWである。まず、Ar または$Ar-H_2$ガス流量、アークトーチノズル先端と高周波コイル間の距離などを変えて安定化結合プラズマの発生条件について調べた。その最適条件下で$TiCl_4$（0.04〜0.13g/min）をH_2ガス（0.5〜1.5 l/min）とともに結合プラズマ中へ送入した。反応生成物は水冷管壁およびプラズマ近傍に保持した耐熱金属板（W，Ta）上で回収し、X線回折、化学分析，EPMA並びに熱分析などにより調べた。

3）結果　結合プラズマの特徴としては、プラズマ断面のエネルギー分布が均一であること[1]、アークプラズマが高周波プラズマ発生の火種の働きをなし、かつ試料のプラズマ中心部への送入が比較的容易であることなどが上げられる。図．1にArガスによる安定化結合プラズマを示した。この場合、アークプラズマ用として8 l/min，高周波プラズマおよび冷却用として25 l/minを要した。$Ar-H_2$ガスと$TiCl_4$との反応で得られた超微粉体の生成物は反応条件および採取位置により多少異なるが、黒色、黒紫色、濃青色または茶褐色を呈した。石英管壁より採取したものはほゞ非晶質であり、空気中で自然発火するものも多く見られた。

図．1 Ar－結合プラズマ

図．2は生成物を空気中で熱分析を行なった結果であり、ここでA）は管壁より採取した黒色部で約18％の減量を、またB）はプラズマ近傍の高温部で採取したもので約24％の増量を示した。管壁上部より採取した黒紫色生成物の一部を化学分析した結果、$TiCl_3$として約85％、$TiCl_2$は約14％程度であった。また、Ti－Cl－H－Ar系における平衡計算を行ない、これら高温反応について考察を行なった。



図．2　反応生成物の熱分析結果

文献　1）Vermeulen, P. J.；AIAA Journal, 5, 1016（1967）

C 106

高周波グロー放電による金属の窒化および炭化

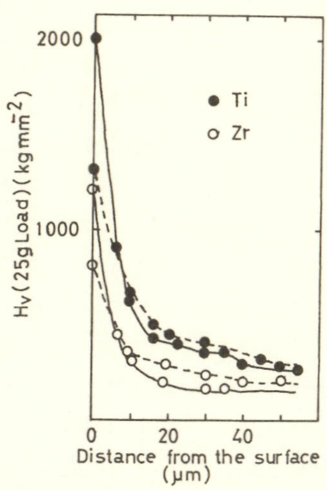
青山学院大学理工学部
小沼光晴、神崎 愷、松本 修

目的　筆者らは、これまで誘導結合方式を用いた高周波グロー放電によって窒素あるいはメタンプラズマを発生し、チタンおよびジルコニウムの表面を窒化あるいは炭化した。[1)] 今回は容量結合方式を用いて窒素プラズマを発生してチタンあるいはジルコニウムを窒化し、誘導結合方式と比較検討した。また誘導結合放電によって発生したメタンプラズマによる炭化は、ち密な炭化物が得られず、重合物が生成して放電の維持が困難であった。そこでプラズマガスとしてアセチレンあるいはアセチレン－水素混合ガスを用いて炭化を行い、炭化条件および生成物について検討した。

方法　容量結合放電には、周波数 4 MHz、出力 15 KW の発振器を用い、内径 50 mm、長さ 850 mm の石英管を放電管とした。誘導結合放電は前報[1)]と同様の方法によって発生した。チタンあるいはジルコニウムは研磨、脱脂して試料とした。窒化した試料については、窒化時間に対する試料の重量増加を測定した。X線回折によって生成物を同定し、格子定数を算出した。また表面および断面の微小硬さを測定した。

結果　容量結合放電と誘導結合放電との比較：圧力(P) 10－30 Torr、発振管のプレート電圧(E_p) 5.0－6.0 KV、プレート電流(I_p) 0.97－1.25 A の条件で発生した容量結合放電中に置いたチタンあるいはジルコニウムの重量増加は窒化時間4時間において 0.6－6 $mg \cdot cm^{-2}$ であり、出力 200－300 W の誘導結合放電によって得られた重量増加と同じオーダーの値であり、容量結合放電の大出力に比して小さな重量増加であった。これは誘導結合放電においては、プラズマによる加熱に誘導加熱が加わり、試料温度が容量結合放電に比して高いためである。

X線回折により　$P = 30$ Torr、$E_p = 6.0$ KV、$I_p = 1.25$ A の条件で6時間窒化したチタン表面は ε-Ti_2N と同定され、格子定数 $a = 4.952$ Å、$c = 3.034$ Å であった。この格子定数から、生成物はほぼ化学量論的組成の Ti_2N であるものと思われる。また同じ条件で窒化したジルコニウムの表面は $a = 3.249$ Å、$c = 5.172$ Å の α-Zr と同定された。これらの生成物は誘導結合放電によって得られる TiN、ZrN とは異なった。



容量結合放電によって得られた生成物の硬さ分布（実線）を右図に示す。窒化によって表面は硬化し、誘導結合放電によって得られた生成物（破線）よりも大きな表面硬さを示した。ジルコニウムの表面硬さが 1200 $kg \cdot mm^{-2}$ であることから表面の窒素含有率は 3 wt.% であるものと思われる。

アセチレンプラズマによる炭化：アセチレンプラズマは重合物を生成せず、放電の維持は容易となった。

文献　1) 小沼光晴、神崎 愷、松本 修、溶融塩, 20, 265 (1977).

放電酸素中のイオン種の測定と O原子及び O_3 生成機構

C107

上智大学理工学部化学科
小駒益弘．杉光英俊．岡崎幸子．鈴木桃太郎

序）　オゾン（O_3）の工業的製法は現在の所，大気圧空気又は酸素の無声放電法が唯一の方法である。酸素の無声放電中では，放電による O_2 の解離及び解離原子と O_2 との三体反応による O_3 生成の二段階の反応過程があるとされてきた。後段即ち O から O_3 への転換反応に関しては低圧下での測定結果が以前から多く報告されている。本研究室においても既に杉光等が高圧（大気圧）下でのパルス放電を用いた独自の方法で詳細に検討し，報告した。[(1)]
しかし前段である O原子の生成反応は，従来から電子衝突による直接解離反応であると考えられてきたが，実際には測定が高電界かつ非定常な放電場で行なわれねばならず，測定例も極めて少い。更に最近放射線化学的測定では生成O原子のかなりな部分が，何んらかのイオン種を経て生成しているとの報告もあり，近年直接解離説に対する疑問が提出されてきている。我々は以上の様な観点から数年来無声放電場におけるイオンの振舞いについて研究を続けてきており，既に大気圧無声放電場近傍に直接イオンプローブを挿入する方法で測定を行い、O原子生成へのイオン種の寄与度は微小であるとの推察を得ているが，[(2)]直接確認するには至らなかった。
一方大気圧下の無声放電ではガラス板を隔てたパルス状小放電であり，無数の放電柱内の状況は低温の熱的に非平衡な電離状態であると思われる。放電化学的には高温の火花放電よりもむしろ低温のコロナ放電及び低圧グロー放電の一種と見なす事もできる。
そこで我々は低圧のグロー放電に着目し，グロー放電内部の生成イオン種を直接質量分析する事によって，放電イオン種の定性，定量を行なった。

実験）　図1に装置概略を示す。放電イオンは陰極及び陽極上又は近傍から，Ta箔製の 20μφ ピンホールを通して真空中に取り込み、分析した。放電気体試料は高千穂化学製 99.9% 高純度酸素を用い，流通法で測定を行った。放電々流は 2mA 以下とした。酸素圧力は 1～100 Torr で，その間分析容器内は約 10^{-6} Torr 程度に保たれている。

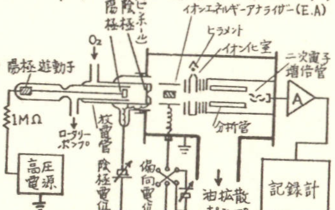


図1

結果）　図2に陰極及び陽極付近から検出した O^+ イオンの相対濃度の圧力変化を示した。残りは全て O_2^+ イオンであり，他のイオン種は全く検出されなかった。O^+ は陽極付近ではほぼ22% と一定値を示すが，陰極では数Torr近辺での急変化と 10 Torr 以上での比較的ゆるやかな変化を示した。この事から両極近辺のイオン生成，消滅過程が全く異なっている事が予測できる。特に陰極近辺については数値計算を行なったので，これ等の結果と併わせ報告する。

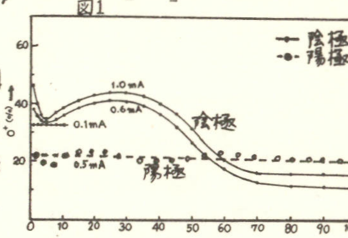


図2　p (torr) →
パラメータ　放電々流

(1) 日本化学会第34回春季大会（昭51）杉光英俊ほか
(2) 日本化学会第29回春季大会（昭49）小駒益弘ほか

C 108

マイクロ波放電による直線状炭素分子の合成

電気通信大学 応用理学 坂田朗 ・ 化学 中川直哉

現在までに，電波観測によって星間空間で45種の分子が見つかっている。これらのうちの80％以上が不飽和結合を含んだ分子であり，中でも典型的なのは $H(C{\equiv}C)_n{\cdot}CN$ という構造をもった高度に不飽和な直線状の一群の分子である。現在，HCNから $H(C{\equiv}C)_4{\cdot}CN$ までの分子が発見されている。

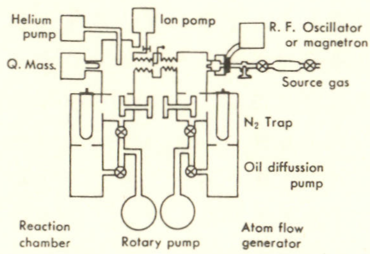


Fig. 1: Molecular formation apparatus.

これらの分子は地上では，HCNを除いては非常に合成しにくい分子であり，現在までに個別に複雑な有機化学的手法を用いて HCCCN, $H(C{\equiv}C)_2CN$ が合成されたにすぎない。

筆者らは，Fig. 1 に示した装置を製作し，一群の直線分子を同時に合成することをめざした。装置は三つの部分から構成されている。高温のプラズマガス発生装置，高真空の反応室，生成分子の検出装置である。Fig. 1 のガス調製部からあらかじめ所定の組成に混合されたアセチレン，アンモニア，水素からなるガスが導入される。ガスは石英製の中空反応管へおくりこまれる。ここで600Wのマグネトロンからの2.45GHzのマイクロ波により熱せられ，ガスはプラズマ状態になる。これらは高真空の中へと放出され反応しながら，最初は粘性流，つぎには分子流となって四重極質量分析計の分析管へと導かれる。

Table 1, 2 に分析結果を示した。Table 1 は，アセチレン，水素の混合ガスを原料とし生成した分子を示している。これらの結果から，炭素，水素系のガスをプラズマ加熱すると，直線状の分子と環状の分子が生成されることがわかった。アセチレン，アンモニア水素を原料ガスとして同様の実験をおこなうと，Table 1 にかえて，Table 2 に示した一群の分子が生成される。これらは，窒素を含んだ環状の分子であるか，ニトリル基をもった分子である。今回の実験により，アセチレン，アンモニア，水素の混合ガスの無極放電により，一群の直線状分子を同時に生成することが明らかになってきた。

Table 1 炭素 水素系から生成する分子

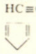
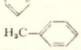
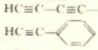
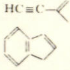
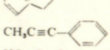
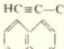
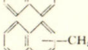
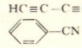
質量数	
16	CH_4
26	$HC{\equiv}CH$
40	$H_2C{=}C{=}CH_2$
40	$HC{\equiv}C{-}CH_3$
50	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$
66	
74	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$
78	
91, 92	
98	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$
102	
116	
116	
122	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$
128	
142	

Table 2 炭素-窒素-水素系から生成する分子

質量数	
17	NH_3
27	HCN
28	N_2
41	$H_3C{-}CN$
51	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}N$
52	$NC{-}CN$
65	$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CN$
67	
75	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$
99	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$
103	
117	
123	$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$

C109

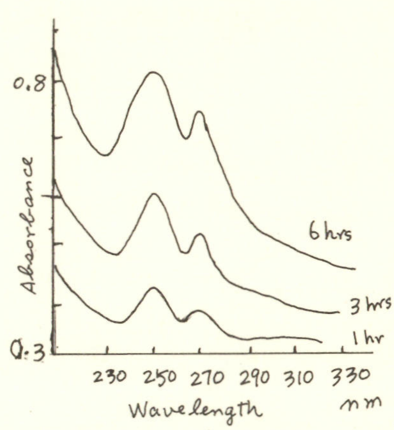
溶融アルカリ塩化物への四酸化三鉄の溶解

山梨大学·工学部　児島弘直，金子吉一

1. 目的　溶融アルカリ塩化物への遷移金属酸化物の溶解挙動についての研究を進めてきており，三酸化二ニッケル[1)]および四酸化三コバルト[2)]などについては既に報告してきた。本研究は遷移金属酸化物の一連の化合物である四酸化三鉄の溶解について，分光的手法および化学分析により溶存状態および生成化学種について検討を加えたので報告する。

2. 実験　アルカリ塩化物としては塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの市販特級品を200℃で乾燥したものを用いた。四酸化三鉄（Fe_3O_4）は高純度化学製の純度99.9％のものを用いた。溶解方法は白金るつぼ中に，まず酸化物を入れその上にアルカリ塩化物を入れて所定の温度，所定時間加熱したのち，石英管を溶融アルカリ塩化物中に挿入し急冷試料を採取した。採取試料を化学分析で鉄イオンの定量を行い，赤外吸収スペクトルおよび紫外·可視吸収スペクトルを測定して生成イオン種の同定および定量を行った。

3. 結果　$KCl-Fe_3O_4$系，$NaCl-Fe_3O_4$系および$NaCl-KCl-Fe_3O_4$系においてはCo_3O_4およびNi_2O_3などと同じように過塩素酸イオンの生成が認められた。その生成量は$KCl-Fe_3O_4$系においては温度が高くなると（900℃から1000℃）増大し，加熱後6時間で最大になった。$NaCl-Fe_3O_4$系では過塩素酸の生成量はKCl系に比べて少ないが，鉄イオンの溶解量は多い。この鉄イオンの溶解量の比較的大きい系では過塩素酸イオンの三重縮重変角振動の615 cm^{-1}の吸収帯は三つの吸収帯にスプリットし，その吸収強度は伸縮振動に比べて著しく低下している。しかし，$NaCl-KCl-Fe_3O_4$系を700℃，22時間加熱後急冷した鉄イオンを含まない試料では，過塩素酸イオンの生成量の多い場合でも変角振動の吸収強度が低下する傾向はみられない。このことから鉄イオンが変角振動に影響を及ぼしていることが推定される。$KCl-Fe_3O_4$（3.81モル％）系を1000℃に一定時間加熱急冷した試料の紫外吸収スペクトルをFig. 1に示す。図に示される250nmの吸収ピークは超酸化物イオン（O_2^-）によるものであり，272nmの吸収ピークは，亜塩素酸ナトリウムを溶融塩化ナトリウム中に溶解後急冷した固体試料にも現われている。また，この試料を水に溶解しても260nmに吸収帯が現われ，さらに既に報告されているClO_2^-の吸収帯[3)]とも一致することから，ClO_2^-によるものではないかと考えている。



1). 児島.長田.金子，溶融塩，21，227(1978)
2). 金子.児島．電気化学，44，455(1976)
3). Tung-ho. Chen/ Anal. Chem., 39, 804(1967)

C110

溶融 $LiNO_3$ −$NaNO_3$ 系の内部移動度の温度および濃度依存性

°楊 肇政、 高木隆三、 岡田 勲　　東京工業大学総合理工学研究科

目的　溶融二元系塩 $LiNO_3$ −$AlNO_3$ （Al：アルカリ金属イオン） については、Al ＝Na の場合以外は、その陽イオンの内部移動度※が広い温度および濃度範囲にわたって求められており、いくつかの興味ある現象が観測されている。 つまり、（1）ある条件のもとでイオン半径の大きなイオンが小さな Li^+ より速く泳動する（発見者にちなんで Chemla 効果と名ずける。）、（2）温度が比較的低い時、Li^+ の極めて濃い所で大きなイオンの移動度が急激に減少する。 これらの現象は、陰陽イオン間のペアポテンシャルおよび「負の自由空間」なる概念とを用い、定性的にではあるが解釈が試みられてきた[1]。本研究では、$LiNO_3$ −$NaNO_3$ 系の内部移動度を、向流電気泳動法によって求め、それが既になされた説明によって理解されるかどうかを調らべた。

方法[1]　あらかじめ所定の濃度に調合された溶融塩を、長さ20 cm 程度の、80−100メッシュのアルミナ粉を充てんした分離管（内径4 mm）に浸み込ませ、それを別途用意してある $LiNO_3$ −$NaNO_3$ −KNO_3 浴の中に入れ一定電流、一定温度のもとで所定時間（6〜8時間）泳動させる。泳動終了後分離管を分割し各片のなかのアルカリ金属イオンの量を炎光分析によって求めた。 通電量収支および物質収支ならびに、既に知られている当量導電率[2]から内部移動度を決定した。

結果　各イオンの350 ℃ での内部移動度を図1に示す。 図1中X 印で示した点は Chemla ら[3]が $LiNO_3$ −KNO_3 （KNO_3 1%） 中で微量の Na^+ を添加して求めたものである。 もし K^+ の影響が無視され得るならば、上記（2）の現象がこの系でも見られることになる。 これは、純粋な $LiNO_3$ 中には Na^+ が動くのに充分な負の自由空間が少ないからではないかと解することができる。 図2には、概念的に Li^+ の泳動機構を示した。 A は、ある瞬間に Li^+ （C）の最隣接イオンとなっている陰イオンを、B は、それからある時間後に結果的にC の最隣接イオンとなる陰イオンを示めしている。 A −C 間距離よりB −C 間距離は若干長い、又陰イオンの数密度が大きい程B −C 間距離は長くなるが、それらの差は0.1 A 程度のわずかなものであって※※、図では分りやすくするためにそれらの位置関係は誇張して示してある。 陰イオンの数密度が小さくなる、つまり Na^+ が濃くなるに従って陰イオンA 、B が接近する機会が多くなる。 A −C 間のペアポテンシャルのバリアは高いからB が接近しない限りC はA から離れてB に移ることはなく、従ってA 、B が接近する機会が少なくなるにつれてC の移動度は減少する。 つまり陰イオンの数密度が低くなるにつれて Li^+ は動きにくくなる。 Li^+ より大きな Na^+ が Li^+ の添加とともに、自由空間が減少するにも関わらず、その移動度が増加するのは、比較的激しい運動をする Li^+ の影響（いわゆる、引きずり効果）を受けているものと思われる。

Fig.1 Internal cation mobilities in the system $LiNO_3$- $NaNO_3$

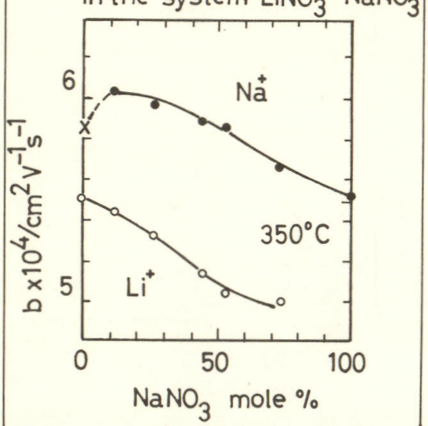
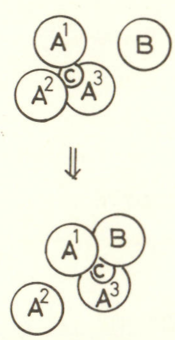


Fig.2 Migration of Li^+



※ NO_3^- に相対的な移動度, ※※ ポテンシャルの観点からは, この差は重要な意味を持っている。

1. K.Kawamura, I. Okada and O.Odawara, Z.Naturforsch., 30a, 69 (1975)
2. I.G.Murgulescu and S. Zuca, Electrochim. Acta, 11, 1383 (1966)
3. F. Lantelme and M. Chemla, Electrochim. Acta, 10, 663 (1965)

C113　　酵素免疫センサー

東工大資源研・相沢益男　守岡文・鈴木周一

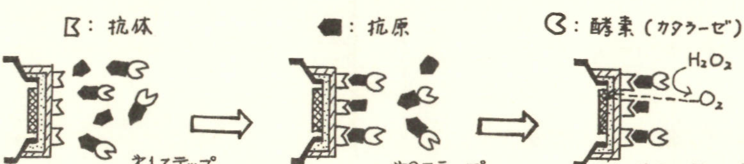
1. 生物化学反応を電気化学計測に導入することによって，数多くの生物電気化学センサーが開発されてきた。生物電気化学センサーは被検知物質に対する選択的応答性を特徴としている。演者らの創案による酵素免疫センサー（enzyme immunosensor）も，抗原抗体反応の反応特異性を利用してセンサーに選択的応答性を賦与している。さらに酵素免疫センサーにおいては，酵素を標識剤に用いることによって，信号の増巾をはかり，極微量の物質を選択的に計測することが可能となった。本報においては，酵素免疫センサーの原理および その適用例を明らかにする。

2. 抗原を検出する酵素免疫センサーの測定原理と主な操作方法は次の通りである。標識用酵素としてはカタラーゼを用いた。

まず抗原にカタラーゼを共有結合させ，標識抗原を調製した。次いでこの抗原に対応する抗体を膜表面に固定化した。抗体固定化膜を酸素センサーの酸素透過性膜の外面に密着させて装着した。

第1ステップは，未知濃度の抗原を含有する試料液に，所定量の酵素標識抗原を添加し，抗体固定化膜表面において抗原抗体反応を行なった。第2ステップは，抗体固定化膜表面を十分に洗浄し，非特異的に吸着した物質および未反応抗原を除去した。第3ステップは，膜表面に吸着された抗原の分子数を酵素活性の測定によって求めた。H_2O_2を基質として添加すれば，膜に結合したカタラーゼによって，$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2$の反応が進み，$O_2$が生成する。生成$O_2$は酸素センサーによって経時的に検知した。酸素センサーの電流値の増加速度から，カタラーゼの初速度を求めた。あらかじめ検量線を作製し，この初速度からカタラーゼ量，すなわち標識抗原量と非標識抗原量を求めた。

3. 一例として，ヒト免疫グロブリンG（IgG）およびα-フェトプロテイン（AFP）を検知対象とする酵素免疫センサーの特性を述べる。共有結合法によって調製したカタラーゼ標識IgGおよびカタラーゼ標識AFPは酵素活性を保持していることが示された。またIgG抗体，AFP抗体を固定化した膜はそれぞれ対応する抗原結合能を保持していた。それぞれの酵素免疫センサーは，所期の通りIgG，AFPに応答した。さらにIgG検知用酵素免疫センサーによって血清中のIgGを測定し，従来法と比較検討したところきわめて良い相関性を示すことが明らかとなった。



酵素免疫センサーの原理

文献）M.Aizawa, A.Morioka, S.Suzuki, et al., J. Solid-Phase Biochem. 1 319 (1976)；J. Membrane Sci. (in press).

