講演要旨集

電気化学協会

1980年・秋季大会

東京

電気化学協会 1980 年秋季大会

講 演 要 旨 集

昭和 55 年 10 月 1 日 (水), 2 日 (木)

東京工業大学大岡山キャンパス

(東京都目黒区大岡山 2-12-1)

主催 電気化学協会

電気化学協会溶液化学委員会

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 '80 年秋季大会プログラム

昭和 55 年 10 月 1 日（水），2 日（木）　東京工業大学岡山キャンパス北棟 2 階（東京都目黒区大岡山 2-12-1）

	第 1 日・10 月1日（水）	第 2 日・10 月2日（木）
A 会 場 （621 号室）	［特定分野］ 9：30～16：00 **励起および電離気体**　A 101～A 109, A-L ［一般分野］ 16：10～17：10 **工業物理化学および電気化学一般** AG 101～AG 103	［一般分野］ 9：10～17：50 **工業物理化学および電気化学一般** AG 201～AG 223
B 会 場 （624 号室）	［シンポジゥム］ 13：30～18：00 **溶液化学**　B 101～B 108	［シンポジゥム］ 10：00～18：00 **溶液化学**　B 201～B 213
C 会 場 （625 号室）	［特定分野］ 9：30～15：30 **生物電気化学**　C 101～C 110 ［一般分野］ 15：40～18：00 **工業物理学および電気化学一般** CG 101～CG 104，特別講演	［一般分野］ 9：10～17：50 **工業物理化学および電気化学一般** CG 201～CG 223
D 会 場 （626 号室）	［特定分野］ 9：30～18：00 **光電気化学**　D 101～D 115	［特定分野］ 9：00～17：30 **光電気化学**　D 201～D 215
E 会 場	展　示　会	
食　堂	ミキサー　18：30～19：30	

一般分野（AG, CG）；講演 15 分，討論 5 分　　特定分野（A, C, D）；講演 20 分，討論 10 分
シンポジゥム（B）；講演 20 分，討論 10 分　　A-L；講演 50 分，質問 10 分　　特別講演；講演 50 分

──<一　般　分　野>──

第 1 日・10 月1日（水）

［A 会 場］

（16：10～17：10）

AG 101　電解質溶液の導電率および粘性率の温度依存性とその精密測定法　理研 °高橋勝緒，磯野俊秋

AG 102　融解塩の屈折率とその浴中イオンの電子分極率　千葉大工 °村上圭一，五十嵐一男，持永純一

AG 103　交流法による電解質水溶液のホール電圧の測定(II)　塩素イオン水溶液　静岡大工短 °荻田正巳，安田俊一

［C 会 場］

（15：40～17：00）

CG 101　回転リング・ディスク電極を用いた Cu-Ni 合金の溶解反応に関する研究　ニューヨーク州立大 °溝田春夫　G.A. Martinchek, S. Bruckenstein

CG 102　スルファミン酸浴からの鉛樹枝晶の電析　埼玉大工 °野口文雄，増田　等，小林秀彦　飯田武揚，三田村孝

CG 103　金単結晶表面へのアンダーポテンシャルにおける鉛の析出─(100) およびその近傍の金単結晶上の析出について　北大触媒研，Electrochim., CNRS °荒又明子　A. Hamelin

CG 104　結晶不安定成長の電気化学的研究　均一条件下における結晶パターンの発生　職訓大 °青柿良一，牧野　徹

（17：10～18：00）

特別講演　Two and Three Dimensional Nucleation Effect in Electrocrystallization　ブルガリア科学アカデミー　E.B. Budeuski

第 2 日・10 月2日（木）

［A 会 場］

（9：10～10：10）

AG 201　高分子金属錯体化合物膜で被覆されたグラファイト電極の電気化学的応答　東工大総合理工 °小山　昇　カリフォルニア工科大　フレッド・アンソン

AG 202　電極被覆高分子電解質膜中への静電力による金属錯体の集積と固定化　東工大総合理工 °小山　昇　カリフォルニア工科大　フレッド・アンソン

AG 203　電極被覆高分子電解質膜中に固定された $Mo(CN)_8^{4-,3-}$ 錯体の電極触媒反応への適用　東工大総合理工 °佐藤馨一，小山　昇，松田博明

（10：10～11：10）

AG 204　電極被覆膜中の錯体と液相の化学種との間の電子移動反応と液中での両化学種間の電子移動反応との相違　東工大総合理工 °小山　昇，松田博明

AG 205　ポリマー修飾電極の挙動とその応用　東北大通研，東北大工 °板谷謹悟，赤星晴夫，外島　忍

AG 206　ベンゾキノン誘導体のモノアニオン，ジアニオンへの還元電位に対する溶媒効果　東工大工 °菅　耕作，青柳　茂

（11：10～12：30）

AG 207　10-フェニルフェノチアジンジカチオンへの水の求核反応機構　熊本大工　安河内一夫，°谷口　功

山口博子，弦田幸夫

AG 208 TiO_2 電極を用いた有機電解酸化（Ⅱ）
東工大総合理工 °白崎勝久，北 明夫，関根太郎

AG 209 ジメチルマレイン酸の陰極還元反応の解析
東工大総合理工 °藤田玲子，吉山明子，関根太郎

AG 210 HMDE を用いたクロノポテンショメトリーによるベンズアルデヒドの電解還元機構の解析
東工大総合理工 °青木尚三，関根太郎

(13：30～14：50)

AG 211 1,2-ジヘテロ置換エタン類の陽極酸化
東工大総合理工 °渡辺千春，野中 勉

AG 212 銅電極によるマレイン酸の電解還元二量化について
岡山大工 °田里伊佐雄，元谷祐司，平井竹次

AG 213 半導体電極上でのギ酸イオンの還元反応
東北大工 °佐々木英夫，岩淵幸弘，外島 忍

AG 214 電気化学的に発生したヒドロキシルラジカルを用いたアシルベンゼン類の酸化反応
東北大薬 °末永智一，渡辺正彦，藤平正道，長 哲郎

(14：50～16：30)

AG 215 アルミニウム陽極酸化皮膜の耐食性に対する素地中の不純物の影響　東工大総合理工 °ファンチュンタン
秋山明胤，佐治 孝

AG 216 不働態化鉄の陰分極におけるピット発生［Ⅱ］
山口大工 °小倉興太郎，大浜貴彦

AG 217 高温水溶液中における Al の腐食抑制（第2報）腐食速度の見積り　東理大理工 °岩野直人，小浦延幸

AG 218 硫酸酸性溶液中のクロムの界面インピーダンス
中国工試 °門 哲男，工藤清勝

AG 219 活性化イオンプレーティングによる Mo の窒化アルミニウムコーティングについて
金材研 °北島正弘，福富勝夫，岡田雅年，渡辺亮治

(16：30～17：50)

AG 220 塩化タンタル（V）からの炭化タンタルの合成
埼玉大工 佐伯理信，°荒川敏彦，津田尚徳
飯田武揚，三田村孝

AG 221 酸素の吸着脱離に伴なう半導体-金属界面の電位障壁の変化　阪大基礎工 °外村正一郎，藤田佳弘
山本直登，坪村 宏

AG 222 低温製膜用厚膜ペースト（Ⅰ）
日大生産工 °阿部 治，武田義章，兼房慎二
新田正義，原留美吉

AG 223 薄膜型酸化スズのガス検出特性
神奈川工試 若生彦治

［C 会 場］

(9：10～10：10)

CG 201 液体アンモニア中での溶媒和電子の電極反応速度
東工大工 °播磨 裕，青柳 茂

CG 202 エチレンジアミン中での溶媒和電子の電極過程
東工大工 °播磨 裕，青柳 茂

CG 203 エチレンジアミン中での各種金属イオンのアマルガム化反応　東工大工 °平野敏雅，播磨 裕
菅 耕作，青柳 茂

(10：10～11：30)

CG 204 室温溶融塩中における半導体電極の挙動
東北大工 °国府田恒充，漆畑広明，内田 勇，外島 忍

CG 205 硫化コバルトの電極挙動（Ⅲ）
慶大工 °花田直紀，岸 富也，永井 隆

CG 206 アルカリ溶液中におけるニオブハイドライドの陽極酸化　豊橋技大 奥山 優

CG 207 希硫酸中における白金メッキチタン電極の陽極挙動
埼玉大工，石福金属 野口文雄 °若林 理
篠崎精二，飯田武揚，三田村孝，荒井幸雄

(11：30～12：30)

CG 208 アルカリ水溶液中におけるスピネル型複合酸化物電極上での酸素発生反応　阪大工 °西岡正人，岩倉千秋
田村英雄

CG 209 酸性溶液中のコバルトチオスピネル上における酸素還元反応　早大理工 逢坂哲弥，遠藤哲雄
°岩瀬嘉男，吉田 忠

CG 210 複合酸化物薄膜電極上での酸素発生反応
室蘭工大 °工藤政都，田辺博義，福島清太郎

(13：30～14：50)

CG 211 FeTi 系合金の水素電極特性
室蘭工大 °橋本周弥，田辺博義，福島清太郎

CG 212 Pd 電極上の吸着水素原子あるいは電子による電解還元　北大触研 延与三知夫

CG 213 白金上の塩素電極反応機構に関する一考察
北海道教育大旭川，北大触研 °横山隆允，延与三知夫

CG 214 紫外分光分析法を併用したクロレート生成反応機構の解析　同志社大工 田坂明政 °東城哲朗，花野悦夫

(14：50～16：10)

CG 215 無電解ニッケル系合金の皮膜特性
早大理工 逢坂哲弥，笠井直記，°沢井秀夫

CG 216 金属フタロシアニン-4-スルホル酸塩のカソード反応に及ぼすハライドイオンの効果
東北大工 °梅田 実，佐々木英夫，外島 忍

CG 217 *cis*(θ)-および *trans*(0)-Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)$edma_2$ 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

CG 218 浸出液の酸化還元電位の制御による銅・亜鉛鉱石の浸出　東北工試 °池庄司民夫，米谷道夫

(16：10～17：50)

CG 219 DEHPA による無機酸溶液からの Al（Ⅲ）の溶媒抽出　静岡大工 °佐藤太一，中村高遠，吉野 卓，工藤知哉

CG 220 β-ヒドロオキシムによる Cu（Ⅱ）の溶媒抽出について　静岡大工 °佐藤太一，伊藤文仁

CG 221 フェライトを用いた充塡複極槽
京大工 °宮崎義憲，吉沢四郎

CG 222 回転二重電極電解槽の機能解析について
北大工 °佐々木健，折田勝利，石川達雄

CG 223 有機カソード/Li 電池の検討
茨城通研 °鳶島真一，山木準一，山路昭彦

――<光電気化学>――

第1日・10月1日（水）

［D 会 場］

(9：30～11：00)

D 101 クロロフィル a，b 励起三重項の β カロテンによる消光の光電気化学的測定　東大工 °宮坂 力，山本雅充
藤嶋 昭，本多健一

D 102 クロロフィル-アイリスキノン系電極を用いた光電極反応　宇都宮大工 °高橋不二雄，小森哲夫，楠木靖史
D 103 クロロフィルa薄膜を用いる湿式光電池
阪府大工　上原　赫，°吉川孝雄，田中　誠
(11：00〜12：30)
D 104 葉緑体を光受容体とする光電池と水素発生の試み
埼玉大工 °塩沢寿夫，栗原邦彦，古市敬造
飯田武揚，三田村孝
D 105 種々の Mg(II) ポルフィリンの光電極反応-光合成初期過程に関連して　東大理　山村剛士，°高木　繁
梅沢喜夫，佐々木行美
D 106 金属ポルフィリンの分光電気的性質
広島大総合科学，愛媛大理 °山下和男，木原伸雄
高階充雄，鈴木仁美
(13：30〜15：00)
D 107 鉛フタロシアニン蒸着膜電極上の光照射下電極反応
電通大 °中田和夫，安永　均
D 108 各種フタロシアニン薄膜電極の可視近赤外光電応答と Redox 剤の効果　繊高研　南信　次
D 109 半導体粉末光触媒によるバイオマスからの水素発生
分子研 °坂田忠良，川合知二，橋本和仁
(15：00〜16：30)
D 110 キノン化学修飾電極の Photoelectrocatalysis
東北大薬 °藤平正道，田崎誠亮，長　哲郎
D 111 長鎖アルキルメロシアニン被覆電極における会合体バンド形成と光電流増加　繊高研 °水谷文雄，吉浦昌彦
津田圭四郎，入山啓治
D 112 ジチオキサミド銅 (II) 配位高分子膜の光電気化学的挙動　徳島大工 °金崎英二，前田　淳
岡本富美夫，神田精一
(16：30〜18：00)
D 113 半導体表面に吸着したルテニウム錯体からの発光
分子研，東邦大理 °橋本和仁，川合知二
坂田忠良，梶原　峻
D 114 SnO_2 電極の色素増感挙動に及ぼす色素凝集効果
都立大工 °志村美知子，赤代清明，馬場英夫
D 115 2段法による水の光触媒的分解
分子研 °川合知二，橋本和仁，坂田忠良

第 2 日・10 月 2 日 (木)

[D　会　場]

(9：00〜10：30)
D 201 金アノードの光電気化学的研究 (I) 可視域の光電流
東大工，フリッツハーバー研 °渡辺　正，H. Gerischer
D 202 金アノードの光電気化学的研究 (II) 表面酸化物光応答と水溶液への光正孔放出
東大工，フリッツハーバー研 °渡辺　正
H. Gerischer
D 203 ハロゲン化物の光電気化学的分解によるハロゲンの生成　名工大 °飯田貴也，江口権一，宮地幸夫
森　和彦，池田章一郎，伊藤　要
(10：30〜12：30)
D 204 種々の金属酸化物を添加した $SrTiO_3$ 焼結体電極による水の分解　阪大基礎工 °平本昌宏，家原俊雄
松村道雄，坪村　宏
D 205 金属薄膜で被覆した酸化チタン半導体電極の光電極挙動と水の分解　阪大基礎工 °中戸義礼，坪村　宏
D 206 Ti 板上の金属酸化物薄膜の光電気化学特性 (第2報)
宇都宮大工 °松本泰道，栗本純一，清水千城，佐藤栄一
D 207 水の光分解用半導体電極の特性
電通大 °森崎　弘，小野　洋，矢沢一彦
(13：30〜15：00)
D 208 光照射下 n 型半導体電極上での正孔による反応過程-過渡カソード電流の測定による
阪大基礎工 °松村道雄，光田憲朗，山田雅人，坪村　宏
D 209 種々の金属酸化物 n 型半導体の物性と光電気化学的特性について　京大工　竹原善一郎，°横山宏幸，吉沢四郎
D 210 p 型 GaP 電極を用いる光電極過程による炭酸ガスの還元　阪大工 °谷口靖彦，米山　宏，田村英雄
(15：00〜16：30)
D 211 電気化学的手法により作成した化合物半導体薄膜の光電極特性　岐阜大工 °箕浦秀樹，小林郁典
上野康定，立木正泰
D 212 $CdSe_aTe_{1-a}$ 半導体電極を用いる電気化学光電池
東大工 °井上　徹，中村　修，藤嶋　昭，本多健一
D 213 電気泳動電析法による CdS および CdSe 薄膜電極の作成とこれを用いた湿式光電池
岐阜大工 °上野康定，西川　武，箕浦秀樹，立木正泰
(16：30〜17：30)
D 214 フラビン色素を用いた光ガルバニー電池による水素発生　東工大資源研　山瀬利博
D 215 半導体トンネル電極を用いる電気計測-励起状態分子の還元電位の決定　東大生研 °小林健吉郎，鋤柄光則

――<生物電気化学>――

第 1 日・10 月 1 日 (水)

[C　会　場]

(9：30〜11：00)
C 101 微生物センサーによるメタンガスの計測
東工大資源研 °軽部征夫，岡田　正，鈴木周一
C 102 Thin-Layer Potentiometry：抗原抗体電極への応用
東大理 °梅沢喜夫，斯波久二雄，渡部徳子
小川誠一，藤原鎮男
C 103 免疫センサー；グルコースオキシダーゼを標識剤とした酵素免疫測定系　筑波大，東工大資源研 °相沢益男
馬場　毅，鈴木周一
(11：00〜12：30)
C 104 抗原抗体反応による抗体固定化粒子の荷電変化とその免疫測定への応用　東芝総研，筑波大，東工大 °小山昌夫
佐藤祐一，相沢益男，鈴木周一
C 105 固定化酵素電極；電極構造とその応答特性
松下電器エネルギー研 °南海史朗，中村研一，飯島孝志
C 106 Hemofiltration と電気化学センサによる BUN・血糖値のベッドサイドモニターについて
東京女子医大，筑波大，東工大，東洋醸造 °町山悦子
山田明夫，桜井靖久，相沢益男，鈴木周一，松本邦男
(13：30〜14：30)
C 107 クロロフィル a, b アニオンラジカルの分光電気化学的研究　東大工 °小尾直紀，宮坂　力，渡辺　正，本多健一
C 108 鉄貯蔵蛋白質フェリチンの電気化学
東大理 °今井　登，梅沢喜夫，荒田洋治，藤原鎮男

(14：30～15：30)

C 109　チトクロム C_3 を触媒とする酸素の還元反応
横浜国大工，静岡大工，分子研 °仁木克己
藤原良治，八木達彦，井口洋夫

C 110　水銀電極におけるフラビン酵素の電気化学的酸化還元反応　京大農 °池田篤治，安東真司，千田　貢

——＜励起および電離気体＞——

第 1 日・10 月1日（水）

［A　会　場］

(9：30～11：00)

A 101　α, β-不飽和カルボン酸およびそのエステルのプラズマ分解　埼玉工大工　石川洋一，°矢島竜彦
手塚　還，土屋敦彦

A 102　イオウ・炭素・水素系のプラズマからの生成物
電通大，東大理 °坂田　朗，和田節子
野田誠治，中田好一

A 103　アセチレンのプラズマ重合反応の中間体について
電通大 °和田節子，坂田　朗，杉本圭吾

(11：00～12：30)

A 104　グロー放電電解法の生物有機化合物への応用
筑波大　原田　馨

A-L　電離気体内の反応素過程とその時間分解測定
東工大理　籏野嘉彦

(13：30～14：30)

A 105　質量分析器によるラジカルの直接測定
上智大理工 °小駒益弘，岡崎幸子，森脇隆夫

A 106　ガス流中における 2 KHz グロー放電電圧電流特性
名城大理工，名大工 °森田慎三，石橋新太郎，家田正之

(14：30～16：00)

A 107　反応性イオンビーム（F^+, CFx^+）によるシリコン表面原子のエッチング化学　日立製作中研 °三宅　潔
田地新一，矢木邦博，徳山　巍

A 108　低圧高周波プラズマ法によるシリコンの直接窒化に関する研究　東大工 °谷口平光，明石和夫

A 109　プラズマによる金属の窒化反応
青山学院大理工 °松本　修，速水英治
矢倉収一，神崎　愷

——＜シンポジウム・溶液化学＞——

第 1 日・10 月1日（水）

［B　会　場］

(13：30～15：30)

B 101　溶液 In_xI_{1-x} 中のインヂウムの性質
北大理　市川和彦

B 102　溶液 Bi_xI_{1-x} 中のクラスターと電子の非局在化
北大理　市川和彦

B 103　液体アセトニトリルの回転拡散定数と赤外ラマン線幅
化技研 °田辺和俊，平石次郎

B 104　HI＋Water 系におけるガラス生成および二重ガラス転移の観測　明星大理工 °菅野　等，赤間美文

(16：00～18：00)

B 105　過冷却水中における極限イオン電導度
京大理 °滝沢　登，中原　勝，大杉治郎

B 106　高圧力下における高分子電解質の電導度
京工繊大繊維　佐藤昌憲，°桑原　敦

B 107　水-アセトニトリル混合溶媒中におけるイオンの選択的溶媒和について-電導度を中心として
埼玉大理　守永健一，°宮地　精

B 108　電解質溶液の粘性率および導電率の活性化パラメータ：エンタルピー/エントロピー相関について
理研　玉虫伶太

第 2 日・10 月2日（木）

［B　会　場］

(10：00～12：30)

B 201　濃厚塩化リチウム水溶液の分子動力学シミュレーション　東工大総合理工 °橋野　裕，岡田　勲

B 202　拡散係数測定に関する二，三の試み
東京農工大　橋谷卓成

B 203　有機電解質水溶液中の ^{23}Na の緩和
繊高研，東工大工 °上平　恒，上平初穂
飯島俊郎，小見山二郎

B 204　シクロデキストリン溶液の超音波誘電緩和とゲスト・イオンの動的性質　名大工，理 °野村浩康，加藤重男
香田　忍，佐々木茂男，宮原　豊

B 205　イオン電極による溶液化学の基礎的研究：濃厚溶液における電極応答の精密測定と解析
東大理 °上桝　勇，梅沢喜夫，藤原鎮男

(13：30～15：30)

B 206　水溶液および水-ジオキサン混合溶媒中の鉛（II）イオンの加水分解反応に関する熱力学
東工大総合理工　石黒慎一，°大滝仁志

B 207　水溶液中のハロゲン・イオンと水の外部光イオン化電位の測定　阪大理，New York Univ. °渡辺　巌
J.B. Flanagan, Paul Delahay

B 208　バナジウム（V）錯体の錯形成平衡，抽出平衡および有機溶媒中での反応　名大理　湯地昭夫

B 209　水から低誘電率溶媒へのイオン対（$R_4N^+ \cdot I^-$）の移行自由エネルギーと溶媒パラメーター
広島大理 °岩本悦郎，伊藤一明，大森秀昭，山本勇麓

(16：00～18：00)

B 210　ポリオキシエチレンのイオン結合における溶媒効果
東北大非水研 °粟野　宏，小野勝道，村上謙吉

B 211　水溶液中での外圏型電子移動反応の活性化パラメーターの解釈：オキソバナジウム（IV）錯体の酸化反応
東北大理 °佐々木陽一，西沢正人，斉藤一夫

B 212　四級アンモニウム塩（$(C_8H_{17})_3CH_3N^+ \cdot Cl^-$）の塩化物イオンと他の陰イオンとの交換反応　東京学芸大　斉藤　昭

B 213　$UO_2(acac)_2 \cdot L$(acac＝acetylacetonato, L＝DMSO DMF）錯体における acac の分子内交換とLの変換反応について　東工大原子炉研，信州大理 °池田泰久
富安　博，福富　博

講　演　座　長

	A 会場		B 会場		C 会場		D 会場	
第1日・10月1日（水）	A 101 A 102 A 103	小駒益弘 (9:30～11:00)			C 101 C 102 C 103	佐藤祐一 (9:30～11:00)	D 101 D 102 D 103	川合知二 (9:30～11:00)
	A 104 A - L	坂田　朗 (11:00～12:30)			C 104 C 105 C 106	坂田忠良 (11:00～12:30)	D 104 D 105 D 106	上原　赫 (11:00～12:30)
	A 105 A 106	三宅　潔 (13:30～14:30)	B 101 B 102 B 103 B 104	中原　勝 (13:30～15:30)	C 107 C 108	藤平正道 (13:30～14:30)	D 107 D 108 D 109	金崎英二 (13:30～15:00)
	A 107 A 108 A 109	森田慎三 (14:30～16:00)	B 105 B 106 B 107 B 108	菅野　等 (16:00～18:00)	C 109 C 110	山下和男 (14:30～15:30)	D 110 D 111 D 112	中戸義禮 (15:00～16:30)
	AG 101 AG 102 AG 103	飯田貴也 (16:10～17:10)			CG 101 CG 102 CG 103 CG 104	内田　勇 (15:40～17:00)	D 113 D 114 D 115	米山　宏 (16:30～18:00)
					特別講演	春山志郎 (17:10～18:00)		
第2日・10月2日（木）	AG 201 AG 202 AG 203	板谷謹悟 (9:10～10:10)	B 201 B 202 B 203 B 204 B 205	岩本悦郎 (10:00～12:30)	CG 201 CG 202 CG 203	小倉　興太郎 (9:10～10:10)	D 201 D 202 D 203	森崎　弘 (9:00～10:30)
	AG 204 AG 205 AG 206	水谷文雄 (10:10～11:10)	B 206 B 207 B 208 B 209	佐々木　陽一 (13:30～15:30)	CG 204 CG 205 CG 206 CG 207	小浦延幸 (10:10～11:30)	D 204 D 205 D 206 D 207	箕浦秀樹 (10:30～12:30)
	AG 207 AG 208 AG 209 AG 210	田里　伊佐雄 (11:10～12:30)	B 210 B 211 B 212 B 213	橋谷卓成 (16:00～18:00)	CG 208 CG 209 CG 210	荒又明子 (11:30～12:30)	D 208 D 209 D 210	上野康定 (13:30～15:00)
	AG 211 AG 212 AG 213 AG 214	谷口　功 (13:30～14:50)			CG 211 CG 212 CG 213 CG 214	岸　富也 (13:30～14:50)	D 211 D 212 D 213	松村道雄 (15:00～16:30)
	AG 215 AG 216 AG 217 AG 218 AG 219	奥山　優 (14:50～16:30)			CG 215 CG 216 CG 217 CG 218	岩倉千秋 (14:50～16:10)	D 214 D 215	松本泰道 (16:30～17:30)
	AG 220 AG 221 AG 222 AG 223	佐々木　英夫 (16:30～17:50)			CG 219 CG 220 CG 221 CG 222 CG 223	逢坂哲弥 (16:10～17:50)		

工業物理化学および電気化学

〈 I 〉

AG101～AG103

AG201～AG223

A 会 場

AG 101

電解質溶液の導電率および粘性率の温度依存性とその精密測定法

理化学研究所

高橋勝緒・磯野俊秋

目的：電解質溶液の物性を研究する上で、その導電率および粘性率の測定は古くから重要な役割を果しており、多くのデータが蓄積されている。しかし、種々の電解質について、広い濃度範囲における温度依存性を測定したデータは少なく、特に高い精度の数値を収集することは難かしい。本報では、通常の無機塩類水溶液について、0.05 m から飽和近くの濃度までの、導電率、粘性率および密度の温度依存性 (15, 20, 25, 30, 35, 45, 55 °C) を測定するための装置について述べる。また得られた導電率および粘性率の温度依存性から求めた、粘性流動およびイオン伝導の活性化エネルギーについてもふれる。

装置：溶液の導電率測定は交流4電極法 (Tamamushi & Takahashi, J. Electroanalchem., 50, 277 (1974)) を用い、主に 125 Hz の正弦波で測定した。これは、種々の電解質濃度の測定に適した電導度セルを作製し易いことや、洗浄などの簡便さから有効であった。

粘性率の測定は、ウベローデ粘度計を用い、溶液の落下時間を200～800秒とした。落下時間は、光電式液面検出器を付加したデジタルタイマー（扶桑製作所920型）により、$\frac{1}{100}$ 秒まで読み取った。同一条件での落下時間の再現性は 3/100 秒以内であった。

温度依存性の測定精度を向上させるため、各設定温度の再現性の向上を特に考慮した恒温槽制御装置を作製した。温度検出はサーミスタで行い、矩形波信号を用いたブリッジ回路を介した後、増幅・位相検波し、約 1/1000 度の変化で、温度調節用ヒーターを点滅させるよう設計した。また温度設定は、各温度を約 1/1000 度まで微調できるダイアルを設け、スイッチによって各測定温度が選定できるようにした。

結果：以上の装置を用いて測定した粘性率の温度依存性をもとに、Arrhenius プロットより求めた活性化エネルギー、$\Delta H^{\ddagger}_{\eta}$、の電解質濃度依存性の一例を右図に示す。塩化ナトリウムについての他の文献値から求めた値と比較し、活性化エネルギー値のバラツキや純水における値から見て、我々の測定値の信頼性が向上していることが認められる。

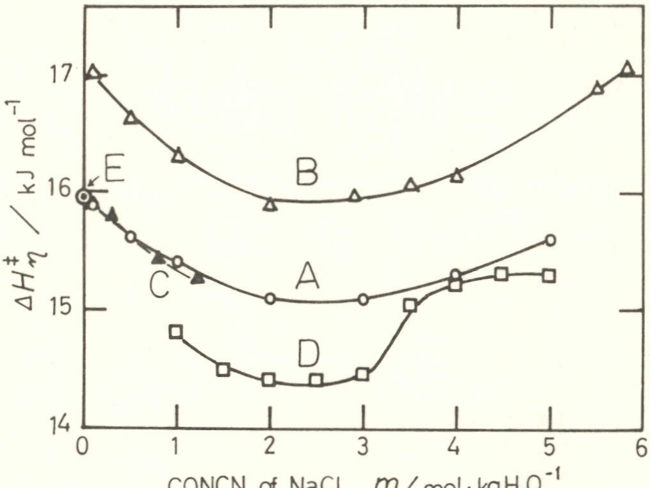


Fig.1
Concn. dependence of activation energy of viscous flow of NaCl aq.; A:our results, B:Lengyel et al., Acta Chim. Hung. 40, 125(1964), C:Out et al., J. Soln. Chem., 9, 17(1980), D:Suryanarayana et al., Acta Chim. Hung., 17, 327(1958), E: Robinson & Stokes, "Electrolyte Solutions", p.457, Butterwoth.

K.TAKAHASHI, T.ISONO

AG 102

融解塩の屈折率とその浴中イオンの電子分極率

(千葉大·工) ○村上圭一　五十嵐一男　持永純一

1. イオンの電子分極率に関して多くの研究が種々の条件下で行なわれており、個々のイオンの電子分極率が決定されている。Paulingはガス状イオンの電子分極率を求めており、KordesやTessmanらは結晶中のイオンについて、またBöttcherは水溶液中のイオンについての電子分極率を求めている。本実験においては、RCl, RNO_3 (R=Li, Na, K, Rb, Cs) 浴などの屈折率を測定し、そしてその浴中におけるイオンの電子分極率を求めた。

2. 試料は、試薬特級を融点下 50〜100°C でロータリーポンプで減圧しながら 6〜7 時間脱水したものを使用した。屈折率の測定はプリズム法を用いて行ない、装置は光源として日立139型分光光度計モノクロメータ部を用い、セルは中空石英プリズムを使用した。最小偏角の読み取りは、顕微鏡の光学部分を使用し、電気炉および偏角測定盤は自作した。なお波長λにおける屈折率は, $n_\lambda=\{\sin(\delta_\lambda+A)/2\}/\{\sin(A/2)\}$ で与えられる。但し δ_λ は波長λにおける最小偏角で、Aはプリズムの頂角である。プリズムの頂角は既知の KNO_3 の屈折率の測定値より逆算した。測定には、434.06 nm (G線) より 656.3 nm (C線) までほぼ等間隔の9波長を用いた。

3. 屈折率は温度に対して直線的に変化するので屈折率を温度の一次関数として最小二乗法により実験式に整理した。屈折率は温度に対して減少関数となった。(図1) また波長が大きくなるにつれて屈折率が減少する分散現象も確認された。(図2) しかし測定範囲において異常分散はなかった。さらに屈折率を温度と波長の関数として最小二乗法により次の実験式に整理した。 $n(t,\lambda)=(p+q/\lambda^2+r/\lambda^4)+(p_t+q_t/\lambda^2+r_t/\lambda^4)t$: $(t/°C)$

この式を用いて、それぞれの塩についてその融点における無限大波長の屈折率を求め、浴中のイオンの電子分極率を求めた。(表1) 電子分極率は次式で与えられる。

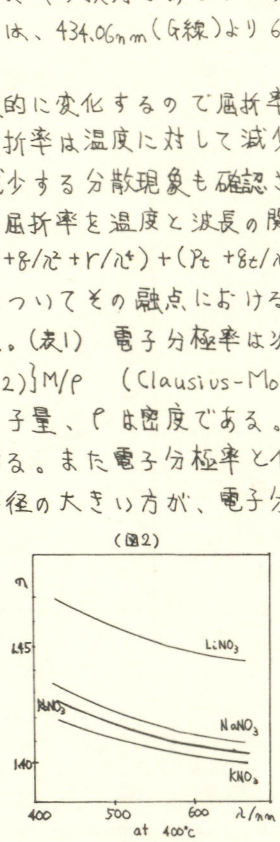
$$\alpha=(3/4\pi N)\{(n_\infty^2-1)/(n_\infty^2+2)\}M/\rho \quad \text{(Clausius-Mossottiの式)}$$

但し、Nはアボガドロ数, Mは分子量、ρは密度である。この分極は、電子の変位に起因する。また電子分極率とイオンの関係を調べると、イオン半径の大きい方が、電子分極率が大きくなった。

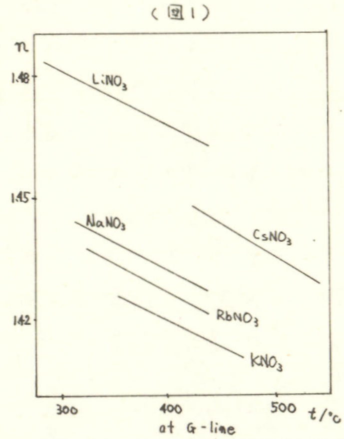
(表1)

塩	mp °C	カチオンの半径 Å	カチオンのα
$LiNO_3$	261	0.60	≒ 0
$NaNO_3$	307	0.95	0.39
KNO_3	334	1.33	1.07
$RbNO_3$	316	1.48	1.71
$CsNO_3$	414	1.69	2.91

(図2)



(図1)



AG 103

交流法による電解質水溶液のホール電圧の測定(II) 塩素イオン水溶液

静岡大学工業短期大学部　　荻田正巳　安田俊一

目的：前回*我々は$NaCl$水溶液を測定試料として二周波交流法による電解質水溶液のホール電圧の測定ができた事を報告した。このホール効果による$NaCl$水溶液の測定ではかなり大きなホール係数R_Hとホール移動度μ_Hを得たので，今回は陰イオンのCl^-イオンを中心に，陽イオンの組み合せを換えて，速い伝導を起すH^+イオンを含むHCl水溶液，原子半径は小さいがストークス半径の大きなLi^+イオンを含む$LiCl$水溶液，Cl^-イオンとストークス半径のほぼ同じK^+イオンを含むKCl水溶液，これに加えて$NaCl$水溶液のホール電圧を測定し，これら塩素イオンを含む水溶液のホール係数R_Hについて比較検討したので報告する。

実験方法：測定試料は液体で流動性があり，電池作用や電極雑音があるので，雑音と変動の多い中から微弱な0.1～1μV前後のホール電圧を検出することはかなり困難である。そこで，試料水溶液に71Hzの交流電流($I_s = I\cos\omega_1 t$)を流し，この試料に垂直に60Hzの交流磁界(磁束密度$B_s = B\cos\omega_2 t$)を加えると，ホール電圧V_Hは $V_H = R_H(I_s B_s/d) = R_H(IB/2d)\{\cos(\omega_1-\omega_2)t + \cos(\omega_1+\omega_2)t\}$ となり，和の周波数131Hzのホール電圧を抽出し測定する。測定試料はイオン交換した蒸留水に特級試薬を調合し，その濃度はホール電圧端子の不平衡電圧のバランス抵抗との兼ね合いでおよそ0.01～1N前後の水溶液とした。これを結晶化ガラス(マコール，ゼロジュラ)の材質で作ったセルに封入した。このセルのホール電圧測定通路の溝は約200μmの深さである。この測定系の中で今回電磁石電源を雑音と歪みの多い商用電源の代りに発振器と電力増幅器により独立電源とした。また差動増幅器は2段縦続接続にし，後段に位相器を通して試料電流の逆相信号を作り挿入するなど測定回路を改善し，不用な信号をできるだけ取り除き，微弱な図1のようなホール電圧を検出した。

結果：測定された微弱なホール電圧の磁界依存性のグラフの傾斜からホール係数R_Hが図2のように求まる。今回測定した塩素イオンを含む水溶液のR_Hはいずれの陽イオンを含む水溶液の場合も，モル濃度から導出されるR_Hの値より，大略2桁以上大きく現われている。従って今回測定の0.01～1Nの濃度範囲においてホール移動度は，どの陽イオンの組み合せの場合も，大略$0.1\,cm^2/V\cdot sec$以上という非常に大きな値を示した。

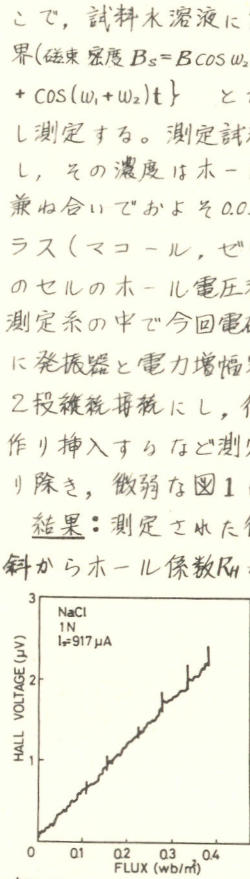


図1 V_Hの磁界依存性

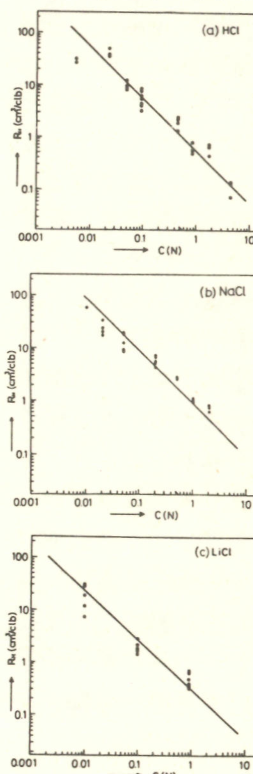


図2 R_Hの濃度依存性

* 荻田安田　電化第47回大会 P50 (1980)

M.OGITA, S.YASUDA

AG 201

高分子金属錯体化合物で被覆されたグラファイト電極の電気化学的応答

東京工業大学大学院総合理工学研究科　小山昇
カリフォルニア工科大学　Fred C Anson

(1.目的)　電極表面を高分子化合物で被覆することは，化学修飾電極作成の有効な方法である。被覆化合物として高分子配位子化合物を使用すると，被覆表面が金属錯体に対し配位能力を持ち，配位結合によって錯体を表面に固定することが可能になる。グラファイト電極上をポリビニルピリジン(PVP)で被覆し，この膜中に$Ru^{III}(edta)$錯体を配位結合によって固定化した。膜表面および膜中で起こる錯体の解離・生成反応の挙動については報告してきた。[1]　Ru(edta)錯体およびそのピリジン混合錯体種に関し，Ru(II/III)の酸化還元電子移動反応速度はひじように速いが，もし電極上に数千層積み重ねたPVP膜にこれらの錯体種を固定した時，電子移動反応速度がどう変わるかを調べることは興味ある課題である。

(2.方法)　0.17 cm^2 の面積を持つグラファイト電極(ユニオンカーバイト社)平円盤上にPVPの既知量を被覆する。この電極を錯体溶液に浸し，配位結合により錯体を膜に挿入する。その後水洗いし乾かし使用する。電流－電圧曲線は0.2 M CF_3COONa支持電解質溶液中で測定する。

(3.結果)　図は電極上に被覆されたPVPの濃度を変えた時の膜中に配位したRu(edta)錯体に対するサイクリックボルタモグラムである。2百層以下の濃度に被覆した膜電極では，ボルタモグラム－Aの様に，曲線は左右対称でピーク電流値は走査速度に直接比例し典型的な表面吸着化学種の電気化学的応答を示す。しかし被覆濃度を高めると，ピーク電流値は電位の走査速度の平方根に比例する様になり拡散律速の性質を示す。表面に結合された全$Ru^{III}(edta)$錯体を還元するのに長時間要する様になり，クロノクーロメトリーの時間の平方根に対する通電量は直線関係を満足する。傾きの温度依存性から見かけの拡散活性化エネルギーとして4.6 kcal mol^{-1}という値を得た。電流応答は，膜内部での分子運動の速度によって制御されていると考えられ，膜中での対イオンの通貫，高分子鎖の一部分の運動，電子移動反応のための金属錯体間の接近などの各因子およびこれらの複合因子がおそらく電流応答の律速過程と考えることができる。支持電解質の種類および溶媒の影響についても述べる。

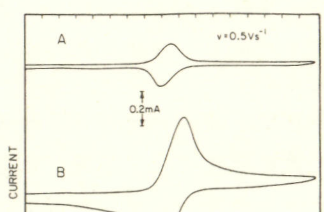


Fig.　Cyclic voltammograms for Ru^{III} (edta) attached to pyrolytic graphite electrodes coated with increasing quantities of PVP. PVP coatings were prepared by evaporation of measured aliquots of solutions of the polymer in methanol. Quantity of pyridine introduced on surface as PVP, moles cm^{-2}: A, 2.3×10^{-8}; B, 4.6×10^{-7}; C, 2.3×10^{-6}. Quantity of Ru^{III} (edta) attached, moles cm^{-2}: A, 2.4×10^{-9}; B, 1.5×10^{-7}; C, $>3 \times 10^{-7}$. Supporting electrolyte: 0.2M CF_3COONa (pH = 4.2). Scan rate: 500 mV sec^{-1}.

(1)　N. Oyama and F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 101, 739 (1979); ibid, 3450.

AG 202

電極被覆高分子電解質膜中への静電力による金属錯体の集積と固定化

東京工業大学大学院総合理工学研究科　小山昇
カリフォルニア工科大　Fred C. Anson

（1. 目的）　化学修飾電極を作る新しい方法として，炭素電極表面を高分子電解質化合物で被覆し，この膜の電荷と反対に荷電している多電荷金属錯体を静電的結合によって膜に安定に固定する方法を開発した。[1]　この結合方法は，固定化される金属錯体種が配位結合のための配位座や共有結合のための置換基を持たなくとも，そのままの形で電極表面に固定できるので，結合方法としては，より一般的で利用価値が高いと思われる。ここでは，この方法の特徴，利点およびその限界についていくつかの例をあげる。

（2. 方法）陽イオン性高分子電解質化合物としてプロトン化したポリビニルピリジン（PVP），メチル基やベンジル基で四級化したPVP（QPVP）を用いた。陰イオン性高分子電解質として，脱プロトン化したポリアクリレート（PAA），ポリビニルサルフェート（PVS），ポリスチレンスルホン酸（PSS）を用いた。電極表面の被覆方法は，前述の高分子配位子化合物の場合と同じである。

（3. 結果）　プロトン化したPVPやQPVPの膜は，$Fe(CN)_6^{3-/4-}$ や $IrCl_6^{2-/3-}$ などの多電荷錯体を安定に膜に插入させ集積固定化する能力をもつ。膜中でのこれらの錯体の安定性は極めて良く，錯体集積後の電極を支持塩のみを含む溶液に移しても膜中の錯体は溶液にほとんど逃げない。固定化された錯体の全量は，陽イオン性膜として膜に生成可能な全電荷の中和に必要とされる相当量よりも多い。　しかしながら，QPVP膜中の1価陰イオンのヨウ素イオンは，多電荷陰イオンとくらべはるかに速く液相へ遊離し液相中の陰イオンと交換する。　さまざまな陰イオン電解質膜もまた多電荷陽イオンを電極表面に集積する能力を持つ。　例えば，$Ru(NH_3)_6^{3+}$，$Ru(bipy)_3^{2+}$，$Co(bipy)_3^{3+}$（bipy = 2,2′ビピリジン）そして $Co(phen)_3^{3+}$（phen = 1,10 フェナントロリン）などの陽イオン錯体の希薄溶液から，PVSやPAAやPSS膜はこれらの錯体を膜に集積させる。　しかしこの電極を支持塩のみを含む溶液に移すと錯体は膜中から溶液に容易に逃げ出す。　種々な高分子電解質間の結合能力の相違は插入される錯体の構造に依存している。　また集積と固定化の程度に対する著しい溶媒依存性も認められた。　いくつかの錯体に関して，錯体の酸化還元の可逆的半波電位の値と高分子電解質膜中に插入された時に測定された値との比較もなされた。

(1) N. Oyama and F. C. Anson, J. Electrochem. Soc., 127, 247 (1980).

AG 203

電極被覆高分子電解質膜中に固定された$Mo(CN)_8^{4-/3-}$錯体の電極触媒反応への適用

東京工業大学大学院総合理工学研究科

佐藤馨一，小山昇，松田博明

(1.目的) カーボン電極上に被覆された高分子電解質の膜中に酸化剤あるいは還元剤としての能力を持った錯体を挿入し固定し，これらの表面を溶液中に溶存している化学種の酸化還元反応に対する電極触媒として利用できることが報告された。[1] ここでの研究の中心は，いかなる膜挿入化学種が溶存化学種の酸化反応あるいは還元反応あるいはまた両反応に対する電子移動を加速できるかを調べることである。

(2.方法) 電極はbasal plane pyrolytic graphite (BPG) をローターの先に銀ペーストで固定し，熱収縮性ポリオレフィンチューブで絶縁したものを用いた。

(3.結果) 電極上をポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)で被覆した電極は，酸性溶液中で希薄濃度の$Mo(CN)_8^{4-/3-}$錯体を電極膜に集積し安定に固定する性質をもつ。膜に挿入された錯体は極めて安定で，電極を支持電解質のみを含む溶液に移し数時間浸しても錯体は膜から液相へほとんど溶離しない。 この修飾電極を回転電極として膜挿入錯体の液相$Fe^{2+/3+}$アコイオンの酸化還元反応に対する効果を調べる。

図のボルタモグラムDは，膜中の$Mo(CN)_8^{3-}$が$Mo(CN)_8^{4-/3-}$の酸化還元標準電位の位置で液相のFe^{2+}を酸化することを示している。限界電流値の電極回転数依存性から，$Mo(CN)_8^{3-}$錯体とFe^{2+}との間の電子移動反応速度定数の値を求めることができる。 同様のやり方で$Mo(CN)_8^{4-}$とFe^{3+}との間の速度定数の値も求めることができる。 Mo錯体とFe^{3+}の還元反応およびFe^{2+}の酸化反応との間の速度定数の値の大きさの違いは，$Fe^{2+/3+}$と$Mo(CN)_8^{4-/3-}$の標準酸化還元電位における大きさの違いによって理解できる。

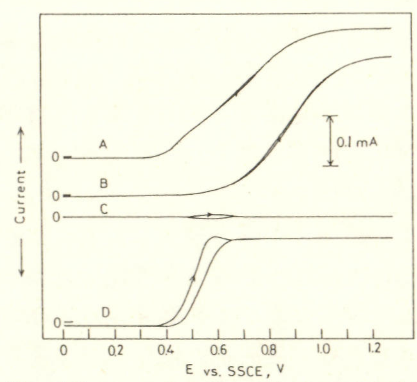


Fig. i-E curves for the oxidation of 4mM Fe^{2+} at RDE of pyrolytic graphite. 0.2M CF_3COONa at pH = 1.5. Scan rate: 7.5 mV s^{-1}. ω = 800 r.p.m. A. Freshly cleaved electrode (elc). B. After coating the elc with 4.6 x 10^{-7} mol cm^{-2} of pyridine as PVP. C. 1.5 x 10^{-7} mol cm^{-2} of Mo was incorporated into the PVP film and i-E curves recorded in the absence of Fe^{2+}. D. At the elc used to record C.

(1) N. Oyama and F. C. Anson, Anal. Chem., 52, 1192 (1980)

AG 204

電極被覆膜中の錯体と液相の化学種との間の電子移動反応と液中での両化学種間の電子移動反応との比較

東京工業大学大学院総合理工学研究科

小山昇，松田博明

（目的）　高分子電解質の膜中に酸化剤あるいは還元剤としての能力を持った錯体を挿入固定し，これらの膜電極と液相中の化学種との間の電子移動反応速度定数を求めることができることを示した。　同様の方法で，溶液中の溶存化学種と同一の化学種を回転電極表面膜に固定し，対流ボルタンメトリー法により同一化学種間の自己交換電子移動反応速度のパラメーターを求めることもできる。　こうして求められた液－固相での不均一系の電子移動速度定数は，液中での両化学種間の電子移動速度定数と比較することは興味深い。

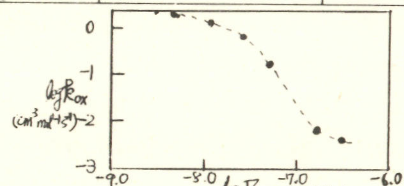
（結果）　前述のように，不均一電子移動反応速度定数は，$i_{kin} = FAk\Gamma_{M_1}C_{M_2}^{b}$ で表わされる Koutecky－Levich reciprocal plot の切片から求められる。　ここで k は速度定数，Γ_{M_1} は膜に挿入された M_1 化学種の濃度（$mol\ cm^{-2}$），$C_{M_2}^{b}$ は液相に存在する M_2 化学種の濃度である。

$$Mo^{V}(CN)_8\ (膜中) + Fe^{II}\ (液相) \underset{k_{red}}{\overset{k_{ox}}{\rightleftarrows}} Mo^{IV}(CN)_8\ (膜中) + Fe^{III}\ (液相)$$

上述の反応に対し，電極上の膜とMo錯体の濃度を変えた時の速度定数の値の変化を図に示してある。　膜の濃度を減少させるにつれて値は大きくなる。　一方液相中でのMo錯体とFeイオンとの間の電子移動反応速度定数は触媒電流の解析から求めることができる。回転カーボン電極で得られた $Mo^{IV}(CN)_8^{4-}$ と Fe^{2+} の混合液および $Mo^{V}(CN)_8^{3-}$ と Fe^{3+} の混合液の対流ボルタングラムは触媒電流を示す。測定されたいくつかの系における速度定数を表に示す。

測定系	不均一系速度定数，$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	均一系速度定数，$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
$Mo(CN)_8^{3-}$ (film) + $Fe^{2+} \rightarrow Mo(CN)_8^{4-} + Fe^{3+}$	$6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{1}$	4×10^{7}
$Mo(CN)_8^{4-}$ (film) + $Fe^{3+} \rightarrow Mo(CN)_8^{3-} + Fe^{2+}$	1×10^{-2}	8×10^{6}
$Mo(CN)_8^{3-}$ (film) + $Mo(CN)_8^{4-} \leftrightarrow Mo(CN)_8^{4-} + Mo(CN)_8^{3-}$	$>10^{2}$	3×10^{1} *
$IrCl_6^{2-}$ (film) + $Fe^{2+} \rightarrow IrCl_6^{3-} + Fe^{3+}$	$9 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-1}$	3.2×10^{3} *
$Fe(CN)_6^{4-}$ (film) + $Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + Fe(CN)_6^{4-}$	$1 \sim 10^{1}$	10^{2} *
$IrCl_6^{3-}$ (film) + $IrCl_6^{2-} \leftrightarrow IrCl_6^{2-} + IrCl_6^{3-}$	$0.5 \sim 10^{1}$	10^{3} *

*　文献引用



AG 205

ポリマー修飾電極の挙動とその応用

(東北大通研)・板谷謹悟，(東北大工)赤星晴夫，
(東北大工)外島忍

目的ー分子イオン間，特に高分子イオン間の強い相互作用を利用して，目的とする高分子を電極表面に固定する方法を我々はすでに発表し[1]，その挙動を調べて来た。ここでは，ポリマー修飾電極の挙動とその応用の一つであるエレクトロクロミックデスプレー（ECD）への新しいアプローチを述べる。[2,3]

実験ー使用した高分子電解質は，Viologen系の高分子であり，para-又はortho-polyxylyl-viologen dibromides，あるいはpolyhexyl-viologen dibromideである。アニオン性高分子電解質としてはpotassium poly(styrene sulfonate)を用いた。両性高分子間で形成するほぼ完全に水に対して不溶な錯体（polyion complexes）は，三元系溶媒にて溶液にし，成膜は主にスピンコーテング法によった。

結果ー polyxylyl viologen と poly(styrene sulfonate)間の錯体の構造は(1：2)であり，両電荷を完全に中和したものとなっている。Fig. 1にはpara-polyxylyl viologen-styrene sulfonate（P-PXV-PSS）修飾SnO_2電極のリン酸バッファー（PH 7.2）中でのボルタモグラムを示した。-0.65 V及び-1.20 V vs SCEの還元ピークは明らかにViologen環の還元であり，オ一波はラジカルカチオンの生成に対応している。安定性は非常に良く，+0.5 V ⇄ -0.8 V間の連続するスキャンに対して，5%以下/100cycles以上の性質を示した。さらに溶解によっては，まったく減少しない事も明らかになった。掃引速度に対するピーク電流値の依存性は，400 Åの膜に対して，50mV/s以下ではVに比例しており，吸着波としての挙動を取る。50mV/s以上ではV比例からはずれてくる一般的挙動であった。900 Åに修飾したPt電極上で$Fe(CN)_6^{3-}$の還元が調べられた。$Fe(CN)_6^{3-}$の還元は事実上，その電位では観測されずViologen環の還元と同時に進行し，明確なmediated electron transferを示した。

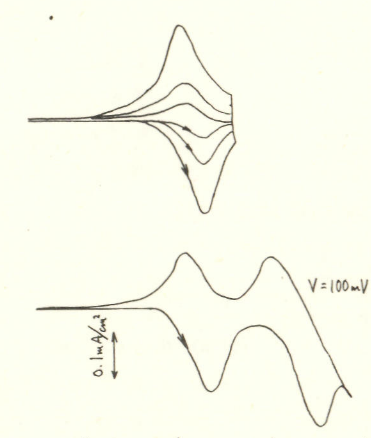


Fig. 1

2500 Åに修飾されたSnO_2電極を用いて，そのECD特性を調べた，オ一波還元体はViologenラジカルカチオン特有な吸収帯を示し，red-purpleとして観測される。そのパルス応答，さらには，表示装置としての実例を述べる。

1) 板谷，A.J.Bard，赤星，外島，オ1回エレクトロオーガニックケミストリー (1980)　2) H. Akahoshi, S. Toshima and K. Itaya, J. Phys. Chem.，投稿受理．3) K. Itaya, H. Akahoshi and S. Toshima, Applied phy. letters.，投稿中

AG 206

ベンゾキノン誘導体のモノアニオン，ジアニオンへの還元電位に対する溶媒効果

東京工業大学工学部　菅　耕作，青柳茂

1. p-ベンゾキノン（p-BQ）およびその誘導体はジメチルホルムアミド（DMF）のような非プロトン性溶媒の中では2つの1電子還元に対応する分離した2つの波を持つボルタンモグラムを示すが，水溶液中では2電子還元に対応する1つの波のみからなるボルタンモグラムを示すことが知られている。水溶液中での半波電位はプロトン付加反応の影響を受けた見かけの値であり，pH の値によって変化する。本研究の目的は，水またはエタノール（EtOH）のようなプロトン性溶媒中およびそれらとDMFのような非プロトン性溶媒との混合溶媒中で，プロトン付加反応の影響を受けない2つの真の1電子還元電位を決定し，それらの溶媒効果を明らかにすることである。

2. 水溶液中での1電子還元電位は，直接実験的に決定することが困難なため，$Q+Q^{2-} \rightleftharpoons 2Q^{-}$（Qはキノンを表わす。）の反応の平衡定数，キノン/ヒドロキノン系の標準電極電位，ヒドロキノンの2つの酸解離定数および$Q^{-}+H^{+} \rightleftharpoons QH$ の反応の平衡定数の値[1]を用いて計算し，強アルカリ性下のボルタンモグラムと比較してその妥当性を検討した。DMF中および混合溶媒中での1電子還元電位は，サイクリックボルタンモグラムの可逆な半波電位に等しいとして決定した。

3. 表1に水溶液中におけるpBQといくつかのメチル置換体の1電子還元電位E_1°，E_2°の計算値を示した。これらの結果は$E_1^\circ-E_2^\circ$の値が非常に小さい点でアセトニトリル中の結果[2]と著しく異っている。一方これらのキノンの強アルカリ性水溶液中におけるサイクリックボルタンモグラムはアルカリ濃度とともにほぼ一定値に近づく半波電位を持った見かけ上可逆な1つの波を示した。0.1 M NaOH 溶液中で求めたこれらの半波電位の値とピーク間隔ΔE_pの値も表1に示してある。半波電位の値は計算値E_1°，E_2°の平均値$\frac{1}{2}(E_1^\circ+E_2^\circ)$の値と良い一致を示している。また$\Delta E_p$の値の大きさは$E_1^\circ-E_2^\circ$の値の大きさとその順序が一致している。これらの結果はE_1°，E_2°の計算値の妥当性を示している。図1にDMF－EtOH混合溶媒中での$(E_{1/2})_1-(E_{1/2})_2$の値のEtOH 含量（vol%）に対する依存性を示した。EtOH含量が増加するとともに半波電位差の顕著な減少が見られる。以上の結果から，水やエタノールのようなプロトン性溶媒中の$E_1^\circ-E_2^\circ$の値が非プロトン性溶媒中のそれに比較して非常に小さくなることがわかる。この原因について考察する。

表1　p-BQとメチル置換体の1電子還元電位

キノン ＼ 還元電位 (V)*	アセトニトリル溶液中[2]		水溶液中					
			計算値				実験値	
	$(E_{1/2})_1$	$(E_{1/2})_2$	E_1°	E_2°	$\frac{E_1^\circ+E_2^\circ}{2}$	$E_1^\circ-E_2^\circ$	$E_{1/2}$	ΔE_p
p-ベンゾキノン	-0.51	-1.14	-0.150	-0.187	-0.169	0.037	-0.172	0.095
2-メチル p-ベンゾキノン	-0.58	-1.10	-0.215	-0.233	-0.224	0.018	-0.231	0.075
2,5-ジメチル p-ベンゾキノン	-0.67	-1.27	-0.344	-0.344	-0.328	0.033	-0.331	0.090
2,3,5,6-テトラメチル p-ベンゾキノン	-0.84	-1.45	-0.486	-0.493	-0.490	0.007	-0.494	0.048

1) Y. A. Ilan et al. Biochim. Biophys. Acta 430, 209 (1976)

2) M. E. Peover, J. Chem. Soc., 4540 (1962)

* V vs. SCE

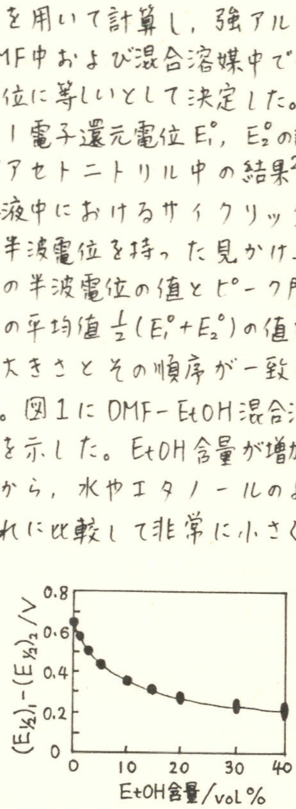


図1　DMF－EtOH中でのpBQの半波電位差

K.SUGA, S.AOYAGI

AG 207

10-フェニルフェノチアジンジカチオンへの水の求核反応機構

熊本大・工　安河内一夫，○谷口功，山口博子，弦田幸夫

1. 陽極で発生したカチオンラジカルの求核剤との反応は、今日まで活発に研究が進められてきた。[1] しかし、ジカチオンへの求核付加反応は一般に反応が遅く、反応機構に関する詳細な研究はほとんどない。そこで 10-phenylphenothiazine (PPTZ) のジカチオンと水との反応機構について速度論的に検討した。

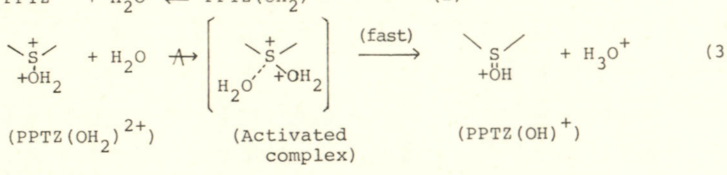
2. PPTZ は文献記載の方法で合成した。[2] 溶媒 (MeCN) 中の水分は脱水剤を用いて除去した。実験には白金電極を作用極とし cyclic voltammetry (CV) および定電位電解法を用いた。高速走引下でのボルタモグラムはトランジェントレコーダーを用いて記録した。

3. PPTZ のボルタモグラムは、水分濃度 3 mM 以下では可逆な二段波を示す(E_{pa}=0.41, 1.1 V vs. Ag/Ag$^+$ at 0.2 V/s) 水分濃度の増大につれ、第二波 ($PPTZ^{\cdot +} \rightleftharpoons PPTZ^{2+}$ - e) の可逆性が低下し水と $PPTZ^{2+}$ との反応がCV法のタイムスケール内で生じる。$PPTZ^{2+}$ と水との反応生成物は 5-hydroxy-10-phenylphenothiazinium ion ($PPTZ(OH)^+$) でさらに過剰の水の添加で 10-phenylphenothiazine-5-oxide (PPTZ(O))となることが定電位電解後のUVスペクトル，CV法によって明らかになった(溶液内での $PPTZ(OH)^+$ の収率は >90%，PPTZ(O) としての単離収率は >60%)。CV 法を用いた $PPTZ^{2+}$ と水との反応の速度論的検討から、速度式は

$$-\,d[PPTZ^{2+}]/dt = k_f[PPTZ^{2+}][H_2O]^2 \quad \text{where } k_f=2.4 \times 10^4\ M^{-2}\ s^{-1} \text{ at } 25\ ^\circ C \quad (1)$$

で与えられる。-20～35℃において得られた速度定数の Eyring プロットより活性化エンタルピー，エントロピーは、各々 $\Delta H^{\ddagger}$=7.3 kcal/mol, $\Delta S^{\ddagger}$=-14 eu であった。これらの結果から反応機構は次式で与えられる。

$$PPTZ^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PPTZ(OH_2)^{2+} \quad (2)$$



PPTZ

$$PPTZ(OH)^+ + H_2O \rightleftharpoons PPTZ(O) + H_3O^+ \quad (4)$$

$PPTZ^{2+}$ の場合のように、最初の求核剤付加は極めて速く、従ってジカチオンの安定性は求核剤による第二番目の攻撃の容易さに支配されると考えれば、種々の化合物のジカチオンの安定性がうまく説明できることから、ジカチオンへの求核剤の二段階攻撃はかなり一般的な反応と考えられる。

References

1) H.N. Blount and J.F. Evans in "Characterization of Solutes in Nonaqueous Sovents", G. Mamantov, Ed., Plenum, New York, 1978, pp.105-129, and references cited therein.

2) H. Gilman et al., J. Am. Chem. Soc., 66, 1214 (1944).

AG 208

TiO_2電極を用いた有機電解酸化（II）

東京工業大学総合理工学研究科，*沖電気工業

白崎勝久，*北明夫，関根太郎

1．半導体電極と通常の導体電極では，電子伝導機構やエネルギーレベルの状態が大きく違っているので，半導体電極を使って電解を行なえば，導体電極を用いた場合と異なった結果が得られることが予想される。前報[1]では TiO_2電極を用いたピナコールの光照射下における陽極反応について検討を行なったところ，白金および二酸化鉛を用いた場合と異なり，酸性中でもホルムアルデヒド，酢酸が得られることを報告した。これは光照射下で半導体の価電子帯に生じた正孔が非常にpositiveな位置にあるためと考えられた。そこで，本研究では前報に引き続き，通常の導体電極による陽極酸化あるいは，化学的酸化に対して非常に安定であるとされている脂肪族第三級アルコールについて，その酸化の可能性を確かめるため，TiO_2電極を用いた光電解反応の検討を行なった。

2．使用したTiO_2電極は，純度99.99％のチタン板を酸混合溶液（HNO_3：CH_3COOH：HF＝5：3：3）でエッチング後，ガスバーナーの赤熱によって表面に多結晶TiO_2を生成させたものである。これのX線回折およびSEMによる解析より，厚さ数μのルチル型TiO_2が生成していることが確認された。電解セルは，パイレックス製隔膜つきH型セルで光源には東芝製SHL−100 UV水銀ランプ，対極には白金，また参照電極には飽和カロメロ電極を用いた。生成物の同定，定量には，ガスクロマトグラフィー法，UVスペクトル法により行なった。

3．脂肪族第三級アルコールとしてtert−ブチルアルコールを選び電解酸化を試みた。まず，電流〜電位曲線には，tert−ブチルアルコールの添加の影響はみられなかった。右表に1.0Vにおける電解結果を示す。酸素の発生量より換算したtert−ブチルアルコールの酸化効率は94％に達した。生成物としては アセトン，ホルムアルデヒド，ギ酸，酢酸などが得られた。ここで メタノールが効率よく酸化され，ホルムアルデヒドおよびギ酸になること，アセトンを酸化すると酢酸が生成すること等前報の結果と考え合わせると，tert−ブチルアルコールの酸化の第一段階は次のようなC−C結合の酸化切断であると考えることにより説明することが出来た。

$$CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}OH + H_2O + 3p \rightarrow CH_3OH + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{=}O + 2H^+$$

Results of electrolysis of tert-butylalcohol

Potential (V vs.SCE)	1.0
Amount of curr. (mF)	7.35
Current eff. (%)	94
Products (mol/F)	
CH_3COCH_3	0.13^{0}
HCHO	0.05^{4}
HCOOH	0.03^{2}
CH_3COOH	0.02^{2}
CO	0.00^{3}
O_2	0.01^{5}

1）北，関根 電化秋季大会予稿集 P159（1979）

K.SHIROSAKI, A.KITA, T.SEKINE

AG 209

ジメチルマレイン酸の陰極還元反応の解析

東京工業大学総合理工学研究科

°藤田玲子　吉山明子　関根太郎

1）目　的

ジメチルマレイン酸の電解還元反応機構について、前報[1]では、ポーラログラフ法による解析を行なった結果について述べた。今回は主としてクロノポテンショメトリーにより解析を行ない、さらにこの結果とマレイン酸のクロノポテンショメトリーの結果と比較し、この電極反応における置換基の影響について、知見を得ることを目的とした。

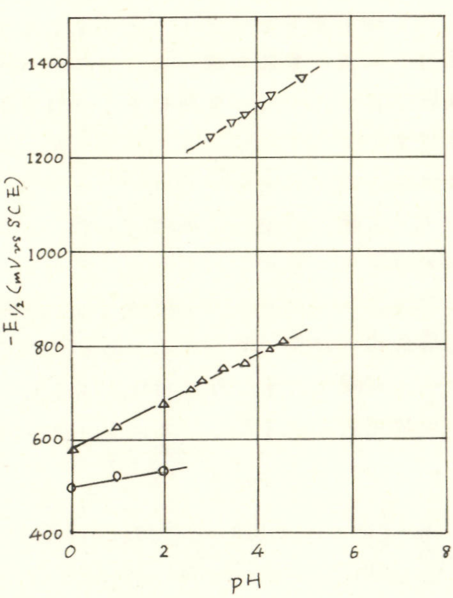
2）実　験

ポーラログラムで1段波の得られる酸性中で、クロノポテンショグラムを測定した。陰極には水銀吊り下げ電極（ＨＭＤＥ）を用い、参照電極は飽和カロメル電極を用いた。電位一時間曲線はシンクロスコープで観測した。

3）結　果

前回のポーラログラムの解析から、強酸性中の第1波に関しては、前置波の影響によって詳細は不明であった。しかしながら、クロノポテンショグラムより、ポーラログラムで第1波と考えられていた2電子1段波は、マレイン酸[2]及びシトラコン酸[3]において明らかにされた可逆2電子授受過程を含むＣＥＣ機構の第1波と、可逆1電子授受の後、非可逆1電子授受過程の続くＣＥＥＣ機構の第2波の重なった合成波であることが確かめられた。

さらに、ジメチルマレイン酸のpHと半波電位の関係は、右図のようになり、このことからジメチルマレイン酸ではマレイン酸とは異なり、第2波の1価アニオンから遊離酸生成の反応が、広いpH領域で起こっていることが明らかになり、この原因についても検討を加えた。



また、既に報告したポーラログラムの解析において得られた1価アニオンから遊離酸生成の速度定数及び、2価アニオンから1価アニオン生成の速度定数は共に、二塩基酸の再結合速度定数としては、異常に小さい値を示すという興味ある結果が得られ、これについても同様に検討を加えた。

1）藤田，水谷，吉山，関根；　電化47回大会
2）水谷，佐藤，関根；　電気化学 46 274 (1978)
3）上田，水谷，吉山，関根；　電化46回大会

R.FUJITA, A.YOSHIYAMA, T.SEKINE

AG 210

HMDEを用いたクロノポテンショメトリーによるベンズアルデヒドの電解還元機構の解析

東工大総合理工 ○青木尚三 関根太郎

1．目的） 酸性～中性中での水銀陰極を用いたベンズアルデヒドの電解還元反応は、吸着反応による影響．即ち，電子移動反応速度の減少，電極実効面積の減少等による影響を受けているものと推定される。このような点を考慮し，ベンズアルデヒドのクロノポテンショグラムの解析を行ない，電解還元機構に検討を加えた。

2．方法） ベンズアルデヒドのクロノポテンショグラムの測定を行なった。陰極にはHMDE（PAR社製，通常電極面積は0.025 cm^2）を用い，対極には白金網（8×4 cm^2），参照電極には飽和カロメル電極を用いた。5～25 mMのベンズアルデヒドを含む溶液は，酢酸Buffer，およびリン酸Bufferにより，pH 4.55 および 6.45 に調整した。

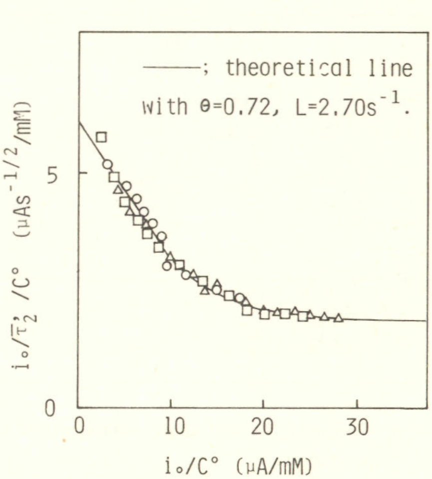
3．結果） pH 4.55 では二段の還元波（電位停滞域）が観測された。従来報告されているポーラログラムの解析結果と比較することにより，才1の還元波は，次式（1－1）の，また才2の還元波は（1－2）の反応によるものであることが明らかである。

$$\Phi\text{-CHO} \xrightarrow{e,\,H^+} \Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \xrightarrow{kd} 1/2\,(\Phi\text{-CHOH})_2 \qquad (1-1)$$

$$\Phi\text{-}\dot{C}\text{HOH} \xrightarrow{e} \Phi\text{-}\bar{C}\text{HOH} \xrightarrow{H^+} \Phi\text{-CH}_2\text{OH} \qquad (1-2)$$

才1の遷移時間と電流密度との関係は，Sandの式を満足し，才1の還元波は，$n=1$の拡散律速のものであることが確かめられた。これに対し，才2の遷移時間は，Sand式より期待される値よりも小さく，電流密度の増加に伴ない，減少する傾向を示した。

才2の遷移時間に対し，$i_0\sqrt{\tau_2'}/C^\circ$ と i_0/C° との関係を図に示す。ここで $\sqrt{\tau_2'}=\sqrt{\tau_t}-\sqrt{\tau_1}$ であり，τ_1, τ_2, τ_tは，それぞれ才1，才2および全遷移時間である。図に見られる様に，$i_0\sqrt{\tau_2'}/C^\circ$ の値は，i_0/C°の増大と共に減少し，更に電流密度が増大すると，一定値（$i_0\sqrt{\tau_2'}/C^\circ \simeq 1.8\ \mu A\cdot s^{-1/2}\,mM^{-1}$）に収束する。このような遷移時間と電流密度との関係は，ベンズアルデヒドの場合，溶液内化学反応によっては説明し得ず，電極面が微小部分に分かれて被覆されているためと考えるのが妥当であるものと思われる。そこで，Gueshiらによりモデル的に提出されている遷移時間と電流密度との関係式を用いることにより，電極被覆率θを算出し，θ＝0.72 の値が得られた。また，才1の還元波は電極被覆の影響をほとんど受けていないことから，電極被覆種は，ベンズアルデヒドではなく，中間種を含む電極反応生成物であるものと推定された。同様に，pH 6.45の還元波についても検討を加えた。



S.AOKI, T.SEKINE

AG 211

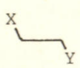
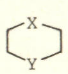
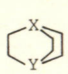
1,2-ジヘテロ置換エタン類の陽極反応

東工大 総合理工
○渡辺千春 野中勉

1．目的　エチレングリコール類を酸性溶液中で電解酸化すると炭素－炭素結合の開裂が起り，相応するカルボニル化合物が高収率で生成することはよく知られており，合成化学並びに反応機構の両面から興味深い反応である。前報[1]において，グリコールと等電子構造である1,2－エチレンジアミン類にこの反応を拡張することを試みグリコール類と同様に下式の量論式に従って反応が進行することなどいくつかの興味ある知見を得た。本報ではこれをさらに硫黄官能基に拡張してこの種の反応の一般的性状並びに開裂機構を明らかにするために各種の1,2－ジヘテロ置換エタン類の陽極酸化反応を検討した。

$$X\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}Y + 2H_2O \longrightarrow 2 >C{=}O + HX + HY + 2e + 2H^+$$

X, Y: O-, N-, S-functions

Substrate	X	Y	HCHO(Yield,%) Acidic	HCHO(Yield,%) Basic
	NH_2	NH_2		15*
	NHEt	NHEt		15*
	NH_2	OH		13
	OH	OH	high	0
	NH_2	SH	0	0
	OH	SH	0	0
	SH	SH	0	0*
	NH	NH		17
	NH	O		2
	NEt	O		2
	N^iBu	O		1
	O	O		0
	NH	S		tr.
	O	S	0	0
	S	S	0	0
	N	N		16

* Products other than formaldehyde were detected.

2　方法　隔膜付電解槽を用い，アルカリ性および酸性中で白金および二酸化鉛陽極により定電流電解した。主要な生成物であるホルムアルデヒドはジメドン縮合物として沈澱させ定性および定量分析した。

3　結果　左表は各種1,2－ジヘテロ置換エタンおよび類縁体を白金陽極により1N水酸化ナトリウム溶液および1N硫酸中で電解（電流密度：1.25A/dm²，通電量：2F/mol，温度：10°C）したとき生成したホルムアルデヒドの収率を示したものである。これらの結果は炭素－炭素結合開裂反応がヘテロ官能基の種類および電解液々性に強く依存することを示しており反応機構解明上重要な手掛りと考えられる。

1) 渕上，渡辺，野中，関根　電化'79秋要旨集，P161（東京）

C.WATANABE, T.NONAKA

AG 212

銅電極によるマレイン酸の電解還元二量化について

岡山大学工学部　○元谷祐司　田里伊佐雄　平井竹次

1．目的

本研究は、マレイン酸の電解還元生成物に及ぼす、電極材料の効果について、銅電極の影響を明確にする目的で、電解生成物に対する電流効率の面から検討した。

2．実験方法

電極材料；　銅，亜鉛，チタン，すず，鉛，ニッケル，白金を用いた。電極面積は2×2 cm^2にした。それぞれ前処理を行った。

電解液組成；　60％（9.2N）過塩素酸水溶液16mlに、アセトニトリルを加えて1lとしたものと、60％過塩素酸水溶液16mlに、テトラヒドロフランを加えて1lにしたものに、マレイン酸濃度0.4mol/lになるようにマレイン酸を溶解させたものを陰極液とした。陽極液はマレイン酸を含まない、同濃度の過塩素酸を含んだアセトニトリル溶液にした。

電解槽及び電解法；　イオン交換膜で仕切られたガラス製H型セルを使用した。電解は、白金対極を使用した定電流マクロ電解法によった。

分析；　電解後の電解液一定量に、内部標準物質アジピン酸一定量を加え、銀-ヨードメタン法によりメチルエステル化した。これをガスクロマトグラフィにより定性・定量分析した。

3．実験結果及び考察

マレイン酸を電解還元すると、立体異性体のフマル酸、水素付加物のコハク酸、二量化物の1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸（BTC）を生成する。アセトニトリル、テトラヒドロフラン両溶媒中での定電流マクロ電解によるBTC生成の電流効率は電極材料による効果を大きく受けた。表1にアセトニトリル溶媒中での定電流マクロ電解における各電極材料の電流効率を示した。すなわち銅電極材料のBTC電流効率は約70％と高く、他の電極材料ではかなり低い。銅は二量化BTC生成反応を優先に起こさせ、他ではコハク酸生成が主であることがわかった。このような傾向が、テトラヒドロフラン溶媒についても見いだせたため、反応性の違いは溶媒よりも電極材料に大きく依存するものと考えた。なお電流効率の計算には、2電子還元により、コハク酸BTCが生成するものとした。

Table 1

Current efficiency of products（％）

	Cu	Zn	Ti	Sn	Pb	Ni	Pt
BTC	67	3	8	1	1	1	1
S	29	106	90	97	104	41	66

Solvent: acetonitrile, current: 80 mA, quantity of electricity: 290 coulomb, S: succinic acid, BTC: 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid.

I.TARI, Y.MOTOTANI, T.HIRAI

AG 213

半導体電極上でのギ酸の還元

(東北大工)○佐々木英夫，岩渕幸弘，外島 忍

目　的）水銀や鉛のような金属電極上で炭酸ガスを還元すると，カルボン酸が得られ，それ以上反応は進まない。　近年，Halmannらはリン酸緩衝液中のP-GaP電極上で炭酸ガスの光電気化学的還元を行い，ギ酸の他にフォルムアルデヒドやメタノールを得ることに成功した[1)]。しかし，演者らの追試実験は全く成功しなかった。フォルムアルデヒドやメタノールの生成する平衡電位はギ酸生成の場合よりむしろ貴であり，熱力学的にはけっして無理な反応ではないが実際にはギ酸から酸素原子1ケがはずれる過程に大きな活性化エネルギーを要して反応がなかなか進行しない。Halmannらの実験を検討してみると，①光照射による励起状態を経るような新しい素過程，②GaPの特有な触媒作用　等が考えられる。しかし光照射下での溶媒和電子による還元でも第一段階はCO_2^-アニオンラジカルの生成であることが知られているように，水溶液中では，たとえ半導体電極でもCO_2^-の生成が第一段階であり，その後ギ酸を経由してゆく反応がもっとも妥当なように思われる。

このような点から，本研究ではGaP上でのギ酸の還元を調べることにした。

実　験）GaP単結晶ウエハー（厚さ0.3～0.5mm）をエメリー紙（#3000），バフ布で順次研摩し，洗浄後，濃塩酸で1分間エッチングした。十分洗浄，乾燥した後，In-Ga合金を片面にこすりつけてオーミックコンタクトをとり，その上からドータイトでリードをとった。光源には水銀灯（150W）を用い，電流電位曲線を常法により測定した。

結　果）Fig.1にGaPのカソード分極挙動におよぼすギ酸の影響を示す。光照射の効果は明確に見られず，P型でも，n型でもギ酸添加により電流値は増加する。n-GaPに対する電流の立ち上る電位（～-1.0V）はブランクとほぼ同じであり，GaPのカソード分解反応，$GaP + 3H^+ + 3e = Ga + PH_3$，に対応している。したがって，電流の増加をギ酸の直接還元によるとするよりはむしろ，GaPのカソード分解反応がギ酸によって促進すると考えた方が妥当なように思われる。

1Mのギ酸を含むリン酸緩衝液中で，光照射下，-1.5V vs SCEでの連続電解では電極表面が明らかに浸蝕されてゆくのが観測された。今回の測定ではまだギ酸がGaP上で還元されるという確証は得られていない。生成物の測定から目下検討中である。

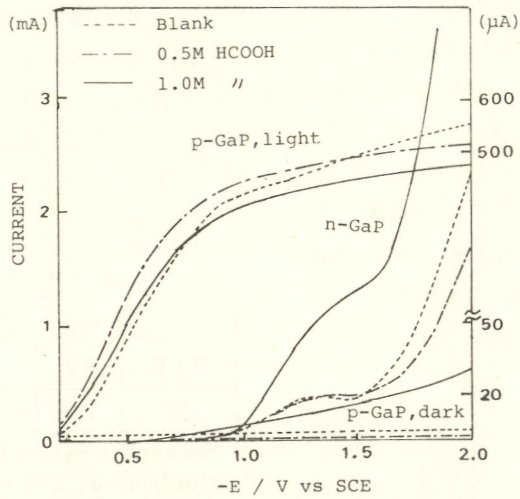


Fig.1 Cathodic behavior of GaP in phosphate buffer with formic acid(pH 4.0).

1) 梅田，佐々木，外島，電化第47回大会予講集 P108 (1978).

H.SASAKI, Y.IWABUCHI, S.TOSHIMA

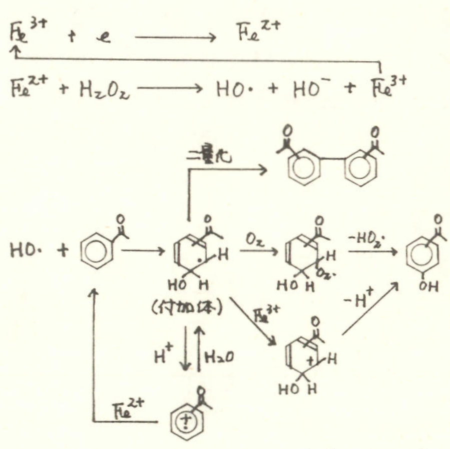
AG 214　　電気化学的に発生したヒドロキシルラジカルを用いたアシルベンゼン類の酸化反応

東北大学薬学部　○末永智一，渡辺正彦，藤平正道，長 哲郎

1．Fe^{2+}とH_2O_2を硫酸水溶液中で共存させるとHO・を生じ種々の有機化合物を酸化できることは以前から知られている。演者らは先に，電気化学的に発生したHO・を用いて側鎖が電子供与基であるアルキルベンゼン類の酸化反応について検討し，核のヒドロキシル化及び側鎖の酸化が起こることを見い出した。今回，側鎖が電子吸引基であるアシルベンゼン類（主にアセトフェノン）とHO・の反応について検討した結果，新しい知見を得たので報告する。

2．定電位電解は柳本定電位電解装置VE-8を用い，作用電極及び対極としてグラファイト電極，参照電極としてSCEを用いた。電解液として反応基質を溶解した$Fe_2(SO_4)_3$-H_2SO_4水溶液を使用し，H_2O_2水溶液を電解液に滴下しつつ，Fe^{3+}の還元が起こる0 V vs. SCEにて90分電解を行なった。反応後，電解液をCH_2Cl_2抽出し更にシリル化しガスクロマトグラフィーにより定性，定量を行なった。

3．アセトフェノンとHO・の反応では，主にヒドロキシアセトフェノンのo-，m-，p-異性体及び二量化物を与えた。N_2下における反応では生成するヒドロキシアセトフェノンの異性体比（o:m:p）は20:62:18でありm-異性体が多く，またかなり多量の二量化生成物が得られた。一方O_2下における反応では，核ヒドロキシ体の異性体比は30:32:38でありN_2下における結果と比較するとo-及びp-体の生成比が増大した。二量化物の生成が非常に少ないこともO_2下における反応の特徴である。HO・とアセトフェノンの反応のメカニズムをスキーム1に示した。N_2下における反応では，付加体はFe^{3+}により酸化され対応するフェノールを生成するが，Fe^{3+}による酸化反応は比較的遅いため，二量化物の生成が多い。一方O_2下では，O_2と付加体の反応は非常に速い（ほとんど拡散律速）と考えられるので，二量化物の生成は少なくなったものと思われる。ヒドロキシアセトフェノンの収量はO_2下における反応の方がN_2下と比較すると若干多かったが，O_2下では反応中に電解液が着色し，多価フェノールあるいはキノン型化合物の生成が示唆された。またアセトフェノンは水に難溶であるので，アセトン－水，アセトニトリル－水系で同様の反応を行なったので合わせて報告する。



スキーム 1

T.MATSUE, M.WATANABE, M.FUJIHIRA, T.OSA

AG 215

アルミニウム陽極酸化皮膜の耐食性に及ぼす素地中の不純物の影響.

東京工業大学　総合理工学研究科 電子化学専攻

○ファン チュン タン，秋山 明胤，佐治 孝

1. 目的　Al素地中の不純物はその陽極酸化皮膜の構造及び性質に対して大きな影響を及ぼすと報告されている[1]. 本研究では、三種のAl素材(1099 Al, 1100 Al, 6061 Al)を用いて、リン酸浴(P皮膜)及び硫酸浴(S皮膜)中で生成した皮膜の耐食性に対する素地中の不純物の影響を各種の評価法を用いて比較検討した。

2. 方法　各種のAl板(表面積 1.99 cm^2)を、表面研摩後、蒸留水中で 20 s 間超音波洗浄し、陽極酸化直前に 45 g/l NaOH (65°C)中で 10 s 間脱脂した。陽極酸化浴、酸化条件は表に示す。各種の皮膜の耐食性を:1)大気暴露試験、屋外で大気中に5ヶ月間暴露させた試片の表面を顕微鏡でランダム的に選んだ20ヶ所の点食数の総和をもって、さらに 2)分極抵抗 R_p、飽和中性リン酸緩衝溶液中で測定する分極抵抗によって評価した[2].

3. 結果　1)同一酸化時間のS皮膜はAl素材に関係なく、ほぼ同 R_p 値を示した。R_p 値は大きく($>10^9 A/m^2$)、時間とともに増加し、10h後から一定値を示した(図1a)。このことはS皮膜の強い耐食性を示し、暴露試験の結果と同様であった(図2)。一方、P皮膜は、素材の純度の減少とともに、R_p 値は小さくなり、純1099 Al皮膜に対して、20h における 6061 Al 皮膜の R_p 値が 1/100 減少した(図1b). 暴露試験の結果は、肉眼観察では、6061 Al 皮膜の表面上では点食が現れ、顕微鏡では、R_p 値と同様な相関関係を示した(図2).

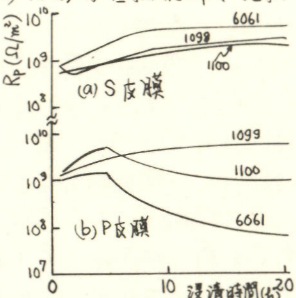


図1: R_pの経時変化, 不純物影響, 40 min 皮膜.

2) S皮膜では、すべての場合、R_p は酸化時間の増加と伴って増加した(図3a). これは、酸化時間とともに膜厚がほぼ直線的に増加したこと(表)と一致している。一方、P皮膜では、素材に対して、以上の様な酸化時間に対する R_p の依存性はなく、R_p 値はほぼ同様な経時変化を示した(図3b).

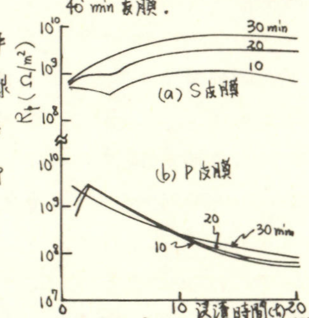


図3: R_pの経時変化, 酸化時間影響. 6061 Al.

3) 以上から、Al陽極酸化皮膜の耐食性は、S皮膜では、Al素地中の不純物による影響は認められず、一方、P皮膜では、その影響が大きいことが明らかになった。これは、P皮膜中に活性点[3]が多く存在することに帰因し、Al素地中の不純物がその活性点として作用する拠点を提供すると考えられる。

素材＼条件	350 g/l リン酸浴 (P皮膜)				15 vol% 硫酸浴 (S皮膜)			
	10 min	20	30	40	10 min	20	30	40
1099 (99.999%)		6.3	10.4	11.8	2.5	7.6	12.1	15.7
1100		6.3	6.9	7.1	2.5	7.7	10.9	15.2
6061					2.5	7.1	10.3	13.0

表: 酸化条件及び膜厚(μ), 100 A/m^2, 25°C, 撹拌.

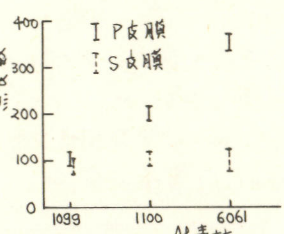


図2: 暴露試験結果(5月間後) 40 min, 100 A/m^2.

[1] J.S. Solomon, D.E. Hanlin, Appl. Sur. Sci, 4, 307 (1980).

[2] ファンチュンタン, 秋山, 佐治, 金表第58回大会要旨集, p.128.

[3] ファンチュンタン, 秋山, 佐治, 電化第46回大会要旨集, p.144.

PHAN TRUNG THANH, A.AKIYAMA, T.SAJI

AG 216

不働態化鉄の陰分極におけるピット発生[II]

山口大 工　°小倉興太郎，大浜貴彦

1、不働態化鉄の陰分極において塩素イオンの存在でピットが発生することを以前報告したが[1]今回我々は、種々のイオン種について検討し、その効果を明らかにした。
2、鉄試料（純度９９.９％）を機械的研磨及び脱脂後、電解研磨、洗浄、陰極還元の順序で前処理を行った。ＰＨ 8.4　リン酸－ホウ砂緩衝液中で掃引速度６７ｍＶ min^{-1} で＋０.６Ｖまで掃引し酸化時間３０分になるまで分極し、一定の不働態皮膜を形成した。溶液は、すべて精製高純度窒素ガスで２０時間以上脱気した。電位はＳＣＥ基準である．不働態化した鉄を、F^-，Br^-，I^- 等の存在する種々のＰＨの緩衝液中で電位走査法および定電流法によって還元し、皮膜の溶解、ピットの発生について検討した。
3、ピット発生するか否かは、存在するイオンの種類、濃度、ＰＨ、酸化電位に依存した。ピット発生は、いずれのイオンにおいても高濃度、低ＰＨほど起こりやすく、ピットが発生するときは、分極後すぐにアノード電流ピーク P_{a1}（０Ｖ～－０.２Ｖ）が観察された。また、ピット発生は、ある一定の電位より貴な電位で酸化した電極のみ観察された。図には、種々のハロゲンイオンの存在する溶液における i－Ｅ曲線が示されている。F^- では、他のイオンの場合と異なり、陰分極において、まずカソードピーク電流（P_{c1}）が、次いでアノードピーク電流（P_{a1}）が観察され、この条件ではピットの発生はなかった。F^- の場合、ＰＨ 6.4で濃度 10^{-1}M以上でピットが見られた。Cl^-，Br^-，I^-，においては、掃引後カソード電流は見られず、すぐに P_{a1}，P_{a2}，が観察され、いずれもピットが発生した。P_{a1} の電位は、Cl^-，Br^-，I^- の順に貴にシフトし、P_{a2} の電位（－０.３８Ｖ～－０.４０Ｖ）はハロゲンの種類、及びその濃度に影響されずほぼ一定であった。また P_{a1} の電流値は、$Cl^- < Br^- < I^-$ の順に増加した。P_{C1} の電位は、低ＰＨほど貴な電位であり、その勾配は、$\partial E_{pc1}/\partial PH = -0.09$ Ｖであった。定電流還元において還元電位のＰＨ依存性は、$\partial E/\partial PH = -0.09$ Ｖであった。これは電位走査還元より求められた値と一致した。また－０.４Ｖにおいて酸化したとき溶出した鉄イオンの吸光分析の結果によれば、低ＰＨ、添加したイオンの濃度が高いほどイオンの溶解は大きかった。これらの結果より不働態化鉄のハロゲンイオンによるピット発生は、ＰＨ，濃度、酸化電位、イオンの種類に影響された。その反応機構について討論した。

(1) K. Ogura et.al, Corrosion, in press.

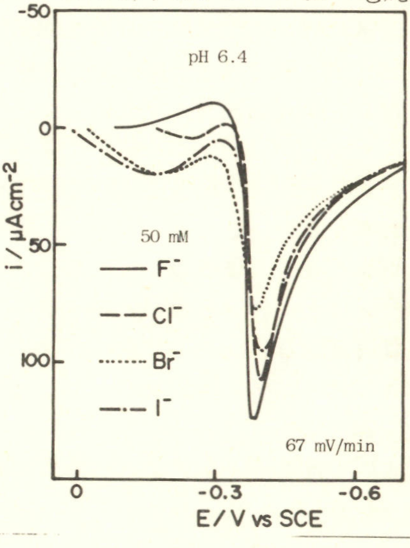


Fig. 1, Cathodic polarozation curves of passive iron in the presence of various ions.

