講演要旨集

電気化学協会

1981年・秋季大会

浦　和

電気化学協会 1981 年秋季大会

講 演 要 旨 集

昭和56年10月3日(土),4日(日)

埼 玉 大 学 工 学 部

(浦和市下大久保 255)

◇ 一般分野

工業物理化学 …………………………………………… 〈A会場〉

電気化学－基礎および応用 ……………………… 〈A・B・C会場〉

◇ 特定分野

1. 電　　析 …………………………………………… 〈C会場〉

2. プラズマ化学 ……………………………………… 〈C会場〉

3. 光電気化学 ………………………………………… 〈D会場〉

主催　電気化学協会

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 '81 年秋季大会プログラム

電気化学協会主催，同光電気化学懇談会，同低温プラズマ化学研究懇談会共催

1981 年 10 月 3 日（土），4 日（日）　　埼玉大学工学部講義管理棟（浦和市下大久保 255）

	第 1 日・10 月 3 日（土）	第 2 日・10 月 4 日（日）
A 会 場（51 講義室）	工業物理化学 AG101～AG124（9：00～18：00）	工業物理化学 AG201～AG209（9：00～12：00） 電気化学 AG210～AG216（13：00～15：20）
B 会 場（54 講義室）	電気化学 BG101～BG124（9：00～18：00）	電気化学 BG201～BG216（9：00～15：20）
C 会 場（56 講義室）	電析 C101～C104（9：00～11：00） プラズマ化学 C105～C114，CS（11：00～18：00）	電気化学 CG201～CG216（9：00～15：20）
D 会 場（55 講義室）	光電気化学 D101～D116（9：00～18：00）	光電気化学 D201～D214（9：00～17：00）
E 会 場	展示会・談話室	
F 会 場	ミキサー（18：20～19：30）	

一般分野（AG，BG，CG）：講演 15 分，討論 5 分　特定分野（C，D）：講演 20 分，討論 10 分　招待講演（CS）：60 分

―＜工業物理化学＞―

第 1 日・10 月 3 日（土）

〔**A 会 場**〕

（9：00～10：40）

AG101. イオン交換膜の面積と電気透析の限界電流
神奈川工試　川口明廣

AG102. 含水性セルロースアセテート膜におけるイオンの挙動　化技研，埼玉大工 °中根　堯，向　正夫

AG103. 有機溶媒電池用正極活物質としての黄鉄鉱
東芝総研化材研 °大崎隆久，山田修司，佐藤祐一，高村　勉

AG104. 高分子被覆膜電極の O_2 還元反応への応用
東京農工大工，早大理工，東工大総合理工 °小山　昇
沖　直人，大野弘幸，土田英俊，大貫由紀夫，松田博明

AG105. 電解重合被覆膜電極の作製と膜透過
東工大総合理工，東京農工大工，カリフォルニア工科大
°大貫由紀夫，小山　昇，大坂武男，松田博明

（10：40～12：00）

AG106. 高分子-キレート錯体修飾電極
東北大通研・工 °板谷謹悟，赤晴晴夫，外島　忍

AG107. 混合原子価錯体（プルシアンブルー）修飾電極（1）製法とレビュー　東北大通研・工 °板谷謹悟
柴山乾夫，赤星晴夫，外島　忍

AG108. 混合原子価錯体（プルシアンブルー）修飾電極（2）主にその構造　東北大通研・工 °板谷謹悟，外島　忍

AG109. 混合原子価錯体（プルシアンブルー）修飾電極（3）主にそのディスプレー素子への応用
第二精工舎，東北大通研・工 °安宅竜明
板谷謹悟，柴山乾夫，外島　忍

（13：00～14：40）

AG110. $LaCl_3$-KCl 2元系および $LaCl_3$-$CaCl_2$-NaCl 3 元系混合浴の表面張力　千葉大工 °五十嵐一男，持永純一

AG111. Li_3N-LiI-LiOH 系化合物の Li^+ 伝導性
日立マクセル技研，日立製作中研 °長井　竜
後藤　明，望月正司，大林秀仁，工藤徹一

AG112. 含水酸化チタンとストロンチウム塩との反応
横浜国大環境科研，原研 °木村公明，田川博章，藤野威男

AG113. チタン電極の水素吸収に及ぼす表面処理の効果
製科研　岡田達弘

AG114. DSA 型酸化物電極上での ClO^- のアノード酸化反応　同志社大工　田坂明政，°東城哲朗，賀屋雅詔，中村一郎

（14：40～16：20）

AG115. ニッケルおよびニッケルボライドアノード特性の FFT インピーダンス法による検討
早大理工　逢坂哲弥，直井勝彦，°永瀬幸雄

AG116. 2種のフッ化黒鉛 $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ の表面エネルギーと陽極効果　京大工　渡辺信淳，°大沢　登

AG117. ニッケルを電析した鉄の溶解と不働態
山口大工 °小倉興太郎，小林雅晴，河村義雄

AG118. 低温プロトン導電性材料の探索
九大総合理工 °小沢芳弘，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

AG119. 黒鉛層間化合物の合成と電気化学特性
京大工 °中島　剛，川口雅之，渡辺信淳

（16：20～18：00）

AG120. CVD 法による二硫化モリブデン（MoS_2）被膜の生成　京大工　渡辺信淳，°鄭　容宝

AG121. A型ゼオライトに固定化されたクリプトンの吸脱着特性　山梨大工　児島弘直，°小西　享，三宅通博，鈴木　喬

AG122. R SCN 融体の密度と屈折率測定（R＝Na, K, Rb, Cs）　千葉大工 °須田哲夫，五十嵐一男
佐々木義典，持永純一

AG123. アルカリ溶液におけるコバルト硫化物の酸素還元反応と反応機構　早大理工　逢坂哲弥，岩瀬嘉男，°市野敏弘

AG124. 人工ピット内のアルミニウムの腐食過程と溶液化学
山梨大工，昭和女子大 °初鹿敏明，鈴木　喬，早川保昌

第 2 日・10 月 4 日（日）

〔**A 会 場**〕

（9：00～10：20）

AG201. 塩化ジルコニウム（Ⅳ）からの窒化ジルコニウムの合成　埼玉大工 °神山美英，荒川敏彦，飯田武揚，三田村孝

AG202. 気相酸素分解による塩化アルミニウム（Ⅲ）からのアルミナの合成　埼玉大工 °荒川敏彦，小林隆昭
飯田武揚，三田村孝

AG203. WO_3 エレクトロクロミズム薄膜の着色過程とプロトンの拡散定数　東大生研 °会川義寛，田代勝美，鋤柄光則
AG204. WO_3 エレクトロクロミズム薄膜の消色過程とプロトンの易動度　東大生研 °会川義寛，田代勝美，鋤柄光則
(10：20～12：00)
AG205. 薄膜反応によるコバルトフェライトの合成
東工大総合理工 °山崎陽太郎，並河　建，佐藤　実
AG206. 二元蒸着法によるアモルファス Gd-Fe 薄膜の合成
東工大総合理工 °市川義明，山崎陽太郎
並河　建，佐藤　実
AG207. 蒸着金属薄膜の気相酸化による安定化ジルコニア薄膜の合成　東工大総合理工 °斎藤一郎，山崎陽太郎
並河　建，佐藤　実
AG208. レプリカ法による針状酸化鉄微粒子の表面形状の観察　東工大総合理工 °滝沢英明，並河　建
山崎陽太郎，佐藤　実
AG209. 液体窒素温度から高温まで測定可能な試料振動型磁力計の作製　東工大総合理工 °中村　淳，並河　建
山崎陽太郎，佐藤　実

――<電気化学―基礎および応用>――

第1日・10月3日（土）
〔**B　会　場**〕
(9：00～10：20)
BG101. 粒子分散系の壁面における濃度分極挙動
埼玉大工，化技研 °松本史朗，高沢雄次
向　正夫，中根　堯，吉溜　浩
BG102. エマルジョンの安定性とゼータ電位
埼玉大工 °外山千春，松本史朗，向　正夫
BG103. 銅・ベリリウム銅・アルミニウム・鉄・銅の電解質界面インピーダンスの周波数特性に及ぼす錯形成剤の影響
電々武蔵野研　矢野総一
BG104. 金属（鉄・ニッケル・クロム），半導体金属（シリコン・ガリウムヒ素・チタン）の電解質界面インピーダンスの周波数特性に及ぼす錯形成剤の影響
電々武蔵野研　矢野総一
(10：20～12：00)
BG105. 超低周波における拡散インピーダンス
東工大工 °伊藤幹郎，水流　徹，春山志郎
BG106. 圧電素子を用いる光音響分光法による電極表面の観測（II）　東大工 °益田秀樹，藤嶋　昭，本多健一
BG107. 電極表面吸着種のラマン散乱（1）カソード分極によるラマン強度の Quenching
東大工 °渡辺　正，柳原尚史，本多健一
BG108. 半導体トンネル電極順方向電流による再配置エネルギーの測定　東大生研 °小林健吉郎，会川義寛，鋤柄光則
BG109. フェロシアンの電解酸化に及ぼす磁場の影響
宇都宮大工 °高橋不二雄，酒井保蔵
(13：00～14：20)
BG110. ディスク状二重電極電解槽の等価回路成分の実験的検討　北大工 °佐々木健，石川達雄
BG111. 積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理（第2報）電極回転数および溶液循環速度の効果
北大工 °折田勝利，佐々木健，石川達雄
BG112. WO_3 電極膜の電気化学的挙動（1）平衡型セルのシミュレーション　第二精工舎 °垣内宏司，作原寿彦
岩田勝明，岩佐浩二
BG113. WO_3 電極膜の電気化学的挙動（2）EMF の測定
第二精工舎 °岩佐浩二，岩田勝明，作原寿彦，垣内宏司
(14：20～15：40)
BG114. 五酸化バナジウムの電極挙動（16）
慶大理工 °五味靖仁，美浦　隆，岸　富也，永井　隆
BG115. 水素貯蔵用合金上での水素発生反応
阪大工　田村英雄，岩倉千秋，°北村　透
BG116. 二酸化鉛陽極を用いるヨウ素酸塩の過ヨウ素酸塩への電解酸化　富山大工　西部慶一
BG117. NO_x の電気化学的還元
京大工・教養　小久見善八，°前田正宏，吉沢四郎，片桐　晃
(15：40～17：00)
BG118. Cu ad-atom 析出に伴う Pt (111)，(100)，(110) 面の水素波形の変化　山梨大工 °古屋長一，本尾　哲
BG119. Pt 単結晶の表面原子配列と反応性-エチレンの還元に対して　山梨大工 °古屋長一，本尾　哲
BG120. 酸素還元に対する Pt 電極上の ad-atom の効果と電気陰性度の関係　山梨大工 °志田幸二，本尾　哲
BG121. プロピレン還元に対する白金電極上の ad-atom の効果　山梨大工 °清水雅信，本尾　哲
(17：00～18：00)
BG122. ギ酸酸化に対する Pd 電極上の ad-atom の効果
山梨大工 °高橋　収，本尾　哲
BG123. HCHO 酸化に対するパラジウム電極の ad-atom の効果　山梨大工 °柴田正実，本尾　哲
BG124. Pt 単結晶の表面原子配列と反応性-ギ酸，メタノールの酸化に対して　山梨大工　古屋長一，°本尾　哲

第2日・10月4日（日）
〔**A　会　場**〕
(13：00～14：20)
AG210. レジストメトリーによる鉄不働態皮膜の還元挙動の解析　東工大工 °紀平　寛，水流　徹，春山志郎
AG211. ニオブ陽極酸化皮膜への Cl ドーピングと化学構造
東芝総研化材研 °木原森下泰周，加納二朗，高村　勉
AG212. リン酸-クロム酸系混合液中におけるアルミニウムの皮膜形成反応
東工大総合理工　小川正裕，秋山明胤，°佐治　孝
AG213. アルカリ溶液中における金属の陽極酸化（2）銀の酸化について　富山大工 °蓮覚寺聖一，中村優子，白鳥　一
(14：20～15：20)
AG214. 非水ギ酸中の鉄の腐食
東理大理工・理　関根　功，°大川秀樹，半田　隆
AG215. 回転スプリット・リング-ディスク電極を用いた Fe-Cr 合金の活性アノード溶解の研究―Cr 組成依存性
豊橋技大生産システム °奥山　優，川上正博，伊藤公允
AG216. 陽極酸化アルミニウム上への銅電析
東工大総合理工 °ファン・チュンタン，秋山明胤，佐治　孝
〔**B　会　場**〕
(9：00～10：20)
BG201. 原子的分散状態にある貴金属触媒への CO の吸着
山梨大工　渡辺政広，°本尾　哲
BG202. 原子的分散状態にある卑金属触媒への O_2，CO の吸着　山梨大工　渡辺政広，°本尾　哲
BG203. Rh 電極の CO 酸化能に及ぼす各種 ad-atom の

効果　山梨大工　°渡辺政広，本尾　哲

BG204．ad-atoms による貴金属電極の CO 酸化触媒能増大機構　山梨大工　°渡辺政広，本尾　哲

（10：20～12：00）

BG205．アントラセン-アントラセンラジカルアニオン間の電子交換反応の DMF 中における電気伝導に対する寄与　東工大工・総合理工　°菅　耕作，依藤　孝　佐治哲夫，青柳　茂

BG206．濃度ステップ定電位電解法によるジアゾ化反応速度の測定　埼玉工大還境　°内山俊一，武藤義一

BG207．エタノールの陽極酸化速度について　徳島大工　°松井　弘，寺沢敏夫，久野武夫

BG208．白金および水銀陰極でのピリジニウムイオン類の還元反応機構の相違について　熊本大工　°谷口　功，山口博子，安河内一夫

BG209．孤立オレフィン結合の電解還元に見られる二径路交換反応機構の検討（2）　室蘭工大，北大理　°冨士川計吉　稲川郁夫，嶋津克明，喜多英明

（13：00～14：20）

BG210．SPE 電解法を用いたニトロ化合物の還元　京大工　小久見善八，西尾晃治，°山下博也，吉沢四郎

BG211．メタノールの酸化に由来する水素電極（2）アルカリ溶液中でのメタノールの接触分解に関する触媒について　富山大工　°中村優子，蓮覚寺聖一，白鳥　一

BG212．水溶性コバルトポルフィリンの吸着膜上での酸素還元反応　阪大工　田村英雄，池田　修，°岡林克明

BG213．ヘミンのアルカリ溶液における電気化学的挙動　早大理工，日本女子大　逢坂哲弥，宮田順一　°江尻清美，中村節子

（14：20～15：00）

BG214．ジフェニルマレイン酸の電解還元機構の解析　東工大総合理工　°藤田玲子，関根太郎

BG215．シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸の電解還元機構の解析　東工大総合理工　°藤田玲子，関根太郎

BG216．白金陽極を用いたプロピオン酸塩水溶液の陽極反応における硝酸塩添加効果について　東工大総合理工　°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

〔C　会　場〕

（9：00～10：40）

CG201．アセトニトリル-水混合溶媒中における 2：1 電解質の電導度　埼玉大理　守永健一，°宮地　精

CG202．アセトニトリル-水混合溶媒中における 1：1 電解質の溶解熱（II）　埼玉大理　守永健一，°宮地　精

CG203．イオン交換膜電解透析による銅シアン錯体の濃縮　埼玉大工　°長谷川勲，加藤誠司，松本史朗，向　正夫

CG204．高粘性高分子水溶液中における強酸の電気伝導　理研，学習院大理　°高田定樹，高橋勝緒　磯野俊秋，玉虫伶太

CG205．膜電位に及ぼす高分子膜の表面修飾効果　筑波大物質工学　°相沢益男，碇山義人，豊島武博

（10：40～12：00）

CG206．異方性固体電解質の物性　埼玉大工　杉本光男，°高橋　順，平塚信之

CG207．異方性固体電解質の試作　埼玉大工，東京フェライト製造　杉本光男　°平塚信之，高橋　順，大内　弘

CG208．LiCl-KCl 融体中の酸素還元電極反応　東北大工，横浜国大工，フロリダ大　°内田　勇　仁木克己，H.A. Laitinen

CG209．高温低濃度塩化アルミニウム含有各種塩化物溶融塩からの揮発成分　北大工　味村彰治，近田昭一，°石川達雄

（13：00～14：20）

CG210．Mn 鉱石のアンモニウム・カルバメートによる抽出　長岡技大　田辺伊佐雄，°加藤善二，宇野孝洋，宮本信明

CG211．重質 $MnCO_3$ の酸化反応　長岡技大　田辺伊佐雄，°宇野孝洋，加藤善二

CG212．Al/FeS_2 型溶融塩電池の Al 極の開発（第2報）Al 極の電着性　東理大理工　°高橋節子，小浦延幸

CG213．Li 電池用 β-アルミナ正極材料の検討　電々茨城研　°桜井庸司，覚知正美，山路昭彦

（14：20～15：20）

CG214．メタノール減極用電極材料に関する研究　横浜国大工　°鈴井康彦，太田健一郎，高橋正雄

CG215．リン酸型燃料電池の放電特性（2）　三菱電機中研・神戸　°松本正昭，平田郁之　佐藤一直，三好英明

CG216．微生物電池の基礎的研究（第1報）　理研，ロンドン大　°田中和子，玉虫伶太　P.H. Bennetto, J.L. Stirling

――<電　　析>――

第1日・10月3日（土）

〔C　会　場〕

（9：00～10：00）

C101．無電解めっきにおける次亜リン酸のアノード酸化　東工大工　°若林　理，大野　湶，春山志郎

C102．定電位による銀の核発生と成長　東工大工　°ラム・チュー・ラン，大野　湶　佐治　孝，春山志郎

（10：00～11：00）

C103．定電位電析における形態不安定性に対する表面拡散の効果　職訓大　青柿良一

C104．スズ樹枝晶電析に及ぼす電解諸条件の影響　埼玉大工　°野口文雄，小林秀彦，飯田武揚，三田村孝

――<プラズマ化学>――

第1日・10月3日（土）

〔C　会　場〕

（11：00～12：00）

C105．芳香族炭化水素の高周波プラズマ反応と共存ガスの効果　埼玉工大工　°矢島竜彦，手塚　還，土屋敦彦

C106．高周波プラズマによる 1,4-ジエン系化合物の環化反応　北大工，ミネソタ大　°徳田昌生，杉野目浩　L.L. Miller

（13：00～14：30）

C107．低温プラズマによる PCB 分解　山梨大工　青山清文，松永和政，°平岡賢三

C108．メタンプラズマのラジカル分光　電通大　°奥津佳之，坂田　朗，和田節子　小針俊哉，新谷治生

C109．グロー放電プラズマ中での CS_2 および CO_2 の反応挙動　繊高研　広津敏博

(14：30～16：00)

C110. スチレンのプラズマ重合
日立製作生研 °小角雄一，鬼頭 諒

C111. シールドルーム中でのアルゴンアクターグロー
名城大理工 °森田慎三，石橋新太郎

C112. 高周波放電によるチタンの窒化反応
青山学院大理工 °松本 修，神崎 愷

(16：00～17：00)

C113. SiF_4 ガスによる Silicon の反応性イオンエッチング
東大工 °松本比呂志，菅野卓雄

C114. 固体シリコンの水素プラズマ処理により生成される微結晶性 Si-H 合金 阪大工，明電舎 °井村 健
平木昭夫，寺内 均，田代 衛，吉岡信行，羽場方紀

(17：00～18：00)

S1. Parameters Controlling the Structural Properties of Plasma-Doposited Films チューリッヒ大 S. Veprek

――<光電気化学>――

第1日・10月3日（土）

〔D 会 場〕

(9：00～10：30)

D101. 葉緑体-メチルビオロゲン系を用いる光電気化学電池による水の光分解 埼玉大工 °飯田武揚，塩沢寿夫
栗原邦彦，小林秀彦，三田村孝

D102. 葉緑体-メチルビオロゲン系光電気化学電池の光電流とその光化学系 I および II の活性
埼玉大工 °飯田武揚，塩沢寿夫，小林秀彦，三田村孝

D103. クロロフィリン/SnO_2 電極の光増感効果
筑波大物質工学 相沢益男，°篠原寛明，渡辺 滋

(10：30～12：00)

D104. テトラフェニルポルフィリン膜を被覆した *p* 型 GaP の光電極特性 阪大工 °塩田 久，米山 宏，田村英雄

D105. フタロシアニン分散膜光電池の作製条件の検討
繊高研 °南 信次，佐々木寛治

D106. クリスタルバイオレットおよびピナシアノール誘導体被覆電極の光電気化学的挙動
繊高研 °水谷文雄，佐々木寛治，津田圭四郎

(13：00～14：30)

D107. 鉛フタロシアニン蒸着膜電極上の光電極反応（1）水溶性有機物類を活性物質とする場合
電通大，お茶水女子大 °中田和夫，安永 均，前田候子

D108. 有機色素・還元剤・メチルビオローゲン系の光電子移動 筑波大化学 °三沢弘明，桜木宏親，徳丸克己

D109. キノン修飾および酸化処理したグラッシーカーボン表面化学種の光電気化学
東北大薬 藤平正道，°田崎誠亮，長 哲郎

(14：30～16：00)

D110. $Ru(bpy)_3^{2+}$ 修飾カーボン電極の光応答性
理研，東理大理工 °金子正夫，落合正久，山田 瑛

D111. 光フェントン反応（III）量子収率・生成物分布に及ぼす溶液組成因子 東北大薬 °藤平正道，佐藤義治，長 哲郎

D112. 半導体微粒子による光触媒反応の特徴と水素発生のメカニズム 分子研 °坂田忠良，川合知二，橋本和仁

(16：00～17：00)

D113. パルスレーザーを用いた半導体光触媒反応の動的研究
分子研 °橋本和仁，川合知二，坂田忠良

D114. H_2PC-PVK 膜の光起電力特性
都立大工 °志村美知子，馬場英夫

(17：00～18：00)

D115. ポリバナジン酸イオンの光電気化学
東工大資源研 山瀬利博，°梶 正史

D116. 極性溶媒中の準自由電子と溶媒和電子のエネルギー準位 東工大工 °播磨 裕，青柳 茂

第2日・10月4日（日）

〔D 会 場〕

(9：00～10：30)

D201. *n* 型ガリウムヒ素電極の光分解挙動に関する速度論的解析 東大工 °中林誠一郎，藤嶋 昭，本多健一

D202. *p*-GaP 光電極による CO_2 の光電気化学還元
名工大 °伊藤 要，太田宗司，飯田貴也，池田章一郎

D203. 酸化物表面皮膜を付与したシリコン半導体の光電気化学反応 早大理工 逢坂哲弥，菅原文雄
°北山博嗣，江尻清美

(10：30～12：00)

D204. 半導体ヘテロ接合電極（II） 九工大 野上暁一

D205. 三元化合物半導体の光電極反応
早大理工 °北原淑行，紙本嘉見，野沢裕樹，松村謙司
潘 性厚，伊集院八郎，三田洋二

D206. 焼成法で作成した多結晶 TiO_2 電極と電解質界面の状態 日本工大工 °鈴木敏正，謦田 昇

(13：00～14：30)

D207. *n* 型酸化チタン表面からの発光と水の光分解反応の機構 阪大基礎工 °津村 顕，中戸義礼，坪村 宏

D208. 半導体電極による水の光分野の素過程（II）RRDE による TiO_2 の光電極特性についての検討
電通大 °森崎 弘，矢沢一彦

D209. TiO_2 電極における表面傷の競走光アノード反応に対する反応選択性 阪大工 °小林哲彦，米山 宏，田村英雄

(14：30～16：00)

D210. 光電極反応に伴う TiO_2 電極表面の接触角や表面張力の変化 名工大，東大工 °加藤民彦，鈴木賢一郎
前川悦朗，藤嶋 昭，本多健一

D211. *n*-型半導体-銀イオン水溶液系の光化学反応-ZnO, TiO_2 の比較 京大工 °米沢義朗，種村初実
石野正人，羽田 宏

D212. 長波長光を透過する酸化鉄薄膜電極による水の光分解
阪大基礎工 °中戸義礼，長船晴夫，津村 顕，坪村 宏

(16：00～17：00)

D213. TiO_2 上での酢酸塩の脱炭酸反応-光触媒過程と電解反応過程の関連
阪大工，テキサス大 °米山 宏，A.J. Bard

D214. SiC など四族系半導体の光電極反応
東工大資源研 °井上 徹，山瀬利博

講　演　座　長

日	A 会場	
第1日・10月3日（土）	AG 101 AG 102 AG 103 AG 104 AG 105	板谷謹悟 (9:00～10:40)
	AG 106 AG 107 AG 108 AG 109	持永純一 (10:40～12:00)
	AG 110 AG 111 AG 112 AG 113 AG 114	中島　剛 (13:00～14:40)
	AG 115 AG 116 AG 117 AG 118 AG 119	田坂明政 (14:40～16:20)
	AG 120 AG 121 AG 122 AG 123 AG 124	小倉興太郎 (16:20～18:00)
第2日・10月4日（日）	AG 201 AG 202 AG 203 AG 204	山崎陽太郎 (9:00～10:20)
	AG 205 AG 206 AG 207 AG 208 AG 209	奥山　優 (10:20～12:00)
	AG 210 AG 211 AG 212 AG 213	関根　功 (13:00～14:20)
	AG 214 AG 215 AG 216	水流　徹 (14:20～15:20)

日	B	
第1日・10月3日（土）	BG 101 BG 102 BG 103 BG 104	渡辺　正 (9:00～10:20)
	BG 105 BG 106 BG 107 BG 108 BG 109	佐々木　健 (10:20～12:00)
	BG 110 BG 111 BG 112 BG 113	西部慶一 (13:00～14:20)
	BG 114 BG 115 BG 116 BG 117	古屋長一 (14:20～15:40)
	BG 118 BG 119 BG 120 BG 121	岩倉千秋 (15:40～17:00)
	BG 122 BG 123 BG 124	高橋不二雄 (17:00～18:00)
第2日・10月4日（日）	BG 201 BG 202 BG 203 BG 204	松井　弘 (9:00～10:20)
	BG 205 BG 206 BG 207 BG 208 BG 209	渡辺政広 (10:20～12:00)
	BG 210 BG 211 BG 212 BG 213	谷口　功 (13:00～14:20)
	BG 214 BG 215 BG 216	小久見善八 (14:20～15:20)

日	C	
第1日・10月3日（土）	C 101 C 102	青柿良一 (9:00～10:00)
	C 103 C 104	大野　湶 (10:00～11:00)
	C 105 C 106	平岡賢三 (11:00～12:00)
	C 107 C 108 C 109	徳田昌生 (13:00～14:30)
	C 110 C 111 C 112	井村　健 (14:30～16:00)
	C 113 C 114	森田慎三 (16:00～17:00)
	C－S	松本　修 (17:00～18:00)
第2日・10月4日（日）	CG 201 CG 202 CG 203 CG 204 CG 205	太田健一郎 (9:00～10:40)
	CG 206 CG 207 CG 208 CG 209	高橋勝緒 (10:40～12:00)
	CG 210 CG 211 CG 212 CG 213	内田　勇 (13:00～14:20)
	CG 214 CG 215 CG 216	菅　耕作 (14:20～15:20)

日	D	
第1日・10月3日（土）	D 101 D 102 D 103	金子正夫 (9:00～10:30)
	D 104 D 105 D 106	藤平正道 (10:30～12:00)
	D 107 D 108 D 109	坂田忠良 (13:00～14:30)
	D 110 D 111 D 112	南　信次 (14:30～16:00)
	D 113 D 114	水谷文雄 (16:00～17:00)
	D 115 D 116	飯田貴也 (17:00～18:00)
第2日・10月4日（日）	D 201 D 202 D 203	森崎　弘 (9:00～10:30)
	D 204 D 205 D 206	中戸義礼 (10:30～12:00)
	D 207 D 208 D 209	野上暁一 (13:00～14:30)
	D 210 D 211 D 212	米山　宏 (14:30～16:00)
	D 213 D 214	米沢義朗 (16:00～17:00)

―セッション チェアマン―

〈工業物理化学〉小浦延幸　〈電気化学〉内山俊一　〈電析〉青柿良一

〈プラズマ化学〉手塚　還　〈光電気化学〉藤嶋　昭

A　会　場

工業物理化学	AG 101～AG 124
〃	AG 201～AG 209
電 気 化 学	AG 210～AG 216

AG 101

イオン交換膜の面積と電気透析の限界電流

神奈川県工業試験所　　　　川口明廣

1 目的

溶液からイオン交換膜にイオンが移動する時，電圧が増すと限界電流が現われる。従来，溶液本体の流速を速くし限界電流を上昇させる方法がとられているが，[1] 処理水濃度が高くなり，余計なエネルギーが必要である．膜の出口部の電流流束に対し拡散流束の割合は，入口面積 a_{in} を増せば低下でき，さらに限界電流($I_{lim}=cDFa_{in}/[\delta(t_m-t_s)]$)も増大できるはずである．そこで，電流電圧曲線，溶液本体の流速，およびイオン移動量について検討した．

2 方法

フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドをガラス管中で縮合させた円柱状樹脂と薄膜状樹脂(Selemion CMV)をNaOHとHClで洗浄し，0.05M NaClと平衡状態にする．

電流電圧曲線を求める測定槽の電極はAg-AgCl，試料液は0.05M NaClとし，定電圧の下で電流が一定になった値を求めた．

流速の影響はその槽に通流部を設け，移動量の測定では定電流で一定時間電解した溶液をイオン交換クロマトグラフ法でCl^-を除去し，中和滴定で実際のNa^+移動量を求めた．

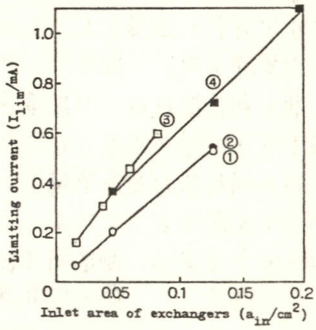


Fig.6 Relation between limiting current and inlet area of the membrane

①	Sheet	, Outlet area	; 0.0154 cm^2
②	"	, "	; 0.0452 "
③	Rod	, "	; 0.0154 "
④	"	, "	; 0.0452 "

3 結果

1) イオン交換膜を挿んだ時と挿まない時の同一電圧における電流値の繰返し誤差は，いずれも3%以内であり無視できる．

2) 限界電流と入口面積は出口面積によらず比例関係が見られ(Fig.6)理論的に説明付けられる．出口面積に対する入口面積の比は膜の形状や出口面積によらず約8倍以上で電流電圧曲線はほぼ一定となり限界電流は見られなくなる．

3) 入口面積と出口面積が等しい場合，流速が増すと限界電流は上昇する(Fig.7)．ところが，入口面積が大きく限界電流が見られなくなるところでは流速の影響を受けない．従って，従来に比べ流速を低下できる．

4) 円柱状樹脂を限界電流のなくなる入口面積にした時，輸率は電流によらず一定(0.95)で，時間当りの移動量は電流に比例する．

以上のことから，従来に比べ溶液の流速を低下させながら高い電流密度でイオンを移動できることがわかった．

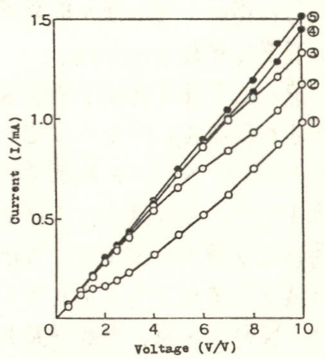


Fig.7 Influence of the flow rate on the electrodialysis at outlet area of rod 0.0154 cm^2

	Inlet area of rod	Velocity
①	0.0154 cm^2	0 cm/s
②	" "	4 "
③	" "	15 "
④	0.103 "	0 "
⑤	" "	15 "

(1) N.W. Rosenberg, C.E. Tirrell, Ind. Eng. Chem., 49, 780 (1957)

A. Kawaguchi

AG 102

含水性セルロースアセテート膜におけるイオンの挙動

化学技術研究所　　中根　尭
埼玉大学工学部　　向　正夫

1. 目的　　逆浸透膜等の含水性高分子膜における塩類の膜透過についてはすでに多くの研究があるが、その膜内におけるイオンの挙動についてはまだほとんど知られていない。そこで、このような含水性高分子膜の膜内におけるイオンの挙動に関する知見を得ることを目的として、アルカリハライド塩等の各種塩溶液に浸漬したセルロースジアセテート（CA）膜の電気抵抗を測定し、膜内でのイオン電導度についての検討を行った。

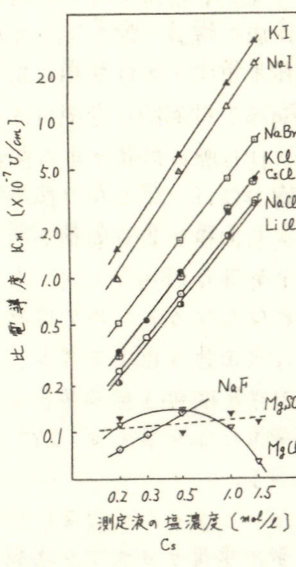
2. 方法　　CA膜は、Eastman社製セルロースジアセテート（E-398-3）の23.8 wt%アセトン溶液をガラス板上にキャストして乾燥することにより作成した厚さ約30 μmの均質膜を用い、80℃での熱水処理などあらかじめ所定の前処理を施してから使用した。

膜の電気抵抗は、所定濃度の塩溶液（測定液）に30時間以上浸漬して十分平衡に達した膜をガラス製の測定セルに装着し、その両面を測定液で満してから、その両端に設置した1対の円板状白金黒電極（いずれもφ20mm）間の電気抵抗をインピーダンスブリッジを用いて測定することにより求めた。電極間距離は80mmで、膜の有効面積は3.14 cm^2（φ20mm）である。測定周波数は、120〜3,000 Hzである。

3. 結果　　膜の比電導度κ_mと測定液の塩濃度C_s(mol/l)との関係を、下の図1に示す。アルカリハライド塩の場合には、塩濃度C_sが0.2〜1.5 mol/lの範囲では両者の対数値は一次の関係を示し、その傾きは陰イオンによってそれぞれ異り、F＜Cl＜Br＜Iの順に大きくなる傾向を示した。　二価イオンのマグネシウム塩の場合には、このような傾向を示さず、塩濃度C_sが増加しても膜の比電導度κ_mが逆に減少するなどの特異な挙動を示した。

膜の比電導度κ_mを測定液の当量濃度C_N(N)で除して求めた値$\Lambda_m K$（Kは塩の分配係数）は、塩濃度C_sが0.2〜1.5 mol/lの範囲ではC_sの平方根とほぼ一次の関係を示し、その傾きはNaFを除くアルカリハライド塩の場合には増加の傾向を、NaFやマグネシウム塩の場合には減少の傾向をそれぞれ示した。NaClのとき、その傾きは、膜内への塩の分配係数Kの変化率とほぼ一致した。

これらの事実から、膜内への塩の分配係数Kには塩濃度依存性があり、また、マグネシウム塩などの場合には、膜内における電離度αはかなり小さな値となり、膜内には未解離のイオン種がかなり存在するものと推定された。



（図1）

T. Nakane,　M. Mukai.

AG 103

有機溶媒電池用正極活物質としての黄鉄鉱

東芝総合研究所 ○大崎隆久，山田修司
佐藤祐一，高村勉

目的）小型電池の主流を占める銀電池，アルカリマンガン電池に代わる高エネルギー密度電池として，1.5V系リチウム電池の開発が進められている。本電池の正極活物質については既に多くの物質が報告されている[1]が，中でもFeS_2は理論容量（4468 mAh/cm³，894 mAh/g）が大きいため，非常に有望な物質である。本報告では正極活物質として，天然に広く産出する黄鉄鉱（主成分FeS_2）について検討した結果を報告する。

方法）試料として同和鉄粉(株)より購入した黄鉄鉱粉（純度94%）を用い，定量分析，熱分析，X線回折，カールフィッシャー滴定等により物性を調べるとともに，テフロンセル中にて放電性能を調べた。正極は空気中又は窒素中にて熱処理した黄鉄鉱粉を黒鉛導電材，テフロン結着材とともに混合，シート化して使用し，対極及び参照極として純度99.9%のリチウム板を，電解液としてプロピレンカーボネイトと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒に，過塩素酸リチウム1Mを溶解した液を用いた。

結果）試料黄鉄鉱粉は，空気中及び窒素中に於て380°C近辺までは安定であるが，それ以上の加熱では酸化，分解してしまう。また含有水分量は約0.56%であり，300°Cの加熱によってその80%以上が除去されることがわかった。

図は空気中あるいは窒素中において，温度をかえて熱処理を施した黄鉄鉱正極の放電特性を示したものである。空気中400°C処理を行ったものは電位も低く容量も極端に少ない。この場合，熱処理によってFeS_2は殆んどFe_2O_3に変化していることが，X線回折により確認された。次に300°C処理の場合には正極容量は400°C処理に比べて格段に大きくなるが，活物質利用率，放電々位は窒素中処理のものに比べ劣っている。X線回折の結果微量なFe_2O_3の存在が確認され，上記の原因はFeS_2粒子表面が低導電性のFe_2O_3で覆われているためと考えられる。一方窒素中処理の場合には処理温度の上昇に伴って硫黄が脱離し，FeSへと変化する。したがってその変化分に応じて正極容量が減少するが，300°C処理の場合にはそれらは殆んど無視でき，良好な特性を有する正極が得られた。

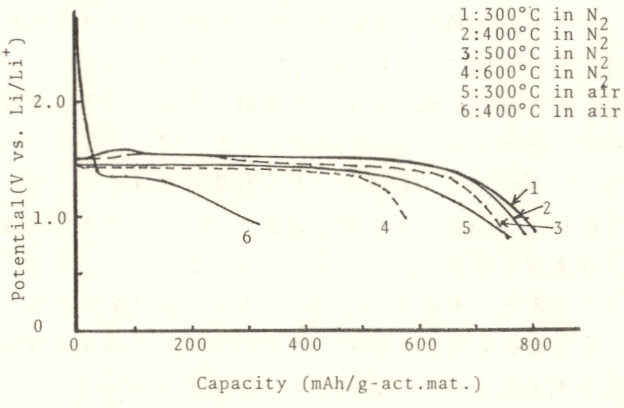


Fig.3 Discharge characteristics of pyrite heat-treated in N_2 or air
(i=170μA/cm²)

1) 池田，原，生川，中井戸，古川，第19回電池討論会講演要旨集 P58 (1979).

Takahisa Ohsaki , Shuji Yamada , Yuichi Sato , Tsutomu Takamura

AG 104

高分子被覆膜電極のO_2還元反応への応用

東京農工大・工 ○小山昇，早大・理工 沖直人，大野弘幸，土田英俊，
東工大・総理工 大貫由紀夫，松田博明

1. 目的　化学修飾電極の酸素還元反応への適用について，ポルフィリンやフタロシアニンなどの修飾電極を用いた例が良く知られているが，金属イオンを有しない有機化合物についての報告例はほとんどない。本研究では，ビオローゲン単位を持つ高分子を選び，これをポリマーコンプレックスとして高分子被覆電極を作製した。この電極の酸素還元反応に対する触媒作用をサイクリックボルタンメトリーおよび対流ボルタンメトリーを用いて検討した。

2. 実験　ポリ(キシリルビオローゲン)(PXV)は，逐次メンシュトキン反応により合成した。平均分子量は約7500であった。ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム)(PSS)は，$K_2S_2O_8$を重合開始剤として60℃で5時間，スチレンスルホン酸を重合して得た。平均分子量は，50000であった。既知量のPXVとPSSの溶液をbasal plane pyrolytic graphite(BPG)電極表面に滴下し，ポリイオンコンプレックス膜を作製した。

3. 結果　図1はPXV−PSS被覆電極と未被覆電極の酸素還元反応に対する対流ボルタングラムの違いを表わしており，その半波電位値($E_{1/2}$)は，被覆電極を使用した時，−0.40ボルト対飽和カロメル電極であり170mV正側にシフトしており，被覆膜は触媒能を持っている。一般に，未修飾カーボン電極を使用した時，酸素の還元は2電子還元反応でありH_2O_2を生成し，$E_{1/2}$に対するpH依存性はなく，$O_2 + e^- \rightleftarrows O_2^-$が反応律速段階と信じられている。しかし，本実験の様に緩衝剤を使用した時，図2からわかる様に，$E_{1/2}$はpHに依存してほぼ直線関係を満足し，その傾きは−60mV/pHであり，$O_2 + H^+ + 2e \rightleftarrows HO_2^-$ ($\alpha \fallingdotseq 0.5$)が律速段階と仮定して理解できる。一方，被覆電極を用いた場合には，$E_{1/2}$はpHによらず一律に−0.40V vs. SCEであり，還元波のlog-plotは直線関係を満足し，その傾きは76mV/decadeであった。通常，ビオローゲンの第1還元波は，可逆波と考えられ59mVの値が期待されるので，約17mVの相違は，電極とPXV−PSS膜との間の電子移動反応(いわゆる電極反応)，もしくはPXV−PSS膜中の電子移動反応が幾分遅いことに寄因していると考えられる。

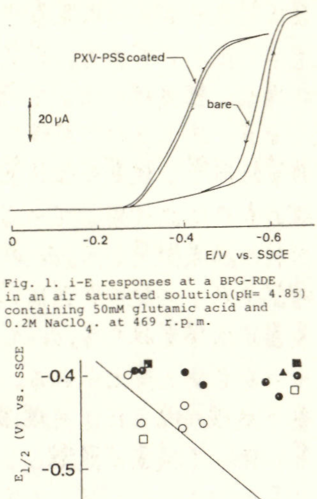


Fig. 1. i-E responses at a BPG-RDE in an air saturated solution(pH= 4.85) containing 50mM glutamic acid and 0.2M $NaClO_4$. at 469 r.p.m.

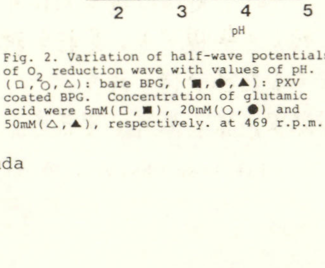
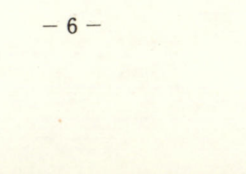


Fig. 2. Variation of half-wave potentials of O_2 reduction wave with values of pH. (□,○,△): bare BPG, (■,●,▲): PXV coated BPG. Concentration of glutamic acid were 5mM(□,■), 20mM(○,●) and 50mM(△,▲), respectively. at 469 r.p.m.

被覆電極を使用した全電極反応機構を模式図で示すと，右図の様に表わすことができる。



N. oyama, N. oki, H. ohno, E. tsuchida, Y. ohnuki and H. matsuda

AG 105

電解重合被覆膜電極の作製と膜透過

東工大・総合理工　○大貫由紀夫
東京農工大・工　小山　昇
東工大・総合理工　大坂　武男
東工大・総合理工　松田　博明

(1) 目的　機能性をもたせた化学修飾電極に関する基礎及び応用研究が数多く報告されてきている[(1)]。電解重合反応により電極表面を化学修飾する方法は，一様で機械的に強い被覆膜を作製でき[(2)]、この被覆膜電極は水素イオンに対してポテンシオメトリックな応答をすることがわかってきている。このpHセンサーは微小化ができるなどガラス電極よりすぐれたいくつかの特徴があり，新しい型のセンサーとしての可能性を持っている[(3)]。本研究では、この応答の機構及び応答に対する被覆膜の特性を反応論的立場から明らかにする。

(2) 実験　回転白金円板電極をシリコンカーバイト紙及びアルミナ粉末(0.3μm)で研摩し、洗浄後，酢酸緩衝溶液中で電位走査して活性化する。このように表面処理を施した白金電極表面上で、フェノール及び芳香族アミン類等を電解重合させて電解重合被覆膜電極を作製した。使用した試薬，溶媒，また重合生成物は右表1のように略式化して示した。

Table1

Monomer	Solvent	Produced polymer
Phenol	Methanol	Polyphenyleneoxide(PPO film)
Aniline	Acetonitrile	Polyaniline(PA film)
1,2-diaminobenzene	Water	Poly(1,2-diaminobenzene)(PDB film)
4,4'-diaminodiphenylether	Acetonitrile	Poly(4,4'-diaminodiphenylether)(PDDE film)

(3) 結果及び考察　電解重合被覆膜電極を用い、水素気流下で溶液中の水素イオン濃度を変えて平衡電位(E_{eq})を測定した結果，pHに対するE_{eq}のプロットは60[mV/pH]の傾きをもつ直線関係を満足した。平衡電位の値は異なるが、同様の相関性は開放系及び酸素気流下の試料溶液でも得られた。被覆膜電極のこのような挙動を明らかにするために、水素イオンの被覆膜透過機構を対流ボルタンメトリーによって調べた。水素イオンの還元反応についての対流ボルタモグラムから得られた限界電流の逆数($1/i_{lim}$)と回転数の平方根の逆数($1/\sqrt{\omega}$)との関係は切片をもつ直線となり、被覆膜中の物質移動過程を全電極反応過程から分離して見積もれることがわかった。またこの直線の傾きから得られた溶液中の拡散係数は、被覆されていない白金円板電極により得られたそれとほぼ一致した{$D=(1.5\pm0.4)\times10^{-4}$[cm²/s]}。ＰＰＯ，ＰＡ被覆膜電極を用いた場合、Fe^{2+}_{aq}イオンの共存によってpHに対する平衡電位応答が妨害されたが、ＰＤＢ，ＰＤＤＥ被覆膜ではその妨害がみられなかった。遷移金属イオン種が平衡電位の応答を妨害するのは、そのイオン種の膜透過に関係しているからであると考えられる。図-1、表-2に種々のイオン種の被覆膜透過の有無を対流ボルタンメトリーによって調べた結果を示した。

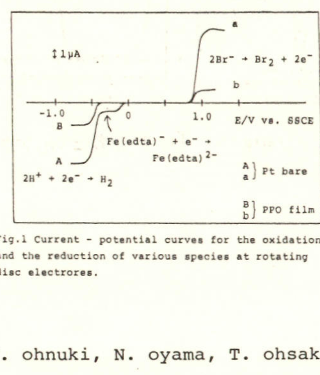


Fig.1 Current - potential curves for the oxidation and the reduction of various species at rotating disc electrores.

Table 2. Permeability of redox species.

Monomer	redox species in solution				
	Hydrogen ion	Bromide ion	Fe^{2+}aqua ion	$Fe(edta)^-$	$Fe(CN)_6^{3+}$
Phenol	○	○	○	—	—
Aniline	○	○	○	—	—
4,4'-diamino-diphenylether	○	○	—	—	—
1,2-diamino-benzene	○	○	—	—	—

—:non permeable　○:partially permeable

(1) 電気化学 49，396 (1981)
(2) F. Bruno at. al. Electrochimica Acta. 22，451 (1977)
(3) 第30回高分子討論会予稿集 (1981年 10月 東京農工大)

Y. ohnuki, N. oyama, T. ohsaka and H. matsuda

AG 106

高分子ーキレート錯体修飾電極

(東北大通研・工) ○板谷 謹悟, 赤星 晴夫, 外島 忍

目的) 我々は前報において, 三次元架橋したポリバイオロジン薄膜修飾電極の製法及びその電気化学を報告した。[1,2] ここでは, 各種遷移金属と非常に強い錯体を作る事で知られている, bathophenanthroline (disulfonic salt) リガンド修飾電極の製法を述べ, その分光電気化学を検討する。[3]

方法) bathophenanthroline disulfonic acid (sodium salt); ($BPS^{2-}Na_2^{+}$) と各種カチオン性ポリマーから得れる不溶性高分子錯体を, 三元溶媒からスピンコーテング法により電極 (Pt, GC, SnO_2) 上に成膜した。膜厚は回転数により 500 Å ~ 5000 Å とした。

結果) 得られる高分子錯体修飾電極を Fe^{2+} の含む溶液中に浸析又は連続スキャンすると電極表面は $Fe^{2+}(BPS^{2-})_3$ 錯体生成を示す赤色となる。その薄膜中の構造は, Fig.1 の様に推定される。Fe^{2+} と BPS^{2-} から生成される赤色錯体の分子吸光係数は非常に大きく, 1000 Å 程度の薄膜でも相当濃い赤色である。

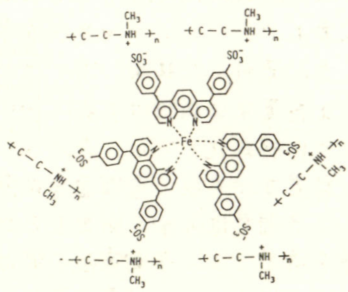


Fig.1 薄膜構造

この電極の 1 M KCl, 0.1 M HCl 中のボルタモグラムは Fig.2 に示されている。$\Delta E_{pc,a}$ は 100 mV と比較的大きいが, 非常に対称性の高いボルタモグラムであり, 電位掃引速度 1 V/s 程度まで i_p は v に比例する。この事は, 薄膜中の電子移動が非常に速い事を示している。

Fig.2 に示した波は, BPS^{2-} リガンドに配位した $Fe^{2+/3+}$ の電子移動によるものであり, この反応と同時に電極表面は赤 ⇄ 無色(うすい青)となる。

Fig.3 には定電位ステップと同時測定した吸光度の変化を示している。応答速度は 100 mS 以下である。

以上述べた事は, この系の一つの応用であるクロミズムとしての要求を満足するものであり, 寿命等の検討が必要である。

又 BPS^{2-} リガンドは上述した様に他の遷移金属とも強い錯体を作る。分析化学用センサー, 発光系, 電極触媒等に興味がもたれる。

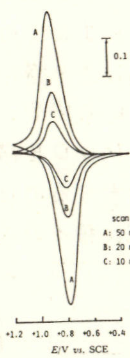


Fig.2 CV曲線

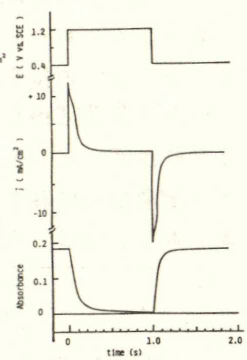


Fig.3 定電位ステップ応答

文献) 1, Akahoshi, H.; Toshima, S.; Itaya, K., J. Phys. Chem., 1981, 85, 818. 2, 板谷, 栄山, 外島, 電気化学, 1981, 49, 400. 3, Itaya, K.; Akahoshi, H.; Toshima, S., J. Electrochem. Soc., 1981.

K. Itaya, H. Akahoshi, and S. Toshima

AG 107 混合原子価錯体（プルシアンブルー）修飾電極

(1) 製法とレビュー

（東北大通研・工）

○板谷謹悟，柴山乾夫，赤星晴夫，外島忍

目的） 非常に古くから知られている青色顔料, Prussian blue,(PB), 薄膜の製造方法とその電気化学を述べ様とするものである。 PBとは Fe^{3+} と $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ 溶液の混合から，ただちに得られる青黒色沈澱であり[1], Turnbull's blue,(TB), は Fe^{2+} と $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ 溶液の混合による同色の沈澱を示すものである。 その他に Prussian white,(PW), は Fe^{2+} と $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ の混合による白色沈澱であり, Berlin green は Fe^{3+} と $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ 溶液の混合から数時間から数十時間にわたって析出する緑色沈澱物を示す。 上記4種の沈澱物は，いずれも，格子定数約 10.5 Å の面心立方格子で，2ケの鉄イオンを CN^- がブリッジした構造である。(Fig.1) PBとTBは等電子構造を有する同一物質である。 その組成は，2つ提出されているが，現状では "water insoluble PB" としての $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ とされている。 すなわち，その三次元結晶中の鉄イオンは，高スピン側が三価であり，低スピン側が二価として，交互に配列した，いわゆる混合原子価錯体である。 その可視部に示す強い吸収帯は鉄イオン間の電荷移動 $Fe^{3+}\cdots NC\cdots Fe^{II} \rightarrow Fe^{2+}\cdots NC\cdots Fe^{III}$ により説明されている。

上述した溶液の混合の中で，Fe^{3+} と $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ とは混合と同時に赤褐色の透明溶液を与え，この溶液中で電解法によりPB等を電極表面に析出させ様とするものである[2-5]。

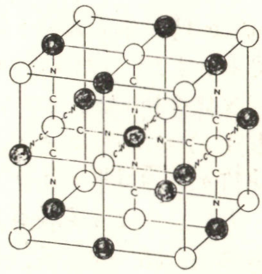


Fig.1 Prussian blue の結晶構造

結果） 上記溶液中で定電流電解法 ($1\mu A/cm^2 \sim 100\mu A/cm^2$) により析出した青色薄膜 ($SnO_2$上) の 1 M KCl (pH 4.0) 中のボルタモグラム及びクーロメトリーを Fig.2 に示した。 青色薄膜は 0.2 V vs SCE の還元波（ほぼ完全対称）により透明に，0.9 V vs SCE の酸化波により，薄いグリーンとなる。

0.2V の酸化・還元波は対称性が良い。この波は，上述の組成式を仮定すると，

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \rightarrow K_4Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \quad \cdots(1)$$

となり，0.9V の波は

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 - 3e^- + 3A^-(\text{アニオン}) \rightarrow Fe_4^{3+}[Fe^{III}(CN)_6A^-]_3 \quad \cdots(2)$$

となる。

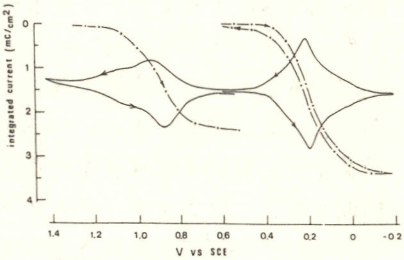


Fig.2 3.2 mC を有する PB/SnO_2 の CV 曲線 (—) 及びクーロメトリー (-·-).
溶液；1.0 M KCl (pH 4.0)

文献） 1, 総説として, Robin, M.B.; Day, P., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1967 10, 247. 2~5, J. Electrochem. Soc.; J. Applied phys.; J. Am. Chem. Soc., accepted for publication (1981).

K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, and S. Toshima

AG 108 混合原子価錯体(プルシアンブルー)修飾電極

(2) 主にその構造

(東北大通研・工) ○板谷謹悟, 外島忍

目的) 前述した電解法による青色薄膜, あるいはNeff等によって報告された無電解析出法によって得られる"物質"[1]の構造を検討する事は, 電気化学挙動を説明する上で重要である。電子スペクトル, 電子分光法(ESCA, Auger), 元素分析, X線分析, Mössbauerスペクトル等により検討を行った。

結果) SnO_2上に成膜された析出物の in situ な吸収スペクトルを各電位で求めたものをFig. 1に示した。[2] 0.6 V vs SCEで得られるスペクトルはPrussian blue (PB) コロイド溶液のそれと同一であり, 電解成膜は0.6 VでPB状態である。その還元生成物である-0.2 Vのスペクトルは, 可視部に吸収帯を有しない。1.35 Vで得られたスペクトルはBerlin green (BG) のものと思われるが, 770 nmの弱い吸収帯は帰属が容易でない。X線分析によって, PB薄膜は多結晶体であり, 格子定数は約10.5 Åである。ESCA, Auger分光法及び元素分析から薄膜中にはカリウムイオンが存在しない事が判明した。以上の実験事実より, 本法で得られた薄膜は"water insoluble PB", $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$と思われ, "water-soluble PB", $KFe^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]$ではない。

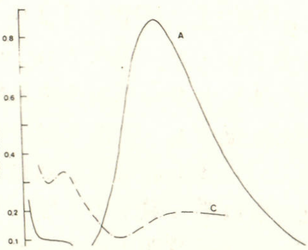


Fig. 1 10.5 mC を有する PB/SnO_2 の吸収スペクトル[2)]

A; at 0.6 V vs SCE.

B; at -0.2 V

C; at 1.35 V

PBの還元波は上の構造を仮定すると, 高スピン側の鉄すなわち, Fe^{3+}の還元であり, +0.9 Vの酸化は低スピン側の$Fe^{II}(CN)_6$となるが, この電位は溶液内酸化還元電位との単純な比較からは, 異常な値と思われる。$Fe^{3+/2+}$, $Fe^{III/II}(CN)_6^{3-/4-}$の$E_0'$は0.1 M KCl + 0.01 M HCl中で0.5 V及び0.2 V vs SCEである。この問題の為に著者等はMössbauerスペクトルの in situ 測定法を開発し, ^{57}Fe enriched試料を用い, +0.6 Vと-0.2 V vs SCEでの薄膜のスペクトルも得た。[3] 結果は, 0.2 Vの波は完全に高スピン$Fe^{3+/2+}$によるものであり, 定量的に進行していると判明した。以上より, 0.2 Vの還元波及び酸化波は

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \rightleftharpoons K_4Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$$

と思われる。

文献) 1, Ellis, D.; Eckhoff, M.; Neff, V.D., J. phys. chem., 1981, 85, 1225. Neff, V.D., J. Electrochem. Soc., 1978, 125, 886. 2) Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S., J. Am. chem. soc., will be published. 3) Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S.; Shinohara, M., J. Am. chem. soc., will be published.

K. Itaya, and S. Toshima

AG 109

混合原子価錯体(プルシアンブルー)修飾電極
(3) 主にそのディスプレー素子への応用

(第二精工舎,東北大通研・工)°安宅龍明,板谷謹悟
柴山乾夫,外島忍

目的: 混合原子価錯体の一つであるプルシアンブルー(PB)修飾電極が,エレクトロクロミックディスプレー(ECD)用の表示電極として,どのような電気化学特性を示すか調べた。

方法: 電極基板材料として,白金(Pt)と透明電極(SnO_2)を用い,これら基板上に電気化学的手法によりPB被膜電極を形成しテスト電極とした。(製法については,講演AG107参照) 測定は飽和甘汞電極(SCE)を参照電極とした三電極式の電解槽を用いた。電気化学的な測定により,電解質カチオン,pH,応答速度およびサイクル寿命の検討を行った。また,同時に表示電極の着消色時における吸収スペクトルの測定も行い,表示に必要な電荷量を求めた。

結果: (1) 電解質としてのカチオンの影響

支持電解質として,HCl,LiCl,NaCl,KCl,RbCl,CsCl,NH_4Cl,$BaCl_2$およびTEAPを用い,被膜内に安定に出入できるカチオンを調べたところ,K^+,Rb^+,Cs^+およびNH_4^+イオンが適当であることが分った。これらイオンの水和イオン半径とPB結晶のボトルネックの大きさとはよい対応関係があった。(図1)

(2) 電解液のpHの影響

支持電解質として,1M KCl水溶液を用い,HClによりpHを種々変化させ,PB被膜電極のサイクル試験を行ったところ,安定に駆動できるpH領域は3~5の範囲にあることが分った。これより酸性側ではH^+イオンの被膜への侵入により,これよりアルカリ側では被膜の溶解により,安定に駆動することはできなかった。(図2)

(3) 応答速度

面積3mm²の白金ディスク上に形成したPB被膜電極(電荷密度は6mC/cm²)は,+0.6↔−0.2V vs. SCEの電位ステップで,50mS以下の応答速度であった。

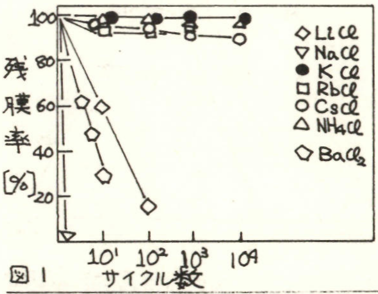


図1

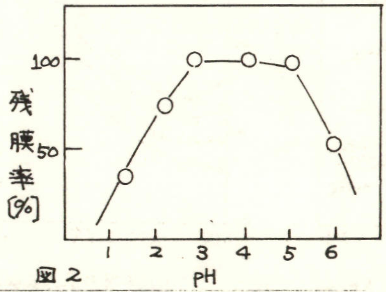


図2

T. ATAKA, K. ITAYA, M. SHIBAYAMA, S. TOSHIMA

AG 110

$LaCl_3$-KCl 2元系および $LaCl_3$-$CaCl_2$-NaCl 3元系混合浴の表面張力

千葉大学工学部 ○五十嵐一男 持永純一

1. 目的　$LaCl_3$-KCl 2元系および $LaCl_3$-$CaCl_2$-NaCl 3元系混合浴の表面張力を測定したので報告する。

2. 方法　$LaCl_3$ は99.9%の La_2O_3 に理論量の2.5倍の NH_4Cl を加え，減圧下350℃で90分反応後，混合物中に残っている過剰の NH_4Cl を昇華させ，さらに溶融固化して調製した。この粗塩化物を約1000℃，10^{-3} torrの減圧下で昇華精製し試料として用いた。NaCl，KCl，および $CaCl_2$ は，それぞれの融点下50℃位い温度で7～8時間脱水して用いた。表面張力は最大泡圧法により測定した。気泡は，1000℃に加熱したTiスポンジを通して精製したアルゴンガスをPt-Rh(10%)合金キャピラリーを用いて生成させた。最大泡圧は恒温水槽内にセットしたマノメーターで測定した。表面張力の算出にはSchrödingerの式を用いた。

3. 結果　$LaCl_3$-KCl 2元系混合浴の表面張力の温度変化を図1に示す。表面張力は各組成とも温度の上昇とともに直線的に減少した。図中の○印は実測値であり，実線は最小自乗法により整理した結果である。$LaCl_3$-KCl系混合浴の800，850，900および950℃における表面張力の組成依存性を図2に示す。950℃における表面張力は $LaCl_3$ 濃度の増加にしたがって増加するが，900℃以下では約30mol% $LaCl_3$ まで表面張力は減少し再び増加した。これは図1から明らかなようにKCl浴と $LaCl_3$-KCl混合浴の間で表面張力の温度依存性が大きく変化していることによる。これと類似の傾向が $LaCl_3$-NaCl系混合浴の表面張力の組成依存性についても認められた。しかしながら $LaCl_3$-$CaCl_2$ 系および $CaCl_2$-NaCl系混合浴の表面張力の組成依存性はこのような挙動を示さなかった。$LaCl_3$-$CaCl_2$-NaCl 3元系混合浴の900℃における表面張力を図3に示す。3元系の表面張力は20mol% $CaCl_2$ 付近まで大きな変化を示さないが，それ以上の濃度では $CaCl_2$ の濃度の増加にしたがって増加することが認められた。

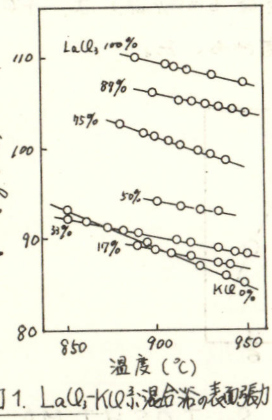


図1. $LaCl_3$-KCl系混合浴の表面張力

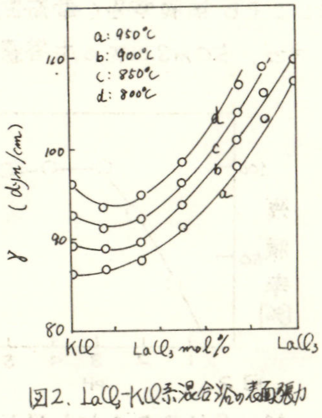


図2. $LaCl_3$-KCl系混合浴の表面張力

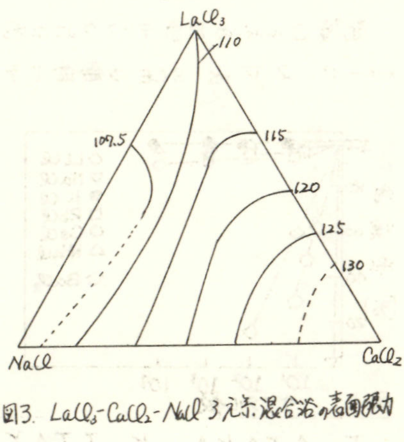


図3. $LaCl_3$-$CaCl_2$-NaCl 3元系混合浴の表面張力

K.igarashi , J.mochinaga

AG 111

Li_3N-LiI-LiOH系化合物のLi^+伝導性

日立マクセル(株)技術研究所 °長井 龍・後藤 明・望月 正司
(株)日立製作所 中央研究所 大林秀仁・工藤 徹一

1. 目的 室温において高Li^+伝導性を示す固体電解質材料の探索は、高エネルギー密度・長期信頼性を有するLi固体電解質電池の実現を目的として近年とくに活発となっている。演者らはLi_3N-LiI系の化合物について組成とイオン伝導率の関係を検討した。その結果Li_3N-LiI系の2種の安定組成であるLi_7N_2IとLi_5NI_2の結晶構造がかなり広い組成範囲で安定であること。またLi_5NI_2は陰イオンの配置が、Ag^+の高イオン伝導体であるα-AgIに類似であることを報告した。[1] 今回はさらにイオン伝導率を改善することを目的としてLi_3N-LiI系化合物の陰イオンの一部をOH^-イオンで置換したLi_3N-LiI-LiOH 3元系化合物の組成とイオン伝導性について検討した結果を報告する。

2. 方法 原料には、Li_3N(99%, 三津和化学)、無水LiI(>99%, 日本アルファ化学)、LiOH(特級, 関東化学)を用いた。LiOHは$LiOH \cdot H_2O$をN_2ガス流通下で、300°C, 10時間脱水処理をして作製した。試料は所定量秤取・混合した原料を50MPaで加圧成型し、N_2ガス流通下で370~550°C, 15時間の熱処理をして合成した。合成試料の同定は、Debye-Scherrer法で行った。伝導率はφ10×t2mmの焼結体に、蒸着Ag電極を付けた試料で1kHzの交流インピーダンス測定から求めた。分解電圧は同様試料の両端に0.1mV/sの速度で印加電圧を走査し、流れる電流の立ち上る電圧から求めた。

3. 結果 X線回折の結果Li_3N-LiI-LiOH 3元系化合物は、Li_3N-LiI 2元系化合物に類似の構造を持ち、Li_7N_2I, Li_5NI_2型の結晶構造がLiOHの添加量が約40m/oまで保持されることがわかった。図にLi_5NI_2型の化合物のLiOH添加量とイオン伝導の関係を示す。図から伝導率はLiOH添加とともに増加し、モル比(1:2:0.77)の組成で$1 \times 10^{-1} S \cdot m^{-1}$の最大値を示す。添加量がさらに増加すると伝導率は減少する。また伝導の活性化エネルギーは上記組成で最小値を示す。これに対しLi_7N_2I型の化合物の伝導率はLiOHを添加してもほとんど変化はみられない。電位走査法による電流-電圧特性の測定からLi_7N_2I型, Li_5NI_2型とも1.5~1.6Vで電流の立ち上りが観測された。

本研究によりLi_5NI_2型の結晶構造は、陰イオンの一部をOH^-で置換することにより約2桁の伝導率向上を示すことがわかり、さらに他種イオン置換の検討が期待される。

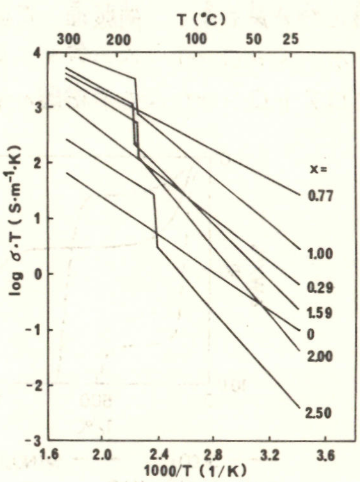


図 Li_3N-LiI-LiOH(1:2:X)のlogσ·T vs. T

文献 1) 大林秀仁, 工藤徹一, 後藤 明, 長井 龍, 電気化学第48回大会講演要旨集 P191 (1981)

R. nagai, A. gotoh, S. mochizuki, H. obayashi, T. kudo

AG 112

含水酸化チタンとストロンチウム塩との反応

横浜国立大学環境科学研究センター　°木村公明　田川博章
日本原子力研究所　藤野威男

〔目的〕　高レベル放射性廃棄物の固化処理の1つとしてセラミック化の方法がある。セラミックの基体にチタン酸塩を選定し研究を進めているが、核分裂生成物の中には揮発性物質も含まれるので、化学反応性の高い出発物質を使うことが望ましい。そこで本研究では半減期の長いストロンチウム（^{90}Sr：28.6年）に焦点を絞り、ストロンチウムの炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩と含水二酸化チタン$TiO_2 \cdot H_2O$との反応挙動を調べた。チタン酸塩の生成、反応性の比較には熱重量分析法、X線回折法を用いた。

〔方法〕　ストロンチウム塩と含水二酸化チタンをモル比で1：1に混合し、直径7mm厚さ約5mmの円筒型ペレットに加圧成型したものをTG用の試料とした。これを100ml/分の空気または炭酸ガス、窒素ガス気流中で室温から1000℃まで加熱した。昇温速度は5℃/分とした。熱天秤にはCahn 2000自動電気天秤を用いた。

〔結果〕　図1に含水二酸化チタンとストロンチウムの炭酸塩，硝酸塩、水酸化物との反応のTG線図を示す。炭酸塩では780℃から反応が始まり、1000℃においてもまだ終了しない。硝酸塩では540℃から反応が始まり、680℃で終了する。水酸化物では440℃から反応が始まり、510℃で終了する。図2に含水二酸化チタンとストロンチウムの酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩との反応のTG線図を示す。3者とも脱水に続き、ストロンチウム塩が炭酸ストロンチウムに変化し、780℃付近からこの炭酸ストロンチウムと含水二酸化チタンとの反応が始まる。要約すると、含水二酸化チタンとストロンチウム塩との反応性は、水酸化物が最も高く、硝酸塩、炭酸塩の順に下がる。有機酸塩では炭酸塩となってから反応する。ストロンチウムの含水二酸化チタンによるセラミック化処理において、反応性の点ではストロンチウムを有機酸の形にするのは好ましくないことがわかる。

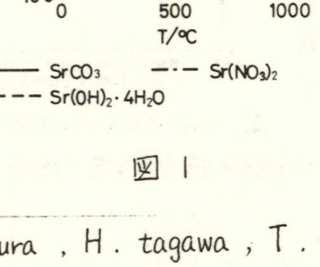


図1

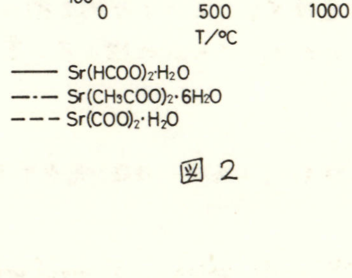


図2

K. kimura , H. tagawa , T. fujino

AG 113

チタン電極の水素吸収に及ぼす表面処理の効果

製品科学研究所　岡田　達弘

1. 目的　近年、水素貯蔵用材料として金属または合金の水素化物に対する関心が高まっており，例えばチタンをベースとした合金Ti−Fe，Ti−Mnなどが開発されている。ところでチタンを酸溶液中でカソード分極すると表面から内部へ水素化物が形成され，その成長速度は分極初期または温度の高い場合には時間に対し直線則が成立つと報告されている。これは与えられた条件下でチタンの水素吸収速度が表面反応律速であることを示しており、従って適当な表面処理によりチタンの水素吸収速度を高めることができると考えられる。本研究ではチタンに種々の金属による被覆処理を施し，カソード分極時の水素吸収速度に及ぼす影響を調べることを目的とした。

2. 方法　板状チタンをエメリー紙で研磨し，脱脂後片面にAu，Pd−Au合金，Ni，Fe，Pbを被覆し真空中700°Cで1時間熱処理を行なった。これにチタン枝をスポット~~鎔接~~してリード線とし，さらに試料面1×2cm²を残してシールし電極とした。溶液は1N H_2SO_4を25°Cで窒素置換して用いた。ガルバノスタットによるカソード分極後の試片の吸収水素量測定，Auger電子分光法およびX線回折などによる表面分析を行なった。

3. 結果　被覆処理しないチタンに種々の電流密度において3.6 coulomb/cm² の電気量のカソード電流を流し，吸収水素量の測定結果から水素吸収に対する電流効率 η_H を求めたところ $I=5\times10^{-4}$ A/cm² 付近で η_H は最大値22%を示した。次にこの電流密度において各金属による被覆処理を施した試片に上記電気量のカソード電流を流し η_H を比較したのが表1である。表にはカソード分極曲線のTafel勾配，Auger定量分析による表面および深さ方向分析(Ar^+スパッタによる)の酸素濃度の最大値をも示した。またX線回折の結果から，Ni，Fe，Pb 被覆熱処理した試料ではチタンとの合金化により新たな表面層が形成されていることがわかった。カソード分極時の電極電位の定常値を表に示したが，η_H がチタンより高い試料では電位の定常値が−0.7Vより正の値をとることがわかる。以上の実験結果から次のようなことが結論づけられた。

(1)、Au被覆試料はチタンの表面酸化物層の形成を抑え，水素吸収速度を増大させた。

(2)、Ni，Fe 被覆試料は表面に原子状水素を吸着し易く，そのためにチタン中への水素吸収を促進したが，Pb 被覆試料は逆の効果を示した。

(3)，カソード分極時の過電圧が高くなり，原子状水素の表面被覆率 θ_H が増大し過ぎると水素ガス発生反応が支配的となり，η_H は減少した。

Deposited material	η_H (%)	$O_{surface}$ (%)	O_{max} (%)	Tafel slope (V/dev.)	E at $I=5\times10^{-4}$ (V vs.SCE)
none	22	26	31	0.14	-0.95
Au	55	18	23	0.70~0.75	-0.43
Pd-Au	27	24	27	0.75~0.80	-0.38
Ni	62	33	42	0.20	-0.42
Fe	54	37	41	0.15	-0.52
Pb	12	26	47	0.12	-0.79

Table 1. Characteristics of the modified titanium electrode

T. Okada

AG 114

DSA型酸化物電極上でのClO^-のアノード酸化反応

同志社大学工　田坂明政、○東城哲朗、賀屋雅詔、中村一郎

1) 目　的

前回は、白金電極上におけるCl^-およびClO^-のアノード酸化過程にClO_2^-が存在することを確認した。今回は，現在，工業的に使用されているDSA型酸化物電極を用い、アルカリ溶液中でClO^-をアノード酸化し反応生成物をU.V.スペクトル法および過マンガン酸カリウム法により分析した。

2) 方　法

市販$NaClO$または$NaClO_2$を一昼夜チッ素で脱酸素した1M−NaOH溶液に溶かして電解液を調製し、定電位法によりアノード分極曲線を求めた。つぎに、1M−NaOH溶液中で種々の濃度比に調製したClO_2^-−ClO^-系溶液を定電位電解し、両イオン濃度の経時変化をU.V.スペクトル法により追跡した。また、生成するClO_3^-については、過マンガン酸カリウム法により求めた、ClO^-,ClO_2^-およびClO_3^-の全濃度からU.V.スペクトル法により求めたClO^-およびClO_2^-の濃度を差し引くことにより濃度を決定した。電解セルはパイレックスガラス製で、陽極には熱分解法により作製したTi/RuO_2電極（$1cm^2$、$2.5cm^2$および$5.6cm^2$)、陰極にはPt板、参照電極には1M−NaOH中に浸漬した酸化第二水銀電極を用いた。なお、電解槽および参照電極室は恒温槽にて30°Cに保った。

3) 結　果

得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) ClO^-のアノード分極曲線においては、0.50Vより電流が流れはじめ、0.61V付近より電流値は増大した。

(2) ClO_2^-のアノード分極曲線においては、0.4Vから電流が流れはじめ、0.58V付近より電流値が増大した。

(3) 濃度比（$C_{ClO_2^-}/C_{ClO^-}$）が約0.5,0.4および0.1のClO_2^-−ClO^-系溶液を0.60Vで定電位電解した時、いずれの場合も濃度比は0.15の一定値になった。（Fig.1参照）

(4) 電解前後のTi/RuO_2電極をX線回折法により分析したところ電極の変化はほとんど観察されなかった。

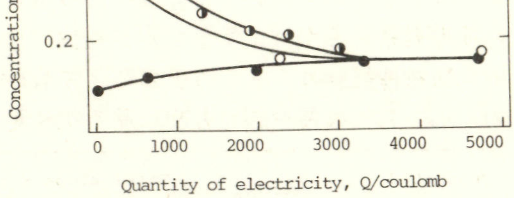


Fig.1　Relationship between concentration ratio (ClO_2^- to ClO^-) and quantity of electricity (electrolysis at 0.60V and 30°C)

最後に、本研究を進めるにあたり御助言を頂きました同志社大学(工)清水澄教授ならびにDSA電極作製にあたり御教示頂きました大阪大学(工)岩倉千秋助教授に感謝いたします。

A.Tasaka, T.Tojo, M.Kaya, I.Nakamura

AG 115

ニッケルおよびニッケルボライドアノード特性のFFTインピーダンス法による検討

早稲田大学理工学部
逢坂哲弥，直井勝彦，永瀬幸雄

〈1. 目的〉 ニッケルボライドはアルカリ溶液中において酸素発生反応に高い活性を示す。[1] 従ってニッケルボライドおよびニッケルのアノード特性の比較を行ないながら，FFTインピーダンス法[2]を利用してその活性につき検討を加えることを目的とした。

〈2. 方法〉 電極インピーダンスの周波数分散測定は，電位信号（15個の周波数成分を持つ擬似ノイズ）に対する電流信号を同時にフーリエ変換して得られた伝達関数から求めるオンラインFFTインピーダンス法を用いて行なった。測定周波数帯域は，9.6 Hzから6.2kHzとした。また電位依存性の測定には，従来の位相弁別法を用いた。

〈3. 結果〉 Fig. 1および2に1NKOH溶液中におけるNiおよびNi_xBのC_p，R_sの電位依存性を示す。ここで用いたNi_xBは，最も活性の高いと報告された[1] Ni/B比3/1，焼成温度400℃のものである。Niの場合，-0.5V～-0.4V付近にR_sの極大ピークが見られ，この電位において水酸化物層が酸化物に変わり始めると考えられるが，Ni_xBの場合，非常に低い電位域で水酸化物層から酸化物への変化が生じていると考えられる。これはこの電位におけるNiのC_pが極小値を示し，アノード側になるに従って反応擬似容量，酸化被膜層容量が増加していくが，Ni_xBでは低電位側ですでに大きな容量値が確認される。Fig.3に代表的な電位におけるインピーダンスの複素容量平面図を示す。Niではアノード側の電位になる程酸化物形成の擬似容量が大きくなるのと同時に酸化物層内部のOH^-基の拡散の影響から放電反応の影響が大きくなっていることがわかる。Ni_xBの場合，Niに比較して8～9倍の大きな容量値を示しているが，電位によってNiほど顕著な反応機構の変化は見られなかった。

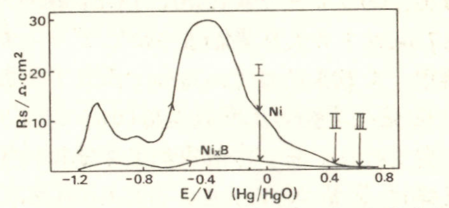


Fig.1 Serial resistance, Rs, as a function of potential for Ni and Ni_xB electrodes in 1N KOH at N_2 atmosphere, measured at 100 Hz with sweep rate = 5mV sec^{-1}

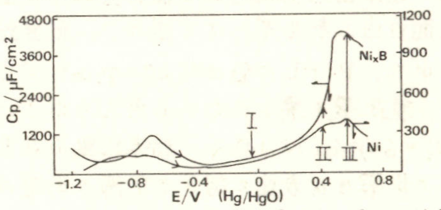


Fig.2 Parallel capacitance, Cp, as a function of potential for Ni and Ni_xB electrodes in 1N KOH at N_2 atmosphere, measured at 100 Hz with sweep rate = 5mV sec^{-1}

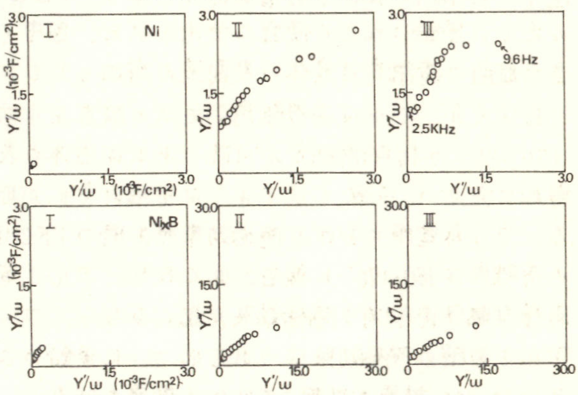


Fig.3 Complex capacitance representation of Ni and Ni_xB electrodes in 1N KOH at N_2 atmosphere for each potential (I), (II), and (III).

1) Electrochimica Acta, 26 (1981) 339；電化，49 (1981) 43.
2) 第26回ポーラログラフィー討論会予稿集 (1980)；第48回電化要旨集 151 (1981)；Bull, Chem, Soc, Jap, 印刷中

T. OSAKA K. NAOI Y. NAGASE

AG 116

2種のフッ化黒鉛 $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ の表面自由エネルギーと陽極効果

京都大学工学部
渡辺信淳, ○大沢 登

1.目的：フッ素イオンを含む溶融塩の炭素陽極反応において生ずる陽極効果は,電極上に生成する低表面エネルギーのフッ化黒鉛($(CF)_n$ 及び $(C_2F)_n$)皮膜に起因すると考えられている。そこで, $(CF)_n$ と最近見出された $(C_2F)_n$ の表面自由エネルギーを接触角より求め，それに基づき，陽極効果におけるフッ化黒鉛の電極表面被覆率を検討した。

2.方法：試料として,次のフッ化黒鉛を用いた。(1)フレーク状 $(CF)_n$: 1.9~0.8 mm の天然黒鉛を 630℃でフッ素化したもの。(2)粉末 $(CF)_n$: 37 μm 以下の石油コークスをフッ素化した市販品。(3)フレーク状 $(C_2F)_n$: 1.9~0.8 mm の天然黒鉛を 380℃ でフッ素化したもの。(4)粉末 $(C_2F)_n$: 37 μm 以下の天然黒鉛を 380℃ でフッ素化したもの。フレーク品は粘着テープで薄層を剥離後，又,粉末品は 500 Kg/cm² の圧力下で成型後,接触角測定に供した。また,比較のため,天然黒鉛,膨張化黒鉛の圧縮成型品（Grafoil),ポリテトラフルオロエチレン(PTFE),ポリエチレン(PE) についても測定を行なった。接触角測定は協和科学社製接触角計 CA-D型を用い，30℃で行なった。用いた液体は,蒸留水，17% 及び 31% NaOH 溶液,グリセリン,ホルムアミド, 1,4-ブタンジオール, n-ヘキサデカンである。

3.結果及び考察：フレーク状フッ化黒鉛上の各液体の接触角は, PTFE とほぼ同程度であるが，粉末品成型錠剤上の値は,それらの値より極めて大きい。Young 式及び Fowkes 式から，表面自由エネルギーは上述のフッ化黒鉛(1)~(4) に対し，それぞれ,約 18, 2, 18, 3 ergs/cm² と算出された。PTFE の値は約 20 ergs/cm² で文献値 19.5 ergs/cm² と一致した。粉末フッ化黒鉛の値は，現在,最も濡れにくいと考えられている,表面に CF_3 基をもつパーフルオロラウリン酸単分子層 ($\gamma_c = 6$ dyn/cm) より低く，粉末成型品表面の CF_3 基や CF_2 基の影響及び表面の粗さや空隙の影響の大きいことが示唆される。次に $(CF)_n$-PE 混合系における $(CF)_n$ 表面被覆率が接触角に及ぼす影響を図-1 に示す。PE は粘着性の乏しい黒鉛に代えて便宜上使用された。図中 $(CF)_n$ 高含有錠剤の接触角は液体の表面張力増加とともに一定値に近づくが，これは本接触角測定法の限界を示唆する。150° 以上の接触角測定が可能であれば,液体の表面張力増加に従がい，点線で示すような接触角変化が期待される。フッ素電解における陽極効果発生時の KF·2HF 溶融塩の接触角は 160~170° と報告されており，アルミ電解でも同様な臨界接触角で陽極効果が起こるなら，フッ素及びアルミ電解の陽極効果は,それぞれ,フッ化黒鉛の 60~80% 及び 20~40% 被覆で引起こされると推察される。

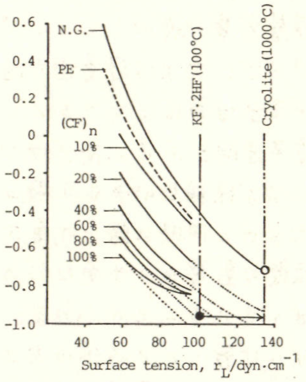


Fig.1 Influence of $(CF)_n$ surface covering on anode effect.
% ; vol% of $(CF)_n$ in $(CF)_n$-PE tablet.
● ; contact angle of molten KF·2HF at anode effect.
○ ; contact angle of cryolite melt on natural graphite.

N.Watanabe, N.Ohsawa

AG 117

ニッケルを電析した鉄の溶解と不働態

山口大工 ○小倉興太郎，小林雅晴，河村義雄

（目的） 腐食は本質的には表面現象であるので金属の表面状態は腐食あるいは耐食において特に重要である。[1] 本研究はこれに関連して，ニッケルを電析した鉄の溶解と不働態について報告する。

（方法） 試料の基金属は99.9％の純鉄で約8 cm²の面積である。ニッケルの電析において使用した電解液は硫酸ニッケル，ピロリン酸カリウム，クエン酸カリウム，クエン酸アンモニウム，塩化カリウム，ピロ硫酸ナトリウムの混合液で30°Cで電析した。電着したニッケル層の厚さは重量法で測定した。実験に先き立ち0.1Mリン酸＋0.05Mホウ砂溶液中で試料表面を陰極還元して，表面酸化皮膜を除去した。使用したすべての溶液は精製高純度窒素で24時間以上脱気した。試料の酸化は電位走査法あるいは定常法で行い，還元は定電流法あるいは電位走査法で行った。測定した電位はすべて飽和カロメル電極基準である。

（結果） Fig. 1は種々の厚さのニッケル層を電着した試料を酸化し，定電流で還元したときのE－Q曲線である。純鉄および純ニッケルも比較のために示されている。この図において試料は常に0.8Vまで酸化した。図から明らかなようにニッケル層の薄いときには不働態皮膜は純鉄のそれよりも厚い。しかしニッケル層が厚くなるにつれて不働態皮膜は薄くなり純ニッケルのそれに近ずいた。5×10^3 Å以上では不働態皮膜の還元による電位の停留はほとんど観察されなかった。一方，活性域から不働態に移るときの分極曲線はニッケル層の厚さに大きく依存した。すなわち，ニッケル層の薄いときにはi－E曲線は純鉄に類似したがニッケル層が厚くなるにつれて活性域の電流は次第に増大し，純ニッケルとも純鉄とも異なる挙動を示した。腐食電流(i_{corr})とニッケル層の厚さ(l)との関係はlの大きさによって次の様に分類された。(i) i_{corr}はlにほとんど影響されない，(ii) i_{corr}はlとともにわずかに増大する，(iii) i_{corr}はlの増加によって非常に増大する。これらの結果にもとずいてニッケルを電析した鉄の溶解反応および不働態皮膜の特性について討論する。

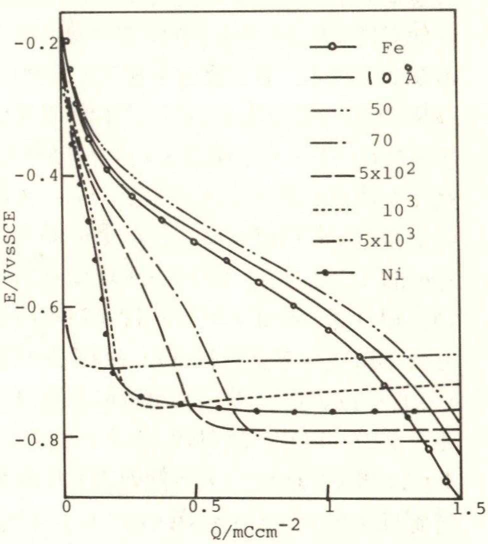


Fig. 1, Galvanostatic reduction curves of passivated nickel-plated iron.

