

講演要旨集

電 気 化 学 協 会

1979年・秋季大会

東 京

電気化学協会 1979年秋季大会

講演要旨集

昭和54年10月15日(月), 16日(火)

東京大学教育学部(東京都目黒区駒場3-8-1)

A : 特定分野

1. センサ < A >
2. 低温プラズマ化学 < A >
3. 半導体電極 < B >

B : 一般分野

1. 工業物理化学 < C >
 2. 基礎電気化学 < C >
 3. 応用電気化学 < D >
-

主催 電気化学協会

電気化学協会センサ研究懇談会

共催 電気化学協会低温プラズマ化学懇談会

電気化学協会光電気化学懇談会

電気化学協会'79年

とき：昭和54年10月15日(月), 16日(火)

| | A会場 | B会場 |
|------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|
| 第1日 10月15日(月) | センサ A101～A115, A-L1 (9:10～17:15) | 半導体電極 B101～B117 (9:10～17:15) |
| 第2日 10月16日(火) | 低温プラズマ化学 A201～A211 A-L2, パネル討論 (9:10～16:05) | 半導体電極 B201～B214 (9:10～16:00) |

* 特定分野：講演20分、討論5分 <> 内はセッション・チアマン

1. センサー生物電気化学、医用電気化学を含む(相沢益男, 山内繁)
2. 低温プラズマ化学-非晶質半導体を含む(神崎愷)
3. 半導体電極-光電気化学を含む(藤嶋昭)

| A会場 | B会場 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 第1日 | |
| [センサ] | [半導体電極] |
| 座長 足立吟也 (9:10～10:50) A 101. SnO_2 半導体を用いた CH_4 検出厚膜素子 日大生産 平田陽三, 兼房慎二, 武田義章, 原留美吉 A 102. H_2 ガス雰囲気中における Rh-SnO_2 の発振特性 日大生産 兼房慎二, 新田正義, 平田陽三, 原留美吉 A 103. $\text{ThO}_2-\text{SnO}_2$ 厚膜素子の CO ガス検出特性 日大生産 新田正義, 兼房慎二, 阿部治, 原留美吉 A 104. 金属-半導体界面の電位障壁に及ぼすガス吸着の影響 阪大基礎工 外村正一郎, 武智敏 松岡継文, 山本直登, 坪村宏 座長 武田義章 (10:50～12:30) A 105. センサをめざした希土複合酸化物の触媒作用に関する基礎的研究 阪大工 荒川剛, 足立吟也, 塩川二朗 A 106. 貴金属塗を附与した酸化物半導体の水素ガス応答 阪大工 李元博, 米山宏, 田村英雄 A 107. 熱処理ポリアクリロニトリルを用いたガスセンサ 愛媛大工 九大工 定岡芳彦, 酒井義郎 山添晃, 清山哲郎 A 108. Thin-Layer Potentiometry: μl レベルの液体中のフッ素イオンの分析 東大理 梅沢喜夫, 千葉光一, 角田欣一 原口紘系, 不破敬一郎, 藤原鎮男 座長 池田章一郎 (13:30～15:10) A 109. 葉緑体に対するオゾン被曝の影響 横浜国大環境 栗屋優, 村林真行, 松野武雄 | 座長 梅沢喜夫 (9:10～10:50) B 101. 半導体の光電極反応への磁場効果 慶大工 東大工 武田京三郎, 坂田亮 井上徹, 藤嶋昭, 本多健一 B 102. 液体アンモニア中での金属電極からの光電子放射 東北大電通研, Texas大 板谷謹悟 Allen J. Bard B 103. 液体アンモニア中での p-型半導体電極の挙動 特に溶媒電子の生成について 東北大電通研, Texas大 板谷謹悟, Allen J. Bard B 104. 半導体電極による水の光分解の素過程 電通大 森崎弘, 矢沢一彦 座長 箕浦秀樹 (10:50～12:30) B 105. 光電極反応のダイナミクス-TiO ₂ , SrTiO ₃ 電極 分子料研 坂田忠良, 川合知二 B 106. 酸化タンクステン(WO ₃)電極の挙動 東北大工 赤星晴夫, 光安清志, 外島忍 B 107. 半導体リチウムタンクステンブロンズの電極挙動 慶大工 長谷部裕之, 美浦隆 岸富也, 永井隆 B 108. GaP 半導体電極の光アノード溶解反応中間体による表面準位-半導体電極安定化についての新しい規準の試み 阪大基礎工 津村顯, 中戸義礼 坪村宏 座長 中戸義礼 (13:30～15:10) B 109. CdS および CdSe 電極の光電極反応 |

秋季大会プログラム

ところ：東京大学教養学部（東京都目黒区駒場3-8-1）

| C会場 | D会場 | ミキサー |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 基礎電気化学 C101～C121 (9:10～17:10) | 応用電気化学 D106～D121 (10:50～17:10) | (17:30～18:30) |
| 基礎電気化学 C201～C207 (9:10～11:30) 工業物理化学 C208～C217 (11:30～15:50) | 応用電気化学 D206～D217 (10:50～15:50) | _____ |

* 一般分野：講演 15 分、討論 5 分

1. 工業物理化学〈土器屋正之〉 2. 基礎電気化学〈徳田耕一〉 3. 応用電気化学〈小浦延幸〉

* セッション レクチャー：A-L1, A-L2・講演時間 50 分

| C会場 | D会場 |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 10月15日 (月) | |
| [基礎電気化学] | [応用電気化学] |
| 座長 高橋勝緒 (9:10～10:50) | 座長 石川達雄 (10:50～12:30) |
| C 101. 2, 3のポリアミノ酸の水銀電極上への吸着挙動 日本女子大 中村節子, °中村美知子 | D 106. (中止) |
| C 102. メチルビオロゲンの電極反応 横浜国大工 °吉嶺俊文, 仁木克己 | D 107. 白金および二酸化鉛電極による二級アルコールの電解酸化反応 東工大総合理工 °吉山明子, 関根太郎 |
| C 103. フタロシアニン-4-ースルホン酸塩の電気化学的挙動 東北大工 °佐々木英夫, 平塚和也, 外島忍 | D 108. TiO ₂ 電極を用いた有機電解酸化 東工大談理工 °北 明夫, 関根太郎 |
| C 104. シクロデキストリン化学修飾電極 東北大薬 末永智一, 藤平正道, °長 哲郎 | D 109. クロノポテンショメトリーによるベンズアルデヒドの吸着過程の検討 東工大総合理工 °青木尚三, 関根太郎 |
| C 105. Co(II)/Co(III)-edma錯体の電極反応 東工大総合理工 °大坂武男, 小山 昇, 松田博明 | D 110. vic-ジアミン類の電解酸化 東工大総合理工 °剣上寿雄, 渡辺千春 |
| 座長 佐々木英夫 (10:50～12:30) | 野中 勉, 関根太郎 |
| C 106. 表面酸化還元反応の交流分極の理論と応用 京大農 °角谷忠昭, 千田 貢 | |
| C 107. 多核酸化還元中心をもつ分子の電気化学的挙動 東北大電通研, Texas大, California大 | 座長 伊藤靖彦 (13:30～15:10) |
| °板谷謹悟, Allen J. Bard, M. Szwarc | D 111. アルカリ水溶液中における各種陰極の水素過電圧 日本電池 °藤田雄耕, 中村仁志 |
| C 108. ポーラロ極大波における不安定性-電算機によるシミュレーションおよび実験的証明 | D 112. 衛星用蓄電池の充電能率測定システム 東大宇宙研, 日本電気, 古河電池 後川昭雄, 河端征彦 |
| 職業訓練大 °森岡勝海, 青柿良一, 小瀬 豊 | 高橋慶治, 富田秀穂, 岩岡貞利, 藤田 清, °滝沢祥浩 |
| C 109. 表面組成制御によるエレクトロキャタリシス (その1) 山梨大工 本尾 哲 | D 113. 二酸化マンガン原料としての炭酸マンガンの合成 有明高専 田辺伊佐雄 |
| C 110. 表面組成制御によるエレクトロキャタリシス (その2) 山梨大工 本尾 哲 | °永田良一, 渡辺 徹, 宮本信明 |
| | D 114. 炭酸マンガンの常圧熱分解酸化による二酸化マンガンの合成 有明高専 田辺伊佐雄 |
| 座長 逢坂哲彌 (13:30～15:10) | |
| C 111. 白金電極上におけるエチレン還元に対するad- | |

| A 会 場 | B 会 場 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| A 110. チトクロム C ₃ のボルタンメトリーおよびボテシオメトリー W.F. Sokol, D.H. Evans, 八木達彦, 仁木克己 | 岐阜大工 °箕浦秀樹, 牧野太輔, 上野康定, 立木正泰 |
| A 111. 生物体質センサ: 化学修飾電極表面の構造について 阪大基礎工, 帝国臓器製薬 °首藤伸定 | B 110. 半導体トンネル電極を用いる電気化学計測(2) 励起分子測定への応用 |
| 外村正一郎, 山本直登, 坪村 宏, 沢井政信 | 東大生研 °小林健吉郎, 会川義寛, 鍤柄光則 |
| A 112. アフィニティメンブレンインボテンシャル法による血清アルブミンの測定 東大工大資源研, 織高研 相沢益男, 市村 裕 | B 111. 亜酸化銅の光電極反応 |
| 鈴木周一, °水谷文雄, 津田圭四郎, 佐々木寛二 | 同志社大工 °平山大造, 西村能延, 山下正道 |
| 座長 山本直登 (15:10~16:25) | B 112. 塩化物溶融塩溶媒系の光電解酸化 |
| A 113. 人工臓用血液直接測定型グルコースセンサの開発 名工大, 名大医 °池田章一郎, 青山典仁 | 東北大工 °内田 勇, 漆畠広明, 外島 忍 |
| 伊藤 要, 大倉国利, 市橋秀仁, 近藤達平 | 座長 神谷信行 (15:10~16:25) |
| A 114. UF膜を用いた固定化酵素膜電極の信頼性と応答性 東大工大資源研, 東芝総研 鈴木周一 | B 113. 半導体光触媒作用による水と炭素化合物のエネルギー変換 分子科研 °川合知二, 坂田忠良 |
| 相沢益男, 佐藤祐一, °小山昌夫 | B 114. トリフェニルメタン系色素を用いる湿式光電池 |
| A 115. 酵素固定化電極 松下電器エネルギー変換研 °飯島孝志, 中村研一, 南海史朗 | 都立大工 °志村美知子, 中村哲也, 馬場英夫 |
| 座長 村林真行 (16:25~17:15) | B 115. 酸化亜鉛半導体電極上への界面活性色素の二分子層吸着と増感光電流 |
| A-L1. 生物電気化学センサの最近の展開 東大工大資源研 鈴木周一 | 阪大基礎工, 台糖ファイザー °中戸義礼 松村道雄, 光田憲朗, 伊藤晴康, 坪村 宏 |
| | 座長 志村美知子 (16:25~17:15) |
| | B 116. 化学修飾電極上での分光増感 |
| | 東北大工 °久保田知子, 藤平正道, 長 哲郎 |
| | B 117. レーザー誘起光音響分光法による分光増感過程の研究 東大工 岩崎 保, 沢田嗣郎 |
| | °藤嶋 昭, 本多健一 |

| 第 2 日 | |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 〔 低 温 プ ラ ズ マ 化 学 〕 | |
| 座長 橘 孝二 (9:10~10:50) | 〔 半 導 体 電 極 〕 |
| A 201. α , β -不飽和カルボニル化合物のプラズマ分解 埼玉工大工 °矢島竜彦, 手塚 還, 土屋敦彦 | 座長 川合知二 (9:10~10:50) |
| A 202. 高周波放電を用いた金属窒化物の合成 青山学院大理工 °小沼光晴, 神崎 恙, 松本 修 | B 201. 電気化学発生効率に影響を与える諸因子 東大工 °伊藤公紀, 本多健一 |
| A 203. プラズマ流輸送方法における反応の考察 日立製作所 武藏 梶本 尚 | B 202. ポリモリブデン酸イオンによる水の光分解 東大工大資源研 °山瀬利博, 伊香輪恒男 |
| A 204. 無声放電におけるオゾン生成 上智大理工 °杉光英俊, 岡崎幸子 | B 203. 水溶液における鉄(II)とNOの錯生成と光電気化学 山口大工 °小倉興太郎, 渡辺正裕, 小関哲哉 |
| 森脇隆夫, 鈴木桃太郎 | B 204. レドックス系光電池の電極触媒について 横浜国大工 神谷信行 |
| 座長 杉光英俊 (10:50~12:30) | 座長 岸 富也 (10:50~12:30) |
| A 205. プラズマ重合 原研高崎, 中国塗料滋賀 °後藤田正夫, 荒谷 黙, 沖中麻夫 | B 205. 励起芳香族炭化水素-電子受容体系による光電気化学 筑波大 °北村彰英, 桜木宏親, 徳丸克己 |
| A 206. グロー放電による送浸透膜の合成と逆浸透特性 東理大理, 原研高崎 °橘 孝二, 鈴木 彰 | B 206. 界面電荷移によって開始される色素の光化学反応 東大工 °滝沢卓朗, 渡辺 正, 本多健一 |
| | B 207. 一次元金属錯体電極の光電極反応 |

| C会場 | D会場 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| atom の効果 山梨大工 °古屋長一, 本尾 哲 C 112. 蟻酢酸化に対する各種 ad-adom の賦活効果の比較 山梨大工 渡辺政広, °本尾 哲 C 113. 白金上における Sn, Pb ad-atom のインピーダンス法による研究 山梨大工 °柴田正実, 古屋長一, 本尾 哲 | °宮本信明, 永田良一, 渡辺 徹 D 115. 炭酸マンガンの高圧熱分解酸化による二酸化マンガンの合成 有明高専 °田辺伊佐雄 永田良一, 宮本信明, 渡辺 徹 座長 田坂明政 (15:10~16:10) |
| C 114. γ相リチウムバナジウムブロンズのカソード挙動 慶大工 °福田英夫, 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆 C 115. 鉄ニッケル系フェライトのアノード挙動 慶大工 °村岡正章, 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆 座長 徳田耕一 (15:10~16:10) | D 116. Al/FeS ₂ 系溶融塩電池の開発(その2) - FeS ₂ 極への添加物効果 東理大理工 小浦延幸, °井上利弘 D 117. 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 D 118. 溶融塩電解における自然対流下での物質移動現象 京大工, 教養 吉沢四郎, °伊藤靖彦, 村田利雄 座長 内田 勇 (16:10~17:10) |
| C 116. ニッケルボライド上の酸素反応 早大理工 逢坂哲弥, 石橋宏之, °速藤哲雄, 吉田 忠 C 117. 鉄電極の電気化学的性質に及ぼすイオン注入の効果 理研, 埼玉工大工, 東理大理工 °高橋勝緒 岡部芳雄, 河本真理, 岩本正哉 C 118. 酢酸ブチル / 硫酸コバルト水溶液界面におけるコバルト電析物の形態 秋田大鉄, 理研 °金子紘征, 玉虫伶太 座長 谷口 功 (16:10~17:10) | D 119. 銀-硝酸銀水溶液系の流動層電解 慶大工 °湯本公庸, 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆 D 120. 回転二重電極電解槽の試作 北大工 °佐々木健, 武田誠一郎, 石川達雄 D 121. 二次元的に見た充てん複極槽(Ⅲ) 京大工, 教養 °宮崎義憲, 片桐 晃, 吉沢四郎 |
| C 119. コバルト電析の形態と電位 京大工 °吉武 優, 山川宏二, 吉沢四郎 C 120. 電析における結晶形態不安定性理論 - その理論的解明と実験的解析(1) 京大工 °牧野 徹, 青柿良一, 小瀬 豊 職業訓練大 °牧野 徹, 青柿良一, 小瀬 豊 C 121. 電析における結晶形態不安定性理論 - その理論的解明と実験的解析(2) 職業訓練大 °牧野 徹, 青柿良一, 小瀬 豊 | |

10月16日 (火)

| 〔基礎電気化学〕 | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 座長 青柿良一 (9:10~10:30) | |
| C 201. 硫化ニッケルのアノード挙動 慶大工 °花田直紀, 都筑佳子, 三木崇嗣 岸 富也, 永井 隆 | |
| C 202. 鉄を固溶した硫化ニッケルの電極挙動 慶大工 °乙部和子, 花田直紀, 岸 富也, 永井 隆 C 203. 高次化学反応を含む電極反応の限界電流 - 時間曲線(2) 2次接触反応電流 東工大総合理工 °山口秀一郎, 徳田耕一, 松田博明 C 204. 非水溶媒用対流ボルタントリーセル 東工大総合理工 °杉本秀夫, 徳田耕一, 松田博明 座長 古屋長一 (10:30~11:30) | |
| C 205. 定電位測定における液抵抗誤差と分極曲線の歪みについて 東方技研 呂 秋成 C 206. カドミウムイオン選択性電極における銀の役割 | |

| 〔応用電気化学〕 | |
|-----------------------------------------------------------------------------|--|
| 座長 米山 宏 (10:50~12:30) | |
| D 206. 希薄溶液中からの銅の電解回収(その2) 東理大理工, 総研化学 関根 功 °平松重雄, 斎藤 浩 | |
| D 207. チオ硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸銀ナトリウム水溶液の電解還元 同志社大工 田坂明政 °井谷 淳, 大石茂樹, 梅野克彦, 越賀章年 | |
| D 208. 流動作用下の無電解メッキによる磁性薄膜 東レ 広瀬正一 | |
| D 209. 非磁性 Ni-P 無電解メッキ層を中間層とする磁性薄膜 東レ 広瀬正一 | |
| D 210. 亜硫酸塩を含む硝酸ナトリウム水溶液による電解加工 機械技研 山本秀夫 | |
| 座長 奥山 優 (13:30~14:50) | |

| A 会 場 | B 会 場 |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 後藤田正夫 | |
| A 207. シリコンのプラズマ陽極酸化 東大工 °ホー・コック・バー, 菅野卓雄 | B 208. ジチオオキサミド銅(II)配位高分子累積膜による光電極増減(第1報) SnO ₂ 電極 徳島大工 °金崎英二, 池上芳章, 神田精一 |
| A 208. GaAs のプラズマ陽極酸化膜成長機構 東大工 °山崎王義, 菅野卓雄 | |
| | |
| 座長 植本 尚 (13:30~14:45) | 座長 鋤柄光則 (13:30~14:45) |
| A 209. イオンプレーティングによるAl-Si界面の性質 武蔵野通研 °板倉正幸, 大平文和 | B 209. 長鎖アルキルメロシアニン累積膜被覆電極の光電極反応 織高研, 早大理工, 鶴見大鷲, 電総研 °入山啓治, 吉浦昌彦, 石井淑夫, 杉道夫 |
| A 210. アモルファスシリコンの製造条件による組成と物性 阪大工 °牛田克己, 井村 建, 平木昭夫 | B 210. ルテニウムクロロフィルの光電気化学的性質 東大工資源研 相沢益男, °吉武順一, 鈴木周一 |
| A 211. プラズマ付着による非晶質シリコン膜の形成 武蔵野通研 °吉原秀雄, 木内幹保 松尾誠太郎, 岡田育夫 | B 211. クロロフィル累積膜被覆電極の光電極反応の検討 早大理工, 織高研 °吉浦昌彦, 入山啓治 |
| | 座長 森崎 弘 (14:45~16:00) |
| 座長 菅野卓雄 (14:45~15:35) | B 212. 銅フタロシアニン電極の近赤外域における光応答 織高研 南信次 |
| A-L2. アモルファスSi-H合金の構造特性 東大物性研 °箕浦 茂, 辻 和彦, 大柳宏之 | B 213. 酸化亜鉛電極に対する金属テトラフェニルポルフィンの分光増感作用 阪大基礎工 °松村道雄, 光田憲朗, 坪村 宏 |
| 司会 松本 修 (15:35~16:05) | B 214. テトラフェニルポルフィリンの光電気化学特性 阪大工 °神保裕行, 米山 宏, 田村英雄 |
| パネル討論 「低温(非平衡)プラズマにより極限状態はどこまで再現可能か」 | |

[展 示 会] — 科学機器・測定装置 —

(順不同)

| | |
|--------------|----------------------------------------|
| 北斗電工株式会社 | 定電位電解装置, 関数発生器, 回転電極, 無抵抗電流計, クーロンメーター |
| 日厚計測 | 回転リングディスク電極装置ほか |
| 日亜計器株式会社 | 定電位電解装置ほか |
| 小島製作所 | ガス混合装置GM-2A・3Aほか |
| 理研電子株式会社 | 多現象X-YレコーダーD-72C, 二素子高速平衡記録計SP-H3Cほか |
| 柳本製作所 | ボルタンメトリックアナライザー P-1000 |
| 柳本商事株式会社 | ウシオ電機製品Xe, SHほか光化学反応用各種ランプ, 電源装置 |
| イーグル商事株式会社 | ボテショ / ガルバノスタット, ユニバーサルプログラマーほか |
| 株式会社理経 | 毒ガス漏洩検知警報器ほか |
| バイオニクス機器株式会社 | オリオン社イオンメータ各種, シュガーナライザーほか |
| 株式会社日科機 | |

| C会場 | D会場 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| についての考察 東大工 仁木栄次, °白井ひで子 C 207. Ag/AgClO ₄ (in CH ₃ CN)基準電極の特性 熊本大工 安河内一夫, °谷口 功 山口博子, 五嶋祐治朗 | D 211. 沸騰伝熱銅表面の腐食 慶大工 °渋谷浩司 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆 |
| [工業物理化学] 座長 出来成人 (11:30~12:30) | D 212. 陽極酸化したアルミニウムの孔食について 兵庫工試 °高谷泰之, 加藤敏春, 横山 崇 |
| C 208. ステンレス鋼のすきま腐食の成長過程(II) 山梨大工, 東大工 °初鹿敏明, 早川保昌, 久松敬弘 | D 213. 化学的に不動態化した鉄の電気化学的還元 山口大工 °小倉興太郎, 和田秀之 |
| C 209. タールエポキシン塗料の防食性能 東理大理工 関根 功, °太田清和 | D 214. 高温水中におけるSUS-304ステンレス鋼の電気化学的挙動 岩手大工, 日立製作日立研 丹野和夫, 熊谷直昭, °加藤浩二, 湊 昭 |
| C 210. 軟鋼の腐食に及ぼすオキシ酸塩の影響 東理大理工 関根 功, 谷沢和彦, °望月敬史 | 座長 小倉興太郎 (14:50~15:50) |
| 座長 関根 功 (13:30~14:50) | D 215. アルミニウムのアノード皮膜のインピーダンス特性 松下電器, 東工大工 °小川泰弘, 春山志郎 |
| C 211. 無電解メッキ皮膜の諸物性に及ぼす活性化および促進化処理効果 逢坂哲弥, 長坂英昭, °後藤文雄, 菅原文雄 | D 216. 回転電極における黄銅材料の陽極溶解 豊田中研 °渡辺祐治, 阿部勝司, 二宮 清 |
| C 212. 酸素による液相酸化反応速度の電気化学的測定法 横浜国大工 °福岡正雄, 高橋正雄 | D 217. 回転スプリット・リングディスク電極による硫酸酸性溶液中のFe-Ni合金の陽極溶解の研究 - Ni組成による影響 小山高専 奥山 優 |
| C 213. 窒化リチウムーハログン化リチウム系のイオン導電率 名大工 高橋武彦, °桑原勝美 | |
| C 214. 高濃度電解質水溶液中における水の挙動 神戸大工 °出来成人, 平野幹二 横井英雄, 金治幸雄 | |
| 座長 初鹿敏明 (14:50~15:50) | |
| C 215. 簡易な湿度制御方法 大工試 °中村 治, 萩野 黙, 児玉皓雄 | |
| C 216. 希土類硫化物 Ln ^{II} Gd ₂ S ₄ (Ln ^{II} : Sm, Eu)の合成とその物性 阪大工 °佐藤峰夫 仁木憲一, 足立吟也, 塩川二朗 | |
| C 217. 酸化クロムのプラズマ還元 東大工 °石塚隆一, 明石和夫 | |

[会場のご案内]

東京大学教養学部

東京都目黒区駒場3丁目8番1号

○ 学術講演会場

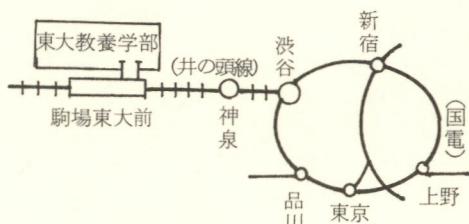
○ 展示会場

○ ミキサー会場 学生会館食堂

〈交通〉

渋谷から、「京王帝都井の頭線」で、「駒場東大前」下車（渋谷から2つ目）。

正門を通り駅から徒歩3分。



講演座長

| 講演番号 | | A会場 | B会場 | C会場 | D会場 |
|------------------|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 第1日 10月15日(月) | 101 | | | | |
| | 102 | 足立吟也 (9:10~10:50) | 梅沢喜夫 (9:10~10:50) | 高橋勝緒 (9:10~10:50) | |
| | 103 | | | | |
| | 104 | | | | |
| | 105 | | | | |
| | 106 | 武田義章 (10:50~12:30) | 箕浦秀樹 (10:50~12:30) | | |
| | 107 | | | | |
| | 108 | | | | |
| | 109 | | | | |
| | 110 | 池田章一郎 (13:30~15:10) | 中戸義礼 (12:30~15:10) | 佐々木英夫 (10:50~12:30) | 石川達雄 (10:50~12:30) |
| | 111 | | | | |
| | 112 | | | | |
| 第2日 10月16日(火) | 113 | 山本直登 (15:10~16:25) | 神谷信行 (15:10~16:25) | 逢坂哲弥 (13:30~15:10) | 伊藤靖彦 (13:30~15:10) |
| | 114 | | | | |
| | 115 | | | | |
| | 116 | | 志村美知子 (16:25~17:15) | 徳田耕一 (15:10~16:10) | 田坂明政 (15:10~16:10) |
| | 117 | | | | |
| | 118 | | | | |
| | 119 | | | | |
| | 120 | | | | |
| | 121 | | | | |
| | L 1 | 村林真行 (16:25~17:15) | | | |
| | | | | | |
| 第2日 10月16日(火) | 201 | | | | |
| | 202 | 橘孝二 (9:10~10:50) | 川合知二 (9:10~10:50) | 青柿良一 (9:10~10:30) | |
| | 203 | | | | |
| | 204 | | | | |
| | 205 | | | | |
| | 206 | 杉光英俊 (10:50~12:30) | 岸富也 (10:50~12:30) | 古屋長一 (10:30~11:30) | |
| | 207 | | | | |
| | 208 | | | | |
| | 209 | | | | |
| | 210 | 樋本尚 (13:30~14:45) | 鋤柄光則 (13:30~14:45) | 出来成人 (11:30~12:30) | |
| | 211 | | | | |
| | 212 | | | | |
| L 2 パネル討論 | 213 | | | | |
| | 214 | | | | |
| | 215 | | | | |
| | 216 | | | | |
| | 217 | | | | |
| L 2 パネル討論 | | 菅野卓雄 (14:45~15:35) | | 初鹿敏明 (14:50~15:50) | 小倉興太郎 (14:50~15:50) |
| | | 松本修 (15:35~16:05) | | | |

A 101～A 115, A-L 1

A 201～A 211, A-L 2

----- A 会 場 -----

SnO_2 半導体を用いた CH_4 検出厚膜素子

日大生産工学部 平田陽三・兼房慎二・武田義章・原留美吉

〈はじめに〉 混成集積回路に用いられている厚膜印刷技術を用いて CH_4 ガス検出素子の厚膜化を試みた。厚膜素子を作製するには、素子材料を印刷可能なペースト状にする必要がある。そこで固結剤は有機溶剤と混合可能な親水性でなければならぬ。今回、固結剤としてメタノールシリカゲルを用いて素子材料をペースト状にして印刷した結果、十分な機械的強度および感度を有する素子を作製することができたので報告する。なお、素子構成成分である MgO の検出感度、応答時間などにおよぼす影響、および素子の剥離試験の結果についても報告する。

〈素子作製および測定方法〉 SnSO_4 を $600^\circ\text{C} / 1\text{hr}$ 焼成して得られた SnO_2 に PdCl_2 (1wt\%)、 MgO ($0 \sim 1.66\text{ wt\%}$) を混和し、 $800^\circ\text{C} / 1\text{hr}$ 仮焼成後粉粹したものと試料粉末とした。測定素子は、あらかじめ Pt-Au 電極を焼き付けてあるアルミニナ基板上に上記試料粉末を、1) アルミニウムに均一に分散し塗布したもの、2) 親水性シリカゲルを混合し塗布したもの、3) 親水性シリカゲルをトリメチルクロロシリケート処理して疎水性シリカゲルと混合、またはメタノールシリカゲルと混合し、印刷可能なペースト状にするために有機溶剤に均一に分散し、 60×10^{-3} シュのステンレススクリーニングを用いて厚膜印刷したものとを $600^\circ\text{C} / 1\text{hr}$ 焼成して作製した。図1に親水性、疎水性、メタノールシリカゲルの構造を示す。

測定回路は、素子と直列に検出抵抗を接続し、全体に 22 V を印加した。

ガス検出特性は、素子を動作温度 (400°C) で空気中においたとき、検出抵抗値を素子抵抗値の $1/10$ (検出電圧を 2 V に設定) にして、ガスとの接触により生じる素子抵抗値の変化を検出抵抗に生じる電圧変化として読み取った。

〈実験結果〉 図2に素子構成成分である MgO 混合量と CH_4 ガスに対する検出感度 (ガス濃度 5000 ppm) および応答時間 (ガス濃度 2000 ppm) との関係を示す。応答時間は 2000 ppm のガスを解離時に素子と接触させ、定常状態での感度の 80% の感度に達するまでの時間を測定した。図2に見るように MgO 混合量 0.7 wt\% までは感度は高くほぼ一定である。 MgO 混合量がこれ以上になると感度は低下する。応答時間は MgO 混合量の増加とともに

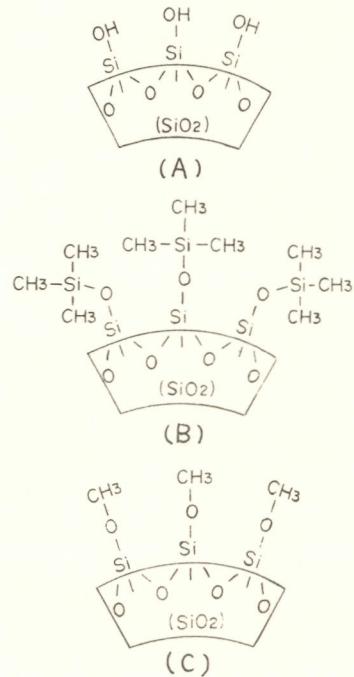


図 1
(A) 親水性シリカゲル
(B) 疎水性シリカゲル
(C) メタノールシリカゲル

に指數関数的に増大していく。そこで MgO 混合量は感度、応答性を考慮して 0.5 wt% とした。これをのことから、 $SnO_2 + PdCl_2$ (1 wt%) + MgO (0.5 wt%) を母体試料とした。

図 3 に母体試料およびこれに固結剤として各種シリカゲル (シリカ混合量 5 wt%) を混合した素子の CH_4 ガスに対する検出感度特性を示す。母体素子および親水性シリカゲルを固結剤として用いた素子の感度はほぼ同程度である。ここで素子を厚膜技術を用いて作製するに固結剤として疎水性シリカゲルを用いて厚膜化した場合、素子のガス感度は大幅に低下する。一方、固結剤としてメタノールシリカゲルを用いて厚膜化した素子は、母体素子および親水性シリカゲルを固結剤とした素子とほぼ同程度の感度を示す。このように CH_4 ガスに対する感度はシリカゲルの構造 (表面の OH 基) によるものと思われる。したがって、 CH_4 ガスなどの石油系ガスの検出素子を厚膜印刷技術で作製する場合、固結剤は親水性でなければならず、焼成後は素子表面に OH 基が残存している状態が必要である。このことから CH_4 ガス検出素子の厚膜化には固結剤としてメタノールシリカゲルが良好であることがわかった。

図 4 に素子の剥離試験の結果を示す。剥離試験は試料表面にテープ (住友スリーエム 898 接着力 1,133 g/cm²) を貼り、剥離後基板に残存している試料面積を付着強度の目安とした。シリカ混合量の増加により付着強度は増加する。シリカゲルの違いによる付着強度は、母体試料に親水性シリカゲルを混合したものが最も強く、メタノールシリカゲル、疎水性シリカゲルの順に付着強度が低下する。 MgO を混合しない試料では MgO を混合した試料と比較して強度は低くなっている。したがって付着強度は素子表面に残存する OH 基が多いほど強くなることがある。 SiO_2 と MgO と表面 OH 基との存在が強度の増加に寄与しているものと考えられる。

〈結論〉 厚膜印刷技術を用いて CH_4 ガス検出素子を厚膜化する場合、素子固結剤として親水性であるメタノールシリカゲルを用いることにより十分なガス感度および付着強度を有する厚膜素子を作製することができた。また、シリカ、 MgO 、表面 OH 基の共存が付着強度に大きく関係しているものと考えられる。

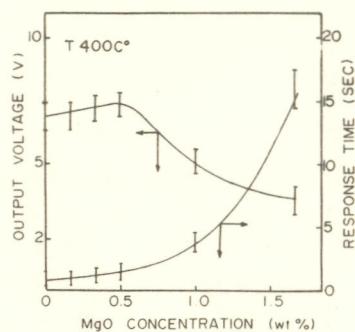


図 2 (素子温度 400°C)

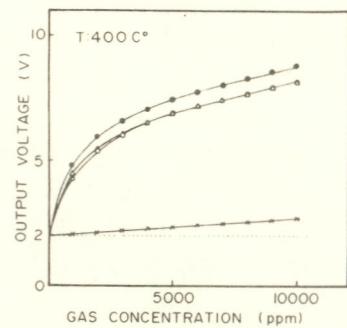


図 3 (素子温度 400°C)

- $SnO_2 + PdCl_2$ (1 wt%) + MgO (0.5 wt%)
- + 親水性シリカゲル
- △ + メタノールシリカゲル
- ×

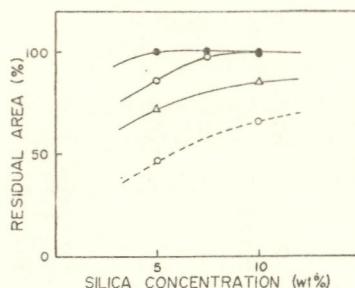


図 4

- 親水性シリカゲル
 - メタノールシリカゲル
 - △ 疎水性シリカゲル
- MgO 有 ——
無 -----

H₂ガス雰囲気中におけるRh-SnO₂の発振特性

(日大生産工学部) 兼房慎二, 新田正義, 平田陽三, 原留美吉

[目的] 前回 SnO₂ に PdCl₂ (1wt%), Mg(NO₃)₂ (1wt%) を混合し、シリカで固結した素子は CO が入る空気中で抵抗変化を伴なう安定な発振現象を現わすことを報告した。今回は RhO₂ に替えて Rh を混合した SnO₂ 素子が H₂ ガスを含む空気中で比較的速い発振現象 (発振周波数 $f = 4 \sim 500$ Hz) が現われるのを見い出したので報告する。

[方法] SnO₂ に PdCl₂ (1wt%), Mg(NO₃)₂ (1wt%) を混合し、800°C, 1 時間焼成後粉碎し、Rh を 6wt% 混合し、再び 800°C, 1 時間焼成を行なった。この焼結体を粉碎後、アルコール中に均一に分散させ、あらかじめ白金-金電極を印刷したアルミニウム基板上に塗布後 600°C, 1 時間焼成したものを測定試料とした。

測定は素子に直列に検出抵抗を接続し、ガスとの反応により生じる素子抵抗値の変化を検出抵抗に生じる電圧変化として読み取った。回路全体への印加電圧は 4.4 V とし、ガスとの反応前に検出抵抗に生じる電圧を 4 V になるように検出抵抗値を設定した。

[結果] 図 1 に素子温度 $T = 97^\circ\text{C}$ における

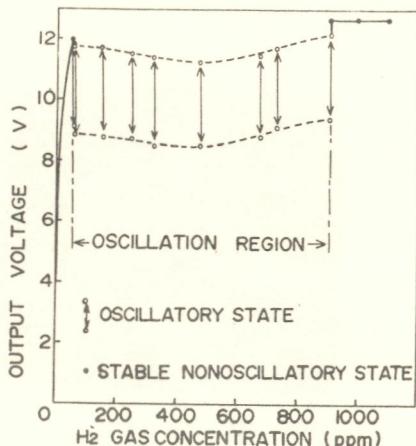


図 1. H₂ ガス濃度-検出電圧特性。

発振は破線間で生じる。

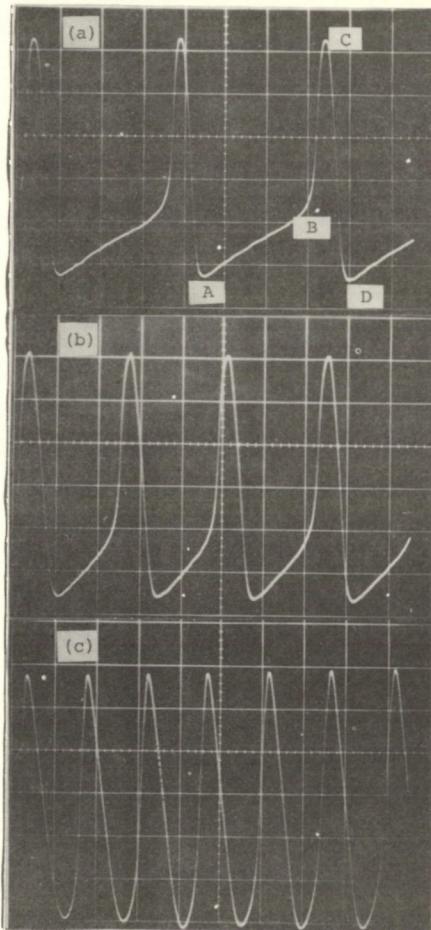


図 2. 発振波形
H₂ ガス濃度: (a) 256 ppm, (b) 329 ppm, (c) 675 ppm, 感度: 0.5 V/cm, 時間: 50 ms/cm.

H_2 ガス濃度一検出電圧特性を示す。素子と接触する H_2 ガス濃度を随時増加させたとき、58 ppm のガス濃度に達すると抵抗値変化を伴なう発振が開始する。ガス濃度がさらに増加し、910 ppm になると発振は消滅する。図中実線は非発振状態を現わし破線領域内は発振状態を現わす。今回得られた発振波形を図2に示す。図中(a),(b),(c)は各々 H_2 ガス濃度が 356 ppm, 379 ppm, 675 ppm のときの波形である。図にみるよう点 A → Bまでの緩慢な変化と点 B → C → D の急激な変化の2つの部分から成っている。前者は H_2 ガス濃度に依存する。すなわち点 A → B までに要する時間が H_2 ガス濃度の増加に伴なって減少する。一方 B → C → D に要する時間は H_2 ガス濃度に依存しない。このため波形全体が H_2 濃度の増加により周期が短くなり周波数は増加する。この H_2 ガス濃度と発振周波数および発振振幅との関係を図3に示す。発振周波数はガス濃度に対して直線的に変化することがわかる。発振が消滅する H_2 ガス濃度域近くに達すると発振波形には発振振幅が指数的に減少し消滅する状態と再び発振振幅が増加し持続発振に戻る状態が繰り返し現われる。図4は発振振幅が減衰消滅する過程の発振波形を現す。この現象において減衰は指數的であり、発振周波数は振幅の減少と共にわずかに増加する。

今回見出した抵抗値変化を伴なう $Rh-SnO_2$ 系素子の H_2 ガスを含む空気中での発振と PtO_2-SnO_2 系素子で観測される CO ガスを含む空気中での発振との相違点は、
(1) 発振周波数が高い (素子温度 40 °C で 500 Hz の発振周波数をもつ波形を観測される),
(2) 発振振幅のガス濃度依存性が非常に少ない,
(3) 素子動作温度が低い,
(4) ガス濃度による周波数変化が波形の一部分の変化に依る, などを見出した。

さらに PtO_2-SnO_2 系素子では H_2 ガスによる発振現象は観察されなかつた。

今回報告した Rh 混合素子においては Pd が混合されていない場合発振は観測されなかつた。また Rh の替りに Pt を混合した素子および SnO_2 に Pd および MgO のみが混合されている素子においても発振は観測されなかつた事などから, Pd および Rh の白金属元素の効果によるものと考える。

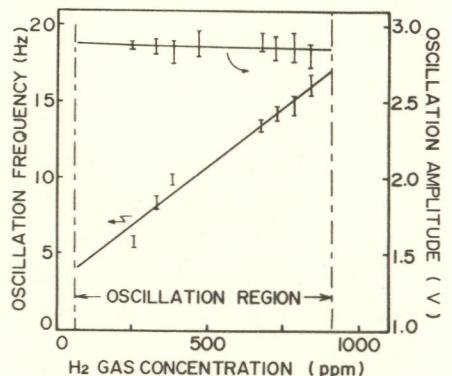


図3. H_2 ガス濃度一発振周波数、発振振幅。

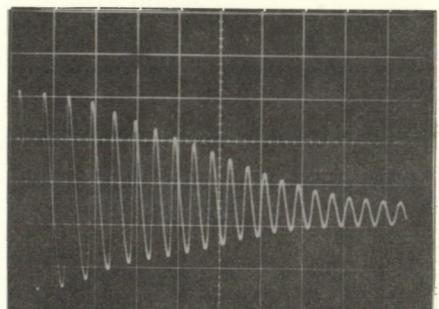


図4. 発振振幅が減衰消滅する発振波形。 H_2 ガス濃度: 785 ppm, 感度: 0.5 V/cm, 時間: 0.1 sec/cm

$\text{ThO}_2 - \text{SnO}_2$ 厚膜素子の CO ガス検出特性

日大生産 新田正義・兼房慎二・阿部治・原留美吉

[序]

SnO_2 を母体としたガスセンサと CO ガスとの反応機構は不可逆吸着が主となるものと考えられる。この反応では、 SnO_2 表面に CO_2 基が生成され CO ガスは CO_2 に酸化されて脱離する。このため CO ガスとの反応で SnO_2 表面に CO_2 基が露出する。従ってガスセンサの置いた密閉気中に存在する水蒸気などの影響を受けやすく、さらに SnO_2 に含有する水酸基量も特性に大きな影響を与えるものと思われる。そこで SnO_2 表面を脱水し、さらに素子表面を疎水化した SnO_2 素子センサを作成し、CO ガスの選択性検出および素子特性の温度依存性を改善を試みた。

[素子作製]

素子は $\text{NaO}_2 = \text{PbCl}_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を各 1 wt% 混合して焼成粉末 (700°C , 1 hr) を母体とし、さらにオミ成分として ThO_2 を混合した。この試料粉末に疎水性シリカゲルが分散した有機溶剤を混合した。この感ガスペーストを用いて、スクリーンプロセスにより厚膜素子を作製した。得られた素子の表面は O_2 粒子が均一に分布している。このため此表面を覆うトリメチルシリル基が素子表面を覆い、素子表面を疎水化するものと思われる。なお、トリメチルシリル基が素子表面に残留するこことを必要とするため、素子焼成温度を 400°C とした。

[測定結果]

図 1 は CO , H_2 , $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$, および C_3H_8 ガスの検出感度と素子温度との関係を示す。図 1(A) は母体試料を用いたときの結果である。図 1(B) は 5 wt% ThO_2 を母体試料に混合して粉末を焼結した素子の特性を現わしている。図 1(C), (D) は(B)で用いた試料粉末にそれより親水性および疎水性シリカゲルを混合して素子を用いたときの関係を現わしている。図にみるとように H_2 より石油系ガスは、いずれの素子の場合も素子温度の上昇に伴ない感度の上昇すること分かる。しかししながら、CO ガスに対する場合は素子の違いで特性が大きく変化する。例えば図(A), (C) に示した素子の CO ガス感度は素子温度上昇に伴ない増加する。一方 (B), (D) の素子

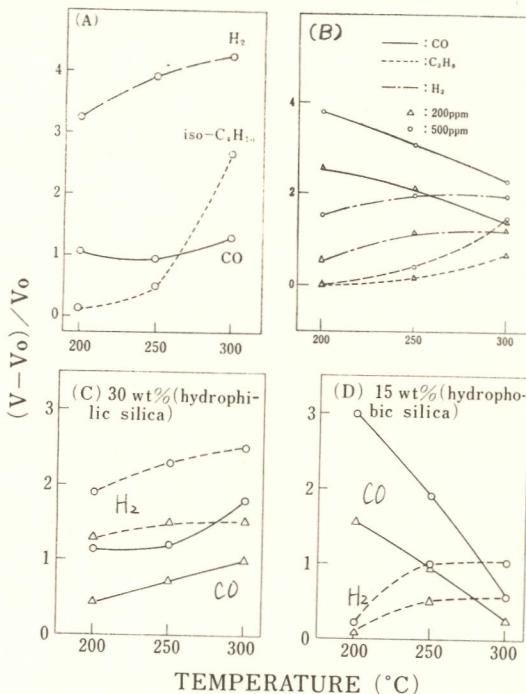


図 1. ガス検出感度と素子温度の関係

△: 200 ppm, ○: 500 ppm

は、素子温度上昇に伴ない感度は減少する。図からも明らかのように、素子温度が200°Cのとき(B), (D)の素子はCOガス検出の選択性が優れた素子である。

次に素子(A), (B)を用いて各種還元性ガスを含む空气中で抵抗温度特性を測定した。その結果の一例を図2に示す。昇温速度は1°C/sec, 各ガス濃度は0.32%である。前述したように(B)はCOガス検出の選択性が優れた素子である。COガスに対し、選択性を持つ素子は零圧気ガスの種類により特性が大きく変化することが分る。母体素子(A)の場合、どの零圧気の特性も約210°Cで電導度のピーク値が現われる。また、H₂, COガス零圧気中のスペクトルには低温側にさらに他のピーク値が観測される。一方(B)素子では唯一のピーク値が観測され、このピーク値は(A)素子で低温側に現われたピーク値に相当するものと思われる。この結果から母体試料にThO₂を混合すると高温域(～210°C)で現われる電導度のピーク値が消失することが分った。前記したように母体試料は約1wt%のPdを含有している。Xニズム-Pdを含まないSb₂O₃-SnO₂素子の同様な特性を調べてみた。その結果、Pdを含まない素子では、図2に示したような100～250°Cの温度域のピーク値は観測されなかった。これはPdの混合がこれらピーク値の生ずる一因となっているものと思われる。

[まとめ]

ThO₂は脱水反応・触媒作用に活性であることが知られており。母体試料にThO₂を混合した素子の抵抗温度特性には、吸着水の脱離によると思われる高温側(210°C)のピーク値が観測されなかった。抵抗値変化がSb₂O₃の表面抵抗に主として起因していることから、ThO₂の混合によりSnO₂表面が脱水されたものと推定される。(B)素子の抵抗値変化のピーク値は、CO零圧気中のスペクトルで発振現象を伴なっており素子表面がより酸化状態になるために生じたものと思われる。このような特性はPdを含まない素子では観測されない。このため素子表面の酸化には、Pdが重要な役割をしているものと思われる。以上述べたことから吸着水を含む素子(A, C)は、吸着水の脱離と共に素子表面が酸化状態にならることが考えられる。このことは図1に示したように、素子温度が高くなるほどCOガスに対する感度が高い事と一致する。このようにSnO₂を母材としたCOガス検出素子は、SnO₂表面を脱水することにより、COガス感度を高くすることが可能となり、さらに素子表面を疎水化することでH₂, 石油系ガスなどの感度を減少することができる、COガスの選択性を改善し得ることが明らかになつた。

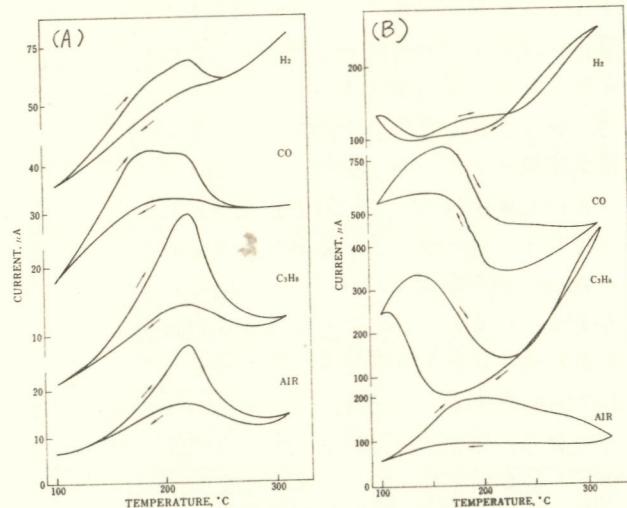


図2. 素子伝導度の素子温度依存性
昇温速度: 1°C/sec 降温速度: 0.7°C/sec

金属-半導体界面の電位障壁に及ぼすガス吸着の影響

大阪大学基礎工学部

外村正一郎, 武智敏, 松岡繼文
山本直登, 坪村宏

1 我々は Pd-TiO₂ダイオードが空気中に含まれる還元性ガス(H₂, CO, C₃H₆等)のモニターとして作動することを見出し, その作動機構を解明した¹⁾。すなわち, Pdの仕事関数は吸着している酸素の濃度に強く依存し, H₂ガス等の還元性ガスが空気中に存在すると吸着酸素は還元性ガスと反応し消費され, Pdの仕事関数は減少する。そのため, Pd-TiO₂界面の電位障壁_Bは, 空気中に含まれる還元性ガスの濃度に応じて変化し, その整流特性も変化する。しかし, Pdの仕事関数の変化をうまく取り出すには, どの様な半導体を選んでよいと云うのではなく, それに適した性質のものを用いる必要がある。そこで, 今回は半導体として, Si, SiO₂, CdS, GaP, ZnO, TiO₂等の無機半導体, 有機半導体と考えられている Cu-フタロシアニン(CuPc)を用い, Pd-半導体接合素子を作り, 界面の電位障壁に及ぼすガス吸着の影響を調べた。また, 半導体の種類による挙動の違いについて考察した。

2 無機半導体として, n型である, ZnO, CdS, Si, GaP, TiO₂の単結晶, ZnO焼結体, P型Si単結晶を用いた。半導体の片面はそれぞれ適当な金属を真空蒸着してオーミック接触を得, 他面にPd(約200Å)を真空蒸着してダイオードを作成した。

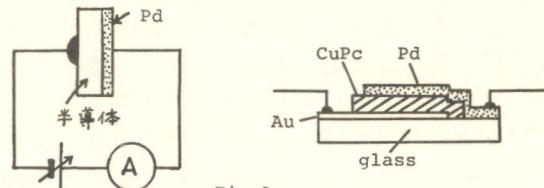


Fig. 1

Cu-フタロシアニンは, フタロシアニンとオーミック接触が得られるAuを蒸着したガラス板上に真空蒸着し(膜厚8000Å), その上にPdを真空蒸着して素子を作成した。(Fig. 1参照) 素子を入れたボックス中に一定量のH₂を入れ種々の濃度に調節し, 電気的測定を行った。また測定は室温で行った(素子温度25°C)。

3 Fig. 2にPd-TiO₂ダイオードの空気中及びH₂を含む空気中の電流電位(I-U)曲線を示す(I-U曲線での印加電圧はすべて, 半導体に対するPdの電位でUとして示す)。順バイアス電流の立上り電位はH₂量の増加に伴ないシフトしていく, オーミックな挙動を示すに到る。この変化は上にも述べた様に, 空気中のH₂量に応じてPdの仕事関数が変化し, それに伴ってPd-TiO₂界面の電位障壁_Bが変化するためと考えられる。Fig. 3, 4にPd-GaP, Pd-SiダイオードのI-U曲線を示すが, いずれも, Pd-TiO₂の場合とは異なり, H₂によりSiではほとんど, またGaPでは少ししか曲線は変化しない。しかし, Si表面に酸化

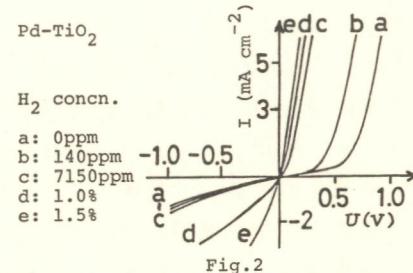


Fig. 2

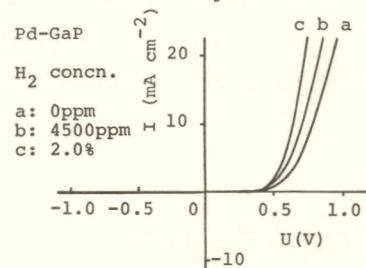


Fig. 3

被膜を作り、その上にPdを蒸着したPd-SiO₂-Si素子ではPd-TiO₂同様、H₂濃度に応じてI-U曲線は大きく変化する(Fig. 5)。また、Pd-CdS素子のI-U曲線はGaPの場合とほぼ同程度の変化を示す。Pd-ZnO素子(単結晶、焼結体とも)ではPd-TiO₂素子と同様の変化がみられた。この様に半導体の種類によりH₂による影響は異なる。次に、H₂により仕事関数を変化させる代りに、金属の種類を変えて仕事関数を変化させ、どの様に界面の電位障壁 ϕ_B が変化するかを調べた。その結果をKurtinらによって得られた結果²⁾と共にTable 1に示す。ここでSは、

$$\phi_B = S(\varphi_M - \varphi_{Sc}) + C$$

で定義されるもので、 ϕ_B は金属-半導体界面の電位障壁の高さ、 φ_M 、 φ_{Sc} はそれぞれ金属、半導体の仕事関数、Cは定数を示す。 $S = 1$ ということは金属の仕事関数に応じて電位障壁 ϕ_B が変化することを示し、 $S = 0$ は金属の仕事関数によらず ϕ_B が一定であることを示す。Table 1はZnO、SiO₂、TiO₂等の大きなバンドギャップを持つ、イオン結合性の強い物質では、Sは1に近く、Siの様なバンドギャップの小さい共有結合性の半導体ではSは0に近くなることを示しているが、この結果は先に述べた、H₂ガス濃度を変化させることにより求めた結果とよく対応している。この様にPd-半導体素子はH₂濃度により仕事関数を簡便かつ連続的に変化させられることから、金属-半導体界面の性質を調べる上で、また金属-TiO₂(or ZnO, SiO₂)素子はガスセンサーとしての応用だけでなく、吸着や表面での化学反応等に伴なう金属の仕事関数変化を調べる上で、非常に有用な方法となることがわかった。次に、Fig. 6にフタロシアニンについての結果を示すが、H₂濃度によりI-U曲線は大きく変化する。I-U曲線の解析から、Cu-フタロシアニンはA型半導体であり、金属との界面にはSchottky障壁が形成されること、また、その障壁の値は金属の仕事関数の変化に応じて、変化することがわかった。

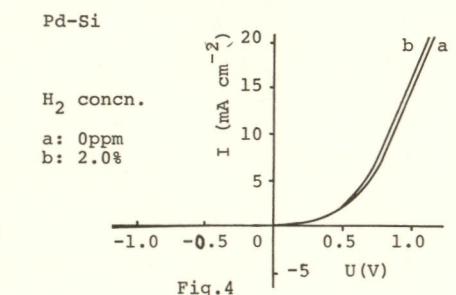


Fig. 4

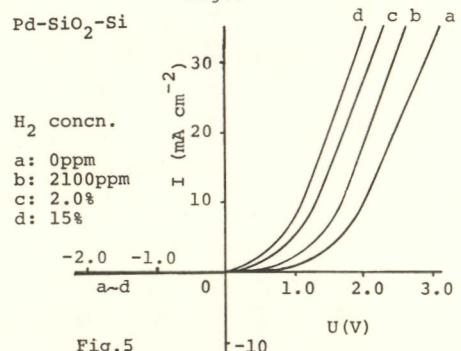


Fig. 5

| Semiconductor | S |
|-----------------------------------------------|-----|
| TiO ₂ , (ZnO), (SiO ₂) | 1.0 |
| CdS | 0.5 |
| GaP | 0.2 |
| (Si) | 0.1 |

Table 1
()はKurtinらの結果。

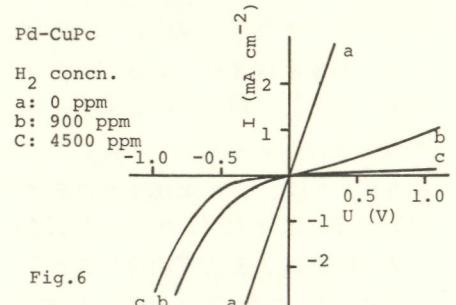


Fig. 6

- 1) 電気化学協会46回大会(1979), Surface Science, to be published.
- 2) S. Kurtin, T.C. McGill and C.A. Mead, Phys. Rev. Lett., 22, 1433 (1969).

センサーをめざした希土複合酸化物の触媒作用に関する基礎的研究

大阪大学工学部 荒川剛・足立吟也・塙川二朗

1. 希土複合酸化物は磁性材料などの機能性材料として電子工業の分野で注目を集めているものが多い。しかし、これをガスセンサーに応用しようという試みは少なく、またその触媒物性についても不明な点が多い。著者らは¹⁾これまで Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Gd}$) 化合物の触媒物性について、酸素およびメタノールの吸着にともなうこれらの化合物の電導度変化的測定あるいは磁化率の測定の面から検討を行なってきた。今日はさらに $\text{Cu}_{1.3}\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ オージェスペクトルおよびこの化合物の格子エネルギーの面から検討した結果を報告する。

2. Ln_2CuO_4 は市販の CuO (純度 99.9% 以上) と Ln_2O_3 (純度 99.9% 以上) を所定量混合し、これを圧縮成型後、空気中において 1000°C で 8 時間焼成して得た。これは粉末 X 線回折法により K_2NiF_4 型構造をとることを確かめた。次にアルミニウム板に薄く焼結させた Ln_2CuO_4 素子を、キャリヤガス流通系、試料注入部および検出器よりなる実験装置に取り付け、これに一定電流を流し、100 ~ 500°C の温度範囲で各種ガスの吸着にともなう抵抗変化を mV 記録計で測定した。オージェスペクトルは ESCA 650B (島津製) を用い、分析試料室導入前に試料を約 10^{-4} Pa 以下で 20 分間脱気した後、室温および 300°C (< 10^{-5} Pa) で測定した。

3. 図 1(a), (b) はキャリヤガスを N_2 および乾燥空気とした時のメタノールの吸着にともなう Ln_2CuO_4 の応答率 - 温度曲線である。キャリヤガスが N_2 の場合、 Eu_2CuO_4 および Gd_2CuO_4 の活性が高いが、 Nd_2CuO_4 は 500°C までほとんど活性を示さなかった。一方キャリヤガスを乾燥空気にすると、 Eu_2CuO_4 および Gd_2CuO_4 の見かけ上の活性が低下し、 Pr_2CuO_4 の活性の向上が見られる。 Pr_2CuO_4 の場合、酸素分圧 (0% → 20%) を上げてゆけば活性が次第に向上する。

次に活性の差に対しても Ln_2CuO_4 の格子エネルギーおよび $\text{Cu}_{1.3}\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ オージェスペクトルの面から検討を行なった。表 1 は Born-Haber サイクルから求めた Ln_2CuO_4 の格子エネルギーである。なお、 La_2CuO_4 および Pr_2CuO_4 のイオン化ポテンシャルは、これららの磁化率の測定から、 Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^{3+} が混在するとして求めたものである。 Pr_2CuO_4 および Eu_2CuO_4 は他にくらべて大きな格子エネルギーを有する。一方 Nd_2CuO_4 および La_2CuO_4 のそれは低い。

さらに、この化合物中の銅の価電子帯が結晶中でどのような変化を受けるか、 $\text{Cu}_{1.3}\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ のオージェスペクトルによって検討した。その 1 例を図 2 に示す。これは室温で 1 分間 Ar^+ エッティングを行なった後のスペクトル

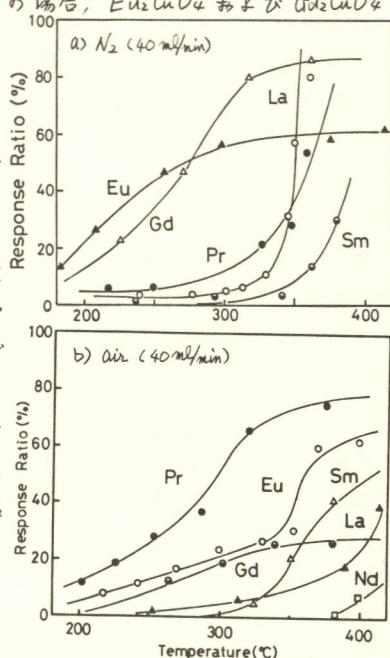


図 1 Ln_2CuO_4 上へのメタノール吸着にともなう応答率 - 温度曲線

表1 Ln_2CuO_4 の格子エネルギー

| Compound | $-\Delta H_f$ | | ΔH_{sub} | | I | | $2D_0 + \frac{1}{2}RT$ | A | ΔH_c^* |
|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|-------|------------------------|------|----------------|
| | $-\Delta H_f(\text{Ln}_2\text{O}_4)$ | $-\Delta H_f(\text{CuO})$ | $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Ln})$ | $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Cu})$ | I(Ln) | I(Cu) | | | |
| La_2CuO_4 | 428.7 | 37.8 | 95.5 | 72.8 | 1652 | 696 | 241.5 | 33.8 | 3218.4 |
| Pr_2CuO_4 | 434.0 | 37.8 | 79.5 | 72.8 | 1734 | 720.2 | 241.5 | 33.8 | 3279.9 |
| Nd_2CuO_4 | 432.1 | 37.8 | 67.8 | 72.8 | 1769 | 646.1 | 241.5 | 33.8 | 3233.5 |
| Sm_2CuO_4 | 435.7 | 37.8 | 45.8 | 72.8 | 1851 | 646.1 | 241.5 | 33.8 | 3275.1 |
| Eu_2CuO_4 | 386.5 | 37.8 | 42.0 | 72.8 | 1920 | 646.1 | 241.5 | 33.8 | 3287.3 |
| Gd_2CuO_4 | 434.9 | 37.8 | 74.5 | 72.8 | 1785 | 646.1 | 241.5 | 33.8 | 3265.7 |

単位:(Kcal/mol), $*\Delta H_c = -\Delta H_f + 2\Delta H_{\text{sub}}(\text{Ln}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{Cu}) + 2I(\text{Ln}) + I(\text{Cu}) + 2D_0 + \frac{1}{2}RT - 3A$

が知られている。 Ln_2CuO_4 中の銅のオージェーイーはいずれも Cu_2O のそれよりも結合エネルギーの高い方に位置している。その中でも、 Nd_2CuO_4 のオージェーイーの結合エネルギーは最も大きい。さらにこれを 300°C に温度を上げて測定すると、いずれも結合エネルギーの低い方にシフトすることが認められ、 Pr_2CuO_4 のオージェーイーの位置は Cu_2O のそれに近い。しかし、 300°C においても Nd_2CuO_4 のオージェーイーの結合エネルギーは最も大きい。

続いて、 Ln_2CuO_4 の格子エネルギーとオージェーイーの位置との関係を図3に示す。 Pr_2CuO_4 および La_2CuO_4 は、 Eu_2CuO_4 と Nd_2CuO_4 を結ぶ直線関係からはずれるが、これはこれまでの実験から明らかに前者がP型を示し、M型を示す後者のものと価電子帯の性質が異なるためと考えられる。一方格子エネルギーの大きい Eu_2CuO_4 はそのオージェーイーが、格子エネルギーの小さい Nd_2CuO_4 にくらべて低い位置にある。しかも図1(a)からわかるように、 Eu_2CuO_4 の活性が高く、 Nd_2CuO_4 の活性は一番低い。これは図3より得られた結果とある程度の相関があることがわかる。さらに 300°C でのオージェーイーの位置と 300°C での応答率とは活性が低いものほどオージェーイーは高結合エネルギー側に位置するという関係が得られた。このように Ln_2CuO_4 の格子エネルギーは含まれる希土類元素によって異なること、これから Ln_2CuO_4 中の銅の価電子帯が大きく変化を受ける活性に何らかの影響を与えていくと考えられる。なお詳細については現在検討中である。

である。比較の為 CuO および Cu_2O の結果もあわせて示した。これまでに Cu_2O のオージェーイーのピーク位置は CuO のそれよりも高い結合エネルギー側にシフトすること

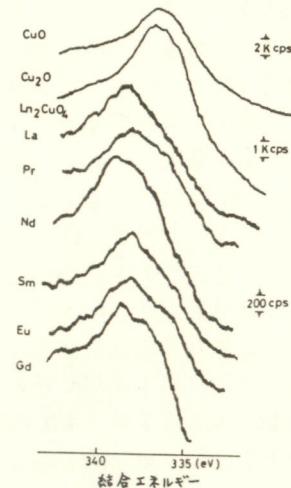


図2 Ln_2CuO_4 の $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_{x.5}\text{Mn}_{x.5}$ オージェスペクトル ($C_{1s} = 265.0\text{ eV}$ で補正, Ar^+ エッティング(1回)後, 室温で測定)

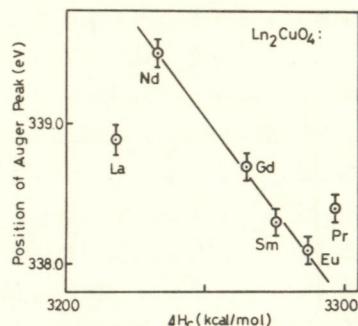


図3 ΔH_c とオージェーイー位置との関係

1) T. Atakawa, S. Takeda, G. Adachi and J. Shiokawa, Mat. Res. Bull. 14, 507 (1979)

貴金属塩を附与した酸化物半導体の水素ガス応答

大阪大学 工学部 李元博 米山宏 田村英雄

1) 目的

酸化物半導体はガスの吸脱着による導電率変化が著しくセンサー材料に適している。一般に酸化物半導体に貴金属塩を少量混合すると応答性はさらに向上することが知られ、これは貴金属塩の役割は必ずしも明らかではない。本研究では(1)附与した貴金属塩のエネルギー準位とセンサー作用との関係 (2)附与した貴金属塩の化学的性質とセンサー作用との関係を検討した。

2) 実験方法

酸化物半導体としては市販の ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , SnO_2 を用いた。これら粉末に 5wt% のポリビニルアルコールを少量の水と混ぜて乾燥後、プレス圧 3.37t/cm² で直徑 13mm 厚さ 1.35mm のペレット状に成形し 100°C で 2hr 烧結した。そして附与する金属塩の水溶液中に浸し真空乾燥法により塩を含浸させ乾燥後ペレットの両面に In を真空蒸着し面端よりリード線を取り出した。ガス応答の実験は Atm または空気をキャリヤーガスとして用い 1ml の H_2 ガスを打ち込むガスパルス法により行った。測定温度は 120°C に限定し定電圧法により 5V を印加し電流変化を記録した。

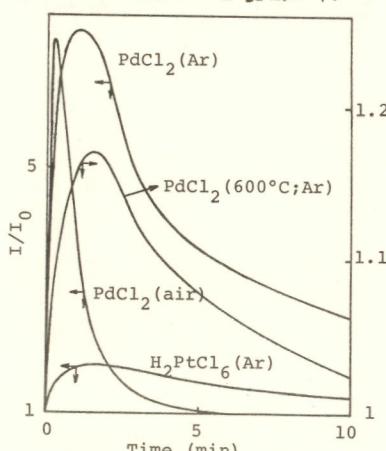


Fig. 1 $PdCl_2$, H_2PtCl_6 を含浸させた ZnO 試料の H_2 ガスパルス応答。

Table 1 半導体に附与した金属塩のエネルギー準位。

| | salts | treatment | $E_{Cs} - E_t$ (ev) |
|---------|-------------------------|-----------|---------------------|
| ZnO | none | | 0.57 |
| | $Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4$ | | 0.24 |
| | $Ce_2(SO_4)_3$ | | 0.51 |
| | $CoSO_4$ | | 0.40 |
| | H_2PtCl_6 | | 0.38 |
| | H_2PtCl_6 | 600°C 2hr | 0.51 |
| | $PdCl_2$ | | 0.31 |
| | $PdCl_2$ | 600°C 2hr | 0.21 |
| | $PdCl_2^*$ | | 0.34 |
| | $PdBr_2^*$ | | 0.45 |
| TiO_2 | PdI_2^* | | 0.54 |
| | PdO^* | | 0.55 |
| | Pd^* | | 0.47 |
| | $PdCl_2$ | | 0.46 |
| | $PdCl_2$ | | 0.21 |
| WO_3 | $PdCl_2$ | | 0.55 |
| | $PdCl_2$ | | 0.25 |

3) 実験結果と考察

Morrisonによれば種々の化合物を附与した試料の伝導の活性化エネルギーから付着種のエネルギー準位が次式により決定される。 $\log G$ vs. $1/T$ プロットの直線の勾配から

$$G = C \left\{ \frac{[Red]}{[Ox]} \right\} \exp \left\{ -(E_{Cs} - E_t)/kT \right\}$$

求めた種々の金属塩を含む試料の $(E_{Cs} - E_t)$ を表 1 に示す。また各種塩を附与した試料では H_2PtCl_6 に対する応答は H_2PtCl_6 , $PdCl_2$ を含浸させた試料のみ見られる。(図 1) $PdCl_2$ を附与した後 600°C で焼成処理を行うと応答感度は低下した。この結果は加熱により PdO が PdO (-部分) に変わったこと

によると考えられ、この点を確かめるため ZnO 粉末に $PdCl_2$, $PdBr_2$, PdI_2 , PdO を混合しプレス成形を行い加熱処理を施さない試料を調整し H₂パルス応答を調べた。結果を図2に示す。

応答感度の順序はハロゲン化パラジウムのイオン性の順序と一致した。ZnO以外の酸化物半導体に $PdCl_2$ を附与した試料の結果を図3に示す。応答感度は $ZnO \approx TiO_2 > WO_3 > SnO_2 > Fe_2O_3$ の順番となった。各半導体上での解離エネルギー-津波位を Nethcot の近似式より計算した半導体の電子親和力 (EA) と表1の ($E_{Cs} - E_t$) の値を加えることにより求め水素の解離エネルギーと共に示すと図4が得られる。実験結果から水素の解離エネルギーに近い値を持つものが大きく応答すると言えると SnO_2 以外はよく一致する。用いた

SnO_2 は比抵抗が小さくこのようは試料では下記も応答比が悪かつての恐らく比抵抗の問題に原因があると思われる。こう考えると H₂パルス応答が現われるには附与した金属塩の津波位が水素の解離エネルギーに適合しそうることが基本的に重要と考えられる。しかしこれは必要条件であっても充分ではない。 TiO_2 と比較的良く似た ($E_{Cs} - E_t$) を与える Ce^{+3} とは応答は認められなかつ。このことは金属塩との化学的な反応性の大小も無視しないことを示唆している。図3に示したパラジウム塩とは、応答は塩のイオン性の大きさと関係している結果が得られたことも塩自

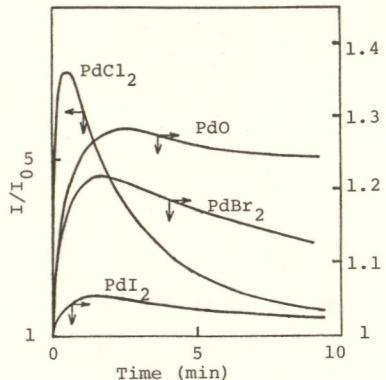


Fig. 2 $PdCl_2$, PdO , $PdBr_2$, PdI_2 を含む ZnO 試料の H_2 ガスパルス応答

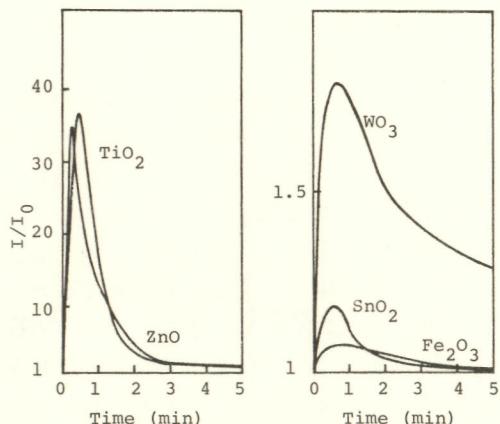


Fig. 3 $PdCl_2$ を含溶させた各半導体試料の H_2 ガスパルス応答

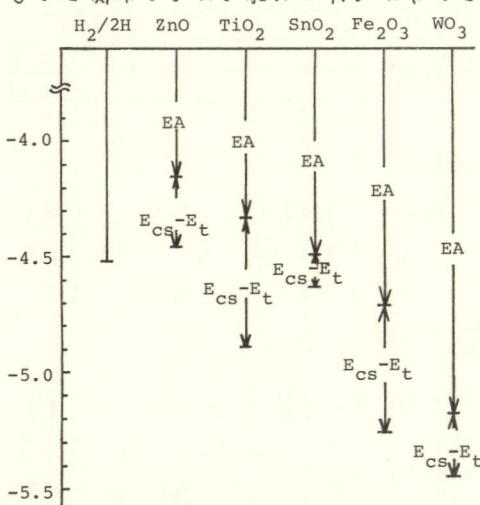


Fig. 4 半導体に附与した陽塩のエネルギー-津波位と水素の解離エネルギー。

身の化学的性質がセンサー作用に重要なことを示唆している。

熱処理ポリアクリロニトリルを用いたガスセンサ

愛媛大工 定岡芳彦 酒井義郎
九大経理工 山添昇 清山哲郎

一 謹言一 ポリアクリロニトリル(PAN)は電気伝導度は小さく、絶縁性を有しているが、熱処理をすることにより得られる物質は、その後系で金属のようになり半導体性を有している。この熱処理ポリアクリロニトリル(PPAN)は、ガスセンサーへの利用を考えられていふ他の有機半導体にくらべると電気伝導性はかなりよく、耐熱性も優れてゐる。

二 では、 250°C 前後で熱処理して得られるPPANフィルムにおける電気伝導性への水分およびアルコールの影響について検討した結果を述べる。

一方は一PAN(Ardid Chemical Company)は、DMF溶液からメタノールで用い再沈することにより精製した。PANの膜は、DMF溶液をあらかじめ洗浄、乾燥したパイレックスガラス($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$)上に塗布し、加熱乾燥することにより作製した。また、 CuCl_2 のPANへのドーピングは、DMF溶液中に所定の量を混入させた方法でおこなつた。

素子は、この試料を各ふんい気中 250°C 、6か以上加熱をおこなつた後、電極間距離 $200 \mu\text{m}$ で全電極をPPAN膜上に真空蒸着することにより作製した。電気抵抗はエレクトロメータ(タケダ理研TR8651)を用いて測定し、水分およびアルコールの導入は、キャリアガスを N_2 または O_2 とし流通法でおこない、濃度はトラップ法により決定した。

一結果一 図-1に酸素ふんい気中で作製したPPANおよび CuCl_2 (2wt%)ドープPPANの電気抵抗の温度による変化を示した。両試料共に $R = R_0 \exp(E/kT)$ の関係がみられ、活性化エネルギー(E)の値として 0.6 eV が見積られた。また抵抗値(R)は、 CuCl_2 ドープPPANの方がドープしていないPPANよりも約2桁小さくなることが判る。なお、酸素キャリアガスとして水分を測定槽内に導入した場合、PPANにおいて抵抗は減少するが、 CuCl_2 ドープPPANにおいては抵抗は増加する傾向がみられ、このことは、 H_2O が正電荷吸着することを考えるとPPANはP性、 CuCl_2 ドープPPANはP性を有していることを示唆している。

一方、酸素キャリアガスとしてiso- PrOH を通じた場合の抵抗変化は、図-2(a)に示す如く測定温度によらず異なり、温度が低い場合には水分に対する応答と同様、 CuCl_2 ドープPPANにおいて抵抗は増加するが、素子温度が高くなる場合では、抵抗は一度増加した後急激に減少する。この高温にみりiso- PrOH に対する応答性は、アルコールの正電荷吸着(吸着すると電子が試料側に遷移し正孔をトラップするこにより正孔濃度を減少させる)では説明できず、図-3に示すよう

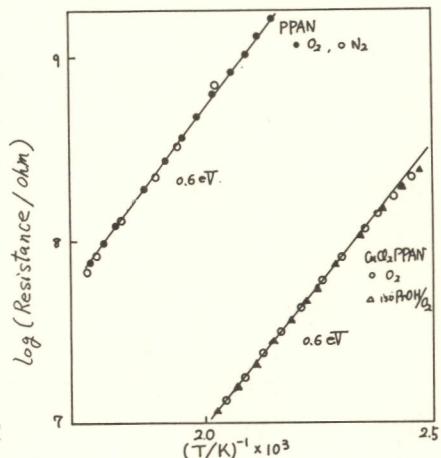


図-1 電気抵抗の温度依存性

に高温においては、アルコールの導入により、低温では認められなか、下電子温度の急激な増加がみられることから、これはアルコールの接触燃焼による発熱が原因と考えられる。

以上はキャリアガス加酸素の場合であるが、同様の実験工室素でおこなうと、図-2(a)とは異なり応答性、すなわち、アルコールの導入停止とくり返りと抵抗の変化率は次第に小さくなれるが見られ、このことは高温下みられる抵抗変化には酸素の供給が不可欠であることを示している。また、このアルコールに対する応答性は、熱処理時のふんい気によってかなり影響をうけ、非酸化性ガスであるN₂を用いて作製したものにくらべかなり悪くなることが判った(図-2(b))。

一般に PAN の 200~300 °C 下の熱処理では、分子の鎖状構造は水素化ナフチリジン核、ポリジン核構造に変化するといわれているが、酸素ふんい気下で得た PPAN では窒素ふんい気下で得た PPAN にくらべ図-4 にみられる様く、1780~1630 cm⁻¹ 下の赤外吸収が強くあらわれ、カルボニル基が導入されてゐることが予想される。更に、PPAN 表面にはかなりの量の酸素が存在することが XPS の結果から確認された。

一方、CuCl₂ドーピングの効果については、前述の抵抗を減少させることのはかに、アルコール導入に対する応答度を高める、即ち、燃焼度を高める効果が認められ、これは PPAN に配位した銅(II)が酸素分子の吸着サイトとして働くことによる、と考えられる。

一をりじー 热処理ポリアクリロニトリルの構造はかなり複雑であるが、今までに報告されている有機半導体ガスセンサーと異なり、触媒能を有してゐるため、特に P 型においては、共に正電荷吸着すると考えられる H₂O、アルコールを分離検出することが可能である。

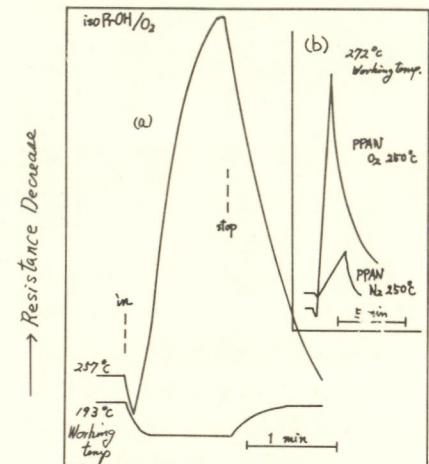


図-2 iso-PrOH に対する応答性

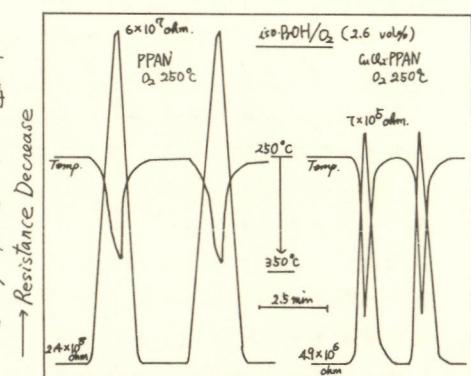
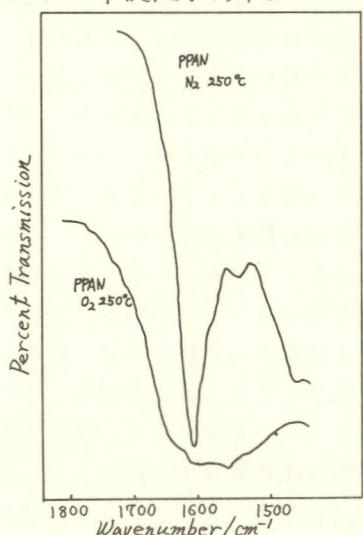


図-3 抵抗変化と電子温度変化
図-4 赤外吸収スペクトル



Thin-layer Potentiometry: μl レベルの体液中のフッ素イオンの分析

東京大学理学部化学教室
 梅澤喜夫, 千葉光一, 須田欣一, 原口経彦
 不破敬一郎, 藤原鎮男

〔序〕

Thin-layer Voltammetryは 1960 年代後半より Anson, Reilley らにより開発され、拡散の理論的研究、極微量試料への応用などが行われて確立した方法に発展している。更に 1965 年頃より流行し始めた光透過性電極 (OTE) と方法的に結合して Thin-layer OTE としても有用な手段になっている。

我々は生体系及び環境中の極微量試料を簡便にイオン電極で測定するために新しい方法を開発した。本法は、Thin-layer Potentiometry と呼びうるもので、多くの応用が可能であるが、ここでは μl レベルの尿中のフッ素イオンの分析について報告する。

〔実験〕

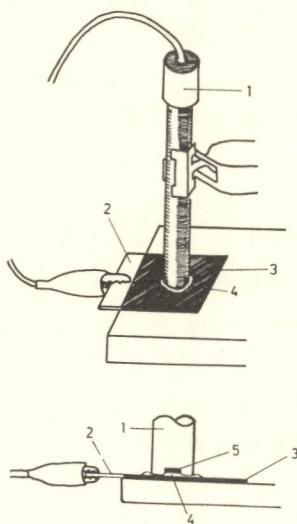
試薬: フッ素分析用標準溶液は、高純度 NaF を再蒸留水に溶かして調整した。緩衝液 (Total Ionic Strength Adjustment Buffer; TISAB) は、1M NaCl, 0.25M CH₃COOH, 0.75M CH₃COONa, および 0.001M Na₂C₂O₄ を再蒸留水に溶かして、1lとした。なお、Ag/AgBr および Ag/AgI の板状比較電極を用いる時は、TISAB に 1M KBr, 1MKI をそれぞれ加えた。

装置: フッ素イオン電極は電気化學計器社製、市販の比較電極は東亜電波社製 (HS-305 DP) のものを用いた。使用した pH メーターは - Fig.I Schematic Diagrams of the Measurement System

〔簡易型板状比較電極の作製と動作特性〕

ポテンシオメトリーではイオン電極と比較電極間の電位差測定によって測定が行われる。市販の比較電極では棒状電極が用いられ、両電極を溶液に挿入する方式で測定され、ゆえにある程度の液量 (10ml 以上) が必要とされる。 μl オーダーと非常に少ない試料量で測定を行う方式を開発するために、本研究ではフッ素イオン電極下部の形状、すなわち下部の凹状の部分に着目し、この空間に最少量の溶液を保持して、かつ比較電極とも液面接触を保つシステムを考えた。最も簡単には、板状電極を下からイオン電極に押しあてるシステムをつくることによることに実現される。図 1 に、以上のような発想にもとづく測定システムの概略図を示す。

板状比較電極は、50mm × 60mm の銀板の一部 (3%) を、1M KX (X = Cl, Br, I) 溶液に浸し、S.C.E. に



1) F⁻ electrode 2) Ag plate
 3) Ag/AgX 4) Sample Solution
 5) Crystal of LaF₃

に対して0.5Vで5分間電解し、 Ag/AgX 系比較電極を作製した。この板状比較電極に一般に20μlの試料溶液を滴下し、図1のような測定システムにセットして電位差測定を行った。

図2に板状 Ag/AgCl 比較電極を用いた場合のフッ素濃度に対する電位差の測定曲線を示す。それぞれの曲線は、試料溶液中の Cl^- 濃度が異なる場合に得られる応答曲線である。応答曲線の直線部分はNernstの式より計算される直線の傾き、すなはち約58mVであるが、応答曲線は試料溶液中の Cl^- 濃度の変化によってその電位がシフトする。市販の棒状比較電極では、 Ag/AgCl 電極は Cl^- 濃度一定の内部標準液と接触しているために、図2で観測されるような電位の変化は起こらないが、今回開発した板状比較電極は Ag/AgCl 電極が直接試料溶液と接触するために試料溶液組成の影響を受ける。すなはち、 Ag/AgCl 電極の標準電位の変化による影響を受けようとする必要があり、イオン選択性電極のイオン選択性比[$K_{ij}(\text{Br}^-/\text{Cl}^-)=400, K_{ij}(\text{I}^-/\text{Cl}^-)=10^6$]を考慮して、 Ag/AgBr および Ag/AgI 系の板状比較電極を作成して検討した。 Ag/AgBr 電極では Ag/AgCl 電極に比べて小さいが Cl^- 濃度の変化による電位のズレが観測された。一方、 Ag/AgI 電極はそのような Cl^- 濃度の影響を殆んど受けず、試料溶液に直接接触する場合の板状比較電極としても使用できることが明らかになった。市販の比較電極及び板状 Ag/AgI 比較電極を用いて、0.2, 2.0, 20mg/mlの濃度のフッ素を測定した時の測定電位の標準偏差を調べると、市販の比較電極ではそれぞれ±0.99mV ±1.06mV, ±0.52mVであり、板状 Ag/AgI 比較電極ではそれぞれ±1.43mV, ±1.23mV, ±1.51mVであった。板状比較電極では20μlと試料量が少ないのでかかわらず非常に精度が良いことを示している。なお、検量線から求められた Ag/AgI 比較電極を用いた場合のフッ素の検出限度は約0.2μg/mlである。被測定溶液量が3μlまでは測定される電位が一定であり、微量量化ができることが分かった。

[実験結果] 表Iには今回開発した板状 Ag/AgX (X=Cl, Br, I) 比較電極(試料量20μl)及び市販の比較電極(試料量20ml)を用いて測定した尿中のフッ素の分析値をまとめた。

Ag/AgI 比較電極は従来法と非常によい一致を示す値を得た。なお、 Ag/AgCl 比較電極の場合でも、標準溶液及び試料溶液をKClで飽和しておけば、よい結果をえる。

Fig. II Calibration Curves for Fluoride at Various Cl Concentration Levels

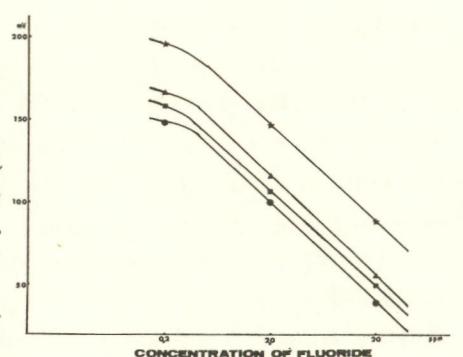


Table I. Determination of Fluoride in Human Urine

| | Conventional Method (μg/mL) | Plate-shaped reference electrode (2) | | |
|-----------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | | Ag/AgI (μg/mL) | Ag/AgBr (μg/mL) | Ag/AgCl (μg/mL) |
| Sample I | 0.44±0.02 | 0.42 | 0.50 | 0.34 (0.43) (3) |
| Sample II | 0.46±0.02 | 0.46 | 0.52 | 0.38 (0.45) (3) |

(1) A conventional Ag/AgCl reference electrode was used with sample solution of 20 mL.