C114

アフィニティメンブレンポテンシャル法

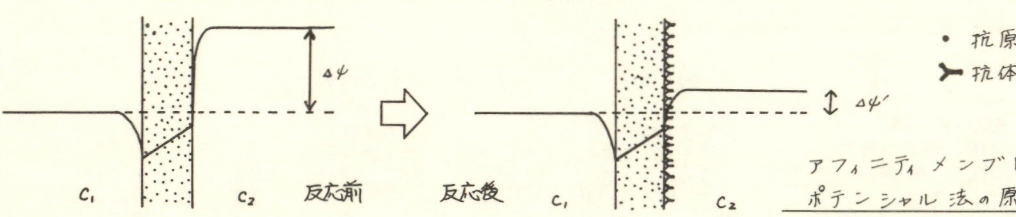
東工大資源研・　相沢益男・鈴木周一

1. 味覚および嗅覚など化学物質を識別できる化学受容器（chemoreceptor）においては，膜表面に存在するレセプター物質がそれぞれ対応した化学物質と選択的に複合体を形成し，その結果膜電位変化が誘起されるとされている。演者らは，選択的に複合体を形成する一対の化学物質のうち一方を膜に固定化することによって，他方の化学物質を識別し，膜電位を発生する選択的応答性膜を調製し得ると考えた。たとえば，適当な方法によって抗原を固定化した膜表面において抗原抗体反応を行なうと，膜表面における抗原抗体複合体の生成にともなって，膜相の荷電密度あるいはイオン透過性などが変化し，膜電位変化が誘起されることが見出された。すなわち抗原固定化膜の膜電位を測定することによって対応する抗体分子を識別し得ることが示された。このような膜電位変化をアフィニティメンブレンポテンシャルと称することとし，本報においては，アフィニティメンブレンポテンシャルの特性および発生機構などを明らかにするとともに，その応用例についても述べることとする。

2. 膜担体としてはアセチルセルロースを用いた。カルジオライピン系脂質抗原（カルジオライピン，ホスファチジルコリン，コレステロールの混合脂質，混合比の異なる3種類の抗原を用いた）を包括法によってアセチルセルロース膜に固定化した。膠質（ケファリン，コレステロール）固定化膜も同様に調製した。

3. 脂質抗原固定化膜を濃度の異なるNaCl水溶液に接し，膜電位を測定した。膜電位は固定化脂質によって多少異なるが，30〜35 mVであった。これらの抗原固定化膜を対応する抗体と抗原抗体反応を行なった後，再び膜電位の測定を行なった。いずれの抗原固定化膜においても，抗原抗体反応の進行にともなった膜電位が著しく変動し，抗原抗体反応2時間後には，5〜15 mVとなった。一方抗体を含まない溶液と反応させた上記抗原固定化膜の膜電位は，2時間経過してもほとんど一定であった。抗原抗体反応に起因する膜電位変化は，抗原抗体複合体形成にともなう膜相の荷電変化によって誘起されると結論された。

次いでアフィニティメンブレンポテンシャル法にもとづく血清タンパク質測定用の新しいセンサーを構成した。これらのセンサーの特性についても述べる。



アフィニティメンブレンポテンシャル法の原理

文献） M.Aizawa, S.Kato, S.Suzuki, J.Membrane Sci. 2 125 (1977)

C115

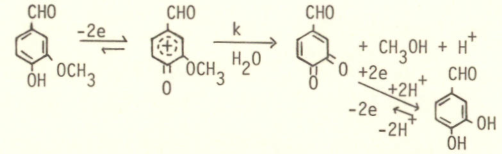
メトキシフェノールの加水分解反応(I)
アセトニトリル中でのバニリンの陽極酸化

熊本大学工学部　安河内一夫，高尾光則，
山口博子，谷口　功

1. メトキシフェノール類の陽極酸化は従来、水溶液中で研究され2電子酸化の後、加水分解によりメトキシ基が脱離することが報告されている。[1,2] 近年この反応は代謝系のモデル反応として興味が持たれてきたがこの種の反応の研究例は少く、また加水分解速度は非常に速くて未だ測定されていない。そこでこの加水分解速度測定の手掛りを得るため、非水溶媒中での反応を検討した。非水溶媒を用いた研究は強塩基の存在下でバニリンが1電子酸化の後二量化してデヒドロジバニリンを生成するとした報告[3]のみでその他の条件下での反応は不明である。ここでは微量の水を含むアセトニトリル(MeCN)中でのバニリンの陽極酸化反応を検討し、水溶液中と同形式の反応が起こることを確認したので報告する。

2. 実験は主にCV法，定電位電解法によった。測定は、陽極に白金を用い支持電解質として$NaClO_4$を、参照極には$Ag/0.01\,M\,AgClO_4$系を用いて25°C，チッ素雰囲気で行なった。MeCN中の水分の定量にはカールフィッシャー法を用いた。

3. バニリンはFig.1aの様にピーク電位(E_p) 1.2Vの酸化波(I_a)を示す。1.3Vでの定電位電解でこの波は減少し、E_p=0.15Vの還元波(II_c)が増大する(Fig.1b)。I_a波の消失に要する電気量よりI_a波はバニリン1分子当り2電子の酸化(n=2)反応であった。続いて-0.1Vで再還元するとII_c波が消失し(n=2)，III_a波が現われる(Fig.1c)。この波は3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(DHBA)のCV波形とよく一致している(Fig.1d)。I_a波での酸化電解中、メタノールが定量的に生成することを確認し、また-0.1Vでの再還元生成物のIRスペクトルは、DHBAのそれと完全に一致した。これらの結果から次の反応機構が結論される。



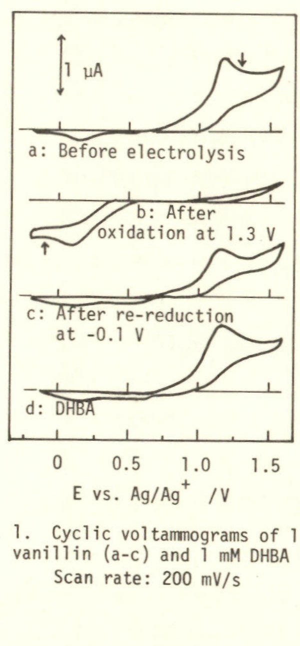


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 1 mM vanillin (a-c) and 1 mM DHBA (d). Scan rate: 200 mV/s

MeCN中の水分量(0.06～3 wt%)の増加につれてI_a波は陰電位にシフトしII_c波の波高が増大した。またII_c波はI_a波の折り返し電位をより貴にするにつれ波高が増加した。これらのCV挙動はすべて上記反応式を支持している。加水分解速度は、本実験条件下でもなお十分速く、速度定数の算出のためにさらに詳細な検討を行なっている。

1) D. Hawley and R. N. Adams, J. Electroanal. Chem. 8, 163 (1964).
2) M. Petek et al., ibid., 42, 397(1973).
3) F. J. Vermillion and I. A. Pearl, J. Electrochem. Soc., 111, 1392(1964).

C116

酸性水溶液中でのジアルキルエーテル類の陽極酸化

山形大工　菅原陸郎，加藤礼子，佐藤 誠

目 的　演者らはさきに，二，三の脂肪族環状エーテル類の酸性水溶液中での陽極反応につ報告した。そこで今回は，同様にして鎖状エーテル（ジアルキルエーテル）類の過塩素酸水溶液中における電解酸化の経路を検討する。

実 験　実験はマクロ電解の生成物を分離・分析することを目的として行なった。2M $HClO_4$ にエーテルを溶解またはけんだくさせ，白金を陽極として電解をした。生成物は主として，ガスクロマトグラフィーに分析し，カルボニル化合物についてはヒドロキシルアミン硫酸塩法によるアルカリ滴定を併用して定量した。さらに，二，三の分極挙動を測定して酸化経路を考察した。エーテル類には，ジエチル，ジイソプロピル，ジプロブル，ジブチルエーテルの対称型エーテルおよびメチルプロピル，エチルブチル，エチレングリコールジメチルエーテルの非称型エーテルを用いた。

結 果　表に電解によりえられた生成物を分析した結果の一例を示した。生成物は主に，エーテルのアルキル基に相当するアルコールおよびアルデヒド（またはケトン）で，その他にエステル，カルボン酸の生成が認められた。エーテルの解裂反応は，アルキル基の一方がアルコール，他方がカルボニル化合物を与え，二電子反応と考えられる。また，中間体を予想するため，生成気体を分析したところ，アルキルカチオンからえられたと思われるアルケンが認められた。アルキルカチオンの生成は，H_2O-CH_3CN 中での電解により，N-アルキルアセトアミドの生成からも確められた。非対称型エーテルの結果からプロトンの脱離は，アルキル基の一方がメチル基であればメチル基のプロトン，また一般的には炭素数の少ないアルキル基のプロトンが脱離しやすいことがわかった。これらの結果などから，水溶液中での電解酸化の経路を考察した。

表1　マクロ電解の生成物

エーテル	生成物
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	CH_3CH_2OH　CH_3CHO　CH_3COOH $CH_3COOC_2H_5$　$CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$ CH_4　$CH_2=CH_2$
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CHOH$　$(CH_3)_2CO$　CH_3COOH　$HCOOH$ CH_4　CH_3CH_3　$CH_2=CH_2$　$CH_3CH=CH_2$
$(CH_3CH_2)_2O$	$CH_3CH_2CH_2OH$　CH_3CH_2CHO　$(CH_3)_2CHOH$ $CH_3CH_2COOC_3H_7$ CH_4　CH_3CH_3　$CH_2=CH_2$　$CH_3CH=CH_2$
$CH_3OCH_2CH_2CH_3$	$n\text{-}C_3H_7OH$　C_2H_5CHO　C_2H_5COOH $HCHO$　$HCOOH$　$(CH_3)_2CHOH$　$(CH_3)_2CO$ $HCOOCH_2CH_2CH_3$ CH_4　$CH_2=CH_2$　CH_3CH_3　$CH_3CH=CH_2$
$CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3CH_2OH　$n\text{-}C_4H_9OH$　CH_3COOH　CH_3COOH $n\text{-}C_3H_7CHO$　$CH_3COOC_4H_9$　$CH_3COOC_2H_5$ $n\text{-}C_3H_7COOC_4H_9$ CH_4　$CH_2=CH_2$　$CH_3CH_2CH_3$　$CH_3CH_2CH=CH_2$

C117

ヒドラジン誘導体の電極反応

東京都立大学 理学部

西山幸三郎　野中建彦　佐藤武雄

1.目的．N-ニトレンの発生法としては、ヒドラジン化合物の酸化、N-ニトロソアミン類の脱酸素反応等が知られている。今回我々は電極上での電子移動過程を利用するN-ニトレンの発生方法 $[R_2N-NH_2 \xrightarrow{-2e^-, -2H^+} R_2N-\ddot{N}$ （式1）$]$ を検討し、化学酸化による方法と比較した。あわせて通常の定電位電解と矩形波を用いる電解との比較を検討することを目的とした。

2.方法．CV測定および陽極酸化は、精製アセトニトリル中支持電解質として Bu_4NBF_4 (0.1M) を用いた。CV測定には円板白金電極(Beckman No.39273)また電解には白金板電極を使用した。ポテンショスタットおよびファンクションジェネレーターは、それぞれ北斗電工のHA-101, HB-107Aを使用した。用いたヒドラジン誘導体は1～3である。

	$R_1R_2>N-NH_2$	
	R_1	R_2
1	$PhCH_2$	$PhCH_2$
2	$PhCH_2$	Ph
3	Ph	Ph

3.結果．CVは掃引速度を変えて各種の条件下で測定した。図1に化合物1の100mV/secでのCV図を示す。表1に化合物1～3の酸化極大電位 E_{Pa} を示す。1のCVで O_1 は(式1)の過程にもとづくもので、O_2 (テトラゼン) O_3 (ヒドラゾン)はその結果生成する生成物に由来することがわかった。

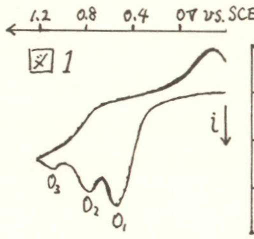


図1

表1

	O_1(V)	O_2	O_3
1	0.53	0.76	1.13
2	0.52	0.85	1.10
3	0.64	1.12	—

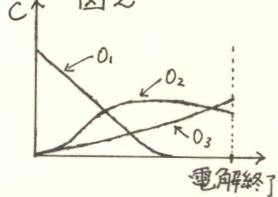
ヒドラジン誘導体1～3の陽極酸化および化学酸化によって得られた生成物を表2に示す。

原料	生成物	陽極酸化						化学酸化	
		定電位電解			矩形波電解			MnO_2	$Pb(OAc)_4$
		収率	電位	通電量	収率	電位	通電量	収率	収率
1	R_1-R_2	32%	0.4V	0.84 F/mole	24%	-0.4V ～ +0.4V	1.0 F/mole	34%	45%
	$R_1R_2>N-N=CHPh$	42			52			20	66
	$R_1R_2>N-N=N-N<R_1R_2$	—			46			—	+*
2	R_1-R_2	—	0.5	0.7				+	—
	R_1-R_1	—						+	—
	R_2-R_2	—						+	—
	$R_1R_2>N-N=CHPh$	8.5							+
	$R_1R_2>N-N=N-N<R_1R_2$	—							+*
3	$R_1R_2>NH$	11	0.4	0.75					+

*；基質に $Pb(OAc)_4$ を加えた時に生成．

CV測定の際ピリジンを加えると O_1 O_2 および O_3 が増大すること、また-0.3V付近にプロトン波が見られること等から、電解の過程で生ずるプロトンが原料のヒドラジンをプロトン化していると考えられる。したがって矩形波(～10Hz)による脱プロトン化の過程を含む電解を試みた。電解の各段階でCVを測定し、テトラゼンおよびヒドラゾンの生成過程を電解時間に対してプロットし、図2に示す。その結果テトラゼンの生成は1の濃度に依存していることがわかる。これは $Pb(OAc)_4$ との反応結果と合致する。以上の結果より電子移動過程および後続化学反応についての考察を行なう。

図2



1,2－ジメチルニトロベンゼンの電解還元
——主として電極材料の影響について

C118

山口大工　松田好晴、二羽　一
スガイ化学　中川勝太、矢野公孝、迫田直一

1．目的

2,3－ジメチルニトロベンゼン（DMNB）のエチルアルコール中での電解還元においては、2,3－ジメチルアニリン（DMA）、2,3－ジメチル－4－アミノフエノール（DMAP）、2,3－ジメチル－4－エトキシアニリン（DMEA）などが生成することをすでに報告した。[1,2] 本報ではカソードの材料の種類が生成物の種類とその収量におよぼす影響ならびに電解槽の電解液静止型と液循環型の違いの影響、電解液組成、電解温度などが電解還元におよぼす影響について検討した。

2、方法

電解槽は3室型のもので中央室はカソード室でその中の電解液（カソード液）量は120 mlである。電解槽の電解液は静止型と循環型（カソード液総量：360 ml，アノード液総量480 ml）の両形式を用いた。液循環型の場合のカソード液流速は約180 $ml \cdot min^{-1}$である。隔膜にはカチオン交換膜Unilex XYC－30（三菱油化）を用い両側室はアノード室とした。カソードの有効電極面積は90 cm^2である。アノードには全ての電解において黒鉛板を用いた。電源には直流安定化電源を使用し、生成物の分析にはガスクロマトグラフ法を用いた。

3、結果

液循環型電解槽を用いて、各種カソードを使用して電解還元した結果をTable 1に示す。カソードにCu、Feを用いるとDMAの収量が多くなり、表中の他の3つの電極を用いるとDMEAが多く生成した。

Table 1 Results of cathodic reduction of 2,3-dimethylnitrobenzene on various electrodes with fluid electrolytes.
Solution: EtOH-H_2O(9:1) with 2 vol% H_2SO_4 containing 0.15 mol 2,3-dimethylnitrobenzene, cathode potential: -3.0 V(vs. S.C.E.), electricity: 0.42 F, 30°C.

Electrode / Product (mol)	C	Fe	Ni	Cu	Ta
2,3-dimethylaniline	0.0096	0.0364	0.0208	0.0427	0.0117
2,3-dimethyl-4-ethoxyaniline	0.0495	0.0158	0.0401	0.0085	0.0461
2,3-dimethyl-4-aminophenol	0.0163	0.0050	0.0168	0.0011	0.0159
(2,3-dimethylnitrobenzene)	0.0434	0.0759	0.0686	0.0828	0.0518

電解液の組成の影響については水と硫酸の量が増すとアミノ化とヒドロキシル化が進行しやすくエトキシ化は抑制された。電解温度ならびに通電量（DMNB1分子当り4電子までの電気量の場合）の各生成物の生成量比に対する影響はほとんどみられなかった。

1）松田、二羽、矢野、中川、迫田、日化36春季年会予稿集Ｉ，267（1977）．
2）松田、二羽、矢野、中川、迫田、電化44回大会要旨集 P.38（1977）．

C119

銅/水溶液系での炭酸ガスの電解還元

岡山大学工学部　平井竹次，田里伊佐雄，小槻勉°，矢吹増男，坂井良二

1. 目的

本研究は，電極材料，溶液組成の炭酸ガス電解還元時の分極および電流効率に及ぼす効果を調べることを目的として行った。

2. 実験方法

2.1 分極測定

電解槽には、通常のビーカーセルを用い、電解液としては，0.5M塩化リチウムあるいは．0.5M過塩素酸リチウムを水/メタノール混合溶媒に溶解したものを用いた．電極材料には、白金，チタン，銅，ニッケル，スズ，銀，亜鉛，鉛を機械研磨したものを用いた．分極測定には、所定の温度にセットした恒温槽中で行い、窒素を通気し飽和させたものと、炭酸ガスを飽和させたものについて各々$2\,mV\cdot sec^{-1}$の遅い電位走査を行うことにより分極測定を行った．参照電極には，銀/塩化銀を用い，対極には，白金板を用いた。

2.2 マクロ電解

電解槽には、カチオン交換膜を挿入した通常のガラス製H型電解槽を用いた。所定の電極，電解液を用い、炭酸ガスを電極下方より吹きつけながら、長時間定電位電解を行った．生成物の分析には，ガスクロマトグラフ（ポラパックQガラスカラム，FID検出器）により行った．

3. 実験結果および考察

炭酸ガスの電解還元に関しては，古くから研究されており、多くの場合水銀電極あるいは、アマルガム化した金属電極が用いられ、炭酸ガスの電解還元時の分極が非常に大きいことが報告されている。[1),2)] 一方，銅を電極とし，水/メタノール混合溶媒を用いた場合，−1.0 V vs Ag/AgCl のマクロ電解を行うことにより2種の有機物を検出した。これら2種の有機物は、電極材料，溶液組成，溶液のpHによって影響を受ける。多くの分極測定では，−0.8 Vから，−1.6 Vの範囲で炭酸ガスの還元電流が観察される。しかし、単一電位走査時の電位/電流曲線の傾向は各々再現性は得られるが，中性領域に比べて弱酸性領域では再現性に乏しい。このように、分極測定およびマクロ電解から，分極の低減および電流効率の向上におよぼす種々の因子について解析した結果について述べる。

文献；

1) W. Paik, T. N. Andersen, H. Eyring, Electrochim Acta, 14, 1217 (1969).