Reference
1) K. Ogura and M. Kobayashi, Corrosion Sci., in press.

Kotaro Ogura, Masaharu Kobayashi, Yoshio Kawamura

AG 118

低温プロトン導電性材料の探索

九州大学大学院 総合理工学研究科
○小澤芳弘，三浦則雄，山添 昇，清山哲郎

1．目的　12モリブドリン酸等に代表されるプロトン導電性材料は水電解，水素分離膜[1)]，燃料電池，表示装置等への応用が考えられるが、他のイオン導電体に比べまだ研究例は多くない。本報告では無機陽イオン交換体に着目して行った低温型プロトン導電性材料の探索結果、及び比較的優れた材料と思われるアンチモン酸についての検討結果を述べる。

2．方法　表1に示す9種の無機陽イオン交換体を取り上げ、主に塩化物から常法により合成した。ただし活性白土は市販品を用い、アンチモン酸は Sb_2O_3 を H_2O_2 により湿式酸化して得た。これらを洗液のpHが6~7となるまで充分に洗浄した。導電率は100kg/cm²で加圧成形したディスク（直径20mm，厚さ3mm）に白金黒電極を付け交流ブリッジ（800Hz）により測定した。プロトン輸率は水素濃淡電池法により求めた。また水分量はTGA，構造はX線回折及びIRにより決定した。なおアンチモン酸の熱処理は空気中，1時間所定温度で行った。

3．結果　各物質の室温における導電率は表1のようにいずれも比較的良く、無機陽イオン交換体にはある程度のプロトン導電性が期待できることがわかる。また結晶水や層間水を多く含むものほど導電性は良くなる傾向にあり、これらの物質では $HUO_2PO_4\cdot4H_2O$ で提案されているような H^+ が H_2O 分子との水素結合を介して移動するGrotthuss型の導電機構が考えられよう。このうち特にパイロクロア構造をとるアンチモン酸 $[(H_3O)_2Sb_2O_5(OH)_2]$ の導電率が他の物質よりも高いことが注目される。図1に未処理及び熱処理したアンチモン酸の含水量（$n\cdot H_2O$ で表わす）と導電率との関係を示す。含水量は雰囲気（30℃）の相対湿度（3~83％）を調整することにより変化させた。未処理及び240℃処理試料ではX線回折及びIRからは構造上にあまり大きな差は認められず、図1の挙動にも殆んど差がない。一方、320~620℃処理では構造変化がおこり未処理に比べ含水量が減少するが、高湿度下で水分が取り込まれると $10^{-1}S\cdot m^{-1}$ 程度の高い導電率が得られる。特に興味深いのは620℃処理試料の場合であり、X線回折からは Sb_6O_{13} と同定されほとんど構造水を持たないと思われるにもかかわらず、少量の水分の取り込みにより導電率は増大する。320℃以上で熱処理したものでは欠陥パイロクロア構造をとると考えられる。これら熱処理した試料についてもプロトン導電性があることを別に確かめており、熱安定性の良い材料として期待できる。

表1　各物質の導電率 σ（室温）

物質名	σ（S·m⁻¹）
$TiO_2\cdot1.6H_2O$	1.3×10^{-2}
$ZrO_2\cdot2.5H_2O$	4.8×10^{-2}
$Sb_2O_5\cdot4H_2O$	4.0×10^{-1}
$Zr(HPO_4)_2\cdot2H_2O$	4.6×10^{-2}
$Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$	1.9×10^{-3}
$Pb(HPO_4)_2\cdot H_2O$	4.2×10^{-3}
$Sn(HPO_4)_2\cdot H_2O$	4.5×10^{-3}
$(SnO_4)(OH)_2(SeO_3)\cdot6H_2O$	1.4×10^{-2}
活性白土（H型モンモリロナイト）	2.5×10^{-2}

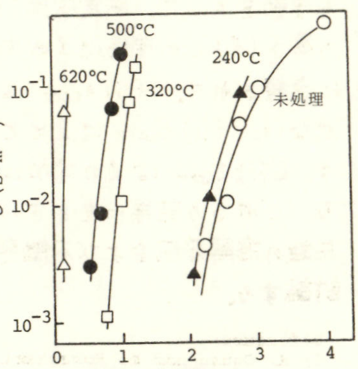


図1．未処理及び熱処理したアンチモン酸の導電率と含水量（$n\cdot H_2O$）との関係

1) N.Miura, Y.Ozawa, N.Yamazoe, T.Seiyama, Chem.Lett., 1980, 1275.

Y. ozawa, N. miura, N. yamazoe, T. seiyama

AG 119

黒鉛層間化合物の合成と電気化学特性

京都大学工学部 ○中島剛，川口雅之，渡辺信淳

1.目的

フッ素を含む黒鉛層間化合物を合成し、Li極と組合せた電池の放電特性、電池反応について調べることを目的とした。

2.実験方法

2.1 黒鉛層間化合物の合成

ニッケル製の反応容器中に置いたマダガスカル産のフレーク状天然黒鉛(295～833 μm)とAlF_3あるいはMgF_2の混合物に室温でF_2ガスを導入し、4℃/minの速度で300～400℃に昇温する。25～45時間一定温度に保持した後、室温まで冷却し、N_2ガスに置換して生成物を得た。生成物はX線回折法、元素分析などで分析し、周期距離、ステージ数、組成を決定した。

2.2 放電特性及び放電生成物の分析

上記の方法で合成した層間化合物54.3mgをKBr錠剤成型器を用いて圧縮成型してペレット状とし、黒鉛繊維をまきつけポリエチレンで溶着してリードをとった。電極面積は2.5 cm²である。負極はニッケル網に圧着したLi金属で正極の両側に配置されている。一定電流を流した場合の正極の電位をLi参照極を基準として記録した。電解質溶液はプロピレンカーボネートの1M $LiClO_4$溶液を用いた。放電後、再充電後の電極をX線回折、元素分析などで分析し、電池反応について考察した。

3.結果

Fig1に層間化合物の放電曲線を示す。電流密度40～400μA/cm²における電位は$C_5F(MgF_2)_{0.10}$: 2.9～2.0V, $C_7F(AlF_3)_{0.09}$: 2.8～2.4Vで1.2Vに至るまでの放電時間の2/3位の時点から過電圧が大きくなり電位が降下した。層間化合物に含まれるFの量を基準にその利用率を求めてみると$C_5F(MgF_2)_{0.10}$: 100～80%, $C_7F(AlF_3)_{0.09}$: 90～55%であった。放電生成物のX線回折図には層間化合物と思われる強いピークとLiFに相当する弱いピークが観察され、放電反応が層間化合物をつくりながら進行することが示唆された。また充電生成物にはClが検出された。これはClO_4^-イオンが層間に進入するためと思われる。

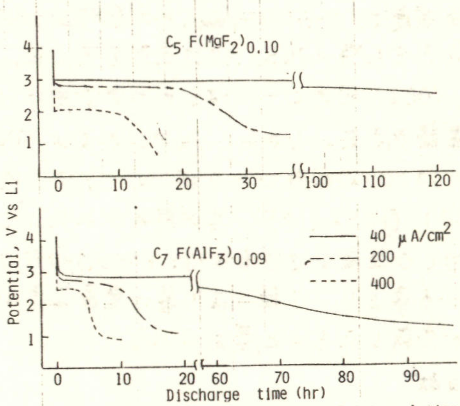


Fig.1 Galvanostatic discharge curves of intercalation compounds at 30 °C

T. NAKAJIMA, M. KAWAGUCHI and N. WATANABE

AG 120

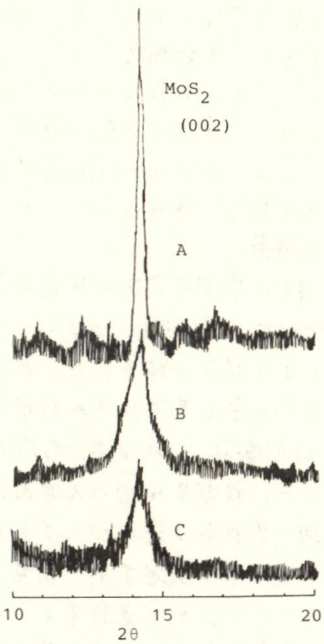
CVD法による二硫化モリブデン(MoS_2)被膜の生成

京都大学 工学部　渡辺信淳・○鄭 容宝

1．緒言　近年太陽エネルギーの化学的変換という観点から、光電気化学系(湿式電池)が注目を集めている。湿式電池の実用化には、使用する半導体が高い変換効率や安定性を示すだけでなく、安価で無毒でなければならない。二硫化モリブデンは、これらの条件の多くを満たしているので有望な材料と考えられている。しかしながら、二硫化モリブデンの半導体としての特性は、層平面に対して垂直な方向のみに応答し、それ以外の面では著しくその特性が低下すると報告[1]されている。また、現在のところ単結晶では極めて小さい(1mm²以下)の結晶しか得られていない。一方、二硫化モリブデンは、潤滑剤としても広く利用されている。そこで、我々は前回[2]の報告をふまえて、新たに硫化水素ガスを導入し、CVD法により、二硫化モリブデン被膜の生成を試みた。

2．実験　実験に用いた装置は、前報[2]のものとほぼ同様である。反応ガス(MoF_6, H_2S, H_2)は、すべて高純度のものを水分を除去して用いた。基板は、(株)東洋炭素製等方性黒鉛(IG-11)をエメリペーパー1200番で研摩し脱脂後用いた。得られた試料を、X線回折・ESCA・金属顕微鏡により分析し、反応条件におよぼす二硫化モリブデンの結晶構造について検討した。

3．結果および考察　反応は次式によって進行するものと思われる。$MoS_2 + 2H_2S + H_2 \longrightarrow MoS_2 + 6HF$ ガスモル比の影響は、水素流量を増大させると、二硫化モリブデンの生成は抑制されMoのみが生成した。これは、MoF_6の水素還元速度がMoS_2生成速度より速いためと考えられる。右図に各温度で、MoF_6:20cc/min，H_2S:60cc/min，H_2:20cc/min流通下で反応させた時のMoS_2 (002)回折を示した。600℃の反応では、(002)回折ピークはシャープで他に(006)回折ピークも確認できた。しかし、500℃および700℃で反応させたものは(002)回折ピークがブロードで、他の回折ピーク(100)，(103) (105) 等が認められた。これらの結果より600℃で生成させたものは：(00l)回折のみが強く表われている事より、C軸つまり層に垂直な方向に配向している膜が生成したものと考えられる。



X-ray diffraction patterns of MoS_2 coat produced at various reaction temperature

Temperature (C°)

A:600　B:500　C:700

文献

1) S.M.Ahmed, H.Gerischer, Electrochim.Acta,24,705(1979)

2) 渡辺信淳・鄭容宝　電気化学投稿中

Nobuatsu WATANABE , Yong-bo CHONG

AG 121

A型ゼオライトに固定化されたクリプトンの吸脱着特性

山梨大学工学部, 児島弘直, 小西亨, 三宅通博, 鈴木喬

放射性廃棄物である^{85}Krの貯蔵法としては、高圧シリンダー封入法、ゼオライト封入法、ion-inplatation法がある。高圧シリンダー封入法においては、安全性及び経済性に問題点がある。そのためゼオライト等に封入し、拡散性をおさえ、安全性を高め、費用を低減化する手法が要望されている。本研究においては、内熱式高温高圧容器(500℃, 1000atm使用可能)を用いて、図-1に示すA型ゼオライト, 3A, 5AにKrを種々の条件下で封入し、ゼオライトからのKrの脱着挙動を、TG, DSC, DTAにより検討した。

Krは、ゼオライト1g当りに3A型では、170mg封入されたが, 5A型では, わずか30mgであった。3Aあるいは5A型へのKr封入条件による相違、封入温度の相違(300～500℃), 封入時間の相違(5～24hr)においては, 包蔵量に差はほとんど認められなかった, が, 封入圧力では, その差が多少認められた。図-2に3Aおよび5A型からのKrの脱着挙動を示す。3A型では、120℃付近から減量が始まり, 240℃付近ではほぼ安定減量になり, 再び300℃付近から減量が開始した。一方、5A型では、単調減量であり, 3A型が示す様な2段階の減量は認められなかった。DTAによる解析結果より, 3A型では, 190℃付近で1つの吸熱ピークが存在し, 5A型では, 190℃と230℃とに2つの吸熱ピークが存在することが判明した。

熱分析結果より, 3A型においては, 120℃付近からゼオライトに吸蔵されているKrが脱蔵し始め、300℃付近までで脱蔵は殆んど終り, それ以上の温度では, ゼオライトに強く吸蔵されている水のみの脱蔵であると考えられる。一方, 5A型では, Krと水とが同時に脱蔵している様である。また、400℃で処理し、空気中に保持したゼオライトを標準試料とした、TG, DTAの結果より, 水とKrとが一緒に包蔵されている場合と水のみの場合とでは、3A型では, 後者の方が脱蔵され易く, 5A型では、前者の方が脱蔵され易いことが明らかになった。

以上より, Krの包蔵には、5A型より3A型の方がより適していると考えられる。

ゼオライトAの骨格構造

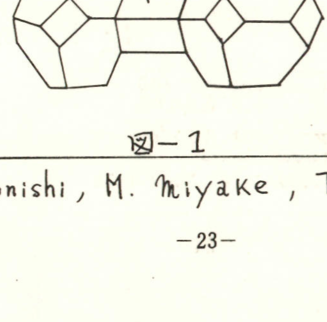
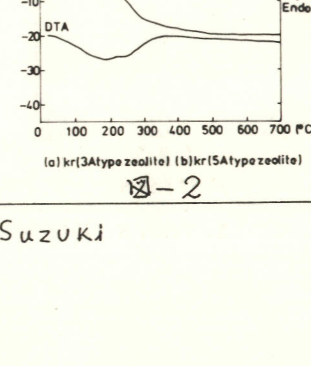


図-1



(a) kr(3Atype zeolite) (b) kr(5Atype zeolite)

図-2

H. Kozima, T. Konishi, M. Miyake, T. Suzuki

AG 122

MSCN融体の密度と屈折率測定（M=Na, K, Rb, Cs）

千葉大学工学部

○須田哲夫　五十嵐一男　佐々木義典　持永純一

1，チオシアン酸塩MSCN（M=Na, K, Rb, Cs）融体のイオンの電子分極率を求めるため，それぞれの融体の屈折率と密度を測定した。

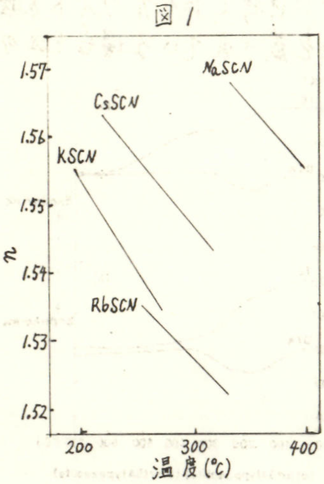
2，試料として，特級試薬をそれぞれの融点下約50℃で10^{-4} Torrの減圧下48時間脱水したものを用いた。屈折率の測定は，プリズム法により行なった。光源には，分光光度計モノクロメータからの単色光を用いた。屈折光の最小偏角をゴニオメーター（精度1分）で読み取り，あらかじめ屈折率既知の硝酸カリウム融体で検定したプリズム頂角とから，屈折率を算出した。モル体積の測定はディラトメーター法により行なった。

3，チオシアン酸塩融体の屈折率を，436.1，460.0，496.5，514.5，530.0，589.3，632.8，656.3 nmの波長を用いて求めた。一例として，589.3 nmにおける結果を図1に示す。いずれの塩においても，屈折率は温度の上昇とともに直線的に減少していることがわかる。他の波長の場合においても，すべて同様に直線的に減少しており，最小二乗法を用いて温度の一次関数で表わした。つぎに，250℃における屈折率と波長との関係を図2に示す。屈折率は波長の増加とともに除々に減少しており，正常分散現象を示している。屈折率（n）を温度（t）と波長（λ）との関数として，最小二乗法により次式で整理した。

$$n(t,\lambda)=(P+Q/\lambda^2+R/\lambda^4)+(P_t+Q_t/\lambda^2+R_t/\lambda^4)\,t \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

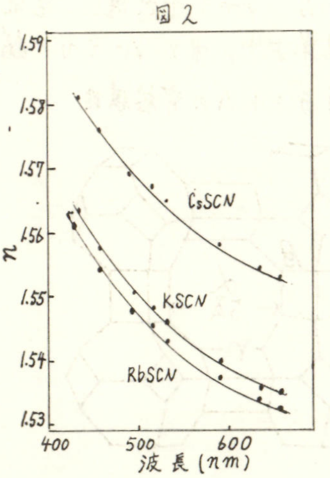
つぎに，図3に温度に対するモル体積の値を示す。モル体積はいずれの塩においても，温度の増加とともに直線的に増加していることがわかる。モル体積はCs＞Rb＞K＞Naの順であった。無限大波長における屈折率を(1)式から求め，この値とモル体積の値から電子分極率を求めた。

図1



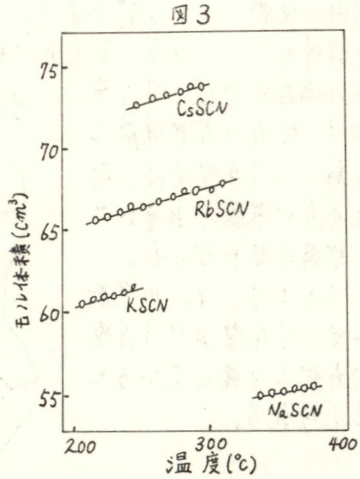
at 589.3nm

図2



at 250℃

図3



T. SUDA, K. IGARASHI, Y. SASAKI, J. MOCHINAGA

AG 123

アルカリ溶液におけるコバルト硫化物の酸素還元反応と反応機構

早稲田大学理工学部

逢坂 哲弥，岩瀬 嘉男，市野 敏弘

〔1.目的〕コバルト硫化物のアルカリ溶液中での酸素電極としての可能性に注目し、CoとSの混合比を変えて合成した各種コバルト硫化物の酸素還元に対する触媒活性をしらべ、反応機構との関連性を検討した。

〔2.方法〕コバルト硫化物は200 meshにそろえたCoとSの粉末を適当な割合に秤量混合し、石英管に真空封入して650℃にて48時間焼成して得た。さらにこの焼成試料にポリエチレンを粘結剤として加え、10t/cm²で加圧し電極とした。試料の同定はX線回折法により、電気化学的測定はRRDE法によったが、インピーダンス法によっても検討した。また試料のH_2O_2分解能は粉末試料をH_2O_2のアルカリ溶液に加え、その際に生成するO_2量の測定により求めた。なお電位はすべてHg/HgO基準で示した。

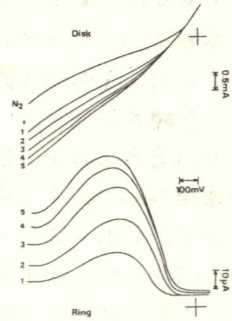


Fig. 1 Disk-Ring measurements of O_2 reduction on 42.9atm% (Co:S=3:4) in 0.1N KOH

1. 200 rpm
2. 500 rpm
3. 1000 rpm
4. 1500 rpm
5. 2000 rpm

〔3.結果〕X線回折分析の結果、焼成生成物は次の3つのグループに分けることができた。グループⅠ〔試料B(Co:S=2:3), C(3:4): Co_3S_4を多く含む〕, グループⅡ〔A(5:9), D(5:6): Co_3S_4を少量含む〕, グループⅢ〔E(1:1), F(4:3): Co_3S_4を含まない〕。電流値より酸素還元反応に対する活性はグループⅠ>Ⅱ>Ⅲの順であった。Fig1に最も活性を示した試料Cの0.1N KOH溶液におけるディスク電流Idおよびリング電流Irとディスク電位Edの関係を示している。またFig2は試料Cの$N_0 I_d/I_r$の$\omega^{-1/2}$に対する依存性を示している。これらの図をもとにしてWROBLOWAら[1)]の理論により反応機構を次のように推定した。ⅠのグループではO_2のH_2Oへの直接還元、H_2O_2を中間体とする還元の2つの反応が並行して起こっている。Ⅱのグループでは直接還元は起こらず、H_2O_2を中間体とする反応のみ起こっている。Ⅲのグループでは還元は中間体のH_2O_2までしか起こらずH_2Oまで反応が進行しない。またTable 1に示したようにグループⅠはH_2O_2の分解反応に対して良好な触媒能を持っている。この結果，電極面にH_2O_2がたまりO_2の還元反応が阻害されることを防いでいると考えられる。Co_3S_4を多く含むグループⅠの電極が酸素還元反応に良好な触媒効果を持つことはこのような反応機構に対応していると考えられる。

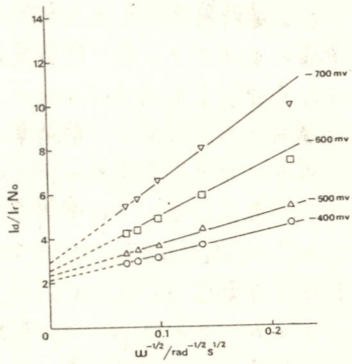


Fig. 2 Dependence of Id/Ir·No on $\omega^{-1/2}$ at various disk potentials for O_2 reduction on 42.9atm% (Co:S=3:4) in 0.1N KOH

Table 1. Honogeneous HO_2^- decomposition rate constant

cobalt sulphides		rate constant k_4 ($g^{-1}s^{-1}$)
Group I	sample B	5.4×10^{-1}
	sample c	1.8×10^{-1}
Group II	sample A	1.8×10^{-1}
	sample D	3.6×10^{-1}
Group III	sample E	2.8×10^{-2}
	sample F	2.5×10^{-2}

1) H.S. WROBLOWA, T.CH. PAN, G. RAZUMNEY J. Electroanal. Chem, 69(1976) 195～201

T. OSAKA Y. IWASE T. ICHINO

AG 124

人工ピット内のアルミニウムの腐食過程と溶液化学

山梨大学工学部　初鹿敏明・鈴木喬
昭和女子大学家政学部　早川保昌

1、アルミニウムの局部腐食の研究においては主として電気化学的な手法を用いた報告が多くあるが、金属表面に接する溶液側から不働態－活性態転移について調べた例は少ない。
本報では、人工ピット法を用いた局部腐食の発生と成長機構の検討結果と電解によりピット内に生成する溶液についてのべる。

2、試験片にドリルにより機械的に人工ピットをあけ，白金を対極として3% NaCl溶液中でN_2を通気しながら定電流電解を行なった。電解中のピット内の電極電位の経時変化を微少電極(Ag-AgCl)で測定した。所定量電解後に分極測定を行なった。また同様にして得られたピット内の溶液を取出し、溶液中のAl^{3+}溶出量（キレート滴定）、pH（pH試験紙）Cl濃度（イオンメーター）を測定しこれらの結果から腐食挙動を推定し，腐食機構について検討した。さらにNMRの測定などからピット内溶液の性質についても調べた。

3、電解によるピット内の金属の溶解は対極の位置により異なり，ピット口部で活性化するとピット底部での溶解が認められ、ピット内に腐食生成物が蓄積してくる。それ以外の部位では金属の溶解に伴って発生する水素の気泡によりピット内の溶液は押出されてしまった。電解電流を変えて電解中のピット底部の電極電位の測定結果を図1に示す。電解電流値によりピット内の電極電位の経時変化が異なり，急激に電解すると短時間で卑な電位となりピット内は活性化されるが，電解電流を小さくすると活性化に至るまでの初期段階が認められる。しかし電解量が等しくなると電極電位はほぼ同じで活性態溶解を示した。

図2にピット内溶液のpHとCl濃度の変化を示す。pHの変化においては電解電流によらず加水分解，
$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+$ ($ksp = 4.8\times10^{-31}$)
反応の平衡値 pH=3.2(Al^{3+}=1N)近くに電解中に保持されるが，その後pH=2に到達した。これに対してCl濃度はpHと同様な変化をするが，電解電流の小さいものほどClイオンの濃縮が著しく，腐食挙動が異なり生成する化学種も異なることがわかった。

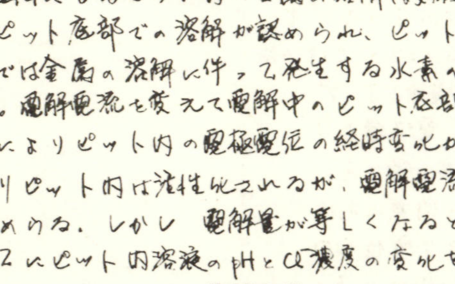
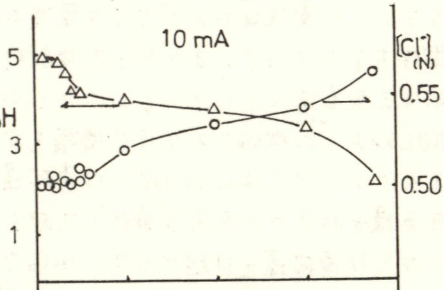
図1


図2


T. Hatsushika,　T. Suzuki,　Y. Hayakawa

AG 201

塩化ジルコニウム（Ⅳ）からの窒化ジルコニウムの合成

埼玉大学工学部 ○神山美英　荒川敏彦　飯田武揚　三田村孝

1\. 目的　遷移金属塩化物を出発物質とし、アルミニウムの存在下で炭化物や窒化物を合成する研究の一環として、塩化ジルコニウム（Ⅳ）（$ZrCl_4$）からの窒化ジルコニウム（ZrN）の合成を試みた。窒化物の生成条件を検討し、純粋なZrNの合成を目的とした。

2\. 方法　混合比 $ZrCl_4$: Al = 3 : 4 および 3 : 3.2（モル比）の粉末混合物を窒素ガス流通下（150 ml/min）で反応させ、得られた生成物をX線回折試験、透過型電子顕微鏡などで調べた。また、熱重量および示差熱分析装置により反応機構を検討した。

3\. 結果　200～300℃では $ZrCl_4$ が還元されて $ZrCl_3$ を生成する可能性があるが、300℃以上では未反応の $ZrCl_4$ の昇華量が多くなった。反応生成物中に金属ジルコニウムは確認されなかった。600℃よりアルミニウム－ジルコニウム合金（Al_3Zr）の生成が始まった。ZrNは800℃より生成し、1050℃、2hrではほぼZrNのみとなった。

Al_3Zr は反応温度が上昇しZrNの生成量が増大するにつれて減少するが、融点が1580℃と高く、安定であるため、本実験の温度範囲では、反応中 Al_3Zr からZrNへの移行は考えにくい。従って、Al_3Zr は窒化反応には直接関与しないものと思われる。合金の生成は $ZrCl_4$ の昇華により未反応のまま残留したAlと生成したZrによるものであろう。

また、反応時間の影響をみると、高温では反応開始後5 min以内で塩化物はみられなくなり、Al_3Zr がまず生成し、次第にZrNが主生成物となることがわかった。

得られたZrNは、反応が高温で長時間になるほど結晶成長が進み、1050℃、2hrの反応で格子定数がほぼ a = 4.577Å となった。

以上の結果から $ZrCl_4$-Al-N_2 系での反応機構を考えると、次の様になる。

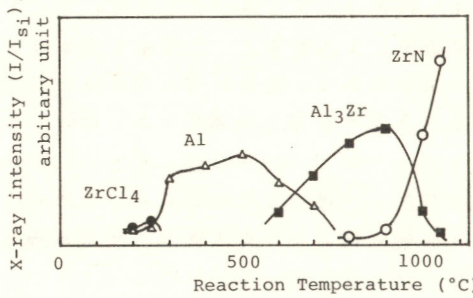
200～300°C ;　$ZrCl_4(s)+1/3Al(s) \rightarrow ZrCl_3(s)+1/3AlCl_3(g)\uparrow$

300°C～ ;　$ZrCl_4(s) \rightarrow ZrCl_4(g)\uparrow$

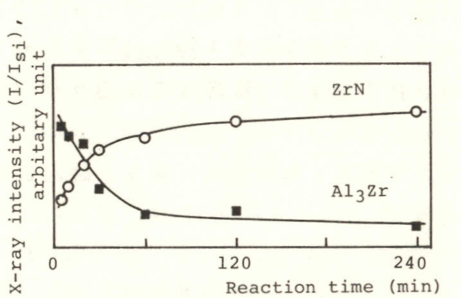
600°C～ ;　$ZrCl_4(s,g)+4/3Al(s,l) \rightarrow Zr(s)+4/3AlCl_3(g)\uparrow$

$Zr(s)+3Al(s,l) \rightarrow Al_3Zr(s)$

800°C～ ;　$Zr(s)+1/2N_2(g) \rightarrow ZrN(s)$



(A) X-ray intensity vs. reaction temperature
Reaction time : 1 hr



(B) X-ray intensity vs. reaction time
Reaction temperature : 1000°C

Fig.1 Change in relative intensity of X-ray diffraction lines for products obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3:3.2) in N_2.

Y.KAMIYAMA　T.ARAKAWA　T.IIDA　T.MITAMURA

AG 202

気相酸素分解による塩化アルミニウム(Ⅲ)からのアルミナの合成

埼玉大学工学部 ○荒川敏彦 小林隆昭 飯田武揚 三田村孝

(目 的) 代表的な酸化物セラミックスであり、熱的、化学的安定性及び強度に優れた材料であるAl_2O_3(アルミナ)の微粉体を、反応式(1)に示す気相酸化反応を用いて、$AlCl_3$の蒸気から酸素分解により合成し、またこの微粉体の熱処理を試み、これらの生成条件と性状について調べてみた。

$$2AlCl_3(g) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3Cl_2(g) \qquad (1)$$

(方 法) 試料は、市販の特級塩化アルミニウム(無水)を使用した。酸化過程の装置は、(i) $AlCl_3$を気化する加熱部(200°C)と、(ii) Arキャリアーガス(100 ml/min)で$AlCl_3$蒸気を所定の温度に加熱した石英反応管(内径45mm, 管長520mm)に運び、酸素導入部からの酸素と気相反応して生成したAl_2O_3を冷却し、捕集する装置と、(iii) 反応式(1)で、副生成する塩素ガスを3段のKI溶液に吸収して、塩素量をヨード滴定により定量し、反応率を求める部分の3つの部分より成っている。酸素の導入速度は、50〜200 ml/minで行なった。また熱処理過程では、粉砕した生成アルミナを250kg/cm²でペレット状(厚さ1〜2mm, 直径13mm)に加圧成形し、管状シリコニット炉を用いて温度、時間を変えて加熱処理した。生成物は、粉末X線回折及びSEM観察などによって調べた。

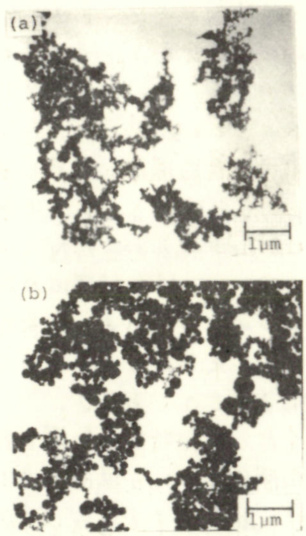


Fig.1 Electron micrographs of products.
a) 750°C 1 hr
b) 900°C 1 hr

(結 果) 反応式(1)の反応率は、反応温度850°Cを境に著しく向上し、950°Cでほぼ100%に達した。生成したアルミナ粒子の電子顕微鏡写真を図1に示す。これらは球状粒子であり、粒径は反応温度が750°Cでは、0.01〜0.1μm 900°Cでは、0.03〜0.2μmであり、大きな粒子は、2次粒子と思われる。粉末X線回折測定の結果は、反応温度が700〜800°Cでは、アモルファス状態であり、850〜950°Cでは、χ-アルミナが生成した。これらをArガス中、1100°C、1hr加熱処理したところα-アルミナに変態した。図2は、950°Cで酸素分解した粉末を加圧成形し、1500°C、8hrで熱処理した試料のSEM写真である。粒径は0.3μm前後であり、かなり緻密となっていることがわかる。

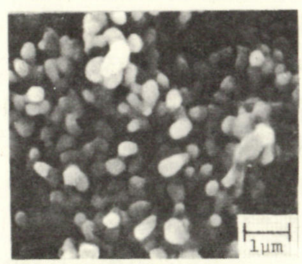


Fig.2 Scanning electron micrograph of product.
1500°C 8hr

T.ARAKAWA T.KOBAYASHI T.IIDA T.MITAMURA

AG 203

WO_3エレクトロクロミズム薄膜の着色過程とプロトンの拡散定数

東大生研　　○會川義寛, 田代勝美, 鋤柄光則

1、酸化タングステン(WO_3)は酸化レニウム型の結晶構造を持ち、W^{6+}イオンの作る立方格子の体心にある空の点を含めて考えると、ペロブスカイト型と考えることができる。このペロブスカイト型としての空の点にH^+、Li^+、Na^+等のイオンが入ることができ[1]、これがこの結晶中でのこれらのイオンの比較的大きな易動度の原因となっている。イオンM^+がWO_3に入った場合これを中性化するために電子e^-も同数だけ入る。すなわちブロンズM_xWO_3($0<x<1$)である。この電子によりM_xWO_3は青色を呈す[2]。イオンとしてプロトンを用いる場合、電子供給源(電極)、プロトン供給源(酸性溶液)とをそれぞれ別の相からとってWO_3薄膜に接続させると、電極電位により電子(e^-)、プロトン(H^+)の流れを制御できる(図1)。すなわち電極電位により薄膜の着消色が可能となる(エレクトロクロミズム)。それぞれの供給源からWO_3薄膜へ電荷を注入する順方向電流(i_c)の場合が着色過程、膜から電荷がそれぞれの供給源に戻っていく逆方向電流(i_b)の場合が消色過程に相当する。以下にこの両過程を検討する。

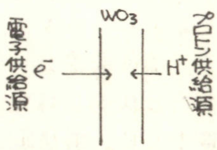


図1. WO_3薄膜のエレクトロクロミズム

2、$SnO_2/WO_3/H_2SO_4$系(蒸着WO_3膜厚; 0.3μm)における典型的なサイクリックボルタモグラムを図2に示す。着色電位は、電極電流V=0.2 (V vs SCE)から流れ始めることがわかる。ポテンシャルステップ(消色電位V_b=0.8 V vs SCE→着色電位V_c=−0.5 V vs SCE→消色電位V_b=0.8 V vs SCE)による電流i及び膜の吸収(λ=650nm)の時間変化を図3に示す。可逆性$\eta = Q_b/Q_c$ ($Q_c \equiv -\int i_c dt$; $Q_b \equiv \int i_b dt$)は少なくとも$-0.3(V) \leq V_c \leq 0.05(V)$、$0.3(V) \leq V_b \leq 0.6(V)$で良好であった。この範囲での吸収(O.D)の$Q = Q_c = Q_b$による変化を図4に示す。これと吸収スペクトルから求めた振動子強度は約0.1であった。

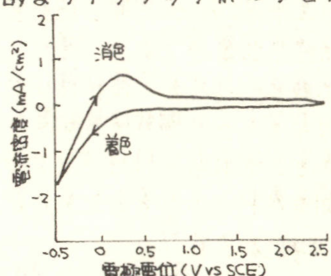


図2. $SnO_2/WO_3/H_2SO_4$系のサイクリックボルタモグラム

3、着色電流i_cの典型的な時間変化を図5に示す。i_cは$t<t_c$で$t^{-1/2}$に比例し、t_c以後ではさらに急激に減衰する。このt_cは着色電位V_cによらず一定であった(図6)。これは着色過程が膜中におけるプロトンの拡散によって規制され、t_cはこの拡散層が膜厚(l)に等しくなる時間を表わしていると考えられる。すなわち着色電流i_cはCottrelの式[3]

$$i_c = -C_0\sqrt{D/\pi}\ t^{-1/2}$$

に従いt_cは

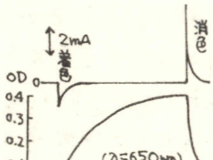


図3. 着色と消色

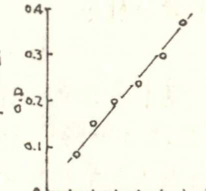


図4. 注入電荷量と膜の色濃度

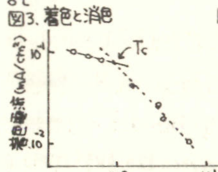


図5. 着色電流

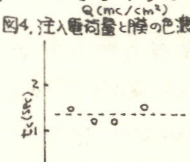


図6. 着色時間と着色電位

AG 204

WO_3エレクトロクロミズム薄膜の消色過程とプロトンの易動度

東大生研　○會川義寛，田代勝美，鋤柄光則

$$t_c = l^2 / \pi D$$

で表わされる。以上の結果はCrandall-Faughnanの結論[4]に反し、むしろBardの結論[5]を支持している。上式より求めたプロトンの拡散定数Dは約10^{-10}(cm/sec)であった。

4、WO_3薄膜が電子供給源(電極)とプロトン供給源(酸性溶液)と一定条件下で接触していれば、十分な時間の後には平衡に達する。このとき電子供給源の条件は、それぞれ電極電位VとpHとで表わされる。すなわちブロンズH_xWO_3のパラメータxは、外部変数VとpHとの函数である。この実験結果を図7に示す。これはブロンズ中でプロトンと電子に微視的な相関がないプラズマ状態をとることを示している[6]。

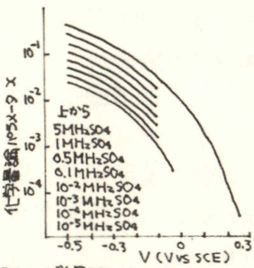


図7. 化学量論パラメータ

5、消色電流i_bの典型的な時間変化を図8に示す。i_bはしばらくt_bで$t^{-3/4}$に比例しt_b以後ではさらに急激に減衰する。t_bはV_bとともに減少した。消色電流が流れる前の状態($V=V_c$, $i=0$)では膜は電極、溶液それぞれと平衡にあるので(図7)、電位ステップによる電位の変化$V=V_b-V_c$が膜に加わることになる。なぜならこの消色電流は逆方向電流であり、膜からキャリアがなくなる方向にあるからである。i_bの$t^{-3/4}$依存性は逆方向キャリア移動過程における各キャリア(この場合は易動度の遅いプロトン)の電荷制限泳動によるものであり、t_bはプロトンの空間電荷層が膜厚に等しくなる時間を表わしていると考えられる。すなわち消色電流i_bはCrandall-Faughnanの式[7]

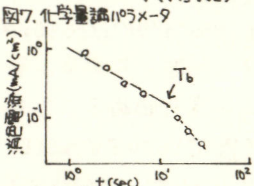


図8. 消色電流

$$i_b = (x\rho_0 e/4)^{3/4} (\varepsilon\mu)^{1/4} V^{-1/2} t^{-3/4}$$

に従いt_bは

$$t_b = x\rho e l^4 / 4\varepsilon\mu V^2$$

で表わされる。t_bのVによる変化を図9に示した。以上の結果はGreenの結論[8]に反しCrandall-Faughnanの結論[7]を支持している。上式より求めたプロトンの易動度μは約10^{-8} (cm^2/Vsec)であった。

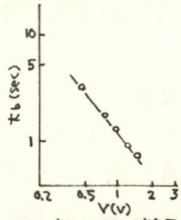


図9. 消色時間と消色電圧

参考文献 1. P.G. Dickens and R.J. Hurditch, Nature, 215, 1266 (1967). 2. H.N. Hersh, W.E. Kramer and J.H. McGree, Appl. Phys. Lett., 27, 646 (1975); B.W. Faughnan, R.S. Crandall and P.M. Heyman, RCA Review, 36, 177 (1975). 3. A.J. Bard "Electrochemical Methods", Plenum Press, 1980. 4. R.S. Crandall and B.W. Faughnan, Appl. Phys. Lett., 28, 95 (1976). 5. B. Reichman and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc., 126, 583 (1979). 6. R.S. Crandall, P.J. Wojtowitz and B.W. Faughnan, Solid State Commun., 18, 1409 (1976). 7. B.W. Faughnan, R.S. Crandall and M.A. Lampert, Appl. Phys. Lett., 27, 275 (1975). 8. M. Green, W.C. Smith and J.A. Weiner, Thin Solid Films, 38, 89 (1976).

AG 205

薄膜反応によるコバルトフェライトの合成

東工大総合理工 ○山崎陽太郎，並河 建，佐藤 実

1. 目的　演者らは高純度金属薄膜の構造とその化学的性質を，新しい機能性材料の探索を目的として調べている。今回はサファイヤ基板上に蒸着したαFe薄膜について，表面構造および組織構造を詳細に検討し，同膜を低温気相酸化[1]したときの酸化膜生成過程について解析を行った。また生成した酸化鉄薄膜を酸化コバルト薄膜と組合せることにより，磁気記録材料としてすぐれた特性を示すコバルトフェライト連続薄膜の合成を行い，その生成過程と磁気特性との関連について解析を行う。

2. 方法　制御精度の高い真空蒸着装置を用いて基板上にαFe薄膜を作成した。条件は堆積速度11nm/min，膜厚110nm，基板温度350°C，真空度1×10^{-3} Pa，蒸発源－基板間距離40cm，蒸発源表面積2.0cm²，蒸発物質純度99.99％である。薄膜のCharacterizationにはPt-Pdでシャドウした2段レプリカ法および高速反射電子線回折を用い，結晶粒径は(110)面の回折線のbroadeningより求めた。αFe膜の酸化は400°C，乾燥酸素気流中で行い，酸化の進行に伴う膜の表面構造の変化を調べた。さらに作成したαFe_2O_3膜の上にコバルトを55nm堆積させ，酸化してCo_3O_4膜とし，真空中400°Cで熱処理を行いコバルトフェライト薄膜を得た。

3. 結果　蒸着鉄薄膜は平均結晶粒径25nm，[100]配向を示し，表面は(110)面によって構成された微細構造からなり，大気中ではきわめて薄いFe_3O_4層で覆われている。酸化初期にFe_3O_4の回折はブロードになり，これに代って〔001〕配向を有するαFe_2O_3の回折が表われ，酸化の進行とともに回折が鋭くなった。レプリカ像によれば酸化の初期に表面にステップ状の浅いパターンが表われ，その振幅が酸化に伴い増加することがわかった。また酸化途中で膜の表面層を除去すると比較的厚いFe_3O_4層が露出することから，前述の酸化条件ではFe-Fe_3O_4-αFe_2O_3の層構造を保って酸化が進行すると思われる。コバルトフェライト生成反応については，Co_3O_4/αFe_2O_3二層膜は真空熱処理によりCoO/Fe_3O_4膜へ還元された後反応が進行することが明らかとなった。フェライト膜の保磁力は酸素分圧によって1.5kOeから5.0kOeまで変化し，コバルトの16d位置への置換が進行したものと推定される。図1にAESにより測定した膜中のコバルト濃度分布を示す。

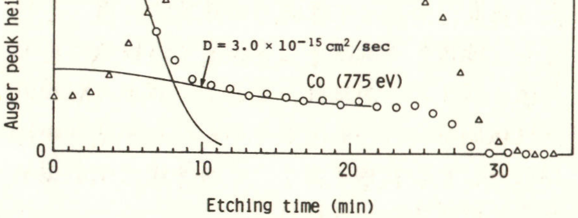


図1.　生成薄膜中のコバルト濃度分布

1) M.Satou et al., IEEE Trans. MAG-13, 1400(1977)

Y. Yamazaki,　T. Namikawa,　M. Satou

AG 206

二元蒸着法によるアモルファスGd-Fe薄膜の合成

東工大総合理工　°市川義明，山崎陽太郎，並河建，佐藤実

1.目的　アモルファスGd-Fe薄膜は膜面に垂直な方向に磁化されやすいと言う優れた特性を有するために，従来の面内方向に磁化した膜に比べて，記録密度の飛躍的な増大が可能となり，高密度記録媒体，転写媒体および磁気センサとして応用が期待されている。従来，Gd-Fe薄膜は真空蒸着法あるいはスパッタリング法により作成されているが，この薄膜は膜中の組成に応じて磁気特性が鋭敏に変化するために，膜作成時における組成の制御が難しく，十分な膜作成法はまだ確立されていない。そこで本研究では組成の制御が比較的容易である二元蒸着法を利用して，膜中に所定の組成変化を持つGd-Fe薄膜を作成し，磁気光学効果を用いて垂直磁場中での磁区の挙動を観察することにより，作成膜において組成変化のある領域の磁気的な構造を検討した。

2.方法　本研究では図1に示す様にGdおよびFeの蒸発源およびしゃへい板からなる真空蒸着装置によりGd-Fe薄膜を作成した。両蒸発源からの蒸発成分がしゃへい板により部分的にしゃ断されるために，基板上のR2およびR4に連続した組成の変化を持つ薄膜が生成した。蒸発速度は膜堆積に伴う透過光の減少をフォトセルで測定することにより監視した。次に作成した膜をAr雰囲気に保ちながら，垂直磁場中で磁区パターンの変化を観察した。

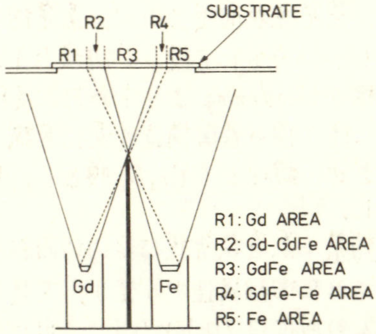


図1.　GdおよびFe成分の同時蒸着.

3.結果　本研究で作成した膜において磁区は図1のR2領域で観察され，しかも磁壁が移動する際に磁壁の形状が複雑に変化する様子を微細な部分まで明りょうに示す磁区パターンが得られた。この時R2領域内に，保磁力が著しく大きくなる補償点の存在が認められ，図2に示す様に補償点の位置に向かって保磁力が連続的に増大した。さらに補償点の両側では各位置での組成に応じた磁区パターンが現れ，これより膜中のR2領域では組成が均一に変化していることが明らかになった。R2領域での保磁力の分布は，10～1400 Oeと広範囲であり，この薄膜は微小領域の垂直磁場を測定するセンサとして応用することができると思われる[1]。

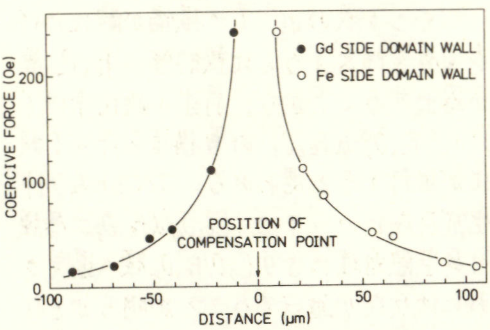


図2.　磁壁の位置と保磁力の関係.

(1) 市川，山崎，並河，佐藤，信学技報，Vol.81，No.48 (1981).

Y.Ichikawa, Y.Yamazaki, T.Namikawa, M.Satou

AG 207

蒸着金属薄膜の気相酸化による安定化ジルコニア薄膜の合成

東工大総合理工　°斎藤一郎，山崎陽太郎，並河建，佐藤実

【目的】　ジルコニア(ZrO_2)にCa，Yなどの酸化物を固溶させた安定化ジルコニアは、高温において酸素イオンによるイオン導電性を示し、固体電解質として知られている。また、酸素センサーとして、石油化学、鉄鋼，自動車などに利用されており，新しいエネルギー源としての高温燃料電池への研究が進められている。本研究は、山崎ら[1]により研究されてきた低温気相酸化法を用いて、Ni板上にジルコニア薄膜を作成し、その上にITO電極を形成することにより薄膜セルを構成して、高温における同薄膜の電解質特性の検討を行なう。

【方法】　作成した薄膜セルの略図をFig.1に、作成条件をTable 1に示した。薄膜合成用の基板として、大きさ50×50mm，厚さ1mmのNi板を用いた。これを800℃で1時間焼きなました後、電動研磨機で研磨し、さらにダイヤモンドペーストで磨いた。基板の前処理として、洗剤と蒸留水による超音波洗浄、およびアセトンによる煮沸を行なった。このNi板上に、電子ビーム蒸着法を用いてZrを蒸着し，800℃における気相酸化によりZrO_2薄膜を合成した。次にこの上に、Snをドープした Inを、同様に電子ビーム蒸着法により蒸着し、800℃における気相酸化で$In_2O_3(SnO_2)$〔Indium Tin Oxide：ITO〕電極を合成し，薄膜セルを作成した。Ni電極とITO電極に、白金ペーストを用いて、800℃で2時間加熱することにより白金リード線を電極付けし、電気炉中で室温から800℃まで昇温させながら、ZrO_2薄膜の電気抵抗をディジタルボルトメーターで測定した。

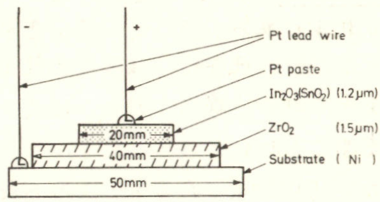


Fig.1　ZrO_2 thin film cell

【結果】　気相酸化により合成されたZrO_2薄膜，およびITO電極は、800℃における加熱に対してもきわめて安定であり、表面性の良好な均一な膜が合成され、薄膜セルとしての適合性も十分であると思われる。

i) ITO電極　溶融石英板上に合成した電極の導電率は，室温から800℃での昇温，冷却過程で異なった変化を示し、蒸着速度，酸化条件などにより、さらに向上させることができると思われる。

ii) ZrO_2固体電解質　$\log\sigma \sim 1/T$プロットから求めた活性化エネルギーは$\Delta E \doteqdot 0.70eV$であり、bulkの状態での文献値とほぼ同様な値が得られた。このことから、薄膜化によっても大きな特性変化のない，高温でも十分耐え得るZrO_2薄膜が合成された。本研究は、文部省科学研究費補助金(No.547073)の助成を受けて行なわれたものである。

Table 1　Preparation condition

Thin film material		ZrO_2	$In_2O_3(SnO_2)$
Source		Zr	In(Sn)
Purity	(%)	>99.6	99.999
Camber pressure	(Torr)	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}
Thickness	(μm)	1.0	1.0
(after oxidation)	(μm)	1.5	1.2
Deposition rate	(Å/sec)	2.5 ~ 3.0	1.0 ~ 1.5
Oxidation temperature	(℃)	800	800
Heating rate	(℃/min)	20	20
Annealing time	(min)	60	60

1) 山崎，並河，佐藤；日化誌 7，1076 (1981)。

I. Saito , Y. Yamazaki , T. Namikawa , M. Sato

AG 208

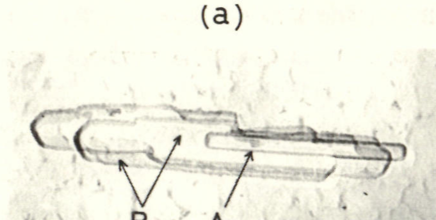
レプリカ法による針状酸化鉄微粒子の表面形状の観察

東工大総合理工 °滝沢英明，並河 建，山崎陽太郎，佐藤 実

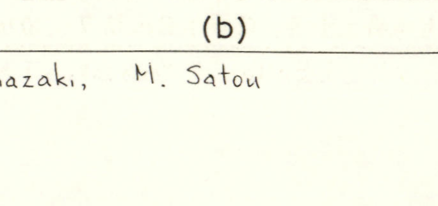
<u>1 目的</u> 針状αFeOOH微粒子は、磁気記録材料として多く用いられているγFe_2O_3の出発材料であるため，種々の観点から多くの研究が行われている。αFeOOHからαFe_2O_3への脱水反応は，αFeOOHの表面状態に影響されるため粒子表面形状の観察が重要である。しかしながらその報告例は多くない。数十Åの解像力が要求される粒子の表面観察は，走査型電子顕微鏡では困難であるため，本研究では粒子の高解像力を有したレプリカを作成する方法を開発し，<u>透過型</u>電子顕微鏡での粒子表面の微視的観察を可能にした。

<u>2 方法</u> 微小粒子のレプリカ膜は高い転写精度が望まれるので一段レプリカ法を試みた。銅を薄く蒸着した顕微鏡用カバーガラス上に試料粒子を分散させ，その上からレプリカ膜になるカーボンとシャドウイングのためのPt-Pdを蒸着させる。蒸着膜にナイフで2mm角の切れ目を入れ，溶解試薬で蒸着銅薄膜と試料粒子を徐々に溶解する。自然剥離したカーボン膜を十分に水洗し，メッシュ上にすくい観察試料とする。カーボン及びPt-Pdの蒸着粒子はレプリカ膜の解像力に直接影響するため，蒸着時の真空度は5×10^{-7}torr以下にした。カーボンの膜厚は約100Åにし，シャドウイングは約40度斜方から施した。溶解条件は0.12Nの塩酸で3日の溶解時間を要した。作成されたレプリカ膜は試料傾斜可能な電子顕微鏡で粒子の表面観察を行い，粒子自身の<u>透過</u>観察像と比較検討した。

<u>3 結果</u> αFeOOHの<u>透過</u>写真を(a)に，そのレプリカ写真を(b)に示す。<u>透過</u>写真(a)では一つの粒子かあるいはいくつかの集合体であるのか明らかでない。しかし同じ様な形状の粒子のレプリカ像(b)では様々な晶壁を持つ一つの粒子であることがわかる。矢印Aが示す粒子長手方向の直線はそのようなステップ状の晶壁が表面に表われていることを示している。他の粒子のレプリカ像でもステップなど複雑な形状を有した表面が観察された。さらにきわめて平滑と見られる部分(B)にも幅50Å程度の長手方向の直線がわずかに観察される。これはαFeOOHが50Å程度の針状単一粒子からタクトイド状に構成されていることが表面から観察されたものと思われる。写真(b)中のPt-Pd蒸着粒子径からレプリカ像の解像力は，20Å程度であった。カーボンの蒸着粒子はさらに小さく粒子のほぼ全表面に廻り込んでいるので，レプリカ作成条件によっては粒子の全体像を把握することも可能である。空孔が存在することで興味の多いαFe_2O_3についても報告する予定である。



(a)



(b)

H. Takizawa, T. Namikawa, Y. Yamazaki, M. Satou

AG 209

液体窒素温度から高温まで測定可能な試料振動型磁力計の作製

東工大・総合理工　°中村　淳　並河　建
山崎　陽太郎　佐藤　実

(1)　磁気測定には様々な方法があるが、それらの中で、種々の長所をそなえた試料振動型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer V.S.M.）が現在多く用いられている。試料の磁化および保磁力の温度依存性の測定では、V.S.M.の殆んどの装置が低温測定の際、液体窒素温度から室温までの間は、自然昇温を利用しているため、磁化と温度の関係しか測定できない。そこで窒素点より高温まで任意の温度で磁化曲線を得るためには、温度を長時間一定に保つことのできる高感度のV.S.M.が必要であり、今回これを作製することができたので報告する。

(2)　V.S.M.は図1のように、ある磁化をもった試料（図1⑤）を均一磁場中で単振動（本装置では180Hz）させると、検出コイルに試料の磁化に比例した誘起電圧が生ずることを利用したもので、外部磁場を連続的に変えることによって磁化曲線が自動記録される。装置の作製にあたって、特に以下の事項を勘案し設計を行った。(i)検出コイルは、温度制御装置のため狭い電磁石磁極間で厳しい空間的制限を受けるため、配置、形状などについて考察、試作を行い Ni 0.1mg (6×10^{-3} emu)の磁化より1μVの出力が得られるコイルを設計する。(ii)温度制御法は、ヒーターを真空系内に設置することにより、液体窒素との熱平衡を利用し、窒素点から1000°Cまで任意の温度を長時間一定に保てるようにする。(iii)熱電対は試料に接する構造にすることにより、正確な温度制御および測定を可能にした。そのために熱電対を振動系内に設置する。

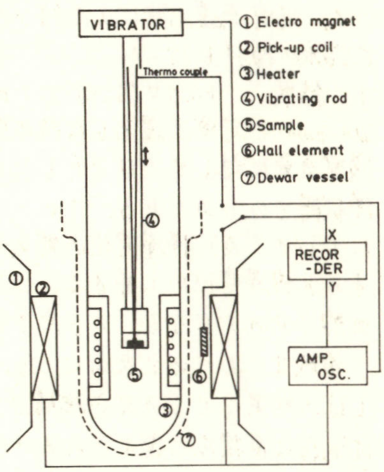


図1.　V.S.M.の構成図

(3)　検出コイルは、一般に用いられている円柱状の4個のコイルの代わりに矩形のコイル2個を採用することにより、温度制御装置等の空間も確保でき、5×10^{-3} emuの感度を有するコイルが製作できた。また、窒素点から1000°Cまで、±3°Cの誤差をもって温度制御できる装置を製作することができた。この装置によりGd (99.9%) の磁化曲線の測定を行ったところ、−180°Cから−10°Cまでの温度範囲で、図2に示すような特異なヒステリシスを観察することができた。この原因は、不純物（Dy: 70ppm wt　Fe: 30ppm wt や Gd_2O_3 など）によるものと考えられる。その他数例について測定したので報告する。

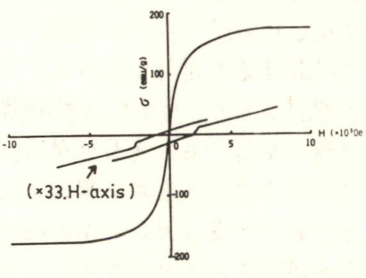


図2.　Gd 磁化曲線 (−40°C)

J. Nakamura, T. Namikawa, Y. Yamazaki, M. Sato

AG 210

レジストメトリーによる鉄不働態皮膜の還元挙動の解析

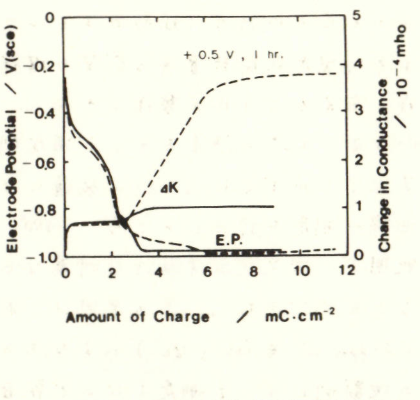
東京工業大学工学部金属工学科　○紀平 寛，水流 徹，春山志郎

1．目的　中性溶液中で生成する鉄不働態皮膜の構造は，カソード還元法により解析され，γ-Fe_2O_3の外層とFe_3O_4の内層とからなると言われているが，Fe_3O_4層のカソード還元機構については未だ統一した見解は得られていない．本報告では，セル中の溶液を必要に応じて撹拌しながら，不働態化した鉄薄膜電極を定電流還元した時の，電極のコンダクタンスおよび電位の変化を測定する方法（レジストメトリー）を用いて，Fe_3O_4層の還元機構を考察した．

2．方法　試料はガラス基板上に99.9％の純鉄を真空蒸着し，600℃で1時間焼鈍したものを用いた．電極面積は$6\times0.4cm^2$である．電解液はホウ酸－ホウ砂緩衝溶液を$pH=8.39$に調整し，精製N_2ガスで充分脱気した．電極のコンダクタンス変化は1000Hzの交流ブリッヂにより連続的に測定した．実験は，所定の電位で1時間定電位酸化した試料について，定電流還元法により行った．その際，必要に応じて精製N_2ガスをセル中に吹き込んで溶液の撹拌も行った．

3．結果　+0.5V(SCE)で1時間定電位酸化して得られた鉄不働態皮膜を，電流密度20$\mu A/cm^2$で定電流還元した時の電極のコンダクタンス変化（ΔK）と電極電位（E.P）とを通過電気量に対してプロットした図を下に示す．図中の破線は静止状態でのもの，実線は撹拌状態でのものである．このデータで着目すべき点は，2番目の電位停滞領域（領域Ⅱ）において，a）停滞電位の電気量が，溶液を撹拌すると大幅に減少する，b）溶液を撹拌すると停滞電位が上昇する，c）電極のコンダクタンスの上昇率は，撹拌すると静止状態の約3分の1になる，の3点である．

領域Ⅱにおける主反応は，Fe_3O_4のFeとFe^{2+}への還元反応であることが確認されている．上述の結果よりこの反応機構は次のように考えることができる．Fe/Fe_3O_4－界面においてはFe_3O_4は直接Feに還元される．($Fe_3O_4+8e\rightarrow 3Fe+4(O^{2-})$)　また$Fe_3O_4$／溶液－界面においては，$Fe_3O_4$から$FeOH^+$に還元される反応($Fe_3O_4+4H^++2e\rightarrow 3FeOH^++OH^-$)が，$FeOH^+$の拡散律速で進行している．このため，溶液を撹拌すると，$FeOH^+$の飽和層が取り除かれ，2電子反応である後者の反応の割合が増加し，コンダクタンス上昇の原因となる前者の反応，すなわち8電子反応であるFeの析出反応の割合が減少することになる．



H.Kihira, T.Tsuru, S.Haruyama

AG 211

Nb陽極酸化皮膜へのClドーピングと化学構造

東芝総合研究所　木原森下泰国　加納二朗　高村勉

1、目的　Nbを濃塩酸中で陽極酸化すると、生成する酸化皮膜にClがドープされる。本研究は生成する皮膜の化学組成および化学構造と陽極化成条件の関連性について検討する。

2、方法　純度 99.93％のNb箔を～10^{-6} torr、980℃下、90分焼鈍したのち常法にしたがい脱脂、研磨したのち、50℃の 7M NH_4HF_2 に20分浸漬して表面層を溶解除去して用いた。化成は25℃の所定濃度の塩酸中、所定電流密度で所定の化成電圧まで定電流下で行なった。得られた酸化皮膜の化学組成と化学構造はIMAとIRSを用いて、皮膜の深さ方向のCl、OおよびNbOの濃度分布および700～4000 cm^{-1} の波数域のIRRSを測定して検討を行なった。

3、結果　皮膜中のClの分布は皮膜全体に渡るが濃度分布は一様ではなく、かつ著しい塩酸濃度依存性が認められ、濃度が1M以下の場合はClはほとんどドープされないことが解った。また、電流密度および化成電圧依存性が認められ、電流密度および化成電圧の増大にしたがい、Clのドープ量が増加し、とくに化成電圧の増大にしたがい皮膜中のClの濃度分布がより均一になる傾向が認められた。さて、Nbをリン酸および硫酸中で陽極酸化した場合、PおよびSは酸化皮膜のほぼ中央か中央より少し内側までしかドープされず、その分布状態は化成条件によらず一様であることが知られている。[1,2] これらの現象は、ClとPおよびSとではドーピングのメカニズムが幾らか相違していることを示唆しているように思われる。一方、NbOおよびOの濃度分布は汚れや凹凸の影響がみられる表面層を除いて一様であり、塩酸濃度、電流密度および化成電圧の影響は全く認められなかった。

この現象は、化成の際、まず一定組成のNb酸化物が生成し、その中にClがドープすることにより、さらに基体のNbが消費されて酸化物の中にNb-Cl結合が形成されることを示唆している。一方、この酸化皮膜はIRRSに750～1020 cm^{-1} の波数域に渡る吸収巾の広い νNbOバンドを与えた。また、非晶質の Nb_2O_5 もこの波数域に νNbOバンドを与えることから、[3] 酸化皮膜には非晶質 Nb_2O_5 相が存在することが解った。そしてこの Nb_2O_5 相は塩酸濃度と無関係に化成電圧の上昇、すなわち皮膜の成長速度に比例して成長することが解った。この現象は、この Nb_2O_5 相がClのドーピングと無関係に成長することを示唆している。

1) J. J. Randall, Jr., W. J. Bernard & R. R. Wilkinson, Electrochim. Acta, 10, 183 (1965).

2) L. N. Bokii, M. N. D'yakonov L. L. Odynets, Elektrokhimiya, 8, 289 (1972).

3) F. Vratny, M. Dilling, F. Gugliotta & C. N. R. Rao, J. Sci. Ind. Res. (India), 20B, 590 (1961).

H. Kihara-Morishita, J. Kanoh, T. Takamura.

AG 212

リン酸－クロム酸系混合液中におけるアルミニウムの皮膜形成反応

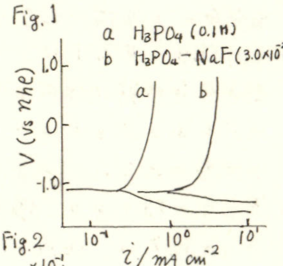
東京工業大学総合理工学研究科　小川正裕　秋山明胤　佐治孝

〔1〕リン酸，無水クロム酸およびフッ化物を含む混合溶液は，アルミニウムに対する防錆皮膜形成剤として，現在アルミニウム化成処理の代表的な浴組成と見做されている。しかしその皮膜形成反応の詳細や各成分の果す役割については実験的検証に乏しく，推測の域を出ない。本報ではこの皮膜形成が陰，陽の局部電極反応から成るとして検討を加えた。

〔2〕リン酸，および比較のため硫酸，硝酸の各溶液中におけるアルミニウム電極の分極曲線を測定した。次にそれぞれについてフッ化物添加の影響を，特にリン酸溶液についてはクロム酸添加の影響に関しても調べた。実験は1100 Al（99.5%）の円筒電極（14mmφ，中心4.9mmφドリル孔）を用い，その表面をエメリー研摩（#320～1500），熱ベンゼン脱脂(4h)，焼なまし(2.5×10^{-4} Torr，350°C，2h)，再研摩，蒸留水中で超音波洗浄後，実験直前にアルカリ浸漬（45gdm^{-3} NaOH，65°C，10s）して供試した。

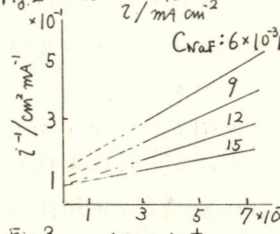
分極測定は次の手順に従った。脱気電解液中に電極を浸漬，1～2h後定常電位（腐食電位）に達してから，20～200mVの電位間隔でステップ法によって分極電位を設定後，20～30秒して電流を測定した。

Fig.1



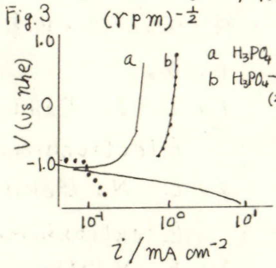
〔3〕1. H_3PO_4(0.1M)中の陽分極曲線はFig.1に示すように0V附近から約500μA cm^{-2}の限界電流域が見られる。撹拌の影響はなく再現性は極めて良かった。H_2SO_4やHNO_3（各0.1M）中でも同様の傾向を示すが再現性が悪い。NaF(3.0×10^{-2}M)添加により限界電流は増加(3mA cm^{-2})したが，これは撹拌により変化し，電極反応に及ぼす拡散の影響が示唆された。

Fig.2



2. 回転円板電極を用いH_3PO_4-NaF系で得られる限界電流密度領の一定電位(-0.5V)における電流密度とNaF濃度間には良好な直線性が成立した。陽極反応がNaFの拡散支配と仮定して，$1/i$ vs $1/\sqrt{\omega}$（ω:電極回転数）の関係（Fig.2）から，拡散係数として5.0×10^{-5} $cm^2 s^{-1}$（C_{NaF}=6～15×10^{-3}M）を得た。

Fig.3



3. H_3PO_4(0.1M)にCrO_3(2.4×10^{-2}M)を添加したときの分極曲線をFig.3に示す。陽分極曲線はいく分ずれるが形状に変化は認められなかった。一方陰分極曲線は著しく影響され分極電流が減少した。さらに金電極を用いCrO_3の還元反応について検討した。

以上の実験結果および重量法による皮膜の生成や素地の溶解の挙動の観察から，皮膜形成反応を電気化学的に解釈する妥当性を考察し，この反応に対する浴成分の寄与を明らかにした。なお本研究結果に基づいてフッ化物によらない新処理法の提案を試みた。

M. ogawa　A. akiyama　T. saji

AG 213

アルカリ溶液中における金属の酸化現象
2. 銀の酸化について

富山大学工学部
○蓮覚寺聖一，中村優子，白鳥一

1. 目的. 銀は+1,+2,+3の酸化状態すなわちAg_2O，AgO，Ag_2O_3の酸化物があるとされている。いま水酸化カリウム溶液中で銀を陽分極すると，どのような組成の酸化物がどんな状況で酸化皮膜を形成するかをX線回折法，XPS法を合わせ用いて解析し，酸化の様子についての手掛りを求める。

2. 方法. 電解液は2回蒸留水に特級KOHを溶かし1Nとし，前電解後使用した。銀電極は純度99.99%で片面1 cm²の円形とし，天然砥石，ろ紙で順次磨いた。陽分極時の極電位の時間変化は電解液を入れたビーカーの中心に銀極を入れその両側等距離にビーズ状(φ3)白金対極を配置して電流線分布が均一になるよう留意し，Pd-H合金補助電極と対照して極電位を記録計で測定した。X線回折には電解液より電極を取出し蒸留水で洗浄後すみやかに測定に供した。

3. 結果. 1N KOH溶液中で定電流で平滑銀板を酸化した時の代表的電位ー時間関係を図1に示す。白鳥[1]，C.P. Wales[2]らによれば図1のポテンシャルプラトー①はAg_2Oの生長を②はこれが酸化されAgOとなって生長していることを意味するとし，またI.A. McMillan[3]はプラトー②を越えた電位でさらにAg_2O_3の生成があるとしている。しかし筆者らの得た結果(図1)はAgOが酸化されAg_2O_3の生長するプラトーを見出せなかった。さらに図1の①②③に対応する銀電極のX線パターン(図2)は図2-①ではAg_2Oの線が②ではAg_2Oの強度が減少しAgOの線が現われ③ではAgOのみで別のAg_2O_3の線を示さない。

電気化学的データーにはAg_2O_3を生じた兆候は見られなかった。従ってAgOがさらにAg_2O_3にまで酸化するということは疑問である。さらにXPS法によって酸化の様子を詳しく求めるつもりである。

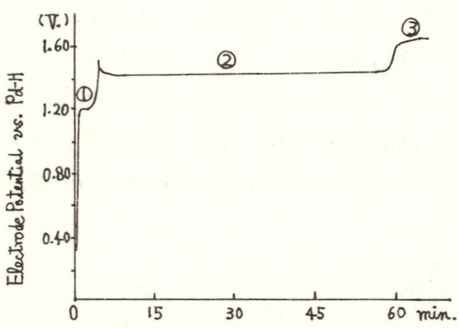


図1. 陽分極時(0.5mA/cm²)のAg極の時間変化

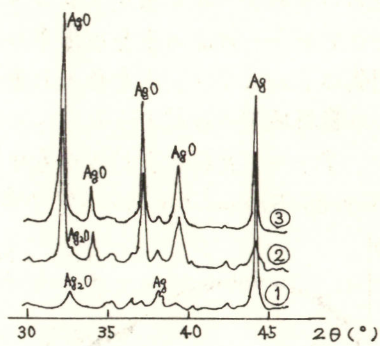


図2. X線パターン

文献 1). 白鳥一，坂上保，電気化学 32, 372 (1961) 2). C.P. Wales, J. Electrochem. Soc. 108, 395 (1961) 3). I. A. McMillan, Chem. Rev., 62, 65 (1962)

S. Rengakuji , Y. Nakamura , H. Shiratori

AG 214

非水ギ酸中の鉄の腐食

東京理科大学 理工学部　関根 功，°大川秀樹
理学部　半田隆

目的　非水ギ酸中の鉄の腐食は電気化学的機構で進行することが報告されている[1]。しかし，アノード，カソード反応についての速度論的解析は行なわれていない。演者らはすでに，非水ギ酸中の鉄のアノード溶解反応をインピーダンス法を適用して，アノード反応には吸着中間体が存在することを報告した[2]。今回は引き続きカソード反応について検討した。

方法　鉄電極は，Johnson-Matthey社の純鉄線を水素気流中で焼鈍してテフロンに埋め込んでその断面を使用した。ギ酸は脱水し減圧蒸留，ギ酸カリウムは再結晶後減圧乾燥して，0.5 mol HCOOK / 1 l HCOOHに調製した。含水率はカールフィッシャー法で求め，溶存酸素は還元銅カラムを通過させたN_2ガスで除去した。インピーダンスはポテンシオスタットで定電位に設定し，ロックインアンプとリサージュ法（1 Hz 以下）によって求めた。

結果　腐食電位E_{cor}より20 mV/minの電位ステップで求めた分極曲線から114 mVのターフェル勾配が得られた。Fig. 1と2はE_{cor}より40，140 mVカソード分極した電位での複素インピーダンス平面プロットの結果である。高周波数側の容量性円弧から求めた電気二重層容量は30～60 $\mu F/cm^2$となり，電荷移動抵抗θはカソード分極するに従い減少した。分極電流iとの積$\theta \cdot i$は約70 mVの一定値(ターフェル域)となり，$\omega \rightarrow 0$へ外挿して求めた分極抵抗R_pとの積$2.303 R_p \cdot i$(ターフェル勾配に相当)は170～190 mVとなった。非水ギ酸中の水素発生反応は分極曲線の結果から次のようなギ酸分子自身の還元反応によると考えた。

$$HCOOH + e \longrightarrow H_{ad} + HCOO^-, \quad HCOOH + H_{ad} + e \longrightarrow H_2 + HCOO^-, \quad H_{ad} + H_{ad} \longrightarrow H_2 .$$

低周波数側の容量性円弧はカソード分極する程小さくなり，ω_{max}は大きくなった。上記の反応機構を考える限りは，吸着中間体は1種類であるため低周波数側の円弧は容量性か誘導性のいずれか一方が出現するはずである。容量性円弧はターフェル域においても存在していたことから，H_{ad}の表面被覆率の緩和過程に基づいて出現したものと考えられる。誘導性円弧はE_{cor}とアノード分極した電位では認められず，カソード分極してターフェル直線域までの遷移域でのみ認められたことからカソード反応に関与する別の吸着中間体が存在するか，アノード反応における吸着中間体の脱着過程が現われていると考えられる。

1) E. Heitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 1085 (1969).　2) 関根，大川，半田，防食技術，30, No.11 (1981). (掲載予定).

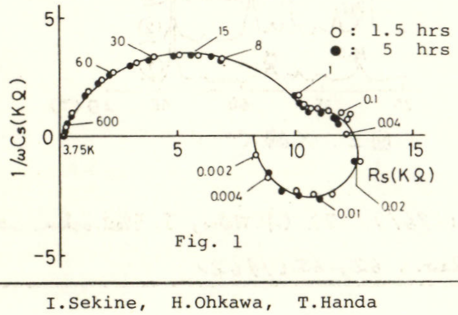


Fig. 1

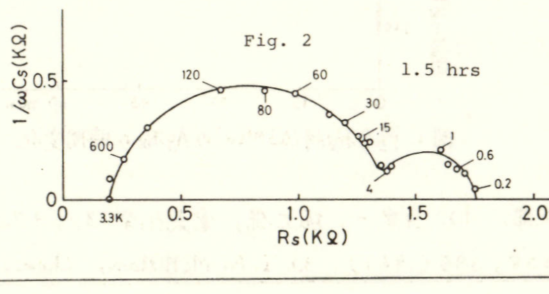


Fig. 2

I.Sekine,　H.Ohkawa,　T.Handa

AG 215

回転スプリット・リングーディスク電極を用いたFe－Cr合金の活性アノード溶解の研究 ── Cr組成依存性

豊橋科学技術大学　奥山 優、川上正博、伊藤公允

1. 緒 言

Fe－Cr合金の活性アノード溶解に回転スプリット・リングーディスク電極（RSRDE）法を適用し、溶解成分をin situに分離定量することによって合金のアノード溶解挙動を明らかにすることを目的としている。前報ではすでに一例としてFe－30 wt.% Cr合金をとり上げ、純Fe及び純Crのデータ及び化学分析等の結果を参照し、RSRDE法が本研究に有用であることを明らかにし、さらに溶解挙動に関し、いくつかの知見を示した。本報告ではさらにこの手法を種々の組成のFe－Cr合金へ拡張し、主としてこれ等合金のアノード溶解の合金組成依存性について検討を行なう。

2、実験方法

真空溶融した7種のFe－Cr合金（2.5～30wt.%Cr）を径3mmの円筒状に切出し、ディスク電極とした。リングは金製で半リングの一方はCr^{2+}の捕捉、他方はCr^{2+}とFe^{2+}を同時に捕捉し、両者の差からFe^{2+}のリング電流を求めた。溶液は主として1N H_2SO_4を用い、実験中はAr気流により脱気した。試料の分極は電位スウィープ法（3.3 mV/sec）及び定電位法によった。電極回転数は1500 rpmであり、照合極には飽和カロメル電極を用いた。測定は室温で行なった。

3、結 果

各リング電流から求めたFe成分及びCr成分の部分溶解電流をTafelプロットした結果をFig.1（A）及び（B）に各々示した。いづれの場合も高Cr合金ほど貴方向にシフトしていることがわかる。Fe部分溶解電流は合金のFeの含量変化を考慮すれば逆方向への変化である。これはFe－Ni合金のNi成分と同様であった。またいづれの合金でもCr成分の選択溶解が観測された。定電位分極実験では初期ではかなり大きいが、時間と共に変化し、約40分後には均一溶解に達することが観測された。これ等の結果からFe成分の溶解は選択溶解するCr成分の溶解挙動に著しく依存しているものと考えられる。

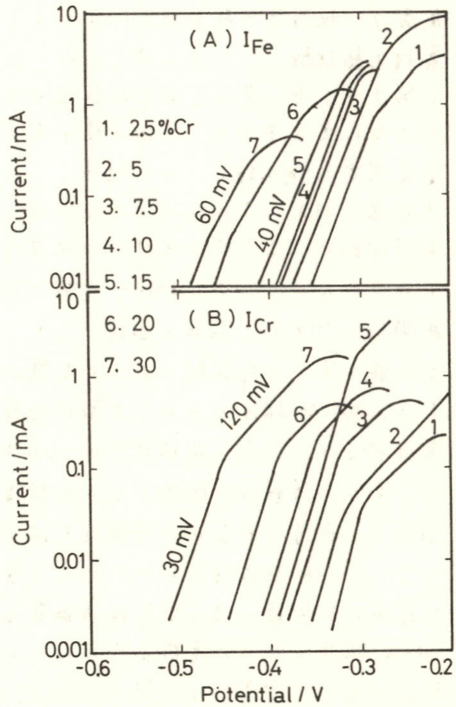


Fig. 1 Tafel relation of partial dissolution currents of Fe component(A) and Cr component (B) during potential-sweep anodic dissolution of Fe-Cr alloys in 1N H_2SO_4

AG 216

陽極酸化アルミニウム上への銅電析

東京工業大学総合理工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上へのめっきの中間処理として，陽極酸化は密着性，耐食性などの点で優れためっきを与え，また廃液処理の個数が少ないなどの利点が指摘されている。この目的に対して，リン酸浴と硫酸浴中で生成した皮膜上への銅めっきを比較検討すると，それぞれに大きな特徴があり，Al素地純度に依存する事実などから，めっきプロセスを考察した[1]。しかしながら，この種のめっき機構や酸化物層－めっき層の密着性の解明にはなお検討が必要である。今回は，このような観点から，試料として特に高純度Alを加え，銅めっき下地としてのリン酸と硫酸の皮膜の挙動を観察した。

2. 方法　試料には1099-Alと6061-AlのAl板を用いた。試片は研摩，超音波洗浄（20s），アルカリ脱脂（1.1M NaOH, 65°C, 10s）の各処理を経て陽極酸化を行ない，最後に銅めっきを施した。酸化条件を表1に，めっき条件を表2に示した。めっきの良否は，被覆率を顕微鏡（x600）による目測値をもって，密着性を熱試験（シリコン油，280°C，10 minの浸漬によるフクレ発生）をもって，それぞれ評価した。また，めっき時間とともに変化するめっき面の様子を，特にその初期状態を走査型電子顕微鏡によって観察した。

表1：陽極酸化条件およびめっき（45 min）の結果
（被覆率100%以下のものについては密着性測定を略す）

	酸化時間 (min)	1099-Al 被覆率	1099-Al 密着性	1099-Al 膜厚	6061-Al 被覆率	6061-Al 密着性	6061-Al 膜厚
3.57 M H_3PO_4	10	70%	—	~1 μm	100%	良好	~1 μm
	20	60	—	6.3	100	〃	3.7
	30	50	—	10.4	100	〃	4.6
	40	40	—	11.8	100	〃	6.7
2.83M H_2SO_4	10	100%	良好	2.5μm	100%	良好	2.5μm
	20	80	—	7.6	10	—	7.1
	30	60	—	12.1	5	—	10.3
	40	5	—	15.7	5	—	13.0

3. 結果　1）めっきに及ぼす素地純度，酸化時間の影響。45分間銅めっきを施した試片の被覆率と密着性の結果を表1に示した。リン酸，6061-Alの酸化試片は，酸化時間（膜厚）に無関係にきわめて微細な銅粒子によって完全に被われ，光沢ある外観を呈し，熱試験によっても優れた密着性を示した。しかるに，1099-Al試片上のめっき面は被覆率が100%以下であり，平滑性がない。一方，硫酸試片は，6061-Al，1099-Alのいずれの試片に対しても，薄膜（10分試片）では一応被覆率100%で良好な密着性の銅めっきが得られるが，外観は光沢がなく，平滑性も不十分であった。

表2：めっき条件

めっき浴組成	CuP_2O_7	71 g/l
	$K_4P_2O_7$	302 g/l
	KNO_3	11.5 g/l
	アンモニア水	5 ml
	pH	8.5
めっき条件	電流密度	1 A/dm²
	時間	1~45 min
	温度	55±1°C
	攪拌	magnetic stirrer

2）初期段階におけるめっき挙動。　初期段階において，硫酸試片では，いずれのAl素地でも薄膜の場合電着核が観察されたが，厚膜（40分試片）の場合ピット発生とともに，6061-Al試片上では電着核が認められた。一方，リン酸試片では，薄膜，厚膜ともにピット発生がなく，電着核のみ認められた。また，めっき溶液中に酸化試片を浸漬する際，硫酸皮膜のほうがリン酸皮膜より高速に溶解することがわかった。これらの結果から，リン酸試片では皮膜中に介在する素地不純物が，硫酸試片では皮膜溶解によって発生したピットが，めっき皮膜の形成する電着核としての役割を果すものと考えられる。

[1] A. Akiyama et al.; "Electroplating on anodized aluminum"; Plating, 58, 594 (1971).