AG 217

高温中性水溶液中のAlの腐食抑制(第2報) 腐食速度の見積り

東京理科大学理工学部 ○岩野直人・小浦延幸

1.目的　水－エチレングリコール－有機酸塩系中性水溶液中の高温時のAlの腐食抑制剤として、S-O(P.O.E.ソルビタンモノオレエート)なる界面活性剤が良好であることを知った[1]が、このような添加剤による腐食速度の変化を考察するため、分極抵抗測定による検討を試みた。

2.方法　分極抵抗(Rp)は、エッチング箔(99.8%Al, 2×5cm, 真の表面積800cm^2)を試験極としたが、使用直前に希薄リン酸で表面洗浄し、水洗後、水－エチレングリコール－アジピン酸アンモニウム溶液(以後Nilと略す)、あるいはこれに0.1～5.0Wt.%の界面活性剤を添加した液に浸漬し、Ptを参照極として浸漬電位(ϕ_{corr})から電位走査させ、ϕ_{corr}におけるdφ/dIから求めた。　次に、ここで得られる電流(I)と電圧($\Delta\phi=\phi-\phi_{corr}$)の関係、ならびにグラフより求めたRpの値を(1)式[2]に代入し、これらをもっとも満足するようなTafel slope(ba, bc)をコンピューターで探求して、(2)式から腐食電流(I_{corr})を算出した。

$$2.3RpI = \frac{ba \cdot bc}{ba+bc}\left(e^{\frac{2.3\Delta\phi}{ba}} - e^{-\frac{2.3\Delta\phi}{bc}}\right) \quad (1)$$

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3}\,\frac{ba \cdot bc}{ba+bc}\,\frac{1}{Rp} \quad (2)$$

3.結果　Rpの時間変化は、例えば95°C, Nilの場合、約60分後の10^{1}オーダー(Ω)附近を最小に時間とともに増加し、H$_2$ガス発生速度の時間変化と対応していたが、これはAl表面に不溶性の腐食生成物が生成するためと思われる。また、同温でガス発生が殆んど見られないS-O添加(1Wt.%以上)の場合、浸漬初期のRpは10^{3}オーダー(Ω)附近であり、これもNilと同様に時間とともに増加する傾向が見られるが、Nilのそれに比べるとずっと小さく、ほぼ一定であった。　次にTafel slopeの決定については、Mansfeld[2]が(1)式の右辺において、ba, bcの値とΔφとの間に得られる理論曲線の形を論じているが、このNilの場合、得られた2.3RpIとΔφの関係は、そのいずれの曲線形にも一致しなかった。そこで、ba, bcの解析範囲を大きく広げて試みたところ、ba→∞でほぼこの曲線を満足するような曲線が得られた。したがって、このNilの場合には、カソードTafel slope bcが、I_{corr}とRp^{-1}の比例定数を決定する形となり、例えば、95°C, Nilの2時間後における瞬間腐食速度は約15μA/cm^{2}と求められた。また、S-Oについては、非常に腐食速度が小さいため、測定上、分極範囲を広げて電位走査し、電流値を上げてこの関係を求めた。これは、Nilの場合と異なり、理論曲線形にほぼ一致する曲線が得られ、例えば、95°C, 1Wt.% S-O添加の1時間後では、比例定数は約0.04Vとなり、10^{-2}μA/cm^{2}のオーダーの腐食電流が求まり、腐食速度は、S-O添加により約1000分の1になっていることを知った。

文　献

1) 小浦延幸, 岩野直人, 電気化学, 48, 811(1980)

2) Florian Mansfeld, J. Electrochem. Soc., 120, 515(1973)

AG 218

硫酸酸性溶液中のクロムの界面インピーダンス

中国工業技術試験所　防錆技術研究室
○門　哲男，　工藤　清勝

1）目的　クロムは，鉄の耐食性向上添加元素として，ステンレス鋼の主要構成成分となっているがクロム自体の耐食性に関する研究は少ない。本研究では，定電位分極法と交流分極法とを併用して，硫酸酸性溶液中におけるクロムの活性態，不働態及び過不働態域にわたる分極曲線と界面インピーダンスを測定し，各電位域での電極等価モデルを推定して，分極挙動と皮膜の電気的性質との関係を明らかにすることを目的とした。

2）方法　試料は，純度99％以上の電解クロムを10X50 mm に切り出し，800℃で1時間焼鈍後，2000番までエメリー研磨し，表面積約$0.5\ cm^2$を残してアラルダイトで被覆して用いた。溶液は，0.5 M H_2SO_4 と 0.5 M Na_2SO_4 とを混合して pH2.0 に調整し，高純度窒素ガスで脱酸素して用いた。所定の電位で1時間分極後，その電位で交流分極を行った。交流分極は，振幅5 mV の正弦波交流電圧をポテンシオスタットの設定電位に重畳して行ない，試料極に流れる電位及び電流の交流成分からリサジュー法によってインピーダンスの絶対値 |Z| 及び位相差 θ を求めた。

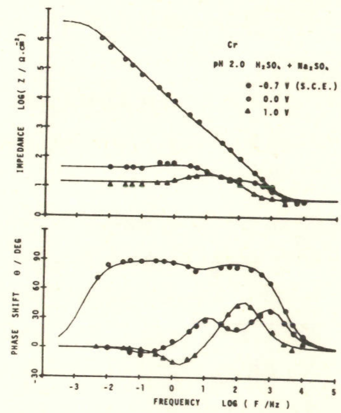


図1．pH 2.0の硫酸酸性溶液におけるクロムのインピーダンス

3）結果　図1は活性態（−0.7V，S.C.E.），不働態（0.0V）及び過不働態（1.0V）で1時間分極後のクロムの界面インピーダンス測定結果をボード線図で示したものである。不働態域では，ほぼ誘電体に近い特性を示し，活性態，過不働態域では，低周波数帯域で負の位相差を示す。このインピーダンス変化を図2のような金属及び皮膜のインピーダンスZ1，溶液界面のインピーダンスZ2，溶液抵抗Z3の直列等価回路で近似し，各素子定数をパラメーターとして電算機シュミレートした結果を表1に示す。不働態域での電極等価モデルは，約4 MΩの抵抗と並列に組み合わされたコンデンサーとみなしうる。

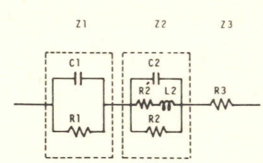


図2．クロムの電極等価回路

また活性態及び不働態域では誘導成分がみられる。クロムの硫酸酸性溶液における分極特性は，パラメーターR1，C1，C2と関連があり，特にR1と密切な関係をもつことがわかった。

	Φ/V	-0.7	-0.55	0.0	0.5	0.8	1.0
Z1	R1/Ω	14	3×10^3	4×10^6	4×10^6	8×10^8	3
	C1/μF	25	20	22	15	60	500
Z2	R2/Ω	38	450	300	300	250	20
	C2/μF	600	800	60	60	80	150
	R2′/Ω	90	—	—	—	—	12
	L2/H	110	—	—	—	—	2
Z3	R3/Ω	4	4	4	4	4	4

表1．等価回路における素子定数の計算値

AG 219

活性化イオンプレーティングによるMoの窒化アルミニウムコーティングについて

金材技研、北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治

緒言：軽元素からなるセラミック材料は核融合炉のプラズマ汚染対策上有利であるため、近年、そのコーティング材が注目されている。本研究では、活性化イオンプレーティングにより、高温での安定性に優れたセラミック材の一つである窒化アルミニウムのコーティングをMoに行った。皮膜の解析はX線回折、AES－及びIR－スペクトル、X線マイクロアナライザー等により行った。コーティング材の高温安定性については、耐酸化性試験及び熱サイクル試験により検討した。さらに、気相での平均自由行程を計算し、それと皮膜の窒化度との関係に基づき反応蒸着機構に関する議論を行った。

方法：イオンプレーティング(ANELVA製)は蒸発アルミニウム(電子ビーム蒸発)とアンモニアとの高周波励起反応を利用したものである。Mo基板には−0.4〜−0.6 KVのバイアス印加した。酸化試験は$(Ar+1\%O_2)$混合ガス中で熱天秤を用い行った。高温熱サイクル試験は900〜1200℃間で行った。殆んどの蒸着では基板の加熱は行わなかった。

結果：皮膜の組成は反応ガス圧P_{Al}, P_{NH_3}に強く依存した。図1は典型的な皮膜のSEM像及びX線回折の結果である。化学量論組成に近い皮膜は比較的緻密であり、AlNを示す回折が認められる。破面には柱状成長が認められる。一方、Alの蒸発速度が高い場合、得られた皮膜の表面は空隙を含み、その密度は低く、回折図から遊離Alが存在することが分かる。Moの耐酸化性はコーティングにより1100〜1200℃まで向上した。熱サイクル下での皮膜の剥離は殆んど観察されなかった。従って、窒化アルミニウム被覆Moは比較的密着性が良いと考えられる。Alの蒸気圧はKnudsen式を用い、Alの蒸発量から求めた。気相中の粒子の平均自由行程λ_iは次式により求めた。

$$\lambda_i = \left[\sum_j \pi\left((d_i+d_j)/2\right)^2 n_j \sqrt{1+M_i/M_j}\right]^{-1},$$ (n_j：数密度, M_i：1g原子or分子, d_i：粒子径)

図3はλ_{Al}と皮膜の窒化度(N)/(Al)との関係を示す。λ_{Al}がハースと基板間距離(~10cm)と同程度(図3のλ_{Al}の大きい所)で衝突回数が非常に少い時でも、窒化は充分である。このことはAlの窒化反応が気相中ではなく、基板表面で起きていることを示している。

図1

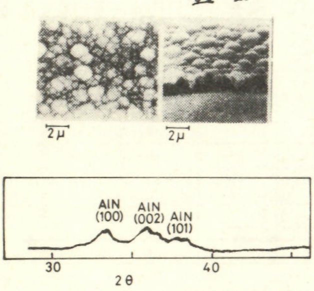


図2

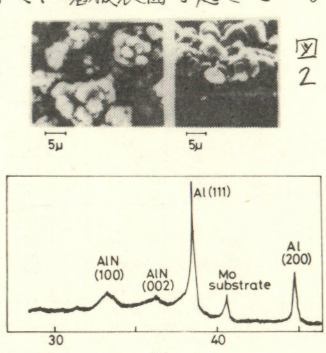
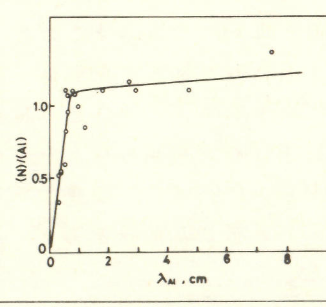


図3



AG 220

塩化タンタル(V)からの炭化タンタルの合成

埼玉大学工学部

佐伯理信　○荒川敏彦　津田尚徳　飯田武揚　三田村孝

1. 目的　遷移金属塩化物から高融点化合物を合成する研究の一環として、3983°Cと高融点を有する炭化タンタル(TaC)を、還元金属としてのAlの存在下で、塩化タンタル(V)と活性炭の反応により合成し、その生成条件および生成機構を検討した。

2. 方法　試料は、あらかじめグローブボックス(N_2ガス置換)中で$TaCl_5$：Al：C＝3：5：3(モル比)となる様に充分混合した粉末混合物を用いた。試料中の$TaCl_5$は、空気中で極めて不安定なので反応はすべて精製したアルゴンガス(200ml/min)流通下で行なった。温度範囲は100～1100°C、反応時間は5～240分で行ない、重量変化・反応生成物量・TaC結晶のC/Ta比・結晶粒子径・格子歪などに及ぼす反応条件の影響を、熱重量分析、ケイ素を内部標準としたX線回折試験、SEMなどにより調べた。

3. 結果および考察　図1.に温度－重量変化の結果を、図2.にX線回折試験による生成物変化の結果を示す。$TaCl_5$は約150°C付近においてAlにより還元されて$TaCl_4$となり、この$TaCl_4$は約400°C付近より再びAlにより還元されてTaを生成した。この際遊離した塩素はAlと反応して副生成物$AlCl_3$となり、昇華して系外に除去される。生成したTaは、約500°Cより炭化反応が進行し、Ta_2CおよびTaCを生成した。Ta_2Cは約900°C付近で生成量が最大となり、より高温では減少した。これに対し、TaCの生成量は900°C以上で急激に増加し、1100°Cにおいてほぼ単離できた。不定比化合物であるTaC_{1-x}の炭化は、反応温度の上昇・反応時間の増加に伴い進行しC/Ta比は1100°C、4時間で0.93となった。TaCの結晶粒子径および格子歪もC/Ta比とほぼ同様の傾向が認められ、結晶粒子径は500°Cで143Åであったが、1100°Cでは200Åと大きくなり、それに伴い格子歪も減少した。

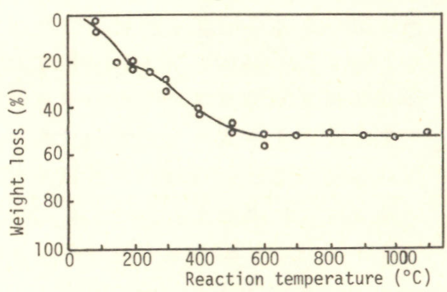


Fig.1 Relationship between weight loss and reaction temperature in the reaction of $TaCl_5$-Al-C system
Reaction time:1hr

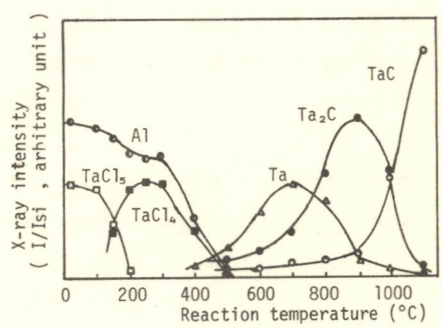


Fig.2 Change in relative intensity of X-ray diffraction lines for products obtained by heating the powder mixture of $TaCl_5$, Al and C (3:5:3) in Ar
Reaction time:1hr

以上の結果より$TaCl_5$－Al－C系におけるTaCの生成反応機構は、次の様に示される。

150°C～　$TaCl_{5(g)} + \frac{1}{3}Al_{(s)} \rightarrow TaCl_{4(s)} + \frac{1}{3}AlCl_{3(g)}\uparrow$　(1)

400°C～　$TaCl_{4(s)} + \frac{4}{3}Al_{(s)} \rightarrow Ta_{(s)} + \frac{4}{3}AlCl_{3(g)}\uparrow$　(2)

500°C～　$2Ta_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Ta_2C_{(s)}$　(3)

$\frac{1}{2}Ta_2C_{(s)} + \frac{1}{2}C_{(s)} \rightarrow TaC_{(s)}$　(4)

AG 221

酸素の吸着脱離に伴なう半導体ー金属界面の電位障壁の変化

大阪大学　基礎工学部
外村正一郎　藤田佳弘　山本直登　坪村宏

1　半導体と金属を接触させると，両者のフェルミレベルがそろい界面に電位障壁が形成される。　この障壁を利用し，整流子や光電池など多くの半導体素子が作られている。この電位障壁の値は半導体と金属の組合わせにより，それぞれに固有の一定値になると考えられてきた。　しかし，我々はこれまでの実験により，半導体の種類によっては障壁の値は素子のまわりの雰囲気の化学組成に強く依存することを明らかにした*。　今回は金属ー半導体接合素子の光起電力や光照射下及び暗時での電流電位曲線を測定し，吸着酸素の及ぼす影響について考察した。

2　半導体としては単結晶のTiO_2, GaP, CdS, Siを用い，表面にPd, Auなどの金属を150Åほどの厚さに蒸着して素子を作成した。　光源は500W Xeランプを用い，金網で光強度を調節した。

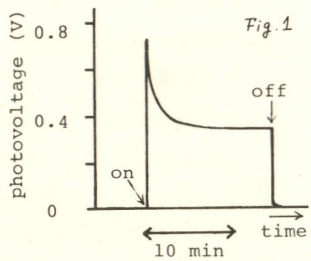


Fig.1

3　Pd-TiO_2素子に光を照射した時の光起電力の時間応答を図1に示す。　時間とともに光起電力は減衰し定常値を示す。　また，光強度が強いほどその減衰は顕著である。　そのため光照射直後の光起電力のピーク値は光強度と共に増大するが，定常値は光強度の強い領域で光強度増加により逆に減少する結果となる。　また，この定常値は図2に示す様に，雰囲気をO_2やN_2にすることにより大きく変化する。　Au-TiO_2素子でもほぼ同様の結果が得られるが，減衰の程度はさらに大きく，強い光強度では光起電力の定常値はほとんど零となる。　次にこの状態での素子の電流電位曲線を暗時のものと共に図3に示す。　図より光照射下では暗時にみられる様な整流作用はなく，障壁が消失したことがわかる。　さらに種々の雰囲気下で実験した結果，光起電力の減衰や電流電位曲線の変化は光照射により金属に吸着していた酸素が脱離し，それに伴ない界面の電位障壁が減少するためによることがわかった。　この様に金属ー半導体接合素子の光起電力や整流特性を考える場合，電位障壁に及ぼす吸着ガスの影響を充分考慮しなければならない。

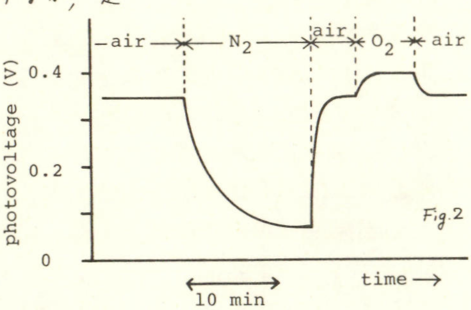


Fig.2

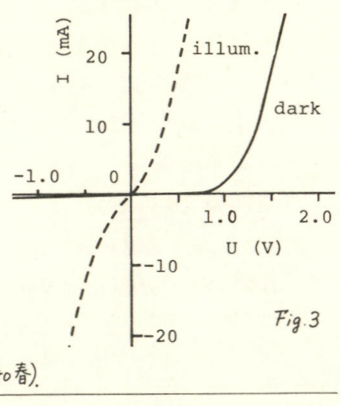


Fig.3

* Surface Science, 92, 400 (1980); 日化誌特集号「センサーと化学」10月号(1980); 電気化学会講演要旨, P75('79春), P7('79秋), P66('80春).

S.TONOMURA, Y.FUJITA, N.YAMAMOTO, H.TSUBOMURA

AG 222

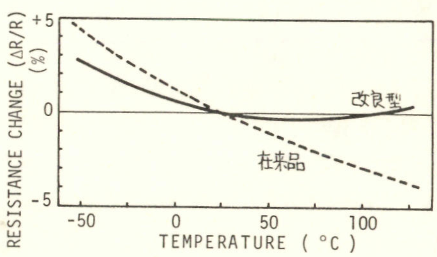
低温製膜用厚膜ペースト（I）

日本大学生産工学部　°阿部 治，武田義章，兼房慎二，新田正義，原留美吉

現在，厚膜ハイブリッドIC（HIC）では，アルミナ基板が一般に使用されている。しかし，HICのtotal costに対し，基板のcostは，50％以上になるといわれている。このため，アルミナに代るものとして，鉄，アルマイトなどが開発された。また一方では樹脂，ガラスなどを基板として使用することも検討され，このため低温製膜用厚膜ペーストの開発も行なわれている。　現在，低温製膜ペーストの電気的特性はまだ十分ではない。そこで我々はこの低温製膜ペーストの開発，改善を試みている。　今回，市販低温ペーストの改善を目的とし，種々の実験を試み，電気的特性を改善することができた。そこでこの結果について報告する。

基板は96％アルミナ，紙フェノール，ガラスエポキシを用いた。まずこれらの基板に，市販の低温製膜用銀電極ペーストをスクリーン印刷し，163℃・150minキュアした。次に抵抗ペーストを基板へスクリーン印刷し，163℃・150minキュアして測定試料とした。用いた抵抗ペーストは，市販の1kΩ/□の抵抗ペーストをベースにし，これにカーボンあるいはMoO_3，WO_3などを5～50％加えてある。

図1は市販の低温製膜用厚膜抵抗体と改良型抵抗体の抵抗温度特性の一例である。適当な物質を添加すると電気的特性を改善することができる。また各試料の他の特性を表1に示す。



＜図1＞

試験	条件	基板	在来品	改良品 +CARBON 5%	改良品 +CARBON 25%	改良品 +MoO_3 10%	改良品 +WO_3 10%
TCR	25～125°C (ppm/°C)	A	-400	-300	-250	-250	-50
		B	-350	-150	-150	-100	+150
		C	-350	-150	-150	-100	+300
高温放置	125°C:1000Hr ,ΔR/R (%)	A	-45	-40	-20	-15	-10
		B	-50	-35	-25	-20	-15
		C	-50	-40	-30	-20	-15
ヒート・サイクル	25～125°Cx10, ΔR/R (%)	A	-7.0	-1.0	-0.1	-0.1	-0.5
		B	-1.0	-1.0	+1.0	+0.2	-1.5
		C	-1.0	-0.1	+2.0	+0.1	+0.2
サーマルショック	220°C,SolderDip,ΔR/R(%)	A	-4.0	-0.1	+0.5	-0.5	-3.0
		B	-1.0	-0.5	+0.2	-0.5	-0.5
		C	-2.0	+1.0	+1.5	+0.2	-0.2
耐湿	95%Rh,50°C,1000Hr (%)	A	-2.0	-2.0	-0.5	+1.0	+0.5
		B	-2.0	-2.0	-0.5	+2.5	+2.0
		C	-2.0	-1.5	+2.0	+3.0	+3.5
耐溶剤	トリクレン中超音波洗浄5sec(%)	A	-0.6	-0.1	+0.5	+0.3	+0.2
		B	-1.0	-0.5	+0.5	+0.2	+0.3
		C	-0.4	+1.5	+2.0	+0.5	+0.5
NOISE	Quantech Noise (dB)	A	+1.8	-1.0	-10	----	----
		B	+3.5	-1.0	-10	-11	+5.4
		C	+3.5	-0.2	-10	----	----

＜表1＞　基板（A：96％アルミナ，B：紙フェノール，C：ガラスエポキシ）

O.ABE, Y.TAKETA, S.KANEFUSA, M.NITTA, M.HARADOME

AG 223

薄膜型酸化スズのガス検出特性

神奈川県工業試験所　若生彦治

1. 目　的

酸化スズを主成分とする材料の電気抵抗は可燃性ガスにふれると低下し[1]，この抵抗変化の大きさがガスの吸着状態，材料の表面状態，触媒効果，結晶状態等に支配されると推定されているものの全く不明である[2]。そこで，本実験において電気抵抗変化（いわゆるガス感度）と結晶構造および吸着状態との関連性を調べた。

2. 方　法

ガス感度は従来から予め酸化スズ粉末を作成してから焼結助剤，ガラス成分等を加え焼結した試料を用いて調べられてきたものの，ガラス成分等添加物の結晶状態に与える影響が未だ明白でないため，本実験において金属スズ（ターゲット）を$Ar+30\%\ O_2$中でスパッタ（日電バリアンSP F 210型）し，アルミナまたはガラス基板上に作成した薄膜状の酸化スズを試料に用いた。測定は膜面温度を室温から340℃の範囲内の所定温度に設定してから空気中およびプロパンガス等の可燃性ガス雰囲気中における抵抗変化（感度）およびX線回折像（理学電機RU-100PL）を，この後，熱処理を施し，再び前記と同様の測定を繰り返した。

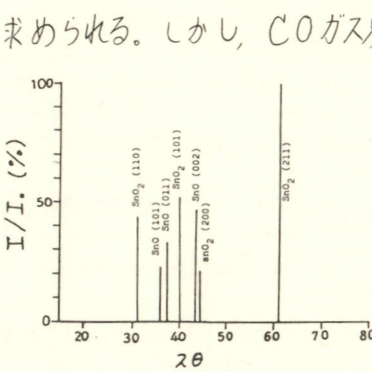
3. 結　果

1) スパッタガス圧を1×10^{-2} Torrにして得た試料のX線回折像は図1のようになり，ASTMカードで照合すると多量のSnOが生成した。この比抵抗は2×10^{1} Torrにして得た試料に較べて3桁も小さく，$\ln R/1/T$の直線式で表わされかつガスに触れたときの減少が1割と極めて小さい。

2) ガス感度はTetragonal SnO_2の（211）配向に対する（101）の割合に直線比例し，この割合がガス感度を決定している[3]。

3) 前記SnOを単純に空気酸化（670℃以上）してもSnO_2（211）になりやすく，感度が向上しにくい。

4) 通常，抵抗変化はガス濃度に比例するので一義的に求められる。しかし，COガス雰囲気中においてこの比例関係が突然平行移動する現象が観測された。この現象は膜面温度が約280℃以下，触媒（Rb）添加等の限定された条件で起り，分子間に相互作用の働らく種類のガスの吸着率が突然増加したため現われたと解釈された[3]。



1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, Anal. Chem., 34, 1502 (1962). 2) 新田正義，原留美吉，応物，49，132 (1980). 3) 投稿中

H.WAKO

工業物理化学および電気化学

〈Ⅱ〉

CG101～CG104
CG201～CG223

C　会　場

CG 101

回転リング・ディスク電極を用いたCu-Ni合金の溶解反応に関する研究

State University of New York at Buffalo

溝田春夫, G.A.Martincheck, S.Bruckenstein

目　的　　二成分から成る合金の溶解反応は，通常，二成分の同時溶解と卑な金属の選択的溶解の二つのタイプに分けられる。本研究では，銅・ニッケル合金の溶解反応に回転リング・ディスク電極法を適用し，その機構を明らかにする。

方　法　　ディスク電極にCu-Ni合金，リング電極に金を用いた。合金の組成は，75%-，50%-，30%-Cu の三種である。参照電極にはSCEを用いた。測定は 0.1 M HCl，1 M NaCl溶液中で行なった。リング電極電位（E_R）は +0.500 V に保たれている。リング電極上では，ディスク電極上で生成したCu(I)が拡散律速でCu(II)に酸化される。したがって，銅およびニッケルの酸化電流，i_{Cu}，i_{Ni} はそれぞれ次の式を用いて得られる。

$$i_{Cu} = i_R / N \quad , \quad i_{Ni} = i_D - i_{Cu} = i_D - i_R / N$$

ここで i_D，i_Rはそれぞれディスクおよびリング電流，Nは捕捉率である。

結　果　　ディスク電極電位（E_D）を合金の溶解の生じない電位 −0.400 V からアノード側にステップした時，初期において銅の選択的溶解が見られた。i_{Cu} / i_{Ni} の値は時間とともに減少し，定常状態では合金の組成に比例した。

合金中の銅の拡散を考えると，銅の酸化電流は次のように与えられる。

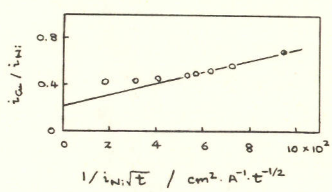
$$i_{Cu} = (F C^{\circ}_{Cu} u / 2)\,\mathrm{erfc}(-u\sqrt{t}/2\sqrt{D}) + (F C^{\circ}_{Cu}\sqrt{D}/\sqrt{\pi t})\exp(-u^2 t/4D)$$

上式は，$t \ll 4D/u^2$ のとき

$$i_{Cu} = F C^{\circ}_{Cu} u / 2 + F C^{\circ}_{Cu}\sqrt{D}/\sqrt{\pi t} \qquad (2)$$

$t \gg 4D/u^2$ のとき

$$i_{Cu} = F C^{\circ}_{Cu} u \qquad (3)$$



Plot of i_{Cu}/i_{Ni} vs. $1/i_{Ni}\sqrt{t}$
Disk : 50% Cu - 50% Ni , Ring : Au
E_D : −0.400 → −0.150 V, E_R : +0.500 V
0.1 M HCl + 1.0 M NaCl
ω = 2500 r.p.m

となる。ここで C°_{Cu}，C°_{Ni} は合金中の銅とニッケルの濃度，Dは合金中の銅の拡散係数，uは電極表面の後退速度である。後退速度uはニッケルの酸化電流に比例し，$u = i_{Ni}/2FC^{\circ}_{Ni}$ となる。したがって(2)，(3)式はそれぞれ

$$i_{Cu}/i_{Ni} = C^{\circ}_{Cu}/4C^{\circ}_{Ni} + (F C^{\circ}_{Cu}\sqrt{D}/\sqrt{\pi})/i_{Ni}\sqrt{t} \qquad (4)$$

$$i_{Cu}/i_{Ni} = C^{\circ}_{Cu}/2C^{\circ}_{Ni} \qquad (5)$$

となる。図は(4)式に従ってプロットしたものである。切片から得られた濃度比は理論値とよく一致した。また，傾きから得られた拡散定数は約 10^{-14} $cm^2 s^{-1}$ であった。銅中の monovacancy，divacancy の拡散係数はそれぞれ，3×10^{-19}，1.3×10^{-12} $cm^2 \cdot s^{-1}$ であり，上の結果はdivacancyの拡散係数に近い値を示している。

i_{Cu}/i_{Ni} が定常値に達した後，電極を30分間オープン・サーキットの状態で放置し，再び同じ実験をくり返したが，銅の初期の選択的溶解は観測されなかった。また，合金中の銅の拡散層の厚さは約 50 Å と見積られた。

CG 102

スルファミン酸鉛浴からの鉛樹枝晶の電析

埼玉大学　工学部　°野口文雄，増田　等，小林秀彦
飯田武揚，三田村 孝

（目的）電析樹枝晶に関する研究の一環として、鉛樹枝晶の構造におよぼす過電圧、電流密度、電解時間、素地電極の影響を明らかにする。

（方法）電位走査法により、電解液（0.5M, $Pb(SO_3NH_2)_2$ +2M, HSO_3NH_2)の特性を調査したのち、多結晶と単結晶の円形銅電極（面積 0.28 cm^2）から、定電位電解と定電流電解によって樹枝晶を電析させた。電析状態および樹枝晶の表面構造を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、内部構造を透過ラウエ法X線回折試験によって調べた。

（結果）電位走査法による過電圧と電流密度の対数プロットは、過電圧 600mV、電流密度 100mA/cm^2 附近を境界として曲線の形状が異なり、700mV～1200mV の過電圧範囲に直線関係が見られた（図1）。過電圧 500 mV の定電位電解では、電極中央部から凹入角のある結晶核が電析し、周辺部から双晶の樹枝晶が発生した。過電圧 800mVの電解では、中央部にピラミッド状の結晶核が見られ、周辺部からは単結晶の樹枝晶が析出した。定電流電解においても、電析初期に発生する樹枝晶の構造が双晶から単結晶に変化する初期電流密度が 100mA/cm^2 附近にあった。樹枝晶の発生するまでの時間は、多結晶、(110)、(100)、(111)の各電極面の順で長くなるが、素地電極の結晶配向は樹枝晶の構造と過電圧の関係に大きな影響をおよぼさなかった。又、双晶の樹枝晶の成長速度は小さく、単結晶の樹枝晶の成長速度は大きく、定電位下の電解でも電析する樹枝晶の構造は電解時間に顕著に依存することが分かった（図2）。双晶の樹枝晶の幹と枝とは平板状で表面にマクロステップが見られ、結晶成長は沿面成長（ Lateral growth）が支配的であるが、単結晶の樹枝晶は正八面体の結晶核を連ねた形の幹と枝とが三次元的に発達し、外方成長（Outword growth）が支配的であった。このことから低過電圧域では析出イオンの補給が線拡散下にあり、高過電圧域では球拡散下にあると推測した。

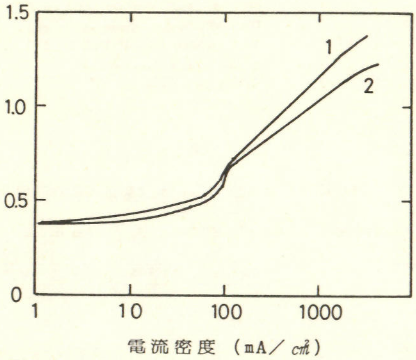


図1
1；単結晶電極
2；多結晶電極

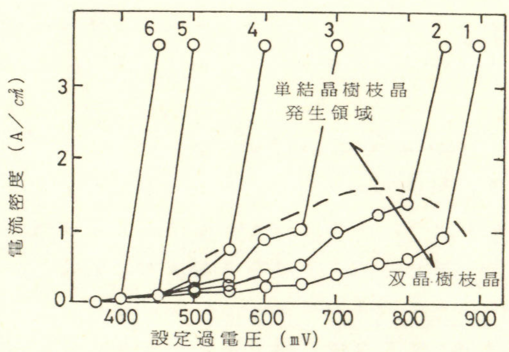


図2
電解時間1；1.93min ，2；3.46min
3；4.65min ，4；5.81min
5；8.18min ，6；35.2min

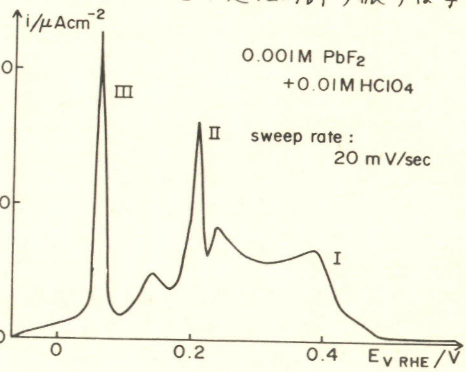
CG 103　金単結晶表面へのアンダーポテンシャルにおける鉛の析出について　ー(100)及びその近傍の金単結晶上の析出

北海道大学触媒研究所　荒又(片山)明子
Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale, C.N.R.S., France
Antoinette Hamelin

アンダーポテンシャル析出(UPD)において、電位走査法で与えられる電流－電位曲線($i-E$)が電極の結晶表面構造に特有のものであることが、単結晶電極の仕事から浮き彫りにされてきている。鉛の金単結晶電極へのUPDでは、(111)及び(110)面そしてそれら近傍の面の $i-E$ には、結晶表面構造との定性的な相関関係が与えられたが、(100)面の複雑な $i-E$ の説明のために、その近傍の面の結果との比較検討が有用な知見を与えるだろうと推測した。また、UPDは、電荷移動を伴なって、単一層以内で異種金属に単に吸着する現象と考えられてきた。しかし、Bewickら[1]は、Cu(111)面上の鉛のUPDは、二次元的な結晶核生成を伴なった相転移現象であることを明らかにした。そこで金(100)面上の鉛のUPDがどのような機構で起こるかを探ることにした。

［実験］　単結晶作成や結晶面の切り出し、面の研磨などすべて研究室で行なった[2]。電位走査法及び定電位法などによって、結晶の電気化学的挙動を測定した。0.01M$HClO_4$+0.001MPbF_2溶液を主として用いた。

［結果と考察］　図は(100)面上にUPDした鉛の脱離の $i-E$ を示す。図には、IIとIIIのとがったピークがあり、それらのまわりに小さな山がある。そして、Iの割に巾広いピークのある $i-E$ である。(100)面から(111)及び(110)方向にそれぞれ結晶面をずらすと、どちらにしろ、IIとIIIのピークをはじめ0.3Vより負電位の電流値は減少していくことが観測されたので、この領域のUPDは(100)テラス上のものと考察する。溶液に塩素イオンが含まれると塩素イオンの吸着しない電位のピークIIIには影響がないが、塩素イオンの吸着する電位では、IIがIに重畳されたような脱離の $i-E$ であった。測定面が(100)から(110)方向にずれ、ステップ数が増加すると、ピークIが増大するので、この領域でステップへの鉛のUPDが起こっていることを示している。(100)から十分離れると(100)に特有なピークIIとIIIが消え、(100)にない0V又は-0.02Vにピークが現われる。これら新しいピークは、ステップ数の多い面に特徴的なものである。以上、(100)面のUPDによる $i-E$ の定性的割り振りは与えられたが、その機構についての知見は定電位法($i-t$)曲線により与えられる。ここでは、ピークI～IIIにおける $i-t$ を調べた。Iの領域では $i-t$ は単調で、その減衰はもっとも速い。IIでも単調な減衰であったが、IIIにおいては単調な減衰曲線でなく、その減衰はもっとも遅い。これら結果から、ここにおけるUPDは吸着や核生成の単一機構としてでなく、複合機構として議論すべきであろう。



1). A. Bewick, Faraday Sym. Chem. Soc. No. 12, 165 (1977).
2). A. Hamelin and A. Katayama, 投稿中

A.KATAYAMA, A.HAMELIN

CG 104

結晶不安定成長の電気化学的研究──均一条件下における結晶パターンの発生

職業訓練大学校 化学系
○青柿良一，牧野徹

〔目的〕溶液内拡散律速下における電析においては高電流密度，高イオン濃度下においての電析と異なり多くの場合ランダムな配向を持った結晶粒が生成する。その最も著しい現象が極めて微細な粒子からなる粉末状結晶の急激な成長である。我々は従来からこの種の現象が反応種の析出に伴なう拡散不安定性に起因するものであるとの立場から研究を進めてきた。今回は定電流電析を平滑銀電極で行った場合の析出パターンを計算機により描かせ検討した。〔結果〕図1は断面の様子で時間とともに矢印の所から新しい結晶粒が成長してくる様子を示す。図2は結晶粒の形態変化を等高線で示したもので時間とともに結晶粒は分裂していく。図3は析出初期と後期における同一部分の全体的パターンの様子を示しており結晶粒は時間とともに密集して行くことが示されている。

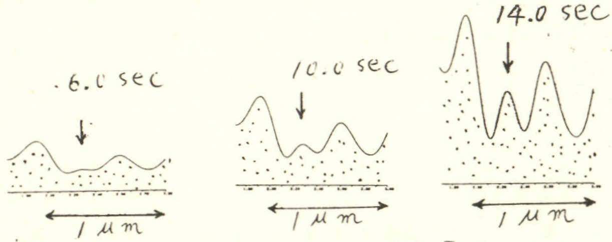


Fig.1 結晶表面（断面図）の時間変化

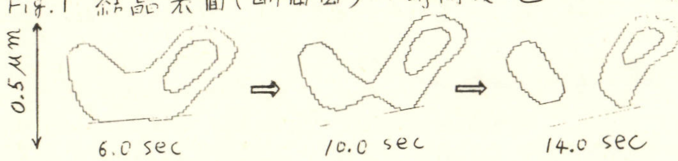


Fig.2 同一結晶粒の時間変化のようす

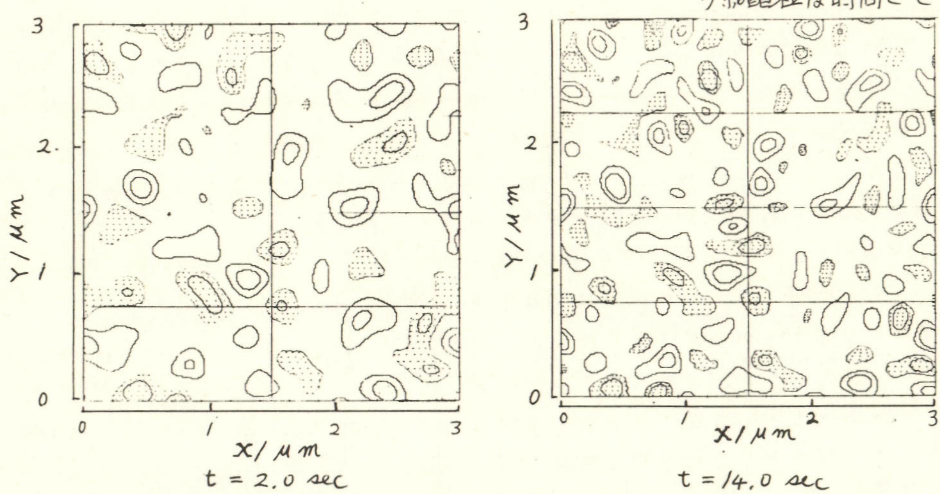


Fig.3 定電流電析における結晶面の時間変化（$C_{Ag^+}=2.5\times10^{-2}$M, J=12 mA/cm^2）
等高線は各時間における結晶粒のrms高さの間隔で引かれている。
実描部は低部 白抜き部は高部を表わす。

CG 201

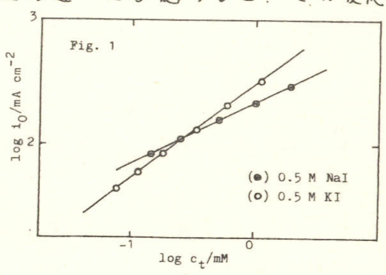
液体アンモニア中での溶媒和電子の電極反応速度

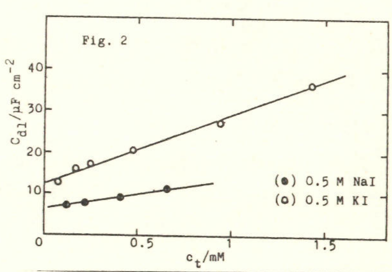
東京工業大学 工学部　播磨 裕，青柳 茂

目的　液体アンモニア中の溶媒和電子電極の交換電流密度は定電流シングルパルス(GSP)法により測定されている[1),2)]。この電極反応には酸化体が存在しないために，GSP の実験及び解析には通常の酸化還元系の場合よりも厳しい条件が課せられる[3)]。前2報ではこの点に注意が払われておらず，測定結果の信頼性に欠ける。本研究では上記の点に留意してGSP の測定を行ない，この方法の適用性を検討すると共に，高速電極反応の速度測定に適する定電流ダブルパルス(GDP)法を用いて溶媒和電子電極の交換電流密度の測定を試みた。

方法　0.5M NaI 及び 0.5M KI を支持電解質として用い，動作電極には白金電極を使用した。測定はすべて -40 ± 1 °C で行なった。

結果　10 μs〜1 ms の間で GSP 測定を行なったが，Birke and Roe[3)] の予見の如く，過電圧 $|\eta|$ が 3 mV を越える付近から，$|\eta|$ vs. $t^{1/2}$ プロットの分極方向による違いが顕著になり，この様な $|\eta|$ のもとでは文献 1),2) で用いられた解析方法は正しい交換電流密度を与えないことは明白である。0.5 M NaI 及び 0.5 M KI 溶液中での溶媒和電子の交換電流密度 i_0 を GDP 測定から求め，溶媒和電子の全濃度 C_t に対してプロットしたものを Fig.1 に示す。移動係数 α はそれぞれ 0.75 (KI)，0.50 (NaI) であった。GDP から得た $c\sqrt{D}$ 値は KI 溶液中では電位走査法により求めた値と良い一致を示したが，NaI 溶液中では前者の値は後者の ½ であった。NaI 溶液中でのこの $c\sqrt{D}$ 値の不一致は先行化学反応の緩和過程の為ではなく，電極の部分被覆によるものと結論した。KI 溶液中で得られた交換電流密度を，通常の酸化還元系の標準速度定数に換算すると約 0.2 cm s^{-1} となる。測定温度の違いを考慮すると，この反応はこれまで GDP 法により測られた最も高速の電極反応と同程度の速度をもつことになる。Fig.2 は GDP 法により求めた白金－溶媒和電子溶液界面の電気2重層微分容量 C_{dl} を示す。NaI 溶液での C_{dl} 値は同じ C_t のもとで，KI 溶液中での値の約 ½ であり，このことは先に述べた NaI 溶液中での電極の部分的被覆説を支持する。C_t に比例した C_{dl} の増加は，同種の電極過程 (Hg/Hg_2^{2+}, Ni/Ni^{2+}) で同様の現象が観測されていることから，溶媒和電子に特有な現象とは考えられず，むしろ非分極性電極に関する一般的考察から説明することができた。





1) T. Teherani et al., Nouv. J. Chim., 2, 481 (1978).
2) W. Gross and U. Schindewolf, J. Phys. Chem., 84, 1266 (1980).
3) R.L. Birke and D.K. Roe, Anal. Chem., 37, 450 (1965).

Y.HARIMA, S.AOYAGI

CG 202

エチレンジアミン中での溶媒和電子の電極過程

東京工業大学 工学部　播磨 裕，青柳 茂

目的 演者らはこれまでに種々の電気化学的手法を用いて，液体アンモニア，メチルアミン及びエチルアミン中の溶媒和電子の溶液内化学平衡を調査し，また溶媒和電子化学種の会合速度，解離速度，拡散係数，標準電位，電極反応速度等を決定してきた[1]。本報告では，種々の支持電解質を含むエチレンジアミン中での溶媒和電子の電極過程を，電位走査法（PSV法）及びサイクリックボルタンメトリー（CV法）により調査した結果について述べる。

方法 CaH_2，Li及びNaを順次用いて脱水，脱酸素し，真空蒸留によって得たエチレンジアミン（EDA）をブレークシール付アンプル中に保存し，測定に用いた。支持電解質には高度に乾燥した0.5M LiI，0.3M LiCl，0.5M NaI，0.5M KI及び0.5M CsIを用い，高真空下で溶液を調整した。動作電極及び対極にはタングステン電極を使用し，参照電極としてAg/AgCl（0.01M），NaI（0.5M）を用いた。測定は25°Cで行なった。

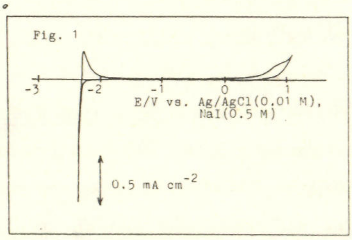


Fig. 1

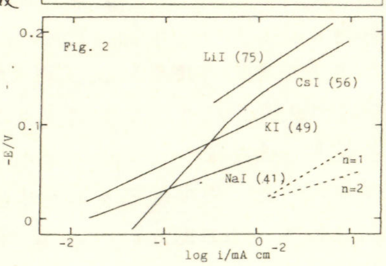
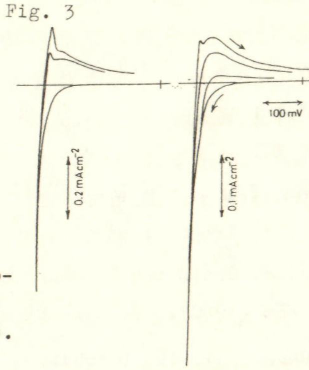


Fig. 2

結果 Fig.1に0.5M KIを支持電解質とする場合のCV法の結果を示す。他の支持電解質（Li，Na，Cs塩）の場合にもほぼ同様の電位でカソード電流の増加が観測され，その際に電極近傍で溶媒和電子の生成を示す青い着色が見られた。これらの還元方向の鋭い立ち上がりについて，log i vs. E プロットを行なった結果をFig.2にまとめて示す。括弧の中の数値は直線領域の勾配（mV）を表わす。LiI溶液中では0.1M $LiClO_4$を用いた森廣等[2]の結果と一致して，関与する電子数nは1であった。NaI溶液中での勾配は2電子移動過程の理論勾配（30mV）に近く，2電子化学種（$(Na^+ \cdot e_s^-)_2$又は$(Na^+ \cdot 2e_s^-)$）の生成を示した。この溶液中でのCV法の結果をFig.3に示す。より負の電位で折り返した場合には溶媒和電子の酸化によるピークの他に，Na金属の溶解によると思われる鋭いピークが現われた。この様なピークは他の支持電解質の場合には観測されなかった。この相違はアルカリ金属の溶解度の違いによって説明できた。PSV法及びCV法から得られた他の諸知見を考慮して，EDA中の溶媒和電子溶液の組成を論じ，またパルス放射線分解法による研究結果との比較を行なう。

Fig. 3



1) Y. Harima et al., Isr. J. Chem., 18, 81 (1979), J. Electroanal. Chem., 109, 167 (1980), Can. J. Chem., 58, 1151 (1980).

2) M. Morihiro et al., Rev. Polarogr. (Kyoto), 22, 107 (1976).

Y.HARIMA, S.AOYAGI

CG 203

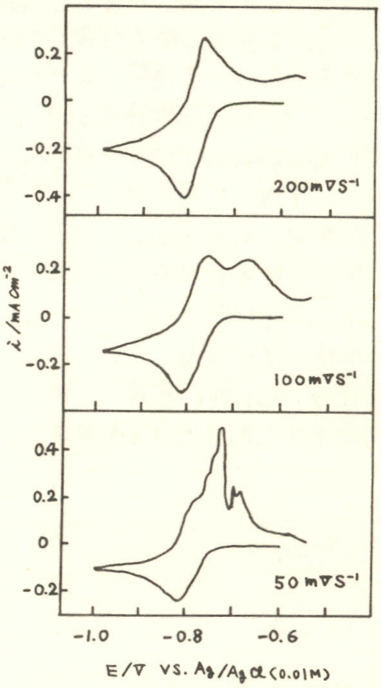
エチレンジアミン中での各種金属イオンのアマルガム化反応

東京工業大学 工学部　　平野敏雅，播磨裕
菅 耕作，青柳茂

1.目的　エチレンジアミンが重金属イオンと強く配位結合をすることは良く知られている。本研究は、このエチレンジアミンを溶媒として用いて、ポーラログラフ法及び水銀吊下電極（HMDE）でのサイクリックボルタンメトリーにより各種重金属イオンのアマルガム化反応を調査し、アマルガム化反応一般に対する反応機構の解明の一助としようとするものである。

2.方法　密閉型H型セルを窒素置換して使用した。HMDEを作用電極、Ag／AgCl·(0.01M)，LiCl（0.23M）を参照電極として用いた。支持電解質としては塩化リチウムと過塩素酸テトラブチルアンモニウムを用いた。エチレンジアミンに水素化カルシウムを加え数日間かくはんして脱水し蒸留する操作を2度行った。

3.結果　Cd^{2+} のポーラログラムは可逆な2電子還元波を示し、Schaap[1]らの結果と一致している。電位の掃引速度が50，100，及び200 mV S^{-1} の場合の Cd^{2+} のサイクリックボルタモグラムを図に示した。



0.23 M LiCl，0.53 mM Cd^{2+}，27°C

アノード方向への電位掃引速度が遅いほど顕著な不規則波が得られた。掃引速度を速くしていくと不規則波が消え、ほぼ可逆な2電子移動の電流－電位曲線が得られた。掃引速度が200 mVS^{-1} の場合ピーク間電位差は33 mVで、2電子移動に対する理論値29 mVに近かった。また掃引速度が同一でも反転電位がよりカソード側であるほどアノード掃引での不規則波が顕著であった。支持電解質を塩化リチウムから過塩素酸テトラブチルアンモニウムに変えても、また水を Cd^{2+} 濃度以上に加えても観測結果に変化はみられなかった。
したがってこれらの不規則波は支持電解質や水の影響によるものではないと考えられる。
Zn^{2+}，Cu^{2+} についても Cd^{2+} の場合と同様に酸化過程に不規則波が観測された。エチレンジアミン中におけるアマルガム化反応に特有と思われるこれらの現象について検討報告する。

1) W.B. Schaap, A.E. Messner and F.C. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 77, 2683 (1955)

T.HIRANO, Y.HARIMA, K.SUGA, S.AOYAGI

CG 204

室温溶融塩中における半導体電極の挙動(I)

東北大工学部　°国府田恒元・漆畑広明・内田勇・外島忍

◁目的▷　現在までに様々な種類の溶融塩系について実験が行われて居り、溶融塩中における電気化学も基礎は確立したと言える昨今である。しかし、今まで実験に付されて来た溶融塩系は　いうなれば高温溶融塩と称せられるものである。その中では alminum halide-alkali metal halide 系溶融塩は比較的低温なので良く用いられているが、それでも融点は150～200℃程度である。このような高温溶融塩中で有機物を扱おうとする場合、実験温度と有機物の沸点の兼ね合い、有機物と溶融塩との反応などがあるため、余り適当とは言い難い。ところが　近年になって $AlCl_3$:(n-buthylpyridinium chloride) 系溶融塩が mole 組成比が1:1で27℃、2:1で室温以下という低い融点を持つ事が発見され、溶融塩の新しい可能性を拓くものとして注目を集めている。

さて、これまで当研究室では $AlCl_3$-NaCl 系溶融塩中における半導体電極の挙動について興味を持ち、それに関する実験を行って来た経緯があり、それを踏まえた上で、この室温溶融塩中における半導体電極の挙動について実験を行った。

◁方法▷　本実験で使用した溶融塩は、市販特級のものを昇華精製した $AlCl_3$ と、pyridine と n-buthylchloride を還流して合成した n-buthylpyridinium chloride (以下 BPC と略す) を再結晶によって精製したものを混合して前電解を行ってから用いた。

ここで使用した電極は SnO_2 (2種), TiO_2 である。これらについて1:1-$AlCl_3$:BPC 溶融塩中での background 測定と交流ブリッジによる容量測定を行った。参照電極は Al, 対極は Pt である。実験は全て DryBox 中、乾燥 N_2 雰囲気下で行った。温度は40℃である。

◁結果▷　background 測定の結果を Fig.1 に示す。また容量測定の結果から C^{-2} vs E プロットを行ったものが Fig.2 である。これから carrier 濃度を求めると TiO_2 が $2.1\times10^{18}\ cm^{-3}$, SnO_2 (No.1) が $1.1\times10^{19}\ cm^{-3}$, SnO_2 (No.2) が $1.1\times10^{18}\ cm^{-3}$ となった。これは水溶液中で得られた値とほぼ一致している。尚、SnO_2 (No.2) の屈曲は、carrier 濃度によるものではなく、電極そのものの特性と思われる。

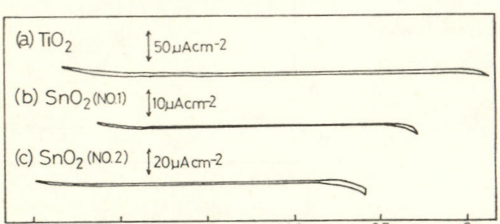


Fig.1　Cyclic voltammograms of melt background scan rate 50 mV s^{-1}, in the 1:1-$AlCl_3$:BPC melt, at 40°C

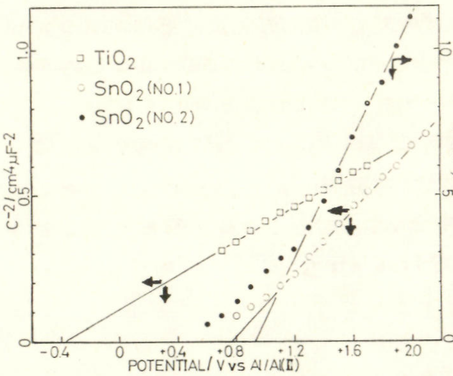


Fig.2　C^{-2}－E plot in the 1:1-$AlCl_3$:BPC melt, f= 1 KHz, at 40°C

T.KOUDA, H.URUSHIHATA, I.UCHIDA, S.TOSHIMA

CG 205

硫化コバルトの電極挙動（Ⅲ）

慶應義塾大学工学部　花田直紀，岸富也，永井隆

1. 硫化コバルト CoS の酸性水溶液中における電極挙動については，すでに前回大会で報告した。[1,2] 本報告では，そのアルカリ水溶液中での電極挙動に着目し，主にアノード挙動を中心に，電極の酸化溶解および酸化物生成過程について検討した。

2. 試料硫化コバルトは，硫黄およびコバルト粉末を所定量石英管中に取り，真空封入し，高温合成後，熱処理を行って得た Ni-As 型の六方晶形多結晶体である。測定は，pH 9～12 の Britton-Robinson 緩衝溶液を電解液とし H 型電解セル中で，通常のポテンシオ-ガルバノスタットを用い，25℃，窒素雰囲気下で行った。生成した Co^{2+} イオンは，原子吸光法により定量し，電極表面および断面の組成分析には，XMA を使用した。

3. 電位走査法により得た i-E 曲線の一例を下図に示した。アノード反応過程は，開回路電位から 2.0 V vs. SCE の範囲で 4 段階で進行し，これらの反応過程は，一定電流密度における電位と pH の関係より，0.8 V vs. SCE を境とし，低電位域と高電位域の 2 つに大別された。前者に含まれる 2 つの段階では，電位は，pH に依存し −60 mV/pH および −73 mV/pH の傾きを持った。後者の反応過程では，電位は，pH に独立であり，出現する電位域も酸性水溶液中において得られたアノード反応過程とよく一致した。[2] また各反応過程における定電位分極後の電極表面および断面の組成分析の結果，第 1 反応過程では，表面組成は分極後も基質組成 CoS と変わらず，第 2 反応過程では，Co, S とも減少するが S の減少は，Co に比べて顕著であり，また酸素の存在が認められた。これらのことより 0.8 V vs. SCE 以下の電位域では，

1st step　$CoS + 4H_2O \longrightarrow Co^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$　(1)

2nd step　$CoS + 5H_2O \longrightarrow CoO + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$　(2)

の反応が進行していると推定された。一方，pH 依存性の見られない高電位域では，その表面層において酸化物が確認され，それより基質側では，CoS_2 組成に近い層が認められた。これより高電位域での反応過程は，

$2CoS \longrightarrow CoS_2 + Co^{2+} + 2e^-$　(3)　の過程を通した酸化物の生成反応が進行しているものと推測され，これらの反応に関しては，さらに溶液中に溶出した Co^{2+} の定量および表面生成物の電気化学的還元などにより，定量的に検討した。

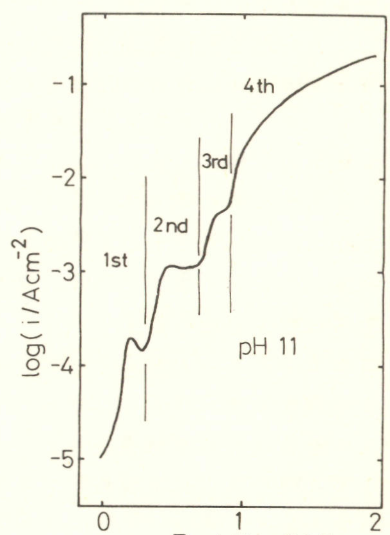


Fig. Anodic polarization curve

1) 花田直紀，菊池優，岸富也，永井隆，電気化学協会 1980 年第 47 回大会予稿集 p. 122.
2) 花田直紀，菊池優，岸富也，永井隆，電気化学協会 1980 年第 47 回大会予稿集 p. 123.

N.HANADA, T.KISHI, T.NAGAI

CG 206

アルカリ溶液中におけるニオブハイドライドの陽極酸化

豊橋技術科学大学　奥山　優

1、緒　言

金属ハイドライドは、水素エネルギー源としての利用や応力腐食の要因として注目され、近年多方面からの研究がある。　特に、ニオブは水素を良く吸蔵する金属の一つとして知られ、ニオブハイドライドに関しても気相吸蔵を中心とする物性値に対する多くの報告が見られる。　しかしその基礎的な電気化学挙動に関する報告は余りないようである。本報告ではアルカリ溶液中で電気化学的に水素吸蔵を行なって生成したニオブハイドライド層の水素溶解に関する陽分極挙動を回転リングディスク電極等を用いて詳細に検討し、それ等の電極物性との関連性についても検討を加えた。

2. 実　験　方　法

試料は、ニオブ金属を表面積約0.1 cm^2 の短冊形となるようにシュリンカブルテフロンにより被覆して電極とした。　また回転リングディスク電極の場合には直径3 mm のディスク電極を作製し、リングには白金を用いた。　試料はエメリー研磨（#1500）を行ない、トリクロルエチレンにより脱脂した。　ハイドライドの生成は1N KOH溶液中で−2.7V（vs S.C.E.）の電位で所定の時間陰分極することにより得た。　ニオブハイドライドの陽分極は主として電位スウィープ法で行ない、スウィープ速度依存性、回転数依存性、溶液pH依存性、温度依存性等を調べた。またハイドライドの水素吸蔵率はX線回折の結果から推定した。

3、実　験　結　果

Fig1にリングディスク電極を用いてニオブハイドライドを電位スウィープ陽分極を行なった時の電位−電流曲線を示した。又、その時の応答するリング電流も掲げてある。　曲線には酸素発生までに−0.8Vと+0.9V付近に二つの電流ピークが観測される。　0.5Vまでは水素溶解が主で、分極曲線はスウィープ速度に依存するが、電極回転数には依存しない。このことは反応速度がハイドライド層内で支配されていることを意味する。また第1ピークは分極くり返しや回路を開くと消滅し、ハイドライド層が外側の高水素濃度層と低濃度層から成ると考えられる。第2ピークについても水素溶解以外の溶解が起っているか、検討中である。

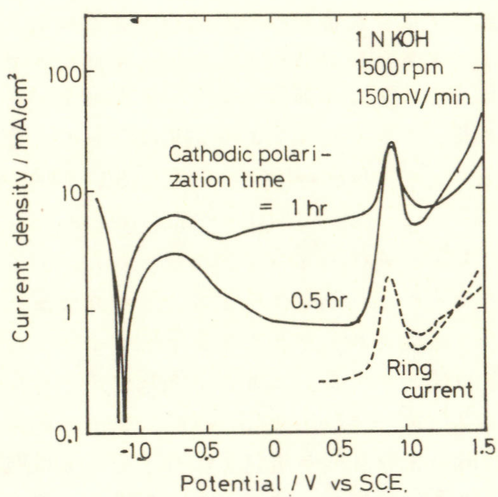


Fig.1 Potential-dynamic polarization of Nb hydride RRDE in 1 N KOH

CG 207

希硫酸中における白金メッキチタン電極の陽極挙動

埼玉大学　工学部　　　野口文雄°,若林　理,篠崎精二
飯田武揚,三田村　孝
石福金属興業　研究部　荒井幸雄

（目的）　Damjanovicらは白金電極の陽極酸化被膜の成長機構をCabrera—Mott則を用いて解釈している。[1]　白金メッキチタン電極(Pt/Ti)にもこの機構が適用できるか検討するため、平滑白金電極(Pt)の場合と比較して、メッキ電極の陽極挙動を調べる。

（方法）　窒素流通下の1N, H_2SO_4 溶液中でPt/Ti電極（メッキ厚1〜7μ）およびPt電極を陽分極させ、生成した酸化被膜の量を定電流還元の電気量から求めた。電位走査法により水素吸脱着波の電気量からPt/Ti電極のPt電極に対する表面積係数を算出した。定電流酸化における荷電曲線に生ずる直線部分の傾きと酸化電流密度との関係を調べた。

（結果）　酸化電位と被膜の還元電気量の対数をプロットすると1.24と1.54V vs. NHE附近の電位に屈曲点をもつ直線関係が得られ、これらの電位を境にして異なる電極反応が起ることが示唆された。定電流酸化の荷電曲線には第一屈曲点の1.24V vs. NHE附近の電位まで常に直線関係が見られ、そのこう配（dV/dq)と設定電流密度の対数とのプロットもまた直線関係を与えた（図1）。これらの関係を（1）式により解析し、電荷移動数n＝2として、表面積係数 f で補正したλと j_0 を求めた結果を表1に示す。

Cabrera—Mott 則

$$j = j_0 \exp\left(\frac{n\lambda F}{RT}\frac{\Delta V}{d}\right) \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

j；電流密度，j_0；交換電流密度，ΔV；酸化被膜の電位差，d；被膜の厚さ
λ；Pt^{2+}イオンの半ジャンプ距離，n；電荷移動数

白金が格子定数を約4Åとする面心立方格子を取ることを考慮すると、λ の値はいずれの電極においても、妥当な値と見なせる。このことから、金属と酸化被膜の界面において金属格子からPt^{2+}イオンを引き抜く過程を律速とする2電子移行反応 $Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e$ が起っていると考えられる。

Pt/Ti電極の交換電流密度がPt電極のそれよりも大きいことから、メッキ電極は酸化被膜形成に対して反応性に富む電極であると推測した。

表1

電　極	λ (Å)	j_0 (A/cm²)	f
Pt	1.4	6.6×10^{-9}	1.0
Pt/Ti 1μ	1.5	1.8×10^{-7}	3.7
3μ	1.2	8.7×10^{-8}	4.1
7μ	1.0	1.0×10^{-7}	5.2

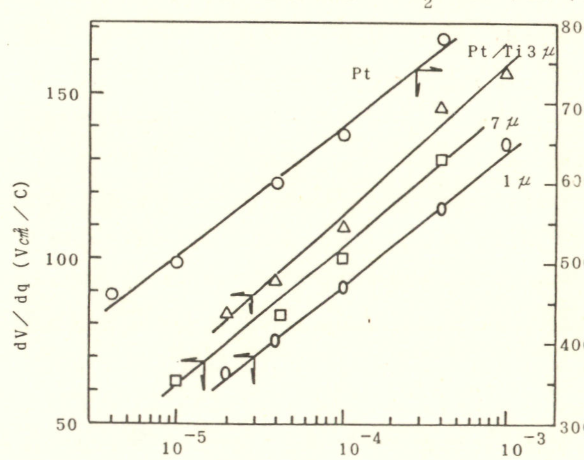


図1

文献1）A. Damjanovic et al., J. Electrochem. Soc., **126**, 555(1979)

CG 208

アルカリ水溶液中におけるスピネル型複合酸化物電極上での酸素発生反応

大阪大学工学部　西岡正人，岩倉千秋，田村英雄

目的　酸素電極反応は水電解，水素－酸素燃料電池，亜鉛－空気二次電池等において実用的にもきわめて重要な役割を果すものである。従来より酸素電極反応に関する理論的研究は数多くなされているが，各電極の触媒活性についての系統的な研究は数少ない。本研究ではスピネル型複合酸化物薄膜電極を作成し，それらの酸素発生反応に対する触媒活性を比較検討した。

方法　試験電極はPt基体上に所望の化学量論比に混合した硝酸塩水溶液を塗布し，1150℃で熱分解することで作成した。これらがすべて単一相のスピネル型構造を有していることをX線回折で確認した。また，磁気天秤を用いて室温で試料の飽和磁化を測定し，計算により不対電子数を求めた。陽極特性は30℃，酸素飽和1N KOH水溶液中で，電流規制下定常法により測定した。

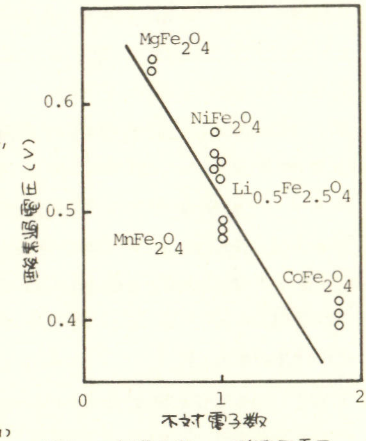


図1　不対電子数 vs. 酸素過電圧（1mA/cm²）

結果　図1に不対電子数に対する1mA/cm²での酸素過電圧のプロットを示す。両者の間に良好な直線関係が得られ，不対電子数が増すにつれて酸素過電圧が低下する。Tafel勾配，反応速度のpH依存性などに基づき酸素発生反応の機構を検討した結果，$MgFe_2O_4$，$NiFe_2O_4$，$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$では第1段階が，$CoFe_2O_4$では第2段階がそれぞれ反応の律速段階であると考えられた。これまでにも貴金属表面への酸素の吸着性と金

$$S + OH^- \rightarrow SOH + e^- \qquad (1)$$

$$SOH + OH^- \rightarrow SO^- + H_2O \qquad (2)$$

属の不対電子の間の相関性は報告されており，金属の不対電子が多いほどOHラジカルが安定化されるといわれている。[1] 本研究の結果でも不対電子の数が多い$CoFe_2O_4$では第2段階が律速となり，OHラジカルが安定化されていることが示されている。$Co_xFe_{3-x}O_4$及び$Mn_xFe_{3-x}O_4$での不対電子数と酸素過電圧の関係を図2に示す。$Mn_xFe_{3-x}O_4$では図1同様不対電子数が増すにつれて酸素過電圧は下がるが，$Co_xFe_{3-x}O_4$では逆の傾向を示した。$Co_xFe_{3-x}O_4$では活性サイトであるCoイオンが増すにつれて過電圧は下がり，触媒活性は活性サイトの数に依存している。このように$Co_xFe_{3-x}O_4$では電極の触媒活性に対する不対電子の要因は活性サイト等に比べると小さく，電極の触媒活性を間接的に支配していると考えられる。

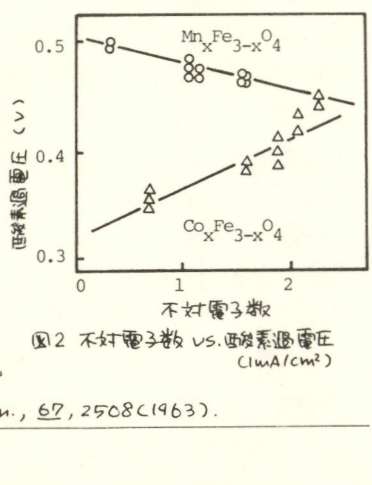


図2　不対電子数 vs. 酸素過電圧（1mA/cm²）

1) M.L.B. RaO, A. Damjanovic and J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., 67, 2508 (1963).

M.NISHIOKA, C.IWAKURA, H.TAMURA

CG 209

酸性溶液中のコバルトチオスピネル上における酸素還元反応

早稲田大学理工学部

逢坂哲弥、遠藤哲雄、岩瀬嘉男、吉田忠

1．目的

酸性溶液中での酸素還元反応における安価な電極触媒が望まれているが、当研究室では耐酸性の優れたCo−S化合物を、この酸素電極触媒として使用することを目的とし、その活性及び反応機構の検討を行なった。

2．方法

市販のCo及びSを200 meshのふるいにかけ、化学量論的に適当な混合比（Co：S＝1：2，3：4，4：3 etc.）に秤量し、さらにポリエチレンを10：1の割合で粘結剤として加えて混ぜ合わせる。次に、その粉末試料を真空封入し、約48時間、1：2は850℃、3：4と4：3は650℃にて焼成した。焼成試料は、ca. 7mmφの錠剤にプレス成型し、試料極として用いた。又、焼成による生成物質の同定には、X線ディフラクトメータを用いた。電気化学的測定方法としては、RRDE測定装置により準定常状態下でのpotentiostaticなpoint by point方式を用いた。尚、溶液は0.1N−H_2SO_4、電位は同一溶液のHg/Hg_2SO_4基準である。

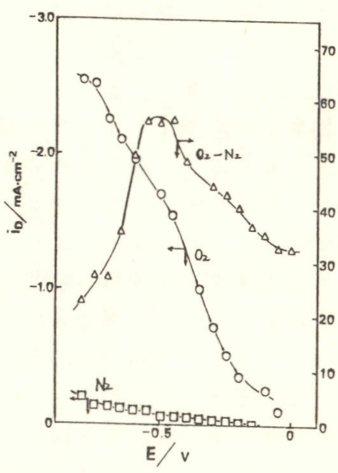


Fig. 1

3．結果

X線回析の結果、1：2の試料ではCoS_2が主ピークとして現われ、Co, Co_3S_4も多少存在することが確認された。又、3：4の試料では主に$CoCo_2S_4$のスピネルが、4：3の試料はCo_4S_3のみが確認された。前二者は比較的活性が高く、代表例として1：2の試料のi−E曲線をFig. 1に示した。1500 rpm、RING電位＝+500mVの条件下での測定による。E＝−500mV〜−800mVの範囲において、4：3の試料と比較すると、2〜3倍の活性を示した。Fig. 2は1：2の試料の$i_D \cdot N_0 / i_R$の回転数依存を示しており、傾向として$1/\sqrt{\omega}$軸にほぼ平行な直線である事が判る。この傾向から、O_2はH_2Oに直接還元される一方、H_2O_2にも同時に還元され、また、このH_2O_2はH_2Oには還元されないと考えられる。

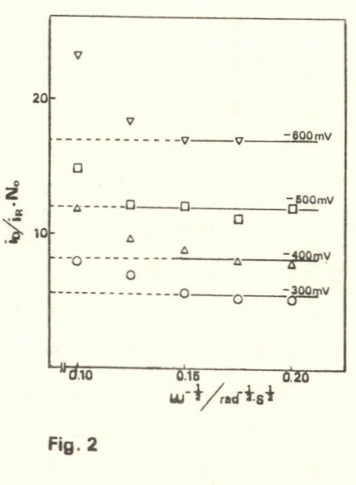


Fig. 2

CG 210

複合酸化物薄膜電極上での酸素発生反応

室蘭工業大学 ○工藤政都，田辺博義，福島清太郎

[目的] 酸素発生用電極として，Ni-Mo系複合酸化物を前回報告[1)]したが，今回は更に高活性な酸化物について報告する。電極材料はNiを中心とした種々の二元系複合酸化物である。また電極表面状態の酸素発生への役割りを検討するために電極を薄膜化し，スプレー法及び高速スパッタ法を採用して薄膜作成方法を変えて活性への影響について調べた。

[実験方法] 複合酸化物薄膜の作成は，所定塩の混合溶液をグラシシーカーボン基板上にスプレーし，熱分解・酸化させる方法，並びにターゲットに複合酸化物粉体を用いた高速スパッタ法によって行った。薄膜内部の構造解析はX線回折によった。電解質溶液には6N-KOH水溶液，常温常圧の条件で種々の電気化学的測定を行った。

[結果及び考察] Niを含む種々の複合酸化物薄膜電極（スプレー法にて作成，結晶学的構造を有する）の酸素発生能を交換電流密度i_0にてTable1.に示した。IVb族のTi,Zr，Ib族のCu,Ag，IIb族Zn,Hg及びランタン系列中La,Nd等とNiとの複合酸化物の場合はいずれも酸素発生能は低い。一方Vb族中,VはMoの場合と同程度の活性を示す。更にVIb族のWは高い活性を有するが溶液中での電極の安定性は悪い。VIIb族でMnには活性が見られないが,Reではその活性は極めて高くMoの場合の約7倍に達する。VIII族でFeは低活性であるが，Coでは$NiCo_2O_4$の構造をとり，Moの場合の約1/2程度の活性を持つ。また典型元素中Va族,As,Sb,Biでは,As,Sbが良い活性を示し興味深い。Re,Mo,Vの場合については金属組成比及び調製時の酸化温度の活性に与える影響を調べ，金属原子比1:1,酸化温度400°C付近がいずれの場合も最高活性を示す。また上記高活性酸化物と低活性なものとでは，電位掃引に際しての挙動が大きく異なり，前者では0.4V vs.Hg/HgO付近の電位より急激なアノード電流が流れ，鋭いピークを形成するのに対し，後者では極めて低いブロード状として出現するにすぎない。このピークの電位付近からは，Ni高次酸化物の生成反応が起こるものと考えられ，インピーダンス測定等の結果から，このNi高次酸化物が酸素発生の活性種となっている事が確認された。またRe,Mo,W,V,As,Sb等の元素は高酸化状態をとりうるという点で共通した特徴を有している。薄膜内の構造を変えうる高速スパッタ法を用いて作成したNi-Mo系複合酸化物($Ni/Mo=1$)では$i_0=1.1\times10^{-4}$ A/cm^2となり大きな活性増加が認められた。電位掃引での挙動は，スプレー法にて作成した$NiO-MoO_3$と類似したものであるが，上述の酸化ピークはその活性に比例して大きくなっており，またX線回折の結果からはほぼ非晶質体に近い構造を有していることが認められ，電極の結晶構造自身は酸素発生能に直接関与する要因ではなく，表面でのNi高次酸化物形成が一義的要因となっている事が示唆されている。

Table 1. The exchange current density i_o for the oxygen evolution reaction on various oxide film electrodes in 6N-KOH at 25°C.

oxide	$i_o(A/cm^2)$	oxide	$i_o(A/cm^2)$
$NiO-TiO_2$	1.8×10^{-6}	NiO-CuO	6.0×10^{-6}
$NiO-ZrO_2$	6.0×10^{-6}	NiO-AgO	1.1×10^{-6}
$NiO-VO_x$	1.3×10^{-5}	NiO-ZnO	4.6×10^{-6}
$NiO-Cr_2O_3$	6.8×10^{-6}	NiO-HgO	2.5×10^{-6}
$NiO-MoO_3$	1.3×10^{-5}	$NiO-As_2O_5$	1.4×10^{-5}
$NiO-WO_3$	2.3×10^{-5}	$NiO-Sb_2O_5$	9.5×10^{-6}
$NiO-MnO_2$	4.2×10^{-6}	$NiO-Bi_2O_3$	1.3×10^{-6}
$NiO-Re_2O_7$	8.5×10^{-5}	$NiO-La_2O_3$	5.0×10^{-6}
$NiO-Fe_2O_3$	1.3×10^{-6}	$NiO-Nd_2O_3$	3.8×10^{-6}
$NiO-Co_2O_3$	8.5×10^{-6}	NiO	4.1×10^{-6}

1)電気化学協会第47回大会講演要旨集 p.104

M.KUDO, H.TANABE, S.FUKUSHIMA

CG 211

FeTi系合金の水素電極特性

室蘭工業大学　　橋本周弥，田辺博義，福島清太郎

1、目的

水素吸蔵合金FeTiはカソード分極下で容易に水素化物を形成し、水素発生に対する活性が増加する。[1] 一方、気相系で水素化物を形成するには熱処理を伴なう活性化処理が必要とされる。これらの電気化学系及び気相系の結果を考慮した場合、FeTi合金が持つ固有の結晶学的構造は、いわゆる活性化の一義的な要因とはならないと考えられる。本実験では、高速スパッタ法を用いFeTi合金の薄膜化により構造を変化させたもの、及びそれを熱処理した試料について電気化学的特性を検討し、FeTi溶解ブロック電極との比較を試みた。

2、方法

アルゴン雰囲気中でアーク溶解によりボタン状の合金塊として得られたFeTi合金を鏡面に仕上げたもの、及びそれを鉄鉢を用いて200mesh以下に粉砕した粉末を用いてパイレックスの基板上に高速スパッタ(RF)により生成したFeTi合金の薄膜と、それに各種の熱処理をほどこしたものを試験極とした。実験は6N-KOH溶液中で、対極にはAu線、参照電極としてHg/HgOを用いて電位走査法、インピーダンス法等の電気化学的測定を行った。

3、結果

Fig.1は高速スパッタ(RF)によるFeTi合金の薄膜と溶解ブロック試料を、25°Cで十分な時間カソード分極させて表面に水素化物を形成した後の定常状態の電流－電位曲線である。このように、水素発生に対しては薄膜の方が活性が増加し、静止電位もアノード側へずれたが、他の電位走査図とか電位とインピーダンスの関係等の電気化学的特性は、ほぼ同様の傾向を示した。X線回折結果から、薄膜が非晶質に近い結晶構造を持ち、FeTi合金塊の結晶構造を有しなかったことを考慮すると、FeTi合金の電気化学的特性は表面の原子の状態に大きく依存するものと考えられる。薄膜の熱処理を行ってみた結果、真空中で400℃に加熱したものにおいては水素発生に対する活性がさらに増加し、電気化学的特性にも変化がみられた。気相系では、FeTi合金が加熱処理によって表面のFe原子の状態が大きく変化するという報告[2]を考慮すると、FeTi合金の電気化学系における水素発生反応においても、表面層におけるFe原子の状態が大きな因子となることが考えられる。

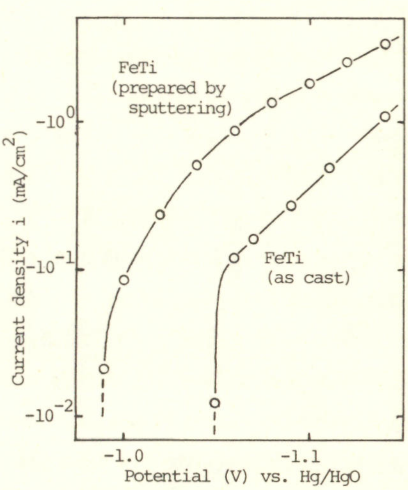


Fig.1 Current-potential curves.

1)電気化学協会'80春季大会講演要旨集 p.103
2) Int. J. Hydrogen Energy Vol.4, pp.29-39 (1979)

S.HASHIMOTO, H.TANABE, S.FUKUSHIMA

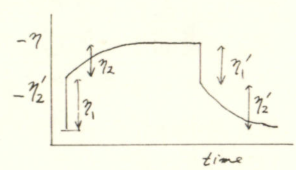
CG 212

Pd電極上の吸着水素原子あるいは電子による電解還元

北海道大学触媒研究所　延与三知夫
（えんよ　みちお）

目的　電解還元反応のうち水素添加（あるいはそれによる酸素原子の除去）を伴う場合、それが電極上の吸着水素原子 H(a) の添加によって行われるのと、電子により直接還元された後、溶液中の H^+ が付加して同様な生成物が得られるのと、二通りの可能性がある。この問題は、目的とする還元反応に適した電極材の選択や反応条件の設定に際し、基本的知識として重要である。従来、Pdの膜電極を用いて、それを透過した水素を反応側に供給したときの還元反応への効果等を調べ、いくつかの系について結論が得られているが、その方法はかなり込み入った実験方法と議論を必要とするものである。本研究は、Pdの過渡分極特性を観測してこれを簡便に判定することを目的としたものである。

方法　Pd箔を定電流で分極し始めたとき、あるいは定常分極に達した後、分極電流を遮断したとき、図1のような過電圧の過渡的変化が観測される。このときの各過電圧成分を図1に記したように呼ぶことにする。Pd水素電極の詳細な解析によれば、η_2'は電流遮断前、定常的に分極していた状況でのPd電極上のH(a)の活量 a_H と次式の関係にある[1]。



$$-\eta_2' = (RT/F)\ln a_H/a_{H,0} \qquad (1)$$

図1. Pdの過渡的分極特性

（添字0は平衡を示す）。いま若しH(a)が電解還元に用いられるのであれば、被還元物質を系に加えることによりηは大きな変化をしないが、a_Hが低下するためη_2'が低下する筈であるし、電子により還元されるのであればηが低下し、η_2'はそれに対応する程度しか低下しない筈である。従ってηとη_2'との相対値 $m \equiv 2\eta_2'/\eta_1' = 2\eta_2'/(\eta-\eta_2')$ の変化を見て両者を判別することができる。実験は1N H_2SO_4中、Pd箔を用いた。被還元物質を系に加えたときの電極の触媒活性変化の影響を避けるため、各反応ごとに還元生成物を予め系に加えておいた。

結果　(1)電子による還元。　本方法を実証するため、先ずI_2の還元 $I_3^- + 2e \longrightarrow 3I^-$ を行なった。I_2を系に加えるとηとη_2'は共に低下するがmは変化しない。このことは、この還元反応は電子により行われ、その分だけ水素発生に使われる電流が減少したことを示している。即ち、この反応に予想される通りI_2は電子により還元されると結論され、本方法の有効性が示された。同様な観測によれば、N_2O, benzoquinone等も電子により還元される。

(2) H(a)による還元。　butenediol等、不飽和C−C結合を持つ物質の還元ではmが大巾に低下する。また$\eta<0$でありながら$\eta_2'>0$の場合が観測される。これらのことから、電解還元はH(a)によって行われると結論される。同様な機構をとるものに butynediol, allyl-alcohol, vinylacetate, nitrosobenzene 等がある。

一般に還元の前あるいは後でイオンを生ずるような反応は電子により、そうでない反応はH(a)により還元される傾向が見られる。

1) M. Enyo and T. Maoka, J. Electroanal. Chem. 108 (1980) 277.

M.ENYO

CG 213

白金上の塩素電極反応機構に関する一考察

北海道教育大学 旭川分校　　横山 隆允
北海道大学 触媒研究所　　延与 三知夫

(1) 目的　白金上の塩素電極反応は最初 Chang & Wick (1935) によって調べられ，その後も今日まで多くの研究者の関心を集めている。多数の報告のうち，反応機構を調べる意図でなされたものもすくなくない。

我々は先に(1970)いくつかの貴金属上での反応機構を調べたが，白金については，次の結論を得た：即ち反応経路は $Cl^- \rightleftharpoons Cl(a)+e$，$2Cl(a) \rightleftharpoons Cl_2$　(1)，(2) で，陽分極をますと(1)が律速的で陰分極をますと(2)が律速的になる。その際の主要な根拠は定電流パルス分極特性の濃度依存であった。しかし Conway & Novak は最近 (1979) 回転電極系による定電位分極曲線の高陽分極域に限界電流が観測されたとして上記経路の(2)が塩素発生の律速反応であると報告した。更に彼等は比較的低い陽分極域の電流〜電位曲線の曲り具合から反応機構を導く方法を提唱し，それによると彼等の実験結果は勿論，我々が先に報告した分極曲線も上記(2)が律速的であることを示していると結論した。

本研究の目的は，上記の限界電流の有無を電極の passivation を考慮にいれて調べること及び Conway らの提唱した反応機構解析法の信頼性について検討することである。

(2) 方法及び (3) 結果

主な問題点は陽分極曲線に限界電流があるかどうかであるから，彼等の結果と対比するため回転電極系を使用し，定常的定電位電解を行なった。一方，電極の passivation の影響をうけにくい定電流パルス電解を併用した。

試験電極 (〜$0.2\,cm^2$) はテフロンにうめられた白金円盤で，その直前に細い白金線の照合電極，まわりには白金網の対極 (〜$100\,cm^2$) を配置した。溶液 (〜$200\,ml$) は 2M NaCl + 0.5M HCl で 1気圧の塩素で飽和した。　測定は次の順序で行なった：

(i) 定電流パルス法による分極実験。　約 10 m sec で過電圧 η は一定値に達し (この時電極は静止)，以後 1000 rpm で回転しながら 10 sec 程度分極を続けても殆ど変化しない。

(ii) 定常的定電位電解。　各設定電位で電解中，一瞬電流を切ってその際の η の時間変化を transient recorder に記録し，電極容量の見積り及び η(ohmic) の補正を行なった。　電極を 3600 rpm で回転し (Conway らと同じく 6400 rpm にしても変化なし)，η を段階的に 120 mV まで高めて，再び平衡電位にもどした。この時は (i) と同じ結果が得られた。次に η を 300 mV 程度まで段階的に高めた。高陽分極域では電流が減少し，passivation がおこるのがわかる。電位を下げると低下した活性は徐々に回ふくする。この様に定常的な分極では passivation の効果が入ってくるので分極曲線は一見限界電流を示しているように見える。これに反し，同一条件下の定電流パルス法で得られた曲線には限界電流はあらわれない。以上の実験により，Conway らの云う限界電流は電極の passivation を誤認したものであり，従って彼等の反応機構に関する結論は誤まりであると結論される。尚，低分極域に於ける分極曲線の解析は反応機構を導くに足る精度をもたないことが示される。

T.YOKOYAMA, M.ENYO

CG 214

紫外分光分析法を併用したクロレート生成反応機構の解析

同志社大学　工学部

田坂明政, °東城哲朗, 花野悦夫

1) 目　的

今まで、クロレートセルにおけるClO_3^-生成反応機構を電気化学的手法にレーザーラマン分光分析法を併用して解析してきたが、今回は隔膜法食塩電解の陽極反応を検討することも考慮して、より低濃度で定性および定量分析が可能な紫外分光分析法の適用可能性を検討した。まずClO^-－ClO_2^-系混合溶液の定量分析の可能性を調べ、つぎに、1M－NaOH溶液中においてClO^-のアノード酸化による中間生成物としてのClO_2^-を追跡した。

2) 方　法

ヨードメトリーにより有効塩素量を求めた市販のNaClO溶液および$NaClO_2$をそれぞれ一昼夜チッ素で脱酸素した1M－NaOH溶液に加えて調製した種々の濃度の溶液のUVスペクトルを測定し、ClO^-およびClO_2^-の検量線を作成した。つぎに電解実験としては、種々の濃度比のClO^-－ClO_2^-系混合溶液をClO^-およびClO_2^-の定常陽分極曲線で限界電流の現われる電位領域で定電位電解し、電解後のアノード室溶液のUVスペクトルを測定することにより$C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$の変化を追跡した。電解セルは従来と同じものであり[1]、陽極および陰極にはそれぞれ白金板を用い、参照電極としては1M－NaOHに浸漬した酸化第二水銀電極を用いた。また電解セルは恒温槽で30°Cに保った。なおUVスペクトル測定に際しては、島津製作所製UV－210A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) NaClOおよび$NaClO_2$をそれぞれ1M－NaOHに溶かした溶液のUVスペクトルには290nm(ClO^-)および222, 260nm(ClO_2^-)においてそれぞれ吸収極大が存在した。

(2) (1)に述べたそれぞれの吸収極大においてUVスペクトル測定中の吸光度の経時変化はほとんどなかった。

(3) ClO^-については290nm、ClO_2^-については260nmの吸収極大で吸光度を測定し検量線を作成したところ、検量線は原点を通る直線となった。

(4) ClO^-－ClO_2^-系混合溶液のUVスペクトルにおける吸光度は、ClO^-溶液およびClO_2^-溶液のスペクトルの吸光度の和に等しかった。

(5) 種々の濃度比のClO^-－ClO_2^-系混合溶液を0.9, 1.2および1.4Vで電解し、UVスペクトルにより$C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$の濃度比を追跡したところ、約4000クーロンを通電後は濃度比がそれぞれ0.09、0.11および0.12と一定値になった。

最後に、本実験を進めるにあたり御助言を頂きました同志社大学工学部清水澄教授に感謝いたします。

文献　1) 田坂, 東城, 山下, 清水, 電化協会第46回大会講演要旨集 p.203(1979)

CG 215

無電解ニッケル系合金の皮膜特性

早稲田大学　逢坂哲彌，笠井直記
沖電気工業　沢井秀夫

1 目的

二元系無電解Ni-Pめっきにタングステンを共析させることで結晶性が向上することはすでに報告[1]したが、同様にモリブデンによる結晶性と電気抵抗に及ぼす影響について調べ、特に熱処理による電気抵抗の変化について従来の二元系Ni-Pめっきと比較検討した。

2、方法

めっき基板としてポリイミドとアルミナを用いた。皮膜の結晶性はFeターゲットによるX線回折測定により調べた。比抵抗はシート抵抗値と重量法から求めた膜厚により算出した。熱処理は真空炉中で1時間行なった。

3、結果

図-1には浴中のタングステン酸ナトリウムの濃度を増加させたとき得られためっき膜のX線回折パターンと比抵抗値である。濃度の増加に伴ないNi(1,1,1)面の回折ピークがするどくなっており、結晶粒径が増大していると考えられる。その結果比抵抗値の減少が認められた。　図-2にはモリブデン酸ナトリウムを微量添加した場合の同様の結果を示した。濃度が10^{-7} M/ℓから増加させるに従い回折ピークの半値幅が小さくなるという同様の結果が得られた。しかしモリブデン酸ナトリウムの濃度を10^{-4} M/ℓ以上にすると析出速度が非常に低下し、ついには析出がみられなくなった。また比抵抗値もタングステンの場合と同様の結果が得られた。　図-3にはNi-Pめっき市販浴と、Ni-W-P三元系めっき浴よりアルミナ基板上に得られためっき膜を150、300、500℃と熱処理を行なった後の抵抗値を熱処理を行なう前の値との比をとったものである。市販浴からのものは低温においても抵抗値が大きく減少するのに比べてNi-W-P三元系めっき膜では抵抗値の大きな減少はなく、比較的安定であることが認められた。

1）電化第46回大会要旨集　P163

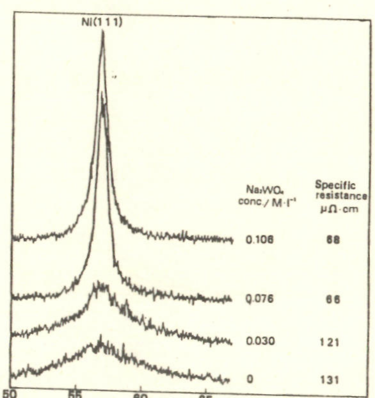


Fig.1

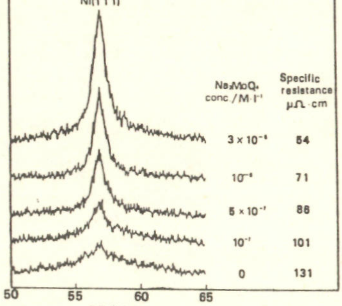


Fig.2

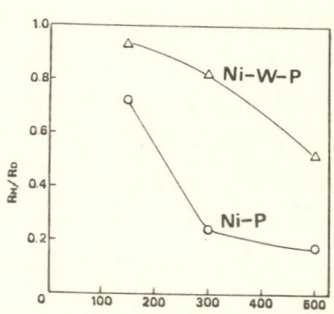


Fig.3

CG 216

金属フタロシアニン－4－スルホン酸塩のカソード反応におよぼすハライドイオンの効果

東北大工　○梅田実，佐々木英夫，外島忍

1. 目的. 演者らは、金属フタロシアニン－4－スルホン酸塩(MeTSP)を触媒とした、水溶液中での炭酸ガスの電解還元に関する研究を行なっているが、CoTSPについては、水溶液中での電気化学的挙動および炭酸ガスに対する触媒作用について、不明な点が多い。本研究では、MeTSPの中心金属のaxial位に配位することが知られているハライドイオンの効果を利用して、それらの問題に検討を加えることにした。

2. 方法. 10^{-4}M CoTSPを電解液に溶解させ、N_2あるいはCO_2を充分通後、電極に滴下水銀電極および水銀プール電極($S\approx 0.3\ cm^2$)を用いて電位規制法で測定を行なった。また、交流ポーラログラフィーは、電位に5mV，66Hzの交流電圧を重畳させ、ロック・イン・アンプによって交流電流を測定した。電解は炭酸ガスを通気しながら、水銀プール電極($S\approx 5\ cm^2$)で行ない、分析はガスクロマトグラフィー(柳本 モデル G180)によった。

3. 結果. −0.3V～−0.7V vs Ag/AgCl にある小さな波(A波)は、拡散限界電流に相当し、pHの減少に伴ないアノード側へシフトする。A波の半波電位を交流ポーラログラムのピーク電位で決定すると、58 mV/pHが得られる。CoTSPの50～200倍量のCl^-, Br^-, I^-, CN^-を加えると、交流ポーラログラムの波高が減少し、反応種が減少することが分かる。また、サイクリック・ボルタモグラムから、A波は非常に可逆性の良いことが分かる。以上より、A波は(1)式で示されるような中心金属の還元とプロトネーションを伴なうコバルト・ハイドライドの形成であると考えられる。

$$Hg\text{-}Co^{II}TSP + e^- + H^+ \rightleftharpoons Hg\text{-}\overset{H}{Co^{II}}TSP \quad (1)$$

Fig. a-1 の電流ピーク(B波)は、CO_2の通気によってのみ現われる非可逆波で走引速度の増加に従がってピーク電位はカソード側へシフトする。直流ポーラロの場合も、リン酸緩衝液中pH6付近で極大波が現われる。この電流値の増加は、電気毛管曲線の結果[1)]と考え合わせて、炭酸ガスとCoTSPの相互作用に基づく反応を示すと考えられる。Fig.に示す様にBr^-, I^-, CN^-の添加によってB波の電流値が減少する。即ち、CoTSPに配位子がつくことによって、水素発生および、おそらく炭酸ガスの還元が起こりにくくなることが分かる。−1.3V vs. SCEで電解を行なったところ、炭素有機物は検出されなかった。しかしながら、明らかに炭酸ガスとの相互作用が認められることから、CO_2^-が何らかの形でH_2発生に関与するような、反応機構が考えられる。

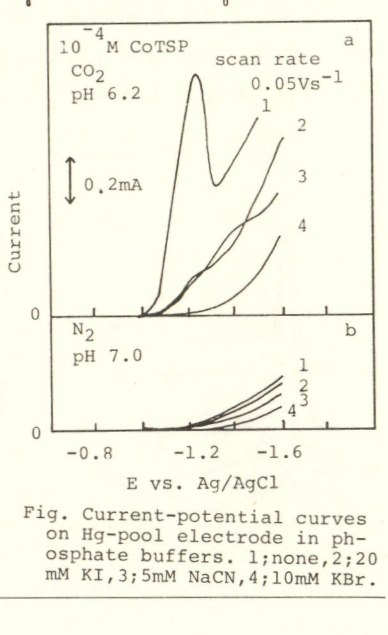


Fig. Current-potential curves on Hg-pool electrode in phosphate buffers. 1;none,2;20 mM KI,3;5mM NaCN,4;10mM KBr.

1). 佐々木，平塚，外島．電気化学協会第46回大会講演要旨集 p.116.