2) P. G. Russell, N. Kovac, S. Srinivason, M. Steinberg, J. Electrochem. Soc., 124, 1329 (1977).

C120

有機電極反応の立体化学的研究(第13報)
フェニル酢酸エステルの陽極酸化二量体の立体化学

東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻
金綱秀典，野中勉

1．目的　ある種のエステル類を陽極酸化すると，2分子間でα-炭素どうしが結合し，二量体を生成することが知られている。しかし，生成した二量体の立体化学は必ずしも明らかにされておらず，立体化学的にはもちろん二量体生成機構の面からも興味ある研究対象と考えられる。さらにまた，この種の二量化反応は酸化剤による化学酸化でも起ることから，陽極酸化と化学酸化における二量体の立体化学の差異の比較を通じて，電極反応の特質を明らかにしようとした。

2．方法　まずエステルとしては，生成二量体にジアステレオマーが存在し，かつ互変異性体の存在しないものとしてフェニル酢酸エチルおよび類縁化合物を対象とした。フェニル酢酸エチル(I)の酸化二量体は2,3-ジフェニルコハク酸ジエチル(II)であり，その生成量はガスクロマトグラフィーにより，また異性体比(*dl*:*meso*)はNMRにより分析した。また化学酸化はヨウ素によって行った。

$$\underset{\mathrm{I}}{C_6H_5\text{-}CH_2CO_2Et} \xrightarrow{\text{electrooxidation or } I_2\text{-oxidation}} \frac{1}{2}\ \underset{\mathrm{II}}{\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CHCO_2Et \\ | \\ C_6H_5\text{-}CHCO_2Et \end{array}}$$

3．結果　結果の一部を表1に示したように陽極酸化におけるIIの*dl*:*meso*比は約1:1であった。これに対して均一溶液中におけるヨウ素酸化では*dl*:*meso*比が約4:1であり，陽極酸化とはかなり異なる異性体比を示した。これらの結果にもとづいてIの陽極酸化機構，とくに酸化中間体の挙動について立体化学的側面から考察するとともに，IIの異性化についても若干の検討を行ない新しい知見を加えた。

Table 1. Conditions and Results of Electrolytic Oxidation of Ethyl Phenylacetate(I)[a]

Run	Solvent[b]	Supporting electrolyte (M)	Current density (A/dm^2)	Temp. (°C)	Recovery of I (%)	II Yield (%)	II Current efficiency (%)	II Isomer ratio (dl:meso) (%)
1	AN	KI (0.06)	4.8	21	42	46	47	51:49
2[c]	AN	KI (0.12)	4.8	21	10	30	30	55:45
3[d]	AN	KI (0.06)	4.8	20	54	14	15	55:45
4	AN	KI (0.06)	4.8	20	56	19	22	44:56[e]
5	AN	Et_4NI (0.09)	4.8	20	16	54	55	42:58
6	AN	Me_4NCl (0.09)	4.8	18	44	15	15	55:45
7	HMPA	NaH (0.17)	3.2	30	—[f]	trace	trace	—

a) Concentration, 0.17M. and anode, platinum. b) AN, CH_3CN ; HMPA, $[(CH_3)_2N]_3PO$
c) Concentration, 0.51M. d) Anode, carbon. e) Stood for 24 hours after electrolysis.
f) Not measured.

C121

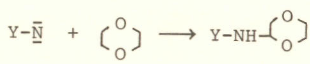
電極反応による不安定窒素種の発生（第5報）
有機N-ハロ化合物の陰極還元

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・野中勉

（1） 有機N-ハロ化合物は特異な反応性を有し，合成化学上有用な中間体である。周知のようにC-ハロ化合物の電解還元については詳細な研究が数多くなされているにもかかわらずN-ハロ化合物についてはほとんど皆無に近く，その電気化学的挙動については不明な点が多い。たとえば，ジェミナルC-ジクロロ化合物の電解還元によりカルベンが発生することが見い出されている[1,2]がこれと等価の窒素種であるナイトレンの発生についての報告はないようである。最近，演者らはある種のN,N-ジハロ化合物を電解還元しナイトレンの発生を示唆する結果を得たが[3,4]本研究ではこれを各種N,N-ジハロ化合物に拡張し，ナイトレン生成の確証を得るとともに未解明の部分が多いN-ハロ化合物の電極挙動を明らかにしようとした。

（2） p-トルエンスルホンアミド〔I〕，ウレタン〔II〕，ベンズアミド〔III〕のN,N-ジクロロ体について電解を行ないジオキサンをトラップ剤とする既往の反応（式2）に基づきナイトレンの生成を確認した。結果の一部を表に示す。

$$\text{Y-NCl}_2 \xrightarrow[-2\text{Cl}^-]{2e} \text{Y-}\underline{\bar{\text{N}}} \qquad \text{(Scheme 1)}$$



(Scheme 2)

Y=p-Ts[I], Y=ROCO[II], Y=PhCO[III] (nitrene) [IV]

（3） 〔I〕,〔II〕,〔III〕はいずれも飽和甘汞電極に対し正の電位で還元が生起する。これは同一窒素原子についた2個の塩素原子とスルホニル基またはカルボニル基の強い電子吸引効果に基づくものと思われる。〔I〕と〔II〕からはジオキサンそう入体〔IV〕が予想通り得られたが，〔III〕からはN-ベンゾイル-N'-フェニル尿素（V）が高収率に得られ，〔IV〕は得られなかった。なお〔III〕からの〔IV〕の生成反応は知られていない。クーロメトリーの結果から，これらN,N-ジクロロ化合物の還元は2電子反応あるいはそれ以下で進行することが明らかとなり，また電解液中からはジオキサノン〔VI〕が検出されたことから途中にラジカル連鎖反応が併起していることが示唆される。〔I〕の場合，定電位電解に較べ定電流電解の方がそう入体〔IV〕の電流効率が極端に良いのは支持塩の放電により生成した金属リチウムによる脱塩素化反応が大きく寄与しているものと思われる。

substrate	supporting electrolyte	cathodic potential (V vs.SCE)	current density (A/dm)	charge passed (F/mol) appearent value	charge passed (F/mol) corrected value	current efficiency of [IV] (Yield %)	recovery of N,N-dichloro-compd (%)
[I]	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	+0.3～+0.2	1.8-0.2	1.46	1.97	7 (5)	26
[I]	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	-0.8	6.0-0.9	1.36	1.94	4 (3)	30
[I]	$LiClO_4$	+0.6～+0.5	1.4-0.4	0.80	1.44	3 (1)	45
[II] R=Me	$LiClO_4$	+0.9～-1.0	1.1	0.40	1.52	25 (5)	74
[II] R=Et	$LiClO_4$	+0.8～+0.5	1.6	0.30	1.28	11 (2)	77
[I]	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	-	1.8	2.00	-	32 (32)	-
[II] R=Me	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	-	4.0	2.00	-	7 (7)	-
[II] R=Et	$LiClO_4$	-	1.6	2.00	-	9 (9)	27
[III]	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	-	1.6	2.00	-	76 [V]	30

electrolytic conditions: solvent--- dioxane/acetonitrile (7/3), cathode---Pt, temp---10-20°C

Reference 1) S.Wawzonek, R.Duty, J.Electrochem.Soc.108,1135(1961).2) A.Fly, R.Reed, J.A.C.S.94,8475(1972).
3) T.Fuchigami, T.Nonaka, K.Iwata, Chem.Comm.951(1976).4) T.Fuchigami, T.Nonaka,Chem.Lett,1087(1977).

C203

複素環式化合物電析皮膜をもつ白金電極上の電極反応

電気通信大学・化学　和田節子・中田和夫

ピロール，インドールなどのN含有複素環式化合物は，その酸化生成物が水に不溶なポリマーであり，電解により金属電極上に密な皮膜を作成することができる。これらの皮膜のあるものは，金属電極上に皮膜を介在させたまゝ溶液中のレドックス反応を行なわせることができる。このような皮膜をもつ電極による電極反応の研究は，最近多方面で研究されている化学修飾電極の電極反応の解明や，生体における電子伝達の研究に役立つものと思われる。

（実験）今回は膜の原料物質としては主として，ピロール，インドールを用いた。ピロールは市販の試薬をそのまゝ用いた。レドックス系としてはフェリシアン化カリウム，ベンゾキノン，塩酸，安息香酸，ケイ皮酸などを用いた。ピロール，インドール単独の水溶液のボルタモグラムをFig.1に示した。膜の原料物質とレドックス系を共に含む水溶液中において膜形成に十分な貴電位に2分間，回転白金電極を分極して膜を作り，のちに卑な方向に電位の掃引を行なって得られるボルタモグラムを解析した。

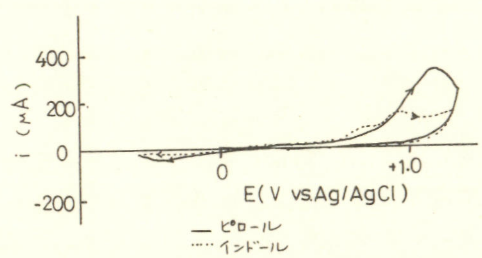
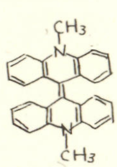


Fig. 1　ピロール，インドールのサイクリックボルタモグラム，白金電極，50 mV/s，2000 rpm

（結果）インドールの酸化皮膜を持つ白金電極ではレドックス系の電極反応は極めて良く抑制されてしまい，水の電解電位（水素発生）に到るまで電解電流はほとんど流れない。一方，ピロールの酸化皮膜の場合にはかなり大きな電解電流が流れる。しかもその大きさはFig.2にみるように化学種によって異なり，レドックス系の化学種と皮膜との相互作用が電極反応に影響しているものと考えられる。筆者らは（I）の分子を皮膜にもつ白金電極の場合の酸の還元を研究し，無機酸，簡単な有機酸の場合と異なり，芳香族の酸の還元の場合は，皮膜の介在によって大きな影響をうけないという結果を得ており，この場合にも同様な相互作用があるものと考えられる。



（I）

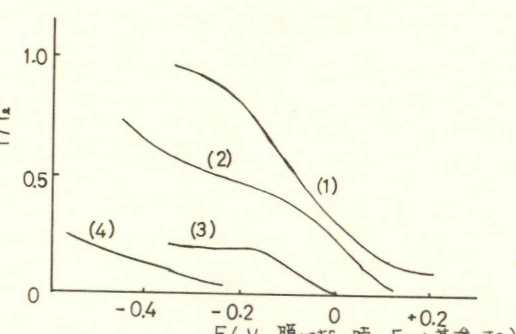


Fig. 2　ピロール電析皮膜をもつ白金電極上での電解電流

(1) けい皮酸　(2) HCl　(3) ベンゾキノン
(4) フェリシアン化カリウム
＊ i_l は電析膜がない時の限界電流

C204

チトクロムC_3の電極反応

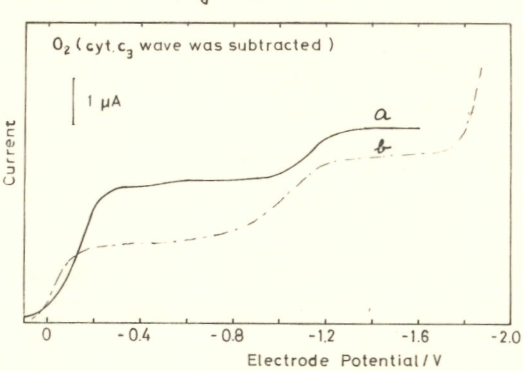
横浜国大(工)、静岡大(教)、分子科学研究所　仁木克己
滝沢裕見子、八木達彦、井口洋夫、木村啓作

〈緒言〉 呼吸系における電子伝達の活性点となっている porphin に類似した金属 porphyrin や phthalocyanine は酸素の電解還元にすぐれた触媒作用を示すことが知られていて、実用的な見地からも広く研究されている。本研究では、硫酸還元菌の呼吸鎖を形成するチトクロムC_3(1分子中に4ケのヘムを含み、酸化還元電位：−0.528 V SCE)による酸素の接触還元について検討した。

〈実験〉 M/30 リン酸緩衝溶液(pH. 6.0; 7.0; 8.0)に約 10^{-5} M のチトクロムC_3を加え、この溶液に酸素を溶解させ、水銀滴下極上での酸素の還元をパルスポーラログラフ法を用いて測定した。

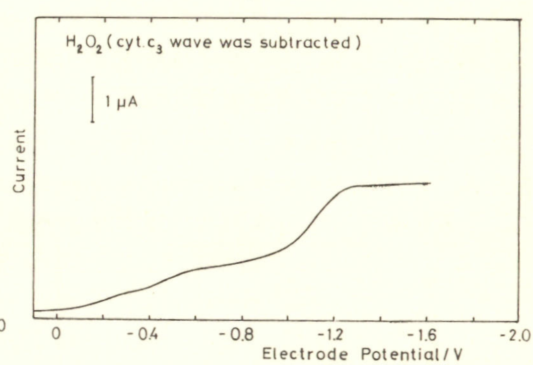
〈結果〉 Fig. 1 (b) は空気を飽和させたリン酸緩衝溶液のポーラログラムで、第一波は $O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$、第2波は $H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$ を示している。Fig. 1 (a) はチトクロムC_3が存在する場合の酸素の還元波からチトクロムC_3に相当する電流を差引いたポーラログラムを示している。第一波、第二波とも立上り電位はチトクロムC_3によって影響を受けないが、第一波の波高が大きくなり、第二波の波高は低くなっている。このことから約50%のO_2が直接4電子還元され、残りの50%が2電子ずつ2段階で還元されているものと推定される。チトロクムC_3の濃度を10^{-6} M程度にしても、この傾向はほぼ同じであるため、酸素の還元は電極表面上に吸着したチトクロムC_3の接触作用と考えられる。Fig. 2 はチトクロムC_3が存在する場合のH_2O_2の還元ポーラログラムを示している。これから、約50%のH_2O_2はチトクロムC_3無添加の場合に比較して貴な電位で還元されていることがわかる。

Fig. 1



a: チトクロムC_3を加えた場合の酸素の還元波, b: 無添加. pH. 7.0 リン酸緩衝溶液. 25°C, 電極 DME

Fig. 2.



チトクロムC_3を加えた場合のH_2O_2の還元波. pH. 7.0 リン酸緩衝溶液. DME. 25°C

C205 コルベ電解反応におけるインピーダンスの解析(その2)

東理大 理工 大川秀樹, 関根 功

1 酢酸塩水溶液中での白金と金による界面挙動の差については等価回路的見地からすでに報告した。[1] コルベ反応の成否は，2.00V(SCE)より貴な電位域で等価回路中に酢酸イオンの吸着による擬似容量の有無に基づくと考えた。今回は酢酸イオンのみと，それに少量の水を加えた系について白金，金による界面挙動を等価回路的に考察した。

2 前報同様界面インピーダンスは位相敏感検波器(PSD)により測定した。試料溶液は酢酸カリウムを飽和した酢酸，それに2%，5%，10%の水を加えたものである。試薬は市販特級品を用い，酢酸は脱水蒸留し，酢酸カリウムは真空乾燥を行なって脱水した。測定は25.0±0.5°Cで行なった。

3 非水酢酸塩溶液での白金と金によるC−E曲線をFig.1，2に示す。白金ではこの非水の系に2，5，10%と水を加えるとこの順でしだいに容量が増加し，2つの容量ピークが現われたことから明らかに水溶液中でのピークは水の吸着・放電によることを示すものと考えられる。一方，金では1.30〜1.90Vで白金と同様に容量の増加が認められた。これらの実測値より複素インピーダンス平面プロットを行ない二重層容量(C_{dl})と電荷移動抵抗(θ)を求めた。白金でのC_{dl}は2.00Vにおいては非水，2%，5%の順に11.4，11.6，12.8 μF/cm²となった。また金でのC_{dl}は同電位で非水，2%，5%の順に9.5, 8.0 8.3 μF/cm²の値を得た。このことから非水酢酸塩溶液で白金と金ではコルベ反応が進行する電位でのC_{dl}はほぼ近いことが判明した。また2.00Vでの複素インピーダンス平面の軌跡は白金，金の両方ともに円弧のみを与えているので水溶液中での挙動と同じく酢酸イオンの放電の律速段階は電荷移動過程であることが示された。一方2.00Vでのθは白金の場合，非水，2%，5%の順に466，172，156 Ω·cm²で，非水の場合と少量の水を加えた場合ではかなりの差が見られた。また金でのθも，419，50，20 Ω·cm²のように次第に減少した。このθについての白金と金の違いは金では水の含有率による酢酸イオンと水分子の競争酸化反応の大小による酸素発生反応の寄与があると推定され，これはすでに報告されているマクロ定電位電解の結果[2]と一致するものである。以上のことから複素インピーダンス平面の結果からはコルベ反応の等価回路は，溶液抵抗がC_{dl}とθの並列回路に結合している形と考えられる。さらにコルベ反応が進行しない電位域の知見を得るために，複素容量平面プロットを行ない検討中である。

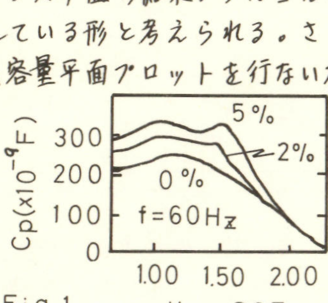


Fig.1 V vs. SCE

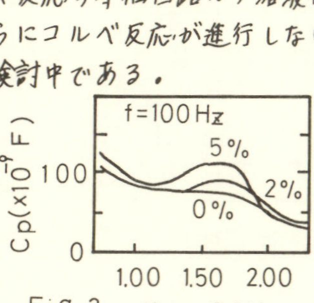


Fig.2 V vs. SCE

1) 関根,大川；北海道支部 1978年冬季研究発表会 B 102 P.32

2) N. Sato, T. Sekine, K. Sugino, J. Electrochem. Soc., 115, 242 (1968)

ポーラログラフBrdička電流の解析とその応用

C206

京都大学農学部　千田貢，池田篤治

1　目的　たんぱく質がCo(III)イオンを含む緩衝溶液中で示す接触水素発生電流（Brdička電流）の実験式の理論的根拠を明らかにし、実験的解析によって得られる特性値k_Bの意義について論ずる。この解析法に基ずいたBrdička電流のたんぱく質構造および酵素－基質（又は阻害剤）相互作用等の研究への応用について述べる。

2　方法,結果　Brdička電流は　$i_B = FAk_B\Gamma f_{Co}$ ……(1) の実験式で表わされる。ここでAは電極表面積，k_Bはたんぱく質のポーラログラフ触媒能を表わす特性値，Γは電極へのたんぱく質の吸着量，f_{Co}は電極表面でのCo(III)イオンのフラックスを表わす。この電流はたんぱく質の吸着層の存在下で電極表面で形成されるCo(0)-Complexの濃度[Co(0)]に比例するとし、[Co(0)]は電極表面へのCo(III)イオンの供給速度f_{Co}とCo(0)-ComplexのCo(0)-アマルガムへの分解速度によって表わされるとすれば(1)式が導かれ，$k_B = n_c k_c/k_d$となる。ここでn_cはたんぱく質分子中でCo(0)-Complexを形成するサイトの数，k_cはCo(0)-Complexの活性能，k_dはCo(0)-ComplexのCo(0)-アマルガムへの分解速度定数を表わす。k_c/k_dは電極電位，溶液条件（プロトンドナー等）にも依存するが、これらの因子一定のもとではCo(0)-Complexの性質に依存した値となる。Co(0)-Complexの数およびその構造と安定性は吸着たんぱく質の構造に依存するが、たんぱく質の吸着状態は電極電位，溶液条件（pH，塩の種類濃度，リガンド，エフェクター等）によって影響を受ける。従ってk_Bはこれらの因子に依存した特性値である。Co(0)-Complexを形成する活性中心としてはCysteine残基が知られており、Heme基もまた活性中心を形成する。

応用。a). Streptomyces Subtilisin Inhibitor (SSI)のBrdička電流のSSI-Subtilisin BPN′(SB)相互作用解析への応用；SSIはCysteine含有球状たんぱく質に典型的なBrdička電流を与える。図1に示すようにその電流はCysteine残基を含まないSBの添加により減少する。従ってごく微量でSBの滴定が可能であり，SSI-SBの解離定数を求めることが出来る。　b).ヘムたんぱく質の構造とBrdička電流；ヘムたんぱく質のk_B値は表1に示すようにヘム基とCysteine残基の寄与の和として表わされる。C型シトクロームでは表2に示すようにk_B値はヘム構造に依存しており，第六配位子の影響が顕著である。

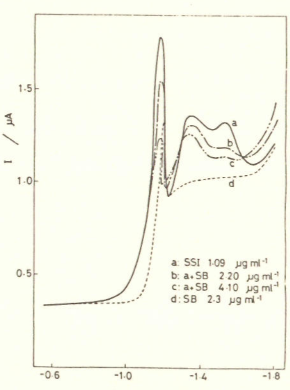


Fig.1 Polarograms of SSI, SSI+SB, and SB in 0.2 M ammonia buffer solution (pH 9.4) containig 2x10^{-4} M Co(III).