B　会　場

電 気 化 学	BG101～BG124
〃	BG201～BG216

BG 101

粒子分散系の壁面における濃度分極挙動

埼玉大学工学部　○松本史朗，高沢雄次，向正夫
化学技術研究所　中根尭，吉留浩

1．目的　固液混相流のように懸濁・流動する粒子分散系の壁面における物質移動については，研究も少なく，まだ不明の点が多い。そこで，このように懸濁・流動する固体粒子の壁面における物質移動に及ぼす効果を調べるため，撹拌槽内で液体との密度差が小さい電気絶縁性の固体粒子を懸濁させ，$Fe(CN)_6^{-3}$イオン等の還元反応を利用して，壁面にの電極表面における濃度分極挙動を検討した。

2．方法　撹拌槽には，高さ約10cm，内径約7cmの円筒形ガラス容器を用い，先端に径4cmのタービン型インペラーを取り付けた回転軸を移動しないようにその中心部に固定し，内部側面に一対の平板白金電極（陽極は6.0cm^2，陰極は1.0cm^2）を装着したものを使用した。電解液は，$K_4Fe(CN)_6$を0.02mol/l，$K_3Fe(CN)_6$を0.002～0.02mol/l含み，支持電解質としてNa_2SO_4を0.225mol/l加えたものを使用した。比較のため，$KI-I_2$系の電解液も使用した。固体粒子は，平均径が0.5～2mmの球形ポリスチレンビーズ，及び平均粒径が約0.12mmのナイロン微粉末を使用した。実験は，すべて25±0.2°Cで行った。

3．結果　この円筒形撹拌槽の側面の平板電極の表面における物質移動は，粒子を懸濁させないとき，液の流動が層流域，乱流域いずれの場合も，それぞれFig.1に示すような無次元式でよく相関された。

粒子を懸濁させた場合には，限界電流値に著しい増加がみられ，固体粒子の電極表面への衝突による界面撹乱効果が明らかに認められた。その効果は，Fig.2に示すように，懸濁粒子濃度が高いほど，またその粒径が小さいほど顕著であった。したがって，粒子分散系の壁面における物質移動は，懸濁・流動する固体粒子により著しく促進され，物質移動係数は，液体の流動状態がほぼ同一でも，粒子が存在しない場合の2～3倍の値にも達することがあることが判明した。

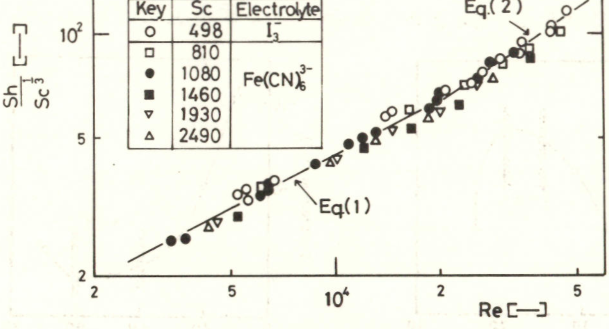


Fig.　Relationship between $Sh/Sc^{1/3}$ and Re

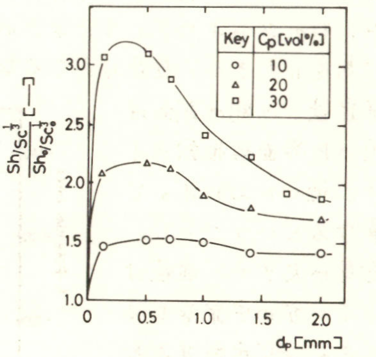


Fig.　Effect of particle size and particle concentration on mass transfer

S. Matsumoto, Y. Takazawa, M. Mukai, T. Nakane, H. Yoshitome

BG 102

エマルションの安定性とゼータ電位

埼玉大学工学部　°外山千春　松本史朗　向正夫

1. 目的　エマルションのレオロジー的性質の研究において，その分散粒子の安定性は極めて重要であり，また，一般に分散系においては，粒子のζ電位の荷電いかんが重要な因子であるとされている。そこで，本研究では，生成したO/W型エマルションの安定性とζ電位およびレオロジー的性質との関係について検討した。なお，ζ電位に関しては，従来固液相分散系で研究されている陰イオン界面活性剤のほかに非イオン界面活性剤についても検討した。

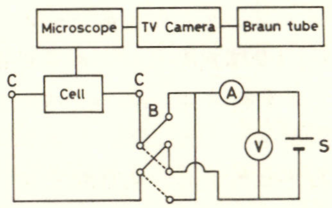


Fig. 1　顕微鏡電気泳動の測定装置図
A　直流電流計　B　極性切りかえスイッチ
C　電極　S　直流定電圧装置
V　直流電圧計

2. 方法　分散系として，H_2O－DOP－陰イオン界面活性剤リパール870S系とH_2O－DOP－非イオン界面活性剤リポノックスNCE系を選定し，それぞれの成分比をさまざまに変化させ，ディスパーザーを用いて，17650 rpm，15分間，25.0℃という一定条件のもとで攪拌してエマルションを調製した。生成したエマルションを希釈し，Fig. 1に示した装置を用いて，その電気泳動速度を測定し，測定結果にSmoluchowskiの式を適用することによってζ電位を算出した。また，調製したエマルションに関して，二重円筒式回転粘度計によりその粘度を，顕微鏡法によりその粒径をそれぞれ測定した。

3. 結果　陰イオン界面活性剤系においては，Fig. 2から明らかなように安定分散領域でζ電位の絶対値が大きくなるという従来の知見に一致した結果が得られたが，非イオン界面活性剤系（Fig. 3）では，逆に安定領域でその絶対値が小さくなっていた。これは，非イオン界面活性剤を用いた場合に分散粒子のまわりに生成する高分子吸着層と，電気二重層との間の複雑な相互関係によるものと考えられるが，詳細な構造は明らかでない。なお，Fig. 2およびFig. 3に示されているような安定領域では，不安定領域に比べて，見かけ粘度が大きく，粒径は小さくなっていた。以上のことより，ζ電位とエマルションの安定性との間の関係は，用いた界面活性剤のイオン性いかんによって異なるということと，粘度が大きく，粒径は小さい方が安定なエマルションが生成するということがわかった。

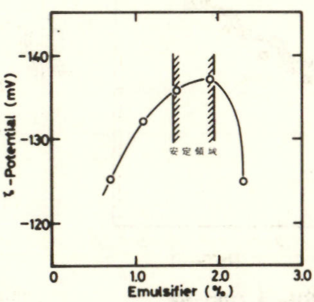


Fig. 2　陰イオン界面活性剤系における見かけ上のζ電位

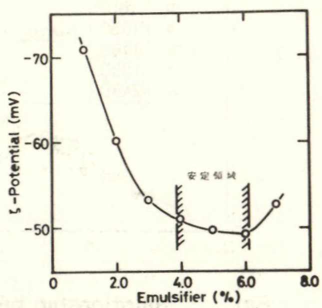


Fig. 3　非イオン界面活性剤系における見かけ上のζ電位

C. TOYAMA, S. MATSUMOTO, M. MUKAI

BG 103

銅，ベリリウム銅，アルミニウム鉄銅の電解質界面インピーダンスの周波数特性におよぼす錯形成剤の影響

電電公社武蔵野研究所
矢野 総一

1 大気開放下、酸性（硫酸，りん酸）溶液、食塩中性溶液、アルカリ性（アンモニア，水酸ナトリウム）溶液の液中で生成する銅基合金の界面構造に対する錯形成剤（モリブデン酸イオン，オルソフェナンスロリンイオン，エチレンジアミン四さく酸イオン）の影響を検討するため、自然浸漬状態での界面インピーダンスの周波数特性を暗所・光照射下で測定した。得られた結果をもとに、銅基合金の界面構造は角周波数表現でA；$10 \sim 10^2$，B；$10^2 \sim 10^4$の2種類に分けられることがわかった。以下にこの角周波数表現のA，Bを用いて各種液性中で生成する界面構造に対する錯形成剤の影響について報告する。

2. 界面構造の分類について；銅，ベリリウム銅のアルカリ性溶液中で電位に対する界面インピーダンスの周波数特性を暗所・光照射下で測定して、亜酸化銅の生成との対比を検討した。この検討結果をもとに、A，Bの周波数スペクトル群に区分した。測定方法について；同種材質の電極を対向させ、正弦波発振出力10mV(p-p)に対する応答特性をディジタルフーリエアナライザーにより測定した。スイープは高周波側10^5Hzより開始して5×10^{-3}Hzの低周波までである。光照射光源はキセノン（500WATT）である。試料の表面処理等について；銅基合金はエメリー紙により研磨し、ついでアセトン，イソプロピルアルコールにより洗浄した。銅基合金の純度は5nである。錯形成剤の濃度は大略10^{-3}mole/litreである。

3 大気開放下、自然浸漬状態、室温における各種溶液中での銅，アルミニウム鉄銅，ベリリウム銅の界面インピーダンスの周波数スペクトルは下記の表にまとめられる。この表の結果をもとに、Aは固液界面の構造内容をBは表面皮膜・液界面の構造内容をあらわしていると判断される。固液界面の構造は錯形成剤のpH依存性すなわち亜酸化銅の生成・消めつ，（前者の場合には表面皮膜・液界面構造を形成する）により変化して、界面インピーダンスの周波数スペクトルが変化すると判断される。

金属＼溶液	25%/L H_2SO_4		5wt% NaCl		NH_4OH	H_3PO_4	10%/L NaOH		
	なし	$Mo_7O_{24}^{6-}$	なし	$Mo_7O_{24}^{6-}$	なし	なし	なし	O-phe.	EDTA
Cu met.	B	A+B	B	A	A	A	A	B	A
Al-Fe-Cu met.	B	A+B	B	A	A	A	A	B	A
Be-Cu met.	A	A	A	A	A	A	A	—	A

S. yano

BG 104　金属（鉄・ニッケル・クロム），半導体金属（シリコン・ガリウムヒ素・チタン）の電解質界面インピーダンスの周波数特性におよぼす錯形成剤の影響

電電公社 武蔵野研究所　矢野 総一

1　大気開放下、酸性溶液、食塩中性溶液の液中で生成する金属，半導体の界面構造に対する錯形成剤（モリブデン酸イオン、エチレンジアミン四さく酸イオン）の影響を検討するため、自然浸漬状態での界面インピーダンスの周波数特性を暗所・光照射下で測定した。得られた結果をもとに、金属，半導体金属の界面構造は角周波数表現で C; 10～10^2, D; 10^2～10^4 の2種類に分けられることがわかった。以下にこの角周波数表現の C，D を用いて各種液性中で生成する界面構造に対する錯形成剤の影響について報告する。

2　界面構造の分類について；界面構造をつまびらかにするため、代表として n-GaAs（Si 4～9×10^{18} cm^{-3}）をとりあげた。正弦波，パルス波（デューティ 50%）での界面インピーダンスの周波数特性を暗所・光照射（連続光・断続光・波長分散光）下で測定した。溶液の液性 pH、発振波形、光照射のありなしに対する界面インピーダンスの周波数特性の変化から検討した結果をもとに、C，D の周波数スペクトル群に区分した。測定方法について；同種材質の電極を対向させ、正弦波発振出力 10mV (p-p) に対する応答特性をディジタルフーリエアナライザーにより測定した。スイープは高周波側 10^5 Hz より開始して 5×10^{-2} Hz の低周波までである。光照射光源はキセノン（500 WATT）である。試料の表面処理等について；金属・半導体金属は共に所定の方法により湿式処理し、ついでアセトン，イソプロピルアルコールで洗浄したものである。錯形成剤の濃度は大略 10^{-3} mole/litre である。

3．大気開放下、自然浸漬状態、室温における各種溶液中での、金属（鉄、ニッケル、クロム 共に 4n），半導体金属（ガリウムヒ素，ポリシリコン（4n），チタン(4n)）の界面インピーダンスの周波数スペクトルは下記の表にまとめられる。この表の結果をもとに、C は固液界面の構造内容を D は表面皮膜液界面の構造内容をあらわしていると判断される。固液界面の構造は、錯形成剤の(pH が高い場合）働きより変化して、界面インピーダンスの周波数スペクトルが明りょうになると判断される。

金属＼溶液	25N/L H_2SO_4		10N/L NaOH			5wt% NaCl	
	なし	$Mo_7O_{24}^{6-}$	なし	$Mo_7O_{24}^{6-}$	EDTA	なし	$Mo_7O_{24}^{6-}$
Fe met.	D	D	C	C(明りょう)	C(明りょう)	C	C
Ni met.	D	C又はD (明りょう)	D	C(明りょう)	C(明りょう)	C又はD	C又はD (明りょう)
Cr met.	C	C	$\boxed{C}$	$\boxed{C}$	$\boxed{C}$	$\boxed{C}$	$\boxed{C}$
Si met.	C+D	C+D		$\boxed{C}$		C+D	D
Ti met.	D	D	C+D		※C+D (明りょう)		
GaAs	D	D	C+D		※C+D (明りょう)		

C；フオト効果をうけない，（明りょう）；プロヒールが明りょうとなりエラに低角周波数側へ移行する．

D；フオト効果をうける．　$\boxed{C}$；Pt like の周波数スペクトルを示す。

※C；フオト効果び消めつする。

S. yano

超低周波における拡散インピーダンス

東京工業大学工学部
○伊藤幹郎，水流 徹，春山志郎

1. 目的　交流インピーダンス法における拡散の取扱いについては理論的に解析がなされており，単純な系における拡散インピーダンスは複素平面上において傾き1の直線を示す．ところで近年，より低周波域における測定が行なわれるようになったが，このような低周波交流分極で形成された濃度波の波長が拡散層厚さに匹敵する長さになると，位相差が0°に落ちインピーダンスが一定値に収束するというインピーダンスの頭打ちが起こる．この挙動についてはいくつかの解析がなされているが，不明な点も多い．本研究では，回転ディスク電極を用い，レドックス系について低周波インピーダンス挙動を測定するとともに，腐食系における拡散インピーダンスの取扱いについても考察を加えた．

2. 方法　白金回転ディスク電極を用い，電解液には $K_3Fe(CN)_6$ および $K_4Fe(CN)_6$ を含む0.5M Na_2SO_4 溶液を用いた．電極は測定前エメリー紙で1500番まで研磨後バフ研磨し，最後に脱脂して実験に供した．測定はポテンシオスタットで電位を設定し，0.001Hzから10KHzの周波数範囲で行なった．測定方法としては±10mVの交流電圧およびその応答電流の波形を直接観察し，その振幅比からインピーダンスの絶対値および位相差を求めた．なお，測定前溶液を30分間 N_2 ガスで脱気し，測定中もセル上部に N_2 ガスを流した．

3. 結果　一例として 10^{-3}M $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ レドックス系の可逆電位におけるインピーダンスのCole-Coleプロットを回転数900rpm，1600rpm，2500rpmについてFig.1に示す．低周波におけるインピーダンスの頭打ちの様子がはっきり現われている．これらの曲線は，Warburgインピーダンス Z_W として次式を用い計算した理論曲線とよい一致を示した．

$$Z_W = \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}\right)(1-j)\tanh\left\{\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right\}$$

ここで σ はWarburg係数と呼ばれ次式で与えられる．

$$\sigma = \left(\frac{RT}{\sqrt{2}\,n^2F^2}\right)\left(\frac{1}{C_{Ox}\sqrt{D_{Ox}}}+\frac{1}{C_{Red}\sqrt{D_{Red}}}\right)$$

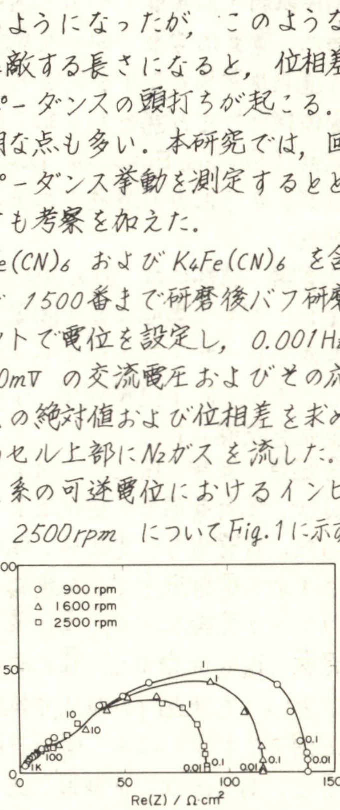


Fig.1. Cole-Cole plot on $Fe(CN)_6^{3-}/^{4-}$ redox couple (10^{-3}M).

腐食系の場合においても上述と同様の現象が起こることが予想される．しかし，腐食系では正反応と逆反応が異なるので，Fig.2に示すような等価回路を考えると，(拡散層厚さ)＜(濃度波長) あるいは $(R_a) \ll (R_c + Z_W)$ のどちらの条件でもインピーダンスの頭打ちが起こることが考えられる．

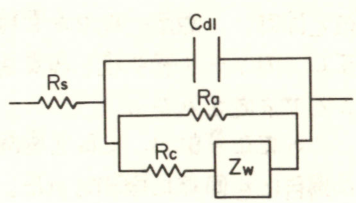


Fig.2. Equivalent circuit of the corroding system with diffusion.

M.Ito, T.Tsuru, S.Haruyama

BG 106

圧電素子を用いる光音響分光法による電極表面の観測（II）

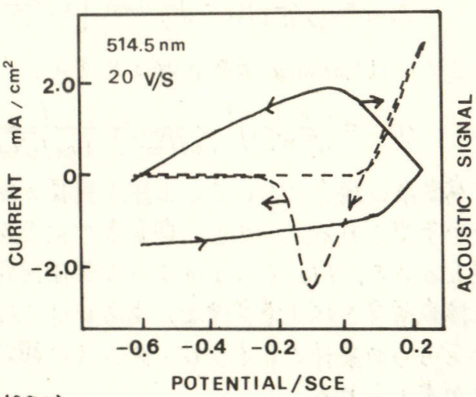
東京大学工学部　益田秀樹・藤嶋昭・本多健一

1目的　圧電体により光吸収にともなう熱膨張波を検出し光音響スペクトルを得る手法は固体試料へ光音響分光法を適用する上で有力な方法とされ，種々の試みが行なわれている。* 特に，電気化学系（固－液界面）に於いては，この手法を用いることにより光音響分光法の適用が容易となり測定法としての改善が期待される。本報では，電気化学系に於ける圧電体検出方式の諸特性を明らかにするとともに，特に，最近電極表面に於ける異常ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering：SERS）に関連し興味が持たれている，ハロゲン化アルカリ溶液中に於けるAg電極の酸化還元サイクル時の挙動について，適用を試みた。

2実験　試料には 10×10×0.1 mm のAg板を用い，10mm φ のPZT圧電素子を電極裏面にエポキシ樹脂により固定し，光音響分光測定用検出器とした。SERSが起こる電解条件をレーザーラマンスペクトロメーター（日本分光）を用い確認した後，（50mMピリジン＋0.1M KCl電解液），ほぼ同一の条件下で光音響分光測定を行ない，Ag電極表面の変化を記録した。

3結果・考察　図に0.1MKCl，50mMピリジン電解液中に於けるAg電極の電流電位挙動及び，光音響信号の変化を示す。音響信号の測定は514.5nmのArイオンレーザー光を用いた。音響信号の変化は，Ag表面に於ける光学吸収変化を示すものと考えられる。ハロゲンイオン電解液中で，Ag電極は，アノード分極下，ハロゲン化銀の不働態皮膜が生成し，カソード分極により，再び還元銀に戻るとされる。音響信号の挙動から，アノード分極時表面の吸収が増加し，還元時に減少することが確認できたが，掃引開始電位（−0.6V/SCE）に於いても表面での吸収が電解前の状態には戻らないことが判った。この原因として，酸化還元サイクルにより電極表面積が増大すること，あるいは，可視域に吸収を持つ層の積出等が考えられるが，光音響スペクトルの測定からは，アノード分極により，ハロゲン化銀と同時に，銀酸化物が本実験条件下では生成し，カソード掃引後もAg表面に残っていることが示唆された。

この様な挙動は，KBrを電解質として用いた場合にも同様に観測された。



* R.E.Malpas and A.J.Bard, Anal. Chem., 52, 109 (1980)

H. Masuda, A. Fujishima, K. Honda

BG 107

電極表面吸着種のラマン散乱 (1)
カソード分極によるラマン強度の Quenching

東京大学工学部　渡辺 正・柳原尚史・本多健一

1. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)現象の発見により微量吸着種の振動状態を *in situ* 観測する道が開けたが，その機構はまだ最終的に確定していない。[1] 機構の理解への寄与を目的として，カソード分極によるSERS効果のquenchingを調べた結果を報告する。

2. 作用極としてAg板，電解液として0.1M KCl，吸着種としてピリジンとピラジン（各々50mM）を用いた。ラマンスペクトルは日本分光 R-800 により，488nm で測定した。

3. 典型例として図1にピラジンのSERスペクトルを示す。(A)はAg電極を酸化還元処理(ORC)[1]する前のスペクトルで，溶液中のピラジン分子による散乱である。(B)は1回のORC後のスペクトルで，吸着分子の散乱断面積が見かけ上10^6倍程度に増大した状況を表わす。吸着に伴う分子の対称性低下を反映して，赤外活性のモードも強く出現している。

定常的電位走査に際しピリジンのSERS強度は図2のように変化する。SERS強度はAgのpzc付近で最大となり，低カソード分極ではかなり可逆的に増減するが，高カソード分極により不可逆的にquenchされる。SERS強度が最大の電位から，カソード方向に$\Delta E = -1$V で時間幅τの電位パルスを印加した前後の強度変化を図3に，この時のSERS強度減少率とτとの関係を図4に示す。吸着種によりやや挙動に差はあるが，強度半減時間$\tau_{1/2}$は両者とも約25msと等しい。Quenching効率は，パルス印加時に流れたカソード電気量とは全く相関を示さない。高カソード分極により吸着分子が脱着し，Ag-分子間のbridgeとなっていた原子スケールのAg粒子が表面の格子にとり込まれて消滅する平均時間が$\tau_{1/2}$に相当すると解釈される。最近，電気化学系におけるSERS発現にこのようなミクロなroughness (adatoms)の存在が不可欠であるとの提案がある。[2]

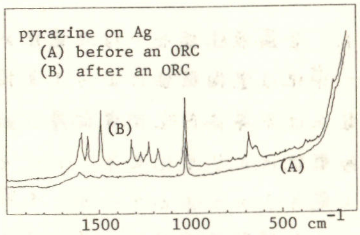


図1. ピラジンのSER スペクトル

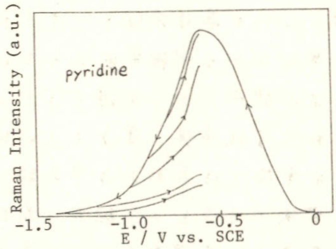


図2. 電位走査によるSERSのquenching

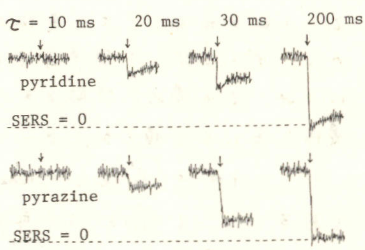


図3. 長さτのカソード電位パルス（$\Delta E = -1$V）によるSERSのquenching

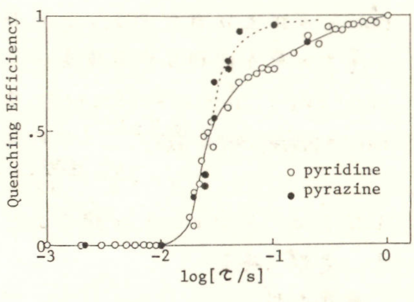


図4. Quenching 効率とτの相関

1) 渡辺，化学，36 357 ('81).　2) H.Wetzel ら，Chem. Phys. Lett., 80 159 ('81).

T. Watanabe, N. Yanagihara, and K. Honda

BG 108

半導体トンネル電極順方向電流による再配置エネルギーの測定

東大生研　小林健吉郎　○會川義寛　鋤柄光則

1. 金属液体接合では加電圧が界面ヘルムホルツ層に加わるので、金属内電子のエネルギー準位は電極電位によって直接溶液に対して変化する。これに対し半導体液体接合では加電圧は半導体内空間電荷層に加わるので、半導体表面での電子及び正孔のエネルギーは電極電位により変化せず、ただその溶液のみが変化する。すなわち金属液体接合では反応種(電子)のエネルギーが、半導体液体接合では反応種(電子及び正孔)の濃度が電極電位により規制できるが、その逆の規制はいづれもできない。ところが半導体のドープ密度を増して空間電荷層を薄くして反応種(電子又は正孔)がバルクから表面へトンネルできる様にした半導体液体トンネル接合では反応種のエネルギーはバルクの反応種のエネルギーに等しいから電極電位とともに変化し、その表面における濃度はバルクの反応種濃度とトンネル確率とから把握することができる。しかも金属の様に反応種のエネルギーは拡がっておらず伝導体(電子)又は価電子帯(正孔)の端に局在している。すなわち半導体トンネル電極ではお好みの単色的なエネルギーの反応種(電子又は正孔)を既知の量だけ液体に提供できるという絶大な長所を持つ(これはSchottky型障壁のみでなくMott型障壁でも同様である)。本発表ではこの半導体液体トンネル接合を用いて液体側の状態密度、ひいては再配置エネルギーを求める方法を示す。

2. 上述の如くトンネル電極の特徴はお好みの反応種の供給にあるので、n型半導体ではカソーディック、P型半導体ではアノーディックのとき、すなわち順方向バイアスのときにのみ、その優れた特徴を生かすことができる。逆方向の使用は間違いである[1]。今n型半導体を考えると順方向(カソーディック)電流は

$$i = -e\int \rho^{e}_{sc}(\varepsilon)\,k(\varepsilon)\,\rho^{h}_{redox}(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

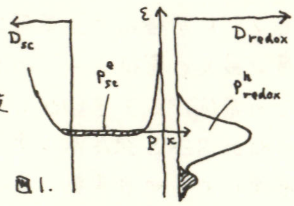


図1.

である。ここで$\rho^{e}_{sc}(\varepsilon)$は半導体バルクの電子分布，$\rho^{h}_{redox}(\varepsilon)$は溶液中の正孔(還元体)分布で$\rho^{e}_{sc}(\varepsilon)=D_{sc}(\varepsilon)f(\varepsilon-\varepsilon_F)$，$\rho^{h}_{redox}(\varepsilon)=D_{redox}(\varepsilon)f(\varepsilon_{redox}-\varepsilon)$と表わせ($D_{sc}, D_{redox}$は各相の状態密度，$f$はFermi函数)。$k(\varepsilon)$は$\rho^{e}_{sc}$と$\rho^{h}_{redox}$との相互作用である。この相互作用$k(\varepsilon)$は空間電荷層のトンネル確率$P(\varepsilon)$とヘルムホルツ層での電子的相互作用項$k(\varepsilon)$との積とで表わせる(図1)。$D_{sc}(\varepsilon,V)=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}[\varepsilon-E_c+e(V-V_{fb})]^{\frac{1}{2}}$，$\varepsilon_F=-eV$より$\rho^{e}_{sc}(\varepsilon,V)\approx n\,\delta(\varepsilon+eV)$また$\rho^{h}_{redox}(\varepsilon)=C_{ox}F_{ox}(\varepsilon)$となる。ここで$F_{ox}(\varepsilon)$は線形状函数$F_{ox}(\varepsilon)=\frac{1}{\sqrt{4\pi kT\lambda}}\exp\left[-\frac{\{\varepsilon-(\varepsilon^{\circ}+\lambda)\}^2}{4kT\lambda}\right]$である。(中略)　よって移動度$\alpha$は

$$\alpha=-\frac{kT}{e}\frac{d\log(-i)}{dV}=\frac{1}{2}+\frac{e(V-V^{\circ})}{\lambda}+\frac{2kT}{e\hbar}\sqrt{\frac{m^*\varepsilon}{n}}$$

となりα-Vプロットの傾きより再配置エネルギーλが求まる。

3. 実験(略)

参考文献

1、R. Memming and F. Möllers, Ber. Bunsen ges, 76. 475 (1972)

BG 109

フェロシアンの電解酸化に及ぼす磁場の影響

宇都宮大学 工学部　○髙橋不二雄，酒井保蔵

1　磁場内で電解反応を行なうときMHD効果により電流変化のあることは知られている。前回の本大会においてフェリシアン電解還元を磁場の中で行なった結果を発表した。その結果，電極面が磁力線に平行のとき電流増加がもっとも大きいこと，磁場除去後に電流値は元の状態に戻るが，その緩和現象からMHD flow の活性化エネルギーが22kJであることを見出した。今回はフェロシアン電解酸化を行ない，フェリシアン電解還元の場合と比較した結果を報告する。

2　用いた磁石は前回と同じく1000，1800 Gの永久磁石。二重ビーカーに 0.1M $K_4[Fe(CN)_6]$を含む0.5Mリン酸緩衝液(pH 7.0) 20 ml を入れ、これを陽極液とした。陽極はPt板(1cm × 1cm)。KCl寒天橋で陰極室に連結。設定電位で電解を行ないながら，磁石を動かし，陽極室に磁場を導入したり除去したりして，電流変化を測定した。

3　陽極板面に対し磁力線の方向を変えたときの電流変化をFig 1に示す。設定電位は+0.4V vs SCE，1000 G，25°Cで測定した。電極面が磁力線の方向と平行になるとき電流値は二つの極大値を示した。角度0° のとき最大。180°では小さい極大値であった。この結果はフェリシアン電解還元において 0° 180°でほぼ同じ極大値を得たのと際だってちがう。Aogakiら[1]によれば角度0°でMHD flowは上向き，180°で下向きとなる。このことについて現在検討中。なお角度0°のとき，ゼロ磁場で電流10 mAであったのに対し，1000 G 導入で18 mA に増加した。

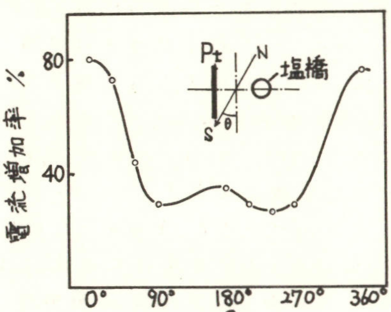


Fig 1

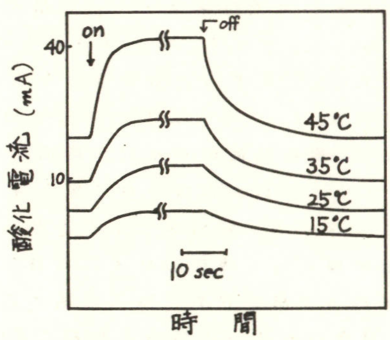


Fig 2

つぎに、電解液温度を変えたときの磁場の影響を求めた結果をFig 2に示す。設定電位+0.4V vs SCE，電極面に対し磁力線は平行で測定した。Fig 2から緩和時間τを求めた。45°，35°，25°，15°Cにおいてそれぞれ，5.4 ± 0.2，6.9 ± 0.4，8.5 ± 0.3，11.1 ± 0.2秒であった。これらの値を温度に対しアレニウスプロットした結果，18 kJ/mol の活性化エネルギーが得られた。電解還元は設定電位 0V，電解酸化は+0.4 Vとちがいはある。しかし活性化エネルギーの値を比較すると，電解還元と電解酸化 の場合のMHD flow の緩和現象についてあまりちがいはないようにみえる。

1) Aogaki et. al. *Denki Kagaku* 43 504 (1975)

F. TAKAHASHI , Y. SAKAI

BG 110

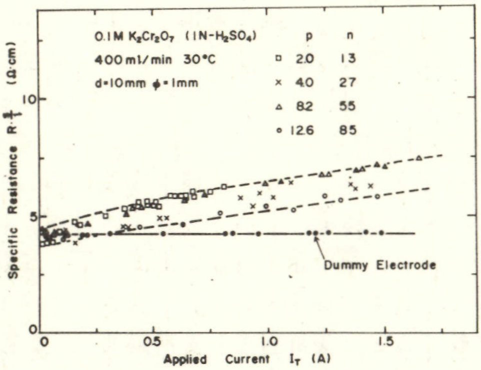
ディスク状二重電極の等価回路成分の実験的検討

北海道大学工学部　○佐々木　健，石川　達雄

（目　的）　近年、廃液の電気化学的処理あるいは有機物の電気化学的合成反応等に二重電極機能の電解槽を適用する試みがなされ、その際、等価回路によって電流効率、エネルギー効率を推定することが重要である。本研究は、バイパス電流を任意に規制しうるモデル電極および分割電極を用いて、等価回路成分が電解条件によっていかに変化しうるかを実験的に調べたものである。

（方　法）　種々の細孔（直径 $\phi=1\sim9.2$ mm、数 $n=1\sim85$ 個）を有するディスク状グラファイト（直径 26 mm、厚さ $d=6\sim20$ mm）を電極とし、リング状のテフロン製スペーサと交互に3～5段積層させ、上下に端子電極を配し電解槽を構成した。このディスクの上下にルギンキャピラリーを挿入し、二重電極に付与される電圧（$\triangle E_b$）、並びにディスクを二つに分割し、上下を導線で短絡したいわゆる分割電極を用い二重電極通過電流（I_r）を測定した。なお、電解液として、硫酸々性0.1～0.01 M重クロム酸カリ溶液を循環させながら用いた。

（結　果）　I_r の印加電流（I_t）に対する割合を電極効率（η_{el}）で表示すると、η_{el} は細孔の孔径に依存せず細孔を満す溶液の電気抵抗（R_s）に依存することがわかった。即ち、二重電極は、残余電流が大きく分解電圧が必しも明確に決定しえない場合には、反応抵抗（R_r）と R_s とを並列結合した回路で表わしうる。次に $\triangle E_b$ と I_r およびバイパス電流（$I_s=I_t-I_r$）との関係を調べた。I_s は極く低い I_t 領域では I_t の増大と共に増大するが、以後ほぼ頭打ちとなり一定値に漸近し、その値は R_s の大きさに依存した。従って低い I_t 領域を除いて、I_t の増加はすべて I_r の増加となる。この I_r と $\triangle E_b$ とから $\triangle E_b/I_r$ として R_r を求め I_r に対して目盛ると、R_r は I_r の増大と共に急激に減少する。一方、$\triangle E_b/I_s$ としてみかけ上の R_s を求め、孔の総面積（S）、孔の長さ（ℓ）を用いて比抵抗表示で図に示す。図においてPはSの電解槽断面積に対する割合である。同時に埋込み樹脂により作製した模擬電極による比抵抗値も合せて示した。図から、測定点の多少のバラツキはあるが、孔を占める溶液のみかけ上の比抵抗は、I_t の増大と共に増大することがわかる。模擬電極のバイパス比抵抗値は、交流ブリッジ法から得られた値と等しく、I_t に依存せず一定値を示すことから、電極が二重電極として機能しだすにつれて細孔近傍で電気流線のひずみが大きくなり、事実上バイパス通路が狭められるためと思われる。また極間の溶液抵抗は、気泡発生を伴う系では気泡の極間への停留の程度に依存する。従って、等価回路を運用する場合電解条件を考慮した解析が必要になる。



T. Sasaki, T. Ishikawa

BG 111

積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理　（第2報）

ー電極回転数および溶液循環速度の効果ー

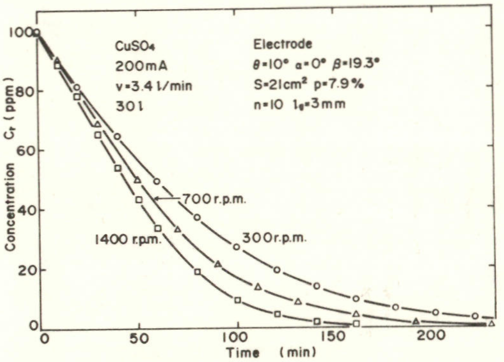
北海道大学　工学部　　○折田勝利、佐々木健、石川達雄

（目的）　著者らは、静止二重電極と回転二重電極を交互に積層させた積層型回転二重電極電解槽が、その二重電極機能および回転電極の特性から、希薄廃水の電解処理に対して、有効であることを示してきた。本報告では、この電解槽について、電解条件の設定ならびに電解所要時間を予測するため、溶液タンク内と電解槽出口との濃度差を用いて解析した。加えて、電解に与える、電極回転数、溶液循環速度の効果を調べた。

（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3 mmで10段積層させた。また、電極下面にミゾを切ることにより、電極の回転とともに、溶液は極間を縫うように流れた。電解液は、100 ppm硫酸銅溶液10 ～ 100 ℓを用い、電解槽と溶液タンク間に溶液を循環させながら、槽電流50 ～ 200 mAで電解し、溶液タンク内濃度（C_r）および電解槽出口濃度（C_{out}）の経時変化を調べた。また、回転数300 ～ 1400 r.p.m.、溶液循環速度（v）を1.0 ～ 3.4 ℓ/minの範囲で変化させ、それらの電解に対する効果を、分極曲線の結果とあわせて検討した。尚、溶液タンク内濃度を均一とするため、回転翼で撹拌し、電解槽、および、溶液タンクとの連結管の容量を極力小さくすることに努めた。

（結果）　まず、得られたC_r、C_{out}の経時変化の図において、あるC_rにおけるC_{out}との濃度差ΔCを求め、C_rの関数として表わす。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。種々の電流値において、xをC_rの関数として求め、上式へ代入し、所定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。よって、種々の電解条件における$x-C_r$曲線を求めれば、電解所要時間の予測が可能になり、望ましい電解条件の選択が容易になる。

次に、電解時間あるいは$x-C_r$曲線に及ぼす電極回転数、ならびに溶液循環速度の効果を調べた。流速一定で電極回転数を変えた場合、$x-C_r$曲線は高回転数ほどxの値が高く、物質移動に対する回転効果の大きいことが判明した。その時の濃度の経時変化を図に示す。図のように10 ppmまで濃度を低下させるのに要する時間は、300、700、1400 rpmで、夫々、158、125、98分であった。又、溶液循環速度に対して、分極曲線においては、高回転数になるにつれて循環速度の効果は小さくなり、500 rpm以上においては、5 ℓ/min以下の流速の効果はほぼ無視できた。しかし、700 rpmで電解した場合、流速が高いほど電解時間は短くなる。これは電解槽内の濃度差が小さい為であろう。



K. Orita, T. Sasaki, T. Ishikawa

BG 112

WO_3電極膜の電気化学的挙動 (1) ー平衡型セルのシミュレーションー

第二精工舎: ○垣内宏司, 作原寿彦, 岩田勝明, 岩佐浩二
東北大学: 外島忍

(目的) アモルファスWO_3膜のエレクトロクロミズムは、WO_3膜内への陽イオンの侵入によって起こるとされている。そこで全体の現象が膜内陽イオンの拡散によって支配されているという仮定の下にその電気化学的特性(電流ー電圧曲線)を計算し、これを実測値と比較して、上記仮定がどの程度妥当するかを調べることにした。但し、仮定したセル構造は、2つの面積の等しいWO_3電極間の電圧を走査して、2つの膜の間で電荷のやりとりを行う、いわゆる電荷転送型のセルである。

(方法) 膜厚dの膜の中を拡散係数Dの陽イオンが拡散するという設定で拡散方程式を解くと、$I_{ideal}(t)$を拡散が無限に速いときの電流として、転送電流$I(t)$は、

$$I(t) = \frac{D}{d^2}\int_0^t I_{ideal}(\tau)\, g_0\!\left(\frac{\pi^2 D}{d^2}(t-\tau)\right)d\tau \quad , \quad g_0(s) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n-1/2)^2 s} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

と表わされる。ここで$I_{ideal}(t)$は、膜電位Eと注入電荷量Qの関係$Q(E)$から、総電荷量一定という関係式(Vは2つの膜の電位差)、

$$Q(E) + Q(E+V) = Q_0 = 一定 = 転送電荷量 \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

を解いて得られる膜電位$E(V)$により、$I_{ideal} = dQ(E)/dt$と計算される。

筆者らの測定した膜については、

$$Q(E) = \alpha(E - E_0)^2$$

という関係式が近似的に成立し、この関係式を用いて(2)を解くと、

$$E_0 - E = \left(V + \sqrt{2V_0^2 - V^2}\right)/2 \quad , \quad V_0 = \sqrt{Q_0/\alpha} \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

が得られ、これから(1)が計算される。積分(1)において適当に変数変換を行うと転送曲線の形は、$a = DV_0/vd^2$ (v:電圧走査速度)という係数で決まることがわかる。そこでaを変えて実測曲線と最もよく一致する値を出し、これからDを決めた。

(結果) 上記のようにして得られた計算値は、電流値のさほど大きくない領域では、実測値とよく一致させることができる。(図1) このときのaの値から$D = 4.2 \times 10^{-10}\,cm^2 \cdot sec^{-1}$という値が得られた。一方転送中の膜電位の変化については拡散支配と考えた場合、過電圧は一切存在しないはずだから式(3)が成立することになる。実際、測定値とこの計算値はよく一致する。(図2) また走査速度と転送電荷量を変えたときのピーク電流値の変化についても比較をした。これらについても傾向としては、ほぼ正しく、以上の比較から、筆者らの測定した条件下においては、WO_3膜の応答は、ほぼ拡散支配であると考えられる。

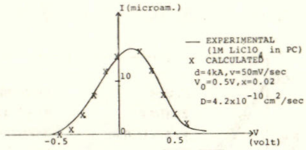


Fig.1 CHARGE TRANSFER I-V CURVE EXPERIMENTAL AND CALCULATED VALUE.

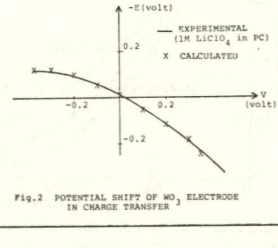


Fig.2 POTENTIAL SHIFT OF WO_3 ELECTRODE IN CHARGE TRANSFER

H.KAKIUCHI, T.SAKUHARA, K.IWATA, K.IWASA, S.TOSHIMA

BG 113

WO_3電極膜の電気化学的挙動（2） EMFの測定

(株)第二精工舎：○岩佐浩二，岩田勝明，作原寿彦，垣内宏司
東北大学工学部： 外島 忍

Electrochromic Displayへの応用を目的として，WO_3蒸着膜の電気化学的特性を検討している。測定法の1つとして，一対のWO_3電極の間で一定量の電荷を転送させるCyclic Voltammetry，Fig. 1を行っている。この方法を用いると，WO_3膜の起電力は，Fig. 2 (2)に図示したEMFとして測定することができる。1M-$LiClO_4$/PC電解液中で，膜厚の異るWO_3蒸着膜を種々の還元度で電解したとき測定されるEMFから，以下の結果が導かれた。

1．WO_3蒸着膜の基本構造を，Trimer，W_3O_9，によって構成される[1]均一固相Redox系とし，電解反応は平均化学量数が$\bar{\nu}$の素反応過程を含む[2]ものとして，反応式①，②を考えると，EMFはNernstの式から③で表わされる。

$$W_3O_9 \longrightarrow W_3O_9^{*} \qquad ①$$

$$\bar{\nu}(W_3O_9^{*}) + \bar{\nu}\cdot 3x\,Li^{+} + \bar{\nu}\cdot 3x\,e^{-} \rightleftharpoons \bar{\nu}\,Li^{+}_{3x}W_3O_9\cdot e^{-}_{3x} \qquad ②$$

$$EMF = E^{\circ} + \frac{2\bar{\nu}RT}{F}\ln\left\{\frac{3(x+x_0)}{1-3(x+x_0)}\right\} \qquad ③$$

$$(0 \leqq x < 1/3 - x_0)$$

2．平均化学量数は，WO_3膜の構造を正方晶で近似できると考えることにより，$\bar{\nu} \simeq 3.7$が求められた。また，x_0はWO_3中に含まれている非可逆的還元成分，$M_{3x_0}W_3O_9$，の存在によるもので，実験結果から$x_0 \simeq 0.01$と推定された。それらの値を用いれば，③から④式が導かれる。（$T = 298°K$）

$$EMF = E^{\circ} + 0.44\log\left\{\frac{3(x+0.01)}{1-3(x+0.01)}\right\} \qquad ④$$

3．$E^{\circ} = 0.50$ (V vs SCE)として④式をFig. 3の実線で表わし，種々の膜厚でのEMFの実測値をFig 3にプロットすると，よく一致することがわかる。また，$x + x_0 = 1/3$で③式は発散することから$x \gtrsim 0.3$でWO_3膜がBreak downを起す現象が理解される。

(Reference) (1) T.C.ARNOLDUSSEN，J. Electrochem. Soc. 128. 1. 117 (1981)
(2) 光安，東北大修士論文 p. 31 (1981)

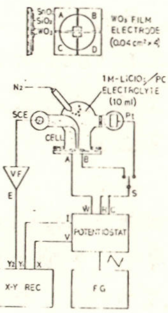


Fig.1 Block diagram of Charge Transfering Cyclic Voltammetry of WO_3 Electrode

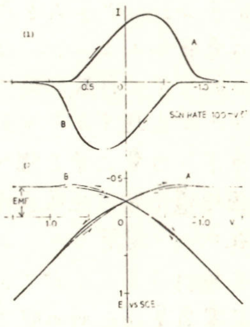


Fig.2 Cyclic voltammogram (1) and Potential [illegible] (2) of WO_3 pair electrodes

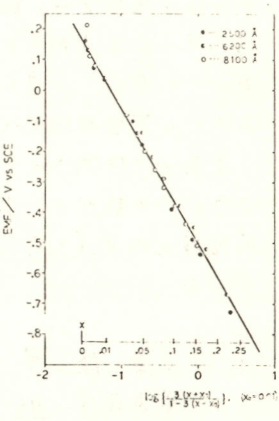


Fig.3 EMF of WO_3 electrodes in 1M $LiClO_4$/PC [illegible]

K.Iwasa, K.Iwata, T.Sakuhara, H.Kakiuchi, S.Toshima

BG 114

五酸化バナジウムの電極挙動 (16)

慶應義塾大学理工学部

°五味靖仁，美浦隆，岸富也，永井隆

1. 目的　　バナジウム酸化物は電池の活物質としても注目されているが，Li(I)を固溶した V_2O_5 の電気化学的還元と再酸化過程についてはすでに報告[1]した．本研究においては，より広い固溶域をもつ $V_2O_5-MoO_3$ 系酸化物をとり上げ，電気化学的特性の解析を試みた．

2. 方法　　V_2O_5 および MoO_3 試薬を所定の割合で混合し，白金皿中で溶融・徐冷してα相 $-Mo_xV_2O_5$ ($x = 0 \sim 0.2$) を作成した．これらの多結晶体を樹脂埋めし，表面を研摩して実験に用いた．測定は 1 N H_2SO_4 などを電解液とし，窒素雰囲気下において定電流法で行なった．各種の組成 x の試料電極について，種々の還元電流密度 (i_c)，還元時間 (t_c)，再酸化電流密度 (i_a) で得られたクロノポテンショグラムを中心に解析し，電極自身の低級酸化物への還元過程とその再酸化過程に関して検討した．

3. 結果　　Fig. 1 に典型的なクロノポテンショグラムを示したが，還元時には電位プラトーが一段しか現われないのに対して，再酸化時にはいくつかのプラトーが出現することがわかり，各酸化プラトーの電気量を調べることによって，固相還元物の生成過程や，それらの電解液中への溶解などによる散逸過程について検討することができると考えられた．定電気量還元時の電流密度が比較的小さい場合，Fig. 2 に示すように，再酸化に要する全電気量は，組成値 x とともに増大することがわかり，これは Mo の固溶にともなって，還元生成物の溶液中，あるいは電極相内部への散逸速度が低下するためと推測された．さらに，再酸化プラトーの数から，少なくとも 3 種類の低級酸化物が還元時に生成することがわかった．

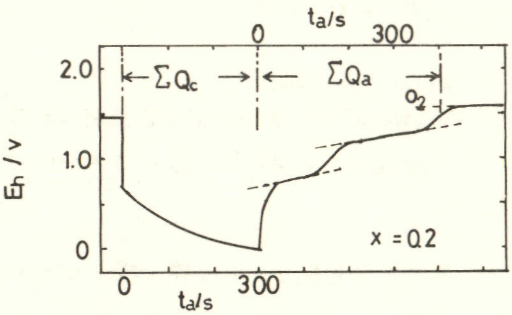


Fig.1　クロノポテンショグラム
$i_c = 10\ i_a = 1\,mA\,cm^{-2}$

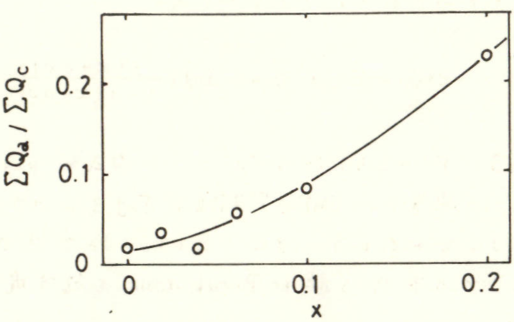


Fig. 2　電気量比と組成 x
$i_c = 2\ i_a = 0.2\,mA\cdot cm^{-2}$,　$t_c = 300$

1) 美浦 隆，岸 富也，永井 隆，電気化学 46, 402 (1978)

Y.Gomi, T.Miura, T.Kishi, T.Nagai

BG 115

水素貯蔵用合金上での水素発生反応

大阪大学工学部　田村英雄　岩倉千秋　°北村透

目的　金属水素化物の研究は，$LaNi_5$，TiFeなど一連の水素貯蔵合金の探索とともに，現在では，エネルギー貯蔵，変換といった応用面での研究も盛んに行なわれている。電気化学的側面からは，従来から燃料電池の水素極としての利用が多く検討されてきたが，水素発生反応に対する高い触媒活性から，水電解カソード材としての可能性も考えられる。
本研究では，特にこの電解水素発生反応に対する高い触媒活性に着目し，気・固反応の水素化熱と，水素の陰極発生に対する活性化エネルギーの関係について検討を行なった。

方法　合金は，すべて化学量論的に混合した金属をアーク溶融することにより作製した。それら合金をダイヤモンドカッターで平板にし，エメリーペーパーで表面を研摩の後，エポキシ樹脂でガラスホルダーに封入して電極を作成した。陰分極特性の測定は，電流規制法で行ない，電解液にはすべて１Ｍ ＫＯＨを用いた。

結果　TiFe系合金においては，水素発生反応に対し，とりたてて顕著な触媒活性を有する電極は見いだせなかった。しかし，特に$LaNi_5$系合金は，La，Ni両単体電極に勝る相乗的触媒作用を有することがわかった。この顕著な触媒活性の原因を探るべく，種々の合金についてその水素発生時の活性化エネルギーを測定した。代表例としてLaM_5系合金の水素化熱と，水素発生活性化エネルギーの相関を，Fig.1にプロットしてある。$LaNi_5$に代表されるLaM_5系合金は，元来，水素化熱に関して下式に示す「安定性の逆転則」が，よく成立するとされている。

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n)$$

ここで$\Delta H(AB_nH_{2m})$は合金の水素化熱，$\Delta H(AH_m)$と$\Delta H(B_nH_m)$は各々単体金属Ａ，Ｂの水素化熱，$\Delta H(AB_n)$は合金の生成熱である。合金の水素化熱$\Delta H(AB_nH_{2m})$は，合金の生成熱分だけ単体金属の水素化熱の算術和から減じられていることがわかる。Fig.1で明らかなように，合金の水素化熱と活性化エネルギーとの間には一次の相関がみられる。このことから，水素発生時における相乗的触媒作用もまた，合金の生成熱に影響されていることがわかる。従って，より高い活性を有する電極触媒の探求に，合金の生成熱が一つの重要な指標になることが察せられる。また，$\Delta H(AB_nH_{2m})$を変化させることで，平衡圧の操作が可能になり，従って平衡圧をなるべく高く設定することにより，水素脆化による電極劣化を防ぐこともできるであろう。

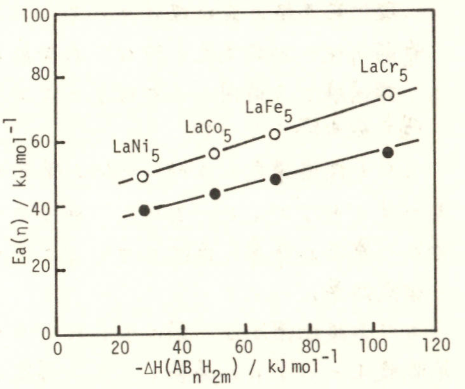


Fig. 1 Relationship between Ea(n) and $-\Delta H(AB_nH_{2m})$ for LaM_5-type alloys. ○:η=0 ●:η=-0.3 /V

H. Tamura, C. Iwakura, T. Kitamura

BG 116

二酸化鉛陽極を用いるヨウ素酸塩の過ヨウ素酸塩への電解酸化

富山大学工学部　　西部慶一

1.目的

二酸化鉛陽極を用いて，ヨウ素酸塩を過ヨウ素酸塩に電解酸化すると，白金や黒鉛を陽極として用いた場合に比べて，非常に高い効率で反応が進行することは，かなり以前から知られている。しかし，その反応機構に関しては，いくつかの報告があるが定説がない。そこで，その解明の一端として，種々の基礎的な実験を行ない，事実を把握し，詳細に考察することを目的とした。

2.方法

二酸化鉛陽極は，直径約1cmの黒鉛棒の表面を，ガラススリーブで補強した面に，硝酸酸性鉛塩溶液から約1mmの厚さに電着させたものを用いた。この陽極は，ヨウ素酸塩溶液中で陽極として電解すると，表面の変質があり，再現性に乏しいので，先ず前処理について検討した．次に，種々の濃度のヨウ素酸塩溶液について，電流規制で陽分極曲線を求めた。その他，磁製隔膜を用いた場合と，重クロム酸カリウムを加えた無隔膜の場合について，ヨウ素酸塩濃度，陽極電流密度，浴のpHなどを変えて電流効率への影響を調べた。

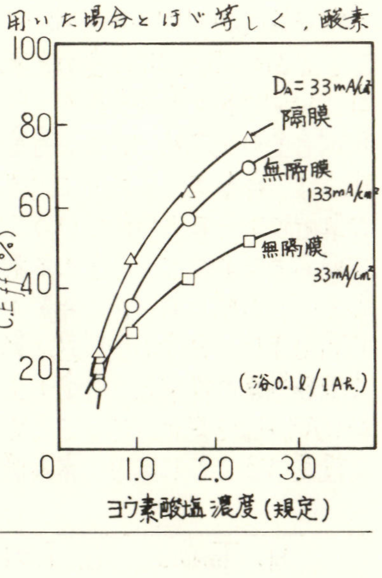
3.結果

二酸化鉛陽極の前処理について

電解前後の抵抗測定を行なった結果と，濃硝酸での処理時間と抵抗の変化の関係などから，濃硝酸で3時間以上処理することにより，再現性を示す表面が露出することがわかった。

陽分極曲線について

ヨウ素酸塩濃度を0.486〜2.43規定の範囲で変化させても，各曲線の間には，ほとんど差が見られなかった。また，これらの曲線は，白金陽極を用いた場合とほぼ等しく，酸素発生の電位と非常に接近していることがわかった。



電流効率について

ヨウ素酸塩濃度は，図に示したように，隔膜法および無隔膜法のいずれの場合も，高い濃度で良い効率を示す結果をえた。　陽極電流密度は，隔膜法では電流密度の小さい条件で良い効率を示したが，無隔膜法では特定の電流密度で極大値を示し，前者と異なる傾向を示した。電流効率の電解時間に伴なう変化を測定した結果，初期は高い値を示すが徐々に低下して行くことがわかった。浴のpHに関しては，pH約1.5〜5の間では，電流効率に影響しないことがわかった。

K.nishibe

BG 117

NOx の電気化学的還元

京都大学工学部　小久見善八，°前田正宏，吉沢四郎
京都大学教養部　片桐　晃

目的　窒素酸化物を湿式で電解還元処理するためには、水溶液中における窒素酸化物の電気化学的挙動を知る必要がある。先に報告した SO_2 の酸化反応と対にするために、酸性溶液中における窒素酸化物の電気化学的挙動を検討した。

方法　種々の濃度の硫酸・過塩素酸・塩酸に、NOガスあるいは亜硝酸ナトリウムを溶解させ、回転白金リングディスク電極を用いて電気化学的測定を行った。

結果　0.05M硫酸にNOガスを溶解させた時、限界電流 i_ℓ と $\sqrt{\omega}$ は比例しない。これは硫酸濃度が薄い時の現象である。その時の $1/i_\ell$ と $1/\sqrt{\omega}$ との関係を図1に示す。今、先行化学反応が存在し、その生成物が電極反応を受ける時、すなわち、$NO \rightleftarrows A$ の反応が遅く、電極表面で $A + e \rightarrow B$ の反応が起こる時、$1/i_\ell$ は $1/\sqrt{\omega}$ に比例する[1]。

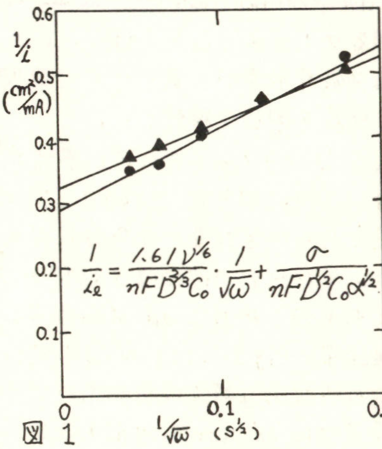


図 1

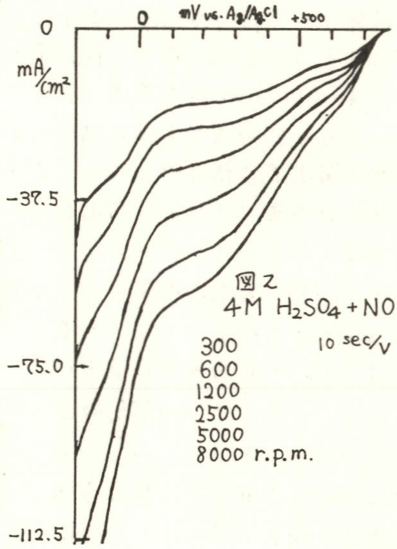
亜硝酸の還元の場合には、図2の電流―電位曲線が得られる。この場合にも、+550mV vs. Ag/AgCl では i_ℓ は $\sqrt{\omega}$ に比例しない。化学反応の遅れを示す指標として次のようにK値を導入する。

$$K = \frac{\omega_1のときのi}{\omega_2のときのi} \Big/ \frac{\sqrt{\omega_1}}{\sqrt{\omega_2}}$$

完全な拡散律速の時はK＝1となる。図3には、1～7M硫酸に亜硝酸ナトリウムを加えた溶液の、電流―電位曲線から得られたK値を示す。次の反応が提案されているが、

$$NO_2^- + 2H^+ \rightarrow NO^+ + H_2O \quad ^{2)}$$

この図より、硫酸7M以上では拡散律速となるが、7M未満では化学反応に遅れを生じ、2M以下では電極回転速度に殆ど依存しなく、完全な化学反応律速であることがわかる。



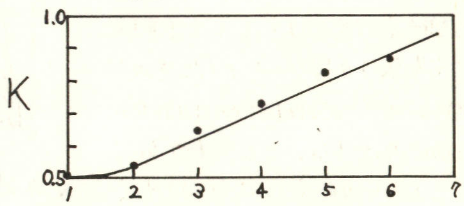


図3　硫酸のモル数（M）

1) Levich, "Physicochemical Hydrodynamics," Prentice Hall, Inc 1962, p 345
2) G. Schmid et al., Electrochimica Acta., 16, 131 (1971)

Z. ogumi　M. maeda　S. yoshizawa　A. katagiri

BG 118

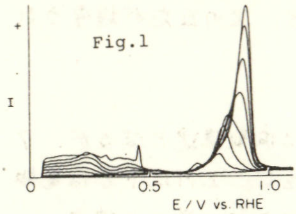
Cu ad-atom 析出に伴うPt(111), (100), (110)面の水素波形の変化

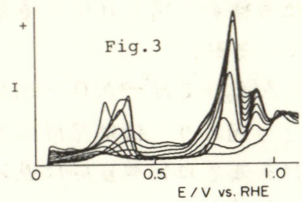
山梨大学工学部 ○古屋長一，本尾 哲

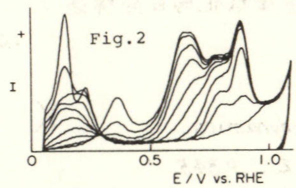
(目的) 多結晶白金電極にCu ad-atomを析出させていくと，析出Cu ad-atomは白金表面の強吸着サイトより占めて行く。にもかかわらず、白金電極上に吸着する強、弱2つの水素波は強吸着水素から減少せずに両吸着水素波とも減少する。この水素波の特異な減少を白金単結晶を用いて検討した。

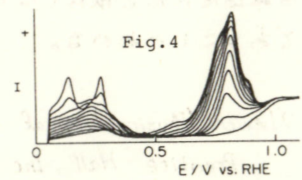
(実験方法) 約3mmφの球形単結晶をそれぞれ(111),(110),(100)面となる様に切り出し研摩した後にガス炎、1500°C、2hr、アニールを行った。ガス炎で1200°C、5 sec.加熱後、水冷したものをN面(自然面)、N面を1.6V、10 sec.電解処理した面をR面(再配列面)とした。それぞれの電極は3×10^{-6} M/l Cu^{2+}を含む0.5M H_2SO_4中でCuを析出後三角波パルスで水素波と析出Cu ad-atomの溶出波を測定した。

(実験結果) Fig.1に(111)N面の場合のI－E曲線を示す。Cu ad-atomのない表面では(111)N面の特徴的な超強吸着水素のピーク(0.45V)があり、酸素の吸着は1.2Vまで生じない。水素波はCu ad-atomが析出すると、より強吸着水素から減少していく。このときCu ad-atomの占有サイト数は多結晶の値より大きく1.1であった。Cu ad-atomの溶出波は銅被覆率が増加するほど貴側にずれ、鋭い単一ピークとなる。Fig.2に(110)N面の場合のI－E曲線を示す。(110)N面の水素波は0.2Vより卑な弱吸着水素が大部分である。Cu ad-atomの析出によって弱吸着水素より減少していき、水素波のピークは貴側に移動している。Cu ad-atomの溶出波は被覆率と共に、より卑側に波形が増大し、3つのピークを与える。Cu ad-atomは順次強吸着サイトより析出していくことがわかる。このときCuの占有サイト数は銅被覆率の増大によって1.0から0.7へと減少する異常な変化を示す。Fig.3に(100)N面の場合を示す。(100)N面の水素波は0.3Vにピークを持つ強吸着水素が多く、他の面と異なる。Cu ad-atomの析出によって水素波は0.3Vの強吸着から減少していく。このときCuの溶出波は2つのピークを持っている。Cu ad-atomの占有サイト数は多結晶の値と同じ1.0を示した。球形単結晶N面ではFig.4に示す様に水素波は0.1V((110)N), 0.3V((100)N)付近の2つのピークが支配的であり0.45V((111)N)のピークは少ないことがわかる。このことから波形変化は(110)N, (100)Nの2面を考えればよい。すなわちCu ad-atomの析出によって生じる単結晶上水素波の減少は(100)、(110)に割当てられた水素波の減少の和として理解できる。









N. Furuya, S. Motoo

BG 119

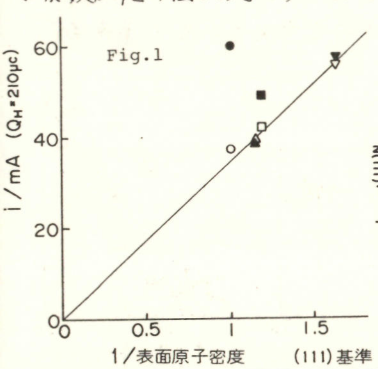
Pt単結晶の表面原子配列と反応性 ー エチレンの還元に対して

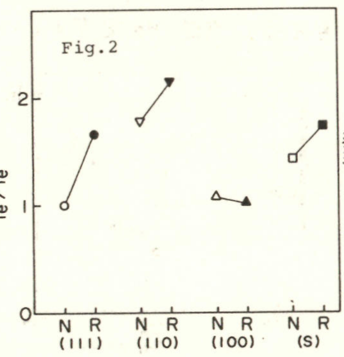
山梨大学工学部 °古屋長一，本尾 哲

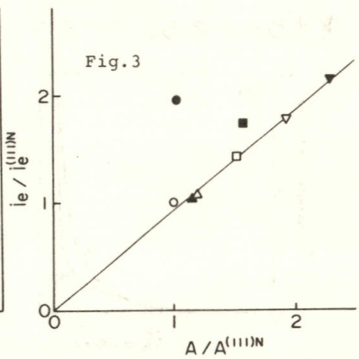
(目的) Pt(111), (110), (100) 面を用い，エチレンの電解還元反応に対するPt表面原子の構造依存性について調べた。

(実験方法) 単結晶面は前報と同様な方法で作製した。エチレン飽和液にそれぞれの結晶面を付着させ、パルス法で測定した。

(実験結果) それぞれの面指数における1cm²当りのエチレン還元電流値の比較を行った。N面についてはほぼ表面積当りの活性は一致している。このことは白金のサイト当りの活性が表面原子密度に比例していることを示している。すなわち、Fig.1に示すように(111):(100):(110) = 1 : $\frac{2}{\sqrt{3}}$: $\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ の活性比となる。N面からR面への変化による活性増加は(111)面で非常に大きく、球形単結晶で小さく、他の面ではほとんどないことがわかった。(111)面は表面の再配列によってエチレン還元活性に対して非常に敏感であることがわかる。エチレンの占有サイト数を測定した結果、(111)≒2, (110)≒2.5, (100)≒2, (S)≒2.5である。単位サイト当りの活性の高い(110)面にのみ大きな占有サイト数で吸着して行くことがわかった。吸着エチレン数N_{ethy}, 吸着している水素数N_Hを求め、吸着エチレン1個当りの吸着水素数n_Hを求めた。その結果、(111)R, (100)Nをのぞき、他はよい一致を示した。すなわち、限定反応物である吸着水素は1個のエチレンのまわりに同数づつ存在している。Fig.2に吸着エチレン1個当りの活性($i_e = i/N_{ethy}$)を示す。(111)Rをのぞくと $i_e^{(110)} > i_e^{(S)} > i_e^{(100)} > i_e^{(111)}$ となり(110)は他の面に吸着したエチレンよりもより速く還元される。これは、1個の吸着したエチレン分子の占有サイト数が大きく、白金表面原子密度が小さな表面ほど活性が大きいことを示している。そこで、吸着エチレン分子の占める表面積(A)を算出し、吸着エチレン1個当りの活性と比較すると、Fig.3に示すように直線関係となる。すなわち、吸着エチレンのまわりがすきずきしているほど速く還元されることが明らかとなった。さらに(111)R面の活性は、(111)R面におけるエチレン1個当りの水素数が他の面に比べ多いので反応が容易に進行するためと考えられる。







N. Furuya, S. Motoo

BG 120

酸素還元に対するPt電極上のad-atomの効果と電気陰性度の関係

山梨大学 工学部 ○志田幸二，本尾哲

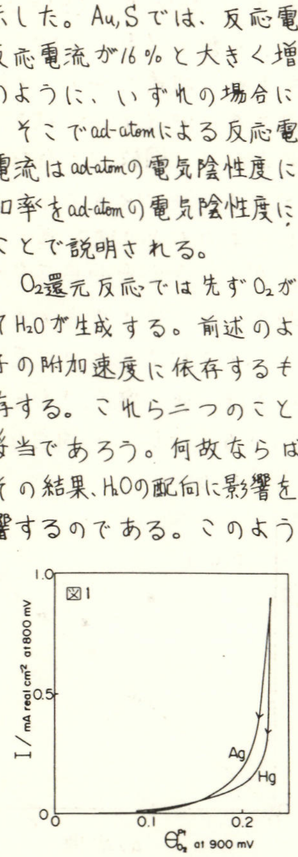
〔目的〕酸性電解液中でのO_2還元に対する、Pt電極上のad-atomの二種の効果についてはすでに報告した。析出するad-atomにより、O_2還元電流はθ_Hに対して(i)単調に減衰、(ii)一旦増加後、減衰する。θ_Hは析出したad-atom数の、全Ptサイト数に対する比である。本報告では、このようなad-atomによる反応電流の増減が、ad-atomの如何なる性質に依存するのかを明らかにする。

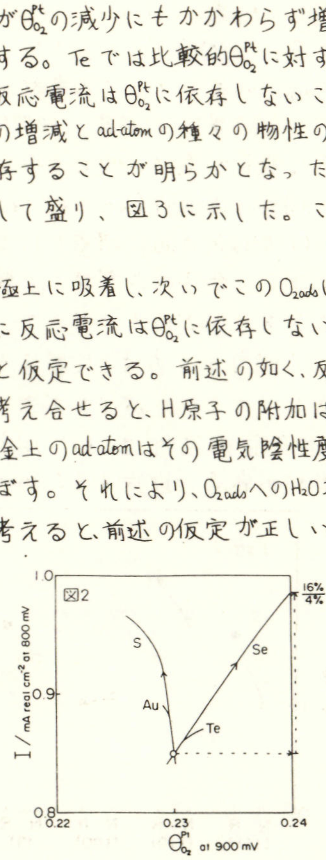
〔方法〕ad-atomをPt線上に析出し、O_2を飽和した0.5M硫酸水溶液中で、O_2還元電流を電位ステップ法により測定した。また、O_2の吸着量はパルス法を用いて求めた。

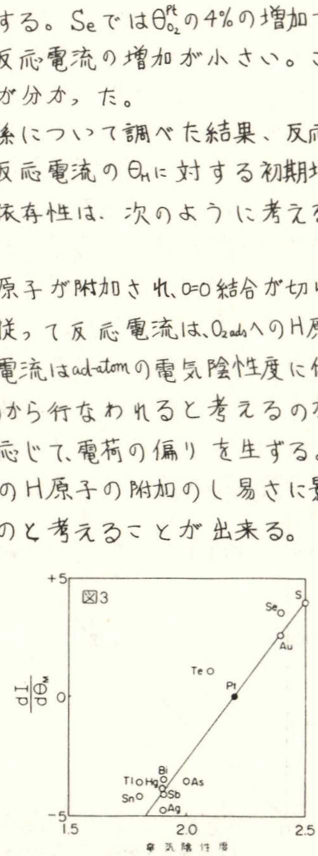
〔結果〕ad-atomによるO_2の吸着量の変化を測定し、反応電流との関係を図1と図2に盛った。O_2の吸着量はPtに対する被覆率で表わし、$\theta^{Pt}_{O_2}$とした。また図中の矢印は、θ_Hの増加する方向を示している。前述の(i)のタイプのad-atomを析出すると、反応電流は$\theta^{Pt}_{O_2}$に依存せずに減少する(図1)。また図2には、(ii)のタイプのad-atomを析出した場合の反応電流の増加と$\theta^{Pt}_{O_2}$の関係を示した。Au, Sでは、反応電流が$\theta^{Pt}_{O_2}$の減少にもかかわらず増加する。Seでは$\theta^{Pt}_{O_2}$の4%の増加で、反応電流が16%と大きく増加する。Teでは比較的$\theta^{Pt}_{O_2}$に対する反応電流の増加が小さい。このように、いずれの場合にも反応電流は$\theta^{Pt}_{O_2}$に依存しないことが分かった。

そこでad-atomによる反応電流の増減とad-atomの種々の物性の関係について調べた結果、反応電流はad-atomの電気陰性度に依存することが明らかとなった。反応電流のθ_Hに対する初期増加率をad-atomの電気陰性度に対して盛り、図3に示した。この依存性は、次のように考えることで説明される。

O_2還元反応では先ずO_2が電極上に吸着し、次いでこのO_{2ads}にH原子が附加され、O=O結合が切れてH_2Oが生成する。前述のように反応電流は$\theta^{Pt}_{O_2}$に依存しない。従って反応電流は、O_{2ads}へのH原子の附加速度に依存するものと仮定できる。前述の如く、反応電流はad-atomの電気陰性度に依存する。これら二つのことを考え合せると、H原子の附加はH_2Oから行なわれると考えるのが妥当であろう。何故ならば、白金上のad-atomはその電気陰性度に応じて、電荷の偏りを生ずる。その結果、H_2Oの配向に影響を及ぼす。それにより、O_{2ads}へのH_2OからのH原子の附加のし易さに影響するのである。このように考えると、前述の仮定が正しいものと考えることが出来る。







K. Shida, S. Motoo

BG 121

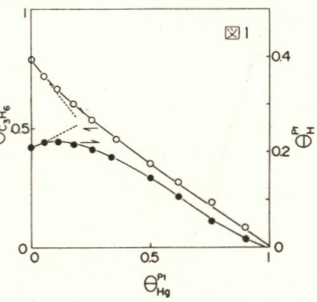
プロピレン還元に対する白金電極上のad-atomの効果

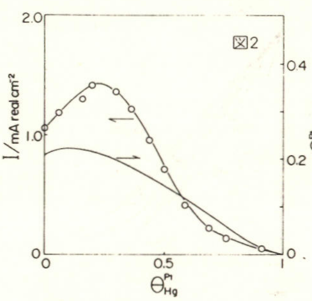
山梨大学工学部 ○清水雅信, 本尾 哲

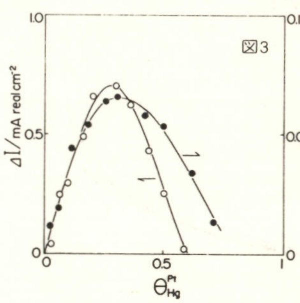
〔目的〕白金電極におけるエチレン還元反応に対するad-atomの効果は、エチレンとad-atomの占有サイト数の差に起因する幾何学的な効果であることが明らかとなっている。本研究では、エチレンの水素を一つメチル基で置換した構造のプロピレンについて、その電解還元に与える各種ad-atomの効果が、エチレン還元に対すると同様の幾何学的な効果であるかどうかを明らかにすることを目的とした。

〔方法〕プロピレン飽和0.5M H_2SO_4水溶液中でのプロピレン還元電流、水素、プロピレンおよびad-atomのそれぞれの被覆率を、電算機システムを用いたパルス法で測定した。

〔結果〕一例として、Hg ad-atomの被覆率θ^{Pt}_{Hg}と、水素被覆率θ^{Pt}_{H}およびプロピレン被覆率$\theta^{Pt}_{C_3H_6}$との関係を図1に示した。白金電極上でのθ^{Pt}_{H}はエチレンの場合に比べ約5倍の0.21であった。このようにプロピレンの吸着できない席が多く残ることは、メチル基による立体障害のためにプロピレンが白金表面に密に吸着し難いためと考えられる。Hg ad-atomを順次析出させていくと、Hg ad-atomの低被覆率でθ^{Pt}_{H}はわずかに増加し、その後ゆるやかに減少した。吸着プロピレンは、ad-atomと水素の被覆率の分だけ減少するが、θ^{Pt}_{Hg}の全域で水素に比べ十分に存在している。θ^{Pt}_{H}の初期の増加が、エチレンの場合と同様にプロピレンとad-atomとの占有サイト数の差に起因するとした理論値を図1に破線で示した。ad-atomの低被覆率で実測値と理論値とはよく一致している。θ^{Pt}_{Hg}と電流値およびθ^{Pt}_{H}との関係を図2に示した。活性は、ad-atomの析出によって$\theta^{Pt}_{Hg}=0.25$まで増大し、白金電極の約1.4倍となった。θ^{Pt}_{Hg}の全域で吸着水素が限定反応種になっているにも拘らず活性の増減はθ^{Pt}_{H}の増減と完全には一致していない。メチル基による立体障害によって生じた空席と、ad-atomによって生じた空席とを分け、後者と活性の関係を求めた結果を図3に示す。この空席と活性のθ^{Pt}_{Hg}に対する増減はよく一致している。このように、空席をメチル基によるものとad-atomによるものの二つに区別することによって、活性増加が説明できる。これはまた逆に、空席がその成因により異る働きをするとした考えの妥当性を示すものである。以上、プロピレン還元に対するad-atomの効果は、エチレンに対する効果と、本質的に全く同様の効果であることが明らかとなった。







M. Shimizu, S. Motoo

BG 122

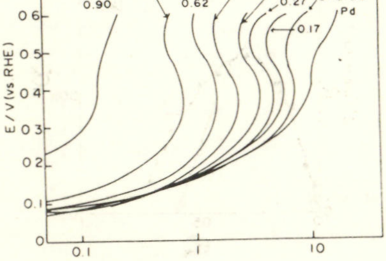
ギ酸酸化に対するPd電極上のad-atomの効果

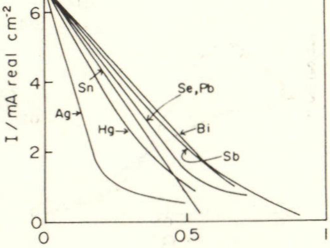
山梨大学工学部 °高橋 収，本尾 哲

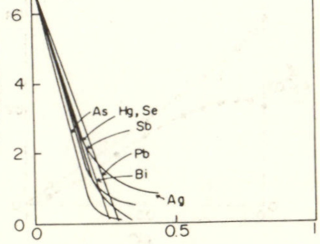
〔目的〕白金，イリジウム，ロジウムのギ酸電解酸化に対する活性は、ad-atomの析出によって賦活され，その賦活の程度はad-atomのS_M(占有サイト数)に依存し，$S_M=3$のad-atomが最も賦活効果が大きいことを報告してきた。今回は，パラジウムのギ酸酸化の活性におよぼす各種ad-atomの影響について検討を行う。

〔方法〕ad-atomのイオンを10^{-5}mol l^{-1}程度含む0.5M H_2SO_4溶液よりϕ0.3mmのパラジウム線上にad-atomを析出させ，それを不活性雰囲気中で保護しながら，1M HCOOH／0.5M H_2SO_4中に移し正方向よりのポテンシャルステップにより電流を測定した。電流値は電位設定後2分のものとした。その後，ad-atomによる被覆率を変えながら測定を繰り返した。

(結果)図1に代表的な分極曲線を示す。ad-atomを析出させてないパラジウム電極の活性がもっとも高く，ad-atomの析出にともない活性が減少してゆく。他のad-atomにおいても同様に活性はad-atomの析出とともに減少してゆき，他の貴金属電極(Pt，Ir，Rh)におけるようなad-atomによる賦活効果はみられなかった。このことは白金などと異なりパラジウム上では，poison種が生成しないことに起因すると思われる。図2に電位0.3Vにおける電流値とad-atomの被覆率の関係を示す。電流は被覆率とともに単調に減少する。また，ad-atomの種類によって減少のしかたが異なっている。しかしながら図3のように析出したad-atomの数(N_M)と表面パラジウムの数(N_{Pd})の比に対して電流をプロットしてみると，どのad-atomに対しても同じように電流は減少する。このことは，活性の減少はad-atomの数に依存し，また，ad-atomの占有サイト数(S_M)にかかわらずどのad-atomも同じ効果をもっていることを示している。これらの結果より，1つのad-atomは1つの反応領域をブロックすること，また，反応に必要とするサイト数(S_R)は3以上であることが明らかとなった。今回われわれの得た結果は，Adžićらのad-atomによってパラジウムのギ酸酸化に対する触媒活性が向上するという結果と，相反するがこのことについては講演にて述べる。







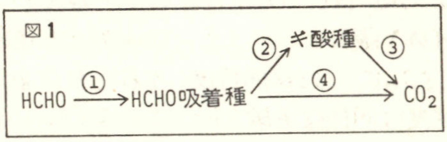
O. Takahashi　S. Motoo

BG 123

HCHO酸化に対するパラジウム電極のad-atomの効果

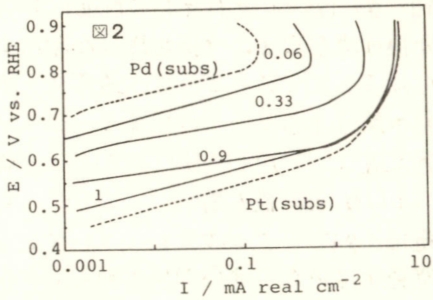
山梨大学工学部 ○柴田正実，本尾 哲

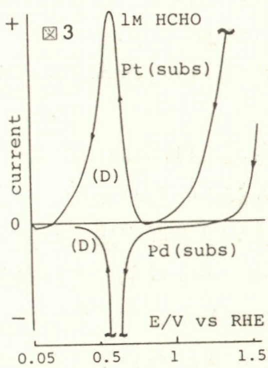
〔目 的〕 Pt電極上におけるホルムアルデヒド酸化は図1の①→②→③のように反応が進行する。Pd, Pt電極の分極曲線を図2の破線で示す。Pt上では、電位0.45Vから定常的な酸化反応が起こるが、Pd上では0.7Vから酸化が起こる。Pd電極反応をPtのそれと比較検討し、これに対するad-atomの効果を調べる。

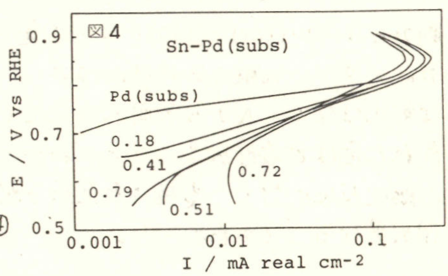


〔方 法〕 講演番号BG122と同様

〔結 果〕 Pd電極の水素吸着波の減少から、電位0.35〜0.75VにおいてはPd siteの90%以上が吸着種に占められているので、過程①は律速段階ではないことを確認した。図3に1M HCHO中のPd, Pt電極のcathodic sweep (20V/s)波形を示す。Pt上では酸素脱離後(D)の清浄な表面において反応①→②→③による酸化波がある。これに対し、Pd上では過程③はPt上よりも速いにもかかわらず(D)に酸化波がない。Pd上ではギ酸種生成反応②が非常に起こりにくいためである。これがPd電極の活性が著しく小さい原因である。そこで、過程②に対し高活性なPtと、過程③に対し高活性なPdとの混合面が、より高活性な触媒作用を示すかを検討した。Pd ad-atomを種々の被覆率で析出させたPd電極の分極曲線を図2の実線で示す。Pt被覆率の増加と共に活性が増大し、θ≒1.0のPt被覆Pd電極の分極曲線は、Pt電極のそれとほぼ一致する。Pt, Pd触媒の相乗効果による高活性電極は得られなかった。しかし、低活性のPd電極上にPt ad-atomをわずか1原子層程度析出させると、過程②が促進され、Pt電極とほぼ同等な活性が得られることがわかった。次にPdに対するBi, Te, Hg, Ag ad-atomの効果を調べた。その結果、これらのad-atomは過程②を阻害する効果があることがわかった。Sn ad-atomを種々の被覆率で析出させたPd電極の分極曲線を図4に示す。Sn被覆により、電流値2μAにおいて最大0.2Vも分極が減少し、電位0.7Vにおける活性は20倍も増大する。Pt電極と同様、Pd電極においても、酸素を吸着するSn ad-atomは、その酸素供与作用により、parallel path④を経てHCHOを酸化せしめることを確認した。







M. Shibata, S. Motoo

BG 124

Pt単結晶の表面原子配列と反応性 － ギ酸，メタノールの酸化に対して

山梨大学工学部　古屋長一，°本尾 哲

(目　的) ギ酸、メタノール酸化反応に対する表面原子配列の構造依存性をPt(111), (110), (100)面を用い調べた。

(方　法) Pt(111), (110), (100)のN面およびR面(BG118参照)について0.5M硫酸中に1Mのギ酸およびメタノールを加えた電解液を用い測定を行った。これらの各面は電解液中、50mV, 10sec保持後、それぞれの面だけ電解液に接触させ、三角波掃引を行った。掃引速度は同様な実験を行っているClavilier, Parsonsらと同じ50mV/sとした。

(結　果) Fig.1にそれぞれのN面におけるギ酸酸化反応被毒種生成電位領域からの貴側方向分極曲線を示す。分極曲線は各面によって著しく異なり、3つのピークに大別できる。0.45Vと0.75Vのピークは通常のギ酸酸化反応、0.9Vのピークは白金表面に吸着した酸素が関与する反応に対応する。ピークを与えるのはself inhibitionである。0.45Vの電流値は(111)>(100)>(110)となり被毒種生成反応が同時に起こる電位範囲での活性は(111)N面が最も高いことが分かった。Fig.2に1.0Vからのカソード分極曲線を示す。電位0.8Vと0.45Vにピークが生じる。1.0Vからのカソード分極において被毒種のない電極上での真の分極曲線が測定できる。0.45Vの電流値は(100)>(111)>(110)となる。すなわち被毒されていない表面での活性は(100)が最も高い。以上の結果より0.45Vにおけるアノードとカソード曲線における電流比 i_a/i_c は被毒されやすさを示す。(111):(110):(100) = 0.515 : 0.112 : 0.027となる。被毒種生成領域における(111)N面の高活性な理由は(100)よりも酸化速度は小さいが被毒種の生成反応が最小のためとわかった。R面についてはそれぞれの面におい0.45Vの電流値は約1/2と減少し、ギ酸酸化反応に対しては原子的に平らな面の方が表面が荒れている面に比べ高活性であることがわかった。Fig.3にメタノール酸化反応に対する分極曲線を示す。各面とも1つのピークとなり、ピーク電流値は(100)>(110)>(111)となっている。電流の流れはじめる電位は、より卑側から(110)>(111)>(100)となり低電位側で活性な面は(110)である。メタノール酸化の場合にはカソード方向の分極曲線に大きな変化はなく、NからR面への変化で各面とも活性が増加し、荒れた面ほど活性が高いことがわかった。以上ギ酸、メタノール酸化反応に対して電極の表面原子配列によって著しく触媒作用が異なることがわかった。

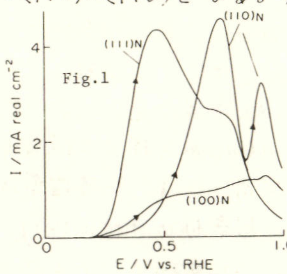


Fig.1

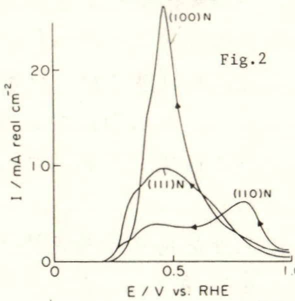


Fig.2

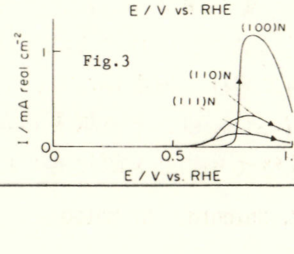


Fig.3

N. Furuya, S. Motoo

BG 201

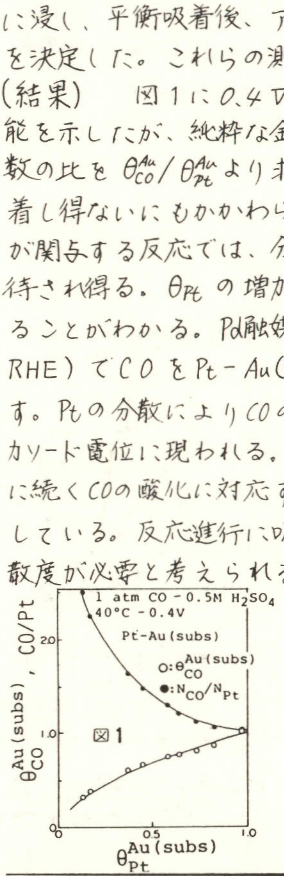
原子的分散状態にある貴金属触媒へのCOの吸着

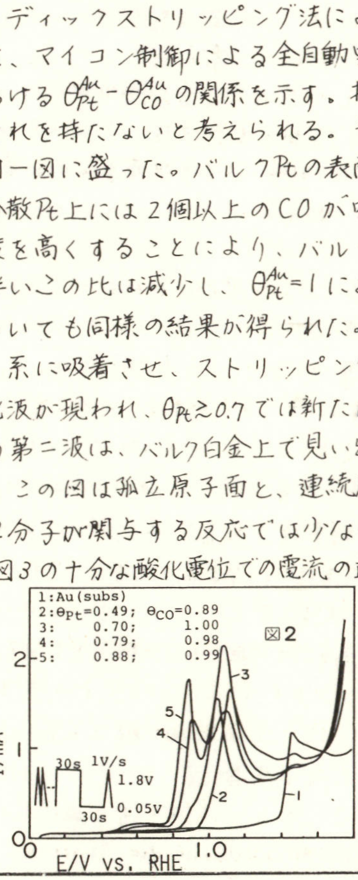
山梨大学工学部　渡辺政広，°本尾　哲

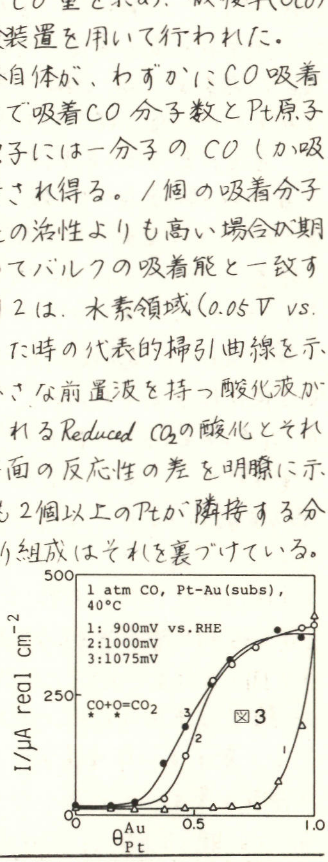
(目的)　実用的触媒電極では、触媒の分散度をできるだけ大きくすることが、その製作上の重要な課題である。その際、極限まで分散度を上げた触媒の吸着特性、またその電極反応特性を明らかにしておくことは極めて重要と思われる。ここでは、バルク金属との対比において、高い分散状態にある貴金属触媒の特性について検討した。

(方法)　触媒分散用担体として、同一晶形を取り、ほぼ同程度の格子定数を有する金を用いた。王水でエッチングした金線の表面に、各々の触媒を、それらの塩類を~10^{-3} M/l 含む 0.5M H_2SO_4 soln. より電析させた。担体表面原子数は、それへの酸素吸着電気量より、また分散触媒原子数は、それへの水素吸着電気量より求めた。両者の比をもって触媒の被覆率(θ_M^{Au})とした。吸着特性と、それに関連する反応特性を、一酸化炭素をモデル反応物に用いて調べた。所定量のθ_M^{Au}を有する電極をCOを飽和した0.5M H_2SO_4 soln.中に浸し、平衡吸着後、アノーディックストリッピング法によりCO量を求め、被覆率(θ_{CO}^{Au})を決定した。これらの測定は、マイコン制御による全自動実験装置を用いて行われた。