M.UMEDA, H.SASAKI, S.TOSHIMA

CG 217

cis(O)－及び trans(O)－Co(II)/Co(III)edma$_2$錯体の電極反応

東京工業大学・総合理工

大坂武男，小山昇，松田博明

目的

Co(II)/Co(III)－エチレンジアミン一酢酸（$edma^-$）錯体系に関し，特に cis(O)－$[Co(II)edma_2]^0$/$[Co(III)edma_2]^+$ 及び trans(O)－$[Co(II)edma_2]^0$/$[Co(III)edma_2]^+$ 系の電子移動反応を明らかにするためこれらの電極反応の速度論的パラメータを求めることを目的とした。

方法

実験及び結果の解析方法は前報[1]と同じである。

結果

cis(O)－$[Co(III)edma_2]^+$ 及び trans(O)－$[Co(III)edma_2]^+$ の還元反応及び $[Co(II)edma_2]^0$ の酸化反応はすべてD.C.ポーラログラフ的に準可逆性を示し，外挿法により求められたそれぞれの可逆半波電位は表1に示してある。さらに normal pulse polarogram の新しい log－plot の解析[2]により得られた電極反応の速度論的パラメータも示してある。ここで，$k^0_{corr.}$ は k^0 に対してFrumkin補正したものである。Co(II)/Co(III)－イミノ二酢酸系の cis(N)－体，trans(N)－体の場合[1]と同様に幾何異性体の電極反応の速度論的パラメータが大きく異なることが明らかとなった。$E^r_{1/2}$，$k^0_{corr.}$ 及び α についての大小関係は次のようになっている。$E^r_{1/2}$：trans＞cis，$k^0_{corr.}$：trans＞cis，α：cis＞trans．このような電極反応の速度論的パラメータの相違については明らかではないが，電極表面への復極剤の配向に対する幾何的な寄与の違いによると思われる。

表1. 電極反応の速度論的パラメータ

	$E^r_{1/2}$(V vs. SCE)	k^0(cm s^{-1})	$k^0_{corr.}$(cm s^{-1})	α
trans(O)－$[Co(III)edma_2]^+$	−0.267	8.5×10^{-3}	1.1×10^{-2}	0.58±0.02
cis(O)－$[Co(III)edma_2]^+$	−0.279	3.4×10^{-3}	4.2×10^{-3}	0.70±0.02
$[Co(II)edma_2]^0$	−0.281	3.0×10^{-3}	3.7×10^{-3}	0.31±0.01*

* anodic transfer coefficient

さらに類似の錯体である cis(N)－$[Co(II)ida_2]^{2-}$/$[Co(III)ida_2]^-$，trans(N)－$[Co(II)ida_2]^{2-}$/$[Co(III)ida_2]^-$ 及び $[Co(II)dien_2]^{2+}$/$[Co(III)dien_2]^{3+}$（ida：$^-OOCH_2CNHCH_2COO^-$，dien：$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$）系との電極反応速度論的パラメータについての比較も行なう。

(1) 大坂武男，山口秀一郎，松田博明，電気化学協会第47回大会予稿集 P.96.

(2) H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, in press.

CG 218

浸出液の酸化還元電位の制御による銅・亜鉛鉱石の浸出

東北工業技術試験所　池庄司民夫、米谷道夫

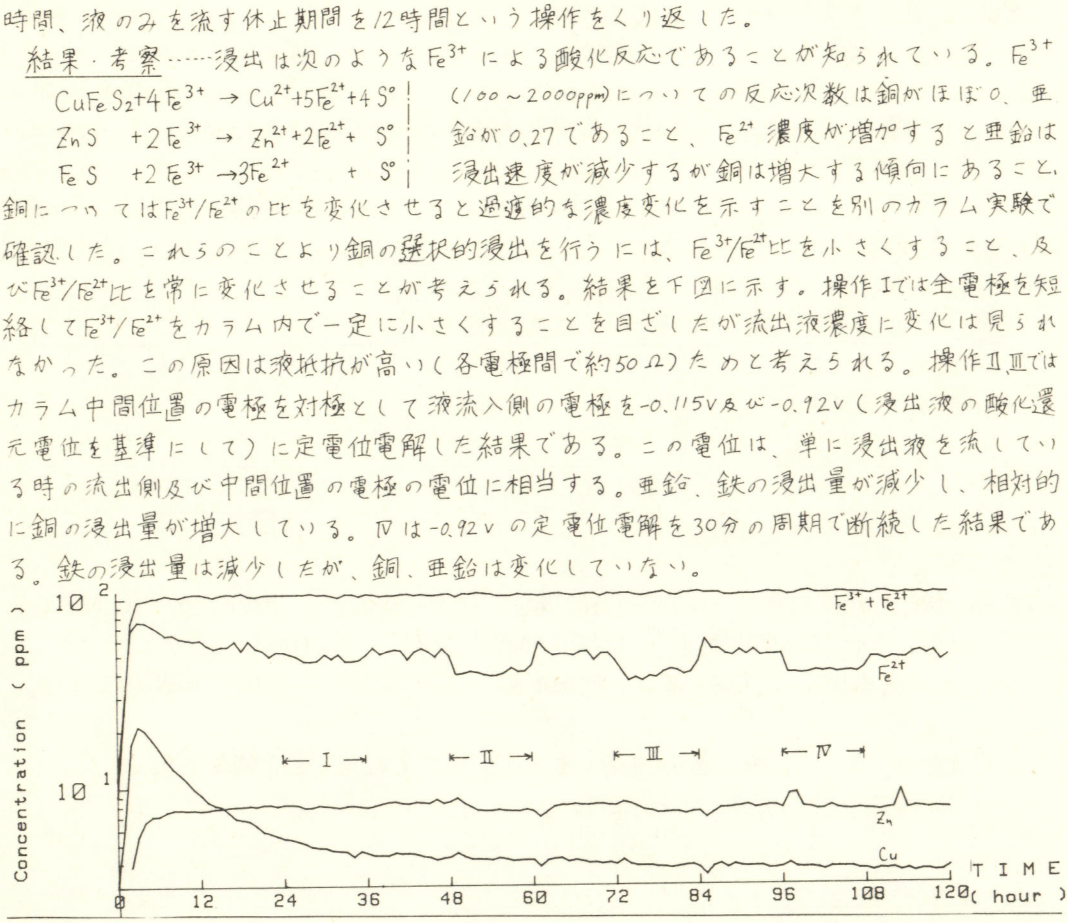
鉱石から金属をイオンの形で浸出することは湿式製錬として、あるいは鉱床内で直接に（インプレース・リーチング）行われる。国内の銅鉱床におけるインプレース・リーチングでは銅以外に亜鉛や鉄も多く浸出するが、これらの回収は難しいので銅だけを選択的に浸出する方が有利である。本研究の目的は、特異な試薬、条件を用いないで、液のFe^{3+}とFe^{2+}の比で決まる酸化還元電位の制御により銅を選択的に浸出することにある。

方法……岩手県土畑鉱山より採取した鉱石（Cu 1.4%、Zn 1.7%、Fe 2.4%）を1～2 mmに砕いて試料とした。浸出液としてはFe^{3+} 100 ppm、Fe^{2+} 1 ppm、pH 1 の硫酸酸性液を用いた。浸出カラムは内径20mm、長さ200mmのアクリル製で、10mmおきに白金網を電極として置き試料を充てんした。浸出液を0.6 ml/分（カラム滞留時間60分）で流しながら、定電位電解その他を12時間、液のみを流す休止期間を12時間という操作をくり返した。

結果・考察……浸出は次のようなFe^{3+}による酸化反応であることが知られている。

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 4S^{\circ}$$
$$ZnS + 2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+} + S^{\circ}$$
$$FeS + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + S^{\circ}$$

Fe^{3+}（100～2000ppm）についての反応次数は銅がほぼ0、亜鉛が0.27であること、Fe^{2+}濃度が増加すると亜鉛は浸出速度が減少するが銅は増大する傾向にあること、銅についてはFe^{3+}/Fe^{2+}の比を変化させると過渡的な濃度変化を示すことを別のカラム実験で確認した。これらのことより銅の選択的浸出を行うには、Fe^{3+}/Fe^{2+}比を小さくすること、及びFe^{3+}/Fe^{2+}比を常に変化させることが考えられる。結果を下図に示す。操作Ⅰでは全電極を短絡してFe^{3+}/Fe^{2+}をカラム内で一定に小さくすることを目ざしたが流出液濃度に変化は見られなかった。この原因は液抵抗が高い（各電極間で約50Ω）ためと考えられる。操作Ⅱ、Ⅲではカラム中間位置の電極を対極として液流入側の電極を-0.115V及び-0.92V（浸出液の酸化還元電位を基準にして）に定電位電解した結果である。この電位は、単に浸出液を流している時の流出側及び中間位置の電極の電位に相当する。亜鉛、鉄の浸出量が減少し、相対的に銅の浸出量が増大している。Ⅳは-0.92Vの定電位電解を30分の周期で断続した結果である。鉄の浸出量は減少したが、銅、亜鉛は変化していない。



CG 219

DEHPAによる無機酸溶液からのAl(Ⅲ)の溶媒抽出

(静岡大工) ○佐藤太一・中村高遠・吉野 卓・工藤知哉

1．Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid（DEHPA；HX）による硫酸，塩酸，硝酸溶液からのAl(Ⅲ)の抽出を速度論的な面から検討した結果を報告する。

2．DEHPAのケロシン溶液により硫酸，塩酸，硝酸のアルミニウム塩（$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$，$AlCl_3 \cdot 6H_2O$，$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）の酸性水溶液からの抽出を行ない，抽出速度に及ぼすAl濃度，DEHPA濃度，酸濃度，抽出温度などの影響を調べた。

3．DEHPAによる無機酸溶液からのAl(Ⅲ)の抽出には平衡式

$$Al^{3+}(aq) + 3(HX)_2(org) \rightleftharpoons AlX_6H_3(org) + 3H^+(aq) \qquad (1)$$

が成立すると思われるので，次の抽出速度式が導かれる。すなわち

$$-d[Al^{3+}]_{aq}/dt = k'[Al^{3+}]_{aq}^{a} \qquad (2)$$

$$k' = k_1[(HX)_2]_{org}^{b}[H^+]_{aq}^{c} \qquad (3)$$

ただしk_1は速度定数を表わす。

よって［$(HX)_2$］および［H^+］≫［Al^{3+}］における抽出時間に対する有機相中のAl濃度の変化から（2）式の$a = 1$が求められ，抽出速度は［Al^{3+}］$_{aq}$に対して1次であることが判る。また［H^+］および［$(HX)_2$］をそれぞれ一定に保持して，［$(HX)_2$］または［H^+］に対するk'の変化を追求すると，抽出速度は［$(HX)_2$］および［H^+］に対してそれぞれ1次および−1次であることが知られる。

ゆえに無機酸溶液からのAlの抽出速度式は

$$-d[Al^{3+}]_{aq}/dt = k_1[Al^{3+}]_{aq}[(HX)_2]_{org}/[H^+]_{aq} \qquad (4)$$

であると推論される。

さらに速度定数の抽出温度に対する依存性が調べられた結果，いずれの系でも温度の上昇に伴ない速度定数は増大するが，同一温度における速度定数の値は$H_2SO_4 > HCl > HNO_3$であることが認められる（表1）。そしてこれらの値を基にして各系の熱力学的数値が求められたが，それらの間にはあまり大きな差は存在しないと思われる（表2）。ゆえにDEHPAによるAl(Ⅲ)の抽出反応は無機酸の種類により左右されず，S_N1機構によることが明らかになった。したがって先ず生成する化学種$Al(H_2O)_5^{3+}$がDEHPAの2量体と反応し，$Al(X_2H)_3$を形成して抽出が行われると解釈される。

第1表　速度定数の温度依存性

抽出温度,℃	H_2SO_4	HCl	HNO_3
10	1.86	0.614	0.565
20	4.11	1.94	1.80
30	8.60	6.20	5.42
40	41.1	17.0	12.5

第2表　活性化エネルギーEaおよび活性化エントロピー変化$\Delta S^{\ddagger}$

抽出系	Ea, kJ/mol	$\Delta S^{\ddagger}$, e.u.
H_2SO_4	79.4	7.2
HCl	79.5	7.17
HNO_3	82.4	7.92

T.SATO, T.NAKAMURA, T.YOSHINO, T.KUDO

CG 220

β-ヒドロオキシムによるCu(Ⅱ)の溶媒抽出について

(静岡大工)○佐藤太一・伊藤文仁

1．β-ヒドロオキシム(2-hydroxy-5-nonyl acetophenone および -nonylbenzophenone oximes)を活性成分とする抽出剤(SME 529；HRおよびLIX 65N；HR')による水溶液からのCu(Ⅱ)の抽出を行なった結果を報告する。

2．ケロシンで希釈したSME 529およびLIX 65N溶液により塩化銅($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)水溶液の抽出を行なった。そして分配平衡値に及ぼす水溶液のpH，抽出剤濃度，抽出温度などの諸因子の影響を調べた。さらに水相および有機相の可視吸収スペクトル，有機相の赤外線吸収スペクトルの測定を行ない，有機相へのCuの抽出状態が検討された。

3．一定濃度のSME 529またはLIX 65Nによる水溶液からのCu(Ⅱ)の抽出では，分配平衡値はpHの増加に従って増大し，その log - log プロットでは傾き約2の直線関係が存在することが判った。それゆえ抽出は2個のプロトンの脱離を伴なう陽イオン交換反応によると推定される。さらに分配平衡値の抽出剤濃度依存性から，有機相には[HRまたはHR']/[Cu]≈2の組成を有する化学種が抽出されると思われた。これは$[Cu]_{org}$に対する[HRまたはHR']/([HRまたはHR']＋$[Cu]_{aq}$)の連続変化からも支持された。なお分配平衡値は抽出温度の上昇に従って増加するがその影響はあまり大きくないことが知られる。

一方有機相のIRスペクトルの測定結果から，抽出剤はNまたはO原子でCuに配位していると考えられる。すなわち1480 cm^{-1}におけるν(C＝N)の低波数側への移動が認められ，550および450 cm^{-1}付近にそれぞれν(M－N)およびν(M－O)の吸収帯が観察され，キレート環形成に起因する3300 cm^{-1}のν(O－H)の吸収強度の低下が見出される。

他方有機相の可視吸収スペクトルでは15000 cm^{-1}に$^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$に帰属される吸収帯が現われ，平面正方型に近い$D_{2d}$対称の構造であると考えられる。なお水相では$Cu^{2+}$はアコ錯体$Cu(H_2O)_6^{2+}$を形成しているので，有機相への抽出に伴ないその配位数は6→4へ変化することは明らかである。

よってSME 529およびLIX 65Nによる水溶液からのCu(Ⅱ)の抽出はそれぞれ次式により表わされる。すなわち

$$Cu^{2+}(aq) + 2HR(org) \rightleftharpoons CuR_2(org) + 2H^+(aq) \qquad (1)$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2HR'(org) \rightleftharpoons CuR'_2(org) + 2H^+(aq) \qquad (2)$$

以上のようにSME 529およびLIX 65NによるCuの抽出挙動は非常に類似しており，本質的には大きな差異は認められない。しかしいずれの抽出剤でも一定pH値での抽出効果はCu ≫ Ni＞Coであり，オキシムのCu抽出剤としての有効性を顕著に示し，その選択抽出効果は大である。

T.SATO, F.ITO

CG 221

フェライトを用いた充填複極槽

京都大学工学部　宮崎義憲，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。充填粒子は，導電性をもつとともに，粒子間の接触抵抗が大きく，アノード反応およびカソード反応に対して安定である必要がある。本研究では，充填粒子としてフェライトを用い，この充填複極槽の特性について検討した。

2．図1に示す装置で，水電解および塩化ナトリウム電解を行った。電解槽は，主電極間距離5 cm，奥行2 cm，充填高さ2.5 cmの矩形槽で，ポンプを用いて電解液を一定流速で，電解槽の下から上へ流し，主電極間に一定電圧(V_{cell})を印加して電解を行った。円筒形のフェライト粒子を導電性粒子として充填した。電解液の導電率（水電解では Na_2SO_4 で，NaCl電解では NaCl と Na_2SO_4 で調整），V_{cell}，フェライト粒子の大きさ，NaCl濃度を変化させたときの槽電流(I_{cell})，生成物の量を測定した。水電解の場合は，発生する気体を捕集してその体積を測定することにより，NaCl電解の場合は，HClO をヨードメトリーによって定量することにより，それぞれの生成量を求めた。

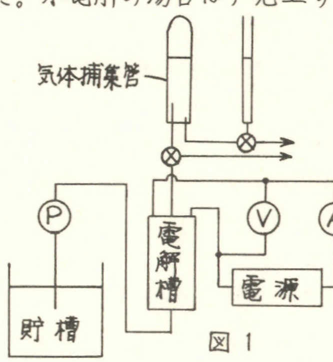


図1

3．水電解の場合は，$2H_2O \xrightarrow{4e^-} 2H_2 + O_2$ に基づいて，NaCl電解の場合は，$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$　$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$ に基づいて電流効率（CE）を算出した。V_{cell} が大きくなると，ある値で I_{cell} が急に増加し，この V_{cell} 以上で，それぞれの生成速度が大きくなるとともに，CEが高くなった。しかし，CEはほぼ一定値に近づいた。従って，エネルギー効率に関して最適な V_{cell} が存在する。図2に水電解の結果の一例を示す。粒子一個当りに印加される電圧の違いから，I_{cell} が立上るときの V_{cell} の値に差が出ている。ほぼ一定となったCEの値の違いは，主電極方向に並ぶ微小電解槽数の違いに起因する。電解液の導電率が高くなるにつれて，気体発生速度は大きくなるが，CEに大きな差は生じなかった。NaCl電解では，NaCl濃度が増加するにつれて，I_{cell} とCEが増加した。NaCl濃度を一定として，電解液の導電率を増加させると，I_{cell} は増加するが，HClO の生成速度にほとんど差がなく，CEは低下した。

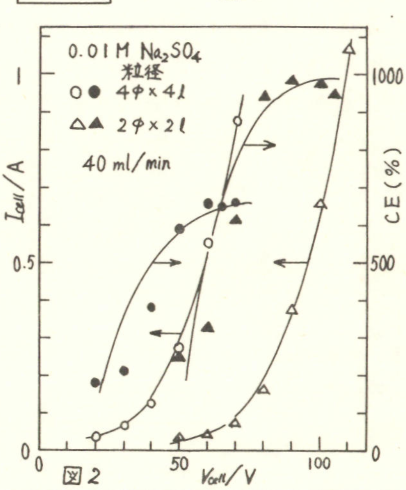


図2

Y.MIYAZAKI, S.YOSHIZAWA

CG 222

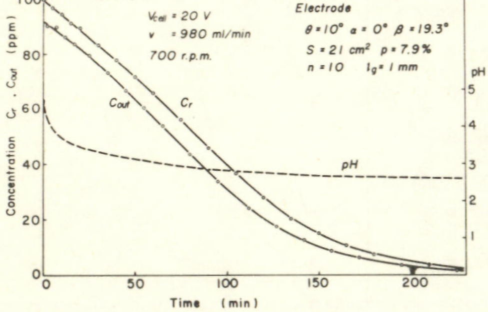
回転二重電極電解そうの機能解析について

北海道大学工学部　佐々木　健，折田　勝利，石川　達雄

（目　的）　著者は、スペーサにより固定した静止二重電極と回転軸にとりつけた回転二重電極を交互に積層させ、さらにアノード機能面に流動用の溝を附すことにより、物質移動の促進を計ると共に、それぞれの極間、静止電極の中心孔ならびに回転電極の外周を縫うような流れで溶液の循環をおこなう、高性能二重電極電解そうを考案し、二三の希薄溶液の電解例によってその有効性を示してきた。この電解そうに対する一般的な設計指針を得るために、本報告では、溶液タンク内と電解そう出口との濃度差を解析し、得られた結果から電解そうの機能解析ならびに電解条件の選定が可能になることを示す。

（方　法）　電極はグラファイト製で、静止電極直径60 mm、回転電極直径54 mm、極間1 mmで10段積層させた。100 ppmの硫酸銅溶液15 ℓを700 r.p.m.の回転により、電解そうと溶液タンク間を v = 500 ～ 1000 ml／min で循環しながらそう電圧（V_{cell}）15 ～ 30 V で電解し、溶液タンク内濃度（C_r）および電解そう出口濃度（C_{out}）の経時変化を調べた。その際、溶液タンク内の濃度の均一化を計るために回転翼でかくはんした。また電解そうおよび溶液タンクとの連結管の容積を極力小さくすることに努め、本実験では190 ml であった。

（結　果）　得られたC_r、C_{out}の経時変化の一例を図に示す。なお pH 変化もあわせて示した。溶液タンク内濃度を常に均一にしたこと、および溶液の電解そう通過に要する時間内で、溶液タンク濃度の変化が無視しうる程小さいことから、C_rとC_{out}の差ΔCを図より求め、C_rの関数として知ることができる。v 一定のもとで初期濃度C_0から C に低下するのに要する時間（t）は、$t = (V_r/v)\int_{C}^{C_0}(C_r \cdot x)^{-1}dC_r$ で与えられる。ここでV_rは溶液タンク内の液量であり、x は$\Delta C/C_r$で表わされる反応率である。種々のV_{cell}に対して x を求め、次にV_{cell}を 25 → 20 →18 V と連続的に切り換えて電解した結果、x は各V_{cell}における x ～ C_r曲線をたどりながら近似的にC_rの一次式として表わされた。この関係を上式に代入し各濃度への到達時間を計算した結果、実測値とほぼ一致した。このことから溶液濃度に応じて任意のV_{cell}を選び、対応する x をC_rの関数として得ると、上記の解析法に従い電解に要する時間の予測ができるといえる。



実際上、V_{cell}が高いと海綿状析出になり、溶液中に遊離して種々の困難な問題を起す。従って、海綿状析出を起さない範囲で高い x を与えるV_{cell}を選ぶ必要がある。以上のように x を簡便に連続的にC_rの関数として決定できる本実験方法は、電解そう機能の解析および電解条件の選定を可能にし、電解そう設計への有力な手段となりうる。

T.SASAKI, K.ORITA, T.ISHIKAWA

CG 223

有機カリード／Li電池の検討

（電電公社 茨城研究所）　°鳶島真一，山木準一，山路昭彦

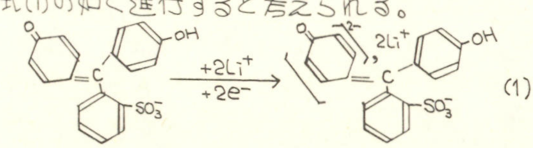
1) 目的　Li非水溶媒電池は小型高エネルギ密度電池として期待され，近年盛んに研究されている。その電池特性は正極活物質に大きく左右される事から各種の正極材料についての特性が検討されている。しかし，無機化合物に比して有機化合物の報告は少ない。有機正極活物質は軽量でLiとの反応性に富む物質が多くLi電池を作製した場合に特性の優れた電池の実現が期待される。本報告では酸塩基指示薬等の有機化合物を正極活物質として使用したLi電池の特性について報告する。

2) 方法　電解液として蒸留脱水した1N $LiClO_4$/プロピレンカーボネイトを用いて実験用セルを作製し0.32 mA/cm² 定電流放電試験を行なった。正極合剤は正極活物質を真空乾燥した後，同様の乾燥処理したアセチレンブラックを電解液で混練して用いた。セルの作製および測定はアルゴンガス雰囲気下でドライボックス中で行なった。

正極活物質	放電容量(Ah/kg)	エネルギ密度(Wh/kg)	平均電圧(V)
クレゾールレッド ①	24	36	1.50
ブロムチモールブルー ②	90	162	1.80
ブロムクレゾールグリーン ③	160	240	1.50
ブロムフェノールブルー ④	145	232	1.60
o-クレゾールフタレイン ⑤	120	216	1.80
フェノールレッド ⑥	192	346	1.80
メチルレッド	310	575	1.85

表1. 酸塩基指示薬の放電特性

3) 結果　酸塩基指示薬としてトリフェニルメタン系化合物と −N=N− 結合を有する化合物を用い，その正極活物質特性を表1にまとめて示した。放電曲線は3段であり最初の2段は1電子づつ反応に関与し，その後放電生成物がさらにLiと反応すると考えられ，フェニルレッドを例にとれば電気化学反応は，式(1)の如く進行すると考えられる。



(1)

正極活物質	外挿電圧 (V)	電子受容性置換基	電子供与性置換基
ブロムフェノールブルー	2.93	−Br×4	
ブロムクレゾールグリーン	2.88	−Br×4	$-CH_3$
ブロムチモールブルー	2.60	−Br×2	$-CH_3$, $-CH(CH_3)_2\times 2$
フェノールレッド	2.40		$-CH_3$
O−クレゾールフタレイン	1.90		$-CH_3\times 2$
クレゾールレッド	1.82		$-CH_3\times 2$

表2. 置換基と起電力の関係

トリフェニルメタン系化合物はキノン型の発色団を有し，Br等の電子吸引基を有する物程，変色点のpHが低い物程，電圧が高い事が判った（表2及び図1）。本報告で実施したものの中ではメチルレッドが575 Wh/kgと高いエネルギ密度を示し，200 Ah/kgの充放電試験を行なったところ，放電終止電圧が1V以下になるまでに8回のサイクル数を有し，充電性も良好な材料である事が判った。

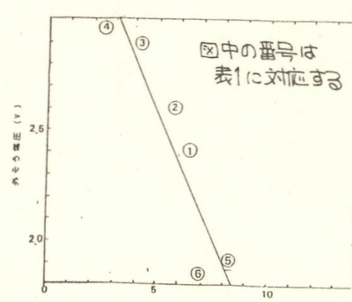


図1. pHと起電力の関係

S.TOBISHIMA, J.YAMAKI, A.YAMAJI

光 電 気 化 学

D 101～D 115

D 201～D 215

D 会 場

D101

クロロフィル a, b 励起三重項の β-カロテンによる消光の光電気化学的測定

東大工学部　○宮坂　力　山本雅充
藤嶋　昭　本多健一

1. 光合成色素間のエネルギー移行は一般に発光分光分析を手段として調べられている。筆者らは一方、半導体電極上の色素増感光電流をプローブとして、クロロフィル(Chl)a とβ-カロテン(Car)間のエネルギー移行について検討を試みてきた。[1] Car は他のカロテノイド色素と異なりChlへのエネルギー伝達色素としては有効でないが、一方Chlの励起三重項を介した酸化分解を抑制する効果が知られる。この効果はCarがChl三重項 Chl^*_T をエネルギー的に消光する(反応(1))方法で、Chl^*_T と O_2 との酸化反応[2](反応(2))

$$Chl^*_T \xrightarrow{Car} Chl + Car^*_T \longrightarrow Chl + Car \qquad (1)$$

$$\xrightarrow{O_2} Chl + O_2(^1\Delta g)\ (\text{or } [Chl^{\delta+}\cdot O_2^{\delta-}]^{2)}) \longrightarrow Chl_{\text{oxidized}} \qquad (2)$$

を防ぐ機構で説明される。反応(1),(2)における Chl^*_T の消光速度はLivingstonら[3]により調べられている。筆者らはChlの均一有機溶液による増感光電流が主に励起三重項を介して生じることを確認し、この系を用い上記消光反応の速度定数の測定を試みた。

2. Chl a, b は緑葉より村田らの方法[4]で単離した。Carは試薬特級(東京化成)を購入した。電解液は $NaClO_4$ を支持塩とするDMF(スペクトルグレード)で、Chlを $\sim10^{-4}$ Mの濃度に溶解した。作用極(増感電極)に SnO_2 半導体透明電極を用い、白金を対極として電極電位をAg線に対して規制した。500W Xe灯より単色光(赤色光)を照射し、定常増感光電流を高感度ポテンシオスタット(東方技研モデル2040)上で測定した。電解液は活性化銅上で脱酸素処理した N_2 ガスでバブルし、溶存酸素濃度を酸素メーターによってチェックした。

3.1 Chl DMF溶液による増感アノード光電流の様相

Chl DMF溶液の SnO_2 上の増感アノード光電流の作用スペクトルはChlモノマーの吸収スペクトルに一致し、その量子効率はおよそ $\lesssim 10^{-2}$ である。光電流は電極のアノード分極とともに増加し(+0.4 V vs. Ag近くで飽和の傾向)、又、還元剤としてハイドロキノン(H_2Q)を添加すると増加する。光電流発生のメカニズムを知る手がかりとして、過渡応答をμs Xeパルス光とオシロスコープを並用して測定したところ、H_2Q存在下でChl増感光電流の立ち上がり時間は～3 msと非常に遅い応答を示した。この挙動はChl単分子膜を吸着させた SnO_2 電極(水溶液系)における光電流立ち上がりが20 μs以内と充分速かったことと対照的である。遅い応答は光電極反応に長寿命のChl励起三重項(τ ≒ 2 ms[5])が寄与していることを裏づける。すなわち、光電流発生は、Chl^*_T が H_2Q により光還元され、次いで生じたアニオンラジカルが電極へ拡散して電子注入するか、あるいは Chl^*_T が直接電極へバルクから拡散して電子注入するかの機構によると考えられる。特に前者の光イオン化は三重項を介して起こる可能性が高い。[6] この他光電流には吸着色素による励起一重項からの電子注入も多少寄与していると予想される。

3.2 Chl a, b 励起三重項のβカロテンおよび O_2 による消光効果

Chl a, b の増感光電流はCarの少量の添加により著しく減少することが見い出された(Fig. 1)。色素の電極上への吸着効果を調べた結果、Carの吸着量はChlに比べ非常に小さく、バルク濃度の変化にほとんど影響されないことから、吸着の競争による光電流の減少はほとんど無視できる。光電流の減少は電極反応に寄与する Chl^{*}_{T} (励起エネルギー〜1.3eV)をCar(E_T <1.0eV)が(1)式により消光するためと考えられる。光電流の減少は高いCar濃度において飽和する傾向がみられたが、残存する光電流はChlの励起一重項が関与したものとも考えられる。この残存光電流を差し引いた光電流値に注目すれば、[Car]=0と各種[Car]における光電流値の比, I^0/I, はりん光の強度比に相当する。したがって I^0/I を消光剤濃度[Car]に対してプロットすればStern-Volmerの直線関係が得られ、この勾配と Chl^{*}_{T} の寿命より消光の速度定数が見積られる。Chl a, Chl bのStern-Volmerプロットはほぼ同直線上に示された(Fig. 2)。なお、Fig. 2に比較したように消光速度は電解液中に還元剤(H_2Q)が存在する場合は減少する傾向にある。このことは H_2Q が強色増感の初期過程において Chl^{*}_{T} と反応する($Chl^{*}_{T} \xrightarrow{H_2Q} Chl^{\bar{\cdot}}$)ことを裏づける。Fig. 2の結果からDMF中(室温)のChlについて計算されたCarによる Chl^{*}_{T} の消光の速度定数はおよそ $2\times10^{8}\ M^{-1}s^{-1}$ でChl a, Chl b間で大きな差はみられなかった。この値は、Livingstonら[3)]がベンゼン中で観測した値、$\sim1\times10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$ (Chl a, bともほぼ同値)、に比べ小さい。この結果は溶液組成の違いの他、以下に述べる溶存酸素による消光の影響を反映しているとみられる。本実験における O_2 のコンタミネーションとそれによる消光効果を考慮すれば、Carによる消光速度はほぼ拡散律速に近い値をとると考えられる。

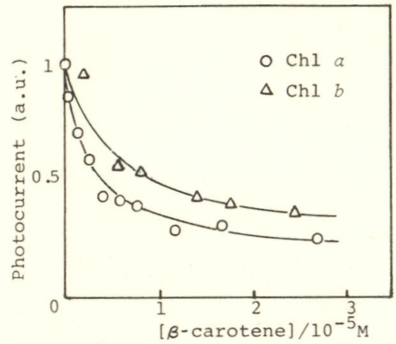


Fig. 1 Effect of β-carotene on Chl a- and Chl b photocurrents. Illumination, 665 nm for Chl a and 650 nm for Chl b; electrode potential, +0.3 Vvs.Ag wire; electrolyte, 0.1M $NaClO_4$/DMF.

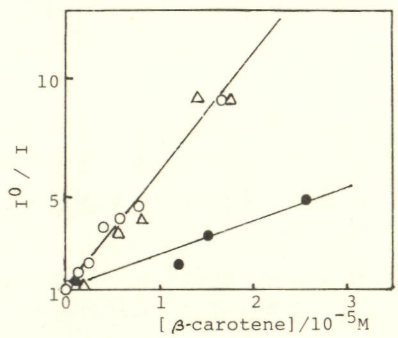


Fig. 2 Stern-Volmer plots based on Chl-sensitized photocurrents. ○ Chl a; △ Chl b; ● Chl a in the presence of 0.01M H_2Q in DMF; concentration of Chl, ca.10^{-4}M.

Carとならび Chl^{*}_{T} の消光剤である O_2 について同様な検討を行ったところ、溶存 O_2 の濃度の増加にともない光電流の著しい減少が観測された。O_2 効果の飽和した状態での光電流の減少の程度はCarに比べてずっと大きく、O_2 が三重項のみならず励起一重項をも消光すること[2)]が原因と予想される。O_2 の消光効果についてはさらに検討中である。

最後に、光電流の過渡応答の測定は分子科学研究所にて坂田、川合両氏の指導のもとに行われた。ここに謝意を表す。

Refs. 1) 宮坂ら, 光化学討論会要旨集(1978), p190; 同, エレクトロオーガニックケミストリー討論会要旨集(1980), p61.
2) J. R. Harbour, J. R. Bolton, Photochem. Photobiol., 28, 231(1978).
3) E. Fujimori, R. Livingston, Nature, 180, 1036(1957).
4) T. Omata, N. Murata, Photochem. Photobiol., 31, 183(1980).
5) A. W. H. Mau, M. Puza, Photochem. Photobiol., 23, 601(1977).
6) R. G. Brown, A. Harriman, L. Harris, J.C.S. Faraday II, 74, 1193(1978).

D102

クロロフィル－アイリスキノン系電極を用いた光電極反応

宇都宮大学工学部

高橋不二雄，小森哲夫，楠本靖史

目的

植物クロロプラスト内における光エネルギー変換の機構を電気化学的に考察し、クロロフィルを用いてbiomimeticな光電池を製作することが本研究の目的である。既にクロロフィルおよび各種キノンの混合系をPt板に被覆した電極に光照射すると電位がnegativeにシフトすることは報告してきた。昨年からはクロロフィル－アイリスキノン（IQ）系電極について検討している。

本報では(1)クロロフィル－IQ電極を用いた光電池の製作、(2)光電極反応の解析についての結果をまとめて報告する。電池はネサ膜電極を用い、サンドイッチ型のものを製作した。この電池は小型で、光電極反応が行われても電解液組成の変わらないことが期待されている。クロロフィル－IQ電極は光照射するとanodicに反応する。IQはクロロフィルに疎水性の場を提供し、又電解液から電子を引抜くことで電子移動を促進する役割を果していることがわかった。

方法

サンドイッチ型電池には5％ SnO_2 を含む In_2O_3 透明電極（$2^{cm} \times 4^{cm}$）、これと同じ大きさのAg板、Pt板を電極として用いた。それぞれの電極には所定量のクロロフィルあるいはクロロフィルとIQの混合物を被覆した。$2^{cm} \times 2^{cm}$ のパラフィルム（厚さ0.13mm）の中央を $1^{cm} \times 1^{cm}$ の大きさに切り抜いたものをネサ膜電極上に敷く。そこへ各種電解液を満たし、もう一枚の電極と張合わせてサンドイッチ型光電池を組立てた（Fig.1）。

クロロフィル－IQ電極の光電気化学的解析にはPt（1cm×1cm）にクロロフィル等を被覆、二重ビーカーを用いる方法で測定した。北斗電工製ポテンショスタットHA101により電位を設定し、pHの検討のとき以外はM/40リン酸緩衝液（pH6.9）を電解液として用い、35℃で 5×10^4 lxの光照射時における光電流を測定した。

結果

1．グルタチオンを含む電解液を用いた系。クロロフィル－IQ電極を各種レドックス化合物を含む電解液に挿入して光応答を測定した結果、グルタチオン（酸化型還元型をGSSG、GSHと略す）系がもっとも大きい光電圧を出すことがわかった。そこでサンドイッチ型電池は電解液に1mM GSH、½mM GSSG、0.1M KCl溶液を用い、電極としてAg、Pt、In_2O_3板の各組合せを検討した。その結果、Pt｜Chl｜電解液｜Chl, IQ｜In_2O_3系が光電圧53mV、光電流0.05 μA/cm²とな

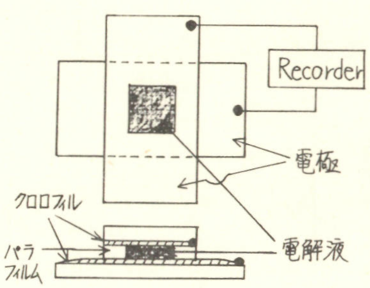


Fig.1 サンドイッチ型光電池

り、最も大きい値となった。

クロロフィルーIQ電極におけるIQの役割を明らかにするため設定電位ー光電流関係を測定した結果をFig.2に示す。いずれの系も+0.2V付近で極大光電流が得られる。IQH_2、GSHが存在したとき光電流増大は著しい。又別途電解液のpHを変えてみたところ高いpHでは光電流が増加した。以上のことからクロロフィルーIQ電極はつぎのanodicの反応を行うと推察した。

$$Chl + h\nu \longrightarrow Chl^{*} \longrightarrow Chl^{+} + e\ (\text{対極へ})$$

$$IQ \xrightarrow{OH^{-}} IQH_2$$

$$IQ + 2GSH \longrightarrow IQH_2 + GSSG$$

$$2Chl^{+} + IQH_2 \longrightarrow 2Chl + IQ + 2H^{+}$$

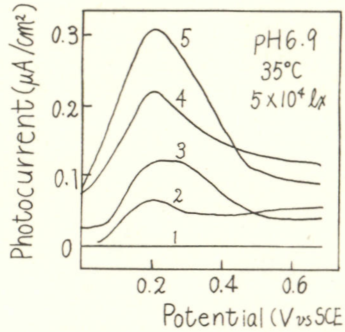


Fig.2

1. E(none), 2 E(chl),
3. E(Chl, IQ), 5 E(Chl, IQH_2)
いずれもbufferのみ
4. E(Chl, IQ) | 1mMGSH

2.FMNを含む電解液を用いた系。 電解液にグルタチオンを含む系のサンドイッチ型光電池では充分の光電圧が得られなかった。一方FMNは光励起すると酸化力が強くなる。従って光照射時にはFMNの方がGSSGよりPtークロロフィル電極から電子を奪いやすく、光電流は大きくなると期待した。Fig.3はFMNを含む各種電解液を用いて検討した結果である。FMNは光照射すると自己分解して還元型を生成し、クロロフィル極の電位をnegativeにする。このことは還元剤EDTAを入れることにより確かめられた。トリプトファンを加えると自己分解を防ぎ、光電圧がほぼ一定値を維持する。

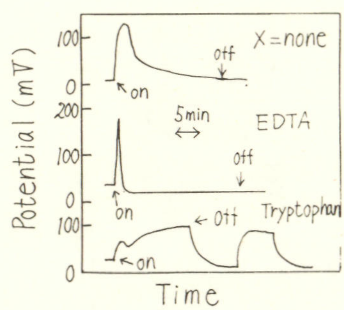


Fig.3 3×10^4 lx
In_2O_3|Chl|0.1MKCl, 5mMFMN, X|In_2O_3

そこでPt|Chl|FMN, Trp|Chl, IQ|In_2O_3 系光電池を製作し、光照射すると光電圧143mVが得られた。電解液のpHを変えてみたところpH7付近が最適であった。さらにクロロフィルとともに水に不溶のリボフラビン四酪酸(RTB)をPt上に被覆した電極を用いた電池は光電圧が最高176mVになった。RTBは、クロロフィルからFMNへ電子リレーの役割をしていると考えた。この系の短絡放電の結果をFig.4に示す。初期に最大0.22μAの光電流、放電を続けると光電流は次第に小さくなる。RTBを100%、FMN50%を還元する通電量(3.5μA/cm²)以上になっても光電流が得られるので、この電池の反応をつぎのように推察した。

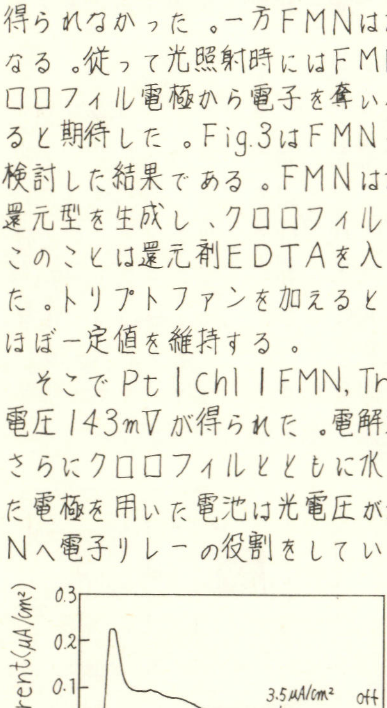
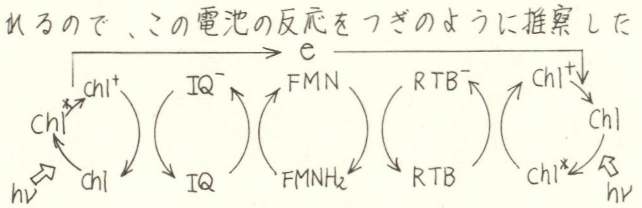


Fig.4 3×10^4 lx
Pt|Chl, RTB|5mMFMN, 5mMTrp, (pH6.7)|Chl, IQ|In_2O_3



D103

クロロフィルa薄膜を用いる湿式光電池

大阪府立大学工学部　　上原 赫・吉川孝雄・田中 誠

1〔目的〕我々は，水－有機溶媒系におけるクロロフィルa（chl a）の会合体形成についての研究を行ってきた結果，740 nm付近に吸収ピークをもつchl a－水会合体，680～695 nmにピークをもつ種々のchl a会合体，およびcolorless formと呼ばれる会合体の形成が認められることを明らかにした[1]。本報では，種々の方法で調製したchl a被覆電極（Pt又は透明 SnO_2）を用いて湿式光電池を組立て，その光応答と電極上のchl aの会合状態との関係について検討した。

2〔方法〕Chl aは入山らの方法[2]によりほうれん草の葉より抽出・精製し，液体クロマトグラフィーで純度を検定した。chl a会合体溶液は，所定の水－DMSO混合溶媒にchl aのDMSO溶液を滴下混合し，室温で放置し調製した。chl a電極は流延法及び累積法により調製した。Table 1に流延膜に使用したchl a溶液と吸収ピーク，formとの関係を示す。これらの溶液を電極板（直径1 cmのPt板，透明 SnO_2 板）上に滴下展開後，$CaCl_2$ の入ったデシケーター中で減圧下溶媒除去して調製した（chl a量は 3.8×10^{-8} モル）。PVAは部分ケン化物（89％，重合度1100）であり，0.5 wt％添加した。chl a累積膜は入山の手法[3]と同様に調製した。白金上でのchl a膜スペクトルの測定には白金蒸着ガラス（透過率60％）を用いた。電解液にはM/15リン酸緩衝液（PH 6.98）を用い，SCEに対するchl-a極の電位変化，及び次の電池における電流値を測定した。Pt/Pt｜リン酸緩衝液（PH 6.98）‖リン酸緩衝液（PH 6.98）｜E(chl a)　ここで白金黒極（$1\times1\ cm^2$）は，6 N－硫酸中での電解洗浄により所定の電位になるように調製した。光源は300 Wプロジェクターランプを用い，色ガラスフィルターにより赤色光（600～800 nm）を照射した。測定はすべて25℃で N_2 バブル後行ない，電気的測定の前後に SnO_2 極の可視吸収スペクトルを測定した。

Table 1 chl a溶液の赤色吸収ピークとform

1	アセトン（100％）	662 nm	monomeric form
2	DMSO（100％）	665 nm	monomeric form
3	DMSO（50％）-水	683 nm	会合体
4	DMSO（55％）-水 + PVA	685 nm	会合体

3〔結果〕＝膜スペクトルの変化＝

a) アセトン流延膜　上記の方法でガラス板

Table 2. Chl a（アセトン）流延膜の水－会合体の形成

基板	chl a form	Time (h)
ガラス板または SnO_2 板	monomeric（変化しない）	20～30
	colorless（水-会合体）	1～3
	730 nm（水-会合体）	～11
	750 nm（水-会合体）	～18
白金	monomeric（変化しない）	～70

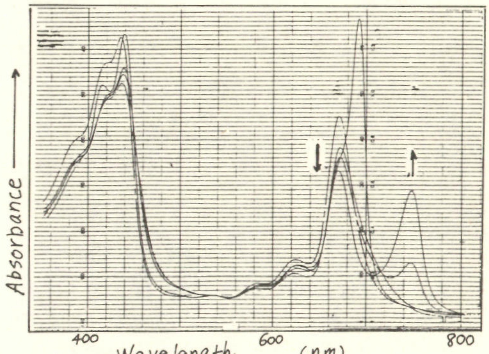


Fig.1. chl a－DMSO系流延膜のスペクトル変化

K.UEHARA, T.YOSHIKAWA, M.TANAKA

又はSnO_2板上に作成した膜は，乾燥状態で668～675nmのmono-mericformであったが，水中に浸漬すると730～745nmにピークをもつform又はcolor less formとなり，水との会合体形成が膜状態でおこった。また会合体を形成せずmonomeric-formのままの時もあり，各膜の調製ごとに微妙に変化した。一方白金上に付着した膜はすべてmonomericformで変化しなかった。これら会合体各formの形成時間をTable 2に示す。

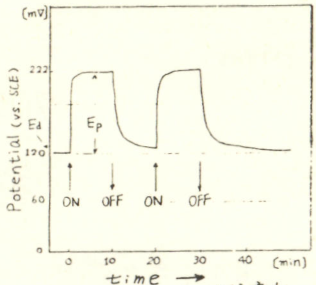


Fig.2 光照射による電位変化

b) DMSO系流延膜　Table1の2～4の溶液をSnO_2又はガラス板上に膜とすると，693～695nmに鋭いピークを示す会合体となった。このピークはDMSO ~80%（水20%）のchl a溶液における会合体ピークに相当するものである。この膜を水中に浸漬すると693nmピークはすみやかに消失し，monomericformになり，ついで740nm付近に会合体が形成された(Fig.1)。白金上でもこれと同様であった。　a), b)で形成されたchl a－水会合体は，$CaCl_2$デシケーター中で乾燥・脱水するとmonomeric-formに戻った。また累積膜では水分子との会合体は形成されず，奥山らの報告[4)]と一致した。

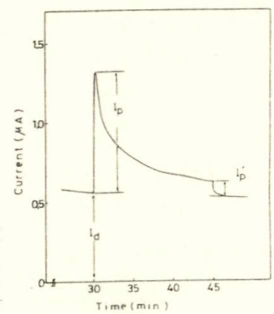


Fig.3 光電流パターン

＝光応答＝　アセトン溶液から調製した白金極上のmonomeric formにおける光応答をFig.2，3に示す。chl a極の暗電位（Ed）は各調製により変動したが，光起電圧（Ep）は+100mV前後で可逆的・再現性があった。この極を白金黒極と短らくするとアノード電流（Id）が流れ，光照射により増加した(Fig.3)。光電流（Ip）の減少は，chl aの光分解だけではなく，溶液からの電子の補給が律速になるためと思われる。Id，IpはFig.4に示すように対極の電位に依存した。次にTable 3にSnO_2極でのchl a各formのEd，Epを示す。アセトン流延膜ではEpはすべて正でcolorless formのEpは小さい。DMSO系膜では，formが同じであるにもかかわらず，溶液時に水を含んだ2種の膜が負のEpを示し，もう一つの膜はアセトン系の740nm formとほぼ同じEpを示した。また，累積膜では正のEpを示した。以上のように，chl aのformによる違い，溶液の調製による違いなどによってEpの応答が異ることを明らかにした。

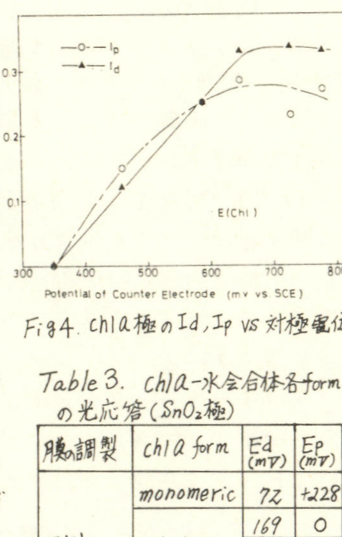


Fig4. chl a極のId，Ip vs 対極電位

Table 3. chl a－水会合体各formの光応答（SnO_2極）

膜の調製	chl a form	Ed (mV)	Ep (mV)
アセトン	monomeric	72	+228
	colorless	169	0
		100	+4
	740 form	25	+277
		126	+151
DMSO	740 form	41	+234
DMSO-水	740 form	110	-23
		308	-17
DMSO-水 +PVA	740 form	222	-22
		91	-52
累積膜	monomeric	112	+132

1) 上原・田中，Polymer Preprints. Japan，29 [2]，322 (1980)
上原・中村・田中，日化 才42 秋季年会 4E-19 (1980)
2) 入山・吉浦，Colloid and Polymer Sci.，255，133 (1977)
3) K. Iriyama，Photo. Photo，29 (3)，633 (1979)
4) 陶山・薗田・奥山，日化 才37 春季年会 30-34 (1978)

D 104

葉緑体を光受容体とする光電池と水素発生の試み

埼玉大学工学部　°塩沢寿夫　栗原邦彦　古市敬造
飯田武揚　三田村孝

1. 目的　葉緑体の光還元力を利用する水の光分解はすでにYagi[1]，Ochiaiら[2]によって試みられている。基本的には，光照射した葉緑体がH_2Oを酸化してO_2を発生するアノードとなり，カソードではH^+を還元する系を使用している。ところが，葉緑体中の光合成電子伝達系は粒子状のチラコイド膜(0.5μ程度)中にあり，外部への電子の供給はチラコイド膜のある一部分でのみ行われていると考えられ，そのため葉緑体から電極へ電子が直接移行する確率は非常に小さいと考えられる。そこで本研究では，葉緑体と電極間の電子移行速度を向上させるために電子伝達体として添加したメチルビオロゲン(以下MV)の挙動，および，光アノードとして葉緑体・MV系を使用した際のカソードにおける水素発生の可能性について検討した。

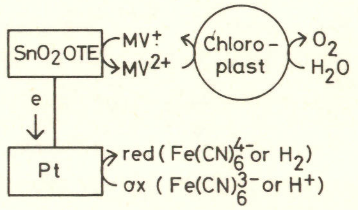


Fig.1 Schematic diagram of photocell.
MV^{+}:reduced form of methyl viologen
MV^{2+}:oxidized form of methyl viologen
SnO_2OTE:SnO_2 optically transparant electrode

2. 方法　(葉緑体単離法) 0.4M ショ糖，50mM Na,K-リン酸，10mM NaClからなる緩衝液(pH7.8)中でホウレン草からclass 2 葉緑体を単離し[3]，さらにクロロフィル濃度を決定した。[4]

(電気化学的測定法) アノードには電極としてSnO_2透明電極(OTE)を，電解液として所定濃度の葉緑体，MVを50mM Na,K-リン酸，10mM NaCl，1mM NH_4Clからなる緩衝液(pH7.8)中に混合し，さらに必要に応じてグルコース，グルコースオキシダーゼ，アジ化ナトリウム(NaN_3)，エタノールを添加したものを用いた。また，カソードには白金板(6cm²)，および電解液として0.1M $K_3Fe(CN)_6$，0.1M $K_4Fe(CN)_6$混合液を用いた。光源は150WのW-ランプ，光強度は約3000 luxで，作用光は水パスを通し必要に応じて色ガラスフィルター(L-39)，干渉フィルターを用いて照射した。光アノード電流の測定は，この光電池の開回路時および，アノード電位を参照電極(SCE)を用いてポテンシオスタットでコントロールして行った。

3. 結果　(光アノード反応機構) 光アノード電気量はMV濃度，クロロフィル濃度の増加とともに増大し，図2に示すように光アノード電流の作用スペクトルも葉緑体の吸収スペクトルに対応している。このことは，光アノード電流が光照射により葉緑体によって生成したMVの還元型(MV^{+})のSnO_2OTE

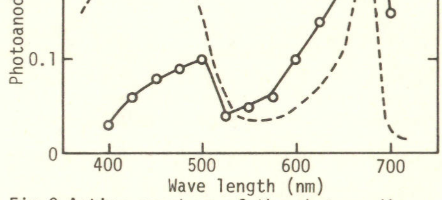


Fig.2 Action spectrum of the photoanodic current and absorption spectrum of chloroplast.

上での酸化反応によるものであることを示唆する。また，アノード電解液中に葉緑体とMVのみが含まれる場合，図3に示すように光照射開始後約10分後に光アノード電流の立ち上りが観測されたのに対して，グルコースとグルコースオキシダーゼを添加し，溶液内を嫌気性雰囲気にした場合には，光アノード電流は光照射とほぼ同時に急激に立ち上った。同様に，カタラーゼのH_2O_2分解作用を阻害するNaN_3を添加すると，光アノード電流は光照射後1分以内に急激に増加した。

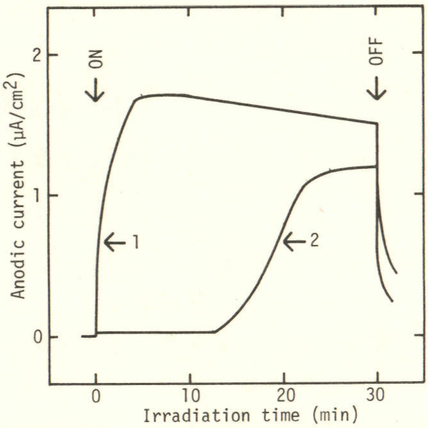


Fig.3 Effect of glucose and glucose oxidase on time courses of the photoanodic current.
1:with glucose and glucose oxidase
2:without glucose and glucose oxidase

$$2H_2O + 4MV^{2+} \xrightarrow{\text{葉緑体, 光}} 4MV^{+\cdot} + O_2 + 4H^+ \quad ①$$

$$2MV^{+\cdot} + O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2MV^{2+} + H_2O_2 \quad ②$$

$$MV^{+\cdot} \longrightarrow MV^{2+} + e \ (\text{on } SnO_2OTE) \quad ③$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{カタラーゼ}} 2H_2O + O_2 \quad ④$$

以上の結果は次の様に説明される。MVのredox電位は−0.44V(vs NHE)であり，溶存酸素と反応①で生成するO_2により$MV^{+\cdot}$はすばやくMV^{2+}に酸化されるため(反応②)[5]，光照射開始直後は光アノード電流が観測されない。ところが，$MV^{+\cdot}$とO_2の生成する化学量論比が2:1であるため，一定時間経過するとO_2が全てH_2O_2に還元され，$MV^{+\cdot}$が存在できるようになるため光アノード電流(反応③)の立ち上りが観測される。しかし，葉緑体のMV還元速度から算出した光アノード電流の立ち上り時間は約1分であり，葉緑体懸濁液中に含まれるカタラーゼのH_2O_2分解生成O_2(反応④)が$MV^{+\cdot}$の酸化に相当量関与していると推察できる。

(水素発生の可能性) 各クロロフィル濃度，MV濃度における電位−電流曲線から，葉緑体，MVどちらか一方が欠けても0V(vs NHE)以下で光アノード電流は観測されなかった。また，クロロフィル濃度は0.6 mg/ml，MV濃度は2.5 mM付近が最適濃度であり，図4に光照射下(L-39色ガラスフィルター使用・未使用)および暗所の電位−電流曲線を示した。これより，この条件下ではSnO_2OTE中に光励起された電子および正孔の光アノード電流に及ぼす影響は無視でき，カソード電解液に酸性溶液を用いれば水素発生が可能なことを示している。実際にカソードにおいて水素を気泡として観測するためには数十μA/cm²のカソード電流が必要である。そこで，光アノード電流を増すためSnO_2OTEの面積を大きくし，しかもより少ない葉緑体でより多くの光アノード電流を取り出すため，SnO_2OTEを用いるサンドイッチ型のセル(SnO_2OTE面積が30.8 cm²×2)を作製し，その光電気化学的特性を検討し，さらに水素の発生を試みた。

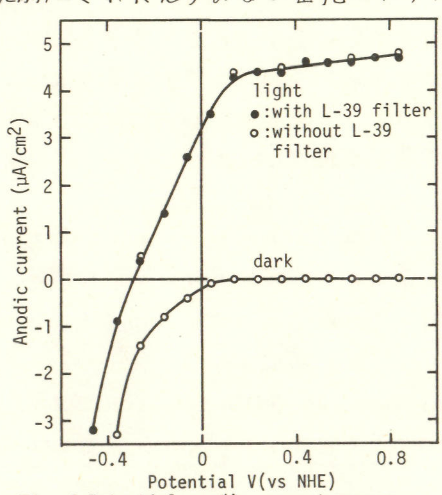


Fig. 4 Potential-anodic current curves.

1) T.Yagi:Proc.Nat.Acad.Sci.USA,73,2947(1976) 2) H.Ochiai *et al*:*ibid*,77,2442(1980) 3) 日本生化学会編"生化学実験講座12(上)" 東京化学同人 P317(1976) 4) D.I.Arnon:Plant physiol.,24,1 (1949) 5) B.L.Epel *et al*:Biochim.Biophys.Acta,325,520(1973)

D 105

種々のMg(II)ポルフィリンの光電極反応
── 光合成初期過程に関連して

(東京大学 理学部)　山村剛士，°高木 築，梅沢喜夫，佐佐木行美

1、目的

我々は、種々の合成ポルフィリン電極の光電極反応を　1)光電極反応の基礎，2)エネルギー変換，3)光触媒，4)光合成シュミレーション，等の目的を持って系統的に研究してきた。近来、種々のポルフィリンを用いて、光合成反応中心のモデル系を構成しようという試みが多々なされている。バクテリアの光合成において、反応中心には、Mg塩である4つのバクテリオクロロフィル(BChl)、フリーベースである2つのバクテリオフェオフィチン(BPh)が含まれている事が知られている。すなわち(BChl－Mg塩)：(BPh－フリーベース)＝2：1になっている。これより、マグネシウムポルフィリンとそのフリーベースの混合系は、光合成のモデル系として重要であると考えられる。既に我々はテトラピリジルポルフィリン誘導体の系において、上述の2:1系で光応答が極大になることを見い出している。更に光合成系においての、反応化学種としての H^+，OH^-，H_2O の重要性を、モデル系においても検証するため、光応答のPH依存性をいくつかのポルフィリン系で調べ、PHによる光電流の逆転(cathodic ⇄ anodic)を初めて見い出した。本研究では、上述の2つの現象を種々のMgポルフィリン系で詳しく調べる。本稿では、特に図1のポルフィリン系の仕事を詳しく述べる。

2、方法

本研究で用いたポルフィリンは、図1に示した物である。これは、クロロフィルのモデル化合物として合成した、ステアリルの長鎖を有する界面活性タイプポルフィリンであり、ここでは　$M=Mg^{II}$ (Mg－P)，$M=H_2$ (H_2－P)を用いた。Mg－P と H_2－P を各々クロロホルムに溶解して、2液を混合する事により、様々な混合モル比の溶液を用意した。

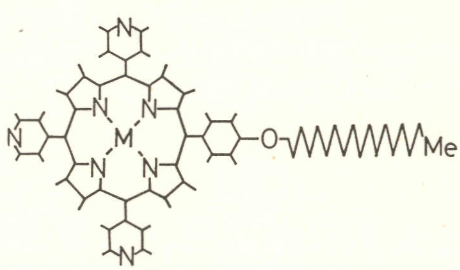


図1．界面活性タイプポルフィリン

各々の溶液の一定量(～10^{15}分子／$0.2cm^2$)を、白金電極上に塗布乾燥し、ポルフィリン被膜白金電極を調製した。支持電解質は、0.1 M tetraethylammonium perchlorate を用いた。対極には白金コイル、参照電極にはSCEを用い、Arでバブリングして脱酸素を十分行なった後に測定した。電解質溶液のPHは、NaOH－$HClO_4$ により調整した。

1)．混合モル比変化：PHを10.1に設定し、ポテンシオスタットで電位を＋0.3V (vs. SCE)に規制した状態で行なった。光源として500Wキセノンランプを用い、熱線カットフィルターを通して、ポルフィリン電極に光照射した。

2) PH変化：ポテンシオスタットで電位を0V（vs.SCE）に規制した状態で測定を行なった。光源として750Wタングステンランプを用い、熱線カットフィルターを通してポルフィリン電極に光照射した。PH 11〜3の範囲で実験した。

3. 結果

1）混合モル比変化

図2に結果を示した。光電流の変化か加成則（Mg－Pのモル比か増えるにつれて光電流か増加する。）には従っておらず、（Mg－P）:（H_2－P）＝2:1の時に最大値を示している。

2）PH変化

図3に、Mg－P、H_2－P、2:1系の各々のPH変化の結果を示した。いずれの場合でもPHを上げていくと、カソード光電流からアノード光電流に光電流の方向か逆転している事かわかる。TPPやクロロフィルにおいては、光電流の逆転はおきない…… すなわち、全PH域においてカソード光電流となる……事か、宮坂らの実験及び我々の実験よりわかっており、本実験で用いたポルフィリン系は、TPPやクロロフィルとは異なった挙動を示すと考えられる。光電流の逆転かおきるPHは、Mg－Pで9.5付近、2:1系で6.5付近、H_2－Pで4.2付近であり、各々かなり異なっている。

2)の結果を整理すると、PH 9.5以上では2:1か極大になっているか、PH 9.5以下の領域では、この関係は見られない。よって実際に2:1で極大になるのは、PH 9.5以上の領域に限られる訳であるか、それにもかかわらず2:1系で光応答か最大になるという事は、かなり特異的な現象であり、目的で述べた様に、バクテリアの光合成の反応中心では、（BChl）:（BPh）＝2:1となっている事とあわせて考えると、この2:1系か光合成のモデル系となりうる事を示唆していると思われる。

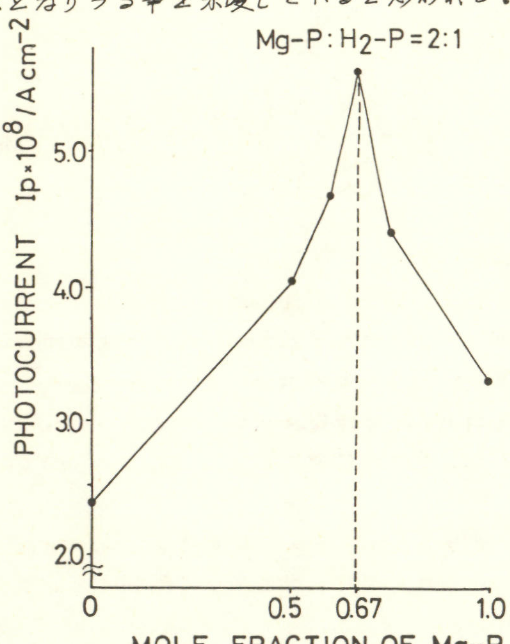


図2. 混合モル比変化

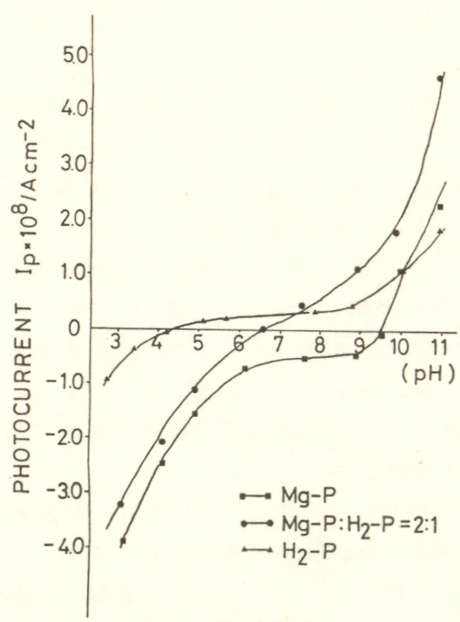


図3. PH変化

D106

金属ポルフイリンの分光電気的性質

広島大学総合科学部　山下和男，木原伸雄，高階允雄
愛媛大学理学部　鈴木仁美

1．目的　金属ポルフイリンを用いた，量子収率および出力効率の大きいデバイスの開発を目途に研究を進めてきているが，[1] 今回は，次の3点を中心に報告する．

(a) 置換基効果：化学構造と光電気的性質。

(b) チャージキャリア生成への一重項の寄与．

(c) 蒸着膜内でのポルフイリン分子の配向。

2．方法　(a) テトラフェニルポルフイリン－p-置換体 $(p\text{-}X)TPPH_2$: X=OCH_3, CH_3, H, Cl を修正 Rothemund 法により合成した。Mg の導入は，Grignardt 試薬を用いる方法で行った。[2]　(b) エクサイトン拡散モデルおよび蛍光量子収率の測定。　(c) 光電流偏光分光法で光電流の偏光角度依存性よりポルフイリン分子の配向角度を算出した。

3．結果　(a) $-OCH_3$, $-CH_3$ のような電子供与性の基が入ると，光電流量子収率は顕著に増加した。その効果は置換基定数 σ の大きさ対応して，$-OCH_3>-CH_3>-H>-Cl$ の順である。中心金属に Mg が入ると，それぞれの量子収率は，数十倍以上の増加を示した。光電流量子収率 φ，ポルフイリンリングの第1酸化電位 $E_{1/2}$ および置換基定数σの間に次の関係が成立する，

$$\log(\phi_X/\phi_H) \propto E^X_{1/2} - E^H_{1/2} = 4\sigma\rho \qquad (1)$$

ここで ρ は反応定数である。

(b) エクサイトンの拡散方程式を，一重項のみの存在を仮定し定常条件下で解くと，次式が得られる，

$$1/i_p = A + A/l_s\varepsilon \qquad (2)$$

ここで $A=1/e\phi_f I_o G$ で ϕ_f は蛍光量子収率，I_o は光強度，G はチャージ生成収率である。$l_s=(D_s\tau_s)^{1/2}$，ε はポルフイリンの吸収係数である。(2)式から $1/i_p$ を $1/\varepsilon$ に対してプロットすれば，A/l_s を勾配とする直線が得られることが予測できる。

他方，一重項より三重項の寄与が大きいときは，

$$1/i_p = a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c \qquad (3)$$

が得られる。ここで a,b,c は定数項である。(3)式より $1/i_p$ が ε に対して放物線状に変化することが期待できる。

実験結果からは $1/i_p$ に対して $1/\varepsilon$ プロットの方が直線性がよく，これから一重項の寄与が大きいと推測される (図1)。

メタロ(IV)オクタエチルポルフインについて，ϕ_f/ϕ_p と酸化電位 $E_{1/2}$ との間に直線性が見出される。ここで ϕ_f はりん光量子収率である。今までに明らかにされた $\log\phi_{photo} \propto E_{1/2}$ との関係と併せ考えると，$\phi_f/\phi_p \propto \phi_{photo}$ が導かれる。即ちポルフイリンのチャージキャリア生成が，主として一重項から起っているのではないかと考えられる。

K.YAMASHITA, N.KIHARA, M.TAKASHINA, H.SUZUKI

各種 TPP について膜の蛍光量子収率を求め，それに対して光電流量子収率をプロットしてみると，顕著ではないが，その相関性は認められる。確定的なことは ϕ_p の測定を待たねばならない。

(c) 図2に Al/(p-OCH$_3$)TPPH$_2$/Ag Al 側から偏光を照射したときの光電流の偏光角度依存性を示す。これはポルフイリン分子が膜中で平均的には配向していることを示唆している。

いま，光電流 i_p が膜の吸収光量に比例すると仮定すると，

$$(i_p)_y/(i_p)_z = \cos^2\psi + 2\cot^2\theta\sin^2\psi \tag{4}$$

が得られる。ここで $(i_p)_y$, $(i_p)_z$ は，それぞれ y 軸および z 軸方向に偏光した光をポルフイリン膜に照射して得られる光電流，ψ は入射角，θ はポルフイリン分子の遷移双極子モーメントと法線との角度である。

(4)式の左辺および ψ に実測値を代入することにより θ が計算できる。(p-OCH$_3$)TPPH$_2$ の遷移モーメント M_X および M_Y は互いに直交しており，Q_X および Q_Y バンドに対応する。Soret バンドは M_X と M_Y の混合であるが，M_Y 成分が優先していることがわかる。したがって Q_X および Q_Y バンドのピーク光電流の角度依存より求めた θ_X および θ_Y から，あるいは θ_Y の代りに Soret バンドより求めた θ_S とからポルフイリンリングとポルフイリン膜との角 $\beta=47°$ が求まる。蒸着膜内でポルフイリン分子が平均的に 40°~50° で配向しているというこの結果は驚きであると同時に，フイトール基および中心金属 Mg をもたない methylphorbide-a 分子も液晶中で配向していることが報告されている[3]こととと関連して重要なことである。

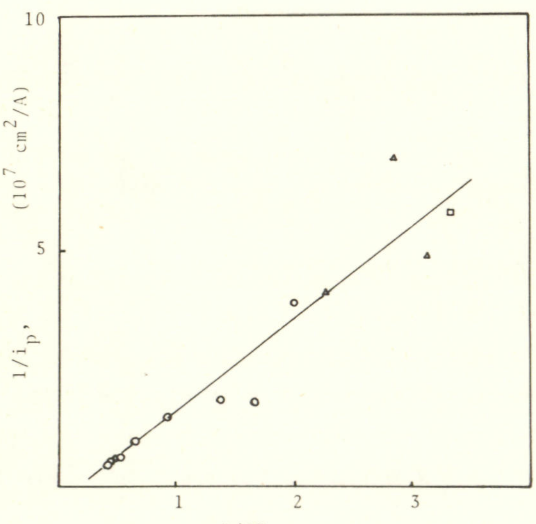


図1. Plots of $1/i_p$ vs. 1/OD for the action spectrum of Al/Mg(p-OCH$_3$)TPP/[Fe(CN)$_6$]$^{3-}$, [Fe(CN)$_6$]$^{4-}$/Pt cell.

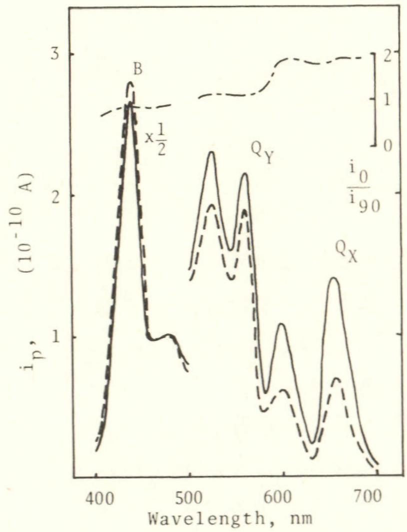


図2. Angular dependence of the action-spectrum for the Al/(p-OCH$_3$)TPPH$_2$/Ag cell. ——— 0° and – – – 90°.

1) F.J. Kampas, K. Yamashita, and J. Fajer, Nature, 284, 40 (1980).
2) K. Yamashita, K. Miyoshi, A. Osuka, and H. Suzuki, Chem. Lett., 1980, 627.
3) R. Journeaus and R. Viovy, Photochem. Photobiol., 28, 243 (1978).

D107

鉛フタロシアニン蒸着膜電極上の光照射下電極反応

電気通信大学 電気通信学部　中田和夫，安永均

目的　光照射下の鉛フタロシアニン蒸着皮膜電極の光照射下の電極反応を調べる目的で酸化還元色素，補酵素その他を溶質とする水溶液で同上電極を作用電極とするサイクリックボルタンメトリーを実施した。鉛フタロシアニンは緑色の水に不溶な物質で，その蒸着皮膜は比較的長波長の可視光ならびに近赤外領域の光を照射すると光電導性を示す。光電導は雰囲気，とくに酸素の存在に強く依存し，皮膜に吸蔵された酸素は色素分子の励起三重項状態と charge transfer complex をつくる。光電導に関わる hole-like carrier は三重項状態と酸素との間の弱い結合状態（エネルギー準位）にある電子の価電子帯への熱的な励起でつくられる。三重項状態は光照射による直接的な励起でつくられるだけでなく，項間交叉を経て励起一重項からもつくられる。光電導の波長依存性は 897 nm と 1220 nm に吸収極大を示し，それぞれ，singlet exciton と triplet exciton に対応している[1]。葉緑体の光エネルギー固定の機能と対比する意味から NAD^+（ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドの酸化体）の光電解還元反応に注目し，つぎに近赤外領域の光の電極反応への寄与をみるため，極めて還元され易い物質であって，しかも mediator として古くから使われているメチルビオローゲンとも活性部位の構造上の関連をもつルシゲニンの光電解還元反応に着目して研究を進めることとした。

方法　サイクリックボルタンメトリーには日厚計測のポテンショガルバノスタット NPGS-301，ファンクションゼネレーター NFG-3，対数変換器 NL-1 および理研電子 XY 記録計 D-72B を用いた。酸化還元電位だけの測定には日厚計測エレクトロメーター NE-1 も補助的に用いた。光源は映写機用ハロゲンランプ Sylvania JC24V-150W で，波長の電極反応に及ぼす効果の概略を掴むため，東芝色ガラスフィルター V-VO55，V-V42，V-R60 の3枚を使って比較した。鉛フタロシアニン皮膜電極（以下 PbPc 極と略記）は酸化インジウム透明電極（松崎真空皮膜(株)）を基体とし，真空下で室温での蒸着でつくった。反応の試験対象としての酸化還元系は前記の2物質を含めて，他のものも一律に 100 mg/l の単味水溶液だけを取り扱い，濃度，pH の影響をみるのは今後の課題とした。サイクリックボルタンメトリーは対極を白金，比較電極を銀塩化銀電極とし走査範囲は −500～+500 mV，−600～+400 mV，−700～+300 mV など走査域を 1V にとり，scan rate は 6 S/V で一定とし，再現性の良い多重掃引を主とした。暗電流を増巾してらくに検出できる状態にすると，光電流が比較的に大きいため，NPGS-301 の保護回路が作動することが多く，従って，大部分のボルタモグラムの掃取では電流の出力はいったん対数変換器 NL-1 をとおして XY 記録計に入力して行った。

結果　単味溶液を用いた関係もあり，PbPc 極が示す酸化還元電位（rest potential）は drift を伴い，確かな定常値を得るのは困難であるが，光照射の on, off に伴う遷移過

程のshiftの巾に関しては再現性は良い。ルシゲニンは代表的な化学発光物質として知られているが，元の状態は2価の陽イオンの硝酸塩であって，これが一電子的還元をうけるとカチオンラジカルを生じる点，メチルビオローゲンの電解還元の場合と軌を一にする。[2)]
銀塩化銀電極を比較電極とする酸化還元電位の測定ではPbPc極は一般に正極（カソード）として動作する。その性質はほぼ白金極に近いといえるが，光照射をうけないPbPc極の示す酸化還元電位は白金極の示すそれよりも低い値をとる。このPbPc極に光を照射すると，白金極の示す電位をこえていくぶん高い値に移行する。このときの光照射に伴う酸化還元電位のシフトの巾は系により異なるが，おおよそ40～130mV程度で，ルシゲニン，リボフラビンなどはシフトの巾の比較的大きい方に属する。銀塩化銀電極より僅かに卑側に電位を設定し，定電位電解下で光照射のon, offを反復すると，光電流ははじめの過渡的な変化（5～10 sec）を経たのち，20～60 secで定常値に達する。光電流の経時変化のパターンには完全な再現性がある。走査域−1500～+500 mVでのNAD^+のボルタモグ

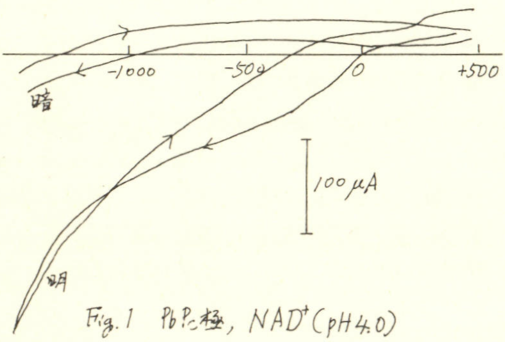


Fig. 1　PbPc極，NAD^+(pH4.0)

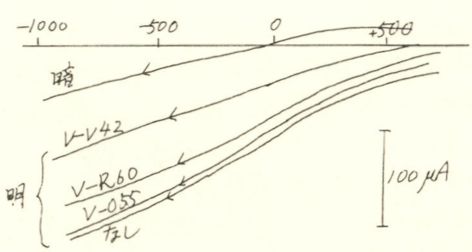


Fig. 2　PbPc極，NAD^+(単味), cathodic scan

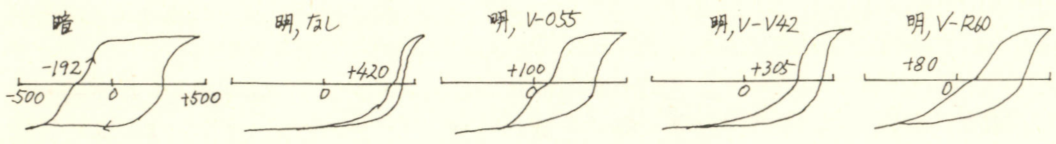


Fig. 3　NAD^+(単味)

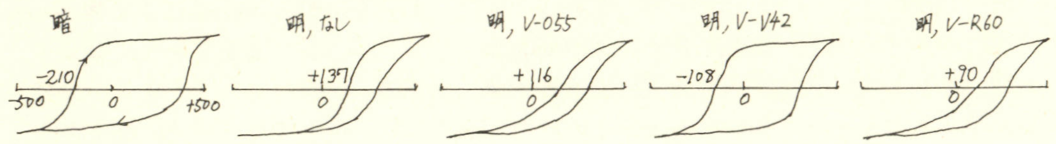


Fig. 4　ルシゲニン（単味）

ラムをFig. 3に示す。Fig. 4では色ガラスフィルター使用の効果をcathodic scanについて示した。対数変換器を使用したときのボルタモグラムをFig. 3, Fig. 4に示す。Fig. 3は青い光が光還元に有効な例で，Fig. 4は赤い光が有効な例である。

文献　1) H. Yasunaga他：J. Phys. Soc. Japan 46, 839 (1979)，2) 和田他：日化，1977，639

D108

各種フタロシアニン薄膜電極の可視近赤外光電応答とRedox剤の効果

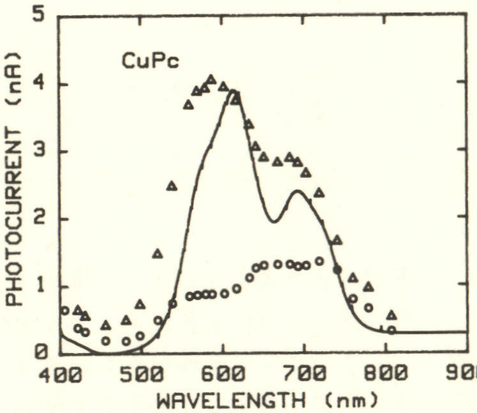
繊維高分子材料研究所　　南　　信次

1. フタロシアニン(Pc)はその構造が生体中に多く見出されるポルフィリンに類似していること、また種々の金属と錯体を作ることができそれに伴ない物性が変化することなどから、最も関心が持たれている有機半導体の1つである。さらにその有機色素としては他に比類のない化学的安定性により、有機物を用いた光学的電気的素子を目差す上で極めて魅力ある材料と言える。我々はこれまで、光電変換材料としての基礎的性質を、主として銅フタロシアニン(CuPc)を対象として調べてきたが、[1)][2)] 今回、中心原子の異なる6種のPc($CuPc$, H_2Pc, $ZnPc$, $NiPc$, $VOPc$, $PbPc$)について、その光電流スペクトルを400～1400 nmの広範囲にわたって測定したところ、幾つかの興味深い現象が観測された。このスペクトル的挙動を吸収スペクトルと比較検討することにより、Pcの物性における中心原子の効果、Pc薄膜における光電流発生機構等に関して幾つかの知見が得られたので報告し、あわせて酸素等Redox剤の効果についても言及する。なお一部、近赤外域(900～1400 nm)についての結果は既に報告してある。[3)]

2. 実験装置は前報[2)][3)]と同様である。即ち、PcをAu半透明膜(基板:ガラス)上に真空蒸着しセルの開口部にとりつけた上で、0.1M Na_2SO_4電解液を満たし、対極に白金板を用いた2電極系により測定を行なった。干渉フィルターで単色化した光を断続的(4 Hz)に試料に照射し変調光電流をロックインアンプ(PAR126)により検出した。光電流の光強度依存性からlight exponent([光電流]∝[フォトン数]^{n}におけるn)の値を得、このnと、光パワーメーター(Laser Instrumentation 17、及びUDT80X)によって得た光源の強度スペクトルを用いて、光電流値を一定フォトン数(可視域10^{13}個, 近赤外域10^{15}個)に対して補正した。これらの計算処理作図はHP45Bデスクトップコンピューター、HP9872B XYプロッターにより行なった。Pc薄膜の吸収スペクトルはCary17D自記分光光度計により測定した。

3. 図に各Pcの可視域(400～900 nm)における光電流スペクトル及び吸収スペクトルを示す。試料は(Au半透明膜/Pc/電解液)の如く2つの界面にはさまれた構造をしている訳であるが、光をAu側から照射する場合(以下case A)と液側から照射する場合(以下case B)とでスペクトルが著しく異なっていることがわかる。即ち、$CuPc$, H_2Pc, $ZnPc$, $NiPc$の4種(グループ(1))について言うと、caseBで光電流スペクトルと吸収スペクトルとが対応しているのに対し、case Aでは吸収の主ピークにあたる波長域で光電流が頭打ちになっている。一方VOPcとPbPc(グループ(2))ではこれと全く正反対に、case Aで光電流と吸収が一致し、case Bで光電流スペクトルが変形している。

Pcのような有機色素の場合、光電流はFrenkel型励起子を経由して発生しているものと考えられるが、Pc膜中に生成した励起子がすべて同程度に光電流発生に寄与するのではなく片方の界面の近傍で生成した励起子のみが有効である、と考えることによって以上の挙動



が理解できる。グループ(1)のPcの場合、Pc/電解液界面近傍の励起子が効いていて、caseAでは光がこのeffectiveな領域に到達するまでに吸収されて弱くなり、しかも吸収ピーク波長の光ほどこれが顕著におこる為スペクトルの変形が生ずる。一方caseBでは光が直接この界面に達する為吸収に対応した光電流が生ずるものと考えられる。Pc/電解液界面が有効であるということは、この界面近傍に励起子解離を促すような要因、例えば内部電場のようなもの、が存在することを示す。グループ(2)のPcでは、逆にAu/Pc界面近傍にそのような要因が存在することになる。グループ(2)の2つのPcは吸収スペクトルの点でも他の4つと著しく異なっており、このことと光電流発生部位の相違とが対応していることは興味深い。PbPcがPb原子が片側につき出た非平面構造であること、[4] VOPcも中心が異核2原子である為非対称構造にならざるを得ないことと考えあわせると、以上のような挙動の相違はPcの分子構造の違いに由来しているとも推測できる。

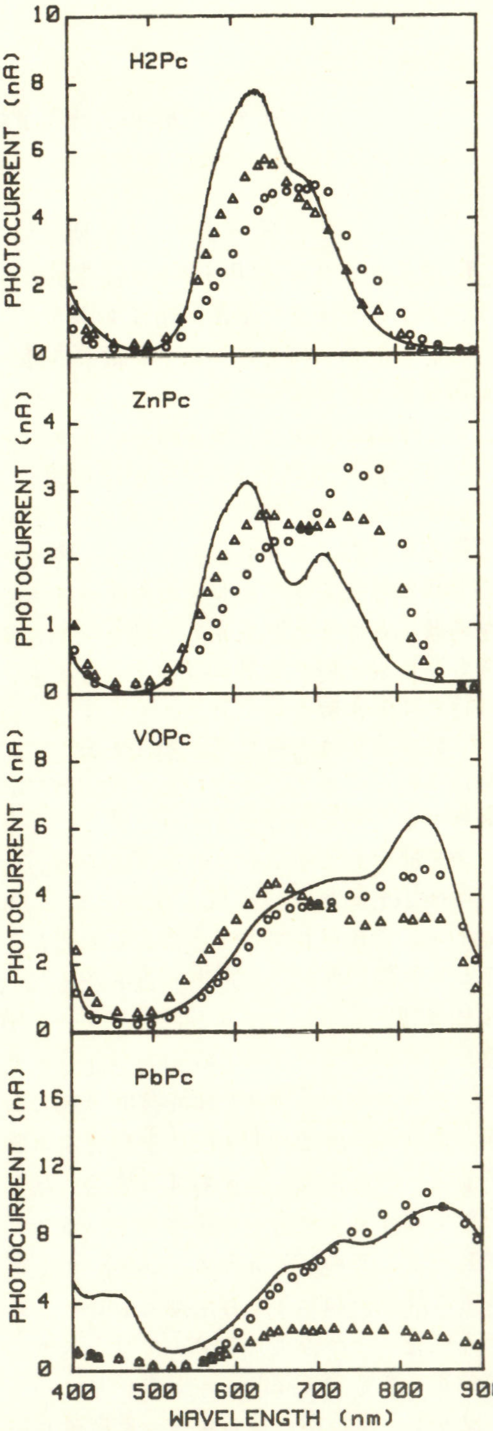
ZnPcにおける光電流スペクトルの特異的変化、Redox剤の効果等については当日報告する。

1) N.Minami et al., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 83, 476 (1979).

2) N.Minami, J.Chem.Phys. 72, 6317 (1980).

3) 南, 日本化学会第42秋季年会 2M11 (1980).

4) K.Ukei, Acta Cryst. B29, 2290 (1973).