Table 1　Electrochemical Catalytic Activity (at -1.4V) of Mb and Hb

protein	M.W.	number of SH	number of heme	$k_B(-1.4V)/10^{12}cm^2mol^{-1}$ found	calculated
Mb	16800	0	1	0.22	——
Hb(beef)	64500	2	4	3.63	3,72
Hb(human)	64500	6	4	8.68	9.40
SH-protein	—	1	0*	1.42±0.14*	——

*Average of five SH- and/or SS-containing globular proteins.

Table 2　Electrochemical Catalytic Activity (at -1.4V) of c-type cytochromes

protein	Sixth ligand	$k_B(-1.4V)$ / $10^{12}cm^2mol^{-1}$	k_B/number of active site / $10^{12}cm^2mol^{-1}$
cyt-c	Met	4.21±0.11	——
Cobalt-cyt-c	Met	4.57±0.37	——
p-cyt-c	—	1.36±0.39	——
$(CmMet)_2$cyt-c	Lys	2.30±0.16	——
Im-cyt-c	Im	1.97±0.16	——
Apocyt-c	—	2.12	1.06
cyt-c_3	Lys	8.88	2.22

C207

有機溶媒中におけるHF水素結合錯体

京都大学工学部　東原秀和，津田光徳，中西浩一郎，
渡辺信淳

1.目的。フッ化水素(HF)は非水溶媒として多くの秀れた物理化学的性質を示し，その用途は多方面にわたっているにもかゝわらず溶液系での研究は極めて限られている。われわれはこれまでにHFを含む系での水素結合に注目して分光学的な測定や分子軌道法による計算を行ってきた。本研究ではHF水素結合錯体の生成エンタルピー(ΔH)を熱量測定により直接決定するために，熱量計を用いてHF-エーテル系（ジエチルエーテル，フラン，テトラヒドロフラン(THF)，2,5-ジメチルフランおよび2,5-ジメチルテトラヒドロフラン）の四塩化炭素あるいはシクロヘキサン中での1:1水素結合錯体のΔHの測定結果を報告し，HF水素結合の性質について考察する。

2.実験。(1)試料。HFは伝導度が殆ど零になるまで脱水電解した後蒸留精製し0°Cにおける伝導度が〜10^{-6} ohm^{-1} cm^{-1}のものを用いた。溶媒は精製HFを溶媒中にバブルすることによって脱水し水分含量0.0004M以下のものを用いた。(2)熱量測定。さきに試作したテフロン製等温型熱量計を用いてHF(0.004M〜0.005M)と各エーテル(0.07〜0.1M)の四塩化炭素あるいはシクロヘキサン希薄溶液の混合エンタルピーを298.15Kで測定し，これとIR測定により決定した平衡定数とからΔHを評価した。

3.結果。HF-エーテル系の水素結合生成の熱力学関数をTab.1に示す。HF-ジエチルエーテル系は本熱量計を用いてΔHを評価するにあたって，検定を兼ねて測定したがIRによる気相での結果と良い対応を示した。HF-環状エーテル系においては，塩基性からみたエーテルのプロトン受容能力から期待されるようにHF-フランのΔHの絶対値はHF-THFのそれよりかなり大きな値を示した。両者の系の水素結合生成に対する置換基効果をみるとHF-フラン系ではΔHの絶対値は著しく増加するがHF-THF系ではΔHにあまり変化は認められなかった。IRにおけるHF伸縮振動の水素結合生成によるシフトとΔHは良く対応しており，HF水素結合系においてもBadger-Bauerの関係が成立することが明らかにされた。ab initio SCF-MOに基くエネルギー分割の結果，HF-フラン系およびHF-THF系における水素結合エネルギーの差は主として静電相互作用の差によって支配されることが明らかにされた。

Table 1. Equilibrium Constants and Thermodynamic Functions for HF - Ether Hydrogen-Bonded Complexes at 298.15 K.

Acceptor	K (M^{-1})	-ΔG ($kcal\ mol^{-1}$)	-ΔH ($kcal\ mol^{-1}$)	-ΔS ($cal\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
Diethyl ether			6.9±0.2	
Furan	5.6±1.0	1.0±0.1	4.8±0.2	13±1
2,5-Dimethylfuran	59.1±0.5	2.42±0.01	6.74±0.07	14.5±0.3
Tetrahydrofuran	1130±80	4.16±0.01	7.36±0.07	10.7±0.3
2,5-Dimethyl-tetrahydrofuran	1440±10	4.31±0.04	7.41±0.12	10.4±0.5

C208

ランタン金属の陽極酸化

大阪工業大学　　西川治良　南　晋一

1．目的　希土類金属Laは反応性が強く水溶液からは均一な皮膜成長を制御しがたい。一方，溶媒としてエチレングリコールを使用し定電流法で陽極酸化を行なうと一定速度で皮膜が成長し電流密度 $1\,mA/cm^2$ で耐圧 500 V 以上の厚い皮膜の成長も可能である。本研究では，生成皮膜の a-C キャパシタンスと反射率の測定結果を組み合わせることによって，誘電率，屈折率比，膜厚などの基礎的な性質を検討した結果および生成皮膜の構造をX線回折法によって検討した結果について報告する。

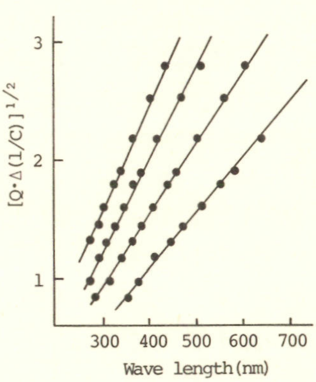
2．方法　La金属（99.9%）を化成表面積約 $1\,cm^2$ の柱状とし，化成面以外を樹脂で被覆して用いた。試料の前処理は C-C 1200 C-W の耐水ペーパーで研磨することによって行ない，研磨後はエタノール液で洗浄しできるだけすみやかに化成した。

3．結果　電解質として種々の無機塩を試験した結果，昇圧曲線の直線性ならびに昇圧速度 V/coulomb の値から判断して NaH_2PO_4-エチレングリコール溶液が電解液として良好であることがわかった。生成皮膜の逆容量 $1/C$ と干渉による反射率の極値波長λおよび屈折率nの関係は次式で表わされる。

$$\Delta\left\{Q\cdot\Delta(1/C)\right\}^{1/2} = \lambda/2n\cos\theta \times (4\pi\rho\mathcal{F}/\eta\varepsilon M)^{1/2} \times 1/2 \qquad (1)$$

Fig. 1 に $\{Q\cdot\Delta(1/C)\}^{1/2}$ とλの関係を示す。(1)式の右辺の $(4\pi\rho\mathcal{F}/\eta\varepsilon M)^{1/2}$ は同一条件で化成した場合一定であると仮定すると，λ/n が求まり，酸化ランタンの屈折率として文献から 1.85（500 nm）の値を引用するとnとλの関係が求まる。さらに(1)式によりみかけの誘電率 $\eta\varepsilon$ を算出すると 19.5となり文献値 20.8と比較的良い一致を示した。光学的膜厚 nD をnで割るとDが求まり，電圧と比例することがわかった。0.01 mol NaH_2PO_4-エチレングリコール溶液に水を添加すると化成初期の昇圧曲線に曲がりが表われるが，耐圧 500 V 以上の厚い皮膜が生成することがわかった。(1)式に従って同様の解析を行なった結果，λとnの関係は無水の電解液のそれと異なることが認められた。この厚い皮膜の構造をX線回折によって調べると La_2O_3 に相当する回折ピークが認められた。化成電圧 100 V～500 V 皮膜の回折パターンは同一でありピーク面積と化成電圧は直線関係を示した。

Fig. 1.



C209

非水溶媒中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜上への銅電着

近畿大理工 吉村長蔵 野口駿雄 三好博之

1．目的

アルミニウムまたはその合金上への電析は，大気中で表面に酸化皮膜を生成し，これが密着性を阻害するため困難である。しかし，陽極酸化により生成した皮膜は，多孔質で，他金属を電着さす場合，孔中へも析出するため密着性が良いと思われるので，本報では，前報[1]に引き続き種々のアルミニウム陽極酸化皮膜を下地として，非水浴（ＤＭＦ）中での銅電着を検討し，メッキ下地としての効果を検討した。

2．方法

2－1）試験片：純アルミニウム（5×3×0.04cm）を使用し，水酸化ナトリウム－水洗－硝酸－水洗の順に前処理を行った。2－2）化成処理（下地処理）：硫酸（15%，20℃，DC；1A/dm²，AC；2A/dm²），シュウ酸（5%，20℃，AC，2A/dm²）および水酸化ナトリウム－過酸化水素系浴[2]を用いて種々の厚さの皮膜を生成させた。2－3）銅メッキ浴組成および条件：硫酸銅（5%）およびクエン酸（20%）のＤＭＦ溶液を用い，試験片と同面積の銅板を対極として，20℃で3～30分間交流電解（30V）を行った。2－4）電着物の色調：銅電着を行ったそれぞれの皮膜の色調を，日本電色工業㈱製，綜合視覚測定装置により反射吸収曲線を求めて比較した。2－5）密着性試験：ゴバン目試験（1cm²内に1mm²のゴバン目を作りセロテープをはりつけ，はがしたときのゴバン目のハク離数により判定）により行った。

3．結果

3－1）電着物の色調：各陽極酸化皮膜の膜厚を5μmとして銅電着浴中で交流電解を行った結果，硫酸皮膜（ACおよびDC）では，淡赤褐色（3分）－濃赤褐色（15分）－濃黒褐色（30分）となり，水酸化ナトリウム－過酸化水素系浴では，濃緑色（3分）－黒色（5分）となった。シュウ酸皮膜では，15分で淡黄緑色の皮膜を得，30分間でもほゞ同じ色調であった。3－2）膜厚と色調との関係：硫酸皮膜の膜厚を5～15μmまで変化させて銅電着浴中で30分間交流電解を行った結果，赤褐色より濃黒褐色に変化する。これは，膜厚の増加と共に細孔への電着量が増加したためと考えられる。3－3）電流値の経時変化：硫酸皮膜（ACおよびDC）について，電流－時間曲線（30V一定）を求めた結果，約13分で両者ともほゞ一定の電流値に達っした。前報[1]で，硫酸皮膜に対する銅電着量と電解時間との関係を求めたが，約13分以後ほとんど電着量が増加しないことおよび30分以上銅電着を行った場合はスマットが付き，洗滌により取り除かれることから一定以上の厚さにはなり難いと考えられる。3－3）密着性試験結果：ゴバン目試験の結果いずれも密着性良好であった。尚，ニッケルメッキ等の下地としての使用の可否について検討中である。

1）吉村他；金属表面技術協会第42回講演要旨集，p62（1970），　2）吉村他；金属表面技術，28，341（1977）。

C210

Cr(Ⅲ)溶液の電解酸化におけるPbO₂電極の接触作用

関東学院大学 工学部　本間英夫，福岡由郎，杉田蔵信

1．まえがき　：　二酸化鉛（以後PbO_2と略）電極を用いたCr(Ⅲ)の電解酸化に関する研究は数多く報告されているが，反応機構に対する報告は少なく，いまだに定説はない。水口ら[1]によれば，PbO_2電極表面が純化学的にCr(Ⅲ)を酸化するという反応過程を支持しており，また関根ら[2]は定電位電解法による結果からPbO_2電極とCr(Ⅲ)との化学的反応によってCr(Ⅵ)が生成するとしている。本報ではPbO_2の示す接触酸化作用を反応系内で分光光度法により直接測定するとともに，この時のPbO_2電極表面の状態を観察し，PbO_2電極の反応機構について検討した結果，若干の知見が得られたので報告する。

2．実験方法　：　供試薬としては，試薬一級硫酸クロムをクロム濃度として1g/ℓに調製したものを用いた。PbO_2電極は10×10mm白金板および8×50mm白金メッシュ(55mesh)を0.5$^{\phi}$白金線で支持したものに，それぞれ硝酸鉛水溶液からPbO_2を電着（前者をPbO_2電極，後者をPbO_2メッシュと略）させ使用した。図1には本実験で使用した測定法の略図を示したが，PbO_2メッシュを図の様に設置し，pH 1，2および3に調整した100mg/ℓ Cr(Ⅲ)溶液と接触させ，Cr(Ⅵ)の生成量を連続的にX－Y記録計に記録させた。同様にして，電解時におけるCr(Ⅵ)の生成量を求め上記結果と比較した。また1g/ℓ Cr(Ⅲ)溶液内でPbO_2電極とCr(Ⅲ)を接触させ，PbO_2電極表面の状態変化をX線回折装置（東芝ADG-103型）で観察した。

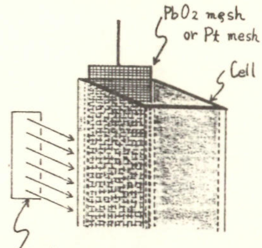


Fig.1 Schematic diagram of in situ observation cell

3．実験結果　：　Cr(Ⅵ)溶液をpH 1～12に調整し，各pHにおける最大吸収波長を測定した結果，pH 6以下では350nm，pH 6以上では370nmにCr(Ⅵ)の最大吸収波長があることを確認した。そこで，波長を350nmに設定し，白金メッシュを用いて，1，3，5および10mg/ℓ Cr(Ⅵ)溶液の吸光度を測定し，検量線とした。次にpH 1，2および3に調整した100mg/ℓ Cr(Ⅲ)溶液中に，PbO_2メッシュを挿入して，接触および電解時の吸光度の経時変化を測定した。結果を図2に示したが，Cr(Ⅲ)はPbO_2との接触によりCr(Ⅵ)に酸化され，電解を併用することにより，酸化効率は上昇した。また，白金メッシュにおいて，電解を行なったときCr(Ⅵ)の生成が確認できたが接触だけではCr(Ⅵ)は生成されなかった。ついで，PbO_2表面をX線により解析した結果，Cr(Ⅲ)溶液に浸漬すると，表面には$PbSO_4$および$PbCrO_4$が生成した。その後，電解することによって表面は再びPbO_2となった。

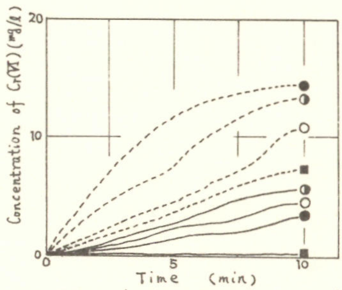


Fig.2 Effect of pH on electrolytic oxidation of Cr(Ⅲ) and surface reaction of Cr(Ⅲ) with PbO2 or Pt
○ ; pH 1 , ● ; pH 2 . ◑ ; pH 3 . □ ; Pt at pH2
------ ; Electrolytic oxidation , ―― ; Surface reaction

以上の結果から，下記の反応が考えられる。

$$H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + PbO_2 \underset{\text{Electrolytic oxidation}}{\overset{\text{Surface reaction}}{\rightleftarrows}} PbSO_4 + H_2Cr_2O_7$$

文献：1) 水口純：電気化学，17，258，294 (1949)　2) 関根太郎ら：電気化学 42，642 (1972)

C211

NaCl水溶液中における銅合金の腐食挙動

兵庫県立工業試験場　高谷泰之，横山崇

1．目的，青銅の耐食性の良いことは，その表面に生成した不働態皮膜中にSnO_2が増し，その保護作用によるものといわれ，特に耐海水性の良い点に特色があるとされている。鉛入り青銅は，合金中の鉛が耐圧性を良くするために効果があるとされ，バルブ．コック類に広く利用されている。しかし，この合金の耐食性については，まだ十分に明らかにされているとはいえない。そこで，本研究では鉛入り青銅鋳物のNaCl水溶液中での腐食挙動を明らかにするために，定電流，定電位電解による陽極挙動と，X線マイクロアナライザーを用いて表面形成皮膜を観察した。

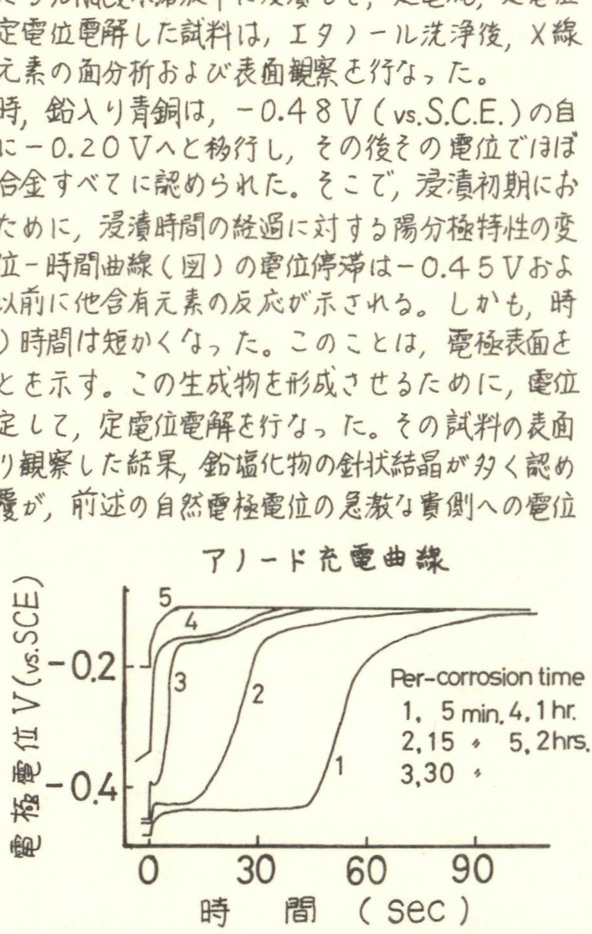
2．方法，腐食試料は，Cu－Sn－Zn－Pb系の合金鋳物を円形状試片（$2cm^2$）に作成した。これをエメリーペーパーで研磨，10%硝酸水溶液中に浸漬し，次に十分に水洗して実験に供した。前処理した試料を空気飽和した3%NaCl水溶液中に浸漬して，定電流，定電位電解を行なった。また，種々な電位での定電位電解した試料は，エタノール洗浄後，X線マイクロアナライザーにより生成皮膜の元素の面分析および表面観察を行なった。