(2) A 20 μL of sample solution was used.

(3) Values when the sample solution was saturated with KCl.

葉緑体に対するオゾン曝露の影響

横浜国立大学
環境科学研究所センター 粟屋 優、村林真行、松野武雄

1 目的

大気汚染物質による植物の被害として、ネクロシス、クロロシス等が知られており、それを応用して大気汚染を評価する植物指標法が行われている¹⁾。ところが植物指標法では、葉面に現れる障害の程度の評価は現状では目視によるを得ず、定量的表現が困難であり、感受性の個体差があるなど問題点が多く、また障害のメカニズムについても不明の点が多い。一方、可視障害が現れる以前に植物体内の生理的、生化学的機能が変動すること考えられてい²⁾が、こうした変動をとらえることができれば、不可視障害レベルにおける定量的な指標が得られ、障害発生の機構を明らかにする手掛りを与えると思われる。そのための手段の一つとして、単離葉緑体の光合成電子伝達反応活性(DCPIP-Hill反応活性)の測定が考えられる。

本研究では、オゾンに曝露した葉から葉緑体を単離し、その光合成電子伝達反応活性を測定し、オゾンドース(曝露濃度×時間)と光合成電子伝達反応阻害との関連について検討した。また、オゾンに曝露した後、経時的に葉を採取して葉緑体を単離し、その光合成電子伝達反応活性の変化について測定した。

2 方法

植物試料(ホウレンソウ)を所定濃度のオゾンに所定時間曝露した後、葉片を採取して0.4M ショ糖、0.02M NaCl を含む氷冷の0.05Mリン酸緩衝液(pH 7.0)中で破碎し、四層のガーゼで沪過し、沪液を冷却遠心分離して葉緑体を単離した。

単離葉緑体によるDCPIP-Hill反応は、分光光度計を用いてセルの上方から励起光を照射しながら 614 nm における吸収の減少により測定した。クロロフィルの定量は Arnon の方法³⁾によった。

3 結果

植物試料をさまざまにオゾンドースにおいてオゾン曝露した直後の DCPIP-Hill 反応相対活性を Fig. 1 に示す。1.5 ppm h のオゾンドースにおいては Hill 反応活性が約 25% 低下しているが可視障害は認められず、オゾンドースが 2.5 ppm h を越えると可視障害が現われた。またオゾンドースが 3.9 ppm h 以下の範囲では、オゾンドースと Hill 反応活性低下の間にはほぼ線形な関係がみられた。すなわち、可視障害が生じるよりも低いオゾンドースにおいて光合成電子伝達反応阻害が始まり、少くとも 3.9 ppm h まではオゾンドースの増大とともに光合成電子伝達反応阻害度が大きくなつた。

オゾン曝露後、経時的に葉を採取して葉緑体を単離し、その DCPIP-Hill 反応活性を測定した結果を Fig. 2 に示す。これによれば、オゾン曝露による光合成電子伝達反応阻害は、オゾンドースが 1.46 ~ 3.40 ppm h においては一時的なものであり、オゾンドースの増大につれて電子伝達反応活性の回復に要する時間が長くなる傾向がみられた。

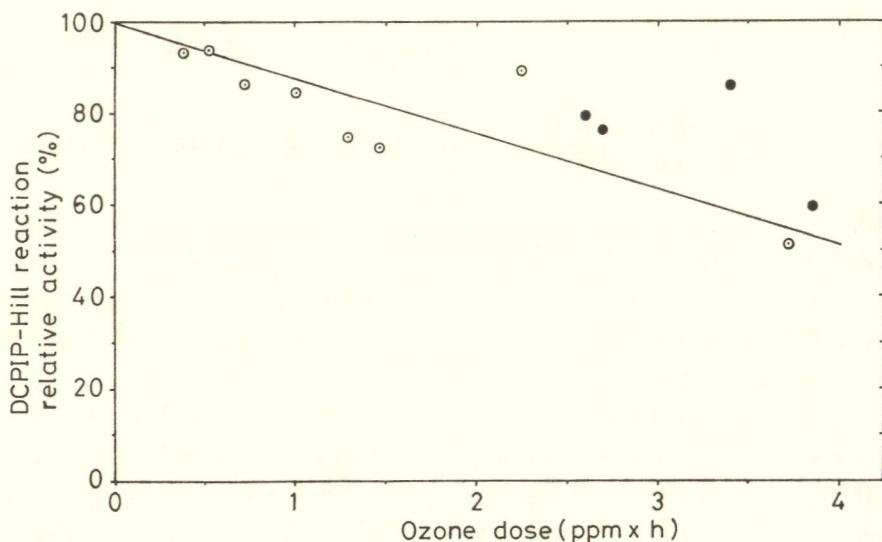


Fig.1 Relation between ozone dose and Hill reaction activity
(intermediately after the O_3 fumigation)

○ : No visible injury, ● : Visible injury appeared

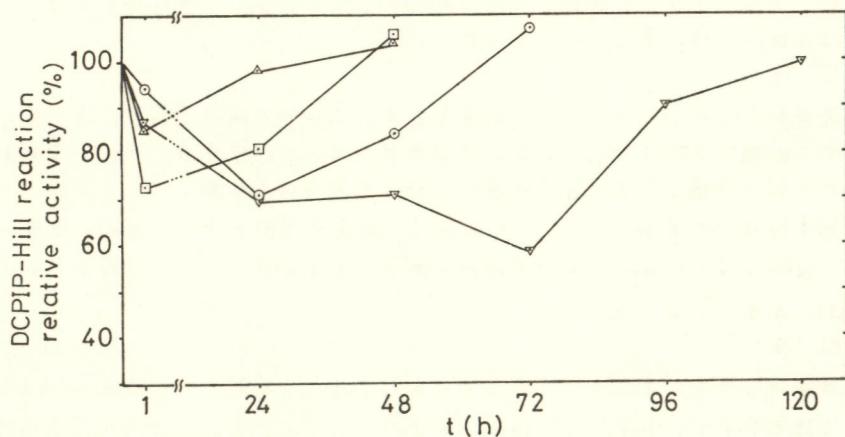


Fig.2 Changes of Hill-reaction activity with time after the ozone fumigation

▼ : 1.70 ppm x 2h, □ : 0.73 ppm x 2h, ○ : 0.19 ppm x 2h, △ : 0.26 ppm x 2h

文献

- 1) 松中昭一, 指標生物, (1975) 講談社
- 2) 郷内 勝, 置伝, 30(7) 37 (1996)
- 3) D. J. Arnon, Plant Physiol. 24, 1 (1949)

チトクロム C₃ のボルタニメトリーおよびボテンシオメトリー

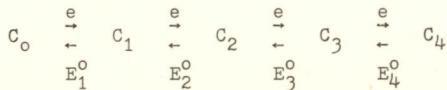
Univ. Wisconsin, 静岡大歯, 横浜国大工

W. F. Sokol, D. H. Evans, 八木達彦, 仁木克己

硫酸還元菌 ... Desulfovibrio vulgaris, Miyazaki strain ... から抽出したチトクロム C₃ の電気化学的挙動をボテンシオメトリー, パルスボーラログラフジーおよびサイクリックボルタニメトリーによって研究した。^{1,2)} チトクロム C₃ は 4 個のヘムグループを含み、これらは独立で、それを他の可逆酸化還元電位の差は僅かである。また、それを他のヘムグループの電極反応は可逆的である。

本研究では、類似していりるが、等価では 4 個の反応中心を含む分子の、サイクリックボルタニメトリーおよびパルスボーラログラフジーに対する応答を理論的に解析し、実験結果と対比し、チトクロム C₃ 中に含まれる 4 個のヘムグループの酸化還元電位を求めた。

[結果] 4 個、酸化還元電位は次のようく定義する。



$$E = E_i^o - (RT/F) \ln([C_i] / [C_{i-1}])$$

ここで、C₀ は完全に酸化された系、C₄ は完全に還元された系を表わす。また、それを他の酸化還元電位は microscopic な値ではなく macroscopic な値で、C₁ には 4 種 (R₁O₂R₃O₄, R₁O₂R₃O₄, R₁O₂R₃O₄, R₁O₂R₃O₄) の化学種が含まれてゐる。理論的なボルタノグラムは Feldberg³⁾ のシミュレーション法によつて求めた。

Cyclic Voltammetry をそれを酸化還元電位の差が等しいと仮定し、この値を変化させたときピーク電流および (E_{p/2} - E_p) がどのように変化するかを求めた。(E_i^o - E_{i-1}^o) = ΔE_i が 35~40 mV のとき、ピーク電流 および 半値巾が 実測値にはじめ対応することがわかつた。しかし、これら 4 値は E₁ - E₄ を一定に保つ限り ΔE_i を多少変化させても波形は殆んど変化しない。

Differential Pulse Polarography 上の方法で求めた ΔE_i を参考に、微分パルスボーラログラムの実測値に一致する ΔE₁, ΔE₂, ΔE₃ を求めた。微分パルスボーラログラムは Cyclic voltammogram に比し、ΔE_i の変化に対して大きな変化を示すので、より確かな ΔE_i を求めることができる。

[考察] Cyclic voltammogram の還元波の部分は、計算値と実測値が良く一致するが、酸化波の部分は background の補正が充分ではないため良い一致は得られなかつた。しかし、波形は類似してあり、また、ピーク電位も良い一致を示してゐる。これに対し、differential pulse polarogram は background の補正の必要がなく、ΔE_i の変化に対してより感度が高いため、それを他の酸化還元電位とより正確に求めることができることが分かる。

differential pulse polarogram から求めた ΔE_1° , ΔE_2° , ΔE_3° の値は、それぞれ、
-52.5, -19.5 および 0° - 40.5 mV で、これら 3 値を用いて計算した cyclic voltammogram は実測値と良好に一致を示す。また、この値から計算した Nernst slope は 80 mV
で、実測の 88 mV と良く一致する。

それぞれの反応活性が独立で、等価であると仮定すると ΔE_1° , E_2° , E_3° は
それぞれ 25°C で -25.1° , -20.8° , -25.1° mV となるため、cytochrome C₃ の活性
長は等価でないことは明白である。

それぞれの活性長は等価であるか、相互作用がある場合には ΔE_i° はプラス、ある場合はマイナスの値となる。活性長が等価な場合は、相互作用も同じ程度と考えられる。このモデルを用いると、differential pulse polarogram の非対称性の説明はできなり。

従って、我々は cytochrome C₃ 中に局在するヘムグリーフは化学的に独立なもので弱い相互作用があるモデルを考へた。この場合 ΔE_i° の値が小さないので、($< 1 \text{ kcal/mol}$) 強い相互作用は考へられないと。

References:

- 1) K. Niki, T. Yagi, H. Inokuchi and K. Kimura, J. Electrochem. Soc., 124, 1889 (1977)
- 2) K. Niki, Y. Yagi, H. Inokuchi and K. Kimura, J. Amer. Chem. Soc., 101, 3335 (1979)
- 3) S. W. Feldberg in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 3, A. J. Bard, Ed., pp. 199-296, Marcel Dekker, Inc., New York (1969)

生体物質センサ：化学修飾電極表面の構造について

大阪大学基礎工学部 首藤定伸、外村正一郎、山本直整、坪村宏

帝国臓器製薬 澤井政信

1. 我々は、抗原、抗体、酵素、酵素阻害剤等の生体物質を検出するセンサの研究を行ない、抗体を金属表面に化学的に結合させた化学修飾電極を用い、対極との間の電位測定を行なうと、極微量の抗原を検出することが可能であることを報告してきた¹⁾。今回は、生体物質が化学修飾された固体表面の構造を詳しく調べる目的で、石英板上にトリプシンを化学修飾したサンプルについて、紫外可視吸収スペクトルの測定を行ない、電極表面の構造とそこでの反応ならびに電位測定との関連性を明らかにした。

2. (電位測定) キタン線を熱処理することによって表面に酸化被膜を作った後、臭化シアンで活性化し、トリプシンを化学的に固定化したものを作成電極とした。また、同様に尿素を固定化したものを作成電極とした。図1に示すように、これら2本の電極を0.05Mバルビタール緩衝液($\text{pH } 8.6$)で満たした測定セルに入れ、両電極間の電位を振動容量型電圧計で測定し、検体を溶液中に添加した後の電位変化を時間に対して記録した。

(吸収スペクトルの測定) 電極の作製と同様に、臭化シアンで表面を活性化した石英板にトリアルシンを化学修飾したサンプルについて、その吸収スペクトルを高性能フォトンカウントティング方式紫外可視分光光度計を用いて測定した²⁾。

3. 図2(a)に示すように、測定セルにトリプシンの酵素活性阻害剤の一つであるプロフラビンを添加すると、電極表面でトリプシンとプロフラビンの複合体が形成され、トリプシン電極の電位は参考電極に対して \oplus 方向に変化した。一方、図2(b)に示すように、別の阻害剤アプロケニンを添加した場合には、トリプシン電極の電位は \ominus 方向に変化した。電位が一定値に到達したときにその溶液を取り去り、アプロケニンを含まぬ溶液と入れかえ、次にプロフラビンを添加しても電位変化はほとんど生じなかった。アプロケニンはトリプシン阻害剤の中でも、トリプシンとの結合力が極めて強いことで知られており、図2(b)の結果は、電極表面でトリプシンとアプロケニンの複合体が一度形成されると、プロフラビンは

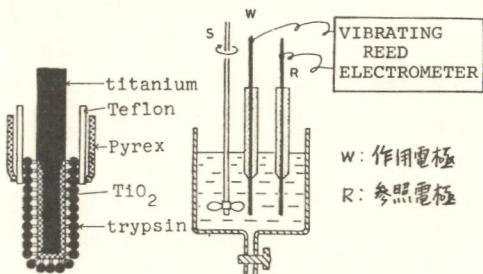
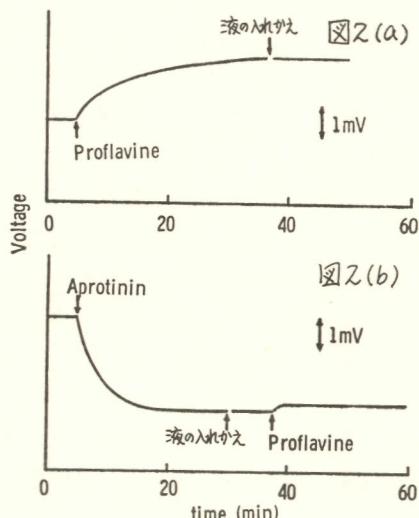


図1. 電極と測定装置の略図

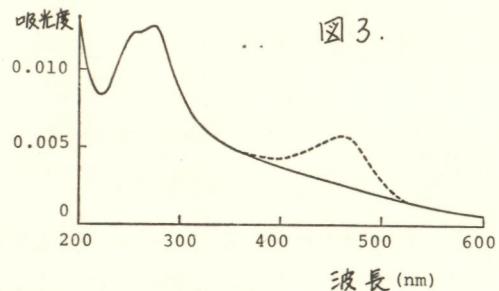


トリプシンと複合体を形成することができないため、電位変化も生じないことを示している。

石英板にトリプシンを化学修飾したサンプルの紫外可視吸収スペクトルを図3に実線で示す。240 nm以下の吸収はトリプシン分子内のペプチド結合によるものと思われる。また、260～280 nm付近の吸収帯はトリプシン分子内の芳香族アミノ酸残基の吸収に基づくものと思われる。

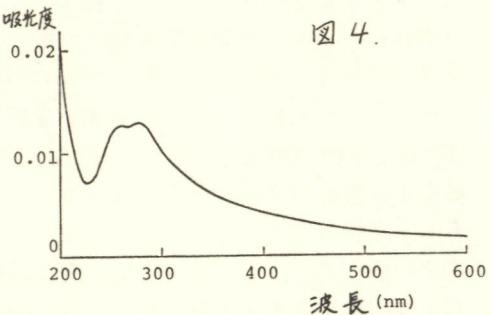
このサンプルを蒸留水中に浸し、10分間、超音波洗浄してもスペクトルの形は変化せず、吸光度の減少も観測されなかった。これに対し、石英板上にトリプシン水溶液を滴下し、水分を蒸発させたサンプルについては、蒸留水中で同様に超音波洗浄するとトリプシンの吸収はなくなった。この結果は、化学修飾によりトリプシンがかなり強く石英板上に結合しており、単なる物理吸着による結合ではないことを示している。このサンプルをプロフラビン溶液中に浸し、蒸留水で洗った後、吸収スペクトルの測定を行なうと、図3の波線で示すように、プロフラビンの吸収に基づくものと思われる新たな吸収帯が観測された。プロフラビンのみを含む溶液の吸収スペクトルは444 nmに吸収ピークをもつが、溶液中にトリプシンが存在し、複合体が形成されると469 nmにピーク位置がシフトすることが知られている。図3で新たに得られた吸収帯のピーク位置は466 nmで、溶液中でトリプシンと複合体を形成したプロフラビンの吸収ピーク位置とほぼ同じである。したがって、この吸収帯は石英板上に化学修飾されたトリプシンと複合体を形成したプロフラビンによるものと思われ、この結果からもトリプシンが石英板上に結合していることが確認された。次に、トリプシンを化学修飾した石英板をまずアプロキニン溶液に浸し、その後プロフラビン溶液に浸したサンプルの吸収スペクトルを図4に示す。この場合、プロフラビンの吸収は観測されず、これはトリプシンとアプロキニンの複合体が先に形成されたため、プロフラビンはトリプシンと複合体を形成し得なかっことを示しており、先に述べた電位測定の結果とも一致した。したがって、図4はトリプシンとアプロキニンの複合体のスペクトルを表わしており、240 nm以下の吸収が図3に比べて大きくなっているのは、アプロキニン内のペプチド結合の吸収による寄与と思われる。今回の測定に用いたようなサンプルでは、吸光度Aは次の式で表わされる。 $A = 0.5 \times 10^3 \varepsilon I'$ ここで、I'は石英板1 cm²当たりに化学修飾された分子のモル数、εはその分子のモル吸光係数である。図3の場合について、280 nmでのトリプシンのεを34600とするときI'は $9.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ となった。また、プロフラビンのεを 3.3×10^4 とするときI'は $4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ となり、ほぼ同程度の値が得られた。

図3.



1) N. Yamamoto, Y. Nagasawa, M. Sawai, T. Sudo and H. Tsubomura, J. Immunol. Methods, 22, 309 (1978)
2) N. Yamamoto, T. Sawada and H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 987 (1979)

図4.



アフィニティメンブレインポテンシャル法による血清アルブミンの測定

東京工業大学資源研 相沢 益男、市村 裕、鈴木 周一
 繊維高分子材料研 水谷 文雄、津田 圭四郎、佐々木 寛治

1. 目的

抗原あるいは抗体を固定化した膜は、対応する抗体あるいは抗原と選択的に複合体を形成する。この結果、膜-電解質界面の電位分布、ならびに膜相でのイオン透過性などが変化し、膜電位変化が誘起される。この抗原抗体反応に起因する膜電位の変化、すなわちアフィニティメンブレインポテンシャルの測定およびその免疫センサーへの応用については既に幾つかの例を報告している。^{1,2)}

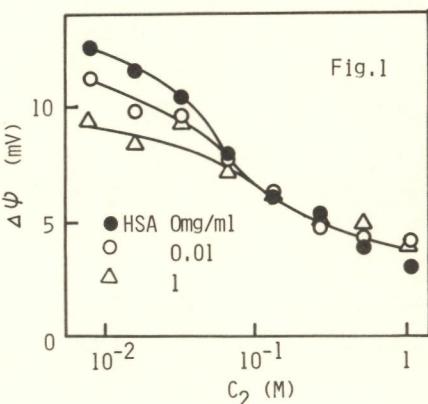
ここでは、従来の方法に比べて膜形成、および抗原あるいは抗体の膜への固定化を容易にするため、トリアミンとグルタルアルデヒドとをトリアセチルセルロースに混入した膜を開発した。この膜の表面に残存する-C₂H₄O基に、抗ヒト血清アルブミン(抗HSA)を共有結合によって固定化した抗HSA膜を作製し、ヒト血清アルブミン(HSA)に対するセンサーを構成する基礎的条件を検討した。さらに、トリアセチルセルロース=トリアミン=グルタルアルデヒド膜に種々の化学修飾を行ない、これらの膜の膜電位におよぼすアニオノンの効果を検討することによって、膜の電位発生機構を考察した。

2. 実験

トリアセチルセルロースをジクロルメタンに溶解し、グルタルアルデヒド、続いて1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンを滴下した後、ガラス基板上に展開し、膜を形成した。形成した膜を1mg/mlの抗HSA溶液(pH=7.6)中に5°C、24時間含浸させ、抗HSA膜を作製した。この抗HSA膜を0~1mg/mlのHSA溶液(pH=7.6)中で、37°C、1時間抗原抗体反応させた後、膜電位を測定した。電解質としては、Z⁻⁸~1MのKCl水溶液を用い、濃度比 $\mu = C_2/C_1 = 2$ とした。測定中は、溶液を充分攪拌した。さらに、形成した膜をNaBH₄、ブリシンなどで処理し、化学修飾した膜について、KQ、KF、KIを用いて膜電位を測定した。

3. 結果

[1] 抗HSA膜の膜電位は、C₂=Z⁻⁷Mで13mVであり、HSAと抗原抗体反応を行なった場合、膜電位は低下した。このことは、抗HSA膜が正に荷電しており、抗原抗体複合体の形成によって膜の正電荷が、HSAの負電荷で中和されることに起因するものと考えられる。このような荷電を有する膜の両側に濃度の異なる電解質溶液が存在する場合、膜電位△Vは、次式のように膜の荷電



θ と輸率 α の関数として与えられる。

$$\Delta\psi = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{C_2}{C_1} - \ln \frac{\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_2^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_1^2}} + (1-2t_-) \ln \frac{(1-2t_-)\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_2^2}}{(1-2t_-)\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_1^2}} \right\} \quad (1)$$

$$\approx \frac{RT}{F} \left\{ (1-2t_-) \ln \frac{C_2}{C_1} + \frac{2(C_1 - C_2)}{C_1 C_2} t_- (1-t_-) \theta \right\} \quad (C_1 \gg 1\theta) \quad (2)$$

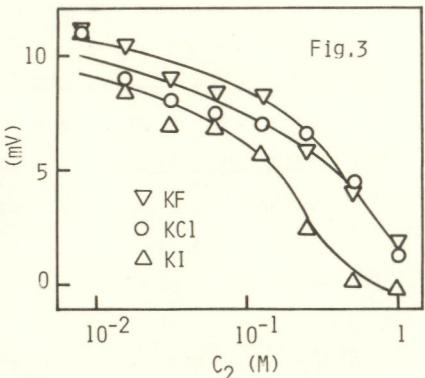
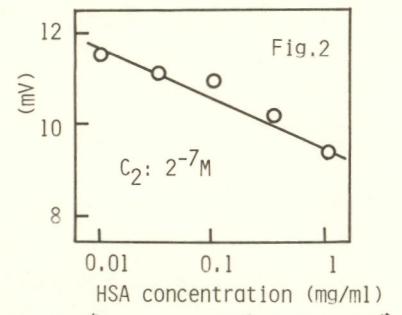
(2) 式より $\Delta\psi - 1/C_2$ プロットを行なった結果、抗HSA膜はイオン選択的透過膜ではなく、HSAと抗原抗体反応を行なった場合の膜電位の低下が前述のように膜表面の電荷の変化に起因することがわかる。各HSA濃度における抗HSA膜の膜電位とKCl濃度 C_2 との関係をFig. 1に示す。Fig. 1から明らかな通り、KCl濃度 C_2 が 2^{-5} M 以下の場合では、膜電位は明確なHSA濃度依存性を示している。KCl濃度 $C_2 = 2^{-7}$ Mとした場合の膜電位とHSA濃度との関係を。

Fig. 2に示す。Fig. 2に示されるように、膜電位とHSA濃度の対数との間に直線関係が成立し、ここで作製した抗HSA膜は、KCl濃度を小さくした場合には、HSAセンサーとして用い得ることが明らかとなる。

[2] 一方、KCl濃度 C_2 が 2^{-4} M以上では、膜電位はHSA濃度の増加と共に、わずかに増加する傾向を示した。この点についてさらに検討するため、グリシンで処理した膜についてKClを用いて膜電位を測定した。グリシン導入によって膜の正電荷が減少すると考えられるが、KCl高濃度領域では、膜電位変化がほとんど認められなかった。このことは、膜表面あるいは膜中にアミノ基が多数存在し、このアミノ基に Cl^- が特異的に吸着するためと考えた。

[3] Cl^- よりやや特異吸着し難いと考えられる F^- ならびにより特異吸着し易い I^- を用いて上記のグリシン処理膜について膜電位を測定した。測定結果をFig. 3に示す。Fig. 3から明らかな通り、電解質濃度 C_2 が 2^{-4} M以上の高濃度領域では、膜電位は同一の電解質濃度では $KF \approx KCl \gg KI$ となり、上記の推定の妥当性が示された。

[4] 以上の結果から、ここで作製したトリアセチルセルロース=トリアミン=グルタルアルデヒド膜は電解質濃度が高濃度の場合は、アニオニの特異吸着の寄与により、膜電位は種々の化学修飾による膜の荷電変化から予測される傾向とむしろ逆の傾向を示すものの、低濃度領域では免疫センサーに適した膜であることがわかる。



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

2) S.Kato, M.Aizawa, and S.Suzuki, ibid., 3, 29 (1978)

人工臍臓用血液直接測定型グルコースセンサーの開発

名古屋工業大学合成化学科 池田章一郎, 青山 典仁, 伊藤 要

名古屋大学医学部第二外科 大倉 国利, 市橋 秀仁, 近藤 達平

1) 糖尿病患者は年々増加しており、憂慮されるものである。臍臓機能の喪失により血糖値を正常に維持できなくなるのが、糖尿病の第一の原因であるので、近年臍臓のβ細胞の機能を代行し、血糖値を自動的に制御しようとする人工臍臓の開発が行われているが、血糖値（正常値は $70 \sim 100 \text{ mg/dl}$ 、高血糖時には 500 mg/dl 以上にもなる）を連続して自動的に高濃度まで直接測定できるセンサーの開発が現在問題点となっている。

著者らは、先に酵素電極型グルコースセンサーについて、グルコースオキシダーゼ(GOD)の固定化法の改良によりかなり良い結果を得たが、応答血糖値は最大 250 mg/dl 程度であり、実用化するにはまだ十分なものではなかった。今回、センサーの形状を従来の棒状から、管状に変更し、固定化酵素膜の前面に選択透過性のある膜を装着することにより、全血中で約 700 mg/dl まで応答するグルコースセンサーを得ることができたので報告する。

2) グルコースセンサーの構造は、従来の型が外径 3 mm φ、長さ約 50 mm の外形の酸素電極を基体とし、血液チャンバー中に2本対にして差込んで測定を行っていたため、血液流路の搅乱や滞留のため凝血しやすく、又測定室に約 10 ml の血液を必要としていたので、測定室を設けなくてもよいように、酸素電極の形状を代用血管壁に装着できるよう改良した。センサーの構造を図1に示す。基本となる酸素電極は、 0.2 mm φ白金線の先端を 0.5 mm φの半球状に成型したものをカソードに、アノードには 0.5 mm φの銀線を外径 3 mm のループ状に曲げたものを同心円状に配し、ポリエステル樹脂製のホルダーにエボキシ接着剤で固定した。白金、銀の表面を磨出し、銀表面は常法により塩化銀化し、 Ag/AgCl 電極とした。

血管代用物としては、内径 4 mm φのPFBチューブを用い、約 2.5 mm φⅢ穴を2つ対向してあけ、一方にはポリアミドフィルターにGODをグルタルアルデヒドによる共有結合で固定化した固定化酵素膜を、他方には対照用としてGODを固定していないポリアミドフィルターを酸素電極の前面においた。固定化酵素膜の調製法は既報⁽¹⁾と同じである。固定化酵素膜の前面に、血液中の溶存酸素はそのまま通すが、グルコースは部分的にしか通さない、特殊な選択透過性のある膜を装着した。

両酸素電極の酸素限界拡散電流値は $-0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ で測定し、CA3140Tオペアンプを用いた電流-電圧変換回路に電圧値に変換後、差動增幅回路でその差をセンサー出力(E_{dif})として読取った。血液中の溶存酸素量の変化によりセンサー出力が変動するのを取除くために、対照用酸素電極の出力でセンサー出力を割り(AD社、AD530による割算回路)，変動をおさえた出力(E_{dif}^0)を取り出し、各測定値を高速打点レコーダーに記録した。

グルコースセンサーのグルコース濃度応答性の測定は、旧型のセンサーでは生理的食塩水(生食水)中に浸漬方式で行っていたが、改良型センサーが管状であるので、ローラポンプにより、 37°C に加温した所定の濃度のグルコースを含んだ、pH 7.4のリン酸緩衝食水を循環さ

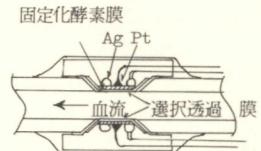


図1 グルコースセンサーの構造

せることにより行い、血液回路中での実際の測定状態に近づけることができた。

動物実験は、約 10 kg の成犬を用い、頸動脈 - 頸静脈外シャントを作成し、その間にセンサーを連結し、上肢の静脈から維持点滴を行い、ここからグルコースを投与し、耐糖テストを行った。

3) 各濃度のグルコース含有生食水を循環させて、センサー出力の液流速依存性を調べたところ高濃度で、高流速になると出力が若干低下したが、流量による影響はほとんど受けないことがわかった。

センサー出力の濃度応答特性は、固定化酵素膜の前面において特殊選択透過膜の特性に大いに影響を受け、グルコースの透過量を制限すればする程、応答上限は高くなるが、応答速度が遅くなる傾向がみられた。図 2 に生食水中での応答特性の一例を示す。0 ~ 300 mg/dl は直線的な応答を、300 mg/dl 以上は応答勾配が次第にゆるやかになって行くが、700 mg/dl までは十分識別できた。固定化酵素膜の保存寿命を調べるために、膜をセンサーに固定翌日にセットし測定した。同じ膜の別片を固定化後冷蔵庫中に保存し 83 日後に同様に測定したが、約 3 ヶ月後でも活性(出力)の低下は 4 % 位であった。GOD 10 mg/dl の固定化膜をセンサーに実装した状態で固定日から、0 → 50 → 100 → 150 → 200 → 300 → 0 mg/dl の測定サイクル(約 2 時間)を繰返し、測定後はセンサー管中に生食水を満たし、冷蔵庫中に保存して行った結果を図 3 に示す。固定化直後における活性低下の後は、40 日以上にわたって応答特性はほぼ一定であり、酵素活性の安定化領域を示している。53 日目で高濃度側での出力低下が観察されたが、実装状態で 50 日以上の寿命が得られた。センサーの応答速度を調べたところ、0 mg/dl から各濃度へ上昇させた場合には 3 分後でも十分な線形応答を示したが、高濃度から低濃度へと変化させた場合にはかなりの遅れがある。出力が定常値の 99 % になるのは、上昇時約 6 分、下降時約 20 分かかった。

図 5 に動物実験の結果を示す。グルコース投与後 1 分以内にセンサー出力の上昇がみられ、6 分以内にはほぼ一定の値となっている。

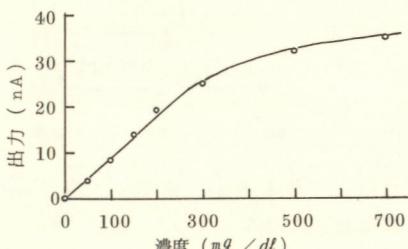


図 2 グルコース濃度応答特性

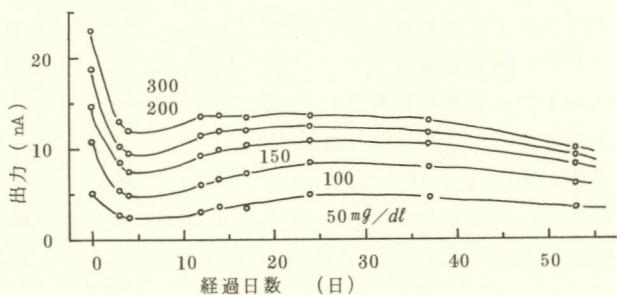


図 3 グルコース濃度応答特性の経日変化

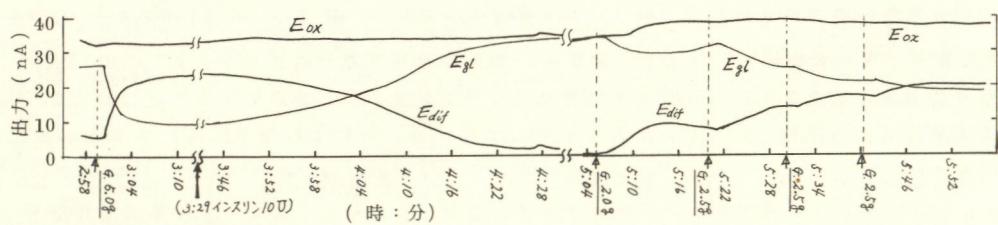


図 4 動物実験結果

(1) 池田, 田代, 伊藤, 小島, 伊藤, 近藤: 人工臓器 7(1), 7 (1978).

UF膜を用いた固定化酵素膜電極の信頼性と応答性

東京芝浦電気(株) 総合研究所 小山昌夫 佐藤祐一

東京工業大学 資源化学研究所 相沢益男 鈴木周一

1. 固定化酵素、オルガネラ、抗体などを用いた生物電気化学センサーは、広範囲にわたる応用展開が進められている。なかでも酵素センサーの医療計測への応用が特に注目されている。固定化酵素膜を利用した酵素センサーを医療計測に適用するためには、a)応答時間を短縮し単位時間の試料処理数を増大すること、b)共存物質の吸着などによる酵素膜の性能低下や破損を防止すること、c)長期間にわたる安定性、およびd)測定精度を向上することができる固定化酵素膜を開発することが重要な課題である。しかし従来これららの点に留意した研究はあまり報告されていない。本研究では、著者らの創案に係る新しい固定化酵素膜を高分子物質の透過を阻止できる非対称構造ウルトラフィルトレーション(UF)膜によって被覆保護した電極の応答性、耐久性および測定精度などを検討し、新しい酵素センサーが血清成分定量用に使用し得ることを明らかにした。

2. 本研究では酵素センサーの一例として、グルコース定量用センサーを構成した。セルロースストリアセテート、1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンおよび50%グルタルアルデヒドのジクロルメタン溶液をガラス板上に展開し、3日間室温で乾燥後、1%グルタルアルデヒド溶液中で1時間処理し、酵素固定化用担体膜とした。この膜をグルコースオキシダーゼ(GOD)の溶液に浸漬し固定化GOD膜を得た。

UF膜の調製は常法にしたがい、セルロースジアセテート(20wt%), アセトン(45wt%), ホルムアミド(35wt%)溶液をガラス板上に展開後15秒間溶媒を蒸発させ、次に2℃の水中に浸漬して行った(膜厚約30μm)。固定化酵素膜電極は、図1のようにガルバニックセル式酸素電極のテフロン膜に、固定化GOD膜、UF膜の順に重ねて装着して作った。これを図1のように測定装置に接続し、5mlの緩衝液中に100μlの試料を注入して測定を行った。温度は37±0.1℃に調節した。

3. 図2に示すように、上記固定化GOD膜電極は極めて短時間に応答を示す。すなわち、37℃においてpH6のリン酸緩衝液5mlを600rpmの搅拌状態にし、溶存酸素による電流値が一定になった後、0.01Mグルコース溶液を100μl注入すると、電流値は直ちに減少し、約10秒後に定常値に達した(図2-A)。このように短い応答時間は、多数の試料のグルコース濃度を計測するのに、極めて有利となる。さらに、10秒よりもっと短時間でグルコース濃度を計測したい場合には、応答電流値の

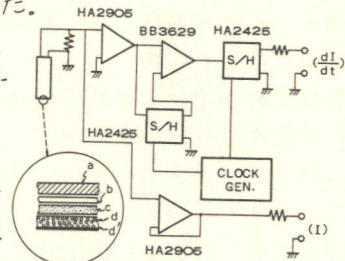


図1 固定化酵素膜電極と測定装置
a) Pt極 b) テフロン膜 c) 固定化GOD膜
d) UF膜 d') UF膜の表面

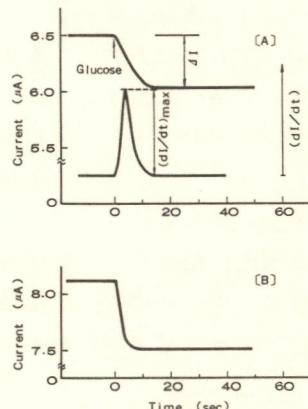


図2 固定化GOD膜電極の応答特性
[A] UF膜付 [B] UF膜なし

微係数を求めることにより4秒で定量が可能である(図2-A)。なお、電極にUF膜をつけず固定化GOD膜が直接、液体に接触する形状とした場合、電極の応答時間はさらに短くなり、5~6秒で定常値に達するようになつた(図2-B)。グルコース濃度と固定化GOD膜電極の応答電流との間には図3に示す関係が得られた。電流値 J_1 は、緩衝液中のグルコース濃度が2 mMまでは直線的な応答を示し、4 mM以上では一定値に達した。この電極は高濃度のGODをセルローストリアセテート膜中に共有結合させたため($0.05\text{--}0.06 \text{ mg GOD/cm}^2$ 膜)応答時間の短縮以外に、感度も高くすることができた。3 mmφの白金陰極を持つ先端外径5 mmφの電極で、 3×10^{-6} Mのグルコースを検出でき、 3×10^{-6} から 2×10^{-3} Mの広範囲にわたる直線的な応答が得られた(図3)。この直線的な応答範囲は試料中のグルコース濃度として、3~1800 mg/dlに相当するため、糖尿病診断に利用した場合、ほとんどの患者の血液中グルコース濃度を定量するのに充分である。さらに、この固定化GOD膜電極の耐久性は極めて良好であり、100日以上にわたって応答電流の低下はほとんどなかつた。耐久性の評価は、4~5日に1度37℃で同一試料を繰り返し7~15回測定し、測定を行わない期間は緩衝液中に電極を浸漬して室温で保存して行った。図4にpH 7.7の緩衝液中ににおける応答電流 J_1 および応答時間の経時変化の例を示す。図4-Aは応答電流 J_1 の経時変化例で、第1日目の値を1.0として示す。30日経過まで応答電流値は、わずかに増加し、70日目以後徐々に低下したが、100日間の試験では第1日の値に比較して顕著な低下は認められなかつた。図4-Aに示す各測定点は、繰返して測定した時の平均値、最大値および最小値である。図4-Bに応答時間の経時変化を示す。40日目まで徐々に増加し、初期の約2倍になつたが、40日以後は一定であった。pH 7.7の溶液に浸漬した電極は、100日間にわたって感度はほとんど低下せず、応答時間が初期の2倍の25~6秒になつた程度で長期間使用できることがわかつた。本電極では、感度の経時変化が極めて少ないので、1日に1度校正すれば、1日中分析に使用することが可能であった。以上の様に、新しく開発された固定化酵素膜をUF膜と組み合わせることによって酵素センサーの感度、応答速度、および耐久性を著しく向上できることが明らかとなつた。

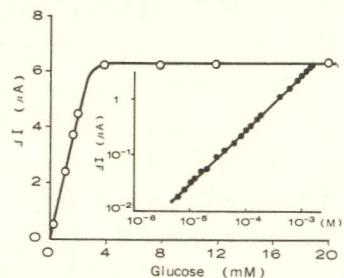


図3 グルコース濃度に対する応答電流

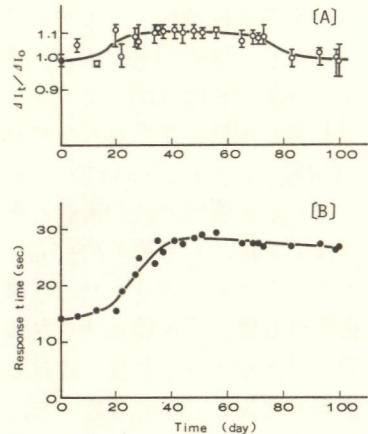


図4 固定化GOD膜電極特性の経時変化

(A)応答電流 (B)応答時間

- 1) M.AIZAWA, I.KARUBE, AND S.SUZUKI, ANAL. CHIM. ACTA, 69, 431 (1974)
- 2) 相沢益男, 鈴木周一. 電気化学, 44, 279 (1976)
- 3) M.AIZAWA, A.MORIOKA, S.SUZUKI, AND Y.NAGAMURA, ANAL. BIOCHEM. 94, 22 (1979)

酵素固定化電極

松下電器産業(株) エネルギー変換研究所

飯島孝志、中村研一、南海史朗

1. 目的

最近、酵素反応を利用した、生体関連物質に対する電気化学センサーが注目されている。⁽¹⁾ 演者らも、図1に示すような反応系をもとに、酵素を電気化学触媒として作用させることを検討してきた。すでに溶解形においては、酸化還元酵素に対して、色素などの適切な電子伝達系を選択することにより、基質濃度に対応するアノード電流が得られることを報告した。⁽²⁾

今回は、酵素とこれに共役する電子伝達系(補酵素、色素)を選び、しかも、これらの不溶一体化を試みた酵素固定化電極の数例について、その構造および電気化学的特性を中心に報告する。

2. 方法

電子伝達系を一体化した酵素固定化電極の製法のフローチャートを図2に示す。色素の不溶化は、キノンはポリマー化、あるいは2,6ジブロムインドサリチル酸(DBI)はWO₃などの金属酸化物への固定により行なった。補酵素はNADを用いてアルブミンなどの有機高分子、あるいは表面修飾シリカゲルなどの担体上へ共有結合により固定し不溶化した。不溶化した電子伝達体は、導電剤となる黒鉛粉末と混合し、直径10mm、厚み約1mmのペレット状に加圧成型した。このペレットの片面に、グルコースオキシダーゼ(GOD)、アルコール脱水素酵素(ADH)、グルタミン酸脱水素酵素などの酸化還元酵素(市販精製品)をグルタルアルデヒドあるいはイミドエステルで架橋、直接固定化し一体化電極とした。

電気化学的特性は、一体化電極を電極ホルダーに組み込み、定電位に設定し、基質添加に対応するアノード電流を測定して共役応答性を検討した。対極には、白金板を用い、参照極としては飽和カロメル電極を用いた。电解液は、K₂HPO₄-KH₂PO₄の緩衝溶液である。

3. 結果

固定化された電子伝達系(色素、補酵素)については、酵素を固定化する前に、ポリソルビアルスイープ法で、電気化学的酸化還元機能を確認した。図3(a)は、合成したキノンポリマー-

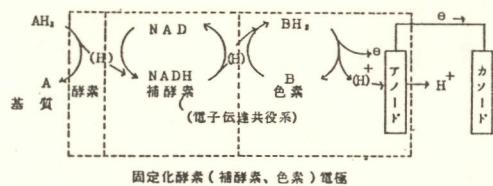


図1. 酵素の電気化学反応系

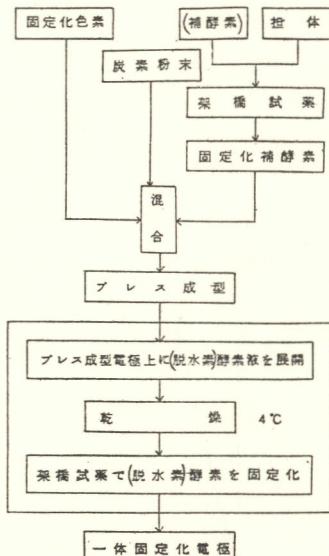


図2. 酵素固定化電極の製法

を黒鉛粉末と混合成型した電極、およびキノン溶液の白金板による(点線)スイープ曲線である。ポリマー化キノンが十分な機能を有していることが判る。(b)は、①NADアルブミン担体へアミド結合により固定化したもの、②アミノ基で表面修飾したシリカゲルへNADを固定化したものと同様に黒鉛粉末と混合、成型体とし測定した結果である。NAD溶液で測定した結果もほぼ同様である。また、くり返しの安定性については、①より②の方が優れていた。

図4は、GOD電極について、添加グルコース濃度に対応して増加したアノード電流をプロットしたものである。一体化電極はキノンポリマーと黒鉛の混合粉末(重量比1:10)を成型し、その表面にGODをグルタルアルデヒドで固定化した。比較のためにGOD、キノンヒも溶解した全溶解形、キノンを溶解した酵素固定形も示した。いずれの場合も $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/lについて直線関係が得られた。応答電流の大きさは、全溶解形が約1桁大きいが、応答速度(定常値になるまでの時間)は、むしろ固定形の方が速く、20秒以内である。図5には、ADH-NAD-DBI電極とADH-NAD電極のエタノール添加に対する応答特性を示した。DBIはWO₃へエステル結合しNADはアルブミンへ固定したものと用いた。ADHはイミドエステルで固定化した。図から判るように色素添加の効果がみられず、溶解形とは異なり、結果が得られた。同様な結果が、グルタミン酸の酵素電極においても得られ、今後、更に検討を行なう予定である。

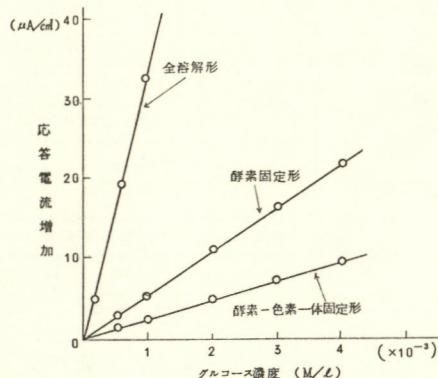
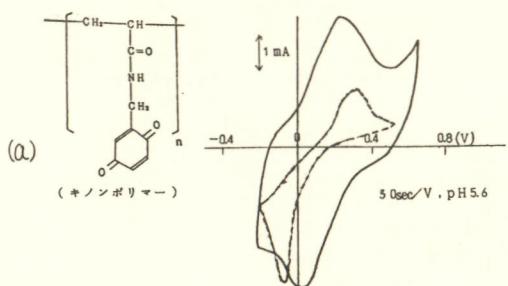


図4. GOD電極の応答特性例



(a)

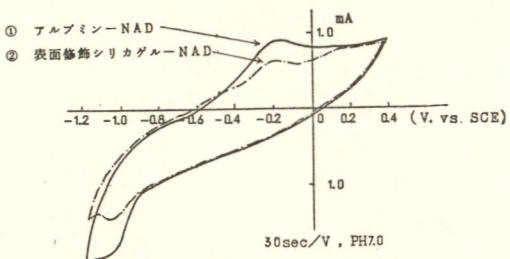


図3. 固定化伝達系のポテンシャルスイープ曲線

(a) キノン色素 (b) NAD補酵素

図5には、ADH-NAD-DBI電極とADH-NAD電極のエタノール添加に対する応答特性を示した。DBIはWO₃へエステル結合しNADはアルブミンへ固定したものと用いた。ADHはイミドエステルで固定化した。図から判るように色素添加の効果がみられず、溶解形とは異なり、結果が得られた。同様な結果が、グルタミン酸の酵素電極においても得られ、今後、更に検討を行なう予定である。

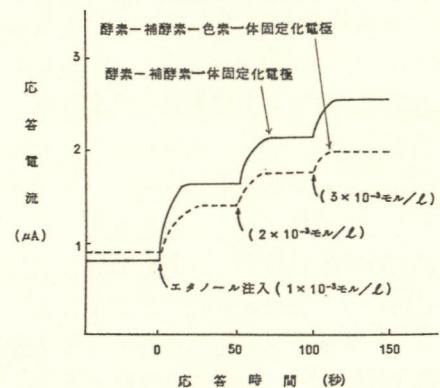


図5. ADH固定化電極の応答特性例

なお、本研究は通産省未踏革新技術研究補助金によつて行なつたものである。
(参考) (1)鈴木等、化学の領域 29, 842 (1975) (2)南海等、第46回大会 講演要旨集 P70, 71 (1979)

生物電気化学センサーの最近の展開

東工大資源研・鈴木周一

1. はじめに

最近工業計測、環境計測、医療計測などにおいて、計測量が著しく増大し、これらを正確かつ迅速に電気信号に変換するセンサーの開発が着目されている。しかしこれ迄開発されてきたセンサーの多くは物理量を対象とする物理センサーであり、化学物質を識別し物質量を示すいわゆる化学センサーはさわめて少なかった。化学センサーの開発がこの様に遅れた最大の理由は、被測定物質を選択的に識別する検出素子の難しさにある。一方生体触媒の反応特異性を電気化学計測に導入することによってすぐれた選択性を示す生物電気化学センサーが数多く考案された。ここではこれら生物電気化学センサーの最近の研究情況と将来の展望を述べる。

2. 生体触媒による計測量の電気信号への変換

生体触媒として酵素、オルガネラ（細胞内小器官）、微生物菌体などが用いられる。センサーを構成するためにこれら生体触媒は被測定物質を選択的に識別し、適当な可測量に変換する。図1のように可測量に対応して種々のセンサーを構成できる。これらの中で電気化学デバイスとの組合せによって図2に示す各種の生物電気化学センサーがつくられた。

3. 酵素センサー

生物電気化学センサー中でもっとも古くから研究されたもので、すでに市販されているものもある。単一酵素あるいは複合酵素系を用いて水溶性物質を測定するセンサーをはじめとし、コレステロール、リン脂質など水不

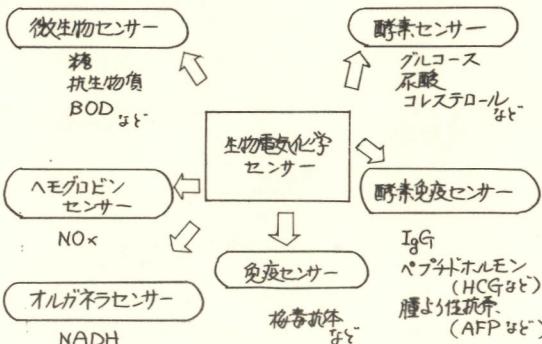


図2 生物電気化学センサー

図1 生体触媒を用いた計測量の電気信号への変換方式

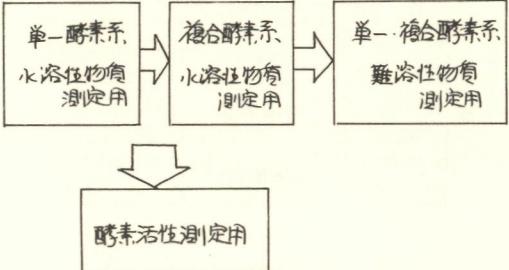
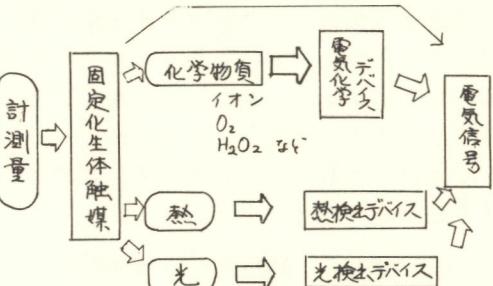


図3 酵素センサー開発の流れ

溶性物質を測定対象とするセンサーなど多種多様のセンサーの開発研究が目下進められている。基礎研究の段階から実用化に進展しているといえる。酵素活性測定用のセンサーの開発など新たな展開が期待されている。

4. 微生物センサー

微生物センサーは、微生物細胞全体を固定して用いることを特徴としている。微生物の呼吸機能の変化あるいは放出される代謝産物の変化を利用することによって、2種類の微生物センサーが可能である。これ迄に、糖、アミノ酸、抗生物質などに選択性を示す微生物センサー、資化性の広い微生物を用いてBOD推定用の微生物センサーなどが開発された。発酵プロセス計測をはじめとして広く応用されようとしている。

5. 免疫センサー、酵素免疫センサー

抗体(あるいは抗原)を膜に固定化したアフィニティメンブレンを応用したセンサーで、電位測定法による免疫センサーおよび酵素を標識剤に用いて電流測定を基礎とする酵素免疫センサーがある。血清成分の超微量計測が可能であり、梅毒診断、がん診断などへの応用が試みられている。電極表面に抗体を直接固定化し、電極電位の変化により抗原を検知する系も研究されている。

6. オルガネラセンサー、その他

7. むすび

生物電気化学センサーの応用展開を図に示す。これらのニーズに対応して開発研究が益々活発に進められ、新しいセンサーが次々と考案されるであろう。しかしこれらのアイディアが実用化と結びつくためには、材料研究の重要性が益々高まると思われる。

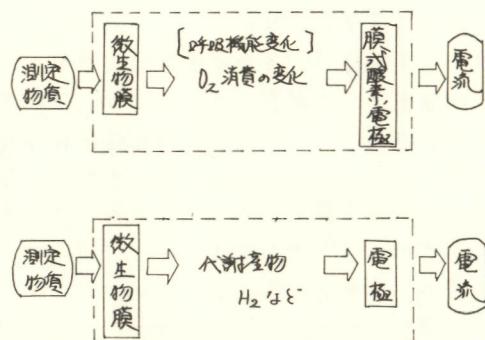


図4 2種類の微生物センサー

表1 免疫センサー・酵素免疫センサーの開発例

| 被測定物質 | 応用例 | 測定範囲 | 応答速度 |
|-------------------------------------------|----------------|--------------------------|---------|
| 免疫抗体 (Mw=150,000) | 梅毒血清診断 | $10^{-5} - 10^{-3}$ g/ml | |
| 血清アルブミン (Mw=68,000) | タンパク代謝 異常診断 | $10^{-6} - 10^{-3}$ g/ml | |
| 免疫グロブリンG(人) (Mw=150,000) | " | $10^{-4} - 10^{-3}$ g/ml | 30 min |
| ヒトchorion-gondotropin(HCG) (Mw=39,000) | 妊娠検査 | $10^2 - 10^3$ IU/ml | 5-7 min |
| α -フェトプロテイン(AFP) (Mw=72,000) | 癌診断(肝癌) | $10^{11} - 10^{-8}$ g/ml | 30 sec |

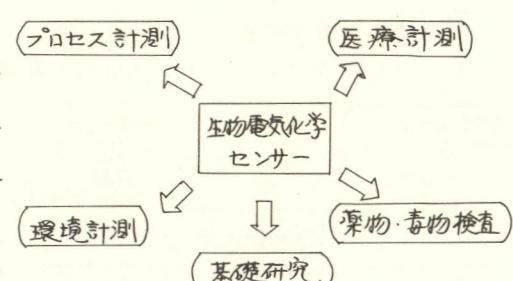


図6 生物電気化学センサーの応用

1) 鈴木周一, 相沢益男, 表面 16 513 (1978); 膜 37 (1979)

2) T.M.S. Chang, et al, "Biomedical Applications of Immobilized Enzymes and Proteins, Vol. 2" Plenum, New York (1977)

3) M. Aizawa, S. Suzuki, et al, J. Membrane Sci. 4 221 (1978); Anal. Biochem., 94 22 (1979)

α, β -不飽和カルボニル化合物のプラズマ分解

埼玉工大工 矢島龍彦, 手塚達, 土屋敦彦

1. 目的 非平衡プラズマ中では気体分子はあまり熱作用を受けずに、 $10^4 - 10^5$ K の高エネルギー電子によって高度に活性化される。このいわゆる低温プラズマ中での有機化合物の反応は熱的に安定でない物質を扱う有機化学にとって興味深い対象である。今回、重合反応にしばしば用いられる各種の α, β -不飽和カルボニル化合物について低温プラズマ分解を行なったので、その結果を報告する。

2. 実験方法 実験に使用した流通式のプラズマ反応装置は、反応物質を供給するためのテフロンニードルバルブ付フラスコ、反応管（内径 42 mm, 長さ 350 mm, パイレックス製）、トラップ及び真空装置よりなっている。反応管には銅管製コイル（外径 4 mm, 5 卷、コイル長 40 mm）が巻きつけてあり、13.56 MHz のラジオ波が誘導結合によりマッチング回路、パワーメーターを経由して反応系に印加された。実験は通常、30 W 程度の出力で行なわれた。反応系を真空中に引き、フラスコ内で気化した反応物蒸気は反応管へと導かれ、プラズマ状態を経たあと、ドライアイス-メタノール、液体窒素の各トラップで凝縮捕捉された。

さらに、気体成分については、反応後、ガストラップへ移送された。反応物質の流速は反応物質供給量と反応時間から算出された。反応時間は通常 30 分程度、また、反応中の圧力は 0.1 - 0.01 torr であった。生成物の分析は GC により行なった。（充填剤：液体成分については PEG 20M, Silicon OV-1, Silicon OV-17, 気体成分については Porapak Q, 活性炭を使用）また、各生成物の同定については、GC-MS も併用された。

3. 実験結果及び考察 種々の α, β -不飽和カルボニル化合物について低温プラズマ分解を行なったときの主生成物を表 1 に示す。重合物の生成はいずれの場合についてもほとんどみられなかった。また、いくつかの実験について、その実験条件、転化率、主な生成

表 1. 種々の α, β -不飽和カルボニル化合物の低温プラズマ分解生成物

| Reactant ¹⁾ | Products | |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Liquids | Gases |
| $\text{C}=\text{O}-\text{H}$ | unidentified | $\text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_{10}$ |
| $\text{C}=\text{O}-\text{OH}$ | $\text{C}=\text{O}-\text{OH}, \text{C}=\text{O}-\text{OH}$ | $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}$ |
| $\text{C}=\text{O}-\text{OR}$ | $\text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}$ | $\text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ |
| $\text{C}=\text{O}-\text{OR}$ | $\text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}$ | $\text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$ $\text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_{10}$ |
| $\text{C}=\text{O}-\text{OR}$ | $\text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}, \text{C}=\text{O}-\text{OR}$ | $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_8$ $\text{C}_4\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_{10}$ |

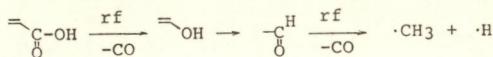
1) R = Me, Et, n-Bu

表2. α, β -不飽和カルボニル化合物のプラズマ分解

| Run | Reactant | Power,W | f,mmol/min ^a | Products,%yields ^b | | | | | Conv.rate,% ^c |
|-----|----------|---------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------|--------------------------|
| 1 | AA | 40 | 1.032 | CO ₂ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | PA | IBA | 77 |
| 2 | AA | 22 | 0.886 | 49.7 | 22.4 | 47.0 | 5.7 | 1.8 | 63 |
| 3 | Acrolein | 33 | 1.440 | 43.9 | 23.4 | 49.1 | 3.5 | 0.7 | 56 |
| 4 | MA | 25 | 0.407 | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₆ | C ₄ H ₆ +C ₄ H ₁₀ | | 82 |
| 5 | MMA | 30 | 0.620 | 1.9 | 1.8 | 34.2 | 31.9 | 2.3 | |
| 6 | MC | 26 | 0.290 | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₆ +C ₄ H ₁₀ | MIB | | 34 |
| | | | | 62.5 | 36.0 | 19.0 | 9.4 | | |
| | | | | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₆ +C ₄ H ₁₀ | MVA | 72 |
| | | | | 31.2 | 32.4 | 11.4 | 21.3 | 11.6 | |

^a Flow rate of reactant. ^b Yield[mol%] based on mols of converted reactant. ^c Conversion rate of reactant. MA = Methyl acrylate, MP = Methyl propionate, MMA = Methyl methacrylate, MIB = Methyl isobutyrate, MC = Methyl crotonate, MVA = Methyl vinylacetate.

物の転化反応物質に対するモル収率を表2に示した。表2に示されているとおり、アクリル酸(AA)のプラズマ分解においてはCO₂のモル収率、さらに、C₂H₄とC₂H₂のモル収率の和からうちわかるように、ビニル-カルボニル結合の開裂によるビニル基の生成が優先的に起こることが結論されよう。また、アロピオン酸(PA)、イソ酪酸(IBA)のように、AAの二重結合に水素原子やメチル基が付加した生成物が得られたことは、プラズマ中に水素原子やメチルラジカル($\cdot\text{CH}_3$)がかなり多量に存在することを示している。さらに、これらの反応においては、その物質収支が70%程度であったことも、本装置のトラップで捕捉できないCO, CH₄, H₂などの生成を暗示している。 $\cdot\text{CH}_3$ の生成については、エタンなどの生成物の二次的分解や次のようないくつかの機構も考えられるが、明らかでない。



AAのプラズマ分解機構は下のようによく要約される。



アクリレインの場合は、脱COによるC₂H₄が主として生成している。この他、C₂H₂, C₃H₆, C₄H₆, C₄H₁₀なども生成しているが、C₂H₄の10-20%程度にすぎない。アクリル酸、バタクリル酸、クロトン酸などの各種エステル類についても、その生成物分布から、AAと同様に、ビニル-カルボニル結合の開裂が優先的に起きていると考えられる。特に、二重結合へのメチル付加体が比較的多くみられることは、 $\cdot\text{CH}_3$ の生成が重要な反応となりっていることを示している。また、クロトン酸エステルの場合については、ビニル酢酸エステルが生成しており、上述の反応と同時に、水素移動による異性化反応も起きていることがわかった。また、生成が予想されるラス-異性体は存在が確認されなかった。以上述べたように、(1)ビニル-カルボニル結合の開裂が第一次的な反応過程であり、(2)二次的に生成した $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CH}_3$ の二重結合への付加反応や(3)異性化反応が並列的に進行しているものと考えられる。

4. 文 献 (1) J.G.Huntington,L.L.Miller,J.Am.Chem.Soc.,98,8010(1976)
 (2) M.Tezuka,L.L.Miller,*ibid.*,100,4201(1978) (3) 与塚,L.L.Miller,PETROTECH,1,1153(1978)
 (4) Suhr,H., "Techniques and Applications of Plasma Chemistry," chap.2,57(1974) John Wiley & Sons, New York

高周波放電を用いた金属窒化物の合成

青山学院大学理工学部

小沼光晴・神崎愷・松本修

1. 目的

低温プラズマによる金属の表面処理技術として、直流グロー放電が広く用いられており、イオン窒化、プラズマ陽極酸化などが詳細に研究されている。

著者らは、高周波放電を用いて窒素あるいは窒素-水素プラズマを発生し、チタン¹⁾、ジルコニウム²⁾および炭素鋼³⁾の表面を窒化した。チタンおよびジルコニウムの窒化反応の速度定数は、窒素プラズマを用いることにより、通常のガス窒化の約10倍となり、窒素プラズマに10%の水素を添加することによって、さらに約10倍となった。これに対し、炭素鋼の窒化の場合は、10%の水素添加によって速度定数は約1%となった。また低温プラズマによる窒化物合成の他の方法としてプラズマ CVD 法を用い、窒素あるいは窒素-水素プラズマにより、四塩化ケイ素あるいは四塩化チタンから窒化ケイ素、あるいは窒化チタンを生成した。本研究は、プラズマ中のイオンの質量分析およびプラズマからの発光スペクトルの測定から、高周波放電プラズマ中の気体種を推定し、金属の窒化における窒素プラズマへの水素添加の効果を明らかにするとともに、プラズマ CVD における反応種を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

高周波放電の発生装置および方法は、既に報告⁴⁾したものと同様のものである。放電管は、内径18 mm、長さ80 cmの石英ガラス製であり、高周波電圧は、周波数13.56 MHz、出力500 Wの発振器から誘導結合方式によって移送した。質量分析装置の概略を図1に示す。プラズマ中のイオンは、プラズマ中に挿入した電極とピンホール（直径30 μm）との間にかけた電圧によって引出され、差動排気されて、分析室においては~10⁻⁵ Torrに保たれた。質量分析器は四重極子型であり、分析器付属のイオン化室は使用しなかった。プラズマからの発光は、放電管の石英窓を通してグレーティング1276本/mmのモノクロメーターによって分光され、光電子増倍管によって検出された。

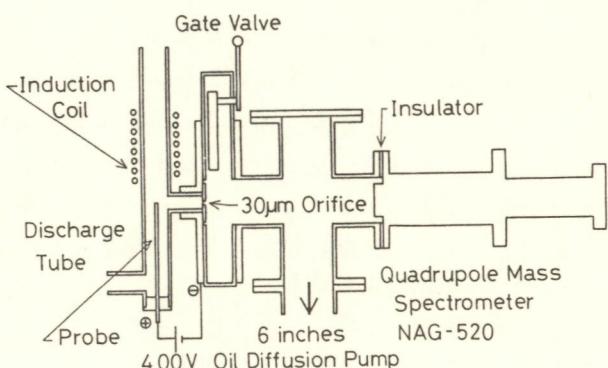


図1. 質量分析装置

3. 結果

窒素および窒素-水素プラズマ中の陽イオンの質量スペクトルを図2に示す。質量スペクトルには、イオンの運動エネルギーが大きいことに起因する分解能の低下がみられた。

窒素プラズマのスペクトルには $m/e = 14$ および 28 に大きなピークがみとめられ、それぞれ N^+ および N_2^+ の存在を示していた。また $m/e = 1, 2$ のピークは不純物としての残留水素、水、炭化水素のクラッキングによる H^+ , H_2^+ である。窒素-水素プラズマのスペクトルには、 N^+ , N_2^+ の他に H^+ , H_2^+ の大きなピークおよび NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ などの窒素-水素分子イオンのピークが、それぞれ $m/e = 15, 16, 17$ にみとめられた。これは、直流グロー放電による鋼のイオン化の際に得られる質量分析の結果⁴⁾ とはほぼ同じであり、高周波放電および直流グロー放電によって生成されるプラズマ中には、ほぼ同種のイオンの生成が示された。

表 1 に波長 $6000 \sim 3000\text{\AA}$ の間に観測された電子スペクトルを示す。発光分光分析により、イオン以外の励起種を見出すことが可能であった。

窒素プラズマからの発光には N_2 , 1st positive system の $\Delta\nu = 4$, 2nd positive system の $\Delta\nu = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ および N_2^+ , 1st negative system の $\Delta\nu = 0$ が観測された。窒素-水素プラズマの発光は、これらその他に NH , $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ の $\Delta\nu = 0$ 、および H_β を含んでいた。しかし、必ずしもプラズマ中に窒素原子を見出することはできなかった。

二種類のプラズマ診断の結果から、高周波放電による金属の窒化は、窒素プラズマにおいては、窒素の励起分子によって成され、窒素-水素プラズマにおいて

は、窒素および窒素-水素分子の励起種によって成されており、プラズマガスとしての窒素への水素の添加の効果は、窒素-水素分子、特に NH の生成に起因するものと考える。

一方、四塩化ケイ素-窒素あるいは四塩化チタン窒素プラズマの質量スペクトルには、 Ti^+ あるいは Cl^+ と Cl^+ が見出され、発光分光分析によって Cl_2 , Ti の存在がみとめられた。四塩化ケイ素-窒素-水素あるいは四塩化チタン-窒素-水素プラズマ中には、さらに HCl^+ が認められた。上記の窒素あるいは窒素-水素プラズマの診断および熱力学データとも合わせて、四塩化物-窒素プラズマ中においては、下あるいは Si と窒素励起分子の反応により、四塩化物-窒素-水素プラズマ中においては、下あるいは Si と NH の反応により、窒化物が析出しているものと推測される。

- 1) M. Konuma, O. Matsumoto, J. Less-Common Metals, 52, 145 (1977).
- 2) M. Konuma, O. Matsumoto, ibid, 55, 97 (1977).
- 3) M. Konuma, Y. Kanzaki, O. Matsumoto, Denki Kagaku, 印刷中.
- 4) M. Hudis, J. Appl. Phys., 45, 5072 (1973).

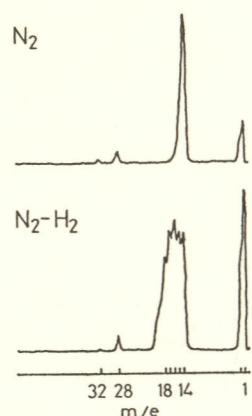


図 2. 質量スペクトル
表 1. 発光スペクトルに観測された遷移

| Plasma gas | Observed transitions from 6000 to 3000 Å |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N_2 | $N_2, B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$ (1st positive system) $N_2, C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ (2nd positive system) $N_2^+, B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$ (1st negative system) |
| N_2-H_2 | $N_2, B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$ (1st positive system) $N_2, C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ (2nd positive system) $N_2^+, B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$ (1st negative system) $NH, A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ H_β |

アーラズマ流輸送方法における反応の考察

日立製作所 武藏工場 植木 本尚

1. 緒言

アーラズマ流輸送方法とは「磁場フラックスパイア」によるアーラズマ流を用いた物質の輸送方法の略語である。これには3つの動作モードがあるが、図1に第3モードの説明を示す。この動作モードは第1モードの動作にて⑮なるアーラズマ流を作り極めて安定したアーラズマ流を⑯のコレクタ部(基板部)に供給し⑭なる中性ガス導入孔より中性ガスを導入し⑮なる分布を作りこのコレクタ部において反応を起させる方式で一般的のアーラズマ増速反応(Plasma Enhanced Reaction, Plasma Assisted Reaction)をアーラズマ発生部とアーラズマによる反応部に分離した形式と考えることができる。

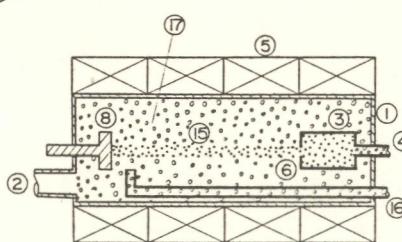


図1. 第3モードの説明

したがつてコレクタ部での中性導入ガスの種類と一定範囲内圧力の下ではアーラズマ源の動作状態、初期流出の状態は一定でありしたがつてコレクタ部へのアーラズマの到着量も導入中性ガスの種類と圧力に依存する量とゆう特長をもつ。このような第3モードの動作特性は反応の安定性と解析の容易さにつながるものと考えることができます。

2. 第3モードの動作によるアーラズマ流よりの発光強度

アーラズマ流出孔におけるアーラズマ密度を $n_0(\text{cm}^{-3})$ 、流出速度 $V_0(\text{cm s}^{-1})$ 、導入中性ガスの密度を $N(\text{cm}^{-3})$ 、アーラズマ流と中性ガスとの衝突反応を含む断面積を $\sigma_T(\text{cm}^2)$ とすると流出孔よりの距離 $Z(\text{cm})$ におけるアーラズマ流束 $D_1(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$ は次式で与えられる。

$$D_1 = n_0 V_0 e^{-\sigma_T N Z} \quad (1)$$

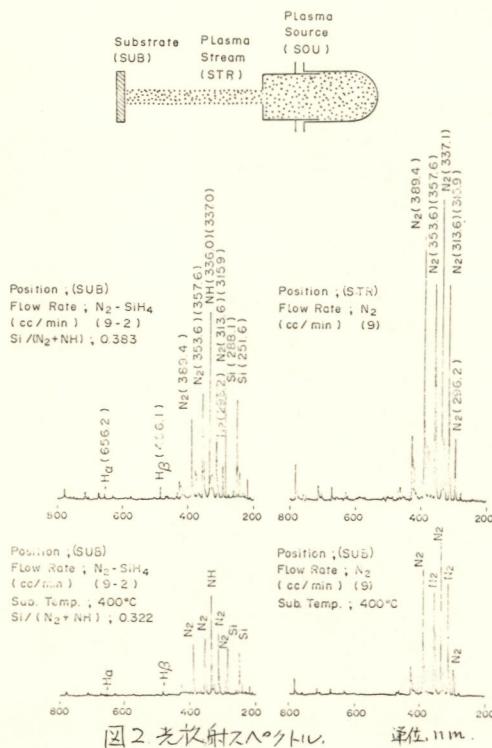
反応生成物を一番目の生成断面積の (cm^2) をもつとすると生成はの $N D_1$ となるからこの距離でこの反応生成物の発光を測定すると発光強度 I_1 は測定の比例常数を K として(2)式となる。

$$I_1 = K n_0 N D_1 = K n_0 V_0 N e^{-\sigma_T N Z} \quad (2)$$

この I_1 は実験的に測定できる量であるため(2)式の N を変化させると I_1 との対応がとれ、また(2)式の微分により $N = (\sigma_T Z)^{-1}$ においてこの曲線は最大値を有することがわかるから、実験的にこの最大値との比較を行うことができる。

3. 光放射スペクトルの測定

図2はアーラズマ流中の(STR)位置と(SUB)位置におけるアーラズマ流のスペクトルを示す。右側は窒素ガスでいわゆる2nd Positiveの遷移の分子スペクトルが圧倒的である。⁽³⁾左側のスペクトルはモノシランガス(SiH_4)を流したものである。明らかに SiH_4 が SiH_4 に分解すると共に NH_3 の合成が起つてることが見られる。⁽⁴⁾これらの SiH_4 のスペクトル強度は当然導入中性ガスの SiH_4 の流量により変化する。



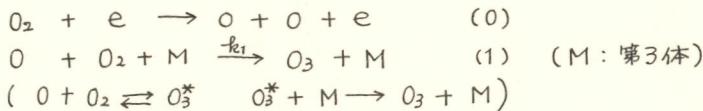
無声放電におけるオゾン生成

上智大学・理工、杉光英俊、岡崎幸子、森脇隆夫、
鈴木桃太郎

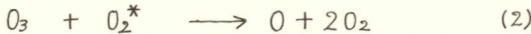
1. 目的

オゾナイザの最大オゾン生成収率に対する添加物の効果と、実測した単発パルス無声放電によるオゾン生成速度の解析から、オゾナイザ中のオゾン生成過程、特に O_2^* の関与について検討した。

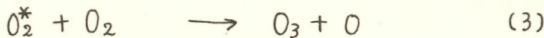
誘電体を介在した小放電を利用した、いわゆる無声放電式オゾナイザ内部においては、イオン、電子、励起種等の種々の反応が起こり得るが、オゾン生成の主過程は、主に次の(0)、(1)に集約され、また(0)の反応は(1)に比べて無視できる速さで完了すると考えらざつである。



k_1 の測定は多くの研究者によって様々な方法で行なわれているが、1 衍の範囲に分散し、特に放電系における測定値が異常にバラツクことが注目される。これは放電系に存在する励起酸素分子 O_2^* (Δ_g) が(2)式によって一度生成したオゾンを分解して O 原子を再生するためであるとも考えられているが、確認されていない。



既に筆者等は、単発パルス無声放電によって大気圧酸素中で測定した k_1 が矢張り異常に小さいこと、酸素中の不純物による O 原子消失、 O_2^* 、O、あるいはイオン等の放電生成物によるオゾンの分解等は原因となり得ないと、そして、擬1次速度定数の圧依存性から次式によるオゾン生成過程が(1)に併行している可能性を報告した。

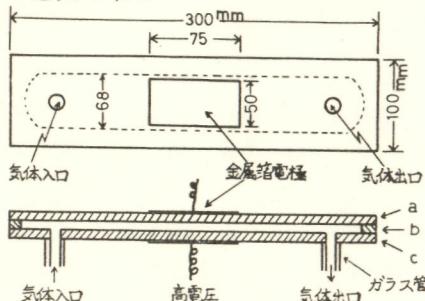


今回は酸素中に各種の気体を添加して、オゾン生成率およびオゾン生成速度の変化から(3)式の可能性を検討する。

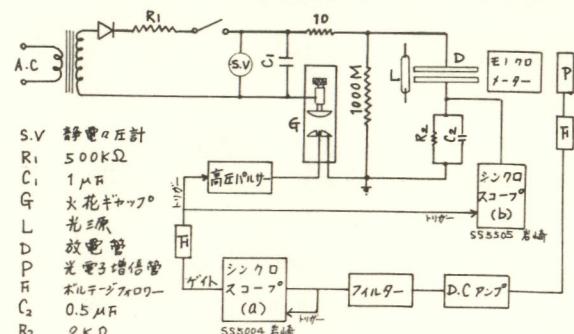
2. 方法

最大オゾン生成率は並ガラス製の平行平板型オゾナイザを低電力、高流速で稼動して得られた。第1図にオゾナイザの構造を示す。印加電圧は最大10 kV、周波数は50 Hz、室温、大気圧で、気体流速 $10 \sim 30 \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ で行なった。気体の混合比はそれぞれ、較正した流速計を用いて決定した。放電管空隙に加えられた放電エネルギーは、放電マ流と放電マ圧でつくるオシログラム图形から算出した。第2図はオゾン生成速度の測定に用いた単発

無声放電による測定装置である。1 μF のコンデンサーを最大12 kVまで充電し、スパークギャップ内の第3電極に高圧パルスを送ることで、主回路中のオゾナイザに印加した。オゾナイザは並ガラス製の平行平板型で、空隙長2 mm, 幅10 mm, 長さ176 cmである。オゾン生成は基底オゾンの吸収ピークに近い 254 nm の吸収強度を、光電子増倍管を用いて追跡した。



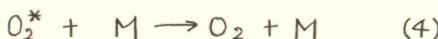
第1図 オゾナイザ



第2図 単発無声放電装置

3. 結果

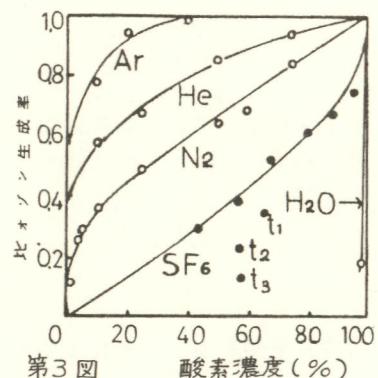
第3図に酸素中に各種不活性気体を混合した場合の一消費エネルギーに対するオゾン生成率の変化を示した。同一濃度における生成率を、(1)の反応に対する既知の第3体効果と比較してみると、M効果が大きい物質ほど、即ち(1)の反応を速くする物質ほど逆に生成率が悪いといふ一見矛盾した結果となっている。第4図はみかけのオゾン生成速度の全圧に対する変化で、点線はO原子消失の速度定数からの予想値であり、オゾン生成が相当に遅いこと、(1)式にて予想されるような全圧の2次には比例していないことがわかる。混合気体における速度定数の変化も(1)式のみで説明することは不可能であり、(1)式に(3)式および(4)式を加えること



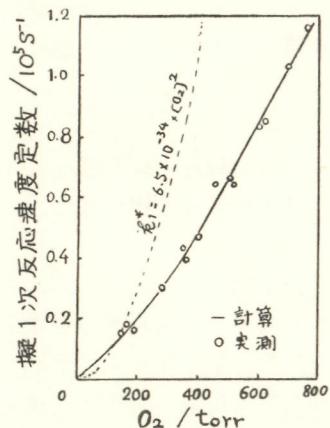
によって説明することができる。すなわち、第3図の結果は、(1)式に対して効率のよい物質は、 O_2^* を失活させ易く、同時にそれは、(4)式によつて O_2^* も効率よく失活せらるため、結果的に生成率を低下させることになると考えられる。

[文献]

- 1) 杉光, 岡崎, 森脇, 鈴木 日化第33秋季年会
1E03 (昭50.10); 第13回高速反応討論会
G25(昭53.10); 昭53年電気四学会連合大会 (昭53.10)



第3図



第4図

プラス又重合
後席田 正夫・堀谷勲・沖田敏夫
原勤・高崎 中国塗料・漆質

最近ヨーロッパコロナ放電による重合反応が行方入り、プラスチ重合などが4,5人
多く、研究が行はる山本基によった。山本は、電極と1/4の金属酸又は高分子ナフイルム上
に分子導体を形成する。所謂無電極放電による二方式がどうりのうちに生じ、比較的簡単な方法でビニール・フリーラー均一厚さの導体を得られる。この方法が考
え、又は、この導体は、導体上、各種反応が併起する所である。
我々は、金属面上に直接ポリマー生成するところから、本封孔アルミニウムヘッドライ
マ-塗装への影響を考へた。また、予備放電によってアクリル系高分子をシート

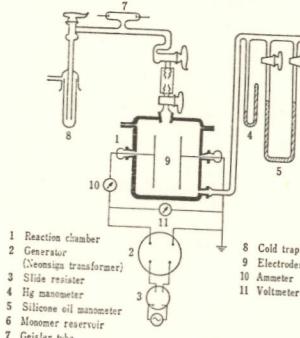


Fig. 1 Schematic of the glow discharge

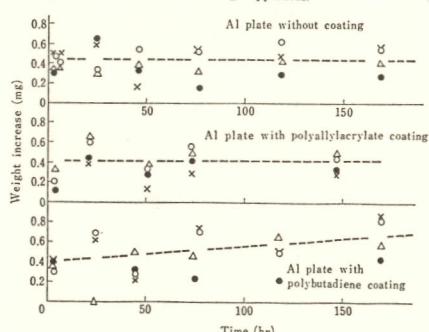


Fig. 4. Weight increase of polymer coatings on Al plate, deposited by glow discharge.

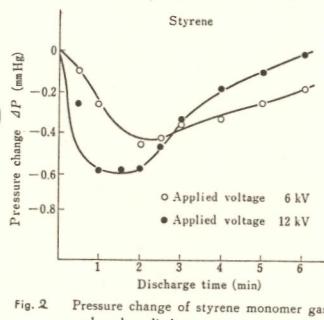


Fig. 2 Pressure change of styrene monomer gas under glow discharge.

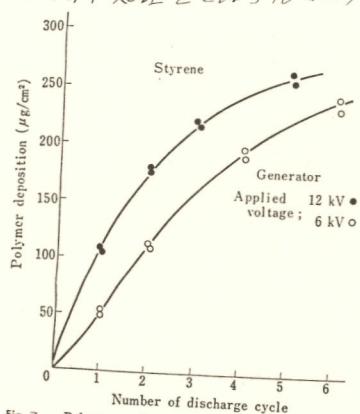


Fig. 3. Polystyrene deposition upon Al electrode by glow discharge.

膜へつ空巣を、各種モードで用ひ、所謂ネオントランス (12 kV , 20 mA) によつて放電を低圧モード (0.8 mmHg) 気中で行ひ、次つて得た小3
空巣膜の性能を調べた。

分解及元素分析の結果を表す。左全般と右各部の値は、モル比

中大之友。亦如是。

| TABLE I Effect of monomers upon discharge current & voltage. | | | | | |
|--------------------------------------------------------------|--|-------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Applied voltage of generator Secondary V & A | | 12 kV | | 6 kV | |
| Monomer | | Voltage (V/cm) | Current (mA/45 cm ²) | Voltage (V/cm) | Current (mA/45 cm ²) |
| Allylacrylate | | 500 | 10.6 | 500 | 21.5 |
| Methylacrylate | | 490 | 10.6 | 490 | 22.0 |
| Acrylonitrile | | 500 | 10.6 | 500 | 21.5 |
| Allylsulfide | | 580 | 10.5 | 590 | 21.5 |
| Butadiene | | 530 | 10.6 | 500 | 21.6 |
| Styrene | | 530 | 10.6 | 540 | 21.0 |

次に、未封孔、陽極酸化アルミニウム板に対する、同様の放電による被膜形成を行つてみたが、電極のコツジ部で起きた放電が集中する欠陥部を除く。スニで高周波放電(0.3~2.0 kc/s, 0~12 KV)装置によつて放電を行つたが、下表のように周波数向上とともに放電し、塗膜の形成が行なはれた。

また Fig. 6 に見えたが、陽極酸化皮膜は、二次的にガスが存在するモノマーの発生に影響してみるとして示してある。また生成ポリマーは黄色に着色していく。

| 周波数 kc/s | 放電状態 |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|
| 0.3 | 電極部分より部分放電。 |
| 1.0 | 電流密度 1.0 mA/cm ² では部分放電を生ずるが、0.2 mA/cm ² に減らすと消失する。 |
| 3.0 | 電流密度 1.0 mA/cm ² でも部分放電を生じない。 |
| 10.0~20.0 | 同上。ただし、生成ポリマーは黄色に着色していく。 |

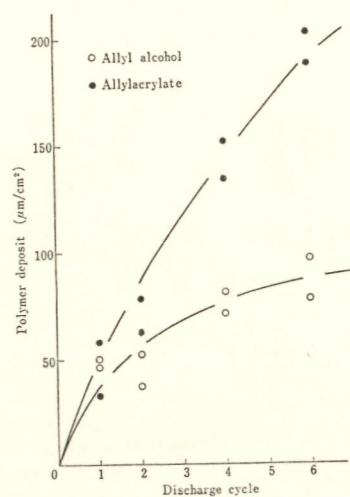


Fig. 5 Effect of kinds of monomers on polymer deposition upon anodically oxidized Al surface (part 2).