○ ○ ○ Au側照射光電流スペクトル(case A)
△ △ △ 液側 〃 〃 〃 〃 (case B)
—— 吸収スペクトル

D109

半導体粉末光触媒によるバイオマスからの水素発生

分子科学研究所　○坂田忠良，川合知二，橋本和仁

はじめに　地球上での全光合成産量は，炭素に換算して 5×10^{10} ton/yearと推定されている。この量は，人類の総エネルギー需要の6～10倍に相当するエネルギーといわれている。このような巨大なエネルギーが毎年，植物や光合成細菌によって，太陽エネルギーから獲得され，固定されていることを考えるとき，その能力に畏敬の念を感じざるをえない。この植物等の光合成能力を利用して，燃料を得ようとする試みが各所にある。カルビンによる生長速度の速い C_3 植物の利用，石油植物の栽培，あるいはトリブッチによるイオウ細菌の利用の提唱等である。これらのバイオマスから燃料をとり出す一般的方法は嫌気的発酵によるメタンやアルコール製造，あるいは石油植物からの炭化水素の抽出が考えられている。しかし，たとえば発酵法1つをとってみても，装置の殺菌処理，温度制御等のめんどうさや，アルコール発酵の場合には，蒸留濃縮に多大の重油を燃やさなければならない等の問題点が指摘されている。我々は，半導体光触媒を用いて木くず，棉，草，海藻，藻，油脂，糞尿等のバイオマスと水から，光エネルギーによって水素を作ることを見いだした。この方法の原理は非常に簡単であり，一般性を持ち，応用への発展性を含んでいる。

実験

光触媒としては，粉末 TiO_2（直径0.2μm，99.99%，フルウチ）を用いた。光触媒の活性を増加させるため，K_2PtCl_6（0.5g）を水-エタノール（20%，100ml）にとかし，TiO_2（5g）を加え，脱気後，500WのXeランプで照射しながら，光化学的に TiO_2 表面に沈着させた（光電析法）。このようにして作った光触媒をバイオマスを入れた水（中性 or 5M NaOH）に入れ，脱気後，500W Xeランプで照射した。このとき，気泡がブク，ブクと発生した。これを四重極質量分析計で分析した。いくつかの試料についてはスチーム・ガスクロ（大倉電機）を用いて，水中の生成物を分析した。

結果

−197℃トラップにかからないガスは，ほとんどの場合 H_2 であった。たまに CH_4 を同時発生する試料もあった。表1に種々のバイオマスからの水素発生と380nmの単色光を用いたときの水素発生の量子効率を示す。NaOHのようなアルカリを加えると著しく増大した（2～10倍，表1）。カセイソーダは生体組織を膨潤させることが知られている。このため，分解されやすくなったことと，$OH^- + P^+ \rightarrow$

Photocatalytic Reaction of TiO_2

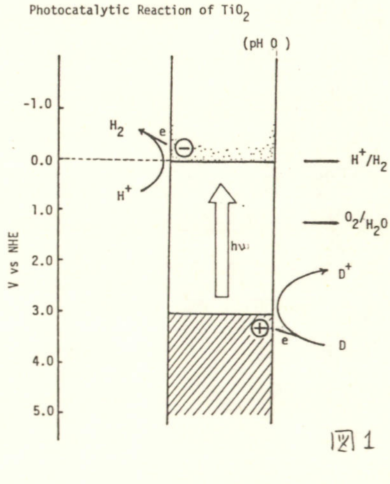


図1

T.SAKATA, T.KAWAI, K.HASHIMOTO

・OHの反応で表面に生成した・OHが水素引き抜き(酸化)に寄与しているためと考えられる。-197℃でトラップされた成分には，C_2H_6，CH_3OH，C_2H_5OH，$(CH_3)_2CO$，NH_3のようなものが検出された(表1)。生成物の量と種類はバイオマスの種類に依存した。このことは，水素発生にいたる分解の途中で，バイオマスを構成するでんぷん，セルロース，リグニン，たんぱく質，脂肪が分解されていることを示す。中性条件ではかなりのCO_2の発生がみられるのでC，H，Oから構成される化合物は，最終的には，完全に分解され，CO_2になるものと思われる[1)]。図1にフラットバンド条件でのTiO_2のバンド構造を示す(pH0)。この図でわかるのは，TiO_2の伝導帯の底は，水素発生の電位ぎりぎりのところに位置するが，価電子帯は非常に深く位置しているため，酸化能力が非常に強いことである。酸化触媒であるRuO_2より水素発生触媒であるPtの方が，この場合効果的であるが，それは律速になっている水素発生速度を増大させるためであると考えられる。このように各TiO_2微粒子が局場電池として働き，水が還元されているという根拠は，軽水の代りに重水(D_2O)を用いたとき発生するのはほとんどD_2である。たとえば木棉のとき $D_2(m/e=4)：DH(3)：H_2 = 92：6：2$ である。また砂糖を完全分解すると，$H_2：CO_2 \fallingdotseq 2：1$で，反応式から期待される値に一致する。このことは，形式的にいえば，水が酸化剤として反応に関与していることを仮定しないと説明できない。ここで1つ注意すべきことは，これらの反応では，たいていの場合，光エネルギーをたくわえていないことである。むしろ有機物のエネルギーを水素のエネルギーに改える改質反応といった方がよい。例えば，右にグルコースの反応を例にとってある。この式をみるとわかるように光エネルギーの取り込みは植物にまかせており，(2)式の光触媒反応は，グルコースのもつエネルギーをほとんど失うことなく水素に変換していることがわかる(全反応は水の分解になっていることに注意。)。

表1

Photocatalytic Hydrogen Production from Biomass

material	H_2 (μmol)* neutral	H_2 (μmol)* 5M NaOH	Q.Y. at 380nm 5M NaOH	Other Products
Cotton (Cellulose)	21	200	1.5 %	C_2H_6, $(CH_3)_2CO$, C_2H_5OH
Soluble starch	154	170	1.3	
Sweet potato	39	378	2.8	CH_3OH, $(CH_3)_2CO$
Wood (Cherry)		148	1.1	C_2H_6, CH_3OH, $(CH_3)_2CO$
Grass (White Dutch clover)	54	142	1.1	CH_4, CH_3OH, C_2H_5OH, NH_4 $(CH_3)_2CO$
(Golden-rod)		55	0.4	CH_3OH, NH_3
(Water hyacinth)		101	0.7	NH_3
Lignin	12	77	0.6	
Fatty oil	72	212	1.6	C_2H_6
Seaweed (Wakame)	74	166	1.2	NH_3
Human urine		228	1.7	NH_3, $(CH_3)_2CO$

* 10 h irradiation by a 500W Xe lamp

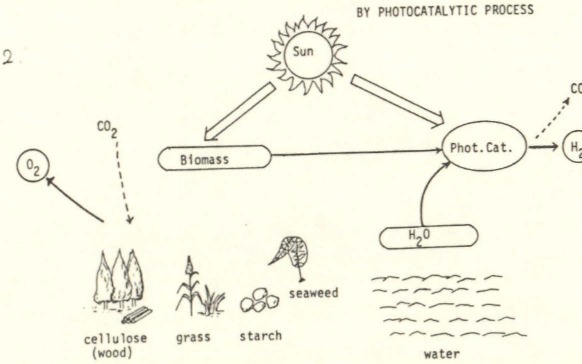
Photocatalyst: Pt(4%)/TiO_2

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{green plants}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad .....(1)\ \Delta G^0 = 2870\text{kj/mol}$$

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \xrightarrow{\text{phot.cat.}} 6CO_2 + 12H_2 \quad ......(2)\ \Delta G^0 = -\ 32\text{kj/mol}$$

図2

HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS BY PHOTOCATALYTIC PROCESS



参考文献

1) Nature, 286, 474 (1980)

D110

キノン化学修飾電極のPhotoelectrocatalysis

東北大学薬学部　○藤平正道・田崎誠亮・長　哲郎

1．電極表面を化学修飾することにより電極反応を促進する、いわゆるエレクトロキャタリシスの研究は近年盛んに行なわれており、演者らも種々のポルフィリン化学修飾電極の酸素還元の触媒作用を検討してきた。本研究では電極表面上に固定した化学種を光励起することによりその反応性を増大させ、この励起種を触媒として暗所で高い過電圧を示す電極反応を容易に進行させることを試みた。励起種の反応性の増大は種々の形で見い出されているが、ここでは古くから知られているベンゾフェノンやキノン等の励起状態における水素引き抜き能の増大に着目し、キノン化学修飾電極を製造し、光照射下での励起キノンによるH引き抜き反応により開始するアルコールの光触媒電極酸化反応を検討した。

2．電極の化学修飾はグラシーカーボン電極を用いてScheme 1に示す反応により行なった。光電極反応の測定は全てLiOH飽和0.1 M $LiClO_4$イソプロパノール溶液を用い、白金を対極、SCEを参照電極として通常のポテンショスタットにより行なった。分光した光は化学修飾電極では石英窓を通して溶液側より、溶液中にキノンを含む系では炭素透明電極を通して電極の裏側より照射された。

3．図1には、a)研磨後、b)$KMnO_4$酸化、c)アントラキノン(AQ)修飾(CC経由)、d)カテコール(BQ)修飾のグラシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムを示した。A

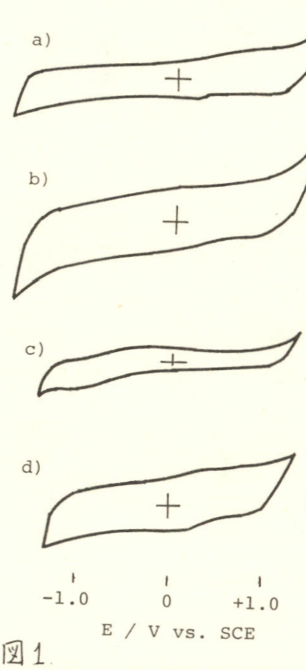
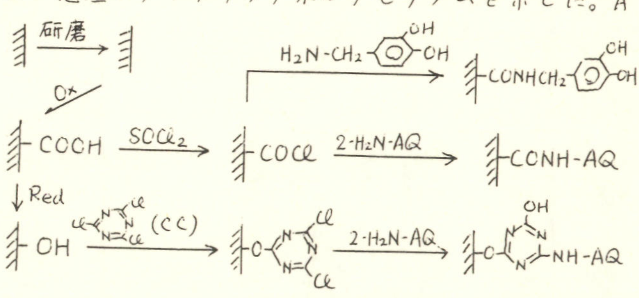


図1



Scheme 1　キノン化学修飾電極の製法

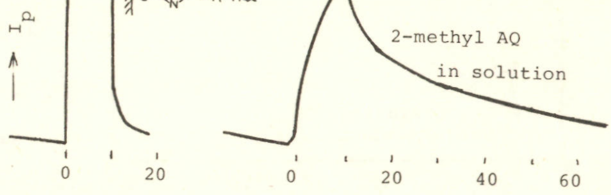


図2　光電流－時間曲線

Q修飾電極では −0.7V を中心に酸化波と還元波が0.5V以上離れて現われているが、BQ修飾電極では +0.2V 付近に比較的可逆な波を示している。したがってAQ修飾電極では 0Vより、BQ修飾電極では +0.5Vより正側の電位で表面のキノンは酸化状態で存在している。したがってこれらの電極を光照射すれば、励起されたキノンはScheme 2 の反応式(1)〜(5)に示された光化学反応によりイソプロパノールを酸化してアセトンとなし、それ自身はヒドロキノンに還元されるが、(6)式に示した電極反応により再酸化されるので(1)〜(6)式の反応を繰り返し、結果的にはイソプロパノールをこれらの電位で酸化することができる。図2には溶液中に2−メチルアントラキノンを含んだ系とAQ修飾電極での光電流−時間曲線を示した。溶液中にキノンを含む系では生成したヒドロキノンの電極面への拡散のため修飾電極上のようなステップ応答を示していない。図3にはAQ修飾電極の光電流スペクトルを修飾前の 2−アミノアントラキノンの吸収スペクトルと共に示した。図中黒マルで示した光電流スペクトルは$KMnO_4$酸化しただけの電極の光電流スペクトルである。これらはいずれも 0Vで測定されたが、酸化された電極でも観測されたバックグランド光電流は電位の増大に伴って増大した。AQ修飾電極では300nm付近では吸収スペクトルと同様なスペクトルを示しているが短波長側(250nm)のピークはかなり低下している。一方BQ修飾電極では酸化体のo−ベンゾキノンは300〜400nmに吸収があるが+0.5Vで測定された光電流スペクトルは300nm付近にピークがあり、酸化しただけの電極の光電流スペクトルとほぼ一致した。

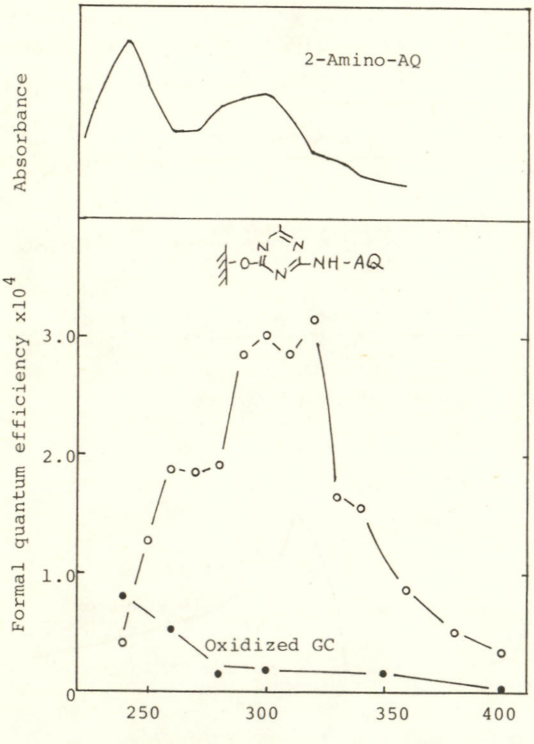
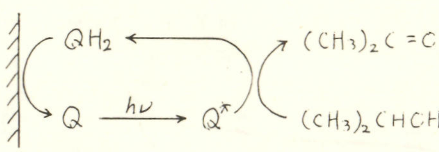


図3. 光電流スペクトル



光化学反応

$$Q + h\nu \longrightarrow Q^* \quad (1)$$

$$Q^* + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow QH\cdot + (CH_3)_2\dot{C}OH \quad (2)$$

$$Q + (CH_3)_2\dot{C}OH \longrightarrow QH\cdot + (CH_3)_2C{=}O \quad (3)$$

$$2QH\cdot \longrightarrow Q + QH_2 \quad (4)$$

(1)+(2)+(3)+(4)

$$Q + h\nu + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow QH_2 + (CH_3)_2C{=}O \quad (5)$$

電極反応

$$QH_2 \rightleftharpoons Q + 2H^+ + 2e \quad (6)$$

全反応 (5)+(6)

$$(CH_3)_2CHOH + h\nu \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + 2H^+ + 2e \quad (7)$$

Scheme 2. キノン化学修飾電極上でのアルコールの光電極接触酸化反応

D111

長鎖アルキルメロシアニン被覆電極における会合体バンド形成と光電流増加

○水谷 文雄，吉浦 昌彦，津田 圭四郎，入山啓治
（繊維高分子材料研究所）

1．緒言

Fig.1に示す長鎖アルキルメロシアニン色素薄膜を，キャスト法により，SnO_2 あるいはIn_2O_3透明電極上に作製した電極は，中性[1]あるいはアルカリ性の溶液中に浸した場合，吸収スペクトルが著しく変化する。この変化は，これらの溶液中で，色素が会合体を形成することに起因するものと考えられる。また，この吸収スペクトル変化に伴ない，色素電極における光電流の値は，著しく増大する。ここでは，アルカリ処理による色素電極の吸収スペクトル変化と，光電流増加について報告する。

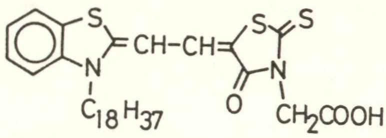


Fig.1

2．実験

色素のクロロホルム溶液を透明電極上に滴下し，溶媒を除去することにより，色素電極を作製した。通常，色素の表面濃度は$3\times10^{-8}mol/cm^2$である。アルカリ処理用の溶液は，0.1M NaOH（Merk.GR）とし，電気化学的測定は，0.5M HCl（Merk，Suprapur）中で行なった。他の実験条件は，既に報告したもの[2]と同一であり，光電流の測定は，通常，光を透明電極側から照射して行なった。

3．結果

3.1．吸収スペクトル変化

Fig.2(a)は，色素のクロロホルム溶液(0.14 mM)，(b)は色素のキャスト膜の吸収スペクトルを示す。また，Fig.(c)，(d)，(e)，および(f)は，それぞれキャスト膜を0.1M NaOH中に浸した後，(c)5分，(d)15分，(e)30分，および(f)240分経過時の吸収スペクトルを示す。NaOH処理により，590nm付近に小さいピーク，および620nm付近に大きな鋭いピークを得る。410nmおよび570nm付近に等吸収点が観測される。

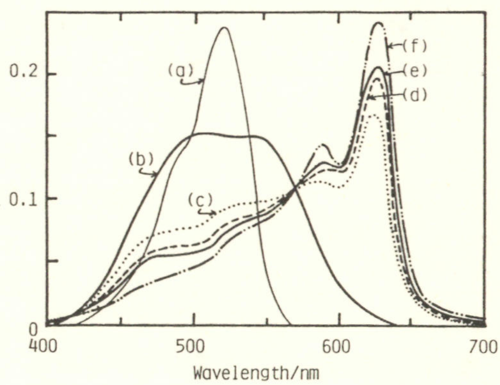


Fig.2

240分アルカリ処理を行なった膜をクロロホルムに溶解し，TLCで分析した結果，分解生成物は全く認められなかった。また，Fig.3に例を示すような類似の化学構造を有する色素は，アルカリ処理により赤色バンドを形成しなかった。このことは，赤色バンドの形成が，単純なプロトンの付加，脱離などの反応でないことを示しており，何らかの会合体形成によりスペクトル変化が生じたものと推定される。Fig.2に示される通り，620nm

F.MIZUTANI，M.YOSHIURA，K.TSUDA，K.IRIYAMA

の吸収ピークは、鋭く、長鎖アルキル置換シアニン色素等の累積膜系で報告されているJ-band[3]に、その外観が類似している。しかし、J-bandに特有な強い蛍光は現在、確認されておらず、この赤色バンドの構造については、さらに検討を要する。

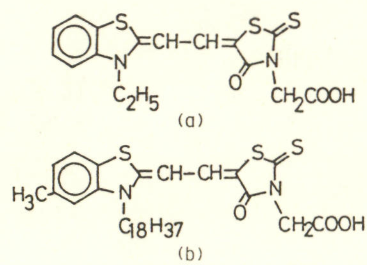


Fig. 3

3.2 光電流変化

ここでは、アルカリ処理を全く行なわぬ電極(E1)および30分間アルカリ処理を行なった電極(E2)の両者について、0.5M HCl中で光電流の測定を行なった。E1、E2共0.5M HCl中では、100分程度の間、ほとんど吸収スペクトルの変化は認められなかった。Fig.4に(a)E1および(b)E2における光電流スペクトルを示す(0.3V vs. SCE；1×10^{15} photons/$cm^2\cdot s$)。両電極共、熱力学的電位より0.6V程度貴な電位域で、水素発生に基づく[4]カソード光電流が観測されるが、その値は、E2の場合、E1よりはるかに大きい。この光電流増加は、電極の吸光度の低下している410～570nmの波長領域においても著しく、例えば、500nmにおける量子効率は、E1での値、3×10^{-4}から、E2では9×10^{-3}と増加している。

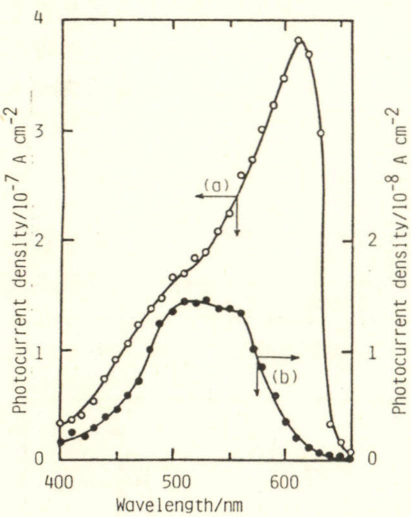


Fig. 4

会合体バンド形成に伴うこの光電流増加の機構については未だ不明な点が多いが、会合体形成に伴ないキャリアのモビリティが大きくなることがその一因と推測される。例えば、i－E曲線において、暗時における電極のカソード電流の起ち上りは、E2の方がE1より鋭いという結果を得ている。また、Al/色素+アラキジン酸混合累積膜/Alのデバイスにおいて、フォトコンダクティビティが、会合体形成と共に著しく大きくなっていることが明らかとされている[5]。光強度Iと光電流iとの関係は、E1では、$i\propto I^{0.95\sim1.0}$に対し、E2では、$i\propto I^{0.70\sim0.75}$と、会合体形成により、光電流の光強度依存性は小さくなり、会合体形成により、かえって、深いトラップ準位が増加しているものと推定される。

現在、上記の通り、色素電極の吸収スペクトル変化と、それに伴う光電流増加の機構の詳細は不明であるが、ここで得られた知見は、より高効率で長波長領域を有効利用しうるエネルギー変換系の構成に有用であろうと考えられる。

有益な討論を行なって下さった電総研、杉道夫氏、ならびに色素を合成して下さった日本感光色素研究所、安井茂夫氏に感謝する。

1) 吉浦、水谷、入山；日本化学会第42回秋季年会講演(1980.9)
2) 水谷、吉浦、入山；電気学会電子デバイス技術研究会(1980.5)他
3) 例えば、D. Möbius, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 848 (1978).
4) F. Mizutani, M. Yoshiura, and K. Iriyama, J.C.S. Chem. Comm., 1980, 393.
5) M. Sugi, S. Iizima, and K. Iriyama, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.

D112

ジチオオキサミド銅(II)配位高分子膜の光電気化学的挙動

徳島大学工学部　金崎英二，前田淳，岡本富美夫，神田精一

1. 目的　配位化合物は，配位子，中心金属，或いは両者の相互作用に帰因される多様な性質を持つ事は良く知られている。種々のN置換ジチオオキサミド（RNH(S=)C–C(=S)NHR）は，金属と化学的に安定なキレートを生成する事から，生成したこの化合物（R_2-dtoa-Cu(II)）は，配位化合物の，固体論的電気化学的性質を知る上での一つの典型例であると考えられる。我々は，上述の配位子と銅(II)との，銅(II)を介した二次元の高分子（配位高分子）単分子膜を気水界面で合成し，これを半導体（ネサ膜）表面に累積したものを電極とし，前報[1]に続いて，水の光増感電解酸化をサイクリックボルタンメトリーにより検討した。又，微分容量を測定し，表面状態についての知見を得た。

2. 実験　配位子としては，前報と同様に，N,N'-ジラウリルオキシカルボニルメチレンジチオオキサミド（$R=-CH_2COOC_{12}H_{25}$）を用い，Langmuir-Blodgett法によりY膜と1層又は11層累積した。又，今回は，安定な単分子膜を形成することが良く知られているアラキジン酸（$CH_3(CH_2)_{18}COOH$）を，配位子に対し2倍量含む膜を累積し，その効果を調べた。サイクリックボルタンメトリーについては，光電流のみを検知する為にリッツー製ST-502ロックインアンプによる位相検波法を用いた。累積条件，電位規制下の実験条件の詳細については前報[1]を参照されたい。装置の概略図をFIG.1に示す。微分容量は，YHP-4256B交流ブリッジを用いた。測定周波数は1kHzである。被測定系，リード線等には，静電遮蔽を施し，又，浮遊容量の変化は極力抑え，精度の向上に留意した。

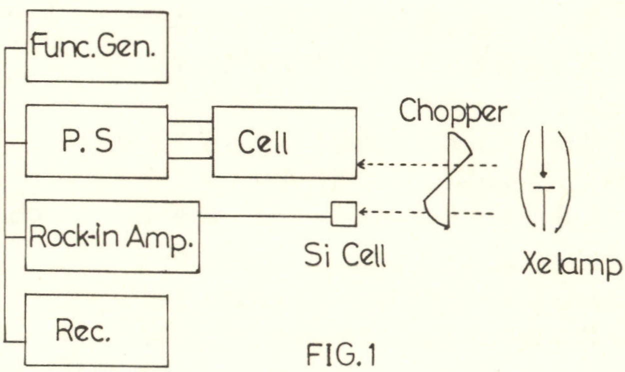


FIG.1

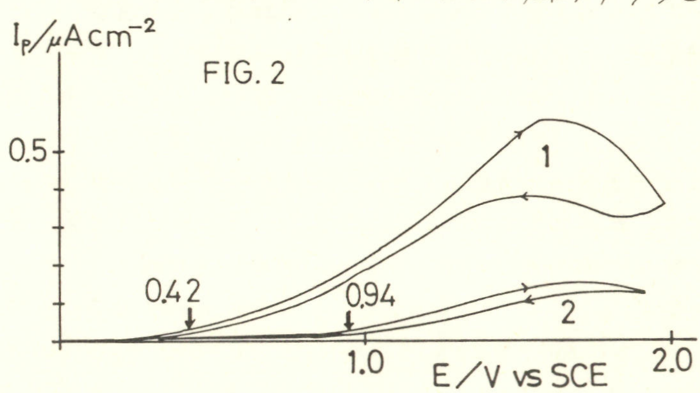


FIG. 2

3. 結果　FIG.2に，位相検波法により得た累積膜付きネサ膜電極（曲線1）及びネサ膜電極（曲線2）の

E.KANEZAKI, S.MAEDA, T.OKAMOTO, S.KANDA

サイクリックボルタノグラムの一例を示す。縦軸は電流密度，横軸は電極電位である。図中に示す矢印上の数字は，光電流密度が 0.025 $\mu A\ cm^{-2}$ における電位(vs. SCE)を表わすが，累積膜を11層累積する事によりこの値は約0.5V卑な電位へ移動し，膜による増感が見られる。電流密度の最大値についても，累積膜付き電極の方が5~6倍に増大している。この事は配位高分子膜の光励起状態を経由した，膜から半導体表面への電子移行が，効率良く起こっている事を示しており，興味深い。しかし，増加の割合は，照射光に対する試料の幾何学的配置が，試料交換時に多少異なる為か，一定ではない。又，電流密度に見かけ上極大値が現われるのは，O_2 ガス気泡の吸着による有効電極面積の減少によるものと考えられる。アラキジン酸の添加については，顕著な効果は見られなかった。 FIG.3 に累積膜11層付きネサ膜電極，1層付きネサ膜電極，及びネサ膜電極等3種の作動極に対するショットキー・モット曲線より得られたフラットバンド電位のpH依存性を示す。ネサ膜電極の場合は，単位pH当たり約 −0.058V の勾配が得られ，これは理論値と一致するが，他の2種の膜付き電極の場合は，いずれもこれとは逆の傾きを示す。この事は①膜による電気二重層構造の変化②pH値に依存した膜の変化等を示唆するものではあるが，詳細は不明である。

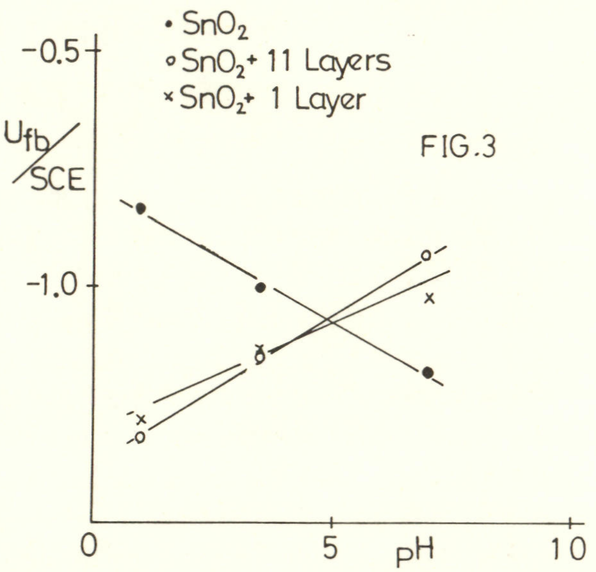
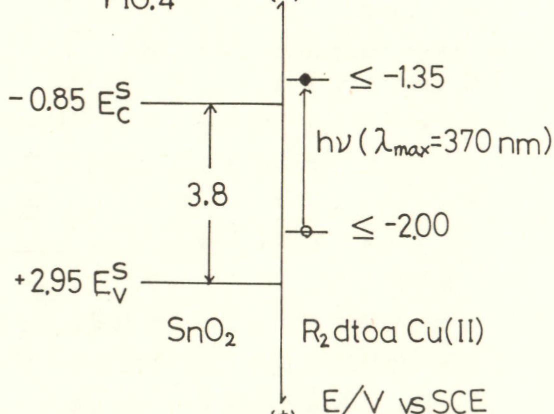


FIG.3

FIG.4



累積層数によるフラットバンド電位の変化は実験誤差の範囲内であろうと思われる。猶，ネサ膜電極について，ショットキー・モット曲線より得られたドナー濃度は約 3.4×10^{17} 個 cm^{-3} である。FIG.3より pH 1.0におけるネサ膜電極，累積膜11層付きネサ膜電極のフラットバンド電位が，各々 −0.85V，−1.35V である。又，半導体の伝導帯の下端が，そのフェルミ準位にほぼ等しく(n型)，膜付き電極のフラットバンド電位が，最低励起状態の下限を与えるとすると，ネサ膜と累積膜との界面におけるエネルギー図はFIG.4の如く与えられる。図中のネサ膜のバンドギャップは文献値であり，累積膜の励起エネルギーは，吸収スペクトルの吸収極大における波長を用いて表わした。この結果から，表記配位高分子累積膜についても，ローダミンB等と同様，その光励起状態を経由して，半導体の伝導帯へ電子を注入する光増感作用のモデルが適用できると考えられる。

(1) 金崎，池の上，神田 電気化学大会講演要旨集 B208 (1979. 秋) 東京

D113

半導体表面に吸着したルテニウム錯体からの発光

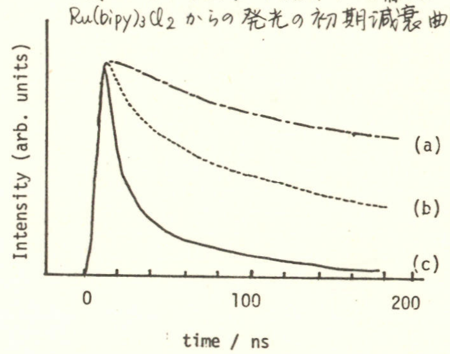
分子科学研究所
*東邦大 理.化 ○橋本和仁,川合知二,坂田忠良,*梶原峻

〈序〉 近年太陽光の化学エネルギーへの変換という問題が注目をあびている。我々は半導体粉末光触媒を用いた水,あるいは水と有機物からの水素発生を試みている[1]。しかし現在利用できる安定で効率の良い半導体はそのバンドギャップが大きく,太陽光スペクトルのうち近紫外部より短波長の光しか利用できないという制約がある。この問題を克服する一つの方法として半導体の色素増感が考えられる。色素増感のより良い系を得る為にはその機構についての深い考察が必要であると思われる。このような見地から,本研究では半導体粉末(TiO_2, SnO_2, ZrO_2),絶縁体粉末(SiO_2)上に$Ru(bipy)_3Cl_2$を吸着させ,この色素からの発光減衰及び発光スペクトルを観測し,色素から半導体への電子移動過程,さらに吸着状態に対する考察を行なった。

〈実験〉 市販,あるいは精製$Ru(bipy)_3Cl_2$の水溶液又はアルコール溶液を高純度(99.99%) TiO_2, SnO_2, ZrO_2 およびSiO_2粉末と混合した後,真空乾燥させたものを石英板にはさみ,Oxford 連続フロー型クライオスタットにセットし,真空排気(約10^{-3}mmHg)しながら室温あるいは液体窒素温度で測定を行なった。色素の吸着量は1mg/1g 半導体(絶縁体)粉末である。励起光源は Molectron N_2 レーザー(UV-22)励起色素レーザー(DL-II)の450nm光(色素7D4MC)を用いた(パルス幅6~8ns)。寿命測定はHTV-1P28及びR-636をフォトマルとして用い Sony-Tektronix 7904(500MHz)あるいは7104(1GHz)シンクロスコープを用い,スペクトルの測定はPRRボックスカー(Model 162)を使った。

〈結果〉 $Ru(bipy)_3Cl_2$は比較的強く,かつ寿命の長い発光を示し,その発光は中心金属からリガンドの三重項へのCT遷移とされている[2]。溶液(H_2O soln. 又はエタノール-メタノール混合溶媒)の場合の発光は指数関数的に減衰するのに対し,各種粉末上に吸着させた場合の減衰はかなり複雑な挙動を示す。

図1 半導体及び絶縁体粉末に吸着した $Ru(bipy)_3Cl_2$ からの発光の初期減衰曲線



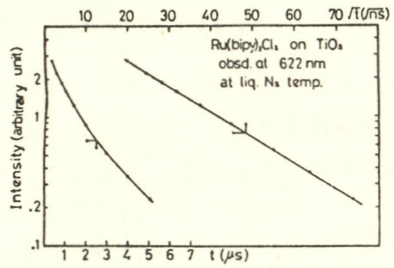
(a) on SiO_2 (b) on ZrO_2 (c) on SnO_2
at room temp.
obs. at 620nm

図1にSnO_2, ZrO_2 及びSiO_2粉末上に吸着させた$Ru(bipy)_3Cl_2$の励起直後の発光減衰曲線を示す。図に示すようにSnO_2の場合は励起光パルス幅以内に減衰する非常に速い成分が主として存在し,さらにゆっくり減衰する成分がある。これはTiO_2の場合も同様である。しかし,SiO_2粉末上では遅い成分のみしか観測されない。又,ZrO_2では速い成分が僅かにあるが主として遅い成分からなっていることがわかる。これらの減衰の速い成分と遅い成

K.HASHIMOTO, T.KAWAI, T.SAKATA, KAJIWARA

分の初期強度（pre-exponential factor）の比を室温と液体窒素温度のそれぞれの場合について表1に示す。　さらに遅い成分の減衰も単純な指数関数では表わせず微結晶状態、及び SiO_2 粉末上では2ないし3の指数関数の重ねあわせとして表わせるのに対し、TiO_2, SnO_2 上では $\exp(-\sqrt{t/\tau_0})$ の形の特徴的な減衰形式となっている（図2）。　一方、この遅い成分の発光スペクトルは TiO_2, SnO_2 上では比較的振動構造が明瞭に見られるのに対し SiO_2, ZrO_2 上では振動構造はほとんど観測されない。

図2. $Ru(bipy)_3Cl_2$ on TiO_2 の発光の遅い成分の減衰曲線



＜考察＞　図3に各半導体の $Ru(bipy)_3Cl_2$ のエネルギー準位推定図を示す。これは水溶液中の値であり、本研究での条件（真空又は気相中）にはそのまま適用できないが、一応の目安としては充分使えると考えられる。TiO_2, SnO_2 の伝導帯は $Ru(bipy)_3^{3+}/\overset{*}{Ru}(bipy)_3^{2+}$ のレドックスレベルよりも低レベルにあり、励起色素から半導体への電子移動が可能であると推定できる。このことから TiO_2, SnO_2 上に吸着した $Ru(bipy)_3Cl_2$ の発光のうち非常に速い減衰は主として励起分子から半導体への電子移動が消光過程として関与していると考えられる。絶縁体である SiO_2 の場合は速い成分が観測されないという実験事実もこの解釈を支持している。一方、ZrO_2 の伝導帯は $Ru(bipy)_3^{3+}/\overset{*}{Ru}(bipy)_3^{2+}$ のレドックスレベルより上に存在するが速い成分が少し観測されている。これは ZrO_2 には実際には伝導帯より下に電子のアクセプター準位（表面状態）が存在していると考えられ、この準位への電子移動が起こる為速い成分が現われると考えている。しかしながら速い成分に対しては色素間の相互作用による濃度消光の寄与も少しあると考えられ、この点さらに厳密な実験が必要である。又、TiO_2, SnO_2 粉末上で観測される遅い $\exp(-\sqrt{t/\tau_0})$ で減衰する成分は吸着している分子の Frenkel 型励起子の拡散と消光中心（主として電子移動）での消光を示唆している。さらに SiO_2 粉末上，微結晶状態において主な発光成分は非常に長い寿命を持っているが、これは $Ru(bipy)_3Cl_2$ 錯体のリガンドの動きが制限され無輻射遷移が小さくなっている為と考えられる。このように時間分解法による発光の測定は動的な過程を調べる上で有効な手段となり得、多くの情報を与えてくれるものと考えられる。

図3　エネルギー準位の概念図

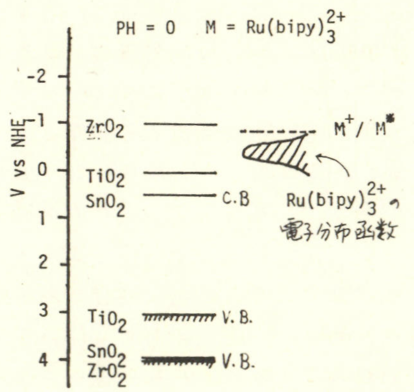


表1. 発光の遅い成分の速い成分の pre-exponential factor の比

sample	I_{fast}/I_{slow} at room temp.	I_{fast}/I_{slow} at liq. N_2 temp.
on TiO_2	1.8	1.0
on SnO_2	2.2	1.5
on ZrO_2	0.45	0.31
on SiO_2	C	0

obs. at 620 nm
typical error 50 %

(1) Nature, 286, 474 (1980)　(2) JACS, 91, 253 (1969)

D114

SnO_2電極の色素増感挙動に及ぼす色素凝集効果

都立大 工　○志村美知子　赤代清明　馬場英夫

1　目的

色素増感法による湿式光電池は，Egの広い安定な半導体を使用しうる点でやや期待がもたれるが，色素の安定性やエネルギー変換効率などに本質的とも云える重大な問題を有している。演者等は色素の安定化と半導体電極への吸着量の増大をはかるために高濃度の色素液を用い，そのSnO_2電極に及ぼす増感挙動を詳細に検討して来た。その結果前回報告したように，色素液調製後の時間経過とともに増感挙動に異常現象の生ずることを見出した。これは放置による色素の二量化または凝集が原因していると考えられた。この二量化にはKCl塩橋より混入するCl^-の効果も関与していると考えられる。そこで今回はCl^-濃度，温度を変化させた時の色素の状態と増感作用との関係を先ず検討し，次いでdonor濃度の異なるSnO_2電極を用いた時の増感挙動の変化について述べる。

2　実験

SnO_2は市販のSnO_2透明薄膜ガラス（donor濃度の異なるもの2種）を用いた。色素はcrystal violet，$[(CH_3)_2\cdot N(C_6H_4)]_2=C=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$（Merck，高純度）で$10^{-3}$，$5\times10^{-3}$ Mを主に用いた。電解液は0～1MのKClまたはNaClで，0.2M Na_2SO_4を混合させたりした。液には測定の1hr前よりO_2を通気させた。光源は500Wの Xenon Lampで東芝硝子製Y-48フィルターにより$\lambda>480$ nmを照射した。作用スペクトルの測定に当っては干渉フィルター（光伸光学）を用いた。電極電位の測定はSCEを基準としrecorder（National，VP-6511）により検出した。定電位分極にはpotentiostat（日厚計測DPGS-1）を用いた。SnO_2電極のdonor濃度は1KHz，Impedance Bridgeにより測定した容量からMott−Schottky

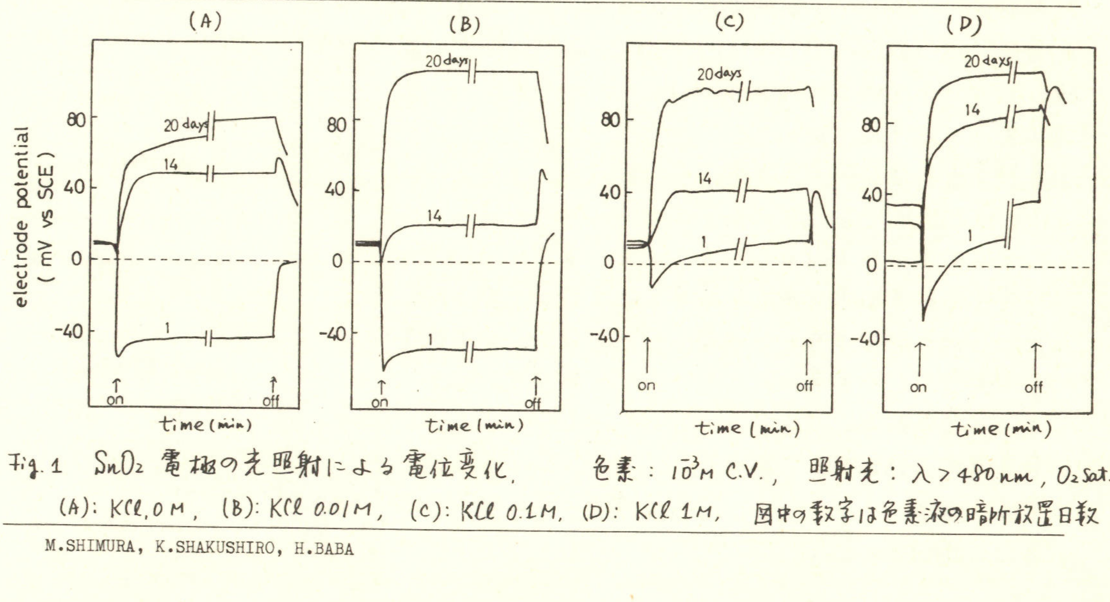


Fig.1　SnO_2電極の光照射による電位変化，　色素：10^{-3}M C.V.，照射光：$\lambda>480$ nm，O_2 Sat.
(A)：KCl，0M，(B)：KCl 0.01M，(C)：KCl 0.1M，(D)：KCl 1M，図中の数字は色素液の暗所放置日数

M.SHIMURA, K.SHAKUSHIRO, H.BABA

plot に従い導いた。

3 結果

Photopotentialの時間変化。放置日数, KCl濃度との関係 Fig. 1は 10^{-3}M CV.(O_2 sat)と接するSnO_2電極($d \approx 2\times10^{19}$)に対し λ>480nm 光を照射した時の電位変化を示している。E_{ph}は数min内に定常値に達するが、色素液の放置日数, KCl濃度の影響を受けている。放置日数の短いものでは定常値が負電位側にあり、長くなると正電位側へ移動している。この変化はKClの濃度増加により加速されている。Fig. 2は定常E_{ph}をKCl濃度に関してまとめたものである。KCl 0.1 MにE_{ph}の最大がみられる。さらに高濃度側では色素の析出が起きて、増感作用に有効な色素濃度が減少した。

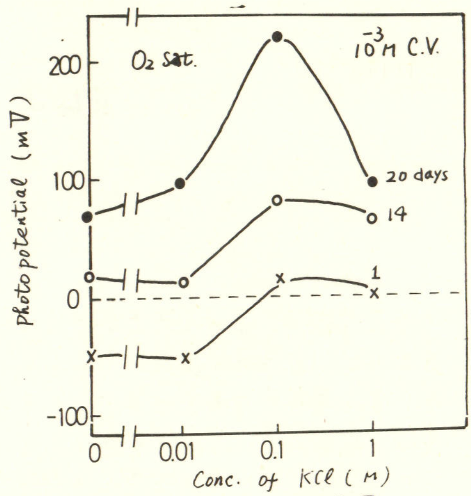


Fig. 2 E_{ph}に及ぼすKClの効果

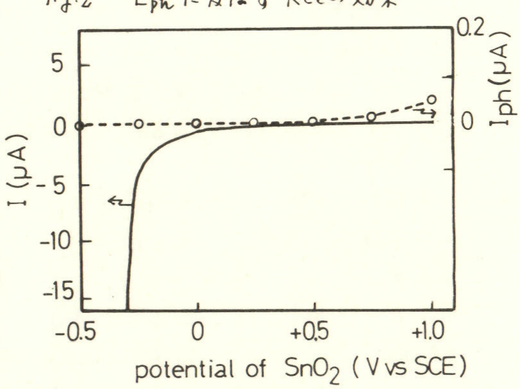


Fig. 3 SnO_2のV-I曲線 CV: なし, O_2 sat

Photopotentialの作用スペクトル Fig. 4に吸着CVの作用スペクトルを示す。10^{-3}M CV, 0.1M KCl, O_2 sat (b)の状態における作用スペクトルは不明瞭ながら約540nmに極大があり、電極上の吸着色素が主として二量化または凝集状態にあることを示した。(a)はCVを5×10^{-3}Mに増加した場合であるが、ここではっきりと約540nmに極大が得られている。E_{ph}を正側にもたらす増感色素はmonomerのCVではなく、二量化または凝集した状態のCVであることが明らかにされている。一方、E_{ph}が負側に現われる場合には(c)、約600nmに極大があり、このような場合にはmonomerのCVが色素増感に寄与していると考えられる。

色素凝集層と溶存酸素との関係 Fig. 3に示すようにSnO_2はCVの存在しない系(0.2M Na_2SO_4)ではλ>480nmの照射下ではO_2と反応しない。上に述べたO_2の関与は吸着色素の光励起に際して観察されている。SnO_2電極上に一種の配列をなして吸着したCVがO_2と光化学的に反応すると色素層内にholeを作るであろう。SnO_2のdonor濃度が高い場合にはtunnelingによりelectronが色素層内に移行するであろう。このようにしてSnO_2の電位は正側にシフトする。donor濃度の異なるSnO_2について検討中である。

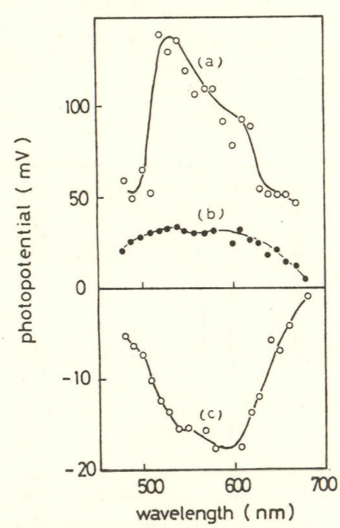


Fig. 4 作用スペクトル.
(a): 5×10^{-3}M CV, 0.1M KCl, O_2 sat.
(b): 10^{-3}M CV, 0.1M KCl, O_2 sat
(c): 10^{-5}M CV 0.1M KCl Ar sat.

D115

二段法による水の光触媒的分解

（分子科学研究所）
○川合知二・橋本和仁・坂田忠良

粉末の光触媒を懸濁するだけで効率良く水を光分解できれば非常に魅力的である。我々はTiO_2粉末のみの時ではほとんど反応は起らないが，Pt，RuO_2を担持したTiO_2粉末光触媒では水からH_2とO_2を発生できる事を見い出した。　しかしながら，380nmでの量子効率は0.02～0.05%とまだかなり低い。　効率を改善するために水の光分解のしくみを再び考えてみる。図1に示すように，水の分解は光触媒の励起によって生じた正孔が水から電子を受けとり酸素を発生するプロセスと，励起された電子が水に渡され水素発生するプロセスの2つから成っている。　この2つのプロセスを切り離し，独立に行なわせ，後で結び合わせれば水の分解効率はより改善されるであろう。

(I) Fe^{3+}を用いたO_2発生とEDTA，メタノールを用いたH_2発生

水からのO_2発生を切り離し，Fe^{3+}を酸化剤（図1のM^+）としてTiO_2−水系を光照射したところ量子効率は約4%であった。　この実験はクラスノフスキーの実験と同じである。　RuO_2/TiO_2では約5割効率が向上した。(図2) H_2発生は，EDTA又はメタノールを還元剤(M)として行なったところ無担持触媒でも量子効率1～3%，Ptなどの水素化触媒を担持すると，ほぼ50%という大きな値を示した。(表1) この様に水の分解を1段でなく2段に分けて行ない，しかも良い触媒系を選べば，反応効率はかなり向上する。　従って図1のM/M^+として可逆的なものを選べば，中間物質をサイ

図1

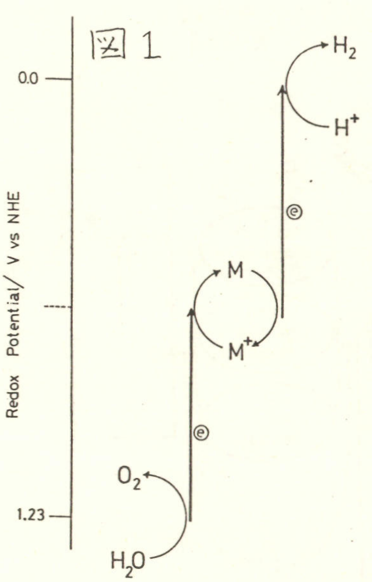
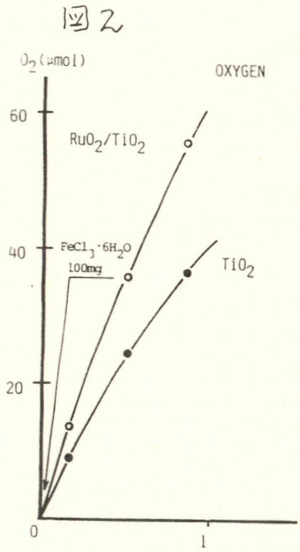


図1、
2段法による水の光分解の模式図

図2、
TiO_2-Fe^{3+}を用いた水からのO_2発生。
−•−　TiO_2のみ
−○−　RuO_2/TiO_2

図2



T.KAWAI, K.HASHIMOTO, T.SAKATA

クルさせながらH_2とO_2の発生が連続してできる事になる。 この中間物質としてAg/Ag^+系を選んだ結果を次に示す。

$$TiO_2 + Ag^+ + H_2O \xrightarrow{h\nu} TiO_2/Ag + H^+ + 1/4\ O_2 \qquad (1)$$

$$TiO_2/Ag + H^+ \xrightarrow{h\nu} TiO_2 + Ag^+ + 1/2\ H_2 \qquad (2)$$

Ag^+ : Ag_2SO_4, $AgNO_3$, Ag_2O

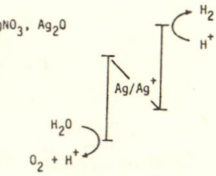


図3

(II) Ag/Ag^+−TiO_2を用いた水の2段分解

図3に示す様にAg^+の塩（Ag_2SO_4, $AgNO_3$など）の水溶液にTiO_2粉末を入れて光照射すると水が分解されO_2が泡となって発生する(約5%効率)。 O_2発生終了後 排気しさらに光を照射すると今度はH_2が発生する。H_2の発生効率はまだ1%以下であるが この様にしてO_2発生とH_2発生を時間的に分離して2段で行なわせる事ができる。

(III) 光合成産物を中間体とした水の2段分解

自然界では植物が水とCO_2からO_2を発生しながらエネルギーに富んだ種々の有機物を光合成している。（図4の左半分） これらの有機資源は図1の中間体Mと考える事ができる。 即ち，種々の有機資源と水から，2段目として光触媒でH_2とCO_2を発生させれば，CO_2が循環しながら水を分解でき水素が製造できた事になる。(図4右半分)

この様な考えで， 炭水化物，蛋白，脂肪などの各成分，及びそれらの集合体である植物（クローバ，稲ワラ，クロレラなど），動物（ゴキブリなど），糞尿（牛糞，人糞）を水に入れ，TiO_2光触媒とともに光照射したところ，10時間当り60〜400μモルのH_2が採取できた。(アルカリ性条件) この値は，水の直接分解の10〜100倍のH_2発生量である。但し，この場合，エネルギー蓄積は植物の光合成においており，H_2発生反応ではエネルギー蓄積はほとんど無いのが特徴である。

Table 1

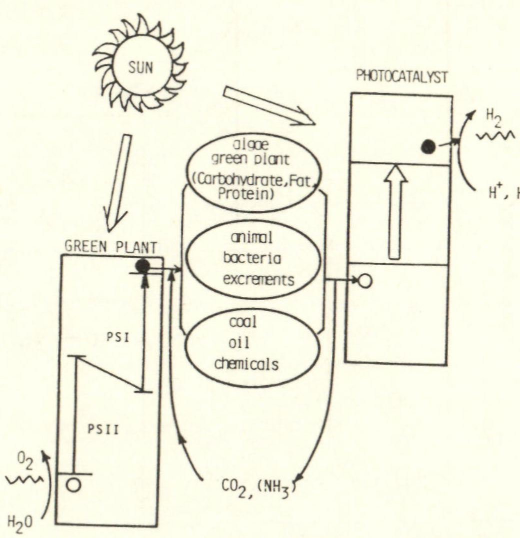
H_2 production from CH_3OH(10 ml) and H_2O(10 ml) on various supported TiO_2 photocatalysts. 500 W Xe-lamp, 10 hour irradiation.

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO_2$$

Photocatalyst	H_2(mmol)/10 hr	Quantum yield at λ = 380 nm
TiO_2	0.27	3.2 %
$RuO_2/TiO_2/Pt$	5.2	44.0 %
TiO_2/Pt	4.6	40.0 %
TiO_2/Pd	2.2	19.0 %
RuO_2/TiO_2	0.37	4.0 %
$TiO_2/[Ph_3P]_3Rh(I)Cl$	0.49	4.2 %
TiO_2 + MV, Pt/Al_2O_3	0.99	8.6 %

a) Photocatalyst = 300 mg, Pt : 5wt %, Pd : 5wt %, RuO_2 : 10wt %, $[Ph_3P]_3Rh(I)Cl$: 10wt %, M.V.(methylviologen) : 20 mg, Pt(3wt %)/Al_2O_3 : 20 mg

図4.（光合成産物を中間体とした水の2段光分解）



D 201

金アノードの光電気化学的研究
(1) 可視域の光電流

東大工学部・西独Fritz-Haber研究所　渡辺 正・Heinz Gerischer

1. 金電極のアノード酸化被膜生成は，多数の研究報告にも拘らず，その開始電位について未だ論争があり，酸化被膜の組成や電子物性も確立されていない。また酸化被膜の可視光吸収特性は電極表面の光学測定の結果を解釈する上で重要な因子であるが，信頼しうるデータが報告されていない。我々は光電流測定の高感度性に着目し，金アノードにおける可視域での光電流を測定し，これらの問題点の検討を試みた。

2. 作用極は純度99.999％の金線の断面（φ2 mm）で，電解液は0.2 M $NaClO_4$ 水溶液（pH 6.0）である。対極に同純度の金板を，参照極にSCEを用いた。以下で電位は同一溶液中の水素電極（RHE）に対して表示する。光源は150 W Xe灯で，赤外光除去，分光（$\Delta\lambda_{1/2}\sim 12\,nm$）ののち集光して作用極面に照射した。光電流はロックインアンプ（15 Hz）により測定した。量子効率の推算のために直流光電流測定（感度～1 nA）も行なった。液はN_2で除酸素したが，空気下でも，或いは対極をPtとしても，結果は本質的に同一であった。

3. (1)暗所でのアノード酸化層生成挙動　作用極を適当なアノード電位E_aに一定時間保持したのち負方向に電位掃引して還元電気量Q_cを測定し，表面粗さ係数2，組成をAu_2O_3（既知の唯一のoxide, $\rho = 11\,g\,cm^{-3}$）と仮定して被膜厚を計算した。結果を図1に示す。多くの報告と一致して$E_a \simeq +1.35\,V$よりmainの表面酸化が始まり，高アノード域で急激な被膜量増加がみられる。他方，$E_a < +1.35\,V$でも，小さいが無視できないQ_c値が観測される。以下に述べる実験結果は，この低E_a域での酸化（還元）電気量が，Woods[1]の言うようなartefactではなく，金の表面酸化種形成に起因することを強く示唆する。

(2)可視光照射による光電流の観測　一定電位E_aに一定時間（3 min）保持したAu極に可視光を照射すると，表面酸化（図1）に対応する電位域$E_a \gtrsim +0.9\,V$でアノード光電流i_pが観測された。$E_a \leq +1.4\,V$ではi_pは経時減衰がなく，$E_a > +1.4\,V$では初期（数分）の減衰ののち定常値に達

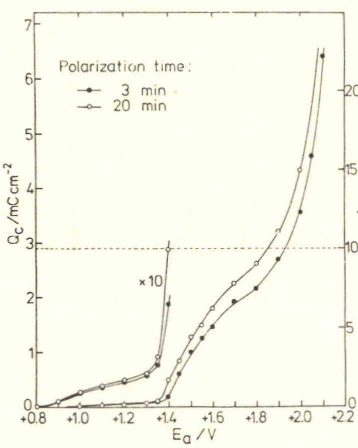


図1. Auの表面酸化挙動

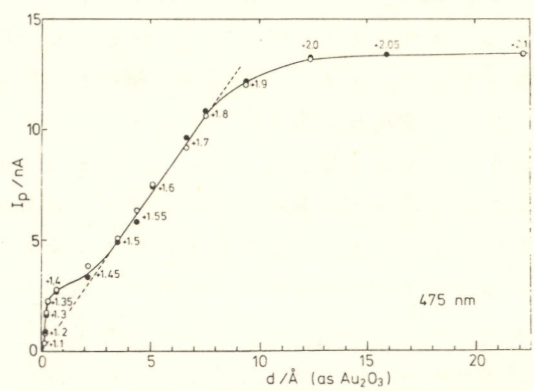


図2. 酸化被膜厚（Au_2O_3と仮定）に対するi_pの依存性。
数字はE_a値（V vs. RHE）。○と●は独立な測定を表わす。
暗所分極時間：3 min.

する。図1の結果を利用し，初期i_p値をAu_2O_3の厚みdに対してプロットすると図2を得る。これより電位域$E_a = +1.45 \sim +1.8\,V$（dとして3~8Åに相当），すなわち大部分の研究者によりAu_2O_3が主成分だと推定されている領域では$i_p \propto d$である。またi_pは光強度に比例する。$E_a > +1.8\,V$では表面酸化層の急激な増加があるにも拘らずi_pは飽和する。これは，高E_a域でAu_2O_3（最大厚10Å程度）上に厚い$Au(OH)_3$層が形成されるというSchultzeのモデル[2]を援用し，後者が主にUV域に光吸収を有するとして説明できる。また，$E_a < +1.45\,V$で図2のプロットが直線から外れるのは，表面主成分がAu_2O_3以外のもの（低級酸化物Au-OやAu-OH[3]）であることを示唆する。

(3)光電流スペクトル　$E_a = +1.7\,V$における光量補正された定常光電流スペクトルを図3に示す。この形状は$E_a \geq +1.5\,V$で一定で，上記の如く光吸収種が単一（おそらくAu_2O_3）であることを示す。立上り波長は約720 nmで，$E_g \simeq 1.75\,eV$を示唆する。$E_a = +1.0 \sim +1.5\,V$の低アノード域では，立上り波長は上とほぼ同一であるが，スペクトルの形状が連続的に変化する。この変化のひとつの目安として，540 nmと475 nmにおけるi_pの比をE_aに対してプロットしたものを図4に示す。(2)の知見とも合わせて，この低アノード域ではE_aと共に表面種の組成（おそらくAu-OH，Au-O，Au_2O_3の共存比）が変化するものと推測される。

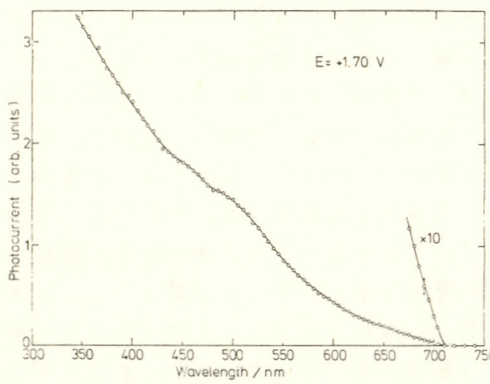


図3．$E_a \geq +1.5\,V$での定常光電流スペクトル

これらの金酸化種の分光データが全く無いため現時点で詳しい解析は行ないえない。(2)に述べたi_pの経時特性より，低級酸化種はAu_2O_3より安定性が高いものと考えられる。

(4)光電流量子収率　490 nm，$E_a = +1.5\,V$で直流光電流を測定し，別途測定による入射光子数を用いて量子収率ϕを見積った。Au_2O_3の吸光係数は未知であるが，可視吸収固体として比較的大きな値$10^5\,cm^{-1}$を仮定した。数回の独立測定の平均として$\phi = 20\,(\pm 2)$ %（吸収光子数に対する値）を得た。金属面に数Åという近傍でこのような比較的高効率の光電荷分離が起ったのは，おそらく表面酸化層内の極めて高い電位勾配（$\sim 10^7\,V\,cm^{-1}$）[2]の寄与が大きいと考えられる。また，金属表面に極めて接近した位置にある励起分子の消光効率が古典論の予測よりはるかに低いとの報告[4]が最近出されたが，この事情も関連しているかも知れない。

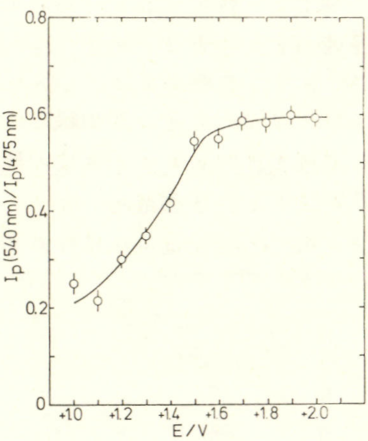


図4．アノード電位による光電流スペクトルの変化

1) R. Woods, in "Electroanalytical Chemistry", vol. 9, p. 119, Marcel Dekker (1976).
2) M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, Electrochim. Acta, 21 957 (1976).　3) C. Nguyen Van Huong et al., J. Electroanal. Chem., 106 185 (1980).　4) R. Rossetti, L.E. Brus, J. Chem. Phys., 73 572 (1980).

D 202

金アノードの光電気化学的研究
(2) 表面酸化物光応答と水溶液への光正孔放出

東大工学部・西独 Fritz-Haber 研究所　渡辺 正・Heinz Gerischer

1. 前報の結果は中性溶液中での金の表面酸化に起因するアノード光電流発生を示唆するものであるが，金電極自身の光励起で生じた正孔が溶液側へ移行すると仮定しても同様のアノード光電流発生が期待できる。これら2種のプロセスを区別する目的で，照射光波長域を約 240 nm（5.17 eV）まで拡大してより詳しい光電流測定を行なった。

2. 実験方法は以下の諸点を除いて前報に準ずる。(a)作用極は 600 Å 厚の半透明 Au 蒸着膜（裏側よりの光照射実験用），(b)電解液は 0.5 M H_2SO_4（前報の結果の一般性を確認するため），(c)光源に 900 W Xe 灯，及び光路材料として溶融石英を使用（感度向上，波長域の拡大），(d) NHE を対極兼参照極とした２電極方式の採用（ノイズ減少のため）。

3. (1) 光電流の入射光子エネルギー（ε_p）依存性　ε_p を 1.5～5 eV の範囲で変えて定電位 E_a での光電流 i_p を測定すると，ε_p と E_a に依存して２つの特徴的な領域がみられる（図1）。可視域では ε_p 閾値は E_a に依存せず，前報の中性溶液中とほぼ同じ形状のスペクトルを与え，他方 UV 域では量子収率の平方根が ε_p に直線的に依存し（Fowler-type），外挿による ε_p 閾値は E_a に直線的に依存する。以下の知見とも併せ，前者の i_p は表面酸化層の光応答，後者は金の励起による正孔の溶液側への注入に起因すると推測される。なお可視域の i_p は $E_a \geqq +0.85$ V で，UV 域の i_p は $E_a \geqq +0.55$ V で出現する。

(2) 経時特性　可視域の i_p は数分で減衰して定常値に達するが，これは前報と同様，表面酸化層の光劣化と思われる。これに対して UV 域の i_p は極めて安定である（$E_a = +1.4$ V の場合を図2に示す。他の E_a でも同様）。図で明らかなように i_p の安定性は i_p の絶対値に無関係なので，溶液中の被酸化物の補給律速は主な要因ではない。

(3) 照射方向変化による励起部位の判定　表面種が光応答する場合なら，石英基板側からの照射による光電流 i_b と溶液側からの照射による光電流 i_f の比 i_b/i_f のスペクトルは，ほぼ Au 薄膜の透過率 $T(\lambda)$ を follow する筈である（図3参照）。他方，金薄膜の光励起で生じた

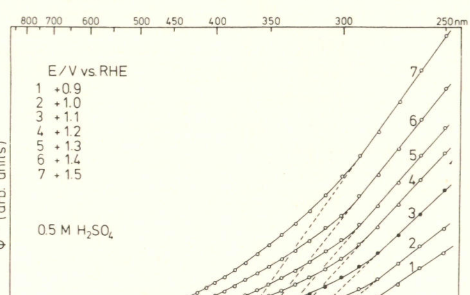


図 1. (光電流量子効率)$^{1/2}$ のスペクトル

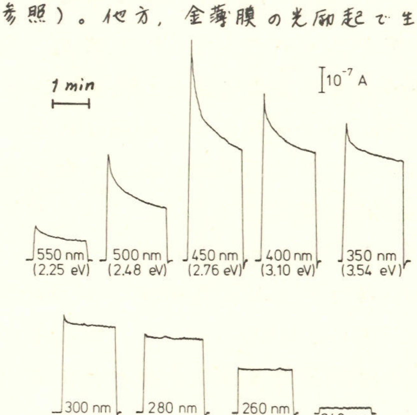


図 2. 種々の ε_p における i_p の経時特性（+1.4 V，光量未補正）

正孔が溶液側へ放出されることによりi_pが発生するなら、i_b/i_fは金の吸光係数$\alpha(\lambda)$、励起正孔の平均自由行程$L_p(\lambda)$および膜厚dに依存し、簡単な解析により次式で与えられる。

$$i_b/i_f = \frac{(1+\alpha L_p)\left[\exp(-\alpha d) - \exp(-d/L_p)\right]}{(1-\alpha L_p)\left[1-\exp(-\alpha d)\exp(-d/L_p)\right]} \qquad (1)$$

図4に、$\alpha(\lambda)$, $L_p(\lambda)$について文献値を用い$d=600\,\mathrm{\AA}$とした時の(1)式のプロット、Au膜の透過率$T(\lambda)$、および実測のi_b/i_f値を示す。この結果は、可視域($\varepsilon_p<3.5\,eV$)の光電流が表面酸化種の光吸収に起因することを強く支持する。

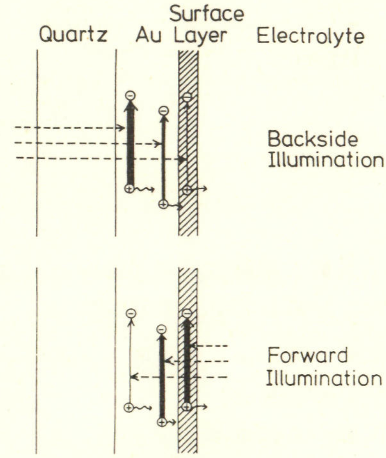


図3. 2種の照射実験の概念図

(4)光正孔放出の閾値の意味　図1よりUV域のi_p発生のためには$\varepsilon_p + eE_a \geqq 4.6\,eV$なる条件が必要であると結論される。NHEの絶対レベルを$-4.7\,eV$ vs. vacuumと仮定すれば、$-9.3\,eV$ vs. vacuumに正孔のacceptor準位があることになる。これは、UPSやXPSで測られた氷の外部イオン化準位$-8.8(\pm0.2)\,eV$ vs. vac. に近いことから、液体H_2Oの"valence band edge"ともいえる準位である可能性がある。他の金属電極(Pt, Ti)でもほぼ同じ閾値が見出された。金属電極からの光電子放出のレベルは約$-1.2\,eV$ vs. vac. であると報告されており、これと$-9.3\,eV$との中点は$-5.25\,eV$ vs. vac. すなわち$+0.55\,V$ vs. RHEとなり、(1)で述べたi_p立上りE_a値（実際はi_pの符号逆転電位）に一致する。

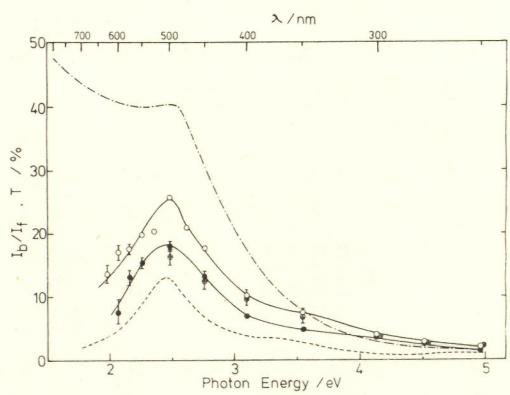


図4. 光電流比i_b/i_fのスペクトル。
実測値 ⊕(+0.9V), ●(+1.0V), ○(+1.2V)。
—·—·— (1)式による計算値, ---- Au膜の透過スペクトル

(5)反応スキーム　両タイプの光電気化学的過程を説明するためのスキームを図5に示す。表面oxideへの光正孔の注入(D)の効率が著しく小さいとしなければ上の議論は成立しないが、おそらく固-固界面における散乱・再結合(C)のためと推定している。

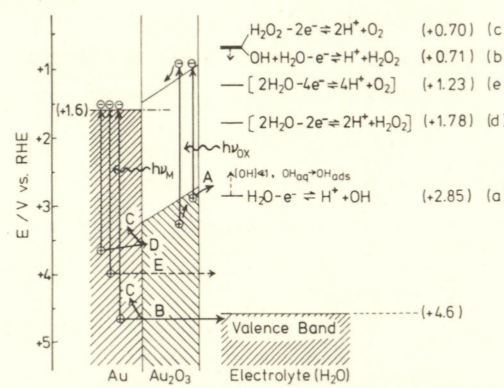


図5. アノード光電流発生のスキーム。
（分極電位$E_a=+1.6V$を仮定）。Aが表面酸化物光応答、BがAuよりの光正孔放出をあらわす。

4.［まとめ］以下の諸点が見出された。
(i)中性～酸性でのAuの表面酸化は$+0.85\,V$(RHE)付近より開始。(ii)高E_aでの厚い酸化層を除き、表面種はほぼ可視全域で光吸収を示す。(iii)液体H_2O中、約$-9.3\,eV$ vs. vac. に正孔受容準位が存在する。

D203

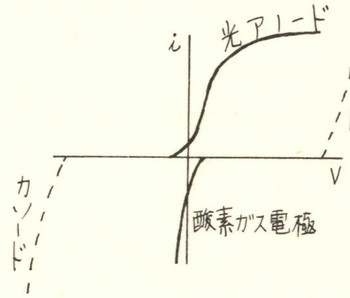
ハロゲン化物の光電気化学的分解によるハロゲンの生成

名古屋工業大学 ○飯田貴也，江口権一，宮地幸夫，森 和彦，
池田章一郎，伊藤 要

（目的）隔膜法食塩電解ではアノード極として黒鉛電極などを，カソード極としては鉄電極などを用い，直流電流を印加して電気分解を起こさせ，塩素ガス，か性ソーダ及び水素を生成している。その全反応は次の式で表わされる。

$$NaCl + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}H_2$$

両端への印加電圧は約3.5Ｖを必要とし，電力費が生産原価のうち大きい比重を占めている。この電力の省力化の為のいくつかの方法が考えられており，その一つとしてカソード極として燃料電池の研究で開発された酸素ガス電極の利用が提案され，30%位の電力が節減されているということである。また太陽エネルギーの利用についても各方面で研究が進められ，光アノード電極を用いると通常の酸素発生電位よりもかなり卑な電位で酸素の発生反応を起し，ハロゲンなど比較的酸化され易い物質を溶解している場合には水と競争的に光増感電解酸化される。



分極曲線 模式図

光アノード電極反応を酸素ガス電極反応と組み合わせて電池を構成できれば，外部からの電気エネルギーを用いることなく，ハロゲン化物（食塩など）を光電気化学的に分解（電解）することができ，その電池の全反応は次の反応式で示される。

$$NaCl + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \xrightarrow{h\nu} NaOH + \frac{1}{2}Cl_2$$

まず始めにTi板を都市ガス中で焼成して作成したTiO_2光アノード電極と燃料電池用酸素ガス電極を用いて，食塩についてその可能性を調べた。また競争反応の起る割合は，電極の種類および作製条件，電解質の種類および濃度などの作動条件などによって異なることが考えられるので，酸化チタン光アノード電極とチタン酸ストロンチウム光アノード電極についてこれらの影響を調べた。

（実験）1)電極の作成 a)Ti板からのTiO_2光アノード電極の作成は，都市ガスの炎中で焼成する方法と，まず空気中や酸素気流中で酸化した後水素気流中で還元する 方法の二つの作り方で行った。 b)TiO_2単結晶からのTiO_2光アノード電極の作成はルチル単結晶のウェハーを水素気流中で還元処理して行った。 c)$SrTiO_3$単結晶からの$SrTiO_3$光アノードの作成は$SrTiO_3$単結晶のウェハーを水素気流中で還元処理して行った。

2) 電解セル パイレックスガラスセルを組合せて電解セルを組み立てた。アノード室とカソード室は陽イオン交換樹脂膜で隔離した。照合電極としては飽和KCl銀塩化銀電極を使用した。光源として500Ｗキセノンランプを使用した。

3) 分極曲線の測定 分極曲線の測定は電位規制し定常法で行った。

T.IIDA, K.EGUCHI, Y.MIYACHI, K.MORI, S.IKEDA, K.ITO

4) 生成ハロゲンの定量：ヨウ素法で行った。流れた電気量より理論生成量を計算し，これに対する割合(%)をハロゲン生成の電流効率とした。

（結果）1) Ti板を都市ガス中で2分間焼成したTiO_2光アノード電極の4M NaCl溶液中における電位ー電流曲線の測定から光照射時には電位が−0.15V（vs. Ag/AgCl/KCl，以下同じ）以上でアノード電流が得られた。10^{-2}N NaOH溶液における酸素電極の電流電圧曲線の測定からその開路電位は0.12Vであり，電池が構成できることがわかった。アノード液，カソード液ともに4.8M NaCl溶液とし，TiO_2電極の電位を規制し（0〜0.7V）電解を行うとアノード溶のpHは電解前より小さくなり，カソード液のpHは大きくなった。これらによりアノードではCl_2の生成と水の分解が競争的に起こり，またカソードでは苛性ソーダが生成していることがわかる。塩素生成の電流効率は印加電位が高くなると大きくなっていくが，0.3Vぐらいで飽和した。アノード液のpHが小さくなるほど，また食塩濃度が大きくなるほど塩素生成の電流効率が大きくなった。

2) ルチル単結晶ウェハーを種々の温度（500〜1000℃）で1時間水素還元して作成したTiO_2光アノード電極の10^{-2}N HClを含む4.8M食塩溶液中の電流ー電位曲線の測定から，電流の流れはじめる電位はほぼ一定（−0.2V附近）であるが，温度が高くなるほど飽和電流密度は小さくなる傾向にあった。塩素生成の電流効率は800〜900℃で還元したものが最も高かった。

3) まず酸素気流中で900℃で10分間酸化したTi板を，水素気流中300〜800℃で1時間還元処理した場合，500ないし600℃で還元したものが，塩素生成の電流効率および飽和電流について極大を示した。

4) 飽和食塩水でも塩素生成の電流効率は80%程度どまりであり光電池を構成した時はその効率は更に小さかったので，食塩に比べてより大きな溶解度をもつ塩化物溶液での塩素生成の電流効率を調べた。LiCl，$CaCl_2$，$MgCl_2$などの場合には飽和食塩と同じ塩素イオン濃度のときでも電流効率はより小さく，濃度を更に増加させた時にはむしろ小さくなる傾向にあり，共存陽イオンによっても大きく影響をうけることがわかった。

5) 更に塩素に比べてより卑な酸化還元標準電位をもつ臭素やよう素の塩の光電気化学的分解によるハロゲンの生成について調べた。I > Br > Cl の順に光電流の流れはじめる電位は卑になり，またハロゲン生成の電流効率についてもこの順に大きくなった。また電池を構成した時も，短絡電流密度，単位時間，単位面積当りのハロゲン生成量もこの順に大きくなった。

6) 光アノード電極として$SrTiO_3$電極を用いた場合の挙動を調べた。塩素生成の電流効率はTiO_2に比べてかなり小さかったが，臭素やよう素生成の電流効率はTiO_2の場合に近い値を示した。

D204

種々の金属酸化物を添加したSrTiO3焼結体電極による水の分解

大阪大学 基礎工学部
平本昌宏　家原俊雄　松村道雄　坪村宏

〈目的〉 電気化学光電池の持つ最も特徴的な性質の一つとして、電極上で直接水を分解し、水素を発生することが挙げられる。チタン酸ストロンチウムは、水を分解できる半導体としてよく知られているが、バンドギャップが、3.2 eVと大きく、紫外光しか利用できない。我々は、$SrTiO_3$に種々の金属酸化物（ドーパント）を添加することによって感光波長領域を可視領域にまで広げることを試みている。[1] 今回、このようにして得られた電極の特性を調べると共に、ドーパントによって形成される準位についての知見を得るため、エレクトロルミネッセンス等の測定を行なった。

〈実験〉 i) 金属酸化物を添加した$SrTiO_3$電極の作製 $SrTiO_3$粉末と種々の金属酸化物（一部のものについては硝酸塩）をめのう乳鉢で粉砕混合し、ディスク状にプレスした後空気中で1400 ℃, 2時間焼結した。次に、焼結体表面を研磨し、水素気流中で900~1200℃ 1時間の還元処理を行なった。このようにして得られた焼結体の片面にInを真空蒸着し、これとリード線を銀ペーストで接続した後、Inを蒸着した面をエポキシ樹脂接着剤で覆い電極とした。

ii) 光電流の測定 pH 4.6の酢酸緩衝溶液、pH 8.8 ホウ酸緩衝溶液、又は、0.2M K_2SO_4中性溶液中で、ポテンシオスタットにより電極電位を設定し、光電流を測定した。光源は、500W高圧水銀ランプ、又は、500Wキセノンランプ＋モノクロメーターを用いた。可視光による電流を調べる場合には、いずれの光源においても色ガラスフィルター（VY43、東芝）を通して電極に照射した。なお、対極は白金、参照電極にはSCEを用いた。

iii) エレクトロルミネッセンス測定 0.2M-NaOH、0.5M-$Na_2S_2O_8$水溶液中で電極電位を－4.0Vに設定したときに生じる発光をモノクロメーター、及び光電子増倍管（浜松テレビ、R712）で測定した。

〈結果と考察〉 ドーパントの効果の一例として、ルテニウムを、0.004~0.04wt%添加した焼結体電極の特性は、次のようである。①可視光によっても光電流が生じる（図1）。このときの電流量子収率（η）は460nmの光に対して1.8 %であった（0.5V vs SCE、pH 4.6）。なお、300 nmでのηは、70 %。②アノード分極した焼結体電極に、可視光を照射したときに焼結体電極および対極から発生するガスを捕集し質量分析器で調べた結果O_2：H_2：N_2が約1：2：0.1となり、水の分解が起こっていることを示している。③アノード分極下で、可視光を10時間照

ドーパント	イオン半径(Å)	光電流
V (+5)	0.54	○
Cr (+3)	0.62	○
Co (+2)	0.65	○
Ru (+4)	0.62	○
Rh (+3)	0.67	○
Ce (+4)	0.80	○
Si (+4)	0.40	X
Ti (+4)	0.61	X
Mn (+4)	0.54	X
Fe (+3)	0.55	△
Cu (+2)	0.74	X
Zn (+2)	0.74	X
Ga (+3)	0.62	X
Sr (+2)	1.16	X
Nb (+5)	0.69	X
Mo (+6)	0.62	X
Pd (+2)	0.86	X
Sn (+4)	0.69	X
La (+3)	1.05	△
Ta (+5)	0.64	X
W (+6)	0.58	X
Tl (+3)	0.88	X
Pb (+4)	0.78	X
Bi (+3)	1.02	△

表1

A.HIRAMOTO, T.IEHARA, M.MATSUMURA, H.TSUBOMURA

射したが、その間約1mAの光電流が安定に流れ続けたことから、電極の安定性は良好といえる。

他のドーパントによる結果も表1と図1にまとめて示した。光電流の感光波長領域を拡大するのに有効なもの（表1、○印）はいずれも遷移金属であり、また、それらのイオン半径はTi^{4+}に近い。これらのドーパントを含む焼結体による光電流のアクションスペクトルは、それらの反射スペクトルとほぼ一致している（図2）。なお、RhおよびCrの場合、反射に見られる長波長側の吸収（>600 nm）に対応した光電流は流れない。また、Fe、Cuを添加したものは可視部に吸収をもつが、可視光による光電流はほとんど流れない。これらの結果はドーパントによる光吸収がすべて光電流の発生に働くのではなく、光の吸収がドーパントの準位から伝導帯への電子遷移をもたらすもののみが有効であることによると考えられる（図3参照）。

ドーパントによって形成される準位についての知見をさらに得るために、$Na_2S_2O_8$水溶液中で、エレクトロルミネッセンスを観測した。その結果、Ru、Ce等のドーパントを含むものは、ドーパントを含まないものより発光強度が強まると共に、発光スペクトルが短波長側に現われることがわかった。可視光で光電流を生じないPd，Si添加の電極でも強い発光が見られたが、それらの発光は、上の場合に比べかなり長波長側に現われる。このことは、ドーパントの添加によって禁止帯内に新しい準位が形成されることをよく示すと共に、伝導帯よりかなり深い位置に形成された準位が光電流の発生に有効であることを示唆している。

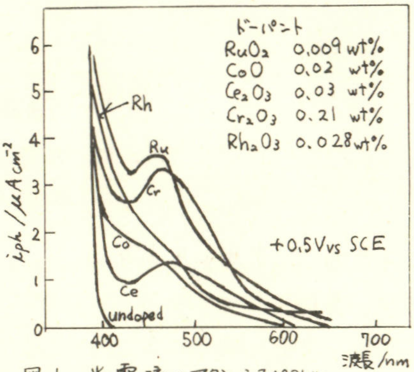


図1 光電流のアクションスペクトル

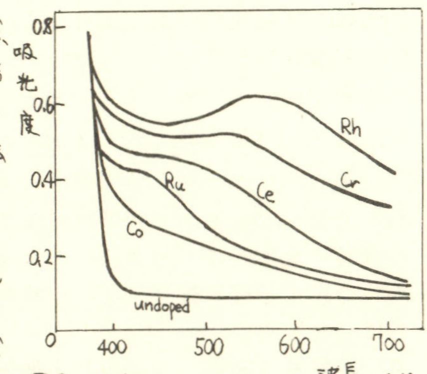


図2 反射スペクトル

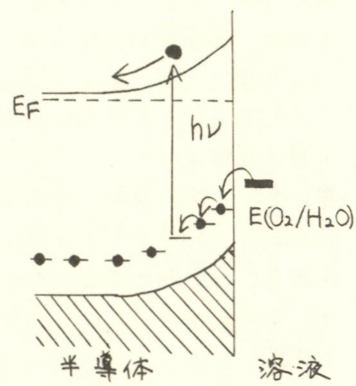


図3

ドーパントを添加した電極の可視光および紫外光による光電流は、アノード分極をかなり大きくしないと飽和にならず、外部バイアスなしの条件での光電流の量子収率は今のところ極めて小さい（可視光に対して約0.1％）。その原因として、①ドーパント量が少ないため、空間電荷層内で吸収される可視光の光子数が少ない、②ドーパントによって電子ー正孔の再結合中心が形成される、の二点が考えられる。なお、②への影響はドーパントの種類によって異なっており、Crなどでは少量（0.02 wt%）加えただけで著しく悪化するのに、Ruではその影響は小さいことがわかった。

1)松村道雄、平本昌宏、坪村宏，日本化学会 第41春季年会予稿集I，p304（1980）.

D 205

金属薄膜で被覆した酸化チタン半導体電極の光電極挙動と水の分解

大阪大学 基礎工学部　　中戸義禮，坪村 宏

1　我々は以前、Au薄膜で被覆されたn－GaP電極の安定性と光起電力について研究し、Au薄膜の蒸着の速さの違いによって、Au/n－GaP界面にBardeen型障壁が形成されるとしてよく理解されるもの（type A）と、それよりずっと大きい光起電力を示し水の分解にも利用できるもの（type B）との、二つの型の光起電力効果が観測されることを報告した。[1] このうち後者は全く新しい型の光起電力効果で、光電池など応用面にも興味深いが、その後の研究で再現が難しいことがわかった。これはn－GaPが水溶液中光照射下で充分安定でなく溶解するためと考えられる。そこで今回は、安定な半導体としてよく知られているn-TiO_2を用いて、type Bの光起電力効果が本当に存在するのかどうかを調べた。

2　中住クリスタルより入手したTiO_2単結晶を還元処理してn型半導体とし、これを電極とした。これに、Au, Pdなどの金属の薄膜（厚さ約20 nm）を蒸着した。金属薄膜で被覆されたn－TiO_2電極の動作時における薄膜の挙動を調べるため、図1に示すように細い金線を軽く薄膜に接触させてその電位を測定した。

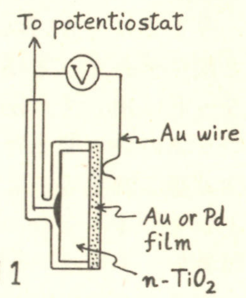
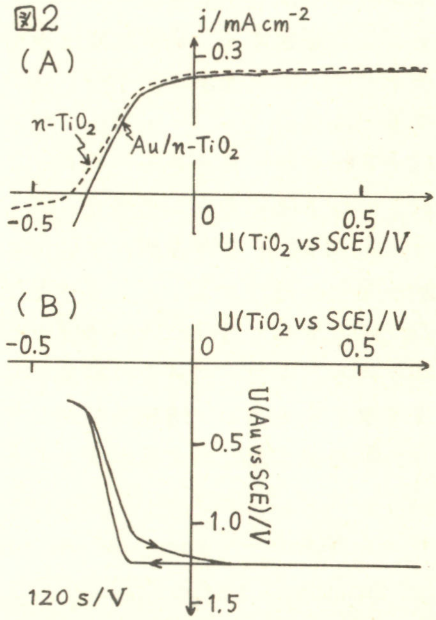


図1

3　図2（A）にAu薄膜で被覆されたn-TiO_2電極(Au/n-TiO_2)の0.5 M Na_2SO_4水溶液（pH 7.0）中での電流－電位（j－U）曲線を、裸のn-TiO_2のそれに比べて示す。Au薄膜の被覆によって、アノード光電流の生じる電位領域ではj－U曲線の形は、ほとんど変化しなかった。図2（B）に、（A）に示すようなj－U曲線を測定しながら同時にAu薄膜の電位を測定したときの結果を示す。n－TiO_2の電位，U（n-TiO_2 vs SCE），を負から正に変化させたとき、n-TiO_2にアノード光電流が流れはじめる電位附近で、Au薄膜のSCEに対する電位，U（Au vs SCE），が急に正方向にシフトし、その後ほゞ一定値＋1.24 Vをとることがわかる。この値は、Au電極上での酸素発生電位にほゞ対応する。また、アノード光電流の発生とともに、電極表面から酸素と思われる気泡の発生が見られた。図3に、U(n-TiO_2 vs SCE）をポテンショスタットにより一定（0 V）に保ち光をあてたときの、U(Au vs SCE）の時間変化を示す。光照射とともにAuの電位は正方向にシフトするが、途中0.8 V vs SCE附近で肩が見られる。この電位は、ちょうどAu電極上に酸

図2



化膜の生成する電位に対応しているので、この肩はAu→AuO_xの反応によるものと思われる。Pd薄膜で被覆した場合も、ほゞ同様の結果が得られた。以上の結果は、図4に示すように、光照射したとき、n-TiO_2 の表面のバンドのエネルギーは変化せず、Auの電位(またはフェルミエネルギー)が下方に変化することを示している。すなわち、Schottky障壁の高さが光照射によって大きくなる。この機構は、以前我々が、type B の Au/n-GaP電極に対して考えたもの[1]と全く同じもので、type B の型の光起電力効果が実際に存在することを示している。

図3

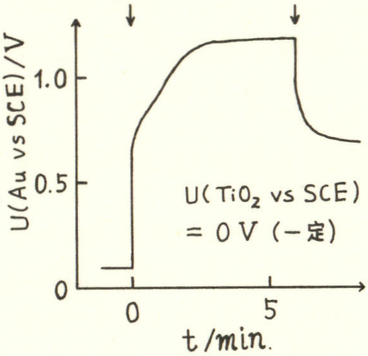
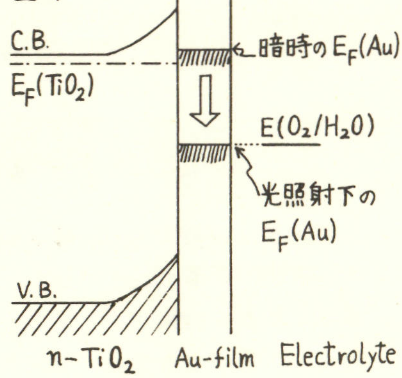


図4



今までは、n-TiO_2 の電位がポテンショスタットを用いて固定されている場合を考えてきたが、次にポテンショスタットは用いずに図5に示すように Au/n-TiO_2電極を一つの Schottky 型光電池として見た場合を考える。この光電池の開回路光電圧を、空気中、0.1 M NaOH水溶液中、および I_3^-/I^-を含む 0.1 M NaOH 水溶液中で測定した場合の結果を、それぞれ図6,7,8に示す。空気中あるいは NaOH 水溶液中では光照射直後に大きい光電圧が現れるが、時間とともに減衰する。定常状態に達したときの光電圧は、空気中、NaOH 水溶液中、I_3^-/I^-溶液中の順に顕著に大きくなる。$Fe(CN)_6^{3-/4-}$, Br_2/Br^- などを含む水溶液中でも同様の実験を行ったところ、レドックス系のレドックス電位が正になるほど大きい光電圧が得られた。このような結果は、Au薄膜の仕事函数(フェルミ・エネルギー)が光照射や周りの環境によって大きく変化し、これによって Au/n-TiO_2界面の Schottky 障壁の高さが変化するためと説明される。また、これらの結果から、type B の光起電力効果を示す Schottky 障壁を利用した光電池の光電圧は、周りの雰囲気が酸化的であるほど大きくなることがわかる。

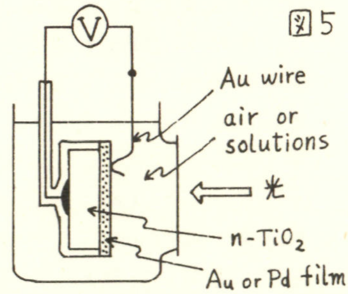


図5

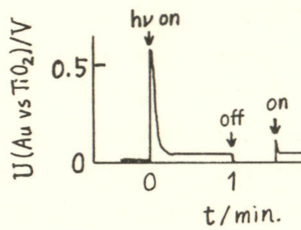


図6

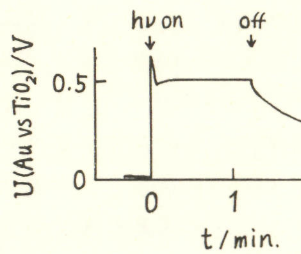


図7

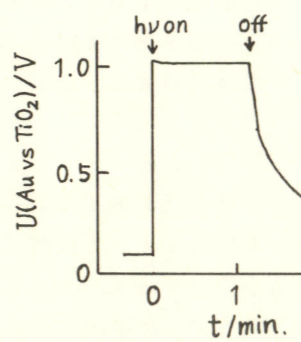


図8

1) Y. Nakato, K. Abe, and H. Tsubomura, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 80, 1002 (1976).

D206

Ti板上の金属酸化物薄膜の光電気化学特性

宇都宮大学工学部 ○松本泰道，栗本純一，清水千城，佐藤栄一

目的　種々の金属イオンをドープした酸化チタン電極は、可視光応答、量子収率などの点ですぐれていることが既に報告されている。我々は、Ti板上に非常に薄くCo塩を塗布し（10^{-8}～10^{-7} mol/cm^2）、熱分解して作製した電極が可視光応答を示すことを報告したが、これはTi板上に生成した酸化チタン層内にドープされたCoによるものである。しかしながら、可視光による光電流は小さく、さらに改善が要求される。本研究では、この点をかんがみTi板上に他の3d遷移金属塩を塗布し、熱分解して作製した電極について、その光電気化学特性を求め、検討した。

実験　Ti板は、純度99.6%のものを使用した。金属塩としては、硝酸塩（Mn, Cu, Fe, Zn, Ni）と酸化物（Cr）を用い、Vの場合は$VOCl_2$を用いた。Ti板は、エメリー研磨後、アセトン脱脂して用いた。各種金属塩水溶液をTi板上に5回塗布し、400°Cで焼成する。この操作を5回繰り返した後、500°Cあるいは600°Cで最後の熱処理を1時間行う。これらの電極の表面のX線分析結果では、各種金属の濃度が2.5×10^{-7} mol/cm^{2}以下の場合には、すべて酸化チタン（ルチル，アナターゼ）しか検出されなかった。計算では2.5×10^{-8} mol/cm^{2}が、約monolayerに相当する程度であることから、10^{-7} mol/cm^{2}のオーダー以下の塗布では、電極上には充分な大きさの塗布金属の酸化物はほとんど存在せず、生成しているTiO_2に大部分ドープされていると考えてよい。電解液は前電解した1M KOHを用い、石英H型セルを電解槽として用いた。光源としては500W Xeランプを用いた。光電流のスペクトル特性測定には、プリズムモノクロメーターを用いた。

結果と考察　Fig.1に、Crをドープした電極の電流－電位曲線を示す。アノードの光応答に加えて、カソードの光応答が見られる。これら両者の光応答は早い（<0.3 sec.）。他の金属をドープした電極もほぼ同様の光応答および電流－電位曲線を示した。Fig.2には、定電位のもと（アノード：0V，カソード：−0.8V vs. Hg/HgO）で測定したCrドープ電極の光電流のスペクトル特性が示されている。Crのドープにより、可視光応答が現われていることがわかる。他の金属では、Mn, V, Cuにおいても可視光応答が見られたが、Crをドープした電極の場合が最も大きい可視光応答を示した。一方、

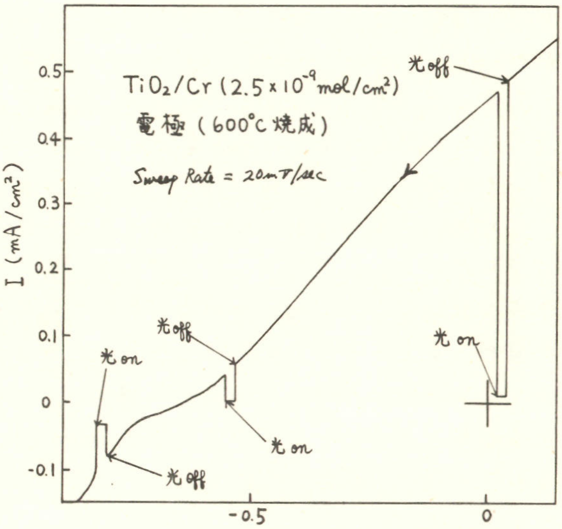


Fig.1 電流電位曲線

Ni, Zn, Feでは、可視光応答が見られなかった。また、カソードの光電流は、電解液中にArガスを飽和しても認められないが、O_2ガスを飽和すると大きな値として認められることから、O_2光還元電流によるものである。このスペクトル特性もFig.2に示されている。カソード光電流のスペクトル特性も、アノード光電流スペクトル特性もよく一致し、このことは、光生成した電子もホールも同じ光励起プロセスに基づいていることを示している。ドープしていないTiO_2電極でもカソード光電流は認められ、TiO_2のバンドギャップに相当するスペクトル特性を示した。この電極上でのカソード光電流は、Cr, Mn, V, Cuをドープした電極で認められるカソード光電流よりもずっと小さいが、Ni, Zn, Feをドープした電極と同じくらいであった。すなわち、可視光応答を示す電極では高いO_2還元光電流が得られるということである。

このことより、新しいバンドがFig.3に示したように、TiO_2のπ^* *conduction band*よりわずか下に形成され、可視光応答が生じ、さらに、この新しいバンドの端が、O_2還元の*active site*として働き、高いカソード光電流が得られたと考えることができる。このエネルギー位置関係はTiO_2の単結晶の表面だけにドープした電極ではアノード光電流の可視光応答は小さいが、カソード光応答は大きいという実験結果から実証できた。Ar中で測定した光アノード電流-電位曲線とO_2中で測定した光電流(アノードとカソード)-電位曲線がFig.4に示されている。真の光カソード電流は、O_2中のアノード光電流とAr中のアノード光電流の差をO_2中で測定した光カソード電流に加えることによって点線のように求められる。ここで注意すべきは光カソード電流と光アノード電流の重なる電位域があるということであり、このことは、光によって生成された電子とホールが同時に表面で溶液中の反応種と反応することが可能であることを示しており、*photosynthesis*の一つの機構(光によって生成した電子とホールが同時に表面で*redox*を生じる)の可能性を提示している。

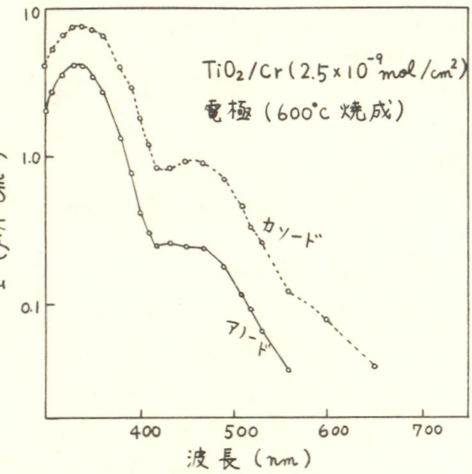


Fig.2 光電流のスペクトル特性

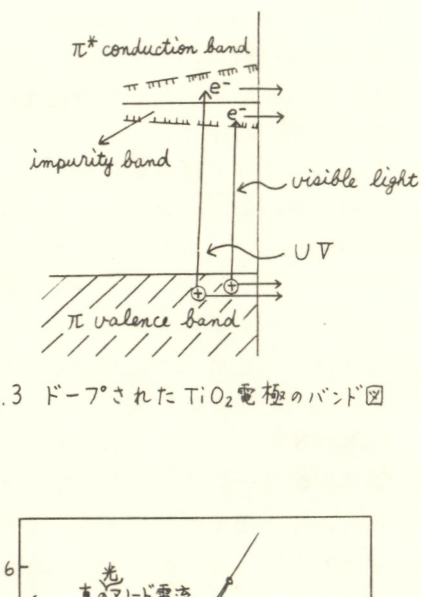


Fig.3 ドープされたTiO_2電極のバンド図

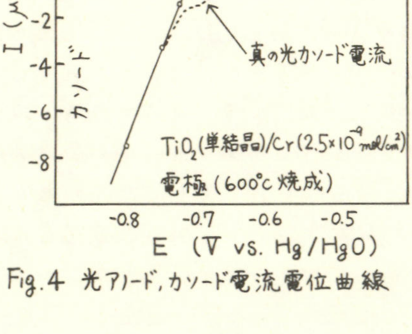


Fig.4 光アノード,カソード電流電位曲線

D207

水の光分解用半導体電極の特性

電気通信大学　森崎 弘，小野 洋，堂腰 仁，矢沢 一彦

§1．目 的

太陽光による水の光分解に用いられる半導体電極は，太陽光スペクトルを有効に吸収し，しかも溶液中で長期間にわたって安定なものでなければならない。SiやGaAs等の比較的バンドギャップの小さい半導体の場合，光照射により溶液中で溶解反応や酸化膜の形成が起こるため，何らかの表面保護を施さないかぎり，これらの材料を利用することはできない。ところで，我々は最近，Si表面に酸化鉄を被覆した複合構造電極が，アルカリ溶液中で安定で，大きな光アノード電流を流し得ることを見出した。分光測定の結果，この光電流はn-Si中に光によって形成された電子－正孔対に起因するものであることが明らかになった。ここでは２種類の異なった方法で製作した酸化鉄/n-Si複合構造電極について，それらの光電気化学的な特性の測定と表面分析の結果から，酸化鉄－Si界面付近の電子的な構造を明らかにすることを目的とした研究経過を報告する。

§2．方 法

2－1．試料の製作方法

(a)熱酸化法酸化鉄薄膜：　n-Si基板（3～6Ω·cm，<111>面）を適当な大きさ（～0.3 cm²）に切り，まず通常の方法で洗浄，エッチングを行なう。次に，この基板上に高周波スパッタ法によってFe膜を形成する。スパッタ用ターゲットには，純度99.9％のFe板を用いた。次に，5×10^{-2} torr.に減圧した状態で，Fe膜をその膜厚に応じた適当な時間熱酸化した。熱処理温度は300～700°Cの一定温度とした。酸化前後の膜厚測定から，酸化によって表面層の膜厚が約２倍になることが確められた。Si基板への電極付けは，Si基板裏面の酸化膜を除去した後，銅線を超音波ハンダ付けすることにより行なった。最後に，酸化鉄表面を除いて全面をエポキシ樹脂で被って電極とした。なお，Fe膜が非常に薄い場合（300Å以下），空気中でのSi裏面への超音波ハンダ付けのみによっても比較的良い特性の酸化膜が形成されることが認められた。

(b)高周波スパッタ法酸化鉄薄膜：　前述の方法による酸化鉄薄膜の場合には，酸化が表面から進行するために，深さ方向に酸化状態の異なった酸化膜が形成されてしまう可能性が強い。このような欠点をおぎなうために，α-Fe_2O_3焼結基板をターゲットにして高周波スパッタ法によって直接，酸化鉄薄膜をSi上に形成することを試みた。酸化鉄膜厚は300～8000Åであった。

2－2．測定装置

電解液は0.1N－NaOH，光源には500WXeランプを用いた。電流－電位特性は，ポテンショスタットを用いて電位規制のもとで測定した。

2－3．Auger電子分光法による表面分析

Auger分光による酸化鉄－Si系の分析は阪大工学部平木研究室との共同研究である。測

H.MORISAKI, H.ONO, K.YAZAWA

定は、PHI社のCMAとスパッタイオンガンを有する超高真空装置内で行なわれた。

§3. 結果

２種類の異なった方法で製作した試料の電流－電位特性を図１に示す。図から分るように、製作方法によって電流－電位特性が本質的に異なるようなことはなかった。わずかに見られる傾向の違いとしては、酸化鉄をスパッタした試料の方が、光電流の立上がり電位が多少正側にあることである。分光測定によると、酸化鉄の光応答に対応する、弱いアノード分極領域における短波長のレスポンスがこの試料ではほとんど見られない。これが多分、光電流の立上がり電位を正側にシフトさせている原因であろう。

比較的厚い酸化鉄膜を有する試料（8000Å厚のFe層をSi基板上にスパッタした後減圧酸化させたもの）の厚さ方向の組成分布をAuger分析によって決定した結果を図２に示す。実線は500℃において40分間酸化させた場合、破線は同じ温度で5分間酸化させた場合の結果である。この図にみられる大きな特徴は、Feの酸化が5分程度でほぼ完了している点である。一方、電流－電位特性から見て良好な特性を示す試料の最適熱処理時間は約40分（8000Åの場合）であるから、熱処理が酸化以外の何らかの効果を試料に引き起こしていると考えられる。Augerの結果に見られる、酸化以外の熱処理の効果としては、Si中へのFeとOの拡散と、酸化鉄中へのSiの拡散がある。図から明らかなように、Si中におけるFeとOの比がほぼ一定であることから、FeとOはSi中にFeO_xの形で入っていると考えられる。

図３は、300ÅのFe層を空気中での超音波ハンダ付け（～500℃、20秒程度）によって酸化した、良好な光電流－電位特性を示す試料のAuger分析の結果である。この場合には、酸化鉄の厚さが薄く、未酸化の鉄が界面に存在しているのが分かる。又、この場合にもFeはSi中にかなり拡散していることが明らかである。以上の結果から、酸化鉄／Siヘテロ接合電極のエネルギーバンド図としては、従来から考えてきた図４のようなモデルの他に、酸化鉄層が非常に薄く、かつ金属層が界面に存在する場合には、図５のようなトンネリングモデルの可能性もあることが分る。

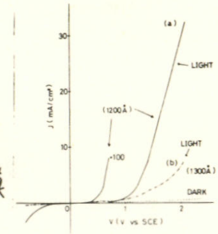


図1 電流－電位特性
(a) スパッタ法酸化鉄
(b) 熱酸化膜

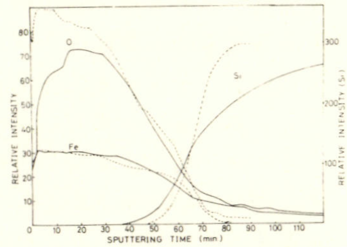


図2 Auger分析結果 8000Å厚鉄膜
実線 40分酸化，破線 5分酸化

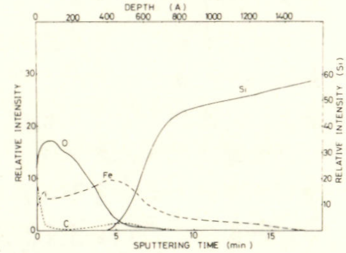


図3 Auger分析結果 300Å厚鉄膜

図4
エネルギーバンドモデル
(1)

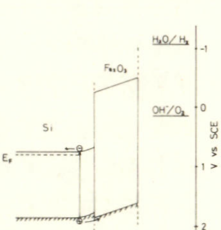
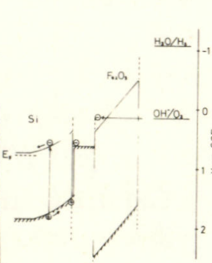


図5
エネルギーバンドモデル
(2)



謝辞

試料のAuger分析に関する共同研究を精力的に推進して頂いている阪大工学部平木研究室の方々に深謝致します。

D208

光照射下n型半導体電極上での正孔による反応過程
——過渡カソード電流の測定による——

大阪大学 基礎工学部
松村道雄，光田憲朗，山田雅人，坪村宏

〈序〉 n型半導体電極にフラットバンド電位とアノード電位を交互に印加すると、空間電荷層での充放電による電流が流れる。電位をこのように変化させながら光照射すると、充放電の電流に加えて、アノード分極時に光電流が、そしてフラットバンド電位においては暗時より大きなカソード電流が生じることが見出された。このような過渡電流を測定することにより、光照射によって半導体電極上に生じる正孔についての重要な知見を得ることができた。

〈実験〉 半導体電極としては、ZnO焼結体およびTiO_2単結晶を用いた。ZnOは粉末（関東化学）を1350℃で2時間焼結したものを用いた。TiO_2は水素気流中650〜750℃で還元処理を行なった。半導体電極と対極(Pt板)の間に流れる過渡電流の測定は、関数発生器（北斗，HB-107A），ポテンショスタット（北斗，HA-201），およびシグナルアベレージャー（EG&G，4202）によって行なった。電極電位は0.1ms〜1sの周期で矩形波的に変化させた。光源は150W高圧水銀灯を用いた。半導体電極との反応の解析は、回転リングディスク電極装置（日厚計測）を用い、リング電極(Pt)は水素過電圧を大きくするため水銀で被覆した。

〈結果〉 アノード分極したZnO電極に紫外光を照射すると、光電流が流れると共に、定量的に電極の溶解反応（$ZnO + 2h \rightarrow Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2$）が起こることが知られている。しかし、電位を変調させながら光照射した場合の挙動はだいぶ異なっている。PH8.8の溶液中でZnO電極にフラットバンド付近の電位（-0.55V vs SCE）および、アノード分極($+0.45$V)を交互に繰り返したときの（図1a），暗時と光照射時の電流変化を図1b,cに示した。光照射時と暗時との差をとると（図1d），アノード分極時に光電流が定常的に流れると共に、フラットバンド状態に変化した瞬間に過渡的にカソード電流が見られる。このように電位を変調させた条件下での電極の反応性を調べるために、溶液中に溶け出したZn^{2+}イオンの量を、回転リングディスク電極法および原子吸光法によって測定したところ，Zn^{2+}イオンの溶解量は，$Q_a - Q_c$（図1d参照）となっており，カソード電流分(Q_c)だけ溶解が起こらなくなっていることがわかった。図1dに示されたような過渡電流の様子は，照射光強度，電位変調の周期および溶液中に加えられた電解質に依存する。アノード光電流量(Q_a)は、光強度に比例して増大するが，カソード電流量(Q_c)はある程度以上に大きくならない。

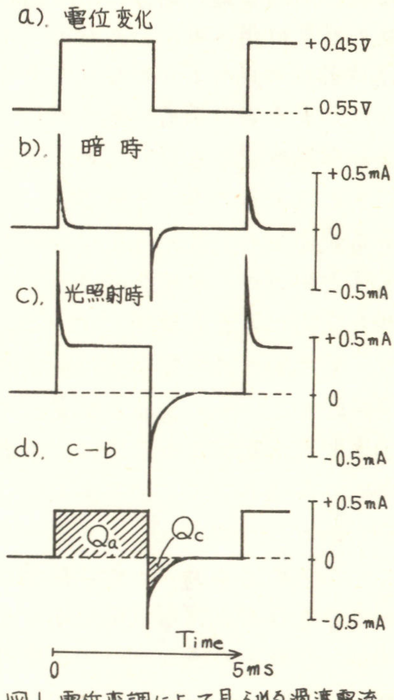


図1. 電位変調によって見られる過渡電流

M.MATSUMURA, K.MITSUDA, M.YAMADA, H.TSUBOMURA

同様に、電位変調の周期を長くするとQaは増大するが、Qcはあるところで飽和に近づくため、Qc/Qaはやがて零に近づく(図2実線)。このような条件下で、一定時間光照射した後のZn^{2+}イオンの溶解量を調べると、周期が短かくなるほど溶解しにくくなっていることがわかった(図2破線)。また、溶液中にKCl, KBr, KI を加えた場合の結果を図3に示したが、KBr, KI の添加によって過渡カソード電流が著しく弱められていることがわかった。

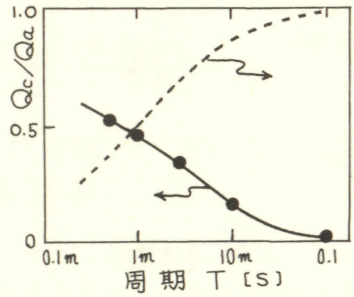


図2. Qc/Qa および ZnO 溶解反応の周期依存性.