(結果)　図1に0.4Vにおけるθ_{Pt}^{Au}－θ_{CO}^{Au}の関係を示す。担体自体が、わずかにCO吸着能を示したが、純粋な金はそれを持たないと考えられる。そこで吸着CO分子数とPt原子数の比を$\theta_{CO}^{Au}/\theta_{Pt}^{Au}$より求め同一図に盛った。バルクPtの表面原子には一分子のCOしか吸着し得ないにもかかわらず分散Pt上には2個以上のCOが吸着され得る。1個の吸着分子が関与する反応では、分散度を高くすることにより、バルクPtの活性よりも高い場合が期待され得る。θ_{Pt}の増加に伴いこの比は減少し、$\theta_{Pt}^{Au}=1$においてバルクの吸着能と一致することがわかる。Pd触媒についても同様の結果が得られた。図2は、水素領域(0.05V vs. RHE)でCOをPt－Au(subs)系に吸着させ、ストリッピングした時の代表的掃引曲線を示す。Ptの分散によりCOの酸化波が現われ、$\theta_{Pt}\gtrsim0.7$では新たに小さな前置波を持つ酸化波がカソード電位に現われる。この第二波は、バルク白金上で見い出されるReduced CO_2の酸化とそれに続くCOの酸化に対応する。この図は孤立原子面と、連続原子面の反応性の差を明瞭に示している。反応進行に吸着2分子が関与する反応では少なくとも2個以上のPtが隣接する分散度が必要と考えられるが、図3の十分な酸化電位での電流の立上り組成はそれを裏づけている。







M. Watanabe, S. Motoo

BG 202

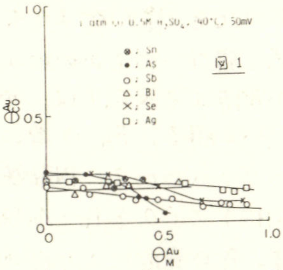
原子的分散状態にある卑金属触媒へのO_2, COの吸着

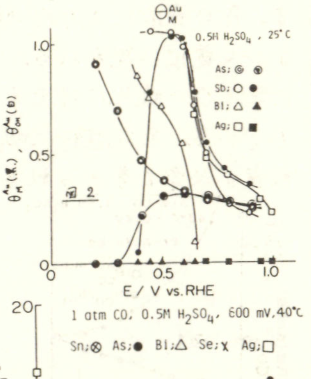
山梨大学工学部 渡辺政広, ○本尾 哲

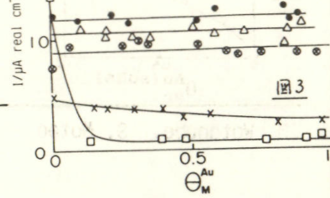
(目的) メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸、一酸化炭素などの有機化合物の酸化に対して、白金に代表される貴金属の活性が、卑金属ad-atomによって著しく増大する事を見い出して来た。これらの賦活機構は、反応物によって異る。例えば蟻酸の賦活効果はad-atomが貴金属サイトを占めることにより、被毒副反応を抑制することによるとして説明され、その効果はad-atomの占有サイト数と関係付けられた。またCOの酸化では、ad-atomが表面で酸素種を吸着するためのサイトとして機能し、これに吸着された酸素種が隣接サイトに吸着されたCOを酸化するために賦活されるとして説明され。従来は、このような賦活作用下でのad-atomの性質について言及してきた。ここでは、賦活作用の生じない不活性担体上において、これらad-atomの固有な性質を明らかにすることを目的とする。

(方法) 担体として金線を用いた。θ_{CO}の値は、金電極に所定量のad-atomを電析させた後、別のCOを飽和した溶液中に移し、平衡吸着後アノーディックストリッピングして求めた。測定セル間の電極の移動は、アルゴン雰囲気下で行った。酸素種(仮にOHとする)被覆率θ_{OH}の測定は、ad-atomの塩類を10^{-3}～10^{-4} M/l含む溶液中で行った。一原子層以上のad-atomを析出させた後、種々の電位での溶解平衡到達後、カソード方向の電位パルスによって、その電位に於るθ_{OH}を測定した。ad-atomによる金被覆率θ_Mの計算に必要なad-atom占有サイト数に関する報告がないので、ここでは白金に関するデータを便宜的に用いた[1]。

(結果) 図1にθ_Mとθ_{CO}の関係を示す。θ_Mの増加にもかかわらずバックグランドのθ_{CO}と変らないかごく僅かの減少しか認められず、分散状態の卑金属にCO吸着能が全くない事が明らかである。図2にはθ_M, θ_{OH}の電位依存性を示した。Ag, Biは高電位に至るまで酸素種を全く吸着しない。As, Sb原子の全占有サイト数を2.5[1]と仮定すると、これらのad-atomでは0.6V以上の電位では、いずれも2.5個以上のOHを吸着している。0.6V以下ではこの値は減少する。Asの方がより負電位でも酸素種を吸着し得ることがわかった。ここで明らかになったCO, OH吸着に対する卑金属の性質は、Ptなどのような活性な担体に分散した時の性質と変らないことが分った。図3は上述の如き性質を有する分散卑金属がそれ単独でもCOの酸化能を有するかを調べた結果である。θ_Mの増大にもかかわらず、バックグランドの活性以上の顕著な変化は認められなかった。従って有機物の酸化反応に対して、貴金属・卑金属が原子的尺度で隣接し、それぞれが固有の機能を果すことによって初めて、著しい活性の増大が得られることが明らかである。







(1) N. Furuya, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 98(1979) 189

M. Watanabe, S. Motoo

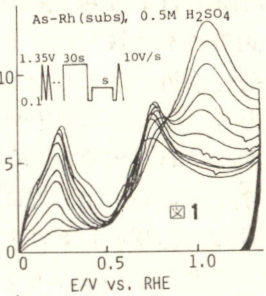
Rh電極のCO酸化能に及ぼす各種ad-atomの効果

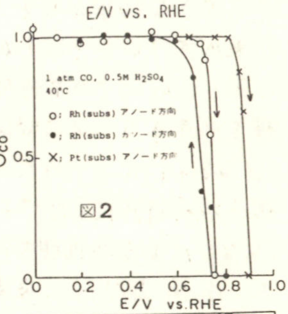
山梨大学工学部 ○渡辺政広，本尾 哲

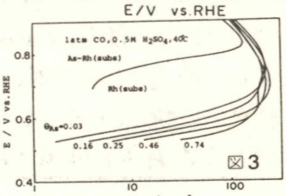
(目 的) 従来、Pt、次いでPd触媒のCO酸化に対する各種ad-atomの効果を検討し、Sn、AsあるいはRuなど着しく反応の分極を低下させるad-atomを見い出してきた。これらのad-atomはいずれも低電位で酸素種を吸着する性質を有し、Pt, Pdの二重層領域で酸素吸着波を与える。ここで取り上げたRh触媒は、それ自体が上述のad-atomと同様な電位領域で酸素吸着波を与える。そこで今回、Rh触媒自身の性質とこれに対するad-atomの効果について検討することにより、触媒探索上の新知見が得られるのではないかと期待してこの研究を始めた。

(方 法) 実験の方法は今まで報告してきたとほぼ同様である。ガラス管に熔封された約0.1 cm^2 の表面積を有する線状電極を王水でエッチングした後、酸化炎中で赤熱、水素還元処理をしてad-atom析出用電極に供した。試験したad-atomはいずれも、それ自身水素を吸着せず、Rh電極の三角波電位パルス掃引における水素波を定量的に減少させる。そこでad-atom析出前後の水素酸化電気量 sQ_H, Q_H を用いて、$\theta_M = 1 - Q_H / sQ_H$ によりad-atomの被覆率を求めた。COの電極被覆率はアノーディックストリッピング法により求めた。所定量のad-atomを析出させた電極を、アルゴンガスで保護して、CO飽和セル中に移し、ポテンシャルステップ法により分極特性を測定した。

(結 果) 図1にRh電極にAs ad-atomを付けていった時の掃引曲線を示す。基礎液中では、Rh自身の酸素吸着がAsのそれに比べ、より低電位で起こる。そのためAs析出により酸素吸着の立ち上がりはむしろ遅れて現われることがわかる。図2にRh電極上のθ_{CO}と電位との関係を示した。基礎電解液中では低電位で酸素種を吸着し得たにもかかわらず、CO飽和溶液中では、低電位側から約0.7V付近まで全ての表面サイトがCOで占められている。そして空サイトの出現により初めて酸化反応が起こる。一旦0.8V以上の電位で表面の吸着COを除去し酸素種の吸着した表面にしても低電位では再び完全にCOにより被覆され酸化反応は停止する。すなわちRhサイトは酸素種に対するよりもCOに対して極めて大きな親和性を示すことがわかる。従って、CO酸化の分極を低下させるためには吸着に対する選択性を考慮し、COを吸着せず酸素種のみを吸着するad-atomを表面に導入することが必要であることがわかる。BG202の報告中で見い出されたこの条件を満足するad-atomにより顕著な分極の低下を得ることができた。図には、一例としてAs ad-atomの効果を示す分極曲線を示した。







M. Watanabe, S. Motoo

BG 204

ad-atomによる貴金属電極のCO酸化触媒能増大機構

山梨大学工学部 ○渡辺政広, 本尾 哲

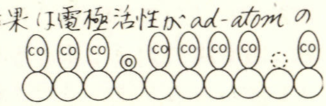
(目 的) 異なる分子の関与する2分子反応のモデル反応としてCOの電極酸化反応(A + B → C)を取り上げ、種々のad-atomによる電極の活性化の問題を検討してきた。ここではPt, Rh, Ir, Pdに対するad-atomの効果を比較し、従来得られた結果を含めてad-atomによる活性増大機構を総括する。

(方 法) ad-atomの析出方法は従来述べてきたと同様である。Pt, Rh, Irについては、ad-atomの増加に伴う水素波の減少率からその被覆率を、またPd電極では、ad-atomのアノードストリッピングによる酸化電気量からそれを決めた。またアノードストリッピングにより、電極に吸着しているCOの被覆率を決定した。特に反応進行中におけるCOの被覆率は、測定電位からのカソーデックパルスにおける水素吸着量がCOの存在において減少する比率をもってその値とした。また酸素種の被覆率は測定電位にカソーディックパルスを重畳して、その還元電気量から求めた。

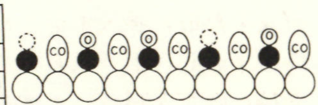
(結 果) 各々の電極に対して、ad-atomによって持たらされた最少分極値を表1に示した。Pd電極におけるad-atomの効果は全て他に比べ小さいことがわかった。原子状に分散したPdに対するAs ad-atomの効果はPtに対すると同程度であることをすでに明らかにした。両者の不一致については現在検討中である。Agはそれ自身COも酸素も吸着せず、またCOの酸化活性も示さないad-atomの例である。このようなad-atomは活性増大効果も被毒効果も示さないことがわかった。Seは、特にPt電極において大きい活性増大効果を示した。しかしこれは他のad-atomによる活性増大のパターンと著しく異なった。Sb、Asは第5族に属し、互いに似た性質を有する。いずれもCOを吸着せず酸素種を吸着する。そしてそれ自身は、CO酸化に活性を示さない。前報告で予測された如く、それらはいずれの電極に対しても大きな効果を示すことがわかる。また酸素吸着電位の低いAs ad-atomの方が活性増大効果が大きいことがわかった。Snは第4族に属し、CO, 酸素種に対する吸着特性はほぼAsに等しいが、その活性増大効果はやや大きい。Snの方がわずかながらカソード電位で酸素種を吸着することに帰因すると思われる。Pd電極を除き、各電極自身の活性は異なってもad-atomによって持たらされる分極値はほぼ一致した。この結果は電極活性がad-atomの酸素吸着特性に支配されていることを示している。これらAs, Snなどによる活性増大は、既にPt電極に対して提案してきた如く、Pt, Rh, Irサイトに吸着したCO分子がその隣接ad-atomサイト上に吸着した酸素種によって速やかに酸化されることによって持たらされると結論される。

表1 ad-atomによって得られた最小分極値の比較 (at 10 μA/real cm²)

担体 \ ad-atom	—	Ag	Se	Sb	As	Sn
Pt(subs)	0.85	0.84	0.54	0.62	0.47	0.40
Rh(subs)	0.76	0.77	0.75	0.63	0.47	0.40
Ir(subs)	0.75	0.76	0.74	0.59	0.49	0.45
Pd(subs)	0.90	0.87	0.80	0.83	0.72	0.63



$CO\text{-}Pt + O\text{-}Pt(subs) \rightarrow CO_2 + 2Pt(subs)$



$CO\text{-}Pt(subs) + O\text{-}M\text{-}Pt(subs)$
$\rightarrow CO_2 + Pt(subs) + M\text{-}Pt(subs)$

M. Watanabe, S. Motoo

アントラセン－アントラセンラジカルアニオン間の電子交換反応のDMF中における電気伝導に対する寄与

東京工業大学　工学部　　菅　耕作，依藤孝，青柳茂
総合理工学研究科　佐治　哲夫

1. Levichによって指摘された溶液の電気伝導に対する溶液内電子交換反応の寄与の問題はRuff等によってイオン交換反応や分子交換反応を含む場合に拡張され，拡散係数に対する寄与も含めて，Transfer Diffusion 理論と名づけられた。彼らはいくつかの系に対して拡散係数の測定を行うことにより，この理論の検証を行なっているが，電子交換反応による寄与に関してはまだ成功しているとは言えない。この報告は，拡散係数の測定よりもかなり測定精度の良い導電率の測定によって，電子交換反応の寄与の有無を明らかにしようとするものである。

2. 一定濃度のアントラセンを含むTHF溶液をナトリウム鏡を用いて部分的に還元し，THFを蒸発させて除去した後，DMFを加えて試料溶液とした。試料溶液の導電率の測定は，光学セルを備えた導電率測定用セルを用いて，1 KHzの周波数でインピーダンスブリッジによって行なった。粘性率の測定はキャノン－フェンスケ粘度計を用いて行なった。導電率および粘性率の測定は 18.0 ± 0.2°Cに保った恒温槽中で行なった。

3. 表-1に，種々のアントラセン濃度(C_A)およびアントラセンアニオン濃度(C_{A^-})のDMF溶液中におけるナトリウムジヒドロアンスリライド(NaA)のモル導電率(Λ)の値を示した。Λの値はC_{A^-}に依存するとともに，粘性率のC_A依存性を介してC_Aにも依存する。この点を考慮すると，Ruffの理論によりΛは次のように表わされる。

$$\Lambda(C_{A^-}, C_A) = \Lambda^0(C_{A^-}, C_A) + \pi F^2 k \delta^2 C_A / 4RT \qquad (1)$$

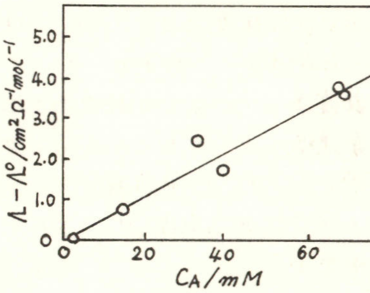
ここでkは電子交換反応速度定数であり，δは交換反応における電子のジャンプ距離の平均値である。(1)式の右辺の第1項は固有のモル導電率であり，第2項が電子交換反応による寄与を表わしている。$\Lambda^0(C_{A^-}, C_A)$に対してOnsagerの式とWalden則を適用すると次の式が得られる。

$$\Lambda^0(C_{A^-}, C_A) = \Lambda^0(0, C_A) + [B_1\Lambda^0(0, C_A) + B_2](C_{A^-})^{1/2} = (\eta_0/\eta)\Lambda^0(0,0) + [B_1(\eta_0/\eta)\Lambda^0(0,0) + B_2](C_{A^-})^{1/2} \qquad (2)$$

ここでB_1, B_2はOnsager式における定数であり，η_0およびηはアントラセン濃度が0およびC_Aのときの溶液の粘性率を表わしている。表-1においてC_Aの値の小さい4つのΛの値に対しては$\eta \approx \eta_0$と見なせるので，この条件で(2)式を適用した結果Λと$(C_{A^-})^{1/2}$の間に直線関係が成立し，その切片から$\Lambda^0(0,0) = 65.5\ cm^2\Omega^{-1}S^{-1}$が得られた。種々のアントラセン濃度における粘性率の値は実験的に決定し，その結果を用いて，(2)式から$\Lambda^0(C_{A^-}, C_A)$の値を求めることができる。このようにして求めた$\Lambda(C_{A^-}, C_A) - \Lambda^0(C_{A^-}, C_A)$の値と$C_A$の関係を図-1に示したが，両者の間には良い直線関係が成立している。ESR法によって求めた$k = 1.3 \times 10^9 M^{-1}S^{-1}$の値を用いると(1)式からジャンプ距離$\delta = 12$ Åが得られた。この値はアントラセンの分子容から求めた平均分子直径約8 Åに匹敵する。

表－1

C_A/mM	C_{A^-}/mM	Λ/$cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$
2.51	2.05	59.7
2.90	1.21	60.5
3.30	1.19	60.6
4.40	0.865	61.2
10.7	2.46	58.7
33.2	3.37	59.0
38.5	1.54	60.5
69.2	2.65	60.2
71.1	3.51	58.9



図－1

K. Suga, T. Yorifuji, T. Saji, S. Aoyagui

BG 206

濃度ステップ定電位電解法によるジアゾ化反応速度の測定

（埼玉工大・工）内山俊一　武藤義一

〔目的〕先に我々は一定電位に保った定電位電解セルの溶液中に試料添加した時得られる電流－時間曲線から化学反応速度を求める方法を提唱した[1]。本研究ではNO_2測定法として広く知られているザルツマン法におけるスルファニル酸と亜硝酸のジアゾ化反応の速度論的研究に濃度ステップ定電位電解法（C.S.-C.P.C.）を適用したところpHが増加すると反応速度が減少することを見い出したので報告する。

〔実験方法〕ポテンショスタット，クーロメーター，定電位電解セルおよび時間レコーダーを常法により用いた．まず電解セル中に1M酢酸－酢酸ナトリウムでpHを一定に保ってあるスルファニル酸水溶液10mlを入れて－0.3V vs. SCEで前電解した．次に既知量の亜硝酸ナトリウムをエッペンドルフピペットで添加するとピークをもつ電流が得られたがこのピーク値に至るまでの時間，t_m，を求めてみかけの反応速度を算出した．

〔理論〕濃度ステップ定電位電解法における擬一次化学反応速度定数，k'，は $Pt_m = \ln\gamma/(\gamma-1)$（$\gamma = k'/P$，P：Lingane定数）で与えられる．またピーク電流値は添加した試料溶液濃度に比例する．以上の事から反応速度のpH依存性および反応次数について検討した．

〔結果と考察〕実験により得られた電流－時間曲線のpH依存性をFig.1に示す．またt_mより計算された値をTable 1に示す．これよりもとめたk'と$-\log[H^+]^{1/2}$は直線となりジアゾ化反応速度はプロトンの1/2次に比例することが判明した．従来の芳香族アミン化合物のジアゾ化反応はこの結果と逆にpHが増加すると反応速度が大きくなると報告されているがこの相違はスルファニル酸と他の芳香族アミンのプロトン解離反応の違いに起因するものと考えられる．また$\log k'$とスルファニル酸濃度が－1の傾きをもつ直線となることから反応速度はスルファニル酸濃度の1次に比例することがわかった．また亜硝酸初期濃度とi_mは正比例関係を示し理論より亜硝酸についても1次反応であることがわかった．そこで亜硝酸とスルファニル酸のジアゾ化反応速度，v，は次式で表わされると考えられるが詳細な反応機構については検討中である．

$$v = k\,[H^+]^{1/2}[NH_2C_6H_4SO_3H][HNO_2]$$

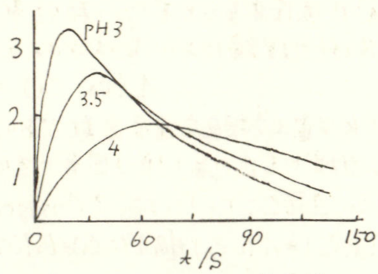


Fig.1　i vs. t curve の pH依存性
（スルファニル酸 0.25%，0.05M $NaNO_2$ 0.1ml添加）

Table 1　C.S.-C.P.C. の結果および計算値
（$P = 7.5\times10^{-3}\,cm^{-1}$，スルファニル酸 0.25%）

pH	t_m(s)	Pt_m	i_m(mA)	γ	k' (cm^{-1})
2.5	18	0.135	4.0	25	0.187
3.0	22	0.165	3.3	18	0.135
3.5	32	0.290	2.7	8.0	0.06
4.0	60	0.450	1.9	4.2	0.032

1) S. Uchiyama, K. Nozaki, and G. Muto　J. Electroanal. Chem　91，301（1978）

BG 207

エタノールの陽極酸化速度について

(徳島大工) ○松井 弘、寺沢敏夫、久野武夫

目的 低級脂肪族アルコールの陽極酸化機構の解明には、1) 接触分解による触媒毒の生成、2) 酸化生成物カルボン酸による妨害効果の問題があり、まだ速度論的な解析がなされていない。演者は、低級脂肪族アルコールの中でも比較的陽極酸化機構の簡単なエタノールを用い、2)の効果の生じない電位領域で、1)の効果を考慮に入れた速度式を求め、反応機構について検討した。

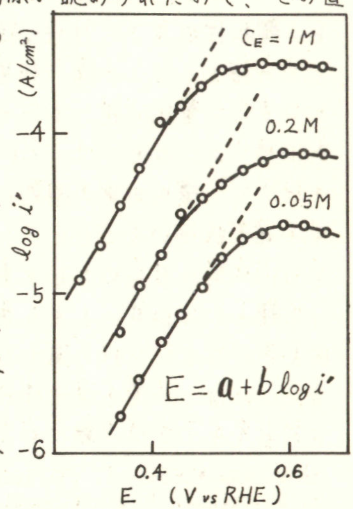
方法 作動極として、約300°Cで12時間焼きなました白金黒電極を用いた。この電極のラフネスファクターは約4.6であり、エタノールの酸化電流とエタノールから生ずる吸着物の表面被覆率を同一条件下で測定するのに有効であった。表面被覆率の測定には、電位走査による水素共析出法を用いた。基礎液には、特に指定しないかぎり、0.5M 硫酸溶液を用いた。測定温度は0°Cであった。

結果 0.1M のエタノールを含む基礎液中でエタノールを定電位酸化し、酸化電流(i)の時間変化を測定した。iは時間の増加とともに減少し、定常状態が認められなかった。しかし、iを次式に従って、単位フリーサイト当たりの電流(i')に変換すると、i'は約200秒後に定常値に達した。 $i' = i/\theta_v$, $\theta_v = (Q_H - Q_{SH}\theta_v^\circ)/Q_{SH}(1-\theta_v^\circ)$ ここで、Q_{SH}は飽和水素吸着量、Q_Hは吸着物が共存する時に析出した水素の量、θ_v°は吸着物の立体障害によってエタノールが吸着できない電極表面の被覆率である。θ_v°は、通常、飽和吸着した時の水素析出量(Q_H°)からQ_H°/Q_{SH}として求められている。しかし、エタノールの吸着の場合には、5M以下のエタノール濃度で飽和吸着が認められなかった。一方、i'が定常値に達したときのQ_H/Q_{SH}とi/C_Eの間には直線関係が認められたので、この直線をエタノール濃度無限大に外挿することによってθ_v°を求めた。得られたθ_v°の値は、0.29〜0.47Vの範囲で0.212であった。i'を電位に対してプロットすると、0.35〜0.47Vの範囲でTafelの関係が成立した。エタノール濃度が0.05〜2Mの範囲では、Tafel勾配は一定であり、Tafelのa定数とエタノール濃度の対数の間に直線関係があった。この直線の勾配からエタノール濃度の反応次数を求めると、0.94となり、1に近い値が得られた。一方、水素イオン濃度に対する反応次数は0に近かった。以上の結果に基づくと、iは次式で表わすことができる。 $i = kC_E\theta_v \exp(-E/0.142)$

この速度式は、エタノールが次式で酸化されると考えた結果と一致する。

$$CH_3CH_2OH_{soln} \longrightarrow CH_3CH_2O_{ad} + H^+ + e$$

$$CH_3CH_2O_{ad} = CH_3CHO_{soln} + H^+ + e$$



Tafel plots

H. Matsui, T. Terasawa, T. Hisano

BG 208

白金および水銀陰極でのピリジニウムイオン類の還元反応機構の相違について

熊本大工　谷口 功，山口博子，安河内一夫

1. ピリジン系化合物の電極還元反応は，生体関連物質の還元挙動と関連して興味深い。我々は先にアセトニトリル中でのピリジンのプロトン付加体の還元挙動を報告した[1]が，本研究ではさらにピリジニウムイオン類の還元反応機構に及ぼす電極材料，置換基の影響などを検討した。

2. 実験には主にボルタモグラムの測定と定電位電解法を用い，既報[1]の方法に従った。

3. アセトニトリル中でピリジニウムイオンは白金電極では $E_p = -0.75\,V$ (vs. Ag/Ag^+)，水銀電極では $-1.55\,V$ に還元波を示す。定電位電解時のUVスペクトルの変化および発生水素ガスのGC分析結果から，いずれの電極上でも $PyH^+ + e \longrightarrow Py + 1/2\,H_2$ (1) の反応が生じていることを確認した。

白金電極を用いた場合，ニコチンアミド，シアノピリジン類，メチルピリジン類いずれのプロトン付加体の還元反応もほぼ定量的に(1)式同様の反応が進行する。キノリン，プリン，ピリミジン等のプロトン付加体についても同様である。一方，水銀陰極を用いた場合，メチルピリジン類は(1)式の反応が進行するが，ニコチンアミド，シアノピリジン類をはじめ，キノリン，プリン，ピリミジンのプロトン付加体では水素発生はみられず，N-アルキルピリジニウムイオンの還元反応の様に，還元二量化反応が生じる。$PyH^+ + e \longrightarrow 1/2(PyH)_2$ (2)。水銀上と白金上で反応機構が変化する場合は，それぞれの電極上での還元電位の差が0.7V以下の場合にみられ，その差が0.7V以上の化合物はいずれの電極でも(1)式型の反応が主に生じる。

電極による反応機構の相違は白金電極は水素原子との親和性が大きくN-H結合が弱められるのに対して水銀上ではこの様な効果がなくN-H結合を保持したまま二量化が起こるためと考えられる。一方メチルピリジンなどでは，その一電子還元体(ラジカル)のピリジン環内が電子過剰になるが，この過剰電子はN-H結合が切れることによって放出され，水銀陰極上でも(1)式型の反応が生じ水素を発生する。

水銀上での(1)式による水素発生の割合は溶媒のDNが大きくなるにつれて減少し，二量化反応が併発する。これは，一電子還元体からN-H結合が切れてH・を放出することが困難になるとして理解できる。

Table 1. Reduction pathways for N-protonated compounds at Pt and Hg electrodes in MeCN-0.1 M $NaClO_4$

Compound (precursor) (1 mM)	Difference in reduction potential*/V	Reduction pathway** Pt	Hg
Pyridine (Py)	0.80	(1)	(1)
2-Me-Py	0.95	(1)	(1)
3-Me-Py	0.85	(1)	(1)
4-Me-Py	0.75	(1)	(1)
Nicotinamide	0.65	(1)	(2)
3-CN-Py	0.50	(1)	(2)
4-CN-Py	0.40	(1)	(2)
Quinoline (Q)	0.50	(1)	(2)
2-Me-Q	0.45	(1)	(2)
Pyrimidine	0.30	(1)	(2)
Purine	0.40	(1)	(2)
Acridine	∼ 0	(1) + (2)	(2)
N-Me-nicotinamide+	∼ 0	(2)	(2)

* $E_{Pt} - E_{Hg}$　** $\geqslant N^+\text{-}H + e \longrightarrow\ \geqslant N + 1/2\,H_2$ (1)
$\geqslant N^+\text{-}H + e \rightarrow$ dimer (2)

1) K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, and M. Shiraishi, J. Electroanal. Chem., 105, 403 (1979).

Isao Taniguchi, Hiroko Yamaguchi, and Kazuo Yasukouchi

BG 209

孤立オレフィン結合の電解還元に見られる二径路交換反応機構の検討(2)

室蘭工業大学　○冨士川計吉，稲川郁夫
北海道大学理学部　嶋津克明，喜多英明

目的　前報に続き[1),2)]，白金電極における酸性重水溶液中，孤立オレフィン結合の還元に見出された二径路反応機構を，種々のオレフィン分子からの生成物に注目し，そのH－D交換挙動から，更に深く検討する。

方法　D_2SO_4 あるいは$DClO_4$ のD_2O 溶液中，平滑白金上で，表1のオレフィンを還元した。反応は水素電極を参照し，室温において行われた。生成物をGC およびMS により分析した。

結果　生成アルカンのD原子分布を表2に示した。これらに共通して二径路交換反応が起っている。更に，次の(A)，(B)が解る。

(A)　高度交換径路（完全重水素化物の生成に到る径路）；(i) プロペンを含むより重いオレフィンにこれが見られる〔表2の(2),(3),(4),(5)〕。従って，エチレンの還元で結論されたHoriuti-Polanyi 型交換機構は[2)]，n- および iso-型 吸着アルキル基を経由する機構に拡張される。しかし，(ii) 3,3-ジメチル-1-ブテン にこれがない〔表2の(6)〕のは，3位置の炭素に水素が付いていないので，iso-型 吸着アルキル基が存在しないためである。

(B)　低度交換径路（部分重水素化物を生成する径路）；(i) d_2-エタン が主生成物である〔表2の(1)〕，等により，π型吸着エテン経由と推定した[2)]。これに比較して更に，(ii) プロペンで d_5-プロパンに拡幅している〔表2の(2)〕ことは，2-メチル プロペンで d_4-2-メチルプロパンに縮少している〔表2の(3)〕ことから，π結合した炭素上で水素交換が起っていることになる。よって，吸着イソブチル基を中間体とすることはできず，π型吸着オレフィン経由を支持する。更に，(iii) cis-2-ブテンよりのブタンにおいて，1-ブテンのそれよりも d_6-，d_7- ブタンの生成が増している〔表2の(5)〕ことは，π結合した炭素に隣接するメチル基にも水素交換が起ることを示唆する。

分布のコンピュータシミュレーションおよび分子軌道法による検討も行う。

表1　REACTANTS AND PRODUCTS

	(ALKENE)		(ALKANE)
(1)	ETHENE	---	ETHANE
(2)	PROPENE	---	PROPANE
(3)	2-METHYL-PROPENE	---	2-METHYL-PROPANE
(4)	1-BUTENE	---	BUTANE
(5)	CIS-2-BUTENE	---	BUTANE
(6)	3,3-DIMETHYL-1-BUTENE	---	3,3-DIMETHYL-BUTANE

表2　D ATOM DISTRIBUTIONS IN ALKANE

D NUMBER MOL %	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(1)	0.0	12.2	36.4	7.0	7.6	14.4	22.3	--	--	--	--
(2)	0.0	10.9	12.7	17.1	15.9	9.5	0.9	12.7	20.5	--	--
(3)	10.5	14.0	27.4	15.7	9.5	0.2	1.0	6.4	6.8	5.1	1.9
(4)	4.5	1.9	22.9	17.2	15.5	12.4	6.1	5.0	2.4	3.9	8.2
(5)	0.9	1.1	3.8	3.8	12.1	12.2	14.6	12.8	4.7	11.0	23.0
(6)	0.8	7.0	42.1	33.5	9.9	6.7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

文献

1)第7回電化北海道支部研究発表会(1981. 1. 27. 北大)，日化北海道 1981年夏期研究発表会(7. 23. 北見工大)，
2) J.C.S. Faraday Trans. I 77, in press (1981)

K. Fujikawa, I. Inagawa, K. Shimazu, H. Kita

BG 210

SPE法電解を用いたニトロ化合物の還元

京都大学工学部

小久見善八　西尾晃治
山下博也　吉沢四郎

1) SPE法電解は溶液に支持電解質を添加する必要がなく、溶媒の選択範囲が広くなり生成物の分離が容易になり、槽電圧も低くなる可能性がある。前にこのSPE法電解をコルベ電解反応に適用した結果を述べた[1]。芳香族ニトロ化合物の電解還元反応はよく研究されており、興味深い反応である。本研究では芳香族ニトロ化合物のうち副反応の少ないm-ニトロベンゼンスルホン酸のメタニル酸への電解還元にSPE法電解を適用した。

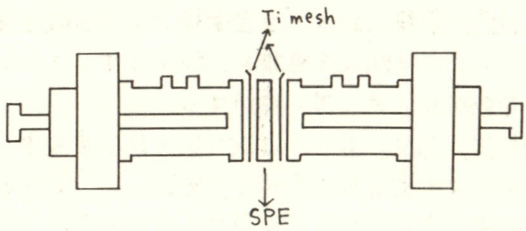


図 1

2) イオン交換膜としてデュポン社製のカチオン交換膜Nafion® 415を用いた。この膜に還元剤としてヒドラジンを用いて白金を結合させたものをSPE電極(3.1 cm^2)とし[2]、図1に示す電解槽を用いて電解を行なった。m-ニトロベンゼンスルホン酸は水に溶解させ、約0.8Mとした。生成物であるメタニル酸の定量には高速液体クロマトグラフィーを用いた。

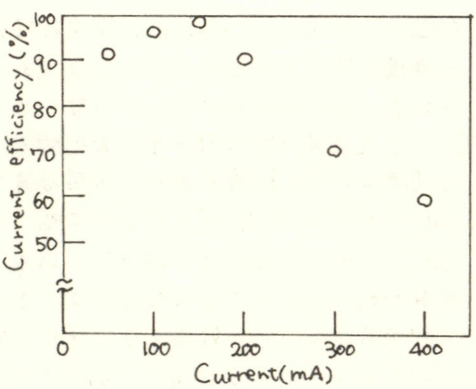


図 2

3) 陽極室には水のみを、陰極室にはm-ニトロベンゼンスルホン酸0.8M水溶液を入れた。図2は電流値と電流効率の関係を示す。ここに示されるように通常の電解法と変わりなく、90%以上の電流効率でメタニル酸が得られた。高電流値になると電流効率が低下するのは水素発生が原因と考えられる。この系においては、副反応はほとんど起こらず、電流効率が高く、槽電圧も長時間電解しても変化せず2〜3Vであった。

(1) 吉沢四郎, 小久見善八, 西尾晃治, 山下博也：電気化学協会47回大会講演要旨集 P.30 (1980)
(2) 小久見善八, 西尾晃治, 吉沢四郎, 電気化学 49, 212 (1981)

Z. Ogumi　K. nishio　H. yamashita　S. yoshizawa

BG 211　　メタノールの酸化に由来する水素電極

(2) アルカリ溶液中でのメタノールの接触分解に関する触媒について

富山大学工学部

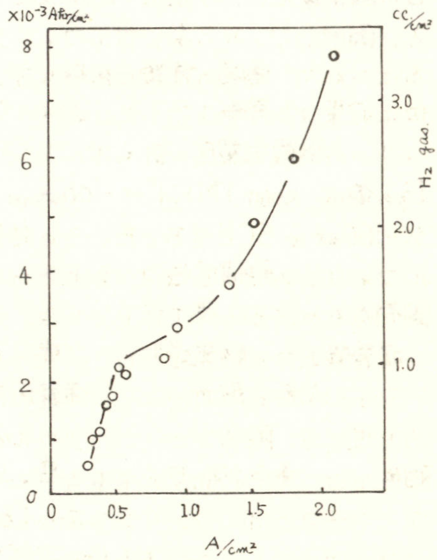
○中村優子，蓮覚寺聖一，白鳥一

〔目的〕　前報[1]において，アルカリ溶液中でのメタノールの接触分解に関するProcessを追求し，メタノールがホルムアルデヒド，ギ酸へ順次接触分解するにつれて水素を放出しながら連鎖的に反応が進行し，最終生成物の炭酸イオンに至るということをパラジウム金属を電極に用いて明らかにした。

その際，接触分解による分解量はパラジウム板に付与したパラジウム黒の電着条件によって影響を受けるものと思われる。さらに，その上に触媒としてイリジウム，ロジウム等の貴金属黒を付与した場合，接触分解の触媒能はおのずとその貴金属黒により差異を生ずるものと思われる。今回はこれらの接触分解の触媒能の相関々係について明らかにすることを目的とした。

〔方法〕　電極材料にはedge効果を出来るだけ少なくするため円形のパラジウム板(片面の表面積が1 cm²)を用い，その上にパラジウム黒を付与したもの，及び，さらにその上に貴金属黒(Ru, Rh, Ir, Pt)を重畳せしめたものを試験極とした。それを完全に脱水素しメタノール，ホルマリン，ギ酸の各々と30%水酸化カリウム溶液との混合液中に浸漬し接触分解を行なわた後，試験極に吸蔵された水素量を知るため1N水酸化カリウム溶液中で陽分極を行なった。

〔結果〕　パラジウム板にパラジウム黒を電着させた場合の電流密度と，その時の分解による水素量との関係を示したのが右図である。電流密度の増加と共に直線部分と曲線部分に分けることが出来る。直線部分は活性度が支配的因子であり，又曲線部分は黒の量が活性度に重畳している領域と考えられる。この直線部分の電流密度領域で，イリジウム，ロジウム，白金の貴金属黒を重畳させた場合はパラジウム黒のみの場合よりかなり多量の水素量が確認された。そのうちでも比較的白金が良い結果を与えている。ルテニウムはパラジウム黒のみの場合に比べて効果が殆んど認められなかった。



これらのことから接触分解の触媒としては，入手し易いpopularな白金が最も有利であると思われる。なお白金黒の付与の条件と接触分解の効果についてもいろいろの検討を行なった。

1) 中村，蓮覚寺，白鳥，才48回電気化学大会要旨集 A106(1981)

Y. Nakamura , S. Rengakuji , H. Shiratori

BG 212

水溶性コバルトポルフィリン吸着膜上での酸素還元反応

大阪大学 工学部

○岡林克明・池田修・田村英雄

1. 目的 近年、酸素還元触媒として、金属ポルフィリンや金属フタロシアニンを応用する研究が行なわれている。本実験では、水溶性金属ポルフィリンとして、Co(II)-TMPyP (Cobalt-tetra-(N-methylpyridyl)-porphyrin), Co(II)-TPPS$_4$ (Cobalt-tetraphenylporphyrin-tetrasulfonate) の2種類のポルフィリンを用い、種々の電極(Au, Ag, Hg, Pt, glassycarbon)に、これらのポルフィリンを吸着させ、その吸着膜上での酸素の還元機構、並びに電極材料の影響について調べた。

2. 方法 支持電解質として、リン酸緩衝溶液(0.05M KH_2PO_4−0.05M NaOH, pH=7), 及び 0.05M H_2SO_4(pH=1.2), 0.1M NaOH (pH=13.2) を用いた。それぞれの溶液に、Co(II)-TMPyP, Co(II)-TPPS$_4$ を溶解させる事により所望のポルフィリン溶液を調製した。空気飽和された各種ポルフィリン溶液について、サイクリックボルタモグラム、微分パルスボルタモグラム、及び定常法電流−電位曲線を得、ポルフィリンの酸素還元触媒機構を考察した。

3. 結果 Fig. 1,2は、ポルフィリンの濃度を変化させた時の種々の電極における微分パルスボルタモグラムの酸素還元ピーク電位、E_pの変化を示したものである。両ポルフィリン共、ポルフィリンの濃度が増加するにつれて、電極の種類に依存せず、E_pの値が一定電位に収束する挙動を示した。図より外そうしたポルフィリンの無限大濃度、即ちポルフィリン吸着膜上でのE_pの値は、Co(II)-TMPyPが−100mV vs. SCE、Co(II)-TPPS$_4$が−160mV vs. SCEであった。この結果は、吸着したポルフィリンの触媒活性は、それぞれのポルフィリンに固有なものである事を示している。一方、ポルフィリン吸着膜上での酸素還元は、二電子反応で進行し、ターフェル勾配の解析により、律速段階は、中性・アルカリ性では、酸素アニオンラジカルのプロトン化反応、酸性では、電子移動反応である事も明らかにされた。又、カチオンポルフィリンであるCo(II)-TMPyPが、アニオンポルフィリンであるCo(II)-TPPS$_4$よりも酸素還元に対して高い触媒活性を示すのは、正電荷を持つCo(II)-TMPyPと中間体アニオンラジカルとの静電的相互作用によって説明された。

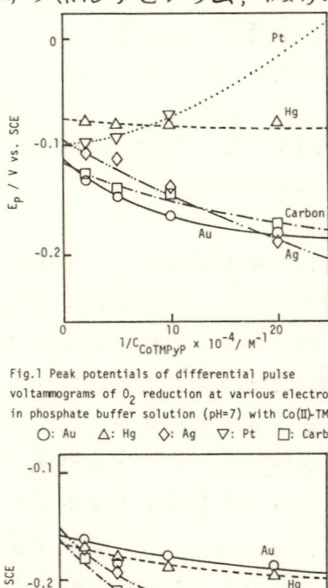


Fig.1 Peak potentials of differential pulse voltammograms of O_2 reduction at various electrodes in phosphate buffer solution (pH=7) with Co(II)-TMPyP.
○: Au △: Hg ◇: Ag ▽: Pt □: Carbon

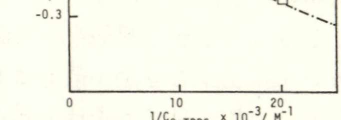


Fig.2 Peak potentials of differential pulse voltammograms of O_2 reduction at variaus electrodes in phosphate buffer solution (pH=7) with Co(II)-TPPS$_4$.
○: Au △: Hg ◇: Ag □: Carbon

K. Okabayashi, O. Ikeda, H. Tamura.

BG 213

ヘミンのアルカリ溶液における電気化学的挙動

早稲田大学理工学部・日本女子大学

逢坂哲彌, 宮田順一, ○江尻清美, 中村節子

〔目的〕ヘミンは、ポルフィリン金属錯体の一つであり、この種の錯体は燃料電池の酸素極触媒としての可能性が検討されている。本研究ではポルフィリン金属錯体の基礎的な研究として0.2MKOH溶液中での電極界面におけるヘミンの電気化学的挙動を検討することを目的とした。

〔方法〕窒素および酸素飽和雰囲気においてポーラログラム、サイクリックボルタモグラム及び位相弁別ポーラログラムを測定した。試料極にはDME、HMDE及び、RDEグラッシーカーボンを用いた。対極は白金線または水銀プール、参照極は同一溶液Hg/HgO極を用いた。ヘミンはコダック社製のものをそのまま用い、溶液はすべて3回蒸留水で調製後活性炭処理して用いた。

〔結果〕Fig－1はヘミンのDME上での代表的なポーラログラムである。ヘミンは窒素雰囲気中で$E_{1/2}=-0.64$ Vで2量体ヘミンから単量体ヘムに可逆的に還元され、その際の対数プロットより電荷数nは0.84であった。

酸素飽和雰囲気では、2段波である酸素還元波が濃度6×10^{-5} M付近で4電子反応の1段波がヘミンの還元電位より約0.34 V程貴側で起っている。

Fig－2は窒素雰囲気中でのHMDE上における代表的なサイクリックボルタモグラムである。

Bピークはヘミンの強い吸着のために生じる前置波であり、Aピークは可逆的な拡散ピークで、2量体ヘミンの単量体ヘムへの可逆的還元が起こる。Aピークのピーク電位E_pと半ピーク$E_{p/2}$の差ΔE_pから$n\simeq0.7\sim0.8$が得られた。カーボン極上においてもこれと類似した挙動が観察された。

したがって、電荷移動は、吸着層を通しての反応サイト電位幅のせまい可逆的多段反応であると考えると可逆波でかつ$n\simeq0.84$である事実が説明できるであろう。

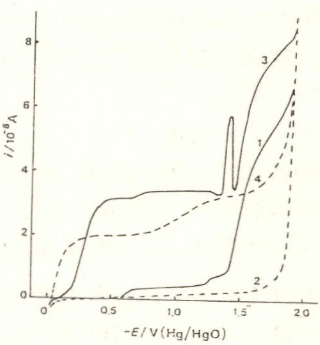


Fig.1 Polarograms of hemin (8.3×10^{-4} M) on DME in 0.2M KOH. 1: Hemin in KOH at N_2 atmosphere, 2: KOH without hemin at N_2 atmosphere, 3: Hemin in KOH at air atmosphere, 4: KOH without hemin at air atmosphere

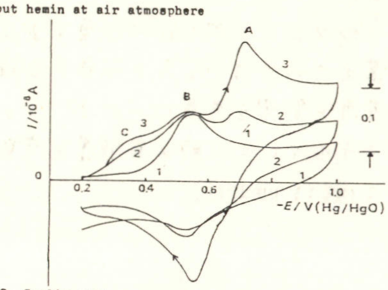


Fig.2 Cyclic voltammograms of hemin on HMDE in 0.2 M KOH at N_2 atmosphere.
Sweep rate: 0.05 V s^{-1}, 1: 2.0×10^{-5}M, 2: 6.0×10^{-5}M, 3: 2.9×10^{-4} M hemin

T.Osaka, J.Miyata, K.Ejiri, S.Nakamura

BG 214

ジフェニルマレイン酸の電解還元機構の解析

東工大総合理工　°藤田玲子　関根太郎

1) 目的

不飽和二塩基カルボン酸の電解還元機構の解析については、すでに、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸等を対象にして、主としてポーラログラフ法により検討を加えてきたが、ジメチルマレイン酸とジメチルフマル酸では、陰極還元挙動に著しい差が見られた[1]。このことから、この系においては、シス型とトランス型で、反応機構、特に、電極に対する配向性が大きく異なることが示唆された。今回は、これらの結果に加えて、さらに、系統的な知見を得るため、メチル基をフェニル基で置換したジフェニルマレイン酸について、主としてポーラログラフ法を用いて、電解還元機構の解析を行なった。

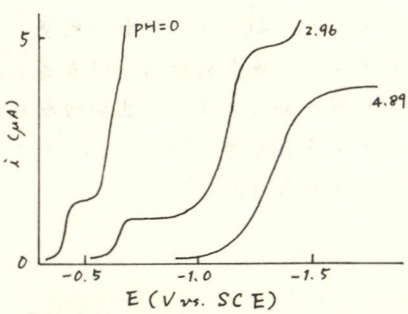
2) 方法

ジフェニルマレイン酸は、水に難溶性であるため、エタノール－水50%溶液で測定を行なった他は、前報[1]と同様にして、比較的広いpH領域でポーラログラムを測定し、限界電流値、電流－電位曲線のpH依存性およびイオン強度依存性について、詳細に検討した。また、このpH領域で交流ポーラログラムを測定した。

3) 結果

pH 0～6の領域では、ジフェニルマレイン酸の還元に対応する第1～第3波が観測された。強酸性中の第1波は、pHの増加とともに限界電流が減少したが、波高が小さいため、詳細な検討を行なわなかった。弱酸性中においては、第2波と第3波が観測されたが、第2波の限界電流は、拡散律速の性質を示した。しかしながら、第3波の限界電流は、反応電流の性質を示した。第2波および第3波の波形解析値および半波電位のpH依存性は、各々、−85.1 mV、−43.3 mV/pH、−73.8 mV、−31.7 mV/pHとなったことから、第2波および第3波に対応する電解還元機構は、ほぼ、CEEC機構に従うと推定された。

また、ジフェニルマレイン酸の半波電位は、ジメチルマレイン酸と比べて貴であることから、より還元されやすいと考えられ、立体配置および電子密度の影響を考慮に入れて、マレイン酸およびジメチルマレイン酸の電解還元挙動との違いについて検討を加えた。



Typical polarograms of 1.0 mM diphenylmaleic acid

1) 藤田、吉山、水谷、関根；電気化学協会第47回大会（於横浜）

R. Fujita, T. Sekine

BG 215

シクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸の電解還元機構の解析

東工大総合理工

○藤田玲子　関根太郎

1) 目　的

これまで、脂肪族の不飽和二塩基カルボン酸の電解還元機構の解析を行なってきたが、シス型とトランス型では、反応機構が異なることが示唆された。そこで、シス型の二塩基カルボン酸の還元反応機構をさらに解明するため、立体効果および電子密度の多少異なるシクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸について、今までと同様、主としてポーラログラフ法を用いて、詳細に検討し、シス型の二塩基カルボン酸の反応機構について、系統的な知見を得ようとした。

2) 方　法

シクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸は、わずかに水に可溶なので、水溶液中で、前報[1]と同様の条件で測定を行なった。

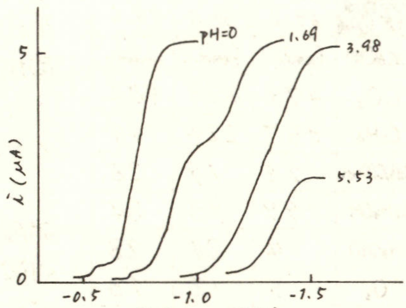
3) 結　果

ジフェニルマレイン酸とほぼ等しいpH領域で、シクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸の還元に対応する第1～第3波が観測された。強酸性中の第1波は、波高が小さく、詳細に解析することは不可能であったが、半波電位のpH依存性は、約－70 mV/pHとなった。しかしながら、ジメチルマレイン酸とは異なり、極大波は観測されなかった。

次に、第2波の限界電流は、反応電流の性質を示し、波形解析値、－57.5 mV、半波電位のpH依存性、－83.3 mV/pHとなった。

さらに、第3波の限界電流は、pHの増加とともに減少したにもかかわらず、拡散律速の性質を示し、波形解析値、－73.8 mV、半波電位のpH依存性、－32.0 mV/pHとなり、これらの波に対応する還元機構が、マレイン酸[2]およびジメチルマレイン酸[3]の場合のそれと一致するか否かについて検討した。

この解析の結果から、シクロヘキセン－1,2－ジカルボン酸は、ジメチルマレイン酸とは異なり、ジフェニルマレイン酸と極めて似た挙動を示した。このことから、シス型の不飽和二塩基カルボン酸においては、立体効果より電子密度の影響が大きいことが示唆された。



Typical polarograms of 1.0mM cyclohexene-1.2-dicarboxylic acid

1) 藤田、関根；　本大会講演番号BG214
2) 水谷、佐藤、関根；　電気化学 46 274 (1978)
3) 藤田、吉山、関根；　電気化学協会80'秋季大会（於東京）

R. Fujita, T. Sekine

BG 216

白金陽極を用いたプロピオン酸塩水溶液の陽極反応における硝酸塩添加効果について

東京工業大学総合理工学研究科

○佐藤秀行　佐藤則雄　関根太郎

〔目的〕　硝酸塩を含む低級脂肪酸塩水溶液の電解酸化反応については、わずかに白金陽極を用いた場合に硝酸エステルが生成することが確認されたというF.Ficter[1]らの報告があるに止まり、いまだに硝酸エステルの生成機構についての詳細な研究は行なわれていなかった。そこで、本研究では、硝酸塩を含むプロピオン酸塩水溶液の電解酸化による硝酸エステルの生成機構を明らかにすることを目的として以下に述べるような検討を行なった。

〔方法〕　本研究では、電流－電位曲線の測定および定電位電解法を主な手法として用いた。測定温度は25±1℃とし、電解セルは隔膜付H型セル、陽極、陰極とも平滑白金板を使用した。また、電位設定のための参照電極には飽和カロメル電極を用い、電流－電位曲線の測定結果に基づいて陽極電位を設定して定電位電解を行なった。生成物は、主にガスクロマトグラフ法により同定および定量を行なった。

〔結果〕　白金陽極を用いた場合の2Mプロピオン酸塩水溶液、およびこれに0.5M硝酸塩を添加した場合の電流－電位曲線をFig.1に示す。この図に見られるようにプロピオン酸塩のみの系に比べ、硝酸塩を添加した系では陽分極曲線が、約80～100mV貴側へ移行するのが観測された。この電位シフトを考慮に入れて、硝酸塩無添加の系でプロピオン酸アニオンの放電反応が起こる2.0V vs.SCE[2]より貴な電位域2.05～2.15V vs.SCEを中心とし、これよりやや卑および貴に電位を設定して電解を行なった。

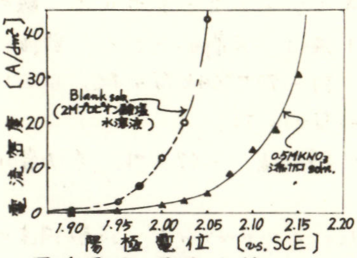


Fig.1：電流－電位曲線

Table1：2.08V vs.SCEにおける定電位電解

添加NO_3^-濃度〔M〕	0 *1)	0.1	0.5
平均電流密度〔A/dm²〕	69.2	54.0	19.6
生成物	〔mmol/F〕	〔mmol/F〕	〔mmol/F〕
CO_2	479	423	404
C_2H_4	357	224	149
$C_2H_5COOC_2H_5$	25	19	26
C_2H_5OH	99	93	84
CH_3CHO	4	24	28
O_2	5	12	13
$C_2H_5ONO_2$		39	76
$O_2NOC_4H_8ONO_2$		6	26
$O_2NOC_2H_4ONO_2$		1	6

*1) Blank液は2Mプロピオン酸塩水溶液
*2) 各液とも、通電量は40.0 mF

硝酸エステルの生成が観測された電解結果の1例をTable1に示す。プロピオン酸塩のみの水溶液の電解では、生成物は主としてCO_2、C_2H_4、C_2H_5OHであるが、これに硝酸塩を添加した系では、C_2H_4の生成量は大幅に減少し、これに代って硝酸エチル、ジ硝酸エステルが生成することが確かめられた。

これら硝酸エステル類の生成量と陽極電位および添加硝酸塩濃度との関係から、これら硝酸エステルの生成は、硝酸アニオンの放電に基づいて生じた硝酸ラジカルと、プロピオン酸アニオンの放電に基づいて生じたエチルラジカルとのカップリング、あるいは硝酸ラジカルがエチレンに付加する反応によるものであると推定された。

1) F.Fichter, W.Siegrist, H.Buess; Helv.Chim.Acta, 18, 18 (1935)
2) 千田恭一, 関根太郎; 電気化学, 38, 130 (1970)

H.Sato , N.Sato , T.Sekine

C　会　場

電　　　　析	C101～C104
プラズマ化学	C105～C114
	CS1
電気化学	CG201～CG216

C101

無電解めっきにおける次亜リン酸のアノード酸化

東京工業大学　総合理工学研究科　°若林 理，大野 湶
東京工業大学　工学部　　春山 志郎

1、目的

混成電位説によれば，無電解めっき反応は、金属のカソード析出と還元剤のアノード酸化の重ね合わせと考えることができる。本報告では無電解めっきにおける次亜リン酸のアノード酸化反応を検討することを目的とし，次亜リン酸に対して触媒活性があると知られているパラジウム，ニッケル，コバルト，白金に加えて，金，銀，銅などの金属電極を用いて，無電解めっき浴から金属イオンを除いた浴中で，分極測定を行った。その結果から、次亜リン酸のアノード酸化機構について考察するとともに，この反応に対する各金属の触媒活性能を比較した。

2、方法

基本浴条件として，次亜リン酸ナトリウム：0.20 mol/l，クエン酸ナトリウム：0.20 mol/l，ホウ酸：0.50 mol/l，pH：9.0とし，浴温はパラジウム電極については25℃，その他の電極については80℃，かくはんなしの条件で測定した。パラジウム，ニッケル，コバルト電極については，pH 7〜13，次亜リン酸ナトリウム 0.05〜0.4M の範囲で分極測定を行い，また、基本浴から次亜リン酸ナトリウムを含まない浴（ブランク浴）についても測定した。

試料極は、パラジウム，白金，銀についてはそれぞれ表面積1 cm² のバルク金属板を用い、金電極は銅板に市販浴（ＴＥＰＥＲＥＸ４０１）で電気めっきしたものを、また，ニッケル，コバルト，銅電極は測定ごとに白金板上にそれぞれ慣用浴で電気めっきしたものを用いた。

分極測定は、飽和カロメル電極を参照極とし，一定温度に保った恒温水槽中で，電位走査法により走査速度 2mV/s で浸せき電位からアノード側に分極し，電位−電流曲線を記録した。

3、結果

各電極についての基本浴とブランク浴での電位−電流曲線を図1に示す。パラジウム、ニッケル，コバルト，金および白金電極では、基本浴の浸せき電位はブランク浴のそれよりも大きく卑な方向にずれ，その電位から次亜リン酸のアノード酸化を示す電流の立ち上りが見られるが，さらに電位を貴にすると電流はピークを示して減少する。この電流の減少は電極上にアノード酸化皮膜が形成されることによると考えられている。銅および銀電極では、基本浴とブランク浴の浸せき電位と立ち上がり電流値はほぼ同じであり，この条件では次亜リン酸は反応しないと思われる。基本浴中での各電極，パラジウム，ニッケル，コバルト，白金，金，銅および銀の浸せき電位は，それぞれ −780，−881，−847，−190，−148，−150，+80 mV（vs. SCE）であった。次亜リン酸の酸化電流は，パラ

O. Wakabayashi　　I. Ohno　　S. Haruyama

ジウム>ニッケル，コバルト>白金>金>銅，銀の順序で大きくなり，触媒活性の差を示している。

図2に，ニッケル電極についてのpH依存性を示す。ニッケル電極については，分極電流はpHの減少にともない著るしく減少し，同時に曲線は全体的に貴な電位の方向に移動した。また，コバル　およびパラジウム電極についても電流の立ち上がり電位はpHの減少にともない，貴な方向に移動した。このことは、次亜リン酸の酸化反応がアルカリ側でpHに大きく依存することを示す。

図3は，一定pHで次亜リン酸の濃度依存性を示す。ニッケル電極の分極電流は次亜リン酸濃度の減少にともなって減少した。コバルト，パラジウム電極についても同様の依存性が観察された。このことから，これらのピーク電流が次亜リン酸の酸化反応によることが示唆された。

その他，温度依存性については，ニッケル電極上で，40℃では殆ど不活性であるが，60℃，80℃で反応は極めて早く，また高温で促進される。パラジウム電極では，25℃で次亜リン酸の酸化電流はニッケル電極の場合の2倍近く流れた。

これらのことから，次亜リン酸の酸化反応は電極の種類，および温度によって著るしい影響をうけることが明らかとなった。

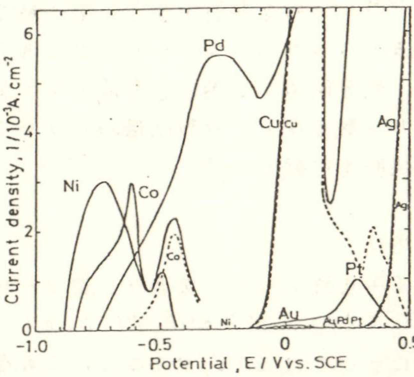


Fig.1 Anodic polarization curves with various electrodes in solution of 0.2M NaH_2PO_2-0.2M Na-citrate -0.5M Boric acid(——), without Hypophosphite(---).

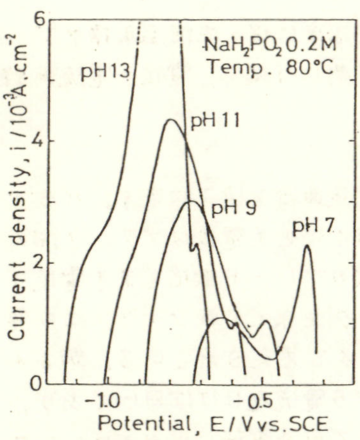


Fig.2 Effect of pH on anodic polarization curves with Ni electrode

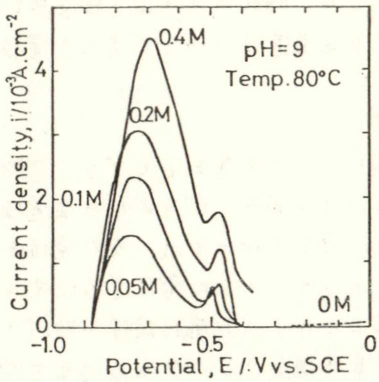


Fig.3 Effect of NaH_2PO_2 concentration on anodic polarization curves with Ni electrode

C102

定電位による銀の核発生と成長

東京工業大学 総合理工　○ラム.チュー.ラン　大野 湶
佐治 孝
東京工業大学 工学部　春山 志郎

1．目的

高過電圧における電析過程では，溶液中のイオンの放電により，まず電極上に吸着原子が形成され，続いて，いくつかの吸着原子が集って結晶核が形成されると考えられている．そして発生した核は成長するとともに新しい核が発生成長し，最終的には，かさなりあって新しい層を形成する．このようにしてできた新しい層の平滑性，光沢性ならびに組織はこの核発生および成長の速度に非常に影響されると思われる．

本報告では銀のパルスめっきについて，核発生および成長の速度と過電圧の関係を明らかにするために，定電位単一パルスによる銀の核発生および成長の速度を顕微鏡観察により測定した．

2．方法

電解液は試薬特級硝酸銀1Mの水溶液を用い，あらかじめ活性炭処理し，2mA・c㎡の電流密度で24時間前電解して使用した．電解ソウには200mlのビーカを用い，±0.5℃の恒温ソウにセットし，15，25，35℃の条件で測定した．

陰極は白金線（直径0.045cm，断面積0.00159c㎡）をガラス中にシールし，断面をエメリー紙で研摩し，さらに平均粒径0.5μmのアルミナで鏡面になるまでバフ研摩した．陽極には4c㎡の銀板を用い，極間距離は常に1cmとした．分極測定にはファンクションジェネレータ，ボルテージフォロワ，カレントアンプを用い，二重電位パルス条件で行った．すなわち第一のパルスは高過電圧の短かいパルスで，これにより核を発生させる．続く第二パルスは，新しい核発生は起らないが，第一パルスで発生した核は成長する電位に設定してある．第二パルスの長さを適当に選んで第一パルスで発生した核を顕微鏡観察が可能な大きさに成長させる．電解終了後，陰極をとり出し，純水で洗浄し，乾燥させてから金属顕微鏡および電子顕微鏡により写真撮影して電極面積あたりの核の数を測定した．

3．結果

図1は15℃の場合，第一パルスの各過電圧について，パルス巾と発生した核の数の関係を示す．縦軸は電極面積あたりの核の数，横軸は第一パルスの巾である．又，図中の数字は過電圧を示す．図から分かるように，1ms以下の短かいパルスでは核は発生しないが，あるパルス巾以上では核の数はパルス巾とともに直線的に増加する．このことは核発生速度が一定であることを示している．この図の直線の勾配から各々の過電圧における核発生速度を求めた．

L.T.Lan　I.Ohno　T.Saji　S.Haruyama

図２は１５℃における電流一時間曲線を示す．縦軸は電流，横軸はパルス巾である．又，図中の数字は過電圧を示す．図で，初期に見られる電流の減少している部分では核発生しない．これに続く電流の増大する部分の勾配は，一定の過電圧ではパルス巾によらずほとんど一定であるが，過電圧の変化によって変化する．このことは核発生速度と成長速度との積は過電圧に依存することを示す．又，図で見られる誘導時間（電流の極小が現われる時間）は過電圧の増大とともに減少する．さらに，パルス巾が長くなると各々の過電圧における電流は定常状態に近づく傾向が見られる．

図１から求めた核発生速度の対数を過電圧の逆数および過電圧の二乗の逆数でプロットして図３に示す．図から各温度における核発生速度の対数と過電圧の二乗の逆数とのプロットでは直線からずれたが，過電圧の逆数とのプロットでは良い直線を示した．これによって銀の核発生は二次元核発生と思われる．これらの結果から銀の核の二次元成長速度を計算した．

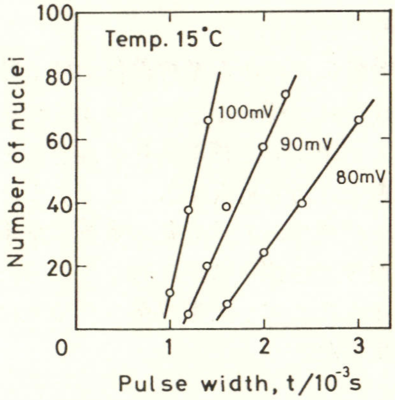


Fig.1 Number of silver nuclei vs.pulse width at various overpotentials [surface area of electrode = 0.00159 cm^2]

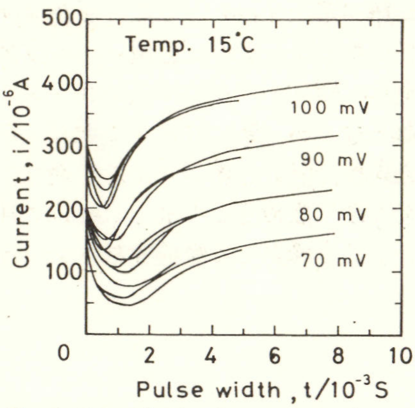


Fig.2 Potentiostatic current-time transients for the electrodeposition of silver onto platinum in 1M aqueous $AgNO_3$ at various overpotentials [surface area of electrode = 0.00159 cm^2]

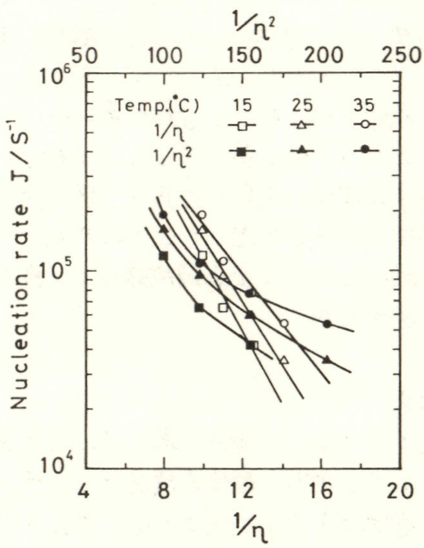


Fig.3 Nucleation rate J of silver vs. 1/η and 1/η² at various temperatures

C 103　定電位電析における形態不安定性に対する表面拡散の効果

職業訓練大学校 化学系
青柿良一

〔目的〕溶液中の拡散が律速となる高過飽和状態での電析の場合、電極表面上にしばしば不規則な形態をもった微結晶が成長する。この様な結晶の発生する原因は既に定電流析出の場合に確認されているように、析出開始時に存在する微視的な溶解析出に基づく表面ゆらぎが不安定成長することに帰することができる。溶液拡散における不安定性は簡単に述べると析出反応に基づく正の濃度勾配中では結晶ピークは平坦部に比べてより高い濃度環境にさらされることになり、そのため析出イオンの拡散がピーク部で著じるしくなることから生じる。一方この不安定性の抑制因子としては、表面変形に対する表面ポテンシャルの変化を与えるいわゆるKelvin項とad-atomの表面拡散による効果の2つが考えられる。このうち前者は析出結晶粒の粒径が比較的大きい場合に大きな影響をもつのに対し後者は粒径が小さい時に大きな効果をもつことがわかった。

定電位析出においては電位を高電位側にずらすに従って溶液拡散の条件下では表面近傍の析出イオン濃度が急激に低下するので、このような高過飽和状態での多数の核発生による微小な結晶粒の成長が予想される。このことは定電位析出においては表面拡散が重要な役割を担うことを示しておりその結果逆に言えば定電位析出の析出形態の解析から表面拡散に対する情報がえられることが期待される。溶液拡散律速の場合の析出様式は模式的に図1のように示される。即ち溶液中を拡散してきたイオンは電極表面に析出後、表面上を吸着種として表面拡散しキンク等の活性部位におちつき結晶格子中に組み込まれる。今の場合電極面での反応過程は律速になっておらず活性化過電圧は極めて小さいことが仮定されている。一方、Bockrisらが定電流ステップによる電位時間曲線から求めた銀の吸着種濃度は平衡近傍で溶液イオン濃度によらずむしろ一定の値を示すことが知られている。従ってこの

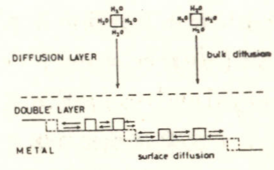


Fig.1 SCHEMATIC PROFILE OF METAL DEPOSITION PROCESS

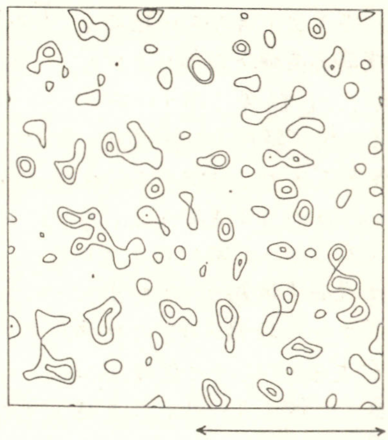


Fig.2 CONTOUR PLOTTING OF SILVER ELECTRODE SURFACE AT t = 8.0 sec $H^* = -0.3$ V

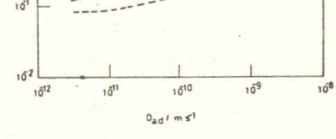


Fig.3 DEPENDENCE OF PARTICLE SIZE ON THE SURFACE DIFFUSION CONSTANT
$H^* = -0.3$ V ; $C^*(z=\infty) = 56.8$ mol m^{-3}
t = 12.0 s

R. Aogaki

値を用いて析出形態の解析から表面拡散係数を決定した。〔方法〕上述の仮定のもとに従来から発表してきた手順により非定常定電位析出における表面ゆらぎの dsi (degree of surface irregularities) を求めた。そして定電流析出の場合と同様にして図2に示すように結晶粒の三次元等高線図を描き出しその平均粒径と標準偏差値を計算により求めた。〔結果〕図3において、析出時間12秒，電位−0.3Vでの表面拡散係数Dadと粒径の関係を求めた。実線が平均粒径、点線が誤差範囲を示し破線は極大dsiに対する波長λmaxのプロットである。表面拡散係数が大きくなるにつれ粒径は大きくなっていくことが示された。この結果は過塩素酸銀からの析出についてのSEM写真の画像解析により求まった粒度分布との比較によりDadとしてほぼ $2.2\times10^{-10}\ m^2s^{-1}$ が求まった。この値はBockrisらが推定した $5\times10^{-10}\ m^2s^{-1}$ と良く一致している。この値をもとに図4，5に示されるように過電圧−0.2V，−0.3Vにおいての粒度分布の時間変化に対する理論と実験の比較を行った。図中の実線，点線はそれぞれ理論平均値と誤差限界を示し，黒丸と上下のバーが実測値の平均値と誤差限界を示している。両者はいずれも良い一致を示している。従って、表面拡散現象が従来は非定常電流，電圧曲線の解析によってのみ検討されてきたのに対し，全く異なる解析法としての形態に関する情報の解析により析出機構の検討が行えることを示すことができたと言える。図4，5によると定電流析出の結果とは逆に時間とともに粒径がある程度増大していくことが示されている。そこでこの点をもう少しはっきりさせるために、三次元図形を適当にたて切りにして図6のような断面図を作りその時間変化を求めた。その結果，初期には高過飽和状態に対応する多核発生に伴うこまかなピークが多数みられるが，時間がたつにつれて隣り合ったピークの谷間に析出が特異的に生じてこれが埋まりより大きなピークすなわち結晶粒の出現をみる過程が明らかになった。これらの過程は定電流析出において得られたものと逆の挙動を示している。さらにピークの高さはほとんど変化しないことがわかるから高さ方向の測定により成長過程をとらえる方法は有力な方法とならないことが知れた。

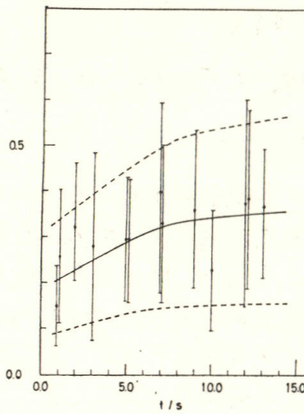


Fig. 4 SILVER PARTICLE SIZE VARIATION WITH TIME

$H^* = -0.2$ V ; $C(z=\infty) = 56.8\ mol\ m^{-3}$
$D_{ad} = 2.2\times10^{-10}\ m^2 s^{-1}$; $C^*_{ad} = 8.0\times10^{-6}\ mol\ m$
$\gamma = 1.1\ J\ m$

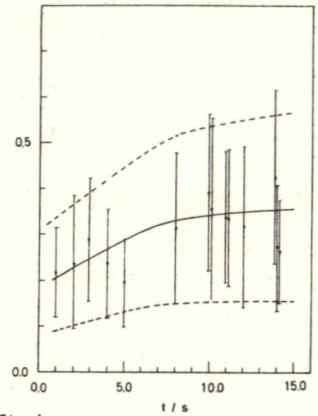


Fig. 5 SILVER PARTICLE SIZE VARIATION WITH TIME

$H^* = -0.3$ V ; $C(z=\infty) = 56.8\ mol\ m^{-3}$
$D_{ad} = 2.2\times10^{-10}\ m^2 s^{-1}$; $C^*_{ad} = 8.0\times10^{-6}\ mol\ m$
$\gamma = 1.1\ J\ m$

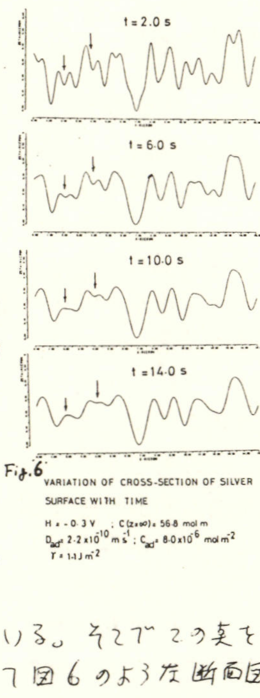


Fig. 6 VARIATION OF CROSS-SECTION OF SILVER SURFACE WITH TIME

$H = -0.3$ V ; $C(z=\infty) = 56.8\ mol\ m$
$D_{ad} = 2.2\times10^{-10}\ m^2 s^{-1}$; $C_{ad} = 8.0\times10^{-6}\ mol\ m^{-2}$
$\gamma = 1.1\ J\ m^{-2}$

C104

スズ樹枝晶電析に及ぼす電解諸条件の影響

埼玉大学 工学部 ○野口文雄、小林秀彦
飯田武揚、三田村孝

（目的）樹枝晶発生に関する Bockris[1)] の動力学的理論によると、定電位条件下の樹枝晶の成長速度は時間に対して一定であり、樹枝晶の発生には電解浴に固有な臨界過電圧η_cより大きな過電圧が必要である。電析スズ樹枝晶には双晶（針状晶）と単結晶（八面体晶）のものがあり、これらにこの理論を適用できるかを検討したのち、η_cと樹枝晶の形態に及ぼす電解液組成と添加剤の効果を調べる。

（方法）電解セルには底面に一辺0.5mmの方眼目盛をもうけた溝型セル（長さ55mm巾5mm深さ5mm）を用い、陰極には電解研摩した円形スズ電極（面積$1.77\times10^{-2}cm^2$）を用いた。電解液には遊離酸を含む各種濃度の$SnCl_2$, $SnCl_4$, および$SnSO_4$を用いた。添加剤にはゼラチンを用いた。電位走査法により電位－電流曲線を測定し、溶液内イオン拡散の特性を調べた。過電圧を10又は5mVの間隔で設定して定電位電解を行い、実体顕微鏡を用いて樹枝晶の成長を観察した。樹枝晶の先端が方眼目盛を通過する時間を測定して成長速度を求めた。一部の試料については走査電顕（島津EMX－SM）を用いて観察した。

（結果）電位走査法により求めた電位－電流曲線にはピーク電流を生じ、ピーク電流値は走査速度の平方根に比例した。又、5mVの走査速度で得た分極曲線には明瞭な限界電流i_Lが観測された。この電流値とスズイオン濃度とのプロットは(1)式に従う直線関係を示した（図1）。

$$i_L = zFDC/\delta \qquad (1)$$

D；拡散係数，C；バルク濃度
δ ；拡散層の厚さ

これらの結果は拡散層の存在を示すものである。

樹枝晶の長さ(y)と電解時間(t)のプロットは直線となり（図2）、一定な過電圧には一定な成長速度dy/dtが対応する。(2)式から求めた樹枝晶先端の電流密度i_{tip}の対数と設定過電圧のプロットもまた直線関係を示し（図3）

$$i_{tip} = \frac{nF}{\rho M}\left(\frac{dy}{dt}\right) \qquad (2)$$

ρ ；析出金属イオンの密度
M ；金属の原子量
F ；ファラデー定数
n ；電荷移動数

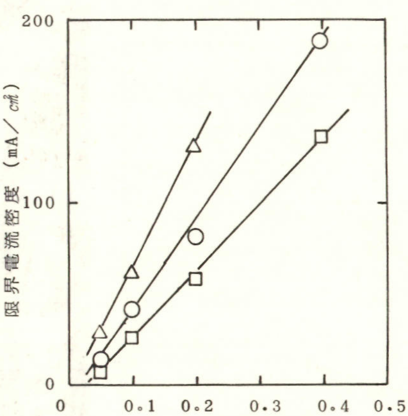


図 1
△：$SnCl_4$－1M HCl
○：$SnCl_2$－1M HCl
□：$SnSO_4$－1M H_2SO_4

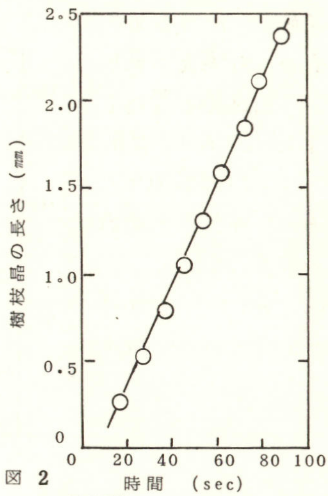


図 2
電解液：0.4M $SnCl_2$－1M HCl
過電圧：50 mV

樹枝晶先端の電流密度は活性化支配下にあると推察される。以上の

F. noguchi, H. Kobayashi, T. iida, T. mitamura,

結果は Bockris の理論を支持するものである。

$SnCl_2$－1M HCl 溶液系における八面体晶と針状晶とのη_cの濃度依存性を図4に示す。針状晶のη_cはSn^{2+}イオン濃度の影響をほとんど受けないが、八面体晶のη_cは濃度の増加につれて増大した。1%のゼラチンを添加した場合、八面体晶のη_cは影響を受けないが、針状晶の発生は著しく抑制された。0.2M $SnCl_2$浴の場合、遊離HCl濃度を1Mから2Mに高めると、八面体晶のη_cは80mVから45mVに低下し、樹枝晶を発生し易くなる。0.2M $SnCl_4$浴の場合には、八面体晶のη_cは200mVとなり樹枝晶の発生が著しく抑制された。0.2M $SnSO_4$浴で120mVの過電圧で電解すると塩化物浴のものとは形の異なる双晶の樹枝晶が発生した。定電位ダブルパルス法により0.2M $SnCl_2$浴中で50mVの過電圧で100秒間電解し、針状晶を成長させたのち、八面体晶のη_cより大きい120mVの過電圧で電解すると、針状晶の上に八面体晶が電析した（写真a）。逆に120mVで八面体晶を成長させたのち50mVに過電圧を下げると八面体晶の成長は完全に停止した。0.05M $SnCl_2$浴中でη_cより大きい過電圧で電解すると写真bに示した結晶が析出し、50mVの過電圧に下げて引き続き電解すると写真cに示すように、ピラミッドの結晶核が発生した。これらのことはη_c以下では樹枝晶の成長は行われず、沿面成長が優先してピラミッドを形成したものと思われる。

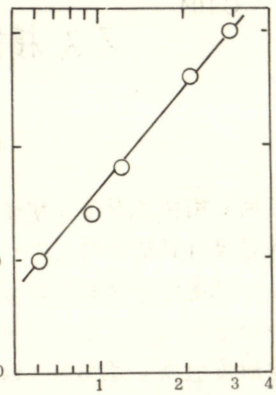
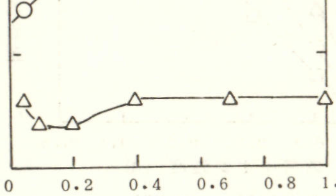


図3　樹枝晶先端電流密度（mA／cm²）

写真bに示された結晶は、高濃度で発生する八面体晶の骨格をなすものであり、写真cのような結晶が先に成長したのち、沿面成長が起り、ピラミッドを連ねた形の八面体晶が形成されると推定できる。



Sn^{2+} イオン濃度（M）

図4

○：八面体晶（単結晶樹枝晶）

△：針状晶　（双晶樹枝晶）

1) J.O'M Bockris, J.Electrochem.Soc. 116,1503(1969)

C105

芳香族炭化水素の高周波プラズマ反応と共存ガスの効果

埼玉大・工　　矢島龍彦・手塚還・土屋敦彦

1. 近年，プラズマ化学に対する関心が高まりつつある。有機化学の分野でもその例外にもれず，低温プラズマは新しい反応の場を提供してくれるものと今後の発展が期待されており，いまだ黎明期にあるプラズマ反応についての基礎的な研究の進展が強く望まれている。我々はこの数年来，合成的興味から酸素存在下での有機化合物のプラズマ酸化についての研究を行なってきたが，そのなかで有機基質自体のプラズマ分解で生成する中間体と酸素分子との反応に基づくと考えられる酸化生成物が主として得られることをみてきた。[1] また，本報でも詳しく述べるが，基質の転化率に与える共存酸素の効果が基質の種類によって大分異なる結果を得ており，プラズマ分解機構の相違が共存酸素の効果として現われていることがわかった。このことは，共存ガスの効果を調べることがプラズマ分解反応に対する理解を深める一助となり得ることを意味している。本報では，ベンゼン(1)，トルエン(2)，スチレン(6)などのプラズマ分解におよぼす O_2, H_2, Ar などの添加ガスの効果について検討した結果を報告する。

2. 反応装置・方法は既に報告[2]したものとほぼ同様である。あらかじめ脱気精製された反応基質はテフロンニードルバルブを，一方，添加ガスは乾燥管，流量計，バルブを経由して反応管（外径 45mm，長さ 40cm）へと導かれる。反応管中央部に固定された銅管コイル（外径4mm，6巻，コイル長 5cm）により，誘導結合方式で 13.56 MHz のラジオ波を印加し，プラズマを発生させる。反応は通常 20~30 W で行なった。反射波は0とした。プラズマ状態を経た反応気体は，反応管直下の液体窒素トラップへ導かれ，未反応の基質と生成物が捕捉された。これらは，常圧の不活性ガス雰囲気下で室温に戻されたのち，秤量後ただちに GLC により分析された。反応時間は通常 20 分とした。GLC 分析に使用したカラムは主に PEG20M，KG-03 である。

3. 2のプラズマ分解では，ジベンジルの生成が主要であり，ベンジルラジカルが中間体として重要である。また，1，エチルベンゼン(3)の生成もかなり認められることからメチル基とベンゼン環の C-C 結合の開裂も起きている。O_2共存下では，O_2から発生する酸素活性種による酸化（例えば，$O(^3P)$ は側鎖ではなく，ベンゼン環を主として攻撃してクレゾール類を生成することが知られている）が期待されたが，得られた生成物は，ベンジルラジカルの自動酸化に基づくと考えられるベン

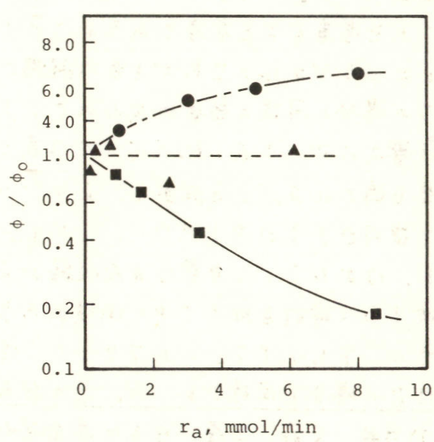


Figure 1. Effect of added gas on plasmolysis of Toluene: ●, Oxygen; ■, Hydrogen; ▲, Argon.

T.YAJIMA, M.TEZUKA, A.TSUCHIYA

ズアルデヒドが主であり，フェノールも相当量得られた。このことはO_2共存下においても，2自体のプラズマ分解が優先して起きていることを示唆している。図1は添加ガスの流速に対する転化率の変化を示したものであり，縦軸は添加ガスを共存させた場合(φ)と共存させない場合(φ0)の転化率の比を表わしている。ここでO_2について得られた結果は上述の議論と矛盾するようにみえる。ところが，O_2はラジカル捕捉剤として知られており，また，2のプラズマ分解では生成したベンジルラジカルと水素原子との再結合反応もかなり進行しているものと考えると，この結果

$$C_6H_5CH_3 \overset{rf}{\rightleftharpoons} C_6H_5CH_2\cdot + H \quad (1)$$

$$C_6H_5CH_2\cdot + O_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2O_2\cdot \quad (2)$$

は，再結合に対するO_2の抑制効果によって説明できよう。H_2を添加した場合にはO_2とは逆に転化率は減少するが，これはH_2が解離して生じたHにより再結合反応がより促進されるためと考えられるが，この現象についてはまだほかにも理由が考えられるので明らかではない。Arは転化率にほとんど影響を与えず，この結果は文献3)の報告とも一致する。1のプラズマ分解では，表1に示したように，ビフェニル(4)が主生成物として得られるが，O_2共存下ではフェノールのみが生成することは以前報告した。[2] 4とフェノールの前駆体は同一であろうと考えられるが，4の生成については，フェニルラジカル説，[4] フェニルカチオン説[5]などいろいろいわれている。O_2の反応性が親電子的であることを考慮すると前者であるようにも思われるが明らかではない。水素原子放出によるフェニルラジカルの生成が主要な経路であるとすれば，O_2やH_2の添加により転化率にトルエンの場合と同様の効果が現われてくるであろうと期待できるが，実際には，O_2によっては影響されず，また，H_2に対しては表1にも示したように急激に転化率が減少するという結果を得ている。この結果は，1のプラズマ反応では再結合反応がほとんど起こらないとして説明できるかもしれない。しかし，4やフェノールの選択率がかなり低いことを考えると，ほかにもっと重要な反応経路があるのかも知れない。1のプラズマ分解については今後さらに検討を加えてゆく価値があるであろう。6のプラズマ分解では，表2に示したように，主としてフェニルアセチレン(5)が生成する。H_2，Ar添加による転化率に対する効果は2の場合と同様であった。5の生成が分子内的に進行しているのかどうか明らかでない。

Table 1. PLASMALYSIS OF BENZENE WITH HYDROGEN

Run,[a] Additive	r_a,[b]	r,[c]	Products,% yield[d] 2	3	4	Conv. %
1,		0.79	0.4	0.1	1.0	55.9
2, H_2	0.33	0.87	0.4	0.2	3.3	17.2
3, H_2	0.82	0.76	1.5	1.0	15.2	4.0

[a]All runs at 30 W. [b,c]Flow rates by mmol/min of hydrogen and benzene, respectively. [d]Based on moles of benzene reacted in plasma. 2; toluene, 3; ethylbenzene, 4; biphenyl.