3．結果，3%NaCl水溶液中に浸漬した時，鉛入り青銅は，－0.48V（vs.S.C.E.）の自然電極電位を示し，約1時間後には急激に－0.20Vへと移行し，その後その電位でほぼ落ち着いた。この挙動は，鉛を含む青銅合金すべてに認められた。そこで，浸漬初期における電極表面上の不働態化現象を調べるために，浸漬時間の経過に対する陽分極特性の変化を検討した。その結果，合金電極の電位－時間曲線（図）の電位停滞は－0.45Vおよび－0.10Vに観察され，Cuの溶解反応以前に他含有元素の反応が示される。しかも，時間の経過に伴ない電位停滞（－0.45V）時間は短かくなった。このことは，電極表面を何らかの反応生成物が被覆しつつあることを示す。この生成物を形成させるために，電位を－0.45V～－0.10Vの範囲内に設定して，定電位電解を行なった。その試料の表面状態を，X線マイクロアナライザーにより観察した結果，鉛塩化物の針状結晶が多く認められた。電極表面上でのこの生成物の被覆が，前述の自然電極電位の急激な貴側への電位移行に関与することが認められた。

さらに，自然浸漬のままの試料の表面にも鉛塩化物の針状結晶が認められた。

以上の結果から，鉛入り青銅合金鋳物のNaCl水溶液中での挙動は，合金表面を針状結晶の鉛塩化物が覆うことによって，自然電極電位が急激に貴側へ移行する。しかも，この針状結晶の形成が合金の耐食性に関係するものと推察された。

アノード充電曲線



C212

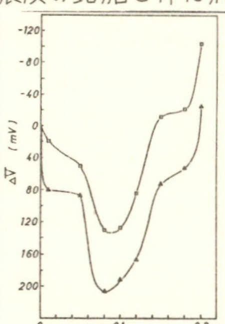
水溶液からのMo－鉄族金属合金電着における Moの消極作用について

九州大学工学部　赤木　進，中小路　尚匡
秋山　徹也，福島　久哲
東　敬

1.目的　Moは一般に単独では水溶液から電析しないが，電解浴中に鉄族金属が共存すると，Moはこれら鉄族金属と合金として電流効率良く電析するということが知られており，誘導型合金電着と呼ばれている。又，この誘導型合金電着は他の合金電着には見られないいくつかの特異性を有しており，その1つに合金の析出電位が鉄族金属の析出電位よりも貴な位置に存在する現象があり消極作用と呼ばれている。ここで著者らは，Ni-Mo，Co-Mo，Fe-Moのアルカリ性酒石酸浴を用いて実験したところ，その消極作用の大きさと，電解浴組成との間に一定の関係があることを見い出したので報告する。

2.方法　電解浴は有機錯化剤として酒石酸ナトリウムを0.27M含み，NH_4OHでpH10.5に調整したNi-Mo，Co-Mo，Fe-Mo浴を用いたが，すべて浴中の鉄族金属イオン濃度は0.22M一定に保ち，Moの濃度比を種々変化させた。　又これらの浴は特級試薬をイオン交換水を2回蒸留した水に溶解させ作成し，24hr以上常温で放置し熟成させた。　電着実験は，電極として陽極は白金板，陰極は電着面2cm²を除いて市販のエポキシ系樹脂で被覆した銅板を用い，エメリー紙，バフにより鏡面仕上げし，酸洗，電解脱脂を行なった後，それぞれNi，Co，Feメッキしたものを用いた。電解槽は陰極室と陽極室をガラスフィルタ(No.1)で隔離した密ペイ型のものを用い，電解は定電位法により30℃，撹拌無しで行ない，得られた合金中のMoを原子吸光法により定量して合金組成を決定し，各浴における分極曲線を作成した。
　ここで著者らは，各浴における鉄族金属部分分極曲線を一定電流値で切り，鉄族金属単独浴における鉄族金属部分分極曲線からの，合金浴における鉄族金属部分分極曲線のずれを，その浴における消極作用の大きさとし電位差ΔVで表わした。

3.結果　図は，Ni-Mo浴において，各浴におけるNi－部分分極曲線を20mA/cm²，30mA/cm²の電流軸で切って，その消極作用の大きさをその浴中のモリブデン濃度に対してプロットしたもので，図から分かるように，浴中のモリブデン濃度が0.08M付近までは浴中のモリブデン濃度の増加と伴に消極作用は増大するが，これよりは浴中のモリブデン濃度の増加と伴に消極作用は減少し，0.20M付近では消極作用を示さなくなる，すなわち，消極作用の大きさにはピークが存在し，消極作用が最大となるモリブデン濃度が存在することが分かる。又，Ni-Mo浴において，各浴から得られる合金中のMo，Ni，Alloyの電流効率をその浴中のモリブデン濃度に対してプロットすると，Moの電流効率にはピークが存在し，しかもその時のモリブデン濃度が，消極作用最大のところにおけるモリブデン濃度と一致することから，この時モリブデンの金属への還元が最も効率良く起こっているものと考えられる。又Co-Mo，Fe-Mo浴についても同様の結果が得られた。



Concentration of H_2MoO_4 in bath (M)
Relationship between the degree of the depolarization (ΔV) and the concentration of acid molybdate in the bath.
□: 20 mA/cm²　▲: 30 mA/cm²

C214

ステンレス鋼のすきま腐食におけるMoO_4^{2-}の挙動

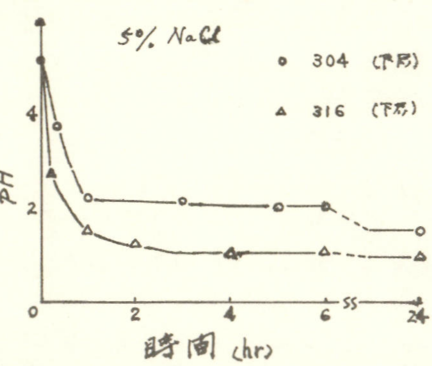
山梨大工 初鹿敏明・早川保昌
東大工 久松敬弘

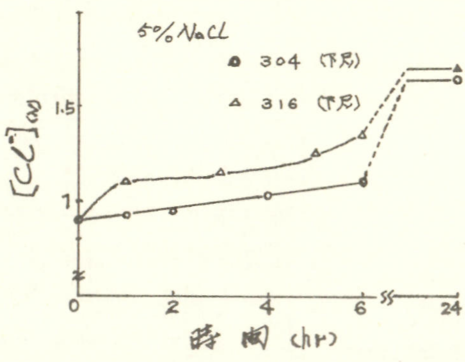
1. これまで、ステンレス鋼のすきま腐食をすきま内溶液のpHの変化によるものとしてすきま内の金属表面に接している低いpHの濃厚塩化物の性質を把握するために、マクロセルモデルの電解実験により分光々学的に調べてきた。今回はこれらの結果をもとにして鋼の耐食性の改善に用いられるモリブデン(Mo)の添加効果が溶液中に溶出したMoO_4^{2-}に起因することから、電解中の溶液内の組成の変化を分光々学および電気化学的に調べ、MoO_4^{2-}による腐食抑制の作用について検討した。また同様な条件の溶液に添加したモリブデン酸類の挙動についても併わせて調べた。

2. ガラスフィルター(#3)でアノードとカソードに仕切ったマクロセルモデルの電解槽を使って、室温、NaCl水溶液中でSUS 304と316の市販試料についてPt板を対極として100 mA、24 hrで定電流電解した。アノード電解液のpH、Cl^-濃度、各金属イオン濃度を各時間毎に測定した。また溶液中のMoO_4^{2-}の挙動は電解中あるいは電解後の304アノード液にNa_2MoO_4、$MoO_3 \cdot 2H_2O$を添加剤として加え、HPS 5000型の分光々度計で紫外から可視域における吸収スペクトルの変化を調べた。同時に添加による溶液のpH、電導度、酸化還元電位の変化を調べて、316の結果と対比した。

3. 電解後のアノード溶液は304に比べ、316では重量減少量が少ないにもかかわらず、pH、Cl^-濃度の変化は著しかった。また電解初期には金属イオンの分析から、Feの量はCrに比べて少く、pH 2付近までは少い溶出量で溶液のpHは低下した。その後の金属の溶出は鋼の組成に従って溶解し、pHの低下は緩慢になったが、Cl^-の濃縮は進んだ。溶液中のFeは初めはほとんどFe^{2+}であったが、次第にFe^{3+}の割合がMoの量とともに増した。

電解につれ316の電解液の吸収スペクトルにおいて390 nmのピークが移行して、430 nmのピークと重合し、304のクロム錯体によるものほど明瞭ではないが、600 nm付近と430 nmにピークを持った。これはMoO_4^{2-}を添加した後の304電解液に類似し、$FeCl_2$水溶液のMoO_4^{2-}の添加による吸収スペクトルの変化と一致した。また、電解液の電導度、酸化還元電位などの測定から、MoO_4^{2-}の添加は溶液中のFe^{3+}の生成による変化を示した。





C215

コバルト電析の形態と電位の経時変化

京都大学工学部　吉沢四郎，吉武　優，山川宏二

1. 目的

以前報告したニッケル電析の機構と関連させ，性質のよく似たコバルト電析（ワット浴タイプ）を扱い，電位又は電流の経時変化と電析機構の関連を調べること．

2. 方法

電極基板には圧延銅板に20 mA/cm² で0.3 C/cm² 予備電析したものを用いた．41±1°Cのエア・バス中で定電流又は定電位電解を行なった．浴の組成は，$CoSO_4$: 1.17M $CoCl_2$: 0.19M, H_3BO_3: 0.49M である．特に電析初期の電位の経時変化と電析層中の水素との関連をバイポーラ・セルにて調べた．形態の観察には走査型電顕を用いた．

3. 結果

定電流電解と定電位電解とではそれぞれ通電量に対する電位，電流の経時変化によい一致は見られなかった．また電析初期で特に測定値のバラツキが目立ったが，変化の傾向は再現性が見られた．すなわち，硫酸銅浴からの銅電析，ワット浴からのニッケル電析と同様，約20～30 C/cm² で電流が一定値に達する．初期のバラツキは基板の結晶核の数と関連していると考えられ，過電圧約100 mVが結晶核の発生・消滅の境界であった．すなわち，過電圧100 mV以下では電極の一部にのみ電析する（定電流の場合）か電流が単調減少する（定電位の場合）現象が見られた．

次に電析初期の電位の経時変化には電析層中の水素が非常に影響していることが確認された．すなわち，定電流パルスを与えると数10 msec付近に電位のピークが見られ，電流密度が上昇するほどピークは早く現れる．バイポーラ・セルを用いて電析層中に水素を供給してやることによりこのピークは消失し，かつ電位ジャンプ自体も減少する．

SEMによる観察からコバルト電析の形態は電流密度により見事に変化することが分った．（スライドで示す．）表面形態の変化と電流又は電位は必ずしも一致しなかった．また電析表面に見られる水素泡は電析層中の水素が表面の特定の点に集中的に拡散して生じたものと考えられる．一般的にニッケル電析にみられるものよりかなり大きい．

電位の低い領域ではヒゲ状の結晶－長いものでは1 mm－が多く成長しており，非導電性である．

以上の現象から水素と関連したコバルト電析の機構を議論する．下に形態の様子をまとめて記す．

電位（vs Ag/AgCl）	−550	−650	−750	−1200	−1500	mV
形態	結晶成長はおこらない	Ni電析にみられる形態	←—	「まきびし」状 —→	← 円錐状 —	
	多い ←—			ひげ結晶	—→ 少い	

電析における結晶形態形成の不安定性理論（IV）
ー定電流ステップによる非定常拡散中でのマクロ不安定性

C216

職業訓練大学校　化学系
牧野　徹，青柿　良一，小瀬　豊

（目的）電析に於てしばしば現れる粉末状結晶の析出機構について，従来の報告では個々の物理パラメータの影響を，定性的，現象論的に論じるだけで本現象の本質である電気的，電気化学的且，結晶学的な複合効果として定量的に論じたものは無く，従ってこの様な結晶成長を理解するには到ってない。そこで前報[1]に続き複合効果として粉末析出を捕える立場から，ここでは定電流ステップを加えた場合の非定常拡散における粉末形成の理論的検討を行い，析出迄の誘導時間や，結晶粒径と成長の度合いの関係を時間を追って明らかにする。

（方法）不均一な電極系に生じる各種のゆらぎによる結晶析出は結晶表面への不均一な物質移動によって生じると考えると結晶表面の変形は物質移動の式，電気関係式等によってフーリエ成分の和として表わされる。与えられた波長λ（又は波数$k\equiv 2\pi/\lambda$）に対する結晶面の変形度$\delta(t)$は次の様に表わされる。

$$\ln\{\delta(t)/\delta(0)\}=\int_{t_0}^{t} h(t,\lambda)\,dt$$

但し，$\delta(0)$はスイッチオン時に於て加わったゆらぎの大きさで$h(t,\lambda)$は適当な方程式系を解いて求まる時間tと波長λの関数である。定電流ステップを加えた場合について解を求めると得られる理論式は析出イオンの表面濃度が零になるか否かによって二分出来るので，それぞれについてAg極へのAg析出を例にとって解析した。

（結果）反応が進むにつれて表面濃度は時間と供に減少する。これを図１に示す。図中のA，B，C，D点はそれぞれ１秒，10秒，100秒後に対応する。各時間における変形の波長と変形度との関係を調べると図２の様になる。同一時刻では最も成長し易い波長成分が存在し，極大値に対する波長は時間と供に短波長側へ移動して行き。波長が粒径を表わすとすればこの事は結晶が成長するにつれて次第に小さな粒径の物が優先的に現われる事を意味している。この成長挙動は時間と供に大きな粒径の結晶が優先的に成長するという定電位ステップを加えた場合の結果と全く逆である。一方，粉末発生が見い出せる迄の誘導時間は10秒位であり。その時最も多く見い出せる可能性のある粒子径は１μm程度である。この結果は実験事実を良く説明している。

1) 電気化学協会第45回大会
講演要旨集 211 page

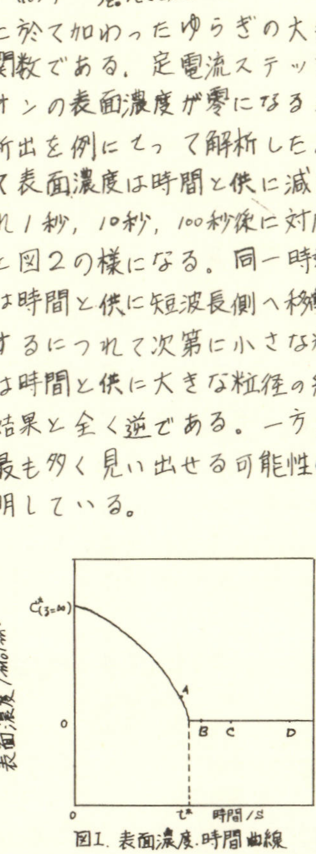


図1. 表面濃度.時間曲線

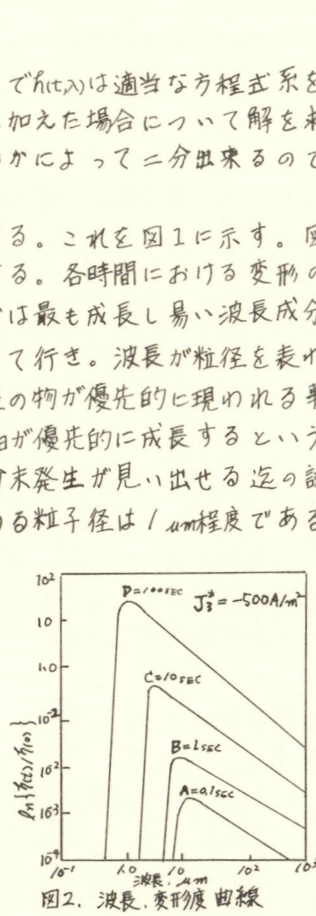


図2. 波長.変形度曲線

C217

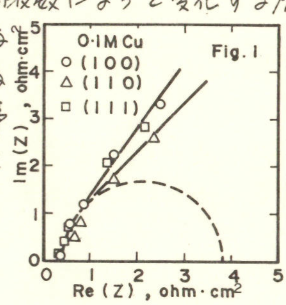
ダブルパルス法および交流インピーダンス法による銅の析出・溶解

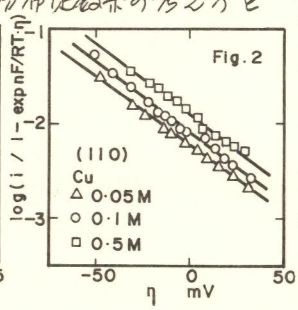
東京工業大学 工学部
後藤元晴、岩下哲司、春山志郎

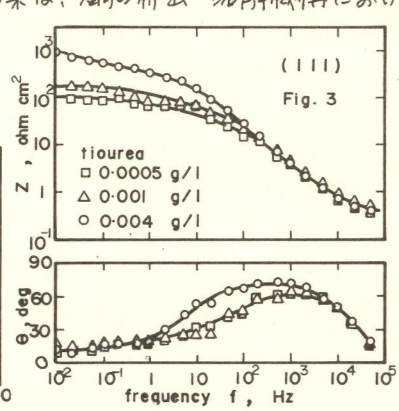
[目的] 従来、銅の析出・溶解機構については種々の測定法によって解析がなされてきたが、各測定の結果には矛盾があり、いまだ明確な説明はなされていない。本報告では、インピーダンス法を用い、50Hzの高周波領域から0.1Hzという定常状態に近い周波数までの広い周波数領域において測定を行なうとともに、定電流ダブルパルス法を用いて電荷移動過程を分離測定し、広い時間領域について析出溶解機構の考察を行なった。またメッキなどの実用操作においても重要な添加剤の機作を解析する為に抑制剤を添加した場合についても実験を行なった。

[実験] 試料には(100),(110),(111)の各方位を持つ銅単結晶を用い溶液には各種濃度の$CuSO_4/H_2SO_4$の溶液を使用した。インピーダンスは広い周波数域における測定を実現する為に直接法を用い、定電流ダブルパルス法についても同一試料で測定を行なった。抑制剤としてはチオ尿素を使用した。

[結果] Fig.1はインピーダンス法による高周波部分の半円であるが、このように放電過程においては面による依存はみられず、これは定電流ダブルパルス法によっても同様な結果が得られた。またチオ尿素を添加した場合も放電過程については変化はみられなかった。ダブルパルス法に対する交換電流密度i_0の解析法として従来の低過電圧域での直線部分から求める他に、Allenのプロット(Fig2)を用いて、比較的広い過電圧に対してi_0を求めたが、その結果、より正確なi_0を求めることができると考えられる。放電反応については、定電流ダブルパルス法による結果が、測定に対する仮定が少ない為、インピーダンス法より精度の良い結果が得られると考えられる。低い周波数域においては面による差異がみられ、またFig3に示すようにチオ尿素を添加することによって、大きく変化することから、遅い反応においては表面反応が関与していることがわかった。また中間の周波数領域においては、ボード線図により位相が45°の部分が長く存在することから、吸着原子による拡散が優勢に起っていると考えられる。この結果は、銅の析出・溶解機構においては今までのように高周波における放電反応と低周波域における結晶化反応だけの単純なモデルでは説明できず、周波数によって変化する分布定数系の考え方を導入しなくてはならない事を示している。







C218

無電解ニッケルめっきの初期析出挙動

関東学院大学工学部　本間英夫
和久昭夫

1、目的

無電解めっきに関する定性的な知見は、すでによく知られている[1]。しかし、これらの知見から無電解析出過程の本質を明らかにするには、反応面への流体力学的効果について考慮しなければならない。

演者らは、すでにT. Chapmanら[2]によって新しく開発された無電解析出反応速度を動的に測定するためのin-situ法を詳細に検討、改良を加えた装置によって無電解ニッケル系の初期挙動に適用し、若干の知見を得ている[3]。

今回、さらに測定系に改良を加え、より高精度なデーターを得る事に努め、無電解ニッケル系における初期過程の成立パラメーター、あるいは、それに及ぼす各条件の効果について検討した。

2．方法

実験装置は、前報[3]の構成に改良を加えたものを用いた。使用したレーザーはＮＥＣ、ＧＬＧ－2032 B(630nm)で受光部にはＨＴＶ製S639B、シリコンホトセルを用いた。なお、レンズ系及びフィルターは自作によった。また測定系の上下機構は、手動によりセットする方法を採用し、ガラスシリンダーの回転制御は±２％、温度は任意温度±0.1℃で制御を行ない、記録は東亜電波製ＥＰＲ－２ＴＢ型によった。

シリンダー前処理用として、島津製ポーラロ用回転装置を改良して使用し、活性化の方法は、前報[4]と同様である。使用薬品は市販特級をそのまま用い、脱気はアルゴンガスによって行なった。また膜厚は検量線法によった。

3．結果

本装置によって得られた無電解反応系の動的過程には幾つかの特徴が見られる。

初期析出速度曲線は、３つの異なった速度域を示し、この傾向は低温、低pHの時に顕著であった。また初期析出が始まるまでの時間、いわゆる誘導期は回転数と比例関係を持ち、温度の依存性が大であった。また各析出速度域と結晶成長との間にはよい相関々係があることがわかった。さらに析出速度におよぼす活性化条件、還元剤および錯化剤濃度依存性等について報告する予定である。