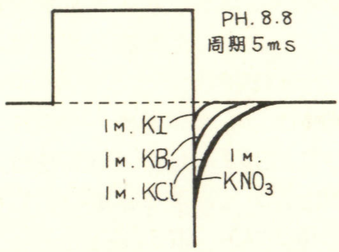


図3. 過渡電流に対するハロゲンイオンの効果.

〈考察〉 アノード分極, およびフラットバンド状態での半導体電極のバンド構造を図4に示した。光照射によって生じた正孔の一部が電極表面に蓄積していると考えると、フラットバンド状態で見られるカソード電流は、電極表面の正孔が伝導帯の電子によって消滅する過程によるものと説明できる。光強度や電位変調の周期依存性から得られた結果は、電極表面に蓄積される正孔の数がある飽和値を持っていることを示している。またハロゲンイオンの効果は、電極との間の電子移動の平衡が達成されることによって、この飽和値を減少させていると考えられる。

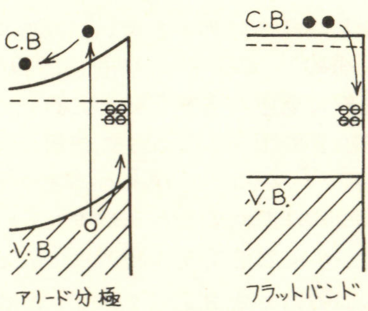


図4. バンドモデル.

なお、TiO_2電極の場合にも、ZnO電極の場合とほぼ同様の結果が得られた。ただし、TiO_2の場合観測されるQcはZnOの場合よりかなり大きく、またハロゲンイオンの効果もより顕著に見られた。これはTiO_2の場合電極の溶解が起こらないため、表面に正孔が蓄積しやすいことによると考えられる。

電極表面での正孔の存在についてはいくつかの報告がある。中戸[1]らは、光照射によって、半導体表面のバンド位置がプラス方向にシフトすることを見出し、これを表面にトラップされた正孔によると説明している。今回、我々の見出した結果はこの考えをよく支持しており、光照射された電極上に正孔が蓄積することを直接的に示すと共に、溶液のフェルミ準位に応じて、その蓄積量が変化することを明らかにしている。

過渡電流を測定する方法は、半導体電極の安定化の条件を知る上でも有効と考えられる。安定化の方法として、①溶液内にレドックスを加える, ②電極を適当な被膜で保護し溶解を防ぐ, の二つがある。これらの方法によって電極が安定化された場合、①については、レドックスから電極への電子補給によってカソード電流(Qc)が消滅し、②については、正孔の消費を伴なう溶解反応が起こらなくなるためQcが増大することが期待される。現在、我々は、これらの点についても検討を行なっている。

1) Y. Nakato A. Tsumura H. Tsubomura J. Electrochem. Soc., 127, 1502 (1980)

D 209

種々の金属酸化物n型半導体の物性と光電気化学的特性について

京都大学工学部

竹原善一郎，○横山宏幸，吉沢四郎

緒言； 酸化ニオブは，n型半導体として，光電極反応により，酸化チタンなどと同様に酸素発生反応を行わせることができる。Nb板を直接酸化して得た電極について，その光電気化学的挙動と物性とを調べてきた。この結果，酸化ニオブ電極を用いた場合，400nm付近の短波長光に，600nm以上の波長の光を同時に照射すると，光電流の増大が観察され，サブバンドギャップによると思われる影響が現われた。さらに詳細な検討を行う目的で新たに，焼結酸化ニオブ電極と直接酸化薄層酸化ニオブ電極を作成し，これらの物性について検討した。Bard[1]らが報告しているように，酸化ニオブ電極はカソード分極により，白色から濃青色へ色が変化する。Bardらが用いた500℃直接酸化電極では，カソード分極した後，アノード分極すると，1秒以内に可逆的に，濃青色から白色へ戻ることが報告されている。ところが，今回作成した焼結体電極と薄層電極では，カソード分極すると，白色から濃青色へ変色するが，アノード分極しても，なかなか元へは戻らなかった。そこで，このようなカソード処理を施した種々の金属酸化物電極について，その光電気化学的挙動と物性とを調べ，特に酸化ニオブ電極について得られた結果を報告する。

方法； 電極作成法-----直接酸化試料は，ニオブ板（Cu, Fe, Si, などをPPMオーダーで含有）を空気雰囲気中電気炉にて，1200℃以上の温度で2分間酸化して作った。オーミックコンタクトは，裏面の酸化物層をはがし，銀ペーストで銅線を接着してとった。焼結体試料は，99.9% Nb_2O_5試薬を200kg/cm²でプレス成型して得た，厚さ1mm，直径15mmのプレットを空気雰囲気中，電気炉にて，1200℃で4時間焼結して作成した。オーミックコンタクトは裏面にインジウムを蒸着し，これより銅リードを取って得た。薄層酸化物試料は，ニオブ板を1400℃で3分間，空気雰囲気で酸化し，これを急冷して，表面に生成する白色の薄層酸化物を剥離して得た。厚さは，平均して，0.2mm程度であった。

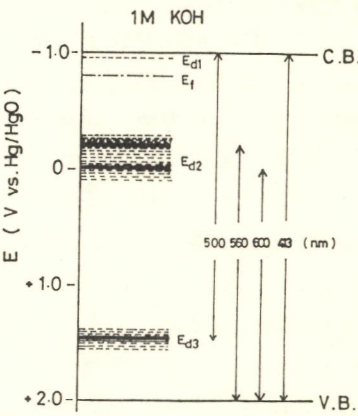


図1. 直接酸化ニオブのバンドモデル図

オーミックコンタクトは，焼結体と同じ方法でとった。また，電解液には，1 M KOHを用い，参照極は，酸化第二水銀電極，対極は，平滑白金板を用いた。光源は，150Wキセノンランプを用い，600nm以上の波長の光を照射する時は，これに，ハイパスフィルタを装着した。また，単色光を照射する場合には，500Wキセノンランプを用い，これより，モノクロメーターを通して照射した。

結果； 図1は，直接酸化ニオブのバンドモデル図である。V_{FB}は，モットショットキープロットより，−0.8V（vs Hg/HgO 1M KOH）と分った。これは，白色光照射時の光電流オン

Z.TAKEHARA, H.YOKOYAMA, S.YOSHIZAWA

セット電位にほぼ等しい。また，Egは，ほぼ3.0eVであるが，これより長波長の光に対しても応答があることが分った。これらは，図中，Ed_2，Ed_3と示されたドナーレベルが存在するため，これらを介して電子が励起されるからである。それぞれの準位間の遷移に必要な光の波長も図中に示してある。Ed_2 Ed_3は，モットショットキープロットにおける，0V，+1.5Vでの折れ曲がり，及び，ESCAスペクトルによる禁制帯の準位の存在確認により決定された。また，これらの準位を介しての長波長応答は，バンドギャップに相当する波長以下の波長光の照射によって増大することが分った。これは，一度，伝導帯へ励起された電子が，Ed_2 Ed_3にトラップされ，長波長光により再励起されて電流に寄与するためであると思われる。この光電流増加は，短波長光強度に比例することも分った。

次に焼結体電極と薄層電極について調べた。表1に示すように，カソード処理前は，焼結体電極ではほとんど光応答はない。薄層電極では，白色光に対する応答はあり，そのオンセットポテンシャルは−0.6 Vであった。また600nm以上の光に対しては，わずかながら応答があり，そのオンセットポテンシャルは，0 Vである。次にこれらの電極に，−1.0V，−1.4Vカソード処理を行い，特性の変化を見た。図2は，−1.4Vに分極した時の電流時間曲線である。40秒あたりに電流ピークが現われるが，変色が完了するのは，このピークに到達するよりも早い。また，変色の速さは，薄層電極の方が大きい。図2に示すように電流が定常となった後，光電流のオンセットポテンシャルと，0 Vにおける光電流を測定した。処理を強く行うにつれ，オンセットポテンシャルが卑にシフトするのが分る。また，薄層電極では，白色光と600nm以上の波長の光に対し異っていたV_{onset}が，処理により等しくなっている。光電流は，アノード電流であるが，処理後には，暗電流はmAオーダーのカソード電流であるため，全体としては，カソード電流の減少ということになる。光電流は，処理によって増加しており，特に600nm以上の波長の光に対する応答の，白色光応答に対する割合が，処理により増加しているのが特徴である。これらは，カソード処理によって，ドナーが形成されるために生ずるものと思われる。

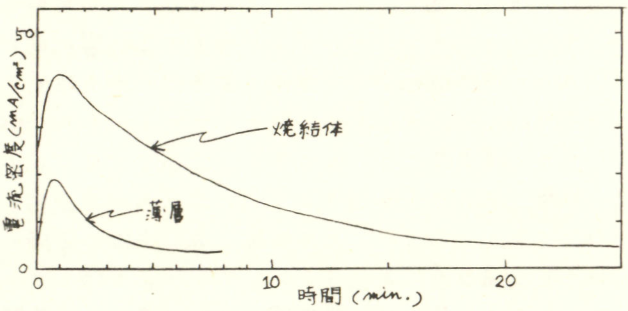


図2. −1.4V定電位でのカソード処理時の電流−時間曲線

表1. 種々の酸化ニオブ電極の光応答性

サンプル			処理前	−1.0V処理	−1.4V処理
1200°C 4時間 焼結体	色		白	灰白	濃青
	V_{onset}	白色光		−0.97V	−1.06V
		>600nm		−0.97V	−1.06V
	光電流 (at 0V)	白色光	～0	266μA/cm²	904μA/cm²
		>600nm	～0	85μA/cm²	452μA/cm²
1400°C 3分酸化 薄層	色		白	灰白	濃青
	V_{onset}	白色光	−0.6V	−0.6V	−1.18V
		>600nm	～0V	～0V	−1.18V
	光電流 (at 0V)	白色光	15μA/cm²	48μA/cm²	200μA/cm²
		>600nm	～0	～0	30μA/cm²

1) B. Reichman A.J. Bard
J.E.C.S. 127 241 (1980)

D210

P型GaP電極を用いる光電極過程による炭酸ガスの還元

大阪大学 工学部 谷口 靖彦 米山 宏 田村 英雄

1、目的

光照射した半導体上での炭酸ガスの還元については、光触媒を用いた粉末系での結果が、本多らにより報告されており、また、P型GaP電極上での還元については、Halmannや外島らにより検討されている。本研究は、後者の報告に類するものであるが、電解液系について、重点的に検討した結果、特に、電解液中にアルカリ金属を選択的に補捉する事が知られているクラウンエーテルを存在させると、炭酸ガスの還元反応の効率が著しく増大する事が分ったので、報告する。

2、方法

試験電極には、P型GaP単結晶ウェハーの(111)面を用いた。Zn-In合金によりオーミックコンタクトをとり、ガラスホルダーにエポキシ樹脂で封入して試験電極とし、王水に浸漬、脱イオン水で洗浄後、実験に供した。電解液には、0.1M Li_2CO_3 水溶液を使用した。セルは、ガラスフィルター付H型セルで、対極には白金板を用いた。光源は、500W超高圧水銀ランプで、370nmより短い波長の光はカットした。

定量に関しては、ホルムアルデヒドについては、クロモトロープ酸比色法により、ギ酸については、マグネシウムでホルムアルデヒドに還元してから、クロモトロープ酸比色法により、ホルムアルデヒドとギ酸から生成したホルムアルデヒドの合計について定量し、計算によりギ酸の濃度を求めた。メタノールについては、ポラパックQを充塡剤とした、FID付ガスクロマトグラフィを使用して定量した。

3、結果

0.1M Li_2CO_3 水溶液、0.1M 15-クラウン-5/0.1M Li_2CO_3 水溶液中に炭酸ガスを吹き込むと、チッ素ガスを吹き込む場合よりも大きな光電流が観察された。

電極電位を、-0.60, -0.95, -1.40V (vs. SCE)に固定して、22時間炭酸ガスの還元を行い、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールの生成に対する電流効率の電位依存性について調べた。結果を図1~3に示し、光電流の時間変化の一例を図4に示す。図4のように分極するにつれて、光電流は低下したが、光電流が充分に減少した後に、電極を簡単に水洗し、空気にさらし、その後セルにセットし、再度、電解をスタートさせると、光電流はかなり回復した。図1~3より、カソード分極を小さくすればするほど、電流効率は高くなるが、図4から示されるように光電流は小さくなり、単位電極面積あたりでは、各生成物の生成量は、電極電位にはほとんど依存していない事が分った。

生成物についてのガスクロマトグラフィによる分析からは、他の生成物は検出されなかった。

一般に、炭酸ガスはアニオンラジカルを中間体として還元されると考えられており、

Y.TANIGUCHI, H.YONEYAMA, H.TAMURA

Tuxfordらによると、ACN中でLi^+とアニオンラジカルの相互作用によるアニオンラジカルの吸収のブルーシフトが報告されている。そこで電極表面を疎水性にし、かつ電極表面でのLi^+濃度を高める効果を期待して、クラウンエーテルを電解液中に混合してみた。図1～3に、15-クラウン-5を電解液中に0.1M存在させた場合について、その結果を示した。単位電極面積あたりの通電量は、15-クラウン-5の存在の有無にほとんど依存しなく、各生成物とも、ほぼ1桁多く生成していた。従って、この系の場合、15-クラウン-5の存在により、水素発生反応が押えられるのではなく、炭酸ガスが還元されやすい環境になっているという考え方が適当であろう。しかしながら、15-クラウン-5を存在させる事によって、期待していた効果が生じているのか，又は、別の何らかの効果が生じているのではないかという問題と、それらが、電気化学的なパラメーターに、どうかかわってくるのかという問題については、まだ不明瞭な点が多く、現在検討中である。

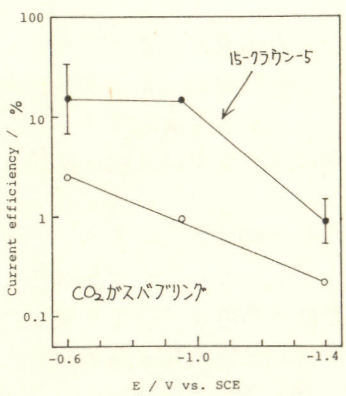


図1　ギ酸生成に対する電流効率の電位依存性

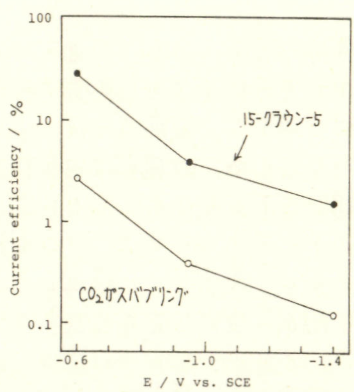


図2　ホルムアルデヒド生成に対する電流効率の電位依存性

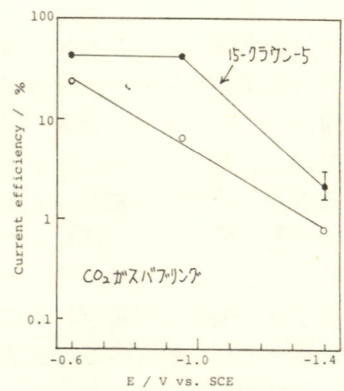


図3　メタノール生成に対する電流効率の電位依存性

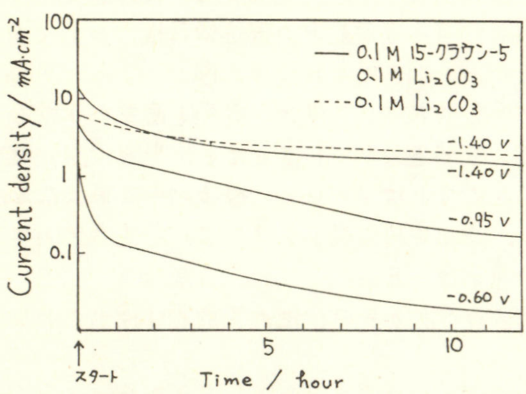


図4. 光電流の時間変化（CO_2ガスバブリング）

D 211

電気化学的手法により作成した化合物半導体薄膜の光電極特性

岐阜大学工学部　箕浦秀樹，小林郁典，上野康定，立木正[illegible]

1．目的　湿式太陽電池の実用化のためには，出力特性の高効率化が必要なことはいうまでもないが，光電極として用いる半導体の安価な作成も１つのポイントである。今迄，高価な単結晶以外に各種の方法で作成した多結晶体を用いても，かなりの出力を得ることができるという報告がいくつかなされてきている。演者らも今迄，真空蒸着法，スパッタ法，スプレー法，CVD法，電気泳動析出法などによる各種半導体薄膜や，焼結体について実験を行い，一部をすでに発表してきた。

今回は，各種の電気化学的手法により半導体薄膜を作成することを試みた。電気化学的手法を用いれば，装置が比較的簡単で，条件の制御が容易なうえ，真空蒸着法，CVD法などとちがって基板上のみに原料の無駄なく析出させることができるなどの長所を有している。現在，演者らは電解析出法（水溶液からの電析，非水溶媒からの電析，溶融塩電解），陽極酸化法，電気泳動析出法を試みているので，今迄に得られた結果を報告する。

2．方法　半導体薄膜の作成方法については3でふれる。得られた膜の光電極特性の測定を行ったが，それは主に硫化物水溶液（1M NaOH+1M Na_2S）中で行い，光源には500WのXeランプを用い，電極面への照射強度は100mW/cm²に調節した。

3．結果　i) 水溶液からの電析　まずCdSeをとりあげ，$CdSO_4$とSeO_2を含む硫酸酸性水溶液からのTi基板上への析出を試みた。それぞれを単独で含む水溶液中での結果から，Cdは約−0.7V(vs. SCE，以下同じ）から急速に，Seは約−0.1Vから徐々に析出反応が起こり始めることがわかったので，電析は−0.7V付近で行うこととした。予備実験で，溶液中にKClを添加すると基板への付着性の良い膜が得られたので，まずKClを添加した溶液中で実験を行った。電析の際の通電量を2～14coul/cm²の範囲で変化させて作成した膜の分極曲線を求めたところ，いずれの場合もn型半導体電極特有の挙動を示し，12coul/cm²の場合が最大の光電流を示した。これらの膜の光電極特性の改善をねらってN_2気流中，500℃で1時間熱処理したところ，図1のように光電流の増大，その立ちあがり電位の負方向へのシフトがみられた。これは膜の結晶性の改善によるものと考えられるが，このことはX線回折によっても裏付けられた。又as-grownの膜はX線マイクロアナリシスによってClが検出されたが，熱処理するとそれがほとんど検出さ

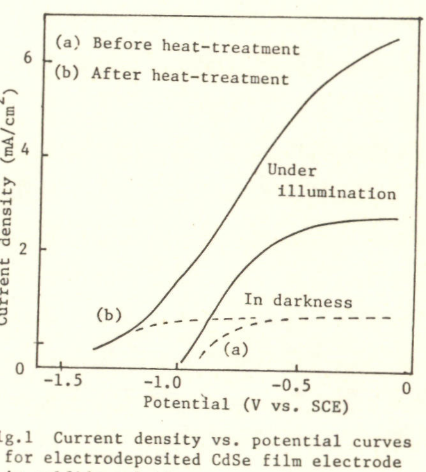


Fig.1 Current density vs. potential curves for electrodeposited CdSe film electrode in sulfide solution
Electrodeposition conditions:
Electrolyte; 2.5M H_2SO_4, 0.1M SeO_2, 0.4M $CdSO_4$, 0.1M KCl, 80°C
Codeposition potential; -0.7V vs. SCE, 12C/cm²

H.MINOURA, I.KOBAYASHI, Y.UENO, M.TSUIKI

れなくなった。KClを全く含まない溶液中から電析を行ったところ，約3 coul/cm²流して作成した膜も熱処理すると，図1の曲線(b)と類似の特性を有することがわかった。

光電流に対する量子効率は，飽和光電流を示す電位域において，400～600 nmの波長域にわたって約40%であった。

電析の際に電解液中に各種金属塩を添加して，それらを共析させることにより，不純物添加効果による光電極特性の改善ができないかと考えて現在実験を進めている。

同様に，$CdSO_4$とTeO_2あるいはNa_2TeO_3を含む硫酸酸性水溶液よりCdTeの電析を試みたところ，析出物中にCdTeは含まれているものの，Teもかなりの量含まれていたり，基板への付着性が悪かったりして，まだ十分な光電極特性を有する膜は得られていない。

ii)溶融塩からの電析　Na_2SeO_3と$CdCl_2$を等モルだけ含むLiCl-KCl溶融塩中からグラファイトあるいは(111)Si単結晶ウェーハー基板上にCdSeを析出させることを試みた。対極にはグラファイト，参照電極にはAg/AgCl電極を用い，溶融塩温度450～500℃，電位規制下で行った。その結果，黒色の析出物が得られ，X線回折によりCdSeと同定された(図2)。これを電極として硫化物水溶液中で分極曲線を求めたところ，数mA/cm²程度のアノード光電流がみられたものの，十分な整流性を示さず，基板への付着性も不十分であった。良好な光電極特性を示すCdSeを得るための最適電析条件については現在検討中である。

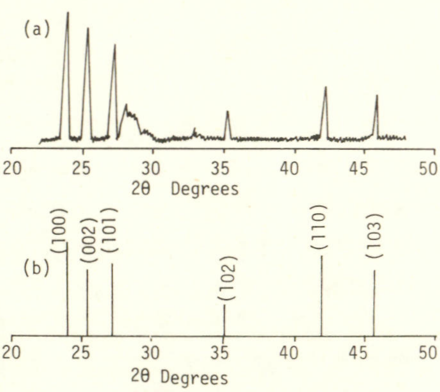


Fig.2 X-ray diffraction profiles
(a) Films as grown on Si wafer
(b) ASTM data for pulverized CdSe

iii)非水溶媒からの電析　DMFなどに$CdCl_2$及びSを溶解させた溶液から，電解によりCdSをカソード基板上に析出させる方法についてはBaranskiらによって報告されている。これは100℃程度の温度を必要とするが，筆者らは現在，室温での電析を可能にする目的で，Sの溶解度を増すためにDMFにベンゼン，四塩化炭素，トルエンなどを加えた混合溶媒を用いることを試みている。

iv)陽極酸化法　硫化物水溶液中におけるCdの陽極酸化によってCdS皮膜を得る方法についてはPeterやMillerらによって報告されている。筆者らもそれを試みたが，生成されたCdS膜は熱処理しなくても比較的良好な光電極特性を示すものの，膜厚がある程度以上にならないことなど，限界があることがわかった。又，硫化物水溶液中にSeを溶解させた溶液中でCdを陽極酸化することによりCdS_xSe_{1-x}皮膜ができ，応答波長域を変化させることができた。次にセレナイド水溶液中でCdをアノード分極すると，硫化物溶液中と同様，passive領域を経てtranspassive領域に至るが，passiveな領域で作成したCdSe膜は100 mW/cm²の照射光強度で数mA/cm²の光電流を示すが，transpassive領域で作成した膜は，膜が容易にはく離して，光電流はほとんど観察されなかった。

v)電気泳動析出法　D213で発表する。

D212

$CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$半導体電極を用いる電気化学光電池

井上 徹，中村 修，藤嶋 昭，本多健一
（東京大学，工学部）

目的

太陽光エネルギーの変換を図ることをめざして、種々の光電気化学系について研究がなされている。半導体電極を用いる電気化学光電池に関しても，化学燃料の生産，電気エネルギーへの変換，および有用な化合物の合成等に着目して興味ある結果が数多く呈出されている。効率の良い電気化学光電池を構成するためには，半導体電極／電解液界面における光生成キャリヤーの挙動および電解液中の redox couple との反応性を調べなければならない。また，光電池として要請される種々の条件[1]を満足しなければいけない。

本研究では，カドミウムカルコゲナイドの CdSe と CdTe を使用しこれらの混合半導体 $CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$ 電極を作成し，その光電極反応特性および電気化学光電池に使用した時の太陽エネルギー変換特性等について検討した。

方法

$CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$半導体の作成は次の様な過程で行った。① CdSe と CdTe 半導体粉末（99.999% 純度）を任意の割合で混合，②約 150 kg/cm^2 の圧力でディスク状（1 mm^t × 10 mm$^{\phi}$）に加圧成型，③さらに，アルミナでこれを包み 150 kg/cm^2 の圧力でディスク状（3 mm^t × 20 mm$^{\phi}$）に加圧成型，④窒素雰囲気下電気炉中で 600～700 ℃，4～5 時間焼結。さらに焼結度を上げるために，④で得られた焼結体を粉砕し②～④の過程をくり返し焼結体を得た。半導体の電極作成，処理および光電気化学的測定法は常法に基づいて行った。[2,3]

結果

Fig. 1 に $CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$ 半導体電極の電流電位特性を示す。半導体は n 型特性を示し，光照射下の反応は光生成ホール（p^+）による還元剤 S_x^{2-} の酸化反応である。この時，半導体電極の溶解反応，$CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha} + 2p^+ \rightarrow Cd^{2+} + n Se + (1-n) Te$ …… (1) は抑制され電極は安定化されている。光電流の立上り電位（E_{onset}）は S_x^{2-} 添加によって卑電位方向にシフトし，これはフラットバンド電位の変化からも確認された。Fig. 2 に $CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$ 電極の光電流の立上り電位を示す。混合比によって若干異なるがほぼ −1.3 V vs. SCE 付近の値をとる。また，電解液中の種々の還元剤によっても立上り電位の変化が確認された。光電流のアクションスペクトルは Te の割合が増加するにつれ長波長側に拡がった。Fig. 3 には光電池，$CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$ 電極／ S_x^{2-}, Se ／ Pt 電極，の電池特性を示す。短絡光電流は半導体の感光波長域の変化に基づき異なる。また開放起電力は S_x^{2-} と Se の redox couple のアノード反応，カソード反応の電位に基づき，約 0.3～0.5 V となった。Fig. 3 の fill factor は約 0.3 であった。Fig. 4に $CdSe_{\alpha}Te_{1-\alpha}$ を使用した再生型光電池の太陽エネルギー変換効率（η_{max}）を酸化体の Pt 電極における還元電位（$E_{cathodic}$）に対してプロットした計算値を示す。Fig. からは相当大きな効率が期待されるが実際には後述する様に再結合等により η_{max} より小さくなる。

再生光電池の場合には溶液として水溶液の他にアルコールなどの非水溶液を使用することも考えられる。メタノールを溶媒として使用した時の電気化学光電池の電池特性を Figs. 5 および 6 に示す。CdSe 電極の光電流の立上り電位およびフラットバンド電位は約 −0.5V vs. SCE であった。redox couple として I^-/I_2 を使用した時の開放起電力 (V_{oc}) は約 0.5V, Fe^{2+}/Fe^{3+} の時は V_{oc} が約 0.65V であった。fill factor は 0.27 〜 0.36 程度であった。

Fig. 7 には、$CdSe_\alpha Te_{1-\alpha}$ 半導体を使用した再生型電気化学光電池の太陽エネルギー変換効率を最大起電力 (V_{oc}^{max}) および fill factor に関してプロットしたものを示す。理論的な最大値としては $\eta_{max} \fallingdotseq 45\%$ が与えられるが実際の効率は 10% 内であり、まだ改善されるべき課題が多い。実際の効率が理論値より低い主な理由としては、光生成キャリヤーの再結合が大きい、溶液の内部フィルター効果がある、電荷移行反応速度が遅いため分極ロスがあるなどの理由が挙げられる。それ故、上記諸点に関しても考慮し、さらに実験を重ねている。

Ref. 1) T. Inoue, A. Fujishima, K. Honda, 電子装置,電気化学合同研究会資料, p63〜75 EDD-79-31, CH-79-17, 電気学会, 1980, 2) T. Inoue, R. Kaneko, A. Fujishima, K. Honda, 電子デバイス,新省エネルギー, EDD-80-44, ESC-80-8, p59〜68, 電気学会, 1980, 3) 井上, 藤嶋, 本多, 電気化学 48, 294, 299 (1980).

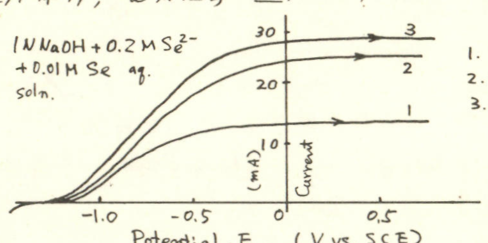


Fig.1 Current-Potential Curves

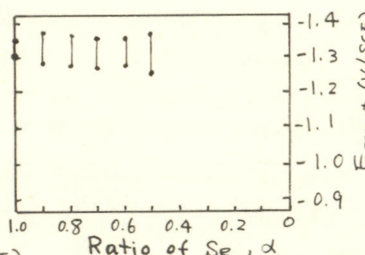


Fig.2 Eonset vs. α Plots

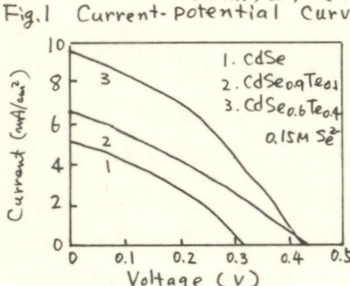


Fig.3 Cell Characteristics

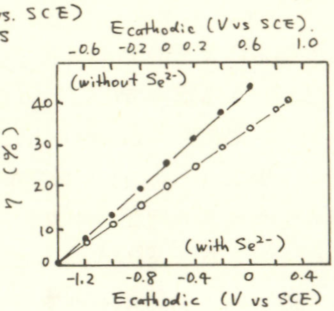


Fig.4 η vs Ecathodic Plots.

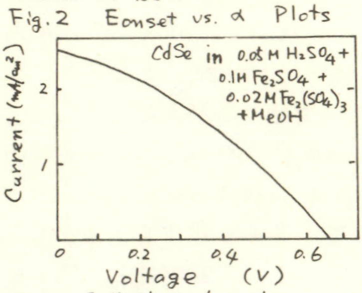


Fig.5 Cell Characteristics

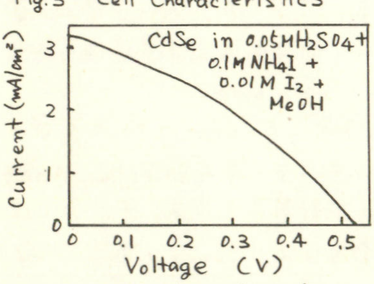


Fig.6 Cell Characteristics

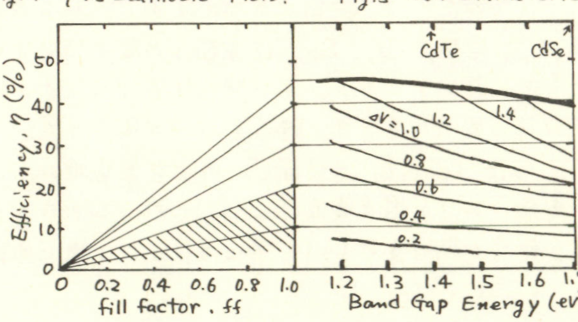


Fig. 7 Efficiency as function of ff and Eg.

D213

電気泳動析出法によるCdSおよびCdSe 薄膜の作成とこれを用いた湿式光電池

岐阜大学工学部　○上野康定　西川武　箕浦秀樹　立木正泰

1．目的　Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体薄膜の作成に当つて，真空蒸着法や溶液スプレー法に代り，電気泳動析出法を用いると，装置の簡易化，薄膜形成時間の短縮，半導体材料の節減，有害物質の拡散の防止などいくつかの利点がある。演者らは，この方法で作成した膜を湿式光電池のアノード材料に利用することを考え，CdSやCdSe の微粉未を極性有機溶媒中に分散した懸濁液からネサガラス基板上にこれらの膜を電気泳動析出するときの条件を調べ，さらに，これらを薄膜電極に用いた湿式光電池の特性についても検討を加えた。

2．方法　分散媒として，CdSに対しては，アセトンおよびイソブチルアルコールの等容混合物を，CdSe に対しては，プロピレンカーボネートを用いた。これら分散媒の40 mlを100 mlのビーカーにとり，CdS又はCdSe の微粉末の所定量を超音波で分散して懸濁液とした。これに，1.5 × 1.0 cm^2の有効面積をもつネサガラス基板電極をこれとほぼ同面積の白金板対極と共に1.5 cmの間隔を保つて挿入し析出槽とした。通常，ネサガラス側をDC電源の⊕端子に接続し，30～800 VのDC電圧を加えて懸濁粒子を析出させた。得られた膜は基板ごと電気炉内に入れ窒素気流中で600°Cにおいて3hr焼結し，徐冷後，リード線を接続し，必要面積を残して他をエポキシ樹脂で絶縁し，アノードとして光電気化学測定に用いた。

3．結果　調整直後の懸濁液を用いた場合のCdS膜の析出速度は，Fig.1に示す様に，一定懸濁粒子濃度において，印加電圧50 V以上で電圧に依存して増大した。また，一定印加電圧の条件下では，Fig.2に示す様に，懸濁粒子の濃度に対して類似の直線関係が得られた。これらの結果は，Г．И．ЖРАВЛЕВ[1]が指摘した膜の付着量と電位勾配あるいは，懸濁粒子濃度との直線関係を満足している。この場合，1分間の電気泳動析出により膜厚1.5～20 μmにわたり均一で緻密な連続膜が得られた。しかし，同一懸濁液からの析出を繰返すと，析出速度の濃度依存性は失われついに析出が停止する。これを改善するため懸濁液にCl' を $CdCl_2 \cdot \frac{3}{2} H_2O$ の形で 10^{-6}～10^{-4} eg/L程度添加すると，懸濁粒子の負に帯電する割合が増加し，Fig. 3に示す様に，持続して析出が起こることがわかつた。しかし，過剰の塩化物を加えると，同時にその電気分解

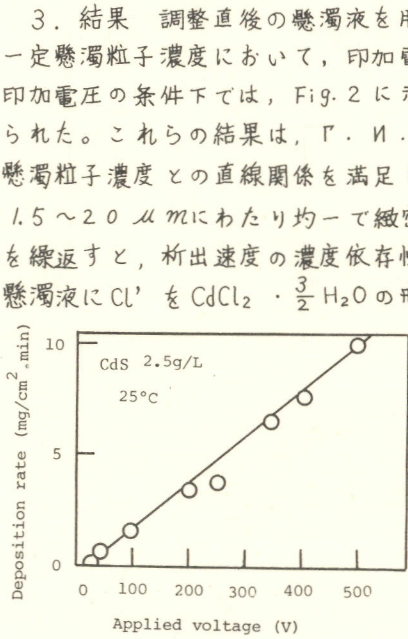


Fig.1

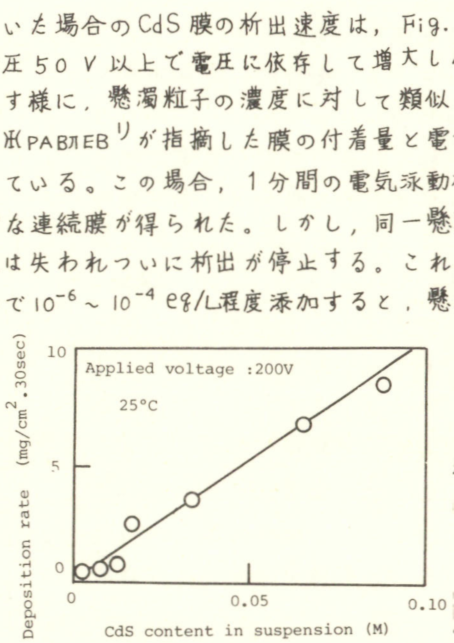


Fig.2

Y.UENO, T.NISHIKAWA, H.MINOURA, M.TSUIKI

のため,析出に要する電気量が増大する。

Cl′を含まない懸濁液からのCdSe薄膜の電気泳動析出では，Fig.4に示す様にCdSにくらべて高い印加電圧を要し，同一懸濁液から析出を繰返すと端部に厚い析出が起こりその後析出が停止する。この場合も，Cl′をCdSにくらべて高めの10^{-3}eg/L程度添加すると均一で緻密な析出が持続して起こることがわかった。なお，Cl′を添加したプロピレンカーボネートにCdSとCdSeの混合粉末を懸濁して析出を行うと，両者が均一に混合した緻密な膜が得られることを別に確めた。

Fig.5には，1M NaOH＋1M Na_2Sを含む電解液中で，電気泳動析出法で作成した薄膜電極に光照射して測定したアクションスペクトルを示す。CdSでは，その禁制帯幅に相当する520 nmより短波長側で光電流が現われ，CdSeにおいても，禁制帯幅に近い720 nmより短波長側での光応答を確認できた。CdS－CdSeでは前2者を含めた波長範囲で光応答を示すが，これは個々の成分に加えて，部分的に混晶組成を含むためと考えられる。Fig.6には，これらの薄膜電極を白金対極と組合せた湿式光電池の出力特性の代表例を示す。この場合Seを含む電極に対する電解液には，Fig.5の組成に1MのSがつけ加えてある。CdS，CdS－CdSe，CdSeに対して，フィルファクターはそれぞれ，0.36 0.43，0.33であり，エネルギー変換効率は1.4，1.6および1.3％を得ており，混晶の形成による変換効率の向上が期待できる。なお，CdSeの開路電圧は，他の報告にくらべて0.1V以上低くなっているが，これは薄膜表面の欠陥に因ると考えられ，出発物質を含めて今後検討を要する。

1) Г. И. ЖРАВЛЕВ，耐熱無機被膜の化学と処理技術　P. 80　日・ソ通信社

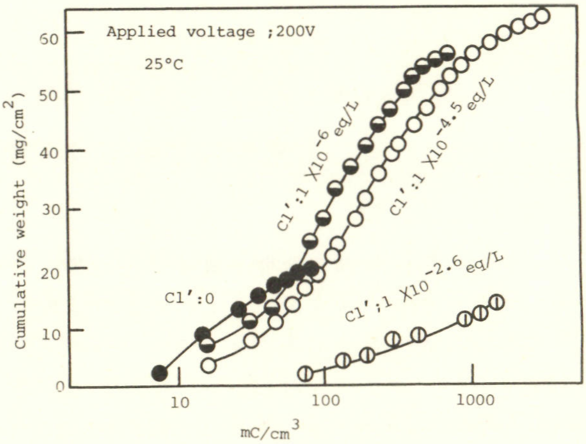


Fig.3

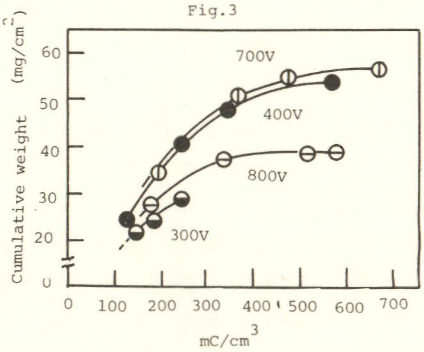


Fig.4

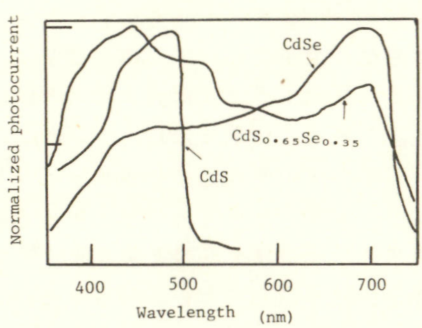


Fig.5

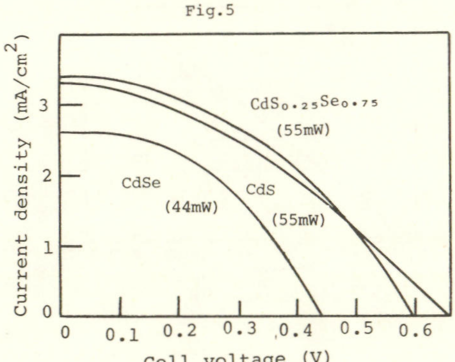


Fig.6

D214

フラビン色素を用いた光ガルバニー電池による水素発生

東京工業大学 資源化学研究所　山瀬利博

1．水素発生系としてすでに色素の酸化還元光反応を用いた多くの系が知られている。これらの系は通常3成分；増感色素（アクリジン系色素，ジアザフラビン系，$Ru(bpy)_3^{2+}$，クロロプラスト等），電子供与体（EDTA等），酸化還元触媒（PtO_2，enzyme hydrogenase等）からなり，これらの3成分に加えて電子受容体としてMethylviologen等をも用いる系も知られている。これらの水素発生系の研究の中で増感色素としてリボフラビン系色素は水素発生に至らないことが報告されている。しかしながらリボフラビン系色素ー電子供与体の2成分で光ガルバニー電池を組み立てることにより容易に水素発生が起こることを見い出したのでFlavin mononucleotide（FMN）−EDTA を用いた結果を報告する。

2．光ガルバニー電池の構成を図1に示した。アノード・カソード共にPt電極を用いた。アノード溶液は9.0 mM FMN，2.5 mM EDTA，0.5 M $NaClO_4$からなりAr-purgeされた。500 W水銀灯とフィルターとの組合わせにより436 nm単色光をとり出しこれをアノードに照射した。カソードで生じた水素ガスはGC（Carbosieve Sカラム）で同定した。電極電位及び短絡光電流はタケダ理研TR−84M電流計で測定し，電流−電圧曲線は通常のポテンシオスタット法にて求めた。溶液のpHは$HClO_4$あるいはNaOHで調整し入射光強度測定は通常のferrioxalate actinometryにより行った。

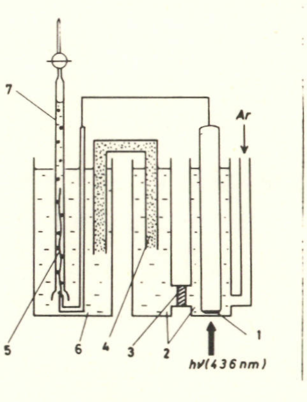


図1．ガルバニー電池の構成
(1) 18 mm² Pt円板電極（アノード）
(2) FMN溶液
(3) ガラスフリット
(4) KCl−寒天塩橋
(5) 50 mm，φ = 1 mm Pt線（カソード）
(6) 5 N H_2SO_4
(7) ガスビューレット

3．FMNはpH 2.5〜10の水溶液で372 nm（$\epsilon = 1.1\times10^4 M^{-1}\cdot cm^{-1}$），445 nm（$\epsilon = 1.3\times10^4 M^{-1}\cdot cm^{-1}$）に吸収極大を示す。436 nm光照射によりアノード光電流が観測され，照射時間と共にFMNの光分解により光電流は減少し約数分後定常値を与える。電極電位は光照射によりSCEに対し負にシフトし数分後定常値を与える。pH7のアノード溶液に対する結果を図2に示した。

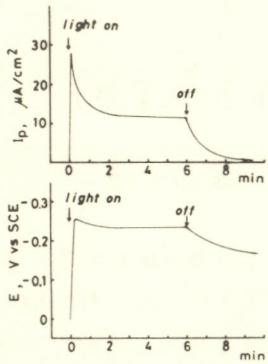


図2．光電流 (i_p)，電極電位 (E) の光照射時間依存性

5N H_2SO_4 溶液での H^+/H_2 の酸化還元電位 (−0.22 V vs SCE) より負となる電極電位を与える pH7 のアノード溶液はカソードにて水素発生を示し、25hr 436 nm 光照射後、1.1 μmol の水素ガスがえられ量子収率として約 0.8 % がえられた。水素発生は光強度、FMN、EDTA 濃度に依存し 5×10^{-10} E/cm²s 以下の光強度及び 1 mM 以下の FMN，EDTA 濃度ではほとんど水素発生は認められなかった。

水素発生を与える電極活性物質の酸化還元電位を見積る為、電流−電圧曲線を種々の pH からなる溶液についてポテンシオスタット法で求めた。図3に pH7 における曲線を示した。この場合、0.2 V 以上では EDTA の不可逆酸化により EDTA 濃度の減少に伴う電極活性物質の濃度低下により光電流は減少した。図3から明らかなように電極活性物質の酸化還元電位にほぼ対応する光電流の立ち上り電位は溶液の pH に依存し約 60 mV/pH の直線を与えることから電極活性物質のアノード反応は脱プロトン化反応を伴った反応であることが示唆された。

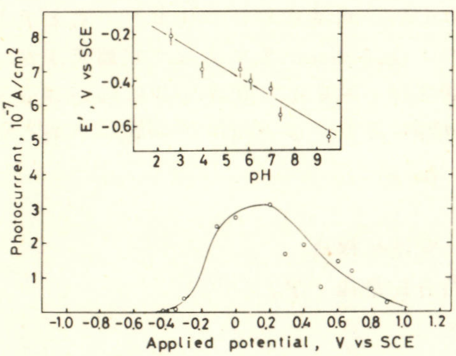


図3．光電流−電圧曲線 (pH 7)
光電流の立ち上がり電位 (E′) が pH に対し小さい図にプロットされている。

FMN の光還元反応に関してロイコ体への2電子還元は1電子還元セミキノン色素のプロトン化反応 (pKa = 8.3) を経由して起こることがすでに知られている。さらにこの光還元反応は励起三重項 FMN と電子供与体間の電子移動により起こる事実とを考え合わせて光ガルバニー効果を与える電極活性物質のアノード反応は，プロトン化したセミキノン色素の redox 反応であり以下のように要約できるものと考えられた。

$$FMN \xrightarrow{h\nu} {}^1FMN^* \longrightarrow {}^3FMN^* \qquad (1)$$

$${}^3FMN^* + EDTA \longrightarrow FMN^{\bar{\cdot}} + EDTA^+ \text{（不可逆分解）} \qquad (2)$$

$$FMN^{\bar{\cdot}} + H^+ \longrightarrow FMNH\cdot \quad (pKa = 8.3) \qquad (3)$$

$$2FMNH\cdot \longrightarrow FMN + FMNH_2 \qquad (4)$$

$$\left\{\begin{array}{llll} FMNH\cdot & \longrightarrow & FMN + H^+ + e & \text{アノード} \quad (5) \\ H^+ + e & \longrightarrow & \tfrac{1}{2}H_2 & \text{カソード} \quad (6) \end{array}\right.$$

D215

半導体トンネル電極を用いる電気計測－励起状態分子の還元電位の決定

東京大学 生産技術研究所　小林 健吉郎　鋤柄光則

目的）半導体電極を用いた電気化学セルが光照射により太陽光を化学燃料H_2の生成や電気エネルギーへ変換できることが報告されて以来，光電気化学の分野が大変興味を持たれてきた。一方ルテニウムビピリジル錯体が光照射された場合にも水の分解反応が生じ，励起状態が関与した均一系における電子移動も大変興味を持たれる様になった。これまで分極溶媒中での励起分子の電子移動に関して直接情報を与える電気化学的測定は半導体電極を用いて研究されてきた。これは金属電極に比らべて半導体電極が特有なバンド構造を有している為に，半導体と励起分子との相関関係により光酸化電流又は光還元電流いずれか一方のみを観測できるからである。しかしながら，この半導体電極の特長も電極電位が直接に電子移動のパラメータになり得ない為に適用範囲が限定されていた。これに対して高濃度にドープされた半導体では，電子移動がアノード分極下で生じた空間電荷層をトンネル過程で起こることができる。この時のトンネル確率は電極電位の関数であり，結局トンネル電流は電極電位に依存する様になる。勿論，通常の半導体と同様なバンド構造を持っているので励起状態分子への優位さもかねそなえていると考えられる。そこで本研究では高濃度にドープすることがそれほど困難でなく，かつ小さな誘電率でありその為大きなトンネル確率が期待できる半導体としてSnO_2が用いられた。励起分子種としてはケイ光収率の大きなローダミンBが用いられた。図1に模式的に半導体トンネル電極と反応分子種のエネルギー関係を示す。D^*_{don}から半導体への電子の注入は電極位密度の変化や伝導電子によるケイ光の消光等による効果を除けば，大きなアノード分極下では電位に依存しないと考えられる。電子と溶媒との相互作用のみを考慮した電子移動理論では，励起状態分子のドナーの分布とアクセプター分布は各々$(V-E_{don})^2/4kT\lambda$，$(V-E_{acc})^2/4kT\lambda$で表わされる。従って図1のaの分極下では光還元電流は小さく，bの分極下では大きな光還元電流が流れるであろう。基底Redox系とトンネルSnO_2電極の研究結果から高濃度にドープされたSnO_2では不純物バンドが形成され，その準位はほとんど伝導帯と重なっていることが明らかになった。従ってこの時の光電流は次式で与えられる。

$$i = i_{ano} - i_{cath} = i_{an} - C_{D^*}[\pi/\hbar^2 kT\lambda]^{1/2} \times P_T(V)\,|V_{if}|^2 \exp[-(V-E_{acc})^2/4kT\lambda] \quad (1)$$

但し$|V_{if}|$は電子移動を引き起こす摂動項であり，$P_T(V)$は空間電荷層内を通るトンネル確率である。大きなエネルギーギャップの半導体で小さなアノード分極下ではトンネル確率P_Tは次式で与えられる。

$$P_T(V) = \exp[-2/\hbar\,(m^*\varepsilon_r/N_d)\,V] \quad (2)$$

ここでm^*，ε_r，N_dは各々，有効質量，誘電率，キャリヤ密度である．又λは溶媒の再配置エネルギーを表わしている。従って光電流の電圧依存性を解析することにより励起状態分子のアクセプターレベルの中心E_{acc}や励起状態での電子移動に関する知見が得られることに

なる。

方法　光源は500W Xeランプを単色化には干渉フィルターを用いた。光電流の測定はロックインアンプ法を併用した。溶液のPH調整は，PH3〜PH7ではクエン酸ーリン酸二水素ナトリウムを；PH10は炭酸ナトリウムー炭酸水素ナトリウムで各々行なった。SnO_2電極はガラス上にスプレー法及び蒸着法で生成させた薄膜を用いた。ローダミンBの還元電位の決定の為に，サイクリックボルタムグラムが測定された。溶媒としてはプロピレンカーボネートを用いた。支持電解質としてテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩が用いられた。参照電極はAg^+/Ag系で，この時ガラスフィルターで主電解槽と分離した。ローダミンBの対陰イオンはClからClO_4^-に変えた。

結果　図2,3,4は各々PH4，7，10での光電流電圧曲線を示した。PHの変化はヘルムホルツ層でのポテンシャルドロップを変化させ，この為にフラットバンド電位がPHの増大と共に大体60mV/PH負へシフトする。換言すれば，PHの変化は半導体と励起分子との相対的なエネルギーの関係を変化させることになる。こうした事情のため例えば半導体表面に生成した表面準位をへるトンネルが支配的になっているとPHの変化と共に光電流の異常を示す電位が動くことになり，アクセプターの分布についてトンネル電流の解析から情報を得ることが難しいことになる。ところが，図2,3,4から明らかな様に光電流の異常を示す電位が0.2Vで，PHに依存していない。従って励起状態ローダミンBのアクセプタのセンターに対応している可能性が大きい。この事が妥当であるかどうかを確認する為にプロピレンカーボネート中でのローダミンBの還元波を測定した。その結果を図5に示す。これより$E_{\frac{1}{2}}=-1.77$ V. vs. Ag^+/Agが得られ励起エネルギ$E=\frac{1}{2}(E_{abs}+E_{flu})$ {但しE_{abs}, E_{flu}は最大吸収波長及び最大ケイ光波長に対応するエネルギ}を引くと$D^-/D^*=0.4$ V. vs. Ag^+/Agとなる。これをWaghorneの結果を用いて水素のS.C.Eに補正すると$D^-/D^*=0.84$ V vs. SCEとなる。再配置エネルギーL$=0.56$eVを仮定すると0.2Vがアクセプターの中心の値であることが，妥当なものであることがわかる。

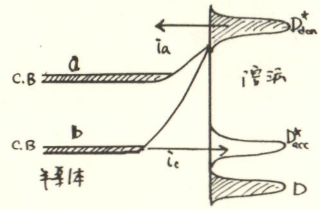


図1. 半導体と励起分子種のエネルギ関係

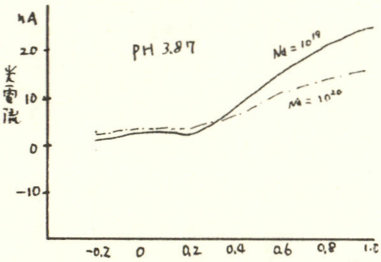


図2 pH 3.89でのRhodamine Bのi−V曲線

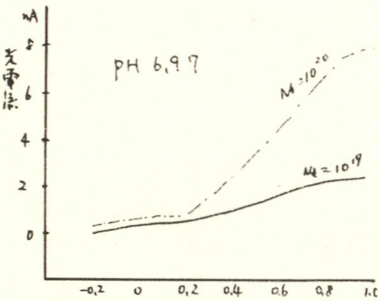


図3 pH 6.97でのRhodamine Bのi−V曲線

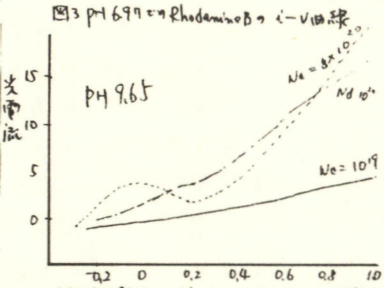


図4 PH9.65でのRhodamine Bのi−V曲線

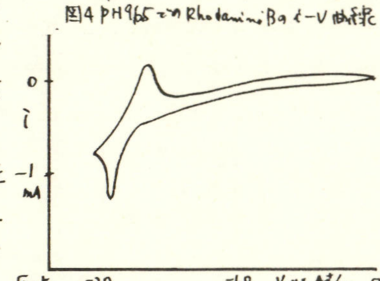


Fig.5 プロピレンカーボネート中でのRhodamin Bのi−V

生 物 電 気 化 学

C 101～C 110

C 会 場

C 101

微生物センサーによるメタンガスの計測

東京工業大学資源化学研究所
○軽部征夫，岡田正，鈴木周一

１ 目 的　演者らは、固定化微生物と電気化学デバイスとを組み合わせた各種の微生物センサーを開発し、これを発酵プロセスや環境計測に応用する一連の研究を行なっている。ここでは、固定化メタン酸化菌を用いる微生物センサーを製作し、これをメタンガス計測への応用を試みた。

２ 方 法　メタン酸化菌は、工業技術院・微生物工業技術研究所から分譲された、Methylomonas flagellata nov. sp. AJ 3670[1]を用いた。メタン酸化菌の培養は、常法に従った。すなわち培養容器（500 m l）中に20 m lの培地を入れ、菌を接種した後、メタン－空気の混合気体下（メタン：空気＝20：80）で、34℃、２日間振盪培養を行なった。集菌したMethylomonas flagellataおよびアセチルセルロースフィルター（直径 0.8 cm 厚さ 0.2 cm）を寒天液中（50℃）に浸漬し、可及的すみやかに冷却し固定化菌体を調製した[2]。この固定化菌を 0.1 Mリン酸緩衝液（PH 7.0）で十分洗浄した後、この固定化菌体をリアクター（Fig.1）の中に充填し、これに試料ガスをポンプで移送した。このリアクターの温度は30℃に保った。先ずメタンガスセンサーシステムのガスサンプラー内に一定濃度のメタンガスを注入し、次にリアクター中へサンプルガスを移送した。メタンガスは、固定化メタン酸化菌によって資化され、この際に試料ガス中の酸素が消費される。この消費された酸素の減少量をシステムに組み込まれているクラーク型酸素電極で計測しこの電流値からメタンガス濃度を測定した。

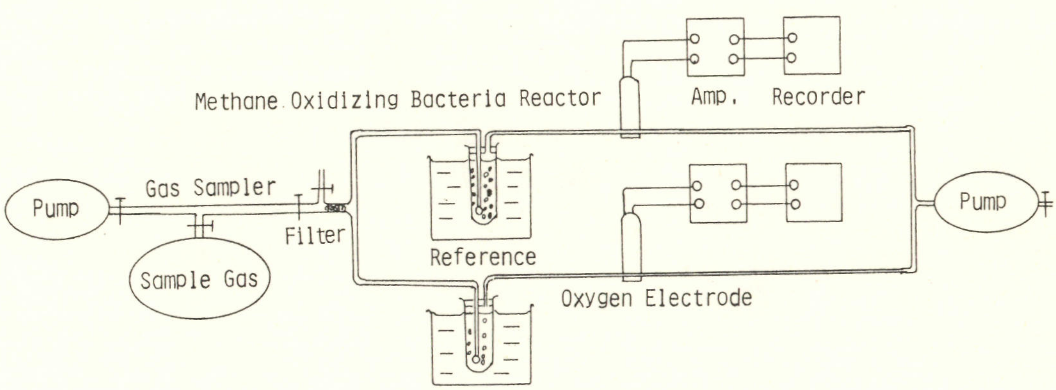


Fig. 1　Schematic Diagram of Methane Gas Sensor

３ 結 果　ガスサンプラー内のメタンガスを含むサンプルガスをメタンガスセンサーに注入したところ、ただちに電流値の減少が認められ、１分間以内に極少電流値が得ら

れた（Fig.2）。さらに空気だけをこのリアクターに送入するとすみやかにもとの定常電流値に復帰することがわかった。この得られた極少電流値とメタンガス66 m mole/ℓ以下の濃度範囲内で直線関係が認められた。このメタンガスセンサーシステムによるメタンガスの検知限界は、13.1μmole/ℓであった（Fig.3）。次に同一濃度のメタンガス試料を繰返しセンサーシステムに注入したところ、得られた極少電流値は、±5％の相対誤差範囲内で良好な再現性を示すことがわかった。すなわち、このメタンガスセンサーシステムを用いて、メタン濃度を容易に測定できることが明らかになった。また固定化メタン酸化菌を用いたリアクターの最適温度は30℃であり、恒温槽を用いてシステムをこの温度に保持した。サンプルガスの流速を変えることにより、極少電流値が増減し、メタンガスの測定可能な濃度範囲が変動する。センサーシステムに移送するサンプルガスの最適流速は約80mℓ/minであることがわかったのでサンプルガスをこの流速でリアクターに移送した。

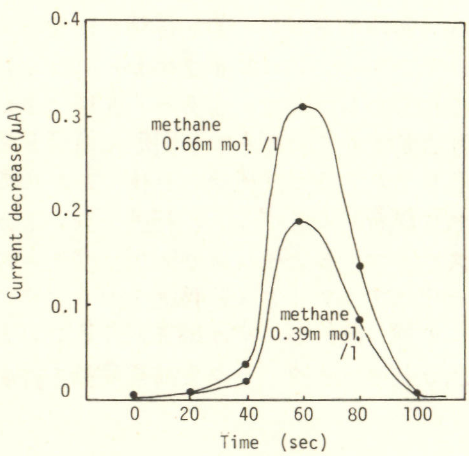


Fig. 2 Response curves

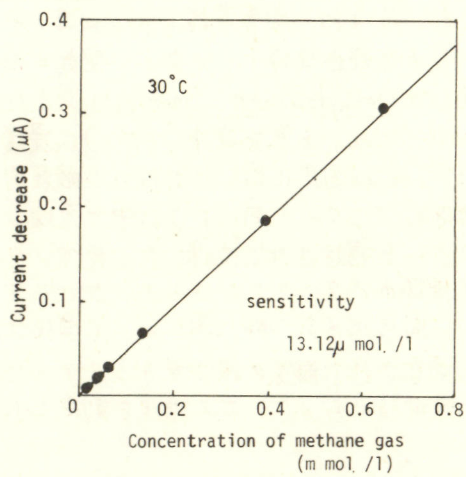


Fig. 3 Calibration curve of the microbial sensor for methane

またこのメタンガスセンサーのリアクター内に充填した固定化メタン酸化菌の最適菌体量は300mg/20mℓであった。さらに、この微生物を用いるメタンガスセンサーシステムでメタンの測定を20日間以上にわたって連続的に行なったところ、このセンサーシステムは、長期間メタンの計測に利用できることが示された。すなわちこのメタン酸化菌を固定化したアクターを用いて、低濃度のメタンガスをきわめて迅速かつ連続的に測定できることが明らかとなった。

(1)Y.Morinaga,S.Yamanaka,S.Otsuka and Y.Hirose,Agr.Biol.Chem.,40,8(1976)

(2)S.Suzuki and I.Karube,"Hydrogen Energy Progress",Pergamon Press,Oxford,3,1463-1473(1980)

C 102

Thin-Layer Potentiometry：抗原抗体電極への応用

東京大学 理学部 化学教室
○梅澤喜夫，斯波久二雄，渡部徳子
小川誠一，藤原鎮男

通常のイオン電極測定は，数10 ml ～数 ml の試料溶液を必要とするが，我々は比較電極もイオン電極自身も微小化せずに μl レベルの微量試料で，ポテンシオメトリーが出来る新方法── Thin-Layer Potentiometry を開発した。[1,2] 本法は板状の銀／塩化銀比較電極を用い，イオン電極センサー部と板状比較電極との間の薄層に μl レベルの試料溶液をはさみ込むようにして測定するものである。（図1B）

Thin-Layer Potentiometry 法を用い，更に生体モデル膜，リポソームの関与する一種の化学増幅現象をＩＳＥにより測定することにより，超微量の抗原抗体，及び補体の定量が可能な新しい抗原抗体電極を開発した。[3,4]

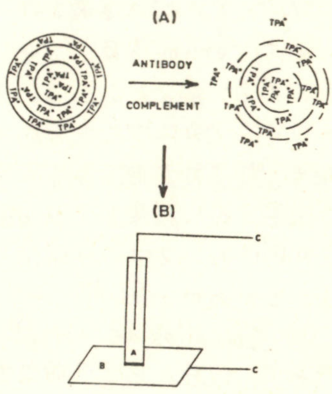


Fig.1 Schematic diagram of immune lysis(upper) and measurement assembly(lower)

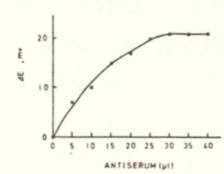


Fig.2 Specific antiserum dependence of immune lysis

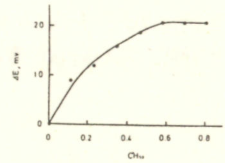


Fig.3 Complement dependent immune lysis

生体膜のモデルとして知られるリン脂膜二重層膜小胞，リポソームは，膜構成物質と外部の特殊な化学種との特異な反応により，膜の開裂が起ることが知られている。従ってリポソーム内の水相に，あらかじめ適当なマーカーイオンをとじ込めておいて，上述の反応により外部に流出した大量のマーカーイオンを，このマーカーイオンに選択的なイオン電極で検出することにより，大きな増幅作用をもって，この反応に関与した化学種の定量ができる。（図1A）本目的に適したマーカーイオンとして，テトラペンチルアンモニウム（TPA^+）イオンを用いた。TPA^+イオンは通常時はリポソーム膜外にもれがなく，特異化学反応によるリポソームの開裂が起った時のみ膜外に流出する。またTPA^+ ＩＳＥは容易に作成できる。本抗原抗体電極は，脂溶性の抗原をリン脂質二重層に含み，内部水溶液相にTPA^+イオンを含むリポソーム上で補体存在下で抗原抗体反応を行わせ，上述の原理に基づく現象を観測する。（図1）

〔結果〕

(a) Dinitrophenyl（DNP）hapten 系の定量；DNP－hapten系は，抗原抗体反応のうちでもっとも良く研究されている系である。この点に着目し，本法を評価するための実験を行った。使用脂質抗原は，ε-dinitrophenylaminocaproyl phosphatidyl-ethanolamine（DNP-CAP-PE）である。過剰の補体の存在下に，anti-DNP-antiserumを順次加

えた際のPotential変化がFig.2である。抗血清は既に希釈したものであり，横軸の10 μl，20 μlはそれぞれ2000及び1000 volume dilutionに相当する。また，過剰のanti-DNP-anti serumの存在下に補体を加えていった際のpotential変化がFig.3である。以上が，抗体，補体の検量線となる。Fig.4はあらかじめ既知濃度（$10^{-8} \sim 10^{-7}$ M）のε-dinitrophenylamino-caproic acid（DNP-CAP）の溶液を作り，この溶液と，適当量のanti-DNP-antiserumを反応させておき，その後，同じ液にliposomeを加えて，前の反応では，未反応であった抗体がliposome膜内のDNP-CAP-PEと反応する際のpotential変化の図である。即ち，交叉反応性のある水溶液中のhaptenにより，イオン流出が阻害された程度をしめす図である。この実験により，DNP-CAPにおいては，水溶液中の10^{-8}M～10^{-7}Mの定量が可能であることがわかった。

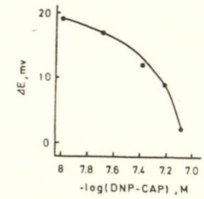


Fig.4 Potentiometric response of immune lysis inhibited by fluid phase DNP-CAP

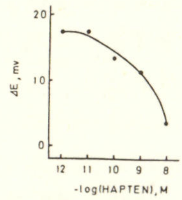


Fig.5 Potentiometric response of immune lysis inhibited by fluid phase GM_1

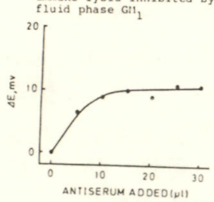


Fig.6 Specific antiserum dependence of immune lysis

ΔE: Potential difference between unlysed and lysed liposomes

(b) Ganglioside(GM_1)の定量；GM_1は脳の脂質体謝中間体であり，現在のところ確立された生体レベルでの分析法はない。そこで本法をGM_1に応用し，10^{-11}MのGM_1の定量を行った。実験方法は，DNP-CAP定量と全く同じ方法を用いた。Fig.5にこの検量線をしめす。

(c) Cardiolipin抗体の定量；梅毒の感染に対する血清学的診断法は，Wasserman反応がそのさきがけであり，従来，脂質抗源としてcardiolipin-lecithinを用いる抗原減量法などが臨床的に用いられてきたが，これらの方法では定性的にしかCardiolipin抗体量がわからなかった。そこで，本法を用いて，Cardiolipin抗体の定量化を行った。Fig.6がウサギ抗血清（横軸10 μlは3000倍希釈に相当）を順次加えていった際のPotential変化図である。ヒトの抗血清についても実験を行っている。

1) Anal. Chem., 52, 596 (1980)
2) 日化，1980，No.10
3) Chem. Lett., 1980, p.155-158
4) Anal. Chem., 52, No.8 (1980)

C103

免疫センサー：グルコースオキシダーゼを標識剤とした酵素免疫測定系

筑波大物質工学　○相澤益男
東工大資源研　馬場毅・鈴木周一

1. 抗原抗体反応の特異性を利用する免疫測定は，ラジオアイソトープ，酵素，あるいは蛍光物質などを標識剤として用いる標識免疫測定法と非標識免疫測定法に分類される。標識免疫測定法は測定感度が著しく高いため，臨床検査などの分野で広く用いられている。しかしこれまでの標識免疫測定を自動化することは困難であり，自動測定の可能な簡便な測定デバイスの開発が必要とされていた。演者らは，既に抗体を共有結合させた膜を電気化学デバイスと組合せることによって，各種のイムノセンサーを考案し，医療計測への応用を図ってきた。[1,2] なかでも酵素免疫法を基本とするイムノセンサーによって超微量の計測を行い得ることが明らかとなった。しかしこのイムノセンサにおいては，カタラーゼを標識剤としているため，比較的不安定な過酸化水素を酵素の基質として使用しなければならない。そこで本研究では，安定な酵素基質を用い得る新しいイムノセンサーを目的として，グルコースオキシダーゼ（GOD）を標識酵素とした電気化学的酵素免疫測定系を開発した。本報においては，一例として，ヒト免疫グロブリンG（IgG）測定用のイムノセンサーの特性を明らかにする。

2. イムノセンサーの構成を図1に示す。抗体膜は，前報[2]の通り，トリアセチルセルロース，1，8－ジアミノ－4－アミノメチルオクタン，グルタルアルデヒドのジクロロメタン溶液を展開・乾燥した膜マトリックスに抗体を共有結合して調製した。GOD標識IgGの調製は，IgGとGODをグルタルアルデヒドによって架橋した後，Sepharose CL－6Bで分離精製して行った。イムノセンサーを用いた免疫測定は次の通りである。まず，IgG含有試料溶液に一定量のGOD標識IgGを添加し，イムノセンサーの抗体膜と接した。37°C，90分間抗原抗体反応後，抗体膜を洗浄し，未反応物質を除去した。イムノセン

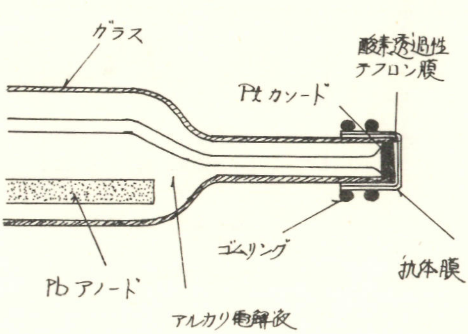


図1. イムノセンサーの構成

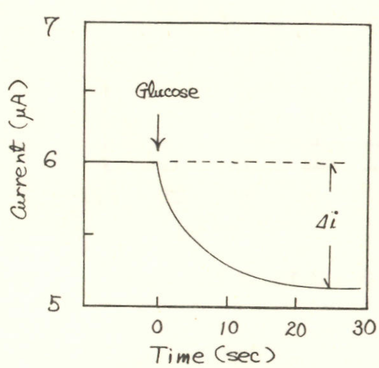


図2 イムノセンサーの応答速度

サーを pH7.0 リン酸緩衝液に浸漬し，溶存酸素濃度を測定した後，終濃度 0.28μM になるようにグルコース溶液を添加し，酸素濃度の減少を測定した。

3. GOD 標識 IgG を Sepharose CL-6B で分画すると主として2つの画分が得られ，第1の画分が顕著に酵素活性および抗体結合能を有することから，全ての実験に第1画分の GOD 標識 IgG を用いることとした。イムノセンサーの応答速度および抗体膜の抗原結合能を検討するため，多量の GOD 標識 IgG を抗体膜と反応させ，イムノセンサーの応答特性を求めた。すなわちイムノセンサーを 250μg GOD 標識 IgG を含有する pH 7.0 リン酸緩衝液（3ml）に浸漬し，37°C で 90分間抗原抗体反応を行った。抗体膜を洗浄後，pH7.0 リン酸緩衝液に浸漬し，グルコースを添加したときの出力電流を測定した。その結果を図2に示す。溶存酸素電流はグルコース添加後直ちに減少し，約20秒後にほぼ一定の値となった。すなわち抗体膜に結合した GOD 標識 IgG は，次の反応を触媒する。

$$\text{グルコース} + O_2 + H_2O \longrightarrow \text{グルコン酸} + H_2O_2$$

したがって抗体膜近傍の酸素濃度は減少し，酸素電流の減少をもたらす。このセンサーが一定電流を示すのに要する時間は約20秒である。従来の酵素免疫測定においては酵素活性測定に数時間以上の反応が必要とされている。イムノセンサー法による酵素免疫測定法では，酵素活性測定時間を著しく短縮し得ることが明らかとなった。

次いで種々の濃度の GOD 標識 IgG とイムノセンサーを反応させ，その応答特性を比較検討した。その結果を図3に示す。GOD 標識 IgG の減少とともに，センサーの電流変化量は小さくなり，標識 IgG 200μg で抗体膜の抗原結合能が飽和していることを示唆している。

以上の条件を考慮し，競争反応における IgG 測定の検量線を求め，その結果を図4に示す。10^{-8}～10^{-4} g/ml の範囲で IgG の測定が可能であることを示している。

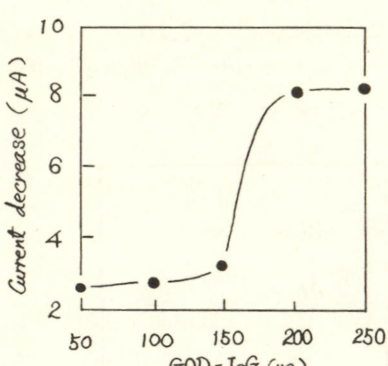


図3 抗体膜の抗原結合能

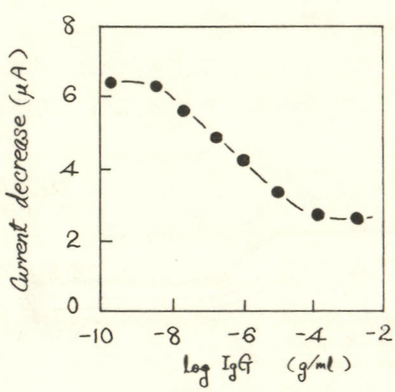


図4 イムノセンサーの検量線

文献

1) M.Aizawa, A.Morioka, S.Suzuki, J. Membrane Sci., 4 221 (1978)

2) M.Aizawa, A.Morioka, S.Suzuki, Anal. Chim. Acta, 115 61 (1980)

C 104

抗原抗体反応による抗体固定化粒子の荷電変化とその免疫測定への応用

東京芝浦電気(株) 総合研究所　小山 昌夫　佐藤 祐一
筑波大学 物質工学系　相沢 益男
東京工業大学 資源化学研究所　鈴木 周一

1) 酵素、オルガネラなどの生物活性物質を高分子膜、多孔質ガラス等の担体上に固定化し、その応用を図る研究は数多く報告されている。演者らは、すでに抗原あるいは抗体を固定化した膜が、それぞれに対応した抗体あるいは抗原と特異的に複合体を形成し、この抗原抗体反応に起因して膜電位が変化することを見い出し、新しい免疫測定法を提案した。[1]
本研究は、抗原または抗体を高分子微粒子に固定化し、その微粒子表面で抗原抗体反応を行い、抗原抗体反応前後の表面荷電変化から、抗原あるいは抗体の濃度を求める新しい免疫測定法の開発を目的としている。本報告では、一例としてヒト血清アルブミン（HSA）または抗ヒト血清アルブミン（AHSA）を共有結合で固定化した高分子微粒子（平均直径2－5μm）について顕微鏡観察下で、主として表面荷電状態に影響される電気泳動速度の測定を行った。さらに、この結果から抗原抗体反応が高分子微粒子の表面荷電状態におよぼす効果を調べたところ、微粒子の表面荷電変化に依存する電気泳動速度の測定により免疫測定を行い得ることが見い出された。

2) HSA（AB KABI, Sweden）は粉末をそのまま緩衝液に溶解させて用いた。AHSA（Miles Laboratories, U.S.A. ウサギ血清）は、DEAE A-50カラムで、0.05M リン酸塩緩衝液(pH 7.6）を用いて分取したものを用いた。カルボキシル基を有する高分子微粒子を水中に分散させ、続いて1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタンおよび1-シクロヘキシル-3-(2-モルフォリノエチル）カルボジイミドを加え、室温で2時間撹拌状態で反応させた。次に、この粒子を5%グルタルアルデヒド溶液（pH 7.7, 0.05Mリン酸塩緩衝液中）中にて1時間処理後、抗体であるAHSAを含む0.05 Mリン酸塩緩衝液（pH 7.6, 37℃）中で1時間撹拌しながら反応させて、固定化AHSA粒子を得た。同様に、グルタルアルデヒド処理後の微粒子を、HSA溶液（pH 7.6 リン酸塩緩衝液中）に入れ、固定化HSA粒子を得た。次に、HSAまたはAHSAを含む0.05 Mリン酸塩緩衝液（pH 7.6, 37℃）中に、固定化AHSA粒子あるいは固定化HSA粒子を加えて、1時間抗原抗体反応を行わせた。

顕微鏡下の電気泳動測定は、図1に示すように、400倍の光学顕微鏡を用い、内側の厚さ1mm, 長さ70mm, 幅23mm の石英ガラス製電気泳動セルの両端に、2本の白金電極を備えた装置で行った。白金電極の先端間距離は75mm、印加電圧は40V DC, 温度は20°±2°C で、水平方向への粒子の電気泳動速

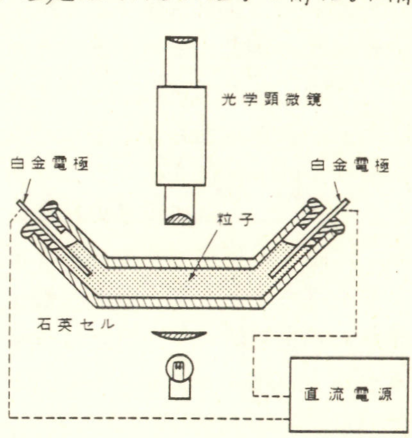


図1 測定装置概略図

度を測定した。測定は、微粒子を0.01Mリン酸塩緩衝液(pH5-9)中に分散させ、泳動セル中に入れた後、直ちに行った。

3)固定化HSA粒子(HSA固定化量 4mg/g 湿潤粒子)の0.01Mリン酸塩緩衝液中における電気泳動速度のpH依存性を図2に示す。pH8.5以下では負極側に泳動し、pH8.5以上では正極側に泳動することから、固定化HSA粒子はpH8.5以下では正に、以上では負に帯電していることがわかった。

固定化HSA粒子の表面荷電の正負が逆転するpHは、HSA自体の等電点、pH4.7-5.2[2]に比べて著しくアルカリ性側のpH8.5であった。これは、HSA固定化用微粒子自身が有しているカルボキシル基および反応により結合したトリアミン中のアミノ基等のうち、アミノ基がより多く微粒子表面に存在するため、固定化HSA粒子が泳動しなくなるpH(表面荷電の正負が逆転するpH)がアルカリ性側になっているものと考えられる。

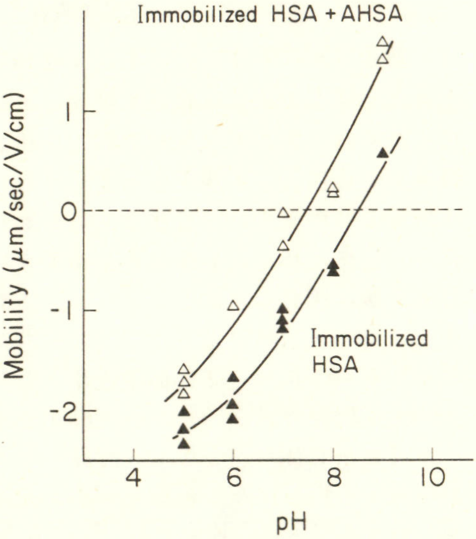


図2 固定化HSA粒子の抗原抗体反応前後における泳動速度の変化

次に、固定化HSA粒子をAHSAを含んだ0.05Mリン酸塩緩衝液(pH7.6)中に1時間入れて抗原抗体反応を行わせた。同様にして、この粒子の各pHでの電気泳動速度を求めたところ図2に示す様に抗原抗体反応前と比べて、著しく泳動速度が異っていることがわかり、固定化HSA粒子の表面荷電量が、抗原抗体反応によって変化することが認められた。

一方、AHSAを固定化した微粒子についてHSA溶液中で抗原抗体反応を行わせると、電気泳動速度が顕著に変化することが明らかとなった(図3)。固定化AHSA粒子の表面荷電はpH7.0で正負が逆転するのに対し、抗原抗体反応後は、pH6.0に変化することが見い出された。さらに、この抗体固定化粒子の電気泳動速度が、対応する抗原であるHSAの濃度に依存して変化することを見い出し、微粒子の電気泳動速度の測定を行うことにより抗原もしくは抗体濃度を求め得ることが明らかになった。

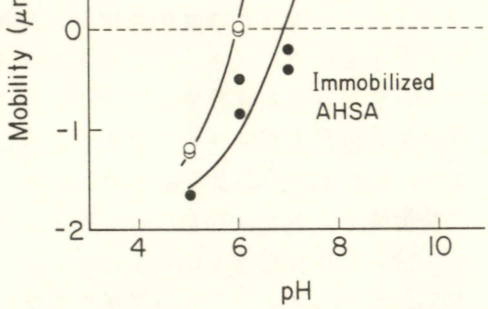


図3 固定化AHSA粒子の抗原抗体反応前後における泳動速度の変化

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

(2) 生化学データブック, 日本生化学会編, 東京化学同人 (1979)

C 105

固定化酵素電極：電極構造とその応答特性

松下電器産業(株)　エネルギー変換研究所
南海史朗　中村研一　飯島孝志

1. 目的

近年、糖、アルコール、有機酸などの生体関連物質を分析定量できる生物化学センサーが注目されている。[1] 演者らも酸化還元酵素を電気化学触媒として作用させることを検討し酵素とこれに共役する電子伝達系（補酵素、色素）を選択し、これらの不溶一体化を試みた固定化酵素電極についてすでに報告した。[2]

ここでは、一体化電極の電極構造に関連して、電極表面への気相法による酸化還元酵素の直接固定化およびその応答特性について、試作フローセルによる検討結果も併せて報告する。

2. 方法

固定化電極の製法例について図1にフローチャートを示す。下地電極として、直径10mm、厚み約1mmのグラファイトを導電剤とする加圧成型体あるいはネサガラスなどを用いた。これら電極基板上にグルコースオキシダーゼなどの酸化還元酵素（市販精製品）の水溶液を一定量展開した後、グルタルアルデヒドなどの2官能性試薬を用いて架橋固定化した。固定化においては、これら試薬を予め気体状態とした後、酵素を展開した電極表面へ供給することにより、架橋反応を行なった。得られた固定化酵素電極の表面形状については、電子顕微鏡で観察した。また、電気化学的特性については、電極をホルダーに組み込み、試作フローセル中で定電位に設定し、基質添加に対するアノード電流の変化を測定した。さらには連続使用に伴う応答特性の変化についても併せて検討した。測定には、白金を対極とし、参照極には飽和カロメル電極を用いた。また、緩衝液として、0.2M $KH_2PO_4-K_2HPO_4$ 水溶液を使用した。

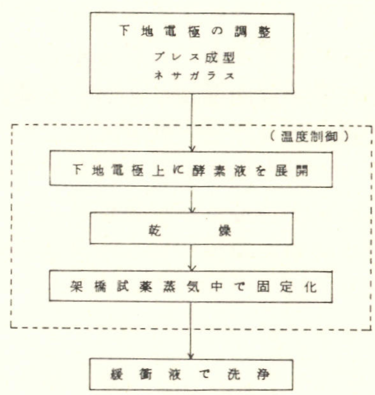


図1．固定化電極の製法例

3. 結果

図2に、気相固定化によるグルコースオキシダーゼ固定化電極の、25℃における固定化反応時間と、グルコースに対する応答特性の関係を示す。

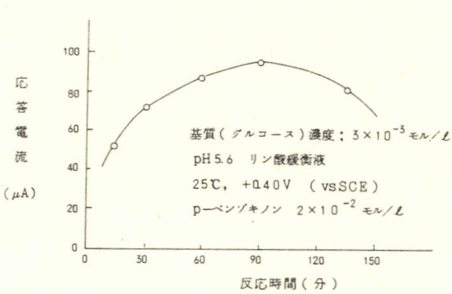


図2．固定化反応時間と応答特性

S.NANKAI, K.NAKAMURA, T.IIJIMA

60~120分の架橋反応により良好な応答特性を有する固定化電極が得られた。図3に、グラファイトを用いた固定化電極の電子顕微鏡写真を示す。架橋試薬を気相から供給して酵素を固定化することにより、電極基板に密着した、均一な固定化酵素膜が得られた。また、比較的平滑な電極として、ネサガラスを用いた場合にも、良好な固定化膜が得られた。

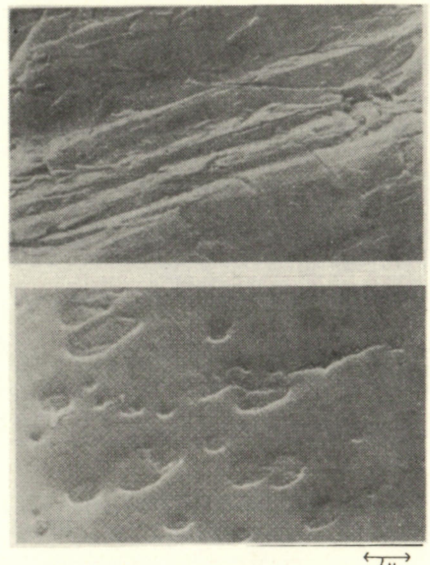


図3．固定化電極の電子顕微鏡写真
(a) グラファイトプレス電極
(b) グルコースオキシダーゼ固定化電極

試作フローセルを用いたグルコースに対する応答特性の測定例を図4に示す。基質を含むサンプルを注入後、約10秒で電流は最高値に達し、約20秒後にもとの状態に復帰するなど、比較的速い応答を示した。また、応答の再現性も良好であり、迅速、簡便な測定が可能であった。グルコース濃度変化に対するピーク電流値との間には図5に示すごとく直線関係が得られ、グルコース濃度 1×10^{-4}M程度まで、検出可能であることが判った。

さらに、本固定化電極の連続使用に伴う応答特性の変化については、100回程度の使用に対しては、ほとんど特性劣化を示さなかった。今後さらに血液サンプルの分析への適用などに対する検討を行なう予定である。

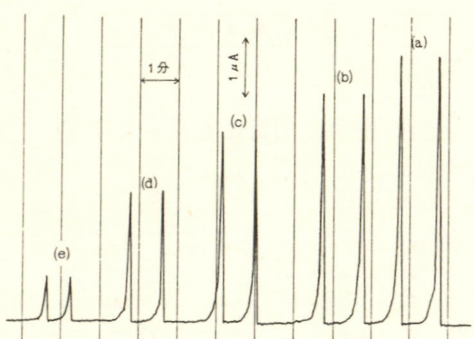


図4．試作フローセルによる応答特性例
サンプル：(a)~(e) グルコース 10, 7, 5, 3, 1×10^{-2}M/ℓ を各10μℓ注入

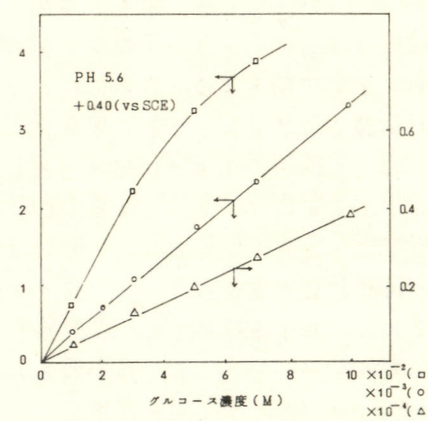


図5．基質濃度と応答特性

なお、本研究は通産省未踏革新技術研究補助金により行なったものである。

（文献） (1)鈴木等，化学の領域 29，842 (1975) (2)飯島等，電化秋季大会要旨集 P29 (1979)