Table 2. PLASMOLYSIS OF STYRENE WITH ADDED GAS

Run, Additive	P,W	r_a,[a]	r,[b]	Products,% yield[c] 1	3	5	Conv. %
4,	20		0.88	12.6	4.3	21.4	10.3
5, H_2	20	0.82	0.86	2.8	1.7	5.9	11.8
6, H_2	20	2.73	0.90	9.7	7.7	22.4	3.7
7,	30		0.99	2.2	1.5	7.0	21.9
8, Ar	30	2.01	0.82	0.6	0.8	2.2	19.1
9, Ar	30	6.05	0.88	0.5	0.5	1.3	24.9

[a,b]Flow rates by mmol/min of additives and styrene, respectively. [c]Based on moles of styrene reacted in plasma. 1; benzene, 3; ethylbenzene, 5; phenylacetylene.

1) 手塚，矢島，土屋，日本化学会第43春季年会講演予稿集Ⅰ，p283 (1981)　2) 手塚，矢島，土屋，酸化反応討論会要旨集，p41 (1980)　3) M. Tezuka, L.L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 100, 4201 (1978)　4) J.K. Stille, R.L. Sung, and J.V. Kooi, J. Org. Chem., 30, 3116 (1965)　5) H. Suhr, U. Künzel, 4th Inter. Symp. on Plasma Chem., Vol. 2, 534 (1979)

C 106

高周波プラズマによる1,4-ジエン系化合物の環化反応

北海道大学工学部　○徳田昌生・杉野目浩
ミネソタ大学　L.L.Miller

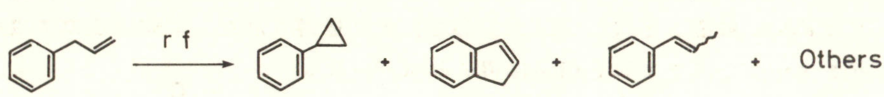
1．目的　高周波放電で発生する低温プラズマ中で有機化合物を反応させると，通常の放電反応でよくみられる分解反応は抑えられ比較的選択的な反応が起ることが知られている。我々は高周波プラズマで起る特徴的な有機化学反応を見い出し，さらに類似する熱分解反応や光化学反応と比較することによって有機プラズマ反応の特性や，反応に関与する活性種について明らかにする目的で研究を行なっている。そのひとつとして今回は，非共役の1,4-ジエン系化合物の高周波プラズマ反応を検討したので結果を報告する。1,4-ジエンは光化学反応においてdi-π-methane転位を起すことが知られているが，通常の光照射ではそのような転位反応が起りにくいとされている1,4-ペンタジエンやアリルベンゼンなどをとり上げて検討を行なった。

2．方法　外径40mmの反応管に6mmφの銅パイプをコイル状に巻きその両端に13.56MHzの高周波電源を接続して低温プラズマを発生させた。反応物質は必要に応じて加温し，ニードルバルブで流量を調節しながらプラズマ層内に送り込み，0.1～2.0 Torr.の圧力で反応を行なった。生成物は−70°Cで捕集し，定量は内部標準法によるガスクロマトグラフィーで行なった。

3．結果　1,4-ジエン系化合物の最も基本的な形である1,4-ペンタジエン(I)を，流速 r=3.48 mmol/min，出力 P=40W で高周波プラズマ反応を行なうと環化生成物であるビニルシクロプロパン(II，5%)，シクロペンタジエン(III，21%)，シクロペンテン(IV，18%)が得られた。この他，cis- および trans-1,3-ペンタジエンやブタジエン，ブテン等の分解生成物も得られた。

I　II　III　IV

IVは，Iのラジカル水素引抜き反応で生成するペンタジエニルラジカルからの分子内環化反応で生成したと考えることができるが，II，IIIの生成は通常の反応過程では容易に説明することができない。そこで，この環化反応の一般性を明らかにする目的で，一方の二重結合がベンゼン環内に含まれているアリルベンゼン(V)をとり上げ高周波プラズマ反応を検討した。主生成物としてシクロプロピルベンゼン(VII)，インデン(VIII)，β-メ



V　VII　VIII　IX

M. Tokuda，　H. Suginome，L.L.Miller

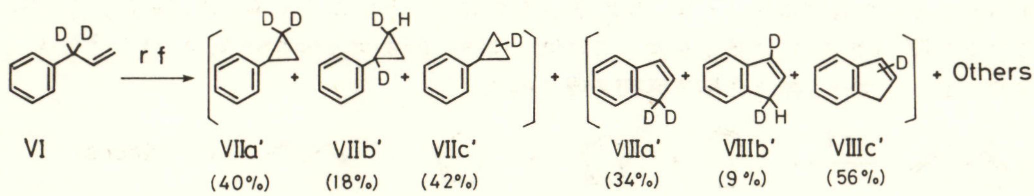
チルスチレン(IX)，それに少量のインダン，スチレン，エチルベンゼン，トルエン，ベンゼン等が得られた。様々な条件下プラズマ反応を行なった時の結果をTableに示した。出力(P)を大きくして，流速(r)を低くするとVの転化率は増加するが，環化生成物VII，VIIIの収率は減少した。30～40W程度の出力で，流速を比較的高くし，転化率を抑えて反応させるとVII，VIIIの収率は相対的に増加した。

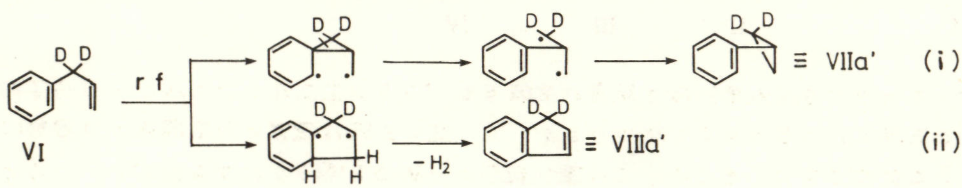
Table. Plasmolysis of Allylbenzene (V) and d_2-Allylbenzene (VI)

	P[a]	r[b]	Conv. of V	Yield (%)[c]	
	W	mmol/min	or VI (%)	VII	VIII
V	15	0.43	51	11	6
	30	0.35	90	6	5
	"	1.76	36	19	11
	45	0.71	83	6	7
	"	1.44	55	11	11
	60	0.54	97	1	3
VI	30	1.33	29	25	10
	45	1.44	50	15	9
	"	1.77	30	21	11

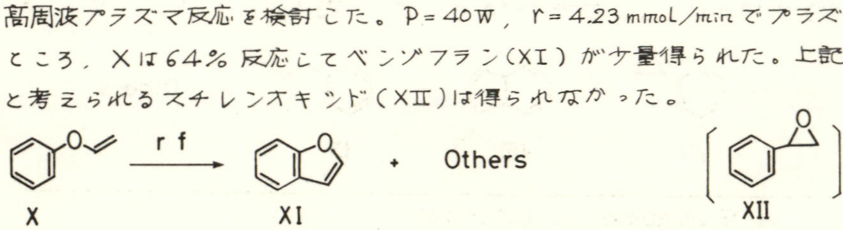
a) Power. b) Flow rate of V or VI. c) Based on reacted V or VI.

環化反応の過程をさらに考察するためベンジル位を重水素で置換したd_2-アリルベンゼン(VI)を合成してプラズマ反応を検討した。Vと同様の反応が起って重水素化した環化生成物VII′およびVIII′が得られた(Table)。これらを単離してマススペクトルおよびNMRで構造を検討したところ下記の混合物であることが推定された。したがって，VIIの生成の少なくとも40%は式iに示したdi-π-methane転位で進行しているものと思われるが，ラジカルの水素引抜きでVIIb′，VIIc′が生成する過程も無視できない。VIIIa′の生成はii式に示したような全く新らしい反応過程を考えなければ説明することができず，これはプラズマ反応特有の反応として非常に興味深い。





アリルベンゼンのベンジル位が酸素原子となったフェニルビニルエーテル(X)についても高周波プラズマ反応を検討した。P=40W，r=4.23 mmol/minでプラズマ反応を行なったところ，Xは64%反応してベンゾフラン(XI)が少量得られた。上記のi式で生成すると考えられるスチレンオキシド(XII)は得られなかった。



C107

低温プラズマによるPCB分解

山梨大学工学部

青山清之，松永和政，°平岡賢三

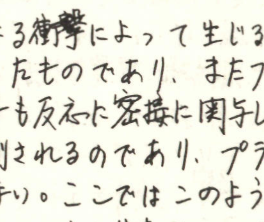
1. 目的：PCBの分解法として従来知られているものに 熱分解，放射線分解，光分解，溶融塩，アルカリ金属－ナフタリンなどを用いる方法がある。本研究は低温プラズマを用いるPCB分解法を検討し、さらに分解機構を検討することを目的とする。

2. 実験：酸素，水素および水蒸気プラズマ中でのPCB分解について検討した。用いたPCB試料はKC-200およびKC-500である。試料～100mgを磁性ボートに採取し、内径10mmのパイレックスガラス製の放電管内で、伊藤超短波製高周波発振器（27MHz，50W）を用い，数TorrのO_2，H_2およびH_2O高周波グロー放電プラズマ中でPCBを分解処理した。キャリヤーガスはニードルバルブ（Nupro 4BM）を通して真空系に導入し、油回転ポンプで連続排気する。分解生成物は、ドライアイス－アセトンおよび液体窒素トラップに捕捉し、GC（島津6APTF），GC-MS（日立063GC/RMU-6G MS）で分析した。HCl，Cl_2，ClO_n（$n \geq 1$）の定量分析はMohr法および酸化還元滴定法により行なった。PCB分解時のプラズマの発光スペクトルの測定も合わせ行なった。

3. 結果：　O_2プラズマ；試料をプラズマ処理すると、一時的に固体生成物が放電管壁上に生成するが、これらは10分以内に分解した。分解生成物の主成分は，CO，CO_2，HCl，Cl_2であり、この他少量のClO_2が検出された。

H_2プラズマ；放電管壁上に生成する固体生成物を完全に分解するためには数時間を要した。主気体生成物は，エタン，ブタン，イソブタンであり．このほか多くのオレフィンおよびナフテンが生成した。これらの気体生成物の中で、塩素原子を含む化合物は検出されなかった。Fig. 1にHCl（Cl^-）収量のH_2圧依存性を示す。100%は、PCB中に含まれる全Cl量に相当する。

Fig.1. Hydrogen pressure dependence on the yield of Cl^-



H_2Oプラズマ；試料および管壁上に生成した固体生成物は1時間程度で完全に気体生成物に分解した。分解生成物はCO，CO_2およびHClで他成分は検出されなかった。Fig. 2およびFig. 3にHClおよびCO_2の収率のH_2O圧依存性を示す。100%は各々試料中に含まれる全Clおよび全C量に相当する。

4. 考察：放電プラズマ中での化学反応は、高エネルギー電子による衝撃によって生じる反応性に富む多くのラジカル種が起こす複雑な素反応がからみ合ったものであり、またプラズマ中の反応の故に，電子，正イオン，負イオンなどの荷電粒子も反応に密接に関与してくる。これらの多くの過程が積分された結果が生成物として観測されるのであり、プラズマ中の反応の基礎過程を厳密に検討することは容易なことではない。ここではこのような困難さと誤りを犯す危険性を承知の上で、実験結果をもとにプラズマ中で生起している諸現象について検討を加えてみたい。

K. Aoyama, K. Matsunaga and K. Hiraoka

Fig. 2

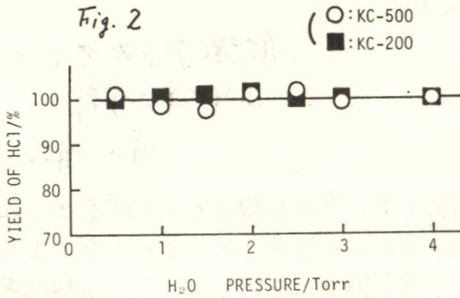
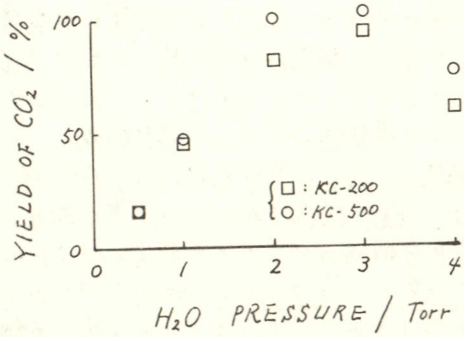


Fig. 3



<u>O_2プラズマ；</u>分解の特徴として，H_2およびH_2Oプラズマ中での分解に比べて，固体生成物の生成量が遙かに少ないということがあげられる。これは酸素分子の基底状態が3重項($^3\Sigma_g^-$)で，O_2分子がラジカル捕捉剤として作用し，ラジカル重合反応を阻止するためと考えられる。また分解に要したO_2が大量か，試料の完全燃焼に必要な酸素量の僅か3倍で，分解の効率が非常によい。これは酸素原子OとPCBおよび分解生成物との反応のほかにプラズマ中の電子が直接PCBを分解する反応と，負イオンの関与するイオン／分子反応，

$MCl^- + O_2 = MO^- + OCl$, $MCl + O_2^- = MO^- + OCl$,

とが分解に大きく寄与しているためと考えられる。酸素およびPCBの電子親和力は正でこれらの負イオンが高濃度にプラズマ中に存在することは充分考えられる。

<u>H_2プラズマ；</u>PCBからの脱塩素効率が非常に高いが，これはプラズマ中の電子の付着性解離反応 $MCl + e = M + Cl^-$ と，これに続く $Cl^- + H = HCl + e$, によるものであろう。これらの反応の速度定数は共に非常に大きい。プラズマ中の電子がPCBの脱塩素化反応に大きく寄与していることは間違いないであろう。

<u>H_2Oプラズマ；</u>プラズマ中で生成する主な反応性ラジカルはH，OH，および反応 $OH + OH = H_2O + O$，からのOである。H_2プラズマに比べて分解が速かな点から，OHラジカルの寄与の大きいことが予想される。OHのarenesとの反応速度定数は，Oに比べても，通常1～2桁程度大きい。

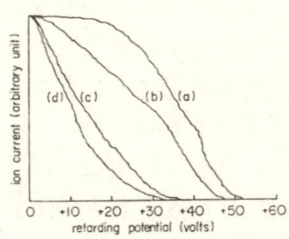


Fig. 4. Experimental positive ion current-voltage curves at various pressures for Ar (a) $p=6.1\times 10^{-2}$ mmHg (b) $p=1.8\times 10^{-1}$ mmHg (c) $p=9.6\times 10^{-1}$ mmHg (d) $p=1.84$ mmHg.

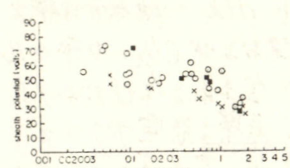


Fig. 5. Sheath potential vs. pressure: (⊙) He, Pt-orifice (×) Ar, Pt-orifice (■) He, glass-orifice.

<u>器壁の効果；</u>完全分解に最も時間のかかる固体生成物はプラズマと接触している器壁上にのみ生成し，プラズマ下流には生成しない。これはプラズマと接触する器壁が固体生成物の生成機構に重要な役割を果たしていることを示す。Fig. 4, 5はArおよびHeプラズマのイオンのエネルギー分布と鞘電圧をオリフィスプローブで測定した結果である[1]。プラズマと接触する器壁にはDebye長と同程度の陽イオン鞘が生じ(本実験条件下では10～100μm)，Fig. 4, 5に示すように数10Vに及ぶ鞘電圧が生じ，このエネルギーをもってイオンが器壁を衝撃する。これにより器壁表面にラジカルが生成し，3次元的な立体網目構造をもつ化学的に安定な固体生成物が生成するのであろう。

1) K. Hiraoka and H. Kamada, Japan. J. Appl. Phys., <u>10</u>, 339 (1971).

C 108

メタンプラズマのラジカル分光

(電気通信大学)○奥津佳之・坂田朗・和田節子・小針俊哉
・新谷治生

〔目的〕　最近10年間に50種の星間分子が発見され，宇宙の有機物に関心が高まっている。星間には塵が存在し，それらに有機物が混在していると考えられている。星間分子と固相の有機物の関係を明らかにするために，炭素，水素のプラズマからの固相物質の析出過程を実験的に検討した。原料として炭素と水素から成り，C−H 結合のみから成るガスであるメタンを使用した。

〔実験装置および方法〕　図1に概要を示した。プラズマ化の条件を巾広く可変にし，安定な放電を持続することが必要となる。このために，2.45GHz のマグネトロンの電源電圧を広い範囲にわたって制御し，また電源電圧は十分に平滑化を行ない，50Hz の modulation を除去してある。

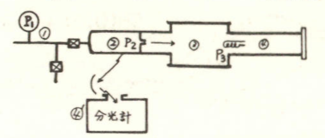


図1　実験装置のアウトライン

〔実験結果および考察〕　メタンをプラズマ化し，そこからの輻射を分光すると Hα，Hβ，C_2 Swan band (0, 0)，CH 4300シリーズ (0,0)，H_2 の line・band が主成分として観測される。マグネトロン出力とプラズマガスの励起状態との関係を調べるため，C_2，CH，Hα の放電開始からの時間変化を測定した（図2）。放電開始前のガス圧はすべて1 Torr である。これから以下のことが明らかとなった。①放電開始時の輻射強度は，C_2，CH の場合マグネトロンの出力に比例する。②マグネトロン出力が大きい場合，2つのピークが見られる。③放電管内圧力の測定を行なった結果，初期の圧力変動期と最初の輻射ピークが対応する（図3）。1 Torr のメタンガスの定常流の圧力は放電開始時に急激な圧力低下があり，放電持続につれて回復する。100W 以下の放電では放電開始後若干の圧力低下を示し，その後，その圧力が維持される。

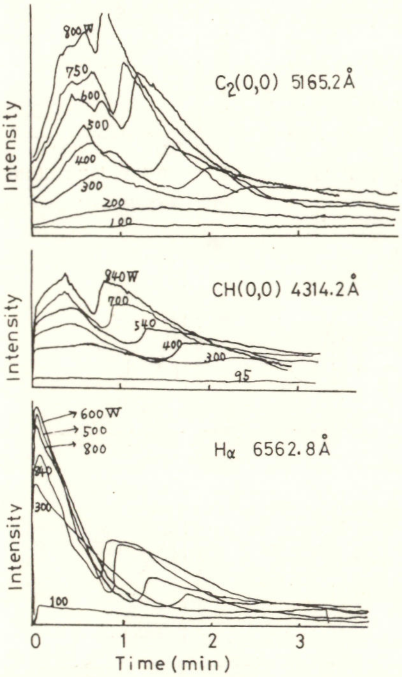


図2 輻射強度の時間変化（Powerを変える）

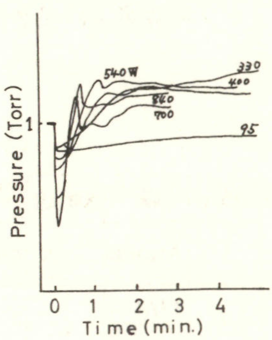


図3 放電管内の圧力変化

つづいて，輻射強度の

Y. Okutsu, A. Sakata, S. Wada, T. Kobari, H. Shintani

ガス圧依存性を300Wの放電で調べた(図4)。この結果，①ガス圧が高いほど輻射強度は弱くなる，②圧力が低いときほどピークが顕著になり，第2ピークの出現が遅くなる，ことがわかった。

これらのことから，放電管壁が暖まっていく過程に特有な，放電初期現象があることが判明した。放電開始とともにメタンは電子衝撃を受け水素原子をはぎとられる。この結果生じたラジカルは重合しつつ壁に付着する。膜は放電の持続につれ生長する。しかしながら器壁の温度上昇は，初期膜のetchingを促進する。やがて膜形成にetchingがうちかつ。膜は次第に減少し初期現象が終了する。

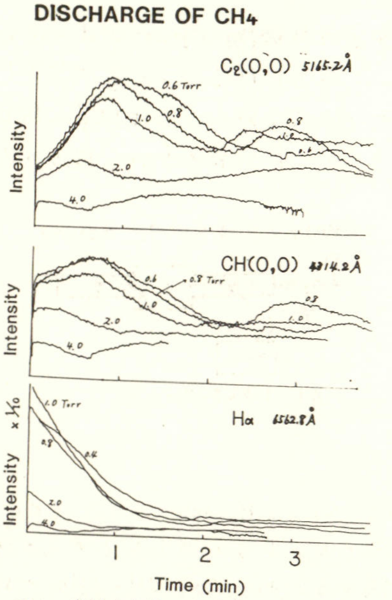


図4 輻射強度の時間変化(ガス圧を変える)

放電管の中および真空中へのガスの吹き出し口の直下に石英の基板を置いて放電に伴なう固相の析出物を捕集した。それらの紫外可視吸収スペクトルを図5に示した。初期現象に伴なう膜(type A)とそれ以後に生成する膜(type B)とは異なっている。プラズマガスの真空への吹き出しから生ずる析出物(type C-1，C-2)は，有機溶媒に溶けやすく，特徴あるスペクトルを示す。放電とスペクトルの関係からこれらの膜・析出物の構造を推定すると，Aは炭素単結合を主構成要素とする膜であり，Bはグラファイト構造の物質である。Cを詳しく調べると，吹き出し口からの距離によってスペクトルが異なる2つのタイプに分かれる。析出物のメタノール抽出液のスペクトル(図6)から，共役2重結合，共役3重結合系の構造を持った物質と推定される。

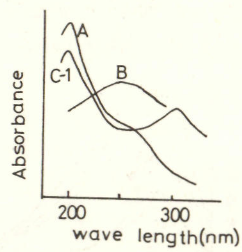


図5 析出物のUVスペクトル

メタンの放電の時間変化をstageに分けて表1にまとめた。

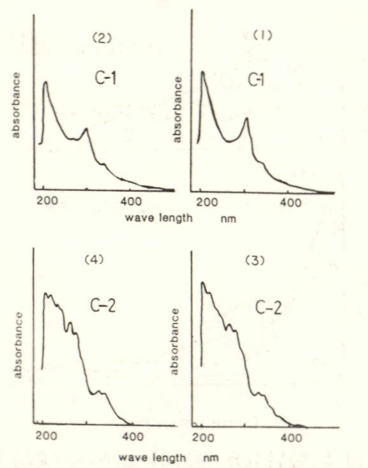


図6 Type C-1, C-2のスペクトル(吹き出し口より(1)→(4)の順に遠くなる), MeOH溶媒

表1. マイクロ波によるメタンプラズマの時間変化

stage	膜	器壁温度	P	$C_2(0,0)$, CH(0,0), Hα	C_2Temp
			300W, 1 Torrで開始		
1	A type 生成	~25°C	0.5 Torr		2000 K
2	A type etching	↓	↓		↓
3	B type 生成	220 ~270℃	1.3~1.8 Torr		2600 K

C109　グロー放電プラズマ中でのCS_2とCO_2の反応挙動

繊維高分子材料研究所・広津敏博

1．目的　プラズマ化学の分野において、最近の傾向の一つに無機系重合体の製造がある。ここでは、単なる炭化水素とは異なるCS_2とCO_2についてグロー放電プラズマ中での反応挙動を調べて比較した。この2つの化合物は化学構造上良く似ているけれども、構成元素にSとOの違いがある。

2．方法　グロー放電プラズマ反応は、13.56MHzのラジオ波による誘導結合法で行った。単量体は多数の細孔からなる導入口より導入した。また、反応を行わしめる部分はラジオ波発振コイルの中心から20～50cm離れており、反応部は内径4.4cm、長さ40cmの円筒状である。排気用の真空ポンプと反応部の中間にピラニ真空計を設置して単量体供給時の圧力の調節と反応中の圧力の追跡を行った。

3．結果　(a)グロー放電中の挙動　それぞれ一定圧のCS_2とCO_2をグロー放電にさらした場合、系の圧力は放電圧に従って変化することが認められた。図1，2は、それぞれグロー反応系においてあらかじめ導入しておいたCS_2とCO_2に対して放電圧を付加していった場合の系の圧力変化を追跡したものである。CO_2では部分的なグローから反応管の全体をおおうグローへと成長するにしたがって圧力は次第に上昇し、一定値へ収束した。これに対してCS_2では逆に著しい降下が見られた。CS_2蒸気に対してグロー放電照射したときの特徴は、放電による輝度が著しい部分と全く見えない部分の差が顕著であることであった。これに対し、CO_2の場合も含めて他の単量体やガスでは一般にグロー放電は比較的均一に拡散し、消滅する。

プラズマ活性化した状態では、CS_2からはCS_2^+やCS^+などが[1]、またCO_2からはCO_2^+, CO^+, O^+, C^+など[2]が生成していることが報告されている。これらの活性化した分子種の行方について、図1，2で示された対照的な圧力変化の結果は、前者では活性種の再結合により重合堆積物が生成して系内に残存する気体状物がなくなるのに対して、後者では開裂した気体状生成物がそのままかなり安定に存在していることを示唆するものであり、事実CO_2からは重合物の生成は認められなかった。

この2つのガスのプラズマ反応を比較すると、CS_2ではより低い放電圧でのグロー放電の発生が可能である。すなわち、例えば4.0 cm³(STP)/m の流量でみれば、じゅう分に強いグロー放電を発生するときの放電圧はCO_2では45W程度を必要とするのに対して、CS_2では20Wで良い。すなわち、CS_2ではより小さなエネルギーの付加でプラズマ反応が可能である。これはCS_2における重合とCO_2における開裂という反応性の差に帰することができる。すなわち、CO_2から開裂した分子種はグロー放電維持のために付加的なエネルギーを必要とするのに対して、CS_2では活性分子種はほとんど重合堆積してしまい、従って供給されたエネルギーはそのまま有効に消費されているものと考えられる。

T. Hirotsu

(b) <u>CS_2重合生成物の構造解析</u>　CS_2からの重合堆積物はその単量体とは全く異った赤外吸収スペクトルを与えた。他のプラズマ重合生成物と同じように吸収ピークは巾広であり、これから厳密な構造の同定はできないが，$>C=S$又はスルホキサイド（1030～1080 cm^{-1}, S)，$-SO_2$（1350, 1200 cm^{-1})，あるいは$C=C$結合（1400～1500 cm^{-1})などの存在が示唆される。

さらにESCAにより表面層の解析を行った。試料は60 μm Hg，50Wの放電圧下で単量体導入口真下の通常の反応部位とコイル直下の放電の強い部位でそれぞれ作成したものである。285.9～286.0 eVにC_{1s}，163.7～163.8 eVにS_{2p}，533.4～533.8 eVにO_{1s}のピークがそれぞれ観察された。ここで興味深いことは，(1) いずれの試料でもO_{1s}に由来するピークが出現していること，(2) S_{2p}のピーク中，通常の位置よりやや高い170eVに弱い肩ピークが見られることなどである。S_{2p}の肩ピークは恐らくイオウがより酸化された状態に相当するものであって，Ar^+エッチングにより減少する。

また，定量的な分析も試みた。相対ピーク強度としての$C_{1s}=0.24$，$O_{1s}=0.61$，$S_{2p}=0.33$という値(3)を利用して，それぞれのピーク面積をこれらの値で割ったものを元素量とした。Hを除いた構成は、通常の反応部位とコイル直下でそれぞれ$C_{0.45}S_{0.44}O_{0.11}$，$C_{0.56}S_{0.28}O_{0.16}$であり、またAr^+エッチングのあとは$C_{0.40}S_{0.55}O_{0.05}$，および$C_{0.62}S_{0.29}O_{0.09}$であった。いずれもSの量はCに比してモノマー中（$S/C=2$）よりも少なくなっているが、特にコイル直下の過激な条件下ではこの傾向が著しい。Ar^+エッチングによりOの量は半減するが、これは酸化生成物の脱離によると考えられる。

（文献）

(1) N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D. J. Smith, and K. J. Ross, Chem. Phys. Lett., 13, 334 (1972); G. H. King, H. W. Kroto, and R. J. Suffolk, Ibid., 13, 457 (1972).

(2) E. E. Furgason, F. C. Fehsenfeld, and A. L. Schmeltekopf, "Chemical Reactions in Electrical Discharges," Adv. Chem. Ser., 80, 83 (1969).

(3) C. D. Wagner, Anal. Chem., 44, 1050 (1970).

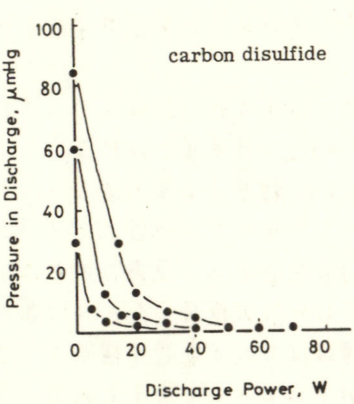


図1.

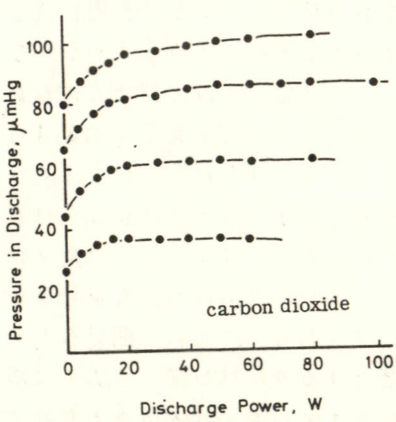


図2.

C110

スチレンのプラズマ重合

日立製作所生産技術研究所
小角雄一，鬼頭諒

1．目的　　プラズマ重合は表面保護膜，逆浸透膜，あるいは電子線リソグラフィー用レジスト材料等への応用の面で最近活発に研究が行なわれている。プラズマ重合の反応速度および生成物の性質は，用いる反応器の種類や形状，モノマーや添加ガスの種類と流量，圧力およびそれらの導入方式，基板の温度，電源の電力や周波数等々，多くの因子に左右されることが知られている。しかしながら，これらの因子が具体的にどう作用するのかということに関しては曖昧な点が多い。我々はプラズマ重合の生成速度と同時に発光分析，質量スペクトルによるプラズマガスの分析，生成物の溶解性，赤外スペクトルによる重合物の分析等，多面的なデータを得ることによりこれらの因子の影響を調べている。今回はその第一歩としてスチレンを用いて電力，モノマー流量の影響を調べた結果を報告する。

2．方法　　用いた反応装置は平行平板電極を有するステンレス製ベルジャーで，極板の直径は220mm，極板間隔は可変であるが，今回は40mmに固定した。極板間の領域でプラズマの均一性を得るためにモノマーは上部極板に設けられた多数の小孔から導入した。反応器内の下部極板（アース電位）に基板を設置し，10^{-4} Torr (～0.01Pa) まで排気した後，油回転ポンプで排気しつつスチレン蒸気を導入して定常圧になるまで待ち，その後放電を開始した。電源は13.56 MHzの高周波電源を用い，圧力はバラトロンキャパシタンスマノメーターで測定した。ベルジャー側面の石英窓から可視，紫外部の発光を観測し，四重極型質量分析計でプラズマガスの分析を行なった。生成速度は重合膜の膜厚を薄膜段差計で測定することにより算出した。重合時間は5～60分の範囲であったが，この範囲内で膜厚は重合時間に比例し，生成速度が時間に依存しないことを確認した。赤外吸収スペクトルはKBr板上に形成した重合膜について赤外分光光度計により測定した。

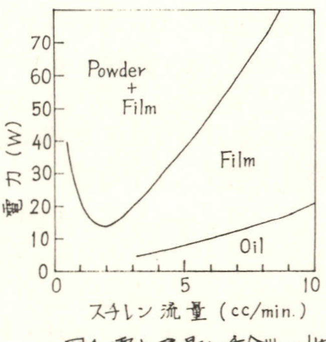


図1. 電力·流量と重合物の性質

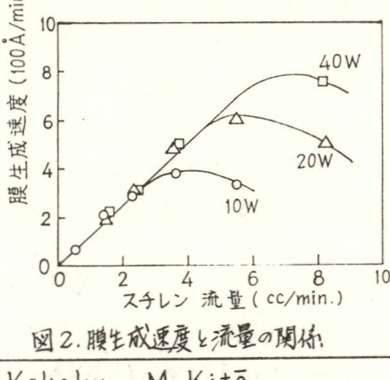


図2. 膜生成速度と流量の関係

3．結果　　スチレン流量と電力を変化させた場合，得られる重合物は i)膜になる場合，ii)膜とPowderが共存する場合，iii)油状になる場合の3通りがあり，図1のような分布が得られた。溶媒テトラヒドロフラン（THF）に溶解する範囲は図1の斜

Y.Kokaku , M. Kitō

線に示したように低電力，高流量側に存在する。

膜が得られる場合について，その生成速度とスチレン流量の関係を図2に示した。流量が小さい場合は生成速度は電力に依存せず流量に比例し，流量が大きくなるにつれて生成速度がピークを経て減少する方向に向かう。これと類似の挙動を示す例は今までにも多く見出されており[1]，流量の小さいところではモノマーの供給が律速，流量の大きいところでは電力供給が律速になっていると考えられる。

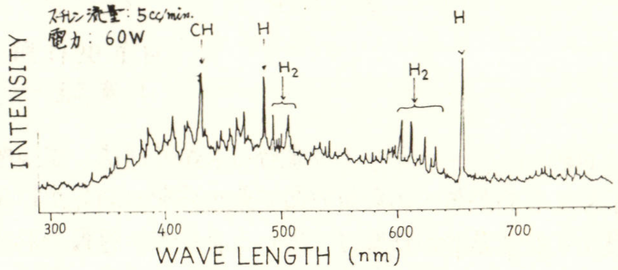


図3. スチレンプラズマの発光スペクトル

一方，プラズマガスの発光分析からはH，H_2，CHによる発光バンドが確認された。スペクトルの一例を図3に示す。H_2の生成は質量スペクトルからも確認できた。スチレン流量5 cc/min. において電力を10, 20, 30, 60 W と変化させると (イ) 油状，(ロ) THF可溶な膜，(ハ) THF不溶な膜，(ニ) 不溶な膜とPowder，のように生成物が変化するが，(図1参照) このときの生成物の赤外スペクトルを図4に示す。(イ)，(ロ)では通常のポリスチレンと類似の吸収ピークが見られるが，(ハ)ではベンゼン環の水素の減少が目立ち，(ニ)に至ってはベンゼン環の骨格の振動ピークも失なわれている。同時に行なった発光，質量スペクトルでは(ロ)→(ハ)の間でH_2の発生が急激に増加することがわかり，赤外スペクトルの結果とよい一致を示した。これらの事実から，(ロ)→(ハ)にかけてベンゼン環の水素がはずれて架橋結合を生じ，三次元構造の溶媒に不溶な膜になると推定できる。また，(ニ)ではベンゼン環自身が分解し，一度小さな分子になったものが再び重合するような機構が考えられる。

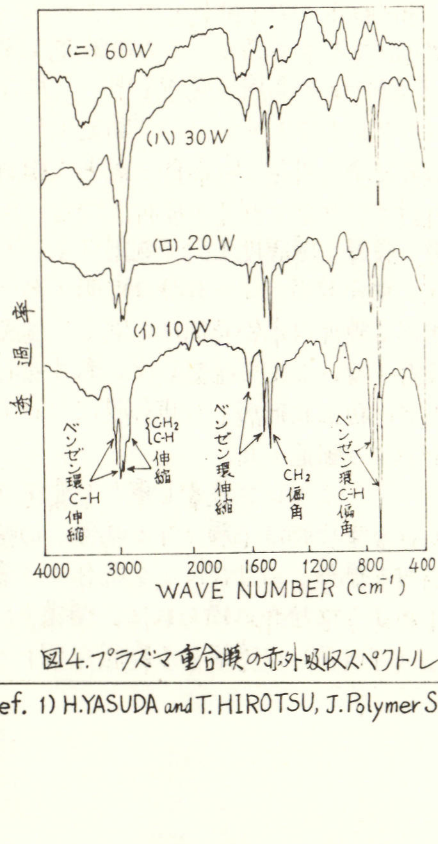


図4. プラズマ重合膜の赤外吸収スペクトル

スチレンに関しては小沼らが最近同様の平行平板型装置で検討している[2]が，その結果と今回の結果とに大きな矛盾はない。彼らは重合膜の屈折率の変化から高電力で水素含有量が少ないことを推定したが，今回の我々の結果はそのことを実証するものであり，さらに発光・質量分析と膜質との非常によい相関性を見出すことができた。このことを利用して，発光・質量分析を用いてプラズマ重合の膜質を制御することが可能ではないかと考える。

Ref. 1) H.YASUDA and T.HIROTSU, J.Polymer Sci., 16, 743(1978), 2) 小沼ら，第21回真空に関する連合講演会，(1980)

C111

シールドルーム中でのアルゴンアフターグロー

名城大学 理工学部　　森田 慎三，石橋 新太郎

1. まえがき

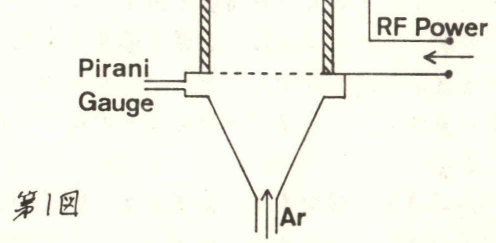
ドライプロセスによる高分子薄膜の形成法としてプラズマ重合法は注目されている。プラズマ重合膜の分子構造は，ウエットプロセスによる従来の高分子の分子構造とはかなり異なっており，しかも，一般に架橋の進んだ重合膜となっている。しかし，適当なモノマーの選択，放電の制御によって，比較的短い分子鎖においては，従来の高分子の分子構造を有する重合膜の合成が可能であることも知られている。

プラズマ重合膜の新しい応用を目指すには，従来困難であるとみなされていた，分子設計をも可能にするプラズマ重合法の確立が望まれる。分子設計を積極的に実現するには，プラズマ重合の制御をより厳密に行う必要がある。

プラズマ重合の制御方法としては，放電パラメータとしてのガス圧力，ガス流量，放電周波数，放電電力を制御する方法のほか，高周波放電のパルス化，ガス流量のパルス化，キャリヤーガスの使用，触媒性ガスの混合などが知られている。[1] 著者らは，アルゴングロー放電下流にモノマーを注入する方法でプラズマ重合の制御を行って，モノマー分子の分解の少い重合膜を得ている。[2]

本研究では，このようなアルゴングロー放電下流でのモノマーのプラズマ重合反応を明らかにするとともに，より積極的にその制御性を高めるために，アルゴングロー放電下流にシールドルームを設置して，その中での放電を観測したので報告する。

2. 実験方法



第1図

実験装置は第1図に示すように網目状および多孔性のステンレス製平行平板をガラス製円筒の両端に設置し，アルゴンガス流中で，放電周波数20 KHz ～ 50 KHzのグロー放電を行い，その下流にステンレス製のシールドルームを設けたものである。ここで，アルゴンは純度99%の市販ボンベより供給されるものである。ガス流量はマスフローメータにより測定し，ガス圧はピラニーゲージにより測定した。放電電源はオーディオ周波発振器の出力を増巾したものである。このような周波帯域では，放電による電圧電流の位相差はほとんど無視できる程度である。そこで，放電電力の測定は，電圧を高周波用真空管電圧計，放電電流を熱電対形高周波電流計によりそれぞれ測定し，位相差は無いものと仮定してその積を取って求めた。

S. Morita and S. Ishibashi

シールドルーム中には、外径1mm，長さ18mmのニッケル製のプローブ2本が平行に設置されており，その間かくは14mmである．これらはダブルプローブとして用いられた．プローブには，−80Vへ+80Vまでの直流電圧を手動可変し，プローブに流れる電流をX−Yプロッターで記録した。

3．実験結果および考察

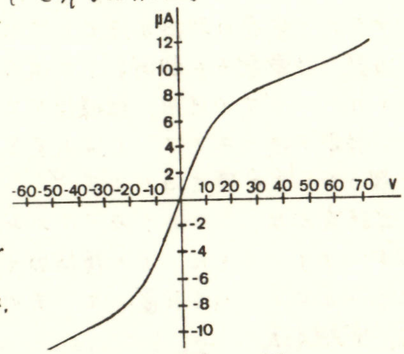
アルゴンガス流量を数cc〜50cc/minの間で変化し，ガス圧力10〜50Pa（0.075〜0.375 torr）の範囲で放電を行った。放電電力が小さい領域では部分的放電となるため，安定なグロー放電を得るためには，ある一定値以上の放電電力にする必要がある．さらに放電電力を大きくすると，均一な放電の中に部分的に強く発光する発光点が放電電極上に生成し，それが移動するなど不安定な放電となる．

放電電力が大きくなると，平行平板電極間の発光領域がシールドルーム中にももれてくるのが観測された。このようなシールドルーム中のアルゴンアフタグローの実態をダブルプローブによって観測した。プローブ測定を行うためには、グロー放電は安定な放電でなければならないので，比較的狭い放電電力範囲内に設定して行なわれた。

プローブ測定の一例を第2図に示す。ダブルプローブ特性から電子温度を求める理論式[3]は

$$T_e = \frac{e}{k}\frac{\Sigma I_{po}}{4\{(dI_d/dV_d)_{V_{do}} - 0.82S\}}$$

で与えられている。ここで，V_{do}は変曲点の電位，Sは電位が大きい領域の傾斜，ΣI_{po}はこれらの電流を電位0に外そうしたときの電流差である。eは電荷量，kはボルツマン定数である。第2図の測定は，放電周波数20KHz，ガス圧力20Pa，ガス流量28.6cm3/minで測定されたもので，電子温度は73000°K（6.3eV）が求められた。放電電力を小さくすると，プローブ電圧電流特性は，斜めの直線となる。したがって，電子温度は0となる。



第2図　プローブ測定の一例．
20KHz，20Pa，28.6cm3/min

これらの実験結果から，アルゴングロー放電下流のシールドルーム中においても電離されたアルゴンの存在が確認された．そして，その電子温度も比較的大きいことが判った。
放電パラメータに対する電子温度の変化を測定している。

本研究に用いたプローブはサーマルプローブ用のもので[4]日本合成ゴム株式会社のご好意に感謝いたします．本研究の一部は，文部省科研費の援助によって行なわれた。

文献

1) 森田慎三，服部秀三，家田正之；電子材料，5月号（1981）P.118
2) 森田慎三，服部秀三，家田正之，玉野順次，山田裕雄；高分子論文集，特集号「プラズマ重合」印刷中
3) 電気学会編，「放電ハンドブック」（1974）P.315
4) M. Niinomi and K. Yanagihara; "Plasma Polymerization" Ed. by M. Shen and A. T. Bell, ACS Sym. Series 108.（1979）P.87.

C 112

高周波放電によるチタンの窒化

青山学院大学 理工学部
松本 修，神崎 愷

目的　我々はこれまでにTi，Zr および鋼を5～20Torrの圧力下でrf放電によって発生した窒素または窒素－水素プラズマによって窒化した。Ti の窒化の際には窒素に水素を添加することによって窒化速度が大となることが見出されている。本報告においてはプラズマ診断ならびに生成物の表面解析によってこの原因を明らかにすることを目的としている。

実験　Ti板(純度99.5％)を20×10×2mmに切り出して表面を研磨したものを試料として用いた。窒素および水素は99.99999％の高純度品を用いた。反応装置はすでに報告したものである。[1] 放電管中に試料を置き，窒素または窒素－水素(9：1)プラズマを発生して試料表面を窒化した。反応条件は圧力10Torr，rf出力300Wとして10分～4時間窒化を行ないその際の重量増加測定およびX線回折ならびにESCAスペクトル測定により反応について検討を加えた。さらに種々のプラズマ診断を行なった。

結果　X線回折の結果，1時間以上の窒化によって窒素，窒素－水素プラズマいずれによっても表面にTi_2NおよびTiNの生成が認められ，時間の経過とともにTi_2Nが減少し，TiNが増加する傾向が見られた。

ESCAスペクトルの測定結果を表1に示す。いずれのプラズマによる窒化生成物においても$Ti2p$のピークが認められた。これはTiO_2およびTiNに基因するものと思われる。窒素－水素プラズマにより窒化した試料表面にはN 1sの結合エネルギー397eVおよび400eVに2つのピークが認められた。前者はTi－N結合に後者はN－H結合に基因するものと考えられる。[2] 窒素プラズマにより窒化した試料においては後者は見出せなかった。2つの試料においてSi2pピークが認められている。Ar^+によるエッチングによってN－H結合に基因したN1sおよびSi2pのピークはほとんど消失した。

表1.　窒化したチタン表面のESCAスペクトル

	Binding enery (eV)			
	Nitrogen plasma		Nitrogen-Hydrogen plasma	
Ti $2p_{1/2}$	464 weak		463 weak	
	461	(461)	461	(461)
Ti $2p_{3/2}$	458 weak		458 weak	
	455	(455)	455	(455)
O 1s	532	(532)	532	(532)
C 1s	285	(285)	285	(285)
N 1s	397	(397)	397	(397)
			400	
Si 2s	103	(101 weak)	102	(101 trace)

(　) after Ar^+ etching

反応時間と窒化による試料の重量増加の関係を図1に示す。窒素－水素プラズマによる窒化の際の重量増加が窒素プラズマによる窒化の際の重量増加に比してかなり大であった。重量増加が窒化物層の厚さに比例するとすれば反応は一般式$\Delta W^2 + A\Delta W = B(t+\tau)$により示され，反応の初期には$\Delta W = B/A(t+\tau)$で示される直線則に従い，ついで$\Delta W^2 = B(t+\tau)$

O. Matsumoto and Y. Kanzaki

で示される放物線則にしたがうことが示された。

窒素および窒素−水素プラズマの発光スペクトル測定結果を表2に示す。窒素プラズマにおいてはいくつかのN_2およびN_2^+にもとづく遷移の他にNOのγ系列およびSiの線スペクトルが観測された。窒素−水素プラズマにおいてはN_2^+のスペクトルはほとんど消失し，N_2の他にNHにもとづくスペクトルが強く観測された。またNOおよびSiにもとづくスペクトルも消失した。分子種の振動温度(T_v)を求めると窒素プラズマにおいてはN_2^+がN_2に比してかなりT_vが高いことが認められた。

質量分析の結果，窒素プラズマ中にはN^+およびN_2^+ならびにNO^+が残留ガスに基因するものとともに認められ，窒素−水素プラズマにおいてはN^+，N_2^+のほかにNH^+ NH_2^+，NH_3^+，NH_4^+等が認められ，NO^+は消失していた。

複探針法によって電子のエネルギー(kT_e)およびイオン密度(n_i)を求めた結果，kT_eは数eVのオーダーであり，n_iは10^8〜$10^{10}cm^{-3}$であった。したがって，分子等のイオン化率は10^{-8}〜10^{-6}と見積もられる。

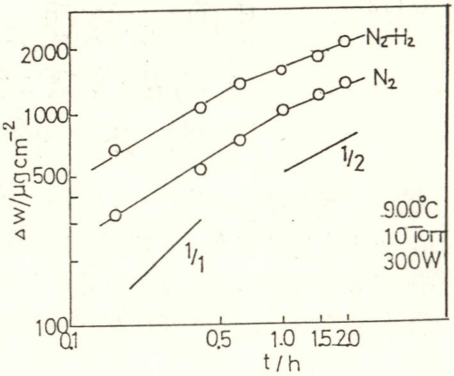


図1. チタンの窒化における重量増加と時間の関係.

表2. プラズマの発光スペクトル

Plasma gas	Observed transition from 7000 to 2000 A	
Nitrogen	N_2, $B^3\Pi_g-A^3\Sigma_g^+$	Δv = 3,4 (v'=13)
	N_2, $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$	Δv =-7 - +3 (v'=11)
	N_2, $D^3\Sigma_u^+-B^3\Pi_g$	Δv =-4 - -1 (v'=4)
	N_2^+, $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$	Δv =-2 - +2 (v'=4)
	N_2^+, $D^2\Pi_g-A^2\Pi_u$	Δv =-2 - +2 (v'=7)
	NO, $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$	Δv =-5 - +2 (v'=6)
	Si	
Nitrogen-Hydrogen (4:1)	N_2, $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$	Δv =-7 - +3 (v'=11)
	N_2, $D^3\Sigma_u^+-B^3\Pi_g$	Δv =-4 - -1 (v'=4)
	N_2^+, $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$	Δv =0 (0-0, 1-1)
	NH, $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$	Δv =0 (0-0, 1-1)
	N, 2P-2S°	
	H, H_α, H_β, H_γ	

発光スペクトルおよび質量分析の結果，プラズマ中のN_2^+は水素の添加によりNHを形成して著しく減少することが見出された。重量増加の測定結果より窒素プラズマによる窒化に比して窒素−水素プラズマによる窒化の場合により大きい重量増加が見出された。誘導結合方式による高周波放電においては浮遊電位(V_f)はプラズマ電位(V_p)に比して数十V負の値を示すことより，[3] 窒素プラズマ中に存在するN_2^+がこの電位差により加速されて基板を衝撃してスパッタリングを起すことが考えられる。またESCAスペクトルの測定結果より窒素−水素プラズマによる窒化生成物表面にはN-H結合の存在が確認されていることからプラズマ中に生成された窒素−水素分子が生成したTiN表面に吸着することも考えられる。さらにTiNを水素プラズマ中に置くと水素を吸蔵することが見出されている。[4] 高周波放電を用いたチタンの窒化において窒素に少量の水素を添加することにより窒化が促進されることはプラズマ中における窒素−水素分子の生成によるN_2^+の減少に基因する基板よりのスパッタリングの減少および窒素−水素分子の基板への吸着が考えられる。

文献 1) M. Konuma and O. Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145 (1977). 2) D.N. Hendrickson, J.M. Hollander and W.L. Jolly, Inorg. Chem. 8, 2642 (1969). 3) J.L. Vossen, J. Electrochem. Soc. 126, 419 (1979). 4) O. Matsumoto et al, Denki Kagaku in Press.

C113

SiF_4ガスによるSiliconの反応性イオンエッチング

東京大学工学部電子工学科　°松本比呂志　菅野卓雄

1．目的

Si，SiO_2 及びSi_3N_4の反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）は超ＬＳＩ加工技術として重要であり，主としてCF_4ガスによるＲＩＥが研究されてきた。しかし，CF_4はエッチング反応の他にC-F系の重合物を被エッチング材料上に付着させる反応も同時に起こす。このことはエッチングの選択比を向上させるには好都合であるが，エッチングされたSi表面は重合物や炭素による汚染を免れない。[1] 我々はCF_4のかわりに，SiF_4[2]を用いると電気的には汚染の問題が解消することを示した。[3]本研究では，SiF_4によるSiのＲＩＥの特性を実測し，反応の機構を解明することを目的とする。

2．方法

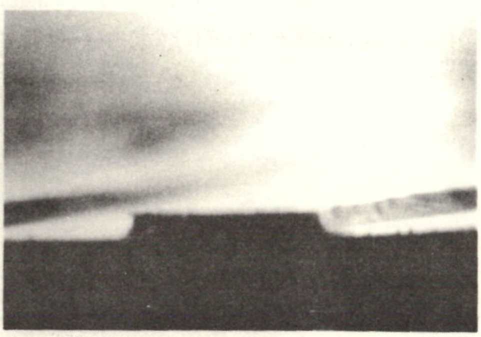
ＲＩＥ装置としては陰極結合形の平行平板装置を用いる。カソード被覆材料選定が汚染防止の点で重要である。ここではカソード電極（ＳＵＳ３０４）上に同形の溶融石英板を置き，さらにその上に３インチSiウェーハ（２０枚）を２～３層にわたって敷きつめたものをカソードとして用いる。エッチング速度，及びエッチング形状測定のためにＡＺ１３５０Ｊのパターンを有するシリコン，及び酸化膜付きのシリコンを被エッチング材料とする。エッチング条件は，ガス圧7.0 Pa，高周波（13．56ＭＨz）の電力３００Ｗである。

3．結果

図１．(a)及び(b)にそれぞれ，Si及びSiO_2のＲＩＥ後の形状を示す。エッチング時間は３０分，ガスはSiF_4である。反応に先立って，残留水分を充分除去していない場合は，

$$SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow + 4HF \quad (1)$$

なる全反応式に従ってSiO_2がカソード材料上に堆積する。図１.の場合は排気後，約１



1μm　(a)

(b)　1μm

図１．SiF_4によるＲＩＥの形状 (a)Si，(b)SiO_2
条件：7.0 Pa，300Ｗ，30分

H. matsumoto and T. sugano

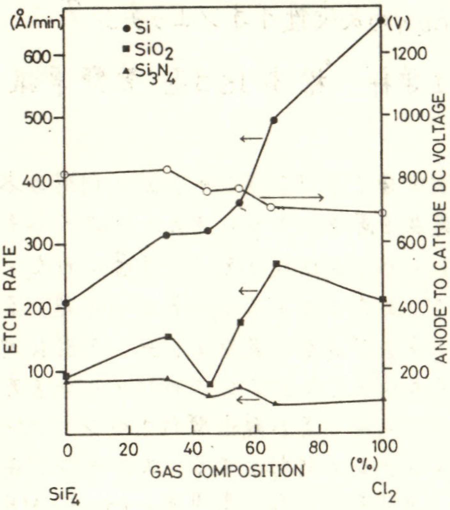


図2. Si, SiO_2, Si_3N_4 のエッチング速度の SiF_4/Cl_2 混合比依存性
7.0 Pa, 300W

時間経過して反応を開始した場合である。エッチング速度はやや遅いが異方性は認められる。Loading効果により，

$$Si_{(カソード)} + 2SiF_4 \rightarrow SiF_4\uparrow + \frac{2}{n}(SiF_2)_{n(アノード)}\downarrow \quad (2)$$

のような反応のために陽極への反応生成物の堆積を伴う。これを防ぐにはハロゲンの添加が有効であることが判明した。塩素を

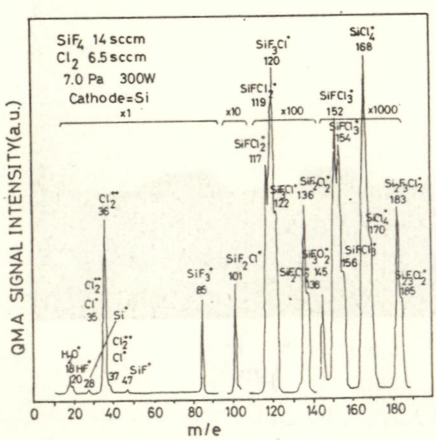


図3. Si の SiF_4/Cl_2 によるRIE時におけるQMA分析

添加ガスとした場合の各材料のエッチング速度を図2.に示す。Siのエッチング速度は Cl_2 100%のとき最大となるが，反応が激しすぎてレジストがマスクとして機能しなくなるので兼合いがある。図3.に SiF_4/Cl_2 によるSiのRIE時，図4に SiF_4 による溶融石英のRIE時のQMA分析結果を示す。これらよりSi，及び SiO_2 のRIEの機構がある程度判明した。SiO_2 は SiF_4 中で安定にエッチングされ，全反応式は

$$SiO_2 + 3SiF_4 \rightarrow 2(SiF_3)_2O\uparrow \quad (3)$$

と考えられる。また，SiのRIEには塩素（一般にハロゲン）の添加が必要で

$$\frac{x}{4}Si + \left(1-\frac{x}{4}\right)SiF_4 + \frac{x}{2}Cl_2 \rightarrow SiF_{4-x}Cl_x\uparrow \quad (4)$$

なる全反応に従うと考える。さらに，O_2 を添加すると

$$SiF_4 + O_2 \rightarrow SiO_2\downarrow + 2F_2 \quad (5)$$

なる反応によって SiO_2 が堆積しやすい状態となる。その際，Si_3N_4 だけはNがOと反応して逆にエッチング速度が上昇する可能性があり，選択比の観点より検討中である。

4. 参考文献

(1) H. Matsumoto and T. Sugano, Proc. of 5th Symp. on Ion Sources and Ion Asisted Technology, A4-6, 1981.
(2) H. Boyd and M.S. Tang, Solid State Technol. April(1979)133.
(3) 松本比呂志，菅野卓雄，電子通信学会技術研究報告 81 No.107. SSD81-43

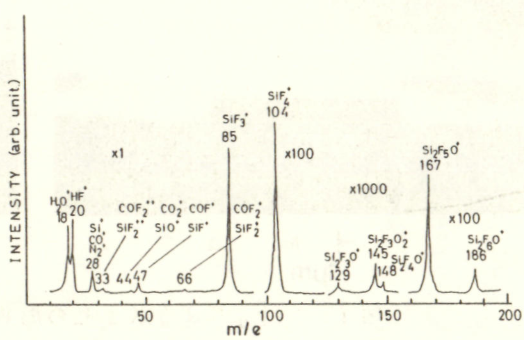


図4. SiO_2 の SiF_4 によるRIE時におけるQMA分析
6.0 Pa, 300W

C 114

固体シリコンの水素プラズマ処理により生成される微結晶性Si-H合金

大阪大学工学部　井村 健，平木 昭夫，寺内 均，田代 衛
明電舎　吉岡信行，羽場方紀

1．目的　　放電気体を利用して半導体薄膜を形成させるグロー放電法やスパッタ法では，イオンと電子（プラズマ），中性の励起種などが反応に関与し，しばしば特異な組成，構造，物性をもつ物質が生成される．水素を含む雰囲気中でのシリコンの反応性スパッタリングもこの種の物質生成法の一つであり，多くの場合水素を含んだ非晶質，薄膜状の試料（a-Si:H）が得られる。このとき放電気体中の水素分圧を（全圧を変えずに）上げていくと微結晶性のSi-H合金（c-Si:H）が生成されるが[1]，この過程は水素分圧が大きいために通常のスパッタというよりはむしろ水素プラズマ処理という化学的な操作に近くなる。本研究ではこのようなc-Si:H（アモルファス相もいくらか含まれているかもしれないが）の生成過程と構造を調べることを主目的としている。

2．方法　　c-Si:Hは高周波スパッタ装置内の雰囲気を水素又は少量の希ガスを含む水素中（全圧10^{-2}～10^{0} Torr）で，通常のスパッタ操作と同様にしてターゲットシリコンと基板との間で放電することにより生成された。基板には測定目的に応じて高純度シリコン，ガラス（以上光学測定用など），アルミ板（X線回折用など），KBrへき開面（電顕用）などを用いた。電顕観察は膜厚により約500Åまでは100kV，3000～6000Å程度のものは2MV超高電圧電顕を使用して，明視野像と制限視野回折パターンを得た。

3．結果　　水素圧$0.5\sim1.0\times10^{-1}$ Torrのとき，c-Si:Hの製膜速度は50～90Å/min.で，希ガス中でのスパッタに比べると投入電力に対する依存度が小さい。また同じ条件下でのHe中のスパッタでは，Heの質量がHのそれの4倍であるのに製膜速度はわずか約20Å/min.であり，水素中でのスパッタでは水素原子などの活性種との反応による化学的過程が大きく関与していると推定される。

KBrへき開面上に作成した膜厚約500Åまでの試料には電顕により100～300Å程度の白色粒状構造が見られ，回折パターンは非晶質的であった。さらに膜厚3000Åまで成長させたときには灰色コントラストをもつ形態の発達が見られ，回折リングは鋭くなって多結晶的になった。膜の成長に伴

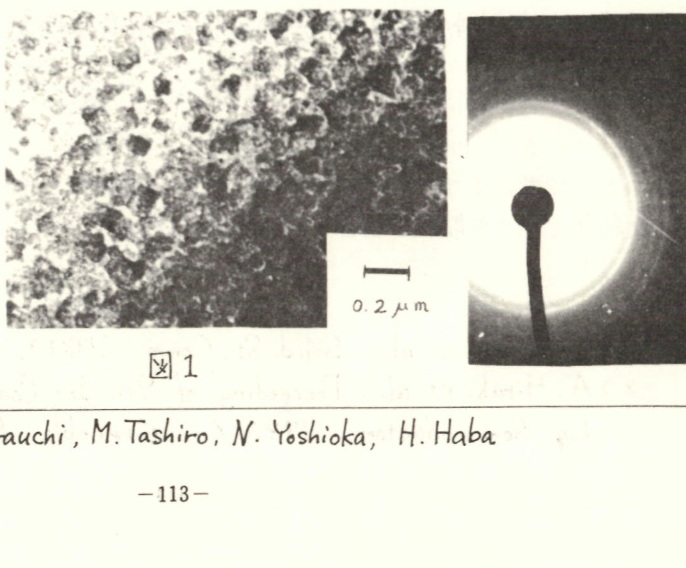


図1

T. Imura, A. Hiraki, H. Terauchi, M. Tashiro, N. Yoshioka, H. Haba

なう非晶質から結晶への変化は膜厚500~1000Åの間で起ると推定される。1000Å厚の試料を5%KOH溶液で30秒エッチング処理してSi-H結合部分を軽く加水分解したものの100kV電顕像と回折パターンを図1に示す。明らかにこの段階では黒いコントラストを持った微結晶性の集合体が発達している。しかも未処理のものと比べてこの形態が角ばって見え，微結晶周囲（又は共存する非晶質部分）のSi-H結合に富んだ部分が除かれて角が出てくるようすがわかる。膜厚3~4μmの試料のX線回折パターンは結晶シリコンと同じ位置に幅広く小さなピークが現れ，その線幅から求められる粒径は100~300Å位であった。

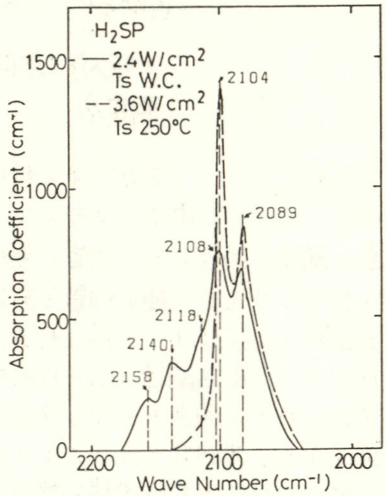


図 2

IR吸収（Si-H伸縮振動領域）は図2に示すように，通常のa-Si:Hとは異って多数のピークが分離して観測される。しかもc-Si:Hには孤立した一水素化物構造，≡Si-Hの吸収（2000cm^{-1}）が全く現れない。従って試料中に存在するSi-H結合形態として考慮しなければならないのは二および三水素化物構造（$=Si=H_2$と$-Si\equiv H_3$）およびそれらの組み合せだけになる。これらの諸構造と吸収ピークの位置$\nu_{Si\text{-}H}$との対応については置換基のstability ratio電気陰性度（SR）を用いて

$$\nu_{Si\text{-}H} = a + b\Sigma SR \qquad (a, b\text{は定数})$$

として算出でき，表1のように同定に成功している。[2]

表1.

Si-H configuration		sum of SR(R)	$\nu_{Si\text{-}H}$ (cm^{-1}) calculated	experimental
$=Si=H_2$	a.	5.24	2089	2089
	b.	5.67	2100	2104
	c.	6.10	2111	2118
	d.	5.91	2106	2108
	e.	6.34	2117	--
$\div Si\equiv H_3$	f.	3.05	2155	2158
	g.	2.62	2145	2140

赤外吸収（伸縮振動領域）の強度から求まる共有結合性の水素量は試料作成パラメータにそれほど依存せず4~6 at.%であった。一方ラザフォード後方散乱法，元素分析法による全水素量は試料により異なるが15~65 at.%にも達し，大部分の水素が遊離した形で貯えられていることがわかる。このような形の水素が膜中のどこにどんな状態で存在するのか，また放出温度など現在研究中であるが，希土類水素化物などにかわる水素貯蔵物質として利用できる可能性がある．

1) T. Imura et. al. ; Solid St. Comm. (1981) in press.

2) A. Hiraki et. al. ; Proceeding of 9th Int. Conf. on Amorphous and Liq. Semiconductor. 1981. 7. Grenoble, FRANCE

CS – 1

PARAMETERS CONTROLLING THE STRUCTURAL PROPERTIES OF PLASMA-DEPOSITED FILMS

S.Veprek

Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich,
8057 Zürich, Switzerland

Abstract

The deposition of amorphous and crystalline materials by means of low pressure plasmas is of a great interest with respect to fundamental research as well as applications. In most cases, the choice of the deposition parameters resembles a trial and error approach rather than science, because of the apparent complexity of the plasma-chemical processes.

It will be shown that the fundamental principles controlling the formation of metastable and stable phases, as well as the nucleation and growth are closely similar to those valid for systems under thermal equilibrium. The most decisive parameter is the departure of the system from a partial chemical equilibrium. These concepts will be discussed vis-à-vis the measurable discharge parameters and illustrated by several examples including amorphous and microcrystalline silicon.

CG 201

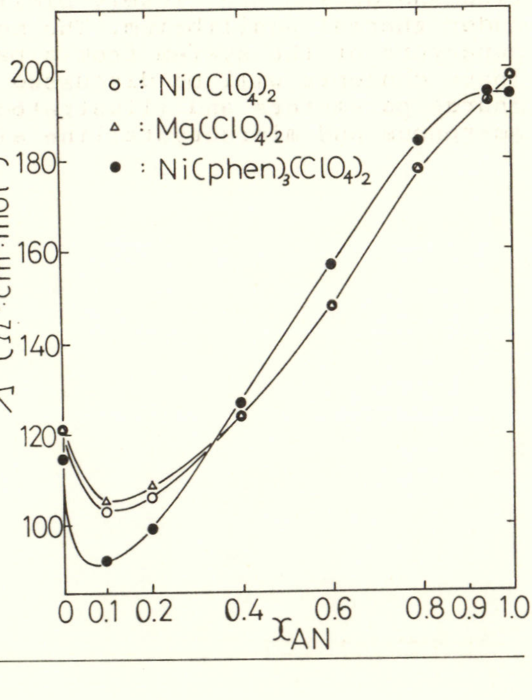
アセトニトリル－水混合溶媒中における2：1電解質の電導度

守永健一・○宮地　精
（埼玉大学理学部）

著者らはアセトニトリル－水（AN－W）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持ち，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行って来た。[1] 1：1電解質の電導度の結果については既に報告したが，2価イオンの方が上記の現象を観測するには都合が良いのではないかという観点から今回は遷移金属およびアルカリ土類金属イオンを選んだ。

Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}－過塩素酸塩（$6H_2O$）および$Ni(phen)_3(ClO_4)_2\cdot 2H_2O$は常法により合成し，水と水－アセトンよりそれぞれ再結晶した。$Mg(ClO_4)_2$は市販品（アンヒドロン）をそのまま使用した。水は脱イオン水を2回，ANは3回蒸留した。$Ni(phen)_3^{2+}$塩以外はそれぞれの塩のstock水溶液を作り，EDTA法により濃度を決定し，目的の電解質濃度および溶媒組成になるように更にWとANを加えた。電導度測定装置は前回と同じものを使用した。

それぞれの電解質濃度1および10 mMのΛは溶媒の粘性係数の極大に対応してx_{AN} 0.1付近に極小を持ち，x_{AN}が増すと急激に増加する。$Ni(phen)_3^{2+}$塩のΛは0.9付近に極大を示すのに対して他の塩は0.95付近に極小を伴い，特にMg^{2+}塩の10mMでは著しい。そこでNi^{2+}, Mg^{2+}, $Ni(phen)_3^{2+}$塩のΛの濃度依存性を測定し，Shedlovskyの外挿法に従って求めた極限当量電導度Λ^0をx_{AN}に対してプロットした結果を図に示す。Mg^{2+}とNi^{2+}塩はAN-richな領域ではほぼ等しいΛ^0を持つが，x_{AN} 0.1付近ではわずかに差異がみられる。一方$Ni(phen)_3^{2+}$塩のΛ^0は全溶媒組成にわたって上記の塩とは異る挙動を示す。1：1電解質から見積ったClO_4^-のλ_-^0を差引いてNi^{2+}, Mg^{2+}, $Ni(phen)_3^{2+}$のλ_+^0を求めた。水溶液中のWalden積$\lambda_+^0\eta$に対する各混合溶媒中のそれの比をx_{AN}に対してプロットした結果から，Ni^{2+}はMg^{2+}よりもANによって溶媒和されやすいと云えるだろう。また1および10mMのΛの結果から，Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}の溶媒和には差異はみられないと推論される。大きな有機配位子で取り囲んだ$Ni(phen)_3^{2+}$はANにより選択的に溶媒和されるAg^+と類似した挙動を示す。



1)「電解質溶液の化学」講演要旨集（1978），第28回，29回第30回錯塩化学討論会講演要旨集（1978，79，80），第3回溶液化学シンポジウム講演要旨集（1980）

K. Morinaga, K. Miyaji

CG 202

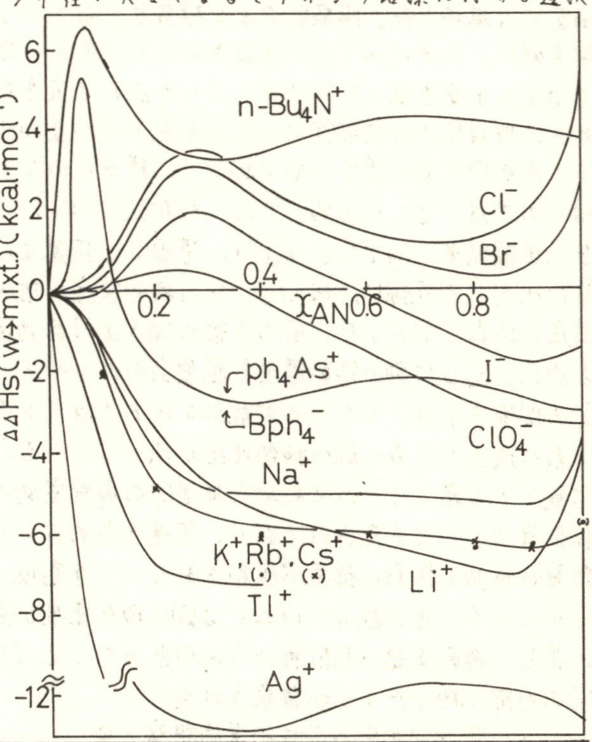
アセトニトリル－水混合溶媒中における1:1電解質の溶解熱(II)

守永健一・○宮地　精
(埼玉大学理学部)

著者らは先にアセトニトリル－水(AN－W)混合溶媒中におけるAg^+，アルカリ金属，第4級アンモニウムおよびハロゲン化物イオンの移行エンタルピーを見積り報告した。[1] 非理想性の混合系であるAN－W系におけるイオンの選択的溶媒和に寄与する因子を探る目的で，今回はさらにRb^+, Cs^+, Cl^-, ClO_4^-について測定したので合せて報告する。

溶解熱の測定には前回と同じ熱交換型の熱量計を使用した。[2] RbI，CsI，NaClは特級試薬を110℃で乾燥した。Et_4NClはMeOHから，Et_4NClO_4は水からそれぞれ2回再結晶し，60℃で一昼夜真空乾燥した。ANは3回蒸留した。

電解質の溶解熱(ΔHs)を水から各混合溶媒への移行エンタルピー$\Delta\Delta Hs$ ($=\Delta Hs.mixt.-\Delta Hs,w$)として整理すると実験誤差以内でイオンの$\Delta\Delta Hs$に加成性がみられた。そこでTATB(Tetraphenylarsonium Tetraphenylborate)仮定に基いて各イオンの$\Delta\Delta Hs$を見積り，χ_{AN}に対してプロットした結果を図に示す。この混合系ではAg^+はANによって選択的に溶媒和されることは種々の測定手段により立証されている。その事実がwater-rich な領域における急激な発熱側へのシフトに対応するものと考えると，アルカリ金属イオンのANに対する親和力はAg^+ほどではないが幾分みられる。しかしイオン半径が大きくなるとイオンの溶媒に対する選択性に差異がみられなくなる。ANに少量のWを添加するとアルカリ金属およびハロゲン化物イオンの$\Delta\Delta Hs$はAg^+のそれとは逆に，しかも小さなイオン程急激に発熱側へシフトする($Li^+ > Na^+ > K^+ \simeq Rb^+ \simeq Cs^+$, $Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$)。これは小さなイオンとWとの選択的溶媒和に基くものと考えられる。一方χ_{AN} 0.1付近にみられる大きな疎水性イオンの吸熱側へのシフトは有機溶媒分子の添加により促進された溶媒構造の破壊によるものと説明される。アニオンの$\Delta\Delta Hs$はχ_{AN} 0.3付近に極大を持ち，それは小さなイオン程大きく($Cl^- > Br^- > I^-$)なるがその傾向が鈍くなる現象は特に注目される。



1) 第30回錯塩化学討論会講演要旨集(1980)
2) M. Nakanishi, S. Fujieda, Anal. Chem., 44, 574 (1972)

K. Morinaga, K. Miyaji

CG 203

イオン交換膜電解透析による銅シアン錯体の濃縮

埼玉大工 ○長谷川勲、加藤誠司 松本史朗 向正夫

1．目的 シアン系浴を取扱うめっき工場の水洗工程から排出される希薄なシアン廃液の処理法として、イオン交換膜電解透析法によるシアン除去と金属回収を目的とする濃縮・希薄化実験を行なった。今回は陰イオン交換膜を通過させる銅シアン錯体の濃縮に着目した。以前の報告[1]により濃縮に関して脱塩室の陽極側イオン交換膜近傍における濃度拡散層が銅シアン錯イオンの移動を支配している事実を認めたので、今回は、脱塩室内を流通系とすることで膜近傍の濃度分極を低減し、濃縮速度を大とする可能性を検討した。

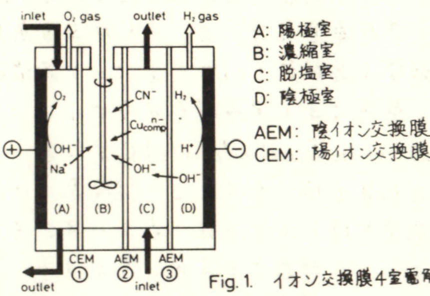


Fig. 1. イオン交換膜4室電解槽

2．実験方法 実験には、Fig.1に示すような4室電解槽を使用した。電解は定電流電解とし、NaCN 50g/l、CuCN 35g/l、NaOH 15g/lの模擬めっき原液を20倍に希釈した試料液（水洗工程排出液とみなす）を脱塩室・濃縮室にそれぞれ入れ、脱塩室では流通系として常に一定濃度に維持するようにし、濃縮室では攪拌した。陽極室および陰極室にはシアンの分解を避けるために1M－NaOH溶液をみたし、とくに陽極室ではNa^+の不足を補うためリザーバーを設けて液を循環させた。脱塩室の交換膜③は、これを陽イオン交換膜とすると膜近傍にNa^+の濃度分極が起こり、槽電圧の上昇をまねくので陰イオン交換膜とした。分析法はJISに準じた。

3．実験結果 Fig.2.に示すように濃縮室の銅濃度は通電量に比例して直線的に増加し、その移動速度は濃縮室の濃度に依存しなかった。図の直線の傾きより移動速度を求めた。Fig.3.に銅の移動速度と脱塩室内のレイノルズ数との関係を示す。レイノルズ数500以下では、レイノルズ数の増大とともに銅の移動速度が増加している。これは銅シアン錯イオンの移動が交換膜②の脱塩室側の濃度拡散層によって支配されており、流速を高めることで拡散層が低減し移動の抵抗が緩和されることを意味する。しかしレイノルズ数500以上では銅の移動速度が飽和値に達し、移動支配が拡散層から他の部分たとえば交換膜②の内部に移ったことが推察される。

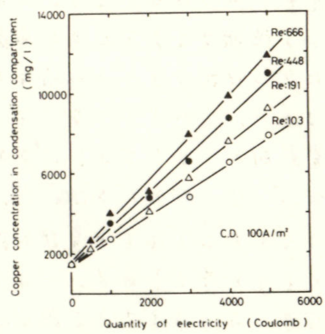


Fig. 2. 濃縮室銅濃度と通電量との関係

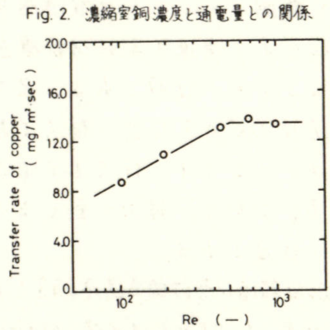


Fig. 3. 銅移動速度とレイノルズ数との関係

1) 第63回金属表面技術学術講演大会

I. HASEGAWA, S. KATO, S. MATSUMOTO, M. MUKAI

CG 204

高粘性高分子水溶液中における強酸の電気伝導

*理化学研究所
**学習院大学理学部

○高田定樹**，高橋勝緒*，磯野俊秋*，玉虫伶太*

（目的）　一般に電解質溶液の導電率と粘性の関係は、Walden則として近似的にその積が一定になることが知られている。しかし、高分子物質を含む高粘性の溶液では、小さな粒子の移動現象が、Walden則から大きくはずれ、その関係は十分に理解されていない。前報[1]では、このような系でのアルカリ金属塩化物溶液の挙動を検討したが、本報では、強酸溶液を用いて水素伝導に対する粘性の影響を検討した。

（方法）　高分子物質は、ポリエチレングリコール（以下PEGと略す）の分子量200から11700までのものを6種用いた。PEG－水系を混合溶媒とし、電解質としては、HClおよび$HClO_4$（0.01～0.2 mol/kg）を用いた。導電率の測定には、交流四電極法を用い、測定温度は、25℃から50℃まで5℃間隔とした。

（結果）　図1は、25℃においてPEGの質量分率（W_p）を変化させたときの当量導電率（Λ）と流動度（ϕ）の関係を示したものである。破線は、Walden則を満す理論値を示している。実測値についての導電率と流動度の関係は、Walden則から大きくはずれ，拡張Walden則（$\Lambda\phi^{-p}=\mathrm{const}$）を用いてもその関係は近似できない。図2は、PEGの質量分率を一定とし、温度変化により溶液の粘性が変化したときの導電率と流動度の関係を示している。この場合、導電率と粘性の関係は、拡張Walden則によって良く近似される。図3は、水素イオン伝導と通常のイオン伝導を比較するため，導電率の温度依存性からArrheniusプロットにより求めた電気伝導に関する活性化エネルギー（E_Λ）とPEGの質量分率の関係を示している。全てのアルカリ金属塩化物は、曲線Aに乗り，HClおよび$HClO_4$は曲線Bに乗る。このことから、高粘性の溶液においても、伝導性の相違が反映されており，PEGの存在による溶液の粘性上昇が，アルカリ金属塩化物の場合も，HClおよび$HClO_4$の場合も同様な影響をもたらすものと考えられる。

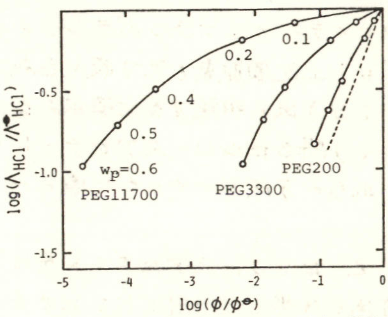


図1．PEGの濃度変化に伴うΛとφの関係
（Λ°とφ°は、水溶液のΛとφ）

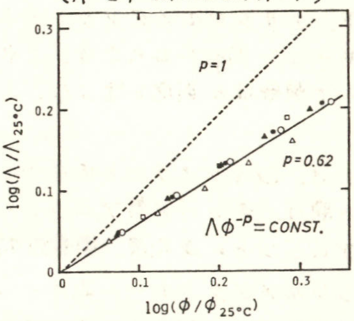


図2．温度変化に伴うΛとφの関係
（$\Lambda_{25℃}$，$\phi_{25℃}$ は、25℃のΛとφ）

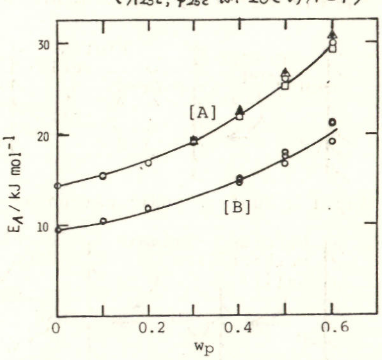


図3．電気伝導に関する活性化エネルギーE_ΛのPEGの濃度依存性

1) T.Isono, K.Takahashi, R.Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 2183(1981)
T.Isono, Rikagaku Kenkyusho Hokoku, 56, 55(1980)

S.TAKATA, K.TAKAHASHI, T.ISONO, R.TAMAMUSHI

CG 205

膜電位に及ぼす高分子膜の表面修飾効果

（筑波大物質工学系）○相澤益男，碇山義人，豊島武博

1. 最近センサー材料開発の重要性が急速に増大している。なかでもバイオセンサー材料としての新しい生体機能人工膜開発への期待は大きい。演者らは，分子識別機能を有する人工膜が，対応する分子を膜表面に特異的に吸着する際，膜電位変化を生じる現象（アフィニティメンブランポテンシャル）を見出し，バイオセンサーの構成に応用している。しかし上記膜現象を示す膜を合成するためには，人工膜表面を簡便にしかも効率的に修飾できる方法を開発する必要がある。本報では，製膜性がすぐれ，種々の特性の膜を容易につくり得るセルロースアセテートを膜担体とし，この膜を表面修飾する新しい方法を示し，これらの方法でつくられた膜について，膜電位におよぼす表面修飾効果を明らかにする。

2. セルロースアセテート膜は常法に従って調製した。この膜の表面を，次の２通りの方法で修飾し，一例としてビオチンを結合させた。第１の方法は，カルボン酸クロム錯体を膜表面に形成する方法であり，反応スキームをFig.1-aに示す。第２は，Ce^{2+}触媒存在下，グリシジルメタクリレート（GMA）で膜表面をエポキシ化する方法であり，反応スキームをFig.1-bに示す。これらの膜について，濃度比２あるいは10のKCl溶液を用いて膜電位の測定を行った。

3. Crミリステート法でつくられたビオチン膜の膜電位特性の一例をFig.2に示す。この膜は，タンパク質アビジンに対して特異的親和性を示し，アビジンを膜表面に吸着する。アビジンとの反応後，膜電位特性が著しく変化することはFig.2から明らかである。グリシジルメタクリレート法によってつくられたビオチン膜も同様の結果を示した。これらの膜電位特性を解析し，膜の表面修飾と膜電位特性の関係を明らかにするとともに，センサー材料開発における膜の表面修飾の有用性を示すことができた。

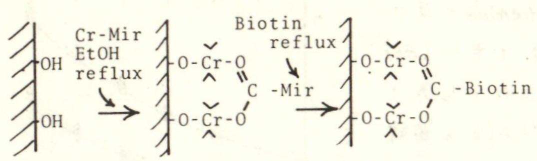


Fig.1-a Surface modification by Cr-mirystate method

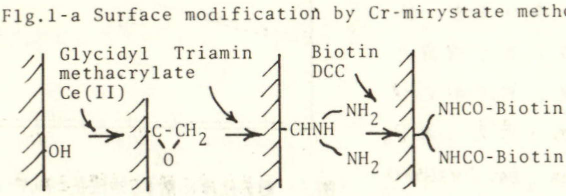


Fig.1-b Surface modification by GMA method

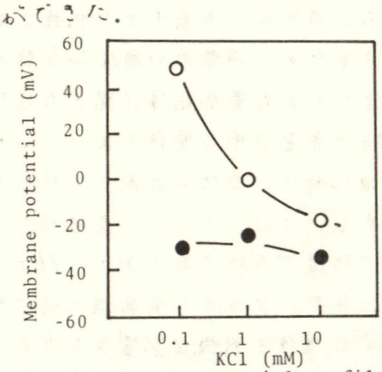


Fig.2 Membrane potential profile before(-●-) and after(-o-) reaction with avidin in solution

CG 206

異方性固体電解質の物性

埼玉大学工学部　杉本光男，○高橋順，平塚信之

1. 目的　本研究者らはβ-アルミナ結晶内のAl^{3+}の一部をFe^{3+}で置換し，磁場成形法で試作した異方性固体電解質$Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$のC面内およびC軸方向における$Na^+$伝導の温度依存性を比較検討する。

2. 方法　試作した異方性置換固溶体$Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$に金パラジウム電極を蒸着し，C面内およびC軸方向の電導度（室温～250℃）をベクトルインピーダンスメーターを用いて測定した[1]。また$NaBiO_3$を添加して試作した異方性バリウムフェライトについても電導度の測定を行なった。

3. 結果　$Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$の250℃における電導度をFig.1.に示す。密度の最も大きい1350℃焼成の試料が最も大きな電導性を示した。1400℃焼成の試料は空孔が比較的多くイオンの移動が円滑に行なわれなくなる。Fig.2.は1350℃に焼成した試料における電導度の温度依存性である。C面内の導電率がC軸方向のそれに比べ２倍程度大きな値を示している。このことは予期したように結晶異方性の影響がイオン電導性にあらわれていることを示している。250℃の時のC面内方向の電導度は27Ω·cmで，多結晶β-アルミナよりも小さな値を示した。また1350℃に焼成した試料のactivation energyをTable I.に示す。この試料のactivation energyが従来のβ-アルミナ[2]よりも大きいのは，試料中に比較的多く散在する空孔と結晶粒の大きさなどが影響しているためと思われる。$NaBiO_3$を添加した異方性バリウムフェライトでは，Na^+イオンの電導が認められなかった（ただし室温における測定）。

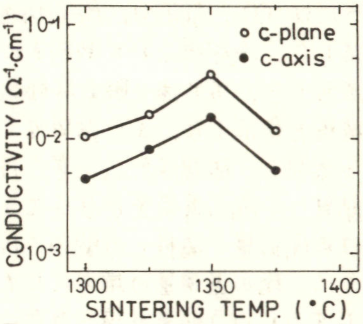


Fig.1. Influence of sintering temperature on conductivity of oriented samples at 250°C.

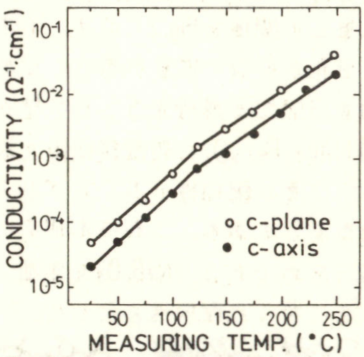


Fig.2. Temperature dependency of conductivity of oriented samples sintered at 1350°C.

	c-plane	c-axis direction
activation energy at lower temp.	0.31 (eV)	0.33 (eV)
activation energy at higher temp.	0.47 (eV)	0.51 (eV)

Table I. Activation energies measured for $Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$ sintered at 1350°C.