また、生成ポリマーは黄色に着色していく。

Fig. 6 に見えたが、陽極酸化皮膜は、二次的にガスが存在するモノマーの発生に影響してみるとして示してある。また生成ポリマーは黄色に着色していく。

亦、出来た塗膜の性能としては、モノマーの離脱方式でなく、運動方式で、方が良いとされる(Fig. 8)。又、不活性ガス中で後硬化することによって性能が優れてることがわかった。

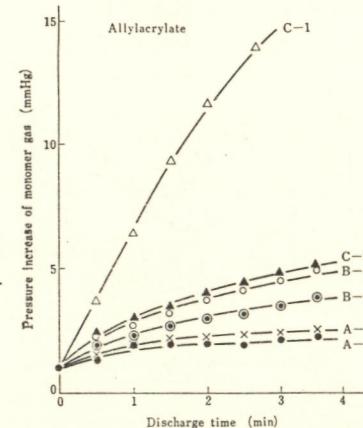


Fig. 6 Effect of discharge current on gas decomposition during glow discharge on oxidized Al surface (6 μ).

| | A | B | C |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| Discharge current | 14 mA | 35 mA | 78 mA |
| Discharge voltage | 470 V | 470 V | 440 V |
| Frequency | 1 kc | 1 kc | 3 kc |
| Electrode distance; 1 cm | | | |

また、前回の実験結果、対応割合が得られるとした結果を得た。

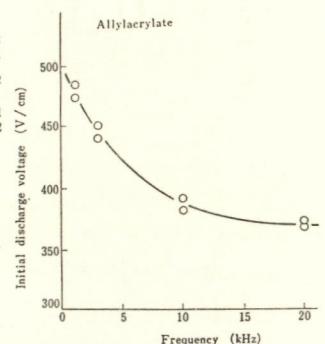


Fig. 7 Effect of frequencies of discharge current upon initial discharge voltage.

TABLE 2 Performance of polyacrylate coatings, deposited by glow-discharge (flow method, with acrylic over coat).

| No. | Discharge & aftercuring conditions | Resistance to 1% NaOH 20 hr | Weather-O-meter test | | |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|------------|----------|
| | | | Exposure time, hr | Appearance | Adhesion |
| Series A Discharge time; 3 min. | | | | | |
| 1 | Discharge at 0.8 mmHg (100~110 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | x ○ | | ○ ○ | ○ ○ |
| 2 | Ditto & baked at 135°C, 1 hr, under N ₂ atmosphere | ○ ○ | 200 hr | ○ ○ | ○ ○ |
| 3 | Discharge at 1.6 mmHg (130~155 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | x ○ | | △ ○ | ○ ○ |
| Series B Discharge time; 4 min. | | | | | |
| 1 | Discharge at 0.8 mmHg (130~140 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | x ○ | | x x | x x |
| 2 | Ditto & baked at 135°C, 1 hr, under N ₂ atmosphere | ○ ○ | 140 hr | x ○ | ○ ○ |
| 3 | Ditto & baked equally under air | x ○ | | x x | x x |
| Reference | | | | | |
| 0 | Overcoating only | x ○ | 200 hr | ○ ○ | ○ ○ |

Note: Overcoating; Commercial acrylic lacquer, film thickness of ca. 10 μ .

Discharge current; 0.2 mA/cm²

Discharge voltage; 420 V/cm

Freq.; 1 kc/s

Monomer gas pressure & flow rate; 0.8 mmHg & 0.054 g/min.

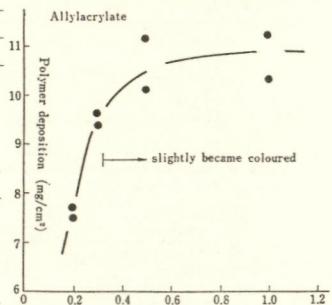


Fig. 8 Effect of discharge current upon amounts of polymer deposition on anodically oxidized Al surface.

Flow rate of monomer gas; 0.054 g/min.

Frequency; 1 kc/s

Discharge time; 3 min.

クロ-放電による逆浸透膜の合成と逆浸透特性

東京理科大 理学部 楠 元二, 鈴木 彰
東研高崎研究所 後藤田正夫

1. 目的

フラズマ重合法により逆浸透膜を合成するには、イオンボンバードによる表面改変を除けば、有機化合物を電極間にまたは無極放電し有孔性支持体表面に膜をつくるのが一般的である。これには通常数十kHz～数MHz領域の高周波が用いられる。

本研究は電極間放電における装置の簡便化を目的として、商用ネオントランスを電源に用ひモノマーへ放電重合を行ない、合成膜の逆浸透特性を検討した。

2. 方 法

商用ネオントランスを用いたクロ-放電回路と電極系とを図1に示す。支持体としてミリポアフィルター (VS. 0.025 μm, GS 0.22 μm) を用ひ、銅板または真ちゅう電極上において放電・重合した。ネオントランスの公称規格は(松下電器産業), 一次電圧 100V, 周波数 50Hz, 走査-一次電流 1.35A, 二次電流 20mA, 走査-二次電圧 12kV である。電極表面積(膜面積)は 20 cm², 電極間距離 14 mm である。

重合原料としてアリルアミンと4-ビニルポリジン(東京化成)を用ひ、回分法と流動法により重合・合成した。放電に先立ち、ミリポアフィルターを含む反応系および原料モノマー中の空気をRP/DPにより除き、さらに用いるモノマー加スにより洗浄・置換した。回分法の場合モノマー加スを1回導入すること15秒間放電するが、これを何度か繰返し膜を得た。得られた重合膜の逆浸透特性はフランジャー型逆浸透装置により、1000 ppm の NaCl 溶液の塩排除率および水の透過量とから検討した。逆浸透測定は、流量 400 mL/min, 操作圧力 40 および 100 kg/cm² にて 200~300 分間行った。

3. 結 果

アリルアミンを回分法により放電した場合、図2のようく放電時間とともにポリマー析出量は増加した(支持体はAl箔)。生成した

ポリマーの比重をポリエケレ

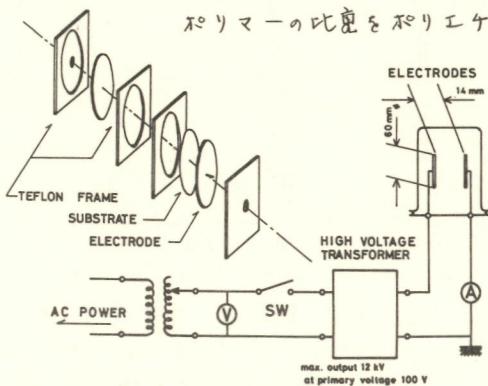


図1. 放電系と電極系の配置。

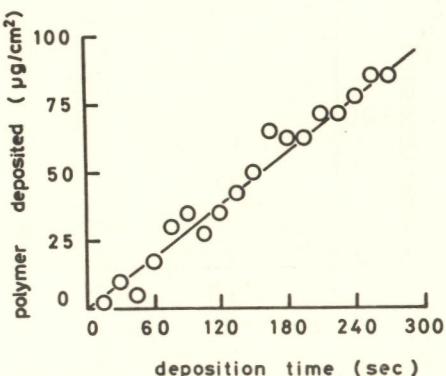


図2. アリルアミンの放電時間と析出量。

ガス圧: 0.9~1.27 Torr, 一次電圧: 40V

ン程度とするならば ($\lambda \approx 1.1$)、120秒の放電で $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の厚さとなる。この量はミリポアフルター VDF の細孔を覆うには充分なものと考えられる。図3はアリルアミン重合膜の逆浸透特性と重合時間との関係をみたものである。重合時間120秒までは、塩排除率は急激に増加し同時に水透過量は減少した。これことから支撑体上には選択性膜が生成したものと考えてよい。しかし、流動条件では、アリルアミンから選択性膜を得られない。

次に4-ビニルピリジンを用いた場合、加圧導入後アリルアミンにおける同一条件で放電したところ、アリルアミンとは逆に反応器中の圧力は40秒まで減少し、以後一走となつた。4-ビニルピリジンは重合し易いとされているが、我々の結果はそれを裏はけるものである。加圧流量 1 ml/min の流動条件下でのポリマー生成量と放電時間との関係をみるとところ(重量測定による)。支撑体はAl箔)、アリルアミンの場合と同様に析出量は時間とともに直線的に増加した。しかし、生成速度ははるか同一の放電条件のもとでアリルアミンにくらべて約7倍であった(図4)。ポリマー生成量は、モノマー加圧の流速 $0.5 \sim 2.9 \text{ ml/min}$ の範囲では影響を受けずほぼ一走であった。図5は逆浸透特性とポリマー生成における加圧流速との関係を示す。流速が $0.9 \sim 1.3 \text{ ml/min}$ へ増加するのに応じて塩排除率および水の透過量はともに増加する。アリルアミンの場合に示したように、逆浸透特性をもつ二つのパラメーターは並んで逆の性質を示すのが普通である。4-ビニルピリジンでの結果は特異なものであるが、理由は不明である。この点も含め、現在新たな装置を用いて再検討中である。

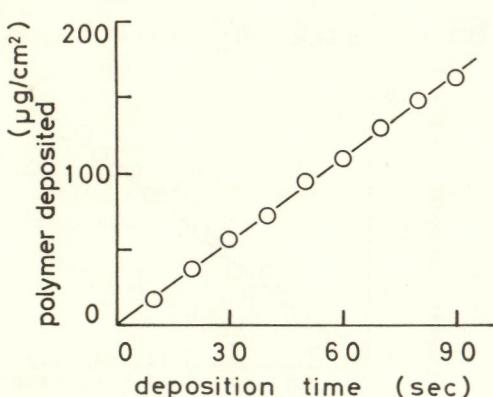


図4. 4-ビニルピリジンの放電時間と析出量。ガス圧 $0.21 \sim 0.22 \text{ Torr}$, 流速 $1.4 \sim 1.8 \text{ ml/min}$, 一次電圧 40 V .

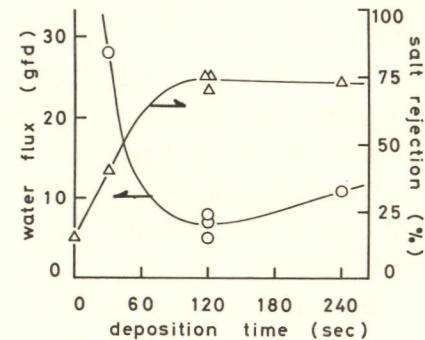


図3. R.O 特性 (water flux, salt rejection)
における放電時間の影響
ガス圧: $0.9 \sim 1.35 \text{ Torr}$, 一次電圧 40 V ,
R.O 操作圧 40 kg/cm^2 .

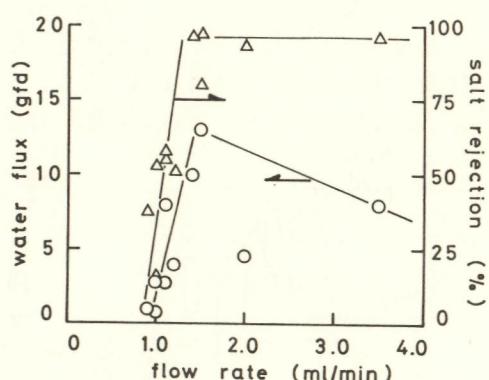


図5. R.O 特性における流速の影響
ガス圧: $0.17 \sim 0.58 \text{ Torr}$, 放電時間60秒
一次電圧 40 V , R.O 操作圧 100 kg/cm^2

シリコンのプラズマ陽極酸化

ホーコックウ . 菅野卓雄

東京大学 工学部 電子工学科

§1. 目的

高温熱酸化法を用いて SiO_2 膜を成長させるとシリコンウェハーの内部で積層欠陥が発生し、前工程で形成された不純物プロファイルが変化してしまう。このような問題を解決するために、低温プロセスであるプラズマ陽極酸化法が有望な一つの方法として注目されている。シリコンのプラズマ陽極酸化法は J. F. Ligenza によって始めて発表された¹⁾。その後もいくつかのグループによって調べられた^{2), 3)}が、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚い酸化膜及び選択酸化はまだなされていない。

ここでは厚い SiO_2 酸化膜の形成条件、選択酸化法及び熱酸化法に対する利点について報告する。

§2. 実験方法

2.1 酸化法⁵⁾: 酸化装置は図1に示されている。酸素プラズマは誘導コイルによって発生され、酸素の圧力は 0.2 Torr. に保たれている。酸化時の陽極にあるシリコン基板温度は 600°C である。

2.2 選択酸化^{5), 6)}

熱酸化の場合、 Si_3N_4 膜は有効な酸化マスクとして用いられているが⁷⁾、酸素プラズマ中で酸化されるために⁸⁾陽極プラズマに対して酸化マスクとならなかった。Nb や Ta のような金属は高融点を持っているが、低電界で酸化される⁹⁾つまりこのような金属の酸化膜はイオンドリフトに対して高い障壁を持っていないことを意味している。しかし、Al は低融点を持っているながら高電界 ($7 \times 10^6 \text{ V/cm}$) でのみ酸化される。しかも酸化レートがきわめて小さい ($2 - 4 \text{ \AA/min}$)^{9), 10)}。このことは Al_2O_3 が酸素イオンドリフトに対して高い障壁を持っていることを意味している。それゆえ、 Al_2O_3 が酸化マスクとして働くことが期待される。

ここで高純度 Al_2O_3 ターゲットを用いて薄く酸化された Si 基板 (約 200\AA) の上に高周波スパッタ (13.56 MHz , 350 W) を用いて Al_2O_3 膜を成長した。

§3 結果

3.1 酸化特性 : 定電圧を印加した場合、酸化膜を通して流れ電流が時間に対してほぼ指数的に減少する。印加した電圧はほとんど酸化膜にかかるので、酸化膜が成長すると、膜にかかる電界が小さくなるため、電流が流れにくくなる。逆に定電流を印加すると、陽極と陰極間の電圧は、酸化膜の成長に従って高くなる。定電流酸化の場合の成長速度は図2に示されている。この酸化法の特長は低温で、短時間で厚い酸

化膜ができるということである。図2から定電流 100 mA/cm^2 で、1時間内で膜厚 $1\mu\text{m}$ の酸化膜を成長できるということがわかる。この場合、膜にかかる電界は約 $1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ である。

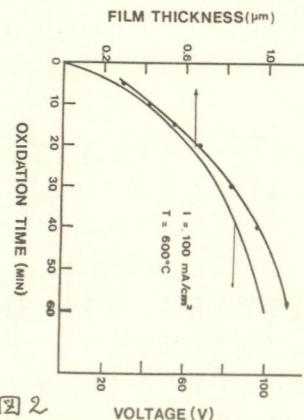
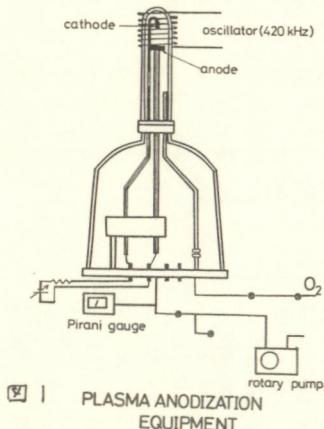
3.2. Al_2O_3 膜が酸化マスクとなることの確認

Al_2O_3 膜が酸化防止膜として働くかということを確認するため、 Al_2O_3 膜にプラズマ中で電界を印加して、 Al_2O_3 膜を通して流れ電流の時間変化を測定した。測定の結果 Al_2O_3 膜が電界 $6 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 以下ではイオンドリフトを防止できることがわかった。通常、素子分離膜として膜厚 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 膜が必要である。これを成長させるため、バイアス電圧約 $100 \sim 150 \text{ V}$ が SiO_2 膜にかけられる。従って Al_2O_3 膜で保護された領域が酸化されないために約 3000 \AA の Al_2O_3 膜が必要になる。さらに、この酸化が電界によるイオンドリフトによって進行するので、 Al_2O_3 膜で部分的に Si 表面を保護した場合、酸化される部分の横方向の広がりが少ないと考えられる。断面図を SEM より観察したところ、写真1からわかるように、熱酸化とは違って酸化のプロファイルはほとんど広がっていないことがわかる。

3.3 SiO_2 膜の性質

プラズマ陽極酸化法で成長した酸化膜は熱酸化膜に匹敵する。プラズマ酸化膜は成長したままでは界面準位がやや大きい ($10^{12} \text{ states/cm}^2 \cdot \text{eV}$) が、forming gas でアニールすることによって、 $10^{11} \text{ /cm}^2 \cdot \text{eV}$ 以下にすることができる。

- 参考文献： 1) S.M.Hu, J.Vac.Sci.Technol. 14, 17 (1977). 2) J.R.Ligenza, J.Appl.Phys. 36, 2703 (1965)
 3) J.Kraitchman, J.Appl.Phys. 38, 4323 (1967), 4) D.L.Pulfrey, J.J.H.Rech, Solid St.Electron 17, 627 (1974). 5) Ho Quoc Vu & T.Sugano, Proc. 3rd Symp. Ion Sources & Application Technol. p.247 (1979). 6) Ho Quoc Vu & T.Sugano, 1979 Int. Conf. on solid state Devices (Tokyo),
 7) E.Bassous et al. J.Electrochem. Soc. 123, 1729 (1976). 8) A.B.Bhattacharya, J.Electrochem. Soc. 125, 2012 (1978). 9) P.L.Worledge, Brit.J.Appl.Phys., 18, 1337 (1967). 10) M.Prapp et al, J.Electrochem. Soc. 124, 891 (1977)



定電流酸化特性



写真1. 選択酸化を行った場合の SiO_2 断面図 ($\times 20000$)

酸化装置

GaAs の プラズマ陽極酸化膜成長機構

東大・工 山崎 王義 菅野 卓雄

1. 緒言

GaAs 上への絶縁膜形成法としてのプラズマ陽極酸化法は、低温ドライプロセスを特長とし、良質な酸化膜が再現性良く成長するため、種々のプラズマ発生装置を用いた陽極酸化の実験が報告されている。しかし、その酸化機構について確たるモデルは無い。本報告では同位元素 O_2^{18} 中での酸化並びに酸化膜成長速度の酸化条件による変化を実験的に調べ、膜成長機構を明らかにする。

2. 実験装置並びに手法

図1に示す様に、油回転ポンプで排気すると同時に酸素を導入して装置内を一定の酸素圧($0.1\text{--}0.3\text{ torr}$)に保ち、高周波無電極放電により酸素プラズマを発生させる。 GaAs 試料($5\text{mm} \times 5\text{mm}$)はプラズマ発生領域内の陰極から $10\text{--}20\text{cm}$ 離し、 300°C 以下の低温に保つ。放電開始後試料温度が平衡に達するまで10分間待ち、その後 GaAs 試料(陽極)から陰極に向って一定の電流を流して陽極酸化を行なう。図2に示す様に酸化膜厚並びに端子電圧は時間に比例して増大する。膜内電界強度は直線の傾きの比で与えられる。

なお、膜厚は Tolansky 法で測定し、試料温度は試料裏面に密着させた熱電対で測定した。又、プラズマの電子エネルギー、陽イオニ密度は複探針法で測定した。

3. 酸化膜中の酸素の移動

まず通常の酸素(O_2^{16})プラズマ中で、次いで同位元素 O_2^{18} を 20% 含んだ酸素プラズマ中で酸化した試料のIMAで測定した $\text{O}^{16}, \text{O}^{18}$ の分布を図3に示す。最後に取込まれた酸素が酸化膜表面側に存在すること、即ち、新しく酸化膜は酸化膜表面側に形成され、酸素は膜中を移動しないことを示している。

4. 膜内の移動機構

試料が低温であること、膜内電界が強いこと、

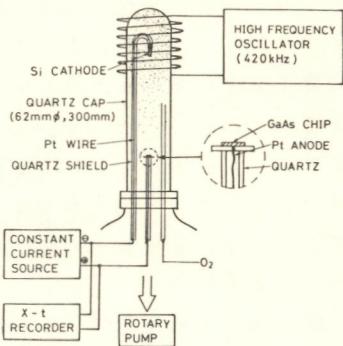


図1. プラズマ陽極酸化装置の概略図

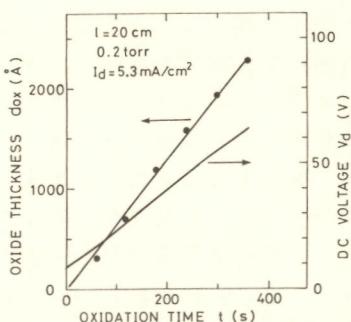


図2. 定電流酸化における酸化膜厚及び陽極-陰極端子間電圧の時間変化

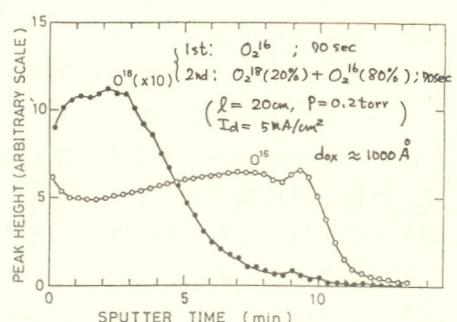


図3. まず O_2^{16} 、次いで $\text{O}_2^{18}(20\%) + \text{O}_2^{16}(80\%)$ のプラズマ中で 70 秒ずつ酸化した試料のIMAで測定した $\text{O}^{16}, \text{O}^{18}$ の深さ方向分布。

成長速度が膜厚に依存しないことから、 GaAs から表面への膜内での酸化サイトの移動は拡散ではなく、強電界でのイオニのドリフトであると考えられる。この時、成長速度 K は障壁の高さ W_i 、イオン価数 Z 、障壁間距離 $2b$ 、電界 E_{ox} を用いて、 $K = K_0 \exp\left[\frac{Z}{kT}(-W_i + ZbE_{\text{ox}})\right]$ で表わされる。圧力 0.2 torr 、試料の陰極からの距離 20 cm (以下 $P=0.2\text{ torr}$, $l=20\text{ cm}$ と略記) の条件で、電流密度 I_d を 0.4 mA/cm^2 から 16 mA/cm^2 まで変化させた場合、 R_p は、 $I_d = 5.3\text{ mA/cm}^2$ に保ち試料温度をニクロムヒーターによって 80°C から 330°C まで加熱した場合の成長速度並びに電界の変化 (図4, 5) から、 $W_i = 1.5 \pm 0.5\text{ eV}$, $Zb = 44 \pm 16\text{ \AA}$ が求められた。ただし、AE上による測定で酸化膜の組成は酸化条件によらずほぼ一定に保たれることが確認されたので、 W_i , Zb を定数とした。

5. 電流効率

酸化膜を流れる電流はイオニ電流と電子電流から成り、全電流に占めるイオニ電流の割合を電流効率と定義する。 Ga, As がともに 3 値の陽イオニの形で伝導すると仮定し、消費エネルギー GaAs に着目して電流効率を見積ると、例えば $P=0.2\text{ torr}$, $l=20\text{ cm}$, $I_d=5.3\text{ mA/cm}^2$, $T=80^\circ\text{C}$ の標準的な条件で $\eta=17\%$ となり、大半の電流は電子電流であることがわかる。温度上昇による成長速度即ち電流効率の増大 (図5) は面電流の伝導機構、特にその温度依存性の違いによると理解される。

圧力により成長速度が変化する図6の結果はアラズマの状態が電流効率に影響を与えることを示している。ところが、酸素イオニは低密度であるため、速い成長速度に要する酸素は全体の数%あると推定される化学的に活性な中性酸素原子の形で供給されると考えられる。この場合、アラズマ内での電流はほとんど全て電子電流であるから、電流効率とはこの内表面で陽イオニまたは中性酸素原子に捕獲される割合ということになる。即ち、エネルギーの高い電子ほど捕獲されやすいくとすれば図6は説明される。

6. 結論 酸化膜 - GaAs 間面で発生した陽イオニの酸化サイト (Ga, As オリ酸素空孔) が強電界下のドリフトにより膜表面上に達し、アラズマからランダム運動によって供給される中性酸素原子と電子と結合するとの酸化モデルを実験的に確認した。謝辞 IMA は日立製作所日立研究所において測定されたものである。

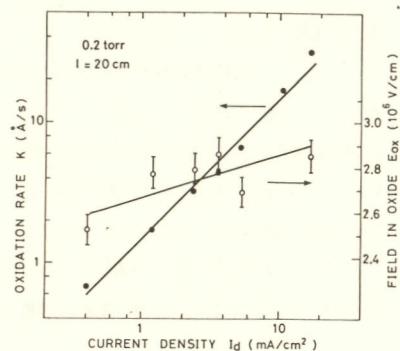


図4. 成長速度 R_p と電界の電流密度依存性。

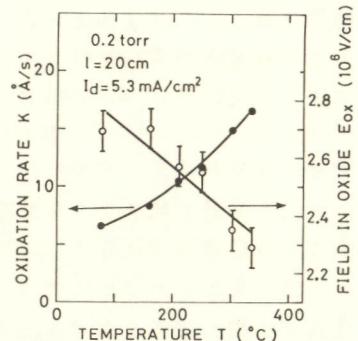


図5. 成長速度 R_p と電界の試料温度依存性。

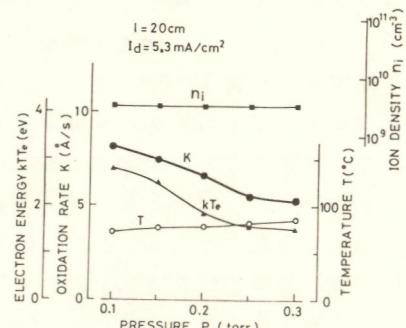


図6. 成長速度(K)、試料温度(T)、アラズマの電子エネルギー(kTe)、陽子密度(n_i)の酸素圧力依存性。

イオンプローテングによる $Al-Si$ 界面の性質

日本電信電話公社 武藏野電気通信研究所 板倉正幸 大平文和

1. 目的. D.M.Mattox により開発されたイオンプローテング法は、基板表面がイオン衝撃によるスパッタリングで清浄化されつつ被膜形成が進行する特徴があり、被膜と基板との付着性が強いため、乾式メッキ法として、材料・製品のコーティングなど表面処理に採用されている。この技術のエレクトロニクスへの応用では、各種半導体へのオーム接觸形成が考えられる。高温熱処理なしでオーム接觸が形成できればデバイス製作プロセスや固体表面キャラクタリゼーションにおいて多くのメリットを生じる。本報告では、イオンプローテングした Al と Si との界面の性質につき、電気的接觸特性とイオンプローテング条件との関連性を中心的に述べる。

2. 方法.

2.1. イオンプローテング装置. 装置の概要を Fig. 1 に示す。 Al は電子銃により直接加熱され蒸発する。雰囲気ガスは Ar 、処理室(真空チャンバー)圧力はイオンゲージでモニタする。蒸発した Al は Ar プラズマ中でイオン化され、ターゲット(Si 基板)に向け加速される。ターゲット表面は直流電界により高速化された Al イオンビームで衝撃を受ける。

2.2. イオンプローテング工程. 標準的なイオンプローテング工程を以下に示す。

- (1). Si 基板をターゲットホルダに取り付け、 Al ブロックをハース上におく。
- (2). 処理室を排気($\sim 10^4 Pa$)後、 Ar ガスを $4 \sim 5 \times 10^1 Pa$ まで導入する。このとき、電子銃室は、差圧弁により、真空中 $10^{-2} Pa$ 程度に保持されている。
- (3). 基板表面のスパッタリングを行う場合には、ターゲットホルダとアース間に $3 kV$ までの直流電圧が印加できる。また、必要に応じてプリスマスパッタリングを行う。
- (4). 電子ビームを発生させ Al を溶解する。通常、電子流は $250 mA$ とし 40 分間イオンプローテングを行なう。このとき、 Si に対する Al の付着レートは約 $400 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$ である。

2.3. 試料. Si 基板は、B 添加、P 型(100)ウェーハで、厚みは約 $380 \mu m$ 、比抵抗 $5 \sim 6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、片面鏡面研磨のものを使用した。研磨面上に種々の条件でイオンプローテングを行い測定に供した。電気的測定のためには、金属マスクを用い直徑 $2 mm$ の円形電極を形成し、ウェーハ裏面(ラップ面)には、あらかじめ、オーム接觸が施してある。(試料IP- Al)。比較のため、 Al 、 Ag 、 Au の蒸着電極を付けた試料(VE-)も準備した。試料のリストを Tab. 1 に掲げる。

2.4. 測定. 電気的特性測定では、研磨面上の円形電極と裏面オーム接觸間で、直流電圧電流特性を測定した。また、 Al 被膜- Si 基板界面の構造について、AES 分析により、深さ方向の組成変化を調べた。さらに、 Al 被膜形成条件による Si 基板表面への影響を偏光解析により測定し、複素屈折率の消衰係数値 K の変化として把握した。

3. 結果.

3.1. 電圧電流特性. Fig. 2 に測定結果例を示す。Fig. 2 から、イオンプローテング時の印加電圧を高くし、プリスマスパッタを十分に行なうと、良好なオーム接觸が得られることが判る。

例えば、3KV印加・プリスパッタ60分の試料では、電圧電流特性が線型であり、接触抵抗もほとんど無視できる。これに対して、印加電圧やプリスパッタが不十分な試料または蒸着による試料では、非線型特性が生じたり、高い接触抵抗を示している。

3.2. Al-Si界面のAES分析。AES深さ方向分析には、CMAと5KVイオンガンを併用した。Fig.3にイオンプレーティングと真空蒸着の場合におけるAl-Si界面の組成変化のエッチング時間依存性を比較して示す。AlのAES信号の減衰時間から、イオンプレーティングの場合に、AlがSi基板中に深く浸入していると考えることができる。

3.3. Si基板表面の複素屈折率変化。波長4200Å、入射角70度において、Al被膜除去後のSi基板表面の偏光解析を行った。Fig.4は消衰係数Kと印加電圧との関係を示す。電圧0~1KVではKへ0.5程度であるのにに対して、3KVでは1.8以上に増加し、基板表面直下に結晶性変化が生じていることが示唆される。

実験結果を要約すると、イオンプレーティングしたAlはP型Siに対して熱処理なしでオーム接觸を形成すること、その場合、印加電圧とプリスパッタの効果が大きいこと、イオンプレーティングにより、AlがSi基板中に深く浸入すること、および基板側にも変質が生じることが明らかになった。

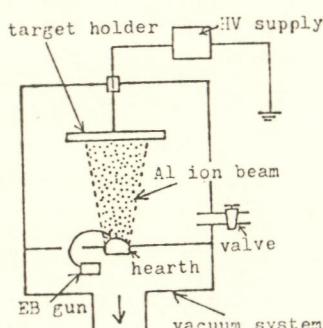


Fig. 1 Schematic Figure of Apparatus.

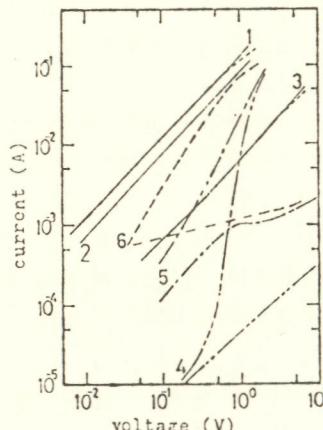


Fig. 2 V-I Characteristics.

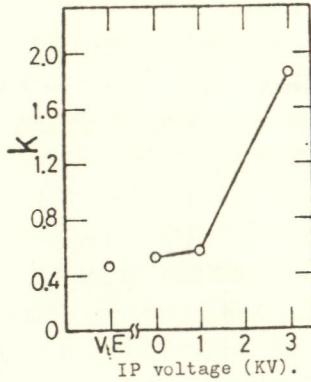


Fig. 4 Index Change of Si.

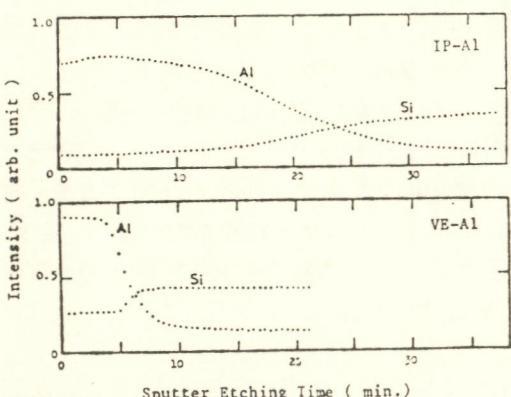


Fig. 3 AES Depth Profiles of Al-Si Interface.

| Tab. I List of Specimens. | | | | |
|---------------------------|-----------|--------|-------------|-----------|
| Specimen | Electrode | HV(kV) | Pre-Sputter | Thickness |
| 1 | IP-Al | 3 | 60 min. | > 1 μm |
| 2 | IP-Al | 1 | 0 | > 1 μm |
| 3 | IP-Al* | 0 | 0 | > 1 μm |
| 4 | VE-Al | - | - | > 5000 Å |
| 5 | VE-Ag | - | - | > 3000 Å |
| 6 | VE-Au | - | - | > 1000 Å |

* plasma evaporation without DC high voltage.

参考文献

- Mattox: J. Vac. Sci. Technol. 10 1(73) 47
大平, 板倉: 施物学会講演(54秋). laF3
ITAKURA, OHIRA: Proc. ISAT '79, IV-3, 127

アモルファスシリコンの製造条件による組成と物性

阪大工 牛田克己 井村建 平木昭夫

1.目的 近年水素を含んだアモルファスSi(α -Si:H)は太陽電池用材料として注目を集め、グロー放電や高周波スパッタリング等プラズマを用いて作った α -Si薄膜の性質が調べられている。しかしながら製造方法、条件などのわずかの変化により性質が大きく異なることがある。薄膜の物性制御のため、最終的にはプラズマ内の化学反応過程や膜形成過程の制御が必要となろう。今回は2極および4極方式のスパッタにおいてガス圧、ガス組成を変えた場合、生成した α -Si:H膜の組成をRutherford後方散乱(RBS)、IR吸収などにより調べた。さらにAr圧が $\sim 5 \times 10^{-2}$ Torr以上で作られた α -Si薄膜は空気中から酸素を取り込み、種々の物性を変化させることを見出したので報告する。

2. 実験と結果

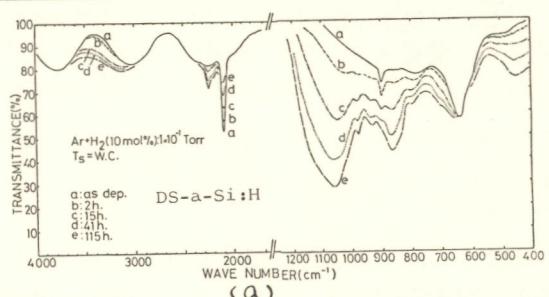
2極、4極のスパッタ条件は表.1に示してある。4極スパッタ装置は、2極と本質的には同じであるが、別にとりつけた電極間に電子ビームを流して低圧ガス中でもプラズマの生成を可能にしたものであり。Ar圧: 10^{-4} Torr台でスパッタすることができる。

(i) 経時変化

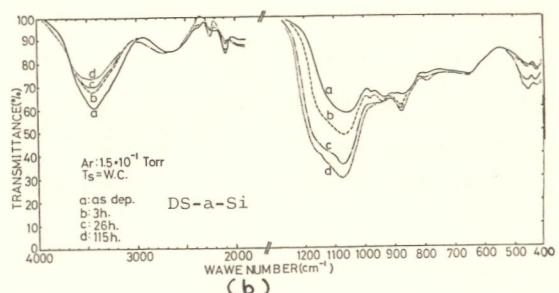
2極スパッタアモルファスSi(DS-a-Si)は、Ar圧が 5×10^{-2} Torr以上であると経時変化をみる。図.1はIR吸収の経時変化を示している。サンプルは高抵抗Si単結晶(厚さ500μm)に α -Siを1.5~2μmつけたものであり(a)はAr+H₂圧が 1.0×10^{-1} Torrでのスパッタによって α -Si:Hである。作製直後は、2100, 2000, 890, 640 cm⁻¹付近にSi-Hnによる吸収が見られる。時間の経過と共にSi-O-Siによる吸収(1050, 850, 650 cm⁻¹)と3400 cm⁻¹付近のO-Hによるものと思われる吸収が増大している。よってDS-a-Si:H膜は空気中の酸素を取り込んでSi-O-Si, Si-OH結合を作るものと思われる。(b)はAr(H₂含まない)圧

表1 スパッタ条件

| | 2極 | 4極 |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| T _s (基板温度) | W.C.(室温)~300°C | ~200°C |
| P _{gas} (Torr) | 3×10^{-3} ~ 1.5×10^{-1} | $\sim 8 \times 10^{-4}$ |
| P _{back} (Torr) | $< 5 \times 10^{-7}$ | 5×10^{-8} |
| gas | Ar+H ₂ (H ₂ :0.10 mol%) | Ar+H ₂ (H ₂ :0.1525 mol%) |
| rf power | 140W | 120~170W |
| dep. rate | $\sim 2.5 \text{ \AA/sec}$ | $0.6 \sim 1.1 \text{ \AA/sec}$ |



(a)



(b)

図1. DS-a-SiのIR吸収の経時変化

が 1.5×10^{-1} Torr で作成した DS-a-Si であり、作製直後から Si-O-Si, OH, Si-Hn の吸収が見られ、時間がたつと OH による吸収 (3400cm^{-1}) は減少し Si-O-Si による吸収 (1050cm^{-1}) は増大している。これはスピッタ中に装置内の残留ガス (H₂O など) が取り込まれると結合し、空気中に取り出してからさらに酸素を取り込むからであると思われる。この変化はスピッタ時の Ar 壓に依存しており Ar 壓を 3×10^{-2} Torr にまで下げて作った膜は、このような経時変化を起こさない。酸素取り込みにより光電流、オーディオカルキップ、抵抗等にも経時変化が起ころ。

(ii) RBS による DS-a-Si 中の酸素, Ar 量の測定

図.2 DS-a-Si の RBSスペクトル

RBS法は通常1~2 MeVの単一エネルギーを持った ${}^4\text{He}^+$ の平行イオンビームを0.1~1 μm 程度の膜厚の試料の $1/\text{mm}^2$ の面積(標的)に照射する。試料中の原子核の正電荷との静電相互作用により He^+ は後方へRutherford散乱される。このときの He^+ のエネルギーは標的原子核の質量と試料中を進行するときの電場によるエネルギー損失により決まるので散乱された He^+ をスペクトルから試料中の元素の種類、量、深さ方向の分布がわかる。図.2にRBSのスペクトルの1例を示す。Ar圧 3×10^{-2} Torr サンプル(A)では酸素を含まず Ar量は~5 at.%であり、 1.5×10^{-1} Torr サンプル(C)では酸素は~20 at.%に達し Ar量は~1 at.%であることがわかる。

(iii) TS-a-Si:H の IR 吸収と RBS

スピクタガスの組成比(ArとH₂)を変えて作成した試料のRBS, IR吸収を測定した。図3は2000cm⁻¹付近の吸収係数を示しており、H₂濃度が低い時は45; H(2000cm⁻¹)による吸収は約SiH₂(~2100cm⁻¹)による吸収より大きいが、H₂濃度を上げると2100cm⁻¹の吸収が大きくなる。この図より求めたH量及びRBSによるH量とAr量をまとめ表2に示す。⁽¹⁾⁽²⁾

卷之三

(DS- α -SiiH) 空気中の酸素を取り込み $\text{Si}-\text{O}-\text{SiH}$, OH結合を作り IR吸収, オフティカルギャップ, 光電流など種々の物性が変化する。

(DS-a-Si) スピラタ時のAr圧を変化させると(3×10^{-2} Torr~ 1.5×10^{-1} Torr)酸素取り込み量、Ar量が変化する。

(TS-a-Si:H) スパッタ時のH₂濃度を上げるとH量は増大し
 \rightarrow Si:H が増す \rightarrow SiH₂ が増して \downarrow Ar量は逆に減少する。

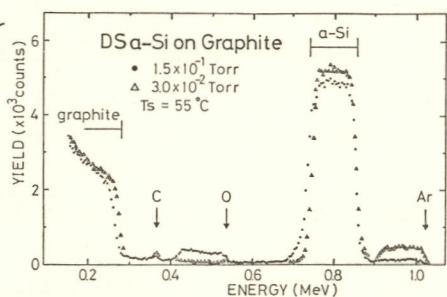


図.2 DS-a-Si の RBSスペクトル
のスペクトルの 1例を示す。Ar压
at.%であり)、 1.5×10^1 Torr サンプル
(•)

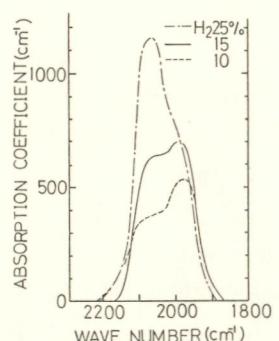


図3 TS-a-Si:HのIR吸収

表.2 TS-a-Si:HのH,Ar量

| | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| スラグ中の H ₂ 濃度(mol%) | 10 | 15 | 25 |
| H量(at.%) | 30 | 46 | 57 |
| (RBS (IR | 13 | 17 | 23 |
| Ar量(at.%) | 5.5 | 3.5 | 3.4 |

(1) E.C.Freeman and William Paul Phys. Rev. B18 4288(1978)

(2) K. Kubota et.al. to be published in Nucl. Inst. Methods(1979)

プラズマ付着による非晶質シリコン膜の形成

日本電信電話公社 武藏野電気通信研究所

吉原秀雄, 木内幹保, 松尾誠太郎, 岡田育夫

目的: 半導体LSI製造用X線露光装置に用いる高出力X線源実現のため、シリコンターゲット製造法を検討し、複雑な形状の基板にSi膜を均一に形成するプラズマ付着法を提案した。¹⁾一方、非晶質Si膜の製造は、太陽電池製造工程において大きな比重を占めており、CVD法、プラズマCVD法、グロー放電法、スペッタ法等多くの製造法が検討されてい。本報告では、低ガス圧で、比較的高速形成が可能なプラズマ付着法について、非晶質Si膜形成の観点から、膜形成を検討したので、その結果を述べる。

方法: 試料としては、(100)のn型Siウエハを用いた。図1に装置の概略を示す。ゲルジヤは、圧力調整弁で高圧力室と低圧力室に分けられている。試料を高圧力室のホルダに取り付けた後、試料表面を清浄にするため、Arイオンポンバードを行なった。その後、基板加熱を行なめずに、SiH₄ガスを導入し膜を形成した。

結果: Si膜形成時のSiH₄ガス流量は、低圧力室のガス圧でモニタした。すなはち、SiH₄ガスの排気

流量を制御した。SiH₄ガスの排気流量を一定にした時の付着速度のRFパワー依存性を示す。RFパワーが100Wから、付着速度は急激に増加し、200W以上では1.5μm/hrとほぼ一定になる。印加電圧依存性については、印加電圧の増加に伴ない

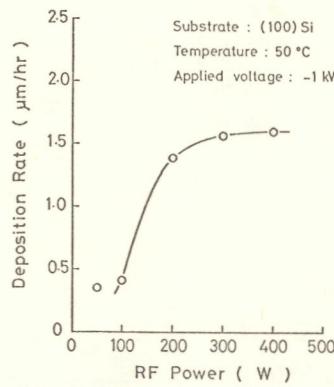


図2. 付着速度とRFパワーの関係

付着速度は減少する。付着速度はSiH₄ガス流量の制御で4μm/hrとすることができる。

Si膜の表面は図3に示すように十分滑らかで、基板のSiと同程度のあらさである。また、図4に内部応力とRFパワーの関係を示す。RFパワーの増加に伴ない膜内に存在する圧縮応力は減少し、200W以上では、付着速度と同様にはほぼ一定($6 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$)となる。

図1. プラズマ付着装置の概略

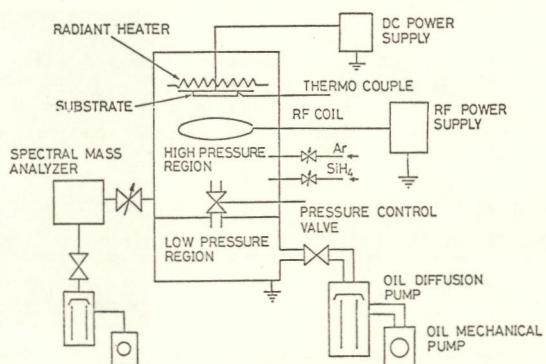


図3. Si膜の表面状態

5 μm

内部応力の印加電圧依存性は、 -1 kV 以上では殆んど認められない。以上の事から、内部応力と付着速度はRFパワーと密接に関連していることが明らかになったので、付着中の雰囲気分析を行なった。その結果を図5に示す。 100W から 200W の間で SiH_4 が急激に増加しており、上述の結果と一緒に対応関係が認められる。

Si 膜の電子回折結果の一例を図6に示す。電子回折像はすべて非晶質であることを示唆するハローであった。一方、低温アラズマで SiH_4 を分解して形成した Si 膜中には、 H が $\text{Si}-\text{H}$ の形で存在することが知られている。そこで、反射赤外分光分析を行なった。図7にRFパワーを変化させた場合(印加電圧： -1 kV)の結果を示す。 $\text{Si}-\text{H}$ の結合($4.5\mu\text{m}$)

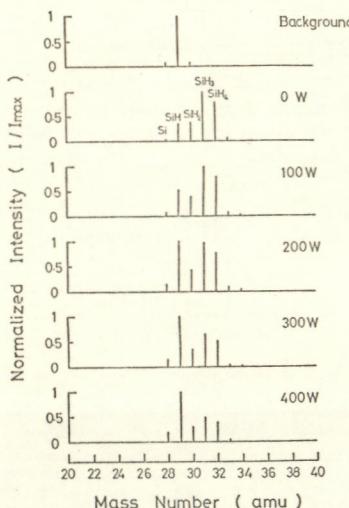


図5. 雰囲気分析結果

O , C が認められ、内部では、 O と C がわざかに認められた。

まとめ：アラズマ付着法では、低ガス圧で、高速で Si 膜が形成できる。この場合の付着速度は、高RFパワーでは、 SiH_4 ガス流量のみで制御できる。また、形成した Si 膜は非晶質で H の少ない高純度の膜と考えられる。

文献：1) H. Yoshihara, M. Kiuchi, Y. Saito and S. Nakayama : Jpn. J. Appl. Phys. vol. 18, NO. 10 (1979)に掲載予定

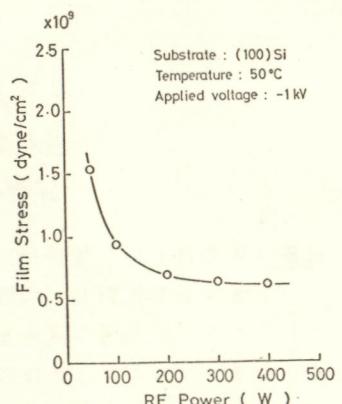


図4. 内部応力とRFパワーの関係



図6. Si 膜の電子回折結果

分析を用いて Si 膜の純度を測定した。その結果、表面層には、 SiO_2

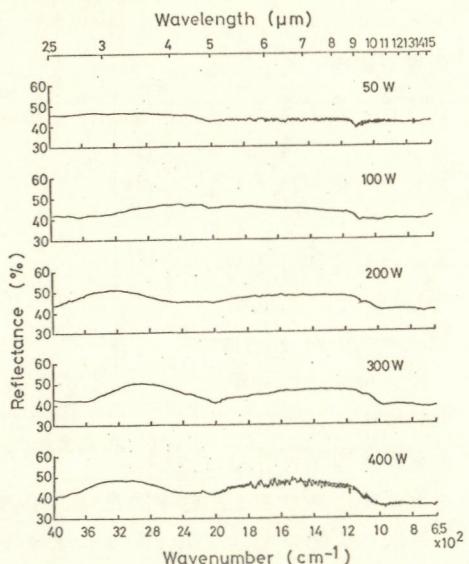


図7. Si 膜の反射赤外分光分析結果

に起因する反射ピークは認められなかった。また、RFパワーを一定として、印加電圧を変化させた場合も同様であった。以上の結果から、 H 含有量の少ないと考えられる非晶質 Si 膜であることが明らかになった。

さらに、オージェ分析

アモルファス Si-H 合金の構造特性

東大物性研

箕村 茂, 辻 和彦, 大柳宏之

はじめに

水素化合物の混合気体 (SiH_4 , PH_3 , B_2H_6 , AsH_3 等) のグロー放電分解によつて、 $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ 合金の $p-n$ 制御法が 1975 年以来開発され、又、 $p-n$ 接合、ショトキ接合の $\alpha\text{-Si}$ 太陽電池の開発が主目されてゐる。¹⁾ 1979年8月27日-31日、米国ハーバード大学において、アモルファスおよび液体半導体に関する第8回国際会議が開催され $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ 合金の作成とキャラクタリゼーションに関する研究論文が多数 (~100編) 発表された。²⁾

実験

熱陰極放電スパッタ装置を使用し、アルゴン (4×10^{-4} Torr) と水素 ($0 \sim 8 \times 10^{-5}$ Torr) の混合気体下における反応性スパッタによって一連の $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ 合金膜 (厚さ $1 \sim 10 \mu\text{m}$) を 300°C の基板に着成した。着成膜の水素濃度 C_H 、密度 d 、光学的ギャップ E_0 、比抵抗 ρ 、電気伝導度活性化エネルギー E_a 、X線回折、赤外吸収、ラマン散乱、圧力誘起の構造相転移について測定した。³⁾ スパッタ装置を図1に示す。

光学的ギャップとX線回折

図2に光学的ギャップ E_0 を示す。 E_0 は水素分圧 P_H 又は水素濃度 C_H の増加とともに、 1.1 eV から 1.7 eV まで増加し、 C_H が 0.2 以上でほぼ飽和する。

X線回折より得られる干渉関数 (構造因子) $\alpha(k)$ の各ピーク位置 k_m と第1ピークと第2ピークの強度比は E_0 の変化に対応した変化を示す (図3)。 $\alpha(k)$ をフーリエ変換して得られる二体相関関数 $g(r)$ から求めた第

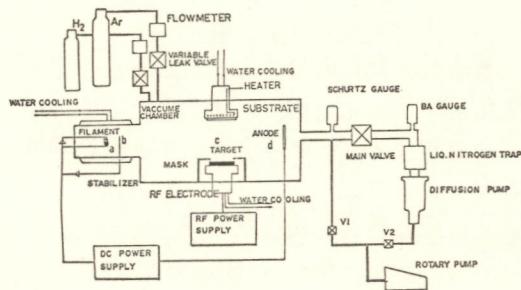
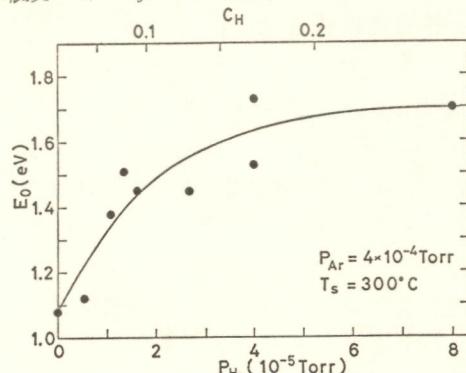


図1 スパッタ装置

Ar と H_2 の混合気体中でのスパッタにより、 $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ 合金膜が作れる。水素分圧 P_H を変えることにより、合金中の水素濃度 C_H が変えられる。

図2 $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ の光学的ギャップ E_0 。
 E_0 は $\sqrt{\kappa}E \propto E - E_0$ の式から求める。
 κ : 吸収係数, E : 光のエネルギーTable
Structural Data for Amorphous Si-H Alloys

| P_{Ar} 10^{-4} Torr | P_H 10^{-5} Torr | T_s $^\circ\text{C}$ | d g/cm^3 | C_H | r_1 \AA | r_2 \AA | $CN1$ | $CN2$ |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|
| 4 | 0 | 300 | 2.30 | 0 | 2.35 | 3.80 | 3.8 | 12.8 |
| 4 | 0.5 | 300 | 2.29 | 0.05 | 2.35 | 3.80 | 3.7 | 12.7 |
| 4 | 1.3 | 300 | 2.17 | 0.08 | 2.37 | 3.82 | 3.5 | 12.1 |
| 4 | 4.0 | 300 | 2.01 | 0.17 | 2.34 | 3.81 | 3.2 | 11.2 |
| 4 | 4.0 | 300 | 1.99 | 0.17 | 2.33 | 3.77 | 3.1 | 11.2 |
| 4 | 8.0 | 300 | 2.05 | 0.25 | 2.34 | 3.80 | 3.2 | 11.3 |

r_1 : the position of the first peak of $g(r)$, r_2 : the position of the second peak of $g(r)$, CN1: the first coordination number derived from the area under the first peak of radial distribution function between 2.0 and 2.8 \AA , and CN2: the second coordination number derived from the area under the second peak between 2.8 and 4.2 \AA .

1と第2近接 Si 原子の距離 r_1 , r_2 及び配位数 $CN1$, $CN2$ のデータを Table に示す。水素濃度 C_H の増加に伴って第1配位数の急激な減少がみられるが、 r_1 , r_2 はほとんど変化しない。

赤外吸収とラマン散乱

着成膜の赤外吸収スペクトル及びラマン散乱スペクトルは SiH , SiH_2 及び SiH_3 の交叉結合の Si ネットワークの構造特性を有している。⁵⁾

圧力誘起の構造相転移

$\alpha-Si_{80}H_{20}$ 及び $\alpha-Si_{90}H_{10}$ 合金の比抵抗の圧力変化を図4に示す。高圧下の合金は比抵抗の連続的減少を伴って 200kbar 近くで金属状態への構造相転移する。 $\alpha-Si_{80}H_{20}$ 合金の 180 kbar 加圧後、正方晶系 Si の新しい結晶多形が回収される。一方、純 $\alpha-Si$ 及び $c-Si$ はそれぞれ 100kbar 及び 150 kbar 下で急激な比抵抗の減少を伴って、金属状態への構造相転移を示す。⁶⁾

まとめ

$\alpha-Si_{1-x}H_x$ のみならず、 $\alpha-Si_{1-x-y}F_xH_y$, $\alpha-Si_{1-x-y}H_xO_y$, $\alpha-Si_{1-x}Cl_x$, $\alpha-Si_{1-x-y}Ge_xH_y$, $\alpha-GaAs$, $\alpha-GaP$ などの着成膜の物性及ぼす太陽電池としての光変換効率について、多くの研究がされている。

アモルファス半導体の欠陥状態とギャップ状態は、グロー放電プラズマ中の水素化、沸水素化、酸化、又は不純物ドーピングによって制御され、非平衡プラズマ化学の重要性が注目されている。

文献

- 1) Proc. 7th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, 1977.
- 2) Proc. 8th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Cambridge, 1979.
- 3) S. Minomura, K. Tsuji, H. Oyanagi, and Y. Fujii: in ref. 2).
- 4) Y. Fujii, O. Shimomura, K. Takemura, S. Hoshino, and S. Minomura: J. Appl. Cryst., (to be published).
- 5) M. H. Brodsky and M. Cardona: J. Non-Crystalline Solids 31 (1978) 81.
- 6) O. Shimomura, S. Minomura, N. Sakai, K. Asaumi, K. Tamura, J. Fukushima, and H. Endo: Phil. Mag. 29 (1974) 547.