C 106

Hemofiltration と電気化学センサーによる血糖値・尿素窒素のベッドサイドモニターについて

東京女子医科大学 医用工学研究施設；町山悦子・山田明夫・桜井靖久
筑波大学 物質工学系；相沢益男　東京工業大学 資源化学研究所；鈴木周一　東洋醸造；松本邦男

1.目的　演者らは、人工臓器に関する電気化学センサーについて研究を行ってきた。臓器が司どるホメオスタシスの働きを何らかの人工的な手段によって代行しようとするのを人工臓器とすれば、当然のことながら制御しようとする対象の現在の状態をモニターし、今後の推移の方向を予測できなければならない。また、それに対して最適の処置(治療行為)を決定し、その実施した結果を評価し、指針を得るためにも、迅速な生体情報が必要とされる。したがってこのようなモニター装置は、迅速性・高精度・自動化・低コスト性などが要求され、ベッドサイドでも使用できるように、簡便性・小型軽量・空気の汚染や騒音がないなどの配慮も必要である。また、モニター装置としての性格上、生体に対する侵襲性が極力小さいことが望ましい。電気化学的な検出方法は上記の条件を実現するのに有利であることを生かし、また、血液中の血球成分や蛋白の損失を防ぐために、演者らは限外沪過による試料の連続採取法の開発も行い、モニターシステムとしての性能評価を行った。ここでは、上述したような制御機能を具備する人工膵β細胞(生体における血糖値とインスリン分泌の関係が比較的単純な系で解析されることから制御の対象となり易い)のセンサーに用いる血糖値モニター装置について述べ、人工腎臓施行中のクリアランスモニターとしてのBUN(血中尿素窒素)について述べる。

2.方法　体外循環の回路中に小型限外沪過装置を組み込み、(Fig.1) 分子量5万のカットオフを行うDiaflo membrane (Amicon Co. XM-50) により沪液をセンサーへ連続的に送り込む。沪過装置は図のように渦巻き状のミゾを有するシリコンのシートで膜をはさみ、陰圧により沪過を行う。trans membrane pressure は200〜350 mmHg の範囲で任意に設定し、血流速15〜40 ml/min. の条件で沪液は毎分0.2〜0.3 ml 得られる。実験の概略はFig.2 に示す。血

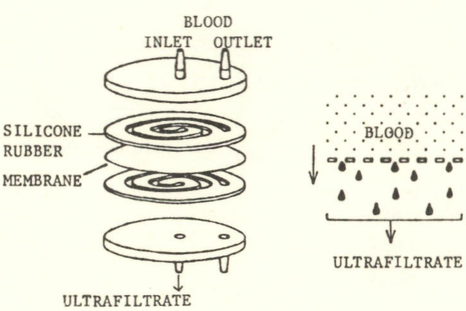


Fig. 1

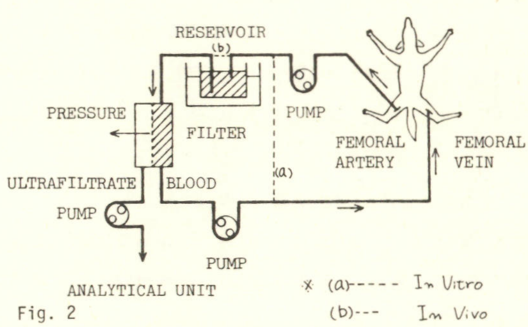


Fig. 2

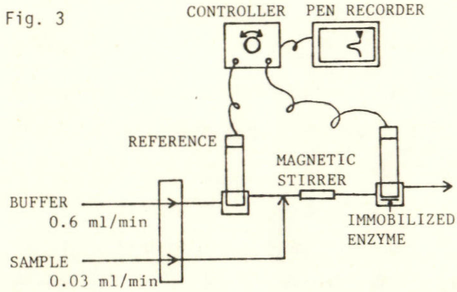
液環流によるIn Vitroの実験では500mlのリザーバーを用い、スターラーで撹拌を行った。実験動物でのモニター実験(In Vivo)は、雑種成犬をペントバルビタール麻酔下で、大腿動静脈をバイパスする体外循環回路により沪過し、血液凝固阻止剤を微量注入しながら5〜12時間

モニターを行った。ただし、循環は閉鎖ループで行っており、リザーバーは用いない。

1). グルコースの定量法(Fig.3) 酸素電極を2本用いてリファレンスと、もう一本にはグルタルアルデヒドを架橋剤としてセルローストリアセテートにグルコースオキシダーゼを固定化した薄膜で被覆し、両者の電流値の差を出力としている。グルコースが分解されるときの濃度に対応した溶存酸素量の減少をもって検出する方法である。電極先端には、小型フローセルを装着し、連続流動方式により測定している。沪液試料とバッファー(0.1M pH5.5 クエン酸バッファー)を自動定量ポンプで混合させ、一定の速度で電極へ送り出す。

2). 尿素窒素の定量法(Fig.4) ポリアクリロニトリルの繊維に共有結合によりウレアーゼを固定化し、小さなガラスカラム(内径2.8mm,長さ30mm)に詰め、試料とバッファー(0.025M pH6.2リン酸バッファー)を通過させ、分解された尿素からアンモニアが生成するが、これを0.2M NaOHでpH10以上にすることによってガス化し、アンモニアガス電極で検出する。

Fig. 3



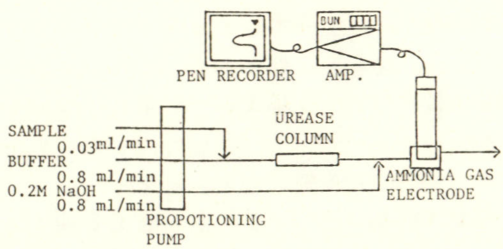


Fig. 4

3. 結果

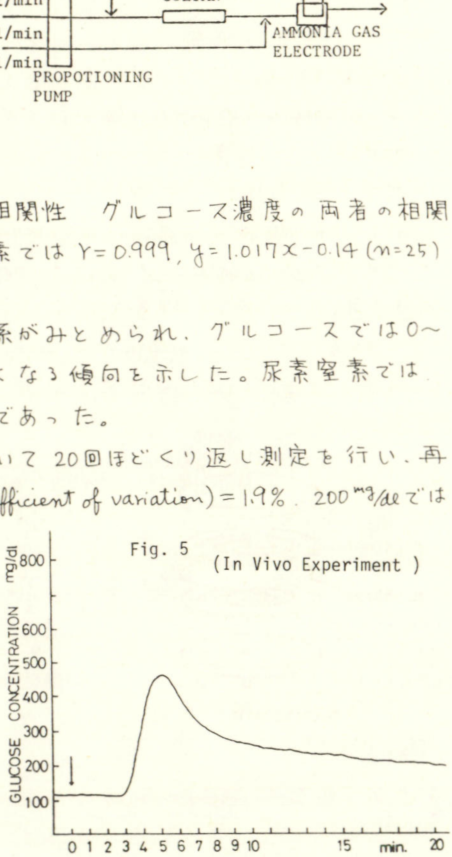
1). 血清と沪液における血糖および尿素窒素濃度の相関性 グルコース濃度の両者の相関係数は $r=0.999$, 回帰式 $y=0.987x-3.4$ ($n=26$), 尿素窒素では $r=0.999$, $y=1.017x-0.14$ ($n=25$) が得られ、ほぼ1:1に対応することが確認された。

2). 直線性 電極出力と濃度の間には良好な直線関係がみとめられ、グルコースでは0~500mg/dlまでは直線を示し、それ以上では勾配は小さくなる傾向を示した。尿素窒素では0~180mg/dlの範囲で測定を行ったが、直線性は良好であった。

3). 再現性 グルコース溶液100mg/dlと200mg/dlについて20回ほどくり返し測定を行い、再現性をみた。同時再現性は100mg/dlでC.V.(変動係数, coefficient of variation)=1.9%, 200mg/dlではC.V.=3.9%であった。尿素窒素に関しては、15mg/dlの濃度でC.V.=1.68%, 40mg/dlではC.V.=1.11%であった。

4). 応答性 迅速性が要求されるグルコースの場合、測定装置のみでは立ち上がるまでの時間(dead time)が55秒、95%の濃度に達するのに(rise time) 1分45秒であるが、前述したIn Vitroの実験方法でステップ状に濃度を上昇させ、沪過装置のおくれ時間も含めると、dead time 2分6秒, rise timeは5分42秒であった。尿素窒素では、沪過装置を含むシステム全体でのdead timeは7分、90%検出時間が24分30秒であった。

Fig. 5 (In Vivo Experiment)



Continuous Monitoring of Glucose Level at Glucose Loading Intravenous Injection(↓)

C107

クロロフィルa,bアニオンラジカルの分光電気化学的研究

東大工

小尾直紀 宮坂力 渡辺正 本多健一

1. in vitro におけるクロロフィル(Chl)の酸化還元挙動およびそれに伴う分光学的特性を調べることは、光合成の初期過程の研究において基礎的な知見を与える意味で重要である。Chl の酸化還元電位に関しては多くの報告があり[1]、酸化生成種のカチオンラジカルの吸収特性が調べられている。筆者らは光透過型薄層セルを用いChlaのカチオンラジカルの分光特性について既に報告したが[2]、本報では比較的研究例の少ないChlaおよびChlbのアニオンラジカルの分光特性について検討した結果を報告する。

2. Chla, Chlbは村田ら[3]の方法により抽出した。Chl の定電位電解はDMF(スペクトログレードをアルミナ及び五酸化リンで脱水処理)中で0.1M $NaClO_4$を支持塩に用い、Ag電極を参照とし行った。サイクリックボルタンメトリーは白金電極上で行った。生成ラジカルの吸収スペクトル測定は前報[2]に従い、光透過型薄層セル(80meshの白金網を作用極とし、液層の厚さは約160μ)を用い、密閉容器中Freeze-pump-thaw法で数回脱気後、電解走査と平行して行った。

3. Fig1にChlaのサイクリックボルタモグラムを示す。ここで参照極(Ag)の対SCEaqへの換算は、基準物質にフェロセン(DMF中の一電子酸化電位、+0.46V vs. SCEaq)を用いて行った。得られたChlaの酸化還元電位は文献値[4]の範囲で良く一致している。

Fig2には薄層セルによるChlaの一電子還元及び二電子還元のボルタモグラムを示した。一電子還元については可逆性の良い酸化還元波が得られ、Chlaアニオンラジカル($Chla^{-}$)がDMF中で安定に存在することがわかる。又電位走査と平行して測定したChlaの吸収極大(664nm)における吸収変化の様子をFig3に示す。Fig4には定電位電解による$Chla^{-}$生成時の吸収スペクトル変化を示した。等吸収点は370nm, 446nm, 654nm, および677nmに見られ、電解生成したアニオンラジカルの吸収極大は438nm, 652nm

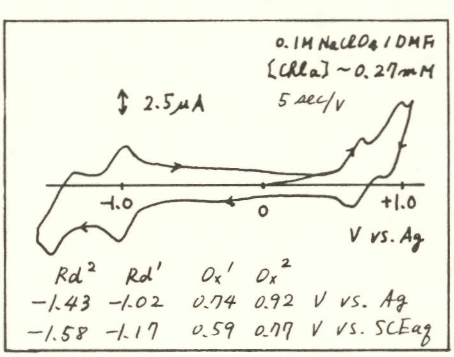


Fig1 Chlaのサイクリックボルタモグラム

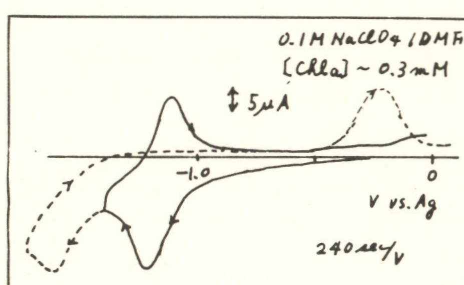


Fig 2 薄層セルによるChlaのサイクリックボルタモグラム

に位置すると見られる。600～700 nmに強い吸収極大をもたないChlaカチオンラジカルとは異なり、この波長領域にも吸収極大が観測された。$Chla^{-\cdot}$のモル吸光係数ε^{652}は4.2×10^{4} l/mol·cmと見積られた。Chlbについても同様な測定を行った結果、一電子還元により、二つの極大吸収（462, 649 nm）の吸収は減少し、ブルーバンドにのみ吸収極大をもつスペクトルが生じた。そして再酸化により、吸収は可逆的に回復した。しかしChlaの場合と比較して、ボルタモグラムにおいて良好な可逆性が見られないことが特徴である。

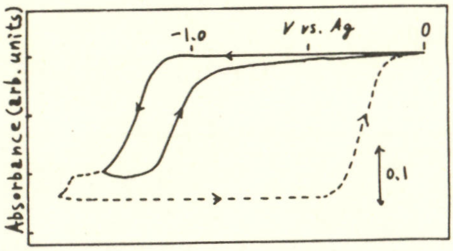


Fig 3 極大波長（664 nm）における吸収スペクトル変化

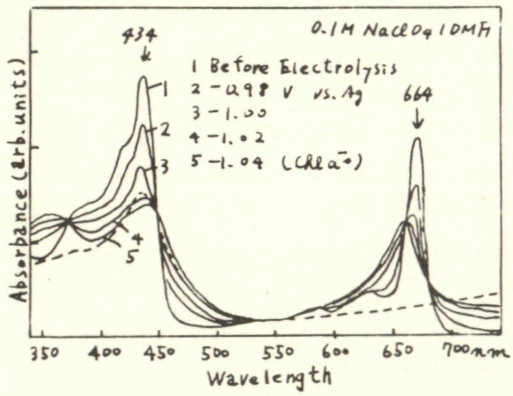


Fig 4 Chlaの電解還元による吸収スペクトル変化

$Chla^{-\cdot}$生成よりさらにカソード方向に電位を走査すれば、Chlaジアニオンの生成に対応する還元波が観測された。しかしジアニオンの場合$Chla^{-\cdot}$と異なり良好な可逆的酸化還元波は得られなかった。すなわち、ジアニオン（もしくは後続反応物）の再酸化の過程が0 V vs. Ag付近に二電子酸化に相当する波としてみられ、この電位において吸収の上で、Chlaはほぼ完全に再生する。この二電子還元によるボルタモグラム及び極大波長（664 nm）における吸収変化のようすをそれぞれFig 2, Fig 3に破線で示した。又Fig 4には$Chla^{2-}$生成に伴い観測された吸収スペクトルを破線で加えた。$Chla^{2-}$生成には何らかの後続反応が伴うとみられるが、Chlaが可逆的に再生することを認めれば、Chlaの化学的分解は起こっていないと考えられる。反応$Chla^{2-} \rightleftarrows Chla^{-\cdot}$の可逆性に与える各種効果を検討したところ、支持塩濃度の増加，電位走査速度の増加によって可逆性の向上が確認されたが、溶媒の種類（ex、プロピレンカーボネート，ブチロニトリル）による大きな効果は見られなかった。$Chla^{2-}$生成に伴うこの特異な挙動については、$Chla^{2-}$と不純物との反応や、$Chla^{2-}$間のアグリゲーションなどが原因として考えられるが、詳しくは検討中である。

文献 1) T. Saji, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 99, 2235 (1976). など

2) 木村ら，第25回ポーラロ討論会予稿集

3) T. Omata, N. Murata, Photochem. Photobiol., 31, 183 (1980).

4) G. R. Seely, ibid., 27, 639 (1977).

C 108

鉄貯蔵蛋白質フェリチンの電気化学

(東大理) °今井登, 梅澤喜夫, 荒田洋治・藤原鎮男

フェリチンは自然界に広く分布している蛋白質で(分子量約700,000)、鉄を可逆的に出し入れして鉄の貯蔵庫として働いている。フェリチン分子は中心に約2500個の鉄(III)イオンから成る鉄(III)核$(FeOOH)_8(FeOOPO_3)$があり、そのまわりを蛋白質の殻がとり囲んでいる。蛋白部分の分子量は、445,000で24個のサブユニットから成っている。(図1)図2に示すように鉄のとり込みは、鉄(II)イオンが鉄(III)イオンに酸化されて加水分解する過程であり、鉄が出て行く時は鉄(III)核が還元されて鉄(II)イオンになる。このようにフェリチン分子からの鉄の出入りは、2価と3価の鉄の間の酸化還元反応であるから、この過程を電気化学的に研究することは興味ある問題である。

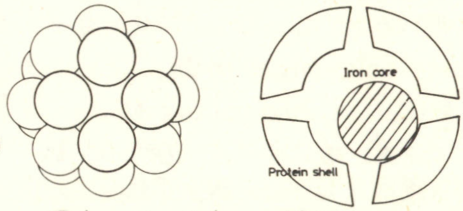


図1 フェリチンの構造

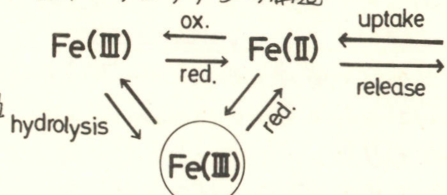


図2 フェリチンの鉄の出入り

試料は、ウマ脾臓フェリチンはNBC(2回再結晶、Cd free)のもので、鉄(III)ポリマーは0.02M硝酸鉄を80℃で4時間加熱し、24時間透析して合成した。Voltammetryの測定は扶桑ポーラログラフ312型をPARプログラマー175型で駆動して行った。Cyclic voltammetryはつり下げ水銀電極PAR9323型を用いて測定した。参照電極はＳＣＥを用いた。

1. フェリチンのVoltammetry. Nativeのフェリチンはpolarogramを与えない。これは鉄核をとり囲む蛋白の殻が厚く(25Å)電子が蛋白質の殻を通り抜けられないからであると考えられる。この蛋白の殻をアルカリ処理(0.1N NaOHで鉄核のみ沈殿させて単離し、再び溶液にとかす)して取り除くと鉄核のpolarogramが得られる。鉄(III)核のpulse polarogramを図3A-aに示した。半波電位は−0.384Vである。この波は鉄核をチオグリコール酸で還元すると消えてしまう。(図3A-b,c)従ってこの波はフェリチン鉄(III)核の波であることがわかった。

フェリチン分子1個に含まれる鉄イオンの数を求めるために、フェリチン水溶液中の鉄と蛋白質の濃度を測定し、鉄と蛋白質の比、R=(Fe atoms)/(蛋白質)(W/W)を求めた。R値0.30からフェリチン分子1個に含まれる鉄イオンの個数を求めることができその値は2400であった。鉄(III)核の組成式$(FeOOH)_8(FeOOPO_3)$を用いて鉄(III)核の分子量を計算

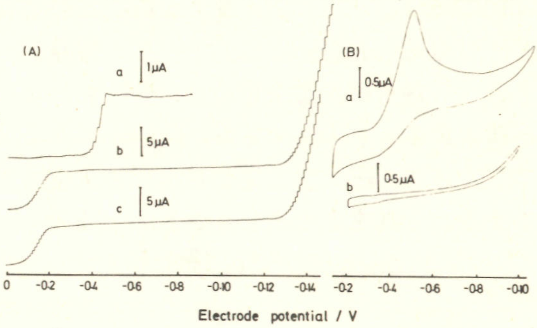


図3 フェリチンのVoltammograms

N.IMAI, Y.UMEZAWA, Y.ARATA, S.FUJIWARA

すると240,000となる。鉄(Ⅲ)核のような多数の還元され得るイオンを持った分子が電気化学的に還元されると、その際に移動する電子の数はIlkovič式を用いて拡散電流の測定値より

$$n_p = \frac{(i_p/C_p)}{(i_m/C_m)} \left(\frac{M_p}{M_m}\right)^{0.275} \qquad (1)$$

の式を用いて求められる。i_p, C_p, M_pとi_m, C_m, M_mはそれぞれポリマーとモノマーの拡散電流、濃度、分子量である。ここでモノマー(FeOOH)の値として3価の鉄イオンの値を用いると、n_pの値は1700となった。この値は鉄(Ⅲ)核の全イオンのうち75%が、pulse polarographyのtime scaleで還元されていることを示している。

鉄(Ⅲ)核のCyclic voltammogramは図3B-aのようになる。還元波のピーク電位は−0.482Vである。波は非可逆で酸化波は観測できなかった。これは、図2に示したように鉄(Ⅲ)核を構成する3価の鉄が電極反応で還元されて2価の鉄になり、鉄(Ⅲ)核は高分子状態を保持し得ず電子状態が大きく変化するために可逆の酸化波は観測されないと考えられる。

2. 鉄ポリマーのVoltammetry. 鉄(Ⅲ)ポリマーは電子顕微鏡、X線回折等でフェリチンの鉄核と形状(20〜70Åの球状)と構造がよく類似しているといわれている。鉄(Ⅲ)ポリマーのpulse polarogramより半波電位は−0.380Vである。Cyclic voltammogramはフェリチンの鉄核とよく似た波であり還元ピークの電位は−0.464Vである。拡散電流の値からn_pを求めると1500となった。これらの値はそれぞれフェリチンの値に近く、鉄ポリマーの電気化学的性質がフェリチン鉄核と類似していることがわかった。

3、フェリチンの酸化還元電位. Nativeのフェリチンは電極反応で還元されないが、$FADH_2$のような低分子の還元剤で還元することができる。従って、$FADH_2$をmediatorとして用いてNativeのフェリチンの酸化還元電位$E^\circ_{フェリチン}$は次の式から求めることができる。

$$E^\circ_{フェリチン} = E^\circ_{FAD} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[FAD]^{\frac{n}{2}} \quad [Fe(II)]}{[FADH_2]^{\frac{n}{2}} \; [Fe(III)(鉄核)]} \quad (2)$$

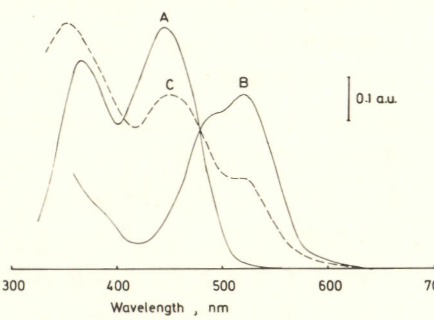


図4 吸収スペクトル

nは移動する電子の数で、Fはファラデー定数、E°_{FAD}はFADの標準電位である。還元されてできた鉄(Ⅱ)イオンは2,2'-ジピリジル−鉄(Ⅱ)イオン錯体の520 nmの吸収によって濃度を求めた。(図4,B) [$FADH_2$]と[FAD]の濃度はFADの450 nmの吸収より求めた。(図4,A) $\frac{1}{2}\log_{10}[FADH_2]/[FAD]$ の $\log_{10}[Fe(II)]/[Fe(III)(鉄核)]$に対するプロットは直線となり、これより求めた鉄(Ⅲ)核の酸化還元電位はpH7.4では−0.48V、pH5.7では−0.36Vである。nの値は両者とも1.2である。pHが上がると鉄(Ⅲ)イオンは加水分解物としての方が安定となるので、酸化還元電位はマイナス側にシフトする。これをまとめたのが表1である。

(Biochim. Biophys. Acta 投稿中)

PH		2.0	3.0	5.7	7.4
ferritin	I	—	—	-0.36	-0.48
	II	-0.384 V	-0.396	—	—
synthetic iron polymer	II	-0.380	-0.423	—	—

I Redox potential　II Half-wave potential

表1 半波電位と酸化還元電位

C 109

チトクロムC₃を触媒とする酸素の電解還元

横浜国立大学・工，静岡大学・教*，分子科学研究所**
仁木克己，藤原良治，八木達彦*，井口洋夫**

1 目的

酸素カソードの触媒に関する研究は、燃料電池の開発にあたって極めて重要な課題である。チトクロムC，ヘモグロビン，ヘミン，ラッカーゼ など，ヘム蛋白類，あるいは，多核酵素類を酸素還元の触媒として用いる研究がいくつか発表されている。Tarasevichらによると、ラッカーゼを固定化した炭素電極上で酸素は直接水にまで還元され、電位はその可逆電位に近い（pH5.5）。金属フタロシアニン，および，金属ポルフィリンは，酸素の２電子還元の触媒として有効である。Collman らは，face-to-face コバルトポルフィリを固定化したグラファイト電極上で、酸素分子が、可逆電位近傍で，直接４電子還元されることを見出した。

本研究は，チトクロムC_3による酸素の４電子還元機構を明らかにするために，水銀電極表面へのチトクロムC_3の吸着挙動、チトクロムCなどの酸素還元に不活性な蛋白による触媒作用の妨害について検討した。

2 実験

硫酸還元菌より抽出したチトクロムC_3の 0.03Mリン酸緩衝溶液（pH7.0）を試料とした。水銀電極表面への吸着量の評価、および、電極反応の測定には、扶桑製作所製パルスポーラログラフ、位相弁別型交流ポーラログラフを用いた。チトクロムC，および，血清アルブミンは、それぞれ，Boehringer，および，Sigma 製を精製せずに用いた。測定は 25℃で，飽和甘汞電極を参照電極とした。

3 結果

種々のチトクロムC_3濃度における，水銀滴下電極の微分容量の測定から、水銀電極上へのチトクロムC_3の吸着は非可逆で、拡散支配である。したがって，吸着量は Koryta の式によって評価することができ，最大表面濃度は 0.92×10^{-11} mol cm^{-2} である。交流の周波数を高くすると，同相成分（抵抗分）は非常に小さくなり，図１に示すように、吸着したチトクロムC_3の電極反応による容量ピークのみが観測される。ピークの大きさはチトクロムC_3の吸着量に比例する。この結果を用いると、チトクロムC_3とチトクロムC（交流的には不活性）が混合吸着している電極表面における、それぞれの吸着量を評価することができる。それぞれの吸着量は，Koryta の式によって推定した値に良く一致し、チトクロムCによるチトクロムC_3の置換（あるいはこの逆反応）は認められなかった。

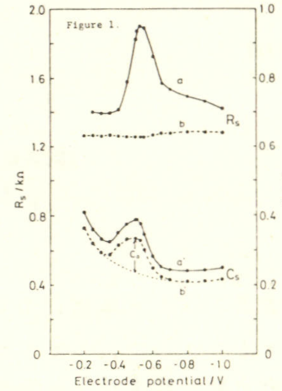
酸素を飽和させた緩衝溶液にチトクロムC_3を加えると，酸素還元の第一波（$O_2 \xrightarrow{2e} H_2O_2$）の波高がチトクロム$C_3$の濃度の増加とゝもに高くなり、遂に、第一波のみが観測されるようになる。すなわち、第一波の電位領域で，チトクロムC_3の接触作用で、酸

素の一部は、直接4電子還元を受けているものと推定される。図3は第一波の電位領域における酸素の4電子還元の割合を示したもので、電極表面の40～60%がチトクロムC_3で被覆された場合（4×10^{-6} M）、酸素は直接水にまで還元されることが明らかになった。

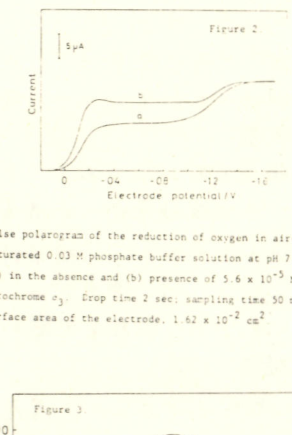
次に、酸素を飽和させた4×10^{-6} M チトクロムC_3に酸素還元に触媒作用を示さないチトクロムC，あるいは，血清アルブミンを加えたところ、酸素の4電子還元の割合はそれらの量とともに減少し、遂に、チトクロムC_3の触媒活性は消失する。表1、にこの結果を示す。

チトクロムC、あるいは、血清アルブミンで被覆された水銀電極上での酸素の還元は2段で進行し、それぞれの半波電位は蛋白の吸着層によって殆んど影響を受けなり。

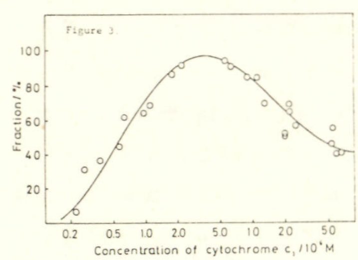
以上の結果から、電極表面が単分子層以下で被覆されている場合、吸着されたチトクロムC_3分子の間隙に酸素分子が入り込み、サンドイッチ状になった場合に酸素分子は4電子還元を受けるものと推定される。チトクロムCの添加によって、この間隙が埋められ、チトクロムC_3の触媒活性がなくなる。チトクロムC_3の濃度を高くした場合も同様な傾向が認められるが、単分子層で覆われた電極上で、なお、チトクロムC_3が活性を示す理由は、吸着した2分子のチトクロムC_3と酸素分子がブリッジを形成し、吸着したチトクロムC_3層を通して、酸素分子への電子伝達によって説明できる。



The resistive and capacitive components (R_s and C_s are in series) of dropping mercury electrode in 1.03×10^{-4} M cytochrome c_3 (supporting electrolyte is 0.03 M phosphate buffer at pH 7.0) at (a, a') 100 Hz and (b, b') 2000 Hz. Drop time 4 sec; surface area of the electrode, 2.35×10^{-2} cm^2.



Pulse polarogram of the reduction of oxygen in air-saturated 0.03 M phosphate buffer solution at pH 7.0 (a) in the absence and (b) presence of 5.6×10^{-5} M cytochrome c_3. Drop time 2 sec; sampling time 50 m sec; surface area of the electrode, 1.62×10^{-2} cm^2.



Fraction of the four-electron reduction of oxygen on dropping mercury electrode at different concentrations of cytochrome c_3 in 0.03 M phosphate buffer solution at pH 7.0. The same conditions as in Figure 2

Table I　Effect of cytochrome c concentration the fraction of the four-electron reduction of oxygen.

Concentration of cytochromes		Surface coverage		Fraction of four-electron reduction
cyt. c_3	cyt. c	$\theta_{cyt.c_3}$	$\theta_{cyt.c}$	
4×10^{-6} M	2×10^{-6} M	46 %	27 %	78 %
"	4×10^{-6} M	46 %	54 %	45 %
"	8×10^{-6} M	15 %	85 %	28 %
"	2×10^{-5} M	7 %	93 %	18 %

C 110

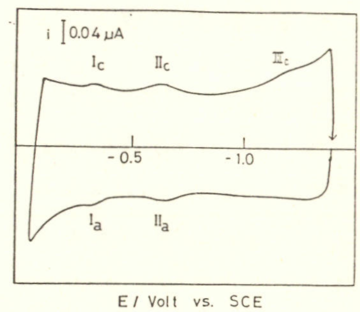
水銀電極におけるフラビン酵素の電気化学的酸化還元反応

京都大学農学部　池田篤治，安東真司，千田貢

1　目的　　フラビン酵素は補酵素としてリボフラビン，FMN（*flavin mononucleotide*），又はFAD（*flavin adenin dinucleotide*）を含む。その生体酸化還元系における機能，酵素反応機構に関する研究は多い。また近年酵素電極などとして分析面への利用が注目されている。しかしその酸化還元反応に関する研究は少ない。我々はFADを補酵素とする二種のフラビン酵素についてその電気化学的酸化還元反応を，直流，交流サイクリックボルタンメトリーによって検討した。

2　方法　　フラビン酵素としてコレステロールオキシダーゼ（*Schizophyllum commune*）およびコリンオキシダーゼ（*Cylindrocarpon didymum* M-1）を用いた。両酵素ともその分子内に1ヶの共有結合型FADを含む。除酸素した緩衝溶液（イオン強度0.5）に微量の酵素溶液を加えた後，吊下水銀滴電極を浸し，一定時間（t_{exp}）後にサイクリックd.c.およびa.c.ボルタンモグラムを記録した。測定は25±0.5°C，暗所において行なった。

3　結果　コレステロールオキシダーゼ（ChOD）　電極表面へのChODの吸着　図1に0.33μM ChODのpH 7.4におけるサイクリックd.c.ボルタンモグラムを示す。−0.33 V および −0.64 V にそれぞれ一対のほゞ対称形の anodic (a) および cathodic (c) 波（波Ⅰおよび Ⅱ）が，更に負の電位（−1.2 V）に cathodic 波（波Ⅲ）が観察される。これらの波の波高は t_{exp} 一定で ChOD 濃度（C_{ChOD}）を増すか C_{ChOD} 一定で t_{exp} を増すと増大し，ある一つの飽和値に達した。ChODの低濃度領域では波高は C_{ChOD}，t_{exp} に比例した。これらの結果はChODが電極表面に非可逆に吸着し，その吸着はChODの電極表面への拡散によって律せられることを示している。波高がChODの吸着量に比例するとし，ChODの拡散係数を $7.5\times10^{-7}\,cm^2s^{-1}$ として求めたChODの最大吸着量は $4\pm0.5\times10^{-12}\,mol\,cm^{-2}$ となった。



Cyclic d.c. voltammogram of 0.33 μM ChOD at pH 7.4; t_{exp}=3 min at E_i=−1.4V and v=0.33Vs^{-1}.

波Ⅱのピーク電位がアポフェレドキシン（SHたん白質）の表面酸化還元波[1]のピーク電位と一致すること等から波Ⅱは電極に吸着したChOD分子中のシステイン（又はシスチン）残基によるものとした。波Ⅲの波高はpHの減少と共に，又緩衝塩濃度の増加と共に増加した。リボフラビン及びその誘導体が接触水素波を与える[2]ことから波Ⅲは ChOD分子中のFADによる接触水素波と考えられる。従って波Ⅰが電極に吸着したChOD分子中のFADの酸化還元反応に対応すると結論される。

電極表面に吸着したChOD-FADの表面酸化還元反応　電極表面に吸着したChODの表面酸化還元反応は次の様に表わすことが出来る。

$$(Fp\cdot FAD^{ox}H_p)_{ad} + e^- + (q-p)H^+ \rightleftharpoons (Fp\cdot FAD^{sem}H_q)_{ad} \quad \text{--------} \quad I_a$$

$$(Fp\cdot FAD^{sem}H_q)_{ad} + e^- + (r-q)H^+ \rightleftharpoons (Fp\cdot FAD^{red}H_r)_{ad} \quad \text{--------} \quad I_b$$

T.IKEDA, S.ANDO, M.SENDA

但し $(Fp\cdot FAD^{ox}H_p)_{ad}$, $(Fp\cdot FAD^{sem}H_g)_{ad}$, および $(Fp\cdot FAD^{red}H_r)_{ad}$ はそれぞれ，吸着ChODの酸化，セミキノン，および還元型を示す。　この反応に対応する d.c. *anodic* 及び *cathodic* 電流 i_a, i_c は，反応が直流的に可逆な場合，次式で与えられる。[3)]

$$i = i_a = -i_c = FA(F/RT)\Gamma v\rho[\rho(K^{1/2}\rho+2)+(K^{1/2}+2\rho)]/(1+K^{1/2}\rho+\rho^2)^2 \quad \text{---------} \ (1)$$

但し $\rho = \exp[(F/RT)(E-E_0')]$, $E_0' = (E_1+E_2)/2$, および $K = \exp[(F/RT)(E_1-E_2)]$, Aは電極表面積，$\Gamma$は単位表面積当りのChODの吸着量，$v$は電位掃引速度，Kはセミキノン生成定数であり，$E_0'$, E_1, および E_2 はそれぞれ酸化還元対 $(Fp\cdot FAD^{ox}H_p)_{ad}/(Fp\cdot FAD^{red}H_r)_{ad}$, $(Fp\cdot FAD^{ox}H_p)_{ad}/(Fp\cdot FAD^{sem}H_g)_{ad}$, 及び $(Fp\cdot FAD^{sem}H_g)_{ad}/(Fp\cdot FAD^{red}H_r)_{ad}$ の標準酸化還元電位を示す。　$K \leq 16$ のときピーク電流は

$$i_p = i_{ap} = -i_{cp} = FA(F/RT)\Gamma v[2/(2+K^{1/2})] = (F/RT)Qv/(2+K^{1/2}) \quad \text{------} \ (2)$$

で与えられる。Qは吸着ChODの酸化又は還元に要する電気量である。　またピーク電位はE_0'に等しく，$E_p = E_{ap} = E_{cp} = E_0'$ ------ (3)，　半値巾は $\Delta E_{p/2} = \Delta E_{a,p/2} = \Delta E_{c\,p/2} =$
$= (2RT/F)\ln f(K)$ ‥(4)で与えられる。[3)]　$f(K)$ はKのみの関数である。

波Ⅰのピーク電流(i_{ap}, i_{cp})，ピーク電位(E_{ap}, E_{cp})，半値巾($\Delta E_{a,p/2}$, $\Delta E_{c,p/2}$)の電位掃引速度(v)依存性を調べた結果，i_{ap}, i_{cp} は v ($v \leq 0.33\,\mathrm{V s^{-1}}$) に比例し，$i_{ap}/i_{cp}$ は v に依存せずほゞ1であった。また E_{ap}, E_{cp} および $\Delta E_{a,p/2}$, $\Delta E_{c,p/2}$ は v によらずほゞ一定値を示し $E_{a,p} \simeq E_{c,p}$, $\Delta E_{a,p/2} \simeq \Delta E_{c,p/2}$ であった。これらの実験結果は上記(1)～(4)式で説明することが出来る。　pH 7.4 でのKの値は(2)式から 1.8 ± 1.1，(4)式から 1.1 ± 0.8 と求められた。両者は良く一致している。　その他のpHにおいて観察された波Ⅰも(1)～(4)式で説明されることが分かった。ピーク電位即ち標準酸化還元電位E_0'のpH依存性は $-60\,\mathrm{mV/pH}$ (pH 2.0 ～ 6.4), $-30\,\mathrm{mV/pH}$ (pH 6.4 ～ 8.5), $-60\,\mathrm{mV/pH}$ (pH 8.5 ～ 12.0) であった。

ChODのサイクリック a.c.ボルタンモグラムをとると波Ⅰと同一の電位に a.c.波が観察された。そのピーク電位は交流周波数f ($f \leq 500\,\mathrm{Hz}$) によらず一定で直流波Ⅰのピーク電位と一致した。他方，波高，波形はfに依存して変化し，ピーク波高の抵抗成分と容量成分の比 $\delta i_p^{real}/\delta i_p^{imag}$ はfに比例して増加した。この結果は2段階表面酸化還元反応の式[3)]

$$\delta i_p^{real}/\delta i_p^{imag} = 2\pi f/(k_{sap}K^{1/4}) \quad \text{--------} \ (5)$$

で説明される。k_{sap} は反応Ⅰのみかけの電子移動反応速度定数を表わす。pH 5.4 での k_{sap} の値が(5)式から $1.6\pm0.5\times10^3\,\mathrm{s^{-1}}$ と求められた。

<u>コリンオキシダーゼ(COD)</u>　本酵素はChODと非常によく似た電気化学的挙動を示した。その d.c. および a.c. 波は上記(1)～(4)式および(5)式で説明され，d.c., a.c. 波の解析からセミキノン生成定数 ($K \simeq 1.5$, pH 8.0) およびみかけの電子移動反応速度定数 ($k_{sap} \simeq 0.6\times10^3\,\mathrm{s^{-1}}$, pH 8.9) を求めることが出来た。また標準酸化還元電位E_0'は pH 7.0 で $-0.33\,\mathrm{V}$ (vs SCE) であり，そのpH依存性は $-60\,\mathrm{mV/pH}$ (pH 5.0～7.3), $-30\,\mathrm{mV/pH}$ (pH 7.3～10.6), $-60\,\mathrm{mV/pH}$ (pH 10.6～12.0) であった。

1). T. Ikeda, K. Toriyama, and M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1937 (1979).
2). E. Knobloch, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 31, 4503 (1966).
3). T. Kakutani and M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1942 (1980).

励起および電離気体

A 101～A 109

A－L

A 会 場

A 101

α,β-不飽和カルボン酸およびそのエステルのプラズマ分解

埼玉大工・矢島龍彦,石川洋一,手塚還,土屋敦彦

1. 有機プラズマ化学研究の一環として,先に,α,β-不飽和カルボニル化合物のプラズマ分解についてその概要を報告したが,[1] 今回はアクリル酸を中心に一連のα,β-不飽和カルボン酸とそのエステルの低温プラズマ分解について,反応機構の解明を目的として詳細な検討を行なったので報告する。

2. α,β-不飽和カルボン酸として,アクリル酸(AA),メタクリル酸(MA),クロトン酸(CA)を選び,様々な流速,出力の条件下でそのプラズマ分解を行なった。(表1.)プラズマ分解装置および方法については前報と同様であるが,反応気体導入部は2種類の気体が導入できるように工夫してある。また,プラズマの発生については,反応管周囲に巻きつけられた銅管製コイルに 13.56 MHz のラジオ波を誘導結合により印加する方法で行なった。

AA のプラズマ分解機構を議論するため,1.反応管壁の影響,2.アルゴン添加効果,3.ベンゼンおよびアセトニトリル共存下でのプラズマ分解,4.アクリル酸-d_1のプラズマ分解,5.アクリル酸メチル,アクリル酸エチルのプラズマ分解などの実験を計画した。反応試薬については,反応直前に市販の特級品を液体チッ素を用いて凝縮融解法により脱気精製した。純度はガスクロマトグラフィー(GC)で予め確認した。アクリル酸-d_1については重水中でアクリル酸ナトリウムと塩酸-d_1から合成し,純度 94% (NMR,MS 分析)のものを得た。生成物の分析は GC で行なった。液状生成物については PEG 20M,気体生成物については Porapak Q,Carbosieb B,活性炭,活性アルミナの各カラムを使用した。また,同定については GC-MS も併用された。

Table 1. Plasmolysis of α,β-Unsaturated Carboxylic acids

Run	Reactant	Power, W	a_r, mmole/min	Products,[b] % yield CO_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	MeAc	Allene	C_3H_6	C_3H_8	Poly.	Other[c]	Conv., %
1	AA	10	0.317	30.5	14.6	11.3	0.7	0.2		0.8	0.2	45.32	6.8	73.1
2	AA	4	0.785	33.6	19.0	20.8	0.4	0.4		0.7	nd	54.3	7.0	24.9
3	AA	4	4.872	29.8	30.6	30.8	0.2	0.5		1.2	nd	53.1	4.6	3.0
4	AA	5	1.283	20.4	13.9	8.7	0.2	0.1		0.5	0.9	52.4	2.6	16.7
5	MA	20	0.831	55.7	4.0	1.7	1.4	8.5	3.0	17.9	0.5	33.1	14.5	59.6
6	MA	5	1.578	55.6	3.7	1.6	1.3	20.0	5.9	28.4	0.9	42.7	13.1	12.5
7	MA	5	0.541	36.2	3.3	1.6	1.2	13.6	4.5	21.7	0.3	47.0	12.3	33.0
8	MA	10	0.646	54.3	4.1	1.5	1.1	12.0	3.8	22.1	0.2	42.7	13.2	45.5
9	CA	10	1.170	31.6	8.1	1.3	2.3	6.2	0.6	13.7	0.4	17.7	12.5	29.3
10	CA	20	1.597	31.3	9.0	0.9	2.7	6.9	0.7	17.8	0.4	13.5	15.7	37.2
11	CA	20	1.173	55.0	11.9	3.3	3.7	9.1	1.2	23.2	0.7	20.2	22.7	33.4
12	CA	20	0.898	34.1	7.9	2.0	2.6	5.8	1.2	14.5	0.5	14.3	14.2	58.9

[a] Flowrate of reactant. [b] Yield based on moles of reactant converted, MeAc = Methylacetylene, Poly. = Polymerization, and nd = detected, but not quantified. [c] Based on grams of reactant converted.

Y.ISHIKAWA, T.YAJIMA, M.TEZUKA, A.TSUCHIYA

3. AA のプラズマ分解では，P/r と転化率Φの間に次の関係があり，反応するに十分な

$$\log(1-\Phi) = k(P/r), \qquad k = \text{apparent rate constant.} \qquad (1)$$

エネルギーを有する電子の AA への衝突が反応の律速段階になっていることは以前にも報告した。表1の結果からP/r とΦとの関係を整理してみると，MA，CA についても AAの場合と同様のことが言えることがわかった。即ち，いずれの場合も電子の反応基質への衝突により反応が開始される。

3.1. AA のプラズマ分解　C_6H_6 および CH_3CN 共存下で AA のプラズマ分解を行なったところ，C_6H_6 または CH_3CN 単独のプラズマ分解では微量生成物であるスチレン，アクリロニトリルがそれぞれの系で相当量生成することがわかった。このことは，AA が分解してビニルラジカルを生成することを示唆しており，前報で推定した分解機構の直接的証拠となる。(1)式の k の値に与えると考えられる反応器壁表面の影響，また，アルゴンの添加効果は有意なほど認められなかった。このことから反応は一段階で進行するものと考えられる。アクリル酸-d_1 (C_2H_3COOD) のプラズマ分解によって生成するエチレンが，表2に示すように主として d_1体であることからエチレンの生成はビニルラジカルと同時に分解生成した，酸素原子に結合していた水素原子とビニルラジカルとの反応で生成するものと考えられる。また，本反応で生成したアセチレン中に占める d_1体の割合は高々 20% 程度であることからアセチレンの生成については酸素原子から遊離した水素原子によるビニルラジカルからの水素引抜きが支配的であると考えられる。しかし，電子の衝突により AA が分解して生成したビニルラジカルは電子励起または振動励起の状態にあることも考えられ，このような励起種は自発的に水素原子を放出し，アセチレンを生成する可能性もあり，[2] この点については明らかではない。また，アセチレン中の d_1体の存在については生成したエチレンの2次的分解に基づくものであろうと考えられる。また，エチレン中に C_2H_4が20%程度生成していることはビニルラジカルの不均化反応も同時に進行しているものと考えられる。

Table 2.　Acetylene-d_1 and Ethylene-d_1 produced by plasmolysis of Acrylic acid-d_1

	Acetylene		Ethylene	
Conv., %	C_2H_2	C_2HD	C_2H_4	C_2H_3D
60	79.8	20.2	16.4	83.6
61	80.0	20.0	18.1	81.9
72	71.0	29.0	26.9	73.1

また，アクリル酸メチルのプラズマ分解ではプロピレンがアセチレンやエチレンと同程度生成することや，アクリル酸エチルのプラズマ分解で 1-ブテンが相当量生成することは分子内で脱 CO_2 の反応が起きている可能性もある。

3.2. MA, CA のプラズマ分解　表1に示すように MA および CA の主要なプラズマ分解生成物はプロピレンとメチルアセチレンであり，両者のプラズマ分解生成物の分布に期待したような大きな差異はなかった。このことは，これらの場合についても AA と同様の機構が考えられることを示唆している。CA のプラズマ分解ではシスクロトン酸の生成が認められ，分解，重合のほかに異性化反応も進行している。

4. 文　献

1) 矢島，手塚，土屋，電気化学協会1979秋季大会講演要旨集，p33 (1979)　2) D.G.Keil, K.P.Lynch, J.A.Cowfer, and J.V.Michael, Int.J.Chem.Kinetics, 8, 825 (1976)

A 102

イオウ・炭素・水素系のプラズマからの生成物

電通大　坂田朗・和田節子・野田誠治
東大理　中田好一

〈はじめに〉　現在までに約50種の星間分子が見つかっている。そのうち10種がSを含んでいる。最近，銀河中心の近くのSgr B2分子雲中で CH_3SH（R.A. Linke et. al. 1979 Ap. J. 234 L139），HNCS（M.A. Frerking et. al. 1979 Ap. J. 234 L143）が相ついで発見された。Cosmic Abundanceでいうと，H，He，O，C，N，Ne，Mg，Si，Fe，S……の順序であり，この10番目の元素が星間分子研究の一つの大きな課題になりつつある。

いうまでもなく，銀河系は星というプラズマから構成されている。このプラズマは基本的には水素プラズマであり，正確にいうなら，O以下の元素をパーセント以下のorderで含んだ"あまりきれいでない水素"のプラズマであり，このプラズマ中で何が生成されるかが宇宙化学の重大関心事なのである。

筆者らは水素・炭素系のプラズマからの生成物を調べてきた。今回はこれにイオウを加えてプラズマをつくりその生成物を解析する。

表1　イオウをふくむ星間分子

1971	CS	一硫化水素
	OCS	硫化カルボニル
1972	H_2CS	チオホルムアルデヒド
	H_2S	硫化水素
1973	SO	一酸化イオウ
1974	SiS	一硫化ケイ素
1975	SO	二酸化イオウ
	NS	硫化窒素
1979	CH_3SH	メチルメルカプタン
	HNCS	チオシアン酸

〈装置および実験条件〉　装置はプラズマ加熱器，プラズマガスを吹き出させるための高真空槽，生成された分子を検出する質量分析器からなる。プラズマ加熱するために，2.45 GHzの高周波をマグネトロンから発振させ，用いた。石英製（30φ × 50mm）の中空放電管が高周波の導波管に直角にくみこまれている。原料ガス（CH_4，H_2，H_2S，CS_2）は予め精製され，所定の原子比で混合された。そのガスが放電管へ数Torrの圧力で導入（0.2 ～ 0.4 l・Torr/sec）され，高周波によりプラズマになる。300 Wの出力でプラズマを生成したところ，2分後に放電管器壁温度は500 ℃になった。このプラズマガスは放電管の他端につけられた1φの穴を通して真空中へ放出される。ガスの放電管中でのResidence TimeはAirで0.6 ～ 1 secであった。高真空槽は6インチ油拡散ポンプと500 l/min.のロータリーポンプからなる真空槽を二基直列に配置したもので，到達真空度は 2×10^{-8} Torrであった。プラズマガスは真空槽中を直進し，約1 m離れ

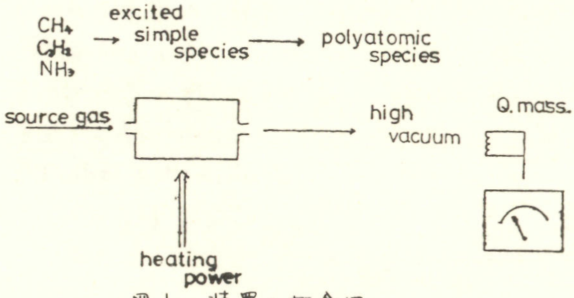
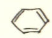
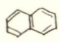


図1　装置の概念図

たところに装着された四重極質量分析計で分析される。放電管の出口を数Torrで飛び出したガスは二連の差動排気装置により減圧され分析管の入り口では10^{-5}〜10^{-6} Torrのガスとなる。

〈実験と結果〉　炭素・水素系のプラズマからの生成物を図2にまとめた。この結果を整理すると以下の特徴があることがわかった。(1)分子量が大きくなるにつれ生成量は減少する。(2)生成する分子はメタン(m/e 16)を除いてすべてが不飽和結合(−CH=CH−, −C≡C−)をもつ分子である。(3)生成分子は大きく二群にわけられる。すなわち、$H(C{\equiv}C)_nH$ ($n=1\sim5$)の直線分子群および , ,  などの環状骨格に側鎖のついたいわゆる"まるまった(Ringed)分子群である。

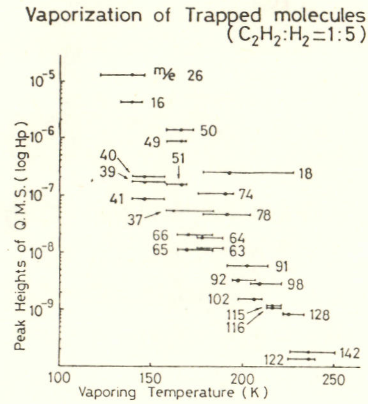


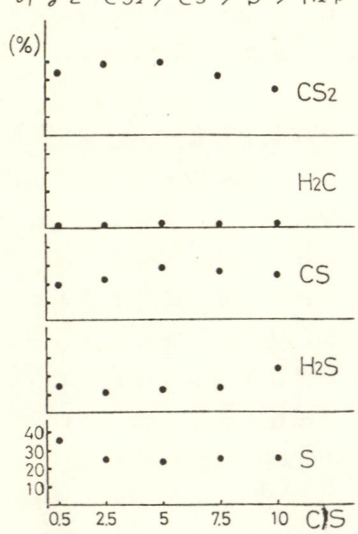
図2. 炭素・水素プラズマからの生成物

$CH_4-H_2-H_2S$ と $CH_4-H_2-CS_2$ の2種の混合ガスがS:C:H=1:1:10になるように調整された。これらの二種のガスはプラズマにされ，そこからの生成物のマススペクトルが調べられた。その結果，生成物はイオウを含む分子と炭化水素の二通りの分子群が生成されていることがわかった。イオウを含む分子はS, H_2S, CS, H_2CS, CS_2であり，炭化水素はH_2C_2, H_2C_4の直線の分子である。

SとCの比をかえて，イオウを含む分子の生成量を調べた結果が図3に示してある。縦軸はイオウを含む分子の各ピーク高さの合計を100とし，各分子の百分率をあらわし，横軸はC/Sを示す。これから，(1) C/Sに対し，イオウを含む分子の生成量比は大きな変化を示さない，つまりSの化合物の相対量比はCの影響をあまり受けない。(2) C/S=5でみると $CS_2 > CS > S > H_2S > H_2CS$ の生成量であることがわかる。

図4に直線分子生成にあたえるイオウの影響を調べた結果を示した。C/Sが高いと直線分子が多く生成する，言い替ればイオウが多いと直線分子が生成しにくいことを示している。

今後，放電管内の分子発光スペクトルの解析をすすめ，プラズマ中でのラジカル・イオンと生成物の関係を明らかにするよう研究をすすめたい。



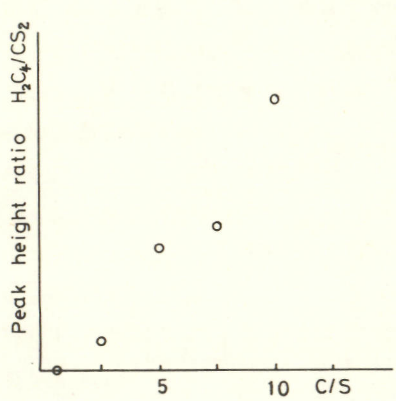


図3. 生成されたイオウを含む分子・ラジカル　図4. 直線分子生成に与えるイオウの影響

A 103

アセチレンのプラズマ重合反応の中間体について

電通大　和田節子・坂田 朗・杉本圭吾

筆者らは星間分子の生成・消滅の機構を知るために，宇宙における存在量の多い原子，すなわち，水素・炭素・窒素を含むガスをマイクロ波でプラズマ状に加熱して吹き出すシミュレーション実験を行なってきた。その結果宇宙に存在しているような特徴ある有機分子の一群をつくることができた。このとき反応容器の器壁には炭素を骨格とする高分子薄膜が生じるが，この膜は観測されている宇宙塵の一部と類似した性質を持つことが期待される。このような観点から筆者らはプラズマから析出した高分子膜の研究を行なっている。今回は宇宙に多量に存在していると推定されるアセチレン（水素で希釈）を原料ガスとしてRFで加熱し，生じた高分子膜と膜になれなかった低分子量物質（中間体）を採集して膜の生成機構について検討した。

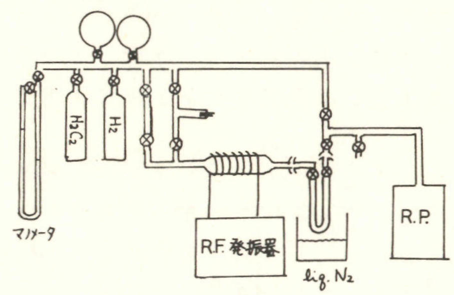


Fig. 1　低温プラズマ発生装置

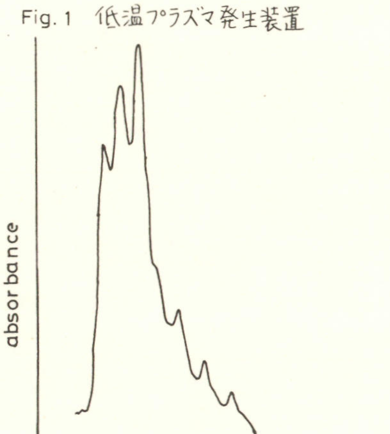


Fig. 2　トラップされた低分子のUVスペクトル

＜実験装置＞　装置はFig. 1に示した。原料ガスは反応容器中で一定圧力になるようにニードルバルブで調節されRF（~20MHz，~25W）で加熱される。生じた高分子膜はガラス管中に置いた石英基板あるいはKBr錠剤に付着させ，取り出してUV・IRスペクトルを調べた。生成した中間体はcold trap（liq. N_2あるいはdry ice－アルコールで冷却）で捕捉してマススペクトルおよびUV吸収スペクトル（メチルアルコール溶媒）を求めた。原料ガスにはアセチレンと水素を精製して用いた。

＜結果と考察＞　cold trapには実験後ただちにメチルアルコールを加えtrapに捕捉された物質を溶かした。このUV吸収スペクトルはFig. 2にみるように興味ある構造をもっている。これらのピークは単一物質のものではなく明らかに混合物のものである。一方，マイクロ波によりアセチレンと水素の混合ガスをプラズマ状態に加熱したのち真空中へ吹き出させて有機分子を生成する実験では，H_2C_2，H_2C_4，CH_4，$HC{\equiv}CCH_3$，$H_2C_3H_2$，H_2C_6などが生成するのをマススペクトルで観測している。メタン以外はすべて不飽和度の高い有機物である。したがって上記の捕捉物もこれらの不

飽和化合物よりなると推定される。既存のUVスペクトルとの比較からそれらはpolyyne, H(-C≡C-)$_n$Hの混合物であることがわかった。

H_2C_4 : 235, 245 nm　　H_2C_6 : 245, 261, 275 nm　　H_2C_8 : 206, 215, 225 nm

polyyneは非常に活性な物質で光や熱で容易に重合することが知られている。cold trapの捕捉物のマススペクトルではM/e 50のピークが確認されH_2C_4の存在を再度確認している。

つぎに石英基板上に付着した高分子膜のUVスペクトルをFig.3に示した。200nm付近に強い吸収を持っている。KBr錠剤上に付着した膜のIR吸収スペクトルはFig.4に示す。これらの結果から −C≡C−, −C=C−（aromatic ring），$-CH_2-$ の結合が混在したpolymer膜であることがわかる。一般にプラズマ重合により作られた高分子膜は架橋度が高い，すなわち3次元的に結合していて化学的にも機械的にも強いことが知られている。われわれの作った高分子膜も種々の有機溶媒に対して強く，3次元的な架橋があると考えられる。UV吸収の強さから膜の生成速度はガス中のC_2H_2の濃度に比例して大きくなることがわかった。これらのことから高分子膜生成の機構は次のように推定される。アセチレンはプラズマ加熱されるとイオンあるいはラジカルを出発につぎつぎに重合していく。C_4H_2, C_6H_2, C_8H_2 などが捕捉されているのでプラズマ中にはC_2やC_2Hを単位とするラジカルかイオンが存在していると思われる。イオン化度の小さい低温プラズマであることを考えるとC_2やC_2Hは主にアセチレンと衝突して生長し，気相中である程度の大きさまで生長すると考えられる。

〈星間塵との関連〉　天文の観測では宇宙塵にもとずく吸収が知られている。吸収波長から塵は氷（3μ），シリケート（10μ）といわれているが，220nm吸収を示す物質については有機物やグラファイトという説があるが確定されていない。今回合成したpolyyneは220nm付近に吸収をもち星間塵の候補として有望であるか詳細は今後検討する予定である。

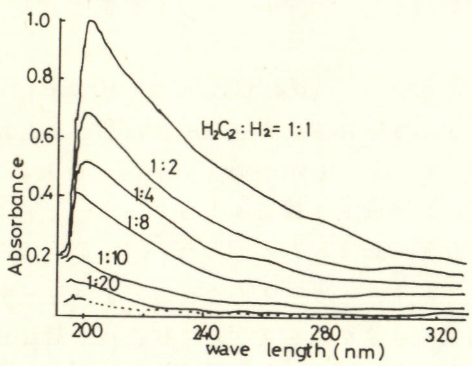


Fig.3 高分子膜のUV吸収スペクトル

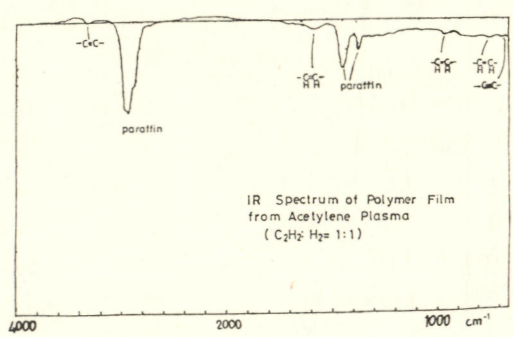


Fig.4 高分子膜のIR吸収スペクトル

A 104

グロー放電電解法の生物有機化合物への応用

筑波大学化学系　　原田 馨

前生物的条件下での生物有機化合物の生成については，1950年代以降多くのシミュレーション実験が報告されている。これらの化学反応に利用されたエネルギー源としては，放電エネルギー，熱，紫外線その他の電磁波，α，β及びγ線，衝撃波などがある。アミノ酸はこれらいずれのエネルギーによっても生成し，比較的生成しやすい生物有機化合物であることが知られているが，このような条件下における化学反応を研究することは，化学進化の観点のみならず，一般的な有機化学の観点からも重要である。

本研究においては放電の一種である，いわゆる接触グロー放電電解(Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE)による生物有機化合物の生成とともに反応自身について考察した。CGDEとは，電解質を含む溶液とこれに接触した電極との間の接触グロー放電による化学反応のことであり，溶液は1つの電極であると考えることができる。そして放電により生成したイオンやラジカルが溶液中で種々の化学反応を引き起こす。即ち，水溶液面で生成したイオンが，電場で加速されて溶液に衝突して種々のラジカルを作り，これが溶液中の基質と反応して新たな化合物を与えるのである。

まず，脂肪族カルボン酸のアミノ化によるアミノ酸の生成については，酢酸，プロピオン酸，コハク酸等をアンモニア水溶液中でCGDEしたところ，例えばプロピオン酸からは，6.9%のAlaと5.3%のβ-Alaが生成し，他のカルボン酸からもAsp, Gly, Ala, β-Ala等が生成することが明らかになった[1)]。一方，脂肪族アミンのカルボキシル化によるアミノ酸の生成についても，メチルアミン，エチルアミン，ピロリジン等のギ酸水溶液から，Gly(12%)，β-Ala(4.3%)，Pro(3.5%)及びイソプロリン(5.0%)等をそれぞれの主生成物として得た[2)]。

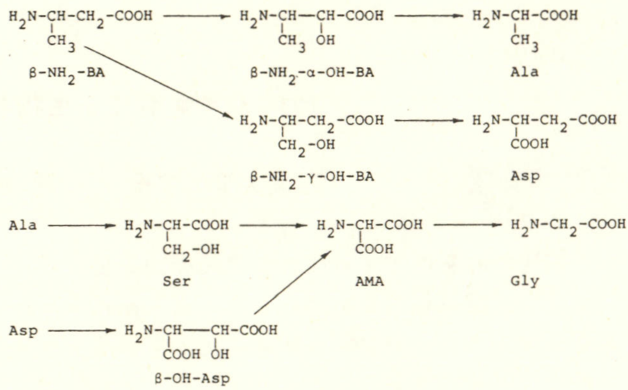
更に，メチルアミン，エチルアミン等の脂肪族アミンをNaCN水溶液中でCGDEすることにより，アミノ酸の前駆体であるアミノニトリルに誘導し，次いでこれらを加水分解して，それぞれGly(8.6%)，Ala(3.9%)等のアミノ酸を得た。同様に，脂肪族ニトリルのアンモニア水溶液中の反応でも，中間にアミノニトリルを生成し，これらを加水分解することによりアミノ酸に誘導されることが明らかにされた[3)]。

また，アクリル酸やクロトン酸等の不飽和脂肪酸についても，アンモニア水溶液中でCGDEを行なうことにより，二重結合がヒドロキシ化されたアミノ酸を得ることができた[4)]。逆に，二重結合を生じる反応は，ジヒドロウラシルやジヒドロチミンを脱水素して，核酸塩基として重要なウラシルやチミンが8～15%の収率で生成することにより明らかにされた[5)]。

更に，単体の炭素を電極としてアンモニア水溶液にCGDEした場合に約0.2%のGlyを得[6)]，NH_4HCO_3や$HCOONH_4$水溶液をCGDEした場合にも，わずかではあるが，Glyの生成が見られた[7)]。

以上の結果は，現象論的には非アミノ酸からアミノ酸が生成すること，あるいは，ある

アミノ酸から他のアミノ酸へと変換されることに帰結されるが，これらの反応は，反応中にOHラジカルが大きな役割をしていると考えられ，水溶液中におけるラジカル機構を解明するのに興味ある反応と考えられる。そこで，以下にCGDEの反応における諸因子の解明を試みた。



まず，種々のアミン及びイミンを高pH（pH12～13）及び低pH（pH3）でギ酸水溶液中でCGDEし，生成するアミノ酸を検討した。この結果，例えばエチルアミンのpH2.8とpH12.5の場合を比較すると，Alaとβ-Alaの生成比は，前者では1:2，後者では1:0.2となり，一般にpHの高い領域でα-アミノ酸の生成が有利になった。このことはCGDEの反応における配向性について，アミノ基の孤立電子対が関与することを示唆する。即ち，律速段階としてOHラジカルによる水素引き抜き反応が考えられるが，この際に，アミノ基の孤立電子対がその配向性を決定するものと考えられる[8]。

次に，γ-アミノ酪酸はCGDEにより，まずβ-Alaに，次いでGlyに段階的に分解されることを見い出したが[9]，更に詳しく検討するために，β-及びγ-アミノ酸からα-アミノ酸が生成する場合の反応経路の解析を行なった。例えば，β-アミノ酪酸の水溶液をCGDEした場合に，反応の経時変化及び個々の基質についての反応の知見から，反応経路は上のSchemeのように要約された。即ち，β-アミノ酪酸のα-位のメチレン基の水素が活性なOHラジカルによって引き抜かれ，この新たに出来たラジカルにOHラジカルの付加が起こり，β-アミノ-α-ヒドロキシ酪酸が生成する。これは更にOHラジカルによって酸化されてケト酸になり，脱炭酸してメチレン基の1つ少ないアラニンが生成すると考えられる。他のアミノ酸も同様の解釈によって説明される[10]。更に，この機構を証明するために，反応中間体と考えられるホモセリンやイソセリン等のオキシアミノ酸のCGDEを行なったところ，前者からは20%のAsp，後者からは50%のGlyが生成し，水酸基が酸化されてカルボキシル基となる反応を裏付けた[11]。また，アミノアルコールやアミンの水溶液からもCGDEにより，直接アミノ酸が得られており，CGDEの酸化的反応機構による生物有機化合物の生成に対する一つの知見を得た[11]。

References

1) K.Harada and T.Iwasaki, *Nature*, 250(5465), 426-428 (1974).
2) K.Harada and T.Iwasaki, *Chem.Lett.*, 185-188 (1975).
3) K.Harada, S.Suzuki and H.Ishida, *BioSystems*, 10, 247-251 (1978).
4) K.Harada, S.Suzuki and H.Ishida, *Experientia*, 34, 17 (1978).
5) K.Harada, J.Terasawa and S.Suzuki, *Naturwiss.*, 65, 259 (1978).
6) K.Harada and S.Suzuki, *Nature*, 266(5599), 275-276 (1977).
7) K.Harada and S.Suzuki, *Naturwiss.*, 64, 484 (1977).
8) J.Terasawa and K.Harada, *Chem.Lett.*, 73-76 (1980).
9) S.Suzuki, M.Tamura, J.Terasawa and K.Harada, *Bioorg.Chem.*, 7,111-113 (1978).
10) K.Harada and J.Terasawa, *Chem.Lett.*, 441-444 (1980).
11) Unpublished data.

A－L

電離気体内の反応素過程とその時間分解測定

（東工大理）籏野嘉彦

1. はじめに　放射線，放電，プラズマ，レーザー，宇宙・天体，上層大気，環境，燃焼などと，いろいろな気体電離現象が知られており，それぞれの分野で活発な研究が続けられていることはよく知られている。一方，近年これらを新たな観点から見直す必要性が叫ばれている。たとえば，その主要なもののうちの一つとして，これら電離気体内の原子分子過程の研究がある。ここでは，物理化学的反応論特に放射線化学の立場に基づいて，電離気体内反応素過程の一般論[1]に触れた後，標記の課題について最近の成果を紹介する。

2. 気体電離現象

2.1. 二つの立場　上に挙げたように，多くの現象が知られているが，そのほとんど大部分が異なった分野において，それぞれ独自の背景をもって研究が続けられている。しかし，これらの研究が多くの場合，次のような大別して二つの立場のいずれかから行なわれているという共通点があることに気がつく。すなわち，

(1) 電離現象基礎過程の解明（e.g., 放射線分解機構，放電素過程，生成物の予測，etc.）

(2) 電離現象の利用（○基礎；原子分子過程研究，原子分子のイオン化・励起の源，分光学の宝庫，○応用；放射線重合，炉材料開発，放電重合，オゾナイザー，プラズマ・エッチング，リソグラフィー，レーザー，ケイ光燈 etc.）

2.2. 基礎過程　これら電離現象の基礎過程は，その現象を特徴づけるごく初期の物理的過程から徐々に物理化学的過程，化学的過程に大別されるが，一般にまず広いエネルギー領域に分布した電子の生成を伴ない，これら電子のエネルギー損失過程（電子・分子衝突）とそれによる分子のイオン化・励起がくり返し続けられる。電子的励起がもはや不可能なエネルギー領域にある電子を亜励起電子というが，これらは分子の振動・回転励起を行なう一方で再結合，付着，拡散等によって消滅する。励起分子の方は，解離（ラジカル生成），発光，内部転換，系間交差，異性化，二量化，自動イオン化，エネルギー移動などを行ない，イオンは種々のイオン分子反応，電子との再結合，解離など，多くの興味深い様相を示し，やがて最終生成物に至る。これら反応機構を構成する短寿命活性種は，荷電分子種（電子，正負イオン）と中性分子種（励起原子分子，ラジカル）とに大別すると便利である。また，これらの機構を左右するファクターとしては次のようなものがある。

(1) 電離現象を起こす「きっかけ」，　(2) 時間的，空間的なエネルギー供給量

(3) 原子分子側の条件（圧，成分）　(4) 環境条件（温度，電場，磁場）

3. パルスラジオリシス法

パルスラジオリシス法は高エネルギーの粒子線パルスによって気体，液体，固体中に瞬間に高濃度のイオン，電子，励起原子分子，ラジカルなどを生成し，これらに基づく光吸収，発光，ESR等のスペクトル，電気伝導度などを時間分解測定して，これら短寿命中間体の動的挙動を明らかにする方法の総称である。[1] この方法の従来のおもな適用範囲は，

リニアックやバンデグラーフのパルス電子線を用いた液相における光吸収スペクトルの測定である。しかし、最近、これらにくらべて極端に電子電流値の大きい大電流パルス電子線発生装置が比較的手軽に使用できるようになり、測定系もいろいろ開発されて、気相に対するパルスラジオリシス法の適用が容易になりつつある。この方法によって気相の放射線化学反応機構をしらべるのみでなく、最近の傾向として、この方法をもっと積極的に活用して気相反応素過程の一研究手段として確立させるため、その一長一短を明らかにする努力がはじめられている。すなわち、放電（定常的）による方法，パルス放電による方法（スタティック・アフターグロー法），フローイング・アフターグロー法，ビーム法，光化学的方法；レーザーによる方法，衝撃波法などとの比較である。このような観点からこの手法を用いて、現在までにしらべられている反応素過程は，（※印は私共のグループが測定しているもの），

（1）発光・吸収測定（※○励起希ガス原子脱励起過程，○電子・イオン再結合過程，○ラジカル・原子の反応・緩和過程，○エキシマー生成と反応）

（2）マイクロ波空洞法（※○電子付着過程，○電子・イオン再結合過程，※○ペニングイオン化過程，※○電子熱平衡化過程，※○超弾性散乱過程）

（3）電気伝導度（DC）測定（(※)○電子移動度，○電子の局在化，クラスタリング，(※)○電子付着，再結合過程）

ここでは、最近の私共の研究から以下の2つについて具体的に説明する。

4. 時間分解分光による励起希ガス原子脱励起過程の研究[2)]

実験装置の概略を図1に示す。Febetron 706からのパルス電子線（3ns，7kA，600keV）によってセル中に生じた励起種をパルスXeランプからの光を分析光とし，1m回折格子型分光器，光電子増倍管，オシロスコープ（またはトランジェントメモリー）を用いて吸収測定する。線スペクトル系にはBeer-Lambert則が適用できないので新しい吸収則を工夫して適用している。励起種濃度の減衰速度τ^{-1}を試料圧を変えて測定することによって，$He^*(2^3S)$，$Ne^*(^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2)$，$Ar^*({}^1P_1, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2)$などの種々の分子による脱励起過程の速度定数（絶対値）をもとめることができる。

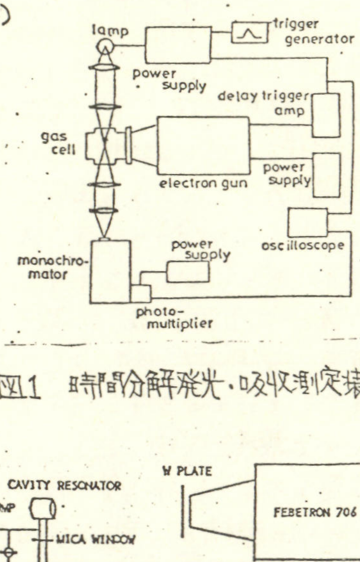


図1　時間分解発光・吸収測定装置[2)]

5. マイクロ波空洞法によるO_2への電子付着過程の研究[3)]

実験装置の概略を図2に示す。空洞内の弱電離気体とマイクロ波との相互作用を利用して，極微小濃度の電子（～$10^6/cm^3$）を時間分解測定するもので，O_2と第三体気体M存在下での電子濃度の減衰速度τ^{-1}をO_2とMの圧を変えて測定することによって，O_2への初期電子付着速度定数，生成負イオンの寿命などをもとめることができる。

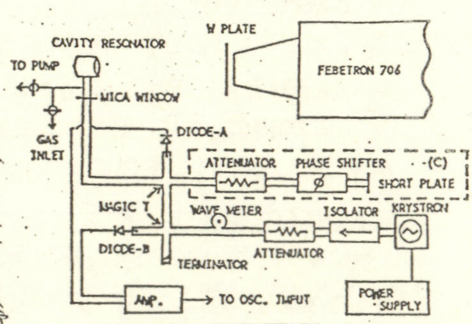


図2　時間分解マイクロ波空洞法[3)]の装置

［文献］1）籏野，新実験化学講座，16，544（1978），2）上野，籏野，応物，47，1006（1978）（総説），Ueno et al., Chem. Phys., 45, 261（1980），Yokoyama et al., ibid., 45, 439（1980）およびこれらの引用文献，3）Kokaku et al., J. Chem. Phys., 71, 4883（1980）およびその引用文献。

A 105

質量分析器によるラジカルの直接測定

上智大学理工学部化学科

小駒益弘, 岡崎幸子, 森脇隆夫

目的）炭化水素燃焼過程には連鎖担体としてのH, O, OHラジカルをはじめとする多種の中間体が介在している事は良く知られている。燃焼反応機構の解析に必要な気相ラジカルの定量方法は, Kaufman[1]によるいわゆるNO_2発光法等の, 光化学的測定法が良く知られているが, どのラジカルにも使えるわけではない。各種測定法の内でも質量分析法は, ラジカルの種類, 中間体を問わず適用できる点から非常に有望な方法と思われる。

今回我々は炭化水素と各種ラジカルとの素反応速度定数の測定及び中間生成物同定を目的として, 質量分析流通法装置を試作し, 特にS/N比の小さいラジカル測定にロックインアンプ法を試みた。そこで装置製作に関する幾つかの問題点と, 性能評価の為に行ったO原子ラジカルの測定結果等について簡単に述べる。

装置）図1に装置概略を示した。装置はガラス製放電流通系と, 差動排気部及び質量分析器から構成されている。放電は2450 MHz, 400 W出力のマグネトロン(2M178)を用いた無電極放電であるが, 発熱を防ぐために反応管外部の強制空冷が必要となる。フロー反応管はパイレックス製の内径21~31 mmφのもので, HF処理して用いた。高真空排気部は従来行なわれてきたeffusive typeに比べて中途散乱が少なく, 良いS/N比が得られる差動排気分子線ビーム方式を用いた。分子線ビーム系のディメンジョン及び配置は研究者の間でも統一した見解がなく, 試行錯誤の段階を脱していないが, ここではR. Pertel[2]等の見積りを参考にした。

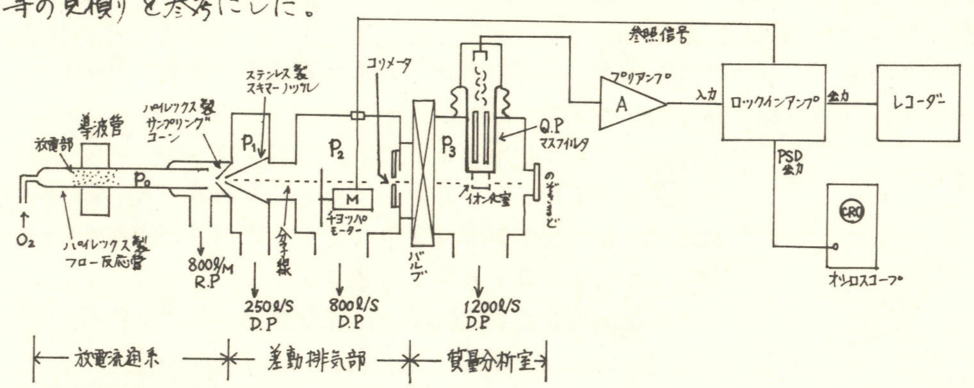


図1. 装置概略

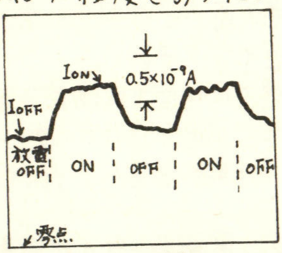
今回はラジカルの検出を主なる目的としたので, サンプリングコーンは500 μφと, 大口径のものを用いた。次段のスキマノズル径は1.0 mmφ, コリメータは2 mm×10 mmとした。分子線の総走行距離は約410 mmである。三段の差動排気系により, 大口径ピンホールを使用してもP_0=1~10 Torrの範囲でP_3は10^{-7} Torr台を充分保持できる。分子線チョッパーは回転数5 Hzのセクター型を用い, 参照信号を出力する事ができる。

M.KOGOMA, S.OKAZAKI, T.MORIWAKI

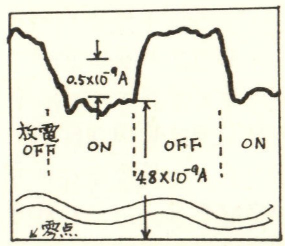
四重極子型質量分析器（以下Q.Pと略す）には日本真空技術製MSQ-150型を使用した。Q.Pはビーム入射によるコンタミネーションを防ぐために，ビームと直角方向にベローフランジを介して設置し，真空を破らずにイオン化室の位置を自由に調整できる。チョッパで変調された分子線は，イオン化室で電離され，2次電子増倍管，プリアンプを経てロックインアンプ（NF社製 Model LI-572B）で再生される。

結果及び考察）試料酸素は通常のボンベ酸素を無処理で用いた。

図2に M/e = 16 の質量ピーク波高のロックイン出力の放電ON，OFFによる変化を示した。又，図3に M/e = 32 の同様な変化を示した。この際，直流分B.Gノイズは各々 3×10^{-8}A，1.5×10^{-7}A 程度であった。



P_0 = 1.0 Torr
放電々流 I_D = 200 mA
イオン化電位 E_e = 46.2 ev
イオン化電流 EMI = 0.05 mA



P_0 = 1.0 Torr
I_D = 200 mA
E_e = 46.2 ev
EMI = 0.05 mA

図2. M/e = 16の放電ON-OFFによる変化

図3. M/e = 32の放電ON-OFFによる変化

図2と図3とでは放電に対する出力変化が逆転しており，この変化から試料O_2のかなりな部分（約14%）がO原子に解離している事が予想される。放電OFF時のM/e = 16の出力分は試料O_2のイオン化室内での解離によるものである。又放電中では反応管内は一様に黄緑色の発光が観測された。これは試料O_2中に1%程度含まれるN_2不純物から，放電反応によりNOが生成し，O原子と反応してNO_2^*が生じて発光するためと考えられる。

$$NO + O \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu \quad (1)$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2 \quad (2)$$

$k_2 \gg k_1$

M/e = 30 の変化から，放電中のNO濃度は試料O_2の約0.3%程度である事が判った。又予想通り，NO_2（M/e = 46）はNOの 1/100 以下であった。

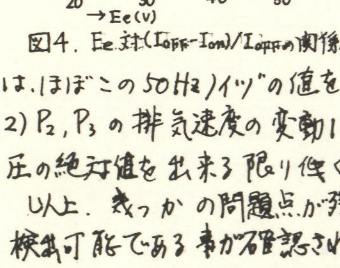


図4. Ee 対 $(I_{OFF}-I_{ON})/I_{OFF}$ の関係

図4にイオン化室の電子エネルギー（Ee）と$(I_{OFF}-I_{ON})/I_{OFF}$との関係を示した。これからイオン化エネルギーを，最も良いS/N比が得られる様に調節する事により，更に微小濃度の生成物を検出する事ができると考えられる。

本装置の製作上問題となった主な点を次に幾つか挙げた。

1) Q.Pの出力に不可避と思われる50Hzノイズが重畳しており，小信号時にはS/N比が 1/1000 にも低下する。測定限界濃度は，ほぼこの50Hzノイズの値をどう処理するかによって決定されると思われる。

2) P_2，P_3 の排気速度の変動による変化が，ロックイン出力に大きな影響を与えているので，B.G圧の絶対値を出来る限り低く保つ必要がある。

以上，幾つかの問題点が残されたが，ロックイン方式で直流分B.G以下のラジカル信号を充分に検出可能である事が確認された。

文献）(1) F. Kaufman: Proc. Roy. Soc., A247, 123 (1958), (2) R. Pertel, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 16, 39 (1975)

A 106

ガス流中における 2KHz グロー放電

森田慎三，石橋新太郎，家田正之
（名城大学　理工学部）　　（名古屋大学　工学部）

1. まえがき

ガス流中における交流グロー放電現象に関する実験例は少い。しかし，プラズマ化学においてはガス流中の放電による電離または励起ガス，あるいは反応生成物のふるまいが最も重要な問題となっている。

本実験では，プラズマ重合膜成長過程を検討するうえで必要な，ガス流中の放電現象を観測するため，エタンおよびエチレン，また比較のため酸素，窒素，およびアルゴンガスを用いて，放電電圧と放電電流を測定したので報告する。

2. 実験方法

従来使用している円筒形放電反応槽を使用した。[1,2] 放電電極面積は 6.6 × 5.3 cm^2 とし，放電電極間隙は 4cm とした。電極は銅製であるが，実験時は市販のアルミニウム箔で被った。放電用電源波形は TRIO・AG-8の発振波形を増巾して得た2KHz の正弦波である。放電電流の測定には熱電対形高周波電流計（RKC S型素子）を用いた。放電電圧の測定は真空管電圧計（TOA PM-30R）を使用した。ガス流量の測定はマスフローメーター（Hasting NALL－100PGX），ガス圧の測定はマクレオード真空計（OKANO）をそれぞれ使用した。使用ガスは市販の Commercial Grade のものを使用した。

実験は，一定のガス流下で，2KHz グロー放電を行い，放電中の放電電流，ガス圧を設定値に一致させたときの放電電圧を測定した。ガスの種類，ガス流量，ガス圧，および放電電流を種々変えて，放電電圧を測定した。有機モノマーを使用するとき，重合膜が放電電極面上に生成するので，重合膜が厚くならないよう何回もアルミニウム箔を交換した。

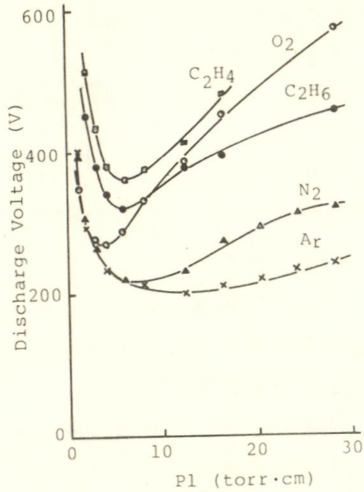
3. 実験結果と考察

放電電圧のガス圧依存性とガス流量依存性をそれぞれ第1図，第2図に示す。放電電圧のガス圧依存性は全てのガスに対して，パッシエン曲線に類似の曲線を示した。[3] しかし，放電電圧（放電維持電圧）は火花電圧よりも小さく，放電電圧の最小値は火花電圧のときよりも Pl 積（ガス圧・電極間隙積）の大きいところに観測される。Pl積の小さい領域では，ガスの種類による差が少ない。しかし，アルゴン，窒素，および酸素の無機ガスの場合と，エタンおよびエチレンの有機ガスの場合では差がみられる。有機ガスの放電電圧が大きい。

一般に交流放電の場合，2KHz程度の低周波では直流放電と同様の放電機構に従うことが知られている。[3] そして，Pl 積が10 torr・cm以下の領域では放電電極材料の影響を受けるとされている。[3] Pl 積の小さい領域で，放電電圧の差が小さくなることは，リークガスや，使用ガスの不純物の影響とも考えられるが，有機ガスと無機ガスで明らかな差異がみられることから，電極表面の状態の影響がかなり大きいことが推測される。すなわち，有機が

スの場合，電極がモノマーや重合膜の絶縁性の膜で被われているため二次電子の放出が減少するため，放電電圧が大きくなっているものと考えられる。

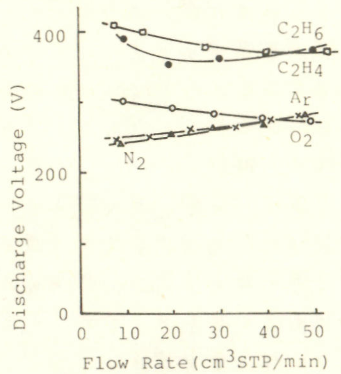
Pl積が 10 torr·cm以上の領域では，ガス中の電離機構が放電電圧を決めていると考えられる。無機ガスの場合，アルゴン，窒素，および酸素の電離電圧はそれぞれ 15.76V, 15.576V，および 12.2V となって[4]，放電電圧の測定値の大きさの順位と全く逆である。また，有機ガスの場合も，エチレンとエタンの電離電圧はそれぞれ 10.5V と 11.7V となっており、放電電圧の測定値の順位と逆になっている。放電電圧は，放電によって生じる分子の解離，あるいは分子または原子への電子付着性，準安定準位の原子の存在等によって影響を受ける。したがって，一般にはガス流量またはガス中の各粒子運動速度を考慮して，放電電圧を考察しなければならない。



第1図　放電電圧のガス圧依存性

ガス流量　10.2～12.9 cm³STP/min
放電周波数　2 KHz
放電電流　1.0 mA/cm²

第2図の放電電圧のガス流量依存性の測定は Pl < 10 torr·cm の領域で行なわれたため適切な測定例とはいえないが，ガスの種類による一定の傾向を示している。酸素はガス流量が小さくなると放電電圧が大きくなっている。これはアルゴンや窒素とは逆の傾向である。負性ガスである酸素の場合，ガス流量の小さい領域では電子をとらえて負イオンとなり、移動度が小さくなるため，一定の放電電流を得るためにはより大きな電界が必要となって放電電圧は増加するものと思われる。有機ガスの場合，分子は比較的容易に解離するので解離して生じた水素原子や分子の影響も加わってより複雑となる。アセチレンの電離電圧は 11.4V であるから，エチレンが分解すると放電電圧はむしろ増加傾向を示すが，エタンの場合，分解してエチレンが生成するようなときは放電電圧は減少傾向を示すはずである。ガス流量の大きな領域でエタンの放電電圧がエチレンより大きくなることはこうした考察が可能であることを示唆しているものと考えられる。



第2図　放電電圧のガス流量依存性

ガス圧　0.8 torr
放電周波数　2 KHz
放電電流　1.0 mA/cm²

文献

1. S. Morita, A. T. Bell and M. Shen, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 17, (1979) p. 2775.
2. S. Morita, S. Ishibashi, M. Shen and A. T. Bell, "Modification of Polymers" Ed. by. C. E. Carraher, and M. Tsuda. ACS Sym. Series 121.21 (1980) P. 321.
3. 放電ハンドブック.　電気学会 (1961)
4. オゾナイザハンドブック，　コロナ社. (1960)

A 107

反応性イオンビーム(F^+, CF_x^+)によるシリコン表面原子のエッチング化学反応

日立中研　°三宅潔, 田地新一, 矢木邦博, 徳山巍

〈はじめに〉 最近,ハロゲンを含むプラズマ中で半導体や金属をエッチングするドライエッチング法は,将来の超高集積半導体素子(VLSI)の作成のためのサブミクロン微細加工性を有するエッチング法として注目を集め,多くの研究がなされている。[1] しかしながらエッチング反応の機構は現在でもまだ定量的に解明されてはおらず,エッチング条件の最適化も十分とはいえない。この理由は,ドライエッチング反応が気相におけるプラズマ化学過程を含むのみならず,イオンや励起原(分)子照射下での固体表面での化学反応より成るためである。特に後者の反応過程はまだ理論的アプローチもほとんどなく,応用の面からだけでなく,表面化学の分野としても非常に興味深い対象である。

ドライエッチングにおける表面化学反応は,①中性ラジカル粒子によるエッチング,②イオンによるエッチング,③イオン·電子と中性粒子との双方によるエッチングとの3つに大別して考えられている。[1] 微細加工に主として寄与するのは,②.③である。[2] それは,プラズマと接触するエッチング材表面の前面に発生するプラズマシース内の電界でイオンが加速され,高エネルギー(10~1000 eV)のイオンが発生し,そのイオン照射効果が表面化学反応を促進するためであると考えられている。我々はこのようなイオンの関与した反応で,イオンの種類や,運動エネルギー,電流量と反応過程との関係を調べるために,S_i のエッチングをとりあげ,質量分離型低エネルギー反応性イオンビーム発生装置で実験を行った。

〈実験方法〉 本実験に用いた装置はIBD装置と呼ばれ,[3] イオン源·質量分析用電磁石·試料室より成る。CF4ガスをイオン源に導入し,発生したイオンを加速エネルギー10 keVで引き出す。質量を分離された特定の反応性イオンビーム($^{19}F^+$, $^{31}CF^+$, $^{50}CF_2^+$, $^{69}CF_3^+$)は高真空に排気された試料室内に導び入れられ,S_i 試料前で0~3000 eVの運動エネルギーにまで減速され,試料に照射される。照射温度は室温で,イオン電流値は50~100 μAである。試料はn-type(100) S_i 単結晶である。試料室内の真空度は,イオンビームしゃ断時は 10^{-9}~10^{-8} Torr,照射時で 5×10^{-8}~2×10^{-7} Torr である。

F^+, CF_x^+ イオンとS_iとの反応の検出方法は,エッチング反応が S_i 表面上で

$$S_i + 4F \longrightarrow S_iF_4\uparrow \qquad (1)$$

にしたがってすすむと考えられるので,試料室内においた四重極マスフィルター(UTI-100C)により,発生したS_iF_4ガスの分圧を測定する方法とした。この場合,S_iF_4ガスの分圧測定はマスフィルターの $^{85}S_iF_3^+$ イオン強度より求めたが,マスフィルターの分解能では $^{85}S_iF_3^+$ と $^{85}COF_3^+$ とを分離できないので,照射イオン量の変化や試料の選び方により,バックグランドとしての $^{85}COF_3^+$ 強度を見積り,それを差し引いた。

〈結果と検討〉 4種類の反応性イオンビーム(F^+, CF^+, CF_2^+, CF_3^+)をS_i試料に照射すると,試料室内のガス組成には,残留ガス成分(H_2^+, H_2O^+, CO^+, CO_2^+)およびイオン源導入ガス成分(

CF^+, CF_2^+, CF_3^+) 以外に SiF_4ガス発生に帰因する $^{85}SiF_3^+$, $^{47}SiF^+$, $^{66}SiF_2^+$ のイオン信号が 発生する。$^{85}SiF_3^+$イオン信号強度は，照射イオンの種類とその運動エネルギーを一定とすると，イオン電流値に比例することが確かめられた。このことより我々は次の式により (1) の反応の生起確率を定義することができ，それを ϵ_i と表わす。

$$\epsilon_i = \frac{\text{単位時間あたりに発生する}SiF_4\text{分子数 (molecules/sec)}}{\text{単位時間あたりに試料に到達する}F\text{原子数}\times\frac{1}{4}\ \text{(atoms/sec)}} \qquad (2)$$

この値は，分子の値が四重極マスフィルターより測定された SiF_4 ガス分圧と，真空排気系の実効的排気速度より求められ，また分母の値が試料に流れるイオン電流値とイオンの種類により求められるので，絶対的な値として算出される。図2は，単位時間あたりに入射するF原子数を7×10^{14}個として F^+, CF^+, CF_2^+, CF_3^+ をSi試料に照射した時の反応確率ϵ_iのエネルギー依存性を示す。興味深いことは F^+照射(F^+/Siとあらわす)時の特性が，CF_x^+/Si の場合の特性と大きく異なっていること，高エネルギー領域(>1.5keV)では，CF_x^+/Siの場合，ϵ_i がほぼ同じ値(~0.3)をとり飽和傾向を示すこと，低エネルギー領域(<1keV)では(CF_x^+/Siの場合，ϵ_iが極大値をもち，入射イオンのF/C比が減少するにつれϵ_iが小さくなることなどである。Coburnら[4]によれば，CF_4などのフロロカーボンガスプラズマでSiをエッチングする場合，Si表面にC原子が堆積しSiとFとの反応を妨害する効果があると考え，プラズマ中のF/C比の重要性を提案している。図2の高エネルギー領域でのエッチングのふるまいは，CF_x^+/Siの場合，表面で解離したF原子がSiと反応するだけでなく，Cとも同程度に反応することにより，F^+/Siの場合にくらべ ϵ_iが約半分の値(~0.3)を示しているものと考えられる。低エネルギー領域での ϵ_iの変化は，表面反応におけるC原子の結合性の複雑さを示唆していると考えられる。

反応確率 $\epsilon_i \sim 10^{-1}$ の値は，F^*ラジカルと SiO_2 のエッチング反応確率 $\epsilon_F \sim 10^{-5}$ とくらべる[4]と非常に大きい。しかし粗い見積りによれば，実際のドライエッチング装置でのエッチング速度を説明する値を与える。高速のイオンが固体表面に衝突して化学反応をおこす確率がこのように大きい理由としては，吸着分子の脱離，固体原子の結合の破壊など様々なことが考えられるが，今後，表面の化学結合状態・結晶性の評価を行なって研究を進めねばならない。

References:
1) K. Miyake et al., Proc. of 4th Symp. on Ion Sources and Ion Application Technology, June 24-26, Tokyo,(1980)335
2) K. Suzuki et al., Jap. J. Appl. Phys.,16(1977)1979
3) K. Miyake et al., 応用物理,48(1979)883
4) J.W. Coburn et al., J. Appl. Phys.,48(1977)3532
5) D.L. Flamm et al., J. Appl. Phys.,50(1979)6211

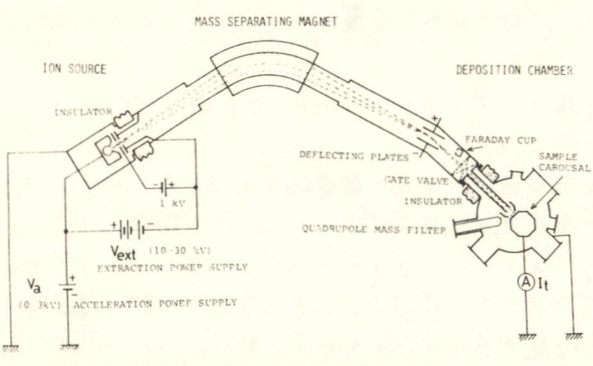


図1 質量分離型低エネルギ反応性イオンビーム発生装置
イオン種 F^+, CF^+, CF_2^+, CF_3^+ etc. イオンエネルギ 0～3000 eV

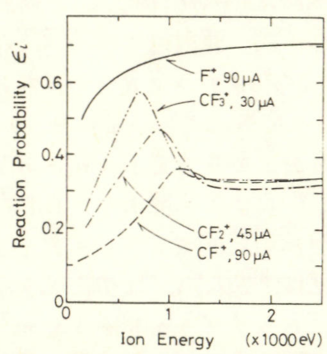


図2. エッチング反応確率 ϵ_i のイオン種，イオンエネルギー依存性

A 108

低圧高周波プラズマ法によるシリコンの直接窒化に関する研究

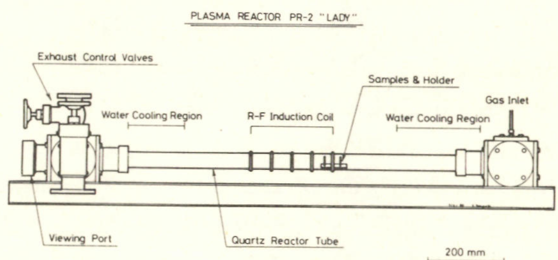
東京大学 工学部　谷口平光，明石和夫

▷ 序

材料の製造および処理工程において，低圧気体放電現象が有効に応用されることは，よく知られている。多くの場合，この分野で確立された技術は，ほとんど理論的な裏付けを持たず，試行錯誤により得られたものである。これは，低圧気体放電現象が，熱的に著しく非平衡状態にあるため，簡便な解析方法が存在しないこともその原因の一つであるが，さらに，放電内の反応機構に関わるパラメーターの多さ，ならびにそのうちのいくつかは，正確な測定・定量化が容易ではないことにも原因がある。そしてそれ以上に，各パラメーターの制御は困難さをともなう。

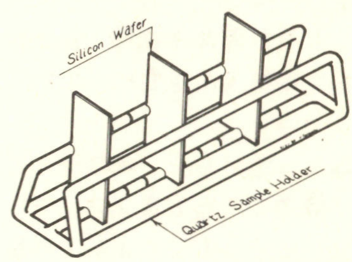
演者らは，ガス・イオン・プロセス発展のための一つの方向として，従来困難視されていた材料の処理と，放電の物性測定に関して，一連の研究を行なってきた。[1~4] そのうち，ここでは，半導体純度のシリコン・ウェハーの直接窒化膜生成法について報告する。

▷ 実験



図．1　プラズマ反応器

放電発生方式には，高周波誘導方式を採用した。反応部は，ガス流通式とし，反応に伴うガス消費によって生じる圧力変化を避けた。反応ガスは，窒素と水素を用い，100%窒素ガスから25%窒素－75%水素混合ガスまで，混合比を変えて供給した。また，反応ガスは，各々市販の脱酸素剤および乾燥剤により精製した。（公称能力：O_2 <15ppm → <0.1 ppm, H_2O <10ppm → <0.5ppm）試料には，Cz法で作製した面指数（100）の半導体純度のp型シリコン・ウェハー（1.25×10^{15} Boron atoms/cc，日本シリコン(株)提供）をカットして使用した。窒化処理には，56%HF溶液に1分間浸漬処理したものと非処理のものを用い，比較検討した。処理条件は，圧力27~300Pa，高周波誘導コイル入力85~740W，処理時間は1~16時間である。



図．2　試料台

反応装置は，数次にわたり改良を重ねた。現在使用中のものを図．1と2に示す。

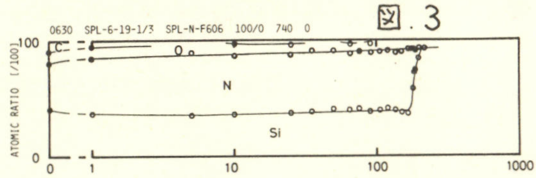
▷ 結果

試料表面の分析には，主としてX線回折装置とオージェ電子分光分析装置を用いた。

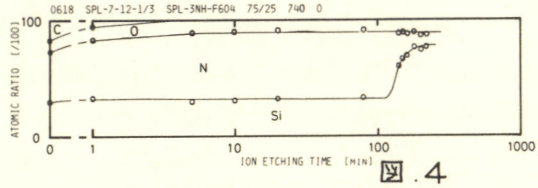
Y.TANIGUCHI, K.AKASHI

X線回折法によって，数個の試料からα-Si_3N_4相の主要なピークが，極めて弱くかつ大きくブロードニングした状態で検出された。このことから，窒化シリコン相は，アモルファス状に生成しているものと理解できる。

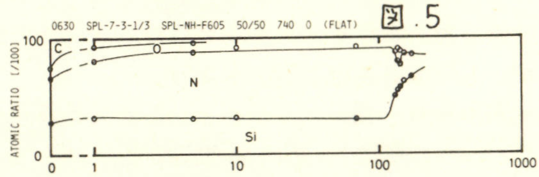
オージェ電子分光分析法によって得られた結果の一部を図．3～6に示す。図．3～6は順に，100％N_2，75％N_2-25％H_2，50％N_2-50％H_2，25％N_2-75％H_2を反応ガスとして用い，高周波誘導コイル入力740W，の条件下で4時間処理した試料の分析結果である。試料は，図．2の中央に置いたそのである。図．3～6において，横軸はアルゴン・イオンによるエッチング時間を対数で示す。縦軸は，相対感度因子により決定した各元素の原子比である。炭素と酸素が，試料の深部まで存在することを示しているが，同様に，未反応試料においても同程度の炭素と酸素が検出されている。したがって，これは分析装置系によるものであり，窒化シリコンの純度は，図に示されている以上に高いものと考えられる。各図とも，一定のN/Si比を持つ領域が存在している。これは，化学量論的組成を持つ窒化物層の存在を示している。100％窒素ガスを用いた実験では，下地と窒化物層が明瞭に区別できる。一方，水素ガスを混入した場合，図に示されるように，境界が不明瞭になるとともに窒化物層の厚さも増すという特徴を示した。これは，グロー放電処理によるプラズマCVDで認められるような，水素の固体中拡散，および一般の窒化処理に関して言われるように，気相中に反応性の高い窒素水素化合物が生成されることの影響に起因すると推察されるが，その機構は不明である。



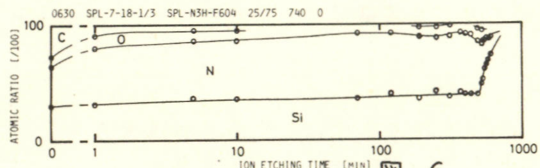
図．3



図．4



図．5



図．6

以上のことから，絶縁膜として半導体材料に応用するのには，純窒素ガスで処理したものが最適であると言える。また，生成膜がアモルファス状であることもあわせて考慮することにより，本法によって作製した窒化膜の可能性の高さが期待される。

▷ Ref.