謝辞　この実験を進めるにあたり有益な助言を下さった東京理科大学の加藤正義，桑野潤両先生ならびに，三菱金属(株)中央研究所の山口哲郎，望月晃両氏に感謝の念を表します。

1) R.D.Armstrong,T.Dickinson and P.M.Willis,Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,53,389-405 (1974)
2) A.Imai and M.Harata,Japan.J.Appl.Phys.,VOL.11,NO.2,180-185 (1972)

M.Sugimoto,J.Takahashi,N.Hiratsuka

CG 207

異方性固体電解質の試作

埼玉大学工学部　　杉本光男, °平塚信え, 高橋 順
東京フェライト製造(株)　大内 弘

1. 目的　固体電池の代表的な電解質であるβ-アルミナは、そのC面内をNa^+が伝導することが知られている。そこで本研究者らはC面のそろった異方性多結晶焼結体を試作するために、Al^{3+}の一部をFe^{3+}で置換したβ-アルミナを磁場成形する実験を進め、そのイオン伝導性の向上を計ろうとした。さらに本研究の結晶配向性をホットプレス法[1]のそれと比較検討した。

2. 方法　β-アルミナのAl^{3+}の一部をFe^{3+}で置換し、その組成が$Na_2O \cdot 11Al_{2-x}Fe_xO_3$になるように$Na_2CO_3$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$をそれぞれ秤量したあと混合し、1100℃と1300℃で2度仮焼成した。冷却後これを微粉末に粉砕し、11,500 Gaussの磁界中でプレス圧1.0 ton/cm²を加えて成形した。成形体を酸素雰囲気中で1300℃～1400℃の温度で本焼成を行ない異方性固体電解質を作成した。また強磁性フェライト$BaO \cdot 6Fe_2O_3$に$NaBiO_3$を$Na:Fe=1:11$及び$1:22$の割合で添加し、磁場成形法で異方性体を作成した。

3. 結果　Feの置換量が$0 \leqq x \leqq 1.5$の時に六方晶の単相体が得られた。この置換固溶体におけるFeの量と磁性との関係をFig.1.に示す。予測したように、Feの置換量の増大にともなって結晶配向性が向上するという結果が得られた。そこで主に$x=1.5$の試料、即ち$Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$なる組成の異方性固体電解質($a=6.23$Å, $C=23.56$Å)を試作した。また焼成温度と比重との関係をFig.2.に示す。イオン伝導性を考慮すると空孔が少なく密度が高いことが必要であるから、試料を1350℃で焼成することが望ましいようである。$Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$の顕微鏡組織を観測するとFig.3.に示すようにその配向性がホットプレス法の試料[1]より若干劣るようである。これは本研究の試料の磁性が比較的弱いためである。$NaBiO_3$を添加した試料はホットプレス法に劣らぬ配向性を示した。

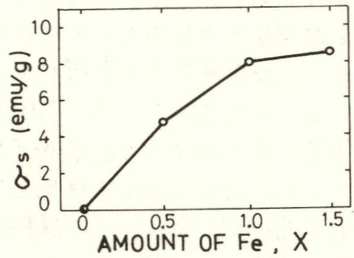


Fig.1. Saturation magnetization, σ_s, in $Na_2O \cdot 11Al_{2-x}Fe_xO_3$ at room temperature.

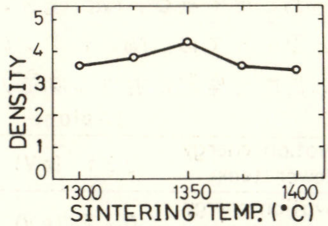
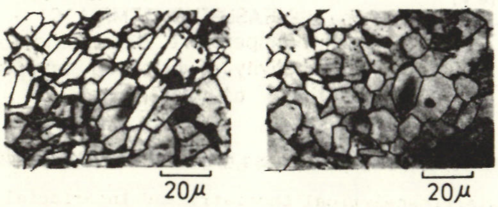


Fig.2. Relation between sintering temperature and density in oriented samples ($Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$).



(a) basal plane　(b) c-axis direction

Fig.3. Microphotographs of oriented $Na_2O \cdot 11Al_{0.5}Fe_{1.5}O_3$.

1) 西川友三, 別冊化学工業, VOL.24, NO.8, 3~8 (1980)

M.Sugimoto, N.Hiratsuka, J.Takahashi, H.Oouchi

CG 208

LiCl-KCl融体中の酸素還元電極反応

東北大工・内田勇，横浜国立大工・仁木克己

フロリダ大・H.A. Laitinen

1．目的　溶媒系の種類を問わず酸素電極反応は最も興味ある電極過程である。溶融塩系に於ては，二，三の強塩基性融体（硝酸塩，炭酸塩）を除いて，酸素電極反応の研究は極めて少い。最も研究例の多いLiCl-KCl系でも，オキサイドイオンの酸化（酸素発生）反応の研究例はあるが，O_2の還元は検討されていない。その理由はO_2の溶解度の小さいことに加えて，指示電極に問題がある。O_2の還元は通常の指示電極（Pt，Auなど）のアノード溶解電位よりも貴な電位から生起するため金属電極上ではO_2還元のボルタムグラムを正確にとらえることができない。ここでは，この溶媒系のアノード限界（Cl_2 発生）まで安定に動作する不溶性酸化物電極（RuO_2，IrO_2，SnO_2）を用いて分子状酸素の還元波の測定に成功した結果を報告する。

2．方法　指示電極として，パイレックスシール型Sb-doped SnO_2 電極とそのSnO_2 表面上に熱分解によりRuO_2 及びIrO_2 を皮膜化させ作製したSnO_2/RuO_2，SnO_2/IrO_2電極を用いた。参照電極にはPt(II)/Ptの代りにパイレックス膜型Ni(II)/Niを用いた。

測定 は常法により精製したLiCl-KCl eutectic（400°C 及び450°C）中，精製O_2 通気化（1 atm）に於てサイクリックボルタムメトリーにより行った。

3．結果　図1にIrO_2 電極上でのO_2 還元波と対応する条件でのバックグランド（Ar下）を示す。バックグランドスキャンを補正したものが正味のO_2還元波になる（図3参照）。ピーク電流の小さいのはO_2 溶解度の小さいためである。

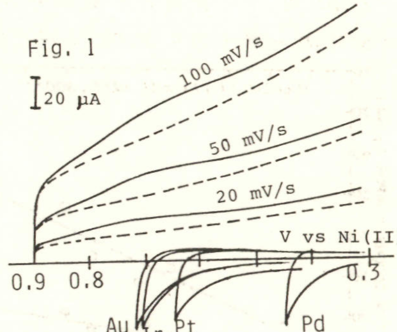


Fig. 1

Fig. 2

図2には，Au，Ir，Pt，Pd　各電極のバックグランドを示し，アノード電流の立ち上りは各電極のアノード溶解を意味する。明らかにO_2 還元は各金属電極の溶解電位よりも貴な電位で起り，これらの金属上でのO_2 還元の測定は不可能であり，自然電位では金属はO_2 により腐食される（混合電位系）ことがわかる。従来，この系に於る可逆酸素電極の測定には誰も成功していないが，その理由は金属電極を使用したことに帰せられる。

Fig. 3

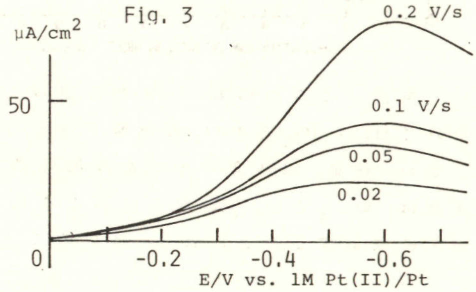


図3にはバックグランドを補正したSnO_2 上でのO_2 還元波を示す。RuO_2 及びIrO_2 にくらべて，この場合の還元波は幾分不可逆であった。i_p vs. $\sqrt{v}$ は直線を示し，拡散律速を支持する。

CG 209

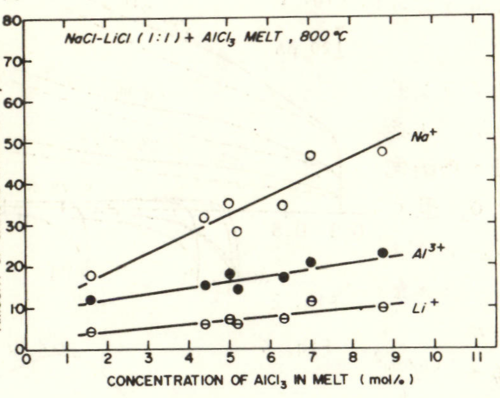
高温低濃度塩化アルミニウム含有各種塩化物溶融塩からの揮発成分

北海道大学　工学部　　味村彰治、近田昭一、○石川達雄

（目的）　アルカリ金属塩化物ならびにアルカリ土類金属塩化物の各種混合溶融塩を溶媒塩として、これに塩化アルミニウムを数モル%含有させた溶融塩は、広知のように、省電力型アルミニウム新製錬法における電解浴であって、特に、700°～800°Cの温度域での各種物性に関する研究は、当面の新製錬法開発に際し緊急課題であった。著者らは、数年来、漏斗積層型二重電極電解槽における電解反応特性の究明と併行して、物性的研究も行なってきた。本報は、電解浴の蒸発損失ならびに電解装置排出系の閉そくなどに関連する電解浴からの揮発成分を、分析化学的に明らかにするものであり、浴の蒸気圧確定の為には重要な課題である。

（方法）　本実験では、NaCl－KCl、NaCl－LiCl、NaCl－$MgCl_2$系のそれぞれ1：1、2：1、3：1の組成のものを溶媒塩とし、これに塩化アルミニウムを含有させ試料とした。温度は、800°Cで行なった。蒸気の採取は、電解槽の気相部分より、注射器と類似の構造を持つ石英製の蒸気採取管（内径21 mm，全長510 mm）を用いて行なう。蒸気採取をした後、採取管を電解槽の外で急冷し、採取管内に固着している揮発物質を、フッ化水素酸溶液（1：2）10 ml中に溶解させる。蒸気採取が終了する毎に、逐次電解を行なって、溶媒塩中の塩化アルミニウム濃度を減少させ、種々の塩化アルミニウム濃度で蒸気採取を行なう。

（結果）　採取した蒸気中の各カチオンの量と、溶融塩中の塩化アルミニウム濃度との関係の一例を図に示す。気相中の各カチオンの量は、塩化アルミニウム濃度の低下と共に減少しており、他のいずれの溶媒塩系においても類似の傾向が認められた。図から明らかなように、塩化アルミニウム濃度の増大が、その系における蒸気圧の増大をもたらしているといえる。また、この図に示したような値を、各カチオンの存在割合として整理すると、各溶媒塩系いずれに対しても、各カチオンが塩化アルミニウム濃度に依存しない、一定の成分比率で蒸気中に存在しているという結果が得られた。



次に、1価のカチオンM^+とAl^{3+}の比率について検討してみた結果、いずれの溶媒塩系の場合でもAl^{3+}は50％未満であって、蒸気中においては、M_3AlCl_6と$MAlCl_4$の形態で存在しているといえる。

なお、従来、本研究で扱った高温低濃度塩化アルミニウム含有塩化物溶融塩からの蒸気成分は、$MAlCl_4$とAl_2Cl_6とから成るとされているけれども、気体成分のカチオン比を分析化学的に検討することにより、はじめて、M_3AlCl_6なる仮想的化合物を確認することが出来た。

S. Ajimura, S. Konda, T. Ishikawa

CG 210

Mn鉱石のアンモニウムカルバメート抽出

長岡技術科学大学　由辺伊佐雄，○加藤善二，宇野秀洋
有明工業高等専門学校　宮本信明.

1．目的：Mn鉱石のアンモニウムカルバメート抽出は、Dean[1]らによって研究されたが，実用化されずに今日に到っている。著者らはマンガンアンモニウムカルバメートを出発物とする電池用 MnO_2（CMD）の合成の基礎として、MnO迄還元した富鉱を対象として．Mnの抽出条件．Fe及び微量金属元素の抽出時の動行について検討すると共に、抽出液から重質 $MnCO_3$ を合成した。

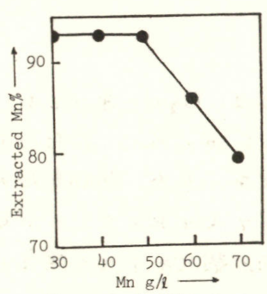
2．実験方法

Table 1に示すオーストラリア還元鉱を主たる対象として．ガラス製オートクレーブを用い、アンモニウムカルバメート液約500 ml規模で抽出液組成、抽出温度、抽出時間，抽出液Mn濃度等の影響について検討した。また原鉱、抽出液、抽出液からの合成 $MnCO_3$ に対し，光電光度計による微量不純物の定量を行った。

3、実験結果

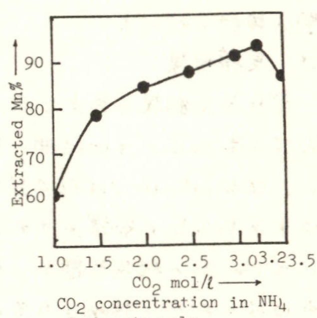
先ず抽出用カルバメート液は NH_3 21 mol/l ，CO_2 3.2 mol/l の溶液を用い抽出促進剤として $(NH_4)_2S$ 液4 ml/lの比率で加え反応温度、反応時間について検討した。この結果抽出条件としては30～40℃、1時間で充分であることを確める事が出来た。ついで上記抽出でMnの抽出濃度について検討し，Fig 1に示すようにMn 50 g/l以下が抽出率の点からは望ましい事を認めた。抽出液組成として NH_3 濃度は 21 mol/l の場合は，CO_2 濃度 3.2 mol/l が最適濃度であり，CO_2 3.2 mol/l の場合 NH_3 濃度は 21 mol/l と高い事が望しく，CO_2 濃度が同一でも NH_3 濃度が18 mol/l では抽出率は，約80％に低下し15 mol/l では20％以下に急激に低下した。

Mnの90％もしくはこれ以上の抽出率の場合Feは20％前後で溶出するが，原鉱に未還元鉱を少量混合し原鉱中の MnO_2 混合比を4％とすれば，Feの溶出をほぼ完全に防止することが出来た（Table-No 3）。なおこの500 ml規模の実験結果を，40 l 小型パイロット設備で確認し，この分解で得られた $MnCO_3$ はタップ密度2.2と重質であり，微量不純物もTable 1に示すように充分低下していた。



Mn concentration in extracted soln.

Fig.1 Relation between Mn concentration and extracted Mn yield (NH_3:21mol/l ,CO_2:3.2mol/l)



CO_2 concentration in NH_4-Carbamate soln.

Fig.2 Relation between CO_2 concentration and extracted Mn yield. (NH_3:21mol/l)

Table 1 Results of analysis on reduced Mn ore and dense $MnCO_3$ from extracted solution of No.1 ore by NH_4-Carbamate

No	Mn	MnO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Cu	Pb	Ni	Co	Mo	As
1	62.8	0.05	5.02	4.5	2.6	0.011	0.011	0.034	0.008	0.006	0.010
2	54.5	1.1	8.01	7.7	4.1	0.007	0.010	0.007	0.010	0.004	0.002
3*	46.34	—	0.003	—	—	0.0021	0.0007	0.0015	0.0018	0.0002	—

*Tested by 40l scale and its tapping density was 2.2 g/ml.

引用文献：1) R.S. Dean, Mining. Eng., 4 55～60 (1952)
2) 田辺伊佐雄，宮本信明，外 電気化学 49 192 (1981)

I. tanabe, Z. Kato, T. uno, N. miyamoto.

CG 211

重質 $MnCO_3$ の酸化反応

長岡技術科学大学　　田辺伊佐雄, ○宇野孝洋, 加藤善二

1. 目的：著者らは之迄、重質$MnCO_3$の酸化についてCMDの合成を主目的として研究したが、本報ではこの酸化反応について比較的長時間の反応を行い、反応率の到達度並びに反応速度の律速要因について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試$MnCO_3$：供試々料としては、Table-1 に示す重質$MnCO_3$を用いた。

Table-1 Analysis of dense $MnCO_3$ used for experiment

Mn	CO_2	H_2O (c.w.)	Surf.A m^2/g	$\overline{D.P.}$ μm
46.92	36.94	2.30	1.10	33

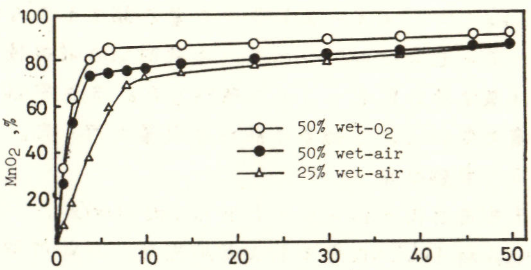


Fig-1 Relation between reaction time and MnO_2 content in products at 300 °C

2.2 実験方法：常圧及び加圧反応共に環状炉を使用し、常圧反応は大型ボート規模で行い、予定時間に必要サンプルを取る方式で50時間迄の検討を行い、加圧反応ではガラスクロスに少量の試料をチャージし、必要個数反応炉に入れ、予定時間でサンプルを1ヶあて取出す方式で15時間の検討を行った。

3. 実験結果

常圧反応結果の要点を示せば、Fig-1の通りであり水蒸気50% wet-O_2による50時間の反応物のMnO_2 品位は91%に達し、50% wet-airでは86.4%であったが、初期反応の進行には水蒸気分圧の影響がきわめて大であった。この反応について$MnCO_3$の結晶形態から板状殻状モデルを想定して考えれば次のように結論される。即ち初期反応については化学反応律速と考え(1)式を設定し、実験データからkを求めた結果は下記の通りであり、(1)式にそって反応率を求めて実験値と比較した結果はよく一致した。

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad \cdots (1) \qquad \alpha：反応率(MnO_2\%),\ k = 6.622\times10^{-4}$$

また初期反応以降は、O_2、air共に実験結果は一次式となるが反応の律速は、生成物層内拡散、ガス境膜拡散が主要因と考えられた。全圧3気圧でのwet-O_2による酸化についても同様であった。

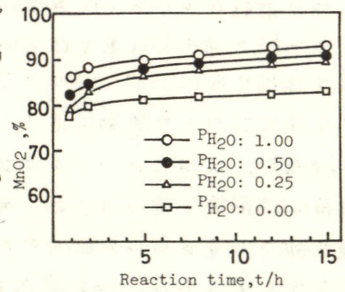


Fig-2 Effects of P_{H_2O} in 3 atm O_2 gas and reaction time

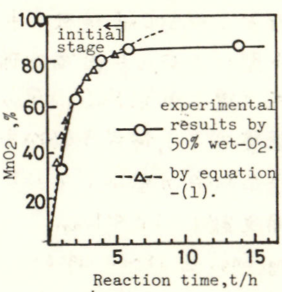


Fig-3 Results of comparision on experimental data and calculated value by eq.(1)

I. tanabe, T. uno, Z. kato

CG 212

Al/FeS_2型溶融塩電池のAl極の開発（第2報）
Al極の電着性

東京理科大学理工学部
○高橋節子，小浦延幸

1. 目的

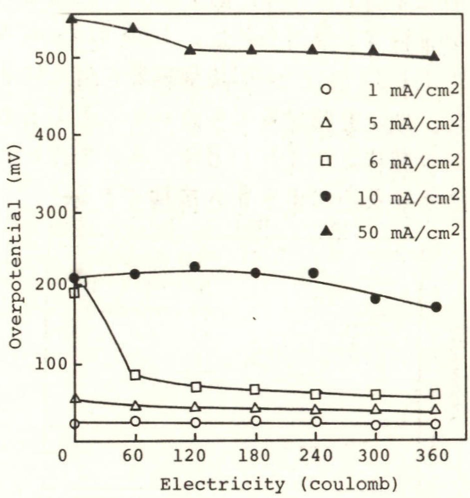
エネルギー貯蔵用ならびに電気自動車用電池として、溶融塩二次電池は非常に有望視されており、我々もAl / $AlCl_3$ - NaCl - MCl_x / FeS_2型二次電池に関し、一連の研究を続けている。しかし、充電時、負極のAlにおいて、デンドライトあるいは海綿状析出となることが大きな問題点である。そこで、それをおさえる条件を見い出すことを目的に、C.D.と過電圧の関係、ならびに表面観察の面から検討を試みた。

2. 方法

溶融塩精製方法、電極の作製方法、充放電の測定方法等は、前報[1)]と同様である。Alの電着性についての実験は、表面積20cm^2のAl板を試験極とし、対極および参照極にAlを用い、通電クーロン数を変化させつつ、C.D.と過電圧の関係を調べた。さらに、360クーロン通電後の試験極の金属顕微鏡観察も行った。

3. 結果

溶融塩55%$AlCl_3$-32%NaCl-13%KClを基本浴とし、各種条件を変えて表面観察を行った。図は、基本浴、250°Cにおける各C.D.での通電電気量と過電圧の関係をみたものである。C.D. 5mA/cm^2を越えるとデンドライト析出となるが、それ以下では、デンドライト析出は見られない。その際、過電圧は常に約50mV以下となっていた。温度変化については、例えば、150°Cでのデンドライト析出抑制の境界電流密度は2mA/cm^2、200°Cでのそれは3mA/cm^2で、250°Cでの5mA/cm^2を考えあわせると、温度が上るほどその値は大きくなるといえる。しかも、それらの過電圧はいずれも約50mVであった。また、$AlCl_3$濃度変化については、例えば、C.D. 5mA/cm^2の場合で比較すると、50%$AlCl_3$で過電圧は約65mV、55%$AlCl_3$で約50mV、60%$AlCl_3$で40mVであった。このように、濃度が高くなるほど過電圧は低くなってくる。従って、なるべく高電流密度で、デンドライトおよび海綿状析出を抑制するためには、温度は高く、$AlCl_3$濃度も高い方が望ましいといえる。さらに、電着実験に対応して実際の電池についても検討したところ、温度の低いほど容量は低下し、$AlCl_3$濃度の低いほど、高電圧部の電圧は低下することがわかった。



Change of overpotential with quantity of electricity at various current densities.

参考文献　1) N. Koura, T. Inoue, and S. Takahashi : Progress in Batteries & Solar Cells, 3, 260 (1980)

S. Takahashi , N. Koura

CG 213

Li電池用 β-アルミナ正極材料の検討

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所
○櫻井庸司　覚知正美　山路昭彦

1. 目的　近年、リチウムを負極とする非水溶媒系リチウム電池の研究・開発が盛んに行われており、充電可能な二次電池用正極活物質として、TiS_2等の層状化合物が提案され、広く材料探索が行われている。我々は、イオン導電率の高いβ－アルミナを用いてその正極活物質特性を検討し、充放電特性に優れている事を見い出したので、その結果を報告する。

2. 方法　正極活物質であるβ－アルミナは、市販のβ－アルミナ管をダイアモンド・モーターで粉砕後、擂潰して粉体とした。電解液には、真空蒸溜した後モレキュラー・シーブスで脱水した1N－$LiClO_4$/PC溶液（水分含有量100 ppm以下）を用いた。正極合剤は、真空乾燥した活物質粉末と同重量のアセチレンブラックを電解液で混練して作製した。セルの作製及び測定は、全てアルゴンガスを満たしたドライボックス中で行った。放電及び充電は、0.32 mA/cm^2 の定電流で行った。

3. 結果　β－アルミナの化学量論的組成は $NaAl_{11}O_{17}$ で表わされるが、通常は過剰なNaが存在している。Liイオンの受け入れサイトを増大させる為に、初期充電により結晶中の可動性Naイオンを電気化学的に抜いたところ、充電が終了する迄に計算より求めた値の約2倍の電気量を必要とする事がわかり、かなり過剰のNaが存在する事を示している。初期充電を施さない場合と初期充電（1 Na eq./mole, 2 Na eq./mole）後の各々の放電特性を合わせて図1に示す。図1より、初期充電が有効であり、初期充電量に比例して、2段反応が進行する事がわかる。1 Na eq./moleの初期充電後の充放電（放電：1 Li eq./mole，充電：1.1 Li eq./mole）試験結果を図2に示す。1.5V終止では約50回の充放電が可能であった。他の実験結果とも合わせて考えると、Li/β－アルミナ系電池の反応機構が、Naイオンの抜けたサイト（BR，mOサイト）にLiイオンが選択的・逐次的に出入りするトポケミカル反応である事が推論できる。

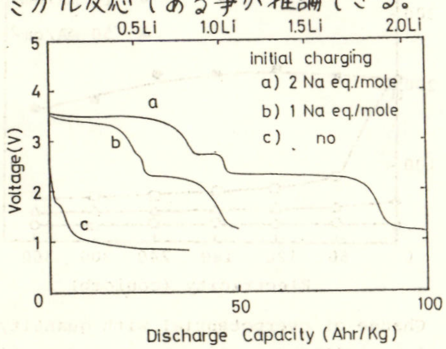


図1　β-アルミナの放電特性

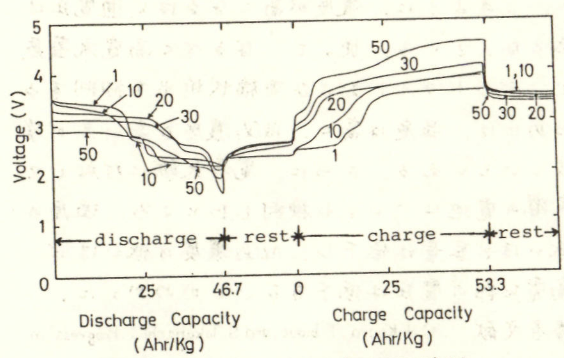


図2　β-アルミナの充放電特性

Y. Sakurai, M. Kakuchi and A. Yamaji

CG 214

メタノール減極用電極材料に関する研究

横浜国立大学工学部　鈴井康彦、太田健一郎、高橋正雄

硫酸系亜鉛電解採取において、アノード反応を酸素発生反応から、メタノールの酸化反応に置き換え、メタノールのもつ化学エネルギーを有効に電気エネルギーに変換しようという提案がある。これを実現するためには、なるべく卑な電位で長時間メタノールを酸化することのできる電極材料が必要となる。最も触媒活性の高いPtを用いても、電極表面に酸化中間体が吸着し、触媒能が著しく低下することが知られている。本研究はその基礎研究として、金属Pt上でのメタノール酸化反応の初期過程を中心に温度、濃度、電解質を変えて、比較検討した。

実験に用いたPt電極は、1mmφ線で、熱収縮チューブにより、面積を0.5 cm²に規制した。被毒されていないPt電極で電解を開始するため、1500mV(vs.RHE)に5分間保持した後、瞬時(10V/s)に還元し、所定の電位(540～640mV)に設定して、電解開始直後の電流変化を、トランジェントメモリーを用いて測定した。

図1はメタノールの酸化電流の経時変化と電解電位の関係で、初期値(電解開始1秒後)を基準の1として、規格化して示した。この範囲では、電位が高い程、被毒は遅いことが明らかになった。これは、高電位にすれば、電極表面に吸着した酸化中間体の酸化速度が大となったためと判断できる。

電解質をNaOHにした時の電流の経時変化を図2に示した。H_2SO_4の場合、電流は0.1秒で最大となり、急激に減少する。一方、NaOHの場合、電流は徐々に増加し、約20秒で最大となる。そして再びゆるやかに減少する。このように、電解質が酸の場合とアルカリの場合とでは、反応機構に相異があるのではないかと考えられる。

図3は、メタノールの濃度を変化させた時の被毒の様子を示したものであるが、濃度を大きくすると、被毒速度は大となり、電流の低下は著しくなる。従って、初期電流は濃度が大きい程大きいが、時間が経つと、低濃度の方が大きな電流が流れるといった反転現象も見られた。

図4に、各温度での、メタノール酸化の経時変化を示した。高温にすると、初期電流が大きくなるばかりではなく、被毒速度も小さくなることが明らかになった。

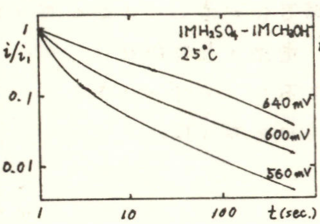


図1

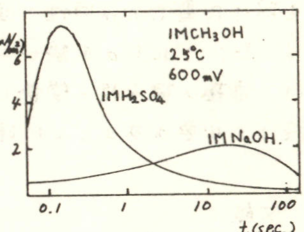


図2

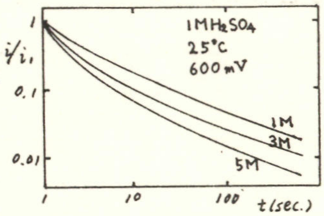


図3

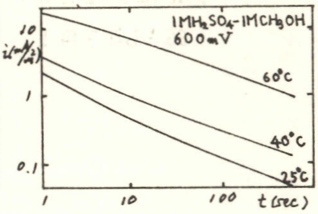


図4

Y. Suzui, K. Ota, M. Takahashi

CG 215

リン酸型燃料電池の放電特性(2)

三菱電機(株) 中央研究所　平田 郁之，佐藤一直，三好 英明
神戸製作所 °松本 正昭

1．目的　　才一報では有効反応面積100 cm^2 の電極を用いた500 W級リン酸型燃料電池の放電特性を報告したが，その後，電極の大面積化，動作条件の高温化，高圧化，電池の長寿命化を図り，35KW燃料電池発電システムを開発中である．この報告では主として電池の長寿命化についての検討結果を報告する．

2．方法　　電池特性の経時変化は触媒の劣化，リン酸の消失，リン酸による電極の過度の濡れなどによって生じる電極反応の低下が主原因と考えられている．特に，リン酸は吸湿・乾燥しやすく，それに伴って大きな体積変化を起すので，リン酸の消失，電極の濡れなどが生じ，その結果，電池の寿命が短かくなると予想される．その他，構造上の問題として，反応ガスおよびリン酸に対するシール性の劣化などがある．これらを防止するために，筆者らはリン酸を補充する役目のリザーバを設けた電池を試作し，その効果を調べると共に，電極の撥水性すなわち濡れ性を変えることによって電池の特性の経時変化がどのように変化するかを調べた．

実験には，有効電極面積が16 cm^2，100 cm^2，900 cm^2，3540 cm^2 の4種類の電池を用いた。これらの電極にはSiC系マトリックス系材料を用いたが，前者の3種類についてはSiC系以外にフェノール系材料も用いた。動作温度は140°Cあるいは180°Cである．

3．結果　　実験結果の一例を図1に示す．撥水性が弱く，リザーバを設けない電池では負荷を変動させると，激しい特性の劣化が生じ，短時間で電池としての機能を停止した．同じく撥水性の弱い電極を用いるが，リザーバを設けると，負荷変動に対する特性の劣化はある程度改善されるが，電圧の低下は大きい．撥水性を強くした電極を用い，リザーバを設けた電池では特性の経時変化が著しく小さくなり負荷変動の影響もほとんど受けなくなった．これらの実験から，電池の長寿命化には，電極の撥水性と関係しており，リザーバを設ける必要のあることが明らかとなった．

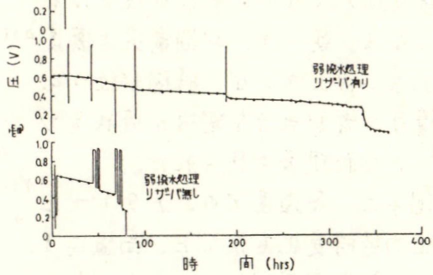


図1　電池特性の経時変化

文献

1) 電気化学協会才48回大会E107
（昭56年3月）

I. hirata，K. sato　H. miyoshi　M. matsumoto

CG 216

微生物電池の基礎的研究　第一報

理化学研究所　田中和子，玉虫伶太
London University　H. P. Bennetto, J. L. Stirling

（目的）微生物の働きを利用して基質（燃料）の化学エネルギーを電気エネルギーに変換する，いわゆる微生物電池の研究は，かなり行なわれているが，基礎的なデータは少ない。今回は，微生物電池で，微生物と電極の間の電子の橋渡しの役目をする mediator について検討した結果について報告する。E'coli による Glucose の分解反応にこれらの mediator を加えて，mediator の還元反応速度を測定した。また試みた mediator のうち thionine を用いた電池を組み，Glucose を基質とした時のエネルギー収率を求めた。

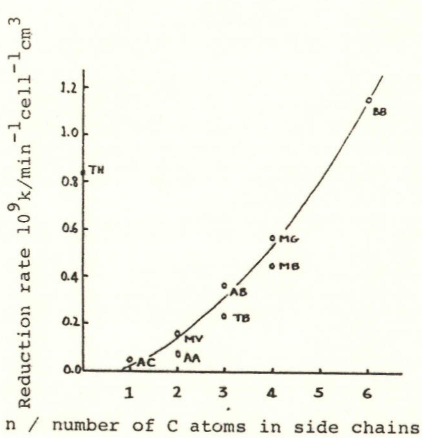
（実験および結果）E'coli は Nutrient Broth の 0.8% 溶液を培地として，24時間振とう培養したものを用い，mediator としては，phenothiazine 系のいくつかの酸化還元指示薬を用いた。これらの色素の酸化型は 560〜670 nm に吸収極大を持つ吸収スペクトルを示すが，還元型は吸収を示さないので，吸収極大の吸光度の減少の測定から，反応速度を求めた。測定した濃度範囲では，反応速度は［E'coli］および［mediator］についてそれぞれ一次であった。得られた反応速度定数を表に示す。測定温度は37℃である。反応速度とこれらの酸化還元指示薬の側鎖の炭素数との間には，図に示すような相関がみられた。側鎖の炭素のない thionine は例外的な挙動を示した。

dye	$10^9 k$/min $cell^{-1} cm^3$
thionine(TH)	0.84
basic blue(BB)	1.16
methylene green(MG)	o.57
methylene blue(MB)	o.45
azure B(AB)	0.36
toluidine blue(TB)	0.23
methylene violet(MV)	0.15
azure a(AA)	0.07
azure C(AC)	0.05

次に thionine を mediator とする次のような

Pt(C) | $K_3Fe(CN)_6$ in pH7.0 buffer soln ¦ E'coli, thionine (glucose) in pH7.0 buffer soln | Pt(A)

電池を組み，少量の Glucose（10 μ mol）を加えて起電力を測定したところ pt(C) に対して -0.55 V が得られた。1 KΩを負荷として得られた全電気量を理論値（Glucose の完全酸化から予想される値）と比較したところ，ほぼ100% の収率であった。イースト菌についても同様の結果が得られた。



K.TANAKA, R.TAMAMUSHI, H.P.BENNETTO, J.L.STIRLING

D　会　場

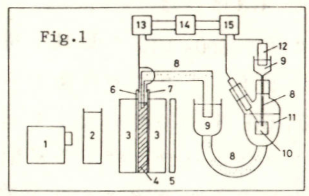
光電気化学	D101～D116
〃	D201～D214

D101　　**葉緑体-メチルビオロゲン系を用いる光電気化学電池による水の光分解**

埼玉大工 ○飯田武揚　塩沢寿夫　栗原邦彦　小林秀彦　三田村孝

1．目的　葉緑体を用いて水を光分解して水素を得る試みは落合英夫と八木達彦および鈴木周一らのグループによりヒドロゲナーゼ，フェレドキシンとNADPなどを用いて行われた。これらの研究を通して問題になったことは葉緑体から発生する酸素によって還元型フェレドキシンの自動酸化およびNADP系やヒドロゲナーゼの失活が起きることであった．これらの問題を解決するために酸素と水素の発生する系を分離した光電池系を考案し，葉緑体とSnO_2透明電極との間にメチルビオロゲン(MV)を電子伝達体として用い，光アノード反応過程の最適化をはかった結果，水の生物的光分解が達成された。[1)]

2．実験　ショ糖とリン酸緩衝液を用いてほうれん草から抽出したclass II葉緑体を0.6 mg/ml クロロフィル濃度になるように分散し，2.5 mMのメチルビオロゲンおよび酸素捕促剤としてグルコース，グルコースオキシダーゼを含む6.4 mlの溶液を図1に示す2枚のSnO_2透明電極(5x6cm)からなるサンドイッチセルに入れ，一方窒素で脱気した0.5 M H_2SO_4 水溶液と平滑白金板をカソードとする系で光電池を構成した。150 Wのタングステンランプで3000 luxの光を照射し，光アノード電流の立ち上り時間，光アノード電流の作用スペクトルおよび電位－電流曲線から葉緑体-MV系光電気化学電池の特性について研究した。



1:Light, 2:Water path, 3:Thermostat, 4:Anolyte, 5:Reflector, 6,7:SnO_2 OTE, 8:Salt bridge, 9:Saturated KCl soln, 10:Pt electrode, 11:H_2SO_4 soln, 12:SCE electrode, 13:Ammeter, 14:Recorder, 15:Potentiometer

3．結果と考察　葉緑体—MV系光アノード電解液の光電池特性におよぼすクロロフィル濃度，MV濃度の効果を電位－電流曲線から検討した。MV濃度を一定(2.5 mM)としたときの各クロロフィル濃度における光照射下での電位－電流曲線を図2に示す。葉緑体の存在しない場合には0.34 V(vs.NHE)以下の電位においてカソード電流が観測された．これに対して葉緑体が存在するときは-0.2 V以上の電位において光アノード電流が観測された．クロロフィル濃度の増加とともに光アノード電流は増大し，また光アノード電流が観測され始める電位は卑な方向に移動した。次にクロロフィル濃度を一定(0.6 mg/ml)としたときの各MV濃度における光照射下での電位－電流曲線を図3に示す。MVの存在しない場合は0.2 V以上の電位において小さな光アノード電流が観測されたが，それ以下の電位においてはカソード電流になった。以上のことから光アノード電流は光照射下において葉緑体とMVの共存下ではじめて観測されるということができる。さらにこの葉緑体—MV系光アノード

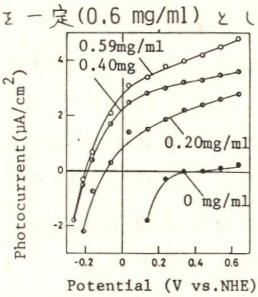


Fig.2 Potential-photocurrent curves for the chloroplast-methyl viologen at various chlorophyll concentrations.

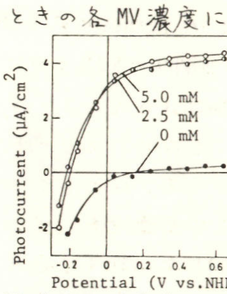


Fig.3 Potential-photocurrent curves for the chloroplast-methyl viologen system at various MV concentrations.

°Takeaki IIDA, Hisao SHIOZAWA, Kunihiko KURIHARA, Hidehiko KOBAYASHI and Takashi MITAMURA

電解液は-0.2 V以上の電位において光アノード電流を示し，カソード電解液に酸性水溶液を使用すればカソードにおいて水素発生が可能であることを示している。しかし白金電極を用いた図1の系でカソードにおける水素発生が気泡として実験的に観測されるためには数10 μA/cm^2 のカソード電流が必要であることが確かめられたため，光アノード電流を増大すべく，アノード電解液に種々の添加物を加えて，条件の最適化を試みた。その結果を表1に示す。葉緑体—MV系をコントロールとし，エタノールあるいはアジカナトリウムを添加した系ではコントロールと比較して光アノード電気量はそれぞれ3.0，3.5倍になった。最高の光アノード電気量を示した系6のグルコースとグルコースオキシダーゼとエタノールを添加した系で3.8倍に達した。

Table 1　Effects of the additions on the electric charge of the photoanodic current

		Charge (mC/30 min)
1	Control *	5.1
2	+ Ethanol	15.0
3	+ NaN_3	17.9
4	+ Glucose + Glucose oxidase	18.2
5	+ Glucose + Glucose oxidase + NaN_3	13.2
6	+ Glucose + Glucose oxidase + Ethanol	19.1

*Control contained chloroplast and methyl viologen

さらにSnO_2 OTEの面積を増大させるべく，5x6cmで厚さ2 mmのサンドイッチセルの両面から光アノード電流が取れるように，SnO_2 OTEを向い合わせ，セルの2 cm後方に図1に示すようにアルミニウムハクで作った反射板を置いた。その結果図4に示すように0.1 mAの光アノード電流が観測された。図4のcurve AとBはそれぞれ光源に近いSnO_2 OTEとその裏面のSnO_2 OTEを用いて測定されたものである。このようにサンドイッチセルの表裏両面のSnO_2 OTEを利用することにより単位クロロフィル量あたり得られる光アノード電流が1.8倍になった。

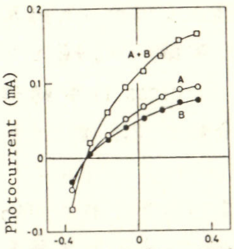


Fig.4 Potential-photocurrent curves for the chloroplast-methyl viologen system using a sandwich-type cell(5x6cm).

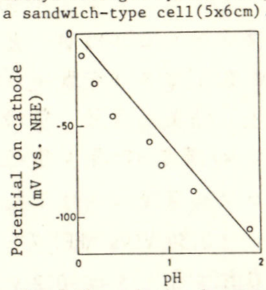


Fig.5 The relation between the potential on the Pt cathode and pH of the catholyte (H_2SO_4 soln).

最適化された光電池系を用いてカソードにおける水素ガス発生を確認する実験を行った。図1の光電池に光照射すると光電流は急激に立ち上り，20分後では55 μAで定常に達した。白金板の自然電極電位は400 mV (vs.NHE)を示していたが，光電流が流れ始めると電位は卑な方向に移動し，-27 mVで定常になった。この際白金板カソード上に多数の気泡が定常的に発生した。また，一定となった白金板カソード電位と各濃度の硫酸水溶液のpHとの関係およびNernstの式を使って計算された水素発生反応にともなう-59 mV/pHの直線を図5に示す。明らかに各濃度の硫酸水溶液における白金板カソード電位はNernstの式からの直線の傾きにほぼ等しく，しかもNernst 式からの直線より卑な電位になっており，カソード反応が水素発生反応であることを示している。発生した気体を採集してガスクロマトグラフィーにて分析した結果，気体は水素ガスであることが確認された。

この光電池系は光合成の電子伝達系を利用しているため，1電子を得るために光化学系IとII を励起する最低2個の光子を必要とする。光合成による全太陽エネルギの化学的自由エネルギ変換効率は10-12%と算出されている。[2] よって電子伝達体を機能化することによって光合成電子伝達系を最大限に利用できれば10%前後のエネルギ変換が可能になる。

1) 塩沢寿夫，小林秀彦，栗原邦彦，飯田武揚，三田村孝，日化誌，1981, No.7, 1057-1069
2) サン・ピエトロ他著 "生物による太陽エネルギー変換" 学会出版センター，P.113 (1976)

D102

葉緑体ーメチルビオロゲン系光電気化学電池の光電流とその光化学系IおよびIIの活性

埼玉大工 ○飯田武揚　塩沢寿夫　小林秀彦　三田村孝

1. 目的　前報において葉緑体ーメチルビオロゲン系光電池が水を光分解して，水素を生成できる系として使えることを示した。そこでこの光電池系を連続して使用する場合の寿命は何時間位になるのかを検討する必要がある。また観測している系の光電流は図1に示すように葉緑体のチラコイドにある光合成電子伝達系(Photosynthetic Electron Transport System, PETS)を構成する光化学系IとII(PSI と PSII)を経て，酸化型メチルビオロゲン(MV^{2+})に渡され，還元型になったメチルビオロゲン($MV^{\dot{+}}$)がSnO_2透明電極上に電子を伝達して観測されるものである。よって葉緑体のPSIとPSII活性が光電流といかなる関係にあるのかを明らかにする必要がある。単離葉緑体のPETSの活性の失活は光化学的失活(光の照射によって生じる失活)と熱失活(熱や生物触媒的な破壊過程によって生じる失活)に分けられる。この研究では葉緑体ーメチルビオロゲン系光電池の光電流の時間的減少とPSIとPSIIの活性の変化にどのような相関関係があるのか検討し，光電池の機能の安定化をはかるのを目的としている。

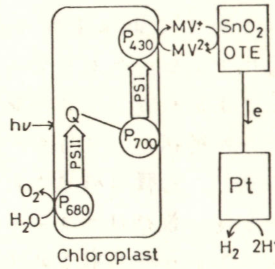


Fig.1 Schematic diagram of an electron flow from the chloroplast to the SnO_2 OTE.

2. 方法　class II 葉緑体の抽出法，アノード電解液の組成，光電池の構成など前報と同様に行った。PSIの活性はEpel and Neumannの方法により酸素電極にてアスコルビン酸と1,4ージクロロフェノール インドフェノール(DPIP)の共存下で，溶存酸素の減少量を測定することによって検定した。この際PETSと光リン酸化系の脱共役剤として1mMの塩化アンモニウムを加えた。一方PSIIの活性は柴田と落合の方法によりDPIPの還元量を610 nmの吸光度の増加を測定することにより検定した。この際も脱共役剤を共存させた。

3. 結果と考察　光電流の経時的減少量とPSIとPSIIの活性の変化の相関を検討するために光電池に光を連続して照射しながら，アノード電解液を40 μlずつ取り，そのPSI及びPSII活性を同時に測定した結果を図2に示す。図2よりわかるように光電流は光照射とともに急激に立ち上るが30分後には極大に達し，それ以後ゆるやかに減少し，10時間後には極大値の7%の値に減少した。一方PSI活性はわずかに減少するだけで，10時間後も大きく失活していなかった。しかしPSII活性は10時間後には初期活性の5%にまで減少していた。このことから光電流の減少はPSIの活性の失活が原因ではなく，主としてPSIIの活性の低下に原因があると考えられる。光電流が観測されるためにはPSI及びPSII活性，ドナーの水，アクセプターのMV^{2+}が必要である。

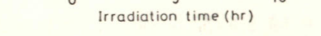


Fig.2　Changes in the relative activities of PSI (○) and PSII (●) as a function of irradiation time, and time course of the photocurrent (...) for the photocell. The initial activities of PSI and PSII measured at 20°C were 338 & 249 μmol/mg chl/hr, respectively. The PSI and PSII activities were assayed using same chloroplasts.

○Takeaki IIDA, Hisao SHIOZAWA, Hidehiko KOBAYASHI and Takashi MITAMURA

図3には光電池に光照射を行なわず，暗所に保持した時のアノード電解液のPSIおよびPSIIの活性の変化を示した。図3からわかるように，PSI活性は時間の経過とともに増加してゆき，10時間においては初期活性の2.1倍にも達する。この現象は再現性よく観測されるが，葉緑体の熱失活だけを考えると現象の説明ができない。通常熱失活の原因はチラコイド膜の脂質が変化したり，脂質分解酵素による遊離脂肪酸の放出およびMnの溶出，チラコイドの膜構造の不安定化などが上げられているが[2]，これはすべては葉緑体の失活につながるものである。塩化アンモニウムを予め加えて，PETSと光リン酸化との脱共役をしてあるので，これが原因でないことは明らかである。そこで一つの解釈として考えられることは使用した葉緑体がクラス2であり，包膜は破壊されているが，ストロマは完全に溶出しておらず，最初はチラコイドをグラナとして集積しているが，徐々にそれらが分散されてゆき，見掛けのPSIの活性が上昇してくる。そこでPSI活性が時間とともに上昇してくると解釈することである。PSIIの方も暗所においては図3に示すように時間とともに徐々に上昇してゆくが，2時間で極大に達し，それから徐々に減少を始め10時間後には初期の80%に達する。PSII活性の初期の上昇も再分散によるものと解釈できるが，2時間以後の減少はPSIIの熱失活によるものと考えられる。

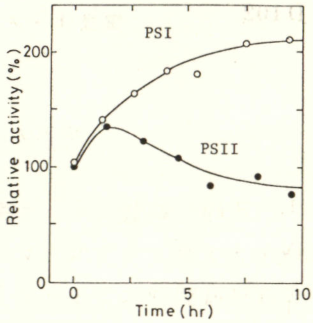


Fig.3 Variation of the PSI and PSII activities with the time in the dark at 20°C.

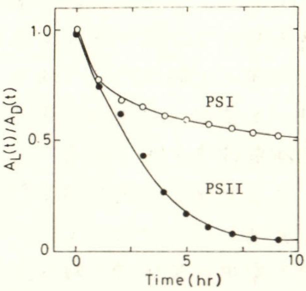


Fig.4 Time courses of the values of $A_L(t)/A_D(t)$ for the PSI and PSII activities, which were obtained from the results in Fig.1 and Fig.2.

これらの実験結果を利用して光化学的失活と熱失活との割合を次の方法で計算した。まずJohns and Kok[3]によって報告されているようにPSI活性の減少は現象的に指数関数にて表現することができる。そこで時刻tにおける連続照射下のPSI活性A_Lと暗所におけるPSI活性A_Dは次式で与えるとした。

$$A_L(t) = A_0 . \exp . -(\alpha + \beta - \gamma)t \quad (1) \qquad A_D(t) = A_0 . \exp . -(\beta - \gamma)t \quad (2)$$

ここでAoは初期活性，α，β，γはそれぞれ光化学的失活，熱失活および再分散による暗所での活性の上昇に関与する定数とする。式(1)を式(2)で割ると式(3)が得られる．

$$A_L(t)/A_D(t) = \exp . -\alpha t \quad (3)$$

式(3)は光化学的失活の定数αのみを含むので，これにより真に光によって失活した程度を見積ることができる。以上の考察はPSII活性の変化についても適用できる。$A_L(t)/A_D(t)$の値を時間に対してプロットしたものを図4に示す。図4から分るようにPSIの活性は光によって失活し，10時間後に初期活性の50%が光化学的に失活し，一方PSII活性は10時間後に初期活性の5%までに低下する。よって葉緑体-MV系光電池の光電流の経時的な減少は葉緑体のPSII活性の光化学的失活が主な原因であり，光電池が安定な寿命を示すためには葉緑体のPSIIの光安定化をいかにして行うかが問題になる．

REFERENCES
1) T.Iida, H.Shiozawa, H.Kobayashi and T.Mitamura, Agric. Biol. Chem., 45, (1981) in press
2) S.Lien and A.San Pietro, NSF/RANN Report from the department of Plant Sciences, Indiana University (1975)
3) L.W.Jones and B.Kok, Plant Physiol., 41, 1037 (1966)

D103

クロロフィリン/SnO_2電極の光増感効果

(筑波大学物質工学系) 相澤益男, ○篠原寛明, 渡辺 滋

1. 光合成の電気化学的シミュレーションに関連し、クロロフィル電極の研究が活発に行われている。これまでの研究では、クロロフィルのポルフィリン中心金属がMgの場合、基板電極がPtなどの金属であれば光カソード、一方n-SnO_2あるいはn-ZnOなどのn型半導体では光アノードの挙動を示す結果が得られている。またポルフィリン中心金属種の効果が大きいことも明らかとなった。ところでクロロフィル電極研究の重要な課題は、クロロフィルの高効率光電荷分離を行うことである。これまでに数多くの試みが行われてきたが、(1)クロロフィル-H_2O複合体を形成させるか、あるいは(2)クロロフィル分子間に第3物質を介在させて消光を抑制するなどの方法が、有効であると考えられるに至った。これらの知見を考慮して、本研究では新しいクロロフィル電極の合成法を考案し、その光電気化学的特性を検討した。

本報で提案する方法によれば、クロロフィルのポルフィリン部位（クロロフィリン）と脂肪酸（たとえばミリスチン酸）を任意の量比で、n-SnO_2表面にカルボン酸多核金属錯体の形で配位させることができる。したがって脂肪鎖は、クロロフィリン分子間の消光抑制剤として作用し、クロロフィルが効率良く光電荷分離すると期待される。またクロロフィル分子のフィチル基を除去することによって、光電荷分離したポルフィリン部位からSnO_2伝導帯への電子注入が効率的に行われると考えられる。なお本報では、Cuクロロフィリン（CuChln）についての結果を中心に報告する。

2. 塩基性硝酸クロム（$Cr(OH)(NO_3)_2$）とミリスチン酸をモル比2:1になるようにエタノールにとかし、還流下で反応し、ミリスチン酸クロム錯体を得た。この錯体の水-エタノール溶液に、SnO_2透明電極（SnO_2 OTE, 松崎真空製）のSnO_2面のみを浸漬し、直ちに取出して、80～100℃で熱処理した。ミリスチン酸クロム錯体がFig.1に示すように、SnO_2面に配位していると考えられる。次いでこの電極をCuChlnメタノール溶液に浸漬し、還流下で、SnO_2面に配位したミリ

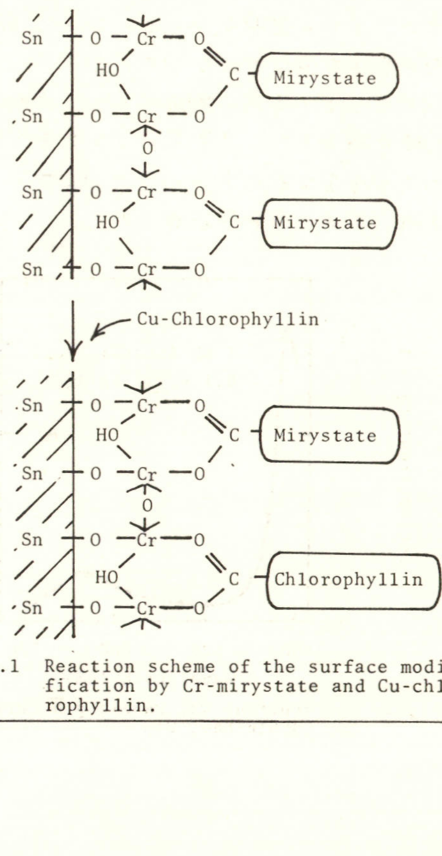


Fig.1 Reaction scheme of the surface modification by Cr-mirystate and Cu-chlorophyllin.

スチン酸とCuChlnとの置換反応を行い，目的とするCuChln/SnO_2 OTEを得た。SnO_2面に配位するCuChlnとミリスチン酸のモル比は，CuChln濃度を変化させることによって制御することができた。

3. 1 mM アスコルビン酸（pH 6.8）を電解液とした場合，CuChln/SnO_2 OTEの光電流作用スペクトルはFig.2に示すようになった。電極電位を0.1 V vs Ag·AgClに設定し，照射光量は1.0×10^{15} photon/sに調節された。この際アノード光電流が得られた。CuChln/SnO_2 OTEは636および403 nmに吸収極大を示し，光電流作用スペクトルによく対応している。以上の結果からCuChlnがSnO_2の光増感を行うことが明らかとなった。

ところでCuChln/SnO_2 OTEの増感光電流特性は，電解液中の電子供与体に依存して著しく変化する。たとえばリン酸緩衝液のみの場合の光電流は，光照射とともにゆっくり立ち上がり，その後急速に減衰する。しかし電解液中にアスコルビン酸のような電子供与体が存在すると，光電流の立ち上がりが早くなり，しかも光電流の減衰がほとんど認められなくなる。（Fig.3）このことはn型ZnO表面にローズベンガルを吸着させた電極の増感光電流について得られた坪村らの報告によく対応し，SnO_2表面に結合したCuChlnが光励起した後，SnO_2の伝導帯に電子を注入するとともに，電解液中の電子供与体から電子補給される機構が示唆される。

本法では，SnO_2表面にまずミリスチン酸クロム錯体単分子層が形成され，次いでクロロフィリンとの置換反応によって，CuChln/SnO_2 OTEがつくられる。したがってこの置換反応の条件を変化させることによって，SnO_2表面に結合するミリスチン酸，クロロフィリンのモル比を任意に調節できる。光電流はクロロフィリンモル比とともに増大し，極大値を経て減少した。光電流および光量子収率が極大となるクロロフィリン/ミリスチン酸モル比が存在する結果から，クロロフィリンの光電荷分離における脂肪鎖介在の役割が検討され，本法の有効性が示された。

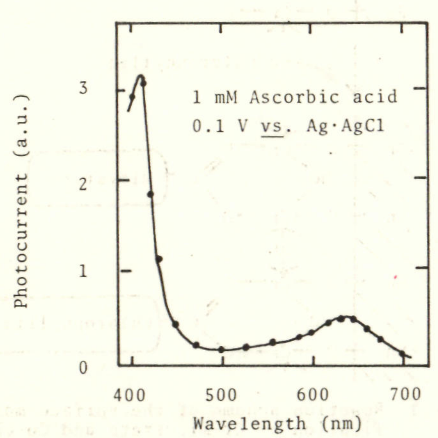


Fig.2 Photocurrent vs. wavelength curve for CuChln/SnO_2 OTE.

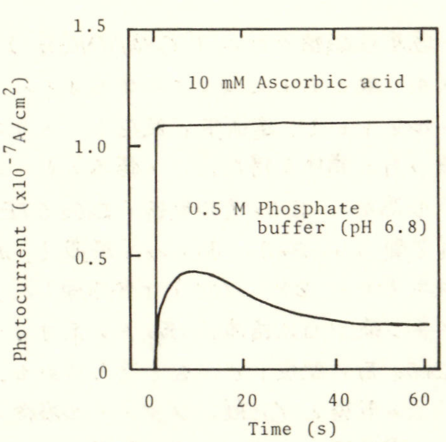


Fig.3 Time course of photocurrent for CuChln/SnO_2 OTE.

D104

テトラフェニルポルフィリン膜を被覆したP型GaPの光電極特性

大阪大学　工学部
°塩田　久　米山　宏　田村英雄

はじめに　半導体電極の安定性向上や、利用波長域の拡張、フラットバンド電位を変えることなどの目的で、電極表面を，レドックス種で修飾したり，有機物，無機物の皮膜で被覆することが試みられている。p-GaPはn-GaPとは異なり光電極反応において、比較的安定とされているが、系によっては劣化の早い場合もあり、またそのフラットバンド電位がPH＝6.0付近で0.4～0.6V vs.SCEとされているにもかかわらず、光電流の立ち上がりはそれよりも0.5～0.7Vカソード側であることが知られており，p-GaPを利用して光電池を組む場合の理論に対する出力減の一因となっている。

これらの欠点がテトラフェニルポルフィリン膜で電極表面を被覆した場合にどの程度変わるかを調べることを目的として本研究を行った。

実験方法　(111)面を切り出したp-GaPを1μアルミナで研摩後、王水でエッチングし、In-Zn合金でオーミックコンタクトを裏面にとったあとエポキシ樹脂でガラスホルダーに封入したものをp-GaP電極として使った。テトラフェニルポルフィリン(以下，TPPと略記する。)を被覆したp-GaP電極は、TPPを真空昇華法で被覆させることで得た。被覆量は同時に昇華被覆させたカバーガラス上のTPPの吸光度を測定することで求めた。

電解液には，PH＝6.0に調製したリン酸緩衝液を用い、これに種々のレドックス対を10^{-3}M加えて，窒素ガスで脱気しながら測定を行った。参照電極にはSCE，対極には，白金板を使用した。

電流電位曲線は，電位規制法で行い、容量測定は交流ブリッヂ法により行った。

光源には500Wキセノンランプを用い，光を並ガラスレンズで集光して電極に照射した。アクションスペクトル測定時は，モノクロメータで単色光を得，較正された熱電対で測定された光子数でスペクトルを補正した。

結果　Fig.1にp-GaPとTPPを10^{16}分子/cm²程度被覆したp-GaPのアクションスペクトルと、TPPの吸収スペクトルを示す。

TPPを被覆したp-GaPの光電流は主として、p-GaPの励起によるものであるが，TPPの励起による光電流も重さなってきているといえる。

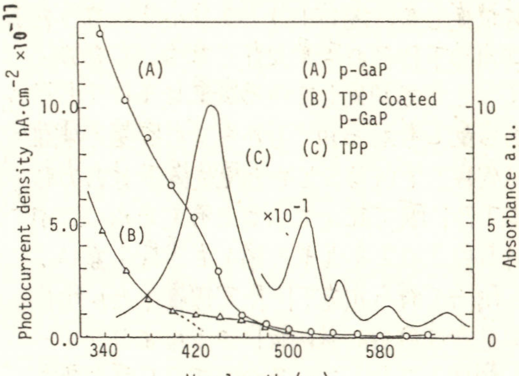


Fig.1 アクションスペクトル(A,B)と吸収スペクトル(C). PH=6.0 リン酸緩衝液中 redox free

H. Shiota, H. Yoneyama, H. Tamura

光電流の立ち上がり電位はレドックス対によって若干のちがいがあるものの，おおよそp-GaPとTPPを被覆したp-GaPでは同じ電位，0V vs. SCEであり，TPP被覆の効果は特に認められなかった。一方被覆により光電流値は影響をうけ，被覆しないものに比べて光電流が小さくなったがその度合いは電解液の種類により異なることが見い出された(Fig.2)。すなわち，Fig.2に示されている光電流のレドックス電位に対する依存性は，H^+の場合をのぞいて白金上に被覆したTPP電極で得られたものと同じ傾向であった。しかし光電流の値はTPP/Pt電極で得られるものよりはるかに大きく，主としてp-GaPの励起による光電流と考えられる。

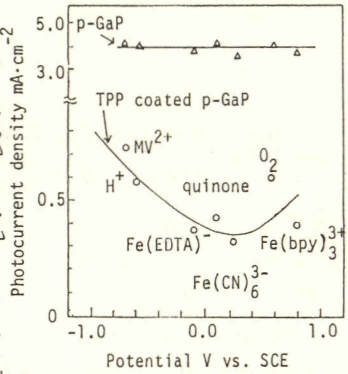


Fig.2 −1.0V vs. SCEでの光電流とレドックス電位の関係

Fig.3に，p-GaP電極がフラットである状態下での電解液－TPP－p-GaPの界面のエネルギー状態を示す。この図では電位降下はTPP膜で起ると仮定している。TPP/Pt電極による光電流はTPPの三重項を経由して流れるとされていることを考えると，光励起されたp-GaPのCBからTPPのQ Stateへ電子が注入された場合，その電子はTPP内で三重項状態におち，これを経由して電解液界面に至り溶液種と反応する経路が一番起こりやすいであろう。MV^{2+}, H^+を除いてはこのスキームが成り立つと考えられる。しかしこれら二つの化学種については，エネルギー的にはSoret State経由の可能性の方が大きいと思われる。いずれにしても，GaP内で光励起生成した電子はTPPのエネルギー構造に影響され，その光電極反応はポルフィリン膜の特性によって制御されることが分った。

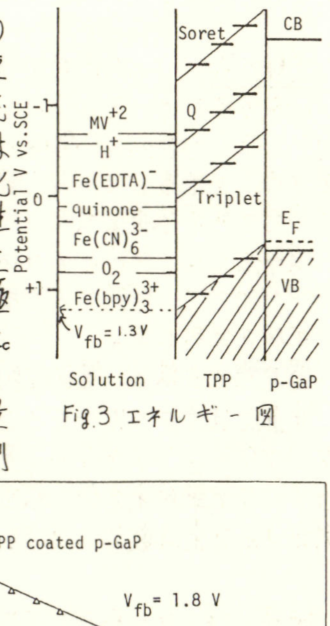


Fig.3 エネルギー図

Fig.4に，p-GaPとTPPを被覆したp-GaPのMott-Schottkyプロットを示す。p-GaPにTPPを被覆すると電極表面の容量は被覆しない場合より1ケタ小さくなりおおよそ理論的に予測されるTPPの容量に近くなる。したがって，ここで測定している容量は主にTPPの容量と考えられ，しかもこの容量が電位に依存していることから電位降下はおおむねTPP膜で起っていると考えられ，これはFig.3のエネルギー図とも矛盾しない。

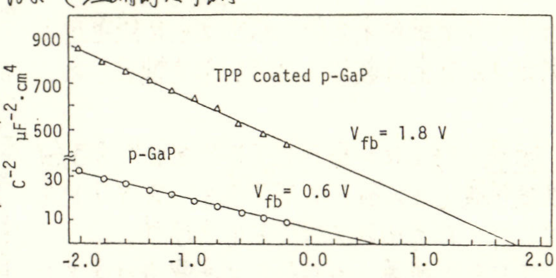


Fig.4 Mott-Schottkyプロット，pH=6.0

Fig.4で得られたTPPで被覆したp-GaPの見かけのV_{fb}はp-GaPのV_{fb}よりアノード側にシフトしているが，TPP膜に電位降下が生じれば，このことは当然に予測される。ただ測定された値は予測値より大きくアノード側へずれている。

D105

フタロシアニン分散膜光電池の作製条件の検討

繊維高分子材料研究所　南 信次　佐々木寛治

1. 有機色素を用いて光電変換素子を作る為にはその薄膜化が必要である。その方法として従来真空蒸着法が多く用いられてきたが、最近、高分子バインダー中にフタロシアニン（H_2Pc）色素粒子を分散させたブレンド膜による光電池の試みが報告された。[1] この素子は、6 μW/cm² の微弱光に対しては、6%というかなり高いエネルギー変換効率を示す。素子製造技術として見た場合、この方法には次の様な長所がある。①真空装置が不要で極めて簡便な方法である②真空蒸着におけるような色素の熱分解の心配がない。従って広範な色素に適用できる③素子の大面積化が容易である。これは太陽光利用の立場から有利である④バインダーを用いることで剥離しにくい丈夫な膜ができる。これらは実用上好都合な特長であり、この薄膜作製法を、真空蒸着法を補完し乃至はそれに換わる技術として確立する必要がある。我々は、H_2Pcとポリマーとから光電池を製造する工程に介在する問題点を抽出し、系統的な実験を行なうことによりその最適化を図ってきた。[2] 本報告では、種々の製造条件が素子性能にどう影響するかについて述べる。

2. 素子製造工程図を右に示す。H_2Pcの昇華精製は、石英管を用いAr気流中400〜450℃で行った。Acid PastingとはH_2Pcを濃硫酸に溶解したものを氷水中に注いで再沈澱させる方法である。これによりH_2Pcがα形の微結晶となることが知られている。ボールミルは、ステンレスカプセル中にH_2Pcとボールとを入れ激しく振動させることにより行った。ポリマーとしては主としてポリビニルカルバゾール(PVK)を、また比較の為ポリスチレン(PS)を用いた。他のポリマーを用いた場合の効果については次報で述べる。[3] PVKはベンゼン溶液をメタノールへ注いで沈澱させることにより精製した。H_2Pc、ポリマー、溶媒を十分に混合した後、スピンナーを用いて透明導電基板(In_2O_3)上に薄膜を形成した。この上にAlを半透明に蒸着しサンドイッチ型の素子とした（有効面積約0.5 cm²）。光電池性能の評価には、617 nm（H_2Pcの吸収ピーク）の単色光をAl側から照射した。

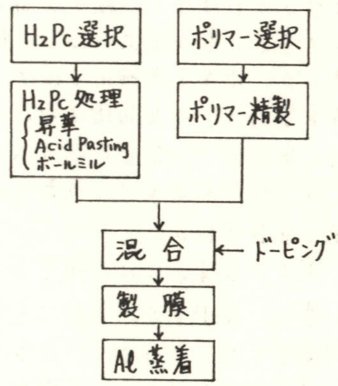


図1. 製造工程図

3. この光電池は、Al側が常に負の光電応答を示す。このことと光電流スペクトルの挙動、整流特性を考えあわせると、Alと色素膜の界面に存在するSchottkyバリアーが、光起電力を発生するactive siteであると解釈できる。[2]

次に各作製条件の効果について列挙する。①製造元の異なる4種のH_2Pcをas receivedのまま用いたところ素子性能に大きな差が出た。これはH_2Pcの純度及び粒径の違いが原因と思われる。事実、昇華精製を行った結果では、不純物の含有量がメーカーによりかなり異

N. Minami , K. Sasaki

なることが判明している。②PVKの精製により効率が向上した。③PVKとPSの比較ではPVKの方がわずかに優っていた。④①の結果が最も良かったH_2Pcを用いて各種の処理を行い、その効果を調べた。昇華、Acid Pastingのいずれを行っても、効率は元のものより低下したが、特に昇華の場合にそれが著しかった。昇華精製により不純物を除去しているにもかかわらずこの様な結果になるのは、本評価条件下では、この試料が含む程度の不純物（10～20重量%）による悪影響よりも、昇華の過程でH_2Pc粒子が成長し粗大化することの影響の方が大きい為と考えている。この解釈は、ボールミルによって粒子を粉砕すると効率が回復することからも支持される（図2）。⑤トリニトロフルオレノンのドーピングにより効率が向上した。

粒子の微細化により効率が向上する原因は一つには粒子分布のムラが減って密となり、光をもれなく吸収できるようになる為であろう。また光キャリアの発生サイトが主としてH_2Pc粒子表面に存在する為ということも考えられる。すなわち、フォトンを吸収してH_2Pc内部に生成した励起子は、その場でキャリアとなるのではなく、粒子表面まで拡散していってそこで電子とホールとに解離するものと考える。粒子を微細化すれば、H_2Pc粉末の単位重量あたりの表面積は増大（粒径に反比例）し、光キャリア発生の場がふえる結果となる。このように本素子では色素の粒度の制御が極めて重要である。

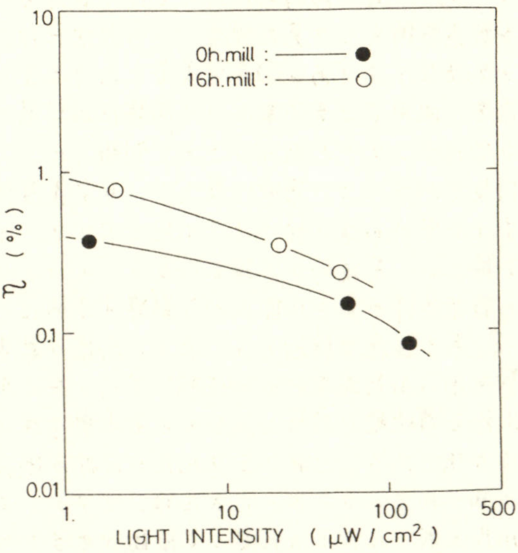


図2. エネルギー変換効率の光強度依存性とボールミルの効果
（光強度値はAlの透過率を補正したもの）

図2が示すように光強度とともに効率(η)が著しく減少する。これは光電流が光強度に比例してふえないこと、及びFF(Fill Factor)が減少する為である。光電流の光強度依存についてRoseは次式を提出している。[4]

$$I_{photo} \propto L^{n}, \quad n = T_c/(T+T_c)$$

（L：光強度、Tc：トラップの分布を規定する特性温度）

我々の素子は $n = 0.6 \sim 0.7$ に相当する。この式は、トラップがエネルギー対し指数関数的に分布していると仮定して導かれたものであるが、我々の系においてもトラップが強く関与していることは間違いない。特にH_2Pcの表面が、光キャリア発生の場であると同時にキャリアトラップの場となっている可能性が大きい。今後、このトラップの挙動の検討が重要と思われる。

1) R. O. Loutfy and J. H. Sharp, J. Chem. Phys. 71, 1211 (1979).

2) 南、石井、佐々木、繊高研研究報告 No. 128, p31 (1981).

3) 南、佐々木、日本化学会第44秋季年会（岡山）特2L04 (1981).

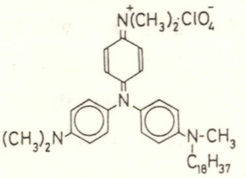
4) A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problem, Interscience, 1963, p.38.

D106　クリスタルバイオレットおよびピナシアノール誘導体被覆電極の光電気化学的挙動

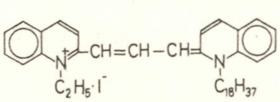
繊維高分子材料研究所
°水谷文雄，佐々木寛治，津田圭四郎

1．目的

最近，色素被覆電極に関して，活発に研究がなされてきたが，そのほとんどは光カソードとして作用するものであり，光アノードの例は余り見当らない。Meierら[1]は，種々の色素をPtなどの金属上に被覆した電極の光電流を測定し，クリスタルバイオレット，ピナシアノール被覆電極は，光アノードとして作用すると報告している。しかし，これらの色素は，水溶液に可溶であり，安定に色素被覆電極を形成しているとは考え難い。そこで，ここでは，これら色素の水溶液に難溶性の誘導体薄膜被覆電極を用い，光電気化学的挙動について基礎的な検討を加えるものとする。



(1)



(2)

Fig.1　色素構造式

2．方法

使用したクリスタルバイオレットおよびピナシアノールのそれぞれの誘導体の化学構造を，Fig. 1 (1)および(2)に示す。いずれもそれぞれ対応するクリスタルバイオレットおよびピナシアノールのN位のメチル基およびエチル基の一つを，オクタデシル基に置換したものである。これら色素のクロロホルム溶液を用いて，酸化インジウム透明電極（In_2O_3-OTE，フルウチ化学）上にキャストすることにより，色素被覆電極を作製した。電解質溶液は，通常pH 7，イオン強度0.5のリン酸緩衝液とし，Redox剤は添加していない。他の実験条件は，既報[2]と同様である。

3．結果

3.1　クリスタルバイオレット誘導体被覆電極

Fig. 2は，600nmの光照射下（10^{15} photons/s·cm^2）での光電流－電位曲線（光はIn_2O_3-OTE側より照射）および暗電流－電位曲線を示す。光電流は定常値で表わしている。カソード分極時には，カソード光電流が観測され，一方，アノード分極時にはアノード光電流が与えられている。また，Fig. 3は，+0.4 V vs. SCEにおけるアノード光電流のアクションスペクトルを表わしている。光をIn_2O_3-OTE側から照射した場合，光電流スペクトルは，吸収スペクトルに比べ，著しくblue-shiftしているが，溶液側から照射した場合の光電流スペクトルと吸収スペクトルとの差異は，さらに著しく，明瞭に，"out of phase"の様相を呈している。従って，光電流の発生部位は，色素膜のIn_2O_3側界面に存在すると考えた方が妥当である。この電極は，暗時において，H^+の還元，Fe^{3+}の還元，Fe^{2+}の酸化などの電極反応に対し，殆んど過電圧を示さなかった。このことは，色素膜がelectro-active speciesに対し，permeableで

F. Mizutani, K. Sasaki, and K. Tsuda

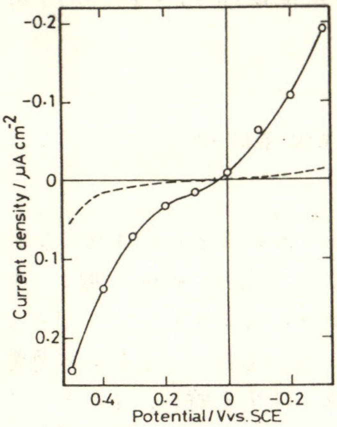


Fig.2 電流－電位曲線
(-o-) 光照射時
(---) 暗時

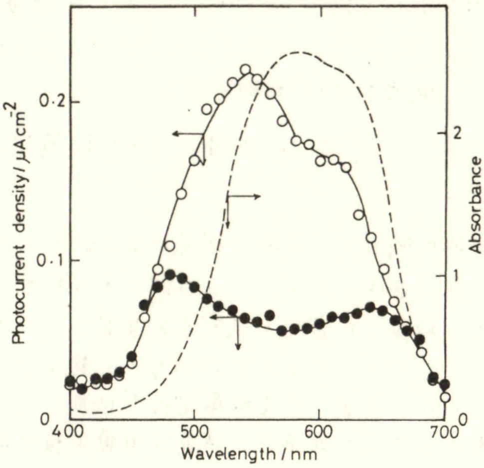


Fig.3 光電流スペクトル；(-o-) In_2O_3側より光照射，(-●-)溶液側より光照射，ならびに吸収スペクトル(…)

あることを示唆している。即ち，この膜中には，キャリアとしてイオンが数多く存在し，空間電荷層は，従って，膜の溶液側界面に形成され得ず，基板電極側面界に形成されるものと考えられる。基板，溶液中の酸化還元剤の効果などについては，現在検討中である。溶液のpHは光電流に大きな影響を与えた。例えば，0V vs. SCE では，pH ca. 8 を境として，これよりpHが小さい場合は，pHの減少と共にカソード光電流値は大きくなり，また，これよりpHが大きい場合は，pHの増加と共にアノード光電流値が増大した。尚，Fig.2 に(-o-)で示した光電流スペクトルのblue-shiftについては，同様の結果を，杉ら[3]は，この色素を含む累積膜の光電導のアクションスペクトルにおいても見出しているが，原因は不明である。

3.2 ピナシアノール誘導体被覆電極

ピナシアノール誘導体被覆電極は，Fig. 4 に 580nm の光照射下 (In_2O_3側より光照射)での光電流－電位曲線を示すように，カソード光電流を与え，Meierら[1]の結果と相反する結果を得た。この場合，In_2O_3側からの光照射時の光電流スペクトルは，吸収スペクトルと良く一致し，溶液側からの光照射時は，"out of phase" の様相を示した。

以上のように，色素被覆電極には，不明の点が多く，今後の検討を要する点が多い

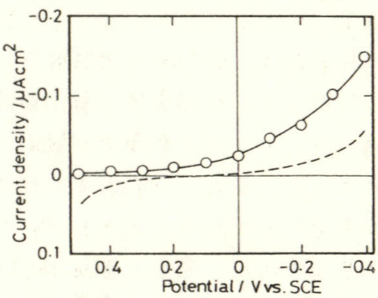


Fig.4 電流－電位曲線
(-o-)光照射時，(…)暗時

色素を合成して下さった日本感光色素研究所，安井茂夫氏に深く感謝する。

1) H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackel, and N. Geheeb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 592 (1977).
2) F. Mizutani, M. Yoshiura, and K. Iriyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 393. など
3) 杉道夫 他，応用物理学会講演予定 (1981. 秋)

D107　　鉛フタロシアニン蒸着膜電極上の光電極反応(1)
水溶性有機物類を活性物質とする場合

中田和夫，　安永　均，　前田徳子
（電通大・お茶水女子大）

緒言：真空蒸着法でつくった鉛フタロシアニン（以下PbPcと略記）蒸着皮膜電極については，下地の種類の電極の性能に及ぼす影響が重要であるが，その詳細の検討は今後にゆずりたい。ここでは下地の種類に大きくは左右されない光照射下での過渡的な電気化学的挙動に重点をおく。下地としては酸化インジウム系統のネサ膜上への蒸着皮膜を主として取り扱ったが，一部は金，銀および白金上への蒸着膜についてもテスト的な実験を試みた。ネサ膜上蒸着膜（PbPc on In_2O_3 と略記）については，膜厚が或る程度の厚さに達した試料では蒸着皮膜の正面から光を入射させたときと，背面すなわち下地側から入射させたときとで，光電流の過渡的挙動に顕著な相違が生じることを知った。電極反応に直接的に関係するexcitonは表面近傍に局在した励起子と思われるが，bulkに生じた励起電子と陽孔は易動度ならびに再結合速度を異にするため複雑な電極反応が観測されることになる。液中に溶かした活性物質の種類を変えると，それらが電極から電子をうけ取ったり，逆に与えたりする能力も変わるので，その選択の仕方で間接的ではあるがexcitonのlifeその他についての情報がえられる。

実験：主なる測定装置を列記する。エレクトロメーターNE-1，ゼロシャント電流計NZ-1，デジタルクーロメーターNDCM-2，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（以上日厚計測），高感度電圧電流計PM-18R，pHメーターHM-7B（以上東亜電波），XY(t)レコーダーD-72B（理研電子）。光源はハロゲンランプ（Sylvania JC 24V-150W）。フィルター類として色硝子フィルターV-V42，VR-60，減光フィルターND-80%，ND-50%，ND-30%（以上東芝），近赤外線透過フィルターIR-80（保谷硝子）長波長側可視域から近赤外域にわたる範囲での単色光フィルターとしては600，649，699.5，751.5，800，850，900，952，997，1050，1096，1151，1198，1246，1300 nmに中心波長をもつ金属干渉フィルター（日本真空光学S-型）。定電位電解法，サイクリックボルタンメトリーなども用いたが，簡単な構造の光化学電池をセットし，光照射のon，offにつづく過渡的な光電流変化を観測するという原始的な手法を多用した。電池の実験はカソード室とアノード室とをKNO_3を含む寒天塩橋で分離した2液型電池と1個のセルに両電極を装着した1液型電池の双方につき調べた。2液型の電池は主役である光照射電極（PbPc on In_2O_3）に対向する対極（白金その他）で起こる分極の模様や溶媒の種類のもたらす影響などを調べるのに都合が良い。1液型電池については対極として銅を用いたときに，もっとも好都合な結果がえられることがわかった。例えば1液型電池では還元され易いルシゲニンと酸化され易いL-アスコルビン酸とを組み合わせた2成分系活性物質を溶かしたとき好都合に機能するが，1成分でも分子内に酸化され易い官能基と還元され易い官能基を

K.NAKADA, H.YASUNAGA, K.MAEDA

もつものも興味深い挙動を示すことがわかった。

結果：銀板にPbPcを蒸着した電極（PbPc on Ag）を光照射電極とし，対極を裸かの銀板としKNO_3を含む寒天塩橋でへだてられた2液系電池 PbPc on Ag|ルシゲニン水溶液|寒天|KI水溶液|Ag において，ルシゲニン水溶液のpHを4.1, 6.4, 8.2, 9.3と変えると，光電流は165, 110, 87, 82 μAと変わり，つぎにカソード室のpHは4.1のままで，アノード室の電解質をKIからはじめてKSCN, KBr, KNO_3と変えていくと光電流は165, 110, 46, 17 μAと変わる（照射光は白色光）。やゝ厚めに蒸着した膜（PbPc on In_2O_3）のリボフラビン水溶液中の暗時の酸化還元電位（対銀・塩化銀電極）はpH 4.1, 6.4, 8.2, 9.3に対し +244, +147, +35, -14 mVで，これにIR-80透過近赤外線を照射したときの定常値は +311, +290, +234, +195 mVであって，光照射に起因するシフト巾はpHとともにいくぶん増加の傾向を示す。赤色光の照射はこれと同等（わずかに上回る）であるのに，意外なことに白色光照射では前2者よりも低い値を与える。対極を銅とする1液型電池の光照射のon, offに伴う光電流の過渡変化はほぼ完全な再現性を示す。ネサ膜上のPbPcの膜厚が比較的うすいときの1液型電池（活性物質はリボフラビン）の光電流の光照射on, offに伴う過渡的経過をFig. 1aに示す。正面からの照射ではアノード反応は陽には検出されないが，背面からの照射ではアノード反応が現われる。ただしpH 5.12の場合はアノード反応が現われるのは点灯直後に限られている。これは第一にはbulkで生じた励起電子の表面への到達が陽孔よりおくれることと，第二には酸性側では概してカソード反応がアノード反応より速いことに起因する。Fig. 1bは蒸着PbPc膜が比較的厚い場合で，ほかの条件はFig. 1aに同じである。アノード反応の寄与はうすい膜の場合よりも大きくなっていることがわかる。これはbulkで生じた陽孔の数が多いことと，しかも比較的速く表面に到達することに起因する。また光を消灯した直後瞬間的にカソード電流が増すが，これは表面近傍に局在していた陽孔がすみやかにbulkへ逃げ去ることによる。Fig. 2は2成分を含む液の場合で，正面照射では主としてルシゲニンの還元によるカソード電流が観測され，背面照射ではL-アスコルビン酸の酸化によるアノード電流が観測された。

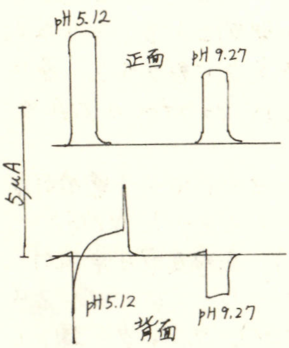


Fig. 1a　PbPc on In_2O_3, リボフラビン, うすい膜.