B 101～B 117

B 201～B 214

~~~~~ B 会 場 ~~~~

# 半導体の光電極反応への磁場効果

慶大工 武田京三郎, 坂田亮

東大工 井上徹, 藤嶋昭, 本多健一

1. 目的: 半導体の基礎物性を調べる上で、磁場の効果に対する諸現象、特にホール係数を測定する事は、半導体中のキャリアの種類の判別及びキャリア濃度の知見を得る上で重要な方法である。一方、半導体/電解液界面での電荷移行は、半導体のバンドギャップと電解液中の酸化・還元電位の相対位置関係から議論されている。

本研究では、半導体/電解液界面に磁場を印加して、巨視的な起電圧（ホール起電圧に対する）を測定した。さうして一般に用いられているホール係数からキャリアを判別する方法を、電極反応の電荷移行に適用して、ホール起電力に相当する巨視的な起電圧と電流との積から定性的に界面を通しての電荷移行を検討した。

固体素子としてのホール効果は、Hallによて理論的に提唱され、よく知られているようだ。ホール起電圧  $V_H$  と印加電流  $I_a$ 、印加磁場  $B_a$  には、ホール係数を  $R_H$  として結晶の厚さを  $d$  とすれば、

$$V_H = R_H B_a I_a / d \quad (1)$$

なる関係がある。キャリアが一種類のみ存在する場合は、電子濃度を  $n$  (正孔濃度を  $p$ ) として電子の電荷を  $-e$  とすれば、ホール係数は、

$$\text{電子に対する: } R_H = -1/n e \quad (2)$$

$$\text{正孔に対する: } R_H = +1/p e \quad (2)$$

であり、キャリアが2種類存在する場合は、電子、正孔の各移動度を  $\mu_n, \mu_p$  として、

$$R_H = - \frac{(n \mu_n^2 - p \mu_p^2) + \mu_n^2 \mu_p^2 (n - p) B_a^2}{8 ((n \mu_n + p \mu_p)^2 + \mu_n^2 \mu_p^2 (n - p) B_a^2)} \quad (3)$$

で印加磁場  $B_a$  が小さい時は、 $b = \mu_n/\mu_p$  として、

$$R_H = - \frac{n b^2 - p}{8(n b + p)} \quad (4)$$

となる。但し以上は、緩和時間が、エネルギーに対して一定の場合の議論である。

2. 方法: 半導体電極としてN型半導体であるSiO<sub>2</sub>焼結多結晶体と、TiO<sub>2</sub>単結晶体を用いた。各々は、通常の研磨、洗浄のうちIn-Ga合金でオーミック接合をとり電極とした。直流定電源によて結晶片ろ向に定電流  $I_a$  を流し、ろろ向に直角定磁場  $B_a$  を印加し、 $B_a$  を一定に保ち、たまに  $I_a$  を変化させたときの半導体/電解液界面を通しての電荷移行から生ずるよりの起電圧を測定した。電気化学的な点での対極としてはPt電極を用い、支持電界液として0.2N-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液を使用した。(Fig. 1)

3. 結果: SiO<sub>2</sub>-polycrystalについて常温でのsolid state な表での  $V_H - I_a$  特性を調べると、Fig. 2 のように直線性を示し、dark時のホール係数値  $R_H$  が  $-0.514 \times 10^{-3} [\text{cm}^3/\text{C}]$  である事から陰キャリアが電子である事が確認できた。しかもXの時のキャリア濃度は、dark時が完全で光励起、熱励起がないと仮定すると(2)式を用いて、キャリア濃度は  $n_0 = 1.22 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$  と求め

うれる。次にこの系に光を照射した場合の特性を見ると、この時の $R_H$ は $-0.200 \times 10^4$  [cm%]とdark時の場合に比較して正の方に増大しているのが確認できる。これは光照射をした事により半導体内に光励起によって電子-正孔対が生じ(4)式に従って、Pの増加によりホール係数が増大したと解釈される。次に結晶の一面を電極に垂直に、反対面を電解液と接するようにして定電流を流した時の $V_H$ を測定した。(Fig.3) solid state な系と異なり $I_{\text{H}}$ の向きによってホール係数値が大きく変化する事が見られた。dark時の導動を考察する。 $I_{\text{H}}$ が負の領域は固体系同様負の傾きをもつていて正の領域では、急激に負の大きな傾きをもつて $V_H$ が負に増大している。しかも $I_{\text{H}}$ が正の場合流れる電流是非常に小さい。これは、 $I_{\text{H}}$ が負の領域では、電極がカソードバイアスされているため半導体内の多数キャリアである電子は、自由に伝導キャリアとなり電子電流が流れることとなるが、 $I_{\text{H}}$ が正の領域では、アノードバイアスのため、多数キャリアである電子の多くは、半導体ペルクたとじこめられ、電子電流が流れにくくと言えられる。これは、 $I_{\text{H}}$ が正の領域では、ホール係数値が非常に大きい(絶対値)事から、多くのキャリア密度(dark時だから正孔は考えられない)が小さな事から確認できる。結晶の半導体/電解液界面に光を照射した場合を考察してみる。 $I_{\text{H}}$ が負の領域ではdark時とほとんど変化はない。すなはちこの時の電流は、電子を伝導キャリアとする電子電流で、光励起によつて生じた正孔は、界面を通しての電荷移行に寄与していないと言えるだろう。一方 $I_{\text{H}}$ が正の領域では、いかゆる光電流が流れている電荷移行では、ホール係数は、正に逆転している事がわかる。これは $I_{\text{H}}$ が正の領域での界面を通しての電荷移行が、光励起によつて生じたホールに支配されている事を示すと言えられる。 $\text{TiO}_2$ においても同様な現象が見られた。

半導体電極/電解液界面に互いに垂直になるように、電流・磁場を印加した時、各面に垂直方向に生ずる起電力を測定する事により暗電流が、電子電流であり、光電流が正孔電流である事が確認できた。また(4)式を用いて、電極界面での巨視的な電子・正孔に対する移動度の議論や、新しいflat band potentialの求め方の可能性もあり、磁場に対する効果は多くの情報を含んでいると言えられる。

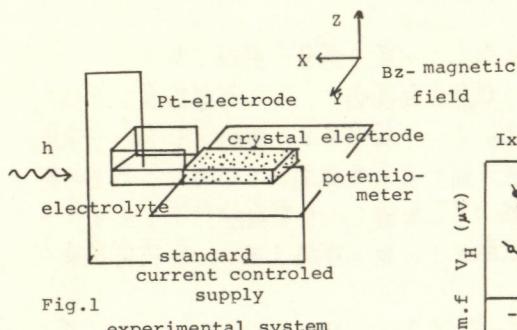


Fig.2

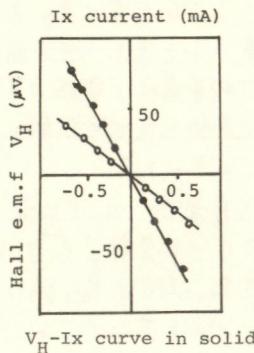
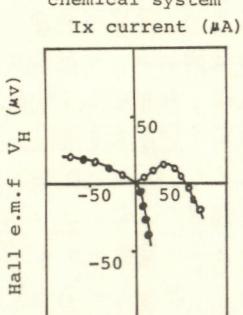


Fig.3 Hall e.m.f and current in electrochemical system



# 液体アンモニア中の金属電極からの光電子放射<sup>1)</sup>

東北大通研 板谷 謙悟, Texas大 A.J. Bard

## 1. 目的

溶媒和電子の検討には種々の手法が用いられており、その知識も近年急速に増加している。電気化学的手法を用いた研究も進展しており、我々はすでに液体アンモニア中の挙動を報告し<sup>2)</sup>さらに半導体電極からの溶媒和電子の生成を検討した。<sup>3)</sup>金属性電極(主に水銀)からの光電子放射は Becquerel により発見され Barker 等によくて、その本質の議論がなされた Plaskov 等によくて集成されたといふ歴史をもつものであるが、光化学的な興味はもとより溶媒和電子そのものの検討としても興味あるものである。しかし、実験的立場からこの手法が、溶媒和電子の研究にとって、いまだに認められていないと思われる。その一つの理由には、溶媒和電子の理論、実験が多量に蓄積された液体アンモニア中の光電子放射過程の検討が現在まで見あたらない事でもある。

そこで、ここでは液体アンモニア中の光電子放射過程を主に金属性電極として白金を用いて行なり、その結果を踏え、n-型  $Ta_2O_5$  上からの光電子放射を検討した。

## 2. 実験

支持塩には 0.1 M KI を電子捕捉剤には n-ブチルクロライド及びそのプロマイドを用いた。光電流は PAR 5204 ロッティンアンプを、光源は He/Ne レーザー、アルゴンイオンレーザーを用い PAR 192 ナショナルで断続した。電気化学的測定及び試料溶液の調整は標準真空技術を行なった。測定温度は -55°C でドライアイス -100°F ロボノールで制御した。

## 3. 結果

Fig. 1 には電子捕捉剤、含まない液体アンモニア中の白金電極上、サイクリックボルタメトグラムを示した(図中 A)。溶媒和電子の生成は -2.4 V vs.  $Ag/Ag^+$  近くから現われ、その標準酸化還元電位は  $E^\circ(e^-) = -2.69 V$  として求められる。同図 B に示したものは、He/Ne レーザー ( $\lambda = 632.8 nm$ ) 照射下の光電流であり、約 -1.0 V より出現し、-1.6 V 近傍で一定値になり、電気化学的溶媒和電子の生成と同電位でほぼ零になる。後述する捕捉剤、含む溶液に対して光電流が非常に小さい点、あるいは溶液のクリーン度を高めると、光電流は小さくなる事、さらに電気化学的溶媒和電子の生成と同時に光電流は零になる事を考慮すると捕捉剤フリーな液体アンモニア中(KIを含む)での光電流の観測の可能性はない様である。すなわち、Fig. 1 B に示した光電流は、系内に含む極微量の不純物によると考えられる。以上のように捕捉剤フリーな溶液中では光電流の観測は不可能であり、しかも液体アンモニア中では観測可能な電位領域は非常に広く、広い電位領域での実験が可能となる事



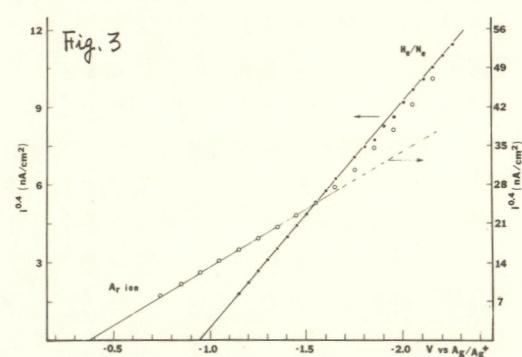
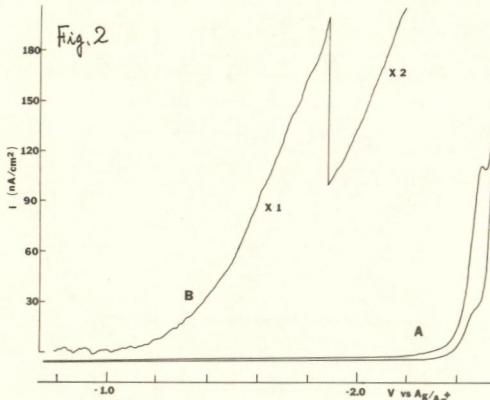
がわかった。Fig. 2 には、電子捕捉剤としては本実験でほぼ理想的な *n*-ブチルクロライドを用いた場合のサイクリックボルタグラム(A)と He/Ne レーザーを用いて、光電流(B)を示した。ボルタグラムで明らかのように、ブチルクロライドは溶媒和電子生成の肩にその後還元波を示す。実際上の捕捉剤による還元電流による所の観測可能電位領域の減少はない。*n*-ブチルブロマイドの場合の還元波が -1.7V に出現する。光電流は Fig. 1 に示したものに比べて非常に大きく、電極電位に大きく依存している。この光電流と電極電位の関係は、いわゆる  $5/2$  法則が伝統的に適用されて来た。この理論式の背景には Adawi の金属/真空系の光電

$$i = A \cdot (\varphi_0 - \varphi) - eV^{5/2} \dots (1)$$

子放射の  $5/2$  法則があつてある。この式に基づいた解析を Fig. 3 に示した。He/Ne レーザーを用いた実験結果は非常によく  $5/2$  法則に合つた。そのスレスホールドは -0.95V と求められた。同図には、さらに Ar<sup>+</sup> レーザー ( $\lambda = 488.0 \text{ nm}$ ) の場合の結果を示した。電位領域 -0.5 ~ -1.7V では He/Ne レーザーを用いた場合の様に良好な直線関係を認めた。この直線部分のスレスホールドは -0.37V を与え。二つのスレスホールド値の差は、正確に光量子エネルギー差になつてゐる事もさらに  $5/2$  法則の妥当性を支持した。しかし、He/Ne レーザーでは観測されなかつた直線から上方への偏位は Ar<sup>+</sup> レーザーの場合明確に認められており、さらにオカの直線へと移行する様に思われる。上述のスレスホールド値と光量子エネルギーから求められる真の電子放射のスレスホールド値は  $Ag/Ag^+$  参照電極に対して  $-2.91 \pm 0.03 \text{ V}$  となり、我々が先に述べた溶媒和電子の標準酸化還元電位との差が  $0.22 \pm 0.03 \text{ V}$  となつた。この差は、光電子放射過程は溶媒和電子の初期過程 ("quasi-free" or "dry" electron) を観測している魚のものであるとする見方を支持するが、液体アンモニア中の dry electron の状態としては非常に低いものと思われ、光電子放射から求められるスレスホールド値は dry 状態に対応するとはすぐには思われない。Ar<sup>+</sup> レーザーから求められるオカのスレスホールド値 (オカの直線の切辺) から推定される dry 状態の方が、従来から思つてゐる液体アンモニア中の dry 状態と一致する。

さらに *n*-TiO<sub>2</sub> を用いて、光量子には band-band 遷移より低いエネルギーをもつものが用いられる事によりフラットバンド電位、及び表面準位を推定を行つた。

- 1) K. Itaya, R.E. Malpas and A.J. Bard, *Chem. Phys. Letters*, 63, 411 (1979); 2) T. Teherani, K. Itaya and A.J. Bard, *Nouv. J. Chim.*, 2, 481 (1978); 3) R.E. Malpas, K. Itaya and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2535 (1979); 4) Y.V. Pleskov and Z.A. Rotenberg, *Advan. Electrochim. Electrochim. Eng.*, 11, 1 (1978)



液体アンモニア中のP-型半導体電極の挙動<sup>1)</sup>  
-特に溶媒和電子の生成について-

東北大通研 板谷謹悟, Texas大 A.J. Bard

1. 目的

液体アンモニア中の溶媒和電子の電気化学的挙動は我々の最近の検討によると明らかになりました<sup>2)</sup>。金属性電極あるいはn-型半導体からの光電子放射過程の検討へと進んでいますが、一方、半導体電極の非水溶液中でのキャラクタリゼイションは Bard 研を中心に行なわれています。液体アンモニアは他の多くの非水溶液と異なり、その特徴は溶媒和電子という非常に単純な化学種を安定に存在せしめることである。ここでは、溶媒和電子の生成をP-型-GaAs を用いて検討を行なう、その生成過程を明らかにしようとするものである。

2. 実験

Atomergic Chem. 社のP-型 GaAs をポリッシュ、化学エッティング後、Nordel (DuPont社)により電極としてマウントした。液体アンモニアの精製、及びセル、溶液の調整は報告に従って高真空中で行なった。支持塩は0.1M KI を用い測定は約-50°Cで行なった。電気化学的測定はPAR173を標準に、光源は1.7mW He/Ne レーザーあるいは650W G.E. Quartzline lamp を使用した。

3. 結果

液体アンモニア中での溶媒和電子の生成は白金電極上で-2.4V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>近くから現われ、その標準酸化還元電位は  $E^{\circ}(e^-) = -2.69V$  である。Fig. 1には(図中a)サイクリックボルタモグラムの一例を示した。電位反転後に現われる特徴的酸化波は溶媒和電子の再酸化 ( $e_s^- \rightarrow e_{\text{electrode}}$ ) 反応を現わしており、可逆波として特徴づけられるものである。同図bはP-型 GaAs 上での暗電流であり、電極電位が溶媒和電子の生成領域にあらかじめかわらず、暗電流はほとんど流れない事がわかった。この電極に GaAs のバンドギャップ以上 の光エネルギーを照射すると Fig. 1 の c 及び d となる。c は定常光照射において得られたものであり、d はパルス光照射下である。ここで得られた光電流は溶媒和電子生成によるものである。この光電流の立ち上がりは-1.5V と標準酸化還元電位(-2.69V)より約1.2V程度貴側にあり、非常に大きなシフトを示した。光電流は約-2.0Vで最大となり、それ以後は電位掃引と共に減少する。この減少はより詳細な定量的検討により生成する溶媒和電子による光吸収によるもので、一種の内部アーリー効果によるもので本質的でない事がわかった。

Fig. 2には GaAs 電極を-2.2Vにバイアスした時、光強度と光電流の関係を示したが良の直線を示した事から、実験に用いた光強度下では、Over all の溶媒和電子の生成は一光子過程と結論づけられる。

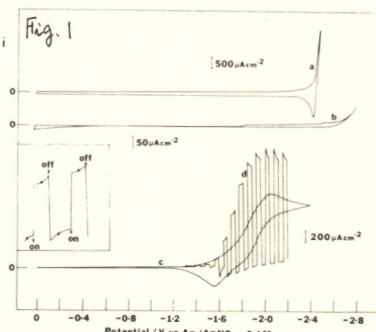


Fig. 1 c, d に示した様に光照射により生成した溶媒和電子は GaAs 上でモ、電位反転後に再酸化をうけます。この再酸化波は光照射の影響を受けず、暗電流として観測された。この暗電流を明らかにする為、溶媒和電子を白金フオイル電極でクロメトリックに生成し、溶媒和電子溶液内で再酸化過程を観測した。Fig. 3 には  $e^-$ , 0.28 mM 及び 0.61 mM 中での暗電流を示した。再酸化電流は -2.2 V であるがこれよりも卑で現われ -1.7 V 近傍でピークを示す。

以上より結果から、GaAs の液体アンモニア中でのエネルギー構造は、フラットバンド電位が約 -1.5 V であり電子伝導体のエッジは約 -2.8 V という異常に高い位置を暗示しています。さらに再酸化の暗反応は、バンドギャップ領域に表面準位の存在を示しています。この異常とも思われるエネルギー構造は液体アンモニアの非常に強い塩基性を考慮しても説明出来ない。

実験的にも、最も確実な方法として、P-GaAs/ $e^-$  / Pt となる 2 電極電池を構成し、その起電力を光照射強度を変化させて測定を行った。結果は Fig. 4 に示す様に、光強度増加により起電力は増加し、最終値約 700 mV を示した。この結果も上述のバンド構造を支持する結果と考えられる。实用的見知より、この電池の出力特性を求める安定に動作する事がわかった。

以上の結果を基に仮にフラットバンド電位が -1.5 V とすると、エネルギー準位は Fig. 5 に示す様になります。このエネルギー準位図から、ほぼ上述した実験結果をすべてを説明する事が可能である。

実測された 700 mV の開放起電力は予想値よりも低い値であるが、これは通常観測される事であり、電極反応速度、及び電子-正孔間の再結合速度に依存するものであり矛盾したものではない。

非常な卑なバンド構造の解釈の一つに、実測される現象は、GaAs 表面に存在する表面層 (Surface Layer) によるものと考えられる。この表面層、存在はアセトニカル中 Kohl, Bard による社事においても存在が仮定されています<sup>3)</sup>。

1) R.E. Malpas, K. Itaya and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 101, 2535 (1979); 2) T. Tekorani, K. Itaya and A.J. Bard, Nouv. J. Chim., 2, 481 (1978); 3) P.A. Kohl and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc., 126, 603 (1979)

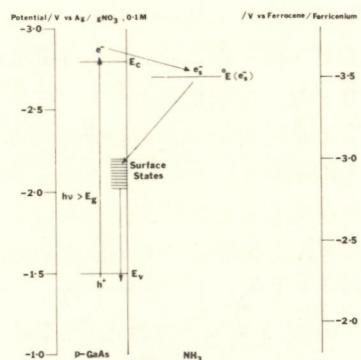
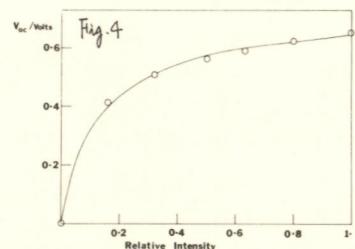
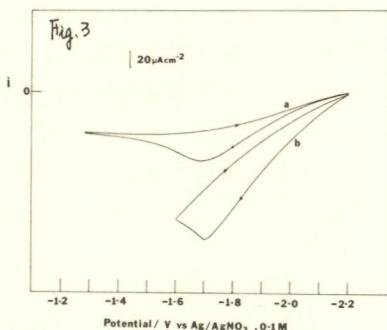
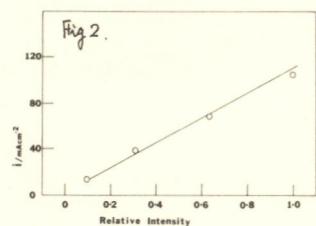


Fig. 5

# 半導体電極による水の光分解の素過程

電通大 森崎 弘, 矢沢一彦

## §1. 目的

最近、太陽エネルギー（一次エネルギー）から水素（二次エネルギー）へのエネルギー変換という観点から各種の半導体の光電気化学的性質が研究されている。とりわけ、 $n-TiO_2$ は光→電流の量子効率が高いことから最も詳しい研究が行なわれている材料の一つである。ここでは、 $n-TiO_2$ の表面の物性と光電気化学的特性の関連を調べるために、 $TiO_2$ の表面付近の還元状態を変化させた試料を製作し、その電極特性を調べた。

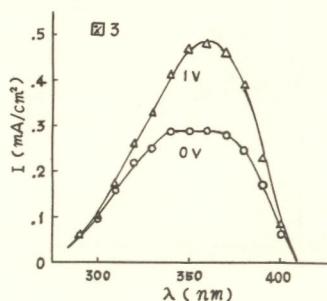
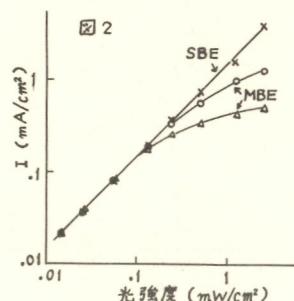
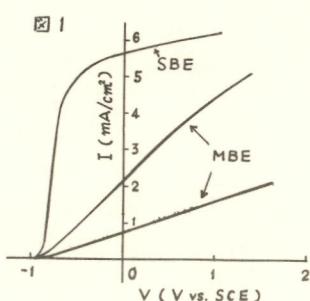
## §2. 方 法

試料の製作は以下の方法によった。まず通常のショットキーバリア型電極（SBE）として、単結晶 $TiO_2$ （ルチル）を真空中で $900^{\circ}C$ 、6時間還元処理したものを作成した。又、表面層の還元状態を変化させた電極（これを以下ではモットバリア型電極（MBE）と呼ぶことにする。）は以下に述べるような二重熱処理法を用いて製作した。即ち、まず上記の条件で還元処理された $TiO_2$ を酸素雰囲気中で $600^{\circ}C$ 、5～10分間、再び熱処理を行なう。この再熱処理によって、 $n-TiO_2$ の表面が薄く還元度の低い膜で被われることが分った。その後、試料の裏面の表面層をサンドベーパーでけずり落し、その部分に電極をつけて電極とした。

測定用セルは石英窓付のガラス製で、対向電極には白金、参照電極にSCEを用いた。溶渡には $0.1N-NaOH$ を用いた。定常光源としては $500\text{ W Xeランプ}$ を用い、光強度はEppley社のサーモパイロで校正した。又、パルス光源としては $N_2$ レーザ（ $337nm$ ）を用いた。

## §3. 結 果

3-1. 定常光応答特性： SBE及びMBEについての光电流-電位特性を図1に示す。SBEは良く知られた飽和型の特性を示すのに對して、MBEは電流が電位と共に増加する傾向が見られる。この違いを明らかにする為に、 $0V$ （vs. SCE）における光电流の光強度依存性を調べた。その結果を図2に示す。この図から、SBEでは光电流は光強度に比例して増大するが、MBEではある光強度以上で光电流は飽和する傾向があることが分



る。同様の結果はMBEの光電流のアクションスペクトル(図3)からも得られる。即ち、1V(vs. SCE)ではSBEと同様に約360nmにピークを持った特性を示すが、0Vの特性は明らかに光電流が約0.28mA/cm<sup>2</sup>で飽和を示していることが分る。

光電流が光強度に依存せず飽和する現象は、TiO<sub>2</sub>表面における酸素発生反応が正孔の形成割合で律速されていた状態から、他より遅い律速段階に移行した事を意味する。この変化は表面を弱く酸化させた事によって生じたのであるから、遅い律速段階の原因はこの表面層にあることは明らかである。第一の可能性としては、表面層内部に酸化過程で形成されるトラップの影響があげられる。ただし、この場合には光強度が弱い領域でもトラップに支配された電流が流れることはあるから、図2の弱い光強度領域でのMBEの電流値がSBEのもととほぼ一致することは説明出来ない。第二の可能性は、界面におけるCharge transferが律速段階になっている場合である。TiO<sub>2</sub>の場合、界面におけるCharge transferが、表面準位(界面準位)を介して起こっているとすれば、上のようないMBEにみられる電流飽和は、表面準位密度が表面の酸化処理によって、SBEの場合より大幅に減少したと考えれば説明出来る。MBEを約一分程度HF中に浸すことによって、光電流-電位特性がSBEと同様の飽和型になることは、上記の考え方によれば表面準位がHF中に再生されると考えれば良い。

3-2. パルス光応答特性: TiO<sub>2</sub>-電解液界面におけるCharge transferの速度を決定する目的で、N<sub>2</sub>レーザ光による光電流の減衰特性を測定した。図4に測定結果の一例を示す。SBE及びMBEについて、減衰の時定数を電位の関数としてプロットしたのが図5である。この時定数がどのような物理的意味を持つのかは現在検討中である。セルの等価回路が定性的に図6のように書けるとすると、光により形成され分離された表面電荷△Qが減衰する時定数は、回路の時定数RC'(C'=C<sub>H</sub>/(C+C<sub>H</sub>))とcharge transferによる電流I<sub>C.T.</sub>の時定数τ<sub>C.T.</sub>の長い方で決まる事になる。今の場合、MBEはSBEよりCが小さいのに比べて長いことから、図5の測定結果は回路の時定数であるとは考えられない。では又、溶液の濃度に依存し、濃度が濃くなるとでは減少することが認められた。

## 謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金の援助を受けている。

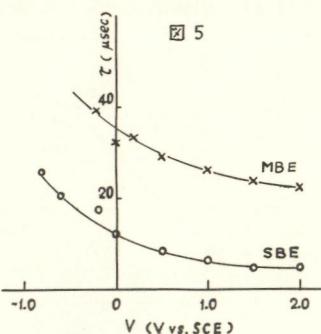
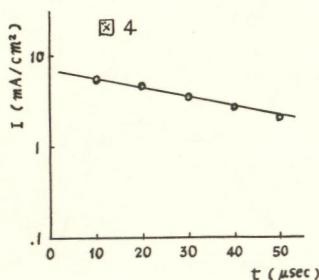
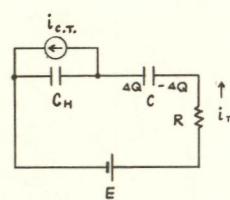


図 6



# 光電極反応のダイナミックス $TiO_2, SrTiO_3$

分子科学研究所

坂田忠良, 川合知二

光電極反応は本質的にダイナミックな過程である。半導体/電解質溶液界面の光照射によって (1) 半導体による光吸收, (2) 半導体空間電荷層での電子-正孔の分離, (3) 電子, 正孔の再結合, 表面状態によるトラッピング, (4) 溶液中の酸化還元剤と電子 (or 正孔) との間の電子移動反応等が起る (Fig. 1)。この一連の過程を分離して観測することができなければ、界面光反応の基礎的理理解のみでなく、光エネルギーを電気あるいは化学エネルギーに効果的に変換するためにも重要なである。

我々はこれを目的として、ナノ秒  $N_2$  (or 色素) レーザーを半導体/電解質溶液界面に照射し、生じた過渡的光電流の時間変化を調べた。前回は  $MoSe_2/I^-$  系について報告したが<sup>1)</sup>、今回は  $TiO_2, SrTiO_3$  を光電極として選びよく水の光酸化 -  $O_2$  発生 - のダイナミックスを明かにする目的とした。

## - 実験 -

図2に示すように、半導体電極と対極 (Pt線) を石英セル中電解質に浸し  $50\Omega$  の抵抗を結び。パルス  $N_2$  laser で半導体電極を照射した。生じた光電流を高速オシロスコープ (テクトロニクス R79904) で追跡した。また電池と抵抗を組み合わせた図3に示すような電気回路によって、半導体の電極電位を制御した。

## - 結果と討論 -

\*  $TiO_2$  電極 -:  $TiO_2$  電極は水を酸化し、 $O_2$  を発生する点での最も典型的な電極であることはよく知られた事実である。光電流の動的的

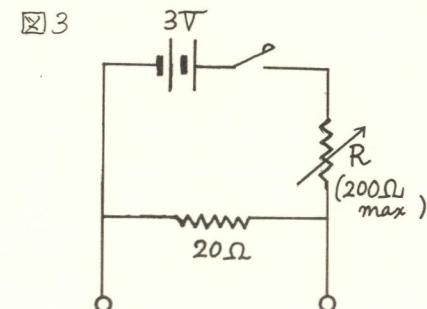
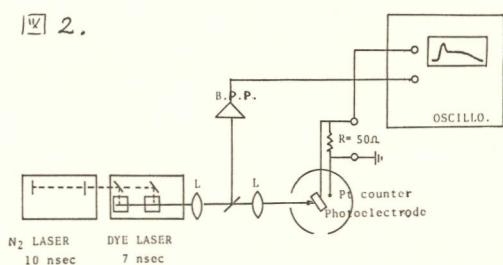


図2.



挙動は溶液の pH に大きく依存することがわかった。Fig.4 にバイアス電圧をかけないときの光電流の時間変化を示す。アルカリ性溶液中ではアノード光電流が光パルスに非常に早く追隨して立ち上がり、20 ns 以内に最大値になる。ところが酸性水溶液中では非常に早いカソード光電流がまず流れ、続いてアノード光電流が立ち上がる。このようならしかい。

何によてもたらされるかをさらに追求するため、図3 に示した分極装置を用いて  $TiO_2$  の電極電位を制御しながら、光電流を観測した。図5に 1N NaOH 水溶液中の光電流の分極挙動の一例を示す。この図でもわかるように、電極電位によって、動的挙動が著しい変化を示している。とくに -0.75 V vs SCE 以下の電位では、カソード光電流が大きく現われている。このカソード光電流が観測されるのは Flat band Potential に近い領域であることがわかる。又、酸性、アルカリ性中性をとれども共通に見られる、しかも光応答が非常に早い等の理由から、これは半導体内での電子の動きに起因するものと考えられる。

図6にレーザー照射後 100 ns 後の光電流の電極電位依存性を示す。これをみるとてもわかるように、光電流は Flat band potential 隣近より立ち上がり、定常光を用いた、n型半導体の  $I-V$  曲線の特徴を示している。このことは、我々の観測している光電流が定常法に対応した、半導体の光起電力効果に由来するものであり、その動的挙動を観測していると言える。これらの実験結果は  $N_2$  laser の光パルスにほぼ完全に追隨した。非常に早い電子移動 ( $OH^- + p \rightarrow OH_s$ ) を示唆している。酸性溶液では  $H_2O$  の反応がオーステップであり、アルカリ性の場合とちがった挙動が予想されるが、現在のところまだわかっていない。

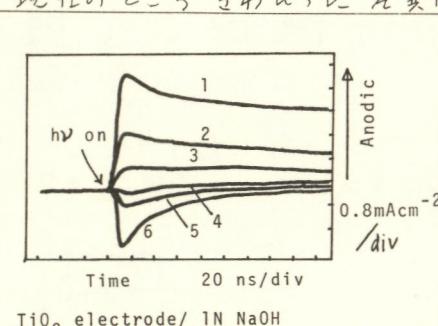
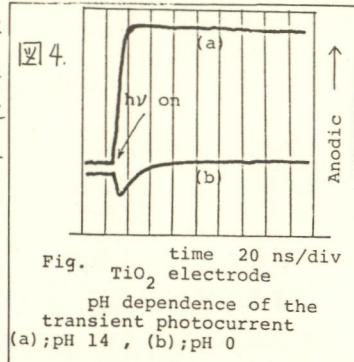
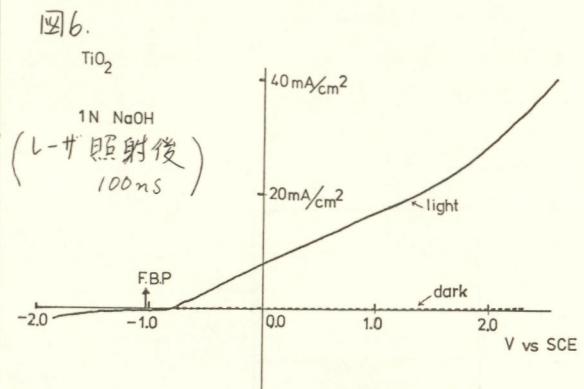


図5

1). 電気化学協会 46回大会(79) 予稿集 p. 52



## 酸化タンクスチン ( $WO_3$ ) 電極の挙動

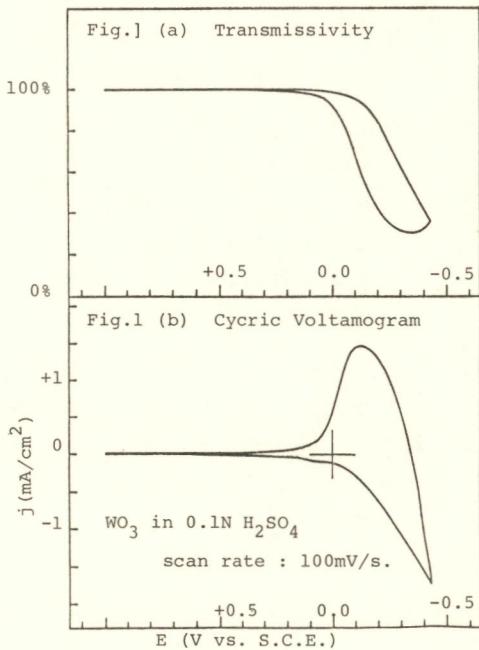
東北大学工学部 赤星 晴夫 光安 清志 外島 忍

目的 酸化タンクスチン ( $WO_3$ ) は、 $E_g \approx 2.7\text{ eV}$  の n 型半導体であり、水溶液中で紫外光を照射することにより、光电流を生ずることが既に知られてはいる。一方、 $WO_3$  は、酸性水溶液中、カソード分極下で青色に脱色し、タンクスチンアロンズを生ずる、エレクトロクロミック材料として注目されてはいる。しかし、カソード領域でのエレクトロクロミック現象における、電極反応の細部については、不明な点が多い。また、非水溶媒中のエレクトロクロミズムは、表示素子としての応用を考える上で興味深い。ここでは、 $WO_3$  電極へ、これらの特性を明らかにする目的で、二、三の方法で作製した  $WO_3$  薄膜を電極として、水溶液、および非水溶媒中における電気化学的挙動について、検討した結果を報告する。

方法 ネサガラス ( $SnO_2$ ) を基板として、真空蒸着および RF スパッタリングにより形成した  $WO_3$  薄膜、これらを空気中で加熱 (400°C, 1 時間) 处理したもの、タンクスチン板を酸素中で加熱酸化 (780°C, 20 分) して得た酸化皮膜を使用した。実験は、水溶液では、脱気した溶液中で、非水溶媒系では、 $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$ , TBAP を支持塩とし、PC (プロピレンカーボネイト)、脱水精製した AN (アセトニトリル) 中で行った。着色量の測定は、VR64 フィルタを通して  $Hg$  ランプ光をモニター光とし、フォトダイオードで透過光強度を比較した。光电流の測定には、同じく 100W  $Hg$  ランプを光源として用いた。

結果 Fig. 1 (a) 真空蒸着した  $WO_3$  電極  $\sim 0.1\text{ N }H_2SO_4$  中のサイクリックボルタグラムと、透過率変化を示した。カソード電流の増加と共に透過率は減少し、アノード掃引時にすみやかに回復にもどる。これに対し、RF スパッタによる膜では、このようないか一の電流は見られず、着色もみられない。また、熱処理した蒸着膜では、特に消色への応答がきわめて遅くなり、エレクトロクロミックな過程は、電極の製法、処理に大きく影響されることがわかる。Fig. 2 は、Fig. 1 と同じ系で、 $+0.3\text{ V} \leftrightarrow -0.5\text{ V}$  にポテンシアルステップを行って電流の時間変化を示した。着色 (カソード) 消色 (アノード) 時の電流応答波形は、大きくなっている。反応律速の機構に相違があることが予想される。

AN 中において、支持塩を TBAP,



$\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  と変化した場合へ、 $\text{WO}_3$ 電極へサイクリックボルタモグラムを、0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中へもへと比較し、Fig. 3 に示した。TBAP 中では、-1.8 V付近まで電流の増加が見られず、発色もみこらないのに対し、 $\text{NaClO}_4$ 中では、+0.3 V,  $\text{LiClO}_4$ 中では、-0.1 V付近からカソード電流が流れはじめ発色が見られた。TBAP 中では水を加えても発色が起こらないうことから、 $\text{Li}^+$ 或 $\text{Na}^+$ が  $\text{WO}_3$  中でタンゲスチンプロンズを形成し、発色したと考えることができる。(しかし、水溶液中の結果に較べて、電流値は小さく、発色、消色の応答もおそい。) その順位は  $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{H}^+$  の順であり、水溶液系で考えられてゐる様に、これらカチオンへ、 $\text{WO}_3$  中の泳動、或いは拡散が律速と考えれば、イオン半径から予想されるイオンへ移動しやすさと、電流値の大小の順番はよく対応してゐる考え方である。

Fig. 4 は、真空蒸着膜、および熱処理した  $\text{WO}_3$  電極の Schottky-Mott プロットを示す。+0.5 V付近で屈曲点をもつ直線が得られ、無定形と云われている真空蒸着膜にかゝっても、N型の半導体的挙動が見出された。しかし、水溶液中でアノード側では、酸素発生と思われる電流増加が見られ、強い整流作用は見られなかつた。同じ 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中で、 $\text{Hg}$ ランプにより光照射を行うと、0V付近からアノード側で光電流の立ち上がりが見られた。また、熱処理を行なわぬ電極では、光電流の値は、きめめて小さく、前述へエレクトロクロミック特性に見られたへと同様、 $\text{WO}_3$  皮膜の構造が、熱処理により変化すると考えられる。タンゲスチン板を熱酸化して得た電極では、一層大きな光電流が観測された。

これらの電極の Redox 挙動、光照射下の挙動について、AN 中でも、同様の検討を進める。

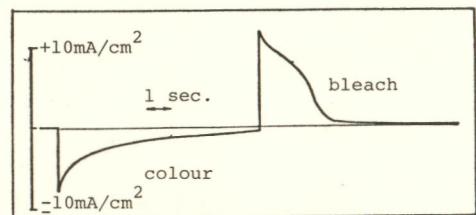


Fig. 2 Current response of  $\text{WO}_3$  electrode with potential step (+0.3V - -0.5V) in 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

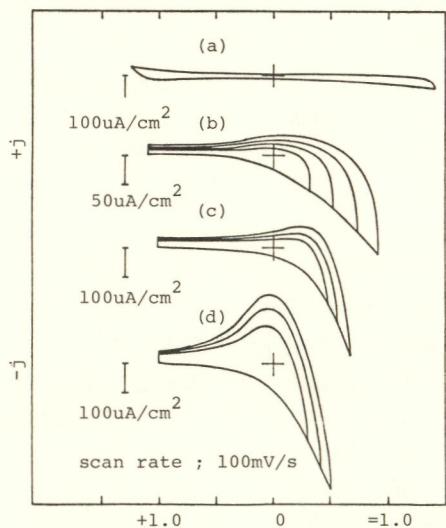


Fig. 3  
Cyclic Voltamograms of vacuum evapolated  $\text{WO}_3$  film in various solutions.  
(a) AN + 0.1N TBAP, (b) AN + 0.1N  $\text{LiClO}_4$ ,  
(c) AN + 0.1N  $\text{NaClO}_4$ ,  
(d) 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

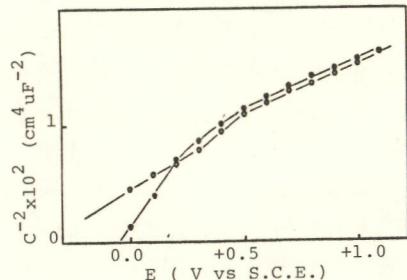


Fig. 4 Schottky-Mott plots of  $\text{WO}_3$  films. in 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
—○— vacuum evapolated film  
—●— annealed film  
(in air, 400°C)

半導体リチウムタンクスチンブロンズの電極挙動  
長谷部祐之，美浦 隆，

慶應大学工学部 岸 富也，永井 隆。

I 目的： $\text{Na}_x\text{WO}_3$ の電極挙動に関しては、半導体・金属伝導性の両型について、これまでにいくつかの研究がなされてきているが、 $\text{Li}_x\text{WO}_3$ の電極挙動の研究に関する報告は余り例をみない。本研究では半導体特性を示す $\text{Li}_x\text{WO}_3$ としては、比較的リチウム含有率の大きい方に属する $\text{Li}_{0.13}\text{WO}_3$ に注目し、そのエネルギー帯構造を光電気化学的手段により明らかにすると同時に、その電極挙動を光照射・光遮断下でのアノード挙動を中心に検討し、他の半導体タンクスチンブロンズにより得られている結果と比較を行なった。

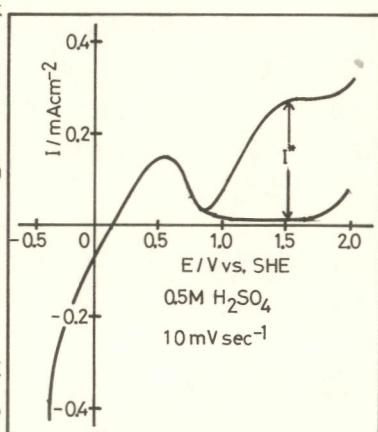
II 方法：試料電極は $\text{Li}_2\text{WO}_3$ と $\text{WO}_3$ の混合物を電気炉中で溶融し、電解還元（700°C・20mA・大気開放下）することによりカリード生成物として得られる多數の単結晶より、比較的大きさ・形状が電極としての使用に向いているものを選び、その（001）面を電極面として使用し表面は鏡面研磨した、又リード線との接続は銀ペーストを用いオーミック接觸になるようにした。結晶形はX線回析法により正方晶であることがわかった。リチウム含有率は試料を化学溶解させ、炎光分析法により求め、0.13と決定した。

電解質水溶液には0.5M硫酸、および種々のpHに調整したブリトン-ロビンソン緩衝液を用い、窒素雰囲気下、25°Cで測定を行なった。アノード分極曲線は通常の電位走査法で求めた。光照射の光源としては、500Wケセノンランプを用い、必要に応じて色ガラスフィルターと干渉フィルターを併用し単色光を得た。界面微分容量は、走査電位に重畠させた微小な交流駆圧の変化をロッキンアンプにより測定して求めた。電解質水溶液中に溶出したリチウム量は全て炎光分析法により求めた。

III 結果Ⅰ：この電極の典型的な分極曲線を図1に示す。これより光遮断下においては、アノード電流は殆んど流れないが、カリード電流は流れ電解整流現象が観測される。このことと、熱起電力の測定により $\text{Li}_x\text{WO}_3$ はn型半導体であることがわかった。

この電極に光を照射すると、およそ800mV SHEより貴な電位域で光照射による電流の増加がみられた。この増加分（図1中I<sup>g</sup>で示す）を光電流とした。又この時に照射する光の波長を変化させたところ、360nmよりも長波長側の光では、光電流が検出されなかつたことより、この $\text{Li}_x\text{WO}_3$ の禁制帶幅 $E_g$ は2.7eVであることがわかった。

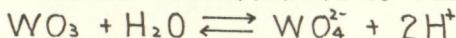
III-2：このようにして求められる光電流は、電位走査速度や電解質水溶液のpHの影響を余り受けず、照射光強度にはほぼ直線的に比例することがわかつた。この光電流の発生する電位をフラットバンド電位 $E_{fb}$ とすると、図1 光照射下での電流電位曲線



$E_{fb}$  の pH 依存性は次式で示される関係となる。

$$E_{fb} = 870 - 60 \text{ pH mV SHE}$$

この  $-60 \text{ mV/pH}$  の依存性の原因としては  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  に関して提案された<sup>1)</sup> のと同じく、次式による  $\text{WO}_3$  の電極面での表面解離反応により生成する  $\text{WO}_4^{2-}$  イオンにより決定される



ヘルムホルツ層内での電位降下によると思われる。

III-3：界面微分容量の測定を周波数を変化させて行なったところ、それぞれの周波数においてショットキー・モットの直線関係が見出されたが、それより  $E_{fb}$  を求めるために E 軸切片を求めたところ、周波数により異なる結果が得られた（図2）。このため、この方法により  $E_{fb}$  を求めることは、その傾向をつかむことはできるものの、その正確な値を求めるという点では適当ではないと思われる。又、アルカリ溶液中では電極の溶解が進行し、電極の理想分極性がくづれるため、 $E_{fb}$  は決定できなかつた。

III-4：サイクリックボルタモグラムをとりながら電解質水溶液に種々のレドックス系を添加したところ、 $\text{I}/\text{I}_2$  系より貴な酸化還元電位をもつ系では殆んど変化を示さなかつたが、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/^{3-}$  系ではこの系から伝導帯への電子注入がおこり、アノード電流の増大がみられた。このことより伝導帯下端のエネルギーレベルが決定され、以上のことより図3に示す  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  のエネルギー帯構造図が得られた。

III-5：光遮断下・照射下でのアノード分極後の電解質水溶液中の Li 溶出量の分析より、酸性域では光遮断下、殆んど溶解がおきず、照射下では次式によるホールを用いた溶解



反応がわざかにおこるだけであるが、アルカリ性域では光遮断下、次式による溶解がかな



りおき、照射下においてさえ全通電電気量の約30%（pH 12）がこの反応に使われていることがわかつた。このため  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  電極を湿式太陽電池や燃料電池のアノードとして、アルカリ溶液中で使用する場合を考えると、 $E_{fb}$  を専にはできるが、電極自体の溶解が進行するため、何らかの溶解抑制の方策をとらねばならないことがわかつた。

III-6：リチウム含有率の大き

い  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  について調べ、他の半導体タンゲステンブロンズと比較をしてみたが、特に興味ある挙動は見出せなかつた。これよりタンゲステンブロンズの電極挙動は母格子である  $\text{WO}_3$  に強く支配されるものと思われる。

1) 斎藤・岸・永井

電化 45 149 (1977)

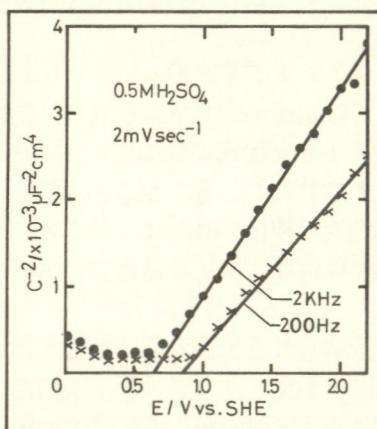


図2 ショットキー・モット プロット

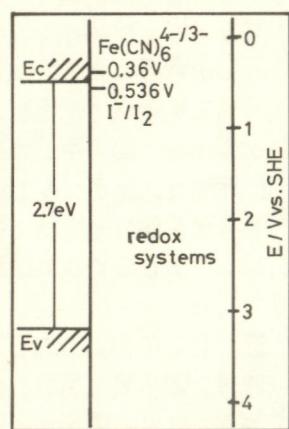


図3 エネルギー帯構造図

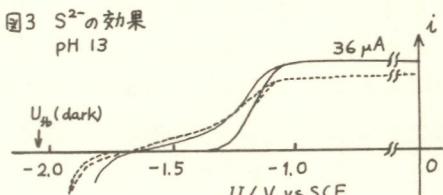
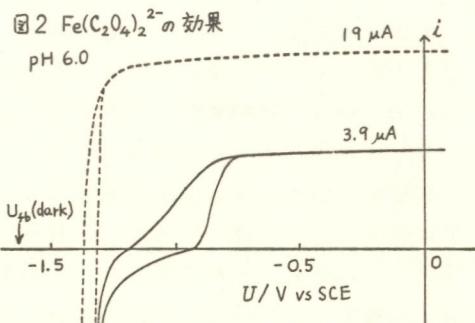
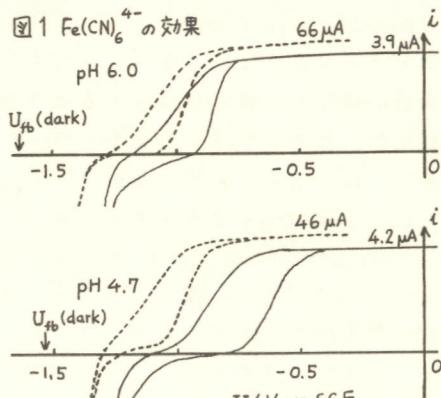
## GaP半導体電極の光アノード溶解反応中間体と表面準位

大阪大学基礎工学部 津村 顯 中戸義禮 坪村 宏

**1 目的** 半導体電極を用いた湿式光電池の研究の中で、半導体電極の安定性が現在最も重要な問題となっている。Gerischer および Bard, Wrighton は、半導体電極の熱力学的安定性を示す量として分解電位 ( $E_D$ ) を考え、これと溶液中のレドックス系のレドックス電位との比較から電極の安定性を考察した。しかし半導体の分解反応は通常多くの素反応過程からなっており、従ってこれら個々の素反応の速度とレドックス反応の速度との比較から電極の安定性は考察されるべきであろう。本稿では、このような立場から  $n$ -GaP 電極の安定性について調べた結果を報告する。

**2 方法** 電極として  $n$ -GaP 単結晶を用い、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  面 ( $P$ -面) を電極面とした。すべての実験は、溶液に窒素ガスを通じ、磁気的に攪拌して行った。pH の設定には緩衝溶液を用いた。

**3 結果** 今春の電気学会で、 $n$ -GaP 電極のフラット・バンド電位 ( $U_{fb}$ ) は、アノード分極・光照射下で、正方向にずれ、これは電極の光アノード反応中間体の表面での蓄積によるものであるとして説明した。この反応中間体はまた表面再結合中心としても働くと考えられ、 $n$ -GaP の光照射下の電流-電位 ( $i-U$ ) 曲線は、図 1～3 (実線) に示すように、カソード領域とアノード領域との中間の電位で顕著なヒステリシスを示す。この解釈に従えば、溶液中に適当な還元剤を溶存させて電極の光アノード溶解反応を抑えれば、上記のヒステリシスに大きい変化が現れてくるはずである。図 1～3 に、それぞれ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  および  $\text{S}^{2-}$  (または  $\text{SH}^-$ ) を溶存させた場合の  $i-U$  曲線 (破線) を示す。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  添加の場合、 $i-U$  曲線が負の電位の方向にシフトするが、まだヒステリシスが残っている。 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  の場合は、 $i-U$  曲線が大きく負の電位の方向にシフトし、光電流が暗時の  $U_{fb}$  の近くまで流れようになる。またヒステリシスも消える。 $\text{S}^{2-}$  の場合は、ほとんど変化が見られない。これらの結果は、光アノード反応中間体が、還元剤の存在しない場合



に比べて、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  存在下では殆んど生成しなくなり、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  存在下ではかなり少なくなるが、 $\text{S}^{2-}$  存在下では殆んど同じように生成することを示すものと解釈される。

**4 考察** アノード分極下の  $n$ -GaP電極では光により生成したホールは表面の Ga-P 結合に捕獲され、“surface-trapped hole”を生成すると考えられる。ここで次のような競争反応が生じると考えると、

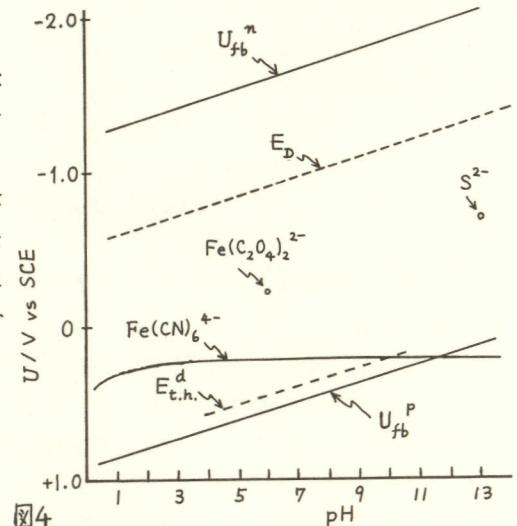
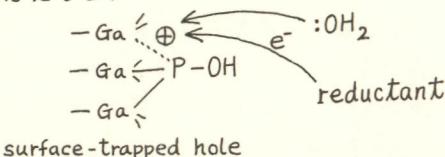


図4

光アノード反応中間体の生成、すなわち電極の溶解は、還元剤からの電子移動が  $\text{H}_2\text{O}$  分子の求核的攻撃に圧倒的に優先するとき防止される。今、surface-trapped hole (S.T.H. と略す) を酸化剤、電子のつまつた表面の Ga-P 結合を還元剤と考えてこれを一つのレドックス系と見なせば、それぞれの表面濃度を  $C_{t.h.}$ ,  $C$  と表して、このレドックス系のレドックス準位、 $E_{t.h.}$  は次式のように表わされるであろう。

$$E_{t.h.} = E_{t.h.}^{\circ} - kT \ln(C_{t.h.}/C) - e\varphi_i + \text{const.}$$

ここに  $\varphi_i$  は Helmholtz 層の電位差で、同じ一つの半導体を考える場合  $\Delta\varphi_i = \Delta U_{fb}$  である。上記の電子移動反応は、表面に S.T.H. が蓄積してきて  $E_{t.h.}$  が下方に移動してくると起り易くなる。しかしこのとき、S.T.H. のフリー・エネルギーも増加してくるので、 $\text{H}_2\text{O}$  の求核反応の速度も大きくなる。そこで一つの量、 $E_{t.h.}^d$  を考え、 $E_{t.h.}$  がこれより下にくると、 $\text{H}_2\text{O}$  の求核反応が非常に速くなると仮定する。逆に言えば、溶液中の還元剤の標準レドックス準位 ( $E_{redox}^{\circ}$ ) が  $E_{t.h.}^d$  より上にあれば、還元剤からの電子移動反応が  $\text{H}_2\text{O}$  の求核反応に優先する。 $n$ -GaP の場合、今春の電気化学協会年会に発表した実験結果より、 $E_{t.h.}^d$  が pH 4~10 の領域で電極表面の価電子帯の上端より約 0.2 eV 上にあると推定される。図4 に  $E_{t.h.}^d$  およびアノード分解電位 ( $E_D$ ) を、本実験で用いた還元剤の  $E_{redox}^{\circ}$  と比較して示す。この図から図1~3 の実験結果は次のように説明される。 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  の  $E_{redox}^{\circ}$  は  $E_{t.h.}^d$  よりずい分上にあり、従って S.T.H. の表面での蓄積や  $U_{fb}$  のシフトは生じず、ヒステリシスは現れない。光アノード溶解ももちろんおこらない。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  の  $E_{redox}^{\circ}$  も  $E_{t.h.}^d$  の上にある。<sup>1)</sup> 従って光アノード溶解は防止されると予想されるが、これは Memming の報告に一致する。しかしこの場合、 $E_{redox}^{\circ}$  が  $E_{t.h.}^d$  に近いため表面に S.T.H. がかなり蓄積すると考えられ、ヒステリシスの現れるのはこのためと思われる。以上は  $\text{H}_2\text{O}$  の求核反応を考えたがアルカリ性溶液ではより強い塩基である  $\text{OH}^-$  が攻撃し、求核反応の速度が非常に大きくなる ( $E_{t.h.}^d$  がずっと上にあがる) と考えられる。 $\text{S}^{2-}$  で溶解が防止されないのはこのためであろう。以上より  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  や  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  をレドックス系と選べば  $n$ -GaP 電極で安定な光電池が製作できることがわかったが、このような結果は  $E_D$  を基礎にしては予想できないことである。

1) R. Memming, J. Electrochem. Soc., 125, 117 (1978).

# CdS および CdSe 電極の光電極反応

岐阜大学工学部 菊浦秀樹, 牧野太輔, 上野康定, 立木正泰

1. 演者らは今までスプレー CdS 濃膜をアノードとする裏面照射型電気化學光電池の研究を行ってきし。裏面照射型としたのは、電解液として用いるアリ硫化物溶液の吸収が、CdS の吸収端波長とほぼ同じ約 520 nm 附近から始まるので、そのような溶液の光吸收によるフォトンのロスを防ぐためである。しかし、この場合、CdS を通過する 520 nm 附近より長波長の光はアリ硫化物溶液中をも透過することを意味しており、その光を有効に利用されれば、この光電池の効率はさらに改善されるはずである。ここでは、このような考え方から、CdS の背面に CdS よりバンド中の狭い半導体 A を置いた、2つの電極を組みあわせたアノードをつくることを考へた。A としては、アリ硫化物溶液中ににおける光電気化學安定性の点で、ここでは CdSe を選んだ。そこで本研究では、まず CdSe 電極の光アノード分極挙動を基礎的に調べ、その上に実際に上記の組みあわせアノードを用いて電気化學光電池の諸特性について検討した。

2. CdS 濃膜は前報と同様、溶液スプレー法により作成した。なお、膜の光応答特性改善のため、膜中にシリコンドープした。CdSe 電極には単結晶及び多結晶(焼結体)を用いた。

実験としては、支持電解液中からアリ硫化物溶液、アリ硫化物溶液中における CdSe 電極の分極特性を調べ、それに基づき、下図に示すように組みあわせアノードの分極特性、それ用いて電気化學光電池の諸特性を調べた。光源には 500 W Xenon ランプを用いた。

3. まず無開源電解液中における CdSe 電極の電流-時間曲線を求めたところ、光電流値は溶液の pH によりかなり異なることがわかった。Fig. 2 には pH の異なる 2 種類の溶液中における光電流の経時変化を示すが、このように pH に依存して、光電流がほとんど経時減衰を示さない場合と著しい経時減衰を示す場合とがみられる。このようにして各種 pH 溶液中における光電流の経時変化を求め、電解開始 5 分後の光電流値を読みとった。

pH に対してプロットすると下図のようになる。CdS 電極の場合には、いかなる溶液においても光電流が著しい経時減衰を示し、それが溶解生成物である  $\text{H}_2\text{S}$  の析出によるものである。CdSe 電極の場合にも同様の反応により  $\text{H}_2\text{S}$  が析出するが、これがより半導体性質を有するため、光電流の減衰の主原因とはさうないと考へられる。pH の高い溶液ほど経時減衰が著しいことを考へると、アルカリ溶液中における経時減衰は Cd の

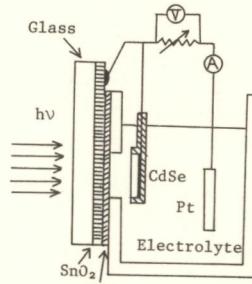


Fig. 1 Electrochemical photocell using the anode composed of CdS film and CdSe

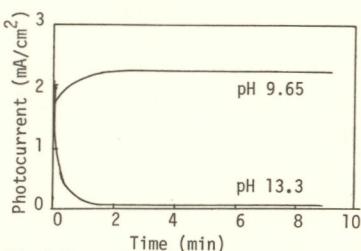


Fig. 2 Current - time curves for a single crystal CdSe electrode under illumination at 0 V (vs. SCE)

水酸化物の電極表面に生成されることによるものと推測される。実際に、 $\text{Cd}^{2+}$ イオンの $\text{OH}^-$ 錯体の生成率を、生成定数  $\log k_1 = 6.38$ ,  $\log k_2 = 3.09$  として求め、pH に対してプロットしたところ、Fig. 3 に示されるように、光電流の pH 依存性と対応することがわかった。これは上記の推測を裏付けるものであろう。

種々の濃度の $\text{S}^{2-}$ イオンを含む溶液中における CdSe 電極の光アノード分極曲線を Fig. 4 に示す。 $\text{S}^{2-}$ イオンの添加により光電流の立ち上がり電圧が負方向にシフトすると同時に、その濃度が低い場合には光電流が 2段階波を示す。これは CdSe 電極の場合と同様に挙動であり、オーブル波の電流は $\text{S}^{2-}$ イオンの酸化によるものと考えられる。逆にいって、光電池構成した場合に利用する電池領域においては、CdSe の溶解反応は一応抑えられる事になる。オーブル波は CdSe が光アノード溶解反応によるものであるが、この場合、溶解反応生成物である  $\text{Cd}^{2+}$  イオンが溶液中の $\text{S}^{2-}$ イオンと反応して表面に CdS を形成するため、挙動は少し複雑になる。このことと関連して、硫化物、シリカ化物溶液中における CdSe 電極表面の Se/S 置換についても実験検討した。すなわち、CdSe 粉末をそれらの溶液中に懸濁させ、光照射下及び暗状態下で一定時間放置後、X線回折を行ったところ、その回折ピークの 2θ 値が未処理の CdSe に比し、CdS の 2θ 値側にわずかにシフトすること及び長時間曝露後（シリカ化物溶液中）の CdSe 電極の作用スペクトルのデータなどから、CdSe 表面が一部CdS に変化することが確認された。その意味で、シリカ化物溶液中における CdSe 電極の長期の寿命に少し問題はあるものの、次に Fig. 1 に示した組合せを用いてアノードを用いた光電池の出力特性を調べた。作用スペクトルの一例を Fig. 5 に示すが、図中に点線で示された CdS, CdSe 単独の場合に比して、応答波長域が有效地に拡大されることがわかる。これにともない、白色光を照射した場合の出力も改善されるが、その場合、窓アノードとして用いている CdS 薄膜及びその基板の  $\text{SiO}_2$  薄膜の、520 nm より長波長における透過率が問題となる。この透過率は CdS の膜厚、添加した Si の濃度にも関係するが、その最適条件については現在検討中である。

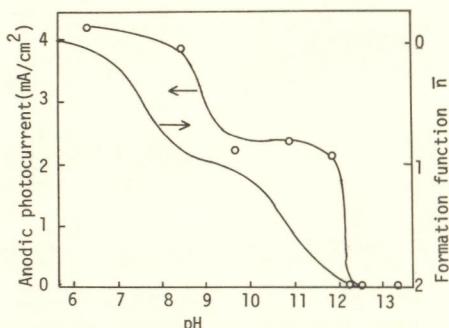


Fig. 3 pH dependence of anodic photocurrent for a single crystal CdSe electrode and formation curve for  $\text{OH}^-$  complex of  $\text{Cd}^{2+}$  ion

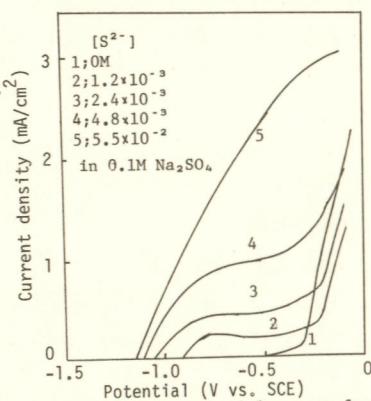


Fig. 4 Current - potential curves for a single crystal CdSe electrode under illumination in  $0.1\text{M}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions containing various concentrations of  $\text{S}^{2-}$  ion

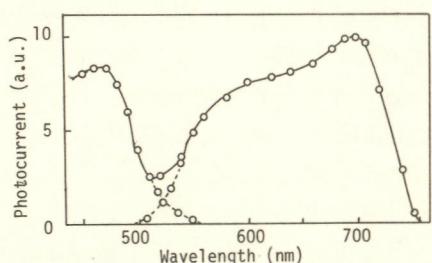


Fig. 5 Action spectrum of the photocurrent for an electrode composed of sprayed CdS film and sintered CdSe

## 半導体トンネル電極を用いた電気化学計測 (2) 励起分子測定への応用

東京大学 生産技術研究所 小林健吉郎 倉川義實 鈴木栄光則

1. 目的 金属電極を励起状態分子の電気化学的性質を研究する手段として用い場合には、酸化と還元反応が同時に起る可能性が常にあり、光電流を観測することは難しい。こゝに付して半導体電極の場合には、電極と励起分子種のエネルギー関係によって酸化又は還元反応のうち一方が遅延により光電流を観測できる。こうした利点によつて、半導体電極を用いた励起分子種の研究が数多く行なわれている。しかし通常の半導体電極は金属電極のように電極電位が反応速度パラメータになり得ないという欠点をもつてゐる。本研究では半導体に高濃度にドーピングされたアセチルペタノートドーピングにより、n型半導体ではアーノード効果時に生成される空間電荷層をトンネルによって電子移動できようとした。この電極ではトンネル電流や電極電位の関数である為、能動電極電位を反応速度パラメータにすることができる。この高濃度ドーピングされた半導体電極ではトンネル過程が重要な電子移動過程となることから半導体トンネル電極と名づけた。従来p-n接合及び半導体-金属接合でのトンネル電流について、数多くの研究がなされた。たゞえばPadavanとStrattonはWKB近似を用い、またComley等は直接Schrödinger方程式を解いてトンネル電流を解析している(CDMT理論)。本研究においては、半導体と溶液中の反応種との間の電子トンネル過程を問題にするのであるが、溶液中の分子の波動関数が既定できない為CDMT理論や瞬間依存の限動論を用いることはできずWKB(近似法)でトンネル確率を計算した。n型半導体トンネル電極では電子はアーノード効果によってできたポテンシャルバリアーとトンネルによって通過する。この様子を模式的に図1に示す。酸化電位は溶液側から半導体の空準位へ、還元電位は半導体の还原電位が溶液側へアセチルペタノートンネルにより流入する。この時のポテンシャルバリアーをMott-schottky型としてトンネル確率を求めるべく、(1)(2)式を各自与えた。又この時、トンネル酸化及びトンネル還元電流は、(3)、(4)式で与えられる。

$$T_{ox} = \exp \left[ -\frac{1}{3} k \left( \frac{m^* E}{4 \pi \epsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} E_g \left( 1 - \left( 1 - \frac{8 \Delta \phi_{sc}}{E_g} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \quad (1)$$

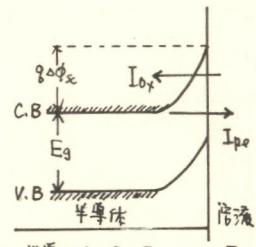
$$T_{re} = \exp \left[ -2 \int_0^{\infty} \left( \frac{2 m^*}{\pi \epsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{E}{E_g} \right)^{\frac{1}{2}} dE \right] \quad (2)$$

$$I_{ox} = \pi Z C_{ox} \int_0^{\infty} \nu(c) P(E) \left( 1 - f(E) \right) T_{ox} \exp \left[ -\frac{E - \phi_{sc}}{kT} \right] dE \quad (3)$$

$$I_{re} = \pi Z C_{re} \int_0^{\infty} \nu(c) P(E) f(E) T_{re} \exp \left[ -\frac{E + \phi_{sc}}{kT} \right] dE \quad (4)$$

$m^*$ : 有効質量  $\nu(E)$ : 積分係数  $N_a$ : キャリア濃度  $E_g$ : エネルギーギャップ  $P(E)$ : 半導体状態密度  $f(E)$ : フェルミー分布関数  $C_{ox}$ : 酸化膜電界強度  $\epsilon$ : 半導体誘電率  $E_b$ : 活性化エネルギー: ここで光電流の電圧依存性と計算値と実験値と比較することにより、励起分子種の酸化や還元電位、再配置エネルギー等が決定できると考えられる。

2. 方法 実験装置を模式的に図2に示す。光源は定常励起の場合 Xeランプや He-Neレーザを用い、光電流の時間変化を測定する時はルビーレーザを用いた。



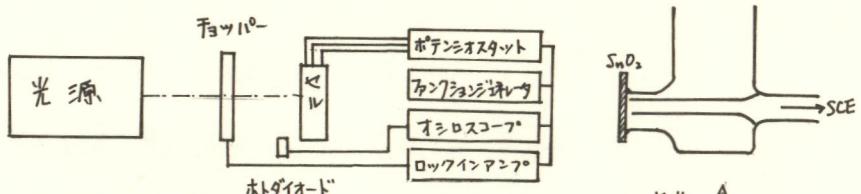


図2 実験装置の概要

セルは光電流-電圧曲線を得る時は、(A)のセルを、また反応生成物の吸収を測定する時には薄膜セル(B)を使用する。半導体トランジスタ電極キャリヤ濃度は Hall 効果と微分容量を測定することにより決定される。電極は入力アノード及ぶ基板上よりガラス上に  $\text{SnO}_2$  を付着させてつくる。腐食分子種は  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  のメチレンブルー、 $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  水溶液を用いた。

### 3 結果

4種類の電極の厚さ、キャリヤ濃度、表面因子について実験結果を表1に示す。  
 $\text{Na}^+$  は微分容量により、 $\text{Na}^{+}$  は Hall 効果より各自得た小方値である。

図3は、電極1 (キャリヤ濃度  $\text{Nd} = 3.1 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ ) を用いた場合の、メチレンブルーの基底状態の電流電圧曲線

と、メチレンブルーの吸収 ( $665 \text{ nm}$ ) の電圧依存性である。図4は吸収スペクトルの電圧依存性と、図5は光電流-電圧曲線を示した。

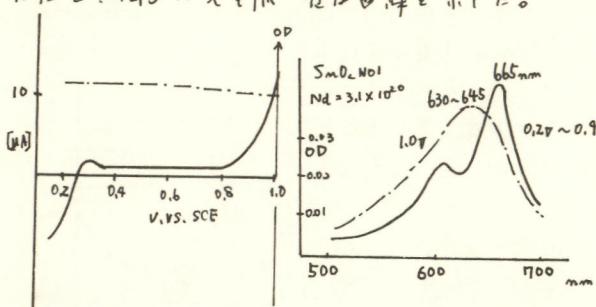


図3 暗電流と吸収の電圧依存性

| 電極 | 厚さ (μ) | キャリヤ濃度 $\text{Nd}$   | Hall 濃度 $\text{Na}^+$ | 表面因子 |
|----|--------|----------------------|-----------------------|------|
| 1  | 1450   | $4.5 \times 10^{21}$ | $3.1 \times 10^{20}$  | 3.8  |
| 2  | 500    | $1.0 \times 10^{21}$ | $2.7 \times 10^{19}$  | 2.0  |
| 3  | 400    | $1.7 \times 10^{21}$ | $1.3 \times 10^{20}$  | 3.6  |
| 4  | 300    | $3.7 \times 10^{20}$ | $1.0 \times 10^{20}$  | -    |

表1. 電極の物理的性質

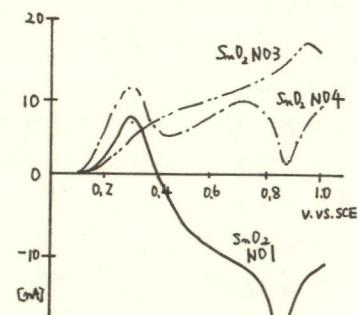


図5 光電流-電圧曲線

図3において  $0.8 \text{ V}$  よりアノード方向で活性始める電極は、メチレンブルーの酸化反応に基づくものである。これはメチレンブルーの酸化体が脱水ブルーの還元形をうけて Azure B を生成しているところである。図4の結果から明らかである。光電流電圧曲線で注目すべき点は、電極キャリヤ濃度の増大と共に光還元電流が観測され、 $0.95 \text{ V}$  では最小値を示すことである。この原因として、励起色素の還元反応  $D + e \rightarrow D^-$  のレベルが  $0.95 \text{ V}$  に存在するのか、他の原因などとすれば表面導電性によるのかを現在検討中である。

# 亜酸化銅の光電極反応

昭和大学工学部 幸山大道, 西村能雄, 山下正通

## 1. 目的

亜酸化銅は1939年にE.Becquerelによって光電池効果を示す物質であることが示され以来, p型半導体の代表例とされ,多くの研究がなされてきた。例えば、半導体として導電率の酸素圧依存性, ゼーベック効果, ベクレル効果, 整流作用などがあり、また、銅表面皮膜の変色(Tarnishing)現象, 不動態化現象など多岐にわたっている。本報では、光電変換素子としての亜酸化銅の光電極反応を中心に、その機構の解明を試みた。

## 2. 方法

銅板(純度99.98%)を大気雰囲気中, 1020~1050°Cで片面のみ焼成後, 550~600°Cで焼鉄してから急冷させた。酸化面は0.2~0.3mmの厚さのものが得られた。裏面の銅板からリード線を取り出し、約2cm<sup>2</sup>の作用面を残し他をエポキシ樹脂でシールドした。焼成表面の黒色の酸化銅は10%HCl+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合液中、70°Cでエッチングし、多結晶の亜酸化銅が露出するようにした。電解液は0.1M-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用い、照合電極として硫酸銅-水銀電極を、また対極には白金電極を用いた。電解セルはH型セルでセパレーターとして、多孔質ガラスフィルターを用いた。分極曲線の測定はポテンショ・ガルバノスタット(北斗電工製 HA101)で電位規制下で行った。光源には500WのXeランプ、と90W水銀ランプを使用した。モノクロメーターで分光し、その光強度はパワーメータ(Coherent社製 210、日本科学工業製 NPN-2)を用いて測定した。

## 3. 結果

亜酸化銅電極の0.1M-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の電位電流曲線をFig.1に示す。暗時には-0.40V(vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)付近から極く僅かであるが電流が流出した。光照射時の光電流は光強度が弱いと飽和電流が見られ、強いと、測定電位内では見られなかった。Fig.2に光強度と光電流との関係を示す。原点を通る直線上にあることがわかる。以上の結果から、亜酸化銅電極はp型半導体として作用しており、光電流は小数キャリヤーの電子によるものと考えられる。さらに開路、定電流下における電位の変化を調べた。その結果をFig.3に示す。光強度と電位の関係として次式が提案されている。<sup>1)</sup>

$$\Delta\psi_R^* = -\frac{RT}{F} \ln \left( 1 + \frac{\Delta\eta^*}{n_0} \right) = -\frac{RT}{F} \ln \left( 1 + \frac{I_L - I_{RS}}{I_{n_0}} \right)$$

$$\Delta\psi_R^* \text{ 光起電力} \quad (1)$$

$n_0$  热平衡時の電子濃度

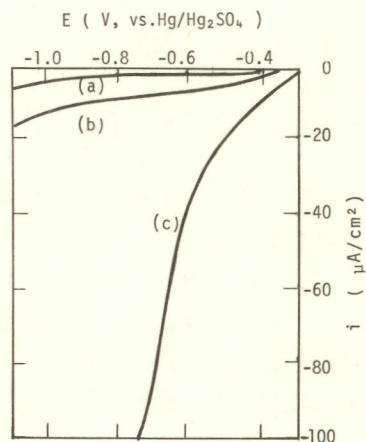


Fig. 1

(a) in the dark  
(b) with illumination at low int.  
(c) with illumination at high int.

$\Delta n^*$  光照射で生じた過剰電子濃度  
 $I_{n,o}$  内部から表面への飽和電流  
 $I_{RS}$  表面での再結合率  
 $I_L$  照射光強度

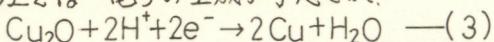
そこで、光照射時半導体では次のようになる。

$$I_L \gg I_{RS}, I_{n,o} \quad \Delta n^* \sim I_L$$

したがって、光起電力  $\Delta U_L$  は

$$\Delta U_L = -\frac{RT}{F} \ln I_L + \text{const.} \quad (2)$$

となる。開路電位の変化は(2)式とはほぼよい一致が見られた。しかし、定電流下では勾配が予想値よりも大きくなり、その原因をさらに検討する必要があると思う。光电流の波長依存性を Fig. 4 に示す。入 = 560 nm の付近にピークが見られた。これから、このバンドギャップ  $E_g$  は 2.2 eV と考えられる。これは亜酸化銅の Excitation の吸収スペクトル<sup>2)</sup>の波長に近いので、 $Cu(I)$  と  $O^{2-}$ との結合軌道における遷移によるものと考えられる。長時間定電位で光照射を行うと電極表面に金属銅が現われてきて、次第に光电流は減少してきた。この物質同定は X 線回折と電子線回折を行った。以上のことから電極表面上では電子の生成が予想され。



のような反応が光照射によって進行するものと考えられる。さらに、副反応として、水素発生反応が考えられるが、その気体発生は認められなかった。 $Cu_2O$  の上に  $CuO$  のついた エッティング前の電極でも光応答が見られ、この電極では長時間の測定でも肉眼的には大きな変化は認められなかった。この光応答はアクションスペクトルからすれば、酸化銅膜を透過した光が亜酸化銅内で生成した電子によるものと推定された。その原因を現在検討中であるが、適当な修飾により電極の安定化が可能になることも考えられる。

(文献)

1) H. Gerischer, J. Electrochem. Soc. 113, 1174 (1966).

2) 木下, 青野, 中野, 物性 2-36, 87 (1966).

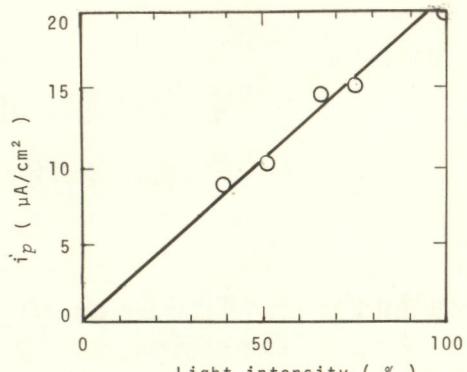


Fig. 2

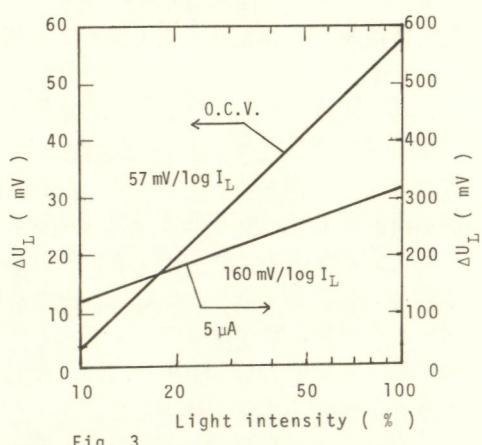


Fig. 3

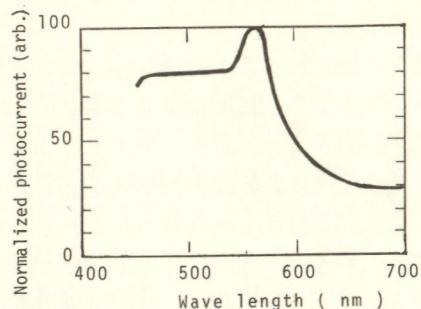


Fig. 4

## 塩化物溶融塩溶液系の光電解酸化

東北大学工学部 内田勇, 漆畠広明, 外島忍

1. 目的 半導体電極-溶液接合の研究に有機非水溶液を用いる例は少くないが, 溶融塩溶液を用いる研究は少く, 酸化スズ電極についてのわれわれの報告がいくつかある程度である。<sup>3)</sup> この種の研究にイオン液体を用いることの興味はいくつが挙げられるが, なかでも中性の溶媒分子の存在しないことによる, 溶媒相層をもたない单纯化されたイオンニ重層の半導体電極表面の energetics における影響に興味があるとされる。即ち, イオン液体を構成するイオン種の影響を電極表面がまとめて受けとると予想される。この観点から sodium tetrachloroaluminate 溶融塩(構成イオン種;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $2\text{AlCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  の酸-塩基平衡が存在する)中のn型  $\text{TiO}_2$  電極のフラットバンド電位( $E_{fb}$ )と光電解酸化電流の測定を  $175^\circ\text{C}$  でおこなった。 $E_{fb}$  および光電流の立ち上り電位の両方が  $pCl$  ( $= -\log[\text{Cl}^-]$ )に依存することから  $\text{Cl}^-$  イオンの特異吸着が, また  $E_{fb}$  より貴な電位での  $\text{Cl}_2$  選元波の可逆性から電子移行過程に介在する表面準位帯の存在が示唆された。<sup>4)</sup>

2. 方法 溶媒)昇華法により精製した  $\text{AlCl}_3$  を  $\text{NaCl}$  と混合し溶融した後, AL 置換法により精製・沪過したものを使前電解して用いた。<sup>4)</sup> 参照電極)  $\text{NaCl}$  を飽和させた塩溶液中の AL 電極を用いた。 $\text{TiO}_2$  電極)  $800^\circ\text{C}$  で真空還元した単結晶の表面を  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  のアルミナで研磨した。これをテフロン製 O-リングを介してセルの底部に圧着せらるが,<sup>4)</sup> または低融点ガラスフリットとテフロンコーティング剤と共にパインレックス管に封入し研磨面を出したものを電極とした。セル) パインレックス製セルを大型ガラス容器に入れ, 全体を電気炉にセットし,  $175^\circ\text{C}$  乾燥室素雰囲気下に保たれる。光源にはレンズ系をもつ  $100\text{ W}$  高圧水銀灯を用い, 器器外部から照射した。測定) インピーダンス測定には, 自家製の PSD を用いた。<sup>5)</sup> 溶媒の  $pCl$  のコントロールは AL 极の定電流電解によつて行ひ,  $pCl$  値の決定は電位測定により行った。

3. 結果 図 1 に  $pCl = 1.1$  の溶融塩中 (a) 光照射時と (b) 暗時にかけ  $\text{TiO}_2$  极の i-E 曲線を示す。暗時に於て 3 ヴまでアーノード分極しても電流は流れない。これに対し光照射時には酸化電流が流れ, カーノード掃引では顕著な選元ビーグを生じる。溶融塩特徴の系で考慮される唯一のレドックス系は塩素電極反応 ( $E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = 2.15\text{ V vs. Al}$ ) であるから, 光酸化電流は塩素発生 ( $2\text{Cl}^- + 2\text{P}^+ \rightarrow \text{Cl}_2$ ), 選元電流は  $\text{Cl}_2$  の還元と考えられる。これは  $\text{Cl}_2$  を飽和した melt 中での暗還元電流の挙動が (a) 図と同様に  $E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0$  のカーノード側で可逆的に起ることと, melt 中での  $\text{TiO}_2$  の光分解反応 ( $\text{TiO}_2 + 4\text{Cl}^- + 4\text{P}^+ \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{O}_2$ ) の熱力学的分解電位 ( $175^\circ\text{C}$ , JANAF Table から計算) が  $E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0$  よりも  $0.4\text{ V}$  貴にあり, 塩素発生反応が優先し得ることからも支持される。また, melt 中では用いた  $\text{TiO}_2$  電極の表面には, 何ら異常は認められなかった。

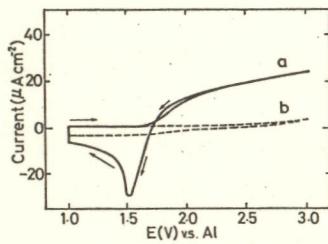


Fig. 1. I-E curves for  $\text{TiO}_2$  in the melt of  $p\text{Cl}=1.1$  (a) under illumination, and (b) in dark.

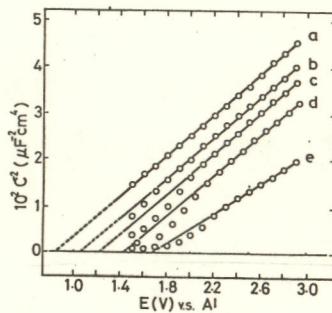


Fig. 2.  $C^{-2}$  vs.  $E$  plots for  $\text{TiO}_2$  in the melts of various  $p\text{Cl}$ .  
a)  $p\text{Cl}=1.1$ , b) 2.0, c) 2.7,  
d) 3.5, e) 4.1.

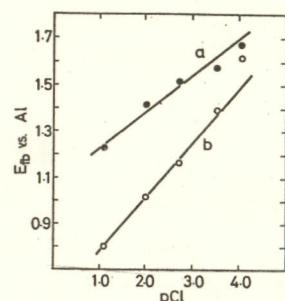


Fig. 3.  $p\text{Cl}$  dependence of  
(a) the onset potential of  
photocurrent, and of (b)  
the flat band potential.

光酸化電流の立ち上り電位が  $p\text{Cl}$  に依存することが認められた (図 3-a)。これは  $\text{TiO}_2$  電極のフラットバンド電位が溶媒の  $p\text{Cl}$  に依存するとして理解できる。図 2 には、種々の  $p\text{Cl}$  値でのモットショットキーパロットを示す。 $p\text{Cl}$  の増加と共に  $E_{fb}$  が貴方向にシフトすることが確かめられた。両者の  $p\text{Cl}$  依存性を図 3-b に示す。 $E_{fb}$  は  $230 \text{ mV}/p\text{Cl}$  変化し、光電流の立ち上り電位は  $160 \text{ mV}/p\text{Cl}$  変化する。 $175^\circ\text{C}$  での  $2.3(\text{kT/e})$  が  $89 \text{ mV}$  であるから、これら  $p\text{Cl}$  依存性が  $2.3\text{kT/e}$  の約 2 倍であることが指摘できる。同じ溶媒中での  $\text{SnO}_2$  電極の  $\partial E_{fb} / \partial p\text{Cl}$  が  $180 \text{ mV}/p\text{Cl}$  であることを考慮すると<sup>3)</sup>,  $\text{Cl}^-$  イオンの活量 (濃度) の 1 術の増加に対する  $E_{fb}$  の單方向への  $2(2.3\text{kT/e})$  だけ増加するることは確実であろう。

水溶液系における  $E_{fb}$  の PH 依存性が  $2.3\text{kT/e}$  ( $= 59 \text{ mV}$  at  $25^\circ\text{C}$ ) であることは、よく知られている。ここでいう  $p\text{Cl}$  依存性は PH 依存性の 2 倍に相当するか、これを PH 依存性との類推から、表面化合物の酸-塩基平衡にとどめて説明することはできない。われわれはこれを  $\text{Cl}^-$  イオンの電極上への特異吸着から説明できることと考える<sup>3)</sup>。

還元反応が  $E_{fb}$  よりも著しく貴な電位で起ることとは、電子移行を mediate する表面準位帶が  $E^{\circ}_{\text{Cr}/\text{Cl}_2}$  の近傍に存在することを唆している。 $E^{\circ}_{\text{Cr}/\text{Cl}_2}$  は禁制帶の中间よりやや伝導帯側に位置するから、これと重なる位置に存在する表面準位帶は溶媒の光酸解離化 (塩素発生) にも有効に寄与していると考えられる。また、 $E_{fb}$  と光電流の立ち上り電位のずれも表面準位の存在を仮定して説明され得る。

表面準位(帶)の chemical origin として、 $\text{TiO}_2$  表面上に特異吸着した  $\text{Cl}^-$  を想定することが可能であり、この観点からの塩素発生反応を考察する。

#### 文献

- I. Uchida, H. Asano, and S. Toshima, *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 221 (1978).
- I. Uchida, K. Niki, and H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1759 (1978).
- I. Uchida, H. Urushibata, and S. Toshima, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 45 (1979).
- I. Uchida, H. Urushibata, and S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.
- 赤星, 内田, 外島, 電化, **46**, 184 (1978).

## 半導体光触媒作用による水と炭素化合物のエネルギー変換

分子科学研究所 川合知二, 坂田忠良

[I] 目的 半導体粉末の光触媒作用を利用した光エネルギーの化学的変換によつて水の分解、水素酸素の発生、窒素と水からのアミニニア合成、CO<sub>2</sub>の固定、アミノ酸合成などが試みられている。これらの反応は粉末触媒による水の分解がその基本となつてゐる。Schrauzerら( J.A.C.S., 79, 7789(1957) ) 酸化チタン粉末の光照射によつて気相の水が分解され、痕跡量の水素と酸素が生成する事を報告しているが、粉末触媒を使って1つの容器内で水を分解し水素、酸素を発生させる時の問題点は；火暴鳴気が生成される；まもなく反応がとまってしまうなどの点が報告されている。又、量子効率が非常に小さい。従つて、発生した酸素をより安定な化合物へと変換し、水からの水素発生を有効に行なわせ、量子効率の向上を計る必要を考える。固体の炭素は、例えば石炭などの形で地上に多く存在する点も考慮し、我々は、水と炭素を原料として半導体粉末の光触媒作用を試みた。その結果、図1に示すように TiO<sub>2</sub> と RuO<sub>2</sub> と活性炭の混合物を水の蒸気に触れてせ、室温附近で光照射する事により、Table 1に示すように水の分解が起り、水素発生が起る事を見い出した。同時に、酸素は炭素と反応し CO, CO<sub>2</sub> を発生する。この反応(I)(II)により、それぞれ、63 及び 92 kJ/mol の自由エネルギーが増加している。又、TiO<sub>2</sub> 単独で水を分解し水素を発生させた時にくらべ、少くとも 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> 倍の量子効率の増加が見られた。

(II) 実験 30mg の TiO<sub>2</sub>, 10mg の RuO<sub>2</sub> 及び 3mg の活性炭をメタロ乳鉢で混ぜ、ハイレーバスフラスコの内壁に塗布する。(約 20cm<sup>2</sup> の試料面積) フラスコとその枝管(液体 H<sub>2</sub>O)を排気し、その後枝管から

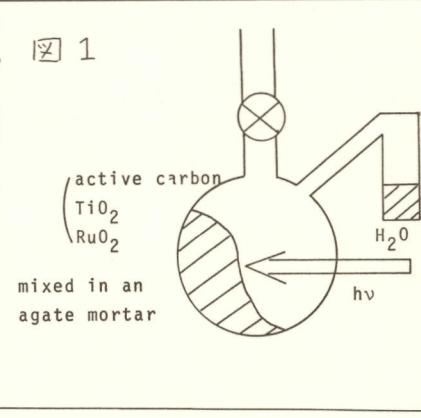
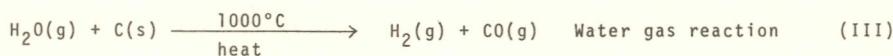
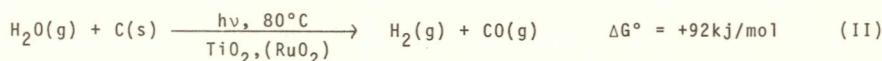
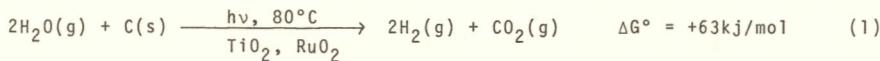


Table 1

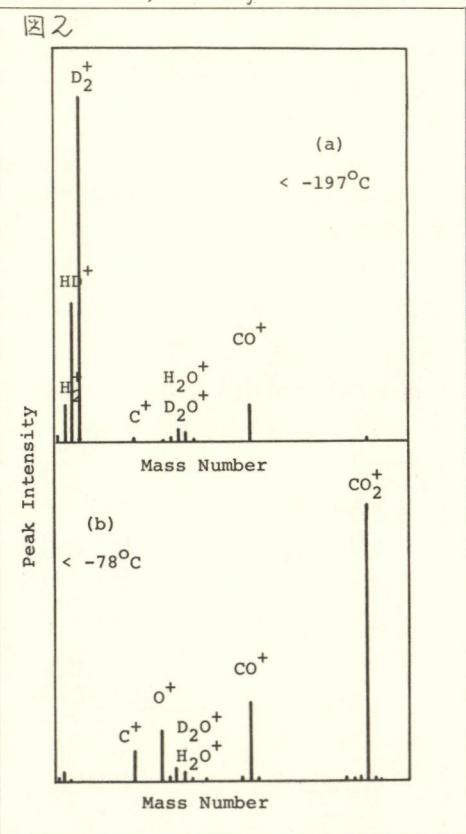


の水の蒸気にさらされながら、500Wの高圧水銀灯で5時間照射する。生成した気体は-197°C及び-78°Cでトラップし質量分析器で分析した。

(Ⅲ) 結果 その結果、図2(a)(b)に示すように、-197°Cでトラップされた気体は主に水素( $\sim 0.2 \text{ Torr}$ , 350 ml フラスコ)と  $\text{CO}$ 、又、-78°Cでは  $\text{CO}_2$  であった。 $\text{D}_2\text{O}$ を  $\text{H}_2\text{O}$  の代りに用いると  $\text{D}_2$  が生成する事から確かに水が分解されている事が判る。 $\text{SiO}_2$ -カーボン- $\text{H}_2\text{O}$  などでブランクテストを行ない光触媒( $\text{TiO}_2$ )が必須である事を確かめた。Table I の反応は、例えばコークスと水との“水性ガス反応”として古くから知られ、通常  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温で行なわれている。ここでは、光エネルギーを用いて室温付近の温度でカーボンと水から水素発生が起る事が示された。光触媒の表面に生じた、酸素種(原子又は分子)は強いカーボン酸化力を持つている事を示している。 $\text{TiO}_2$ 粉末は光によるレドックス反応を起しうるミクロセルとみなせるので、粒子内で光により励起分離された電子-正孔が、それぞれの site で酸化及び還元を起すと考えられる。 $\text{RuO}_2$ は酸素発生の過電圧の最も小さな電極材料の一つとして知られている。従って  $\text{RuO}_2$  は酸化 site として働き、カーボンの酸化、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  の発生を促進していると思われる。実際、 $\text{RuO}_2$ を添加した  $\text{TiO}_2$ の方が  $\text{TiO}_2$  単独よりも、カーボンと触媒の系で  $\text{CO}_2$  を発生する能力は高い。 $\text{TiO}_2$ 上の反応機構としては、光によって促進された、 $\text{C} + \text{O}_{\text{surface}} \xrightarrow{\text{光}} \text{CO}, \text{CO}_2 + \text{Ti}^{3+}$  の反応によって生じた活性炭  $\text{Ti}^{3+}$  ( $2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ ) 上で、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}\text{O}_4 + \text{H}_2$  という “Redox Mechanism” が考えられる。

酸化処理した  $\text{TiO}_2$  単独では、光照射によっても、痕跡量の水素しか発生しない。(100 l/sec の排気速度で 100 l 容器中  $10^{-8} \text{ Torr} \times 10$  秒で排気される量)  $\text{TiO}_2-\text{RuO}_2-\text{C}-\text{D}_2\text{O}$  の系では量子効率の絶対値は求めていなが、相対的量子効率は  $\text{TiO}_2$  単独よりも、多くとも  $10^2 \sim 10^3$  倍増加している。従って、水の  $\text{H}_2, \text{O}_2$ への分解(56 kcal/mol)よりも、反応(I)(II)の自由エネルギーの増加が小さいが、入射光に対するエネルギー効率でははるかに大きい。又、7日間以上の光照射でも活性は持続する。

金属を担持した場合は、金属の酸化が水素発生を助ける、又、 $\text{TiO}_2$ に付着した不純物の炭素が反応を促進するなど、今まで他の研究者によって提出された結果の再吟味を示唆する現象も見られた。



# トリフェニルメタン系色素を用いる湿式光電池

東京都立大学 工学部 吉村美知子 中村哲也 馬場英夫

## 1 目的

前報<sup>1)</sup>、クリスタルバイオレット(CVと略記)の  $\text{SnO}_2$  透明電極に対する増感色素としての有効性を示し、光電流持続に用いて光電気化學反応生成物を推定(パラローズアニリン、PRAと略記)して CV と PRA との吸着性のちがいからくる CV 優先吸着機構による説明を与え、(pKa 値の相違を反映して  $\text{SnO}_2$  表面への吸着力は CV > PRA であり、またに CV は分子内多層吸着する)。今回はさらに CV の光酸化機構を検討し、 $\text{H}_2\text{Q}$  を使用しない状態で CV の色素増感効果と上げる条件を見出し、CV を増感色素とする湿式光電池の試作を検討した。

## 2 実験

$\text{SnO}_2$  透明電極は市販のネガガラス(松崎真空製)を使用し常法により Cu線を接続した後電解槽の容器に貼りつけた。電解液は  $0.2 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$  で CV は  $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$  添加した。液中の溶存酸素を除去する際には密閉型電解槽を使用し測定の 30 min 前より Arガスをバブルさせた。設定期位は +0.3 V (vs SCE)。対極は鉛板、光源としては 500 W の Xenon ランプを用い、干涉フィルターまたは色ガラスフィルター( $\lambda > 480 \text{ nm}$  遠退)により波長選択を行なった。光起電力は SCE 準準にてペンレコーダーにより測定した。CV の  $\text{SnO}_2$  表面での光酸化反応については、CV 濃度  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \sim 0.2 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$  液 20 ml を密閉型セルに入れて遮光照射 30 min 前より Arガスを通じ、 $\lambda > 480 \text{ nm}$  の光を一定時間照射した後紫外可視吸収スペクトルの変化から推定した。 $\text{SnO}_2$  粉末(半井化學製特級)は 1 g とした。

## 3 結果

CV 濃度と増感電流 図 1 から明らかのように、CV の作用スペクトルは液中の CV 濃度に依存しない(記入していいが  $10^{-6} \text{ mol/l}$  の場合も同様)。これらは Weigl<sup>2)</sup> の CV 及膜の吸収スペクトルに一致している。したがって電極上に多層吸着した CV は及膜中にあらうと考えられる。しかし、Weigl によれば、CV 及膜内の色素分子は互に "isolated" な状態にあらうらしい。バンド構造は形成していないが、隣接分子間で相互作用をしているとみせられる。

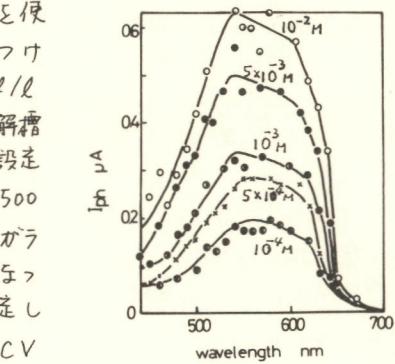


図 1. CV 濃度と作用スペクトル  
 $\text{H}_2\text{Q}$  なし、空氣溶存、静止。  
+0.3 V (SCE)

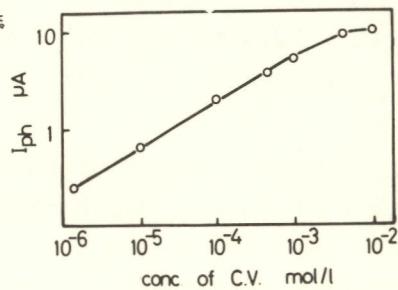


図 2. CV 濃度と光電流(定常状態)との関係  
 $\text{H}_2\text{Q}$  なし、空氣溶存、静止、+0.3 V (SCE),  $\lambda > 480 \text{ nm}$

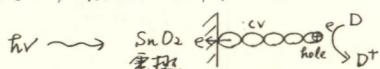
図2はCV濃度と光電流(光照射開始約10min後)に達成する定常光電流との関係を示している。これはHg-Q無添加、酸素溶存下で測定されたが、光電流はCV濃度とともに直線的に増加しており、次式の関係が導かれ  
る。

$$\log I_{ph} = 0.5 \log C + k \longrightarrow I_{ph} = k\sqrt{C}$$

光電流が定常化するのは、CVの光電気化学反応速度と電極への供給速度(拡散速度)とが等しい場合と考えられながら、供給速度をDとすると、次の関係が導かれる。

$$I_{ph} \equiv D \quad \longrightarrow \quad D = k\sqrt{c}$$

高濃度では供給速度が大きく、光电流と大きさを値に維持する。液をかきまぜると光电流が増えるのは光电流が CV<sub>0</sub> 供給支配にあることを裏付けている。光照射の際に、電極側へ電子を渡した CV 分子は隣接の CV 分子より電子を取り、こうしてできた hole は CV 及膜の最先端に及ぶ。最先端の hole は液中より供給される CV に対して受け渡され、hole は液中に拡散し去ると考えられる。



CVの光酸化 前報<sup>1)</sup>で述べたように、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中のCVは、入射光強度により、SnO<sub>2</sub>存在下、溶液充氮下でPRAに変化した(図3(上)参照)。これはCVの脱メチル化反応と意味している。しかしこの反応は、SnO<sub>2</sub>なしの状態では起こらず、別の反応が引き起こされた(図3(中))。一方、O<sub>2</sub>のない状態(Ar飽和)では、入射光強度により減少がみられた(図3(下))。これはCVが器壁に吸着するための濃度減少とみられる。しかし、11.5分後の曲線は図3(中)の曲線に近づきかけであるから、光酸化反応が起こりうることが認められ、O<sub>2</sub>を完全に除去するのは困難で、たとえばArバブル中にはげしくかきまぜると直ちに図3(中)型に変化して退色

CV:湿式充電池の特性 低濃度のCV液は老廃化による退色を避けやすく、また充電流は図2のよう充満度依存性をもつことから、 $10^2 \text{ mol/l}$  の濃度 CV液用いて充電池特性を調べた(図4)。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は長期的使用には不適だと考え、ここのは用いていい手つかず、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加はさうによい電池特性を与えた。

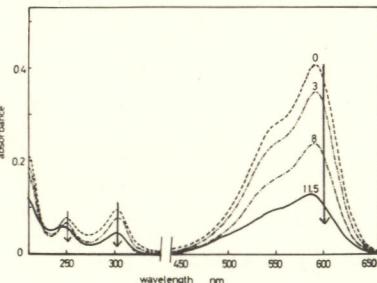
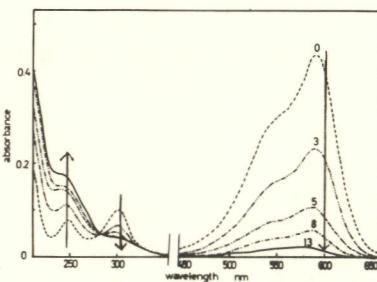
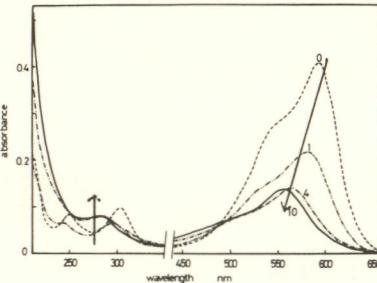


図3.  $CV-NaSO_4$ 水溶液の光照射による変化  
 $CV: 5 \times 10^{-6} mol/l, 20 ml$   
 入射光強度:  $4800 mW, \text{図中の数字は光照射時間 (hr)}$

(上):  $SnD_2$  1g, 空気溶解, かきませ  
 (中):  $SnD_2$  5g, 空気溶解, かきませ  
 (下):  $SnO_2$  5g, Ar バブル, 静止

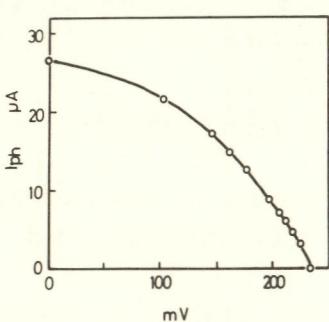


図4 CV-SnO<sub>2</sub>湿潤充電池の  
電流-電圧特性、入射波長  
CV: 10<sup>2</sup> mV/s、充満液: 静止、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

1)志村・馬場、電気化学大会講演集、(1979) 大阪

2) J. W. Weigl, J. Chem. Phys. 24, 364. (1956)

## 酸化亜鉛半導体電極上への界面活性色素の二分子層吸着と増感光電流

大阪大学基礎工学部・台糖ファイザー\* 中戸義禮 松村道雄

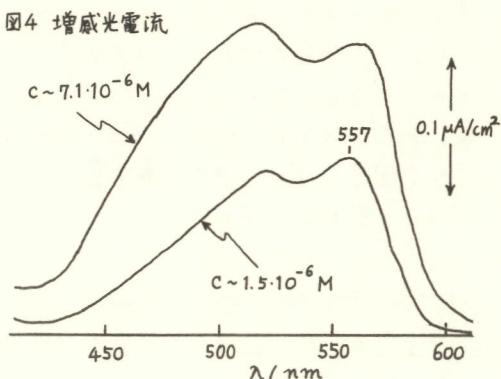
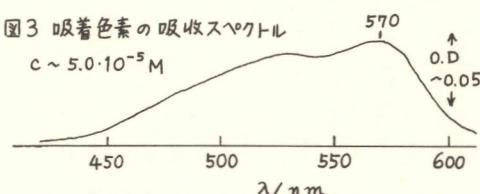
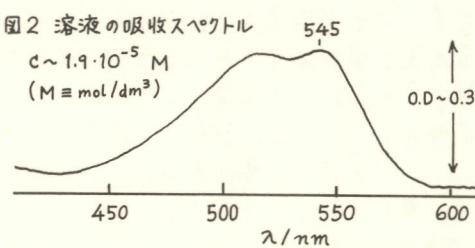
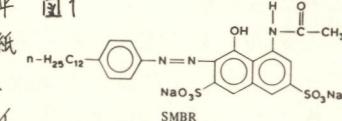
光田憲朗 伊藤晴康\* 坪村宏

1. 目的 半導体電極を用いた理式光電池において、溶液に色素を加えると増感光電流が生じることはよく知られているが、これは半導体電極上に吸着した色素によるものであることを我々は以前明らかにした。今回は、吸着色素の構造や電子的性質を更に詳しく調べることを目的にして、界面活性な色素、SMBR(図1)、を用いて実験を行った結果を報告する。一般にSDSなどの界面活性剤はアルミナ-水界面などに2分子層をなして吸着するといわれている。

2. 方法 吸着色素の吸収スペクトルは、ZnO焼結体(円板状)を研磨、エッチング後、一定濃度のSMBRを含む水溶液に5~8分間浸し(吸着平衡は約3分間で成立)、これを取り出して表面の溶液を口紙で取り去ってから、島津自記分光光度計MPS-50Lで、測定した。増感光電流は同じ焼結体を電極とし、これをハイドロキノンを含む色素溶液に浸して測定した。

3. 結果 図2にSMBR水溶液の吸収スペクトルを、図3にZnO表面に吸着したSMBRの吸収スペクトルを、また図4にはSMBRによる増感光電流の分光曲線を示す。これらは溶液中にイオンが存在すると大きく影響されるので、すべての場合において電解質は加えられていない。水溶液中のスペクトル(図2)はSMBR濃度に殆んど依存しないが、吸着色素のスペクトル(図3)は吸着量が減少すると、わずかにブルーラフトする。これは吸着色素相互間の相互作用の減少によるものと思われる。また、図4に示すように、増感光電流の分光曲線も、溶液中の色素濃度すなわち吸着量とともに変化する。溶液中の色素濃度を増していったとき、分光曲線の短波長側にみられるふくらみは色素二量体の寄与を示すものと考えられる。

図5に、SMBRの吸着量の溶液中色素濃度に対する依存性(吸着等温線)を、図6には同じく増感光電流の溶液中色素濃度に対する依存性を示す。吸着量および増感光電流値はともに図3および4のスペクトルの長波長部のピーク



の高さからとられている。

4. 考察 図5にみられるようにSMBRの吸着量は、溶液中の濃度が高い領域( $\geq 6 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ )では一定値となる。またこの領域での吸収スペクトル(図3)は、以前我々の研究室で大西らが測定した $\text{CCl}_4$ -水界面に生じるSMBR単分子膜の吸収スペクトル<sup>1)</sup>によく一致する。これらの理由から、SMBRは $\text{ZnO}$ -水界面で、図7に模式的に示すように分子層をなして吸着しているものと考えられる。しかし図5、6の比較からわかるように、吸着量と増

感光電流とでは溶液中の色素濃度に対する依存性が全く異っている。これは、光電流には吸着色素すべてが寄与するのではなく、低濃度領域で、おそらく強く吸着する色素のみが寄与することを示している。この解釈は、吸着色素の吸収スペクトル(図3)が増感光電流の分光曲線(図4)に一致しないことによっても支持される。以前我々は、ローズベンガルを色素として用いた研究からアニオン性色素は $\text{ZnO}$ 表面の $\text{-Zn}^+$ siteに吸着され、光電流に寄与することを明らかにした。<sup>2)</sup> SMBRについても同様に考えると、このようなsiteに吸着した一部のSMBRのみ光電流に寄与し、そのスペクトルは図4のようになり、一方單に物理的に吸着した大部分のSMBRは光電流には寄与せず、そのスペクトルは大略図3のようになると考えて説明がつく。ただSMBRの場合、吸着量が増していくと $\text{-Zn}^+$ siteに吸着した色素が隣の色素と二量体を形成すると思われる(図4参照)がまだ充分明らかではない。

このほかに、溶液のpHの効果、溶液中にドデシルスルホン酸ナトリウム(SDS)を添加したときの効果を調べたが、大体上述の結論を支持する結果が得られた。

以上、本研究の結果は、今まで考えられているように吸着色素すべてが光電流に寄与するのではなく、強く(たぶん化学的に)吸着した色素のみが有効であることを示唆している。ただSMBRの場合は、siteに吸着した色素の吸収スペクトル(図4)が物理吸着のもの(図5)より短波長であるため、エネルギー移動による物理吸着色素の寄与が現れていないと思われ、逆の場合には、この効果による増感光電流の増加が期待される。

1) T.Ohnishi,H.Tsubomura,Chem.Phys.Lett.,41,77(1976).

2) 松平繁幸、松村道雄、光田憲朗、坪村宏、光化学討論会(1978)。

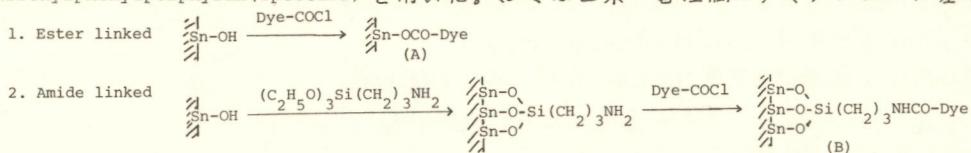
## 化学修飾電極上での分光増感

東北大学 薬学部

久保田 知子, 藤平 正道, 長 哲郎

1. 現在 電極表面上に色素を何らかの手段により固定し、光電流を測定し、その光電極反応機構を解明しようとする試みが数多くなされている。演者らは色素を共有結合により電極に固定し、その修飾様式による量子收率の違いを検討した。さらに光電流の電位依存性を無修飾酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )半導体電極および金(Au)電極を用いて検討した。

2.3. エステル結合およびアミド結合色素化修飾 $\text{SnO}_2$ 電極を、それぞれ触媒としてピリジン添加および無添加系で計4種作成し、種々の測定を行なった。色素はtetra p-chlorocarbonylphenylporphyrin(TpCOClPP)を用いた。(B)では色素-電極間にアミノプロピル基を介



在するため、それがエネルギー障壁となって電子移動を阻害し、光電流がトンネル効果によってのみ流れると考えると量子收率は(A)に比べ約 $10^4$ に減少すると予想された。その測定

|                | Ester linked          |                       | Amide linked          |                       | IV.-III.             |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
|                | I.                    | II. with Py.          | III.                  | IV. with Py.          |                      |
| ■ (peak)       | $5.0 \times 10^{-3}$  | $4.8 \times 10^{-3}$  | $4.3 \times 10^{-3}$  | $5.9 \times 10^{-3}$  | $1.7 \times 10^{-3}$ |