1．谷口，明石，電気化学，<u>46</u>，560（1978）．

2．谷口，中原，明石，電気化学協会第46回大会予稿集，35，大阪（1979）．

3．Y. Taniguchi，K. Akashi，Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chem.，Zürich（1979）．

4．高田，谷口，明石，第14回溶融塩化学討論会，甲府　にて発表予定

A 109

プラズマによる金属の窒化反応

青山学院大学 理工学部

松本 修, 速水英治, 矢倉牧一, 神崎 愷

1. 目的

我々はこれまでにプラズマによる金属の窒化法として常圧の窒素プラズマアークによる窒化および高周波グロー放電による窒化を行なってきたが今回はこれに加えて減圧窒素プラズマジェットによるチタンの窒化を試みた。プラズマの状態は気体の圧力，プラズマの発生法等によってかなり異なる。上記の3法のように異なる条件下において発生したプラズマによる金属の窒化反応をチタンを例として比較検討した。

2. 実験

プラズマアーク炉および高周波グロー放電を用いた金属の窒化装置およびそれらによる窒化法は既報の通りである。減圧プラズマジェットによる反応装置は図 に示すように円筒型の反応炉の一端にプラズマトーチがとりつけられており，減圧下でプラズマを発生し炉内の水冷試料台上にとりつけた金属試料を窒化するようになっている。

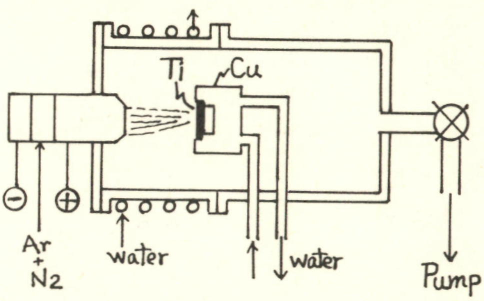


図1. 減圧窒素プラズマジェットによる窒化装置

プラズマの診断は四重極子質量分析計による質量分析およびモノクロメーターによる発光スペクトル測定によって行なった。X線回折により窒化生成物を同定し，窒化反応前後における試料の重量を測定して窒化による試料の重量増加の時間変化を算出し，プラズマ状態と窒化反応の相関性について検討を加えた。

3. 結果

表1. 高周波グロー放電によるチタンの窒化速度定数

P (Torr)	k ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$) 200W	300W
5	3.0×10^{-11}	1.1×10^{-10}
10	9.1×10^{-12}	2.4×10^{-10}
20	3.5×10^{-11}	3.0×10^{-10}

a. 高周波グロー放電：高周波グロー放電により発生した窒素プラズマによるチタンの窒化の結果，反応の初期においては反応は放物線則にしたがって進行することを見出した。得られた放物線速度定数kを表1に示す。入力および圧力によって多少異なるがkは 10^{-11}～10^{-10} $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ のオーダーであった。質量分析の結果，プラズマ中には図2に示すように多くのN^+およびN_2^+が存在し，さらにH_2OまたはCH_xの分解生成物と思われるH^+またはH_2^+が存在した。プラズマの発光スペクトル中には表2に示すようにN_2の 1st negative および 2nd positive system ならびにN_2^+の 1st negative system が観測されたが，NおよびN^+は観測されなかった。N_2のスペクトルの振動エネルギー準位間の遷移による帯群にお

O.MATSUMOTO, E.HAYAMI, S.YAKURA, Y.KANZAKI

ける帯頭の相対強度より求めた振動温度T_vは 5−6×10^3 Kであった。

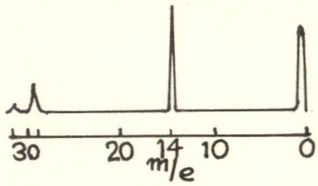


図2. 高周波放電プラズマのマススペクトル

表2 高周波グロー放電窒素プラズマの6000−3000Å において見出された遷移

遷移		
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)

b. 常圧プラズマジェット：常圧の窒素プラズマアークによるチタンの窒化においても反応の初期においては反応は放物線則にしたがって進行し，表3に示すように速度定数kは10^{-5} − 10^{-4} $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$のオーダーであった。発光分光分析の結果，プラズマ中には窒素原子Nの存在が確認された。Nにもとづく2本のスペクトル線の強度比よりNの原子温度を算出した結果，約9000 Kであった。

表3. 常圧窒素プラズマジェットによるチタンの窒化速度定数

電流 ＼ N_2流量	k ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$) 2 l/min	3 l/min	4 l/min
60 A	2.3×10^{-5}	4.9×10^{-5}	5.8×10^{-5}
80 A	6.1×10^{-5}	7.0×10^{-5}	7.5×10^{-5}
100 A	9.2×10^{-5}	1.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}

c. 減圧プラズマジェット：圧力150 Torrでアルゴン10 l/min，N_2 0.3 l/min の条件で発生したプラズマジェットによってチタンを窒化した際の重量増加と時間の関係を図3に示す。反応は放物線則にしたがって進行し，反応速度定数kは10^{-8} $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ のオーダーであった。発光分光分析の結果，スペクトル中にはN_2およびN_2^+の帯スペクトルの他にNにもとづく線スペクトルが見出された。2本のN原子スペクトルの強度比よりN原子の温度を算出した結果，約6000 Kであった。

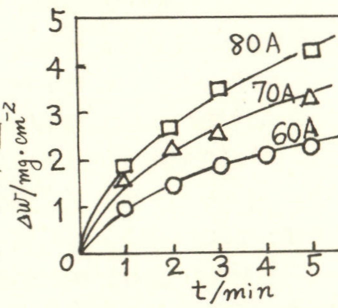


図3. 減圧プラズマジェットによるチタンの窒化の際のΔWと時間の関係

以上3種の窒素プラズマを用いてチタンを窒化した結果とプラズマの状態をまとめて表5に示す。プラズマの発生条件およびプラズマ中に存在する種の相違によって金属の窒化反応速度が著しく異なることが分る。

表4. 減圧プラズマジェットによるチタンの窒化速度定数

	k ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)
60A	1.7×10^{-8}
70A	3.6×10^{-8}
80A	6.4×10^{-8}

表5. 3つのプラズマ発生法によるチタンの窒化結果

	圧力(Torr)	入力(W)	金属表面温度(℃)	k ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)	プラズマ中の種
高周波放電	5−20	200−300	850−950	10^{-11} ～ 10^{-10}	N_2, N_2^+
減圧プラズマジェット	150	1300−1600	1000−1200	10^{-8}	N_2, N_2^+, N
常圧プラズマジェット	760	2000−4000	2500−3200	10^{-5} ～ 10^{-4}	N

文献

1) M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145 (1977).

2) 早川保昌，松本 修，"プラズマ化学とその応用" 裳華房 1971.

「シンポジゥム」

溶液化学

B 101～B 108

B 201～B 213

B 会場

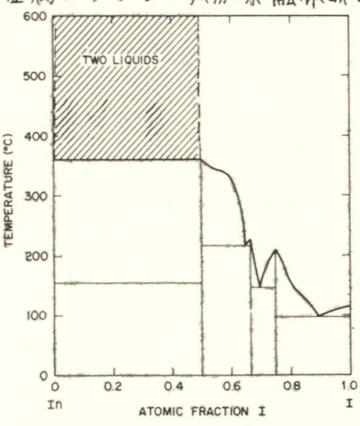
B 101

溶液 In_xI_{1-x} 中のインヂウムの性質

北大理　市川和彦

1. 目的

塩と金属との溶液は2つの範疇に分けられる。1) 溶液内で化学反応が起きて低原子価の出現に伴い錯イオンが生成するもの。2) 凝固後再び最初の物質の塩と金属に相分離するものとがある。この種の溶液は、第1，第2グループ共に二液相分離を示し，臨界温度以上に保つと溶融塩相から液体金属相へと連続的に相変化が起る。それに対応して構成粒子と凝集機構の変化があり，液相の安定度（Darkenによるstabilityの量で評価される。）が関係してくる。この溶液は伝導機構の顕著な組成依存性を示し，連続的な金属－非金属遷移の情報を提供するであろう。ここで溶融 In+InI_3 混合物に注目し，これを In と I との二成分からなる溶液 In_xI_{1-x} として取扱う。混合系の状態図は人のつら構えのようなもので，その系の研究に重要な糸口を与える。第1図の In－I 系の状態図から明らかの事は，1) InI_3, InI_2, InI なる化学量論的化合物が存在し，みかけ上1価・2価・3価のインヂウムが存在する。2) $x_{In}>0.5$ の濃度範囲で相分離を示している。3) In+InI 混合物（$0.5\leq x_{In}\leq 1.0$）を考えると第2グループに属する。金属と非金属からなる二成分系融体 In-I は成分の乱れ・構造的乱れを示すであろう。この系のキャラクタリゼーションを目的として，直流電導度K，の組成依存性と二液相共存曲線の決定；起電力測定から溶液の熱力学諸関数を決定；以上は巨視的量で，微視的水準の情報を直接与えてくれるラマンスペクトル（共同研究者：北大理・福士顕士）と核磁気共鳴（NMR）（共同研究者：Bell. Labos・W. W. Warren）の測定を行った。構成単位・凝集機構の組成依存性，これ等と熱力学諸関数との相関，不均質な混合原子価の存在とそれに伴う非金属的電子の動力学的性質について報告したい。



第1図　In_xI_{1-x} 系の状態図
（Peretti, 1956）. 但し共存曲線は著者等による.

2. 実験と結果

(1) 直流電気伝導度[1]：Kが $1\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度までの大きさを持つ組成の場合に二端子法のJones交流ブリッジ法を，$10^4\Omega^{-1}cm^{-1}$ の場合に直流四端子法を，各々用いて測定した。第2図に溶液 In_xI_{1-x} のK及び $-k_B\partial\ln K/\partial(1/T)(\equiv\varepsilon)$ の組成依存性を示す。典型的なイオン融体例えば沃化ナトリウムの場合 $K=2.37\Omega^{-1}cm^{-1}$, $\varepsilon=0.105$ eV（700°C）である。組成 $x_{In}=0.5$ 近傍でそれ等の値に対応している事から In^+, I^- からなるイオン融体と考えられる。他方 $0.25\leq x_{In}<0.4$ の範囲では，分子・錯イオンの出現に伴う溶液内でのイオン解離平衡が成立していると推定される。$x_{In}>0.5$ では，臨界温度（～2500 K）が非常に高く，イオン融体から液体金属へと連続的に遷移する過程をKの測定から見定めること

が不可能であった。

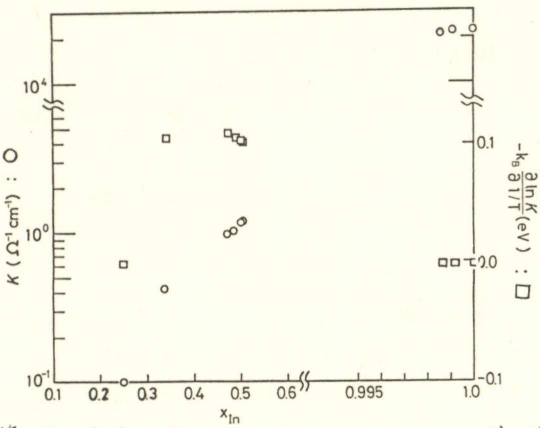
(2)濃淡電池の起電力と熱力学諸関数[2]：固体電解質 ZrO_2-CaO を用いた濃淡電池

$$\mathrm{In(l),\ In_2O_3(s)|ZrO_2-CaO|In_xI_{1-x}(l),\ In_2O_3(s)}$$

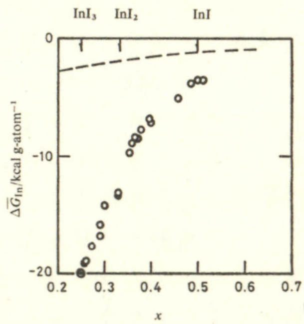
を作成し，この電池の起電力 ε から次式

$$\varepsilon = -\frac{RT}{3F}\ln a_{\mathrm{In}}$$

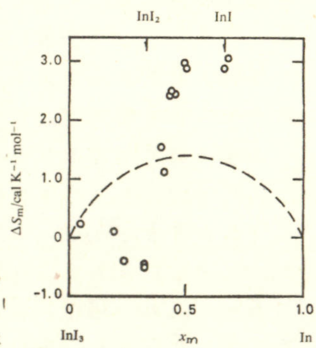
に従ってIn成分の活量 a_{In} を決定した。第3，4図にはIn成分の部分モルGibbs自由エネルギー $\Delta\bar{G}_{In}$ 及び積分モルエントロピー ΔS_m（但し，In(x_r)+InI_3 混合物として取扱った。）の610℃における組成依存性を示す。組成 $x=0.333$（即ち，$x_r=0.333$）近傍で顕著に減少し，ΔS_m は負の極小値を示している。溶融 InI_2 の所で，溶液の構成単位・凝集機構・それに伴うイオン配列に大きな変化がおきていることを示している。



第2図　溶液 In_xI_{1-x} の600℃における κ 及び ε の組成依存性

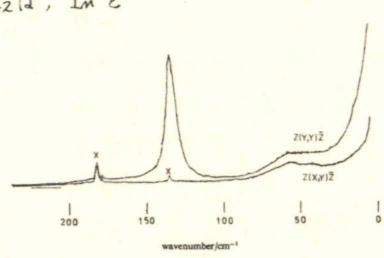


第3図　溶液 In_xI_{1-x} の610℃におけるIn成分の部分モル自由エネルギー。---は理想溶液。



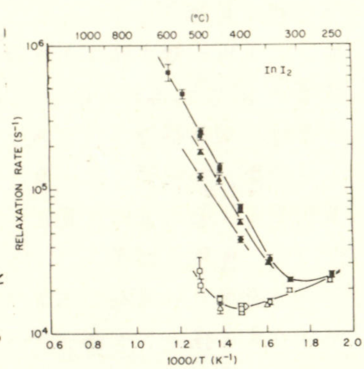
第4図　溶液In(x_m)+InI_3 の610℃における積分モルエントロピー，---は理想溶液の場合。

(3)ラマンスペクトル[3]：日本分光製R-300S改造型ラマン分光器（励起光として50 mWのHe-Neレーザーを使用）を用いて，$x_{In}=0.25, 0.333, 0.5$ の各濃度に対する低波数領域の振動スペクトルを測定した。溶融 InI_2 は，In^+ と InI_4^- の構成単位から成立っていて（第5図参照）不均質な混合原子価状態を示している。



第5図　溶融 InI_2 の平行及び垂直成分 $I_{\parallel}^{obs}(\nu)$(上)と $I_{\perp}^{obs}(\nu)$(下)のラマンスペクトル，バンドはいずれも錯イオン InI_4^- によるもの。×印は励起光のプラズマ.

(4)NMR[4]：第6図に示されている様に溶融 InI_2 のスピン－格子緩和速度 T_1^{-1}，スピン－スピン緩和速度 T_2^{-1} の温度依存性及び周波数依存性は通常の液体には観測されない傾向を示している。これは $In^{3+}+In^{+}\rightarrow In^{2+}$ に伴う寿命の短い常磁性中心 In^{2+} が融体中に存在する為である。In^{2+} の5S電子とIn核スピンとの超微細結合が緩和機構を決定している。



第6図　黒印は T_2^{-1}，白印は T_1^{-1} である。□16.0 MHz，△9.5，◇5.5

1) K.Ichikawa: to be published in Supplement to Prog. of Theor. Phys. 2) K.Ichikawa: J.C.S. Faraday I, Vol. 76 (1979), 2303. 3) K.Ichikawa and K.Fukushi: J.C.S. Faraday I, Vol. 76 (1980), 291. 4) K.Ichikawa and W.W.Warren Jr.: Phys. Rev., Vol. B20 (1979), 900.

B 102

溶液 Bi_xI_{1-x} 中のクラスターと電子の非局在化

北大理　　市川和彦

1．目的

前回の趣旨に従ってBi－I系の状態図（第1図参照）を最初に概観してみる。化合物BiI_3と金属Biとからの溶融混合物を凝固しても，融体内での化学反応の為BiI_3とBiの各物質にもはや相分離しない。BiとIとの成分比が整数比で現される化学量論的化合物も存在しない，前回に示した第1グループに属する。濃度ゆらぎ$S_{cc}(Q=0)$及びBi成分の短距離規則度ΔN_{Bi}（$Bi \equiv 1$, $BiI_3 \equiv 2$）

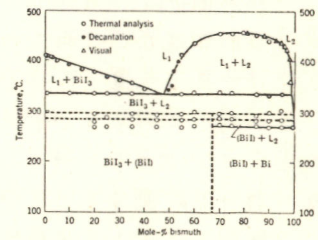
$$S_{cc}(0) = x_1x_2[1+x_1x_2(a_{11}+a_{22}-2a_{12})],\quad \Delta N_1 = x_1[a_{12}-a_{11}]$$

及び　$$a_{ij}(0) = \rho\int[g_{ij}(r)-1]d\vec{r}+1$$

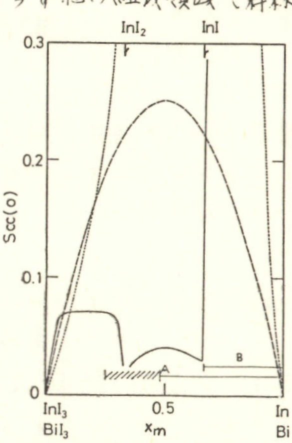
からこの溶液のイオン配列の組成依存性を瞥見する，次式

$$S_{cc}(0) = Nk_BT/(\partial^2G/\partial x_2^2)_{T,p} \quad 及び \quad \Delta N_1 = 1-(1-\delta_1 x_1)S_{cc}(0)/x_1x_2$$

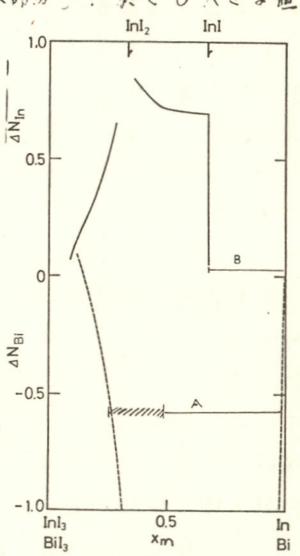
から明らかの様に，長波長極限においては熱力学諸関数から求めることができる。$S_{cc}(0)$は二液相共存濃度領域（Bi-I系のA又はIn-I系のBの横線に対応）のみならず他の組成領域（斜線部分）に於ても大きな値を示し，ΔN_{Bi}は顕著な負の値を示している（第2，3図参照）。[7] 溶液Bi_xI_{1-x}の約$x=0.35$（$x_m=0.38$）に於てBi同志が隣接する配列形式が出現していると考えられる。こういった特異な原子配列が起る起源は何なのか，伝導機構にどういった影響をもたらすかを検討してみた。Bi成分のみからなるクラスターイオンが存在するか否かの実験的確証を得るべきパルス中性子回折を行ったのでその一部分を報告したい。



第1図　$Bi(x_m)+BiI_3$ 系の状態図（Yoshim et al., 1962）



第2図　溶液$Bi(x_m)+BiI_3$(A)及び$In(x_m)+InI_3$(B)の$S_{cc}(0)$の濃度依存性



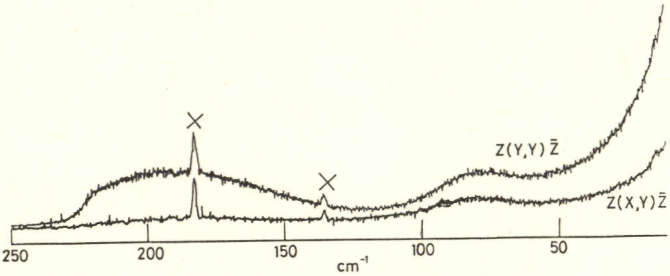
第3図　溶液$Bi(x_m)+BiI_3$(A)及び$In(x_m)+InI_3$(B)の$\Delta N\alpha$（α=Bi又はIn）の濃度依存性.

2．実験と結果

(1)ラマンスペクトル[2)]（共同研究者・北大理・福士顕士）：測定装置に関しては前回既に記載したので省略する。ビスマス三ハライドのひとつ$BiBr_3$の融体のラマンバンドは，第4図から明らかの様に固相の場合と全く相異なる形を示し，広幅でしかも200～250 cm^{-1}にわたって新しいバンドが観測されている。結晶$BiBr_3$はピラミッド型の単分子からなりたっているが，固液相転移に伴って異なった構成粒子例えば錯イオン$BiBr_2^+$，$BiBr_4^-$，$BiBr_5^{2-}$が融体中で存在

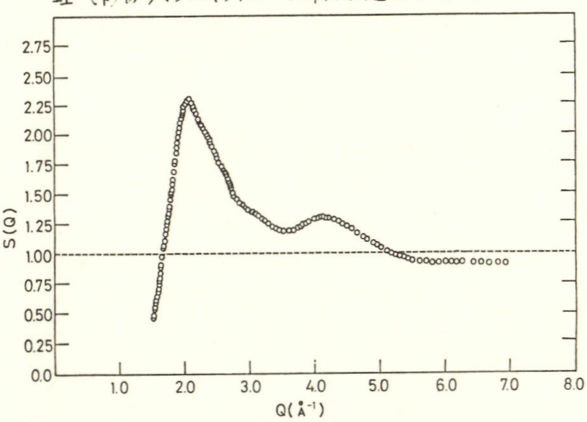
K.ICHIKAWA

する。酸性錯陰イオン（ここで酸性はハライドイオンX^-の供与体という意味）の存在と金属ビスマスの添加は，Bi成分の過剰をもたらすこととhaloaluminate融体の場合と同様低酸化状態のBi成分から構成されたクラスターイオンを凝縮相中で安定させるであろう。



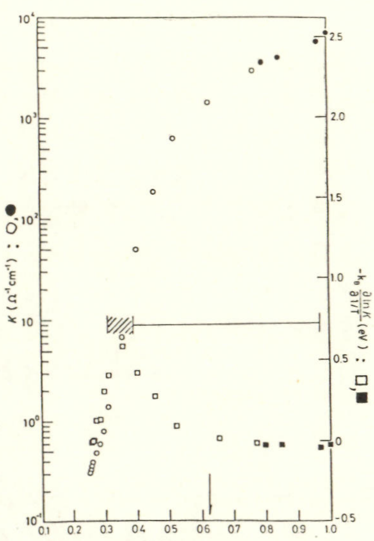
第4図　溶融$BiBr_3$の平行及び垂直成分$I_{\parallel}^{obs}(\nu)$(上)と$I_{\perp}^{obs}$(下)のラマンスペクトル．×印は励起光のプラズマ

(3)パルス中性子回折[3]（共同研究者・北大工・松本高明）：北大工学部の45 MeV電子線形加速器に付設されたパルス状の熱中性子発生装置を用いて得た白色中性子を試料に照射する。中性子の飛行距離と散乱角2θ固定下で時刻大で分布している中性子を計測する。実験手順、解析方法の説明を省略して実験結果をひと組成のみ示す．2θ=46.7°における溶液$Bi_{0.505}I_{0.495}$のTOF（飛行時間）スペクトルから得た構造因子を第5図に示す。これのフーリエ変換によって得た動径分布関数の第1及び第2ピークは各々3.3Å及び6.6Åに位置している。この実験結果はx_{Bi}=0.5近傍の組成領域でBi成分から構成された大きなクラスターイオンが存在し，ビスマス間の結合は液体金属的性質を持っていると考えられる。



第5図　溶液$Bi_{0.505}I_{0.495}$の構造因子$S(Q)$

(4)直流電気伝導度（Grantham-Yoshim[4], Ichikawa-Shimoji[5]）：第6図から明らかの様に，x_{Bi}=0.5における電導度κは約500$\Omega^{-1}cm^{-1}$の大きさである。例えば溶融$In_{0.5}I_{0.5}$のκはせいぜい1$\Omega^{-1}cm^{-1}$の大きさである。もはやイオン伝導では説明できない大きな値である。非金属－金属遷移に関するMottの規準に従うとx_{Bi}=0.5近傍の融体は遷移後の状態になっている。Bi成分から構成されたクラスターイオンの価電子の非局在化がおこり，Bi成分の濃度増加と共にそのクラスターは液体金属的性質を示すと考えられる。



第6図　溶液Bi_xI_{1-x}の500℃におけるκ及びεの組成依存性（白印：Grantham-Yoshim，黒印：Ichikawa-Shimoji）．横線部分は二液相共存領域及び斜線部分は$S_{cc}(0) > S_{cc}^{ideal}(0)$, $\Delta N_{Bi}<0$の各濃度範囲を示している。

1) K.Ichikawa: to be published in Suppl. to Prog. of theor. Phys.
2) K.Ichikawa and K.Fukushi: unpublished.　3) K.Ichikawa and T.Matsumoto: in press, Proc. 4th Inter. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Grenoble, 1980).　4) L.F.Grantham and J.Yoshim: J. Chem. Phys. Vol. 38 (1963) 1671.
5) K.Ichikawa and M.Shimoji: Phil. Mag. Vol. 19 (1969) 33.

B 103

液体アセトニトリルの回転拡散定数と赤外ラマン線幅

化学技術研究所　○田辺 和俊・平石 次郎

1. 目的

液体アセトニトリルの回転拡散定数はNMR, 赤外, ラマンなどの方法によりこれまで幾つかの値が報告されているが、それらの間の一致は必ずしも良好でない。本研究では CH_3CN および CD_3CN の赤外・ラマン線幅を全バンドについて測定し、その解析からアセトニトリル分子の三回軸（z軸）およびそれに垂直な軸（x軸）まわりの回転に対する拡散定数 D_x, D_z を決定し、従来の値と比較した。

2. 方法

ラマン線幅の測定には日本分光 R800 ラマン分光計および CR8 アルゴンイオンレーザー（514.5 nm）、赤外線幅の測定には PE 180 分光計を用いた。線幅に及ぼす分光計のスリット効果の補正には著者らの提案した補正式[1]を用いた。線幅に寄与する種々の機構の内、共鳴エネルギー交換の効果を抑えるために CH_3CN の線幅測定の場合には CD_3CN（CD_3CN の場合には CH_3CN）で希釈し、濃度 2～5% 程度の希薄溶液を用いたが、一部のバンドではバンド強度が低いために、あるいは溶媒のバンドの妨害のために溶液状態で測定できなかったので純液体を用いた。また ν_2 の赤外バンドは CH_3CN, CD_3CN ともに強すぎて純液体では測定できないので、アセトン溶液での値を代用した。偏光ラマンスペクトルの測定にはグラン・トムソンプリズムを用い、実測の平行 $I_{\parallel}$、垂直 $I_{\perp}$ スペクトルより次式を用いて等方成分（isotropic）I_α, 異方成分（anisotropic）I_β スペクトルを求めた。

$$I_\alpha = I_{\parallel} - \frac{4}{3} I_{\perp}, \qquad I_\beta = I_{\perp} \tag{1}$$

3. 結果

アセトニトリル分子（対称性 C_{3v}）の全対称（a_1）振動（$\nu_1 \sim \nu_4$）の等方的および異方的ラマン線幅（FWHH）δ_α, δ_β から次式により回転拡散定数 D_x を決定することができる。

$$D_x = \pi c(\delta_\beta - \delta_\alpha)/6 \tag{2}$$

CH_3CN, CD_3CN の $\nu_1 \sim \nu_4$ について、実測のラマン線幅およびこの方法により求めた D_x の値を Table 1 に示す。

Table 1. Vibrational frequency ν, Raman isotropic δ_α and anisotropic δ_β band widths (fwhh) and rotational diffusion constant D_x for the a_1 bands of acetonitrile

	CH_3CN					CD_3CN				
	ν/cm^{-1}	δ_α/cm^{-1}	δ_β/cm^{-1}	D_x/ps^{-1}	$\overline{D_x}/ps^{-1}$	ν/cm^{-1}	δ_α/cm^{-1}	δ_β/cm^{-1}	D_x/ps^{-1}	$\overline{D_x}/ps^{-1}$
1	2954	6.1	15.4	0.146		2126	3.7	11.7	0.126	
2	2267	4.0	14.5	0.165		2257	3.1	10.9	0.122	
3	1385	6.2	15.2	0.141	0.151	1110	6.9	14.4	0.118	0.125
4	920	2.6	12.2	0.151		831	3.0	11.5	0.133	

K.TANABE, J.HIRAISHI

これに対し、D_z の決定はより複雑である。対称性 C_{3v} の縮重(e)振動の赤外線幅 δ_γ は Bartoli ら[2] によれば次式のように表わされる。

$$\delta_R = \delta_\gamma - \delta_v = (D_x + D_z)/\pi c \qquad (3)$$

ここで δ_R は配向緩和に基づく線幅、δ_v は振動緩和に基づく線幅である。上式に対し、Gilbert ら[3] はコリオリ定数 ζ を考慮した次式を導いた。

$$\delta_R = [D_x + (1-\zeta)^2 D_z]/\pi c \qquad (4)$$

本研究では CH_3CN の δ_v には Dreyfus ら[4] による実測値を、また CD_3CN の δ_v には

$$\delta_v(CD_3CN) = \delta_v(CH_3CN)\cdot[\nu(CH_3CN)\cdot M(CH_3CN)/\nu(CD_3CN)\,M(CD_3CN)]^2 \qquad (5)$$

(Mは分子量)による計算値を用い、Table 1 の D_x および実測の δ_γ から D_z を算出した。しかし式(3)、(4)を用いて求められる D_z の値はバンドによって大きな違いが見出され、次式によって求まる D_z の値はバンドによる違いが少ないことがわかった。

$$\delta_R = [D_x + (1-\zeta) D_z]/\pi c \qquad (6)$$

δ_γ, δ_v および式(6)により決定した D_z の値を Table 2 に示す。

以上の方法により本研究で求められた CH_3CN, CD_3CN の D_x, D_z をこれまでに発表されている値と比較して Table 3 に示す。本研究の結果はいずれも妥当なものであり、またアセトニトリルのような棒状分子では回転異方性が高いことをよく示している。

Table 2. Vibrational frequency ν, infrared band width (fwhh) δ_γ, vibrational relaxation band width δ_v, and rotational diffusion constant D_z for the e bands

	CH_3CN					CD_3CN				
	ν/cm^{-1}	δ_γ/cm^{-1}	δ_v/cm^{-1}	D_z/ps^{-1}	$\overline{D_z}/ps^{-1}$	ν/cm^{-1}	δ_γ/cm^{-1}	δ_v/cm^{-1}	D_z/ps^{-1}	$\overline{D_z}/ps^{-1}$
5	3009	27.3	10	1.57		-				
6	1448	36.0	15	1.40		1046	27.5	8.4	1.22	
7	1041	23.5	12	1.61	1.52	847	16.2	6.3	1.50	1.29
8	362	9.5	6	1.49		331	11.0	7.2	1.16	

Table 3. Rotational diffusion constants of acetonitrile

	CH_3CN			CD_3CN		
	D/ps^{-1}	Method	Author	D/ps^{-1}	Method	Author
D_x	0.151	Raman	This work	0.125	Raman	This work
	0.151	NMR	Lyerla Jr.etal(1971)	0.135	NMR	Bopp(1967)
	0.183	Raman	Griffiths(1973)	0.14	NMR	Gillen etal(1970)
	0.38	IR	Kakimoto etal(1972)	0.163	Raman	Griffiths(1973)
D_z	1.52	Raman+IR	This work	1.29	Raman+IR	This work
	0.95	IR	Kakimoto etal(1972)	1.2	NMR	Bopp(1967)
				1.38	NMR	Gillen etal(1970)

引用文献

1) K.Tanabe & J.Hiraishi, Spectrochim.Acta 36, 341(1980)
2) F.J.Bartoli & T.A.Litovitz, J.Chem.Phys. 56, 413(1972)
3) M.Gilbert, P.Nectoux & M.Drifford, J.Chem.Phys. 68, 679(1978)
4) C. Dreyfus, C.Breuillard, N.T.Tan, A.Grosjean & J.V.Geisse, J.Mol.Structure 47, 41(1978)

B 104

HI + Water 系におけるガラス生成および二重ガラス転移の観測

明星大学理工　○菅野 等・赤間美文

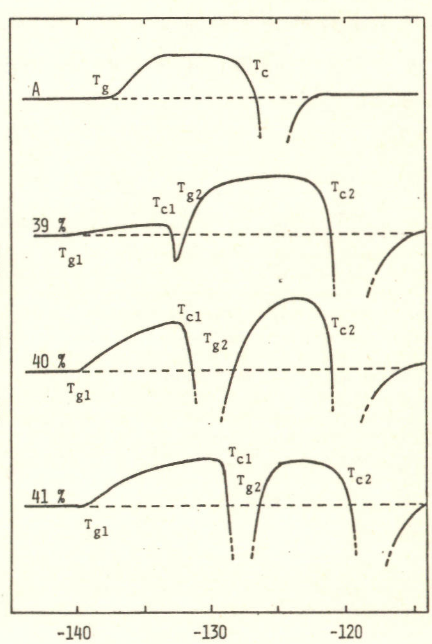
1 目的

水溶液に関して，室温付近の温度領域に関しては，種々の測定手段により膨大なデータがそろっている。これに対して水の液体状態としての不安定領域になる0℃以下の水溶液の研究は格段に数が少なくなり，さらにガラス状態になると放射線化学の分野を除いて数は極めて少なくなる。私達は，低温の水溶液の研究から室温付近では得られない情報が得られることを期待して，いくつかの研究例を報告して来たが，今回は，$HI + H_2O$ 系のガラス生成について報告する。水溶液でガラスを生成する濃度領域は，ガラス状態にすることにより液体状態を凍結した状態で極低温（絶対0度近くにも）にすることができ，種々の分光学的手段で研究することができる。したがって，これらの目的のための基礎データとして，各種の系についてガラス生成濃度領域を決めることは重要と考えられる。また，I^-イオンは典型的な *structure-breaking ion* であるので，水の構造や *bulk water* のガラスのガラス転移（T_g）に関して種々の情報を与えてくれることが期待される。

2 実験

市販のアンプル入りのHI（～57% wt% HI）を開封後，ただちに蒸留水と重量比で混合して，各重量濃度のHI水溶液をつくった。水と混合するとただちに微量のHIの分解により薄黄に着色するが，大部分のT_gの測定は試料溶液調製後1時間以内に行ったので，HIの分解による影響は無視できると考えられる。実際，二日間放置しておいた試料溶液も，混合後ただちに測定した場合と同じT_gを与えた。ガラス状態は，内径約2 mmの *Pyrex glass tube*（底は閉じた）に試料溶液を入れ，オメガ社製の *teflon-covered alumel-cromel thermocouple junction* を挿入して，全体を液体窒素に入れて，約1500 K/min の冷却速度で冷却してつくった。ガラス転移の測定は，簡単な手製の *DTA system* により，ベンゼンを *Reference* として測定した。図1Aに *typical DTA trace* を示した。T_gの測定される温度領域での昇温速

Fig 1. DTA traces of glassy HI solutions



H.KANNO, Y.AKAMA

度は約5 K/min であった。ガラス生成領域の決定は肉眼によった。結晶が生成すると凍結溶液が不透明になるので，非常にはっきりとガラス生成領域を決定することができる。DTA traceは，ガラスが生成しない濃度範囲についても測定したが，この領域でも結晶化せずに残った部分（共融混合物）はガラス生成するので，T_gが観測される。なおT_gの後に観測される結晶化温度（T_c）についても測定した。

3 結果と考察

測定結果は，$HI+H_2O$の相図とともに図2に示した。図2から直ちに分るように，共融点近くの濃度領域がガラスをつくり易いことが分る。この傾向は多くの二成分溶液のガラス生成についての結果と全く同じである。ガラス生成の濃度範囲は，～40％から～57 wt％ HI であるが，この範囲で T_g は HI の濃度（重量％）に対して，直線的に −140±1℃ at 40 wt％ HI から −124±1℃ at 57 wt％ HI へと変化する。濃度とT_gの関係が直線的に変化するのは，溶液が理想溶液に近い場合である。この場合は，H_2Oと$HI \cdot 4H_2O$ の ideal solution 又は pseudo-ideal solution と見なすことができるかも知れない。最小二乗法により，T_gの濃度依存性は $T_g = 0.91X - 177$，（X: HI wt％, T_g in ℃）と与えられた。上式において $X \to 0$ とすると −177℃ ときわめて低い温度が glassy bulk water の T_g として予言される。今の所，私達はこの異常に低い（他の方法では −137±3℃）の理由について明確な答をもっていない。ガラス生成領域の両端で二重ガラス転移が観測されたが，これらについても講演のときくわしく説明する。

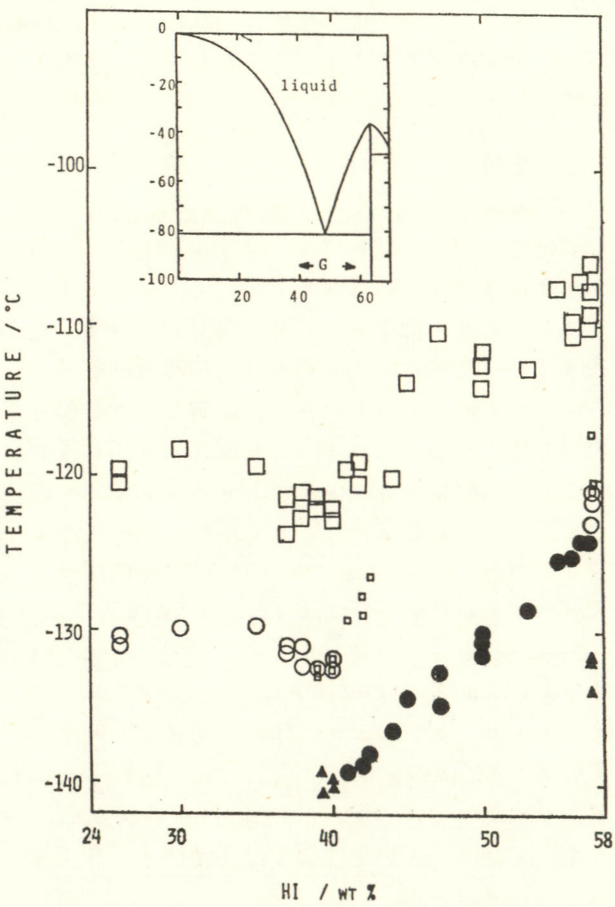


Fig. 2. Variation of T_g and T_c as a function of HI concentration.
The inset shows the phase diagram of the HI + H_2O system [from: J. Timmermans, Physico Chemical Constants of Binary Systems, (Interscience Publishers, Inc., New York, 1960) vol. 4 p. 466].
●: T_g in the glass-forming composition region.
○: T_g of the portion remained uncrystallized in the non-glassforming composition region or the second glass transition temperature (T_{g2}) in the double glass transition region.
▲: the first glass transition temperature (T_{g1}) in the double glass transition region.
□: the first crystallization temperature (T_{c1})
□: crystallization temperature (T_c) or the second crystallization temperature (T_{c2}).
The ← G → mark in the inset shows the glass-forming composition region.

B 105

過冷却水中における極限イオン当量電導度

京都大学 理学部
滝澤 登，中原 勝，大杉 治郎

水の構造を氷のそれとの対比で考察するとき、熱力学的には氷が生じて良い温度まで過冷却された水の性質には特に興味が持たれる。我々は水の動的構造性との関連において水溶液中のプロトン電導度を様々な温度，圧力下で研究[1]してきた。又イオンと水との相互作用を研究する目的で種々のカチオンを含む塩の電導度を過冷却水中で測定している。今回我々は希薄水溶液を$-8°C$まで過冷却する実験方法を確立した後、水が異常な負の膨張係数を示す$4°\sim-8°C$の温度領域でHCl, LiCl, KCl, CsClの極限当量電導度を測定した。

電導度セルは内径10mm，内容積3mlの注射器型ガラスセルを用いた。セルの振動等に注意すれば毛細管法や乳化法によらず、水及び希薄水溶液を$-8°C$まで過冷却できた。$-10°C$付近では溶液の固化による瞬間的体積膨張によりセルが破壊された。温度は$\pm0.01°C$以内に制御し、希薄水溶液の温度による密度変化は純水のそれと等しいとして濃度の温度補正を行った。セルコンスタントは$0°C$で決定し、その温度変化は膨張係数の検討から無視した。電導度水は比電導度$3\sim9\times10^{-7}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$であった。測定溶液の濃度はいずれの電解質も$1\times10^{-2}\sim5\times10^{-4}$ Mの濃度範囲で，極限当量電導度は非会合強電解質に対するFuossの式；$\Lambda=\Lambda^{\circ}-Sc^{\frac{1}{2}}+Ec\log c+Jc$ を用いて求めた。

測定した極限当量電導度をTable 1に示す。いずれの値も$0°C$付近で異常性は持たず温度の低下と共に一様な電導度の減少を示し、測定温度範囲で(1)式により実験誤差内($\pm0.15\%$)で再現される。

$$\ln\Lambda^{\circ}=a(1/T)^2+b(1/T)+c \qquad (1)$$

Table 1 Infinite equivalent conductances at low temperatures.

t/°C	Λ° / Ω⁻¹ cm² equiv.⁻¹ HCl	LiCl	KCl	CsCl
5	297.9	70.33	94.39	97.58
4	291.4	68.29	91.75	95.00
2	278.5	64.32	86.65	89.90
0	265.8	60.47	81.72	84.99
−2	253.0	56.69	76.85	80.03
−4	240.4	53.02	72.11	75.30
−6	227.9	49.44	67.47	70.61
−8	215.4	45.92	62.93	66.02

ところでHorneら[2]は$10°\sim-2°C$の温度範囲でこれらの電解質の当量電導度を測定し活性化エネルギーを求めて異常な温度依存性を見い出し、水の構造性との関連を論じている。彼らの値と比較するために(1)式から各電解質に対する活性化エネルギーの温度依存性を求めFig 1に示した。これらの温度依存性には異常は見られず、より大きな粘性に対する活性化エネルギーとほぼ同様な温度依存性を示し、$0°C$付近においても電導度は特異な振舞をしないことがわかる。

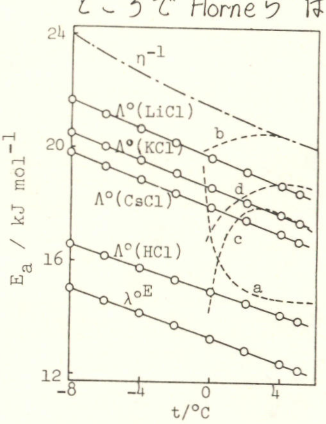


Fig. 1 Arrhenius activation energies against temperatures.
--- Horne et al, a: HCl b: LiCl c: KCl d: CsCl

プロトンの過剰電導度($\lambda^{\circ E}$)の温度依存性と水の構造性

に関しては既に報告[3]したので、今回はNMR及び誘電緩和から求められた水分子の回転再配向緩和時間(τ)との関連についてのみ記す。Conwayら[4]によってプロトンの過剰電導機構における律速段階が水分子のプロトンによるfield-inducedな回転であることが示されているので、λ^{oE}とτとの温度依存性の大きさを比較検討してみる。Fig 2に

$$\lambda^{oE}(t_1)/\lambda^{oE}(t_2) \sim \tau(t_2)/\tau(t_1) \qquad (2)$$

0°Cを基準にとったλ^{oE}及びτの比の温度依存性を示した。両者ともほぼ同様の温度依存性を示し、Conwayらの機構を支持している。又λ^{oE}の温度変化がτのそれよりも小さいことはプロトン電導における水分子の回転がfield-inducedなものである事を反映していると考えられる。

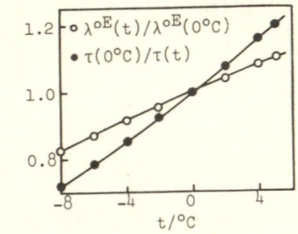


Fig. 2 Temperature dependence of conductance and rotational correlational time ratios.

Li^+, K^+及びCs^+に対しては各温度でWalden積$\lambda^o\eta$を求めFig3に示した。但、各イオンの極限当量電導度を求める際に、輸率と当量電導度の考察からHarned-Owenによって示されたCl^-に対する(3)式

$$\lambda^o(t)=76.35+1.54037(t-25)+0.465\times10^{-2}(t-25)^2 -0.1285\times10^{-4}(t-25)^3 \qquad (3)$$

を過冷却領域にまで外挿してCl^-の極限当量電導度を求め基準とした。Kayら[5]によればWalden積の温度係数はイオンの構造促進及び破壊性の良い目安になるとされている。5°~-8°Cの温度領域ではいずれのカチオンも$\partial \ln\lambda^o\eta/\partial T$は負で、その絶対値はどの温度でも$Li^+<K^+<Cs^+$の順であり、温度低下と共により大きな負の値になっていく。これよりKay流の解釈では、各イオンは低温領域でいずれも構造破壊的で、この傾向は低温になる程、顕著となると考えられる。

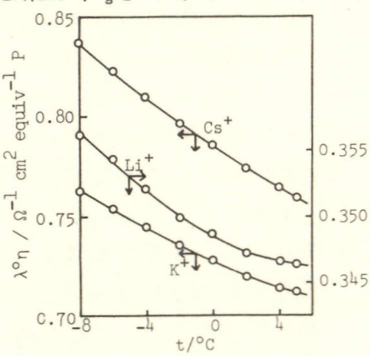


Fig. 3 Temperature dependence of ionic Walden products.

Stokes則との関連からWalden積と結晶イオン半径の逆数(1/r)の関係を示す。Fig4では常温付近と同様にイオン半径が小さくなるとWalden積はStokes則から大きな負のずれを示し、又低温になる程Walden積の温度依存性はいくらか大きくなっている。Dielectric-frictionを考慮した連続体モデルに基くHubbard-Onsager理論[6]との比較でも対応性は余り良くない。Walden積の顕著な温度依存性やカチオン、アニオンでの異った振舞いは、イオンの溶存状態に対する水の特異な構造性の反映と考えられる。

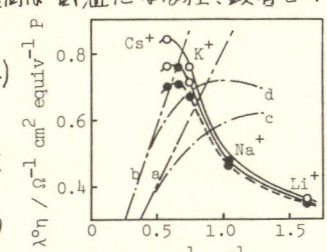


Fig. 4 Plots of Walden products against reciprocal ionic radius. ○ this work, ● from ref. 5
a Stokes's law 6π ; b Stokes's law 4π ; c Hubbard 6π ; d Hubbard 4π.

文献

1) M. Ueno, M. Nakahara, and J. Osugi, J. Solution Chem., 8, 881 (1979)
2) R. A. Horne and R. A. Courant, J. Phys. Chem, 69, 2224 (1965)
3) 中原 勝, 滝澤 登, 大杉治郎, 日本化学会第41春季年会講演予稿集 I, P21 (1980)
4) B.E. Conway, J. O'M. Bockris and H. Linton, J. Chem. Phys., 24, 834 (1956)
5) R. L. Kay, "Water, a comprehensive treatise" ed. F. Franks, vol 3, p173
6) J. B. Hubbard, J. Chem. Phys., 68, 1649 (1978)

B 106

高圧力下における高分子電解質の電導度

京工繊大-繊維　　佐藤 昌憲　　桑原 敦

緒言

低分子電解質溶液の電導度に及ぼす圧力の効果に関しては、すでに多くの報告がある。一方、非常に高い価数を有する高分子電解質、例えばポリアクリル酸ナトリウムは水溶液中で完全に解離しているにもかかわらず、ごく一部の対イオンのみがみかけの自由イオンである。このような高分子電解質溶液についての高圧力下での電導度測定については、F. T. Wallらのポリアクリル酸に関する実験[1]以後、系統的な研究はあまり見うけられない。

そこで演者らは高圧下での高分子電解質の溶存状態を調べるという立場から、代表的な高分子弱酸であるポリアクリル酸の解離度ならびに対イオンを変化させ、25°C において1500 barまでの加圧下でその電導度を測定し、解離度が0.3～1.0では電導度は圧力とともに増加し、やがて一定値に近づくということを明らかにしたのでここに報告する。

実験

高圧容器、ポンプは光機械工業製造で、シリンダーにビニールホースを巻き水を環流させ温度を25°Cに保った。圧力はハイゼの圧力計で読みとった。略図をFig 1 に示す。

電導度セルは高圧用の注射器型のテフロン製セルを使用した。ピストン部にはO-リングをはめこみ圧力が正常にかかるようにしてある。電極は白金黒をめっきした白金板電極で1気圧下でのセル定数は塩化カリウム溶液を用いて決定し、また加圧下でセルが正常に働くことは酢酸の電導度[2)]を測定して確認した。電導度測定器は横河ヒューレットパッカードのユニバーサルブリッジ(1KHz)を使用した。

用いたポリアクリル酸(PAA)はポリアクリル酸ナトリウム(Na-PAA),(和研薬 D.P.=2700～7500)を混合型のアンバーライトに数回通して調整した。試料が完全にPAAになっていることは加圧下での電導度測定により確認した。濃度(N)はNaOHで滴定することにより決定し、解離度αである試料はPAAに所定の量のNaOH, KOHを加えて作成した。

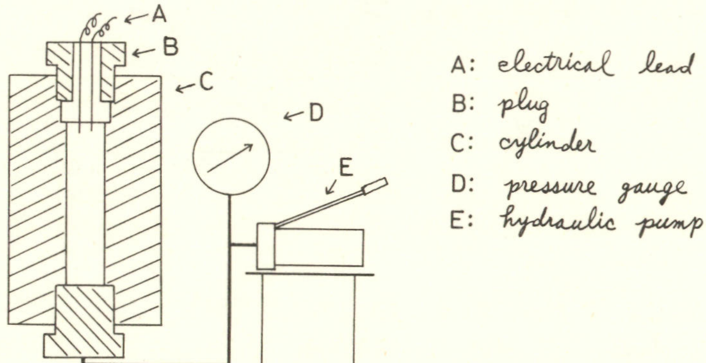


Fig 1

結果

まず圧力による濃度変化は溶液が純水の圧縮に対するTait式に従うと仮定した。25°Cにおいて

$$V_0^P/V_0^1 = 1 - 0.3150 \log\{(2996+P)/2997\} \qquad (1)$$

ここでV_0^P/V_0^1 はP(bar)での水の体積と1気圧でのそれとの比を表わす。従って圧力Pにおける当量電導度Λ_Pと1気圧でのΛ_1との比は次式のようになる。

$$\Lambda_P/\Lambda_1 = (R_1 \cdot V_0^P)/(R_P \cdot V_0^1) \qquad (2)$$

ここでR_1, R_Pは1気圧とP(bar)における溶液低抗である。またこの計算においてセル定数は一定とした。(1), (2)を用いてNa-PAA, K-PAA(解離度 α=0.3～1.0)について行なった結果をFig 2, Fig 3 に示す。PAA(α=0.0)ではΛ_P/Λ_1は圧力とともに直線的に増加する。(C=1.738×10^{-2} N, Λ_P/Λ_1= 1.32 P=1000 bar)

しかしNa-PAA, K-PAAでは圧力が増すにつれてふえるが、一定値に近づく傾向を示している。またαが大きくなるにつれてΛ_P/Λ_1は大きくなり、5～70×10^{-3} Nの濃度範囲ではあまり変化がなかった。以上は自由対イオンの割合とこれが高分子濃度によらないということと定性的に一致している。

演者らはこれらの結果から、F. H. Fisherによる ($Mg^{2+}SO_4^{2-}$)イオン対 $\rightleftharpoons Mg^{2+} + SO_4^{2-}$ の結果[3]が類似していることから、Λ_P/Λ_1の増加はPAAイオンと静電的に結合していた対イオン(Na^+, K^+)の一部が遊離したためであると考えてみたい。しかし($Mg^{2+}SO_4^{2-}$)イオン対ではΛ_P/Λ_1は濃度依存性があり、低濃度では極大値を持つ。これらに関しては圧力範囲を拡大するなどの必要があると思われる。また対イオン種のちがいによる差についてはこの2つのデータでは、はっきりした結論を出すにいたっていない。

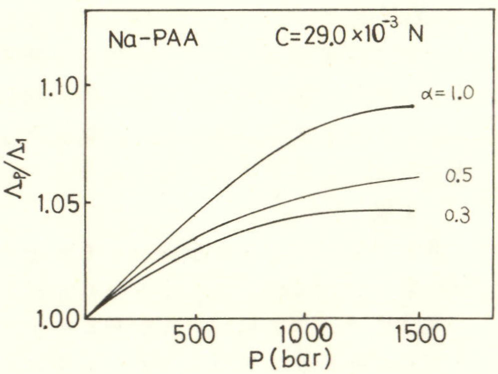


Fig 2

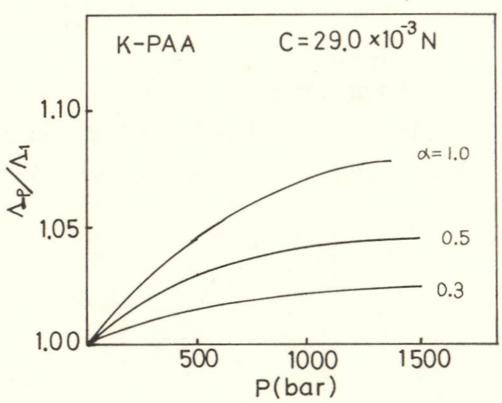


Fig 3

文献

1) F. T. Wall and S. J. Gill., J. Phys. Chem., 58, 740 (1954)
2) A. J. Ellis., J. Sci. Instr., 39, 464 (1962)
3) F. H. Fisher., J. Phys. Chem., 66, 1607 (1962)

B 107

水－アセトニトリル混合溶媒中におけるイオンの選択的溶媒和について ―電導度を中心として

埼玉大学理学部　守永健一・宮地 精

著者らは数年前から水－アセトニトリル（W－AN）混合溶媒中におけるイオンの選択的溶媒和の現象に興味をもち，電導度，レーザーラマンスペクトル，部分モル体積，溶解熱などの測定を試みてきた。[1] その後，1－1電解質の溶解熱の測定が進むと共に，選択的溶媒和に関する新しい知見が電導度測定から得られることがわかったので，ここに報告する。

実験　測定に供した塩類（$NaClO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $AgClO_4$, $TlClO_4$, Et_4NClO_4, Bu_4NClO_4, $NaBph_4$, Et_4NPic（ピクリン酸塩））は市販品または常法に従って調製し再結晶法によって精製した。水は脱イオン水を2回蒸留，ANは3回蒸留精製したもので，試料溶液は重量を秤って調製した。いくつかの溶媒組成を選んで約1～5 mM溶液について溶液抵抗を測定し，$\Lambda \sim \sqrt{C}$ プロットから補外して極限当量電導度Λ_0を求めた。測定装置は前回と同じものを使用した。

結果と考察　W－AN混合溶媒の粘性係数は，ANのモル分率（X_{AN}）0.1付近に極大をもつ。それに対応して測定された電解質のΛ_0値はX_{AN} 0.1～0.25の範囲に極小が認められる。さらにX_{AN}が増すとΛ_0は速かに増加し，$X_{AN}=1$では純水のΛ_0の1.3～2倍以上にわたるΛ_0値に到達する。$(\Lambda_0)_{AN}/(\Lambda_0)_W$ の値は，アルカリ金属，Ag，Tl過塩素酸塩の1.3～1.6に対してR_4N過塩素酸塩，$NaBph_4$，Et_4NPicでは1.9～2.6がえられる。また，Λ_0のX_{AN}依存性の様相から，X_{AN} 0.5付近での傾斜$\Delta(\Lambda_0)/\Delta(X_{AN})$が塩の種類によって明らかに異なるようにみえる。（予備実験の段階ではあるが，X_{AN} 0.4付近での傾斜を比較すると，$Ni(ClO_4)_2$では$Zn(ClO_4)_2$の約2倍になる）

次式に従って実験値から$\Lambda_0(Bu_4NBph_4)$を求め，$\Lambda_0(Bu_4N^+)$が$\Lambda_0(Bph_4^-)$の1.1倍であると仮定して，イオンの$\Lambda_0^{\pm}$値を算出した。[2]

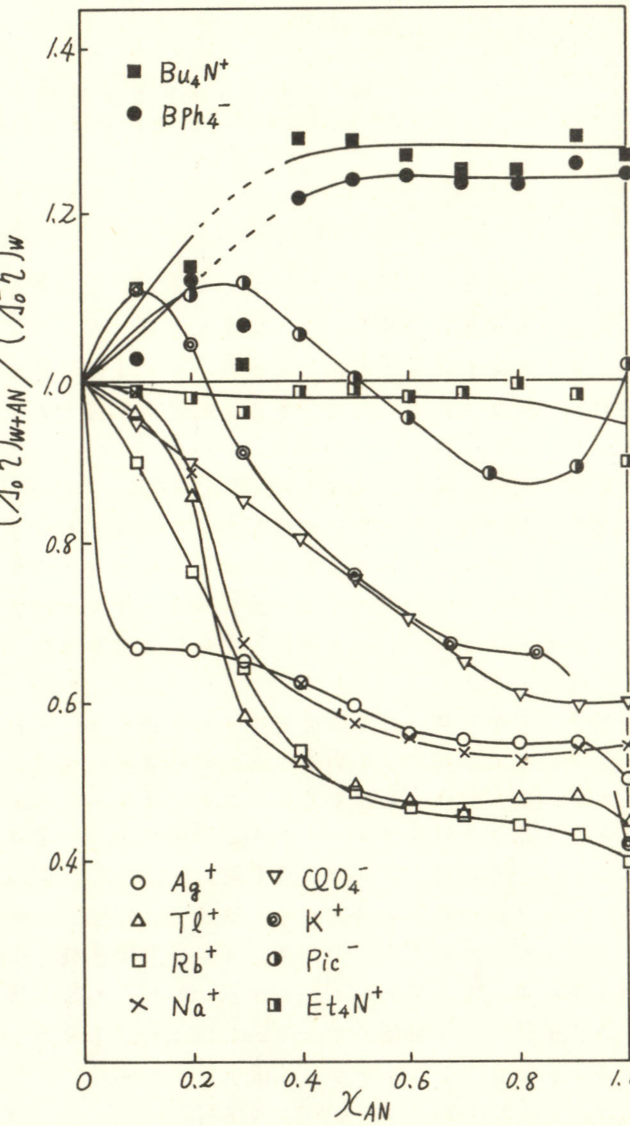
$$\Lambda_0(Bu_4NBph_4) = \Lambda_0(Bu_4NClO_4) + \Lambda_0(NaBph_4) - \Lambda_0(NaClO_4)$$

その際，$X_{AN}=0,\ 0.2,\ 0.6$におけるClO_4^-イオンのWalden積がX_{AN}に対して直線にのることを利用した。

混合溶媒中での各イオンのWalden積$(\Lambda_0^{\pm}\eta)_{W+AN}$を水溶液中でのWalden積$(\Lambda_0^{\pm}\eta)_W$で割った値を溶媒組成$X_{AN}$に対してプロットしたものを図に示した。

図からWalden積の変化率が純水の1から純ANの0.4～0.6と減少するグループI，純水の1から純ANの1.2～1.3へと増加するグループII，純ANでも変化率が1に近く殆ど変化が認められないグループIIIに大別される。グループIに属するものは，単純な陽イオンNa^+, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+である（ClO_4^-陰イオンを除く）。K^+では変化率1を越える部分，すなわち極大がみられる。このような極大は，水－アルコール系でアルカリ金属イオンに対して既に見出されているもので，以前は有機分子の添加により促進された水の構造

を破壊する効果をイオンがどの程度持つかという観点から論じられたが，近年'sorting'によるとされている。[3)] グループIの金属イオンのうちでAg^+が水よりもAN分子により選択的に溶媒和されることが既に立証されている。図からAg^+（r_+ = 1.26 Å）がK^+（1.33）に比べ，またTl^+（1.40）がRb^+（1.48）に比べてANにより溶媒和されやすい性質（イオンのcosphere内での溶媒分子の選別）が最終的に$\Delta[(\Lambda_0^\pm\eta)_{W-AN}/(\Lambda_0^\pm\eta)_W]/\Delta(X_{AN})$のより大きな負の傾斜として表われているものと考えてよいだろう。ANに対する親和力はAg^+がTl^+よりも強いと考えてよさそうであるが，$\Lambda_0^\pm\eta$値の急激な減少をcosphere中のWがANで置換される過程に簡単に結び付ける筋道は必ずしも明白でない。Na^+，K^+，Rb^+の挙動をイオンの大きさ（たとえば，構造破壊能など）だけで説明するのは無理であろう。グループIIには，いわゆる大きな'hydrophobic'イオンBu_4N^+，BPh_4^-が入る。水の構造形成を助ける効果がANの添加により失なわれていく過程として説明できよう。これらより小さいが，やはり'hydrophobic'イオンと考えられるEt_4N^+は全組成範囲でほぼ一定の$\Lambda_0^\pm\eta$値を示す（グループIII）。また，非球状でANと特殊的に相互作用するといわれるPic^-イオンがX_{AN} = 0，0.5，1.0で$\Lambda_0^\pm\eta$が等しいことが注目される。



1)「電解質溶液の化学」講演要旨集（1978），第28回錯塩化学討論会講演要旨集（1978），第29回錯塩化学討論会講演要旨集（1979）

2) D.N. Bhattacharyya, C.L. Lee, J. Smid, and M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 608 (1965)

3) R.L. Kay, and T.L. Broadwater, J. Soln. Chem., 5, 57 (1976)

B 108

電解質溶液の粘性率および導電率の活性化パラメータ：エンタルピー／エントロピー相関について

理化学研究所　玉虫伶太

ある一連の現象に関するエンタルピー変化とエントロピー変化との間に1次の相関関係がみられることがある．たとえば，カチオンの水和のエンタルピー $\Delta H_h^\ominus$ とエントロピー $\Delta S_h^\ominus$ との間には次の経験式が成立する．

$$\Delta H_h^\ominus / \mathrm{kJ\ mol^{-1}} = 393 + 8.53\ \Delta S_h^\ominus / \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} \tag{1}$$

この結果は，水和のGibbsエネルギーにおいて，エンタルピー項とエントロピー項とがある程度まで相殺しあうことを示している．類似の相関は，平衡の性質についてのみならず，溶液内反応の活性化パラメータ（活性化エンタルピーおよびエントロピー，または活性化エネルギーと頻度因子）についても見出されている[1]．一例として，電極反応の活性化エネルギー $U^\ddagger$ と頻度因子 A との間には次の関係がみられる[2]．

$$U^\ddagger = 13.3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} + T_c R \ln(A/\mathrm{cm\ s^{-1}})\ ;\ T_c = 271\ \mathrm{K} \tag{2}$$

活性化パラメータ間の相関において，温度の次元をもつ係数 T_c を isokinetic compensation temperature という．

さて，電解質水溶液の流動度 ϕ および導電率 Λ（または κ）の温度依存性は，近似的には，Arrhenius型の関係式（3）で表わされる．

$$Y = A_Y \exp\left(-E_Y/RT\right)\ ;\ Y \equiv \phi \text{ および } \Lambda(\kappa) \tag{3}$$

ここで，E_Y および A_Y は，物理量 Y についての活性化エネルギーおよび頻度因子である．

さきにわれわれは，種々の重合度および濃度のポリエチレングリコール（PEG）水溶液中におけるアルカリ金属塩化物の導電率について図1のような $E-\ln A$ 相関を見出した[3]．しかし，この系の流動度については特別な相関がみられない．他方，種々の濃度のアルカリ金属塩化物や2価金属硫酸塩の水溶液の場合には，流動度について良い $E-\ln A$ 相関が成立することが多い．その典型例を図2および3に示す．また表1は，各種電解質水溶液の流動度についての $E-\ln A$ 相関

$$E_\phi = a + T_c R \ln A_\phi \tag{4}$$

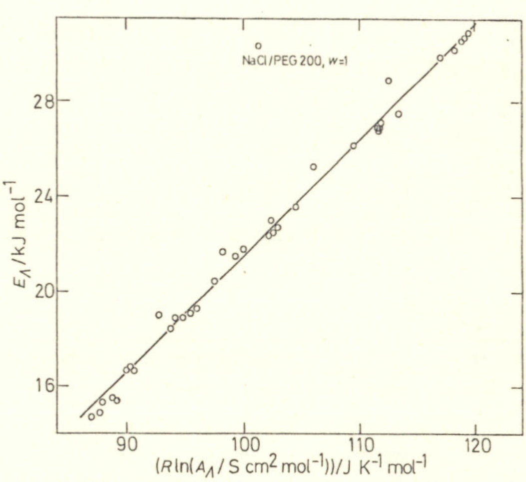


図1．アルカリ金属塩化物－PEG－H_2O 系の導電率にみられる $E-\ln A$ 相関．

R.TAMAMUSHI

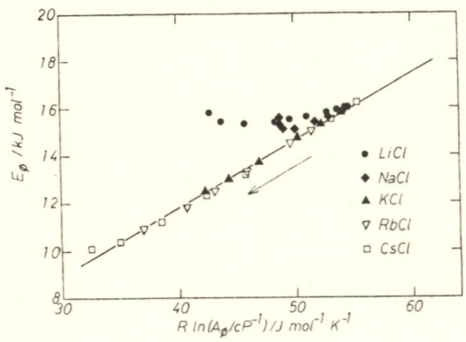


図2 アルカリ金属塩化物水溶液の流動度のE－lnA相関（矢印は電解質濃度増加の方向を示す）

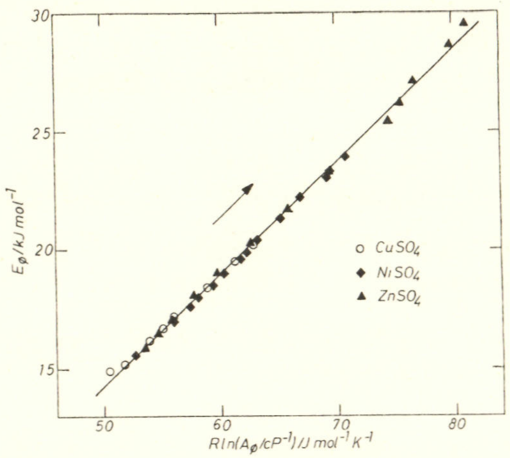


図3 2価金属硫酸塩の流動度のE－lnA相関

表1. ENTHALPY-ENTROPY CORRELATION (VISC)

Electrolyte	a/kJ mol^{-1}		T_c/K	dY/dm
KCl, RbCl CsCl	0.4	≒0	284	<0
KBr, NH_4Br	-0.4	≒0	299	<0
TAA Br Me, Et n-Pr, n-Bu	-10	<0	489	>0
Cu-, Ni- Zn-SO_4	-9	<0	471	>0

$Y = E_\phi$ or $R\ln A_\phi$

の結果をまとめたものである．なお，この表で dY/dm は，電解質濃度 m の変化に伴う物理量Yの変化の方向を示す．

ところで，一連の変化においてEとAとに共通な変数をXとするとき，EおよびAとXとの間に

$$E = a_0 + a_1 X \; ; \quad \ln A = b_0 + b_1 X \qquad (5)$$

の関係があるならば，E－lnA相関が成立する．ただし，$a_0 \cdots b_1$ はいずれも定数とする．このとき $T_c = a_1/b_1 R$ となり，温度 T_c では物理量Yが次の関係に従うはずである．

$$R T_c \ln Y = \frac{a_1 b_0}{b_1} - a_0 = const. \qquad (6)$$

このようなエンタルピー・エントロピー相関が，電解質溶液の物性とどのように結びついているかは，今後検討すべき興味ある問題であろう．

文　献

1) たとえば，E. A. Moelwyn-Hughes, Chemical Statics and Kinetics of Solutions (Academic Press, London, 1971), Chap. 15.

2) R. Tamamushi, Denki Kagaku, in press.

3) 磯野俊秋，玉虫伶太，未発表

B201

濃厚塩化リチウム水溶液の分子動力学シミュレーション

東工大 総合理工 °橘野裕，岡田勲

1. 緒言　水は液体としてかなり複雑な性質を持っているが、水の諸性質を解明する一つの手段として10年程前からMonte Carlo法や分子動力学法（MD法）による計算機シミュレーションが行われるようになってきた。その際多くの場合、水分子の構造をあらかじめ固定したＳＴ２型モデルが用いられてきた[1]。最近Rahmanらは、このような形を決めない中心力ポテンシャルを提案し、それに基づいて水のＭＤを行った[2]。中心力モデルはＳＴ２型モデルより計算も簡単であり、ＯＨ間の距離の変化など、より多くの情報が得られるので、この方法が成功すれば水のシミュレーションはより容易になる。ここでは中心力モデルに基づき水のいくつかの性質を求め、次いで、このモデルで水溶液系のＭＤが行えるかどうかを確認するために、LiClの濃厚水溶液系のＭＤを行い、まずＸ線回折で求められている構造と比較した。

2. 方法　a) 水のＭＤ　用いた２体ポテンシャルはRahmanらが提案したものである。

$$V_{HH}(r) = 2.509/r + 1.251/\{1+\exp[40(r-2.05)]\} - 1.181\exp[-7.622(r-1.4525)^2] \quad ①$$

$$V_{OH}(r) = -5.019/r + 0.433/r^{9.2} - 0.694/\{1+\exp[40(r-1.05)]\} - 0.278/\{1+\exp[5.493(r-2.2)]\} \quad ②$$

$$V_{OO}(r) = 10.04/r + 1858/r^{8.86} - 1.736\cdot10^{-2}\{\exp[-4(r-3.4)^2] + \exp[-1.5(r-4.5)^2]\} \quad ③$$

（エネルギーは 10^{-12} erg、長さはÅ単位）

基本セルの１辺をＬ＝18.626Å（密度 1 g/cm³ に相当）とし、216個の水分子を配し、温度が一定（300K）になるようにＭＤを行った。step timeは 5×10^{-16} s で、クーロン項はEwaldの方法を用いて計算した。その際、実空間においてはＬ/２の距離まで計算し、逆空間ベクトルは、$|n|^2 \leq 6$ までとし、任意に選べる収束パラメーター α は、$\alpha L=4.1$ とするように決めた。系が十分平衡に達した後、2400stepを進め、そこから諸量を計算した。

b) 濃厚LiCl水溶液のＭＤ　LiClと水のモル比が1:4の濃厚溶液についてＭＤを行った。すなわちＬ＝17.732（密度 1.2272 g/cm³ に相当）の基本セルに144個の水分子とそれぞれ36個づつの Li^+ イオンと Cl^- イオンを配し、300Kで、step time 5×10^{-16} s で行った。より高温でステップを重ねて平衡に達してから約4000stepについて諸量を計算した。２体ポテンシャルは、水分子同志は①-③式を用い、イオン－イオン間、イオン－酸素間、イオン－水素間においてはクーロン項とLennard-Jones型ポテンシャルを組合せて用いた。

$$V_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2/r + 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] \quad ④$$

ここでＺは電荷数で、水の場合と同様に、酸素、水素にはそれぞれ、−0.65966，0.32983を与えた。ε_{ij}，σ_{ij} は、パラメーターであり、その値は文献[3]を参考に決めた。（表1）

i-j	Li^+-Li^+	Cl^--Cl^-	Li^+-Cl^-	Cl^--H	Cl^--O	Li^+-H	Li^+-O
σ_{ij}	2.37	4.86	3.83	3.47	4.02	1.74	2.77
ε_{ij}	24.8	27.9	12.8	1.23	30.8	8.57	37.2

Table 1. Lennard-Jones parameters (σ in Å, ε in units of 10^{-16} erg)

Y.KITSUNO, I.OKADA

3. 結果と考察

a) 水について得られた2体相関関数 $g(r)$ を図1〜3に示す。Rahmanらは内部エネルギー一定の下でシミュレーションを行っているが(温度は302.5K)、ここでは温度一定の下でMDを行ったが、結果は比較的良く一致している。g_{HH}、g_{OH}の第1ピークより分子内のH-H間、O-H間距離として、それぞれ1.46Å(1.47Å)、0.97Å(0.96Å)[0.98Å]が得られる。分子間のO-Hに相当するg_{OH}の第2ピークは1.92Å(1.85Å)[1.92Å]に、O-Oの第1ピークは2.81Å(2.85Å)[2.85Å]に求められた。(ここで( )内はRahmanらの求めた値、[ ]内はNartenらの実験値[4]を示す。)図3に示したrunning coordination numberから水の配位数は、g_{OO}の、1.0を切る点(3.32Å)までの距離をとると$n=5.25$、第1極小点(3.54Å)までを取ると、$n=6.48$となる。内部エネルギーは、-41.29 kJ/mol(そのうちクーロンエネルギーは-32.81 kJ/mol)と計算され、実験値[2]、-41.44 kJ/molと良く一致している。他に分子内結合エネルギーは、-556.3 kJ/molと計算された。Einsteinの式より水の拡散係数(酸素の自己拡散係数)は、約$D=2.8\times10^{-5}\,\mathrm{cm^2/s}$と求められ、実験値[5] $2.3\times10^{-5}\,\mathrm{cm^2/s}$と比較的良く一致している。

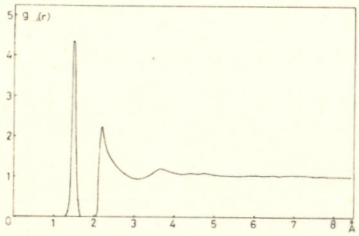


Fig.1.Pair correlation function g_{HH}

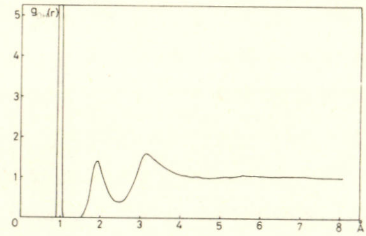


Fig.2.Pair correlation function g_{OH}

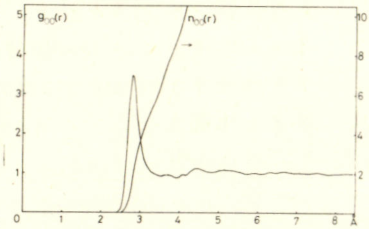


Fig.3.Pair correlation function g_{OO} and its running coordination number n_{OO}

b) 濃厚LiCl水溶液　表2にMDで得られた結果を、X線回折より得られた結果[6]と比較して示す。Li-O間の距離はX線回折の結果とよく一致したが、Cl-O間、Cl-H間、Li-H間の距離はX線回折の結果よりやや長い。これは2体ポテンシャルのσが、Cl^-,Hについてやや大きすぎる為であり、現在σの値を修正してMDを行っている。したがって現在は、水溶液に関しては半定量的な議論しかできない。水分子のO-H間距離は、イオンの影響で少し伸びている。Li^+に配位した水の水素はLi^+とは反対側を向いている。Cl^-に配位している水に関しては、$Cl^-\cdots H-O$がほぼ一直線になっている。2体ポテンシャルを少し修正すれば、中心力ポテンシャルを用いても十分に溶液のMDが行えるものと思われる。なお、計算にあたっては分子科学研究所、HITAC M-200Hを使用した。

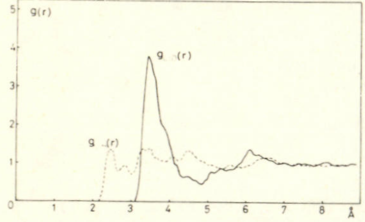


Fig.4.Pair correlation functions g_{ClH}, g_{ClO}

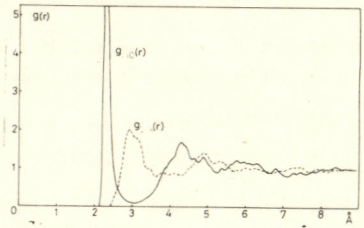


Fig.5.Pair correlation function g_{LiH}, g_{LiO}

Table 2. Mean distances r(Å)

i-j	O-H	H-H	Cl-H	Cl-O	Li-H	Li-O
This Work	1.04	1.57	2.45	3.43	2.93	2.29
Narten et al.	0.94	1.487	2.238	3.178	2.68	2.22

References

1) A.Rahman & F.H.Stillinger,J.Chem.Phys.60,1545(1974)
2) A.Rahman & F.H.Stillinger,J.Chem.Phys.63,5223(1975);68,666(1978)
3) G.Pálinkás et al.,Z.Naturforsh.32a,1137(1977)
4) A.H.Narten,ONRL Rep.No.ONRL-4578,July,1970
5) K.T.Gillen et al.,J.Chem.Phys.57,5117(1972)
6) A.H.Narten et al.,J.Chem.Phys.58,5017(1973)

B202

拡散係数測定に関する二,三の試み

東京農工大学　　　　橋谷卓成

1. 目的

溶液中における溶質,溶媒の拡散係数測定に関しては,古くからいろいろな方法が試みられ,確立している測定法もいくつかある.それらの方法は,それぞれに特徴があり,測定可能な系もおのずと異っている.これを大別すれば,イ)相対的な測定法と,ロ)絶対的な測定法とになる.イ)の方法としては,たとえば隔膜法があり,またロ)の例としては電気伝導度による方法や毛細管法等がある.ここにのべる試みの目的は下記のとおりである.

i)迅速化

濃度差から,直接に,拡散係数を測定する方法は,いずれも拡散時間に数日間といった長い時間を必要とする.この測定に要する時間を短縮する.

ii)絶対測定の簡易化

従来の絶対測定法では,装置が大掛りであったり,乱流が生じないような注意を特に払う必要があったりする.従って,測定は容易ではない.簡単な器具を用い,しかも容易に測定できる方法があれば便利である.

上記のi)については,隔膜の厚さを薄くし,隔膜法により,またii)については毛細管の束を用いて,水溶液中における電解質の拡散係数測定に関する実験を試みた.

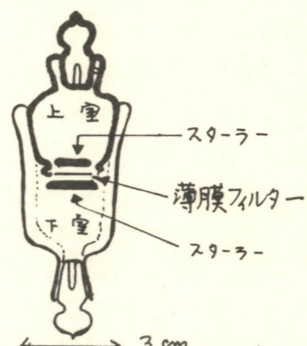


図1 薄膜フィルターセル[1]
(2室セル)

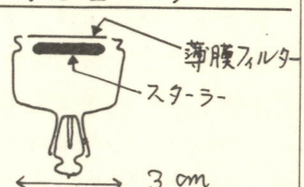


図2 1室セル[2]

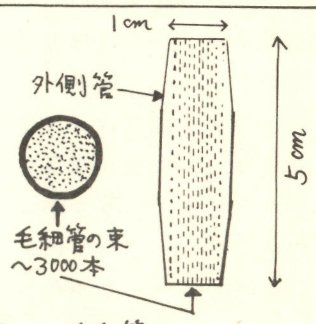


図3 毛細管束

2・3 方法と結果

i)薄膜を用いたセル　　通常の隔膜セルにおいてその隔膜は,厚さ3mm程度の半融ガラス板(G4)が用いられる.しかし半融ガラス板のかわりに,厚さ150μm程度の薄膜フィルターを用いても,簡便法として,測定可能である[1]ことがわかった.薄膜フィルターを用いれば,測定に要する拡散時間がおよそ1/50(1~2h)に短縮できる(図1).

さらに図1のセルを下室の1室だけにして,測定精度を向上させることを試みた(図2)[2].これは,上室に相当する部分に関して,測定しようとする溶質の濃度をつねにゼロに保つ(またはゼロとみなせる)ような

T.HASHITANI

仕掛けを伴うことを前提としている．この場合には，溶液の初濃度と拡散後のセル内溶液の2種の濃度を定量すればよい．2室セルの場合には，上記2種の濃度のほかに，上室液の濃度も定量する必要がある．

実際問題として，1室セルが使用できるのは，溶質が溶媒中または希薄溶液中へ拡散していく場合に限られるかもしれない．それは，1室セルから隔膜外へ拡散してきた化学種の濃度をつねにゼロとするためには，大量の溶媒または溶液が必要となるからである．

この1室セルを使用するに当って，セルの取扱いはつぎのようにしている．まずセルにみたす溶液と同じ液をポリエチレンの袋にみたしておく．ついでセルに溶液をみたし，用意しておいた袋の中へセルを入れる．そのさいに，セルは必ず溶液中に潜るようにする．さらにそのポリ袋を恒温槽中に浸しておき，拡散を始めさせる直前にポリ袋からセルを取り出す．このようにすれば，セル内の溶液の温度は，拡散開始時において，最小限の変化に抑えられるはずである．

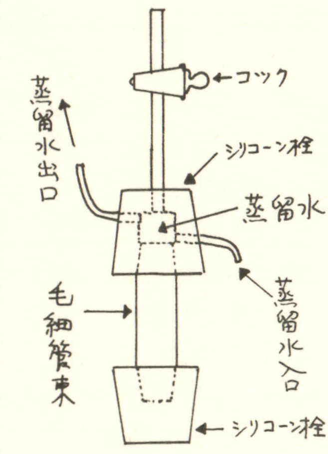


図4 毛細管束セル

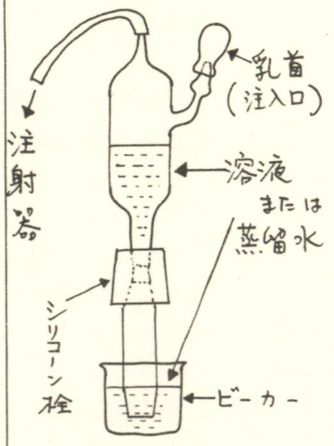


図5 毛細管束内の圧を加減する器具

ii) 毛細管束セルの試作

上述の隔膜法は便利な測定法であるが，セル定数をきめるさいに，既知の拡散係数値を他の測定法に委ねなければならない．また任意の温度で測定しようとするさいに，必ずしもその温度における既知のデータがあるとは限らない．そこで簡単な絶対測定法が必要となる．

従来の毛細管法は，主として放射性同位体をトレーサーに使用して，自己拡散係数を測定するさいに用いられた．従って毛細管内の液量は微量でもその濃度定量は可能であった．ここで試作したセルの原理は，従来の毛細管法と同様であるが，毛細管の数を極めて多く（およそ3000本）して，液量をふやし，かつ乱流を防ぐようにした（図3）．図3に示した毛細管束は，内，外径がほぼ等しい毛細管を集めて，歪みがなるべく生じないように注意してつくられた（理研・工作部　長谷川卓治氏製作）．この毛細管束に電解質水溶液をみたし，それを図4に示すように仕組んで，上部に蒸留水を流し，拡散してくる溶質の濃度はそこでつねにゼロとなるようにした．毛細管束内に液をみたし，あるいは洗浄を行うさいには図5に示す器具を用いた．実際の測定は，25℃において，塩化カリウム，塩化カルシウム水溶液について行い，文献値にほぼ一致する拡散係数値を得た．

理化学研究所　玉虫伶太主任研究員ならびに同所　長谷川卓治氏に感謝いたします．

1) T. HASHITANI and R. TAMAMUSHI, Trans. Faraday Soc., 63, 369 (1967)

2) T. HASHITANI, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, 61, 139 (1967)

B 203

有機電解質水溶液中の^{23}Naの緩和

繊維高分子材料研究所・東京工業大学 工学部

○上平 恒・上平初穂・飯島俊郎・小見山二郎

1. 目的 ナトリウム塩溶液中の^{23}Naの緩和は，Na^+イオンの近傍における電場の非対称性を敏感に反映する。すなわち，アニオンの大きさや種類あるいは溶媒組成によって，^{23}Naの緩和は大きな影響をうける。

無機塩については比較的多くの研究があるが，有機電解質については未だあまり研究がなされていない。われわれはスルホン酸及びカルボン酸ナトリウムについて，系統的な研究を行なうことにした。またカルボン酸ナトリウムの場合には，種々の有機溶媒と水との混合溶液中の^{23}Naの緩和を測定し，有機溶媒の影響を考察する。

2. 方法 用いた塩は，ベンゼンスルホン酸ナトリウム（BSNa），m-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム（BDSNa），1,3,6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム（NTSNa），酢酸ナトリウム（AcNa），酪酸ナトリウム（n-BuNa）である。有機溶媒としては，t-BuOH，1-PrOH，2-PrOH，DMSO，1,2-ethanediol（EG），dioxane，acetoneを用いた。

^{23}Naのスピン-格子緩和時間T_1は，スピンエコースペクトルメータJNM-FSE-60A，S/NブースターJNB-SB-3Bを用い，180°～τ～90°パルス法で測定した。^{23}Naの共鳴周波数は，15.8 MHzで，128～512回積算した。温度は恒温槽の水を循環し，25±0.05°Cに保った。

3. 結果

BSNa及びBDSNa，NTSNa重水溶液中の^{23}Naの緩和速度$1/T_1$を図1に示す。横軸は当量濃度である。BDSNaとNTSNa溶液中の^{23}Naの緩和速度は等しく，約1.25モル以下では，BSNa溶液中の^{23}Naの緩和速度が小さい。

Eisenstadt と Friedman[1]によれば，$1/T_1$の濃度依存性は，電解質の無限希釈度におけるモル体積及び粘度のB係数，カチオンとアニオンの衝突係数によって決る。これらの3つの塩については，モル体積とB係数の値がわかっていないので，衝突因子の評価はできない。

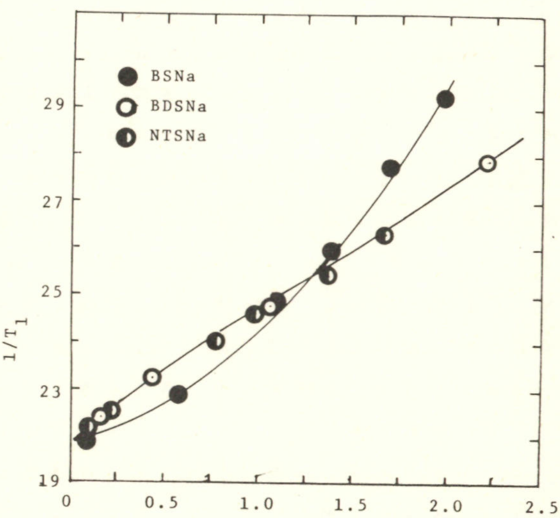


Fig. 1 salt equiv. mol/55.5 molD_2O

図から，1.5モル以下の濃度では2価と3価のアニオンの方がNa^+イオンの周りの電場に及ぼす影響が大きいと考えられる。高濃度ではNa^+イオンがスルホン基に十分近づくので，スルホン基の影響は各アニオンについて同程度になり，スルホン基あたりのアニオンの

H.UEDAIRA, H.UEDAIRA, T.IIJIMA, J.KOMIYAMA

大きさの効果がより著しくなる。

一方，AcNaと n-BuNa の場合には，$1/T_1$ と濃度の関係は直線である。$1/T_1$ ～ c の直線の傾斜，モル体積，B係数から衝突因子の値を求めると，それぞれ 1.7 及び 6.8 sec-1・M-1 が得られる。

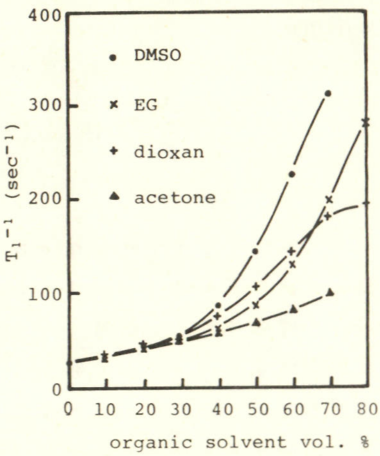


Fig. 2. T_1^{-1} of ^{23}Na n-Bu in aqueous organic solvents.