（参考文献）
1）W. Goldie, "Metal Coating of Plastics" Electrochemical Pub. Ltd., (1968)
2）T. W. Chapman, et al, J. Electrochem. Soc., 121, 1405 (1974)
3）本間、和久、 金属表面技術協会第56回大会要旨集 p.68 (1977)
4）本間、保坂、 日化誌、No11, 1614 (1977)

C219

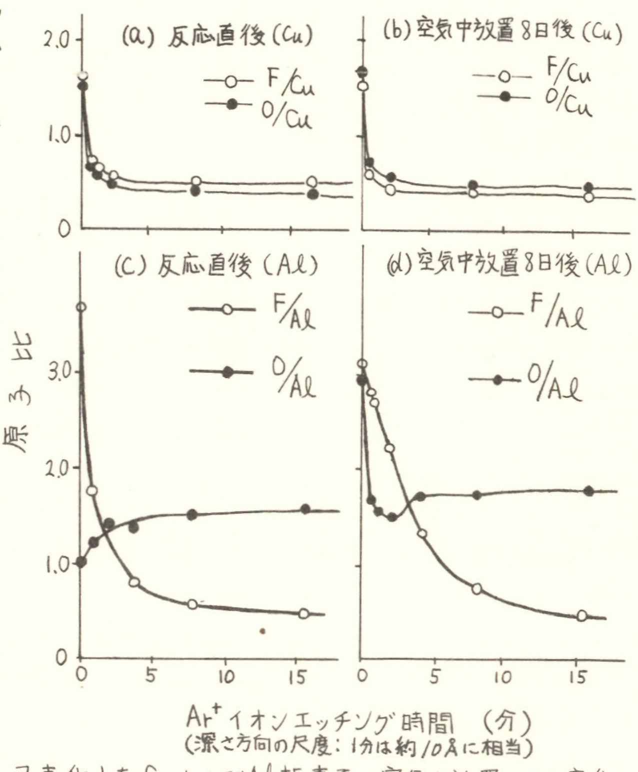
AlおよびCuのフッ素化とそのESCAスペクトル

京都大学工学部工業化学教室　渡辺信淳・山田弘明

1.目的；フッ化アルミニウム被膜は高い絶縁性をもつものと考えられている。またフッ化銅被膜は，近年薄膜型非プロトン系溶媒を用いる電池のカソードとして注目されている。本研究はアルミニウムおよび銅金属板をフッ素ガスで直接フッ素化してフッ素化物被膜を生成し，それをESCAスペクトル，X線回折等で研究して，被膜の構造や性質を明らかにすることを目的とする。

2.方法；アルミニウム板(純度99.999%)および銅板(純度99%)を研摩・脱脂後，ニッケル製ロータリーフッ素化装置にてフッ素ガスによりフッ素化した。生成した被膜中の分子種の同定はX線回折で行なった。フッ素化物被膜の組成について，空気，酸素，湿気の影響および水中浸漬の経時変化をESCAスペクトルで測定した。又被膜の深さ方向の組成変化をAr^+イオンエッチングを用いて同様に測定した。またESCA測定時のX線照射やAr^+イオンエッチングによる影響について検討した。

3.結果；アルミニウムのフッ素化反応において，アルミニウム表面の酸素を最も除去できる反応条件は，フッ素ガス圧760mmHg，反応温度500℃，反応時間24時間であった。銅の場合のそれは，それぞれ50~500mmHg，300℃，60分であった。アルミニウムフッ素化物被膜の主成分はAlF_3で，Al_2O_3を混入している。銅のフッ素化物被膜の主成分はCuF_2でCu_2Oを混入している。両被膜とも酸素や水分の影響をうけ，銅の場合は$CuF_2\cdot 2H_2O$の生成がみられ，8日間の空気中放置によってF/Cuが図(a)から(b)のようにわずかに減少し，O/Cuは逆にわずかに増加した。アルミニウムの場合も同様にF/Alは図(c)から(d)のようにわずかに減少し，O/Alは表面において大きな変化を示すが，内部ではほとんど変化はみられなかった。CuのESCA測定では表面のCuOがX線照射で光還元をうけるのに対してCuF_2被膜はその影響がみられない。しかしそれはAr^+エッチングにより還元をうけるので解析は複雑となる。



フッ素化したCuおよびAl板表面の空気中放置による変化

C220

CVD法による鉄鋼への炭窒化チタンコーティング

千葉工大　峰岸知弘、寺島慶一、関　稔

目的、遷移金属の炭化物、窒化物あるいはこれらの複合化合物は高硬度、高融点を有し、物性論的にも興味ある性質をもっている。　そのため、これらの化合物を金属、非金属に被覆する表面被覆材料として注目されている。本研究はTiC-TiN系固溶体に相当する$TiC_{1-x}N_x$化合物をとりあげ、$TiCl_4-C_7H_8-N_2-H_2$系のCVD法による鉄鋼上へのコーティングを試みた。本報告では$TiC_{1-x}N_x$化合物の析出層厚さ、格子定数、組織におよぼす原料ガス流量、反応温度などの影響を調べた。

表　1

Deposition Temp.(°C)
900-1100
Gas flow rate(10^{-3}mol/min)
$TiCl_4$: 1.16
C_7H_8 : 0.34-3.8
N_2 : 13-33
Ti/C/N=1:(2,6,10,14,18,22):30
Ti/C/N=1:1:(20,30,40,50)
Deposition Time (min) : 30-110

方法、反応は流通法、外部加熱法で行った。$TiCl_4$、C_7H_8は所定の温度に加熱した蒸発器に精製水素ガスでバブリングして混合器で混合し反応管に導入した。反応ガス組成(Ti/C/N供給原子比)はキャリヤー水素で任意の値に設定した。析出基材は主に0.32%C鋼を使用した。反応条件をまとめて表1に示す。結果、(1)析出物の格子定数および析出層厚さと反応ガス流量、(a)反応ガス中のC_7H_8流量、$TiCl_4$、N_2流量を一定とし、C_7H_8流量を種々変化させて得られた析出物の格子定数の関係を図1に示す。析出$TiC_{1-x}N_x$の格子定数はC_7H_8流量すなわちC供給原子比の増加とともに大きくなり、3×10^{-3}モル/分ではa=4.30Åで析出物中のTiCモル%は80%と推算される。同じ条件での析出層厚さは図2に示すように1000℃の温度ではC_7H_8流量に伴って増加する。一方1100℃の温度では、2.4×10^{-3}モル/分から急激に増加して3×10^{-3}モル/分では約80μとなった。(b) N_2流量の影響、1100℃で$TiCl_4=1.16\times10^{-3}$、$C_7H_8=3.38\times10^{-4}$モル/分一定とした場合、析出物の格子定数、析出層厚さはN_2流量に依存せず、それぞれ、a=4.26Å、20μ一定となった。(2)析出層厚さと時間、反応温度1050℃の場合の析出層厚さと析出時間の関係は反応開始50分以後から直線的に増加する。(3)表面組織、生成$TiC_{1-x}N_x$の色は褐色→青紫→銀灰色へと析出物の中のTiCモル%組成がふえるにしたがって変化した。写真1はSEMで観察した$TiC_{0.9}N_{0.1}$の表面組織であり、粒状結晶の表面に板状結晶が二次成長している。写真2は、1100℃、Ti/C/N=1:14:30、反応時間50分の条件により得られた析出層の断面の顕微鏡組織である。
(4)このほか、ニッケルメッキした炭素鋼へのコーティング、析出物組成と硬さの関係についても報告する。

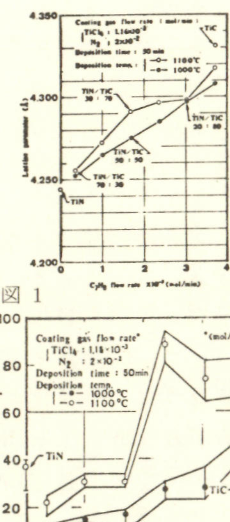


図1

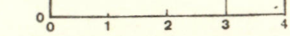


図2　C_7H_8 flow rate $\times10^{-3}$(mol/min)

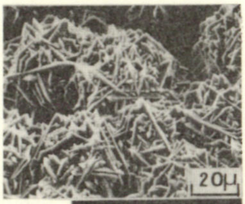


写真1

写真2

鉄シアノ錯イオンの光化学分解について

C221

関東学院大学工学部　本間英夫、阿部裕士

1、目的

現在、電気めっき工場、鉄の浸炭処理工場などの表面処理工場、およびカラー写真現像所などからの廃水中には鉄シアノ錯イオンが含有されている。鉄シアノ錯イオンは化学的に非常に安定であり、シアン化合物の処理に通常用いられているアルカリ塩素法、電解酸化法では分解し難い。演者らは先に紫外線を照射することによって鉄シアノ錯イオンが分解し、処理可能な遊離のシアンイオンになることを報告した[1)]。本実験では種々の条件下における反応過程および反応の量子収率を求めた結果について報告する。また太陽光線を利用した処理の可能性についても検討した。

2、方法

光源としては低圧水銀灯（浜松テレビ L937-03）用い、反応槽には18×30×65mmの石英セルを用いた。光量の測定にはトリオキザラト鉄(Ⅲ)カリウム光量計を使用した。鉄シアノ錯イオンとして特級のヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムを使用し、pHの調整は特級のKOHを使用した。光分解によって生じるペンタシアノアクア鉄(Ⅱ)酸イオンはアジ化ナトリウムと反応させ、吸光々度計により測定した。

3．結果

ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンは水溶液中で紫外線を照射するとペンタシアノアクア鉄(Ⅱ)酸イオンと遊離のシアンイオンになる。そこで通常の実験条件下では光化学反応によるヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンの分解反応速度はこのアクア化反応が律速であると仮定し、各pHにおけるヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンのアクア化反応の量子収率を求めその結果を表1に示した。この結果、pHの上昇によって量子収率は上昇した。次に環境効果を見るために硫酸ナトリウム、硫酸カリウムを添加し量子収率を求めると表2のようになる。このようにいずれの添加によっても量子収率は上昇の傾向を見せた。特に硫酸カリウムの添加によって量子収率は著しく上昇し、0.5 Mol/l 添加した場合、無添加の場合と比べて約3倍にも上昇した。また試料初期濃度を変化させ、それぞれのアクア化反応の量子収率を求めたところ濃度の上昇につれて量子収率は上昇した。また太陽光線露光下における反応について反応過程、pH、添加剤の影響などについて検討したが水銀灯による反応とほぼ同様の傾向が認められた。

表1、アクア化の量子収率におよぼすpHの影響

pH	7	10	12	13
量子収率	0.018	0.019	0.020	0.035

$K_3Fe(CN)_6$: 1×10^{-3} Mol/l

表2、アクア化の量子収率におよぼす添加剤の影響

	0 Mol/l	0.1 Mol/l	0.5 Mol/l
Na_2SO_4	0.035	0.034	0.046
K_2SO_4	0.035	0.07	0.10

$K_3Fe(CN)_6$: 1×10^{-3} Mol/l,　pH 13

文献 1)　本間、三井、阿部、　日化誌、No.9、1400 (1977)

D209～213, D－L

D 会 場

D209

カルコゲナイドガラスの組成と構造

電子技術総合研究所　並河 洋・志井和雄

1) ガラスの物性とクラスター構造モデル

ガラスの物性の組成依存性を説明するために，その組成の平衡相である結晶に近い構造をもつクラスターの存在を仮定する試みが，古くからおこなわれている。例えば，図−1はAs−Se系ガラスの体積抵抗率の組成依存性であるが，明らかにAs_2Se_3化学量論組成のところで極値をしめしており，As_2Se_3という構造単位が重要な意味をもっていることを示唆している。Shimakawaら[1]はこの問題をeffective−medium percolation理論(EMPT)によって検討し，この系のガラスでは，AsとSeの混合系として扱う(a)よりも，SeとAs_2Se_3クラスターの混合系として取扱う方(b)が実測値とよく一致することをしめした。しかし，As−Te系などの場合はクラスターを仮定しない方がよく，このことはクラスター構造モデルを単純には一般化できないことを意味している。

本報告はこのようなクラスター構造モデルの立場から相図を解釈した時，その系のガラスの構造と物性についてどんな議論が可能になるか？と言うことをGe−S系ガラスについて試みたものである。

2) Ge−S系ガラスのクラスター構造[2]

クラスター構造についてわれわれが得た結論を相図，ガラス化範囲，ESRシグナルの特徴とともに図−2にしめす。この結論は主に結晶とガラスのラマンスペクトルを比較することによって得られた。GeS_2化学量論組成のガラスはGeS_2結晶のスペクトルの特徴を強く残しており，このことから，このガラスはGeS_2結晶の基本的結合様式を保存した[GeS_2]クラスターから形成されていると考えられた。この[GeS_2]クラスターはGe−S系ガラスの全組成域にわたって基本的構造単位となっている。GeS_2よりSが多い領域(S(+)領域)になると[GeS_2]クラスターの他に−S−S−結合ができはじめ，さらにSが増えるとS_8リングが現れてくる。一方，GeS_2よりSが少ない領域(S(−)領域)では全く異ったクラスターの存在が確認された。そのラマンスペクトルはGeS結晶のそれに近い波数のところに現れるが，その特徴は全く失われているため性格づけることが難しいので，仮りに[GeS?]クラスターとよぶことにする。確実なことはGeS_2組成を境にしてminorなクラスターの種類が[−S−S−，S_8]から[GeS?]にcriticalに変ってしまうことである。

ESRセンターもGeS_2およびS(−)領域のC_1センターから，S(+)領域のC_2センターへcriticalに変る。C_1センターは[GeS_2]クラスターのGeS_4に関係した欠陥からもたらされていると推定され，線巾はほとんど温度に依存しないsingle lineスペクトルである。C_2センターは−S−S−結合に関係した欠陥に起因すると考えられ，低温にすると分離がよくなるmulti lineスペクトルである。

3) クラスターの階層構造と相図の形

上述のクラスター構造と欠陥構造を組合せて考えると，ガラスはクラスターの単純な混合体とは言えないことがわかる。紙面の都合上，このことをS(+)領域のガラスについてだけ説明する。この領域のガラスのクラスター構造は[GeS_2]+[-S-S-, S_8]であるが，構欠陥はほとんど[-S-S-, S_8]クラスターに集中している。このことはこの領域のガラスの構造の歪は[-S-S-, S_8]クラスターに「しわ寄せ」されていることを意味する。このように乱れ方のレベルに差のあるクラスターの組合せという意味で，これを「階層構造」とよぶことにする。このような階層構造はガラス形成過程でのクラスターの形成の順序，組合うクラスターのrigidityの差などによってもたらされていると考えることができる。例えばrigidityの高い[GeS_2]クラスターがまず形成され，残された部分が[-S-S-, S_8]クラスターとして固まるとすれば，構造の歪はflexibilityの高い[-S-S-, S_8]クラスターにしわ寄せされることになる。このことは多分，相図のGeS_2とSとの間の大きな融点の差と関係があるであろう。

以上のように考えると，ガラス構造は相図と密接な関係があることがわかる。組成領域の差は単にクラスターの種類を変えるだけでなく，階層構造をも変える。その結果，隣り合う組成領域で相図の形が大きく変ると，物性もそこでcriticalに変化することになる。事実，Ge-S系ではS(+)領域とS(-)領域で力学物性，光物性などがcriticalに変ることが観察されている。

(1) K. Shimakawa and S. Nitta, Phys. Rev., B 17 3950 (1978).
(2) K. Arai, Thesis (Tokyo University 1976).
K. Arai and N. Kosizuka and H. Namikawa "Raman studies on glassy struasture in Ge-S and Ge-S- As Glasses" Lucovsky ed. Structure and Excitation of Amorphous Solids(1976) p. 217, American Institue of Physics.
K. Arai and H. Namikawa, Solid State Communications, 13 1167 (1973).

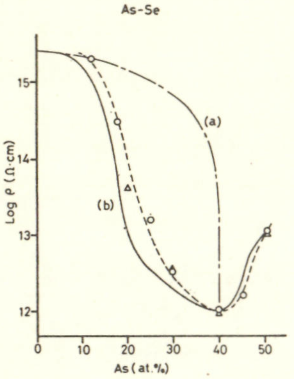


図-1 As-Se系ガラスの体積抵抗率の組成依存性[1)]
-△- -○-：実測値
(a),(b)：EMPTによる計算値

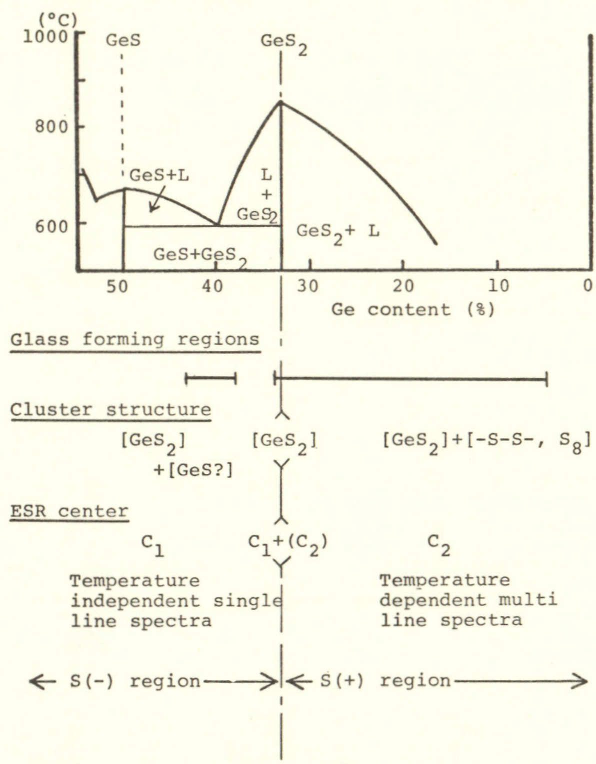


図-2 Ge-S系の相図，ガラス化範囲，クラスター構造，ESRセンター

D210 非晶質半導体$(Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10})_{1-x}Au_x$の電気的特性

東海大学工学部 白石 正 黒須楯生 飯田昌盛

1 はじめに

カルコゲナイド系非晶質半導体の構造不敏感性については良く知られている。非晶質半導体に対し不純物添加の効果が少ない理由として，Mott[1]は，非晶質半導体の母体原子と価電子数が異なる不純物を添加しても不純物の周囲の原子配置が自由に変化して，その価電子が満されるように共有結合してしまうために電子や正孔の供給は行なわれないという考え方を提案している。

しかし上に述べたような，不純物効果が少ないという報告とは別に，カルコゲナイド系非晶質半導体への不純物添加の効果を調査するための研究が活発に行なわれている[2,3]。

本報告では，特にSiTeAsGe(STAG)に対し1価の不純物Auを添加し，$STAG_{1-x}Au_x$の電気伝導機構及びスイッチング動作機構について議論する。

2 試料の製作方法

内径10mmの石英管に，純度5N以上の$(Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10})_{1-x}Au_x$を真空封止し，これを電気炉に入れ，1100°Cで10時間熱処理した後水中で急冷した。その後よく洗浄したスライドガラス基板上に下部電極としてAuを10^{-5}Torrで真空蒸着し，その上に別の蒸着装置を使用して，上記のように製作したアモルファス半導体を切り出し，粉末状に砕き，Taボートを用いて約22cmの距離から100Å/secの速度で真空蒸着した。この時の真空度は約5×10^{-6}Torrであった。最後に，下部電極を蒸着した時と同じ条件で上部電極を蒸着した。蒸着した半導体薄膜は，X線回折検査の結果アモルファスであることを確認した。試料の形状をFig.1に示す。