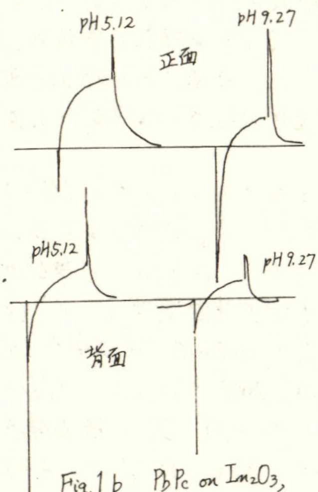


Fig. 1b　PbPc on In_2O_3, リボフラビン, 厚い膜

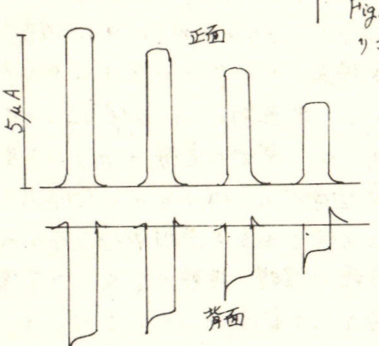


Fig. 2　PbPc on In_2O_3, ルシゲニン・L-アスコルビン酸, 厚い膜

D108

有機色素・還元剤・メチルビオローゲン系の光電子移動

筑波大　化学系　○三沢　弘明　桜木　宏親　徳丸　克己

1.　可視光を用いた水の光分解系の組み立ては、光エネルギーを化学エネルギーや電気エネルギーに変換するという意味で非常に重要であり、近年数多くの報告がなされている。今回、我々はエタノール－水溶媒中、トリエタノールアミン（TEA）やエチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム（EDTA-2Na）等の還元剤存在下、有機色素を光触媒として用いると、可視光照射によって効率よくメチルビオローゲン（MV^{2+}）が光還元されること、また、この系に白金コロイドを添加すると水素が発生することを見出したので報告する。また、同様の系を用いて光 Galvanic 電池を組み立て光電流および光起電力を測定したので、あわせて報告する。とくに著しい特徴として、有機色素としては、メチレンブルーのような、通常可逆的に還元される色素よりは、通常不可逆的な光還元をうけるエオシンY が、この系では可逆的な電子伝達剤として作用することを明らかにした。

2.　有機色素としてエオシンY（EY^-Na^+）およびメチレンブルー（MB^+Cl^-）を用い、光源として、1KW キセノンランプにカットフィルター（Toshiba Y-45 または Y-55）を用いて可視光のみを照射した。白金コロイドは、ポリビニルピロリドンに担持したもの[1]を用いた。$MV^{+\cdot}$ の生成量は可視吸収スペクトルを、水素の発生量はガスクロマトグラフをそれぞれ用いて測定した。また光 Galvanic 電池には作用極、対極ともに Pt 板を用い、参照電極として SCE を用いた。

3.　窒素下、TEA-EY^-Na^+-MV^{2+} の系に450nm 以上の可視光を照射した場合の吸収スペクトルの変化をFig.1に示す（TEA:4.72×10^{-2}M, EY^-Na^+:1.70×10^{-5}M, MV^{2+}:5.20×10^{-3}M, 溶媒 :EtOH-H_2O(1:1)）。光照射に伴い、600nm 付近の $MV^{+\cdot}$ の吸収帯が増大する。90秒間光照射した後、光を遮断し、系内に空気を入れると $MV^{+\cdot}$ の吸収帯は消失し、EY^-Na^+ の吸収帯が完全に回復する。この90秒間の光照射により生成した $MV^{+\cdot}$ は1.89×10^{-3}Mで EY^-Na^+と MV^{2+}の反応のサイクルが11回まわったことになる。　MV^{2+} を加えない系に、窒素下で光照射すると EY^-Na^+の吸収帯は、400nm 付近に等吸収点を持ちながら、速やかに減少した。光照射後、系内に空気を入れても EY^-Na^+の吸収帯は全く回復しない。これは、EY^-Na^+ が安定な還元体または、他の生成物を与えたためであると考えられる。また、TEA を加えず、EY^-Na^+と MV^{2+} だけの系に窒素下で光照射したところ EY^-Na^+の吸収帯は全く変化せず、$MV^{+\cdot}$ の生成も見られなかった。一方、EY^-Na^+ の EtOH-H_2O(pH5) 溶液中に MV^{2+} を加えていくと吸収スペクトルはFig.2のように変化した。これは、（1）式に示す様な錯体が形成されていることを示す。

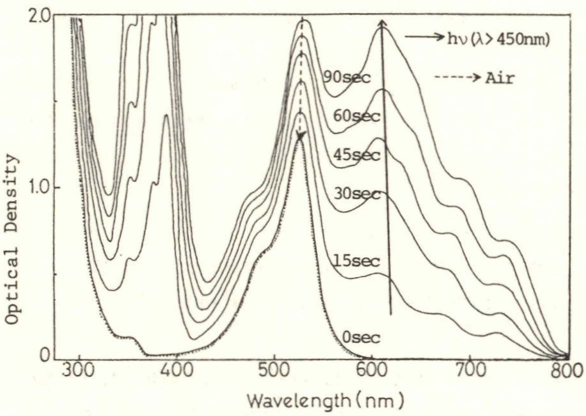


Fig.1　Absorption Spectra of $MV^{+\cdot}$ Formation through Irradiation of EY^-Na^+-TEA with Visible Light under N_2

$$EY^-Na^+ \ + \ MV^{2+} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} MV^{2+}\cdots EY^-Na^+ \qquad (1)$$

この平衡定数Kの値は、EtOH と H_2O の組成比により著しく異なる。　EtOH /（EtOH + H_2O）の値に対するKの値をFig.3に示す。

EtOH-H_2O (1:1) 溶媒中の EY^-Na^+のケイ光は、TEA により消光され、その消光速度定数は、シングルフォトンカウンテイング法により $6.9\times10^{8}M^{-1}s^{-1}$ と求められた。また、電子供与体として、その酸化電位が TEA より 0.3V 程度アノード側にあるEDTA-2Na を用いても MV^{2+} は光還元され $MV^{+\cdot}$ を生成した。一方、水（pH5）中では TEA-EY^-Na^+-MV^{2+} または、EDTA-2Na - EY^-Na^+ - MV^{2+} の

H.Misawa, H.Sakuragi, K.Tokumaru

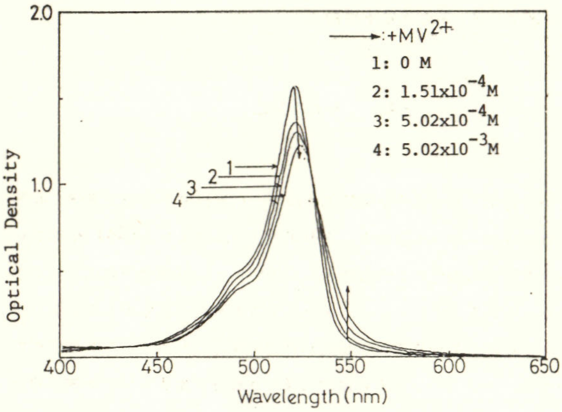


Fig.2 Absorption Spectra of $EY^{-}Na^{+}$ in the Presence of $MV^{+\cdot}$

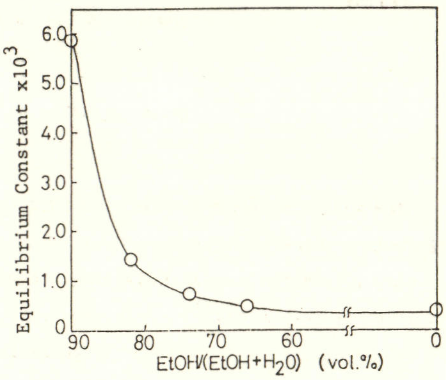
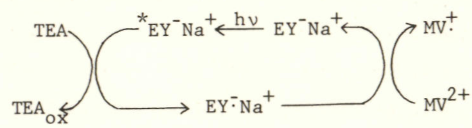


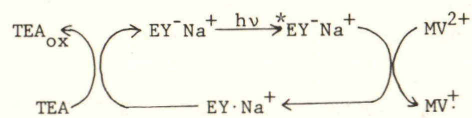
Fig.3 Variation of Equilibrium Constant for $EY^{-}Na^{+}$-MV^{2+} Complex Formation with Solvent Composition

系に窒素下、450nm以上の可視光を照射すると、どちらの系においても $EY^{-}Na^{+}$ は光照射とともに徐々に消失し、MV^{2+} はほとんど還元されず、わずかに生成した $MV^{+\cdot}$ も暗所に放置しておく(12hr)とほとんど消失した。この暗所放置後の反応溶液に空気を入れると $EY^{-}Na^{+}$ の吸収帯がある程度回復する。これらのことを総合して考えると、EtOH-H_2O 溶媒中では、光反応の初期の電荷分離は、励起状態の $EY^{-}Na^{+}$ と TEA との間で優先的におこり、生成した $EY^{-}Na^{+}$ のセミキノンラジカルが MV^{2+} を還元すると考えられる(Scheme 1)。また、水溶媒(pH 5)では、生成した $MV^{+\cdot}$ が暗所で消失することや、光照射中消失した $EY^{-}Na^{+}$ が反応後、空気を入れるとある程度回復するということからScheme 1とScheme 2の経路が同時に進行していることが示唆される。

Scheme 1



Scheme 2



TEA(1.06×10^{-2}M), $EY^{-}Na^{+}$(1.70×10^{-5}M), MV^{2+}(5.20×10^{-3}M),白金コロイド(6.6×10^{-5}M)のEtOH-H_2O (pH 5)(1:1)溶液20ml に450nm以上の可視光を25℃で16時間照射したところ、220μlの水素発生が見られた。また、TEA をEDTA-2Naに代えて反応をおこなったところ、240μl/17hr の水素が得られた。この水素発生は、溶媒の組成やpHに依存し、EtOH-H_2O (pH 5)(9:1)では全く水素の発生は観測されなかった。また、EtOH-H_2O (1:1)溶液でも H_2O のpHが8〜9程度ではやはり、水素の発生は認められなかった。これは、水素の発生が白金コロイドのまわりのH^{+}濃度の影響を非常に受けやすいためであると考えられる。

有機色素として $MB^{+}Cl^{-}$ を用いた場合には、MV^{2+} の光還元はほとんどおこらなかった。吸収スペクトルにより、$MB^{+}Cl^{-}$ と MV^{2+}、$MB^{+}Cl^{-}$ と TEA との相互作用を検討したところ、$MB^{+}Cl^{-}$ は MV^{2+} との間には、相互作用を持たず、TEA と相互作用することがわかった。また、$MB^{+}Cl^{-}$ の励起状態の酸化電位は、$EY^{-}Na^{+}$ ほど大きくなく、このため $EY^{-}Na^{+}$ ほど効率よく MV^{2+} を光還元できないものと考えられる。

pH9の緩衝溶液(ホウ酸ー塩化カリウムー水酸化ナトリウム)を溶媒とし TEA-$EY^{-}Na^{+}$-MV^{2+}(TEA:1×10^{-2}M, $EY^{-}Na^{+}$: 1.75×10^{-5}M, MV^{2+}:5×10^{-3}M) の系を用いて光Galvanic 電池を作製し、光電流および光起電力を測定したところ、光電流: 40μA/cm^2 光起電力: -440mVとなった。また、MV^{2+} を加えない系では光電流は 6.4μA/cm^2、光起電力は -320mV となった。溶媒として EtOH-H_2O(pH9)(1:1)を用いると TEA-$EY^{-}Na^{+}$-MV^{2+} の系では、光電流 43μA/cm^2 光起電力 -170mVが観測された。

1) N.Toshima, M.Kuriyama, Y.Yamada, H.Hirai, Chem. Lett., 1981, 793.

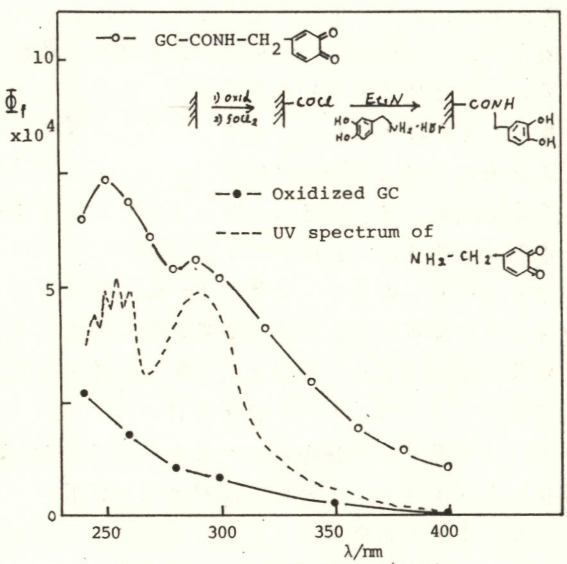
D 109

キノン修飾および酸化処理したグラシーカーボン表面化学種の光電気化学

東北大学薬学部　藤平正道，田崎誠亮，長哲郎

演者らは先に、アントラキノン化学修飾電極を作成し、この電極をイソプロパノールなどのアルコール類と接触させて光照射すると、アルコールの電気化学的酸化反応が促進されることを見い出し、その光触媒作用をグラシーカーボン（GC）上に固定されたキノン類の励起三重項（n, π*）のアルコールからの水素引き抜きによると説明した。その後この過程の量子効率は例えば2-アミノアントラキノン修飾電極におけるように、n, π*励起状態よりも低い励起状態の存在する系では著しく低下することが明らかとなったが、2-（N-メチル）アミノメチルアントラキノンのようにキノン構造とアミノ基との間にメチレン基を有する化合物を用いることにより、解決できることを示した。今回は類似の構造を有するオルトキノン誘導体化学修飾電極によってこの点を再確認するとともに（図I）、キノンの化学修飾を施す前の酸化処理したGC電極の光照射の際に見られた、back ground 光電流の性質とその原因を明らかにするために、種々の表面状態の炭素電極および金属電極での光電流についても検討した。

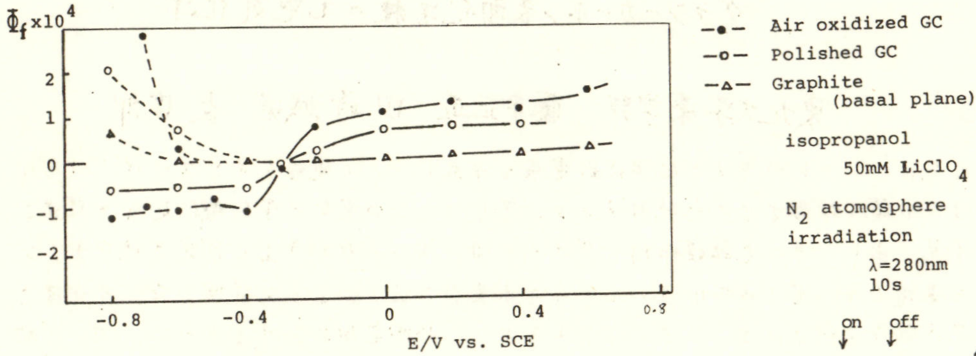
測定は、円筒型のセルを用い、一端に測定する電極を接触させ、他の端より石英の窓を通して、Xeランプ（500W）の光を分光器を用いて単色光として照射を行った。光電流は、電極をポテンシオスタットで一定電位に規制した状態で暗電流に対して変化する光応答電流を、入射光量で除して得たみかけの量子効率（Φ_f）を用いて表した。この際、入射光量はシリコンフォトセルを用いて決定した。



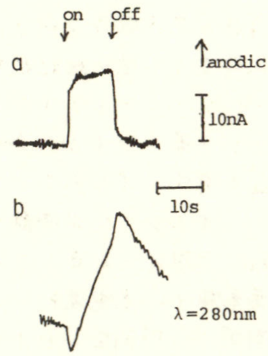
イソプロパノール（50mM $LiClO_4$ - sat $LiOH$）
電極電位 +0.5V vs. SCE，N_2下
図I オルトキノン誘導体と修飾電極の光電流とUV吸収

図Iにおけるback groundの光応答電流は、明らかなステップ電流（図IIa）でありその反応が表面において起こっていることを示している。そのためGCについて、空気酸化（170℃, 48hr）したもの、研磨したものについて、光電流を測定した（図II）。
光電流は、−0.3Vにおいてanodicからcathodicに変化しており、また、−0.6V以下においては、図IIbに示すようにcathodicなステップ電流と漸次増大する電流とが重ったと考えられる波形を示した。この漸次増大する電流は、

M. Fujihira, S. Tasaki, and T. Osa



図II　光電流ー電位 曲線



図III　光電流-時間 曲線

光照射後10秒後の光電流を測定して、点線をもってグラフに示した。

空気酸化したGCは、研磨したGCよりも、その光応答電流は増大しており、また、最も表面酸化が少ないと考えられるグラファイトのBasal面については、測定が困難なほどの光電流しか得られなかった。これは、表面に存在する感光種が、酸化によって増加、または、活性化することを示しており、酸化によって生成するキノン様のカルボニル構造を持つ表面種が、反応に関与していることを示唆している。

光電流のanodic　な成分に関しては、光励起された表面種が、溶液中のイソプロパノールを酸化することによって生成する還元体が、電極によって酸化される、キノン様の反応の結果として説明することができるが、それに対して、cathodicな光電流については、先に考察した反応種のみによる反応としてでは考えにくい。しかし、−0.6V以下の電位で、暗電流が増大（$5\times10^{-7}A/cm^2$ 程度）することより、溶液中に微量の酸素が存在し、この酸素が、反応に関与して、溶液内における、電子のアクセプターとなると考えると、anodic な光電流を説明することができる。

しかし、同様な測定を、電極をPt板に変えて行ったところ、GCによって得られた、光電流−電位曲線とほぼ同様の結果が得られた。また、光電流−時間曲線に関しても、同様の結果を示しており、表面反応であると考えられる。Pt板においては、炭素電極において想定したような、キノン様構造体は考えられないが、Pt板表面に存在する酸化膜、もしくは、電極中の不純物やその電極反応生成物によってGCにおける、キノン様構造体と類似の作用をする、光励起反応種が光の照射によって生成するか、または、半導体電極のような、感光作用機構が生じているのではないかと考えている。

D110

Ru(bpy)$_3^{2+}$修飾カーボン電極の光応答性

(理化学研究所・東京理科大学理工学部*)

○金子 正夫，落合 正久*，山田 瑛

1. 目的　トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体(Ru(bpy)$_3^{2+}$)は水の可視光分解が可能な光触媒として知られている。ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa)で被覆したグラッシーカーボン電極にこの錯体を吸着させた修飾電極をつくり，光応答性を調べた。従来この種の錯体修飾電極としては，シロキサン結合で修飾したn-型SnO_2電極[1]，PSSNa/Ru(bpy)$_3^{2+}$系カーボン電極[2]が知られているが，これらには光応答性は報告されていない。

2. 方法　PSSNa(スルホン化率50%)の5.0 g/l水溶液2 μlをマイクロシリンジでグラッシーカーボン電極(9 mmφ)にのせ，乾燥してPSSNa被覆電極とした。これをRu(bpy)$_3^{2+}$の10 μM水溶液(pH 3.5, 0.1 N CH_3COOH - 0.1 N CH_3COONa緩衝溶液)またはアセトニトリル溶液(支持電解質 0.1 N Et_4NClO_4)に浸漬してRu(bpy)$_3^{2+}$を吸着させた。光応答性は，板状グラッシーカーボン電極(1×1 cm)にRu(bpy)$_3^{2+}$ 1 mMを含むPSSNa(5.0 g/l)水溶液3 μlをのせ，乾燥して修飾電極として調べた。サイクリックボルタモグラムは柳本製作所P-1000型にファンクションジェネレーターFG-121Bを付して，白金を対極として測定した。光照射はヨウ素ランプ(6.3 V, 45 W)からの光を，カットフィルター(東芝 VY-42, IRQ-80)を通して照射した。

3. 結果　PSSNa被覆カーボン電極をRu(bpy)$_3^{2+}$水溶液に浸漬してサイクリックボルタモグラムを書かせると，ピーク電流(i_p)は時間と共に増加し(Fig. 1, 2)，20分程度で一定値に達する。Fig.1はRu(bpy)$_3^{2+}$の応答を示しており，これらは錯体の電極への吸着を表わしている。平衡に達した電極を取り出して緩衝溶

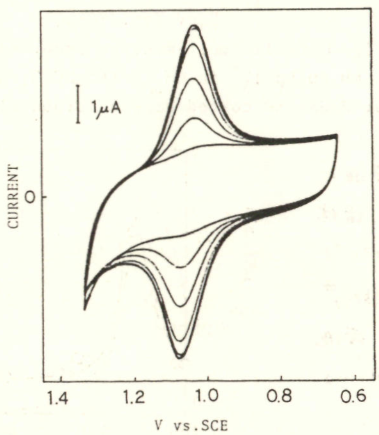


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded in 10μM solution of Ru(bpy)$_3^{2+}$ at PSSNa coated Glassy Carbon electrode. The maximum peak current developed after 30 min of continuous cycling. Supporting electrolyte 0.1M CH_3COOH + 0.1M CH_3COONa (pH=3.5). Scan rate 100 (mV/sec).

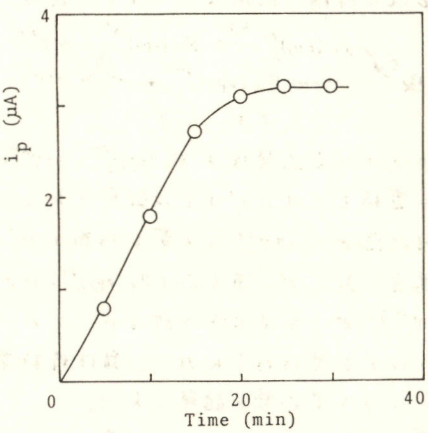
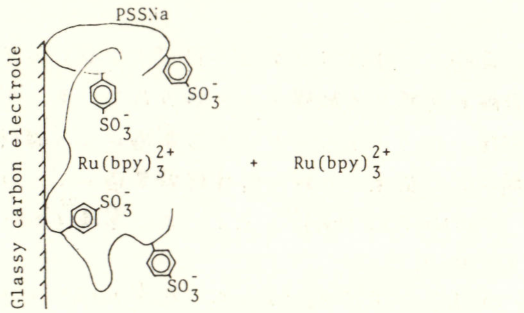


Fig. 2 Time dependencies of peak current (i_p) recorded in 10 μM solution of Ru(bpy)$_3^{2+}$ at PSSNa coated glassy carbon electrode.

Masao Kaneko, Masahisa Ochiai, Akira Yamada

液につけると，吸着していた$Ru(bpy)_3^{2+}$が溶出し，ボルタモグラムのi_pは減少してやはり平衡値に達する。このように錯体の吸脱着は平衡関係にあり（Fig.3），いまその平衡定数をFig.3に示したように定義する。PSSNa被覆電極を$Ru(bpy)_3^{2+}$ 5 μM水溶液2 mlに1 h.浸漬させ，錯体吸着量が平衡に達した後の錯体濃度変化を可視スペクトル（λ_{max} = 452 nm）から求め，平衡定数（K）を算出するとFig.3のようになった。このような錯体吸着には静電的相互作用と疎水的相互作用両方が利いていると考えられる。

修飾電極は水溶液系ではRu^{3+}/Ru^{2+}の酸化還元波のみを明瞭に示す（Fig.1）が，アセトニトリル溶液系ではRu^{2+}/Ru^{+}, Ru^{+}/Ru^{0}, Ru^{0}/Ru^{1-}の酸化還元波も示す（Fig.4）。



$$PSSNa\text{-}Ru(bpy)_3^{2+} \rightleftharpoons PSSNa + Ru(bpy)_3^{2+}$$

$$K = \frac{[PSSNa\text{-}Ru(bpy)_3^{2+}]}{[PSSNa][Ru(bpy)_3^{2+}]} = 1.4 \times 10^6 (mol^{-1})$$

Fig.3 PSSNa-$Ru(bpy)_3^{2+}$ coated electrode

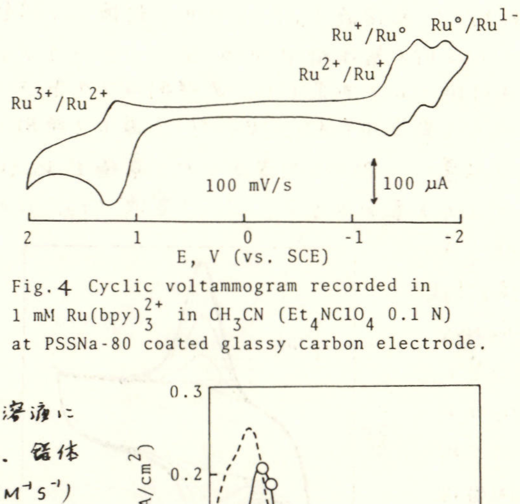


Fig.4 Cyclic voltammogram recorded in 1 mM $Ru(bpy)_3^{2+}$ in CH_3CN (Et_4NClO_4 0.1 N) at PSSNa-80 coated glassy carbon electrode.

$Ru(bpy)_3^{2+}$-PSSNa水溶液で修飾した柱状カーボン電極をメチルビオロゲン(MV^{2+})のアセトニトリル溶液につけ，電流－電位曲線を測定すると，光照射下ではカソード側にシフトし，光電流が得られた。電極電位を300 mVにしたときの光カソード電流の作用スペクトルをFig.5に示したが，$Ru(bpy)_3^{2+}$の吸収スペクトルとほぼ一致し，錯体の光励起が利いていることがわかる。光電流の機構は結局スキーム1で表わせる。

$$\text{電極} \xrightarrow{e^-} Ru(bpy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru(bpy)_3^{2+*}; \quad Ru(bpy)_3^{2+*} + MV^{2+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{3+} + MV^{+}; \quad Ru(bpy)_3^{3+} \rightarrow \text{電極}$$

スキーム1

このような光応答性は$Ru(bpy)_3^{2+}$とMV^{2+}の混合溶液に裸の電極をつけただけでは観察されなかった。錯体励起状態からMV^{2+}への電子移動は$10^8 \sim 10^9$ ($M^{-1}s^{-1}$)の速度で起るが，逆反応（$Ru(bpy)_3^{3+} + MV^{+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+} + MV^{2+}$）がこれを上回る程はやいため，単なる溶液系では光応答はみられない。錯体修飾電極を用いることにより光応答が観察された。

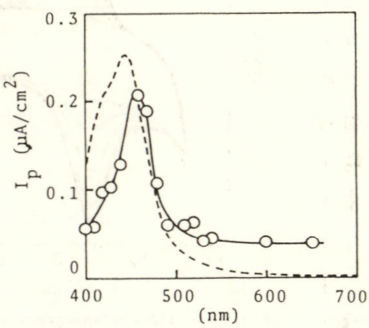


Fig.5 Action spectrum for photocurrent at PSSNa-$Ru(bpy)_3^{2+}$ coated carbon electrode in CH_3CN contng. MV^{2+} (0.1 N Et_4NClO_4).
----; Absorption spectrum of $Ru(bpy)_3^{2+}$ in CH_3CN.

電極調製について色々御指導頂きました農工大，小山昇氏に感謝致します。

文献)

1) K. Ghosh, T. G. Spiro, J. Am. Chem. Soc. 102, 5543 (1980).

2) N. Oyama, T. Shimomura, K. Shigehara, F. C. Anson, J. Electroanal. Chem. 112, 271 (1980).

D111

光フェントン反応(III)
量子収率 生成物分布に及ぼす溶液組成因子

東北大学薬学部 ○藤平正道、佐藤義治、長哲郎

〈目的〉 演者らは先に、O_2 共存下、半導体粉末懸濁液を光照射して生成する H_2O_2, HO・ラジカル, O_2^- などを利用した芳香族炭化水素の酸化反応について、主として光エネルギーの有効利用という立場から、合成化学反応としての可能性について報告した。[1,2] 特に水溶液中ではアノード反応中間体あるいはカソード反応生成物 H_2O_2 の分解反応によって生じるHO・ラジカルの高い反応性のために側鎖酸化物のみならずフェノール類が容易に得られることを明らかにした。これらの研究では主として半導体の種類やその処理法の量子収率あるいは生成物分布への影響について検討したが、この反応がいわゆるフェントン試薬(H_2O_2 + Fe^{2+} イオン)による酸化反応と類似していることから図1からも明らかなようにpHあるいは酸化剤など溶液組成因子によって、その収率ならびに生成物分布が著しく影響されることが期待された。したがって今回はトルエンを基質として、半導体は未処理の酸化チタン粉末を用いて、これらの溶液組成因子の収率および選択性に対する影響について詳細に検討した。

〈方法〉 酸化チタンは前回同様のレアメタリック社製99.99%アナターゼを用い、光照射は500W高圧水銀灯からの光を東芝UV-D35フィルターを通して行なった。反応生成物の定量および分布はガスクロマトグラフィーによった。

〈結果〉

pHの影響 H_2SO_4 またはNaOHを添加して水溶液のpHを変えた時のトルエンの光フェントン反応の生成物分布と量子収率を表1に示した。酸、塩基無添加時(pH = 7)は0.22%と量子収率が低く、しかもベンズアルデヒドとクレゾール(側鎖酸化物と芳香環ヒドロキシル化物)が同程度得られており、選択性が低い。一方硫酸添加によりpHを低下させると、低下とともに収率が向上しpH 1では1%以上で無添加時の5倍に達し、しかもベンズアルデヒドがほとんど選択的に得られた。アルカリ側でもpHの増大に伴なって収率が増大し、主としてビベンジルとベンズアルデヒドが得られた。酸性側の結果は、従来のフェントン試薬に

表1. EFFECT OF pH ON YIELDS FOR PHOTO-FENTON TYPE REACTION OF TOLUENE

Run no.	pH	Product/µmol[c] BzOH	PhCHO	o-Cr	m-Cr	p-Cr	BiBz	Dimer	CO_2	Total[d] µmol	Quantum[d] yield/%
1	1	3.8	418.2	—	—	—	18.7	—		459.4	1.14
2	1[a]	trace	234.3	—	—	—	—	—	trace	234.3	1.08
3	2[a]	trace	133.7	8.9	3.8	2.7	—	—		149.1	0.69
4	3	trace	84.2	7.5	3.7	1.7	4.7	1.4		106.5	0.26
5	4	—	27.0	31.3	20.2	10.3	11.0	5.4		110.8	0.28
6	7[b]	—	27.3	30.5	19.2	11.2	—	5.0	81.2	88.2	0.22
7	11	—	11.0	19.9	23.8	9.1	18.5	8.0		100.8	0.25
8	12	—	25.1	41.0	39.5	17.5	2.3	trace		127.7	0.32
9	13	trace	46.6	19.9	19.4	6.7	63.8	9.7		220.2	0.55
10	14	trace	58.5	1.5	0.6	0.3	106.0	0.5		272.9	0.68

a) With UV filter. b) Without H_2SO_4 and NaOH. c) BzOH = benzyl alcohol, PhCHO = benzaldehyde, Cr = cresol, BiBz = bibenzyl. d) Calculated by excluding dimer.

M. Fujihira, Y. Satoh, and T. Osa

よるトルエンの酸化反応を説明するために提唱されている反応機構（図1）と良く一致している。

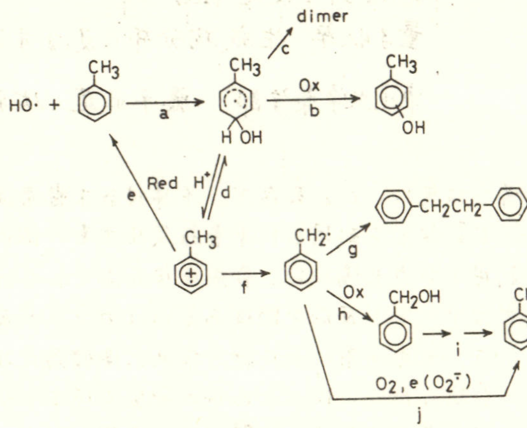


図1　酸素共存下におけるトルエンHO·ラジカルによるフェントン型酸化反応機構

酸化剤の効果　図1に示したように、Cu^{2+}あるいはFe^{3+}などの酸化剤を加えると芳香環にHO·ラジカルが攻撃して生じたヒドロキシシクロヘキサジエニル中間体が酸化され、側鎖酸化物に比較しクレゾール類の収率が向上することが期待される。特にdの平衡反応があるためpHの高い方がよりクレゾールへの選択性を上げると予想される。表2にはpH 1とpH 2でのトルエンの光フェントン反応へのCu^{2+}イオン濃度の影響を示した。いずれのpHにおいてもCu^{2+}の添加により収率は増大し最高は5％にも達した。またCu^{2+}の増加とともに予想通りベンズアルデヒド、ビベンジルに対し相対的にクレゾール類の収率が増大し、pH 2ではクレゾールの選択性は90％にも達した。またpH 1では、単に硫酸を加えただけでは得られなかったベンジルアルコールがCu^{2+}添加によりかなり生成している。これは図1に示したようにCu^{2+}無添加時には反応経路jによってベンジルラジカルからO_2または$O_2^{\cdot-}$により直接アルデヒドが得られるのに対し、Cu^{2+}共存下では競争的に経路hによりベンジルアルコールが生成したためと解釈できる。したがって、ベンズアルデヒドの収率増大もjにh，i経路が加わったとして解釈できる。

もっともpH 1で10mMのCu^{2+}添加によりビベンジルの収率が顕著に増加したので、酸化剤により反応eが抑えられたこともベンズアルデヒド収率向上の一因と考えられる。Cl^-添加は著しく収率を低下させることもわかった。

表2　EFFECT OF Cu^{2+} CONCENTRATOIN ON YIELD FOR PHOTO-FENTON TYPE REACTION OF TOLUENE[a)]

Run no.	pH	$[Cu^{2+}]$ mM	BzOH	PhCHO	o-Cr	m-Cr	p-Cr	BiBz	Total μmol	Quantum yield/%
			Product/μmol							
2	1	0	trace	234.3	—	—	—	—	234.3	1.08
11	1	10	182.4	315.3	trace	—	—	201.5	901.1	4.17
12	1	50	188.1	646.4	80.7	7.6		70.8	1064.4	4.93
13	1	200	186.8	540.4	130.8	54.7		19.0	950.3	4.40
14	1	500	141.9	206.8	133.0	73.7		8.8	573.0	2.65
3	2	0	trace	133.7	8.9	3.8	2.7	—	149.1	0.69
15	2	50	—	123.9	101.9	44.5	21.1	7.9	307.3	1.42
16	2	200	trace	111.3	208.2	89.7	67.5	—	476.7	2.21
17	2	500	—	24.5	120.9	57.1	50.2	—	252.7	1.17
18	2[b)]	200	—	60.5	165.9	90.0	65.4	—	381.8	1.77
19	2[c)]	200	—	—	—	—	—	—	0	0

a) All experiments were done with UV filter and pH of solutions were controlled by adding H_2SO_4 unless otherwise noted. M = mol dm^{-3}. b) 10 mM HCl aqueous solution. c) 3.4 M NaCl in 10 mM HCl aqueous solution.

文献

1) M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, Chem. Lett., 1981, 1053-1056.
2) M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, J. Electroanal. Chem. in press.

D112

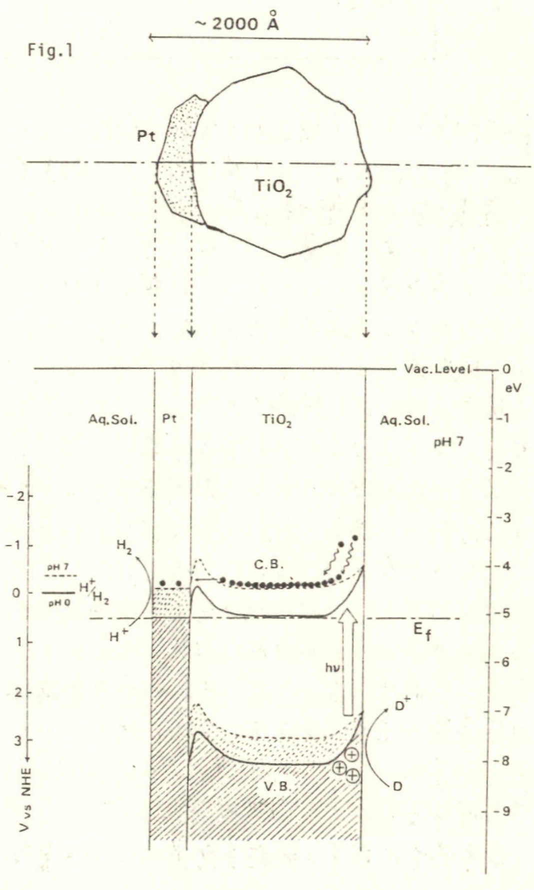
半導体微粒子による光触媒反応の特徴と水素発生のメカニズム

（分子科学研究所）○坂田忠良，川合知二，橋本和仁

序　我々は，半導体微粒子の光触媒活性がPtやRuO_2等の触媒担持により著しく増大し，水が完全分解されること，そして種々の有機物と水の反応により，効率のよい水素発生が可能となることを示した。TiO_2の場合，種々の金属触媒の担持により，水素発生効率が10～10^3倍増大する。このような著しい光触媒活性の原因を明らかにすることを目的とした。またこの光触媒反応を積極的にコントロールして，有機合成へ応用することが考えられる。その観点から炭水化物，アルコール類，有機酸の分解にともなう反応生成物の同定を行い，興味ある知見がえられたので報告する。

実験　光触媒として，TiO_2，WO_3，Fe_2O_3，MoS_2，CdS等種々の半導体の表面にPtを担持したものを主として用いた。水素発生のメカニズムの研究では，特にTiO_2/Ptをモデル光触媒として用いた。また種々の有機物を用いて光触媒反応の実験を行った。光源には500W Xeランプを用いた。生成ガスの分析・定量には四重極質量分析器（アネルバ，AGA-360）と高感度圧力計（データメトリックス社）を用いた。水溶液中の反応生成物の検出・同定にはスチームガスクロ（大倉電機）を用いた。

Fig.1



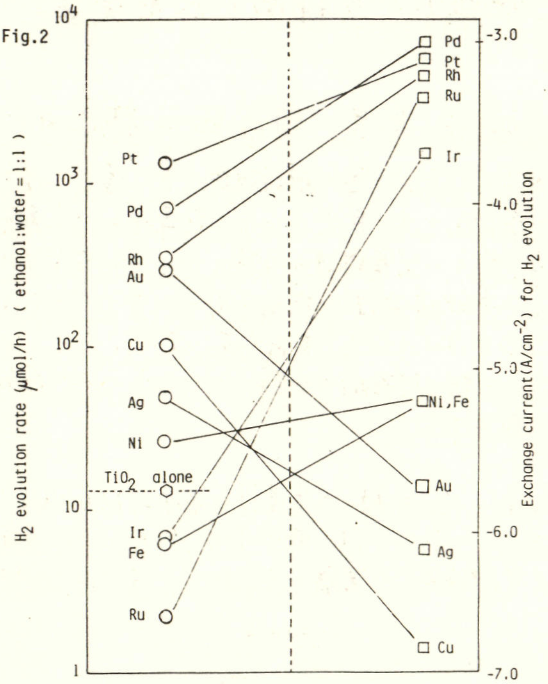
結果と考察

光触媒の光化学ダイオード模型

金属/半導体系の光化学的性質については1978年Nozikがすでに言及しており"Photochemical diode"という言葉を使っている。彼は金属とオーミック接触しているバルク半導体結晶について考えているが，金属担持の粉末半導体はまさにミクロなphotochemical diodeといってもよい。実際このようなモデルで微粒子光触媒の性質は基本的に説明できる。図1にTiO_2/Pt微粒子の中性水溶液中でのエネルギー構造を示す。この図を描くにあたっては，Ptの仕事関数5.6 eV，水溶液(pH7)のフェルミレベルは実測値，TiO_2のエネルギー

T.Sakata,T.Kawai and K.Hashimoto

Fig.2



構造には文献値を用いた．粉末光触媒を用いた光起電力測定の結果，この図で破線で示したように光起電力（アルコール系では −0.6 V のため Pt のフェルミレベルが上に移動し，水素発生が可能になることがわかった。

種々の金属の担持効果

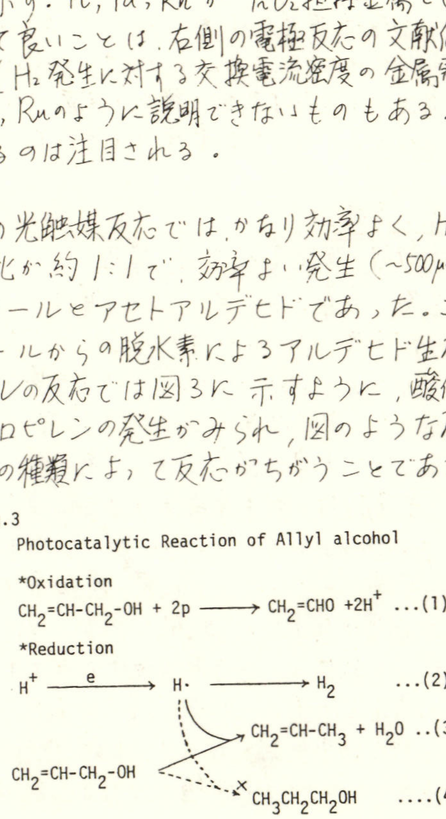
上述のモデルに立てば，n型半導体/金属系では酸化反応は半導体表面で，還元反応は金属側で起ることがわかる。しかし，水素発生が，担持金属の種類に依存することから，水素発生に対する触媒効果の重要性が考えられる。図2の左側には，種々の金属を TiO_2 に対し 3mol% 担持したときの H_2 の発生速度（エタノール：水 = 1：1 からの）の金属依存性を示す．Pt，Pd，Rh が TiO_2 担持金属として良いことは，右側の電極反応の文献値（H_2 発生に対する交換電流密度の金属電極依存性）から予期される挙動と合致するが，Ir，Ru のように説明できないものもある．また Cu，Ag，Au のような I 族金属がよい効果を与えるのは注目される．

有機物の光触媒反応の例

グルコース，乳酸，ピルビン酸，グリセリン等の光触媒反応では，かなり効率よく，H_2，CO_2 が発生する。たとえば，乳酸では H_2 と CO_2 の比が約 1:1 で，効率よい発生（~500 μmol/h）がみられる。水溶液中に見いだされるものはエタノールとアセトアルデヒドであった。これは脱炭酸によって生じたエタノールと，エタノールからの脱水素によるアルデヒド生成を仮定するとよく説明される。アリルアルコールの反応では図3に示すように，酸化反応ではアクロレインの生成，還元では，H_2 とプロピレンの発生がみられ，図のような反応スキームで説明される。興味あるのは，光触媒の種類によって反応がちがうことである。TiO_2/Pt の場合，H_2 とプロピレンは同じくらいの量発生するが，MoS_2/Pt，WS_2/Pt ではプロピレンのみで H_2 の発生量は無視できるほど少い。また(4)の反応は起らないようである。これは，主として，それぞれの半導体の伝導帯の位置に関係するものと考えられるが，いずれにせよ，光触媒による反応の制御を示唆するものとして興味深い。

Fig.3

Photocatalytic Reaction of Allyl alcohol



水素発生に対する微粒子効果についても報告ある

D113

パルスレーザーを用いた半導体光触媒反応の動的研究

分子科学研 ○橋本和仁，川合知二，坂田忠良

〈序〉 光化学反応による水からの水素発生や炭酸ガス固定等は太陽エネルギー変換の問題と関連して数多くの研究がなされている。我々は以前から水と有機物との光触媒反応による水素発生を研究しているが、これらはフラスコ中に種々の反応物を入れ、一定時間定常光を照射後に質量分析計，ガスクロマトグラフによる生成物の分析という手法を用いている。この様な方法では反応機構を明らかにすることは，ほとんど不可能であると考えられる。又、より効率の良い光触媒の開発の為にも光触媒反応自体のより精密な研究が必要と考えられる。そこで本研究では超高真空容器中に光触媒を入れ，パルス分子線により反応物質を噴射することにより単純な系を作り出し、パルスレーザーを励起光源として用いて質量分析器で反応を時間分解して追い，光触媒反応の動的挙動を調べることを目標とした。現在はまだ予備的段階であるが，この方法は表面反応研究という観点からも有効な手段と考えられる。

〈実験〉 半導体単結晶あるいはその単結晶上に同種の半導体粉末を吸着させ（本報告では主として TiO_2 単結晶上に Pt / TiO_2 粉末）超高真空容器（10^{-8}-10^{-9} torr）中に入れた。気体状の水，アルコール等をパルス分子線にしてその半導体上に噴射し、それに同期させてナノ秒パルスレーザー（N_2 レーザー，Nd-YAG レーザー）を照射した。反応生成物は時間分解しながら質量分析器（QMS）で追跡し、トランジェントメモリーで積算後信号を得た。

〈結果と考察〉 (1) TiO_2 からの吸着 H_2O，CO_2 の脱離　TiO_2 表面に化学吸着している H_2O, CO_2 の系に N_2 レーザーを照射すると吸着分子の脱離に伴う応答が得られる。この光強度依存性を調べると H_2O で2次，CO_2 で4次であった。又，応答信号は (a) 半導体表面での各分子のボルツマン分布，(b) 表面滞在時間は観測時間に比べ非常に短いという2つの仮定の上によく説明された。このような解析により飛来する分子集団の〈温度〉が決定できる。この温度は分子の種類により異

FIG. 1　BLOCK DIAGRAM

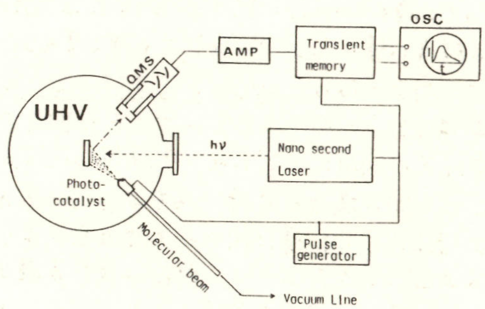
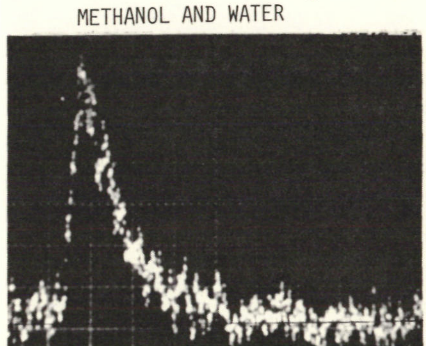


FIG. 2 TIME OF FLIGHT OF CH_3CHO FROM METHANOL AND WATER



はしもと　かずひと，　かわい　ともじ，　さかた　ただよし

なっていた。これらの事実から表面全体の熱平衡以前にそれぞれの吸着サイトで局所的な熱平衡が達成されているものと考えられる。 <u>(2) Pt/TiO_2 粉末上での水とアルコールの反応</u>

水とメタノール、又は水とエタノールを光触媒上に噴射後紫外レーザー光を照射すると表1に示した様なmass信号が得られた。各々の分子でTOF応答が異なることから表に記した反応生成物が得られていると考えられる。これらの反応は定常光実験で予測していた光触媒反応すなわちメタノールと水の場合は以下の素反応 (a) $CH_3OH + p^+ \xrightarrow{h\nu} CH_3O\cdot + H^+$ (b) $CH_3O\cdot + p^+ \xrightarrow{h\nu} \underline{HCHO} + H^+$ (c) $HCHO + p^+ \xrightarrow{h\nu} HCHO^{+\cdot}$ (d) $HCHO^{+\cdot} + H_2O + p^+ \xrightarrow{h\nu} \underline{HCOOH} + 2H^+$ (e) $HCOOH + p^+ \xrightarrow{h\nu} HCOO\cdot + p^+$ (f) $HCOO\cdot + p^+ \xrightarrow{h\nu} \underline{CO_2} + H^+$ が起こりその中間体が直接的に観測されこいると考えられる。しかし、溶液系での定常光実験ではこの反応は非常に効率良く起こっている(量子収率 ≳50%)のに対し、本実験系では、予想よりかなり低い反応効率である。この原因は種々考えられるが、高真空下での実験の場合反応物濃度が小さい為に反応の効率が悪くなる，触媒表面での中間体の移動効率が悪いこと等が主に効いていると予想される。又、定常光実験では効率良く得られた水素が現在ほとんど観測されない。これは光触媒表面特に白金上に吸蔵されている為と考えている。事実紫外光照射後赤外光レーザーを照射すると $m/e = 2$ の信号が観測される。一方、初めから赤外光レーザーを用いた場合も同様の生成物が得られた。これは多光子的に光触媒あるいは表面吸着種が励起され高い励起状態やイオン種からの反応が起きているのと表面温度が著しく上昇し熱反応が起きこいる為と考えられる。この様な現象は紫外光レーザー励起でも強く集光した時みられる。この時光強度依存性は集光前とくらべて高次となる。 <u>(3) Pt/TiO_2 粉末上での水と砂糖の反応</u> Pt/TiO_2 上に水と砂糖を吸着させ、紫外光レーザー、赤外光レーザーを照射した所、水の他、水素、一酸化炭素の信号を得た。赤外光の場合に CO 生成の光強度依存性を測定したところ、約10次という高い値を得た。これも(2)の場合と同様に多光子反応と表面温度上昇による熱反応の結果と考えられる。又、表2に示した様に用いる光源波長により反応生成物の相対強度が異なっていた。

以上述べてきたように、現在はまだ基礎的な実験の段階であるが、高真空下、パルス光励起の方法では定常光実験ではわからない光触媒反応の動的過程、触媒表面での吸着状態等を調べることが可能であることを予想させる。この様な基礎研究を従来の定常光実験とうまく組み合わせていくことは効率の良い光触媒や、反応系を見出す為に有用と考えられる。

TABLE 1 PHOTO-PRODUCTS FROM ALCOHOL AND WATER WITH Pt/TiO_2

$H_2O + CH_3OH$		$H_2O + C_2H_5OH$	
Molecule	m/e	Molecule	m/e
H_2O	17, 18	H_2O	17, 18
CH_3OH	31, 32	C_2H_5OH	45, 46
HCHO	29, 30	CH_3CHO	43, 44
HCOOH	45, 46	CH_3COOH	59, 60
CO_2	44	CO_2	44

TABLE 2 RELATIVE INTENSITY OF PHOTO-PRODUCTS

<u>Product from sugar (NaOH) on TiO_2/Pt</u>

	1.06μ(33mJ)		355nm(3.3mJ)
H_2	10	=	10
H_2O	3	<	35
Na(not Na^+)	6	<	15
CO	100	>	45

$(\text{HCOH}) \longrightarrow H_2 + CO$ IR

D114 H$_2$PC－PVK膜の光起電力特性

都立大 工 ○志村美知子 馬場英夫

1 緒言

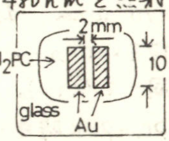
前報[1]に引き続いて有機半導体による太陽電池の研究の一環として，メタルフリー・フタロシアニン――ポリビニルカルバゾール膜（以下H$_2$PC－PVK膜と略す）の光起電力特性について報告する。ここではサンドイッチセルの構造をNESA/H$_2$PC-PVK/Auとし，仕事関数差の少ない状況でのH$_2$PC－PVK膜の挙動について述べる。

2 実験

<u>H$_2$PC-PVKサンドイッチセルの作製</u>：H$_2$PCはEastman Kodak製のものを，そのまま，または濃硫酸からの再結晶法により精製したものを用いた。H$_2$PC－PVK膜は，H$_2$PC 230 mg，PVK 345 mgから成るスラリー液をNESAガラス（松崎真空製 SnO_2，$N_D \approx 2\times10^{19}\ cm^{-3}$）上に塗布し室温で一昼夜真空乾燥させて作製した。Au電極はスパッタリング（6 min）によって作製した（膜厚：約300 Å）。

<u>photovoltage，整流特性等の測定</u>：O_2，湿気の影響を先ず無視する必要上，サンドイッチセルを真空容器内に入れて測定した。V_{oc}，I の測定はエレクトロメーター（タケダ理研 TR-8651）によった。光源は500 Wキセノン灯でY-48によりλ>480 nmを照射した。

<u>表面抵抗，photoconductivityの測定</u>：ガラス板上にH$_2$PC－PVK膜を作製し，右図のようにAu極を2mm間隔でとりつけ，この間に直流電圧を印加し，I をエレクトロメーターで測定した。真空容器内。



<u>ESR測定</u>：H$_2$PC-PVK膜，H$_2$PC粉末について室温状態で測定した。

3 結果

H$_2$PCは，濃硫酸からの再結晶により結晶形が変化し，色も緑味を帯びた青が青色に変化した。しかし溶媒に溶かした状態では吸収スペクトルは一致した。一方，IR（KBr法）からは粗H$_2$PC側にわずかの不純物が検出された。

Fig. 1，2は，λ>480nm光照射時のセルのV_{oc}の変化を示している。ここで符号はAu極を基準とした時のNESA極の電位となっている。精製H$_2$PCを用いた場合には，光照射により約200 mVの正側への電位シフトが起こりphotovoltage

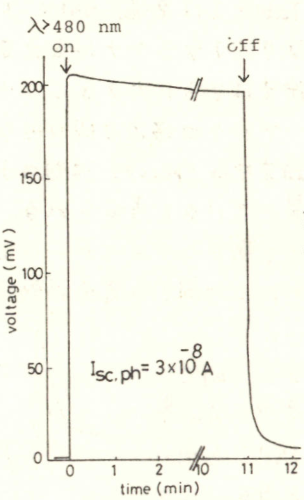


Fig. 1 精製H$_2$PCセルにおける光照射時のV_{oc}の変化 Au側光照射

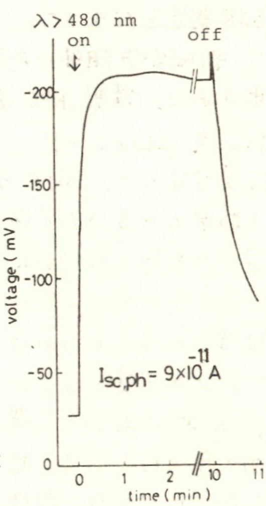


Fig. 2 粗H$_2$PCセルにおける光照射時のV_{oc}の変化 NESA側光照射

を発生している。一方，粗H_2PCを用いた場合には負側へ約180mVの電位シフトを起こしてphotovoltageを発生している。なお，光照射面は前者ではAu極，後者ではNESA極とした場合にそれぞれ大きな効果がみられた。図中に示したように$I_{sc,ph}$は精製H_2PCセルにおいて大きな値が得られた。

Fig.3，4はセルの整流特性を示している。整流性は精製H_2PCを用いたセルで顕著で，λ>480nm光照射時の光電流は−6Vで約6μA得られている。一方，粗H_2PCを用いたセルでは正分極の際にも負分極の際にも順方向的な挙動を示した。ただしオーム則には従わない。光電流は精製H_2PCセルの約1/1000であった。H_2PC−PVK膜の抵抗（ただし表面抵抗）は，精製H_2PCを用いた場合には約$5\times10^{10}\ \Omega\cdot cm$，粗$H_2PC$を用いた場合には約$5\times10^{11}\ \Omega\cdot cm$であった（ただし膜厚は同一でない）。

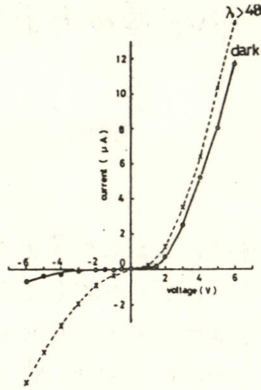


Fig.3. 精製H_2PCセルのV−I特性
横軸：NESA極の電位
たて軸：μA

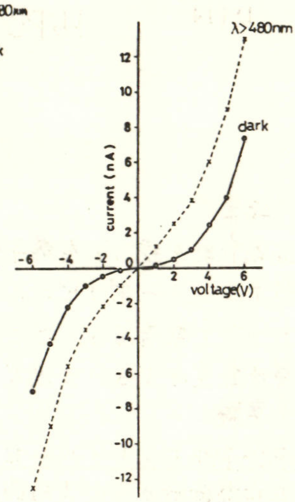


Fig.4，粗H_2PCセルのV−I特性
横軸：NESA極の電位
たて軸：nA

Table 1

	H_2PC powder	pur.H_2PC powder	H_2PC-PVK film	pur.H_2PC-PVK film
g value	2.002	2.002	2.002_1	2.002_3
ΔH_{msl}	5.5 G	2.5 G	5.5 G	4.4 G

H_2PC−PVK膜中でのキャリヤーの状態を検討するためにESR測定を行なった。Table 1は室温，dark下での結果で，粗H_2PC粉末自体がかなり大きなシグナルを示すことが見出された。精製H_2PC粉末はさらに大きなシグナルを示した。g value，ΔH ，マイクロ波出力依存性などの結果を総合すると，H_2PC粉末中のspeciesは粗のままの状態と精製したものとでは異っていると考えられる。PVKと混合した状態ではdark下で新たなキャリヤーの生成はないと考えられる。したがってこの間での電荷移動錯体の形成はほとんど考えられない。

以上の結果をまとめると，H_2PC−PVK膜は脱気した環境中でAu界面で整流性を示す。粗H_2PCを用いた場合にはかなり複雑となる。このため今後抵抗を下げるために添加剤を加える時にはこの点を考慮しなければならない。

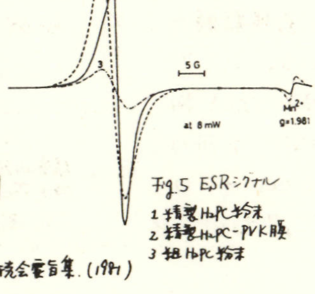
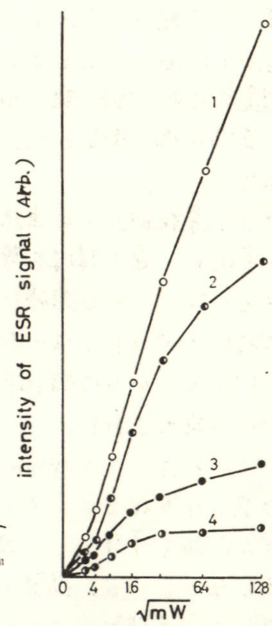


Fig.5 ESRシグナル
1 精製H_2PC粉末
2 精製H_2PC−PVK膜
3 粗H_2PC粉末



.6，ESR強度のマイクロ波出力依存性
1：精製H_2PC粉末，2：精製H_2PC−PVK膜
3：粗H_2PC粉末，4：粗H_2PC−PVK膜

1) 電子デバイス，新・省エネルギー合同研究会要旨集.(1981)

D115

ポリバナジン酸イオンの光電気化学

東工大 資源化学研究所　　山瀬 利博　　梶 正史

1. 序論

これまで、Mo, Wなどのポリ酸イオンの光ガルバニー効果を調べてきた[1]。これらのポリ酸イオンは、光反応により水を電子供与体とした光酸化還元反応（ $H_2O \longrightarrow \cdot OH$ ）を起こし、その結果生ずる還元ポリ酸イオン Mo^{V} あるいは W^{V} は、電気化学的に H^+ を還元し、H_2 発生を可能にすることを示してきた[2]。Mo, Wなどのポリ酸イオンは、その光吸収域が紫外域に限られるため、太陽エネルギーを用いた水の光分解の立場からは、可視部に吸収を示すポリ酸イオンを用いることが望ましい。以上の観点から、可視部に光吸収域を示すポリバナジン酸(Ⅴ)イオンに注目し、まず $Na_4CoV_{10}O_{28}$ についてその光電気化学的性質を調べることにした。

2. 実験

光電流測定は、通常のポテンショスタット法により行い、作用電極として白金円板（ $\phi = 5$ mm ）、対極として白金線を用い、電位は、SCE電極に対する値で表わした。照射光は、500 W水銀ランプからの 313, 365, 436 nm の各単色光をフィルターとの組み合わせでそれぞれ取り出して照射した。試料溶液の吸収スペクトルは、0.1 mm セルを用いて行い，光量測定は、トリオキザレート鉄塩による方法で行った。（ 313 nm, 3.1×10^{-4} E/l·min ; 365 nm, 1.3×10^{-3} E/l·min ; 436 nm, 6.9×10^{-4} E/l·min ）

溶液の pH 調製は、$HClO_4$, NaOHにより行った。

3. 結果と考察

図1に、pH 8.5 における試料溶液の吸収スペクトルと、アノード光電流作用スペクトル（ $U_{SCE} = 0.4V$ ）を示す。図から明らかなように，pH 8.5 において光吸収スペクトルと光電流作用スペクトルは、よい対応性を示し光ガルバニー効果は，pH 8.5 の溶液種の光吸収に基づいていることが明らかとなった。しかしながら，得られたアノード光電流値は，いずれも 3.5 μA / cm² 以下と小さい。

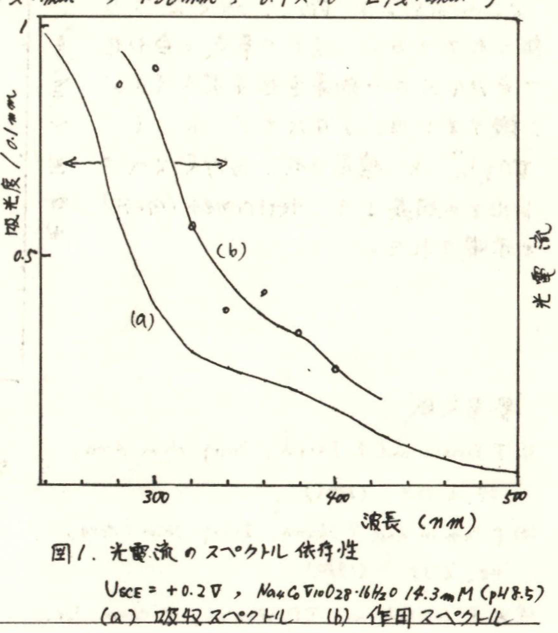


図1. 光電流のスペクトル依存性

$U_{SCE} = +0.2V$, $Na_4CoV_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ 14.3 mM (pH 8.5)
(a) 吸収スペクトル　(b) 作用スペクトル

図2に Ar 及び O_2 パージすることにより

T. Yamase , M. Kaji

得られた光電流の電位依存性を示す。また，アノード光電流（$U_{SCE}=+0.4V$）の光強度依存性は、313，365，436 nm光いずれのものについても一次の関係が認められた。以上のことより光反応により生じたV^{IV}がアノード光電流に関与し，V^{IV}はO_2にquenchingされることが判明した。

アノード光電流（$U_{SCE}=+0.4V$）の溶液pH依存性を図3に示した。図3から明らかなように，バナジン酸イオンの光励起によるアノード光電流はpH 8～9付近に極大値を示し，pH >9では急激にその値は減少する。一方，バナジン酸イオンは，溶液のpHにより溶液種が著しく変化することが知られている。[3] 即ち，$(HVO_4)^{2-}$，$(V_2O_7)^{4-}$（pH 14～11.9）；$(HV_2O_7)^{3-}$（pH 11.9～9.5）；$(VO_3)_n^{n-}$（pH <9.5）；$(V_{10}O_{28})^{6-}$，$(HV_{10}O_{28})^{5-}$，$(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$（pH 2.2～6.5）；VO_2^+（pH <2）が知られている。以上の事実と合わせて光ガルバニー効果を示すポリバナジン酸イオンは，メタバナデート（$(VO_3)_n^{n-}$）と推定され，NMRスペクトルとの結果よりtetramer（n=4）と示唆された。

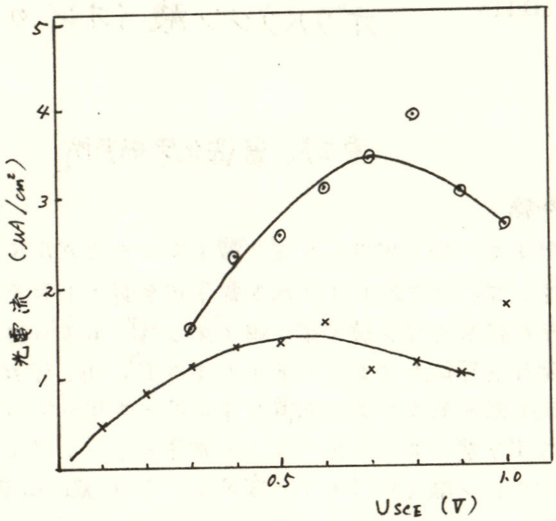


図2. 光電流のO_2パージによる影響

pH 5.5　$Na_4CoV_{10}O_{28}\cdot16H_2O$　1.43 mM

⊙⊙ Arパージ　×× O_2パージ

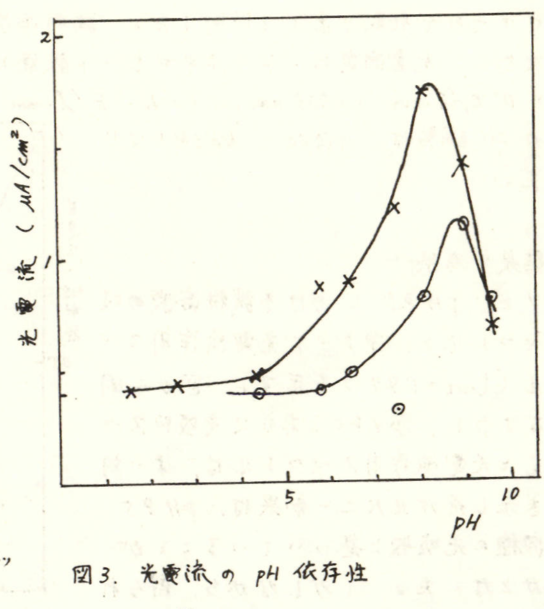


図3. 光電流のpH依存性

$U_{SCE}=+0.4V$　$Na_4CoV_{10}O_{28}\cdot16H_2O$　0.7 mM

×× 313 nm，⊙⊙ 365 nm

参考文献

(1) T. Yamase and T. Ikawa, Inorg. chim. Acta., 37, L529 (1979)

(2) T. Yamase and T. Ikawa, Inorg. Chim. Acta., 45, L55 (1980)

(3) W. P. Griffith and T.D. Wickins, J. Chem. Soc., (A), 1087 (1966)

D116

極性溶媒中の準自由電子および溶媒和電子のエネルギー準位

東京工業大学 工学部　　播磨 裕，青柳茂

［目的］ 溶液中への光電子放射の実験は主に水を溶媒として行なわれてきており，研究として Φ_2－電位の測定，零電荷点の決定，特異吸着の調査，溶液内化学反応への応用など興味深いものがある。一方，Brodsky and Gurevich の式[1]を用いて光電流を電位に対してプロットすると直線となり，光電流が 0 になるようなしきい値 φ_0 が存在し，光波長一定のもとでこの値は電極の材質，支持電解質や電子捕捉剤（scavenger）の種類に依存しないことが知られている。したがって，この φ_0 と金属－溶液間の Volta 電位差等から決定されるエネルギー値は液体としての水の属性であり，具体的には電子と水との相互作用の強さを反映するものと考えられる。しかしながら，水中で局在化した電子すなわち水和電子 e_{aq}^- の "real" solvation energy ${}^{g}\Delta^{s}\alpha(e_s^-) = -1.71\ eV$ と比してその値は約 0.5 eV 程大きく，したがって未だ局在化していない電子（準自由電子）に対応するものであろうと推測されている。[2] 本研究は光電子放射の実験から決定されるエネルギーが水以外の極性溶媒においても準自由電子に対応するものなのか，もしそうであればこのようなエネルギー状態にある電子はどのような物理的状況にあるのかを明らかにすることを目的としている。水の中での議論は "real" な量を用いて行なわれてきている。すなわち気－液界面の電位差 χ による寄与 $-F\chi$ を含む。しかし，種々の溶媒中での電子のエネルギーを比較する際には χ の効果を含まない "chemical" な量の使用が望ましい。したがって本発表では φ_0 から準自由電子の "chemical" なエネルギー V_0 を求める式および標準電位 $E^\circ(e_s^-)$ から溶媒和電子の "chemical" solvation energy ${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-)$ を求める式を提出し，更にこれらの式を用いて φ_0 および $E^\circ(e_s^-)$ の実測値から計算した種々の極性溶媒中での V_0 および ${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-)$ の値を報告する。

［方法］ 500 W 超高圧水銀燈からフィルターを通して取り出した 365 nm（$h\nu = 3.40\ eV$）の波長の単色光を光源とした。作用電極には吊り下げ水銀滴電極を用い，5 mV s^{-1} で電位を掃査しつつ光チョッパーの周波数（10 Hz）に同期した光電流をロックインアンプで取り出し X－Y レコーダーで記録した。支持電解質には高純度の過塩素酸テトラブチルアンモニウム（TBAP），$NaClO_4$，KI または LiCl を用い，電解セル中で真空乾燥して使用した。高純度アルゴンにより溶媒の脱酸素を行なった。scavenger には n－ブチルブロマイド（BuBr）を用いた。特に指定のない限り測定は常温で行なった。

［結果］ 溶媒に独立に一定の電位を与える参照電極（SIRE）として R^+/R^-，フェロセン/フェリシニウム等が知られている。このような SIRE の一つを用いれば V_0，${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-)$ を計算することができる。ここでは SIRE として R^+/R^- 系を用いた場合の式を挙げる。[3]

(1) $$V_0 = -F\left[\varphi_0 - h\nu/F - E^\circ(R^+/R^-)\right] - \tfrac{1}{2}(A + I)$$

(2) $${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-) = -F\left[E^\circ(e_s^-) - E^\circ(R^+/R^-)\right] + NRT\left[\ln(2\pi mkT/h^2)^{3/2} + \ln\frac{2}{N}\right] - \tfrac{1}{2}(A + I)$$

ここで A および I はそれぞれ中性分子 R の電子親和力およびイオン化ポテンシャルである。

Y. Harima, S. Aoyagui

Fig. 1にメチルアミン(−50°C)中での実験結果の一例を示す。BuBrを含まない溶液中では微量の不純物(H_2O等)がscavengerの役割を果たしているものと思われるがBuBrを加えた場合と同様に$i_p^{0.4}$ vs. Eプロットは良い直線性を示し、共に$\varphi_0 = -0.07$ Vを与えた。$E^\circ(Fe(bpy)_3^+/Fe(bpy)_3^-) = -1.21$ V, $(A+I)_{Fe(bpy)_3} = 5.76$ eVから(1)式より$V_0 = -0.60$ eVが得られた。Table 1にこのようにして求めたV_0および${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-)$の値を示す。水の場合と同様に$V_0$はいずれも${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-)$より大きく、溶媒によって0.3〜0.7 eVの差があることが分かる。Table 2はV_0だけが求められる溶媒についての結果を整理したものである。SIREとしてビスビフェニルクロム(I/0)を用いた。メタノールの例が示すようにV_0値の電解質の種類およびscavengerの濃度への依存性は無視できる程度であった。Table 1, 2のV_0値と溶媒のいろいろな物性(誘電率, ドナー数, 屈折率, 密度等)との相関性を見出すことはできなかった。しかしながらアルコール, ニトリルで見られるようにアルキル基の増加と共にV_0値が規則的に増大する傾向が観測された。一方, エチレングリコールのV_0値は真空のエネルギー準位に近く、またベンジルアルコールの値は一連のアルコール類の中で最も小さい。このような, 溶媒によるV_0値の相違が溶媒のどのような物性と関連しているのかは今後の課題として残る。

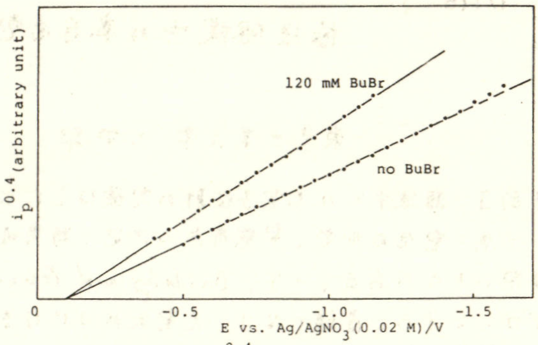


Fig. 1. Dependence of $i_p^{0.4}$ on E in methylamine solutions containing 0.5 M KI.

Table 1

Solvent	Temp./°C	Electrolyte	Scavenger	V_0/eV	${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-)$/eV
H_2O	25	KCl etc.	N_2O or H^+	$-1.2^{*,a}$	$-1.71^{*,b}$
NH_3	−55	KI(0.1 M)	BuCl(60 mM)	-1.29^{c}	-1.58^{c}
CH_3NH_2	−50	KI(0.5 M)	BuBr(120 mM)	−0.60	−1.26
$CH_3CH_2NH_2$	−50	LiCl(0.3 M)	———	———	−1.23
HMPA	5	$NaClO_4$(0.2 M)	N_2O(satd.)	-0.80^{d}	-1.27^{e}

[*] $V_0 - F\chi$ or ${}^{g}\Delta^{s}\mu(e_s^-) - F\chi$, where χ is the surface potential of water.
[a] Average of literature values.
[b] J. Jortner and R.M. Noyes, J. Phys. Chem., 70, 770 (1966).
[c] Originally given by K. Itaya et al. in Chem. Phys. Letters, 63, 411 (1979), and corrected by us.
[d] Calculated from the data of K. Yamashita and H. Imai in Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 1066 (1977).
[e] Calculated from the standard potential value of e_s^- in HMPA reported by Y. Kanzaki and S. Aoyagui in J. Electroanal. Chem., 36, 297 (1973).

Table 2

Solvent	Electrolyte[a]	Scavenger[b]	V_0/eV
CH_3OH	TBAP	BuBr	−0.48
	$NaClO_4$	BuBr(6∿600 mM)	−0.45∿−0.52
CH_3CH_2OH	TBAP	BuBr	−0.43
$CH_3CH_2CH_2OH$	TBAP	BuBr	−0.38
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	TBAP(satd.)	BuBr	−0.33
Ethylene glycol	$NaClO_4$	BuBr	−0.11
Benzyl alcohol	TBAP	BuBr	−0.81
CH_3CN	TBAP	none	−0.62
		BuBr	−0.62
CH_3CH_2CN	TBAP	none	−0.46
		BuBr	−0.49
DMF	$NaClO_4$	BuBr	−0.59
PC	$NaClO_4$	none	−0.34
		BuBr	−0.38
DMSO	$NaClO_4$	none	−0.39

[a] 0.2 M, unless otherwise noted.
[b] 60 mM, unless otherwise noted.

1) A.M. Brodsky and Yu.Ya. Gurevich, Soviet Physics JETP, 27, 114 (1968).

2) R.R. Dogonadze, L.I. Krishtalik and Yu.V. Pleskov, Elektrokhimiya, 10, 507 (1974).

3) Y. Harima and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., in press.

D201

n型ガリウムヒ素電極の光分解挙動に関する速度論的解析

東大工学部　　中林誠一郎，藤嶋昭，本多健一

目的　最近、光電極反応は、水溶液系のみならず各種の非水溶液系で構成される場合が多い。今回は、その光分解反応が6 hole過程で進行し、カチオン－カチオンの分解物が生じるn型ガリウムヒ素電極につき、その分解反応速度の溶媒依存性について調べた。

実験　実験には、n型ガリウムヒ素単結晶電極を用いた。各測定に先だち、表面処理として $H_2O/H_2SO_4/H_2O_2$ 1:3:1 の溶液でEtchingを行った。電解液は、所定の方法によって脱水精製した溶媒に、支持塩としてあらかじめ乾燥させたTBAPを加える事により調製した。脱気は、実験に応じて、F.P.T-Cycles 或いは、乾燥窒素ガスをバブラーを通じて通気する事によって行なった。

結果

図1には、酸化還元剤を含まない条件で測定したn型ガリウムヒ素電極の光電流のOnset-Potentialと溶媒の極性パラメーターとの相関を示した。ここで、各電極電位は、各溶液中で測定したFerrocene/Ferricinium coupleの電位を基準に示してある。また図中、εは溶媒の比誘電率であり、DNは溶媒のドナー数である。

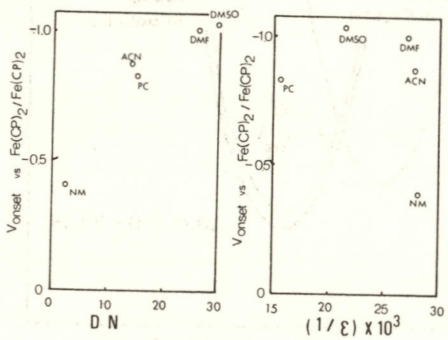


図1，n型ガリウムヒ素電極の光電流ONSET Potentialと溶媒パラメーターの関係．

図2には、回転リングディスク電極を用いて、n型ガリウムヒ素電極の分解速度定数を求めた実験の結果を示した。溶液中には、還元剤としてフェロセンを所定量加え、半導体ディスク上での反応を、ディスク電流、および、生成フェリシニウムイオンの再還元に対応するリング電流量から調べた。

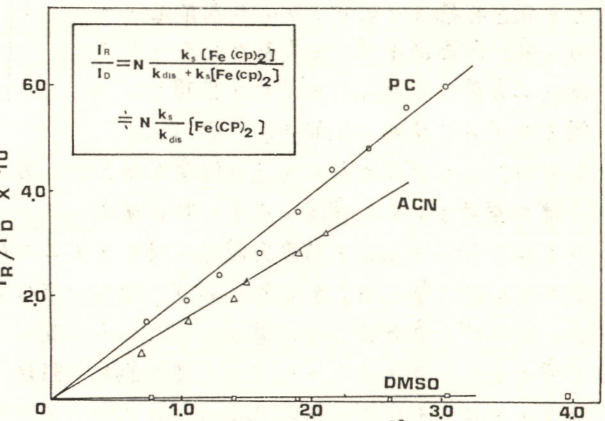


図2，回転リングディスク電極法による分解速度定数の見積り．

図中に示したように、n型ガリウムヒ素電極の分解速度定数（k_{diss}）は、各直線の傾きから近似的に求めることができる。　ここで、光励起状態のn型ガリウムヒ素電極と、フェロセンとの間の電子移動速度定数（k_s）をMarcusの式を用いて見積り、k_{diss}

S. Nakabayashi,　A. Fujishima,　K. Honda

の値を求め，溶媒のドナー数に関してプロットして、図3のような結果を得た。

【考察】 この実験のように，n型半導体電極の分解生成物がイオンであるような場合には，それぞれの生成イオンと溶媒との相互作用が，反応生成系の自由エネルギーを規定するものと考えられる。

図1の実験では，電極の分解反応のみが起こり，その結果から，溶媒のドナー数が大きい程この反応の自由エネルギー変化が大きい事が示唆される。これは，n型ガリウム砒素電極の分解生成物が、Ga^{3+}，As^{3+}の陽イオンであるので，これらの陽イオンと溶媒との相互作用は，誘電的なものよりも，むしろDonor−Acceptor的な相互作用が支配的である事を示している。

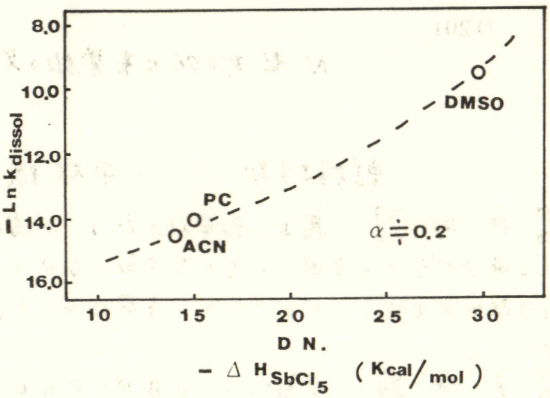


図3．各溶媒中に於けるn型ガリウム砒素電極の分解速度定数と溶媒のドナー数の関係

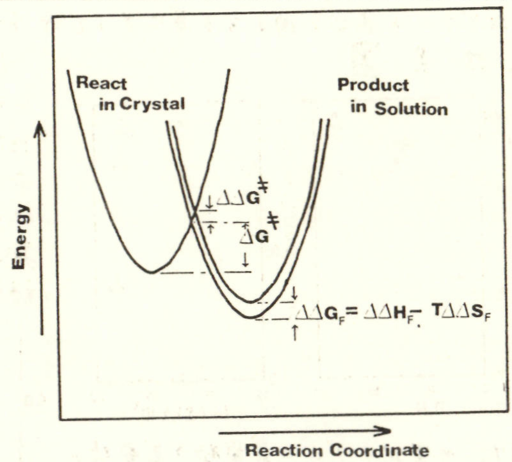


図4．n型ガリウム砒素電極の分解反応に関する反応座標

一方、図2の実験で用いたフェロセンは，典型的な外圏型の電子移動反応を行ない，その速度定数は，溶媒の誘電的な性質を考慮したMarcusの式より求めた値によく一致する事が知られている*。そこで，フェロセンと光励起状態のn型ガリウム砒素電極との間の電子移動速度 k_s を両者のエネルギー関係を考慮して，Marcusの式から見積り，図2の式より電極の分解速度定数 k_{diss} を求めることができる。以上の結果を図3の様に整理すると，溶媒のドナー数が増加するにつれ，k_{diss} も指数関数的に増大することがわかる。これは，溶媒のドナー数がエンタルピー量である事を考えれば、図4に示すように，この分解反応の終状態の自由エネルギーが、各溶媒ごとに異なり，これらの間のエンタルピー差が溶媒のドナー数に応じて変化すると考えることによって速度論的に解釈する事ができる。さらに，この反応の活性化自由エネルギーを、Polanyiの近似によって，反応の自由エネルギー変化に線型であると仮定すれば，見かけ上の非対称パラメーターとして 0.2の値が得られる。

以上見てきたように，n型ガリウム砒素電極の光分解反応速度は，溶媒のドナー数によって比較的単純に変化する事がわかったが、これは，n型ガリウム砒素電極の分解生成物がカチオン、カチオンの組み合わせであるところから、生成系の自由エネルギーが、溶媒のドナー性の指標であるドナー数に強く支配される結果と考えることができるだろう。

* M. Sharp et al J. Electroanal Chem 109 271 (1980)

D202　p-GaP光電極によるCO_2の光電気化学還元

名古屋工業大学　伊藤　要，○太田宗司，飯田貴也，池田章一郎

1. 目的　光照射したp型GaP光電極上での炭酸ガスの電解還元生成物として，ギ酸，ホルムアルデヒド，メタノールが得られたとHalmannにより報告されている。また最近，田村らは電解液（0.1M Li_2CO_3水溶液）にクラウンエーテルを添加すると，生成効率が増加することを報告している。これらは光合成のシュミレーションとしても非常に興味深く，また当研究室で従来から研究している炭酸ガスの電解還元の一つの方法としても検討に値する。

2. 方法　p型GaP光電極は，p-GaP単結晶ウェハー（住友電工製）から約1㎠の大きさに切り出して，次のようにして調整した。先づそのウェハーの片面に金を蒸着し，500℃で10分間加熱後，銀ペーストでリードをとった。電極の周囲は埋め込み用エポキシ樹脂で固定し絶縁した。GaP作動面はHNO_3：HCl＝1：1で2分間エッチングを行なった。電解液としては0.1M Li_2CO_3, 0.1M Li_2CO_3＋0.1M 15-Crown-5, 0.1M $(C_2H_5)_4NClO_4$；TEAP, 0.1M $(n-C_4H_9)_4NBr$；TBABr, 0.1M $(C_2H_5)_4NBr$；TEABr を用い，炭酸ガスおよび窒素ガスは10 ml/minの速度でバブリングした。対極には白金を用いた。電解セルはカソード液（5 ml，アノード液は10 ml）を出来るだけ少量で実験できるように，特別に設計した石英ガラス窓つきテフロン製セルであり，カソード室とアノード室はカチオン交換膜で仕切られている。光源は300Wキセノンランプを使用した。生成物の分析は高速液体クロマトグラフィーで行ない，検出器はフレネル型示差屈折計と，紫外可視分光光度計（波長225nm）を用い，カラム充填剤としては，Shodex Ion-Exchanger HC-125S を使った。

3. 結果　i）電位-電流曲線　図1～3は種々の電解液を用い，CO_2ガス，またはN_2ガスをバブリングし，p-GaP光電極に300W-Xeランプで光照射したときの定常法による電位-電流曲線である。0.1M Li_2CO_3 に15-Crown-5を加えることにより，N_2ガス下での光電流が減少し，炭酸ガスが還元されやすくなっている。これは田村らによっても指摘されているが，0.1M TBABr を用いた場合にも同様な傾向を示している。

ii）電解還元生成物　p-GaP電極のカソード電位（V vs. Ag／AgCl）を－0.9, －1.2, －1.5 に保った時の生成物の量と電流効率を表1に示す。生成物としては全ての場合にギ酸が得られ，シュウ酸，グリコール酸が得られる場合もあった。TEAPを電解質とした場合には生成物はギ酸が主であり，シュウ酸はほとんど見られなかった。TBABrではギ酸の他にシュウ酸の生成が見られ，TEABrではギ酸，シュウ酸，グリコール酸が得られた。Li_2CO_3のみでも，通電量が多くなると，ギ酸の他にシュウ酸，グリコール酸の微量の生成が見られたが，Li_2CO_3に15-Crown-5を添加した電解液では，ギ酸の生成効率が多少増加するが，特別に他の生成物の増大は見られなかった。

TBABrを電解質とするとTEAPよりもアルキル基が大きいため,電極に吸着する第四級アルキルアンモニウムカチオンが大きく，非水の環境を作りやすく，CO_2の還元によってできたCO_2^{-}•が，さらに他のCO_2^{-}•と反応しやすくなるため，シュウ酸ができやすくなっていると思われる。しかし，

K. Ito, S. Ota, T. Iida, S. Ikeda

アルキル基が同じであるTEABrの場合にも，シュウ酸，グリコール酸が生成しており，また他の電解質の場合と異なり，通電量の増加につれて，ギ酸の電流効率も増加している。したがってこれら炭素数の多いカルボン酸の生成機構については更に検討を必要とする。

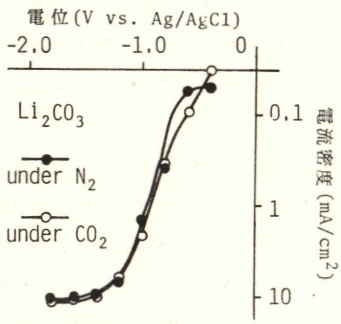


図 1

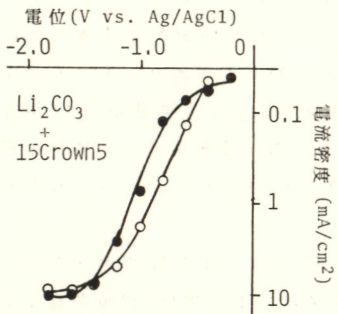


図 2

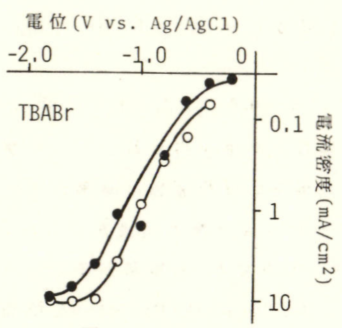


図 3

表 1

電解液	カソード電位 (V vs. Ag/AgCl)	通電量 (Coulomb)	生成量 ($\times 10^{-7}$M) / 電流効率 (%)		
			シュウ酸	ギ酸	グリコール酸
0.1M TEAP	-0.9	10		35 / 6.8	
	-1.2	50	trace	165 / 6.4	
		83		50 / 1.2	45 / 3.1
		250	trace	15 / 0.1	20 / 0.5
		500		145 / 0.6	
	-1.5	50		83 / 3.2	
		1000	trace	60 / 0.1	
0.1M TBABr	-0.9	10		30 / 1.2	
	-1.2	50		85 / 3.2	
		121	trace	70 / 1.1	45 / 2.2
		250	21 / 0.2	105 / 0.8	
	-1.5	1000	230 / 0.4	130 / 0.3	
0.1M TEABr	-0.9	11.5		40 / 6.8	
	-1.2	50	2.5 / 0.1	20 / 0.8	50 / 5.8
		100	trace	55 / 1.1	235 / 13.6
		250	150 / 1.2	240 / 1.8	50 / 1.2
	-1.5	1000	9 / 0.02	130 / 0.4	60 / 0.4
0.1M Li_2CO_3	-0.9	6.2		14 / 4.4	
	-1.2	50		25 / 1.0	
		98.8	3.6 / 0.07	30 / 0.6	33 / 1.9
		250	4 / 0.03	40 / 0.3	125 / 2.9
0.1M Li_2CO_3 +0.1M 15Crown-5	-1.2	50		70 / 2.7	
		250	trace	125 / 1.0	
		500	3 / 0.01	155 / 0.6	
	-1.5	1000	4 / 0.01	135 / 0.3	

D 203

酸化物表面被膜を付与したシリコン半導体の光電気化学反応

早稲田大学理工学部
逢坂哲彌，菅原文雄，○北山博嗣，江尻清美．

1 目的

GaAs，CdSおよびSiのような比較的小さなバンドギャップを持つ半導体は，太陽スペクトルを広くカバーし，太陽エネルギーを電気エネルギーおよび化学エネルギーに変換しうるが，電解液に対する耐蝕性に難点がある。この特性を改善するために，半導体表面の安定化の試みが種々なされ，一つの方法として，バンドギャップの小さな半導体の上に耐蝕性に優れたバンドギャップの大きい半導体を堆積させてヘテロ接合を形成させる方法が報告されている。本研究では，n-SiおよびP-Siの表面に種々の膜厚の Fe_2O_3 および SiO_2 の被膜を形成させ，その光電気化学的特性を求め，その光電気化学反応を検討した。

2 方法

i) 電極の作成　n-Si，P-Si基板は適当な大きさ(～1cm²，厚さ 0.5mm)にカットし，トリクロルエチレンで脱脂したものを用いた。Fe_2O_3 被膜形成はＣＶＤ法で行なった。$Fe(C_5H_7O_2)_3$ を 130℃で昇華させ，N_2 ガスをキャリアーガスとして 400℃に加温した反応槽で水蒸気により加熱分解して基板上に Fe_2O_3 を形成させた。その後，反応槽を開放(open air)にして，完全に Fe_2O_3 になるように30分間，酸化，加温をつづけた。SiO_2 の被膜の作成にはスピンコート法を用い，スピナーに SiO_2 アルコール溶液を滴下して形成させ，750℃で30分間熱処理を行ない，シラノール基 Si-OH を完全に SiO_2 にした。

ii) 測定方法　分極挙動の測定は通常のポテンショスタットを用いて定電位法あるいは電位走査法で行なった。容量測定にはインピーダンス法を用いた。電解液には 1M-KCl 水溶液を用い，参照極として飽和KCl銀塩化銀電極を，対極に白金ネットを，電解セルはパイレックスガラスH型セルを用いた。光源としては，500Wキセノンランプを用い，単色光を得るために，干渉フィルターおよびモノクロメーターを用いた。

3 結果および考察

Fig. 1 に n-Si，P-Siおよびこれらの表面に Fe_2O_3 で被覆した電極の電流－電位曲線を示す。この場合，Fe_2O_3 の膜厚は 0.4μm である。n-Si/Fe_2O_3 は n-Siに比べ，アノード光電流の増大が顕著である。一方，P-Si/Fe_2O_3 の場合は，アノード光応答に特異な現象がみられ，水素発生を伴なうカソード電位 −1.0V (vs. Ag/AgCl) から走査すると，著しい光電流を示し，Fig. 1

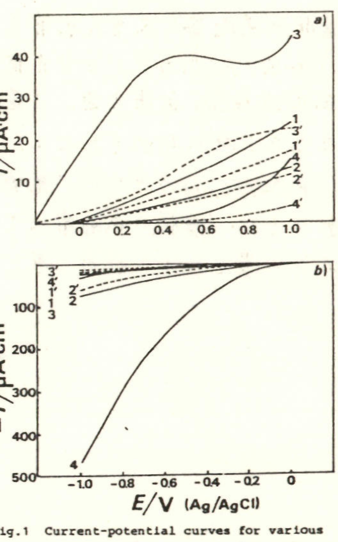


Fig.1 Current-potential curves for various electrodes in 1M KCl. 0.1V sec^{-1}. Solid lines: under illumination, dashed lines: under dark condition
1: n-Si, 2: P-Si, 3: n-Si/Fe_2O_3, 4: P-Si/Fe_2O_3

T. OSAKA　F. SUGAWARA　H. KITAYAMA　K. EJIRI

で示した静止電位から走査した光電流よりも＋1.0Vで比較すると約6倍の値を示した。カソード光電流に対してはP-Si/Fe_2O_3が他の電極に比べ非常に大きな光電流の増加が見られた。なお，SiO_2を被覆した電極は僅かの光電流しか見られなかった。Fig.2に光電流の膜厚効果を示す。0.2から0.4 μmの膜厚範囲では，n-Si/Fe_2O_3，P-Si/Fe_2O_3にかぎらず，膜厚の増加につれて，光電流が増大する傾向が見られる。また，光電流の立ち上がり電位は，膜厚効果を示さず，n-,P-Si/Fe_2O_3のアノード光電流では-0.4V，P-Si/Fe_2O_3のカソード光電流では-0.1Vであった。

次に，定電位下（アノード；0.5V，カソード；-0.5V）で測定を行なったn-Si，P-Si およびn-Si/Fe_2O_3（0.3μm），P-Si/Fe_2O_3（0.3μm）電極の光量補正後の光電流スペクトルをFig.3に示す。光応答はn型，P型にかぎらずいずれも酸化鉄被膜電極は，吸収端が550nmであるα-Fe_2O_3電極より長波長側にわたって分布しており，有効波長領域が大幅に拡大されている。これらの電極は，一つの特徴として，700nm付近でピークの存在が見られる。n-SiおよびP-Si電極の光電流スペクトルと比較してみると，n-SiおよびP-Siともにこの波長付近にピークが存在し，Si基板が光応答に大きく影響を及ぼしていることがわかる。n-Si/Fe_2O_3のアノード光電流の増加はn-Siで発生した正孔がFe_2O_3被膜を通って電極表面に達し，Fe_2O_3で発生した正孔に付加したことによるものと考えられ，また，P-Si/Fe_2O_3のカソード光電流はFe_2O_3を通り溶液へ移動するP-Si基板の伝導帯に光励起した電子による水素イオンの還元によるものと考えられる。

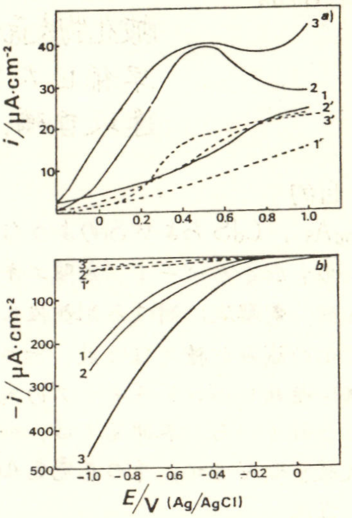


Fig.2 Effects of Fe_2O_3 film thickness on n-Si(a) and P-Si(b) on photocurrent in 1M KCl. 0.1V sec^{-1}. Solid lines: under illumination, dashed lines: under dark condition
1: 0.2 μm, 2: 0.3 μm, 3: 0.4 μm

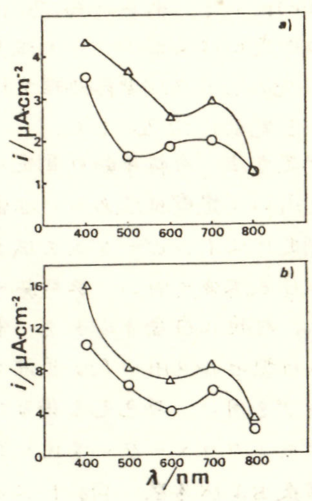


Fig.3 Wavelength response of photocurrents for Fe_2O_3 coated Si electrodes corrected for output variations of source/filter in 1M KCl.
(a) at 0.5V; n-Si (○), n-Si/Fe_2O_3 (△),
(b) at -0.5V; P-Si (○), P-Si/Fe_2O_3 (△).