図2に，DMSO＋水，EG＋水，dioxane＋水，acetone＋水の n-BuNa 溶液中の ^{23}Na の緩和速度を示す。n-BuNa の濃度は 0.5 mol/l で一定に保った。同様にして AcNa 溶液についても $1/T_1$ を測定したが，緩和速度の値は n-BuNa のそれとほゞ同じ値であった。但し AcNa の濃度は 0.9 mol/l で，これら2つの濃度における ^{23}Na の $1/T_1$ の値はほゞ同じであった。

有機溶媒一水系では，^{23}Na の緩和に及ぼす巨視的な性質として，混合溶媒の粘度と誘電率が考えられる。DMSO と EG の誘電率はそれぞれ 46.7 と 36.7 なので，これらの水溶液中ではおそらくイオン対の形成は起らない[2]。また混合溶液（上記の）は溶媒のある組成で極大値を示すが，図2からみられるように，緩和速度に極大値はあらわれない。また，t-BuOH，1-PrOH，2-PrOH 水溶液は，アルコール濃度がそれぞれ 95，60，60 vol% で粘度の極大値を示すが，以下に述べるように，$1/T_1$ の値はアルコール濃度とともに増加している。

したがって，これらの混合溶媒系における ^{23}Na の緩和は溶液の巨視的な性質よりもむしろ Na^+イオンの周りの溶液のミクロな状態に依存すると考えられる。

図2で DMSOと EG の濃度がそれぞれ 30 と 40 vol% で $1/T_1$ の値が急激に増大するのは，Na^+ イオンの周りの水分子とこれらの溶媒分子が置換するためと考えられる。すなわち，有機溶媒の濃度が低い領域では水分子が対称に Na^+ イオンの周りに分布しているので，緩和速度の値は小さいが，これらの有機溶媒濃度が増すにつれて，Na^+ イオンの周りの水分子と置換し，電場の非対称性が大きくなり，$1/T_1$ の値が増加する。

また，t-BuOH，1-PrOH，2-PrOH と水系中の ^{23}Na（n-BuNa）の緩和速度は，アルコール濃度とともに急激に増加し，50～60 vol% で折線を生ずる。Shedlovsky と Kay[3] によれば，1-PrOH 水溶液中で AcNa はイオン対を形成する。これらのアルコール-水混合溶媒中の $1/T_1$ の値は，60 vol% 以上ではほゞ平行になり，その勾配はアルコールの種類によらない。したがって，イオン対が形成されても，アルコールの影響はむしろ間接的であると考えられる。すなわち，Na^+ イオンの周りの水分子はこれらの濃度でアルコール分子と置換されず，solvent separated ion-pair を形成していると考えられる。

1) M. Eisenstadt and H. L. Friedman, J. Chem. Phyis., 44,1407 (1966).

2) R. A. Robinson and R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths, (1959). p.392.

3) T. Shedlovsky and R. L. Kay, J. Am. Chem. Soc., 60, 151 (1956).

B 204

シクロデキストリン水溶液の超音波・誘電緩和とゲスト・イオンの動的性質

（名大工・理*）野村浩康・加藤重男・香田忍・宮原豊・佐々木茂男*

我々は最近再び糖類の水和の構造を明らかにするために一連の実験を行って来たが、先に発表したデキストラン水溶液の超音波緩和の測定の結果 10～20MHz に、セグメントである D-Glucose の分子運動に関連した、水和分子の脱着によると考えられる緩和が存在することが明らかになった。この様な分子の構造変化と水和水の動的挙動を研究するには、α-シクロデキストリンは非常に都合の良い物質で、そのX線構造解析は完全に終了している。本研究の目的は (1) 水溶液中のシクロデキストリンの構造と水和水の脱着との関係（シクロデキストリンには中央の空孔内に2分子、外側に4分子の水和水を持っている。）(2) ゲスト・イオンを包接したときの速度論とシクロデキストリンの構造又はイオンの動的な性質に関する知見を得ることにある。

[実験] 超音波音速度と吸収の測定；溶液の超音波音速度は 4MHz の超音波干渉計で、吸収の測定は 1MHz～10MHz を共鳴法、10MHz 以上をパルス法で行った。誘電分散の測定；安藤電機KK 誘電損失測定装置。ラマン散乱；JRS-U1 レーザー・ラマン分光器、4880Å アルゴン・イオン・レーザー。測定は全て 25℃、α-シクロデキストリンの濃度は 0.1mol までであった。

[I] α-シクロデキストリン溶液；α-シクロデキストリン水溶液の圧縮率の測定から、水和層の圧縮率として、氷の圧縮率を仮定して求めた 25℃ での水和水は約 5 mole/mole で、Saenger らのX線構造解析から6水和物をαデキストリンが作っていると言う結果とよく一致している。したがって水溶液中でも、α-シクロデキストリンの構造は、基本的には、α-シクロデキストリン6水和物と同様であると考えることが出来る。

超音波緩和；図1に α-シクロデキストリン水溶液の超音波吸収の測定結果を示す。図から明らかなように、明らかに 10～20MHz に一つの緩和が存在するが、さらに、濃度の増加と共に低周波域に、もう1つの緩和が存在する。α-CD 水溶液については Rohrbach らが 15MHz～205MHz の周波数域で測定した結果が報告されている。その結果を図1に実線で示した。広い低周波域の正確な実験のない data がどの様な結果をもたらすが、明らかである。彼等の緩和パラメーターは $A_1 = 36.5 \times 10^{-17}$ nepersec cm^{-1}, $B = 23.0 \times 10^{-17}$ 〃, $f_r = 12.66$ MHz

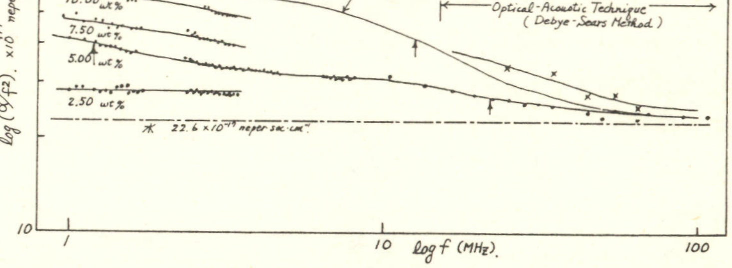


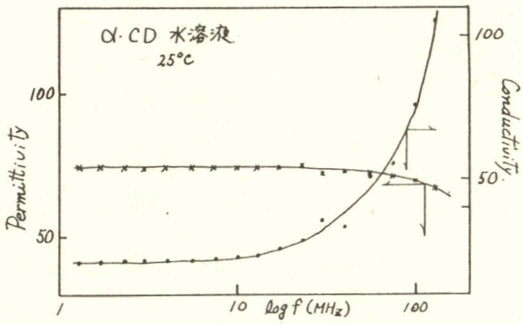
図1. α-シクロデキストリン水溶液の超音波吸収.

であり、我々と同じ濃度での緩和パラメーターは $\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1+(\frac{f}{f_{r_1}})^2} + \frac{A_2}{1+(\frac{f}{f_{r_2}})^2} + B$

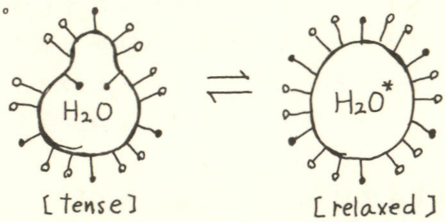
で $A_1=16.6$, $A_2=8.0$, $B=23.4$, $f_{r_1}=1.2$ MHz, $f_{r_2}=22.0$ MHz である。

音波の緩和強度は二状態モデルでは

$$r_s = \frac{1}{K_S}\frac{V}{\Phi}\frac{C_p}{C_p^{\infty}}\left(\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta H}{C_p}\beta\right)^2,\quad \Phi = -\frac{RT}{n_1^0+n_2^0}\frac{K}{(1+K)^2}$$



で書ける。一方 Saenger らは α-CD が分子又はイオンを抱接する機構のモデルとして、まず水溶液中で α-CD·$2H_2O$ (tense) ⇌ α-CD·$2H_2O$ relaxed·H_2O activated の構造を取る過程を考えている。



この様なモデルを考えると、音波緩和の過程が体積緩和として

$$\mu_2 = 1.325\times10^{-4} = 0.0728(\Delta V^2)\frac{K}{(1+K)^2}$$ となり、

1~2分子の水和水の脱着による体積緩和が主であることが予想される。

けれども、高濃度(0.1 mole)での緩和曲線は、デキストランのそれと非常によく似ている。図2に α-CD 水溶液の誘電分散の実験結果を示す。誘電率の分散は、100 MHz 以上に存在し、音波緩和の領域には分散は存在しない。100 MHz 以上での分散は、別の水和層の水の rotation によるもので、糖類水溶液に共通のものであろう。

〔II〕α-シクロデキストリン-NaSCN 水溶液

水溶液中で SCN^- イオンが α シクロデキストリンに抱接されることは Rohrbach らによって確かめられ、その会合平衡定数は約10である。図3に 0.1 mole の α-CD 水溶液に NaSCN を 0.06 mol から 1.0 mole まで加えたときの α-CD のラマンスペクトルの変化を示す。1041~1121 cm^{-1} 帯には、糖の C-O, C-C の伸縮振動と C-O-H の変角振動のまざった混同モードが現われる。この中で 1082 cm^{-1} と 1131 cm^{-1} の強度比が、水溶液中での α-CD と SCN^- の complex の濃度と共に変化する。これは SCN^- イオンが抱接されるにつれて α-CD の構造が変化していることを示している。図4に SCN^- の C-N streching 2067 cm^{-1} のラマンバンドのスペクトルを示す。明らかに Free の SCN^- の場合と α-CD·SCN^- の場合では半値幅が異なる。これは SCN^- の分子運動の差を示している。

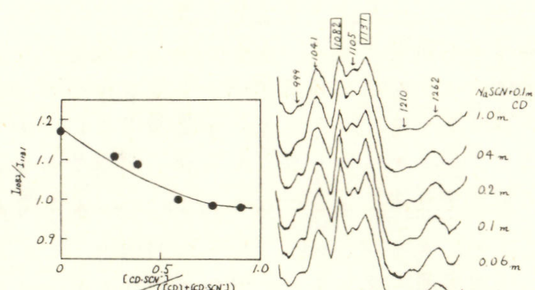


図3. α-CD + NaSCN 水溶液のラマンスペクトル

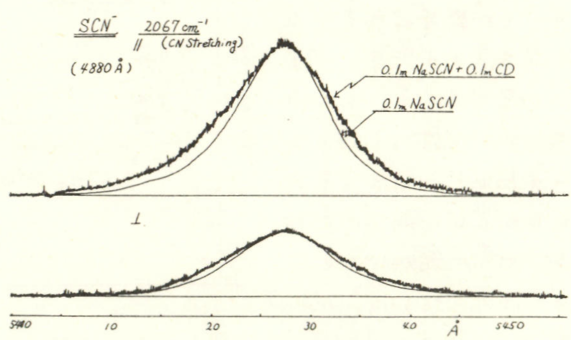


図4. 2067 cm^{-1} の Raman Line Shape

B 205　　イオン電極による溶液化学の基礎的研究：濃厚溶液における電極応答の精密測定と解析

（東大理）○上桝 勇，梅澤喜夫，藤原鎮男

§1. 緒言　イオン濃度或いはイオン強度の高い溶液におけるイオン選択性電極（以下ＩＳＥと略す）の電位応答を研究することは、分析化学的な意義と、物理化学的或いは溶液化学的な意義とがある。前者ではＩＳＥを使用し得る溶液濃度の上限や、高イオン強度の海水中のイオン種の濃度の決定等が、又後者ではイオン濃度或いはイオン強度の高い溶液での単独イオンの活量等が問題となる。従来のＩＳＥの研究例では、イオン強度の高い溶液での活量係数を与えるDebye-Hückelの拡張式が詳細な検討を加えられぬまま適用されているのが普通であった。本研究ではＩＳＥを用いてイオン強度と活量係数との関係を実験的に決定し、またその結果を利用して高濃度領域でのＩＳＥの応答電位のキャリブレーションを行なった。

§2. ＩＳＥによるイオン強度と活量係数との関係の決定

目的　イオンの活量の計算にはいくつかのDebye-Hückelの拡張式が使われるが、式のタイプは似ていても係数に相違があり、特にどの式を採用するかの基準は明瞭でない。そこでＩＳＥ自身を利用してイオン強度と活量係数の関係を求めることを目的として以下のような実験と解析を行なった。

方法　ＩＳＥは目的イオンの活量 a に対してNernst応答を示し、その応答電位は $E=E_0+S\log a$（理想的には25℃で $S=29.6$ mV）と表される。$a=fc$（f=活量係数，c=濃度）であり、c=一定とすれば $E=E_0'+S\log f$（$E_0'=E_0+\log c$=一定）となる。一方 $\log f=\frac{A\sqrt{\mu}}{1+B\sqrt{\mu}}+C\mu$（Debye-Hückelの極限式の拡張された形）であるから、$E=\frac{SA\sqrt{\mu}}{1+B\sqrt{\mu}}+SC\mu+E_0'$ となる。μ は既知であり、E は実測されるのでSALS（中川，小柳「最小二乗法標準プログラムSALS（第2版）利用の手引き」東大大型計算機センター，1979）を利用して、パラメータ SA，B，SC，E_0' を決定することができる。これによって f の μ 依存性を表す式の A，B，C が求められる。実験は次のように行なった。$[CuSO_4]=10^{-4}$ Mとし、イオン強度調整剤として $NaNO_3$ を用い、イオン強度 $\mu=10^{-2}$ から3Mまでの10種類の銅(II)水溶液について固体膜型銅(II)ＩＳＥによる電位測定を行なった（恒温槽25℃）。実験は各場合について5回繰返した。電位測定には我々の研究室で開発された電圧－周波数変換高精度オンラインイオン電極測定システムを用いた。取得データの精度は10 ppmである（分析化学，27，180 (1978)）。

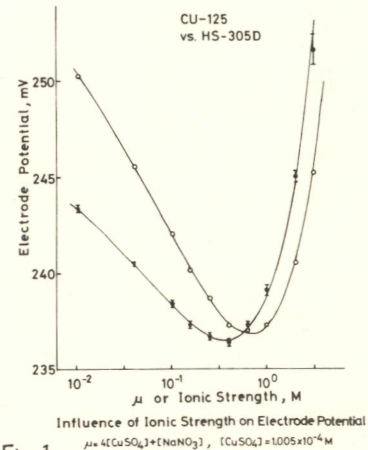


Fig. 1 Influence of Ionic Strength on Electrode Potential
$\mu=4[CuSO_4]+[NaNO_3]$, $[CuSO_4]=1.005\times10^{-4}$ M
pH ~5.7
‡: observed, o: net, Curves: fitted by SALS

○ 現在　東京大学教養学部化学教室

結果　Fig.1に誤差棒（±σ）を付けて示されているのが測定結果である。このとき、検液中のイオン種の濃度の変化に伴い、検液と比較電極の内部液との境界の液間電位も変化することが問題点となる。この液間電位（Hendersonの式によって計算される）を測定電位から差し引いた値が、Fig.1 に○印（net）で示されている。曲線はSALSによってfitされたものである。SALSによって得られたパラメータの値（A，B）は文献値と比較してあまりかけ離れた値になっていないことから、本ISE法はμ－fの関係式のパラメータを求める新たな方法となり得ることが判った。以上の解析では4個のパラメータを使ったが、μ－fの関係式の精度を向上させるために或るパラメータを固定したり、新たにパラメータを追加したりしてパラメータ数を変えてSALSによる解析を試みたが、ここに示した4個の場合が最良の結果を与えることが判った。

§3．高濃度でのISEの応答電位のキャリブレーション

目的　ISEがNernst応答を示すのは濃度ではなく活量に対してであるとされているにも拘らず、通常は濃度が用いられている。しかし10^{-2}M以上の高濃度領域では、目的イオン自身のイオン強度の寄与のために、活量係数に著しい変化が現れ、濃度と活量は単純に比例しなくなる。ここでは、前節で求めたμ－fの関係を利用することにより、高濃度領域でのISEの応答電位と活量との関係を調べることを目的とする。

方法　$[NaNO_3]=10^{-1}$ Mとし、$[Cu(NO_3)_2]=10^{-5}$から2Mまで9種類の銅(II)水溶液について銅(II)ISEによる電位測定を行なった（恒温槽25℃）。実験は各場合について3回繰返した。この場合、検液の全イオン強度$\mu=[NaNO_3]+3[Cu(NO_3)_2]$となる。これを前節の式に代入し、各濃度に対応する活量を計算する。

結果　Fig.2に結果を示した。○印と☆印は応答電位をそれぞれ濃度と活量に対してプロットしたものである（ただしこのときの活量の計算には前節で液間電位を無視して得られたパラメータの値を用いた）。高濃度では応答電位が濃度に対して急激に増加しているが、活量対電位の関係でみると極めて良い直線性を示すことが判る。しかし前節と同様にこの場合も、銅(II)イオンが高濃度（$\geq 10^{-1}$ M）になると液間電位の変化の大きさは無視し得なくなる。そこで液間電位（Henderson の式による計算値）を測定電位から差し引き、濃度と活量に対してプロットしたものがFig.2にそれぞれ●印と★印で示されている（この場合の活量の計算に用いたパラメータの値は、前節で液間電位を考慮して計算したものである）。液間電位を考慮しなかった場合に比べ、低濃度から高濃度までの活量対電位の直線性は失われているが、活量の高い側の5点をみると、傾きはNernst の傾きより小さいとはいえ極めて良い直線性を示す。

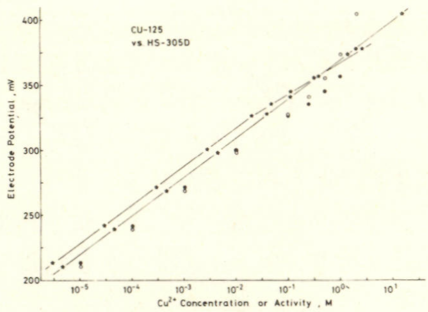


Fig. 2
○ Log[Concentration] vs. Observed Potential
☆ Log[Activity] vs. Observed Potential
● Log[Concentration] vs. Net Potential
★ Log[Activity] vs. Net Potential

以上、固体膜型銅(II)ISEについて記したが、液膜型カルシウムISEについても同様の実験を行なった。

本研究に貴重な御助言を下さった理化学研究所の玉虫博士にお礼を申し上げる。

B 206

水および水－ジオキサン混合溶媒中の鉛(II)イオンの加水分解反応に関する熱力学

(東工大・総合理工) 石黒慎一，○大瀧仁志

1、目的：水および水－ジオキサン混合溶媒（3 M $LiClO_4$ 溶液，25°C）中における Pb^{2+} イオンの加水分解反応について、平衡定数（$^*\beta_{pq} = [Pb_q(OH)_p^{(2q-p)+}][H^+]^p/[Pb^{2+}]^q$ と溶媒の自己解離定数（$K_i = [H^+][OH^-]$）を決定し，平衡定数におよぼす溶媒効果を検討するとともに，反応熱の測定から錯体生成のエンタルピーを決定し，錯体の生成に関する熱力学とそれにおよぼす溶媒の影響を考察する。

2、方法：平衡定数はガラス電極を用いて決定した。溶媒の自己解離定数の決定には水素電極を使用した。また異なる溶媒間の移行の自由エネルギーを検討する際には、ガラス電極（水素イオンに対して）と鉛アマルガム電極（鉛(II)イオンに対して）を用いた。反応熱の測定には改良したツイン型熱量測定装置を用い，測定の制御，データの読み取りなどは電子計算機を用いた全自動測定装置により自動的におこなった。測定温度の誤差はおよそ±0.00005°Cである。

3、結果：水および水－ジオキサン混合溶媒（ジオキサン濃度は0.1モル分率（およそ35 wt%）および0.2モル分率（約55 wt%））中の $Pb_q(OH)_p^{(2q-p)+}$ 錯体の組成と生成定数は，実験的に得られた $Z = \sum\sum p\,^*\beta_{pq}[Pb^{2+}]^q[H^+]^{-p}/B = ([H^+] - H)/B$（ここでBは鉛(II)イオンの総濃度，$H$ は水素イオンの分析過剰濃度）と $-\log[H^+]$ との関係から，$U = \sum(Z_{obs} - Z_{calc})^2$ が最小になるように一般的な最小二乗法を適用して算出した。この際に，いろいろな組成の化学種を考慮し，不都合な化学種は計算の途中

表1 最小二乗法による生成定数 $\log{}^*\beta_{pq}$ の値の決定

	Aqueous solution			0.1 mole fraction Dioxane–water			0.2 mole fraction Dioxane–water		
	Initial	Final	Fixed	Initial	Final	Fixed	Initial	Final	Fixed
PbOH	−8.80	(−8.314)	−7.65	−7.20	—	−7.41	−7.27	—	−7.21
$Pb_2(OH)_2$	−11.89	—		−11.52	(−11.581)		−11.52	(−11.310)	
$Pb_3(OH)_3$	−15.62	−15.286		−15.29	−14.982		−15.29	−14.813	
$Pb_4(OH)_4$	−19.25	−19.423	−19.14	−18.61	−18.598	−18.44	−18.57	−19.171	−18.63
$Pb_5(OH)_5$	−22.93	(−24.877)							
$Pb_6(OH)_6$	−26.61	—							
$Pb_7(OH)_7$	−30.29	—							
$Pb_8(OH)_8$	−33.97	—							
$Pb_9(OH)_9$	−37.65	—							
$Pb_3(OH)_4$	−22.75	−22.782	−22.75	−21.79	−21.788	−21.79	−21.75	−21.738	−22.73
$Pb_6(OH)_8$	−42.32	−42.329	−42.32	−40.92	−40.751	−40.75	−41.17	−41.122	−41.18
$Pb_9(OH)_{12}$	−61.89	—							
Pb_2OH	−6.48	—							
$Pb(OH)_2$	−15.00	(−16.372)		−4.96	—		−4.96	—	
$Pb_3(OH)_2$	−10.16	—							
$Pb_2(OH)_3$	−19.02	—							
$Pb_4(OH)_3$	−13.84	—							
$Pb_5(OH)_4$	−17.52	—					−25.61	—	
$Pb_4(OH)_5$				−25.61	—				
$Pb_6(OH)_5$	−20.90	—							
$Pb_5(OH)_6$				−29.37	—		−29.37	—	
$Pb_6(OH)_7$	−36.40	(−36.186)		−33.14	—		−33.14	—	
U	11.46	0.0219	0.0307	0.533	0.0537	0.0562	0.369	0.0208	0.0280

Initial: Formation constants initially assumed. Final: Formation constants finally obtained. Fixed: The set of the complexes is fixed at that proposed by Olin, but the formation constants of the complexes are floated. ( ): Minor species and uncertain. —: Unreasonable species which is rejected in the course of the calculation.

S.ISHIGURO, H.OHTAKI

で自動的に除去されるようにした。結果を表1に示す。これらの結果から，生成種としては、溶媒組成に関係なく，$Pb_3(OH)_3^{3+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$ が存在することが確かめられた。Carell と Olin[1] は $Pb_3(OH)_3^{3+}$ の代りに $PbOH^+$ が生成する（他の錯体は同様に生成すると報告している）と述べているが，表1の計算例にみられるように、彼らが提案した錯体の組合せでは、われわれの結果を十分よく説明し得ない。

$\Delta G^t_{pq} = \Delta G^\circ_{pq}(mix) - \Delta G^\circ_{pq}(aq) = -RT\ln\{\beta_{pq}(mix)/\beta_{pq}(aq)\}$（$\beta_{pq} = {}^*\beta_{pq}\cdot K_i^{-p}$）として定義される錯体 $Pb_q(OH)_p^{(2q-p)+}$ の生成に関する溶媒間移行の自由エネルギーは，一般に金属イオンの種類，組成，電荷などにより、著しく変化する．しかし $(1/p)\Delta G^t_{pq}$ の値は，M_2OH^{3+} の組成をもつ1，2の例（これらはいずれも従来の測定結果では微量成分である）を除いて、金属イオンの種類や組成ならびに電荷に関係なく，ほぼ同じ値をとり，ジオキサン濃度に対して直線的に変化することが見出された。このことから、錯体の溶媒間移行の自由エネルギー（Δg^t）に関しては、近似的に

$$(q/p)\{(1/q)\Delta g^t_{pq} - \Delta g^t_M\} \approx const$$

（ただし一定溶媒中，Δg^t_{pq}，Δg^t_M はそれぞれ錯体および金属イオンの溶媒間移行のエネルギー）の関係が得られた．また錯体の溶媒間移行の自由エネルギーは z（イオン電荷）のみならず

表2. $Pb_q(OH)_p^{(2q-p)+}$ 錯体の生成定数ならびに生成のエンタルピー（ΔH^*_{pq} / kJ mol^{-1}）およびエントロピー（$T\Delta S^*_{pq}$ / kJ mol^{-1}）.

		Mole fraction of dioxane 0.0	0.1	0.2
$Pb_3(OH)_3^{3+}$	$-\log {}^*\beta_{33}$	-15.29 (0.01)	-14.98 (0.01)	-14.81 (0.01)
	ΔH^*_{33}	66.6 (1.8)	72.1 (2.9)	66.9 (1.3)
	$T\Delta S^*_{33}$	-20.7 (1.9)	-13.4 (3.0)	-17.7 (1.4)
$Pb_4(OH)_4^{4+}$	$-\log {}^*\beta_{44}$	-19.42 (0.01)	-18.60 (0.01)	-19.17 (0.01)
	ΔH^*_{44}	81.4 (0.4)	84.1 (1.0)	94.7 (1.6)
	$T\Delta S^*_{44}$	-29.5 (0.5)	-22.1 (1.1)	-14.7 (1.7)
$Pb_3(OH)_4^{2+}$	$-\log {}^*\beta_{43}$	-22.78 (0.02)	-21.79 (0.02)	-21.74 (0.02)
	ΔH^*_{43}	61.6 (2.0)	83.4 (2.5)	99.8 (2.0)
	$T\Delta S^*_{43}$	-68.4 (2.1)	-41.0 (2.6)	-24.3 (2.1)
$Pb_6(OH)_8^{4+}$	$-\log {}^*\beta_{86}$	-42.33 (0.01)	-40.75 (0.01)	-41.12 (0.01)
	ΔH^*_{86}	242.8 (1.1)	243.2 (2.3)	236.7 (3.6)
	$T\Delta S^*_{86}$	1.3 (1.2)	10.6 (2.4)	2.0 (3.7)

Uncertaities are given in parentheses as the standard deviation, σ.

$z'(=(2q-p)/q)$ に大きく依存していることが示された。カロリメトリーにより得られた錯体生成の ΔH^*_{pq} および $T\Delta S^*_{pq}$ の値を表2にまとめた。これらの結果から，$Pb_6(OH)_8^{4+}$ 錯体はむしろ $Pb_6O(OH)_6^{4+}$ の組成をもつと考えたとき，熱力学的データをよく説明しうることが示された。

1) B. Carell and Å. Olin, Acta Chem. Scand., 16, 2350 (1962).

B207

水溶液中のハロゲン・イオンと水の外部光イオン化電位の測定

大阪大学理学部　渡辺 巌
ニューヨーク大学　J.B. Flanagan, Paul Delahay

1. 目的

固体あるいは気体の物質については光電子分光法が用いられ分子内の電子エネルギー状態が詳細に研究されている。しかし液体や溶液に対してはこの方法は応用が極めて困難である。その理由は液体状の試料は通常蒸気圧が高く励起光が試料面に届かぬ事と、光イオン化が起っても光電子と蒸気分子との衝突によって光電子の運動エネルギーが測定できぬ事である。例えば最も基本的な物質である液体水の外部イオン化電位の信頼できるものは知られていない。ここで外部イオン化電位とは液体中の水分子から電子を引き離し液体外に持ち去るのに必要な最小のエネルギーを意味する。本研究の目的は測定対象の化学種が溶液中にのみ存在する場合、あるいは溶媒和されている状態のままでその化学種のイオン化電位の測定を行うことである。前述した理由で水溶液試料については光イオン化の後に生じる光電子の運動エネルギーの測定は不可能なので代りに光イオン化量子収率の照射光波長依存性の測定を行った。水は気体におけるイオン化電位12.6eVから判断して高いイオン化電位を持つと期待される。溶質のイオン化を溶媒の妨害なしに観測するにはこのことは好都合であり初めにハロゲン・イオン水溶液のイオン化電位の測定を行った。

2. 方法

液体水のイオン化には10eVものエネルギーが必要であり本研究では波長180nm-120nm間の測定を行った。これは真空紫外領域であり窓材料にはLiFのみ用いた。水素放電管よりの光を回折格子分光器で単色化し図1に示すセルに導いた。試料溶液は直径5cm 厚さ2mmの石英円板にぬれで付着させLiF窓からの光を1mm程度の距離から照射した。光の減衰を少くするためセル内は排気し封じた。溶液は1.5°Cの恒温にしたのでセル内は約5torrの水蒸気で満たされることになる。水蒸気層1mmの光透過率は9.5eVまでは90%以上である。溶液から飛び出した光電子は窓に張りつけた80%透過Auメッシュをコレクタ電極として用いて検出した。光電子分光法と同様この測定法も観測している試料の厚さは極めて薄く溶液表面の汚染に極めて敏感である。排気用ポンプの油蒸気の逆流に注意しセル内を良く洗浄しさらに試料溶液を数度交換することで再現性あるスペクトルを得ることができた。石英円板の回転数を上げると表面汚染物の濃度を下げることができた。ここでは4回転/秒とした。溶液表面に汚染があるかないかはこの回転数を変化させてみるとよくわかる。照射光は分光器に入る前に断続し、ロックインアンプを用いて光電子電流を測定した。観測された電流は数pA～100pA程度であった。照射光強度は波長に依存して大幅に変化したのでLiF窓の直前にサリチル酸

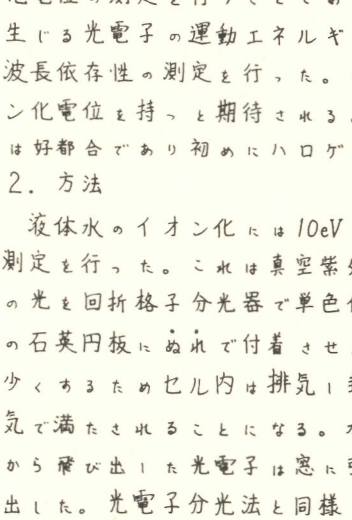


図1. 光イオン化セル

Naのケイ光物質を置いて光の強度をモニターした。量子収率(Q)は(光イオン化電流)/(照射光強度)とし試料面での光反射、水蒸気による吸収等は考慮しなかった。

3．結果

ハロゲン、OH^-イオンの2M水溶液のスペクトルを図2に示し、水のスペクトルを図3に示した。どの溶液も0.1−2Mの濃度範囲ではスペクトル強度と濃度は比例した。図2に示す様に水からの寄与は小さくこれらのイオンの測定には水は良い溶媒である。F^-イオンについても測定を行ったが水のスペクトルと差が認められなかった。それぞれのスペクトルの立上り部分について$Q^{1/2}$ vs. $h\nu$のプロットを行ってみると直線が得られ、Q=0への外挿から光イオン化のしきい値を求めて表1とした。それぞれのイオン溶液の紫外部吸収から求められているCTTS(Charge Transfer To Solvent)の吸収極大との差をもこの表に含めた。この差エネルギーはCTTS状態―真空準位間のエネルギーに相当する。CTTS状態は中心イオンにかなり局在化した状態であると考えられているにもかかわらずこの差エネルギーはイオンによらずほぼ一定である。このことはCTTSバンドの帰属を行う際に役立つであろう。各イオン溶液の陽イオンをLi, Na, Kと変えてみたが差は認められなかった。液体水のイオン化電位については種々の議論があり推定されているがその値の信頼できるものはない。図3に示すスペクトルはQ^{α}(α:定数)プロットでは直線にならずlogQプロットが直線を与える。この事は光イオン化により生じたH_2O^+の周囲の構造(溶媒和)の多様性を反映していると思われる。従ってハロゲンイオンの場合の様に明確なしきい値は求められないが9.3eV付近からこの方法で検出される光イオン化が始まり最も分布の多い構造の水はこれより高いしきい値を持つと考えられる。気体の水分子のイオン化電位12.6eVからの差はGrand等の計算による液体水のポーラリゼーションエネルギー4.4eVよりもかなり小さい。この実験方法は水だけでなく非水溶媒にも適用できる。例えば観測しようとする溶質のイオン化電位が小さければTHF等も用いる事ができその例として金属Naで還元生成したcyclooctatetraen^{2-}イオンの測定も行った。溶媒として利用の多いアセトニトリルは10.2eVにいたるまで検出可能な光イオン化を行なわなかったのでこの研究方法には有力な溶媒である。(本研究はJ. Chem. Phys., 1980に印刷中)

表1.

イオン	Threshold energy	CTTS	Δ
Cl^-	8.7eV	6.98eV	1.7
Br^-	7.9	6.27	1.6
I^-	7.2	5.43	1.8
OH^-	8.4	6.63	1.8

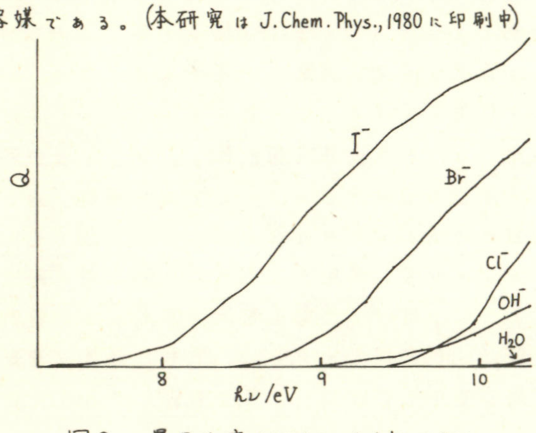


図2. 量子収率スペクトル：各イオンは2M

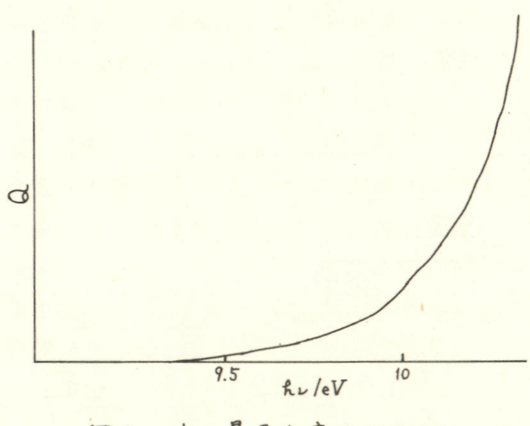


図3. 水の量子収率スペクトル

B208

バナジウム(V)錯体の錯形成平衡、抽出平衡および有機溶媒中での反応

（名古屋大学・理学部） 湯地昭夫

1．目的　　バナジウム(V)は多座配位子と次に示すような三種の、加水分解の度合の異なる中心骨格を有する錯体を形成するとされている：(a) VO^{3+} −ジアルキルジチオカルバミン酸錯体等、(b) $VO(OH)^{2+}$、(c) VO_2^+ −アミノポリカルボン酸錯体等。一価二座の配位子である８−キノリノール(Hox)はバナジウム(V)と水溶液中、中性付近で黄色の(c)型錯体 $NaVO_2ox_2$ を、また弱酸性付近で黒色の水に不溶な(b)型錯体 $VO(OH)ox_2$ を形成するとされてきた。本研究ではこの系の平衡を水相、有機相の両相にわたって明らかにし、バナジウムの中心骨格に注目して、黒色錯体の性質を特徴づけることを目的とした。

2．方法　　温度は25±0.1℃、水相のイオン強度は過塩素酸ナトリウムで $1\,mol\,dm^{-3}$ に調節した。有機相にはクロロベンゼンを用いた。水相および有機相の平衡は、水素イオンおよび配位子の濃度を変えた時の吸光度の変化を解析することによった。抽出平衡は、水素イオン、８−キノリノールおよびバナジウム(V)の濃度を変化させて分配を行ない、両相のバナジウムを、配位子を酸化除去した後、PARで比色定量して解析した。有機相中の水はクーロメトリーを用いるカールフィッシャー法により定量した。

3．結果　　<u>水溶液中での錯形成平衡</u>　　バナジウム(V)が８−キノリノールに対して過剰の条件では1:1錯体のみの生成がおこり、関与するプロトンの数をmとすると平衡は

$$HVO_4^{2-} + mH^+ + ox^- \rightleftharpoons VO_4H_{m+1}ox^{(3-m)-} \quad : \beta_{1m1}$$

のように表わされる。吸光度変化の解析から、三種の錯体 VO_3ox^{2-}、VO_3Hox^- と VO_2ox に対して

$$\log\beta_{111} = 12.8 \pm 0.1;\ \log\beta_{121} = 22.1 \pm 0.1;\ \log\beta_{131} = 27.5 \pm 0.1$$

を得た。一方、８−キノリノールが過剰の条件では1:2錯体の生成もおこる。

$$HVO_4^{2-} + mH^+ + 2ox^- \rightleftharpoons VO_4H_{m+1}ox_2^{(4-m)-} \quad : \beta_{1m2}$$

1:2錯体としては $VO_2ox_2^-$ のみの存在が明らかとなり、pHが6以下では黒沈が生じた。

$$\log\beta_{132} = 36.0 \pm 0.1$$

以上の化学種間の関係をその推定構造とともに図示した。

$$\begin{array}{ccccccc}
VO(OH)_3(OH_2)_2 & \xrightleftharpoons{3.8} & VO_2(OH)_2(OH_2)_2^- & \xrightleftharpoons{8.1} & VO_3(OH)(OH_2)_2^{2-} & \xrightleftharpoons{13} & VO_4^{3-} \\
\Big\Updownarrow 1.8 & & \Big\Updownarrow 0.3 & & \Big\Updownarrow -1.0 & & \\
VO(OH)_2ox(OH_2) & \xrightleftharpoons{5.3} & VO_2(OH)ox(OH_2)^- & \xrightleftharpoons{9.3} & VO_3ox(OH_2)^{2-} & & \\
\Big\Updownarrow & & \Big\Updownarrow 0.1 & & & & \\
\text{黒色錯体の沈殿} & \rightleftharpoons & VO_2ox_2^- & & & &
\end{array}$$

図中で左右は酸解離反応、上下は ox^- による OH^- の置換反応に対応する。いろいろなプロトン段階の錯体はそれぞれ対応するバナジン酸イオンと同じ骨格をもっており、両者の加水分解はOH基からの脱プロトン反応である。したがって錯体のpK_aはバナジン酸に比して、OH^-とox^-の電子供与の差だけ大きくなっている。一方下記のような錯体の加水分解は配位水からの脱プロトン反応であり、本質的に異なる反応である。

$$VO_2(mida)(OH_2)^- \rightleftharpoons VO_2(mida)(OH)^{2-} + H^+ \qquad pK_a = 6.13 \pm 0.05$$

$$VO_2(pda)(OH_2)^- \rightleftharpoons VO_2(pda)(OH)^{2-} + H^+ \qquad pK_a = 5.87 \pm 0.02$$

クロロベンゼンへの抽出平衡　バナジウム(V)の8－キノリノールによる抽出平衡は一般に次式のように表わされる。ただし j は重合度、添字 o は有機相を示す。

$$jVO_3^- + j(1+x)(Hox)_o \rightleftharpoons (VO_2ox(Hox)_x)_{j,o} + jOH^- \quad :K_{ex}$$

水相中ではバナジウム(V)の加水分解平衡と錯形成平衡が成立し、その総濃度 $C_{V,w}$ は

$$C_{V,w} = [VO_3^-] + [HVO_4^{2-}] + [VO_3Hox^-] + [VO_2ox] + [VO_2ox_2^-] = \alpha_{VO_3}[VO_3^-]$$

ただし $\alpha_{VO_3} = 1 + K_{VO_3}^{-1}([H^+]^{-1} + \beta_{121}[H^+][ox^-] + \beta_{131}[H^+]^2[ox^-] + \beta_{132}[H^+]^2[ox^-]^2)$

で与えられる。有機相中のバナジウムの総濃度 $C_{V,o}$ は次のように表わされる。

$$\log C_{V,o} = j(\log C_{V,w} - \log \alpha_{VO_3} + \log[H^+]) + j(1+x)\log[Hox]_o + \log jK_{ex} - j\log K_W$$

この式にもとづく解析の結果、$j=2$, $x=1$ であった。書き直すと

$$2VO_3^- + 4(Hox)_o \rightleftharpoons (V_2O_3ox_4)_o + 2OH^- \quad :\log K_{ex} = -1.60 \pm 0.10$$

$VO_2ox_2^-$ はプロトン化されると二量化して $V_2O_3ox_4$ となる。

合成した錯体の性質　バナジウム(V)の8－キノリノール、2－メチル－8－キノリノール(Hmeox)および4－イソプロピルトロポロン(Hipt)との錯体を合成し、その性質を調べた。$NaVO_2ox_2$ は855および910 cm^{-1} に $\nu(V=O)$ を示し、アミノポリカルボン酸錯体と同様にシスジオキソ構造をとると考えられる。$V_2O_3ox_4$ は950 cm^{-1} に $\nu(V=O)$ を示す他に、715 cm^{-1} 付近に前者には見られない巾広い吸収を示し、オキソ架橋した二量体構造を支持した。一方、Hmeox錯体は常温で黄色であり $VO(OH)meox_2 \cdot 2H_2O$ という組成をもっているが、100℃でバナジウム一原子あたり2.5分子の水を失ない黒色となる。前者は $\nu(V=O)$ を925 cm^{-1} に $\delta(VOH)$ を980 cm^{-1} に示すが、後者は $\nu(V=O)$ を960 cm^{-1} に $\nu(V-O-V)$ を715 cm^{-1} に示した。2位のメチル基の立体障害のために単核として単離されたものが、加熱による強制的な脱水により二量化したと考えられる。$Mo_2O_3^{4+}$ を含む錯体も濃く呈色することが知られており、μ－オキソ複核構造に帰因する吸収と考えられる。

いずれの錯体もさらに高温でそれぞれ配位子一分子の重量損失を示し、低次錯体の生成を示唆した。これを精製すると $\nu(V=O)$ を990 cm^{-1} にもつ黄色の錯体が得られた。715 cm^{-1} 付近には吸収のないことから $VOox\langle{}^{O}_{O}\rangle VOox$ ではなく VO_2ox であると考えられる。

有機溶媒中での反応　上記で合成した錯体をクロロベンゼンにとかすと、先の抽出種とは異なるスペクトルを与えるが、過剰に配位子を添加すると一致することから、水による配位子解離反応の存在することが明らかとなった。低次錯体 VO_2ox への解離平衡は次式で表わされ、吸光度と過剰配位子濃度との関係から次の定数を得た。

$$V_2O_3L_4 + H_2O \rightleftharpoons 2VO_2L + 2HL \quad \log K = -12.9(L=ox^-), -12.8(L=ipt^-)$$

低次錯体として $VOox\langle{}^{O}_{O}\rangle VOox$ を仮定するとデータを説明できなかった。抽出を研究した条件では VO_2ox の存在は無視できるため見出されなかった。低次錯体については次の平衡が水溶液中で右辺に、クロロベンゼン中では左辺にかたよっていると考えられる。

$$VO_2ox + 2H_2O \rightleftharpoons VO(OH)_2ox(OH_2)$$

まとめ　バナジウム(V)と一価二座の配位子は水相中でいろいろなプロトン段階の1:1錯体および $VO_2L_2^-$ を形成し、後者は塩基性を有していてプロトン化され $VO(OH)L_2$ となるがこの際特別な理由がなければ脱水二量化して濃く呈色した錯体 $V_2O_3L_4$ となり、沈殿したり有機相に抽出されたりする。

B209

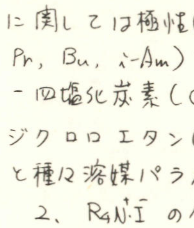
水から低誘電率溶媒へのイオン対($R_4N^+\cdot I^-$)の移行自由エネルギーと溶媒パラメーター

(広島大学理学部) ○岩本悦郎・伊藤一明・大森秀昭・山本勇麓

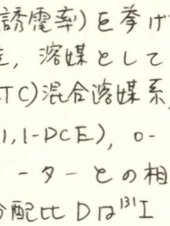
1. イオンの溶媒間移行エネルギー(ΔG_t°)は溶媒の反応媒体としての適性を判断する知識として重要である。そのΔG_t°を求める方法として従来，溶解度法，起電力法，溶媒抽出法が用いられて来た。そして溶媒としては電解質を取り扱うことからも比較的誘電率(ε)の高い(ε=30以上)プロピレンカーボネイト，ジメチルスルホキシド，メチルアルコールなどが対象となっている。それらの溶媒においては電解質はほとんど完全解離と考えられ，イオン種のみの移行自由エネルギーとみなすことが出来る。しかし誘電率が30以下の溶媒ではイオン会合が生じ，イオン種ばかりでなく，会合種の移行自由エネルギー項を含み，ΔG_t°の解釈を非常に複雑にしている。我々は溶媒抽出法で決定した分配比と電気伝導度測定によって求めたイオン対会合定数を組み合せて，イオン対のΔG_t°をイオン種項ΔG_i°と会合中性種項ΔG_n°とに分離することを試みた。溶媒抽出法は溶解度法と異り，Debye-Hückel式で活量係数の計算を可能にする適当な濃度で，ΔG_t°を直接測定出来るという利点がある。ΔG_t°を支配する因子としてはイオン対に関してはまずイオンの大きさ，そして溶媒に関しては極性(誘電率)を挙げることが出来る。イオン対としてはそこで$R_4N^+\cdot I^-$ (R = Et, Pr, Bu, i-Am)を，溶媒としては誘電率を連続的に変えることが出来るニトロベンゼン(NB)－四塩化炭素(CTC)混合溶媒系，等誘電率溶媒として1,2-ジクロロエタン(1,2-DCE)，1,1-ジクロロエタン(1,1-DCE)，o-ジクロロベンゼン(o-DCB)などを選び，求めたΔG_i°とΔG_n°と種々溶媒パラメーターとの相関性を検討した。

2、$R_4N^+\cdot I^-$の分配比Dは^{131}Iをトレーサーとして25°C恒温槽中で決定した。イオン対の会合定数(K_a)は電導度を測定し，Shedlovsky法により解析，トリプルイオン会合定数(K_{a3})はFuoss-Kraus法で解析決定した。

3、<u>i)分配比とイオン対会合定数</u> 図1にはR_4NI水溶液の初期濃度$C_i = 1.00\times10^{-3}$ Mにおける NB-CTC系のNB分率による分配比の変化を，図2には分配比のイオン対濃度依存性を示した。一般に誘電率が低い溶媒程，濃度依存性は大きい。表Iには純溶媒のK_a, K_{a3}を示した。NB-CTC系では$\log K_a$-$1/\varepsilon$プロットは直線を示し，NBの選択的溶媒和はないことを示した。



(図1.)



(図2.)

表I イオン会合定数 K_{a0}, K_{a3} (25°C)

Solvents	Et_4NI	Pr_4NI	Bu_4NI	$i\text{-}Am_4NI$
NB (ε=34.8)	35	33	33	29
1,2-DCE (ε=10.36)	9.04×10^3	7.39×10^3	5.86×10^3	5.24×10^3
1,1-DCE (ε=10.0)	-	6.54×10^4	5.33×10^4 10*	5.24×10^4
o-DCB (ε=9.93)	-	1.68×10^5	1.62×10^5 65*	1.67×10^5
TCM (ε=4.72)	3.1×10^8 640*	1.8×10^8 530*	1.3×10^8 500*	9.6×10^8 450*

* Values of triple-ion formation constant, K_{a3}

E.IWAMOTO, K.ITO, H.OHMORI, Y.YAMAMOTO

ii) 抽出平衡　水から有機相への抽出平衡は $R_4N^+_w + I^-_w + R_4N^+I^-_w \rightleftharpoons R_4N^+_o + I^-_o + R_4N^+I^-_o$

この平衡定数を次式のように定義する。$K_o = \dfrac{[R_4N^+]_o[I^-]_o f_o^2}{[R_4N^+]_w[I^-]_w f_w^2} \times \dfrac{[R_4N^+I^-]_o}{[R_4N^+I^-]_w} = K_i \times K_n$ ……(1)

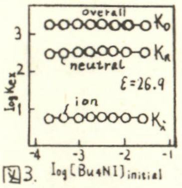


図3.

水相の会合定数Kawは Pr_4NI, Kaw=1.0 や Bu_4NI, Kaw=2.0 などが報告されている[1]が、今すべての $R_4N^+I^-$ において Kaw=1 と仮定した。図3には DとKao, Kaw, Ka3 より各化学種の濃度を求めて算出した K_o, K_i, K_n のイオン対濃度依存性の一例を示した。濃度依存性はなく上記の K_o の定義は妥当であることを示している。他の溶媒においても $C_i = 2\times10^{-2}$M 以下であれば triple ion 形成などの K_o への影響は無視出来る。なお活量係数 f は a=6Åとした Debye-Hückel 式で計算した。以上よりイオン対の移行エネルギーをイオン種項と会合種項に分離して考察することが出来る。

iii) 移行自由エネルギー　平衡定数より全移行自由エネルギー $-\Delta G^\circ_o$、とそのイオン項 ΔG°_i および中性項 ΔG°_n を算出した(図4, 5)。$-\Delta G^\circ_i$ はNBが減少するにつれて一方的に減少するが、$-\Delta G^\circ_n$ は極大値を持つ。これは下記にも述べる正則溶液論によれば $R_4N^+I^-$ の溶解度パラメータがNBとCTCの溶解度パラメータの間に存在することを示している。

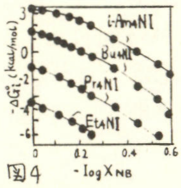


図4

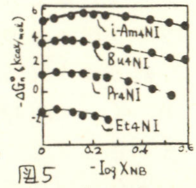


図5

iv) ΔG°_n への正則溶液論の適用　非電解質の抽出平衡に対して正則溶液論は成功をおさめたが、イオン対における ΔG°_n への適用を検討した。(図6)　$-\Delta G_n/(\delta_w - \delta_o) = V_s(\delta_w + \delta_o' - 2\delta_s)$, $\delta_o' = \delta_o + RT(V_o^{-1} - V_w^{-1})/(\delta_w - \delta_o)$ …(2)

こゝで $\delta_w = 17.55$, $\delta_{NB} = 11.1$[2], $\delta_{CTC} = 8.6$ を用いた。ほゞ良好な結果が得られた。また $-\Delta G^\circ_n$ は $(C_{2n+1})_4N^+I^-$ のnと共に直線的に増加し、メチレン基当りの $-\Delta G^\circ_n$ への寄与は 0.63～0.67 kcal.mol^{-1}、これより求めた $R_4N^+I^-$ の平均の δ_s は 11.0 となり図5の極大値の存在を合理的に説明する。

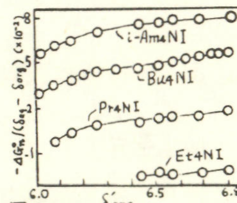


図6

v) NBと他の溶媒間との ΔG°_t の相関性　各イオン対のNBの $-\Delta G^\circ_o, -\Delta G^\circ_i, -\Delta G^\circ_n$ に対して他の溶媒中の相当する値をプロットすると平行な直線関係 $-\Delta G^\circ = a(-\Delta G^\circ_{NB}) + Ex$ ……(3) が得られた。a=1.1±0.1 であった。　a>1であるのは $-\Delta G^\circ_i$ においては Born 式 $-\Delta G^\circ = -e^2(1/\varepsilon_o - 1/\varepsilon_w)/2r$ の誘電率の効果によって説明出来る。

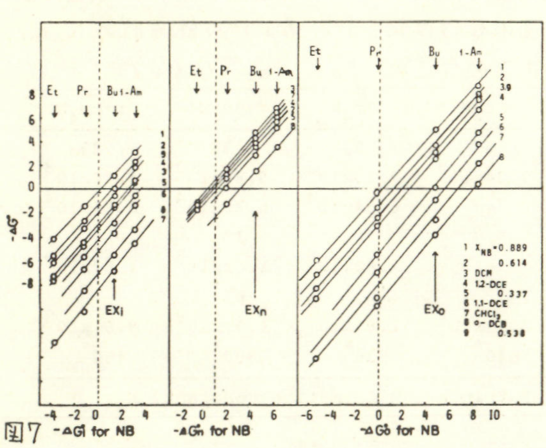


図7

こゝで $Bu_4N^+I^-$ の場合の $-\Delta G^\circ$ の値をExつまりそれぞれ Exo, Exi, Exn と定義するとこれらはイオン対の大きさによらない相対的な移行自由エネルギーのパラメーターとなり得る。NB-CTC系では Exi と $1/\varepsilon$ とは直線関係が存在する。

文献

1). D. F. Evans and R. L. Kay, J. phys. Chem, 70, 366 (1966)

2). 田中元治, 化学総説 No 11. イオンと溶媒, P153 (1976)

B210

ポリオキシエチレンへのイオン結合における溶媒効果

東北大学非水溶液化学研究所

○粟野 宏・小野 勝道・村上 謙吉

1・ 有機溶媒においてポリオキシエチレン (POE) にアルカリ金属イオンなどが結合することはよく知られている。高分子鎖上に結合したカチオンどうしの静電相互作用のため，この結合は反協同性を示す。したがって，1個のカチオンと数個のエーテル酸素とのイオン－双極子相互作用は，結合イオン間の相互作用と分離して扱わなければならない。本研究では，マトリクス法により計算されたイオン結合曲線を用いて電導度のデータを解析し，こうして評価された intrinsic な結合定数 K_0と溶媒の誘電率との相関についても考察した。

2・ KSCN または KI の濃度 C_s 一定のもとで，POE（分子量 2.5×10^4）の濃度 C_p（モノマー・ベース・モル）をつぎつぎに変え，25°Cにおけるみかけのモル導電率Λを周波数 3 kHz で測定した。用いた溶媒は，水，DMSO，DMF，メタノール (MeOH)，アセトニトリル (AN)，プロピレンカーボネート (PC) および AN－PC混合溶媒である。

いま POE 鎖上の結合サイトは4個のモノマー単位からなるとする。[1] POE に結合していない自由イオンの割合は

$$\alpha_f = (\Lambda - \Lambda_{ps}) / (\Lambda_s - \Lambda_{ps})$$

で表されるとする。ここで，Λ_sおよびΛ_{ps}はそれぞれ塩および塩－POE コンプレックスのモル導電率である。すると，自由イオンの活量 a_fおよび POE の結合度θは次式で表される。

$$a_f = y C_s \alpha_f, \quad \theta = C_s (1 - \alpha_f) / (C_p / 4)$$

ただし，y はイオンの活量係数で，Debye－Hückel の拡張式により計算される。パラメータΛ_{ps}とK_0とを適当に定めることにより，以下に述べるような方法で計算された $\log a_f$ とθとの関係を表すイオン結合曲線と，実測の θ vs. $\log a_f$ プロットとをフィットさせることができる。

結合曲線は Zimm－Rice のマトリクス法[2]により計算した。[3] 結合イオン間の相互作用は Debye－Hückel の二体ポテンシャルで近似し，nearest neighbor site のみとの1次相互作用を考えた場合から4次相互作用を考えた場合までのθをそれぞれ計算し，これを次数無限大に外そうした。

3・ いくつかの溶媒における KSCN－POE 系の Λ vs. C_p 曲線を図1に示す。MeOH，AN，PC では，C_p の増加にともなってΛが顕著に低下する。これは POE へのカリウムイオンの結合によるものである。一方，水，DMSO，DMF ではΛの低下はわずかであって，事実上イオン結合は起こっていないと考えられる。結合しうるか否かの相違は，溶媒の電子供与性によっておおまかにつぎのように説明できる。すなわち，イオン結合が起こるにはカチオンの脱溶媒和が必要であり，ドナー数 (DN) があまり大きくない MeOH（19.0），AN（14.1），PC（15.1）では結合が容易であるが，DN の大きな水（18.0（溶媒としての水に対しては 30 という値が実験値によくあう場合が多いといわれる）），DMSO（29.8），DMF（26.6）では結合が困難になるのであろう。

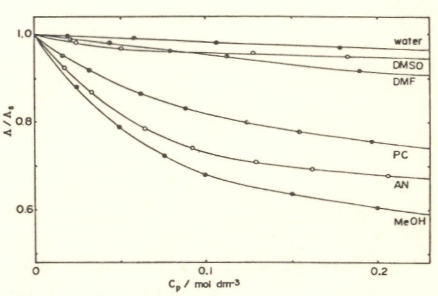


図1 いくつかの溶媒における θ vs. C_p 曲線。比較のため Λ / Λ_sを縦軸にとってある。5 mmol dm^{-3} KSCN－POE 系，25°C

つぎに，例として AN における KI－POE 系の θ vs. $\log a_f$ 曲線を図2に示す。ここで K_0は C_S によらずほぼ一定の値（$\log K_0 \sim 2.66$）をとる。MeOH 中でも同様に $\log K_0 \simeq 2.59$ となった。したがって，この方法で得られる結合定数が，結合イオン間の静電相互作用の寄与を取り除いた "intrinsic" なものであることがわかる。

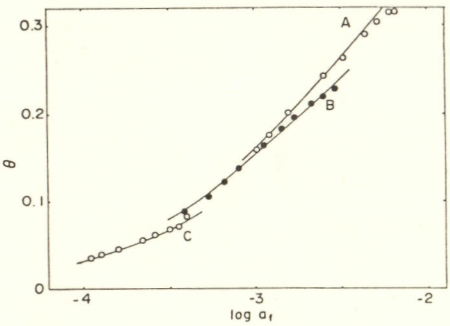


図2　AN における KI－POE 系の θ vs. $\log a_f$ プロット。A，B，C はそれぞれ C_s＝10，5，0.5 mmol dm^{-3}。実線は計算曲線（A，B，C の順に $\log K_0$＝2.61，2.68，2.70）。

ところが，PC においては様子が一変する。K_0の値が C_S の減少とともに増加するのである。図3に示すように，$\log K_0$は $C_S^{-1/2}$ に対して直線的に変化する。これについては，AN や MeOH におけるのと異なった結合機構を考える必要があり，現在検討中である。いまのところ，$C_S^{-1/2} \longrightarrow 0$ の極限における K_0の仮想的な値を文字どおりの "intrinsic" な結合定数としておく。

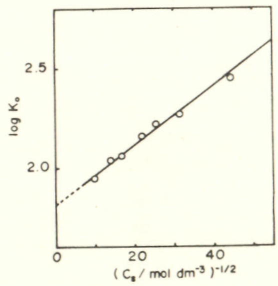


図3　PC における KI－POE 系の $\log K_0$と C_S との関係

AN と PC とでは電子供与性が同程度であることから，混合溶媒を用いて電子供与性一定のもとでの誘電率の影響を調べることができる。Λ vs. C_p 曲線も，イオン結合曲線も，混合溶媒の組成を変えたときに連続的に変化するのが認められた。これらを解析すると，AN のモル分率が小さいほど，$\log K_0$ vs. $C_S^{-1/2}$ プロットの傾きが大きくなる傾向がみられる。そこで，PC の場合と同様に $C_S^{-1/2} \longrightarrow 0$ の極限における $\log K_0$の値をとり，これを比誘電率の逆数に対してプロットすると，良好な直線関係が得られる（図4）。しかしながら，DN がこれらの溶媒より大きい MeOH 中で得られた値は，この直線から下にはずれる。POEの結合サイトとイオンとの相互作用は，DN の似かよった AN と PC との一連の混合溶媒においては，主として誘電率に支配されていることがわかった。

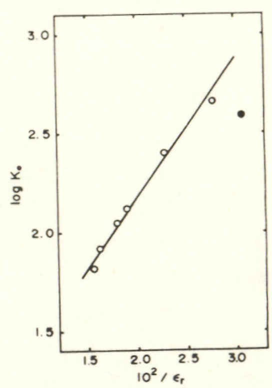


図4　$C_S^{-1/2} \longrightarrow 0$ における $\log K_0$と比誘電率ε_rとの関係
o：AN－PC 混合溶媒
●：MeOH

文献

1) K.Ono et al., J.Phys.Chem., 83, 2665 (1979).
2) B.H.Zimm and S.A.Rice, Mol.Phys., 3, 391 (1960).
3) K.Ono et al., Rep.Progr.Polym.Phys.Jpn., 23 (1980), in press; H.Awano et al., Polymer Preprints, Japan, 29, 461 (1980).

B211 水溶液中での外圏型電子移動反応の活性化パラメーターの解釈

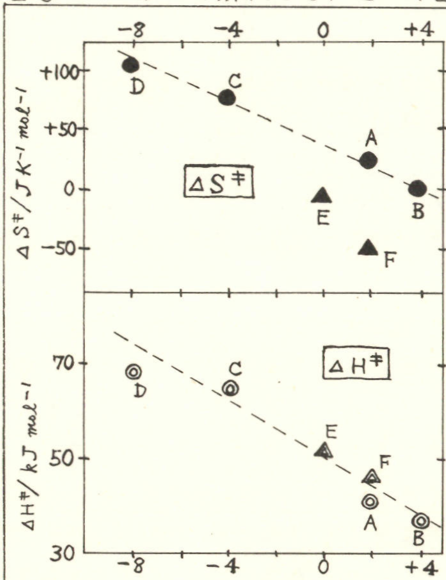
—— オキソバナジウム(Ⅳ)錯体の酸化反応 ——

（東北大学理学部）○佐々木陽一・西沢正人・斎藤一夫

1. 目的. 一般に外圏型電子移動反応には(1)式に示す二つの過程が考えられる。

$$(\text{酸化剤}) + (\text{還元剤}) \underset{(\text{会合体生成平衡})}{\overset{K_E}{\rightleftharpoons}} \underset{(\text{イオン対})}{(\text{会合体})} \underset{(\text{電子移動過程})}{\xrightarrow{k_{et}}} (\text{生成物}) \qquad (1)$$

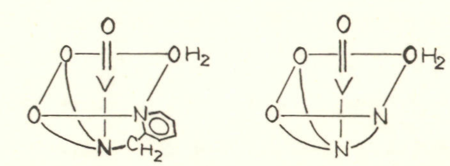
$\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ は反応の支配因子を知るのに重要であるが，通常両過程の和として求まり，また反応の種類によりかなり大きな違いがあって統一的に解釈されてはいない。我々は，二種の$V^{IV}O^{(2+)}$錯体，$[VO(L)(H_2O)]^{n-}$（図1）およびその共役塩基，$[VO(L)(OH)]^{(n+1)-}$の$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$ と $[(en)_2Co^{III}{<}^{O_2^{(-)}}_{NH_2}{>}Co^{III}(en)_2]^{4+}$ による外圏型酸化反応（水溶液，pH, 3.5－5.0，I = 0.1 ($NaClO_4$)）において，電価と$\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ の間に図1に示す興味ある関係を見出したが，[1] 静電的に有利な反対符号電価イオン間の反応の$\Delta H^\ddagger$がむしろ大きいなど解釈が困難であった。今回これらの反応の$\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$が会合体の溶媒和を考えるとうまく解釈でき，他の外圏型反応にも広く適用しうることを報告する。



記号	(還元剤)	反応	(酸化剤)	電荷型
A.	$[VO(pmida)(OH)]^-$	+	$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$	(1−)(2−)
B.	$[VO(nta)(OH)]^{2-}$	+	$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$	(2−)(2−)
C.	$[VO(pmida)(OH)]^-$	+	$[\mu\text{-}O_2^{(-)}]^{4+}$	(1−)(4+)
D.	$[VO(nta)(OH)]^{2-}$	+	$[\mu\text{-}O_2^{(-)}]^{4+}$	(2−)(4+)
E.	$[VO(pmida)(H_2O)]^0$	+	$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$	(0)(2−)
F.	$[VO(nta)(H_2O)]^-$	+	$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$	(1−)(2−)

$[\mu\text{-}O_2^{(-)}]^{4+} = [(en)_2Co^{III}{<}^{O_2^{(-)}}_{NH_2}{>}Co^{III}(en)_2]^{4+}$

（en：エチレンジアミン）



$[VO(pmida)(H_2O)]^0$ $[VO(nta)(H_2O)]^-$

（N◡O ，N−CH₂−C≤$^{O}_{O-}$ ）

図1 $V^{IV}O^{(2+)}$錯体の外圏型酸化反応の$\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ と酸化還元剤の電価の積（$Z_1 \times Z_2$）との関係

2. 結果と考察. ①. 反応A～D（ヒドロキソ錯体）について. (a) $\Delta H^\ddagger$と$\Delta S^\ddagger$の関係. $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$のプロットは直線となり両者の支配因子間に密接な関係が予想される。

(b) 反応過程の分離. (1)式の反応の速度式は還元剤過剰の時，(2)式であらわせる。

$$\text{Rate} = k_{obsd}[\text{酸化剤}] = \frac{k_{et}K_E[\text{還元剤}][\text{酸化剤}]}{1 + K_E[\text{還元剤}]} \qquad (2)$$

Y.SASAKI, M.NISHIZAWA, K.SAITO

通常 $1 \ll K_E$[還元剤] となるので(反応A～Fも), $k_{obsd} = k_{et} K_E$[還元剤]となり, k_{et} と K_E は分離できず, $\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_E + \Delta H_{et}^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger} = \Delta S_E + \Delta S_{et}^{\ddagger}$ となる。K_E が大きい時(反応種が互いに逆符号の大きな電価をもつ), k_{obsd}^{-1} と[還元剤]$^{-1}$ のプロットから k_{et} と K_E が求まる。実例[2]では, ΔH_E はほゞ0で ΔS_E は正の大きな値をもち, また $\Delta H_{et}^{\ddagger}$ は大きく $\Delta S_{et}^{\ddagger}$ は正でばらつきが大きい.

(c) ΔS_E と $\Delta S_{et}^{\ddagger}$ の評価. 逆符号イオン間の反応に伴なう大きな正の ΔS_E は, 会合体生成による電価の部分的中和により錯イオンと溶媒との静電的相互作用が減少し, 溶媒の自由度が増加することで説明できる。同符号イオン間の場合(測定例なし)は高い電価をもつ会合体が生成し, 溶媒の自由度が減少するので ΔS_Eは負となるであろう。今回の反応について, K_E の概略値(25°C)は Fuoss の式より(最近接距離 4～5Åとして), 反応D(2−, 4+) で 600～2500 M^{-1}, 反応B(2−, 2−)で 0.001～0.007 M^{-1} となり, $\Delta H_E \approx 0$ とすると ΔS_E はそれぞれ +55～+70, −41～−57 $J K^{-1} mol^{-1}$ とみつもれる. 従って $\Delta S^{\ddagger}$ の違いは ΔS_E の違いでほゞ説明でき, $\Delta S_{et}^{\ddagger}$ の違いは小さいと思われる。すなわち $\Delta S^{\ddagger}$ の違いは会合体生成に伴なう溶媒和の変化を反映していると結論される。

(d) 電子移動過程の $\Delta H_{et}^{\ddagger}$. $\Delta H_E \approx 0$ と考えられるので, $\Delta H^{\ddagger}$ はほゞ $\Delta H_{et}^{\ddagger}$ に等しい。電子移動過程の律速段階は, 反応種が電子移動の起り易い方向に結合距離, 結合角などを変化させる段階およびそれに伴なう溶媒和の変化の段階であり, 電子の移動そのものは速い。$\Delta H_{et}^{\ddagger}$ はこの再配置段階に対応すると考えてよい。$\Delta H^{\ddagger}$ と $\Delta S^{\ddagger}$ の関係((a))と $\Delta S^{\ddagger}$ が ΔS_E に支配されていること((c))から, $\Delta H_{et}^{\ddagger}$ には会合体の溶媒和が重要であることがわかる。すなわち, 再配置のエネルギーは会合体の溶媒和の程度が大きいほど小さい, あるいは, 再配置により生ずる遷移状態が溶媒和が大きいほど安定化されると結論される。$\Delta H^{\ddagger}$ や $\Delta S^{\ddagger}$ が $(Z_1 + Z_2)$ ではなく $Z_1 \times Z_2$ とスムーズな関係にあることから, 会合体の全電価ではなく会合体内の電荷分布(会合体の極性)と溶媒和の関係が重要と思われる。

②. 反応E, F(アクァ錯体)について. 反応E, Fの速度は, 対応するヒドロキソ錯体の反応A, Bより 10^3 倍位小さい。[1] E, F の $\Delta H^{\ddagger}$ は A～D とほゞ同じ線上にあり, $\Delta S^{\ddagger}$ は A～D の線よりかなり大きく負の側にずれている。すなわちアクァ錯体とヒドロキソ錯体の速度の違いは $\Delta S_{et}^{\ddagger}$ の違いによることがわかる。k_{et} の違いはその反応の"起り易さ"(酸化還元電位やいわゆる self-exchange rate などで決まる)を示しており, この反応の"起り易さ"が主に $\Delta S_{et}^{\ddagger}$ に反映されるものと考えられる。

③. 他の外圏型電子移動反応について. 他の多くの外圏型電子移動反応の $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ をみると, 反応種の電価に対し今回と同様の傾向が明瞭に認められる. これに対する妥当な解釈はこれまでないようであるが, 今回の結果は広く他の反応に適用しうると思われる。逆符号の電価をもつイオン間の反応で Marcus 理論との一致の悪い例がいくつかみられるが, 会合体生成に伴なう溶媒和の見つもりが不十分な点が一因であろう.

文献 1) 西沢, 佐々木, 斎藤, 第29回錯塩化学討論会, 2D03 (1979).

2) Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1939 (1977); L. A. A. Oliveira, E. Giesbrecht, H. E. Toma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 236, およびこれらの引用文献.

Y. Sasaki, R. Kawamura, K. Saito, ACS/CSJ Chemical Congress, INOR 325 (1979).

B 212

四級アンモニウム塩$(C_8H_{17})_3CH_3N^+\cdot Cl^-$の塩化物イオンと他の陰イオンとの交換反応

東京学芸大学 教育学部 斉藤 昭

1. 目的

炭素数の多いアルキル基を持つ四級アンモニウム塩は，水溶液への溶解度が小さく，金属の錯陰イオンとのイオン会合体形成による溶媒抽出剤として用いられ，イオン交換樹脂に対して液状イオン交換体と呼ばれることもある。このような四級アンモニウム塩の一つ$(C_nH_{2n+1})_3CH_3N^+\cdot Cl^-$（nは主として8で数%の10のものを含む）はAliquat－336 S，Capriquatの商品名で市販されている。イオン交換樹脂では，交換基としての四級アンモニウム基が樹脂相に固定されており，水溶液とカラム法やバッチ法で接触させることにより一つのイオン型から他のイオン型へ転換できる。四級アンモニウム塩を異る陰イオンを含む水溶液と接触させたとき，結合している陰イオンがどの程度置換されるかを知ることは，種々の水溶液における金属イオンの抽出平衡を論ずるさいに必要な，溶媒の基本的な性質の一つである。本研究はこのような観点からCapriquat，$(C_8H_{17})_3CH_3N^+\cdot Cl^-$の$Cl^-$イオンと，ハライドイオン，種々の酸素酸イオンとの置換について，みかけの平衡定数を測定し反応の性質とそれを支配する因子について考察したものである。

2. 方法

試薬：四級アンモニウム塩，Capriquat $(C_8H_{17})_3CH_3N^+\cdot Cl^-$（同仁化学研究所製）（以下$R_4N\cdot Cl$と略記する）を10%トルエン溶液（100gをトルエンに溶かし1lとする）として使用した。この溶液に含まれる置換し得るCl^-イオンの濃度は，一定量をとって$AgNO_3$と反応させ，AgClとして沈殿させ，決定した。その結果10%溶液は，濃度～0.2Mに相当するCl^-を含むことがわかった。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

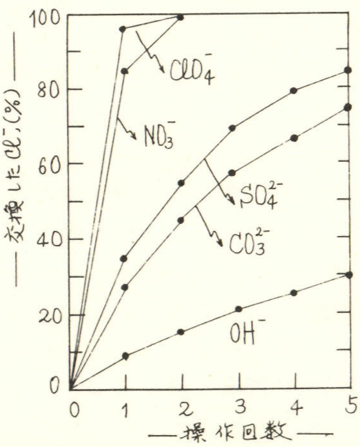
Cl^-の置換：Cl^-イオンを他の陰イオンによってどの程度まで置換することができるかを調べるため，10% $R_4N\cdot Cl$ 20 mlをとり，陰イオンのカリウム，ナトリウム，アンモニウム塩を含む0.2 M溶液20 mlと，25±0.2°Cで10分間ふりまぜ水相分離後，新しい水相を加え再びふりまぜた。この操作を5回繰り返し各回で水相に遊離したCl^-を定量した。

平衡定数の測定：分液ロートに10% $R_4N\cdot Cl$ 20 mlをとり，置換する陰イオンの0.2M溶液20 mlを加え，25±0.2°Cの恒温槽に1時間保持した後，5分間振とうし，再び30分恒温槽に入れたのち5分間振とうした。両相を分離したのち，水相に遊離したCl^-，および置換して有機相に含まれる陰イオンの濃度をそれぞれ適当な方法により決定し，反応の化学量論性，Cl^-の置換率を求め，平衡定数を算出した。

3. 結果

(1)水相を新しく変え，繰り返し置換を行った時のCl^-の交換される様子を図に示す。これはいずれの系においても，一回の操作により，一定の置換率に従って陰イオンの置換反応が起ることを示している。特にNO_3^-，ClO_4^-イオンとは置換が起りやすく，数回の操作により

完全に$R_4N\cdot NO_3$, $R_4N\cdot ClO_4$にすることが可能である。一方OH^-, 二価のSO_4^{2-}, CO_3^{2-}では, Cl^-の全部を置換することは, この様な操作では困難である。酸を用いて置換を行うと, 両相をふりまぜた場合, 乳化しやすく, 相分離が悪い。陰イオンを含む溶液としてカリウム, ナトリウム, アンモニウム塩の水溶液を用いると, 置換反応は, 水溶液中の陽イオンには関係せず, $\underline{R_4N^+\cdot Cl^-} + X^- \rightleftharpoons \underline{R_4N^+\cdot X^-} + Cl^-$, $\underline{2R_4N^+\cdot Cl^-} + Y^{2-} \rightleftharpoons \underline{(R_4N)_2Y} + 2Cl^-$
の反応が起ることが, 両相中の置換したイオンを定量することで確められた。すなわち, 塩が過剰に抽出されたり, 二価の陰イオンで, HY^-が反応に関与したりはしないということである。



0.2M $X^-(Y^{2-})$によるCl^-の置換

(2) 上記の陰イオンX^-, Y^{2-}との置換反応の平衡定数を$K(Cl/X^-)$, $K(Cl/Y^{2-})$のように書くことにすると,

$$K(Cl/X^-) = \frac{[R_4N\cdot X][Cl^-]}{[R_4N\cdot Cl][X^-]}, \quad K(Cl/Y^{2-}) = \frac{[(R_4N)_2Y][Cl^-]^2}{[R_4N\cdot Cl]^2[Y^{2-}]}$$

である。種々の陰イオンについて, 交換したCl^-の割合より, みかけの平衡定数を求めた。結果を表に示した。$K(Cl/X^-)$は, 置換する陰イオンの構造, 荷電, イオン半径, 水溶液中におけるイオンの水和の程度などによって支配されると考えられる。これらの点に関して, 次のような結論が得られる。(i) 同じ構造を持つ, ハライドイオン, ハロゲンの酸素酸イオンについて比較すると, イオン半径の大きいイオンほどCl^-と置換しやすい。構造の異る, 多原子からなる陰イオンの場合でも, 単純にイオンの熱化学半径で比較するとこのことが成り立っている。一般にイオンの水和は, イオン半径が小さい程起りやすい。この系における陰イオンの交換が, 水溶液中の陰イオンの水和水の脱離という過程を含んでいることを考えれば, このイオン半径との相関は説明できる。(ii) 2価のイオンはともに$K \simeq 10^{-2}$である。生成物が, 大きなアンモニウム陽イオン2個との会合体であり, このような会合が一対一の会合体よりも起りにくいと定性的に考えられる。(iii) 表にあげたイオンは, 正四面体(ClO_4^-, SO_4^{2-}), 平面三角形(CO_3^{2-}) 三方錐(ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, NO_3^-), 直線状(SCN^-, OH^-)などの構造を持っているが, Kとの相関は見られない。

25°Cにおける平衡定数

X^-	$K(Cl/X^-)$	X^-	$K(Cl/X^-)$
F^-	2.1×10^{-2}	ClO_4^-	9.8×10^{2}
Br^-	1.3×10^{1}	NO_3^-	1.4×10^{1}
I^-	2.7×10^{2}	OH^-	1.1×10^{-2}
		SCN^-	3.6×10^{1}
ClO_3^-	1.0×10^{2}	SO_4^{2-}	6.1×10^{-2}
BrO_3^-	2.4×10^{0}	CO_3^{2-}	2.4×10^{-2}
IO_3^-	5.4×10^{-2}		

(3) 三級アミンR_3Nは酸HXとの反応でアンモニウム塩R_3NHXを生成する。これを他の塩に変えるにはHX'と交換反応を起させればよいであろう。塩の生成定数は, 種々の系について測定されている。HX, HX'との塩の,みかけの生成定数をK(HX), K(HX')とすると, $R_3NHX + HX' \rightleftharpoons R_3NHX' + HX$の置換反応の平衡定数は, K(HX/HX')として, $K(HX/HX') = K(HX')/K(HX)$で求められるであろう。四級アンモニウム塩の場合にも, 平衡定数から, 生成定数に対応する, R_4N^+とX^-の相互作用を表わす値を求め得ることが示唆される。

B213

$UO_2(acac)_2 \cdot L$ (acac = acetylacetonato, L=DMSO, DMF)錯体におけるacacの分子内交換反応とLの交換反応について

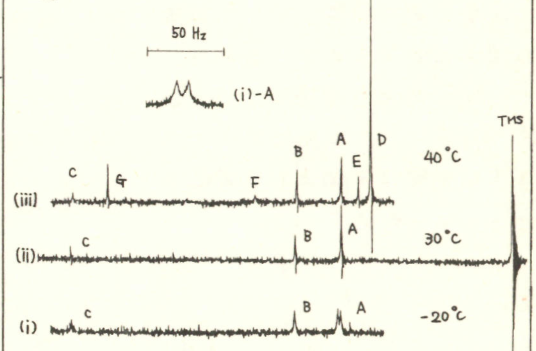
(東工大原子炉研・信州大理*)　○池田泰久，富安博*，
福富博

(目的)　演者らは，以前より種々のウラニル錯体における配位子交換反応についてNMRを用いて研究し，その反応機構について考察してきた[1,2)]。また，その交換反応におよぼす立体効果について調べるため，ウラニルイオンの抽出剤としてよく用いられるβ-ジケトン及び，協同効果を示す塩基性溶媒を配位子とする錯体[$UO_2(acac)_2L$，acac = acetylacetonato，L = dimethyl sulfoxide (DMSO)，N,N-dimethylformamide (DMF)]におけるLの交換反応についても研究してきた[2,3)]。これらの研究から，低温において(−10°C以下)，配位したacacのメチルプロトンのシグナルが二本に分裂する現象が観測された。そして，この現象とLの交換反応との間に関係があることが示唆された。このため，本研究はこの現象を解明し，$UO_2(acac)_2 \cdot L$錯体の種々の有機溶媒中での性質を明らかにすることを目的として行なった。

(実験)　$UO_2(acac)_2 \cdot L$ (L = DMSO, DMF, DEF(N,N-diethylformamide))錯体は以前報告した方法を用いて合成した。用いた溶媒は，CD_2Cl_2，CD_3COCD_3，CD_3NO_2，o-$C_6H_4Cl_2$ (o-DCB)であり，重水素化物は，モレキュラシーブでよく乾燥して用いた。o-DCBは二回減圧蒸留した後，モレキュラシーブでよく乾燥して用いた。試料の調製はすべて乾燥窒素で満たされたグローブボックス内で行なった。NMRの測定はJEOL-JNM-MH-100 NMRスペクトルメーターを用いて行なった。

(結果と考察)　図1の(i)と(ii)にo-DCB中における$UO_2(acac)_2 \cdot DMSO$錯体の−20°Cと30°CにおけるNMRスペクトルを示す。A, B, Cはそれぞれ，配位したacacのメチルプロトン，DMSOのメチルプロトン，配位したacacの3-Hプロトンである。Cのシグナル強度を1とするとC:B:A = 1:3:6であった。このことは溶液中においても平面内にacacが二座配位で二分子，DMSOが一分子配位した五角双錐型構造であることを示す。また，(i)においてAが二本に分裂しているが，これは，配位したacacのメチルプロトンが二種類(DMSOに対し遠いもの(A_1)と近いもの(A_2))存在することを意味し，この構造を支持する。更にこのAのシグナルは高温において一本になる((ii)-A)。それゆえ，このAのシグナルの温度による変化を測定した。その一例を図2に示す。低温で二本，温度が高くなるにつれ一本になり，更に線巾が狭くなるという典型的なtwo-site交換を示しており，配位したacacの二種類のメチル基の分子内交換反応に対応すると考えられる。このシグナルの線巾から分子内交換反応速度定数(k_{intra})を得るため，計算機を用いて解析した。図2の右側に計算により求めたline-shapeと対応する寿命(τ)を示す。τとk_{intra}の間には次の関係が成立する。

図1



Y.IKEDA, H.TOMIYASU, H.FUKUTOMI

$$1/2\tau = k_{intra} = (kT/h)\exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT)\exp(\Delta S^{\ddagger}/R)$$

同様にして、表Iに示す溶液についても k_{intra} を求めた。図3に絶対温度の逆数に対する k_{intra} のプロットを示す。よい直線関係を示しており、これより活性化パラメーターを求めた。その結果を表Iに示す。$UO_2(acac)_2 \cdot DMSO$ 系の活性化エンタルピーは溶媒によらず誤差範囲内で一致しており、律速過程が同じであると考えられる。そして、このような分子内交換反応をおこす機構として次の4つが妥当と考えられる。(1) twist 機構、(2) acac の一つが完全に解離する、(3) acacの一つの配位座が解離する(monodentate)、(4) DMSO が解離する(平面4配位中間体の形成)機構である。このうち(1)と(2)では、acac の配位面に対し垂直に酸素が配位しており、しかも非常に置換不活性であることから、twist した中間体はできにくいと考えられることと、acac が完全に解離するとすれば、この分子内交換反応が非常にはやくおこっている温度領域では、フリーの Hacac が存在すると、メチル基のシグナルは一本になるはずである。しかし、図1の(iii)に示すように、A, B のシグナルとエノール型 Hacac のメチル基(D)とケト型のそれのシグナル(E)が観測されたことから、この分子内交換反応の機構は、(1), (2)ではないと考えられる。次に(3)と(4)であるが、DMSO の交換反応速度定数は、25°C において 10^2 のオーダーであり、k_{intra} より大きい。それに対し、acac の一方の配位座が解離する速度は図1の(iii)の現象から予想すると、この分子内交換反応よりおそいと考えられる。また、DMSO の CD_3COCD_3 中における交換反応の活性化エンタルピーは 42.3 $kJ\ mol^{-1}$ であり、この分子内交換反応で得られた値とほぼ一致している。更に、表Iに示すように、DMF、DEF が配位した錯体における同様の反応の活性化エンタルピーは配位子により異なっている。これらのことより、この分子内交換反応の機構として、(4)が妥当であると考えられる。

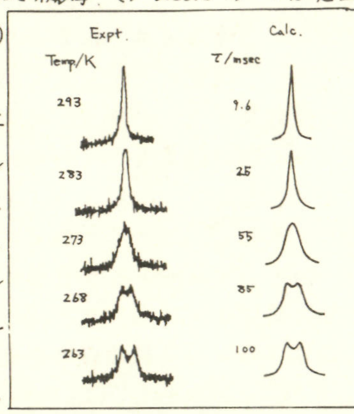


図2. 配位したacacのメチルプロトンのNMRシグナルの温度による変化

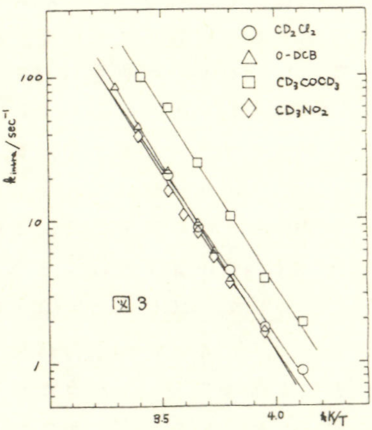


図3

速度定数の値が CD_3COCD_3 と他の溶媒とで異なるが、これは、アセトンが他の溶媒より塩基性(ドナー性)であり、この反応で形成される平面4配位中間体を安定化させるためと考えられる。

表I　溶液組成と速度論的パラメーター

Complex	[Complex] 10^{-2} mol kg^{-1}	Solvent	ΔH^* kJ mol^{-1}	ΔS^* J mol^{-1}K^{-1}	k_{ex}(25°C) 10 sec^{-1}
$UO_2(acac)_2DMSO$	3.114	CD_2Cl_2	42.4 ± 2.9	-70.1 ± 10.9	5.45
	3.494	O-DCB*	49.6 ± 0.8	-44.9 ± 2.5	6.32
	5.737	CD_3COCD_3	46.6 ± 1.7	-47.5 ± 6.7	15.2
	4.173	CD_3NO_2	45.8 ± 1.3	-60.5 ± 5.0	4.49
$UO_2(acac)_2DMF$	4.877	CD_2Cl_2	35.3 ± 1.3	-94.5 ± 4.2	5.19
	5.978	CD_3COCD_3	37.8 ± 0.4	-68.5 ± 2.5	42.7
$UO_2(acac)_2DEF$	4.597	CD_2Cl_2	34.0 ± 1.3	-100.4 ± 5.0	4.26

*O-DCB = o-dichlorobenzene

Ref.

1) Y. Ikeda, S. Soya, H. Tomiyasu and H. Fukutomi. J. inorg. nucl. Chem., 41, 1373 (1979)

2) Y. Ikeda, H. Tomiyasu and H. Fukutomi. Bull. Res. Lab. Nucl. Reactor, 4, 47 (1979)

3) 第29回錯塩化学討論会 2D07

特　別　講　演

C　会　場

Two and Three Dimensional Nucliation Effects in Electrocrystallization

Evgeni Budevski

Central Laboratory of Electrochemical Power Sources, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia

The formation of a new phase is impeded in its initial stages by the fact that small aggregates of the new phase are unstable and tend to dissolve back into the parent phase. The Gibbs free energy of formation and the size of the critical cluster can be calculated using the classical equation

$$\Delta G_N = -N\Delta\mu + \Phi(N)$$

where $\Phi(N)$ is the excess free energy of the cluster surface. $\Phi(N)$ includes not only the surface free energy of the cluster-solution interface (σS, σ specific surface free energy and S area of the cluster) but the energy of the cluster substrate interface $S^*(\sigma^* - \sigma_s) = S^*(\sigma - \beta)$ as well. The asterisk refers to the cluster-substrate interface and the index s refers to the substrate solution interface. $\beta = \sigma + \sigma_s - \sigma^*$ has been introduced as the cluster-substrate interaction by Kaischew. If the cluster has a regular crystalline struture the surface free energy is given by the sum $\sum \sigma_i S_i$, so that

$$\Delta G_N = -N\Delta\mu + S^*(\sigma - \beta) + \sum \sigma_i S_i$$

Using the Gibbs-Wulff-Kaischew theorem, $\Phi(N)$ = min at V = const., defining the equilibrium form, a relation between N, S_i and S^* can be found which allows the differentiation of ΔG_N with respect to N and the evaluation of ΔG_c and N_c for the critical cluster for which $d\Delta G_N/dN = 0$:

$$\Delta G_c = (4v_m^2\sigma^3 B/27\Delta\mu^2)\Phi^* \qquad \text{and} \qquad N_c = (8Bv_m^2\sigma^3/27\Delta\mu^3)\Phi^*$$

B is a geometrical factor depending on the form of the cluster. v_m is the atomic volume and Φ^* is a function of σ and β accounting for the cluster substrate interaction and according to Kaischew is given by the ratio V^*/V of the volumes of the critical cluster in contact with the substrate and that in the homogeneous phase at the same supersaturation $\Delta\mu$.

When the cluster-substrate interaction β becomes higher the thickness of the crystalline cluster diminishes and the nucleus becomes two-dimensional, 2D. In this case instead of the surface free energy σ the periphery energy ε may be used to calculate the excess free energy of the cluster. In the 2D case the ΔG_c and N_c values are, hence, obtained as

$$\Delta G_c = bs\varepsilon^2/\Delta\mu \qquad \text{and} \qquad N_c = bs\varepsilon^2/\Delta\mu^2$$

with b a geometrical factor and s the area per atom on the cluster surface.

When with increasing supersaturations $\Delta\mu$ the number of atoms forming the cluster becomes small the use of bulk quantities like the specific surface free energy becomes unreasonable. In this case the atomistic model should be applied giving for ΔG_N

$$\Delta G_N = -N\Delta\mu + N\varphi_o - \sum^N \varphi_i$$

with φ_o the energy of separation of a kink atom and φ_i that of an arbitrary atom on the cluster surface. The last term in this equation depends on the configuration of the cluster so that for each configuration ΔG_N should be calculated separately. The $\Delta G(N)$ function shows for a given supersaturation a maximum defining the critically sized cluster. In this way ΔG_c can be calculated as a function of $\Delta\mu$.

The nucleation rate determined by the Volmer-Weber relation

$$J = k_1 \exp(-\Delta G_c/kT)$$

can be calculated as function of $\Delta\mu$ using the corresponding ΔG_c values. This equation gives a $\log J - \Delta\mu^{-2}$ dependence for the 3D case and a $\log J - \Delta\mu^{-1}$ relation for the 2D case in the classical treatment and a $\log J - \Delta\mu$ relation for the 3D case in the atomistic treatment.

Experimental investigations of the electrolytic deposition of mercury on Pt single crystals carried out by Mutaftschiev, Toschev and Markov and by Milchev and Stoyanov recently showed that both classical and atomistic approach are consistent with experiment. The N_c values, however, are obtained very low (of the order of several atoms) making the classical treatment unreasonable.

The 2D case has been extensively studied in the case of electrolytic silver deposition on dislocation-free silver single crystal faces by Budevski, Bostanov and Staikov. The classical equation has been confirmed by a number of various experimental techniques elucidating the nucleation rate dependence on overpotential (equivalent to the supersaturation). The value of the periphery energy ε has been found to range between 1.8 and 2.8×10^{-13} J cm^{-1}. The investigations of the 2D nucleation allowed also to determine the propagation rate of monoatomic steps of silver on silver single crystal faces. The values found range between 1 and 2 cm s^{-1}V^{-1}. These experiments confirm in an unique way the very rarely encountered mechanism of two-dimensional growth predicted by Volmer, Stranski and Kaischew more than 40 years ago.

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

Xe ランプ外　光化学反応装置など

ウシオ電機製品ほか多数

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　東方技研

分極測定システム

液抵抗測定補正装置

クーロン計ほか

東京都町田市成瀬4940
〒194
電話0427-28-0256

日亜計測工業有限会社

ポテンショスタットほか

東京都台東区下谷2-13-10
ダイゴクビル
〒110
電話 03-876-3847

株式会社　日　科　機

オリオン社イオンメータほか

各種イオン電極

東京都千代田区一番町 22-1

〒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

神奈川県厚木市緑ケ丘 2-10-4

〒243

電話 0462-24-3328

株式会社 扶 桑 製 作 所

定電位電解装置ほか

神奈川県川崎市高津区子母口 438

〒213

電話044-755-3541

北斗電工株式会社

回転電極
定電位電解装置
関数発生器
クーロン・メーター

東京都目黒区碑文谷4-22-13
〒152
電話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
アノーデックストリッピングタイマー

京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612
電話075-611-4311

理研電子株式会社

トランジェントコンバーター
XYレコーダ
腐食計

東京都目黒区祐天寺2-5-5
〒153
電話03-711-6656

'80 年秋季大会実行委員会

委員長	青柳　茂（東京工業大学）		
	相沢益男（筑波大学）		青木幸一（東京工業大学）
	伊藤公紀（東京大学）		市川英一（東京工業大学）
	大滝仁志（東京工業大学）		小山　昇（東京工業大学）
委員	小原聖事（東京工業大学）		岡田　勲（東京工業大学）
	神崎　愷（青山学院大学）		佐治哲夫（東京工業大学）
	菅　耕作（東京工業大学）		高木隆三（東京工業大学）
	徳田耕一（東京工業大学）		藤嶋　昭（東京大学）
	三田村孝（埼玉大学）		渡辺　正（東京大学）

電気化学協会 1980年秋季大会
講演要旨集

3,000円　送料 300円

昭和55年9月20日印刷
昭和55年9月25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