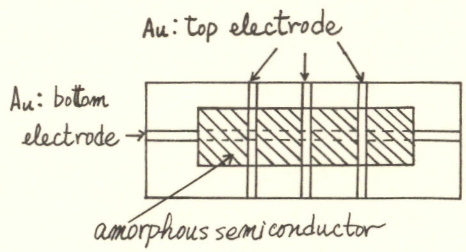


Fig.1 試料の形状

3．実験と結果

Fig.2に$(STAG)_{1-x}Au_x$，$x=0$，0.25，2.5そして5.2 wt%の電気伝導度σ対絶対温度の逆数$1/T\,(K)^{-1}$の特性を示す。$x=0$，$x=0.25$%の特性は約90°C（$1000/T=2.8\,K^{-1}$）付近の温度でσがピーク値を示す。Levyら[4]はSTAGをO_2又はH_2O中で加熱すると70°C～80°Cの温度で非可逆的なTeの結晶層が形成され，このTeの結晶層は高い伝導状態を示すことを報告している。Fig.2においてピーク値の温度が，Teの結晶層が観測される温度とほぼ対応することから，STAG結晶での相転移を考え，示差熱分析を行なった。その結果$x=0$，および$x=0.25$%の試料では90°C付近の温度で2次又は3次の相転移が観測されσがピーク値を示す異常な伝導度の変化は相転移の関与したものであることが明らかになった。しかしSTAGに対するAuの濃度を増加し，$x=2.5$%そして$x=5.2$%では，このピーク値は観測されず示差熱分析の結果においても90°C付近での相転移は観測されなかった。

Ormondroyd ら[5)]は，STAGに対し，処女試料の活性化エネルギーが $\Delta E=0.59eV$ であり，スイッチング動作を重ねた試料では，$1000/T=3.45K^{-1}$ 以上で $\Delta E=0.27eV$ を示し，それ以下の温度範囲で $\Delta E=0.42eV$ となり，そしてスイッチング動作を重ねると試料内一部に電流小径の痕跡が残りこの痕跡の部分の上部電極を取り除いた試料の活性化エネルギーは，温度に関係なく 0.42eV を示すことから，$\Delta E=0.27eV$ は，電流小径の痕跡に依るものであることを報告している。我々も $(STAG)_{1-0.052}Au_{0.052}$ の試料で同様の実験を行なった。

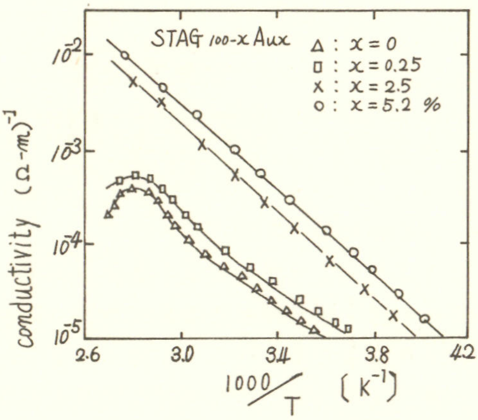


Fig.2 電気伝導度対絶対温度の逆数特性

Fig3は，2.7×10^5 回のスイッチング動作を重ねた後の σ 対 $1/T$ 特性である。処女試料の活性化エネルギー $\Delta E=0.48eV$ に対し，スイッチング動作を重ねた試料のそれは $\Delta E=0.44eV$ である。スイッチング ON 状態の電流密度が約 $10^5 A/m^2$ と非常に大きいことから，joule熱の発生によって何らかの構造変化が起ったものと考えられるが，Ormondroyd らの観測した電流小径の痕跡による $\Delta E=0.27eV$ に相当する活性化エネルギーは，観測されない。また，処女試料を 200°C で 60分間熱処理することによってスイッチング動作を重ねた試料と良く対応する活性化エネルギーが得られた。したがってスイッチング動作を重ねた試料の活性化エネルギーの遷移は，joule熱の発生によるものであると判断された。さらに，この遷移が可逆的なものなのか，非可逆的な効果なのかを判断するために，熱処理後，又は，スイッチング動作後の時間の関数として電気伝導度の変化を調査した。その結果，約25時間で，処女試料の特性へと回復することが確認された。

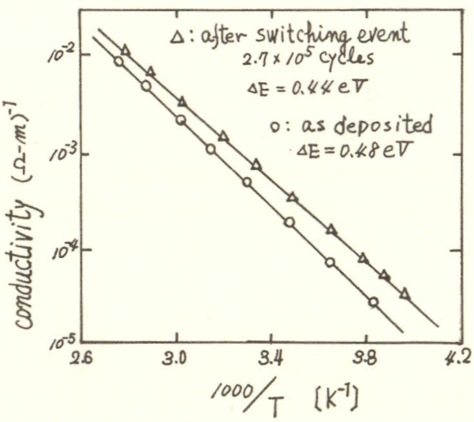


Fig3. 電気伝導度対絶対温度の逆数特性

他に多くの実験事実があるが紙数の関係で省略した。詳細については当日報告致します。

参考文献

1 N.F.Mott phil. Mag. 19 1969 835
2 M.Kumeda, Y.Jinno, M.Suzuki and T.Shimizu Japan J. appl. phys 15 1976 201
3 I.Watanabe, Y.Inagaki and T.Shimizu J. phys. Soc. Japan 41 1976 2030
4 A.W.Levy, M.Green and R.T.Harley J. phys. C: Solid state phys 7 1974 L126
5 R.F.Ormondroyd, J.Allison and M.J.Thompson J. Non-Cryst. Solids 15 1974 310

グロー放電アモルファスSiの新しい品質評価法

D211

広島大工・広島工大*　広瀬全孝・鈴木徹*
マックスプランク固体研　G. H. Döhler
マルブルグ大　H. Mell

1. 研究の背景

SiH_4ガスのrfグロー放電（GD）によって製作されるアモルファスSi（GD a-Si）薄膜は，膜中に多量（~$10^{22}/cm^3$）の結合水素を含んでいる。[1] この水素原子は膜中のdangling bondと結合して，移動度ギャップ中の局在準位密度を減少させるので，蒸着やスパッタで作られるa-Siと大変異った特性を示す。[2] ギャップ内局在準位密度が少いために，リン原子（V族）やボロン原子（III族）等を添加することにより，p型，n型伝導の制御ができる[3]。RCAグループを中心に進められているpn接合型或いはショットキバリア型GD a-Si太陽電池の開発研究は，GD a-Siの基礎物性の研究に大きな刺戟となっている。[4] しかし，GD a-Siはその製作条件がSiH_4ガスの分圧，rf power，不純物ドーピング，基板温度等に複雑に依存するため[5]，膜の成長速度も，CVD（SiH_4の熱分解法）の場合[6]の様に一義的に定まらない。

ところで移動度ギャップ中の局在準位密度のエネルギ分布N(E)は、GD膜の電子的性質（例えば直流伝導度，光伝導度，フォトルミネッセンス，ライフタイムなど）と密接に関係している。[7] またN(E)は、膜の成長条件に依存していると考えられる[5]ので、GD a-Si膜の品質評価にはこのN(E)と膜のミクロな欠陥構造の対応を明らかにすることが不可欠といえる。前者については，現在，Dundee大学のグループによって発展させられたField Effect法[8]が知られているに過ぎない。後者については，赤外吸収やラマン分光，ESRによる研究が進みつつある[9]。

この報告では，GD a-SiのMOS構造（即ちn^+結晶Si(100) / SiO_2(~500Å) / GD a-Si三層構造）の容量－電圧特性から，不確定性なしにギャップ内局在準位分布N(E)を定める方法と得られた結果について述べる。従来のField Effect法で得られている結果と我々の結果は，多くの点で異っていることが分り，その原因についても吟味する。

2. 容量法の原理と解析の結果

GD a-Si MOS構造の容量(C)－電圧(V)特性からN(E)の情報を得る解析法は既に発表された文献[10]に詳しいのでここではその骨子のみを述べる。

Fig. 1に示すようなGD a-Si MOS構造において，中心電極H_1とゲート電極の間でC－V特性を測定すると結晶SiのMOSダイオードのそれと類似の

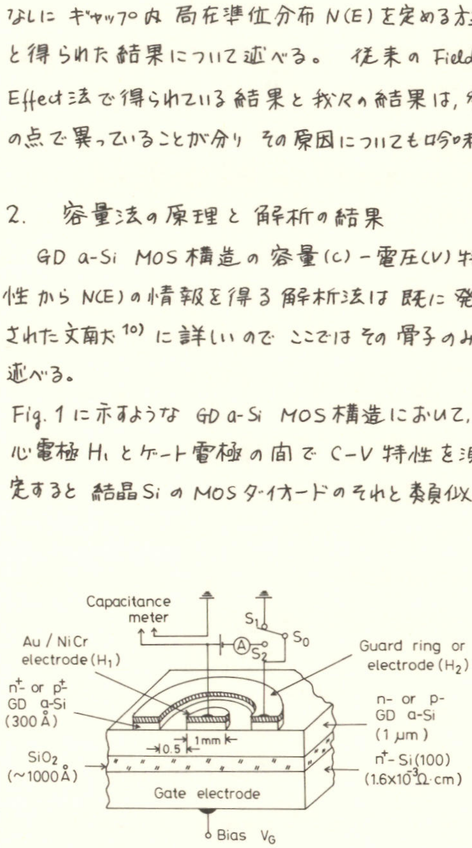


Fig. 1 Schematic of a GD a-Si MOS structure for C-V measurement.

C－V曲線が得られる[11]。我々のサンプルでは，GD膜は基板温度300°Cで蒸着されており，n型a-SiはSiH_4ガスに3ppm PH_3ガスを添加して得た。この場合伝導帯からフェルミ準位までのエネルギ $E_c - E_F^a = 0.55$ eVである。p型a-Siは300ppm B_2H_6添加により $E_F^a - E_v = 0.65$ eVである。C－V特性を測定する温度及び角周波数ωは次の2つの条件を満足するように選ばれる。(1) フェルミ準位にあるギャップ内局在準位からのキャリアの

熱放出時定数 $\tau = (\sigma v_T n_0)^{-1}\exp[-eu(x)/kT]$ (ここに $\sigma = 10^{-14}\sim10^{-15}$ cm^2：局在準位によるキャリアの捕獲断面積，v_T：キャリアの熱速度，n_0：バンド端での多数キャリア密度，$u(x)$：場所xでのa-Si表面バンドの曲り）が $\omega\tau \ll 1$ を満すこと。(2) a-Si膜の拡がり抵抗に関係する時定数τ_c が $\omega\tau_c \gg 1$ 又は $\ll 1$ を満足すること。[12]

さて，測定された容量Cはa-Siの空間電荷容量C^aとSiO_2膜の容量C_{ox}の直列接続だから，$C = C_{ox}C^a/(C_{ox}+C^a)$である。また$C^a$に並列に加わるa-Siの表面準位による容量成分は後述する如く，無視できる。ゲート電圧V_Gは酸化膜にV_{ox}, a-Si表面層にu^aだけ分圧され，C^aはu^aによって一義的に定まる。V_Gに対応するu^aは $dV_G = dV_{ox}+du^a$, $C_{ox}dV_{ox} = C\,dV_G$ に注意して、次の式で与えられる。

$$u^a(V_G) - u^a(V_{FB}) = \int_{V_{FB}}^{V_G}(1-C/C_{ox})dV_G \qquad (1)$$

ここでV_{FB}はflat-band電圧で$u^a(V_{FB})=0$である。V_{FB}は後述の方法で定める。
C^aとgap state分布N(E)の関係はポアソン式及びガウスの定理より

$$N(E) = N(E_F^a + eu^a) = \left(\frac{d}{d(eu^a)}\right)\left\{\left(\frac{C^a(u^a)}{e}\right)\int_0^{u^a}du^a\frac{C^a(u^a)}{\varepsilon^a}\right\} \qquad (2)$$

ここで，ε^aはa-Siの誘電率である。

ところで(1)式で必要なV_{FB}は，Fig. 1に示したサンプル構造においてH_1, H_2をソース・ドレインとして，V_Gの関数として field-induced current を測定すると，電流の立ち上りに対応するV_G（ここでa-Si表面バンドはflat-bandから蓄積状態へ変化する）としてV_{FB}が与えられる。$V_{FB}=-0.3$ V (n型a-Si), $V_{FB}=-0.7$ V (p型) はGD a-Siの電子親和力から求められるV_{FB}と0.1 V以内で一致する。V_{FB}の理論値からのずれΔV_{FB}から評価される表面準位密度又は界面電荷密度は $\Delta V_{FB}\cdot C_{ox}/e = 4\times10^{9}$ cm^{-2} 以下である。従って $N(E) = 2\times10^{16}$ $cm^{-3}eV^{-1}$ のGD a-Siバルク空間電荷密度に対しても，表面準位又は界面電荷の存在は完全に無視できる量である。以上の事から(1)、(2)式によって得られたGD a-Siの局在電子状態密度はFig. 2の実線に示したものとなる。図中の破線はField Effect法を同じサンプルに適用した時得られた結果で定性的に容量法の結果と一致する。

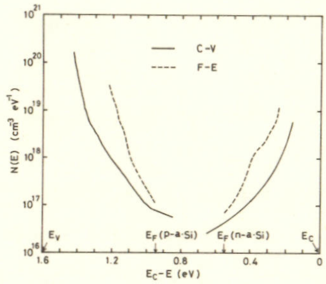


Fig. 2. Localized state density distributions obtained from the capacitance method (C-V) and from the field effect method (F-E).

3. 考察

Dundeeグループによる Field Effect の結果は，$E_c-0.4$ eV 及び $E_v+0.4$ eV に $N(E)=10^{18}\sim10^{19}$ $cm^{-3}eV^{-1}$ の gap state のピークが存在することを示している[8]。我々の結果では容量法，Field Effect法いずれもこの様なピークの存在を示さない。この原因の一部はGD a-Siの成長条件の差に帰することができるかも知れない。より本質的にはDundeeグループのサンプルは，オーミック電極の代りにショットキ接合を使っているため、field-induced currentがコンタクト抵抗により制限され，N(E)にspuriousピークを生じうる欠陥があることを指摘したい。

文献 1)M.H.Brodsky et al.,Appl.Phys.Lett.30(1977) 561. 2)P.G.LeComber et al., Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors(Academic Press 1973)p.373. 3)W.E.Spear and P.G.LeComber,Phil.Mag.33 (1976)935. 4)D.E.Carlson et al.,RCA Rev.38(1977)211. 5)J.C.Knights, Proc. of the 10th Conf. on Solid State Devices(Tokyo,1978) to be published in Japan.J.appl. Phys. 6)M.Hirose et al., Proc. of the 7th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors(Edinburgh,1977)p.352. 7)W.E.Spear,Amorphous and Liquid Semiconductors,ed.by J. Stuke(Taylor and Francis,1974)p.1. 8)A.Madan and P.G.LeComber,in Ref.6,p.377. 9)G.Lucovsky et al., to be published in Phys.Rev.B. 10)G.H. Doehler and M.Hirose, in Ref.6,p.372. 11)M.Hirose et al., in Ref.5, to be published. 12)M.Hirose et al., submitted to Appl. Phys. Lett.

D212

Seを主体とする非晶質ヘテロ接合の光起電力特性

奥田昌宏[1], 松下辰彦[2], 鈴木晶雄[2], トラン・トリ・ナン[1]

1) 大阪府大.工., 2) 大阪産大.工.

カルコゲナイド非晶質半導体を用いたヘテロ接合光起電力素子については, Kolomiets[1]や Fritzsche[2]等による研究があり, その特性については相当明らかにされているけれども, 光起電力素子としては変換効率の低いのが欠点である。

この報告では, 2元系(In-Se, Ge-Se, Ga-Se, Sb-Se)[3]と3元系(Se-Ge-Te)について, 検討した結果についてのべる。

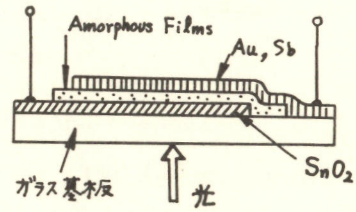


Fig.1 素子の構造

素子の構造はFig.1に示すように, SnO_2電極－非晶質半導体(膜厚1〜3μm)－Au電極となっている。

Seを主体とする非晶質半導体は In_xSe_{1-x}, Ge_xSe_{1-x}, Ga_xSe_{1-x}, Sb_xSe_{1-x}, について実験を行なったが, ここでは主として In_xSe_{1-x} ($x=0.05\sim0.5$) についてのべる。

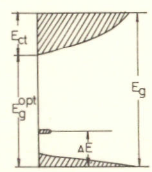


Fig.2 バンド・モデル

X	S (μV/deg)	ρ (Ω-cm)	ΔE (eV)	E_g (eV)	E_g^{opt} (eV)	E_{ct} (eV)
0.05	2	7.5×10^7	0.78	2.2	1.89	0.31
0.1	40	5.6×10^6	0.76	2.25	1.925	0.325
0.2	100	2.8×10^6	0.68	2.11	1.745	0.365
0.3	116	1.5×10^6	0.396	2.033	1.65	0.383
0.4	78	1×10^6	0.4	1.88	1.47	0.41
0.5	20	8×10^5	0.31	1.72	0.82	0.9

表1 In_xSe_{1-x} filmのデータ

In_xSe_{1-x} FilmのBandモデルをFig.2に示す。Seebeck係数の測定より, In_xSe_{1-x} FilmはP形である。E_{ct}はconduction bandからのband tailの幅であり, E_g, E_g^{opt}はmobility gap, optical energy gapである。thermal activation energy ΔEはconductivityの温度依存性 $\sigma\propto\exp(-\Delta E/kT)$ より決定した。mobility gap E_gはphotoconductivityのピーク値のphoton energyより求め, optical Energy gap E_g^{opt}は光吸収特性の測定より $(\alpha h\nu)^{n}$ vs $h\nu$ の関係式で $\alpha=0$ より求めた。ここで, αは吸収係数である。In_xS_{1-x} Filmの各データを表1に示す。

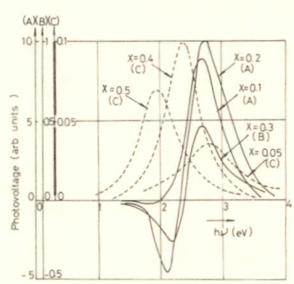


Fig.3 光起電力の特性

Fig.3は In_xSe_{1-x} film－SnO_2 構造の光起電力特性を示す。photovoltageは $x=0.2$ の時最大値を示し, そのピークにおけるphoton energy $h\nu=2.7$ eVである。xの増大とともに, ピーク値も減少し, ピークにおけるphoton energy $h\nu$も減少する。

Fig.4にこの素子のPhotovoltage－current特性を示す。測定光源は $7.8\ mW/cm^2$ である。これより, $x=0.2$ が最も良い特性を示すことがわかる。$x=0.2$ における変換効率を計算すると, 約 3×10^{-2} %となる。

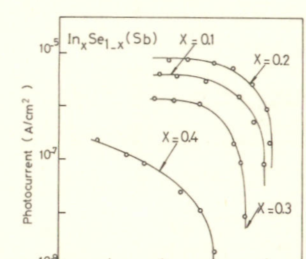


Fig.4 光起電力－電流特性

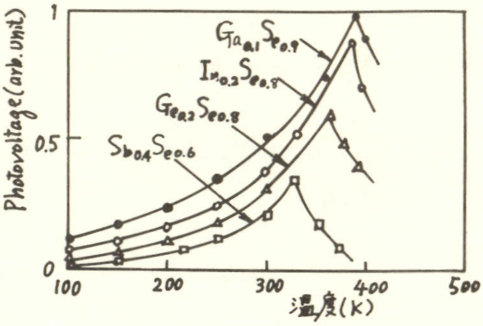


Fig.5 Photovoltageの温度依存性

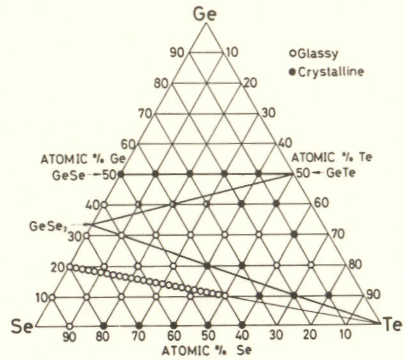


Fig. 6 Se-Ge-Teのガラス領域

photovoltageの温度依存性をFig.5に示す。$Ga_{0.1}Se_{0.9}$, $In_{0.2}Se_{0.8}$, $Ge_{0.2}Se_{0.8}$, $Sb_{0.4}Se_{0.6}$ともほとんど同じ温度依存性を示す。$In_{0.2}Se_{0.8}$について検討すると，$V_{ph}(383K)/V_{ph}(300K) = 1/0.34 \sim 3$となり，温度上昇によりphotovoltageが3倍にもなるのは大変興味がある。[4]

3元系のSe-Ge-Te amorphous semiconductorはSeebeck係数の大きい材料(p形)としてよく知られている。Fig.6にSe-Ge-Te系のガラス領域を示す。まず，$Te_x(Ge_{0.2}Se_{0.8})_{1-x}$について，resistivity ρとxの関係をFig.7に示す。xの増加とともにρは単調に減少することがわかる。

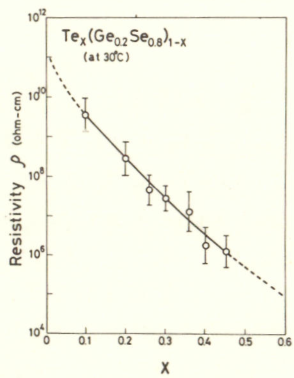


Fig 7 ρとxの関係

Fig.8に$Te_x(Ge_{0.2}Se_{0.8})_{1-x}$ film-SnO_2接合のphotovoltage vs $h\nu$の関係を示す。Teの増加とともにピークに対応するphoton energyが減少する。Fig.9に同一構造素子のphotovoltage-photocurrentの関係を示す。$x=0.46$が最も良い特性で，変換効率は約0.1%である。

今後，より良いamorphous材料の検討，SnO_2界面の考察により変換効率の向上が望まれる。

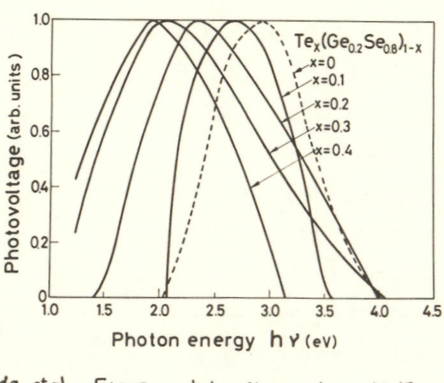


Fig.8 Photovoltageとhνの関係

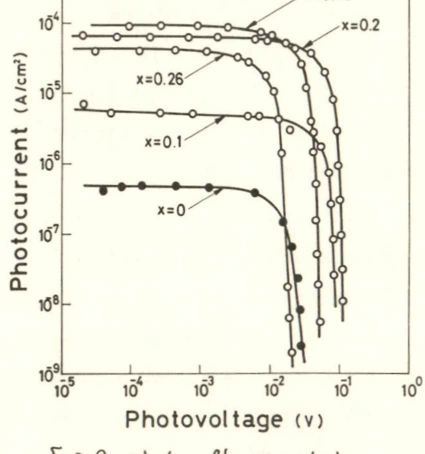


Fig.9 photovoltageとphotocurrentの関係

文献

1) B.T. Kolomiets, et al. Sov. phys-Semicond. 5 (1972) 1339.