D204

半導体ヘテロ接合電極 II

九州工大電気　　野上暁一

Fe_2O_3やSiのようにn形同士で作った，いわゆるアイソタイプヘテロ接合電極が有効な光アノードとなりうるかどうかを，実験と理論の両面から探った。Fe_2O_3膜の作成は従来の方法を踏襲した。Fig.1は膜厚約300ÅのFe_2O_3とn－Siヘテロ接合電極のI－Vカーブである。3つのしきい値電位E_1, E_t, E_2が存在する。E_1とE_2では電流が急減し，E_tでは急増する，いずれも光量Ioptがある値以上にならないと出現しない。Fig.2は光量を一定とした場合の温度をパラメータとしたI－Vカーブである。光量が一定であると電流の立上りはTに依存しない。これはこの温度範囲では熱励起正孔よりも光励起正孔の方がはるかに多いためと考えられる。Fig.2をベースに，3VSCEにおける暗電流を1/Tに対してプロットすると活性化エネルギー0.54eVが得られる。少数キャリアの熱的活性化エネルギーがバンドギャップの1/2であることを考えると，電極反応に寄与しているのはSiサイドで生成される正孔であることが示唆される。Fig.3は0.6μm以下の光をカットするR－60フィルタのI－V特性への効果を示している。光量は44 mW/cm²一定である。低電位領域ではほとんど差がなく，Fe_2O_3の膜が薄いためこの場所で光励起される電子や正孔は極めて少なく，アノード電流へはほとんど寄与しないことを示している。従ってE_2はSiサイドのキャリアの光励起量に依存していることになる。　スパッタリングなどで作る表面層は欠陥が極めて多く，Si表面も損傷を受けるため，予想されるバンド構造はFig.4のようになろう。価電子帯の飛びΔE_vが大きく，Siサイドで生成された正孔はΔE_vにブロックされて有効な光アノードとはなりにくい。このバンド構造の妥当性を検証するため市販の太陽電池を使って，回路シミュレーションを行なったのがFig.5である。Fig.4の電子に対するブロッキングバリアV_Bは，アノードバイアス下では順バイアスダイオードのように作用するので，Fig.5の等価回路を使った。直列に入れたダイオードの数mと直列抵抗R_sをパラメータとした光電流－電圧曲線がFig.5である。$m=2$，$R_s=330\,\Omega$のとき，Fig.1と良く似たカーブが得られる。このことからFig.4のバンド構造の妥当性が示唆される。

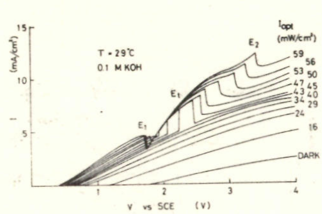


Fig. 1

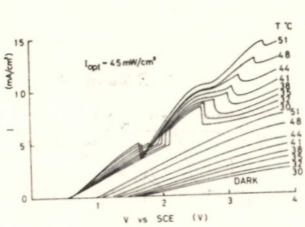


Fig. 2

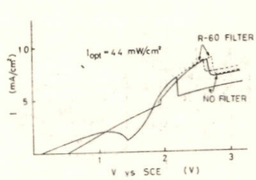


Fig. 3

大きな抵抗R_sは，電子の電解液からFe_2O_3への注入と欠陥濃度の高いFe_2O_3層を横切ってFe_2O_3–Si界面まで達するに当っての抵抗と考えられる。Fe_2O_3の伝導帯の電子がSiサイドで発生した正孔と再結合して反応電流を形成するには，Fig.4に示すバリアーV_Bを越えねばならない。このショットキーバリア領域の電流輸送は、熱電子放出モデルを採用すると，

$$V_{I} + V_{IF} + V_{II} = R_s I + \beta V + \alpha V = V_p + V_a = V, \quad V_{IF} = \beta V = (1-\alpha)V - R_s I$$

$$I = A T^2 \exp(-\phi_B/kT)\left[\exp(qV_{IF}/kT) - 1\right], \quad V = nR_s I + \frac{nkT}{q}\ln\left(1 + \frac{I}{AT^2}e^{\phi_B/kT}\right)$$

ここで，V_pは光生成正孔によって確立される光起電力，V_aは外部印加バイアスで，アノーディックを正とする。$n = 1/(1-\alpha)$はMIS理論における*diode quality factor*に相当する。

$\phi_B = 1\,eV$，$A = 120\ A/cm^2 deg^2$，$V_p = 0.6\ V$とした時のI–V関係をFig.6に示す。ここでも$R_s = 68 \sim 100\,\Omega$のとき実験とorder的にも良い一致が得られる。以上のことは，この系の光電流発生源はSiのみで（少なくともmAオーダーの電流に対して），Fe_2O_3は"外部負荷"にすぎないことを示している。Fe_2O_3が電子や正孔に対して"透明"であれば，この系のフラットバンド電位はSiのそれに等しく，負のV_{fb}も可能になる。電子に対する界面障壁V_Bは界面の負電荷に由来するが，これを光生成正孔によって中和すれば$V_B = 0$となり、空乏層はI層全体に広がる。この時電解液とのエネルギー対応関係が変化し，これが電流が急激に低下する電位E_2に相当すると考えられる。E_2は簡単な解析から

$$E_2 = \frac{1}{\alpha}\left[R_s I + \frac{kT}{q}\ln\left(1 + \frac{I}{AT^2}e^{\phi_B/kT}\right) - \frac{Q_0}{q^2 D_{LS}}\right]$$

で与えられる。Iは光量I_{opt}に比例するので，R_sの大きな試料では$E_2 \propto I_{opt}$，小さい試料では$E_2 \propto \ln I_{opt}$となる。これも実験的に確かめられる。E_tについては$E_t \leq V \leq E_2$の間で電流があまり光量に依存しないこと，この部分の電流を差し引くとI–Vカーブがほぼ1本のカーブで近似できることから，附加的な電流輸送機構に由来すると考えられる。電解液からI層への電子のFowler–Nordheimトンネルによると仮定するとオーダー的にもE_tは1V程度となり実験と一致する。E_1は光量に依存するもの，しないものと様々で，I層や界面の複雑な準位の影響を反映していると考えられる。光量が増えるとE_1での電流はかえって低下し，*optical quenching*が起っているとも考えられる。光導電体では禁制帯中の準位を介してこのような現象が起ることが知られている。

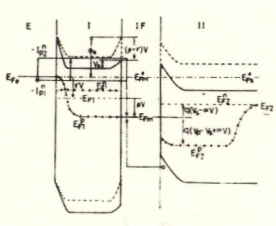


Fig. 4

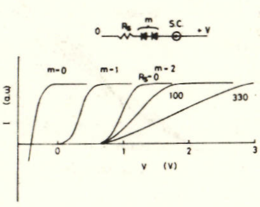


Fig. 5

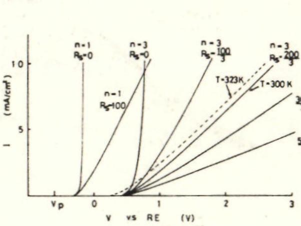


Fig. 6

D 205

三元化合物半導体の光電極反応

早稲田大学 理工学部 北原淑行 紙本嘉見 野沢裕樹 松村謙司
潘 性厚 伊集院八郎 三田洋二

1. 目的　従来，我々は三元化合物半導体の結晶成長を行い，その光エネルギー変換素子としての可能性を検討してきた。現在，半導体として実用化されているものにGe，Si等のⅣ族元素半導体，GaP，GaAs等のⅢ-Ⅴ族化合物半導体，ZnS，CdS等のⅡ-Ⅵ族化合物半導体などがある。三元化合物半導体としては，Ⅲ-Ⅴ族化合物の誘導構造であるⅡ-Ⅳ-V_2型半導体と，Ⅱ-Ⅵ族の誘導構造であるⅠ-Ⅲ-$Ⅵ_2$型半導体などがある。我々は，Ⅱ-Ⅳ-V_2型の半導体として$ZnSnP_2$を，Ⅰ-Ⅲ-$Ⅵ_2$型半導体として$CuInS_2$を研究してきた。この2つの半導体は，どちらも直接遷移型のバンド構造を持ち，エネルギーギャップも$ZnSnP_2$は1.66 eV，$CuInS_2$は1.55 eVとどちらも太陽電池として大きなエネルギー変換効率を期待できる。それゆえ本研究では三元化合物半導体の高効率光電極としての可能性の追求を目的としている。

2. 方法　$ZnSnP_2$の結晶成長はSnを溶媒として閉管式液相成長法によった。Zn，Sn，Pを6.3：93.7：12.6のモル比で石英管に真空封入し，電気炉で850°C 10時間Holdの後8.33°C/時で600°Cまで徐冷，室温まで急冷した後，Hot HClによってSnを取り去った。

$CuInS_2$の結晶成長は，閉管式融液法によった。Cu，In，Sを化学量論比に封入し，1150°Cで24時間Holdし，8.33°C/時で900°Cまで徐冷した後，室温まで急冷した。

電極は，$ZnSnP_2$にはCuを蒸着，$CuInS_2$にはInを溶着後それぞれ熱処理を行い，銀ペーストで銅線を付けた後，エポキシ樹脂によってモールドして作製した。

測定には北斗電工製のポテンショスタットを用いた。溶液は$ZnSnP_2$の場合は主にH_2SO_4 aq.を用い，電極反応のpH依存性を調べるのには，0.1N HClと0.1N KOHを調合した溶液を用いた。$CuInS_2$については，アノード電流を流した際の溶解を防ぐために，2F Na_2S，3FS，2F NaOHの溶液を用いた。また，光源としては300Wキセノンランプを用いた。$CuInS_2$については，Ptを対電極とした電池構成での測定も併せて行なった。

3. 結果　結晶成長により得られた$ZnSnP_2$は1×1×0.1 mm程度の平板であり表面は黒色鏡面を呈する。伝導型はP型（$\rho \simeq 10\ \Omega\text{-cm}$　$\mu \simeq 10\ cm^2/VS$）であり，伝導型や比抵抗の制御は困難である。耐酸性は良く，HCl，HNO_3，H_2SO_4による腐食は見られない。

また$CuInS_2$は5×5×5 mm程度のかたまりで，(1.1.1)面に沿って容易に劈開できる。伝導型はn型（$\rho \simeq 4\ \Omega\text{-cm}$　$\mu \simeq 8\ cm^2/VS$）で伝導型や比抵抗の制御について多くの報告がある[1,2]が現在まで我々が実験したのは，as-grownのn型のみである。$CuInS_2$は酸に弱く，HClにも腐食される。

$ZnSnP_2$，$CuInS_2$の電流，電位曲線を図1，図2に示す。$ZnSnP_2$はアノード分極時に電極の劣化が見られるので，大きなアノード電流を流すことはできない。カソード電流は2N

H_2SO_4中では0V(SCE)付近から立ち上り、光電流の寄与は見られるが、光による電位のshiftはあまり見られない。光電流の寄与がアノード電流からカソード電流に変わるのは0.1V(SCE)であった。カソード分極時に表面ではH_2の発生による気泡が観察された。$ZnSnP_2$の特長は、単位面積当りの電流密度が大きい事である。また、長時間の測定による電極の劣化は認められずP-GaPに較べて安定である。

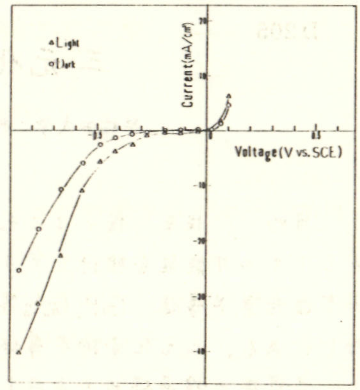


図1. $ZnSnP_2$の電流−電位曲線 ($2N\ H_2SO_4$)

$CuInS_2$ではカソード電流は−1.4V(SCE)付近から立ち上り1V(SCE)付近でも飽和する様子は見られなかった。暗時のカソード電流はほとんど観測されなかった。

図3には、$CuInS_2$を電極とした光電池の電流−電圧特性を示す。Ptを対極として

$CuInS_2$/2F Na_2S 3F S 2F NaOH/Pt

の構成の電池とした時、開放電圧0.55V、短絡電流6.7mA/cm²が得られた。また、開放電圧を大きくするために

$CuInS_2$/2F Na_2S 3F S 2F NaOH‖2N H_2SO_4/Pt

の構成にした場合は、開放電圧1.25V、短絡電流5.6mA/cm²が得られ、全体としての効率の向上が観察された。

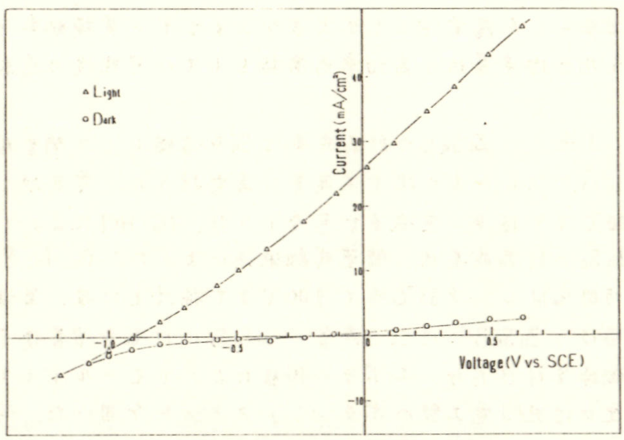


図2. $CuInS_2$の電流−電位曲線 (2F Na_2S 3F S 2F NaOH)

以上により光電極として望まれる難溶性の点では$ZnSnP_2$が優れ、エネルギー変換効率の点では$CuInS_2$がきわめて有望な半導体電極材料である事が判った。

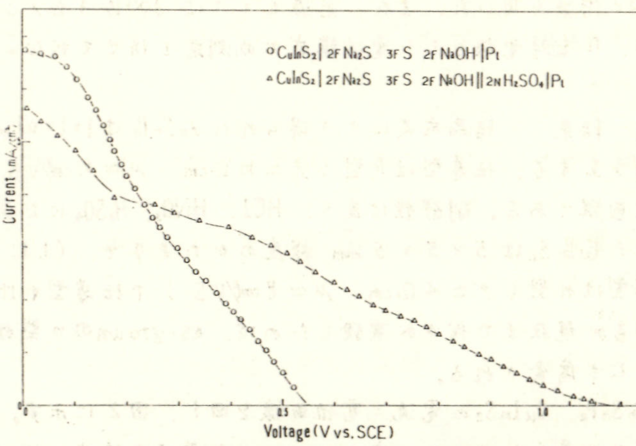


図3. $CuInS_2$光電池の電流−電圧特性

1) B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, Phys. Rev. B4, 2463 (1971)

2) J. C. Manthuruthil and D. C. Look J. Phys. Chem. Solids, Vol. 33 p173 (1975)

D206

焼成法で作製した多結晶TiO_2電極と電解質界面の状態

日本工業大学工学部　○鈴木敏正・轡田 昇

1．目的　一般に容量測定によって光電池の性能評価を行う場合、Mott-Schottky plotと呼ばれるC^{-2}-V特性の測定が行われる。TiO_2電極においてはこのC^{-2}-Vプロットは折れ曲った2本の直線で近似され、またその傾きは周波数依存性を示すことが従来より指摘されてきた。しかしその原因は必ずしも明らかとはなっておらず、また周波数依存性を十分に説明し得る等価回路は示されていない。

本報告では、容量測定およびインピーダンス軌跡測定を行うことによって、容量の周波数依存性について検討し、半導体電極/電解質界面の状態を考察する。

2．方法　多結晶TiO_2電極は金属チタン板（厚さ0.2mm）をガスバーナーあるいは電気炉で焼成して作製した。電解質溶液は1N-H_2SO_4および1N-NaOHに2Mの濃度にKClを添加したものを用いた。容量測定にはインピーダンスブリッジ（12K，デリカ）を用いた。インピーダンスおよび位相角の測定はベクトルインピーダンスメータ（4800A，H.P.）で行った。測定周波数は5Hz～500kHzである。

3．結果　Fig.1に1N-H_2SO_4および1N-NaOH中での各周波数におけるC^{-2}-Vプロットを示す。図のように各プロットは折れ曲がり、また周波数依存性を示した。C^{-2}-Vプロットが一本の直線では近似されず、折れ曲がる例は多く報告されており、その原因として、深い不純物準位のイオン化、表面付近の不純物濃度プロフィールの変化、酸素欠陥濃度の高い半導体や最密構造でない電極における溶液イオンの固体内への拡散による表面付近の電荷分布の変調、界面準位の影響等が考えられる。また容量特性の周波数依存性の原因は界面の影響であるという報告もあるが、必ずしも詳細は明らかとはなっていない。また、半導体電極/電解液/貴金属電極系の特性を説明するために従来より多くの等価回路が提案されているが、それらはいずれも上に示すような容量の電位および周波数の依存性を完全には説明できていない。

Fig.2に多結晶TiO_2/1N-H_2SO_4/Pt系のインピーダンスのベクトル軌跡を示す。図において①周波数が低く、軌跡が軸に対して一定の角度を持って直線的に変化している部分、および②周波

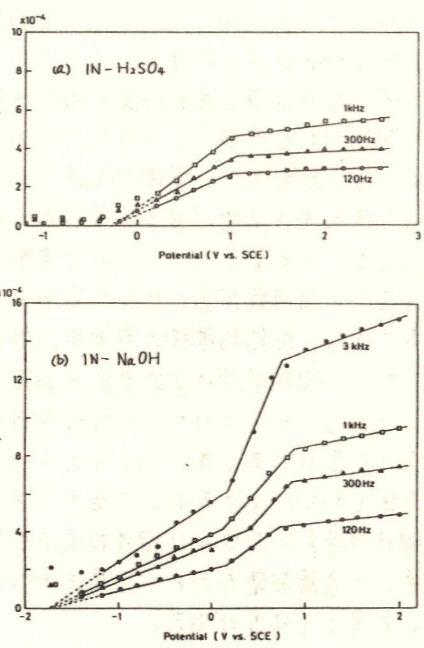


Fig.1 焼成法で作製した多結晶TiO_2電極のC^{-2}-V特性

T. Suzuki, N. Kutsuwada

数が高くなって軌跡が円弧を描き、共振してさらに第1象限まで進んでいる部分、の2つに分けて検討する。

先ず周波数（すなわち角速度ω）が小さく、Fig.3のように軌跡が軸に対して一定の角度を持ち、原点に向って直線的に変化する部分について、Fig.4のような等価回路で考えてみる。ただし各素子の値は図のように置く。ここでnは共に等しいとする。インピーダンスZは次のように表わされる。

$$Z = a - jb = \frac{R_0}{\omega^n} - j\frac{X_0}{\omega^n} \qquad (1)$$

また

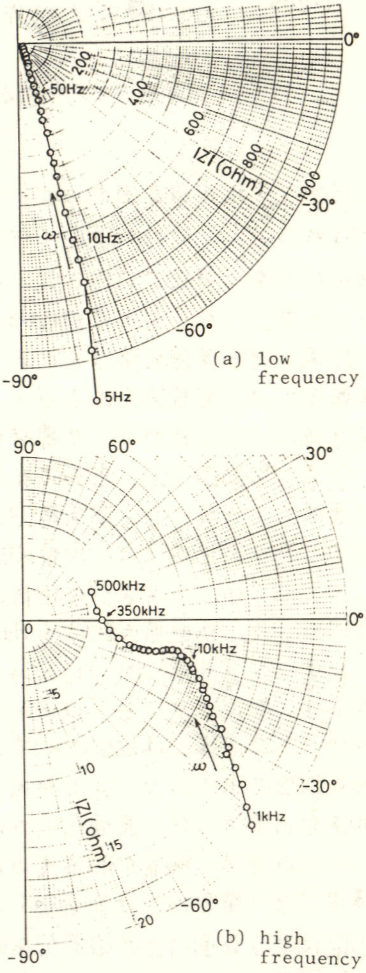
$$|Z| = \frac{1}{\omega^n}\sqrt{R_0^2 + X_0^2} = \frac{const}{\omega^n} \qquad (2)$$

である。これよりnを求めると次のようになる。

$$n = \frac{\log z}{\log \frac{f_1}{f_2}}, \quad ただし\ z = \frac{|Z|_{f=f_2}}{|Z|_{f=f_1}} \qquad (3)$$

nの値は10Hz付近では0.83となる。すなわち極く低い周波数においては、本実験系は全体的にみるとFig.4のような等価回路で表わされ、その各素子の値はほぼω^{-1}に依存しているようである。このとき$R_0 = 5.1 \times 10^3$ [rad·sec^{-1}·ohm]，$X_0 = 1.9 \times 10^4$ [F^{-1}]となる。

次に50kHz以上ではインピーダンス軌跡は円弧を描くが、これはRC並列回路と類似の挙動である。しかし350kHzで共振し、それ以上の周波数では位相角が正になる事実より、等価回路的にはインダクタンス成分を導入する必要があると思われ、例えばFig.5のように考えられる。しかしこれは実際にLがあるわけではなく、周波数が高くなると溶液内、あるいは稠密構造ではない多結晶電極の表面層内部に拡散したイオンの緩和時間が交流周期と同程度となることにより、インダクタンス的な性質が表われたものと思われる。またFig.4およびFig.5は系全体をtotalして表わしたものであるので、実際には各素子をさらに溶液抵抗や空間電荷層容量、二重層容量などという具体的なものに分解して考える必要がある。



(a) low frequency

(b) high frequency

Fig.2 インピーダンス軌跡

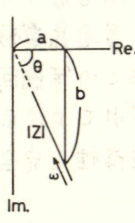


Fig.3

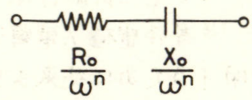


Fig.4 低周波における等価回路

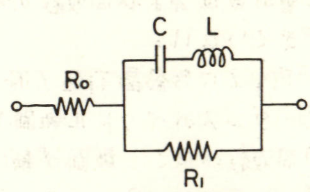


Fig.5 高周波における等価回路

謝辞　インピーダンス軌跡について有益な御討論をいただいた本学電気工学科廣瀬治男助教授・広瀬洋一講師に感謝する。

D207

n型酸化チタン表面からの発光と水の光分解反応の機構

大阪大学基礎工学部　中戸義禮，°津村顯，坪村宏

〈序〉n型酸化チタンは、水を光酸化することができる安定な半導体として良く知られているが、その電極反応機構については、あまりわかっていない。一個の酸素分子が発生するには四個の正孔が必要であるので、n型酸化チタン上での水の光分解反応では、表面に幾つかの反応中間体が存在するものと思われる。このような表面中間体の研究は、半導体電極の電気化学的特性の向上や、新しい電極材料を探る上で、重要な手掛りを与えるものと思われる。今回、我々は、従来の電気化学的測定に加え、半導体表面からの発光を測定することにより、n型酸化チタン電極上での水の光分解反応の中間体と思われるものを見い出したので報告する。

〈実験〉

中住クリスタルから得た酸化チタン単結晶をアルミナ粉末で研磨し、空気中1200℃で2時間熱処理し、次いで水素気流中700℃で2時間還元処理を行った。これをさらに15%のK_2SO_4を含む熱濃硫酸中、200℃で2時間エッチングし、結晶の片面に金属インジウムを蒸着してオーミック接続を取り、電極とした。酸化チタン電極からの発光はレンズで集光し、0.25 m Jovin-Yvon分光器と−20℃に冷却したHTV R316光電子増倍管を用いて測定した。光励起による発光を測定する際には、500W水銀ランプを光源とし、島津ボシュロム強力モノクロメータ及び色ガラスフィルタを用いて365nmの発光線を取り出して、励起光とした。

図1

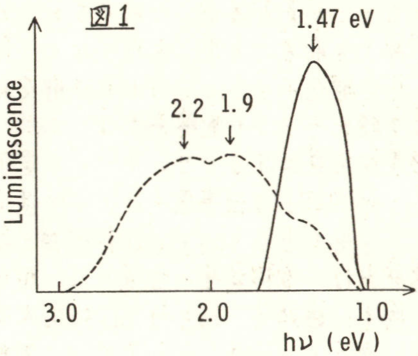
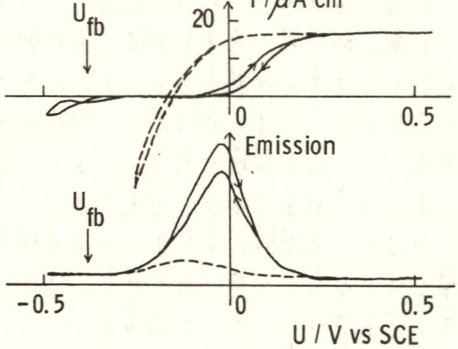


図2



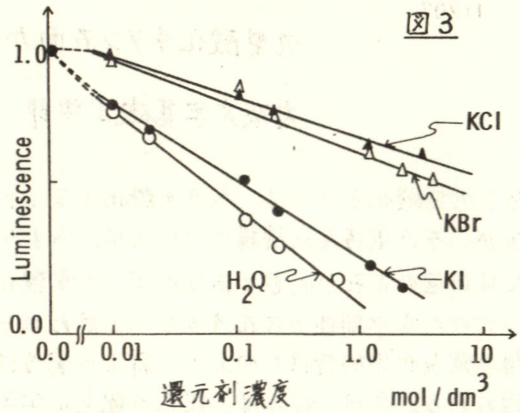
—— 還元剤なし，----- 0.5M H_2Q添加
0.1 N H_2SO_4溶液

〈結果と考察〉

図1に実線で示すように、光励起により得られる発光スペクトルは、1.47 eVにピークを持つ比較的鋭い発光帯を示す。類似の発光帯はBardらにより報告された電解発光にも存在しているが、それが表面から出ている発光帯であるかどうかなど、詳しい性質については、まだ調べられていない。図2に実線で、0.1 N硫酸溶液中における発光強度の電極電位依存性を、電流−電位曲線と比較して示す。発光は、光電

Yoshihiro NAKATO , Akira TSUMURA , Hiroshi TSUBOMURA

流の立ち上がり電位付近、すなわち、フラットバンド電位より約0.4V正の電位あたりで、最も強くなることがわかる。これは、1.46eVの発光帯が、光注入された正孔によってn型酸化チタン上に生じた化学種Xと伝導電子が結合する時に出る発光であると考えると良く説明される。すなわち、バンドの曲がりが大きくなりすぎると、表面付近の伝導電子濃度が減少し、また電位があまり負になると、Xの濃度が減少するため、どちらの場合でも発光は弱くなる。この溶液に0.5Mのヒドロキノンを加えると(図2,破線)、発光はほとんど消光される。これは電極表面の化学種Xが、ヒドロキノンによって還元されて消失するためと考えられる。他の還元剤によっても同様の効果が見られた。これらの結果をまとめて図3に示す。縦軸に0Vにおける発光強度をとってある。これから、Cl^-, Br^-, I^-, H_2Oの順に発光が強く消光されることがわかるが、これとちょうど同じ順で、n型酸化チタン上での光による酸素発生が抑えられることが、本多らにより報告されている。このような良い対応は、化学種Xが、n型酸化チタン上での水の分解反応の中間体であることを強く示唆している。



n型酸化チタンの電解発光は、0.5Mの$Na_2S_2O_8$溶液、または3%のH_2O_2溶液中で、電極電位を負にするとき、カソード電流が流れるとともに現われる。文献によると$S_2O_8^{2-}$イオンやH_2O_2は伝導電子によって還元されて、SO_4^{2-}と$SO_4^{-}\cdot$、およびOH^-と$OH\cdot$となり、ここで生じた$SO_4^{-}\cdot$や$OH\cdot$が強力な酸化剤として働らくと言われている。このような電解発光は、電極電位や溶液のpH、酸化剤の種類により、強度、スペクトル形とも変化する。図1に破線で、0.5M $Na_2S_2O_8$水溶液(pH6)中、−4.0Vで測定された発光スペクトルを一例として示す。このように、電解発光では1.47eVの他に、1.9eVと2.2eVに発光帯が現われる。電解発光において注目すべきことは、1.47eVの発光帯が、一般に、$S_2O_8^{2-}$溶液中よりも、H_2O_2溶液中でずっと強く現われることである。$SO_4^{-}\cdot$が$OH\cdot$よりずっと強い酸化剤である(実際、n型酸化亜鉛の電解発光は$S_2O_8^{2-}$溶液中でしか観測されない)ことを考え合わせると、上の結果は、1.47eV帯の発光種Xが$OH\cdot$による正孔注入により生じているのではなく、$OH\cdot$がn型酸化チタン表面と直接反応して生じていることを示していると解釈される。つまり、発光種Xは、酸化チタン表面上の吸着$OH\cdot$ラジカル、またはこれから派生して生じるものであると考えられる。

このほか、光照射により生じる発光種Xがかなり安定で、光照射を続けると、ある程度蓄積してくることが見い出された。また、Wilsonが、以前、n型酸化チタンにアノード分極下で光を照射し、次いで暗時下でカソード方向に掃引すると、フラットバンド電位付近で過渡的な還元電流が流れることを報告したが、この還元電流が流れる時に、1.47eVの発光帯も現われることを確かめた。このことからも、発光種Xが長い寿命を持つことが理解される。

D208　半導体電極による水の光分解の素過程（II）

―― RRDEによる、TiO_2の光電極特性についての検討 ――

電気通信大学　森崎弘，矢沢一彦

§1. 目的

半導体光電極表面での水の光分解の素過程を明らかにするには、各素過程で形成された反応の中間体が何らかの方法で検出できることが望まれる。回転リング・ディスク電極装置（RRDE）は、この様な目的に適した実験手段であり、いくつかの半導体についての研究報告がある。RRDEを用いた、水の光分解に関する従来の研究は、主として、半導体電極における酸素発生反応と他の電極反応（ハロゲンイオンのレドックス反応等）との競合に関する物が多い[1]。我々は、動作状態での水の光電解セル中の半導体電極表面における反応の素過程を明らかにする目的で、RRDEによる定常的及び過度的光電極特性の測定を行なった。半導体ディスク電極には、単結晶TiO_2を用いた。

§2. 方法

RRDEは北斗電工社製のHR101型を用いた。ディスク電極(～8mmΦ)は単結晶TiO_2を真空中で約8時間還元処理したものである。電極の形状から決まる捕捉率Nの理論値は約0.4、$Fe(CN)_6^{3-}$の還元から実験的に決定されたNは約0.25であった。一部の実験では溶液中にN_2のバブリングを行なったが、動作状態での水の光分解を再現するために、通常の測定ではこれを行なわなかった。このため、-0.1V以下のカソード分極下のリング電流は溶液中の酸素の還元にともなう比較的大きな電流が流れるので、定電圧発生器によってこれを打ち消してディスクからの反応生成物の還元による電流を観測した。光はシャッターでON⟺OFFにすることにより照射した。

溶液は0.1N・NaOH，参照電極にはSCEを用いた。光源は500W Xeランプである。

§3. 結果

3－1　電流－電位特性

n-TiO_2ディスクの電流－電位特性は通常の飽和特性である。飽和光電流は300～400μAであった。又，Ptリング電流－電位特性は図1に示すような変化をする。－0.1V以下のカソード分極におけるI_RはN_2バブリングによって減少するが0にはならなかった。

アノード分極されたTiO_2電極に光を照射するとリングのカソード電流がわずかに増加する。光照射にともなう、リング電流の増加分をI_R(photo)として、I_R(photo)とV_Dの関係を示したのが、図2である。ここで破線はI_D(photo)（I_Dから暗電流を差引いた値）を示す。一見両者は良い対応を示しているように見えるが、I_R(photo)/I_D(photo)=Nをプロットすると、鎖線の様になり、フラットバンド付近では、Nは理論値に近い値

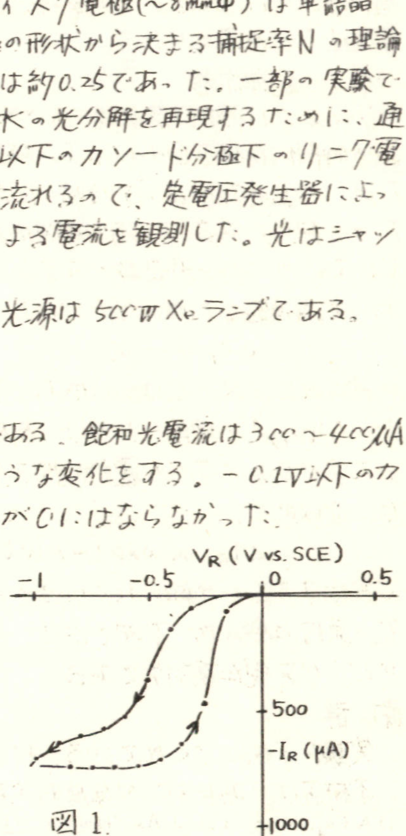


図1.

を示すが、アノード分極が強くなるにつれて減少し、飽和領域では捕捉率は非常に低くなっている。

3-2、回転速度依存性

V_Dを飽和電流領域（0 V vs.SCE）に固定しておき、V_R＝−0.8 VにおけるI_R(Photo)を測定した所、図3のように、I_R(Photo)がωとともに減少することが見出された。

ディスク電極上での反応が拡散律速の場合にはI_Rはωとともに増加するし、TiO_2電極の場合のように光強度がI_Dを決定している場合にはI_Rはωによらないはずである。ωとともにNが減少する可能性としては：(1)乱流の発生[2]、(2)検出される中間体がディスク（あるいはリング）上でゆるやかに形成される過程が律速段階になっている場合、(3)電極表面のゆるやかな変化などが考えられる。

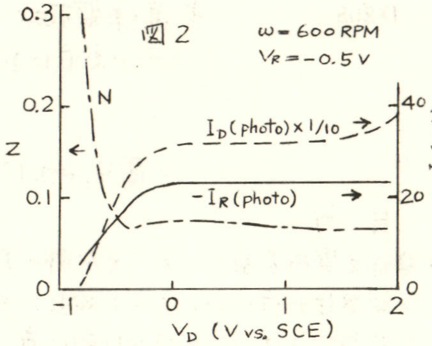
3-3、過渡応答

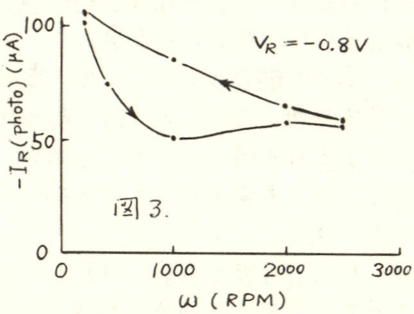
ディスクに照射する光をON⇔Offした時の、I_Rの時間依存性を図4に示す。時定数を求めるために、log[I_R(Photo)]を時間の関数として示したのが図5である。初期の時間依存性を除けば、τ_1, τ_2 の二つの時定数が求まる。ωを変えてτ_1, τ_2を測定した所、τ_1については、

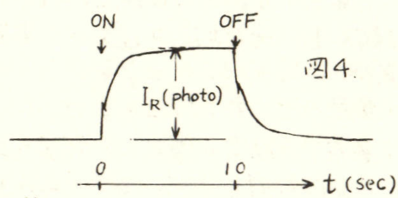
$$\omega\tau_1 \fallingdotseq 一定$$

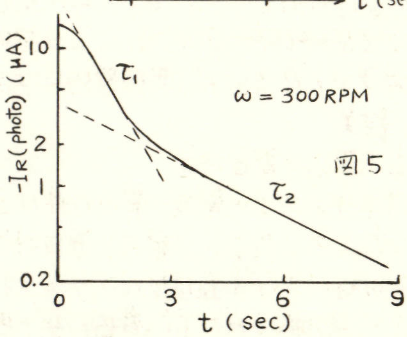
が得られた。又、τ_2はωに依存しないことが分った。Albery[3]の理論によれば、反応生成物のディスクからリングへの遷移時間を考慮して、I_Rは、近似的に、

$$\Delta I_R \propto \exp[-A\omega t]$$









で変化することが知られているので、τ_1は生成物遷移の時定数であることがわかる。一方、τ_2の原因は今の所、不明である。これが何らかの反応中間体の発生機構に関係していないかどうかを現在検討中である。

謝辞

実験を手伝ってくれている、村上精一君に感謝する。

本研究は、昭和55、56年度科学研究費補助金（一般研究（C））による研究である。

1) A. Fujishima et al., J. Am. Chem. Soc. 101, 5582 (1979); K. Hirano et al., J. Electrochem. Soc. 127, 1056 (1980).

2) A. Fujishima et al., Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3949 (1970).

3) W. J. Albery et al., Trans. Faraday Soc. 67, 161 (1971).

D209

TiO_2電極における表面傷の競争光アノード反応に対する反応選択性

大阪大学 工学部 ○小林哲彦 米山 宏 田村英雄

目 的

演者らはこれまでに、n型半導体電極上での競争光アノード反応において、その反応性に影響する種々の因子について検討を行なって来たが、電極の表面処理の違いによっても反応性が異なる場合のある事が認められた。電極表面の状態、特に表面に存在する傷については、光電流電位特性や暗時カソード反応に対して影響を及ぼす事がこれまでに報告されている。そこで本研究では、TiO_2電極上で光酸化される水と競争的に酸化される種々の化学種（$Fe(CN)_6^{4-}$, I^-, Br^- or Cl^-）の反応性に及ぼす電極表面の傷の影響について検討を行なった。

方 法

電極にはTiO_2（ルチル）単結晶（001）面を選び、表面処理として、0.06 μm粒アルミナ粉末で鏡面に研摩後、200°C溶融 $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$（1:1）中で1時間エッチングを施した〔E-surface〕，#1000 SiC エメリーペーパー（~10 μm 粒）で研削した〔D-surface〕，及び D-surface を1000°Cで2時間アニールした〔DA-surface〕を用いた。電解液は、N_2を通気した0.5M K_2SO_4（pH ≃ 6）に$K_4Fe(CN)_6$, KI, KBr 及び KCl をそれぞれ所定の濃度添加して用いた。競争反応における電流効率の測定は、Ptをリングとした回転リングディスク電極法により行なった。

結 果

Fig.1に 10^{-2}M KIを含む電解液中での光電流電位曲線 及び I^-酸化の電流効率Φ_{I^-}の電位依存性を、それぞれの電極について示した。E-surfaceでは、光電流にシャープな立ち上がりと明瞭な飽和が見られ、またΦ_{I^-}には電位依存性が認められなかった。D-surfaceでは、光電流の立ち上がりがブロードになり飽和現象も認められなくなった。これは研削での格子欠陥の増加による表面再結合の増加 及び正孔の拡散長の減少による量子収率の減少と関連づけられると考えられる。またΦ_{I^-}はアノード分極と伴に減少してゆき、0.2 V vs. SCE 以上の分極では一定値を示した。この現象は、I^-酸化の場合のみならず 他の反応種の酸化の場合にも認められ、またΦが一定値となる電位も全ての場合にほぼ0.2Vであった。DA-

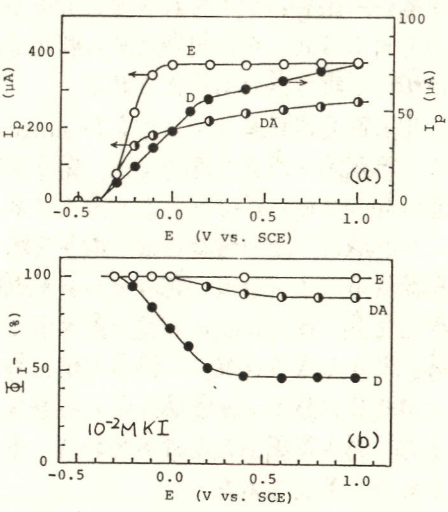


Fig.1 (a) 光電流電位曲線
(b) Φ_{I^-}の電位依存性

T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura.

surfaceでは、光電流電位曲線はE-surfaceに近づき、研削により生成した格子欠陥がアニールにより再び減少していると考えられる。またこれに伴い、$Φ_{I^-}$の電位依存性も少なくなっている。

Fig.2に電極電位を1Vとした時の各反応種の電流効率を示した。Redox電位の正負にかかわらず用いた反応種全ての場合にΦは E-surface > DA-surface > D-surface となった。これは電極表面の格子欠陥濃度に関係していると思われる。またΦの低下に対しては電極の溶解, $S_2O_8^{2-}$の生成, 及びH_2O_2の生成は全く認められず, 水の酸化速度が増加しているものと考えられた。

格子欠陥濃度の増加による水の酸化速度の増加について; O_2よりも卑なRedox電位を持つ$Fe(CN)_6^{4-}$やI^-の場合にもΦの低下が見られる事より、単純に表面準位密度が増加したと考える事はできず、むしろ水の酸化に対する選択性の高い反応siteが増加しているものと考えられる。Fig.3に$(K_x/K_w)_{D\text{-}surface}/(K_x/K_w)_{E\text{-}surface}$を Ti(IV)−X (X: I, Br, Cl or OH)の結合解離エネルギーD_{Ti-X}に対してプロットした。K_w及びK_xは、水の酸化及びそれと競争する酸化反応の見かけの速度定数である。D_{Ti-X}の小さなもの程表面状態による影響は大きく水の酸化速度が増大している。多くの金属酸化物電極で示されている様に、TiO_2表面でも酸化反応が吸着中間体を経て進むと仮定すると、D_{Ti-X}の大きい程、その第1放電過程は速くなると考えられる。従って表面の格子欠陥では dangling bond の生成などにより反応中間体が吸着安定化されやすいsiteが増加しているものと考えられ、その効果は水の酸化で最も強く$Fe(CN)_6^{4-}$の酸化で最も弱いと考えられる。

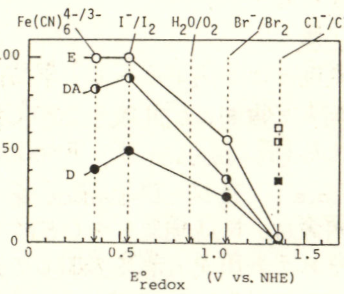


Fig.2 各反応種のΦ
反応種濃度: 10^{-2}M (□は1M)
電極電位: 1V vs. SCE

Φの電位依存性について; D-surface においても微視的に考えた場合には、格子欠陥濃度の高い部分と低い部分があると考えられる。アノード分極の小さい場合には格子欠陥(即ち再結合中心)の少ない部分でのみ光電極反応が起こる為、E-surfaceに近いΦを示し、また分極が大きくなるに従い格子欠陥の多い部分での再結合が減少し光電極反応への寄与が多くなる為格子欠陥の反応性が加わりΦが低下するものと考えられた。

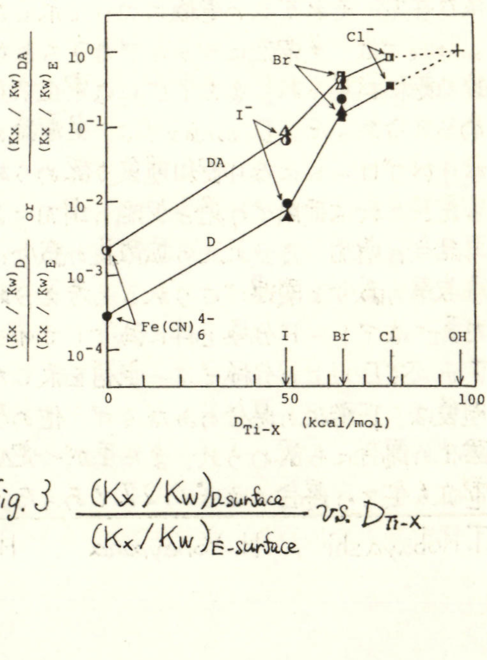


Fig.3 $\dfrac{(K_x/K_w)_{D\text{-}surface}}{(K_x/K_w)_{E\text{-}surface}}$ vs. D_{Ti-X}

D210 光電極反応に伴うTiO$_2$電極表面の接触角や表面張力の変化

名工大，東大工 ○加藤民彦，鈴木賢一郎，前川悦朗，藤嶋 昭，本多健一

1 TiO$_2$光アノード上での水の分解による酸素発生反応は現象的には良く知られているが，その詳細な反応機構はまだ明らかではない。

演者らは最近チタン板を焼成して作った多結晶TiO$_2$電極で，水に対し“はじく”状態と，“ぬれる”状態とがあることを見出した。この状態変化を詳細に調べれば，TiO$_2$上での電極反応機構を明らかにする一助になるものと考えて，以下に示す接触角や表面張力の測定をおこなった。

2 使用したTiO$_2$は，市販の金属チタン（厚さ0.1mmと0.5mmのもの）を都市ガスの強い炎で数分間焼成することによって作った。電極には通常の方法でリード線等をとりつけて作製した。この半導体電極の光電極特性は，従来のTiO$_2$電極と同様で，ポテンシオスタットによる3電極方式でのアノード分極下で80%ぐらいの量子効率の酸化光電流が流れた。

TiO$_2$電極をデシケーター中や真空乾燥器に保存しておくと，水をはじく状態にTiO$_2$表面が変化することがわかった。しかし，この電極を用いて光電極反応で水の分解反応をおこさせると，光照射されたところがぬれた状態になった。“はじく”状態と“ぬれる”状態とを，はっきりと視覚で明らかにするために，まず油性インクを用いる画像形成法で調べた。次にこれらの状態を定量化するために，図1に示すような接触角の測定，図2に示す表面張力の測定をおこなった。

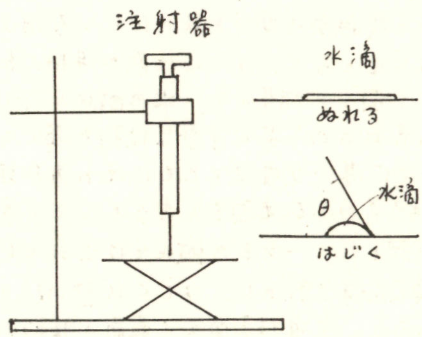


図1 接触角の測定

接触角の測定は，電解後のTiO$_2$面上に注射器から一定量の水を滴下し，この水滴の接触角をはかることによった。また表面張力の測定は協和科学製の自動表面張力計を用いて，光電極反応をさせつつ測定した。

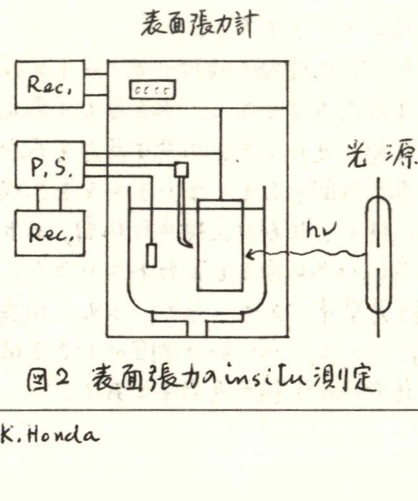


図2 表面張力のinsitu測定

3 TiO$_2$電極上での光電極反応において，酸素発生とともにagingがおこり，TiO$_2$表面が変化することが報告されている。演者らは2で述べたように，TiO$_2$表面を乾燥した状態に保つと水をはじく状態になり，この電極を水中に保持してもこのはじく状態は約1日は続く（水から出すとすぐ水をはじく）ことが

T.Kato, K.Suzuki, E.Maekawa, A.Fujishima, K.Honda

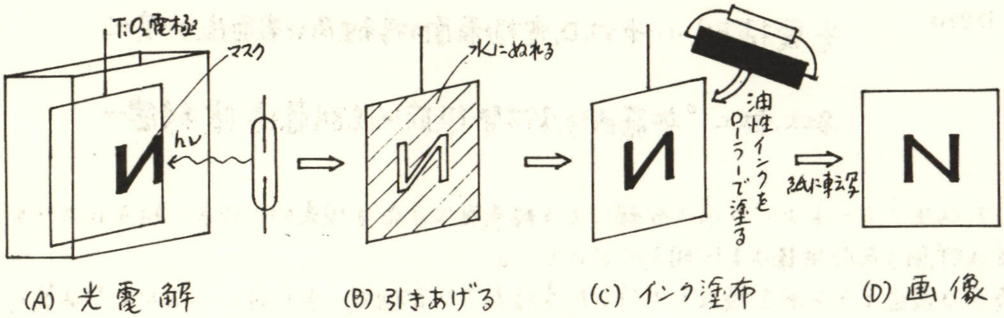


図3 TiO_2電極を用いた画像形成

わかった。しかし，アノード分極下で酸素発生反応をさせると，光があたったところは水にぬれる状態となった。この現象を利用し，図3に示すような方法で油性インクを用いて画像形成を試みた。解像力等はそれほど良好ではないが，光のあたらないところだけはインクがのることがわかった。当然，光照射だけをして，光電解をしないときは，インクが一面にのってしまい画像形成はできなかった。光をTiO_2の一面にあてて，光電流の電気量を変化させて接触角を測定したところ，図4に示すように，電気量とともにぬれるようになることがわかった。一方，I^-イオンを添加し，この光電極反応をさせて，そのときの電気量と接触角の関係を求めたところ図5の結果を得た。光電流が流れても，接触角の変化はほとんどなく，はじく状態が保持された。

図4と図5の結果から，水の酸化反応には，TiO_2表面のOH^-基が重要な役割を演じており，このOH^-基が光電流とともに使われた結果親水性の基がTiO_2表面をおおうとしてこの結果を解釈した。一方I^-の酸化では正孔とI^-とが直接反応するために，はじく状態が続いたのであろう。半導体表面での表面の状態がその電極反応にどのようにかかわっているかを知る一つの方法として表面の"ぬれ"という現象も役立ちそうである。

なお，TiO_2電極を暗所でカソード分極し水素発生反応をさせると，水をはじく表面がぬれた状態に変化した。H_2発生反応も表面OH^-基と大きな関りをもっていることを示唆している。はじく状態は直接のTiO_2面，ぬれた状態は$TiO_2 \cdot nH_2O$面とも言われているが，反応機構を考察中である。なお，これら吸着水の役割について，in situの測定ができる図2の表面張力法の実験が進行中である。

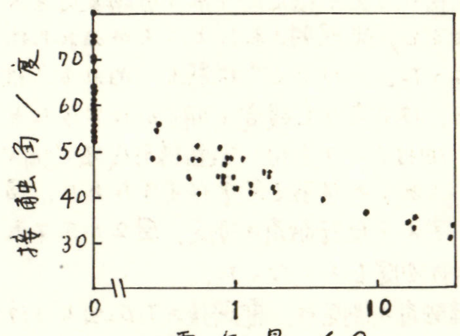


図4 水分解TiO_2光アノード表面の接触角

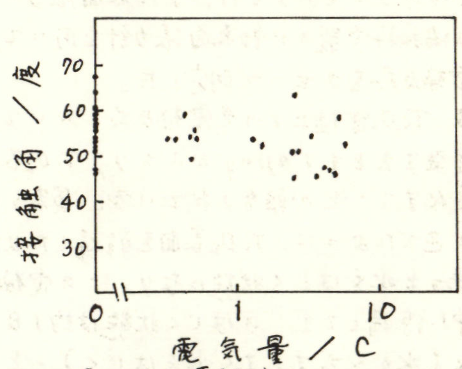


図5 I^-イオン添加電解液中TiO_2光アノード表面の接触角

D211　　n型半導体－銀イオン水溶液系の光化学反応
— ZnO, TiO_2 の比較 —

京都大学 工学部　　米沢義朗，種村初実，石野正人，羽田宏

1. 目的　　半導体表面上での金属の光析出反応は，光エネルギーの貯蔵，新しい光触媒の調製，半導体の防食，非銀塩感光材料への利用等の観点から興味がある。　しかし，現在のところ反応機構の詳細に関しては研究はあまり進んでいない。　その原因としてはまず第一に金属イオン水溶液のフォトリシスやラジオリシスによってコロイド金属が生成する反応じしん，複雑な素反応から成っていること，さらに固体表面上での金属の析出反応の場合固体の表面物性や反応性が反応の進行とともに経時変化する可能性があること等が考えられる。　我々は従来より半導体表面を介する光化学的電子移動反応に興味を持ちその代表例として，酸化亜鉛（ZnO），酸化チタン（TiO_2）上での銀イオン（Ag^+）の光還元反応について研究して来た。　これら二つの半導体は半導体電気化学の分野で広く研究されており，又 ZnO，TiO_2－Ag^+系の光還元反応は非銀塩感光材料（RSプロセス，PDRプロセス）の発表以来，若干の研究者に取り上げられている。　Fleischauerらは，ZnO－Ag^+系と TiO_2－Ag^+系の光還元反応を同一の反応機構に従って解釈した[1]。しかし実際にはこれら二つの反応系の挙動はかなり異なっており，その原因を明らかにするために我々は ZnO 電極，TiO_2 電極を用いる光電気化学的研究を行っている。　今回はこうして得られた結果について報告する。

2. 方法　　半導体試料には，ZnO 粉末（堺化学製），TiO_2 粉末（帝国化工製）とそれらから作製した ZnO 焼結体，TiO_2 焼結体を用いる他に TiO_2 単結晶（中住クリスタル製）も用いた。　半導体－Ag^+水溶液懸濁系，焼結体又は単結晶－Ag^+水溶液系に半導体の固有吸収光を照射して，半導体表面上に析出した銀原子（Ag）を定量分析し，Ag^+光還元の量子収率（Φ_{Ag}）を求めた。　ZnO 電極，TiO_2 電極の光電気化学的測定には，ポテンショスタット，スイーパー，ピコアンメーター，ロックインアンプ，万能ブリッジを用いた。　参照極には，飽和 KCl－$Ag/AgCl$ 電極，又は Ag^+/Ag 電極を使用し，電位はすべて前者の電極電位に対して与えた。

3. 結果　　n-ZnO，n-TiO_2 のエネルギーバンド図と，水溶液中のレドックス対の標準電極電位の位置関係を図1に示す。　Bard & Wrighton[2]の半導体の分解電位（E_d）を参照すれば ZnO－Ag^+系では Ag^+ の光還元にともなって ZnO 自身の溶出反応が進むのに対して，TiO_2－Ag^+系では H_2O から O_2 が発生すると予想される。　ZnO－$AgClO_4$ 水溶液懸濁系において Φ_{Ag} は $AgClO_4$ 濃度（C_{Ag^+}）$5\times10^{-5}M-1\times10^{-3}M$ に対して $0.23-0.51$ であり，反応進行にともない水溶液中の Zn^{2+}，O_2 濃度が増加した。　TiO_2－$AgClO_4$ 水溶液懸濁系では Φ_{Ag} は C_{Ag^+}；$1\times10^{-4}M-1\times10^{-2}M$ に対して $0.084-0.19$ となり，反応進行にともない水溶液中の O_2 濃度が増加した。　Fleischauerらの反応機構；$MO + h\nu \xrightarrow{\theta} e^-(s) + p^+$，$e^-(s) + Ag^+(s) \xrightarrow{k_1} Ag(s)$，$e^-(s) \xrightarrow{k_2}$ 失活（MO；ZnO，TiO_2，$e^-(s)$，p^+；表面電子，正孔，θ，k_1，k_2；定数）によれば，Φ_{Ag} と表面吸着 Ag^+ 濃度（N_{Ag^+}）の間に Stern-Volmer 型の直線関係が成立する。　図2に Φ_{Ag} と C_{Ag^+} の逆数プロットを与える。　比較

Y. Yonezawa,　H. Tanemura,　M. Ishino,　H. Hada

のためFleischauerらのZnO, TiO_2単結晶－$AgNO_3$水溶液系の結果も示す。我々のTiO_2-Ag^+系では逆数プロットは曲線になった。ZnO電極，TiO_2電極の定常分極曲線の典型例を図3, 4に与える。電解液中にAg^+が含まれる場合とそうでない場合を比較すると，ZnO系ではアノード光電流の立上り電位がAg^+添加の結果かなり負シフトするのに対して，TiO_2系ではほとんど変化していない。容量測定の結果をも考慮すると，ZnO電極のフラットバンド電位はAg^+濃度増加に従い負シフトするがTiO_2電極では変化しないと思われる。分極曲線から，光照射時の電流値がゼロとなる電位(E_{zcp})とそこでの暗電流値(i_{dzcp})を求めた。半導体表面上での光化学反応に局部電池モデルを適用すれば，半導体電極を回路から切り離して光照射した際に電極表面に析出するAg量をi_{dzcp}の値から計算出来る筈である。ZnO系，TiO_2系の両方でAg量の計算値と実際の定量分析値の一致は良好であり，i_{dzcp}はほとんどAg^+の還元に使われるため，この値から固体表面上でのAg^+の光還元反応速度を推定出来る。E_{zcp}, i_{dzcp}のAg^+濃度と入射光強度(I)依存性を検討した。pAgに対する依存性は，ZnO系ではE_{zcp}は直線的に変化するが$\log(i_{dzcp})$は曲線になった。TiO_2系ではE_{zcp}, $\log(i_{dzcp})$のどちらも直線となる。$\log(I)$に対する依存性は，ZnO系ではE_{zcp}は曲線，$\log(i_{dzcp})$は直線となり，TiO_2系ではE_{zcp}, $\log(i_{dzcp})$のどちらも直線となった。これらの結果から，TiO_2-Ag^+系ではΦ_{Ag}とC_{Ag^+}(又はN_{Ag^+})の対数プロットが直線になる(図5)。ZnO-Ag^+系とTiO_2-Ag^+系で見出された，以上のような種々の相異点について考察を加える。

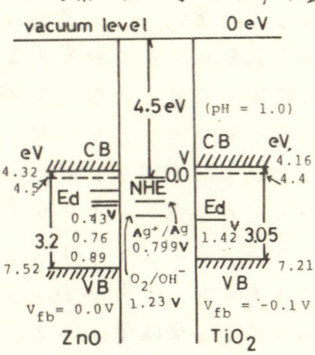


図1. 半導体-水溶液界面のエネルギー準位図。

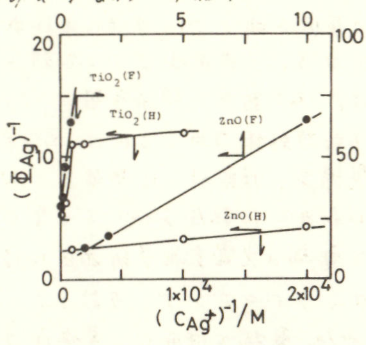


図2. 量子収率のAg^+濃度依存性。
H; 本研究, F; Fleischauerら[1)]

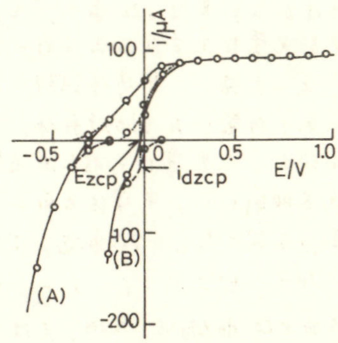


図3. ZnO電極の電流電位曲線。
(A); 0.5M-KNO_3, (B); 1×10^{-4}M $AgClO_4$添加。

1) P. D. Fleischauer, H. K. Alan Kan, J. R. Schepherd, J. Am. Chem. Soc., 94, 283 (1972).

2) A. J. Bard and M. S. Wrighton, in "Semiconductor Liquid-Junction Solar Cells", A. Heller ed, The Electrochem. Soc., Princeton, NJ. (1977), pp. 195.

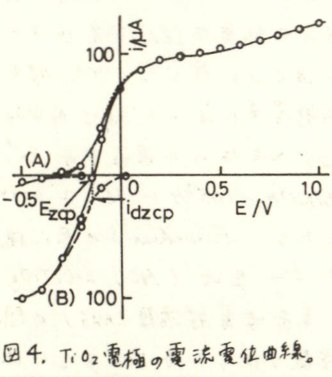


図4. TiO_2電極の電流電位曲線。
(A); 0.5M-KNO_3; (B); 1×10^{-3}M $AgNO_3$添加。

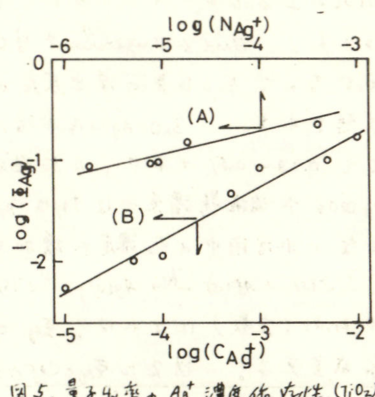


図5. 量子収率のAg^+濃度依存性。(TiO_2)
(A) サスペンジョン, (B) 単結晶。

D212

長波長光を透過する酸化鉄薄膜電極による水の光分解

大阪大学　基礎工学部
○中戸義禮，長船晴夫，津村顯，坪村宏

〈序〉　半導体電極による水の光分解が、太陽エネルギー利用の観点から、近年注目されている。これまでに、TiO_2，Fe_2O_3，WO_3などn型の金属酸化物半導体が安定な光陽極になることが知られているが、これらはすべて表面バンドエネルギーが低いために、外部バイアスなしには水を効率よく分解することができない。以前、我々はn-CdS／レドックス溶液／n-TiO_2接合電極を用いると、外部バイアスなしに水を分解できることを報告した。図1に、その原理を示す。この方式は、また、太陽光のように広いスペクトル分布をもつ光を有効に利用するという特長も持っている。今回は、この方式の改良として、紫外部にしか感度をもたないn-TiO_2のかわりに可視部に感じるn-Fe_2O_3を用いることを目的として、長波長部の光を透過し、かつ、光電気化学特性のよい酸化鉄薄膜電極を製作することをいろいろの方法で検討した。Fe_2O_3電極については、これまでに単結晶，焼結体金属板上のCVD膜、焼成膜などについて報告があるが、これらはすべて不透明である。

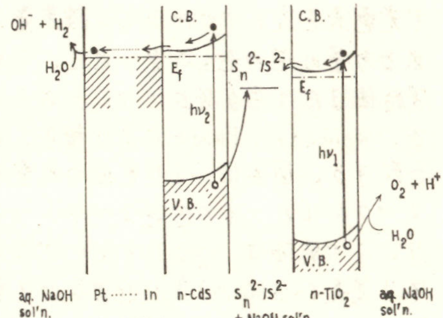


図1

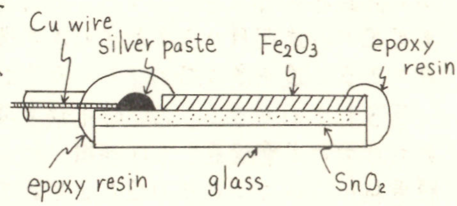


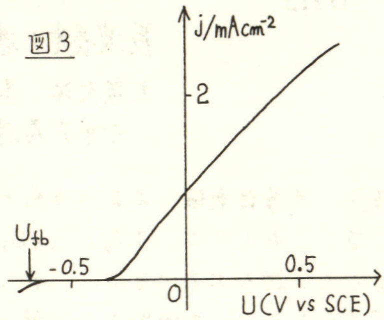
図2

〈実験〉

図2に、本実験で用いている酸化鉄薄膜電極の構造を模式的に示す。このような電極は、まずネサガラスをアセトン中で10分間、ついで脱イオン水中で5分間超音波洗浄を行ない、充分乾燥させた後、この上に純度99.99%の鉄粉を、1×10^{-5} Torr下で厚さ200Å程度にゆっくり真空蒸着し、これを空気中約400℃に加熱した銅板上に鉄の蒸着面を上にして置いて数分間熱酸化して得た。酸化鉄薄膜への電気的接続は、ネサ膜部分に銅線をシルバーペーストで結合してとり、電極面以外をエポキシ樹脂で覆って電極とした。酸化鉄薄膜にシリコンやスズをドープする場合は、蒸発源の鉄粉にシリコンを混ぜてから蒸着したり、シリコンあるいはスズをあらかじめ薄く蒸着してから鉄を蒸着して、これらを熱酸化した。また、スパッタリング法による鉄膜の製作も行なった。CVD方式による酸化鉄薄膜は、Bardらの報告に準じて、アセチルアセトナート鉄の蒸気と水蒸気を400℃に熱せられたネサガラス上で反応させて得た。このほか、比較のために、酸化鉄の焼結体や鉄板上の焼成膜も作製した。溶液は脱イオン水と特級の試薬を用い、電気化学的測定は通常の方法で行なった。励起光源としては250W水銀ランプ，500Wキセノンランプなどを用いた。

Yoshihiro NAKATO , Haruo OSAFUNE , Akira TSUMURA , Hiroshi TSUBOMURA

〈結果と考察〉 図3に、ネサガラス上の鉄の真空蒸着膜を400℃で2分間熱酸化して得た酸化鉄薄膜電極の、0.1N NaOH水溶液中(pH13)におけるI-V特性を示す。光電流の立上りは、Kennedyらにより報告されているフラットバンド電位(-0.65V/SCE)より少し正方向にずれている。光電流は電位を正にするとともに徐々に増加するが、一定電位下では時間的に減少することはなかった。また、0.5V附近で光電流を流しつづけると、酸素発生によると思われる多量の泡の発生が見られた。これらの結果は、焼結体または白金板上につくられたCVD膜について、Kennedy, Bardらにより報告されたものとほぼ一致する。図4に、この電極の光電流のアクションスペクトルと、光の透過スペクトルを示す。これより、この電極は、バンドギャップエネルギーに相当する波長(~550mm)より短波長に光電流の感度をもち、これより長波長の光をよく透過することがわかる。熱酸化時間を長くしていった場合、鉄蒸着膜は黒灰色の不透明膜から赤茶色の透明膜に徐々に変化していく。しかし熱酸化があまりすすみすぎると透明度は極めてよくなるが、光電流はかえって減少することがわかった。



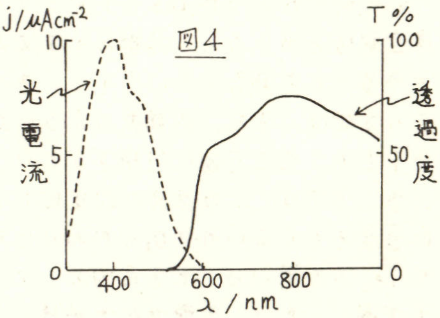


図3よりわかるように、酸化鉄薄膜の光電気化学特性は、光電流の立上り電位と0.5Vあたりでの光電流値でほぼ特徴づけられる。表1に、いろいろの製法で作製した酸化鉄薄膜電極についてこれらの値をまとめて示す。真空蒸着熱酸化法を用いた場合、シリコンや特にスズをドープすると、特性がかなりよくなることがわかった。一方、CVD法で得た膜は、一般にあまり特性がよくなかった。焼結体電極では、Kennedyらにより報告されているように、シリコンをドープすると特性が大きく向上した。しかし、光電流値はネサ膜上の薄膜の方がむしろ大きかった。これは、焼結体では酸化鉄部分が厚く、酸化鉄内部の大きい抵抗(~2KΩ)によるオーミック降下がきいてくるのかもしれない。

上に述べた酸化鉄薄膜電極の光電気特性は、酸化チタンのものなどに比べると、あまりよくない。

組成	製法	立上り電位	光電流	結果
Fe	真空蒸着,熱酸化	-0.30[a]	2.2[b]	○
Fe (200Å) / Si (50Å)	二層蒸着,熱酸化	-0.30	3.0	○
Fe + Si (0.15%)	混合蒸着,熱酸化	-0.21	0.7	△
Fe (200Å) / Sn (100Å)	二層蒸着,熱酸化	-0.30	4.3	◎
Fe	CVD	-0.07	1.0	△
Fe	鉄板の焼成	-0.30	0.024	×
Fe	焼結体	-0.20	0.1	△
Fe + Si (0.26%)	焼結体	-0.38	1.6	○
Fe + Sn (2.0%)	焼結体	-0.10	1.2	△

表1. a. U/V vs SCE b. j/mAcm^{-2}

D213　TiO_2上での酢酸塩の脱炭酸反応 ―― 光触媒過程と電解反応過程の関連

大阪大学工学部　米山 宏　テキサス大　Allen J. Bard

目的　最近　太陽エネルギーの有効利用に関連して，半導体粉末を光触媒に用いる不均一系化学反応に関する研究が，かなり活発に行なわれるようになってきた。この場合，半導体触媒は電気化学光電池を短絡したものと等価な働きをすると考えられ，たとえば n 型半導体粉末では，粉末粒子が理想的な挙動をとれば光照射面で光増感電解酸化，光の当らない部分で還元反応が進行すると考えられる。それゆえ，半導体光触媒上での反応は，半導体電極を用いた分極測定から予測されるものになるはずであり，若干の系についてはこのことを確めている。しかし，酢酸塩の脱炭酸反応については，TiO_2 電極上での反応と，光触媒上での反応とが異なっており，前者ではエタン，後者ではメタンが生成する。[1)] そこで，このようなことが生じる原因と，光触媒反応でエタンが生成する条件を調べた。

方法　TiO_2 として水素気流中で還元したルチル単結晶，ならびに未還元および還元処理したアナタゼ粉末を用いた。これら表面への白金の担持は光メッキ方法によった。反応生成物を採取する実験は真空脱気した状態下でセルをガスビュレットに直結して行った。生成ガスの分析は質量分析とガスクロマトグラフィーによった。光源には 2.5KW キセノンを用いた。酢酸塩水溶液としては，任意的に 4M酢酸 + 0.6M酢酸ナトリウム（$pH=4$）を用いた。以下には，これを酢酸塩溶液と記す。

結果　Fig. 1 に Pt/TiO_2 電極の酢酸塩溶液中での光照射下アノード分極曲線，暗時カソード分極曲線を示す。Cu^{2+} を含まない場合でもカソード電流の立ち上り電位は，アノード光電流のそれよりも positive であり，それゆえ，光触媒反応ではメタンの生成することは理解できる。

$$CH_3COO^- + p^+ \rightarrow CH_3\cdot + CO_2 \qquad (1)$$

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ad} \qquad (2)$$

$$CH_3\cdot + H_{ad} \rightarrow CH_4 \qquad (3)$$

Cu^{2+} 存在下では反応(2)よりも Cu の析出

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad (4)$$

が優先的に起るので，アノード反応として CH_3 のカップリングによるエタンの生成が期待できる。

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6 \qquad (5)$$

そこで，この点を調べた。

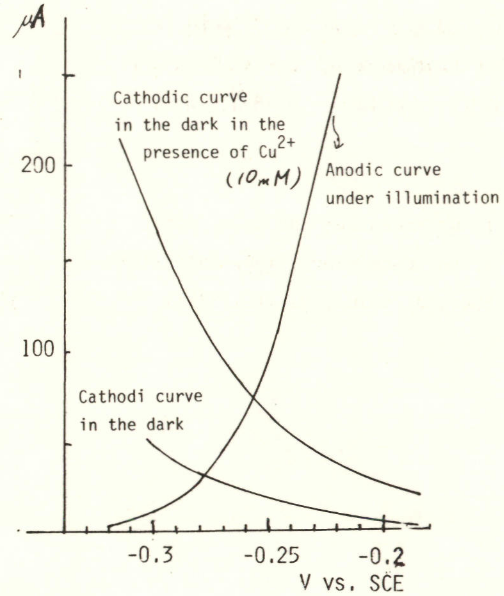


Fig. 1.

H. Yoneyama and A. J. Bard

表面に白金を付着させた単結晶($\theta \fallingdotseq 200$)、と$Pt/TiO_2$粉末($90mg\ Pt/g\ TiO_2$)とを触媒に用い、$10mM\ Cu^{2+}$を含む酢酸塩溶液中で、前者の場合、14.7h、後者の場合17.9h光照射を行った所、いずれの場合も$CH_4:C_2H_6=1000:34$(モル比)となり、予期したような結果は得られなかった。N_2通気下で反応に際して生成するCO_2を系外に追い出して$Ba(OH)_2$溶液で補集し、この補集されたCO_2量と触媒上に析出したCu量との対比を単結晶触媒について行なうと$CO_2:Cu=2\sim4:1$となり照射時間の増すほど比が大きくなり、カソード反応として(2)の関与する割合の増す傾向が示された。しかし、いずれにしてもCu^{2+}存在下でも圧倒的にメタンが生成するという知見とは相容れないことが分った。

Fig.1によるとCu^{2+}が存在しない場合の光アノードと暗時カソードの分極曲線の交点で与えられる電流は25μA程度であり、この電流よりもかなり大きいアノード光電流が流れるようにして電解すれば、(2)(3)の過程の寄与は無視できるようになり、(1)(5)によってエタンが生成すると考えられる。このような考えで密閉セル中で定電流電解を行った。結果を表1に示す。また、電極のアノード分極曲線をFig.2に示す。

表1の結果によれば、光触媒反応が進行している時に流れていると考えられる電流よりも100倍程大きい電流で電解してもなお、メタンが主成物として得られることが分る。いわゆる、コルベ反応としてのエタン生成が圧倒的に起るようになるのは、飽和電流領域においてである。このことは、低電流下での電解で$CH_3\cdot$の表面濃度が小さい場合には反応(5)は起らないことを示しているものと考えられる。Cu^{2+}存在下での光触媒反応でCuの析出が起るにもかかわらず、主としてCH_4が生成するとの知見から、電極表面に低濃度生成する$CH_3\cdot$からCH_4が生成するルートは、(2)を介しての(3)ではなく、$CH_3\cdot$と溶液種(水または酢酸分子)との化学反応によるのではないかと推察される。

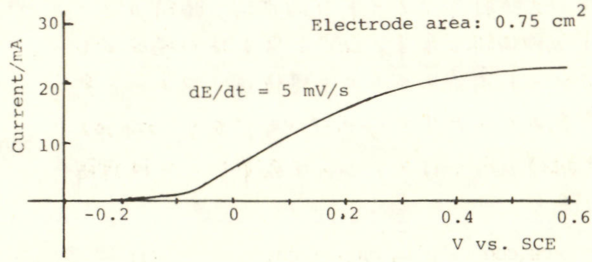


Fig.2

1) B. Kraeutler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 5985 (1978). Nouv. J. Chim., 3, 31 (1979).

表1. TiO_2電極による酢酸塩溶液の電解

電解電流 mA/cm²	電解時間 h	生成物(モル比) CH_4 : C_2H_6
0.033	18	100 : 0.43
0.33	17.8	100 : 4.0
3.3	3.4	100 : 18
33	2.0	100 : 2400

D214

SiC など四族系半導体の光電極反応

井上　徹，山瀬　利博
（東工大　資源研）

1 序

半導体の光電気化学プロセスに関して数多くの詳細な研究が呈出されている。その興味の多くは，光電気化学反応と電荷移動機構にあり，半導体の光電極反応の一般的な特性および特異的な特徴も明かにされつつある。

本研究では四族系半導体，主に炭化ケイ素（SiC）を半導体電極として採用し，その光電気化学反応の基礎的な諸特性などを調べた。

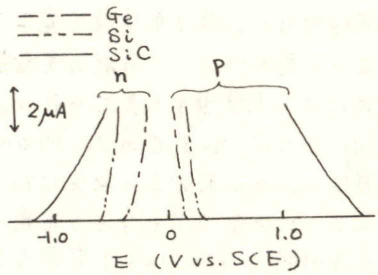


Fig. 1　1 N H_2SO_4 aq. 中での Ge, Si, SiC 電極の光電流の分極特性

2 実験

半導体としては，n，p型SiC（単結晶），n，p型Si（単結晶，多結晶），n，p型Ge（単結晶）を使用した。オーミックコンタクトはn-SiCについてはAu/Ta，Ag/C，p-SiCについてはAu/Ta/Al，Ag/C，SiについてはAl/In，GeについてはInを用いて行った。電極の処理および光電気化学的な測定は常法に基づいて行った。光電流成分の検出はロックインアンプを用いた。

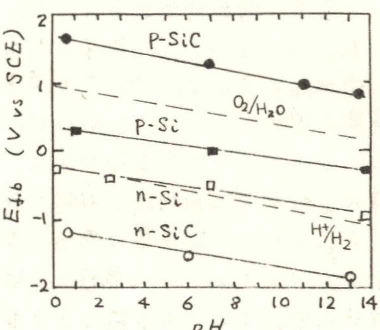


Fig. 2　Ef.b の pH 依存性

3 結果と考察

Fig. 1 には Ge，Si，SiC 半導体電極における光電流の立上りを示す。アノード光電流の立上りは Ge，Si，SiC の順に卑にシフトし，カソード光電流の立上りは Ge，Si，SiC の順に貴にシフトする。

Fig. 2 には Si および SiC 電極のフラットバンド電位（Efb）の pH 依存性を示す。Efb の変化は －55～－65 mV/pH で，H^+ および OH^- の表面吸着解離平衡が Efb を決定していることが示唆される。また，グラフより全pH領域において Efb が極めて貴（p-SiC）および卑（n-SiC）にあることがわかる。

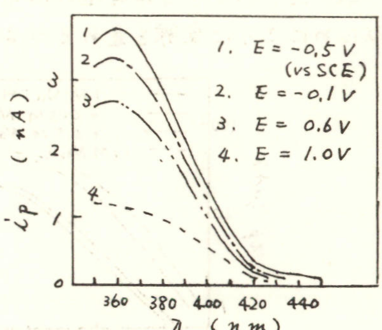


Fig. 3　p-SiC の光電流のアクションスペクトル

T. INOUE　，T. YAMASE

Fig. 3 には p-SiC の光電流のアクションスペクトルを示す。n-SiC の結果とも合せて、SiC の禁制帯エネルギーは約 2.9 eV と推定される。

Fig. 4 には p-SiC の 1N H_2SO_4 aq. 中における分極特性を示す。光電流の発生は約 +1.7V 付近より見られるが、光電流が飽和するまでの分極特性はあまり良好でない。光生成電荷（電子と正孔）の再結合が大きいと思われる。この時の光電極反応はプロトンの還元による水素発生と考えられる。

Fig. 5 には n-SiC の 1N NaOH aq. 中における分極特性を示す。光電流の発生は約 −1.8 V から始る。p型および n型 SiC 半導体の光電流の経時変化は両方とも長時間（3hr 以上）定常な光電流を示し、電極は安定であると言える。

Fig. 6 には p-SiC 電極の光電極反応における数種の酸化剤の添加効果を示す。光電流の立上り近傍において若干の増加傾向が見られる。

Fig. 7 には n-SiC 電極の光電極反応に対する Na_2S の添加効果を示す。Na_2S の濃度の増加にともない光電流も増加していることがわかる。これは Na_2S の添加によって、SiC 光電極で生成した電子と正孔の表面準位を経由する再結合が抑制されたためと考えられる。

Fig. 8 に SiC 半導体電極の光電流の温度依存性を示す。n および p SiC 電極とも温度上昇にともない光電流が増加する。両電極とも光電流の活性化エネルギーは約 2.1 kcal である。

Ge、Si、SiC 半導体電極の光電極反応特性を理解するためにさらに実験を進めている。

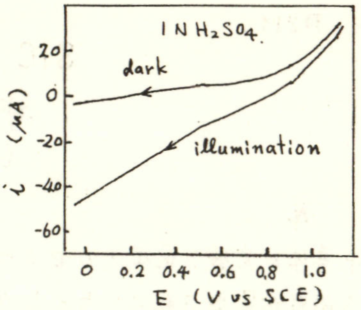


Fig. 4. p-SiC の分極特性

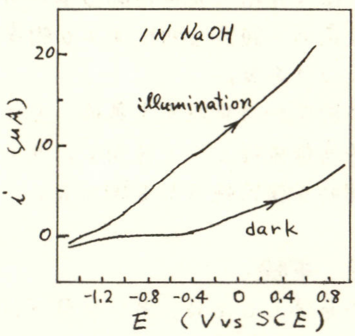


Fig. 5 n-SiC の分極特性

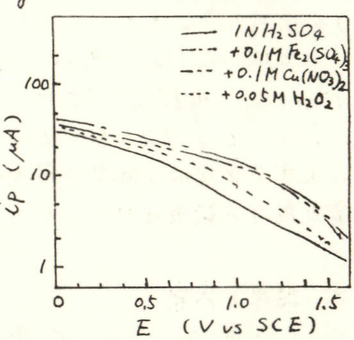


Fig. 6 p-SiC における酸化剤の効果

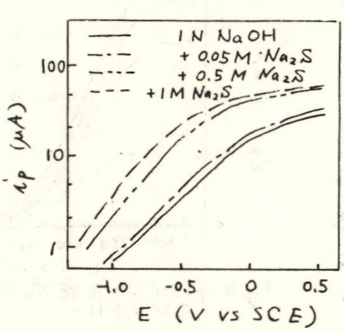


Fig. 7 n-SiC における Na_2S の効果

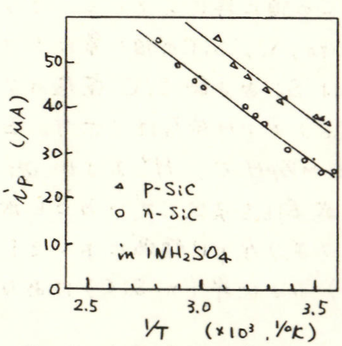


Fig. 8 光電流の温度依存性

展示会場

✽ 主な展示品目 ✽

（会社 五十音順）

株式会社　東　方　技　研

腐　食　計

液抵抗自動測定補正装置ほか

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
ダイコクビル
〒110
電話03-876-3847

有限会社　日　厚　計　測

回転リング・ディスク電極装置
その　他

神奈川県厚木市緑ヶ丘2-10-4
〒243
電話0462-24-3328

株式会社　扶桑製作所

定電位電解装置ほか

川崎市高津区子母口438
〒213
電話 044-755-3541

北斗電工株式会社

定電位電解装置
関数発生器
クーロン・メーターほか

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
一式

京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612
電話075-611-4311

株式会社　NF回路設計ブロック

ケミカルインピーダンス測定装置

ロックインアンプ

その他

横浜市港北区綱島東6-3-20
〒223
電話 045-542-0411

'81 年秋季大会実行委員会

委員長	向 正 夫（埼玉大学）		
委 員	青柿良一（職業訓練大学校）		飯田武揚（埼玉大学）
	内田俊一（埼玉工業大学）		大滝仁志（東京工業大学）
	小浦延幸（東京理科大学）		小林秀彦（埼玉大学）
	杉本光男（埼玉大学）		手塚 還（埼玉工業大学）
	野口文雄（埼玉大学）		平塚信之（埼玉大学）
	藤嶋 昭（東京大学）		松本 修（青山学院大学）
	松本史郎（埼玉大学）		丸山正樹（埼玉大学）
	三田村 孝（埼玉大学）		宮地 精（埼玉大学）
	守永健一（埼玉大学）		

電気化学協会1981年秋季大会
講演要旨集

3,000円　送料 500円

昭和 56 年 9 月 20 日印刷
昭和 56 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

3

The Electrochemical Society of Japan