| A (peak)       | $1.7 \times 10^{-2}$  | $1.8 \times 10^{-2}$  | $2.1 \times 10^{-2}$  | $3.6 \times 10^{-2}$  | $1.5 \times 10^{-2}$ |
| ■ <sup>0</sup> | $25.5 \times 10^{-2}$ | $24.1 \times 10^{-2}$ | $17.6 \times 10^{-2}$ | $14.3 \times 10^{-2}$ | $9.7 \times 10^{-2}$ |

$$\text{Formal quantum efficiency } \eta = I_e / I_o$$

$$\eta = I_e / I_{hv} = I_e / I_o (1 - 10^{-A}) = \eta_0 / 1 - 10^{-A} \div \eta_0 / 2.303 A$$

$$I_{hv} = I_o (1 - 10^{-A})$$

えにくく、むしろアミノプロピル基が折れ曲がり、色素が電極表面と接触可能となり、(A)と同様に直接電子注入をしていると考えられる。

ところで、以上の系では量子收率の算出には光電流の最大となる電位での値を用いたが光電流の電位依存性はFig. 1 のようになる。現在、光電流の量子收率がどの過程により決定されるかについては明らかでないが、量子收率に電位依存性があることはFig. 1 からも明らかである。そこで、量子收率を決定している要因を明確にするために、光電流の電位依存性を詳細に検討した。また、n型半導体上での酸素共存下での還元光電流<sup>1)</sup>や、金属電極上での光電流<sup>2)</sup>の観測を考慮して、 $\text{SnO}_2$ 電極と並行してAu電極を用い、強色増感剤としてのヒドロキノン(H<sub>2</sub>Q)、キノン(Q)、O<sub>2</sub>の作用を検討した。光電流はローダミンB(RhB)をpH4のアリトノーロビンソン緩衝液に溶解し、電極/色素溶液系でロッケインアンプを用いて測定した。還元剤としてH<sub>2</sub>Q、酸化剤としてQあるいはO<sub>2</sub>を用

結果をTable 1 に示したが予想に反し、(B)での量子收率は(A)に比べる程度の減少しか示さなかった。

この結果からは、アミノプロピル基がエネルギー障壁となっているとは考

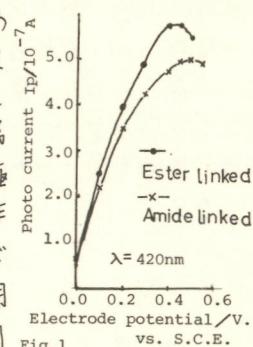


Fig. 1

いた。その結果は以下のようである。

①  $\text{SnO}_2 / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{H}_2\text{Q } 2 \times 10^3 \text{ M}$  脱  $\text{O}_2$  系 (Fig. 2-①)

-0.1 V よりアノード側で酸化光電流がみられる。電流が減少し始める電位は  $\text{H}_2\text{Q}$  が  $\text{Q}$  へ酸化され始める電位にほぼ等しい。

②  $\text{SnO}_2 / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{Q } 2 \times 10^3 \text{ M}$  脱  $\text{O}_2$  系 (Fig. 2-②)

$\text{Q}$  によると思われる還元光電流はみられない。アノード側でみられる酸化光電流は電極反応により生成した  $\text{H}_2\text{Q}$  によるものと思われる。

③  $\text{SnO}_2 / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{O}_2$  鮫和系 (Fig. 2-③)

0.0 V 付近で急激に立ち上がる還元光電流がみられる。2回めのカソード掃引では、1回めに比べ光電流が約1/4に減少する。

④  $\text{Au} / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{H}_2\text{Q } 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  脱  $\text{O}_2$  系 (Fig. 3-④)

アノード側で酸化、カソード側で還元光電流がみられる。後者は前者に比べ4程度で、生成した  $\text{Q}$  によるものと思われる。

⑤  $\text{Au} / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{Q } 1.5 \times 10^3 \text{ M}$  脱  $\text{O}_2$  系 (Fig. 3-⑤)

④と同様に両方向の光電流がみられる。ピーグ値の比は1:2で、生成した  $\text{H}_2\text{Q}$  によると思われる酸化光電流の方が大きい。

⑥  $\text{Au} / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{O}_2$  鮫和系

光電流はほとんど観測されない。

上記の  $\text{H}_2\text{Q}$ 、 $\text{Q}$  系では、いずれも数回の電位掃引後の定常光電流が示され、両者が混在してしまい複雑となる。そこで他方が生成しない電位から掃引を開始し、そのオーダー掃引の光電流を測定した。その結果を以下に示す。

⑦  $\text{Au} / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{H}_2\text{Q } 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  脱  $\text{O}_2$  系 (Fig. 4)

光電流は約 -0.35 V から流れだす。

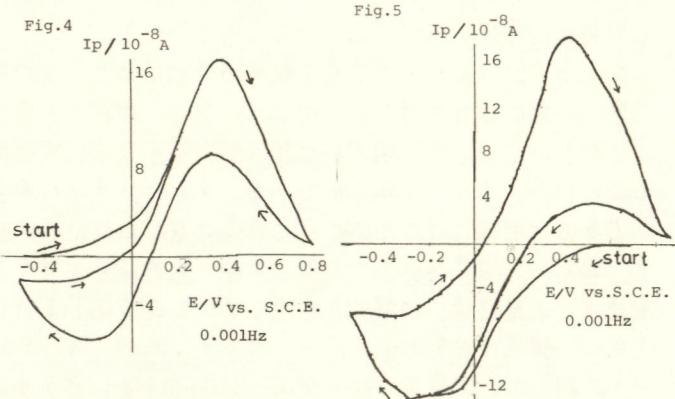
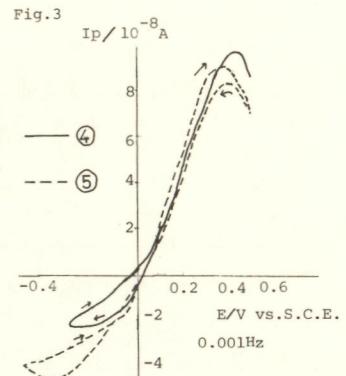
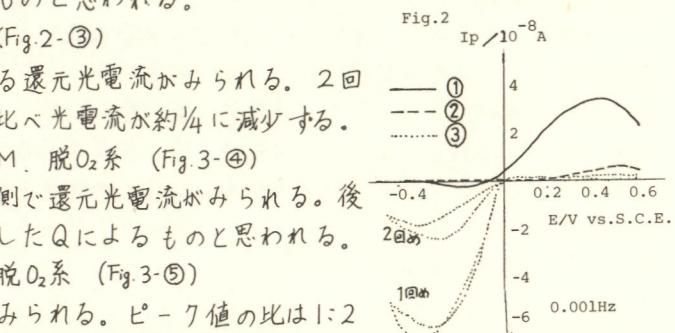
⑧  $\text{Au} / \text{RhB } 10^4 \text{ M} + \text{Q } 1.5 \times 10^3 \text{ M}$  脱  $\text{O}_2$  系 (Fig. 5)

光電流は約 +0.5 V から流れだす。

⑨、⑩の系では、ともに  $\ln I_p$

$\propto E$  の関係がある。

以上の結果より、光電流は電位依存性の他、酸化還元剤の濃度や種類、pH、電極材料にも複雑に依存しており、量子收率を決定している要因についての解明は今後の実験に待たなければならぬ。



1) 渡辺、宮坂、稻田、本多 日化第37回年会要旨集I. p/35 (1978)

2) R. Memming and G. Kürsten Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76. 4 (1972)

レーザー誘起光音響分光法による分光増感過程  
の研究

東京大学工学部 岩崎保, 深田嗣郎  
藤嶋昭, 本多健一

(目的)  $\text{CdS}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 等の半導体電極の色素による電気化学的分光増感反応の研究は、電気化学光電池の感光領域を拡大できる可能性があることからさかんに研究がおこなわれ、また写真で重要なハロゲン化銀に対してはこれを現像等の二次的手段を経ないで、分光増感の初期過程を直接的に増感光電流として観測できる電気化学方法として、近年活発に行なわれてきている。分光増感は色素の励起状態よりの電荷移動又はエネルギー移行にもとづくと考えられることから電極界面の増感色素自体の化学的变化を調べることは分光増感機構に関する有力な知見を与えると期待されるにもかかわらず、その観測に極めて高感度な分析手段を必要とするために、いまだにほとんど研究されていないのが現状である。そこで、本研究では、全反射を利用して *in situ* な状態で電極界面の増感色素の挙動をレーザー誘起光音響分光分析装置で、さらに單一光量計数方法にもとづくけい光寿命測定装置を用いて観測し、その機構に関する検討を加えた。

(方法) 図1に、電極界面における増感色素の光音響シグナル及びけい光を測定するための装置概略図を示す。半導体電極としては、特製の石英プリズムに  $\text{SnO}_2$  を約  $2200\text{ \AA}$  コーティングしたものを使用し、参照電極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極を、対極には Pt 電極をそれぞれ用いた。色素の光音響シグナルの測定には、光源としてアルゴンイオンレーザー ( $488\text{ nm}$ ) を使用し、信号の検出には、圧電セウミックス (NPM, N-21) とロッキンアンプを使用した。増感光電流の測定には  $500\text{ W}$  キセノンランプ、モノクロメーターケース Keithley 417型ピコアンペーターを使用した。

(結果) 図2に  $0.1\text{ mol/l KNO}_3$  水溶液中のフルオレッセン・ソーダ  $10^{-4}\text{ mol/l}$  の  $\text{SnO}_2$  電極に対する増感光電流の作用スペクトルを示す。作用スペクトルは、 $\text{SnO}_2$  に吸着したフルオレッセン・ソーダの吸収スペクトルと形状が一致することがわかった。図から明らかなように  $\text{SnO}_2$  への設定電位に対する依存性がみられた。図3には  $490\text{ nm}$  における増感光電流の電位依存性(破線)を暗電流の電流-電位曲線(実線)と共に示す。増感光電流が  $0.5\text{ V}$  以上で減少するのは基底状態における色素が電気化学的に酸化されたためと考えられる。増感光電流が観測される  $0 \sim 0.5\text{ V}$  では、photoacoustic signal を  $488\text{ nm}$  の波長で調べた結果を図4に示す。 $0.0\text{ V}$  に電位設定した時には、図3で明らかな

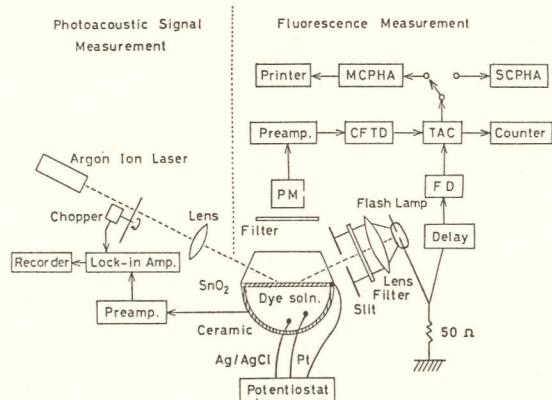


図1. レーザー誘起光音響シグナル測定と  
けい光測定の概略図

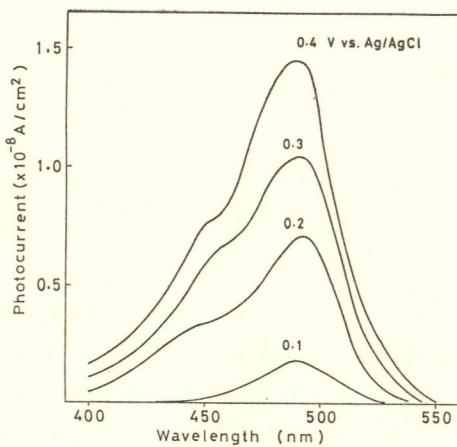


図2. 種々の電位における増感光電流の作用スペクトル

ように増感光電流はほとんどみられず、大きなphoto-acoustic signalであるが、0.3V, 0.5Vに設定すると、増感光電流が流れるとともにphotoacoustic signalの減少、すなはち、 $\text{SnO}_2$ 表面の色素濃度の減少が観測された。さらに0.2V, 0Vに設定すると光電流の減少とともにsignalの増大、最初の値にまで回復がみられた。

同様の条件下において色素のけい光を観測した。色素のけい光寿命(6.9 nsec)は電極の分極状態に依存せず一定であるが、けい光の強度は図5(実線)に示すように、正に分極するにつれて減少することが明らかになった。図中の数字は測定の順番を示し、破線は強色増感剤であるハイドロキノン $10^{-2}$ Mを添加した場合の結果である。これらのことから、正に分極すると増感光電流が増加するのは励起色素から注入された電子が半導体バルクにすみやかに移行し、電極界面における色素の酸化体との再結合確率が減少するためと考えられる。また、ハイドロキノンを添加した場合、色素の酸化体がハイドロキノンによってすみやかに再生されるために電極界面の色素のけい光強度は電極の分極状態によって変化しなくなつた。

今後さらば、色素酸化体の吸収スペクトルや動力学的挙動を調べることによって分光増感機構の解明が期待される。

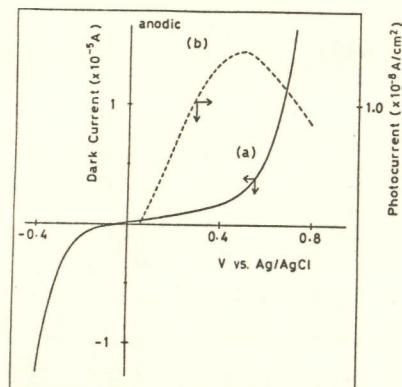


図3. 電流-電位曲線

(a)暗電流, (b)増感光電流

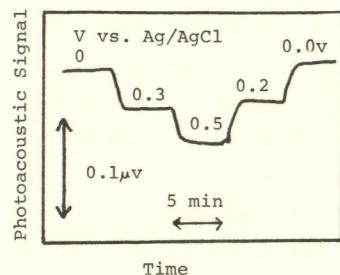


図4. photoacoustic signal  
の電位依存性

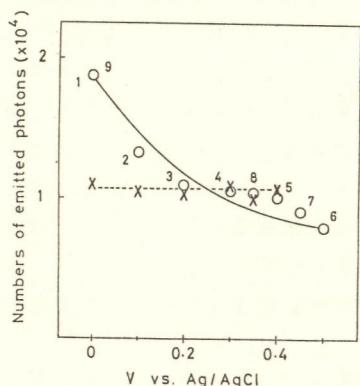


図5. 電極界面における色素のけい光強度の設定電位依存性

実線：フルオレッセン $10^{-4}$ mol/l  
点線：フルオレッセン $10^{-4}$ mol/l  
+ ハイドロキノン $10^{-2}$ mol/l

数字は測定順序。

電氣化學發光效率に影響する因子

東京大学工学部

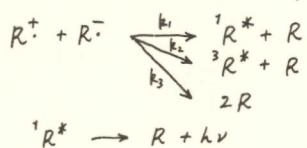
伊藤公紀・本多健一

[目的] 電気化学発光 (electrochemiluminescence : ecl) を特徴づける量として、ecl効率 (単位時間あたり) に放出されたフォトン量 (einstein) / フラードー電流 (A) がある。ecl効率は種々の外的条件により変化する。演者らは 9,10-diphenylanthracene (DPA)<sup>1)</sup>, rubrene<sup>2)</sup>, Ru(II)(bipyridine)<sub>3</sub> 錯体<sup>3)</sup>について ecl効率の温度依存性を見出し報告した。Ru錯体では ecl効率を支配する要因は主として CT 3重項の発光量子収率であることが明らかになり、温度依存性も説明されたが、他の ecl系では未だほつきりしていない。そこで、本研究では、DPA 及び rubrene の ecl効率、溶媒依存性、温度依存性などから、これら系の ecl効率を支配する要因について新たな考察を加えた。

[実験] • 溶媒は acetonitrile (AN)、*N,N'*-dimethylformamide (DMF)、propylene-carbonate (PC)、benzene (B)、及びこれらの混合溶媒である。支持塩は TBAP (0.02M) である。電極は 2 本の等面積の白金線で、10~200 Hz の交流矩形波で電解を行った。  
 • ecl 効率測定: ecl セルからの発光量は校正されたフォトマルチ管分箱と用いて求めた。電流は整流し、充電電流が電圧に比例することを利用して フラーダー電流を求めた。

[結果及分析] 1. DPA. ecl效率。溶媒依存性

DPA の *ecl* は次の反応によって生ずる。



$R^*$ は発光に寄与しないことが今、わからぬ。

3電極式セル (Ag wire reference) を用いて得たサイクリックボルタモグラムから求めた DPA の半1酸化波、オフ還元波の半波電位の差と  $\text{ecl}$  効率との関係を Fig. 1 に示す。 $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  が増すと  $\text{ecl}$  効率が増すことが分かる。この結果は、Fig. 2 のポテンシャルエネルギーダイアグラムを用いて理解できる。 $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  はラジカル対の自由エネルギーに相当する。 $R^* + R$  の自由エネルギーは DPA の

溶媒によつて再配置エネルギー、入が変化するはずであるが、AN 中の値 0.4 eV で代表させた。ecl 効率は  $k_1 / (k_1 + k_2 + k_3)$  に比例する。 $k_2, k_3$  は“異常領域”反応の速度であり。

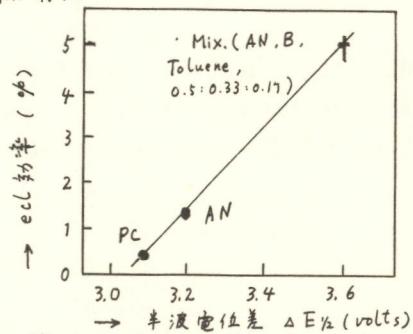


Fig. 1 ecL効率と半波電位差の関係

† : Kestzelyi & Bard<sup>4)</sup> :- 33

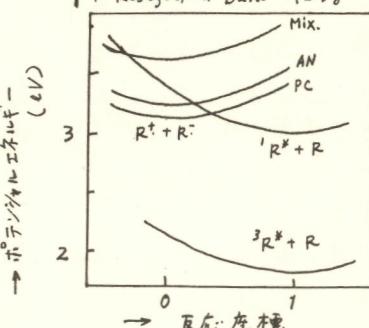
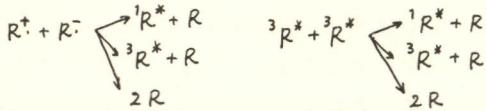


Fig. 2 直底ラボテンシャルエネルギー-ライアグラム

反応の自由エネルギー変化:  $\Delta G^{\circ}$ への依存性は少ない。 ${}^1R^*$ の生成速度  $k_1$  は、活性化自由エネルギー  $\Delta G^*$  の減少に伴って PC, AN, Mix の順に大きくなり、従って ecl 効率は、この順に増すと考えられる。Mix 系では反応は異常領域で起つ。といふと思われる。

○ ecl 効率の温度依存性。DPA-AN 系では ecl 効率の温度依存性は極めて小さい。 $T$ 。こゆる  $k_1$  に対する活性化自由エネルギー  $\Delta G^*$  ( $= \Delta H^* - T\Delta S^*$ ) の大部分が  $T\Delta S^*$  項であり、 $\Delta H^*$ : 活性化エンタルピーはほぼ 0 であることを示している。Fig. 2 から  $\Delta G^*$  を求め、 $\Delta S^* \sim 1.0 \text{ e.u.}$   $\Delta H^* = 0.0 \text{ eV}$  を得た。

2. rubrene. ○ ecl 効率の溶媒依存性。rubrene の ecl では次の二過程が起つ。



サイクリックボルタモグラムから求めた  $\Delta E_{1/2}$  と ecl 効率との関係を Fig. 3 に示す。DPA と同様に  $\Delta E_{1/2}$  が増すと ecl 効率も増すが、ecl 効率の温度依存性は DPA と異り大きい。イオンラジカルによる 3 重項の消光 (DMF 中で活性化エネルギー  $\Delta E_1 = 4 \text{ kcal} \cdot \text{M}^{-1}$  混合溶媒中で  $\Delta E_1 = 2 \text{ kcal} \cdot \text{M}^{-1}$ ) と、もう一つの 3 重項消光過程 ( $\Delta E_2 = 10 \text{ kcal} \cdot \text{M}^{-1}$ ) を考えると ecl 効率は次の因子に比例する。 $\Delta E_d = 2 \text{ kcal} \cdot \text{M}^{-1}$  として

$$f = A e^{-\Delta E_d/RT} / (A e^{-\Delta E_1/RT} + B e^{-\Delta E_1/RT} + C e^{-\Delta E_2/RT})$$

$$A : B = 1 : 2, \quad A : C = 1 : 10^6$$

実験結果はこの曲線によく表わされる。ecl 効率の低温での極限は 6% である。

こゆる結果から rubrene の ecl では



などの 3 重項消光過程が ecl 効率の決定要因として重要であると考えられる。溶媒により ecl 効率の变化は、 ${}^3R^*$  への溶媒和の変化に伴うラジカルによる消光速度の変化に求められる。ecl 効率の温度依存性はこゆるの消光過程、主として自己消光速度の温度依存性によると思われる。

- 1) 日本化学会昭和 52 年春季年会予稿集 P.265
- 2) 伊藤, 鶴柄, 本多, Review of Polarography, 23, 30 (1977)
- 3) K. Itoh and K. Honda, Chem. Letters, 1979, 99
- 4) C.P. Kestzelyi and A.J. Bard, Anal. Chem., 47, 249 (1975)

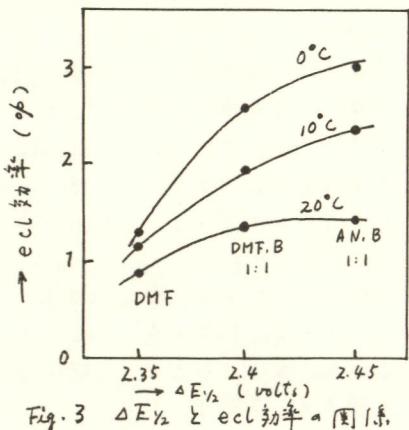


Fig. 3  $\Delta E_{1/2}$  と ecl 効率の関係。

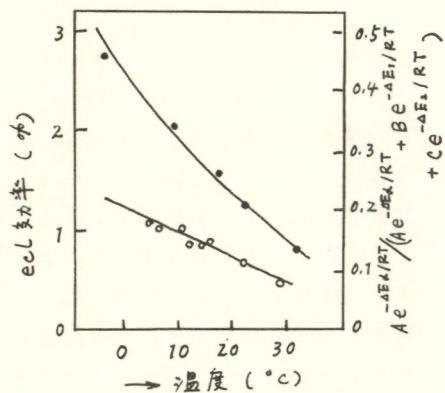


Fig. 4 rubrene の ecl 効率の温度依存性  
 ● DMF, B 中  
 ○ DMF 中  
 — 計算値

## ポリモリブデン酸イオンによる水の光分解

東京工大資源化学研究所

山瀬利博、伊香輪恒男

1. すでに著者はアルキルアノニウムポリモリブデン酸盐はUV光( $\lambda \leq 420\text{ nm}$ )照射により水溶液で  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ へ光還元され、この過程は著しい光ゲルバニ効果を示すことを報告してきた。今回はこの光還元過程は水と電子供与体とした酸化還元過程であり、光還元により生成する電極活性物質は  $\text{H}^+$ を還元して水素発生に導くことを見出したので Hexakis(isopropylammonium)heptamolybdate trihydrate  $[\text{NH}_3\text{Pr}_2^+]_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を例とした結果を報告する。

2. 光電流測定は、Working電極としてPt, 13.6mM  $[\text{NH}_3\text{Pr}_2^+]_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 1M NaClO<sub>4</sub>を電解質溶液として用い、電圧(U<sub>SCE</sub>)をポテンシオスタットで規制して測定した。区形波パルス光により生ずる光電流は Preamplifier で増幅後オシロスコープ上で測定した。 $\text{H}_2$ 発生装置として光ゲルバニ電池の構成は、20mm<sup>2</sup>のPt円板陽極、アード側に10~50mM  $[\text{NH}_3\text{Pr}_2^+]_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}$  を含む水溶液、Φ=0.5mm, l=50mmのPt wire カリード、カソード溶液として1~5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用い両溶液をKCl-寒天ブリッジで接続し外部回路は短絡された構成で、500W水銀灯からUV光をアード溶液へ照射した。発生した  $\text{H}_2$ ガスは通常に air で希釈後ガスクロマトグラフ(Carbosieve Sカラム, 50°C)で同定した。ESRスピントラップ法においてスピントラップ試薬としては 2-Methyl-2-nitroso-propane (MNP) 及び Phenyl-t-butyl nitroxide を用いた。

3. 電極活性物質の酸化還元電位を観察するためパルス光による光電流の印加電圧依存性を調べた。Fig. 1(A) に示すように光電流は光の

ON, OFFに対し指数函数状に変化しパルス光の照射回数による著しい波形変化は認められなかつた。しかし印加電圧が +1V以上では水の酸化で生ずる酸素による電極活性物質の消光が起こるため照射サイクルの増加と共に光電流は著しく減少した。60mSにおける最大光電流値を印加電圧に対してプロットした結果を Fig. 1(B) に示した。光電流の on-set が認められる -0.25V は電極活性物質の酸化還元電位がほぼこのあたりであることを示している。しかしことに低い印加電圧では同時に起る水の還元電流が正確な光電流の測定に困難であった。もし光の蓄積中へ光過渡が十分大きくなれば Fig. 1(A) の光電流の減衰曲線(暗所で)は電極活性物質の平均寿命(~20mS)を与えることになる。この値

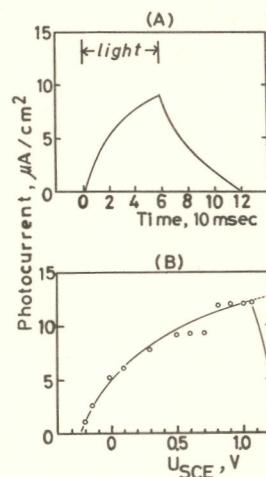
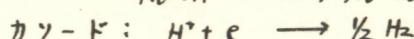
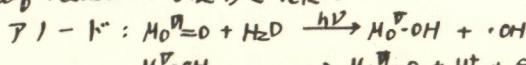


Fig. 1. Transient photocurrent and its dependence on applied potential.

は光還元過程において flash photolysis から見出された青色物質生成への2つの中間体の寿命 ( $10^{-4}$  s,  $10$  s) のいずれとも一致しない。これは光還元過程における2つの中間体としての  $20\text{mS}$  の寿命をもつ電極活性物質が示唆され、この中間体はおそらく脱分子である  $\text{Mo}_2\text{O}_4^{6-}$  によってその吸収がシールドされる光学的に検出できなかつたものと考えられた。電極活性物質の酸化還元電位が  $-0.25$  V程度であることは光ガルバニ電池を組立てることによりカソードから  $\text{H}_2$  発生が可能であることを示している。そこで次のような電池  $\text{Pt}(\text{wire}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel [\text{NH}_4\text{P}_5]_6\text{Mo}_2\text{O}_4 \mid \text{Pt} (20\text{mm}^2)$  を組立て外部回路を短絡させてアノード溶液へ光照射を行つた結果、Pt wire カソードから連続的に細かい気泡の発生が認められ逆ビューレットを用いて捕集したガスをガスクロマトグラフにより分析した。その一例を Fig. 2 に示す。図に示すようにこのガスは  $\text{H}_2$  であることが明らかとなった。

アノードで起こる光還元反応は水の  $\cdot\text{OH}$  への酸化反応と Couple していることが ESR スピントラッピング法による  $\cdot\text{OH}$  radical の確認からすでに明らかにしてきた。MNP を用いた結果を Fig. 3 に示す。さらに ESR, flash photolysis, X-ray crystal structure 等によりえられた結果をあわせて、光電極反応は次つような half-reaction で表わされた。



次に水の光分解に関して  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \cdot\text{OH}$  とえられた C2 カテゴリであることが結論された。 $\text{H}_2$  発生の効率に関して入射光のすべてが吸収されたと仮定した場合、約 1% と計算されたが intrinsic な量子取率はかなりの電極表面での反射光があよこりもつと高いもつと考えられた。

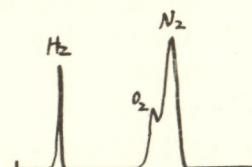


Fig. 2.  $\text{H}_2$  detection

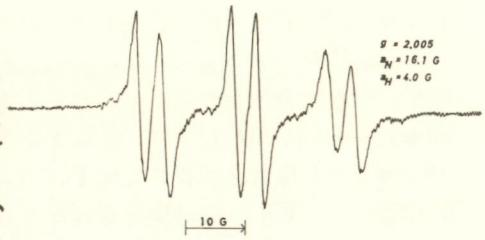


Fig. 3. ESR spectrum of spin adduct.

## 水溶液における鉄(II)とNOの錯生成と光電気化学

山口大工 小倉興太郎, 渡辺正裕, 小関哲哉

(目的) 鉄(II)塩水溶液と一酸化窒素の直接反応あるいは亜硝酸との反応によって生成するニトロシル錯体は褐色環化合物として知られている。この反応は例えば水溶液における硝酸イオンの検出法にも応用されているが溶液内反応によって褐色を呈することが特徴である。この褐色は鉄(II)と一酸化窒素系に関連する電荷移動吸収帯に起因するものである。水溶液におけるこの化合物の錯平衡および光化学的挙動はほとんど知られていない。そこで本報では鉄(II)アコニトロシル錯体および鉄(II)キレートニトロシル錯体の錯平衡ならびに光電気化学について研究を行った。特に, Fe-NO系の電荷移動と光吸收, 電子移行との関連を明らかにすることを目的とする。

(方法) Fe(II)はアコイオンおよびEDTAとの錯イオンで濃度は常に $10^{-2}$  Mとした。アコ鉄イオンは精製した $\text{FeSO}_4$ を用いて2回蒸留水によって調製した。Fe(II)-EDTA錯イオンは $\text{FeSO}_4$ とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを1:1の割合で溶解したものである。 $\text{Fe}(\text{II})\text{-NO}$ 錯体の生成は $\text{Fe}(\text{II})$ を含む種々のpHの硫酸(0.15 M)一硫酸ナトリウム(0.15 M)溶液に一酸化窒素を一定時間吸収させる方法で行った。前者の場合には $\text{Fe}(\text{II})$ を含む溶液(500 ml)を窒素ガスで20分間脱気したのち, 一酸化窒素を1 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で一定時間通じた。後者の場合には $\text{Fe}(\text{II})$ を含む溶液に所定量の亜硝酸ナトリウムを添加することによって調整した。溶液のpH測定は一酸化窒素の吸収後または亜硝酸ナトリウムの添加後に行なった。全ての溶液は測定の前に窒素ガスによって十分脱気した。測定は電気化学的手法を用い, サイクリックボルタニメトリー法および定電位クロメトリー法を行なった。ポテンショスタット(Nichia NPG), 間数発生器(Nichia S-5A), XYレコーダー(Watanabe WX440)を使用した。表面積0.22 cm<sup>2</sup>の白金線を指示電極とし, 対極には表面積の大きな白金線で, 照合電極は飽和カロメル電極であった。電解槽の試料室と対極室は焼結ガラスで仕切った。また電解槽は光の通過部分を除き恒温水が循環できるように二重管にした。実験はすべて25±0.2°Cで行なった。光照射実験は500 WのXeランプを使用し, 始動器(UXL-500D)によって行なった。干涉フィルターと色ガラスフィルターを組み合せて400 nm~700 nmの光を照射した。また低圧水銀ランプによる253.7 nmの光も使用した。pHは日立・振場M-5 pH計によって測定した。溶液の吸収スペクトルは1 cm石英セルを用い, 島津UV-200ダブルビーム分光光度計によって測定した。

(結果) 図1にはpH 3.58における10 mM Fe(II)NO錯体のサイクリックボルタニグラムが示されている。暗中で陽分極においてブロードなピークが0.9 V附近に, 陰分極において0.08 Vにピークが現われている。同じ条件の溶液に450 nmの光を照射した場合には暗中においてブロードだつたピークが明瞭となり0.9 Vに現われ, 0.7 V附近にショルダーが存在した。陰分極においては0.2 Vに暗中と同様に明瞭な波が見られた。種々の

実験結果よりこれらの波は次の様に帰属させることができた。0.7 Vのショルダー( $\lambda_I$ )は $\text{Fe}^{2+}$ の $\text{Fe}^{3+}$ への酸化、0.9 Vのピーク( $\lambda_{II}$ )は $\text{Fe}(\text{II})-\text{NO}$ 錯体の酸化および0.2 Vのピーク( $\lambda_{III}$ )は $\text{Fe}^{3+}$ の $\text{Fe}^{2+}$ への還元によるものである。 $\lambda_{II}$ は光照射によって大きく影響を受けた。この光电流を照射光の波長に対してプロットしたものが図2である。この図には $\text{Fe}(\text{II})-\text{NO}$ 錯体の吸収スペクトルも示されている。光电流は450 nmが最大であり、吸収スペクトルとほぼ対応している。同様な実験を $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}-\text{NO}$ 錯体についても行った。この場合には図3に示されている様に $\lambda_I$ に相当するショルダーは消失し、 $\lambda_{II}$ が1.03 Vに現われた。さらに $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ 錯体の還元と酸化に相当する波がそれぞれ-0.15 Vと-0.05 Vに見られた。この系に400 nmの光を照射場合には図から分かる様に $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ の還元-酸化の波は光の影響を受けていないが $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}-\text{NO}$ 錯体の酸化波は光照射によって小さくなっている。これらの結果は $\text{Fe}(\text{II})-\text{NO}$ 錯体の電荷移動と関連がある。赤外吸収の実験によればこの錯体は $1745 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を持っている。これは $\text{NO}^+$ 基によるものである。すなわち鉄は $\text{Fe}(\text{II})$ の状態にあり $\text{NO}$ と高スピンドル八面体型構造の錯体を形成している。電荷移動吸収帯の光を照射すると $t_{1g}$ から $e_g$ 軌道に電子が遷移し、このため正の光电流が観察されたものと考えられる。さて、 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}-\text{NO}$ 錯体においては光电流は負である。これは $\text{EDTA}$ が強力に $\text{Fe}(\text{II})$ に配位したためであろうと思われるが詳細な議論は目下検討中である。

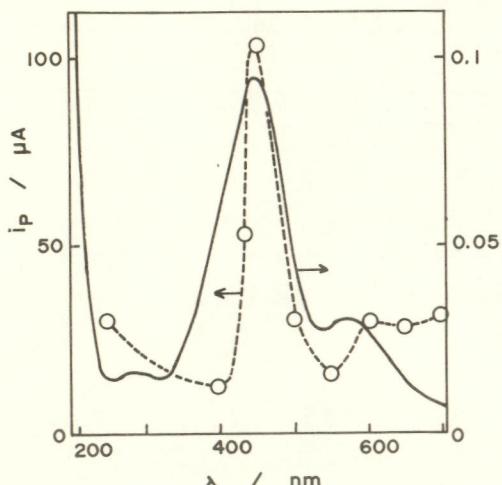


Fig. 2, Plots of photocurrent and absorbance versus wave length for  $\text{Fe}(\text{II})\text{NO}$  complex at pH 3.5.

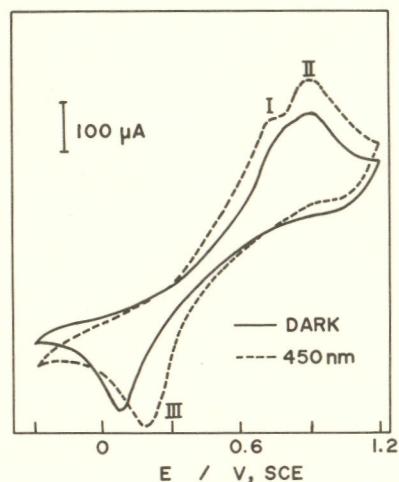


Fig. 1, Cyclic voltammograms of  $\text{Fe}(\text{II})\text{NO}$  complex in dark and under light. scan rate: 100 mV/s; pH: 3.5.

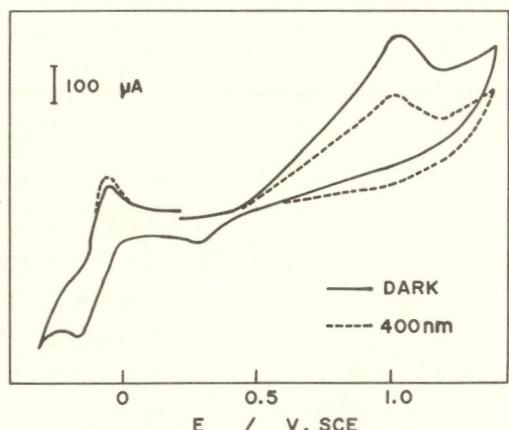


Fig. 3, Cyclic voltammograms of  $\text{Fe}(\text{II})\text{NO}$  EDTA complex in dark and under light. scan rate: 100 mV/s; pH: 2.8.

# レドックス系光電池の電極触媒について

横浜国大工 神谷 信行

1.目的 レドックス系(再生型)湿式光電池は光励起電極を使った光電池と異なり、光エネルギーをいったん化学エネルギーとして貯え、それを燃料電池で電気エネルギーに変えることができる点で大きな特徴があるが、レドックス系の宿命で両生成物を分離しない限り逆反応によるエネルギーロスは大きく、又どちらのレドックス種も電極上での反応はかなり速いので、電極上で両者の反応が常に同時に起こり、いわゆる混成電位としてあらわれ、放電時のエネルギーロスを大きくしている。従来このような電極の問題についてはあまり報告はないが、両レドックス種にきわめて選択性のよい電極材料が得られれば湿式光電池の実用化への道が開かれるはずである。このような観点から選択性電極を求めるこことを目的とし、2.3の知見が得られたので報告する。

2.方法 レドックス系としてメチレンブルー(MB)- $\text{Fe}^{2+}$ 系と $\text{I}_3^--\text{Fe}^{2+}$ 系を用いた。電極材料としてPt他各種の金属電極およびグラファイト電極、ガラス板に蒸着した $\text{SnO}_2$ 透明電極を用いた。電極修飾材としてのポリ- $\text{P}$ -スルホスケレンカリウム塩(PSS)、ポリ-4-ビニルピリシン(PVP)はそれぞれモノマーと重合して合成し、東亜電波白金電極PS-115Cおよびグラファイト電極に付着した。光源として1KWキセノランプを用い、太陽光程度の光強度下で溶液を厚さ1/8mmの光化学反応槽(アクリル製)へ入れて照射を行い、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極(SSCE)を照合極として電位を記録した。放電特性は両極を電流計用アダプタ(0.5~2Ω)に接続し、測定した。

## 3.結果

1) 光エネルギーの貯蔵量とpHの関係。MB-Fe系の光化学反応をpHで調べ

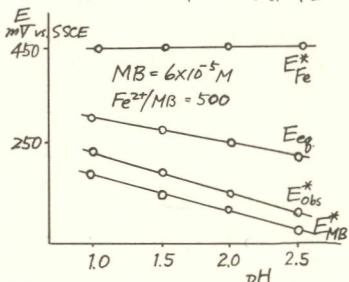


図1. MB-Fe系光化学反応

ると図1のようになる。電極にはPtを用いた。 $E_{\text{eq}}$ は光照射前の電位でMB-Fe系についての平衡の電位である。光照射により、電位は卑に移動し、短時間のうちに光照射下での定常状態に達する。この時の電位を $E_{\text{obs}}^*$ とし、反応が十分に進んでいるため、この反応の進行の目やすを95%とするとMBの電位は $E_{\text{MB}}^*$ で示される値となる。一方Fe系の電位は $E_{\text{fe}}^*$ で示され、これらの電位の差をエネルギーの貯えと考えることができます。今このようにPt電極では $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ よりも $\text{MB}^+/\text{MB}^-$ の方に触媒性があることわかる。従ってこの場合と反対にFe系に、より活性な電極を用いれば $E_{\text{obs}}^*$ は貴に移動するはずで、Pt等と組合せることにより、有効な電極ができる。

2) 各種電極を用いた時の電位変化、光エネルギーの貯蔵量はpHが大きい程多いという結果が得られたが、pH 1.5とpH 2.5について各種電極を用いてその電位変化 $E_{\text{obs}}^*$ を調べた。光照射前の平衡電位はどの電極についても同じであるはずであるが、C電極について

てはかなり貴の方向にシフトしている。PH 1.5では一般に電位変化は少いか、特に C, RuO<sub>2</sub>で変化が多い。C 上に PVP, PSS をコーティングしたもののについては C としての性質、すなわち電位が貴であることの他にコーティング剤のポリマーの性質による効果もされている。PSS は水によくとけるので PSS コーティングの後、ポリメチルメタクリレートをさらに入れて溶解を防いでいる。PH 2.5では Au, Pt について電位変化は 100 mV を越していく。この PH の場合も C 電極で Fe<sup>3+</sup>還元に対する結果がでている。C, Pt にポリマーをコーティングしたものは電位変化だけから判断するとよい特性を示しているが、分極抵抗は大きい。PSS はポリマー表面が白に荷電しているため MB<sup>-</sup> よりも Fe<sup>3+</sup>をひきつける効果が強いと考えられる。透明電極の場合は MB 極として非常によい値を示している。電極自体の励起は少いものと思われる。

3) Pt-C 電極を用いた光電池、PH 2.5の場合について Pt-C 電極を組み合せた光電池の特性を図 2 に示した。両電極 (Pt は wire で表面積 0.64 cm<sup>2</sup>, C は円板部分露出面積 0.13 cm<sup>2</sup>) を溶液に浸せしめ、光照射を行い、溶液が退色した時刻で放電を行った。開路電圧は光照射により約 120 mV ほど上昇し、放電により約 100 mA の電流が得られた。放電による分極は Pt の方が著しく、約 280 mV 程度シフトした。C 電極では分極は非常に小さく、カソード電極として有望であることを示している。放電と開放のくり返しは非常によい。透明電極での特性は開路電圧は大きくとれるが電極の抵抗が大きく放電特性はあまりよくない。

4) まとめ、I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Fe<sup>2+</sup>系の光化学反応に対しても Pt 電極は I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 系に活性で観測される電位は I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> のもの ( $E_i^\ddagger$ ) に非常に近い値となる。それに対して C 電極では光照射によっても電位変化は少なく、I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> も Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> の方に活性であることがわかる。

電極触媒としての反応機構等はまだ検討中であるが、電極材質によって反応の選択性が非常に異なることが見つかり、電極修飾等により選択性の電極を得る可能性が示された。

表 1. 電極電位の変化 (mV vs. SSCE)

| 電極               | PH 1.5          |                |    | PH 2.5          |                |     |
|------------------|-----------------|----------------|----|-----------------|----------------|-----|
|                  | E <sub>eg</sub> | E <sub>g</sub> | ΔE | E <sub>eg</sub> | E <sub>g</sub> | ΔE  |
| Au               | 288             | 197            | 91 | 185             | 65             | 120 |
| Pt               | 286             | 217            | 69 | 187             | 70             | 117 |
| C                | 357             | 355            | 2  | 363             | 353            | 10  |
| Pd               | 295             | 257            | 38 |                 |                |     |
| RuO <sub>2</sub> | 300             | 298            | 2  | 200             | 175            | 25  |
| Ir               | 288             | 253            | 35 | 193             | 62             | 131 |
| C-PVP            | 323             | 328            | -5 | 386             | 388            | -2  |
| Pt-PVP           | 282             | 253            | 29 | 253             | 250            | 3   |
| C-PSS            | 383             | 383            | 0  | -               | -              | -   |
| Pt-PSS           | 222             | 222            | 0  | -               | -              | -   |
| SnO <sub>2</sub> | -               | -              | -  | 175             | 79             | 96  |

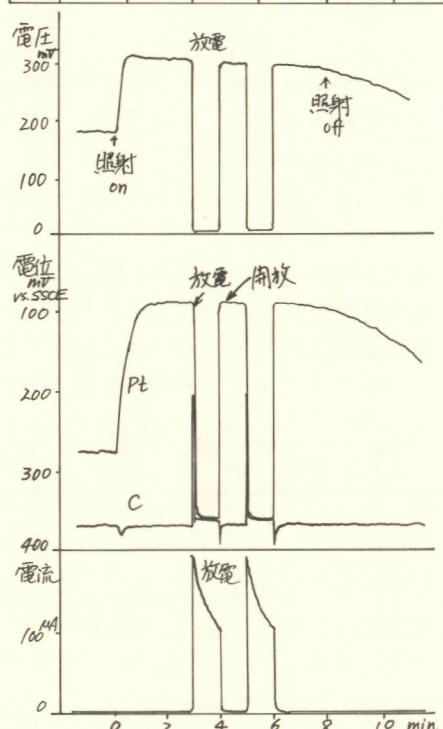


図 2. Pt-C 電極を用いた T<sub>2</sub> MB-Fe 光電池

## 励起芳香族炭化水素-電子受容体系による光電気化学

筑波大学化学系

北村彰英・櫻木宏親・徳丸亮己

芳香族多環炭化水素にアミン類、例えばトリエチルアミン、を加えると炭化水素のケイ光が消光されて、新たに長波長側に発光が観測される例が知られている。この発光から励起炭化水素と電子受容体、アミンを電子供与体とする、電荷移動錯体が形成されていると考えられる。一方、芳香族多環炭化水素にフマル酸ジメチルや1,4-ジシアノベンゼンを加えると同様の現象がみられ、この場合においては、励起炭化水素が電子供与体、フマル酸ジメチルなどが電子受容体として働いていると考えられる。また電荷移動型の励起錯体の発光が認められない系、すなわち炭化水素のケイ光は消光されるが、発光は見られないという場合においても、その消光速度定数( $k_{\text{d}}$ )と炭化水素の構造因子との相関関係を種々の芳香族多環炭化水素を用いて調べることにより、明らかに電荷移動型の励起錯体を形成していると結論づけられる場合がある。この例としては炭化水素と過酸化ベンゾイル(BPO)の系があり、励起炭化水素が電子供与体、過酸化ベンゾイルが電子受容体として働いている。

この様な電荷移動型の励起錯体を形成する系において、電子供与体と電子受容体とを別々の反応槽に入れ、励起体となる方にだけ光を照射することにより、励起体側と基底状態側との間に電流が流れるのでないかと考え、以下の実験を行った。

反応装置としてはグラスフリットで連結した2つの反応槽に支持電解質として過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)、0.1Mをアセトニトリル溶媒中に溶かし、光照射側の反応槽にクリセンなどの芳香族多環炭化水素(0.001M)を、また反対側の反応槽に消光剤(0.01M)を加え、電極としては白金を用い、参照電極として銀-硝酸銀電極を用いた。アルゴンガスを30分間両反応槽の溶液に通気した後、ポテンショスタットにより電圧(0~1.0V)を印加し、暗電流およびUV-35フィルターを通して1kW超高压水銀灯を照射したときの光電流を測定した。

芳香族多環炭化水素としてクリセン、ペリレン、ピレンを用い、また消光剤としては電子受容体であるフマル酸ジメチル(DF)、1,4-ジシアノベンゼン(TN)および過酸化ベンゾイル(BPO)、電子供与体であるトリエチルアミンおよびジエチルアミンを用いた。これらの化合物のうち、過酸化ベンゾイルを除く化合物はいくつかの芳香族多環炭化水素と励起錯体を形成することが知られている。

芳香族多環炭化水素と電子受容体の系においては明らかに数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の大きさの光電流

が観測された。ペリレン-フマル酸ジメチル系の結果を図1に示した。

炭化水素-電子受容体系においてはいずれの場合も電圧を印加しないと光電流は流れないが、印加電圧が増加するにしたがって光電流が増加する傾向が見られる。また光電流の大きさは電子受容体に依存し、さらには電流のたちあがりは炭化水素の酸化電位に依存し、酸化電位が低い炭化水素では光電流のたちあがりが低電位で起こる傾向がある。

一方芳香族多環炭化水素としてクリセン、ペリレンを用い、電子供与体としてジエチルアミン、トリエチルアミンを用いた系においては電圧を印加しなくとも約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の光電流が観測されたが、定常的なものではなく、1時間ほどで減少する。

ペリレン-フマル酸ジメチル系において、500Wキセノンランプを光源として減光フィルターを用いて、光量を変化させて光電流の変化を調べたところ、光量と光電流の大きさとは直線関係にあることが認められた。

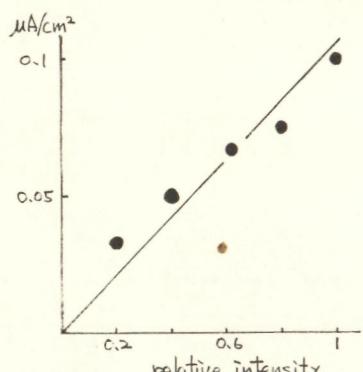


図2. 光電流の光量依存性 ペリレン-DF系

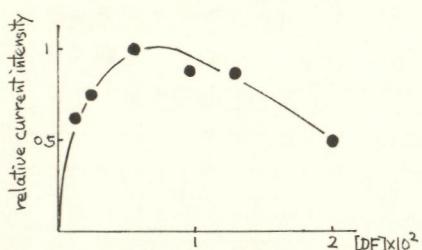


図3. 光電流の電子受容体濃度依存性

クリセン-DF系

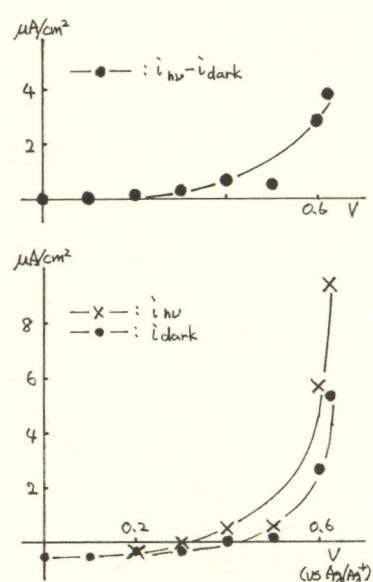


図1. ペリレン-DF系の電流電圧曲線。

認められたので、反応に励起芳香族多環炭化水素が関与していると考えられる(図2)。

またクリセン-フマル酸ジメチル系において、フマル酸ジメチルの濃度と光電流との関係を調べたところ、両者の間に図3に示した様な関係があることがわかった。この事実はさしかに電子受容体が反応に関与していることを示している。

以上の実験事実から、明らかに光照射下の芳香族多環炭化水素の側と基底状態の電子受容体もしくは電子供与体の分子の側との間に電流が流れることが明らかになった。すなわち電荷移動型の励起錯体を形成する系においては電子供与体と電子受容体とを別々の反応槽に入れても光照射により電子移動が起こる。しかしながら、この電子移動が炭化水素の励起体によるのか、もしくは励起体から生成する活性な分子種によるのかは現在のところ明らかなではない。

# 界面電荷移行による開始される色素の光化学反応

東京大学工学部 滝沢卓朗・渡辺正・本多健一

1. 半導体に吸着した色素を光励起すると、図1のように、価電子帯が励起色素の還元電位と重なっている時には色素の還元が起こり、伝導帯が励起色素の酸化電位と重なっている時には色素の酸化が起こる。我々はこれまでローダミンB (RhB) と CdS を使って (b) についての研究を行ない、溶液と半導体との界面が電荷分離の効率を高めるため、均一溶液中では通常起こらない RhB の酸化的光N-脱エチル化反応が、CdS 粉体の懸濁下では吸着 RhB の励起光によって効率よく起こることを明らかにした。このような界面の電荷分離特性は、光電荷分離によって開始される光化学反応の研究や、これらの光化学反応の量子効率の向上に役立つことが期待される。ここで、(a) のプロセスによって開始される反応について調べることは、この点からも有意義である。(a) のプロセスを起こさせるには価電子帯のエネルギーが高い GaP, GaAs, SiCなどを使う必要があるが、今回は、多くの色素について、ホールの注入が起こることが確認されている GaP を使い、光電気化学的および光化学的測定の結果を比較する。

2. 図2に示す光電気化学的測定用セルの2つの電解液I, IIは GaP 多結晶膜 ( $n$ 型) によって隔てられており、色素は I に入れ、光は II の側から照射する。GaP はアルミニナで研磨してから王水で1分間エッティングし、セルに固定する。電解質としては主に 0.015M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を使い、必要に応じて、NaOH または H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で pH を調節した。脱 O<sub>2</sub> が必要な時には活性化銅カラムを通した N<sub>2</sub> を通気した。

1 kW Xe 灯からの光を、干渉フィルターを通して単色光にして照射し、光电流を測定した。光化学的測定にはパイレックス製セルを用い、必要に応じて、吸収測定用セルに連結された光化学反応用セルを用いた。色素溶液に GaP 粉体 (99.99%) を懸濁させ、脱 O<sub>2</sub> 後に単色光を照射して光化学反応を行なわせた。

3. 色素として RhB を使った時の光电流のアクションスペクトルは、ほぼ 570 nm にピークを持ち (図3、入射光量子数に対して補正してある)、水溶液中の吸収ピーク波長 555 nm よりも長波長側にあり、吸着した色素が光电流に対して有効であることが示唆される。また、増感光电流の向きはカソード方向であり、予想されたように、励起 RhB から GaP の価電子帯にホールが注入されていることが分る。GaP の固有吸収光を照射した時にはアノード光电流が流れるが、増感光电流の大きさに対するその比は、ほとんど無視できるほど

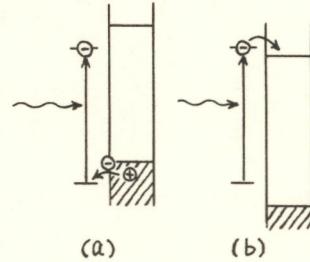


図1 色素励起による電荷移行  
(a) 色素の還元  
(b) 色素の酸化

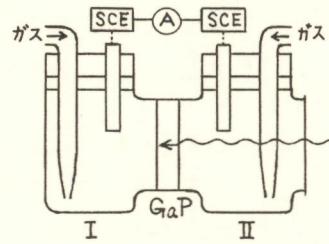


図2 光電気化学的測定用セル

小さい。色素溶液側(I)を攪拌すると増感光電流が増加することから、GaP電極表面への色素の補給が光電流に影響すると考え、O<sub>2</sub>の効果を調べた。図3に示すように、电解液I、IIとも空気を飽和させた状態から、色素側を脱O<sub>2</sub>すると、増感光電流はかなり減少する。しかし、电解液II側の脱O<sub>2</sub>はそれほど影響を与えない。このことから、還元されたRhBはO<sub>2</sub>が存在すると直ちに再生され、再び励起させてホールを注入することができると思われる。注入されたホールは恐らく、GaPの反対側の面で、GaP自身を酸化するものと思われる。

次にメチレンブルー(MB)を使って同様の実験を行なった。補正した光電流のアクションスペクトルを図4に示す。増感光電流はGaPの固有吸収域での光電流に比してかなり小さいが、やはりホール注入が起こることが分る。スペクトルの形は水溶液中での吸収スペクトルに比して500nm付近が大きくなっているが、これが吸着によって二量体形成が促進されたためかどうかは不明である。MBの場合にはI側の脱O<sub>2</sub>によって増感光電流はほとんど完全に抑制された。増感光電流が小さいことと考えあわせると、MBのGaPへの吸着量は小さいものと思われる。

このような膜電極を使った電気化学的系は、粉体を使った光化学的系のモデルと考えることができる。以上の結果と比較するために、粉体を使って光化学反応を行なわせた。MBは脱O<sub>2</sub>下、還元剤の存在下で可逆的に光退色することが知られている。還元剤としてEDTAを用い、均一系での反応と比較したもののが図5である。使用したGaP粉体の場合には、暗中でも若干反応が進行するので、十分な比較はできないが、実際にGaPの価電子帯を通じた電荷の分離がこの系でも起こっているのかどうか、またpH依存性があるのかどうかについても現在検討中である。

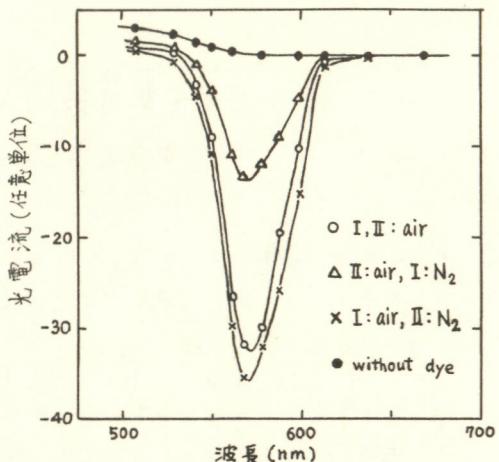


図3 RhBによる増感光電流のO<sub>2</sub>依存性

$$[RhB] = 4.3 \times 10^{-4} M, pH = 2.1$$

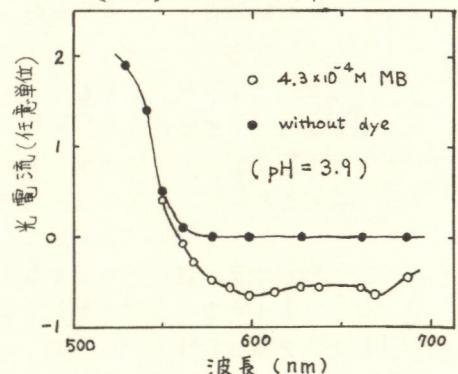


図4 MBによる増感光電流

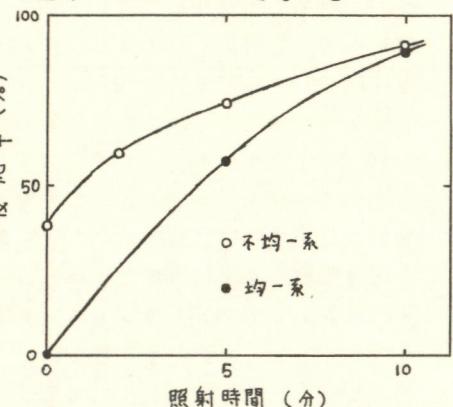


図5 MBの光化学的退色反応

$$[MB] = 10^{-5} M, [EDTA] = 3 \times 10^{-2} M$$

$$GaP: 0.5 g / 30 ml, 570 nm$$

# 一次元金属錯体電極の光電極反応

東大・理

梅澤嘉夫・山村剛士・小林昭子

我々は今まで表面活性化した種々のタイプのポルフィリンを貴金属電極の表面に膜状に固定することにより多くの新電極を作り出した。その結果、マンガン錯体により湿式太陽電池、コバルト錯体により燃料電池酸素還元用の光触媒電極を、マグネシウム錯体電極により光合成のシミュレーションなどの実験を行つてゐる。一方我々は以上の様な無機化合物の光とくに可視光変換をより多くの代表的な化合物について基礎、応用の両面から研究する必要を感じルテニウム(II)錯体電極の光電極反応も研究してゐる。ここでは以上の様な様に注った仕事として更に良電導性の一次元金属錯体を白金電極の上に膜状に固定することによって、一次元金属錯体電極を作りその光電極反応をしらべる。

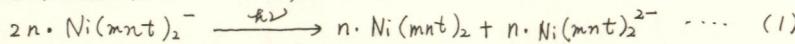
一次元金属錯体は起電現象の研究などと関連してその基礎及び応用の両面の研究が盛んである。有名な  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot xH_2O$  や T C N Q 塩は半導体ならびに metallic の性質を示すこと、そしてその持異な磁気的、電気的、分光的性質は一次元のカーブ状の結晶学的構造に起因してゐる。T C N Q の様 K ピス(1,2-ジシアノビニレン-1,2-ジテオラト)金属錯体  $[M(mnt)_2]^{n-}$  は高電導性を示すことが知られてゐる。更にこれらのジテオレン化合物は同一の中心金属で異なる酸化状態、たとえば、Ni, Pd, Pt, ごと O, -I, -2 なる荷電をもつ錯体を作ることが知られてゐる。本講演では主として Ni(mnt)<sub>2</sub><sup>-</sup> 錯体のテトラエチルアミノニカム塩の薄膜電極の光電極反応に言及する。

[実験]  $[Et_4N][Ni(mnt)_2]$  [MW = 468.95] は常法にて合成した。再結晶はアセトン溶液より行つた。 $[Et_4N][Ni(mnt)_2]$  の一定量を精粹レスペクトル分析用のアセトニトリル(ドータイト)に溶解し  $2.13 \times 10^{-3} M$  とした。通常その  $10 \mu l$  をマイクロシリジで採取し、各回ごとに金剛砂で研磨、洗浄した白金電極 ( $A = 0.2 \text{ cm}^2$ ) 上に塗布乾燥した。その結果約  $6 \times 10^{15}$  コの分子が電極上に固定化してゐることになる。用いた装置はオテンシオスタット PAR 社 Model 173、エレクトロメーター タケダ Model TR-8651、モイクロメーターは Bausch & Lomb 社 Model 338607、光源は 250 W タレグステンランプを用いた。光源の強度のキャリブレーションは浜松アフ社、シリコンフォトセル Model S 642 を用いて行った。支持電解質溶液は 0.1M  $Et_4NClO_4$  (TEAP) 水溶液と Ar ガス通気により充分除酸素して用いた。

[結果] Fig. 1 と Fig. 2 を比較すると明らかのように観測される光電流は redox 系の存在によりその大きさ及び方向が大きく変る。すなわち約 5mM のヒドロキノン( $H_2Q$ )添加により光電流は何の redox 系も添加しない時の約 30 倍以上になる。又酸素存在下ヒドロキノン存在下で例えば 0V (SCE) 加電圧下における光電流値は逆転し、ヒドロキノン存在下でアーディック、 $O_2$  存在下でカーディック光電流が観測される。光電流は、

pH 依存性を  
観測される。  
たとえば、添加 redox 系が  
存在しない場  
合、酸性でカ  
ソード電流、  
アルカリ性で  
アノード電流  
が観測される。  
白金電極上に  
固定化された  
Ni(mnt)<sub>2</sub><sup>-</sup> の一  
次元分子集合  
体は可視光の  
照射により次

のように電荷分離の起こることが推定される。



従ってヒドロキノン(H<sub>2</sub>OQ) 及び酸素存在下における光電極反応は次のようになります。これが推定できます。

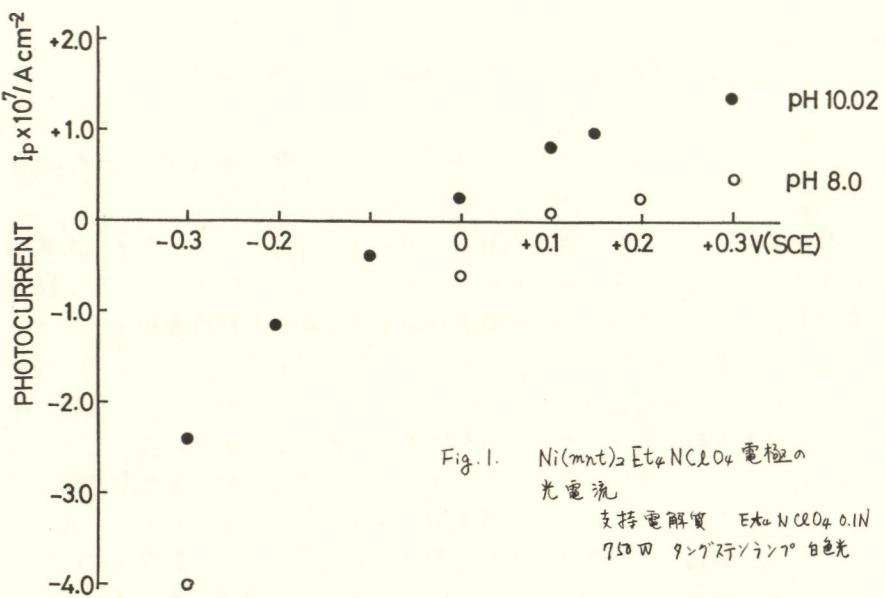
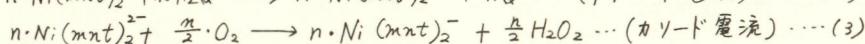
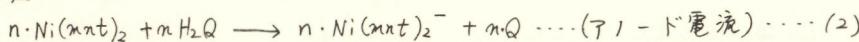


Fig. 1. Ni(mnt)<sub>2</sub>-Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 電極の  
光電流

支持電解質 Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1N  
750W タングステンランプ 白色光

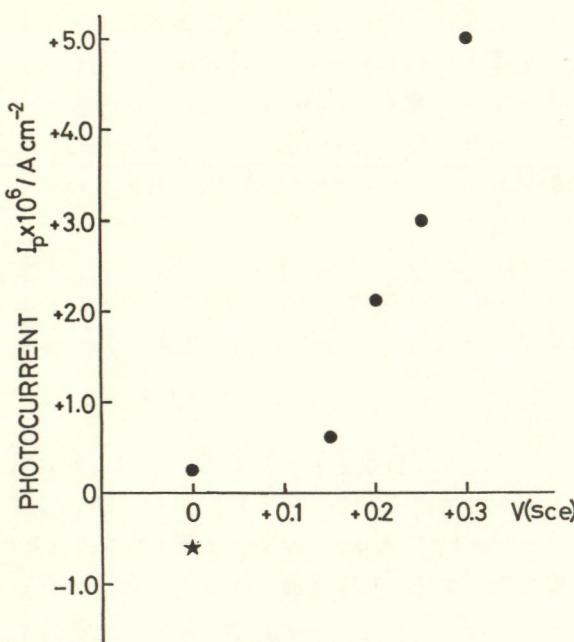


Fig. 2. Ni(mnt)<sub>2</sub>-Et<sub>4</sub>N 電極の光電流に  
対する redox 系添加の結果

●：ヒドロキノン 5mM 添加  
★：酸素添加(大気圧空気と平衡)  
支持電解質 0.1N Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>  
750W タングステンランプ 白色光

# ジチオオキサミド銅(II)配位高分子累積膜による光電極増感(引報) $\text{SnO}_2$ 電極

徳島大学工学部 金崎英二・池上芳章・神田精一

1.目的 当研究室ではこれまで種々のN-置換ジチオオキサミド( $\text{RNH}-\text{S}-\text{C}=\text{S}$ )を配位子とする銅(II)錯体(ジチオオキサミド銅(II)錯体,  $R_1\text{-dtaa-Cu(II)}$ と略す)の構造、物性、及びこれらを気水界面で合成し作製した単分子膜の物性等についての研究を進め、興味ある結果を得た。<sup>(1),(2)</sup>更にこれらの単分子膜を電極基板上に立体特異的に累積して得た累積膜は、膜の面内方向と、面の法線方向とで電気伝導度に差があり、又光照射下で起電力を生じることが見出された。<sup>(3)</sup>近年、金属酸化物、硫化物

等の化合物半導体電極を用いた水の光増感電解酸化の研究が多く行なわれている。

我々は化合物半導体の一類として表記化合物配位高分子物質を得ており、その吸収波長域から見て、光増感作用を期待し、これらの物質の増感剤としての可能性を調べようとした。本研究では、置換基と

して親水基と、かさ高い疎水基とを有する配位子、 $N,N'$ -ジラニリオキシカルボニルメチレンジチオオキサミド( $\text{RNH}-\text{S}-\text{C}=\text{S}$ ,  $R_i = -\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_{25}$ )を伴つ  $N,N'$ -ジラニリオキシカルボニルメチレンジチオオキサミド銅(II) ( $R_1\text{-dtaa-Cu(II)}$ と略す) 累積膜の  $\text{SnO}_2$  電極における電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリーにより調べ、水の光増感電解酸化に対する累積膜の効果、水素イオン濃度依存性等についての知見を得た。Fig. 1に気水界面での錯形形成の機構を示す。

2.実験 配位子は、市販のもの(マリンクロット社製、但し製造中止)を溶媒( $n\text{-ヘキサン:ベンゼン} = 1:1$  但し溶量比)に溶解し、硫酸銅水溶液に展開し、気水界面で  $R_1\text{-dtaa-Cu(II)}$  配位高分子錯体の単分子膜を合成し、Langmuir-Blodgett法によりネサ膜電極上に11層累積した。

累積に際しては、ピストン油を用いて表面圧を約  $20 \text{ dyn/cm}$  に保ち、膜の崩壊を防いだ。又、電極基板を上下する毎に電極表面が親水性、疎水性と交互に繰返し変化することを確認しY膜を作成した。測定には、石英窓付H型ガラスセル、ポテンシオスタット(北斗電工製 HA201)を用い、外部電位掃引にはファンクションジェネレーター(松下通信工業製 VP-7402)からの三角波出力を用いた。光照射には、0.5 KW キセノン灯(ウシオ製 KXL-500L)の全光をレンズで電極上へ集光した。測定に際しては、いずれも予め  $\text{N}_2$  ガスを数時間通して  $0.5 \text{ M KCl}$  水溶液を支持電解質として用い、緩衝液には、酢酸-酸酸ナトリウム系を用い、測定中を通じて磁気攪拌子で溶液を攪拌した。対極は白金黒付を白金、参照電極はSCEである。電位掃引は、SCEに対して  $0.7 \text{ V}$  附近から  $+2.0 \text{ V}$  附近的アーディゾーンに限定した。電極面積は約  $1 \text{ cm}^2$ 、電位掃引速度は  $0.48 \text{ V/min}$  である。

3.結果 Fig. 2 に pH 3.5 における光照射下でのネサ膜電極の電流-電位曲線(C-V曲線と略)

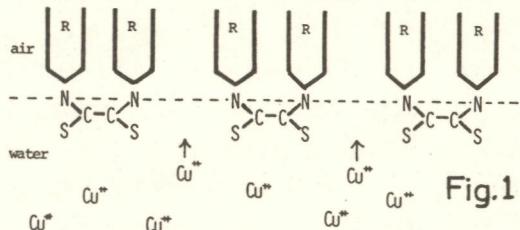


Fig. 1

と、(ネサ膜+累積膜)電極のC-V曲線をそれぞれa, bに示す。aにおいては+1.9V附近から酸素発生による電流の立ち上がりが見られるが、膜の累積によりその立ち上がり電位は約0.1V卑な方向に移動している。pH5.9においてもほぼ同様の結果を得た。Fig.3には、光照射下における(ネサ膜+累積膜)電極の、pH3.5におけるC-V曲線(a)と、pH5.9におけるC-V曲線(b)を示す。水素イオン濃度の低下に伴ない、電流の立ち上がり電位は約0.2V卑な方向へ移動する。Fig.4には、pH3.5における(ネサ膜+累積膜)電極の、暗所におけるC-V曲線(a)と光照射下におけるC-V曲線(b)を示す。光照射により約0.1V卑な電位からの電流の立ち上がりが見られる。pH5.9においては、この差は殆んどなく、pH4.7においては約0.2V(但し掃引速度0.46V/分)の光増感が観測された。以上の結果から、Rdtco-Cu(II)配合高分子累積膜は、pH3.5, pH4.7における水の電解酸化反応において、光増感作用を有すると結論できる。しかしながら、光増感による電流の増加は僅かであり、二の二事が、増感電流の立ち上がり電位のより正確な測定を困難にしており、光系を含めた光学系の配置等の実験条件の改良を試みる予定である。水素イオン濃度による立ち上がり電位の移動についての検討は、現在、半導体電極と、電解質溶液界面の微小容量の測定を予定しており、今後の課題としたいたい。

#### 文献

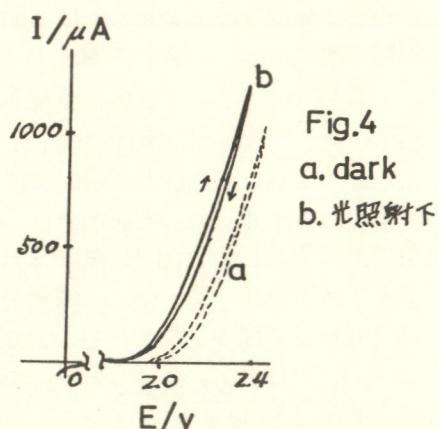
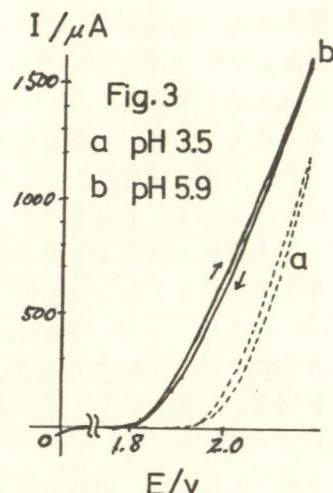
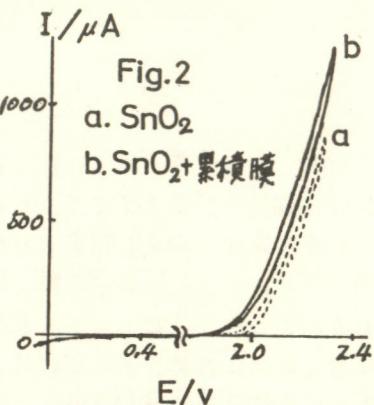
(1) A. Suzuki, K. Ohkawa, S. Kanda, M. Emoto, S. Watari, Bull.

Chem. Soc. Japan, 48, 2634 (1975)

(2) 山本・金崎・神田, 鎌倉化学討論会(松山), 1978

同上, 鎌倉化学討論会(浜松), 1979予定

(3) 遠川薰, 修士論文 1978



# 長鎖アルキルメロシアニン累積膜被覆電極の光電極反応

織高研, 早大理工, 鶴見大歯, 電総研

入山裕治, 吉浦昌彦, 石井淑夫, 杉道夫

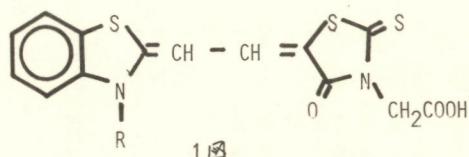
1. Langmuir-Blodgett の技術が、色素被覆電極を構成する際、有効であることが記された。<sup>1)</sup>

Villar<sup>2)</sup>によると、クロロフィル累積膜被覆電極の光電極反応が初めて報告されたが、クロロフィルは、光電極反応の条件のもとでは極めて化学的に不安定である等、欠点も亦多い。<sup>3)</sup>

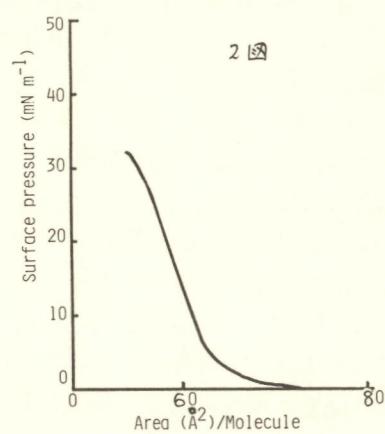
GhoshとFeng<sup>3)</sup>は、1図に示されるメロシアニン色素の  $R=C_2H_5$  のものからなる太陽電池を構成し、エネルギー変換効率 1%以上を得たと報告し、我々もその追試に成功した。<sup>4)</sup> 以上のようなことから、クロロフィルの代りにメロシアニン ( $R=-C_{18}H_{37}$ ) を採用し、気/液界面に単分子膜を調製し、 $SnO_2$  透明電極にこのものを積みすることに成功し、その光電極反応を試みたので報告する。

2. 長鎖アルキルメロシアニンは、日本感光色素研究所にて特別に合成されたもので、精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによりなされ、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより单一のスポットを示すことが確認されたものが用いられた。 $SnO_2$  透明電極は、1,000 Å のもので、松崎真空 KK 製のものが購入され、熱イソプロピルアルコールで洗浄されたものが用いられた。単分子膜及び累積膜は、既報<sup>5,6)</sup>の装置が用いられ、そこで記された手順に注意深く調製された。光電極反応は、窓わく式セルが採用され、電解支持液は 0.2 M  $KCl$  で、対極は白金線で、500W キセノンランプ灯から単色光を照射し、ポテンシオスタットによる電極電位規制下で、特に光电流が測定された。光电流作用スペクトルは、全波長にわたり一定照射光量 ( $10^{15}$  photons/s) のもとに補正された。電解液の pH は、McIlvaine の緩衝液によって pH 7 に調節された。電解液に他の組成物（例えば酸化剤、還元剤）は加えられなかった。水はイオン交換水を全石英製蒸留装置で精製されたものが用いられた。

3. 2図に、蒸留水上 (pH 5.9 前後) に括げられたメロシアニン単分子膜の表面圧-面積曲線を示す。この結果、1図の化学構造を有する長鎖アルキルメロシアニン (NK2684) は、この条件のもとで単分子膜を形成することがわかった。表面圧 25 mN/m<sup>2</sup> の一定圧のもとで  $SnO_2$  透明電極表面に累積することを試みたところ、累積比はほぼ 1 で、然し Y 膜を形成することがわかった。クロロフィルの単分子膜は、 $SnO_2$  透明電極に積みす場合、Y 膜のときの様子を示し完全な累積が達成し得ない<sup>7)</sup> のに比し、NK2684 単分子膜はほぼ完全に累積されるので、この点でも



1図



2図

有利である。NK2684が、気/液界面で単分子膜を形成し、その単分子膜が固体表面に規則正しく移動されること、電子顕微鏡による観察結果も支持している。

4. NK2684のクロロフォルム溶液の可視部吸収極大523nm近傍に位置し、490nm近傍に肩を示す。3図にNK2684単分子膜2層の可視部吸収スペクトルを示す。600nm近傍の肩は、単分子膜面内の発色団の集合状態によるものらしく、吸収極大として位置するところもある。

5. 4図に光電流の作用スペクトルを示す。600nm近傍の吸収が光電流に効果的であることがわかる。単分子膜が1層被覆されても同じものなので、作用スペクトルのかたちは同じであるが、光電流の大きさは、10%程度変動した。

6. その他。Al|NK2684|黒珪膜|Al, Al|メロシアニン|Agダイオードの結果の比較について言及する。

7. NK2684単分子膜は、物理的にも化学的にも極めて安定で、然しそれ各種固体表面に累積可能であるので、色素被覆電極の光電極反応の研究に極めて有利な色素であると思われる。

8. NK2684の合成に、我々の要求に応じて下下さいました安井清夫博士(日本感光色素研究所)及び同研究所の皆様に謝意を表します。

### 9. (文献)

1)入山治: 織高研研究報告, 印刷中.

2)J.V.Villar: J. Bioenerg. Biomem., 8, 199 (1976).

3)A.K.Ghosh and T.Feng: J. Appl. Phys., 52, 5282 (1979).

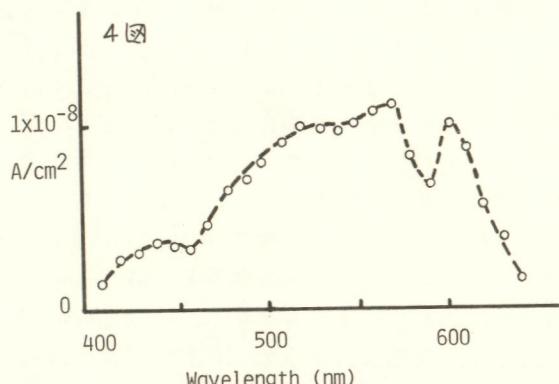
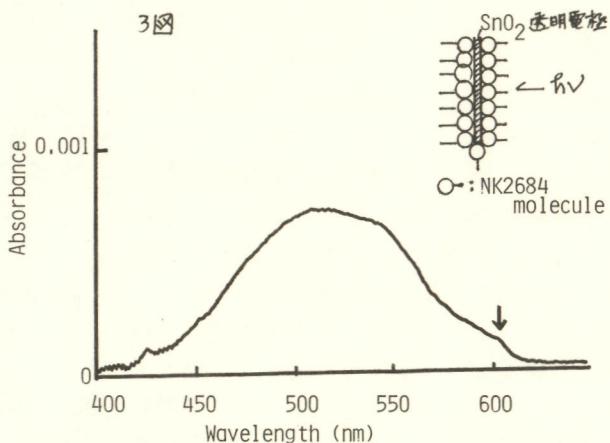
4)入山治ら: 半導体の光起電力効果の基礎と応用に関するシンポジウム(1979).

5)入山治: J. Colloid and Interface Sci., 68, 391 (1979).

6)入山治: Photochim. Photobiol., 29, 633 (1979).

7)吉浦昌彦, 入山治: 今大会口頭発表.

8)吉浦昌彦ら: 論文準備中.



## ルテニウムクロロフィルの光電気化学的性質

東工大資源研 相沢益男 吉武順一 鈴木周一

## 1. 目的

クロロプラスチ、あるいはクロロフィルなど光合成に関連した生体物質を太陽エネルギーへ変換へ応用しようとす研究が着発へ行なわれてゐる。著者らは既にクロロフィル-液晶電極へ関する一連の研究を行、てきだが、研究上クロロフィルホルフィリン環の中心金属Mgを他の金属へ置換しても光化導活性を保持し得ることを認めた。既にMnやクロロフィルなど数種類の金属クロロフィルへ報告したが、本研究では生体内に存在しない金属を配位してクロロフィルを合成し、クロロフィルの新しい機能開発を企図した。そこでとしてルテニウム(Ru)クロロフィルを合成した。Ruクロロフィルはジヒドリル-Ru錯体とも関連してその光還元能が期待される。本報では、Ruクロロフィルの調製法およびその光電気化学的性質について述べる。

## 2. 方法

Ruクロロフィルの調製法を図1へ示す。市販オクラの葉から常法へ従ってクロロフィルを抽出し、これを2% HCl水溶液で処理してMgを脱離したフェオフィチンを得た。フェオフィチンヒドロキシルテニウムドデカカルボニル( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ )をベンゼン還流下で12時間反応させた後反応生成物を薄層クロマトグラフ(TLC)によって分離した。さらにはジヒドリル中で $20\sim 80^\circ\text{C}$ 3日間反応を行つた後Ruクロロフィルを得た。

RuクロロフィルおよびMBBA(*p*-methoxybenzylidene-p-butyl aniline(MBBA)) (1:3モル比)の石油エーテル溶液を白金板 ( $0.3 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ) 上へ滴下展開し、著藻を除去してRuクロロフィル-MBBA電極を調製した。

光電位、光電流の測定は常法へ従つて行つた。

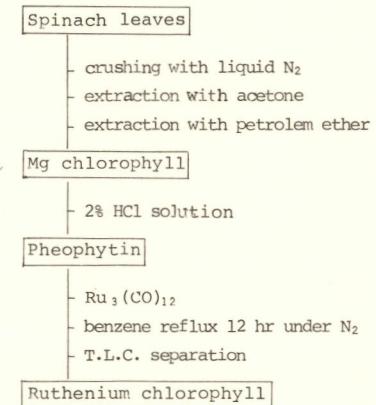


Fig.1. Preparation of Ruthenium chlorophyll

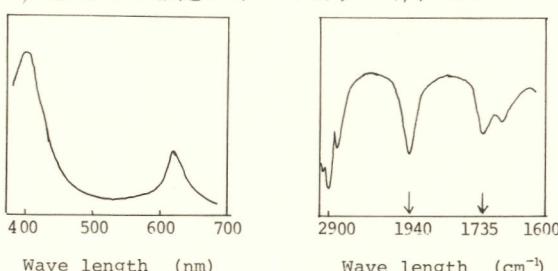


Fig.2.

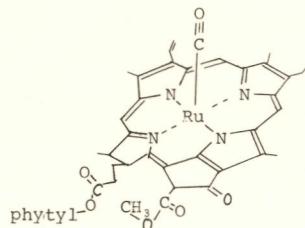


Fig.3. Structure of Ruthenium chlorophyll

### 3. 結果

得られた Ru クロロフィルのエチルエーテル溶液の可視部吸収スペクトルを図 2 に示す。吸収極大は約 2 および 619 nm である。また、ほかフェオフィケンの吸収極大は 410, 666 nm であり Ru の挿入によって長波長側の吸収極大が著しく移動した。また図 2 に Ru クロロフィルの赤外部吸収( IR )スペクトルを併せて示す。ヒリジン処理前に認められた 2000 cm<sup>-1</sup> の吸収は消失し、1940 cm<sup>-1</sup> の吸収はヒリジン処理によっても消失しなかつた。1940, 2000 cm<sup>-1</sup> はカルボニル C による吸収であるため、得られた Ru クロロフィルの構造は図 3 に示すように CO が部分的に配位していると推察される。エステルカルボニル C による 1735 cm<sup>-1</sup> の吸収、およびフェニル基による 2900 cm<sup>-1</sup> の吸収は変動が認められないことから、クロロフィル骨格構造は変化していないと考えられる。

ヒリジン処理前の Ru クロロフィルを白金板上に薄膜化し、この電極の暗電位を pH 6.7 のリン酸緩衝液中で測定した。暗電位は 300 mV vs. Ag/AgCl であり、可視光照射によって電極電位は單に変化して 290 mV となる。一方ヒリジン処理後の Ru クロロフィルを用いて同様の測定を行ったところ、暗電位は 200 mV である。光照射により +60 mV の光起電力が得られた。Ru クロロフィル: MBBA (1:3) によって調製した Ru クロロフィル-液晶電極は 260 mV の暗電位を示し光照射下で 375 mV の定常電位を示した。すなわち 115 mV の光起電力を示した。光照射による電位変化を図 4 に示す。以上の結果から Ru クロロフィルの Ru の配位状態が光電気化学特性に著しく影響を及ぼすことが容易に推察される。また液晶を共存させることによって Ru クロロフィル電極の光応答性が向上した。そこで以下の実験においては Ru クロロフィル: MBBA = 1:3 (モル比) の Ru クロロフィル-液晶電極を用いることとした。

Ru クロロフィル-液晶電極の電位をポテンシオスタットによって設定することによって定常電流-電位曲線を測定した。暗所および光照射下における定常電流値の差から光電流を求め図 5 に示す電位-光電流曲線を得た。すなわちこの電位領域において約 2 μA/cm<sup>2</sup> のカソード電流が得られた。以上の結果から、Ru クロロフィルを光励起電極に使用し得る見

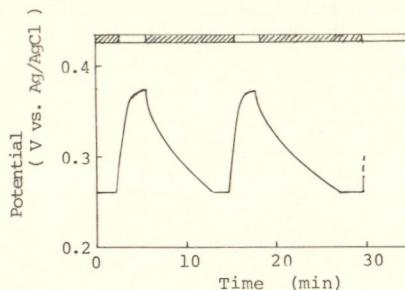


Fig. 4.

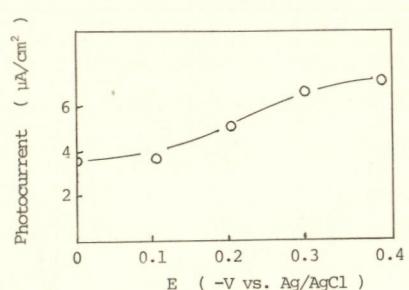


Fig. 5.

通じ得られた。Ru の配位状態と光電気化学特性との関係を以下検討中である。

### 文献

M. Aizawa, M. Hirano, S. Suzuki, *Electrochim. Acta*, 23 1185 (1978); 24 89 (1979)

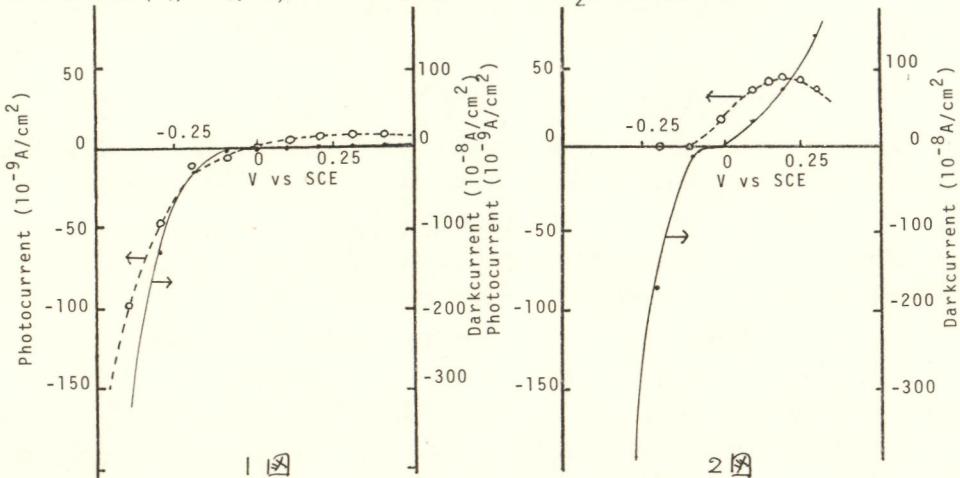
## クロロフィル累積膜被覆電極の光電極反応の検討

早大・理工 吉浦昌彦, 織高研 入山啓治

1. クロロフィル累積膜被覆電極の光電極反応は、応用面、基礎面の両面から興味が示されている。然しながら応用面については、実用化の可能性を示唆する程の光-電変換効率を得られていないし、水の光分解にも成功していない。等今後の研究の発展の待たれることはある。昨年の今大会でクロロフィル累積膜被覆電極構成法について報告した。今回は、 $\text{SnO}_2$ 透明電極にクロロフィルα累積膜を被覆する条件に検討を加え、更にそのものについて光電極反応を試みたので、それらについて報告する。
2. クロロフィルαの単離、クロロフィルαの純度及び化學的安定性の検定、クロロフィルα単分子膜の調製は、既報<sup>1)</sup>の手順に従つてなされた。 $\text{SnO}_2$ 透明電極は熱イソプロパンノールで処理してから使用された。クロロフィルα累積膜被覆電極の調製は、Kuhn研型の装置によつてなされ<sup>2)</sup>。累積比の測定がその際なされた。いくつかのものについては電子顯微鏡による観察がなされた。光電極反応は、宮坂ら<sup>3)</sup>の報告とほぼ同じ条件でなされた。
3. クロロフィルα累積膜被覆 $\text{SnO}_2$ 電極の調製法についてまず検討した。 $\text{SnO}_2$ 被膜の厚さ 500Å, 1000Å, 2000Å の市販品が購入され、(1)、(3)は洗浄方法を採用して、そのものについてクロロフィルα単分子膜による被覆を試みたところ、いずれの場合も再現性よく累積されなかつた。 $\text{SnO}_2$ 透明電極の表面特性は、市販品と「うことでかならずし」も再現性が良くなかつた。電極基板の調製法の検討が必要と思われたが、ここでは比較的クロロフィルα単分子膜で被覆されやうものが選ばれて調べられた。 $\text{SnO}_2$ で被覆された面を外側に、ガラス面を立て内側に向けて重ねあわせ、水面下にそのものを垂直にしづめ、クロロフィルα単分子膜を抜け、その単分子膜に一定表面圧が加えられながら、 $\text{SnO}_2$ 透明電極を上方にひきあげてオーブンのクロロフィルα単分子膜が累積された。このものを乾燥してから下方に移動してもクロロフィルα単分子膜は積み重ならず、更に上方に移動する時にオーブンが積み重なることがわかつ、ハメゆるY膜タイプの膜が形成された。オーブンのクロロフィルα単分子膜による $\text{SnO}_2$ 透明電極表面の被覆が完全ではないため、Y膜の2枚目に相当する単分子膜はみかけ上積み重ねられず、そのオーブンに相当する単分子膜が約2枚めとして積み重なつて、それが、単分子膜面又は単分子膜間の膜を構成する分子の over-turning や re-orientation が起つてゐると考えられる。従つて、単分子膜1層の被覆による効果、又、単分子膜の積み重ねの数による効果等は、この実験条件下では得られた結果について議論し得ないことをなす。現在までに、規則正しいY膜が形成されたという報告は知らない。一方、B209で報告されるメロシアニン(NK 2684)単分子膜は、Y膜を形成することが判明したので、 $\text{SnO}_2$ 透明電極表面にY膜が形成されにくく、というのではない。クロロフィルα累積膜被覆電極は、その色素被膜内での分子の配列、配向を又被膜の厚みを調節できることで、色素被覆電極の光電極反応の基礎研究をなす上で極めて有利であり、この調製法の開発が著しく欠けていた部分であると思われる。再現性

良いクロロフィルα累積膜被覆電極の調製法の確立なくしては、正しい光電気化学の情報は得られないはずである。

4. 電解支持液は、0.2M KCl、電解液はMcIlvaine緩衝液で以てpH7に調節された。7クロロフィルα単分子膜-モノマーで以て被覆されたSnO<sub>2</sub>透明電極（累積比0.94）について。



0.05Mハイドロキノンを加えない場合(1図)と加えた場合(2図)の電流-電圧曲線が測定された。累積比が小さくなればなる程暗電流及び光電流ともに大きくなる傾向があり、ハイドロキノンの添加効果は著しかった。このことは、クロロフィルα単分子膜が、SnO<sub>2</sub>透明電極表面に規則正しく被覆されてしまうと、フィルム基層が電子移動のバリアとなったり、又はクロロフィルαの発色団とハイドロキノンとの反応を阻害する傾向があることを予想させる。いずれにしろ、我々の結果からは、宮坂ら<sup>3)</sup>が報告しているような詳細な議論が出来ず再現性高いデータは得られていない。もし宮坂ら<sup>3)</sup>の場合も2膜タイプのものであれば、そのこと自体はゆるく規則正しくクロロフィルα単分子膜が累積されていないこととなり、他の要因からくる実験誤差とを勘案すれば、あまり詳細な議論ができる再現性高いデータを得られないことになる。

その他、光電極反応中のクロロフィルα分子の化学的安定性、今後の問題点等について言及する。特にクロロフィルα分子は、通常の光電極反応の条件の下では化学的に極めて不安定であるので、その安定化等を試み一部成功したので報告する。又β-カロテン、長鎖アルキルアントラキノンの添加効果について併せて報告する。

5. 光電極反応の測定に際して、都立大・工の志村美知子博士及び天田正敏氏にアドバイスを受け、ここに謝意を表します。

### (文献)

- 1) K. Iriyama, Photo. Photo., 29(3), 633 (1979).
- 2) K. Iriyama, J. Colloid & Interface Sci., 68(2), 391 (1979).
- 3) T. Miyasaka et al., J. Amer. Chem. Soc., 100(21), 6657 (1978).

## 銅フタロシアニン電極の近赤外域における光応答

繊維高分子材料研究所 南 信 次

## 1. 目的

色素の光電気化学的性質に関しては、これまで数多くの研究が報告されているが、我々の知る限り、それらはすべて可視光励起によるものであり、近赤外光による光電極反応の例は現在のことごろ報告されていない。本研究は、近赤外領域(900~1400 nm)における銅フタロシアニン色素蒸着膜の光電極反応を調べることを目的とした。この波長領域において期待される、1重項-3重項(S-T)励起過程との関係、及び、本実験結果の意義について3.の項で論ずる。

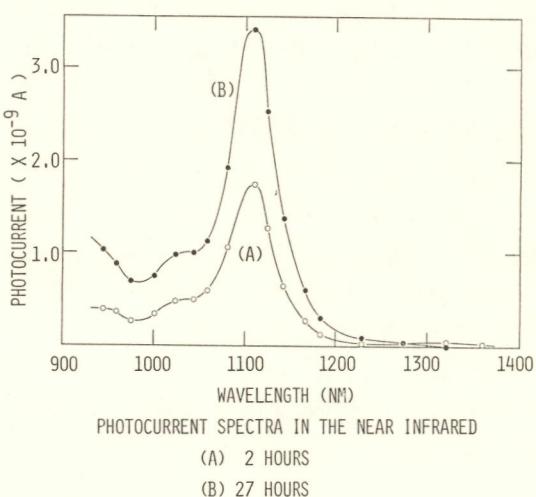
## 2. 方法

パイレックス基板上に金を半透明に蒸着し、引き続きその上に、銅フタロシアニン(CuPc)を蒸着した(膜厚100~200 Å)。<sup>(1)</sup> CuPcの精製、蒸着法は前報と同様である。このAu/CuPc 2層薄膜をパイレックスセルの両口部にとりつけ、半透明Au側より光照射した。電解液には0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用い、アルゴンバブルを行なった。光源には150 Wハロゲンランプを用い、近赤外光を取り出す為干渉フィルターの副透過帯を使用した(半値幅 $4\lambda \sim 20\text{ nm}$ )。各波長における光強度は、熱電対光パワーメーターにより測定し、光电流スペクトルを一定光量に対して補正した。対極には白金板を使用し、Au/CuPc作用極との間に負荷抵抗( $R_L = 10^3 \Omega$ )をつなぎ、その両端電圧の光照射による変化を測定した。負荷特性から見て $R_L = 10^3 \Omega$ で、ほぼ短絡光电流が流れているものとみなされる。直流測定では1イズの定量的測定が困難なので、光を4 Hzでチョップし、ロックイン検出することによりS/N比を改善した。

## 3. 結果と考察

近赤外光电流の極性はカソードディックであり、電解液注入後長時間にわたって漸増した。比較の為、可視光(630 nm)に対する応答も調べたが、やはりカソードディックで、同じ様に漸増した。これら漸増現象の原因は、現在のことごろ不明である。

右図は近赤外光电流スペクトルを示す。1110 nmに鋭いピークが、また1030 nm付近に肩が観測される。この応答は、光路に赤外カットフィルター( $\lambda > 1000\text{ nm}$ で透過率4%以下、可視域で透過率70%以上)を挿入することにより、ほとんど



消失する。従って、この光電流は確かに近赤外光によるものである。また、CuPcを蒸着しないAu半透明膜のみの電極では、近赤外光に対する応答は検出されなかった。1110 nm 近傍のスペクトル構造は非常に特徴的であるが、これに対応した構造が吸収スペクトルによつてもどうにか確認できる。すなわち 1100 nm 近くに、ピークではなく、弱い肩として、観測される。以上の事実は、1110 nm 近傍での光電流応答が Artifact によるものでなく、CuPc 中の何らかの光励起過程に対応したものであることを示している。しかも、吸収測定においては弱い肩としてしか観測されなかつたものが、光電流測定によつて極めて顕著なピークとして確認し得ることは、非常に重要である。

CuPc や ZnPc (亜鉛フタロシアニン) については、近赤外域での光吸收、光伝導がかなり以前から報告されており、種つかの証拠から、1重項 3重項励起に由来するものと assign されている。本報告における CuPc の近赤外光電流もピーク位置から考えて、既報の光伝導などと同様 S-T 励起に由来する可能性が大きい。すなわち、我々の結果は Harrison による CuPc 蒸着膜の光伝導スペクトル<sup>(2)</sup>と、ピーク位置がほとんど一致し、また、Day<sup>(3)</sup> らによる、CuPc 単結晶の光伝導スペクトルのピーク位置は 1080 ~ 1090 nm<sup>(4)</sup> である。さらに Lig. He 温度<sup>(4)</sup>においては、CuPc (単結晶、蒸着膜) からのリン光 (1100 ~ 1150 nm) が観測されており、このあたりのエネルギー領域に、最近励起 3重項 (T<sub>1</sub>) 状態が存在することを示している。

光電極反応における、色素の下状態の役割については、最近注目されており、可視光励起光電流に対する 3重項ケンチャ一の効果<sup>(5)</sup>、3重項寿命との相関性などから、3重項の関与が示唆されている。本研究の場合、項間交叉を経由しない、直接的な 3重項励起によつても、光電極反応が生ずることを示した点に意義がある。本手法は、色素の下状態そのものの性質を調べる為の 1つの有効な手段となり得るであろう。とくに下状態の位置を知る為の新しい方法として期待される。従来、その為の方法として (i) リン光測定 (ii) 重原子効果による S-T 吸收、などがあったが、それぞれ、限られた条件、限られた分子に対してしか適用できなかつた。本手法を用ひれば、常温で、Wet な環境にある物質を測定対象とすることが可能であり、このことから生体物質の下状態の研究にも寄与し得るものと考えられる。今回の場合、試料は蒸着膜であったが、色素溶液や色素吸着膜による増感光電流においても、同様の測定をすることが可能である。CuPc の場合は、Cu 原子の存在によつて、S-T 効起が促進されたと考えられるが、重原子を含まない分子でもこのようを測定が可能であるかどうか、今後検討してゆく必要がある。

#### REFERENCES

- 1) N. MINAMI, T. WATANABE, A. FUJISHIMA, AND K. HONDA, BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM., 83, 476 (1979).
- 2) S. E. HARRISON, J. CHEM. PHYS., 50, 4739 (1969).
- 3) P. DAY AND R. J. P. WILLIAMS, J. CHEM. PHYS., 42, 4049 (1965).
- 4) K. YOSHINO, M. HIKIDA, K. TATSUNO, K. KANETO, AND Y. INUISHI, J. PHYS. SOC. JAPAN, 34, 441 (1973).
- 5) M. SPITLER, M. LÜBKE, AND H. GERISCHER, CHEM. PHYS. LET., 56, 577 (1978).
- 6) T. KAWAI, K. TANIMURA, AND T. SAKATA, CHEM. PHYS. LET., 56, 541 (1978).

## 酸化亜鉛電極に対する金属テトラフェニルポルフィンの分光増感作用

大阪大学基礎工学部 松村道雄, 光田寛朗, 坪村 宏

1 目的 n型半導体電極における色素増感光電流の発生機構として、電子移動及びエネルギー移動の二つが考えられるが、従来より前者の方が有力とされている。その根柢としては励起状態における電子供与性が十分大きな色素のみが効率良く光電流を生じることが挙げられる。<sup>1,2)</sup>しかし、構造が大きく異なった数種の色素による光電流値を比較した場合には、色素の電極に対する吸着性の差などの要因によって光電流値が左右されることが懸念される。そこで、今回金属テトラフェニルポルフィン類による光電流の收率を測定し、電子移動機構の妥当性を検討した。さらに、励起色素の他の失活過程との関係も調べた。なお、テトラフェニルポルフィンによる増感光電流は光合成の初期過程との関連においても興味深い。

2 方法 金属テトラフェニルポルフィン(M-TPP)としては中心金属がMg, Zn, Cd, Pb, Cu, Co, Niのもの及びメタルフリー(H<sub>2</sub>-TPP)を用いた。これらは電解質水溶液にほとんど溶解しないため、トルエンに溶かした希薄溶液をスプレーすることにより電極に吸着させた。ZnO電極としては緻密な焼結体を使用した。光電流の測定はポテンショスタットによりZnO電極をアノード分極し、0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で行なった。

3 結果 テトラフェニルポルフィンによって増感された光電流は、キサンテン系色素等の従来よく調べられている光電流と、多くの点で同じ基本的性質を示す。つまり、①光電流はZnOのフラットバンド電位附近(約-0.4 V vs. SCE)より立ち上がり、約0 V vs. SCEで飽和に達する、②光照射を続けると光電流値は減衰するが、溶液に還元剤を加えると減衰速度は遅くなる、③光電流の作用スペクトルは電極上に吸着した色素の吸収スペクトルと対応する、等々。

テトラフェニルポルフィンによって増感された光電流の量子收率(流れた電子数/吸収された光子数)を調べると量子收率は中心金属の種類に大きく依存し、Mg > Cd ≈ Zn > Pb > Cu ≈ H<sub>2</sub> > Ni ≈ Coの順に減少することがわかった。表1にはMg-TPPの値を1としたときの相対値を示した。なお、測定においては吸着したTPP分子間の相互作用を小さくさせるため、ZnO上の吸着分子の総量が1分子層以下になるように調節した。励起状態におけるTPPの電子供与準位の目安として、TPPの酸化電位<sup>3)</sup>(U<sub>ox</sub>)と励起一重項状態のエネルギー('E<sup>\*</sup>)から計算した値(U<sub>ox</sub>-'E<sup>\*</sup>)を用いると、H<sub>2</sub>-TPPの場合を除いて量子收率の順序とよく対応しており、励起一重項状態からの電子注入によって光電流が生じるものと結論で

|                     | 量子收率<br>(相対値) | U <sub>ox</sub> - 'E <sup>*</sup><br>(V vs SCE) |
|---------------------|---------------|-------------------------------------------------|
| Mg-TPP              | 1.0           | -1.43                                           |
| Cd-TPP              | 0.6 ± 0.2     | -1.31                                           |
| Zn-TPP              | 0.6 ± 0.2     | -1.27                                           |
| Pb-TPP              | 0.3 ± 0.1     | -1.11                                           |
| Cu-TPP              | 0.2 ± 0.1     | -1.11                                           |
| H <sub>2</sub> -TPP | 0.2 ± 0.1     | -0.84                                           |
| Ni-TPP              | < 0.1         | -1.12                                           |
| Co-TPP              | < 0.1         | -0.94                                           |

表 1

きる。なお、TPP の励起三重項状態のクエンチャーハとして知られているテトラセントラル・ペリレン・酸素を溶液や TPP 層中に加えて光電流値がほとんど変化しなかったことから、励起三重項状態の光電流に対する寄与は小さいものと考えられる。

電子注入は励起色素が基底状態に戻る失活過程との競争過程であるため(図1参照)、光電流の量子収率は励起色素の寿命にも依存することが予想される。この考え方によれば Ni, Co-TPP の場合に励起状態の電子供与準位が高いにもかかわらず光電流の收率が H<sub>2</sub>-TPP よりも小さいことは、前者の寿命が後者のそれよりも短かいことによるとして説明できる。つまり、H<sub>2</sub>-TPP では溶液が強いケイ光を発するのにに対して、Ni, Co-TPP ではケイ光が観測されないことから、無輻射的な失活速度が非常に速いために電子注入が起こりにくくなっていると考えられる。

励起色素から電極への電子注入と失活過程の間の競争関係をさらに明らかにする目的で次の実験を行なった。リン酸塩は亜鉛イオンと安定な錯体を作ることから、ZnO 電極をリン酸塩水溶液と接触させることによっても電極表面に錯体が形成されることが期待される。ZnO 電極を種々の濃度のリン酸塩溶液に一定時間浸した後、表面を乾燥させ、TPP をスプレー法で吸着させて光電流を測定すると電流値は著しく弱められることがわかった。これは、ZnO と TPP の間の距離が隔てられたことによると考えられる。図2a に Mg-TPP の場合の結果を示した。一方、同様の方法で処理を行なった ZnO 上の Mg-TPP のケイ光強度を空気中で測定すると光電流の変化と反対に、ケイ光強度はリン酸塩によって強められることが見出された(図2b)。これらの結果も電子注入が、TPP の励起一重項状態からの失活(ケイ光・無輻射)と競争的に起こっていることを良く示している。なお、リン酸塩で処理していない場合に Mg-TPP のケイ光強度が非常に弱いことから、ZnO 上に直接吸着した Mg-TPP は非常に高い量子収率で電子注入を行なっていると考えられる。同様の測定を H<sub>2</sub>-TPP について行なうと、リン酸塩によるケイ光強度に対する影響は Mg-TPP の場合ほど顕著でないことがわかった(図2b)。これは、H<sub>2</sub>-TPP から ZnO への電子注入の收率が小さいことによると考えられる(表1参照)。

半導体上の色素からの発光について従来あまり研究されていないが、本研究で示されたように光電流の発生機構を解明する上で重要な知見を与えるものとして期待される。

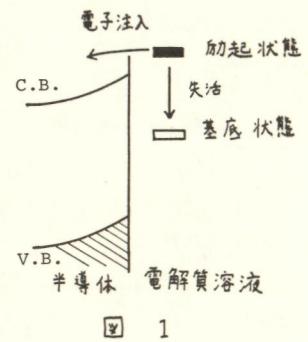


図 1

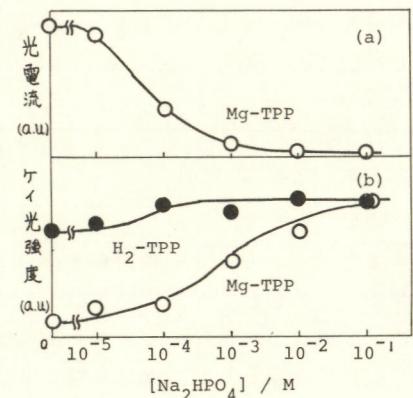


図 2

1) 藤嶋ら, 生産研究, 23, 31 (1971). 2) 坪村ら, Solar Energy, 21, 93 (1978). 3) A. Stanienda, Z. phys. Chem. N.F., 52, 254 (1967).

## テトラフェニルポルフィリンの光電気化学特性

大阪大学 工学部 神保裕行・米山宏・田村英雄

### 1. 目的

光合成におけるクロロフィルの電子伝達過程の解明に関連して、クロロフィルとポルフィリンなどの関連化合物の電気化学特性が調べられてきている。そして、これらのものと溶液中での化学種の間での電荷の交換は、分子がある程度、重なった層状である時に効率が良いことが明らかにされている。このことは、クロロフィルやポルフィリンの電子伝達過程を、半導体電極の観点から、追求していることを示唆しているが、これらの示す光起電力や光電流を、溶液中の化学種のレドックスポテンシャルとの関連で、体系的に調べた報告は、見当らない。本研究では、テトラフェニルポルフィリン( TPP)、および亜鉛テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)について、この点を中心に調べた。

### 2. 方法

TPPは市販品を、ZnTPPは、TPPと酢酸亜鉛から合成したもの用いた。これらをベンゼンに所定濃度で溶解し、これに白金板を浸漬した後、乾燥する操作をくり返し、ポルフィリン被覆白金電極を調整した。これを以後、Pt-TPP、Pt-ZnTPPと略記する。支持電解液として、0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及び、0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用い、これに反応種として10<sup>-3</sup>Mになるように、P-ベンゾキノン(Q)、ジクロルP-ベンゾキノン(DCQ)、2,5-トルキノン(TQ)、テトラヒドロキシP-ベンゾキノン(THQ)のキノン類、Fe<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>、Tl<sup>3+</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>などの無機イオンを加えて用いた。また反応種として、O<sub>2</sub>も用いたが、この場合にはO<sub>2</sub>をバブリングした状態で測定した。対極には、白金、参照電極にはSCEを用い、光電流は、ポテンシオスタットで、電位を規制した状態で測定した。電解液は、測定中、マグネチックスターラーで常にかくはんし、N<sub>2</sub>をバブリングして溶存酸素を除去した。電解液のpHは、NaOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の系で調整した。光源として、500Wセノンランプを用い、熱線カットオフフィルターを通してポルフィリン電極に光照射した。

### 3. 結果

キノン、O<sub>2</sub>、Fe<sup>3+</sup>を酸性溶液中に加えるとポルフィリン電極には、カソード光電流が生じた。この時、光電流の作用スペクトルとポルフィリンの吸収スペクトルの対応から、ポルフィリンの励起状態を経た電荷移動が起こっていることが確認された。

図1に10<sup>-3</sup>M、Qの各pH溶液中におけるPt-TPPの光電流の電極電位依存性を示した。このように、pHが低いほど大きなカソード光電流が得られるが、pH

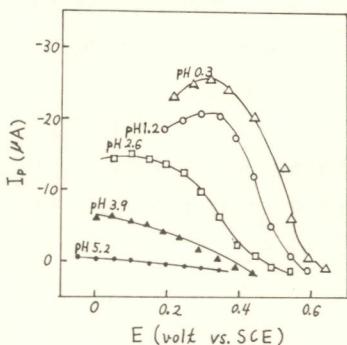


図1. 各pHにおける光電流の電極電位依存性

が高くなると、光電流は次第に減少し、カソード光電流の立ち上がり電位もカソード側に移動していることがある。Pd-ZnTPPについても、Pd-TPPと類似した光電流のpH依存性が示された。図2には、図1におけるカソード光電流の最大値のpH依存性を示した。また光起電力についても、pHが低いほど大きいという光電流と類似した挙動をとった。 $O_2$ を反応種として、溶液中に加えた場合も、 $\text{H}_2$ の時と同様に、pHが高くなるにつれてカソード光電流は減少した。光起電力についても同様であった。

図3.4に0.5M  $H_2SO_4$ 溶液の場合について、Pd-TPPの光電流の最大値、光起電力と、各化学種のレドックス電位( $E^\circ$ )との関係を示した。これより、ある範囲内に  $E^\circ$  を有する化学種で、光電流、光起電力が認められることがわかる。半導体電極の観点に立てば、P型半導体電極の光起電力は、電極のフラットバンド電位( $E_{fb}$ )よりも卑な  $E^\circ$  を有する化学種の場合に認められる。それゆえ、実験データから、 $E_{fb}$  は少なくとも用いた化学種で最も貴な  $E^\circ$  を有する  $MnO_4^-$  よりも卑である。ポルフィリンから溶液中の化学種への電子移動が、ポルフィリンの最低励起一重項( $Q$  state)を通して起こるとすると、これを形式的に、半導体の伝導帯と同様の機能をもつと、考えることができる。そうすると、 $E_{fb}$  は、 $Q$  state のエネルギー準位、 $E_Q$  よりも貴である。化学種の  $E^\circ$  が  $MnO_4^-$  の  $E^\circ$  よりも卑なものになるにつれて、バンドの曲がりが、大きくなり、大きい光起電力が認められるようになるが、 $E^\circ$  が  $E_Q$  よりも卑になると光起電力は消滅するものと考えられる。

ただし、以上の考察は一定のpH溶液については可能であるが、溶液中のpHによる光起電力、光電流の変化を証明するには不十分であり、なお解明が必要である。

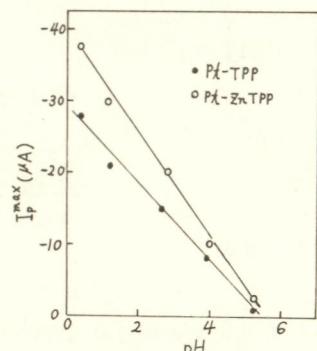


図2. 光電流の最大値のpH依存性

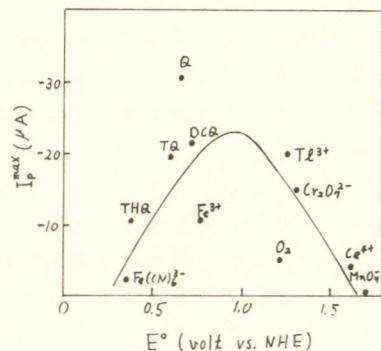


図3. 光電流の最大値の  $E^\circ$  依存性

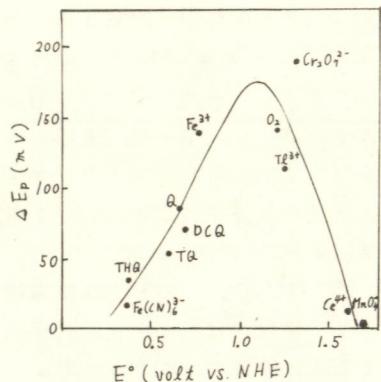


図4. 光起電力の  $E^\circ$  依存性

(1) Gouterman, M., J. chem. phys., 30, 2971 (1959)

C 101～C 121  
C 201～C 217