2) H.Y. Wey, H. Fritzsche J. Non-Cryst. Solid 8-10 (1972) 336.

3) T.T. Nang. et al. J.J.A.P. 16 (1977) 253.

4) T.T. Nang, M. Okuda et al. Appl. phys. Lett. 32 (1978) 489.

D213

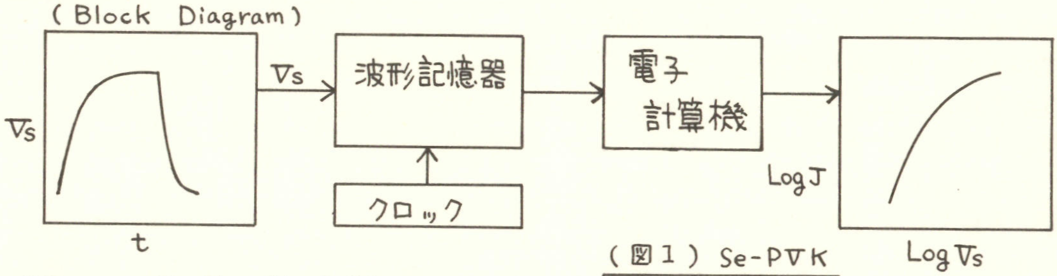
カルコゲナイドガラス－有機誘電体界面での光電荷移動

東京工業大学像情報工学研究施設
小門 宏　清水勇　石渡辰巳

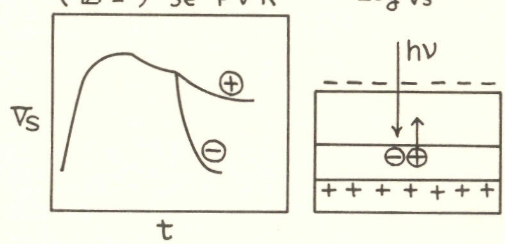
（目的）　光照射により，無機半導体から有機誘電体に電荷注入を行う電子写真材料は，すでに知られている。[1]　特に，Se－PVK（ポリビニルカルバゾール）のような特定の材料系については，かなり研究が進んでいる。[2]　またその他にも成功例はあるが，[3] この種の二層系材料をどのように設計すればよいか，ということについてはあまり知られていない。そこでその手始めとして，無機半導体にカルコゲナイドガラス，有機誘電体に電子供与体であるPVK，電子受容体であるTNF（トリニトロフルオレノン）を用いて，この種の系が，どのような因子に依存しているか調べた。

（方法）　導電性支持体（Al板）上にカルコゲナイドガラス（Se，As－Se，As－Se－Te）を１０００Åの厚さに真空蒸着し，さらにその上に有機誘電体（PVK，TNF）を3μmの厚さに塗布しサンプルとした。測定は電子写真法を用い，サンプル表面を正あるいは負にコロナ帯電し，暗減衰および光減衰を調べた。光源としてはキセノンランプを使用し，干渉フィルターにより波長を変えた。データ処理はサンプル表面電位をA－D変換し，波形記憶器に入れたのち，電子計算機により $-dV/dt$，初期ゲインを求めた。

(Block Diagram)

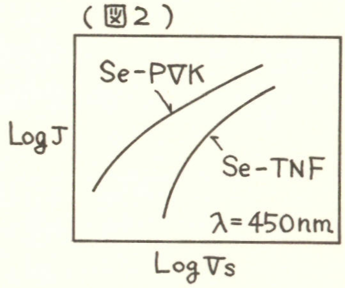


（図１）Se-PVK



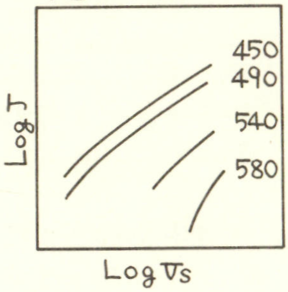
（結果）　一般に電子供与体であるPVKでは正孔の易動度が電子のそれに比較して大きい。そのため（図１）に示すように，サンプル表面を負帯電した場合，カルコゲナイドガラスより注入された正孔が動き易いため，正帯電に比較してサンプル表面の光減衰が速い。また電子受容体であるTNFの場合は，電子のほうが動き易いため，まったくその逆となる。したがって以下，PVKに対しては負帯電，TNFに対しては正帯電した結果を示す。（図２）はSe－PVKおよびSe－TNFの減衰曲線のV－I特性をとったものである。Se－PVK，Se－TNF双方とも図から傾き約½が得られる。これはSeにおいて，光キャリア生成に経験的に決められる電界依存性に近い。次に（図3a

（図２）

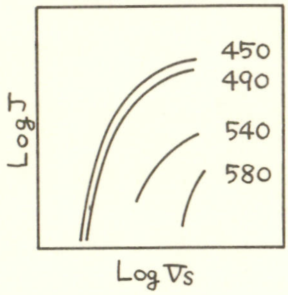


）にSe－PVKの光減衰の波長依存性を示す。光エネルギーが十分大きい波長域では，$J \propto V_s^{1/2}$ の関係がみられるが，540nm以上の長波長域では曲線の傾きは急になり，初期電流値も小さくなっている。（図3b）のSe－TNFの場合も，同様に長波長域になるにしたがって電流値は減少した。（図4）に（図3）を横軸波長，たて軸初期ゲインに書きなおしたものを示す。この図よりSe－PVK，Se－TNFどちらの場合も，その初期ゲインがセレンによる光吸収量に対応していることが認められる。以上のことから，光照射によってセレン中で作られた電荷が有機誘電体に注入され，表面電荷を中和していることがわかる。

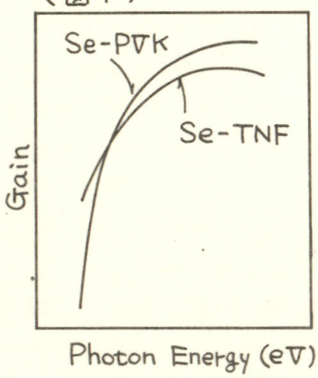
（図3a） Se－PVK



（図3b） Se－TNF

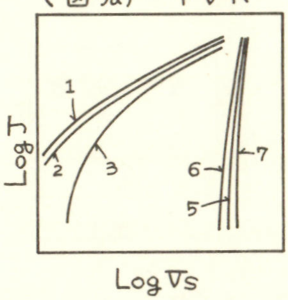


（図4）

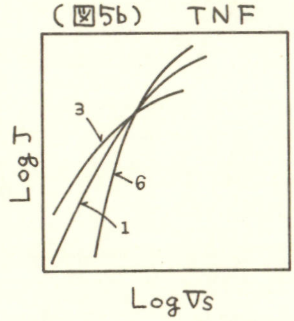


次にしゅじゅのカルコゲナイドガラス（Se，As－Se，As－Se－Te）とPVK，TNFを組み合わせた場合のV－I特性を（図5）に示す。PVKの場合（図5a）には，セレン主体の $AsSe_{19}$，$AsSe_9$ では $J \propto V_s^{1/2}$ の関係が得られたが，ヒ素の含有量を多くした系，またテルルを加えた系では曲線の傾きは非常に大きく，残留電位もかなり大きいという結果になった。それに対してTNFの場合（図5b）は，どのようなカルコゲナイドガラスを用いても大きな差は得られなかった。（図6）にSe－PVKと $As_2Se_{1.5}Te_{1.5}$－PVKの初期ゲインの波長依存性を示す。初期ゲインに関するかぎりではテルルを加えた系のほうが長波長まで延びている。これはテルルを加えることによりバンドギャップが狭くなることを反映している。セレンにヒ素，テルルを加えていくとき，PVKにおいては $\log J - \log V_s$ 曲線は（図5a）のように二つのグループに別れる。その原因について半導体と有機誘電体の間のエネルギーマッチングの観点から考察したい。

（図5a） PVK

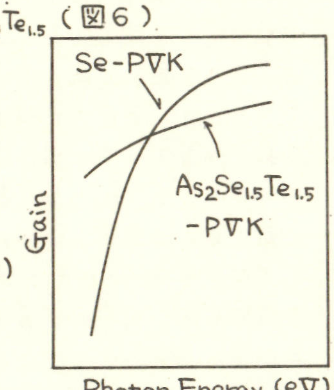


（図5b） TNF



1. Se　5. As_2Se_3
2. $AsSe_{19}$　6. As_2Se_2Te
3. $AsSe_9$　7. $As_2Se_{1.5}Te_{1.5}$
4. $AsSe_3$

（図6）



＜文献＞

1) P. Regensburger, Photochem. Photobiol., 8, 429 (1968)
2) J. Mort, Physical Review B, 5, 3329 (1972)
3) P. J. Melz, Photogr. Sci. Eng., 21, 73 (1977)

炭素，窒素，水素系におけるプラズマの化学

D－L

電気通信大学　坂田朗

〈はじめに，―自然界のプラズマ―〉

光りかがやく星々は高温の水素ガスのかたまりであり，プラズマの球なのである。このような星々が二千億個ほど集まってわが銀河系をつくっている。星は星間ガスや星間塵からつくられる。明るい星の近くにある星間ガスはオリオン大星雲やバラ星雲のように，巨大な電離したガス雲となって拡がっている。HII領域と呼ばれる明るい星雲は典型的なプラズマである。光りかがやく宇宙はプラズマの世界である。元素の宇宙存在度から，最も多い順に水素，ヘリウム，酸素，窒素，炭素とならぶ。これらの5元素で全存在量の99%以上を占めている。これら5元素のプラズマの化学は銀河系の化学の基礎となる。特に重要なのは炭素と窒素である。表1に最近まで星間ガス雲中で発見された47種の分子を示した。これらのうちの多くのものが炭素，窒素を骨格としそのまわりに少しの水素や酸素をまとった格好をしている。不飽和な分子が多い。たくさんの水素があるはずの星間ガス雲中で炭素，窒素を骨格とする不飽和な分子はどうやって生成されるのだろうか？

【第1表】いままでに発見された星間分子

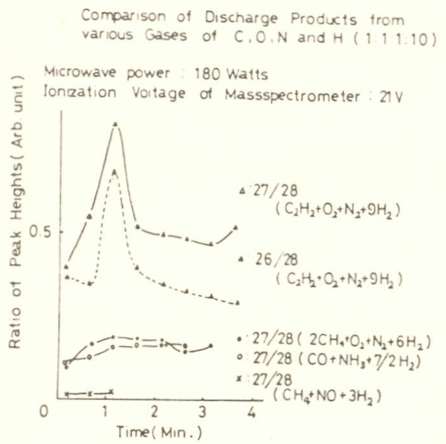
発見年	名称	分子式
1937	メチンイオン	CH^+
〃	メチン基	CH
1939	シアノ基	CN
1963	水酸基	OH
1968	アンモニア	NH_3
〃	水	H_2O
1969	ホルムアルデヒド	$H_2C=O$
1970	一酸化炭素	CO
〃	シアン化水素	$HC\equiv N$
〃	シアノアセチレン	$HC\equiv C-C\equiv N$
〃	水素	H_2
〃	メタノール	CH_3OH
〃	ギ酸	$HCOOH$
1971	一硫化炭素	CS
〃	ホルムアミド	NH_2CHO
〃	硫化カルボニル	$O=C=S$
〃	一酸化ケイ素	SiO
〃	アセトニトリル	$CH_3C\equiv N$
〃	イソシアン酸	$HN=C=O$
〃	イソシアン化水素	$H-N\equiv C$
〃	メチルアセチレン	$CH_3-C\equiv CH$
〃	アセトアルデヒド	CH_3CHO
1972	チオホルムアルデヒド	$H_2C=S$
〃	硫化水素	H_2S
〃	メチレンイミン	$CH_2=NH$
1973	一酸化硫黄	SO
1974	メチルアミン	CH_3NH_2
〃	ジメチルエーテル	CH_3-O-CH_3
〃	エチニル基	$C\equiv CH$
〃	一硫化ケイ素	SiS
〃	エタノール	C_2H_5OH
〃	ホルミルイオン	HCO^+
〃	ヒドロアゾイオン	N_2H^+
1975	二酸化硫黄	SO_2
〃	アクリロニトリル	$H_2C=CHC\equiv N$
〃	硫化窒素	$N\equiv S$
〃	シアノアミド	$H_2NC\equiv N$
1976	ホルミル基	$HC=O$
〃	シアノジアセチレン	$HC\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$
〃	ギ酸メチル	CH_3OCHO
1977	シアノエチニル基	$C\equiv C-C\equiv N$
〃	ニトロシル水素	HNO
〃	ケテン	$H_2C=C=O$
〃	シアノトリアセチレン	$H-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$
〃	酢酸	CH_3COOH
〃	プロピオニトリル	$CH_3CH_2C\equiv N$
1978	シアノテトラアセチレン	$HC\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$

〈きれいなプラズマをつくる〉

電極でよごされないために，マイクロ波（2.45 GHz）放電を石英管中でおこなわせる方法を採用した。石英管中へ炭素，窒素，水素からなる混合ガスを送りこみ，プラズマをつくる。そのプラズマを先端にあけた細孔から高真空中へ吹き出させて，生成物を質量分析計で分析する装置をつくった。

〈プラズマ中で安定なC_2ラジカル〉

図1に種々の分子から調整した混合ガス（C：N：O：H ＝ 1：1：1：10）をマイクロ波でプラズマに加熱し，その生成物を分析した結果を図示した。炭素の原料としてCH_4, CO, C_2H_2を用いて実験をおこなったが，C_2H_2を含む混合ガスを試料とする時にのみ他のガスでは見られないプラズマが観測された。つまり，放電が非常に安定しにくく，また他では観測されなかったm/e 26ピークが観測され



た。これはプラズマ中で C_2 がきわめて強いラジカルであることを示している。

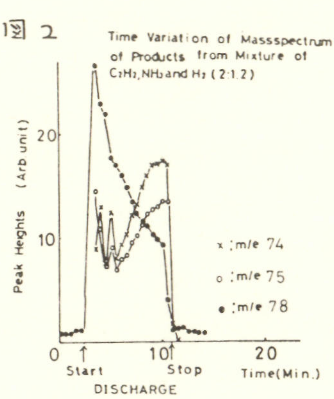
CH_4-H_2混合ガスをプラズマに加熱すると C_2H_2 が多量に生成することからも C_2 ラジカルのプラズマ中での強さを示している。

〈 直線か？ 環状か？ 〉

C_2H_2, NH_3, H_2 の混合ガスをプラズマ状態にして，それから生成物を調べてみる。

図2にその結果を示した。混合ガス中で放電をはじめると最初は m/e 78（ベンゼン）のピークが高くなる。しかし放電が持続するにつれピークは減少していく。逆に，放電開始直後にはさして高くなかった m/e 74, 75（トリアセチレン，シアノジアセチレン）のピークが放電の持続するにつれ次第に高くなってくる。つまり，放電が持続するにつれて環状分子 m/e 78 が減少し，直線状分子 m/e 74, 75 が増加するのである。これは一般的に言えることで，同じ混合ガスから生成してくる m/e 91, 92（トルエン）がベンゼンと同じ傾向を示し，直線分子を示す m/e 98, 99（テトラアセチレン，シアノトリアセチレン）のピークはやはり放電持続につれて増加してくる。

図2



〈強い輻射の中で生きのこる分子〉

マイクロ波放電は連続的な電子衝撃と言ってよい。原料ガスが放電管の中に入ると，猛烈に電子に叩かれる。するとどうなるか？ 電子衝撃に弱い結合は切られてしまう。強い結合だけ生き残る。

大ざっぱに言って，電子衝撃に対する結合の強さはその結合に関与している電子の数に比例していると考えてよい。炭素と炭素の結合を考えるよう。いまこれらの結合が電子衝撃を受けたとすると，結びあっている手の数が多いほど切れにくいという単純な理由によって，単結合よりも二重結合，二重結合よりも三重結合という順序で強いのである。

だから放電を激しくおこなうと，極端に言えば三重結合しか存在できない状態も考えられる。

そこにアセチレンやシアン化水素があれば，単結合である C−H は切れて，模式的に書けば $H-C\equiv C-H \longrightarrow \cdot C\equiv C\cdot + 2H\cdot$ あるいは $H-C\equiv N \longrightarrow \cdot C\equiv N + H\cdot$ となってしまう。つまり $\cdot C\equiv C\cdot$, $\cdot C\equiv N$ などのラジカルだけが存在できる。それらはプラズマ中で，あるいはプラズマから吹き出されつつぶつかりあって，$-C\equiv C-C\equiv C-$, $-C\equiv C-C\equiv N$ などの骨格をもった直線の分子へと成長していくのであろう。

1978年10月22日(金), 21日(土)

青山学院大学世田谷キャンパス

(東京都世田谷区千歳台6－16－1)

※ 主な展示品目

(五十音順)

イーグル商事株式会社

ウシオ製品

クセノンランプ, 超高圧水銀灯

ハロゲンランプ, 低高圧水銀灯

バリアン　クセノンイルミネーター

その他

東京都新宿区戸山町43
メゾンドール早稲田103
〒162
電話 03-203-9376

有限会社　光 伸 光 学

干渉フィルター

ダイクロイック・ミラー

レーザーミラー

表面反射鏡

多層薄膜加工製品

本社, 工場:神奈川県秦野市三廻部39-5
〒259-13
電話・0463-88-4121
営業所:横浜市神奈川区白幡町46
〒221
電話　045-421-3906

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　0462-21-8636

日本高周波株式会社

低温プラズマ発生装置

横浜市緑区中山町1119
〒226
電話　045-931-2621

北斗電工株式会社

自動分極装置
クーロン・メーター
無抵抗電流計
腐　蝕　計
回　転　電　極

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

精密切断機

クリスタルカッター

自動研磨機

バイブロポリシー

東京都文京区湯島1-1-10
かくたビル
〒113
電話　03-251-0727

柳本商事株式会社

ボルタンメトリックアナライザー

液体クロマトグラフ

ボルタンメトリック検出器

京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612
電話 075-611-4311

株式会社　理経

PAR Model 173 Potentiostat/ galvanostat

178 Electrometer Probe

179 log I Converter

PAR Model 175 Universal Programmer

オッシロスコープ

東京都港区西新橋1-18-14
〒105
電話　03-591-5241

電気化学協会　1978年秋季大会
講演要旨集

3,000 円　送料 200 円

昭和 53 年 10 月 5 日印刷
昭和 53 年 10 月 10 日発行

編　集　電気化学協会 秋季大会実行委員会

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