~~~~~C 会 場~~~~~

2,3のポリアミノ酸の水銀電極上における吸着挙動

日本女子大学 中村節子, 中村美知子

1. ポリアミノ酸類の水溶液中の界面挙動を考察することを目的とした。本実験では水溶性のポリ-D,L-アラニン, ポリ-L-アスパラギン酸およびポリ-L-グルタミン酸について水銀電極界面における吸着挙動を検討した。

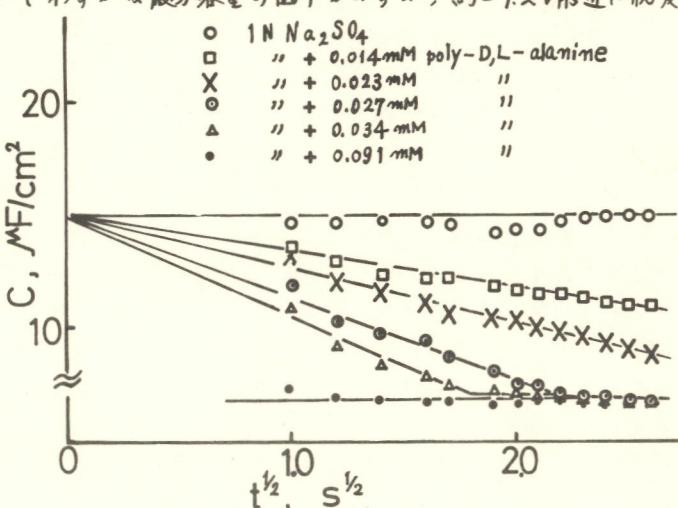
2. 支持電解質として硫酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムをもち、交流ブリッジ法によって水銀滴下電極の微分容量を測定して、各ポリアミノ酸の水銀/水溶液界面の吸着挙動を考察した。測定にもちいた周波数は1kHz, セルへの交流電圧は10mVp-p以下にならうように調整し、オシロスコープにより、主として水銀滴成長開始3秒後にブリッジの平衡をとった。対極は水銀池を、参照極には飽和カロメル電極を使用した。測定温度は室温、酸素除去には窒素ガスをもちいた。

3. ポリ-D,L-アラニン(分子量=3,700)は、1N硫酸ナトリウム溶液中において水銀滴下電極の界面微分容量を無添加溶液のそれより低下し、水銀電極表面に吸着するところが認められた。(L,L-アラニンはこのような挙動を示さない。) その微分容量-電位曲線は約-1.7Vに明瞭な容量ピークを示す、このピークの貴側では無添加溶液の容量値に一致するのでこれは脱吸着ピークと考えられる。貧側では-0.1V附近に容量の差異が観察されたが明瞭なピークは示さなかった。また下図に示す如く最低微分容量値を示す-1.1Vにおいて、単位面積当たりの微分容量値は水銀滴成長開始後の時間(t)に依存し、 $t^{1/2}$ に従って直線的に減少するところが認められ、ポリ-D,L-アラニンの吸着は拡散律速で進行していることが明らかであった。

ポリ-L-アスパラギン酸(分子量=5700)は、0.1N硫酸ナトリウム水溶液中において約-0.5Vより貴な電位域においてわずかな微分容量の低下がみられ、約-1.2V附近に脱吸着ピークと考えられる容量ゼークを示す。

ポリ-L-グルタミン酸(分子量=12,300)の0.1N水酸化ナトリウム溶液の微分容量-電位曲線は、無添加溶液のそれとほぼ一致し、容量の低下は観察されなかった。

このような吸着挙動の差はアスパラギン酸およびグルタミン酸では、側鎖にカルボキシル基を持つことか、その起因一つを示唆される。



メチルビオロゲンの電極反応

横浜国立大学工学部 吉嶺俊文 仁木克己

1 目的

近年、ヒドロゲナーゼ—チトクロム C₃、ヒドロゲナーゼ—メチルビオロゲンなどの電子伝達系の研究が盛んに行なわれている。当研究室ではこれらの系を電気化学的に解明しようという試みがなされているが、今回はメチルビオロゲンが滴下水銀電極上でどのような挙動を示すか、パルスボーラログラフィーによって考察した。

2 方法

試料のメチルビオロゲンは市販の酸化還元指示薬 (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium chloride) を用い、支持電解質は phosphate buffer (0.1M, pH=7.0) である。各濃度の試料溶液についてポーラログラムを記録し、限界電流や波形がどのように変化するかを観察する。

3 結果

図1は試料の濃度1mMのノーマルパルスボーラログラムである。negative scan, positive scanにおいてピーク電流が観測された。これはメチルビオロゲンの酸化型、還元型が両方とも水銀電極上に吸着していることを示す。また、吸着によるピーク電流は微分パルスボーラログラムにおいても現われた。図1は典型的な吸着によるピーク電流が観測された例であるが、試料の濃度が0.5mM程度になると、図2に示すように initial potential が-0.5Vのときピーク電流が現われるが、-0.2Vから掃引するとほとんどピーク電流が観測されなかった。試料の濃度が0.25mM以下になると0V~-0.5Vのどこから掃引してもピーク電流は観測されなかつた。図3は試料の濃度と限界電流及びピーク電流の関係を示す。限界電流はほぼ濃度に比例するが、吸着によるピーク電流は濃度により多少変化するだけで、ほぼ4μA程度である。また、0.5mM以下では、はっきりとしたピーク電流は観測されなかつた。これは、限界電流と吸着によるピーク電流が同じ程度の大きさになるからだと考えられる。さらに、0.175, 0.100mM付近では、吸着によるピーク電流が限界電流より大きくなり、はっきりとピークが観測されるはずであるが、実際にはそのようなピークは観測されなかつた。これは0.1mMのような低濃度では、吸着が飽和に達し得ず、また飽和に達するとしても時間を見要するためであると考えられる。現在、ポテンシャルステップ法を用いて吸着量を測定するなど、定量的な研究を行なっている。

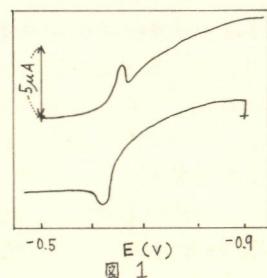


図 1

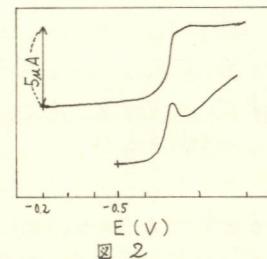


図 2

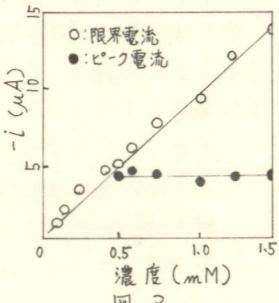


図 3

フタロシアニン-4-スルホン酸塩の電気化学的挙動

東北大工 佐々木英夫, 平塚和也, 外島忍

1. 目的 金属フタロシアニン-4-スルホン酸塩(以下これをMTSPと略記する。Mは中心金属を示す)はヒドラジンやヒドロキシルアミンの酸化、あるいは酸素やアセチレンの還元など、種々の反応の酸化還元触媒として研究されている。主に Spectroscopic な研究が多く、溶媒中への溶存状態やアダクトの形成、反応機構等について調べられている。電気化学的研究は意外に少く、Rollman, Meshitsuka, Cia-Yu らの他、数人の研究者による 10 数報の報告しか見られない。本研究では著者らが前に報告した炭酸ガスの電解還元と関連して、MTSP の電気化学的挙動をポーラログラム立場から検討することにした。

2. 実験 自作のポテンシオスタットを用い、滴下水銀電極上で常法によりポーラログラムを測定した。試薬は全て特級をそのまま用い、MTSPは当研究室で合成した。窒素ガスおよび炭酸ガスは加熱銅上を通過させ、脱酸素したもの用いた。

3. 結果 硫酸ソーダ水溶液中にCoTSPを添加したときの典型的なポーラログラムを Fig. 1 に示す。この波は溶液の組成やMTSPの中心金属の種類によって変化する。半波電位 $E_{1/2}$ は $Ni(-0.9V) \rightarrow Co(-1.04V) \rightarrow Cu(-1.2V)$ の順に卑にシフトした。波高値は Ilković の式に基いて見積もられた CoTSP の拡散限界電流値より約 50 倍大きく、プロトンの拡散限界電流値の約 10% 程度である。 $E_{1/2}$ は pH の増加と共に卑にシフトし、0.1N 酢酸/酢酸ソーダ緩衝溶液中では $E_{1/2}/pH \approx -80 mV$ であった。

限界電流値は溶液の緩衝作用の有無によって変化し、
pH 1~8 の範囲で全体的には pH の増加と共に減少した。
また、 $10^{-4} M$ 以上の CoTSP 濃度の増加に対して電流値は
しだいに飽和値に達する。これらの結果より、観測された波
は接触水素波によるものであると推察される。しかしプロトン
付加した CoTSP の生成が EC, CE のいずれの機構を経由する
のか、また regeneration process が Tafel, Heyrovsky の
いずれの機構を経由するのかまだ明らかでない。

MTSP は溶液中で会合体を形成していることが知られており、本研究のような電解質も多く含むような系ではますますその傾向が促進される。Fig. 1 はこの点を調べるために行った実験である。会合体が破壊されほとんど単量体のままであるとみられる 20% エターリー溶液中では波はあまり変化せず、さらに卑な電位では立ち上がりが速くなっている。このことは MTSP が単量体の型で電極反応に関与していることを示していると思われる。

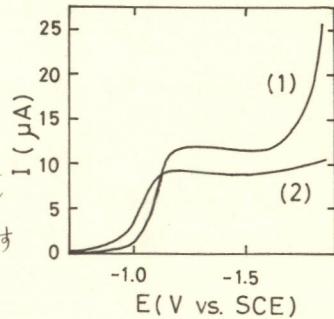


Fig. 1 Polarograms in (1) 0.05M Na_2SO_4 + 20% Ethanol + $10^{-4}M$ CoTSP + H_2SO_4 (pH, 3.45) and (2) 0.05M Na_2SO_4 + $10^{-4}M$ CoTSP + H_2SO_4 (pH, 3.42). $m^{2/3} \cdot I^{1/6}$ at $-1.2V$ vs. SCE are (1) 0.350 and (2) 0.354 (mg/s) $^{2/3}$ (s) $^{1/6}$.

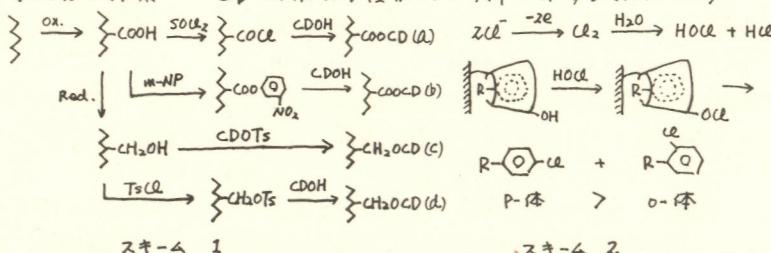
N_2 atmosphere, 25 °C.

シクロテキストリン 化学修飾電極
東北大学薬学部

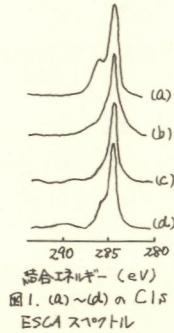
末永智一, 藤平正道, 長哲郎

1. 諸言 近年, 化学修飾電極(CME)に関する研究が非常に活発には, でいよいよ, これが用いた選択性合成に関する研究は数報を数えるのみである。CMEを用いた電解合成において高い選択性を得るには, 修飾種が電極表面へ導入しやすいうる官能基を有し, 反応基質と大きな相互作用を持ち, かつ電極反応に対する安定であることが必須となる。このような条件を兼ね備えた化合物は種々考えられるが, その一つにシクロテキストリン(CD)がある。著者らは CD を電極表面へ導入する方法を確立し, また得られた CD-CME を用いて芳香族化合物の陽極置換ハロゲン化反応を行ひ, 以下に新らしい知見を得たので報告する。

2. 方法及び結果 CD-CME の各種製法を以下に示す。(スキーム 1)



スキーム 2



これらの CME の表面分析を種々検討した。たとえば図1の C_{1s} ESCA スペクトルで (a) において 285 eV の Xイニビート (電極中の炭素に起因する) より高エネルギー側に小エッジビーントが認められた。このビーントは CD 分子中の炭素に起因するビーントであり、(b) および(c) ではこのビーントは観測されず、(d) でも小さい。したがって、電極(a)の CD 被覆率が最も高いと考えられる。次に電極(a)の CD 被覆率(θ) を電極-溶液界面微分容量から検討した。

$$C_{(a)} = \theta C_{ad} + (1-\theta) C_{ox} \left(C_{ad}, C_{ad}, C_{ox} \text{ は水を含む電極 (a), CD 吸着電極, 酸化処理電極の界面微分容量. 測定値; } C_{ad} = 15 \mu F/cm^2, C_{ad} = 11 \mu F/cm^2, C_{ox} = 19 \mu F/cm^2 \right)$$

これから、θ = 0.5 となり電極(a)表面上約 50% が CD により被覆されていることかわかる。電極(a)をアニソールなどでの陽極置換塩素化反応に用いると、O-体か CD の壁によくブロックされていふため P-塩素置換体が優先的に生成した。(スキーム 2) アニソール, トルエン, チロルベニゼンの陽極置換塩素化反応の結果を表1に示す。このように位置選択性反応は塩素化で CD を介して速やかに進行するためには得られたが、通常の場合修飾種の被覆率を大きくする必要があると考えられる。

表1. (a) 用いた陽極置換塩素化反応における % 値

| 基質 | φOCH ₃ | φCH ₃ | φCl |
|------------|-------------------|------------------|-----|
| 酸化処理電極 | 3.5 | 0.53 | 1.8 |
| CD-CME (a) | 17.8 | 0.81 | 1.9 |

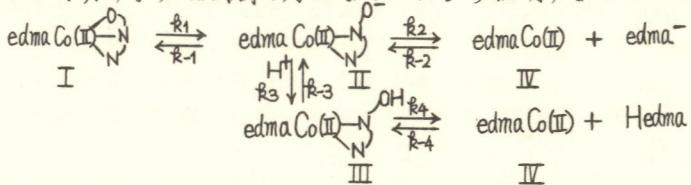
$\text{Co(II)}/\text{Co(III)}-\text{edma}$ 錫体の電極反応東京工業大学 総合理工学研究科

大坂武男, 小山昇, 松田博明

(目的) 我々は、これまで $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ -エチレンジアミンおよびその誘導体錫体の電極反応(電子移動反応および溶液内解離反応)を検討してきた。本報告では $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ -edma錫体の電極反応に関する前報⁽¹⁾に引き続き、特徴後続化学反応が完全に不可逆反応となる場合について Co(II) -edma錫体の解離反応機構をダブルポテンシャルステップ。クロノアシペロメトリーにより詳細に検討することを目的とした。

(方法) 実験および結果の解析方法は前報⁽¹⁾⁽²⁾と同じである。

(結果) 後続化学反応速度定数の測定結果より、酸性溶液中($\text{pH} < 3$)においては解離速度定数(k_d)は pH 依存することがわかった。この水素イオン濃度依存性は Co(II) -edma₂錫体の解離反応として次のようないくつかの構造を考慮することにより説明することができた。



このとき, $k_d = \frac{k_1(k_2k_3 + k_2k_4 + k_3k_4[\text{H}^+])}{k_3(k_1+k_2) + k_4(k_1+k_2 + k_3[\text{H}^+])}$ と表わせる。ここで, path II → III の

逆反応速度定数(k_3)は path III → II の 正反応速度定数(k_4)に比べて非常に小さくと考えられるので $k_3/k_4 \ll 1$ とおき, それによって得られた k_d の式を変形し, $1/k_d$ vs. $1/[\text{H}^+]$ および $1/k_d$ vs. $[\text{H}^+]$ のプロットするところより $k_1 = 1.9 \times 10^5$, $k_2/k_1 + k_2 = 9.9 \times 10^2$, $k_3/k_1 = 5.3 \times 10^2$, $k_2/k_1 = 0.11$ が得られた。このことから, $\text{pH} < 3$ では最初にこれらのカルボキシル基は再びキレート環を形成する前にプロトン化を受け, 最初の Co-O 結合が切れる段階(path I → II)が解離反応の律速段階であることがわかった。また, $k_2/k_1 + k_2$ の値が Co(II)dien_2 , Co(II)en_3 および Co(II)bipy_3 のそれらと比較して約10倍まで大きく, Co(II)edma_2 はこれらの錫体に比べてキレート環を再び形成する確率が小さくなることがわかった。また, $k_3/k_1 (5.3 \times 10^2)$ は Co(II)dien_2 および Co(II)en_3 の場合とはほとんど同じ値である。これに対し, より bulkyな配位子をもつ Co(II)bipy_3 の値は 7.16 と報告されている。このことは最初の解離した配位子がプロトン化する前に, その自身を中心金属イオンから適当な距離を保ちつつ回転しなければならぬ, といふ立体制約を示すと説明できる。

1) T. Ohsaka, N. Oyama, and H. Matsuda, *Review of Polarography*, 22, 101 (1978).

2) T. Ohsaka and H. Matsuda, *ibid*, 24, 9 (1978).

3) N. Shirohara, J. Lillie, and M. G. Simic, *Inorg. Chem.*, 16, 2809 (1977).

4) R. Davies, M. Green, and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1171 (1972).

表面酸化還元反応の交流分極の理論と応用

京都大学農学部

角谷 宏昭 木田 貢

1. 表面Eに桿構 ($O_{ad} \xrightleftharpoons{ne} S_{ad} \xrightleftharpoons{ne} Rad$) の交流分極の理論式を、吸着反応種間の相互作用、および電位依存性イソペーパンスの効果を考慮して導出した。これらの理論式と共に報告した表面E桿構 ($O_{ad} \xrightleftharpoons{ne} Rad$) の理論式¹⁾と併せ、フェレドキシンの電極反応に応用した結果を述べる。

2. 表面反応 $O_{ad} \xrightleftharpoons{ne} S_{ad} \xrightleftharpoons{ne} Rad$ に対し、直流電位Eに重畠した微小交流電圧 $\delta_1 E$ をかけた時、流れれる交流電流密度 $\delta_1 I$ は次式で与えられる。

$\delta_1 I = \{1 + (1/n_1 F)(\partial g/\partial \Gamma_0) - (\partial g/\partial \Gamma_S)\}\delta_1 I_F(1) + \{1 + (1/n_2 F)(\partial g/\partial \Gamma_0) - (\partial g/\partial \Gamma_S)\}\delta_1 I_F(2) + j\omega(\partial g/\partial E)\delta_1 E$
 ここで、 $\delta_1 I_F(1) = \{Y_2 - j[Y_2 + (n_1/n_2)X_2]\}\delta_1 E / [(r_1 - jy_1)(r_2 - jy_2) - jX_2]$, $\delta_1 I_F(2) = \{Y_1 - j[Y_1 - (n_2/n_1)X_2]\}\delta_1 E / [(r_1 - jy_1)(r_2 - jy_2) - jX_2]$, $r_1 = 1/(\partial I(1)/\partial E)$, $r_2 = 1/(\partial I(2)/\partial E)$, $X_1 = (1/\omega n_1 F)(\partial I(1)/\partial \Gamma_S) / (\partial I(1)/\partial E)$, $X_2 = (1/\omega n_2 F)(\partial I(2)/\partial \Gamma_S) / (\partial I(2)/\partial E)$, $y_1 = (1/\omega n_1 F)[-(\partial I(1)/\partial \Gamma_0) + (\partial I(1)/\partial \Gamma_S)] / (\partial I(1)/\partial E)$, $y_2 = (1/\omega n_2 F)[-(\partial I(2)/\partial \Gamma_0) + (\partial I(2)/\partial \Gamma_S)] / (\partial I(2)/\partial E)$, $j = \sqrt{-1}$, ω は角周波数, Γ_i ($i = 0, S, R$) は反応種*i*の表面濃度, g は電極表面の電荷密度である。表面酸化還元反応に対する電流-電位-濃度特性は以下の式で表現されると仮定した。

$$I_F = I(1) + I(2)$$

$$I(1) = n_1 F k_B(1) \Gamma_x f_1 f_2 B_S(1)^{-1} \exp[\beta_1(n_1 F/kT)(E-E_{01})] \exp[-\alpha_{SS} f_2 \theta_x - \alpha_{S0} f_1 \theta_x - \alpha_{SR}(1-f_1-f_2) \theta_x] - f_1 B_S(1)^{-1} \exp[-\alpha_1(n_1 F/kT)(E-E_{01})] \exp[-\alpha_{00} f_1 \theta_x - \alpha_{0S} f_2 \theta_x - \alpha_{0R}(1-f_1-f_2) \theta_x]$$

$$I(2) = n_2 F k_B(2) \Gamma_x \{(1-f_1-f_2) B_R(2)^{-1} \exp[\beta_2(n_2 F/kT)(E-E_{02})] \exp[-\alpha_{RR}(1-f_1-f_2) \theta_x - \alpha_{RF} f_1 \theta_x - \alpha_{RS} f_2 \theta_x] - f_2 B_R(2)^{-1} \exp[-\alpha_2(n_2 F/kT)(E-E_{02})] \exp[-\alpha_{SS} f_2 \theta_x - \alpha_{S0} f_1 \theta_x - \alpha_{SR}(1-f_1-f_2) \theta_x]\}$$

ここで、 $\Gamma_x = \Gamma_0 + \Gamma_S + \Gamma_R$, $\theta_x = \Gamma_x / \Gamma_{max}$, $f_1 = \Gamma_0 / \Gamma_x$, $f_2 = \Gamma_S / \Gamma_x$, $(1-f_1-f_2) = \Gamma_R / \Gamma_x$ である。 α_{ij} は吸着反応種*i*と*j*間の相互作用を表す Frumkin の α パラメータ, $B_S(1)$ および $B_R(2)$ は、それそれ $E = E_{01}$, $E = E_{02}$ での反応種*i*の吸着自由エネルギーを表す定数である。

3. フェレドキシンの電極反応への応用 a) 吊下水銀電極での結果；吊下水銀電極で、観察される定常状態交流ボルタグラムは、銛-硫黄クラスターの分解したアポフェレドキシンの cysteine 残基の RSH/RSH₂ の酸化還元反応に対応する。その挙動は、吸着反応種間の相互作用の項を含まない表面E桿構の理論でよく説明された。b) 浸下水銀電極での結果；アルカリ溶液中では、銛-硫黄クラスターの酸化還元反応に対応する交流

AC Polarographic Behavior of Cl. Ferredoxin at DME (pH 9.2)

| Frequency/Hz | $\Delta E^{real}_{p/2}/mV$ | | | $\Delta E^{mag}_{p/2}/mV$ | | |
|--------------|----------------------------|----------------------|-------------|---------------------------|----------------------|-------------|
| | observed | $K = 0$ | | observed | $K = 0$ | |
| | | $k_{gap}^{-1}s^{-1}$ | $G\theta_x$ | | $k_{gap}^{-1}s^{-1}$ | $G\theta_x$ |
| 50 | 25 | 26 | 24 | 35 | 35 | 35 |
| 100 | 30 | 29 | 29 | 40 | 42 | 45 |
| 200 | 35 | 36 | 37 | — | 59 | 64 |
| 300 | 40 | 41 | 43 | — | 74 | 77 |
| 400 | 45 | 45 | 48 | — | 87 | 87 |
| 500 | 50 | 48 | 51 | — | 97 | 96 |

ホーラードグラムが観察された。(表には半値巾が示されている)。その挙動は、相互作用項(表中の $G\theta_x$)を含めれば、E桿構(表の $K=0$ に対応), EE 桿構($K=1$)のいずれの構構によつても、説明が可能である。

1) T. Kakutani, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press, abstract, Rev. Polarogr (Kyoto), 23, 6 (1977)

多核酸化還元中心をもつ分子の電気化学的挙動

東北大通研 板谷謹悟, Texas A. J. Bard,
California M. Szwarc

1. 目的

逐次電子移動反応に関する理論的考察は、相互作用、解明あるいは電子配置に対する統計的因素に対して行なわれていますが、次のような二電子移行反応では、二電子間に負の相互作用(アロントラ力等)が存在すると、明確に分離した二つの電子移行波をボルタモグラムに示す電位掃引法では ΔE_p は 58 mV を与える。逆に正の相互作用が存在すると、二電子一波を示す ΔE_p は 28.5 mV となる。仮に、上式の標準酸化還元反応が同電位 ($E_0^1 = E_0^2$) で行なわれると ΔE_p は 42 mV となるが、これは二電子間に相互作用が存在しない事を意味するものではなく、もし正の相互作用が若干入った結果であり、真の、相互作用の無い場合は $\frac{RT}{nF} \ln 4$ を考慮しなければならない。以上のような理論を踏えて、ここでは α, ω -ジアントラセンをモデル化合物に選び、ボルタンメトリーを中心に励起状態の検討を含むつつ実験を行なった。¹⁾

2. 実験

本検討で用いた化合物はメチレン鎖数 ($n=0, 2, 4, 6$) の α, ω -ジアントラセンであり、溶媒はベンゼン-アセトニトリル 50%, 0.1 M TBAP を支持塩として、ケイ光スペクトル、量子收量は Amico-Bowman ケイ光光度計を用いて測定した。

3. 結果

二つのアントラセン環が直接結合 ($n=0$) した場合には逐次反応は明確な二波として観測され、二電子間には比較的強い負の相互作用が働いている事がわかった。 $n=2$ の場合には相互作用は $n=0$ に比べて弱まり、分離した二波は接近し同時に ΔE_p は約 65 mV と大きくなる。 $n=4$ においては、もはや逐次反応は分離したものとして観測されず、二電子一波が認められるのみであるが、 ΔE_p は 80 mV と相当大きな値となる。しかし $n=6$ ではこの ΔE_p は 65 mV と観測され、二電子間に相互作用が無い場合の理論値に非常に近くなつた。表には実験結果の一部を示したが、並行して行なつた、ケイ光量子收量、測定から $n=6$ においては、ほぼ二環には相互作用が無い事が明確となり、ボルタンメトリーと非常に良い相互関係を見出した。以上より逐次二電子移行の場合には電子配置に対する $\frac{RT}{nF} \ln 4$ 項が重要である事が明らかになつた。

| 化合物 | $E_p(\text{V})$ ^a | $\Delta E_p(\text{mV})$ ^b | Φ_f ^c |
|-------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| $n=0$ | 1.975 | 60 | 1.2 |
| $n=2$ | 2.025 | ~65 | 0.019 |
| $n=4$ | 2.123 | 80 | 0.85 |
| $n=6$ | 2.10 | 65 | 1.26 |

^a; 第一還元ビーグ電位 (vs SCE); ^b; 第一ビーグ電位差, ^c; α -メチルアントラセンに対するケイ光收量

1) K. Itaya, A. J. Bard and M. Szwarc, *Ber. Bunsenges. Phys.*, in press.

ポーラロ極大波における不安定性

電算機によるシミュレーションおよび実験的証明

職業訓練大学校 化学系

森岡勝海 青柳良一 小瀬豊

1.目的 液体金属電極上での金属析出過程において、しばしば電流電圧曲線に異常な電流増加が現われると同時に電極界面およびその近傍に激しい流動が観察される。このような電極反応では溶液の運動と物質の移動過程とが界面張力を介し正のフィードバックサイクルを構成するため、電極系に生じた微小擾乱は巨視的な流動へと成長し極大現象が現われるものであると考え、ポーラロの極大現象に例をヒリ溶液および水銀電極面の流動の理論計算ならびに実験的検証を行なった。

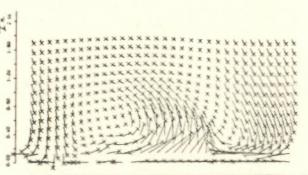
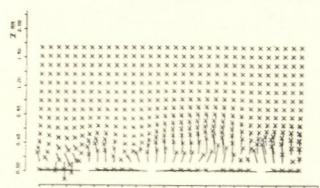
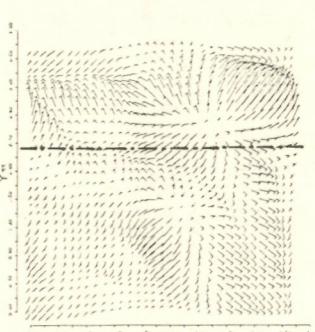
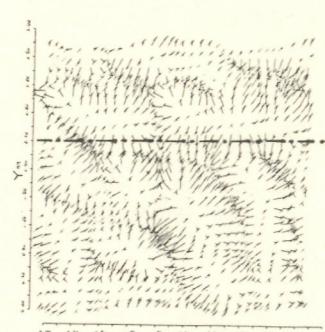
2.方法 実験は前報告と同様に行なう一方電算機によって水銀電極面上およびその近傍溶液の垂直面の速度分布をシミュレートした。この際電極は平面であり電流分布は均一とし、系に加わる擾乱はあらゆる波長成分を含むと仮定し、乱数により擾乱を導入した。(Fig. 1-1, Fig. 1-2) 各地図での速度は図中の矢印の長さおよび方向によて示される。

3.結果 反応開始より1秒後の電極面上およびその近傍溶液の速度分布を計算することにより以下ことが判明した。

i) 水銀電極界面上(Fig. 2-1)において不均一な対流セルパターンが存在する。

ii) 水銀ははじめ対流セルの中心から境界に向って流動する。この流動は各セルの境界に沿った全体的なネットワーク状の流動へと発展する。

iii) 断面図(Fig. 2-2)より、電極界面とその上層部との間に強い流動層の存在が予想される。厚さ0.1mm程度のこの流動層が拡散層を破壊するので、物質移動過程が促進され、極大電流が生じる。

Fig. 1-1. Interface
t=0.0secFig. 2-1. Interface
t=1.0secFig. 1-1. Interface
t=0.0sec
Vmax=0.01mm/sec
Velocity distribution; C0=1.0x10^-3 mol/l,
Z*=-250mV, Jz*=-10A/m^2Fig. 2-1. Interface
t=1.0sec
Vmax=100mm/sec

表面組成制御によるエレクトロキナリシス その1

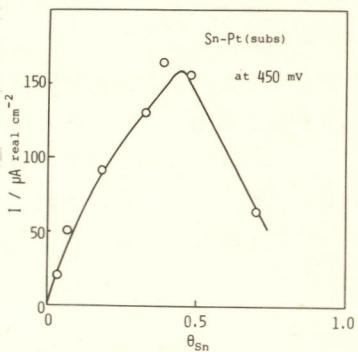
山梨大学工学部 本尾 哲

(目的) 表面組成と電極触媒活性との関係を反応型式別に明らかにすることを目的としている。

(方法) 原子混合面を得るために、素地金属上に異種原子を單原子層以下均一分散析出せしめり。

(結果) i. $A + A = A_2$ 型の典型例として水素発生反応を調べた。Pt, Pbなどの元素がU.P.d.する金属上に、水素を吸着しない原子を分散析出せしめると、吸着水素原子間にこらうad-atomが介在し、atom-atom Stepによる水素発生が妨げられるために、水素発生速度は、水素吸着サイトとなるPt-Pt対の数の減少とともに減少する。Pt-Ptはad-atomの配列の規則度により減少の仕方が異なるが、水素発生速度も、析出電位による規則度の差に対応して θM に対する減少の仕方が変化する。Auのように水素がU.P.d.しない金属上に、水素がU.P.d.する金属(Pt, Pbなど)の原子を分散析出せしめると、それらが單原子層厚になると、電極Bulkが金であるにもかかわらず、水素はUPdし、またPtまたはPdと同じkineticsを示す。この二つの事実は、Had+Had = H₂が可能である條件、(表面サイトが吸着水素にすべて占められること)がみだされるならば、atom-ion Stepで進行するよりは充分に早い速度で進行することを示すものである。

ii $A + B = AB$ 型の反応の例としてCO, メタノールなどの酸化反応に対し、前記の反応型において、反応粒子が表面に相隣接して存在する場合に高い活性を示すことより類推し、A ad + B ad = ABが可能な表面が高い触媒活性を示すものと考え、表面にA, B両者に対するサイトをつくることにより、高活性触媒を得ることに成功した。白金表面においてAs, Ge, Sn, Sb, Ru, などad-atomが、白金の酸素吸着電位(0.85V)よりはるかに卑な電位において酸素を吸着することを見出した。一方白金はCO, メタノールなど有機種が吸着することが知られている。図に定電位下における、COの酸化速度とad-atom被覆率の関係を示す。メタノール酸化についても前記酸素吸着ad-atomにより、白金の電極触媒活性を向上せしめることが出来る。酸素附与を必要とする単純な有機物分子の酸化に對してもこの手法は有効である。この型の反応について、表面原子がA及びBの吸着サイトとして働くことにより、電極触媒活性が向上することが分ったので、電極金属バルクの寄与を調べた。金表面に一原子層の白金を析出せしめると、CO, メタノール酸化特性は白金上におけるそれとほぼ等しくなり、その上に前記ad-atomを析出せしめると、白金上にそれらを析出せしめた場合と同じ電極触媒活性が得られる。以上の結果を統括すると電極触媒活性を支配している因子は表面にある原子の吸着の電位特性であると考えられる。



表面組成制御によるエレクトロキャタリシス その2

山梨大学工学部 本尾 哲

(目的) 表面組成と電極触媒活性との関係を反応型式別に明らかにすることを目的とした。

(方法) 原子混合面を得るために、素地金属上に異種原子を單原子層以下均一分散析出せしめた。

(結果) III. $A + B = AB$ 型、その1に述べたものと異って、素地金属がAおよびBを同じ電位領域で吸着するが、溶液中に両者が共存する場合にはAのみを選択的に吸着し、素地金サイトはすべてAにより占められ、表面上にBadが共存することが出来ない場合がある。このような場合にA分子のSが2~3、B分子のSが1であるときにはad-atomの析出によって、Bの吸着席を表面につくり出すことが可能である。このような反応としては、エチレン、アロピレンの還元がある。エチレンを例にとると、エチレンのSは2.5である。エチレン分子に全面を占められた白金表面から、順次エチレン分子を取り除き、銅原子(S=1)を均一に分散させる。始めの一ヶを取除くと2.5サイトが空席となる。これに銅原子をおくとき均一分散の條件があるので、1ヶしか置くことが出来ない1.5サイトが空席となり、水素吸着可能な席が出来る。この操作の繰返しにより、空席が隣接するまでは水素吸着席は増加することが予測される。これはAg(S=1), Hg(S=2)、その他のエチレンのS(Sethy)より小さいSをもつad-atomについてもまたSethyより大きいSをもつBi(S=3.0)についても、同様な思考過程により水素吸着席の増加が予測される。実験の結果、予測通りに水素吸着席の増加はSの小さい順に大きく、Sethyと等しいSをもつものでは増加なく、Sethyより大きいSをもつBiでは増加があった。定電位におけるエチレンの還元速度は、水素吸着席の増加から期待されるような増加があった。

IV. 反応型式 $A \xrightarrow{\text{Poison}} C$ の型の例としてギ酸の酸化があげられる。ギ酸の酸化被毒種は非常に早い速度で表面の席を占める主反応経路に必要な席を奪うため白金上における酸化速度はおそい。ギ酸酸化に対する賦活効果はBi > Sb > As > Pbの順である。これらの賦活効果は二つの反応経路のうち、主反応経路の進行に有利なように表面を制御することにあるという点で、今まで述べてきたad-atomの効果と区別されるべきものである。

ギ酸の酸化についても、金の上に白金を析出させて行くと一原子層の白金が析出しそれで、白金上における酸化特性と殆ど同じ特性を示すようになる。この上に各種ad-atomを析出させるとその効果も白金上におけるそれと同様である。

以上、その1およびその2を通じて、ad-atomによるエレクトロキャタリシスを4つの型に分類して述べた。それらに通して言えることは、表面が電極触媒作用に対して支配的な役割を演じていることである。

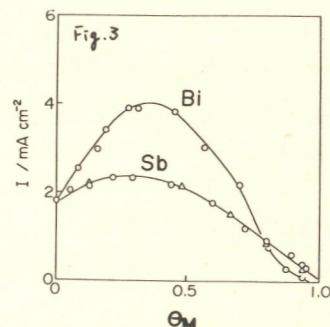
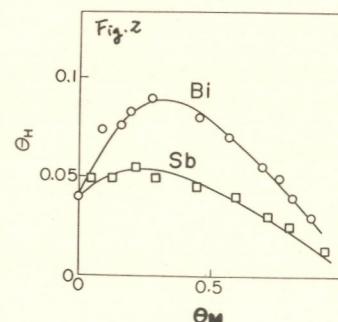
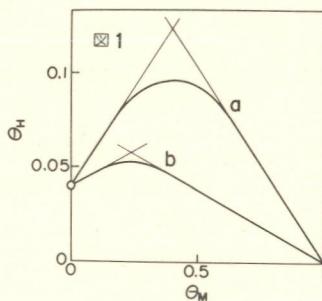
白金電極上におけるエチレン還元に対するad-atomの効果

山梨大学工学部 右屋長一、本尾哲

(目的) エチレン還元反応に対して、白金上に $S_{C_2H_4} \geq S_M$ の ad-atom を析出させることによって白金電極より活性な電極が得られることを予測し得たことを前回までに報告した。 $S_{C_2H_4} < S_M$ の ad-atom の場合についても活性増加が予測できたのでそのモデルと実測の比較を行う。

(方法) $0.5M H_2SO_4$ の入った3個のセルにそれぞれ、 $2 \times 10^{-6} mol/l$ の ad-atom、エチレン通気、Ar通気を行う。第1のセルで ad-atom を析出させ、第2のセルでエチレン還元電流を測定し、第3のセルで ad-atom の析出量を測定する。測定は電算機システムを用い、バルス法で行った。

(結果) 前回までに報告した: $S_{C_2H_4} \geq S_M$ の ad-atom でのモデルは“白金表面に1個の ad-atom が析出すると1個のエチレンの吸着が除外され ($S_M - S_{C_2H_4}$) の水素吸着サイトが生じる”。である。 $S_{C_2H_4} < S_M$ の場合のモデルは全面が ad-atom に覆われた状態から1個の ad-atom を取るとエチレンは1個吸着し ($S_M - S_{C_2H_4}$) の水素吸着サイトが生じるとして。したがって水素被覆率 θ_H とエチレン被覆率 $\theta_{C_2H_4}$ は $\theta_H = \frac{S_M - S_{C_2H_4}}{S_M} (1 - \theta_M) + \alpha_04(1 - \theta_M)$ ----- (1)
 $\theta_{C_2H_4} = \frac{S_{C_2H_4}}{S_M} (1 - \theta_M) - \alpha_04(1 - \theta_M)$ ----- (2) となる。 $(1), (2)$ 式の右辺第2項は白金単体での水素吸着サイトが 4% あるための補正項である。ところが、 $\theta_M < 0.5$ の表面から ad-atom を取り除いて行くと出来た水素吸着サイト間で集合がおこりエチレンが吸着できるようになり、水素吸着サイトが減少すると考えられる。この水素吸着サイトの減少は(1)式と逆の傾きで起るとすると図1の a が得られる。同様に Sb ad-atom の場合には図1の b となる。これらの表面に吸着するエチレンと水素の比は Bi ad-atom の場合ともそれぞれ 2, 4.6 以上となり、エチレンの方が水素より過剰である。そのためエチレンの還元活性は水素吸着サイト数に比例する。以上のことから活性と ad-atom の関係を予測することが出来る。Bi の場合には $\theta_{Bi} = 0.4$ で極大値をとり、 $\eta_{pe} = 2.4$ 、Sb の場合には $\theta_{Sb} = 0.25$ で極大値をとり、 $\eta_{pe} = 1.3$ となる。Fig.2 に Bi, Sb ad-atom の θ_M と θ_H の関係の実測値を示した。Fig.3 に Bi, Sb の θ_M との関係の実例値を示した。モデルと実測値はよく一致することが明らかとなつた。



蟻酸酸化に対する各種 ad-atom の賦活効果の比較

山梨大学工学部 渡辺政広、本尾哲

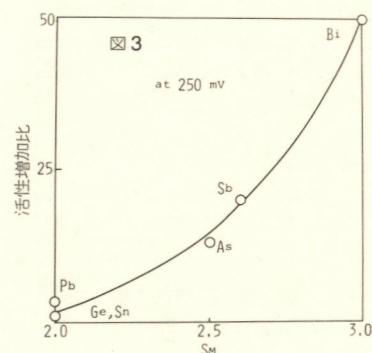
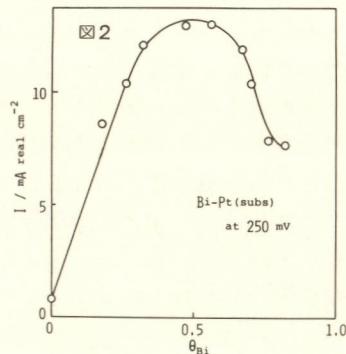
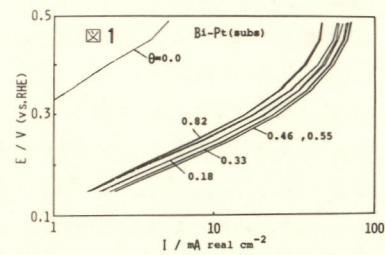
(目的) 講演番号 C110 予稿で述べたように白金電極上におけるギ酸酸化速度と 1 個の ad-atom の占有するサイト数 S と関係を調べることを目的とする。

(方法) それぞれの塩を低濃度 (10^{-5} mole l⁻¹) 含む $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中から白金線上に析出させ、ad-atom を析出させた後電極を水素または不活性雰囲気中で保護して、ギ酸 1.0M H_2SO_4 0.5M 中に移し、正電位方向よりボテンシアルステップレ各ステップにて一分間保持後電流を測定した。その後、電極の清浄化電極の洗浄を行い、再び ad-atom を析出(被覆率を変化)させながら測定を繰返し、異なる被覆率に対する分極曲線を求めた。これらの操作は電算機制御全自动無人測定装置 RE007 を用いて行った。ad-atom 種は Ge (S=2.0), Sn (S=2.0), Pb (S=2.0), As (S=2.5), Sb (S=2.6), Bi (S=3.0) である。

(結果) 分極曲線の典型的例を図 1 に示す。ad-atom の被覆率の増加とともに酸化電流は増加し極大を経て減少する。0.25 V における酸化電流値を被覆率に対して盛ると図 2 が得られる。この場合は活性極大被覆率は 0.5 であるが、ad-atom 種によって異なる。この活性極大被覆率における電流値を ad-atom の S に対して盛ると図 3 が得られる。電流値が ad-atom の S に依存していることが分る。

考察、白金上におけるギ酸の酸化反応は $\text{HCOOH-Pt}(\text{subs}) = \text{H}^+ + \text{HOOC-Pt}(\text{subs}) + e^-$ を経て、 $\text{HOOC-Pt}(\text{subs}) = \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{Pt}(\text{subs}) + e^-$ となり、同時に触媒毒生成反応 $\text{HCOOH-Pt}(\text{subs}) = \text{HOC-Pt}_3(\text{subs})$ が起り HOC が白金サイトを占め、その結果ギ酸の酸化反応速度が急激に低下すると言われている。

Conway らは Hg の効果につき Hg がサイトをブロックするため触媒毒の生成が抑制されると述べているが、その詳細には言及していない。我々は酸化電流値が ad-atom の S に依存し、S が大きい程、触媒毒生成の抑制効果が大きいことを見出した。このことは、主反応経路に要する隣接白金サイト数を n とし、触媒毒生成反応に要する隣接白金サイト数を n_P とすると、 $n_P > n$ であり、n 個の白金サイトを隣接せしめ、それ以上の白金サイトを隣接せしめないと ad-atom が分散しているものと思われる。



白金上における Sn, Pb ad-atom のインピーダンス法による研究

山梨大学工学部 柴田正実・古屋長一・本尾哲

IV_b族(Ge, Sn, Pb), VB族(As, Sb, Bi)のad-atomは白金電極の二重層領域で酸素を吸着することをパルス法により明らかにした。これらの酸素吸着領域で酸素吸脱着に起因する凝灰容量の増加が表われることをGe, As, Sb, Biについて報告してきた。今回はSn, Pb ad-atomについて調べ、さらにIV_b族, VB族のad-atomの酸素吸脱着の可逆性を比較する。

方法 微量のSnSO₄(あるいはPb(NO₃)₂)を含む0.5M硫酸水溶液中にて、0.05V(RHE)で白金電極上にSn(あるいはPb)原子を電析させた。5mVP-Pの交流を三角波SWEEP(0.05~1.55V, 0.1V/s)に重畠させ、種々の析出率の電極についてCs, RS成分を測定した。

結果 Sn, Pb ad-atomのCsの結果を析出率で盛ると図1の実線となる。破線はすでに報告してGeの結果である。今まで調べてきたIV_b, VB族のad-atomと同様、ad-atomの析出に伴ない酸素吸脱着に起因する微分容量の増大が見られる。IV_b族では図に示した電位において析出率0.5で極大となる。次に可逆度(REV)の求め方を図2に示す。上図はCs-E曲線である。電位Exで ΔE (5mVP-P)の交流分極を行なう場合を考えると測定容量がCの時、電気量は $C \times \Delta E$ となる。交流分極に追従して吸脱着する酸素数を ΔN_{O-M}^{real} とすると、 $\Delta N_{O-M}^{real} \times 2e$ はこの時の電気量である。したがって $C \times \Delta E = \Delta N_{O-M}^{real} \times 2e$ より、 $\Delta N_{O-M}^{real} = C \times \Delta E / 2e$ を求めることができます。下図は吸着酸素数-E電位曲線である。電位Exで電位変化 ΔE に対応して吸着する酸素原子数 ΔN_{O-M}^{ideal} をこの図から求めることができます。 $\Delta N_{O-M}^{real} < \Delta N_{O-M}^{ideal}$ となるが、この差は酸素吸脱着の不可逆性よりくるものである。したがって $\Delta N_{O-M}^{real} / \Delta N_{O-M}^{ideal}$ を可逆性の尺度を示すものと考え、可逆度(REV)と定義する。図1のSnの結果にREVを適用すると図3となる。析出率0.25まではREVはほぼ1であるが、それ以上ではほぼ直線的に減少する。ad-atomは分散析出しているので、析出率0.25までは孤立している。しかし、析出率0.25以上では、だんだんと近接した位置に析出してくる。このように考えると、Sn原子が近接して析出している状態では、酸素をより強く吸着することを示している。PbのREVの結果はSnに比べて非常に小さく、0.1~0.2である。

図1

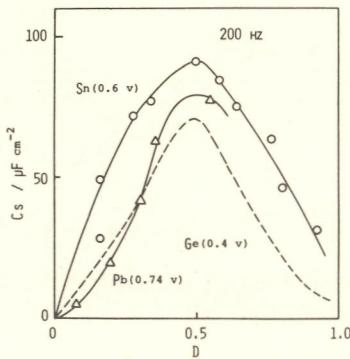


図2

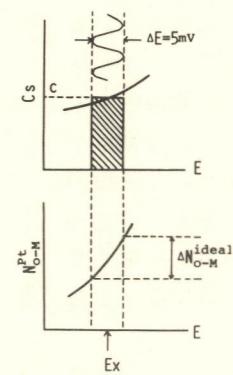
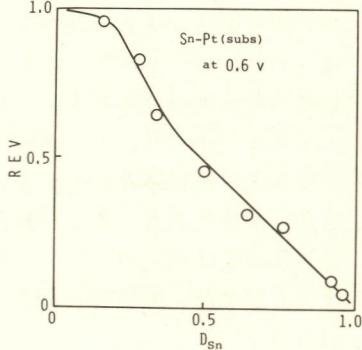


図3



γ相リチウムバナジウムブロンズのカソード挙動

慶應義塾大学工学部

福田 勇夫, 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆

(目的) バナジウムブロンズのリチウム固溶体の酸性溶液中ににおける電極挙動は、Li固溶量の少ない α 相固溶体およびLi固溶量の多い β 相固溶体について、そのカソード還元特性などを明らかにしてきた。本研究においては、 β 相固溶体よりもさらにLi固溶量の多い γ 相固溶体に着目し、酸性水溶液中において、そのカソード還元特性などを明らかにし α 、 β 相固溶体のそれと比較検討した。

(方法) γ 相固溶体は LiVO_3 と V_2O_5 を所定の比で混合した混合物を溶融後、冷却して作成し、さらに粉碎、プレス成型後焼結して試料電極とした。試料の同定は、X線粉末回折法を用いて確認した。測定条件は、 α 、 β 相固溶体の場合と同様、電解液に Clark-Lubs 積衡溶液、対極に白金板、参照電極に飽和甘こう電極を用い、 N_2 雰囲気下、25°Cにおいて、自然電極電位、電位走査法による電流-電位曲線および定電流カソード還元時の電位の経時変化および開回路後の電位の回復曲線の測定より検討を行なった。またカソード還元生成物の分析をX線回折などによって行なった。

(結果) 自然電極電位のpH依存性より、自然電極電位は固相中の5価のバナジウムと Li^+ イオンの固溶量とともに増加する4価のバナジウム間の酸化還元反応によって支配されると推定され、 α 、 β 相固溶体と同様であると考えられた。カソード還元特性は、分極曲線および分極曲線中に現われるいくつかの折れ点のpH依存性(Fig. 1)により推定を行なった。 γ 相固溶体は、 α 、 β 相固溶体と同様、数種の反応が段階的に起り、この内オ1の折れ点の電位とpHが約60mV/pHの傾き

をもつ直線関係を示すことから、この折れ点からの反応は電極固相中の5価のバナジウムの4価への還元反応であると推定され、 α 、 β 相固溶体と共通の過程であると考えられる。さらにオ2の折れ点の電位より卑な電位域では還元生成物の分析結果などと併せて、 β 相バナジウムブロンズが生成されると考えられた。オ3の折れ点の電位は約170mV/pHのpH依存性を示し、また分極後、電極附近が黄変することから、電極固相中の5価のバナジウムの4価のバナジウムイオンへの電気化学的溶解反応であると推定され、 β 相固溶体と同様な過程と考えられる。オ1、オ2の折れ点の電位附近のカソード反応過程を定電流電位-時間曲線の解析などにより、さらに詳しく検討を行なった。

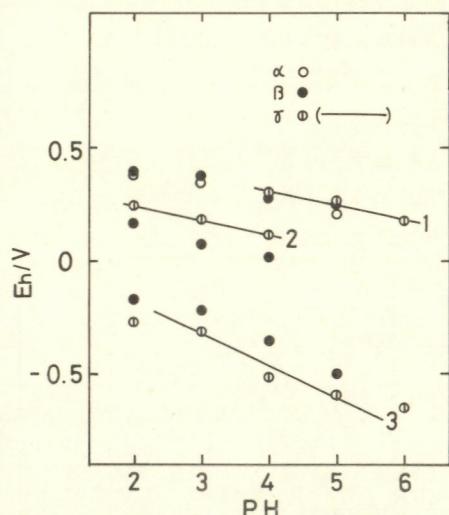


Fig.1 Dependence of polarization potential on pH

鉄-ニッケル系フェライトのアノード挙動

慶應義塾大学工学部

村岡正章, 美浦 隆, 岸 富也, 永井 隆

1 焼結体鉄-ニッケル系フェライト($Ni_xFe_{3-x}O_4$)の酸性溶液中でのアノード挙動については電極組成 x の影響を中心にしてすでに報告し、鉄成分の選択溶解が起こることを明らかにした。本報告ではさらに中性溶液中におけるアノード挙動を電極組成 x への依存性に注目しながら検討を加えた。

2 試料電極は焼結体鉄-ニッケル系フェライト($Ni_xFe_{3-x}O_4$, $0 \leq x \leq 0.87$), 溶液には主に Britton-Robinson 緩衝溶液(PH8~PH4)を用いた。

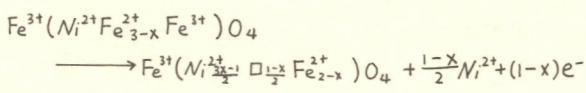
試料をポテンシオスタットを用いてアノード分極させた後、電位をカソード側に走査し、それぞれの場合の通電電気量を測定した。また同時に鉄、ニッケルの溶解量を原子吸光分析により測定し、電極組成、溶液PH、分極電位のアノード挙動に及ぼす影響について検討した。

3. 中性~アルカリ域では酸性域に比べて電極の溶解量は減少し、さらにPH2を境として成分配比も変化する。また、この領域では酸性域と異なり、アノード分極時に通電電気量に比べて金属の溶解量が小さく、さらに分極電位よりカソード側に走査すると、フェライト電極自身の還元電位よりも貴な電位において還元電流が得られることがあり、表面層の生成が推定された。

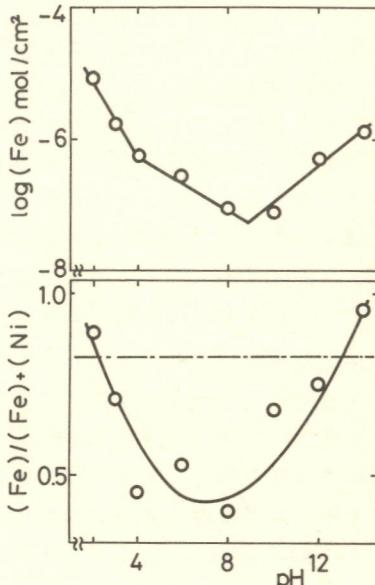
還元電気量はPH4以上ではほぼ一定値を取り、この領域では表面層はほぼ一定量生成すると考えられる。

さらに溶解量が特に小さく表面層の生成が顕著と考えられる中性域において、アノード分極時およびカソード走査時における鉄、ニッケルの溶解量および還元電気量を求め、これ等の値より表面層の組成を各々の電位、PHについて求めた。

この結果PH6付近ではアノード分極時にニッケル成分が次式の反応に従って選択的に溶解し、電極内部の組成よりニッケル成分の少ない表面層が電位に無関係に生成していることが明らかになつた。



中性域ではPH変化に伴う表面組成の変化が大きく、また $x < 0.33$ の組成を持つ電極では上の反応式は成り立たない。これ等のことから、さらに中性域におけるアノード分極下の表面層について検討を加えた。



アノード分極時の鉄の溶解量
および鉄、ニッケルの溶解比率

0.7 V vs. Ag/AgCl / sat. KCl
4 hr 分極 $x = 0.53$

ニッケルボライド上の酸素反応
早稲田大学理工学部

塙坂哲弥, 石橋宏之, 遠藤哲雄, 吉田忠

1目的 Ni_xB の酸素発生反応に対する活性は、電極の焼結温度が $400^{\circ}C$ 以下のものに顕著に現われることはすでに報告したが¹⁾、今回は Ni と B の組成変化が酸素発生反応に及ぼす影響を主として検討した。

2方法 Ni_xB は Ni 粉末と B 粉末を $Ni : B = 3 : 1, 5 : 1, 7 : 1, 10 : 1, 15 : 1, 20 : 1$ のモル比で混合後、プレス成型し、 $400^{\circ}C$ で 4 時間焼結して電極とした。試料の同定、物性の確認は、X 線分析、DTA により行った。酸素発生反応は、6M-KOH 電解液中で主に準定常状態での定電位電流電位測定により行った。

3結果 ここで作製した Ni_xB は、B 含有量が $1/5$ ($B/Ni = 1/5$) 以上の試料において、Ni と Ni_3B の X 線回折ピークを生じ、それ以下の試料では Ni_3B などの硼化物の回折ピークは明確には示されなかった。B 含有量が $1/5$ 以上の場合には酸素発生反応に対して高い活性がみられ、Tafel 直線の傾きは、 120 mV となり陰極上で 47 mV に比較して、異なる酸素発生反応機構をもつものと考えられる。Fig. 1 に、B 含有量と活性エネルギーの関係、また B 含有量と酸素発生域である 600 mV (Hg/HgO) における電流密度の関係を示した。B 含有量の増加とともに、活性エネルギーの低下がみられ、また、電流密度の増加が観察され、B 含有量の増加により酸素発生反応

の活性が高くなっていることは明らかである。

酸素還元反応については、RRDE により検討を行い、酸素還元電流と Ni_xB の酸化物還元電流の重なりにより明確に酸素還元電流の分離はできなかったが、Ring 極において過酸化水素生成電流が確認された。また、交流インピーダンス法による酸素吸着領域の擬似容量値は、Pt 極に比べ非常に大きな値を示し、 Ni_xB 極上での酸素吸着力の大きさなことが予想された。このことは、 Ni_xB 極上の酸素発生反応の活性が高いことを支持し、逆に、酸素還元反応に対し高い活性を示さなかった原因とも考えらる。

(1)電化第46回大会 P.97 (1979)

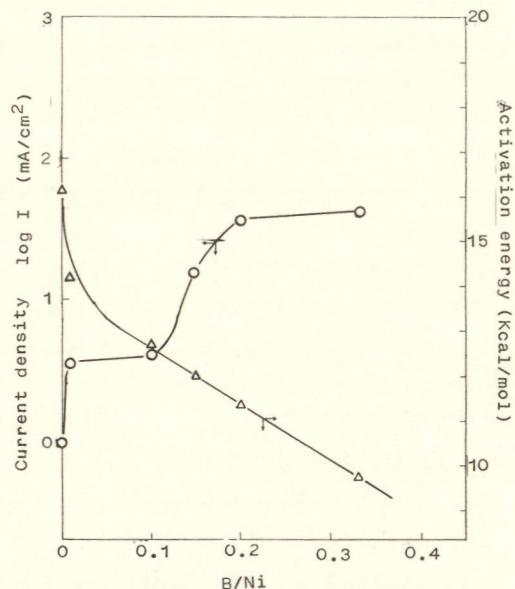


Fig. 1

鉄電極の電気化学的性質に及ぼすイオン注入の効果

高橋勝緒*・岡部芳雄**・河本真理***・岩木正哉*

(* 理化研究所, ** 埼玉工業大学工学部, *** 東京理科大学理工学部)

はじめに: 金属へのイオン注入は金属表面層の色々な性質を制御する方法として研究が進められている。鉄(軟鋼板)表面への種々のイオン注入の効果は、耐摩耗性や耐食性の改善方法として注目されており、鉄電極の電気化学的性質に及ぼす種々のイオン注入効果を比較することは防食技術の基礎ともなる。

方法: 表面を鏡面に研磨した軟鋼板を基材とし、Ar, N, O, Cr, Ni, Cu, Zn 等のイオンを 150 keV の加速器で注入した。試料電極の電気化学的性質は、開回路電位の測定およびサイクリック・ボルタムメトリによって比較した。電解液溶液は、pH 5 の 0.5M 酢酸ナトリウム-酢酸緩衝溶液および pH 8 0.5M 酢酸ナトリウム水溶液系を脱酸素して用いた。

結果: 非注入および N, Ar, Zn 注入試料(注入量 $1 \times 10^{17} \text{ ions cm}^{-2}$)について、アルカリ性溶液(0.5M CH_3COONa)においては、 $E_{\text{open}} = 0 \sim -0.2 \text{ V}_{\text{vs SCE}}$, $\pm 1 \text{ V}_{\text{vs SCE}}$ の電位掃引範囲における電流密度は $+100 \sim -150 \mu\text{A cm}^{-2}$ で、電気化学的に不活性であり、比較的安定な酸化皮膜が存在するものと思われる。さらに Cr 注入試料($3 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$)においては、電流密度は更に少なく($+1 \sim -10 \mu\text{A cm}^{-2}$)、高耐食性が期待される。

酸性溶液(pH 5 酢酸緩衝溶液)におけるサイクリック・ボルタムメトリの結果を図1, 2 に示す。図1は、Zn注入試料における代表的なボルタモグラムであり、図2は、ピークアノード電流密度、 I_{AP} 、と電位掃引回数 n_c の関係を、N, Zn, Cr 注入($1 \times 10^{17} \text{ ions cm}^{-2}$)および非注入試料について示した。Cr 注入試料における I_{AP} は、長時間にわたり明らかに少なく、Fe-Cr 表面が電極不活性であることを示している。N注入では、非注入鉄と類似の傾向が見られ、Zn注入では、鉄電極に比べ、微かながら活性化する傾向が見られる。

Cr注入層の影響を調べるために、注入層を酸素スパッタによって削り取り、残存Cr注入層の効果を調べた。その結果、注入層の残存部分が減少すると、電気化学的に容易に活性化が見られることが、ボルタモグラムの経時変化からわかった。

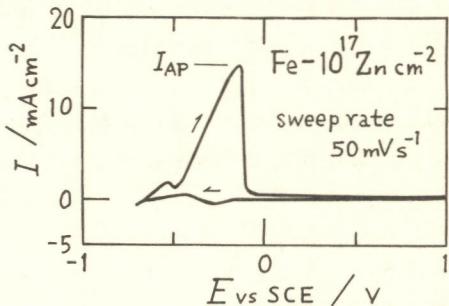


Fig.1 Typical cyclic voltamogram

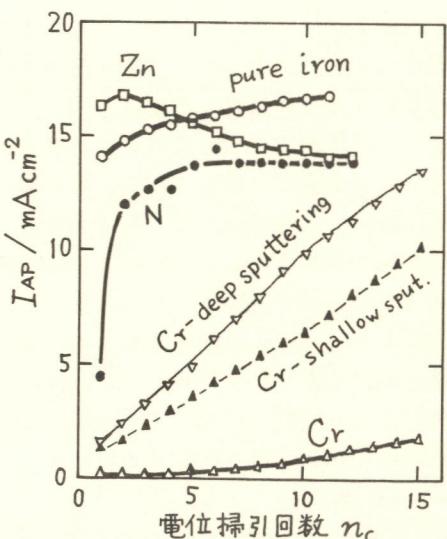


Fig.2 Time dependence of anodic peak current for ion-implanted iron electrode

酢酸プチル/硫酸コバルト水溶液界面におけるコバルト電析物の形態

秋田大学鉱山学部 金児 純征 理化学研究所 玉虫 俊太

1. 目的：さきに酢酸プチル/硫酸亜鉛水溶液界面に電極を挿入して電解還元を行なうと、亜鉛が界面にそって放射状に花模様に成長することを観察した。¹⁾引き続いて種々の金属で試験した結果、コバルトについても酢酸プチル/硫酸コバルト水溶液界面において興味深い電析物が得られたので、その結果について報告する。

2. 方 法：実験装置の原理図を図1に示す。コバルト電析はさきの亜鉛電析の場合と同様に、微動装置を用いて白金線先端を2液相界面に接した位置で固定して行なった。ただし、硫酸コバルト水溶液を電解したときにアノードで生じる沈殿物が電析物の形態におよぼす影響を調べるために、電極配置を工夫したいくつかの電解セルを用いて実験した。

3. 結 果：濃厚コバルト水溶液を用いると、コバルトの場合、亜鉛の場合と同様に比較的簡単に界面電析物が得られるが、再現性のよい結果を得ることはかなり難かしい。とくにアノードをカソードの直下において電析を行なうと、アノードにおける気泡の発生と沈殿物のために溶液全体が汚染され赤色から暗褐色に変色する。そして同一溶液で電析実験を繰り返すと電析物の形態も順次変化するが、どんどん電析しにくくなり、最終的には水素だけが発生するようになる。しかし、図1に示したようにアノードとカソードを分離して電析を行なうと、ほぼ100%の電流効率で再現性のよい電析物が得られる。形態写真の典型例を図2に示す。電析過程を調べると、特徴的な孔雀の羽根模様が現われ、それが放射状に成長しつつ、どんどん枝分れしていく。電析物先端にならほど模様は細かく不明瞭になる。得られた電析物は有機溶媒側に凸であり、水溶液側のところどころに沈積物がある。有機溶媒側は銀色、水溶液側は金色になることが多いが、色あいは一定していない。走査電顕写真によれば、図3に示すように肉眼で識別できる節目の間にさらに細かい節目が波状についており、成長方向に向かって纖維状の縞が入っている。これらのコバルト電析物の形態は、さきに報告した亜鉛電析物の形態とかなり異なっている。

1) 金児・玉虫 電気化学協会第45大会講演要旨集 p.219(1978).

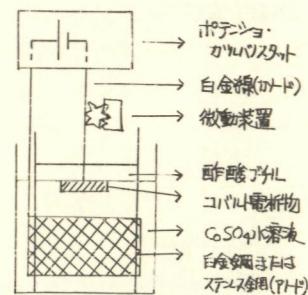


図1 実験装置原理図

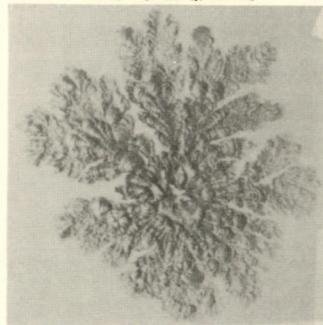


図2 コバルト界面電析物の形態
(定電流法 200mA, 180s, 25°C)

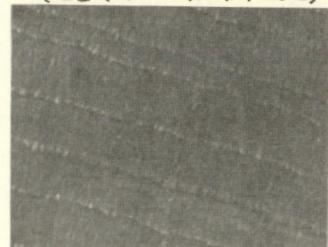


図3 ミクロ組織の走査電顕像

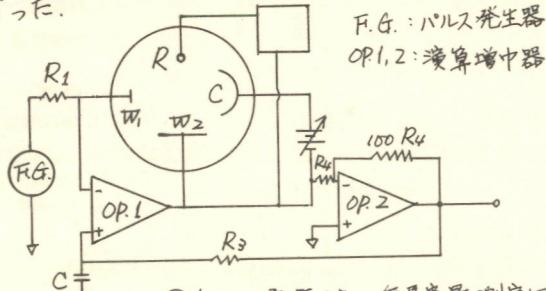
コバルト電析の形態と電位

京都大学工学部工業化学科

吉武 優, 山川宏二, 吉沢四郎

1. 目的 C_0 電析の形態に及ぼす塩素イオンの影響, 及び表面粗さを微分容量の測定により検討した。

2. 方法 微分容量の測定には図1のような四電極法を用い⁽¹⁾, 電極基板には多結晶銅又は白金にコバルトを予備電析したもの用いた。電析液の組成は表1に示す基本液をもとにし, ホウ酸の濃度は一定とし, コバルトイオン, 塩素イオンの濃度を変えて実験を行った。



| | 濃度(M) |
|-----------|-------|
| $CoSO_4$ | 1.17 |
| $CoCl_2$ | 0.19 |
| H_3BO_3 | 0.49 |

$$pH = 3.3$$

表1. 基本液組成, pH

3. 結果 表1の組成で電析を行うと中電流密度域で写真1のようなサテン状めっきが得られる。この条件では、通電量20~30 C/cm²までは電流が増加(定電位条件下)又は過電圧が減少(定電流条件下)が観測され、それ以上析出させると電流・電位ともほぼ一定となる。これを核成長・合体として'78秋季大会で説明したが、今回の二重層容量の変化の測定のうち裏づけられた。(図2)この表面エネルギーの大きい形態は基本液を1/10に稀釈した浴、コバルトイオン濃度が基本液と同じ硫酸コバルト+ホウ酸浴では消失する。1/10に稀釈した浴にKClを加え基本液と塩素イオン濃度を同じにしたものは再びこの形態があらわれる。図3, 4に容量の測定値を示すが、この形態が出現する領域は容量が極大の部分と一致する。以上より、塩素イオンの特異吸着により電析面の表面エネルギーが低下し、サテン状めつきが出現したと考えられる。

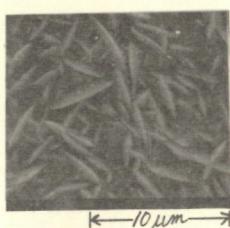


写真1.
基本浴(-0.9V vs $Ag/AgCl$)
 $10 C./cm^2$

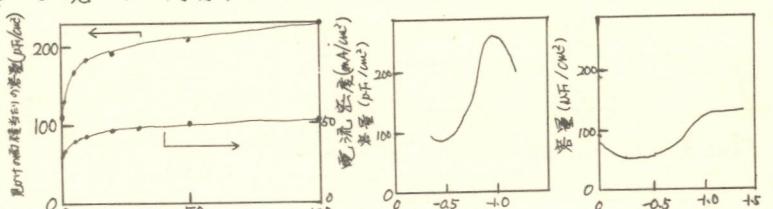


図2. 基本浴
(容量は浸漬電位における値)

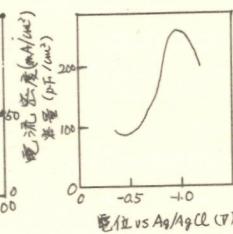


図3. 基本浴 + KCl

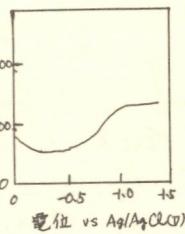


図4. 1/10稀釈

(1) N. Tshernikovski and E. Giladi, *Electrochimica Acta* 16, 579 (1971)

電析における結晶形態不安定性理論 —
その理論的解明と実験的解析(1)
職業訓練大学校 化学系

牧野 繁、青柿 良一、小瀬 豊

[目的] 前報まで筆者らは、電析における結晶形態不安定性論に基づく理論的解析を行って来た。その結果、定電圧、定電流ステップを加えたような非定常拡散中の粉末状結晶粒径の電圧及び電流依存性、さらにはそれらに特有に存在するとと思われるミクロピーク電流の協同効果や枝別れ成長と言った、従来の報告では説明しにくいため現象に考察を加えて来た。本報では、特別に考慮した反射率測定法を用いてまず定電流ステップを加えた非定常拡散中での結晶析出時間と電流密度、濃度の関係を調べて、筆者らの求めた関係式の実験的妥当性を証明し、加えて理論的説明を行う事を目的とした。

[方法] 本現象は不規則に電極系に加わって来るゆらぎ成分、協同効果によって生じるという事から、電極系に加わるゆらぎは不規則で様々。波長成分を含んでいると仮定する。今、問題とするのは結晶が析出する迄の誘導時間である。従って、誘導時間についての式を示す。与えられた一组の波数(f_{in} , f_{out})に対する変形度の式を

$$\rho_n \left[\{f(t) - f_{\text{in}}\} / f_{\text{in}} \right] = f(t) \quad \dots \dots \dots (1)$$

とする。ここで ρ_n は初期に存在する微小な表面変形、 f は初期に加わって来る微小ゆらぎ前後の振幅である。 $f(t) = \exp \{ i(\omega t + \phi_0) \}$ であり、初期のゆらぎ前後である。 ωt は適当な関数を時間で積分したものであり、同一時刻で $f(t)$ は波数 ω に対して極大値を持つ。この極大値を f_{max} として、 $f_{\text{max}} = 1$ $\dots \dots \dots (2)$ とおくと、この時の所用時間 $t = \tau$ では結晶発生迄の誘導時間となると考えられるから、(2)式より

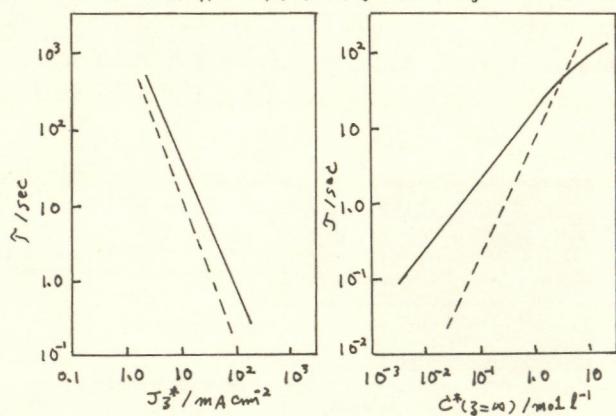
$$\tau = \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} \left(\frac{\pi^2 C^*(z=\infty)^3}{nF D^2 \omega^3} \right)^{1/3}, \text{ 但し } \omega = \frac{J_z^*}{nF D} \quad \dots \dots \dots (3)$$

となる。これが誘導時間の式である。

[結果] Ag極へのAgの析出を例にとって(3)式を計算した結果をFig.1及びFig.2に示した。

(3)式で即ちかん様に、誘導時間で

はビルク濃度 $C^*(z=\infty)$ の1乗に比例し又、電流密度 J_z^* の一乗に比例している。さらに各回中の破線で示した直線は従来より得られてゐるもので傾きは勿論、絶対値においても筆者らの求めたものと大幅に異っていることが分かる。



(1). 電化第46回大会要旨集, P155 (1979)

(2). N. IBL, Application of Mass

Transfer Theory: The Formation of Powder Metal Deposits

Fig.1 Dependence of induction time τ on the current density J_z^* . $C(z=\infty) = 100 \text{ mol/m}^3$

Fig.2 Dependence of induction time τ on the bulk concentration $C(z=\infty)$. $J_z^* = 40 \text{ mA/cm}^2$

電析における結晶形態不安定性理論——
その理論的解明と実験的解析(2)
職業訓練大学校 化学系

次野 敏，青柿 良一，小瀬 豊

〔目的〕 結晶発生迄の誘導時間を測定する方法として従来は電極表面の観察が一般的であった。しかし、この方法を用いる限り低濃度域での短い誘導時間を測定することは、ほとんど不可能といふことが分かる。そこで筆者らは、電極系に乱れを生じさせずに誘導時間測定するため、電極表面の反射率を電析開始から計測することによって結晶発生迄の誘導時間を求めた。

〔方法、実験〕 実験はAg極へのAg析出を例にとって。実験槽は1cm²の銀板をエメリーグラスバッフで研磨した物を用いた。電極系並びに装置の配置をFig.1に示す。図中のD.A(差動アンプ)が反射率測定の装置であり、センサーとして実験槽近傍に赤外発光LED($\lambda=940\text{nm}$)とホトトランジスタを使用した。浴の組成は、 $\text{HClO}_4: 1.0\text{M}$, $\text{AgClO}_4: 0.1\text{M}$, 0.05M , 0.025M , 0.0125M , 0.001M である。

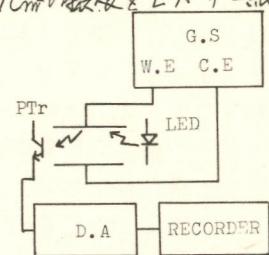


Fig.1 Experimental arrangement

〔結果〕 Fig.2は実際に反射率を測定した場合のレコーダー出力で、図のような点で外挿法を用いて誘導時間である。

Fig.3, Fig.4を見ても明らかのように、従来得られていた直線(破線部分)とは大きく異っている。そして、得られた誘導時間はほぼ筆者らが提出した直線と一致していることが分かる。従って、今回用いたこの方法は結晶析出迄の誘導時間などを測定するには十分実用性があると思われる。

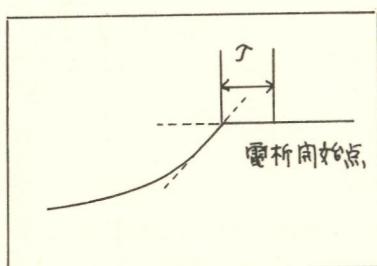


Fig.2 Recorder output

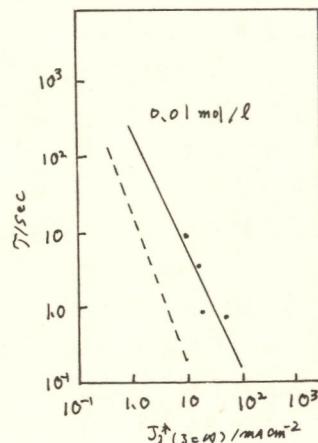


Fig.3 Dependence of induction time on the current density $J_z^*(z=0)$

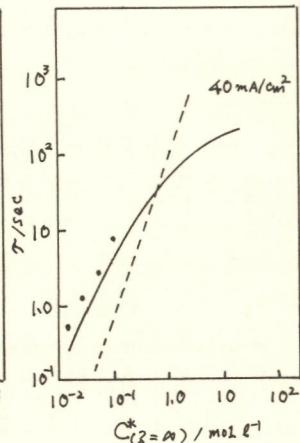


Fig.4 Dependence of induction time on the bulk concentration $C_z^*(z=0)$

硫化ニッケルのアノード挙動

慶大工

花田直紀, 都筑佳子, 三木崇嗣
岸 富也, 永井 隆

1. 組成比が1対1の硫化ニッケルは、金属電導性を有し、電極材料として興味が持たれ、その酸性水溶液中ににおける電極挙動に関しては、カーリード挙動についてすでに報告した。^{1,2)} 本報告では、硫化ニッケルについて、さらにアノード分極時の電極の酸化および溶解反応に着目し、酸性および中性溶液中のアノード挙動を中心に検討を行った。

2. 実験に使用した硫化ニッケルは、硫黄とニッケル粉末を化学量論比が、1対1になるよう秤量し、石英管中に真空封入し、高温合成の後熱処理を行って得た、 β 相の多結晶体である。得られたインゴット状の試料を適当な大きさに割り、樹脂埋めした後、研磨して電極として使用した。また合成された試料は、X線回折の結果、不純物や他の硫化物などは認められなかった。測定は、H型電解セル中で、通常のポテンシオスタットを用い、25℃、窒素雰囲気下で行つた。電極面の観察および分析には、走査型電子顕微鏡および特性X線による分析法を使用し、アノード溶出されたニッケルイオンは、原子吸光分析法により定量分析した。

3. 電位走査法および定電位ステップ法により、I-E曲線を測定したところ、酸・中性域でのアノード分極過程は、2段階で進行しており、専ら電位から1段目では、電位のpH依存性は、見られず、熱力学的に求めた電位とpHの関係より次式 $NiS \rightarrow Ni^{2+} + S + 2e^-$ (I) といい対応が見られた。また2段目の過程においては、中性域において電位のpH依存性が見られた。さらに、電極面からのニッケルイオンのアノード溶出量とpHの関係は、右図に示したように、中性域での溶出量が、酸性域に比べて増加した。これらのことより、2段目の過程においては、(I)式と $NiS + 4H_2O \rightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$ (II) の反応が、同時に進行しており、酸性域においては、(I)式の反応が主に起り、中性域においては、(II)式の反応の割合が、増加しているものと推定された。これらのことについて、さらに電極表面の特性X線による分析から得られた表面組成の変化、ニッケルイオンのアノード溶出量の電気量的定量およびクロノポテンシオメトリーによる表面生成物の電気化学的定量による詳しく述べを行つた。

参照文献

- 1) 松本芳彦, 岸富也, 永井隆, 第8回中部化学実験学協会支部連合秋季大会予稿集 p.147 (1977)
- 2) 花田直紀, 三笠純生, 岸富也, 永井隆, 電気化学協会第46回大会予稿集 p.99 (1979)

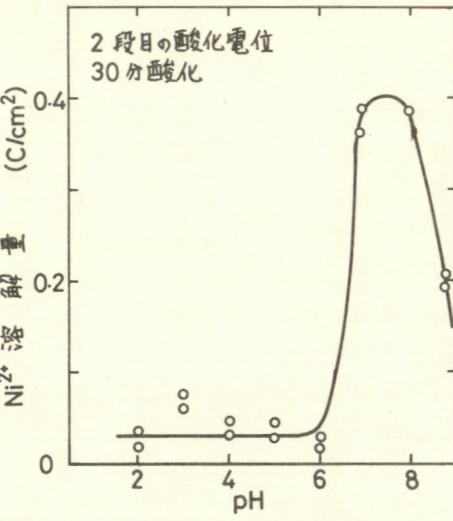


図. ニッケル溶解量とpHの関係

鉄を固溶した硫化ニッケルの電極挙動

慶大工

乙部和子, 花田直紀
岸富也, 永井 隆

1. 硫化ニッケル(NiS)の酸性水溶液中における電極挙動についてはすでに報告^{1), 2)}してきたが、本研究においては、 β 相NiS中のニッケルを一部他の金属で置換した場合、電極挙動がどのように変化するかを、鉄を置換固溶させた場合について、特に分極下の電極自身の関与する反応に着目し、検討を試みた。

2. 試料電極としては、硫黄、ニッケル粉末、および鉄粉末の所定量を混合後、石英管中に真空封入し、気-固反応によって硫化物を生成させた後、熱処理してえられた β 相 $Ni_{1-x}Fe_xS$ ($x=0.00 \sim 0.05$) の多結晶体を用いた。X線分析結果などから、試料は β 相 NiS と同様の結晶構造をもち、固溶した Fe はすべて格子点を占める Ni と置換固溶していることが確認された。電解液には、pH3.3 の Britton-Robinson 緩衝液を用い、実験は、通常のポテンショーガルバノスタットを使用し、大気開放下、窒素雰囲気下、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行なった。また、分極によって生成した Ni^{2+} イオンおよび Fe^{2+} イオンは原子吸光により定量分析した。

3. 定電位ステップ法によるカリード分極曲線の形状は、鉄固溶量による差異は認められず、酸素還元反応 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)、硫化物のカリード還元反応 ($\text{NiS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{S}$)、水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) からなるカリード分極挙動は鉄固溶量にほとんど影響されない。この内、硫化物の還元反応は、電極表面の硫黄への水素の吸着過程が律速段階であるため、鉄固溶の影響が小さいものと考えられた。これに対し、アノード分極挙動においては、電位走査法による分極曲線のうち、硫化物の酸化反応と推定される反応の Tafel 領域部分が鉄固溶量に対し変化がみられ、その傾きは鉄固溶量の増加につれて減少した。その Tafel 領域における一定電位で定電位酸化した時の、各成分金属の溶解量と鉄固溶量の関係は、Fig.-I に示すように、鉄固溶量の増加に対し、 Ni^{2+} 溶解量が増加し、 Fe^{2+} 溶解量が減少すること、さらに、各成分金属溶解量の比は、結晶中のそれと異なり、鉄固溶量に依存していることが明らかとなった。この現象を、硫化物中の鉄の固溶による各成分金属原子の結晶中の安定性と関連させて検討した。

〈参考文献〉

- 1) 松本芳彦、岸富也、永井隆、第8回中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿集 p.147 (1977)
- 2) 花田直紀、三笠純生、岸富也、永井隆、電気化学協会第46回大会予稿集 p.99 (1979)

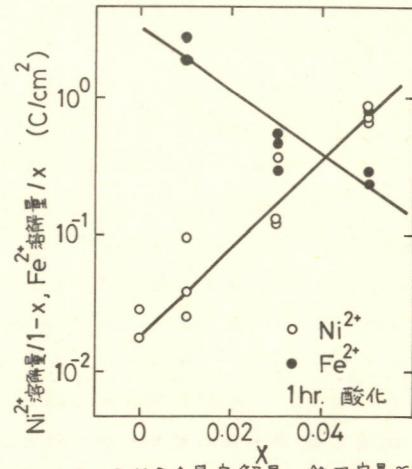


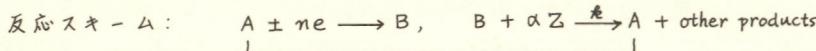
Fig.-I 各成分金属溶解量と鉄固溶量との関係
(酸化電位 +0.75 V vs. S.C.E.)

高次化学反応を含む電極反応の限界電流-時間曲線(2)

2次接触反応電流

東京工業大学大学院総合理工学研究科

山口秀一郎・徳田耕一・松田博明



で表わされる接触反応電流について、平板電極にかけるボテンシャル・ステップ法に対する境界値問題は次のようになる。

$$\begin{cases} \frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \kappa Z B \\ \frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \kappa Z B \\ \frac{\partial Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - \alpha \kappa Z B \end{cases}$$

初期および境界条件

$$\left. \begin{array}{l} t=0, x \geq 0 \\ t > 0, x \rightarrow \infty \end{array} \right\}: A=A^*, B=0, Z=Z^*$$

$$t > 0, x=0: A=0, D_A \frac{\partial A}{\partial x} = -D_B \frac{\partial B}{\partial x} = i_c/mF$$

$$D_Z \frac{\partial Z}{\partial x} = 0$$

ここで、 A, B, Z はそれぞれ化学種 A, B, Z の濃度であり、 D_j は j 種の拡散係数、また i_c は接触反応電流密度であり、 α は反応機構によりきまる数値である。また Z^* は初期濃度である。

溶液中 A と Z が多量に存在する ($(Z^*/\alpha)/A^* \gg 1$) ルイ、上の化学反応は擬1次反応として取り扱うことができる、Delahay らにより次式が与えられている。

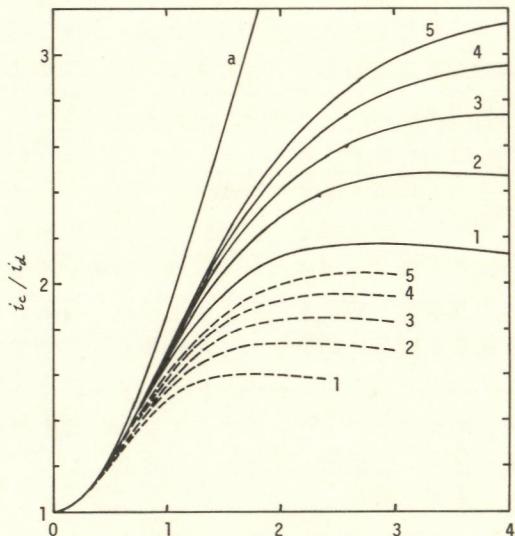
$$i_c/i_d = \sqrt{\pi} \sqrt{\lambda} \operatorname{erf}(\sqrt{\lambda}) + \exp(-\lambda) \quad (1)$$

ここで、 $i_d = NF\sqrt{D_A} A^*/\sqrt{\pi E}$ 、 $\lambda = \kappa Z^* t$ である。しかししながら、実験上、A と Z を同程度の濃度で存在させる方が望ましい場合がしばしばあり、2次反応としての理論的取り扱いが必要とされる。本研究では、上記境界値問題を、差分法陽解法を用いて数値計算により解いた。

i_c/i_d の $\sqrt{\kappa Z^* t}$ に対する依存性の一例を右図に示す。実線 5 は、式 (1) を示している。この図においては、 $D_B = D_A$ を仮定している。電流の大きさは、拡散係数の比 D_Z/D_A に大きく依存しており、

i_c/i_d の値はある時間で最大値をとることがわかる。その最大値は $D_A = D_Z$ の場合でも $(Z^*/\alpha)/A^* + 1$ の値より、いくらか大きくなる。このような作用曲線から反応速度定数を求めることができる。

$\text{Fe}^{II}-\text{EDTA}/\text{Fe}^{II}-\text{EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系について、これを適用した結果について述べる。

 i_c/i_d の $(\kappa Z^* t)^{1/2}$ に対する依存性実線は $(Z^*/\alpha)/A^* = 1$ 、破線は $(Z^*/\alpha)/A^* = 0.5$ 、図中の数字は D_Z/D_A の値を表す

非水溶媒用対流ボルタンメトリーセル

東京工業大学総合理工学研究科

杉本秀夫, 徳田耕一, 松田博明

〔目的〕 非水溶媒を用いた対流ボルタンメトリーは、すべての操作が完全密閉系で行なわれれば理想的である。この目的のために一様回転層流中に置かれた静止リングーディスク電極を使用するボルタンメトリー用の電解セルを試作(先に報告¹⁾したが、そのセルでは多量の試料溶液を必要とし、また溶液抵抗が大きいなどの問題があり、本報告ではこの点での電解セルの改良を試みた。

〔方法〕 今回試作した装置では、必要とする試料溶流量は約0.1mlであり、溶液抵抗を減少させるためにセル中の流動を乱さない程度まで参照電極室のキャビラリ先端の位置を作動電極に近づけた。まず1M KCl水溶液中で、復極剤に $\text{K}_4(\text{CN})_6^{2-}$ 、参照電極にS.C.E.を用い理論式²⁾と比較して流動状態が適切である事を確かめた。

次に、溶媒として、不活性ガス気流下で3回蒸留したアセトニトリル、支持電解質に1Mテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩、復極剤として1mMフェロセンを用いて電流-電位曲線を測定した。作動電極としてAuリングおよびディスク電極、対極にPt電極電極、参照電極としてAg/0.05M Ag⁺を用いた。なお溶液調製は真空ライン中を行なった。

〔結果〕 この系で得られた電流-電位曲線の通常 $\log I / I_0$ プロットの逆勾配は、可逆電気反応に相当するほぼ59 mVの値を示し、非水溶媒を用いた系でしばしば問題となる溶液抵抗は無視できることが解った。

また、リングおよびディスク電極を用いたそれ以外の場合の限界電流(I_d)に対して、Fig. 1 に示すような原点を通る直線を与えた。

現在、同系を用いてリングーディスク電極での補集率等の検討を行なっていいる。

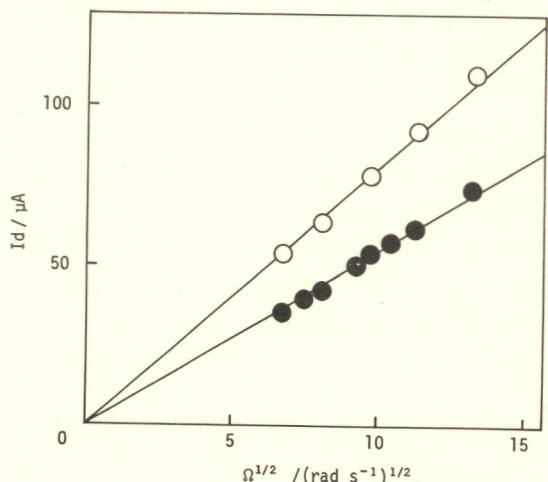


Fig. 1 Dependence of the limiting diffusion current, I_d , on the rotation speed of the rotor, Ω . $C^{\circ}=1 \text{ mmol dm}^{-3}$.
 (●) Disk electrode, (○) ring electrode.

1) S.HAMADA and H.MATSUDA, Review of Polarography, 22, 127 (1976).

2) H.MATSUDA, J. Electroanal. Chem., 38, 159 (1972).

定電位測定における液抵抗誤差と分極曲線の歪みについて

東方技研

呂 秋成

〔目的〕 電極の分極特性を測定する場合、照合電極と試料極間のオーム降下（IR誤差）が大きいと真の分極測定は困難になる。この液抵抗誤差を電位制御の状態のまま、測定および補償する方法を考案したので、この方法、装置および測定結果について報告する。

〔方法〕 液抵抗測定システムのブロック図を図1に示す。これはパルス発生器（P）、ポテンシオスタット（PS）、電流検出装置（IV）を含んだ正帰還システムである。液抵抗の測定を行う場合、数100 Hzの電位パルスを試料に与える。このパルスはS/N比をあげるために、巣巣には矩形波ではなく、時間とともに減衰するように整形されている。IRドロップに等しい電圧分がポテンシオスタットに正帰還されると、システムは共振するので、共振直前に、自動的に検知して、適当な帰還量を設定する。この帰還量がIR誤差に対する補正分である。従って、測定された液抵抗値は常に真の値より小さいので、システムは共振を起さない。共振を事前に検知する方法は、電流波形の微分値の極性変化の回数をデジタル的に数え、一定の数を超えると警告ランプが点灯するようになっている。図2-1は共振直前の電流波形（適正値）で、図2-2は共振しががっている波形（オーバー補正）である。

パルスは液抵抗測定時の双印加され、分極測定時は切り離される。

〔結果〕 (1) 純抵抗とキャパシターをいろいろ組合せた模擬セルでテストした結果、容量の極端に小さい組合せを除き、0.05~1 MΩの直列抵抗が96~98%の精度で測定された。(2) 試料極と対極が同心円筒状になっているセルに水道水から1規定硫酸まで導電率の違う溶液を入れて実測した。同心円筒セルは電流分布が均一であるよ、理論的に液抵抗値が計算できるので、本装置の検証に便利である。 $R = (P/2\pi l) \ln(r_1/r_2)$ 。測定値は計算値の93~95%にある。(3) 電流分布の不均一なセルについては「液抵抗」の定義が難かしいが液抵抗値は測定できる。(4) 電位走査法で得られた分極曲線を図3に示す。IRドロップを補償しない分極曲線^Aは、補償したもの^Bとは、明らかに形が異り、その歪みは事後のデータ処理では簡単に補正されないことがわかる。

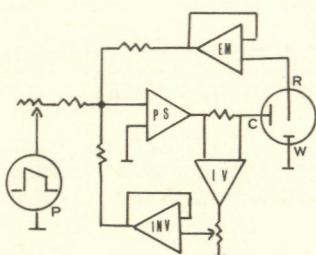


図1

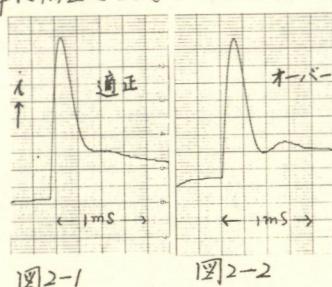


図2-1

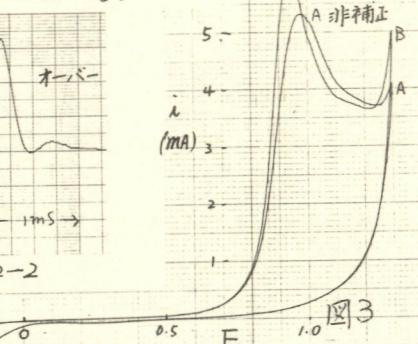


図2-2

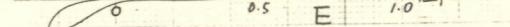


図3

カドミウムイオン選択性電極における銀の役割についての考察

東京大学工学部 仁木栄次 白井ひで子

CdS 燃結体 (CdS + ①, 又は $\text{CdS} + \text{In}_2\text{S}_3$ ②) を電極膜としたカドミウム・イオン選択性電極の Cd^{2+} イオン濃度変化に対する電位応答は、膜面の研磨後 2 ~ 3 日の経過では、エルニスト式の傾斜の約 3 度である。インジウムを含む電極膜ではその数週間後により大きい応答を示す様になる。①, ② の電極電位 (図 1 の構成) が $-30 \text{ mV} \sim -110 \text{ mV}$ vs. SCE ($1 \times 10^{-4} \text{ M Cd}^{2+}, 0.1 \text{ M NaAcO}$) になると膜面に Ag_2O を生成させる (電極を AgNO_3 濃液中に浸す) と、数分 ~ 1 日後には、その電位応答は、 Cd^{2+} イオン濃度が $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 域で、 Cd^{2+} イオンの濃度変化に対する、エルニスト式の傾斜に極く近く、電位応答も速くなり、更にまた、電極膜の抵抗が数 Ω ~ 数 10Ω であるなど、イオン選択性電極としての性能を向上させた。カドミウム・イオン選択性電極の電位応答に対する膜面にドーピングした銀の役割については検討をすこりた。

電極膜は、 CdS 粉末だけ、または CdS 粉末に $\text{In}(\text{In}_2\text{S}_3$ として 1 ~ 3 重量%) を加え、加圧、成型後、電気炉中で $750 \sim 800^\circ\text{C}$, 30 ~ 90 分間焼結し、電極支持管に固定する。(図 1)。膜面は機械的な研磨 (ダイヤモンドペーストを使用) で鏡面にすこり。電極膜面には、種々の表面準位が存在するが、 CdS の吸収端波長より長波長側の光 ($1000 \sim 500 \text{ m}\mu$) で電極電位が変化するところから、その分光特性からエネルギー準位の存在を確かめた。図 2 は、試作した電極膜の中の速い応答を示す電極膜の $1 \times 10^{-3} \text{ M Cd}^{2+}, 0.1 \text{ M NaAcO}$ 濃液中の分光特性である。電位変化を生ずる光の波長から、伝導帶下 $0.44, 0.72 \text{ eV}$ 附近に、励起子小の電子を捕らえた準位が存在するこことがわかる。電位変化は、 $1 \times 10^{-6} \text{ M Cd}^{2+}, 0.1 \text{ M NaAcO}$ 中では $1 \times 10^{-3} \text{ M Cd}^{2+}$ 中より小さく、 0.4 eV のエネルギー準位は、S の空格子準位と、ドナー型の準位との間に位置するといふべきである。この膜面には、 Ag のドーピングは、ドナー型とは反対のアクセプター型の準位をつくす。従つて、適量の Ag をドーピングして、ドナー型の準位は、相殺され、溶液中の Cd^{2+} イオン濃度が増減する、両エネルギー準位の割合が異つてゐるものと考える。

即ち、膜面にドーピングした Ag は、 CdS 面にあつてドナー型のエネルギー準位の数を、見かけ上減らす働きをもつものと考える。

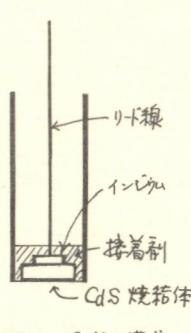
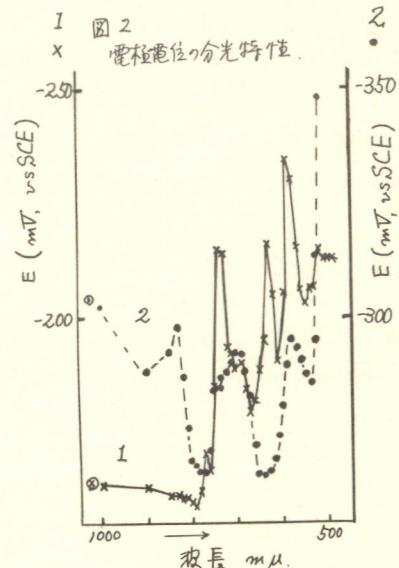


図 1 電極構成



Ag/AgClO_4 (in CH_3CN) 基準電極の特性

熊本大工 安河内一夫, 谷口功, 山口博子, 五島祐治朗

1. 電極反応の測定において基準電極の重要性は周知であり、種々の溶媒について優れた基準電極が報告されている。¹⁾ しかし、日々の基準電極の特性については不明な点も少なくない。そこで本研究ではアセトニトリル(MeCN)中で広く用いられている Ag/Ag^+ 系基準電極について、使用に際して重要なと考へられる観察からその特性について検討した。

2. 実験は、 $\text{SCE} \parallel \text{Sat. KCl}$ 寒天塩橋 $\parallel \text{Sat. KCl}$ $\text{Ag}^+ \parallel 1 \text{M NaClO}_4$ 寒天塩橋 $\parallel 1 \text{M NaClO}_4/\text{MeCN}$ $\parallel 1 \text{M NaClO}_4/\text{MeCN}$ 塩橋 $\parallel \text{AgClO}_4/\text{MeCN} \parallel \text{AgClO}_4/\text{MeCN} \parallel \text{Ag}$ で構成した電池の起電力を測定し、 Ag/Ag^+ 基準電極電位(vs. SCE)の特性を検討した。測定には入カインピーダンス(R_{in}) $10^{11}\Omega$ のデジタルボルトメーターまたは $R_{in}=10 \text{ M}\Omega$ の記録計を用いた。測定値は電位差計方式による測定値と $\pm 1 \text{ mV}$ 以内の精度で一致した。また日々の測定値の再現性は $\pm 1 \text{ mV}$ 以内である。なお、MeCN に接する塩橋はあらかじめ 24 時間以上同一溶液に浸漬した後、使用に供した。

3. $\text{Ag}/(0.1 \text{ M Ag}^+)$ 系の電極電位は、 $240 \pm 1 \text{ mV}$ (vs. SCE) を数時間の測定に対して十分な安定性を示した。測定値が Larson ら²⁾ の報告値 (301 mV vs. SCE) と異なるのは Ag 極および SCE 両の接続法の相違によるものと考えられる。また、数 10 時間以上の測定でみられる Ag 極の電位の低下は ($\approx 5 \sim 10 \text{ mV}$)、MeCN と接した寒天塩橋の脱水による抵抗の増大によるものである。 Ag/Ag^+ 基準電極は、 Ag^+ 濃度に対して Nernst 式を満足し ($\partial E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} / \partial \log [\text{Ag}^+] = 60 \text{ mV}$ at 25°C)、分極の過電圧も極めて小さく (1 mA/cm^2 に対して 1 mV 以下) Ag 極の表面積が 10 mm^2 程度でも通常の基準電極として機能した。また、 Ag/Ag^+ 系が非水溶媒中で用いられることがから、系への水の混入がどの程度での電極電位に影響するかが使用上極めて興味ある点であるが、Fig. 1 に示した様に、10% 程度の水分を含む場合においても、電極電位は $\pm 2 \text{ mV}$ の範囲内で一定であった。さらに、種々の温度で測定した上記電池の起電力から SCE の温度変化分をさし引いて求めた Ag/Ag^+ 系の正味の電極電位の温度係数は、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲内で 0.223 mV/deg で直線的に変化した。

- 1) J.N. Butler, "Adv. in Electrochem. and Electrochem. Eng.", Vol. 7, Ed. by P. Delahay and C.W. Tobias Inter-science, N.Y. (1970).
- 2) R.C. Larson, R.T. Iwamoto, and R.N. Adams, Anal. Chim. Acta, 25, 371 (1961).

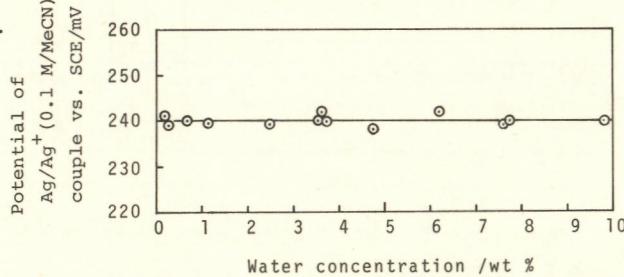


Fig. 1. Variation of the potential of the Ag/Ag^+ couple as a function of the content of water in MeCN

ステンレス鋼のすきま腐食の成長過程 (II)

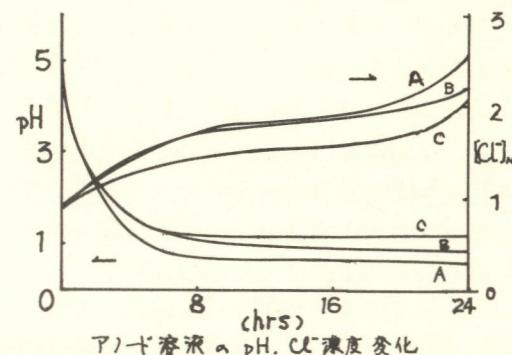
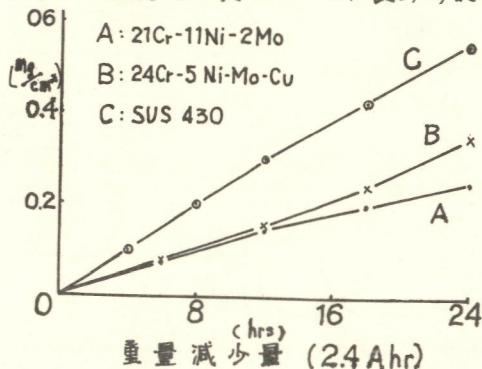
山梨大・工芸部 初鹿 敏明, 早川 保昌
東京大・工芸部 久松 敏弘

1. 前報では塩化物水溶液中のステンレス鋼のすきま腐食の成長条件（塩化物濃度とpHの低下）が鋼種によって異なることを示した。また、これは添加合金元素の種類によるもので、添加によりスキマ内の溶液組成が変化するためであることを電気化学的に示した。

今日はすきま腐食対策の一環として、これまで耐食鋼として使用されている高Cr系のステンレス鋼について耐食性に及ぼす合金元素の添加による影響を成長過程における溶液組成の変化と到達pH値の関係から検討を行なった。なお、この特異的なpH値を示す溶液の化学的性質に関連する緩衝容量についても調べた。

2. 実験装置は前回と同様にアクリル製のマクロセルモデル電解槽を使用した。試料金属材料は高Cr系のステンレス鋼A.(21Cr-11Ni-2Mo)とB.(24Cr-5Ni-Mo-Cu)を既定の前処理して用いた。NaCl水溶液(0.9~5N)中で定電解した後のアノード溶液のCl⁻濃度とpH値そして金属イオン濃度を各々測定した。また、酸とアルカリ滴定で溶液の緩衝容量を測定した。

3. 5% NaCl水溶液中の試料金属の重量減少量(2.4A·hr)はこれまでの普通鋼(SUS 430, 304)に比べて少なく、Cl⁻濃度の濃縮は前回のSUS 304 改良鋼(18Cr-12Ni-Cu)と同様に高かった。また到達した溶液のpH値はこれまでのものより一層低く、それよりA材(pH 0.66), B材(pH 0.82)であった。この数値はNaCl初期濃度に依存してどうに低下するか、緩衝性は多少悪くなつた。また溶液中の金属元素の分析により、溶解中の各元素の組成変化を調べてみると、各々高原子価のFe³⁺, Cr⁶⁺などが多くを占め、普通鋼で認めたFe²⁺, Cr³⁺の割合と著しく相違していた。これらの吸收スペクトルの測定結果(Cr⁶⁺はCrO₄²⁻)と一致していた。さらに定常なpH値に到達した時の試料の電極電位は0.75VSE近い貴な電位を示し、溶液のRedox電位も+0.5VSE付近にあった。またこの時の溶液の緩衝容量の測定からは、合金元素の添加により緩衝性の変化は僅しく、重量減少量の少ない鋼種ほど大きくなることが認められた。



D. 小林, 初鹿, 早川, 久松 第46回電気大会講演予稿集, p 185 (1979, 大阪)

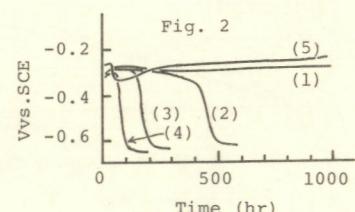
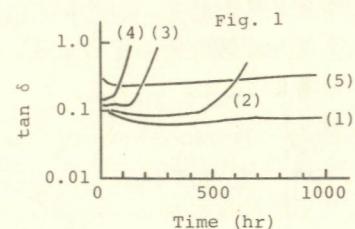
タールエポキシ塗料の防食性能

東京理科大学理工学部 関根功, 太田清和

1. タールエポキシ塗料は、タールの防水性とエポキシの付着力を兼ね備えた現在最も優れた塗料の一つであり、その利用も広範囲に及んでいる。そこで、タールとエポキシの混合比を変えることによってその防食性能(耐塩水性)がどのように変化するかを種々の電気化学的方法で検討を行なった。

2. 塗料はタールとエポキシとの比が(1) 1:1, (2) 3:2, (3) 2:3, (4) 2:1 のタールエポキシ塗料および(5)タールを含まないノンタール塗料の5種類を使用した。これらの塗料を冷間圧延鋼板(SPCCB, 7×15cm)に刷毛塗りした。これを3%食塩水($30 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)に浸し、一定周波数(3kHz)で交流抵抗および容量の経時変化を測定した。さらに48時間経過後の周波数特性を求め、それより $\tan\delta$ を算出した。また自然電極電位の経時変化や腐食速度計を用いて分極曲線より絶縁抵抗並びに腐食電流を求めた。

3. 3%食塩水中での $\tan\delta$ の経時変化(Fig. 1)は測定したどの塗料でも浸漬直後急速に増加するが、24時間前後経過した後はほぼ一定値を示した。この $\tan\delta$ は、(4)では約70時間、(3)では約140時間、(2)では約450時間経過後急速に増加した。これに対し(1)と(5)では1000時間経過してもこのような変化は見られなかった。自然電極電位の経時変化(Fig. 2)は浸漬直後どの塗料についても $-0.25 \sim -0.35\text{ V}$ (vs. SCE) でほぼ一定値を示し、その後(2), (3), (4)については急激に卑な電位に移行した。この時間は、 $\tan\delta$ の急に変化した時間にはほぼ対応しており、最終的には -0.65 V 前後で一定となった。これに対して(1)と(5)では1000時間経過してもこのような変化は見られなかった。したがって $\tan\delta$ や自然電極電位の急速に変化した時点での塗膜が劣化し、 Fe^{2+} の溶出が急速に増大したものと考えられる。特に $\tan\delta$ については(1)～(4)のタールエポキシ塗料では、浸漬約24時間経過後一定値を示した時点で $\tan\delta$ の値が小さいものほど長期間劣化に耐えていることがわかる。しかし(5)については、一定値を示した時点では他のどの塗料よりも大きな値を示している。したがって初期の $\tan\delta$ の値の大小によって、ある程度塗膜の防食性能を比較できるものの単にそれだけで判断してしまうのは適当でないと考えられる。浸漬48時間経過した時の $\tan\delta$ の周波数特性は、どの塗料も高周波数域では小さく、低周波数になるにつれて大きな値を示した。この周波数と $\tan\delta$ との関係を両対数のグラフにプロットするとなどらかな曲線が得られた。この曲線の傾きが小さく、 $\tan\delta$ の値が小さいものほど防食性能が良いと考えられる。このことは腐食電流の結果からも確認された。したがってタールエポキシ塗料だけの塗膜の防食性能は(1)が最も良く、(2), (3), (4)の順で悪くなることが明らかになった。



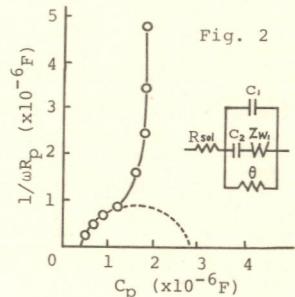
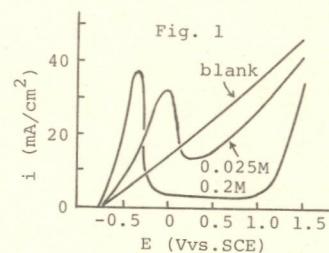
軟鋼の腐食に及ぼすオキシ酸塩の影響

東理大・理工 関根功, 谷沢和彦, 望月敬史

1. 従来オキシ酸塩は金属の除錆剤として多く利用されている。しかしそれらの作用機構並びに電極界面現象についてはほとんど知られていない。そこで、本研究では軟鋼に及ぼすオキシ酸塩の影響についての知見を得るために検討を行なった。

2. 実験は、(1)腐食重量減、(2)腐食速度、(3)分極曲線、(4)インピーダンス測定を行なった。軟鋼はSS41で、これを一定の方法で前処理して使用した。試料溶液はブランク液に0.003% 食塩水、添加したオキシ酸塩は酒石酸ナトリウム(ST), クエン酸ナトリウム(SC)である。この濃度は0.025, 0.05, 0.1, 0.2Mである。測定は(1)(2)では室温、(3)(4)では $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, pHはSTが 7.1 ± 0.5 , SCは 8.0 ± 0.5 で行なった。インピーダンス測定は、10Hz~8KHzの範囲で位相敏感検波器(PSD)を用いて行なった。

3. 腐食重量減の測定では浸漬後4週間でオキシ酸塩の添加により腐食は促進された。この腐食の促進は腐食速度からも認められた。分極曲線(Fig.1)は、活性領域の -0.5 V ではSCの添加濃度とともに上昇し、逆に濃度の高い方が不動態電位域は拡大し、低い電流値を示した。これは活性域では外部ヘルムホルツ面に吸着したオキシアニオンにより Fe^{2+} が水溶性キレートを生成するので腐食は促進されるが、不動態領域ではオキシアニオンが内部ヘルムホルツ層まで吸着し、 Fe^{2+} の溶出の活性点を被覆するため防食性を示すと考えられる。即ち、インピーダンス測定から求めた二重層容量 C_{dl} は、活性領域では $200 \sim 300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であるが、不動態領域では $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 前後まで減少していることから、不動態領域では内部ヘルムホルツ層を平行板コンデンサーに近似すれば、平行板間の距離がオキシアニオンの吸着により増加するので容量が減少するものと考えられる。さらにこの C_{dl} については複素容量平面プロット(Y/ω)を行ない検討した。Fig.2は0.2M-SC, -0.5 V の Y/ω 平面プロットの一例である。高周波数域でのquarter circleは、おそらく Cl^- の特異吸着を示し、この Cl^- は貴な電位になるほど脱着する。低周波数域における C_p 軸に垂直な半直線は鉄の溶解反応において電荷移動過程が律速であることを示すと考えられ、この電極界面はFig.2の等価回路で表わすことができる。 θ (電荷移動抵抗), R_{sol} (溶液抵抗), Z_{W_1} (吸脱着反応のWarburgインピーダンス), C_1 (無限周波数容量), C_2 (吸着擬似容量)、ここで C_{dl} は $C_1 + C_2$ に相当する。一方、不動態領域では θ と直列にWarburgインピーダンスが加わり、鉄の溶解反応が電荷移動過程と拡散過程の混合律速となっているためFig.2の -0.5 V とは異なる等価回路が考えられた。



無電解メッキ皮膜の諸物性に及ぼす活性化および促進化処理効果

早稲田大学理工学部* 日本電気中央研究所**

逢坂哲弥*, 後藤文男**, 長坂英昭*, 菅原文雄*

目的 無電解メッキ ($Ni-B$, $Co-P$) の前処理用触媒 $PdCl_2/SnCl_4$ 系の活性化及び促進化処理条件が、緩和時間、メッキ速度、皮膜磁性等に与える効果を検討した。

方法 電気化学測定、触媒系調製は前報⁽¹⁾の通り。磁気特性測定には銅基板上 $Co-P$ メッキしたもの用いた。電顕観察にはコロジオンまたはアセチルセルロースを基板として用いた。

結果 浸漬からメッキ開始までの緩和時間の測定より、促進化処理時間ヒ付いて、 $NaOH$ の場合最大の活性を示す最適時間を経た後活性が低下するか、その他の促進液では最適時間後の活性低下は顕著でないことがわかった。これは促進化処理短時間では過剰の Sn を除去して活性を向上させよか、 $NaOH$ では Pd の除去も大きくなり長時間浸漬での活性低下を招くものと考えられる。メッキ膜厚約 1000Å 以下の初期のメッキ速度は促進化処理液の種類により依存した。 $Co-P$ メッキ膜(膜厚 $\approx 500\text{ Å}$)における各種活性化処理、促進化処理と磁気特性の関係を表に示す。 Hc は概ね $NaOH$, HCl , H_2SO_4 , NH_4OH , NH_4BF_4 の順で増加し、角形比はその順で減少する。前処理なしのブランクヒ付いて Al 接触始動、電気メッキの値を欄外に示す。前処理により Hc を広範囲に変えうることができ、角形比の向上がはかれた。

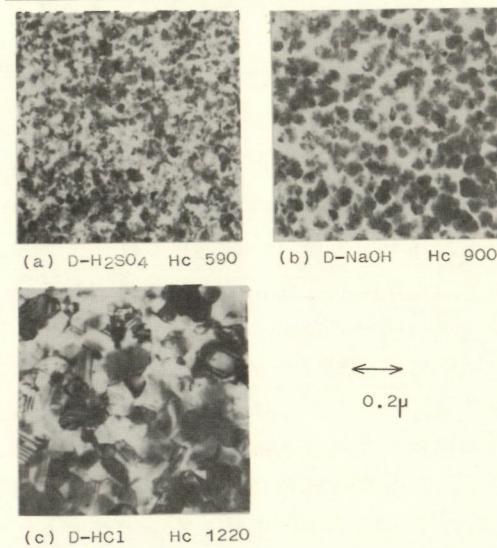
前処理段階での電顕観察では、活性液の種類により吸着された触媒コロイド粒径が異なり、促進化処理ではコロイド粒子の除去だけでなく微細粒子の凝集が見られた。更に興味ある事は前処理の他に基板の違いも磁気特性に影響し、アセチルセルロースと銅板では著しく異なる Hc を示した。 $Co-P$ メッキ膜の電顕写真(a), (b), (c)では促進液の種類により粒径が大きく変化し、粒径と Hc の間に相関関係のあることがわかった。前処理効果はメッキ速度の差、メッキ粒径の差を生じ、基板の差(表面粗度、親水性の程度)が起因する粒径差も加わり磁気特性に変化を生じていいものと思われる。

Table. Effect of Activation and Acceleration on Magnetic properties.

| Act | Acc | NaOH | HCl | H_2SO_4 | NH_4OH | NH_4BF_4 |
|-----|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A | Hc (Oe) $B_{Br/Bm}(-)$ | 630 0.672 | 610 0.531 | — | — | — |
| D | Hc (Oe) $B_{Br/Bm}(-)$ | 510 0.800 | 640 0.669 | 600 0.560 | 700 0.552 | 760 0.558 |
| E | Hc (Oe) $B_{Br/Bm}(-)$ | 420 0.698 | 650 0.655 | 680 0.628 | 690 0.567 | 685 0.526 |
| F | Hc (Oe) $B_{Br/Bm}(-)$ | 480 0.767 | 630 0.589 | 570 0.697 | 580 0.574 | 630 0.545 |

Galvanic Initiation Hc (Oe) Hc (Oe) Hc (Oe) Hc (Oe)

$B_{Br/Bm}(-)$ 0.511 0.510 0.407 0.570



(c) D-HCl Hc 1220

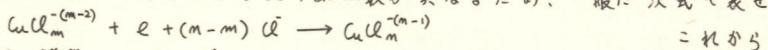
Fig. Electron micrographs of Co-P films.

酸素による液相酸化反応速度の電気化学的
測定法

横浜国立大学 工学部 福岡正雄, 高橋正雄.

[目的] 弱塩酸溶液中において、空気あるいは酸素で塩化銅(I)を液相酸化する反応は、特に有機酸化触媒反応として重要である。それは $CuCl_2$ の Cu^{II} への容易な還元性と、空気あるいは酸素による Cu^{II} のすみやかな酸化性によるものである。しかし、 Cu^{+} の液相酸化は、さわめて速い反応であり、従来のガス吸収等の方法での解析は困難である。そこで、本研究では、この酸化反応速度を電気化学的方法を用ての測定を試みた。

[方法] 反応速度を電気化学的に測定するには、 Cu^{II}/Cu^{I} の酸化還元電位の測定が中心である。弱塩酸中で、この酸化還元電位は Cu^{2+} と Cu^{+} とで O_2^- の配位数が異なるため、一般に次式で表す。

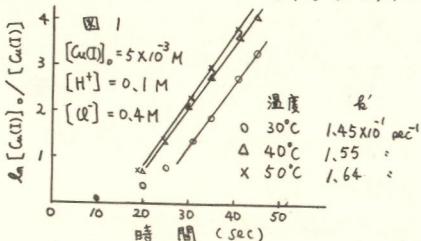


$$E = E^\circ + (RT/F) \ln \{ (Cl^-)^{m-m'} \} + (RT/F) \ln \{ [Cu^{II}] / [Cu^{I}] \} = E^\circ' + (RT/F) \ln \{ [Cu^{II}] / [Cu^{I}] \}$$

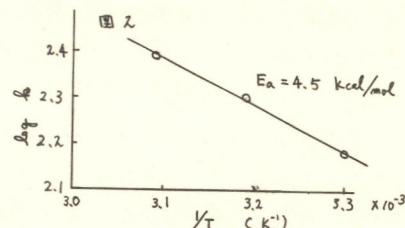
となるので、電位測定から redox 比を知るために、あらかじめ E°' を知る必要がある。反応容器として 500 ml セパラブルフラスコを用い、まず反応溶液 ($[Cu^{II}]$ 既知) を Ar で脱気し、7-ロンメトリーで Cu^{II} を還元しながら電位を測定し、電位と $[Cu^{II}] / [Cu^{I}]$ の検量線を求めておく。次に $[Cu^{I}]$ 既知の所 ($[Cu^{II}] / [Cu^{I}] = 1$) まで電解し、酸素を吹き込み酸化し、電位と時間との関係を求め、電位の変化から $[Cu^{II}]$ の減少速度を算出した。電位変化の測定には、デジタルボルトメーターとこれに連動したプリンターを用い、自動測定を行った。

[結果] この反応は数分でほぼ完結する速い反応であるが、数秒間隔で電位を自動測定することによって十分追従できた。弱塩酸中でのこの反応は、 Cu^{II}, O_2 に関してそれぞれ一次の二次反応とされており¹⁾、その反応速度式は次のように書ける。 $[O_2]$ がヘンリイ平衡濃度で不

$-d[Cu^{II}] / dt = k[Cu^{II}][O_2] = k\alpha P_{O_2}[Cu^{II}] = k'[Cu^{II}] \quad \alpha : \text{ヘンリイ係数}$
 変となる条件 ($[Cu^{II}]$ を小さくする) を選ぶと、 $[O_2]$ は一定とみなせるから、実験から得られるのは $[O_2] (= \text{const.})$ の項を含んだ擬一次反応速度定数 k' である。反応溶液に O_2 を吹き込むと、 O_2 が Ar に置き換わるまで 20~30 秒を要するが、その後は $[Cu^{II}]$ に関する一次反応として整理できた(図 1)。(しかし、反応温度を変えた場合は $[O_2]$ が変化するので、それぞれの条件での $[O_2]$ を測定し、 $k' (= k/[O_2])$ を算出してアレニウスプロットを行った(図 2)。 $[O_2]$ の測定には、イオン強度を等しくした溶液で、ウインクラー法により行つた。以上のようにかなり速い反応速度が、電位測定という簡単な方法により求め得ることがわかった。



1) 矢野, 末高, 梅原, 日化, 1972, 2194.



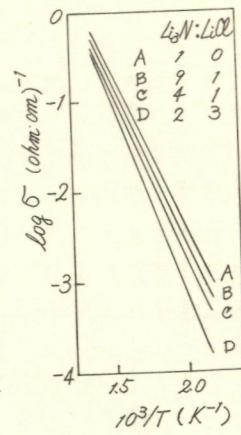
窒化リチウム-ハロゲン化リチウム系のイオン導電率

名古屋大学工学部 高橋武彦 桑原勝美

目的 フォード社によるナトリウム-硫黄電池用ベータアルミナの発表を契機として、アルカリイオン導電性固体電解質に関するきわめて多くの研究が進められてきている。これらの固体電解質の多くは、ベータアルミナ族 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nAl}_2\text{O}_3$) や NASICON ($\text{Na}_3\text{Y}_2\text{Si}_2\text{PO}_12$)、LISICON ($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$)²⁾ などのようにアルカリ金属を含む酸化物であるが、近年、全く新らしい型の固体電解質、窒化リチウム³⁾ が高イオン導電率を示すことが見出された。本研究は窒化リチウム-ハロゲン化リチウム系のイオン導電率に関する研究の一報として試料の調製法を主体に行なわれたものである。

方法と結果 (1) 試料 室化リチウムは空気中のかすかな水分にも敏感で $\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{NH}_3$ によって分解してゆくので、秤量、粉碎、加圧成形といった全操作を乾燥ふん囲気で行なう必要がある。またハロゲン化リチウムにも同様の配慮を要した。それ故、試料の調製はドライボックス内で行なわれ、同時に室内の湿度は出来るだけ低く保られた。反応はポンベ室素気流中（約 20 ml/min）で行なったが、ポンベガス中の脱酸素のために 170°C に加熱した活性化銅を、また脱水の目的でシリカゲルと五酸化リンを炉の前に設けた。試料の反応温度は 600°C とした。このような方法により焼結性の良いタブレットを得ることことができた。原料および反応生成物を X 線回折によって調べた。回折図の検討により、市販室化リチウム粉末と焼成後の粉末との間にほとんど相違はなく、Sattlegger らによる X 線回折図⁴⁾とよく一致した。室化リチウム-フッ化リチウム系反応物は比較的安定であるが、化合物は生成せず、固溶領域も狭いものと考えられる。室化リチウム-塩化リチウム系の回折図はかなり複雑である。3:2 化合物 ($\text{Li}_1\text{N}_3\text{Cl}_2$) と 2:3 化合物 ($\text{Li}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$) とが生成するものと見られる。(2) 導電率 銀ペーストまたは銀板を電極とした 100kHz の交流導電率を室温から 450°C の範囲で測定した。ふん囲気は五酸化リンを通して室素気流中（約 20 ml/min）とした。測定結果の一例を右図に示す。室化リチウムの導電率は 200°C で 1.5×10^{-3} , 300°C で 3×10^{-2} ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$)⁻¹ であり、オーダー的には Alpen らの結果と一致するが、本実験の場合、湿度係数が幾らか大きい。塩化リチウムとの系では、塩化リチウムの添加量の増大につれて導電率は小さくなつた。測定後のタブレット側面には白色粉末が認められ、一部分解したものと考えられる。試料の分解電圧についても検討した。

| $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiClO}_4$ | A | B | C | D |
|--------------------------------------|---|---|---|---|
| Li ₃ N | 1 | 1 | 1 | 1 |
| LiClO ₄ | 9 | 7 | 4 | 2 |



- 文献

 - 1) J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong, J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).
 - 2) H.Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 117 (1978).
 - 3) U.v.Alpen, A.Rabenau, G.H.Talet, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 621 (1977).
 - 4) H.Sattlegger, H.Hahn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **379**, 293 (1970).

高濃度電解質水溶液中における水分子 神戸大学工学部 出平成人, 平野幹二, 橫井英雄, 金治章雄

1. 寄者らは、結晶水和物溶融体(hydrate melt)を含む高濃度電解質水溶液の物性、構造への組成の影響を主にイオン間相互作用を立場から検討を加え報告した。今日は、電解質一水系の主成分であり、溶液物性に大きく影響を与えると考えられる水分子についてその高濃度溶液中ににおける挙動と、蒸気圧測定、レーザーラマンスペクトルの測定により明らかにしておこうと試み、若干の知見を得たので報告する。

2. 今回は、主として Ca^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} の塩化物、硝酸塩について検討を加えた。試料溶液の調製には、各々市販試薬特級を用い、二回蒸留水により所定の濃度に溶解・希釈した。溶液は、ガラスフィルターにより沪過後、キレート滴定により組成決定した。

蒸気圧の測定は、計測部を空気恒温槽に、試料部を恒温水槽中に保持された Gibson-Adams 型蒸気圧測定装置を用い直接法にて行った。レーザーラマンスペクトルは、Ar ガスレーザー (488nm) を光源として、キャビラリー法にて室温 (23°C) にて測定を行なった。

3. レーザーラマンスペクトルは、主として $2800\text{~}3800\text{cm}^{-1}$ 領域について測定した。この領域は、水分子の ν_1 , ν_3 , ν_2 の振動が重なって現われ、イオン種、濃度により大きくスペクトルが変化した。組成、イオン種によるスペクトルの変化は、 ν_1 に顕著に現われ、カリオニアニオンの影響が強く認められた。 Cl^- を含む系にありては、 ν_1 の積分強度は、非常に大きくなり、 $6\text{H}_2\text{O}$ 附近の高濃度域にあっても、その H_2O 量の減少とともにかかわらず純水より大きい強度を示した。また ν_1 の波数は、 Cl^- , NO_3^- の両系とも純水より高波数であるが、 Cl^- を含む系では、 Zn^{2+} を含む系を除き、 NO_3^- を含む系より低波数側にシフトしている。 $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ の相互作用は大きいものと考えられる。(Fig. 2)

一方、蒸気圧 (P/P_0 , P ; 溶液の蒸気圧, P_0 ; 純水の蒸気圧) は、各系とも $10\text{~}15\text{H}_2\text{O}$ 行近より高濃度側にありて、急激な減少が認められた。Fig. 1 に、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の組成による

P/P_0 の変化を示した。
 Zn^{2+} を含む系以外は、
 NO_3^- 系が Cl^- 系より高
蒸気圧を示し、ラマン
の ν_1 振動の波数変化の
挙動と一致して。 Zn^{2+}
を含む系の挙動は、
□口錯形成によるもの
と思われる。

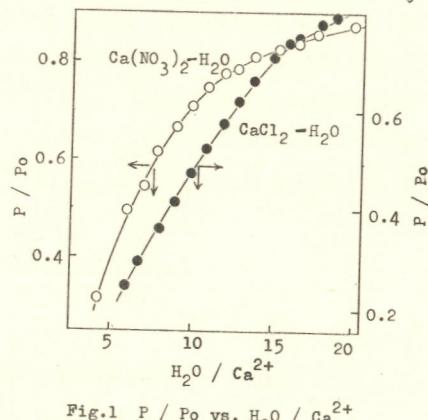
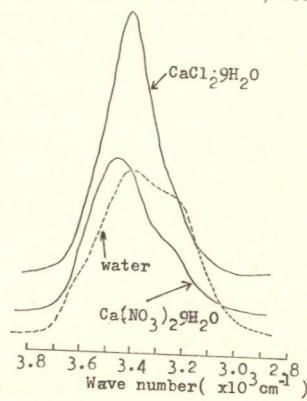
Fig. 1 P / P_0 vs. $\text{H}_2\text{O} / \text{Ca}^{2+}$ 

Fig. 2 Raman spectra

簡易な湿度制御方法

大阪工業技術試験所 中村治 萩野真 児玉皓雄

[目的] 演者らは、 12-モリブドリン酸 ($\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) 及び 12-タングストリン酸 ($\text{H}_3\text{W}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) 結晶が室温で約 0.2 mho cm^{-1} の高いプロトン伝導を示し、水素-酸素燃料電池の固体電解質に適用できることを示した¹⁾。さらにそれらの結晶は、ある限られた湿度範囲内で安定であることをも報告した²⁾。それゆえ、この燃料電池の連続運転には湿度調節した水素ガスと酸素ガスの供給が必要となる。環境温度が変化しても一定の相対湿度を手に入るデバイスを開発するために、その原理を「一定温度において固相の存在する飽和水溶液上の密閉空間の湿度は一定である」という飽和塩の方法に求めた。

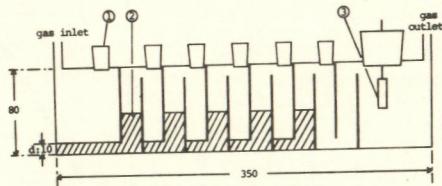
[構造] いくつかの試作の結果の最終的なデバイスを図に示す。使用ガスや溶液と化学反応を起さないように透明プラスチックでできている。下仕切によって7個の部屋に分かれしており、最後の部屋は湿度センサを入れるためのモニタ室である。最後から2番目の部屋は飽和水溶液の液沫がセンサにかかるないように、通常、溶液を入れていはない。最初の部屋は水の蒸発が激しいので特に大きくしてある。各部屋には補水用の穴を設け、通常はゴム栓をしてある。

[実験及び結果] 各部屋に KCl の飽和水溶液及び少量の粉末を入れたデバイスを、 25°C の恒温槽に入れ、ポンベから $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流速で酸素ガスを供給したところ $87 \pm 1\%$ の相対湿度が得られた。これは文献値³⁾とよく一致した。恒温槽を使わない場合、 $87 \pm 3\%$ となつた。この変化は、長期的には温度変化によるものであり、短期的には温度の急激な変化により飽和度が変化し粉末が溶けて再び飽和状態になるためのタイム・ラグによるものと考えられる。しかし、この程度の湿度変化は上記固体電解質の安定湿度範囲 ($70 \sim 95\% \text{ RH}$) に比べると十分狭く、使用に際して問題はない。

このようにして得られる湿度が使用ガスによって異なるかどうかを調べるために、水素ガス及びアルゴンガスを用いた実験を行ったところ、ガスの種類には関係ないことがわかった。このデバイスの耐久性を知る目的で長期の実験を行ったところ、6ヶ月の連続実験後においても何の変化も観測されず、上記燃料電池の長期運転に十分使用できることを示した。なお、他の相対湿度が必要な場合には他の塩を用いればよく、演者らは18種類の塩で実験したところ、 $40 \sim 95\% \text{ RH}$ の領域内の湿度を得ることができた。

[文献]

- 1) 中村, 児玉, 萩野, 三宅, Chem. Lett., 17 (1979).
- 2) 中村, 児玉, 萩野, 三宅, 第18回電池討論会要旨集 P37 (1977).
- 3) E.W. Washburn Ed., "International Critical Tables," p.67 (1926).



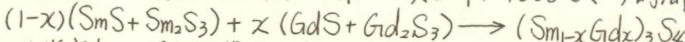
湿度制御デバイスの模式図。①ゴム栓、
②飽和水溶液、③湿度センサ。単位:mm

希土類硫化物 $Ln^{\text{II}}Gd_2S_4$ (Ln^{II} : Sm, Eu) の合成とその物性

大阪大学工学部 佐藤峰夫, 仁木憲一, 足立吟也, 塩川二朗

1. 二種類の原子価を取り得る希土類元素, Ce, Sm, あるいはEuを含む希土類硫化物はそれらがいわゆる混合原子価状態を取るこれが可能であり, 最近このことに関連して異常現象や物性面で多数見出されている。著者らは前回¹⁾Ⅱ価のEuイオンを含むEu Ln_2S_4 ($Ln = La - Gd$) の電気伝導度やイオウ蒸気圧に對して敏感であり, またEu濃度の減少に非化学量論的物質に変化するにつれて半導体から金属的物質に変化することを見出している。今回は, Euと同様にⅡ価およびⅢ価を有するSmイオンと大きな磁気モーメントを有するGd³⁺イオンから成る固溶体 $(Sm_{1-x}Gd_x)_3S_4$ を合成し, その電気的および磁気的性質を調査した。

2. 試料の合成 まず当モル量のSm (or Gd) 金属ヒドロゲン粉末と石英管中に真空封入し, これを600°Cで24時間, さらに1000°Cで5時間加熱するにより SmS (or Gd₂S) を得た。次にこの硫化物と前回¹⁾と同様な方法により合成したセスキ硫化物 Sm_2S_3 (or Gd_2S_3) を用い, 次式の反応に従って高周波誘導炉を用いて真空中, 1600°Cで3時間加熱して目的物を得た。



得られた生成物の同定は粉末X線回折および磁化率の測定により行なった。電導度の測定は直流四端子法を用い, He露開気中において77-450Kの温度範囲で行なった。

3. 粉末X線回折の結果, この固溶体は全組成域で Th_3P_4 構造を有していることがわかった。Fig.1に固溶体の組成と格子定数との関係を示す。この固溶体系においては, 大きく Vegard則からずれており, $x = 0.8$ 附近から1.0附近へかけて急激な格子定数の減少が見られる。この附近における急激な変化が電気的性質にも現われた (Fig. 2)。すなはち $x = 0$ から0.8附近までは、この試料も半導体である。Gd濃度の増加に伴って電導度が1ダルに低下するのに對して, それ以上の組成では突然金属的挙動を示す。Fig. 1に現われた格子定数の急激な減少は, 試料中に生じた伝導電子による結晶格子の引きしめとして説明される。また $x = 0.8$ 附近における伝導機構のdrasticな変化は, Smの原子価状態の変化などに起因してband構造の変化に対応してあるものと思われる。

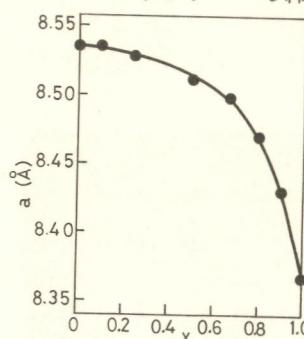
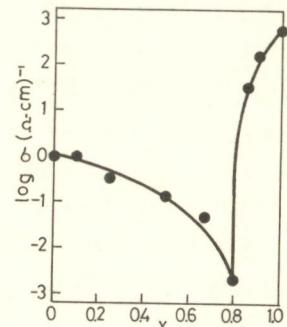


Fig. 1. $(Sm_{1-x}Gd_x)_3S_4$ の組成と格子定数との関係
Fig. 2. $(Sm_{1-x}Gd_x)_3S_4$ の組成と電導度との関係



1). 佐藤, 足立, 塩川, 電気化学会協会第46回大会要旨集 C211 (1979)

酸化クロムのプラズマ還元

東京大学工学部 石塚隆一, 明石和夫

1. 目的

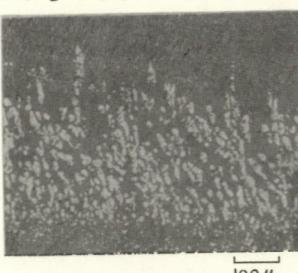
クロム酸化物(Cr_2O_3)の水素による還元は、例えば 2000°C の高温でも、その平衡定数 $K = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$ の値から考えて、かなり困難であることが予想される。しかし、 $\text{Ar}-\text{H}_2$ 混合ガスプラズマ中の水素は、活性原子または分子として反応に関与し脱酸の効果が期待出来る。本実験では、この水素を含むアルゴンの高温プラズマ下で Cr_2O_3 の溶融還元を試み、その特徴を明きうかにすることを目的として行なった。

2. 方 法

特級試薬 Cr_2O_3 の約 5 gr を $15\text{ mm}\phi \times 10\text{ mm}$ のブリケットに加圧成形し、酸化ふん団気中で 900°C , 2 hr 煙成を行ない還元用の試料とした。プラズマ還元反応は、水冷密閉容器中の銅るつぼ上に試料をのせ、 $\text{Ar}-\text{H}_2$ (8 l/min , $P_{\text{H}_2} = 0.1, 0.2$) 混合ガスプラズマにより一定条件下(入力約 3 ~ 4 kW, 時間 ~ 30 min)で溶融状態を保つて行なわせた。プラズマの発生は主に銅るつぼ自体も陽極とする移送式で行なつたが、銅ノズルのみを陽極とする非移送式をも併用した。後者の方では特に水素をアルゴンプラズマ炎の外周より送入することにより、銅るつぼまたはノズルからの試料への不純物(主に Cu)の混入を防ぎ、還元への影響について比較検討した。反応生成物は主に X 線回折、化学分析、EPMA 等により調べた。

3. 結 果

反応生成物の X 線回折結果では、各条件下で得られたいずれの生成物も Cr と Cr_2O_3 のピークのみで、その積分強度比に相違が見られた。Fig. 1 は各条件下で反応させた試料の重量減少率曲線を時間に対してプロットしたものである。移送式(Tr.-type)プラズマ還元では、非移送式(Non Tr.-type)に比べてより減少率が大きい。 Cr_2O_3 中の酸素は約 31.6 % に相当するが、この曲線が示す減量は全てが脱酸量を示すものではなく相当量(例えば、減量 28 % 中の約 10 % 相当分)が反応容器の壁等に揮発凝縮して得られた。この凝縮微粉末は Cr, Cr_2O_3 の他に CrO と思われる X 線回折パターンを示した。Phot. 1 は反応生成物の断面組織の一部を示したもので、これの EPMA 結果より白色部は純 Cr であり、他の相はほど Cr_2O_3 に相当する事が認められた。生成物中の Cr は比較的延展性に富み、微粉砕が不可能であった。



Phot. 1 生成物断面組織

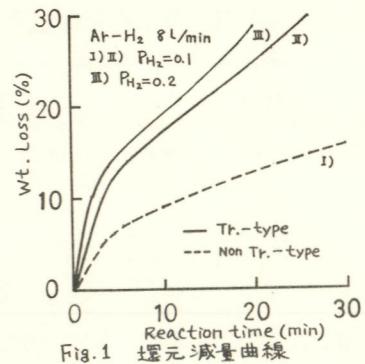


Fig. 1 還元減量曲線

D 106～D 121
D 206～D 217

D 会 場

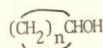
D106

(中 止)

白金および二酸化鉛電極による二級アルコールの電解酸化反応

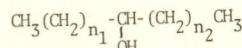
東京工業大学総合理工学研究科 吉山明子、関根太郎

1. アルコール類の電解酸化によってケトンあるいはアルデヒドが生成することは古くから知られているが、一般に副反応が多く極めて簡単な構造をもつものと対象としたものを除き、その反応機構の解明には多くの未解決の部分が残されている。我々はすでに脂肪族低級アルコール、脂環式ジアルコール²⁾およびモノアルコール³⁾を対象に反応における陽極材料の影響⁴⁾あるいは立体構造に着目した検討を行なってきた。本研究では小員環アルコール(I)とその同炭素数の鎮状アルコール(II)間の電子構造の差に着目し、その酸化反応にどのような差異があるかを明らかにし、酸化機構の解明に新知見を得ることを目的とした。



(I)

$$n = (n_1 + n_2) + 2$$



(II)

$$3 \leq n \leq 6$$

2. 0.1M テトラメチルアンモニウムテトラプロロボレート/アセトニトリル 20mL中に(I)あるいは(II)の濃度0.1Mの溶液、あるいは(I)および(II)それぞれ0.05Mずつを含む(I)(II)の混合溶液を陽極液とし、白金および二酸化鉛陽極により定電位電解し、100 mF/mol 通電した。(温度 25±1°C)

3. 電解終了後の溶液を分離したところいずれの場合にも主要な生成物として相応するケトンが得られた。白金および二酸化鉛陽極を用いて電解によるアルコール類の酸化率(アルコール消費量/初期アルコール)×100%の概要を次表に示す。

| アルコール | アルコール 酸化率 (%) | | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | 白金陽極 (2.7Vvs.SCE) 单一系 | 白金陽極 (2.7Vvs.SCE) 混合系 | 二酸化鉛陽極 (2.2Vvs.SCE) 单一系 | 二酸化鉛陽極 (2.2Vvs.SCE) 混合系* |
| Cyclobutanol | 25 | 46 | 27 | 79 |
| Ethylmethyl carbinol | 16 | 33 | 25 | 60 |
| Cyclopentanol | 21 | 27 | 24 | 60 |
| Di-ethyl carbinol | 17 | 23 | 21 | 13 |
| Cyclohexanol | 17 | 27 | 18 | 58 |
| Ethyl-n-propyl carbinol | 16 | 16 | 17 | 13 |
| Cycloheptanol | 26 | 26 | 13 | 49 |
| Di-n-propyl carbinol | 10 | 13 | 10 | 11 |

*200 mF

文献. 1) 吉山, 関根, 電化, 43, 521 (1975). 2) 後藤, 野中, 関根, 日化33秋季年会福岡, 3) 野中, 阿部, 関根, 電化, 47, 184 (1979).

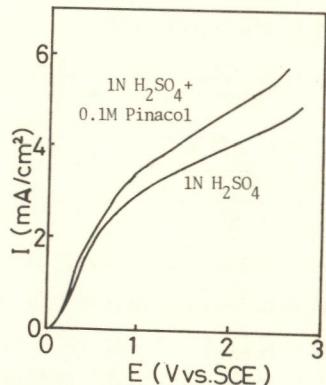
TiO_2 電極を用いた有機電解酸化

東工大総合理工 北 明夫・關根太郎

1) 目的 半導体電極を用いた有機化合物の電解反応については、今まで報告例は少なく、半導体電極を用いた電解では、一般の半導体性を示さない金属あるいは金属酸化物電極とは異なる生成物を与える可能性がある。ここでは、白金および二酸化鉛で生成物が異なるジオール類の陽極反応について、Ⅳ型半導体である TiO_2 を光照射下に陽極として用いて、電解反応の検討を行った。

2) 実験 TiO_2 電極は、純度99.99%のチタン板をエメリーパーパーで研磨後、アルコールで脱脂、酸混合溶液でエッキングをし、ガスバーナー(都市ガス+空気)で赤熱し、表面に酸化皮膜をつけたものを使用した。エッキングをしたもののは、しないものに比べ光电流型 TiO_2 が生成していることが判明した。そこで、この電極を用いて電解を行った。セルはパインレス製隔膜つきH型セル(主室100ml、副室60ml)光源には、東芝製SHL-100UV Hgランプ。対極には白金を使用した。生成物の同定、定量には、ガスクロマトグラフィー、ガスクロマトスペクトル法およびUVスペクトル法により行った。

3) 結果 図に1N H_2SO_4 水溶液および、この溶液に0.1Mピナコールを添加した溶液の電流電位曲線を示す。 TiO_2 単結晶電極では明瞭に現われる。正孔供給律速による電流の平坦部は、この電極においては、はっきりとは現われなかった。硫酸のみの場合は、定量的に酸素が発生したが、徐々に電流が減少し、電解後電解液中には微量のチタン(IV)イオンが検出された。電解後、この電極をX線回折により調べたところ、ルカル型 TiO_2 に由来する回折強度が減少しており、電極の劣化が認められた。中性溶液中ではこの現象はみられなかつたが、酸素発生反応が圧倒的となり、電流効率は著く減少した。下表には1N H_2SO_4 中ににおけるピナコールの電解結果を示す。電気量の約半分は、酸素発生に消費されてゐるが、酢酸・ホルムアルデヒド・一酸化炭素など、 TiO_2 電極特有と思われる生成物が得られた。酸性溶液中において、白金電極では酸素、二酸化鉛電極ではアセトンが主生成物であるのに対しても、 TiO_2 電極では、アセトンがさらに酸化されたホルムアルデヒド、酢酸等が得られるといふ、興味深い結果が得られた。



Controlled potential electrolyses using titanium dioxide anode

| Potential (V vs. SCE) | Amount of curr. (mF) | C eff. (%) | Products (mol/F) | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|---------------|------------------|-------|-----------------|---------|-------------|--------------|
| | | | O ₂ | CO | CO ₂ | Acetone | Acetic acid | Formaldehyde |
| 1.00 | 1.63 | 44 | 0.14 | 0.006 | 0.001 | 0.092 | 0.018 | 0.02 |
| 2.00 | 3.05 | 56 | 0.11 | 0.013 | 0.007 | 0.066 | 0.042 | 0.04 |
| 2.50 | 2.07 | 52 | 0.12 | 0.014 | 0.002 | 0.077 | 0.048 | 0.05 |

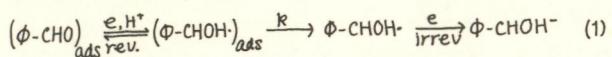
クロノポテンショメトリーによるベンズアルデヒドの吸着過程の検討

東工大応理工 青木尚三、関根太郎。

1) 目的、酸性中でのベンズアルデヒドの電解還元反応では、アルカリ性中での場合と異なり、吸着過程が関与する機構を考慮する必要がある。そこで、このように吸着過程の電極反応に及ぼす影響を検討する目的で、クロノポテンショメトリー法を採用して上記反応を解析した。

2) 方法 水銀吊り下型電極を用いてクロノポテンショグラムを測定した。試料溶液はベンズアルデヒド濃度0~25mMとし、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で十分に緩衝した。
 3) 結果 交流アリッジ法(1kHz, 5mVpp)による界面微分容量の測定結果、酸性中ではベンズアルデヒドは吸着した状態で放電していることが明らかとなつた。このように場合、クロノポテンショメトリーで観測される遷移時間では、吸着が無い場合に比べて大きくなることが知られている。本実験条件下では、クロノポテンショグラムには二段波を与える。オ1の遷移時間では、 $E_{\text{ad}} \text{ vs } \log i_0$ プロットの勾配が約8mVとなることから、中性ラジカルを経由した二量体の生成反応に対応している。またオ1は拡散律速の場合に一致しており、吸着過程はオ1の電荷授受過程に影響を与えないことがわかった。一方、オ2遷移時間 τ_2 は、下図に示すように初期電流密度の増大、即ち i_0 の減少と共に急速に減少しており、拡散律速の場合に比べ、非常に小さくなっている。これらの現象を検討した結果、ベンズアルデヒドの電解還元反応では、オ1とオ2の電荷授受反応の間に吸着過程が関与しているものと推定された。

Stepwiseに進行する電極反応系では、反応中間体は吸着等の電気化学的性質をその直前の反応種から受け継いでいることが知られていることから、ここでは次のようないき脱着律速のモデルを考えた。

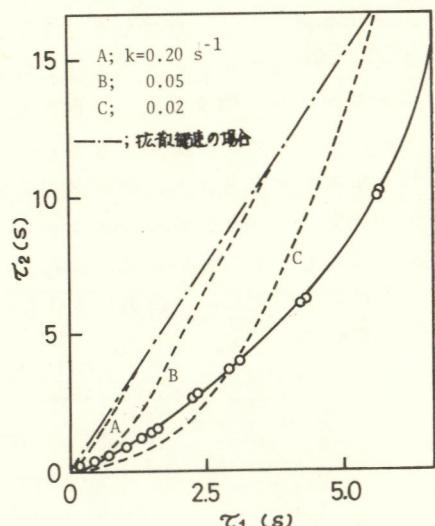


このように系に対しても τ_1 と τ_2 との関係は

$$2 - \sqrt{\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1}} = \exp[-k(\tau_1 + \tau_2)] \quad (2)$$

と与えられる。(2)式に適当な k の値を代入した場合の τ_1 と τ_2 との関係を図中に破線で示した。理論値と実測値とは、右に見られるように良い一致を見られない。これは、脱着速度定数 k を被覆率に無関係に一定としたためと考えられた。

1) 電気化学会第46回大会(1979.5. 神戸) 講演。



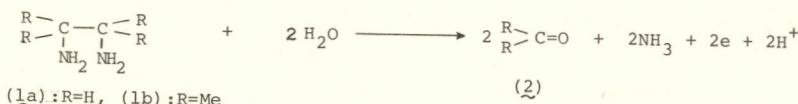
vic-ジアミン類の電解酸化

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 電子化学専攻
村上寿雄・渡辺千春・野中勉・奥根太郎

1. 脂肪族アミン類の電解酸化については従来数多くの研究がなされてきたが、ジアミン類を対象とした研究例は知られていない。演者らは先に環状ジアミンや鎖状ジアミンの電解酸化により環状ヒドラジン誘導体が生成することを見いだした^{1,2)}が、本研究ではvic-ジアミンの電解酸化について検討したところ分子内N-N結合は生起せず代りにC-C結合の切断が起ることを見いだしたので報告する。

2. 各種 vic-ジアミンについて隔膜付電解槽を用い1規定水酸化ナトリウム中で白金を陽極として定電流電解を行なった。なお、電解中ガスの発生はごく僅かであった。生成物の同定はアルデヒドについてはジメドン縮合物としてまたケトンについてはヒドラジンとして単離し、融点および赤外吸収スペクトルの比較により行なった。

3. 結果の一部を下表に示す。エチレングリジアミン(1a), 2,3-ジメチル-2,3-ジアミノブタン(1b)の両者で、いずれもアミノ基の結合した炭素-炭素結合の切断が起り、生成物として相応するケトン類(2)を収得した。さらに1aからはニンヒドリン反応陽性を示す物質が検出されたが単離構造決定はできなかつた。ケトンの生成量は1bに較べ1aの方が高く両者とも通電量の増加によりその生成量は増大したが1bでは45%通電時にはホルムアルデヒドの生成量は大幅に減少した。これは一旦生成したホルムアルデヒドが再酸化を受けたためと思われる。ホルムアルデヒドは酸化されやすく本電解下でも当然再酸化を受けていたことが予想され、実際には1bにおいても1a同様効率良くC-C結合の切断が起っているものと考えられる。本反応は、vic-ジアミンの電解酸化によりC-C結合の開裂が起ることを示した最初の例であるが同様の開裂反応がvic-ジオール類については知られており、反応機構面において両者を比較検討した。なお、陽極液中にアンモニアニアが検出されたことから下式の反応が推定される。



Electrochemical Oxidation of vic-Diamines

| vic-Diamine (mmol) | Electrolyte 1N NaOH(m1) | Current density (A/dm ²) | Electricity passed (F/mol) | Product(2) Yield(%) | Recovery of (1) (%) |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1a(10) | 70 | 1.25 | 1.0 | 6 | 63 |
| 1a(10) | 70 | 1.25 | 2.0 | 15 | 39 |
| 1a(10) | 70 | 1.25 | 4.0 | 1 | 6 |
| 1b(3) | 40 | 0.48 | 1.0 | 36 | 47 |
| 1b(3) | 40 | 0.48 | 2.0 | 54 | 12 |

1) T. Fuchigami, T. Iwaoka, T. Nonaka, and T. Sekine, *Chem. Lett.*, 1437 (1978).

2) 村上, 岩岡, 野中, 岡根, 日化第40回秋季大会要旨集, I (1979).

アルカリ水溶液中における各種陰極の水素過電圧

日本電池(株) 藤田雄耕・中村仁志

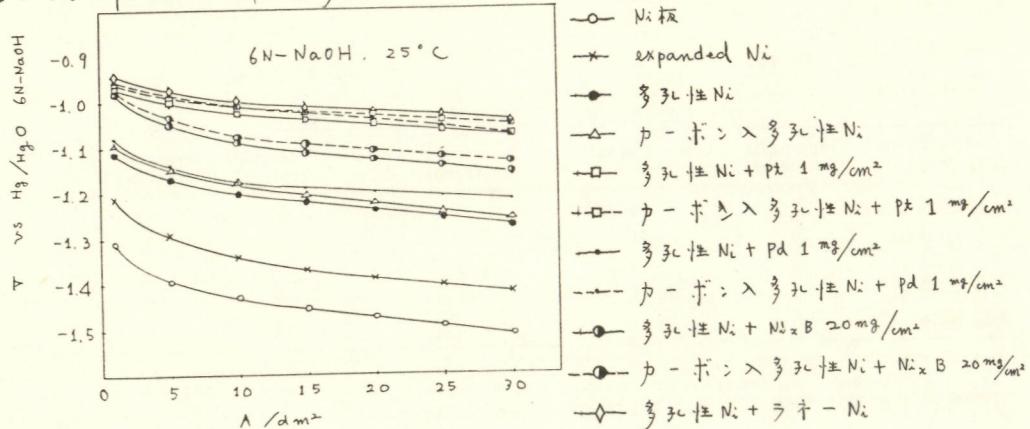
1.目的 主として Ni の多孔性焼結体を基体とし、この基体に各種触媒を添加して電極を用意し、アルカリ水溶液中ににおける水素過電圧を比較検討した。

2.方法 陰極として、Ni板、expanded Ni、カルボニル Ni 単独またはカルボニル Ni とカーボンとの混合物を焼結して得た多孔体、この多孔体に触媒として、Pt、Pd、ニッケルボライトを添加したものおよびラネー Ni の多孔層を被覆したものと用意した。これら各種製法によりて得た 30×30 (mm) の電極を陰極とし、6N-NaOH を電解液として水電解をおこなって陰極の分極特性を H_2/Hg 電極基準で求めた。電解液温度としては $25^\circ C$ と $70^\circ C$ の場合について実験した。また各種電極の細孔構造を電子顕微鏡によって観察した。

一方、各種形状の陰極の片面に微孔ゴム製のセパレータと密着させた場合の水電解槽電圧と電流密度との関係を調べた。また H_2 ガスの陰極背面への抜けについても観察した。

3.結果 図に各種陰極の分極特性を示す。触媒を添加しない場合には、Ni板 > expanded Ni > 多孔性 Ni + カーボン > 多孔性 Ni の順で水素過電圧が低い。触媒を添加した電極についてはみると、基体として多孔性 Ni を用いた場合には $Pt > =$ ニッケルボライト > Pt の順、カーボンのみると、基体として多孔性 Ni を用いた場合には、ニッケルボライト > Pt の順で水素過電圧が低い。入多孔性 Ni 基体を用いた場合には、ニッケルボライト > Pt の順で水素過電圧が低い。また基体としては、どの触媒にしても、カーボン入多孔性 Ni を用いた場合には、カーボンの入っていない多孔性 Ni を用いた場合より水素過電圧が低い。この傾向は、特に Pd につけで顕著である。ラネー Ni を被覆した電極の水素過電圧は触媒を添加した電極の中では最も高い程度である。

一方、 H_2 ガスの電極背面への抜け易さについては、多孔性焼結 Ni 電極は抜けが悪く、槽電圧も大巾は高く r_{f} に対する expanded Ni の表面は、その潤滑性を残すよ ; 1 : Ni の多孔層を被覆した電極の場合には、ガスの抜けは良好であり、しかも槽電圧も Ni の多孔層を被覆しない expanded Ni を用いた場合よりもかなり低かった。



衛星用蓄電池の充電能率測定システム

東京大学宇宙航空研究所

高橋慶治 河端征彦
後川昭雄

日本電気株式会社

富田秀穂 岩岡貞利

古河電池株式会社

藤田 清 滝沢祥浩

1) 目的 太陽電池と組合せて人工衛星に積載される Ni-Cd 蓄電池の残存容量を正確に把握することは、衛星の軌道一周を通じて積載機器の電力收支をバランスさせるために重要である。残存容量の算出には普通電気量積算計が用いられるが、これには蓄電池の充電々流と温度に依存する充電能率が不可欠である。ここでは主に充電能率を、マイクロコンピュータを組込んで自動的に取得するシステムについて述べる。

2) 充電能率測定システム

2.1 ハードウェア構成 本システムはタイプライタから充放電パラメータを設定後、マイクロコンピュータによって自動的に蓄電池(以下BATと略記)電圧、温度の測定および充電能率の取得が可能である。ブロック図を図1に示したが、充放電コントローラはマイクロコンピュータの指令により30VまでのBAT系の充放電々流を最大10Aまで定電流制御が可能である。データ取得ユニットはBATの温度および電圧をモニタするもので、前者は熱電対による出力を最大8点まで、後者は最大30点まで測定可能で、それぞれをアイソレーション形のデジタルパネルメータに入力しデジタル化している。なお充電用電源は55V、20Aのユニットを用いている。

2.2 ソフトウェア構成 本システムはリアルタイムシステムを効率よく動作させるための管理プログラムであるMONIT、その制御下で動作する複数のプログラムよりなるタスクおよび各種演算サブルーチンより構成されている。以下にタスクの主要部について説明する。図2に示した三つのタスク(A,B,C)をシステム編集時に100ms間隔で割込み可能な処理ルーチン(ZUTINT)に登録しておくと、MONITの起動により100ms毎に本ルーチンを呼び出し、まず充放電開始後30秒毎に充放電コントローラの各種フラグを調べ、ONなら充放電回路をOFFするタスクAが実行される。同様にして1分毎にタスクBを、充電の5分毎(放電では2分毎)にタスクCが実行される。この他に一定電流で充電量を幾通りか変えての充放電が終了する毎に、(Δ 放電量/ Δ 充電量)による充電能率も算出・印字してくれる。

3) 測定結果 公称容量12AHの宇宙開発用角型Ni-Cd BATの充電能率測定結果を図3に示したが、詳細は割愛した。

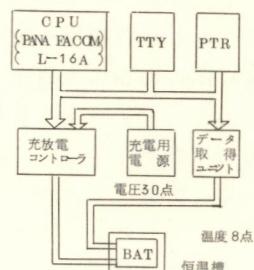


図1 システムブロック図

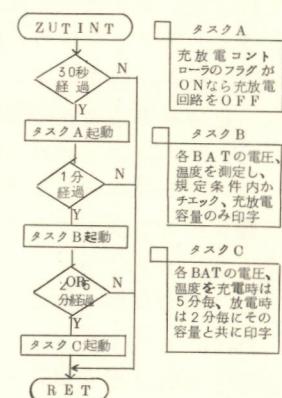


図2 タスクの主要部

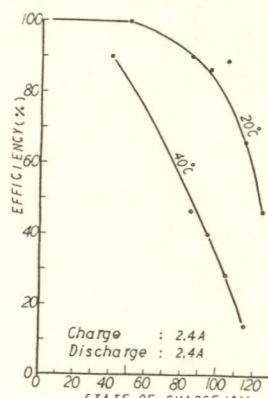


図3 充電能率測定結果

二酸化マニガン原料としての炭酸マンガンの合成 有明高専工化

田辺伊佐雄, 永田良一, 渡辺徹, 宮本信明

1. 目的

CMD合成研究の第一歩として、かさ比重の高い $MnCO_3$ の製造について Mn アニモニアムカルバメートを原料とする方法を中心として研究した。

2. 方法

i. カルバメートからの $MnCO_3$ の合成

本報では便法として、電解 Mn 粉をカルバミン酸アニモニアム溶液と反応させた溶液を用いた。この溶液を規定温度で攪拌中の容器に滴下し、分解時の発生 NH_3 と CO_2 は吸引しつつ、規定時間で分解し、温度、時間、原液の Mn 濃度の影響につき検討した。

ii. $MnSO_4$ からの $MnCO_3$

$MnSO_4$ 溶液を規定温度で攪拌し、これに炭酸塩溶液を滴下する方式で、モル比、温度を検討した。

iii. 成分分析と物性

$MnCO_3$ の成分については、 Mn はJIS法により、 CO_2 は酸分解パライタ吸收法により、かさ比重とタップ比重はJIS法に準じて行い、表面積はベット法により測定した。粒形と表面状態は走査電顕により、粒度は光透過法によった。

Table 1 Typical Analysis of the $MnCO_3$ Products

| No. | Method | Mn % | CO_2 % | B.D. g/cm^3 | Surf.A. m^2/g | \bar{d}_p 50% μ | g/cm^3 |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|-------|----------|---------------|-----------------|-----------------------|----------|
| 1 | $MnSO_4$ with Na_2CO_3 mol Ratio 1/1.05 ³ at 80°C | 45.80 | 36.00 | 0.59 | 13.93 | 2.0 | 1.3 |
| 2 | $MnSO_4$ with $(NH_4)_2CO_3$ mol Ratio 1/1.05 ² at 40°C | 45.58 | 35.89 | 0.71 | 18.16 | 14.2 | 1.5 |
| 3 | $Mn-NH_4$ -Carbamate at 79°C | 46.91 | 36.90 | 1.95 | 1.28 | 48.8 | 1.7 |
| 4 | $Mn-NH_4$ -Carbamate at 79°C | 46.55 | 36.80 | 1.84 | 5.72 | 38.1 | 1.9 |
| 5 | $Mn-NH_4$ -Carbamate at 67.5°C | 46.69 | 37.25 | 1.86 | 6.28 | 43.2 | 2.1 |

3. 結果

3. 1 $MnSO_4$ からの $MnCO_3$

著者らの検討範囲ではTable 1に示すように目的物は得られなかった。

3. 2 カルバメートからの $MnCO_3$

i. 分解温度 Mn 約65 g/l 原液の約1.3 lを5時間で滴下し、後約30分攪拌して次過乾燥し、かさ比重、タップ比重を求めた結果をFig. 1に示す。両値のピークは約79°Cでかさ比重1.9を示し、これ以上の温度では急激に低下し、これ以下では温度と共に低下する。

ii. 反応時間 検討結果はFig. 2の通りであり、時間の短縮によって、かさ比重、タップ比重共に低下する。

iii. 濃度の影響 検討結果はFig. 3の通りであり、濃度の低下により両値共に低下する。

iv. 表面積および粒径 Table 1の如く表面積はかさ比重の低下と共に増大する。

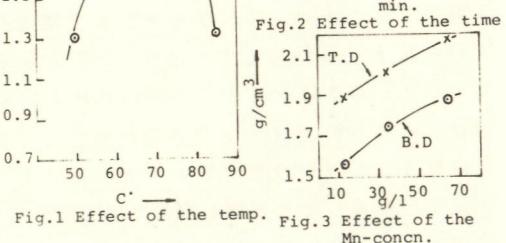
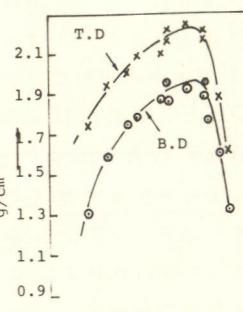


Fig. 1 Effect of the temp. Fig. 3 Effect of the Mn-concn.

炭酸マンガンの常圧熱分解酸化によるニ酸化マンガンの合成

有明高専工化

田辺伊佐雄, 宮本信明, 永田良一, 渡辺徹

I 目的 前報D-113で述べたMn-アンモニアカルバメートからのMnCO₃を中心として、その熱分解酸化について検討し、とくに水蒸気の存在下でO₂ガスまたは空気とO₂ガスの併用によりほぼ目的を達する事が出来た。本報ではその概要を報告する。

2 方法

i MnCO₃ 試料 原料はA)カルバメートおよびB)硫酸塩からの2種類とし、D-113表1中NO.3, Iおよびこれに準じたものを用いた。

ii 热天秤、示差熱分析 環状炉での熱分解酸化試験に先だって原料MnCO₃のTGA、DTA装置による乾燥O₂、air並びに水蒸気共存O₂、airによる検討を行なった。

iii 焼成実験 基礎実験として原料約3gを用い径30mmの環状炉を使用して焼成条件の検討を行なった。基礎実験の結果より100g規模にて径70mmの炉を用いて検討した。

iv 結晶ターケーの検討 Fe対陰極管のX線回折装置を使用した。

3 結果

A 基礎実験

i TGA並びにDTAによる検討 O₂でのMnCO₃の分解はairに比べ容易であり、さらには5%H₂O含有O₂での分解は乾燥ガスに比

べ容易に起こることを認めた。

ii 乾燥ガスによる検討 Fig.1,3に乾燥O₂および空気による実験結果を示した。図から明らかのように長時間処理を行なってもMnO₂品位は60~70%にとどまつた。

iii 調湿ガスによる検討 結果はFig.2,4に示す通りである。処理品の品位はMnO₂=80~85%, ドロスマノ法によるヒドラジン指数55~60を示した。一方1:1調湿空気の場合、反応性はO₂に劣り、反応時間を延長しても試料Aでは反応率に差異を生じた。

B 100g規模の試験

i 調湿O₂での実験結果 Table Iに代表的品位を示した。原料Aによる品位は基礎実験と同一でかさ比重1.5のものが得られた。

ii 調湿空気での実験結果 長時間反応によつてもMnO₂~75%に止つた。そのため反応をまず調湿空気で行ない、終末を調湿O₂に替る方式で検討した。MnO₂~80%, ヒドラジン指数~55まで改善された。

Table I Results of the 100gr scale test.
(reaction time 6hr at 300°C)

| No. | contents | T-Mn | MnO ₂ | combined hydrazine bulk water index density | tap density |
|-----|-------------------------------------------|------|------------------|---------------------------------------------|----------------|
| 1 | MnCO ₃ A 50%wet O ₂ | 60.7 | 80.9 | 1.91 | 56.1 1.53 1.75 |
| 2 | MnCO ₃ A 50%wet O ₂ | 60.6 | 82.5 | 1.87 | 54.8 1.50 1.70 |
| 3 | MnCO ₃ A 50%wet air 4hr | 60.2 | 79.2 | 1.88 | 53.6 1.49 1.65 |
| 4 | MnCO ₃ A 50%wet air | 60.3 | 75.6 | 1.87 | 53.1 1.50 1.68 |
| 5 | MnCO ₃ B 50%wet O ₂ | 59.7 | 82.8 | 1.92 | 59.7 0.45 0.80 |

* A,B are same the D-113 Table 1.

* Type is amorphous.

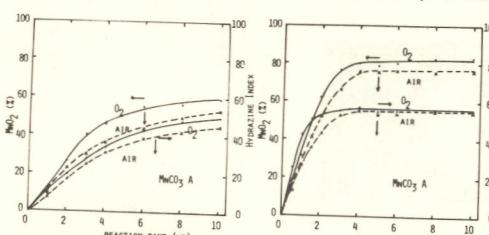


Fig.1 Effect of the reaction time by dry gas process at 300°C.

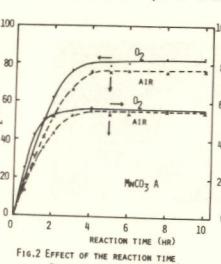


Fig.2 Effect of the reaction time by wet gas process at 300°C.

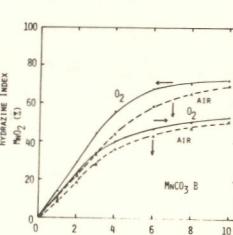


Fig.3 Effect of the reaction time by dry gas process at 300°C.

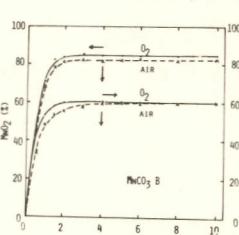


Fig.4 Effect of the reaction time by wet gas process at 300°C.

炭酸マンガンの高圧熱分解酸化による二酸化マニガンの合成

(附：常圧熱分解酸化物を含む粗MnO₂の富化処理)

有明高専工化

田辺伊佐雄，永田良一，宮本信明，渡辺徹

1. 目的

MnCO₃の熱分解酸化を加圧下で行えば、より高品位のMnO₂が得られる可能性があるので、その概要について研究した。また常圧酸化品を含めて、粗MnO₂の富化処理について検討したので、要点を併せて報告する。

2. 方法

i. 高圧熱分解酸化

まずDTAにより50気圧迄検討した。反応は小型オートクーラーを用い、試料容器は有孔ガラス製とし5g規模とした。

O₂を主に1~100気圧、250~350°C範囲を、水蒸気の影響を含めて検討した。

ii. 粗MnO₂の富化

硫酸単独とNaClO₃を併用する方法について実験した。

iii. 合成物の品位と物性

成分分析はJIS法に準じ、ドロスマニ法による活性度、JIS法によるかさ比重とタップ比重を求め、粒形表面状態は走査電顕、粒度は光透過法、表面積はベット法、X線回析はFe対陰極によった。

3. 結果

i. 乾燥O₂による試験と水蒸気の影響

まずDTAにて加圧O₂にて検討し、明かな加圧効果を認めた。ついでD113表中No.3に準じた試料について300°C/1hr処理の結果をFig.1に示す。酸化率の上昇は20気圧

Table 1. Typical analysis of the products treated by H₂SO₄ only or with NaClO₃

| No. | Method | T-Mn % | MnO ₂ % | H.I. | C-H ₂ O % | b.d g/cc. | surf. A m ² /g |
|-----|------------------------------------------------------------|--------|--------------------|------|----------------------|-----------|---------------------------|
| 1 | 50% H ₂ SO ₄ | 61.0 | 93.1 | 65.2 | 1.92 | 1.34 | 94.2 |
| 2 | 65% H ₂ SO ₄ | 60.7 | 92.8 | 65.2 | 1.88 | 1.35 | 92.5 |
| 3 | NaClO ₃ with 75% H ₂ SO ₄ | 60.6 | 90.9 | 63.7 | 1.94 | 1.57 | 95.1 |
| 4 | NaClO ₃ with 10% H ₂ SO ₄ | 60.5 | 91.2 | 63.3 | 1.90 | 1.56 | 94.6 |

から著しく、20~30気圧でMnO₂ 90~94%ヒドラジニ指数55~57を得たが、さらに高圧では、結晶の一部晶型化により活性度はむしろ低下した。水蒸気の効果についても検討したが、晶型化の促進が強く認められた。

ii. 粗MnO₂の富化処理

a. 硫酸処理 MnO₂約82%，活性度57%の粗MnO₂について検討し、50%硫酸での85°C処理で、Table 1に示す如く品位は大幅に向上升する。但しあ比重はやや低下する。

b. NaClO₃-硫酸処理

同一試料により検討し、NaClO₃による含有MnOの酸化は有効に行われる。Table 1に処理品の品位物性を示した。なおこの処理で比重はやや高くなる。

c. 富化処理物の形状と表面状態

photo. 1~2に処理前の表面と、硫酸処理後の全形を示した。処理前の表面は炭酸塩の板状結晶の原形をとどめ、処理によってその板状結晶はかなりくずれている。

処理物の結晶型は統て無定形である。

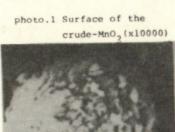


photo.1 Surface of the crude-MnO₂(x10000)
photo.2 Particle of the product treated by H₂SO₄(x3000)

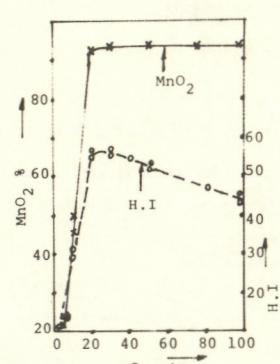


Fig. 1 Effect of the O₂ pressure at 300°C·hr.

Al/FeS₂系溶融塩電池の開発(その2) - FeS₂極への添加物効果

東京理科大学 理工学部

小浦延幸, 升上利弘

1. 目的 電力貯蔵用(ロードレベリング用)あるいは電気自動車用の高エネルギー密度三次電池として、溶融塩電池 Al/AlCl₃-NaCl/FeS₂ 系をとりあげ、その開発をすすめてきたが、今回はその FeS₂ 極の利用効率の向上を目的として、種々の添加物を正極活性物質に加えた際の影響を検討した。

2. 方法 Al 置換精製を行なった溶融塩 (54.5 mol% AlCl₃-45.5 mol% NaCl; m.p. 146°C) を電解液ベース、99.99% Al 板を負極とし、Mo Mesh 集電体に-325 Mesh の精製 FeS₂ をのせ、SiO₂ クロス、Ni Mesh で覆い、た FeS₂ 極に前処理を施したものと正極として、電池を組み立てた。電極の作製および電池の作動は Ar 霧囲気プローブボックス中で行なった。充放電は定電流 (C.D. 10 mA/cm²) とし、放電 (0.70 V cut off*) - 30 分放置 - 充電 (1.60 V cut off*) - 30 分放置 - 放電のサイクルを繰り返した。FeS₂ 極の容量は 3.13 AH (FeS₂ → FeS) とし、Al 極にはその 10 倍の容量をもたせた。(* IR-free)

3. 結果 電池作動温度を変化させた際の放電特性を Fig. 1 に示した。温度が高いほど放電容量は大きくなり、240°C のときを 100% とすると、180°C では 35%、270°C では 279%、300°C では 417% となる。このときの放電容量は理論容量の 22.4% に達した。なお、270°C 以上では 1.3V 附近に高電圧部が現れてきた。また、FeS₂ 極に添加剤としてクラファイト、TiN、CdS、MoS₂、CuS、Cu₂S、Co₂S、Co₄S₃ を加え、その挙動を検討したところ、Fig. 2 のような結果を得た。添加量は、硫化物は 15 mol%，その他は 10 wt%，30 wt% である。特にクラファイトの添加により、放電容量は著しく増大し、30 wt% 添加では無添加時の 4 倍以上となり、FeS₂ 極の利用効率は 24.7% に達している。添加剤には導電性の良いものと、良くないものを選んだが、添加効果は必ずしも導電性に関係なく、例えば CdS では導電率は低いにもかかわらず、1.2V 近い放電電圧が得られている。すなわち、FeS₂ 極内の導電性だけが利用効率、放電電圧に影響をおよぼすのではなく、FeS₂ などの電極反応を妨げる、何らかの中間相の影響などが考えられる。

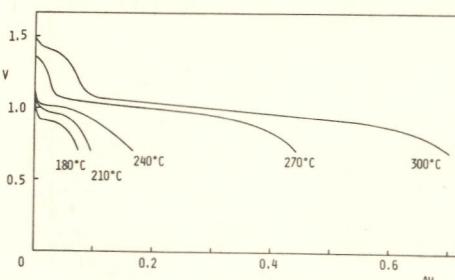
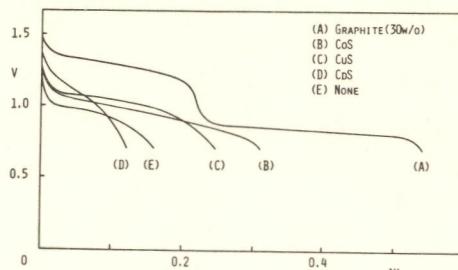


Fig. 1 DISCHARGE CURVES AT VARIOUS TEMPERATURES

Fig. 2 DISCHARGE CURVES AT 240°C (FeS₂ POSITIVE ELECTRODE WITH VARIOUS ADDITIVES)

- 1) 小浦延幸 第19回電池討論会講演要旨集 B-10 (1978)

溶融塩化物電解用不活性陽極

高麗大学工学部、教養部

吉澤 四郎、伊藤 靖彦、内田 淳一

1. 目的

溶融塩化物電解は、工業プロセスとして多くの展開が考えられ、一部はすでに工業化されつつある。数例を示す次の如くである。

- (1) $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2$ ($\text{AlCl}_3 - \text{NaCl} - \text{LiCl}$, 700°C)
- (2) $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$ ($\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{CaCl}_2$, 700°C)
- (3) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ ($\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, 600°C)
($\text{NaCl-ZnCl}_2 // \beta\text{-Alumina}$, 350°C)
- (4) $\text{LiCl} \rightarrow \text{Li} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ (LiCl-KCl , 450°C)
- (5) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
($\text{NaCl-ZnCl}_2 // \beta\text{-Alumina} // \text{NaOH} + x\text{H}_2\text{O}$, 350°C)

これら溶融塩化物電解では、陽極として炭素材料のみが用いられてきた。しかし、炭素材料では、デリケートな電極構造がこれまいかこと、不純物の存在による消耗が無視できまい、などの未解決の問題が依然として残つてゐる。本研究は、これらの問題の解決に寄与する新しい陽極材料の探索とその使用条件の確立を意図している。

2. 方法

NaCl-ZnCl_2 混合溶融塩の電解反応をおもにして、炭素以外の種々の陽極材料の可能性を検討した。その際、チェックポイントとしては、次の2点を中心と考えた。

- (1) 脱素発生反応の触媒能
- (2) 陽極としての耐食性

3. 結果

RuO_2 , IrO_2 などの可能性を見出した。長期電解における電極寿命には、電解浴中の O^{2-} 濃度の制御が重要な役割を果すことと、ジルコニアセンサーの使用等によつて確めた。

溶融塩槽解における自然対流下での物質移動現象

京都大学工学部、教養部

吉澤四郎、伊藤靖彦、村田利雄

1. 目的

溶融塩は将来有望な機能材料として注目を集めているが、これを実装置に適用していくためには、装置設計に際して必要な、輸送現象に関するデータを蓄積しておく必要がある。この場合、溶融塩系にても本質的には水溶液系と同じ挙動が観測されるということから実験的困難められてしまえば、今まで水溶液系で蓄積されてきた多くの有用なデータがそのまま適用できることから便利である。このような観点から、本研究では、溶融塩系での金属離析においてみられる拡散層の成長をレーザー干渉法によって観測し、これまで両系での挙動の一致を確かめることとした。

2. 方法

$\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ からの Ag の離析について例えていり、走査流離解時の拡散層厚みをレーザー干渉法によって測定した。

3. 結果

下図に見られるように、溶融塩系での結果は水溶液系および理論解析の結果と一致した。

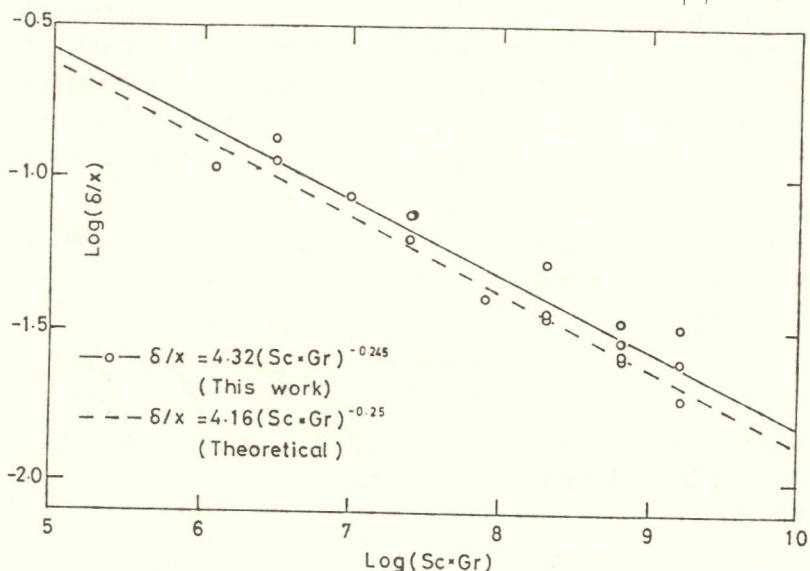


図. レーザー干渉法で測定した、拡散層厚みの次元解析結果

銀-硝酸銀水溶液系の流動層電解

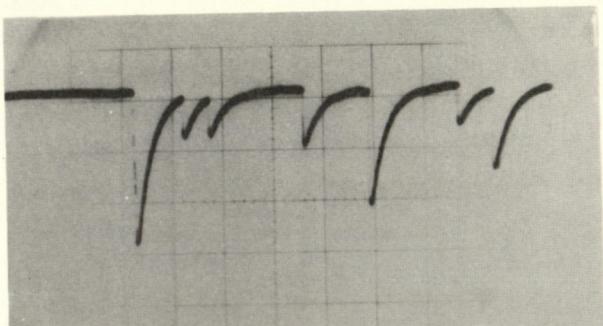
慶應義塾大学工学部 湯本公庸，美浦 隆，岸富也，永井 隆

(目的) 流動層電極における流動粒子の役割については、導電性粒子における静電気の相互作用や、粒子導入による流体力学的な作用などについて多くの考え方が提案されてはいるが、実測値との相違が見られ、これら相互作用についての解明はまだ不充分である。本研究では、導電性および絶縁性粒子の混合系を用いて、流動層電極系における流動粒子の作用について検討した。

(方法) 流動層電解槽として同心円型のものを用い、電気化学系として硝酸銀水溶液からの銀の電析系を取り上げた。導入粒子としては各種粒径のガラス球形粒子(絶縁性無機係粒子)、およびガラス球形粒子に銀を被覆した粒子(導電性粒子)を用いて、電解電流と粒子層の空隙率との関係についての測定を行なった。電解電流は定過電圧下で一定時間電解し、その時の電気量から求めた。絶縁性粒子と導電性粒子との混合粒子系を用い、オシロスコープによるパルス観察によって粒子と集電子との衝突(頻度および滞留時間)についての測定を行なった。すなわち、一定過電圧に保った微小電極への導電性粒子の衝突による電極表面積増大に伴う電流パルスをオシロスコープにより観察することによつて行なつた。

(結果) 電解電流は、絶縁性粒子および導電性粒子の双方について粒径が大きくなると増加する。絶縁性粒子を用いた場合、空隙率が小さな部分、つまり流動化初期において、スラギングによると考えられる電解電流のピークが観察された。導電性粒子を用いた場合空隙率範囲0.45～0.50で電解電流のピークを示した。絶縁性粒子と導電性粒子の場合の電解電流値の空隙率1.0への単純な外挿値は一致しない。一方、衝突についての測定においては混合粒子系を用いることによつて電流パルスを正確に求めることができた。粒径の変化に対して、衝突における滞留時間の変化にくらべて衝突頻度の変化が非常に大であること、さらに衝突時の電荷移動量はほぼ粒子の表面積に比例することが判明した。

絶縁性粒子の導入による電解電流增加を溶液の流動状態の粒子導入による変化に起因すると考え、さらに導電性粒子系における電解電流と絶縁性粒子系におけるそれとの差が、主に集電子と導電性粒子との電気化学的相互作用に起因すると考え、次元解析的手法などを用い、粒子の衝突と電解電流との測定結果相互の関係を検討した。



典型的な粒子衝突パルス

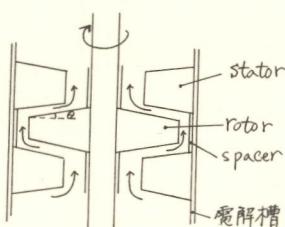
回転二重電極電解槽の試作

北大工学部 佐々木 健, 武田誠一郎, 石川達雄

目的 稀薄排水を電気化学的に無害化処理しようとする場合、拡散限界電流をいかに増大せしめ、短時間に効率よく処理しうるかが大きな問題である。我々は既に、積層型二重電極電解槽の機能を検討し、その有効性を示してきたが、今回は、二重電極機能へ特性から、回転電極機能をもたらすことに注目し、拡散層の厚さを減少させ、電解処理の効率を一層高めることを目的として、種々の標記電解槽を試作し、その機能を検討した。

方法 電解槽はアクリル製で、グラファイト製の直径 60 mm の静止電極 (stator), 直径 54 mm の回転電極 (rotor) を交互に 10 段積み重ね、アクリル製スペーサーで柱を 1 ある・は 3 mm に保持し構成した。積層電極の最上段、および最下段に電解電流印加用のリード線をつけ、中間電極を二重電極として作動させた。発生した気泡がこれらの電極間に停留することを避けるために、必要に応じてテープをつけて、溶液流動用のミゾを、rotor および stator の下面に切り、回転数 0 ~ 700 r.p.m. で検討した。なお電解液として、1 N 硫酸中に 0.01 および 0.001 モルの重クロム酸カリを含む溶液を用いた。

結果 回転電極を積層させて、溶液に対する電極の相対速度を大きくするためには、電極を 1 つおきに回転させることを望ましく、極間が小さい程有利になると予想できる。また本研究で取扱うような気体発生を共用系では、発生気体を系外へ排出することが重要な問題となる。電極を回転すると、溶液は外周方向へ飛散し、発生気泡も大部分は溶液と共に飛び去る。しかしその一部が中心部分にとり残され、電解電流の変動と減少の原因となる。このために我々は、種々の形態の電極を作製して検討した。大きくわけて、(1) 電解型、(2) 溶液の流れを大きくして強制的に気泡を流し去り、バッテ方式の排水処理につながる循環型が考えられる。(1) の方式の場合、電極面に溶液通過のためおよび気泡通過のための孔をもうけるが、電極にテープをつければ、回転数 200 r.p.m. 以上になると気泡へ排出が困難になる。そこで 5° のテープをつけて、気泡を回転中に集め排出すると、700 r.p.m. まで排出可能になったが、電極面の孔による短絡電流のため、および電極の回転に対して溶液の流動状態が悪いため、電流効率、単位時間あたりの処理能力は共に低い値を示した。(2) の場合、rotor, stator の下面にミゾをつけて、自己ポンプ方式により溶液を流した。溶液は図の様に、rotor の下面で外周方向に移動し、stator の下面で中心に集められることによって上方へ流れれる。流速はミゾの大きさ、極間の大きさに依存するが、回転速度と比例関係にあり、700 r.p.m. で極間 1 mm の場合、約 700 ml/min となった。テープ 5° の電極を用い、700 r.p.m.、槽電圧 15 V で、110 ppm の Cr^{6+} を含む溶液 2.5 L を 1 時間の電解により、1 ppm 以下に還元できた。



溶液は図の様に、rotor の下面で外周方向に移動し、stator の下面で中心に集められることによって上方へ流れれる。流速はミゾの大きさ、極間の大きさに依存するが、回転速度と比例関係にあり、700 r.p.m. で極間 1 mm の場合、約 700 ml/min となった。テープ 5° の電極を用い、700 r.p.m.、槽電圧 15 V で、110 ppm の Cr^{6+} を含む溶液 2.5 L を 1 時間の電解により、1 ppm 以下に還元できた。

二次元的に見た充填複極槽(Ⅲ)

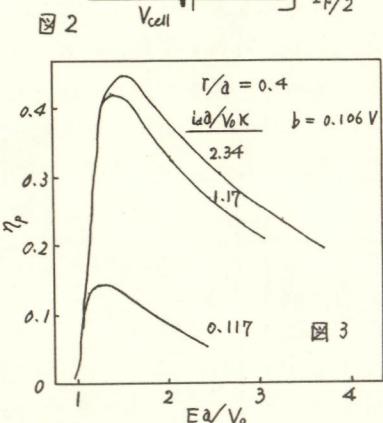
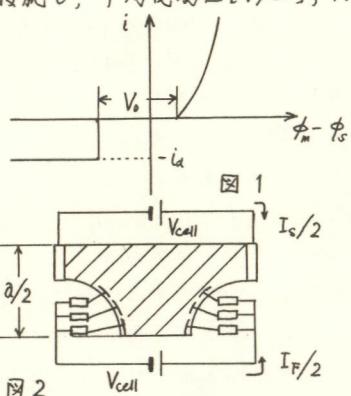
京都大学工学部 宮崎義憲 京都大学教養部 片桐晃 京都大学工学部 吉沢四郎

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が複極性となり、その両端でアノードおよびカソード反応が起るという型の電解槽である。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。この充填複極槽を効率よく操作するためには、電解槽の特性と操作するにあたって制御が可能な因子との間の関係を把握する必要がある。本研究では、充填複極槽を二次元的にとらえ、重金属イオンを含んだ廃水の処理の場合を想定したアナコンペーパーでの模擬を行い、それらの関係を求めた。

2. ①図1のような電流-電位の関係が成立し、②充填粒子面の電極として働く部分が少なく、③着目している反応は電流効率100%で起り、④粒子間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。⑥の仮定による対称性および②の仮定から、アナコンペーパーを図2の形に切り、四分円の部分を適当に等分し、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]、分解電圧 V_0 [V]、カソード拡散限界電流密度 i_a [mA/cm]、アノードの分極のパラメータ b [V]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 I_F 、溶液内電流 I_S を測定した。

3. 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(単位体積当たりの電解電流) $\times V_0$ / (単位体積当たりの消費電力) で与えられる。 η_p に影響を及ぼす因子として、 i_a 、 V_0 、 r 、 a 、 E 、 b 、溶液の比導電率 K [Ω^{-1}]を考えた。次元解析をすることにより、 η_p は、充填率に関する r/a 、電場に関する Ea/V_0 、分極に関する $i_a a/V_0 K$ 、 $i_a a/b K$ という無次元数の関数となる。図3に示すように、 $\eta_p - Ea/V_0$ 曲線は最大値をもつ曲線となる。 η_p の最大値を $\eta_{p\max}$ 、このときの Ea/V_0 を $E_{opt}a/V_0$ とする。 r/a が大きくなるにつれて、 $\eta_{p\max}$ は大きくなり、 $E_{opt}a/V_0$ は小さくなつた。 $i_a a/V_0 K$ が大きくなるにつれて $\eta_{p\max}$ は大きくなるが、その増加の程度は徐々に減少しした。また、 $E_{opt}a/V_0$ は大き字側に移つた。本研究のような場合の充填複極槽の最適操作条件も、前報¹⁾と同様な方法で求めることができる。

1) 宮崎、片桐、吉沢、電化第46回大会講演要旨集 p.78 (1979).



希薄溶液中からの銅の電解回収(その2)

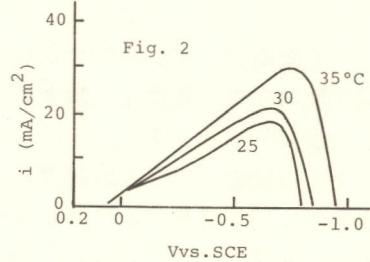
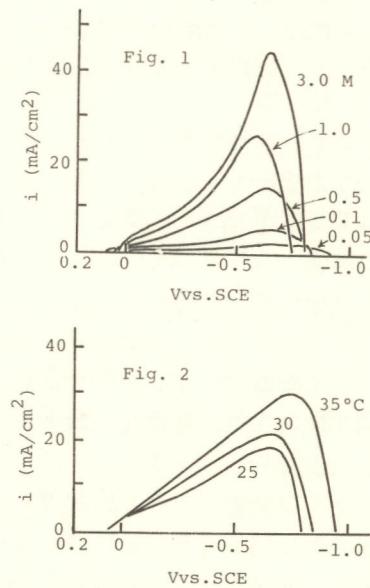
東京理科大学理工学部 関根功, 平松重雄
総研化学 斎藤浩

1. 希薄な銅イオンの電解回収に粒状活性炭を流動層電極として用いたときの前回の報告では、硫酸の支持溶液の濃度は1Mとし、温度は $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ として一定条件で行なった。今回は、この支持溶液の濃度および電解液の温度による層膨張率や電流密度への影響を知るために実験条件をいろいろ変えて検討を行なった。

2. 電解槽は前回同様のものであるが、電解液の入口の部分を改良して用いた。電解液は0.01M CuSO_4 、硫酸支持溶液の濃度は0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0Mである。この電解液の温度は25, 30, $35 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の恒温で脱気しないで用いた。粒状活性炭やフィーダー電極および定電位電解装置は前回同様のものを用いた。層電極の電流密度 i_{bed} は $i_{bed} = i_{total}/S_c - i_{feeder}/S_f$ により算出した。ここで i_{total} は陰極全電流、 i_{feeder} はフィーダー電極の電流、 S_c は電解槽の断面積、 S_f は銅フィーダー電極の断面積を示す。

3. 支持溶液の濃度を変えたときの分極曲線をFig.1に示す。ここで電解液の流速は1.02 cm/s、層膨張率は14%と常に一定とし、支持溶液の使用濃度範囲内においては濃度の増加と共に電流密度は増大し、平衡電位は卑な電位方向に移る傾向のあることが認められた。さらに水素発生領域は一般的電解反応と同様、硫酸の濃度の増加と共に貴な電位方向に移行することが判明した。電流密度が支持溶液の濃度と共に増大するのは溶液の伝導性が良くなるためであると考えられる。分極曲線に及ぼす電解液の温度依存性はFig.2に示す。電流密度は温度の上昇と共に増大し、特に水素発生を示す-0.6V付近より電流値には濃度により大きい違いが見られるが、実測値にはばらつく傾向があった。実測温度範囲内で銅電着の活性化エネルギーは約5kcal/molとなった。したがってこの値は Cu^{2+} の拡散律速に基づくものと考えられる。層膨張率については層電極の表面積および空隙率が敏感に影響を受けるので支持溶液の各濃度について異なった層膨張率で最大電流密度を示すことが予想された。しかし支持溶液が0.5Mや1.0Mでは温度が30°Cのときの最適な層膨張率は共に14%であった。特に3.0Mでは最適層膨張率において最も大きな電流密度を示すが、他の膨張率では電流値がかなり小さくなり限界電流を示す部分が現われた。以上の結果より電解の最適条件は、実測範囲内で温度は35°C、支持溶液は3.0M、層膨張率は約14%であることがわかった。

1) 関根功, 井川匡弘, 電気化学協会第46回大会講演要旨集, B III, p.79 (1979)



ナオ硫酸ナトリウムおよびナオ硫酸銀ナトリウム水溶液の電解還元

同志社大学工学部 田坂明政, 井谷淳
大石茂樹, 梅野克彦, 越賀章年

1) 目的

写真廃液からの銀の回収ならびに、定着液の再利用のための基礎的研究を行なった。今回は写真廃液中に存在するといわれている、ナオ硫酸銀イオンを電解還元し、純粋な金属銀を得るための最適条件の検討と、定着液の再利用が重要な、ナオ硫酸イオンの電解酸化防止の可能性について検討した。

2) 方 法

定電位法により、ナオ硫酸ナトリウムおよびナオ硫酸銀ナトリウム水溶液について、カソード分極曲線を求めた。また、1.0M-Na₂S₂O₃ ご 5g/l-Ag溶液を調製し、種々の電位で電解した。電解後の析出物はX線回折法で同定し、電解液はレーザーラマンスペクトル法により分析した。電解セルは、ナオ硫酸イオンの陽極室への侵入を防ぐため、隔膜として、ユアサユミクロンあるいはナフィオンを用いた。なお、陰極および陽極として、それぞれ、18-8ステンレス板(4 cm²)および平滑白金板(12 cm²)を用いた。ラマンスペクトルの測定に際しては、日本電子社製レーザーラマン分光光度計(JRS-S1型)を、光源としては、2Wのアルゴンイオンレーザー(4880 Å)を用いた。

3) 結 果

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) ナオ硫酸イオンは-1.1V(V vs. NCE)より卑な電位で還元され、硫化水素が発生した。

(2) 隔膜にユアサユミクロンを使用した場合には、ナオ硫酸イオンの陽極室への漏れが観察されたが、ナフィオンにおいては認められなかった。

(3) ナオ硫酸銀イオンの電解還元においては、限界電流が観測され、電流値は銀濃度の増加に伴って増大した。(Fig-1)

(4) ナオ硫酸銀イオンを電解還元し、電析物として銀を有効に回収することができる電位領域は、-0.4

V ~ -0.6 Vが適当である。(Table-1)

| Potential (V vs. NCE) | Quantity of electricity (coul.) | Weight of deposited Ag (mg) | Current efficiency (%) | Figuration |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------|
| -0.4 | 392 | 438 | 100.0 | Crystal grain |
| -0.5 | 403 | 464 | 102.3 | Crystal grain |
| -0.6 | 400 | 459 | 102.6 | Crystal grain |
| -0.7 | 387 | 449 | 103.7 | Powder |

Table-1 [Nafion membrane]

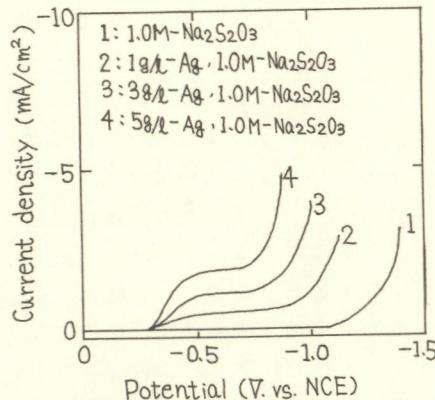


Fig-1. 定電位法によるカソード分極特性

| Potential (V vs. NCE) | Quantity of electricity (coul.) | Existence of S ₂ O ₈ ²⁻ | Existence of S ₄ O ₆ ²⁻ |
|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| -0.4 | 307 | No | No |
| -0.5 | 275 | No | No |
| -0.6 | 450 | Yes | Yes |
| -0.7 | 455 | No (?) | Yes |
| Before electrolysis | - | No | No |

[Yuasa yumicron membrane]

流動作用下の無電解メッキによる磁性薄膜

東レ(株) フィルム研究室 広瀬正一

目的：高密度磁気記録用媒体として、磁性コバルト・メッキ磁気テープはその候補の一つである。次亜リン酸ナトリウムによる $\text{Co}-\text{Ni}-\text{P}$ メッキ膜では、メッキ膜中に混入するリン成分の量を抑制することが、磁気特性・機械特性の点から望ましい。¹⁾

メッキ析出時に、メッキ膜面に平行なメッキ液の流動を作用させると、膜特性が向上されることを見出したので、ここに発表する。

方法：メッキ用のベースフィルムとして、厚さ20μのホリエスティルフィルム(東レ“ルミラー”)にメッキ自触媒性のあるPdをスパッタリングによって付着させたものを用いた。メッキ浴種は、次亜リン酸Naを還元剤とするアンモニアーアルカリ酒石酸浴とカセイー・アルカリ酒石酸浴の2浴を使用した。メッキ膜組成はケイ光X線分析により決定した。流動作用下のメッキは、支持板上に固定した2"幅のフィルムと対向板と平行平板間(10mm間隙)にメッキ液の上昇流を与えることにより行なった。

結果：(1) 流動作用下の $\text{Co}-\text{P}$ メッキ膜 高流速条件では、メッキ膜へのリンの混入量が抑制され、コバルトの体積充てん密度(電子顕微鏡による絶対膜厚と、ケイ光X線分析より計算した膜厚の相対比で表示)が高くなることがわかった。メッキ膜の保磁力は、高流速になるに従がい低下した。静止浴メッキでは、保磁力とリン含有量との間に正相関が認められる故、流速の効果は単にリン混入量の抑制効果と解釈できる。コバルトのC軸(磁化容易軸)は、低流速→高流速になるに従がい、面内配向→垂直配向へと変化した。

(2) 流動作用下の $\text{Co}-\text{Ni}-\text{P}$ メッキ膜 流速によるリン量抑制効果は $\text{Co}-\text{P}$ 系メッキの場合と同様であるが、保磁力は流速の作用により逆に向上された。さらに、G方晶コバルトの垂直配向度の上昇もより顕著であった。 $\text{Co}-\text{P}$ 系と比較して、 $\text{Co}-\text{Ni}-\text{P}$ 系では、流速の作用により、コバルトの充てん密度の両方が向上される点でよりすぐれていることがわかった。

(3) メッキ膜生長過程への流速の影響 電子顕微鏡の断面観察の結果、流速の変化に応じて、結晶粒子の凝集状態が変化することを認めた。流速を厚み方向に段階的に変化させるとその境界が明瞭にみとめられた。

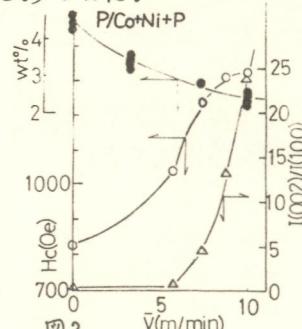
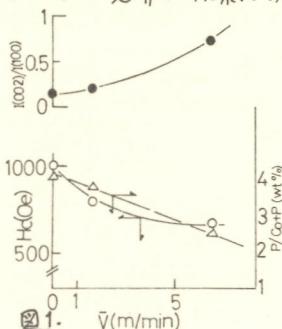


表1 メッキ出面平行方向の流速の増加に伴なうメッキ膜特性の変化

| メッキ金屬 | $\text{Co}-\text{P}$ | $\text{Co}-\text{Ni}-\text{P}$ |
|--------------------------|----------------------|--------------------------------|
| メッキ膜特性 | ↓ | ↓ |
| リン含有率 | ↓ | ↓ |
| コバルトの体積充てん率 | ↑ | ↑ |
| 保磁力 | ↓ | ↑ |
| 残留磁束密度 | ↑ | ↑ |
| コバルトC軸 I(002)の配向度 I(100) | 効果小 | 効果顕著 |

引用文献

1) 広瀬正一, 電子通信学会・磁気記録研究会 MR75-22 (1975)

非磁性Ni-P無電解メッキ層を中間層とする磁性薄膜

東レ(株) フィルム研究室 広瀬正一

目的：高密度磁気記録媒体の究極として、磁性体のみを蒸着ないしメッキによりベースフィルム上に付着させた磁気テープが候補に考えられる。Co-P系メッキ磁気テープは高感度特性を示すものの、ノイズ特性に問題があった。ノイズ特性は、結晶粒子の凝集構造とCo。結晶粒子の垂直配向度に支配されることを見出し、その結果はすでに発表した。¹⁾

今回は、非磁性Ni-Pメッキ層を中間層とするCo-Ni-P系無電解メッキ膜をポリエチルフィルム上に析出させると、単層メッキ膜よりもノイズが低減されることを見出したので報告する。

方法：ベースフィルムは前報と同じポリエチルフィルムを使用した。基礎物性の検討には静止浴による試料を用い、磁気テープの試作は連続メッキ装置によりおこなった。

結果：(1) 単層メッキ膜のノイズ特性 Co-Ni-Pメッキテープのノイズレベルはメッキ膜厚の増加と共に悪化した。一方、メッキ膜厚の増加に従って、走査型電顕による粒子塊は粗大化し、CoのC軸は垂直方向から面内ランダム配向へと変化する。結晶粒の粗大化を妨げる層を介在せば、ノイズを低減できると期待できる。そこで、非磁性Ni-Pメッキ膜上へのCo-Ni-Pメッキの基礎検討をおこなった。

(2) Co-Ni-P磁性層へのNi-P下地の影響 磁性層の保磁力と配向度に対するNi-P下地の影響をしらべたところ、下地のNi(111)の結晶粒径により支配され、Ni-P膜中のリン含有量と明確な相関のあることがわかった。

(3) 多層メッキ膜の粒状性

Co-Ni-P/Ni-P/Co-Ni-P 3層メッキ膜のコバルト結晶粒径(X線回折による)は、(002)、(100)とも単層膜よりも小さく、非磁性Ni-P層の介在により結晶粒の粗大化傾向が抑制される効果が認められた。Ni-P層の代りにスペッタリングによるPd層(3~20Å)を介在させても同様の効果が発現する。

(4) 多層メッキ膜のノイズ特性

多層メッキテープの変調ノイズは、CrO₂ステークよりも5dB低く、粒状性の均一化の効果が確認できた。

終りに本研究を進めるに当り多大の協力を頂きましたNHK総合技術研究所 横山、角井、伊藤氏に深く感謝します。

参考文献：

(1) 角井ら、電子通信学会・磁気記録研究会資料

MR76-5(1976)

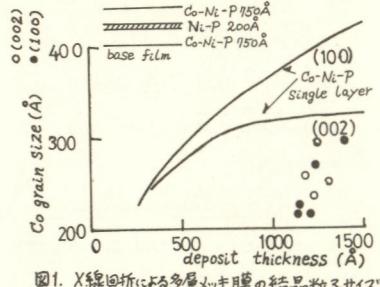


図1. X線回折による多層メッキ膜の結晶粒子サイズ

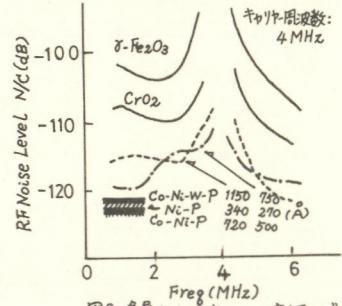


図2. 多層メッキ磁気テープの変調ノイズ

亜硫酸塩を含む硝酸ナトリウム水溶液による電解加工

機械技術研究所 山本秀夫

1. 電解加工での電解液の改善に関する研究の一環として、先に電解溶出する六価クロムイオン(Cr^{6+})の還元に及ぼす亜硫酸塩の添加効果について明らかにした¹⁾。今回は各種鉄鋼材料を電解加工した場合の Cr^{6+} 溶出量、電流効率および加工面の状態などを調べた結果について報告する。

2. アクリル樹脂製の小型加工セルを用いて行った。加工材料はSCM3, SKD61, SKD11, SUS403, SUS304鋼棒材を $5\phi \times 7\text{mm}$ の円柱形に機械加工し、前回と同じ前処理をして用いた。対極には同形状の白金を試料電極と 1mm の間隔をおいて対向させた。電解液は $300\text{g}/\text{dm}^3 \text{NaNO}_3$ 水溶液を基準とし、これに Na_2SO_3 を $50\text{g}/\text{dm}^3$ 添加して用いた。電解液の流速は 10.4m/s 、加工のたびに新しいものと交換した。通電量は $1.5\text{kC}/\text{cm}^2$ 一定とし、電流密度を $1.5\sim 45\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲で定電流電解を行った。電解液温度は $28\pm 2^\circ\text{C}$ とした。

Cr^{6+} 溶出量は全クロムの溶出量と電解液中の Cr^{6+} 量との比(Cr^{6+} 全 Cr)で表わし、その定量には吸光光度法を用いた。電流効率は加工前後の試料の重量減少と通電量から算出したが、溶出金属イオンの価数はSCM3を除いてすべて鉄を3価、クロムを6価とした。また表面あらさ測定機により加工面の平均あらさを求めた。

3. Cr^{6+} 溶出量は無添加に比べて著しく減少し、さらに液中の残留 Cr^{6+} 量は光環境下での経時変化によって急激に微量(Tr.)となり、有害な Cr^{6+} 含有電解スラッジと更新の際の廃液などの処理が容易となる(表1)。なお添加剤の消耗は星色反応から判定できる。また電流効率に関して添加、無添加で差異は認められるが、電流密度-電流効率曲線の形状から加工形状精度への悪影響はないものと考えられる。図中の破線は NaCl 液での電流効率を示す(図1)。加工後の表面あらさは、最大電流密度($45\text{A}/\text{cm}^2$)においていずれの場合も小さくなり、添加による差異はほとんど認められない(図2)。¹⁾山本、電気化学 47, 373(1979)

Table 1 Analytical results of dissolved Cr^{6+} for various iron base alloys

| Iron base alloy | Dissolved Cr^{6+} (%) | Added ¹⁾ | No addition |
|-----------------|--------------------------------|---------------------|-------------|
| | Added ¹⁾ | | |
| SCM3 | 0 | 0 | 0 |
| SKD61 | 0 | | 2.13 |
| SKD11 | 7.14(Tr.) | | 21.4 |
| SUS403 | 24.1(Tr.) | | 65.7 |
| SUS304 | 40.0(Tr.) | | 98.2 |

1): $300\text{g}/\text{dm}^3 \text{NaNO}_3$ solution with addition of $50\text{g}/\text{dm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_3$

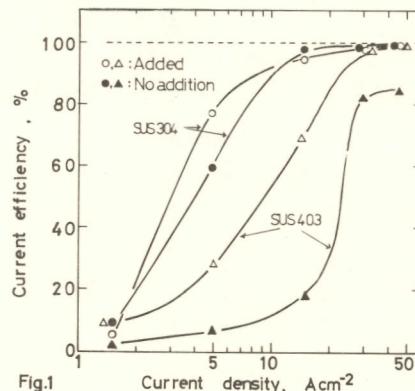


Fig.1

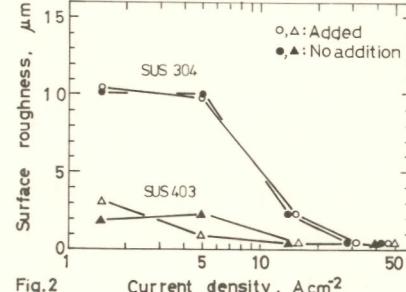


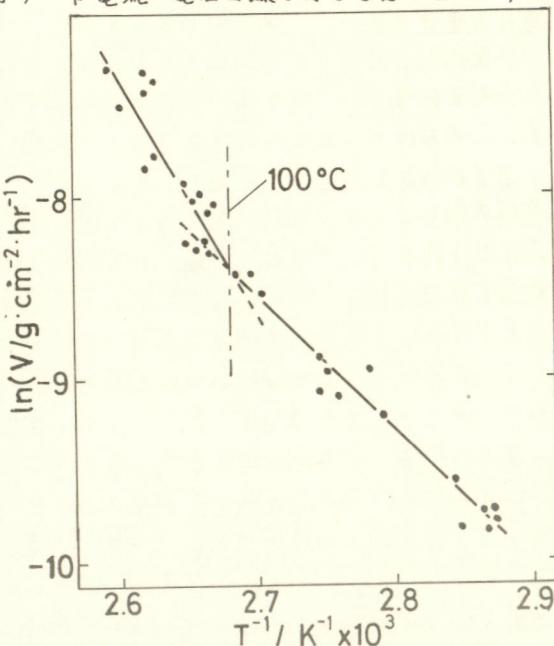
Fig.2

沸騰伝熱 銅表面の腐食

慶応義塾大学 工学部

渡谷 浩司、美浦 隆、岸富也、永井 隆

- 目的 沸騰伝熱面における金属の腐食挙動を明らかにするために、常温域における腐食挙動についてこれまで明らかにしてきた塩化物水溶液中の銅について、その沸騰状態における腐食挙動を腐食量の測定および電流-電位曲線の測定などから解明した。
- 実験方法 純度99.9%の円筒形の銅を試料電極とし、その一端を加熱し、他端を電解液に浸して円筒の底面に沸騰伝熱面を形成させ、これを電極面とした。円筒の長さに向かって熱電対を数本埋め込み、それらの温度から電極表面の温度を推測した。装置は同心円筒状の二重の構造から成り、内側に電解液を満してその底面の中心に電極を置き、外側を一定温度の冷却水が流れるようにした。電極表面は1500番のエメリ-紙で研磨し、エタノールで洗浄した。電解液にはpH2のClark-Lubs 緩衝溶液100mlを用い、照合電極にはN.C.E.、対極には白金板を用いた。また溶液の分析には原子吸光分析を用いた。
- 結果 この系における腐食反応は、電流-電位曲線の形状などから局部アノード反応は $Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e^-$ であり、局部カソード反応は $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ であると推定された。腐食電位近傍で、アノード電流-電位曲線は表面温度によらずほとんど同一であるが、これに対してカソード電流-電位曲線は大きな変化を示し、温度の上昇とともに酸素還元反応の限界電流密度が増加する傾向を示した。各表面温度における電極の腐食量は時間に対してほぼ直線的に増加し、このことから腐食溶解反応は0次反応に近似されることが判った。腐食溶解速度の対数を、絶対温度で表めした電極表面温度の逆数に対して図示すると右図のようなく100°Cを境にして勾配の異なる二本の直線となった。この直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを求めると、100°C以上では25.8kcal/mol以下では14.8kcal/molで、沸騰伝熱面において腐食反応の見かけの活性化エネルギーが大きいことが判った。これらの結果を電流-電位曲線の結果、さらに電極面における熱流束と腐食速度との関連などを併せて沸騰伝熱面における腐食挙動を検討した。



腐食溶解速度(V)と電極表面温度(T)の関係

陽極酸化したアルミニウムの孔食について

兵庫県立工業試験場

高谷泰之, 加藤敏春, 横山崇

1. 目的

Alの陽極酸化皮膜は、中性水溶液中で安定であるが、 Cl^- イオンによってその表面酸化皮膜が局部的に破壊されて孔食となる。孔食の形態が、表面酸化皮膜下でトンネル状食孔となることはすでに報告した¹⁾。本報では、陽極酸化したAlの孔食電位を測定し、さらに、孔食と酸化皮膜の関係を詳しく調べるために、光学顕微鏡下で液中の孔食成長を観察し、またEPMAを用いて孔食の形態も観察した。

2. 実験方法

試料は、市販の99.99% Al板（厚さ0.5 mm）を用い、母材から短冊形に切断して、空気中で1時間340℃に加熱し、ただちに水冷した。電極面は、1cm²として他の部分はエポキシ樹脂で被覆し、測定の際に、エチルアルコール-過塩素酸(4:1)混合浴中で電解研磨をほどこした。試料の陽極酸化は、4%シュウ酸浴中で5分間電解洗浄した後、2.5mA/cm²で20分間行なった。前処理した試料を空気飽和したNaCl水溶液中に浸せきして、電気化学的挙動を調べた。孔食形態は、光学顕微鏡およびEPMAにより観察した。

3. 結果

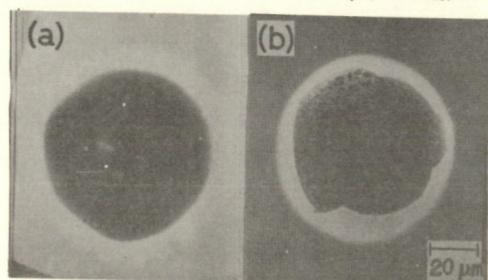
0.1Nから飽和にいたる各濃度のNaCl水溶液中における陽極酸化したAlの陽分極曲線を電位走査速度75mV/minで測定した。NaCl濃度が増すにつれて、Alの自然電極電位は卑となり、陽分極曲線のアーノード電流の急上昇する電位（孔食電位）も卑へとずれる。陽極酸化したAlの孔食電位の値とNaCl濃度の関係は、 $E_{pit}(V vs. SCE) = -0.09 \log C - 0.79$ となった。この結果は、定電流法で求めたそれぞれの孔食電位と一致した。

さらに、0.1N NaCl水溶液中において、所定の電流密度に保って光学顕微鏡下で定電流電解を行ない、液中の孔食の成長過程を観察した。孔食発生初期において、食孔は円形状を示し、成長するにつれて、気泡発生が断続的に観察された。その後、円形状の食孔は、結晶方位性食孔へと変化し、気泡発生も連続的になっていた。これらの試料を取りだしてEPMAにて観察した（写真）。食孔は（a）で示されるように円形状の皮膜下でのトンネル状となるており、（b）は入射的に表面皮膜をとりのぞいて、食孔内部を観察したものであり、半球状の食孔底となっている。

以上の結果から、孔食発生初期においては、密閉型食孔内で電解研磨作用がなされ、表面皮膜に割れやはく離が生じると、結晶方位性の通常の食孔へと成長するものと推察された。

文献：

- 1) 電気化学, 44 (II) 608 (1976)



化学的に不働態化した鉄の電気化学的還元

山口大工 小倉興太郎, 和田秀之

(目的) 鉄の不働態は電気化学的に陽分極する方法とクロム酸や濃硝酸等の酸化性溶液による化学的方法がよく知られている。そしてこれらによる方法による鉄の不働態は全く同一視されている。しかしながら両者による鉄の不働態化挙動に相違のあることを見い出したのでここに報告する。

(方法) 鉄試料は 99.9% の純度で、機械研磨後、电解研磨および定電流還元を行ったものである。試料の化学的不働態は種々の pH のクロム酸溶液中で行った。溶液の pH は硫酸あるいはか性ソーダ溶液によって 1 ~ 11 の範囲で変化させた。電極の静止電位は飽和カロメル電極に対して測定し、定常状態が得られるまで追跡した。その後、溶液を 0.1 M リン酸 + 0.05 M ホウ砂溶液 (pH 8.5) に交換して、注意深く洗浄したのち、この溶液中で不働態皮膜を定電流 ($10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$) で還元した。全ての溶液は実験の前に少なくとも 24 時間高純度窒素ガスで脱気した。溶液の吸収スペクトルは UV-200 ダブルビーム、スペクトラルメーターで測定した。

(結果) 図 1 は鉄電極の静止電位をクロム酸 (VI) の濃度に対してプロットしたものである。高 pH において静止電位はクロム酸の濃度の増大とともに上昇しているが、pH 5 以下の溶液においては低クロム酸濃度において電位は急激に卑に下降している。この電位シフトは pH の減少とともに高濃度において生じた。一方、静止電位の pH 依存性を調べたところ、pH が減少するほど電位は直線的に貴に移行した。この挙動は種々のクロム酸濃度において成立したが、0.02 M 以下の濃度では電位はある pH で急激に卑にシフトし、このような試料は不働態化しなかった。不働態皮膜の定電流還元によって皮膜還元に要する電気量 (Q) をクーロメトリー法によって算定した。その電気量を pH に対してプロットしたところ、pH が 6 ~ 11 ではほぼ一定であったが 6 以下では pH とともに減少した。この結果は pH の減少とともに不働態皮膜の厚さが減少するというエリプソメータによる結果と一致した。これらのことと図 1 とを比較すれば鉄の化学的不働態において電位の上昇と皮膜の厚さの増大とは対応しない。むしろ、電位は貴にシフトしても皮膜の厚さは減少するという結果になっている。このことは鉄の電気化学的不働態化挙動と全く異なる。この理由について考察した。

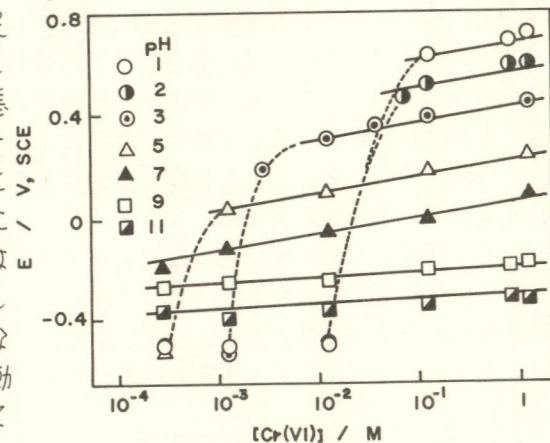


Fig. 1, Rest potential versus the chromate concentration at various pH's.

高温水中におけるSUS-304ステンレス鋼の電気化学的挙動

岩手大学工学部 丹野和夫, 熊谷直昭, 加藤浩二
日立製作所 日立研究所 淳昭

[目的] 最近、高温水中でのオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ、隙間腐食などが問題となっている。本研究はそれに関連して、SUS-304鋼のアノード分極挙動を調べるために、温度、溶存酸素濃度、走査速度、陰イオン種を変えて検討した。

[方法] (1)供試材と熱処理；供試材はSUS-304鋼でその化学組成は、C 0.08, Si 0.52, Mn 1.34, Ni 1.18, Cr 18.77, Mo 0.19, Fe Bal. (wt%)である。大きさは $8 \times 50 \times 1\text{mm}$ のものを、溶体化処理(1100℃, 0.5h, Ar中, 急冷)および銛敏化処理(650℃, 24h, Ar中, 徐冷)後、エメリー紙#6番まで研磨し、アセトシンヒメタノールで脱脂、洗浄して供試した。(2)参照電極と試験液；内部参照電極として、Ag/AgCl電極(0.01M-KCl)を、対極としてPt線($1.4^{\circ} \times 285\text{mm}$)を使用した。試験液には市販の特級試薬と脱イオン水($2 \times 10^{-6}\text{g/cm}^3 \times F$)より調製した0.01M-Na₂SO₄水溶液を用い、脱気条件および空気飽和条件で試験を行なった。陰イオンの影響を調べるために、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩の0.1M溶液についても測定した。分極曲線は自然電位を測定後、一定の走査速度で貴がおよび卑方向に繰り返し走査して求めた。

[結果] (1)溶存酸素の影響；分極曲線の例をFig.1に示す。脱気条件でも第1回走査では活性溶解に基づくピークは見られず、第2回走査以降から活性溶解に基づくピーク、不働態、Cr溶出に基づくピークが現れ、繰り返し走査の再現性はよい。空気飽和条件では第2回走査以降においても活性溶解に基づくピークは見られないが、た。 (2)温度の影響；脱気条件の例をFig.2に示す。高温になる程、①活性溶解、②Cr溶出、③不働態維持、各々の電流密度は増加し、不働態域が狭くなっている。 (3)走査速度の影響；走査速度が遅い程、電流密度は小さく、活性溶解に基づくピーク、不働態、Cr溶出に基づくピークが明瞭に現れる。

(4)陰イオンの影響；分極曲線をFig.3に示す。リン酸塩では不働態域に一つのピークが現れ、またCr溶出に基づくピークは明瞭でない。ホウ酸塩では他のものよりも不働態域が狭い。

(5)自然電位；自然電位は、高温になる程、卑になり、脱気条件の方が空気飽和条件よりも卑である。またアノード分極曲線上での自然電位の位置は脱気条件(200, 250℃)では活性溶解付近、空気飽和条件、脱気条件(50, 100, 150℃)では不働態にあり、た。溶剤抽出法により製作したAg/AgCl電極は、250℃で合計62h保持したが電位(対SCE, 25℃)は一定しており安定である、た。

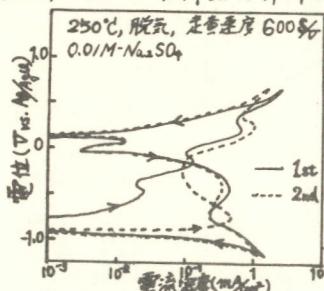


Fig. 1 SUS-304 鋼の分極曲線

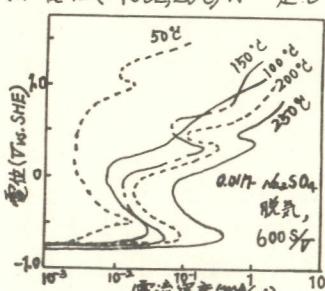


Fig. 2 各温度における分極曲線

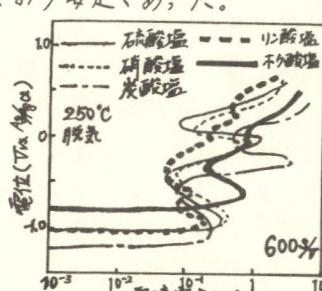


Fig. 3 各陰イオンによる影響

アルミニウムのアノード皮膜のインピーダンス特性

東京工業大学 小川泰弘（現・松下電器）
春山志郎

アルミニウムの陽極皮膜のインピーダンス特性に関しては、古くから多くの報告がある。しかしそのほとんどが、電解コンデンサーを念頭に置いた誘電体特性に関するもので、浸漬電位における比較的限られた周波数範囲での測定で、明確な溶液条件で、電位規正の下に行われた研究は少ない。そのため、この皮膜の異常分散の問題についても、皮膜の性質とするもの、表面のアラディックな成分の寄与とするものなどの説があり、いまだ結論に達していない。そのため明確な条件で、広い周波数範囲でのより多くの測定が必要である。

本研究では、一方厚さのバリアー皮膜で覆われたアルミニウムの電極について、ポテンシオスタットによる電極規正下ならびにレドックス系存在下で広い周波数範囲でインピーダンス測定を行い、皮膜/溶液界面の電位分布について考察した。

実験 高純度アルミニウム試料はあらかじめホウ酸-ホウ砂水溶液中で $5mA/cm^2$ の定電流酸化を行い、いろいろな厚さのバリアー型アノード皮膜で覆った。測定はホウ酸-ホウ砂水溶液 ($pH 6.5$) ならびに硫酸-硫酸ナトリウム水溶液 ($pH 1.9, 3.0, 4.0$) 中で行った。測定中の溶解による皮膜厚さの減少は 5% 以下で無視できる。定常分極測定はポテンシオスタットにより行った。インピーダンス測定は、ポテンシオスタットの設定電位に微少交流電圧を重畠し、電圧、電流両交流波形の直接観察により、 $100K \sim 0.01H$ の広い周波数範囲で行った。測定結果はボード型線図で整理した。

結果 270\AA のバリアー皮膜で覆われたアルミニウムは、通常の金属電極とほゞ等しい $12mV/decade$ のターフェル勾配を持つターフェル線を示し、皮膜内での電位降下は認められない。しかしその交換電流密度は $10^{-20}A/cm^2$ 程度で、水銀に比してもはるかに小さい。アノード分極曲線は $0hm$ 則に従がい、電位に対し直線的に増加し、印加電圧の大部分が皮膜にかゝっていることを暗示しているが、皮膜厚さへの比例性は悪く、溶液の pH の影響も受けるので皮膜-溶液界面にも電圧の一部がかゝっているものと思われる。

皮膜で覆われたアルミニウムは $pH 4.0$ の溶液中で $-1.14V$ の浸漬電位を示すが、 $0.05M$ の $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ のレドックス系の存在下では、 $-0.47V$ と電位は貴に移行するが、レドックス系の可逆電位 $+0.12V$ よりに比し卑である。またレドックス系の分極曲線は、カソード反応に比べてアノード反応は遅く、かつ飽和する傾向がみられた。

皮膜で覆われたアルミニウム電極のインピーダンス特性を線図に示すと、低周波で絶対値の停滞および位相の低下が見られるが、ほゞ理想コンデンサーの特性を示す。この特性は超低周波特性を除いて皮膜厚さのみに依存し、電位、 pH 、レドックス系の有無には無関係であった。測定される容量は皮膜厚さに比例し、平板コンデンサー・モデルで計算した誘電率 8.4、初期皮膜厚さ 27\AA となり、過去の測定値と比較的一致する。超低周波域でインピーダンスは飽和する傾向を示し、飽和値は電極電位に依存する。この飽和値は、アラディックな反応に関する分極抵抗に対応している。

回転電極における黄銅材料の陽極溶解

豊田中研

渡辺祐治 阿部勝司 二宮清

1. 目的

黄銅の代表的な溶解挙動として、均一溶解と亜鉛の優先溶解が報告されてゐるが、そのいずれが起こるかは、腐食環境や合金組成の組合せによつて種々異なつてくる。本実験では、3%NaCl溶液中において合金組成の異なる黄銅を、回転リング・ディスク電極装置を使ってアーノード分極した場合、どのような溶解挙動を示すかについて検討した。

2. 方 法

試料には合金組成を変えた5種類の黄銅を使用した。表1にそれらを示す。

リング・ディスク電極においてリングには金メッキを施したニッケルを使用した。試料をディスクに装着しエメリー研磨、脱脂、水洗、乾燥を行ない実験に供した。腐食液にはAr飽和した3%NaCl(pH 5.5)溶液を使用し、回転速度2000 rpm、スイープ速度480 sec/Vでディスクの試料をアーノード分極させ、全溶解電流を測定した。金メッキリングは $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + e^-$ の反応のみが起こるようにし、リング電流と捕捉率により銅の部分アーノード電流を求めた。

3. 結 果

図1、図2に一例として、それぞれN0.2、N0.4の全溶解電流、銅の部分アーノード電流、亜鉛の部分アーノード電流の結果を示す。N0.2の試料は、全電位域においてほぼ均一溶解の傾向を示しているが、N0.4では、自然電極電位近傍の-300mV以下および高分極側の-200 mV以上において、顕著な亜鉛の優先溶解がみられ、その中間電位域では亜鉛と銅の同時溶解がおこっている。銅の部分アーノード電流と亜鉛の部分アーノード電流の割合を合金組成の割合と比較することにより、溶解形式を検討した結果を図3に示す。 α 相のみのN0.1、N0.2では均一溶解、 β 相以上の相を含むN0.3、N0.4、N0.5では、亜鉛の優先溶解領域と同時溶解領域がみられた。

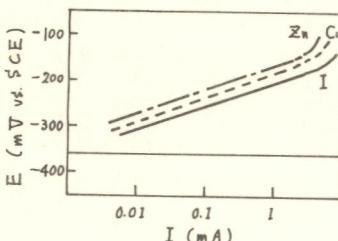


図1

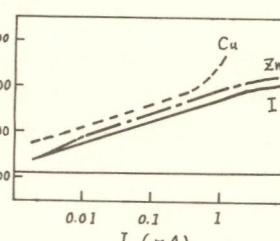


図2

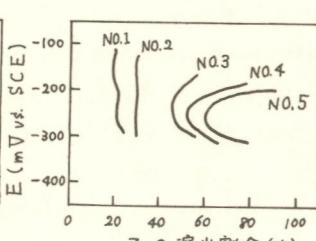


図3

回転スプリット・リング-ディスク電極による硫酸酸性溶液中での
Fe-Ni合金の陽極溶解の研究 - Ni組成による影響

小山工業高等専門学校 奥山 優

I. 目的

硫酸酸性溶液中での Fe-50 wt.% Ni 合金の活性溶解反応について回転スプリット・リング-ディスク電極を用い、Fe 成分と Ni 成分の溶解を分離して同時測定することが可能であることを前回の報告で明らかにした。その結果から、低電位領域ではかなり長時間 Fe 成分の選択性溶解が起ること、各成分の部分溶解電流は各々 Tafel 関係が成立していること、また各成分イオンの捕捉率は理論値より小さく、溶液の pH により異なることなどがわかつた。本報告では更に合金の組成を変化した時に、此等の因子がどの様な影響を受けるか、また測定によって得られた各成分の溶解反応のパラメータへの影響について検討を加える。

2. 実験方法

Fe-Ni 合金試料は Ni 組成で 5, 10, 20, 30, 50, 70 wt.% のものを用いた。試料は径 3 mm の円板とし、リング部は二分して、 Fe^{2+} 捕捉用には Pt 槍、 Ni^{2+} 捕捉用には丹電極上に銅メッキし更に Hg アマルガム化したものを利用した。試料の分極は主に電位スイーパ法で行ない、スイーパ速度は 240 sec^{-1} である。脱脂洗浄した試料は陽分極実験を行なう前に充分陰極還元を行なつた。リング部の設定電位は溶液の pH によって異なるが、pH 2.4 では Fe^{2+} -リングでは +1250 mV (vs S.C.E.) Ni^{2+} -リングでは -650 mV とした。電極の回転数は 1500 r.p.m とした。溶液は硫酸-硫酸ソーダ系で pH を 0.38 ~ 5.3 に調製し、電解槽とも精製窒素ガスで極力脱気した。実験は全て室温で行なつた。

3. 実験結果

1) Fe^{2+} の実験的な捕捉率は pH のみに依存し、合金組成による影響は余りない。2) いづれの組成の合金とも低電位領域では Fe の選択性溶解が起る。3) Fe 及び Ni 成分の溶解部分電流は共に Tafel 関係が成立し、その勾配は Ni 組成による影響はない。4) 一定電位における電流値は Fe, Ni の溶解とも Ni 組成の増加に従って減少する。この変化は溶解の平衡電位の変化というよりは交換電流の変化によるものと考えられる。5) 選択性溶解は速度論的なもので、長時間一定電位の分極では均一溶解に近づくことが認められた。

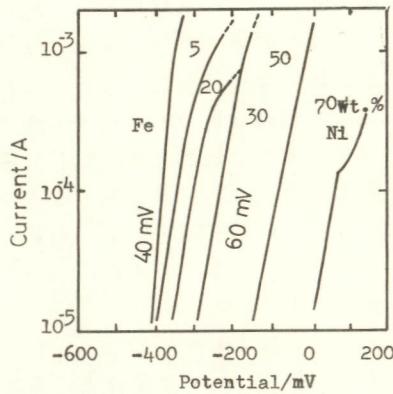


Fig. Anodic dissolution curves of Fe component obtained by Fe^{2+} ring current. pH 2.4

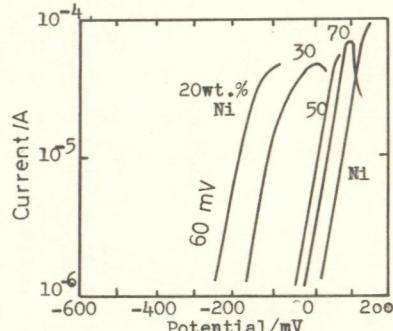


Fig. Anodic dissolution curves of Ni component obtained by Ni^{2+} ring current. pH 2.4

~~~~~ 展 示 会 場 ~~~~

\* 主な展示品目 \*

(会社 五十音順)

----- イーグル商事株式会社

ウシオ電機製品

Xe, SH ほか

光化学反応用各種ランプ

および電源装置

東京都新宿区戸山町43

メンゾール早稲田103

〒162

電話 03-203-9376

株式会社 小島製作所  
ガス混合装置 東京営業所  
GM-2A・3A

東京都千代田区内神田 1-3-5  
福興ビル  
〒101  
電話 03-295-1844

日亜計器株式会社  
定電位電解装置 東京営業所  
その他の

東京都台東区下谷 1-10-9  
〒110  
電話 03-843-3471

株式会社 日科機  
オリオン社  
イオンメータ  
硝酸、フッ素、塩素電極  
YSI社  
シュガーアナライザー

東京都千代田区一番町 22-1  
一番町セントラルビル  
〒102  
電話 03-264-8191

----- 有限会社 日 厚 計 測

回転リング・ディスク電極装置

そ の 他

神奈川県厚木市緑ヶ丘 2-10-4

〒 243

電話 0462-24-3328

----- バイオニクス機器株式会社

毒性ガス漏洩検知警報器

各 種

東京都東大和市狭山 5-1620

〒 189

電話 0425-65-1200

----- 北 斗 電 工 株 式 会 社

定電位電解装置

関数発生器

回転電極

無抵抗電流計

クーロン・メーター

ほか

東京都目黒区碑文谷 2-10-27

〒 152

03-712-4157

-----  
株式会社 柳本製作所  
柳本商事株式会社  
ボルタンメトリックアナライザー

京都市伏見区下鳥羽淨春ヶ前町 28  
TEL 612  
電話 075-611-4311

-----  
株式会社 理 経  
  
Model 173/376 ポテンシオ／ガルバノスタット  
Model 175 ユニバーサル プログラマー  
Model 384-1 ポーラグラフィック・アナライザー

東京都新宿区西新宿 1-26-2  
新宿野村ビル  
TEL 160  
電話 03-345-1411

-----  
理研電子株式会社  
  
多現象 X-Y レコーダー  
二素子高速平衡記録計  
トランジエントコンバーター  
任意函数発生装置

東京都目黒区祐天寺 2-5-5  
TEL 153  
電話 03-711-6656

大会委員長 山崎貞一（東京電気化学） 副委員長 久松敬弘（東大）  
委員 明石和夫（東大） 岸富也（慶大） 権藤卓也（ダイヤリサーチ）  
鈴木邁（千葉大） 清山哲郎（九大） 藤嶋昭（東大）  
本多健一（東大） 松本修（青山学院大）  
実行委員長 仁木栄次（東大）  
委員 相沢益男（東工大） 伊藤公紀（東大） 氏平祐輔（東大）  
神崎愷（青山学院大） 小浦延幸（東理大） 土器屋正之（化技研）  
徳田耕一（東工大） 平沢冷（東大） 笛木和雄（東大）  
山内繁（東大）

電気化学協会 1979年秋季大会  
講演要旨集

3,000円 送料200円

昭和54年10月1日印刷

昭和54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

